

مطالعه حذف رنگ قرمز آزو توسط هیدروکسی آپاتیت دوپه شده با روی

آتنا دهقانپور فرآشاه | بی بی سعیده هاشمیان

چکیده

در این تحقیق نانوذرات هیدروکسی آپاتیت (HA) و هیدروکسی آپاتیت دوپه شده با روی به وسیله روش هم‌رسوبی تهیه شدند. برای شناسایی از روش های اسپکترومتری مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. حذف رنگ آزو قرمز متیل (MR) توسط هیدروکسی آپاتیت و هیدروکسی آپاتیت دوپه شده با روی مورد بررسی قرار گرفت. تاثیر پارامترهای متنوعی نظیر زمان تماس، pH، غلظت جاذب، غلظت رنگ و دما بررسی شد. نانوذرات هیدروکسی آپاتیت دوپه شده با روی دارای ظرفیت جذب بالا برای MR بود. بررسی سینتیکی نشان داد، عمل جذب بر روی هر دو جاذب از معادله سینتیک درجه دوم تبعیت می کند. ایزوترم فروندلیچ و لانگمویر مطابقت خوبی با نتایج تجربی داشت. مقادیر منفی ΔG° و مقدار مثبت ΔH° نشان دهنده فرآیند جذب به صورت خودبه خودی و گرماگیر است. هیدروکسی آپاتیت دوپه شده با روی، جاذب مناسب و قابل استفاده مجدد بود.

۱- مقدمه

یکی از عمده ترین صنایع آلایندهی محیط زیست، پساب های صنعتی است. صنایع نساجی و رنگرزی یکی از صنایع مهم، پایه و از شاخصه های توسعه ای هر کشوری محسوب می شود. فاضلاب های رنگی تولید شده از صنایع نساجی و رنگرزی دارای آثار سمی روی محیط های آبی است [۲،۱]. این رنگ ها و محصولات ناشی از تخریب آن ها دارای اثرات سمی و سرطان زایی هستند که مشکلات زیست محیطی فراوانی را ایجاد می کنند. رنگ ها در فاضلاب صنایع تحت شرایط تغییرات شیمیایی و بیولوژیکی، اکسیژن منابع آبی را مصرف نموده و به علت سمیتشان، زندگی آبیان را به خطر می اندازد. کاربرد مواد رنگی به علت توسعه صنعتی و تقاضای روزافزون، در حال افزایش است. امروزه ده هزار ماده ای رنگی در صنایع مختلف استفاده می شود. وجود حلقه ای آروماتیک در ساختار رنگ های آزو باعث سمیت این رنگ ها شده و آن ها را از لحاظ زیستی غیر قابل تجزیه می کنند [۴،۳]. ترکیبات آزو از بزرگ ترین گروه رنگ های آلی سنتزی را تشکیل می دهد. در نمایه رنگ ها، بیش از ۲۰۰۰ ترکیب آزو قید شده است [۵]. متیل رد به عنوان یک رنگ آزو، با فرمول مولکولی $C_{15}H_{15}N_3O_2$ و جرم مولی $269/30$ گرم بر مول کاربرد گسترده ای در صنایع رنگرزی پنبه، پشم، ابریشم، چرم، رنگ مو و غیره دارد. این رنگ می تواند سبب بروز آثار زیان باری همچون سوزش چشم، تنگی نفس و سوزش پوست در انسان شود. بنابراین حذف رنگ هایی مانند متیل رد از پساب های صنعتی، یکی از چالش های بزرگ زیست محیطی است [۷،۶]. توسعه محصولات جدیدی که جاذب مؤثری بوده، کمترین اثر مضر بر محیط زیست را داشته و ارزان قیمت باشند و برای حذف و کاهش غلظت فلزات سنگین در پساب های صنعتی به کار روند، یکی از مهم ترین موضوعات مطرح در علم مواد است. هیدروکسی آپاتیت از توانایی های مشخصی برای جذب عناصر سنگین برخوردار است و در چند دهه گذشته تحقیقات زیادی بر روی این امر صورت گرفته است. با استفاده از قابلیت جای گیری انواع فلزات سنگین در ساختار بلوری خود، زیست سازی

بالا، حلالیت بسیار کم در آب و پایداری بالا در برابر شرایط اکسایش و کاهش به عنوان جاذبی مهم برای پاک سازی انواع پساب های صنعتی از جمله فلزات سنگین تبدیل شده است. هیدروکسی آپاتیت با فرمول شیمیایی $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ و علامت اختصاری HAP به عنوان مهم ترین عضو خانواده ی کلسیم فسفات ها و اصلی ترین ماده ی معدنی تشکیل دهنده ی استخوان، عاج و مینای دندان علاوه بر کاربردهای وسیعی که در زمینه ی پزشکی دارد [۹،۸].

۲- پیشینه تحقیق

هاشمیان و همکارش (۱۳۸۷)، جذب رنگ اسیدی بر روی کامپوزیت کائولن - Mn- Fe_2O_4 را مورد بررسی قرار دادند. در این تحقیق، پارامترهایی چون: تغییرات زمان، تغییرات اسیدیته، تغییرات مقدار گرم جاذب و غلظت محلول رنگی مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی های سطحی جاذب در این تحقیق از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، پراش اشعه ی ایکس (XRD) و تکنیک (FTIR) استفاده شد [۱۰]. در سال (۲۰۱۷) جوشی و همکارش پتانسیل نانوذرات هیدروکسی آپاتیت برای حذف یون های مس از محلول های آبی در شرایط آزمایش مختلف را مورد مطالعه قرار داده اند. اثرات دما، زمان تماس و مقدار جاذب در آزمایش مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهای ترمودینامیکی مختلف مانند: ΔH° ، ΔG° و ΔS° محاسبه شده است. ترمودینامیک سیستم خودبه خودی و گرماگیر بود. برای بررسی سینتیک فرآیندهای جذب، مدل های سینتیکی شبه مرتبه اول و مرتبه دوم به کار برده شد. مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم نشان داد که بهترین همبستگی ($R^2 > 0/99$) داده های آزمایشی مورد استفاده در مقایسه با شبه مرتبه ی اول است. بنابراین فرآیند جذب مرتبه ی دوم است. حداکثر ظرفیت جذب یون های مس در نانوذرات هیدروکسی آپاتیت $70/92$ mg/g است [۱۱].



