

مطالعه سینتیک و ایزوترم حذف مالا شیت سبز از محلول های آبی با استفاده از نانوجاذب سیلیسی ۱۵-SBA

امیر زیدی^۱، فرزاد مهرجو^۱، رضا علیزاده^۲

چکیده

مقدمه: مالا شیت سبز یک آلاینده شیمیایی و سرطان زا است که اغلب در تعدادی از صنایع غذایی و آبی پروری به منظور افزایش تولید محصولات آبی استفاده می شود؛ بنابراین حذف این آلاینده قبل از تخلیه پساب صنایع ذکر شده به محیط های آبی اهمیت زیادی دارد. هدف این مطالعه سنتز نانوجاذب سیلیسی SBA-15 برای حذف رنگ کاتیونی مالا شیت سبز از محلول آبی و بررسی مدل های سینتیک و ایزوترمی جذب برای مدل سازی ریاضی حذف این آلاینده رنگی بود.

روش ها: این مطالعه از نوع تجربی و در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد و جذب مالا شیت سبز به عنوان یک رنگ کاتیونی بر روی نانوجاذب سیلیسی SBA-15 مطالعه شد. سنتز این نانوجاذب با استفاده از روش هیدروترمال انجام گرفت. داده ها در مدل های سینتیک شبه مرتبه اول، دوم، الوویچ و نفوذ درون ذره ای و ایزوترم های لانگمویر و فروندلیچ بررسی شدند. برای تعیین مشخصات نانوجاذب SBA-15 از FT-IR، XRD و SEM استفاده شد.

نتایج: داده ها در زمان تعادل با مدل ایزوترم لانگمویر مطابقت بالایی داشتند. بیشترین مقدار حذف با مقدار جاذب ۰/۰۱ g/l، غلظت اولیه ۱۰ mg/l، pH=۱۰ و زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، ۹۸ درصد بود. مطالعات سینتیک نشان داد بیشترین جذب مالا شیت سبز بعد از زمان تماس ۲ ساعت از مدل سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می کرد و نفوذ درون ذره ای نیز کنترل کننده سرعت بود.

بحث و نتیجه گیری: نتایج این مطالعه نشان داد که نانوجاذب سیلیسی SBA-15 قابلیت جذب بالایی برای رنگ کاتیونی مالا شیت سبز داشته و به کار بردن آن در تصفیه پساب های صنایع دارای این آلاینده رنگی پیشنهاد می شود.

واژگان کلیدی: مالا شیت سبز، صنایع آبی پروری، نانوجاذب، SBA-15، روش هیدروترمال

مقدمه

مالا شیت سبز یک رنگ کاتیونی تری فنیل متان است که به طور گسترده و سنتی در صنایع نساجی و غذایی استفاده می شود (۱). پرورش دهندگان ماهی، تمایل زیادی به استفاده از مالا شیت سبز در مراکز تکثیر ماهیان به دلیل کارایی بالا و هزینه نسبتاً ارزان آن دارند (۲). مصرف غیرقانونی و بیش از حد مجاز مالا شیت سبز در صنعت آبی پروری و نفوذ آن به اکوسیستم های آبی از طریق پساب مزارع پرورشی

تهدیدی جدی برای محیط زیست به ویژه موجودات آبی است (۳). افزایش غلظت مالا شیت سبز در آب های سطحی رودخانه ها و نهرها ناشی از تخلیه فاضلاب های صنعتی است و استفاده بیش از حد مالا شیت سبز در مزارع تکثیر و پرورش آبزیان می تواند سبب افزایش تجمع زیستی آن در بافت های خوراکی ماهیان گردد (۴، ۵).

با توجه به ساختار آروماتیک رنگ هایی مانند مالا شیت سبز، تجزیه زیستی آن ها در محیط به کندی

۱- دانشجوی دکتری، گروه آلودگی های محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران

۲- دانشیار، گروه علوم و مهندسی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه حضرت معصومه (س)، قم، ایران

Email: Farzadmehrho@gmail.com

نویسنده مسئول: فرزاد مهرجو

آدرس: بیرجند، دانشگاه بیرجند، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، گروه آلودگی های محیط زیست تلفن: ۰۹۱۷۹۴۳۸۸۴۹ فاکس: ۰۵۶-۳۲۲۵۴۰۶۶

صورت می‌گیرد. از این‌رو استفاده از سیستم‌های تصفیه زیستی مرسوم در حذف مالاشیت سبز از آب غیرمنطقی به نظر می‌رسد. امروزه با استفاده از روش‌های فیزیکوشیمیایی نظیر ته‌نشینی شیمیایی، عصاره‌گیری حلال، رزین تبادل یونی، جداسازی غشایی، ازن‌زنی، فتوکسیداسیون، انعقاد الکتریکی، شناورسازی کف، اسمز معکوس، تعویض یونی و لخته‌سازی می‌توان مواد آلی به ویژه رنگ‌ها را از پساب صنایع مختلف حذف کرد (۱).

جذب سطحی یکی از روش‌های حذف رنگ مخصوصاً رنگ‌های غیرقابل تجزیه است (۶). جاذب‌های نانوساختار با سطح ویژه زیاد و قدرت جذب بالا ضایعات کمتری تولید می‌کنند که این ضایعات نیز قابل جمع‌آوری هستند. از طرفی علاوه بر کارایی بسیار بالای فرآیندهای جذبی، امکان بازیابی و استفاده مجدد جاذب، استفاده از این فرآیند را از لحاظ اقتصادی نیز توجیه می‌کند. منافذ نسبتاً بزرگ با افزایش سطح اجازه می‌دهد تا تعداد بالایی از مکان‌های فعال در دسترس باشد؛ بنابراین انتقال جرم را آسان می‌کند که این از مزایای استفاده از نانوحفره‌های منظم سیلیسی در تصفیه فاضلاب است (۷). سیلیس نانوحفره به دلیل مساحت سطحی بالا، واکنش‌پذیری سطحی، ساختار منظم کانال مانند و بار منفی سطح مانع از جذب یون‌های با بار منفی شده و به عنوان یک جاذب مؤثر برای حذف یون‌های کاتیونی کاربرد دارد (۸).

