

## بررسی عملکرد بالای هیدروکسید لایه‌ای دوگانه کبالت-آلومینیوم (Co-Al-LDH) در

### جذب سطحی رنگینه‌ی نارنجی متیل

فهمیه بیگی، فرانک منطقی\*

دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۲/۰۴

تاریخ تصحیح: ۹۸/۰۲/۰۳

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۸/۱۲

#### چکیده

هیدروکسید لایه‌ای دوگانه کبالت-آلومینیوم با روش مکانوشیمیایی با موفقیت تهیه شد. این ماده در یک هاون ساده با عمل خردایش دستی نمک‌های آبدار کبالت و آلومینیوم همراه سود سنتز شد. با توجه به آنالیزهای *FT-IR*، *XRD* و *BET* ماده‌ی سنتز شده ویژگی‌های مربوط به هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه را نشان داد. *Co-Al-LDH* تازه تهیه شده جذب سطحی بالایی نسبت به نارنجی متیل نشان داد. آزمایش‌های جذب سطحی یکپارچه در دمای اتاق و در شرایط گوناگون مانند زمان تماس، مقدار جاذب و غلظت آلاینده انجام شد. همچنین مدل‌های هم‌دمای لانگمویر و فروندلیچ برای بررسی جذب سطحی مورد استفاده قرار گرفتند. نتایج مطالعه هم‌دمایی نشان داد که جذب سطحی رنگ بر روی *LDH* متناسب با معادله‌ی لانگمویر با ظرفیت جذب  $657/12 \text{ mg/g}$  است.

کلمات کلیدی: هیدروکسید لایه‌ای دوگانه، مکانوشیمیایی، نارنجی متیل، جذب سطحی، هم‌دما.

#### ۱- مقدمه

آلودگی محیط زیستی یکی از سه مشکل بزرگ اجتماعی در سراسر جهان است. پساب‌های صنایع حاوی رنگینه‌های مصنوعی و فلزهای سنگین خطری بالقوه برای محیط‌زیست هستند [۱]. فاضلاب صنعتی یکی از دلایل اصلی آلودگی محیط‌زیست است، به ویژه رنگینه‌هایی که از فرآیندهای مختلف صنعتی مانند مواد غذایی، کاغذ، فرش، پلاستیک، لوازم آرایشی و نساجی تخلیه شده است [۲]. امروزه حدود یازده هزار ماده‌ی رنگزا و رنگدانه در صنایع مختلف استفاده می‌شود که تولید سالانه آن‌ها بالغ بر  $10^5 \times 7$  تن بوده و حدود ۵۱ درصد از آن‌ها رنگ‌های آزو است. تخمین زده شده است که ۱ تا ۱۵ درصد مواد رنگزا در طی فرآیندهای رنگرزی و پرداخت، هدر می‌رود و به صورت پساب وارد محیط‌زیست می‌شوند [۳]. در این میان، رنگینه‌ی نارنجی متیل یک آلاینده‌ی بسیار خطرناک برای آبزیان و انسان‌ها به حساب می‌آید [۲]. این ترکیب رنگی در پساب‌ها به آسانی قابل شناسایی است و به این دلیل که رنگ‌های آزو به راحتی تخریب نمی‌شوند باید قبل از تخلیه به درون آب حذف شود. در واقع زمان تخریب طولانی آن‌ها در محیط‌زیست و تاثیرات منفی که بر آن خواهد گذاشت بسیار نگران‌کننده است. بنابراین تصفیه پساب‌های رنگی قبل از تخلیه آن‌ها به محیط‌زیست کاملاً ضروری است [۴]. روش‌های مختلفی از جمله جذب سطحی، تجزیه

شیمیایی، کلرزدایی میکروبیولوژی، برای حذف رنگینه‌ها و فلزهای سنگین موجود در فاضلاب توسعه داده شده است. با توجه به هزینه کم، طراحی ساده، سهولت کار و حساس نبودن به مواد سمی، جذب سطحی به عنوان یک روش جداسازی بسیار موثر و برتر برای تصفیه آب در نظر گرفته می‌شود. به طور معمول، کربن فعال، زئولیت و نانوذرات معدنی برای حذف رنگینه‌ها از فاضلاب مورد استفاده قرار می‌گیرند، اما ظرفیت جذب آن‌ها کم است و تنها چند گونه از آلاینده‌ها را جذب می‌کنند. بنابراین، استفاده از موادی با جذب و ظرفیت بالا برای حذف طیف وسیعی از آلاینده‌ها از محلول‌های آبی ضروری است [۱]. هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه<sup>۱</sup> ظرفیت‌های جذب سطحی بسیار بالایی نسبت به مولکول‌های رنگ دارند و می‌توانند با جاذب‌های دیگر رقابت کنند. LDHها به دلیل توانایی بسیار بالای خود در حذف رنگ‌ها از طریق جذب سطحی کاربردهای محیط‌زیستی بسیاری از خود نشان داده‌اند. هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه با عنوان ترکیب‌های هیدروتالسیت-مانند (با توجه به شباهت‌های ساختاری به این مواد معدنی) یا رس‌های آنیونی و مواد لایه‌ای میزبان-میهمان نیز خوانده می‌شوند که در طبیعت بسیار نادرند [۵].

ساختار بیش‌تر LDHها با فرمول  $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2](A^{n-})_{x/n} \cdot H_2O$  به هیدروتالسیت‌های معدنی طبیعی با فرمول  $[Mg_6Al_2(OH)_2]CO_3 \cdot 4H_2O$  شباهت دارد. M(III) و M(II) به ترتیب فلزهای دو و سه‌ظرفیتی هستند،  $0/2 < x < 0/33$  و  $A^{n-}$  آنیون‌های قابل تعویض بین لایه‌ها می‌باشند. سهولت تهیه و روش‌های متنوع، LDHها را برای بسیاری از کاربردها سودمند می‌سازد. به دلیل مساحت سطح بسیار بالا، چگالی بار بالا و آنیون‌های بین‌لایه‌ای قابل تعویض، LDHها به عنوان یک تعویض‌کننده‌ی خوب آنیون به شمار می‌روند تا آلاینده‌های آلی و معدنی را از آب جذب کنند [۱].

