

Fabrication of PVA/Gr/TiO₂ adsorbent and study of its application in removal of malachite green

Bahar Rahnama¹, Hossein Baniasadi^{1*}, Marzieh Lotfi¹

1- Department of Petroleum and Chemical Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Abstract

Research Subject: Removal of industrial wastewater especially from textile and dyeing factories is always important actions to control of pollutions. Using of polymeric adsorbents is an important method for removal of dyes from industrial wastewater. In this research work, designing and fabrication of PVA-based adsorbent with proper potential for removal of green malachite from industrial wastewater has been reported.

Research Approach: For fabrication of adsorbent 4 wt.% PVA was gelled in the present of 10 wt.% glutaraldehyde as cross-linker and punched. The punched hydrogels were porous with freeze drying method. For improving the adsorption ability, graphene and TiO₂ were used. The adsorption of green malachite with prepare adsorbent was measured timely to determine the optimum percentage of nanoparticles. In addition, the effect of contact time and the presence of UV on the adsorption of pollution was investigated. Finally, the adsorption isotherms and thermodynamics study were investigated in different time.

Main Results: The results of adsorption of pollution with PVA/graphene adsorbent in different times showed that 0.5 wt.% is the optimum loading of graphene in the PVA matrix. This value was 3 wt.% for TiO₂. The adsorption percentage via optimum adsorbent in dark condition showed that one minute after addition of adsorbent the adsorption percent increased to 75% indicating the high capability of the adsorbent in adsorption of tested pollution. The porous structure was confirmed via SEM image. By comparing the correlation coefficient for Langmuir and Freundlich isotherms it was found that Freundlich isotherm has better agreement with the findings of the current study. In other words, adsorption of green malachite with fabricated adsorbent was done multi layered. The thermodynamics studies showed that due to negative value of Gibbs energy the adsorption reaction of green malachite with fabricated adsorbent is automatically.

Keywords

Adsorbent
Malachite
Adsorption
Polyvinyl alcohol
Nanoparticles

*To whom correspondence should be addressed:

hbaniasadi@srbiau.ac.ir

ساخت جاذب پلی‌وینیل‌الکل / گرافن / دی‌اکسید تیتانیوم و بررسی قابلیت آن در حذف رنگ مالاکیت سبز

بهار رهنما^۱، حسین بنی‌اسدی^{۲*}، مرضیه لطفی^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی نفت و مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران

۲- استادیار، دانشکده مهندسی نفت و مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران

۳- استادیار، دانشکده مهندسی نفت و مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران

چکیده

حذف رنگ از پساب‌های صنعتی به خصوص کارخانه‌های نساجی و رنگرزی همواره از اقدامات مهم برای کنترل آلودگی آن‌ها است. استفاده از جاذب‌های پلیمری روش موثر در حذف رنگ از پساب صنعتی است. در این پژوهش طراحی و ساخت نوعی جاذب بر پایه پلی‌وینیل‌الکل (PVA) با قابلیت مناسب برای جذب رنگزای مالاکیت از پساب‌های صنعتی گزارش شده است.

برای ساخت جاذب محلول ۴٪ از PVA در حضور عامل اتصال عرضی ۱۰٪ گلو تار آلدهید (GA) به ژل تبدیل شد. سپس با استفاده از پانچ به قطعات یکسان تقسیم شد. هیدروژل‌های پانچ شده درون خشک کن انجمادی متخلخل شدند. برای بهبود قابلیت جذب از نانوذرات گرافن و اکسید گرافن استفاده شد. میزان جذب زنگ‌زای مالاکیت توسط جاذب در زمان‌های مختلف اندازه‌گیری شد تا درصد بهینه هر یک از نانوذرات مشخص شود. همچنین تأثیر مولفه‌های زمان تماس جاذب و نور UV بر روی میزان جذب آلودگی مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت هم‌دم‌های جاذب و مطالعات ترمودینامیکی در دماهای مختلف بررسی گردید.

نتایج درصد جذب آلودگی توسط جاذب PVA/گرافن در زمان‌های مختلف نشان داد ۰.۵٪ میزان بهینه گرافن در ماتریس PVA است. این مقدار برای دی‌اکسید تیتانیوم معادل ۳٪ وزنی بود. درصد جذب توسط جاذب بهینه در شرایط تاریکی نشان داد که یک دقیقه بعد از اضافه کردن جاذب، میزان جذب آلودگی حدود ۷۵٪ است که نشان‌دهنده قابلیت بالای این جاذب در جذب آلودگی مذکور بود. ساختار متخلخل جاذب توسط تصاویر SEM تایید گردید. با مقایسه ضریب همبستگی در هم‌دم‌های لانگمویر و فروندلیچ مشخص شد هم‌دمای فروندلیچ مطابقت بهتری با یافته‌های این پژوهش دارد؛ به عبارت دیگر جذب رنگزای مالاکیت توسط جاذب ساخته شده به صورت چند لایه‌ای انجام شده است. مطالعات ترمودینامیکی نشان داد که با توجه به منفی بودن انرژی آزاد گیبس واکنش جذب رنگزای مالاکیت توسط جاذب ساخته شده خودبه‌خودی است.

