

سنتز نانوکامپوزیت پلی پیرول/نانوسیلیکا و استفاده از آن بمنظور حذف رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ از محیط های آبی : مطالعات ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک جذب

حبيب اله طیبی *

گروه مهندسی نساجی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد قائمشهر، قائمشهر، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۳/۱۸

تاریخ تصحیح: ۹۵/۰۳/۰۸

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۲/۱۹

چکیده

در این مطالعه نانو ذرات سیلیکا از پیش ماده تترا اتیل ارتوسیلیکات سنتز شده و سپس نانوکامپوزیت آن با پلیمر پلی پیرول تهیه و بمنظور حذف رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ استفاده گردید. پراش اشعه ایکس بمنظور تأیید سنتز نانو سیلیکا، میکروسکوپ الکترونی روبشی برای تعیین مورفولوژی سطح، میکروسکوپ الکترونی عبوری برای اندازه گیری ذرات نانو سیلیکا سنتز شده و همچنین طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوری به منظور تأیید و عامل دار شدن نانوذرات سیلیکا با پلیمر پلی پیرول استفاده شد. پارامتر های موثر بر حذف رنگزا از جمله pH مقدار جذب، زمان، دما و غلظت بررسی و بهینه شدند. دستگاه اسپکتروفتومتر جذبی بمنظور تعیین مقدار ماده رنگزا در محلول استفاده شد. برای تعیین نوع ایزوترم جذب از معادلات ایزوترم جذب لانگمیر و فرندلیش استفاده شد که نتایج، برازش مناسب را برای ایزوترم جذب لانگمیر با ظرفیت جذب $312/5 \text{ mg/g}$ نشان می دهد. در ضمن معادله سینتیک جذب شبه مرتبه دوم برازش مناسب را برای داده ها نشان داد. داده های انرژی آزاد گیبس و آنتالپی نشان دهنده فرآیند خودبخودی و گرماگیر می باشد.

واژگان کلیدی: نانو کامپوزیت، پلی پیرول، رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸، مطالعات جذب.

۱- مقدمه

امروزه به رغم توسعه روز افزون صنایع شیمیایی و صنایع وابسته به آن، نه تنها مسئله آلودگی محیط زیست بهبود پیدا نکرده بلکه به مراحل بسیار خطرناکی نزدیک شده است. رنگ های سنتزی یک گروه بسیار بزرگی از آلاینده های آلی هستند که به صورت گسترده ای توسط صنایع مختلف همچون نساجی، کاغذ و چاپ، صنایع دارویی، غذا، مواد آرایشی و رنگ های خانگی مورد استفاده قرار می گیرند. بر اساس آنچه گزارش شده، بیش از ۱۰۰۰۰۰ نوع رنگ تجاری به میزان بیش از ۷ میلیون تن در سال تولید می شود [۱]. قسمت اعظم این ترکیبات رنگزا به آبهای سطحی وارد می شوند که با کاهش نفوذ نور خورشید در آب مانع فعالیت فتوسنتزی در زندگی موجودات آبی می شوند و یا به علت دارا بودن مواد سمی همچون ترکیبات آروماتیک و فلزات سنگین بر روی موجودات آبی و به طبع آن بر انسان تأثیرات جبران ناپذیری دارند [۲]. رنگ ها به علت دارا بودن کمپلکس های آروماتیک در ساختار مولکولی خود پایدار بوده و در برابر نور، حرارت و عوامل اکسندنده پایدار و از نظر

بیولوژیکی غیرقابل تجزیه هستند. بنابراین پساب های حاصل از صنایع نساجی و صنایع دیگر قبل از آنکه وارد جریان آبی شوند باید مورد تصفیه مناسب قرار گیرند [۳].

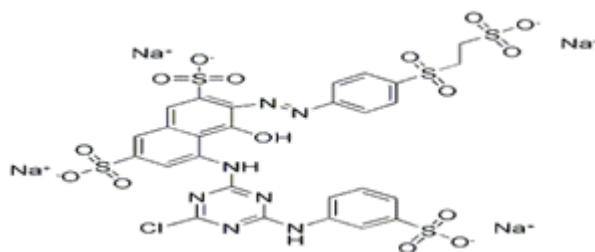
چندین روش برای حذف ترکیبات آلاینده آلی مانند رنگ ها از پساب ها گزارش شده است که در حالت کلی آنها را می توان به سه دسته اصلی روش های بیولوژیکی، شیمیایی و فیزیکی تقسیم نمود [۴]. این روش ها عبارتند از: انعقاد، لخته سازی، تخریب زیستی، جداسازی غشایی، تبادل یون، اکسیداسیون، اکسیداسیون پیشرفته، استفاده از فتو کاتالیستها و جذب سطحی [۵ و ۴]. به دلیل هزینه زیاد و کارایی اندک، بسیاری از این روش برای تصفیه رنگ از پساب های نساجی به طور گسترده و در مقیاس وسیع قابل کاربرد نیستند [۶]. در میان روش های ذکر شده در مورد حذف رنگ، فرآیند جذب سطحی یک روش ارزان و موثر می باشد و به عنوان یک روش آسان و اقتصادی مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است [۷]. در این فرآیند طیف گسترده ای از آلودگی های آلی و معدنی را می توان از پساب صنایع مختلف زدود و توانایی آن برای حذف رنگ نیز مورد بررسی و پژوهش فراوان قرار گرفته است [۸]. در روش جذب سطحی از یک جاذب برای انجام فرایند استفاده می شود. یک جاذب سطحی کارآمد باید دارای سطح موثر بالا و گروههای عاملی مناسب باشد [۶].

بر این اساس پژوهشگران از جاذب های سطحی متفاوتی که دارای هر دو خاصیت بالا می باشند، برای حذف ترکیبات آلاینده استفاده نموده اند. جاذب هایی همچون کامپوزیت پلی آنیلین/کربن فعال [۹]، نانو کامپوزیت مغناطیسی پلی آنیلین/Fe₃O₄ [۱۰] و کامپوزیت پلی پیرول/SBA-15 [۸] از جمله این ترکیبات می باشند. در این پژوهش کامپوزیت پلی پیرول/نانوسیلیکا سنتز شده و از آن بمنظور حذف رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ از محیط های آبی استفاده گردید.