۳- فعالیت های تجربی

۳-۱- مواد

در این تحقیق از هیدروکسی آپاتیت دوپه شده با روی به عنوان جاذب که مورد نیاز برای سنتز عبارتند از: آمونیوم دی هیدروژن فسفات $[\text{NH}_4(2\text{HPO}_4)]$ ، کلسیم نیترات $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ ، روی نیترات $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ، اسید کلریدریک و سدیم هیدروکسید برای تنظیم pH و از متیل رد به عنوان آلاینده استفاده شد. تمام موارد ساخت شرکت مرک آلمان بود.

۳-۲- آماده سازی نمونه

X=0، استفاده از $[\text{NH}_4(2\text{HPO}_4)]$ ، استفاده از $\text{Ca}_{10-x}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ، نسبت مولی از $\text{Ca}/\text{P}=67/1$ از طریق رسوب گیری تهیه شد. مقدار مورد نیاز از کلسیم نیترات چهار آبه در آب یونیزه حل شد تا محلول $\text{Ca}/\text{P}=67/1$ به دست آید. مقدار مورد نیاز آمونیوم دی هیدروژن فسفات $[\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$ در آب مقطر حل شد تا محلول ۰/۵ مول به دست آید. مخلوط به مدت ۲ ساعت با یک همزن مکانیکی به طور ثابت که در دمای 100°C هم زده می شود. در طول مدت واکنش محلول در $\text{pH}=10$ ثابت نگه داشته شد. بعد از انجام واکنش، رسوب چندین بار با آب مقطر شست و شو داده شد. ماده ای حاصل در 100°C به مدت ۷۲ ساعت در آون برقی خشک شد [۱۲].

۳-۳- آماده سازی محلول

از قرمز متیل محلول استاندارد با غلظت 1000 میلی گرم بر لیتر تهیه شد. سپس محلول های رقیق تری از 5 تا 50 میلی گرم بر لیتر آماده گردید. با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis با سل 1 سانتی متری کوآرتز، طیف جذبی هر یک از محلول ها گرفته شد تا طول موجی که ماکزیمم جذب در آن، اتفاق می افتد به دست آید. به این ترتیب، مناسب ترین محلول قرمز متیل تهیه شد. در این تحقیق از محلول قرمز متیل با غلظت 50 میلی گرم بر لیتر استفاده شد.

۳-۴- آزمایش های جذب

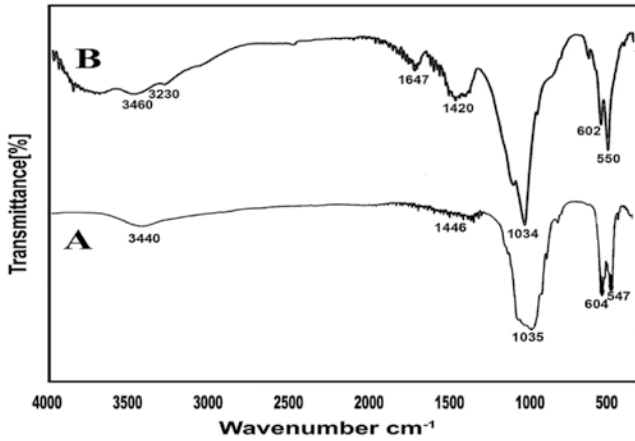
برای آن که قابلیت جذب محلول قرمز متیل روی جاذب افزایش یابد، راه کارهایی وجود دارد که یکی از آن ها بهینه سازی پارامترهایی مانند: مدت زمان تماس، pH، مقدار جاذب، غلظت و دما می باشد. در این بخش، بهینه سازی موارد گفته شده مطرح می شود. و درصد جذب از فرمول زیر محاسبه گردید:

$$\% \text{Adsorption} = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100$$

۴- نتایج و بحث

۴-۱- شناسایی هیدروکسی آپاتیت دوپه شده با روی

همان طور که در شکل مشاهده می شود، باند جذبی پهن موجود در موقعیت $3000-3500$ cm^{-1} و $1700-1600$ cm^{-1} مربوط به نوارهای O-H شبکه ای آب هستند. گروه های فسفات و هیدروژن فسفات در محیط آپاتیت در ناحیه های 602 و 563 cm^{-1}



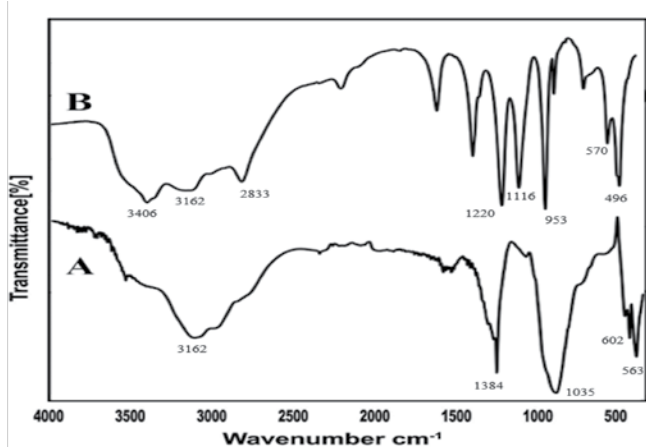
شکل ۱- طیف FT-IR A. هیدروکسی آپاتیت و B. طیف FTIR هیدروکسی آپاتیت دوپه شده با روی

