

مطالعه سینتیک و ترمودینامیک حذف رنگزای مالاثیت سبز با استفاده از نانو

کامپوزیت نانولوله کربنی چند دیواره کربوکسیل دار-سلولز- نانو ذرات منیزیم اکسید

محمد سجاد خلیلی^۱، کریم زارع^{۱*}، امید مرادی^۲

^۱گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

^۲گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهر قدس، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۹/۰۴

تاریخ تصحیح: ۹۸/۰۹/۰۲

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۷/۱۴

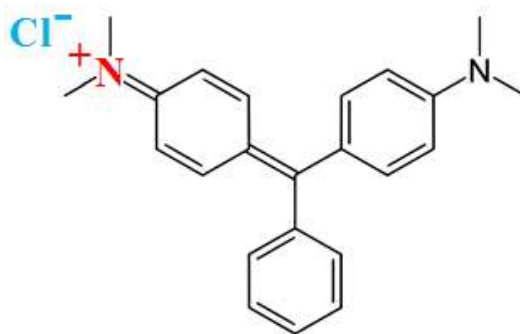
چکیده

از ترکیب دو یا چند ماده، کامپوزیت ها بدست می آیند که خواص فیزیکی و شیمیایی متفاوتی نسبت به مواد اولیه از خود نشان می دهند. امروزه، استفاده از نانوکامپوزیت ها به عنوان جاذب برای تصفیه پساب کارخانه های تولید رنگزا، به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی ویژه از زمینه های مورد علاقه پژوهشگران است. در این پژوهش، سینتیک و ترمودینامیک جذب ماده رنگزای مالاثیت سبز توسط جاذب نانوکامپوزیت سه جزئی شامل نانولوله کربنی چند دیواره کربوکسیل دار، سلولز و ذرات نانو اکسید منیزیم بررسی شد. برای این منظور، مدل سینتیک شبه مرتبه اول، چهار نوع از مدل سینتیک شبه مرتبه دوم (نوع اول، دوم، سوم و چهارم) و مدل سینتیک الویچ بررسی شد. همچنین، تغییرات انرژی آزاد گیبس، آنتالپی و آنتروپی فرآیند جذب سطحی بررسی شد. بررسی سینتیکی نشان داد فرآیند انجام شده با مدل سینتیک شبه مرتبه دوم (نوع دوم) مطابقت بیشتری دارد. همچنین نتایج ترمودینامیکی نشان دهنده گرماگیر و خودی بودن فرآیند جذب سطحی رنگزای مالاثیت سبز بر روی جاذب ها می باشد.

کلمات کلیدی: جذب سطحی؛ رنگزای مالاثیت سبز؛ نانو کامپوزیت؛ نانو ذرات منیزیم اکسید؛ سینتیک؛ ترمودینامیک.

۱-مقدمه

گسترش صنایع منجر به افزایش حجم پساب های صنعتی شده و تاثیرات منفی در پی داشته است، سالانه در جهان بالغ بر صد هزار تن پساب صنایع رنگزا در محیط زیست تخلیه می شود که موجب بروز بیماری های متعدد برای انسان ها شده است [۱]. از این رو تصفیه پساب کارخانه های نساجی، داروسازی و مواد غذایی و سایر صنایع که حاوی رنگزاها هستند، ضرورت دارد. رنگزای مالاثیت سبز با فرمول شیمیایی $C_{23}H_{25}ClN_2$ (شمتیک ۱) یکی از رنگزاهای پرکار در صنایع نساجی و فراورده های مؤثر در کنترل قارچ های خارجی و تک یاخته های آلوده کننده ماهیان می باشد.



شماتیک ۱- ساختار شیمیایی رنگزای مالاویت سبز

استفاده از مالاویت سبز باعث بروز عوارض مستقیم همچون سرطان زایی، جهش زا بودن و کاهش قدرت باروری و عوارض غیر مستقیم چون بروز مشکلات زیست محیطی و راه یابی به چرخه طبیعت می شود. در سال ۲۰۰۰ میلادی استفاده از مالاویت سبز برای ماهیان خوراکی ممنوع شد. این ماده به عنوان یک ماده شیمیایی در چرخه طبیعت باقی مانده و افزون بر آن که از طریق باقی ماندن در بافت ماهیان پرورشی می تواند انسان را مبتلا کند، همچنین از طریق پساب استخرهای پرورش ماهی به سایر منابع آبی چون رودخانه و دریا راه یافته و ماهیان غیر پرورشی را نیز آلوده می کند [۲].

متأسفانه به دلیل عدم وجود سیستم نظارت مناسب و گرانی سایر داروها با کاربرد مشابه، مالاویت سبز همچنان به طور غیرقانونی در ایران استفاده می شود. قیمت ارزان و تاثیر گذاری زیاد این ماده شیمیایی از مهم ترین ویژگی هایی است که موجب استفاده متداول از آن می شود. لذا با توجه به عوارض جانبی اثبات شده ی رنگزای مالاویت سبز، حذف آن از پساب خروجی صنایع نساجی و همینطور منع استفاده از آن در پرورش ماهی های خوراکی ضرورت زیادی دارد [۲].

برای حذف آلاینده های رنگزا روش های متعددی وجود دارد که هر یک بنا به دلایلی قابل استفاده یا مقرون به صرفه اقتصادی نیستند. یکی از روش های حذف رنگزا که سرعت استفاده از آن در جهان رو به افزایش است، استفاده از روش جذب سطحی است [۲ و ۳]. در روش جذب سطحی، یافتن جاذب هایی موثر و کارآمد بسیار مهم است. لذا یافتن جاذب هایی با راندمان قابل قبول و طراحی ساده و همچنین ارزان، مورد توجه پژوهشگران می باشد. بنابراین طراحی و ساخت یک جاذب موثر در حذف آلاینده دارای اهمیت بسیار می باشد. افزون بر موثر بودن جاذب، باید از ترکیباتی استفاده شود که تاثیرات منفی در محیط زیست نداشته باشند و قابلیت استفاده مجدد را نیز دارا باشند. سلولز $(C_6H_{10}O_5)_n$ یک جاذب طبیعی بسیار پر کاربرد است؛ در این پژوهش به همراه نانو لوله کربنی چند دیواره کربوکسیل دار برای سنتز نانو کامپوزیت به عنوان جاذب استفاده شد [۴ و ۵].

در سال ۲۰۰۹ میلادی شائو و همکاران به تهیه نانو کامپوزیت کربوکسیل-متیل سلولز بر روی کربن نانو لوله چند دیواره (MWCNT) پرداختند و پس از تائید ساختار شیمیایی، توانائی این نانو کامپوزیت در حذف اورانیوم اکسید از محلول آبی مورد بررسی قرار گرفت. مشاهده های آن ها نشان داد که اکسید اورانیوم توسط سوپر جاذب تهیه شده در این مطالعه به راحتی جذب

سطحی شده است و مقدار جذب صورت گرفته در مقایسه با MWCNT بسیار بیشتر است. بنابراین از این نانو کامپوزیت برای حذف اورانیوم اکسید در محلول‌های آبی استفاده شد [۶].

در سال ۲۰۱۵ میلادی تیان و همکاران، سینتیک و ترمودینامیک جذب رنگزای مالاویت سبز را توسط دیاتومیت مورد بررسی قرار دادند. زمان واکنش به ترتیب ۷ و ۲۵ دقیقه گزارش شد. حذف رنگزای مالاویت سبز با افزایش جرم دیاتومیت افزایش یافت، سینتیک مدل شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم مورد مطالعه قرار گرفت. جذب از سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می کند در نتایج به دست آمده از توابع ترمودینامیکی، نشان میدهد که جذب رنگزای مالاویت سبز توسط دیاتومیت گرماگیر و خود به خودی می باشد [۷].

