



رنگبری رنگزای کاتیونی بازیک قرمز ۴۶ از محلول‌های آبی با استفاده از کامپوزیت سوپر جاذب زئولیت / اسید اکریلیک: بررسی ایزوترم و سینتیک جذب

آرش الماسیان^{۱*}، محمدابراهیم علیا^۲، مازیار پروین‌زاده‌گشتی^۲، غزاله چیدری‌فرد^۴

۱- دانشجوی دکترا، گروه پژوهشی رنگ و محیط زیست، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۲- استادیار، گروه پژوهشی رنگ و محیط زیست، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۳- استادیار، گروه مهندسی نساجی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرری، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۴-۱۸۱۵۵

۴- دانشجوی دکترا، مهندسی نساجی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی، یزد، ایران، صندوق پستی: ۹۱۶۸۷۱۹۶۷

تاریخ دریافت: ۹۱/۸/۸ تاریخ پذیرش: ۹۱/۱۲/۲۸ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۲/۹/۲۰

چکیده

در این پژوهش قابلیت رنگبری یک رنگزای کاتیونی از پساب‌های رنگی نساجی با استفاده از کامپوزیت سوپر جاذب زئولیت / اسید اکریلیک مورد مطالعه قرار گرفت. رنگزای بازیک قرمز ۴۶ (BR46) به عنوان رنگزای مدل انتخاب شد. خصوصیات سطحی کامپوزیت‌ها با استفاده از آزمون تبدیل فوریه زیر قرمز و میکروسکوپ الکترونی روبشی ارزیابی گردید. تاثیر متغیرهای موثر بر فرآیند رنگبری مانند مقدار جاذب، غلظت اولیه رنگزا و pH بررسی شد. ایزوترم (لانگمیر و فروندلیش) و سینتیک جذب (مرتبه اول و دوم) برای ارزیابی داده مطالعه گردید. نتایج نشان دادند که جذب رنگزای بازیک قرمز ۴۶ بر روی کامپوزیت سوپر جاذب زئولیت / اسید اکریلیک از ایزوترم لانگمیر پیروی می‌کند. همچنین سینتیک جذب رنگزا روی جاذب‌ها از سینتیک مرتبه دوم تبعیت می‌نماید. نتایج نشان دادند که کامپوزیت‌های سوپر جاذب زئولیت / اسید اکریلیک می‌توانند به عنوان یک جاذب مناسب به منظور حذف رنگزای بازیک قرمز ۴۶ از پساب‌های رنگی مورد استفاده قرار گیرند.

واژه‌های کلیدی: رنگبری، رنگزای بازیک قرمز ۴۶، زئولیت، اسید اکریلیک، ایزوترم جذب، سینتیک.

Removal of Cationic Dye Basic Red 46 from Aqueous Solutions Using a Super-absorbent Composite of Zeolite/Acrylic Acid: Isotherm and Kinetic Study

A. Almasian^{*1}, M. E. olya¹, M. Parvinzadeh², Gh. Chizari Fard³

¹ Department of Environmental Research, Institute for Color Science and Technology, Tehran, Iran, P.O. Box: 16765-654 Tehran, Iran

² Department of Textile, Islamic Azad University, Shahre Rey Branch, P. O. Box: 144-18155, Tehran, Iran

³ Department of Textile, Islamic Azad University, Yazd Branch, P. O. Box: 916871967, Yazd, Iran

Received: 29-10-2012

Accepted: 18-03-2013

Available online: 11-12-2013

Abstract

In this research, the superabsorption composite of zeolite/acrylic acid was investigated to remove the cationic dyes from textile effluent. Basic Red 46 (BR46) was used as cationic dye. The surface characteristics of composites were investigated using Fourier Transform infra-red and scanning electron microscope. The influence of process variables such as adsorbent dosage, initial dye concentration and pH were studied. The isotherm and kinetic of dye adsorption onto composites were studied. The results indicated that the data for adsorption of BR46 onto composites fitted well with Langmuir isotherms. The rates of sorption were found to conform to pseudo-second order kinetic with good correlation. Results indicated that composites could be used to remove the cationic basic dyes from contaminated watercourses. *J. Color Sci. Tech.* 7(2013), 195-203©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Dye removal, Cationic Basic Red 46, Zeolite, Acrylic acid, Adsorption isotherm, Kinetic.

۱- مقدمه

استفاده روزافزون از انواع رنگزها و آلودگی پساب رنگزا یکی از مشکلات عمده آلودگی محیط زیست می‌باشد. در حدود ۳۰۰۰ نوع رنگزا در جهان شناخته شده است [۱]. در میان آنها، رنگزهای سنتزی سمیت بالا و قابلیت تخریب پذیری کم دارند، به ویژه در برخی رنگزهای کاتیونی هنگامی که در پسابها رها می‌شوند موجب آسیب جدی به اکوسیستم می‌شود [۲]. اگرچه برخی عملیات‌های موثر و اقتصادی به منظور حذف این رنگزها انجام شده است هنوز مشکلات چشمگیری باقی مانده است.

یکی از موادی که بدین منظور مورد توجه قرار گرفته زئولیت می‌باشد. زئولیت‌ها ترکیبات بلوری بر پایه آلومینوسیلیکات هستند که دارای ساختار باز سه بعدی متشکل از صفحات چهاروجهی SiO_4 و AlO_4 هستند که توسط اتم‌های اکسیژن به یکدیگر متصل شده‌اند [۳، ۴]. سودالیت^۱ دارای ساده‌ترین ساختار می‌باشد که می‌تواند از آرایش یافتگی این واحدهای چهاروجهی در صفحات هشت‌وجهی ناقص حاصل شود. اگر این صفحات هشت‌وجهی به دو حلقه که هر کدام شامل چهار اتم اکسیژن است، متصل شوند، زئولیت نوع 4A (Linde Type A) و Sodium Zeolite A تشکیل خواهد شد. این نوع زئولیت بازتر از سودالیت با هشت محفظه بزرگ‌تر (با قطر ۱۱ آنگستروم) و هشت محفظه کوچک‌تر (با قطر ۶٫۶ آنگستروم) و حلقه‌های اکسیژن ۴٫۶ و ۸ عضوی در هر سلول واحد است [۵، ۶]. بار منفی چهارچوب زئولیت 4A توسط یون Na^+ خنثی می‌شود. دو فرمول شیمیایی ارائه شده برای زئولیت 4A یکی به صورت $Na_{12}Al_{12}Si_{12}O_{48}$ و دیگری دارای فرمول شیمیایی $Na_9Al_9Si_{38}O_{144}$ می‌باشد [۷]. یکی از روش‌های مناسب در سیستم‌های جذبی با بازده بالا استفاده از پلیمرها، از جمله پلی‌اکریلیک اسید بر روی بستر ثابت می‌باشد [۸]. پلی‌اکریلیک اسید یک پلیمر سوپرجاذب با شبکه سه بعدی و گروه‌های آب دوست است که می‌تواند مقدار زیادی مایع جذب کند و مایعات جذب شده حتی تحت فشار هم به سختی جدا می‌شوند [۹-۱۱].

