

کاربرد نانوکامپوزیت مغناطیسی نانولوله کربنی چند دیواره جهت حذف رنگ سبز مستقیم ۲۶ از محلول‌های آبی: مدل‌سازی سطح پاسخ و مطالعات سینتیکی

شیدا شوکتی، فریبا صفا*

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد رشت، دانشگاه آزاد اسلامی، رشت، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۷/۰۲

تاریخ تصحیح: ۹۶/۰۷/۰۱

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۴/۰۷

چکیده

در این مطالعه، از نانوکامپوزیت مغناطیسی نانولوله کربنی چند دیواره^۱ ($mMWCNT$) به عنوان جاذب جهت حذف رنگ سبز مستقیم ۲۶ ($DG 26$) استفاده شد. بهینه‌سازی فرایند، به روش مدل‌سازی سطح پاسخ و بر اساس اجرای طرح آزمایشی باکس-بنکن انجام شد. مقدار جاذب ($1-3 \text{ g L}^{-1}$)، pH ($2/5-8/5$) و زمان تماس ($25-45$ دقیقه) به عنوان متغیرهای آزمایشی و بازده حذف رنگ، به عنوان پاسخ در نظر گرفته شدند. نتایج آنالیز رگرسیونی نشان داد که داده‌های تجربی فرایند حذف رنگ، با یک مدل مرتبه دوم با ضریب تعیین $0/9823$ و $p < 0/0001$ مطابقت خوبی دارند. شرایط بهینه فرایند، با استفاده از مدل مرتبه دوم به صورت: مقدار جاذب $2/80 \text{ g L}^{-1}$ ، $pH = 2/53$ و زمان تماس $42/33$ دقیقه پیش‌بینی شد که منجر به بازده حذف $99/18\%$ گردید. مطالعات نشان داد که جذب سطحی $DG 26$ بر روی $mMWCNT$ از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند.

کلمات کلیدی: سبز مستقیم ۲۶، نانوکامپوزیت مغناطیسی، روش سطح پاسخ، جذب سطحی.

۱- مقدمه

آلودگی منابع آب، یکی از مسائل مهم زیست محیطی در دنیای مدرن محسوب می‌شود. ورود حجم زیاد پساب صنایع مختلف به منابع آب، به مشکل تأمین آب سالم دامن زده و تصفیه این پساب‌ها را قبل از ورود به طبیعت ضروری می‌سازد. رنگ‌ها از جمله عوامل اصلی آلاینده منابع آب می‌باشند که به طور گسترده در صنایعی همچون نساجی، داروسازی، چرم، کاغذ و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرند. بسیاری از این رنگ‌ها و متابولیت‌های آنها سمی و سرطان‌زا بوده و به دلیل پایداری زیاد، به مدت طولانی در محیط باقی می‌مانند [۱ و ۲]. علاوه بر این، ورود رنگ‌ها به منابع آب موجب کاهش نفوذ نور و اختلال در فرآیند فتوسنتز و چرخه‌ی حیات میکروارگانیسم‌های آبی می‌شود [۳-۵].

جذب سطحی به دلیل برخورداری از مزایایی همچون کارایی بالا، هزینه کم و قابلیت اجرای آسان، معروفترین روش حذف رنگ از محلول‌های آبی محسوب می‌گردد [۶]. در سال‌های اخیر، کاربرد نانولوله‌های کربنی چند دیواره به عنوان جاذب جهت حذف رنگ از محلول‌های آبی، توجه محققین را به خود جلب کرده است [۱۳-۷]. ویژگی‌های استثنایی همچون اندازه کوچک، ساختار توخالی لایه‌ای و مساحت سطح ویژه زیاد، نانولوله‌های کربنی چند دیواره را به جاذب‌هایی کارآمد برای حذف رنگ‌ها تبدیل کرده است [۱۴ و ۱۵]. با این وجود، مشکل جداسازی نانولوله‌های کربنی از محلول‌های آبی و آلودگی ناشی از پسماند آنها، چالشی جدی در استفاده از این نوع جاذب محسوب می‌شود. تهیه نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی نانولوله‌های کربنی چند دیواره، روشی مؤثر جهت غلبه بر مشکل جداسازی آنها از محلول‌های آبی محسوب می‌گردد که امکان تصفیه سریع حجم زیادی از آبهای آلوده به رنگ را تنها با اعمال یک میدان مغناطیسی خارجی و بدون ایجاد آلودگی ثانوی فراهم می‌نماید [۱۶].

بهینه‌سازی شرایط حذف رنگ به روش جذب سطحی مستلزم بررسی اثر فاکتورهای آزمایشی بر بازده فرایند حذف است. مدل‌سازی سطح پاسخ^۱، تکنیکی آماری است که به وسیله آن می‌توان با انجام نظام‌مند تعداد محدودی آزمایش، علاوه بر کسب اطلاعاتی در مورد میزان تأثیر متغیرهای آزمایشی بر پاسخ، شرایط بهینه عملیاتی را نیز پیش‌بینی نمود [۱۷]. تا کنون، از تکنیک مدل‌سازی سطح پاسخ جهت بهینه‌سازی شرایط حذف تعدادی از رنگ‌ها به روش جذب سطحی استفاده شده است [۲۰-۱۸]. در این تحقیق، از روش مدل‌سازی سطح پاسخ جهت بهینه‌سازی شرایط حذف رنگ سبز مستقیم ۲۶ از محلول‌های آبی با استفاده از جاذب mMWCNT، استفاده شد. به این منظور، طرح آزمایشی باکس-بنکن^۲ (BBD) که یکی از پرکاربردترین طرح‌های سطح پاسخ [۲۱] می‌باشد، اجرا گردید و اثر فاکتورهای آزمایشی مقدار جاذب، pH و زمان تماس با جاذب، بر بازده فرایند حذف ارزیابی شد. نتایج حاصل از اجرای BBD، جهت تخمین درصد سهم فاکتورهای آزمایشی و برهم‌کنش‌های آنها در پاسخ و همچنین، تعیین شرایط بهینه عملکرد به کار رفتند. سرانجام، سینتیک فرایند جذب رنگ سبز مستقیم ۲۶ بر سطح mMWCNT نیز مورد مطالعه قرار گرفت.