۲- روش تجربی

۲-۱ مواد و تجهیزات

پیرول که برای تهیه پلیمر مربوطه به کار برده می شود، یک آمین آروماتیک بوده و از شرکت مرک تهیه شد. رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ که از شرکت دای استار تهیه شد و بدون هیچ عملیات خالص سازی و با همان خلوص تجاری مورد استفاده قرار گرفت (شکل ۱ و جدول ۱).



شکل ۱- ساختار شیمیایی رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸

جدول ۱. مشخصات رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸

CAS Number	Number.I.C	فرمول مولکولی	وزن ملکولی	λ_{max}
۱۴۵۰۱۷	۱۸۲۲۱	$C_{27}H_{18}ClN_7O_{15}S_5Na_4$	۹۶۸/۲۱g/mol	۵۱۵ nm

تترا اتیل ارتو سیلیکات (TEOS) که بعنوان پیش ماده برای تهیه نانو سیلیکا استفاده گردید، کلرید آهن (III)، و سایر ترکیبات شیمیایی مورد مصرف، همگی از شرکت مرک تهیه شدند.

بمنظور اندازه گیری pH محلول ها از دستگاه pH متر محصول شرکت Metrohm مدل ۷۷۴ ساخت کشور سوئیس، جهت جداسازی جاذب از محلول های رنگی مورد آزمایش از سانتیفریوژ ساخت شرکت Kokusan مدل H-11n، برای اندازه گیری جذب رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ در محلول های مورد بررسی (قبل و بعد از فرایند جذب سطحی) از دستگاه اسپکتروفوتومتر جذبی Jenway مدل ۶۵۵۰ (با طول موج ماکزیمم ۵۱۵ nm)، برای تعیین اندازه ذرات نانو سیلیکای تولیدی از میکروسکوپ الکترونی عبوری (Hitachi, HF2000, Hitachi High-Technologies Europe GmbH, Krefeld, Germany)، برای بررسی مورفولوژی سطحی ذرات نانو سیلیکا قبل و بعد از کامپوزیت شدن با پلی پیروول از میکروسکوپ الکترونی روبشی (LEO 440i, Leo Electron Microscopy, Cambridge, England) و برای بررسی و تأیید اصلاح سطح نانو سیلیکا با پلی پیروول از طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه (Shimadzu model 4100, Japan) استفاده گردید.

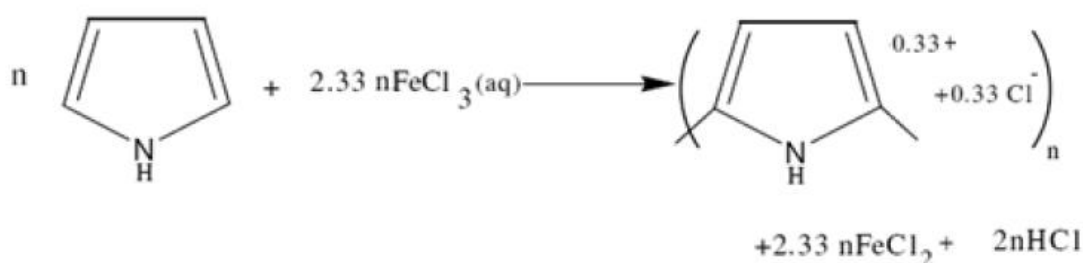
۲-۲ روش تهیه نانو سیلیکا

در این مرحله از تترا اتیل ارتوسیلیکات^۱ (TEOS) به عنوان ماده اولیه و از آمونیاک بعنوان کاتالیزور برای انجام سریع واکنش هیدرولیز استفاده شد. ابتدا ۷۳/۷۲ میلی لیتر تترا اتوکسی سیلان با ۵۱۳ میلی لیتر اتانول بعنوان محلول شماره ۱ و ۱۷۹/۸۲ میلی لیتر آب مقطر به همراه ۲۴۶/۶ میلی لیتر آمونیاک بعنوان محلول شماره ۲ تهیه شدند. سپس محلول شماره ۱ قطره قطره به محلول ۲ اضافه گردید که این فرآیند بر روی هیتر در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد انجام شد. در طی این فرایند نانو ذرات سیلیکا شکل گرفت. کنترل اندازه نانو ذرات با تنظیم سرعت افزایش مواد اولیه صورت گرفت و تا شکل گیری کامل ذرات، مواد داخل ظرف توسط یک همزن یکنواخت شد. سپس نمونه مورد نظر سانتیفریوژ شده و پس از شستشو با آب مقطر و استن، به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۱۰ °C خشک گردید. در انتها نمونه مورد نظر بمنظور کلسینه شدن بمدت ۵ ساعت در کوره با دمای ۵۵۰ °C قرار داده شد.

¹ Tetraethyl orthosilicate

۳-۲ روش تهیه نانوکامپوزیت پلی پیروول / نانو سیلیکا

برای تهیه نانو کامپوزیت پلی پیروول / نانوسیلیکا ابتدا ۵/۴ گرم از FeCl_3 به ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه شده و محلول به مدت ۲۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی یکنواخت شد. سپس ماده حاصل توسط کاغذ صافی صاف شده و در نهایت به محلول صاف شده ۱ گرم نانو سیلیکا و ۱ میلی لیتر مونومر پیروول تقطیر شده اضافه شد. واکنش طبق شکل ۲ بر روی همزن مغناطیسی و در مدت ۵ ساعت در دمای محیط انجام شد. در نهایت محصول بدست آمده صاف و از ناخالصی ها جدا گردید. نانو کامپوزیت بدست آمده چندین بار با آب مقطر و استون شستشو داده شده و در آن با دمای 60°C به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید.



