

تعیین شرایط بهینه در جذب آلاینده رنگی قرمز مستقیم ۱۶ (DR16) توسط نانو ذرات

هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای Mg-Al

کاملیا نجاتی^{۱*}، ذوالفقار رضوانی^۲، نعیمه جارالمسجد^۱، مرضیه ساعتی^۱، شاهین علیا مهر^۱، حسین رزمی^۱^۱ گروه شیمی دانشگاه پیام نور، صندوق پستی ۳۶۹۷-۱۹۳۹۵، تهران، ایران^۲ گروه شیمی دانشکده علوم پایه دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۲/۲۹

تاریخ تصحیح: ۹۳/۱۲/۲۰

تاریخ دریافت: ۹۳/۱۰/۲۱

چکیده:

رنگ زاهای آنیونی از جمله رنگ زای آنیونی مستقیم قرمز ۱۶ کاربردهای بسیار زیادی در صنایع نساجی دارند. این مطالعه به منظور بررسی میزان تجزیه رنگ زای آنیونی مستقیم قرمز ۱۶ انجام شد. فرآیند جذب با استفاده از نانو جاذب سنتز شده به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر انجام شد. نتایج نشان داد که راندمان حذف کامل رنگزای آنیونی مستقیم قرمز ۱۶ با غلظت اولیه 40 mg/l با استفاده از نانو جاذب سنتز شده بعد از زمان حدود min ۱۸۰ بدست آمد. به طوریکه راندمان حذف رنگزای $97/82\%$ بدست آمد همچنین pH بهینه نیز ۱۰ می‌باشد. به طور کلی یافته‌های حاصل از مطالعه ایزوترم‌ها و سینتیک‌های جذب نشان داد که فرایند جذب از ایزوترم لانگمیر و مدل سینتیک درجه دوم تبعیت می‌کند. همچنین استفاده از این نانو جاذب نشان داد که بخش قابل توجهی از آلاینده جذب گردیده است و یک روش موثر در حذف آلاینده از محیط زیست می‌باشد.

واژگان کلیدی: هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای، نانو ذرات، مستقیم قرمز ۱۶، جذب

۱- مقدمه:

هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای^۱ ۱۵۰ سال قبل بعد از کشف هیدروتالسیت^۲ و یک دسته بزرگی از مواد معدنی توسط معدن شناسان گروه sjogrenite-hydrocalcite شناخته شده‌اند. هیدروتالسیت پودر سفید طلق مانندی از هیدروکسی کربنات منیزیم و آلومنیوم است که در سال ۱۸۴۲ در سوئد^۳ و اسنارم^۴ کشف شد. استوکیومتری و فرمول کلی هیدروتالسیت، $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ برای اولین بار توسط مانز^۵ در سال ۱۹۱۵ تعیین شد. فیت نخت^۶ در سال ۱۹۴۲ ساختاری پیشنهاد کرد که از لایه‌های بروسیت^۷ $[\text{Mg}(\text{OH})_2]^{3-}$ و گیبسیت^۸ $[\text{Al}(\text{OH})_3]^{4-}$ تشکیل شده بود. فیت نخت مواد با چنین

k_nejati@pnu.ac.ir

* نویسنده مسوول: دانشیار شیمی معدنی، دانشگاه پیام نور، ایران

1-Layered double hydroxide

2- Hydrocalcite

3- sweden

4- snarum

5- Manasse

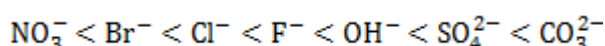
6- Feitknecht

7- Brucite

ساختاری را هیدروکسید دوگانه لایه‌ای نامید [۱-۳]. هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای با فرمول عمومی $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2][A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O]$ نشان داده می‌شوند. به طوری که M^{2+} کاتیون‌های دو ظرفیتی مانند Mg^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , M^{3+} و Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} کاتیون‌های سه ظرفیتی مانند Ni^{3+} , Sc^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} می‌باشند. برای بیشتر LDHها مقدار X معمولاً در حدود ۰/۲ تا ۰/۳۳ تعیین شده که با کسر مولی $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$ متناسب است. A بیانگر آنیون بین لایه‌ای با ظرفیت n مانند Cl^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} و دیگر آنیون‌های آلی و معدنی است.

۱-۱- آنیون‌های مورد استفاده در تهیه هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای

نوع آنیون و نحوه قرارگیری آن‌ها در بین لایه‌ها در تعیین خصوصیات اصلی یک هیدروکسید دوگانه لایه‌ای نقش بسزایی دارد. آنیون‌های مختلف ساختارها و اندازه‌های متفاوتی را در فضای بین لایه‌ای بوجود می‌آورند. پایداری آنیون‌های بین لایه‌ای به ترتیب زیر می‌باشد.