واژه‌های کلیدی

جذب آلودگی
مالاکیت
جاذب
پلی‌وینیل‌الکل
نانوذرات

*مسئول مکاتبات:

hbaniasadi@srbiau.ac.ir

۱ مقدمه

حذف رنگ از پساب‌های صنعتی به خصوص کارخانه‌های نساجی و رنگرزی همواره از اقدامات مهم برای کنترل آلودگی آن‌ها است. وجود مقدار ناچیز رنگ در آب، شفافیت و غلظت اکسیژن محلول در آب را کاهش می‌دهد و در نتیجه حیات آبی محیط‌های پذیرنده را تهدید می‌کند [۱]. صنعت نساجی یکی از بزرگ‌ترین صنایع مصرف‌کننده آب در جهان است که فاضلاب حاوی آلودگی‌های گوناگون مانند مواد آلی، رنگ‌ها و مواد مغذی را به محیط تخلیه می‌کند [۲]. مهم‌ترین مشکل در ارتباط با تصفیه فاضلاب نساجی، حذف رنگ باقی مانده از رنگ‌های تثبیت نشده است؛ زیرا این دسته از آلودگی‌ها غلظت اکسیژن محلول در آب را کاهش می‌دهند و حیات آبی محیط‌های پذیرنده را تهدید می‌کنند [۳]. رنگزای مالاکیت با فرمول شیمیایی $(C_{52}H_{54}N_4O_{12})$ با طول موج بیشینه ۶۱۷ nm و جرم مولکولی 927 gmol^{-1} از مجموعه کانی‌ها است که به صورت تری‌فنیل‌متان به عنوان رنگزای کاتیونی در آب، محلول است [۴]. وجود این رنگزا در زنجیره غذایی، باعث سرطان‌زایی، نقص و ناهنجاری در جنین انسان می‌شود. بر اساس استاندارد ۱۰۵۳ ملی ایران، حد مجاز رنگ در آب آشامیدنی ۱۵ T.C.U است در حالی که میزان رنگزای مالاکیت در پساب‌های صنعت رنگرزی به بیش از ۲۰۰ ppm نیز می‌رسد؛ بنابراین حذف آن از پساب‌ها بسیار ضروری است [۵ و ۶]. روش‌های بسیاری مانند فرایندهای شیمیایی، زیستی و فیزیکی برای حذف رنگ از فاضلاب‌ها استفاده شده است؛ از آن جمله می‌توان به روش‌های مختلف انعقاد شیمیایی، الکتروشیمیایی، جذب سطحی، اسمز معکوس و اکسایش فتوشیمیایی اشاره کرد [۷-۱۰]. از این بین جذب سطحی نسبت به سایر روش‌ها از نظر قیمت، بازدهی بالا، سریع بودن، راحتی کار و سادگی فرایند برتری دارد؛ ضمن اینکه طی آن مواد مضر و سمی تشکیل نمی‌شود. این روش یکی از متداول‌ترین روش‌هایی است که برای حذف مواد رنگی از آب به کار می‌رود [۱۱-۱۳].

هدف اصلی این مطالعه، بررسی حذف رنگزای مالاکیت سبز از محلول آبی توسط جاذب پلی‌وینیل‌الکل حاوی نانوذرات گرافن و دی‌اکسیدتیتانیوم است. برای ساخت جاذب از روش ژل‌سازی یونی پلیمر در حضور عامل اتصال عرضی دهنده گلو تار آلدهید استفاده شده است. درصد وزنی بهینه نانوذرات درون جاذب، تأثیر مولفه زمان و نیز حضور نور UV بر روی میزان جذب بررسی و گزارش شده است. در انتها نیز هم‌دماهای جذب برای فرایند جذب رنگزای مالاکیت سبز توسط جاذب ساخته شده و نیز مطالعات ترمودینامیکی جذب انجام شده است.

۲ مواد و روش‌ها

مواد استفاده شده در این پژوهش عبارتند از: پلی‌وینیل‌الکل (مرک)، دی‌اکسیدتیتانیوم و گلو تار آلدهید (سیگما آلدریج)، گرافن (آزمایشگاهی) و رنگزای مالاکیت سبز (صنعتی).

۲-۱ ساخت جاذب پلیمری

مقدار مشخصی PVA درون آب مقطر در دمای 70°C با استفاده از هم‌زن حل شد (محلول ۴٪ وزنی). حجم مشخصی از محلول حاصل به حجم یکسان از محلول اسیدی گلو تار آلدهید ۱۰٪ اضافه شد. سامانه به مدت ۲۴ ساعت بدون هم خوردن نگه داشته شد تا محلول پلیمری منعقد شود. ژل حاصل با استفاده از پانچ فلزی به قطعات یکسان تقسیم و درون آب به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد تا کاملاً ناخالصی‌ها از بین برود. ژل پانچ شده به مدت ۴۸ ساعت درون فریز با دمای 40°C - قرار داده شد تا کاملاً یخ بزند، سپس توسط خشک‌کن انجمادی در دمای 40°C - خشک شد. جاذب متخلخل حاصل برای انجام آزمایش‌های بعدی استفاده شد.