در سال‌های اخیر ساختارهایی با استفاده از سورفاکتانت‌های غیریونی در محیط اسیدی ساخته شده‌اند که شامل (SBA-11، SBA-12، SBA-13 و SBA-16) می‌باشند. ظرفیت جذب نانوجاذب سیلیسی (Amorphous Santa Barbara) SBA-

15 در حذف رنگ‌های آلی کاتیونی بسیار قابل توجه است و به برخی از مطالعات بر روی تأثیر SBA-15 به منظور حذف آلاینده‌های رنگی می‌توان اشاره کرد. Badiei و همکاران حذف رنگ آلی سمی مالاشیت سبز با استفاده از نانوذرات سیلیسی SBA-15 با گروه‌های آمینی را بررسی و به این نتیجه رسیدند که حذف رنگ پس از دو مرحله از پساب امکان‌پذیر می‌باشد (۹). در مطالعه دیگری Huang و همکاران جذب رنگ‌های آلی را با استفاده از نانوحفره سیلیسی SBA-15 بررسی و به این نتیجه رسیدند که این نانوحفره، جاذب مؤثری برای جذب رنگ‌ها می‌باشد (۱۰). Paul و همکاران نیز حذف رنگ‌های آلی کاتیونی مالاشیت سبز و سافرانین تی را با نانوذرات SBA-15 و MBS5 مورد بررسی قرار دادند و به این نتیجه رسیدند که نانوجاذب SBA-15 درصد بیشتری از آلاینده‌های رنگی را به خود جذب می‌کند (۱۱). همچنین Chen و همکاران جذب متیلن آبی را با استفاده از SBA-15 عامل‌دار با گروه کربوکسیلی بررسی و به این نتیجه رسیدند که مدل جذب از ایزوترم لانگمویر و سینتیک جذب از شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند (۱۲).

هدف از این مطالعه سنتز نانوجاذب سیلیسی SBA-15 برای حذف رنگ کاتیونی مالاشیت سبز از محلول آبی و بررسی مدل‌های سینتیکی و ایزوترمی جذب برای مدل‌سازی ریاضی حذف این آلاینده رنگی می‌باشد که در مطالعات گذشته کمتر به آن توجه شده است.

مواد و روش‌ها

این مطالعه از نوع تجربی و در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. مواد شیمیایی استفاده شده در این مطالعه شامل رنگ پودری مالاشیت سبز ($C_{23}H_{25}N_2$)

فرآیند ماده شکل دهنده بازیافت گردید و در انتها رسوب سفید رنگ به دست آمد و به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای 110°C قرار گرفت.

برای بررسی ویژگی‌های نانوجاذب سیلیسی SBA-15 شامل گروه‌های عاملی متصل به سطح جاذب از روش طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (Fourier-Transform – Perkin-Elmer) FT-IR (Infrared Spectroscopy, 580B) و الگوی پراش پرتو ایکس Philips X'PERT MPD, X-) XRD (ray Diffraction) و برای بررسی مورفولوژی نمونه‌ها از تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل (Scanning Electron Microscope) SEM(Cambridge S-360) استفاده شد.

برای انجام مطالعات جذب یک محلول استوک اولیه با غلظت رنگ 200 mg/l آماده‌سازی شد که با رقیق‌سازی آن غلظت‌های ۱۰، ۲۰ و 30 mg/l تهیه شد.

در این آزمایش‌ها پس از انجام مطالعات ناپیوسته با متغیرهای pH (۴، ۷، ۱۰، ۱۳)، غلظت مالاشیت سبز ($10, 20, 30\text{ mg/l}$) و دوز جاذب ($0/001, 0/002$)، کلیه آزمایش‌های ایزوترم با اضافه نمودن 50 ml از محلول با مقدار جاذب 1 g/l ، غلظت اولیه ۱۰، ۲۰ و 30 mg/l ، pH ۴، ۷ و ۱۰ و زمان تماس ۹۰ دقیقه و در دمای محیط 27°C و ۵ دقیقه، سانتریفیوژ شدن در سرعت 40 rpm انجام شد.

سینتیک جذب با حجم محلول 50 ml و مقدار جاذب 1 g/l ، با غلظت 20 mg/l مالاشیت سبز، $\text{pH}=10$ ، در دمای محیط 27°C و در مقاطع زمانی ۱، ۲، ۳، ۵، ۷، ۹، ۱۲، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۵۰ دقیقه انجام شد. مقادیر pH محلول‌ها توسط سدیم هیدروکسید و هیدروکلریدریک اسید

(Merck)، پلورونیک P123 $(\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{70}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{H})$ (Merck)، تترا اتیل ارتو سیلیکات $(\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4)$ (Merck)، اتانول $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ ، آب یون‌زدایی شده، اسیدکلریدریک (HCl) (Merck) و سدیم هیدروکسید (NaOH) (Merck) می‌باشند. همچنین برای آماده‌سازی و آنالیز نمونه‌ها از دستگاه‌های همزن مغناطیسی (IKA RH basic)، برای خواندن غلظت رنگ از دستگاه اسپکتروفوتومتر (Biochrom Libra S22) و برای سنتز جاذب و جدا نمودن آن پس از واکنش جذب از دستگاه سانتریفیوژ مدل (Labnet 24D & SH12) استفاده شد.

در این پژوهش برای ساخت نانوجاذب سیلیسی SBA-15 از روش هیدروترمال استفاده شد (۱۳). در این روش این ماده با استفاده از کوپلیمر سه بلوکه پلورونیک P123 (آلدریج؛ EO20- PO70- EO20) به عنوان شکل دهنده ساخته شد. به این صورت که ۴ گرم از پلورونیک P123 را در ۳۰ گرم آب یون‌زدایی شد و ۱۲۰ گرم محلول اسیدکلریدریک ۲ مولار در دمای 35°C حل شد، سپس $8/5$ گرم تترا اتیل ارتوسیلیکات به محلول اضافه شد و به مدت ۲۰ ساعت در دمای 30°C هم زده شد. سپس مخلوط به مدت ۲۴ ساعت در دمای 80°C تحت شرایط ساکن قرار داده شد. ماده جامد حاصل شده فیلتر و چندین بار شسته شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق قرار گرفت تا کاملاً خشک شود. شکل دهنده پلورونیک با کلسینه کردن در دمای 550°C به مدت ۶ ساعت در سرعت حرارت‌دهی 2°C در دقیقه از ماده مزوپروس جدا شد. برای خارج کردن شکل دهنده از درون کانال‌های SBA-15، از سوکسیله استفاده شد. در این روش ماده جامد به مدت سه روز در حالت سوکسیله با اتانول قرار داده شد که طی این

طور هم‌زمان وارد مدل شده و مقادیر بهینه هر پارامتر تعیین گردید. با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر، حداکثر مقدار طول موج ۶۱۸ نانومتر برای مالاشیت سبز به دست آمد. در پایان هر آزمایش درصد حذف رنگ (راندمان رنگ‌زدایی معادله ۱) و مقدار رنگ جذب شده در زمان تعادل (معادله ۲) (mg/g) به کمک روابط زیر محاسبه شد.

$$(\%R) = \frac{(C_0 - C_e) \times 100}{C_0} \quad (1)$$

$$(q_e) = \frac{(C_0 - C_e)}{M} V \quad (2)$$

سینتیک جذب با استفاده از معادلات شبه مرتبه اول (معادله ۳)، شبه مرتبه دوم، مدل الویچ (Elovich) و مدل نفوذ درون ذره‌ای مورد بررسی قرار گرفت (۱۵).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3)$$

شبه مرتبه اول است. فرم خطی مدل سینتیکی شبه مرتبه اول طبق معادله ۴ است.

