

مطالعه جذب سطحی حذف رنگزای مالاخیت سبز با استفاده از گاما آلومینای عامل دار شده

رقیه زرین کمر^۱، پروین غربانی^۲

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه شیمی کاربردی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

۲- استادیار شیمی، گروه شیمی کاربردی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

(نویسنده مسئول) P-gharbani@iau-ahar.ac.ir

(دریافت ۹۴/۲/۲۰ پذیرش ۹۴/۵/۶)

چکیده

در این مقاله، گاما آلومینای عامل دار شده برای حذف رنگزای کاتیونی مالاخیت سبز از محلول‌های آبی به روش جذب سطحی مورد استفاده قرار گرفت. ابتدا خصوصیات ذرات عامل دار شده با SEM، FT-IR، XRD و EDAX شناسایی شد. سپس اثر پارامترهای مختلف از جمله غلظت اولیه رنگزا، زمان تماس، pH آغازین، دز جاذب و دما بر روی حذف رنگزای مالاخیت سبز مطالعه شد. pH نقطه صفر بار جاذب نیز تعیین شد. نتایج نشان داد که فرایند جذب سطحی در ۶۰ دقیقه به تعادل می‌رسد و مقدار حذف رنگزا با افزایش دز جاذب و pH افزایش می‌یابد. مطابق نتایج ۱/۰ گرم از گاما آلومینای عامل دار شده قادر به حذف ۹۱/۶۹ درصد از رنگزای مالاخیت سبز در غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم در لیتر و در pH برابر ۱۰ است. مطالعه ایزوترم و سینتیک جذب سطحی نشان داد که جذب سطحی رنگزای مالاخیت سبز بر روی گاما آلومینای عامل دار به خوبی از مدل ایزوترم تمکین و سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند.

واژه‌های کلیدی: گاما آلومینا، رنگزای مالاخیت سبز، سینتیک، ایزوترم

۱- مقدمه

اکثر واکنش‌های شیمیایی در محیط آبی صورت می‌گیرد [۱]. آلاینده‌های مختلفی اعم از ترکیبات آلی و معدنی موجب ایجاد آلودگی‌های آب می‌شوند که در این میان رنگزاهای گروهی از مواد آلی پیچیده هستند که در نتیجه مراحل مختلف رنگرزی در صنایع نساجی به محیط زیست وارد می‌شوند. صنایع نساجی و رنگرزی مقادیر زیادی از آب را مصرف نموده و یکی از بزرگ‌ترین مصرف‌کننده‌های آب می‌باشند، به طوری که میزان آب مصرفی در این صنایع بین ۲۵ تا ۲۵۰ مترمکعب به ازای هر تن محصول است. اکثر رنگزاهای به‌عنوان یک عامل تومورساز در سلول پستانداران شناخته شده‌اند و باعث صدمه به کبد، طحال، کلیه، قلب، ضایعات در پوست، چشم، ریه‌ها و استخوان‌ها می‌شوند و از این رو لازم است از محیط زیست حذف شوند [۲ و ۳]. با توجه به مصرف زیاد آب و تولید مقدار قابل توجه پساب حاوی رنگزاهای مختلف، لزوم تصفیه چنین آلاینده‌هایی ضروری است [۴]. برای حذف آلاینده‌های رنگی از روش‌های فیزیکی و شیمیایی متفاوتی استفاده شده است که از آن جمله می‌توان به روش‌های فیلتراسیون غشائی، اکسیداسیون پیشرفته، انعقاد و ته‌نشینی، تصفیه بیولوژیکی و جذب سطحی اشاره کرد [۵]. از میان روش‌های فیزیکی، فرایند جذب

سطحی به دلیل ساده و مقرون به صرفه بودن، کاربرد بیشتری دارد [۶]. رنگزای مالاخیت سبز، یک رنگ تری فنیل متان کاتیونی است که به‌طور وسیعی برای رنگرزی ابریشم، چوب، چرم، پنبه و کاغذ به‌کار می‌رود. جاذب‌های مختلفی نظیر دیاتومیت، پلی‌اورتان، آلومینا، پسماندهای کشاورزی و غیره برای حذف رنگزای مالاخیت سبز مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۷-۱۰]. نانو مواد نیز به دلیل داشتن خواص ویژه‌ای نظیر مساحت سطح ویژه بالا به‌عنوان جاذب مورد توجه قرار گرفته‌اند. یکی از خواص این مواد این است که بیشتر اتم‌های آنها در سطح نانوذرات قرار دارند. نانوذرات گاما آلومینا یکی از این نانو مواد است که به دلیل داشتن مساحت سطح و ظرفیت جذب بالا، پتانسیل بالایی در جذب آلاینده‌ها، از جمله رنگزاهای دارد [۱۱، ۱۲ و ۱۳]. رایج‌ترین شکل استفاده از بلور آلومینا، نوع γ -Al₂O₃ است با این حال آلومینا را در دیگر انواع مانند آلفا، بتا، دلتا و تتا نیز می‌توان یافت. ذرات آلفا آلومینا دارای سختی بیشتر و مساحت سطح کمتر است که کوروندوم^۱ نامیده می‌شود. همچنین دارای ساختار مکعبی بوده و دارای گروه‌های OH⁻ کمتر است. در حالی که نوع گاما دارای منافذ و تخلخل بیشتر و مساحت سطح بیشتری است. نوع گاما کاتالیزگر جالبی بوده و دارای

¹ Corundum

روی محلول اشباع اضافه شده و به مدت ۶۰ 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 ۱۰۵ درجه سلسیوس قرار داده شد. برای ارزیابی کیفیت جاذب تهیه شده، از جاذب حاصل طیف‌های تبدیل فوریه زیر قرمز (FT-IR)، SEM، XRD و EDAX گرفته شد.