شکل ۲- واکنش تهیه پلی پیروول

۴-۲ مطالعات جذب

آزمایشات جذب از طریق تماس مقادیر متفاوت از جاذب (۲-۳ g/l) با ۱۰۰ میلی لیتر محلول از رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ با غلظت های اولیه مختلف (۲۰-۳۰۰ ppm) در شرایط دمایی ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتیگراد و pH متفاوت (۱۲-۲) انجام شد. pH محلول توسط محلول های ۰/۱ N از HCl و NaOH در محدوده ۲ تا ۱۲ تنظیم شد. محفظه های آزمایش برای انجام فرایند جذب سطحی به دستگاه تکان دهنده با شدت ۲۰۰ rpm برای بازه های زمانی مختلف (۵-۱۲۰ دقیقه) منتقل شدند. پس از اتمام فرآیند، با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ با دور ۴۰۰۰ rpm به مدت ۲۰ دقیقه جاذب جداسازی شد. غلظت رنگ در محلول قبل و بعد از فرآیند جذب توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر uv-vis اندازه گیری شد. مقدار رنگزای جذب شده توسط جاذب (q_e) و میزان درصد حذف رنگ (R ٪) توسط روابط ۱ و ۲ محاسبه گردید.

$$R\% = \frac{(A_1 - A_2)}{A_1} * 100 \quad \text{رابطه (۱)}$$

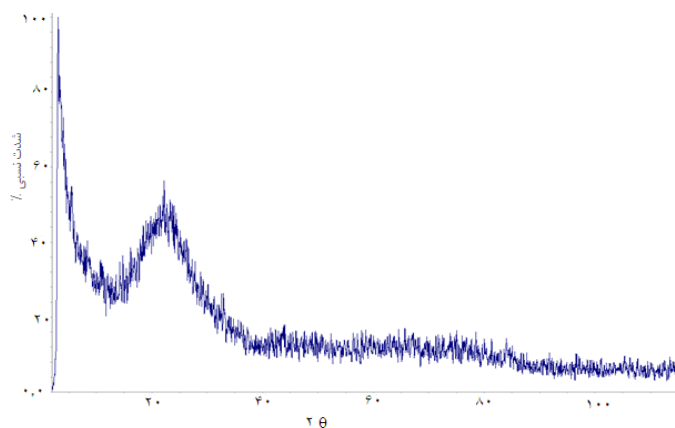
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{W} \quad \text{رابطه (۲)}$$

که در این روابط A_1 میزان جذب اولیه از محلول رنگ، A_2 میزان جذب نهایی از محلول رنگ، R درصد حذف رنگ، C_0 و C_e غلظت اولیه و غلظت نهایی رنگ (mg/l)، V حجم محلول (l)، W جرم جاذب (g) و q_e میزان رنگزای جذب شده توسط جاذب (mg/g) می باشد.

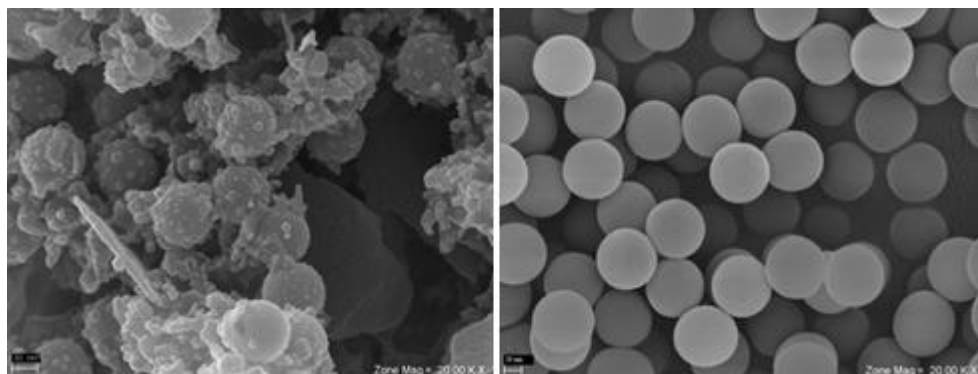
۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱ ساختار شناسی

بمنظور تأیید سنتز نانو ذرات سیلیکا از دستگاه پراش اشعه ایکس استفاده گردید. پیک پهن در محدوده $2\theta = 20$ نشان دهنده وجود ذرات نانو سیلیکا می باشد که در شکل ۳ دیده می شود. مورفولوژی سطح نانوسیلیکا، قبل و بعد از نشانیدن پلی پیرویل توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت. طبق شکل ۴ مشاهده می گردد که نانو ذرات سیلیکا تولید شده کاملاً کروی بوده و از نظر اندازه در محدوده $100-0$ نانومتر قرار می گیرند که این امر کارآمد بودن روش تهیه نانوسیلیکا را تایید می کند. ضمناً با پوشش دهی ذرات نانوسیلیکا با پلیمر پلی پیرویل مشاهده می شود که پلی پیرویل به طور یکنواخت بر روی سطح نانوسیلیکا قرار گرفته است.



شکل ۳- طیف پراش اشعه ایکس از نانو سیلیکا تهیه شده

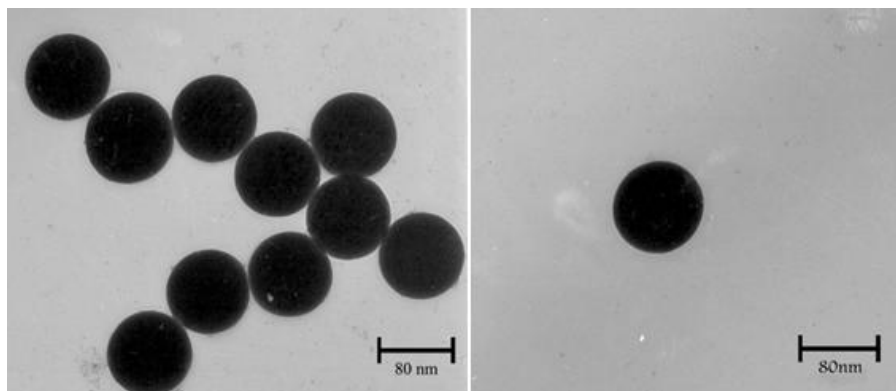


(ب)