و $1000-1100$ cm^{-1} مشاهده می شود. قابل ذکر است که گروه HPO در تمام طیف ها حضور داشت، اما این گروه برای مقادیر بالای روی کاهش یافت. پیک کرنات 1384 cm^{-1} در این طیف دیده می شود. با توجه به شکل B1 مشاهده می شود که شدت پیک ها نسبت به هیدروکسی آپاتیت کاهش یافته اند و از طرفی پیک ها پهن تر شده اند. این نمایانگر کاهش بلورینگی هیدروکسی آپاتیت در اثر افزودن روی است.

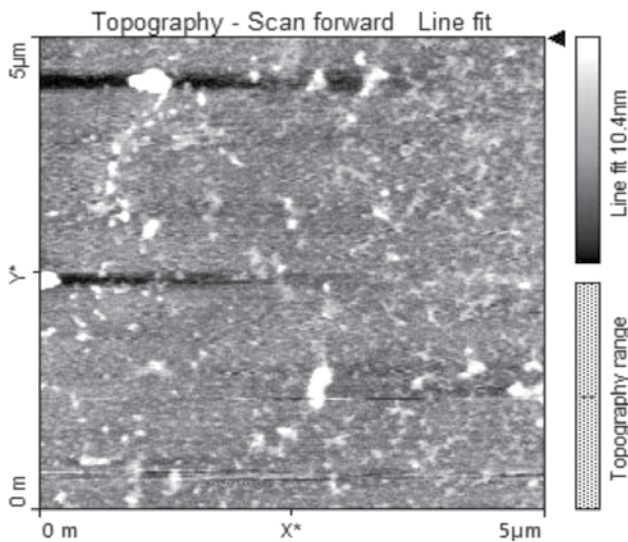
در شکل ۱ FTIR هیدروکسی آپاتیت باند جذبی قوی و مشخص مربوط به PO_4^{3-} باند جذبی 1035 cm^{-1} و باندهای 547 ، 604 cm^{-1} مربوط به کشش متقارن P-O اختصاص داده شده به وضوح دیده می شود [۱۳، ۱۴]. در هر دو طیف A و B، باند جذبی پهن حدود 3440 cm^{-1} حالت کششی از باند OH دیده می شود.

باند جذبی 1647 cm^{-1} و باندهای جذبی پهن برای جذب آب $3500-3000$ cm^{-1} شواهدی از جذب آب در بالاترین سطح از ناحیه ی هیدروکسی آپاتیت دوپه شده با روی است. همان طور که در شکل نشان داده شده است، الگوی FTIR هیدروکسی آپاتیت دوپه شده با روی مشابه است.

شکل ۲ نتایج حاصل از A طیف FTIR هیدروکسی آپاتیت دوپه شده با روی B طیف FTIR هیدروکسی آپاتیت دوپه شده با روی + قرمز متیل را نشان می دهد.

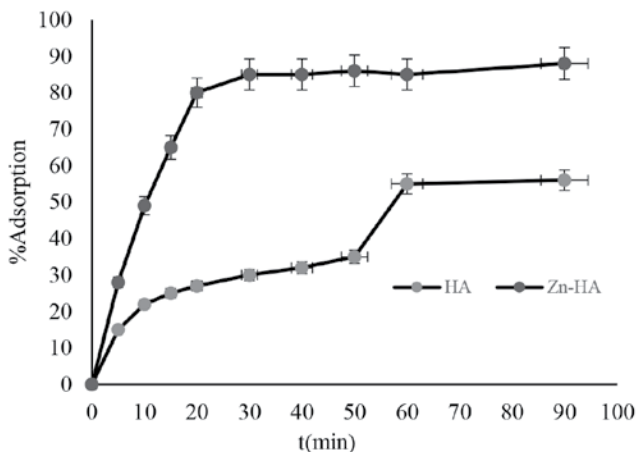


شکل ۲- A. طیف FTIR هیدروکسی آپاتیت دوپه شده با روی B. طیف FTIR هیدروکسی آپاتیت دوپه شده با روی + قرمز متیل

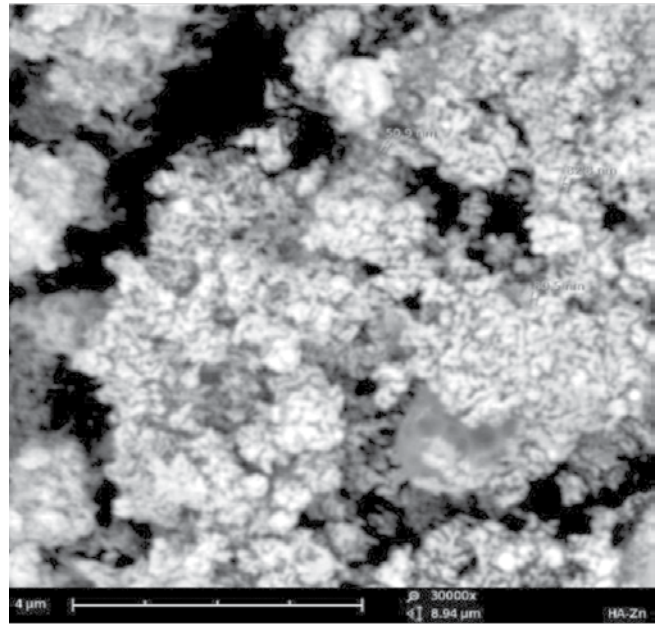


شکل ۵- تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) هیدروکسی آپاتیت دوپه شده با روی