در سال‌های اخیر، مطالعاتی به منظور حذف رنگزهای بازیگ استفاده از این مواد از محلول‌های آبی انجام شده است که از این موارد می‌توان به حذف رنگزای Brilliant Green از پساب‌های رنگی توسط هیدروژل کاتولین/پلی‌اکریلیک اسید اشاره نمود [۱۲]. در تحقیقات دیگری به ترتیب حذف رنگزای Basic Fuchsin با استفاده از نانوکامپوزیت لاپونیت/پلی‌اکریل آمید [۱۳] و حذف رنگزای Methyl Violet از محلول‌های آبی توسط کامپوزیت آتاپولگیت/پلی‌اکریلیک اسید/پلی‌اکریل آمید مورد بررسی قرار گرفته است [۱۴]. در این پژوهش، ضمن سنتز یک کامپوزیت سوپرجاذب جدید، کارایی این جاذب در حذف رنگزای BR46 نیز مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- بخش تجربی

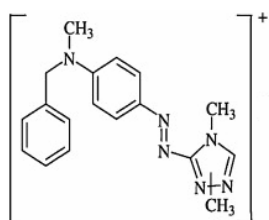
۲-۱- مواد

زئولیت 4A با فرمول شیمیایی $Na_{12}Al_{12}Si_{12}O_{48}$ از شرکت ایرانی پاکسان تهیه شد و مشخصات آن در جدول ۱ آمده است. ستیل متیل آمونیوم برماید (CTAB) $(C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3B^-)$ ، اکریلیک اسید (AA)، آمونیوم پرسولفات (APS) و کلرید سدیم (NaCl) از شرکت مرک آلمان خریداری شد.

رنگزای بازیگ قرمز ۴۶ از شرکت الوان ثابت (ایران) تهیه و بدون خلص‌سازی مورد استفاده قرار گرفته است. ساختار مولکولی رنگزا در شکل ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱: مشخصات زئولیت 4A.

نوع	حفره (قطر)	نسبت Si/Al	حفره‌ها / کانال‌ها
LTA (A Zeolite)	۸- حلقه: ۰٫۴۱ نانومتر	~۱	کروی سه‌بعدی، حفره‌ها ۱٫۱۴ نانومتر



شکل ۱: ساختار مولکولی بازیگ قرمز ۴۶.

۲-۲- روش کار

سنتز کامپوزیت‌های زئولیت - اکریلیک اسید

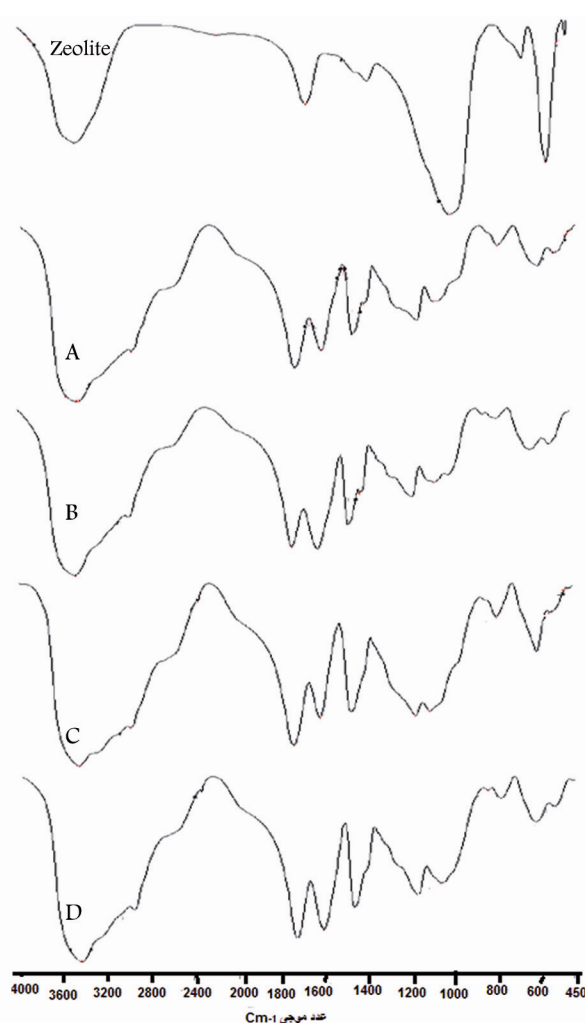
تهیه کامپوزیت‌های زئولیت - اکریلیک اسید توسط یک روش دومرحله‌ای انجام شده است. در مرحله اول، ۲ گرم زئولیت توسط ۱۰٪ وزنی سطح فعال کاتیونی (CTAB) (۷۰٪) و ۱۰٪ وزنی کلرید سدیم (NaCl) به عنوان پراکنش‌کننده به مدت ۳ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد هم‌زده شد. سپس چندین مرتبه با آب مقطر شسته و توسط سانتریفوژ جداسازی شدند. خمیر مرطوب به دست آمده در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. در مرحله دوم، به ترتیب ۶ و ۴ میلی‌لیتر اکریلیک اسید، ۱٫۵ و ۰٫۸ گرم آمونیوم پرسولفات به زئولیت ثانویه اضافه شدند و با یک هم‌زن مغناطیسی در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد در زمان‌های مختلف (۳ و ۴ ساعت) به منظور انجام پلیمریزاسیون به هم خوردند. در نهایت، تمام نمونه‌ها بمنظور حذف منومرهای اضافه با آب مقطر شستشو و توسط سانتریفوژ جداسازی شده و در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند.

1- Sodalite

مشهود است [۱۵] که نشان‌دهنده قرارگیری موفقیت‌آمیز اکریلیک اسید بر روی سطح زئولیت است.

۳-۱-۲- بررسی‌های میکروسکوپی

میکروسکوپ الکترونی روبشی وسیله‌ای مناسب برای بررسی ریخت‌شناسی و شکل ظاهری جاذب می‌باشد. این دستگاه برای تعیین شکل ذره، تخلخل و توزیع اندازه ذره مفید می‌باشد. شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی کامپوزیت‌های مختلف زئولیت / اسید اکریلیک را نشان می‌دهد. از تصاویر می‌توان ساختار شبکه‌ای متخلخل را ملاحظه کرد. این ساختار دارای گروه‌های آبدوستی است که می‌توانند مقدار زیادی محلول آلی را جذب کنند و این محلول آلی به سختی و تحت فشار یا حرارت حذف می‌شود که این خصوصیت منحصر به فرد پلیمرهای سوپر جاذب می‌باشد [۱۶، ۹].