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

محاسبه هستند. معادله مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم نیز به صورت معادله ۵ است.

$$\frac{d(q)_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

۰/۱ نرمال تنظیم شدند. دمای محیط در کلیه آزمایش‌ها ثابت و در حدود ۲۷°C بود. این آزمایش‌ها به صورت ناپیوسته، با استفاده از یک ارلن ۱۰۰ ml و طبق روش one-factor-at-a-time (روش تک پارامتری) انجام شد (۱۴). شرایط بهینه مشخص (مقدار جاذب ۲۰۰ mg/l، pH=۱۰، غلظت اولیه رنگ ۲۰ mg/l و زمان تماس ۱۲۰ دقیقه) و به

در این روابط C_0 بیانگر غلظت اولیه رنگ (mg/l)، C_e غلظت رنگ در نقطه تعادل (mg/l) و M مقدار جاذب استفاده شده (g/l) و V حجم محلول (L) می‌باشد (۱۵).

در این معادله q_e و q_t به ترتیب ظرفیت جذب در زمان t و در نقطه تعادل که بر حسب mg/g بیان می‌شوند. K_1 (عکس دقیقه) نیز ثابت سرعت معادله

که مقادیر k_1 و q_e به ترتیب با استفاده از شیب و عرض از مبدأ نمودار $\log(q_e - q_t)$ در مقابل t قابل

K_2 (عکس دقیقه) ثابت سرعت معادله شبه مرتبه دوم است. فرم خطی معادله شبه مرتبه دوم به صورت

$$\frac{t}{q_1} = \frac{1}{k_p q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (6)$$

معادله مدل الویچ به صورت معادله ۷ است.

که مقادیر k_2 و q_e به ترتیب با استفاده از عرض از مبدا و شیب نمودار t/q_1 در مقابل t قابل محاسبه‌اند.

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-bqt) \quad (7)$$

پوشش سطحی و انرژی فعال‌سازی مرتبط می‌شود. شکل ساده شده معادله الویچ به صورت معادله ۸ است:

در این معادله q_t (mg/g) مقدار جذب شده در زمان t است. α سرعت اولیه جذب (mg/g.min^{-1}) بوده و بیانگر نرخ جذب شیمیایی در پوشش صفر است. b ثابت واجذب در طول هر آزمایش است و با میزان

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{b} \ln(t) \quad (8)$$

خصوصیات ذرات جاذب می‌باشد. در مدل نفوذ درون ذره‌ای مقدار جذب آلاینده به صورت تابعی از زمان به توان $0/5$ است. معادله نفوذ درون ذره‌ای به صورت معادله ۹ است.

مقادیر $1/b$ و $1/b \ln(ab)$ در این معادله به ترتیب از عرض از مبدا و شیب نمودار q_t بر حسب $\ln(t)$ است.

تئوری مدل نفوذ درون ذره‌ای نتیجه روابط نسبتاً پیچیده ریاضی است که تابعی از هندسه و

$$q_i = k_i t^{0.5} + C \quad (9)$$

ایزوترم جذب با استفاده از دو مدل فروندلیچ (Freundlich) (معادله ۱۰) و لانگمویر (Langmuir) (معادله ۱۱) مورد بررسی قرار گرفت.

که در این معادله k_i ثابت سرعت معادله نفوذ درون ذره‌ای بوده و واحد آن $\text{mg/g.min}^{-0.5}$ است. عرض از مبدا C با استفاده از برون‌یابی بخش خطی نمودار q_t در مقابل $t^{0.5}$ به دست می‌آید و متناسب با ضخامت لایه مرزی است (۱۵).

$$q_e = K_f C_e^{1/nf} \quad (10)$$

غیریکنواختی سیستم جذب است. شکل خطی معادله فروندلیچ به صورت معادله ۱۱ تعریف می‌شود (۱۵):

در این رابطه، ثابت مدل فروندلیچ است و به انرژی پیوند مربوط می‌شود. $1/nf$ نیز فاکتور

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (11)$$

دست می‌آیند. معادله مدل ایزوترمی لانگمیر نیز صورت معادله ۱۲ تعریف می‌شود:

مقادیر k_f و $1/nf$ در این معادله به ترتیب از طریق عرض از مبدأ و شیب نمودار $\log(q_e)$ با $\log(C_e)$ به

$$q_e = \frac{Q_m K_a C_e}{1 + K_a C_e} \quad (12)$$

معادله ۱۳ است که مقادیر $1/Q_m$ و $1/K_a Q_m$ به ترتیب، عرض از مبدأ و شیب نمودار C_e/q_e در مقابل C_e است (۱۵).

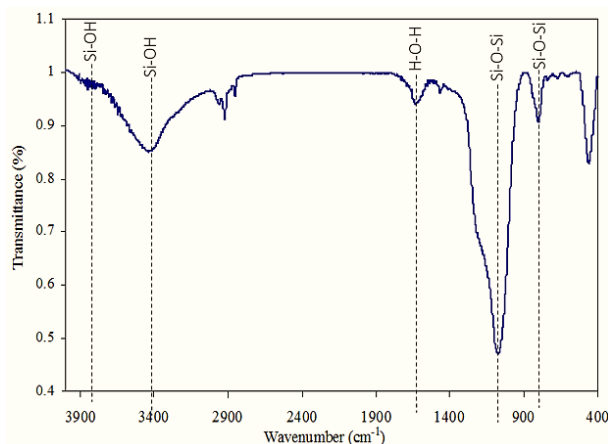
در این رابطه q_e (mg/g) مقدار جذب در نقطه تعادل، Q_m (mg/g) بیشینه ظرفیت جذب، C_e (mg/l) غلظت رنگ در نقطه تعادل و K_a (L/mg) ثابت تعادل جذب است. شکل خطی لانگمیر

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_a Q_m} + \frac{1}{Q_m} \times C_e \quad (13)$$

Si-O-Si، هیدروکسیل، یک نوار پهن 3745 cm^{-1} مربوط به گروه‌های Si-OH روی سطح سیلیکا (۱۶) و در حدود 3400 cm^{-1} گروه‌های هیدروکسیل سطحی می‌باشد (۱۷، ۱۸). در طیف 1640 گروه هیدروکسیل دار (H-O-H) نیز مشاهده می‌شود (۹).