شده بودند، تولید می کند و سطح و ساختاری متخلخل را تشکیل می دهد. این حفره ها دارای حفره های کوچک روی سطح هستند. در حالی که پس از دوپه شدن روی با هیدروکسی آپاتیت میکروگراف شکل های مختلفی را برای ذرات با اندازه های بزرگ تر و تراکم بالا و ساختار متخلخل بیشتر، که به دلیل وجود یون های روی می باشد راه نشان می دهد. شکل ۴ مربوط به میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی FES-EM حاصل از پودر نانوذرات هیدروکسی آپاتیت دوپه شده با روی می باشد. شکل ۵ تصویر میکروسکوپی نیروی اتمی (AFM) هیدروکسی آپاتیت دوپه شده با روی را نشان می دهد. کیفیت و میزان تفکیک پذیری بسیار بالا این تصاویر گویای عملکرد بهتر، آنالیز مطلوب تر و دقت بالای تصویربرداری این دستگاه نسبت به دیگر دستگاه های موجود می باشد، که نشان از ساختار توپوگرافی منظم و دقیق این سطح می باشد. برای نمایان ساختن ارتفاع از رنگ استفاده می شود. هرچه رنگ به سمت روشن تر شدن پیش رود، ارتفاع سطح و یا احياناً ذرات بیشتر خواهد بود. همان طور که از تصاویر مشخص است، پودر هیدروکسی آپاتیت دوپه شده با روی دارای اندازه ی ذرات در ابعاد نانومتری است.



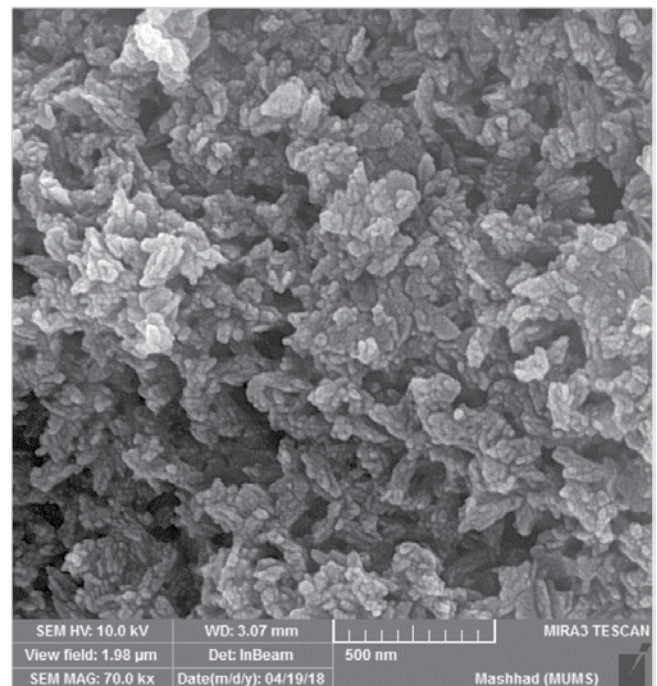
شکل ۶- منحنی تغییرات اثر زمان تماس برای جذب قرمز متیل توسط هیدروکسی آپاتیت و هیدروکسی آپاتیت دوپه شده با روی (۳۰ میلی لیتر محلول متیل رد ۵۰ میلی گرم بر لیتر، ۱/۱ گرم جاذب)



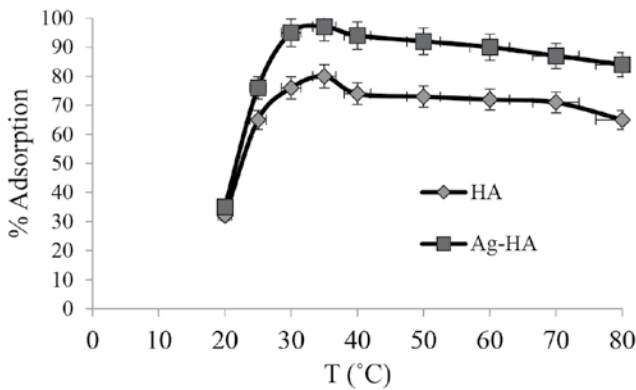
شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM): تصویر B بزرگنمایی مربوط به جاذب هیدروکسی آپاتیت دوپه شده با روی

ظاهر شدن باند جذبی طیف B در $1600-1100 \text{ cm}^{-1}$ حضور قرمز متیل بر روی سطح جاذب هیدروکسی آپاتیت دوپه شده با روی را نشان می دهد.

