

Synthesis and Surface Modification of Hexagonal Mesoporous Silicate-HMS using Chitosan for the Adsorption of DY86 from Aqueous Solution

M. Aghapour¹, E. Binaeian², A. Kamran Pirzaman³

1. MSc of Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, Qaemshahr Branch, Islamic Azad University, Qaemshahr, Iran
2. Assist. Prof., Department of Chemical Engineering, Qaemshahr Branch, Islamic Azad University, Qaemshahr, Iran (Corresponding Author) ehsan.binaeian@yahoo.com
3. Assist. prof., Department of Chemical Engineering, University of Science and Technology of Mazandaran, Behshahr, Iran

(Received Sep. 9, 2017 Accepted Jan. 31, 2018)

To cite this article :

Aghapour, M., Binaeian, E., Kamran Pirzaman, A., 2018, "Synthesis and surface modification of hexagonal mesoporous silicate-HMS using chitosan for the adsorption of DY86 from aqueous solution." Journal of Water and Wastewater, (In press). Doi: 10.22093/wwj.2018.97745.2486 (In Persian)

Abstract

Many types of dyes are toxic, carcinogenic, non-biodegradable due to their complex aromatic structures and their water solubility and accordingly, they should be removed from wastewaters. In the present research, hexagonal mesoporous silicate HMS was synthesized by sol-gel method and after modification by natural polymer chitosan (Ch-HMS), it was applied for the removal of direct yellow 86 from aqueous media. The characterization of synthesized HMS and chitosan modified HMS were analyzed by some basic analyses such as SEM, FTIR, XRD and BET. The effects of pH, adsorbent dosage and contact time on the removal of direct yellow 86 were investigated. The results revealed that the maximum adsorption of dye was about 92% which was obtained by 0.075 g of Ch-HMS composite at the pH of 2 and for 60 min contact time. The equilibrium data of experiments were studied by Langmuir, Freundlich, Elovich and Temkin isotherm models using linear regression. The Langmuir model with the maximum adsorption capacity of 71.43 mg/g was the predominant model. Kinetic study was also performed using pseudo first and pseudo second order kinetic models where the second order model had the best agreement with the experimental data. The experimental data showed that surface modification of HMS by chitosan and formation of Ch-HMS nanocomposite enhanced the adsorption capacity of HMS and changed it into a useful and powerful adsorbent for the removal of pollutants from aqueous solutions.

Keywords: Hexagonal Mesoporous Silicate (HMS), Chitosan, Adsorption, Isotherm, Direct Yellow 86.

سنتز و اصلاح سطح ترکیب سیلیکاتی میان حفره شش وجهی HMS با کیتوزان به منظور حذف رنگزای زرد مستقیم ۸۶ از محلول آبی

مهسا آقاپور^۱، احسان بینائیان^۲، آرش کامران پیرزمان^۳

۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، گروه مهندسی شیمی، واحد قائمشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، قائمشهر، ایران

۲- استادیار مهندسی شیمی، گروه مهندسی شیمی، واحد قائمشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، قائمشهر، ایران
(نویسنده مسئول) ehsan.binaician@yahoo.com

۳- استادیار مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و فناوری مازندران، بهشهر، ایران

پذیرش ۹۷/۱۱/۱۱

(دریافت ۹۷/۷/۱۸)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:

آقاپور، م.، بینائیان، ا.، کامران پیرزمان، آ.، ۱۳۹۷، "سنتز و اصلاح سطح ترکیب سیلیکاتی میان حفره شش وجهی HMS با کیتوزان به منظور حذف رنگزای زرد مستقیم ۸۶ از محلول آبی" مجله آب و فاضلاب، (در انتظار چاپ). Doi: 10.22093/wwj.2018.97745.2486

چکیده

بسیاری از رنگ‌ها به علت ترکیب پیچیده آروماتیک و انحلال زیاد در آب، سمی، سرطان‌زا و زیست تخریب ناپذیرند، بنابراین حذف آنها از پساب حائز اهمیت است. در این پژوهش، سیلیکات میان حفره با ساختار شش وجهی منظم به روش سل-ژل سنتز شد و پس از اصلاح سطح آن با کیتوزان (Ch-HMS)، به عنوان جاذب برای حذف رنگ زرد مستقیم ۸۶ استفاده شد. برای بررسی جاذب سنتز شده، از روش‌های SEM، FTIR، XRD و BET استفاده شد. تأثیر پارامترهایی مانند pH، مقدار جاذب و زمان تماس بر راندمان حذف رنگ بررسی شد. نتایج نشان داد که حدود ۹۲ درصد رنگ با استفاده از ۰/۰۷۵ گرم کامپوزیت در pH برابر ۲ و در زمان تماس ۶۰ دقیقه حذف شد. داده‌های تعادلی جذب با استفاده از هم‌دمای لانگمیر، فروندلیچ، تمکین و الوویچ با کمک رگرسیون خطی مدل‌سازی شدند. هم‌دمای لانگمیر بهترین تطابق را با داده‌های آزمایشگاهی با ظرفیت ۴۳/۷۱ میلی گرم بر گرم داشت. در این پژوهش مشخص شد که اصلاح سطح HMS با کیتوزان و سنتز نانوکامپوزیت، موجب افزایش ظرفیت جذب رنگ بر روی آن می‌شود و این جاذب می‌تواند به عنوان یک جاذب کارآمد و قوی برای حذف آلاینده‌ها از محیط‌های آبی استفاده شود.

واژه‌های کلیدی: مزوپور سیلیکاتی میان حفره HMS، کیتوزان، جذب سطحی، هم‌دما، رنگ زرد مستقیم ۸۶

۱- مقدمه

کلی برای حذف آلاینده‌های سمی از آب و فاضلاب مورد استفاده قرار گرفته است که بعضی از این روش‌ها به علت تولید مقادیر قابل توجهی لجن و ایجاد مشکلات محیط زیستی قابل استفاده نیستند. روش‌های اولترافیلتراسیون و اسمز معکوس به دلیل هزینه بسیار زیاد بهره‌برداری، اقتصادی نیستند (Chae et al., 2003).

در میان تمام روش‌های موجود، جذب سطحی ارجحیت بیشتری دارد. این روش گزینه‌ای مناسب برای حذف آلاینده‌ها از آب‌های آلوده است، به ویژه زمانی که جاذب ارزان قیمت بوده و نیازی به استفاده از روش‌های آماده سازی نباشد. جذب سطحی در حذف آلاینده‌ها بر سایر روش‌ها به دلیل هزینه اولیه کم، سادگی

تخلیه پساب‌های رنگی و غیررنگی صنایع مختلف مانند نساجی، کاغذسازی، آرایشی و بهداشتی، کشاورزی، پلاستیک و چرم، معضلات محیط زیستی شدیدی را به وجود می‌آورد. مواد آلاینده متفاوتی در پساب‌ها وجود دارند که موجب آلودگی آب می‌شوند و بنابراین حذف آن‌ها از محیط‌های آبی بسیار حائز اهمیت است (Avramescu et al., 2010). بسیاری از رنگ‌ها سرطان‌زا بوده و در بسیاری از موارد، مولد بروز جهش‌های ژنتیکی در موجودات زنده هستند (Ho and McKay, 2003).

روش‌هایی مانند انعقاد، فرایند غشایی، جذب، دیالیز، فوم شناور، اسمز، روش‌های تخریب فوتوکاتالیستی و بیولوژیکی به طور

و عامل دار شده با سیکلودکسترین^۴ را برای حذف رنگ قرمز ریمازول^۵ سنتز کردند (Asouhidou et al., 2009).

کینگ و همکاران جاذب MCM-41 (ترکیب میان حفره سیلیکاتی) عامل دار شده با آمونیوم (NH₃⁺-MCM-41) را سنتز کرده و جذب رنگ‌های متیل اورنج، اورنج^۶، قرمز برلیان^۷، و اسید فوشین^۸ روی این جاذب را آزمایش کردند (Qin et al., 2009).

اخیراً، بیوجاذب‌ها به علت سازگاری با محیط زیست توجه گسترده‌ای در سراسر جهان به دست آورده‌اند. کیتین و کیتوزان به عنوان پلیمرهای طبیعی و یکی از فراوان‌ترین آمینو پلی‌ساکاریدها در طبیعت، دارای خصوصیتی از جمله سازگاری زیستی زیاد، سمیت کم، زیست تخریب پذیری و خواص ضد میکربی قابل قبول هستند. کیتوزان، یک نوع از پلیمرهای زیستی، یک جاذب خوب برای حذف انواع رنگ‌های آنیونی و کاتیونی و همچنین یون‌های فلزات سنگین است (Hanafiah et al., 2011).

