

دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

گرایش شیمی فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

مطالعه سینتیک و ترمودینامیک بر جذب برخی از رنگینه های آنیونی  
بوسیله جاذب های ارزان اصلاح شده

ایمان پورمحمدی

استاد راهنما:

دکتر حمید دژم پناه

تابستان ۱۳۹۴

تقدیم به:

همسرم

که با صبوری و فداکاری همواره حمایت های فراوان از من  
داشتند

تقدیر و تشکر:

شکر شایان نثار ایزد منان که توفیق را رفیق راهم ساخت.

با تقدیر و تشکر شایسته از استاد راهنمای فرهیخته و فرزانه، جناب آقای دکتر حمید دژم پناه که با نکته های دلاویز و گفته های بلند، صحیفه های سخن را علم پرور نمودند و همواره راهنما و راه گشایم بودند.

## چکیده

در این تحقیق، جذب دو رنگینه آنیونی، شامل ریوفلاوین سدیم فسفات و سان ست یلو با استفاده از تفاله نیشکر و نانوکامپوزیت  $SB/Fe_2O_3$  در سیستم ناپیوسته مورد مطالعه قرار گرفت. اثر پارامترهای مهم فیزیکی و شیمیایی مانند غلظت اولیه رنگینه، مقدار جاذب، زمان تماس، اثر دما و اثر  $pH$  بر میزان جذب رنگینه ها به کمک جاذب های مورد استفاده بررسی شدند. شرایط بهینه جذب هر رنگینه توسط جاذب ها تعیین گردید. از میان عوامل مختلف بررسی شده در جذب هر دو رنگینه،  $pH$  محلول بیشترین تاثیر را روی ظرفیت جذب تفاله نیشکر و نانوکامپوزیت  $SB/Fe_2O_3$  داشته است. برای ارزیابی داده های بدست آمده از منحنی های ایزوترم جذب لانگمویر، فرنرندلیچ، تمکین و دابینین - راداشکویچ استفاده شد. همچنین داده های آزمایشگاهی با مدل های سنتیکی شبه درجه اول و دوم بررسی شدند. مدل سنتیکی درجه دوم بر اساس داده های آزمایشگاهی بهتر و خطی تر از مدل سنتیک درجه اول است. با بررسی طیف جذبی تغییرات جذب انرژی آزاد گیبس، آنتالپی و آنتروپی پیشگویی شد. در نهایت مشخص گردید با استفاده از نانوکامپوزیت  $SB/Fe_2O_3$  حذف رنگینه های آنیونی محلول در آب بهتر صورت می گیرد.

**کلید واژه:** رنگینه های آنیونی، ایزوترم، سنتیک، فرآیند خود به خودی، تفاله نیشکر، نانوکامپوزیت  $SB/Fe_2O_3$

**فصل اول: مقدمه و تئوری**

۲	۱-۱ مقدمه .....
۳	۲-۱ طبقه بندی رنگینه ها .....
۴	۳-۱ رنگینه های عملیاتی پروژه .....
۴	۱-۳-۱ رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات .....
۵	۲-۳-۱ رنگینه سان ست یلو .....
۶	۴-۱ اندازه گیری غلظت رنگینه .....
۷	۵-۱ اثرات مخرب رنگ ها و لزوم حذف آن از منابع آبی و پساب های صنعتی .....
۷	۶-۱ روش های جداسازی و حذف رنگ ها از فاضلاب .....
۸	۱-۶-۱ روش های بیولوژیکی .....
۹	۲-۶-۱ روش های شیمیایی .....
۹	۳-۶-۱ روش های فیزیکی .....
۱۰	۷-۱ جذب سطحی .....
۱۱	۱-۷-۱ جذب فیزیکی .....
۱۲	۲-۷-۱ جذب شیمیایی .....
۱۵	۸-۱ ایزوترم های جذب .....
۱۵	۱-۸-۱ ایزوترم لانگمویر .....
۱۸	۲-۸-۱ ایزوترم فرنرلیچ .....
۱۹	۳-۸-۱ ایزوترم تمکین .....
۲۰	۴-۸-۱ ایزوترم دابینین- راداشکویچ .....
۲۰	۹-۱ سنتیک جذب .....
۲۱	۱-۹-۱ مدل سینتیک شبه مرتبه اول لاگرگن .....
۲۲	۲-۹-۱ مدل سنتیک شبه مرتبه دوم .....

۲۳	۱۰-۱	ترمودینامیک جذب
۲۴	۱۱-۱	محاسبات جذب سطحی
۲۵	۱۲-۱	جاذب ها
۲۵	۱-۱۲-۱	آلومینا
۲۵	۲-۱۲-۱	سیلیکاژل
۲۶	۳-۱۲-۱	زئولیت
۲۶	۴-۱۲-۱	جاذب های ارزان قیمت غیر رایج برای حذف رنگینه ها
۲۷	۱-۴-۱۲-۱	جاذب های زیستی
۲۷	۲-۴-۱۲-۱	ضایعات کشاورزی
۲۸	۱-۲-۴-۱۲-۱	تفاله نیشکر (SB)
۲۹	۱۳-۱	مفاهیم اولیه نانو
۲۹	۱-۱۳-۱	خوشه
۲۹	۲-۱۳-۱	ذرات نانو
۲۹	۳-۱۳-۱	نانو کامپوزیت
۳۰	۴-۱۳-۱	روش های سنتز نانو ذرات
۳۰	۱۴-۱	شناسایی سطح جاذب ها
۳۱	۱۵-۱	تاریخچه و پیشینه تحقیق
۳۳	۱۶-۱	اهداف و مراحل انجام پایان نامه
<b>فصل دوم: عملیات تجربی</b>		
۳۴	۱-۲	مواد مورد استفاده
۳۴	۲-۲	ابزار و دستگاه ها
۳۵	۱-۲-۲	pH متر
۳۵	۲-۲-۲	ترازوی دیجیتال
۳۶	۳-۲-۲	اسپکتروفتومتر
۳۷	۴-۲-۲	میکروپیت
۳۷	۵-۲-۲	آون
۳۸	۶-۲-۲	دستگاه FT-IR
۳۸	۳-۲	تهیه محلول های مورد نیاز
۳۸	۱-۳-۲	تهیه محلول سان ست یلو
۳۸	۲-۳-۲	تهیه محلول ربو فلاوین

۳۹	۳-۳-۲ تهیه محلول آهن (III) کلرید.....
۳۹	۴-۳-۲ تهیه محلول های اسیدی و قلیایی.....
۳۹	۴-۲ آماده سازی جاذب .....
۳۹	۱-۴-۲ تفاله نیشکر (SB).....
۳۹	۲-۴-۲ نانو کامپوزیت $SB/Fe_2O_3$ .....
۵-۲	اندازه گیری رنگینه های ریوفلاوین و سان ست یلو به روش اسپکتروفتومتری و رسم منحنی درجه بندی.....
۴۰	.....
۴۳	۶-۲ مطالعات جذب سطحی.....
۴۳	۱-۶-۲ بررسی اثر Ph.....
۴۳	۲-۶-۲ بررسی میزان جاذب .....
۴۳	۳-۶-۲ بررسی میزان تاثیر غلظت اولیه رنگینه .....
۴۴	۴-۶-۲ بررسی زمان تماس .....
۴۴	۵-۶-۲ بررسی اثر دما .....
۴۴	۶-۶-۲ بررسی سینتیک جذب .....
۴۵	۷-۶-۲ بررسی ایزوترم های جذب .....
۴۵	۸-۶-۲ بررسی ترمودینامیک جذب .....

### فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

۴۸	۱-۳ بررسی مورفولوژی سطح تفاله نیشکر توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM).....
۴۸	۲-۳ آنالیز FTIR تفاله نیشکر و نانوکامپوزیت .....
۴۸	۳-۳ بررسی عوامل موثر در میزان جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات بوسیله تفاله نیشکر (SB).....
۴۸	۱-۳-۳ اثر pH توسط تفاله نیشکر (SB).....
۵۰	۲-۳-۳ بررسی اثر غلظت اولیه رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات روی جذب آن بوسیله تفاله نیشکر ......
۵۱	۳-۳-۳ اثر مقدار جاذب بر میزان جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات بوسیله تفاله نیشکر .....
۵۲	۴-۳-۳ اثر زمان تماس بر میزان جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات بوسیله تفاله نیشکر .....
۵۴	۵-۳-۳ بررسی ایزوترم های جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات بر روی تفاله نیشکر .....
۵۷	۶-۳-۳ بررسی سنتیک فرآیند جذب .....
۵۹	۷-۳-۳ اثر دما بر میزان جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات توسط تفاله نیشکر .....
۶۰	۸-۳-۳ مطالعه ترمودینامیکی جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات به وسیله تفاله نیشکر.....



- ۴-۳ بررسی عوامل موثر در میزان جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات توسط نانو کامپوزیت SB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ..... ۶۱
- ۱-۴-۳ اثر pH توسط نانو کامپوزیت SB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ..... ۶۱
- ۲-۴-۳ بررسی اثر غلظت اولیه رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات روی جذب آن بوسیله نانو کامپوزیت SB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ..... ۶۳
- ۳-۴-۳ اثر مقدار جاذب بر میزان جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات بوسیله نانو کامپوزیت SB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ..... ۶۴
- ۴-۴-۳ اثر زمان تماس بر میزان جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات بوسیله نانو کامپوزیت SB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ..... ۶۵
- ۵-۴-۳ بررسی ایزوترم های جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات بوسیله نانو کامپوزیت SB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ..... ۶۷
- ۶-۴-۳ بررسی سنتیک فرآیند جذب ..... ۷۰
- ۷-۴-۳ اثر دما بر میزان جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات بوسیله نانو کامپوزیت SB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ..... ۷۱
- ۸-۴-۳ مطالعه ترمودینامیکی جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات بوسیله نانو کامپوزیت SB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ..... ۷۲
- ۵-۳ بررسی عوامل موثر در میزان جذب رنگینه سان ست یلو توسط تفاله نیشکر ..... ۷۴
- ۱-۵-۳ اثر pH توسط تفاله نیشکر و نانو کامپوزیت SB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ..... ۷۴
- ۲-۵-۳ بررسی اثر غلظت اولیه رنگینه سان ست یلو روی جذب آن بوسیله پوسته برنج اصلاح شده و تفاله نیشکر ..... ۷۶
- ۳-۵-۳ اثر مقدار جاذب بر میزان جذب رنگینه سان ست یلو بوسیله تفاله نیشکر ..... ۷۷
- ۴-۵-۳ اثر زمان تماس بر میزان جذب رنگینه سان ست یلو بوسیله تفاله نیشکر ..... ۷۸
- ۵-۵-۳ بررسی ایزوترم های جذب رنگینه سان ست یلو بر روی تفاله نیشکر ..... ۷۹
- ۶-۵-۳ بررسی سنتیک فرآیند جذب ..... ۸۲
- ۷-۵-۳ اثر دما بر میزان جذب رنگینه سان ست یلو توسط تفاله نیشکر ..... ۸۳
- ۸-۵-۳ مطالعه ترمودینامیکی جذب رنگینه سان ست یلو به وسیله پوسته برنج اصلاح شده و تفاله نیشکر ..... ۸۴
- ۶-۳ نتیجه گیری ..... ۸۷
- ۷-۳ پیشنهاد برای کارهای آینده ..... ۸۸
- منابع ..... ۸۹
- چکیده انگلیسی ..... ۹۷

## فهرست شکل ها

صفحه	عنوان
۴	شکل (۱-۱) ساختار شیمیایی ریو فلاوین سدیم فسفات
۶	شکل (۲-۱) ساختار شیمیایی سان ست یلو
۲۶	شکل (۳-۱) ساختار ژئولیت Y
۲۸	شکل (۴-۱) تفاله نیشکر
۲۹	شکل (۵-۱) ساختار شیمیایی سلولز در جاذب زیستی
۳۴	شکل (۱-۲) شمایی از رنگینه های مورد استفاده در این تحقیق
۳۵	شکل (۲-۲) pH متر از نوع METROHM 826
۳۵	شکل (۳-۲) ترازوی دیجیتال مورد استفاده در این تحقیق
۳۶	شکل (۴-۲) اسپکتروفتومتر مورد استفاده در این تحقیق
۳۷	شکل (۵-۲) نمایی از میکرو پیپت های مورد استفاده در این تحقیق
۳۷	شکل (۶-۲) نمایی از آون مورد استفاده در این تحقیق
۳۸	شکل (۷-۲) نمایی از دستگاه FT-IR مورد استفاده در این تحقیق
۴۱	شکل (۸-۲) الف) طیف جذبی ریوفلاوین ب) منحنی درجه بندی در $pH = 7$ در طول موج $444nm$
۴۲	شکل (۹-۲) الف) طیف جذبی سان ست یلو ب) منحنی درجه بندی در $pH = 2$ در طول موج $481nm$
۴۸	شکل (۱-۳) تصویر SEM تفاله نیشکر (الف) $100\mu m$ (ب) $20\mu m$
۴۹	شکل (۲-۳) الگوی FTIR بدست آمده از (الف) تفاله نیشکر (ب) نانوکامپوزیت تفاله نیشکر / آهن (III) اکسید
۵۰	شکل (۳-۳) تاثیر pH بر میزان جذب ریوفلاوین سدیم فسفات توسط تفاله نیشکر
۵۱	شکل (۴-۳) بررسی تغییرات غلظت اولیه رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات بر روی میزان جذب توسط تفاله نیشکر
۵۲	شکل (۵-۳) اثر مقدار جاذب بر مقدار جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات توسط تفاله نیشکر
۵۳	شکل (۶-۳) اثر زمان تماس بر جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات بوسیله تفاله نیشکر
۵۴	شکل (۷-۳) ایزوترم خطی لانگمویر برای جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات توسط تفاله نیشکر
۵۵	شکل (۸-۳) ایزوترم خطی فروندلیچ برای جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات توسط تفاله نیشکر
۵۶	شکل (۹-۳) ایزوترم خطی تمکین برای جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات به وسیله تفاله نیشکر اصلاح شده

شکل (۳-۱۰) ایزوترم خطی دابینین - راداشکویچ برای جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات به وسیله تفاله نیشکر ۵۷  
شکل (۳-۱۱) سینتیک جذب (الف) شبه درجه اول (ب) شبه درجه دوم برای حذف رنگینه ریوفلاوین  
سدیم فسفات توسط

تفاله نیشکر..... ۵۸

شکل (۳-۱۲) اثر دما بر مقدار جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات توسط تفاله نیشکر..... ۵۹

شکل (۳-۱۳) نمودار وانتھوف برای جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات بوسیله تفاله نیشکر..... ۶۱

شکل (۳-۱۴) تاثیر pH بر میزان جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات توسط نانو کامپوزیت  $SB/Fe_2O_3$   
..... ۶۲

شکل (۳-۱۵) بررسی تغییرات غلظت اولیه رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات توسط نانو کامپوزیت  
 $SB/Fe_2O_3$ ..... ۶۴

شکل (۳-۱۶) اثر مقدار نانو کامپوزیت  $SB/Fe_2O_3$  بر مقدار جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات ۶۵

شکل (۳-۱۷) اثر زمان تماس بر جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات توسط (الف) تفاله نیشکر (ب) نانو  
کامپوزیت

$SB/Fe_2O_3$ ..... ۶۶

شکل (۳-۱۸) ایزوترم خطی لانگمویر برای جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات بوسیله نانو کامپوزیت  $SB/Fe_2O_3$   
..... ۶۷

شکل (۳-۱۹) ایزوترم خطی فروندلیچ برای جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات بوسیله نانو کامپوزیت  $SB/Fe_2O_3$   
..... ۶۸

شکل (۳-۲۰) ایزوترم خطی تمکین برای جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات بوسیله نانو کامپوزیت  $SB/Fe_2O_3$   
..... ۶۹

شکل (۳-۲۱) ایزوترم خطی دابینین - راداشکویچ برای جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات بوسیله نانو  
کامپوزیت

$SB/Fe_2O_3$ ..... ۶۹

شکل (۳-۲۲) سنتیک جذب (الف) شبه درجه اول (ب) شبه درجه دوم برای جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم  
فسفات بوسیله

نانو کامپوزیت  $SB/Fe_2O_3$ ..... ۷۱

شکل (۳-۲۳) اثر دما بر مقدار جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات توسط نانو کامپوزیت  $SB/Fe_2O_3$   
..... ۷۲

شکل (۳-۲۴) نمودار وانتھوف برای جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات بوسیله نانو کامپوزیت  
 $SB/Fe_2O_3$ ..... ۷۴

- شکل (۲۵-۳) تاثیر pH بر میزان جذب رنگینه سان ست یلو توسط تفاله نیشکر و نانو کامپوزیت SB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ..... ۷۵
- شکل (۲۶-۳) بررسی تغییرات غلظت اولیه رنگینه سان ست یلو بر روی میزان جذب توسط تفاله نیشکر ۷۶
- شکل (۲۷-۳) اثر مقدار پوسته برنج اصلاح شده و تفاله نیشکر بر مقدار جذب رنگینه سان ست یلو..... ۷۷
- شکل (۲۸-۳) اثر زمان تماس بر جذب رنگینه سان ست یلو توسط تفاله نیشکر ..... ۷۹
- شکل (۲۹-۳) ایزوترم خطی لانگمویر برای جذب رنگینه سان ست یلو توسط نیشکر ..... ۸۰
- شکل (۳۰-۳) ایزوترم خطی فروندلیچ برای جذب رنگینه سان ست یلو توسط تفاله نیشکر..... ۸۰
- شکل (۳۱-۳) ایزوترم خطی تمکین برای جذب رنگینه سان ست یلو به وسیله تفاله نیشکر ..... ۸۱
- شکل (۳۲-۳) ایزوترم خطی دابینین - راداشکویچ برای جذب رنگینه سان ست یلو بر روی تفاله نیشکر .... ۸۲
- شکل (۳۳-۳) سنتیک (الف) شبه درجه اول (ب) شبه درجه دوم برای جذب رنگینه سان ست یلو توسط تفاله نیشکر ..... ۸۳
- شکل (۳۴-۳) اثر دما بر مقدار جذب رنگینه سان ست یلو توسط پوسته تفاله نیشکر..... ۸۴
- شکل (۳۵-۳) نمودار وانتھوف برای جذب سان ست یلو توسط تفاله نیشکر..... ۸۶

## فهرست جدول ها

### عنوان

### صفحه

جدول (۱-۱) مشخصات عمومی ریبوفلاوین سدیم فسفات.....	۵
جدول (۲-۱) مشخصات عمومی سان ست یلو.....	۶
جدول (۳-۱) آنتالپی جذب چند گاز بر یک جاذب یونی مانند کلسیم کلراید.....	۱۲
جدول (۴-۱) خصوصیات جذب سطحی فیزیکی و شیمیایی.....	۱۴
جدول (۵-۱) تعیین نوع جذب سطحی با مقادیر $R_L$ .....	۱۸
جدول (۶-۱) درصد کربن و سیلیکا در دو جاذب زیستی.....	۲۹
جدول (۱-۳) تاثیر pH بر مقدار جذب رنگینه ریبوفلاوین سدیم فسفات توسط تفاله نیشکر.....	۵۰
جدول (۲-۳) اثر غلظت اولیه بر میزان جذب رنگینه ریبوفلاوین سدیم فسفات توسط تفاله نیشکر.....	۵۱
جدول (۳-۳) بررسی اثر مقدار جاذب بر میزان جذب رنگینه ریبوفلاوین سدیم فسفات توسط تفاله نیشکر.....	۵۲
جدول (۴-۳) اثر زمان تماس بر جذب رنگینه ریبوفلاوین سدیم فسفات بوسیله تفاله نیشکر.....	۵۳
جدول (۵-۳) مقادیر مربوط به ثابت های لانگمویر و فروندلیچ برای جذب رنگینه ریبوفلاوین سدیم فسفات بوسیله جاذب تفاله نیشکر.....	۵۵
جدول (۶-۳) مقادیر مربوط به ثابت های ایزوترم تمکین.....	۵۶
جدول (۷-۳) مقادیر مربوط به ثابت های سرعت شبه درجه اول و دوم برای جذب رنگینه ریبوفلاوین سدیم فسفات توسط تفاله نیشکر.....	۵۸
جدول (۸-۳) اثر دما بر مقدار جذب رنگینه ریبوفلاوین سدیم فسفات توسط تفاله نیشکر.....	۵۹
جدول (۹-۳) پارامتر های ترمودینامیکی برای جذب رنگینه ریبوفلاوین سدیم فسفات بوسیله تفاله نیشکر.....	۶۰
جدول (۱۰-۳) تاثیر pH بر مقدار جذب رنگینه ریبوفلاوین سدیم فسفات توسط نانو کامپوزیت $SB/Fe_2O_3$ .....	۶۲
جدول (۱۱-۳) اثر غلظت اولیه بر میزان جذب رنگینه ریبوفلاوین سدیم فسفات توسط نانو کامپوزیت $SB/Fe_2O_3$ .....	۶۳
جدول (۱۲-۳) بررسی اثر مقدار جاذب بر میزان جذب رنگینه ریبوفلاوین سدیم فسفات توسط نانو کامپوزیت $SB/Fe_2O_3$ .....	۶۴

- جدول (۳-۱۳) اثر زمان تماس بر جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات بوسیله تفاله نیشکر ..... ۶۶
- جدول (۳-۱۴) اثر زمان تماس بر جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات بوسیله نانو کامپوزیت  $SB/Fe_2O_3$  ..... ۶۶
- جدول (۳-۱۵) مقادیر مربوط به ثابت های لانگمویر و فروندلیچ برای جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات بوسیله تفاله نیشکر و نانو کامپوزیت  $SB/Fe_2O_3$  ..... ۶۸
- جدول (۳-۱۶) مقادیر مربوط به ثابت های ایزوترم تمکین ..... ۶۹
- جدول (۳-۱۷) مقادیر مربوط به ثابت های سرعت شبه درجه یک و دو برای جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات توسط نانو کامپوزیت  $SB/Fe_2O_3$  ..... ۷۰
- جدول (۳-۱۸) اثر دما بر مقدار جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات توسط نانو کامپوزیت  $SB/Fe_2O_3$  ..... ۷۲
- جدول (۳-۱۹) پارامتر های ترمودینامیکی برای جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات بوسیله نانو کامپوزیت  $SB/Fe_2O_3$  ..... ۷۳
- جدول (۳-۲۰) تاثیر pH بر مقدار جذب رنگینه سان ست یلو توسط تفاله نیشکر و نانو کامپوزیت  $SB/Fe_2O_3$  ..... ۷۴
- جدول (۳-۲۱) اثر غلظت اولیه بر میزان جذب رنگینه سان ست یلو توسط تفاله نیشکر ..... ۷۶
- جدول (۳-۲۲) بررسی اثر مقدار جاذب بر میزان جذب رنگینه سان ست یلو توسط تفاله نیشکر ..... ۷۷
- جدول (۳-۲۳) اثر زمان تماس بر جذب رنگینه سان ست یلو بوسیله تفاله نیشکر ..... ۷۸
- جدول (۳-۲۴) مقادیر مربوط به ثابت های لانگمویر و فروندلیچ برای جذب رنگینه سان ست یلو ..... ۸۱
- جدول (۳-۲۵) مقادیر مربوط به ثابت های ایزوترم تمکین ..... ۸۱
- جدول (۳-۲۶) مقادیر مربوط به ثابت های سرعت شبه درجه یک و دو برای جذب رنگینه سان ست یلو توسط تفاله نیشکر ..... ۸۲
- جدول (۳-۲۷) اثر دما بر مقدار جذب رنگینه سان ست یلو توسط پوسته برنج اصلاح شده و تفاله نیشکر ..... ۸۴
- جدول (۳-۲۸) پارامتر های ترمودینامیکی برای جذب رنگینه سان ست یلو بوسیله تفاله نیشکر ..... ۸۵



# فصل اول

## مقدمه و تئوری



## ۱-۱ مقدمه

آب یکی از نعمات بزرگ پروردگار، منشاء حیات و سرآغاز زندگی موجودات زنده است. اهمیت آب به اندازه ای است که بیان و توجیه اثرات کامل آن در زندگی بشر به دشواری میسر می گردد. متأسفانه بنابر بی توجهی های موجود امروزه تمدن جدید ، تغییراتی را در کیفیت آب ها باعث گردیده ، چه از طریق شهرنشینی و رشد بی رویه جمعیت و چه از طریق ایجاد آلودگی های ناشی از صنعت . این آبها ، دیگر به همان گونه که قبلاً مورد استفاده قرار می گرفته اند نمی توانند مورد بهره برداری قرار گیرند. بر این اساس با توجه به توانمندی های فراوان فناوری نانو نسبت به روشهای قدیمی و سنتی موجود ، در حذف و کنترل آلودگی های محیطی و همچنین تصفیه و جلوگیری از انتشار آلودگی ها ، میتوان آنرا به عنوان یک تکنولوژی سبز و ابزاری موثر برای دستیابی به توسعه ای پایدار ، چه از نظر اقتصادی و چه از نظر بهره وری بیشتر در نظر گرفت . ورود این فناوری به عرصه مهندسی بهداشت محیط و استفاده کاربردی از آن بالاخص در زمینه های تصفیه آب و فاضلاب و ایجاد شرایط لازم برای استفاده مجدد از پساب های تصفیه شده ، با توجه به قرار گرفتن کشور در شرایط بحران آب امری ضروری است . [۱]

رنگ ها به میزان فراوانی در صنایع نساجی، چاپ، دارویی، آرایشی و بهداشتی استفاده می شوند [۲]. بنابراین، لزوم حذف این آلاینده ها ضروری به نظر می رسد. در سراسر جهان رنگینه های معمولاً سنتزی، عمدتاً در صنایع دارویی و غذایی استفاده می شود. در صنایع غذایی معمولاً استفاده از رنگینه ها به دلیل جذب مشتری و بهبود ظاهر محصولات می باشد [۵]. صنعت نساجی یکی از بزرگ ترین صنایع مصرف کننده آب در جهان، فاضلاب حاوی آلودگی های گوناگون مانند مواد آلی، رنگ ها و مواد مغذی را به محیط تخلیه می کند. این آلودگی ها در مراحل مختلف تولید مانند شست و شو، آهار زنی، آهارزدایی، سفیدگری، رنگرزی، چاپ و عملیات تکمیلی به وجود می آیند. مهم ترین مشکل در ارتباط با تصفیه فاضلاب نساجی، حذف رنگ باقیمانده از رنگ های تثبیت نشده است. [۶-۷]. طی این فرآیندها مقادیر قابل توجهی پساب تولید می شود که رنگی هستند و دارای ذرات معلق و همچنین COD<sup>۱</sup> بالایی می باشند [۸]. این رنگ ها دارای خطرات بالقوه ای از جمله سرطان زایی و جهش زایی برای انسان می باشند [۹-۱۰]. به علاوه نفوذ رنگ های متفاوت به آب های سطحی و زیرزمینی باعث رنگی

<sup>۱</sup> Chemical oxygen demand

شدن منابع آبی می شود [۱۱-۱۲]. برخی رنگ ها و مواد تشکیل دهنده آن ها مانند نمک های کروم، روی، کادمیم، مس و نیکل نیز برای ماهی ها سمی هستند [۱۱-۱۳].

عموماً روشهایی که برای تصفیه پساب های رنگی استفاده می شوند شامل فرآیندهای جذب سطحی، اکسیداسیون، ازناسیون، روش های بیولوژیکی، انعقاد، لخته سازی و روش های غشایی می باشند [۳].

## ۱-۲ طبقه بندی رنگینه ها

رنگینه ها ساختار های متنوعی دارند و به روش های مختلفی طبقه بندی می شوند که دو نوع مهم آنها طبقه بندی بر اساس ساختار شیمیایی و بر اساس کاربردشان می باشد. رنگینه ها همچنین ممکن است بر اساس حلالیت به دو دسته ی رنگینه های انحلال پذیر و انحلال ناپذیر نیز طبقه بندی شوند [۱۵].