نتایج

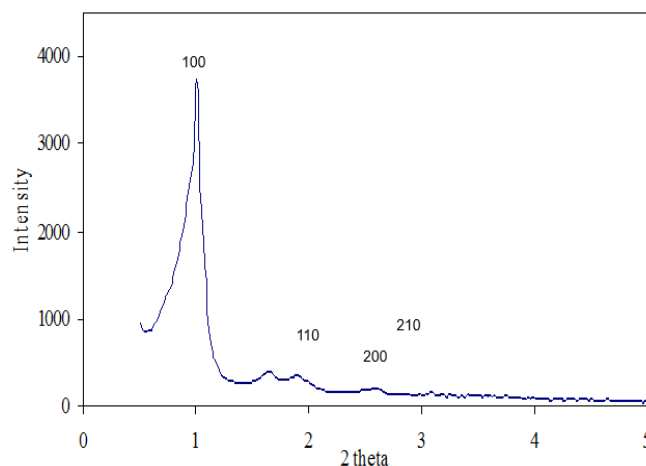
نمودار ۱ تصویر طیف‌سنجی تبدیل فوری مادون قرمز (FT-IR) نانوجاذب SBA-15 را در محدوده‌های طیف جذبی نشان می‌دهد. این محدوده‌ها در ناحیه‌های 780 ($1070-1220$) (۹) مربوط به جذب کششی متقارن و نامتقارن گروه سیلوکسان بند



نمودار ۱: الگوی طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) نانوجاذب SBA-15

به صفحات بلوری ۱۰۰، ۱۱۰، ۲۰۰ و ۲۱۰ وجود دارد که از $2\theta = 0.6 - 2.07$ است (۸، ۱۹) که بیانگر تشکیل ساختار شش وجهی منظم در نمونه SBA-15 است. پیک ۱۰۰ نیز بیانگر وجود نظم حفره در ساختار است (۲۰).

تصویر الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نانوجاذب SBA-15، در نمودار ۲ نشان داده شد. برای نمایش بهتر، پیک‌های مربوط به SBA-15 در محدوده صفر تا ۵ درجه نشان داده شده است. الگوی تابش پرتو ایکس (XRD) نمونه SBA-15 در پیک‌های مربوط



نمودار ۲: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نانوجاذب SBA-15

یکسان و با متوسط اندازه حدود ۰/۸ میکرومتر و تجمع‌های ریزمانی شکل زیاد تشکیل شده است (۸). همچنین ذرات به شکل شش‌وجهی و یکنواخت نشان دهنده نمونه ریخت‌شناسی داخلی SBA-15 می‌باشد (۱۹).

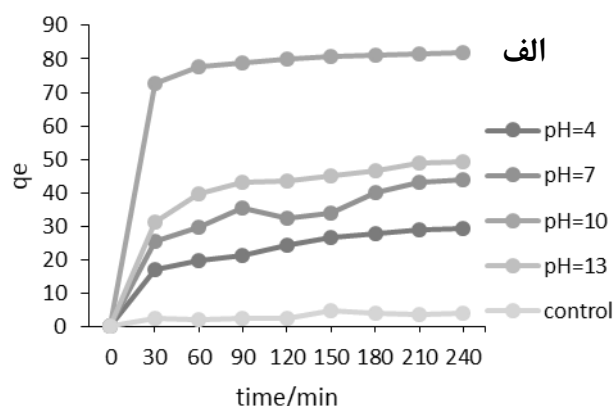
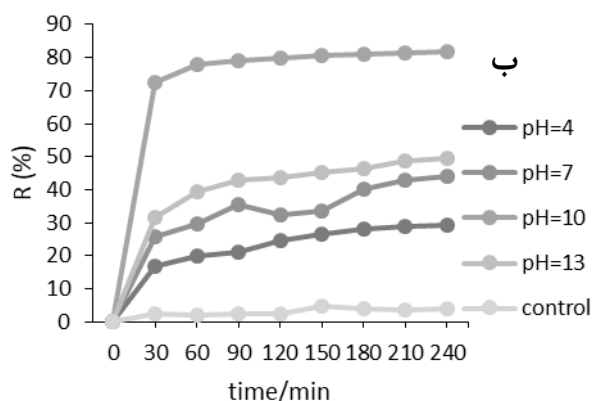
تصویر میکروسکوپ الکترونی نگهدارنده (SEM) سیلیکای نانوجاذب SBA-15 در بزرگ‌نمایی ۱ میکرومتر در نمودار ۳ نشان داده شد. از نظر ریخت‌شناسی نمونه SBA-15 از تعداد زیادی واحدهای خوشه‌ای (طنابی) شکل با اندازه‌های نسبتاً



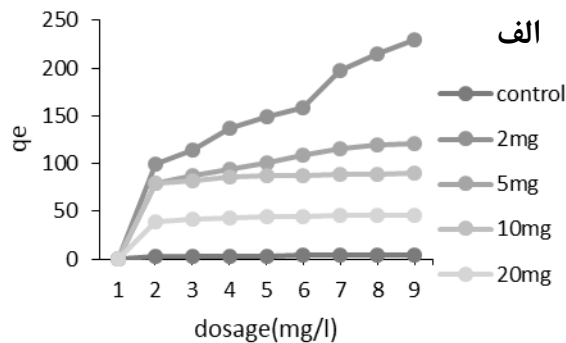
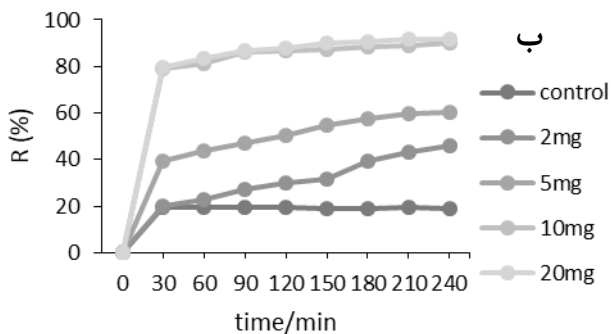
نمودار ۳: تصویر میکروسکوپ الکترونی نگهدارنده (SEM) نانوجاذب SBA-15 هگزاگونال کلسینه شده (بزرگ‌نمایی $\times 15000$)

از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گرفته شد که در نمودارهای ۴، ۵ و ۶ نشان داده شدند.

