

نانوذرات سیلیکای تزیین شده با نقاط کوانتومی SnO₂ برای حذف سریع رنگ کاتیونی از فاضلاب (متیلن بلو)

مطالب برجسته:

- رویکرد نوین تزیین SnO₂ QD با MSN
- این کامپوزیت تا کنون به عنوان جاذب حذف آلاینده استفاده نشده است
- اثر دوز جاذب، زمان تماس، اسیدیته، دما، املاح و غلظت رنگ اولیه به طور دقیق مطالعه شده است
- حذف بسیار سریع رنگ از محلول آبی، 100 درصد MB طی 5 دقیقه جذب شد.
- ماکزیمم ظرفیت جذب تک لایه ای 73.15 میلی گرم بر گرم بدست آمد.

چکیده:

نانوذرات SiO₂ مزوپور (MSN) تزیین شده با نقاط کوانتومی SnO₂ از طریق روش دو مرحله ای ساده تولید شد. مطالعات ریخت شناسی نشان می دهد که ذرات سیلیکای کروی به طور یکنواختی با نقاط کوانتومی SnO₂ متبلور تزیین می شوند. وارد کردن نقاط کوانتومی SnO₂ به درون ذرات سیلیکا با تغییرات معنی دار در سطح مقطع ویژه و پتانسیل زتای کامپوزیت مشاهده شد. سطح ویژه بزرگ BET و توزیع اندازه یکنواخت منافذ با حجم منفذ بزرگ نشان می دهد که این کامپوزیت را می توان به عنوان ماده جاذب برای رنگ های آلی موجود در فاضلاب صنعتی مورد استفاده قرار داد. در دمای اتاق، این 100 درصد متیلن بلو، که یک رنگ کاتیونی است را در طی 5 دقیقه جذب می کند. اثرات متغیر هایی نظیر مقدار مواد جاذب، زمان تماس، اسیدیته محلول اولیه، غلظت املاح، دما و غلظت رنگ اولیه بر روی حذف MB به طور مفصل مطالعه شده است. داده های تعادل با استفاده از مدل های ایزوترم (هم دمای) مختلف بررسی شده و اثبات شده است که مدل ایزوترم لانگمویر با ظرفیت جذب تک لایه حداکثر 73.15 میلی گرم بر گرم برازش داده شد. ظرفیت جذب بالا، سرعت حذف سریع و قابلیت استفاده مجدد از نانوکامپوزیت های دودویی نشان داد که مواد به عنوان سازگار با محیط زیست استفاده شده و یک جاذب کم هزینه برای رنگ های کاتیونی است.

لغات کلیدی: نقاط کوانتومی دی اکسید، نانوذرات سیلیکای مزوپور، جذب، متیلن بلو

1- مقدمه

تخلیه فاضلاب های رنگی تصفیه نشده از صنایع نساجی مختلف به محیط به یک مشکل جهانی به دلیل اثرات نامطلوب آن بر روی گیاهان و جانوران(1) تبدیل شده است. بیش از 10000 رنگ تجاری موجود است و در سرتاسر دنیا 7×10^5 ماده رنگی در هر سال استفاده می شود(2). حدود 10 تا 15 درصد رنگ های مورد استفاده در طی فرایند رنگ آمیزی از بین رفته و به عنوان فاضلاب وارد محیط می شوند. بر طبق گزارش بانک جهانی، حدود 17 تا 20 درصد آلاینده های صنعتی از پسماند های منسوجات رنگی حاصل شده اند(3). به طور کلی، رنگ های آلی آروماتیک دارای ماهیت پایدار می باشند و از این روی به سختی زیست تجزیه پذیر هستند. تقریباً همه رنگ های فوق برای سیستم اکولوژیکی سمی هستند و دارای خاصیت سرطان زایی هستند. مواجهه در برابر متیلن بلو می تواند موجب آسیب دائمی بر چشم های انسان و حیوانات شود. از این نظر، حذف مواد رنگی قبل از تخلیه آب ها بسیار مهم است. روش های مختلف نظیر فیلتراسیون ممبران، تبادل یونی، الکتروشیمیایی، انعقاد، اکسیداسیون شیمیایی و جذب برای حذف رنگ های ارگانیک سمی از فاضلاب صنعتی استفاده می شوند. در میان همه روش های سنتی برای حذف مواد رنگی از محیط محلول، جذب سطحی یک روش موثر و جذاب به دلیل مزیت های آن نظیر بقایای اندک، قابلیت استفاده مجدد از مواد جاذب و سادگی عملیات است(5، 6).

در طی سال های اخیر، کربن فعال رایج ترین جاذب برای حذف رنگ های آلی می باشد با این حال استفاده از آن به دلیل هزینه زیاد، زیست تجزیه پذیری پایین، وجود خلل و فرج درشت و نیاز به مقدار زیاد جاذب برای حذف سریع محدود شده است(3-7-8). تلاش های زیادی توسط محققان برای یافتن جایگزین مناسب با ظرفیت جذب بالا، حذف سریع و هزینه پایین به منظور حذف رنگ ها از فاضلاب به طور موثر صورت گرفته است. علاوه بر درشت مولکول ها، انتشار ذرات موجب کاهش سرعت جذب و ظرفیت های موجود می شود(9). از این روی، تولید یک جاذب قابل بازیافت با سطح مقطع زیاد و مقاومت انتشاری پایین برای اهداف تجاری از اهمیت زیادی برخوردار است. از این نظر توجه زیادی به تولید مواد جاذب با سطح مقطع زیاد و مقاومت انتشاری پایین شده است. در طی سال های اخیر، مواد اکسید غیر آلی نظیر نانوذرات آهن اکسید، منیزیم اکسید و ذرات کامپوزیت با هسته $\text{BiFeO}_3/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ به عنوان جاذب احتمالی برای رنگ های ارگانیک استفاده شده است. از سوی دیگر، نانوذرات سیلیکای با خلل و فرج متوسط به عنوان یک ماده جاذب منحصر به فرد برای رنگ های

مختلف استفاده شده و یک ماده ماتریکس منحصر به فرد برای بار گذاری نانوذرات مختلف است (5، 4 و 13). یو و همکاران (14) نانوکامپوزیت هماتیت سیلیکا را برای حذف MB از محلول آبی تولید کردند. شمس زاده و همکاران، به طور موثر رنگ اکزالات سبز مالا شیت را با استفاده از کربن فعال بار گذاری شده با نانوذرات اکسید قلع ساختند. نقاط کوانتومی SnO₂ نیمه رسانا توجه زیادی را به دلیل اثر قابل توجه در حذف آلاینده ها از فاضلاب به خود معطوف کرده است.

