



سنتز نانوذره فریت روی اصلاح شده با سیلان و قابلیت رنگبری آن

نیاز محمد محمودی^{۱*}، زهرا افشار بکشلو^۲، محمد ابراهیم علیا^۱

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

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی، شاهرود، ایران، صندوق پستی: ۴۳۱۸۹-۳۶۱۹۹

تاریخ دریافت: ۹۳/۱/۱۹ تاریخ پذیرش: ۹۳/۱۲/۱۰ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۴/۶/۲۰

چکیده

در این تحقیق، نانوذره فریت روی اصلاح شده با ۳-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان سنتز و قابلیت رنگبری آن بررسی شد. جاذب سنتز شده با استفاده از میکروسکوپ یویشی الکترونی و طیف سنج تبدیل فوریه زیر قرمز شناسایی گردید. رنگزاهای اسید آبی ۲۵ (AB25)، مستقیم سبز ۶ (DG6) و مستقیم قرمز ۲۳ (DR23) استفاده شدند. تأثیر عوامل موثر بر رنگبری مانند مقدار جاذب، غلظت رنگزا، pH و نمک ارزیابی شد. ایزوترم و سینتیک رنگبری مورد مطالعه قرار گرفت. حداکثر ظرفیت جاذب نانوذره فریت روی اصلاح شده برای رنگزاهای DR23، DG6، AB25 به ترتیب برابر با ۳۳۳، ۵۳ و ۱۶۷ mg/g می باشد. فرآیند رنگبری از ایزوترم لانگمویر و سینتیک مرتبه دوم تبعیت می کند. نتایج نشان داد که نانوذره فریت روی اصلاح شده با آمینو سیلان به عنوان جاذب قابلیت رنگبری بالایی دارد.

واژه های کلیدی: سنتز، شناسایی، نانوذره فریت روی اصلاح شده، رنگبری، ایزوترم، سینتیک.

Synthesis of the Modified Zinc Ferrite Nanoparticle by Silane and Its Dye Removal Ability

N. M. Mahmoodi^{*1}, Z. Afshar-Bekeshloo², M. E. Olya¹

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

² Department of Engineering, Islamic Azad University, P.O.Box: 36199-43189, Shahrood, Iran

Received: 08-04-2014

Accepted: 01-03-2015

Available online: 11-09-2015

Abstract

In this research, modified zinc ferrite nanoparticle by 3-amino propyl triethoxysilane was synthesized and its dye removal ability was studied. The synthesized adsorbent was characterized using Fourier Transform Infrared and Scanning Electron Microscopy. Acid blue 25 (AB25), Direct green 6 (DG6) and Direct red 23 (DR23), were used as model compounds. The effect of operational parameter such as adsorbent dosage, pH, dye concentration and salt was evaluated. The isotherm and kinetic of dye adsorption were studied. The maximum dye adsorption capacity (Q_0) of adsorbent for AB25, DG6 and DR23 was 333 mg/g, 53 mg/g and 167 mg/g, respectively. It was found that dye adsorption onto adsorbent followed with Langmuir isotherm. Adsorption kinetic of dyes was found to conform to pseudo-second order kinetics. The results showed that the modified zinc ferrite nanoparticle being a high dye adsorption capacity might be a suitable adsorbent. *J. Color Sci. Tech.* 9(2015), 91-100. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Synthesis, Characterization, Modified zinc ferrite nanoparticle, Dye removal, Isotherm, Kinetic.

۱- مقدمه

نتایج نشان می‌دهد که قابلیت رنگبری مواد مغناطیس انجام شده نسبتاً کم است. در نتیجه سنتز مواد مغناطیس با قابلیت کارایی حذف بالا ضروری است. همچنین مرور منابع نشان داده است که فرآیند رنگبری با استفاده از نانو ذرات مغناطیس اصلاح شده شیمیایی با جزئیات (اثر عوامل موثر بر رنگبری (مانند مقدار جاذب، غلظت رنگزا، pH و اثر نمک)، مطالعه سینتیک و ایزوترم) بررسی نشده است. در این تحقیق نانوذره مغناطیس فریت روی اصلاح شده با آمینوسیلان سنتز و فرآیند رنگبری با جزئیات مطالعه شده است. نانوذره فریت روی خام در تحقیق قبلی به روش هم‌رسوبی سنتز و با روش‌هایی مانند پراش پرتو ایکس شناسایی شده است [۱۲]. روش هم‌رسوبی یکی از پرکاربردترین روش‌ها برای سنتز نانوذرات مغناطیسی می‌باشد. دلیل استفاده زیاد از این روش سادگی، ایجاد محصول زیاد و نداشتن مواد سمی در این روش سنتز می‌باشد [۱۳]. نانوذره فریت روی با روش هم‌رسوبی سنتز و با ۳- آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان اصلاح سطح شده است. قابلیت رنگبری نانوذره فریت روی خام و اصلاح شده بررسی و مقایسه شده است. خواص جاذب‌های سنتز شده با استفاده از میکروسکوپ پویشی الکترونی و طیف‌سنج تبدیل فوریه زیر قرمز مطالعه گردید. رنگزاهای اسید آبی ۲۵ (AB25)، مستقیم سبز ۶ (DG6) و قرمز مستقیم ۲۳ (DR23) استفاده شدند. تاثیر عوامل موثر بر رنگبری مانند مقدار جاذب، غلظت رنگزا، pH و نمک ارزیابی شد. ایزوترم و سینتیک رنگبری مورد مطالعه قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

رنگزاهای آنیونی AB25، DG6 و DR23 از شرکت سیبا تهیه و بدون خالص‌سازی بیشتر استفاده شدند. ساختار شیمیایی رنگزاهای در شکل ۱ نشان داده شده است. تمامی مواد شیمیایی دیگر دارای خلوص آزمایشگاهی بوده و از شرکت مرک خریداری شدند.

۲-۲- روش کار

۲-۲-۱- سنتز نانوذره فریت روی خام و اصلاح شده به روش هم‌رسوبی

۱۳،۴ گرم نیترات آهن (نه آبه)، ۴،۹۳ گرم نیترات روی (شش آبه) و ۴،۲ گرم سود به طور جداگانه به ترتیب در ۳۰ میلی‌لیتر، ۲۰ میلی‌لیتر و ۷۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل می‌شود. سپس نیترات آهن و روی قطره قطره به محلول حاوی سود (۴،۲ گرم)، اتیلن دی آمین (۳ میلی‌لیتر) و آب (۷۰ میلی‌لیتر) اضافه می‌گردد. محلول به مدت ۴۵ دقیقه در دمای ۸۵ تا ۹۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده می‌شود. سپس محصول را با آب مقطر شستشو داده و ذرات مغناطیسی به وسیله آهن‌ربا جدا می‌گردد. فریت روی خام به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده می‌شود تا خشک گردد [۱۲].