کامپوزیت رس-نانوذرات اکسید آهن-کیتوزان برای حذف رنگ‌های متیل اورنج و متیلن بلو^۹ (Cho et al., 2015)، کامپوزیت بیوسیلیکا-کیتوزان برای حذف رنگ اسید قرمز^{۱۰} (Darvishi Cheshmehsoltani et al., 2013) و کامپوزیت SBA-15 عامل دار شده با کیتوزان برای حذف رنگ اسید قرمز^{۱۱} (Gao et al., 2014) از جمله جاذب‌های سنتز شده‌ای هستند که در آن‌ها از کیتوزان به عنوان یک گروه عاملی قوی و یک پلیمر طبیعی استفاده شده است. با توجه به این که کیتوزان به عنوان یک پلیمر طبیعی حاوی گروه‌های آمین و هیدروکسیل در ساختار خود است که به عنوان سایت‌های فعال برای جذب مولکول رنگ یا یون فلز عمل می‌کند و توانایی بالایی در جذب رنگ و فلزات سنگین دارد، می‌توان از آن برای اصلاح سطح ترکیبات میان حفرای نیز استفاده کرد. همچنین کیتوزان در محیط اسیدی انحلال پذیر است که برای حل این مشکل باید توسط آلدیدهایی

طراحی، سادگی اجرا، عدم حساسیت به آلاینده‌های سمی و عدم شکل‌گیری مواد مضر ترجیح داده می‌شود (Crini, 2006).

جاذب‌های معدنی مختلفی مانند کپسول‌های بنتونیت بر پایه سدیم آلجینات (Belhouchat et al., 2017)، نانو ذرات پراکسید روی (Chawla et al., 2017)، زئولیت‌های طبیعی آتش فشانی (Humelnicu et al., 2017)، نانو ذرات اکسید آلومینیوم (Banerjee et al., 2016) و نانو ذرات سیلیس عامل دار شده با مونوو دندریمر آمین (Salahshoor et al., 2016) برای حذف انواع رنگ‌ها از محیط‌های آبی مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

در سال‌های اخیر مواد زائد به دست آمده از بخش کشاورزی مانند تفاله خشک شده چغندر قند (Aksu et al., 2006)، دانه‌های قهوه روغن‌گیری شده (Baek et al., 2010)، پوست سیر (Hameed and Ahmad, 2009)، کربن فعال سنتز شده از پوست پرتقال (Khaled et al., 2009)، و پوست لیمو شیرین (Singh et al., 2017)، خاکستر گیاه حنظل (Rezaei Kahkha and piri 2016) و جاذب‌های بیولوژیکی مانند کیتوزان و زیست توده به علت فراوانی، در دسترس بودن، خواص شیمیایی-فیزیکی مناسب و هزینه پایینی که دارند به شدت مورد توجه قرار گرفته‌اند و به عنوان جاذب برای حذف رنگ‌های مختلف از محیط‌های آبی استفاده شده‌اند (Jayasanthan Kumari et al., 2017, Rafiei and Shirvani 2016).

ترکیبات سیلیکاتی میان حفره^۱ به دلیل سطح ویژه بالا، کاربردهای تجاری زیادی به عنوان جاذب و کاتالیزور دارند (Javadian et al., 2013). استفاده از لیگاندها و گروه‌های عاملی مختلف برای اصلاح سطح ترکیبات میان حفره، تأثیر بسیار زیادی بر افزایش قدرت جذب آن‌ها دارد. سطح بالای مواد میان حفره باعث توزیع مناسب و یکنواخت گروه عاملی روی سطح آن‌ها می‌شود (Javadian et al., 2013). لیو و همکاران از نانو ذرات سیلیس اصلاح شده با پلی‌اتیلن‌ایمین آمونیوم^۲ به عنوان یک جاذب برای حذف رنگ متیل اورنج از محلول آبی سنتز کردند (Liu et al., 2013). همچنین آسوهیدرو و همکاران، نانو ذرات سیلیکاتی مزوپور^۳، سیلیکاتی مزوپور عامل دار شده با آمینوپروپیل

⁴ Cyclodextrins

⁵ Remazol red 3BS

⁶ Orange IV (OIV)

⁷ Reactive brilliant red X-3B (X-3B)

⁸ Acid fuchsine (AF)

⁹ Methylene blue

¹⁰ Acid red 88

¹¹ Acid red 18 (AR18)

¹ Mesoporous silicate

² Ammonium polyethylenimine (PEI)

³ HMS

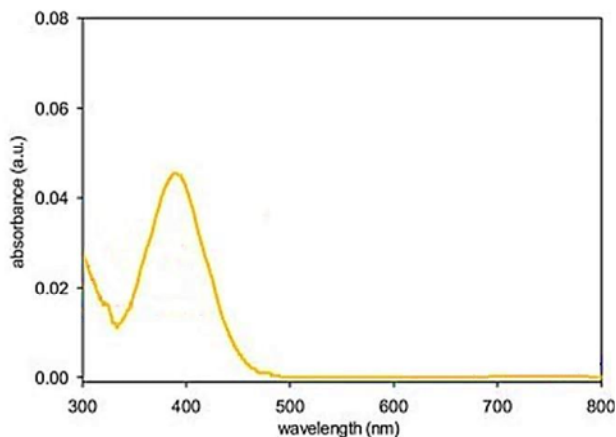


Fig. 1. Scan of direct yellow 86 in different wavelengths
شکل ۱- اسکن رنگ زرد مستقیم ۸۶ در طول موج های مختلف

تترا اتیل اورتوسیلیکات و ۴۲ گرم اتانول به مدت ۳۰ دقیقه در دمای محیط هم زده شد. سپس ۲/۸ میلی لیتر اسید هیدروکلریک ۱ مولار و ۷ گرم دو دسیل آمین به همراه ۹۲ گرم آب به آن اضافه شد. مخلوط حاصل در دمای اتاق به مدت ۶ ساعت هم زده شد تا محلول ژل مانند حاصل شود. بعد از این مرحله، مخلوط به مدت ۱۸ ساعت در دمای اتاق به حال خود گذاشته شد. سپس ژل حاصل صاف شده و رسوب به دست آمده با آب مقطر چندین بار شسته شد و حدود ۶ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس در آون خشک شد. در مرحله بعد، رسوب خشک شده در کوره الکتریکی در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۶ ساعت کلسینه شد.

۲-۳- سنتز ترکیب میان حفره-کیتوزان Ch-HMS

برای عامل دار کردن HMS با کیتوزان، ۵ گرم پودر HMS به همراه ۳۰ میلی لیتر آب مقطر در یک ارلن ۲۵۰ میلی لیتری ریخته شده و در دمای محیط روی استیر به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. در ارلن دیگر، محلول کیتوزان با حل کردن ۱ گرم کیتوزان در ۴۰ میلی لیتر از محلول اسید استیک ۲ درصد و هم زدن آن روی استیر به مدت ۳۰ دقیقه، تهیه شد. سپس این محلول کیتوزان به سوسپانسیون HMS افزوده شده و محلول حاصل دوباره به مدت ۳۰ دقیقه روی استیر هم زده شد. ترکیب به دست آمده در بشر ۲۵۰ میلی لیتری ریخته شده و به مدت ۱ ساعت در دستگاه التراسونیک^۸ مجهز به حمام در دمای ۵۰ درجه سلسیوس عمل آوری شد. پس از آن، ۶

مانند گلو تار آلدهید^۱، فرمالدهید یا مواد دیگر اتصال عرضی شده و روی پایه مزوپور سیلیکاتی تثبیت شود (Gao et al., 2014). به این ترتیب کامپوزیت ساخته شده، پایداری و ظرفیت جذب بیشتری در محیط اسیدی خواهد داشت.

در پژوهش حاضر، برای نخستین بار سطح و حفرات ترکیب میان حفره سیلیکاتی شش وجهی^۲ توسط کیتوزان حاوی گروه های آمین و هیدروکسیل، بارگذاری شد و پس از تأیید ساختار کامپوزیت ساخته شده توسط آنالیزهای XRD, BET, SEM و FTIR، برای حذف رنگ زرد مستقیم ۸۶^۳ از محلول های آبی استفاده شد. همچنین تأثیر عواملی همچون pH محلول، مقدار جذب و زمان تماس مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به داده های تعادلی به دست آمده، نحوه رفتار فرایند جذب از دیدگاه مدل های همدمای مختلف جذب بررسی شد. دو مدل سینتیکی شبه مرتبه یک و شبه مرتبه دو نیز به منظور ارزیابی رفتار سینتیکی جذب، بررسی شدند.

۲- مواد و روش ها

۲-۱- مواد آزمایش

تترا اتیل اورتوسیلیکات^۴، دو دسیل آمین^۵، اتانول، اسید هیدروکلریک، کیتوزان، اسید استیک، گلو تار آلدهید از شرکت مرک^۶ خریداری شدند. رنگ زرد مستقیم ۸۶ (رنگ دی آزوی آنیونی با حداکثر طول موج $\lambda_{max} = 384 \text{ nm}$) و CAS Registry (Number: 50925-42-3) بدون هیچ عملیات خالص سازی و با همان خلوص تجاری خریداری شده از شرکت دای استار^۷ مورد استفاده قرار گرفت. اسکن رنگ برای تعیین طول موج مربوط به حداکثر جذب رنگ در شکل ۱ نشان داده شده است.