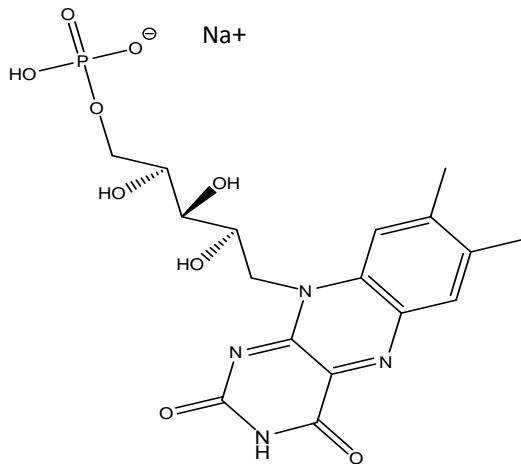
نوع دیگری از دسته بندی رنگ ها به صورت زیر می باشد :

گروهی از اتم ها که سبب ایجاد رنگ می شوند را کروموفور و گروه های عاملی که در شدت رنگ تاثیر دارند را اکسو کروم می نامند. مهمترین کروموفور ها گروه های آزو ( $-N=N-$ )، کربونیل ( $-C=O$ )، نیترو ( $-NO_2$ )، متین ( $-C=H-$ ) و گروه های کینون هستند. اکسو کروم می تواند گروه های آمین ( $-NH_2$ )، کربوکسیل ( $-COOH$ ) و هیدروکسیل ( $-OH$ ) باشند، گروه های سولفونات سبب حلالیت بالای رنگ در آب می شوند. هیچ کدام از این تقسیم بندی ها به تنهایی ایده آل نیستند مثلاً سیستم کروموفوری یکسان در رنگ ها موارد استعمال گوناگون خواهد داشت، همچنین وجود و یا عدم وجود گروه های حل کننده، پروتون گیرنده، الکیل های زنجیری طویل و غیره نیز باعث خواص متفاوتی در رنگ ها می شوند [۱۶].

## ۳-۱ رنگینه های عملیاتی پروژه

### ۱-۳-۱ رنگینه ریبولوین سدیم فسفات<sup>۱</sup>

این رنگینه یک رنگینه آزو و آنیونی است و پودر جامد آن به رنگ زرد مایل به نارنجی و محلول آن به رنگ زرد می باشد. ریبولوین یا ویتامین B<sub>2</sub> برای تکثیر، رشد و ترمیم پوست، مو، ناخن و مفاصل ضروری است. افرادی که دارای کمبود ریبولوین در بدن خود هستند، دارای زخم های پوستی، پوست چرب و زبر هستند و لب های آنها پوسته پوسته میشود. در کنار فواید بیشمار این ویتامین برای پوست، ریبولوین در بدن به تنظیم متابولیسم چربی، پروتئین و کربوهیدرات کمک می کند. این ویتامین در لبنیات، سبزیجات برگدار سبز و گوشت یافت می شود. این ویتامین همچنین در مواد غذایی مانند غلات، برنج و ماکارونی نیز یافت می شود. همچنین برای سیستم ایمنی که بدن را در مقابل بیماریها حفاظت میکند، لازم و مهم است. به همین جهت در صنایع غذایی، دارو سازی و بهداشتی کاربرد زیادی دارد.



شکل (۱-۱) ساختار شیمیایی ریبولوین سدیم فسفات [۸۳]

<sup>۱</sup> Riboflavin Sodium Phosphate

جدول (۱-۱) مشخصات عمومی ریبوفلاوین سدیم فسفات [۸۳]

---

نام آیوپاک 7,8 Dimethyl-10-[(2S,3S,4R)-2,3,4,5-tetrahydroxypentyl]benzo[g]pteridine-2,4(3H,10H)-dione

---

نام های دیگر Riboflavin Sodium Phosphate & vitamin B<sub>2</sub>

فرمول مولکولی C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>NaO<sub>9</sub>P

جرم مولی 483.3 g/mol

شکل ظاهری پودر جامد زرد رنگ

محلول در آب حلالیت در آب

---

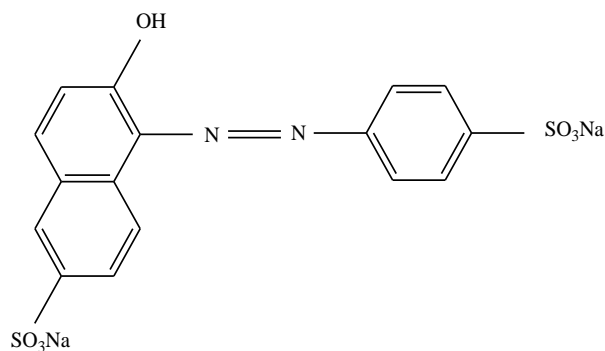
### ۱-۳-۲ رنگینه سان ست یلو<sup>۱</sup>

این رنگینه نیز یک رنگینه آزو و آنیونی است و محلول آن به رنگ نارنجی می باشد. از موارد استفاده آن در صنعت داروسازی می توان به روکش های دارویی و در صنایع غذایی به عنوان رنگ دهنده مواد غذایی اشاره نمود به عنوان مثال در مارمالاد<sup>۲</sup> مرکبات، تزئینات کیک و دیگر محصولات کشاورزی که با رنگ زرد و نارنجی و یا قرمز مانند پفک و ... همراه هستند اشاره نمود. این رنگینه به خودی خود می تواند سبب ایجاد واکنش های آلرژیک و در نتیجه علائمی مانند ناراحتی معده، اسهال و ... شود و حتی مصرف این رنگینه غذایی در کودکان سبب بیش فعالی آنان خواهد شد [۲۳-۲۶]. وجود این رنگینه در پساب های کارخانجات و صنایع، باعث افزایش COD شده پس این ترکیب شیمیایی باید از پساب حذف شود [۲۸].

---

<sup>1</sup> Sunset yellow

<sup>2</sup> Marmalade



شکل (۲-۱) ساختار شیمیایی سان ست یلو [۲۷]

جدول (۲-۱) مشخصات عمومی سان ست یلو [۲۷]

نام آیوپاک	Disodium 6-hydroxy-5-[(4-sulfo phenyl)azo]-2-Naphthalenesulfonate
نام های دیگر	Orange yellow s, FD&S yellow 6
فرمول مولکولی	$C_{16}H_{10}N_2Na_2O_7S_2$
جرم مولی	452.37 g/mol
شکل ظاهری	پودر جامد جگری رنگ
حلالیت در آب	محلول در آب

#### ۴-۱ اندازه گیری غلظت رنگینه

رنگینه ها در ناحیه مرئی - فرابنفش نور را جذب می کنند و بسته به طول موجهای جذبی شان به رنگهای متنوعی در می آیند. بنابراین به راحتی با روش اسپکتروفوتومتری قابل شناسایی و اندازه گیری هستند.

ریبوفلاوین سدیم فسفات در محلول آبی، رنگ زرد ایجاد می کند و طول موج ماکزیمم آن ۴۴۴ nm می باشد و سان ست یلو در محلول آبی رنگ نارنجی ایجاد می کند و طول موج ماکزیمم آن ۴۸۱ nm می باشد.

## ۱-۵ اثرات مخرب رنگ ها و لزوم حذف آن از منابع آبی و پساب های صنعتی

در جهان سالانه بیش از ۱۰۰۰۰ نوع مختلف از رنگ های سنتزی تولید می گردد که به صورت گسترده در صنایع مختلف مثل پارچه بافی، چرم کاری، رنگ، لاستیک، آفت کش ها، صنایع دارویی، پلاستیک و مشتقات نفتی و غیره استفاده می شوند [۲۷-۲۸]. تخمین زده شده است که ۱۵ - ۱۰٪ مواد رنگزا در طی فرآیندهای رنگرزی و پرداخت، هدر می رود و به صورت پساب وارد محیط زیست می شوند [۴] حضور مواد رنگزای شیمیایی علاوه بر آنکه بر آلودگی منابع آبی تأثیر می گذارند، با متوقف کردن تولید اکسیژن و جلوگیری از نفوذ نور خورشید موجب مرگ موجودات زنده و وارد آمدن صدمات جدی به محیط زیست می گردند [۳۰].

رنگینه ها به دلیل سمی بودنشان به عنوان یک گروه مهم از آلاینده های چالش برانگیز در نظر گرفته می شوند. تماس طولانی مدت با رنگینه ها ممکن است باعث سوزش پوست و چشم شده و ایجاد حساسیت های پوستی نماید [۱۵]. علاوه بر این رنگینه های سنتزی معمولاً شامل گروههای آزو آروماتیک<sup>۱</sup> هستند که باعث سرطانزایی، ایجاد جهش های ژنتیکی و خواص بی اثر کنندگی<sup>۲</sup> می شوند [۳۴]. از سوی دیگر در کشورهای در حال توسعه ۹۰٪ فاضلاب ها بدون هیچگونه تصفیه وارد رودخانه ها و آب های سطحی شده و منابع آبی پیوسته آلوده ترمی گردند [۳۳]. عمدتاً گستره غلظتی رنگینه ها در فاضلاب ها از ۱۰ ppm تا ۲۰۰ ppm می باشد [۳۵].

## ۱-۶ روش های جداسازی و حذف رنگ ها از فاضلاب

<sup>1</sup> Azoaromatic

<sup>2</sup> Inert

روشهای متعددی برای حذف آلاینده های رنگی از فاضلاب های خروجی از صنایع مختلف به کار گرفته شده است که می توان به سه روش کلی ۱- شیمیایی ۲- فیزیکی ۳- بیولوژیکی اشاره نمود [۳۸].

هزینه بالای تولید کربن و احیاء آن، کاربرد آن را در کشورهای در حال توسعه محدود کرده است. لذا این امر باعث شده که بسیاری از محققین به دنبال جاذب های اقتصادی، عملی و موثر مانند بقایا و مواد زائد گیاهی باشند بنابراین در سالهای اخیر کاربرد محصولات جانبی و زایدات کشاورزی مانند پوست درختان، خاک اره، سویا، تفاله نیشکر، پوسته برنج و گندم، کاه برنج و گندم و ... به دلیل دارا بودن ترکیبات سلولزی، کربن و سیلیس در ساختمان شیمیایی خود به منظور جذب آلاینده های شیمی از آب و پساب بسیار کارآمد و مقرون به صرفه بوده است. این مواد زاید از یک سو بسیار فراوان و در دسترس هستند و از سوی دیگر استفاده خاصی از آنها نمی شوند [۴۱]. در این پروژه از روش جذب سطحی برای حذف رنگینه های ریو فلاوین و سان ست یلو، استفاده شده است.

### ۱-۶-۱ روش های بیولوژیکی

روش های بیولوژیکی در مقایسه با روشهای شیمیایی و فیزیکی اقتصادی تر می باشند و روش های تخریب زیستی مانند رنگ زدایی توسط قارچ، تخریب میکروبی، جذب سطحی به وسیله بیومس های میکروبی (زنده یا مرده) و سایر سیستم های زیستی حذف به خاطر اینکه بسیاری از میکروارگانیسم ها مانند باکتری ها، مخمرها، جلبک ها و قارچ ها، توانایی جمع آوری و تخریب آلاینده های مختلف را دارا می باشند، برای پالایش بسیاری از پساب های صنعتی به کار می روند [۳۹]. با این حال، کاربرد آنها به خاطر محدودیت های تکنیکی اغلب محدود می باشد. روشهای بیولوژیکی به فضای وسیعی نیاز داشته و به دلیل حساسیت به تغییرات محیطی مانند سمیت مواد شیمیایی و انعطاف پذیری کم در طراحی و کاربرد، کمتر مورد استفاده قرار می گیرند [۳۸].

## ۱-۶-۲ روش های شیمیایی

روش های شیمیایی شامل انعقاد<sup>۱</sup> یا لخته سازی<sup>۲</sup> جفت شده با شناورسازی<sup>۳</sup> و فیلتراسیون<sup>۴</sup>، رسوب - لخته سازی<sup>۵</sup>، شناورسازی الکتریکی، انعقاد الکتروسینتیکی، روش های اکسایش مرسوم با عوامل اکسند (اوزون)، پرتودهی و فرآیندهای الکتروشیمیایی می باشند. این تکنیک های شیمیایی اغلب گران بوده و اگرچه رنگینه ها را حذف می کنند، اما تجمع غلظت های بالای لجن<sup>۶</sup>، مشکلات زیادی را ایجاد می نمایند. این روش ها همچنین به دلیل مصرف بیش از اندازه مواد شیمیایی، ممکن است آلودگی ثانویه ایجاد کنند [۳۹].

## ۱-۶-۳ روش های فیزیکی

روش های فیزیکی مختلفی مانند فرآیندهای فیلتراسیون غشایی<sup>۷</sup> (نانو فیلتراسیون، اسمز معکوس، الکترودیالیز و غیره)، همچنین تکنیک های جذب سطحی<sup>۸</sup> نیز به طور گسترده ای برای حذف رنگینه ها استفاده می شوند. عیب بزرگ فرآیندهای غشایی این است که عمر آنها محدود به قبل از ایجاد رسوب در غشا می باشد. بایستی در هر آنالیز هزینه جایگزین کردن های به عنوان یک محدودیت اقتصادی در نظر گرفته شود. جذب سطحی فاز مایع یکی از پرکاربردترین روش های حذف آلاینده ها از پساب ها می باشد. طراحی یک سیستم جذب سطحی، کیفیت بالای پاک سازی را فراهم می کند. این روش به خصوص وقتی که یک جاذب ارزان قیمت به کار برده شود می تواند بسیار جالب توجه باشد. بنابراین جذب سطحی به عنوان جداسازی تعادلی، یک روش موثر، با هزینه پایین، انعطاف پذیری بالا، سادگی ابزارها، کاربرد آسان و گزینش پذیری زیاد شناخته می شود که مواد مضر ثانویه تولید نمی کند [۳۹]. از این رو در ادامه به توصیف تئوری جذب سطحی و معادلات مرتبط با آن پرداخته و برخی از موادی که می توانند به عنوان جاذب به کار روند را معرفی خواهیم کرد.

---

<sup>1</sup> Coagulation

<sup>2</sup> Flocculation

<sup>3</sup> Flotation

<sup>4</sup> Filtration

<sup>5</sup> Precipitation-Flocculation

<sup>6</sup> Sludge

<sup>7</sup> Membrane-Filtration

<sup>8</sup> Adsorption



## ۷-۱ جذب سطحی

جذب سطحی فرآیندی است که در جریان آن مولکول ها به سطح جاذب می چسبند و غلظت گونه جذب شونده بر روی سطح جاذب افزایش می یابد. مثلا در ماسک های گازی ذغال به عنوان یک ماده جاذب برای گاز های زیان آور بکار می رود. پدیده های سطحی و شیمی سطح در بخش های مختلف صنعتی و غیر صنعتی از اهمیت فراوانی برخوردار است [۴۲]. جذب سطحی محلول ها در صنعت کاربرد مهمی دارد برای مثال استفاده از مواد حلال دوست<sup>۱</sup> به منظور پایدار ساختن مواد پخشی<sup>۲</sup> در محلول یکی از کاربرد های آن ها است. فرآیند جدا کردن کردن ذرات و مواد ناخواسته از محلول، به عنوان مثال بی رنگ کردن محلول شکر با استفاده از ذغال فعال<sup>۳</sup> و همچنین جذب یون ها از محلول های یونی که همان تعویض یونی<sup>۴</sup> می باشد مثال های خوبی از این نوع جذب سطحی در محلول می باشد [۴۴]. سطحی که بر روی آن فرآیند جذب صورت می گیرد جاذب نامیده می شود. توانایی جذب بوسیله جاذب به دو عامل اساسی بستگی دارد:

۱- برهمکنش بین ذرات جاذب و جذب شونده.

۲- نسبت سطح به جرم جاذب.

انتقال جرم به سطح جاذب یک فرآیند تعادلی است. هر فرآیند جذب اعم از فیزیکی و شیمیایی انرژی آزاد سطح را کاهش می دهد. بنابراین با توجه به تعریف سطح که در بالا آورده شد، گونه های جذب شونده ابتدا در لایه مرزی جذب شده و سپس تحت فرآیند نفوذ و قوانین فیک<sup>۵</sup> به عمق سطح جاذب حرکت می کنند. فرآیند جذب جذب گاز و بخار روی جامدات معمولا گرما زا می باشد. این موضوع با رابطه ترمودینامیکی  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  قابل توجیح است. از آنجا که فرآیند جذب یک فرآیند خودبه خودی است، می توان نتیجه گرفت که تغییر در انرژی آزاد گیبس منفی است. از طرفی تغییر آنتروپی ( $\Delta S$ ) برای جذب گازها نیز منفی است.

---

<sup>1</sup> Hydrophilic

<sup>2</sup> Disperse

<sup>3</sup> Active carbon

<sup>4</sup> Ion Exchange

<sup>5</sup> Ficks laws

زیرا جذب با کاهش درجه آزادی همراه است و بعد از عمل جذب تحرک گونه‌ها از سه بعد به دو بعد کاهش می‌یابد. برای منفی ماندن ( $\Delta G$ ) باید ( $\Delta H$ ) کوچکتر از  $T\Delta S$  باشد و این به این معنی است که گرما زا بودن فرآیند گازها یک الزام است [۴۵]. جذب سطحی بر دو نوع فیزیکی و شیمیایی دسته‌بندی می‌شود که در زیر به توضیح مختصری از آن‌ها پرداخته می‌شود.

### ۱-۷-۱ جذب فیزیکی

جذب فیزیکی در نتیجه تشکیل نیروی جاذبه واندوالس بین سطح جاذب و جذب شونده روی می‌دهد (شبیه به آنچه که در بین مولکول‌های گاز هنگام مایع شدن رخ می‌دهد). در مولکول‌های غیر قطبی دانسیته الکترونی تنها نیروی برهمکنش بین مولکول‌ها و اتم‌ها است، جذب فیزیکی هنگامی رخ می‌دهد که این نیروها بین اتم‌ها یا مولکول‌ها و سطح بوجود آید.

جذب فیزیکی به خواص فیزیکی جذب شونده بستگی دارد. مثلاً جذب گازهای نیتروژن و هیدروژن خیلی ضعیف بوده و فقط در دماهای پایین مشاهده می‌شوند. در حالی که بخار آب و بنزین در دماهای بالاتر از ۳۷۸ کلوین جذب قابل توجهی دارند. در جذب فیزیکی، نوع جاذب تاثیر چندانی در فرآیند جذب ندارد. به عبارت دیگر جذب فیزیکی را می‌توان از معادله (۱-۱) معرفی نمود.



A مولکول جذب شونده، S سطح جاذب که اشغال نشده است و AS سطح اشغال شده جاذب بوسیله یک جذب شونده می‌باشد. جذب فیزیکی دارای حالت تعادل بوده و در این صورت است که به عنوان یک ایزوترم جذبی رفتار می‌کند.

آنتالپی جذب فیزیکی معمولاً در محدوده آنتالپی‌های تراکم و تبخیر قرار دارد برای مثال در جذب فیزیکی نیتروژن بر یک جاذب یونی  $\Delta H = 21 \text{ kJ/mol}$  و گرمای معیان  $7 \text{ kJ/mol}$  است.

وقتی مولکولی مانند آب، جذب یک جامد یونی می‌شود مقدار آنتالپی بیشتری مشاهده می‌شود که در این مدت تعریف نوع جذب رخ داده مشکل می‌شود. جذب فیزیکی فرآیندی برگشت پذیر است و با یک روش فیزیکی گونه جذب شده واجذب می‌شود. گونه‌های جذب شده لایه اول ایجاد میدان نیرویی می‌کنند که تراکم مولکول‌های محیط اطراف بر سطح جاذب را تسهیل می‌کند و با تشکیل پیوند‌های فیزیکی موجب افزایش جذب

فیزیکی می شوند.

جدول (۳-۱) آنتالپی جذب چند گاز بر یک جاذب یونی مانند کلسیم کلراید [۴۵]

گاز جذب شونده	$\Delta H \left( \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right)$
CH <sub>4</sub>	-۲۱
H <sub>2</sub>	-۸۴
H <sub>2</sub> O	-۵۹
N <sub>2</sub>	-۲۱

### ۲-۷-۱ جذب شیمیایی

در جذب شیمیایی گونه جذب شونده با جایگاه های آزاد موجود در سطح، تشکیل پیوند می دهند. تعداد و نوع مقرهای آزاد، از نظر شیمیایی به پیوند اتم های جاذب بستگی دارد. آنتالپی جذب در جذب شیمیایی به اندازه ایی است که در واکنش های شیمیایی وجود دارد. این مقادیر مابین  $40 \text{ kJ/mol}$  تا  $800 \text{ kJ/mol}$  قرار دارد. به عنوان مثال آنتالپی جذب نیتروژن بر روی آهن  $150 \text{ kJ/mol}$  می باشد. تغییر آنتالپی در پدیده جذب شیمیایی در مورد کاتالیزورهای ناهمگن بیشتر آشکار می شود. مکانیک کوانتوم نشان می دهد که جاذب هایی که شبکه کریستالی دارند بین شبکه کریستالی و نوع گونه جذب شونده با جاذب، یک وابستگی وجود دارد یعنی علاوه بر الکترون های پیوندی، حفره ها و شبکه های کریستالی جاذب هم در تشکیل پیوند نقش دارند. [۴۶] در جذب شیمیایی، گونه می تواند به صورت مولکولی، رادیکال و یا یون رادیکال باشد. جذب شیمیایی اغلب منجر

به پوشش تک لایه ای روی سطح قابل دسترس جذب می شود. به محض جذب لایه اول گونه جذب شونده، تمایل برای جذب کاهش می یابد و عوامل جذب فیزیکی شکل غالب را به دست می آورند و موجب تشکیل چند لایه بر سطح می شوند. جذب شیمیایی انرژی فعالسازی دارد. بنابراین سرعت جذب شیمیایی کمتر از جذب فیزیکی است. سرعت جذب شیمیایی براساس معادله سنتیک در نظریه برخورد بررسی شده به صورت زیر ارائه می شود.

$$k_1 = SZ \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2-1)$$

که در آن  $k_1$  ثابت سرعت شیمیایی،  $S$  فاکتور احتمال،  $Z$  فرکانس برخورد،  $E_a$  انرژی فعالسازی،  $T$  دمای مطلق و  $R$  ثابت جهانی گازها است. جذب شیمیایی می تواند از دو مرحله زیر تشکیل شده باشد که در آن جذب شونده ابتدا به صورت فیزیکی جذب سطح جذب شده و سپس جذب شیمیایی صورت می گیرد.



عبارت  $A + S \rightleftharpoons A \dots S$  جذب فیزیکی را نشان می دهد که جذب شیمیایی به علت اینکه  $E_a$  بالاتری دارد، مرحله کند و تعیین کننده واکنش است. در جدول ۱-۵ مهمترین مشخصات جذب فیزیکی و شیمیایی بیان شده اند.

جدول (۴-۱) خصوصیات جذب سطحی فیزیکی و شیمیایی [۴۶]

جذب فیزیکی	جذب شیمیایی
۱- گرمای جذب از حدود $40 \text{ kJ/mol}$ کمتر است.	۱- گرمای جذب در حدود $80 \text{ kJ/mol}$ بیشتر است
۲- جذب فقط در دماهای پایین تر از نقطه جوش جسم جذب شونده به طور قابل توجهی اتفاق می افتد.	۲- جذب می تواند در دماهای بالا صورت بگیرد.
۳- در فرآیند جذب انرژی فعالسازی چندان دخیل نیست.	۳- انرژی فعالسازی در فرآیند جذب ممکن دخیل است
۴- جذب سطحی فیزیکی به صورت چند لایه صورت می گیرد.	۴- جذب سطحی شیمیایی حداکثر منتهی به یک لایه می شود.
۵- مقدار جذب بیشتر تابع جسم جذب شونده است تا جذب کننده	۵- مقدار جذب از خصوصیات هر دو جسم جذب کننده و جذب شونده است.
۶- رشد افزایش مقدار جسم جذب شده در سطح با هر رشد افزایش فشار جسم جذب شونده اضافه می شود	۶- رشد افزایش مقدار جسم جذب شده در سطح با هر رشد افزایش فشار جسم جذب شونده کاهش می یابد.

## ۸-۱ ایزوترم های جذب<sup>۱</sup>

ارتباط میان جسم جذب شده و فشار گاز با غلظت محلول به وسیله نموداری به نام ایزوترم جذب تعیین می گردد [۳۷].

کاربردهای عملی ایزوترم جذب عبارتند از:

- بررسی کمی پیشرفت و قدرت جذب روی سطوح مختلف.
- بررسی سنتیکی واکنش های کاتالیستی سطحی.
- روشی برای تخمین مساحت سطح جامد.
- مقایسه کارایی و ظرفیت جذب جاذب های مختلف.

این روابط کمی را به صورت ایزوترم های جذب مطرح می کنند که البته بررسی های آن همیشه در حالت تعادل صورت می گیرد.

### ۱-۸-۱ ایزوترم لانگمویر<sup>۲</sup>

در سال ۱۹۱۶ میلادی، تئوری لانگمویر که در حقیقت یک ایزوترم تجربی مشتق شده از مکانیزم سینتیکی بود پایه گذاری شد که این تئوری بر پایه ۴ اصل استوار است:

۱- در ماکزیمم جذب، فقط یک لایه تشکیل می شود: مولکول های جذب شونده روی دیگر مولکول های جذب شده انباشته

نمی گردند بلکه فقط روی سطح آزاد جاذب، می نشینند.

۲- سطح جاذب همگن و یکنواخت است که در آن جایگاه های جذبی با هم برابرند.

۳- همه فرآیندهای جذب از مکانیزم یکسانی پیروی می کنند.

۴- مولکول های جذب شده با هم برهم کنشی ندارند.

البته همه چهار مورد فوق به ندرت رعایت می شود، زیرا سطح جاذب همیشه یکنواخت نیست و مولکولهای جذب شده لزوماً خنثی نیستند.

لانگمویر پیشنهاد کرد که جذب سطحی از طریق مکانیزم زیر صورت می گیرد:

<sup>1</sup> Adsorption isotherm

<sup>2</sup> Langmuir isotherm



A ماده جذب شونده، AS مکان های اشغال شده از طریق جذب و S مکان های اشغال نشده توسط جذب شونده.

$$R_1 = k_1 C (1 - \theta) \quad (5-1) \text{ معادله سرعت واکنش رفت}$$

$$R_2 = k_{-1} \theta \quad (6-1) \text{ معادله سرعت واکنش برگشت}$$

$K_1$  و  $K_{-1}$  ثابت های سرعت واکنش رفت و برگشت هستند.

$\theta$  بخشی از سطح که اشغال شده،  $(1 - \theta)$  بخشی از سطح که اشغال نشده می باشد. در هنگام تعادل سرعت واکنش رفت و برگشت با هم برابرند و داریم:

$$K_1 C (1 - \theta) = K_{-1} \theta \quad (7-1)$$

$$K_1 C - K_1 C \theta = K_{-1} \theta \quad (8-1)$$

$$K_1 C = K_1 C \theta + K_{-1} \theta \quad (9-1)$$

$$K_1 C = \theta (K_1 C + K_{-1}) \quad (10-1)$$

$$\theta = \frac{K_1 C}{K_1 C + K_{-1}} \quad (11-1)$$

صورت و مخرج کسر (11-1) را در  $\frac{1}{K_{-1}}$  ضرب می کنیم:

$$b = \frac{K_1}{K_{-1}} \quad (12-1)$$

$$\theta = \frac{bC}{1 + bC} \quad (13-1)$$

و می دانیم که:

$$\theta = \frac{q_e}{q_m} \quad (14-1)$$

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{bc}{1 + bc} \quad (15-1)$$

$$q_e = q_m \left( \frac{bc}{1 + bc} \right) \quad (16-1)$$

در روابطه فوق  $q_m$  ماکزیمم مقدار جذب شونده و  $q_e$  مقدار ماده جذب شده در لحظه تعادل بر حسب واحد میلی گرم بر گرم (mg/g) می باشد. با معکوس کردن رابطه (16-1) داریم:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m bc_e} + \frac{1}{q_m} \quad (17-1)$$

فرمول (17-1) را در  $C_e$  ضرب می کنیم:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (18-1)$$

در رابطه فوق  $b$  ثابت لانگمویر بر حسب واحد لیتر بر میلی گرم (L/mg) است. با رسم نمودار  $C_e/q_e$  بر  $C_e$  یک معادله خطی به دست می آید که شیب آن  $1/q_m$  و عرض از مبدا  $1/q_m b$  می باشد. این دو پارامتر برای هر دو جفت جاذب - جذب شونده در دمای داده شده ثابت هستند [49].