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM حاصل از پودر نانوذرات هیدروکسی آپاتیت دوپه شده با روی می باشد که در شکل ۳ نشان داده شده است. همان طور که از تصویر مشخص است، پودر حاصله دارای اندازه ی ذرات در ابعاد نانومتری بوده و در گستره ی ۵۰-۸۲ نانومتر است. با توجه به نتایج حاصل از SEM، که در شکل نشان داده شده است، میکروسکوپ شکل پروانه ای ذرات را که با نانوذرات زیادی ترکیب



شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) مربوط به جاذب هیدروکسی آپاتیت دوپه شده با روی



شکل ۹- منحنی تغییرات اثر دما برای جذب قرمز متیل توسط هیدروکسی آپاتیت و هیدروکسی آپاتیت دوپه شده با روی (زمان تماس ۵۰ دقیقه، pH=۷، ۳۰ میلی لیتر محلول قرمز متیل ۵۰ میلی گرم بر لیتر، ۰/۱ گرم جاذب)

۷. می توان تأثیر pH بر روی مقدار جذب قرمز متیل را مورد بررسی قرار داد. همان طور که در شکل مشاهده می شود، ظرفیت جذب دو جاذب با افزایش pH از ۲ تا ۷ افزایش می یابد، و سپس به طور پیوسته ثابت است. $pH \geq 7$ برای جذب قرمز متیل مطلوب است.

۴-۴- اثر مقدار جاذب

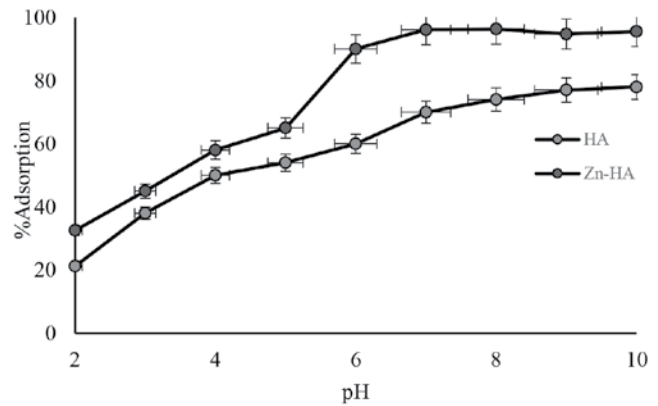
نتایج حاصل از شکل ۸ نشان می دهد که درصد جذب رنگ با افزایش میزان جذب از ۰/۱-۰/۱ گرم افزایش می یابد. افزایش در دسترس بودن سایت های اتصال با افزایش میزان جذب می تواند باعث افزایش درصد حذف رنگ شود. به دست آوردن مقدار بهینه ی جاذب برای جذب قرمز متیل از مصرف بی رویه ی آن جلوگیری می کند، به طوری که می تواند برای جذب مقدار مشخصی از قرمز متیل، مقدار کافی از جاذب را استفاده کرد. در نتیجه با توجه به شکل ۸ چون افزایش بیش از ۰/۱ گرم جاذب، افزایش قابل ملاحظه ای در درصد جذب ایجاد نمی کند. بنابراین، این مقدار یعنی ۰/۱ گرم به عنوان وزن بهینه در نظر گرفته می شود.

۴-۵- اثر دما

برای بررسی اثر دما در گستره ی دمایی ۸۰-۲۰ درجه ی سانتی گراد، بررسی شد.

جدول ۱- اثر گرم جاذب برای جذب قرمز متیل توسط هیدروکسی آپاتیت و هیدروکسی آپاتیت دوپه شده با روی (۳۰ میلی لیتر محلول قرمز متیل ۵۰ میلی گرم بر لیتر، ۰/۱ گرم جاذب)

m(g)	HA%	HA-Zn%
۱۰	۲۱/۲۱	۹۷/۸۶
۲۰	۳۸	۹۷/۲۵
۳۰	۵۰	۹۷/۱۴
۴۰	۵۴	۹۶/۹۰
۵۰	۶۰	۹۵
۶۰	۷۰	۹۴



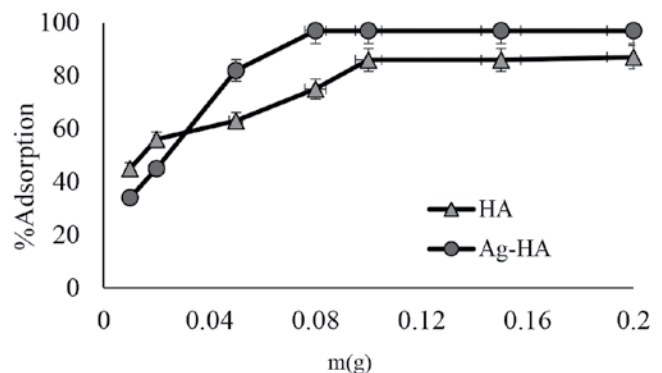
شکل ۷- منحنی تغییرات اثر pH برای جذب قرمز متیل توسط هیدروکسی آپاتیت و هیدروکسی آپاتیت دوپه شده با روی (۳۰ میلی لیتر محلول قرمز متیل ۵۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۷، ۰/۱ گرم جاذب)

۴-۲- اثر زمان تماس

شکل ۶، اثر زمان تماس برای جذب سطحی رنگ قرمز متیل توسط هیدروکسی آپاتیت و هیدروکسی آپاتیت دوپه شده با روی را نشان می دهد. همان طور که از شکل ۶ مشخص است، بیشترین میزان جذب در دقایق اولیه برای هر دو جاذب صورت می گیرد و سپس با سرعت آهسته تر ادامه می یابد و در نهایت روند یکسان و ثابتی دارد و به تعادل می رسد. نتایج نشان داد که میزان جذب در ابتدا سریع بوده و بیشترین میزان جذب رنگ در حدود ۵۵٪ برای هیدروکسی آپاتیت در زمان تماس ۶۰ دقیقه و ۸۵٪ برای هیدروکسی آپاتیت دوپه شده با روی در زمان تماس ۲۰ دقیقه بود. همچنین نشان می دهد که هیدروکسی آپاتیت دوپه شده با روی دارای درصد جذب بالاتر از هیدروکسی آپاتیت می باشد. به نظر می رسد حذف رنگ روی سطح بیرونی جاذب رخ داده است [۱۵]. این به دلیل سطح بیشتر هیدروکسی آپاتیت دوپه شده با روی نسبت به هیدروکسی آپاتیت است. نتایج نشان می دهد که افزایش زمان، فرصت بیشتری برای پر کردن خلل و فرج جاذب در اختیار قرمز متیل می گذارد و افزایش راندمان جذب را در پی دارد.

