



سال سوم، شماره ۱۳
زمستان ۱۳۹۱، صفحات ۷۷-۷۱

دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

مطالعه حذف رنگ مالاخیت سبز با استفاده از جذب بر روی نانوذرات آلفا آلومینای فعال شده*

رقیه زرین کمر

دانشجوی کارشناسی ارشد دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، ایران

پروین غربانی

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، عضو هیات علمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، ایران

چکیده

در این مقاله از آلفا آلومینای فعال شده برای حذف رنگ کاتیونی مالاخیت سبز استفاده شده است. در فرایند حذف رنگ مالاخیت سبز اثر پارامترهای مختلف مثل غلظت محلول رنگ، زمان تماس، pH، دوز جاذب و دما بررسی شد. هم چنین pH نقطه صفر بار جاذب نیز تعیین شد. نتایج نشان داده که فرایند جذب در ۱۰ دقیقه به تعادل می‌رسد و مقدار حذف با افزایش دوز جاذب و pH افزایش می‌یابد. نتایج آزمایشات نشان داد که ۰/۱g/۲۵۰ ml از آلفا آلومینای فعال شده قادر به حذف ۵۵/۰۵٪ از رنگ در غلظت اولیه ۵۰ mg/l و در pH=۱۰ است نتایج نشان داد که آلفا آلومینای فعال شده می‌تواند به عنوان جاذب برتر در حذف رنگ مالاخیت سبز از محلول‌های آبی به کار رود.

کلید واژه‌ها: آلفا آلومینا- رنگ مالاخیت سبز - جاذب.

* این مقاله مستخرج از پایان نامه کارشناسی ارشد می‌باشد.

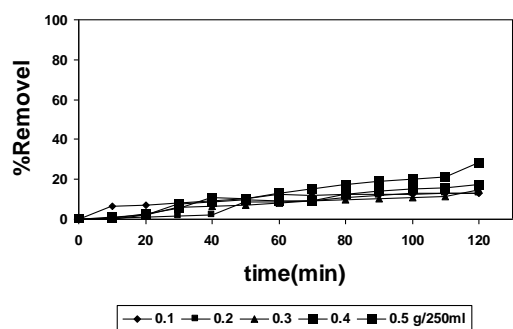
مقدمه

آب شرط وجود حیات است و اکثر واکنش‌های شیمیایی در محیط آبی صورت می‌گیرد. این مایع بی‌رنگ یکی از خالص‌ترین مواد موجود در روی کره زمین و در عین حال از پیچیده‌ترین محلول‌هاست. آب به‌عنوان مهم‌ترین ماده طبیعت و حیاتی‌ترین رکن زندگی جوامع انسانی، همواره اهمیت بسیار زیادی در سلامت جامعه ایفا نموده است [۱]. آلاینده‌های مختلفی اعم از ترکیبات آلی و معدنی موجب ایجاد آلودگی‌های آب می‌شود که در این میان رنگ‌ها گروهی از مواد آلی پیچیده هستند [۲]. برای حذف آلاینده‌های رنگی از روش‌های متفاوتی استفاده شده است که از آن جمله می‌توان به روش‌های فیلتراسیون غشایی، اکسیداسیون پیشرفته، انعقاد و ته‌نشینی، بیولوژیکی و جذب سطحی اشاره کرد. صنایع رنگ سازی و رنگرزی قدمتی دیرینه دارد. بسیاری از محصولات مصرفی در جوامع پیشرفته به منظور داشتن ظاهری زیبا با جذابیت عمومی و قابل قبول برای مصرف نهایی رنگ می‌شوند و ممکن است آن‌ها را بر حسب ساختمان شیمیایی یا روش کاربرد مثلاً در رنگرزی و چاپ مصنوعات نساجی، رنگرزی چرم و پوست، کاغذ سازی، رنگرزی پلاستیک‌ها و ... طبقه‌بندی نمود، ولی به هر حال استفاده از هر کدام از این طبقه‌بندی‌ها به نوبه خود در بسیاری از شرایط لازم و کمک کننده می‌باشند. تا حدود دو قرن پیش در سراسر جهان از رنگ‌های طبیعی استفاده می‌شد. بعد از آن رنگ‌های مصنوعی کم‌کم جای‌گزین رنگ‌های طبیعی شدند. رنگ مالاخیت سبز یکی از مشهورترین رنگ‌های کاتیونی با فرمول شیمیایی