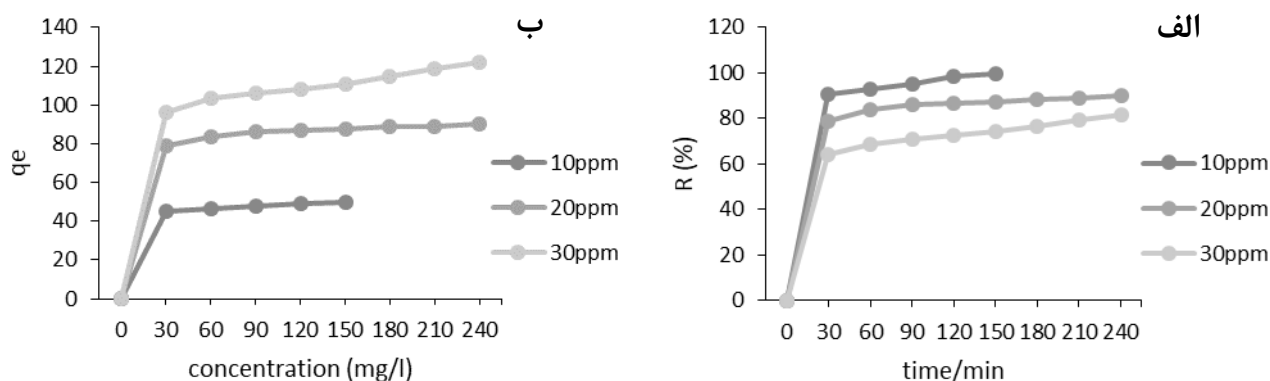
تأثیر متغیرهای pH، نانوجاذب SBA-15 و رنگ مالاشیت سبز بر میزان جذب و حذف مالاشیت سبز



نمودار ۴: تأثیر pH بر میزان جذب (الف) و حذف (ب) مالاشیت سبز



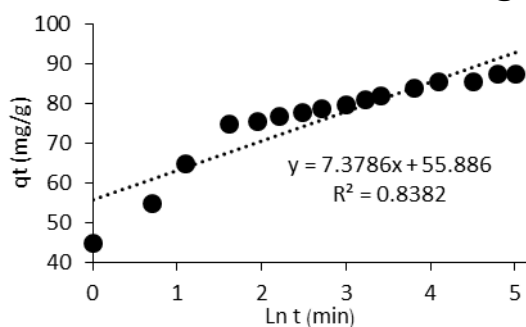
نمودار ۵: تأثیر نانوجاذب SBA-15 بر میزان جذب (الف) و حذف (ب) مالاشیت سبز



نمودار ۶: تأثیر غلظت مالاشیت سبز بر میزان جذب (ب) و حذف (الف) مالاشیت سبز

الوپیچ برای جذب مالاشیت سبز روی نانوجاذب سیلیسی SBA-15 در نمودار ۷ نشان داده شد.

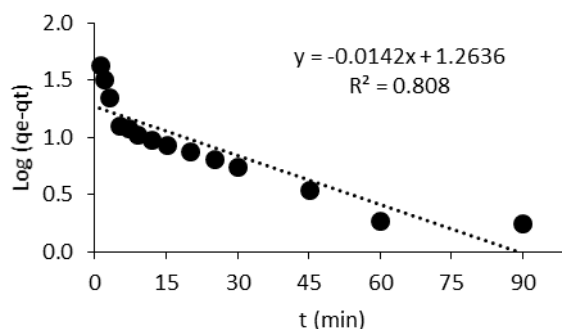
نتایج سینتیکی به وسیله چهار مدل سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، الوپیچ و مدل نفوذ درون ذره‌ای مورد بررسی قرار گرفت. نتایج مدل سینتیکی



نمودار ۷: مدل سینتیکی الوپیچ برای جذب مالاشیت سبز روی نانوجاذب SBA-15

روی نانوجاذب سیلیسی SBA-15 در نمودار ۸ نشان داده شد.

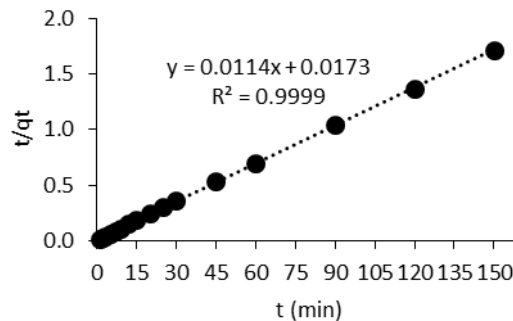
مدل سینتیکی شبه مرتبه اول برای توصیف فرآیندهای جذب در فاز جامد-مایع با تکیه بر ظرفیت جامد ارائه شده است و نتایج آن برای جذب مالاشیت سبز



نمودار ۸: مدل سینتیکی شبه مرتبه اول برای جذب مالاشیت سبز روی نانوجاذب SBA-15

نمودار ۹ نمایش داده شد.

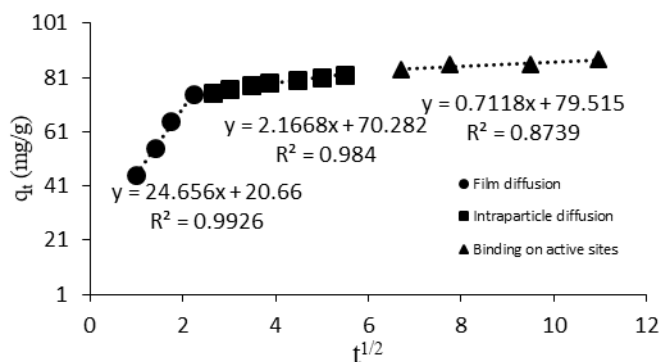
نتایج مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم برای جذب مالاشیت سبز روی نانوذره سیلیسی SBA-15 در



نمودار ۹: مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم برای جذب مالاشیت سبز بر روی نانوجاذب SBA-15

طول انجامید و با کاهش سطوح در دسترس جاذب و نیز کاهش غلظت آلاینده در محلول، سرعت فرآیند باز هم کندتر شد. برای بررسی مرحله محدود کننده سرعت در طی فرآیند جذب از مدل نفوذ درون ذره‌ای استفاده شد. نمودار دارای سه مرحله بود و نشان داد که بیش از یک فرآیند، جذب مالاشیت سبز بر روی SBA-15 را تحت تأثیر قرار داد (نمودار ۱۰).

در مرحله اول که نفوذ در لایه مرزی جاذب نامیده می‌شود، آلاینده از فاز محلول جدا شده و به سطح خارجی جاذب متصل شد. این مرحله با سرعت نسبتاً بالایی اتفاق افتاد و شیب نسبتاً تندی در نمودار جذب پدید آورد. در مرحله دوم که شامل نفوذ تدریجی آلاینده به داخل جاذب است سرعت جذب آلاینده کاسته شد؛ زیرا نفوذ به لایه‌های داخلی و دیواره‌های درونی جاذب به کندی رخ داد. مرحله سوم تعادل نهایی است که تا رسیدن به نقطه تعادل به



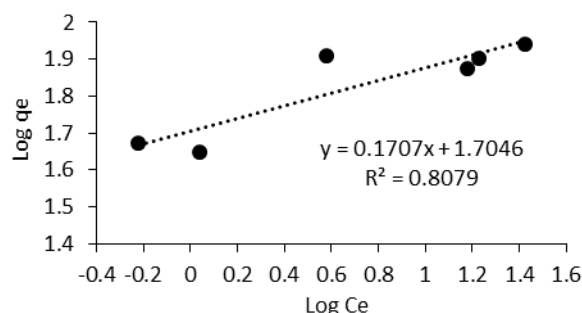
نمودار ۱۰: مدل سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای برای جذب مالاشیت سبز روی نانوجاذب SBA-15

محلول در نقطه تعادل و در دمای ثابت بیان می‌شود (۱۵). در این پژوهش برای مطالعه ایزوترم جذب، از دو مدل فروندلیچ و لانگمویر استفاده گردید.