بر اساس مرور منابع MSN بار گذاری شده با SnO₂ QD نیاز نانوجاذب را برطرف می کند که دارای سطح مقطع بزرگ بوده و در عین حال، حضور SnO₂ QD موجب کاهش مقاومت انتشاری ذرات می شود (8). MSN بار گذاری شده با SnO₂ QD تا کنون به عنوان ماده جاذب برای حذف آلاینده ها از فاضلاب تست نشده است. در این مطالعه، متیلن بلوری کاتیونی به صورت رنگ مدل برای مطالعه عملکرد QDs-MSN انتخاب شد. اثر دوز جاذب، زمان تماس، رنگ اولیه، املاح، دما و اسیدیته محلول اولیه بر ظرفیت جذب بررسی شد. نتایج نشان داد که QDs-MSN یک ماده آلی برای حذف رنگ های ارکانیگ با بار مثبت از فاضلاب رنگی است.

2-روش های آزمایش

1-2 مواد و ترکیب

1-1-2 تولید نانوذرات سیلیکای مزوپور

MSN با روش اصلاح شده استور (17) با استفاده از برومید آمونیوم تری متیل استیل به صورت ماده سورفاکتانت و تترا اتیل ارتوسیلیکات به عنوان پیش ساز سیلیسیم اکسید استفاده شد. در سنتز معمولی، 100 میلی گرم CTAB در ترکیب اتانول- آب (4:1) 25 میلی لیتر حل شده و مقدار مناسبی از محلول آمونیوم به محلول CTAB تحت هم زنی معنایسی افزوده شد. 1 میلی لیتر TEOS افزوده شده و دمای محلول به مدت 4 ساعت به میزان 50 درجه در نظر گرفته شد. محصول حاصله شب هنگام در دمای 60 درجه خشک شد.

2-1-2 ساخت نقاط کوانتومی SnO₂

SnCl₄5H₂O (98%, Sigma-Aldrich) به عنوان پیش ساز استفاده شد. در این روش SnCl₄5H₂O و هیدروکسید آمونیوم به 40 میلی لیتر آب مقطر افزوده شد و هم زنی ادامه یافت. NH₄OH به طور هم زمان با محلول SnCl₄5H₂O واکنش داد و رسوب سفیدی را تولید کرد. سپس در دمای اتاق به مدت 8 ساعت با هم

زنی پیوسته قرار گرفت محصول حاصله سانتریفیوژ شده و با اتانول و آب میلیکیو شسته شده و در شب هنگام در 60 درجه قرار داده شد

3-1-2 نانوکامپوزیت SnO2 QDs/SiO2 (QDs-MSN)

در این مطالعه، نانوکامپوزیت های QDs-MSN با یک روش شیمیایی مرطوب ساده ساخته شد. ابتدا 50 میلی گرم MSN در 50 میلی لیتر ترکیب محلول آب-امونیاک حل شده و به مدت 4 دقیقه سونیکات شدند. سپس 245 میلی گرم از پیش ماده به این ترکیب افزوده شد. محلول نهایی در دمای اتاق به مدت 8 ساعت به هم زده شد. سپس سانتریفیوژ شده و با اتانول و آب میلیکیو شسته شد.

2-2 تعیین مشخصات

پتانسیل زتای QDs-MSN در ب با استفاده از آنالیزور زتا در یک بازه اسیدیته 3 تا 11 اندازه گیری شد. الگوی انکسار اشعه ایکس محصولات با انکسار سنج پودر فیلیپس PW3040/60 با Cu Ka برای پروب اندازه بلور و نیز خلوص فاز بدست آمدند. اندازه، ریخت شناسی و نقشه یابی عنصری نمونه ها با استفاده از یک میکروسکوپ انتقال الکترونی با وضوح بالا صورت گرفت. ریخت شناسی های سطحی نمونه ها با میکروسکوپ الکترونی رومیزی بر روی نمونه ها در 150 درجه به مدت 4 ساعت مطالعه شد. اندازه گیری تخلخل و سطح مقطع با ایزوترم جذب N2 با آنالیزور صورت گرفت.

3-2 اندازه گیری جذب

دوز بهینه کامپوزیت جاذب با اندازه گیری کارایی حذف MB برای دوزهای مختلف ترکیبات با 80 میلی لیتر از 10 پی پی ام MB محلول بدست آمد. در بیج های مختلف دوز بهینه ترکیب در 80 میلی لیتر غلظت ها مختلف MB محلول حاصل شد. این ترکیبات به طور پیوسته به مدت 1 ساعت در تاریکی به هم زده شد. در طی آزمایش جذب، نمونه های 1 میلی لیتر در بازه زمانی 1 دقیقه به مدت 5 دقیقه جمع آوری شده و سپس بازه 5 دقیقه ای به مدت 55 دقیقه جمع آوری شد. غلظت MB در محلول سوپرناتانت با استفاده از طیف سنج فرابنفش اندازه گیری شد. برای مقایسه کارایی مواد سازنده در جذب MB، سه آزمایش جذب با استفاده از 80 میلی لیتر MB محلول با SnO2 QDs, MSN انجام شد. همه این آزمایشات جذب در اسیدیته 6.1 انجام