مشخصه اصلی ایزوترم لانگمویر داشتن فاکتور جداسازی بدون بعد  $R_L$  است که از طریق ثابت لانگمویر  $b$  تمایل بین میزان جذب شونده و جاذب را پیش بینی می کند.  $R_L$  کمیتی مثبت است که مقدار آن امکان فرآیند جذب سطحی را تعیین می کند.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_o} \quad (19-1)$$

$C_o$  غلظت اولیه جذب شونده بر حسب (mg/L) و  $b$  ثابت لانگمویر بر حسب (L/mg) می باشد.  $R_L$  کمیتی است که مقدار آن تمایل بین میزان جذب شونده و جاذب را پیش بینی می کند.



جدول (۵-۱) تعیین نوع جذب سطحی با مقادیر  $R_L$

مقادیر $R_L$	جذب سطحی
$R_L > 1$	نامطلوب
$R_L = 1$	خطی
$0 < R_L < 1$	مطلوب
$R_L = 0$	برگشت ناپذیر

واکنش های جذبی که از مدل ایزوترم لانگمویر پیروی می کنند واکنش های جذبی ایده آل نام دارند [۵۰].

### ۲-۸-۱ ایزوترم فرنرلیچ<sup>۱</sup>

فرنرلیچ در سال ۱۹۰۶ الگوی ایزوترم جذبی را که برای سیستم های غیرایده آل مناسب است ارائه نمود [۴۹]. مدل ایزوترم فرنرلیچ که به طور وسیعی استفاده شده است جذب حل شونده از سیال (مایع یا گاز) را به سطح جامد توصیف می کند و فرض می کند جایگاه های جذبی به طور قوی اشغال شده اند و این قدرت اتصال جایگاه های جذبی با افزایش میزان پوشش جایگاه های جذبی کاهش می یابد. رابطه فرنرلیچ رابطه ی تجربی است که بر اساس این فرض که جاذب سطحی ناهمگن دارد و متشکل از طبقات مختلفی از جایگاه های جذبی است استوار می باشد. فرم کلی ایزوترم فرنرلیچ به صورت زیر است:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (۲۰-۱)$$

در این رابطه  $K_F$  و  $n$  ثابت های فرنرلیچ هستند که به ترتیب ظرفیت جذب نسبی جاذب بر حسب واحد میلی گرم بر گرم (mg/g) و شدت جذب سطحی می باشند. شکل لگاریتمی این معادله به صورت زیر است:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (۲۱-۱)$$

رسم نمودار  $\log q_e$  بر حسب  $\log C_e$  خطی است که از طریق محاسبه شیب و عرض از مبدا آن می توان  $K_F$  و  $n$  را به دست آورد. به طوری که  $n$  معیاری از ماهیت و قدرت فرآیند و توزیع سایت های فعال می باشد. هرگاه  $n < 1$

<sup>۱</sup> Freundlich isotherm

1 باشد انرژی اتصال با افزایش دانسیته سطح افزایش می یابد و بلعکس. اما هرگاه  $n = 1$  جایگاه های سطحی هم ارز هستند. با استفاده از محاسبات ریاضی نشان داده شده است که مقادیر  $n$  بین ۱ و ۱۰ جذب مفیدی را نشان می دهند. باید توجه داشت در ناحیه ای که ایزوترم فرندلیچ معتبر باشد، آنتالپی جذب تابعی خطی از  $\log q_e$  است. به طور کلی جاذب های متفاوت را بر حسب درصد جذبشان با هم مقایسه می کنند. اما این مقایسه نادرست و گمراه کننده است. ایزوترم ها برای مقایسه درصد جذب دو جاذب صحیح تر هستند زیرا آنها نقاط تجربی بیشتری دارند [۵۰-۵۱].

### ۱-۸-۳ ایزوترم تمکین<sup>۱</sup>

همدمای تمکین حاوی یک فاکتور است که اندر کنش های بین جاذب و ذرات جذب شونده را به وضوح نشان می دهد [۵۱-۵۴]

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(AC_e) \quad (۲۲-۱)$$

با در نظر گرفتن:  $B = RT/b$

یک شکل خطی همدمای تمکین بدین صورت خواهد بود:

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (۲۳-۱)$$

در این رابطه  $A$  بر حسب واحد لیتر بر میلی گرم ( $L/mg$ ) معادل ثابت مرتبط با ماکزیمم انرژی پیوند است،  $b$  بر حسب ( $J/mol$ ) ثابت همدمای تمکین و ثابت  $B$  (بدون واحد) متناسب با گرمای جذب سطحی از معادله (۱) - (۲۲) قابل استخراج است.

<sup>۱</sup> Tempkin isotherm

## ۱-۸-۴ ایزوترم دابینین - راداشکویچ<sup>۱</sup>

مدل دابینین - راداشکویچ (D-R) یک مدل عمومی تر نسبت به مدل لانگمویر است. این مدل مبتنی بر این واقعیت است که هیچ سطح همگن یا پتانسیل جذب سطحی ثابت وجود ندارد.

شکل خطی مدل ایزوترم (D-R) به صورت زیر است:

$$\ln q_e = \ln q_m - k\varepsilon^2 \quad (24-1)$$

که در آن K یک ثابت مربوط به انرژی جذب سطحی است،  $q_m$  ظرفیت اشباع تئوری و  $\varepsilon$  پتانسیل پلانی<sup>۲</sup> است که از رابطه زیر به دست می آید.

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (25-1)$$

R ثابت عمومی گازها (J/mol.K)، T دمای مطلق بر حسب کلوین است. E انرژی آزاد بر جذب بر حسب واحد کیلوژول بر مول (kJ/mol) که از طریق معادله زیر قابل محاسبه است.

$$E = \frac{1}{(2k)^{1/2}} \quad (26-1)$$

براساس این مدل هرگاه  $E < 8 \text{ kJ/mol}$  باشد جذب فیزیکی و هرگاه  $(8 < E < 16) \text{ kJ/mol}$  باشد جذب شیمیایی خواهد بود.

### ۱-۹ سنتیک جذب

مطالعات سنتیک جذب<sup>۱</sup> نه تنها در مورد نوع و مکانیزم فرآیند های جذب سطحی صورت گرفته و شناخت مناسبی را فراهم می کند، بلکه سرعت جذب، جذب شونده توسط جاذب در سطح مشترک جامد - مایع را توصیف می کنند.

<sup>1</sup> Dubinin- Radashkevich

<sup>2</sup> Polanyi potential

چهار مدل سینتیکی به طور گسترده در این زمینه به کار گرفته می شوند:

- ۱- مدل سنتیکی شبه مرتبه اول<sup>۲</sup> (معادله لاگرگن)<sup>۳</sup>
- ۲- مدل سنتیکی شبه مرتبه دوم<sup>۴</sup> (معادله هو و مک کی)
- ۳- معادله الویچ<sup>۵</sup>
- ۴- مدل نفوذ بین ذره ای<sup>۶</sup> (معادله وبر و موریس)<sup>۷</sup>

این مدل ها برای بررسی مکانیزم کنترل فرآیند جذب سطحی (به عنوان مثال سطح جذب، مکانیزم نفوذ و واکنش شیمیایی به کار می روند) [۵۲]. در این بخش به بررسی ۲ مدل، یعنی شبه مرتبه اول، مدل شبه مرتبه دوم پرداخته می شود.

### ۱-۹-۱ مدل سینتیک شبه مرتبه اول لاگرگن

لاگرگن در سال ۱۸۹۸ معادله شبه مرتبه اول را به منظور توجیه سنتیک جذب اوکالیک اسید و مائولیک اسید بر روی سطح جاذب ذغال چوب ارائه نمود [۵۳-۵۴]. این معادله به صورت زیر ارائه گردید:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(X - x) \quad (27-1)$$

در معادله (۲۷-۱)  $X$  و  $x$  به ترتیب معرف ظرفیت جذب سطحی جاذب بر حسب واحد میلی گرم بر گرم در هنگام تعادل و در زمان  $t$  (min) می باشند.  $k_1$  معرف ثابت سرعت جذب سطحی شبه مرتبه اول بر حسب (1/min) می باشد. با انتگرال گیری از معادله (۲۷-۱) و اعمال شرایط حدی  $t=0$  و  $t=t$  و نیز  $x=0$  و  $x=X$  خواهیم داشت:

$$\ln\left(\frac{X}{X-x}\right) = k_1 t \quad (28-1)$$

$$x = X(1 - e^{-tk_1}) \quad (29-1)$$

<sup>1</sup> Adsorption Kinetic

<sup>2</sup> Pseudo – first Order

<sup>3</sup> Lagergreen

<sup>4</sup> Pseudo – Second Order

<sup>5</sup> Elovich

<sup>6</sup> Intraparticle Diffusion

<sup>7</sup> Weber and Morris

فرم خطی معادله (۲۹-۱) به صورت زیر خواهد بود.

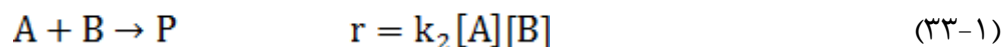
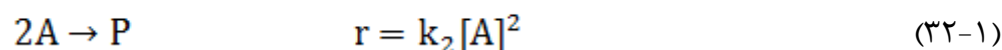
$$\ln(X - x) = \ln(X) - k_1 t \quad (30-1)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (31-1)$$

رایج ترین فرم معادله لاگرگن در قالب معادله (۳۱-۱) مشاهده می شود. در این رابطه،  $q_e$  و  $q_t$  به ترتیب معرف ظرفیت جذب سطحی تجربی در لحظه تعادل و زمان  $t$  بر حسب واحد میلی گرم بر گرم ( $mg/g$ ) می باشند. با رسم نمودار  $\ln(q_e - q_t)$  بر حسب زمان ( $t$ ) می توان مقادیر  $k_1$  (شیب نمودار) و  $q_e$  (عرض از مبدا نمودار) که معرف ظرفیت جذب تعادلی است، را محاسبه نمود. چنانچه سنتیک بر جذب از معادله شبه مرتبه اول تبعیت کند، آنگاه می توان ادعا نمود که سرعت فرآیند جذب سطحی از طریق نفوذ بین ذره ایی کنترل می شود.

#### ۲-۹-۱ مدل سنتیک شبه مرتبه دوم

اگر واکنش های زیر تک مرحله ایی باشند، آنگاه معادله سرعت مرتبه دوم را می توان به دو صورت زیر نوشت [۵۵]:



در این مطالعه فقط نوع اول معادله سرعت را که از لحاظ ریاضی ساده تر است بررسی می کنیم. همانطور که پیش تر اشاره شد، ظرفیت جذب سطحی با تعداد جایگاه های اشغال شده سطح جاذب متناسب است. لذا فرم دیفرانسیلی معادله سینتیک شبه مرتبه دوم را می توان به شکل زیر نمایش داد:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (34-1)$$

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = k_2 dt \quad (35-1)$$

$k_2$  ثابت سرعت معادله شبه مرتبه دوم بر حسب واحد گرم بر میلی گرم در دقیقه و  $q_t$  مقدارگونه جذب شده در زمان  $t$  می باشد. با انتگرال گیری از رابطه (۳۵-۱) تحت شرایط حدی ( $t = 0$  تا  $t = t$  و  $q_t = 0$  تا  $q_t = q_e$ ) معادله شبه مرتبه دوم به صورت زیر به دست خواهد آمد:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + kt \quad (36-1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (37-1)$$

با استفاده از رسم نمودار  $t/q_t$  بر حسب  $t$ ، مقدار  $k_2$  و  $q_e$  محاسبه می گردد.  $q_e$  معرف ظرفیت جذب تعادلی جاذب بوده بر حسب (mg/g) و از نمودار به دست می آید. چنانچه سینتیک بر جذب از معادله درجه دوم تبعیت کند، آن گاه می توان ادعا نمود که فرآیند بر جذب به صورت شیمیایی انجام شده است و واکنش شیمیایی به عنوان مرحله کند کننده سرعت واکنش محسوب می شود.

### ۱۰-۱ ترمودینامیک جذب

پارامترهای ترمودینامیکی که براساس وابستگی دمایی فرآیند جذب به دست می آیند، اطلاعات عمیقی در مورد تغییرات انرژی مربوط به جذب فراهم می کنند. بررسی های ترمودینامیکی نیاز به فهم این موضوع دارد که آیا

فرآیند خود به خودی است یا خیر. انرژی آزاد گیبس استاندارد ( $\Delta G^\circ$ ) معیار خود به خودی بودن یک واکنش شیمیایی بوده و بنابراین معیاری برای تشخیص این فرآیند است. به علاوه فاکتور های تغییر آنتالپی استاندارد ( $\Delta H^\circ$ ) و تغییر آنتروپی استاندارد ( $\Delta S^\circ$ ) نیز بایستی به منظور تعیین انرژی آزاد گیبس در نظر گرفته شود.

واکنش در صورتی خود به خودی خواهد بود که ( $\Delta G^\circ < 0$ ) باشد [۵۷].

رابطه بین انرژی آزاد گیبس استاندارد و ثابت تعادل مطابق با معادله ترمودینامیکی زیر است:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (39-1)$$

که در معادله بالا  $\Delta G^\circ$  تغییر انرژی گیبس استاندارد،  $K_c$  ثابت تعادل ترمودینامیکی جذب،  $T$  دمای مطلق بر حسب کلوین،  $R$  ثابت عمومی گازها و مقدار آن (8.314 J/mol K) می باشد  $K_c$  از معادله زیر به دست می آید:

$$K_c = \frac{C_{ae}}{C_e} \quad (40-1)$$

$C_{ae}$  مقدار ماده جذب شده بر حسب میلی گرم بر لیتر محلول در تعادل و  $C_e$  غلظت تعادلی ماده جذب شده در محلول (mg/L) می باشد همچنین براساس روابط ترمودینامیکی، ارتباط بین انرژی آزاد گیبس استاندارد، آنتالپی و آنتروپی استاندارد به صورت زیر می باشد.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ + T\Delta S^\circ \quad (41-1)$$

از ادغام این دو معادله، معادله وانتروف به دست می آید:

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (42-1)$$

که بر اساس معادله بالا از طریق رسم نمودار  $\ln K_c$  در مقابل عکس دما، از روی شیب و عرض از مبدا به ترتیب تغییر آنتالپی استاندارد و تغییر آنتروپی استاندارد به دست می آید.

### ۱۱-۱ محاسبات جذب سطحی

برای محاسبه درصد جذب رنگینه ها از محلول آبی از رابطه زیر استفاده می شود:

$$\%R = \left[ \frac{C_i - C_e}{C_e} \right] \quad (43-1)$$

و همچنین تحت شرایط آزمایش، ظرفیت جذبی جاذب برای غلظت های مختلف رنگینه ها در حالت تعادل از فرمول زیر محاسبه می شود:

$$q_e = \left[ \frac{C_i - C_e}{m} \right] \times V \quad (44-1)$$

که در آن:

$C_i$  - غلظت اولیه جذب شونده ها در محلول

$C_e$  - غلظت نهایی جذب شونده ها در محلول

$q_e$  - مقدار جذب شونده ایی که به ازای واحد جرم جاذب جذب می شود.

$V$  - نشان دهنده حجم محلول بر حسب لیتر

$m$  - وزن جاذب بر حسب گرم

### ۱-۱۲ جاذب ها

جاذب هایی که برای جذب سطحی رنگینه ها و آلاینده های مختلف بکار گرفته می شوند بایستی فاکتور هایی نظیر تخلخل و داشتن مساحت سطح کافی برای به دام انداختن اجزای تشکیل دهنده آلاینده را داشته باشند. ضمن اینکه قیمت پایین، سهل الوصول بودن، پایداری حرارتی و مکانیکی بالا و قابلیت باز یافت و بالاخره تجزیه پذیری در طبیعت نیز از مشخصه های یک جاذب مناسب می باشد.

در این بخش به معرفی چند جاذب مختلف به طور خلاصه پرداخته می شود [۵۸].

#### ۱-۱۲-۱ آلومینا<sup>۱</sup>

اکسید آلومینیوم یا آلومینا ( $Al_2O_3$ ) یکی از مواد سرامیکی مهم است که دارای کاربردهای متنوعی در زمینه های مختلف می باشد. دارای ساختار کریستالی و متخلخل می باشد که در فرم گرانولی و در اندازه های مختلف و مساحت سطح  $200-300 \text{ m}^2/\text{g}$  وجود دارد. این ماده می تواند برای حذف رنگینه ها بکار رود [۱۷].

#### ۱-۱۲-۲ سیلیکاژل<sup>۲</sup>

از لخته سازی سیلیسیک اسید کلوئیدی بدست می آید که ساختار متخلخل و گرانولی غیر کریستالی در اندازه های مختلف تشکیل می دهد که از نظر شیمیایی، خنثی و غیرسمی بوده و در دماهای زیر  $400^\circ \text{C}$  پایدار است. این ماده مساحت سطح بالایی در مقایسه با آلومینا دارد ( $250-900 \text{ m}^2/\text{g}$ ) و می تواند به طور گسترده

<sup>1</sup>Alumina

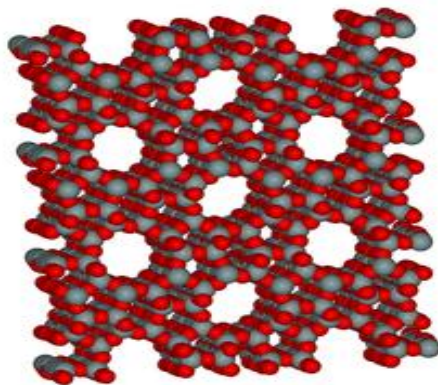
<sup>2</sup> Silica Gel



ای برای حذف رنگینه ها (به خصوص رنگینه های بازی) بکار رود. از ویژگی های منفی این جاذب، هزینه بالای آن و عدم توانایی آن در حذف مقادیر بسیار کم از محلول می باشد [۱۷].

### ۳-۱۲-۱ زئولیت<sup>۱</sup>

زئولیت ها ترکیبات آلومینوسیلیکاتی هستند که می توانند طبیعی و یا به صورت سینتتیکی باشند. چارچوب زئولیت ها شامل منافذی است که از طریق کانال هایی به هم متصل هستند و با کاتیونها و مولکول های آب اشغال شده اند. این جاذب از طریق هیدروترمال آلومینو سیلیکات سدیم در یک اتوکلاو و به دنبال آن با کاتیون های مشخص ( $Na^+, Li^+, Ca^+, K^+$ ) به دست می آیند. این کاتیون ها متحرک هستند و می توانند مبادله شوند، از همین خاصیت زئولیت ها در پدیده جذب سطحی می توان استفاده کرد. اندازه قطر حفره های زئولیت به طور عمده ۲ تا ۹ آنگستروم متغیر است. ویژگی مهم زئولیت ها که باعث استفاده از آنها به عنوان یک جاذب مناسب شده است، توانایی آنها در جداسازی بر اساس میزان قطبیت و ساختار هندسی می باشد. از عیب های مهم زئولیت ها، می توان به ظرفیت جذب پایین تر این نوع جاذب ها در مقایسه با دیگر جاذب ها اشاره نمود. در شکل (۳-۱) ساختار یک زئولیت نشان داده شده است [۴۱-۶۱].



شکل (۳-۱) ساختار زئولیت [۶۱]۷

### ۴-۱۲-۱ جاذب های ارزان قیمت غیر رایج برای حذف رنگینه ها

با وجود اینکه جاذب های اشاره شده در بالا کاربردهای گسترده ای دارند و از کارایی بالایی برخوردار می باشد اما دارای معایبی همچون قیمت بالا و عدم بازیابی هستند. این محدودیت ها موجب تحقیقاتی فراوان بر استفاده از

<sup>۱</sup> Zeolites

جاذب های ارزان قیمت شده است. یک جاذب زمانی می تواند ارزان قیمت تلقی شود که به پردازش کمی نیاز داشته، در طبیعت فراوان بوده، محصول فرعی یا ماده ی زائد از صنایع دیگر باشد. ضایعات صنایع و کشاورزی و جاذب های زیستی، جاذب های جایگزین از لحاظ اقتصادی هستند که بسیاری از آنها در مطالعات حذف رنگینه از محیط های آبی مورد مطالعه قرار گرفتند [۴۱-۶۲].

### ۱-۴-۱۲-۱ جاذب های زیستی

جمع آوری و تغلیظ آلاینده ها از محلول های آبی با استفاده از مواد بیولوژیکی جذب زیستی<sup>۱</sup> نامیده می شود. به عنوان مثال مواد بیولوژیکی مانند کیتین و کیتوسان<sup>۲</sup>، تورب<sup>۳</sup>، مخمر، قارچ یا بیومس های باکتریایی به عنوان جاذب های کیلیت ساز و کمپلکس ساز برای تغلیظ و حذف رنگینه ها از محلولها به کار می روند. این بیوجاذب ها و مشتقاتشان حاوی گروه های عاملی مختلفی می باشند که می توانند با رنگینه ها برهمکنش دهند. بیوجاذب ها اغلب گزینش پذیرتر از رزینهای مبادله گر یون سنتی و کربن فعال تجاری هستند [۶۳-۶۴-۶۵].

### ۲-۴-۱۲-۱ ضایعات کشاورزی

ضایعات جامد خام کشاورزی و صنعتی مانند خاک اره<sup>۴</sup> و تفاله نیشکر<sup>۵</sup>، پوست درخت<sup>۶</sup>، پوسته برنج<sup>۷</sup> و خاکستر سبک<sup>۸</sup> به دلیل سهل الوصول بودن و ویژگیهای فیزیکی و شیمیایی و هزینه پایینی که دارند پتانسیل استفاده به عنوان جاذب را دارا می باشند. خاک اره که به عنوان محصول جانبی صنایع چوب به فراوانی یافت می شود می تواند به عنوان سوخت، برای پخت و پز یا به عنوان ماده پر کننده بکار رود. خاک اره به آسانی و با هزینه بسیار ناچیز از حومه شهرها و کارگاه های نجاری بدست می آید. این ماده حاوی ترکیبات آلی مختلفی (مانند لیگنین، سلولز و همی سلولز) با گروه های پلی فنولیک می باشد که می تواند برای متصل شدن به رنگینه ها با مکانیسم های مختلف مفید باشد [۴۱].

---

<sup>1</sup> Biosorption

<sup>2</sup> Chitin and Chitosan

<sup>3</sup> Peat

<sup>4</sup> Sawdust

<sup>5</sup> sugar cane bagasse

<sup>6</sup> Bark

<sup>7</sup> Rice husk

<sup>8</sup> Fly ash

۱-۱۲-۴-۲-۱ تفاله نیشکر (SB)

تفاله نیشکر مورد استفاده در این پروژه تحقیقاتی ساختاری رشته ای داشته و در آب حل نمی شود. از هر ۱۰ تن نیشکری که در کارخانجات برای مصارف صنعتی مانند تولید اتانول، تولیدات شکر، تولیدات کاغذ و ... استفاده می شود، ۳ تن تفاله مرطوب می باشد [۷۰]. تفاله نیشکر از ۴۵-۵۵٪ سلولز، ۱۸-۲۴٪ لیگنین، ۴-۱٪ خاکستر و کمتر از ۱٪ موم تشکیل شده است و همچنین شامل گروه های کربوکسیل و هیدروکسیل بوده که تفاله نیشکر را به عنوان یک جاذب مناسب در فرآیند های جذب سطحی معرفی می کند [۷۱]. برای حذف فلزات سنگین [۷۲]، آلودگی های که از چربی و روغن ناشی می شود [۷۳] و حذف رنگ ها [۷۱-۷۴] و دیگر آلاینده ها از تفاله نیشکر استفاده می شود. در برخی پژوهش های انجام شده برای بهبود خواص جذب سطحی آن [۷۱]، عملیات اصلاح شدن انجام پذیرفت این عملیات معمولاً بوسیله فرمالدئید، NaOH، HCl و ... انجام پذیرفته است.



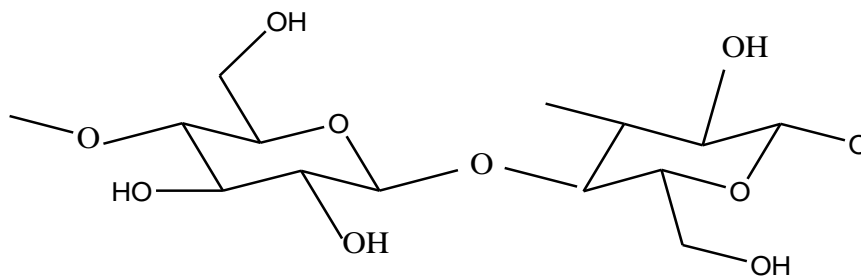
شکل (۱-۴) تفاله نیشکر [۷۶]

همانطور که می دانیم سلولز یک پلیمر کربنی است و در واقع دیواره سلولی گیاهان از سلولز تشکیل شده است در مطالعاتی که بوسیله<sup>۱</sup> SEM-EDS انجام گرفته [۷۵] تفاله نیشکر حاوی سیلیکا و کربن معرفی شده است که درصد و مقدار آن در جدول (۱-۷) قابل مشاهده است.

جدول (۱-۶) درصد کربن و سیلیکا در دو جاذب زیستی

مواد خام	درصد سیلیکا	درصد کربن
تفاله نیشکر	۹/۷۸	۹۰/۲۲

<sup>۱</sup> Scanning Electron Microscopy with X-ray microanalysis



شکل (۵-۱) ساختار شیمیایی سلولز در جاذب زیستی [۷۷]

### ۱۳-۱ مفاهیم اولیه نانو

#### ۱-۱۳-۱ خوشه<sup>۱</sup>

به مجموعه چند ده یا چند صد اتم که در کنار یکدیگر جمع شده باشند خوشه گفته می شود. با تصور اتم ها به عنوان دانه های انگور خوشه را می توان مانند خوشه های انگور تصور کرد. زمانی که خوشه ها از تعداد اندکی اتم تشکیل شده باشند به آن ها خوشه های مولکولی گویند.

#### ۱-۱۳-۲ ذرات نانو

هنگامی که گروهی از اتم ها تجمع یافته و چند خوشه نانومتری را تشکیل دهند، زمینه تشکیل ذرات نانو فراهم گردیده و از به هم پیوستن چند خوشه نانومتری، ذرات نانو تشکیل می گردند.

#### ۱-۱۳-۳ نانو کامپوزیت

نانوکامپوزیت ها مواد مرکبی هستند که اجزاء تشکیل دهنده آن ها را در محدوده نانومتری (۱ تا ۱۰۰ نانومتر) قرار گرفته باشد یا به عبارت دیگر کامپوزیتی است که در ابعاد زیر میکرون خاصیت کامپوزیتی خود را حفظ نماید.

<sup>۱</sup> Cluster

جهت سنتز نانو ذرات، می توان از دو روش شیمیایی و فیزیکی بهره گرفت. در روش سنتز فیزیکی تولید نانو ذرات شامل عملیات با انرژی بالا ماده گازی یا جامد است؛ در حالی که روش سنتز شیمیایی نانو ذرات، اغلب در محلول و در دمای متوسط انجام می گیرد. در روش شیمیایی که مبتنی بر هسته زایی و رشد می باشد، با استفاده از واکنش های شیمیایی سنتز نانو ذرات امکان پذیر می گردد که در مقایسه یا روش فیزیکی بسیار ارزان تر و در دسترس تر است. متداول ترین روش های شیمیایی برای سنتز نانو ذرات اکسید آهن شامل هم رسوبی<sup>۱</sup>، میکرو امولسیون<sup>۲</sup>، روش هیدرو ترمال<sup>۳</sup>، سل - ژل<sup>۴</sup>، تجزیه گرمایی<sup>۵</sup> و سونو شیمی<sup>۶</sup> است. توزیع اندازه ذرات در روش های شیمیایی به غیر از روش میکرو امولسیون و سونو شیمی عموماً کم دامنه و با بازده بالا است.

متداول ترین روش سنتز، روش هم رسوبی است که به دلیل سادگی و بازدهی بالا، جزء روش های مقرون به صرفه و پر کاربرد می باشد.

