

اصلاح ساختار نانولوله کربنی چند دیواره کربوکسیله شده با استفاده از دی اکسید تیتانیم برای جذب سطحی ماده رنگزای اندیگوکارمین از محیط آبی (بررسی ترمودینامیکی و سینتیکی)

شیرین عیوضی^۱، محسن شعبانی^{۲*}، علی مقیمی^۳

۱- کارشناس ارشد، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد ورامین- پیشوا، دانشگاه آزاد اسلامی، ورامین، ایران، صندوق پستی: ۷۴۸۹۵-۳۳۸۱۷

۲- استادیار، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد ورامین- پیشوا، دانشگاه آزاد اسلامی، ورامین، ایران، صندوق پستی: ۷۴۸۹۵-۳۳۸۱۷

۳- دانشیار، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد ورامین- پیشوا، دانشگاه آزاد اسلامی، ورامین، تهران، ایران، صندوق پستی: ۷۴۸۹۵-۳۳۸۱۷

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۸/۱۹ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۳/۱۸ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۹/۱۱/۲۰

چکیده

در این پژوهش، اثر نشان دادن TiO_2 روی نانولوله کربنی چند دیواره عامل دار شده با گروه کربوکسیل (FMWCNT) به روش دوپه کردن روی جذب سطحی ماده رنگزای اندیگو کارمین که یک ماده رنگزای اسیدی است، در محیط آبی مورد بررسی قرار گرفت. TiO_2 روی سطح FMWCNT نشانده شد. صحت انجام کار با استفاده طیف سنجی زیر قرمز تبدیل فوری، پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی مورد تایید قرار گرفت. آزمایش های جذب سطحی ماده رنگزا با استفاده از یک فرآیند ناپیوسته انجام شد. اثر زمان تماس، pH، غلظت ماده رنگزا و دما در جذب سطحی ماده رنگزای اندیگو کارمین روی جاذب اصلاح ساختار شده ($\text{FMWCNT}/\text{TiO}_2$) و جاذب FMWCNT مورد بررسی قرار گرفت. مدل های سینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ درون ذره ای برای توصیف سینتیک جذب سطحی مورد استفاده قرار گرفتند. علاوه بر این، ایزوترم های لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوبینین- رادوشکویچ برای توصیف جذب سطحی تعادلی به کار رفتند. داده های به دست آمده با استفاده از رگرسیون خطی مورد برازش قرار گرفت. نتایج نشان داد که pH مناسب برای هر دو جاذب برابر ۳ است. زمان تعادل برای هر دو جاذب ۹۰ دقیقه تعیین شد. ظرفیت جذب سطحی با نشان دادن TiO_2 افزایش یافت. مقدار جذب سطحی با افزایش غلظت ماده رنگزا افزایش می یابد. مدل سینتیک شبه درجه دو بهترین تطابق را با داده های تجربی در هر دو جاذب دارد. داده های جذب سطحی تعادلی ماده رنگزای اندیگو کارمین روی هر دو جاذب، بیشترین تطابق را با ایزوترم لانگمویر در سه دمای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتی گراد داشتند. مطالعات ترمودینامیکی فرآیند جذب سطحی روی هر دو جاذب نشان داد که فرآیند جذب سطحی گرمازا بوده و جذب سطحی از نوع شیمیایی است.

واژه های کلیدی: نانولوله کربنی چند دیواره، نانولوله کربنی چند دیواره اصلاح ساختار شده با TiO_2 ، ایزوترم جذب سطحی، سینتیک جذب سطحی، ماده رنگزای اندیگو کارمین.

The Modification of Carboxylated Multi-Walled Carbon Nanotube Using Titanium Dioxide for Surface Adsorption of Indigo Carmine Dye From Aqueous Environment (Thermodynamics and Kinetics Study)

Sh. Eyvazi, M. Shabani*, A. Moghimi

Department of Chemistry, Faculty of Basic Science, Varamin-Pishva branch, Islamic Azad University, P.O. Box: 74895-33817, Varamin, Iran

Received: 10-01-2019

Accepted: 07-06-2020

Available online: 08-02-2021

Abstract

In this study, the doping effect of TiO_2 on carboxylated multi-walled carbon nanotube (FMWCNT) on adsorption of Indigo carmine dye, an acidic dye, from aqueous environment has been investigated. TiO_2 was doped on FMWCNT surface and it was checked by fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), x-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The dye adsorption experiments were carried out by using a batch procedure. The effects of contact time, pH, dye concentration, adsorbent dose and temperature on adsorption of indigo carmine by TiO_2 doped and undoped adsorbents ($\text{FMWCNT}/\text{TiO}_2$ and FMWCNT) were evaluated. Pseudo first order, pseudo second order and intra-particle kinetic models were used to describe adsorption kinetics. Furthermore, Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherms were used to describe equilibrium adsorption of the indigo carmine dye on adsorbents. The obtained data were then analyzed using linear regression method. Experimental results have shown that acidic pH (3.0), favored the adsorption for both adsorbents. The dye adsorption equilibrium was attained after 90 minute of contact time. The capacity of adsorption of indigo carmine increases with doping of TiO_2 on FMWCNT . Pseudo second order kinetic model is best fitted with experimental data for both adsorbents. The equilibrium data of dye adsorption on both adsorbents are best fitted with Langmuir isotherm at 25, 35 and 45 °C. Thermodynamic study of dye adsorption on FMWCNT and $\text{Fmwcnt}/\text{TiO}_2$ adsorbents showed that the adsorption process is exothermic and chemisorption. J. Color Sci. Tech. 15(2021), 13-28©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Carboxylated multi-walled nanotube, TiO_2 doped carboxylated multi-walled nanotube, Adsorption isotherm, Adsorption kinetics, Indigo carmine dye.

۱- مقدمه

مواد رنگزای آلی گروه بزرگی از آلوده‌کنندگان موجود در پساب‌های صنعتی حاصل از صنایعی مانند کارخانه‌های نساجی، تولید رنگ، شرکت‌های غذایی، کارگاه‌های رنگرزی و کارخانه‌های تهیه کاغذ می‌باشند. برای همین، حذف این ترکیبات برای حفظ محیط‌زیست بسیار مهم است. ماده رنگزای اندیگو کارمین یک ماده رنگزای اسیدی سمی است. تماس با این ماده رنگزا باعث سوزش پوست و چشم می‌شود و همچنین می‌تواند باعث آسیب زدن به قرنیه چشم و التهاب آن شود [۱، ۲]. روش‌های زیادی برای حذف مواد رنگزا از پساب‌ها وجود دارد. این روش‌ها شامل جذب سطحی، فرایندهای انعقاد، تخریب کاتالیزوری نوری و اکسایش - اوزونه کردن مواد رنگزا می‌باشد [۳-۶]. از میان همه روش‌ها، جذب سطحی به دلیل بازدهی بالا، آسان بودن انجام فرآیند، قیمت پایین جاذب و توانایی حذف مواد رنگزا در غلظت‌های بالا بسیار مورد استفاده قرار گرفته است [۷-۹]. نانولوله‌های کربنی یکی از جاذب‌های جدید است که بخاطر خواص ویژه‌اش بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱۰-۱۴]. نانولوله‌های کربنی به دو دسته تک دیواره و چند دیواره تقسیم‌بندی می‌شوند. این مواد به‌خاطر مساحت سطح بالا و دارا بودن خلل و فرج فراوان و در نتیجه زیاد بودن تعداد مکان‌های جذب سطحی، برای جذب سطحی جاذب‌شونده‌ها بسیار مناسب هستند. برخی از محققین برای افزایش کارایی نانولوله‌های کربنی، سعی در افزودن برخی گروه‌های عاملی مانند گروه کربوکسیل [۱۵] و هیدروکسیل [۱۶] روی سطح این مواد نمودند. برخی از پژوهشگران هم با بهینه‌سازی ساختار توسط برخی مواد روی سطح نانولوله‌های کربنی سعی در بهبود خواص این ماده به عنوان جاذب نمودند [۱۷، ۱۸]. دی‌اکسید تیتانیم یک نیمه‌هادی نوع n است که در دو ساختار آاناتاز و روتیل وجود دارد. این ماده با اختلاف نوار انرژی^۱ برابر ۳٫۲۰ الکترون-ولت، ماده بسیار خوبی برای واکنش‌های کاتالیزوری نوری است. همچنین دی‌اکسید تیتانیم، بخاطر فراوانی طبیعی، سمی نبودن، پایداری نوری، ارزانی، پایداری فیزیکی و شیمیایی، در دسترس بودن و خواص بی‌همتای الکترونی و نوری مورد توجه است [۱۹]. یان لونگ‌خی و همکارانش، نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم را روی سطح نانولوله کربنی نشانندند تا فعالیت کاتالیزوری نوری آن را افزایش دهند [۲۰]. مطالعات زیادی برای بررسی سینتیک و ایزوترم جذب سطحی روی نانولوله‌های کربنی انجام شده است [۲۴-۲۱]. چاو-یین کو و همکارانش جذب سطحی مواد رنگزای مستقیم روی نانولوله‌های کربنی انجام دادند [۲۱]. آن‌ها مدل‌های سینتیکی شبه درجه دوم، نفوذ درون ذره‌ای و بینگهام را برای برازش داده‌ها استفاده کردند و دریافتند که مدل شبه درجه دوم برای هر دو ماده رنگزای مورد آزمایش بیشترین سازگاری با داده‌ها را دارد. براساس

رگراسیون دو مدل نفوذ درون ذره‌ای و بینگهام، داده‌های تجربی نشان می‌دهد که جذب سطحی مواد رنگزای مستقیم روی CNT شامل نفوذ درون ذره‌ای است، اما تنها مرحله کنترل‌کننده سرعت نیست. همچنین مدل‌های ایزوترمی لانگمیر، فروندلیچ، دوبینین و رادوشکویچ و تمکین را جذب سطحی تعادلی مورد بررسی قرار دادند. جذب سطحی تعادلی ماده رنگزای DR86 با ایزوترم فروندلیچ و ماده رنگزای DR224 با ایزوترم دوبینین و رادوشکویچ بیشترین سازگاری را داشت. همچنین کمیت‌های ترمودینامیکی جذب سطحی شامل آنتالپی و انرژی آزاد محاسبه شد. این کمیت‌ها نشان دادند که جذب سطحی این مواد رنگزا از نوع جذب فیزیکی است.

