



## جذب سطحی رنگزای آبی متیلن از محلول‌های آبی بر روی نانو $TiO_2$ عامل دار شده

آی‌نوراله قلیان<sup>۱</sup>، علی مهریزاد<sup>۲\*</sup>، پروین غربانی<sup>۴</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران، صندوق پستی: ۵۴۵۱۶

۲- استادیار، گروه شیمی، واحد علوم و تحقیقات آذربایجان شرقی، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران، صندوق پستی: ۱۵۴۷

۳- استادیار، گروه شیمی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران، صندوق پستی: ۱۵۴۷

۴- استادیار، گروه شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران، صندوق پستی: ۵۴۵۱۶

تاریخ دریافت: ۹۳/۱/۲۳ تاریخ پذیرش: ۹۳/۶/۱۱ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۴/۳/۲۰

### چکیده

در این تحقیق، ابتدا نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم عامل‌دار با استفاده از سالیسیلیک اسید تهیه شد. سپس ظرفیت جذب سطحی رنگزای آبی‌متیلن بر روی نانوذرات عامل‌دار شده با در نظر گرفتن اثر عوامل مختلف نظیر مدت زمان تماس، مقدار جاذب، pH، غلظت اولیه رنگزا و دما در یک سیستم ناپیوسته مطالعه شد. شرایط بهینه جذب آبی‌متیلن در pH های خنثی و قلیایی، ۰.۴ گرم از جاذب و مدت زمان تعادلی ۵۰ دقیقه حاصل شد. نتایج نشان داد که افزایش دما و غلظت اولیه آبی‌متیلن منجر به کاهش تدریجی میزان جذب سطحی می‌شود. ارزیابی مدل‌های غیرخطی سینتیک و ایزوترم جذب سطحی به کمک نرم‌افزار Polymath نشان داد که داده‌ها از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم و ایزوترم فروندلیش تبعیت می‌کنند. مطالعات ترمودینامیکی نیز نشان داد که فرآیند جذب سطحی به صورت خودبخودی و گرمازا می‌باشد. واژه‌های کلیدی: آبی‌متیلن، نانوتیتانیم دی‌اکسید عامل‌دار شده، جذب سطحی، ایزوترم.

## Adsorption of Methylene Blue Dye from Aqueous Solutions onto Modified Nano-TiO<sub>2</sub>

A. Allahgholian<sup>1</sup>, A. Mehrizad<sup>2,3\*</sup>, P. Gharbani<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Ahar Branch, Islamic Azad University, P.O.Box: 54516, Ahar, Iran

<sup>2</sup> Department of Chemistry, East Azarbaijan Science and Research Branch, Islamic Azad University, P.O.Box: 1547, Tabriz, Iran

<sup>3</sup> Department of Chemistry, Tabriz Branch, Islamic Azad University, P.O.Box: 1547, Tabriz, Iran

Received: 12-04-2014

Accepted: 02-09-2014

Available online: 10-06-2015

### Abstract

In this research, initially modified nano-TiO<sub>2</sub> was prepared from salicylic acid. Then, adsorption capacity of Methylene Blue (MB) onto modified nanoparticles was investigated in a batch system by considering the effects of various parameters like contact time, adsorbent dosage, pH, initial dye concentration and temperature. Optimum conditions for MB adsorption were found to be neutral and alkaline pHs, 0.4 g of adsorbent and equilibrium time  $\approx$  50 min. The results showed that the increase of temperature and initial MB concentration leads to gradual decrease of adsorption rate. Evaluation of non-linear adsorption isotherm and kinetic models by Polymath software suggested that data can be well described by the pseudo-second-order kinetic and Freundlich isotherm models. Thermodynamic studies showed that the adsorption process was spontaneous and exothermic. J. Color Sci. Tech. 9(2015), 35-43©. Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Methylene Blue, Modified nano-titanium dioxide, Adsorption, Isotherm.

## ۱- مقدمه

کارایی کاتالیزور نوری نانوذرات تیتانیوم دی اکسید را در تخریب نیتروبنزن مطالعه نمودند و نتایج نشان داد که استفاده از نانوذرات عامل دار، روشی مؤثر برای تخریب نوری یک ماده نیترو آروماتیکی است [۱۵]. در تحقیق دیگری که در همان سال توسط شان<sup>۱</sup> و همکارانش انجام شد بهبود خاصیت کاتالیزور نوری نانوذرات تیتانیوم دی اکسید عامل دار شده توسط سالیسیلیک اسید در از بین بردن ترکیب ۴- نیتروفلن به اثبات رسید [۱۸]. مع ذلک بررسی منابع مختلف نشان داده است که علی رغم استفاده وافر از نانوذرات تیتانیوم دی اکسید عامل دار در تخریب کاتالیزور نوری آلاینده‌ها، کاربرد این نانوذرات عامل دار در فرآیندهای جذب سطحی مطالعه نشده است. لذا در کار پژوهشی حاضر، ابتدا نانوذرات دی اکسید تیتانیوم به روش ساده و مقرون به صرفه‌ای با استفاده از سالیسیلیک اسید عامل دار شد و سپس کارایی نانوذرات عامل دار شده جهت جذب سطحی رنگزای آبی متیلن از محلول‌های آبی به همراه بررسی‌های ایزوترمی، سینتیکی و ترمودینامیکی مطالعه شد.

## ۲- بخش تجربی

## ۲-۱- مواد

نانوذرات دی اکسید تیتانیوم ( $\text{TiO}_2$ ) با متوسط اندازه ذرات کمتر از ۲۱ nm، مساحت سطح ویژه  $50-15 \text{ m}^2/\text{g}$  و خلوص ۹۹٫۵٪ از شرکت دگوسای آلمان خریداری شد. ترکیب آبی متیلن با فرمول شیمیایی  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCL}$  و وزن مولکولی  $319.85 \text{ g/mol}$  و نیز سالیسیلیک اسید ( $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ )، وزن مولکولی  $138.12 \text{ g/mol}$  با خلوص ۹۹٪ از شرکت مرک آلمان تهیه شد.