۲-۲- سنتز ترکیب میان حفره- HMS

سنتز HMS مطابق با روش ارائه شده توسط پائولی و پیناویا انجام شد (Pauly and Pinnavaia, 2001). برای تهیه HMS، ۳۰ گرم

- ¹ Glutaraldehyde
- ² Hexagonal mesoporous silicate (HMS)
- ³ Direct yellow 86
- ⁴ TEOS
- ⁵ Dodecylamine
- ⁶ Merck
- ⁷ Dyestar

⁸ Ultrasonic

دقیقه و به مدت ۶۰ دقیقه، تکان داده شد. بعد از ۶۰ دقیقه، ارلن‌ها از شیکر خارج شد و نمونه‌ها به منظور جداسازی، در داخل دستگاه سانتریفوژ (Kokusan, H-11n, Japan) با سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۳۰ دقیقه، سانتریفوژ شدند. عدد جذب محلول‌های رنگ تعادلی برای تعیین غلظت‌های تعادلی، با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر^۶ (JENWAY, 6310, UK) در حداکثر طول موج رنگ ۳۸۴ نانومتر خوانده شد و غلظت‌های تعادلی رنگ توسط منحنی کالیبراسیون رنگ زرد مستقیم ۸۶، محاسبه شد. آزمایش تعیین اثر مقدار جاذب، با مقادیر مختلف از HMS و Ch-HMS (۰/۱، ۰/۰۷۵، ۰/۰۵، ۰/۰۲۵/۰۱) (۰/۱۵، ۰/۱ و ۰/۰۱۵ گرم) با همان شرایط آزمایش قبل و با pH بهینه انجام شد. برای بررسی اثر زمان تماس، ابتدا مقدار بهینه از جاذب Ch-HMS به محلول‌های رنگ با غلظت‌های ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰ و ۱۲۰ میلی‌گرم در لیتر که در مقدار pH بهینه تنظیم شده بودند اضافه شد و نمونه‌گیری در دمای ۲۵ درجه سلسیوس در فواصل زمانی ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه انجام شد. در کلیه آزمایش‌ها، میزان رنگ جذب شده توسط جاذب‌ها و میزان ظرفیت جذب تعادلی طبق معادلات زیر تعیین شدند

$$q_e = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{M} \quad (1)$$

$$(C_0 - C_e) \times \frac{100}{C_0} \quad (2)$$

که در این معادلات

q_e میزان رنگ جذب شده توسط جاذب در زمان تعادل برحسب میلی‌گرم رنگ جذب شده بر گرم جاذب، C_0 و C_e به ترتیب غلظت‌های اولیه و تعادلی رنگ موجود در ارلن در زمان تعادل برحسب میلی‌گرم در لیتر، V حجم محلول رنگ در ارلن برحسب لیتر و W جرم جاذب استفاده شده برحسب گرم است.

۲-۶- هم دماهای جذب

هدف از مطالعه هم دماهای جذب، بررسی عملکرد فرایند جذب و قدرت جاذب‌های سنتز شده برای جذب رنگ از داخل محلول

میلی لیتر گلو تار آلد هید ۵ درصد به آهستگی و به صورت قطره قطره با قطره چکان در این ترکیب ریخته شد و به مدت ۳ ساعت روی استیرر هم زده شد. ترکیب به دست آمده به مدت ۲۴ ساعت منجمد شد. در پایان، ژل کامپوزیت شکل گرفته چندین بار با آب مقطر شستشو داده شد و به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۵۰ درجه سلسیوس در آون خشک شد.

۲-۴- شناسایی فیزیکی-شیمیایی جاذب HMS و Ch-HMS

آنالیز پراش اشعه ایکس^۱ برای HMS و Ch-HMS توسط پراش سنج اشعه ایکس (S-4160, Hitachi, Japan) در محدوده ۲θ از صفر تا ۸۰ درجه اندازه‌گیری شد. سطح ویژه BET^۲ از بخش خطی نمودار تعیین شد.

توزیع اندازه حفرات از بخش جذب هم دما و با استفاده از روش BJH^۳ تخمین زده شد (Micrometrics-ASAP 2000, USA). حجم کل حفرات در $P/P_0=0.99$ محاسبه شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی پیمایشی^۴ (S-4160, HITACHI) از نمونه‌ها برای بررسی بررسی ساختار سطح آنها تهیه شد. برای شناسایی کیتوزان به عنوان یک گروه عاملی روی سطح HMS، آنالیز طیف مادون قرمز^۵ توسط طیف سنج (FTIR, 8400S, SHIMADZU, Japan) در محدوده ۴۰۰ تا 4000 cm^{-1} تهیه شد.

۲-۵- آزمایش‌های جذب در سیستم ناپیوسته

در این پژوهش، جذب رنگ زرد مستقیم ۸۶ توسط HMS و جاذب Ch-HMS در سیستم ناپیوسته بررسی شد. برای بررسی اثر pH، ابتدا ۰/۱ گرم از جاذب‌های HMS و Ch-HMS به ۵۰ میلی‌لیتر از محلول رنگ با غلظت ۴۰ میلی‌گرم در لیتر در ارلن‌های ۲۵۰ میلی‌لیتری اضافه شد و سپس توسط دستگاه pH متر (Jenway Model 3510)، pH محلول‌های فوق در بازه ۲ تا ۱۰ توسط اسید هیدروکلریک ۱ مولار یا محلول سود ۱ مولار تنظیم شد. سپس ارلن‌ها در دستگاه شیکر (مدل KM65، شرکت فن آزماگستر) در دمای ۲۵ درجه سلسیوس با سرعت ۱۸۰ دور در

¹ X-ray Diffraction (XRD)

² BET

³ Barret-Joyner-Halenda

⁴ Scanning Electron Microscop (SEM)

⁵ FTIR

⁶ Spectrophotometer

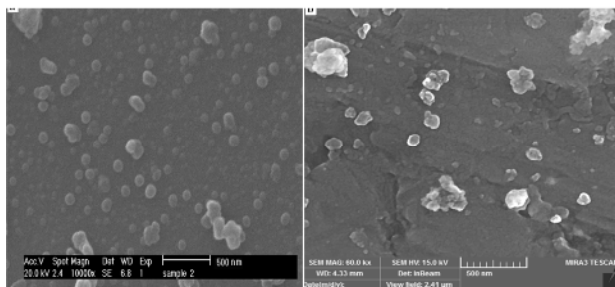


Fig.2. SEM images of HMS (a) and Ch-HMS (b)
شکل ۲- تصویر SEM مربوط به (a) HMS و (b) Ch-HMS

۲-۳- طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه

طیف FTIR مربوط به HMS و کامپوزیت Ch-HMS در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود برای HMS، نوار پهن و عریض در $3449/97 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ساختار گروه‌های هیدروکسیل سطح (Si-OH) است (Liu et al., 2013, Asouhidou et al. 2009, Qin et al. 2009). ارتعاش و پیک تیز در $1087/67 \text{ cm}^{-1}$ نشان دهنده کشش نامتقارن Si-O-Si (گروه‌های سیلوکسان در ساختار مزوپوری HMS)، پیک در $465/36 \text{ cm}^{-1}$ و $802/25 \text{ cm}^{-1}$ نیز به ترتیب نشان دهنده کشش خمشی^۵ و کشش متقارن^۶ مربوط به Si-O-Si است (Liu et al., 2013, Asouhidou et al., 2009, Qin et al., 2009). برای کامپوزیت Ch-HMS، ارتعاش خمشی مربوط به C-H موجود در 2930 cm^{-1} در موقعیت حدود 2930 cm^{-1} و ارتعاش خمشی مربوط به C-H موجود در 2845 cm^{-1} در موقعیت 2845 cm^{-1} قرار گرفته است. پیک موجود در 1635 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای کربونیل یا گروه‌های آمید ($-\text{CONH}_2$) موجود در کیتوزان است (Cho et al., 2015, Rafiei and Shirvani, 2016). پیک ضعیف در 1540 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه‌های آمین است (Cho et al., 2015, Gao et al., 2014, Rafiei and Shirvani, 2016). پیک در حدود 1400 cm^{-1} به ارتعاش کششی پیوند C-N مربوط بوده و نوار پهن در محدوده 3600 cm^{-1} را می‌توان به کشش N-H که با کشش مربوط به OH همپوشانی دارد، مرتبط دانست (Cho et al., 2015, Gao et al., 2014). این پیک‌ها در نمونه مربوط به HMS وجود ندارد و در صورت وجود با شدت متفاوت