شکل ۲: طیف انتقال FTIR: زئولیت خالص، (A) ۶ میلی‌لیتر AA + ۰.۵ گرم APS و (B) ۴ میلی‌لیتر AA + ۰.۸ گرم APS و (C) ۶ میلی‌لیتر AA + ۱.۵ گرم APS و (D) ۴ میلی‌لیتر AA + ۰.۸ گرم APS و ۳ ساعت.

شناسایی

خصوصیات شیمیایی کامپوزیت‌های مختلف با استفاده از اسپکتروفوتومتر Nicolet ThermoNicolet NEXUS 870 FTIR (Instrument Corp., USA) بررسی شده است. بررسی ریخت‌شناسی سطح ذرات توسط یک میکروسکوپ الکترونی (SEM, LEO1455VP, ENGLAND) انجام شده است.

آزمون‌های رنگبری

رنگزای بازیک قرمز ۴۶ (BR46) با طول موج بیشینه ۵۳۰ نانومتر به عنوان آلاینده برای ارزیابی ظرفیت جذب کامپوزیت‌های زئولیت - اسید اکریلیک انتخاب شد. ۰.۵ گرم از کامپوزیت‌های زئولیت - اسید اکریلیک به ۵۰ میلی‌لیتر محلول رنگ BR46 با غلظت ۲۰ ppm اضافه شد. یک هم‌زن مغناطیسی به منظور اطمینان از مخلوط شدن کامل رنگزا و کامپوزیت‌ها استفاده شده است. مقادیر pH سوسپانسیون‌ها در سطح مورد نظر با NaOH و H₂SO₄ تنظیم شد. اسپکتروفوتومتر UV تک پرتویی (CECIL CE2021) برای اندازه‌گیری جذب با استفاده از سل شیشه‌ای به طول یک سانتی‌متر به کار رفته است. مقدار رنگبری (Dec %) به عنوان تابعی از زمان براساس رابطه ۱ تعریف شده است.

$$\text{Dec}\% = [(A_0 - A) / A_0] * 100 \quad (1)$$

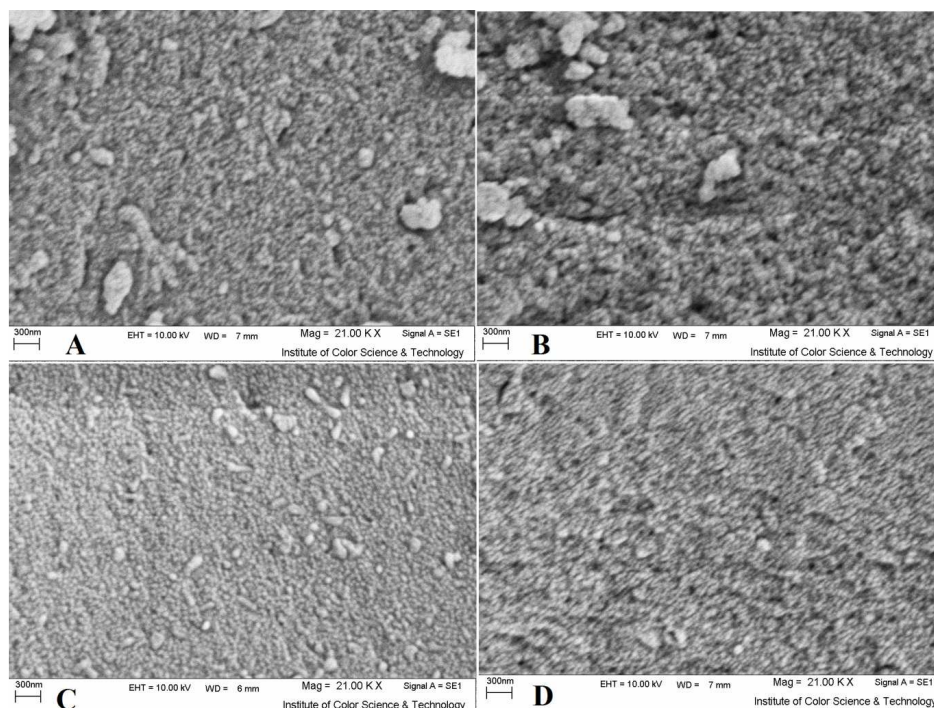
که A و A₀ غلظت رنگزا در t و t=0 می‌باشد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی خصوصیات کامپوزیت‌ها

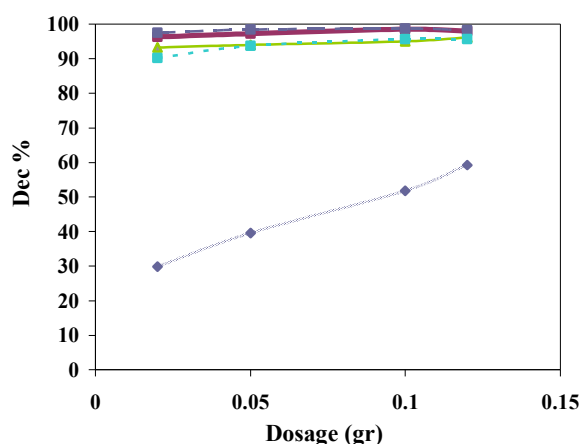
۳-۱-۱- آزمون تبدیل فوریه زیر قرمز

به منظور بررسی خصوصیات شیمیایی کامپوزیت‌ها، طیف زیر قرمز برای زئولیت و کامپوزیت‌های سوپر جاذب (B-D) مختلف تعیین شده است (شکل ۲). پیک در ناحیه ۳۴۴۹.۵ cm⁻¹ در طیف زئولیت مربوط به ارتعاشات کششی پیوند O-H موجود در سطح است. پیک‌های ۱۶۶۲، ۱۸۰۳، ۱۸۰۳، ۱۶۱، ۶۷۱، ۶۱، ۵۵۵، ۴۸ cm⁻¹ به ترتیب مربوط به حضور مولکول‌های آب، باندهای Si-O-Al، Si-O-Si، Si-O و Si-O-Si می‌باشد. باند جذبی مربوط به پیوند O-H کششی در محدوده ۳۱۰۰-۳۵۰۰ cm⁻¹ در طیف تمامی کامپوزیت‌ها به وضوح دیده می‌شود. پیک مربوط به ارتعاشات کششی CH₃ کامپوزیت‌ها در ناحیه ۲۹۶۴ cm⁻¹ مشاهده می‌شود. پیک‌های مربوط به ارتعاشات خمشی CH₂، ارتعاشات خمشی CH₃، ارتعاشات خمشی خارج از صفحه CH و ارتعاشات ناشی از تغییر شکل خارج از صفحه پیوند CH برای کامپوزیت‌ها به ترتیب در نواحی ۱۴۷۱، ۴۳، ۱۴۱۵، ۶۳، ۸۰۷، ۸۱ و ۶۲۲، ۰۴ cm⁻¹ مشاهده شده است. پیک مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C=O مربوط به گروه COOH برای کامپوزیت‌ها در ناحیه ۱۷۲۹



شکل ۳: تصاویر SEM: (A) ۶ میلی لیتر AA + ۱,۵ گرم APS و ۴ ساعت، (B) ۴ میلی لیتر AA + ۰,۸ گرم APS و ۴ ساعت، (C) ۶ میلی لیتر AA + ۱,۵ گرم APS و ۳ ساعت، (D) ۴ میلی لیتر AA + ۰,۸ گرم APS و ۳ ساعت.