شدند. تاثیر اسیدیته اولیه بر روی فریند جذب با اسیدیته متغیر محلول رنگ با استفاده از HCL و سدیم هیدروکسید قبل از افزودن مواد جاذب بررسی شد. اثر غلظت املاح بر روی ظرفیت جذب یا درصد آن با-QDS MSN با افزایش NaCl یا غلظت کلسیم کلرید از 0 تا 0.1 مول اندازه گیری شد. قابلیت جذب ترکیب با استفاده مجدد از مواد یکسان در چهار بیج از آزمایشات جذب MB مطالعه شد در همه چهار بیج، 80 میلی لیتر محلول MB با 50 میلی گرم ترکیب شده و QDS-MSN مورد استفاده در آزمایش اول از محلول با پیکر بندی خارج شده و با آب میلی کو شسته شد. کامپوزیت شسته شده در دومین بیج از آزمایشات مجددا استفاده شد /

3-1 تعیین مشخصات مواد

سرعت هیدرولیز TEOS با آمونیوم و تصعید Si-OH برای تشکیل سیلوگزان دو عامل کلیدی در کنترل اندازه ذرات سیلیکا می باشد. از این روی درک اثر غلظت آمونیوم بر روی اندازه MSN ضروری است. سه مجموعه از واکنش ها بر استفاده از غلظت های آمونیوم انجام شدند. اندازه MSN با افزایش غلظت آمونیوم برای سنتز افزایش یافت.

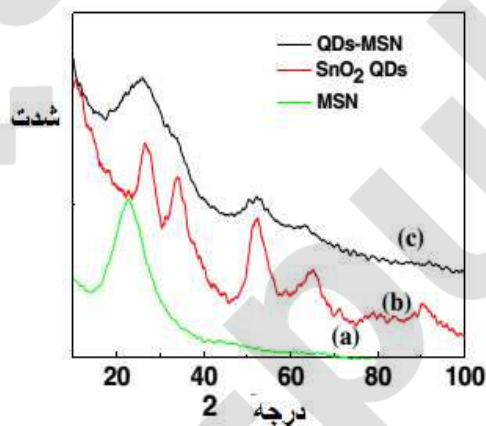
الگوی XRD سیلیکا یگ پیک گسترده را در $2\theta = 22.7^\circ$ نشان داد که مربوط به ماهیت بی شکل سیلیکا است. شکل 1 ب و ج، الگو های XRD از SnO_2 QDs و ترکیب را نشان می دهد. تحلیل SnO_2 QDs XRD و QDs-MSN نشان می دهد که همه پیک های انگسار را می توان با ساختار SnO_2 شاخص بندی کرد. همه پیک های انگسار SnO_2 QDs و ترکیب ها گسترده بودند که نشان دهنده اندازه بلور کوچک اتر است. هیچ یک از فاز های اضافی شناسایی نشد. SnO_2 QDs یک ساختار فازی روتیل با یک اندازه بلور متوسط 3 نانومتر نشان می دهند. در رابطه با QDs-MSN، دو مورد از رایج ترین پیک های SnO_2 با سیلیکای بی شکل ترکیب شد و از این روی یگ پیک غیر متقارن نشان داد. جدا از این پیک غیر متقارن، پیک های انگسار برابر با صفحات متبلور فاز SnO_2 مشاهده شد. از این روی XRD استفاده از SnO_2 QDs را نشان می دهد.

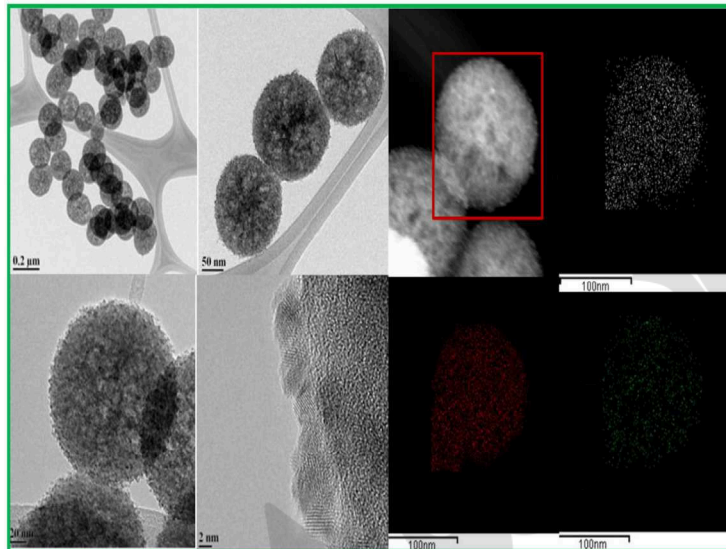
ریخت شناسی QDs-MSN و مواد سازنده آن در شکل S1 الف تا د نشان داده شده است. مطالعه ریخت شناسی نشان داد که اندازه MSN ترکیب شده با 0.3 میلی لیتر از محلول آمونیوم حدود 150-160 نانومتر است. تصویر HRTEM و الگوی انگسار انتخاب از SnO_2 QDs در شکل 2 نشان داده شده است. شکل S2

الف ماهیت تک بلوری QD کروی با یک توزیع اندازه 3 نانومتر توصیف می کند. الگوهای SAED از این QD ها حاصل شده و یک الگوی حلقه ای را نشان دادند. این حلقه ها مطابق با ساختار SnO₂ تتراگونال بودند. HRTEM از QDs-MSN نشان می دهد که نقاط کوانتومی 3 نانومتری SnO₂ به طور ناهمگن در سطح 160 نانومتر سیلیکا توزیع شد. فاصله بین صفحه ای برای ترکیب برآورد شده از تصویر HRTEM برابر با 0.34 می باشد. این را می توان به صورت صفحه (1 1 0) از 2SnO₂ شاخص بندی کرد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از ترکیب QDs-MSN و نقشه های عنصری متناظر موید دکوراسیون SnO₂ QDs بر روی ماتریکس سیلیسیم اکسید کروی می باشد. رنگ های قرمز، سفید و سبز عناصر اکسیژن، سیلیسیم و استرانسیوم را نشان می دهد.