آنیون‌ها در بین لایه‌ها جهت‌دار می‌شوند، در چنین حالتی آن‌ها می‌توانند ماکزیمم برهم‌کنش را با محیط اطراف خود داشته باشند. برای مثال آنیون‌های کربنات (CO_3^{2-}) موقعیت موازی با لایه بروسیست مانند دارند، زیرا در این حالت سه اتم اکسیژن ماکزیمم برهم‌کنش الکترواستاتیک را با گروه‌های هیدروکسیل، دارند آنیون ضعیف NO_3^- می‌تواند با آنیون‌های قوی مانند CO_3^{2-} جایگزین شود، زیرا کربنات، آنیونی است که به راحتی در میان شبکه‌های LDH قرار می‌گیرد، دوماً یون کربنات به علت چگالی بار منفی زیاد، توسط LDH محکم‌تر نگه داشته می‌شود. برای جای دادن آنیون‌های مورد نظر بین لایه‌ها، معمولاً از آب بسیار خالص عاری از کربنات، همزن مغناطیسی و گاز نیتروژن در طی فرایند سنتز، مورد استفاده قرار گیرد تا یون کربنات دور نگه داشته شود. یون نیترات، ظرفیت تبادل قوی و فاصله محوری بزرگ‌تری ایجاد می‌کند، به طوری که در بیشتر آزمایشگاه‌ها از ترکیبات $(Mg-Al-NO_3)$ به عنوان ماده آغازین برای تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری استفاده می‌شود [۴].

۲- کاربرد LDHها:

به خاطر ویژگی‌های برجسته این مواد، توجه زیاد به استفاده از LDHها به عنوان ماده میزبان برای سنتز نانو لایه‌های آلی-معدنی و برای جایگزینی بیومولکول‌هایی مثل شکر، نوکلئوتید، DNA، آمینواسیدها و پلی‌پپتیدها در بین لایه‌ها شده است. هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای فلزی به عنوان کاتالیست در واکنش‌های شیمیایی، فتوکاتالیست‌ها، مبادله آنیونی، شیمی دارویی،

سنسورها، افزودنی‌های پلاستیک، جاذب‌ها، تعویق اندازی آتش، باطری‌ها، برای تصفیه آب، جذب فلزات سنگین در خاک‌ها، جذب کننده هالوژنها، عامل رسوب دهنده برای یونهای فلزی سنگین در پسابها و در صنعت داروسازی در رهایی تدریجی دارو کاربرد دارند. از میان جاذب‌های به کار رفته برای حذف ذرات آلاینده آب، هیدروکسیدهای دوگانه لایه ای، با توجه به قیمت کم آنها، نقش خود را به عنوان موثر در حذف سورفکتانت‌های آنیونی و سولفونات‌های بنزنی آلکیل دار خطی که از عمده ترین مواد در پسابها هستند، نشان داده اند. LDH ها به خاطر استعداد تعویض آنیونی پایدار، در مبادله نیترات در خاک و کنترل غلظت نمک‌های محلول خاک در خاک‌های گلخانه ای و به عنوان جاذب کلروفنوکسی استیک اسیدها (خانواده ای از علف کشها) استفاده می شوند [۱۰-۵]. در این کار پژوهشی هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای منیزیم-آلمینیوم با آنیون کلراید بین لایه ای سنتز گردید تا به عنوان جاذب در این کار پژوهشی مورد استفاده قرار گیرد. صنایع نساجی، کاغذسازی، پلاستیک‌سازی و رنگرزی حجم قابل توجهی از آب و مواد شیمیایی را در طی ساخت محصولات خود برای رنگ کردن آن‌ها مصرف می‌کنند و در نتیجه، مقدار زیادی فاضلاب آلوده تولید می‌کنند. جریان‌های خروجی سمی آنان منبع اصلی آلودگی آبیان است و اگر بدون تصفیه تخلیه شوند، موجب زیان قابل ملاحظه‌ای به آب‌های دریافت کننده خواهند شد، به خصوص که کمترین آلودگی رنگی به دلایل روانشناختی، حتی در صورت بی‌خطر بودن ماده رنگی، در عمل آب را برای مصرف کننده غیرقابل قبول می‌نماید. رنگ‌ها شامل رنگدانه‌های آلی آروماتیک مصنوعی نامطلوب محلول در آب هستند که کاربرد بالقوه‌ای در صنایع مختلف دارند، با توجه به این که رنگ‌ها به طور عمده ساختار آروماتیک پیچیده و مصنوعی دارند، بنابراین پایدارتر بوده و حذف زیستی آن‌ها مشکل‌تر است. رنگ‌های مورد استفاده در صنایع نساجی ساختارهای متنوعی، مانند پایه‌های اسیدی، بازی، دیسپرس، مستقیم، آنتراکینونی و رنگ‌های کمپلکس فلزی، دارند. استفاده از رنگ‌ها روز به روز به خاطر افزایش فوق‌العاده فرایندهای صنعتی و اصرار بشر برای استفاده از رنگ افزایش می‌یابد [۱۱]. فاضلاب‌ها و پساب‌های صنعتی در حال حاضر، حاوی مقادیر زیادی از ترکیبات آلی خطرناک‌اند که باید با استفاده از تصفیه‌های فیزیکی، شیمیایی و یا بیولوژیکی تخریب و سم‌زدایی شوند. در میان این آلاینده‌ها، رنگ‌ها به دلیل سمیت بالا و پایداری در محیط زیست توجه خیلی زیادی را به سمت خود جلب کرده‌اند [۴]. مواد رنگزای آزو از لحاظ تجاری مهم‌ترین طبقه از مواد رنگزا هستند که تقریباً بیش از ۵۰٪ کل مجموع مواد رنگزای تولید شده در جهان را تشکیل می‌دهند. رنگزای مستقیم قرمز ۱۶ به کار برده شده در این کار پژوهشی از گروه رنگزای دیس آزو می‌باشد. این رنگزا دارای وزن مولکولی ۶۳۷/۲۷ گرم بر مول و فرمول مولکولی آن به صورت $C_{26}H_{17}N_5Na_2O_8S_2$ می‌باشد [۱۲]. معدنی کردن کامل آلودگی‌های آلی و رنگبری مواد رنگزا، مناسب‌ترین روش در راستای کاهش اثرات محیطی آنهاست [۱۳]. بخش بزرگی از ترکیبات آلی که باعث ایجاد آلودگی در آب‌های طبیعی می‌گردند، مواد رنگزای شیمیایی هستند که به صورت صنعتی و خانگی مورد استفاده قرار می‌گیرند. حضور مواد رنگزای شیمیایی علاوه بر