میزان اسید اکریلیک تعداد مکان‌های جذب بر روی سطح افزایش می‌یابد که موجب جذب بیشتر رنگزا توسط کامپوزیت‌ها می‌شود، همچنین می‌توان بیان کرد که زمان پلیمریزه شدن (۳ و ۴ ساعت) تاثیر کمی در حذف رنگزا توسط کامپوزیت‌ها داشته است.



شکل ۴: تاثیر مقدار جاذب بر میزان حذف رنگزای کاتیونی BR46 توسط زئولیت و کامپوزیت‌های مختلف: (Z) زئولیت خام، (A) ۶ میلی لیتر AA + ۱,۵ گرم APS و ۴ ساعت، (B) ۴ میلی لیتر AA + ۰,۸ گرم APS و ۴ ساعت، (C) ۶ میلی لیتر AA + ۱,۵ گرم APS و ۳ ساعت، (D) ۴ میلی لیتر AA + ۰,۸ گرم APS و ۳ ساعت.

۲-۳-۲-۳ حمام جذب و مطالعه رنگبری

۱-۲-۳-۳ تاثیر میزان جاذب

تاثیر مقدار جاذب مصرفی بر بازده حذف ماده رنگزای BR46 بعد از گذشت یک ساعت در شکل ۴ آورده شده است. در این آزمایش‌ها غلظت اولیه ماده رنگزا ۲۰ ppm می‌باشد. با افزایش مقدار جاذب مصرفی میزان حذف افزایش یافته است که به دلیل افزایش تعداد جایگاه‌های جذبی موجود در مقابل مقدار ثابتی از غلظت رنگزا می‌باشد. با افزایش مقدار جاذب، احتمال ایجاد برهم‌کنش بین ذرات جاذب افزایش می‌یابد که منجر به کاهش میزان جذب می‌شود [۱۷]. از مقایسه میزان جذب جاذب‌ها با زئولیت خام این مطلب قابل درک می‌باشد که درصد جذب در حدود ۴۰٪ افزایش یافته است، زیرا پس از اصلاح زئولیت با اسید اکریلیک تعداد مکان‌های فعال جذب به مراتب بیشتر و موثرتر گردیده است.

۲-۲-۳-۳ تاثیر کامپوزیت‌های مختلف

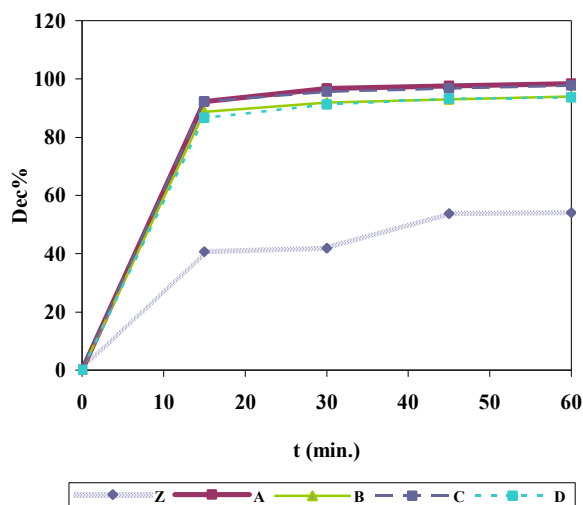
تاثیر کامپوزیت‌های مختلف و زئولیت خام روی حذف BR46 در شکل ۵ نشان داده شده است. این شکل نشان می‌دهد که در حضور کامپوزیت‌های زئولیت/اسید اکریلیک بیشتر از ۹۵٪ رنگزا در مدت ۶۰ دقیقه از محلول آبی حذف شده است که در مقایسه با زئولیت خام بهبود قابل توجهی داشته است. می‌توان اظهار داشت که با افزایش

۳-۲-۳- تأثیر غلظت اولیه رنگزای BR46

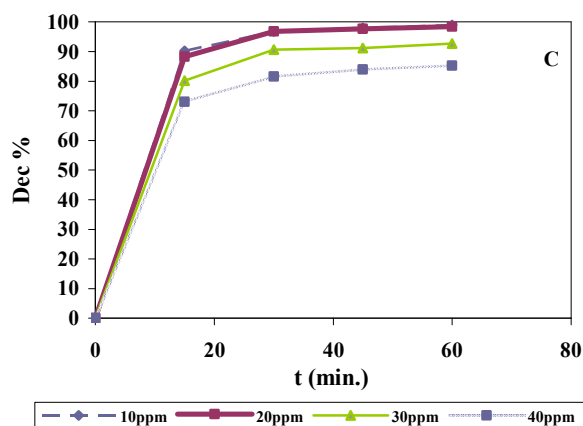
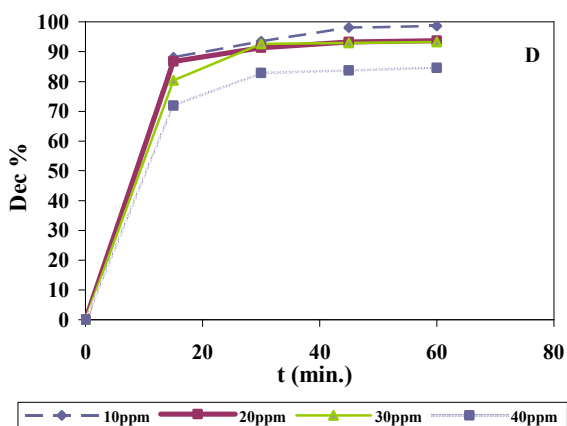
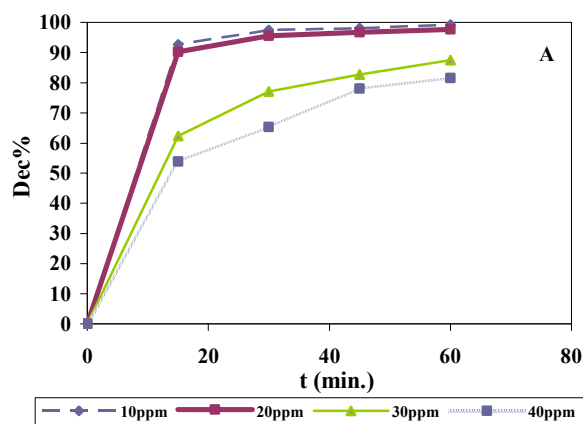
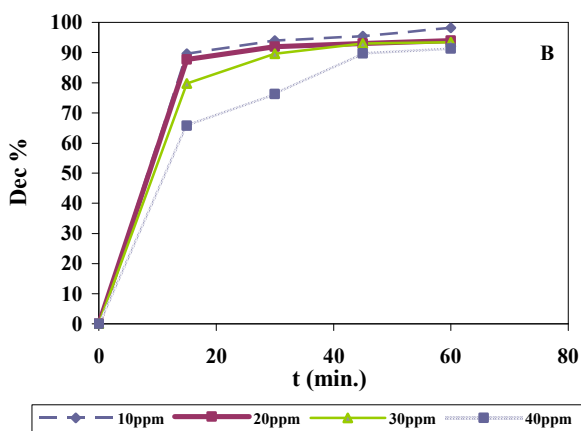
تأثیر مقدار غلظت اولیه رنگزا در غلظت‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ ppm از رنگزا و ۰,۰۵ گرم از جاذب‌های مختلف در مدت یک ساعت در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود با افزایش غلظت اولیه محلول، در صد حذف رنگزا کاهش یافته است که به این دلیل است که با افزایش غلظت رنگزا بین مولکول‌های رنگزا دافعه ایجاد شده و از جذب شدن آنها توسط جاذب جلوگیری می‌شود.