تصاویر FEGSEM ترکیب با توزیع اندازه ذره در شکل S3 نشان داده شده است. تغییرات زیاد در ریخت شناسی ترکیب در مقایسه با MSN مشاهده شد/

شکل 1: الگوهای XRD از الف: MSN بی شکل، ب: SnO₂ QDs متبلور و ج: QDs-MSN





شکل 2: الف تا ث: تصویر HRTEM از نانوکامپوزیت QDs-MSN در اصلاحات مختلف، ج: تصویر STEM از

نانوکامپوزیت QDs-MSN و نقشه برداری عنصری

بر اساس تصاویر میکروسکوپی مختلف، بدیهی است که SnO_2 QDs به طور یکنواخت بر روی سطح ماتریکس سیلیسیم اکسید قرار گرفتند. وانگ و همکاران (20) نیز ریز کره های سیلیسیم اکسید پوشش دهی شده با نانوذرات SnO_2 را ترکیب کردند با این حال توزیع SnO_2 QDs به صورت غیر یکنواخت بود. با این حال، این روش زمان طولانی تر 100 ساعت نیاز دارد/

به منظور درک خواص متنی، نظیر سطح مقطع و حجم منفذ، اندازه گیری های برون-امت و تله و حجم منفذی در شکل 3 الف ارائه شدند که ایزوترم های جذب فیزیکی نیتروژن از MSN QDs در نظر گرفته می شود. استفاده از QD بر روی ماتریکس سیلیسیم اکسید موجب تغییر ویژگی های ایزوترم جذب سطحی و جذب عمیق N_2 شد. استفاده از QD بر روی ماتریکس سیلیسیم اکسید موجب تغییر ویژگی های ایزوترم جذب N_2 از ماتریکس سیلیسیم اکسید نمی شود. ایزوترم های جذب فیزیکی نیتروژن MSN و SnO_2 QDs در شکل 4 نشان داده شده است. این ترکیب حلقه پسماند P/P0 و بازه 0.42-1 را نشان می دهد. حلقه پسماند برای ترکیب و MSN مشابه با نوع H3 بر اساس طبقه بندی IUPAC است. برای QD، شاخه جذب تا یک نقطه نسبتا پر فشار افزایش می یابد که در آن شاخه جذب به سمت نقاط میانی P/P0 حرکت کرده و به طور ناگهانی کاهش می یابد. در این موارد، شکل منفذ به خوبی تعریف نمی شود. MSN تولید شده با 0.3 میلی

لیتر محلول امونیوم، دارای بیشترین سطح ویژه BET از 524.51 متر مربع بر گرم بوده بعد از آن ترکیب 306 متر مربع بر گرم و SnO2 QDs قرار دارد.

مقایسه توزیع اندازه منفذی محاسبه شده مواد تشکیل دهنده و کامپوزیت QDs-MSN به طور شفاف یک سری مزو پور ها را بر اساس IUPAC نشان می دهد. جزییات تحلیل باقت و بار سطحی MSN، SnO2 QDs و کامپوزیت در جدول 1 نشان داده شده است. سطح ویژه ترکیب با استفاده از SnO2 QDs گاهی می یابد که موید حضور QD نه تنها در سطح سیلیکا بلکه در داخل ماتریس سیلیسیم اکسید است. حجم منفذی کل کامپوزیت 0.45 سانتی متر مکعب بر گرم است که بزرگ تر از SnO2 QDs می باشد.

ب طور کلی، سطح مقطع و قطبیت مواد دو عامل کلیدی در فرایند جذب هستند. در مقایسه با تک تک ترکیبات، کامپوزیت مقادیر بالایی از پتانسیل زتا را نشان داد. اگرچه سطح مقطع مواد کامپوزیت کم تر از MSN است، ولی به دلیل پتانسیل زتای بالاتر و منفی کامپوزیت، می تواند به عنوان جاذب برای رنگ های کاتیونی نظیر متیلن بلو استفاده شد.

2-3- خواص جذب

1-2-3 اثر دوز جاذب

رابطه بین غلظت جاذب و کارایی جذب جاذب به طور مفصل مطالعه شده است. درصد کارایی جذب با معادله 1 محاسبه شد

$$\text{درصد جذب} = \frac{C_0 - C_e}{C_0}$$

C_0 غلظت اولیه درحالی که C_e غلظت تعادل رنگ برحسب میلی گرم بر لیتر می باشد. به دلیل افزایش تعداد سایت های فعال، شدت جذب uv-vis رنگ با افزایش غلظت QDs-MSN از 0 به 625 میلی گرم بر لیتر کاهش می یابد. دردمای اتاق، این 100 درصد MB را با استفاده از 625 میلی گرم بر لیتر در طی 5 دقیقه جذب می کند. برای مطالعات ایزوترم و سینتیک، غلظت جذب در 625 میلی گرم بر لیتر تثبیت شد. توانایی جذب رنگ را می توان مستقیماً با مشاهده تغییرات رنگ محلول رنگی با افزودن QDs-MSN به آن یا عدم افزودن آن درک کرد. سرعت جذب عالی آن را می توان به موارد زیر نسبت داد: 1- جذب الکترواستاتیکی بین

QDs-MSN بار منفی و رنگ کاتیونی متیلن بلو، 2- سطح مقطع ویژه بالا و ساختار مزوپور QDs-MSN و 3- مقاومت انتشار پایین رنگ به نانوکامپوزیت ها (010).

2-2-3 تاثیر غلظت اولیه mb و ایزوترم جذب MB

اطلاعات مربوط به ایزوترم های جذب در رابطه نهایی بین ظرفیت جذب و غلظت تعادل جذب مواد جذب شده در محلول نشان داده شده است. شیوه اثرات متقابل مولکول های جذب با حاذب به بهترین شکل با ایزوترم های برازش داده شده تعریف می شوند. ظرفیت جذب به صورت مقدار رنگ جذب شده در هر واحد وزنی از جاذب تعریف می شود. ظرفیت جذب Q_e با معادله تعادل زنی 2 محاسبه شد.

$$Q_e = \frac{C_0 - C_e}{M} V$$

V حجم اولیه محلول و M وزن جاذب است. جذب رنگ ها برای غلظت های رنگی اولیه مختلف در دمای اتاق بررسی شد. همه این آزمایشات ایزوترم جذب در 6.1 PH انجام شدند. ایزوترم جذب MB برای QDs-MSN در غلظت های رنگی اولیه در شکل 5 نشان داده شده است.