است. برای این منظور در این پژوهش هم دماهای جذب لانگمیر^۱، فروندلیچ^۲، تمکین^۳ و الوویچ^۴ بررسی شدند. رابطه جذب لانگمیر را می‌توان به صورت زیر نشان داد

$$q_e = \frac{q_m k_1 C_e}{1 + k_1 C_e} \quad (3)$$

که در این معادله

q_m حداکثر رنگ جذب شده توسط جاذب در زمان تعادل برحسب میلی‌گرم رنگ جذب شده بر گرم جاذب، C_e غلظت تعادلی رنگ موجود در ارلن در زمان تعادل برحسب میلی‌گرم در لیتر و k_1 ثابت لانگمیر بر حسب میلی‌لیتر بر میلی‌گرم است (Kumar et al., 2010)

هم‌دمای فروندلیچ یک معادله تجربی بوده که می‌توان از آن برای بیان سیستم‌های هتروژن استفاده کرد (Sanchez-Martin et al., 2011, Kang et al., 2016)

$$q_e = k_f \cdot C_e^{1/n} \quad (4)$$

که در معادله بالا

K_f حداکثر مقدار رنگ جذب شده در واحد وزن جاذب و $1/n$ نشان دهنده شدت جذب است و n مقدار انحراف از خطی بودن جذب می‌باشد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از جاذب سنتز شده تصاویر SEM مربوط به نانو ذرات HMS و Ch-HMS در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل (۲-ا) مشاهده می‌شود، اندازه و شکل ذرات تقریباً یکنواخت و کروی است که نشان می‌دهد نانو ذرات HMS تشکیل شده اند. شکل (۲-ب) تصویر SEM مربوط به نانو ذرات Ch-HMS را نشان می‌دهد که کلونی‌هایی روی سطح قابل رویت است و اندازه ذرات به علت پوشش سطح HMS با کیتوزان بزرگ‌تر شده است.

¹ Langmuir Isotherm

² Freundlich

³ Temkin

⁴ Elovich

⁵ Bending stretching

⁶ Symmetric stretching

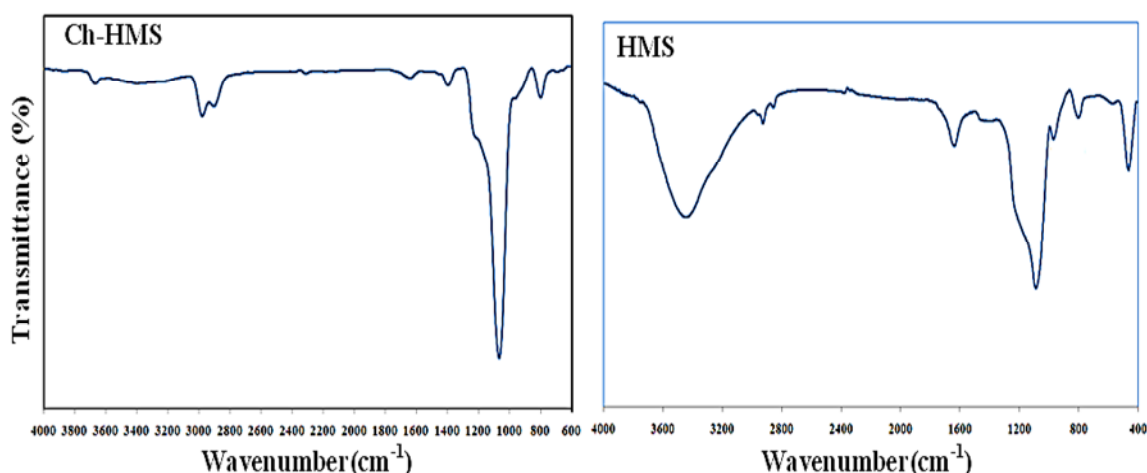


Fig.3. FTIR spectra of HMS and Ch-HMS

شکل ۳- طیف FTIR مربوط به HMS و Ch-HMS

۳-۴- آنالیز سطح آزاد جاذب

برای تعیین سطح آزاد یا فعال جاذب و بررسی توزیع اندازه روزه‌های جاذب سنتز شده، از نمودار BET و روش BJH استفاده شد. نتایج حاصل در جدول ۱ ارائه شده است. هم‌دماهای جذب-دفع نیتروژن برای HMS و جاذب Ch-HMS در شکل ۵ نشان داده شده‌اند. همان‌طور که دیده می‌شود، برای HMS، افزایش شدید در مقدار فشار نسبی (p/p_0) در محدوده ۰/۱ تا ۰/۴ اتفاق افتاده است. ملاحظه می‌شود، هم‌دمای جذب نوع IV برای HMS قابل توصیف است. افزایش شدید جذب نیتروژن در فشارهای نسبی بزرگ‌تر از ۰/۹۳ از

از نمونه Ch-HMS وجود دارد که معرف حضور کیتوزان روی سطح HMS است.

۳-۳- الگوی XRD مربوط به HMS و Ch-HMS

شکل ۴ الگوی XRD برای HMS و Ch-HMS را نشان می‌دهد. پیک انعکاسی تشکیل شده در ناحیه $2\theta < 5$ ویژگی و مشخصه HMS است.

نوار نسبتاً پهن مشاهده شده در ناحیه 2θ بین ۲۰ تا ۳۰ درجه بیانگر بخش آمورف پایه است. حضور این دو پیک و شکل‌گیری این الگوی پراش اشعه ایکس، نشان دهنده تشکیل HMS است. جوادیان و همکاران در پژوهشی که برای حذف نیکل از محلول مایع توسط کامپوزیت Polyaniline-HMS و حذف سرب از محلول مایع توسط HMS عامل‌دار شده با آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان انجام دادند.

حضور دوپیک در ناحیه $2\theta < 5$ و در ناحیه 2θ بین ۲۰ تا ۳۰ درجه که از ویژگی‌های ساختار کریستالی HMS است را گزارش کردند. بنابراین، با مقایسه الگوی XRD مربوط به جاذب Ch-HMS و HMS معلوم می‌شود که برای هر دو جاذب، پیک‌های مشابه وجود دارد که نشان می‌دهد در ساختار جاذب Ch-HMS، نانو ذرات HMS وجود دارد و حضور کیتوزان روی سطح HMS، اشکالی در ساختار کریستالی آن ایجاد نکرده است (Javadian et al., 2013, 2014).

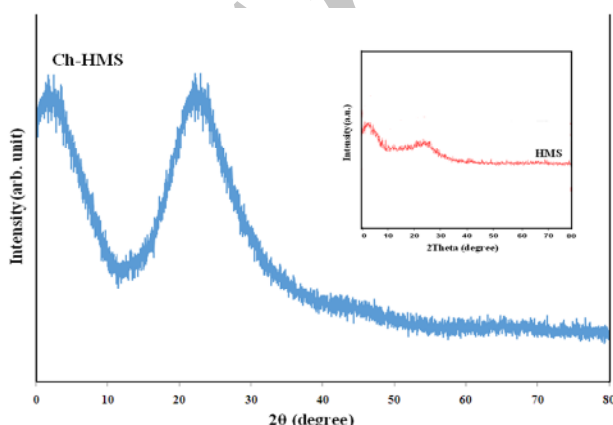


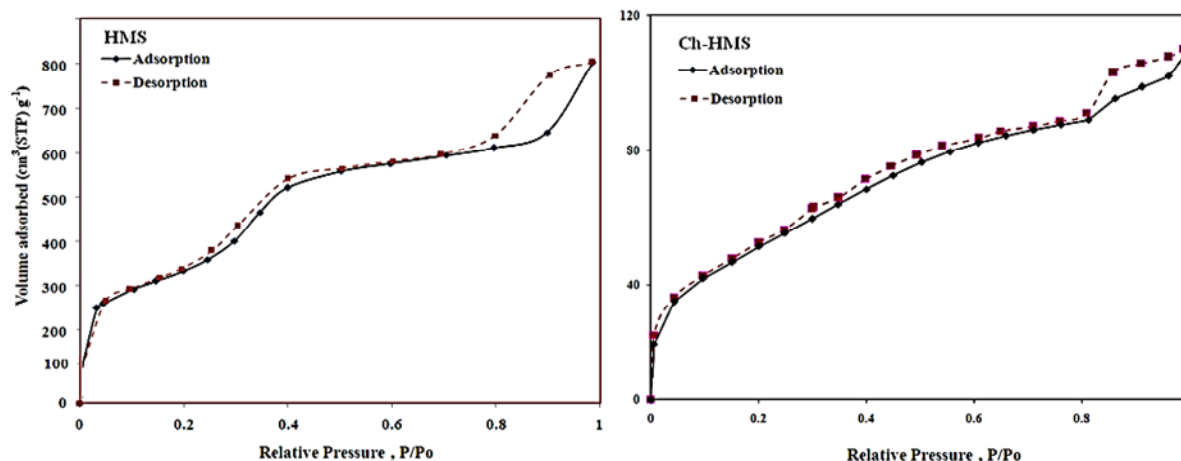
Fig.4. XRD pattern of HMS and Ch-HMS

شکل ۴- الگوی XRD مربوط به HMS و Ch-HMS

جدول ۱- نتایج حاصل از آنالیز سطح فعال

Table 1. BET parameters for HMS and Ch-HMS

Sample	Specific surface area (m ² /g)	The pore diameter calculated from the using the BJH (nm)	Using the BJH Total pore volume (cm ³ /g)
HMS	885	3.29	1.19
Ch-HMS	184.11	2.42	0.1183