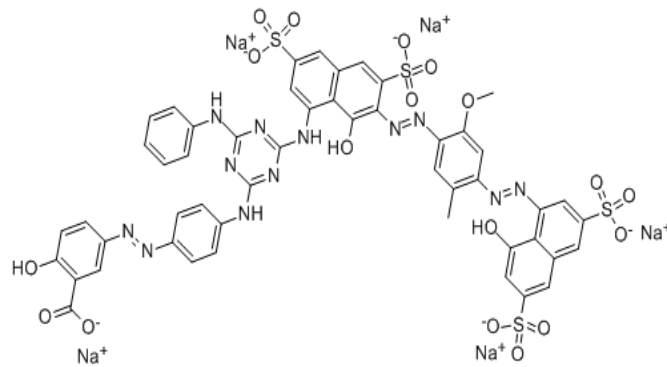
۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد مصرفی

نانولوله کربنی چند دیواره (۹۸٪) با قطر خارجی ۲۰-۱۵ نانومتر، از شرکت نانوسانی ایران و سایر مواد شیمیایی با خلوص تجزیه‌ای، از شرکت مرک آلمان خریداری شدند و بدون خالص‌سازی مجدد مورد استفاده قرار گرفتند. محلول ذخیره سبز مستقیم ۲۶ ($C_{50}H_{33}N_{12}Na_5O_{18}S_4$) با غلظت 1000 mg L^{-1} در آب مقطر تهیه شد و جهت تهیه محلول‌های آزمایشی مورد استفاده قرار گرفت. شکل ۱، ساختار رنگ DG۲۶ را نشان می‌دهد.

¹ Response surface modeling

² Box-Behnken experimental design



شکل ۱- ساختار شیمیایی سبز مستقیم ۲۶

۲-۲- دستگاهها

اندازه‌گیری غلظت رنگ، با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر فرابنفش-مرئی (UV-Vis) مدل Milton Roy 601 ساخت آمریکا و تعیین pH محلولها به وسیله دستگاه pH متر مدل Jenway 3305 ساخت آلمان انجام شد. جهت تعیین مشخصات جاذب، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Philips X130 و طیف‌سنج پراش پرتو ایکس (XRD) مدل Philips 1830 با تابش $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0.1541 \text{ nm}$) ساخت هلند استفاده شد. دستگاه همزن مغناطیسی مدل IKA RH basic2 ساخت آلمان برای هم‌زدن محلولها و آهنربای ۱/۴ تسلا برای جداسازی جاذب مغناطیسی از محلولها به کار رفت.

۲-۳- طراحی باکس بنکن برای بهینه‌سازی فرایند حذف رنگ

طراحی فرایند حذف رنگ DG۲۶ به وسیله mMWCNT بر اساس روش باکس-بنکن و با استفاده از نرم افزار Design Expert [۲۲] انجام شد. جهت بهینه‌سازی شرایط، اثر فاکتورهای آزمایشی مقدار جاذب، pH و زمان تماس با جاذب به عنوان متغیرهای مستقل، بر بازده حذف DG۲۶ (پاسخ) مورد مطالعه قرار گرفت. جدول ۱، فاکتورهای آزمایشی مورد مطالعه و سطوح واقعی و کددار شده آنها را نشان می‌دهد.

جدول ۱. فاکتورهای آزمایشی مورد مطالعه و سطوح واقعی و کد دار شده آنها

سطح فاکتور			نماد	فاکتور آزمایشی
-۱	۰	+۱		
۱	۲	۳	A	مقدار جاذب (g L^{-1})
۲/۵	۵/۵	۸/۵	B	pH
۲۵	۳۵	۴۵	C	زمان تماس با جاذب (min)

۴-۲- تهیه جاذب

جهت سنتز نانو جاذب مغناطیسی، از روش هم‌رسوبی [۲۳] در حضور نانولوله‌های کربنی چند دیواره استفاده شد. به این منظور، ۵۰ میلی‌لیتر از محلول محتوی ۳/۶۰ گرم کلرید آهن (II)، ۹/۷۴ گرم کلرید آهن (III) و ۱ میلی‌لیتر اسید کلریدریک ۳۷ درصد، تهیه و به همرا ۱/۸ گرم از نانولوله‌های کربنی چند دیواره به یک بالون سه دهانه انتقال داده شد. سپس، ۲۵۰ میلی‌لیتر محلول آمونیاک ۱/۵ مولار تحت اتمسفر گاز آرگون به تدریج به محتویات بالون اضافه شد. طی سنتز، دما در محدوده ۸۰-۹۰ درجه سانتیگراد تنظیم شد و سرعت هم‌زدن، ۵۰۰-۴۰۰ دور بر دقیقه بود. هم‌زدن مخلوط واکنش تا ۱۵ دقیقه پس از اتمام آمونیاک ادامه یافت و سپس، نانوکامپوزیت سنتز شده به وسیله آهنربا جداسازی و پس از سه بار شستشو با آب مقطر و اتانول، به مدت ۱۲ ساعت در آون با دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد.