در این مطالعه، دی‌اکسید تیتانیم به روشی که یان لونگ‌خی و همکارانش توصیف کردند، [۲۰] روی نانولوله کربنی چند دیواره عامل‌دار شده با گروه کربوکسیل^۲ (FMWCNT) نشانده شد. سپس شرایط بهینه برای جذب سطحی ماده رنگزای اندیگوکارمین به دست آمد. این نتایج با جذب سطحی ماده رنگزای اندیگو کارمین روی $\text{FMWCNT}/\text{TiO}_2$ مقایسه شد، تا توانایی دی‌اکسید تیتانیم در حذف مستقیم ماده رنگزای اندیگوکارمین مورد بررسی قرار گیرد. همچنین فرآیند جذب سطحی ماده رنگزای اندیگو کارمین روی هر دو جاذب مورد مطالعه، از جنبه ترمودینامیکی و سینتیکی مورد بررسی قرار گرفت تا مشخصه‌های ترمودینامیکی شامل گرمای جذب سطحی، آنتروپی جذب سطحی و انرژی آزاد جذب سطحی و همچنین نوع جذب سطحی از لحاظ فیزیکی و یا شیمیایی بودن فرآیند جذب سطحی و همچنین مرحله تعیین‌کننده سرعت تعیین شود. در بیشتر تحقیقات انجام شده، دی‌اکسید تیتانیم برای انجام واکنش تخریب کاتالیزوری نوری آلوده‌کننده‌ها روی سطح مواد جامد با تخلخل بالا نشانده شد [۲۵]، اما استفاده از دی‌اکسید تیتانیم برای بهبود خواص جاذب در فرآیند جذب سطحی مورد توجه نبوده است که در این پژوهش به این مهم پرداخته شده است. در حقیقت پرسش اصلی این پژوهش این است که آیا دی‌اکسید تیتانیم که یک نیمه‌هادی نوع n است و برای فرآیندهای تخریب کاتالیزوری نوری مناسب است، می‌تواند خواص جاذب را هم بهبود بخشد؟ جاذب مورد استفاده برای اصلاح ساختار در این پژوهش، عامل کربوکسیل قبلا نشانده شده است و افزایش دی‌اکسید تیتانیم برای افزایش میزان جذب برای اولین بار انجام می‌شود.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

پودر نانولوله کربنی چند دیواره کربوکسیله شده (FMWCNT) که خواص آن در جدول ۱ آورده شده است از شرکت ایرانی نوترینو

2- Functional multiwalled carbon nanotubes

1- Band gap Energy

جاذب FMWCNT انجام شد. تصویر میکروسکوپ الکترونی^۳ (SEM) روبشی مدل KYKY-EM3200 برای مقایسه سطح این دو جاذب و تایید نشست ذرات TiO₂ روی سطح جاذب مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۴- آزمایش‌های جاذب سطحی

آزمایش‌های جاذب سطحی توسط روش ناپیوسته در دمای اتاق (K) (۲۹۸) انجام شد. این آزمایش‌ها شامل زمان تماس، pH، ایزوترم‌های جاذب سطحی و اثر دما روی جاذب سطحی، اثر مقدار جاذب و سینتیک جاذب سطحی است. همه محلول‌های ماده رنگزای اندیگوکارمین با استفاده از آب مقطر تهیه شد. برای همه آزمایش‌ها (به جز آزمایش تعیین اثر مقدار جاذب) مقدار ۱۰ mg از جاذب با ۲۵ ml محلول ماده رنگزا در یک ارلن مایر ۱۰۰ ml مخلوط شد و سپس در یک دستگاه همزن^۴ قرار گرفت و با سرعت ۱۵۰ rpm تا رسیدن به زمان تعادل تکان داده شد. البته در آزمایش تعیین سینتیک جاذب سطحی، دستگاه همزن خاموش شد تا اثر انتقال جرم مورد بررسی قرار گیرد.

1- Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR)

2- X-ray Diffraction (XRD)

3- Scanning Electron Microscopy (SEM)

4- Shaker

خریداری شد. ماده رنگزای آلی و محلول در آب اندیگوکارمین که خواص آن در جدول ۲ آمده است از پژوهشگاه رنگ تهیه شد. تیتانیم اکسی سولفات خالص از شرکت مرک تهیه شد.

۲-۲- اصلاح ساختار جاذب (دوپه کردن جاذب)

مقدار ۲ گرم از FMWCNT در ۱۰۰۰ میلی لیتر آب مقطر و با کمک امواج فراصوت به مدت ۱۰ دقیقه هم‌زده شد و مقداری سود ۰,۱ M برای تنظیم مقدار pH تا ۱۱ اضافه شد. سپس ۰,۸ گرم سولفات تیتانیم اضافه شد و محلول مخلوط شده به طور مداوم در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶ ساعت هم زده شد. محصول به دست آمده چندین بار با آب مقطر و اتانل شستشو شد و سپس در آون در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶ ساعت خشک شد.

۲-۳- دستگاه‌های مورد استفاده

طیف زیر قرمز تبدیل فوریه^۱ FTIR با دستگاه SHIMADZU-8400s و با استفاده از قرص KBr به منظور اثبات و حضور عامل دی‌اکسید تیتانیم بر روی FMWCNT در محدوده ۴۰۰-۴۰۰۰ cm⁻¹ انجام شد. بررسی ساختار FMWCNT/TiO₂ و FMWCNT با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس^۲ XRD مدل PANalytical company و دستگاه ساخت کشور هلند، جهت بررسی وجود دی‌اکسید تیتانیم در ساختار FMWCNT/TiO₂ و مقایسه آن با

جدول ۱: برخی از خواص نانولوله کربنی چند دیواره عامل‌دار شده (FMWCNT).

خلوص	قطر خارجی	قطر داخلی	طول	مساحت ویژه سطح	چگالی ضربه‌ای	چگالی واقعی	رسانایی الکتریکی	درصد وزنی COOH	رنگ	روش تهیه
٪۹۵	۸ nm	۲-۵ nm	۱۰-۳۰ μm	۵۰۰ m ² .g	۰,۲۷ g/cm ³	۲,۱ g/cm ³	>۱۰۰ s/cm	٪۳,۸۶	سیاه	CVD

جدول ۲: ساختار شیمیایی و برخی خواص رنگزای اندیگو کارمین.

نام	شماره CAS	فرمول شیمیایی	جرم مولکولی (gmol ⁻¹)	λ _{max} (nm)	ساختار شیمیایی
اندیگو کارمین	۷۳۰۱۵	C ₁₆ H ₈ N ₂ Na ₂ O ₈ S ₂	۴۶۶,۳۵	۶۰۸	

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی ساختار جاذب

طیف FTIR جاذب نانولوله کربنی اصلاح ساختار شده با TiO_2 ، در شکل ۱ آمده است. وجود یک پیک پهن در 3429.77 cm^{-1} مربوط به عدد موج کششی گروه OH است. همچنین یک پیک تیز در 1652 cm^{-1} ، مربوط به عدد موج کششی گروه $\text{C}=\text{O}$ اسید کربوکسیلیک است. یک پیک در 1383 cm^{-1} مربوط به عدد موج کششی $\text{Ti}-\text{O}$ است. پیک‌های 558 و 1113 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات خمشی پیوند $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ و $\text{Ti}-\text{O}-\text{C}$ است و نشان‌دهنده این واقعیت است که ذرات TiO_2 روی سطح جاذب نشسته است. پیک 1572 cm^{-1} مربوط به عدد موج کششی $\text{C}-\text{C}$ کربن‌های نانولوله کربنی است [۲۷].

طیف XRD نانولوله کربنی کربوکسیله شده، قبل و بعد از اصلاح ساختار با TiO_2 در شکل ۲ آمده است. وجود یک پیک در 2θ برابر 25° در طیف a و b مربوط به صفحه 002 FMWCNT و صفحه (101) TiO_2 نشاندهنده روی جاذب است. همچنین صفحه (001) در 2θ برابر 43° در هر دو طیف مشاهده می‌شود. خطوط مشاهده شده در طیف b در 2θ برابر 38° ، 48° ، 54° و 62° به ترتیب مربوط به صفحات (۰۰۴)، (۲۰۰)، (۱۰۵) و (۲۰۴) TiO_2 نشاندهنده شده روی نانولوله کربوکسیله شده هستند [۲۸]. در نتیجه، نشستن TiO_2 روی سطح جاذب تایید شد.

در شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی FMWCNT و $\text{TiO}_2/\text{FMWCNT}$ آورده شده است. از مقایسه این دو شکل و وجود برخی نقاط سفید رنگ روی رشته‌های نانولوله کربنی در شکل (b) به وجود ذرات TiO_2 نشاندهنده شده روی جاذب می‌توان پی برد.

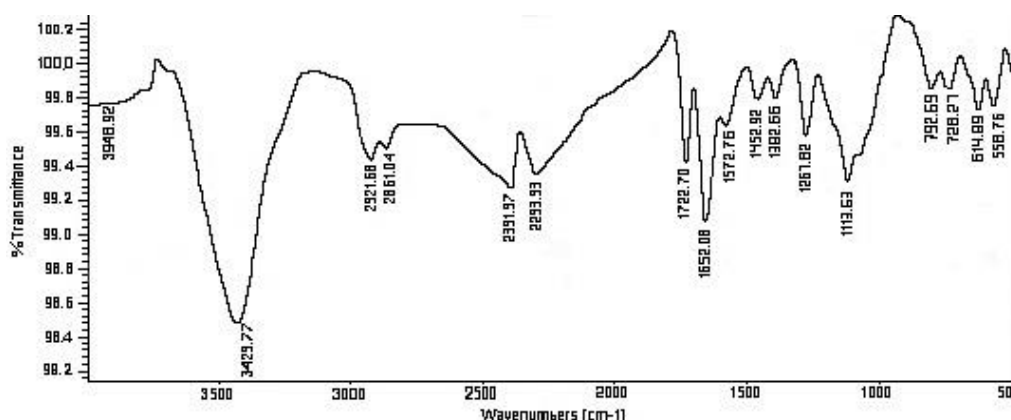
1- Point of Zero Charge (PZC)

اثر زمان تماس روی جذب سطحی ماده رنگزا روی جاذب‌ها با غلظت اولیه 50 mg/l برای ماده رنگزا و در دمای 25°C درجه سانتی‌گراد انجام شد. برای تعیین pH بهینه، فرآیند جذب سطحی بین pH ۳-۱۰ انجام شد و سپس کلیه آزمایش‌ها در pH بهینه صورت گرفت. pH محلول توسط محلول‌های 0.1 M HCl و 0.1 M NaOH و با استفاده از یک pH متر مدل HI83141 تنظیم شد. برای تعیین نقطه بار صفر^۱ جذب سطحی (نقطه‌ای است که pH اولیه و نهایی با هم برابر است)، مقادیر pH محلول‌های ماده رنگزا قبل و بعد از جذب سطحی اندازه‌گیری شد. برای تعیین نقطه بار صفر از روش مولونجیک و همکارانش استفاده شد [۲۶]. در پایان فرآیند جذب سطحی، محلول به مدت ۵ تا ۱۰ دقیقه با سرعت 1000 دور در دقیقه جهت رسوب ذرات جامد سانتریفوژ شد. سپس غلظت ماده رنگزا با استفاده از یک دستگاه طیف نگار مرئی-فرابنفش (optima sp 3000+) در طول موج بیشینه (608 nm) و با استفاده از منحنی استاندارد و براساس قانون بیر-لامبرت محاسبه شد.