(الف)

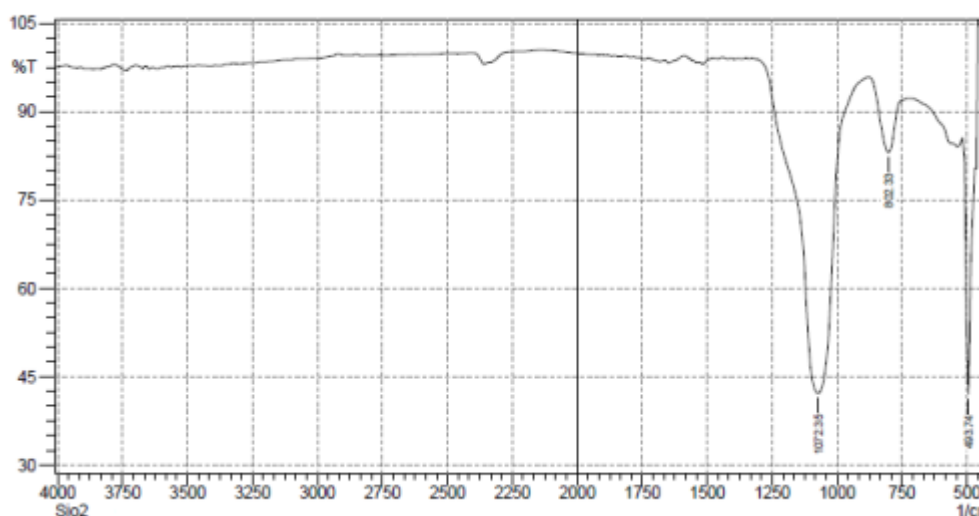
شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (الف) نانو سیلیکا (ب) کامپوزیت پلی پیرویل/ نانو سیلیکا

بمنظور تعیین اندازه نانو ذرات سیلیکا تولید شده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری استفاده شد. همانطور که در شکل ۵ مشاهده می شود، ذرات کاملاً بصورت کروی بوده و اندازه ذرات در محدوده ۱۰۰-۰ نانومتر می باشند که در تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نیز این مورد مشاهده گردید.

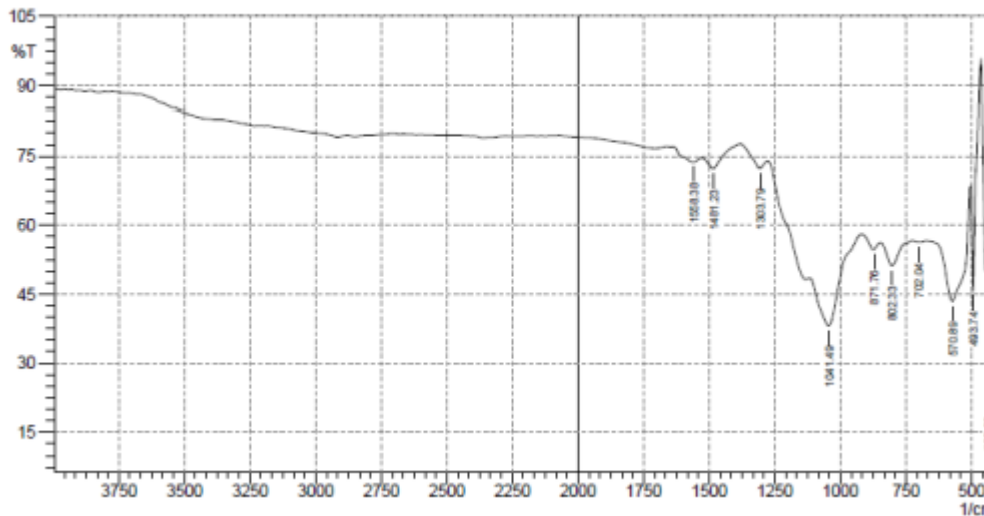


شکل ۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانو سیلیکا تهیه شده

بدلیل تایید بر شکل گیری نانو کامپوزیت پلی پیروول / نانو سیلیکا، از دستگاه طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه در محدوده $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ استفاده شد. با توجه به شکل ۷، پیک ها در 1568 cm^{-1} (بدلیل وجود حلقه پیروول) و 1481 cm^{-1} (بدلیل ارتعاشات کششی پیوند N-C) مشاهده می شوند که همه این موارد اثباتی بر شکل گیری زنجیره های پلیمری پلی پیروول می باشد که زنجیر پلیمری پلی پیروول در شکل ۲ دیده می شود [۸]. در ضمن، پیک شاخص مرتبط با نانو سیلیکا در شکل ۶ (1072 cm^{-1}) که مربوط به ارتعاشات کششی پیوند Si-O-Si می باشد) در شکل ۷ که مرتبط با کامپوزیت می باشد نیز رویت می شود [۸]. که همه این موارد دال بر شکل گیری نانو کامپوزیت پلی پیروول/سیلیکا می باشد.