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- سنتز Co-Al-LDH

نمک‌های کبالت (II) نیترات شش‌آبه و آلومینیوم (III) نیترات نه‌آبه با نسبت‌های مولی ۲ به ۱ در یک هاون عقیق به مدت ۵ دقیقه ساییده شدند. سپس سود جامد با نسبت مولی ۳ به ۱ (نسبت به کبالت (II) نیترات شش‌آبه) به مخلوط اضافه شد و عمل ساییدن ادامه پیدا کرد تا یک پودر صورتی رنگ به دست آمد. در انتها پودر با آب یون‌زدوده<sup>۲</sup> شستشو داده شد و به منظور خشک شدن در آون خلا قرار گرفت.

<sup>1</sup>Layered Double Hydroxide

<sup>2</sup> deionized water

## ۲-۲- آزمایش‌های جذب نارنجی متیل

در این پژوهش تاثیر پارامترهای مختلف مانند غلظت اولیه نارنجی متیل، جرم جاذب و زمان تماس بر روی فرایند جذب سطحی بررسی شد. به منظور بررسی همدمای جذب سطحی، آزمایش‌های یکپارچه در هوای اتاق و در تاریکی کامل با افزودن ۱۰ میلی‌گرم از نمونه Co-Al-LDH به ۱۰ میلی‌لیتر محلول نارنجی متیل با غلظت‌های اولیه مختلف (۱۰۰-۱۰۰۰ mg/L) در شرایط چرخش مغناطیسی ثابت در ۳۰۰ rpm به مدت ۶۰ دقیقه انجام گرفت. غلظت‌های نارنجی متیل پیش و پس از جذب سطحی به وسیله طیف‌سنج UV-Vis در ۴۶۴ nm اندازه‌گیری شد. همچنین مطالعه‌های سینتیکی جذب سطحی با انجام آزمایش‌های یکپارچه در دمای اتاق در فواصل زمانی دلخواه از ۵ تا ۱۲۰ دقیقه بررسی شد. ظرفیت جذب عاملی مهم است که میزان توانایی جاذب برای حذف مقدار معینی از آلاینده را تعیین می‌کند. همچنین حذف آلاینده به صورت درصد نیز بیان می‌شود که معادله‌های مربوط به آن به شرح زیر است:

$$\%R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

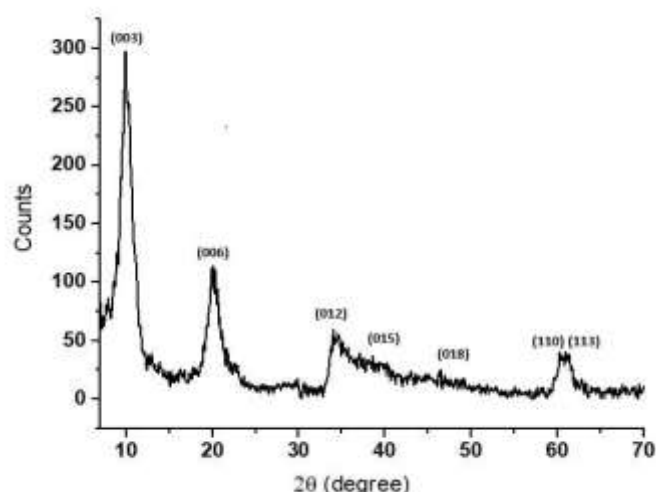
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (2)$$

به طوری که  $C_0$  (mg/L) و  $C_e$  (mg/L) به ترتیب غلظت‌های اولیه و تعادلی آلاینده،  $V$  (ml) حجم محلول،  $m$  (g) جرم جاذب و  $q_e$  (mg/g) ظرفیت جذب سطحی تعادلی است.

## ۳- نتایج و بحث

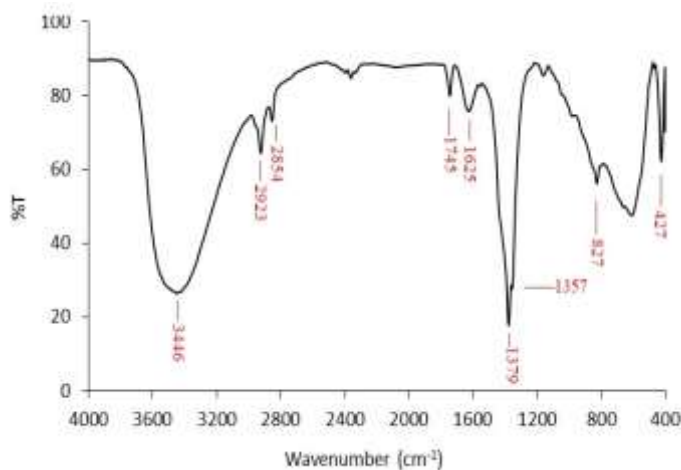
## ۳-۱- شناسایی Co-Al-LDH سنتز شده

شکل ۱، الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به Co-Al-LDH، سنتز شده با هاون را نشان می‌دهد. با توجه به شکل، دو پیک شدید و تیز در ۲θهای ۹/۹۸ و ۲۰/۱۳ درجه به ترتیب به صفحه‌های (۰۰۳) و (۰۰۶) مرتبط هستند. پیک‌های پهن و نامتقارن در ۲θهای ۳۴/۴۷، ۳۹/۵۴ و ۴۶/۲۸ به ترتیب به صفحه‌های (۰۱۲)، (۰۱۵) و (۰۱۸) مربوط می‌شوند. و سرانجام دو پیک که در ۶۰/۶۷ و ۶۱/۱۳ درجه مشاهده می‌شوند، مربوط به صفحه‌های (۱۱۰) و (۱۱۳) هستند. یادآور می‌شود که الگوی پراش ماده‌ی سنتز شده، به خوبی با کارت مرجع (۵۱-۰۰۴۵) سازگاری دارد.



