



سنتز نانوذرات مخلوط اکسیدهای فلزی لانتان - روی - آلومینات با روش احتراقی و تأثیرشان در رنگبری رنگزاهای اسید آبی ۹۲ و راکتیو آبی ۱۹

فرزانه باقرپور سردصحر^۱، زهرا شریعتی نیا^۲، شهلا شکرریز^{۳*}، نیازمحمد محمودی^۴

۱- دانشجوی کارشناس ارشد، گروه مستقل شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۹۱۶۳-۴۳۱۱

۲- دانشیار، گروه مستقل شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۹۱۶۳-۴۳۱۱

۳- استادیار، پژوهشکده رنگ و پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۹۱۶۳-۴۳۱۱

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

تاریخ دریافت: ۹۳/۲/۱۷ تاریخ پذیرش: ۹۳/۲/۲۳ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۴/۶/۲۰

چکیده

در این تحقیق، نانوذرات جدید مخلوط اکسیدهای فلزی لانتان-روی-آلومینات با استفاده از روش احتراقی سنتز و با روش‌های تصاویر میکروسکوپ روبشی الکترونی، XRD و EDAX شناسایی گردید. سطح نانوذرات به دست آمده با ترکیب آمینوسیلان اصلاح شد و کاربرد این نانوذرات در رنگبری رنگزاهای اسید آبی ۹۲ و راکتیو آبی ۱۹ مورد بررسی قرار گرفت. اثر عوامل مانند مقدار جاذب، غلظت اولیه رنگ، pH و نمک روی حذف رنگزا مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. سینتیک و ایزوترم‌های متداول نیز مطالعه و بررسی شدند و طبق بررسی‌های انجام گرفته، سینتیک جذبی و ایزوترم حاکم بر سیستم به ترتیب سینتیک شبه مرتبه دوم و ایزوترم لانگمویر به دست آمدند.

واژه‌های کلیدی: سنتز، نانوذرات، رنگبری، ایزوترم، سینتیک.

Synthesis of Mixed Metal Oxides of Lanthanum-Zinc-Aluminate Nanoparticles by Combustion Method and Their Effects on Removal of Acid Blue 92 and Reactive Blue 19 Dyes

F. Bagherpour Sardasahra¹, Z. Shariatinia¹, Sh. Shekarriz^{2*}, N. M. Mahmoodi³

¹ Department of Chemistry, Amirkabir University of Technology, P.O.Box: 15875-4311, Tehran, Iran

² Colour and Polymer Research Centre, Amirkabir University of Technology, P.O. Box: 15875-4413, Tehran, Ira

³ Department of Environmental Research, Institute for Color Science and Technology, P.O. Box: 16765-654, Tehran, Iran

Received: 07-05-2014

Accepted: 13-05-2015

Available online: 11-09-2015

Abstract

In this research, the mixed metal oxides of lanthanum - zinc - aluminate nanoparticles were synthesized by combustion method and characterized by SEM, FTIR, XRD and EDAX. The surface of the synthesized nanoparticle was modified by aminosilane and used to remove Acid Blue 92 (AB 92) and Reactive Blue 19 (RB 19). The effect of adsorbent dosage, initial dye concentration, pH and salt on dye removal was investigated. The kinetics and isotherm of dye removal was studied. The results showed that dye removal followed pseudo-second order kinetics and the Langmuir isotherm. J. Color Sci. Tech. 9(2015), 145-157©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Synthesis, Nanoparticles, Dye removal, Isotherm, Kinetics.

۱- مقدمه

در عصر حاضر به دلیل ویژگی‌های ماند، افزایش نسبت سطح به حجم نانوذرات و در نتیجه افزایش واکنش پذیری که در ذرات ریزتر وجود دارد سعی بر کاهش اندازه ذرات می‌باشد. از عوامل تاثیرگذار بر اندازه، توزیع، ریخت شناسی، خلوص در نانوذرات، روش تولید این مواد می‌باشد. بنابراین روش تولید و سنتز این مواد دارای اهمیت ویژه است. در چند دهه اخیر روش‌های مختلفی برای تولید این ذرات ابداع و توسعه داده شده است. سنتز احتراقی^۱ که به اختصار CS نمایش داده می‌شود. به عنوان یک روش مهم در تولید سرامیک‌ها- آلیاژها- میان فلزات و نانومواد مورد توجه است. در CS گرمای حاصل از واکنش شیمیایی اکسایش-کاهش مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱]. سنتز احتراقی محلول یکی از روش‌های معمول در سنتز احتراقی است. این روش عمدتاً شامل تولید یک محلول آبی حاوی نمک‌های فلز قابل حل است که در این بین نیترات فلزی و نیترات آمونیم ترجیح داده می‌شوند که آن هم به خاطر اکسیدکننده بودن و قابلیت حل بیشتر این مواد است. به محلول نیترات فلزی یک سوخت آلی مانند اوره، کربوهیدرازید، نشاسته و هر سوخت مناسب دیگر اضافه می‌کنند، وقتی دمای این محلول به ۴۰۰ تا ۶۰۰ °C می‌رسد، محلول شروع به جوشیدن کرده و آب موجود در سیستم تبخیر می‌گردد و سپس محلول آتش می‌گیرد و یک واکنش گرمازا و سریع اتفاق می‌افتد که نتیجه آن یک پودر اکسید ریز- بلوری، ترد- خشک و اسفنجی است [۲-۴]. یکی دیگر از سنتزهای مهم احتراقی که از نوع احتراق حالت محلول می‌باشد، سنتز احتراقی دمای پایین می‌باشد که در کار مورد مطالعه نیز از آن استفاده خواهد شد. به دلیل این که این فرآیند بر پایه ساخت ژلی از نیترات فلزات استوار است به فرآیند سل-ژل احتراقی نیز موسوم است و برای تولید اکسیدهای کمپلکسی سرامیکی مانند آلومینات‌ها، فریت‌ها و کرومیت‌ها و نانوذرات اکسیدهای فلزی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۵]. عوامل مختلفی بر کیفیت محصول تولید شده در این روش مؤثرند که از آن جمله می‌توان به نوع سوخت، نسبت نیترات نمک‌های فلزی به سوخت آلی، نوع مواد اولیه، pH محلول و دمای کلسینه کردن اشاره کرد.

نانوذرات، به دلیل خواص الکتریکی، مغناطیسی، نوری و مکانیکی منحصر به فردی که دارند دارای کاربرد وسیعی در زمینه‌های مختلف مانند: فیزیک، شیمی، علم مواد، داروسازی و غیره می‌باشند. از کاربردهای دیگر این مواد، می‌توان به استفاده‌شان به عنوان جاذب در تصفیه پساب‌های رنگی اشاره کرد که تصفیه این پساب‌ها به دلیل دارا بودن مواد رنگزا که شامل مواد سمی و سرطان‌زا می‌باشند از اهمیت ویژه برخوردارند. برای تصفیه پساب‌ها روش‌های متنوعی وجود دارد که بسته به نوع و میزان آلودگی آن و همچنین موارد مصرف پساب پس از

تصفیه می‌توان روش‌های متفاوتی را انتخاب کرد، در اینجا به چهار روش اصلی تصفیه پساب اشاره خواهیم کرد [۶].

۱. روش‌های فیزیکی که در آن آلودگی با استفاده از روش‌های فیزیکی برطرف می‌شود مانند صاف کردن، لخته‌سازی و جذب [۷].
۲. روش‌های شیمیایی که در این روش آلودگی‌ها با روش‌های شیمیایی تخریب می‌شوند.
۳. زیستی که در آن با استفاده از میکرو اورگانیزم‌ها مواد قابل تجزیه زیستی زوده می‌شوند. این روش‌ها بازده رنگبری کمی دارند، برای مثال برای رنگزاهای مستقیم فقط ۸۰٪ رنگبری دارند [۸].
۴. تصفیه با استفاده از تابش و فراصوت که در کنار روش‌های تصفیه دیگر می‌آیند.

در مورد پساب‌های نساجی که بسیار پیچیده و متنوع هستند می‌توان از روش‌های زیستی، لجن فعال، روش‌های شیمیایی مانند لخته‌سازی، روش‌های فیزیکی مانند جذب، صاف کردن و روش‌های اکسیداسیون استفاده کرد.

فرآیند جذب سطحی، یکی از رایج‌ترین و مهم‌ترین روش‌های حذف ترکیبات آلی است. این روش علاوه بر کاهش ترکیبات آلی، برای کاهش فلزات از پساب‌ها نیز کاربرد دارد. فرآیندهای جداسازی مواد به روش جذب سطحی، در بسیاری از روش‌های تصفیه مکانیکی، شیمیایی و زیستی، دارای اهمیت ویژه‌ای هستند.