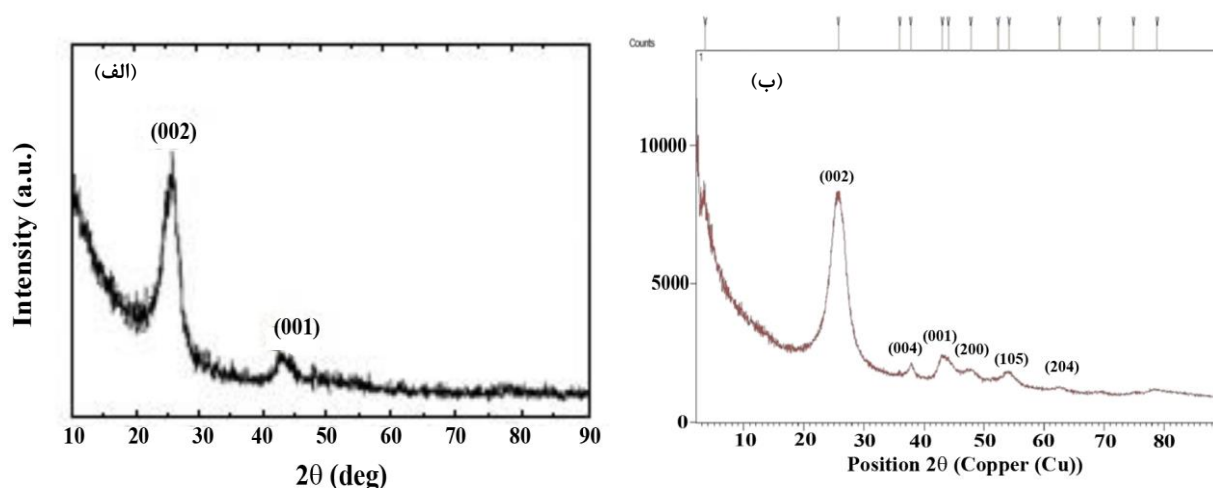
مقادیر ماده رنگزای جذب سطحی شده روی جاذب FMWCNT و $\text{TiO}_2/\text{FMWCNT}$ با استفاده از غلظت ماده رنگزا، قبل و بعد از جذب سطحی اندازه‌گیری شد. در هر آزمایش، مقدار ماده رنگزای اندیگوکارمین جذب سطحی شده بر حسب میلی گرم جذب شونده بر گرم جاذب (mg/g) توسط رابطه ۱ محاسبه گردید.

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{w} \quad (1)$$

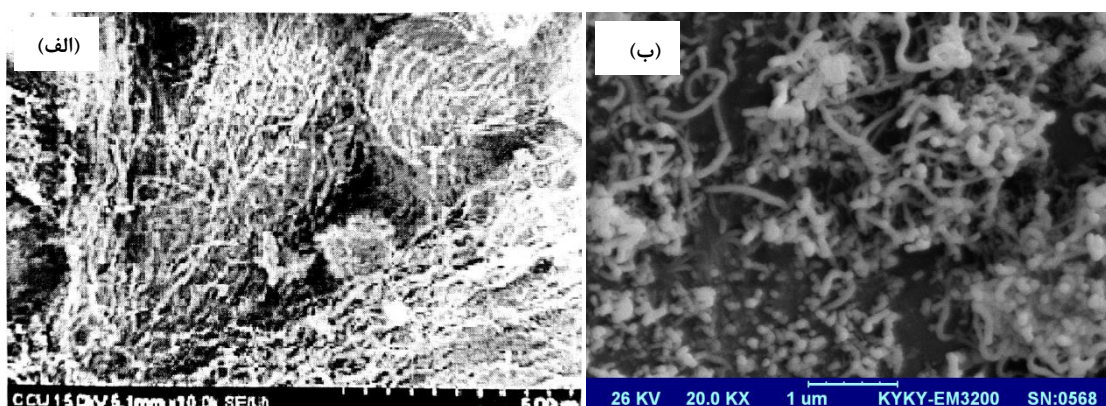
که در این رابطه، C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه و غلظت تعادلی ماده رنگزا بر حسب (mg/l)، V حجم محلول ماده رنگزا بر حسب لیتر و w جرم جاذب به کار رفته بر حسب گرم است. مطالعات ایزوترم جذب سطحی، با غلظت‌های مختلف جذب شونده مختلف از ماده رنگزای اندیگوکارمین ($25-700 \text{ mg/l}$) در سه دمای مختلف (25°C ، 35°C و 45°C درجه سانتی‌گراد) انجام شد.



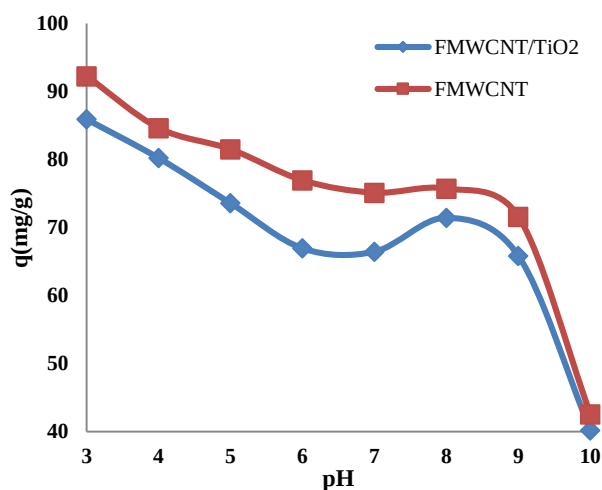
شکل ۱: طیف FTIR جاذب $\text{TiO}_2/\text{FMWCNT}$



شکل ۲: طیف XRD الف) FMWCNT و ب) FMWCNT/TiO₂.



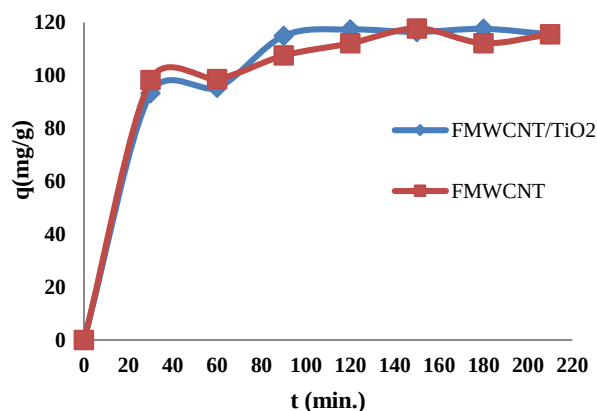
شکل ۳: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی الف) FMWCNT و ب) FMWCNT/TiO₂.



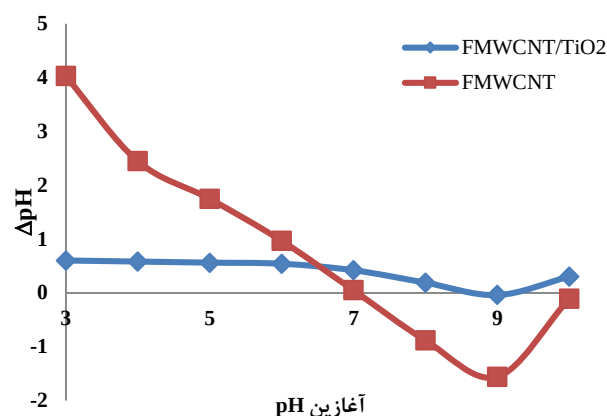
شکل ۴: نمودار اثر pH روی جذب سطحی ماده رنگزای اندیگو کارمین روی FMWCNT و FMWCNT/TiO₂. شرایط: غلظت اولیه ماده رنگزا ۵۰ mg/l، جرم جذب ۱۰ mg و سرعت هم‌زدن محلول ۱۵۰ rpm.

۲-۳- بررسی اثر pH

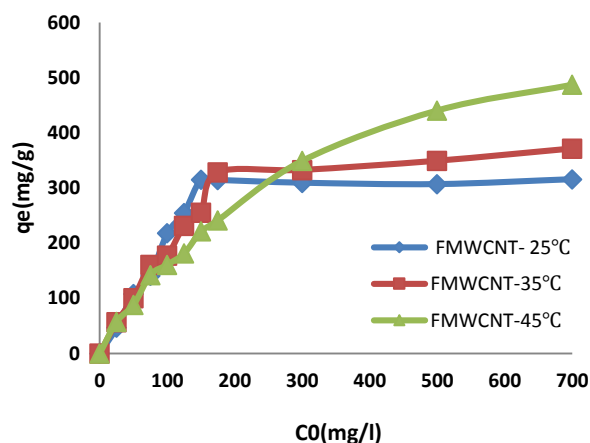
اثر pH روی جذب سطحی ماده رنگزای اندیگو کارمین روی FMWCNT و FMWCNT/TiO₂ با تعیین میزان جذب سطحی در pH های بین ۳ تا ۱۰ بررسی شد و نتایج در شکل ۴ آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که بیشترین مقدار جذب سطحی برای هر دو جاذب در pH اسیدی ۳ رخ می‌دهد. در شکل ۵، تغییرات اختلاف pH قبل و بعد از جذب سطحی نسبت به pH اولیه برای تعیین نقطه بار صفر (ZPC) نشان داده شده است. نقطه بار صفر برای FMWCNT برابر ۷ و برای FMWCNT/TiO₂ برابر ۹ تعیین شد. هنگامی که جاذب در pH پایین‌تر از نقطه بار صفر خود قرار گیرد، پروتونه شده و بار روی سطح جاذب مثبت می‌شود و جاذب می‌تواند گونه‌هایی که دارای بار منفی هستند را به راحتی جذب سطحی کند. وقتی جاذب در pH بالاتر از نقطه بار صفر خود قرار گیرد، پروتون‌ها از سطح جاذب کنده شده و سطح دارای بار منفی می‌شود و می‌تواند گونه‌هایی را که بار مثبت دارند، جذب سطحی کند.



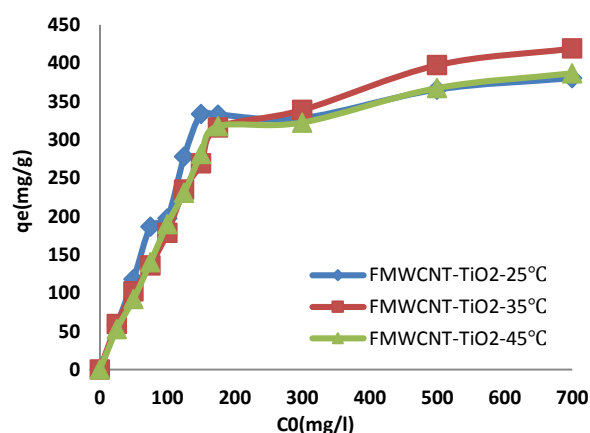
شکل ۶: اثر زمان تماس روی مقدار ماده رنگزای جذب سطحی شده روی دو جاذب FMWCNT و FMWCNT/TiO₂.



شکل ۵: تعیین نقطه بار صفر برای FMWCNT و FMWCNT/TiO₂.



شکل ۷: تغییرات میزان جذب سطحی با غلظت اولیه ماده رنگزای اندیگو کارمین در سه دمای مختلف برای جاذب FMWCNT.



شکل ۸: تغییرات میزان جذب سطحی با غلظت اولیه ماده رنگزای اندیگو کارمین در سه دمای مختلف برای جاذب FMWCNT/TiO₂.