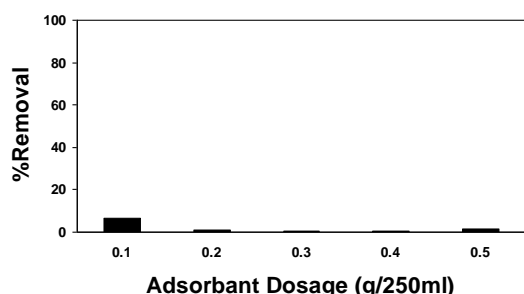
$C_{23}H_{25}ClN_2$ است که توسط حرارت دادن بنز آلدئید به مقدار اضافی و N-دی‌متیل آنیلین در زیر رفلاکس با محلول آب و اسید کلریدریک حاصل می‌گردد [۳]. رنگ مالاخیت سبز به طور گسترده برای رنگ رزی چرم و پشم و کف و ابریشم و در نوشیدنی‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد و هم‌چنین به عنوان ماده انگل کش، قارچ کش و عامل ضد باکتریایی استفاده می‌شود [۴]. آلومینا یک ماده متخلخل است و به طور گسترده در کاربردهای شیمیایی و برای فرایندهای مختلف مانند ایزومریزاسیون، هیدرژناسیون، پلیمریزاسیون و فرایندهای پیش تغلیظ بر اساس جداسازی در پدیده جذب و در صنایع پزشکی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۵].

جذب سطحی و واجذب دو مرحله از مهم‌ترین مراحل واکنش‌های کاتالیزوری نا همگن سیال-جامد به شمار می‌روند. معادلات ایزوترم جذب سطحی متعددی در ارتباط با جذب گازها و مایعات بر روی سطوح جامدات معرفی شده‌اند که در ادامه به معرفی سه ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و تمکین در ارتباط با جذب سطحی مایع-جامد می‌پردازیم. مدل‌های سینتیکی مختلفی برای بررسی داده‌های سینتیکی فرایند جذب سطحی و تعیین مرحله کنترل کننده سرعت مورد استفاده قرار می‌گیرد که مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به مدل سینتیکی شبه درجه اول لاگرگین و مدل سینتیکی شبه درجه دوم ظاهری هوس اشاره نمود [۶].

روش آزمایش



شکل ۱: اثر دوز جاذب در جذب سطحی رنگ مالاخیت سبز بر روی آلفا آلومینا
 $[MG]_0=50\text{ppm}$; $\text{pH}=3.2$; $T=25$



شکل ۲: اثر دوز جاذب در جذب سطحی رنگ مالاخیت سبز بر روی آلفا آلومینا
 $[MG]_0=50\text{ppm}$; $\text{pH}=3.2$; $T=25\pm 2$ °C ; $t=10\text{min}$

ج- بررسی نتایج تاثیر مقدار دوز جاذب عامل دار شده و مدت زمان تماس

برای مطالعه اثر مقدار جاذب و مدت زمان تماس در میزان جذب سطحی رنگ مالاخیت سبز، آزمایشات در پنج مقدار مختلف نانوذرات آلفا آلومینا عامل دار شده ($0.1/2.0$ ، $0.3/4.0$ ، $0.4/5.0$) و 250 میلی لیتر محلول رنگ مالاخیت سبز با غلظت 50 پی پی ام، در مدت زمان تعادلی 120 دقیقه انجام شد. با توجه به نمودارهای به دست آمده در شکل ۳ و ۴ می توان نتیجه گرفت که میزان جذب سطحی رنگ مالاخیت سبز بر روی نانو ذرات آلومینای عامل دار شده افزایش می یابد. دلیل این افزایش را می توان چنان بیان کرد که با افزایش میزان ذرات جاذب $250\text{mL} / 0.5\text{g}$ - 0.1 تعداد جایگاه های فعال موجود بر روی نانو ذرات آلومینا و در نتیجه تماس افزایش یافته و درصد جذب سطحی رنگ مالاخیت سبز بالا می رود. لذا برای آلفا