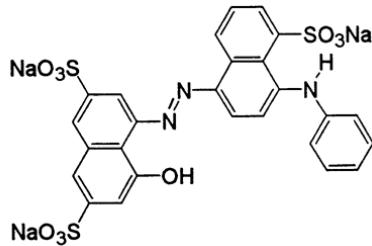
جداسازی مواد مبتنی بر این واقعیت است که ماده آلاینده موجود در محلول‌های آبی جذب ماده جاذب می‌شود و سپس می‌توان آن را همراه با ماده جاذب با استفاده از روش‌های مانند صاف کردن، از آب جدا کرد. ماده جاذبی که از آلاینده اشباع شده است را می‌توان با روش‌های که منجر به نابود شدن ماده جاذب شده می‌گردد، بازیابی کرده و برای مصرف مجدد آماده ساخت. این کار به کمک فرآیندهایی مانند اکسیداسیون حرارتی یا کاتالیزوری صورت می‌گیرد. در صورتی که بازسازی ماده جاذب مورد نظر نباشد، باید ماده جاذب آلوده به نحوی مقتضی دفع شود و یا در ساخت مواد دیگر مورد استفاده قرار گیرند که مشکل زیست‌محیطی نداشته باشد [۹، ۱۰].

خصوصیات فیزیکی از مواردی است که در انتخاب مواد جاذب نقش مهمی دارد. یکی از بزرگ‌ترین این خصوصیات، مساحت سطح است. معمولاً مواد جاذبی که برای تصفیه پساب مورد استفاده قرار می‌گیرند، بسیار متخلخل‌اند. خاصیت دیگر مساحت سطح که بر جذب سطحی اثر می‌گذارد توزیع اندازه قطر ذرات می‌باشد. مولکول‌های بزرگ‌تر جذب شونده فقط می‌توانند در قطرهای بزرگ‌تر تخلخل جذب گردند.

همان‌طور که قبلاً اشاره شد پساب‌های رنگی نتیجه استفاده مواد رنگزا در صنایع نساجی می‌باشند. حدود ۱۵٪ کل رنگزای تولید شده در صنایع رنگ، از بین می‌رود که این مقدار وارد جریان پساب‌های جاری در محیط زیست می‌شود [۱۱]. روش‌های حذف شامل: انعقاد و لخته‌سازی، استفاده از غشاها، جاذب‌ها، روش اکسیداسیون، تصفیه زیستی و غیره

1- Combustion Synthesis

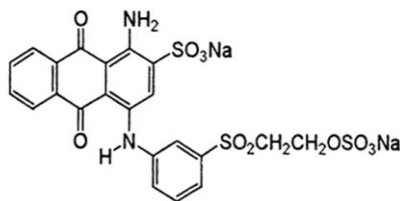
مرک با خلوص ۹۹ درصد)، استات روی دو آبه (محصول مرک با خلوص ۹۸٫۵٪)، تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین $((\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2)$ (محصول مرک با خلوص ۹۹٫۵٪)، رنگزای اسید آبی ۹۲، رنگزای راکتیو آبی ۱۹، اسیدکلریدریک (M) ۰٫۱ (محصول مرک با خلوص ۹۹٪)، سود (M) ۰٫۱، نمک سولفات سدیم (محصول مرک با خلوص ۹۸٪)، (Na_2SO_4) ، نمک کربنات سدیم (محصول مرک با خلوص ۹۸٫۵٪)، (Na_2CO_3) ، نمک بی کربنات سدیم (NaHCO_3) (محصول مرک با خلوص ۹۹٫۵٪).



شکل ۱: ساختار شیمیایی اسید آبی ۹۲.

جدول ۱: مشخصات رنگزای اسید آبی ۹۲.

وزن مولکولی	۶۹۵٫۵۸ g/mol
فرمول مولکولی	$\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{Na}_3\text{O}_{10}\text{S}_3$
λ_{max}	۵۸۷ Nm
عدد کالر ایندکس	۱۳۳۹۰



شکل ۲: ساختار شیمیایی راکتیو آبی ۱۹.

جدول ۲: مشخصات رنگزای راکتیو آبی ۱۹.

وزن مولکولی	۶۰۴٫۴۷g/mol
فرمول مولکولی	$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Na}_2\text{S}_3$
λ_{max}	۵۹۲nm
عدد کالر ایندکس	۲۵۸۰-۷۸-۱

۲-۲- روش کار

روش کار شامل دو بخش، سنتز نانوذرات و اصلاح سطح می باشد ابتدا برای تهیه پودرهای نانوذرات مخلوط اکسیدهای فلزی لانتان روی

می باشد. در این کار تحقیقاتی دو رنگزای اسید آبی ۹۲، راکتیو آبی ۱۹ که جزء رنگزاهای آزو و راکتیو می باشند به وسیله روش جذب سطحی (استفاده از جاذب های معدنی) رنگبری شده اند.

رنگزای اسید آبی ۹۲

رنگزای ۹۲ AB از جمله رنگزاهای آنیونی و آلی است که دارای یک پیوند آزویی (-N=N-) می باشد که مصرف زیادی در صنایع رنگرزی دارد. روش های متعددی برای حذف این رنگزا انجام گرفته است که از جمله می توان به استفاده از کربن فعال [۱۲]، انعقاد و لخته سازی با استفاده از کیتوسان [۱۳]، جذب پیوسته بستر ثابت (با استفاده از گرافیت) [۱۴]، اکسیداسیون پیشرفته مبتنی بر ازن [۱۵] و غیره اشاره کرد. در این پژوهش نیز این رنگزا با استفاده از جذب سطحی روی نانوذرات LaZnAlO_4 اصلاح شده رنگبری شده است.

رنگزای راکتیو آبی ۱۹

رنگزای راکتیو آبی ۱۹ دارای ساختار آنتراکینونی و یک گروه فعال وینیل سولفون می باشد. این رنگزا دارای ثبات بسیار خوبی در کالاهای سلولزی دارد برای حذف این رنگزا نیز روش های گوناگونی مانند تخریب با روش انعقاد و لخته سازی [۱۶] با استفاده از جذب سطحی توسط ذرات اکسید منیزیم [۱۷]، استفاده از ازن [۱۸] و غیره انجام گرفته است در پژوهش حاضر رنگبری این رنگزا با جذب سطحی بررسی شده است.

از عمده دلایل استفاده و تهیه این نانوذره، سهولت تهیه و فراوانی مواد اولیه می باشد. اساس این روش، واکنش اکسایش-کاهش است که بین یک اکسیدکننده و سوخت اتفاق می افتد. عموماً اکسیدکننده به کاررفته آنیون های نیترات و سوخت مصرفی یک مولکول آلی می باشد که واکنش را مشتعل می کند. در این پژوهش، نانوذرات جدید LaZnAlO_4 ، با استفاده از روش سنتز احتراقی در دمای پایین که یک سنتز سبز محسوب شده، تهیه خواهند شد و به عنوان یک جاذب معدنی در رنگبری دو رنگزا، راکتیو آبی ۱۹ و اسید آبی ۹۲ استفاده خواهند شد. برای سنتز نانوذرات جاذب، نمک های نیترات فلزات آلومینیم، روی و لانتانیم به کار خواهند رفت که هم به عنوان اکسید کننده عمل خواهند نمود و هم منابع کاتیون های فلزی، Al^{+3} ، Zn^{+2} ، La^{+3} می باشند.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

نشاسته (محصول مرک با خلوص ۹۹٪)، نیترات لانتانیم شش آبه (محصول مرک با خلوص ۹۸٪)، نیترات آلومینیم نه آبه (محصول

- 1- Acid Blue 92
- 2- Reactiv Blue 19

تهیه محلول رنگی

برای تهیه محلول رنگی، بسته به غلظت مورد نیاز رنگزای مورد نظر را در ۲۵۰ میلی لیتر آب مقطر حل می کنیم. سپس pH محلول را با استفاده از HCl (۰,۱ M) به ۲,۵ می رسانیم. (در این آزمایش محلول ۱۰۰ ppm محلول پایه می باشد). سپس اثر عواملی مانند مقدار جاذب، pH، غلظت رنگزا و نمک های مختلف را بررسی کردیم.