ماده رنگزای اندیگو کارمین دارای دو عامل آنیونی SO_3^- بوده و در نتیجه در پایین تر از نقطه بار صفر که محیط اسیدی است، بهتر جذب سطحی می شود. نتایج هم pH بهینه را ۳ نشان می دهد که تایید کننده این پیش بینی است. نتایج هم pH بهینه را ۳ نشان می دهد که تایید کننده این پیش بینی است.

۳-۳-۳ اثر زمان تماس

اثر زمان تماس روی ظرفیت جذب سطحی دو جاذب مورد بررسی، در شکل ۶ نشان داده شده است. همانطوری که مشاهده می شود، مقدار q_e در زمان ۹۰ دقیقه در هر دو جاذب تقریباً ثابت می شود که حدود ۹۶ درصد از حذف ماده رنگزا است.

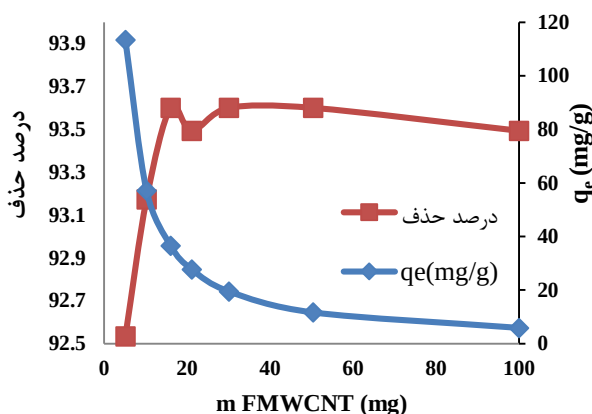
۳-۴-۳ اثر دما و غلظت اولیه ماده رنگزا

اثر دما و غلظت اولیه ماده رنگزای اندیگو کارمین در محدوده غلظتی ۲۵ تا ۷۰۰ میلی گرم بر لیتر و مقدار ۱۰ میلی گرم از جاذب در دماهای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتی گراد برای جاذب FMWCNT و FMWCNT/TiO₂ مورد مطالعه قرار گرفت. نمودار تغییرات میزان جذب سطحی با غلظت در سه دمای مختلف به ترتیب در شکل های ۷ و ۸ برای FMWCNT و FMWCNT/TiO₂ آمده است.

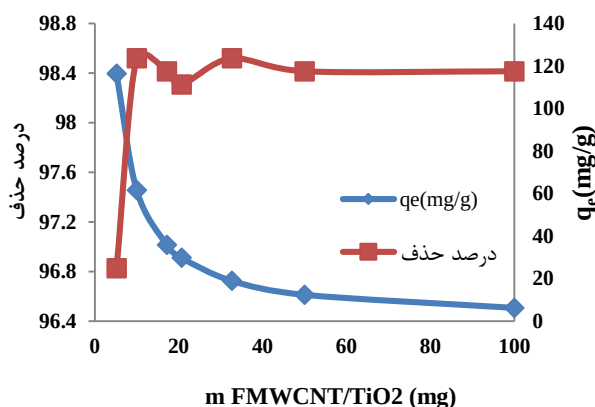
همانطوری که مشاهده می شود، با افزایش غلظت ماده رنگزا برای هر دو جاذب، میزان جذب سطحی در هر سه دما افزایش می یابد. افزایش غلظت ماده رنگزا سبب می شود که مقاومت ماده رنگزا در برابر انتقال جرم از فاز محلول به فاز جامد کاهش یابد. میزان ظرفیت جذب سطحی ماده رنگزای اندیگو کارمین روی FMWCNT با افزایش دما افزایش می یابد، بطوری که میزان جذب سطحی در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد از ۳۱۵،۷ میلی گرم بر گرم به ۴۸۷،۳ میلی گرم بر گرم در دمای ۳۵ درجه سانتی گراد افزایش می یابد. اثر دما در میزان جذب سطحی ماده رنگزا روی FMWCNT/TiO₂ خیلی زیاد نیست، با اینکه با افزایش دما میزان جذب سطحی هم اندکی افزایش می یابد.

۳-۶-۱- ایزوترم لنگمویر

در مدل لنگمویر در نظر گرفته می‌شود که هیچ برهم‌کنشی بین مولکول‌های جذب شونده وجود ندارد و جذب سطحی تک لایه است [۲۹]. مقدار K_a در رابطه لنگمویر، ثابت تعادل جذب سطحی برحسب $C_e, L/mg$ ، غلظت تعادلی جذب‌شونده برحسب $q_e, mg/l$ ظرفیت تعادلی جذب سطحی جاذب برحسب mg جذب شونده بر گرم جاذب mg/g و q_m ، بیشینه ظرفیت جذب جاذب است. نتایج حاصل از برازش خطی مدل لنگمویر برای جذب سطحی ماده رنگزا روی دو جاذب مورد مطالعه در سه دمای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتی‌گراد در جدول ۴ آمده است. نمودار خطی شده مدل لنگمویر در سه دمای مختلف برای جذب سطحی ماده رنگزا روی جاذب FMWCNT و FMWCNT/TiO₂ به ترتیب در شکل‌های ۱۱ و ۱۲ آورده شده است.



شکل ۹: اثر مقدار جاذب FMWCNT روی جذب سطحی ماده رنگزای اندیگو کارمین در دمای ۲۵ °C و غلظت اولیه ۲۵ mg/l.



شکل ۱۰: اثر مقدار جاذب FMWCNT/TiO₂ روی جذب سطحی ماده رنگزای اندیگو کارمین در دمای ۲۵ °C و غلظت اولیه ۲۵ mg/l.

از مقایسه میزان جذب سطحی ماده رنگزای اندیگو کارمین روی دو جاذب مورد بررسی در دمای یکسان، این نتیجه به دست می‌آید که در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد مقدار ۶۴٫۵ mg/g جذب سطحی ماده رنگزا روی FMWCNT/TiO₂ بیشتر از جاذب FMWCNT و در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد مقدار ۴۷ mg/g جذب سطحی ماده رنگزا روی جاذب FMWCNT/TiO₂ بیشتر از جاذب FMWCNT است. در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد میزان جذب سطحی ماده رنگزا روی جاذب FMWCNT بیشتر است. با این حال می‌توان نتیجه گرفت که نشانند TiO₂ روی FMWCNT باعث بهبود فرآیند جذب سطحی در دماهای پایین می‌شود. همچنین با توجه به اینکه میزان جذب سطحی ماده رنگزا در غلظت‌های بالا تقریباً ثابت است، می‌توان نتیجه گرفت که جذب سطحی به صورت تک لایه انجام می‌شود.

۳-۵- اثر مقدار جاذب

اثر مقدار جاذب با افزایش مقادیر مختلفی از جاذب (۵-۱۰۰ mg) به ۲۵ ml محلول ۲۵ mg/l ماده رنگزای اندیگو کارمین در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۹۰ min مورد بررسی قرار گرفت. نتایج مربوط به جاذب FMWCNT و FMWCNT/TiO₂ به ترتیب در شکل‌های ۹ و ۱۰ نشان داده شده است. همان‌طوری که مشاهده می‌شود، درصد حذف ماده رنگزا با افزایش جرم جاذب افزایش می‌یابد. علت این افزایش، افزایش در مساحت ویژه سطح جاذب و افزایش تعداد مکان‌های جذب سطحی در دسترس برای ماده رنگزا است. با افزایش مقدار جاذب، ظرفیت جذب سطحی (q_e) کاهش می‌یابد، زیرا تعداد ذراتی که به ازای واحد جرم روی سطح می‌نشینند، کاهش می‌یابند. در این پژوهش، مقدار جرم جاذب ۱۰ mg برای همه آزمایش‌ها در نظر گرفته شد، زیرا که برای جذب سطحی ماده رنگزای اندیگو کارمین کافی است.

۳-۶-۲ ایزوترم‌های جذب سطحی

مقدار ماده رنگزایی که می‌تواند توسط یک جاذب، جذب سطحی شود، تابعی از غلظت ماده رنگزا و دما است. مقدار جذب شونده‌ای که روی سطح جاذب به عنوان تابعی از غلظت جذب شونده در دمای ثابت جذب سطحی می‌شود، توسط ایزوترم جذب سطحی توصیف می‌شود. در حقیقت، ایزوترم‌های جذب سطحی بیان می‌دارد که چگونه جذب شونده با جاذب با هم برهم‌کنش دارند. نتایج تجربی با استفاده از چهار مدل ایزوترمی لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوبینین-رادشکویچ برای جذب سطحی ماده رنگزای اندیگو کارمین روی دو جاذب FMWCNT و FMWCNT/TiO₂ مورد بررسی قرار گرفت. شکل‌های خطی و غیرخطی این مدل‌ها در جدول ۳ آورده شده است.

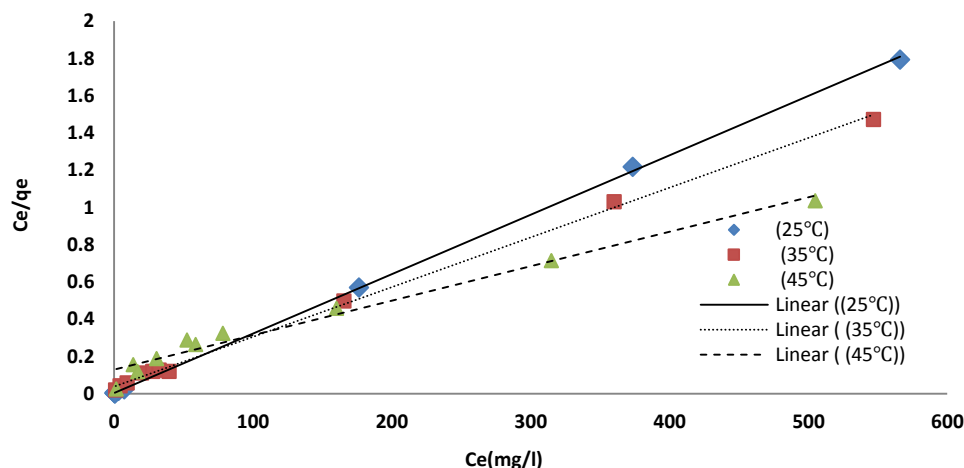
مقدار R^2 (توان دوم ضریب همبستگی) برای یافتن مدل ایزوترم جذب سطحی مناسب در رگرسیون خطی مورد استفاده قرار گرفت. محاسبات با استفاده از نرم‌افزار اکسل ۰۷ انجام شد.

جدول ۳: فهرست مدل‌های ایزوترمی استفاده شده در این مطالعه.

