

بررسی کارایی نانوجاذب مزومتخلخل SBA-15 نشانده شده بر روی کیتوسان در حذف رنگ متیل

اوراثر از محلول های آبی

سارا مهری^۱، محمد صالح شفیعیان^{۲*}، محمد حبیبی جویباری^۳

۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه گلستان، علی آباد کتول، ایران.

۲- استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه گلستان، علی آباد کتول، ایران.

۳- استادیار گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد گرگان، ایران.

*نویسنده مسئول، ایمیل: ms.shafeevan@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۹/۲۶

تاریخ اصلاح: ۱۴۰۵/۰۳/۰۵

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۵/۰۴/۲۳

چکیده

رنگ‌زاهای آلی موجود در پساب‌های صنعتی به دلیل پایداری شیمیایی، سمیت و مقاومت در برابر تجزیه زیستی، از مهم‌ترین آلاینده‌های محیط‌های آبی محسوب می‌شوند. در این پژوهش، نانوکامپوزیت مزومتخلخل SBA-15 تثبیت شده بر پایه کیتوسان (CTS/SBA-15) به منظور حذف رنگ آنیونی متیل اوراثر از محلول‌های آبی سنتز و عملکرد آن در فرآیند جذب مورد بررسی قرار گرفت. ویژگی‌های ساختاری و فیزیکوشیمیایی جاذب با استفاده از آنالیزهای طیف‌سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه (FT-IR)، پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، اندازه‌گیری سطح ویژه بر پایه مدل بروناور-امت-تلا (BET) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن تشکیل موفق ساختار و ویژگی‌های مناسب سطحی جاذب را تأیید کرد. سپس اثر پارامترهای عملیاتی شامل مقدار جاذب، غلظت اولیه رنگ، pH، زمان تماس و دما بر کارایی حذف مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که راندمان حذف به شدت تحت تأثیر شرایط عملیاتی قرار دارد؛ به طوری که کاهش pH، افزایش مقدار جاذب و افزایش زمان تماس موجب افزایش راندمان حذف شدند، در حالی که افزایش غلظت اولیه رنگ

و دما موجب کاهش راندمان حذف شدند. بیشترین راندمان حذف متیل اورانژ (حدود ۹۴٪) در $\text{pH} = 5$ ، مقدار جاذب 0.16 g ، زمان تماس 30 min ، دمای 25°C و غلظت اولیه 1 mg L^{-1} مشاهده شد. بررسی سینتیک جذب نشان داد که مدل شبه درجه دوم تطابق بهتری با داده‌های تجربی دارد که بیانگر نقش غالب برهم‌کنش‌های سطحی در کنترل فرآیند جذب است. همچنین، داده‌های تعادلی با مدل لانگمویر سازگاری بیشتری داشتند و حداکثر ظرفیت جذب بر اساس این مدل برابر با 2.39 mg g^{-1} به‌دست آمد که نشان‌دهنده تشکیل تک‌لایه جذب بر سطح جاذب است. نتایج ترمودینامیکی نیز نشان داد که فرآیند جذب ماهیتی گرمازا و خودبه‌خودی دارد. علاوه بر این، نانوکامپوزیت CTS/SBA-15 پس از چندین سیکل جذب-واجذب، پایداری و قابلیت بازیابی مناسبی از خود نشان داد. در مجموع، یافته‌های این پژوهش حاکی از آن است که نانوکامپوزیت CTS/SBA-15 می‌تواند به‌عنوان جاذبی مؤثر و قابل بازیابی برای حذف رنگ‌های آنیونی از محیط‌های آبی مورد استفاده قرار گیرد.

واژگان کلیدی: متیل اورانژ، کیتوسان، نانوکامپوزیت مزومتخلخل، SBA-15، محلول‌های آبی

Evaluation of the Efficiency of Chitosan-Supported Mesoporous SBA-15 Nanocomposite for the Removal of Methyl Orange from Aqueous Solutions

Sara Mehri¹, Mohammad Saleh Shafeeyan^{2*}, Mohammad Habibi Juybari³

1- M.Sc., Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Golestan University, Aliabad Katoul, Iran.

2- Assistant Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Golestan University, Aliabad Katoul, Iran.

3- Assistant Professor, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Gorgan Branch, Islamic Azad University, Gorgan, Iran.

*Corresponding Author, Email: ms.shafeeyan@gmail.com

Received: 17/12/2025

Revised: 26/05/2026

Accepted: 14/07/2026

Abstract

Organic dyes released into industrial effluents are considered among the most hazardous pollutants in aquatic environments due to their chemical stability, toxicity, and resistance to biodegradation. In this study, a chitosan-supported mesoporous SBA-15 nanocomposite (CTS/SBA-15) was successfully synthesized and evaluated for the removal of methyl orange from aqueous solutions. The structural and physicochemical properties of the synthesized adsorbent were characterized using Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy

(TEM) and, Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface area analysis, confirming the successful formation of the nanocomposite with desirable surface characteristics. The effects of operational parameters including adsorbent dosage, initial dye concentration, pH, contact time, and temperature on the adsorption performance were systematically investigated. The results revealed that the adsorption efficiency was strongly influenced by the operating conditions, where decreasing pH, increasing adsorbent dosage, and prolonging contact time enhanced the removal efficiency, while increasing initial dye concentration and temperature reduced the adsorption performance. The maximum methyl orange removal efficiency (approximately 94%) was achieved at pH 5, adsorbent dosage of 0.16 g, contact time of 30 min, temperature of 25 °C, and initial dye concentration of 1 mg L⁻¹. Kinetic investigations demonstrated that the pseudo-second-order model provided the best agreement with the experimental data, indicating the significant role of surface interactions in the adsorption process. In addition, the equilibrium data were better fitted by the Langmuir isotherm model, with a maximum adsorption capacity of 2.39 mg g⁻¹, suggesting monolayer adsorption on the adsorbent surface. Thermodynamic analysis further confirmed the spontaneous and exothermic nature of the adsorption process. Moreover, the CTS/SBA-15 nanocomposite exhibited satisfactory stability and reusability after several adsorption–desorption cycles. Overall, the synthesized CTS/SBA-15 nanocomposite can be considered an effective and reusable adsorbent for the removal of anionic dyes from aqueous environments, offering a sustainable and environmentally friendly approach for dye-contaminated wastewater treatment.

Keywords: Methyl Orange; Chitosan; Mesoporous Nanocomposite; SBA-15; Aqueous Solutions

۱- مقدمه

آب به عنوان منبعی حیاتی برای بقای انسان و سایر موجودات زنده، از جایگاه ویژه‌ای برخوردار است. با پیشرفت فناوری و گسترش فعالیت‌های صنعتی، منابع آب شیرین در سراسر جهان با کاهش چشمگیر مواجه شده و در معرض تهدید آلودگی‌های متنوع قرار گرفته‌اند، تا جایی که کمبود آب به یکی از چالش‌های بزرگ قرن بیست و یکم تبدیل شده است. افزایش جمعیت جهانی موجب رشد تقاضا برای آب شده و پیش‌بینی می‌شود که در دهه‌های آینده، بحران آب به عنوان یکی از دلایل اصلی بروز جنگ‌ها و مهاجرت‌های جمعیتی مطرح شود (Babuji et al., 2023). در این میان، منطقه خاورمیانه و به ویژه ایران، به عنوان دومین کشور

بزرگ این منطقه، به شدت تحت تأثیر بحران آب قرار گرفته است. سرانه منابع آب تجدیدپذیر در ایران کمتر از ۱۷۰۰ متر مکعب در سال برآورد می‌شود، که این مقدار بسیار کمتر از میانگین جهانی (۷۰۰۰ متر مکعب) است. این میزان آب نه تنها پاسخ‌گوی نیازهای کشاورزی، صنعتی و خانگی نیست، بلکه در اغلب موارد به دلیل آلودگی به فلزات سنگین، نیتрат، ترکیبات آلی رنگ‌زا و دیگر مواد سمی، از کیفیت کافی برای مصارف انسانی برخوردار نیست (Mirzavand and Bagheri, 2020). در میان آلاینده‌های آلی، رنگ‌زاهای سنتزی مورد استفاده در صنایع مختلف نظیر نساجی، کاغذسازی، پلاستیک، آرایشی، دارویی و غذایی، به دلیل پایداری شیمیایی، سمیت بالا و تمایل به زیست‌تجمع‌پذیری، از مهم‌ترین منابع آلاینده‌های زیست‌محیطی محسوب می‌شوند. برآوردها نشان می‌دهد که حدود ۱۰ تا ۱۵ درصد از رنگ‌های آزو به‌طور مستقیم وارد محیط‌زیست می‌شوند و با تجزیه در شرایط خاص، می‌توانند بیش از ۲۰ نوع آمین آروماتیک سرطان‌زا تولید کنند. غلظت رنگ‌های آزو در پساب صنایع نساجی و رنگ‌سازی معمولاً در محدوده چند تا چند صد میلی‌گرم بر لیتر گزارش شده است که می‌تواند منجر به بروز آثار نامطلوبی بر کیفیت منابع آبی شود. علاوه بر این، این رنگ‌ها با ایجاد ممانعت از نفوذ نور خورشید به لایه‌های زیرین آب، فرآیندهای زیستی اکوسیستم‌های آبی را دچار اختلال می‌کنند (علی‌محمدی و همکاران، ۱۴۰۳).

در مواجهه با این چالش، روش‌های گوناگونی برای حذف آلاینده‌های رنگی از منابع آبی توسعه یافته‌اند؛ از جمله جذب سطحی، انعقاد شیمیایی، فیلتراسیون غشایی، تبادل یونی، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته و استفاده از میکروارگانیزم‌ها. با این حال، اغلب این روش‌ها با چالش‌هایی مانند هزینه‌های بالا، زمان‌بر بودن، نیاز به تجهیزات پیشرفته، تولید لجن ثانویه و یا محدودیت‌های مرتبط با پایداری عملیاتی روبرو هستند. در این میان، فرآیند جذب سطحی به دلیل مزایایی نظیر بازده بالا، قابلیت بازیافت جاذب، عدم تولید لجن، سهولت بهره‌برداری و هزینه‌های عملیاتی پایین، توجه ویژه‌ای را در بین پژوهشگران به خود جلب کرده است (طهماسبی و همکاران، ۱۴۰۲). با وجود این، عملکرد فرآیند جذب به‌طور قابل‌توجهی تحت تأثیر ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی جاذب، pH محیط، دمای سیستم، زمان تماس و پایداری جاذب در سیکل‌های متوالی جذب-واحد قرار دارد. علاوه بر این، اشباع تدریجی سایت‌های فعال و کاهش احتمالی راندمان در استفاده مجدد از جاذب، از جمله محدودیت‌های قابل توجه این روش محسوب می‌شوند که توسعه جاذب‌های پایدار و قابل بازیابی را ضروری می‌سازد. در میان جاذب‌های متداول، موادی مانند کربن فعال، زئولیت‌های غربال مولکولی، آلومینا، سیلیس فعال شده و جاذب‌های پلیمری مختلف به کار گرفته شده‌اند (فرهادیان و همکاران، ۱۳۹۶). در سال‌های اخیر، نانومواد مزومتخلخل سیلیسی مانند SBA-15 به دلیل دارا بودن ویژگی‌هایی از جمله سطح ویژه بالا، توزیع یکنواخت و منظم حفرات، اندازه منافذ قابل کنترل، زیست‌سازگاری، پایداری شیمیایی، امکان اصلاح سطحی با گروه‌های عاملی، هزینه تولید پایین و قابلیت تجزیه‌پذیری، به‌طور گسترده در مطالعات حذف آلاینده‌های رنگی و فلزات سنگین مورد بررسی قرار گرفته‌اند (Costa et al., 2021). در این نانوذرات، گروه‌های عاملی سیلانول (SiOH) نقش مهمی در برهم‌کنش با آلاینده‌ها و جذب آن‌ها ایفا می‌کنند. از سوی دیگر، کیتوسان (CTS) به‌عنوان یک پلیمر زیستی مشتق شده

از کیتین، به دلیل دارا بودن گروه‌های عاملی آمین و هیدروکسیل، ظرفیت بالایی در حذف رنگ‌های آنیونی از محلول‌های آبی از خود نشان داده است. این گروه‌ها به‌عنوان مراکز فعال جذب عمل کرده و توانایی برهم‌کنش با ترکیبات رنگی را دارند. پژوهش‌های متعدد نشان داده‌اند که ترکیب هیبریدی کیتوسان با ساختارهای سیلیکایی مانند SBA-15 یا سایر ساختارهای سیلوکسانی، عملکرد مطلوبی در حذف رنگ‌های آلی از پساب‌ها داشته و می‌تواند رویکردی مؤثر و اقتصادی تلقی شود (Pal et al., 2021).

Gao et al., (2014) مجموعه‌ای از نانوکامپوزیت‌های کیتوسان/SBA-15 با مقادیر مختلف کیتوسان سنتز کرده و ظرفیت جذب آن‌ها را با استفاده از رنگ آزو Acid Red 12 مورد ارزیابی قرار دادند. در این مطالعه، اثر پارامترهایی نظیر pH، قدرت یونی، زمان تماس، دما و غلظت اولیه رنگ بر عملکرد جذب بررسی شد. نتایج نشان داد که با افزایش میزان کیتوسان در ساختار کامپوزیت، ظرفیت جذب بهبود می‌یابد و کامپوزیت SBA-15/CTS (حاوی ۲۰٪ کیتوسان) عملکرد جذبی بهتری نسبت به اغلب جاذب‌های رایج دارد. همچنین، Bahalkeh et al., (2020) حذف رنگ Brilliant Red E-4BA از فاضلاب را با استفاده از نانوالیاف CTS/SBA-15 سنتز شده به روش الکتروریسی مورد بررسی قرار دادند. نتایج حاصل از آزمایش‌ها نشان داد که این کامپوزیت جذبی مؤثر برای حذف رنگ مذکور از محلول‌های آبی است و شرایط بهینه فرآیند شامل $\text{pH} = 7$ ، دوز جاذب 0.3 g و زمان تماس 40 min تعیین گردید. در مطالعه‌ای دیگر، Masoudnia et al., (2020) از نانوالیاف‌های کیتوسان اصلاح شده با SBA-15 برای حذف رنگ‌های Direct Black ANBN، Direct Yellow 12 و Acid Blue از فاضلاب صنعتی استفاده کردند. بررسی‌های انجام شده نشان داد که بهترین عملکرد مربوط به جاذب اصلاح شده CTS/SBA-15-NH₂ در شرایط pH اسیدی، دوز جاذب 0.5 g و غلظت اولیه 60 mg L^{-1} برای رنگ‌های زرد و آبی، و 40 mg L^{-1} برای رنگ سیاه است. همچنین، زمان تماس بهینه برای جذب هر سه رنگ 40 min گزارش شد. علاوه بر این، Boukoussa et al., (2021) رفتار جذبی رنگ متیلن بلو را بر روی ذرات SBA-15 عامل دار شده و تثبیت شده در بستر آلژینات کلسیم مورد بررسی قرار دادند. در این پژوهش، اثر پارامترهایی نظیر pH، زمان تماس، دما و غلظت اولیه رنگ بر فرآیند جذب ارزیابی شد و نتایج نشان داد که کامپوزیت ALG-SBA-15 دارای ظرفیت جذب حدود 45 mg g^{-1} و راندمان حذف بیش از ۹۰٪ در شرایط بهینه است. مطالعات انجام شده نشان داد که ساختار مزومتخلخل SBA-15 و حضور گروه‌های عاملی سطحی نقش مهمی در افزایش تعداد سایت‌های فعال و بهبود برهم‌کنش بین جاذب و مولکول‌های رنگ ایفا می‌کنند.