ابتدا نانوذرات آلومینا عامل دار شده تهیه و سپس اثر این نانو ذرات به عنوان جاذب در جذب سطحی رنگ مالاخیت سبز مطالعه شد. بدین ترتیب که بعد از تهیه محلول مادر و تعیین طول موج جذب ماکزیم مالاخیت سبز، اثر پارامترهای مؤثر بر فرایند حذف رنگ از محلول- های آبی (مدت زمان تماس، مقدار جاذب، pH، غلظت اولیه و اثر دما) مورد بررسی قرار گرفت.

الف- تهیه نانوذرات آلومینای عامل دار شده

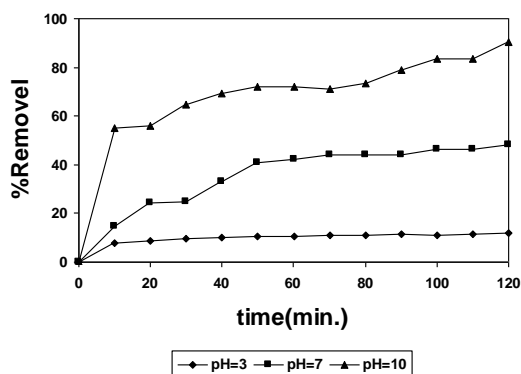
برای تهیه نانوذرات عامل دار ابتدا 100ml آب مقطر در داخل بشر 250ml می ریزیم تا به دمای جوش رسانیده شود، سپس در حالی که محتویات بشر روی هم زن مغناطیسی هم زده می شد، سالیسیک اسید به آرامی به آن اضافه شد تا محلول اشباع حاصل شود، بعد از تهیه محلول اشباع حدود 2g از نانو ذرات آلومینا بر روی محلول اشباع اضافه شد و به مدت 60 دقیقه در دمای آزمایشگاه هم زده شد سپس محتویات بشر از کاغذ صافی عبور داده شد و بعد از سه مرتبه شستشو با آب مقطر به مدت نیم ساعت در داخل آون در دمای 105 درجه سانتی گراد قرار داده شد تا پودر مورد نظر حاصل شود.

ب- بررسی نتایج تاثیر مقدار دوز جاذب (آلفا آلومینای خالص)

برای مطالعه اثر مقدار جاذب در میزان جذب سطحی رنگ مالاخیت سبز، آزمایشات در پنج مقدار مختلف نانوذرات آلومینا عامل دار شده ($0.1/2.0$ ، $0.3/4.0$ ، $0.4/5.0$) و 250 میلی لیتر محلول رنگ مالاخیت سبز با غلظت 50 پی پی ام، در مدت زمان تعادلی 120 دقیقه انجام شد.

نتایج حاصل از جذب رنگ مالاخیت سبز بر روی سطح مقادیر مختلفی از نانو ذرات آلفا و گاما آلومینا در نمودار ۱ و ۲ آورده شده است. و با توجه به نمودار ۱ و ۲، چون میزان درصد تخریب با این نانوذرات کم بود آن ها را با اسید سالیسیک عامل دار کردیم. سپس اثر پارامترهای عملیاتی با استفاده از این دو نوع جاذب عامل دار شده در حذف رنگ مالاخیت سبز مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