برای ساخت جاذب حاوی نانوذره، درصدهای مختلف گرافن شامل ۰،۱، ۰،۳، ۰،۵، ۰،۷، و ۱٪ وزن پلیمر خشک، قبل از انحلال PVA درون آب توزیع شد. ادامه روش ساخت، مشابه ساخت جاذب خالص است.

۲۰ ppm اضافه شد و میزان جذب بعد از ۳۰ دقیقه توسط دستگاه طیف‌سنج نوری خوانده و با توجه به منحنی کالیبراسیون، درصد جذب رنگزا محاسبه و منحنی درصد وزنی گرافن-درصد جذب رنگزا ترسیم شد تا تأثیر حضور گرافن بر میزان جذب جاذب‌های ساخته شده بررسی و درصد وزنی بهینه گرافن گزارش شود. در ادامه، جاذب حاوی مقدار بهینه گرافن با درصدهای مختلف وزنی از دی‌اکسیدتیتانیوم تولید و به ۲۰ mL محلول مالاکیت سبز با غلظت ۲۰ ppm اضافه شد. میزان جذب بعد از ۳۰ دقیقه توسط دستگاه طیف‌سنج نوری خوانده و با توجه به منحنی کالیبراسیون، درصد جذب رنگزا محاسبه و منحنی درصد وزنی دی‌اکسیدتیتانیوم-درصد جذب رنگزا ترسیم شد تا تأثیر حضور دی‌اکسیدتیتانیوم بر میزان جذب جاذب‌های ساخته شده بررسی و درصد بهینه دی‌اکسیدتیتانیوم درون جاذب مشخص شود. در ادامه، جاذب بهینه (حاوی نانوذرات گرافن و دی‌اکسیدتیتانیوم) به ۲۰ mL محلول مالاکیت سبز با غلظت ۲۰ ppm اضافه و میزان جذب در زمان‌های مختلف توسط دستگاه طیف‌سنج نوری خوانده شد و با توجه به منحنی کالیبراسیون درصد جذب رنگزا محاسبه و منحنی زمان-درصد جذب رنگزا ترسیم شد تا زمان بهینه جذب و زمان اشباع شدن جاذب مشخص شود. در نهایت تأثیر حضور و عدم حضور در میزان جذب بررسی شد.

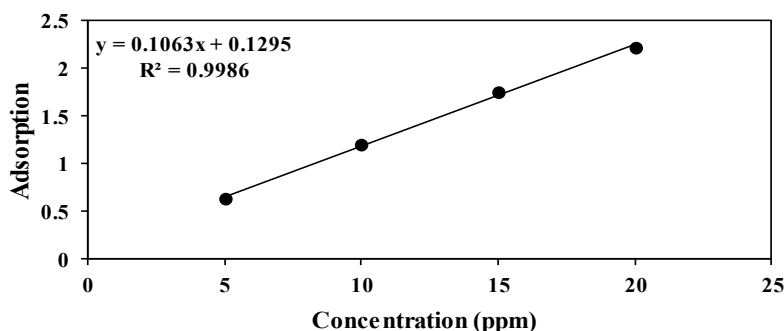
همچنین درصدهای وزنی دی‌اکسید تیتانیوم نیز ۱، ۳، ۵ و ۷% درصد وزن پلیمر خشک در نظر گرفته شد. لازم به ذکر است که ابتدا جاذب حاوی گرافن ساخته شد و بعد از مشخص شدن مقدار بهینه گرافن درون جاذب، از درصدهای مختلف دی‌اکسیدتیتانیوم برای افزایش بازده جذب استفاده شد.

۲-۲ تهیه محلول استاندارد رنگزای مالاکیت سبز و تعیین منحنی کالیبراسیون

۱۰۰۰ mL محلول ۱۰۰ ppm رنگزای مالاکیت سبز، با انحلال ۰٫۱ گرم از رنگزا در بالن ژوژه ۱۰۰۰ mL و به حجم رساندن آن به دست آمد. غلظت‌های متفاوتی از محلول رنگزای مالاکیت سبز شامل ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ ppm از محلول اصلی تهیه، جذب آن‌ها توسط دستگاه طیف‌سنج نوری خوانده و منحنی کالیبراسیون رسم شد (شکل ۱). همان‌طور که مشاهده می‌شود ضریب همبستگی داده‌ها نزدیک به یک است (۰٫۹۹۸۶) که نشان‌دهنده مناسب بودن برازش خط راست برای داده‌های حاصل است. در ادامه از این منحنی برای محاسبه غلظت‌های مجهول با توجه به شدت جذب خوانده شده برای محلول مورد نظر، استفاده شده است.