شکل ۱- الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به Co-Al-LDH سنتز شده

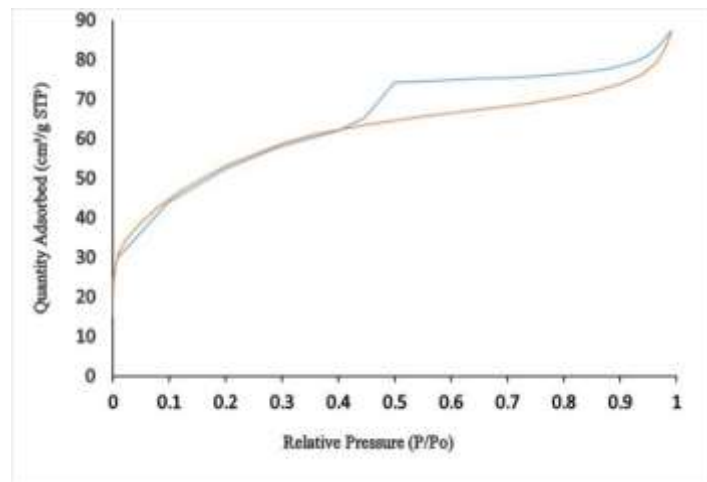
طیف زیرقرمز Co-Al-LDH در شکل ۲ نشان داده شده است. نوار پهن و شدید در ناحیه  $3446\text{cm}^{-1}$  به علت ارتعاش‌های کششی  $\nu_{\text{(O-H)}}$  هیدروکسیدهای موجود در لایه‌ها و مولکول‌های آب بین‌لایه‌ای است. نوار  $1625\text{cm}^{-1}$  مربوط به شیوه‌ی خمشی آب است. نوارهای تیز در  $1379$  و  $827\text{cm}^{-1}$ ، به ترتیب به شیوه‌ی کششی و خمشی آنیون نیترات بین‌لایه‌ای مربوط است. با این حال نواری که در  $1357\text{cm}^{-1}$  دیده می‌شود، مربوط به کربنات است که می‌تواند به دلیل حضور مقادیر کم کربن دی‌اکسید موجود در آب یون‌زدوده باشد [۶].



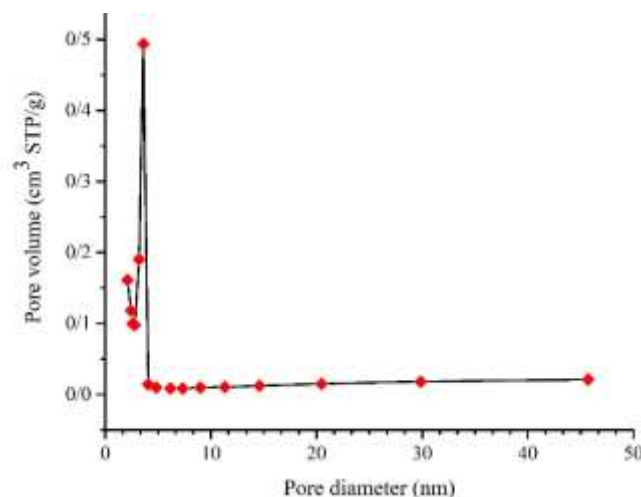
شکل ۲- طیف زیرقرمز مربوط به Co-Al-LDH سنتز شده

همدمای جذب و واجذب نیتروژن و توزیع اندازه حفره‌ها مربوط به Co-Al-LDH سنتز شده به ترتیب در شکل‌های ۳ و ۴ نشان داده شده است. شکل هم‌دما مطابق با طبقه‌بندی آیوپاک از همدمای نوع IV پیروی می‌کند. ویژگی‌های مشخصه این نوع هم‌دما حلقه پسماند آن است که با تراکم موئین در مزوحفره‌ها همراه است. این نوع هم‌دما توسط بسیاری از جاذب‌های

صنعتی مزوحفره مشاهده شده است [۷]. با توجه به شکل ۴، اندازه حفره‌ها در محدوده ۳/۵۰-۲/۱۰ نانومتر قرار دارد و اندازه میانگین حفره‌ها ۲/۹۶ نانومتر است که بار دیگر وجود ساختار مزوحفره را تایید می‌کند. داده‌های BET در جدول ۱ نشان داده شده است.



شکل ۳- آنالیز جذب و واجذب نیتروژن مربوط به نمونه‌ی Co-Al-LDH سنتز شده



شکل ۴- توزیع اندازه حفره‌ها مربوط به Co-Al-LDH سنتز شده

جدول ۱- داده‌های BET مربوط به Co-Al-LDH سنتز شده

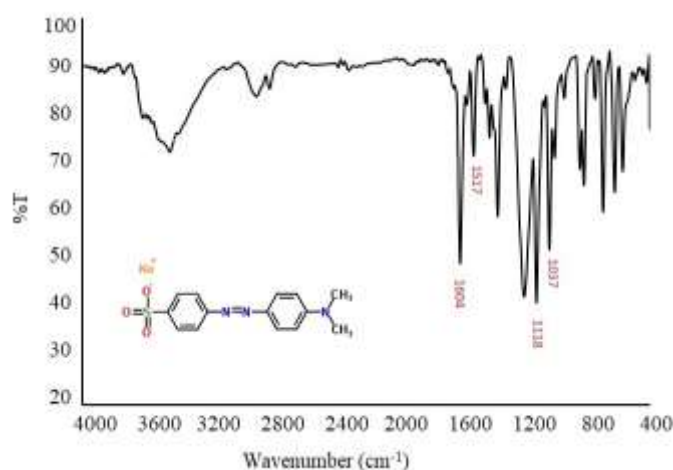
۱۷۶/۱۶	مساحت سطح (m <sup>2</sup> /g)
۰/۱۳۰	حجم حفره (cm <sup>3</sup> /g)
۲/۹۶	اندازه میانگین حفره (nm)