با وجود مطالعات متعدد انجام شده بر روی نانومواد مزومتخلخل سیلیسی نظیر SBA-15 و همچنین پلیمر طبیعی کیتوسان، بررسی‌های موجود نشان می‌دهد که اغلب این دو ماده به‌صورت مستقل یا در قالب اصلاح‌های محدود در حذف رنگ‌های آلی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در نتیجه، همچنان چالش‌هایی در زمینه ایجاد یک ساختار هیبریدی پایدار که بتواند به‌طور هم‌زمان مزایای ساختاری SBA-15 (نظیر سطح ویژه بالا و نظم مزوپور) و گروه‌های عاملی فعال کیتوسان (مانند NH_2 و OH)

را در یک سامانه یکپارچه ترکیب کند، وجود دارد. علاوه بر این، در بسیاری از مطالعات پیشین، ارتباط میان ویژگی‌های ساختاری نانوکامپوزیت و عملکرد جذبی آن به صورت جامع و یکپارچه مورد بررسی قرار نگرفته است. این موضوع نشان‌دهنده وجود یک خلأ تحقیقاتی در توسعه جاذب‌های هیبریدی با ساختار کنترل شده و عملکرد جذبی مطلوب است.

در این راستا، نوآوری اصلی این پژوهش در توسعه نانوکامپوزیت هیبریدی CTS/SBA-15 با حفظ ساختار منظم مزومتخلخل و تقویت برهم‌کنش میان فاز سیلیسی و کیتوسان نهفته است؛ به گونه‌ای که منجر به افزایش مراکز فعال سطحی بهبود عملکرد جذب می‌شود. بر این اساس، با توجه به چالش‌های زیست‌محیطی ناشی از حضور رنگ‌های مصنوعی در منابع آبی، هدف اصلی این پژوهش بررسی عملکرد نانوجاذب سنتز شده CTS/SBA-15 در حذف رنگ متیل اورانژ از محلول‌های آبی است. همچنین، اثر پارامترهای عملیاتی شامل مقدار جاذب، غلظت اولیه رنگ، زمان تماس، دما و pH محلول بر فرآیند جذب مورد ارزیابی قرار گرفته است.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱ مواد

در این پژوهش، پودر کیتوسان $(C_6H_{11}NO_4)_n$ با درجه دی‌استیلاسیون حدود ۷۵-۸۵٪، اسید استیک (۹۹٪ CH_3COOH)، اسید هیدروکلریک (۳۷٪ HCl)، کوپلیمر پلورونیک (Pluronic P123) $(EO_{20}PO_{70}EO_{20})$ ، تترا اتیل ارتو سیلیکات (۹۸٪ $TEOS$ ، $Si(OC_2H_5)_4$ ، ۳-تری اتوکسی سیلیل) پروپیل ایزوسیانات (۹۵٪ $ICPTES$ ، $C_{10}H_{21}NO_4Si$)، اتانول (۹۹٪ C_2H_5OH)، دی‌متیل فرمامید (۹۹٪ DMF ، C_3H_7NO)، رنگ متیل اورانژ (۸۵٪ $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$) و گاز نیتروژن (۹۹٪ N_2) از شرکت Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA) تهیه و بدون انجام خالص‌سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. همچنین، در تمامی مراحل از آب مقطر دیونیزه استفاده گردید.

۲-۲ سنتز هیبرید کیتوسان-سیلوکسان

ابتدا، ۱ g پودر کیتوسان به همراه ۱۰ mL دی‌متیل فرمامید (DMF) و ۱/۵۲ g ۳-تری اتوکسی سیلیل پروپیل ایزوسیانات ($ICPTES$) درون یک بالن دو دهانه ریخته شد و یک همزن مغناطیسی برای یکنواخت‌سازی محلول درون آن قرار گرفت. دهانه جانبی بالن با درپوش مناسب مسدود و دهانه اصلی آن به منبع گاز نیتروژن متصل شد. سپس، بالن درون حمام پارافین مایع قرار داده شد تا در دمای $104^\circ C$ ، به صورت غیرمستقیم و تحت اتمسفر نیتروژن به مدت ۴۸ h با سرعت ۵۰۰ rpm هم‌زده شود. پس از اتمام این مرحله، بالن از حمام حرارتی خارج شده و جریان گاز نیتروژن قطع گردید. سپس ۱/۷۳۸ g اتانول و

۱/۸۲۹ اسید استیک به سیستم افزوده شد. مخلوط حاصل، تحت شرایط محیطی و به کمک همزن مغناطیسی به مدت ۲۴ h با سرعت ۵۰۰ rpm ساعت هم زده شد. پس از آن، محلول صاف شده و رسوب حاصل با اتانول شست و شو داده شد. در نهایت، رسوب در آون خشک کن خشک شده و پودری زرد رنگ با ظاهری یکنواخت به دست آمد.

۳-۲ سنتز نانو جاذب CTS/SBA-15

در گام نخست، ۲ g از کوپلیمر پلورونیک P123 درون یک بشر ریخته و ۶۲/۵ g اسید هیدروکلریک ۱/۹ M به آن افزوده شد. سپس یک همزن مغناطیسی در بشر قرار داده شد و بشر درون حمام پارافین مایع قرار گرفت تا مخلوط به مدت ۴۵ min در دمای ۴۵ °C و با سرعت ۵۰۰ rpm هم زده شود. در ادامه، ۳/۸۴ g تترا اتیل ارتو سیلیکات (TEOS) به صورت قطره قطره به مخلوط اضافه شد و هم زدن در همان دما برای ۴۵ min دیگر ادامه یافت. پس از آن، ۰/۲ g از پودر حاصل از سنتز هیبرید کیتوسان-سیلوکسان به مخلوط افزوده شد و سیستم در همان شرایط دمایی ۴۵ °C به مدت ۲۴ h هم زده شد. سپس مخلوط به مدت یک شبانه روز در حالت سکون و در شرایط پوشیده با فویل آلومینیومی باقی ماند. در ادامه، دما تا ۱۰۰ °C افزایش یافت تا تشکیل ساختار منظم مزوپور شش وجهی توسط قالب P123 و تثبیت شبکه سیلیسی تسهیل شود. در مرحله بعد، ماده حاصل به یک بالن منتقل شد و ۵۰ mL اتانول به آن افزوده شد. مخلوط تحت شرایط رفلکس در دمای ۷۸ °C به مدت ۲۴ h قرار گرفت تا حذف کامل قالب کوپلیمری P123 از ساختار مزومتخلخل انجام شود. در پایان، محصول حاصل صاف و با آب دیونیزه شست و شو داده شد و رسوب نهایی پس از خشک کردن در آون، به صورت پودری نرم و سفید رنگ به دست آمد.

۴-۲ آماده سازی محلول های رنگی و طراحی آزمایش های جذب و واجذب

مطالعه حاضر در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت ناپیوسته انجام شد. برای تهیه محلول مادر متیل اورانژ، مقدار ۰/۱ g از پودر رنگ در بالن ژوژه ۱۰۰۰ mL حاوی آب دیونیزه حل و تا حجم نهایی رقیق شد تا محلولی با غلظت ۱۰۰ mg L⁻¹ حاصل گردد. سپس محلول های استاندارد با غلظت های مختلف (۱، ۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰) تهیه و طیف جذب آن ها در محدوده ۶۰۰-۴۰۰ نانومتر با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis ثبت شد. نتایج نشان داد که بیشینه جذب نوری متیل اورانژ در طول موج ۴۷۰ nm قرار دارد؛ از این رو، تمامی اندازه گیری های بعدی در این طول موج انجام شد. به منظور انجام آزمایش های جذب، مقادیر مشخصی از نانوجاذب CTS/SBA-15 به ارلن های حاوی ۲۰ mL محلول رنگ با شرایط مشخص آزمایش افزوده شد. پس از اختلاط توسط همزن مغناطیسی با سرعت ۵۰۰ rpm و در شرایط مشخص هر آزمایش، نمونه ها به مدت ۵ min در حالت سکون قرار داده شدند تا ته نشینی اولیه انجام شود. در ادامه، جداسازی فاز جامد-مایع با استفاده از سانتریفیوژ در سرعت ۲۵۰۰ rpm به مدت ۵ min انجام شد. جذب نوری محلول های صاف شده در طول موج ۴۷۰ nm اندازه گیری و غلظت باقی مانده رنگ با استفاده از منحنی کالیبراسیون مبتنی بر قانون بیر-لامبرت محاسبه گردید. درصد حذف رنگ با استفاده از رابطه (۱) محاسبه شد:

$$(۱) \quad \text{درصد حذف رنگ} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

که در آن C_0 و C_t : به ترتیب غلظت اولیه و غلظت رنگ در زمان t (بر حسب mg L^{-1}) هستند. تمامی آزمایش‌ها در سه تکرار انجام شد و میانگین نتایج گزارش گردید.

محدوده و سطوح انتخابی پارامترهای عملیاتی شامل pH، غلظت اولیه رنگ، مقدار جاذب، زمان تماس و دما، بر اساس مطالعات پیشین مرتبط با جذب رنگ‌های آلی توسط جاذب‌های مبتنی بر کیتوسان و SBA-15 و همچنین انجام آزمون‌های مقدماتی انتخاب شدند (Bahalkeh et al., 2020, Gao et al., 2014). به منظور بررسی اثر پارامترهای عملیاتی بر جذب، تأثیر پنج پارامتر شامل مقدار جاذب، غلظت اولیه رنگ، دما، زمان تماس و pH مورد ارزیابی قرار گرفت. برای بررسی اثر مقدار جاذب، مقادیر 10 mg L^{-1} ، 0.1 ، 0.3 ، 0.6 ، 0.8 ، 1 و 16 از نانوجاذب به ارلن‌های حاوی 20 mL محلول متیل اورانژ با غلظت اولیه 10 mg L^{-1} در $\text{pH}=5$ افزوده شد. مخلوط‌ها به مدت 30 min در دمای 25°C با همزن مغناطیسی در سرعت 500 rpm هم‌زده شدند، سپس به مدت 5 min در حالت سکون قرار گرفتند و پس از جداسازی، جذب نهایی نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. برای بررسی اثر غلظت اولیه، محلول‌های رنگی با غلظت‌های 1 ، 2 ، 4 ، 6 ، 8 و 10 mg L^{-1} تهیه و به هر نمونه 0.16 g جاذب افزوده شد. آزمایش‌ها در $\text{pH}=5$ ، دمای 25°C و زمان تماس 30 min انجام گرفت و پس از جداسازی، غلظت باقی‌مانده رنگ و درصد حذف محاسبه شد. به منظور بررسی اثر زمان تماس، محلول‌های رنگی با غلظت اولیه 10 mg L^{-1} و $\text{pH}=5$ تهیه شد و به هر نمونه 0.16 g جاذب افزوده شد. نمونه‌ها به مدت 5 ، 15 ، 25 ، 30 ، 45 و 60 min تحت هم‌زدن قرار گرفتند و پس از جداسازی، جذب نهایی در دمای 25°C اندازه‌گیری شد. برای بررسی اثر pH، محلول‌های رنگ با pHهای 2 ، 3 ، 5 ، 7 ، 10 و 13 با استفاده از محلول‌های HCl و NaOH تنظیم شدند. سپس به هر ارلن حاوی 20 mL محلول رنگ با غلظت 10 mg L^{-1} ، مقدار 0.16 g جاذب افزوده شد. آزمایش‌ها در دمای 25°C و زمان تماس 30 min انجام و پس از جداسازی، جذب نهایی محلول‌ها اندازه‌گیری شد. به منظور بررسی اثر دما، آزمایش‌های جذب در دماهای 25°C ، 35°C ، 45°C ، 55°C و 75°C انجام شد. در این آزمایش‌ها 20 mL از محلول متیل اورانژ با غلظت 10 mg L^{-1} و $\text{pH}=5$ در تماس با 0.16 g جاذب قرار گرفت و پس از 30 min هم‌زدن با سرعت 500 rpm ، جذب نهایی نمونه‌ها اندازه‌گیری گردید.

همچنین، به منظور ارزیابی قابلیت بازیابی و استفاده مجدد نانوکامپوزیت CTS/SBA-15، پس از انجام فرآیند جذب تحت شرایط منتخب آزمایش (شامل غلظت اولیه 10 mg L^{-1} ، مقدار جاذب 0.16 g ، $\text{pH}=5$ ، زمان تماس 30 min و دمای 25°C)، جاذب از محلول جدا و فرآیند واجذب با استفاده از 20 mL محلول NaOH با غلظت 0.1 M انجام شد. مخلوط به مدت 2 h تحت هم‌زدن با سرعت 500 rpm قرار گرفت و سپس جاذب توسط سانتریفیوژ جداسازی شد. در ادامه جاذب سه مرتبه با آب دیونیزه شستشو داده شد تا آثار محلول واجذب‌کننده حذف گردد و سپس به مدت 10 h در آون با دمای 80°C خشک شد. جاذب

بازیابی شده مجدداً تحت شرایط مشابه در فرآیند جذب مورد استفاده قرار گرفت. این چرخه به مدت ۵ سیکل متوالی تکرار شد تا پایداری و قابلیت استفاده مجدد جاذب مورد ارزیابی قرار گیرد.

۲-۵ ایزوترم جذب سطحی

مطالعه ایزوترم‌های جذب اطلاعات مهمی در خصوص رفتار تعادلی سیستم جاذب-جذب‌شونده، ظرفیت نهایی جذب و ماهیت برهم‌کنش‌های سطحی فراهم می‌آورد. به‌منظور تحلیل رفتار تعادلی جذب متیل اورانژ بر روی نانوکامپوزیت CTS/SBA-15، مدل‌های متداول ایزوترمی شامل لانگمویر (Langmuir)، فروندلیچ (Freundlich) و تمکین (Temkin) مورد بررسی قرار گرفتند. این مدل‌ها به‌ترتیب برای توصیف جذب تک‌لایه بر سطح همگن، جذب چندلایه بر سطوح ناهمگن و اثرات انرژی برهم‌کنش جاذب-جذب‌شونده مورد استفاده قرار می‌گیرند. بر اساس داده‌های حاصل از آزمایش‌های جذب در غلظت‌های اولیه مختلف، مقدار غلظت تعادلی رنگ (C_e) با استفاده از جذب نوری و بر مبنای قانون بیر-لامبرت محاسبه شد. سپس ظرفیت جذب در حالت تعادل (q_e) بر حسب (mg g^{-1}) از رابطه زیر به‌دست آمد:

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

که در آن C_e : غلظت تعادلی رنگ (mg L^{-1})، V : حجم محلول (0.2 L) و m : جرم جاذب (0.16 g) می‌باشند.

پارامترهای هر مدل از طریق برازش داده‌های تجربی با فرم‌های خطی معادلات ایزوترمی استخراج شده (نعمت‌الله زاده، ۱۳۹۵) و به‌منظور تعیین مدل مناسب‌تر برای توصیف فرآیند جذب مورد مقایسه قرار گرفتند.

فرم خطی مدل لانگمویر:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_{\max} K_L} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad (3)$$

که در آن $Q_{\max}$: حداکثر ظرفیت جذب تک‌لایه (mg g^{-1}) و K_L : ثابت لانگمویر (L mg^{-1}) است. این پارامترها از شیب و عرض از مبدأ نمودار C_e/q_e بر حسب C_e به‌دست می‌آیند.

فرم خطی مدل فروندلیچ:

$$\ln(q_e) = \ln(K_f) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (4)$$

که در آن K_f : ثابت ظرفیت جذب فروندلیچ ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$) و عدد بی بعد n : شاخص شدت جذب است. این پارامترها از نمودار $\ln(q_e)$ برحسب $\ln(C_e)$ استخراج می‌شوند.

فرم خطی مدل تمکین:

$$q_e = B_T \ln(C_e) + B_T \ln(K_T) \quad (5)$$

که در آن B_T : ثابت مرتبط با انرژی جذب و K_T : ثابت تعادلی مدل تمکین هستند و از نمودار q_e برحسب $\ln(C_e)$ محاسبه می‌شوند.