Fig.5. N₂ adsorption-desorption isotherms for HMS and Ch-HMS

شکل ۵- هم‌دم‌های جذب-دفع نیتروژن برای HMS و Ch-HMS

سطح، گروه عاملی جاذب و درجه یونش جاذب در طول واکنش تأثیر می‌گذارد. همانطور که در شکل ۶ ملاحظه می‌شود، HMS به تنهایی قابلیت زیادی در جذب رنگ زرد مستقیم ۸۶ ندارد و گروه‌های سطحی Si-OH مربوط به HMS برهمکنش زیادی با مولکول‌های رنگ ندارند. همچنین مشخص است که جذب رنگ روی کامپوزیت به pH وابسته است به طوری که با افزایش pH، میزان جذب رنگ روی جاذب کاهش یافته و حداکثر میزان جذب در pH برابر با ۲ اتفاق افتاد. کاهش pH محلول باعث افزایش بارهای مثبت روی سایت‌های فعال جاذب و تبدیل گروه‌های NH₂ کیتوزان به NH₂⁺ شده و جذب یون‌های رنگ آنیونی زرد مستقیم ۸۶ روی جاذب را بهبود می‌دهد (Liu et al., 2013). آسوهیدو و همکاران حذف رنگ قرمز ریمازول 3BS را توسط جاذب HMS عامل‌دار شده با آمینو پروپیل اتوکسی سیلان بررسی کردند و با توجه به آنیونی بودن رنگ، pH اسیدی برابر ۲ را به عنوان pH بهینه تعیین نمودند. HMS عامل‌دار شده به علت حضور گروه‌های NH₂ روی سطح و پروتونه شدن آنها به NH₃⁺، عملکرد بهتری در جذب رنگ نسبت به HMS داشت (Asouhidou et al., 2009). همچنین

خصوصیات HMS بوده و مربوط به حضور روزنه‌های با اندازه ماکرو در ساختار پایه است (Asouhidou et al., 2009, Qin et al., 2009).

همانطور که در شکل ۵ مشخص است، هم‌دمای جذب نیتروژن برای کامپوزیت Ch-HMS، مدل هم‌دمای نوع IV را با تغییر در مرحله جذب نیتروژن حفظ کرده که علت این تغییر، پوشش مزوپورها توسط کیتوزان است. کاهش در حجم نیتروژن جذب شده در تمام فشارهای نسبی برای نمونه Ch-HMS در مقایسه با HMS نشان دهنده کاهش حجم روزنه‌های HMS به علت بارگذاری با کیتوزان است. نتایج جدول ۱ همچنین نشان می‌دهد که سطح و حجم روزنه‌های HMS پس از عامل‌دار شدن با کیتوزان به ترتیب ۷۹/۲ و ۹۰ درصد کاهش یافته است که بیانگر پوشش و بارگذاری خوب HMS با کیتوزان است.

۳-۵- بررسی اثر pH بر میزان جذب

pH محلول یکی از مهم‌ترین پارامترهای کنترل‌کننده در فرایند جذب است چون بر قابلیت انحلال حل شونده، غلظت یون روی

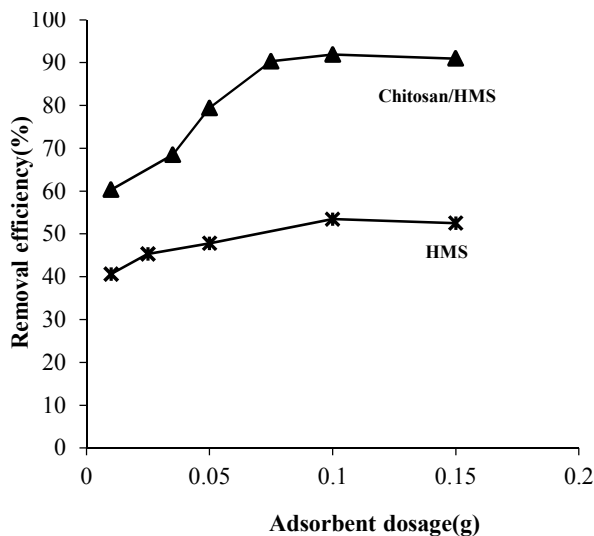


Fig.7. The effect of adsorbent dosage on dye removal

شکل ۷- اثر دز جاذب بر درصد حذف رنگ

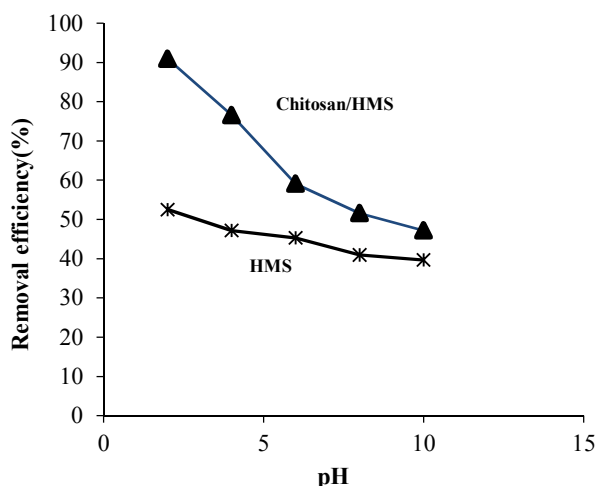


Fig.6. The effect of pH on the adsorption of DY86 onto HMS and Ch-HMS

شکل ۶- تأثیر pH در جذب رنگ زرد مستقیم ۸۶ بر روی HMS و Ch-HMS

محدود می‌شود. بنابراین ظرفیت جذب رنگ با ثابت ماندن درصد حذف رنگ و افزایش مقدار جاذب، کاهش می‌یابد. (Kumar et al., 2010, Rezaei Kahkha and Piri, 2016)

همچنین ملاحظه شد که تغییرات مقدار HMS تأثیری بر درصد حذف رنگ نداشته است. با توجه به نمودار به دست آمده، مقدار بهینه کامپوزیت Ch-HMS، ۰/۰۷۵ گرم در نظر گرفته شد و بقیه آزمایش‌ها در این مقدار بهینه انجام شد.

۷-۳- تأثیر زمان تماس

برای بررسی حالت تعادل، جذب رنگ روی جاذب در فواصل زمانی مختلف تا ۱۲۰ دقیقه انجام شد. در تمام غلظت‌ها فرایند جذب تا دقیقه ۶۰ کامل شد و پس از آن جذب به حالت تعادل رسید. نتایج نشان داد که افزایش زمان تماس از ۶۰ تا ۱۲۰ دقیقه، تأثیر زیادی بر جذب رنگ روی جاذب ندارد.

بنابراین زمان تماس ۶۰ دقیقه به عنوان زمان تعادل در نظر گرفته شد و برای آزمایش‌های مختلف به کار برده شد. کلوخه شدن مولکول‌های رنگ با افزایش زمان تماس، نفوذ عمیق‌تر رنگ به داخل ساختار جاذب در مکان‌های با انرژی‌های بالاتر را غیر ممکن می‌سازد. (Kumar et al., 2010, Zarrinkamar and Gharbani, 2016)

نتایج مشابه در حذف رنگ‌های اسید فوشین، قرمز برلیانی راکتیو، نارنجی IV و متیل اورنج توسط جاذب میان حفره MCM-41 عامل‌دار شده با آمونیوم (NH₃⁺-MCM-41) و حذف رنگ متیل اورنج توسط نانو ذرات سیلیکا عامل‌دار شده با پلیمر آمونیوم پلی اتیلن ایمین مشاهده شده است. (Qin et al., 2009, Liu et al., 2013)

۶-۳- بررسی تأثیر مقدار جاذب بر جذب رنگ

در شکل ۷ تأثیر مقدار جاذب بر میزان حذف رنگ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود درصد حذف رنگ با تغییر میزان جاذب تغییر کرده و با افزایش مقدار جاذب، تا مقدار مشخصی افزایش یافته و سپس ثابت می‌ماند. با افزایش مقدار جاذب، سطح تماس جاذب و رنگزا افزایش یافته و راندمان حذف افزایش می‌یابد. با افزایش بیشتر مقدار جاذب از ۰/۰۷۵ گرم، به علت اشباع سطح Ch-HMS و کاهش حفرات و مکان‌های فعال روی سطح، افزایش بیشتر در راندمان حذف رنگ مشاهده نشد (Rezaei Kahkha and Piri, 2016, Abbasi, 2017). این پدیده به علت تجمع زیاد جاذب اتفاق می‌افتد؛ با ثابت بودن نیروی محرکه (غلظت رنگ)، مکان‌های در دسترس افزایش و با ثابت ماندن درصد حذف رنگ و افزایش مقدار جاذب، ظرفیت جذب

۳-۸- مطالعات تعادلی جذب

تک لایه اتفاق افتاده و همدمای لانگمیر، همچنان همدمای غالب است. مدل الویچ هم ضریب همبستگی پایین تری نسبت به مدل لانگمیر داشت که برتری ایزوترم لانگمیر را تأیید می‌کند. به منظور بررسی و مقایسه عملکرد جاذب‌های مختلف بر پایه کیتوزان با جاذب سنتز شده در پژوهش حاضر، مقادیر بیشینه ظرفیت جذب تک لایه رنگ‌های مختلف روی این جاذب‌ها در نظر گرفته شد که در جدول ۳ ارائه شده است.

همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌شود، جاذب سنتز شده Ch-HMS ظرفیت جذب بالا و مناسب در مقایسه با بسیاری از جاذب‌های دیگر دارد. این ظرفیت زیاد جذب به علت حضور مقادیر زیاد گروه‌های آمینی و فنلی موجود در ساختار کامپوزیت سنتز شده است. در اکثر مطالعات مشابه که برای حذف رنگ انجام شده است، لانگمیر همدمای غالب بوده که بیانگر تک لایه بودن جذب رنگ بر روی جاذب است.

داده‌های تجربی از جذب رنگ زرد مستقیم ۸۶ روی جاذب Ch-HMS با شکل خطی از همدمای لانگمیر، فروندلیچ، تمکین و الویچ با استفاده از رگرسیون خطی این مدل‌ها برآزش شد. برای همدمای لانگمیر، چهار نوع رگرسیون خطی به کار برده شد که نوع اول، تطابق بهتری با نتایج تجربی داشته و همچنین مقدار ضریب همبستگی بزرگ‌تری نیز نسبت به سه نوع دیگر داشت. همان‌طور که در جدول ۲ و شکل ۸ مشاهده می‌شود، همدمای لانگمیر بالاترین ضریب همبستگی را دارد که نشان می‌دهد جذب تک لایه روی جاذب اتفاق افتاده و گروه‌های پذیرنده ماده جذب شونده به صورت یکنواخت و همگن روی سطح جاذب توزیع شده‌اند. برای همدمای فروندلیچ، مقدار n برابر با ۴ به دست آمد که نشان دهنده جذب مطلوب است. برای مطالعه جذب سطحی چند لایه، همدمای تمکین نیز بررسی شد. ضریب همبستگی همدمای تمکین 0.953 به دست آمد که جذب چند لایه را توجیه نمی‌کند، بنابراین جذب

جدول ۲- مقادیر پارامترهای همدمای لانگمیر، فروندلیچ، تمکین و الویچ

Table 2. The parameters of Langmuir, Freundlich, Temkin and Elovich isotherms

Isotherm	Non linear equation	Linear form	Parameter	R ²
Langmuir 1		$C_e/q_e = 1/k_1 q_m + (1/q_m) C_e$ C_e/q_e vs. C_e	$q_m = 71.43$ mg/g $K_1 = 0.7$ L/mg	0.999
Langmuir 2	$q_e = q_m K_L C_e / (1 + K_L C_e)$	$1/q_e = 1/k_1 q_m C_e + 1/q_m$ $1/q_e$ vs. $1/C_e$	$q_m = 66.66$ mg/g $K_1 = 1.15$ L/mg	0.994
Langmuir 3		$q_e = q_m - q_e/k_L C_e$ q_e vs. q_e/C_e	$q_m = 65.95$ mg/g $K_1 = 1.07$ L/mg	0.967
Langmuir 4		$q_e/C_e = q_m/k_1 - q_e/k_1$ q_e/C_e vs. q_e	$q_m = 66.47$ mg/g $K_1 = 0.96$ L/mg	0.967
Freundlich	$q_e = K_f C_e^{1/n}$	$\ln q_e = \ln K_f + 1/n \ln C_e$ $\ln q_e$ vs. $\ln C_e$	$n = 4.16$ $K_f = 29.84$ (mg/g).(L/mg) ^{1/n}	0.911
Temkin	$q_e = B \ln(A C_e)$	q_e vs. $\ln C_e$	$B = 9.84$ J/mole $A = 27.16$ L/g	0.953
Elovich	$q_e/q_m = K_E C_e^{q_e/q_m}$	$\ln(q_e/C_e)$ vs. q_e	$q_m = 13.53$ mg/g $K_E = 23.60$	0.934

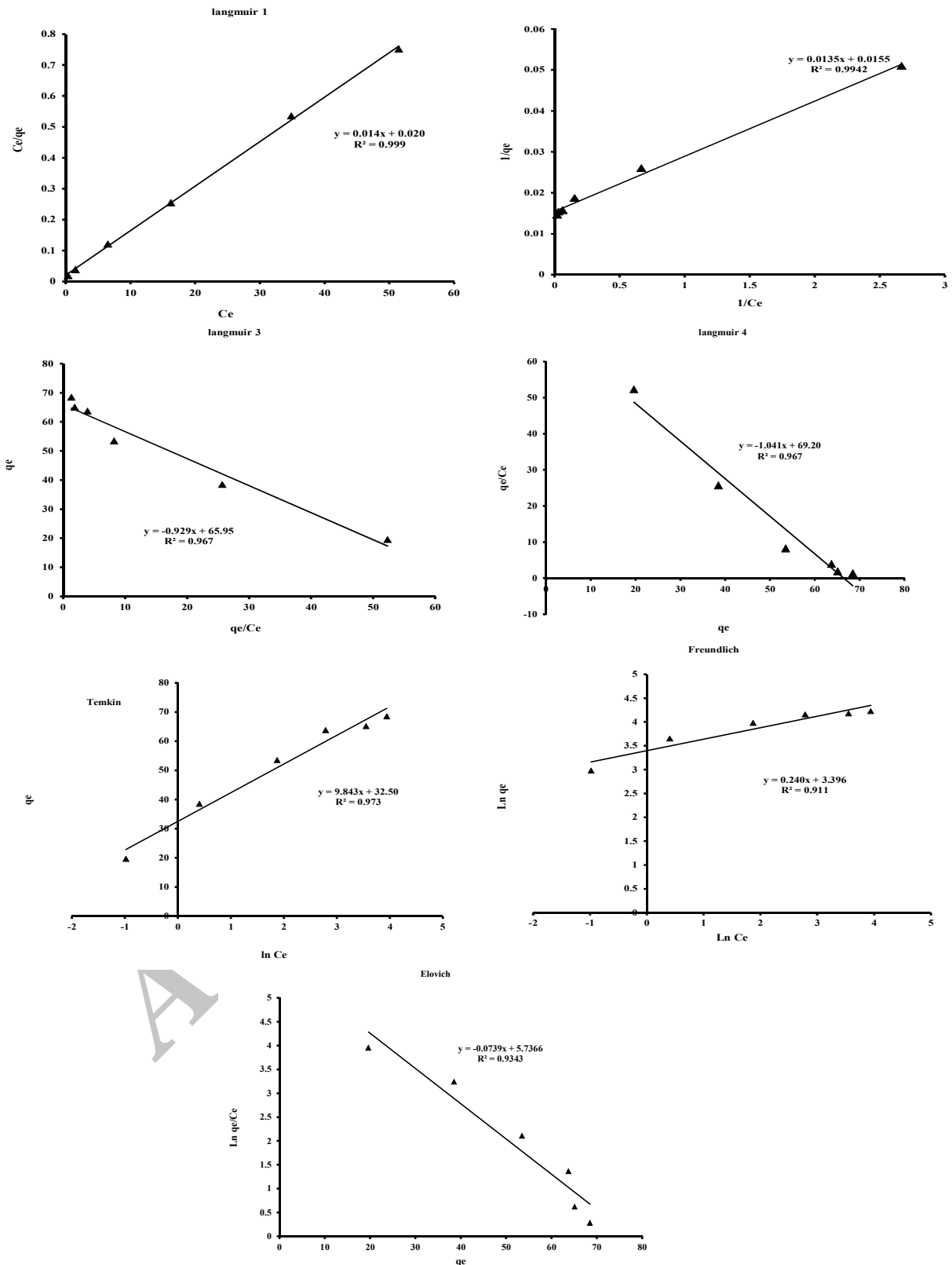


Fig.8. Linear form of Langmuir and Freundlich models for the adsorption of DY86 onto Ch-HMS