به دلیل رایج بودن مدل های لانگمویر و فرودلایخ در سیستم های جذب سطحی جامد-مایع، هر دو در این مطالعه تست می شوند. این دو مدل از برخی فرضیات تبعیت می کنند که ممکن است از نظر فیزیکی در سیستم های واقعی درست نباشند. با این حال برآورد کمی از پارامتر های جذب مهم ایجاد می کنند. خطوط هم دمای لانگمویر قابل کاربرد به سطوح همگن است که دارای مناطق جذبی یکسان است در حالی که مدل فرودلایخ فرض می کند سایت های جذب ناهمگن هستند

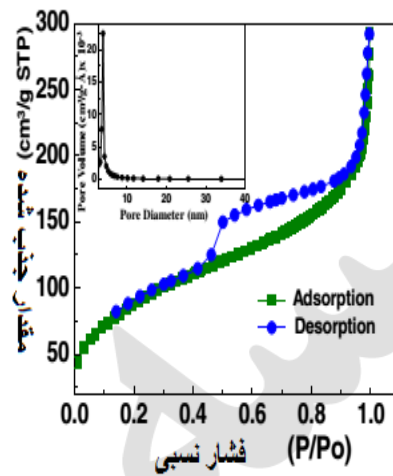
شکل خطی ایزوترم های لانگمویر به صورت زیر توصیف می شود

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_{max}} + \frac{C_e}{Q_{max}}$$

که همه پارامتر ها همانند قبل تعریف شدند. K_L و Q_{max} ثابت جذب لانگمویر است. یگ پارامتر بدون بعد R_L برای بیان ویژگی های مهم این ایزوترم استفاده می شود

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_{Omax}}$$

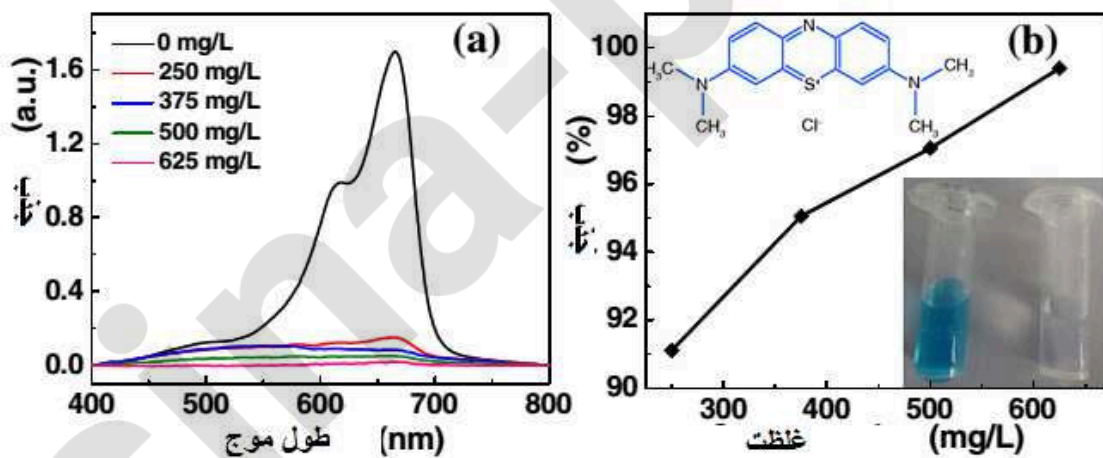
که C_{Omax} بالاترین غلظت اولیه رتک های استفاده شده در این مطالعه است. مقدار RL نوع ایزوترم خطی، مطلوب، تامطلوب و برگشت نا پذیر را نشان می دهد.



شکل 3: منحنی های ایزوترم جذب و دفع نیتروژن QDs-MSN

جدول 1: مقایسه بافت و خواص سطحی کامپوزیت و مواد تشکیل دهنده آن

مواد	اندازه	سطح مقطع (m^2/g)	حجم منفذ (cm^3/g)	پتانسیل زتا (mV)
MSN	160	524.51	0.440	-36.35
SnO ₂ QDs	3	286.54	0.276	-37.56
QDs-MSN	170	306.29	0.451	-48.05



شکل 4: الف-ب: جذب MB در غلظت های متفاوت QDs-MSN. ب: نشان دهنده محلول رنگ قبل و بعد از

افزودن QDs-MSN می باشد و قسمت فوقانی ساختار مولکولی متیلن بلو را نشان می دهد

دومین مدل مهم برای توصیف فرایند جذب، مدل فروندلیخ و شکل خطی مدل با معادله زیر بررسی می شود

$$\log Q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

که $K_F [(mg/g)(1/mg)^{1/n}]$ ظرفیت جذب QDs-MSN را نشان داده و n ای شیوه فرایند جذب سطحی آن است.