صنایع مختلفی مانند نساجی، کاغذ، چرم برای رنگ کردن کالاهای خود از رنگزاهای سنتزی استفاده و پساب‌های رنگی تولید می‌کنند. روش‌های مختلفی مانند جذب سطحی، نانوفیلتراسیون، ازوناسیون، الکتروشیمیایی و نظایر آنها برای حذف آلاینده‌ها از پساب‌ها استفاده می‌شوند. در این میان، فرآیند جذب سطحی کاربرد زیادی در تصفیه پساب‌های رنگی دارد چون اغلب جاذب‌های سطحی به راحتی در دسترس بوده و کم هزینه هستند اما نقاط ضعفی همچون مقاومت گرمایی و مکانیکی ضعیف و ظرفیت جذب محدودی برای برخی از رنگزاهای دارند [۵-۱]. ترکیبات مختلفی از جمله نانوذرات مغناطیسی به عنوان جاذب آلاینده‌های رنگی استفاده شدند. نانوذرات مغناطیس را می‌توان به آسانی با اعمال میدان مغناطیسی بدون استفاده از سانتریفیوژ از پساب جدا کرد [۶]. واکنش‌پذیری سطحی منحصربفرد مواد در مقیاس نانو، منجر به پیشرفت‌هایی در زمینه کاربرد این مواد و توسعه مدل جداسازی مغناطیسی نانو مواد شده است. مواد مغناطیسی زمانی که به اندازه نانو کاهش مقیاس می‌دهند رفتار مغناطیسی متفاوتی نسبت به ماده مغناطیسی توده اولیه ماده مغناطیسی نشان می‌دهند. ذرات نانوساختار آهن برای انتقال و دفع سمیت انواع آلاینده‌های معمول زیست‌محیطی مانند حلال‌های آلی آغشته به کلر، فل‌ها، علف‌کش‌ها، آمینوکرکوبوکسیلیک اسید، هیدروکسی بنزوئیک اسید و غیره بسیار موثر می‌باشند [۷]. اما قابلیت حذف رنگزاهای به ویژه رنگزاهای آنیونی توسط نانوذرات کم است. بنابراین محققین علاقمند به بررسی اصلاح سطح جاذب‌ها از طریق عامل‌دار کردن هستند تا توانایی حذف رنگزاهای آنیونی توسط آنها افزایش یابد. نانوذرات اصلاح شده گروه‌های عاملی سطح جدیدی دارد و قادر به فعل و انفعال با ترکیبات آلی مختلف است. مرور منابع نشان داده است که فرآیند رنگبری رنگزاهای آنیونی با استفاده از مواد مغناطیس انجام شده است (جدول ۱).

جدول ۱: مقایسه توانایی ظرفیت جذب (Q_0) جاذب‌های مغناطیسی مختلف برای رنگزاهای آنیونی با جاذب سنتز شده.

مرجع	Q_0 (mg/g)	رنگزا	جاذب مغناطیسی
[۸]	۸۷	B اسید قرمز	فریت مس
[۹]	۸	متیل اورانژ	آلجینات مغناطیس
[۱۰]	۱۰۵	B اسید قرمز	MnO-Fe ₂ O ₃ کامپوزیت
[۱۱]	۶	متیل نارنجی	آلجینات مغناطیس کراسلینک شده با اپی کلروهیدرین
در این تحقیق	۱۶۷	قرمز مستقیم ۲۳	نانوذره فریت روی اصلاح شده
	۳۳۳	اسید آبی ۲۵	
	۵۳	مستقیم سبز ۶	

رنگبری، اندازه‌گیری‌های جذب با مخلوط کردن مقادیر متفاوتی از جاذب در بشرهای محتوی ۲۵۰ ml از پساب حاوی ۵۰ mg/l رنگزا و در ۲،۱ pH انجام گرفت.

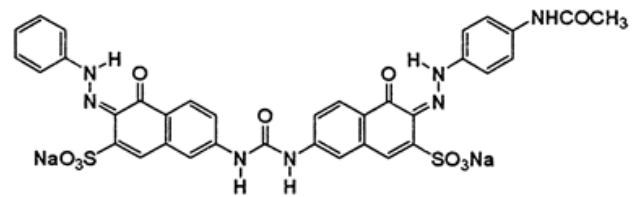
برای بررسی تاثیر مقدار pH بر بازده رنگبری، اندازه‌گیری‌های جذب با مخلوط کردن جاذب (مقدار بهینه برای هر رنگزا) در بشرهای حاوی ۲۵۰ ml از پساب حاوی ۵۰ mg/l رنگزا و در مقادیر مختلف pH انجام گرفت. مقدار pH محلول با افزودن اسید کلریدریک یا هیدروکسید سدیم تنظیم شد.

برای بررسی تاثیر نمک بر بازده رنگبری، اندازه‌گیری‌های جذب با اضافه کردن نمک‌های مختلف شامل کلرید سدیم، سولفات سدیم، بی‌کربنات سدیم و کربنات سدیم به محلول رنگزا انجام شد. اندازه‌گیری‌های جذب با مخلوط کردن جاذب (مقدار بهینه برای هر رنگزا) در بشرهای حاوی ۲۵۰ ml از پساب حاوی ۵۰ mg/l رنگزا و نمک (۰،۰۲ مول) انجام گرفت.

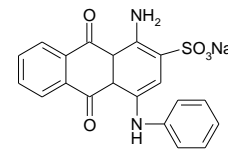
۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی جاذب‌های سنتز شده