آنکه بر آلودگی منابع آبی تاثیر می‌گذارند، با متوقف کردن تولید اکسیژن و جلوگیری از نفوذ نور خورشید موجب مرگ موجودات زنده و وارد آمدن صدمات جدی به محیط زیست می‌گردند [۱۳]. در این راستا LDH به عنوان جاذبی که از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه می‌باشد و به دلیل مساحت سطحی بزرگ و ظرفیت تبادل آنیونی بالا به عنوان جاذب آلاینده‌های آنیونی مورد استفاده قرار گرفت [۱۴]. این مطالعه از نوع تجربی بود که به منظور بررسی راندمان حذف رنگزای آنیونی مستقیم قرمز ۱۶ با استفاده از نانو جاذب LDH انجام گردید.

۳- بخش تجربی

۳-۱- دستگاه

در این پژوهش برای شناسایی گروه‌های عاملی موجود طیف FT-IR به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر مدل SHIMADZU-FT-IR-۸۴۰۰ ثبت گردید. آنالیز XRD نمونه توسط دستگاه پراش پرتو ایکس Brucker-D8 advance انجام شد. تصویر SEM نمونه با استفاده از دستگاه مدل Hitachi S 4160 ثبت گردید.

۳-۲- مواد مورد استفاده

برای سنتز LDH از نمک‌های $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ و $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ و همچنین NaOH و NaCl استفاده شد. مواد فوق همگی از مرتبه‌های آزمایشگاهی بوده و ساخت شرکت مرک می‌باشند و رنگ مورد استفاده ساخت شرکت بویاخ‌ساز می‌باشد.

۳-۳- روش انجام آزمایش‌ها

برای سنتز هیدروکسید دوگانه لایه‌ای منیزیم-آلومینیوم ابتدا ۰/۳۷۵ (۰/۰۱ مول) $AlCl_3 \cdot 9H_2O$ و (۰/۰۳ مول)، $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ به ۲۰ میلی لیتر آب دیونیزه دگاز اضافه شد، پس از حل شدن نمک‌ها در آب، توسط سود ۲ مولار سدیم کلرید ۱ مولار pH در ۱۰ تثبیت شد. مخلوط حاصل به مدت نیم ساعت برای اجتناب از ورود گاز CO_2 تحت گاز ازت قرار داده شد. سپس محلول حاصل در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد. سپس مخلوط حاصل سانتریفوژ و در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید.

۳-۴- بررسی جذب رنگزای مستقیم قرمز ۱۶ در pH و دماهای مختلف و انجام آزمایشات ناپیوسته

در بالن ته گرد ۱۰۰ میلی لیتری، ۰/۰۱ گرم از نانو ذره روی ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۴۰ PPM محلول رنگ دایرکت رد ۱۶ (حلال: آب دیونیزه) ریخته شد. جهت بررسی اثر pH روی جذب رنگ ابتدا با افزودن بافر pH مخلوط فوق را در ۴ دفعات بعد در ۱۰، ۸، ۶ و ۱۲ تنظیم کردیم. مخلوط حاوی نانو ساختار و رنگ با همزن مغناطیسی به مدت ۳ ساعت به طور شدید هم زده شد. در این مرحله برای بررسی میزان جذب رنگ روی نانو ذرات، در مدت ۳ ساعت از مخلوط نمونه برداری کرده و سانتریفوژ شد. و