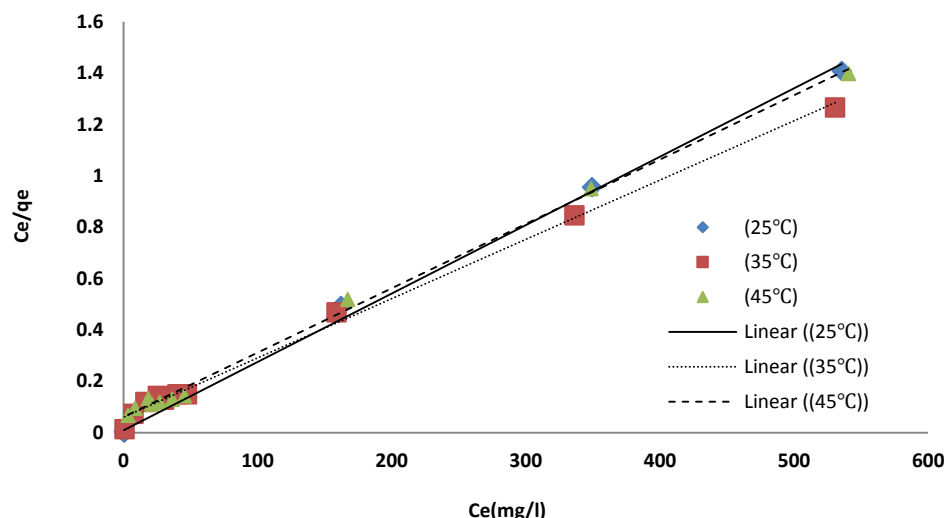
مدل ایزوترمی	شکل خطی مدل	شکل غیر خطی مدل	مرجع
لنگمویر	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_a q_m}$	$q_e = \frac{q_m K_a C_e}{1 + K_a C_e}$	۲۹
فروندلیچ	$Ln(q_e) = Ln(K_F) + \frac{1}{n} Ln(C_e)$	$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$	۳۱
تمکین	$q_e = \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln A_T + \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln(C_e)$	$q_e = B_T \ln A_T + B_T \ln(C_e)$	۳۳
دوبینین-رادوشکویچ	$\ln(q_e) = \ln(q_0) - K_{ad} \varepsilon^2$	$q_e = q_0 \exp(-K_{ad} \varepsilon^2)$	۳۴

جدول ۴: نتایج حاصل از برازش خطی مدل‌های ایزوترمی برای جذب سطحی ماده رنگزای اندیگوکارمین روی FMWCNT و FMWCNT/TiO₂.

دما (°C)	نوع داده	لانگمویر	فروندلیچ	تمکین	دابنین-رادشکویچ
		FMWCNT	FMWCNT	FMWCNT	FMWCNT
		-TiO ₂	-TiO ₂	-TiO ₂	-TiO ₂
۲۵	q _m	۳۱۵,۷۲	۳۷۵,۵	K _f	۱۴۲,۸
	K _a	۰,۷۳۴۸	۰,۲۹۴	N	۸,۳۶
	R ²	۰,۹۹۹۸	۰,۹۹۹۸	R ²	۰,۵۱۱
	R _L	۰,۰۰۱۹	۰,۰۰۰۵		
۳۵	q _m	۳۷۴,۷۰	۴۳۳,۶	K _f	۷۳,۶۲
	K _a	۰,۰۷۰۲	۰,۰۳۸	n	۳,۳۷
	R ²	۰,۹۹۸۴	۰,۹۹۹۶	R ²	۰,۸۶۷
	R _L	۰,۰۲۰۴	۰,۰۳۸		
۴۵	q _m	۵۴۱,۰۸	۳۹۹,۰	K _f	۴۲,۰۴
	K _a	۰,۰۱۴۲	۰,۰۴۱	n	۲,۵۲
	R ²	۰,۹۷۴۲	۰,۹۹۹۸	R ²	۰,۹۶۴
	R _L	۰,۱۰۱	۰,۰۳۵		



شکل ۱۱: نمودار خطی شده ایزوترم لانگمویر برای جذب سطحی ماده رنگزای اندیگو کارمین روی FMWCNT در دماهای مختلف.



شکل ۱۲: نمودار خطی شده ایزوترم لانگمویر برای جذب سطحی ماده رنگزای اندیگو کارمین روی FMWCNT/TiO₂ در دماهای مختلف.

ایزوترم فروندلیچ است که مربوط به شدت جذب است. شیب ($1/n$) در محدوده بین صفرو یک قرار دارد و میزانی از شدت جذب یا ناهمگنی سطح است. هرچقدر این مقدار به صفر نزدیکتر شود، سطح ناهمگنتر است. همچنین، مقدار شیب کمتر از واحد نشان دهنده فرآیند جذب سطحی شیمیایی است و اگر شیب رابطه بیشتر از یک باشد، نشان دهنده جذب سطحی مشارکتی است [۳۲]. نمودار برازش خطی ایزوترم فروندلیچ جذب سطحی ماده رنگزا روی جاذب های FMWCNT و FMWCNT/TiO₂ در سه دمای مختلف به ترتیب در شکل های ۱۳ و ۱۴ آورده شده است. نتایج موجود در جدول ۳ نشان می دهد که داده های تجربی با ایزوترم فروندلیچ سازگاری خوبی ندارد. مقادیر n نشان می دهد که با افزایش دما مقادیر n به سمت اعداد کوچکتر میل می کند که نشان دهنده این است که در دماهای بالاتر ناهمگنی سطح کمتر است.

۳-۶-۳- ایزوترم تمکین

ایزوترم تمکین [۳۳] دارای یک عامل است که برهم کنش های جذب شونده- جاذب را شامل می شود. این مدل در نظر می گیرد که گرمای جذب سطحی همه مولکول ها در روی سطح با افزایش پوشش سطح کاهش می یابد. کمیت A_T در ایزوترم تمکین، ثابت ایزوترم برحسب L/mg و B_T برحسب J/mol کمیتی است که مربوط به گرمای جذب سطحی است. نمودار برازش خطی ایزوترم تمکین جذب سطحی ماده رنگزا روی جاذب های FMWCNT و FMWCNT/TiO₂ در سه دمای مختلف به ترتیب در شکل های ۱۵ و ۱۶ آورده شده است. نتایج موجود در جدول ۳ نشان می دهد که داده های تجربی با ایزوترم تمکین، سازگاری خوبی ندارد.

نتایج نشان داد که داده های تجربی با این مدل سازگاری بالایی دارد و مقادیر بیشینه ظرفیت جذب سطحی بدست آمده با مقادیر تجربی بسیار نزدیک است، همچنین با افزایش دما، مقدار q_m در هر دو جاذب افزایش و مقدار K_a کاهش می یابد.

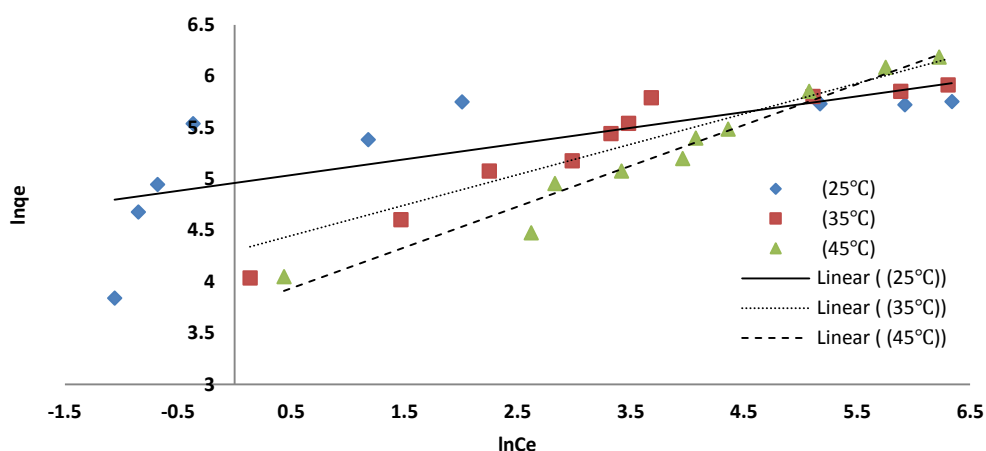
ایزوترم لانگمویر نشان می دهد که آیا فرآیند جذب سطحی مطلوب و یا نامطلوب است. برای تعیین مطلوب یا نامطلوب بودن جذب سطحی، یک ثابت بدون بعد به نام ضریب جداسازی (R_L) توسط وبر و چاکراورتی [۳۰] به صورت رابطه ۲ تعریف شد.

$$R_L = \frac{1}{K_a C_0} \quad (2)$$

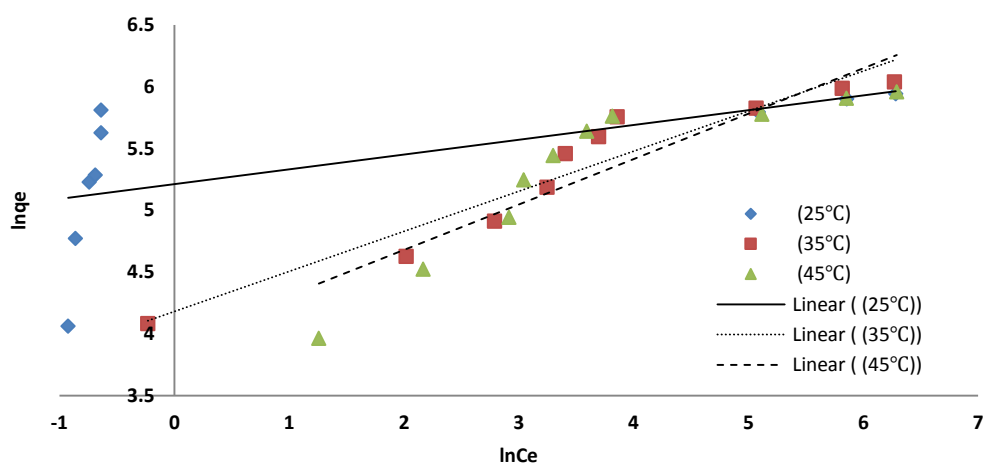
که در اینجا، C_0 ، بیشترین غلظت اولیه ماده رنگزا است. مقدار R_L برای یک جذب سطحی مطلوب بین صفر و یک است. مقادیر $R_L > 1$ ، $R_L = 1$ و $R_L = 0$ ، به ترتیب نشان دهنده جذب سطحی نامطلوب، جذب سطحی خطی و جذب سطحی برگشتناپذیر است. مقدار ضریب R_L برای جذب سطحی ماده رنگزا روی جاذب FMWCNT بین ۰.۰۰۱۹ تا ۰.۱۰۰ و برای جاذب FMWCNT/TiO₂ بین ۰.۰۰۴۸ تا ۰.۰۳۷۵ است. این ضریب با افزایش دما افزایش می یابد که نشان دهنده این است که افزایش دما جذب سطحی را مطلوبتر می کند.