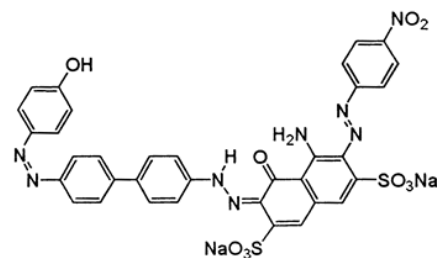
شکل ۲ طیف‌های تبدیل فوریه زیر قرمز ترکیبات سنتز شده را نشان می‌دهد. در طیف تبدیل فوریه زیر قرمز مربوط به نانوذرات مغناطیسی بدون اصلاح، پیک مشاهده شده در محدوده $400-500 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای طولی یون‌های فلز اکسیژن (Fe-O) در مکان هشت‌ضلعی ساختار اسپینل فریت می‌باشد [۱۶-۱۴]. در طول موج 1360 cm^{-1} پیوند C-N ظاهر شده است که مربوط به گروه عاملی آمین می‌باشد [۱۷]. پیک ظاهر شده در 1630 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی پیوند H-O-H در اثر جذب آب می‌باشد که با حرارت ناپدید می‌شود [۱۹، ۱۸] و گسترش جذب در محدوده طول موج 3400 cm^{-1} نحوه کشش مولکول H_2O و گروه O-H را خاطر نشان می‌شود [۱۵]. پیک‌های ظاهر شده در طیف مربوط به نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده در طول موج‌های 2848 cm^{-1} و 2916 cm^{-1} به ترتیب مربوط به کشش ارتعاشی متقارن و نامتقارن پیوند $\text{-CH}_2\text{-}$ می‌باشد [۲۰]. در ضمن پیک در طول موج 920 cm^{-1} مربوط به Si-O است. میکروسکوپ الکترونی پوششی وسیله‌ای مناسب برای بررسی ریخت‌شناسی و شکل ظاهری جاذب می‌باشد. این دستگاه برای تعیین شکل ذره، تخلخل و توزیع اندازه ذرات جاذب به طور تقریبی مفید است. در این تحقیق برای بررسی ریخت‌شناسی سطح جاذب، تصویر میکروسکوپی آن تهیه شد (شکل ۳). همان‌طور که از تصویر مشخص است، ذرات مغناطیسی فریت روی دارای اندازه کمتر از ۸۰ nm می‌باشد و پس از اصلاح سطح نیز دچار تجمع و تشکیل توده نشده و ابعاد نانویی خود را حفظ کرده است.



قرمز مستقیم ۲۳



اسید آبی ۲۵



مستقیم سبز ۶

شکل ۱: ساختار شیمیایی رنگزاهای مورد استفاده.

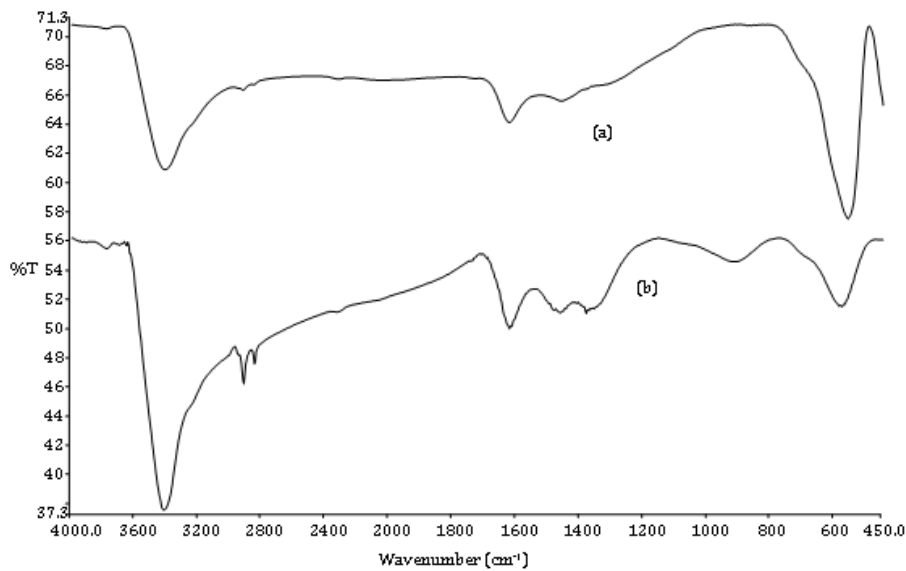
فریت روی، آب مقطر، ۳- آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان و اتانل به مدت ۳ ساعت هم‌زده می‌شود. سپس فریت روی اصلاح سطح شده را با آب مقطر شستشو و به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک می‌گردد.

۲-۲-۲- شناسایی خواص جاذب‌ها

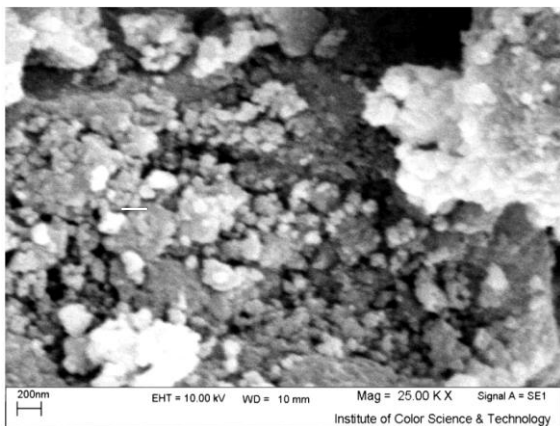
طیف‌های تبدیل فوریه زیر قرمز ترکیبات با دستگاه پریکین المر در $400-450 \text{ cm}^{-1}$ بررسی شدند. ریخت‌شناسی مواد با استفاده از میکروسکوپ پویشی الکترونی صورت گرفت.

۲-۲-۳- روش جذب سطحی

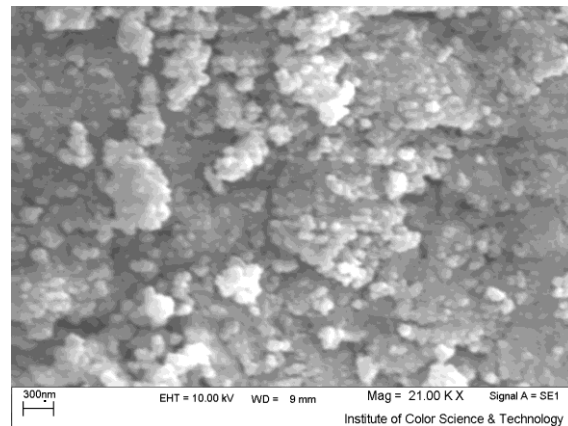
فرآیند رنگبری توسط جاذب در بشرهای حاوی ۲۵۰ ml از محلول رنگزا انجام شدند. مقدار pH محلول با افزودن کمی اسید کلریدریک یا سود تنظیم شد. در فواصل زمانی مشخصی در طول فرآیند جذب از پساب نمونه برداری شد. در پایان آزمایشات رنگبری، جذب نمونه‌ها با دستگاه طیف‌سنج UV-VIS در طول موج بیشینه هر کدام از رنگزاهای خوانده شد تا درصد رنگبری مشخص گردد. بیشینه طول موج رنگزاهای DG6، AB25 و DR23 به ترتیب ۵۱۷، ۶۱۸ و ۴۹۳ نانومتر هستند. برای تعیین مقدار بهینه مقدار جاذب بر بازده



شکل ۲: طیف تبدیل فوریه زیر قرمز نانوذره خام (a) و اصلاح شده (b).