۲-۲-۲- آزمایش‌های جذب سطحی

آزمایش‌های جذب سطحی با ذرات گاما آلومینای عامل‌دار شده به روش ناپیوسته انجام شد. تغییرات غلظت رنگزای مالاخیت سبز در طول زمان نسبت به پارامترهای مختلف نظیر مقدار جاذب، غلظت اولیه رنگزا، pH محلول و دما مورد ارزیابی قرار گرفت. به منظور مقایسه بهتر تأثیر عامل مورد بررسی، عوامل دیگر در شرایط پایه، ثابت نگه داشته شد. در هر آزمایش مقدار ۲۵۰ میلی‌لیتر از محلول رنگ مالاخیت سبز در ارلن ۵۰۰ میلی‌لیتر ریخته شده، بعد از اضافه نمودن جاذب هم زده شد و در طول فرایند و در فواصل زمانی (۱۰ دقیقه) نمونه برداری از محلول انجام گرفت. برای صاف کردن محلول، نمونه‌ها از میکروفیلتر عبور داده شدند و با استفاده از دستگاه اسپکتوفتومتر UV-Vis مدل DR5000-17 از شرکت هیج آمریکا مقدار جذب محلول صاف شده تعیین شد. برای تعیین درصد رنگ مالاخیت سبز حذف شده از رابطه ۱ استفاده شد

$$\text{Removal}(\%) = \frac{(A_0 - A_t)}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

که در این رابطه

A_0 و A_t به ترتیب جذب اولیه و جذب در لحظات مختلف می‌باشند. همچنین مقدار رنگ مالاخیت سبز جذب شده بر روی سطح جاذب (بر حسب میلی‌گرم جذب شونده بر گرم جاذب) در لحظات مختلف (q_t) و زمان تعادل (q_e) به ترتیب از روابط ۲ و ۳ محاسبه شد

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \times V \quad (2)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad (3)$$

که در این روابط

C_0 , C_t , C_e به ترتیب غلظت اولیه، غلظت در لحظات مختلف و غلظت تعادلی محلول بر حسب میلی‌گرم در لیتر، V حجم محلول بر حسب لیتر و m وزن جاذب بر حسب گرم است.

ساختار رومبوهدرال^۱ می‌باشد. مطالعاتی روی حذف رنگزای مالاخیت سبز با استفاده از آلومینای خالص و آلومینای عامل‌دار شده با سدیم دودسیل سولفات صورت گرفته است [۹ و ۱۴]. در تحقیق حاضر ابتدا ذرات گاما آلومینا با استفاده از سالیسیلیک اسید عامل‌دار شد و سپس جذب رنگزای مالاخیت سبز با استفاده از ذرات گاما آلومینای عامل‌دار شده مورد بررسی قرار گرفت. اثر غلظت رنگزا، دز آلومینا، pH، دما و زمان تماس مورد مطالعه قرار گرفت و شرایط بهینه حذف آن به دست آمد. مطالعات سینتیکی و ایزوترمی نیز بررسی شد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

ذرات گاما آلومینا با خلوص ۹۹ درصد از شرکت US Research Nanomaterials خریداری شد. اسید کلریدریک ۳۷ درصد، هیدروکسید سدیم، سدیم کلراید، سدیم سولفات و سالیسیلیک اسید (SA) با خلوص ۹۹ درصد از شرکت مرک^۲ آلمان تهیه شدند. رنگزا مالاخیت سبز از شرکت Riedel-de Haën آلمان خریداری شد.

برای تعیین غلظت رنگ مالاخیت سبز در هر لحظه از اسپکتروفتومتر UV-Vis مدل DR5000-15V شرکت هیج^۳ آمریکا استفاده شد. به این صورت که بعد از نمونه برداری و صاف کردن محلول، جذب آن در طول موج بیشینه رنگ مالاخیت سبز ثبت شد. برای شناسایی گروه‌های عاملی از دستگاه FTIR مدل تعیین فاز و بلورینگی ذرات نیز از دستگاه XRD مدل D5000 ساخت کشور آلمان استفاده شد. به منظور بررسی مورفولوژی سطح و تعیین اندازه ذرات از دستگاه FESEM مدل سیگما^۴ محصول شرکت زیس^۵ آلمان استفاده شد.

۲-۲- روش کار

۲-۱-۲- عامل‌دار کردن ذرات گاما آلومینا

برای تهیه ذرات عامل‌دار شده، ابتدا ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر در داخل بشر ۲۵۰ میلی‌لیتر ریخته و به دمای جوش رسانده شد. سپس در حالی که محتویات بشر روی همزن مغناطیسی هم زده می‌شد، سالیسیلیک اسید به آرامی به آن اضافه شد تا محلول اشباع حاصل شود. بعد از تهیه محلول اشباع، حدود ۲ گرم از ذرات آلومینا بر

¹ Rhombohedral

² Merck

³ HACH

⁴ Sigma

⁵ Zeiss

۳- نتایج و بحث

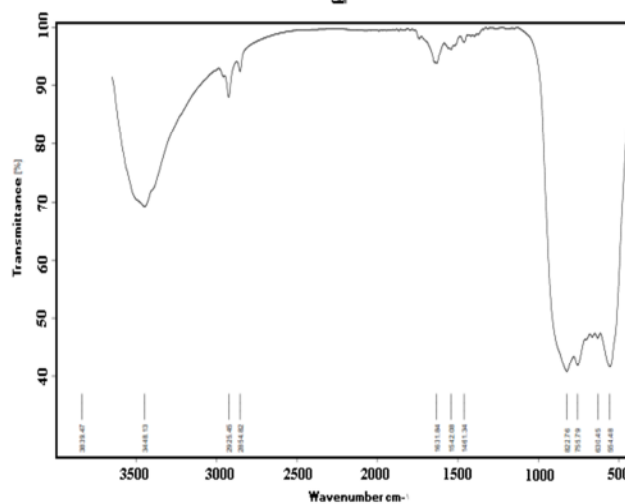
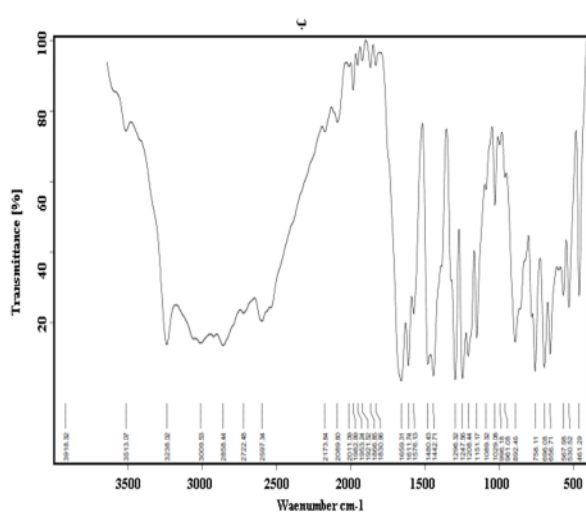
۳-۱- شناسایی جاذب

واکنش سالیسیلیک اسید با ذرات گاما آلومینا باعث می شود که گروه های عاملی هیدروکسیل بر روی ذرات ایجاد شوند. طیف FT-IR آلومینای خالص و عامل دار شده در شکل ۱ نشان داده شده است.