### ۳-۲- بررسی طیف زیرقرمز Co-Al-LDH پس از جذب

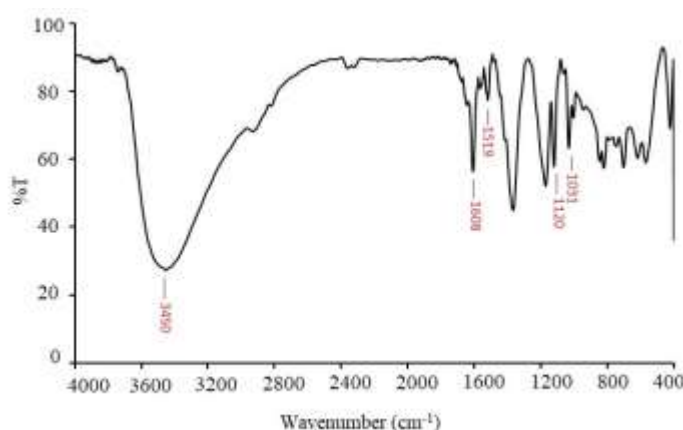
به طور کلی بیش‌تر LDHها، به دلیل ویژگی تبادل آنیونی‌شان، آنیون‌های آلاینده را جذب می‌کنند. در مورد LDHهای نیترات‌دار، جذب سطحی به طور خودبه‌خودی انجام می‌شود زیرا در مقایسه با NO<sub>3</sub><sup>-</sup>، نارنجی متیل میل ترکیبی بیش‌تری به LDHها نشان می‌دهد [۲].

شکل ۵، طیف FT-IR مربوط به رنگینه‌ی نارنجی متیل را نشان می‌دهد. پیک تیز و قوی در  $1604\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی N=N و پیک در  $1517\text{cm}^{-1}$  مربوط به شیوه‌ی ارتعاش خمشی N-H است. همچنین پیک‌های تیز و قوی در ۱۱۱۸ و  $1037\text{cm}^{-1}$  به ترتیب به گروه‌های  $\text{SO}_3^-$  و S=O مربوط می‌شوند [۸].

شکل ۶، طیف FT-IR مربوط به LDH پس از جذب رنگینه‌ی نارنجی متیل را نشان می‌دهد. نوار جذب سطحی پهن و قوی در نزدیکی  $3450\text{cm}^{-1}$ ، به ارتعاش کششی O-H روی سطح لایه‌ها و یا مولکول‌های آب بین‌لایه‌ای مربوط می‌شود. همان‌طور که در شکل نشان داده شده است، پس از جذب، پیک‌های  $1608$  و  $1519\text{cm}^{-1}$  که به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی N=N و ارتعاش خمشی N-H است و همچنین ۱۱۲۰ و  $1031\text{cm}^{-1}$  که مربوط به ارتعاش گروه‌های سولفونات از مولکول‌های رنگینه آلی است در طیف ظاهر شده‌اند که نشان‌دهنده‌ی جای‌گیری نارنجی متیل در Co-Al-LDH است.



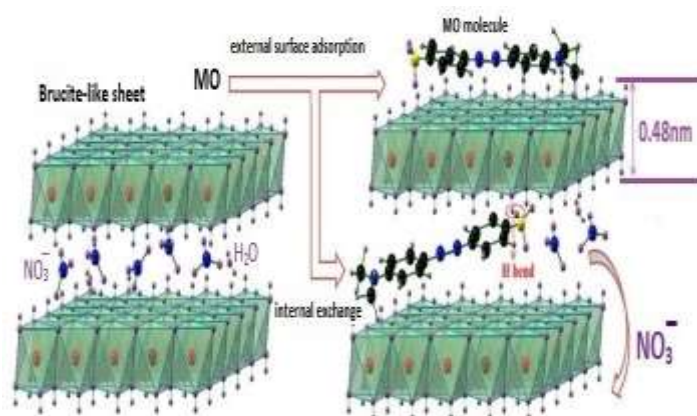
شکل ۵- طیف زیرقرمز نارنجی متیل



شکل ۶- طیف زیرقرمز LDH پس از جذب نارنجی متیل

نتیجه آن‌که، مکانیسم حذف رنگینه به وسیله آنالیز FT-IR مربوط به LDH پیش و پس از جذب سطحی رنگینه تایید شده است و می‌تواند به صورت زیر بیان شود: همراه با جذب سطحی بر روی سطح خارجی، یون‌های  $\text{NO}_3^-$  بین‌لایه‌ای از طریق

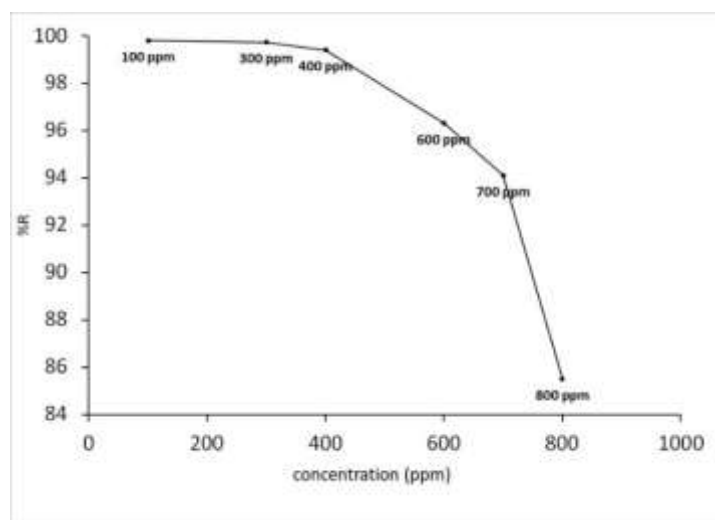
تبادل آنیون به وسیله نارنجی متیل جایگزین می‌شوند [۲]. تصویری از طرح کلی جذب سطحی نارنجی متیل به وسیله LDH در شکل ۷ نشان داده شده است.