در سال ۲۰۱۵ میلادی شایسته و همکاران، سینتیک و ترمودینامیک جذب رنگزاهای کاتیونی مالاویت سبز و کریستال بنفش از محلول آبی را با استفاده از پومیس به عنوان یک جاذب کم هزینه، مورد بررسی قرار دادند. در این مطالعه اثرات زمان تماس، اندازه ذرات، pH محلول، غلظت اولیه رنگزا و دما مورد بررسی قرار گرفته است. اثر زمان تماس در حذف رنگزاهای مالاویت سبز و کریستال بنفش توسط جاذب پومیس شده و زمان بهینه حذف رنگزا ۹۰ دقیقه گزارش شده است. سینتیک مدل شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم مورد مطالعه قرار گرفته است. همچنین نتایج به دست آمده از پارامترهای سینتیکی نشان داده اند که این جذب از سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی کرده است. نتایج به دست آمده از توابع ترمودینامیکی، نشان دهنده ی این موضوع بوده است که جذب رنگزای مالاویت سبز توسط دیاتومیت گرماگیر و از دمای ۳۱۸ درجه کلون برای مالاویت سبز و ۳۲۳ درجه کلون برای کریستال بنفش خود به خودی بوده است [۸ و ۹].

در این پژوهش برای اولین بار یک نانوکامپوزیت سه جزئی شامل: MWCNT-COOH که یک سوپر جاذب می باشد و راندمان جذب بالایی دارد، به همراه سلولز که یک جاذب طبیعی محسوب می شود و نانو ذرات منیزیم اکساید که موجب تخریب ساختار رنگزا می شود، سنتز شده و مورد به عنوان جاذب مورد استفاده قرار گرفت. در این پژوهش، نانو جاذب (MWCNT-COOH-Cellulose) که آن را (P1) نامیدیم و جاذب بهبود یافته (MWCNT-COOH-Cellulose-MgO) که آن را (P2) نامیدیم، برای جذب رنگزای مالاویت سبز مورد آزمون قرار گرفت و سنتیک و ترمودینامیک جذب بررسی شد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد مورد استفاده

کلیه مواد شیمیایی از شرکت سیگما آلدریج فنلاند خریداری شد. از نانو جاذب (MWCNT-COOH-Cellulose)، (P1) و جاذب بهبود یافته (MWCNT-COOH-Cellulose-MgO)، (P2) ساخته شده و مشخصه یابی شده توسط روش های SEM، TEM و X-ray در پژوهش پیشین این گروه [۱۰] برای جذب استفاده شد.

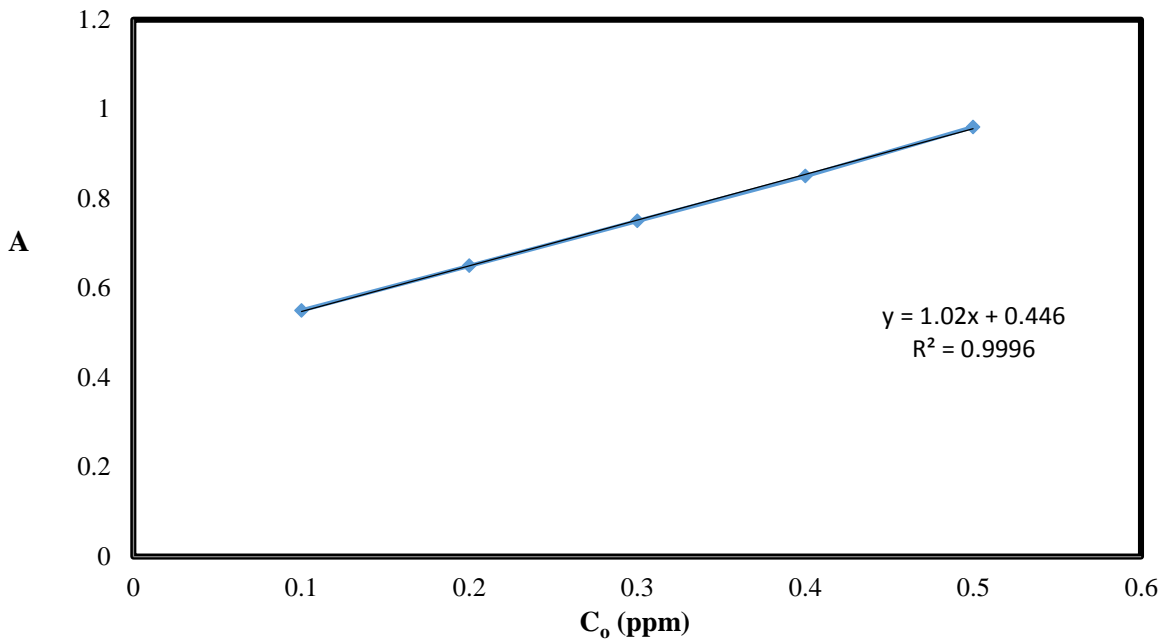
۲-۲- دستگاه های مورد استفاده

دستگاه اسپکتروفوتومتر Uv-vis Aurora مدل Trace AI1200، ایتیک دوپرتوئی، منبع نوری ۶ لامپه تمام اتوماتیک در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۳- نتیجه ها و بحث

۲-۳-۱- آزمون های جذب

محلول رنگزای مالاویت سبز در غلظت های مختلف آماده شد، و سپس نمودار کالیبراسون آن رسم شد. ضریب همبستگی خطی برای آن داده ها محاسبه شد. محللول های ppm ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴ و ۰/۵ تهیه شد و در طول موج بیشینه (۶۱۷ نانومتر) جذب نمونه ها اندازه گیری شد. برای بررسی اثر زمان ابتدا ۱۰ میلی لیتر از محللول ppm ۰/۳ رنگزای مالاویت سبز ساخته شده در ۱۲ بشر به صورت جداگانه ریخته شد. سپس، ۵۰ میلی گرم از جاذب (دما ۲۹۸ درجه کلونین و غلظت ثابت ۰/۳ ppm) به آن اضافه شد. بعد از ۵ دقیقه هم زدن، بشر اول در سانتریفیوژ با ۱۵۰۰ rpm و به مدت ۴ دقیقه قرار داده شد. جذب مربوط به نمونه ی درون بشر بعدی پس از ۱۰ دقیقه اندازه گیری شد و همینطور مدت زمان برای نمونه های بعدی تا ۸۰ دقیقه افزایش یافت. سپس با استفاده از جذب به دست آمده، نمودارهای مربوطه رسم شد. در شکل ۱ منحنی کالیبراسیون رنگزای مالاویت سبز بر حسب غلظت مشاهده می شود که با استفاده از شیب خط این نمودار و قرار دادن آن در رابطه بیر-لامبرت ضریب جذب برای رنگزای مالاویت سبز به دست آمد. ترتیب بهینه سازی پارامترهای موثر به این شرح می باشد: در ابتدا زمان تماس بهینه گردید در دما، pH و غلظت ثابت محللول رنگزای مالاویت سبز (۰/۳ ppm) و سپس پارامتر دما بهینه شد (سایر پارامترها ثابت بود و زمان تماس بر اساس نتیجه بهینه سازی قبلی، ۵۵ دقیقه انتخاب شد). در ادامه اثر pH بهینه گردید که pH=۷ بهترین مقدار بهینه بود و در نهایت مقدار غلظت رنگزای مالاویت سبز بهینه گردید. لازم به ذکر است که در مواردی که نیاز به ثابت ماندن دما در آزمایش ها بود از آنجا که آزمایش در دمای اتاق انجام داده میشد و از منبع حرارتی مانند هیتر استفاده نگردیده بود ولی برای اطمینان بیشتر از یک دماسنج جیوه ای جهت کنترل دما ی محللول استفاده گردید.