۴-۳- اثر pH

pH محلول نقش اساسی را در جذب رنگ توسط جاذب ایفا می کند. با توجه به شکل



شکل ۸- منحنی تغییرات اثر مقدار جاذب برای جذب قرمز متیل توسط هیدروکسی آپاتیت و هیدروکسی آپاتیت دوپه شده با روی (۳۰ میلی لیتر محلول قرمز متیل ۵۰ میلی گرم بر لیتر، زمان تماس ۵۰ دقیقه، pH=۷، دمای ۲۵°C)



واکنش‌های مرتبه‌ی دوم

$$\frac{t}{q} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{(k_2 q_e^2)} (3-\xi)$$

q_e مقدار ماده جذب شده به ازاء واحد وزن جسم جاذب (mg g^{-1}) و ثابت سرعت واکنش درجه دوم ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)

شیب منحنی t/q نسبت به زمان و t/q_e عرض از مبدا ($k_2 q_e^2$) را نشان می‌دهد و می‌توان ثابت سرعت واکنش درجه دوم را به دست آورد. نتایج به دست آمده از جدول ۲ ملاحظه می‌گردد که جذب قرمز متیل بر روی هیدروکسی آپاتیت و هیدروکسی آپاتیت دوپه شده با روی از سینتیک مرتبه‌ی دوم تبعیت می‌کند [۱۶]. بنابراین، مدل مناسب برای داده‌های سینتیکی بر اساس مربع ضرایب همستگی R^2 است.

۴-۸- ایزوترم جذب

ایزوترم جذب، هم از نظر تجربی و هم از نظر تئوری دارای اهمیت است. برای درک بهتر بر هم‌کنش‌های بین جاذب و ماده‌ی جذب‌شونده است. در مطالعه‌ی فعلی دو معادله‌ی ایزوترم جذب لانگمویر و ایزوترم جذب فروندلیچ بررسی شدند.

ایزوترم جذب لانگمویر:

تئوری ایزوترم لانگمویر بر اساس فرض جذب سطحی روی سطح یکنواخت (همگن) می‌باشد. معادله‌ی این ایزوترم به صورت زیر می‌باشد:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{(K_L q_m)} + \left(\frac{C_e}{K_L} \right) \quad (3)$$

C_e غلظت محلول گونه‌ی مورد نظر در حال تعادل (mg L^{-1})، q_e مقدار گونه‌ی جذب‌شده به ازاء واحد وزن جاذب در زمان تعادل (mg g^{-1})، K_L ثابت جذب تعادلی (L mg^{-1}) و q_m : حداکثر مقدار گونه‌ی مورد نظر جذب‌شده در حال تعادل (mg g^{-1}) است.

ایزوترم جذب فروندلیچ:

ایزوترم فروندلیچ، جذبی را تشریح می‌کند که در آن جذب سطحی روی سطحی غیریکنواخت (ناهمگن) با موقعیت‌های جذبی متفاوت صورت می‌گیرد. این ایزوترم

همان‌طور که از شکل ۹ مشخص است، جذب قرمز متیل در هر دو جاذب با افزایش دما از ۲۰ تا ۴۰ درجه‌ی سانتی‌گراد افزایش یافت. شکل ۹ نشان می‌دهد که ظرفیت جذب با افزایش درجه حرارت از ۵۰-۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد کاهش می‌یابد. این ممکن است به دلیل واژبایی رنگ قرمز متیل از سطح جاذب‌ها باشد. پارامترهای ترمودینامیکی با بررسی اثر دما بر جذب تعیین شد. افزایش مقدار جذب قرمز متیل توسط جاذب‌ها نشان می‌دهد که واکنش مذکور یک واکنش گرماگیر است.

۴-۶- اثر غلظت رنگ

در جدول ۱ درصد جذب برای مقادیر مختلف جاذب‌های هیدروکسی آپاتیت و هیدروکسی آپاتیت دوپه شده با روی نشان داده شده است. همان‌گونه که از نتایج مشاهده می‌شود، افزایش غلظت قرمز متیل باعث کاهش راندمان عمل جذب می‌گردد و در غلظت‌های پایین درصد جذب به بالاترین مقدار خود می‌رسد. این پدیده را می‌توان چنین توجیه نمود که در غلظت‌های بالای قرمز متیل، تمام خلل و فرج و منافذ جاذب پر شده و در نتیجه قابلیت جذب قرمز متیل بیشتر را ندارد، پس برای هر دو جاذب نتیجه‌ی روند کاهش مشابه بوده است. ظرفیت جذب تعادلی جذب‌کننده برای قرمز متیل با افزایش غلظت اولیه‌ی رنگ از ۵ تا ۵۰ میلی‌گرم لیتر افزایش می‌یابد. این احتمالاً به علت نیروی محرکه‌ی بالای انتقال جرم در غلظت بالای رنگ است.