## ۲-۲- روش کار

## ۲-۲-۱- عامل دار کردن نانوذرات دی اکسید تیتانیوم

برای تهیه جاذب عامل دار ابتدا ۲۰۰ ml آب مقطر در داخل ارلن ۲۵۰ ml تا دمای جوش رسانیده شد. سپس در حالی که محتویات ارلن بر روی هم‌زن مغناطیسی هم‌زده می‌شد، سالیسیلیک اسید به آرامی به آن اضافه شد تا محلول اشباعی حاصل شود. بعد از تهیه محلول اشباع، حدود ۳ گرم از نانوذرات دی اکسید تیتانیوم بر روی محلول اشباع اضافه شد و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای آزمایشگاه هم‌زده شد. محتویات ارلن از کاغذ صافی عبور داده شد و بعد از سه مرتبه شستشو با آب مقطر، به مدت نیم ساعت در داخل گرم‌خانه با دمای  $105^\circ\text{C}$  قرار داده شد تا پودر مورد نظر ( $\text{nano-TiO}_2$  عامل دار) حاصل شود [۱۷]. جهت ارزیابی کیفیت جاذب تهیه شده، طیف‌های تبدیل فوریه زیر قرمز (FT-IR) پودر نانو  $\text{TiO}_2$  خالص و عامل دار به کمک دستگاه طیف‌سنج تبدیل فوریه زیر قرمز بروکر تهیه شد.

حذف آلودگی‌های آلی نامطلوب از آب در چندین سال اخیر جزو نگرانی‌های مهم بشری بوده است. این آلودگی‌ها ممکن است از منابع مختلفی از جمله تخلیه نادرست پساب خروجی صنایع شیمیایی مانند صنعت پتروشیمی و پالایشگاه‌های نفت خام، صنعت نساجی، صنعت کاغذسازی، صنعت رنگ‌سازی و غیره وارد آب شوند. از جمله این آلاینده‌ها می‌توان به پساب خروجی از صنایع رنگ‌سازی و نساجی اشاره کرد. بر اساس ساختار شیمیایی، رنگزها به گروه‌های مختلفی نظیر رنگزهای کاتیونی و آنیونی تقسیم می‌شوند. رنگزای آبی متیلن از جمله رنگزهای کاتیونی است که به طور وسیعی در صنایع نساجی جهت رنگرزی پارچه‌های پشمی، کتان و ابریشمی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۴-۱۱]. با توجه به مقادیر بالای مصرف آب در صنایع نساجی و به تبع آن تولید مقدار قابل توجهی پساب‌های حاوی رنگزهای مختلف، لزوم تصفیه چنین آلاینده‌هایی امری اجتناب‌ناپذیر است. برای حذف آلاینده‌های رنگزا از روش‌های مختلفی استفاده شده است که از آن جمله می‌توان به روش‌های صاف کردن غشائی، اکسیداسیون پیشرفته، انعقاد و ته‌نشینی، بیولوژیکی و جذب سطحی اشاره کرد [۷-۳]. در بین روش‌های مختلف، انتخاب فناوری‌های ساده و کم‌هزینه که ضمن بالا بودن کارایی، پیاده‌سازی آنها در مقیاس صنعتی نیز امکان‌پذیر باشد حائز اهمیت است که در این میان، فرآیند جذب سطحی با توجه به عملکرد ساده، بازده بالا، هزینه پایین و قابلیت حذف گسترده وسیعی از ترکیبات شیمیایی به عنوان یک روش اقتصادی و کارآمد محسوب می‌شود. با توجه به اینکه قلب فرآیندهای جذب سطحی در محیط‌های متخلخل جامد می‌باشد، لذا هر ماده جامدی که دارای خلل و فرج باشد می‌تواند به عنوان جاذب مورد استفاده قرار گیرد. سیلیکاژل، زئولیت‌ها، رزین‌ها، مواد پلیمری و نانومواد نمونه‌هایی از جاذب‌های مورد استفاده در جهت کاهش آلاینده‌های موجود در محلول‌های آبی هستند [۸-۱۲]. نانوذرات تیتانیوم دی اکسید از جمله نانومواد هستند که در سال‌های اخیر مطالعات گسترده‌ای را در زمینه‌های فوتوکاتالیزی و جذب سطحی به خود اختصاص داده است. علی‌رغم کارایی بسیار بالای این نانوذرات در فرآیندهای فوتوکاتالیزی، عملکرد آنها در زمینه جذب سطحی آلاینده‌ها چندان رضایت‌بخش نیست [۱۳، ۱۴]. از جمله روش‌های افزایش کارایی کاتالیزورها، عامل دار نمودن آنها به کمک ترکیبات شیمیایی مناسب است که در این راستا از ترکیباتی نظیر آرژنین، لوریل سولفات، سالیسیلیک اسید، کربن و بنزوفیک اسید جهت بالا بردن عملکرد نانوذرات تیتانیوم دی اکسید در فرآیندهای کاتالیزور نوری بهره برده شده است [۱۵-۱۸]. در سال ۲۰۰۰ ماکارووا<sup>۱</sup> و همکارانش اثر استفاده از آرژنین، لوریل سولفات و سالیسیلیک اسید در افزایش

2- Shun

1- Makarova

است. در این طیف سه پیک جذبی در نواحی ۸۰۰-۴۰۰، ۱۶۳۰ و حدود ۳۴۰۰ cm<sup>-1</sup> دیده می‌شود که پیک‌های مشخصه این ماده‌اند. پیک پهن در محدوده ۳۴۰۰ و پیک مشاهده شده در ناحیه ۱۶۳۰ cm<sup>-1</sup> مربوط به گروه‌های هیدروکسیل -OH-Ti هستند که در نتیجه جذب فیزیکی مولکول‌های آب با پیوند هیدروژنی ضعیف می‌باشند. جذب در نواحی ۸۰۰-۴۰۰ نیز ناشی از ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن گروه‌های Ti-O-Ti و Ti-O هستند [۱۹]. با توجه به شکل (۱-ب) در طیف FT-IR نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید عامل‌دار شده، پیک‌های جذبی پدیدار شده در محدوده ۶۹۵-۶۵۷ cm<sup>-1</sup> مربوط به پیوند C-H گروه فنیلی هستند. همچنین پیک‌های جذبی در نواحی ۱۴۸۰-۱۴۴۳، ۱۶۵۹ و ۳۶۵۰-۳۲۰۰ cm<sup>-1</sup> نیز به ترتیب نمایانگر گروه‌های C=O، C=C و COOH هستند. شان-زینگ و همکارانش در تهیه سطح عامل‌دار شده ذرات نانومتری تیتانیوم دی‌اکسید با سالیسیلیک اسید به نتایج مشابهی دست یافتند [۱۸].