میزان جذب محلول باقی مانده را در طول موج مربوط به رنگ ($\lambda = 486 \text{ nm}$) با دستگاه اسپکتروفتومتر Shimadzu 1601-PC UV-Vis اندازه‌گیری شد نتایج حاصله نشان داد که در $\text{pH} = 10$ رنگ بیشتر از سایر pH ها روی نانو ذره جذب می‌شود و کمتر در محلول باقی می‌ماند سپس در $\text{pH} = 10$ به بررسی میزان جذب رنگ روی نانوذرات در دماهای مختلف و همچنین دوز نانو جذب پرداخته شد. درصد حذف رنگ و مقدار رنگ جذب شده در زمان t ($q_t, \text{ mg/g}$) و در زمان تعادل ($q_e, \text{ mg/g}$) به ترتیب با استفاده از معادلات زیر محاسبه می‌شوند [۱۵]

$$\%R = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad \text{معادله (۱)}$$

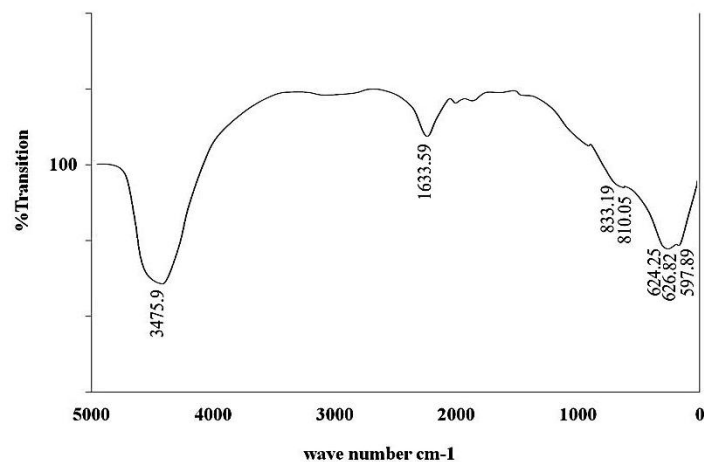
$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{W} \quad \text{معادله (۲)}$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{W} \quad \text{معادله (۳)}$$

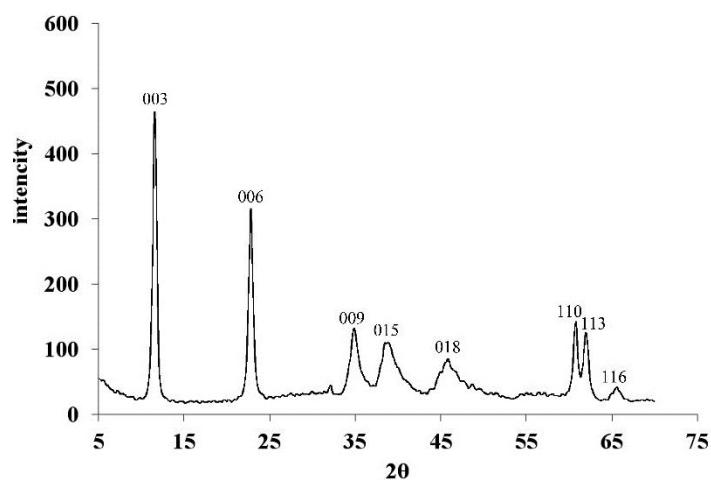
داده های بدست آمده از مراحل مختلف آزمایشها و نتایج حاصل از مراحل مختلف و سایر پارامترهای اندازه گیری به کمک نرم افزار Excel مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

۴- نتیجه‌ها و بحث:

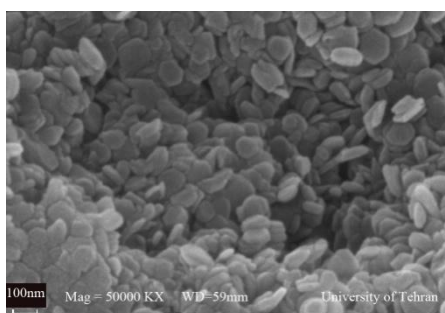
به منظور شناسایی LDH از آنالیزهای طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز ، پراش اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. که به ترتیب در شکل های ۱ تا ۳ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۱ باند جذبی موجود در عدد موجی 3475 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی O-H در سطح لایه ها و با مولکول های آب بین لایه ای و طیف در 1633 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی O-H در مولکول های آب می باشد. طیف ارتعاشی گروه کلراید در حدود 1371 cm^{-1} ظاهر شده است که بیانگر حضور آنیون های کلراید در بین لایه ها می باشد. طیف های مشاهده شده در عددهای موجی کمتر از 1000 cm^{-1} به عنوان طیف های ارتعاشی شبکه ای همچون M-O-H و O-M-O آشکار شده اند. و با استفاده از XRD از LDH تهیه شده اطمینان حاصل کردیم. در این آنالیز پیک های ۰۰۳، ۰۰۶، ۰۰۹، ۰۱۸، ۰۱۵، ۱۱۰ و ۱۱۳ مشاهده شد که بیان کننده LDH سنتز شده است. و تیز بودن پیک ها حاکی از بلا بودن خاصیت کریستالی LDH می باشد میانگین ضخامت نانو ذرات با استفاده از رابطه شرر و اطلاعات به دست آمده از الگوی پراش اشعه ایکس ثبت شده، محاسبه می شود که برابر با $20/36$ نانومتر به دست آمد. که تصویر SEM نیز گویای این واقعیت است [۱۶-۱۷].



