

## بررسی جذب سطحی رنگ اورانژ G به وسیله نانو کامپوزیت Ag/CMK-3

علی‌رضا جعفرقلی‌نژاد<sup>۱</sup>، لیلا ترکیان<sup>۲\*</sup> و مریم دقیقی اصلی<sup>۳</sup>

- ۱- کارشناس ارشد شیمی معدنی، دانشکده علوم پایه، واحد تهران مرکز، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
- ۲- استادیار شیمی معدنی، گروه شیمی کاربردی، دانشکده علوم پایه، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
- ۳- استادیار شیمی معدنی، گروه شیمی معدنی، دانشکده علوم پایه، واحد تهران مرکز، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

دریافت: تیر ۱۳۹۳، بازنگری اول: آذر ۱۳۹۳، بازنگری دوم: اسفند ۱۳۹۳، پذیرش: خرداد ۱۳۹۴

**چکیده:** در این پژوهش نانو جاذب مزوپور کربنی (CMK-3) و نیز نانو کامپوزیت مزوپور کربنی دوپه شده با نقره (Ag/CMK-3) با روش قالب‌گیری سخت از پیش‌ماده سیلیکاتی SBA-15 تهیه شده و با استفاده از دستگاه جذب-واجذب نیتروژن و همچنین تصویرهای میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و تجزیه عنصری (EDX) بررسی و شناسایی شد. ترکیب‌های سنتز شده به‌عنوان جاذب برای جذب سطحی رنگ آلاینده اورانژ G و حذف آن از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گرفته و از نظر قدرت جذب با یکدیگر مقایسه شدند. عوامل مؤثر در انجام فرایند جذب سطحی از جمله اثر زمان تماس جاذب با محلول رنگ، pH، غلظت ابتدایی رنگ، غلظت الکترولیت و دما مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌های به‌دست آمده از آزمایش‌ها نشان داد که ظرفیت جذب جاذب Ag/CMK-3 نسبت به CMK-3 در ۵ دقیقه ابتدای مخلوط شدن رنگ و جاذب، حدود ۲۲ درصد افزایش نشان می‌دهد. اما پس از گذشت ۴۰ دقیقه مقدار جذب سطحی هر دو جاذب یکسان می‌شود. همچنین هر دو نانو جاذب در مدت‌زمان ۱ ساعت با رنگ به تعادل می‌رسند. افزون بر این فرایند جذب با افزایش غلظت ابتدایی رنگ تا ۸۰۰ g/l و غلظت نمک سدیم کلرید تا ۱۲ g/l در مورد جاذب CMK-3 و ۴۰ g/l در خصوص جاذب Ag/CMK-3 افزایش پیدا کرده است. اما فرایند جذب با افزایش دما از ۳۰ به ۶۰ درجه سانتی‌گراد و نیز pH محیط از ۳ تا ۱۱ کاهش می‌یابد.

**واژه‌های کلیدی:** مزوپور کربنی، نانو کامپوزیت، جذب سطحی، اورانژ G، Ag/CMK-3

### مقدمه

رنگ در حال حاضر در بسیاری از انواع پساب‌های صنعتی، مانند پساب‌های تولید شده توسط صنایع کاغذسازی، لوازم آرایشی و بهداشتی، پلاستیک، لاستیک، چاپ، دارویی، چرم، نساجی و... مورد استفاده قرار می‌گیرد. به‌طوری‌که سالانه حدود ۱۰۰۰۰ نوع از رنگ‌های متفاوت با وزن حدود ۰٫۷ میلیون تن برای مصرف در فرایندهای متفاوت صنعتی تولید می‌شود [۵]. درصد بالایی از این رنگ‌ها را رنگ‌های آزو تشکیل می‌دهند که بسیار آلاینده هستند.

امروزه حذف آلاینده‌های صنعتی از آب و پساب، یکی از چالش‌های اساسی در حفظ سلامت جامعه بشری است. فاضلاب‌های صنعتی به‌طور کلی شامل یون‌های فلزهای سنگین (مانند: کروم (VI)، جیوه (II)، سرب (II)) [۱]، آلاینده‌های آلی (مانند فنل‌ها) [۲] آفت‌کش‌ها (مانند متوکسی کلر)، علف‌کش‌ها (مانند ۲ و ۴ دی کلرو فنل) [۳] و ترکیب‌های رنگی آزو [۴] است.

مواد مزوپور گوناگونی مانند SBA-1، MCM-48، MCM-41 و SBA-15 در زمینه جذب و جداسازی مولکول‌های بزرگ و نیز به‌عنوان کاتالیست مطرح شده‌اند [۱۲].

در میان مواد مزوپور، مزوپورهای کربنی با منافذ تک و سه بعدی یکنواخت و حجیم، سطح ویژه زیاد و ساختارهای مناسب از کاربردهای منحصربه‌فردی برخوردار هستند و توجه بسیاری از دانشمندان را به خود جلب کرده‌اند. مزوپورهای کربنی را می‌توان از قالب مزوپور سیلیکایی مانند SBA-1، MCM-48، و SBA-15 با استفاده از ساکارز به‌عنوان منبع کربن تهیه کرد [۱۳]. یکی از جدیدترین انواع مزوپورهای کربنی CMK-3 است که با استفاده از روش قالب‌گیری سخت از ماده مزوپور سیلیکایی SBA-15 تهیه می‌شود [۱۴].