(الف)



(ب)

شکل ۳: تصویر میکروسکوپی الکترونی پویشی نانوذرات. الف) نانوذرات فریت روی اصلاح شده. ب) نانوذرات فریت روی اصلاح شده.

نانوذره فریت روی خام قدرت رنگبری کمی داشت (به علت نداشتن گروه‌های عاملی آمینو به عنوان محل‌های جذب). در نتیجه برای ادامه کار از فریت روی اصلاح شده استفاده شد.

۲-۲-۳- تاثیر pH

تاثیر pH بر رنگبری رنگزها با استفاده از فریت روی اصلاح شده در شکل ۵ نشان داده شده است. بازده رنگبری با کاهش pH افزایش می‌یابد. حداکثر جذب سطحی رنگزهای آنیونی در pH اسیدی روی می‌دهد. جاذبه الکترواستاتیکی و ویژگی‌های مولکول‌های رنگزا و جاذب نقش بسیار مهمی در میزان رنگبری از پساب بازی می‌کنند

۲-۳- تاثیر عوامل عملیاتی بر بازده رنگبری

۲-۳-۱- تاثیر مقدار جاذب

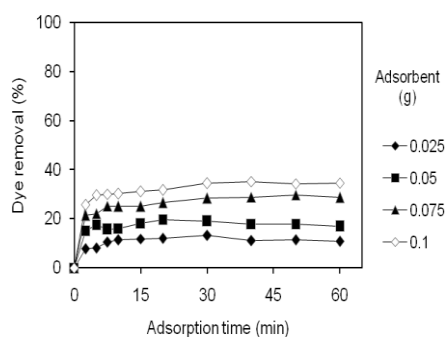
تاثیر مقدار جاذب بر رنگبری رنگزهای مختلف در شکل ۵ نشان داده شده است. افزایش میزان رنگبری با مقدار جاذب را می‌توان به افزایش سطح جاذب و دسترسی محل‌های جذب سطحی نسبت داد. اگر ظرفیت جذب به صورت میلی‌گرم در هر گرم ماده بیان شود، ظرفیت با افزایش مقدار جاذب کاهش می‌یابد. نتایج نشان می‌دهد با افزایش مقدار جاذب، مقدار رنگبری نیز به همان نسبت اضافه نمی‌شود این پدیده را می‌توان به کلوخه شدن ذرات جاذب و کاهش محل‌های جذب در سطح جاذب نسبت داد [۲۱]. همچنین شکل ۴ نشان داد که

غلظت‌های مختلف رنگزا ارزیابی شدند (شکل ۶). نتایج نشان داد هر چه غلظت اولیه رنگزا بالاتر باشد، درصد رنگزای جذب شده کمتر می‌شود. مقدار رنگزای جذب شده به فریت روی اصلاح شده با افزایش غلظت اولیه رنگزا در محلول به دلیل افزایش نیروی محرکه ناشی از گرادیان غلظت افزایش می‌یابد [۲۱، ۲۲]. جذب رنگزا توسط فریت روی اصلاح شده سریع است و در غلظت اولیه پایین در زمان کم به تعادل می‌رسد. در مقدار ثابت فریت روی اصلاح شده، مقدار رنگ جذب شده با افزایش غلظت محلول افزایش یافت اما درصد رنگبری کاهش پیدا کرد و غلظت رنگ باقیمانده برای غلظت‌های اولیه رنگزا در محلول، افزایش پیدا می‌کند.

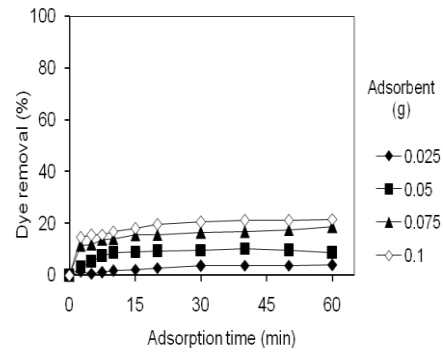
[۲۲، ۲۱]. در pH=2، جاذبه الکترواستاتیکی زیادی بین سطح باردار شده مثبت جاذب (به دلیل پروتونه‌شدن گروه‌های آمینو) و رنگزاهای آنیونی وجود دارد. با افزایش pH سیستم، تعداد محل‌های باردار شده مثبت کاهش می‌یابد. در نتیجه بازده رنگبری کم می‌شود. آزمایشات نشان داد مقدار pH موثر برابر با ۲٫۱ بود و در ادامه تحقیق از این مقدار استفاده گردید.

۳-۲-۳- تاثیر غلظت رنگزا

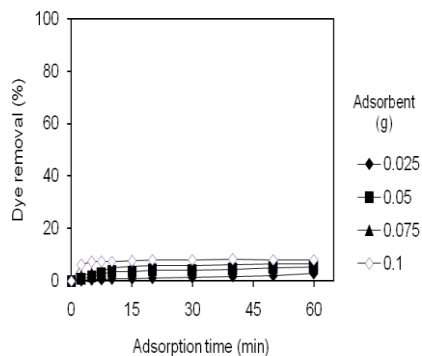
فرآیند جذب سطحی به صورت تجمع ماده در سطح جاذب در فاز مایع تعریف می‌شود. درصد رنگبری با فریت روی اصلاح شده در



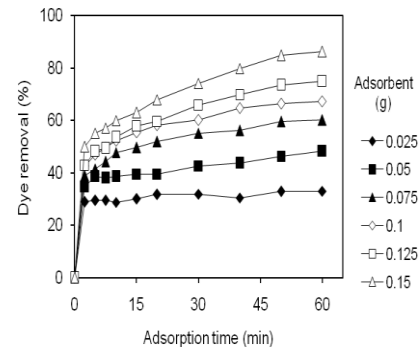
(a)



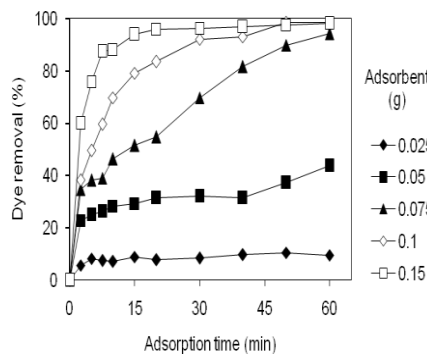
(b)



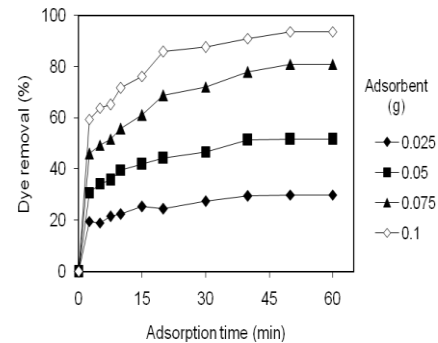
(c)