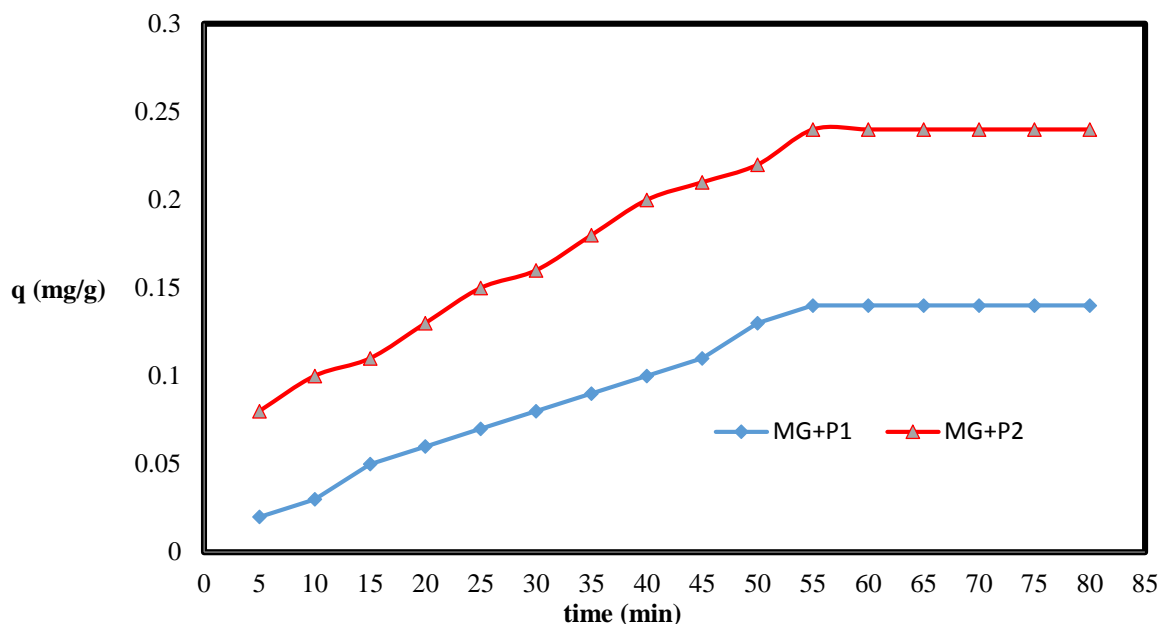


شکل ۱- منحنی کالیبراسیون رنگزای مالا شیت سبز.

۲-۳-۲- بررسی اثر زمان بر جذب رنگزای مالا شیت سبز:

یکی از فاکتورهای مهم در فرایند جذب سطحی، زمان تماس محلول دارای ماده جذب شونده و ماده جاذب می باشد که به منظور تعیین زمان لازم برای حداکثر میزان جذب، ۱۰ mL از محلول ۰/۳ ppm رنگزای مالا شیت سبز تهیه شد و سپس ۰/۰۵ g از جاذب های نانو کامپوزیت دو جزئی (P1) MWCN T-COOH-Cellulose و نانو کامپوزیت سه جزئی MWCN T-COOH-Cellulose-MgO (P2) به صورت جداگانه به نمونه ها اضافه گردید و در زمان های مختلف ۵ تا ۷۰ دقیقه میزان جذب، اندازه گیری شد. مقدار ظرفیت جذب مالا شیت سبز توسط نانو کامپوزیت های مورد استفاده در این تحقیق، پس از ۵۵ دقیقه تغییری نکرد. بنابراین، ۵۵ دقیقه به عنوان بهترین زمان تماس برای تمام آزمایش های جذب رنگزای مالا شیت سبز بر روی جاذب ها انتخاب شد. ضریب جذب برای رنگزای مورد استفاده همان شیب نمودار جذب بر حسب غلظت می باشد. غلظت اولیه محلول رنگزای مالا شیت سبز ۰/۳ ppm انتخاب شد و با ثابت نگاه داشتن میزان دما، سرعت هم خوردن محلول ها، حجم محلول، pH (pH=7) و غلظت رنگزا، اثر زمان بر جذب توسط جاذب های نانو کامپوزیت دو جزئی و سه جزئی بررسی شد. با توجه به یافته های ما در سایر مقالات، غلظت رنگزا در مقادیر پایین مورد بررسی قرار گرفته بود و از طرفی در کارخانه هایی که از این رنگزا استفاده می شود، برای حذف رنگزا از پساب خروجی در غلظت های بالا از کربن فعال استفاده می شود که راندمان جذب کمی دارد ولی ارزان قیمت است. هنگامی که غلظت پایین آمد از این سوپر جاذب ها استفاده می شود تا بیشترین جذب صورت گیرد، علت انتخاب غلظت اولیه ی در این تحقیق بر اساس همین موارد بوده است. نمودار مربوط به اثر زمان تماس در شکل ۲ نشان

داده شده است. همانطور که مشاهده می شود بعد از ۵۵ دقیقه تغییرات قابل ملاحظه ایی در میزان حذف رنگزای مالاشیت سبز تو هردو نانو کامپوزیت مشاهده نمی گردد.

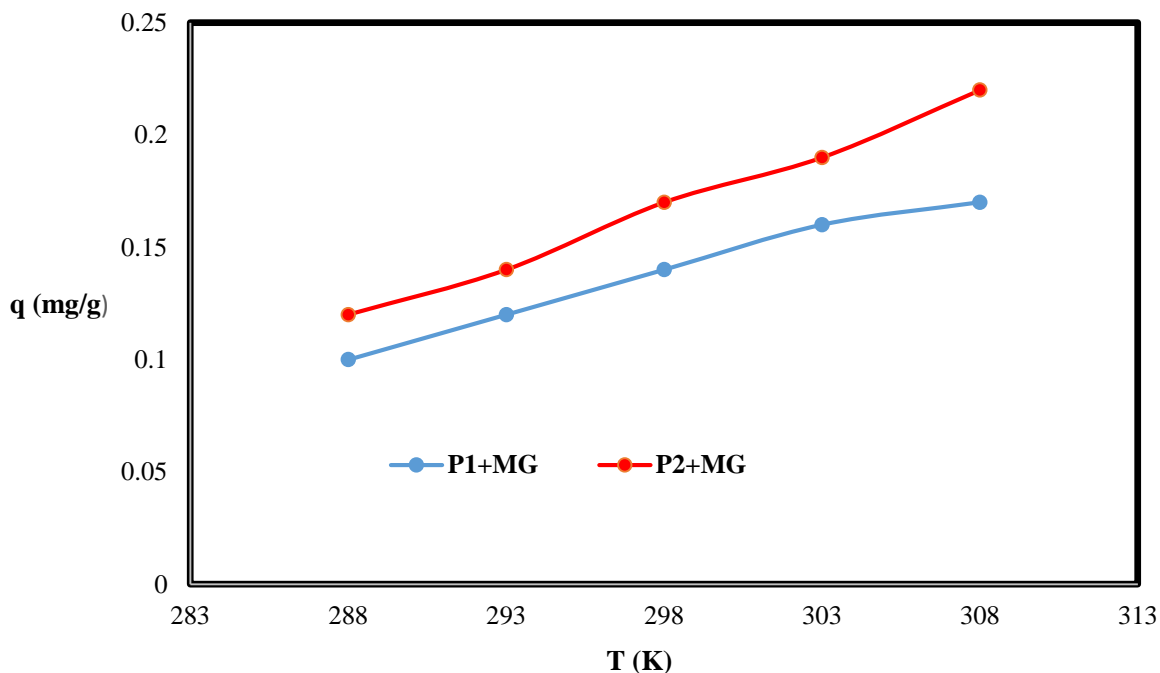


شکل ۲- بررسی اثر زمان در حذف رنگزای مالاشیت سبز

۲-۳-۳- بررسی اثر زمان بر جذب رنگزای مالاشیت سبز

یکی دیگر از فاکتورهای مهم در فرآیند جذب سطحی، اثر دما بر روی میزان جذب سطحی می باشد. با استفاده از نتایج بدست آمده از بررسی های اثر دما می توان مطالعات ترمودینامیکی را برای فرآیند مورد نظر انجام داد که پارامترهای مهمی از آن استخراج می شود مانند انرژی آزاد گیبس که تعیین کننده خود به خودی بودن فرآیند می باشد، آنتالپی که تعیین کننده گرماگیر یا گرمازا بودن فرآیند می باشد و آنتروپی که میزان بی نظمی را مشخص می نماید. به طور کلی در مبحث تصفیه آب موضوع گرماگیر بودن یا گرمازا بودن فرآیند و همین طور خودبه خودی بودن فرآیند جذب سطحی عامل تعیین کننده و بسیار مهمی برای انتخاب روش و جاذب مد نظر خواهد بود چرا که این عوامل می توانند انرژی مصرفی برای انجام فرآیند را کاهش یا افزایش دهند [۱۱].