از سوی دیگر نانوذرات نقره به‌طور گسترده‌ای به‌عنوان ترکیبات حساس به نور، کاتالیست، افزایش‌دهنده سطح و نیز ضدباکتری مورد استفاده قرار گرفته است. قبل از کشف آنتی‌بیوتیک، نقره به‌عنوان یک عامل ضد میکروبی مورد استفاده قرار می‌گرفت. برخلاف سایر آنتی‌بیوتیک‌ها، نقره در برابر همه باکتری‌ها اثرات ضدباکتری از خود نشان می‌دهد. نانوذرات نقره دارای سطح مخصوص بالا در مقیاس نانومتری هستند، به همین دلیل می‌توان از آن‌ها به‌عنوان یک جاذب منحصربه‌فرد در حذف آلاینده استفاده کرد [۱۵].

در مطالعه حاضر جاذب نانوساختار مزوپور کربنی CMK-3 برای حذف رنگ اورانژ G مورد استفاده قرار گرفته است. هم‌چنین با توجه به ویژگی‌های ضدباکتری یون نقره و توانایی آن در حذف بسیاری از انواع باکتری‌های موجود در آب و پساب، نانوکامپوزیت Ag/CMK-3 نیز تهیه و از لحاظ قدرت جذب در شرایط محیطی متفاوت با مزوپور کربنی CMK-3 مقایسه شده است. هم‌چنین در مطالعه کاربرد پالایشی جاذب‌های کربنی ساخته شده، عوامل مؤثر در فرایند جذب سطحی مانند اثر زمان تماس (زمان تماس رنگ و جاذب)، غلظت اولیه رنگ، pH محلول، دما و غلظت الکترولیت سدیم کلرید مورد بررسی قرار گرفته است. به‌کارگیری نانو جاذب‌های CMK-3 و Ag/CMK-3 برای

این گروه از رنگ‌ها حاوی گروه آروماتیک آزو هستند و بیشتر از ترکیب‌های نفتل و مشتقات آن‌ها با نمک دی آزونوم تشکیل می‌شوند. ترکیب‌های آزو در رنگرزی فراورده‌های مصنوعی نساجی مانند پلی استر، نایلون، استات، سلولز و آکرلیک به دلیل داشتن رنگ‌های روشن، ثبات رنگ بسیار عالی، سهولت کاربرد و مقرون‌به‌صرفه بودن به‌صورت قابل‌توجهی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۶]. از آن‌جا که در فرایند رنگرزی درصد قابل‌توجهی از این رنگ‌ها به فاضلاب راه می‌یابند، لذا پساب این صنعت از نظر کمی و کیفی بسیار آلوده است. راه یافتن فاضلاب حاوی رنگ به داخل رودخانه از لحاظ زیست‌محیطی نگرانی‌های جدی به همراه دارد، زیرا افزون بر تأثیرات ناخوشایندی که بر زیبایی طبیعت و محیط‌زیست دارد به دلیل سمیت بالا، سرطان‌زا و جهش‌زا بودن رنگ‌ها و فراورده‌های جانبی به‌دست آمده از اکسایش و هیدراسیون آن‌ها، زندگی موجودات آبی و هم‌چنین انسان‌ها را به خطر می‌اندازد [۷ و ۸]. لذا پیش از تخلیه این‌گونه پساب‌ها به آب‌های جاری، پالایش و کاهش آلودگی‌های رنگی موجود در آن‌ها امری ضروری است.

تاکنون روش‌های متفاوتی مانند صاف کردن، انعقاد و لخته‌سازی، اسمز معکوس، پالایش زیستی و تقطیر برای حذف این آلاینده‌ها از فاضلاب صنعتی مطرح و توسعه یافته‌اند. از جمله ساده‌ترین و مقرون‌به‌صرفه‌ترین این روش‌ها جذب سطحی است که در سال‌های اخیر کاربردهای گسترده‌ای از آن در حذف آلودگی‌های صنعتی از آب و پساب‌ها گزارش شده است [۹]. با این وجود، بسیاری از این جاذب‌ها یا ظرفیت قابل‌توجهی از آلاینده‌ها را جذب نمی‌کنند و یا نیاز به زمان تماس طولانی برای جذب دارند، که از چند ساعت تا چند روز متغیر است. امروزه پژوهش‌های بسیاری در توسعه جذب‌کننده‌های سطحی مؤثر با توانایی جذب بالا در زمان تماس کوتاه‌تر برای حذف آلاینده‌ها انجام می‌شود و مواد مزوپور (متخلخل) که اندازه منافذ آن‌ها از ۲ تا ۵۰ نانومتر متغیر است، به‌عنوان جاذب‌های پهنه‌با کاربردهای گسترده معرفی شده‌اند [۱۰]. این مواد برای نخستین بار توسط ریو و همکارانش در سال ۱۹۹۹ معرفی شدند [۱۱]. پس از آن

مراحل تهیه نانوکامپوزیت مشابه مزوپور کربنی است.

#### بررسی ویژگی‌های جاذب

بررسی ساختاری CMK-3 تهیه شده پیش از این به صورت کامل ارایه شده است [۱۸]. مطالعه ویژگی‌های جاذب با استفاده از دستگاه جذب-و جذب نیتروژن در دمای ۷۷ K انجام شد. محاسبه سطح ویژه با استفاده از روش BET و اندازه و حجم حفره‌ها با استفاده از رابطه BJH صورت گرفت. برای تعیین ریزساختار و محاسبه اندازه ذرات نانوکامپوزیت تهیه شده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM استفاده شد. درصد نقره موجود در ساختار نانوکامپوزیت نیز با استفاده از تجزیه عنصری EDX معین شد.