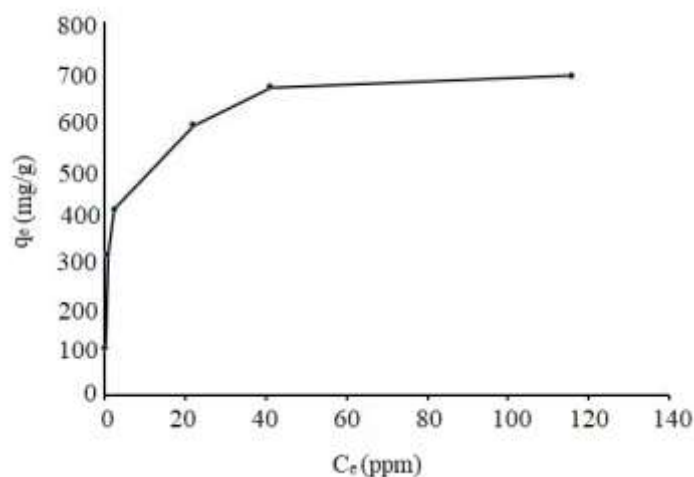
شکل ۷- طرح‌واره ای از جذب سطحی نارنجی متیل توسط Co-Al-LDH [۲]

### ۳-۳- بررسی جذب سطحی نارنجی متیل بر روی Co-Al-LDH

شکل ۸، اثر غلظت اولیه نارنجی متیل را بر درصد حذف آن نشان می‌دهد. غلظت اولیه نارنجی متیل در محدوده ۱۰۰ تا ۸۰۰ ppm متغیر بود. افزایش غلظت اولیه نارنجی متیل از ۱۰۰ تا ۷۰۰ ppm موجب کاهش بسیار ناچیز درصد حذف از ۹۹/۸۱ به ۹۴ درصد شد. اما با افزایش غلظت به ۸۰۰ ppm درصد حذف به ۸۵ درصد کاهش یافت. از سوی دیگر، ظرفیت جذب سطحی به طور مشهودی افزایش یافت تا جایی که این افزایش در غلظت تعادلی ۱۱۵ mg/L ثابت شد (شکل ۹).



شکل ۸- اثر تغییر غلظت اولیه نارنجی متیل (۱۰۰-۸۰۰ ppm) بر روی درصد حذف آن

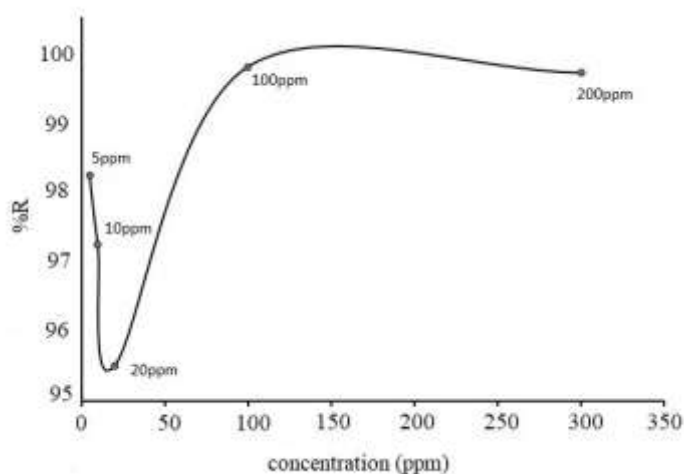


شکل ۹- نمودار ظرفیت جذب نارنجی متیل با تغییر غلظت تعادلی آن

به نظر می‌رسد که فرایند جذب سطحی شامل دو مرحله‌ی کاملاً متفاوت یعنی اشباع سطح خارجی و به دنبال آن یک فرایند بین لایه‌ای در مقادیر بالای  $C_e$  باشد. لی و همکارانش<sup>۱</sup> پیشنهاد کردند که جذب سطحی در مورد LDHها در دو مرحله اتفاق می‌افتد: در ابتدا، جذب سطحی به طور عمده بر روی سطح خارجی LDH، از طریق جاذبه‌ی الکتروستاتیکی و پیوندهای هیدروژنی رخ می‌دهد. سپس ویژگی‌های سطح خارجی LDH به وسیله‌ی مولکول‌های جذب شده اولیه از آبدوست به آگریز تغییر می‌کند، که ممکن است جذب سطحی نارنجی متیل را در مقادیر بالای  $C_e$  به دلیل برهمکنش‌های آگریزی یا پیوندهای هیدروژنی بین مولکول‌های نارنجی متیل افزایش دهد [۲].