۵-۲- روش انجام آزمایش‌ها

آزمایش‌ها بر اساس ماتریس BBD (جدول ۲) و با ترتیبی تصادفی انجام شدند. در کلیه آزمایش‌ها، از ۵۰ میلی‌لیتر محلول رنگ DG۲۶ با غلظت 100 mg L^{-1} استفاده شد. قبل از انجام هر آزمایش، جذب محلول در طول موج بیشینه جذب رنگ (۶۲۰ نانومتر) اندازه‌گیری شد. سپس، آزمایش مورد نظر مطابق شرایط ذکر شده در جدول ۲ انجام گردید و پس از جداسازی جاذب به وسیله آهنربا و اندازه‌گیری مجدد جذب محلول، بازده حذف رنگ (Y) با استفاده از معادله زیر محاسبه شد.

$$Y (\%) = \left[\frac{C_o - C_t}{C_o} \right] \times 100 \quad (1)$$

که C_o ، غلظت اولیه و C_t ، غلظت باقی‌مانده رنگ (هر دو بر حسب mg L^{-1}) پس از گذشت زمان t (دقیقه) از تماس با جاذب می‌باشد که با استفاده از منحنی کالیبراسیون و مقادیر جذب اندازه‌گیری شده قابل محاسبه‌اند.

جدول ۲. ماتریس BBD و پاسخ‌ها برای فرایند حذف رنگ DG۲۶ به وسیله mMWCNT

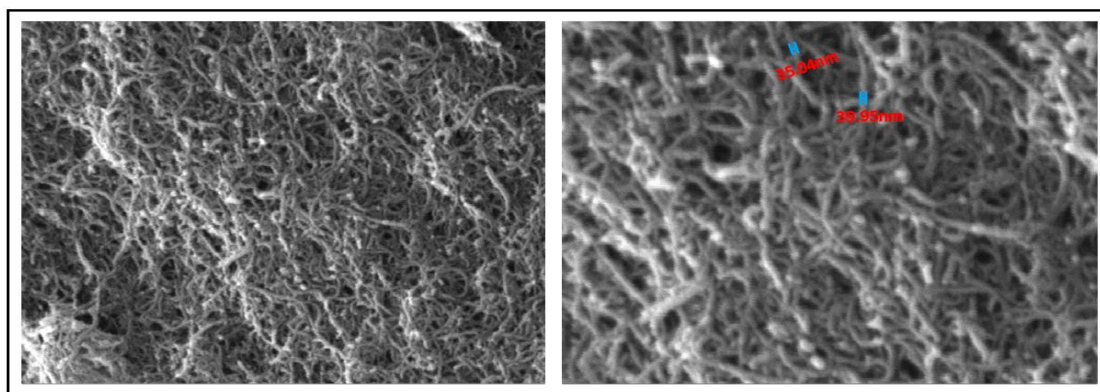
شماره آزمایش	A (g L^{-1})	B	C (min)	درصد حذف رنگ
۱	-۱	-۱	۰	۶۸/۲۳
۲	+۱	-۱	۰	۹۸/۲۳
۳	-۱	+۱	۰	۴۹/۵۲
۴	+۱	+۱	۰	۹۵/۱۹
۵	-۱	۰	-۱	۴۵/۲۰
۶	+۱	۰	-۱	۹۲/۶۸
۷	-۱	۰	+۱	۵۵/۰۰
۸	+۱	۰	+۱	۹۷/۵۵
۹	۰	-۱	-۱	۹۷/۴۱
۱۰	۰	+۱	-۱	۶۶/۸۳
۱۱	۰	-۱	+۱	۹۵/۷۱
۱۲	۰	+۱	+۱	۸۶/۱۷
۱۳	۰	۰	۰	۸۲/۹۱

۸۳/۲۲	.	.	.	۱۴
۸۷/۵۱	.	.	.	۱۵
۸۳/۱۴	.	.	.	۱۶
۸۳/۲۸	.	.	.	۱۷

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تعیین مشخصات نانو کامپوزیت مغناطیسی

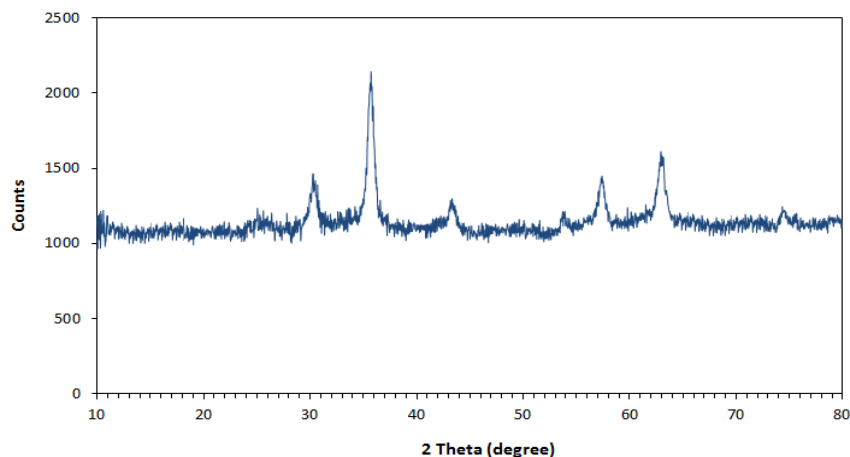
مشخصات mMWCNT سنتز شده، با استفاده از تصویر SEM و الگوی XRD مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر SEM در شکل ۲، به وضوح مورفولوژی سطح و اندازه ذرات تشکیل دهنده نانو کامپوزیت مغناطیسی را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، قطر نانولوله‌های کربنی چند دیواره پوشش یافته با نانو ذرات اکسید آهن، در حدود ۴۰ nm می‌باشد.