در این پژوهش اثر دما بر روی میزان جذب رنگزای مالاشیت سبز بوسیله ی نانو کامپوزیت های سنتز شده بررسی شد، باتوجه به شکل ۳ همانطور که مشاهده می گردد با افزایش دما از ۲۸۸ تا ۳۰۸ کلوین میزان جذب مالاشیت سبز بر روی هر دو جاذب افزایش داشته است. این مشاهده حاکی از گرماگیر بودن فرآیند جذب سطحی است که با آنتالپی بدست آمده در بخش مطالعات ترمودینامیکی مطابقت دارد.



شکل ۳- بررسی اثر دما در حذف رنگزای مالاویت سبز

۲-۳-۴- مطالعات سینتیکی جذب رنگزای مالاویت سبز

مطالعه سینتیک جذب به منظور بررسی تأثیر زمان تماس و دستیابی به پارامترهای حاصل از سینتیک جذب انجام شد. فرایند سینتیک جذب مالاویت سبز با استفاده از مدل های شبه مرتبه اول، چهار نوع از مدل شبه مرتبه دوم و الوویچ مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از ضرایب همبستگی و خطای متوسط میانگین می توان پی برد که حذف رنگزای مالاویت سبز توسط جاذب نانو کامپوزیت های مورد بررسی، از کدام روش سینتیکی پیروی می کند.

۲-۳-۴-۱- سینتیک شبه مرتبه اول

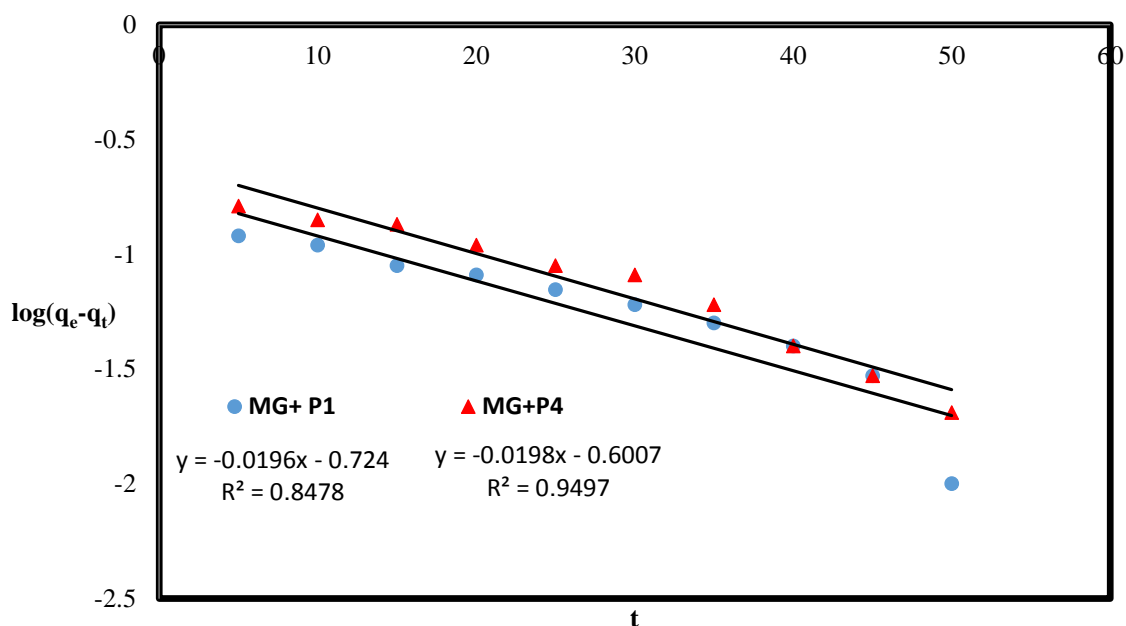
به طور کلی در مطالعات جذب سینتیک شبه مرتبه اول، معادله زیر ارائه شده است [۹ و ۱۰]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (1)$$

معادله سینتیک شبه مرتبه اول به صورت زیر خطی شده است [۱۱]:

$$\text{Log} (q_e - q_t) = \text{log} q_e - (k_1/2.303) t \quad (2)$$

در این معادله q_e و q_t مقدار رنگزای جذب شده بر روی سطح جاذب به ترتیب تعادل و زمان t می باشد. k_1 ثابت سینتیک شبه مرتبه اول می باشد. k_1 و q_e را می توان توسط شیب معادله (۲)، $(k_1/2.303)$ و عرض از مبدا آن $(\text{log} q_e)$ ، به وسیله نمودارهای سینتیک شبه مرتبه اول رسم شده (شکل ۴) به دست آورد.



شکل ۴- نمودار $\log(q_e - q_t)$ بر حسب t برای جذب سطحی رنگزای مالاشیت سبز

با استفاده از مقادیر شیب و عرض از مبدأ به دست آمده از معادله خط ۲ و نمودارهای شکل ۵، می توان مقادیر k_1 ، q و R را به دست آورد. نتایج حاصل از بررسی داده های تجربی مربوط به آزمایش جذب سطحی رنگزای مالاشیت سبز بر روی جاذب ها با مدل سینتیک شبه مرتبه اول در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱. مقادیر سینتیک شبه مرتبه اول برای جذب سطحی رنگزای مالاشیت سبز

مدل	شکل خطی	نمودار	پارامترها	جاذب	
				P1	P2
شبه مرتبه اول	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - (k_1/2.303) t$	$\log(q_e - q_t)$ vs. t	q	6.368	5.081
			K_1	0.034	0.047
			R^2	0.8478	0.949
			ARE (%)	3.64	2.91

P1: MWCNT-COOH-Cellulose; P2: MWCN T-COOH-Cellulose-MgO

۲-۳-۲- سینتیک شبه مرتبه دوم

در سال ۱۹۹۹، هو (Ho) سینتیک شبه مرتبه دوم را ارائه کرد [۱۲]، که نشان داد چگونه سرعت فرآیند بستگی به تعادل جذب دارد. معادله خطی سینتیک شبه مرتبه دوم که بر پایه ظرفیت جذب می باشد؛ به شرح زیر ارائه شده است [۱۲]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k (q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

که در آن k ثابت سینتیک شبه مرتبه دوم می باشد. در مطالعات قبلی که در سایر نشریات به چاپ رسیده است برابر بودن تقریبی مقادیر ظرفیت جذب محاسبه شده و تجربی، نشان داده اند که این معادله قادر است فرآیند جذب را به خوبی توصیف کند.