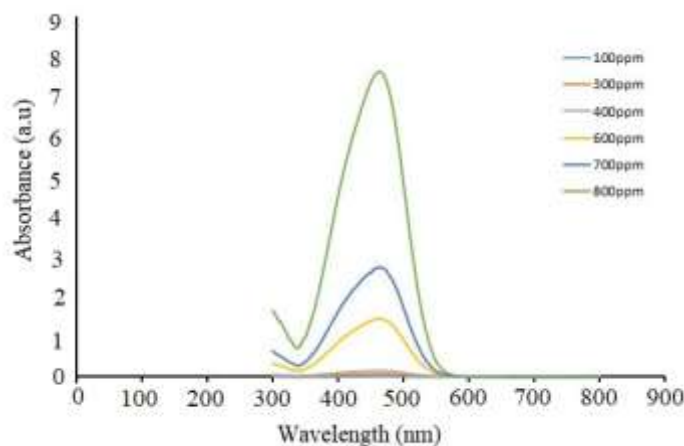
افزون بر این، یک فرایند تبادل آنیون بین لایه‌ای در مقادیر بالای  $C_e$  رخ می‌دهد. این دلیلی است که درصد حذف با افزایش غلظت  $C_e$  افزایش می‌یابد. برای اثبات این موضوع، غلظت‌های ۵، ۱۰ و ۲۰ ppm از نارنجی متیل در شرایط یکسان مورد استفاده قرار گرفت. با افزایش غلظت از ۵ تا ۲۰ ppm، طبق انتظار، درصد حذف نیز کاهش یافت. اما به طور شگفت‌آوری با افزایش غلظت به ۱۰۰ ppm، درصد حذف افزایش یافت (شکل ۱۰).





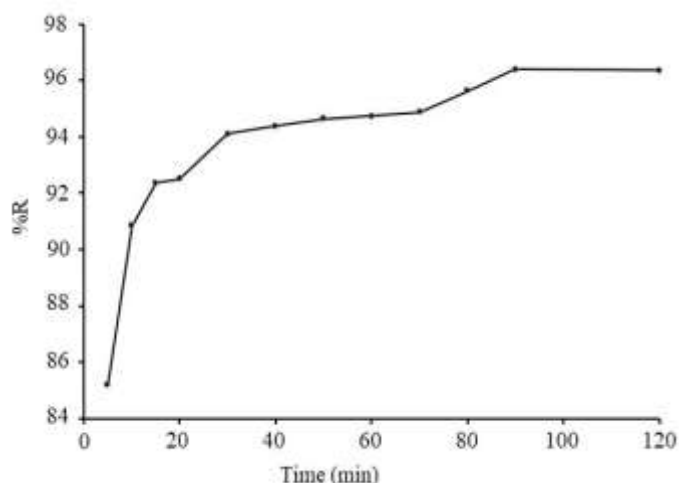
شکل ۱۰- تغییر درصد حذف نارنجی متیل در غلظت های پایین

نمودار جذب فرابنفش-مرئی، بر اساس تغییرات غلظت رنگینه برحسب جذب در شکل ۱۱ نشان داده شده است. بر اساس این نمودار رنگینه‌ی نارنجی متیل دارای ماکسیمم جذبی در ناحیه ۴۶۴ نانومتر است.



شکل ۱۱- نمودار جذب فرابنفش-مرئی، بر اساس تغییرات غلظت نارنجی متیل برحسب جذب

نتیجه‌ی درصد حذف نارنجی متیل با افزایش زمان تماس که در شکل ۱۲ ارائه شده است، نشان می‌دهد که درصد حذف نارنجی متیل با افزایش زمان تماس افزایش یافت. منحنی نشان می‌دهد سرعت جذب رنگینه در ۵ دقیقه اول بالا بود و بعد از آن کم شد. بیش از ۸۰ درصد جذب نارنجی متیل در ۵ دقیقه اول رخ داد. پس از آن، میزان جذب نارنجی متیل بر روی Co-AI-LDH بعد از ۱۰ دقیقه آهسته شد و زمان تعادلی در ۳۰ دقیقه مشخص شد.



شکل ۱۲- اثر تغییر زمان بر درصد حذف نارنجی متیل

#### ۳-۴- بررسی هم‌دمای جذب سطحی

یک هم‌دمای جذب سطحی رابطه بین میزان جذب‌شونده بر روی جاذب و غلظت جذب‌شونده‌ی تفکیک شده در محیط مایع را در حالت تعادل نشان می‌دهد. در این پژوهش، داده‌های تعادلی توسط مدل‌های هم‌دمای لانگمویر<sup>۱</sup> و فروندلیچ<sup>۲</sup> مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است. مدل هم‌دمای لانگمویر بر پایه فرض توزیع انرژی بر روی یک سطح همگن بود. معادله لانگمویر از یک دیدگاه نظری توسعه داده شد تا جذب سطحی مولکول‌های گاز بر روی سطوح را به صورت مدل در بیاورد. هم‌دمای لانگمویر پارامترهای تعادلی سطوح همگن، جذب سطحی تک‌لایه و توزیع مکان‌های جذب سطحی را تعریف می‌کند. در فرمولاسیون آن، اتصال به سطح، به طور عمده توسط نیروهای فیزیکی است و فرض شده است که تمام مکان‌های جذب سطحی، میل ترکیبی یکسان به مولکول‌های جذب‌شونده دارند و حضور مولکول‌های جذب شده در یک مکان، بر جذب مولکول‌ها در مکان کناری تاثیر ندارد. هم‌دمای لانگمویر بعدها به منظور جذب سطحی یون‌های یک محلول بر روی سطوح مواد معدنی به کار گرفته شد. این هم‌دما برای توصیف یون‌هایی که فقط از طریق مکانیسم‌های جذب سطحی می‌توانستند پیوند برقرار کنند، به خوبی کار می‌کرد. بر این اساس، بیش‌تر آنیون‌ها به معادله لانگمویر معطوف می‌شوند. یک نکته مهم در مورد معادله لانگمویر این است که تنها پدیده جذب سطحی را پیش‌بینی می‌کند. از این‌رو، این معادله فقط اجازه می‌دهد تا مقدار محدودی از مواد بر روی سطح حفظ شوند. بیش‌ترین مقدار جذب‌شونده بر روی سطح جاذب بر اساس تعداد مکان‌های جذب سطحی می‌شود که به ظرفیت تک‌لایه یا حداکثر ظرفیت جذب سطحی اشاره دارد [۹]. این مدل با معادله‌ی زیر شرح داده شده است:

<sup>1</sup>Langmuir  
<sup>2</sup>Freundlich

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{I}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3)$$

به طوری که  $C_e$  غلظت تعادلی جذب شونده،  $q_e$  مقدار جذب شونده در غلظت تعادلی،  $q_m$  بیشینه ظرفیت جذب سطحی و  $k_L(L/mg)$  ثابت لانگمویر است که به انرژی جذب سطحی اشاره دارد و معیاری از تمایل جذب شونده برای قرار گرفتن بر روی مکان‌های فعال موجود روی سطح جاذب است.