شکل ۲- تصاویر SEM نانو کامپوزیت مغناطیسی سنتز شده با بزرگنمایی ۳۰۰۰۰ (سمت چپ) و ۶۰۰۰۰ (سمت راست)

شکل ۳ نیز الگوی پراش پرتو X را برای mMWCNT نشان می‌دهد. پیک‌های واقع در موقعیت‌های $30/3$ ، $35/7$ ، $43/3$ ، $53/7$ ، $57/3$ ، $62/9$ و $74/4$ درجه، حضور نانو ذرات مگنتیت^۱ (Fe_3O_4) در ساختار نانو کامپوزیت را تأیید می‌کند [۲۴]. پیک‌های پراش واقع در موقعیت‌های 2θ برابر با $43/3$ (مشترک با مگنتیت) و $26/2$ درجه نیز مشخصه نانو لوله کربنی می‌باشند [۲۵] که شدت کم پیک اخیر به دلیل پوشیده شدن سطح نانولوله‌های کربنی چند دیواره با نانوذرات مگنتیت می‌باشد.

^۱ Magnetite



شکل ۳- طیف پراش پرتو X برای mMWCNT

۳-۲- معادله چند جمله‌ای مرتبه دوم و تجزیه و تحلیل آماری آن

بر اساس نتایج حاصله، رابطه کمی بین پاسخ (درصد حذف DG۲۶) و مقادیر کددار شده فاکتورهای آزمایشی را می‌توان به وسیله معادله چند جمله‌ای مرتبه دوم نشان داد:

$$Y = 84/01 + 20/71 A - 7/73 B + 4/04 C + 3/92 AB - 1/23 AC + 5/26 BC - 10/07 A^2 + 3/85 B^2 - 1/33 C^2 \quad (2)$$

ضریب تعیین (R^2) برای مدل ۰/۹۸۲۴ بود که نشان می‌دهد بیش از ۹۸ درصد از واریانس در داده‌های تجربی بازده حذف رنگ، به وسیله مدل مرتبه دوم قابل توصیف است. ضریب تعیین تعدیل شده مدل (R_a^2) نیز ۰/۹۵۹۷ به دست آمد که نزدیکی آن به R^2 ، توان بالای مدل را جهت توصیف رابطه کمی بین متغیرهای آزمایشی و بازده فرایند حذف تأیید می‌کند. به منظور بررسی شایستگی و معنی‌دار بودن آماری^۱ مدل مرتبه دوم، از آنالیز واریانس (ANOVA) استفاده شد (جدول ۳). پارامتر آماری سطح احتمال نشان داد که مدل ایجاد شده، از سطح معنی‌داری ۹۹/۹۹ درصد برخوردار است. پارامتر عدم انطباق^۲ (LOF) نیز در سطح اطمینان ۹۵٪ معنی‌دار نمی‌باشد که تأییدی بر صحت مدل به دست آمده می‌باشد.

جدول ۳. نتایج آنالیز واریانس مدل مرتبه دوم

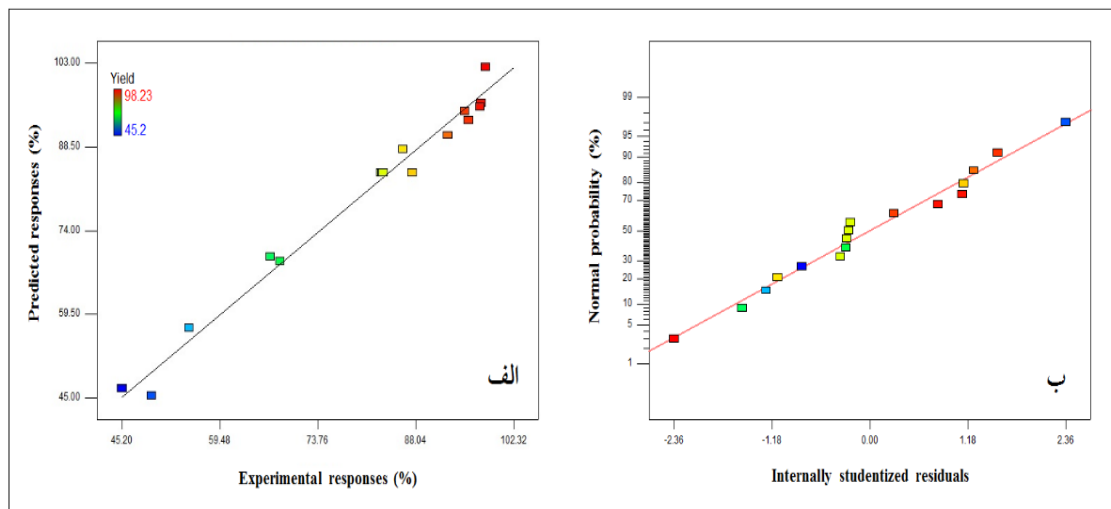
p	میانگین مربعات	درجه آزادی	مجموع مربعات	منبع تغییرات
<۰/۰۰۰۱	۵۲۲/۷۵۰	۹	۴۷۰۴/۷۴۷	مدل
<۰/۰۰۰۱	۳۴۳۲/۰۶۱	۱	۳۴۳۲/۰۶۱	A
۰/۰۰۰۴	۴۷۸/۴۸۷	۱	۴۷۸/۴۸۷	B
۰/۰۱۳۳	۱۳۰/۴۹۲	۱	۱۳۰/۴۹۲	C
۰/۰۵۸۷	۶۱/۳۸۷	۱	۶۱/۳۸۷	AB
۰/۵۰۰۸	۶/۰۷۶	۱	۶/۰۷۶	AC