#### ۱۴-۱ شناسایی سطح جاذب ها

بررسی سطح جاذبها جهت پی بردن به مورفولوژی آنها، گروههای عاملی و اجزای تشکیل دهنده، شناسایی جایگاههای جذبی و اندازه ذرات جاذب ها بسیار مفید خواهد بود. بسته به ماهیت جاذب های استفاده شده و ساختار آنها از روشهای مختلفی مانند طیف سنجی پراش پرتو ایکس<sup>۷</sup> (XRD)، طیف سنجی مادون قرمز<sup>۸</sup> (IR)، آنالیز گرمایی<sup>۹</sup> (TG) و میکروسکوپ الکترونی پویشی<sup>۱۰</sup> (SEM) می توان برای این منظور استفاده کرد. از بین این روشها، روش SEM برای بررسی جاذب های اصلاح شده دارای منشأ آلی مناسب تر به نظر می رسد. از اینرو به شرح مختصری در مورد اصول این روش خواهیم پرداخت.

در میکروسکوپ الکترونی بر خلاف میکروسکوپ های نوری به جای نور از شعاع الکترونی استفاده می شود. چون طول موج الکترون بسیار کوتاه است می توان در میکروسکوپ های الکترونی بزرگنمایی تصاویر را بسیار بالا برد

<sup>1</sup> Co-precipitation

<sup>2</sup> Microemulsion

<sup>3</sup> Hydrothermal synthesis

<sup>4</sup> Sol-gel

<sup>5</sup> Thermal decomposition

<sup>6</sup> Sonochemical

<sup>7</sup> X-ray Diffraction

<sup>8</sup> Infra Red

<sup>9</sup> Thermal Gravimetric Analysis

<sup>10</sup> Scanning Electron Microscopy

(تا حد یک میلیون برابر در بعضی از میکروسکوپهای الکترونی و یا بیشتر). اما استفاده از اشعه الکترونی محدودیت‌های خاصی نیز ایجاد می‌کند؛ از جمله اینکه شعاع الکترون تک طول موج می‌باشد و تصاویر حاصله سیاه و سفید هستند. در این نوع میکروسکوپ الکترون به سطح نمونه تابیده می‌شود منعکس می‌گردد و توسط آشکارسازها جمع‌آوری می‌شود تبدیل به فوتون نوری می‌گردد تا تصویر مرئی ایجاد شود. به عبارت دیگر این نوع میکروسکوپ فقط از ساختار سطحی تصویر می‌دهد. حداکثر ولتاژی که توسط این نوع میکروسکوپ‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد حدود ۳۰ کیلو ولت می‌باشد که برای شتاب دادن الکترون استفاده می‌شود. برای بدست آوردن بزرگنمایی‌های بالاتر و وضوحی بیشتر از ولتاژ بیشتری استفاده می‌شود تا الکترون شتاب و انرژی بیشتری داشته باشد [۷۹]. برای آماده‌سازی نمونه قبل از هر کار باید آب از نمونه جدا شود چرا که آب در خلاء تبخیر می‌شود. تمامی فلزات رسانا هستند لذا نیازی به آماده‌سازی آنها برای تهیه تصویر با SEM نیست. موادی که جزء دسته فلزات نیستند باید به وسیله یک لایه نازک رسانا پوشانده شوند. این کار به کمک ابزاری به نام پوشش دهنده انجام می‌شود که برای این کار از میدان الکتریکی و گاز آرگون استفاده می‌شود [۷۸].

## ۱-۱۵ تاریخچه و پیشینه تحقیق

عادل عباس<sup>۱</sup> و همکارانش در طی تحقیقاتی که در سال ۲۰۱۲ برای حذف رنگینه‌های آنیونی انجام دادند و مشاهدات خود را برای حذف دو رنگینه آنیونی کنگو رد و سان ست یلو بوسیله پوسته نوعی موز به ثبت رساندند. آنها در طی عملیات پژوهشی خود به این نتیجه رسیدند که سرعت اختلاط رنگینه و جاذب و دمای سیستم در سرعت جذب تاثیر به‌سزایی ندارند و شرایط بهینه برای انجام این جذب برای رنگینه کنگو رد، زمان تماس ۴۰ دقیقه،  $pH = 8$ ، گرم جاذب با مش ۶۰-۴۰ میکرون در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد بوده است در حالیکه شرایط بهینه برای جذب سان ست یلو زمان تماس ۳۰ دقیقه،  $pH = 2$ ، گرم جاذب با مش ۴۰-۲۰ میکرون است. داده‌های تعادلی با ایزوترم لانگمویر و فرندلیچ و تمکین بررسی شد که نشان‌دهنده انجام جذب فیزیکی و شیمیایی بوده است. شناسایی سطحی جاذب بوسیله تکنیک FT-IR انجام شد و در نهایت این جاذب به عنوان جذبی مناسب برای حذف رنگینه از فاضلاب و پساب بوده است [۸۰].

سها<sup>۲</sup> و همکارانش اثر ترمودینامیک و سینیک جذب سطحی و گرمای حالت گذار را بر جذب مالاشیت گرین بر پوسته برنج اصلاح شده به روش شیمیایی، بررسی کردند. آزمایشات جذب سطحی به صورت تابعی از  $pH$  محلول، غلظت اولیه رنگینه، زمان تماس و دما انجام شد. مدل ایزوترم فرندلیچ توافق خوبی با داده‌های تعادلی

<sup>1</sup> A. Abbas

<sup>2</sup> Saha

جذب سطحی نشان داد. متوسط انرژی آزاد محاسبه شده از مدل دابینین - راداشکویچ نشان داد که در مکانیزم اصلی فرآیند جذب، تبادل یونی شیمیایی بود. سینتیک جذب سطحی، از مدل شبه درجه دوم تبعیت نمود و ثابت سرعت با افزایش دما افزایش یافت که نشان دهنده گرماگیر بودن جذب سطحی بود. معادلات آیرینگ<sup>۱</sup> و آرنیوس<sup>۲</sup> برای بدست آوردن پارامترهای فعال سازی از قبیل انرژی فعال سازی، آنتالپی، آنتروپی و انرژی آزاد فعالسازی برای سیستم جذب سطحی استفاده شدند. بررسی های ترمودینامیکی ماهیت خود به خودی و گرماگیری مالاشیت گرین را با پوسته برنج اصلاح شده پیشنهاد کردند. گرمای حالت گذار جذب سطحی از اطلاعات با استفاده از معادله کلازیوس - کلاپیرون<sup>۳</sup> اندازه گیری شد. گرمای حالت گذار جذب سطحی با افزایش در بارگیری سطح افزایش یافت که بعضی از برهمکنش های جانبی بین مولکولهای رنگینه بر جذب شده را نشان داد [۸۲].

## ۱-۱۶ اهداف و مراحل انجام پایان نامه

همزمان با رشد روز افزون صنایع، کاربرد گسترده رنگینه ها در سرتاسر زندگی روزمره بشر بیش از پیش آشکار شده است. این ترکیبات پیچیده آلی علیرغم کاربردهای فراوان، مضرات بسیاری نیز دارند که در این فصل به برخی از آنها اشاره شد. از میان راهکارهای متنوعی که جهت حذف رنگ ارائه شده، روش جذب به علت مزایای منحصر به فرد، توجه بسیاری از محققین را به خود معطوف داشته است. اما یقیناً مهمترین نکته در فرآیند جذب، انتخاب یک جاذب مناسب جهت بهره وری حداکثری در کوتاه ترین زمان و حذف مقادیر عظیم آلاینده می باشد. در این پروژه با هدف دستیابی به یک ظرفیت جذب مناسب و موثر، جاذب های استفاده شده (تفاله نیشکر و نانو کامپوزیت تفاله نیشکر - اکسید آهن) برای حذف رنگینه های مختلف مورد استفاده قرار گرفتند. در این پژوهش جذب دو رنگینه آنیونی ریبوفلاوین سدیم فسفات و سان ست یلو بررسی شد. آزمایشات در سیستم ناپیوسته انجام گرفت و اثر پارامترهای مختلف مانند pH آغازی محلول، غلظت اولیه رنگینه، مقدار جاذب، زمان تماس و دما در سیستم بررسی گردید. داده ها جهت بررسی تعادل جذب با ایزوترمهای لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دابینین-راداشکویچ تطبیق داده شد. مطالعات سینتیکی نیز با استفاده از دو مدل شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم صورت گرفت. همچنین کمیت های ترمودینامیکی نیز جهت بررسی خود به خودی بودن فرآیند تعیین گردید.

<sup>1</sup> Eyring

<sup>2</sup> Arrhenius

<sup>3</sup> Clausius - clapeyron

# فصل دوم

## عملیات تجربی



## ۱-۲ مواد مورد استفاده

رنگینه ریو فلاوین و سان ست یلو از شرکت PROQUMAC COLOR تهیه شد سدیم هیدروکسید و اسید کلریدریک و آهن (III) کلرید و آمونیاک از شرکت MERCH تهیه شد. مواد به همان شکل دریافتی به کار گرفته شده اند. تمامی محلول های مورد استفاده به صورت روزانه تهیه و مصرف گردید و در تهیه محلول ها از آب دو بار تقطیر استفاده شد. تفاله نیشکر و پوسته برنج از مزارع گیلان تهیه شده و پس از شستشو برای آزمایش مورد استفاده قرار گرفت.



شکل (۱-۲) شمایی از رنگینه های مورد استفاده در این تحقیق

## ۲-۲ ابزار و دستگاه ها

- دستگاه همزن مجهز به سیستم حمام آب ترموستات شده مدل GFL
- سل شیشه ایی
- کاغذ صافی WATMAN
- الک آزمایش دماوند با مش های ۲۰-۱۴، ۳۵-۲۰، ۵۰-۳۵، ۸۰-۵۰ و بزرگتر از ۸۰ میلی متر
- ظروف شیشه ایی معمول در آزمایشگاه
- آسیاب خانگی Pars khazar
- همزن حرارتی Grant operation

- سانتریفیوژ Hettich universal II

در این تحقیق از دستگاه هایی استفاده شد که به طور خلاصه به شرح آن ها پرداخته شده است.

### ۲-۲-۱ pH متر

دستگاه pH متر مورد استفاده از نوع METROHM 826 با الکتروود شیشه ایی بوده است. شکل ۲-۲ نمایشی از این دستگاه همراه با الکتروود آن را نشان می دهد.



شکل (۲-۲) pH متر از نوع METROHM 826

### ۲-۲-۲ ترازوی دیجیتالی

ترازوی مورد استفاده از نوع A&D، و مدل PS-600.R2 با دقت ۰/۰۰۰۱ می باشد. شکل (۲-۳)



شکل (۳-۲) ترازوی دیجیتال مورد استفاده در این تحقیق

### ۳-۲-۲ اسپکتروفوتومتر

اسپکتروفوتومتر استفاده شده در این تحقیق مدل Varian Cary 1E UV-VIS Spectrophotometer بوده است و برای انجام آنالیز آب و ترکیبات شیمیایی به گونه ای طراحی شده که قابلیت اندازه گیری بیش از ۱۵۰ پارامتر نظیر Fe، Mn، COD و ... را دارد و با جایگاهی با قابلیت اندازه گیری بوسیله ۳ سل (۱۰)، ۱۵ و ۲۰ میلی متر) طراحی شده است که در این تحقیق از سل شیشه ای ۱۰ میلی متری استفاده شد. این دستگاه دو پرتویی بوده و طیف های جذبی در ناحیه مرئی را ثبت می کند. دارای لامپ هالوژن- تنگستن می باشد و محدوده ای طول موجی آن از ۳۴۰ الی ۸۵۰ نانومتر است. شکل (۴-۲)



شکل (۴-۲) اسپکتروفوتومتر مورد استفاده در این تحقیق

### ۴-۲-۲ میکروپیت

برای برداشتن محلول های مورد نیاز با دقت مناسب در این پروژه از میکرو پیپت های Eppendorf مدل LE4053 با قابلیت اندازه گیری حجم های ۲-۲۰، ۲۰-۲۰۰، ۱۰۰-۱۰۰۰ میکرو لیتر استفاده شد.



شکل (۲-۵) نمایی از میکرو پیپت های مورد استفاده در این تحقیق

## ۲-۲-۵ آون

در این تحقیق برای خشک کردن جاذب های مورد استفاده از آون MEMERT INB 400 استفاده شد که در شکل ۲-۶ نمایی از این دستگاه نشان داده شده است.



شکل (۲-۶) نمایی از آون مورد استفاده در این تحقیق

## ۶-۲-۲ دستگاه FT-IR

دستگاه FT-IR مورد استفاده در این تحقیق از نوع مدل BRUKER می باشد. و از این دستگاه برای نشان دادن نانو ذرات آهن بر روی جاذب استفاده شد.



شکل (۷-۲) نمایی از دستگاه FT-IR مورد استفاده در این تحقیق

### ۳-۲ تهیه محلول های مورد نیاز

#### ۱-۳-۲ تهیه محلول سان ست یلو

محلول استوک ۴۵۲ ppm این رنگینه در اثر حل کردن ۰/۰۹۰ گرم از پودر جامد آنها در ۲۰۰mL از آب دو بار تقطیر تهیه شد.

#### ۲-۳-۲ تهیه محلول ریبو فلاوین

محلول استوک ۴۷۸ ppm این رنگینه در اثر حل کردن ۰/۰۹۵۶ گرم از پودر جامد آنها در ۲۰۰mL از آب دو بار تقطیر تهیه شد.

#### ۳-۳-۲ تهیه محلول آهن (III) کلرید

محلول محلول آهن(III) کلرید ۰/۵ مولار در اثر حل کردن ۲۷/۰۳ گرم از پودر جامد آنها در ۲۰۰ mL از آب دو بار تقطیر تهیه شد.

### ۲-۳-۳ تهیه محلول های اسیدی و قلیایی

از محلول کلریک اسید و سدیم هیدروکسید ۱ مولار برای تهیه محلول های اسیدی و قلیایی برای تنظیم pH استفاده شد. برای تهیه محلول های اسیدی با pH=۲، ۲/۵ میلی لیتر از محلول یک مولار کلریک اسید با پیپت در داخل بالن ۲۵۰ میلی لیتری ریخته شد و با آب دو بار تقطیر به حجم رسانده شد و سپس pH محلول توسط دستگاه pH متر تنظیم گردید.

### ۲-۴ آماده سازی جاذب

#### ۲-۴-۱ تفاله نیشکر<sup>۶۱</sup> (SB)

تفاله نیشکر پس از جمع آوری از مزرعه نیشکر از یکی از شهرستان های گیلان، به دقت شسته شده و به مدت ۳۰ دقیقه در داخل آب گرم برای از بین رفتن مغز نیشکر باقی مانده قرار گرفت و برای تمیز شدن و عاری شدن از آلودگی ها به مدت ۵ ساعت در داخل کلریک اسید رقیق با pH=۳ قرار گرفت. سپس با آب مقطر فراوان برای پاک کردن باقی مانده اسید شسته شد و در نهایت صاف و خشک گردید. الیاف بلند تفاله مذکور به منظور دانه بندی با آسیاب خانگی به ذراتی ریزتر تبدیل شده و در نهایت به مش مخصوص دانه بندی شد.

#### ۲-۴-۲ نانو کامپوزیت SB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

۵ گرم تفاله نیشکر به ۷۰ میلی لیتر محلول ۰/۵ مولار از آهن(III) کلرید اضافه و به مدت ۱۵ دقیقه با همزن مغناطیسی تماس داده شد. سپس در حال بهم زدن محلول آمونیاک ۱ مولار قطره قطره به آن اضافه گردید تا pH محلول به مقدار ۹ برسد. مدت زمان طولانی برای دستیابی به نانو کامپوزیت SB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> می باشد. پس از آن به مدت ۳۰ دقیقه همزدن ادامه پیدا کرده و سپس به مدت ۱ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد حرارت داده شد. رسوب حاصله پس از سرد شدن با قیف بوختر صاف و با آب مقطر شستشو گردید و پس از شستشو در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد در آن خشک شد. به منظور یافتن مقدار مناسب محلول

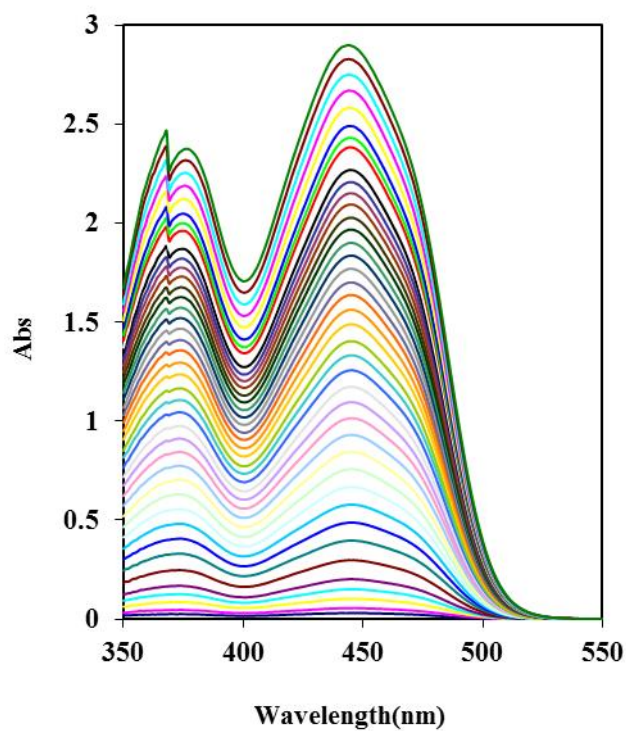
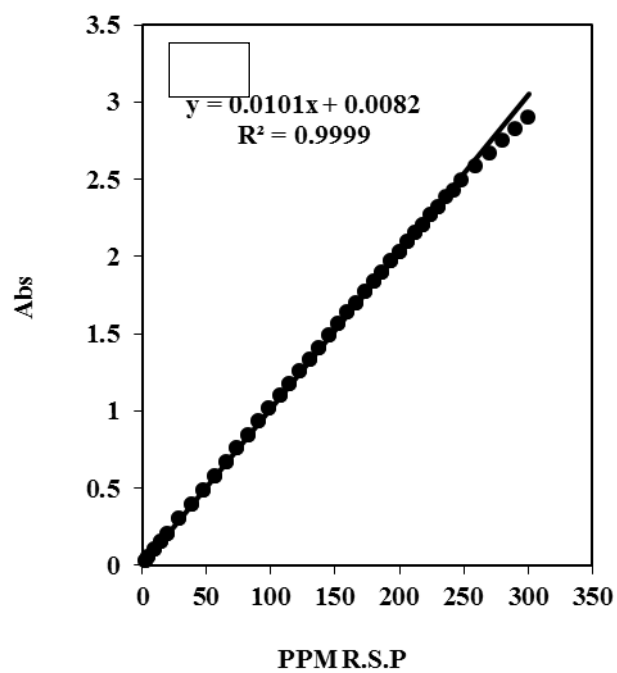
<sup>61</sup> Sugarcane bagasse

آهن(III) کلرید برای ۵ گرم تفاله نیشکر، غلظت های مختلفی از آهن(III) کلرید انتخاب و اثر نانو کامپوزیت تهیه شده روی درصد جذب رنگینه ریوفلاوین مورد بررسی قرار گرفت [۸۴].

## ۵-۲ اندازه گیری رنگینه های ریوفلاوین و سان ست یلو به روش اسپکتروفتومتری و رسم منحنی درجه بندی

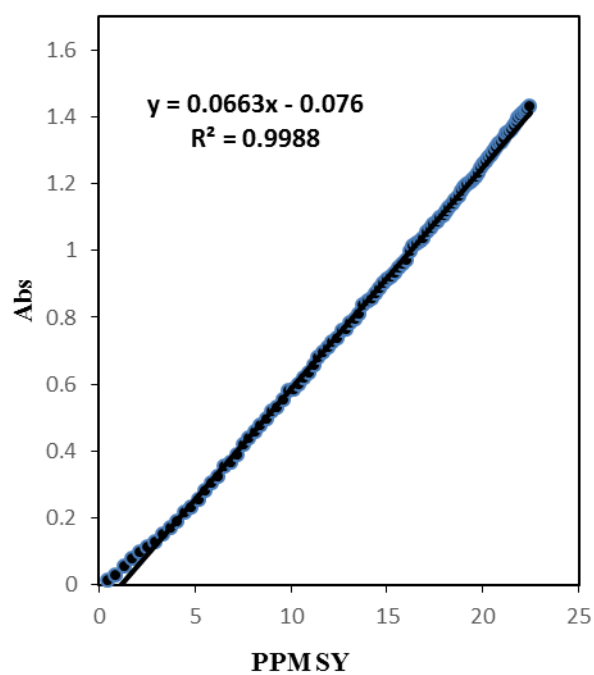
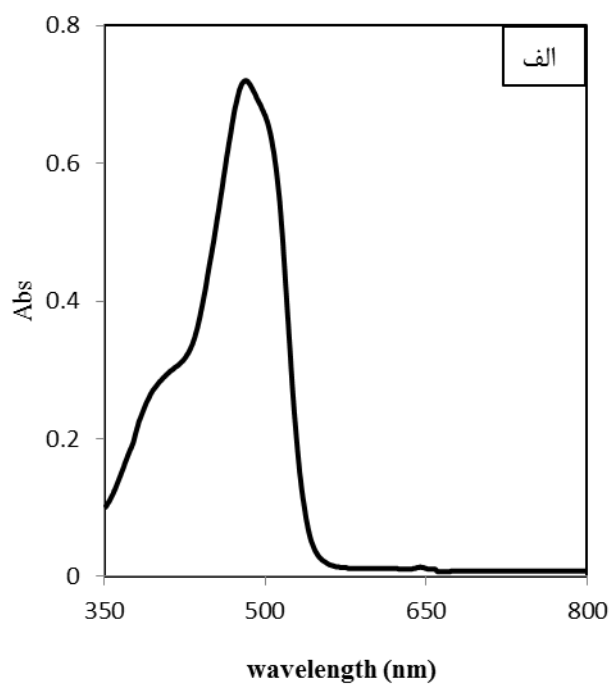
پس از تهیه محلول استوک و با توجه به نتیجه اولیه آزمایش اثر pH، از محلول مذکور ، محلول هایی با غلظت

$10^{-4}$  مولار در pH بهینه تهیه شد و طیف جذبی آن برای بدست آوردن  $\lambda_{max}$  مشخص گردید. برای بدست آوردن منحنی کالیبراسیون طبق بخش ۲-۵، جذب های مورد نظر پس از تنظیم دستگاه در بیشینه طول موج مربوط به هر رنگینه، خوانده شد. برای رسم منحنی درجه بندی ابتدا ۵ میلی لیتر آب دوبار تقطیر در سل ریخته شد. سپس مقدار ۱۰ میکرو لیتر از محلول ریوفلاوین به غلظت  $10^{-4}$  مولار اضافه شد. پس از افزایش ۱۰ میکرولیتر از محلول رنگینه در هر تیترا محلول داخل سل را هم زده و سپس مقدار جذب محلول بوسیله دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ماکزیمم مشخصه برای هر رنگینه اندازه گیری شد. این مراحل تا جذب ۱/۵ ادامه داده شد. سپس منحنی درجه بندی از رسم مقادیر جذب در مقابل غلظت رنگینه ریوفلاوین رسم شد و معادله خط از آن استخراج شد. عیناً همین عملیات تجربی برای رنگینه سان ست یلو انجام شد. شکل (۲-۵ و ۲-۶)



شکل (۸-۲) الف) طیف جذبی ریپوفلاوین ب) منحنی درجه بندی در  $\text{pH} = 7$  در طول موج  $444\text{nm}$





شکل (۹-۲) الف) طیف جذبی سان ست یلو ب) منحنی درجه بندی در  $\text{pH} = 2$  در طول موج

**۴۸۱ nm**

### ۲-۶-۱ بررسی اثر pH

مقدار pH محلول نقش مهمی را در کل فرآیند و ظرفیت جذب ایفاء می نماید و نه تنها بار سطحی جاذب بلکه درجه یونیزاسیون مواد موجود در محلول و تفکیک گروه های عاملی در مکان های جاذب و همچنین شیمی محلول را نیز تحت تاثیر قرار می دهد. در نتیجه بهینه کردن این پارامتر یکی از ضروریات این فرآیند محسوب می شود. بنابراین محلول هایی از هر رنگینه با غلظت ۱۰ ppm در حجم های معین (۵۰ میلی لیتر)، با pH های مختلف در محدوده ۲ تا ۱۰ به مدت ۳۰ دقیقه با همزن مکانیکی تماس داده شد و پس از صاف کردن و اندازه گیری مقدار رنگینه موجود در محلول زیر صافی، نتایج حاصل از تاثیر pH بر روی میزان جذب رنگینه ها بررسی گردید. در نهایت بهترین pH برای بررسی بقیه پارامتر ها در طول موج مرتبط با همان pH انجام شد.

### ۲-۶-۲ بررسی میزان جاذب

با توجه به اینکه میزان سطح تماس جاذب می تواند تاثیر قابل توجهی بر روی فرآیند جذب داشته باشد، ضروری است که میزان جاذب به کار گرفته شده بهینه گردد. بدین منظور مقادیر مختلفی از جاذب های پیشنهادی در محدوده (۰/۸ - ۰/۲) گرم از جاذب مورد نظر با ۵۰ میلی لیتر از محلول ۱۰ ppm از هر رنگدانه تماس داده شد و پس از صاف کردن و اندازه گیری مقدار رنگینه موجود در محلول زیر صافی، نتایج برای دستیابی به مقدار بهینه ی جاذب مورد نیاز، تعیین گردید.

### ۲-۶-۳ بررسی میزان تاثیر غلظت اولیه رنگینه

در این مرحله مقدار بهینه هر جاذب با حجم های یکسان (۵۰ میلی لیتر) از محلول رنگینه در تماس با غلظت های مختلف (۱۰-۵۰ ppm) قرار گرفت و با روند مشابهی اندازه گیری رنگینه باقی مانده در محلول زیر صافی انجام شد. در این آزمایشات ضمن بررسی اثر غلظت اولیه بر میزان جذب رنگینه در سیستم منقطع، از داده های غلظت تعادلی برای بررسی ایزوترم های جاذب در رنگینه ها استفاده شد.

### ۲-۶-۴ بررسی زمان تماس

با توجه به این مطلب که فرآیند جذب سطحی همواره در یک بازه ی زمانی به تعادل خواهد رسید بهینه سازی زمان تماس جاذب و محلول آنالیت صورت گرفت. بدین منظور مقدار بهینه هر یک از جاذب های مطرح شده در pH بهینه شده هر کدام، همراه با ۵۰ میلی لیتر محلول از هر رنگینه با غلظت های ۱۰، ۱۵، ۲۰ میلی گرم بر لیتر (ppm) هر کدام در یک سری آزمایش مجزا برای بازه های زمانی مختلف (۱۰ تا ۶۰) توام با هم زدن تماس داده شدند. سپس بعد از صاف کردن، مقدار رنگینه موجود در محلول زیر صافی اندازه گیری گردید و نتایج حاصل از آن برای بررسی اثر زمان تماس تفسیر گردید.

## ۲-۶-۵ بررسی اثر دما

محلول هایی با حجم ۵۰ میلی لیتر از جاذب های مورد نظر در غلظت و pH بهینه تهیه شد و پس از اضافه کردن مقدار بهینه از جاذب در داخل دستگاه همزن مجهز به سیستم ترموستات قراد داده شد و پس از مدت زمان مشخص در دمای تعیین شده از دستگاه خارج شده و پس از صاف کردن مقدار جذب محلول صاف شده بوسیله دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ماکزیمم اندازه گیری شد و با استفاده از داده های جذب و منحنی استاندارد مقدار غلظت باقی مانده محاسبه گردید. این عملیات به همین ترتیب در دماهای ۱۰ الی ۵۰ درجه سانتی گراد انجام شد.

## ۲-۶-۶ بررسی سینتیک جذب

سینتیک جذب برای تعیین مکانیسم کنترل فرآیند های جذب سطحی مانند جذب در سطح، واکنش شیمیایی و یا مکانیسم های نفوذ استفاده می گردد. برای بررسی سینتیک واکنش ۵۰ میلی لیتر محلول رنگینه با غلظت های ۱۰، ۱۵، ۲۰ میلی گرم بر لیتر (ppm) در pH بهینه در یک بازه زمانی مشخص در تماس با جاذب قرار گرفت. در واقع از داده های اثر زمان بر جذب در این قسمت، استفاده شد.

## ۲-۶-۷ بررسی ایزوترم های جذب

برای تفسیر و نیز امکان انطباق داده های حاصل با ایزوترم های جذبی لانگمویر، فرنلیچ، تمکین و دابینین-راداشکویچ غلظت متفاوتی از دو رنگینه آنیونی در دمای مشخص پس از گذشت زمان تماس بهینه، مقدار

جذب شونده های موجود در محلول زیر صافی اندازه گیری شد و سپس انطباق داده ها با ایزوترم های ذکر شده بررسی گردید.