معادله فروندلیچ به صورت تجربی توسعه یافت، هر چند بعدها این معادله با دیدگاه نظری اثبات شد. این معادله برای توصیف جذب یون‌ها از طریق جذب شیمیایی و واکنش‌های رسوبگیری سطح سودمند است. این مدل، که مناسب برای سیستم‌های ناهمگن است، می‌تواند به صورت خطی و غیرخطی به ترتیب با معادله‌های ۴ و ۵ بیان شود:

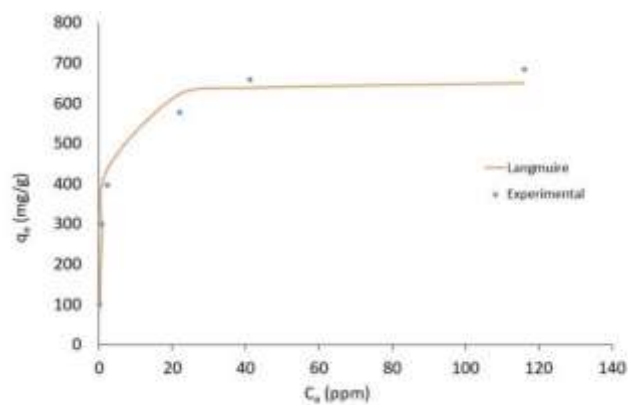
$$\log(q_e) = \log(K_f) + 1/n \log(C_e) \quad (4)$$

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (5)$$

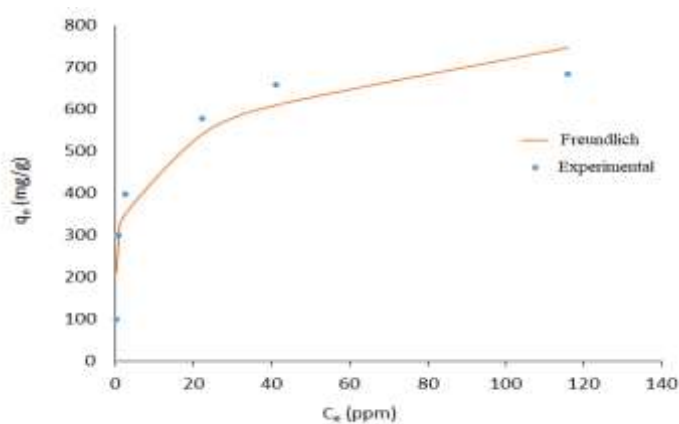
به طوری که  $q_e$  مقدار تعادلی جذب شونده،  $C_e$  غلظت تعادلی جذب شونده،  $K_f$  و  $1/n$  ثابت‌های فروندلیچ هستند. مقدار بالای  $K_f$  میل ترکیبی بالاتری را به جذب شونده تعیین می‌کند [۹]. مقدار  $1/n$ ، شدت جذب سطحی و یا میزان ناهمگن بودن سطح را نشان می‌دهد، به طوری که هر چه به صفر نزدیک می‌شود ناهمگنی بیش‌تری را آشکار می‌سازد.  $1/n > 1$ ، نشان‌دهنده‌ی جذب سطحی مطلوب است [۱۰]. این معادله تجربی فرض می‌کند که مکان‌های اتصال قوی‌تر ابتدا اشغال شده و قدرت اتصال با افزایش درجهت اشغال شدن، کاهش می‌یابد. این بیش‌تر به علت فقدان اساس ترمودینامیک بنیادی، به دلیل نقض قانون هنری در غلظت‌های پایین، مورد انتقاد قرار می‌گیرد [۹].

برازش غیرخطی دو مدل لانگمویر و فروندلیچ برای جذب سطحی نارنجی متیل به ترتیب در شکل‌های ۱۳ و ۱۴ نشان داده شده است. بیش‌تر بودن مقدار ضریب همبستگی برای هم‌دمای لانگمویر (۰/۹۹۵) نشان می‌دهد که جذب نارنجی متیل بر روی Co-Al-LDH از این مدل پیروی می‌کند. با این حال نزدیک بودن مقادیر  $R^2$  ارتباط این دو مدل را نشان می‌دهد. سطوح جاذب احتمالاً حاوی لایه‌های ناهمگنی است که به صورت یکنواخت بر روی سطح توزیع می‌شوند و برای هم‌دمای لانگمویر و فروندلیچ به حساب می‌آید [۱۱]. پارامترهای هر دو هم‌دما در جدول ۲ ارائه شده است.

با توجه به جدول ۲ مقدار  $1/n$  برابر با ۰/۱۹۵ است که نشان‌دهنده‌ی سهولت جذب سطحی و همچنین تاییدی بر ناهمگن بودن سطح است. افزون بر این، مقدار حداکثر ظرفیت جذب لانگمویر ۶۵۷/۱۲ mg/g است، که بیش‌تر از جاذب‌های دیگر است و جزئیات آن در جدول ۳ آمده است.