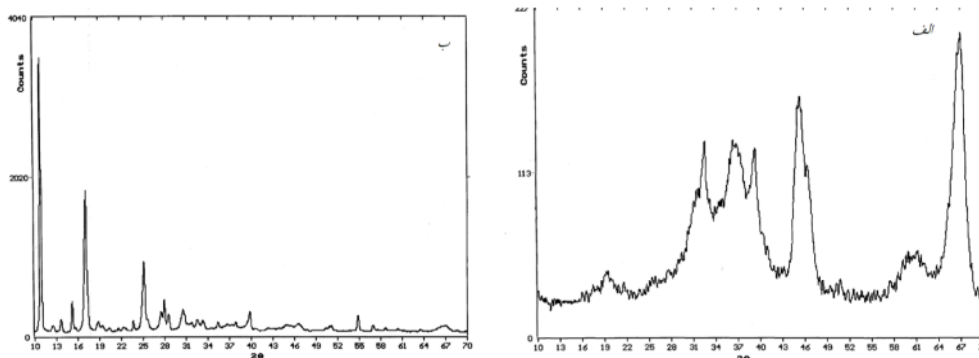
شکل ۱- الف طیف FT-IR گاما آلومینای خالص را نشان می دهد. پیک پهن و گسترده در ناحیه $3000-3800 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به باند هیدروژن مابین گروه های هیدروکسیل مختلف در گاما آلومینا است. باندهای جذبی در ناحیه $500-800 \text{ cm}^{-1}$ نشان دهنده ارتعاشات یون های آلومینیوم در محیط اکتا هیدرال و تترا هیدرال می باشند [۱۵]. پیک های اضافی دیده شده در ناحیه $1700-1300 \text{ cm}^{-1}$ نشان دهنده حضور آب به طور فیزیکی جذب شده است. این طیف با طیف ذرات گاما آلومینا نشان داده شده در تحقیقات دیگر مطابقت دارد [۱۶، ۱۷ و ۱۸]. شکل ۱- ب نشان دهنده طیف FT-IR گاما آلومینای عامل دار شده با استفاده از سالیسیلیک اسید است. باندهای جذبی 1722 و 1454 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی C=O و ارتعاش پیوندی O-H گروه کربوکسیلیک در سالیسیلیک اسید است. باندهای جذبی در $1480-1442 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه فنیلی و باند جذبی در ناحیه 1385 cm^{-1} مربوط به گروه -COOI- است. باند جذبی در 1600 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C=C حلقه آروماتیک سالیسیلیک اسید، باند جذبی دیده شده در 1336 cm^{-1} مربوط به ارتعاش پیوندی $\delta(\text{C-OH})$ گروه فنلی سالیسیلیک اسید، در 1239 cm^{-1} نشان دهنده ارتعاش کششی $\gamma(\text{C-OH})$ گروه فنلی

سالیسیلیک اسید و پیک های جذبی در محدوده $695-657 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش (ارتو) پیوندی C-H حلقه آروماتیک سالیسیلیک اسید هستند [۱۹، ۲۰، ۲۱ و ۲۲]. طیف 3200 cm^{-1} نیز مربوط به پیوند ارتعاشی Al-O-H است [۲۳]. نتایج فوق می تواند تأیید کننده عامل دار شدن ذرات گاما آلومینا با گروه های عاملی هیدروکسیل باشد.