### ۲-۳- اثر مدت زمان تماس

برای بررسی اثر مدت زمان تماس، ۰٫۱ g از جاذب (nano-TiO<sub>2</sub> عامل‌دار) به ۲۵۰ ml از محلول آبی‌متیلن با غلظت ۱۰ mg/l و pH=۶ در دمای ۲۵ °C اضافه شد. مخلوط حاصل به مدت ۱۲۰ دقیقه بر روی هم‌زن مغناطیسی هم‌زده شد و در فواصل زمانی ۵ دقیقه، نمونه‌برداری از آن انجام گرفت. همان‌طور که از شکل ۲ مشاهده می‌شود، میزان جذب سطحی در ۵۰ دقیقه نخست چشمگیر بوده و بعد از آن تغییر قابل ملاحظه‌ای در بازده جذب سطحی رخ نمی‌دهد. لذا زمان ۵۰ دقیقه به عنوان لحظه تعادل در آزمایشات جذب رنگزا بر روی سطح جاذب انتخاب شد. در واقع در لحظات اولیه، تعداد جایگاه‌های در دسترس جاذب جهت جذب ذرات رنگزا بر روی آنها بسیار زیاد بوده اما به تدریج و با گذشت زمان، مکان‌های جذب سطحی اشباع شده و سرعت جذب توسط پدیده انتقال از جایگاه‌های بیرونی به درونی نانوذرات کنترل می‌شود [۲۰].

### ۳-۳- اثر مقدار جاذب

به منظور ارزیابی اثر مقدار جاذب، آزمایشات در حضور مقادیر مختلفی از nano-TiO<sub>2</sub> عامل‌دار (۰٫۱، ۰٫۲، ۰٫۳، ۰٫۴، ۰٫۵ g) انجام شد. با توجه به شکل (۳) با افزایش مقدار جاذب از ۰٫۱ تا ۰٫۴ g بازده جذب سطحی از ۵۲ به ۶۶٫۵٪ افزایش یافته و در محدوده ۰٫۵-۰٫۴ تثبیت می‌شود. لذا در ادامه تحقیق از مقدار ۰٫۴ g nano-TiO<sub>2</sub> عامل‌دار استفاده شد.

### ۲-۲- آزمایشات جذب سطحی

جهت دستیابی به داده‌های تعادلی، آزمایشات جذب سطحی آبی‌متیلن بر روی nano-TiO<sub>2</sub> عامل‌دار به روش ناپیوسته انجام شد. تغییرات غلظت رنگزای آبی‌متیلن در طول زمان نسبت به عوامل مختلف نظیر مقدار جاذب، pH، غلظت اولیه رنگزا و دما مورد ارزیابی قرار گرفت. محلول مادر از انحلال مقدار مناسبی از آبی‌متیلن در آب مقطر تهیه شد و سپس با استفاده از آب مقطر، محلول‌هایی با غلظت مورد نظر به دست آمد. اندازه‌گیری مقدار pH محلول مادر نشان داد که ترکیب آبی‌متیلن در آب، pH حدود ۶ ایجاد می‌نماید. جهت تنظیم pH محلول‌ها از HCl و NaOH ۰٫۱ نرمال (مرک) استفاده شد. فرآیند جذب سطحی با افزودن مقدار مناسبی جاذب در ۲۵۰ ml از محلول آبی‌متیلن با غلظت، pH و دمای معین دنبال شد و مخلوط حاصل به کمک هم‌زن مغناطیسی مجهز به گرم‌کن با سرعت ۳۰۰ rpm هم‌زده شد. در طول فرآیند و در فواصل زمانی معین، نمونه‌برداری از ظرف انجام شد و به کمک دستگاه سانتیفریژ (مدل CE.148 شرکت شیمی فان) نمونه‌ها صاف شدند و سپس برای اطمینان از عاری‌شدن کامل محلول از nano-TiO<sub>2</sub> عامل‌دار، نمونه‌های سانتیفریژ شده از میکروصافی (با قطر منافذ ۲۲ میکرومتر) نیز عبور داده شدند. با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis (مدل DR 5000 شرکت HACH) مقدار جذب محلول صاف شده در طول موج بیشینه آبی‌متیلن (۶۶۰ nm) تعیین و غلظت آن با استفاده از نمودار کالیبراسیون محاسبه شد. میزان رنگزای آبی‌متیلن جذب شده بر روی سطح جاذب (برحسب درصد) و مقدار رنگزای جذب شده بر روی سطح جاذب (برحسب میلی‌گرم جذب شونده بر گرم جاذب) به ترتیب از رابطه‌های ۱ و ۲ محاسبه شد.

$$Adsorption (\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

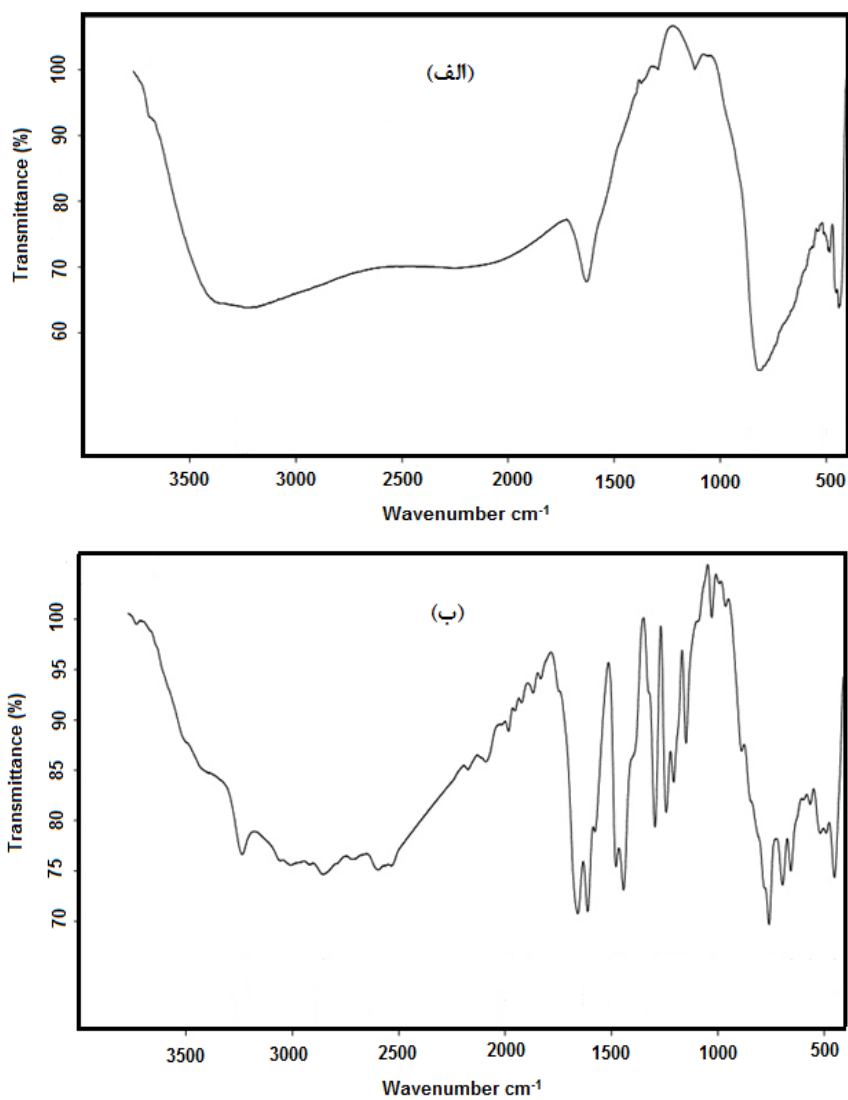
$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \times V \quad (2)$$

در این رابطه‌ها C<sub>0</sub> و C<sub>t</sub> به ترتیب غلظت اولیه محلول و غلظت در لحظات مختلف (mg/l) می‌باشد. V حجم محلول (L) و m وزن جاذب (g) است.