نکته: در طی انجام آزمایشات در بازه زمانی مشخصی از محلول نمونه برداری می شود. محلول به مدت یک ساعت هم زده می شود، تمام نمونه ها سانتریفیوژ می شوند و همچنین غلظت رنگزا در محلول توسط طیف سنج UV-Vis تعیین می گردد. میزان جذب محلول قبل و بعد از افزودن جاذب و گذشت زمان مورد نیاز برای رسیدن به تعادل با در نظر گرفتن کلیه شرایط، اندازه گیری و بازه حذف مواد رنگزا با استفاده از رابطه ۱ محاسبه شد (A_0 جذب محلول در زمان صفر و A_t جذب محلول پس از گذشت زمان t دقیقه).

$$R(\%) = [(A_0 - A_t) / A_0] * 100 \quad (1)$$

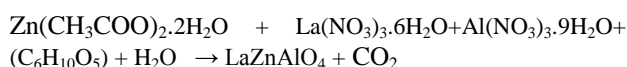
۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی نانوذرات با روش های

XRD, SEM, EDAX, FT-IR

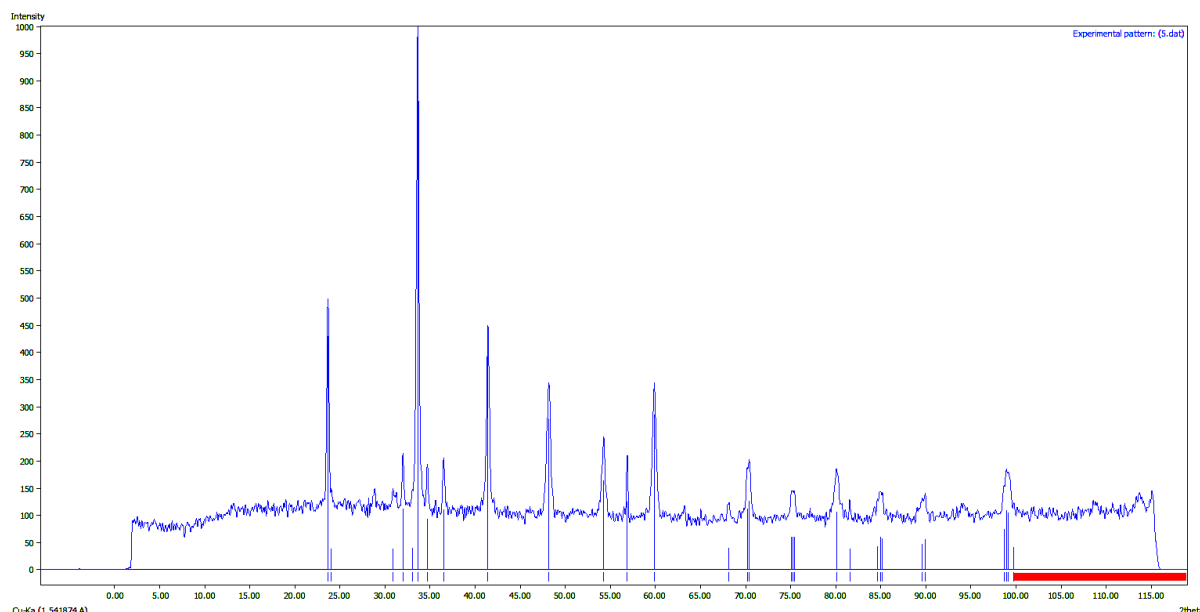
شکل های ۳ و ۴ مربوط به الگوهای XRD گرفته شده از نانوذرات $LaZnAlO_4$ می باشند.

آلومینات بر طبق استوکیومتری واکنش و نسبت مولی مورد نظر، نمک های فلزی مورد نیاز ($La^{+3}, Al^{+3}, Zn^{+2}$) با هم مخلوط گردیدند و در آب مقطر حل شدند. در مرحله بعد سوخت به محلول اضافه گردید. محلول نهایی را ابتدا به مدت ۱ ساعت با دمای $60^\circ C$ و سپس با دمای $80^\circ C$ به مدت ۳ ساعت به طور یکنواخت هم زده شد. در نهایت یک ژل سفید رنگ شفاف حاصل گردید. ژل به دست آمده در کوره الکتریکی با دمای $800^\circ C$ قرار داده شد. در داخل کوره ژل مورد نظر مشتعل گردید و پدیده خود اشتعالی رخ داد در پایان پودر سفید رنگی به دست آمد. معادله این واکنش عبارت است از:

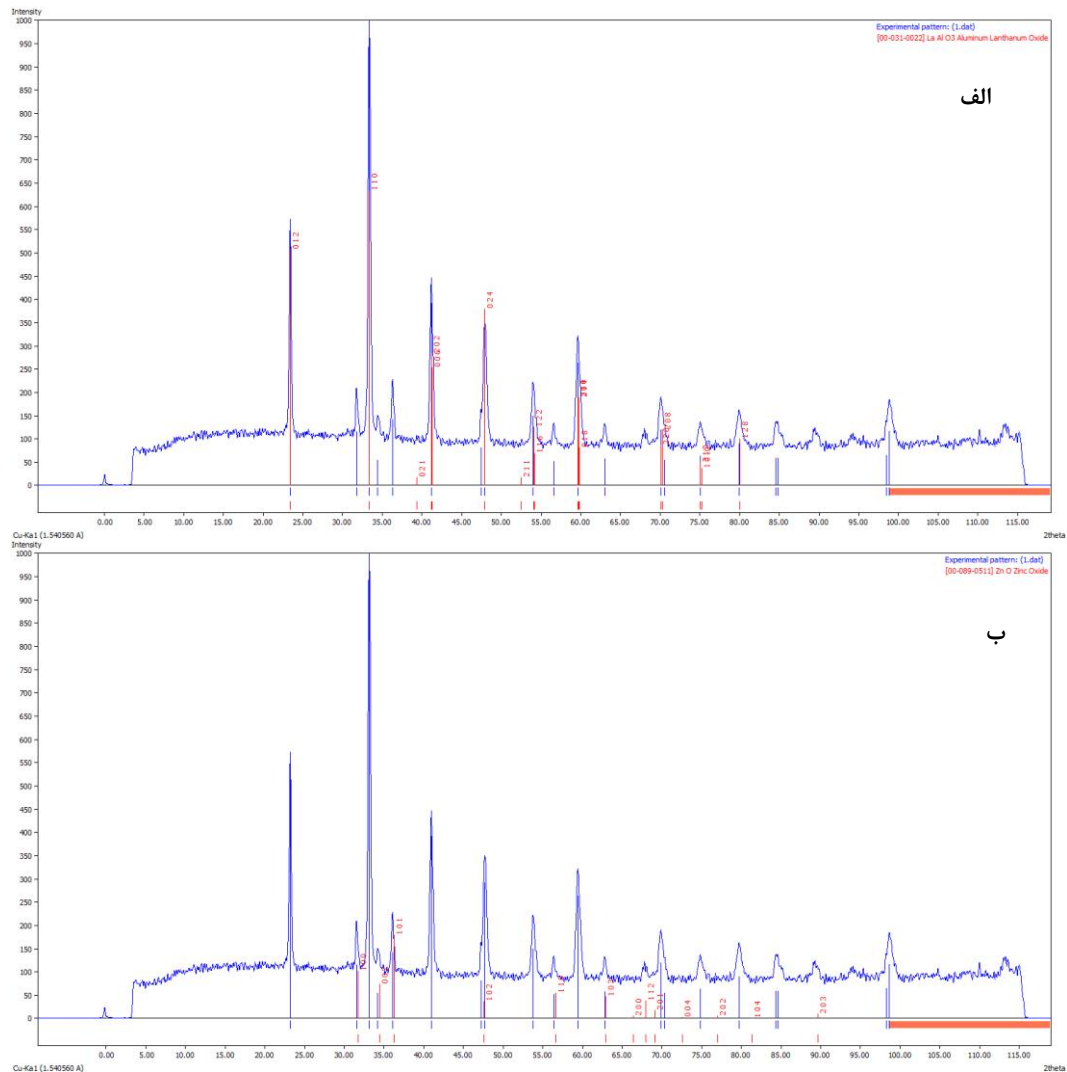


الگوی XRD این ذرات جدید در شکل ۳ آورده شده است.

در اصلاح سطح این ذرات به روش زیر عمل کردیم. ابتدا نانوذرات مورد نظر را در اتانل حل کرده و به محلول تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین اضافه می کنیم و محلول را به مدت ۳ ساعت روی هم زدن قرار می دهیم. سپس محلول را چندین بار با آب مقطر شستشو داده و آن را در آون در دمای $80^\circ C$ قرار می دهیم تا خشک شود. پودرهای به دست آمده را می توان به عنوان جاذب برای حذف رنگزا استفاده کرد. در این مرحله از آزمایش پس از تهیه محلول رنگی هر کدام از عوامل تاثیرگذار بر جذب سطحی را به تنهایی مورد بررسی قرار دادیم. سپس سعی کردیم با تغییر دادن یک عامل و ثابت نگه داشتن بقیه عوامل، مقدار بهینه را مشخص کنیم.