(d)

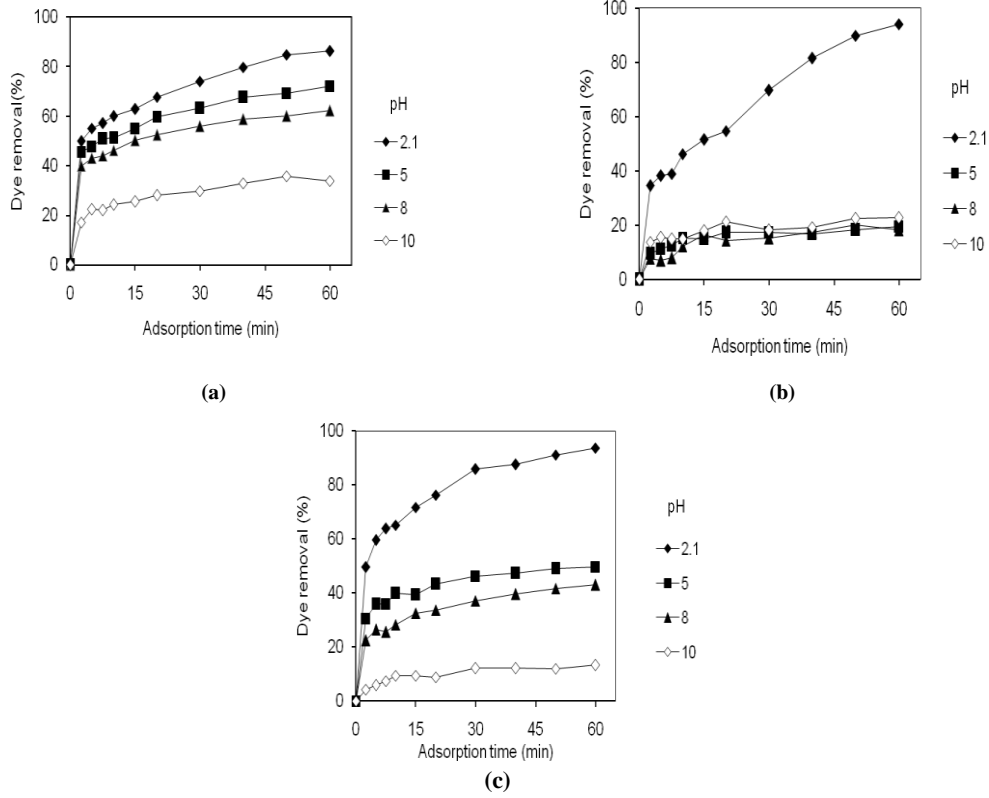


(e)

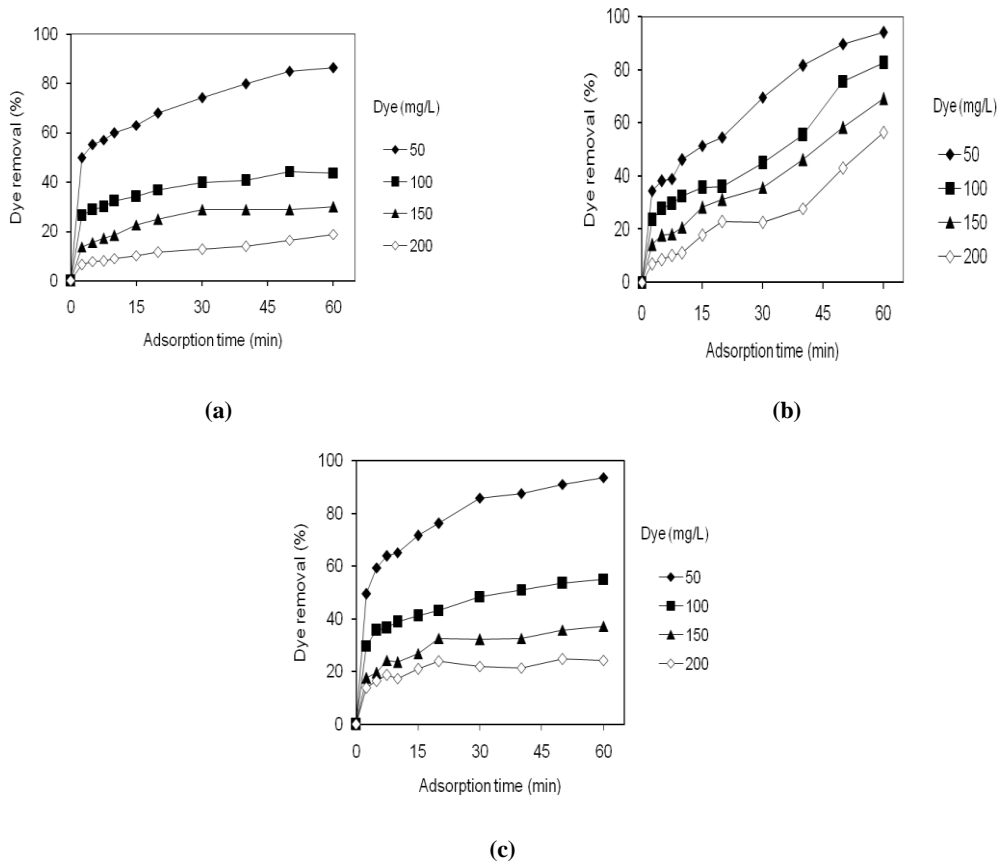


(f)

شکل ۴: اثر مقدار جاذب فریت روی خام [(a) AB25، (b) DG6 و (c) DR23] و فریت روی اصلاح شده [(d) AB25، (e) DG6 و (f) DR23].



شکل ۵: اثر مقدار pH بر بازده رنگبری با فریت روی اصلاح شده (a) AB25، (b) DG6 و (c) DR23.



شکل ۶: اثر غلظت رنگزا بر بازده رنگبری با فریت روی اصلاح شده (a) AB25، (b) DG6 و (c) DR23.

۳-۲-۴- تاثیر نمک (یون های معدنی)

وجود یون های معدنی محلول در پساب صنعتی حاوی رنگزا متداول است. این مواد ممکن است برای جذب در محل های فعال روی سطح جاذب با رنگزا رقابت کنند و جاذب را غیرفعال نمایند و در نتیجه کارایی جذب سطحی را کاهش می دهند. از معایب مهم جاذب، واکنش پذیری بالا و عدم گزینش ماده جذب شونده است که سبب واکنش با ترکیبات غیرهدف موجود در پساب مانند مواد کمکی در حمام رنگری می شود. در نتیجه مقدار جاذب بیشتری برای رنگبری با کارایی مناسب لازم است. شکل ۷ نشان می دهد که کارایی رنگبری با افزایش آنیون های معدنی کاهش می یابد زیرا این آنیون ها اندازه کوچکی دارند و با رنگزاهای موجود در فرآیند جذب با نانوذره فریت روی اصلاح شده رقابت می کنند [۲۱، ۲۲].