۲-۶ سینتیک جذب

به منظور بررسی سرعت فرآیند جذب و شناسایی مکانیسم حاکم بر حذف متیل اورانژ توسط نانوکامپوزیت CTS/SBA-15، داده‌های تجربی حاصل از تغییرات زمان تماس با استفاده از مدل‌های متداول سینتیکی شامل شبه درجه اول (Pseudo-First-Order)، شبه درجه دوم (Pseudo-Second-Order)، الویچ (Elovich) و نفوذ درون ذره‌ای (Intraparticle Diffusion) مورد تحلیل قرار گرفتند. در این راستا، ابتدا ظرفیت جذب در زمان‌های مختلف (q_t) از رابطه زیر محاسبه شد:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (6)$$

که در آن C_0 و C_t : به ترتیب غلظت اولیه و غلظت رنگ در زمان t (mg L^{-1})، V : حجم محلول (0.02 L) و m : جرم جاذب (g) می‌باشند. مقادیر C_t بر اساس داده‌های جذب نوری و با استفاده از قانون بیر-لامبرت تعیین شدند.

برای تحلیل داده‌ها، فرم‌های خطی مدل‌های سینتیکی به کار گرفته شد (فغانی و جنت‌مقام، ۱۳۹۸) و پارامترهای مربوطه از طریق برازش داده‌های تجربی استخراج گردید.

مدل شبه درجه اول:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (7)$$

که در آن q_e و q_t : به ترتیب ظرفیت جذب در حالت تعادل و در زمان t (mg g^{-1}) و k_1 : ثابت سرعت شبه درجه اول (min^{-1}) است.

مدل شبه درجه دوم:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (8)$$

که در آن k_2 : ثابت سرعت شبه درجه دوم ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) است.

مدل الویچ:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (9)$$

که در آن α : نرخ اولیه جذب ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) و β : پارامتر مرتبط با پوشش سطحی و انرژی فعال سازی (g mg^{-1}) می باشد.

مدل نفوذ درون ذره ای:

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (10)$$

که در آن k_{id} : ثابت نفوذ درون ذره ای ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) و C : پارامتر مرتبط با ضخامت لایه مرزی است.

۷-۲ ترمودینامیک جذب:

به منظور بررسی اثر دما بر فرآیند جذب سطحی متیل اورانژ بر روی نانوکامپوزیت CTS/SBA-15، آزمایش های جذب تحت شرایط منتخب شامل غلظت اولیه رنگ 10 mg L^{-1} ، مقدار جاذب 0.16 g ، $\text{pH} = 5$ و زمان تماس 30 min در بازه دمایی 25°C تا 75°C انجام شد. پارامترهای ترمودینامیکی شامل تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG^0)، آنتالپی (ΔH^0) و آنتروپی (ΔS^0) به منظور ارزیابی ماهیت، خودبه خودی بودن و نوع فرآیند جذب محاسبه گردیدند. رابطه بین توابع ترمودینامیکی به صورت زیر بیان می شود:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (11)$$

برای محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی، ابتدا ثابت تعادل ظاهری فرآیند جذب (K_C) بر اساس نسبت ظرفیت جذب در حالت تعادل به غلظت تعادلی به صورت زیر تعریف شد:

$$K_C = q_e / C_e \quad (12)$$

سپس با استفاده از معادله وانت هوف، رابطه بین K_C و دما به صورت زیر بیان گردید:

$$\ln(K_c) = (\Delta S^0/R) - (\Delta H^0/RT) \quad (13)$$

که در آن R : ثابت جهانی گازها ($8/314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) و T : دمای مطلق بر حسب کلوین (K) است.

با ترسیم نمودار $\ln(K_c)$ بر حسب $1/T$ ، شیب خط برابر با $-\Delta H^0/R$ و عرض از مبدأ برابر با $\Delta S^0/R$ در نظر گرفته شد و از این طریق تغییرات آنتالپی و آنتروپی محاسبه گردیدند.

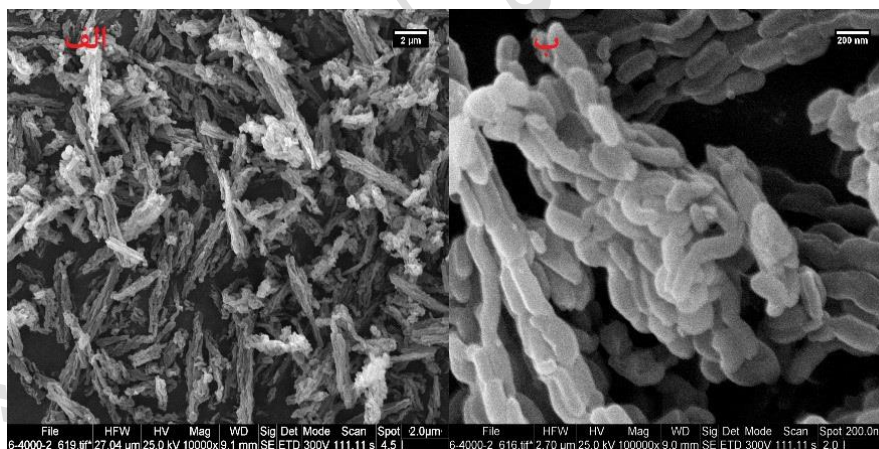
۲-۸ آزمون‌های مشخصه‌یابی

به‌منظور بررسی خصوصیات فیزیکی، ساختاری و شیمیایی نانوجاذب CTS/SBA-15، مجموعه‌ای از آزمون‌های مشخصه‌یابی بر روی نمونه انجام شد. برای ارزیابی ساختار بلوری و شناسایی فازهای موجود در نانوجاذب سنتز شده، آزمون پراش پرتو ایکس (X-Ray Diffraction, XRD) با استفاده از دستگاه PW1730 ساخت شرکت Philips (هلند) انجام گرفت. پرتو X از منبع $\text{CuK}\alpha$ با طول موج $1/5406 \text{ \AA}$ تولید شد. الگوهای XRD به‌منظور بررسی نظم ساختاری و ویژگی‌های بلوری نمونه مورد تحلیل قرار گرفتند. برای ارزیابی ریزساختار، توزیع اندازه، و مشاهده آرایش داخلی نانوذرات، از میکروسکوپ الکترونی عبوری (Transmission Electron Microscopy, TEM) مدل CM120 ساخت شرکت Philips (هلند) استفاده شد. در این روش، پرتو الکترونی پراثری از نمونه عبور داده شد و تصاویر حاصل برای بررسی مورفولوژی داخلی، شکل ذرات و یکنواختی نانوکامپوزیت مورد استفاده قرار گرفت. به‌منظور بررسی مورفولوژی سطحی و ساختار سه‌بعدی سطح نانوجاذب، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scanning Electron Microscopy, SEM) مدل VEGAIII ساخت شرکت TESCAN (جمهوری چک) استفاده شد. تصاویر SEM امکان بررسی شکل ظاهری، اندازه و نحوه توزیع نانوذرات بر سطح کامپوزیت را فراهم نمود. برای شناسایی گروه‌های عاملی، پیوندهای شیمیایی و ساختار مولکولی نانوجاذب، از طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوری (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) با دستگاه RXI ساخت شرکت PerkinElmer (آمریکا) استفاده شد. طیف FTIR در محدوده $4000 - \text{cm}^{-1}$ ثبت گردید. به‌منظور تعیین مساحت سطح ویژه، قطر متوسط منافذ، حجم کل تخلخل و نوع توزیع حفرات، آنالیز جذب-واجذب گاز نیتروژن به روش Brunauer-Emmett-Teller (BET) با استفاده از دستگاه BELSORP MINI II ساخت شرکت BEL (ژاپن) انجام شد. این آزمون در دمای 196°C با استفاده از نیتروژن مایع به‌عنوان گاز جذب‌شونده انجام گرفت. نتایج به‌دست‌آمده اطلاعات دقیقی در خصوص ویژگی‌های سطحی و پتانسیل جذب نانوجاذب فراهم آورد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه‌یابی نانوذرات سنتز شده CTS/SBA-15

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) در شکل ۱ (الف و ب)، مورفولوژی سطحی نانوکامپوزیت CTS/SBA-15 را در بزرگنمایی‌های متفاوت نمایش می‌دهند. در تصویر مربوط به بزرگنمایی $2\ \mu\text{m}$ (شکل ۱-الف) مشاهده می‌شود که ذرات دارای ساختاری شبه‌میله‌ای و تجمع‌یافته هستند و به‌صورت متراکم و درهم‌تنیده در کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند. این نوع آرایش می‌تواند منجر به افزایش سطح تماس مؤثر بین نانوذرات شود که از منظر فرآیندهای جذب سطحی، ویژگی مطلوبی محسوب می‌شود (Zhao et al., 1998). در تصویر SEM با بزرگنمایی $200\ \text{nm}$ (شکل ۱-ب)، جزئیات مورفولوژی ذرات با وضوح بیشتری قابل مشاهده است. ساختار نانوکامپوزیت‌ها به‌صورت تجمع‌یافته از صفحات یا میله‌های کوتاه با سطحی نسبتاً زبر و ناهموار دیده می‌شود که می‌تواند موجب افزایش تعداد سایت‌های فعال سطحی گردد. این ویژگی در کاربردهای زیست‌محیطی و فرآیندهای جذب آلاینده‌ها اهمیت بسزایی دارد، زیرا افزایش زبری سطح می‌تواند مکان‌های بیشتری را برای برهم‌کنش مولکولی فراهم سازد (Wang et al., 2013). مورفولوژی مشاهده‌شده با ساختارهای گزارش‌شده برای SBA-15 و کامپوزیت‌های مبتنی بر کیتوسان (CTS) همخوانی داشته و بیانگر تشکیل موفق ساختار مزومخلخل با سطح ویژه بالا است (Vallet-Regi et al., 2001; Liou et al., 2022).

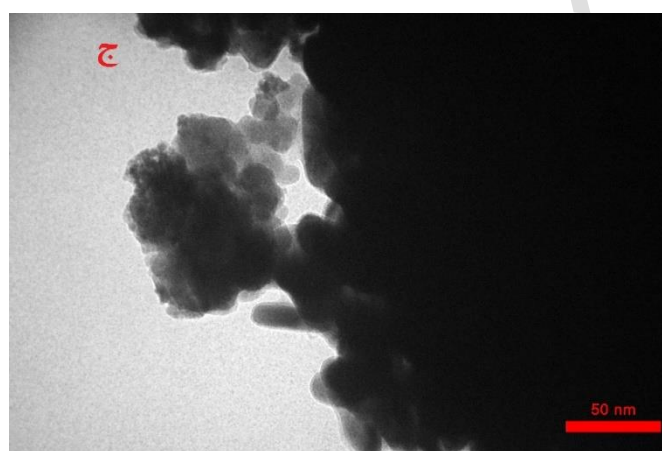


شکل ۱- تصاویر SEM نانوجاذب CTS/SBA-15: (الف) نمای کلی مورفولوژی سطح (ب) جزئیات ریزساختار نانوکامپوزیت

در ادامه، تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) ارائه‌شده در شکل ۲ (الف-ج)، شواهدی از سنتز موفق نانوکامپوزیت CTS/SBA-15 با ساختار مزومخلخل منظم را نشان می‌دهند. در تصویر شکل ۲ (الف)، نمایی از ساختار مزوپور مشاهده می‌شود که در آن آرایش نسبتاً منظم حفرات و کانال‌های مزومخلخل قابل تشخیص است. این الگو بیانگر حفظ نسبی ساختار شبکه‌ای SBA-15 پس از فرآیند اصلاح با کیتوسان بوده و تشکیل ساختار هیبریدی را تأیید می‌کند. در تصویر شکل ۲ (ب)، الگوی نواری منظم و موازی با وضوح بالا مشاهده می‌شود که مشخصه ساختارهای مزومخلخل منظم SBA-15 در امتداد صفحات

(۱۰۰) است (Vallet-Regí et al., 2001). فواصل منظم بین کانال‌های مزوپور، حفظ آرایش ساختاری SBA-15 پس از اصلاح با کیتوسان را تأیید می‌کند (Zhao et al., 1998). همچنین بررسی کیفی تصویر TEM نشان می‌دهد که فاصله بین کانال‌ها در محدوده چند نانومتر قرار دارد که با نتایج حاصل از آنالیز BET و توزیع اندازه حفرات BJH همخوانی مناسبی دارد. تصویر شکل ۲ (ج) مورفولوژی کلی نانوکامپوزیت و نحوه تجمع ذرات را نشان می‌دهد. در این تصویر، نواحی نانومتری تجمع‌یافته با مرزهای نسبتاً مشخص مشاهده می‌شوند که می‌تواند بیانگر برهم‌کنش مناسب میان فاز آلی کیتوسان و چارچوب سیلیکایی SBA-15 است. مشاهده این ساختار جمعی در مقیاس نانو، تشکیل موفق نانوکامپوزیت هیبریدی CTS/SBA-15 را تأیید می‌کند. علاوه بر این، حفظ ساختار مزومتخلخل در کنار تشکیل نواحی جمعی کیتوسان می‌تواند نقش مؤثری در ایجاد سایت‌های فعال سطحی و تسهیل نفوذ مولکول‌های متیل اورانژ در فرآیند جذب ایفا نماید (Wang et al., 2023). در مجموع، نتایج حاصل از تصاویر TEM نشان می‌دهند که ساختار مزومتخلخل منظم SBA-15 پس از اصلاح با کیتوسان تا حد زیادی حفظ شده و نانوکامپوزیت سنتز شده دارای مورفولوژی مناسب، کانال‌های قابل دسترس و ساختار متخلخل مطلوب برای کاربردهای جذب سطحی است.





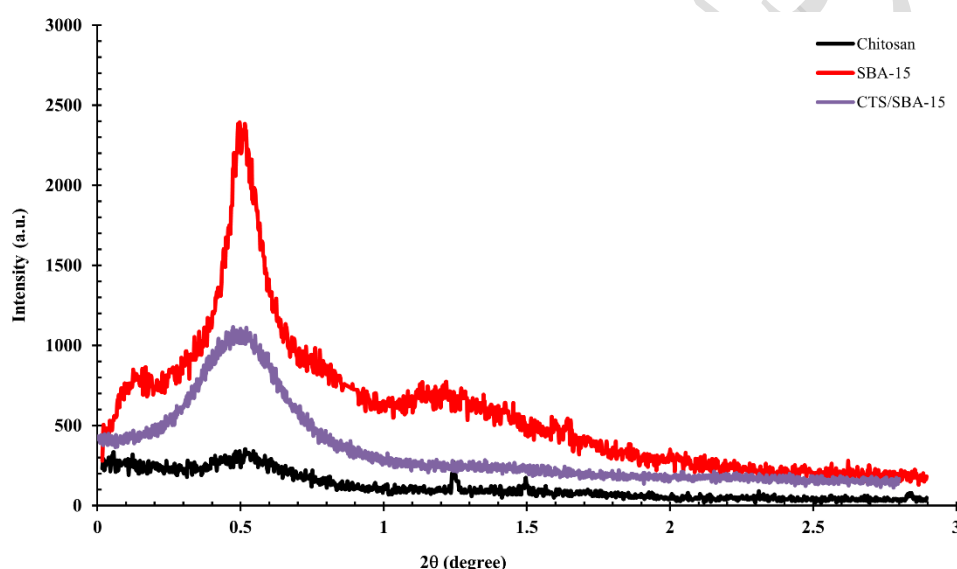
نانوکامپوزیت CTS/SBA-15:

شکل ۲- تصاویر TEM

(الف) آرایش نسبتاً منظم حفرات مزوپور، (ب) کانال‌های موازی و ساختار مزومتخلخل منظم SBA-15، و (ج) مورفولوژی کلی و نواحی تجمع‌یافته نانوکامپوزیت سنتز شده

الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) در زوایای پایین (Low-angle XRD) برای سه نمونه SBA-15، کیتوسان و نانوکامپوزیت CTS/SBA-15 در شکل ۳ ارائه شده است. الگوی XRD مربوط به SBA-15 یک پیک پراش قوی در زاویه حدود 0.5° و یک پیک ضعیف‌تر در حدود 1.2° را نشان می‌دهد که به‌ترتیب به صفحات بازتابی (۱۰۰) و (۱۱۰) منتسب هستند. این پیک‌ها مشخصه ساختار مزومتخلخل شش‌ضلعی منظم با تقارن دو بعدی (2D-hexagonal p6mm) بوده و با الگوهای گزارش شده برای SBA-15 در مطالعات پیشین و کارت استاندارد مرجع سیلیکا مزومتخلخل (JCPDS No. 00-044-1394) مطابقت دارند (Prabhu et al., 2022). حضور این پیک‌ها بیانگر تشکیل موفق ساختار منظم مزوپور در نمونه سنتز شده است. در نمونه نانوکامپوزیت CTS/SBA-15، شدت پیک مربوط به صفحه (۱۰۰) به‌طور محسوسی کاهش یافته، در حالی که موقعیت زاویه‌ای آن تقریباً بدون تغییر باقی مانده است. این رفتار معمولاً به ورود زنجیره‌های کیتوسان به درون کانال‌های مزومتخلخل SBA-15 نسبت داده می‌شود. کاهش شدت پیک‌ها را می‌توان ناشی از کاهش اختلاف چگالی الکترونی بین دیواره‌های سیلیسی و فضای

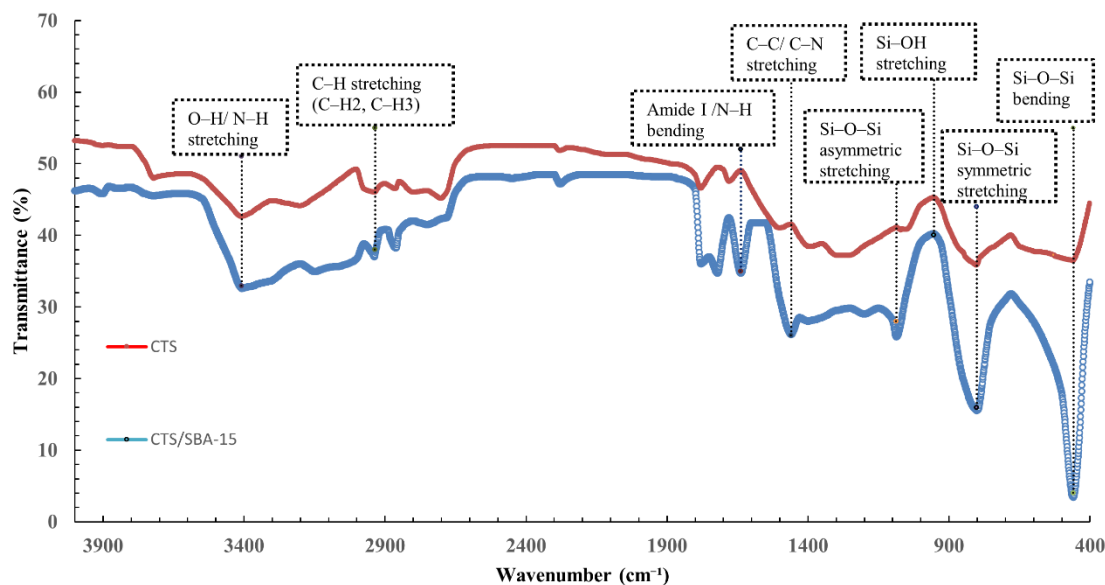
داخلی حفرات پس از بارگذاری کیتوسان دانست (Oliveira et al., 2023). با وجود این کاهش شدت، باقی ماندن پیک اصلی (۱۰۰) نشان می‌دهد که ساختار مزومتخلخل SBA-15 پس از اصلاح با کیتوسان تا حد زیادی حفظ شده است. از سوی دیگر، الگوی XRD مربوط به کیتوسان خالص تنها یک هاله پهن با شدت کم را نشان می‌دهد که بیانگر ماهیت عمدتاً آمورف این پلیمر طبیعی است. نبود پیک‌های بلوری مشخص در نمونه کیتوسان با گزارش‌های پیشین مطابقت داشته و نشان‌دهنده فقدان نظم بلوری بلندبرد در ساختار آن است (Rinaudo, 2006). در مجموع، نتایج حاصل از آزمون XRD بیانگر آن است که فرآیند اصلاح SBA-15 با کیتوسان منجر به نفوذ موفق فاز آلی در ساختار مزومتخلخل شده، بدون آنکه چارچوب منظم مزوپور به‌طور کامل تخریب گردد. این ویژگی می‌تواند نقش مهمی در فراهم شدن هم‌زمان سطح ویژه مناسب و گروه‌های عاملی فعال برای فرآیند جذب ایفا کند.



شکل ۳- الگوی XRD نانوکامپوزیت CTS/SBA-15

به‌منظور شناسایی گروه‌های عاملی موجود در نانوکامپوزیت سنتز شده CTS/SBA-15 و بررسی برهم‌کنش‌های ایجاد شده میان چارچوب سیلیکایی SBA-15 و کیتوسان، آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) در محدوده طیفی 4000 cm^{-1} تا 400 cm^{-1} انجام شد که نتایج آن در شکل ۴ ارائه شده است. در این شکل، طیف آبی‌رنگ مربوط به نانوکامپوزیت CTS/SBA-15 و طیف قرمز رنگ مربوط به کیتوسان خالص (CTS) است. مقایسه دو طیف، تغییرات مشخصی را در موقعیت و شدت برخی باندهای جذبی نشان می‌دهد که بیانگر اصلاح موفق SBA-15 با کیتوسان و تشکیل ساختار هیبریدی است. پیک‌های مشاهده‌شده در حدود 1086 cm^{-1} و 801 cm^{-1} ، به‌ترتیب به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن پیوندهای Si-O-Si نسبت داده می‌شوند که

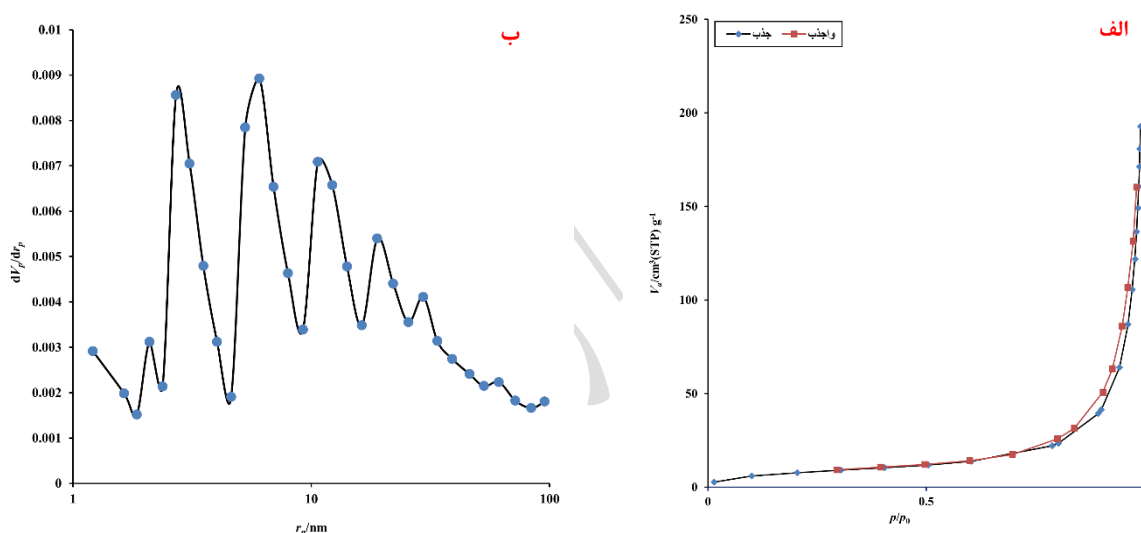
مشخصه چارچوب سیلیکایی منظم SBA-15 هستند (Zhao et al., 1998). همچنین، پیک ظاهر شده در حدود 459 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی پیوند Si-O-Si بوده و حضور ساختار سیلیکایی را تأیید می‌کند (Wang et al., 2013). باند مشاهده شده در حدود 954 cm^{-1} نیز به ارتعاش کششی گروه‌های Si-OH سطحی مربوط است که نشان‌دهنده حضور گروه‌های هیدروکسیلی فعال بر سطح SBA-15 است. در ناحیه $2935-2975\text{ cm}^{-1}$ باندهای مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های C-H مشاهده می‌شود که به ساختار پلی‌ساکاریدی کیتوسان مربوط هستند (Aranaz et al., 2021). همچنین، باند پهن در حدود 3408 cm^{-1} به ارتعاشات کششی گروه‌های هیدروکسیل (O-H) و آمینی (N-H) نسبت داده می‌شود که حضور گروه‌های عاملی فعال کیتوسان را در ساختار نانوکامپوزیت نشان می‌دهد. علاوه بر این، پیک مشاهده شده در حدود 1638 cm^{-1} به ارتعاشات خمشی N-H و/یا ارتعاشات آمیدی نسبت داده می‌شود که از ویژگی‌های ساختاری کیتوسان محسوب می‌شود (Rinaudo, 2006). پیک ظاهر شده در حدود 1459 cm^{-1} نیز به ارتعاشات پیوندهای C-C و C-N در ساختار آلی کیتوسان مرتبط است و حضور فاز آلی را در ساختار نهایی تأیید می‌کند. در مجموع، حضور هم‌زمان باندهای مشخصه SBA-15 و گروه‌های عاملی مربوط به کیتوسان در طیف FTIR نانوکامپوزیت CTS/SBA-15، بیانگر اصلاح موفق ساختار مزومخلخل SBA-15 با کیتوسان و تشکیل نانوکامپوزیتی پایدار است. حفظ باندهای اصلی سیلیکایی در کنار ظهور و تقویت باندهای مرتبط با گروه‌های آمینی و هیدروکسیلی نشان می‌دهد که فرآیند عامل‌دارسازی بدون تخریب قابل توجه ساختار مزوپور انجام شده است. این نتایج با مطالعات پیشین همخوانی داشته و صحت مسیر سنتز را تأیید می‌کند (Wang et al., 2013). همچنین، این گروه‌های عاملی می‌توانند نقش مهمی در فرآیند جذب متیل اورانژ ایفا کنند. گروه‌های آمینی و هیدروکسیلی موجود در ساختار کیتوسان، به‌ویژه در محیط اسیدی و پس از پروتون‌دار شدن، می‌توانند برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی مؤثری با گروه‌های سولفونات آنیونی رنگ متیل اورانژ برقرار کنند. علاوه بر این، وجود گروه‌های هیدروکسیل و سیلانول سطحی، از طریق تشکیل پیوندهای هیدروژنی، موجب تقویت برهم‌کنش جاذب-جذب‌شونده و بهبود عملکرد جذب می‌شود.



شکل ۴- مقایسه طیف FTIR نانوکامپوزیت CTS/SBA-15 و کیتوسان خالص (CTS)

نمودار شکل ۵ (الف)، ایزوترم جذب-واجذب نیتروژن نانوجاذب CTS/SBA-15 را نشان می‌دهد که به وضوح ویژگی‌های ساختاری مزوپور این ماده را تأیید می‌کند. بر اساس طبقه‌بندی IUPAC، ایزوترم مشاهده‌شده از نوع IV بوده و وجود حلقه هیستریزیس (Hysteresis Loop) در ناحیه فشار نسبی بالا (حدود $0.1-0.8$) مشخصه اصلی آن است. چنین رفتاری بیانگر وجود ساختار مزومتخلخل با منافذ سیلندری باز بوده و اختلاف مسیرهای جذب و واجذب نیتروژن را نشان می‌دهد (Thommes et al., 2015). این ویژگی برای کاربردهای جذبی، به‌ویژه در حذف آلاینده‌های آلی، بسیار مطلوب ارزیابی می‌شود. مساحت سطح ویژه نانوکامپوزیت CTS/SBA-15 که با استفاده از مدل BET محاسبه شد، برابر با $773/51 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ به‌دست آمد که نشان‌دهنده ساختار متخلخل توسعه‌یافته با سطح تماس بالا برای برهم‌کنش‌های سطحی است. همچنین، میانگین قطر حفرات برابر با $6/6 \text{ nm}$ بوده که در محدوده مزوپور (2 nm تا 50 nm) قرار دارد. حجم کل تخلخل نیز برابر $0/2867 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ محاسبه شد. نتایج حاصل در جدول ۱ ارائه شده‌اند. این مقادیر با نتایج گزارش‌شده برای SBA-15 اصلاح‌شده با کیتوسان انجام در مطالعات پیشین هم‌خوانی مناسبی دارند (Wang et al., 2013). مقایسه با پژوهش Pham et al., (2019) نشان می‌دهد که اصلاح SBA-15 با کیتوسان موجب افزایش حدود $1/157$ برابری سطح ویژه شده است. این افزایش سطح ویژه را می‌توان ناشی از اصلاح موفق ساختار مزومتخلخل و افزایش تعداد مکان‌های فعال سطحی دانست که نقش مهمی در بهبود عملکرد جذب ایفا می‌کنند (Pham et al., 2019). همچنین، نمودار توزیع اندازه حفرات نانوکامپوزیت CTS/SBA-15 که با استفاده از روش BJH و بر پایه شاخه واجذب ایزوترم تهیه شده است، در شکل ۵ (ب) ارائه شده است. نتایج، وجود توزیع غالب حفرات در محدوده مزوپور را تأیید می‌کند. مشاهده پیک‌های اصلی در محدوده چند نانومتر تا چند ده نانومتر بیانگر حفظ ساختار مزومتخلخل SBA-15 پس از

اصلاح با کیتوسان است. توزیع نسبتاً گسترده اندازه حفرات را می‌توان به پوشش جزئی دیواره منافذ توسط زنجیره‌های کیتوسان و ایجاد ناهمگنی سطحی نسبت داد. در مجموع، حفظ ساختار مزومتخلخل پس از اصلاح با کیتوسان بیانگر آن است که فرآیند عامل‌دارسازی بدون تخریب قابل توجه چارچوب SBA-15 انجام شده است. وجود سطح ویژه بالا و منافذ مزوپور با اندازه مناسب می‌تواند موجب افزایش تعداد سایت‌های فعال، تسهیل انتقال جرم و نفوذ مؤثر مولکول‌های متیل اورانژ به درون ساختار جاذب شود. علاوه بر این، حضور هم‌زمان ساختار مزومتخلخل SBA-15 و گروه‌های عاملی آمینی و هیدروکسیلی کیتوسان، شرایط مناسبی را برای ایجاد برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی و پیوندهای هیدروژنی با مولکول‌های رنگ فراهم می‌کند که این موضوع می‌تواند یکی از دلایل عملکرد مطلوب نانوکامپوزیت CTS/SBA-15 در فرآیند جذب متیل اورانژ باشد.