#### بررسی جذب سطحی

در این پژوهش میزان جذب رنگ اورانژ G بر سطح جاذب نانو ساختار CMK-3 و نیز نانوکامپوزیت Ag/CMK-3 مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت. هم‌چنین آزمایش‌ها برای مطالعه اثر زمان تماس جاذب با محلول رنگ، pH، غلظت ابتدایی رنگ، غلظت الکترولیت و دما، در سامانه ناپیوسته طراحی و انجام شد. در تمامی آزمایش‌های انجام شده به جز غلظت اولیه، ۵۰ میلی گرم جاذب نانو ساختار به ۲۵ میلی لیتر محلول ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر رنگ اورانژ G افزوده شد. مخلوط شدن جاذب و رنگ با استفاده از هم‌زن مغناطیسی با زمان بندی از پیش تعیین شده و با سرعت ۵۰۰ rpm انجام گرفت. سپس فاز جامد محلول‌ها و فاز مایع با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ از یکدیگر جدا شدند. در آخر اندازه‌گیری میزان جذب نمونه‌ها با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Visible مدل UVIKON923 در طول موج  $\lambda_{max}$  رنگ (۴۸۰ nm) انجام گرفت. مقدار جذب سطحی رنگ ( $q_e$ ) توسط جاذب از رابطه ۱ به دست می‌آید.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (1)$$

که در آن،  $(C_0)$  غلظت اولیه و  $(C_e)$  غلظت رنگ باقی مانده در محلول به دست آمده از جذب سطحی با واحد (mg/g) هستند.

حذف رنگ اورانژ G نیز بررسی عوامل مؤثر در فرایند جذب سطحی آن‌ها نوآوری ارایه شده در این مقاله است.

#### بخش تجربی

##### مواد و روش‌ها

کوپلیمر (پلی اتیلن گلیکول- پروپیلن گلیکول- پلی اتیلن گلیکول) با وزن مولکولی ۵۸۰۰ که به P123 معروف است و نیز رنگ اورانژ G ( $C_{16}H_{10}N_2Na_2O_7S_2$ ) از شرکت سیگما آلدریج خریداری شد. تترااتیل اورتو سیلیکات ( $Si(OCH_2CH_3)_4$ ) (TEOS)، ساکارز، نقره نیترات، سدیم کلرید، سدیم هیدروکسید، هیدرو کلریک اسید و اتانول نیز از شرکت مرک خریداری شدند.

##### سنتز جاذب

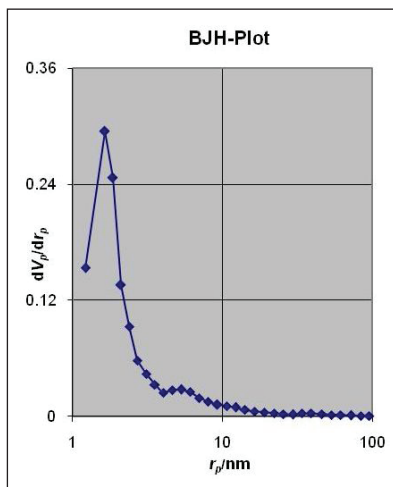
ترکیب کربنی نانو ساختار CMK-3 به روش Jun و همکارانش [۱۶] تهیه شد. در این روش ماده سیلیکاتی نانو ساختار SBA-15 با استفاده از کوپلیمر P123 و تترااتیل اورتو سیلیکات تهیه شده [۱۷] و به عنوان قالب سخت و ساکارز به عنوان پیش ماده کربنی استفاده می‌شود. به این منظور ۱٫۲۵ g از ساکارز و ۰٫۱۴ g از  $H_2SO_4$  در ۵ ml آب حل شده و ۱ g از SBA-15 به آن افزوده شد و به مدت ۶ ساعت تحت دمای  $100^\circ C$  قرار گرفت. در ادامه ماده به دست آمده در دمای  $160^\circ C$  به مدت ۶ ساعت گرما داده شد. جامد به دست آمده با محلول حاوی ۰٫۸ g از ساکارز و ۰٫۹ g از  $H_2SO_4$  و ۵ ml آب مجاور شد و به مدت ۶ ساعت در دمای  $160^\circ C$  قرار گرفت تا فرایند نفوذ ساکارز به داخل منافذهای سیلیکای قالب و پلیمری شدن به طور کامل انجام شود. ترکیب به دست آمده برای کربونیزه شدن کامل تحت اتمسفر نیتروژن در دمای  $900^\circ C$  گرما داده شد. سپس با حل کردن سیلیکا در محلول ۴ مولار سود، شست‌وشو با اتانول و خشک کردن در دمای  $120^\circ C$  به مدت ۴ ساعت، ترکیب مزوپور کربن به دست آمد.

نانو کامپوزیت Ag/CMK-3 از افزایش ۹ درصد وزنی محلول نقره نیترات به پیش ماده مزوپور کربنی در مرحله اولیه اختلاط ساکاروز و سولفوریک اسید، تهیه شد. لازم به ذکر است بقیه

و در جدول ۱ نشان داده شده است. باتوجه به نمودار BJH بیشترین توزیع اندازه شعاع حفره‌ها، بین ۱٫۲ تا ۲ نانومتر است.