شکل ۱: طیف FT-IR هیدروکسید دوگانه‌ی لایه‌ای منیزیم- آلومینیوم (Mg-Al-Cl-LDH).



شکل ۲: الگوی پراش اشعه‌ی X هیدروکسید دوگانه‌ی لایه‌ای منیزیم- آلومینیوم (Mg-Al-Cl-LDH).

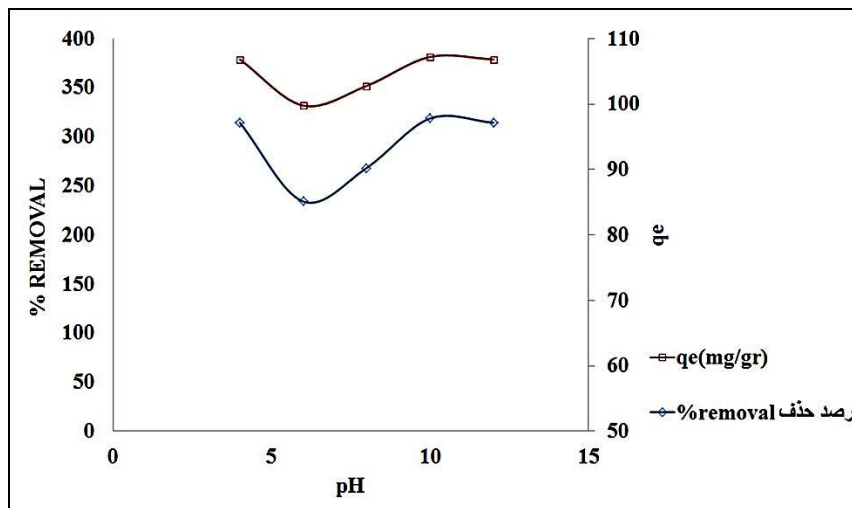


شکل ۳: تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی (SEM) هیدروکسید دوگانه‌ی لایه‌ای منیزیم- آلومینیوم (Mg-Al-Cl-LDH).

۴-۱- نتایج مربوط به جذب

۴-۱-۱- بررسی اثر pH:

بار سطحی جاذب و گروه‌های عاملی روی جایگاه‌های فعال و شیمی محلول بر ظرفیت جذب تاثیر می‌گذارد، بنابراین pH یکی از عوامل مهم در فرایند جذب می‌باشد. برای بررسی این پارامتر، محلول‌های ۴۰ mg/L رنگزای قرمز مستقیم ۱۶ در ۱۲، ۱۰، ۸، ۶ و ۴ pH تهیه شد و برای تنظیم و ثابت ماندن pH از بافر استفاده گردید. مقدار ۰/۰۱ گرم نانو جاذب به ۱۰۰ میلی لیتر از محلول‌های فوق اضافه گردید. سپس به مدت سه ساعت در زمان‌های ۰، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰ و ۱۸۰ دقیقه نمونه برداری و سانتیفریوژ شد و میزان جذب توسط آزمون UV اندازه گرفته شد و pH بهینه به دست آمد که نتایج حاصل از این بررسی در نمودار در شکل ۴ نشان داده شده است. چنانچه در شکل ۴ مشهود است با افزایش pH مقدار رنگ جذب شده در حالت تعادل (q_e) و همچنین درصد حذف کاهش یافته و این مقادیر در $pH=10$ بیشترین مقدار و به میزان ۹۷/۸۲ درصد حذف رنگ و $q_e=381.5$ mg/g می‌باشند از pH ۸ تا ۱۲ رقابت بین آنیون های OH^- و رنگزا برای جذب شدن در سایت های روی LDH زیاد می شود و از طرف دیگر بار سطحی روی LDH نیز کم کم منفی تر می شود.

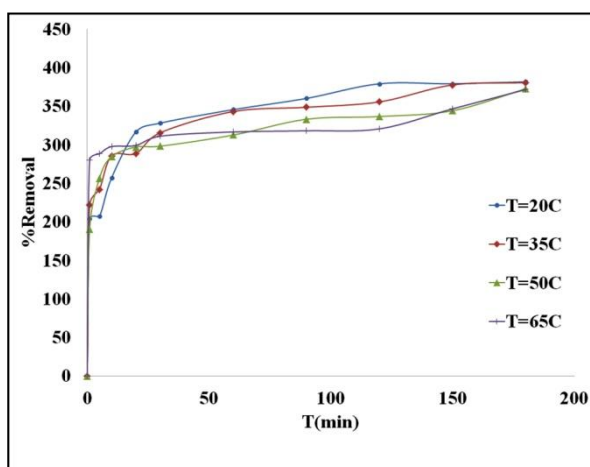


شکل ۲: بررسی غلظت تعادلی و درصد حذف برای محلول‌های ۴۰ mg/L قرمز مستقیم ۱۶ در ۱۲، ۱۰، ۸، ۶ و ۴ pH، زمان واکنش $T=180$ min.