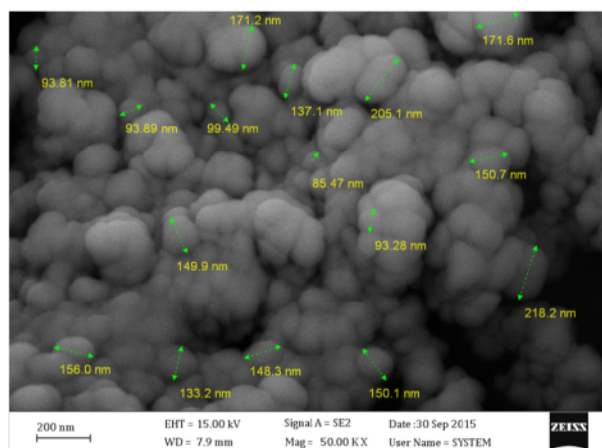
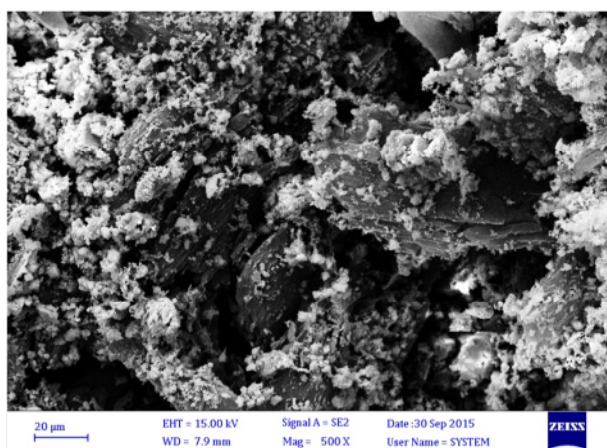
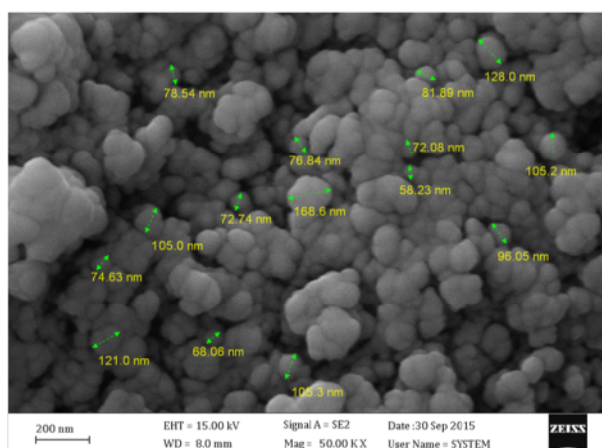
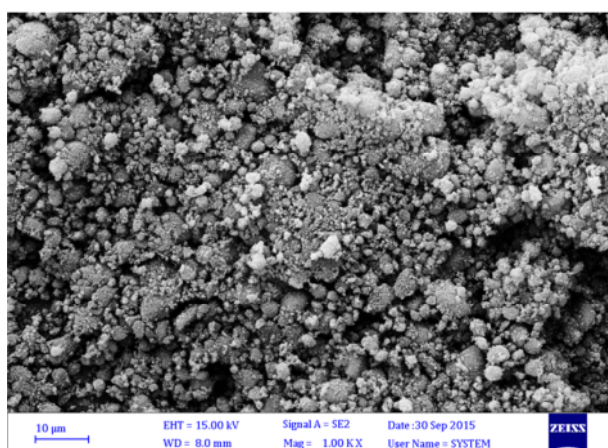
برای بررسی بیشتر جاذب مورد استفاده، ساختار بلوری آنها توسط آنالیز XRD با استفاده از پرتو Cu-ka ($\lambda=0.154 \text{ nm}$) در محدوده زاویه ای 10 تا 70 درجه، ثبت شد. شکل ۲- الف طیف پراش اشعه ایکس ذرات گاما آلومینا و شکل ۲- ب طیف پراش اشعه ایکس ذرات گاما آلومینای عامل دار شده با سالیسیلیک اسید را نشان می دهند. پیک های ظاهر شده در زوایای $32/39.47/31$ ، $45/42$ و $67/05$ در شکل ۲- الف با طیف های گاما آلومینای استاندارد تطابق دارند [۱۸]. شکل ۲- الف همچنین نشان می دهد که این گاما آلومینا از نوع آمورف می باشد. دو پیک بزرگ در محدوده زاویه ای 45 و 67 نشان دهنده فاز گامای آلومینا هستند [۲۴ و ۲۵]. شکل ۲- ب نیز طیف XRD ذرات گاما آلومینای عامل دار شده با سالیسیلیک اسید را نشان می دهد. پیک های ظاهر شده در زوایای $10/94$ ، $17/16$ ، $25/20$ ، $28/05$ ، $30/28/60$ مربوط به اسید سالیسیلیک و طیف های $32/67$ ، $39/84$ ، $45/2$ و $67/03$ مربوط به ذرات گاما آلومینا هستند [۱۸، ۲۶ و ۲۷]. به نظر می رسد طیف ایجاد شده در $54/92$ مربوط به برهمکنش Al-SA باشد. مطابق طیف شکل ۲- الف و ۲- ب، تفاوت آشکار در طیف ها نشان دهنده ایجاد یک ساختار کریستالی جدید است.



شکل ۱- طیف تبدیل فوریه زیر قرمز (FT-IR) (الف) ذرات گاما آلومینا خالص (ب) ذرات گاما آلومینا عامل دار



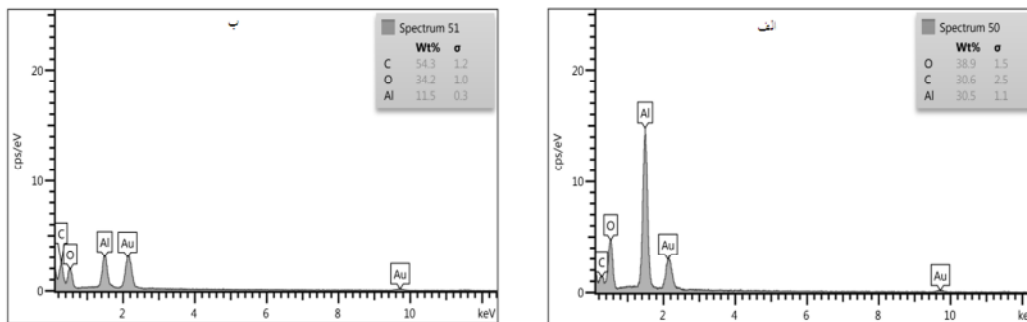
شکل ۲- طیف XRD (الف) گاما آلومینا، (ب) گامای آلومینای عامل دار شده



شکل ۳- تصاویر SEM ذرات گاما آلومینا (بالا) و ذرات گاما آلومینای عامل دار شده (پایین)

EDX ذرات گاما آلومینا و ذرات گاما آلومینای عامل دار شده به ترتیب در شکل ۴- الف و ۴- ب نشان دهنده این است که اسید سالیسیلیک به خوبی وارد ساختار ذرات آلومینا شده است. زیرا در EDX ذرات گاما آلومینای عامل دار شده شدت پیک مربوط به کربن افزایش یافته و درصد آن از ۳۰/۶ به ۵۴/۳ درصد رسیده است. درصد آلومینا نیز از ۳۰/۵ به ۱۱/۵ درصد کاهش یافته

تصاویر SEM ذرات گاما آلومینا و ذرات گاما آلومینای عامل دار شده با دو بزرگنمایی مختلف به ترتیب در بالا و پایین شکل ۳ نشان داده شده است. مطابق شکل، مورفولوژی سطح در ذرات گاما آلومینا یکنواخت تر از ذرات گاما آلومینای عامل دار شده می باشد و به نظر می رسد اندازه ذرات در آلومینای عامل دار به علت کلوخه شدن، افزایش جزئی یافته است.



شکل ۴- طیف EDAX الف) ذرات گاما آلومینا ب) ذرات گاما آلومینا عامل دار شده

بسیار زیاد بوده، اما به تدریج و با گذشت زمان مکان‌های جذب سطحی اشباع شده و سرعت جذب کاهش می‌یابد. در نتیجه زمان ۶۰ دقیقه به‌عنوان لحظه تعادل در نظر گرفته شد.