۳-۶-۲- ایزوترم فروندلیچ

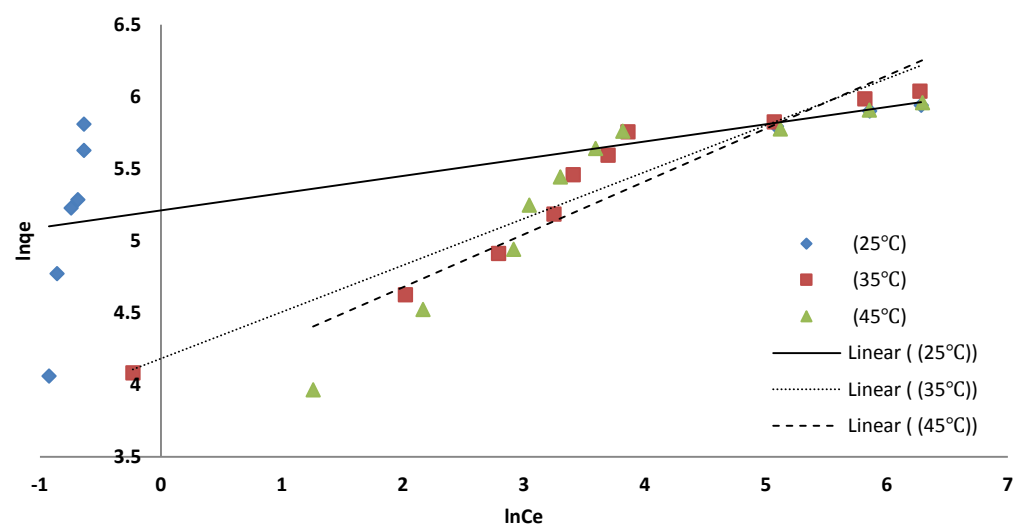
ایزوترم فروندلیچ، ایزوترمی است که جذب سطحی غیریاده آل و برگشت پذیر را توصیف می کند. این مدل تجربی برای جذب سطحی چند لایه و همچنین برای سطوح ناهمگن مورد استفاده قرار می گیرد [۳۱]. ثابت K_F در رابطه فروندلیچ، ثابت ایزوترم جذب بر حسب $mg^{(1-n)} \cdot L^n \cdot g^{-1}$ است که مربوط به ظرفیت جذب بوده و n ، ثابت



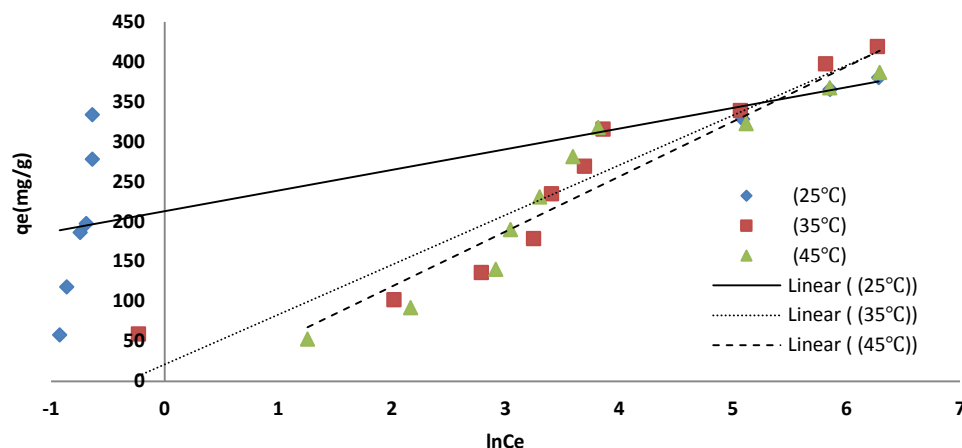
شکل ۱۳: نمودار خطی شده ایزوترم فروندلیچ برای جذب سطحی ماده رنگزای اندیگو کارمین روی FMWCNT در دماهای مختلف.



شکل ۱۴: نمودار خطی شده ایزوترم فروندلیچ برای جذب سطحی ماده رنگزای اندیگو کارمین روی FMWCNT/TiO₂ در دماهای مختلف.



شکل ۱۵: نمودار خطی شده ایزوترم تمکین برای جذب سطحی ماده رنگزای اندیگو کارمین روی FMWCNT در دماهای مختلف.



شکل ۱۶: نمودار خطی شده ایزوترم تمکین برای جذب سطحی ماده رنگزای اندیگو کارمین روی FMWCNT/TiO₂ در دماهای مختلف.

که بر خلاف نتایج تجربی است. همچنین با افزایش دما، متوسط انرژی برای هر مولکول، E، کاهش می‌یابد.

۳-۷- ترمودینامیک جذب سطحی

برای بررسی اثر دما روی جذب سطحی اندیگوکارمین روی جاذب‌های FMWCNT و FMWCNT/TiO₂ تغییرات انرژی آزاد گیبس، آنتالپی و آنتروپی تعیین شد. ثابت تعادل جذب سطحی محاسبه شده از ایزوترم لنگمویر برای محاسبه مشخصه‌های ترمودینامیکی با استفاده از رابطه‌های ۵ و ۶ مورد استفاده قرار گرفت.

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_a \quad (5)$$

$$\ln K_a = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (6)$$

در این رابطه K_a ثابت تعادل لنگمویر برحسب (L/mol) و R، ثابت جهانی گازها برحسب J/mol.K است. با توجه به رابطه بین ΔG° و K_a ، مقدار ΔH° و ΔS° با استفاده از شیب و عرض از مبدا نمودار وانت هوف، $\ln(K_a)$ برحسب $1/T$ به دست آمد. نمودار تغییرات $\ln(K_a)$ برحسب $1/T$ در شکل ۱۹ آورده شده است و مشخصه‌های ترمودینامیکی به دست آمده در جدول ۵ آمده است. مقادیر ΔG° به دست آمده برای دو جاذب منفی است و نشان‌دهنده این واقعیت است که فرآیند جذب سطحی خودبخودی است. همچنین با افزایش دما، مقادیر ΔG° در فرآیند جذب سطحی ماده رنگزا روی هر دو جاذب کاهش می‌یابد. مقادیر ΔH° به دست آمده نشان می‌دهد که فرآیند جذب سطحی گرماده بوده و با توجه به مقدار نسبتاً بالای ΔH° برای هر دو جاذب، می‌توان جذب سطحی را یک جذب سطحی شیمیایی در نظر گرفت.

۳-۶-۴- ایزوترم دابینین - رادوشکویچ (D-R)

ایزوترم دابینین - رادوشکویچ [۳۴] یک مدل تجربی است که در ابتدا برای جذب سطحی بخار زیر بحرانی روی جامدات دارای حفره‌های ریز با سازوکار پر کردن حفرات توسط بخار مورد استفاده قرار گرفت. این مدل بطور عمومی برای سازوکار جذب سطحی با یک توزیع گوسینی برای انرژی روی یک سطح ناهمگن بکاربرده شد. این مدل برای تشخیص جذب سطحی فیزیکی و شیمیایی یون‌های فلزی با استفاده از متوسط انرژی آزاد، E برای هر مولکول جذب شونده (برای کنده شدن یک مولکول از روی جاذب و رفتن تا بی‌نهایت) مورد استفاده قرار گرفت. این کمیت با استفاده از رابطه ۳ محاسبه می‌شود.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2} K_{ad}} \quad (3)$$

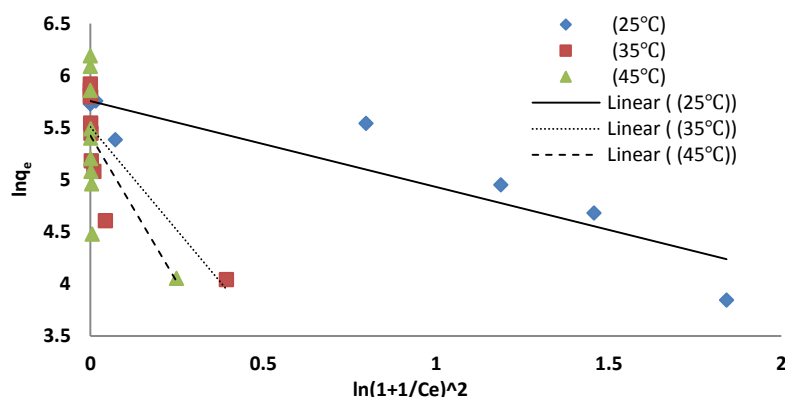
که K_{ad} ثابت ایزوترم برحسب $\frac{\text{mol}^2}{\text{kJ}^2}$ است. مشخصه ε توسط رابطه ۴ تعریف شده است.

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (4)$$

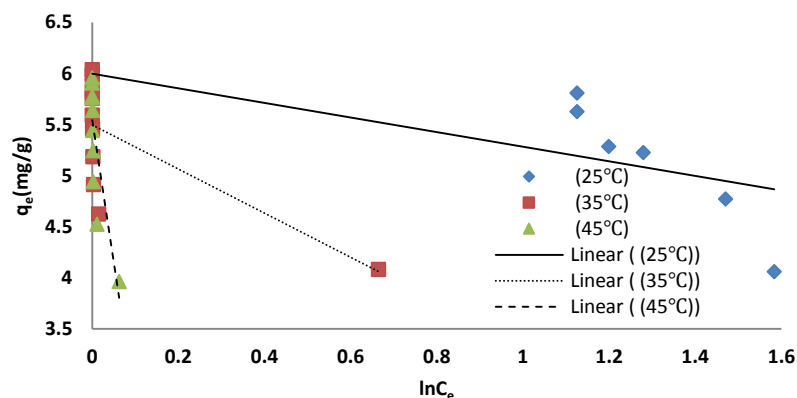
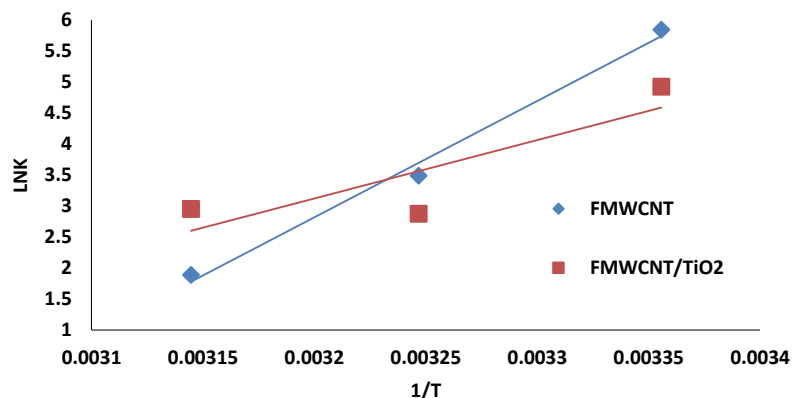
که در اینجا R، T و C_e به ترتیب ثابت جهانی گازها (۸،۳۱۴ J/mol.K)، دمای مطلق برحسب کلون و غلظت تعادلی جذب شونده بر حسب mg/l است. همچنین کمیت q_0 در رابطه دابینین - رادوشکویچ (جدول ۳) بیشینه ظرفیت جاذب برحسب mg/g است. نمودار برازش خطی ایزوترم دابینین - رادوشکویچ جذب سطحی رنگزا روی جاذب‌های FMWCNT و FMWCNT/TiO₂ در سه دمای مختلف به ترتیب در شکل‌های ۱۷ و ۱۸ آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که داده‌های تجربی با این ایزوترم همخوانی ندارد، (مقادیر R^2 بین ۰،۴ تا ۰،۸۵ است). مقدار بیشینه جذب شونده با افزایش دما کاهش می‌یابد

جدول ۵: مشخصه‌های ترمودینامیکی برای جذب سطحی اندیگو کارمین روی FMWCNT و FMWCNT/TiO₂.