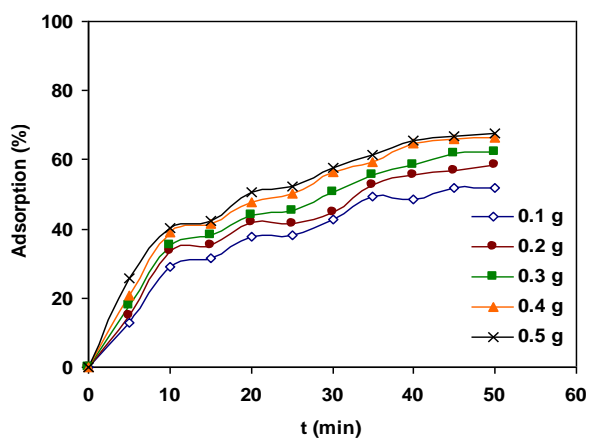
### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- ویژگی‌های جاذب

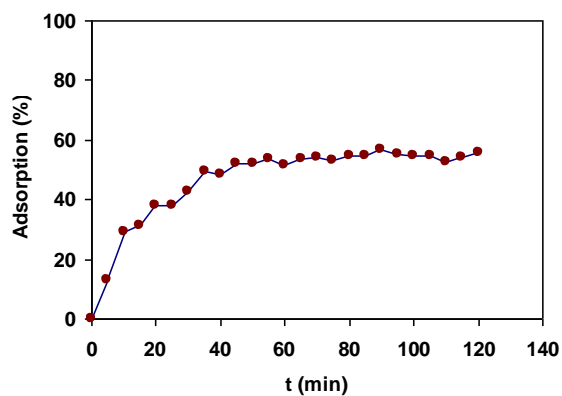
واکنش سالیسیلیک اسید با نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید باعث می‌شود که گروه‌های عاملی بر روی نانوذرات ایجاد شوند. طیف FT-IR نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید خالص در شکل (۱-الف) نشان داده شده



شکل ۱: طیف تبدیل فوریه زیر قرمز (FT-IR) پودر nano-TiO<sub>2</sub> (الف) خالص و (ب) عامل دار.



شکل ۳: اثر مقدار جاذب در میزان جذب سطحی آبی متیلن .  
( $10 \text{ mg/L}$ ;  $\text{pH}=6$ ;  $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) (غلظت اولیه رنگزا)



شکل ۲: اثر مدت زمان تماس در میزان جذب سطحی آبی متیلن  
( $0.1 \text{ g}/250 \text{ ml}$ ;  $\text{pH}=6$ ;  $10 \text{ mg/L}$  غلظت اولیه رنگزا)  
 $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$  .

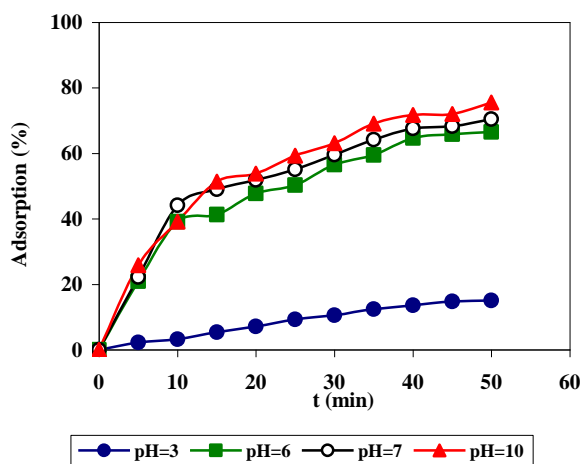
می‌دهند. همچنین اثر تغییرات pH بر روی گروه‌های عاملی تأثیر مضاعفی بر افزایش میزان جذب سطحی دارد، بطوریکه با بالا رفتن pH محلول میزان پروتون‌زدایی از گروه‌های عاملی افزایش یافته و لذا تمایل به جذب سطحی رنگ کاتیونی بر روی سطح nano-TiO<sub>2</sub> افزایش می‌یابد (شکل ۴). صالحی و همکارانش در مطالعه حذف رنگزای آبی متیلن توسط نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید نتایج مشابهی را گزارش کردند [۶].

### ۳-۵- اثر غلظت اولیه رنگزا

جهت مطالعه اثر غلظت اولیه رنگزای آبی متیلن در میزان جذب سطحی آن، آزمایشات در غلظت‌های مختلفی از رنگزا (۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰ mg/l) انجام شد. مطابق شکل ۵ با افزایش غلظت اولیه رنگزا، میزان جذب سطحی آن بر روی جاذب رفته رفته کاهش می‌یابد. در واقع ثابت بودن تعداد جایگاه‌های فعال nano-TiO<sub>2</sub> عامل‌دار در برابر افزایش تعداد مولکول‌های رنگزا و اشباع شدن سطح جاذب در غلظت‌های بالای رنگزای آبی متیلن دلیل عمده این روند کاهش می‌تواند باشد [۲۳، ۶].

### ۳-۶- اثر دما

جهت بررسی اثر دما، آزمایشات در سه دمای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ °C (با دامنه تغییر  $\pm 0.5$  °C) دنبال شد. با توجه به شکل ۶ با افزایش دمای محلول، مقدار جذب سطحی آبی متیلن بر روی nano-TiO<sub>2</sub> عامل‌دار اندکی کاهش می‌یابد. در توجیه کاهش راندمان جذب سطحی با افزایش دما می‌توان گفت که مکان‌های مناسب جذبی در دماهای پائین فعال بوده و با افزایش دما از فعالیت چنین جایگاه‌هایی کاسته می‌شود [۲۴].



شکل ۴: اثر pH در میزان جذب سطحی آبی متیلن.