## ۲-۶-۸ بررسی ترمودینامیک جذب

با استفاده از داده های حاصل از اثر دما برای تفسیر رفتار ترمودینامیکی فرآیند جذب سطحی و دستیابی به داده های ترمودینامیکی نظیر تغییرات انرژی آزاد گیبس  $\Delta G^\circ$ ، تغییرات آنتالپی استاندارد  $\Delta H^\circ$  و تغییرات آنتروپی استاندارد  $\Delta S^\circ$  استفاده گردید.

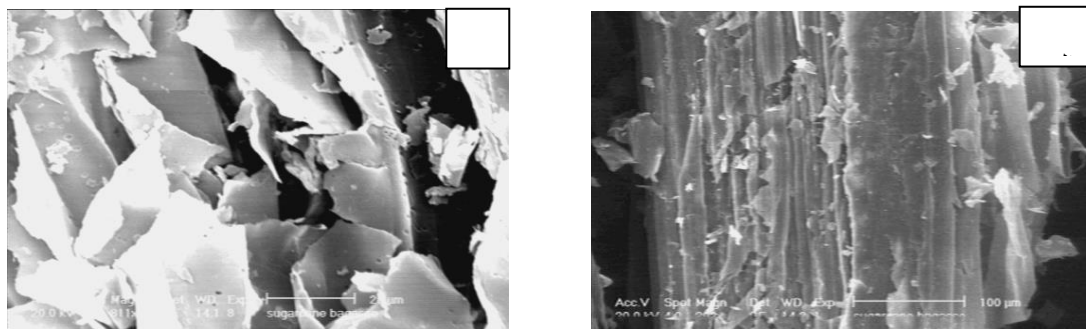


فصل سوم

بحث و نتیجه گیری

### ۱-۳ بررسی مورفولوژی<sup>۶۲</sup> سطح تفاله نیشکر توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

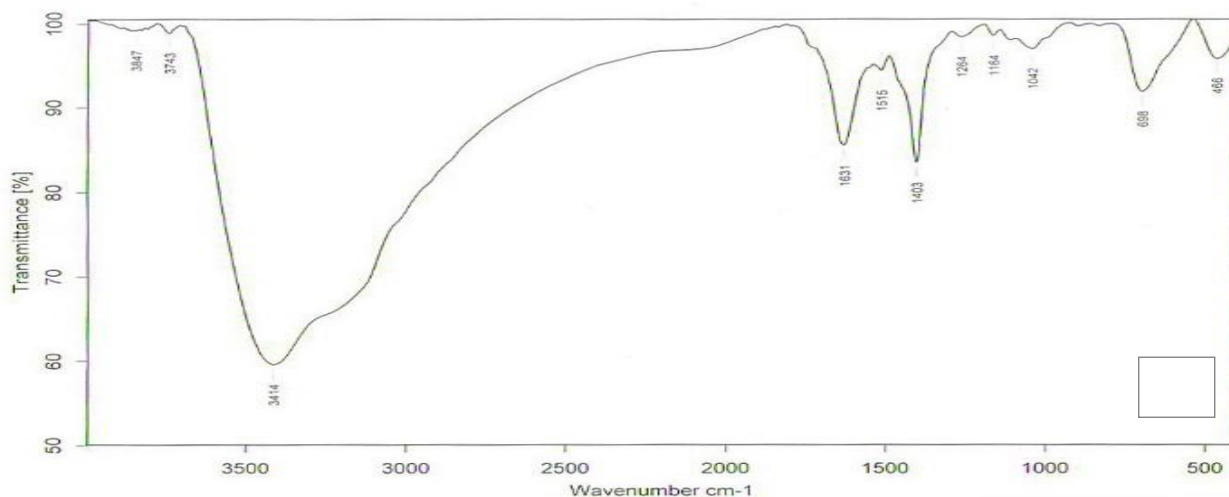
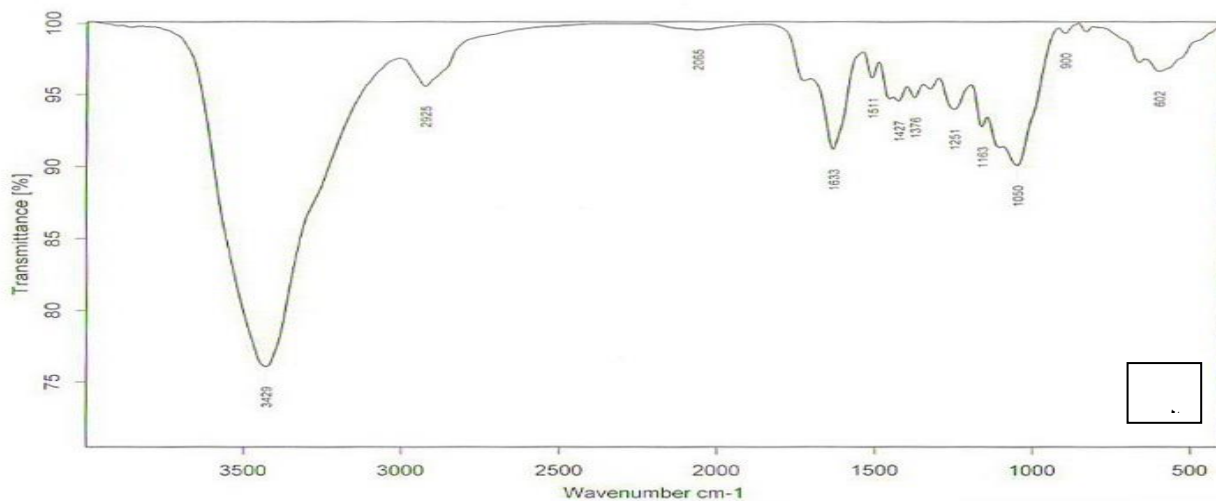
ساختار سطح جاذب نقش مهمی در ظرفیت جذب جاذب ایفا می کند. ساختار الیافی با رشته هایی در هر فیبر در تفاله نیشکر در شکل ۱-۳ نشان می دهد که سطح هموار و متخلخل دارد. همچنین ساختار فشرده لایه ای در تفاله نیشکر، لایه هایی سلولزی را که یکی پس از دیگری بر روی هم قرار گرفته اند را نشان می دهد. رگه های موجود در ساختار آن تاثیر به سزایی در جذب رنگینه دارد.



شکل (۱-۳) تصویر SEM تفاله نیشکر (الف)  $100\ \mu\text{m}$  (ب)  $20\ \mu\text{m}$

### ۲-۳ آنالیز FTIR تفاله نیشکر و نانوکامپوزیت

الگوی FTIR بدست آمده از تفاله نیشکر، نانوکامپوزیت تفاله نیشکر / آهن(III) اکسید در شکل ۲-۳ نمایش داده شده است. در شکل ۲-۳ (الف) که مربوط به تفاله نیشکر است پیک هایی  $3429\ \text{cm}^{-1}$  مربوط به گروه هیدروکسی و در  $1050\ \text{cm}^{-1}$  گروه آمین،  $1633\ \text{cm}^{-1}$  مربوط به گروه نیترو می باشد. در شکل ۲-۳ (ب) که مربوط به نانوکامپوزیت تفاله نیشکر / آهن(III) اکسید است در عدد موجی  $3414\ \text{cm}^{-1}$  پیک پهنی می دهد که این کاهش فرکانس و پهن شدگی به دلیل پیوند هیدروژنی می باشد و در عدد موجی  $1403\ \text{cm}^{-1}$ ،  $1631\ \text{cm}^{-1}$  که مربوط گروه های نیترو است و عدد موجی  $466\ \text{cm}^{-1}$  و  $698\ \text{cm}^{-1}$  مربوط به گروه های اکسید آهن در نانوکامپوزیت تفاله نیشکر / آهن(III) اکسید است.



شکل (۲-۳) الگوی FTIR بدست آمده از (الف) تفاله نیشکر (ب) نانوکامپوزیت تفاله نیشکر / آهن (III) اکسید

### ۳-۳ بررسی عوامل موثر در میزان جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات بوسیله تفاله نیشکر (SB)

#### ۳-۳-۱ اثر pH توسط تفاله نیشکر (SB)

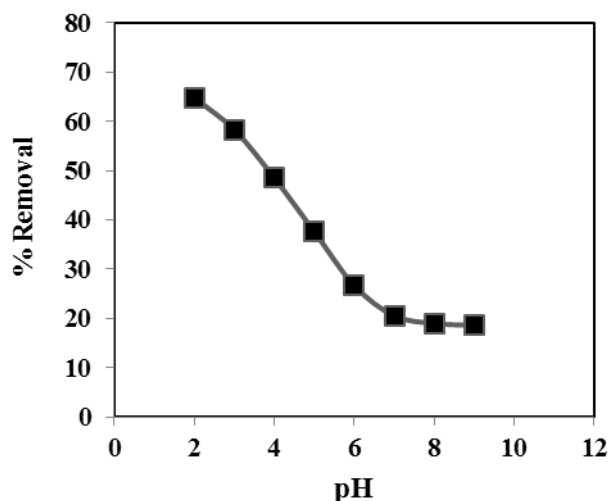
pH محلول های رنگی نقش مهمی در فرآیند جذب سطحی بویژه در ظرفیت جذب دارد که ناشی از بار سطح جاذب، میزان یونیزاسیون مواد موجود در محلول و همچنین تفکیک گروه های عاملی موجود در مکان های فعال جذب جاذب می باشد. برای بهینه کردن این پارامتر، محلول هایی از ریوفلاوین سدیم فسفات با غلظت مشخص در pH های مختلف تهیه شد. برای تنظیم pH از محلول رقیق هیدرو کلریک اسید و هیدروکسید سدیم استفاده شد. جهت بهینه سازی ، مقادیر ۰/۵ گرم از تفاله نیشکر با ۵۰ میلی لیتر از



رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات با غلظت ۱۰ ppm در pH های مختلف (۲-۹) به مدت ۱ ساعت بر روی همزن مغناطیسی تماس داده شد. و پس از هم خوردن در زمان مشخص محلول صاف و محلول زیر صافی برای اندازه گیری مقدار رنگینه جذب نشده و شرایط جذب و آنالیز، مطابق با روش شرح داده در بخش ۲-۶ مورد آنالیز قرار گرفت. نتایج بدست آمده در جدول ۱-۳ و شکل ۳-۳ ارائه شد.

جدول (۱-۳) تاثیر pH بر مقدار جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات توسط تفاله نیشکر

pH	2	3	4	5	6	7	8	9
%Removal	64.76	58.29	48.47	37.57	26.62	20.51	18.97	18.59



شکل (۳-۳) تاثیر pH بر میزان جذب ریوفلاوین سدیم فسفات توسط تفاله نیشکر

درصد جذب محلول ریوفلاوین سدیم فسفات توسط تفاله نیشکر در pH=۲ ۶۵٪ می باشد. یعنی تفاله نیشکر جاذب مناسبی برای جذب این رنگینه آنیونی نمی باشد. لذا آزمایشات بعدی با استفاده از تفاله نیشکر- نانو اکسید آهن انجام گرفت.

ساختار شیمیایی این جاذب غالباً شامل سلولز (شکل ۱-۵) و تعداد زیادی گروه های هیدروکسیل می باشد که تمام این ترکیبات قابلیت تبادل یون را دارند. با توجه به شکل ۳-۳ کاهش pH موجب افزایش قابل توجهی در میزان جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات از محلول می شود. در واقع با افزایش pH (در محیط قلیایی)، دانسیته بار منفی بر روی سطح جاذب افزایش می یابد و به دلیل دافعه الکتروستاتیکی بین یونهای منفی رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات و بار منفی سطح جاذب، موجب کاهش جذب این رنگینه

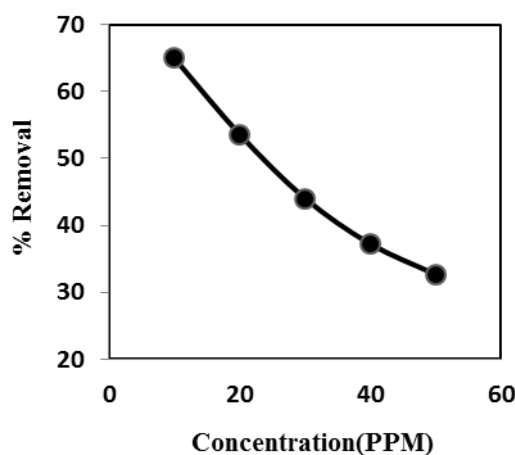
آنیونی می شود. در حالی که در شرایط اسیدی به دلیل حضور بیشتر یونهای  $H^+$  سطح جاذب مثبت می گردد در نتیجه به دلیل جاذبه الکتروستاتیک میان جاذب مربوطه و جذب شونده میزان جذب افزایش می یابد. بهترین pH، برای برجذب این رنگینه ۲ می باشد.

### ۲-۳-۳ بررسی اثر غلظت اولیه رنگینه ریپوفلاوین سدیم فسفات روی جذب آن بوسیله تفاله نیشکر

محللول هایی با غلظت های ppm (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰) نسبت به رنگینه ریپوفلاوین سدیم فسفات در pH=۲ تهیه شد. به ۵۰ میلی لیتر از این محللول های مقدار مشخصی از جاذب اضافه و به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. نتایج بدست آمده در شکل ۴-۳ و جدول ۲-۳ ارائه شده است.

جدول (۲-۳) اثر غلظت اولیه بر میزان جذب رنگینه ریپوفلاوین سدیم فسفات توسط تفاله نیشکر

Concentration(ppm)	10	20	30	40	50
SB %Removal	64.95	53.56	44.03	37.23	32.67



شکل (۴-۳) بررسی تغییرات غلظت اولیه رنگینه ریپوفلاوین سدیم فسفات بر روی میزان جذب توسط تفاله نیشکر

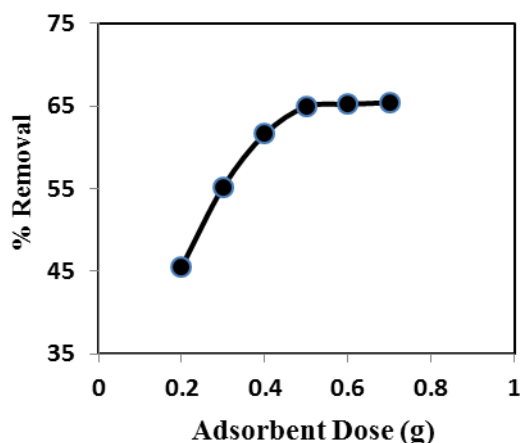
همانطور که در شکل ۴-۳ مشاهده می شود با افزایش غلظت رنگینه درصد حذف رنگینه کاهش می یابد. بنابراین بهترین غلظت، ۱۰ ppm ثبت شد. در غلظت های بالا میزان بیشتری از رنگینه مذکور به صورت جذب نشده در محللول باقی می ماند که این به دلیل کاهش مقرهای جذبی در اثر اشباع شدن جایگاههای

جذبی می باشد و درصد حذف در غلظت های بالاتر کاهش می یابد زیرا دسترسی جذب شونده به سطح جذب در غلظت های بالا، کم می شود.

۳-۳-۳ اثر مقدار جذب بر میزان جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات بوسیله تفاله نیشکر مطالعه اثر مقدار جذب بر میزان حذف رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات با مقادیر مختلف جذب در حجم مشخص در  $pH=2$  در مدت زمان ۳۰ دقیقه در دمای اتاق انجام شد و نتایج حاصله در جدول ۳-۳ خلاصه و در شکل ۳-۵ نمایش داده شده اند.

جدول (۳-۳) بررسی اثر مقدار جذب بر میزان جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات توسط تفاله نیشکر

SB Dosage(g)	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
%Removal	45.50	55.20	61.60	64.90	65.20	65.40



شکل (۳-۵) اثر مقدار جذب بر مقدار جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات توسط تفاله نیشکر

با توجه به اینکه یکی از عوامل مهم در جذب سطحی جذب شونده توسط جذب، داشتن مساحت سطح زیاد می باشد به طوری که با افزایش مساحت سطح، تعداد سایت های جذبی افزایش یافته و در نتیجه میزان جذب توسط جذب افزایش می یابد. با توجه به شکل ۳-۵ میزان جذب رنگینه با افزایش مقادیر جذب افزایش یافت که این پدیده را می توان به افزایش مساحت سطح جذب و در دسترس بودن بیشتر سایت های جذبی عنوان کرد. در این شکل با افزایش مقدار جذب میزان حذف رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات افزایش یافته است. اما از مقدار  $0.5g$  تفاله نیشکر، افزایش جذب بر میزان حذف رنگینه تاثیری ندارد که این

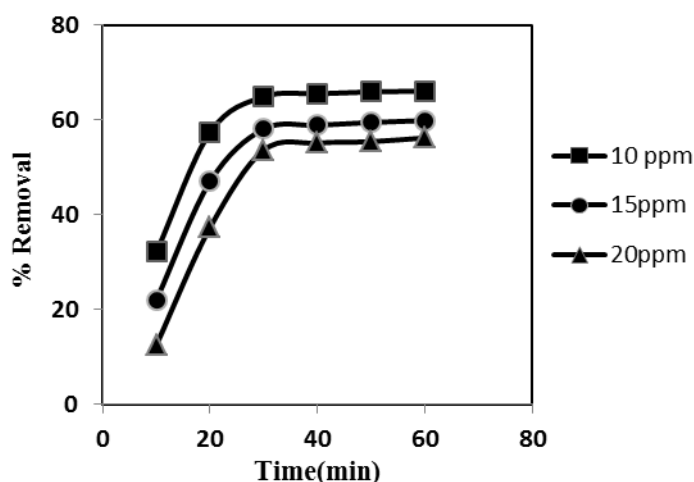
ممکن است به دلیل اشغال جایگاه های جذبی در نتیجه ی مقدار زیاد جاذب باشد. در نتیجه مقدار بهینه تفاله نیشکر ۰/۵ گرم انتخاب شد.

### ۳-۳-۴ اثر زمان تماس بر میزان جذب رنگینه ریپوفلاوین سدیم فسفات بوسیله تفاله نیشکر

زمان تماس یک متغیر مهم دیگر در فرآیند جذب است. ظرفیت جذب و بازده حذف رنگینه توسط جاذب، با زمان تماس رابطه مستقیم دارد. با توجه به این مطلب که فرآیند جذب همواره در یک بازه زمانی به تعادل می رسد. در این راستا ضروری است که زمان تماس جاذب و محلول آنالیت بهینه گردد. بدین منظور، مقادیر یکسان از محلول رنگینه ریپوفلاوین سدیم فسفات در pH بهینه با مقدار بهینه از جاذب در زمان های مختلف تماس داده شد و هر محلول در زمان معین صاف و میزان رنگینه باقی مانده تعیین شد. این آزمایش برای محلول هایی با غلظت های مختلف دیگر هم انجام شد و نتایج آزمایشات انجام شده در جدول ۳-۴ و در شکل ۳-۶ ارائه شده است.

جدول (۳-۴) اثر زمان تماس بر جذب رنگینه ریپوفلاوین سدیم فسفات بوسیله تفاله نیشکر

Time(min)		10	20	30	40	50	60
%Removal	10ppm	32.18	57.43	64.95	65.54	65.94	66.14
%Removal	15ppm	22.08	47.03	58.12	58.91	59.50	59.90
%Removal	20ppm	12.57	37.33	53.66	55.15	55.45	56.24

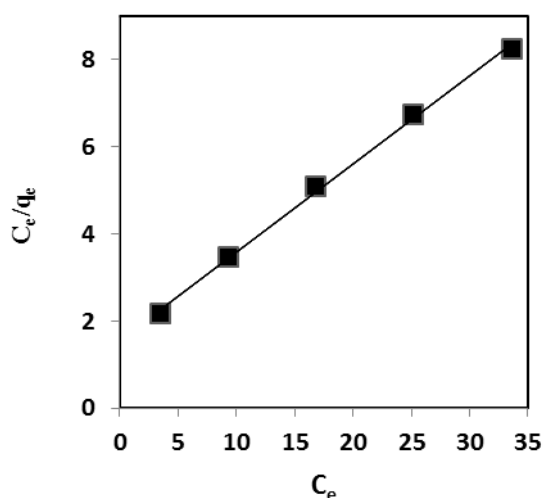


شکل (۳-۶) اثر زمان تماس بر جذب رنگینه ریپوفلاوین سدیم فسفات بوسیله تفاله نیشکر

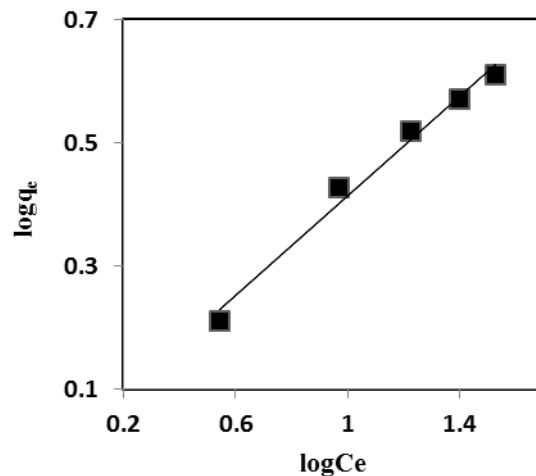
مقدار جذب رنگینه روی جاذب در مراحل اولیه سریعاً افزایش می یابد اما در مراحل و زمان های بالاتر میزان جذب و شدت آن کم می شود تا اینکه تعادل برقرار شود. دلیل این پدیده به بالا بودن میزان دسترسی جاذب به جذب شونده و افزایش سطح تماس مربوط می شود کم شدن شیب منحنی در زمان های بالاتر مربوط به اشباع شدن جایگاههای جذبی و همچنین نفوذ رنگینه از منافذ روی سطح به منافذ داخلی جاذب مربوط می شود. زمان تعادل برای جذب محلول رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات بر روی تفاله نیشکر ۳۰ دقیقه ثبت شد.

### ۳-۳-۵ بررسی ایزوترم های جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات بر روی تفاله نیشکر

جهت بررسی فرآیند جذب به وجود یک رابطه کمی بین مقدار جذب شونده و سطح جاذب نیاز است. این رابطه های کمی معمولاً به صورت ایزوترم های جذبی بیان می شوند. به منظور بررسی الگوی جذب، ایزوترم های جذبی لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دابینین - راداشکویچ مورد مطالعه قرار گرفت که در شکل های این بخش آورده شده است.



شکل (۳-۷) ایزوترم خطی لانگمویر برای جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات توسط تفاله نیشکر



شکل (۳-۸) ایزوترم خطی فروندلیچ برای جذب رنگینه ریئوفلاوین سدیم فسفات توسط تفاله نیشکر

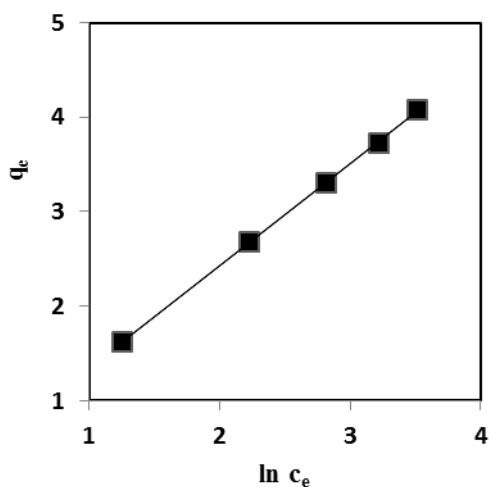
باتوجه به ایزوترم های خطی لانگمویر و فرندلیچ برای دو جاذب مشخص می شود که جذب مورد مطالعه از ایزوترم لانگمویر تبعیت بیشتری دارد. پس جذب روی جاذب به صورت تک لایه ایی بر روی سطوح همگن می باشد. مقادیر مربوط به پارامتر های این دو ایزوترم برای تفاله نیشکر در جدول ۳-۵ جمع آوری شده است.

جدول (۳-۵) مقادیر مربوط به ثابت های لانگمویر و فروندلیچ برای جذب رنگینه ریئوفلاوین سدیم فسفات بوسیله جاذب تفاله نیشکر

Adsorbent	Langmuir				Freundlich		
	$q_m$	$b$	$R_L$	$R^2$	$K_f$	$n$	$R^2$
SB	4.945	0.129	0.436	0.9976	0.405	2.469	0.984

در یک جاذب مناسب مقدار  $n$  معمولاً بین ۱ تا ۱۰ گزارش شده است و هرچه این عدد کمتر باشد جذب رنگینه در غلظت های پایین بهتر انجام می شود. یک ویژگی اساسی ایزوترم لانگمویر دارا بودن فاکتور جداسازی بدون واحد  $R_L$  می باشد. از آنجایی که بر اساس این ایزوترم مقدار  $R_L$  برای هر دو جاذب بین صفر و یک تعریف شده است پس این جذب مطلوب گزارش می شود.

ایزوترم تمکین ایزوترم دیگری که به جهت بررسی جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات توسط جاذب بوسیله جاذب تفاله نیشکر است.

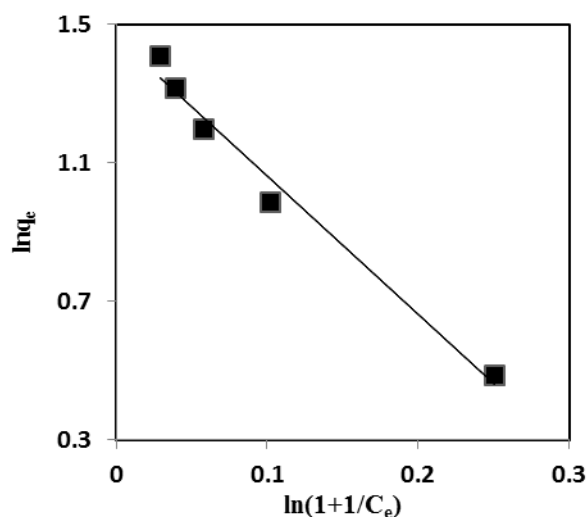


شکل (۳-۹) ایزوترم خطی تمکین برای جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات به وسیله تفاله نیشکر اصلاح شده

جدول (۳-۶) مقادیر مربوط به ثابت های ایزوترم تمکین

Temkin isotherm			
	$A(L g^{-1})$	B	$R^2$
SB	1.308	1.078	0.999

برخلاف مدل لانگمویر که در آن تغییر آنتالپی بر جذب مستقل از نسبت سطح پوشیده شده به کل سطح دسترس برای جذب است. در ناحیه ای که ایزوترم تمکین صادق باشد آنتالپی جذب تابعی خطی از میزان پوشش جایگاههای جذبی است. برای محلول هایی با غلظت پایین تر و رقیق تر از مدل جذبی دیگری به نام دابینین-راداشکوویچ استفاده می شود. که هیچ سطح همگن را با پتانسیل جذب سطحی ثابت عنوان نمی کند.



شکل (۳-۱۰) ایزوترم خطی دابینین - راداشکویچ برای جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات به وسیله تفاله نیشکر

با توجه به مقدار انرژی آزاد جذب سطحی که در جذب با تفاله نیشکر  $E = 1/241 \text{ kJ/mol}$  بوده است و مقدار آن کمتر از ۸ می باشد نتیجه می شود ماهیت جذب سطحی ریوفلاوین سدیم فسفات بر روی تفاله نیشکر جذب فیزیکی می باشد.