شکل ۶- طیف مادون قرمز تبدیل فوریه از نانو سیلیکا تهیه شده

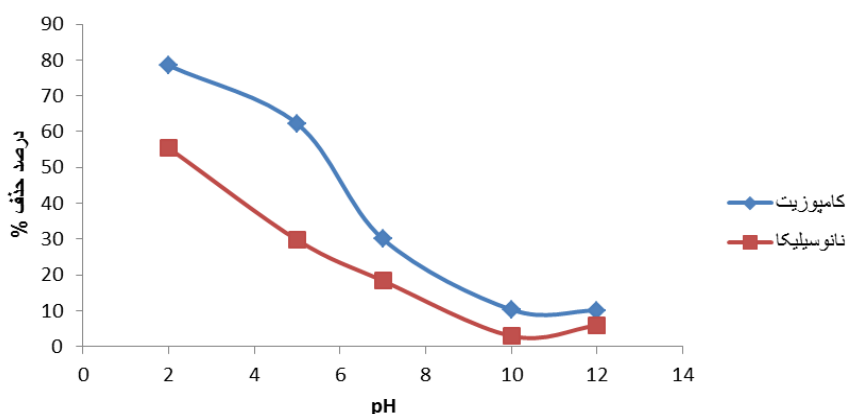


شکل ۷- طیف مادون قرمز تبدیل فوریه از نانو کامپوزیت پلی پیروول / نانو سیلیکا

۲-۳ بهینه سازی پارامترهای موثر بر فرایند جذب

۱-۲-۳ بررسی اثر pH

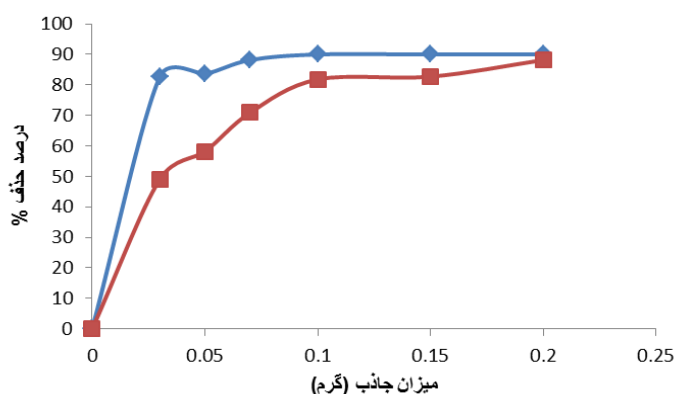
pH یک عامل مهم در فرآیند جذب می باشد. این آزمایش در بازه ۲ تا ۱۲ برای ذرات جاذب (نانو ذرات سیلیکا و کامپوزیت پلی پیروول/ نانو سیلیکا) انجام شد. بررسی ها همانطور که در شکل ۸ مشاهده می شود، نشان دهنده $pH=2$ بعنوان بهترین pH برای این فرایند جذب می باشد. این امر نیز به دلیل پروتونیزه شدن سطح جاذب می باشد. در محیط قلیایی با توجه به شکل ۸ با کاهش جذب برای نانو ذرات سیلیکا و نانو کامپوزیت تهیه شده مواجهیم که این امر بدلیل تولید یون های هیدروکسیل با بار منفی در محیط و ایجاد شارژ منفی بر روی جاذب و در نهایت دافعه بین جاذب و رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ (که یک رنگزای آنیونیک می باشد) و کاهش میزان جذب می گردد. در مقایسه بین دو جاذب مصرفی، می توان مشاهده نمود که نانوکامپوزیت پلی پیروول / نانو سیلیکا دارای جذب رنگ بیشتری به نسبت نانو سیلیکا می باشد که این امر بدلیل وجود گروههای آمین موجود در پلی پیروول است که در محیط های اسیدی پروتونیزه شده و تمایل جذب آن به رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ که یک رنگزای آنیونیک است، افزایش می یابد



شکل ۸- تاثیر pH بر جذب رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ بر روی ذرات جاذب (نانو ذرات سیلیکا و کامپوزیت پلی پیرول / نانو سیلیکا)

۲-۲-۳ بررسی اثر میزان جاذب

بمنظور بهینه کردن میزان جاذب مصرفی در مطالعات، از جاذب (نانو ذرات سیلیکا و کامپوزیت پلی پیرول / نانو سیلیکا) به میزان $2-3 \text{ g/l}$ استفاده شده است. نتایج (شکل ۹) نشان دهنده افزایش میزان جذب ماده رنگزا بر روی جاذب تا میزان 1 g/l جاذب می باشد. این امر بدلیل افزایش سایت های پذیرنده رنگ می باشد. اما با افزایش بیشتر جاذب همانطور که در شکل رویت می شود، جذب افزایش نمی یابد که این امر بدلیل تجمع ذرات جاذب با یکدیگر است. بنابراین میزان بهینه مصرفی جاذب 1 g/l تعیین گردید. در ضمن همانند بخش قبل جذب رنگ توسط نانو کامپوزیت بیشتر از نانوذرات سیلیکا می باشد.

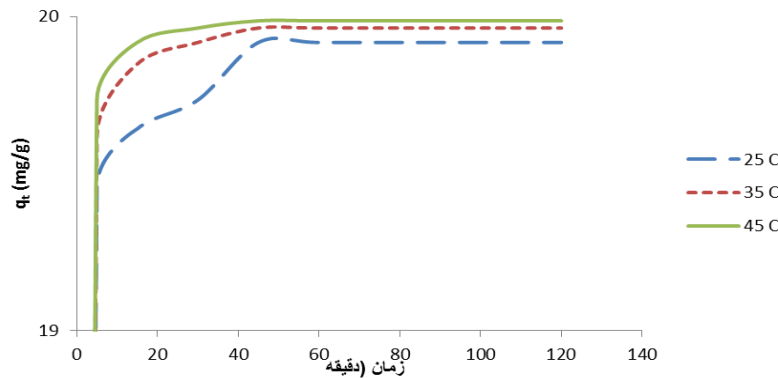


شکل ۹- تاثیر میزان جاذب بر جذب رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸

۲-۲-۳ بررسی اثر زمان تماس

برای بررسی تاثیر زمان بر جذب رنگزا از محدوده زمانی ۵ تا ۱۲۰ دقیقه استفاده شد. همانطور که در شکل ۱۰ مشاهده می شود زمان ۶۰ دقیقه زمان بهینه قرار گرفت، این فرایند در محدوده دمایی (۲۵، ۳۵، ۴۵ درجه سانتیگراد) انجام شد. همانطور

که در شکل ۱۰ مشاهده می شود با افزایش دما جذب نیز افزایش یافته است، که این امر نشان دهنده گرماگیر بودن فرایند جذب می باشد.