۳-۲-۳- ایزوترم جذب سطحی

در این تحقیق، ایزوترم های مختلف با هم مقایسه و ضرایب آنها محاسبه شده است. چندین ایزوترم از قبیل ایزوترم لانگمویر، فروندلیش و تمپکین با جزئیات بررسی شده اند [۲۳-۲۶]. ایزوترم

لانگمویر که به طور موفقیت آمیزی برای فرآیندهای مختلف جذب به کار رفته است را می توان برای توضیح جذب رنگزا به جاذب استفاده کرد. فرضیه اصلی تئوری لانگمویر این است که جذب در محل های خاصی در سطح جاذب رخ می دهد. رابطه لانگمویر را می توان به صورت رابطه ۱ نوشت.

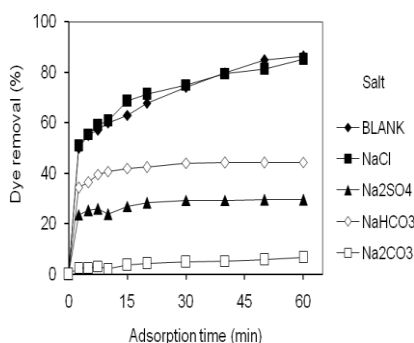
$$C_e/q_e = 1/K_L Q_0 + C_e/Q_0 \quad (1)$$

که در این رابطه q_e ، C_e ، K_L و Q_0 به ترتیب مقدار رنگزای جذب شده روی جاذب در حالت تعادل، غلظت تعادلی رنگزا، ثابت لانگمویر و حداکثر ظرفیت جذب جاذب می باشند.

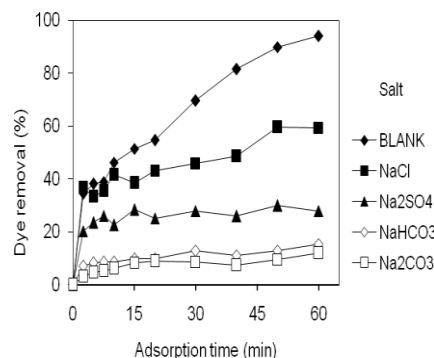
همچنین اطلاعات ایزوترم با ایزوترم فروندلیش بررسی شده که به صورت رابطه ۲ می باشد.

$$\log C_e = \log K_f + (1/n) \log q_e \quad (2)$$

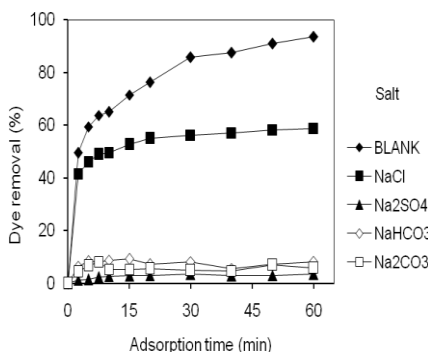
که در این رابطه K_f ظرفیت جذب در غلظت واحد و $1/n$ شدت جذب می باشد.



(a)



(b)



(c)

شکل ۷: اثر وجود نمک (آنیون معدنی) بر راندمان رنگبری با فریت روی اصلاح شده (a) AB25، (b) DG6 و (c) DR23.

جدول ۲: ثابت‌های ایزوترم‌های مختلف در رنگبری رنگزها با استفاده از نانو ذره فریت روی اصلاح شده.

رنگزا	ایزوترم لانگمویر			ایزوترم فروندلیش			ایزوترم تمپکین		
	R^2	K_L	Q_0	R^2	K_F	$1/n$	R^2	K_T	B_1
AB25	۰,۶۲۹	۰,۰۲۷	۳۳۳	۰,۹۲۳	۲۲,۸۵۶	۰,۵۱۳	۰,۷۵۲	۰,۳۸۴	۵۴,۶۶۰
DG6	۰,۹۸۵	۰,۴۱۳	۵۳	۰,۲۶۱	۱۱۶,۱۴۵	۰,۱۲۱	۰,۲۰۲	۱,۰۰۰	۹,۶۹۰
DR23	۰,۹۸۶	۰,۶۶۷	۱۶۷	۰,۶۹۹	۱۰۷,۸۹۵	۰,۰۷۹	۰,۶۸۴	۲۴۶۹۵	۱۰,۴۹۰

جاذب در حالت زمان t ، ثابت سرعت نفوذ درون ذره‌ای هستند. رابطه خطی سینتیک مرتبه اول به صورت رابطه ۵ می‌باشد.

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \log(q_e) - (k_1/2.303) t \quad (5)$$

که k_1 ثابت سرعت سینتیک مرتبه اول می‌باشد. رابطه خطی سینتیک مرتبه دوم به صورت رابطه ۶ است.

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + (1/q_e) t \quad (6)$$

که k_2 ثابت سرعت سینتیک مرتبه دوم است. برای بررسی سینتیک نفوذ درون ذره‌ای، سینتیک مرتبه اول و سینتیک مرتبه دوم جذب رنگزا روی نانو ذره فریت روی اصلاح شده به ترتیب نمودارهای q_t در مقابل $t^{1/2}$ ، $\text{Log}(q_e - q_t)$ در مقابل t/q_t و t مقابل t رسم شده‌اند. زمانی که مقدار جاذب تغییر کند ضرایب رابطه‌های سینتیک مرتبه اول، مرتبه دوم و نفوذ درون ذره ای شامل $(q_e)_{\text{cal}}$ ، $(q_e)_{\text{cal}}$ ، k_1 ، k_2 ، I ، k_p و I و ضریب همبستگی هر کدام از رابطه‌ها در جدول ۳ ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهند زمانی که مقدار جاذب تغییر می‌کند فرآیند جذب سطحی رنگزها به صورت کلی از سینتیک مرتبه دوم تبعیت می‌کنند. یعنی سینتیک جذب رنگزها هم به مقدار جاذب و هم به غلظت جذب شونده بستگی دارد.

۳-۵- بررسی فرآیند واجذب و بازبایی جاذب

آزمایشات واجذب انجام شد. درصد واجذب برای رنگزهای DG6، DR23 و AB25 به ترتیب ۷۱٪، ۸۶٪ و ۶۰٪ می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد جذب سطحی الکترواستاتیک پدیده غالب در فرآیند رنگبری می‌باشد. همچنین جاذب قابل بازبایی می‌باشد.