۳-۲ مطالعات جذب

مقدار مشخصی جاذب حاوی درصدهای وزنی مختلف از اکسید گرافن به ۲۰ mL محلول مالاکیت سبز با غلظت



شکل ۱ منحنی کالیبراسیون رنگزای مالاکیت

Figure 1 Calibration curve of green malachite

۳ نتایج و بحث

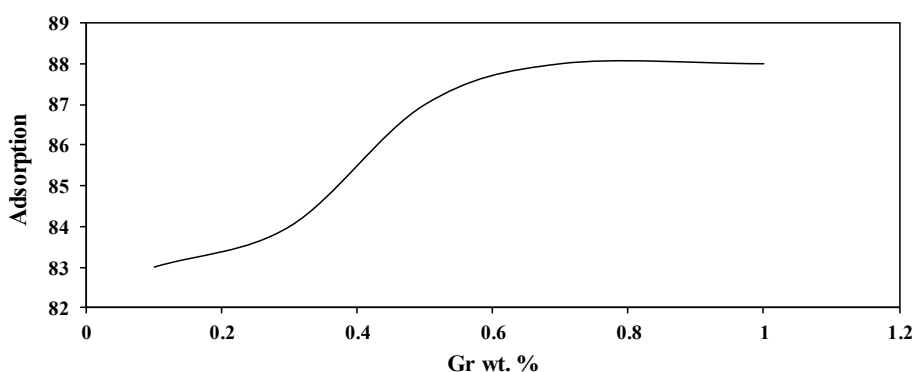
۳-۱ بهینه‌سازی مقدار نانوذره گرافن

به منظور یافتن مقدار بهینه نانوذره گرافن، درصدهای وزنی مختلفی از این نانوذره برحسب وزن پلیمر خشک، به جاذب اضافه شد (۰,۱، ۰,۳، ۰,۵، ۰,۷ و ۱% وزنی). سپس مقدار مشخصی از جاذب (۰,۲ گرم جاذب) به آب آلوده (۲۰ mL) اضافه، میزان جذب بعد از گذشت ۳۰ دقیقه توسط طیف‌سنج نوری خوانده و نتایج در شکل ۲ خلاصه شد. همانطور که مشاهده می‌شود افزودن ۱% وزنی گرافن به جاذب، میزان جذب را در مقایسه با جاذب خالص از ۴۰ به حدود ۸۳% بهبود داده است. این افزایش دو برابری میزان جذب به دلیل خاصیت بالای صفحات گرافن در جذب آلودگی‌های آلی است. بهبود میزان جذب آلودگی در حضور گرافن تا افزودن ۰,۵% گرافن به جاذب ادامه داشته است به طوری که با افزایش درصد وزنی گرافن از ۰,۱ به ۰,۵% میزان جذب از ۸۳ به ۸۸% افزایش یافته است. در درصدهای وزنی بالاتر از ۰,۵% تأثیر حضور گرافن بر میزان جذب قابل توجه نیست. در درصدهای پایین گرافن، توزیع یکنواخت آن درون بستر پلیمری رخ می‌دهد و صفحات به خوبی در معرض آلودگی قرار می‌گیرند، در حالی که در درصدهای بالاتر از گرافن تجمع و کلوخه شدن نانوذرات در بستر رخ می‌دهد. این تجمع نانوذرات منجر می‌شود دسترسی صفحات گرافنی به آلودگی

کاهش یابد؛ بنابراین افزودن گرافن نه تنها تأثیری بر بهبود میزان جذب نخواهد داشت بلکه ممکن است در درصدهای وزنی بالاتر (بالاتر از ۱%) با کاهش میزان جذب آلودگی در حضور گرافن مواجه شویم. با توجه به داده‌های حاصل، درصد وزنی بهینه گرافن درون جاذب، ۰,۵% وزن پلیمر خشک در نظر گرفته شد؛ به عبارت دیگر درصدی از گرافن که بعد از آن تغییر قابل توجهی در میزان جذب مشاهده نشده است به عنوان درصد بهینه گزارش شده است.

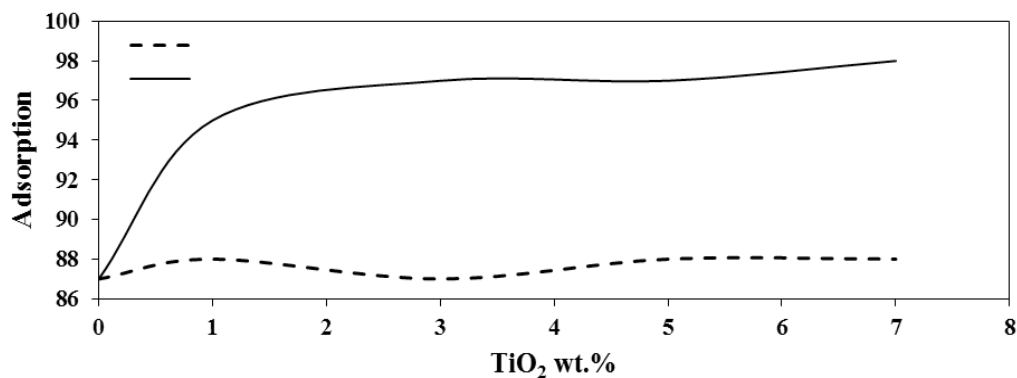
۳-۲ بهینه‌سازی مقدار نانوذره تیتانیوم

به منظور افزایش بازده جذب آلودگی توسط جاذب، از قابلیت تجزیه فتوکاتالیستی نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم در جاذب استفاده شد. درصدهای وزنی مختلف از دی‌اکسیدتیتانیوم (۰,۱، ۰,۳، ۰,۵ و ۷% برحسب وزن پلیمر خشک) به جاذب حاوی ۰,۵% وزنی گرافن اضافه و میزان جذب توسط جاذب در شرایط تاریکی و نیز در زیر نور خورشید اندازه‌گیری و نتایج در شکل ۳ خلاصه شد. همانطور که مشاهده می‌شود افزودن نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به جاذب در عدم حضور نور تأثیر قابل توجهی بر میزان جذب نداشته است؛ به عبارت دیگر نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در عدم حضور نور تأثیری بر حذف آلودگی ندارند. در مقابل میزان جذب توسط جاذب حاوی نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم