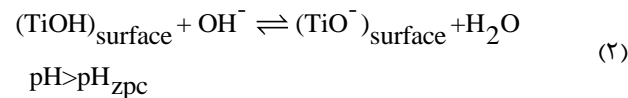
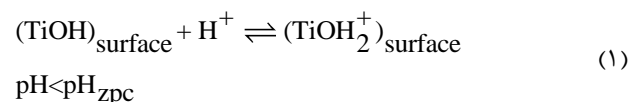
(T= ۲۵ °C) = ۰,۴ g/۲۵۰ ml; جرم جاذب = ۱۰ mg/l; غلظت اولیه رنگزا)

بدیهی است که با افزایش مقدار جاذب از ۰,۱ به ۰,۴ g تعداد جایگاه‌های فعال موجود افزایش یافته و در نتیجه میزان جذب سطحی بالا می‌رود. در مقادیر بالاتر از ۰,۴ g احتمالاً به دلیل بهم چسبیدن ذرات nano-TiO<sub>2</sub> عامل‌دار و در نتیجه کاهش امکان دسترسی مولکول‌های رنگزا به جایگاه‌های فعال، درصد جذب سطحی تقریباً ثابت باقی می‌ماند. بکوج<sup>۱</sup> و همکارانش در بررسی اثر مقدار جاذب در فرآیند جذب سطحی فنل توسط TiO<sub>2</sub>-P25 نیز به نتایج مشابهی دست یافتند. آنها مشاهده کردند که با افزایش مقدار TiO<sub>2</sub> از ۰,۴-۰,۸ g/l، مقدار جذب فنل بر روی سطح نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید افزایش یافته و بعد از آن به دلیل به هم چسبیدن نانوذرات، میزان جذب سطحی ثابت باقی می‌ماند [۲۱].

### ۳-۴- اثر مقدار pH

با توجه به اینکه pH محلول، بار سطحی جاذب و گروه‌های عاملی موجود بر روی آن و نیز بار جزء جاذب شونده را تحت تأثیر قرار می‌دهد لذا در مطالعه حاضر، محلول‌هایی با pH برابر ۳، ۷ و ۱۰ تهیه و نقش pH در فرآیند جذب سطحی آبی متیلن بر روی nano-TiO<sub>2</sub> عامل‌دار بررسی شد.

TiO<sub>2</sub> در محلول‌های آبی، آبکافت شده و ذرات TiOH را تشکیل می‌دهد که بسته به pH محلول، بار الکتریکی سطح ذرات می‌تواند خنثی، مثبت و یا منفی باشد. در pH نقطه بار صفر (pH<sub>ZPC</sub>) بار الکتریکی سطح ذرات، خنثی بوده و ذرات به صورت TiOH می‌باشند. در pH < pH<sub>ZPC</sub> سطح ذرات دارای بار الکتریکی مثبت (واکنش ۱) و در pH > pH<sub>ZPC</sub> دارای بار الکتریکی منفی (واکنش ۲) خواهد بود [۲۲].



بر اساس آزمایشات انجام شده، pH<sub>ZPC</sub> نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید عامل‌دار برابر ۵,۳ است و با توجه به اینکه رنگزای آبی متیلن یک رنگزای کاتیونی است لذا در pH < ۵,۳ به دلیل دافعه الکترواستاتیکی بین رنگزا و سطح پروتونه شده جاذب، جذب سطحی حداقل مقدار ممکن را دارا است. اما در pH > ۵,۳ جاذبه‌های الکترواستاتیکی بین رنگزای کاتیونی و سطح منفی جاذب، مقدار جذب سطحی را افزایش

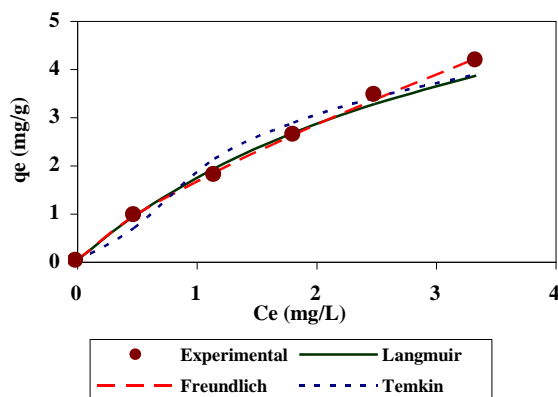
1- Bekkouche  
2- Zero point charge

در این رابطه‌ها  $C_e$  و  $q_e$  به ترتیب غلظت (mg/l) و ظرفیت جذب تعادلی (mg/g)،  $q_m$  حداکثر ظرفیت جذب رنگزای آبی‌متیلین بر روی سطح nano-TiO<sub>2</sub> عامل‌دار (mg/g) و  $K_L$  ثابت تعادل جذب سطحی با واحد L/mg است که تمایل اتصال جذب شونده بر روی سطح جذب را نشان می‌دهد.  $K_F$  و  $n$  ثابت‌های فروندلیچ هستند که با ظرفیت جذب سطحی برحسب  $(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n}$  در ارتباط است و  $n$  تمایل به جذب سطحی را نشان می‌دهد.  $B_1$  و  $K_T$  (با واحد L/g) نیز ثابت‌های ایزوترم تمکین می‌باشند که به ترتیب در ارتباط با میزان گرمای جذب سطحی و ثابت پیوند تعادلی هستند [۲۷-۲۵].

تخمین ثابت‌های ایزوترمی با استفاده از نرم‌افزار Polymath (نسخه ۶/۱۰) انجام شد که در شکل ۷ منحنی‌های حاصل از رسم سه ایزوترم مختلف در مقایسه با داده‌های تعادلی نشان داده شده است. جهت مقایسه عددی میزان تطابق مدل‌های مطالعه شده، بررسی‌های آماری ( $Rms^1$  و  $ARE^2$ ) با استفاده از رابطه‌های ۶ و ۷ انجام شد [۲۸].

$$Rms = \frac{1}{n} \left( \sum_{i=1}^n (q_{i,exp} - q_{i,cal})^2 \right)^{1/2} \quad (6)$$

$$ARE = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{q_{i,exp} - q_{i,cal}}{q_{i,exp}} \right| \quad (7)$$