شکل ۱۳- هم‌دمای لانگمویر برای جذب سطحی نارنجی متیل



شکل ۱۴- هم‌دمای فروندلیچ برای جذب سطحی نارنجی متیل

جدول ۲- پارامترهای به‌دست آمده از داده‌های دو هم‌دمای لانگمویر و فروندلیچ

Langmuir isotherm	
$q_m$ (mg/g)	657.12
$K_L$ (L/mg)	0.830
$R^2$	0.995
Freundlich isotherm	
$K_F$ ( $\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n}/\text{g}$ )	294.85
$1/n$	0.195
$R^2$	0.985

جدول ۳- مقایسه حداکثر ظرفیت جذب سطحی جاذب‌های مختلف برای نارنجی متیل

مراجع	$q_m$ (mg/g)	جاذب
[۱۲]	۳۵/۶۴-۴/۷	Carbon nanotubes
[۱۳]	۲۱۷/۳۹	Activated carbon
[۱۴]	۲۱	Banana peel
[۱۵]	۳۱۹/۷	Zn-Al-LDO
[۱۶]	۱۴۸	Mg-Al-LDH
[۱۷]	۳۷۵	Mg-NiAl-LDH
[۱۸]	۶۲۷/۵۱	Au/ZnAl-LDO
این پژوهش	۶۵۷/۵۱	Co-Al-LDH

## ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، هیدروکسید لایه‌ای دوگانه کبالت آلومینیوم (Co-Al-LDH) به روش مکانوشیمیایی سنتز شد. این روش بسیار ساده و سودمند است که به وسیله‌ی عمل خردایش در یک هاون ساده انجام گرفت. روند واکنش بسیار سریع‌تر از واکنش‌های مرسوم است، به طوری که با انجام عمل خردایش به مدت ۶۰ دقیقه، هیدروکسید لایه‌ای دوگانه سنتز شد. این مطالعه همچنین نشان داد که ویژگی‌های LDH سنتز شده از این روش با آنچه که از روش‌های مرسوم مانند روش هم‌سویی استفاده می‌شود، اما با صرفه‌جویی در زمان، حلال و انرژی قابل مقایسه است. یافته‌های حاصل از آنالیز BET نشان می‌دهد که Co-Al-LDH سنتز شده یک ساختار مزوحفره یکنواخت با اندازه حفرات ۲/۹۶ نانومتر و مساحت سطح ۱۷۶/۱۶ m<sup>2</sup>/g است. Co-Al-LDH سنتز شده توانایی جذب بسیار بالایی را نسبت به رنگین‌های نارنجی متیل نشان داد. با توجه به داده‌های همدمای، ظرفیت Co-Al-LDH برای جذب این رنگین ۶۵۷/۵۱ mg/g است. همچنین این ماده از مدل همدمای لانگمویر پیروی می‌کند که نشان می‌دهد جذب از نوع شیمیایی است. نتیجه آن که، از دیدگاه کارایی و قابلیت جذب بالا، Co-Al-LDH یک جاذب ایده‌آل از نظر کارایی و هزینه است.

## ۵- مراجع

- [1] Y. Lu, B. Jiang, L. Fang, F. Ling, J. Gao, F. Wu and X. Zhang, *Chemosphere*, **152** (2016) 415.
- [2] F. Ling, L. Fang, Y. Lu, J. Gao, F. Wu, M. Zhou and B. Hu, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **234** (2016) 230.
- [3] H. Dezhampanah, M. Majidi Naeemi, *J. of Applied Chemistry*, **50** (1398) 9, in Persian.
- [4] S. Sharifat, H. Zolgharnein, A. Hamidi Fallahi, *J. of Applied Chemistry*, **33** (1393) 103, in Persian.
- [5] A. Jaiswal, R.K. Gautam and M.C. Chattopadhyaya, *Advanced Materials for Agriculture, Food and Environmental Safety*, J. Wiley & Sons, Inc., N.J., (2014) pp 4.
- [6] S.J. Palmer, R.L. Frost and T. Nguyen, *Coord. Chem. Rev.*, **253** (2009) 250.
- [7] K.S. Sing, *Pure appl. Chem.*, **57** (1985) 603.
- [8] B. Wang, J. Qu, X. Li, X. He and Q. Zhang, *J. Am. Ceram. Soc.*, **99** (2016) 2882.
- [9] M.M. Soori, E. Ghahramani, H. Kazemian, T.J. Al-Musawi and M. Zarrabi, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **63** (2016) 271.
- [10] M.N. Sepehr, T.J. Al-Musawi, E. Ghahramani, H. Kazemian and M. Zarrabi, *Arab. J. Chem.*, **10** (2017) 611.
- [11] M.R. Samarghandi, M. Zarrabi, A. Amrane, M.M. Soori, and M.N. Sepehr, *Environ. Eng. Manag. J. (EEMJ)*, **11** (2013) 2137.
- [12] Y. Yao, H. Bing, X. Feifei and C. Xiaofeng, *Chem. Eng. J.*, **170** (2011) 82.
- [13] S. Chen, J. Zhang, C. Zhang, Q. Yue, Y. Li and C. Li, *Desalination*, **252** (2010) 149.
- [14] Faki, A., Turan, M., Ozdemir, O. and Turan, A.Z., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47** (2008) 6999.

- [15] Z.M. Ni, S.J. Xia, L.G. Wang, F.F. Xing and G.X. Pan, *J. Colloid Interf. Sci.*, **316** (2007) 284.
- [16] L. Ai, C. Zhang and Meng, L. *J. Chem. Eng. Data*, **56** (2011) 4217.
- [17] H. Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala and L. Arab, *Chem. Eng. J.*, **187** (2012) 142.
- [18] Y.X. Zhang, X.D. Hao, M. Kuang, H. Zhao and Z.Q. Wen, *Appl. Surf. Sci.*, **283** (2013) 505.