شکل ۱۰- تأثیر زمان تماس بر جذب رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ بر روی نانو کامپوزیت پلی پیرول/ نانو سیلیکا

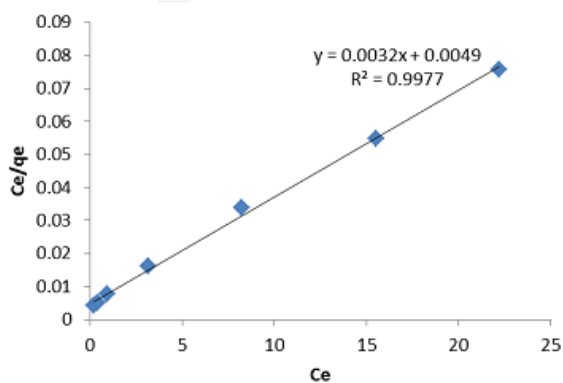
۳-۳ بررسی مطالعات جذب

۳-۳-۱ تعیین ایزوترم جذب

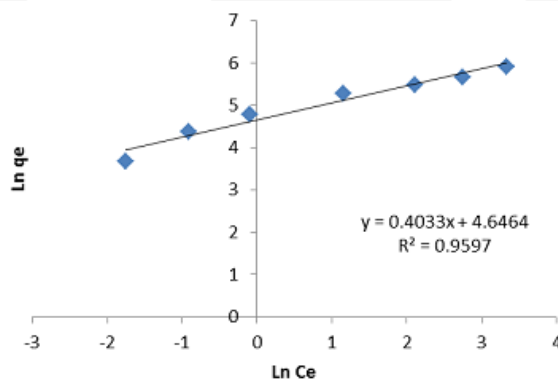
در این بخش برای تعیین نوع ایزوترم جذب از معادلات جذب لانگمیر و فرنلیش استفاده شد که در جدول ۲ معادلات غیر خطی و خطی آنها نشان داده شده است. همانطور که دیده می شود ایزوترم جذب لانگمیر به چهار روش خطی می شود که با توجه به مطالعات پیشین، بیشترین برازش آن متعلق به نوع اول می باشد [۱۱] که از رسم نمودار C_e/q_e بر حسب C_e ضرایب مجهول معادله، q_m بیشترین میزان جذب (mg/g) و k ثابت لانگمیر تعیین گردید که در جدول ۳ گزارش شده است. ضرایب همبستگی بدست آمده از ایزوترم جذب لانگمیر در مقایسه با ایزوترم جذب فرنلیش، نشان دهنده کارامدی و برازش مناسب ایزوترم جذب لانگمیر در این فرایند می باشد. نمودار خطی سازی ایزوترم جذب لانگمیر و فرنلیش در شکل ۱۱ قابل رویت می باشد.

جدول ۲. معادلات ایزوترم جذب لانگمیر و فرنلش

معادله خطی	معادله غیر خطی	نوع ایزوترم
$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{Kq_m}$ $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Kq_m C_e} + \frac{1}{Kq_m}$ $\frac{q_e}{C_e} = Kq_m - Kq_e$ $q_e = q_m - \frac{q_e}{KC_e}$ $\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e$	$q_e = \frac{K C_e q_m}{1 + K C_e}$ $q_e = K C_e^{1/n}$	<p>لانگمیر</p> <p>فرنلش</p>



(ب)



(الف)

شکل ۱۱- نمودار خطی سازی (الف) ایزوترم جذب فرنلش (ب) ایزوترم جذب لانگمیر

جدول ۳. ضرایب بدست آمده از معادلات ایزوترم جذب لانگمیر و فرندلیش

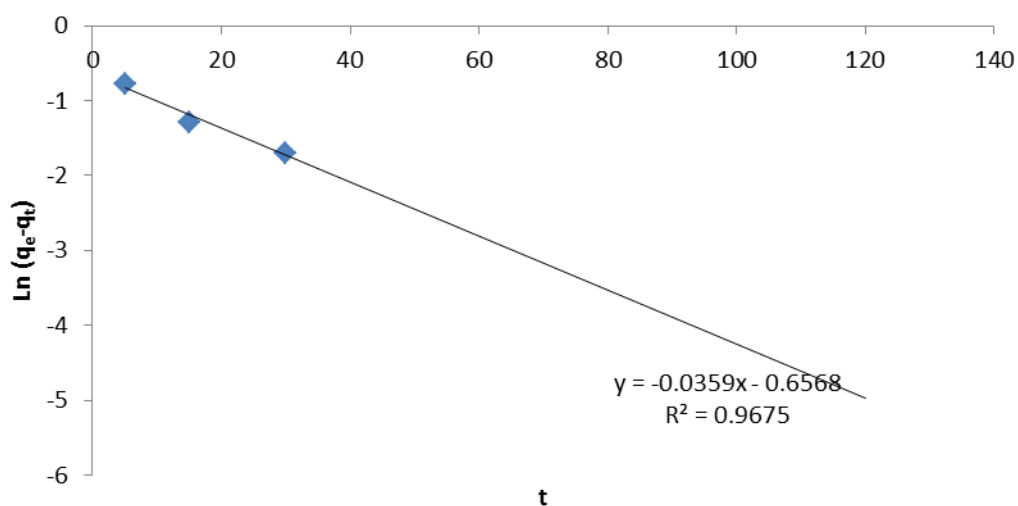
ایزوترم جذب لانگمیر			ایزوترم جذب فرندلیش		
K	q _m	R ²	K	N	R ²
۰/۶۵۳	۳۱۲/۵	۰/۹۹۷	۱۰۴/۲۰۹	۲/۴۸	۰/۹۵۹۷