در ایزوترم تمپکین (رابطه ۳) فرض بر این است که اولاً گرمای جذب سطحی تمام مولکول‌های جذب شونده در سطح جاذب به صورت خطی با جذب شدن کاهش می‌یابد و ثانیاً جذب سطحی با توزیع یکنواخت انرژی‌های اتصال تا بیشینه انرژی مشخص می‌شود. با رسم نمودار q_e در مقابل $\ln C_e$ ثابت‌های B_1 و K_T به ترتیب از شیب و عرض از مبدا تعیین می‌شود.

$$q_e = B_1 \ln K_T + B_1 \ln C_e \quad (3)$$

برای بررسی کاربرد ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیش و تمپکین در رنگبری رنگزها با استفاده از فریت روی اصلاح سطح شده در مقادیر مختلف جاذب به ترتیب نمودارهای خطی C_e/q_e در مقابل C_e ، $\log q_e$ در مقابل $\log C_e$ و q_e در مقابل $\ln C_e$ رسم شدند. مقادیر Q_0 ، K_L ، B_1 ، K_T ، R^2 (ضریب همبستگی) در جدول ۲ نشان داده شده است. مقادیر R^2 نشان می‌دهند که رنگبری از ایزوترم لانگمویر پیروی می‌کند. این بدان معناست که جذب رنگزها در محل‌های یکنواخت خاصی و یک جذب لایه‌ای روی سطح جاذب روی می‌دهند.

۳-۴- سینتیک جذب سطحی

سازوکار جذب یک آلاینده روی یک جاذب را می‌توان با استفاده از چندین مدل مانند سینتیک مرتبه اول، مرتبه دوم و نفوذ درون ذره‌ای بررسی کرد. به منظور بررسی سازوکار جذب، ثابت‌های مدل‌های مختلف تعیین می‌شوند [۲۹-۲۷، ۲۴].

رابطه سینتیک نفوذ درون ذره‌ای به صورت رابطه ۴ می‌باشد.

$$q_t = k_p t^{1/2} + I \quad (4)$$

که در این رابطه q_t ، k_p و I به ترتیب مقدار رنگزای جذب شده روی

جدول ۳: ثابت‌های سینتیک مختلف در رنگبری رنگزاهای با استفاده از نانوذره فریت روی خام و اصلاح شده.

رنگزا	مقدار جاذب (گرم)	$(q_e)_{exp}$	نفوذ درون ذره‌ای			سینتیک مرتبه دوم			سینتیک مرتبه اول		
			R^2	I	k_p	R^2	$(q_e)_{cat}$	k_2	R^2	$(q_e)_{cat}$	k_1
AB25	۰,۰۲۵۰	۱۶۵	۰,۷۷۰۱	۱۳۹	۳	۰,۹۹۷۰	۱۶۷	۰,۰۰۶۰	۰,۶۷۸۲	۲۷	۰,۰۷۳۷
	۰,۰۵۰۰	۱۲۰	۰,۹۴۷۲	۸۱	۵	۰,۹۹۷۳	۱۲۵	۰,۰۰۳۰	۰,۹۲۸۰	۳۳	۰,۰۴۳۸
	۰,۰۷۵۰	۱۰۰	۰,۹۶۹۰	۵۹	۶	۰,۹۹۷۱	۱۱۱	۰,۰۰۲۸	۰,۹۲۸۱	۴۰	۰,۰۸۰۶
	۰,۱۰۰۰	۸۴	۰,۹۷۲۱	۴۸	۵	۰,۹۹۷۴	۹۱	۰,۰۰۳۵	۰,۹۸۳۳	۳۴	۰,۰۷۸۳
	۰,۱۲۵۰	۷۵	۰,۹۸۹۳	۳۶	۵	۰,۹۹۵۱	۸۳	۰,۰۰۲۶	۰,۹۶۸۰	۳۷	۰,۰۷۳۷
	۰,۱۵۰۰	۷۲	۰,۹۸۱۶	۳۴	۵	۰,۹۹۲۰	۷۷	۰,۰۰۲۷	۰,۹۴۳۳	۳۷	۰,۰۷۳۵
DG6	۰,۰۲۵۰	۴۷	۰,۷۰۷۴	۲۹	۳	۰,۹۸۵۲	۵۳	۰,۰۰۵۸	۰,۲۴۹۵	۱۱	۰,۰۴۱۴
	۰,۰۵۰۰	۱۰۹	۰,۸۸۱۲	۴۷	۷	۰,۹۵۸۱	۱۱۱	۰,۰۰۱۶	۰,۹۷۲۱	۵۰	۰,۰۳۰۰
	۰,۰۷۵۰	۱۵۷	۰,۹۳۲۰	۲۲	۱۷	۰,۹۵۶۰	۲۰۰	۰,۰۰۰۴	۰,۹۱۷۵	۱۰۷	۰,۰۴۱۳
	۰,۱۰۰۰	۱۲۳	۰,۸۹۵۱	۴۲	۱۲	۰,۹۹۹۳	۱۴۳	۰,۰۰۱۳	۰,۹۸۱۳	۸۰	۰,۱۰۸۲
	۰,۱۵۰۰	۸۲	۰,۶۴۱۶	۵۷	۴	۰,۹۹۹۲	۸۳	۰,۰۰۹۶	۰,۹۴۲۰	۲۵	۰,۱۵۶۶
	۰,۰۲۵۰	۱۵۰	۰,۹۴۱۰	۷۸	۹	۰,۹۹۰۵	۱۶۷	۰,۰۰۱۳	۰,۲۲۷۵	۷۶	۰,۰۹۶۷
DR23	۰,۰۵۰۰	۱۲۹	۰,۹۷۲۱	۵۶	۱۰	۰,۹۹۴۱	۱۴۳	۰,۰۰۱۴	۰,۲۵۱۶	۷۱	۰,۱۰۱۳
	۰,۰۷۵۰	۱۳۵	۰,۹۲۸۰	۶۱	۹	۰,۹۸۸۲	۱۴۲	۰,۰۰۱۳	۰,۲۲۱۳	۸۱	۰,۰۹۶۶
	۰,۱۰۰۰	۱۱۷	۰,۹۶۷۴	۵۴	۹	۰,۹۹۶۶	۱	۰,۰۰۱۸	۰,۲۲۶۷	۵۸	۰,۰۹۶۵

۴- نتیجه گیری

۱۶۷ mg/g می‌باشد. فرآیند رنگبری از ایزوترم لانگمویر و سینتیک مرتبه دوم تبعیت می‌کند. زمانی که مقدار جاذب تغییر می‌کند فرآیند جذب سطحی رنگزاهای به صورت کلی از ایزوترم لانگمویر و سینتیک مرتبه دوم تبعیت می‌کنند.