۳-۲-۳- اثر pH

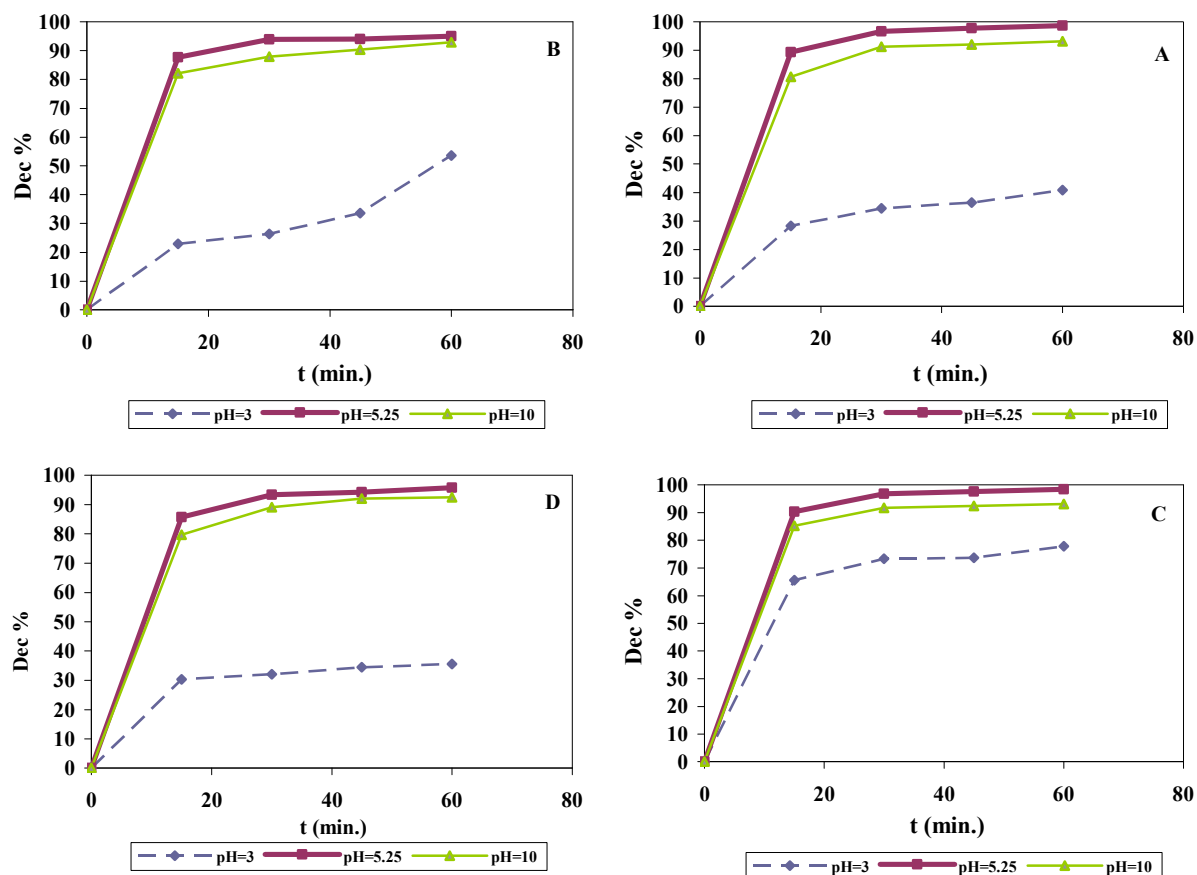
pH محلول رنگزا، در کل فرآیند و ظرفیت جذب نقش مهمی دارد و نه تنها بار سطحی جاذب را تحت تأثیر قرار می‌دهد بلکه درجه یونیزاسیون مواد موجود در محلول و تفکیک گروه‌های عاملی روی مکان‌های فعال جذب را هم متاثر می‌کند و همچنین شیمی محلول را نیز تحت تأثیر قرار می‌دهد. بررسی تأثیر pH بر حذف رنگزای BR46 در غلظت ثابت ۲۰ ppm از رنگزا، ۰,۰۵ گرم از جاذب‌های مختلف، pHهای ۳، ۵، ۷ و ۱۰ در مدت زمان ثابت تماس ۶۰ دقیقه در شکل ۷ نشان داده شده است.



شکل ۵: تأثیر کامپوزیت‌های مختلف بر روی رنگبری BR46 (Z: ژئولیت خالص، A) ۶ میلی لیتر AA + ۱,۵ گرم APS و ۴ ساعت، B) ۴ میلی لیتر AA + ۰,۸ گرم APS و ۴ ساعت، C) ۶ میلی لیتر AA + ۱,۵ گرم APS و ۳ ساعت، D) ۴ میلی لیتر AA + ۰,۸ گرم APS و ۳ ساعت.



شکل ۶: اثر غلظت اولیه BR46 روی رنگبری در زمان‌های مختلف (A: ۶ میلی لیتر AA + ۱,۵ گرم APS و ۴ ساعت، B) ۴ میلی لیتر AA + ۰,۸ گرم APS و ۴ ساعت، C) ۶ میلی لیتر AA + ۱,۵ گرم APS و ۳ ساعت، D) ۴ میلی لیتر AA + ۰,۸ گرم APS و ۳ ساعت.



شکل ۷: اثر pH روی رنگبری BR46 در زمان‌های مختلف (A: ۶ میلی‌لیتر AA + ۱٫۵ گرم APS و ۴ ساعت، B: ۴ میلی‌لیتر AA + ۰٫۸ گرم APS و ۴ ساعت، C: ۶ میلی‌لیتر AA + ۱٫۵ گرم APS و ۳ ساعت، D: ۴ میلی‌لیتر AA + ۰٫۸ گرم APS و ۳ ساعت).