۲-۳-۳ تعیین سینتیک جذب

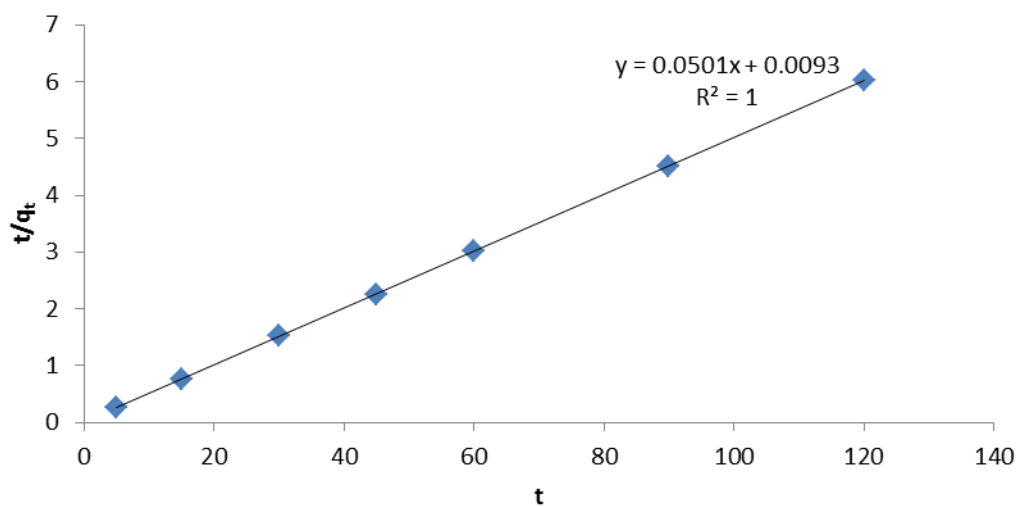
برای تعیین سینتیک جذب از معادلات سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم استفاده شد که در جدول ۴ معادلات غیر خطی و خطی آنها نشان داده شده است. با توجه به نتایج بدست آمده از شکل ۱۲ که در جدول ۵ آمده است، می توان مشاهده نمود که معادله سینتیکی شبه مرتبه دوم دارای ضریب همبستگی بالاتری بوده و برازش مناسب تری را برای داده های آزمایش نشان می دهد.

جدول ۴. معادلات سینتیک جذب شبه مرتبه اول و دوم

معادله خطی	معادله غیر خطی	نوع معادله سینتیک جذب
$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t)$	شبه مرتبه اول
$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2$	شبه مرتبه دوم



(الف)



(ب)

شکل ۱۲- نمودار خطی سازی معادلات (الف) سینتتیک جذب شبه مرتبه اول (ب) سینتتیک جذب شبه مرتبه دوم

جدول ۵، ضرایب معادلات سینتتیک جذب شبه مرتبه اول و دوم

شبه مرتبه دوم			شبه مرتبه اول		
k_2	q_e	R^2	k_1	q_e	R^2
۰/۲۷	۱۹/۹۶	۱	۰/۰۳۵۹	۰/۵۲	۰/۹۶۷۵

۲-۳-۳ تعیین پارامترهای ترمودینامیکی جذب

بمنظور مطالعه ترمودینامیک جذب رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ بر روی نانو کامپوزیت پلی پیروول / نانو سیلیکا، پارامترهای ترمودینامیکی جذب اعم از تغییرات در انرژی آزاد گیبس (ΔG°)، آنتالپی (ΔH°) و آنتروپی (ΔS°) تعیین شده است. تغییرات انرژی آزاد گیبس را می توان توسط روابط (۳) و (۴) محاسبه نمود.

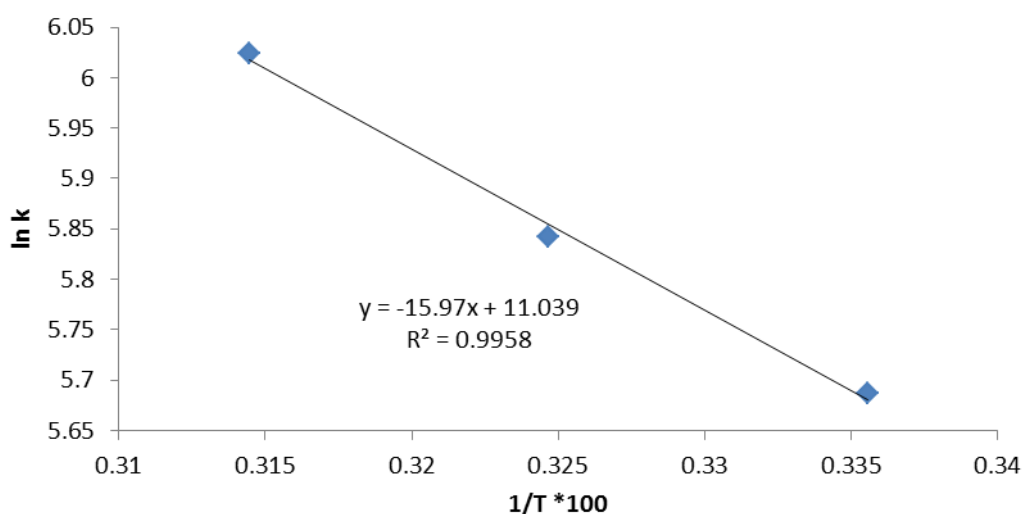
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad \text{رابطه (۳)}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad \text{رابطه (۴)}$$

از برابر قرار دادن روابط ۳ و ۴ به رابطه ۵ می رسیم که با رسم نمودار $\ln k$ بر حسب $1/T$ (شکل ۱۳) از شیب و عرض از مبدأ، تغییرات آنتالپی (ΔH°) و تغییرات آنتروپی (ΔS°) تعیین می شوند، که در جدول ۶ گزارش شده اند. با توجه به مثبت بودن تغییرات آنتالپی می توان دریافت که فرآیند جذب رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ بر روی نانوکامپوزیت پلی پیروول / نانو سیلیکا، یک فرآیند گرماگیر می باشد و با منفی بودن تغییرات انرژی آزاد گیبس می توان دریافت که فرآیند خودبخودی است.

$$\ln K = \Delta S/R - \Delta H/RT \quad \text{رابطه (۵)}$$

که در این روابط R ثابت گازها، T دما بر حسب کلون و K نسبت رنگزای جذب شده توسط جاذب به رنگزای باقیمانده در محلول می باشد.