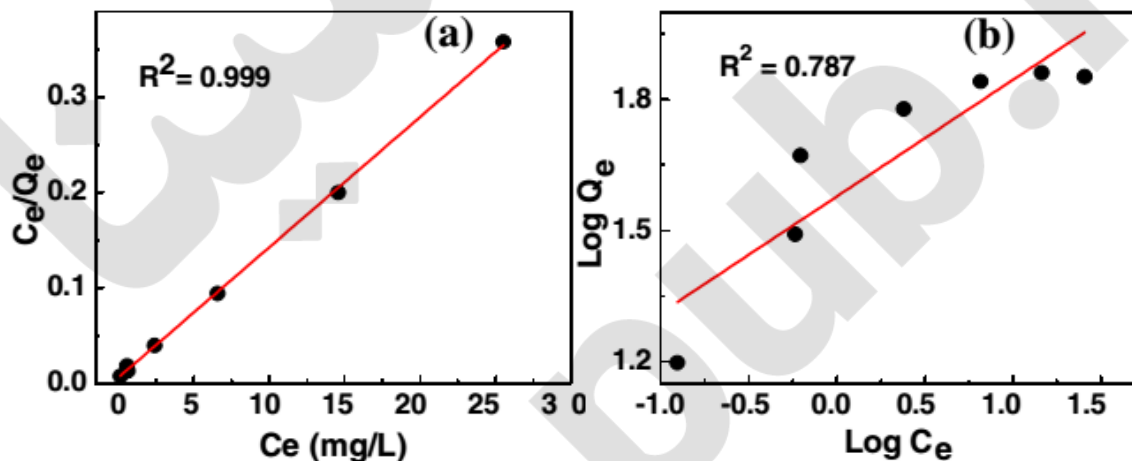
شکل 5 الف و ب: ایزوترم های لانگمیر و فروندلیخ را برای جذب MB بر روی QDs-MSN نشان می دهد. پارامتر های مختلف جذب محاسبه شده با این دو مدل در جدول 2 مقایسه شدند. قابل قبول بودن ایزوترم ها با مقایسه آن با ضریب همبستگی در دو مدل بررسی شد. از ضرایب همبستگی می توان گفت که مدل لانگمیر بر روی کامپوزیت جذب بهتری از مدل فروندلیخ دارد. به عبارت دیگر، سطح QDs-MSN ماهیتا همگن است و مولکل های رنگ ر روی سطح QDs-MSN تشکیل می شوند مقادیر RL بین 0 و 1 نشان دهنده جذب مطلوب است. در این مطالعه RL برابر با 0.019 است که نشان می دهد فرایند جذب متیلن بلو بر روی سطح مطلوب است. به علاوه، بر اساس داده های برازش شده، ماکزیمم ظرفیت جذب متیلن بلو برای کامپوزیت 73.15 میلی گرم بر لیتر است و این قابلیت زیاد کاربرد QDs-MSN را در حذف رنگ کاتیونی نشان می دهد. مقدار n بزرگ تر از 2 نشان دهنده فرایند جذب خوب است. لذا QDs-MSN یک ماده جاذب عالی برای رنگ کاتیونی متیلن بلو است.

جدول 2: ضرایب همبستگی و ثابت های ایزوترم دو مدل

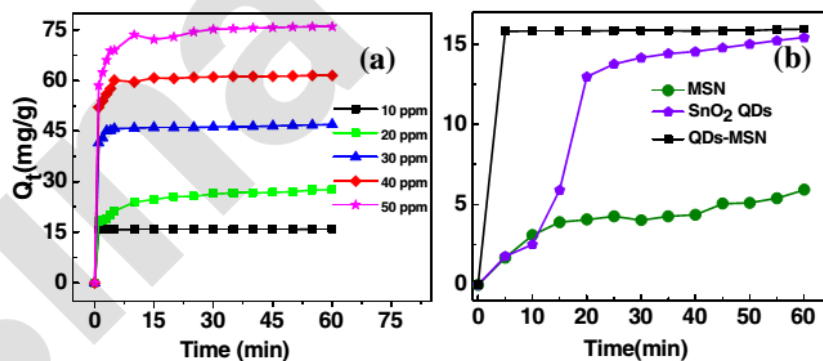
مدل	پارامتر	مقدار
لانگمیر	Q_m (mg/g)	73.15
	K_L (L/mg)	2.16
	R_L	0.019
	R^2	0.999
فروندلیخ	$K_F [(mg/g)(1/mg)^{1/n}]$	37.93
	n	3.75
	R^2	0.787

3-2-3 اثر زمان تماس و سینتیک جذب متیلن بلو بر روی ODS-MSN

سینتیک های جذب با مشاهده رفتار سرعت جذب مولکول های رنگ با ODS-MSN در یک دوره زمانی تعیین می شود. شکل 6 الف پروفیل زمانی جذب MB را بر روی کامپوزیت در یک غلظت رنگی اولیه 1 ساعت نشان می دهد. به عنوان یک شاهد، پروفیل زمانی مواد اصلی بررسی شد. ظرفیت جذب و زمان تماس تعادل دو پارامتر بسیار مهم برای مطالعات جذب از حیث صرفگی اقتصادی و عملی می باشند. به طور کلی، ظرفیت جذب رنگ جاذب با افزایش غلظت رنگ اولیه افزایش می یابد. زیرا تعداد زیادی از مولکول های متیلن بلو برای جذب در غلظت های رنگی اولیه قابل دسترس است. از این روی این موجب افزایش تصادم بین مولکول های رنگی و سایت های جاذب فعال می شود. سرعت جذب سریع در مطالعه ما برای میزان غلظت از 10 تا 50 پی پی ام نشان داده شد. جذب 100 درصد متیلن بلو بر روی ODS-MSN طی 5 دقیقه برای 10 پی پی ام بدست آمد که سریع تر از جاذب های کربنی است (28-29).



شکل 5: ایزوترم لانگمیر و فروندلیخ متیلن بلو بر روی ODS-MSN



شکل 6: پروفیل زمانی جذب MB بر روی کامپوزیت QDs-MSN برای غلظت رنگ اولیه و ب: پروفیل زمانی

برای غلظت رنگ 10 پی پی ام

دست یابی به تعادل جذب با سرعت زیاد به افزایش سطح مقطع و کاهش مسیر انتشار نسبت داده می شود به علاوه، در مقایسه با مواد دیگر، در نانومواد، بیشتر سایت های فعال بر روی سطوح خارجی بوده و از این روی قابل دسترس به مولکول های مواد جذب شده بود. این منجر به زمان تعادل سریع تر شد (3).

در مقایسه با MSN و SnO₂ QDs، نانوکامپوزیت ها، ظرفیت جذب بالا و سرعت جذب بالا را نشان می دهد. لی و همکاران (31) گزارش کردند. اکسید گرافن، ظرفیت جذب تک لایه ای بالاتر در مقایسه با نانولوله های کربن نشان دادند در حالیکه نانولوله های کربنی دارای سطح مقطع بیشتری از GO می باشند. این نوع از روند زمانی با در نظر گرفتن سطح مقطع توضیح داده می شود. مقاومت انتشار نقش مهمی در تعیین ظرفیت جذب و سرعت جذب ها ایفا می کند. علی رغم پتانسیل زتا و سطح مقطع بالاتر MSN ظرفیت جذب کم تری در مقایسه با SnO₂ QDs دارد. مقایسه انتشار نقش مهمی در فرایند جذب ایفا می کند. دلیل تفاوت در سرعت جذب بین SnO₂ QDs و نانوکامپوزیت ناشی از پتانسیل زتای منفی بالاتر و سطح مقطع بزرگ تر کامپوزیت است.