FMWCNT/TiO ₂				FMWCNT				دما (°C)
R ²	ΔS ⁰ (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔH ⁰ (kJ/mol)	ΔG ⁰ (kJ/mol)	R ²	ΔS ⁰ (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔH ⁰ (kJ/mol)	ΔG ⁰ (kJ/mol)	
			-۱۸۹,۱۲				-۳۹۴,۱۴	۲۵
۰,۷۳۷	-۲۲۴,۸۷۱	-۷۸,۳۷۹	-۳۶۲,۷	۹۹۹,۰	-۴۷۳,۷۹۶	-۱۵۵,۵۸۵	-۶۵۶,۹	۳۵
			-۸۰۶,۷				-۹۱۸,۴	۴۵



شکل ۱۷: نمودار خطی شده ایزوترم دابنین- رادوشکوچ برای جذب سطحی ماده رنگزای اندیگو کارمین روی FMWCNT در دماهای مختلف.

شکل ۱۸: نمودار خطی شده ایزوترم تمکین دابنین- رادوشکوچ برای جذب سطحی ماده رنگزای اندیگو کارمین روی FMWCNT/TiO₂ در دماهای مختلف.شکل ۱۹: تغییرات ln K بر حسب 1/T برای جذب سطحی اندیگو کارمین روی FMWCNT و FMWCNT/TiO₂.

۸-۳- سینتیک جذب سطحی

داده‌های جذب سطحی با استفاده از ۳ مدل سینتیکی مورد بررسی قرار گرفت تا میزان تطابق داده‌ها با هر مدل تعیین گردد. همچنین مشخصه‌های سینتیکی هر مدل به دست آمد. جدول ۶ رابطه‌های خطی و غیرخطی مدل‌های سینتیکی مورد استفاده را نشان می‌دهد. در جدول ۷، نتایج حاصل از رگرسیون خطی مدل‌های سینتیکی به همراه مشخصه‌های مربوط به رابطه‌ها نشان داده شده است. مقدار R^2 (توان دوم ضریب همبستگی) جهت تعیین میزان تطابق داده‌ها با مدل سینتیکی استفاده شد. محاسبات با استفاده از نرم‌افزار اکسل ۰۷ انجام شد.

۳-۸-۱- مدل شبه درجه اول

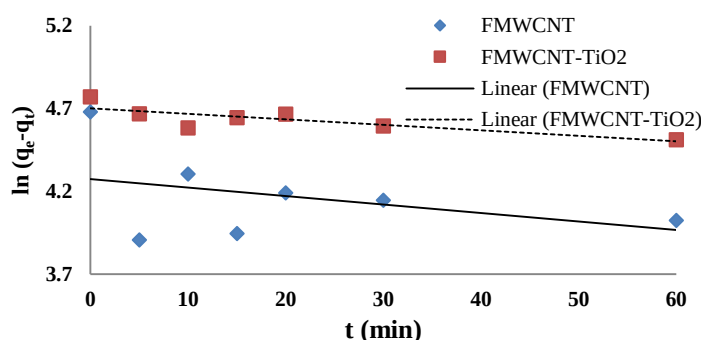
لاگ‌گرین [۳۵] برای اولین بار یک معادله سرعت شبه درجه یک برای توصیف سینتیک جذب سطحی اسید اگزالیک و اسید مالونیک روی زغال فعال ارائه داد. رابطه‌های سرعت در جدول ۶ آورده شده است. در این معادله q_t (mg/g) و q_e ظرفیت جذب سطحی به ترتیب در زمان تعادل و زمان t (min) است و k_1 ثابت سرعت برحسب min^{-1} می‌باشد. نتایج رگرسیون خطی داده‌های سینتیکی در جدول ۷ آورده شده است و نمودار تغییرات $\ln(q_e - q_t)$ بر حسب زمان در شکل ۲۰ آمده است.

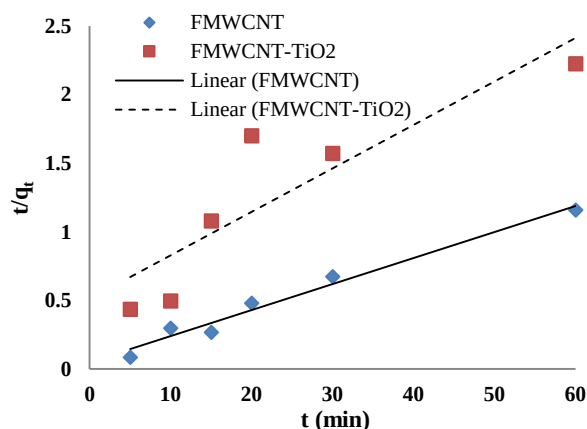
جدول ۶: مدل‌های سینتیکی استفاده شده در فرآیند جذب سطحی.

مدل سینتیکی	شکل خطی مدل	شکل غیر خطی مدل	مرجع
شبه درجه اول	$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 t$	$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$	۲۵
شبه درجه دوم	$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$	۳۶
نفوذ درون ذره‌ای	$q = k_{id} t^{\frac{1}{2}} + C$	$q = k_{id} t^{\frac{1}{2}} + C$	۳۷

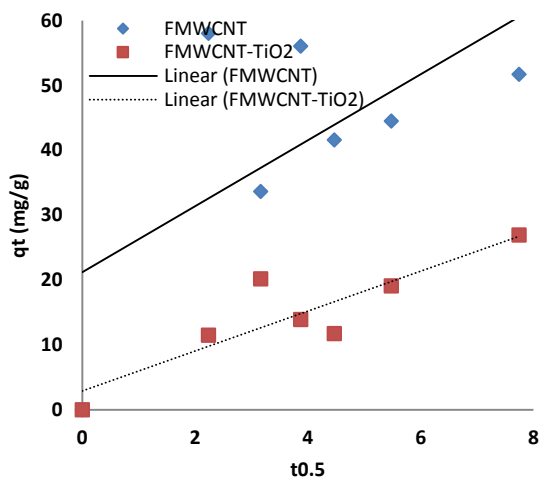
جدول ۷: نتایج به دست آمده از رگرسیون خطی مدل‌های سینتیکی برای جذب سطحی ماده رنگزای اندیگو کارمین روی FMWCNT/TiO₂ و FMWCNT در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد.

پارامتر	شبه درجه اول		شبه درجه دوم	نفوذ درون ذره‌ای	پارامتر	شبه درجه اول		شبه درجه دوم	نفوذ درون ذره‌ای
	FMWCNT/TiO ₂	FMWCNT				FMWCNT/TiO ₂	FMWCNT		
q_e	۷۱٫۷۸	۱۱۰٫۰	q_e	۵۲٫۶۸۱	k_i	۳۱٫۵۵۹۲	۵۰٫۸۵۱	k_i	۳٫۰۷۴۴
k_1	۰٫۰۰۵۰۹	۰٫۰۰۳۳	k_2	۰٫۰۰۷۰۳	C	۰٫۰۰۱۹۶	۲۱٫۲۱۳۸	C	۹۱۸۵٫۲
R^2	۰٫۱۵۱۱	۰٫۶۶۴۸	R^2	۰٫۹۷۵۹۰	R^2	۰٫۷۸۹۸۱	۰٫۳۹۲۴۴	R^2	۰٫۷۶۶۸۴

شکل ۲۰: نمودار مدل خطی شده شبه درجه اول برای جذب سطحی ماده رنگزای اندیگو کارمین روی FMWCNT/TiO₂ و FMWCNT در دمای ۲۵ °C.



شکل ۲۱: نمودار مدل خطی شده شبه درجه دوم برای جذب سطحی رنگزای اندیگوکارمین روی FMWCNT و FMWCNT/TiO₂ در دمای ۲۵ °C.



شکل ۲۲: نمودار مدل خطی شده ذره درونی برای جذب سطحی ماده رنگزای اندیگوکارمین روی FMWCNT و FMWCNT/TiO₂ در دمای ۲۵ °C.

۴- نتیجه گیری

در این مطالعه، تاثیر نشان دادن دی اکسید تیتانیم، روی نانولوله کربنی چنددیواره کربوکسیله شده (FMWCNT) برای جذب سطحی ماده رنگزای اندیگو کارمین، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج طیف سنجی زیر قرمز تبدیل فوری، پراش پرتو ایکس میکروسکوپ الکترونی، نشانده شدن TiO₂ روی سطح FMWCNT را تایید کرد. اثر عواملی مانند زمان تماس، pH، غلظت اولیه ماده رنگزا، مقدار جاذب و دما روی جذب سطحی ماده رنگزای اندیگو کارمین روی هر دو جاذب FMWCNT و FMWCNT/TiO₂ مورد بررسی قرار گرفت. چهار ایزوترم برای توصیف جذب سطحی تعادلی مورد استفاده قرار گرفتند.

نتایج نشان می دهد که با توجه به مقدار کم ضریب همبستگی رگرسیون خطی برای جذب سطحی روی هر دو جاذب که بین ۰.۱۵ تا ۰.۶۷ است، داده ها تطابق خوبی با این مدل ندارند. مقدار ظرفیت جذب سطحی تعادلی (q_e) محاسبه شده برای جذب سطحی روی FMWCNT از مقدار تجربی (۱۰۷.۳) فاصله دارد ولی این مقدار برای جذب سطحی روی FMWCNT/TiO₂ بسیار نزدیک به مقدار تجربی است.

۳-۸-۲- مدل شبه درجه دوم

سینتیک شبه درجه دوم اولین بار توسط هو مطرح شد [۳۶]. رابطه سرعت خطی شده در جدول ۶ آمده است. در این رابطه k₂ ثابت سرعت جذب سطحی برحسب g.mg⁻¹.min⁻¹ است. نتایج رگرسیون خطی داده های سینتیک در جدول ۷ آمده است و نمودار تغییرات t/q_e برحسب زمان در شکل ۲۱ آمده است. نتایج نشان می دهد که با توجه به مقدار ضریب همبستگی رگرسیون خطی، داده های سینتیک، بیشترین تطابق را نسبت به سایر مدل ها با مدل شبه درجه دوم دارند. مقدار ظرفیت تعادلی محاسبه شده نسبت به عدد محاسبه شده با مدل سینتیک شبه درجه اول در هر دو جاذب از مقدار تجربی خیلی کمتر است. این نتایج نشان می دهد که مرحله جذب سطحی روی سطح، کنترل کننده سرعت است.

۳-۸-۳- مدل نفوذ درون ذره ای

نفوذ درون ذره ای اغلب به عنوان مرحله محدود کننده که سینتیک را در بیشتر فرآیندهای جذب سطحی کنترل می کند در نظر گرفته می شود. احتمال محدودیت سینتیک توسط نفوذ در حفره ها با رسم مقدار جذب سطحی جذب شونده در برابر مجذور زمان به دست می آید که توسط وبر و موریس بیان شد [۳۷]. رابطه سرعت در جدول ۶ آمده است که در این معادله، k_i ثابت سرعت نفوذ برحسب mg.g⁻¹.min^{-0.5} بوده و C برحسب mg/g بوده و ثابتی است که ایده ای درباره ضخامت لایه مرزی می دهد، به طوری که مقدار C بزرگ تر، نشان دهنده اثر زیاد محدود کنندگی لایه مرزی است [۳۸]. نتایج رگرسیون خطی q_t در برابر مجذور زمان در جدول ۷ آورده شده است. همچنین نمودار تغییرات میزان جذب سطحی برحسب مجذور زمان در شکل ۲۲ آمده است. همانطوریکه مشاهده می شود، مقدار ضخامت لایه مرزی با نشان دادن اکسید تیتانیم کاهش می یابد. ولی با توجه به اینکه مقدار توان دوم ضریب همبستگی در هر دو نمودار عدد کوچکی است، لذا داده های تجربی با این مدل سازگاری ندارند.