شکل ۲ تأثیر حضور گرافن بر میزان جذب آلودگی توسط جاذب

Figure 2 The effect of presence of graphene on the adsorption rate of pollution with adsorbent



شکل ۳ تأثیر حضور نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم بر میزان جذب در حضور و عدم حضور نور خورشید

Figure 3 The effect of presence of TiO₂ nanoparticles on the adsorption rate in the presence and absent of sunlight

زمان‌های مختلف، درصد جذب، توسط جاذب بهینه در زمان‌های مختلف در شرایط تاریکی اندازه‌گیری و نتایج در شکل ۴ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود یک دقیقه بعد از اضافه کردن جاذب، میزان جذب آلودگی حدود ۷۵٪ است که نشان‌دهنده قابلیت بالای این جاذب در جذب آلودگی مذکور است. جاذب تهیه شده به واسطه ساختار کاملاً متخلخل ایجاد شده طی فرایند خشک‌کردن انجمادی (شکل ۵) دارای سطح تماس بسیار بالا برای آلودگی است. بنابراین توانایی قابل ملاحظه‌ای در جذب آلودگی حتی در زمان تماس کوتاه دارد. میزان جذب با گذشت زمان روند صعودی نشان می‌دهد به طوری که بعد از گذشت ۳۰ دقیقه به حداکثر میزان خود رسیده است. با افزایش بیشتر زمان، تأثیر قابل توجهی در میزان جذب رؤیت نمی‌شود که نشان‌دهنده اشباع شدن جاذب بعد از گذشت ۳۰ دقیقه است؛ بنابراین در تمامی آزمایش‌ها زمان مناسب برای جذب ۳۰ دقیقه در نظر گرفته شده است.

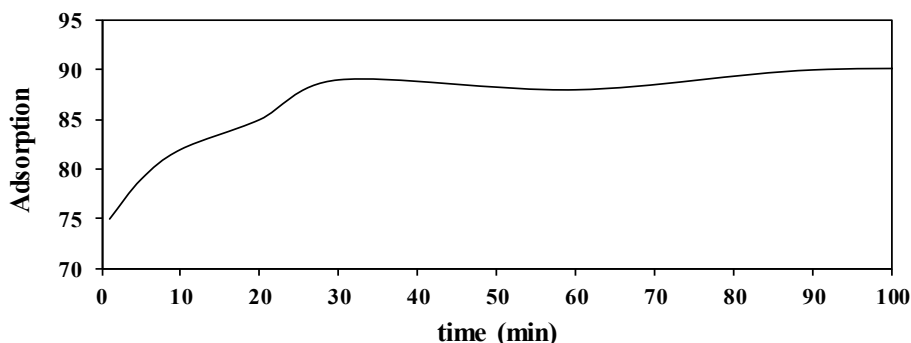
۴ بررسی هم‌ده‌های جذب سطحی برای جاذب بهینه

هم‌ده‌های جذبی برای درک نوع برهم‌کنش جاذب و جذب‌شونده به ویژه برای حذف ترکیبات آلی کاربرد زیادی دارند. پس از بررسی نمودارهای جذبی مختلف

در حضور نور آفتاب (UV) به میزان قابل توجهی افزایش یافته است به طوری که در حضور نور با افزودن ۱٪ وزنی دی‌اکسیدتیتانیوم به جاذب، جذب از ۸۷ به ۹۵٪ افزایش یافته است. از سوی دیگر افزایش درصد وزنی دی‌اکسیدتیتانیوم بیش از ۳٪ وزنی، تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر بهبود جذب آلودگی نداشته است. همان‌طور که در بخش قبل نیز اشاره شد در درصدهای وزنی بالای نانوذرات، با پدیده تجمع و کلوخه‌شدن آن‌ها درون بستر پلیمری مواجه هستیم؛ این تجمع باعث می‌شود مقدار کمتری از نانوذرات در معرض نور خورشید قرار گیرند و به تبع آن از تأثیر مثبت آن‌ها بر قابلیت جذب کاسته شود. بنابراین درصد وزنی بهینه دی‌اکسیدتیتانیوم درون جاذب ۳٪ وزنی در نظر گرفته شد. نکته قابل توجه این است که درصد بهینه دی‌اکسیدتیتانیوم نسبت به اکسیدگرافن مقدار بیشتری است که می‌تواند به دلیل شکل ذاتی این دو نانوذره باشد؛ نانوذرات گرافنی دارای ساختار صفحه‌ای هستند در حالی که در دی‌اکسیدتیتانیوم با ساختار کروی سروکار داریم. به عبارت دیگر در حالت صفحه‌ای نسبت به حالت کروی در درصدهای وزنی کمتری نانوذرات کلوخه می‌شوند.