(۲۵۰ میلی لیتر محلول مالاخیت سبز به غلظت ۵۰ mg/l و ۱g نانوذرات آلفا آلومینا عامل دار شده در مدت زمان تعادلی ۱۲۰ دقیقه) انجام شد. در این قسمت اثر pH بر روی جذب سطحی رنگ مالاخیت سبز بر روی نانو ذرات آلفا عامل دار مورد مطالعه قرار گرفته است. در این مطالعه غلظت رنگ، زمان هم زدن، و مقدار نانو ذرات ثابت نگه داشته شده است. اثر pH بر روی جذب سطحی رنگ مالاخیت سبز بر روی نانو ذرات آلفا عامل دار شده در شکل ۵ و ۶ نشان داده شده است همان طور که مشاهده می شود در هر دو مورد pH محلول در محدوده ۳،۷،۱۰ مورد بررسی قرار گرفته است مطابق شکل های ۵ و ۶، با افزایش pH میزان جذب سطحی رنگ مالاخیت سبز افزایش یافته است. لذا قبل از توجیه اثر pH، نقطه صفر بار نانو ذرات آلفا و گامای عامل دار هر کدام به تنهایی محاسبه شدند. شکل ۷ نقاط صفر بار نانو ذرات آلفا عامل دار را نشان می دهد مطابق شکل نقطه صفر بار نوع آلفا در حدود ۲/۱ به دست آمده است.

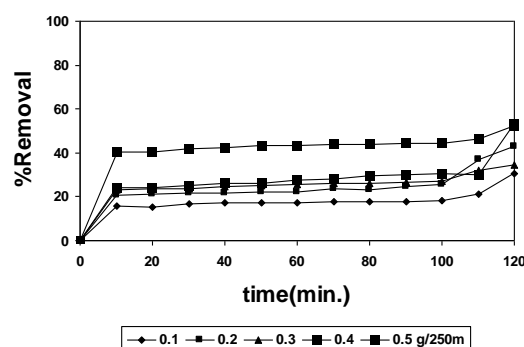


شکل ۵: اثر pH در جذب سطحی رنگ مالاخیت سبز بر روی

آلفا آلومینا

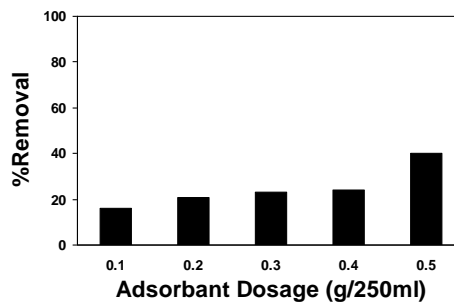
$[MG]_0=50\text{ppm}$; $[\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3]_0=0.1\text{g}/250\text{m}$;
 $T=25\pm 2^\circ\text{C}$

آلومینای عامل دار زمان ۱۰ دقیقه را به عنوان لحظه تعادل در نظر گرفتیم. دلیل این افزایش را می توان چنان بیان کرد که با افزایش میزان ذرات جاذب ۰/۵ g / ۲۵۰ mL / ۱- تعداد جایگاه های فعال موجود بر روی نانو ذرات آلومینا و در نتیجه سطح تماس افزایش یافته و درصد جذب سطحی رنگ مالاخیت سبز بالا می رود. لذا برای آلفا آلومینای عامل دار زمان ۱۰ دقیقه را به عنوان لحظه تعادل در نظر گرفتیم.



شکل ۳: اثر دوز جاذب و مدت زمان تماس در جذب سطحی رنگ مالاخیت سبز بر روی آلفا آلومینا

$[MG]_0=50\text{ppm}$; $\text{pH}=3.2$; $T=20\pm 2^\circ\text{C}$



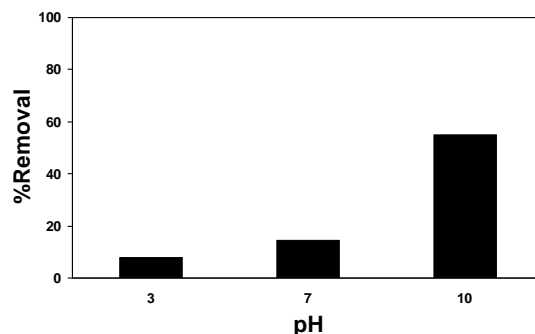
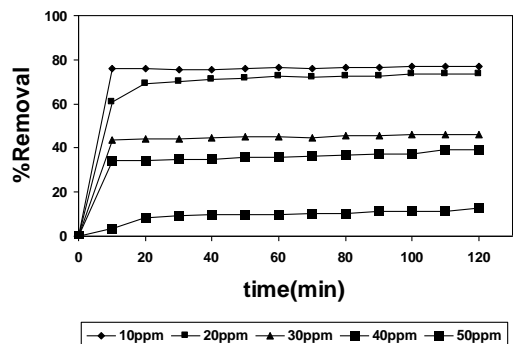
شکل ۴: اثر دوز جاذب در جذب سطحی رنگ مالاخیت سبز بر روی آلفا آلومینا