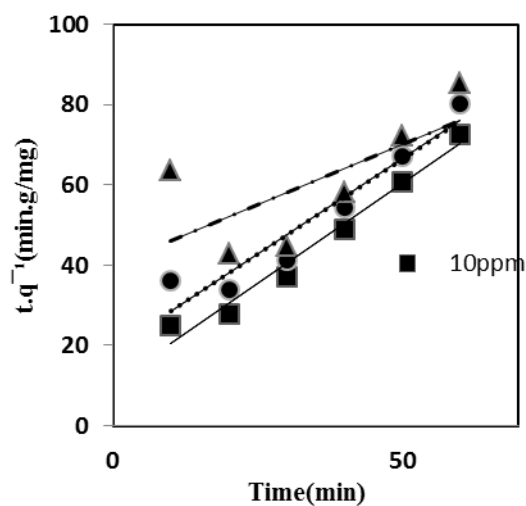
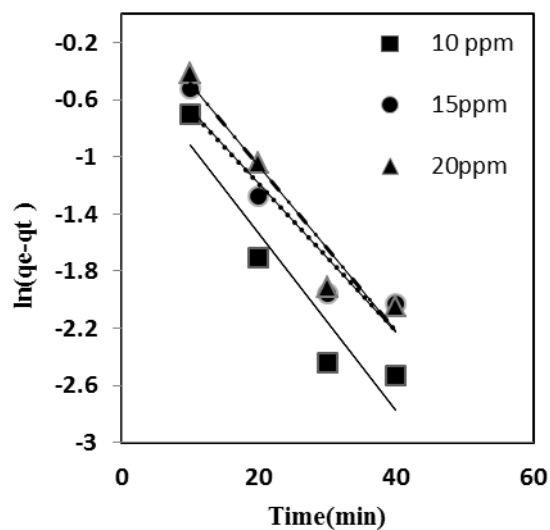
### ۳-۳-۶ بررسی سنتیک فرآیند جذب

سنتیک و تعادل دو فاکتور مهم در بررسی فرآیندهای جذب می باشند. برای محاسبه سنتیک فرآیند جذب از معادله سنتیک درجه اول و دوم استفاده می شود. در جدول ۳-۷ و شکل ۳-۱۱ مقادیر مربوط به ثابت های سرعت شبه درجه اول و شبه درجه دوم برای جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات به وسیله جاذب آورده شده است.



جدول (۷-۳) مقادیر مربوط به ثابت های سرعت شبه درجه اول و دوم برای جذب رنگینه ریبوفلاوین سدیم فسفات توسط تفاله نیشکر

Initial dye Concn. (ppm)	Riboflavin-first-order rate equation			Riboflavin -second-order rate equation			$q_{e. exp}$ (mg/g)
	$k_{ad}$ ( $min^{-1}$ )	$q_{e.cal}$ (mg/g)	$R^2$	$k_{ad}$ ( $g\ mg^{-1}\ min^{-1}$ )	$q_{e.cal}$ (mg/g)	$R^2$	
10	0.0622	0.748	0.89	0.095	1.003	0.97	0.998
15	0.051	0.863	0.91	0.047	1.053	0.92	1.027
20	0.057	0.915	0.94	0.088	1.669	0.47	1.248



شکل (۳-۱۱) سینتیک جذب (الف) شبه درجه اول (ب) شبه درجه دوم

برای حذف رنگینه ریبوفلاوین سدیم فسفات توسط تفاله نیشکر

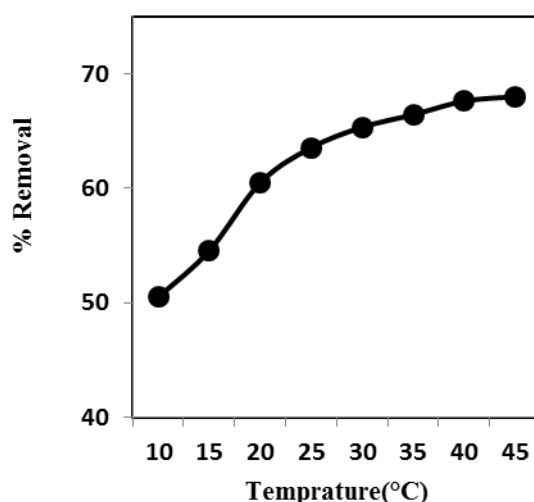
از مقایسه ضرایب همبستگی معادلات بالا و همچنین مقایسه ظرفیت جذب سطحی عملی و نظری مشخص می شود که میزان تبعیت تعادل جذب از سنتیک شبه درجه دوم برای جاذب بیشتر است.

### ۷-۳-۳ اثر دما بر میزان جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات توسط تفاله نیشکر

آزمایش اثر دما بر میزان حذف رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات با محلول هایی از این رنگینه با غلظت و زمان تماس معین با مقدار بهینه از دو جاذب در pH بهینه در دماهای مختلف انجام شد و محلول های زیر صافی برای بررسی میزان رنگینه باقی مانده به کار گرفته شد که نتایج در جدول ۸-۳ نشان داده شده است.

جدول (۸-۳) اثر دما بر مقدار جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات توسط تفاله نیشکر

Temperature (°C)	10	15	20	25	30	35	40	45
SB %Removal	50.50	54.55	60.50	63.56	65.35	66.44	67.62	68.02



شکل (۳-۱۲) اثر دما بر مقدار جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات توسط تفاله نیشکر

وابستگی دمایی فرآیند بر جذب با چندین پارامتر ترمودینامیکی همراه است. نمودار درصد جذب به عنوان تابعی از دما در شکل ۳-۱۲ نشان می دهد که با افزایش دما از ۱۰ به ۴۰ درجه سانتی گراد میزان جذب افزایش یافت. بنابراین فعالیت جاذب به مقدار زیادی به برهمکنش شیمیایی با یون های جذب شونده وابسته است. افزایش در میزان جذب با افزایش دما ممکن است به علت موارد زیر باشد:

- ۱- افزایش برهمکنش شیمیایی بین یون های جذب شونده و سطح جاذب.
- ۲- ایجاد برخی از جایگاههای جدید روی سطح جاذب به دلیل شکستن بعضی از پیوند های درونی

سایت های سطحی فعال جاذب.

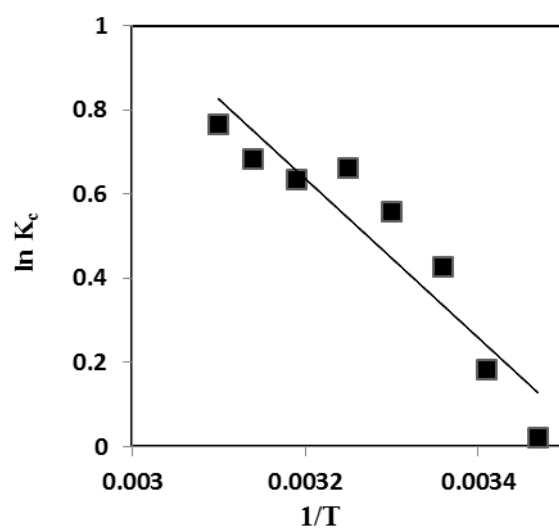
۳- افزایش سرعت نفوذ ذرات یون های جذب شونده به منافذ جاذب در دماهای بالاتر (افزایش سرعت انتقال جرم) که نشان از گرماگیر بودن فرآیند است. بنابراین به دلیل ماهیت تخلخلی جاذب امکان نفوذ یون های جذب شونده غیرممکن نیست.

### ۳-۳-۸ مطالعه ترمودینامیکی جذب رنگینه ریپوفلاوین سدیم فسفات به وسیله تفاله نیشکر

یکی از فاکتور های مهم برای بررسی میزان جذب جذب شونده روی جاذب، تعیین پارامتر های ترمودینامیکی مثل  $\Delta H^\circ$ ،  $\Delta S^\circ$  و  $\Delta G^\circ$  فرآیند می باشد. برای تعیین این فاکتور های اساسی ترمودینامیکی از نتایج آزمایش اثر دما بر میزان حذف رنگینه استفاده شد و از طریق رسم نمودار  $\ln K_c$  در مقابل عکس دما (نمودار وانتروف) و از روی شیب و عرض از مبدا، پارامتر های ترمودینامیکی تغییر آنتالپی و تغییر آنتروپی را به دست آورد.

جدول (۳-۹) پارامتر های ترمودینامیکی برای جذب رنگینه ریپوفلاوین سدیم فسفات بوسیله تفاله نیشکر

Modified SB				
Temperature (K)	$K_c$	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/K.mol)
283	1.02	-0.47	15.65	55.47
288	1.20	-0.43	15.65	55.86
293	1.53	-1.039	15.65	56.96
298	1.74	-1.378	15.65	57.14
303	1.93	-1.653	15.65	57.11
308	1.89	-1.625	15.65	56.09
313	1.98	-1.775	15.65	55.68
318	2.14	-2.02	15.65	55.56



شکل (۳-۱۳) نمودار وانتروف برای جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات بوسیله تفاله نیشکر

تغییرات انرژی آزاد گیبس استاندارد ( $G^\circ \Delta$ ) معیاری برای خود به خودی بودن یک واکنش شیمیایی است. و هر چه قدر مقدار عددی  $G^\circ \Delta$  منفی تر باشد نشان می دهد که فرآیند جذب خود به خودی تر است.

### ۴-۳ بررسی عوامل موثر در میزان جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات توسط نانو کامپوزیت $SB/Fe_2O_3$

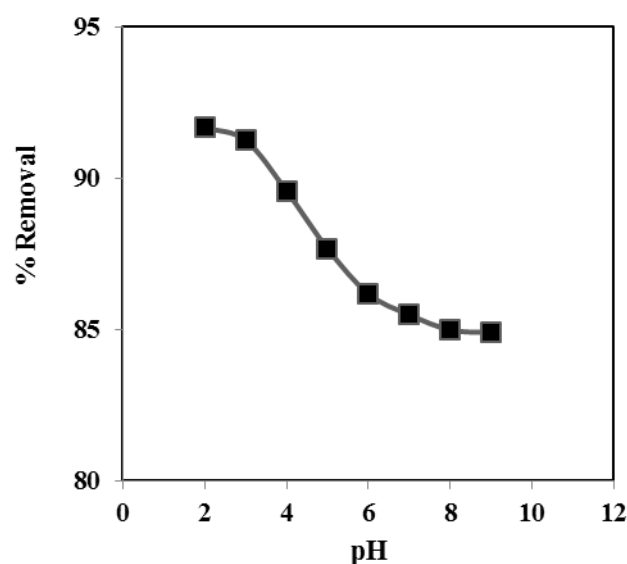
#### ۳-۴-۱ اثر pH توسط نانو کامپوزیت $SB/Fe_2O_3$

جهت بهینه سازی ، مقادیر ۰/۵ گرم از نانو کامپوزیت  $SB/Fe_2O_3$  با ۵۰ میلی لیتر از رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات با غلظت ۱۰ ppm در محلول هایی با محدوده pH های ۲ تا ۹ به مدت ۱ ساعت بر روی همزن مغناطیسی تماس داده شد. و پس از هم خوردن در زمان مشخص محلول صاف و محلول زیر صافی برای اندازه گیری مقدار رنگینه جذب نشده و شرایط جذب و آنالیز، مطابق با روش شرح داده در بخش ۲-۶ مورد آنالیز قرار گرفت. نتایج بدست آمده در جدول ۳-۱۰ و شکل ۳-۱۳ ارائه شد.

جدول (۳-۱۰) تاثیر pH بر مقدار جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات توسط نانو کامپوزیت

**SB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

pH		2	3	4	5	6	7	8	9
SB	%Removal	64.7	58.2	48.4	37.5	26.6	20.5	18.9	18.5
	l	6	9	7	7	2	1	7	9
SB/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%Removal	91.6	91.2	89.5	87.6	86.1	85.4	84.9	84.8
	l	7	4	7	6	7	8	8	9



شکل (۳-۱۴) تاثیر pH بر میزان جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات توسط نانو کامپوزیت SB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

بر همکنش بین جاذب و جذب شونده در محلول های آبی به دو طریق می تواند توسط pH تحت تاثیر قرار گیرد:

نخست: از آنجایی که رنگینه ها ترکیبات آلی آروماتیک پیچیده ای هستند و دارای گروه های عاملی مختلف و پیوندهای اشباع نشده می باشند، پتانسیل های یونشی مختلفی در pH های مختلف دارند که باعث می شود بار شبکه ای در مولکول های رنگینه وابسته به pH باشد.

دوم: سطح جاذب دارای گروه‌های عاملی متعددی نظیر هیدروکسیل، کربوکسیل و کربونیل در جزء سلولزی و لیگنین در جزء غیرسلولزی می باشد که موجب می شود بار شبکه ای روی جاذب نیز وابسته به pH باشد. بنابراین برهمکنش بین مولکولهای رنگینه و جاذب اساساً نتیجه ترکیب بارهای روی مولکول های رنگینه و سطح جاذب می باشد. در مورد رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات به عنوان رنگینه آنیونی ، نانو کامپوزیت SB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> در سطوح خود دارای بار مثبت متعددی می باشند. بار مثبت یون های آهن در نانو کامپوزیت SB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> در pH های اسیدی اصلی ترین جایگاه سطح جاذب برای جذب رنگینه می باشند که جذب آنیون های رنگینه را به دلیل جاذبه الکترواستاتیکی مطلوب تر می سازد که این می تواند مکانیسم اولیه جذب در مقادیر pH پایین باشد. بعلاوه کاهش pH محلول تعداد گروههای هیدرونیوم را افزایش خواهد داد که در نتیجه تعداد جایگاه های دارای بار مثبت افزایش یافته و جاذبه ی بین رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات و سطح جاذب قوی تر می گردد.

با توجه به درصد جذب محلول رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات توسط نانو کامپوزیت SB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و تفاله نیشکر در pH = ۲ با افزایش pH شیب جذب با شدت کمتری برای نانو کامپوزیت SB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> کاهش می یابد و این نشان دهنده این است که جاذب نانو کامپوزیت SB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> وابسته به pH نیست.

### ۲-۴-۳ بررسی اثر غلظت اولیه رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات روی جذب آن بوسیله نانو کامپوزیت SB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

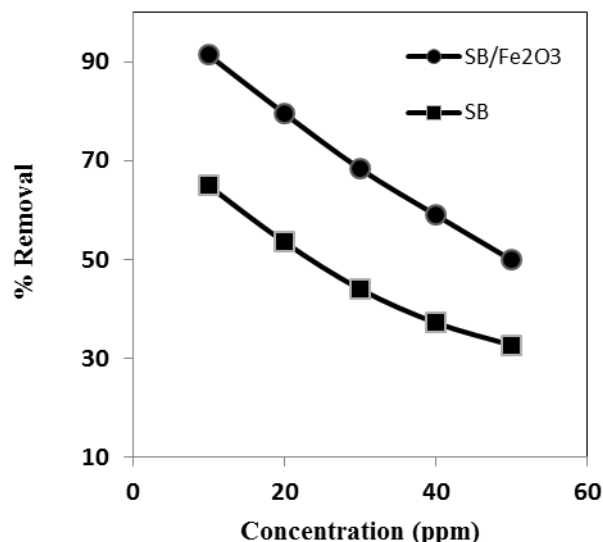
محلول هایی با غلظت های ۵۰-۱۰ ppm نسبت به رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات در pH بهینه تهیه شد. به ۵۰ میلی لیتر از این محلول ها مقادیر مشخصی از جاذب اضافه و به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. نتایج بدست آمده در جدول ۱۱-۳ و شکل ۳-۱۵ ارائه شده است.

جدول (۱۱-۳) اثر غلظت اولیه بر میزان جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات توسط نانو کامپوزیت

#### SB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Concentration(ppm)	10	20	30	40	50
SB/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %Removal		79.55	68.35	59.01	49.90
	91.39				

SB	%Removal	64.95	53.56	44.03	37.23	32.67
----	----------	-------	-------	-------	-------	-------



شکل (۳-۱۵) بررسی تغییرات غلظت اولیه رنگینه ریپوفلاوین سدیم فسفات توسط نانو کامپوزیت

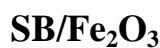


۳-۴-۳ اثر مقدار جاذب بر میزان جذب رنگینه ریپوفلاوین سدیم فسفات بوسیله نانو کامپوزیت

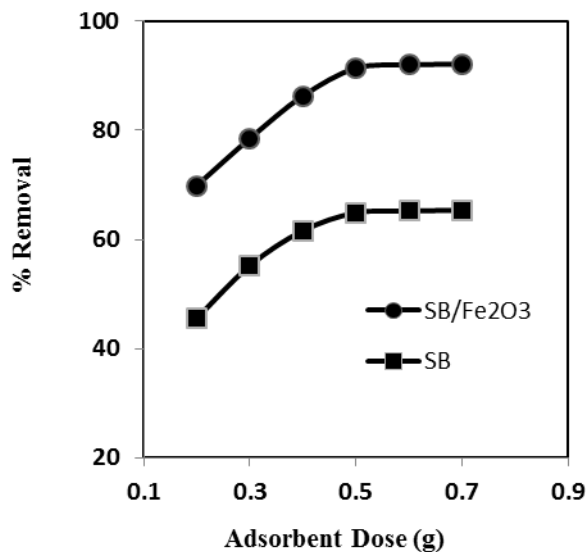


مطالعه اثر مقدار جاذب بر میزان حذف نانو کامپوزیت SB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> با مقادیر مختلف (۰/۲-۰/۷) در حجم مشخص در pH بهینه در دمای اتاق انجام شد و نتایج حاصله در جدول ۳-۱۲ خلاصه و در شکل ۳-۱۶ نمایش داده شده اند.

جدول (۳-۱۲) بررسی اثر مقدار جاذب بر میزان جذب رنگینه ریپوفلاوین سدیم فسفات توسط نانو کامپوزیت



Dosage(g)	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
SB/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %Removal	69.87	78.52	86.32	91.42	92	92.18
SB %Removal	45.50	55.20	61.60	64.90	65.20	65.40



شکل (۳-۱۶) اثر مقدار نانو کامپوزیت  $SB/Fe_2O_3$  بر مقدار جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات

با افزایش مقدار جاذب ، درصد جذب سطحی رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات افزایش می یابد که به دلیل افزایش جایگاه های جذبی موجود در سطح پوسته نانو کامپوزیت  $SB/Fe_2O_3$  در مقابل مقادیر ثابت مولکول های رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات می باشد. در واقع به دلیل افزایش مساحت سطح و در دسترس بودن جایگاههای جذبی زیاد در اثر افزایش مقدار جاذب می باشد. با توجه به جدول ۳-۱۲ بهترین مقدار جاذب ۰/۶ گرم می باشد.

### ۴-۴-۳ اثر زمان تماس بر میزان جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات بوسیله نانو کامپوزیت $SB/Fe_2O_3$

طبق تعریف، زمان تماس حداقل زمان لازم برای رسیدن به یک غلظت ثابت در محلول زیر صافی یا همان غلظت تعادلی می باشد. از آنجایی که پدیده جذب سطحی یک تعادل ترمودینامیکی است لذا فرایند جذب همواره در یک بازه زمانی به تعادل می رسد. در ای راستا ضروری است که زمان تماس جاذب و جذب شونده بهینه گردد بدین منظور آزمایش بررسی اثر زمان بر میزان جذب رنگینه در غلظت های مختلف ۱۰ ppm، ۱۵، ۲۰ با مقدار بهینه نانو جاذب و pH انجام شد. محلول ها صاف شده و در نهایت غلظت رنگینه باقی ماده از طریق اسپکتروفتومتری تعیین شد. نتایج در جداول ۳-۱۳ و ۳-۱۴ و شکل ۳-۱۷ آورده شده است.

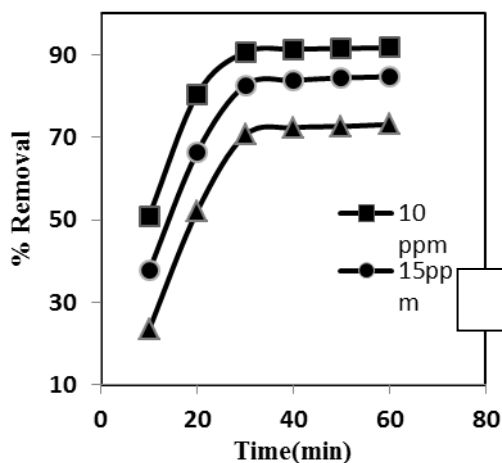
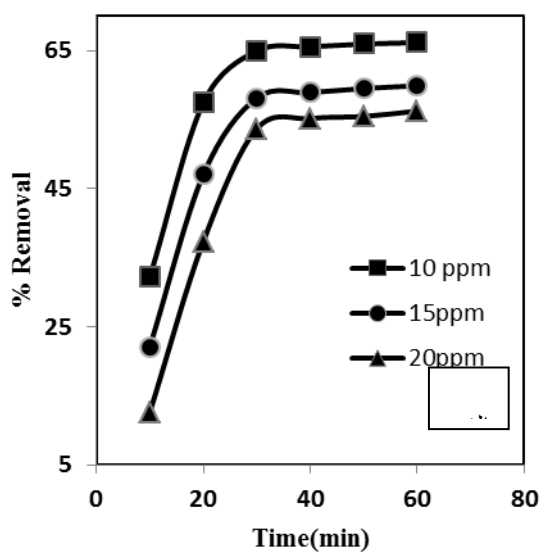


جدول (۳-۱۳) اثر زمان تماس بر جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات بوسیله تفاله نیشکر

Time(min)		10	20	30	40	50	60
%Removal	10ppm	32.18	57.43	64.95	65.54	64.95	66.14
%Removal	15ppm	22.08	47.03	58.12	58.91	59.50	59.90
%Removal	20ppm	12.57	37.33	53.66	55.16	55.45	56.24

جدول (۳-۱۴) اثر زمان تماس بر جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات بوسیله نانو کامپوزیت  $SB/Fe_2O_3$

Time(min)		10	20	30	40	50	60
%Removal	10ppm	50.99	80.50	90.69	91.39	91.58	91.78
%Removal	15ppm	37.62	66.44	82.67	83.86	84.46	84.75
%Removal	20ppm	23.47	52.18	70.59	72.38	72.67	73.17



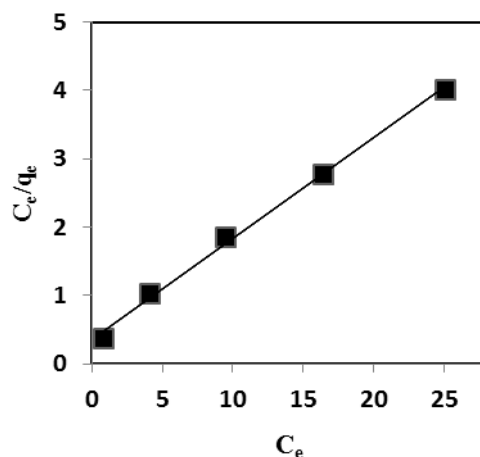
شکل (۳-۱۷) اثر زمان تماس بر جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات توسط (الف) تفاله نیشکر (ب) نانو

### کامپوزیت $SB/Fe_2O_3$

در اینجا مشاهده می شود که قسمت عمده جذب توسط نانو کامپوزیت  $SB/Fe_2O_3$  در ۲۰ دقیقه اول انجام می شود و پس از آن با افزایش زمان تماس تغییر چندانی در جذب رنگینه ریپوفلاوین سدیم فسفات مشاهده نمی شود. جذب سریع در آغاز زمان تماس به این دلیل است که مساحت سطح وسیعی برای جذب رنگینه در دسترس می باشد. در این مرحله جذب اساساً در سطح جاذب رخ می دهد. اما بعد از جذب سریع در آغاز، ظرفیت جاذب در سطح اشباع شده و فرآیند جذب با انتقال از جایگاههای بیرونی ذرات جاذب به جایگاه های درونی کنترل می شود که این باعث کند تر شدن جذب می شود.

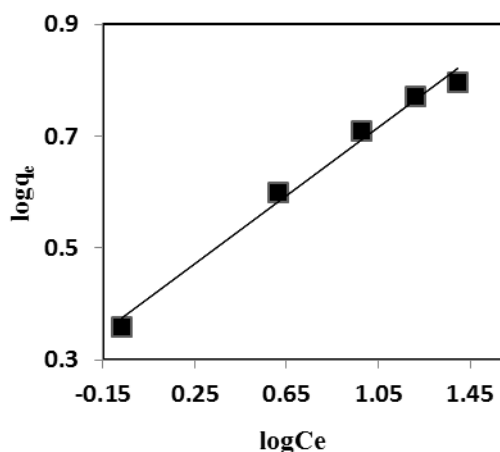
### ۳-۴-۵ بررسی ایزوترم های جذب رنگینه ریپوفلاوین سدیم فسفات بوسیله نانو کامپوزیت $SB/Fe_2O_3$

جهت بررسی فرآیند جذب به وجود یک رابطه کمی بین مقدار جذب شونده و سطح جاذب نیاز است. این رابطه های کمی معمولاً به صورت ایزوترم های جذبی بیان می شوند. بررسی الگوی جذب، ایزوترم های جذبی لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دابینین -راداشکویچ مورد مطالعه قرار گرفت که از همان نتایج آزمایش اثر غلظت استفاده شد و در شکل های این بخش آورده شده است.



شکل (۳-۱۸) ایزوترم خطی لانگمویر برای جذب رنگینه ریپوفلاوین سدیم فسفات بوسیله نانو کامپوزیت

### $SB/Fe_2O_3$



شکل (۳-۱۹) ایزوترم خطی فروندلیچ برای جذب رنگینه ربیوفلاوین سدیم فسفات بوسیله نانو کامپوزیت

### SB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

باتوجه به ایزوترم های خطی لانگمویر و فرندلیچ برای نانو کامپوزیت SB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> مشخص می شود که جذب مورد مطالعه توسط SB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> از ایزوترم لانگمویر تبعیت بیشتری دارد. پس جذب ربیوفلاوین سدیم فسفات بروی جاذب به صورت تک لایه ای بر روی سطوح همگن می باشد. مقادیر مربوط به پارامتر های این دو ایزوترم برای نانو کامپوزیت SB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> جدول ۳-۱۵ جمع آوری شده است.

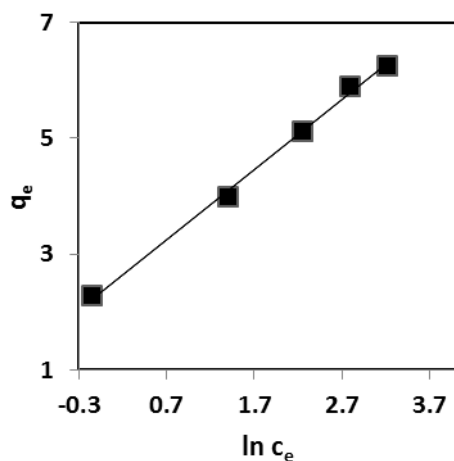
جدول (۳-۱۵) مقادیر مربوط به ثابت های لانگمویر و فروندلیچ برای جذب رنگینه

ربیوفلاوین سدیم فسفات بوسیله تفاله نیشکر و نانو کامپوزیت SB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Adsorbent	Langmuir				Freundlich		
	q <sub>m</sub>	b	R <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>f</sub>	n	R <sup>2</sup>
SB	4.945	0.129	0.426	0.9976	0.405	2.469	0.984
SB/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.77	0.40	0.197	0.9969	0.3049	3.279	0.987

به طوری که نتایج بدست آمد نشان می دهد مقدار n بین صفر تا ۱۰ می باشد و هرچه 1/n به صفر بیشتر نزدیک شود نشان دهنده سطوح ناهمگن بیشتر می باشد. برای جذب رنگینه مذکور توسط این جاذب کمیت بی بعد  $0 < R_L < 1$  محاسبه شده است.

برای بررسی بر هم کنش بین جاذب و جذب شونده از ایزوترم تمکین استفاده می شود.

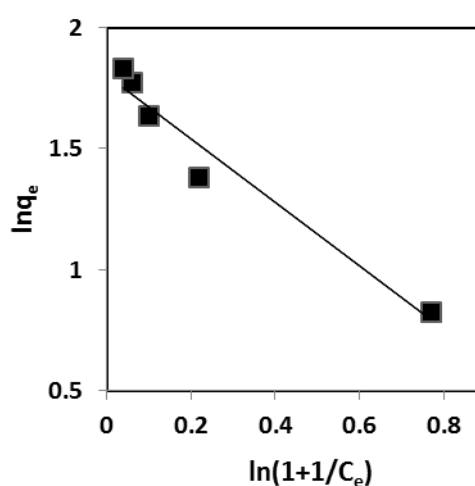


شکل (۳-۲۰) ایزوترم خطی تمکین برای جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات بوسیله نانو کامپوزیت

**SB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

جدول (۳-۱۶) مقادیر مربوط به ثابت های ایزوترم تمکین

Temkin isotherm			
	A(L g <sup>-1</sup> )	B	R <sup>2</sup>
SB	1.308	1.078	0.9997
SB/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.08	1.2054	0.9966



شکل (۳-۲۱) ایزوترم خطی دابینین - راداشکوچ برای جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات بوسیله نانو

**SB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> کامپوزیت**

مقدار انرژی آزاد جذب سطحی برای جاذب نانو کامپوزیت  $\text{SB/Fe}_2\text{O}_3$   $E = 2/16 \text{ kJ/mol}$  محاسبه شده است و مقدار آن کمتر از ۸ می باشد. نتیجه می شود ماهیت جذب سطحی ریبوفلاوین سدیم فسفات بر روی  $\text{SB/Fe}_2\text{O}_3$  جذب فیزیکی می باشد. ماهیت جذب سطحی رنگینه بر روی سطح دو جاذب فیزیکی می باشد.