شکل ۵- نتایج آنالیز BET نانوکامپوزیت CTS/SBA-15 شامل: (الف) ایزوترم جذب-وا جذب نیتروژن (ب) توزیع اندازه حفرات بر اساس روش BJH

جدول ۱- پارامترهای سطحی و ساختاری نانوکامپوزیت CTS/SBA-15 حاصل از آنالیز BET

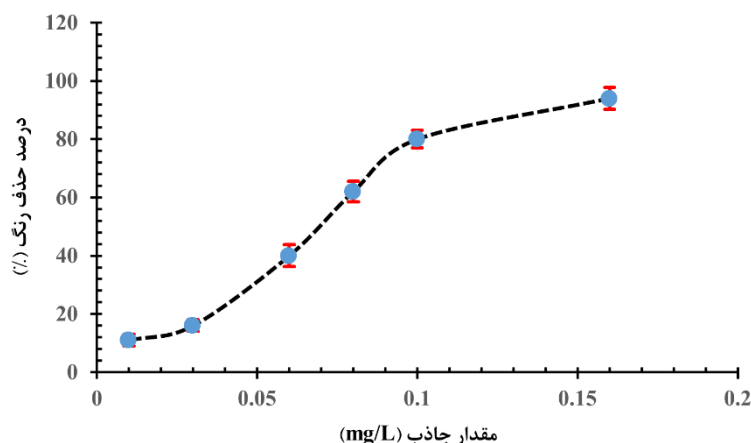
مقدار نمونه تست شده (g)	سطح مقطع تک مولکولی (nm ²)	میانگین قطر حفرات (nm)	حجم تخلخل (cm ³ g ⁻¹)	مساحت سطح ویژه (m ² g ⁻¹)
۰/۰۳۸۷	۰/۱۶۲	۶/۰۶	۰/۲۸۶۷	۷۷۳/۵۱

۳-۲- بررسی اثر پارامترهای عملیاتی بر فرآیند جذب متیل اورانژ توسط نانوجاذب CTS/SBA-15

۳-۲-۱- تأثیر مقدار جاذب بر فرآیند جذب

مقدار جاذب یکی از مهم‌ترین پارامترهای عملیاتی در فرآیندهای جذب سطحی است، زیرا به‌طور مستقیم تعداد سایت‌های فعال در دسترس برای برهم‌کنش با مولکول‌های آلاینده را تعیین می‌کند. به‌منظور بررسی اثر مقدار نانوجاذب CTS/SBA-15 بر حذف رنگ متیل اورانژ، مقادیر مختلف جاذب شامل ۰/۰۱، ۰/۰۳، ۰/۰۶، ۰/۰۸، ۰/۱ و ۰/۱۶ به ۲۰ mL از محلول رنگی با غلظت اولیه 10 mg L^{-1} در $\text{pH}=5$ و دمای 25°C افزوده شد و پس از ۳۰ min زمان تماس، میزان جذب نوری محلول‌ها در طول موج 470 nm با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis اندازه‌گیری گردید. نتایج حاصل در شکل ۶ ارائه شده است. مطابق نتایج، با افزایش مقدار جاذب از ۰/۰۱ g به ۰/۱۶ g، درصد حذف رنگ به‌طور قابل‌توجهی از حدود ۱۱٪ به ۹۴٪ افزایش یافت. این روند افزایشی را می‌توان به افزایش تعداد سایت‌های فعال و سطح تماس مؤثر در سیستم نسبت داد. در مقادیر پایین جاذب، تعداد سایت‌های فعال محدود بوده و تنها بخشی از مولکول‌های رنگ امکان جذب بر سطح نانوکامپوزیت را پیدا می‌کنند. با افزایش مقدار جاذب، سطح ویژه و تعداد مکان‌های فعال قابل‌دسترس افزایش یافته و در نتیجه احتمال برخورد مؤثر بین مولکول‌های متیل اورانژ و سطح جاذب بیشتر می‌شود که این امر به افزایش راندمان جذب منجر می‌گردد (Bilal et al., 2022; Wang and Guo, 2020).

علاوه بر افزایش تعداد سایت‌های فعال، افزایش مقدار جاذب می‌تواند موجب کاهش نسبت مولکول‌های رنگ به واحد جرم جاذب شده و از اشباع سریع سطح جلوگیری نماید. این موضوع به‌ویژه در غلظت‌های ثابت آلاینده اهمیت ویژه‌ای دارد، زیرا افزایش مقدار جاذب باعث توزیع مناسب‌تر مولکول‌های رنگ بر سطح جاذب و افزایش احتمال جذب آن‌ها می‌شود. همچنین، حضور گروه‌های عاملی فعال نظیر OH - و NH_2 - در ساختار کیتوسان موجود در نانوکامپوزیت CTS/SBA-15 می‌تواند از طریق برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی و پیوندهای هیدروژنی، نقش مهمی در جذب مولکول‌های متیل اورانژ ایفا کند. با وجود روند افزایشی مشاهده‌شده، میزان افزایش راندمان حذف در مقادیر بالاتر جاذب به‌تدریج کاهش می‌یابد که این موضوع می‌تواند ناشی از نزدیک شدن سیستم به شرایط تعادل و همچنین احتمال هم‌پوشانی یا تجمع ذرات جاذب باشد. در چنین شرایطی، بخشی از سطح فعال جاذب ممکن است به‌صورت مؤثر در دسترس مولکول‌های رنگ قرار نگیرد. این رفتار در بسیاری از سیستم‌های جذب مبتنی بر نانوکامپوزیت‌ها و جاذب‌های مزوپور گزارش شده است (Patil et al., 2023). بر این اساس، مقدار ۰/۱۶ g بیشترین راندمان حذف را در شرایط بررسی‌شده نشان داد.

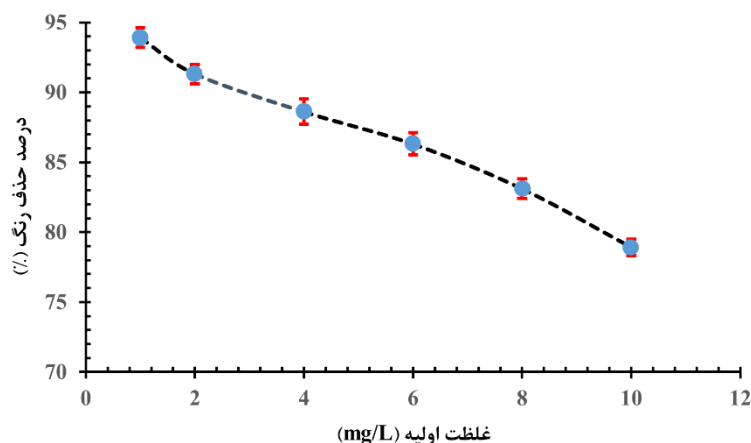


شکل ۶- اثر مقدار نانوکامپوزیت CTS/SBA-15 بر درصد حذف متیل اورانژ

۳-۲-۲- بررسی تأثیر غلظت اولیه بر فرآیند جذب

غلظت اولیه رنگ از پارامترهای کلیدی مؤثر بر کارایی فرآیند جذب است، زیرا به طور مستقیم بر نیروی محرکه انتقال جرم و نسبت بین تعداد مولکول‌های رنگ و سایت‌های فعال جاذب اثر می‌گذارد. در این مطالعه، ۲۰ mL از محلول‌های متیل اورانژ با غلظت‌های اولیه ۱، ۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰ mg L⁻¹ تهیه شد و به هر نمونه ۰/۱ g از نانوجاذب CTS/SBA-15 افزوده گردید. آزمایش‌ها در pH=۵، دمای ۲۵ °C و زمان تماس ۳۰ min انجام شد. نتایج حاصل در شکل ۷ ارائه شده است. مطابق نتایج، با افزایش غلظت اولیه رنگ از ۱ mg L⁻¹ به ۱۰، درصد حذف از حدود ۹۳/۹٪ به ۷۸/۹٪ کاهش یافت. این روند کاهشی را می‌توان به محدود بودن تعداد سایت‌های فعال جاذب در شرایط مقدار ثابت جاذب نسبت داد. در غلظت‌های پایین، نسبت سایت‌های فعال به مولکول‌های رنگ بالا بوده و در نتیجه بخش عمده‌ای از مولکول‌ها جذب می‌شوند. با افزایش غلظت اولیه، این نسبت کاهش یافته و سایت‌های فعال به تدریج اشباع می‌شوند، به طوری که بخشی از مولکول‌های رنگ بدون جذب در فاز محلول باقی می‌مانند که منجر به کاهش راندمان حذف می‌گردد (Wang and Peng, 2010).

علاوه بر این، در غلظت‌های بالاتر، رقابت بین مولکول‌های رنگ برای اشغال سایت‌های فعال افزایش یافته و انتقال جرم از فاز محلول به سطح جاذب با محدودیت بیشتری مواجه می‌شود. این رفتار از ویژگی‌های متداول سیستم‌های جذب با مقدار جاذب ثابت بوده و در مطالعات مختلف نیز گزارش شده است (Agarwala and Mulky, 2023). شایان ذکر است که در چنین شرایطی، اگرچه درصد حذف کاهش می‌یابد، اما مقدار جذب تعادلی (q_e) معمولاً با افزایش غلظت اولیه روند افزایشی نشان می‌دهد که این موضوع ناشی از افزایش نیروی محرکه انتقال جرم در سیستم و افزایش احتمال برخورد مؤثر مولکول‌های رنگ با سطح جاذب است.



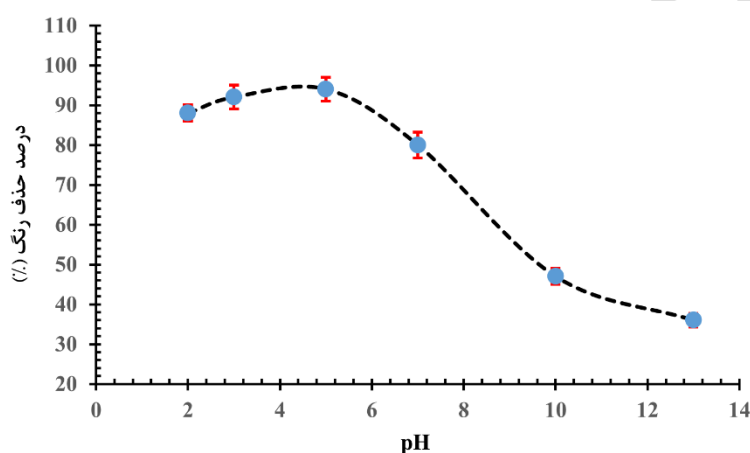
شکل ۷- اثر غلظت اولیه رنگ بر حذف متیل اورانژ توسط نانوجاذب CTS/SBA-15

۳-۲-۳- بررسی تأثیر pH بر فرآیند جذب

به منظور بررسی تأثیر pH محلول بر راندمان حذف رنگ متیل اورانژ، آزمایش‌های جذب در مقادیر مختلف pH شامل ۲، ۳، ۵، ۷، ۱۰ و ۱۳ انجام شد. شرایط آزمایش شامل استفاده از ۰/۱ g جاذب، غلظت اولیه رنگ 10 mg L^{-1} ، دمای 25°C و زمان تماس ۳۰ min بود. نتایج به دست آمده در شکل ۸ ارائه شده است. در گام نخست، اثر pH بر رفتار طیفی رنگ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که در محیط‌های اسیدی، جابجایی قابل توجهی در طول موج بیشینه جذب متیل اورانژ رخ می‌دهد؛ به طوری که طول موج بیشینه جذب در $\text{pH}=2$ برابر 508 nm ، در $\text{pH}=3$ برابر با 488 nm و در شرایط خنثی و بازی در حدود 470 nm به دست آمد. این تغییرات ناشی از تبدیل ساختار مولکولی متیل اورانژ بین فرم‌های پروتونه و دی پروتونه در محیط‌های مختلف pH بوده و می‌تواند بر دقت اندازه‌گیری جذب نوری تأثیرگذار باشد (Alvez et al., 2025). از این رو، داده‌های مربوط به pH‌های بسیار اسیدی (۲ و ۳) با احتیاط تفسیر شده‌اند. همان گونه که در شکل ۸ مشاهده می‌شود، راندمان حذف رنگ به شدت تحت تأثیر pH قرار دارد. بیشترین مقدار حذف در $\text{pH}=5$ (حدود ۹۴٪) حاصل شد، در حالی که با افزایش pH به ناحیه خنثی و سپس بازی، راندمان حذف به طور قابل توجهی کاهش یافت. این رفتار را می‌توان بر اساس تغییرات بار سطحی جاذب و ماهیت یونی رنگ تبیین نمود.

نانوکامپوزیت CTS/SBA-15 به دلیل حضور گروه‌های عاملی آمینی (NH_2^-) در ساختار کیتوسان، در محیط‌های اسیدی پروتون دار شده و به صورت NH_3^+ در می‌آید. این امر موجب ایجاد بار مثبت بر سطح جاذب شده و در نتیجه، جاذبه الکترواستاتیکی قوی بین سطح جاذب و مولکول‌های آنیونی متیل اورانژ افزایش می‌یابد. در مقابل، با افزایش pH و کاهش غلظت یون‌های H^+ ، گروه‌های آمینی به حالت غیر پروتونه (NH_2^-) باز می‌گردند و چگالی بار مثبت سطح کاهش می‌یابد. علاوه بر این،

در محیط‌های بازی، حضور یون‌های هیدروکسید (OH^-) می‌تواند با آنیون‌های رنگ برای اشغال سایت‌های فعال رقابت کرده و همچنین با ایجاد دافعه الکترواستاتیکی بین سطح جاذب و رنگ، موجب کاهش راندمان حذف گردد (Al-Amrani et al., 2022). بنابراین، کاهش چشمگیر جذب در pHهای ۱۰ و ۱۳ را می‌توان به کاهش جاذبه الکترواستاتیکی و افزایش اثرات دافعه نسبت داد. در مجموع، نتایج نشان می‌دهد که pH تأثیر تعیین‌کننده‌ای بر رفتار جذب متیل اورانژ دارد و کارایی فرآیند به شدت تابع شرایط اسیدی-بازی محیط است. این روند بیانگر نقش غالب برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی در مکانیسم جذب بوده و با مطالعات پیشین در زمینه جذب رنگ‌های آنیونی توسط جاذب‌های مبتنی بر کیتوسان هم‌خوانی دارد (Gao, Bahalkeh et al., 2020, et al., 2014).

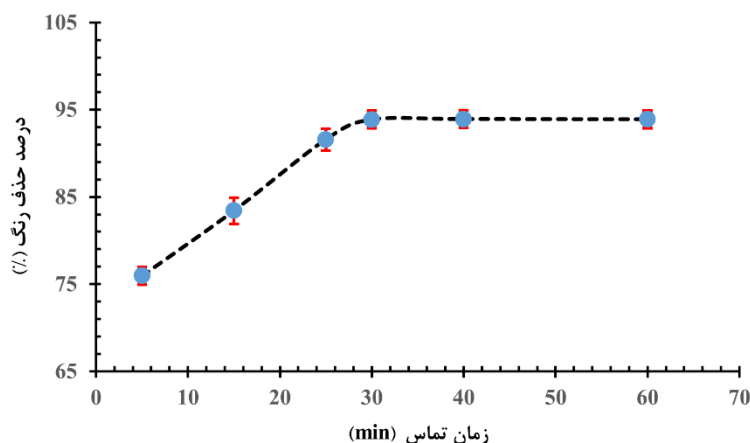


شکل ۸- اثر pH بر حذف متیل اورانژ توسط نانوجاذب CTS/SBA-15

۳-۲-۴- بررسی تأثیر زمان تماس بر فرآیند جذب

زمان تماس یکی از عوامل مهم در فرآیندهای جذب سطحی است که نقش تعیین‌کننده‌ای در رسیدن سیستم به حالت تعادل و میزان برهم‌کنش بین جاذب و آلاینده دارد. به منظور بررسی اثر این پارامتر، فرآیند حذف متیل اورانژ توسط نانوجاذب CTS/SBA-15 در بازه‌های زمانی ۵، ۱۵، ۳۰، ۴۰ و ۶۰ مورد مطالعه قرار گرفت. شرایط آزمایش شامل استفاده از ۰/۱ g جاذب، pH=۵، غلظت اولیه رنگ 10 mg L^{-1} و دمای 25°C بود. نتایج به دست آمده در شکل ۹ ارائه شده است. مطابق نتایج، با افزایش زمان تماس از ۵ min به ۳۰، درصد حذف رنگ به طور قابل توجهی از حدود ۷۵٪ به بیش از ۹۳٪ افزایش یافت. این افزایش سریع در مراحل اولیه جذب نشان‌دهنده فراوانی سایت‌های فعال در دسترس بر سطح جاذب و همچنین گرا دیان غلظتی بالا بین فاز محلول و سطح جاذب است که به عنوان نیروی محرکه اصلی انتقال جرم عمل می‌کند. در این مرحله، مولکول‌های رنگ به سرعت به سطح جاذب منتقل شده و برهم‌کنش‌های سطحی به طور مؤثری رخ می‌دهند (Ho & McKay, 1999).