در تئوری لانگمیور، جذب در یک مکان‌های همگن خاص در داخل جاذب اتفاق می‌افتد. در معادله لانگمیور (رابطه ۲) و فرم خطی آن (رابطه ۳)، q_e مقدار رنگزای جذب شده روی کامپوزیت‌ها در حالت تعادل، C_e غلظت تعادلی محلول رنگی، K_L ثابت تعادل و Q_0 حداکثر ظرفیت جذب است.

$$q_e = Q_0 K_L C_e / (1 + K_L C_e) \quad (2)$$

$$C_e / q_e = 1 / K_L Q_0 + C_e / Q_0 \quad (3)$$

در ایزوترم فرویندلیش، یک سطح ناهمگن با توزیع ناپیکنواختی از گرمای جذب در روی سطح فرآیند جذب را انجام می‌دهد. در رابطه فرویندلیش (رابطه ۴) و فرم خطی آن (رابطه ۵)، K_f ظرفیت جذب در غلظت واحد و n شدت جذب سطحی می‌باشد.

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

$$\log q_e = \log K_f + (1/n) \log C_e \quad (5)$$

همان‌طور که در نمودارها ملاحظه می‌شود بازده جذب در شرایط طبیعی نسبت به بازده جذب در سایر شرایط بیشتر است. فعل و انفعالات جذب ارائه شده برای کامپوزیت‌های مختلف به این صورت است که در pH کم (محیط اسیدی) چگالی بار مثبت بر روی سطح افزایش یافته و به دلیل دافعه الکترواستاتیکی بین یون مثبت رنگزا و بار مثبت سطح کامپوزیت‌ها، میزان رنگبری کم شده است. در pH قلیایی احتمالاً مولکول‌های رنگزا توسط یون‌های SO_4^{2-} پوشیده می‌شوند [۲۲]، همچنین احتمال می‌رود که مولکول رنگزا با یون‌های OH^- هیدروکسیل موجود در حمام تشکیل کمپلکس داده و تمایلش به جذب کاهش یابد.

۳-۲-۴- ایزوترم جذب

مدل‌های ایزوترم به منظور ارائه دیدگاهی راجع به سازوکار جذب، خواص سطحی، تمایل جاذب و توصیف داده‌های تجربی جذب به کار می‌روند. دو رابطه‌ای که کاربرد زیادی برای توصیف ایزوترم‌های جذب در سیستم‌های جامد/مایع دارند معادلات لانگمیور و فرویندلیش هستند [۱۸، ۱۹، ۲۳، ۲۴].

۳-۲-۵- سینتیک جذب

به منظور تهیه اطلاعاتی در مورد عوامل موثر بر سرعت واکنش، ارزیابی سینتیک ضروری می‌باشد. دو مدل سینتیکی که به طور گسترده در منابع برای فرآیند جذب به کار می‌روند شامل مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم می‌باشد. برای ارزیابی سازوکار جذب، ثابت‌های جذب سطحی را می‌توان با استفاده از رابطه سینتیک شبه مرتبه اول که بر مبنای ظرفیت جامد و رابطه سینتیک شبه مرتبه دوم که بر مبنای جذب فاز جامد می‌باشد تعیین کرد [۲۰، ۲۱، ۲۳، ۲۴]. فرم خطی مدل سینتیک شبه مرتبه اول به صورت رابطه ۶ است.

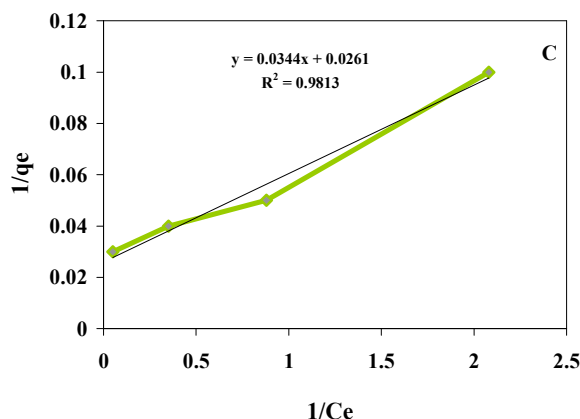
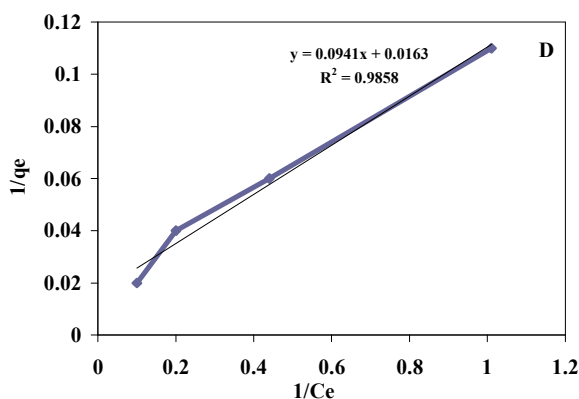
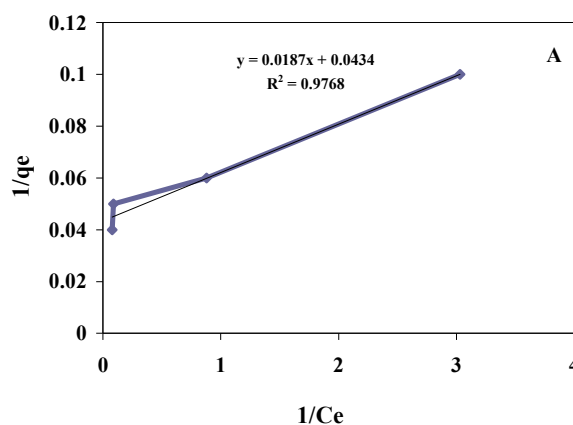
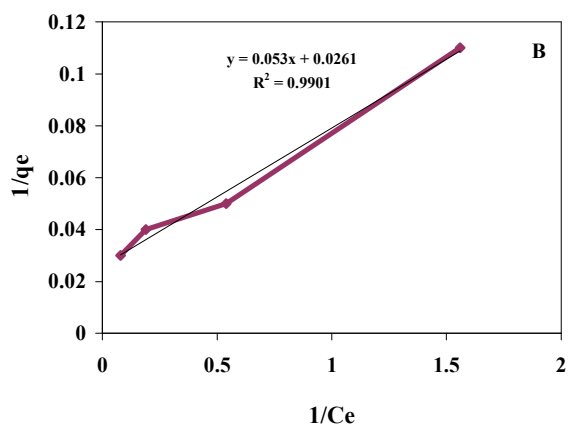
$$\text{Log}(q_e - q_t) = \log(q_e) - (K_1 / 2.303) t \quad (6)$$

که q_e میزان رنگزای جذب شده در حالت تعادل (mg g^{-1})، q_t میزان رنگزای جذب شده در زمان t (mg g^{-1}) و K_1 ثابت تعادلی سرعت سینتیک شبه مرتبه اول (min^{-1}) است.