شکل ۸- هم‌دماهای جذب برای جذب رنگ زرد مستقیم ۸۶ روی کامپوزیت Ch-HMS در ۲۵ °C

جدول ۳- مقایسه حداکثر ظرفیت جذب جاذب‌های حاوی کیتوزان برای حذف رنگ از محلول‌های آلی

Table 3. Comparison of maximum adsorption capacity of different chitosan based adsorbents for the dye removal from aqueous solution

Dye	Adsorbent	Maximum adsorption capacity (mg/g)	Ref.
Acid red 18 (AR18)	SBA-15/Chitosan(5%)	40.3	Gao et al. 2014
	SBA-15/ Chitosan (10%)	96.6	
Methylene blue (MB)	chitosan/heulandite/Fe ₃ O ₄ composites	45.1	Cho et al. 2015
Acid Red 88 (AR88)	bio-silica/chitosan nanocomposite	25.84	Darvishi Cheshme Soltgani, et al., 2013
Reactive Black 5	Chitosan hydrogel/SiO ₂	80.28	Copello et al., 2011
Acid Red 51		70.4	
Basic Violet 3		69.36	
methylene blue	Cross-linked chitosan/sepiolite composite	40.98	Marrakchi et al. 2016
Reactive Red 152	Chitosan/coffee residue composite beads	4.274	Nitayaphat 2017
Direct Yellow 86	Chitosan modified HMS (Ch-HMS)	71.43	This Study

جدول ۴- مقایسه پارامترهای مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه یک و شبه مرتبه دو در غلظت‌های اولیه مختلف رنگ زرد مستقیم ۸۶

Table 4. Comparison of pseudo first and second kinetic models for the adsorption of DY86 onto Ch-HMS nanocomposite

Initial conc. (mg/L)	R ²	First order model		Second order model		
		q _{e,cal.} (mg/g)	k ₁ (1/min)	k _h (g/mg.min)	q _{e,cal.} (mg/g)	R ²
20	0.07	31.18	0.933	0.983	29.41	0.0009
40	0.05	47.94	0.967	0.988	71.43	0.0003
60	0.067	70.80	0.945	0.986	71.43	0.0004
80	0.081	106.80	0.932	0.978	83.33	0.0003
100	0.035	26	1	0.987	52.63	0.0012
120	0.046	36	0.966	0.991	58.82	0.001

سینتیک جذب

۳-۹-۱- مدل سینتیک شبه مرتبه اول لاگرگرن^۱

در مدل سینتیکی شبه مرتبه یک، سرعت اشغال مکان‌های فعال جاذب متناسب با تعداد مکان‌های خالی است.

در این مدل طبق معادله ۵، از رسم داده‌های $\ln(q_e - q_t)$ در برابر زمان (t)، خطوط راستی حاصل می‌شود که مقادیر ثابت سرعت و ظرفیت جذب تعادلی از شیب و عرض از مبدأ این خطوط محاسبه می‌شوند. نتایج در جدول ۴ ارائه شده است. با توجه به نتایج به دست آمده، اختلاف بزرگ در ظرفیت جذب تعادلی بین مقادیر آزمایشی و مقادیر محاسبه شده مشاهده شد که نشان می‌دهد مدل شبه مرتبه یک به خوبی با داده‌های آزمایشی منطبق نیست (Tunc et al., 2009)

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5)$$

مقادیر k_1 و q_e به ترتیب از ضریب زاویه و عرض از مبدأ خطوط به دست آمده محاسبه می‌شود.

نمودار سینتیک جذب شبه مرتبه اول از طریق رسم نمودار $\ln(q_e - q_t)$ در مقابل t و ضریب همگرایی نقاط (R^2) نسبت به خط به دست می‌آید.

۳-۹-۲- مدل سینتیک شبه مرتبه دوم هو^۲

در مدل شبه مرتبه هو، مرحله کنترل کننده سرعت جذب سطحی ممکن است اشتراک گذاشتن یا تعویض الکترون‌ها میان جاذب و جذب شونده باشد. اگر سینتیک شبه مرتبه دو صادق باشد،

² HO

¹ Lagergren

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، حذف رنگ زرد مستقیم ۸۶ توسط جاذب‌های سنتز شده HMS و همچنین HMS اصلاح سطح شده با کیتوزان (Ch-HMS) در یک فرایند ناپیوسته بررسی شد. آنالیزهای انجام شده حضور مؤثر کیتوزان روی سطح میان حفره HMS را تأیید کرد. نتایج این پژوهش نشان داد که پارامترهای pH، مقدار جاذب و زمان تماس تأثیر بسیار زیادی بر راندمان جذب رنگ زرد مستقیم ۸۶ روی جاذب دارند که مقدار بهینه آنها به ترتیب ۲، ۰/۷۵ گرم و ۶۰ دقیقه تعیین شد. کاهش pH محلول باعث افزایش بارهای مثبت روی سایت‌های فعال جاذب و تبدیل گروه‌های NH و OH کیتوزان به NH_2^+ و OH_2^+ شده و جذب یون‌های رنگ آنیونی زرد مستقیم ۸۶ روی جاذب را بهبود می‌دهد. مطالعات تعادلی جذب نیز نشان داد که هم‌دمای لانگمیر با حداکثر ظرفیت جذب ۷۱/۴۳ میلی‌گرم بر گرم جاذب، هم‌دمای غالب بوده و جذب تک لایه اتفاق افتاده است. مدل سینتیک شبه مرتبه دو با توجه به ضریب همبستگی بالا و نزدیکی مقادیر q_e محاسبه شده به مقادیر q_e حاصل از آزمایش‌ها، مدل غالب در فرایند جذب است.

۵- قدردانی

نویسندگان این مقاله مراتب سپاس و تشکر خود را از معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه آزاد اسلامی واحد قائمشهر که امکانات و شرایط مناسب جهت انجام این تحقیق را فراهم نمودند، اعلام می‌نمایند.

References

- Abbasi, M. 2017. Synthesis and characterization of magnetic nanocomposite of chitosan/SiO₂/carbon nanotubes and its application for dyes removal. *Journal of Cleaner Production*, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.01.046
- Aksu, Z. & Alper Isoglu, I. 2006. Use of agricultural waste sugar beet pulp for the removal of Gemazol turquoise blue-G reactive dye from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials B*, 137, 418-430.
- Asouhidou, D.D., Triantafyllidis, K.S., Lazaridis, N.K. & Matis, K. A. 2009. Adsorption of Remazol Red 3BS from aqueous solutions using APTES- and cyclodextrin-modified HMS-type mesoporous silicas. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 346, 83-90.
- Avramescu, S.M., Bradu, C., Franza, L., Mihalche, N., Neata, M. & Udrea, I. 2010. Removal of reactive black 5 azo dye from aqueous solutions by catalytic oxidation using CuO/ Al₂O₃ and NiO/ Al₂O₃. *Applied Catalysis: Environmental Journal*, 96, 548-556.
- Baek, M.H., Olakitan Ijagbemi, Se-Jin O. & Kim, D.S. 2010. Removal of malachite green from aqueous solution using degreased coffee bean. *Journal of Hazardous Materials*, 176, 820-828.

طبق معادله ۶ با رسم مقادیر t/q در برابر مقادیر زمان (t)، خطوط راستی حاصل می‌شود که از روی شیب و عرض از مبدأ آن، مقادیر q_e و k_h به دست می‌آید. مقادیر q_e و K_h در جدول ۳ ارائه شده است. با توجه به نتایج موجود در جدول ۴ می‌توان دریافت که بالاترین ضریب همبستگی مربوط به معادله شبه مرتبه دو است که می‌تواند معادله سینتیکی حاکم بر فرایند جذب باشد.

از طرفی مقایسه بین سینتیک شبه مرتبه یک و دو نشان می‌دهد که اگرچه هر دو مدل ضریب همبستگی بالایی دارند، اما مقادیر q_e محاسبه شده از مدل شبه مرتبه دو به مقادیر q_e حاصل از آزمایش‌ها نزدیک‌تر است. بنابراین مدل سینتیک شبه مرتبه دو، مدل سینتیکی غالب در فرایند جذب است (Zhong et al., 2011)

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_h q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

نتایج مشابهی در مورد مدل سینتیکی شبه مرتبه دو که یک مدل غالب در فرایند جذب بوده، گزارش شده است.

فرایند جذب رنگ زرد مستقیم ۱۲ بر روی نانو لوله‌های اکسید کادمیم بارگذاری شده روی کربن فعال (Ghaedi et al., 2013)، جذب رنگ زرد مستقیم ۸۶ روی نانو لوله‌های کربنی (Kuo et al., 2008) و جذب سطحی رنگ زرد مستقیم ۱۲ توسط نانو ذرات نقره بارگذاری شده روی کربن فعال (Ghaedi et al., 2012)، از جمله پژوهش‌ها در مورد حذف رنگ مستقیم است که در آن‌ها مدل سینتیکی شبه مرتبه دو، مدل غالب و برتر بوده است.