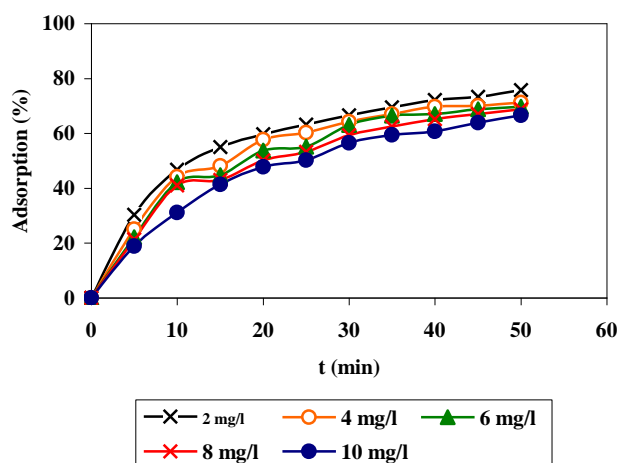


شکل ۷: منحنی‌های ایزوترم جذب سطحی آبی‌متیلین

۱- Root mean square error  
۲- Average relative error

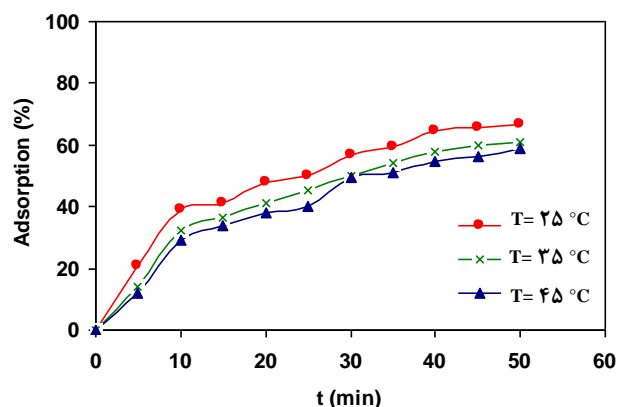
شکل ۷: منحنی‌های ایزوترم جذب سطحی آبی‌متیلین  
T=۲۵°C; t=۵۰min; pH=۶; C<sub>۰</sub>=۰,۴ g/۲۵۰ml; C<sub>e</sub>=۱۰ mg/l; غلظت اولیه رنگزا

در این رابطه‌ها  $q_{i,cal}$  و  $q_{i,exp}$  به ترتیب مقدار رنگزای آبی‌متیلین جذب



شکل ۵: اثر غلظت اولیه آبی‌متیلین در میزان جذب سطحی

(T=۲۵°C; pH=۶; C<sub>۰</sub>=۰,۴ g/۲۵۰ml; جرم جاذب)



شکل ۶: اثر دما در میزان جذب سطحی آبی‌متیلین

(pH=۶; C<sub>۰</sub>=۰,۴ g/۲۵۰ml; جرم جاذب; ۱۰ mg/l; غلظت اولیه رنگزا)

### ۳-۷- ایزوترم‌های جذب سطحی

ایزوترم‌های جذب سطحی، روابط ریاضی هستند که میزان ماده جذب شده بر روی سطح جاذب را در دمای ثابت نشان می‌دهند. مطالعات ایزوترمی در غلظت‌های مختلفی از محلول رنگزای آبی‌متیلین (۱۰-۲۰ mg/l) با ۰,۴ g از جاذب، در دمای ۲۹۸ K و مدت زمان تعادلی ۵۰ دقیقه انجام شد و از مدل‌های غیرخطی ایزوترم‌های لنگمیر، فروندلیچ و تمکین (به ترتیب رابطه‌های ۳ تا ۵) برای ارزیابی برازش داده‌های تعادلی جذب سطحی استفاده شد.

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

$$q_e = K_F C_e^n \quad (4)$$

$$q_e = B_1 \ln(K_T C_e) \quad (5)$$

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (8)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t^2}{1 + k_2 q_e t} \quad (9)$$

در این روابط  $k_1$  (با واحد 1/min) و  $k_2$  (با واحد g/mg.min) به ترتیب ثابت سرعت مدل‌های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم هستند [۳۰، ۳۱]. مشابه مطالعات ایزوترمی، متغیرهای مربوط به مدل‌های غیرخطی سینتیکی از روش آزمون و خطا و به کمک نرم‌افزار Polymath (نسخه ۶/۱۰) محاسبه شد که در جدول ۲ آورده شده است. با استفاده از مقادیر مندرج در جدول ۲ و معادلات ۸ و ۹ منحنی‌های سینتیک جذب سطحی رنگزای آبی متیلن بر روی سطح nano-TiO<sub>2</sub> عامل‌دار رسم شد (شکل ۸). بر اساس نتایج (جدول ۲ و شکل ۸) مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم دارای  $R^2$  بالاتر و  $Rms$  و  $ARE$  پایین‌تر بوده و ظرفیت جذب تعادلی محاسبه شده از آن ( $q_{e,cal}$ ) در توافق با مقدار به دست آمده از آزمایشات ( $q_{e,exp} = 4.06$  mg/g) است. همچنین مقدار  $k_2 q_e = 0.067 \text{ min}^{-1}$  تداعی کننده این موضوع است که جذب رنگزای آبی متیلن بر روی سطح nano-TiO<sub>2</sub> عامل‌دار، فرآیند سریعی است.

شده آزمایشگاهی و محاسبه شده در لحظه تعادل برحسب mg/g و  $n$  تعداد آزمایشات می‌باشد. ثابت‌های ایزوترمی به همراه مقادیر ضریب همبستگی ( $R^2$ ) و داده‌های آماری در جدول ۱ خلاصه شده‌اند.

از مقایسه مقادیر مندرج در جدول ۱ ملاحظه می‌شود که مدل فروندلیچ با  $R^2$  بالاتر و  $Rms$  و  $ARE$  پایین‌تر تطابق بهتری را با داده‌های تعادلی جذب سطحی نشان می‌دهد. در این مدل ایزوترمی، هرگاه مقدار  $n$  کمتر از یک باشد جذب سطحی، فیزیکی است و در غیر این صورت شیمیایی خواهد بود [۲۹]. بنابراین در مطالعه حاضر، مقدار  $n = 1.28$  بیانگر جذب سطحی شیمیایی رنگزای آبی متیلن بر روی سطح nano-TiO<sub>2</sub> عامل‌دار می‌باشد.

### ۸-۳- سینتیک جذب سطحی

یکی از مهم‌ترین عامل طراحی سیستم جذب، پیش‌بینی سرعت فرآیند جذب است. در واقع سینتیک جذب، بیانگر روند تغییرات ظرفیت جذبی یک جاذب در طول زمان است که شناسایی این روند جهت تعیین نوع سازوکار فرآیند جذب در یک سیستم داده شده بسیار مفید خواهد بود. به همین منظور در این تحقیق، توصیف رفتار سینتیک جذب سطحی رنگزای آبی متیلن بر روی سطح nano-TiO<sub>2</sub> عامل‌دار با استفاده از مدل‌های غیرخطی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم (به ترتیب معادلات ۸ و ۹) مطالعه شد.

جدول ۱: داده‌های ایزوترم‌های جذب سطحی آبی متیلن بر روی nano-TiO<sub>2</sub> عامل‌دار.