#### میکروسکوپ الکترونی عبوری و تجزیه عنصری

تصویرهای میکروسکوپ الکترونی عبوری برای ریخت‌شناسی نانو کامپوزیت Ag/CMK-3 و تعیین اندازه ذرات مورد استفاده قرار گرفت (شکل ۳). حضور ذرات نقره با قطر کمتر از ۳۰ نانومتر بر سطح ساختار نواری مزوپور کربنی با قطر نوارهای کمتر از ۱۰ نانومتر در این شکل قابل مشاهده است. شکل ۴ تجزیه عنصری Ag/CMK-3 را نشان می‌دهد. در صد وزنی عناصر موجود در نانو کامپوزیت Ag/CMK-3 سنتز شده در جدول ۲ ارایه شده است. کربن که ماده اصلی تشکیل دهنده ساختار مزوپور است بالاترین درصد را به خود اختصاص داده است و سیلیکا و اکسیژن نیز که متعلق به پیش ماده بوده‌اند به حد بسیار کمی پس از شست‌وشوی قالب در حفره‌ها باقی مانده‌اند. بر طبق نتیجه‌های تجزیه عنصری درصد وزنی نقره موجود در این نانوکامپوزیت برابر ۸٫۵ درصد است.



شکل ۲ نمودار BJH برای نانو کامپوزیت Ag/CMK-3

جدول ۲ تجزیه عنصری ترکیب Ag/CMK-3 بر اساس در صد وزنی (%W)

(W%)	C	Si	Ag	O
Ag/CMK-3	۷۵٫۸۸	۳٫۳۵	۸٫۵۱	۱۲٫۲۶

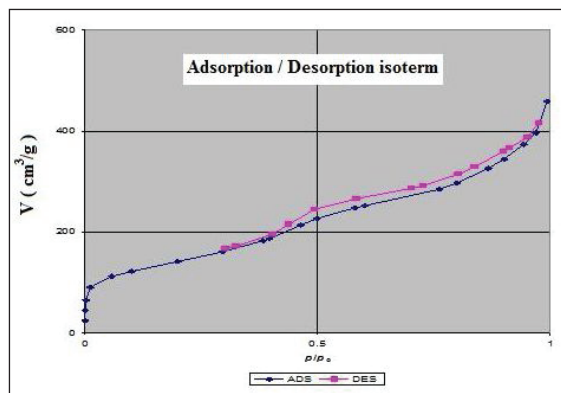
مقدار (C<sub>e</sub>) با استفاده از نمودار درجه‌بندی رنگ اورانژ G به دست می‌آید. هم‌چنین (V) حجم محلول رنگ برحسب لیتر (l) است و (W) وزن جاذب برحسب گرم (g) است [۱۹].

#### نتیجه‌ها و بحث

##### شناسایی جاذب نانو کامپوزیت Ag/CMK-3

##### نمودار هم‌دمای جذب-واجذب نیتروژن

نمودار هم‌دمای جذب-واجذب Ag/CMK-3 در شکل ۱ نشان داده شده است. نمودار هم‌دمای به نمایش گذاشته شده، تطابق خوبی با نمودار هم‌دمای نوع IV در طبقه‌بندی IUPAC دارد و نشان‌دهنده مزوپور بودن ترکیب نانو ساختار Ag/CMK-3 است. فشار نسبی در ناحیه کمتر از ۰٫۳ جذب تک لایه نیتروژن در دیواره‌های ساختار مزوپور کربنی را نشان می‌دهد. در ناحیه بین ۰٫۳ تا ۰٫۹ با توجه به شیب تند و صعودی نمودار جذب با شدت زیاد اتفاق افتاده که به دلیل تراکم مویرگی داخل مزوپور کربنی است و قسمت بالای ۰٫۹ مربوط به جذب سطحی چندلایه بر روی سطح بیرونی ذرات است. محاسبه مساحت سطح ویژه و اندازه حجم حفره‌ها با استفاده از روش BET انجام گرفته [۱۹ و ۲۰]

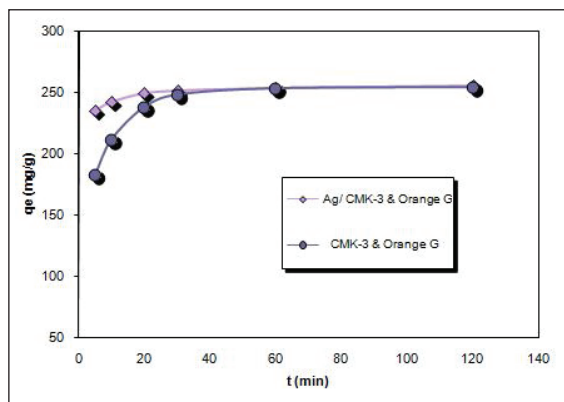


شکل ۱ نمودار جذب - واجذب N<sub>2</sub> برای نانو کامپوزیت Ag/CMK-3

جدول ۱ نتیجه‌های به‌دست آمده از جذب-واجذب نیتروژن

ترکیب	مساحت (m <sup>2</sup> /g)	حجم کلی حفره‌ها (BET) (cm <sup>3</sup> /g)	قطر حفره‌ها (nm)
Ag/CMK-3	۱۱۴٫۲۲	۰٫۳۵۴۲	۳٫۲۸