شکل ۱۳- نمودار خطی $\ln k$ نسبت به $1/T$ برای تعیین پارامترهای ترمودینامیکی

جدول ۶. پارامترهای ترمودینامیکی جذب رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ توسط نانو کامپوزیت پلی پیروول / نانوسیلیکا

$\Delta S(\text{J/mol K})$	$\Delta H(\text{KJ/mol})$	$\Delta G(\text{KJ/mol})$	$K(\text{I/mol})$	دما (°C)
		-۱۴/۰۹	۲۹۴/۸۰	۲۵
۹۱/۷۷	۱۳/۳۸	-۱۴/۹۶	۳۴۴/۳۶	۳۵
		-۱۵/۹۳	۴۱۳/۱۴	۴۵

۴- نتیجه گیری

در این مطالعه با استفاده از تترا اتیل ارتو سیلیکات، نانو سیلیکا سنتز شد. در ادامه نانوکامپوزیت پلی پیروول/نانو سیلیکا سنتز و به عنوان جاذب برای جذب رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ از محیط های آبی بکار گرفته شد. خصوصیات ساختاری جاذب تهیه شده با پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی، میکروسکوپ الکترونی عبوری و طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه بررسی شد. نتایج بدست آمده از این بخش نشان دهنده تهیه نانوکامپوزیتی یکنواخت می باشد. پارامتر های موثر بر روی فرآیند جذب مانند: اثر pH، اثر زمان، اثر دما و اثر میزان جاذب مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان دهنده کارآمدی جاذب تهیه شده می باشد. شرایط بهینه بدست آمده عبارت است از: $\text{pH} = ۲$ ، زمان ۶۰ دقیقه و میزان جاذب ۰/۱ گرم می باشد. برای تعیین نوع ایزوترم جذب از معلات جذب لانگمیر و فرنلیش استفاده شد که نتایج نشان دهنده برازش مناسب ایزوترم جذب لانگمیر برای داده های آزمایش می باشد. برای تعیین معادله سینتیک جذب از معادلات شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم استفاده شد. نتایج در این بخش کارآمدی معادله سینتیک شبه مرتبه دوم را نشان می دهد. پارامتر های ترمودینامیکی جذب، شامل تغییرات انرژی آزاد گیبس، تغییرات آنتالپی و تغییرات آنتروپی تعیین گردیدند. منفی بودن انرژی آزاد گیبس و مثبت بودن آنتالپی نشان دهنده خودبخودی و گرماگیر بودن فرایند جذب می باشد. در پایان، بیشترین میزان جذب رنگ توسط نانوکامپوزیت تهیه شده که در مدل لانگمیر ۳۱۲/۵ بوده در جدول ۷ با مطالعات پیشین که توسط محققین مختلف انجام شده، مقایسه گردید. همانطور که مشاهده می شود، بیشترین میزان جذب بدست آمده در این پژوهش در مقایسه با سایر جاذب ها، بسیار قابل توجه می باشد که این امر دلیل دیگر بر کارآمدی نانوکامپوزیت سنتز شده می باشد.

جدول ۷. ظرفیت جذب جاذب های مختلف در جذب رنگ راکتیو

منبع	ظرفیت جذب (mg/g)	رنگ	نوع جاذب
[۱۰]	۴۵/۴۵۴	راکتیو قرمز ۱۹۸	نانو کامپوزیت پلی آنیلین/ Fe_3O_4
[۱۲]	۱۶/۹۵	راکتیو قرمز ۱۹۸	پودر ضایعات ذرت
[۱۳]	۴۱/۵	راکتیو قرمز ۱۴۱	کربن فعال
[۱۴]	۱۴/۰۸	راکتیو سیاه ۵	کربن فعال
[۱۵]	۳۵/۷	رمازول سیاه بی	ضایعات گیاه پنبه
این پژوهش	۳۱۲/۵	راکتیو قرمز ۱۹۸	نانو کامپوزیت پلی پیروول/ نانوسیلیکا

۵- مراجع

- [1] F. Esther, T. Cserhati, and G. Oros, *Environment international*, **30** (2004) 953.
- [2] I. A. W. Tan, A. La Ahmad, and B. H. Hameed, *Journal of Hazardous Materials*, **154** (2008) 337.
- [3] N. Dizge, *Journal of Hazardous Materials*, **150** (2008) 737.
- [4] P. Caizares, F. Martínez, C. Jiménez, *Environmental science technology*, **40** (2006) 6418.
- [5] V. K. Gupta, A. Mittal, L. Krishnan, V. Gajbe, *Separation and Purification Technology*, **40** (2004) 87.
- [6] D. Zareyee, H. A. Tayebi, and H. Javadi, *Iranian Journal of Organic Chemistry*, **4** (2012) 799.
- [7] H. Javadian, F. Ghorbani, H. A. Tayebi, S. M. Hosseini Asl, *Arabian Journal of Chemistry*, **8** (2015) 837.
- [8] M. Shafiabadi, A. Dashti, H. A. Tayebi, *Synthetic Metals*, **212** (2016) 154.
- [9] M. Shabandokht, E. Binaeian, & H. A. Tayebi, *Desalination and Water Treatment*, (2016) 1.
- [10] H. A. Tayebi, Z. Dalirandeh, A. Shokuhi Rad, A. Mirabi, E. Binaeian, *Desalination and Water Treatment* (2016) 1.
- [11] H. A. Tayebi, M. E. Yazdanshenas, A. Rashidi, R. Khajavi, & M. Montazer, *Journal of Engineered Fabrics & Fibers*, **10** (2015) 1.
- [12] M. Dehviri, M. T. Ghaneian, F. Fallah, M. Sahraee, B. Jamshidi, *J. Community Health Res. 1* (2013) 153.
- [13] P. Leechart, W. Nakbanpote, P. Thiravetyan, *J. Environ. Manage.* **90** (2009) 912.
- [14] A. H. Mahvi, B. Heibati, A. R. Yari, N. Vaezi, *Res. J. Chem. Environ.* **16** (2012) 26.
- [15] O. Tunc, H. Tanaci, Z. Aksu, *J. Hazard. Mater.* **163** (2009) 187.