^۱ Statistical significance

^۲ Lack of fit

۰/۰۱۹۱	۱۱۰/۶۷۰	۱	۱۱۰/۶۷۰	BC
۰/۰۰۰۶	۴۲۷/۰۵۳	۱	۴۲۷/۰۵۳	A ²
۰/۰۵۷۰	۶۲/۴۵۹	۱	۶۲/۴۵۹	B ²
۰/۴۵۶۶	۷/۴۸۷	۱	۷/۴۸۷	C ²
	۱۲/۰۶۲	۷	۸۴/۴۳۵	باقیمانده
۰/۰۵۸۳	۲۳/۰۲۰	۳	۶۹/۰۶۰	LOF
	۳/۸۴۳	۴	۱۵/۳۷۴	خطای خالص
		۱۶	۴۷۸۹/۱۸۱	مقدار کل

جهت اطمینان از کیفیت مدل پیشنهادی می‌توان از پیش‌گویی پاسخ نقاط آزمایشی و آنالیز باقیمانده‌ها نیز استفاده نمود. شکل ۴- الف، نمودار پاسخ‌های پیش‌بینی شده به وسیله مدل در مقابل پاسخ‌های تجربی را برای سیستم mMWCNT-DG۲۶ نشان می‌دهد. نزدیکی نقاط به خط راست با زاویه ۴۵ درجه در این شکل، بیانگر صحت پیش‌بینی پاسخ‌ها به وسیله مدل سطح پاسخ است. نمودار احتمال نرمال برای باقی‌مانده‌های برآورد شده به وسیله مدل (شکل ۴-ب) نیز عدم وجود خطای سیستماتیک در توسعه مدل مرتبه دوم را تأیید می‌کند.



شکل ۴- الف) مقادیر پاسخ‌های پیش‌بینی شده به وسیله مدل مرتبه دوم در مقابل مقادیر تجربی، و ب) نمودار احتمال نرمال برای باقیمانده‌های برآورد شده با مدل مرتبه دوم برای حذف رنگ DG۲۶ به وسیله mMWCNT

جهت مقایسه اثر فاکتورهای مختلف بر بازده فرایند حذف رنگ DG۲۶ به وسیله mMWCNT، از ضرایب مدل مرتبه دوم استفاده شد. بدیهی است، هر چه ضریب فاکتوری بزرگتر باشد اثر آن فاکتور بر پاسخ نیز بیشتر خواهد بود. بر این اساس، ترتیب اثر فاکتورها بر بازده فرایند حذف DG۲۶ به صورت زیر می‌باشد:

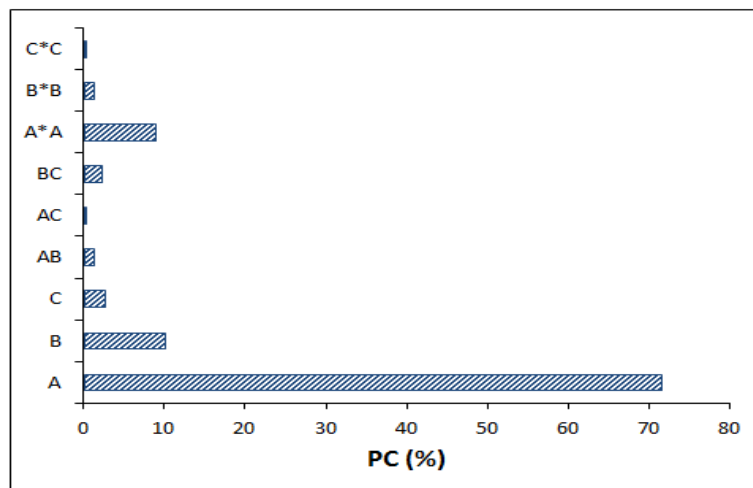
$$A > A^2 > B > BC > C > AB > B^2 > C^2 > AC$$

مقادیر پارامتر آماری p گزارش شده در جدول ۳ نیز نشان می‌دهند که اثر فاکتورهای A، A² و B بر بازده فرایند حذف DG۲۶، از سطح معنی‌داری بسیار بالایی (>۰.۹۹) برخوردار است.