۴-۷- سینتیک جذب

در تمامی فرآیندهای بر پایه جذب مطالعه سینتیک اثر مهمی در طراحی آزمایش‌ها دارد. در سینتیک زمان به‌عنوان یک متغیر و غلظت یا خواص مربوط به آن به‌عنوان یک تابع مطرح است. برای واکنش‌های مرتبه اول معادله به صورت زیر است:

$$[A] = [A_0] e^{-kt} \quad (1)$$

$$\ln([A] = [A_0] e^{-kt}) \quad \ln[A] = \ln[A_0] - k \times t \quad (2)$$

غلظت گونه A در زمان t و غلظت گونه A در زمان صفر می‌باشد.

جدول ۲- پارامترهای سینتیکی برای جذب قرمز متیل بر روی جاذب‌های هیدروکسی آپاتیت و هیدروکسی آپاتیت دوپه شده با روی

معادله سینتیکی درجه دوم		معادله سینتیکی درجه اول		نوع جاذب
R^2	K_2 (g/mg min)	R^2	K_1 ($1/\text{min}$)	
۰/۹۸۱	$1/7 \times 10^{-1}$	۰/۸۲۱	$4/9 \times 10^{-2}$	هیدروکسی آپاتیت
۰/۹۹۲	$3/4 \times 10^{-1}$	۰/۷۴۸	$5/2 \times 10^{-2}$	هیدروکسی آپاتیت دوپه شده با روی



جدول ۳- مقادیر ثابت‌های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ برای جذب قرمز متیل بر روی جاذب‌های هیدروکسی آپاتیت و هیدروکسی آپاتیت دوپه شده با روی

ایزوترم جذب لانگمویر			ایزوترم جذب فروندلیچ			جاذب
q_m ($mg\ g^{-1}$)	K_L ($L\ mg^{-1}$)	R^2	K_F	N	R^2	
۵۸۸	$1/82 \times 10^{-5}$	۰/۹۳۴	۱/۹۶	۰/۹۹	۰/۹۸	هیدروکسی آپاتیت
۷۱۴	۰/۸۵	۰/۹۹۹	۴/۷۶	۱	۱	هیدروکسی آپاتیت دوپه شده با روی

هیدروکسی آپاتیت دوپه شده با روی، ایزوترم فروندلیچ و لانگمویر تعیین شد.

دارای معادله‌ای به صورت زیر است:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (۴)$$

که با گرفتن ln از آن به این صورت می‌شود:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (۵)$$

K_F به عنوان شاخصی از توانایی جذبی و n فاکتور ناهمگنی سطح ناهمگن است و به ترتیب از روی عرض از مبدأ و شیب نمودار $\ln q_e$ نسبت به $\ln C_e$ محاسبه می‌شود. $1/n$ شیب خط و $\ln K_F$ عرض از مبدأ خط می‌باشد. همان طور که گفته شد، برای بررسی ایزوترم در این مطالعه، از ایزوترم جذب لانگمویر و ایزوترم جذب فروندلیچ استفاده شده است. به منظور آسان تر بودن مقایسه بین این دو ایزوترم از معادله‌های خطی آن‌ها برای رسم نمودارشان استفاده می‌شود. معادله‌ی خطی ایزوترم لانگمویر به صورت زیر است:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b q_m C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (۶)$$

با استفاده از شیب و عرض از مبدأ نمودار خطی C_e/q_e نسبت به C_e ، q_m و K_L ایزوترم لانگمویر برای جذب سطحی رنگ قرمز متیل محاسبه شد. این مقیاس مقادیر در جدول ۳ نشان داده شده‌اند.

ایزوترم فروندلیچ با استفاده از معادله‌ی خطی زیر بررسی می‌شود:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (۷)$$

با استفاده از شیب و عرض از مبدأ نمودار خطی $\ln q_e$ نسبت به $\ln C_e$ ، n و K_F ایزوترم فروندلیچ برای جذب سطحی رنگ قرمز متیل محاسبه شد. این مقیاس مقادیر در جدول ۳ نشان داده شده‌اند.

بعد از بررسی جدول ۳، دو ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ برای جذب سطحی رنگ قرمز متیل توسط جاذب‌های هیدروکسی آپاتیت و هیدروکسی آپاتیت دوپه شده با روی می‌توان نتیجه گرفت که هر دو ایزوترم فروندلیچ و لانگمویر R_2 بالایی دارند. بنابراین ایزوترم مناسب برای جذب رنگ قرمز متیل توسط جاذب‌های هیدروکسی آپاتیت و

۴-۹- پارامترهای ترمودینامیکی

مطالعه‌ی پارامترهای ترمودینامیکی مانند تغییر انرژی آزاد گیبس (ΔG°)، آنتالپی استاندارد (ΔH°) و آنتروپی استاندارد (ΔS°) درک بهتری از تأثیر دما بر جذب سطحی ارائه می‌کند. به همین منظور این پارامترها مورد بررسی قرار می‌گیرد. برای به دست آوردن انرژی آزاد گیبس (ΔG°) از معادله‌ی زیر استفاده می‌شود:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (۸)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (۹)$$

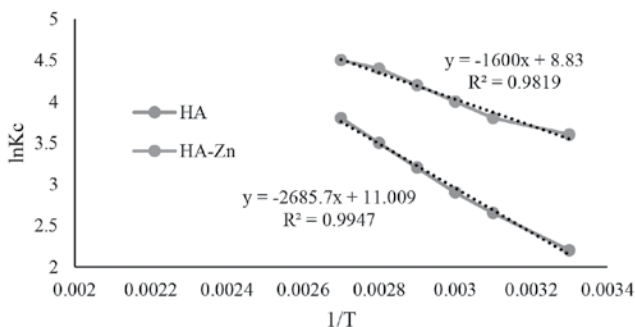
K_c که ثابت تعادل نامیده می‌شود، با معادله‌ی زیر محاسبه می‌شود:

$$K_c = \frac{q_e}{C_e} \quad (۱۰)$$

آنتالپی استاندارد (ΔH°) و آنتروپی استاندارد (ΔS°) از معادله‌ی وانت هوف محاسبه می‌شوند که معادله به صورت زیر است [۱۶]:

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (۱۱)$$

R: ثابت عمومی گازها ($J/molK$) 8.314 می‌باشد.