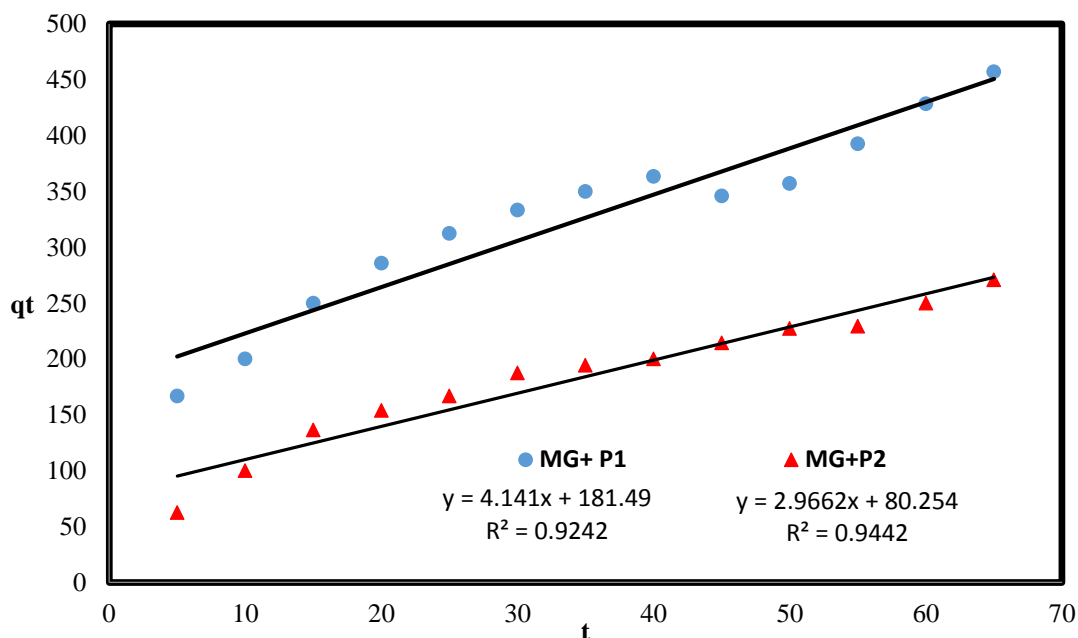
۲-۳-۴-۱- سینتیک شبه مرتبه دوم نوع اول

شکل خطی معادله شبه مرتبه دوم نوع اول به صورت زیر می باشد [۱۳]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{21}q e^2} + \frac{t}{q} \quad (4)$$

در معادله ۴، k_{21} ثابت تعادل معادله شبه مرتبه دوم نوع اول می باشد. q_t مقدار رنگزای مالاشیت سبز است که توسط سطح جاذب در زمان t جذب شده است.

K_{21} و q را می توان توسط شیب معادله ۴ ($\frac{t}{q}$) و عرض از مبدا آن $\frac{1}{k_{21}q e^2}$ و به وسیله نمودارهای سینتیک شبه مرتبه دوم نوع اول رسم شده (شکل ۵) به دست آورد.



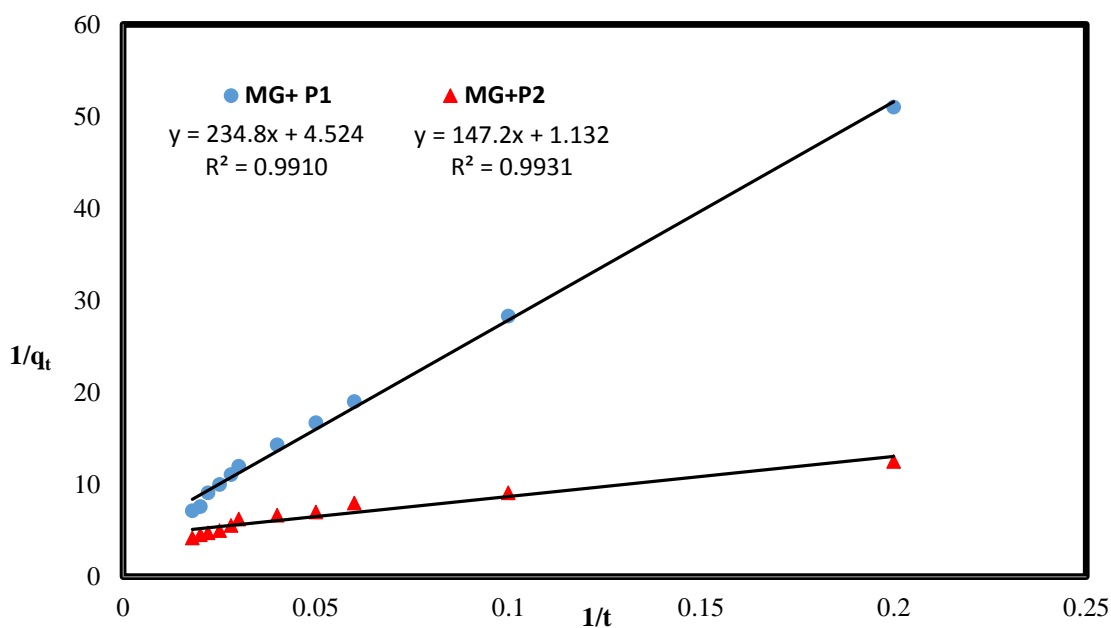
شکل ۵- نمودار t/q_t بر حسب t برای جذب سطحی رنگزای مالاشیت سبز

۲-۳-۴-۳- بررسی سینتیک شبه مرتبه دوم نوع دوم در جذب رنگزای مالاشیت سبز

برای مطالعات سینتیک جذب مدل شبه مرتبه دوم نوع دوم از فرمول زیر استفاده شد [۱۴]:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q} + \left(\frac{1}{k_{22}q e^2}\right) \frac{1}{t} \quad (5)$$

K_{22} و q را می توان توسط شیب معادله ۵ ($\frac{1}{k_{22}q e^2}$) و عرض از مبدا آن $\frac{1}{q}$ و به وسیله نمودارهای سینتیک شبه مرتبه دوم نوع دوم رسم شده (شکل ۶) به دست آورد.



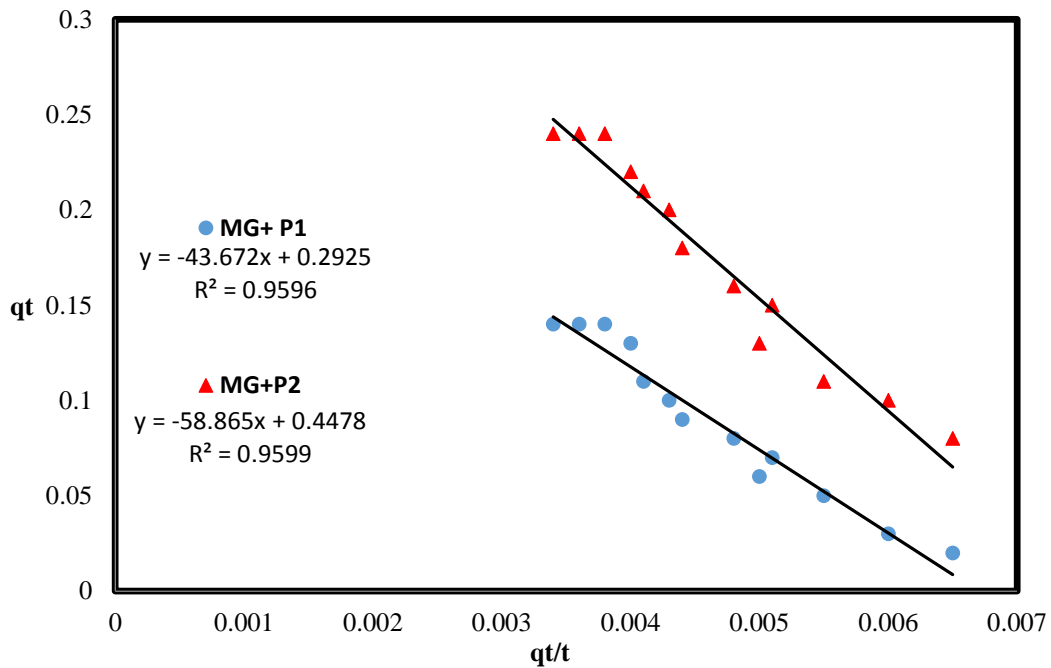
شکل ۶- نمودار $1/q_t$ بر حسب $1/t$ برای جذب سطحی رنگزای مالاویت سبز

۲-۳-۴-۲-۴- بررسی سینتیک شبه مرتبه دوم نوع سوم در جذب رنگزای مالاویت سبز

برای مطالعات سینتیک جذب مدل شبه مرتبه دوم نوع سوم از فرمول زیر استفاده شد [۱۵]:

$$q_t = q - \left(\frac{1}{k_{qe}}\right) \frac{qt}{t} \quad (۶)$$

K_{23} و q را می توان توسط شیب معادله ۶، $\left(\frac{1}{k_{22qe2}}\right)$ و عرض از مبدا آن q و به وسیله نمودارهای سینتیک شبه مرتبه دوم نوع سوم رسم شده (شکل ۷) به دست آورد.