برای درک مکانیسم جذب و سینتیک فرایند جذب متیلن بلو بر روی SnO₂ QDs، هر دو مدل های سینتیک شبه درجه دوم و درجه اول استفاده شدند. این مدل های سینتیک با معادلات 6 و 7 توصیف شده است

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{K_1}{2.303} t$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}$$

که Q_e و Q_t مقادیر رنگ جذب شده را در حالت تعادل و در زمان t به ترتیب نشان می دهد. k_1 و k_2 ثابت های سرعت به ترتیب برای مدل های شبه درجه اول و شبه درجه دوم می باشند. نمودارهای $\log(Q_e - Q_t)$ و t/Q_t vs t برای این مطالعه در شکل 7 الف و ب نشان داده شده است. سرعت جذب اولیه v_0 را می توان از

نمودار t/Q_t vs t با استفاده از معادله زیر بدست آورد

$$V_0 = K_2 Q_e^2 K_1 Q_e^2$$

در بسیاری از موارد، سینتیک شبه درجه اول برای بازه زمانی کامل دنبال نشد. از این روی این برای مرحله اولیه فرایند جذب لازم است. جدول 3 ضریب همبستگی و پارامترهای مختلف مدل سینتیک را نشان می دهد. ضرایب همبستگی برای مدل شبه درجه اول پایین است و از این روی مقادیر Q_e از این مدل با داده های آزمایشی هم خوانی دارد و از این روی این احتمال را رد می کند که جذب متیلن بلو بر روی کامپوزیت یک سینتیک درجه اول را تبعیت می کند. بر عکس، در مدل شبه درجه اول، مقادیر نظری $Q_{e,cal}$ با همه داده های آزمایشی هم خوانی دارد. این یک هم خطی خوب را با 0.999 نشان می دهد. از این روی جذب متیلن بلو بر روی $QDs-MSN$ از یک مدل شبه درجه دوم تبعیت می کند. جدول 4 فعرستی از مقایسات و زمان تعادل را برای متیلن بلو بر روی جاذب های مختلف نشان می دهد. مقایسه داده های جمع اوری شده از منابع نشان م ی دهد که $QDs-MSN$ با زمان تعادل بسیار کوتاه برای متیلن بلو دارای ظرفیت جذب عالی در مقایسه با سایر مواد جاذب است/

3-2-4 تاثیر PH محلول و پتانسیل زتا بر روی جذب سطحی رنگ

جذب سطحی متیلن بلو بر روی $QDs-MSN$ یک پدیده سطحی است. از این روی PH بر سایت های پیوندی فعال سطحی بر روی سطح جاذب اثر دارد و این بر شیمی محلول سیستم اثر داشت. شکل 8 الف اثر PH را بر روی ظرفیت جذب متیلن بلو بر روی $QDs-MSN$ نشان می دهد. ظرفیت جذب رنگ با افزایش اسیدیته اولیه از 3 به 11 افزایش می یابد. PH محلول بر بار سطحی جاذب اثر دارد. در گروه های رنگ و سایت های فعال $QDs-MSN$ با اسیدیته متفاوت، نیرو های دافعه بین آن ها موجب کاهش ظرفیت جذب می شود. به علاوه، متیلن بلو ایجاد رنگیزه کاتیونی در محلول آبی کرده و بار مثبت در سطح جاذب مانع از جذب رنگ کاتیونی در محلول اسیدی بسیار بالا می شود. با افزایش PH، جذب الکترواستاتیگ بین $QDs-MSN$ بار منفی و مولکول MB کاتیونی افزایش یافته و از این روی منجر به افزایش در جذب رنگ می شود. در اسیدیته 11، کاهش در پتانسیل زتا و ظرفیت جذب دیده می شود. در اسیدیته بازی بالا، مواد پایداری خود را از دست می دهد. تغییر در بار سطحی با PH از یک رفتار یکسان با ظرفیت جذب تبعیت می کند و از این روی موید این

فرض است که نیروی الکترو استاتیک نقش مهم در جذب متیلن بلو دارد. روند تغییرات مشابه در خصوص اثر جذب متیلن بلو و متیل اوراتژ توسط میتال و همکاران 30، حامد و همکاران 36 و شن گزارش شده است. جدول 4: خلاصه ای از روابط تفضیلی مواد QDs-MSN پیشنهادی و جاذب متیلن بلو با در نظر گرفتن زمان

تبادل و ظرفیت جذب

مواد	غلظت جاذب (g/L)	ظرفیت جذب (mg/g)	زمان تعادل	Ref.
Ag NPs-AC	-	71.43	15	[32]
Magnetite loaded-MWCNTs	0.40	48.06	120	[28]
Magnetic-MWCNTs	0.50	15.74	360	[29]
RGO based hydrogel	0.60	43.82	120	[33]
MCM-22 zeolite	0.10	55.33	3 days	[34]
QDs-MSN	0.62	73.15	5	