$[MG]_0=50\text{ppm}$; $\text{pH}=3.2$; $T=20\pm 2^\circ\text{C}$; $t=10\text{min}$

د- بررسی اثر pH

به منظور بررسی اثر pH محلول در میزان جذب سطحی رنگ، محلول هایی با pH برابر ۳ و ۷ و ۱۰ با هیدروکلریک اسید و سدیم هیدروکسید و به کمک دستگاه pH متر تهیه شد. در این مرحله pH محلول به عنوان تنها متغیر آزمایش بوده و آزمایشات با ثابت در نظر گرفتن سایر پارامترها

جایگاه‌های فعال روی نانو ذرات آلومینای آلفا عامل دار نسبت داد.

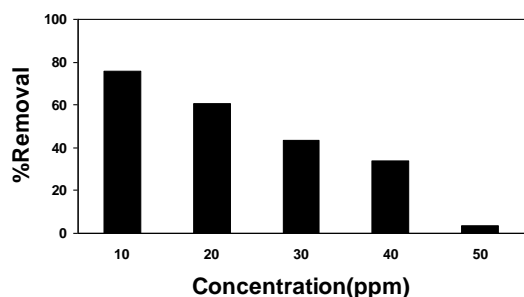


شکل ۶: اثر pH در جذب سطحی رنگ مالاخیت سبز بر روی آلومینا

$[MG]_0=50ppm$; $[\alpha-Al_2O_3]_0=0.1g/250ml$; $T=25\pm 2$ °C

شکل ۸: تاثیر غلظت اولیه رنگ مالاخیت سبز بر میزان حذف آن با آلومینای عامل دار

$[MG]_0=10-50ppm$; $[\alpha-Al_2O_3]_0=0.1g/250ml$; $pH=3.2$; $T=25$

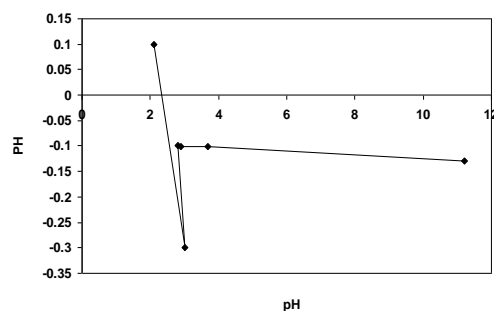


شکل ۹: تاثیر غلظت اولیه رنگ مالاخیت سبز بر میزان حذف آن با آلومینای عامل دار

$[MG]_0=10-50ppm$; $[\gamma-Al_2O_3]_0=0.1g/250ml$; $pH=3.2$; $T=25\pm 2$ °C ; $t=10min$

بررسی نتایج تاثیر دما

جهت بررسی اثر دما در میزان جذب سطحی رنگ مالاخیت سبز، آزمایشات در دماهای ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۱g/۱g نانو آلومینا عامل دار شده در مدت زمان تعادلی ۱۲۰ دقیقه انجام شد. مطابق شکل ۱۰، با کاهش دما جذب سطحی رنگ مالاخیت سبز به وسیله نانو ذرات افزایش می‌یابد که البته این افزایش بسیار جزئی می‌باشد.