قابلیت رنگبری نانوذره فریت روی اصلاح شده به دلیل گروه عاملی آمینوی موجود در سطح آن بسیار بیشتر از نانوذره فریت روی خام بود. حداکثر ظرفیت جاذب نانوذره فریت روی اصلاح شده برای رنگزاهای AB25، DG6 و DR23 به ترتیب برابر با ۵۳، ۳۳۳ و ۵۳

۵- مراجع

1. A. R. Tehrani-Bagha, N. M. Mahmoodi, M. Markazi, E. Talaei. Removal of a cationic dye from wastewater by low-cost kaolin. *J. Color Sci. Tech.* 3(2009), 145-155
2. V. M. Esquerdo, T. R. S. Cadaval Jr., G. L. Dotto, L. A. A. Pinto. Chitosan scaffold as an alternative adsorbent for the removal of hazardous food dyes from aqueous solutions. *J. Colloid Interf. Sci.* 424(2014), 7-15.
3. T. Wang, K. Kailasam, P. Xiao, G. Chen, L. Chen, L. Wang, J. Li, J. Zhu. Adsorption removal of organic dyes on covalent triazine framework (CTF). *Micropor. Mesopor. Mater.* 187(2014), 63-70.
4. S. Xiao, Z. Wang, H. Ma, H. Yang, W. Xu. Effective removal of dyes from aqueous solution using ultrafine silk fibroin powder. *Adv. Powder Technol.* 25(2014), 574-581.
5. W. A. Al-Amrani, P. E. Lim, C. E. Seng, W. S. W. Ngah. Factors affecting bio-decolorization of azo dyes and COD removal in anoxic-aerobic REACT operated sequencing batch reactor. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 45 (2014), 609-616.
6. R. D. Ambashta, M. Sillanpää, Water purification using magnetic assistance: a review. *J. Hazard. Mater.* 180(2010), 38-49.
7. J. Fan, Y. Gao, Nanoparticle-supported catalysts and catalytic reactions—a mini-review. *J. Exp. Nanosci.* 1(2006), 457-475.
8. R. Wu, J. Qu, H. He, Y. Yu, Removal of azo-dye Acid Red B (ARB) by adsorption and catalytic combustion using magnetic $CuFe_2O_4$ powder. *Appl. Catal. B: Environ.* 48(2004), 49-56.
9. V. Rocher, J. M. Siaugue, V. Cabuil, A. Bee, Removal of organic dyes by magnetic alginate beads. *Water Res.* 42(2008), 1290 – 1298.

10. R. Wu, J. Qu, Y. Chen, Magnetic powder MnO–Fe₂O₃ composite—a novel material for the removal of azo-dye from water. *Water Res.* 39(2005), 630–638.
11. V. Rocher, A. Bee, J. M. Siaugue, V. Cabuil, Dye removal from aqueous solution by magnetic alginate beads crosslinked with epichlorohydrin. *J. Hazard. Mater.* 178(2010), 434–439.
12. N. M. Mahmoodi. Zinc ferrite nanoparticle as a magnetic catalyst: Synthesis and dye degradation. *Mater. Res. Bull.* 48(2013), 4255-4260.
13. Y. Q. Zhao. Preparation and analysis of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles used as targeted-drug carriers. *Chinese J. Chem. Eng.* 16(2008), 451-455.
14. L. Chen, T. Wang, J. Tong, Application of derivatized magnetic materials to the separation and the preconcentration of pollutants in water samples. *TrAC Trends Anal. Chem.* 30(2011), 1095-1108.
15. R. R. Shahraki, M. Ebrahimi, S. A. S. Ebrahimi, S. M. Masoudpanah, Structural characterization and magnetic properties of superparamagnetic zinc ferrite nanoparticles synthesized by the coprecipitation method. *J. Mag. Magn. Mater.* 324(2012), 3762-3765.
16. P. Laokul, V. Amornkitbamrung, S. Seraphin, S. Maensiri, Characterization and magnetic properties of nanocrystalline CuFe₂O₄, NiFe₂O₄, ZnFe₂O₄ powders prepared by the Aloe vera extract solution. *Curr. Appl. Phys.* 11(2011), 101-108.
17. D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kaiz. Introduction to spectroscopy: a guide for students of organic chemistry. New York: W.B Saunders Company, 1987.
18. H. J. Jeon, S.-C. Yi, S.-G. Oh, Preparation and antibacterial effects of Ag–SiO₂ thin films by sol–gel method, *Biomaterials.* 24(2003), 4921-4928.
19. G. Caruntu, G. G. Bush, C. J. O'Connor, Synthesis and characterization of nanocrystalline zinc ferrite films prepared by liquid phase deposition. *J. Mater. Chem.* 14(2004), 2753-2759.
20. D. Ramimoghadam, M. Z. B. Hussein, Y. H. Taufiq-Yap, The effect of sodium dodecyl sulfate (SDS) and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) on the properties of ZnO synthesized by hydrothermal method. *Int. J. Mol. Sci.* 13(2012), 13275-13293.
21. N. M. Mahmoodi. Dendrimer functionalized nanoarchitecture: Synthesis and binary system dye removal. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 45(2014), 2008-2020.
22. G. Crini, P.M. Badot, Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solution by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature. *Prog. Polym. Sci.* 33(2008), 399–447.
23. M. Greluk, Z. Hubicki, Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of Reactive Black 5 removal by acid acrylic resins. *Chem. Eng. J.* 162(2010), 919-926.
24. Z. Aksu, Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochem.* 40(2005), 997-1026.
25. M. Dávila-Jiménez, M. Elizalde-González, A. Peláez-Cid, Adsorption interaction between natural adsorbents and textile dyes in aqueous solution. *Colloid. Surf. A.* 254(2005), 107-114.
26. Y. Kim, C. Kim, I. Choi, S. Rengaraj, J. Yi, Arsenic removal using mesoporous alumina prepared via a templating method. *Environ. Sci. Technol.* 38(2004), 924-931.
27. Y. S. Ho, G. McKay, Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Process Saf. Environ. Protec.* 76(1998), 183-191.
28. A. Özcan, A.S. Özcan, Adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto surfactant-modified sepiolite. *J. Hazard. Mater.* 125(2005), 252-259.
29. A. E. Nemr, Potential of pomegranate husk carbon for Cr (VI) removal from wastewater: Kinetic and isotherm studies. *J. Hazard. Mater.* 161(2009), 132-141.