ضرایب ایزوترم‌های لانگمیور و فرویندلش و ضریب همبستگی برای جذب ماده رنگزا بر روی کامپوزیت‌های مختلف در جدول ۲ ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهند که فرآیند جذب غالباً تطابق بهتری با ایزوترم لانگمیور را نشان می‌دهد. این بدان معنی است که جذب رنگزا در مکان‌های همگن رخ داده است. نمودار $1/q_e$ بر حسب $1/C_e$ در شکل ۸ برای جاذب‌های مختلف نشان داده شده است که ایزوترم لانگمیور را برای رنگزای BR46 تایید می‌کند.

جدول ۲: ضرایب ایزوترم‌های خطی برای جذب رنگزا بر روی کامپوزیت‌های مختلف.

	فرویندلش			لانگمیور		
	R^2	n	K_F	R^2	K_L	Q_0
A	۰,۸۱۶۷	۴,۲۴	۱۴,۳۶	۰,۹۷۶۸	۲,۳۲	۲۳,۰۴
B	۰,۹۵۹۱	۲,۱۴	۱۲,۱۲	۰,۹۹۰۱	۰,۴۹	۳۸,۳۱
C	۰,۹۶۱۵	۱,۷۱	۱۵,۶۰	۰,۹۸۱۳	۰,۷۶	۳۸,۳۱
D	۰,۹۹۹۲	۲,۵۵	۱۳,۱۹	۰,۹۸۵۸	۰,۱۷	۶۱,۳۴



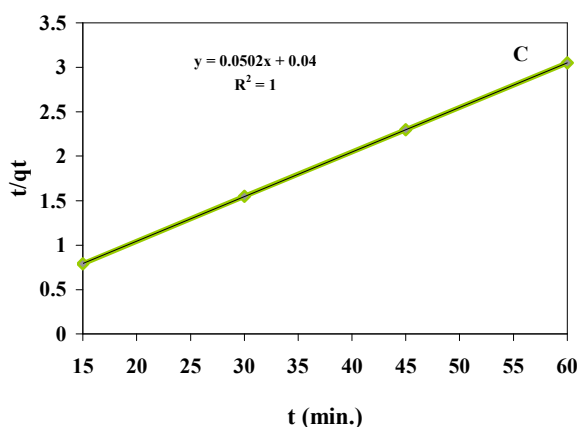
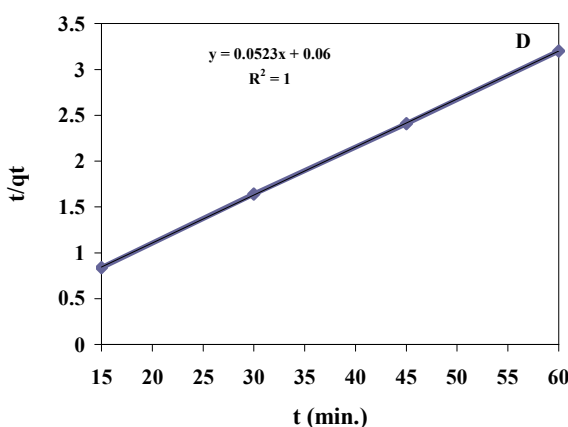
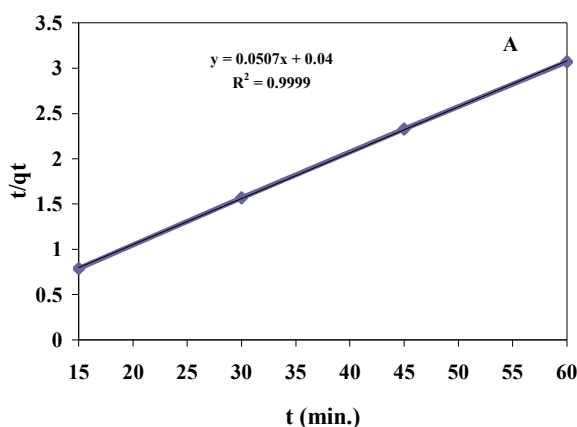
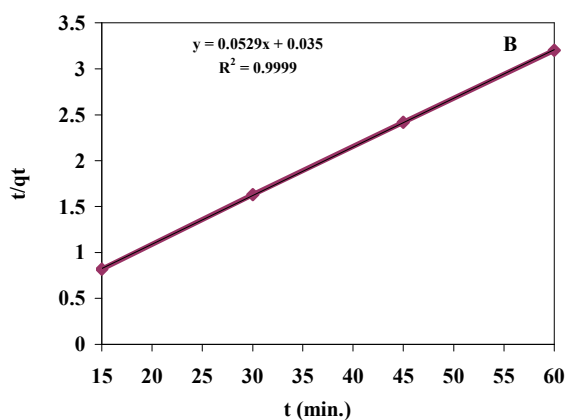
شکل ۸: ایزوترم خطی لانگمیور برای جذب رنگزای BR46 بوسیله کامپوزیت‌های مختلف (A: ۶ میلی لیتر AA + ۱,۵ گرم APS و ۴ ساعت، B: ۴ میلی لیتر AA + ۰,۸ گرم APS و ۳ ساعت، C: ۶ میلی لیتر AA + ۱,۵ گرم APS و ۴ ساعت، D: ۴ میلی لیتر AA + ۰,۸ گرم APS و ۳ ساعت).

سینتیک مرتبه دوم می‌توان تقریب زد (شکل ۹). مقادیر K_1 , K_2 , R^2 و q_e برآورد شده در جدول ۳ نشان داده شده است. با مقایسه ضرایب همبستگی معادلات بالا مشخص می‌شود که میزان تبعیت تعادل جذب از سینتیک شبه درجه دو بیشتر است. بدین ترتیب می‌توان نتیجه گرفت که قسمت اعظم جذب در تمام کامپوزیت‌ها به صورت جذب شیمیایی انجام گرفته است.

فرم خطی مدل سینتیک مرتبه دوم رابطه ۷ است، که q_e میزان رنگزای جذب شده در حالت تعادل (mg g^{-1}) و K_2 ثابت تعادلی سرعت سینتیک شبه مرتبه دوم (g/mg min^{-1}) است.

$$t/q_t = 1 / K_2 q_e^2 + (1 / q_e) t \quad (7)$$

حالت خطی بین t/q_t و زمان (t) برای غلظت‌های مختلف از رنگزا را با



شکل ۹: سینتیک شبه درجه دوم به منظور جذب BR46 توسط کامپوزیت‌های مختلف.

جدول ۳: ثابت سرعت معادلات سینتیک درجه اول و دوم.