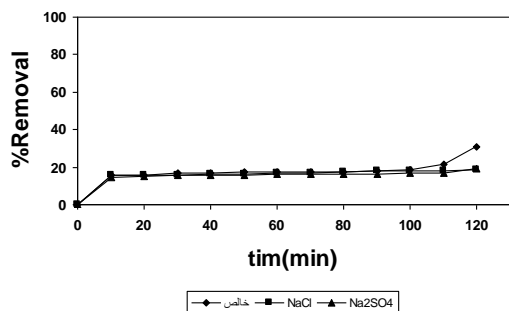


شکل ۷: نقطه صفر بار نانو ذرات آلومینای عامل دار

$[\alpha-Al_2O_3]_0=0.1g$

۵- بررسی نتایج تاثیر غلظت‌های مختلف رنگ مالاخیت سبز

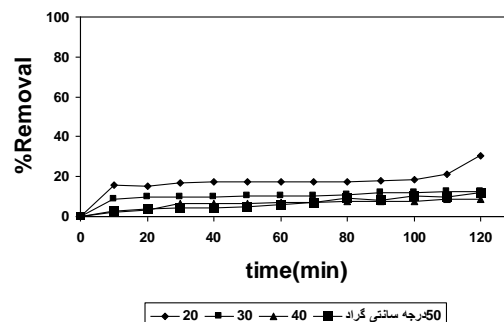
برای بررسی اثر غلظت اولیه محلول مالاخیت سبز در میزان جذب سطحی آن، محلول‌هایی با غلظت mg/l ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۱۰ تهیه شد و بعد از اضافه نمودن جذب، آزمایشات دنبال شد. در این آزمایش‌ها تنها متغیر، غلظت اولیه محلول بوده و آزمایشات در مدت زمان تعادلی ۱۲۰ دقیقه دنبال شد. شکل ۸ و ۹ نشان داد که بیشترین میزان حذف در غلظت‌های پایین اتفاق می‌افتد که دلیل افزایش میزان جذب رنگ مالاخیت سبز با کاهش غلظت آن این است. که میزان جذب یعنی آلومینا ثابت است در حالی که غلظت رنگ مالاخیت سبز افزایش می‌یابد بنابراین در غلظت‌های بالا به علت ثابت ماندن مقدار جذب، جذب کم خواهد بود. در واقع علت اصلی کاهش میزان جذب رنگ مالاخیت سبز با افزایش غلظت آن را می‌توان به پر شدن



شکل ۱۲: تاثیر مقادیر NaCl، Na₂SO₄ بر میزان حذف رنگ مالاخیت

سبز

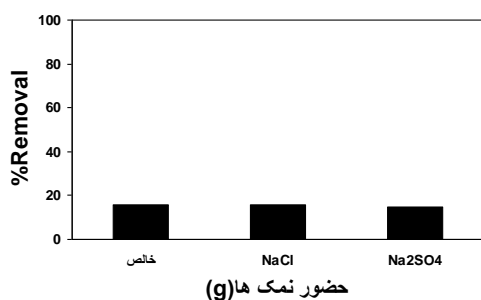
[α -Al₂O₃]₀=0.1g/250ml; pH=2.3; [MG]₀=50ppm



شکل ۱۰: اثر دما در جذب سطحی رنگ مالاخیت سبز بر روی آلفا

آلومینای عامل دار

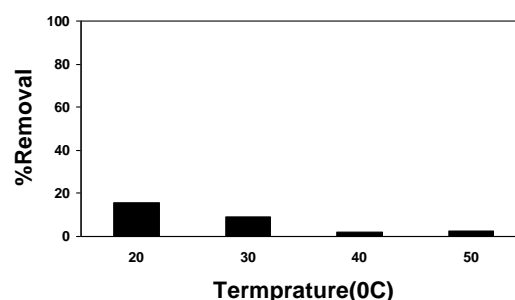
[α -Al₂O₃]₀= 0.1g/250ml ; pH=3.2 ; T=25°C ; [MG]₀=50ppm