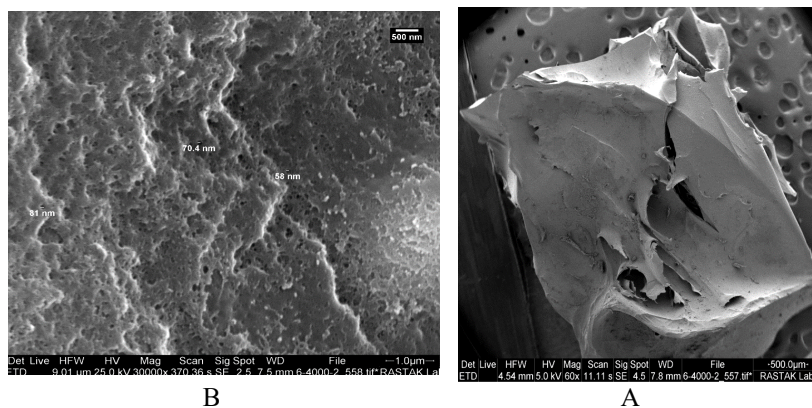
۳-۳ بهینه‌سازی زمان تماس

به منظور بررسی میزان جذب آلودگی توسط جاذب در



شکل ۴ میزان جذب آلودگی در زمان‌های مختلف (داده‌ها مربوط به شرایط تاریکی هستند)

Figure 4 Absorption rate at different times (the data was belonged to dark condition)



شکل ۵ تصاویر SEM تهیه شده از جاذب در بزرگنمایی‌های مختلف: (A) ۶۰ برابر و (B) ۳۰۰۰۰ برابر

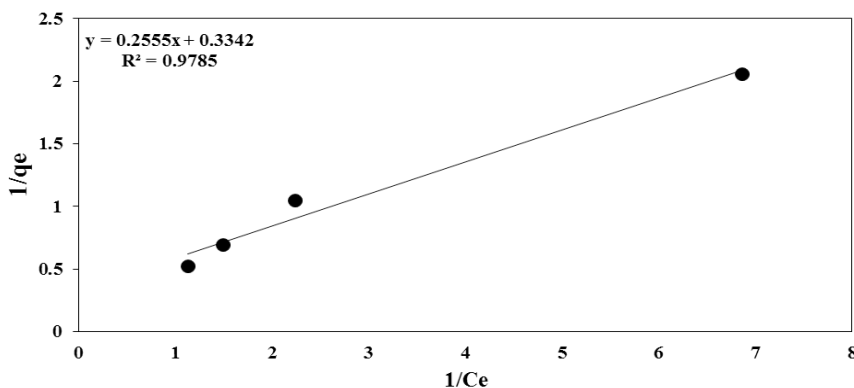
Figure 5 SEM images from adsorbent in different magnifications: a) 60 and b) 30000 times

با در نظر گرفتن ضریب همبستگی آن‌ها می‌توان به نوع معادله حاکم بر جذب پی برد. در این بخش دو هم‌دمای جذب رایج یعنی هم‌دمای جذب سطحی لانگمویر و فروندلیچ برای بررسی فرایند جذب رنگزای مالاکیت سبز توسط جاذب ساخته شده بررسی شده‌اند. هم‌دمای جذب سطحی لانگمویر برای غلظت‌های اولیه (C_0) رنگزای مالاکیت سبز معادل ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ ppm در دمای 25°C و بعد از گذشت ۳۰ دقیقه با توجه به معادله ۱ محاسبه و نمودار در شکل ۶ ارائه شده است. مقدار ضریب همبستگی (R^2) داده‌ها برای هم‌دمای جذب سطحی لانگمویر ۰,۹۷۸۵ به دست آمد که نشان‌دهنده مناسب بودن برازش داده‌ها با این مدل است. لازم به ذکر است که در رابطه ۱، C_e غلظت ترتیب ۲,۹۹ و ۱,۰۹ محاسبه شد.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_l} \times \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad 1$$

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad 2$$

با در نظر گرفتن ضریب همبستگی آن‌ها می‌توان به نوع معادله حاکم بر جذب پی برد. در این بخش دو هم‌دمای جذب رایج یعنی هم‌دمای جذب سطحی لانگمویر و فروندلیچ برای بررسی فرایند جذب رنگزای مالاکیت سبز توسط جاذب ساخته شده بررسی شده‌اند. هم‌دمای جذب سطحی لانگمویر برای غلظت‌های اولیه (C_0) رنگزای مالاکیت سبز معادل ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ ppm در دمای 25°C و بعد از گذشت ۳۰ دقیقه با توجه به معادله ۱ محاسبه و نمودار در شکل ۶ ارائه شده است. مقدار ضریب همبستگی (R^2) داده‌ها برای هم‌دمای جذب سطحی لانگمویر ۰,۹۷۸۵ به دست آمد که نشان‌دهنده مناسب بودن برازش داده‌ها با این مدل است. لازم به ذکر است که در رابطه ۱، C_e غلظت