شکل ۷- نمودار qt بر حسب qt/t برای جذب سطحی رنگزای مالاویت سبز

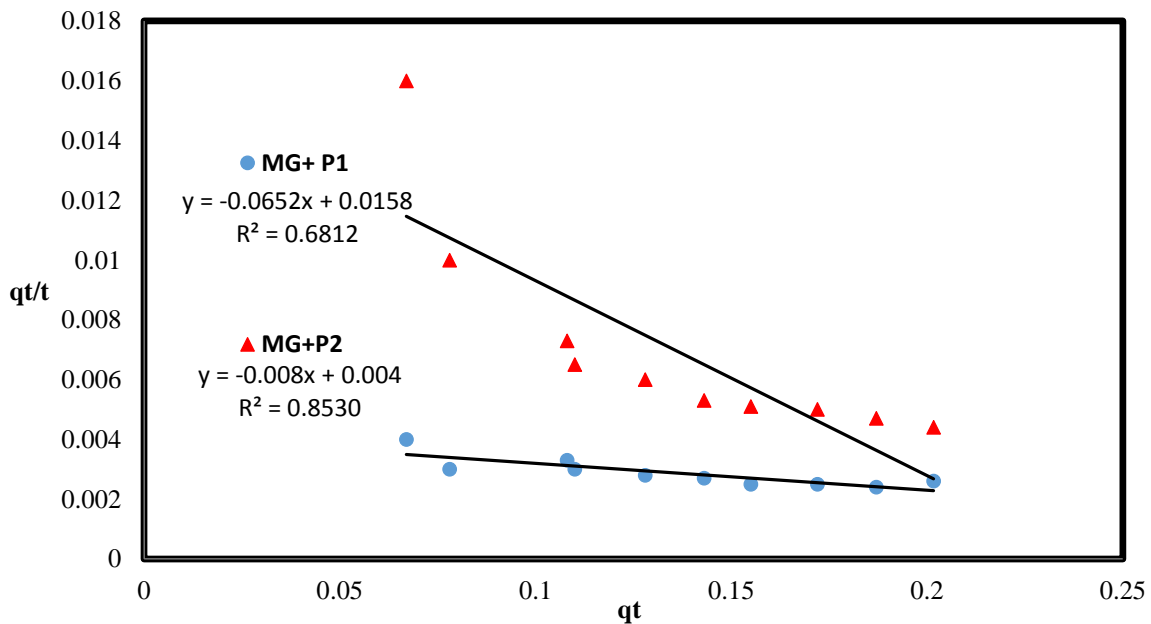
۲-۳-۴- بررسی سینتیک شبه مرتبه دوم نوع چهارم در جذب رنگزای مالاویت سبز

برای مطالعات سینتیک جذب مدل شبه مرتبه دوم نوع چهارم از فرمول زیر استفاده شد [۲۰-۱۶]:

$$\frac{qt}{t} = kq_e^2 + kq_e \quad (7)$$

q و K₂₄ را می توان توسط شیب معادله ۷ (k) و عرض از مبدا آن (kq_e²) و به وسیله نمودارهای سینتیک شبه مرتبه دوم نوع

چهارم رسم شده (شکل ۸) به دست آورد.



شکل ۸- نمودار qt/t بر حسب qt برای جذب سطحی رنگزای مالاویت سبز

با استفاده از مقادیر شیب و عرض از مبدأ به دست آمده از معادلات خط ۴ تا ۷ و هر یک از نمودارهای شکل های ۶ تا ۹ می توان مقادیر K ، q و R به دست آورد. نتایج حاصل از بررسی داده های تجربی مربوط به آزمایش جذب سطحی رنگزای مالاشیت سبز بر روی جاذب های ذکر شده با مدل سینتیک شبه دوم نوع اول تا نوع چهارم در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۲. مقادیر سینتیک شبه مرتبه دوم، نوع اول تا چهارم برای جذب سطحی رنگزای مالاشیت سبز

مدل	شکل خطی	نمودار	پارامترها	جاذب	
				P1	P2
Type 1	$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_{21}q_e^2} + \frac{1}{q}t$	t/q_t vs. t	q	0.237	0.338
			K_{21}	0.095	0.109
			R^2	0.9242	0.9442
			ARE (%)	2.94	3.01
Type 2	$\frac{1}{qt} = \frac{1}{q} + \left(\frac{1}{k_{22}q_e^2}\right)\frac{1}{t}$	$1/q_t$ vs. $1/t$	q	0.221	0.341
			K_{22}	0.088	0.066
			R^2	0.9910	0.9931
			ARE (%)	1.15	1.47
Type 3	$qt = q - \left(\frac{1}{k_{23}q_e}\right)\frac{q_t}{t}$	q_t vs. q_t/t	q	0.298	0.472
			K_{23}	0.074	0.033
			R^2	0.9596	0.9599
			ARE (%)	3.84	3.65
Type 4	$\frac{qt}{t} = kq_e^2 + k q_t$	q_t/t vs. q_t	q	0.567	0.707
			K_{24}	0.031	0.008
			R^2	0.6812	0.8530
			ARE (%)	3.49	3.45

P1: MWCNT-COOH-Cellulose; P2: MWCN T-COOH-Cellulose-MgO

۲-۳-۴-۲-۵- بررسی سینتیک مدل الوویج در جذب رنگزای مالاشیت سبز:

به طور کلی، معادله سینتیک مدل الوویج براساس ظرفیت جذب جاذب است، بیشتر برای سینتیک جذب های شیمیایی و

سیستمهای دارای سطوح ناهمگن قابل اجرا است و به فرم زیر ارائه می شود [۲۵-۲۱]:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q^2) \quad (8)$$

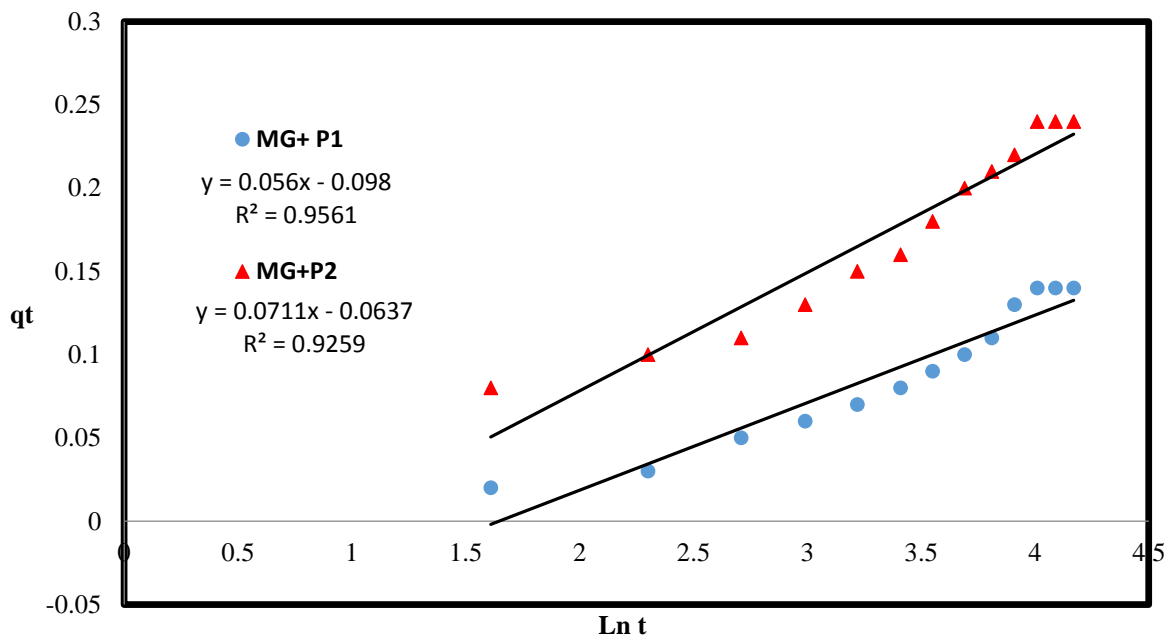
فرم خطی این معادله به صورت زیر ارائه می شود [۳۰-۲۶]:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (9)$$

در معادله ۹، β ثابت الوویج و α مقدار رنگزا جذب شده توسط جاذب می باشد.