مدل ایزوترم	ضرایب	مقادیر	$R^2$	$Rms$	$ARE$
لنگمیر	$q_m$ (mg/g)	۸,۱۴	۰,۹۷	۰,۰۰۴۷	۴,۸۰
	$K_L$ (L/mg)	۰,۲۶			
فروندلیچ	$K_F$ [(mg/g)(L/mg) <sup>1/n</sup> ]	۱,۶۴	۰,۹۹	$4.15 \times 10^{-5}$	۱,۶۶
	$n$	۱,۲۸			
تمکین	$B_1$	۱,۶۵	۰,۹۴	۰,۰۲۲	۱۲,۹۲
	$K_T$ (L/g)	۳,۱۲			

جدول ۲: داده‌های سینتیک جذب سطحی آبی متیلن بر روی nano-TiO<sub>2</sub> عامل‌دار.

مدل سینتیک	ضرایب	مقادیر	$R^2$	$Rms$	$ARE$
شبه مرتبه اول	$q_{e,cal}$ (mg/g)	۲,۹۵	۰,۷۵	۷,۱۹	۳۲,۰۵
	$k_1$ (1/min)	۰,۰۴۵			
شبه مرتبه دوم	$q_{e,cal}$ (mg/g)	۳,۹۶	۰,۹۹	۰,۰۰۴۸	۳,۷۷
	$k_2$ (g/mg.min)	۰,۰۱۷			

به دست آورد.

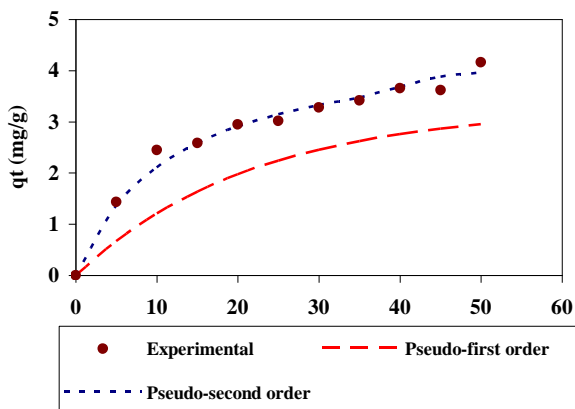
مقادیر محاسبه شده متغییرهای ترمودینامیکی در جدول ۳ نشان می‌دهد که جذب رنگزای آبی متیلن بر روی سطح nano-TiO<sub>2</sub> عامل‌دار فرآیندی گرمازا است ( $\Delta H^\circ < 0$ ) که با نتایج قبلی مبنی بر کاهش مقدار جذب با افزایش دما سازگار است. همچنین مقدار منفی  $\Delta S^\circ$  حاکی از کاهش میزان بی‌نظمی در فصل مشترک جامد-مایع است. ارزیابی تغییرات انرژی آزاد گیبس استاندارد نیز نشان می‌دهد که جذب رنگزا بر روی جاذب در دمای ۲۵ °C مطلوب بوده ( $\Delta G^\circ < 0$ ) اما با افزایش دما شرایط جذب نامساعد می‌گردد.

جدول ۳: داده‌های ترمودینامیکی جذب سطحی آبی متیلن بر روی nano-TiO<sub>2</sub> عامل‌دار.

دما (°C)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol.K)
۲۵	-۰,۵۴۱	-۱۳,۴۷	-۴۳,۵۷
۳۵	۰,۰۴۲		
۴۵	۰,۳۲۳		

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم عامل‌دار شده با سالیسیلیک اسید تهیه شد و قابلیت استفاده از این نانوذرات در جذب سطحی رنگزای آبی متیلن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که زمان ۵۰ دقیقه به عنوان لحظه تعادل در آزمایشات جذب رنگزا بر روی سطح جاذب است و بازده جذب سطحی در pHهای خنثی و قلیایی به مراتب بهتر از محیط‌های اسیدی است. همچنین مطالعه تأثیر غلظت اولیه رنگزا و دما نشان داد که با افزایش دما و غلظت اولیه، میزان جذب سطحی کاهش می‌یابد. بر اساس نتایج به دست آمده، برآزش داده‌ها با مدل‌های غیرخطی سینتیک شبه مرتبه دوم و ایزوترم فروندلیچ به خوبی انجام شد. بررسی‌های ترمودینامیکی نیز نشان داد که جذب رنگزای آبی متیلن بر روی دی‌اکسید تیتانیم عامل‌دار در دمای اتاق، فرآیندی خودبخودی و گرمازا است.



شکل ۸: منحنی‌های سینتیک جذب سطحی آبی متیلن

(T=۲۵°C; pH=۶; ۲۵۰ mL/۰,۴ g جرم جاذب = ۱۰ mg/l; غلظت اولیه رنگزا)

#### ۳-۸- ترمودینامیک جذب سطحی

توابع ترمودینامیکی مثل تغییرات آنتالپی و آنتروپی استاندارد ( $\Delta H^\circ$  و  $\Delta S^\circ$ ) و نیز تغییرات انرژی آزاد گیبس استاندارد ( $\Delta G^\circ$ ) در مطالعه جذب سطحی از اهمیت زیادی برخوردار هستند. از تغییرات ثابت تعادل ترمودینامیکی ( $K_0$ ) به ازاء تغییرات دما می‌توان توابع ترمودینامیکی را محاسبه کرد (رابطه‌های ۱۰ تا ۱۲).

$$K_0 = \frac{q_e}{C_e} \quad (10)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_0 \quad (11)$$

$$\ln K_0 = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (12)$$

در این رابطه‌ها  $R$  ثابت عمومی گازها (۸,۳۱۴ J/mol.K) و  $T$  دما در مقیاس کلون است [۳۲]. به کمک رابطه ۱۲ و از رسم نمودار تغییرات  $\ln K_0$  نسبت به  $1/T$  می‌توان مقدار تغییرات آنتالپی استاندارد جذب سطحی (گرمای جذب سطحی) و آنتروپی استاندارد جذب سطحی را به ترتیب از شیب و عرض از مبدأ خط رسم شده

#### ۵- مراجع

1. M. Ralph, Photocatalytic degradation of coloured organics in water using supported catalysis tio<sub>2</sub> on sand. *Water Res.* 25(1991), 1169-1176.
2. M. Ralph, Photocatalytic oxidation of Organic contaminants in Water: An aid to environmental preservation. *Pure. Appl. Chem.* 64(1992), 1285-1290.
3. F. Huang, L. Chen, H. Wang, Z. Yan, Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma. *Chem. Eng. J.* 162(2010), 250-256.
4. K. Hwang, J. Lee, W. Shim, H. D. Jang, L. S. Lee, S. Yoo, Adsorption and photocatalysis of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> particles prepared by sol-gel method for methylene blue degradation. *Adv. Powder Technol.* 23(2012), 414-418.
5. M. Zendehele, A. Barati, H. Alikhani, A. Hekmat, Removal of methylene blue dye from wastewater by adsorption onto