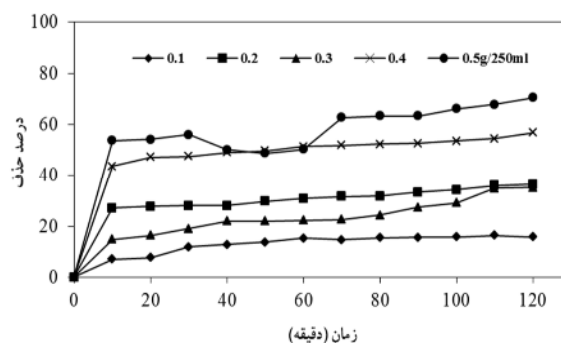
۳-۳- اثر pH

به‌منظور بررسی اثر pH محلول در میزان جذب سطحی رنگزای مالاخیت سبز، محلول‌هایی با pH برابر ۳، ۷ و ۱۰ با هیدروکلریک اسید و سدیم هیدروکسید و به کمک دستگاه pH متر تهیه شد. در این مرحله pH محلول به‌عنوان تنها متغیر آزمایش بوده و آزمایش‌ها با ثابت در نظر گرفتن سایر پارامترها به‌صورت غلظت محلول مالاخیت سبز ۵۰ میلی‌گرم در لیتر و ۰/۱ گرم از ذرات گاما آلومینای عامل‌دار شده در مدت زمان ۶۰ دقیقه انجام شد (شکل ۶). نقطه صفر بار ذرات گاما آلومینای عامل‌دار شده نیز محاسبه شده و در حدود ۴/۳ به‌دست آمد. نقطه صفر بار نقطه‌ای است که بارهای سطحی در این نقطه روی سطح ماده مورد نظر صفر است. یعنی قبل از این نقطه بار سطحی روی ترکیب مورد نظر مثبت و بعد از آن منفی است. در واقع چنین می‌توان بیان کرد که گاما آلومینای عامل‌دار در pH برابر ۴/۳ بدون بار، در $pH < 4/3$ دارای بار سطحی مثبت و در $pH > 4/3$ دارای بار سطحی منفی است. دلیل کاهش جذب رنگ مالاخیت سبز بر روی ذرات گاما آلومینای عامل‌دار شده در pH های اسیدی این است که در pH های اسیدی، H^+ با یون‌های رنگزای برای نشست روی جایگاه‌های جذب رقابت می‌کند، بنابراین مانع جذب رنگ می‌شود. از طرفی در pH های بالاتر، جذب (گاما آلومینای عامل‌دار) بار منفی به خود می‌گیرد و از آنجایی که مالاخیت سبز یک رنگ کاتیونی است، بنابراین در داخل آب دارای بار مثبت خواهد بود. بنابراین جاذبه الکترواستاتیک قوی ما بین رنگ کاتیونی و جاذب دارای بار منفی در pH های بالاتر، دلیل افزایش میزان جذب رنگ مالاخیت سبز با افزایش pH خواهد بود [۱۴].

است. وجود طیف کربن در EDX ذرات گاما آلومینا می‌تواند ناشی از وجود ناخالصی و یا ناشی از چسب استفاده شده برای نشان دادن ذرات گاما آلومینا در اندازه‌گیری EDX باشد.

۳-۲- اثر مدت زمان تماس و دز جاذب

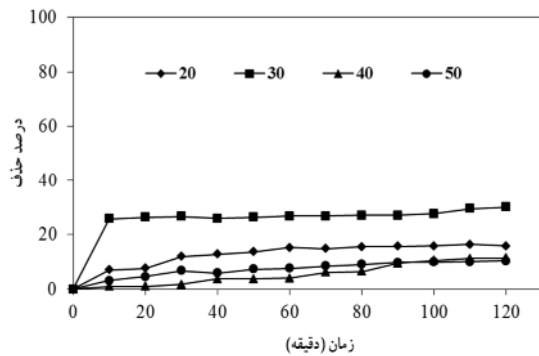
برای مطالعه اثر مدت زمان تماس و دز جاذب در میزان جذب سطحی رنگ مالاخیت سبز، آزمایش‌ها در پنج مقدار مختلف ذرات آلومینا عامل‌دار شده (۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴ و ۰/۵ گرم بر ۲۵۰ میلی‌لیتر) و با غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه انجام شد. با توجه به نمودار به‌دست آمده در شکل ۵ می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش میزان دز جاذب، جذب سطحی رنگ مالاخیت سبز بر روی ذرات گاما آلومینای عامل‌دار شده افزایش می‌یابد. دلیل این افزایش را می‌توان چنین بیان کرد که با افزایش میزان ذرات جاذب از ۰/۱ به ۰/۵ گرم، تعداد جایگاه‌های فعال موجود بر روی ذرات و در نتیجه سطح تماس افزایش یافته و درصد جذب سطحی رنگزای مالاخیت سبز بالا می‌رود [۲۸]. از طرفی در همه دزها میزان جذب ابتدا رشد سریعی داشته، سپس روند کندی به خود می‌گیرد. در واقع در لحظات اولیه، تعداد جایگاه‌های در دسترس



شکل ۵- اثر مدت زمان تماس و دز جاذب در جذب سطحی رنگزای

مالاخیت سبز بر روی گاما آلومینای عامل‌دار شده
 $[MG]_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$; $pH = 3.2$; $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$

سلسیوس، میزان جذب سطحی افزایش و سپس کاهش می‌یابد. دلیل افزایش اولیه را می‌توان به افزایش انرژی جنبشی مولکول‌های رنگزای مالاخیت سبز و در نتیجه افزایش تعداد برخورد‌های مولکول‌های رنگ با سطح گاما آلومینای عامل‌دار نسبت داد. دلیل کاهش بعدی جذب با افزایش دما را می‌توان به غیر فعال شدن جایگاه‌های فعال سطح با افزایش دما نسبت داد [۳۰].



شکل ۸- اثر دما در جذب سطحی رنگ مالاخیت سبز بر روی گاما آلومینای عامل‌دار
 $[\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3]_0 = 0.1 \text{ g } 250\text{mL}^{-1}$; $[\text{MG}]_0 = 50 \text{ mgL}^{-1}$; $\text{pH} = 3.2$

۳-۶- بررسی ایزوترم‌های جذب سطحی

ایزوترم‌های جذب سطحی روابط ریاضی هستند که میزان ماده جذب شده بر روی سطح جاذب را در دمای ثابت نشان می‌دهند. مطالعات ایزوترمی در غلظت‌های متفاوتی از محلول رنگزای مالاخیت سبز انجام شد. از مدل‌های خطی ایزوترم لانگمیر، فروندلیچ و تمکین (به ترتیب روابط ۴، ۵، ۶) برای ارزیابی برآزش داده‌های تعادلی جذب سطحی استفاده شد.