۴-۱-۲- بررسی اثر دما

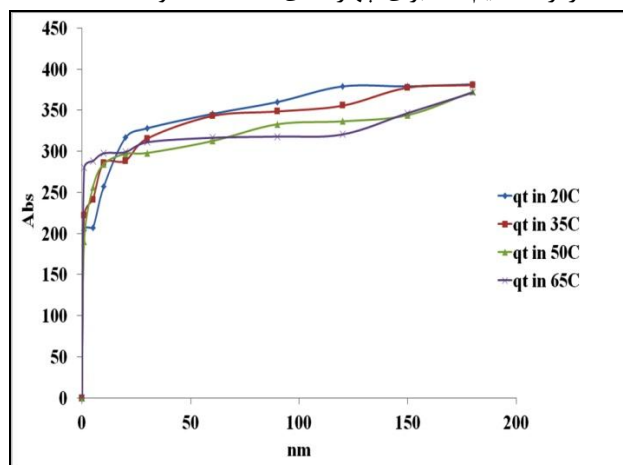
برای بررسی اثر دما در میزان حذف رنگ با مقدار ۰/۰۱ گرم نانو جاذب به ۱۰۰ میلی لیتر از محلول‌های فوق با pH بهینه اضافه و در چهار دماهای ۲۰، ۳۵، ۵۰ و ۶۵ درجه سانتیگراد در زمان‌های ۰، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰ و ۱۸۰ دقیقه نمونه برداری و سانتیفریوژ شد و جذب رنگ به وسیله دستگاه UV-Vis بررسی گردید و دمای بهینه به دست آمد. چنانچه از نمودارهای موجود در شکل‌های ۳ و ۴ پیداست بیشترین میزان جذب مربوط به دمای $20^\circ C$ به میزان ۹۸/۷۱٪ می‌باشد. این پدیده نیز می‌تواند به دلیل گرماده بودن واکنش و افزایش حلالیت رنگزا و به دنبال آن افزایش برخورد موثر بین جاذب و جذب شونده و همچنین افزایش اندازه منافذ سطح جاذب باشد. نتایج حاصل از

این بررسی در جدول ۴ آمده است. محاسبات مربوط به این داده ها با استفاده از معادله ۲ به دست می آید.



شکل ۳: درصد حذف رنگ برای محلول‌های ۴۰ mg/L.

قرمز مستقیم ۱۶، برای چهار دمای ۲۰، ۳۵، ۵۰ و ۶۵ °C.



شکل ۴: مقدار گرم جذب شده رنگ در هر لحظه برای محلول‌های ۴۰ mg/L.

قرمز مستقیم ۱۶، برای چهار دمای ۲۰، ۳۵، ۵۰ و ۶۵ °C.

جدول ۱: محاسبات درصد حذف و غلظت تعادلی در زمان t برای دماهای ۲۰، ۳۵، ۵۰ و ۶۵ °C

q_t in ۲۰ °C	۳۸۱/۵	%removal ۲۰ °C	۹۷/۵۶
q_t in ۳۵ °C	۳۸۰/۵	%removal ۳۵ °C	۹۷/۵۶
q_t in ۵۰ °C	۳۷۲/۵	%removal ۵۰ °C	۹۵/۵۱
q_t in ۶۵ °C	۳۷۱/۵	%removal ۶۵ °C	۹۵/۲۵

سینتیک جذب و ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ: برای تشریح رفتار انتقال مولکول‌های ماده جذب شونده در واحد زمان و همچنین بررسی متغیرهای موثر بر سرعت واکنش نیاز به معادلات سینتیکی آشکار می‌شود. بنابراین در این کار پژوهشی به

بررسی مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم پرداخته شده است و این نتیجه بدست آمد که فرایند جذب از مدل شبه درجه دوم پیروی می‌کند و جذب شیمیایی مرحله محدود کننده در فرایند جذب بوده است. همچنین ایزوترم‌های جذب اهمیت بسزایی در تشخیص چگونگی فعل و انفعال ماده جذب شونده با جاذب و توصیف چگونگی توزیع مولکول‌های جذب بین فاز مایع و جامد زمانی که فرایند جذب به حالت تعادل می‌رسد دارند و اطلاعات مهم و با ارزشی برای بهینه کردن طراحی سیستم جذب در اختیار ما قرار می‌دهند [۱۷ و ۱۶ و ۱۵]. ضرایب ایزوترم‌های لانگمیر، فرنلیچ و ضریب همبستگی برای جذب ماده رنگزا بر روی Mg-Al-CI-LDH نشان می‌دهند که فرایند جذب تطابق بهتری با ایزوترم جذب لانگمیر نشان می‌دهد کلیه نتایج بدست آمده در جدول ۲ آمده است.