α و β را می توان توسط شیب معادله ۹ ($\frac{1}{\beta}$) و عرض از مبدأ آن ($\frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta)$) و به وسیله نمودارهای سینتیک مدل الوویج رسم شده

(شکل ۹) به دست آورد.



شکل ۹ - نمودار qt بر حسب Ln t برای جذب سطحی رنگزای مالاویت سبز

با استفاده از مقادیر شیب و عرض از مبدأ به دست آمده از معادله ۹، هر یک از نمودارهای شکل ۹ می توان مقادیر α ، β و R را به دست آورد. نتایج حاصل از بررسی داده های تجربی مربوط به آزمایش جذب سطحی رنگزای مالاویت سبز بر روی جاذب های ذکر شده با مدل سینتیک الویچ در جدول ۳ آورده شد.

بر اساس نتایج بدست آمده از بررسی های سینتیک جذب سطحی رنگزای مالاویت سبز، با استفاده از مدل سینتیک شبه مرتبه اول، چهار نوع از مدل سینتیک شبه مرتبه دوم (نوع اول، دوم، سوم و چهارم) و مدل سینتیک الویچ و با توجه به ضرایب همبستگی و خطای متوسط میانگین، فرایند انجام شده با مدل سینتیک شبه مرتبه دوم مطابقت بیشتری را نشان می دهد.

جدول ۳. مقادیر سینتیک مدل الویچ به دست آمده برای جذب سطحی رنگزای مالاویت سبز

مدل	شکل خطی	نمودار	پارامترها	جاذب	
				P1	P2
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln \alpha \beta + \frac{1}{\beta} \ln t$	q_t vs. $\ln t$	α	0.106	0.147
			β	17.85	16.67
			R^2	0.9561	0.9259
			ARE (%)	4.13	4.64

P1: MWCNT-COOH-Cellulose; P2: MWCN T-COOH-Cellulose-MgO

۲-۳-۵- مطالعات ترمودینامیکی جذب رنگزای مالاویت سبز

دما یک عامل مهم در میزان جذب می باشد. پارامترهای ترمودینامیک جذب برای بررسی دمای واکنش است و همچنین تعیین می کنند که آیا فرایند جذب به صورت خود به خودی بوده است یا خیر، تغییرات انرژی آزاد گیبس ΔG° تعیین کننده ی خود به خودی بودن واکنش شیمیایی می باشد. بنابراین از این پارامتر برای این ویژگی واکنش شیمیایی استفاده شد. همچنین دو

فاکتور آنتالپی ΔH° و آنتروپی ΔS° فرآیند جذب سطحی تعیین شد. به این منظور با استفاده از معادلات زیر، نمودار مربوط به آن را رسم شد [۳۱-۳۴].

$$\Delta G^\circ = -RT \ln (K_{eq} = \quad (10)$$

$$q_e/C_e)$$

$$\ln (K_{eq} = q_e/C_e) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (11)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (12)$$

R ثابت گاز ها است که معادل ۸/۳۱۴ J/mol.K می باشد. T دما و بر حسب (K) می باشد. b ثابت تعادل است. با استفاده از

معادله (۱۱) نمودار ها را رسم شد و با توجه به معادله خط به دست آمده از نمودار ، از شیب خط برای تعیین ΔH° و از عرض

ازمبدأ آن برای تعیین ΔS° استفاده شد، و نتایج حاصل استفاده از معادله (۱۲) در جدول (۴) نشان داده شد.

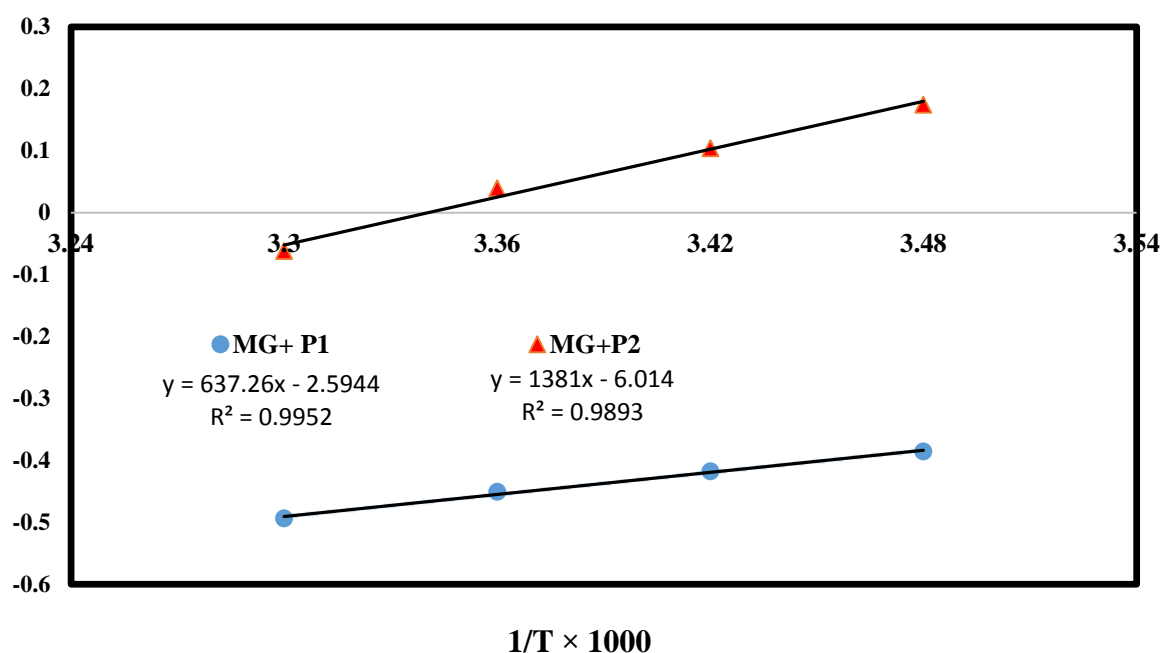
ΔH ، ΔS و ΔG را می توان توسط شیب معادله ۱۱ ($\frac{\Delta H^\circ}{R}$) و عرض از مبدأ آن ($\frac{\Delta S^\circ}{R}$) و به وسیله نمودار ترمودینامیک رسم شده

(شکل ۱۰) به دست آورد.

جدول ۴. مقادیر ΔH ، ΔS و ΔG در دماهای مختلف برای فرایند جذب سطحی رنگزای مالاشیت سبز

P1: MWCNT-COOH-Cellulose; P2: MWCN T-COOH-Cellulose-MgO

جاذب	دما(کلوین)	پارامترها		
		ΔS° (J / mol K)	ΔH° (kJ / mol)	ΔG° (kJ / mol)
P ₁	288	22	5.296	-1.04
	293			-1.15
	298			-1.26
	303			-1.37
P ₂	288	50	11.482	-2.918
	293			-3.168
	298			-3.418
	303			-3.668



شکل ۱۰- نمودار $\ln q_c / C$ بر حسب $1/T$ برای جذب سطحی مالاشیت سبز

با استفاده از مقادیر شیب و عرض از مبدأ به دست آمده از معادله ۱۱، ۱۲ و شکل ۱۱ می توان مقادیر ΔH ، ΔS و ΔG را به دست آورد. نتایج حاصل از بررسی داده‌های تجربی مربوط به آزمایش جذب سطحی رنگزای مالاشیت سبز بر روی جاذب های ذکر شده با مدل ترمودینامیک در جدول ۴ آورده شد. با توجه به مقادیر به دست آمده از جدول ترمودینامیک جذب رنگزای های مالاشیت سبز توسط جاذب ها به صورت گرماگیر و خودبه خودی می باشد.