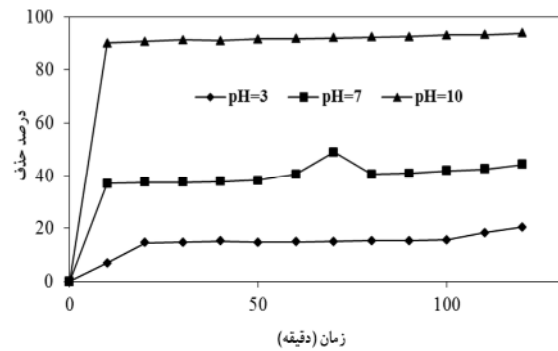
$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{K_L q_m}\right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (4)$$

$$\text{Ln}q_e = \left(\frac{1}{n}\right)\text{Ln}C_e + \text{Ln}K_F \quad (5)$$

$$q_e = B_1 \text{Ln}C_e + B_1 \text{Ln}K_T \quad (6)$$

که در این روابط

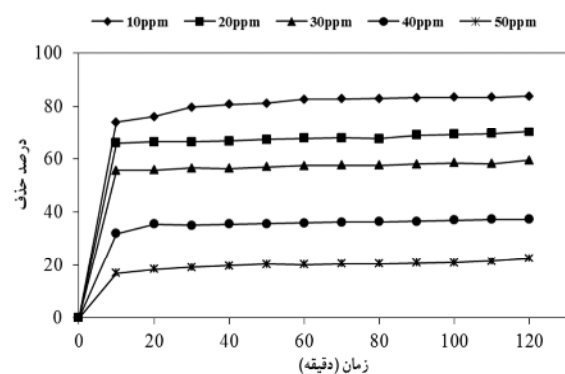
q_e مقدار ماده جذب شده به ازای واحد جرم جاذب در حالت تعادل بر حسب میلی‌گرم بر گرم، C_e و q_m به ترتیب، غلظت تعادلی محلول بر حسب میلی‌گرم در لیتر و مقدار ماده جذب شده به ازای واحد جرم جاذب برای تکمیل پوشش تک لایه‌ای یا حداکثر ظرفیت جذبی جاذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم است. K_L ثابت تعادل



شکل ۶- اثر pH در جذب سطحی رنگزای مالاخیت سبز بر روی ذرات گاما آلومینای عامل‌دار
 $[\text{MG}]_0 = 50 \text{ mgL}^{-1}$; $[\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3]_0 = 0.1 \text{ g } 250\text{mL}^{-1}$; $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$

۳-۴- اثر غلظت اولیه رنگزا

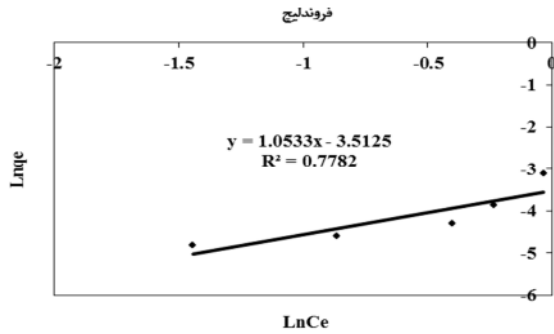
برای بررسی اثر غلظت‌های مختلف رنگزای مالاخیت سبز در فرایند جذب، غلظت رنگزای مالاخیت سبز به میزان ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ میلی‌گرم در لیتر تنظیم شد. شکل ۷ نشان می‌دهد که بیشترین میزان حذف رنگ مالاخیت سبز در غلظت‌های پایین‌تر اتفاق می‌افتد. دلیل افزایش میزان جذب رنگ مالاخیت سبز با کاهش غلظت این است که در این حالت میزان جاذب ثابت است در حالی که غلظت رنگ مالاخیت سبز افزایش می‌یابد. بنابراین در غلظت‌های بالا به علت ثابت ماندن مقدار جاذب، ظرفیت جذب کم شده و لذا میزان حذف کم خواهد بود. در واقع علت اصلی کاهش میزان جذب رنگ مالاخیت سبز با افزایش غلظت آن را می‌توان به پر شدن جایگاه‌های فعال روی ذرات گاما آلومینای عامل‌دار شده نسبت داد [۲۹].



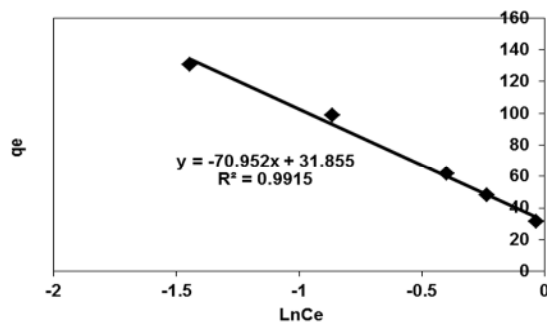
شکل ۷- تاثیر غلظت اولیه رنگزای مالاخیت سبز بر میزان حذف آن با گاما آلومینای عامل‌دار
 $[\text{Al}_2\text{O}_3]_0 = 0.1 \text{ g } 250\text{mL}^{-1}$; $\text{pH} = 3.2$; $T = 25 (\pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$

۳-۵- اثر دما

شکل ۸ نشان می‌دهد که بیشترین میزان حذف در دمای ۳۰ درجه سلسیوس اتفاق می‌افتد. در واقع با افزایش دما تا ۳۰ درجه



شکل ۱۰- نمودار ایزوترم فروندلیچ



شکل ۱۱- نمودار ایزوترم تمکین

که در این روابط

K_1 ثابت سرعت شبه درجه اول بر حسب یک بر دقیقه، q_t و q_e ظرفیت جذب سطحی به ترتیب در لحظه تعادل و لحظه t بر حسب میلی‌گرم بر گرم است.