با ادامه فرآیند و افزایش زمان تماس، نرخ افزایش حذف به تدریج کاهش یافت؛ به طوری که پس از حدود ۳۰ min، تغییرات راندمان حذف بسیار ناچیز بوده و سیستم عملاً به حالت تعادل نزدیک شد. به عنوان مثال، درصد حذف در زمان‌های ۴۰ min و ۶۰ به ترتیب برابر با ۹۳/۸۸٪ و ۹۳/۹۱٪ به دست آمد که اختلاف اندکی با مقدار ثبت شده در ۳۰ min دارد. این رفتار نشان می‌دهد که بخش عمده سایت‌های فعال جاذب در زمان‌های اولیه اشغال شده و با گذشت زمان، به دلیل کاهش تعداد مکان‌های در دسترس و کاهش نیروی محرکه انتقال جرم، سرعت جذب کاهش می‌یابد (Foo and Hameed, 2010). رفتار دو مرحله‌ای مشاهده شده، شامل جذب سریع در زمان‌های اولیه و رسیدن تدریجی به حالت تعادل، نشان می‌دهد که فرآیند جذب تحت تأثیر چند مکانیسم انتقال جرم قرار دارد. در مراحل ابتدایی، انتقال جرم در لایه مرزی و دسترسی آسان به سایت‌های فعال موجب افزایش سریع جذب می‌شود، در حالی که در ادامه، با افزایش اشغال سطح و محدود شدن دسترسی به حفرات داخلی جاذب، سرعت جذب کاهش یافته و سیستم به تعادل نزدیک می‌شود. این رفتار با نتایج حاصل از مدل نفوذ درون‌ذره‌ای در بخش مطالعات سینتیکی نیز سازگار است که نشان داد نفوذ درون‌ذره‌ای در فرآیند نقش دارد، اما تنها مرحله کنترل‌کننده سرعت نیست. در مجموع، نتایج نشان می‌دهد که بخش عمده فرآیند جذب در ۳۰ min نخست انجام می‌شود و پس از آن، سیستم به تعادل نزدیک می‌گردد. این موضوع بیانگر سرعت مناسب جذب و عملکرد مطلوب نانوجاذب در زمان‌های نسبتاً کوتاه است که از دیدگاه کاربردهای عملی نیز اهمیت قابل توجهی دارد.

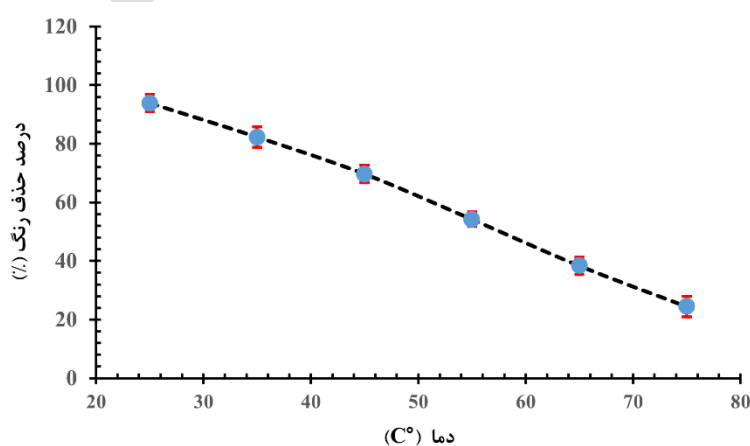


شکل ۹- اثر زمان تماس بر حذف متیل اورانژ توسط نانوجاذب CTS/SBA-15

۳-۲-۵- بررسی تأثیر دما بر فرآیند جذب

دما یکی از پارامترهای کلیدی در فرآیندهای جذب سطحی است که از طریق تأثیر بر انرژی جنبشی مولکول‌ها، برهم‌کنش‌های سطحی و تعادل جذب، نقش تعیین‌کننده‌ای در کارایی فرآیند ایفا می‌کند. به‌منظور بررسی اثر دما بر حذف متیل اورانژ، آزمایش‌های جذب در بازه دمایی 25°C تا 75°C تحت شرایط ثابت شامل غلظت اولیه 10 mg L^{-1} ، مقدار جاذب 0.16 g ، $\text{pH}=5$ و زمان تماس 30 min انجام شد. نتایج حاصل در شکل ۱۰ ارائه شده است. مطابق نتایج، با افزایش دما از 25°C تا 75°C ، درصد حذف رنگ به‌طور قابل‌توجهی از حدود $93/8\%$ به $24/4\%$ کاهش یافت. این روند کاهشی نشان می‌دهد که افزایش دما اثر منفی بر کارایی فرآیند جذب داشته و بیانگر وابستگی دمایی تعادل جذب در این سیستم است.

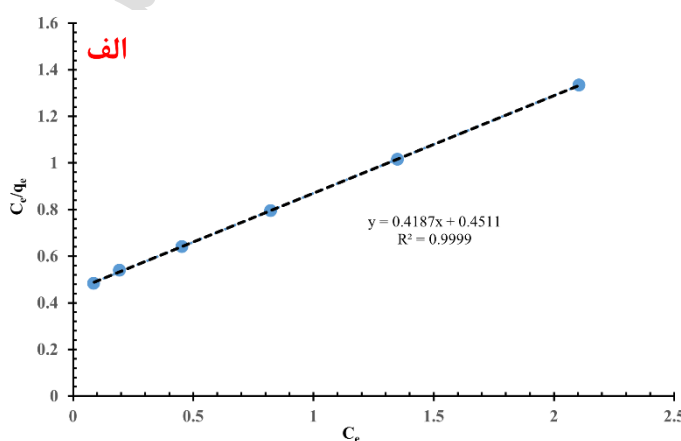
از دیدگاه مکانیسمی، افزایش دما موجب افزایش انرژی جنبشی مولکول‌های رنگ در فاز محلول شده و احتمال جدا شدن آن‌ها از سطح جاذب را افزایش می‌دهد. همچنین، در دماهای بالاتر، برهم‌کنش‌های فیزیکی نظیر نیروهای الکترواستاتیکی و پیوندهای هیدروژنی تضعیف شده و در نتیجه تمایل مولکول‌های رنگ برای باقی ماندن بر سطح جاذب کاهش می‌یابد. در مجموع، این عوامل موجب جابجایی تعادل به سمت واجذب و کاهش راندمان حذف می‌شوند. بر این اساس، دماهای پایین‌تر شرایط مناسب‌تری برای انجام فرآیند جذب فراهم می‌کنند و بیشترین راندمان حذف در دمای 25°C مشاهده شد. نکته قابل‌توجه آن است که روند کاهشی مشاهده‌شده در درصد حذف با افزایش دما، با رفتار گزارش‌شده برای ظرفیت جذب تعادلی (q_e) در مطالعات مشابه نیز هم‌خوانی دارد (Boukoussa et al., 2021, Gao et al., 2014). این هم‌سویی نشان‌دهنده نقش مهم دما در کنترل تعادل جذب بوده و بیانگر تأثیر قابل‌توجه عوامل ترمودینامیکی بر عملکرد سیستم است. بررسی کمی این اثرات در بخش ترمودینامیکی ارائه خواهد شد.



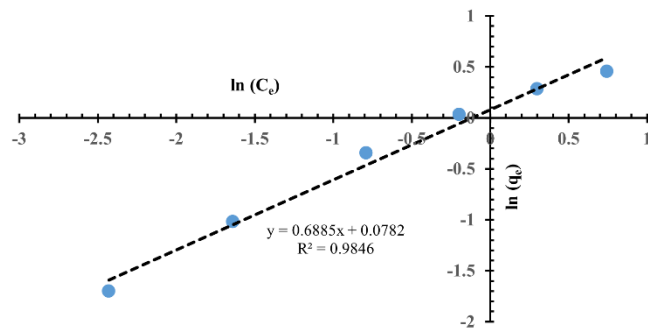
شکل ۱۰- اثر دما بر حذف متیل اورانژ توسط نانوجاذب CTS/SBA-15

۳-۳- مطالعه ایزوترمی جذب رنگ متیل اورانژ توسط نانوکامپوزیت CTS/SBA-15

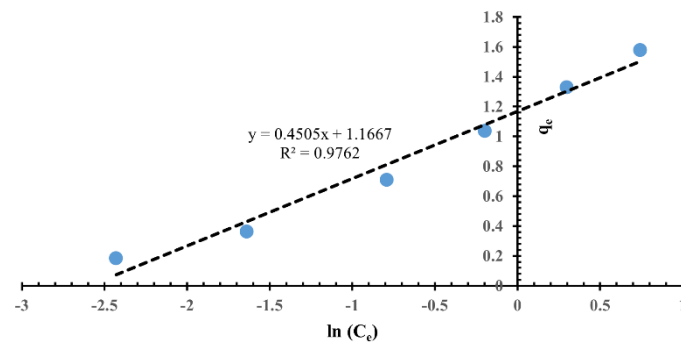
مطالعات سینتیکی جذب به بررسی سرعت فرآیند و زمان رسیدن به تعادل می‌پردازند، در حالی که مدل‌های ایزوترمی اطلاعات ارزشمندی درباره وضعیت تعادلی سیستم و نحوه توزیع مولکول‌های رنگ بین فاز محلول و سطح جاذب ارائه می‌دهند. از این‌رو، بررسی هم‌زمان مدل‌های ایزوترمی و سینتیکی برای درک جامع مکانیسم جذب ضروری است. در این پژوهش، داده‌های تعادلی جذب با استفاده از مدل‌های ایزوترمی لانگمویر، فروندلیچ و تمکین مورد ارزیابی قرار گرفتند و نتایج حاصل از برازش این مدل‌ها با یکدیگر مقایسه شد. ضریب تعیین (R^2) به عنوان معیار اصلی برای سنجش میزان انطباق مدل‌ها با داده‌های تجربی در نظر گرفته شد (شکل ۱۱) و پارامترهای استخراج‌شده در جدول ۲ ارائه شده‌اند. نتایج نشان داد که مدل لانگمویر نسبت به سایر مدل‌ها تطابق بهتری با داده‌های تجربی دارد و بالاترین ضریب تعیین ($R^2 = 0.999$) را ارائه می‌دهد. این نتیجه بیانگر آن است که فرآیند جذب متیل اورانژ بر روی نانوکامپوزیت CTS/SBA-15 عمدتاً از الگوی جذب تک‌لایه‌ای بر سطحی نسبتاً همگن پیروی می‌کند. مقدار ظرفیت بیشینه جذب ($Q_{max} = 2.39 \text{ mg g}^{-1}$) نشان‌دهنده توانایی مناسب نانوکامپوزیت سنتز شده در حذف رنگ از محلول‌های آبی است. همچنین، مقدار ثابت لانگمویر ($K_L = 0.93 \text{ L mg}^{-1}$) بیانگر تمایل بالای سطح جاذب به مولکول‌های رنگ بوده که می‌تواند ناشی از برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی و تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های عاملی کیتوسان (-) OH^- و NH_2 و مولکول‌های متیل اورانژ باشد. در مقابل، مدل‌های فروندلیچ و تمکین تطابق کمتری با داده‌های تجربی نشان دادند که بیانگر آن است که فرضیات مربوط به جذب چندلایه بر سطوح ناهمگن و توزیع خطی انرژی جذب در این سیستم کمتر غالب بوده و این مدل‌ها قادر به توصیف دقیق رفتار تعادلی فرآیند جذب نیستند.



ب



ج



شکل ۱۱- برازش خطی مدل‌های ایزوترمی جذب متیل اورانژ بر روی نانوکامپوزیت CTS/SBA-15: الف) لانگمویر، ب) فروندلیچ و ج) تمکین

جدول ۲- پارامترهای مدل‌های ایزوترمی لانگمویر، فروندلیچ و تمکین برای جذب متیل اورانژ توسط نانوکامپوزیت CTS/SBA-15

مدل	پارامتر	مقدار
لانگمویر	$k_L \text{ (L mg}^{-1}\text{)}$	۰/۹۲۸
	$Q_{max} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	۲/۳۸۸
	R^2	۰/۹۹۹
فروندلیچ	$k_F \text{ (mg}^{1-1/n} \text{ L}^{1/n} \text{ g}^{-1}\text{)}$	۱/۰۸۱
	n	۱/۴۵۲
	R^2	۰/۹۸۶
تمکین	$B_T \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	۰/۴۵
	$K_T \text{ (L mg}^{-1}\text{)}$	۱۳/۳۶
	R^2	۰/۹۷۶

۴-۳- بررسی سینتیکی جذب رنگ متیل اورانژ توسط نانوکامپوزیت CTS/SBA-15

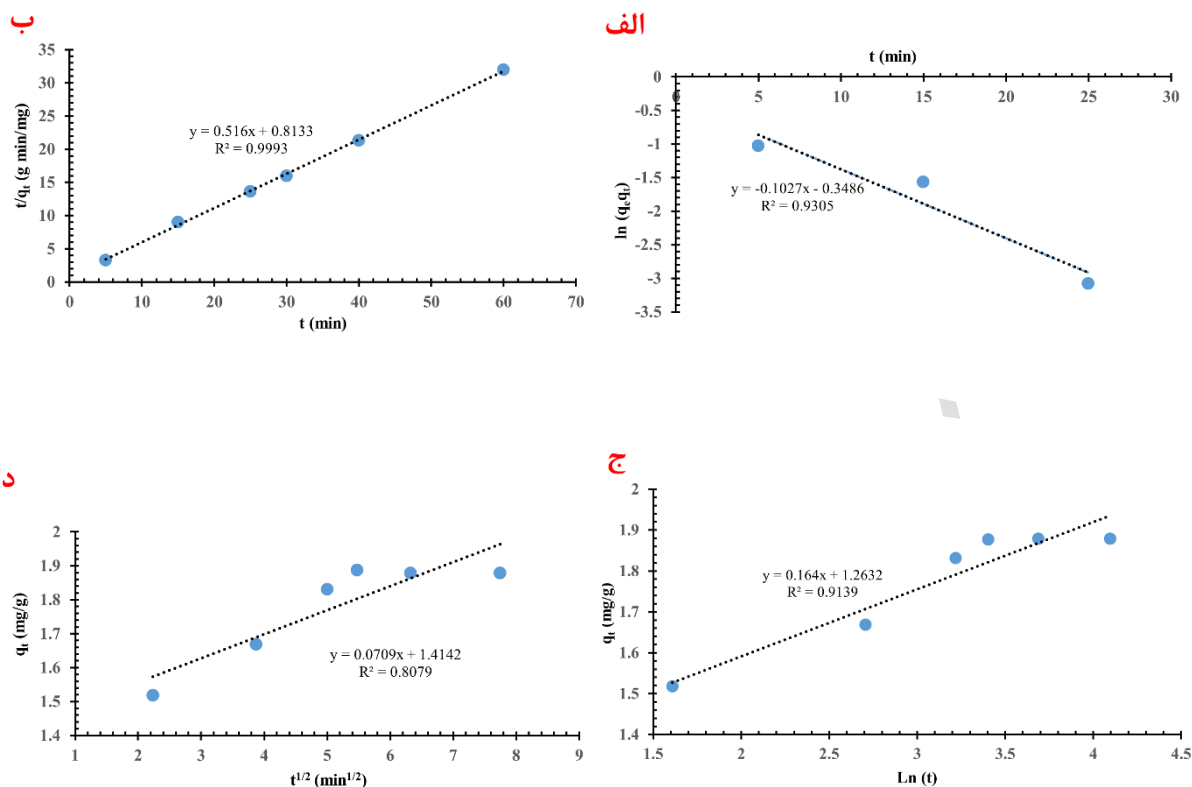
تحلیل سینتیکی نقش کلیدی در درک مکانیسم حاکم بر فرآیند جذب، سرعت انتقال جرم و شناسایی مرحله کنترل کننده ایفا می کند. بر اساس نتایج به دست آمده، ظرفیت جذب در دقایق اولیه با شیب تندی افزایش یافته و پس از حدود ۳۰ min به مقدار تقریباً ثابتی می رسد که بیانگر برقراری تعادل جذب در این بازه زمانی است. مقدار ظرفیت جذب تعادلی (q_e) نیز حدود mg g^{-1} ۱/۸۷۷ به دست آمد. داده های سینتیکی فرآیند جذب بر اساس تغییرات غلظت باقی مانده رنگ در زمان های مختلف (C_t) و مقدار جذب در هر لحظه (q_t) در جدول ۳ ارائه شده است. همان طور که مشاهده می شود، سیستم در حدود ۳۰ min به حالت تعادل رسیده و مقدار q_t تقریباً با q_e برابر شده است که نشان دهنده سرعت بالای جذب در مراحل اولیه و سپس رسیدن به اشباع تدریجی سایت های فعال جاذب است.