شکل ۶ برازش داده‌های جذب رنگزا توسط جاذب ساخته شده برای هم‌دمای جذب سطحی لانگمویر

Figure 6 Regression of adsorption of dye with fabricated adsorbent for Langmuir isotherm

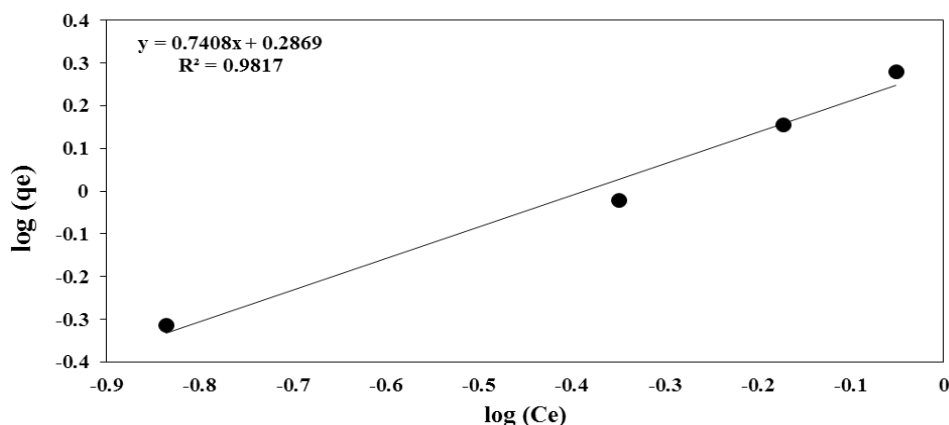
چند لایه‌ای انجام شده است [۱۴].

$$\text{Log } q_e = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \quad ۳$$

۵ محاسبات ترمودینامیکی

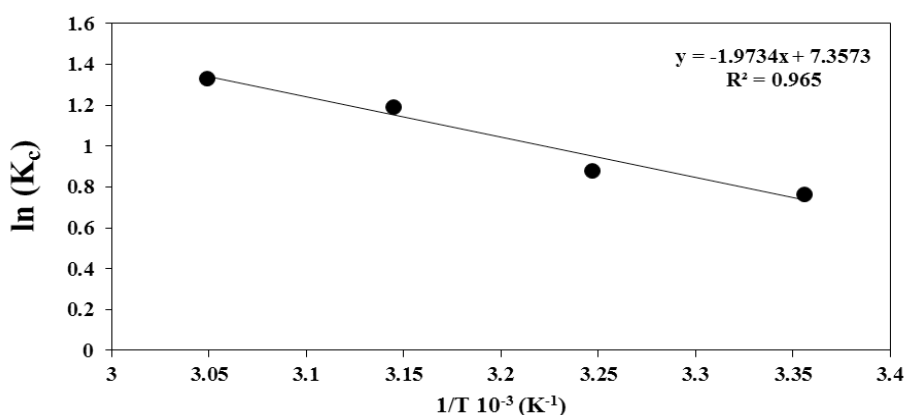
برای بررسی ترمودینامیکی جذب رنگزای مالاکیت توسط جاذب تولید شده، ابتدا با استفاده از رابطه ۴ ثابت تعادل ترمودینامیکی (K_c) برای نمونه با غلظت اولیه آلودگی شامل ۲۰، ۳۰ دقیقه بعد از اضافه کردن جاذب در دماهای مختلف شامل ۲۵، ۳۵، ۴۵ و ۵۵°C اندازه‌گیری شد. سپس با استفاده از رابطه ۵ نمودار $\ln K_c$ بر حسب $1/T$ ترسیم (شکل ۸) و از روی

داده‌های جذب برای غلظت‌های اولیه مختلف شامل ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ ppm توسط مدل فروندلیچ با استفاده از معادله ۳ برازش و نتایج در شکل ۷ ارائه شده است. مقدار R^2 معادل ۰٫۹۸۱۷ است که نشان‌دهنده مناسب بودن مدل فروندلیچ برای برازش داده‌های جذب است. همچنین مقادیر ظرفیت جاذب (K_p , lit/gr) و شدت جذب (n) به ترتیب برابر ۱٫۹۳۵ و ۱٫۳۴۹ هستند. با مقایسه مقدار R^2 در هم‌دمای لانگمویر و فروندلیچ می‌توان نتیجه گرفت هم‌دمای فروندلیچ مطابقت بهتری با یافته‌های این پژوهش دارد؛ بنابراین می‌توان نتیجه گرفت جذب رنگزای مالاکیت توسط جاذب ساخته شده به صورت



شکل ۷ برازش داده‌های جذب رنگزا توسط جاذب ساخته شده برای هم‌دمای جذب سطحی فروندلیچ

Figure 7 Regression of adsorption of dye with fabricated adsorbent for Freundlich isotherm