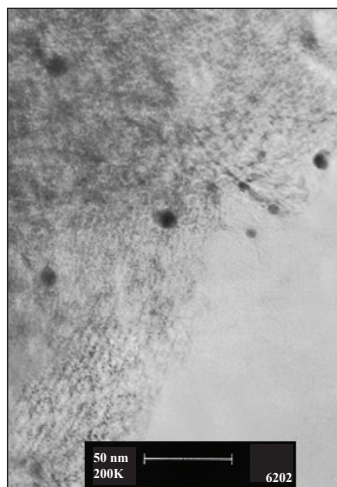
ناچیز است. افزون بر این در ۴۰ دقیقه اول مقدار جذب رنگ بر سطح نانوکامپوزیت Ag/CMK-3 بیش از بستر CMK-3 است. ظرفیت جذب جذب Ag/CMK-3 نسبت به CMK-3 در ۵ دقیقه ابتدای تماس رنگ و جذب به میزان ۲۱٫۷۴ درصد افزایش نشان می‌دهد. اما پس از گذشت ۴۰ دقیقه مقدار جذب سطحی هر دو جذب یکسان می‌شود. این نتیجه‌ها را می‌توان در نتیجه فروریختن برخی از دیواره‌های داخلی ساختار CMK-3 به وسیله نقره دوپه شده و افزایش فضا جهت جذب بیشتر مولکول‌های رنگ و یا برهم‌کنش الکتروستاتیکی نقره با مولکول‌های رنگ دانست [۲۱]. هر چند به نظر می‌رسد که پس از گذشت ۴۰ دقیقه سطح جذب‌ها از مولکول‌های رنگ اشباع شده و تفاوتی در قدرت جذب سطحی دو جذب مشاهده نمی‌شود. از آن‌جا که تماس پس از یک ساعت تفاوت آشکاری در جذب رنگ به وسیله جذب ایجاد نکرده است، زمان بهینه برای جذب رنگ بر سطح نانو جذب‌ها ۶۰ دقیقه در نظر گرفته شد و سایر آزمایش‌ها در همین مدت انجام شدند.



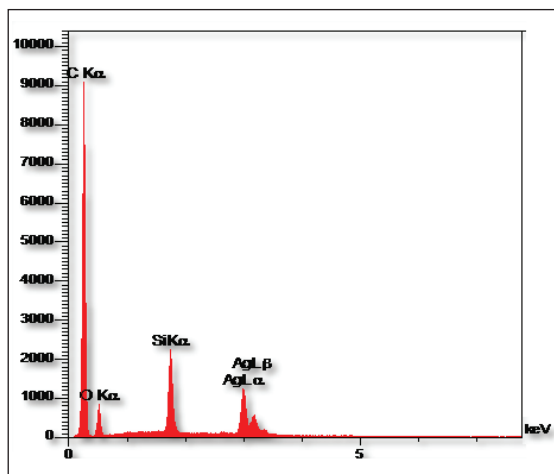
شکل ۵ اثر زمان تماس بر روی حذف رنگ اورانژ G به وسیله جذب نانو ساختار CMK-3 و Ag/CMK-3 (غلظت ابتدای رنگ ۱۰۰۰ mg/l و مقدار مصرفی جذب ۵۰ mg/۲۵ ml، در دمای ۲۵ °C)

#### اثر pH در فرایند جذب سطحی

pH یکی از عوامل مؤثری است که می‌تواند فرایند جذب را تحت تأثیر قرار دهد. به منظور بررسی اثر pH محلول بر روی ظرفیت جذب، آزمایش در pH‌های متفاوت از ۳ تا ۱۱ تکرار شد. همان‌طور



شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) در بزرگنمایی ۵۰ نانومتر از Ag/CMK-3



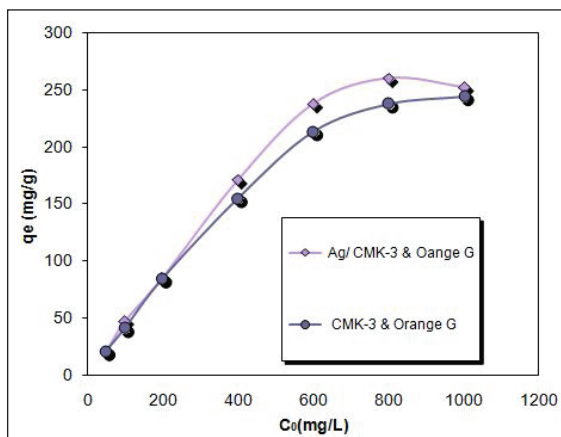
شکل ۴ تجزیه عنصری Ag/CMK-3

بررسی عوامل‌های مهم در جذب رنگ اورانژ G به وسیله جذب نانو ساختار CMK-3 و نانوکامپوزیت Ag/CMK-3

محاسبه زمان به تعادل رسیدن رنگ با جذب

نمودار شکل ۵، وابستگی میزان جذب رنگ اورانژ G به زمان تماس با نانو جذب‌ها را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این نمودار دیده می‌شود جذب رنگ در ۴۰ دقیقه ابتدایی به طور قابل توجهی افزایش یافته است، اما پس از آن سرعت افزایش جذب رنگ

سرعت صعودی نمودار کاهش می‌یابد این امر می‌تواند به دلیل اشباع شدن مکان‌های فعال ماده جاذب در غلظت‌های بالا و دافعه الکترواستاتیک مولکول‌های رنگ جذب شده با مولکول‌های رنگ محلول باشد همین پدیده در جذب رنگ reactive blue 221 توسط کاراوقلو نیز گزارش شده است [۲۴].