جهت تخمین میزان سهم پارامترهای مدل در بازده فرایند حذف، درصد سهم (PC) هر پارامتر با استفاده از نتایج ANOVA (جدول ۳) و به وسیله رابطه زیر محاسبه شد [۲۶].

$$PC = \frac{SS}{\sum SS} \times 100 \quad (۳)$$

که SS، مجموع مربعات برای عبارت مورد نظر و مخرج کسر، مجموع مقادیر SS برای کلیه عبارات مدل است. در شکل ۵، مقادیر PC فاکتورهای آزمایشی و برهم‌کنش‌های آنها با یکدیگر مقایسه شده‌اند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، مقدار جاذب با PC=۷۷/۷۷ و پس از آن، pH با PC=۱۰/۱۵، از بیشترین سهم در بازده فرایند حذف رنگ به وسیله mMWNT برخوردار بودند و کمترین درصد سهم، به فاکتور مرتبه دوم C² (PC=۰/۱۶) و برهم‌کنش دو فاکتوری AC (PC=۰/۱۳) تعلق داشت.

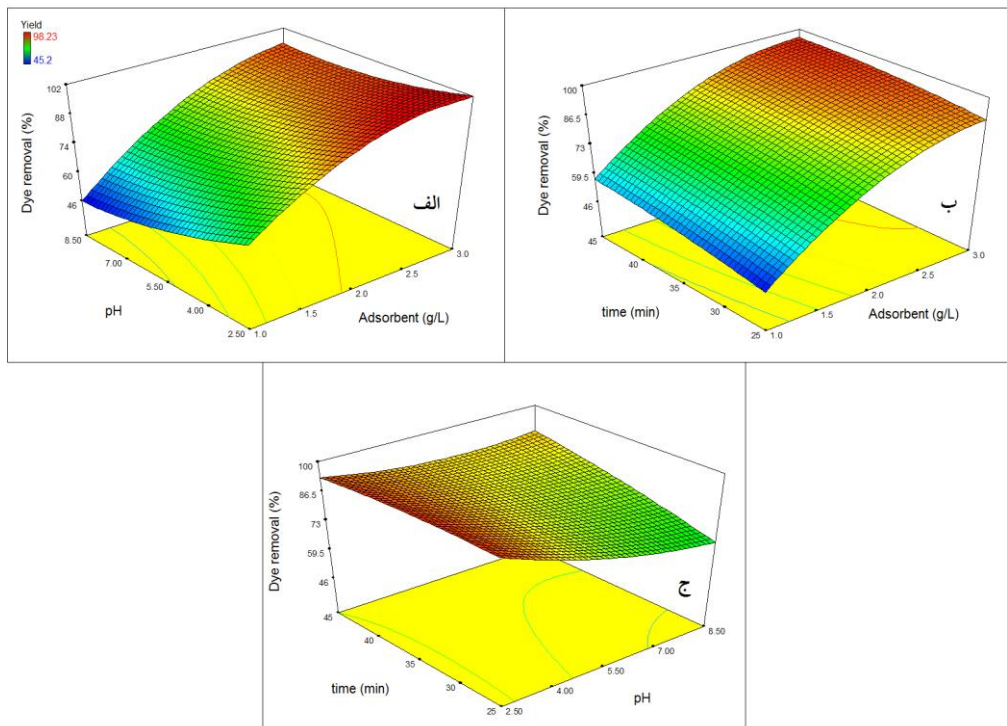


شکل ۵- درصد سهم فاکتورهای آزمایشی در کارایی حذف رنگ DG۲۶ به وسیله mMWNT

۳-۳- اثر برهم‌کنش بین فاکتورهای آزمایشی بر بازده حذف رنگ DG۲۶ به وسیله mMWNT

به منظور بررسی اثر برهم‌کنش‌های دو فاکتوری بر بازده حذف رنگ DG۲۶ به وسیله نانو کامپوزیت مغناطیسی، از رسم نمودارهای سه بعدی سطح پاسخ استفاده شد. شکل ۶-الف، نمودار سطح پاسخ را برای برهم‌کنش دو فاکتوری مقدار جاذب و pH، به ازای زمان تماس ۳۵ دقیقه نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، بازده حذف رنگ به وسیله نانوجاذب مغناطیسی با افزایش مقدار جاذب افزایش می‌یابد که علت آن را می‌توان به تعداد بیشتر مکان‌های فعال سطح جاذب برای جذب مولکول‌های رنگ نسبت داد. همچنین، شکل ۶-الف نشان می‌دهد که کاهش pH محلول موجب افزایش بازده فرایند