شکل ۳: الگوی XRD نانوذرات $LaZnAlO_4$.



شکل ۴: (الف): الگوی XRD نانوذرات LaZnAlO_4 مقایسه شده با الگوی LaAlO_3 ترکیب XRD، (ب): الگوی XRD نانوذرات LaZnAlO_4 مقایسه شده با الگوی ZnO ترکیب XRD

همان طور که در شکل ۴ (الف) دیده می شود تعدادی از پیک ها بر پیک های مربوط به ترکیب LaAlO_3 با کارت استاندارد JCPDS به شماره [۰۰-۰۳۱-۰۰۲۲] منطبق می شوند و این موضوع بیانگر حضور لاتتان و آلومینیم در شبکه بلوری می باشد. واضح است که عدم انطباق کامل به دلیل متفاوت بودن نوع ترکیبات LaAlO_3 و LaZnAlO_4 می باشد. در شکل ۴ (ب)، مشاهده می شود که برخی از پیک های مربوط به ترکیب ZnO با کارت استاندارد JCPDS به شماره [۰۰-۰۸۹-۰۵۱۱] منطبق می شوند که نشانگر وجود روی در ساختار ترکیب سنتز شده (LaZnAlO_4) می باشد.

همچنین با استفاده از رابطه دبی- شرر و با توجه به اطلاعات FWHM و زوایای 2θ طیف XRD مربوطه، اندازه نانوذرات به صورت محاسباتی و تئوری مشخص شده است:

$$d = (B \times \lambda) / (\beta \times \cos \theta)$$

رابطه دبی- شرر

می‌باشد. و پنج پیک دیگر در ۱۶۳۰ ، ۵۵۵ ، ۴۵۰ ، ۶۷۳ ، ۳۳۵۰ cm^{-1} دیده می‌شود که می‌تواند مربوط به ارتعاشات خمشی و کششی پیوندهای اکسیژن - فلز موجود در ساختار ترکیب باشد.

با استفاده از آزمون EDAX می‌توان تجزیه عنصری انجام داد و به این طریق می‌توان ماهیت عناصر موجود در یک ترکیب ناشناخته را مشخص کرد. چنانچه از شکل ۷ و جدول ۳ مشخص می‌باشد حضور فلزات Zn، La و Al و هم چنین O در ترکیب ماده حاضر تایید شده است.

جدول ۳: نتیجه آزمون EDAX مربوط به نانوذرات LaZnAlO_4 .

عنصر	سری	عدد اتمی	درصد جرمی	درصد اتمی
La	سری-L	۵۷	۵۱٫۲۴	۱۶٫۵۹
Zn	سری-K	۳۰	۱۹٫۰۲	۱۳٫۰۸
O	سری-K	۸	۱۸٫۱۱	۵۰٫۹۲
Al	سری-K	۱۳	۱۱٫۶۴	۱۹٫۴۱
		جمع کل	%۱۰۰	%۱۰۰

۳-۲- بررسی نانوذرات معدنی LaZnAlO_4 خام و اصلاح سطح شده

شکل‌های ۸ و ۹ به ترتیب طیف FT-IR نانوذرات LaZnAlO_4 خام و اصلاح شده را نشان می‌دهد. پیک پهن موجود در ۳۴۲۹ ، ۵۸ cm^{-1} مربوط به پیوندهای O-H و N-H می‌باشد که در نتیجه اصلاح سطح انجام گرفته حاصل شده‌اند.

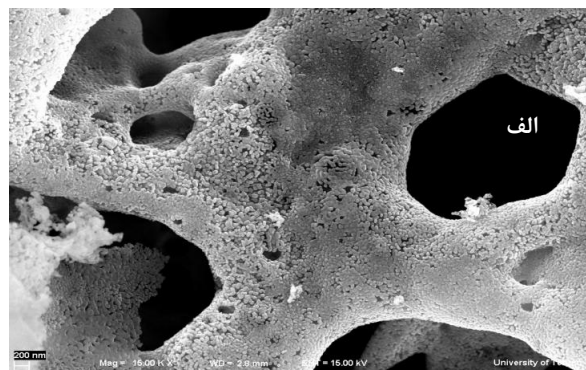
۳-۳- نتایج بخش رنگبری

۳-۳-۱- تاثیر متغیرهای فرآیند بر میزان حذف رنگ‌ها

بازده رنگبری در یک سیستم به متغیرهای گوناگونی از جمله مقدار جاذب، غلظت اولیه رنگزا، pH و نمک استفاده شده بستگی دارد.

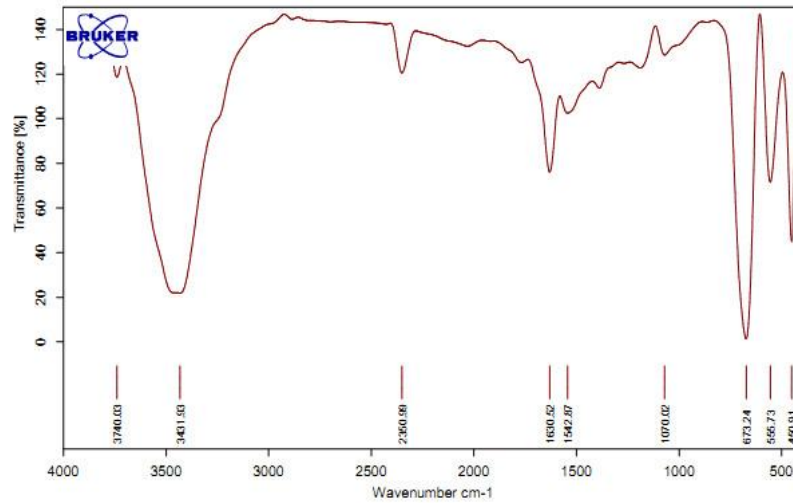
۳-۳-۱-۱- تاثیر مقدار جاذب

نمودار درصد حذف رنگزا توسط جاذب خام و اصلاح شده در مقابل زمان در مقادیر مختلف جاذب در شکل‌های ۱۰ و ۱۱ رسم شده است. نتایج حاصله نشان می‌دهد که با افزایش مقدار رنگزا میزان حذف نیز افزایش می‌یابد. که علت آنرا می‌توان افزایش سطح جاذب و وجود مکان‌های جذبی بیشتر دانست. نتیجه دیگر این بررسی نشان می‌دهد که میزان حذف رنگزا با نانوذره اصلاح شده نسبت به نانوذره خام بسیار قابل توجه است. که علت اصلی آن را می‌توان به فراوانی محل‌های جذبی در سطح جاذب اصلاح شده دانست.

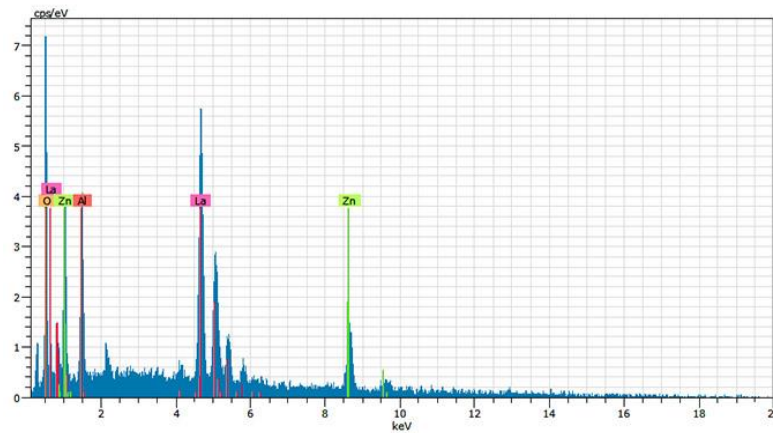


شکل ۵: (الف): تصویر SEM نانوذرات LaZnAlO_4 سنتز شده با سوخت نشاسته در $\text{pH}=7$ (15 kV)، (ب): تصویر SEM نانوذرات LaZnAlO_4 سنتز شده با سوخت نشاسته در $\text{pH}=7$ (20 kV)، (ج): تصویر SEM نانوذرات LaZnAlO_4 سنتز شده با سوخت گلیسرین در $\text{pH}=7$ (20 kV).