شکل ۱۳: تاثیر مقادیر NaCl، Na₂SO₄ بر میزان حذف رنگ

مالاخیت سبز

[α -Al₂O₃]₀=0.1g/250ml; pH=2.3; [MG]₀=50ppm



شکل ۱۱: اثر دما در جذب سطحی رنگ مالاخیت سبز بر روی آلفا

آلومینای عامل دار

[α -Al₂O₃]₀= 0.1g/250ml ; pH=3.2 ; T=25°C ; [MG]₀=50ppm

نتیجه گیری

- ۱- مدت زمان جذب تعادلی رنگ مالاخیت سبز بر روی نانوذرات در آلفا آلومینای عامل دار ۱۰ دقیقه بود.
- ۲- بررسی تاثیر مقدار دوز نانوذرات آلومینای آلفا عامل دار نشان می‌دهد که با افزایش مقدار دوز جاذب میزان جذب رنگ مالاخیت سبز تعداد جایگاه‌های فعال موجود بر روی نانوذرات آلفای عامل دار و در نتیجه سطح تماس افزایش یافته و درصد جذب سطحی رنگ مالاخیت سبز بالا می‌رود.
- ۳- در فرایند حذف رنگ مالاخیت سبز بیشترین میزان حذف در pH = ۱۰ و کمترین میزان جذب در pH = ۳ (محیط اسیدی) رخ می‌دهد.
- ۴ - بررسی غلظت ماده جذب شونده نشان می‌دهد که بیشترین میزان حذف در غلظت‌های پایین اتفاق می‌افتد.

بررسی تاثیر نمک‌های سدیم کلراید و سدیم سولفات

جهت بررسی تاثیر نمک‌های سدیم کلراید و سدیم سولفات در میزان جذب سطحی رنگ مالاخیت سبز، آزمایشات با افزودن ۰/۱g سدیم کلراید و ۰/۱g سدیم سولفات هم زمان با افزودن جاذب آلفا آلومینا در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه انجام شد. در این مرحله افزودن نمک‌های سدیم کلراید و سدیم سولفات به عنوان تنها متغیر آزمایش بوده و آزمایشات با ثابت در نظر گرفتن سایر پارامترها ۲۵۰ میلی لیتر محلول مالاخیت سبز به غلظت ۵۰mg/l و ۰/۱g نانوذرات آلفا آلومینا عامل دار شده در مدت زمان تعادلی ۱۲۰ دقیقه انجام شد. مطابق نمودار ۱۲، حضور نمک‌های NaCl و Na₂SO₄ در مقایسه با زمانی که نمک وجود ندارد بسیار ناچیز می‌باشد. یعنی افزودن نمک تاثیری روی میزان حذف رنگ مالاخیت سبز با استفاده از آلفا آلومینا ندارد.

۵- بررسی تاثیر دما در فرایند جذب رنگ مالاخیت سبز نشان می‌دهد که با کاهش دما جذب سطحی رنگ مالاخیت سبز به وسیله نانو ذرات آلومینا افزایش می‌یابد.

منابع

- ۱- مومنی طباطبایی، ص. مزده وری، ح. تاج خلیلی، الف.، شیمی آب و تصفیه آب‌های صنعتی. اهر: انتشارات دانشگاه آزاد اسلامی، چاپ اول، ۱۳۸۹.
- ۲- نعمتی، ج. و غربانی، پ. و مهریزاد، ع. ۱۳۹۱، حذف رنگ آبی متیلن از محلول‌های آبی توسط سیستم UV/NANO-TiO₂، فصلنامه کاربرد شیمی در محیط زیست، سال سوم، شماره ۱۰، ص ۱۱-۱۵.
- ۳- یاری، م. و خجسته، ف. ۱۳۸۵، شیمی و تکنولوژی رنگ، انتشارات دانشگاه آزاد اسلامی اسلام شهر.
- ۴- بهنژادی، م. ۱۳۹۲، مقدمه‌ای بر راکتورهای شیمیایی ایده آل، انتشارات دانشگاه آزاد اسلامی واحد تبریز.

5 – Kushwaha, A., Gupta, N., Chattopadhyaya, M. C., 2010. , Enhanced adsorption of malachite green dye on chemically modified silica gel, J. Chem. Pharm. Res, vol 2, pp34-45.

6- Tahir, H., Uddin, F., 2007. , Development of methods for the removal of dye using metal-doped alumina catalysts, The Arabian journal for science and engineering, 32, 149-161.