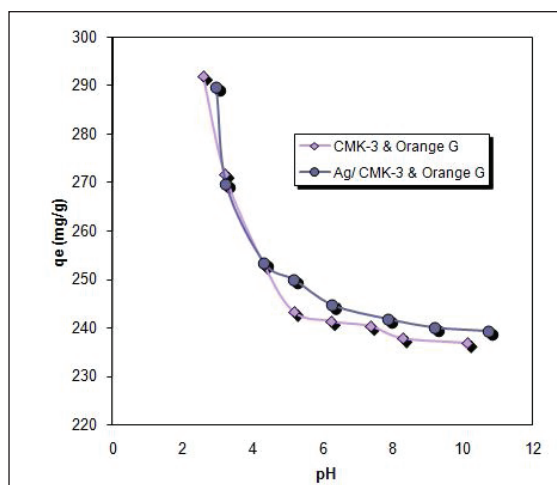


شکل ۷ اثر غلظت ابتدایی رنگ اورانژ G بر روی میزان جذب رنگ به وسیله جاذب‌های نانو ساختار CMK-3 و Ag/CMK-3 (مقدار مصرفی جاذب ۲۵ ml / ۵۰ mg، در دمای ۲۵ °C)

#### اثر غلظت نمک در فرایند جذب سطحی

الکترولیت‌ها با ایجاد رقابت یونی در محلول رنگ باعث بهبود ویژگی‌های نفوذپذیری رنگینه‌ها در الیاف می‌شوند. از این رو، در فرایندهای رنگرزی افزودن انواع نمک‌های سدیم برای بالا بردن ثبات شست‌وشوی الیاف امری متداول است. به همین سبب در پساب کارخانه‌های نساجی به‌طور معمول مقدار قابل توجهی از نمک سدیم یافت می‌شود [۲۵]. از این رو اثر الکترولیت سدیم کلرید در فرایند جذب سطحی رنگ اورانژ G بر سطح جاذب‌های نانو ساختار CMK-3 و Ag/CMK-3 مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور، به غلظت‌های ابتدایی یکسان از رنگ (۱۰۰۰ mg/l)، مقدارهای متفاوتی از نمک افزوده و آزمایش جذب انجام شد. وجود نمک در محیط واکنش دو اثر متضاد بر فرایند جذب به وجود می‌آورد. از طرفی نمک باعث می‌شود که سطح جاذب از لحاظ بار خنثی شده و میزان جذب سطحی کاهش یابد. از طرف دیگر از آن جا که الکترولیت باعث کاهش مقدار یونش مولکول‌های رنگ می‌شود، و

که در نمودار شکل ۶ مشاهده می‌شود رنگ آنیونی اورانژ G در محیط اسیدی جذب بهتری بر سطح هر دو نانو جاذب دارد. برای نمونه میزان جذب سطحی رنگ اورانژ G بر بستر CMK-3 در pH حدود ۲٫۷ برابر ۲۹۱٫۸۶ mg/g و در pH ۱۰٫۱ برابر ۲۳۶٫۶۸ mg/g است. این میزان در صورت استفاده از بستر Ag/CMK-3 در pH مشابه به ترتیب برابر ۲۸۹٫۷۱ mg/g و ۲۳۹٫۳۱ mg/g است. مقدار بالای جذب در pH‌های پایین برای رنگ‌های آنیونی را می‌توان به پروتونه شدن سطح جاذب و مثبت شدن بار آن نسبت داد که در نتیجه قابلیت جذب رنگ‌های آنیونی مانند اورانژ G را در جذب افزایش می‌دهد [۲۲]. افزایش و کاهش جذب سطحی به واسطه pH را می‌توان به جاذبه و دافعه الکترواستاتیکی رنگ و جاذب نسبت داد [۲۳].



شکل ۶ اثر pH بر روی حذف رنگ اورانژ G به وسیله جاذب نانو ساختار CMK-3 و Ag/CMK-3 (غلظت ابتدای رنگ ۱۰۰۰ mg/l و مقدار مصرفی جاذب ۲۵ ml / ۵۰ mg، در دمای ۲۵ °C)

#### اثر غلظت ابتدایی رنگ در فرایند جذب سطحی

نمودار شکل ۷ چگونگی تغییرات مقدار جذب سطحی نسبت به تغییرات غلظت ابتدایی رنگ اورانژ G را نشان می‌دهد. همان‌طور که در نمودار مشخص است با افزایش غلظت ابتدایی رنگ، مقدار جذب آن بر سطح نانو کامپوزیت Ag/CMK-3 و نیز مزوپور کربنی CMK-3 افزایش می‌یابد. این امر را می‌توان به اثر افزایش برخورد رنگ با جاذب نسبت داد. در غلظت‌های بالاتر