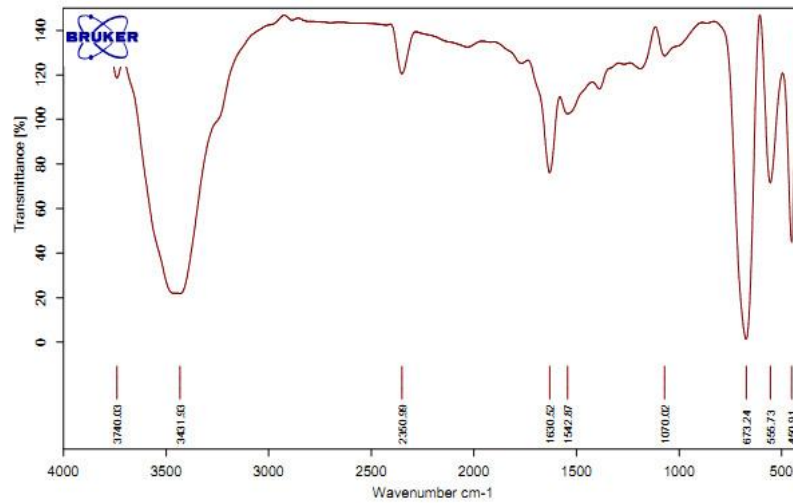
طیف FT-IR بیشتر برای شناسایی مولکول‌ها و ترکیبات آلی به کار می‌رود. و قادر به شناسایی گروه‌های عاملی مثل گروه هیدروکسیل، گروه آمینی می‌باشد و شناسایی ترکیبات فلزی با این روش، کار سختی می‌باشد. در این پژوهش، ماده تولید شده اکسید مخلوط فلزی می‌باشد به همین دلیل پیک مشخصه در طیف این ماده دیده نمی‌شود (شکل ۶). یک پیک پهن در ۳۴۳۱ cm^{-1} دیده می‌شود که احتمالاً مربوط به گروه عاملی هیدروکسیل آب موجود در قرص KBR



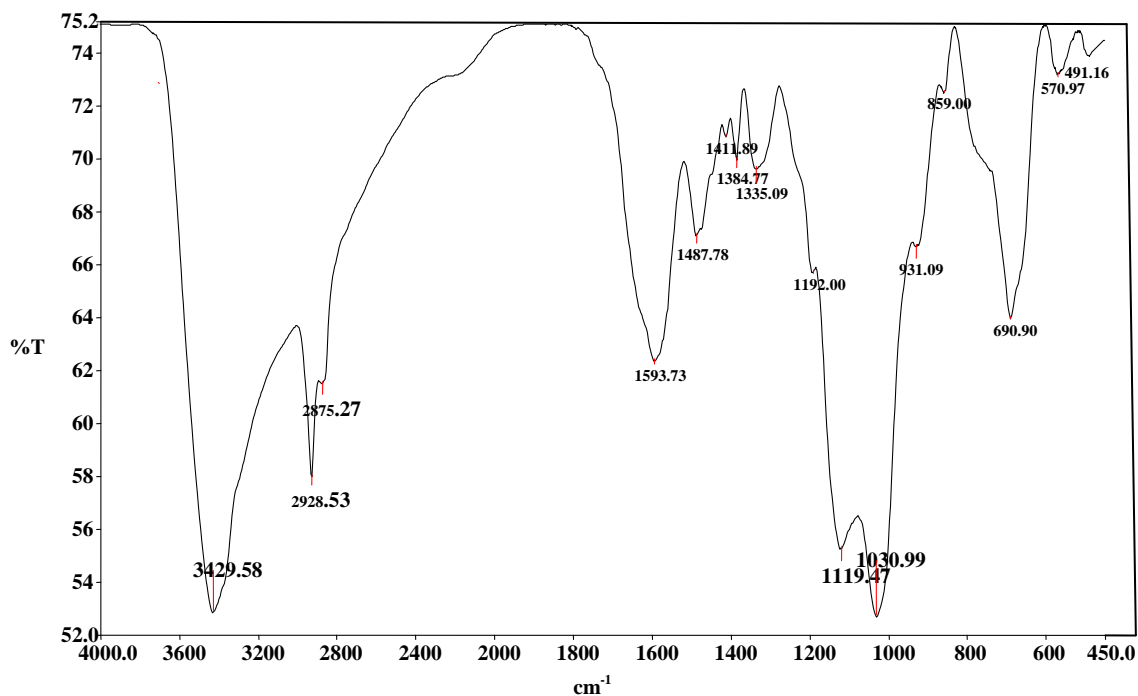
شکل ۶: طیف FT-IR نانوذرات LaZnAlO₄.



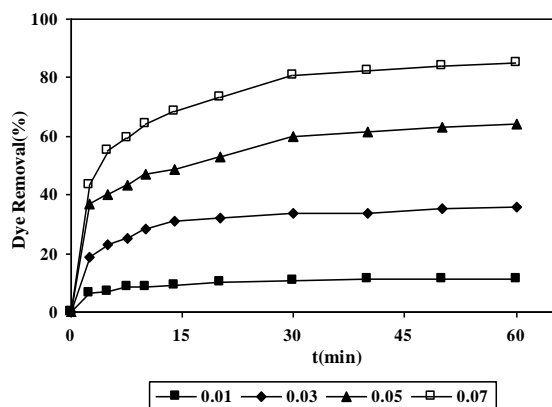
شکل ۷: آنالیز EDAX مربوط به نانوذرات LaZnAlO₄.



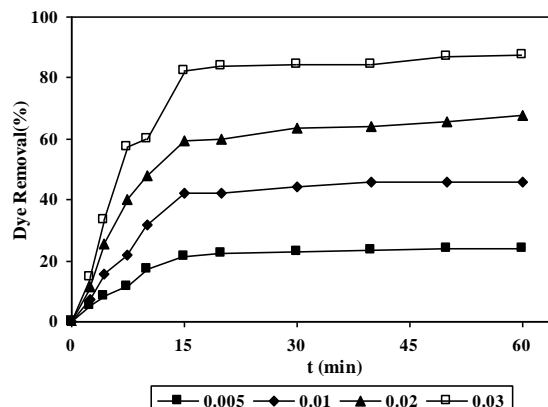
شکل ۸: طیف FT-IR نانوذرات معدنی LaZnAlO₄ خام.



شکل ۹: طیف FT-IR نانوذرت LaZnAlO₄ اصلاح سطح شده.

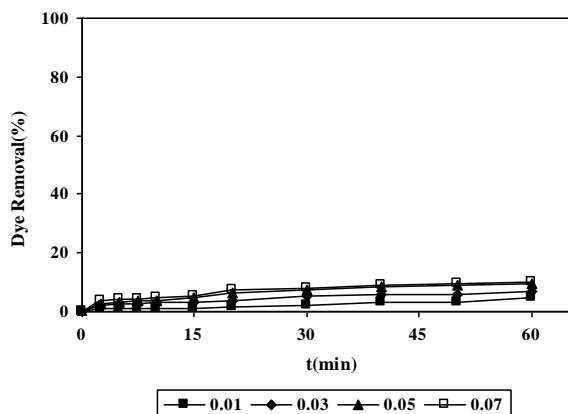


ب

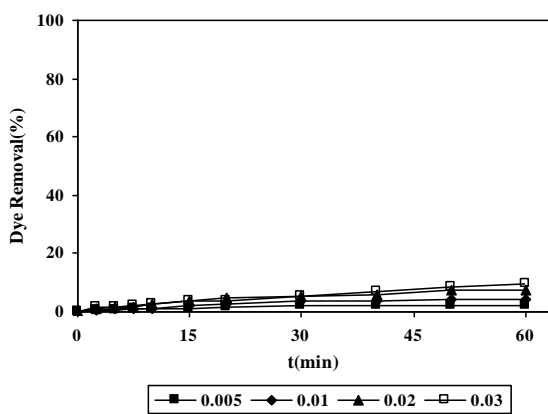


الف

شکل ۱۰: تاثیر مقادیر مختلف جاذب بر میزان رنگبری رنگزها با استفاده از نانوذرات اصلاح شده با رنگزای AB 92 (الف)، رنگزای RB 19 (ب).



ب



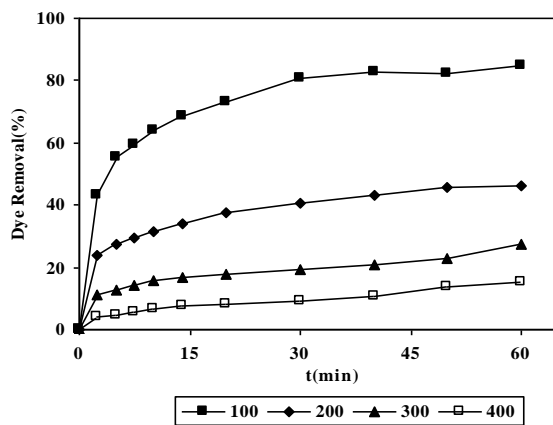
الف

شکل ۱۱: تاثیر مقادیر مختلف جاذب بر میزان رنگبری رنگزها با استفاده از نانوذرات خام با رنگزای AB 92 (الف)، رنگزای RB 19 (ب).