۴-۱-۳- محاسبه ΔG ، آنتالپی و آنتروپی واکنش

مقادیر محاسبه شده متغیرهای ترمودینامیکی جذب ماده رنگزا روی Mg-Al-CI-LDH در جدول ۳ نشان می‌دهد که ΔH° دارای مقادیری منفی بوده و این بیان می‌کند که فرایند جذب دارای طبیعتی گرمازا بوده و بانتهای قبلی مبنی بر کاهش مقدار جذب با افزایش دمای محلول سازگار است. در جدول ۳ همچنین مشاهده می‌شود که پارامتر دیگر ترمودینامیک یعنی ΔS° دارای مقادیری مثبت بوده و این نشان دهنده پیوستگی جاذب برای ماده جذب شونده است. اما مقادیر مثبت به دست آمده برای انرژی آزاد گیبس (ΔG°) بیان می‌کند که واکنش جذب رنگزای آنیونی DR16 روی Mg-Al-CI-LDH غیر خودبخودی است.

۵- نتیجه گیری:

در این پژوهش هیدروکسید دوگانه لایه‌ای منیزیم آلومینیوم تهیه شد این ترکیب کلوخه ای بوده و مناطقی از آن دارای ساختاری نسبتاً مسطح است که باعث ایجاد افزایش سطح جذب و در نتیجه افزایش میزان جذب رنگ می‌شود این تحقیق نشان داد که نانو جاذب Mg-AL-LDH یک جاذب موثر برای حذف رنگزای مستقیم قرمز ۱۶ می‌باشد همچنین در سال‌های اخیر پیشرفت‌های چشمگیری در جهت حذف آلاینده‌ها از محیط زیست صورت گرفته است در این میان حذف رنگ‌ها به دلیل عدم تجزیه پذیری طبیعی و تغییر خواص ظاهری و شیمیایی آب بیش از پیش مورد توجه واقع شده است که در این عرصه نانوفناوری و نانومواد نقش بسزایی ایفا می‌کنند. در این راستا پژوهش‌های فراوانی صورت گرفته که در زیر به تعدادی از آن‌ها اشاره می‌شود. در سال ۲۰۰۶ مریم سوماری^۹ و همکارانش به

بررسی جذب سطحی رنگ آنیونی آمیدو بلک^{۱۰} به وسیله‌ی هیدروکسید دوگانه لایه‌ای روی-آلومینیوم کربناته پرداختند [۱۸]. دکتر عبداللطیف^{۱۱} و همکارانش در سال ۲۰۰۹ به بررسی جذب سطحی دایرکت رد ۸۰ به وسیله‌ی هیدروکسید دوگانه لایه‌ای روی-آلومینیوم نیترا ته پرداختند [۱۹]. یاسین^{۱۲} و همکارانش در سال ۲۰۱۰ به بررسی جذب سطحی اریوکر م بلک^{۱۳} از محلول آبی توسط هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای آنیونی پرداختند [۲۰]. جذب رنگ آزوی زرد جی.ایکس از محلول‌های آبی بر روی هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای منیزیم-آهن توسط سرکار خانم دکتر نجاتی و دستیارانش انجام شد [۲۱].

جدول ۳: ثابت‌های ترمودینامیکی جذب DR16 بر روی Mg-Al-CI-LDH

$\Delta S^\circ(\text{J/mol}^{-1}\text{K}^{-1})$	$\Delta H^\circ(\text{J/mol}^{-1})$	$\Delta G^\circ(\text{J/mol}^{-1})$	T(K)
		۱۶۷۷/۰۳۵	۲۹۳
۵۰/۴۹	-۱۳۸۹۹/۳۴	۱۱۲۵/۰۹۱	۳۰۸
		۱۹۰۷/۲۹۸	۳۲۳
		۳۶۶۸/۷۲	۳۳۸

جدول ۲: مدل ایزوترم سینتیکی شبه درجه اول و دوم

و متغیرهای مدل‌های ایزوترم جذب لانگمیر و فرندلیچ

دمای محلول (°C)				مدل ایزوترم /
۶۵	۵۰	۳۵	۲۰	مدل سینتیکی
شبه درجه اول				
۰/۰۰۸	۰/۱۹۴	۰/۰۲۴۴	۰/۰۱۱۸	$K_1(\text{min}^{-1})$
۰/۹۴	۰/۹۰	۰/۷۳	۰/۶۷	R^2
شبه درجه دوم				
۰/۰۰۲۶	۰/۰۲۷	۰/۰۰۲۸	۰/۰۰۲۶	k_2
۰/۹۹	۰/۹۹	۰/۹۹	۰/۹۹	R^2

Langmuir

- 10- Amido Black
 11- Famiza Abdul Latiff
 12 -Yamin Yasin
 13- Eriochrom Black

ادامه جدول ۲

۳۴۴/۸۲	۱/۸۲	۳۴۴/۸۲	۳۲۲/۵۸	$(\text{mg/g})q_m$
	۳۴۴			
۰/۲۷	۰/۴۹	۰/۶۴	۰/۵	$K_L(\text{L/mg})$
۰/۹۸	۰/۹۷	۰/۹۹	۰/۹۹	R^2
Freundlich				
	۱/۳۵۷۷			K_f
۰/۳۳۶۳		۰/۳۷۸۳	۰/۳۴۷۲	$(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n}$
	.			$g)/n$
۱۰/۹	۹/۴	۷/۵	۶/۱۱	n
۰/۵۶	۰/۷۴	۰/۸۳	۰/۹۱	R^2