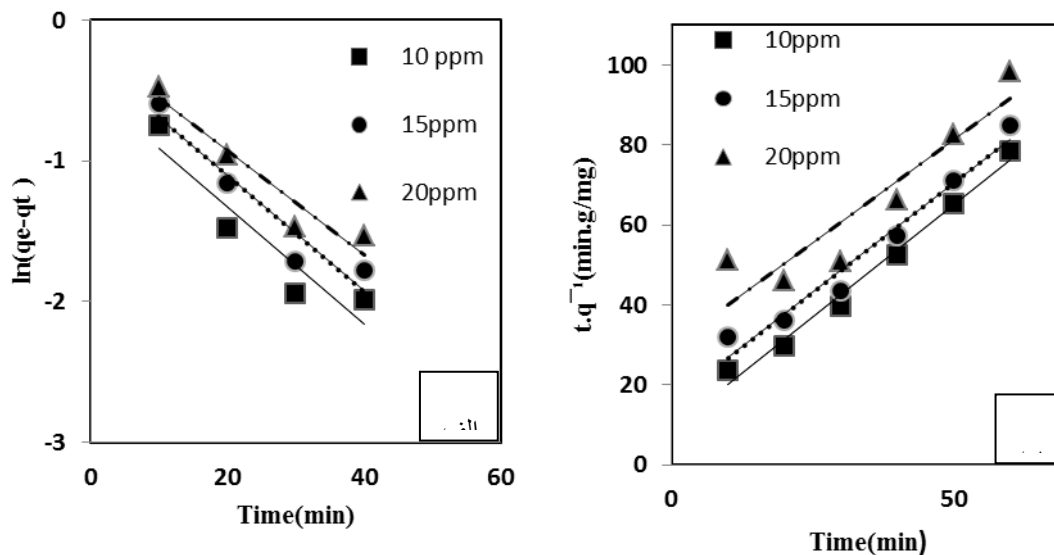
### ۳-۴-۶ بررسی سنتیک فرآیند جذب

سنتیک و تعادل دو فاکتور مهم در بررسی فرآیندهای جذب می باشند. برای محاسبه سنتیک فرآیند جذب از معادله سنتیک درجه اول و دوم استفاده می شود. و مقادیر محاسبه شده در جدول ۳-۱۷ و شکل ۳-۲۲ آورده شده است.

جدول (۳-۱۷) مقادیر مربوط به ثابت های سرعت شبه درجه یک و دو برای جذب

رنگینه ریبوفلاوین سدیم فسفات توسط نانو کامپوزیت  $\text{SB/Fe}_2\text{O}_3$

Initial dye Concn. (ppm)	Riboflavin -first-order rate equation			Riboflavin -second-order rate equation			$q_{e. \text{ exp}}$ (mg/g)
	$k_{ad}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$q_{e. \text{ cal}}$ (mg/g)	$R^2$	$k_{ad}$ ( $\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ )	$q_{e. \text{ cal}}$ (mg/g)	$R^2$	
10	0.0418	0.6109	0.8791	0.1443	0.887	0.9872	0.886
15	0.0412	0.7559	0.9162	0.0762	0.912	0.9666	0.905
20	0.037	0.8313	0.926	0.0358	0.968	0.8595	0.952



شکل (۳-۲۲) سنتیک جذب (الف) شبه درجه اول (ب) شبه درجه دوم برای جذب رنگینه ریپوفلاوین سدیم فسفات بوسیله نانو کامپوزیت  $\text{SB/Fe}_2\text{O}_3$

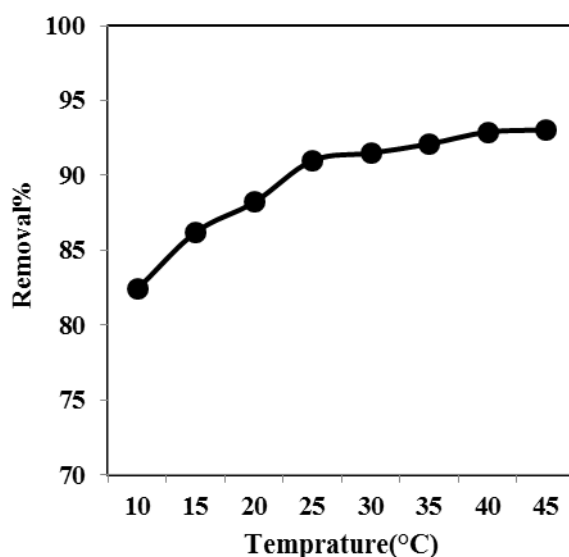
از مقایسه ضرایب همبستگی معادلات بالا و همچنین مقایسه ظرفیت جذب سطحی عملی و نظری مشخص می شود که میزان تبعیت تعادل جذب از سنتیک شبه درجه دوم بیشتر است.

### ۳-۴-۷ اثر دما بر میزان جذب رنگینه ریپوفلاوین سدیم فسفات بوسیله نانو کامپوزیت $\text{SB/Fe}_2\text{O}_3$

آزمایش اثر دما بر میزان حذف رنگینه ریپوفلاوین سدیم فسفات با محلول هایی از این رنگینه با غلظت و زمان تماس معین با مقدار بهینه از دو جاذب در pH بهینه در دماهای مختلف انجام شد و محلول های زیر صافی برای بررسی میزان رنگینه باقی مانده به کار گرفته شد که نتایج در جدول ۳-۱۸ و شکل ۳-۲۳ نشان داده شده است.

جدول (۳-۱۸) اثر دما بر مقدار جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات توسط نانو کامپوزیت  $\text{SB/Fe}_2\text{O}_3$

Temperature (°C)	10	15	20	25	30	35	40	45
SB/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %Removal	82.4	86.2	88.2	90.9	91.4	92.1	92.9	93.0
	0	0	0	9	9	0	0	3



شکل (۳-۲۳) اثر دما بر مقدار جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات توسط نانو کامپوزیت  $\text{SB/Fe}_2\text{O}_3$

### ۳-۴-۸ مطالعه ترمودینامیکی جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات بوسیله نانو کامپوزیت $\text{SB/Fe}_2\text{O}_3$

یکی از فاکتورهای مهم برای بررسی خود به خودی بودن فرآیند ضروری می باشد. برای تعیین این فاکتورهای اساسی ترمودینامیکی از نتایج آزمایش اثر دما بر میزان حذف رنگینه استفاده شد و از طریق رسم نمودار  $\ln K_c$  در مقابل عکس دما (نمودار وانتروف) و از روی شیب و عرض از مبدا، پارامترهای ترمودینامیکی تغییر آنتالپی و تغییر آنتروپی را به دست آورد. تغییرات انرژی آزاد گیبس استاندارد ( $\Delta G^\circ$ ) معیاری برای خود به خودی بودن یک واکنش شیمیایی است. و هر چه قدر مقدار عددی  $\Delta G^\circ$  منفی تر باشد نشان می دهد که فرآیند جذب خود به خودی تر است.

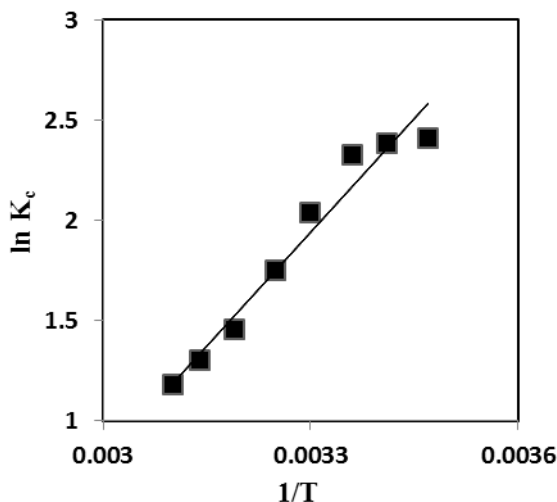
جدول (۳-۱۹) پارامترهای ترمودینامیکی برای جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات بوسیله نانو کامپوزیت

**SB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Modified SB/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
Temperature (K)	K <sub>c</sub>	G°Δ (kJ/mol)	H°Δ (kJ/mol)	S°Δ (J/K.mol)
283	11.17	-5.67	31.26	130.52
288	10.88	-5.715	31.26	128.38
293	10.22	-5.663	31.26	126.02
298	7.70	-5.058	31.26	121.87
303	5.78	-4.419	31.26	117.75
308	4.29	-3.728	31.26	113.60
313	3.68	-3.387	31.26	110.69
318	3.26	-3.125	31.26	108.13



انرژی آزاد گیبس ( $G^\circ \Delta$ ) در جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات بوسیله نانو کامپوزیت  $SB/Fe_2O_3$  منفی تر از تفاله نیشکر می باشد و این نشان دهنده این است که جذب این رنگینه با نانو کامپوزیت خود به خودی تر از تفاله نیشکر است.



شکل (۳-۲۴) نمودار وانتروف برای جذب رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات بوسیله نانو کامپوزیت

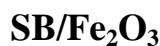


### ۳-۵ بررسی عوامل موثر در میزان جذب رنگینه سان ست یلو توسط تفاله نیشکر

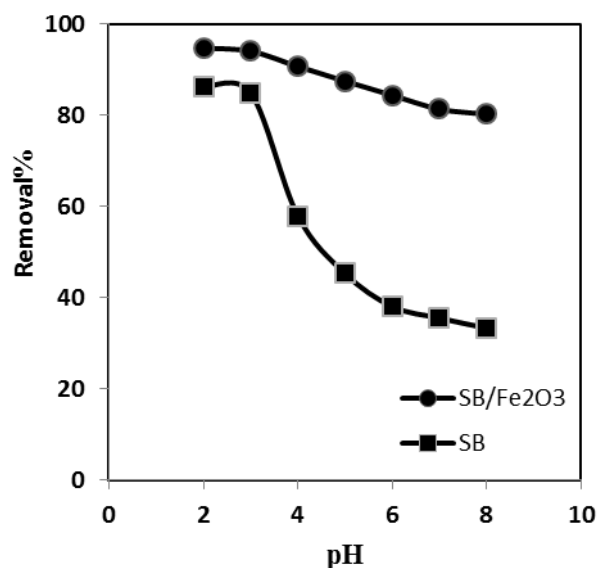
#### ۳-۵-۱ اثر pH توسط تفاله نیشکر و نانو کامپوزیت $SB/Fe_2O_3$

برای بهینه کردن این پارامتر، محلول هایی از رنگینه سان ست یلو با غلظت مشخص در pH های مختلف (۸ تا ۱) تهیه شد. محلول زیر صافی برای اندازه گیری مقدار رنگینه جذب مورد آنالیز قرار گرفت. نتایج بدست آمده در جدول ۳-۲۰ و شکل ۳-۲۵ ارائه شد.

جدول (۳-۲۰) تاثیر pH بر مقدار جذب رنگینه سان ست یلو توسط تفاله نیشکر و نانو کامپوزیت



pH		2	3	4	5	6	7	8
SB	%Removal	86.21	84.96	57.97	45.36	38.11	35.57	33.38
$SB/Fe_2O_3$	%Removal	94.79	94.06	90.73	87.51	84.41	81.37	80.28



شکل (۳-۲۵) تاثیر pH بر میزان جذب رنگینه سان ست یلو توسط تفاله نیشکر و نانو کامپوزیت SB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

اثبات شده که رنگینه های یونی در اثر حل شدن، گروه های رنگی کاتیونی-آنیونی را به داخل محلول آزاد می کنند. جذب این گروه های رنگی باردار بر روی سطح جاذب، اساساً به وسیله بار موجود بر سطح جاذب که خود وابسته به pH محلول است، تحت تاثیر قرار می گیرد. رنگینه سان ست یلو یک رنگینه ی اسیدی است. در محلول آبی، تولید آنیون می کند. با کاهش pH، سطح جاذب پروتونه شده و در نتیجه جذب رنگینه اسیدی (آنیونی) افزایش می یابد، در صورتی که در محیط های بازی رنگینه ی آنیونی به دلیل افزایش دانسیته بار منفی در سطح جاذب، میزان جذب کاهش می یابد. همچنین تشکیل پیوند هیدروژنی بین رنگینه سان ست یلو و گروه های هیدروکسیل فعالی که در واحد سازنده تفاله نیشکر وجود دارد یکی از عوامل مهم جذب این رنگینه توسط آن می باشد. در pH = 1، گروه های هیدروکسیل متعددی که در واحدهای سازنده دو جاذب زیستی وجود دارند به طور قوی هیدراته شده و قادر به برقراری پیوند هیدروژنی با مولکول رنگینه نمی باشند لذا میزان جذب در محیط اسیدی قوی کاهش می یابد. لازم به توضیح است که بطور کلی مواد طبیعی در محیط های اسیدی و قلیایی قوی ناپایدار هستند.

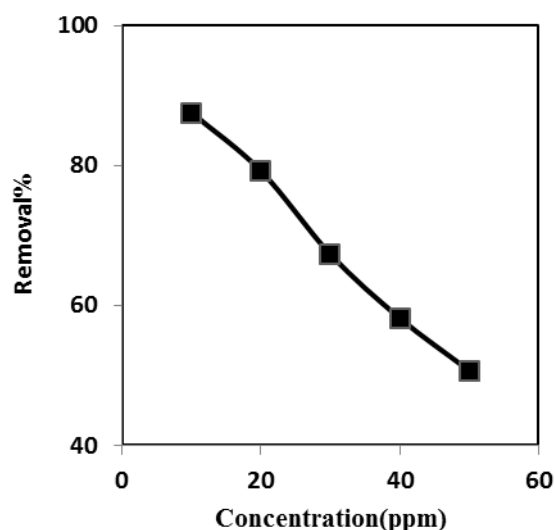
درصد جذب محلول رنگینه سان ست یلو توسط نانو کامپوزیت SB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و تفاله نیشکر در pH = 2 به ترتیب ۹۴/۷۹٪ و ۸۶/۲۱٪ می باشد. با افزایش pH شیب جذب با شدت کمتری برای نانو کامپوزیت SB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> کاهش می یابد و این نشان دهنده این است که جاذب وابستگی کمتری به pH دارد.

۲-۵-۳ بررسی اثر غلظت اولیه رنگینه سان ست یلو روی جذب آن بوسیله پوسته برنج اصلاح شده و تفاله نیشکر

محلول هایی با غلظت های ۱۰-۵۰ ppm نسبت به سان ست یلو در pH بهینه تهیه شد و پس از انجام آزمایش در شرایط مشخص نتایج بدست آمده در جدول ۲۱-۳ و شکل ۲۶-۳ ارائه شده است.

جدول (۲۱-۳) اثر غلظت اولیه بر میزان جذب رنگینه سان ست یلو توسط تفاله نیشکر

Concentration(ppm)		10	20	30	40	50
SB	%Removal	87.53	79.20	67.31	58.18	50.69



شکل (۲۶-۳) بررسی تغییرات غلظت اولیه رنگینه سان ست یلو بر روی میزان جذب توسط تفاله نیشکر

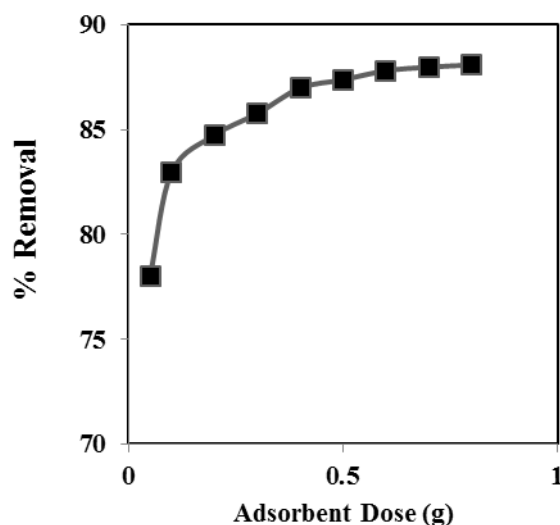
همانطور که در شکل ۲۶-۳ مشاهده می شود با افزایش غلظت رنگینه درصد حذف کاهش می یابد. که این به دلیل کاهش مقرهای جذبی در اثر اشباع شدن سایت های جذبی می باشد که خود باعث کاهش نسبت سطح جاذب به جذب شونده می شود بنابراین بهترین غلظت اولیه ۱۰ ppm انتخاب شد.

### ۳-۵-۳ اثر مقدار جاذب بر میزان جذب رنگینه سان ست یلو بوسیله تفاله نیشکر

مطالعه اثر مقدار جاذب بر میزان حذف رنگینه با مقادیر مختلف در حجم مشخص در pH بهینه در دمای اتاق انجام شد و نتایج حاصله در جدول ۲۲-۳ شکل ۲۷-۳ نمایش داده شده اند.

جدول (۲۲-۳) بررسی اثر مقدار جاذب بر میزان جذب رنگینه سان ست یلو توسط تفاله نیشکر

Dosage(g )	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8
%Removal	78.0	82.9	84.7	85.7	86.9	87.3	87.8	87.9	88.0
SB	2	5	3	6	8	7	0	8	8



شکل (۲۷-۳) اثر مقدار پوسته برنج اصلاح شده و تفاله نیشکر بر مقدار جذب رنگینه سان ست یلو

با توجه به اینکه یکی از عوامل مهم در جذب سطحی جذب شونده توسط جاذب، داشتن مساحت سطح زیاد می باشد به طوری که با افزایش مساحت سطح، تعداد مفرهای جذبی افزایش یافته و در نتیجه میزان جذب جذب شونده توسط جاذب افزایش می یابد اگر چه نتایج شکل ۲۵-۳ یک روند صعودی را برای میزان رنگینه جذب شده متناسب با افزایش میزان جاذب نشان می دهد، بررسی دقیق این شکل حاکی از آن است که با

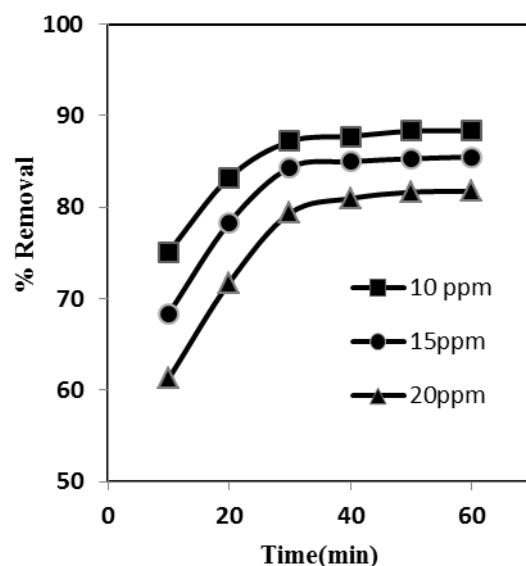
افزایش مقدار جاذب تفاله نیشکر تا ۰/۵ گرم میزان جذب رنگینه سان ست یلو جذب شده با شیب تندتری افزایش یافته است. بر این اساس این مقدار برای جاذب به عنوان مقدار بهینه در سایر آزمایشات به کار گرفته شد.

### ۳-۵-۴ اثر زمان تماس بر میزان جذب رنگینه سان ست یلو بوسیله تفاله نیشکر

طبق تعریف، زمان تماس، حداقل زمان لازم برای رسیدن به یک غلظت ثابت در محلول زیر صافی یا همان غلظت تعادلی می باشد. از آنجایی که پدیده جذب سطحی یک تعادل ترمودینامیکی است لذا فرآیند جذب همواره در یک بازه ی زمانی به تعادل می رسد. در این راستا ضروری است که زمان تماس جاذب و جذب شونده بهینه گردد بدین منظور، آزمایش اثر تماس در شرایط بهینه انجام شد و نتایج آزمایشات انجام شده در جدول ۳-۳ و شکل ۳-۲۸ ارائه شده است.

جدول (۳-۳) اثر زمان تماس بر جذب رنگینه سان ست یلو بوسیله تفاله نیشکر

Time(min)		10	20	30	40	50	60
%Removal	10ppm	75.11	83.23	87.18	87.73	88.30	88.32
%Removal	15ppm	68.36	78.29	84.32	84.94	85.29	85.48
%Removal	20ppm	61.24	71.74	79.33	80.94	81.64	81.71

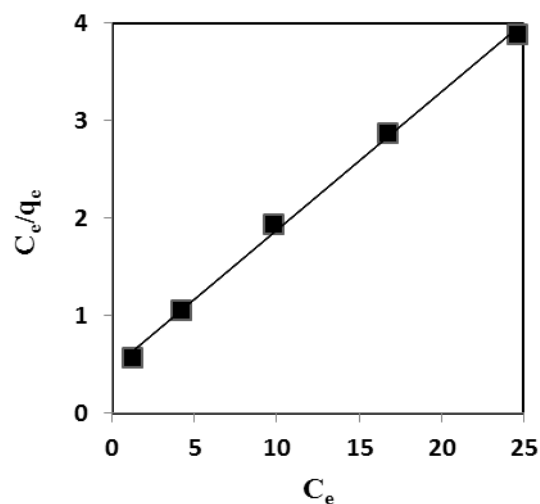


شکل (۳-۲۸) اثر زمان تماس بر جذب رنگینه سان ست یلو توسط تفاله نیشکر

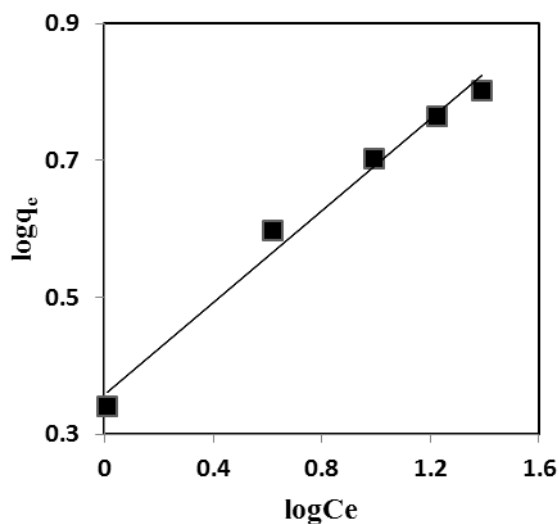
مقدار جذب رنگینه روی جاذب در مراحل اولیه سریعاً افزایش می یابد اما در مراحل و زمان های بالاتر میزان جذب و شدت آن کم می شود تا اینکه تعادل برقرار شود. دلیل این پدیده به بالا بودن میزان دسترسی جاذب به جذب شونده و افزایش سطح تماس مربوط می شود. پس از زمان ۵۰ دقیقه برای تفاله نیشکر تقریباً میزان حذف رنگینه با افزایش زمان تغییری نمی کند.

### ۳-۵-۵ بررسی ایزوترم های جذب رنگینه سان ست یلو بر روی تفاله نیشکر

جهت بررسی فرآیند جذب به وجود یک رابطه کمی بین مقدار جذب شونده و سطح جاذب نیاز است. این رابطه های کمی معمولاً به صورت ایزوترم های جذبی بیان می شوند. با استفاده از نتایج حاصل از اثر غلظت، ایزوترم های جذبی لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دابینین - راداشکویچ مورد مطالعه قرار گرفت. که با استفاده از نتایج حاصل از بخش اثر غلظت این ایزوترم ها محاسبه شد و در شکل های این بخش ارائه گردید.



شکل (۲۹-۳) ایزوترم خطی لانگمویر برای جذب رنگینه سان ست یلو توسط نیشکر



شکل (۳۰-۳) ایزوترم خطی فروندلیچ برای جذب رنگینه سان ست یلو توسط تفاله نیشکر

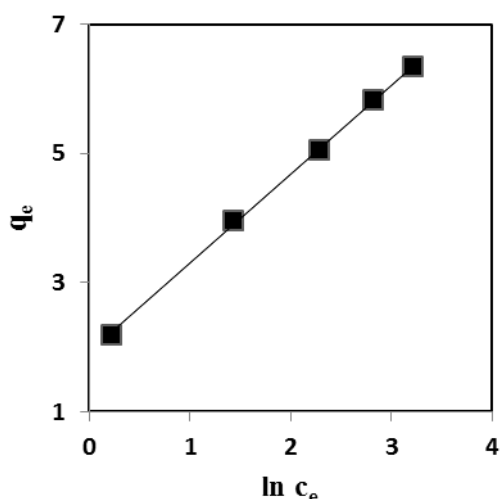
باتوجه به ایزوترم های خطی لانگمویر و فروندلیچ برای جذب مشخص می شود که جذب مورد مطالعه برای تفاله نیشکر از لانگمویر تبعیت بیشتری دارد که نشان دهنده جذب تک لایه ای بر روی سطوح همگن است. مقادیر مربوط به پارامتر های این دو ایزوترم برای تفاله نیشکر در جدول ۳-۲۴ جمع آوری شده است.

جدول (۳-۲۴) مقادیر مربوط به ثابت های لانگمویر و فروندلیچ برای جذب رنگینه سان ست یلو

Adsorbent	Langmuir				Freundlich		
	$q_m$	$b$	$R_L$	$R^2$	$K_f$	$n$	$R^2$
SB	7.092	0.303	0.245	0.997	0.3342	2.99	0.9842

به طوری که نتایج بدست آمد نشان می دهد مقدار  $n$  بین ۱ تا ۱۰ بوده و مشخصه اصلی ایزوترم لانگمویر داشتن فاکتور جداسازی بدون بعد  $R_L$  است. برای جذب رنگینه مذکور، کمیت بی بعد  $0 < R_L < 1$  محاسبه شده است که هرچه  $R_L$  به سمت صفر میل کند جذب سطحی برگشت ناپذیر و جذب مطلوب است.

برای بررسی بر هم کنش بین جاذب و جذب شونده از ایزوترم تمکین استفاده می شود

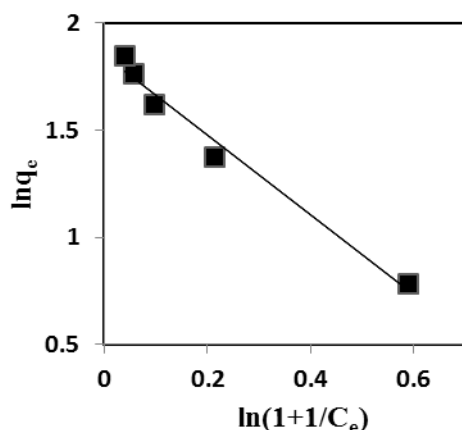


شکل (۳-۳۱) ایزوترم خطی تمکین برای جذب رنگینه سان ست یلو به وسیله تفاله نیشکر

جدول (۳-۲۵) مقادیر مربوط به ثابت های ایزوترم تمکین

Temkin isotherm			
	$A(L g^{-1})$	$B$	$R^2$
SB	2.628	1.52	0.998





شکل (۳-۳۲) ایزوترم خطی دابینین - راداشکویچ برای جذب رنگینه ست یلو بر روی تفاله نیشکر

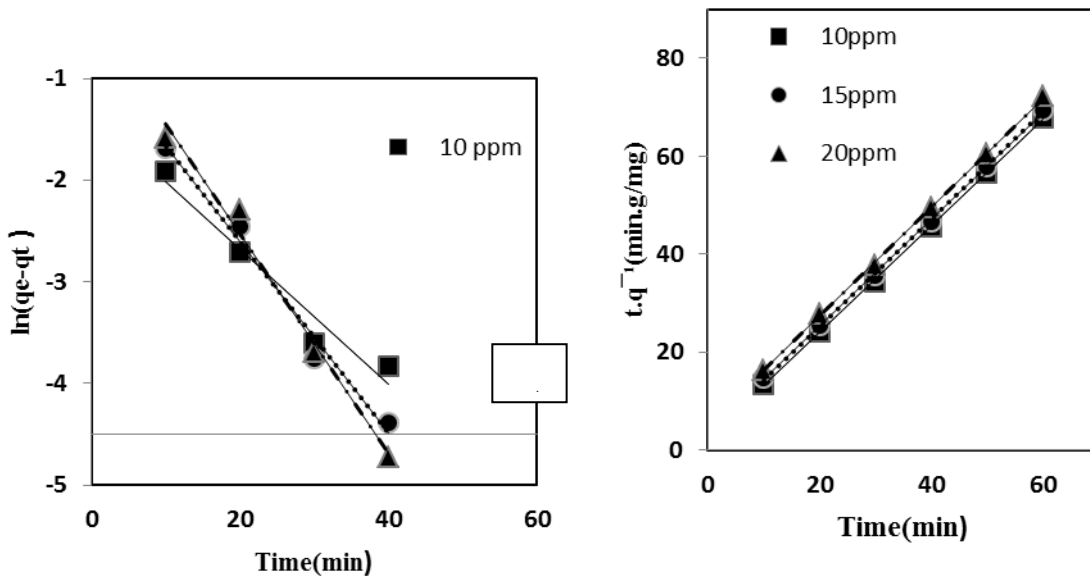
با توجه به مقدار انرژی آزاد جذب سطحی کمتر از ۸ می باشد نتیجه می شود ماهیت جذب سطحی رنگینه سان ست یلو بر روی تفاله نیشکر، جذب فیزیکی می باشد.