### اثر دما در فرایند جذب سطحی

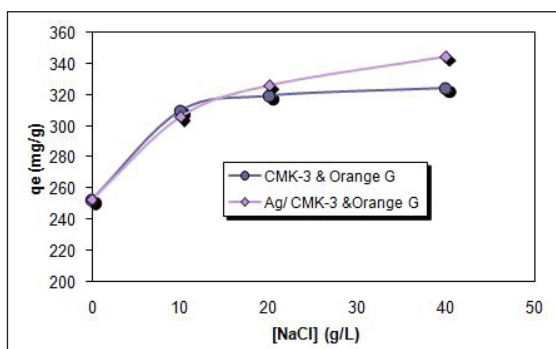
نمودار به دست آمده از فرایند جذب سطحی رنگ اورانژ G با جاذب‌های نانو ساختار CMK-3 و Ag/CMK-3 در دماهای متفاوت نشان می‌دهد که با افزایش دما از ۳۰ به ۶۰ درجه سانتی‌گراد میزان جذب بر سطح هر دو نانو جاذب کاهش می‌یابد (شکل ۹). این نتیجه نشان‌دهنده ماهیت گرم‌مازی واکنش جذب سطحی رنگ است. افزایش دما از یک‌سو باعث سست شدن پیوندهای فیزیکی بین رنگ و جاذب کربنی می‌شود و از سوی دیگر حلالیت رنگ را در محیط افزایش می‌دهد. در نتیجه پیوندهای فیزیکی بین مولکول‌های رنگ با آب قوی‌تر از پیوندهای آن‌ها با سطح جاذب بوده و به این ترتیب میزان جذب با افزایش دما کاهش می‌یابد. ماهیت گرم‌مازی واکنش جذب سطحی رنگ‌ها مزیتی برای جاذب‌های سنتز شده به شمار می‌رود زیرا نشان می‌دهد که برای انجام واکنش جذب سطحی انجام شده نه تنها نیازی به گرما اضافی نیست بلکه این فرایند خود تولیدکننده گرما است. نتیجه‌های مشابهی در مورد جذب برخی رنگ‌های آزو بر بستر کربن فعال توسط آلکان و چن گزارش شده است [۲۷ و ۲۸].

### نتیجه‌گیری

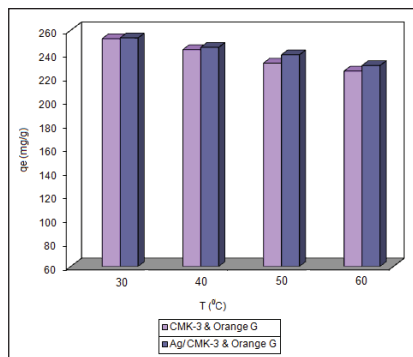
نانو کامپوزیت Ag/CMK-3 با مساحت سطح  $114 \text{ m}^2/\text{g}$  و اندازه قطر حفره‌هایی برابر  $3/28 \text{ nm}$  تهیه شد. چگونگی جذب رنگ اورانژ G بر سطح نانو جاذب مزوپور کربنی CMK-3 و نانو کامپوزیت Ag/CMK-3 بررسی و مقایسه شد. نمودارهای به دست آمده از بررسی محاسبه زمان به تعادل رسیدن نشان داد که فرایند جذب رنگ اورانژ G بر سطح مزوپور کربنی ساده و نیز دوپه شده با نقره به اندازه کافی سریع بوده است. این فرایند با افزایش غلظت ابتدایی رنگ تا  $800 \text{ g/l}$  و غلظت نمک سدیم کلرید تا  $12 \text{ g/l}$  در مورد جاذب CMK-3 و  $40 \text{ g/l}$  در مورد جاذب Ag/CMK-3 افزایش می‌یابد در حالی که افزایش دما و pH سبب کاهش میزان جذب سطحی می‌شود.

در مقایسه مقدار قدرت جذب بین CMK-3 و Ag/CMK-3 انتظار می‌رود که به دلیل پر شدن برخی از مکان‌های فعال مزوپور

هم‌چنین استخراج فرم غیر یونی یک ترکیب به مراتب ساده‌تر از شکل یونی آن است رنگ مولکولی به‌عنوان گونه غالب در محلول با سرعت بیشتری به فاز جاذب می‌رود و لذا افزایش غلظت الکترولیت سبب افزایش مقدار جذب می‌شود [۲۶]. نتیجه‌های به دست آمده از فرایند جذب رنگ اورانژ G بر بستر جاذب‌های نانو ساختار CMK-3 و Ag/CMK-3 در حضور مقدارهای متفاوت نمک در شکل ۹ نشان داده شده است. به نظر می‌رسد که در فرایند جذب رنگ اورانژ G، کاهش یونش مولکول‌ها نقش پررنگ‌تری ایفا کرده است و از این رو، مقدار جذب رنگ بر سطح هر دو نانو جاذب افزایش یافته است. این افزایش برای جاذب‌های نانو ساختار CMK-3 و Ag/CMK-3 به ترتیب تا ۱۲ و  $40 \text{ g/l}$  از نمک مشاهده شده است.



شکل ۸ اثر غلظت نمک بر روی حذف رنگ اورانژ G به وسیله جاذب نانو ساختار CMK-3 و Ag/CMK-3 (غلظت ابتدای رنگ  $1000 \text{ mg/l}$  و مقدار مصرفی جاذب  $25 \text{ ml}$   $25 \text{ mg}$ ، در دمای  $25^\circ\text{C}$ )



شکل ۹ اثر دما بر روی حذف رنگ اورانژ G به وسیله جاذب نانو ساختار CMK-3 و Ag/CMK-3 (غلظت ابتدای رنگ  $1000 \text{ mg/l}$  و مقدار مصرفی جاذب  $25 \text{ ml}$   $25 \text{ mg}$ )

رنگ و یا برهم کنش های الکترواستاتیکی نقره با مولکول های رنگ نسبت داد.