جدول ۳- داده های سینتیکی فرآیند جذب متیل اورانژ توسط نانوکامپوزیت CTS/SBA-15

زمان تماس (min)	$C_t (\text{mg L}^{-1})$	$q_t (\text{mg g}^{-1})$	$q_e - q_t (\text{mg g}^{-1})$
۵	۲/۴۰۶	۱/۵۱۸	۰/۳۵۹
۱۵	۱/۶۶۱	۱/۶۶۸	۰/۲۰۹
۲۵	۰/۸۴۳	۱/۸۳۱	۰/۰۴۶
۳۰	۰/۶۱۵	۱/۸۷۷	-
۴۰	۰/۶۱۲	۱/۸۷۸	-
۶۰	۰/۶۰۹	۱/۸۷۸	-

با توجه به رسیدن سیستم به تعادل در حدود ۳۰ min، تنها داده های قبل از این نقطه برای برازش مدل شبه درجه اول مورد استفاده قرار گرفتند. نتایج حاصل از برازش (شکل ۱۲-الف) نشان داد که مدل شبه درجه اول تطابق مناسبی با داده های تجربی ندارد، به طوری که مقدار q_e محاسبه شده ($0/706 \text{ mg g}^{-1}$) اختلاف قابل توجهی با مقدار تجربی ($1/877 \text{ mg g}^{-1}$) دارد. این اختلاف نشان می دهد که این مدل قادر به توصیف دقیق رفتار سینتیکی سیستم نیست.

در مقابل، مدل شبه درجه دوم بهترین تطابق را با داده های تجربی نشان داد (شکل ۱۲-ب)، به گونه ای که مقدار q_e محاسبه شده ($1/938 \text{ mg g}^{-1}$) بسیار نزدیک به مقدار تجربی ($1/877 \text{ mg g}^{-1}$) است. همچنین ضریب تعیین بالا ($R^2=0/999$) بیانگر دقت مناسب این مدل در توصیف رفتار سینتیکی سیستم است. این نتایج نشان می دهد که فرآیند جذب تحت تأثیر برهم کنش های سطحی بوده و مدل شبه درجه دوم توصیف مناسبی از رفتار سینتیکی سیستم ارائه می دهد. با این حال، انطباق این مدل لزوماً به معنای شیمی جذب خالص نبوده و می تواند بیانگر نقش مؤثر برهم کنش های سطحی در کنار نیروهای فیزیکی در فرآیند جذب باشد.



شکل ۱۲- برازش خطی مدل‌های سینتیکی جذب متیل اورانژ توسط نانوکامپوزیت CTS/SBA-15: الف) شبه درجه اول، ب) شبه درجه دوم، ج) Elovich، د) نفوذ درون‌ذره‌ای

برازش داده‌ها با مدل الویچ (شکل ۱۲-ج) نشان داد که این مدل دارای تطابق متوسط با داده‌های تجربی است ($R^2 = 0.914$) که بیانگر ناهمگنی نسبی سطح جاذب و توزیع غیر یکنواخت انرژی جذب است. همچنین، نتایج برازش مدل نفوذ درون‌ذره‌ای (شکل ۱۲-د) نشان داد که نمودار q_t بر حسب $t^{1/2}$ به صورت خطی بکنواخت نبوده و شامل چند ناحیه مجزا است. این رفتار نشان می‌دهد که نفوذ درون‌ذره‌ای تنها مرحله کنترل‌کننده سرعت نبوده و فرآیند جذب از مکانیسم‌های چند مرحله‌ای شامل انتقال جرم در لایه مرزی و نفوذ درون‌ذره‌ای تبعیت می‌کند. مقدار نسبتاً بالای عرض از مبدأ (C) نیز مؤید نقش قابل‌توجه مقاومت لایه مرزی در مراحل اولیه جذب است. در مجموع، مقایسه مدل‌های مختلف (جدول ۴) نشان می‌دهد که فرآیند جذب متیل اورانژ بر روی نانوکامپوزیت CTS/SBA-15 از یک مکانیسم چندمرحله‌ای تبعیت می‌کند که در آن برهم‌کنش‌های سطحی در کنترل سرعت فرآیند و نیروهای فیزیکی در پایداری جذب نقش دارند.

جدول ۴- پارامترهای مدل‌های سینتیکی جذب متیل اورانژ توسط نانوکامپوزیت CTS/SBA-15

مدل	پارامتر	مقدار
شبه درجه اول	$k_1 (\text{min}^{-1})$	۰/۱۰۳
	$q_e (\text{mg g}^{-1})$	۰/۷۰۶
	R^2	۰/۹۳۱
شبه درجه دوم	$k_2 (\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$	۰/۳۲۷
	$q_e (\text{mg g}^{-1})$	۱/۹۳۸
	R^2	۰/۹۹۹
مدل الویچ (Elovich)	$\alpha (\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1})$	۳۶۳/۰۵
	$\beta (\text{g mg}^{-1})$	۶/۰۹
	R^2	۰/۹۱۴
نفوذ درون‌ذره‌ای	$k_{id} (\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2})$	۰/۰۷۱
	$C (\text{mg g}^{-1})$	۱/۴۱۴
	R^2	۰/۸۰۸

۳-۵- مطالعه ترمودینامیکی جذب رنگ متیل اورانژ توسط نانوکامپوزیت CTS/SBA-15

به‌منظور ارزیابی ماهیت ترمودینامیکی فرآیند جذب، پارامترهای تغییرات آنتالپی (ΔH^0)، آنتروپی (ΔS^0) و انرژی آزاد گیبس (ΔG^0) برای جذب متیل اورانژ بر روی نانوکامپوزیت CTS/SBA-15 در دماهای مختلف محاسبه و در جدول ۵ ارائه شده‌اند. همان‌گونه که در جدول ۵ مشاهده می‌شود، مقدار منفی آنتالپی ($\Delta H^0 = -64/14 \text{ kJ mol}^{-1}$) نشان‌دهنده گرمازا بودن فرآیند جذب است. این نتیجه بیانگر آن است که افزایش دما موجب کاهش تمایل مولکول‌های متیل اورانژ به سطح جاذب شده و فرآیند جذب در دماهای پایین‌تر مطلوب‌تر می‌باشد. مقدار نسبتاً بالای ΔH^0 نشان می‌دهد که فرآیند جذب صرفاً ناشی از برهم‌کنش‌های فیزیکی ضعیف نبوده و علاوه بر جاذبه‌های الکترواستاتیکی و پیوندهای هیدروژنی، برهم‌کنش‌های سطحی قوی‌تری نیز در فرآیند جذب دخیل هستند. این رفتار می‌تواند ناشی از حضور هم‌زمان گروه‌های عاملی آمینی و هیدروکسیلی کیتوسان در کنار ساختار مزومتخلخل SBA-15 و ایجاد مکانیسم جذب ترکیبی در سطح نانوکامپوزیت باشد. مقدار منفی آنتروپی ($-207/5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) بیانگر کاهش درجه بی‌نظمی در سیستم طی فرآیند جذب است. این کاهش بی‌نظمی ناشی از انتقال مولکول‌های متیل اورانژ از فاز محلول با آزادی حرکتی بیشتر به سطح جاذب با وضعیت مقیدتر بوده که منجر به کاهش تصادفی بودن در فصل مشترک جامد-مایع می‌شود. همچنین، تشکیل لایه جذب‌یافته بر سطح جاذب و محدود شدن حرکت مولکول‌های رنگ درون کانال‌های مزومتخلخل نیز می‌تواند در کاهش آنتروپی سیستم مؤثر باشد. مقادیر منفی انرژی آزاد گیبس (ΔG^0) در بازه دمایی مورد بررسی نشان‌دهنده خودبه‌خودی بودن فرآیند جذب متیل اورانژ بر روی نانوکامپوزیت CTS/SBA-15 است. با این حال،

کاهش مقدار منفی ΔG^0 با افزایش دما بیانگر آن است که فرآیند جذب در دماهای بالاتر از نظر ترمودینامیکی کمتر مطلوب می‌شود که این موضوع با گرمازا بودن فرآیند و کاهش راندمان جذب در دماهای بالاتر همخوانی دارد. مقادیر نسبتاً پایین ΔG^0 نیز نشان می‌دهند که فرآیند جذب با مصرف انرژی کم و تمایل مناسب برای برهم‌کنش میان مولکول‌های رنگ و سطح جاذب انجام می‌شود. با در نظر گرفتن هم‌زمان نتایج ترمودینامیکی، سینتیکی و مشخصه‌یابی، می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند جذب متیل اورانژ بر روی نانوکامپوزیت CTS/SBA-15 از یک مکانیسم ترکیبی فیزیکی-شیمیایی تبعیت می‌کند؛ به‌طوری‌که برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی میان گروه‌های پروتونه‌شده آمینی و گروه‌های آنیونی رنگ، پیوندهای هیدروژنی میان گروه‌های عاملی سطح جاذب و مولکول‌های متیل اورانژ، و همچنین برهم‌کنش‌های سطحی در فرآیند جذب نقش دارند. این نتیجه با تطابق مناسب داده‌ها با مدل شبه درجه دوم در بخش سینتیکی نیز هم‌خوانی دارد.

جدول ۵- پارامترهای ترمودینامیکی جذب متیل اورانژ بر روی نانوکامپوزیت CTS/SBA-15

دما (K)	انرژی آزاد گیبس (J mol^{-1})	آنتالپی (J mol^{-1})	آنتروپی ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
۲۹۸	-۱۱۷۱۲/۱	-۶۴۱۳۸/۴	-۲۰۷/۵
۳۰۸	-۹۶۳۷/۲		
۳۱۸	-۷۵۶۲/۴		
۳۲۸	-۵۴۸۷/۵		
۳۳۸	-۳۴۱۲/۷		
۳۴۸	-۱۳۳۷/۹		

۳-۶- بررسی قابلیت بازیابی نانوکامپوزیت CTS/SBA-15 و مقایسه عملکرد آن با جاذب‌های پایه سیلیکایی

به‌منظور ارزیابی قابلیت بازیابی و استفاده مجدد نانوکامپوزیت CTS/SBA-15، فرآیند جذب-واجذب در پنج سیکل متوالی تحت شرایط منتخب آزمایش انجام شد و راندمان حذف متیل اورانژ پس از هر سیکل مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که نانوکامپوزیت سنتز شده پس از چندین سیکل متوالی، همچنان بخش قابل‌توجهی از ظرفیت جذب خود را حفظ می‌کند؛ به‌طوری‌که کاهش راندمان حذف پس از پنج سیکل کمتر از ۵٪ بود. این رفتار بیانگر پایداری مناسب ساختار جاذب و حفظ نسبی سایت‌های فعال طی فرآیندهای متوالی جذب-واجذب است. پایداری مناسب جاذب را می‌توان به حضور هم‌زمان ساختار مزومتخلخل منظم SBA-15 و گروه‌های عاملی فعال کیتوسان نسبت داد. چارچوب سیلیکایی SBA-15 موجب حفظ ساختار متخلخل و جلوگیری از تخریب ساختاری طی فرآیند واجذب می‌شود، در حالی‌که گروه‌های آمینی و هیدروکسیلی کیتوسان نقش مؤثری در ایجاد برهم‌کنش با مولکول‌های متیل اورانژ ایفا می‌کنند. علاوه بر این، تثبیت کیتوسان بر روی بستر سیلیکایی موجب کاهش حلالیت و افزایش پایداری پلیمر در محیط آبی شده است که این موضوع نقش مهمی در قابلیت استفاده مجدد

جاذب دارد. نتایج حاصل نشان می‌دهد که حضور گروه‌های عاملی فعال کیتوسان در کنار ساختار مزومتخلخل SBA-15 نقش مؤثری در بهبود برهم‌کنش بین سطح جاذب و مولکول‌های متیل اورانژ دارد. این موضوع در تطابق مناسب داده‌های تجربی با مدل لانگمویر و مدل سینتیکی شبه درجه دوم نیز قابل مشاهده است که بیانگر غالب بودن جذب تک‌لایه‌ای و نقش برهم‌کنش‌های سطحی در فرآیند جذب است. همچنین، حفظ ساختار مزومتخلخل SBA-15 پس از فرآیند عامل‌داری، موجب فراهم شدن سطح ویژه مناسب و دسترسی مؤثر مولکول‌های رنگ به مراکز فعال سطحی شده است. علاوه بر این، نانوکامپوزیت CTS/SBA-15 پس از چندین سیکل متوالی جذب-واجذب، افت محسوسی در عملکرد نشان نداده و پایداری ساختاری و شیمیایی مناسبی را حفظ کرده است. تثبیت کیتوسان بر روی بستر سیلیکایی SBA-15 موجب کاهش حلالیت و جلوگیری از تخریب ساختار پلیمری در محیط آبی شده و قابلیت استفاده مجدد جاذب را بهبود بخشیده است. همچنین، عملکرد مناسب جاذب در محدوده نسبتاً وسیعی از شرایط عملیاتی شامل pH و دما، نشان‌دهنده پتانسیل قابل قبول این نانوکامپوزیت برای کاربرد در فرآیندهای تصفیه پساب‌های حاوی رنگ‌های آنیونی است.

به‌منظور ارزیابی عملکرد، نتایج این پژوهش با برخی جاذب‌های پایه سیلیکایی گزارش شده در مطالعات پیشین مقایسه شد که خلاصه آن در جدول ۶ ارائه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، عملکرد جاذب‌های مزومتخلخل به عوامل مختلفی از جمله سطح ویژه، ساختار تخلخل، نوع گروه‌های عاملی سطح و شرایط عملیاتی وابسته است. در این میان، نانوکامپوزیت CTS/SBA-15 با وجود قرار گرفتن در محدوده ظرفیت جذب جاذب‌های گزارش شده، رفتار تعادلی و سینتیکی مطلوب‌تری نشان داد و در زمان کوتاه‌تری به تعادل رسید. این موضوع می‌تواند ناشی از حضور هم‌زمان گروه‌های عاملی فعال کیتوسان و ساختار مزومتخلخل منظم SBA-15 باشد که دسترسی مناسب مولکول‌های رنگ به مراکز فعال سطحی را تسهیل می‌کند. علاوه بر این، پایداری ساختاری مناسب و حفظ راندمان جذب پس از چندین سیکل جذب-واجذب نشان می‌دهد که تثبیت کیتوسان بر روی بستر سیلیکایی SBA-15 توانسته است پایداری جاذب را در محیط آبی بهبود بخشد. در مجموع نتایج بیانگر آن است که نانوکامپوزیت CTS/SBA-15 می‌تواند به‌عنوان جاذبی پایدار و قابل بازیابی برای حذف رنگ‌های آنیونی از محلول‌های آبی مورد توجه قرار گیرد. با این حال، در محیط‌های واقعی مانند پساب‌های صنعتی، حضور هم‌زمان یون‌ها و ترکیبات آلی و معدنی ممکن است از طریق رقابت برای سایت‌های فعال یا تغییر در برهم‌کنش‌های سطحی، بر عملکرد جذب تأثیرگذار باشد. از این‌رو، بررسی عملکرد نانوکامپوزیت در شرایط واقعی پساب صنعتی می‌تواند به‌عنوان موضوعی برای مطالعات آینده پیشنهاد شود.