### ۳-۵-۶ بررسی سنتیک فرآیند جذب

سنتیک و تعادل دو فاکتور مهم در بررسی فرآیندهای جذب می باشند. برای محاسبه سنتیک فرآیند جذب از معادله سنتیک درجه اول و دوم استفاده می شود. نتایج در جداول ۳-۲۶ آورده شده است. در ضمن میزان ظرفیت جذب سطحی نظری  $(q_e)$ ،  $K_1$  و  $K_2$  نیز در این جداول ارائه شد.

جدول (۳-۲۶) مقادیر مربوط به ثابت های سرعت شبه درجه یک و دو برای جذب رنگینه سان ست یلو توسط تفاله نیشکر

Initial dye Concn. (ppm)	Pseudo-first-order rate equation			Pseudo-second-order rate equation			$q_{e. exp}$ (mg/g)
	$k_{ad}$ ( $min^{-1}$ )	$q_{e.cal}$ (mg/g)	$R^2$	$k_{ad}$ ( $g\ mg^{-1}\ min^{-1}$ )	$q_{e.cal}$ (mg/g)	$R^2$	
10	0.0665	0.2592	0.952	0.5644	0.916	0.999	0.915
15	0.0939	0.4841	0.983	0.3511	0.915	0.999	0.913
20	0.1082	0.6932	0.986	0.2398	0.900	0.999	0.893



شکل (۳-۳۳) سنتیک (الف) شبه درجه اول (ب) شبه درجه دوم برای جذب رنگینه سان ست یلو توسط تفاله نیشکر

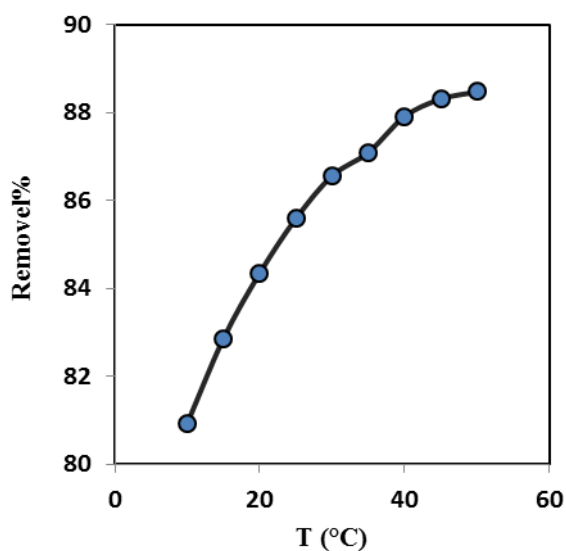
از مقایسه ضرایب همبستگی معادلات بالا و همچنین مقایسه ظرفیت جذب سطحی عملی و نظری مشخص می شود که میزان تبعیت تعادل جذب بوسیله جاذب تفاله نیشکر از سنتیک شبه درجه دوم بیشتر است.

### ۳-۵-۷ اثر دما بر میزان جذب رنگینه سان ست یلو توسط تفاله نیشکر

آزمایش اثر دما بر میزان حذف رنگینه سان ست یلو با محلول هایی از این رنگینه با غلظت و زمان تماس معین با مقدار بهینه از دو جاذب در pH بهینه در دماهای مختلف انجام شد و محلول های زیر صافی برای بررسی میزان رنگینه باقی مانده به کار گرفته شد که نتایج در جدول ۳-۲۶ نشان داده شده است.

جدول (۳-۲۷) اثر دما بر مقدار جذب رنگینه سان ست یلو توسط پوسته برنج اصلاح شده و تفاله نیشکر

Temprature (°C)	10	15	20	25	30	35	40	45	50
S %Remova	80.9	82.8	84.3	85.5	86.5	87.0	87.9	88.3	88.4
B l	4	6	5	9	6	9	1	0	8



شکل (۳-۳۴) اثر دما بر مقدار جذب رنگینه سان ست یلو توسط پوسته تفاله نیشکر

با توجه به شکل ۳-۳۴ با افزایش دما میزان جذب رنگینه بیشتر می شود که این دلیلی بر گرماگیر بودن جذب این رنگینه است.

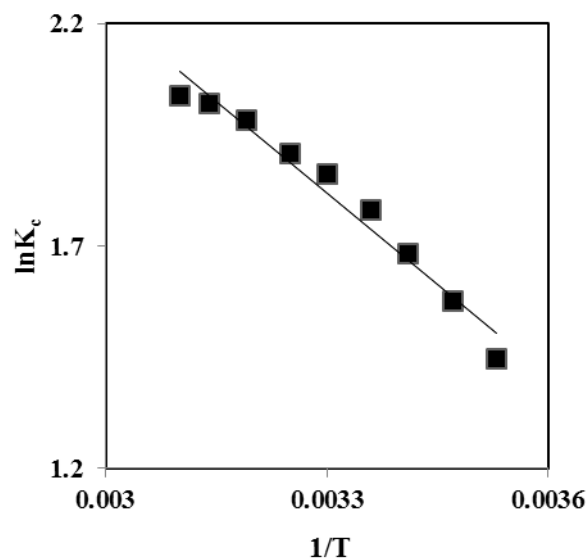
### ۳-۵-۸ مطالعه ترمودینامیکی جذب رنگینه سان ست یلو به وسیله پوسته برنج اصلاح شده و تفاله نیشکر

یکی از فاکتور های مهم برای بررسی میزان جذب جذب شونده روی جاذب، تعیین پارامتر های ترمودینامیکی مثل  $\Delta H^\circ$ ،  $\Delta S^\circ$  و  $\Delta G^\circ$  فرآیند می باشند. برای تعیین این فاکتور های اساسی ترمودینامیکی

از نتایج آزمایش اثر دما استفاده شد و از طریق رسم نمودار  $\ln K_c$  در مقابل عکس دما (نمودار وانتهوف) و از روی شیب و عرض از مبدا، پارامترهای ترمودینامیکی تغییر آنتالپی و تغییر آنتروپی را به دست آورد.

جدول (۳-۲۸) پارامترهای ترمودینامیکی برای جذب رنگینه سان ست یلو بوسیله تفاله نیشکر

Modified SB				
Temperature (K)	$K_c$	$G^\circ\Delta$ (kJ/mol)	$H^\circ\Delta$ (kJ/mol)	$S^\circ\Delta$ (J/K.mol)
283	4.25	-3.403	11.36	52.16
288	4.83	-3.77315	11.36	52.55
293	5.39	-4.103	11.36	52.78
298	5.94	-4.414	11.36	52.93
303	6.44	-4.692	11.36	52.98
308	6.75	-4.888	11.36	52.75
313	7.27	-5.163	11.36	52.79
318	7.55	-5.344	11.36	52.53
323	7.67	-5.472	11.36	52.11



شکل (۳-۳۵) نمودار وانتالپ برای جذب سان ست یلو توسط تفاله نیشکر

داده های جدول ۳-۲۸ نشان می دهند که مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی جذب سطحی رنگینه سان ست یلو  $\Delta H^\circ$ ،  $\Delta S^\circ$  به ترتیب از روی شیب و عرض از مبدا معادله وانتالپ استخراج شد و نشان می دهند که جذب این رنگینه بر روی دو جاذب مد نظر فرآیندی گرماگیر و با افزایش آنتروپی همراه است. همچنین مقادیر منفی انرژی آزاد گیبس در دماهای مختلف نشان می دهد که جذب سان ست یلو توسط تفاله نیشکر خود به خودی است و افزایش دما برای جذب این رنگینه مناسب می باشد. عامل منفی تر شدن  $\Delta G^\circ$  و نیروی پیش برنده این فرآیند را می توان به مثبت بودن  $\Delta S^\circ$  در دماهای مختلف نسبت داد.

در این پروژه اثر پارامترهای مهمی همچون pH، غلظت اولیه رنگینه، مقدار جاذب، اثر دما و زمان تماس در سیستم ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نتایج بدست آمده، جذب دو رنگینه ریوفلاوین سدیم فسفات و سان ست یلو توسط جاذب تفاله نیشکر وابسته به pH محیط بوده ولی توسط جاذب نانو کامپوزیت SB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> وابسته به pH محیط نیست. در مورد رنگینه های آنیونی، دلیل کاهش میزان جذب در pH های

بالا را می توان این طور توجیه کرد که در شرایط قلیایی سطح جاذب بدلیل حضور یونهای OH<sup>-</sup> منفی تر شده و جاذبه الکترواستاتیک بین جاذب و جذب شونده (رنگینه آنیونی) کاهش می یابد، در حالیکه در شرایط

اسیدی و درصد جذب بدلیل حضور بیشتر یونهای H<sup>+</sup> در سطح جاذب و متناسب با آن افزایش جاذبه الکترواستاتیکی، افزایش می یابد. رنگینه های آنیونی در pH=۲ بیشترین درصد حذف را داشتند. علاوه بر آن نتایج نشان دادند که درصد حذف رنگینه بوسیله تمامی جاذب ها با افزایش غلظت اولیه و کاهش مقدار جاذب کاهش می یابد. طبق بررسی های که برای تعیین زمان مناسب تماس انجام شده همواره به در نظر گرفتن مقدار یکسانی از جاذب برای همه رنگینه ها حذف رنگینه بوسیله نانو کامپوزیت SB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> در مدت زمان کمتری نسبت به تفاله نیشکر انجام شد و بررسی اثر دما برای دو رنگینه آنیونی نشان داد که با افزایش دما میزان جذب بیشتر می شود که نشان دهنده گرما گیر بودن فرآیند است. در بررسی سنتیک حذف رنگینه آنیونی با هر دو جاذب، نتایج پیروی از سنتیک شبه درجه دوم را نشان داد.

در بررسی ایزوترم های جذب سطحی فرآیند جذب ریوفلاوین سدیم فسفات بر روی دو جاذب و رنگینه سان ست یلو با تفاله نیشکر از ایزوترم لانگمویر تبعیت کرده و نشان دهنده جذب تک لایه ای بر روی سطوح همگن و ایده آل بودن ایزوترم جذبی است. مقدار انرژی به دست آمده از ایزوترم دابینین - راداشکوچ نشان دهنده این است که فرآیند جذب سطحی برای تمامی رنگینه ها از نوع فیزیکی می باشد.

با بررسی پارامتر ترمودینامیکی انرژی آزاد گیبس برای تمامی رنگینه ها بر روی دو جاذب، خود به خودی بودن عملیات جذب سطحی را نشان می دهد. تغییرات آنتالپی و آنتروپی برای دو رنگینه آنیونی مثبت بوده که این عامل سبب می شود تا فرآیند جذب در دماهای بالا خود بخودی شود. در نهایت با توجه به بالا بودن درصد حذف این رنگینه ها توسط نانو کامپوزیت SB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و تفاله نیشکر استفاده از دو جاذب می تواند به عنوان روشی کم هزینه و مقرون به صرفه از نظر تجاری و دوستدار طبیعت بسیار مناسب است.

### ۷-۳ پیشنهاد برای کارهای آینده

- سنتز سایر اکسید های فلزی (مانند آهن، اکسید تیتانیوم و...) و نانو کامپوزیت های آن برای حذف رنگینه ها از آب و فاضلاب.
- استفاده از تفاله نیشکر و نانو کامپوزیت  $SB/Fe_2O_3$  برای حذف سایر رنگینه های آنیونی از آب و فاضلاب.
- بررسی کاهش COD و BOD فاضلاب با استفاده از فیلتر های حاوی نانو کامپوزیت  $SB/Fe_2O_3$  و تفاله نیشکر.
- اصلاح سطح جاذب ها با ترکیباتی مانند کلریک اسید، سدیم هیدروکسید، سورفکتانت، فرمالدئید و ... به منظور افزایش میزان جذب رنگینه های موجود در پساب کارخانجات دارویی، غذایی و نساجی.
- بررسی حذف مخلوط رنگینه ها و توجه به اندرکنش واکنش بین چند رنگینه و سطح جاذب و تاثیر آنها بر جذب.
- اصلاح جاذبهای دیگر (با منشأ طبیعی، کشاورزی و صنعتی، زیستی و ...) به منظور افزایش میزان جذب رنگینه ها.

[۱] م. چالکش. اصول تصفیه آب، انتشارات ارکان (۱۳۸۶).

[۲] Dalvand A, Gholami M, Joneidi A, Mahmoodi NM. Investigation of Electrochemical Coagulation Process Efficiency for Removal of Reactive Red 198 from Colored Wastewater. *Journal of Color Science and Technology* 3 (2009) 97-105.

[۳] C. Zhu, L. Wang, L. Kong, X. Yang, L. Wang, S. Zheng, F. Chen, F. Maizhi, H. Zong. Photocatalytic degradation of azo dyes by supported TiO<sub>2</sub> + UV in aqueous solution. *Chemosphere* 41(2000) 303-309.

[۴] S. V. Mohan, C. N. Roa, K. K. Prasad, J. Karthikeyan. Treatment of simulated reactive yellow 22 (azo) dye effluents using *Spirogyra* species *Waste Manage.* 22 (2002) 575-582.

[۵] Mezohegyi G, et al. 10<sup>th</sup> international conference on environmental science and technology (2007) Cos island.

[۶] V.K. Gupta, S. Sharma, Removal of Cadmium and Zinc from Aqueous Solutions using Red Mud, *Environmental Science and Technology*. 36 (2002) 3612.

[۷] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*. 77 (2001) 247.

[۸] N. Daneshvar, A. Oladegaragoze, N. Djafarzadeh, Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: An investigation of the effect of operational parameters. *Journal of Hazardous Materials*. 129 (2006) 116-122.

[۹] Meric S, H. Selcuk, V. Belgiorno, Acute toxicity removal in textile finishing wastewater by Fenton's oxidation, ozone and coagulation–flocculation processes. *Water Research*. 39 (2005) 1137-1147.



[۱۰] W. Sye, Applications of chitosan beads and porous crab shell powder combined with solid-phase micro extraction for detection and the removal of colour from textile wastewater. Carbohydrate Polymers. 72 (2008) 550-556.

[۱۱] S. Kang, Oxidation and Coagulation of Textile Wastewater by the Fenton Process. Chemosphere. 46 (2002) 926-928.

[۱۲] K. TH, C. Park, S. EB, S. Kim, Decolorization of disperse and reactive dyes by continuous electrocoagulation process. Desalination. 150 (2002) 165-175.

[۱۳] V. Prigione, G. Varese, L. Casieri, V. Marchisio, Biosorption of simulated dyed effluents by inactivated fungal biomasses. Bioresource Technology. 99 (2008) 3559-3567.

[۱۴] Y. S. HO, G. Macky, The sorption of lead(II) ions on peat. water Research. 33 (1999) 578-584.

[۱۵] V.K. Gupta, Suhas, Application of low-cost adsorbents for dye removal. Environmental Management. 90 (2009) 2313.

[۱۶] آبراهات، ای. ان. رنگینه ها و واسطه های آنها، ترجمه محسن حاجی شریفی، مرکز نشر دانشگاهی، ۱۳۶۹.

[۱۷] Iqbal, M. Textile Dyes, Rahber Publisher, Karachi. Chapter 1 (2008) 1-6.

[۱۸] A. Duff, D. Hodgson, A Simple High Efficiency Solar Water Purification System. Solar Energy. 79 (2005) 25-32.

[۱۹] K. Hunger. Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications, Wiley-VCH, Weinheim; Cambridge, (2003).

[۲۰] <http://www.commonchemistry.org>.

[۲۱] <http://www.Wikipedia.org/Wiki/Malachitgreen>.

[۲۲] <http://www.usatoday.com/money/industries/food>

[۲۳] A. Raducan, A. Olteanu, M. Puiu, D. Oancea, Influence of surfactants on the fading of malachite green. Central European Journal of Chemistry. 6 (2008) 1895-1066.

[۲۴] <http://www.merck.com>

[۲۵] [http://www.fda.gov/downloads/Food/Guidance Compliance Regulatory Information.](http://www.fda.gov/downloads/Food/Guidance%20Compliance/Regulatory%20Information/)

[۲۶] <http://news.bbc.co.uk/2/hi/health/6634071>

[۲۷] [www.proquimac.com](http://www.proquimac.com)

[۲۸] M. A. M. Salleh, D. K. Mahmoud, W. A. W. A. Karim, A. Idris, Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. Desalination. 280 (2011) 1-13.

[۲۹] A. Ergene, K. Adg, S. Ten, Removal of ramazol brilliant blue R dye from aqueous solution by adsorption onto immobilized scendesmus quadrecauda: Equilibrium and kinetic modeling studies. Desalination. 249 (2009) 1308-1314.

[۳۰] I, kiran. S, Ilhan. N, Cancer. F, Yildiz, Biosorption properties of dried Neurospora crassa for the removal of Burazol Blue ED dye. Desalination. 249 (2009) 273-278.

[۳۱] S. Mohan, C. Roa, K. Prasad, J. Karthikeyan. Treatment of simulated reactive yellow 22 (azo) dye effluents using Spirogyra species. Waste Management. 22 (2002) 575-582.

[۳۲] S. Wang, A comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater. Dyes Pigments. 76 (2008) 714-720.

[۳۳] A. Ofomaja, Y. Ho, Equilibrium sorption of anionic dye from aqueous solution by palm kernel fibre as sorbent. Dyes Pigments. 74 (2007) 60–66.

[۳۴] Z. Aksu, I. Isoglu, Use of agricultural waste sugar beet pulp for the removal of Gemazol turquoise blue - G reactive dye from aqueous solution. Journal of Hazardous Materials. 137 (2006) 418–430.

[۳۵] N. Antar, A. Olgun, Removal of basic and acid dyes from aqueous solutions by a waste containing boron impurity. Desalination. 249 (2009) 109-115.

[۳۶] V. Vimonses, S. Lei, B. Jin, C. Chow, C. Saint, Adsorption of Congo Red by three Australian kaolins. Applied Clay Science. 43 (2009) 465.

[۳۷] M, Doble. A, Kumar. Elsevier Butterworth-Heinemann. Burlington. USA. (2005) 110-116.

[۳۸] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. Bioresource Technology. 77 (2001) 247.

[۳۹] G. Crini, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review, Bioresource Technology. 97 (2006) 1061.

[۴۰] S. Ghoreishi, R. Haghghi, Chemical catalytic reaction and biological oxidation for treatment of non-biodegradable textile effluent. Chemical Engineering Journal. 95 (2003) 163.

[۴۱] D. Sud, G. Mahajan, M. Kaur. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions: A review. Bioresource Technology. 99 (2008) 6017-6027.

[۴۲] M.Thomas, W. J. Thomas, Principle and Practice of hetrogerlis. (1997).

[۴۳] I. Levino. Physical chemistry, 4<sup>th</sup> ed. (2003)

[۴۴] دکتر ع. صلابت، شیمی سطح مبنایی و کاربردها، انتشارات دانشگاه اراک، چاپ اول (۱۳۸۰).

[۴۵] P. W. Atkins physical, oxford university press, (1999).

[۴۶] S. R. Morrison, The chemical physics of surface, plenum press, New York, (1990).

- [۴۷] C.H. Bolster, G.M. Hornberger, Nutrient management and soil and plant analysis On the Use of Linearized Langmuir Equations. Soil Science Society of America Journal. 71 (2007) 1796.
- [۴۸] D. Mohan, K. Singh, G. Singh, K. Kumar, Removal of dyes from wastewater using Fly ash, a low-cost adsorbent, Industrial and Engineering Chemistry Research. 41 (2002) 3688.
- [۴۹] I. Mall, V. Srivastava, N. Agarwal, I. Mishra, Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: Kinetic study and equilibrium isotherm analyses. Chemosphere. 61 (2005) 492-501.
- [۵۰] H. Freundlich, Over the adsorption in solution, Journal of Physical Chemistry. 57 (1906) 385.
- [۵۱] M. Ozacar, I.A. Sengil, Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust. Bioresource Technology. 96 (2005) 791-795.
- [۵۲] F. Renault, N. Crini, F. Gimbert, P. Badot, G. Crini, Cationized starch based material as a new ion-exchanger adsorbent for the removal of C.I. Acid Blue 25 from aqueous solutions, Bioresource Technology. 99 (2008) 7573.
- [۵۳] H. Y. Shun, Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. Scientometrics. 59 (2004) 171-179.
- [۵۴] S.Lagergren, About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances, Kung. Sven. Vetenskapsak. Handl. 24 (1898) 1.
- [۵۵] G. McKay, Y.S. Ho, Pseudo-second order model for sorption processes, Process Biochem. 34 (1999) 451.
- [۵۶] J. Weber, J. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution. Journal of the Sanitary Engineering Division, 89 (1963) 31- 59.
- [۵۷] P. Nigam, G. Armour, I. Banat, D. Singh, R. Marchant, Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues. Bioresource Technology. 72 (2000) 219.

[٥٨] p. Liu, L. Zhang, Adsorption of dyes from aqueous solutions or suspensions with clay nano-adsorbents. Separation and Purification Technology. 58 (2007) 32-39.

[٥٩] J. Weitkamp. Zeolites and catalysis, Solid state Ionics. 131 (2005) 63.

[٦٠] R. Ansari, Z. Mosayebzadeh, Removal of anionic dye Eosin Y from aqueous solutions using conducting electroactive polymers. Iranian Polymer Journal. 19 (2010) 541-551.

[٦١] H. Yilmaz, G. Ak, S. H. Sanler, Removal of Hazardous Food Dye, Brilliant Blue Fcf from Aqueous Solution by Magnetic Crosslinked Chitosan Beads. Journal of Biological Chemistry. 40 (2012) 111–117.

[٦٢] M. M. Perju and E. S. Dragan. Removal of azo dyes from aqueous solutions using chitosan based composite hydrogels. Ion Exchange Letters. 3 (2010) 7-11.

[٦٣] I. Safarik, L. Ptackova, M. Safarikova, Adsorption of dyes on magnetically labeled baker's yeast cells. European Cells and Materials. 2 (2002) 52-55.

[٦٤] T. G. Ghunah, A. Jumasia, I. Azani, S. Katayon, S. Y. Thomas, Rice husk as potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview. Desalination. 175 (2005) 305-316.

[٦٥] B. S. Ndazi, S. Karlsson, J. V. Tesha, C. W. Nyahumwa, Chemical and physical modifications of rice husks for use as composite panels. composites part A. 37 (2007) 925-935.

[٦٦] A. kumar, K. Mohanta, D. Kumar, O.Parkash, Properties and Industrial Applications of Rice husk:  
A review, International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering. 2 (2012) 86-90.

[٦٧] <http://www.ricehusk.com>

[٦٨] <http://en.wikipedia.org/wiki/Bagasse>

[٤٩] S.A. Saad a, K. Md. Isa, R. Bahari. Chemically Modified Sugarcane Bagasse as a Potentially Low-Cost Biosorbent for Dye Removal. *Desalination* 264 (2010) 123–128.

[٥٠] N. Ahmad Khan, Sh. Ibrahim, P. Subramaniam. Elimination of Heavy Metals from Wastewater Using Agricultural Wastes as Adsorbents. *Malaysian Journal of Science* 23 (2004) 43 – 51.

[٥١] A. El-A. A. Said, G. Adriane, A. Heshmat, Usefulness of raw bagasse for oil absorption: A comparison of raw and acylated bagasse and their components. *Bioresource Technology*. 100 (2009) 2219–2222.

[٥٢] A. El-A. A. Said, A. A. M. Aly, M. M. A. El-Wahab, S. A. Soliman<sup>1</sup>, A. El-Hafez<sup>1</sup>, V.Helmey, M. N.Goda, Potential Application of Propionic Acid Modified Sugarcane Bagasse for Removing of Basic and Acid Dyes from Industrial Wastewater. *Resources and Environment*. 2 (2012) 93-99.

[٥٣] S.Daud, S. Shuhadah, M. Salleh, M. N. Salleh, F. H. Kasim, S. A. Saad, *International Conference of Sustainable Materials*. (2007).

[٥٤] <http://www.treehuger.com>

[٥٥] [dp.hightechhigh.org](http://dp.hightechhigh.org)

[٥٦] V. Zworykin, J. Hillier, R. Snyder. A scanning electron microscope. *ASTM Bull* 117 (1942) 15–23.

[٥٧] عبدالحميد رضائي، ميكروسكوب الکتروني و سيستم آناليز EDX، دانشگاه تربيت مدرس، دانشکده فني مهندسي، آزمايشگاه SEM (١٣٩٠)

[٥٨] P. Sharma, H. Kaur, Sugarcane bagasse for the removal of erythrosin B and methylene blue from aqueous waste. *Applied Water Science*. 1 (2011) 135–145.

[٥٩] Y.C. Sharma, B. Singh, Fast Removal of Malachite Green by Adsorption on Rice Husk Activated Carbon. *The Open Environmental Pollution and Toxicology Journal*. 1 (2009) 74-78.

[۸۰] A. Abbas, R. Rehman, S. Morteza, U.Shafiq, A. Zahid, R. Ayub, Adsorptive Removal of Congo Red and Sunset Yellow Dyes from Water Systems by Lady Finger Stem. Journal of Chemical Society of Pakistan. 34 (2012) 1241-1247.

[۸۱] S.A. Saad, K. Isa, R. Bahar, Chemically modified sugarcane bagasse as a potentially low-cost biosorbent for dye removal. Desalination. 264 (2010) 123–128.

[۸۲] Y. Saha, H. Bhatti, Adsorptive removal of direct textile dyes by low cost agricultural waste: Application of factorial design analysis. Chemical Engineering Journal. 167 (2011) 35-41.

[۸۳] British Pharmacopoeia 2015 volume |&||

[۸۴] Steven Luther, Nathan Borgfeld, Jisoo Kim, J. G. parsons, Removal of Arsenic from aqueous solution: A study of the effects of pH and interfering ions using iron oxide nanomaterials, Microchem J. 101. (2012) 30-36

## Abstract

In this research, adsorption of two anionic dyes, riboflavin sodium phosphat and sunset yellow using Sugarcane bagasse (SB) and nanocomposite SB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were studied using batch methods. The effects of some important physical and chemical parameters such as the initial dye concentration, sorbent dosage, exposure time, temperature effect and pH, on the sorption of selected dyes by introduced adsorbent were investigated. Optimum conditions for the removal of each dye were determined. Among the different parameters investigated, it was found that the pH of the solution has the most pronounced effect on the sorption capacity of SB and SB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The experimental data were analyzed using Freundlich, Langmuir, Temkin and Dubinin–Radushkevich (D-R) isotherm models. Adsorption kinetic data were tested using pseudo-first-order, pseudo-second-order. Free energy adsorption ( $\Delta G^\circ$ ), enthalpy ( $\Delta H^\circ$ ) and entropy ( $\Delta S^\circ$ ), change were calculated to predict the nature of adsorption dyes onto adsorbent. The results implied that SB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> can be used as an effective adsorbent material to remove anionic dyes from aqueous solution.

**Keyword:** Anionic dyes, Isotherm, Kinetics, Spontaneous process, nanocomposite SB/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sugarcane bagasse.





University of Shahrood

Faculty of chemistry

Thesis for receiving "M.Sc" degree

**kinetics and thermodynamic adsorption study of some  
anionic dyes using modified low cost adsorbents**

**Iman Pourmohammadi**

Supervisor:

**Dr.Hamid Dezhampanah**

Summer 2015