حذف می‌شود. به طور کلی، اثر pH بر جذب رنگ‌ها بر سطح هر جاذب را می‌توان به وسیله دو مکانیسم شامل برهم‌کنش‌های الکتروستاتیک و برهم‌کنش‌های شیمیایی بین جاذب و مولکول‌های رنگ توضیح داد [۲۷]. در صورت وجود برهم‌کنش‌های الکتروستاتیک، انتظار می‌رود که کاهش pH به دلیل افزایش بار مثبت موجود بر سطح جاذب، موجب افزایش تمایل آن برای جذب گونه‌های آنیونی شود و افزایش pH به دلیل افزایش بار منفی سطح جاذب، احتمال جذب کاتیون‌ها را افزایش دهد. با توجه به این که سطح mMWNT در $pH > 3$ دارای بار منفی است [۲۸]، جذب سطحی رنگ آنیونی DG۲۶ بر روی mMWNT را نمی‌توان بر اساس نیروهای الکتروستاتیک توضیح داد. به این ترتیب، بنظر می‌رسد که فرآیند جذب DG۲۶ بر سطح نانو کامپوزیت مغناطیسی، از مکانیسم برهم‌کنش شیمیایی ناشی از برقراری پیوندهای $\pi-\pi$ بین سیستم‌های π موجود در توده نانو جاذب و حلقه‌های بنزنی موجود در ساختار مولکول‌های DG۲۶ تبعیت می‌کند. شکل ۶-ب، نمودار سطح پاسخ را برای برهم‌کنش دو فاکتوری مقدار جاذب و زمان تماس در $pH = 5/5$ نشان می‌دهد. همان‌طور که انتظار می‌رود، بازده فرایند حذف رنگ با افزایش مقدار جاذب افزایش می‌یابد. همچنین، نمودار سطح پاسخ بیانگر افزایش بازده فرایند حذف با افزایش زمان تماس است که علت آن را می‌توان به فرصت بیشتر مولکول‌های رنگ برای اشغال مکان‌های فعال موجود در سطح جاذب نسبت داد. نمودار سه بعدی سطح پاسخ برای برهم‌کنش دو فاکتوری pH و زمان تماس به ازای مقدار جاذب ۲ گرم بر لیتر در شکل ۶-ج نیز نشان‌دهنده افزایش بازده فرایند حذف DG۲۶ با کاهش pH و افزایش زمان تماس است که دلایل آن قبلاً توضیح داده شد.



شکل ۶- نمودار سه بعدی سطح پاسخ مربوط به اثر برهم‌کنش‌های دو فاکتوری (الف) مقدار جاذب و pH، (ب) مقدار جاذب و زمان تماس، (ج) pH و زمان تماس بر درصد حذف DG۲۶ به وسیله mMWNT

۳-۴- تعیین شرایط بهینه حذف رنگ DG۲۶ به وسیله mMWCNT

جهت تعیین شرایط بهینه حذف DG۲۶ به وسیله mMWCNT، از مدل مرتبه دوم (معادله ۲) استفاده شد. این مدل، مقادیر بهینه متغیرها جهت حذف رنگ را به صورت: مقدار جاذب ۲/۸۰ گرم بر میلی لیتر، pH=۲/۵۳ و زمان تماس ۴۲/۳۳ دقیقه و درصد حذف رنگ را ۱۰۰/۱۶ پیش بینی نمود. جهت بررسی میزان صحت این پیش بینی، از انجام آزمون تجربی در شرایط بهینه تعیین شده به وسیله مدل استفاده شد و درصد حذف ۹۹/۱۸ حاصل شد. مطابقت خوب پاسخ های تجربی و پیش بینی شده، کارایی روش مدل سازی سطح پاسخ جهت بهینه سازی شرایط حذف DG۲۶ به وسیله mMWCNT را اثبات نمود.

۳-۵- مطالعه سینتیک جذب سطحی رنگ DG۲۶ بر روی mMWCNT

سینتیک فرایند جذب سطحی DG۲۶ بر روی mMWCNT، در شرایط بهینه و بر اساس مدل های سینتیکی شبه مرتبه اول (معادله ۴) و شبه مرتبه دوم (معادله ۵) انجام شد [۲۹ و ۳۰].

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log } q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (4)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5)$$

که در این معادلات، q_e و q_t مقدار رنگ جذب شده به ازای واحد جرم جاذب (هر دو بر حسب mg g^{-1}) به ترتیب در حالت تعادل و در زمان t (دقیقه) و k_1 و k_2 ثابت های سرعت شبه مرتبه اول (min^{-1}) و شبه مرتبه دوم ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) می باشند. پارامترهای سینتیکی محاسبه شده برای فرایند جذب سطحی رنگ DG۲۶ بر روی نانوجاذب مغناطیسی در جدول ۵ مشاهده می شوند. همان طور که نتایج نشان می دهند، مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم در مقایسه با مدل شبه مرتبه اول، از همبستگی بالاتری ($R^2=0/9996$) با داده های تجربی بازده حذف رنگ برخوردار است. تبعیت فرآیند جذب سطحی مورد مطالعه از معادله سرعت شبه مرتبه دوم بیانگر آن است که سرعت کل فرآیند، تحت کنترل برهم کنش های شیمیایی قرار دارد [۳۰]. براساس داده های سینتیکی مدل مرتبه دوم، سرعت اولیه جذب DG۲۶ بر سطح نانو کامپوزیت مغناطیسی (h) با استفاده از رابطه $h=k_2 q_e^2$ محاسبه گردید و مقدار $62/893 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ به دست آمد که جذب نسبتاً سریع مولکول های رنگ بر سطح نانو جاذب مغناطیسی را در ابتدای فرایند نشان می دهد.