### سپاس گذاری

نویسندگان این مقاله از دانشگاه آزاد اسلامی واحدهای تهران جنوب و تهران مرکز برای حمایت از این مقاله قدردانی می نمایند.

کربنی با نقره، Ag/CMK-3 بازده جذب پایین تری نسبت به CMK-3 داشته باشد. اما در فرایند جذب رنگ اورانژ G، کامپوزیت Ag/CMK-3 قدرت جذب بیشتری را به ویژه در ابتدای فرایند جذب نسبت به CMK-3 نشان می دهد. این امر را می توان به فروریختن برخی از دیواره های داخلی ساختار CMK-3 به وسیله نقره و در نتیجه افزایش فضا جهت جذب بیشتر مولکول های

### مراجع

- [1] Asuha, S.; et al.; Journal of Hazardous Materials, 181, 204-210, 2010.
- [2] Yousef, R.I.; et al.; Chemical Engineering Journal, 171, 1143-1149, 2011.
- [3] Fytianos, K.; et al.; Chemosphere, 40, 3-6, 2000.
- [4] Zhou, Z.; et al.; Journal of Food Engineering, 126, 133-141, 2014.
- [5] Nethaji, S.; et al.; Journal of Hazardous Materials, 181, 271-280, 2010.
- [6] Wang, L.; Journal of Environmental Management, 102, 79-87, 2012.
- [7] Panic, V.; et al.; Separation and Purification Technology, 122, 384-394, 2014.
- [8] Gupta, V.K.; et al.; Journal of Colloid and Interface Science, 265, 257-264, 2003.
- [9] Chi, Y.; et al.; Journal of Colloid and Interface Science, 369, 366-372, 2012.
- [10] Kohno, Y.; et al.; Journal of Physics and Chemistry of Solids, 75, 48-51, 2014.
- [11] Liu, G.; et al.; Journal of Colloid and Interface Science, 302, 47-53, 2006.
- [12] Liu, F.; et al.; Chemical Engineering Journal, 183, 244-252, 2012.
- [13] Vinu, A.; et al.; Carbon, 44, 530-536, 2006.
- [14] Guo, Z.; et al.; Carbon, 43, 2344-2351, 2005.
- [15] He, J.; et al.; Microporous and Mesoporous Materials, 121, 173-177, 2009.
- [16] Jun, S.; et al.; Journal of the American Chemical Society, 122, 10712-10713, 2000.
- [17] Zhao, D.; et al.; Science, 279, 548-552, 1998.
- [18] Torkian, L.; et al.; Desalination and Water Treatment, 44, 118-127, 2012.
- [19] Mohammadi, N.; et al.; Journal of Colloid and Interface Science, 362, 457-462, 2011.
- [20] Hu, L.; et al.; Microporous and Mesoporous Materials, 147, 188-193, 2012.
- [21] Chen, A.B.; et al.; Chinese Chemical Letters, 18, 1017-1021, 2007.
- [22] Netpradit, S.; et al.; Journal of Colloid and Interface Science, 270, 255-261, 2004.
- [23] Debrassi, A.; et al.; Chemical Engineering Journal, 183, 284-293, 2012.
- [24] Karaoğlu, M.H.; et al.; Desalination, 256, 154-165, 2010.
- [25] Riga, A.; et al.; Desalination, 211, 72-86, 2007.
- [26] Lee, Y.C.; et al.; Journal of Hazardous Materials, 192, 62-70, 2011.
- [27] Alkan, M.; et al.; Chemical Engineering Journal, 139, 213-223, 2008.
- [28] Chen, S.; et al.; Desalination, 252, 149-156, 2010.



## Investigation of Orange G adsorption by Ag/CMK-3 nano composite

A.R. Jafar-Gholi-Nezhad<sup>1</sup>, L. Torkian<sup>2,\*</sup> and M. Daghighi-Asli<sup>3</sup>

1. MSc in Inorganic Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Tehran Central Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
2. Assistant Prof. of Inorganic Chemistry, Department of Applied Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Tehran South Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
3. Assistant Prof. of Inorganic Chemistry, Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Tehran Central Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Received: July 2014, First Revised: December 2014, Second Revised: February 2015, Accepted: June 2015

**Abstract:** In this work carbon mesoporous nano adsorbent (CMK-3) and silver doped mesoporous carbon nano composite Ag/CMK-3 were prepared by applying a hard template of silicate precursor SBA-15 and characterized by N<sub>2</sub> adsorption – desorption, transmission electron microscopy (TEM) and Energy Dispersive X-ray analysis (EDX). These prepared materials were applied as adsorbents for Orange G dye from aqueous solutions and their adsorption capability were compared with each other. Effects of contact time, pH, temperature, initial dye and salt concentrations on dye removal efficiency were investigated. Experimental results show that it takes an hour for both nano adsorbents to establish equilibrium with Orange G dye and also Ag/CMK-3 nano composite has more efficiency than CMK-3 for Orange G adsorption in the first 5 min of experiments for 21.74%. But after 40 min both adsorbents show the same surface adsorption of the dye. Furthermore, dye removal increases in high concentrations of salt up to 800 g/L and also initial dye upto 12 g/L and 40 g/L for CMK-3 and Ag/CMK-3, respectively. Dye removal decreases with increasing temperature from 30°C to 60°C and pH from 3 to 11.

**Keywords:** Carbon mesoporous, Nano composite, Adsorption, Orange G, Ag/CMK-3