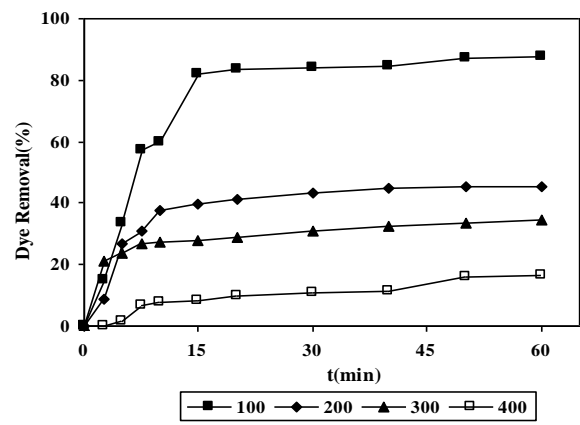
مقدار pH نقش مهمی را در بازده رنگبری ایفا می‌کند. در رنگزاهای آنیونی با افزایش pH محلول، ظرفیت جذبی کاهش می‌یابد. اگر محلول حاوی رنگزا را بازی کنیم به دلیل یونیزاسیون گروه‌های عاملی، سطح جاذب منفی می‌شود و یک دافعه الکتروستاتیکی بین سطح باردار منفی جاذب و مولکول‌های رنگزای آنیونی با بار منفی به وجود خواهد آمد. بر عکس اگر pH محلول اسیدی باشد به دلیل مکان‌های با بار مثبت و جاذبه الکتروستاتیکی بین این مکان‌ها و رنگزای آنیونی میزان جذب افزایش می‌یابد. در این تحقیق، مقدار بهینه pH برابر ۲٫۵ در نظر گرفته شد.

۳-۱-۳-۴- تاثیر نمک‌های مختلف بر میزان حذف رنگزا

در شکل ۱۴ نمودارهای تاثیر سه نمک NaHCO_3 ، Na_2CO_3 ، Na_2SO_4 ، بررسی شده است نتایج نشان می‌دهد که نمک Na_2CO_3 تاثیر بیشتری در رنگبری رنگزا ندارد اما دو نمک دیگر میزان حذف را افزایش داده‌اند.

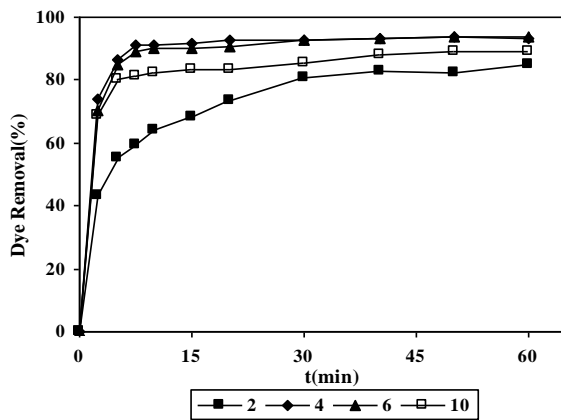


ب

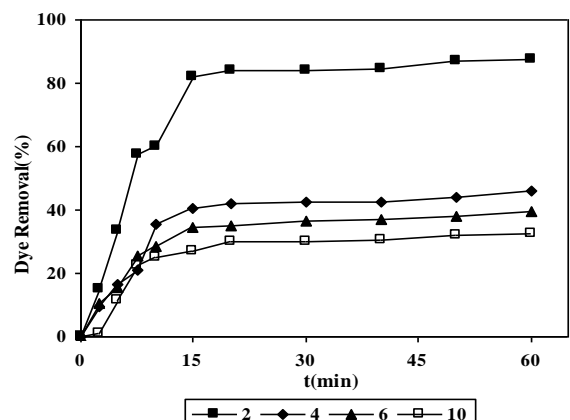


الف

شکل ۱۲: تاثیر غلظت رنگزا بر میزان رنگبری رنگزا با استفاده از نانوذرات اصلاح شده با رنگزای AB 92 (الف)، رنگزای RB 19 (ب).



ب



الف

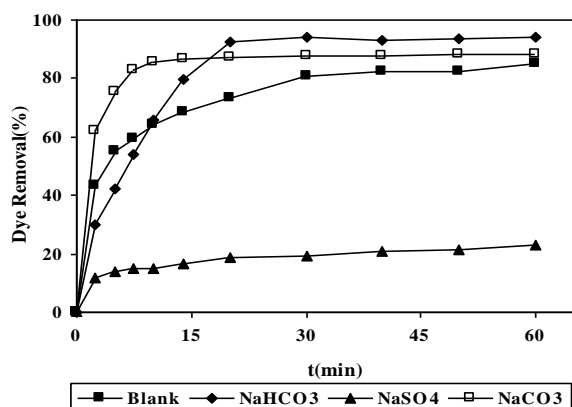
شکل ۱۳: تاثیر pH بر میزان رنگبری رنگزاها با استفاده از نانو مواد اصلاح سطح شده با رنگزای AB 92 (الف)، رنگزای RB 19 (ب).

۳-۱-۳-۲- تاثیر غلظت اولیه رنگزا

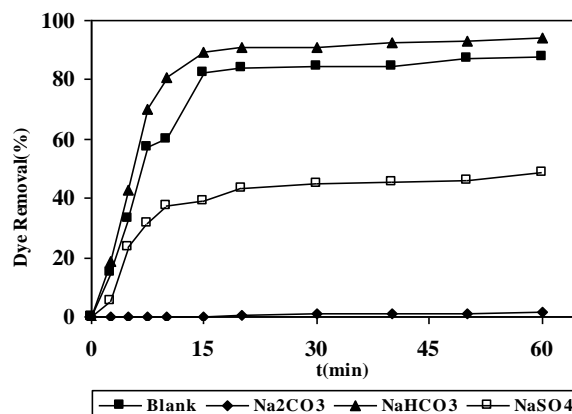
تاثیر غلظت اولیه رنگزا بر میزان حذف رنگ در غلظت‌های مختلف رنگزا بررسی شد (شکل ۱۲). نتایج حاصل نشان داد که با افزایش غلظت رنگزا مقدار درصد حذف کاهش می‌یابد. اگر غلظت‌های اولیه رنگزا را افزایش دهیم اما مقدار جاذب ثابت بماند، مقدار رنگزای جذب شده روی جاذب بیشتر می‌شود. در واقع، غلظت باقی‌مانده مولکول‌های رنگزا در غلظت‌های اولیه بالاتر، بیشتر است. در غلظت‌های اولیه پایین‌تر، نسبت تعداد اولیه مول‌های رنگزا به مکان‌های در دسترس جذب کم است در نتیجه مقداری از جذب، مستقل از غلظت اولیه خواهد بود. در حالیکه در غلظت‌های اولیه بالاتر، تعداد مکان‌های در دسترس جذب کمتر و در نتیجه میزان حذف رنگزا به غلظت اولیه بستگی دارد.

۳-۱-۳-۳- تاثیر مقدار pH

تاثیر pH در میزان رنگبری رنگزاها در شکل ۱۳ نشان داده شده است.



ب



الف

شکل ۱۴: تاثیر نمک‌های مختلف بر درصد حذف رنگ با استفاده از از نانو مواد اصلاح سطح شده با رنگزای AB 92 (الف)، رنگزای RB 19 (ب).

جدول ۳: بررسی ایزوترم‌های جذب.

تمپکین			فرندلیش			لانگمویر		
R^2	B_T	A_T	R^2	$1/n$	K_F	R^2	K_L	Q_0
RB19								
۰,۹۱۴	۲۰,۰۵	۲۲۰,۱۱۳	۰,۹۲۴	۰,۰۶۲۶	۲۵۴,۳۳	۰,۹۹۸	۰,۳۱۵	۳۴۴,۸۲
AB92								
۰,۸۸۷	۳۶۷,۲	۱,۱۱۹	۰,۸۶۹	۰,۲۵۸	۳۸۷,۳۰۷	۱	۰,۱۰۴	۱۴۲۸,۵۷

جاذب

که q_e مقدار رنگ جذب شده روی جاذب مورد درحالت تعادل، C_e غلظت تعادلی محلول رنگی، K_1 ثابت لانگمویر و Q_0 ظرفیت جذب می‌باشد. شکل خطی معادله لانگمویر به صورت رابطه ۳ می‌باشد.

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

ایزوترم فرندلیش

در این ایزوترم فرض شده است که یک سطح ناهمگن با توزیع یکنواختی از گرمای جذب در روی سطح به دست می‌آید و می‌توان آن را توسط رابطه ۴ بیان نمود.