۶- نتیجه گیری

نتایج نشان داد که در pH برابر ۱۰ و دمای ۲۰ درجه بیشترین میزان جذب اتفاق افتاده است ثابت‌های مربوط به ایزوترم‌های لانگمیر و فروندلیچ برای جذب رنگزای مستقیم قرمز ۱۶ بر روی نانو جاذب محاسبه شد و مشخص گردید که مطالعات ایزوترم‌ها و سینتیک‌های جذب از فرایند جذب از ایزوترم لانگمیر ($R^2 = 0/99$) و مدل سینتیک شبه درجه دوم ($R^2 = 0/99$) تبعیت می‌کند. نتایج نشان داد همچنین متغیرهای ترمودینامیکی جذب ماده رنگزا روی Mg-Al-Cl-LDH نشان می‌دهد که ΔH^0 دارای مقادیری منفی بوده و این بیان می‌کند که فرایند جذب دارای طبیعتی گرمازا است. همچنین مشاهده می‌شود که پارامتر دیگر ترمودینامیک یعنی ΔS^0 دارای مقادیری مثبت بوده و این نشان دهنده پیوستگی جاذب برای ماده جذب شونده است. اما مقادیر مثبت به دست آمده برای انرژی آزاد گیبس (ΔG^0) بیان می‌کند که واکنش جذب رنگزای آنیونی DR16 روی Mg-Al-Cl-LDH غیر خودبخودی است.

۷- مراجع

- [1] Z. Zhua, L. Qub, Y. Guob, Y. Zenga, W. Sunb, X. Huang. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **151** (2010) 146.
- [2] L. W. Liaoa, S. X. Liua, Q. Taoa, B. Genga, P. Zhanga, C. M. Wang, Y. X. Chena, S. Yeb, *Journal of Electroanal Chemistry*, **650** (2011) 233.

- [3] D. G. Evans, R. C. T Slade. *Structure and Bonding* **119** (2006) 1
- [4] A. C. Carillo, D. A Griego, *Synthesis types and applications*, **2** (2012) 1.
- [5] S. Palmer, J. Frost, R. L. Nguyen, *Coordination Chemistry Reviews*. **253** (2009) 250.
- [6] H. Zhoua, G. L. Zhuob, X. Z. Jiang, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **248** (2006) 26.
- [7] J. Wanga, L. A. Stevensb, T. C. Drageb, J. Wooda, *Chemical Engineering Science*. **68** (2012) 424.
- [8] N. Iyi , T. Sasaki, *Applied Clay Science* **42** (2008) 246.
- [9] W. Wang, *International Journal of Pharmaceutics*, **289** (2005) 1.
- [10] V. Ute, S. Kurt, D. Martin, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **169** (2005) 197.
- [11] R. Extremera, I. Pavlovic, M. R. Pérez, C. Barriga, *Chemical Engineering Journal*, **213** (2012) 392.
- [12] Z. Saien , M. Asgari , A . Soleymani , R. N. Taghaviani, *Chemical Engineering Journal*, **151** (2009) 295.
- [13] M. Bashiri, B. Noroozi , N. M . Mahmoodi, A. L. Tehrani-Bagha, *Journal of color Science and Technology*, **6** (1391) 19.
- [14] Tebbutt, T. H. Y., *Principles of Water Quality Control*, Pergamon Press, 3rd. Ed, England. 1983, 124.
- [15] V .Venkateswaran, V. T .Priya, and P. Balasubramaniam, *Chemical Science Transactions*, **2** (2013) 771.
- [16] X. Chen, F. Chenglin, Y. Wang, W. Yang, D. G. Evans, *Biosensors and Bioelectronics*, **24** (2008) 356.
- [17] نجاتی، کامیلا؛ رضوانی، ذوالفقار؛ جارالمسجد، نعیمه؛ ساعتی، مرضیه؛ دانشگاه سمنان، مجله علمی- پژوهشی شیمی کاربردی، شماره ۳۱ (۱۳۹۳) ص ۸۸.
- [18] M. Sumari, Y. Yasin, Z. Hamzah, *The Malaysian Journal of Analytical Sciences*, **13** (2009) 120.
- [19] M Yusairie, F. Abdul Latif, *Chemistry Faculty of Applied Science University Technology Mara*, **2** (2009) 1.
- [20] Y. Yamin, H. Abdul, M. Siti, *Oriental Journal of Chemistry*, **4** (2010) 1293.
- [21] k. Nejati, Z. Rezvani, M. Mansurfara, A. Mirzaee, M. Mahkam, *Zeitschrift für an organische und allgemeine Chemie*, **3** (2011) 1573.