- Banerjee, S., Dubey, S., Gautam, R.K., Chattopadhyaya, M.C. & Sharma, Y.C. 2016. Adsorption characteristics of alumina nanoparticles for the removal of hazardous dye, Orange G from aqueous solutions. *Arabian Journal of Chemistry*, doi: 101016/j.arabjc.2016.12.016.
- Belhouchat, N., Zaghouane-Boudiaf, H. & Viseras, C. 2017. Removal of anionic and cationic dyes from aqueous solution with activated organo-bentonite/sodium alginate encapsulated beads. *Applied Clay Science*, 135, 9-15.
- Chae, K. S., Selvam, K. & Swaminathan, K. 2003. Decolourization of azo dyes and adye industry effluent by a white rot fungus thelephorasp. *Journal of Bioresource Technology*, 88, 115-119.
- Chawla, S., Uppal, H., Yadav, M., Bahadur, N. & Singh, N. 2017. Zinc peroxide nanomaterial as an adsorbent for removal of Congo red dye from wastewater. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 135, 68-74.
- Cho, D.W., Jeon, B.H., Chon, C.M., Schwartz, F.W., Jeong, Y. & Song, H. 2015. Magnetic chitosan composite for adsorption of cationic and anionic dyes in aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 28, 60-66.
- Copello, G.J. Mebert, A.M., Raineri, M., Pesenti, M.P. & Diaz, L.E. 2011. Removal of dyes from water using chitosan hydrogel/SiO₂ and chitin hydrogel/SiO₂ hybrid materials obtained by the sol-gel method. *Journal of Hazardous Materials*, 186, 932-939.
- Crini, G. 2006. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology*, 97, 1061-1085.
- Darvishi Cheshmeh Soltani, R., Khataee, A.R., Safari, M. & Joo, S.W. 2013. Preparation of bio-silica/chitosan nanocomposite for adsorption of a textile dye in aqueous solutions. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 85, 383-391.
- Ghaedi, M., Sadeghian, B., Kokhdan, S.N., Pebdani, A.A., Sahraei, R., Daneshfar, A. & Mihandoost, A. 2013. Study of removal of Direct Yellow 12 by cadmium oxide nanowires loaded on activated carbon. *Materials Science and Engineering*, 33, 2258-2265.
- Ghaedi, M., Sadeghian, B., Pebdani, A., Sahraei, R., Daneshfar, A. & Duran, C. 2012. Kinetics, thermodynamics and equilibrium evaluation of Direct Yellow 12 removal by adsorption onto silver nanoparticles loaded activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 187, 133-141.
- Gao, Q., Zhu, H., Luo, W.J., Wang, S. & Zhou, C.G. 2014. Preparation, characterization, and adsorption evaluation of chitosan-functionalized mesoporous composites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 193, 15-26.
- Hameed, B.H. & Ahmad, A. A. 2009. Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel an agricultural waste biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 870-875.
- Hanafiah, M.A.K.M., Ngah, W.S. & Teong, L.C. 2011. Adsorption of dyes and neary metal ions by chitosan composite: A review. *Journal of Carbohydrate Polymers*, 83, 1446-56.
- Hii, S.L., Wong, C.L. & Yong, S.Y. 2009. Removal of rhodamine B from aqueous solution by sorption on Turbinavia conoides. *Journal of Applied phycology*, 21, 625-631.
- Ho, Y.S. & Mckay, G. 2003. Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents. *Journal of Process Biochemistry*, 28, 1047-1061.
- Humelnicu, I., Baiceanu, A., Ignat, M.E. & Dulman, V. 2017. The Removal of Basic Blue 41 textile dye from aqueous solution by adsorption onto natural zeolitic tuff: Kinetics and thermodynamics. *Process Safety and Environmental Protection*, 105, 274-287.
- Javadian, H., Babzadeh Koutenaee, B., Khatti, R. & Toosi, M. 2014. Application of functionalized nano HMS type mesoporous silica with N-(2- aminoethyl)-3-aminopropyl methyltrimethoxysilane as a suitable adsorbent for removal of Pb (II) from aqueous media and industrial wastewater. *Journal of Saudi Chemical Society*, 21, 219-230.
- Javadian, H., Vahedian, P. & Toosi, M. 2013. Adsorption characteristics of Ni(II) from aqueous solution and industrial wastewater onto Polyaniline/HMS nanocomposite powder. *Applied Surface Science*, 284, 13-22.

- Jayasantha Kumari, H., Krishnamoorthy, P., Arumugam, T.K., Radhakrishnan, S. & Vasudevan D. 2017. An efficient removal of crystal violet dye from waste water by adsorption onto TLAC/Chitosan composite: A novel low cost adsorbent. *International Journal of Biological Macromolecules*, 96, 324-333.
- Kang, J.K., Park, J.A., Kim, J.H., Lee, C.G. & Kima, S.B. 2016. Surface functionalization of mesoporous silica MCM-41 with 3-aminopropyltrimethoxysilane for dye removal: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Desalination and Water Treatment*, 57, 7066-7078.
- Khaled, A., El Nemr, A., El-Sikaily, A. & Abdelwahab, O. 2009. Removal of direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: Adsorption isotherm and kinetic studies. *Journal of Hazardous Materials*, 165, 100-110.
- Kumar, P.S., Ramalingam, S., Senthamarai, C., Niranjana, M., Vijayalakshmi, P. & Sivanesan, S. 2010. Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. *Desalination*, 261, 52-60.
- Kuo, C.Y., Wu, C.H. & Wu, J.Y., 2008. Adsorption of direct dyes from aqueous solutions by carbon nanotubes: Determination of equilibrium, kinetics and thermodynamics parameters. *Journal of Colloid and Interface Science*, 327, 308-315.
- Liu, J., Ma, J. & Zang, L. 2013. Preparation and characterization of ammonium-functionalized silica nanoparticle as a new adsorbent to remove methyl orange from aqueous solution. *Applied Surface Science*, 265, 393-398.
- Marrakchi, F., Khanday W.A., Asif, M. & Hameed B.H. 2016. Cross-linked chitosan/sepiolite composite for the adsorption of methylene blue and reactive orange 16. *International Journal of Biological Macromolecules*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.09.006>.
- Nitayaphat, W. 2017. Chitosan/coffee residue composite beads for removal of reactive dye. *Materials Today: Proceedings*, 4, 6274-6283.
- Pauly, T.P. & Pinnavaia, J. 2001. Pore size modification of mesoporous HMS molecular sieve silicas with wormhole framework structures. *Chemistry of Materials*, 13, 987-993.
- Qin, Q., Ma, J. & Liu, L. 2009. Adsorption of anionic dyes on ammonium-functionalized MCM-41. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 133-139.
- Rafiei, H.R. & Shirvani, M. 2016. Sorption of Lead (Pb) from aqueous solutions by sepiolite and bentonite modified with chitosan biopolymers: Isotherms and kinetics. *Journal of Water and Wastewater*, 27(3), 75-87. (In Persian)
- Razaei Kahkha, M.R. & Piri, J. 2016. Adsorption of reactive red dye from wastewater using modified citrulluscolosynthis ash. *Journal of Water and Wastewater*, 27(3), 32-37. (In Persian)
- Salahshoor, Z., Shahbazi, A. & Badii, A. 2016. Functionalized nanoporous silica by mono and dendrimeramine in methylene blue removal from wastewater. *Journal of Water and Wastewater*, 27(1), 19-28. (In Persian)
- Sanchez-Martin, J., Beltran-Heredia, J. & Gragera-Carvajal, J. 2011. Caesalpinia spinosa and Castanea sativa tannins: A new source of biopolymers with adsorbent capacity. Preliminary assessment on cationic dye removal. *Industrial Crops and Products*, 34, 1238-1240.
- Singh, H., Chauhan, G., Jain, A.K. & Sharma, S.K. 2017. Adsorptive potential of agricultural wastes for removal of dyes from aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, 122-135.
- Tunc, O., Tanac, H. & Aksu, Z. 2009. Potential use of cotton plant wastes for the removal of Remazol Black B reactive dye. *Journal of Hazardous Materials*, 163, 187-198.
- Zarrinkamar, R. & Gharbani, P. 2016. Adsorption of malachite green dye using modified γ -Alumina. *Journal of Water and Wastewater*, 27(6), 33-41. (In Persian)
- Zhong, Q.Q., Yue, Q.Y., Li, Q., Xu, X. & Gao, B.Y. 2011. Preparation, characterization of modified wheat residue and its utilization for the anionic dye removal. *Desalination*, 267 (2-3), 193-200.