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

در این رابطه K_f ظرفیت جذب در غلظت واحد و $1/n$ شدت جذب سطحی می‌باشد. $1/n$ بیانگر نوع ایزوترم است که اگر $1/n=0$ باشد برگشت‌ناپذیر، $0 < 1/n < 1$ مطلوب و $1/n > 1$ نامطلوب است. رابطه ۴ را می‌توان به فرم خطی (رابطه ۵) نوشت.

$$\text{Log}q_e = \text{log}K_f + (1/n)\text{log}C_e \quad (5)$$

۳-۴- بررسی ایزوترم‌های جذب

ایزوترم‌هایی که در این پروژه مورد مطالعه قرار گرفته‌اند شامل ایزوترم لانگمویر، فرندلیش و تمپکین می‌باشند. این ایزوترم‌ها در مقادیر مختلف مقدار جاذب در جدول ۳ آمده است.

ایزوترم‌های متعددی برای تجزیه و تحلیل فرآیند جذب سطحی ارائه شده است که مهم‌ترین آنها شامل لانگمویر، تمپکین، فرندلیش، فرامکین، ردلیش-پیترسون می‌باشد. این مدل‌ها می‌توانند دیدگاهی درباره سازوکار جذب، تمایل جاذب و غیره فراهم کنند [۱۹]. دو رابطه مهم و اساسی که کاربرد گسترده در توصیف ایزوترم‌های جذبی در سیستم‌های جامد/مایع دارند و در این پروژه نیز مورد بحث و بررسی قرار گرفته‌اند رابطه‌های لانگمویر، فرندلیش و تمپکین می‌باشند.

ایزوترم لانگمویر:

فرض اساسی ایزوترم لانگمویر این است که جذب سطحی در مکان‌های ویژه در داخل جاذب اتفاق می‌افتد رابطه لانگمویر را به شکل رابطه ۲ می‌توان نوشت.

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

ایزوترم تمپکین

ایزوترم تمپکین بیان می کند که گرمای جذب سطحی همه مولکول ها روی سطح جاذب به دلیل اثرات متقابل جذب شونده- جذب شونده به طور خطی با مقدار پوشیده شدن سطح کاهش می یابد. به همین دلیل این ایزوترم روشی برای ارزیابی پتانسیل جذب سطحی می باشد که نشان می دهد گرمای جذب خطی است. رابطه ایزوترم تمپکین به صورت رابطه ۶ بیان می شود.

$$q_e = (RT/b) \ln(A_T C_e) \quad (6)$$

ایزوترم تمپکین را می توان به فرم خطی نوشت (رابطه ۷).

$$q_e = B_T \ln A_T + B_T \ln C_e \quad (7)$$

در این رابطه $B_T = (RT)/b$ و $A_T (L/g)$ ثابت های تمپکین هستند. همچنین T دمای مطلق بر حسب کلوین و R ثابت عمومی گاز $8,314 \text{ J/mol}$ هستند. ثابت b به گرمای جذب سطحی وابسته است [۲۰].

طبق نتایج حاصل شده از جدول بالا و ضرایب به دست آمده این سیستم از ایزوترم لانگمویر تبعیت می کند.

۳-۵- بررسی سینتیک جذب رنگزا بر روی جاذب اصلاح شده

بررسی سینتیک واکنش برای به دست آوردن اطلاعاتی در مورد عوامل موثر بر سرعت واکنش ضروری است. دو مدل سینتیکی رایج که در این تحقیق نیز بحث شده اند عبارتند از: سینتیک شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم [۲۱]. استفاده از این مدل های سینتیکی برای تعیین سازوکار کنترل فرآیندهای جذب سطحی مانند جذب در سطح، واکنش شیمیایی و یا حتی سازوکارهای نفوذ استفاده می شوند. ضرایب مدل های سینتیکی می توانند توسط روش های خطی سازی مناسبی

به دست آیند.

سینتیک شبه مرتبه اول

با استفاده از این مدل سینتیکی می توان سازوکار جذب را بررسی کرد. همچنین ثابت های جذب سطحی را با استفاده از رابطه سینتیک مرتبه اول که بر مبنای ظرفیت جامد می باشد تعیین کرد. فرم خطی این سینتیک به شکل رابطه ۸ می باشد.

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{log} q_e - k_1 t / 2.303 \quad (8)$$

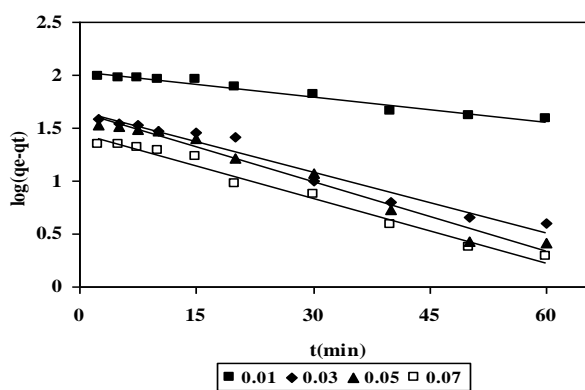
که q_e مقدار رنگزای جذب شده در حالت تعادل (mg/g)، q_t مقدار رنگزای جذب شده در زمان t (mg/g) و k_1 ثابت تعادلی سرعت سینتیکی مرتبه اول (1/min) است.

سینتیک شبه مرتبه دوم

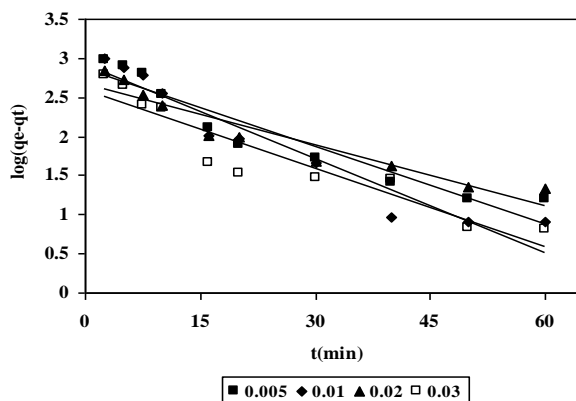
این سینتیک به طور کلی نشان می دهد که جذب شیمیایی مرحله کند کننده سرعت و کنترل کننده فرآیندهای جذب سطحی است. سینتیک اکثر سیستم های جذب سطحی، در غلظت های مختلف رنگزا با این سیستم هم خوانی دارند. شکل خطی سینتیک مرتبه دوم برای جذب رنگزا می تواند به شکل رابطه ۹ بیان شود.

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e \quad (9)$$

در این رابطه، q_e مقدار رنگزای جذب شده در حالت تعادل (mg/g) و k_2 ثابت سرعت تعادلی معادله سینتیک مرتبه دوم است. نمودارهای سینتیکی رنگزاها بر روی جاذب اصلاح شده و نشده نیز از شکل ۱۵ و ۱۶ نشان داده شده است. سینتیک های جذبی مرتبه اول، مرتبه دوم، مورد بررسی واقع شدند. و مقادیر مربوطه در جدول ۴ آورده شده است. چنانچه در جدول ۴ نیز مشاهده می شود سینتیک مورد تایید این سیستم سینتیک مرتبه دوم می باشد.

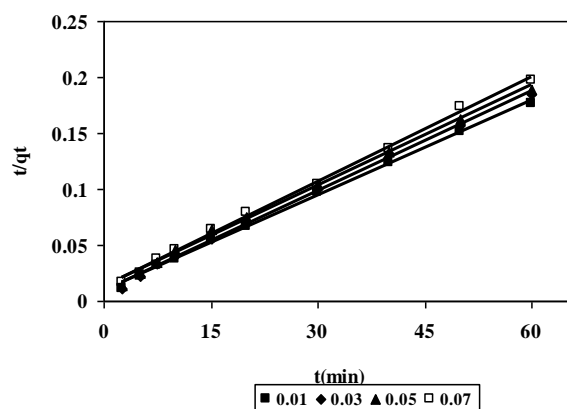


ب

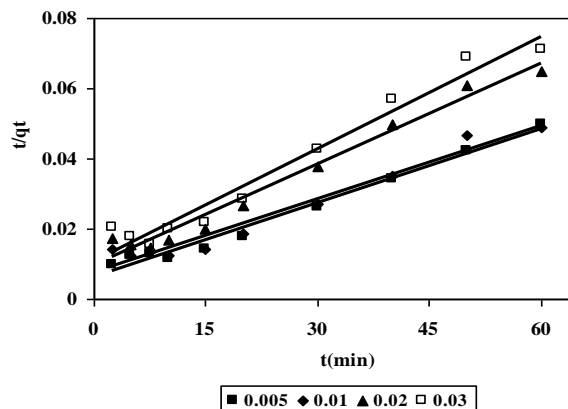


الف

شکل ۱۵: نمودار سینتیکی مرتبه اول مربوط به نانوذرات اصلاح شده با رنگزای AB 92 (الف)، رنگزای RB 19 (ب).