سینتیک شبه درجه دوم نیز بر اساس ظرفیت جذب سطحی است که فرم دیفرانسیلی و خطی آن در روابط ۹ و ۱۰ ارائه شده است

$$\frac{dq}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (9)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (10)$$

که در این روابط

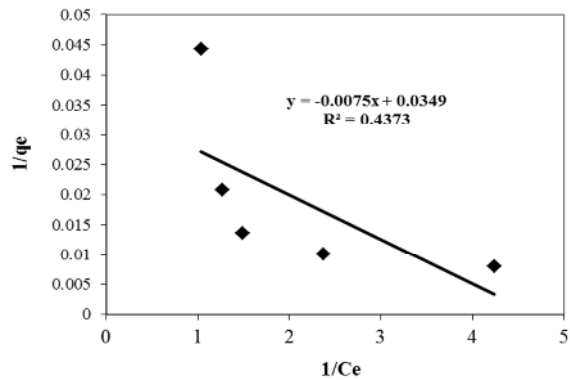
K_2 ثابت سرعت درجه دوم ظاهری بر حسب گرم بر میلی‌گرم بر دقیقه است.

در شکل‌های ۱۲ و ۱۳ منحنی حاصل از سینتیک شبه مرتبه اول و سینتیک شبه مرتبه دوم نشان داده شده است. از مقایسه ضریب تعیین (R^2) مدل‌های ارائه شده نتیجه می‌شود که جذب سطحی رنگ مالاخیت سبز بر روی ذرات گاما آلومینای عامل‌دار از مدل شبه مرتبه دوم با ثابت سرعت $(\text{g} \cdot \text{min}^{-1/2})^{-1}$ 0.12 پیروی می‌کند.

جذب سطحی لانگمیر بر حسب لیتر بر میلی‌گرم است. K_F و $1/n$ ثابت‌های ایزوترم فروندلیچ هستند. K_F ظرفیت جذب سطحی بر حسب $(\text{L mg}^{-1})^{1/2}$ و n تمایل به جذب سطحی را نشان می‌دهد. $B_1 = RT/b$ ثابتی است که به گرمای جذب سطحی بستگی دارد و K_T ثابت پیوند تعادلی و یا ثابت ایزوترم تمکین با واحد لیتر بر گرم است.

در شکل‌های ۹، ۱۰ و ۱۱ منحنی‌های حاصل از رسم سه ایزوترم مختلف نشان داده شده است. با توجه به نمودارهای رسم شده و مقدار ضریب تعیین (R^2) می‌توان نتیجه گرفت که جذب رنگزای مالاخیت سبز بر روی ذرات گاما آلومینای عامل‌دار از ایزوترم تمکین تبعیت می‌کند. زیرا مقدار R^2 (0.9915) آن به مقدار یک نزدیک‌تر است. مطابق رابطه ۶ ثابت‌های مربوط به ایزوترم تمکین جذب رنگ مالاخیت سبز بر روی گامای آلومینای عامل‌دار محاسبه و در زیر آورده شده است

$$K_T = 0.632 \text{ (L g}^{-1}\text{)} \text{ و } B_1 = 70.96$$



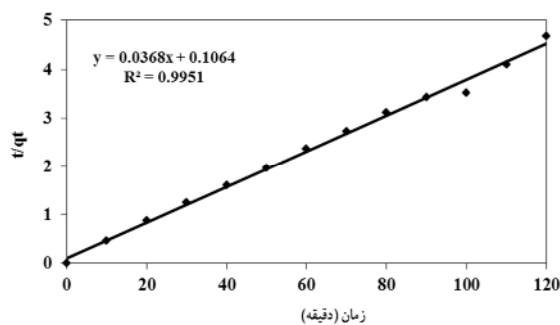
شکل ۹- نمودار ایزوترم لانگمیر

۳-۷- سینتیک جذب سطحی

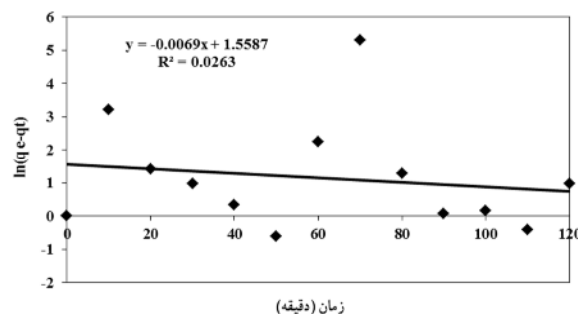
مدل‌های سینتیکی مختلفی برای بررسی داده‌های سینتیکی فرایند جذب سطحی و تعیین مرحله کنترل‌کننده سرعت مورد استفاده قرار می‌گیرند که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به مدل سینتیکی شبه درجه اول لاگرگرین و مدل سینتیکی شبه درجه دوم هوس اشاره نمود. معادله شبه درجه اول لاگرگرین توسط لاگرگرین پیشنهاد شد. فرم دیفرانسیلی و خطی این معادله سینتیکی به ترتیب به صورت روابط ۷ و ۸ است.

$$\frac{dq}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad (7)$$

$$\ln (q_e - q_t) = -K_1 t + \ln q_e \quad (8)$$



شکل ۱۳- نمودار سینتیک شبه درجه دوم



شکل ۱۲- نمودار سینتیک شبه درجه اول

جذب در pHهای قلیایی اتفاق می‌افتد. مطالعه اثر غلظت اولیه رنگزا نیز نشان داد که با افزایش غلظت اولیه رنگزا، میزان جذب کاهش می‌یابد و با کاهش دما، میزان جذب سطحی افزایش می‌یابد. بر اساس نتایج به دست آمده جذب سطحی رنگ مالاخیت سبز بر روی ذرات گامای آلومینای عامل‌دار شده با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم و ایزوترم تمکین تطابق داشت.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق ذرات گاما آلومینای عامل‌دار شده با سالسلیک اسید تهیه شد و پس از شناسایی آن، قابلیت استفاده از این ذرات در جذب سطحی رنگزای مالاخیت سبز مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که در ۶۰ دقیقه جذب سطحی رنگزای مالاخیت سبز بر روی ذرات گاما آلومینای عامل‌دار شده به تعادل رسیده و بیشینه