رابطه تعادلی میان جاذب و جذب شونده به وسیله ایزوترم جذب توصیف می‌شود. این رابطه معمولاً میان مقدار ماده جذب شده و مقدار باقی مانده در

داده شده است.

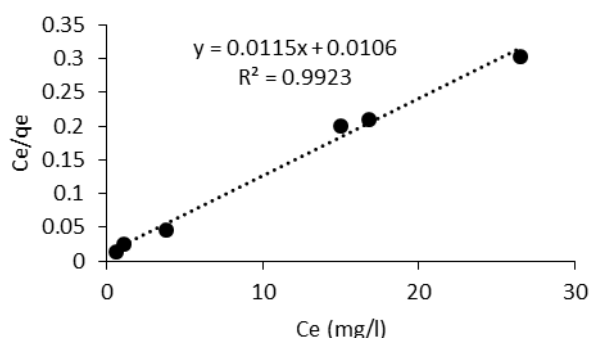
نتایج ایزوترم جذب برای مدل فروندلیچ برای جذب مالاثیت سبز روی SBA-15 در نمودار ۱۱ نشان



نمودار ۱۱: مدل ایزوترم فروندلیچ برای جذب مالاثیت سبز بر روی نانوجاذب SBA-15

داده شده است.

نتایج ایزوترم جذب برای مدل لانگمویر برای جذب مالاثیت سبز روی SBA-15 در نمودار ۱۲ نشان



نمودار ۱۲: مدل ایزوترم لانگمویر برای جذب مالاثیت سبز بر روی نانوجاذب SBA-15

این با نتایج مطالعه سلحشور و شهبازی در مورد حذف رقابتی آلاینده‌های کاتیونی با استفاده از نانوجاذب GO و GO-NH₂ و مقایسه کارایی سیستم تک جزئی و دو جزئی مطابقت داشت (۲۱).

بررسی نتایج سینتیک جذب نشان دهنده همبستگی نسبتاً پایین مطالعات سینتیک با مدل شبه مرتبه اول و مدل الوویچ با سرعت جذب مالاثیت سبز بر روی نانوذره سیلیسی SBA-15 است. مطالعات سینتیک جذب نشان دهنده همبستگی کامل واکنش جذب با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم است. در این مدل،

بحث

در بررسی تأثیر متغیرها بر جذب مالاثیت سبز با استفاده از نانوجاذب سیلیسی SBA-15، نشان داده شد که بهترین مقادیر جذب در pH=۱۰، غلظت نانوجاذب برابر با ۰/۰۰۲ g/l و غلظت مالاثیت سبز ۳۰ mg/l بود. به طوری که با افزایش pH از ۴ تا ۱۰ درصد جذب مالاثیت سبز افزایش یافت. به این دلیل که در pH های اسیدی حضور یون هیدروژن در رقابت با مالاثیت سبز برای اشغال کردن مکان‌های قابل جذب قرار گرفته و درصد جذب کاهش می‌یابد.

(۰/۷۱) می باشد که تأیید کننده این واقعیت است که مرحله نفوذ فیلم یک گام مهم برای جذب مالاشیت سبز با استفاده از SBA-15 می باشد. در این مدل ۵ دقیقه ابتدایی دارای مکان های فعال در دسترس، از دقیقه ۶ تا ۳۰ مرحله آهسته و کاهش تعداد مکان های جذب، از دقیقه ۳۰ مرحله بسیار آهسته تا رسیدن به نقطه تعادل برای جذب مالاشیت سبز می باشد.

مدل فروندلیچ یک مدل تجربی است که می تواند برای توصیف سیستم های جذبی ناهمگن مورد استفاده قرار گیرد. نتایج به دست آمده نشان دهنده عدم همبستگی ایزوترم با مدل فروندلیچ و همبستگی با مدل لانگمویر است. براساس مطالعات به عمل آمده بیشینه مقدار جذب $87/65 \text{ mg/g}$ در شرایطی با جاذب $0/01 \text{ g/l}$ ، غلظت اولیه رنگ ۱۰، 20 mg/l ، pH ۳، ۷ و ۱۰ و زمان تماس ۹۰ به دست آمد. ایزوترم لانگمویر برای جذب مواد موجود در یک محلول روی سطح یک جاذب تک لایه با تعداد مکان های در دسترس محدود مناسب است. با توجه به ساختار تک لایه SBA-15 و مکانیسم جذب سطحی به وسیله مکان های موجود بر روی SBA-15، مدل لانگمویر از توانایی بسیار بالایی برای توصیف جذب مالاشیت سبز برخوردار است. نتیجه این پژوهش با مطالعه سندی و میرزایی در مورد حذف رنگ دایرکت یلو ۲۱ با استفاده از پودر سیمان هیدراته از محلول آبی به صورت تجربی و در مقیاس آزمایشگاهی که حذف رنگ از مدل ایزوترمی فروندلیچ پیروی کرد، مطابقت ندارد. همچنین نتایج نشان داد که بیشترین راندمان حذف رنگ در $\text{pH}=1$ و با افزایش مقدار جاذب از ۰/۰۵ به ۲ گرم در لیتر راندمان حذف از ۳۱/۱ درصد به ۹۷/۴۳ درصد افزایش یافت (۲۲)؛ ولی با مطالعه ای که Mouni و

سرعت جذب آلاینده از داخل محلول در ابتدای واکنش بالا بوده و با گذشت زمان، تعداد مکان های اشغال شده در سطح جاذب افزایش می یابد و از تعداد مکان های خالی برای قرارگیری آلاینده کاسته شده و سرعت جذب کاهش می یابد. همچنین نتایج نشان دهنده سرعت بسیار بالای جذب مالاشیت سبز بر روی نانوذره سیلیسی SBA-15 است؛ به گونه ای که در ۵ دقیقه اول، ۷۵ درصد جذب مالاشیت سبز دیده شد. نتایج سینتیک برای جذب مالاشیت سبز در مطالعه حاضر که همبستگی بسیار بالایی با مدل شبه مرتبه دوم داشت ($R^2=0/9999$)، با نتایج مطالعات Badiei و همکاران در مورد حذف رنگ سمی از محلول آبی و پساب صنعتی روی نانوذرات سیلیسی SBA-15، با R^2 برابر با ۰/۹۹۳ (۹)، Huang و همکاران در مورد جذب رنگ های کاتیونی روی نانوحفره سیلیسی با R^2 برابر با ۰/۹۹۹ (۱۰) و Chen و همکاران در مورد استفاده از پلی گلیسرین چند شاخه ای کربوکسیلی اصلاح شده با SBA-15 برای جذب رنگ های کاتیونی و یون های مس از محلول آبی با R^2 برابر با ۰/۹۹۹ (۱۲) مطابقت داشت.