همچنین سه مدل سینتیک برای توصیف سینتیک جذب سطحی مورد استفاده قرار گرفتند. نتایج نشان داد که pH مناسب برای هر دو جاذب برابر ۳ است. زمان تعادل برای هر دو جاذب ۹۰ دقیقه تعیین شد. بیشینه ظرفیت جذب سطحی با نشان دادن TiO_2 افزایش یافت، به طوریکه مقدار $q_{\max}$ در دمای 25°C از 315.72 در FMWCNT به 380.29 میلی گرم جذب شونده بر گرم جاذب در FMWCNT/TiO₂ افزایش یافت. با افزایش دما، میزان جذب سطحی در هر دو جاذب افزایش یافت. مقدار جذب سطحی با افزایش غلظت ماده رنگزا افزایش می یابد. مدل سینتیک شبه درجه دو بهترین تطابق را با داده های تجربی در هر دو جاذب دارد. این نتیجه نشان دهنده این واقعیت است که مرحله جذب سطحی روی سطح کنترل کننده سرعت است. داده های جذب سطحی تعادلی ماده رنگزای اندیگو کارمین روی هر دو جاذب FMWCNT و

همچنین سه مدل سینتیک برای توصیف سینتیک جذب سطحی مورد استفاده قرار گرفتند.

نتایج نشان داد که pH مناسب برای هر دو جاذب برابر ۳ است. زمان تعادل برای هر دو جاذب ۹۰ دقیقه تعیین شد. بیشینه ظرفیت جذب سطحی با نشان دادن TiO_2 افزایش یافت، به طوریکه مقدار $q_{\max}$ در دمای 25°C از 315.72 در FMWCNT به 380.29 میلی گرم جذب شونده بر گرم جاذب در FMWCNT/TiO₂ افزایش یافت. با افزایش دما، میزان جذب سطحی در هر دو جاذب افزایش یافت. مقدار جذب سطحی با افزایش غلظت ماده رنگزا افزایش می یابد. مدل سینتیک شبه درجه دو بهترین تطابق را با داده های تجربی در هر دو جاذب دارد. این نتیجه نشان دهنده این واقعیت است که مرحله جذب سطحی روی سطح کنترل کننده سرعت است. داده های جذب سطحی تعادلی ماده رنگزای اندیگو کارمین روی هر دو جاذب FMWCNT و

تشکر و قدردانی

از معاونت محترم پژوهش و فناوری دانشگاه آزاد اسلامی واحد ورامین - پشوا به خاطر حمایت های خود برای انجام این پروژه در قالب پایان نامه کارشناسی ارشد سپاسگزاری می شود.

۵- مراجع

1. N. Barka, A. Assabbane, A. Nounah, Y. A. Ichou, Photocatalytic degradation of indigo carmine in aqueous solution by TiO_2 -coated non-woven fibers. *J. Hazard. Mater.* 152(2008), 1054-1059.
2. I. Othman, R. M. Mohamed, F. M. Ibrahim, Study of photocatalytic oxidation of indigo carmine dye on Mn-supported TiO_2 . *J. Photochem. Photobiol. A.* 189(2007), 80-85.
3. M. A. Behnajady, N. Modirshhla, N. Daneshvar, M. Rabbani, Photocatalytic degradation of an azo dye in a tubular continuous-flow photoreactor with immobilized TiO_2 on glass plates. *Chem. Eng. J.* 127(2007), 167-176.
4. V. K. Gupta, Suhas, Application of low-cost adsorbents for dye removal, A review. *J. Environ. Manage.* 90(2009), 2313-2342.
5. M. A. Rauf, S. B. Bukallah, A. Hamadi, A. Sulaiman, F. Hammadi, The effect of operational parameters on the photoinduced decoloration of dyes using a hybrid catalyst $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$. *Chem. Eng. J.* 12(2007), 167-172.
6. س.ح. مرتضوی میلانی، ع.ا. میلانی، ر. سلیمی، ح سامعی، مطالعه روش های تخریب مواد رنگزای آلی توسط نانو ذرات فوتوکاتالیستی با بهره گیری از خاصیت پلاسمونیک. نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ. ۱۳۹۸، ۹، ۱-۸.
7. A. Seidmohammadi, Gh. Asgari, A. Dargahi, M. Leili, Y. Vaziri, B. Hayati, A. A. Shekarchi, A. Mobarakian A Bagheri, S. B. Nazar khanghah, A. Keshavarzpour, A comparative study for the removal of methylene blue dye from aqueous solution by novel activated carbon based adsorbents, *Prog. Color Colorants Coat.* 12(2019), 133-144.
8. R. Salehi, F. Dadashian, E. Ekrami, acid dyes removal from textile wastewater using waste cotton activated carbon: kinetic, isotherm, and thermodynamic studies. *Prog. Color Colorants Coat.* 11(2018), 9-20.
9. A. Hamidi, K. Seifpanahi-Shabani, M. Karamoozian, Basic dyes removal by natural *Salvadora Persica* adsorbent. *Prog. Color Colorants Coat.* 10(2017), 115-128.
10. P. Luo, Y. Zhao, B. Zhang, J. Liu, Y. Yang, J. Liu, Study on the adsorption of neutral red from aqueous solution onto halloysite nanotubes. *Water. Res.* 44(2010), 1489-1497.
11. T. Ashish Kumar Mishra, S. Arockiadoss, Ramaprabhu, Study of removal of azo dye by functionalized multi walled carbon nanotubes. *Chem. Eng. J.* 162(2010), 1026-1034.
12. G. D. Sheng, D. D. Shao, X. M. Ren, X. Q. Wang, J. X. Li, Y. X. Chen, X. K. Wang, Kinetics and thermodynamics of adsorption of ionizable aromatic compounds from aqueous solutions by as-prepared and oxidized multi-walled carbon nanotubes. *J. Hazard. Mater.* 178(2010), 505-516.
13. V. K. Gupta, Shilpi Agarwal, Tawfik, A. Saleh, Chromium removal by combining the magnetic properties of iron oxide with adsorption properties of carbon nanotubes. *Water. Res.* 45(2011), 2207-2212.
14. S. Nathan, Lawrence, J. Wang, Chemical adsorption of phenothiazine dyes onto carbon nanotubes: toward the low potential detection of NADH. *Electrochem. Commun.* 8(2006), 71-76.
15. Y. Wang, Z. Iqbal, S. Mitra, Microwave-induced rapid chemical functionalization of single-walled carbon nanotubes. *Carbon.* 43(2005), 1015-1020.
16. R. H. Bradley, K. Cassity, R. Andrews, M. Meier, S. Osbeck, A. Andreu, C. Johnston, A. Crossley, Surface studies of hydroxylated multi-wall carbon nanotubes. *Appl. Surf. Sci.* 258(2012), 4835-4843.
17. R. Kumar, M. O. Ansari, M. A. Barakat, Adsorption of brilliant green by surfactant doped polyaniline/MWCNTs composite: Evaluation of the kinetic, thermodynamic, and isotherm. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53(2014), 7167-7175.
18. C. Hsinwu, Studies of the equilibrium and thermodynamics of the adsorption of Cu^{2+} onto As-produced and modified carbon nanotubes. *J. Colloid Interface Sci.* 311 (2007), 338-346.
19. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.* 95(1995), 69-96.

20. Y. Xie, H. Qian, Y. Zhong, H. Guo, Y. Hu, Facile low-temperature synthesis of carbon nanotube/TiO₂ nanohybrids with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity. *Int. J. Photoenergy*. (2012), 1-6.
21. C. Y. Kuo, C. H. Wu, J. Y. Wu, Adsorption of direct dyes from aqueous solutions by carbon nanotubes: Determination of equilibrium, kinetics and thermodynamics parameters. *J. Colloid Interface Sci.* 327(2008), 308-315.
22. C. H. Wu, Adsorption of reactive dye onto carbon nanotubes: Equilibrium, kinetics and thermodynamics, *J. Hazard. Mater.* 144(2007), 93-100.
23. M. Tavakoli, F. Safa, N. Abedinzaptiondeh, Binary nanocomposite of Fe₃O₄/MWCNTs for adsorption of Reactive Violet 2: Taguchi design, kinetics and equilibrium isotherms, *Fullerenes*. 27(2019), 305-316.
24. W. Konicki, I. Pelech, Removing Cationic Dye from Aqueous Solutions Using as-grown and Modified Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Pol. J. Environ. Stud.* 28(2019), 717-727.
۲۵. س. زمانی، ش. سالم، بررسی تاثیر استفاده هم‌زمان از نانولوله کربنی و اکسید گرافن در بهبود کاتالیزوری نوری TiO₂، نشریه علمی علوم و فناوری رنگ. (۱۳۹۸)، ۱۳، ۳۱۷-۳۳۰.
26. S. K. Milonjic, A. L. Ruvarac, M. V. Susic, The heat of immersion of natural magnetite in aqueous solutions. *Thermochim. Acta*, 11(1975), 261-266.
27. A. A. Ashkarran, M. Fakhari, H. Hamidinezhad, H. Haddadi, M. R. Nourani, TiO₂ nanoparticles immobilized on carbon nanotubes for enhanced visible-light photo-induced activity. *J. Mater. Res. Technol.* 4(2015), 126-132.
28. T. Theivasanthi, M. Alagar, Titanium dioxide (TiO₂) Nanoparticles - XRD Analyses: An Insight. *Chemical physics, arxiv Materials science*, (2013), 1307.1091v1.
29. I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40(1918), 1361-1403.
30. T. W. Webber, R. K. Chakkravorti, Pore and solid diffusion models for fixed-bed absorbers. *AIChE J.* 20(1974), 228-238.
31. H. M. F. Freundlich, over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem.* 57(1906), 385-471.
32. F. Haghseresht, G. Lu, Adsorption characteristics of phenolic compounds onto coal-reject-derived adsorbents. *Energy Fuels*, 12(1998), 1100-1107.
33. M. I. Tempkin, V. Pyzhev, Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst. *Acta Phys. Chim. USSR*. 12(1940), 327-356.
34. M. M. Dubinin, L. V. Radushkevich, The equation of the characteristic curve of the activated charcoal. *Proc. Acad. Sci. USSR Phys. Chem. Sect.* 55(1974), 331-337.
35. S. Lagergren, K. S. Vetenskapsakad, About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Handl.* 24(1898), 1-39.
36. Y. S. Ho, G. McKey, Pseudo second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 34(1999), 451-465.
37. W. J. Weber, J. C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Saint. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.* 89(1963), 31-60.
38. T. Bohli, N. Fiol, I. Villaescusa, A. Ouederni, Adsorption on activated carbon from olive stones: Kinetics and equilibrium of phenol removal from aqueous solution. *J. Chem. Eng. Process Technol.* 4(2013), 1-5.