۳- نتیجه گیری

در این پژوهش مطالعات سینتیکی و ترمودینامیکی جذب سطحی رنگزای مالاشیت سبز بر روی دو نانو کامپوزیت-MWCNT-COOH-Cellulose که آن را P1 نامیدیم و MWCNT-COOH-Cellulose-MgO که آن را P2 نامیدیم مورد بررسی قرار گرفت. زمان بهینه‌ی جذب رنگزای مالاشیت سبز توسط هردو نانو کامپوزیت، ۵۵ دقیقه به دست آمد. سینتیک جذب سطحی مالاشیت سبز، با استفاده از مدل سینتیک شبه مرتبه اول، چهار نوع از مدل سینتیک شبه مرتبه دوم (نوع اول، دوم، سوم و چهارم) و مدل سینتیک الوویچ بررسی شد که با توجه به ضرایب همبستگی و خطای متوسط میانگین، فرایند انجام شده با مدل سینتیک شبه مرتبه دوم مطابقت بیشتری داشت. اثر دما بر روی فرآیند جذب سطحی، در دماهای مختلف بین ۲۸۵ تا ۳۱۰ کلوین مورد بررسی قرار گرفت و سپس پارامترهای ترمودینامیکی شامل ΔH° ، ΔS° و ΔG° محاسبه شد که نتایج نشان دهنده گرماگیر و خود به خودی بودن فرآیند جذب سطحی رنگزای مالاشیت سبز بر روی جاذب ها بود.

۴-مراجع

- [1] V.K. Gupta, *J. Environ. Manage.*, **90** (2009) 2313.
- [2] M. Rajabi, K. Mahanpoor, O. Moradi, *Composites, Part B*, **167** (2019) 544.
- [3] W. Xiaohong, J. Chenglong, H. Bingxia, W. Yingying, H. Chen, W. Jingbo, *Chemosphere*, **206** (2018) 587.
- [4] M. Mahboobeh, V. zoha, E. hossein, *J. Of Applied Chemistry*, **51** (1398) 163, in Persian.
- [5] H. Yeit, K. Li Ming, W. M. Abdul, *J. Environ. Chem. Eng.*, **6** (2018) 4588.
- [6] M. Rajabi, K. Mahanpoor, O. Moradi, *Rsc Advances*, **7**(74) (2017) 47083.
- [7] B. Enayatpour, M. Rajabi, O. Moradi, N. Asdolehzade, A. Nayak, S. Agarwal, V. K. Gupta, *J. Mole. Liq.*, **254** (2018) 93.
- [8] D. Shao, Z. Jiang, X. Wang, J. Li, Y. Meng. *J. Phys. Chem.*, **29** (2009), 860.
- [9] M. Rajabi, O. Moradi, M. Sillanpää, K. Zare, A. M. Asiri, S. Agarwal, V. K. Gupta, *J. Mol Liq*, **293** (2019) 111484.
- [10] M.S. Khalili, K. Zare, O. Moradi, M. Sillanpää, *J. Nanostruct. Chem.*, **8** (2018) 103.
- [11] M. Yari, M. Rajabi, O. Moradi, A. Yari, M. Asif, S. Agarwal, V.K. Gupta, *J. Mol. Liq*, **209** (2015) 50.
- [12] Y.S. Ho, G. McKay, *Process Biochem*, **34** (1999) 451.
- [13] D. Robati, M. Rajabi, O. Moradi, F. Najafi, I. Tyagi, S. Agarwal, V. K. Gupta, *J. Mol. Liq*, **214** (2016) 259.
- [14] M. Yari, M. Norouzi, A. Hossein Mahvi, M. Rajabi, A. Yarie, O. Moradie, Tyagifi, V.K. Gupta, *Water Treat*, **57** (2016) 11195.
- [15] S. Senthilkumar, P. Kalaamani, K. Porkodi, P.R. Varadarajan, C.V. Subburaam, *Bioresource Technology*, **97** (2006)1618.
- [16] D. Robati, S. Bagheriyan, M. Rajabi, O. Moradi, A. Ahmadi Peyghan, *Phys. E (Amsterdam, Neth.)*, **83** (2016) 1.
- [17] D. Robati, S. Bagheriyan, M. Rajabi, *Int. Nano Lett*, **5** (3) (2019) 179.
- [18] Sh. Afsaneh, Z. Shirin, H. Sayyed Hossein, *J. Of Civil Engineering*, **16**(2) (1395) 161, in persian.
- [19] S. Agnihotri, R. Singhal, *J. Polym. Environ*, **27** (2) (2019) 372.
- [20] M. Rajabi, O. Moradi, K. Zare, *Int. Nano Lett*, **7** (1) (2019) 35.
- [21] W. Konicki, M. Aleksandrzak, D. Moszyński, E. Mijowska, *J. Colloid Interface Sci*, **496** (2017) 188.
- [22] M. Rajabi, K. Mahanpoor, O. Moradi, *J. Appl. Polym. Sci.* **136** (22) (2019) 47495. DOI: 10.1002/APP.47495.
- [23] M. Ghasemi, S. Mashhadi, M. Asif, I. Tyagi, S. Agarwal, V. K. Gupta, *J. Mol. Liq*, **213** (2016) 317.

- [24] N. Gupta, A. K. Kushwaha, M.C. Chattopadhyaya, *Arabian J. Chem*, **9** (2016) S707.
- [25] M. Rajabi, B. Mirza, K. Mahanpoor, M. Mirjalili, F. Najafi, O. Moradi, H. Sadegh, R. Shahryari-ghoshekandi, M. Asif, I. Tyagi, S. Agarwal, *J. Ind. Eng. Chem*, **34** (2016) 130.
- [26] M. Rajabi, O. Moradi, A. Mazlomifar, *Int. J. Nano Dimens*, **6(3)** (2015) 227.
- [27] B. Tanhaei, A. Ayati, M. Lahtinen, M. Sillanpaa, *Chem. Eng. J*, **259** (2015) 1.
- [28] B. Enayatpour, M. Rajabi, M. Yari, S. M. R. Mirkhan, F. Najafi, O. Moradi, A. K. Bharti, S. Agarwal, V. K. Gupta, *J. Mol. Liq*, **231** (2017) 566.
- [29] N. Marzieh, R. Fatemeh, E. Morteza, A. Sh. Seyed Morteza, *J. Of Applied Chemistry*, **52** (1398) 271, in Persian.
- [30]. M. Rajabi, O. Moradi, M. Sillanpää, K. Zare, A.M Asiri, S. Agarwal, V.K. Gupta, *J. Mol. Liq*, **293** (2019) 111484.
- [31]. D Robati, B Mirza, M Rajabi, O Moradi, I Tyagi, S Agarwal, VK Gupta, *Chem. Eng. J*, **284** (2016) 687.
- [32]. F. Najafi, O. Moradi, M. Rajabi, M. Asif, I. Tyagi, S. Agarwal, V.K. Gupta, *J. mol. liq*, **208** (2015) 106.
- [33] H. Kazemi, M. Rajabi, B. Fahimirad, *J. Of Applied Chemistry*, **53** (1398) 21, in Persian.
- [34] A. Fatemeh, M. Maryam, R. Nahid, *J. Of Applied Chemistry*, **52** (1398) 149, in Persian.