جدول ۵. پارامترهای سینتیکی برای جذب سطحی DG۲۶ بر روی mMWCNT

پارامتر	مدل سینتیکی
۰/۶۹۳۳	R^2 مدل شبه مرتبه اول
۸/۰۳۳	$q_e (\text{mg g}^{-1})$
۰/۰۷۴	$k_1 (\text{min}^{-1})$

۰/۹۹۹۶	R ²	مدل شبه مرتبه دوم
۳۳/۲۲۲	q _e (mg g ⁻¹)	
۰/۰۵۷	k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	

۴- نتیجه گیری

نتایج حاصل از این پژوهش نشان دادند که مدل سازی سطح پاسخ، روش کارآمدی برای بهینه سازی حذف رنگ سبز مستقیم ۲۶ به روش جذب سطحی بر روی نانو کامپوزیت مغناطیسی نانولوله کربنی چند دیواره می باشد. بر اساس نتایج حاصل از اجرای طرح آزمایشی باکس-بنکن، فاکتور آزمایشی مقدار جاذب، از بیشترین سهم (۷۷/۷۷ درصد) در تعیین بازده فرایند حذف رنگ برخوردار بود. مدل سطح پاسخ، شرایط بهینه حذف رنگ به وسیله mMWCNT را پیش بینی نمود و مطابقت بسیار خوبی بین پاسخ پیش بینی شده به وسیله مدل و پاسخ تجربی حاصل از فرایند حذف رنگ مشاهده گردید. مطالعات نشان داد که فرایند جذب سطحی رنگ بر روی mMWCNT، از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم تبعیت می کند.

۵- منابع

- [1] H.A. Mekkawy, M.O. Ali, A.M. El-Zawahry, *Toxicology Letters*, **95** (1998) 155.
- [2] O.J. Hao, H. Kim, P.C. Chang, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **30** (2000) 449.
- [3] F.P. van der Zee, S. Villaverde, *Water Research*, **39** (2005) 1425.
- [4] G. Crini, *Bioresource Technology*, **97** (2006) 1061.
- [5] C. I. Pearce, J. R. Lioyd, J. T. Guthrie, *Dyes & Pigments* **58** (2003) 179.
- [6] K.B. Tan, M. Vakili, B.A. Horri, P.E. Poh, A.Z. Abdullah, B. Salamatina, *Separation and Purification Technology*, **150** (2015) 229.
- [7] S. Ramazani, M. Ghaedi, K. Mortazavi, *Fresenius Environmental Bulletin*, **20** (2011) 2514.
- [8] M. Ghaedi, A. Hassanzadeh, S.N. Kokhdan, *Journal of Chemical & Engineering Data*, **56** (2011) 2511.
- [9] S.B. Wang, C.W. Ng, W.T. Wang, Q. Li, L.Q. Li, *Journal of Chemical & Engineering Data*, **57** (2012) 1563.
- [10] S. Wang, C.W. Ng, W. Wang, Q. Li, Z. Hao, *Chemical Engineering Journal*, **197** (2012) 34.
- [11] D. Zhao, W. Zhang, C. Chen, X. Wang, *Procedia Environmental Sciences*, **18** (2013) 890.
- [12] M. Ghaedi, S. Hajati, M. Zaree, Y. Shajaripour, A. Asfaram, M.K. Purkait, *Advanced Powder Technology*, **26** (2015) 1087.
- [13] A.F. Alkaim, Z. Sadik, D.K. Mahdi, S.M. Alshrefi, *Korean Journal of Chemical Engineering*, **32** (2015) 2456.

- [14] M. Cinke, J. Li, B. Chen, L. Delzeit, J. Han, M. Meyyappan, *Chemical Physics Letters*, **365** (2002) 69.
- [15] D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato, *Chemical Review*, **106** (2006) 1105.
- [16] R. Sivashankar, A.B. Sathya, K. Vasantharaj, V. Sivasubramanian, *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, **1-2** (2014) 36.
- [17] M. Evans, *Optimization of Manufacturing Processes: A Response Surface Approach*, Carlton House Terrace, London (2003).
- [۱۸] نبی زاده چیانه، فریده؛ محمدی، بهرام؛ اصغری، علیرضا، *مجله شیمی کاربردی*، شماره ۴۲ (۱۳۹۶) ص ۲۰۹.
- [19] F. Bandari, F. Safa and Sh. Shariati, *Arabian Journal for Science and Engineering*, **40** (2015) 3363.
- [20] M. Ehyae, F. Safa, Sh. Shariati, *Korean Journal of Chemical Engineering*, **34** (2017) 1051.
- [21] S.L. Ferreira, R.E. Bruns, *Analytica Chimica Acta*, **597** (2007) 179.
- [22] Design expert statistical software, Stat-Ease, Inc., 2021 E. Hennepin Avenue, Suite 480, Minneapolis, MN 55413-2726, USA, (2005).
- [23] X. Zhao, Y. Shi, T. Wang, Y. Cai, G. Jiang, *J. Chromatogr. A*, **1188** (2008) 140.
- [24] K. Petcharoen, A. Sirivat, *Materials Science and Engineering: B*, **177** (2012) 421.
- [25] X. Wang, B. Xia, X. Zhu, J. Chen, S. Qiu, J. Li, *Journal of Solid State Chemistry*, **181** (2008) 822.
- [26] K. Yetilmezsoy, S. Demirel, R.J. Vanderbei, *Journal of Hazardous Materials*, **171** (2009) 551.
- [27] C. Namasivayam, D. Kavitha, *Dyes and Pigments*, **54** (2002) 47.
- [28] J.-L. Gong, B. Wang, G.-M. Zeng, Ch.-P. Yang, Ch.-G. Niu, Q.-Y. Niu, W.-J. Zhou, Y. Liang, *Journal of Hazardous Materials*, **164** (2009) 1517.
- [29] S. Lagergren, K. Sven, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, **24** (1898) 1.
- [30] Y.S. Ho, G. McKay, *Process Biochemistry*, **34** (1999) 451.