- semi-impenetrating polymer network hydrogels composed of acrylamide and acrylic acid copolymer and polyvinyl alcohol. *Iranian J. Environ. Health Sci. Eng.* 7(2010), 423-428.
6. M. Salehi, H. Hashemipour, M. Mirzaee, Experimental study of influencing factors and kinetics in catalytic removal of methylene blue with  $\text{TiO}_2$  nanopowder. *American J. Environ. Eng.* 2(2012), 1-7.
  7. P. Gharbani, S. M. Tabatabaie, A. Mehrizad, Removal of Congo Red from textile wastewater by ozonation. *Int. J. Environ. Sci. Tech.* 5(2008), 495-500.
  8. W. K. Backhaus, E. Klumpp, H. D. Narres, M. J. Schwuger, Adsorption of 2,4-dichlorophenol on montmorillonite and silica: Influence of nonionic surfactants. *J. Colloid Interf. Sci.* 242(2001), 6-13.
  9. A. Almasian, M. E. Olya, M. Parvinzadeh, Gh. Chizari Fard, Removal of cationic dye basic red 46 from aqueous solutions using a superabsorbent composite of zeolite/acrylic acid: isotherm and kinetic study. *J. Color Sci. Tech.* 7(2013), 195-203.
  10. X. Zhang, A. Li, Z. Jiang, Q. Zhang, Adsorption of dyes and phenol from water on resin adsorbents: Effect of adsorbate size and pore size distribution. *J. Hazard. Mater.* 137(2006), 1115-1122.
  11. C. Pan, Y. Xiong, Q. Su, A. M. Li, J. L. Chen, Q. X. Zhang, Role of amination of a polymeric adsorbent on phenol adsorption from aqueous solution. *Chemosphere.* 51(2003), 953-962.
  12. B. Kakavandi, R. Rezaei Kalantary, A. Esrafil, A. Jonidi Jafari, A. Azari, Isotherm, kinetic and thermodynamic of Reactive Blue 5 (RB5) dye adsorption using  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles and activated carbon magnetic composite. *J. Col. Sci. Tech.* 7(2013), 238-247.
  13. M. Janus, E. Kusiak, A. W. Morawski, Carbon modified  $\text{TiO}_2$  photocatalyst with enhanced adsorptivity for dyes from water. *Catal. Lett.* 131(2009), 506-511.
  14. V. Belessia, G. Romanosa, N. Boukosa, D. Lambropouloud, C. Trapalis, Removal of Reactive Red 195 from aqueous solutions by adsorption on the surface of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles. *J. Hazard. Mater.* 170(2009), 836-844.
  15. O. V. Makarova, T. Rajh, M. C. Thurnauer, A. Martin, P. A. Kemme, D. Crokek, Surface modification of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles for photochemical reduction of nitrobenzene. *Environ. Sci. Technol.* 34(2000), 4797-4803.
  16. M. Wojtoniszak, D. Dolat, A. Morawski, E. Mijowska, Carbon-modified  $\text{TiO}_2$  for photocatalysis. *Nanoscal Res. Lett.* 7(2012), 235-240.
  17. M. F. Nsib, A. Maayoufi, N. Moussa, N. Tarhouni, A. Massouri, A. Houas, Y. Chevalier,  $\text{TiO}_2$  modified by salicylic acid as a photocatalyst for the degradation of monochlorobenzene via Pickering emulsion way. *J. Photoch. Photobio. A.* 251(2013), 10-17.
  18. L. Shun-Xing, Z. Feng-Ying, C. Wen-Lian, H. Ai-Qin, X. Yu-Kun, Surface modification of nanometer size  $\text{TiO}_2$  with salicylic acid for photocatalytic degradation of 4-nitrophenol. *J. Hazard. Mater.* 135(2006), 431-436.
  19. F. Li, D. Zhao, Q. Luo, R. Liu, R. Yin, Research on surface-modification of Nano- $\text{TiO}_2$  by span 60. *J. Ceram. Process. Res.* 9(2008), 398-400.
  20. A. Mehrizad, Kinetic and thermodynamic studies of adsorption of 4-chloro-2-nitro phenol on nano- $\text{TiO}_2$ , nano-ZnO and carbon nanotubes, PhD thesis, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Iran, 2012.
  21. S. Bekkouche, M. Bouhelassa, N. Hadj Salah, F. Z. Meghaoui, Study of adsorption of phenol on titanium oxide ( $\text{TiO}_2$ ). *Desalination.* 166(2004), 355-362.
  22. D. Robert, S. Parra, C. Pulgarin, A. Krzton, J. V. Weber, Chemisorption of phenols and acids on  $\text{TiO}_2$  surface. *Appl. Surf. Sci.* 167(2000), 541-558.
  23. A. Asfaram, M. R. Fathi, Removal of Direct Red 12B dye from aqueous solutions by wheat straw: Isotherms, kinetics and thermodynamic studies. *J. Color Sci. Tech.* 7(2013), 223-235.
  24. O. Moradi, M. Aghaie, K. Zare, M. Monajjemi, H. Aghaie, The study of adsorption characteristics  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  ions onto PHEMA and P(MMA-HEMA) surfaces from aqueous single solution. *J. Hazard. Mater.* 170(2009), 673-679.
  25. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *J. Am. Chem. Soc.* 38(1916), 2221-2295.
  26. H. M. F. Freundlich, Uber die adsorption in losungen. *Z. Phys. Chem.* 57 A(1906), 385-470.
  27. M. Temkin, V. Pyzhev, Kinetics of the synthesis of ammonia on promoted iron catalysts. *J. Phys. Chem.* 13(1939), 851-867.
  28. S. J. Allen, Q. Gan, R. Matthews, P. A. Johnson, Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. *Bioresour. Technol.* 88(2003), 143-152.
  29. M. A. Behnajady, S. Bimeghdar, Synthesis of mesoporous NiO nanoparticles and their application in the adsorption of Cr(VI). *Chem. Eng. J.* 239(2014), 105-113.
  30. S. Lagergren, About theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar.* 24(1898), 1-39.
  31. Y. S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 34(1999), 451-46.
  32. O. Moradi, K. Zare, M. Monajjemi, M. Yari, H. Aghaie, The studies of equilibrium and thermodynamic adsorption of Pb(II), Cd(II) and Cu(II) Ions from aqueous solution onto SWCNTs and SWCNT-COOH surfaces. *Fuller. Nanotub. Car. N.* 18(2010), 285-302.