۵- مراجع

1. Tabatabaei, S. M., Mozhdhvari, H., and Tajkhalili, A. (2010). *The water chemistry and industrial water's Treatment*, 1st Ed., Islamic Azad University, Ahar Branch, Ahar. (In Persian)
2. Forgacs, E., Cserhati, T., and Oros, G. (2004). "Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review." *Environ. Int.*, 30, 953-971.
3. Mittal, A., Gupta, V.K., Malviya, A., and Mittal, J. (2008). "Process development for the batch and bulk removal and recovery of a hazardous, water-soluble azo dye (Metanil Yellow) by adsorption over waste materials (Bottom Ash and De-Oiled Soya)." *J. Hazard. Mater.*, 151, 821-832.
4. Nemati, J. (2012). "Catalytic degradation of methylene blue dyes by the nano- TiO₂/UV advanced oxidation process." MSc Thesis, Islamic Azad University, Ahar Branch, Iran. (In Persian)
5. Makeswari, M., and Santhi, T. (2013). "Removal of malachite green dye from aqueous solutions on to microwave assisted zinc chloride chemical activated epicarp of ricinus communis." *J. Water Resource Prot.* 5, 222-238.
6. Mittal, A., Thakur, V., Mittal, J., and Vardhan, H. (2014). "Process development for the removal of hazardous anionic azo dye Congo red from wastewater by using hen feather as potential adsorbent." *Desal. Wat. Treat.*, 52, 227-237.
7. Al-Degs Y.S., and Sweileh, J.A. (2012). "Simultaneous determination of five commercial cationic dyes in stream waters using diatomite solid-phase extractant and multivariate calibration." *Arabian J. Chem.*, 5, 219-224.
8. Robaina, N.F., Reis, L.G.T.D., and Cassella, R.J. (2011). "Diffuse reflectance determination of malachite green using polyurethane foam as solid support and sodium dodecylsulfate as counter ion." *Talanta*, 85, 749-753.
9. Farhadi, K., Maleki, R., Nezhad, N.M., and Samadi, N. (2010). "Spectrophotometric determination of malachite green residue in water samples after preconcentration on surfactant-coated alumina." *Spectrosc. Lett.*, 43, 101-107.

10. Shabudeen, P.S.S. (2011). "Study of the removal of malachite green from aqueous solution by using solid agricultural waste." *Res. J. Chem. Sci.*, 1, 88-104.
11. Ahmad, R., and Kumar, R. (2010). "Adsorption studies of hazardous malachite green onto treated ginger waste." *J. Environ. Manage.*, 91, 1032-1038.
12. Hameed, B. H. (2009). "Spent tea leaves: A non-conventional and low-cost adsorbent for removal of basic dye from aqueous solutions." *J. Hazard. Mater.*, 161, 753-759.
13. Mall, I. D., Srivastava, V.C., Agarwal N.K., and Mishra, I. M. (2005). "Adsorptive removal of malachite green dye from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon-kinetic study and equilibrium isotherm analyses." *Colloid Surface A.*, 264,17-28.
14. Mohammadifar, E., Shemirani, F., and Majidi, B. (2015). "Application of modified nano- γ -alumina as an efficient adsorbent for removing malachite green (MG) from aqueous solution desalination and water treatment." 54, 758-768.
15. Hosseini, S.A., Niaei, A., and Salari, D. (2011). "Production of γ -Al₂O₃ from kaolin." *Open J. Phys. Chem.*, 1, 23-27.
- 16- Jian, Z., Yu, J., and Guo, Z.X. (2005). "Preparation of functionalized core-shell alumina/polystyrene composite nanoparticles." *Macromol. Chem. Phys.*, 206, 1558-1567.
- 17- Busca, G., Lorenzelli, V., Ramis, G., and Willey, R.J. (1993). "Surface sites on spinel-type and corundum-type metal oxide powders." *Langmuir*, 9, 1492-1499.
18. Karim, M. R., Rahman, M.A., Miah, M. A. J., Ahmad, H., Yanagisawa, M., and Ito, M. (2011). "Synthesis of γ -alumina particles and surface characterization." *Coll. Sci. J.*, 4, 32-36.
19. Araujo, P.Z., Morando, P.J., and Blesa, M.A. (2005). "Interaction of catechol and gallic acid with titanium dioxide in aqueous suspensions. I. Equilibrium studies." *Langmuir*, 21, 3470-3744.
20. Ziegler, I.M., and Billes, F. (2002). "Vibrational spectroscopic calculations on pyrogallol and gallic acid." *J. Mol. Struct.-Theochem.*, 618, 259-265.
21. Araujo, P. Z., Mendive, C. B., Rodenas, L. A. G., Morando, P. J., Regazzoni, A. E., Blesa, M. A., and Bahnmann, D. (2005). "FT-IR-ATR as a tool to probe photocatalytic interfaces." *Colloid. Surface A*, 265, 73-80.
22. Connor, P. A., Dobson, K. D., and McQuillan, A. J. (1995). "Infrared spectroscopy of the TiO₂/aqueous solution interface." *Langmuir*, 11, 4193-4195.
23. Roy, J., Bandyopadhyay, N., Das S., and Maitra, S. (2011). "Studies on the formation of mullite from diphasic Al₂O₃-SiO₂ gel by fourier transform infrared spectroscopy." *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, 30, 65-71.
24. Bahlwane, N., and Atanabe, T. (2000). "New sol-gel route for the preparation of pure α -alumina at 950°." *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, 2324-2326.
25. Macêdo, M.I.F., Osawa, C.C., and Bertran, C.A. (2004). "Sol-gel synthesis of transparent alumina gel and pure gamma alumina by urea hydrolysis of alumina nitrate." *J. Sol-gel Sci. Tech.*, 30,135-140.
26. Elbagerma, M. A., Edwards, H. G. M., Munshi, T., and Scowen, I. J. (2010). "Identification of a new co-crystal of salicylic acid and benzamide of pharmaceutical relevance." *Anal. Bioanal. Chem.*, 397, 137-146
27. Zhang, S., Chen, H., and Rasmuson, C. (2013). "Thermodynamics and crystallization of the theophylline-salicylic acid cocrystal." *Cryst. Growth Des.*, 13, 1153-1161.
28. Hameed, B. (2009). "Spent tea leaves: A new non-conventional and low-cost adsorbent for removal of basic dye from aqueous solutions." *J. Hazard. Mater.*, 161, 753-759.
29. Asfaram, A., and Fathi, M. R. (2013). "Removal of direct red 12B dye from aqueous solutions by wheat straw: Isotherms, kinetics and thermodynamic studies." *J. Color Sci. Tech.*, 7, 223-235.
30. Abdel Salam, M., and Burk, R.C. (2010). "Thermodynamics and kinetics studies of pentachlorophenol adsorption from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes." *Water Air Soil Pollut.*, 210, 101-111.