جدول ۶- مقایسه پارامترهای عملیاتی، مدل‌های ایزوترمی/سینتیکی و حداکثر ظرفیت جذب متیل اورانژ توسط جاذب‌های پایه سیلیکایی

نوع جاذب	مدل‌های ایزوترمی/سینتیکی غالب	حداکثر ظرفیت جذب لانگمویر $Q_{max} (mg\ g^{-1})$	مساحت سطح ویژه $(m^2\ g^{-1})$	شرایط عملیاتی منتخب	مرجع
نانوکامپوزیت CTS/SBA-15 (پژوهش حاضر)	لانگمویر/شبه درجه دوم	۲/۴	۷۷۳/۵	pH=۵، دمای ۲۵ °C، زمان تماس ۳۰ min، غلظت اولیه ۱۰-۱ mg L ⁻¹ و مقدار جاذب ۰/۱۶ g	-
SBA-15 مزومتخلخل	لانگمویر/شبه درجه دوم	۲/۱	۵۰۷/۱	pH=۷، دمای ۲۵ °C، زمان تماس ۱۲۰ min، غلظت اولیه ۱۰-۵۰ mg L ⁻¹ و مقدار جاذب ۰/۵ g	(Zabi et al., 2021)
سیلیکای مزومتخلخل مشتق شده از پوسته برنج	لانگمویر/شبه درجه دوم	۲/۲	۴۲۵/۲	pH=۷، دمای ۲۵ °C، زمان تماس ۱۸۰ min، غلظت اولیه ۵-۵۰ mg L ⁻¹ و مقدار جاذب ۱ g	(Dhaneswara et al., 2023)
هیدروژل آمینو-اتیل کیتوسان	لانگمویر/شبه درجه دوم	۳/۶	-	pH=۴، دمای ۲۵ °C، زمان تماس ۱۲۰ min، غلظت اولیه ۲۰-۱۰۰ mg L ⁻¹ و مقدار جاذب ۱/۵ g	(Tamer et al., 2024)

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوکامپوزیت مزومتخلخل CTS/SBA-15 با موفقیت سنتز شد و عملکرد آن در حذف رنگ متیل اورانژ از محلول‌های آبی مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که ترکیب ساختار منظم مزوپور SBA-15 با گروه‌های عاملی فعال کیتوسان نقش مؤثری در بهبود برهم‌کنش بین جاذب و مولکول‌های رنگ ایفا کرده و موجب ارتقای عملکرد جذب می‌شود. بررسی ویژگی‌های ساختاری و مورفولوژیکی نیز حفظ ساختار مزومتخلخل SBA-15 و حضور گروه‌های عاملی مؤثر در فرآیند جذب را تأیید نمود. بررسی پارامترهای عملیاتی نشان داد که فرآیند جذب به‌شدت تحت تأثیر pH، مقدار جاذب، غلظت اولیه رنگ، زمان تماس و دما قرار دارد. نتایج بیانگر آن بود که کاهش pH، افزایش مقدار جاذب و افزایش زمان تماس موجب بهبود راندمان حذف شدند، درحالی‌که افزایش غلظت اولیه رنگ و دما باعث کاهش راندمان حذف گردید. بیشترین راندمان حذف متیل اورانژ (حدود ۹۴٪) در شرایط شامل pH=۵، دمای ۲۵ °C، مقدار جاذب ۰/۱۶ g، غلظت اولیه رنگ ۱ mg L⁻¹ و زمان ۳۰ min مشاهده شد. نتایج سینتیکی و تعادلی نشان دادند که فرآیند جذب از مدل شبه درجه دوم و ایزوترم لانگمویر تبعیت بیشتری دارد که بیانگر نقش مهم برهم‌کنش‌های سطحی و تشکیل تک‌لایه جذب بر سطح جاذب است. همچنین، نتایج ترمودینامیکی،

ماهیت خودبه‌خودی و گرمای فرآیند را تأیید کردند. در مجموع، نتایج این پژوهش نشان داد که نانوکامپوزیت CTS/SBA-15 از ظرفیت مناسبی به‌عنوان جاذبی مؤثر، پایدار و قابل بازیابی برای حذف رنگ‌های آنیونی از محیط‌های آبی برخوردار است. علاوه بر این، پایداری مناسب جاذب در طی سیکل‌های متوالی جذب-واذب، بیانگر قابلیت استفاده مجدد و پتانسیل کاربردی مناسب این نانوکامپوزیت در فرآیندهای تصفیه پساب می‌باشد. با این حال، ارزیابی عملکرد این جاذب در سامانه‌های پیوسته و همچنین بررسی رفتار آن در شرایط پیچیده‌تر شامل پساب‌های واقعی صنعتی حاوی آلاینده‌های آلی و معدنی مختلف، نیازمند مطالعات تکمیلی است. افزون بر این، بررسی دقیق‌تر قابلیت بازیابی جاذب در سیکل‌های طولانی‌مدت، تحلیل اقتصادی فرآیند و امکان‌سنجی کاربرد در مقیاس صنعتی می‌تواند زمینه توسعه کاربردهای عملی این نانوکامپوزیت را در تصفیه پساب‌های صنعتی فراهم سازد.

قدردانی:

نویسندگان بر خود لازم می‌دانند از تمامی افرادی که در انجام این پژوهش، مستخرج از پایان‌نامه کارشناسی ارشد خانم سارا مهری، همکاری و مساعدت داشته‌اند، صمیمانه قدردانی نمایند.

طهماسبی، ع.، صرافزاده، م.ح.، و غفاری، س.ب.، (۱۴۰۲)، " بهینه سازی فرآیند اکسیداسیون پیشرفته رادیکال سولفاتی برای کاهش مواد آلی فاضلاب کارخانه خمیر و کاغذ با استفاده از روش سطح پاسخ"، علوم و مهندسی آب و فاضلاب، ۸ (۳)، ۴۷-۵۸.

<https://doi.org/10.22112/JWWSE.2023.370878.1334>.

علی محمدی، ف.، قبادی نژاد، ز.، و برقی، س.م.، (۱۴۰۳)، " بهینه سازی شرایط رنگ زدایی رنگ Reactive Red 194 از پساب سنتتیک توسط کپک بومی Trametes species"، علوم و مهندسی آب و فاضلاب، ۹ (۳)، ۲۹-۴۱.

<https://doi.org/10.22112/jwwse.2024.420674.1377>.

فرهادیان، م.، ساکی، آ.، و داوری، ن.، (۱۳۹۶). "بررسی عوامل موثر فرآیندی در تخریب علف کش بنتازون در آب های آلوده توسط نانواکسیدهای فلزی تیتانیوم (IV) و آهن (III) برپایه ژئولیت طبیعی"، علوم و مهندسی آب و فاضلاب، ۲ (۳)، ۲۱-۳۲.

<https://doi.org/10.22112/jwwse.2018.92536.1037>.

فغانی، ح.، و حشمتی جنت مقام، ع.، (۱۳۹۸). " حذف رنگدانه متیلن بلو از محلول های آبی توسط کامپوزیت بتا سیکلودکسترین/اکسیدروی"، نشریه پژوهش های حفاظت آب و خاک، ۲۶ (۳)، ۱۰۹-۱۲۵.

<https://doi.org/10.22069/jwsc.2019.15762.3094>.

نعمت اله زاده، ع.، (۱۳۹۵). "ارائه روشی برای تعیین مستقیم ثابت های ایزوترم های فرایندهای جذب و ارزیابی آن با نتایج تجربی"، نشریه علوم و مهندسی جداسازی، ۸ (۲)، ۳۱-۴۱.

<https://doi.org/10.22103/jsse.2017.1450>.

Agarwala, R., Mulky, L., (2023). "Adsorption of dyes from wastewater: A comprehensive review", *ChemBioEng Reviews*, 10(3), 326-335, <https://doi.org/10.1002/cben.202200011>.

Al-Amrani, W. A., Hanafiah, M. A. K. M., Mohammed, A. H. A., (2022), "A comprehensive review of anionic azo dyes adsorption on surface-functionalised silicas", *Environmental Science and Pollution Research*, 29(51), 76565-76610, <https://doi.org/10.1007/s11356-022-23062-0>.

Alves, R. T., Terceiro, P. S., de Araújo, C. B., Ribeiro, A. S., Pereira, M. S., da Cunha, P. S., de Oliveira, I. N., Manzoni, V., (2025), "Solvatochromic effects on anionic and protonated forms of methyl orange dye: An experimental and theoretical study", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 343, 126530, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2025.126530>.

- Aranaz, I., Alcántara, A. R., Civera, M. C., Arias, C., Elorza, B., Caballero, A. H., Acosta, N., (2021), "Chitosan: An overview of its properties and applications", *Polymers*, 13(19), 3256, <https://doi.org/10.3390/polym13193256>.
- Babuji, P., Thirumalaisamy, S., Duraisamy, K., Periyasamy, G., (2023), "Human health risks due to exposure to water pollution: A review", *Water*, 15(14), 2532, <https://doi.org/10.3390/w15142532>.
- Bahalkeh, F., Habibi Juybari, M., Zafar Mehrabian, R., Ebadi, M., (2020), "Removal of Brilliant Red dye (Brilliant Red E-4BA) from wastewater using novel Chitosan/SBA-15 nanofiber", *International Journal of Biological Macromolecules*, 164, 818-825, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.07.035>.
- Boukoussa, B., Mokhtar, A., El Guerdaoui, A., Hachemaoui, M., Ouachtak, H., Abdelkrim, S., Hamacha, R., Ait Addi, A., Babou, S., Boudina, B., Bengueddach, A., Hamacha, R., (2021). "Adsorption behavior of cationic dye on mesoporous silica SBA-15 carried by calcium alginate beads: experimental and molecular dynamics study", *Journal of Molecular Liquids*, 333, 115976, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115976>.
- Costa, J. A. S., de Jesus, R. A., Santos, D. O., Neris, J. B., Figueiredo, R. T., Paranhos, C. M., (2021), "Synthesis functionalization, and environmental application of silica-based mesoporous materials of the M41S and SBA-n Families: A review", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(23), 105259, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105259>.
- Dhaneswara, D., Zulfikar, N., Fatriansyah, J. F., Mastuli, M. S., Suhariadi, I., (2023), "Adsorption Capacity of Mesoporous SBA-15 Particles Synthesized from Corncobs and Rice Husk at Different CTAB/P123 Ratios and Their Application for Dyes Adsorbent", *Evergreen*, 10(2), 924-930, <https://doi.org/10.5109/6792887>.
- Foo, K. Y., Hameed, B. H., (2010), "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems", *Chemical engineering journal*, 156(1), 2-10, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>.
- Gao, Q., Zhu, H., Lou, W. J., Wang, S., Zhou, C. G., (2014), "Preparation, Characterization, and adsorption evaluation of chitosan-functionalized mesoporous composites", *Microporous and mesoporous materials*, 193, 15-26, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.02.025>.
- Ho, Y. S., McKay, G., (1999). "Pseudo-second order model for sorption processes", *Process biochemistry*, 34(5), 451-465, [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5).
- Liou, T. H., Chen, G. W., Yang, S., (2022), "Preparation of amino-functionalized mesoporous SBA-15 nanoparticles and the improved adsorption of tannic acid in wastewater", *Nanomaterials*, 12(5), 791, <https://doi.org/10.3390/nano12050791>.
- Masoudnia, S., Habibi Juybari, M., Mehrabian, R. Z., Ebadi, M., Kaveh, F., (2020) "Efficient dye removal from wastewater by functionalized macromolecule chitosan-SBA-15 nanofibers for biological approaches", *International Journal of Biological Macromolecules*, 165, 118-130, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.09.158>.
- Mirzavand, M., Bagheri, R., (2020), "The water crisis in Iran: Development or destruction", *World Water Policy*, 6(1), 89-97, <https://doi.org/10.1002/wwp2.12023>.
- Oliveira, D. E., Chagas, J. A., De Lima, A. L., Mota, C. J., (2022), "CO₂ capture over MCM-41 and SBA-15 mesoporous silicas impregnated with chitosan", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 61(29), 10522-10530, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c00385>.
- Pal, P., Pal, A., Nakashima, K., Yadav, B. K., (2021). "Applications of chitosan in environmental remediation: A review", *Chemosphere*, 266, 128934, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128934>.

Patil, Y., Attarde, S., Dhake, R., Fegade, U., Alaghaz, A. N. M., (2023), "Adsorption of Congo red dye using metal oxide nano-adsorbents: Past, present, and future perspective", *International Journal of Chemical Kinetics*, 55(10), 579-605, <https://doi.org/10.1002/kin.21675>.

Pham, S. T., Nguyen, M. B., Le, G. H., Pham, T. T. T., Quan, T. T. T., Nguyen, T. D., Son, T. L., Vu, T.A., (2019), "Cellulose conversion to 5 Hydroxymethyl Furfural (5-HMF) Using Al-Incorporated SBA-15 as Highly Efficient Catalyst", *Journal of chemistry*, 1, 1-8, <https://doi.org/10.1155/2019/5785621>.

Prabhu, A., Sudha, V., Pachamuthu, M. P., Sundaravel, B., Bellucci, S., (2022), "Ultrasonic Synthesis of Al-SBA-15 Nanoporous Catalyst for t-Butylation of Ethylbenzene", *Journal of Nanomaterials*, 2022(1), 2512223, <https://doi.org/10.1155/2022/2512223>.

Rinaudo, M., (2006), "Chitin and chitosan: Properties and applications", *Progress in polymer science*, 31(7), 603-632, <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001>.

Safa, Y., Bhatti, H. N., (2011), "Adsorptive removal of direct dyes by low-cost rice husk: Effect of treatments and modifications", *African Journal of Biotechnology*, 10(16), 3128-3142, <https://doi.org/10.5897/AJB10.1302>.

Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K. S., (2015), "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)", *Pure and applied chemistry*, 87(9-10), 1051-1069, <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.

Tamer, T. M., Sadik, W. A. A., Elady, R. A., Omer, A. M., Abd-Ellatif, M. M., Mohy-Eldin, M. S., (2024), "Novel amino-ethyl Chitosan hydrogel for methyl orange removal from waste water", *Desalination and Water Treatment*, 317, 100122, <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100122>.

Vallet-Regi, M., Rámila, A., Del Real, R. P., Pérez-Pariente, J., (2001), "A new property of MCM-41: drug delivery system" *Chemistry of Materials*, 13(2), 308-311, <https://doi.org/10.1021/cm0011559>.

Wang, S., Peng, Y., (2010), "Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment", *Chemical engineering journal*, 156(1), 11-24, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.029>.

Wang, S., Sun, H., Ang, H. M., Tadé, M. O., (2013), "Adsorptive remediation of environmental pollutants using novel graphene-based nanomaterials", *Chemical engineering journal*, 226, 336-347, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.070>.

Wang, J., Guo, X., (2020), "Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method", *Chemosphere*, 258, 127279, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279>.

Wang, Q., Jia, X., Jin, M., Guo, R., Niu, B., Yan, H., Wang, H., (2023), "A magnetically recyclable carboxyl-functionalized chitosan composite for efficiently removing methyl orange from wastewater: Isotherm, kinetics, thermodynamic, and adsorption mechanism", *International Journal of Biological Macromolecules*, 253, 126631, [10.1016/j.ijbiomac.2023.126631](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.126631).

Zabi, N. Z., Ibrahim, W. N. W., Zainal Abidin, N. H., Mat Salleh, S. S., Shahrul Effendi, F. A., Mohamed Idrus, I. F., Md Rasid, H., Mat Hadzir, N., Mohamad Hanapi, N. S., Muhammad, M., (2021), "Analytical Comparative Studies of Adsorption Efficiency of MCM-41 and SBA-15 on Removal of Anionic-Azo and Cationic Dyes from Aqueous Sample", *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 25(5), 831-847.

Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G. H., Chmelka, B. F., Stucky, G. D., (1998), "Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores", *Science*, 279, 549, [10.1126/science.279.5350.548](https://doi.org/10.1126/science.279.5350.548).