3-2-5 اثر دما بر روی جذب MB

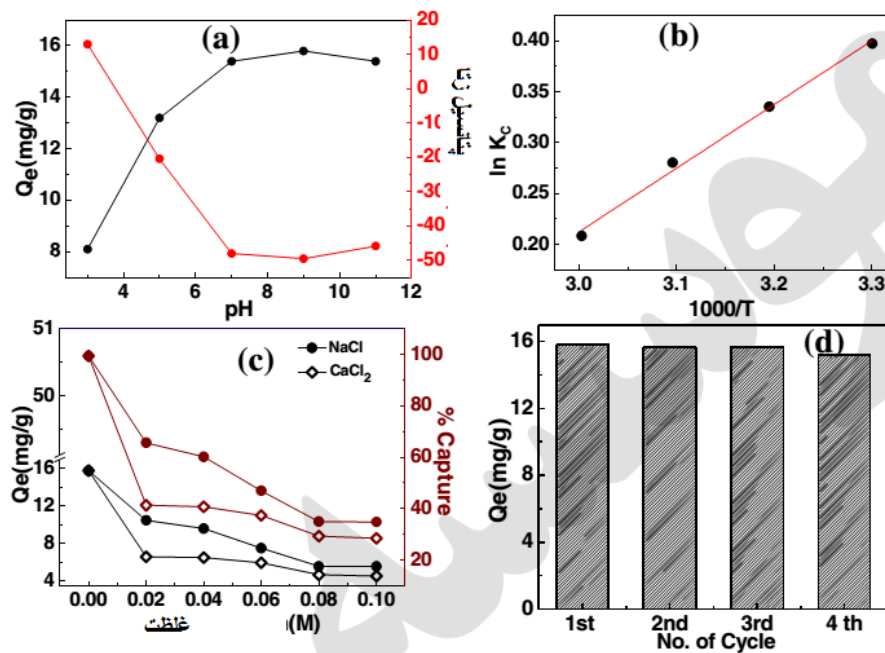
اثر دما بر روی ظرفیت جذب MB بر روی QDs-MSN با تغییر دما بررسی شد زمانی که پارامترهای دیگر ثابت بود. پارامترهای جذب ترمودینامیک مظیر انرژی گیبس، انتالپی و انتروپی از معادله وان هوف محاسبه شد

$$\ln \frac{Q_e}{C_e} = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

که R ثابت گازی جهانی و T دمای مطلق است. ΔH و ΔS از شیب و عرض از مبدا نمودار در $\ln \frac{Q_e}{C_e}$ vs $1/T$.

محاسبه شد. مقدار منفی ΔH نشان می دهد که فرایند جذب دارای ماهیت آگزوترمیک است. این خود موید مقدار منفی ΔS است که متیلن بلو بر روی QDs-MSN جذب می شود. مقدار منفی ΔG نشان دهنده ماهیت جذب است در حالی که افزایش در مقدار ΔG با افزایش دما، یک جذب موثر تر را در دمای پایین نشان می دهد. نتایج در جدول 5 نشان داده شده است.



شکل 8: تاثیر A: اسیدیته محلول، B: دما، C: غلظت املاح در ظرفیت جذب تعادل متیلن بلو، D: تست بازیافت نانو کامپوزیت های QDs-MSN برای جذب رنگ متیلن بلو می باشد.

3-2-6 اثر غلظت املاح بر جذب متیلن بلو

رنگ ها در فاضلاب صنعت نساجی دارای غلظت بالایی از املاح می باشند و مقاومت یونی بر فرایند جذب اثر دارد. شکل 8، اثر مقاومت یونی را بر روی ظرفیت جذب یا درصد جذب نشان می دهد. با افزایش غلظت املاح، جذب متیلن بلو بر روی QDs-MSN کاهش می یابد. متیلن بلو با سایر کاتیون های رقابت می کند. با افزایش سطح غلظت املاح از 0 تا 0.1 مول، ظرفیت جذب متیلن بلو از 15.8 تا 5.57 میلی گرم بر گرم برای نمک و 4.56 میلی گرم بر گرم برای کلسیم کلرید کاهش می یابد. اگرچه درصد جذب از 99.4 تا 34.8 درصد و 28.5 درصد کاهش می یابد. افزایش غلظت املاح موجب می شود تا بار بر روی متیلن بلو حفظ شود که در نهایت کاهش کارایی حذف را به دنبال دارد. به علاوه، برای غلظت یکسان کلسیم کلرید و نمک طعام، کارایی جذب پایین برای کلسیم به دلیل مقاومت یونی بالای آن دیده می شود.

3-2-7 اثر جاذب های بازیافت بر روی جذب متیلن بلو

به دلیل تقاضای تجاری و زیست محیطی برای پایداری، استفاده مکرر از جاذب ها، یک پارامتر مهم برای کاربرد های مکرر است. برای کاهش هزینه کلی فرایند جذب، جاذب نه تنها دارای قابلیت جذب بالایی است، بلکه

دارای خواص دفع است. بر اساس شکل 8 ب می توان گفت که کارایی دفع نانوکامپوزیت بعد از 4 دور استفاده مجدد کاهش می یابد. قابلیت استفاده مجدد از QDs-MSN نشان می دهد که این مواد پتانسیل بالایی برای کاربرد های صنعتی دارد. از این روی اندازه گیری های ICP-MS انجام شدند. این نشان می دهد که غلظت سوپرناتانت کم تر از 2pbب است.

40. نتیجه گیری

یک روش ساده دو مرحله ای برای تولید نانوکامپوزیت QDs-MSN توسعه یافته است که در آن MSN به طور یکنواخت با SnO_2 QDs بار گذاری می شود. این نانوکامپوزیت یک سطح مقطع بالا را با توزیع بار منفذی یکنواخت نشان می دهد. با استفاده از QDs-MSN به عنوان یک جاذب، جذب 100 درصد در 5 دقیقه حاصل شد. دست یابی سریع به تعادل جذب به افزایش سطح مقطع و مسیر انتشار نسبت داده شد. رفتار جذب با ایزوترم لانگمیر توصیف می شود که از سینتتیک درجه دوم تبعیت می کند. این جذب متیلن بلو توسط نانوکامپوزیت دارای ماهیت همگن بوده و با فعل و انفعالات الکترواستاتیک بین جاذب کاتیونی و قطبیت منفی کنترل می شود. نانوکامپوزیت ها، ظرفیت جذب حداکثر را به MB نشان دادند. آزمایش بازیافت نشان می دهد که مواد به آسانی با شست و شو با آب میلیکیو بازتولید می شود. ظرفیت جذب بالا، سرعت حذف سریع و قابلیت استفاده مجدد نانوکامپوزیت QDs-MSN نشان می دهد که این ماده پتانسیل استفاده به عنوان یک جاذب کم هزینه و سازگار با محیط زیست را برای کاربرد های صنعتی دارد.