ب



الف

شکل ۱۶: نمودار سینتیک شبه مرتبه دوم نانوذرات اصلاح شده با رنگزای AB 92 (الف)، رنگزای RB 19 (ب).

جدول ۴: بررسی سینتیک جذب.

سینتیک شبه مرتبه دوم			سینتیک شبه مرتبه اول			مقدار جاذب	
R^2	k_2	$(q_e)_{Cal.}$	R^2	k_1	$(q_e)_{Cal.}$	$(q_e)_{Exp}$	(g)
RB 19							
۰,۹۹۷	۰,۰۰۰۸	۳۵۷,۱۴	۰,۹۸۵	۰,۰۵	۱۳۸,۴۸	۳۴۱,۴۰	۰,۰۱
۰,۹۹۸	۰,۰۰۰۹	۳۳۳,۳۳	۰,۹۷۵	۰,۰۵۷	۱۳۶,۱۳	۳۲۳,۹۷	۰,۰۰۳
۰,۹۹۶	۰,۰۰۰۷	۳۳۳,۳۳	۰,۹۹۳	۰,۰۵۶	۱۶۲,۰۳	۳۱۶,۶۳	۰,۰۵
۰	۰,۰۰۲۸	۳۲۲,۵۸	۰,۹۶۶	۰,۰۶۱	۱۵۷	۳۰۳,۲۵	۰,۰۷
AB 92							
$۵ \cdot 10^{-7}$	$۵ \cdot 10^{-7,5}$	۹۰۹,۰۹	۰,۹۳۸	۰,۰۸۸	۸۹۱,۸۶	۱۲۰۲,۲	۰,۰۰۵
$۵ \cdot 10^{-6}$	$۵ \cdot 10^{-6,1}$	۱۰۰۰	۰,۹۶۲	۰,۱۰۷	۱۰۴۸,۵	۱۱۵۲,۱	۰,۰۱
۰,۰۰۱	۰,۰۰۱	۱۴۲۸,۵۷	۰,۹۱۷	۰,۰۶۹	۵۴۴,۷۵	۸۴۶,۴۳	۰,۰۲
$۵ \cdot 10^{-1}$	$۴ \cdot 10^{-1,2}$	۱۴۲۸,۵۷	۰,۸۶۵	۰,۰۸۶	۴۵۶,۰۳	۷۳۳,۹۵	۰,۰۳

۴- نتیجه گیری

شده با مقدار بهینه جاذب برای رنگزای اسیدی آبی ۹۲، ۰,۰۳ g و برای رنگزای راکتیو آبی ۱۹، ۰,۰۷ g و در pH بهینه ۲,۵ و غلظت اولیه رنگزا ۱۰۰ ppm، مشخص شد که در رنگبری دو رنگزا، سیستم‌ها از ایزوترم‌های لانگمویر و همچنین سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کنند. درصد رنگبری این جاذب برای هر دو رنگزا در حدود ۹۸-۹۰ درصد می‌باشد. همچنین ظرفیت جذب برای رنگزای اسیدی آبی ۹۲، ۳۴۴,۸۲ mg/g و برای راکتیو آبی ۱۹، ۱۴۲۸,۵۷ mg/g می‌باشد.

نانوذرات $LaZnAlO_4$ با استفاده از روش سنتز احتراقی در دمای پایین سنتز شده و تاثیر دو سوخت نشاسته و گلیسرین در سنتز آنها مورد بررسی قرار گرفت. نشاسته به دلیل فراوانی، عدم ایجاد آلودگی زیست‌محیطی و تولید ذراتی با اندازه کوچک‌تر به عنوان سوخت بهتر تعیین گردید. اندازه نانوذرات با نشاسته در حدود ۱۵ نانومتر و با گلیسرین در حدود ۲۵ نانومتر به دست آمدند. طبق آزمایشات انجام

هـ- مراجع

1. S. T. Aruna, A. S. Mukasyan, Combustion synthesis and nanomaterials. *Curr Opin Solid Stm*, 12 (2008), 44-50.
2. J. McKittricka, L. E. Sheab, C. F. Bacalskia, E. J Boszea, The influence of processing parameters on luminescent oxides produced by combustion synthesis. *Displays*. 19(1999), 169-172.
3. S. Biamino, C. Badini, Combustion synthesis of lanthanum chromite starting from watersolutions: Investigation of process mechanism by DTA-TGA-MS. *J Eur Ceram Soc*. 24(2004), 3021-3034.
4. C.-C. Hwang, T. H. T-H Huang, J. S. Tsai, C. S. Lin, C. H Peng, Combustion synthesis of nanocrystalline ceria (CeO₂) powders by a dry route. *Mater. Sci. Eng. B-ADV*, 132(2006), 229-238.
5. L. Shea, J. Kittrick, O. Lopez, synthesis of red-emitting, small particle size luminescent oxide using an optimized combustion process. *Am. Ceram. Soc*. 79(1996), 3257-3265.
6. A. R. Tehrani-Bagha, N. M. Mahmoodi, M. Markazi, E. Talaee. Removal of a cationic dye from wastewater by low-cost kaolin. *J. Color Sci. Tech*. 3(2009), 145-155
7. S. J. Allen, K. Y. Khadar, H. M. Bino, Electrooxidation of Dyestuffs in Wastewaters. *Chem. Tech. Biol*. 6(1995), 111-117.
8. C.-C. Hwang, J.-S. Tsai, T. H. Huang, Combustion synthesis of Ni-Zn ferrite by using glycine and metal nitrates- investigations of precursor homogeneity, product reproducibility and reaction mechanism. *Mater. Chem. Phys*, 93(2005), 330-336.
9. D. Visinescu, B. Jurca, A. Ianculescu, O. Carp, Starch - A suitable fuel in new low-temperature combustion-based synthesis of zinc aluminate oxides. *Polyhedron*. 30(2011), 2824-2831.
10. P. Prabhakar Rao, M. L. P Reddy, (TiO₂)₁(CeO₂)_{1-x}(RE₂O₃)_x - novel environmental secure pigments. *Dyes Pigm*. 73(2007), 292-297.
11. N. M. Mahmoodi, M. Arami, J. Zhang, Preparation and photocatalytic activity of immobilized composite-photocatalyst (titania nanoparticle/activated carbon). *Alloys Compd*. 509(2011), 4754-4764.
12. P. N. Palanisamy, P. Sivakumar, Kinetic and isotherm studies of the adsorption of Acid Blue 92 using a low-cost non-conventional activated carbon. *Desalination*. 249(2009), 388-397.
13. A. Szygu 1a, E. Guibal, M. Arin˜ o, A. Maria Sastre, Removal of an anionic dye (Acid Blue 92) by coagulation-flocculation using chitosan. *Environ. Manage*. 90(2009), 2979-2986.
14. A. Goshadrou, A. Moheb, Continuous fixed bed adsorption of C.I. Acid Blue 92 by exfoliated graphite: An experimental and modeling study. *Desalination*. 269(2011), 170 -176.
15. J. Basiri Parsa, S. Hagh Negahdar, Treatment of wastewater containing Acid Blue 92 dye by advanced ozone-based oxidation methods. *Sep. Purif. Technol*. 98(2012), 315-320.
16. Y. Al-Ani, Y. Li, Degradation of C.I. Reactive Blue 19 using combined iron scrap process and coagulation/flocculation by a novel Al(OH)₃-polyacrylamide hybrid polymer. *Taiwan. Inst. Chem. E*. 43(2012), 942-947.
17. N. K Nga, P. T. Thuy Hong, T. D. Lam, T. Q Huy, A facile synthesis of nanostructured magnesium oxide particles for enhanced adsorption performance in reactive blue 19 removal. *Colloid Interface Sci*. 398(2013), 210-216.
18. T. Y. Chena, C. M. Koa, A. Hongb, C. E Lina, S. H Liang, Application of ozone on the decolorization of reactive dyes Orange-13 and Blue 19. *Desalination*. 249(2009), 1238-1242.
19. I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *Am. Chem. Soc*. 38(1946), 2221-2295 .
20. M. J. Tempkin, V. Pyzhev, Recent modifications to Langmuir isotherms. *Acta Physiochim. Ussr*. 12(1940).
21. Y. S .Ho, G. Mckay, Pseudo-Second order model for sorption processes. *Process Biochem*. 34(1999), 451-465