شکل ۸ نمودار LnKc بر حسب عکس دما و محاسبه آنتالپی و آنتروپی استاندارد

Figure 8 The curve of LnKc vs time and calculation of standard enthalpy and entropy

$$\Delta G = \Delta H_{ads}^{\circ} - T\Delta S_{ads}^{\circ} \quad 6$$

۶ نتیجه گیری

در این پژوهش جاذب متخلخل نانوکامپوزیتی متشکل از PVA/Gr/TiO₂ تولید و توانایی آن در جذب سطحی مالاکیت سبز در شرایط مختلف بررسی و تأیید شد. نتایج نشان داد که درصد وزنی بهینه گرافن و دی اکسید تیتانیوم درون جاذب به ترتیب ۰٫۵ و ۳٪ است به طوری که جاذب تهیه شده در شرایط تاریکی و نور آفتاب بعد از گذشت ۳۰ دقیقه به ترتیب ۸۷ و ۹۶٪ از آلودگی را جذب کرد. میزان جذب در زمان‌های مختلف نیز بررسی شد و نتایج نشان داد که بیشترین میزان جذب در ۵ دقیقه اول رخ می‌دهد. بررسی هم‌دماهای جذب سطحی نشان‌دهنده تبعیت فرایند جذب از هم‌دماهای فروندلیچ و چندلایه بودن فرایند جذب سطحی بود. همچنین مطالعه ترمودینامیکی نشان داد که انرژی آزاد گیبس فرایند، منفی است؛ به عبارت دیگر فرایند جذب رنگزای مالاکیت سبز توسط جاذب تولید شده خودبه‌خود انجام می‌شود.

آن مقدار آنتالپی استاندارد (ΔH_{ads}°) و آنتروپی (ΔS_{ads}°) محاسبه شد. در رابطه ۵، R ثابت گازها و معادل J/mol/K ۸،۳۱۴ است. مقدار آنتالپی استاندارد معادل ۱۶،۴۱ kJ/mol است که نشان‌دهنده گرماگیر بودن واکنش جذب است. همچنین کم بودن مقدار این مولفه نشان‌دهنده فیزیکی بودن فرایند جذب سطحی رنگزای مالاکیت سبز توسط جاذب ساخته شده است. با توجه به عرض از مبدا معادله ۵، مقدار تغییرات آنتروپی برای فرایند جذب رنگزای مالاکیت توسط جاذب تولید شده، معادل ۰،۰۶۱ kJ/mol محاسبه شد که نشان‌دهنده تمایل جاذب به ماده جذب شونده در محلول است. در ادامه با استفاده از رابطه ۶، تغییرات انرژی آزاد گیبس برای جذب رنگزای مالاکیت توسط جاذب ساخته شده محاسبه شد که در تمامی دماها این مقدار منفی بود. علامت منفی انرژی آزاد گیبس نشان‌دهنده خودبه‌خودی بودن فرایند جذب است. با افزایش دما، مقدار انرژی آزاد گیبس منفی‌تر می‌شود که در نتیجه آن درجه خودبه‌خودی واکنش افزایش می‌یابد [۱۴].

$$K_c = \frac{q_e}{C_e} \quad 4$$

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H_{ads}^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S_{ads}^{\circ}}{R} \quad 5$$

مراجع

- [1] S. Lin, J. Chem. Technol. Biotechnol., 57, 1993, 387.
- [2] D. Wouter, O. Cliona, R.H. Freda, M.P. Helena, J. Chem. Technol. Biotechnol., 73, 1998, 323.
- [3] S. Li, X.F. Ruan, W. Quan, Bioresource Technology, 99, 2007, 3692.
- [4] P.S. Syed, Res. J. Chem. Sci., 1, 2011, 88.
- [5] S. Srivastava, R. Sinha, Aquat. Toxicol., 66, 2004, 319.
- [6] A.K. Kushwaha, N. Gupta, M.C. Chattopadhyaya, J. Chem. Pharm. Res., 2, 2010, 34.
- [7] M.N. Idris, Z.A. Ahmad, M.A. Ahmad, Int. J. Basic Appl. Sci., 11, 2011, 38.
- [8] K. Gupta-Vinod, A. Imran, V.K. Saini., J. Colloid and Interface Science, 315, 2007, 87.
- [9] R. Tim, Bioresource Technology, 77, 2001, 247.
- [10] B.H. Hameed, A.L. Ahmad, K.N.A. Latiff, J. Dyes and Pigments, 75, 2007, 143.
- [11] Y.C. Sharma, B. Singh, J. Open Environ. Pollut. Toxicol., 1, 2009, 74.
- [12] N.P. Bhagya, P.A. Prashanth, R.S. Raveendra, S. Sathyanarayani, S. Ananda, B.M. Nagabhushana, H. Nagabhushana, J. Asian Ceramic Societies, 4, 2016, 68.
- [13] R. Gong, Y. Jin, J. Hazard. Mater., 137, 2006, 865.
- [۱۴] کریمی تکانلو، لیلا؛ فرزادکیا، مهدی؛ محوی، امیرحسین؛ اسرافیلی، علی؛ گلشن، معصومه. مجله سلامت و محیط، فصلنامه علمی پژوهشی انجمن علمی بهداشت محیط ایران، ۷، ۲، ۱۳۹۳، ۱۷۱.