در مدل سینتیک نفوذ درون ذره ای، اولین مرحله خطی با شیب تند است که مربوط به نفوذ سریع رنگ مالاشیت سبز به طور چشمگیری بر روی سطح خارجی SBA-15 (نفوذ فیلم) و مربوط به جذب رنگ توسط لیگاندهای روی سطح است. گام دوم خطی با شیب تدریجی به علت کاهش سرعت نفوذ رنگ جذب مالاشیت سبز به خلل و فرج SBA-15 (نفوذ درون ذره ای) می باشد و بدین معنا که نفوذ درون ذره ای دارای سرعت کنترل کننده می باشد. در مرحله سوم نفوذ نسبتاً ثابت باقی ماند. مقدار k_1 (۲۴/۶۵۶) به نسبت بزرگ تر از k_2 (۲/۱۶) و k_3

سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می کند و مدل نفوذ درون ذره‌ای نشان می دهد که بیش از یک فرآیند، جذب مالاشیت سبز بر روی نانوجاذب سیلیسی SBA-15 را تحت تأثیر قرار می دهد که به این معنا است مدل نفوذ درون ذره‌ای کنترل کننده سرعت می باشد. مدل ایزوترمی فرآیند از مدل لانگمویر پیروی می کند. با توجه به نتایج این مطالعه، می توان گفت که نانوجاذب سیلیسی SBA-15 قابلیت جذب بالایی برای جذب رنگ کاتیونی مالاشیت سبز داشته و به کار بردن آن در تصفیه پساب های صنایع دارای این آلاینده رنگی پیشنهاد می شود.

تشکر و قدردانی

این پژوهش با استفاده از حمایت و امکانات آزمایشگاهی دانشگاه صنعتی خاتم الانبیاء بهبهان انجام شده است. بدین وسیله نویسندگان این مقاله کمال تشکر و قدردانی را از این دانشگاه دارند.

تعارض منافع

نویسندگان اعلام می دارند که این مقاله هیچ گونه تعارض و منافعی ندارد.

References

1. Singh G, Koerner T, Gelinis JM, Abbott M, Brady B, Huet AC, et al. Design and characterization of a direct ELISA for the detection and quantification of leucomalachite green. Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess 2011;28(6):731-9. doi:10.1080/19440049.2011.567360
2. Hashimoto JC, Paschoal JA, Queiroz SC, Ferracini VL, Assalin MR, Reyes FG. A simple method for the determination of malachite green and leucomalachite green residues in fish by a modified QuEChERS extraction and LC/MS/MS. Journal of AOAC International 2012;95(3):913-22. doi: 10.5740/jaoacint.11-140
3. Parshetti G, Kalme S, Saratale G, Govindwar S. Biodegradation of Malachite Green by Kocuria

همکاران در مورد حذف متیلن آبی از محلول های آبی با جذب روی کاتولین که از مدل ایزوترمی لانگمویر و مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی کرد، مطابقت دارد. بیشترین ظرفیت جذب برای متیلن آبی برابر با $52/76 \text{ mg/g}$ در دمای 25°C و $\text{pH}=6$ بود (23).

بیشترین مقدار حذف مالاشیت سبز از محلول آبی با مقدار نانوجاذب SBA-15 $0/01 \text{ g/l}$ در شرایط قلیایی و $\text{pH}=10$ بود که با مطالعه Dhmees و همکاران در مورد سنتز نانوذرات سیلیسی از سرباره کوره انفجار به عنوان جاذبی مقرون به صرفه برای حذف رنگ متیلن آبی از آب مطابقت داشت. در آن مطالعه بیشترین جذب در pH برابر با 8 و 10 و در شرایط قلیایی بود و از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم و مدل ایزوترمی لانگمویر پیروی می کرد (24).

نتیجه گیری

نتایج این مطالعه نشان دهنده قابلیت بسیار بالای نانوجاذب SBA-15 برای جذب رنگ مالاشیت سبز است. بیشترین مقدار حذف با مقدار جاذب $0/01 \text{ g/l}$ ، غلظت اولیه 10 mg/l ، $\text{pH}=10$ و زمان تماس 120 دقیقه به میزان 98 درصد بود و در همچنین نتایج به دست آمده تحقیق نشان داد که سینتیک جذب از مدل

rosea MTCC 1532. Acta Chimica Slovenica 2006; 53(4):492-8.

4. Pourreza N, Elhami S. Spectrophotometric determination of malachite green in fish farming water samples after cloud point extraction using nonionic surfactant Triton X-100. Analytica chimica acta 2007; 596(1):62-5. doi: 10.1016/j.aca.2007.05.042

5. Fallah AA, Barani A. Determination of malachite green residues in farmed rainbow trout in Iran. Food Control 2014;40:100-5. doi.org/10.1016/j.foodcont.2013.11.045

6. Donia AM, Atia AA, Al-amrani WA, El-Nahas AM. Effect of structural properties of acid dyes on their adsorption behavior from aqueous solutions by amine modified silica. J Hazard Mater