سینتیک شبه درجه دوم			سینتیک شبه درجه اول				جاذب
R^2	$q_e(\text{cal})$	K_2	R^2	$q_e(\text{cal})$	K_1	$q_e(\text{exp})$	
۰,۹۹۹۹	۱۹,۷۲	۰,۰۶	۰,۸۲۰۶	۸,۶۵	۰,۰۹	۱۸,۸۶	A
۰,۹۹۹۹	۱۸,۹۰	۰,۰۸	۰,۸۱۸۸	۸,۳۰	۰,۰۹	۱۸,۱۴	B
۱	۱۹,۹۲	۰,۰۶	۰,۸۶۹۷	۹,۴۶	۰,۱۰	۱۸,۸۶	C
۱	۱۹,۱۲	۰,۰۴	۰,۹۳۶۳	۱۱,۴۰	۰,۱۱	۱۷,۷۴	D

در pH معمولی دارای بیشترین میزان جذب است. ثابت‌های مربوط به ایزوترم‌های جذب لانگمیر و فرویندلش برای جذب BR46 بر روی کامپوزیت‌ها محاسبه شد. نتایج نشان دادند که فرآیند جذب تطابق بهتری با ایزوترم جذب لانگمیر دارد و به نظر می‌رسد از فرضیات و شرایط این ایزوترم پیروی می‌نماید. سینتیک جذب از نوع شبه مرتبه دوم است و بنابراین می‌توان فرآیند جذب BR46 بر روی کامپوزیت‌ها را از نوع جذب شیمیایی دانست.

۴- نتیجه‌گیری

نتایج این پژوهش نشان داد که کامپوزیت‌های ژئولیت / اسیداکریلیک می‌تواند به عنوان یک جاذب موثر برای حذف رنگزای کاتیونی BR46 از پساب‌های رنگی نساجی به کار رود. ظرفیت تعادل با افزایش غلظت اولیه رنگزا کاهش می‌یابد زیرا سطح جاذب با افزایش غلظت اولیه رنگزا اشباع می‌گردد. همچنین با افزایش میزان جاذب، قدرت رنگبری به دلیل افزایش مکان‌های موثر جذب در سطح جاذب و امکان دسترسی بیشتر به رنگزا افزایش می‌یابد. فرآیند جذب رنگزای BR46

۵- مراجع

1. D. Solpan, S. Duran, D. Saraydin, O. Guven, Adsorption of methyl violet in aqueous solutions by poly(acrylamide-coacrylic acid) hydrogels. *Radiation Phys. Chem.* 66(2003), 117-127.
2. L. M. Zhang, Y. J. Zhou, Y. Wang, Novel hydrogel composite for the removal of water-soluble cationic dye. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 81(2006), 799-804.
3. F. Libau, Structural chemistry of silicates, Springer-Verlag, Berlin, 1985.
4. C. Baerlocher, W. H. Meier, D. H. Olson, Atlas of zeolite framework types, 6th edition, Elsevier, 2007.
5. D. W. Breck, Zeolite molecular sieves, Wiley, New York, 1974.
6. D. A. Faux, Molecular dynamics studies of sodium diffusion in hydrated Na⁺-Zeolite-4A. *J. Phys. Chem. B.* 102(1998), 10658-10662.
7. L. Qiu, V. Murashov, M. A. White, Zeolite 4A: heat capacity and thermodynamic properties. *Solid State. Sci.* 2(2000), 841-846
8. X. Cao, T. Zhang, Q. T. Nguyen, Y. Zhang, Z. Ping, A novel hydrophilic polymer-ceramic composite membrane 1 Acrylic acid grafting membrane, 312(2008), 15-22.
9. J. Wu, J. Lin, M. Zhou, Synthesis and properties of starch-graft-polyacrylamide/clay superabsorbent composite. *Macromol. Rapid Commun.* 21(2000), 1032-1034.
10. J. Lin, J. Wu, Z. Yang, M. Pu, Synthesis and properties of poly (acrylic acid)/mica superabsorbent nanocomposite. *Macromol. Rapid Commun.* 22 (2001), 422-424.
11. W. Lee, Y. Chen, Effect of intercalated reactive mica on water absorbency for poly(sodium acrylate) composite superabsorbents. *Eur. Polym. J.* 41(2005), 1605-1612.
12. S. R. Shirsath, A. P. Patil, R. Patil, J. B. Naik, P. R. Gogate, S. H. Sonawane, Removal of Brilliant Green from wastewater using conventional and ultrasonically prepared poly(acrylic acid) hydrogel loaded with kaolin clay: A comparative study, ultrasonics sonochemistry, available online (2012), 914-923.
13. X. Zhang, Sh. Zheng, Zh. Lin, J. Zhang, Removal of Basic Fuchsin Dye by adsorption onto polyacrylamide/Laponite nanocomposite hydrogels, synthesis and reactivity in inorganic. *Metal-Org. Nano-Met. Chem.* 42(2012), 1273-1277.
14. Yongsheng Wang, Li Zeng, Xuefeng Ren, Hai Song, Aiqin Wang, Removal of Methyl Violet from aqueous solutions using poly (acrylic acid-co-acrylamide)/attapulgit composite. *J. Environ. Sci.* 22(2010), 7-14.
15. Z. Tang, Qin Liu, Qunwei Tang, Jihuai Wu, Jiangli Wang, Shuhong Chen, Cunxi Cheng, Haijun Yu, Zhang Lan, Jianming Lin, Miaoliang Huang, Preparation of PAA-g-CTAB/PANI polymer based gel-electrolyte and the application in quasi-solid-state dye-sensitized solar cells. *Electrochim. Acta.* 58(2011), 52-57.
16. Z. Tang, J. Wu, Q. Li, Z. Lan, L. Fan, J. Lin, M. Huang, The preparation of poly(glycidyl acrylate)-polypyrrole gel-electrolyte and its application in dye-sensitized solar cells, *Electrochim. Acta.* 55(2010), 4883-4888.
17. E. T. Kang, K. G. Neoh, K. L. Tan, Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states. *J. Prog. Polym. Sci.* 23(1998), 277-324.
18. I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *Am. Chem. Soc.* 38(1916), 2221-2295.
19. H. Freundlich, Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem.* 57(1906), 385-470.
20. S. Lagergren, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *K. Sven. Vetenskapsakad. Handl.* 24(1898), 1-39.
21. Y. S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 34(1999), 451-465.
22. Yongsheng Wang, Li Zeng, Xuefeng Ren, Hai Song, Aiqin Wang, Removal of Methyl Violet from aqueous solutions using poly (acrylic acid-co-acrylamide)/attapulgit composite. *Environ. Sci.* 22(2010), 7-14.
23. N. M. Mahmoodi, B. Hayati, M. Arami, Isotherm and kinetic studies of dye removal from colored textile wastewater using date seed. *J. Color Sci. Tech.* 5(2011), 325-333.
24. S. Kholghi, Kh. Badii, S. H. Ahmadi, Bio-Sorption Isotherm and kinetic study of Acid Red 14 from aqueous solution by using Azolla A. Filiculodes. *J. Color Sci. Tech.* 6(2012), 337-346.