شکل ۱۰- منحنی تغییرات $\ln K_c$ نسبت به $[1/T]$ در معادله‌ی وانت هوف، برای جاذب‌های هیدروکسی آپاتیت و هیدروکسی آپاتیت دوپه شده با روی



جدول ۴- مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی برای جذب قرمز متیل بر روی جاذب‌های هیدروکسی آپاتیت و هیدروکسی آپاتیت دوپه شده با روی

نوع جاذب	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH° (J mol ⁻¹)	ΔG° (KJ mol ⁻¹)	T(K)
هیدروکسی آپاتیت	۱/۳۳	۳۲۳	-۸۰	۳۰۳
			-۹۳/۳	۳۱۳
			-۱۰۶/۶	۳۲۳
			-۱۲۰	۳۳۳
			-۱۳۳/۲	۳۴۳
			-۱۴۶/۵	۳۵۳
هیدروکسی آپاتیت دوپه شده با روی	۱/۳۲۸	۳۰۸	-۹۳/۹	۳۰۳
			-۱۰۸	۳۱۳
			-۱۲۰/۳۳	۳۲۳
			-۱۳۳/۵۷	۳۳۳
			-۱۴۶/۹	۳۴۳
			-۱۶۲/۶	۳۵۳

و از آن برای حذف رنگ آزو نیز استفاده شد. این شرایط به واسطه مزایایی هم‌چون: غیرسمی بودن، بی‌خطر بودن، قابل دسترس بودن و ارزان بودن مواد اولیه از اهمیت بالایی برخوردار بوده و روش مناسبی جهت تهیه این گونه ترکیبات با حداقل آلودگی محیط زیست را فراهم می‌کند. بنابراین، روش پیشنهادی، روش کاملاً نوین، مناسب و دوست‌دار محیط زیست می‌باشد.

رهیافت‌های تجربی

با توجه به نتایج حاصل از این پژوهش نانوجاذب‌ها به دلیل داشتن مساحت سطحی زیاد، اندازه کوچک و خواصی هم‌چون استحکام یا افزایش مقاومت حرارتی یا شیمیایی و نیز افزایش جذب توانایی بالایی را در حذف رنگ آزو در محلول‌های آبی به خود جلب کرده‌اند. استفاده از نانوجاذب‌ها برای حذف رنگ زها از فاز محلول نه تنها باعث افزایش ظرفیت جذب می‌شود بلکه مولکول‌های رنگزا با مقاومت کم تری در برابر انتقال جرم روبرو هستند و در نتیجه با سرعت بیش تری جذب می‌شوند. علم نانودرپچه‌های نوینی را برای حل چالش‌های موجود در صنعت تصفیه آب و فاضلاب توجه به توانمندی‌های فراوان نانوفناوری در حذف و کنترل آلودگی‌های محیطی و تصفیه و جلوگیری از انتشار آن‌ها می‌توان آن را به عنوان یک تکنولوژی سبز و ابزار مؤثری برای دستیابی به توسعه پایدار در نظر گرفت. امیدواریم که این بررسی نظرات و الهاماتی را برای توسعه سریع نانومواد برای جذب رنگ آزو فراهم کند که در نهایت منجر به تجاری‌سازی جاذب‌هایی بر مبنای نانو به عنوان جایگزینی برای کربن فعال شود.

منابع در دفتر مجله موجود است.

تغییرات آنتالپی (ΔH°) و تغییر آنتروپی (ΔS°) (به‌عنوان مثال گرمای جذب) با معادله انرژی آزاد گیبس ارتباط دارد:

$$\ln K_c = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (12)$$

(ΔG°): تغییر انرژی آزاد گیبس (KJ mol⁻¹)

(ΔH°): تغییر آنتالپی (KJ mol⁻¹)

(ΔS°): تغییر آنتروپی (KJ mol⁻¹ K⁻¹).

ΔH° و ΔS° را می‌توان با استفاده از شیب و عرض از مبدأ نمودار $\ln K_c$ نسبت به [T] [۱] به دست آورد.

با توجه به نتایج حاصل از جدول ۴، مقادیر منفی (ΔG°) نشانگر خودبه‌خودی بودن فرآیند جذب متیل رد روی جاذب‌ها است. (ΔH°) مقداری مثبت است که نشان‌دهنده گرماگیر بودن فرآیند جذب است. مقدار مثبت (ΔS°) اشاره به افزایش بی‌نظمی بین متیل رد و جاذب‌ها است [۱۷].

۵- نتیجه‌گیری

این بررسی تحولات اخیر را در استفاده از نانومواد در حذف رنگ آزو بیان می‌کند. ثابت شده که جاذب‌ها در اندازه‌های نانو به جهت مساحت سطح ویژه بالا، اندازه کوچک، عدم مقاومت نفوذ داخلی عملکرد جذب بهتری را در مقایسه با سایر مواد دارند. در این طرح، هیدروکسی آپاتیت سنتز و با دوپه کردن با روی مساحت سطح آن افزایش داده شده از هیدروکسی آپاتیت در حذف آلاینده استفاده شد. هیدروکسی آپاتیت دوپه شده با روی به‌وسیله روش رسوب دهی به‌طور موفقیت‌آمیزی تهیه گردید