- 2009;161(2-3):1544-50.
doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.042
7. Yong L, Zhanqi G, Yuefei J, Xiaobin H, Cheng S, Shaogui Y, et al. Photodegradation of malachite green under simulated and natural irradiation: kinetics, products, and pathways. *J Hazard Mater* 2015;285:127-36. doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.11.041.
8. Salahshor Z, Shahbazi A, Badii A. Functionalized Nanoporous Silica by Mono and Dendrimeramine in Methylene Blue Removal from Wastewater. *Journal of Water and Wastewater* 2016;27(1):19-28. [In Persian]
9. Badii A, Mirahsani A, Shahbazi A, Younesi H, Alizadeh M. Adsorptive removal of toxic dye from aqueous solution and real industrial effluent by tris (2-aminoethyl) amine functionalized nanoporous silica. *Environmental Progress & Sustainable Energy* 2014;33(4):1242-50. doi: 10.1002/ep.11923
10. Huang CH, Chang KP, Ou HD, Chiang YC, Wang CF. Adsorption of cationic dyes onto mesoporous silica. *Microporous and Mesoporous Materials* 2011;141(1-3):102-9. doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.11.002
11. Paul M, Pal N, Bhaumik A. Selective adsorption and release of cationic organic dye molecules on mesoporous borosilicates. *Materials Science and Engineering: C* 2012;32(6):1461-8. doi.org/10.1016/j.msec.2012.04.026
12. Chen Z, Zhou L, Zhang F, Yu C, Wei Z. Multicarboxylic hyperbranched polyglycerol modified SBA-15 for the adsorption of cationic dyes and copper ions from aqueous media. *Applied Surface Science* 2012;258(13):5291-8. doi: 10.1016/j.apsusc.2012.02.021
13. Badii A, Goldoos H, Ziarani GM. A novel method for preparation of 8-hydroxyquinoline functionalized mesoporous silica: Aluminum complexes and photoluminescence studies. *Applied Surface Science* 2011;257(11):4912-8. doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.12.146
14. Karamba KI, Ahmad SA, Zulkharnain A, Syed MA, Khalil KA, Shamaan NA, Dahalan FA, Shukor MY. Optimisation of biodegradation conditions for cyanide removal by *Serratia marcescens* strain AQ07 using one-factor-at-a-time technique and response surface methodology. *Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali* 2016;27(3):533-45. doi: 10.1007/s12210-016-0516-8
15. Huang Z, Liu S, Zhang B, Xu L, Hu X. Equilibrium and kinetics studies on the absorption of Cu (II) from the aqueous phase using a β -cyclodextrin-based adsorbent. *Carbohydrate Polymers* 2012;88(2):609-17. doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.01.009
16. Benhamou A, Baudu M, Derriche Z, Basly, JP. Aqueous heavy metals removal on amine-functionalized Si-MCM-41 and Si MCM-48. *Journal of Hazardous Materials* 2009;171(1-3):1001-8. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.106
17. Shahbazi A, Younesi H, Badii A. Functionalized SBA-15 mesoporous silica by melamine-based dendrimer amines for adsorptive characteristics of Pb (II), Cu (II) and Cd (II) heavy metal ions in batch and fixed bed column. *Chemical Engineering Journal* 2011;168(2):505-18. doi.org/10.1016/j.cej.2010.11.053
18. Liang Z, Fadhel B, Schneider CJ, Chaffee AL. Stepwise growth of melamine-based dendrimers into mesopores and their CO₂ adsorption properties. *Microporous and Mesoporous Materials* 2008;111(1-3):536-43. doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.08.030
19. Tseng HH, Lee WW, Wei MC, Huang BS, Hsieh MC, Cheng PY. Synthesis of TiO₂/SBA-15 photocatalyst for the azo dye decolorization through the polyol method. *Chemical Engineering Journal* 2012;210:529-38. doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.036
20. Mirahsani A, Badii A, Shahbazi A, Hasheminejad H, Sartaj M. Optimization of the adsorption of malachite green on the NH₂-SBA-15 nano-adsorbent using the taguchi method by qualitek-4 software an isotherm, kinetic, and thermodynamic study *Journal of Water and Wastewater* 2014;25(6):10-9. [In Persian]
21. Shahbazi A, Salahshor Z. Competitive removal of cationic pollutants using GO and GO-NH₂ nano-adsorbents and efficiency comparison of single and binary component systems, *Amirkabir Journal of Civil Engineering* 2018;5(5):919-28. doi: 10.22060/CEEJ.2017.12804.5276
22. Sanadi O, Mirzaei R. Removal of Direct Yellow 12 Dye from Aqueous Solutions using Hydrated Cement Powder. *Health Develop J* 2018;7(1):33-48. [In Persian]
23. Mouni L, Belkhiri L, Bollinger JC, Bouzaza A, Assadi A, Tirri A, et al. Removal of Methylene Blue from aqueous solutions by adsorption on Kaolin: Kinetic and equilibrium studies. *Applied Clay Science* 2018;153:38-45. doi.org/10.1016/j.clay.2017.11.034.
24. Dhmees AS, Khaleel NM, Mahmoud SA. Synthesis of silica nanoparticles from blast furnace slag as cost-effective adsorbent for efficient azo-dye removal. *Egyptian Journal of Petroleum* 2018;27(4):1113-21. doi.org/10.1016/j.ejpe.2018.03.012

Studying the Kinetics and Isotherms of Malachite Green Removal from Aqueous Solutions using Silica Nano-Adsorbent SBA-15

Amir Zeidi¹, Farzad Mehrjo¹, Reza Alizadeh²

Abstract

Background: Malachite green is a chemical pollutant and carcinogenic agent that is often used in some food and aquaculture industries to increase the production of aquatic products. Therefore, the removal of this pollutant before the discharge of the mentioned industrial wastewater in the aquatic environment is very important. The purpose of this study was to synthesize SBA-15 silica nano-adsorbent for the removal of cationic dye of malachite green from aqueous solutions and to investigate the kinetic and isothermic models, in order to built mathematical models for eliminating this pollutant dye.

Methods: This experimental study was conducted on a laboratory scale. In this study, malachite green adsorption as a cationic color was studied on SBA-15 silica nano-adsorbent. The synthesis of this nano-adsorbent was carried out using the hydrothermal method. Data were presented in kinetic models of pseudo-first, second, Alovich, and intra-particle infiltration and isotherm models of Langmuir and Freundlich. FT-IR, XRD, and SEM were used to determine the characteristics of SBA-15 nano-adsorbent.

Results: The data at the time of equilibrium were highly consistent with the Langmuir isotherm model. The maximum removal rate was 98%, with an adsorbent amount of 0.01 g/l, an initial concentration of 10 mg/l, pH=10, and contact time 120 minutes. Kinetic studies showed that the highest adsorption of malachite green followed the 2-hour contact time of the pseudo-second-order kinetic model, and intra-particle infiltration was also a speed controller.

Conclusion: The results of this study showed that SBA-15 silica nano-adsorbent had high adsorption capacity for malachite green cationic dye and is recommended in the treatment of industrial wastewater with this colored pollutant.

Keywords: Malachite Green, Aquaculture Industry, Nano-Adsorbent, SBA-15, Hydrothermal Method

Citation: Zeidi A, Mehrjo F, Alizadeh R. Studying the Kinetics and Isotherms of Malachite Green Removal from Aqueous Solutions using Silica Nano-Adsorbent SBA-15. Health and Development Journal 2020; 9(2):152-66. [In Persian] doi: 10.22034/9.2.152

© 2020 The Author(s). This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1- PhD Student, Department of Environmental Pollution, Faculty of Natural Resources and Environment, Birjand University, Birjand, Iran

2- Associate Professor, Department of Science and Engineering, Faculty of Engineering, Hazrat-e Masoumeh University, Qom, Iran

Corresponding Author: Farzad Mehrjo

Email: Farzadmehrjo@gmail.com

Address:

Tel: 09179438849 **Fax:** 056-32254066