





دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد

حذف رنگ بریلیانت گرین از آب با استفاده از پوست گردو به روش جذب سطحی

حکیمه حاجی حسین زاده

استاد راهنما:

دکتر منصور عرب چم جنگلی

استاد مشاور:

دکتر قدمعلی باقریان دهقی

شهریور ۱۳۹۴

تقدیم بہ:

خانوادہ عزیزم کہ در کمال شکیبایی، ہموارہ پشتیان من بودند.

پس خدای را که هر چه دارم از اوست

به امید آنکه توفیق یابم جز خدمت به خلق خدا نکوشم

از استاد کرامیم آقای دکتر منصور عرب هم. جنابلی ساکن زارم که زحمت راهنمایی این رساله را بر عهده گرفتند.

تعهد نامه

اینجانب حکیمه حاجی حسین زاده دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی تجزیه دانشکده شیمی دانشگاه شاهرود نویسنده پایان نامه حذف رنگ برلیانیت گرین از آب با استفاده از پوست گردو به روش جذب سطحی تحت راهنمایی دکتر منصور عرب چم جنگلی متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه شاهرود » و یا « Shahrood University » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.

چکیده

در مطالعه حاضر، پودر پوسته گردو به عنوان یک جاذب ارزان قیمت و در دسترس برای حذف رنگ بریلیانت گرین (BG) از محلول های آبی استفاده شد. برای این منظور پوست گردو آسیاب شده و در یک رنج مشخصی از اندازه ذرات الک شد. ابتدا پودر پوسته گردو در سدیم هیدروکسید یک مولار به مدت یک روز فعال شد. جاذب آماده شده با استفاده از اندازه گیری سطح جاذب، طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مشخصه یابی شد. اثر پارامترهای فیزیکی و شیمیایی مختلف مانند pH، مقدار جاذب، زمان تماس، غلظت اولیه رنگ، اندازه ذرات و دما مورد بررسی قرار گرفت. در مقادیر بهینه از پارامترهای فوق، بازده حذف بیش از ۹۵٪ در زمان ۱۰ دقیقه و مقدار جاذب ۰/۰۴۰۰ گرم برای ۱۰۰ میلی لیتر از رنگ با غلظت ۵۰/۱۰ میلی گرم بر لیتر در اسیدیته خنثی بدست آمد. معادله سرعت از سینتیک درجه دوم تبعیت می کند. نتایج آنالیز جذب سطحی بدست آمده در دماهای مختلف نشان داد که الگوی جذب سطحی روی جاذب می تواند به طور دقیق توسط ایزوترم فروندلیچ توصیف شود. همچنین پارامترهای ایزوترم جذب سطحی تعیین شدند. انرژی آزاد جذب (ΔG^0)، تغییرات آنتالپی (ΔH^0) و آنتروپی (ΔS^0) برای فهم طبیعت جذب محاسبه شدند. با توجه به مقادیر انرژی آزاد جذب مشخص گردید که فرایند جذب خود به خودی است. مقادیر ΔH^0 و ΔS^0 مثبت دلالت بر این دارد که فرایند جذب گرماگیر بوده و با افزایش بی نظمی مولکول های رنگ در سطح جاذب همراه است.

کلمات کلیدی: جاذب، جذب سطحی، بریلیانت گرین، ایزوترم فروندلیچ

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول: تئوری

- ۱-۱ مقدمه..... ۲
- ۲-۱ آلودگی آب و آلاینده‌های آن..... ۳
- ۳-۱ تصفیه پساب کارخانه‌های نساجی..... ۴
- ۱-۳-۱ آلاینده‌های رنگی..... ۴
- ۱-۳-۱-۱ طبقه‌بندی رنگ‌ها بر اساس ساختار شیمیایی..... ۵
- ۲-۳-۱-۲ طبقه‌بندی رنگ‌ها بر اساس کاربرد..... ۷
- ۴-۱ تصفیه پساب‌های صنعتی..... ۸
- ۵-۱ روش‌های متداول برای حذف آلاینده‌ها در پساب..... ۹
- ۱-۵-۱ روش‌های بیولوژیکی حذف مواد آلاینده از آب..... ۹
- ۲-۵-۱ روش‌های شیمیایی حذف مواد آلاینده از آب..... ۱۰
- ۳-۵-۱ روش‌های فیزیکی حذف مواد آلاینده از آب..... ۱۰
- ۶-۱ جذب سطحی..... ۱۲
- ۷-۱ مروری بر کارهای گذشته..... ۱۳

فصل دوم: جذب سطحی به عنوان روشی کارآمد برای تصفیه آب

- ۱-۲ تاریخچه جذب سطحی..... ۱۷
- ۲-۲ مکانیسم جذب..... ۱۸
- ۳-۲ انواع جذب سطحی..... ۱۸
- ۱-۳-۲ جذب فیزیکی..... ۱۹

- ۱۹..... جذب شیمیایی ۲-۳-۲
- ۲۰..... تفاوت‌های دو جذب شیمیایی و فیزیکی ۳-۳-۲
- ۲۱..... مهم‌ترین عوامل مؤثر بر جذب سطحی ۴-۲
- ۲۱..... مساحت سطح جذب ۱-۴-۲
- ۲۱..... اندازه مولکول‌های جذب سطحی شونده ۲-۴-۲
- ۲۲..... ماهیت ماده جذب شونده ۳-۴-۲
- ۲۲..... pH محلول ۴-۴-۲
- ۲۳..... دما ۵-۴-۲
- ۲۳..... میزان به هم زدن فاز سیال ۶-۴-۲
- ۲۳..... ماهیت جذب ۷-۴-۲
- ۲۴..... مقدار جذب ۸-۴-۲
- ۲۴..... تعادل ترمودینامیکی فرایند جذب ۵-۲
- ۲۵..... تئوری‌های جذب تعادلی ۶-۲
- ۲۵..... ایزوترم C ۱-۶-۲
- ۲۶..... ایزوترم L ۲-۶-۲
- ۲۶..... ایزوترم H ۳-۶-۲
- ۲۶..... ایزوترم S ۴-۶-۲
- ۲۷..... معادلات ایزوترم جذب ۷-۲
- ۲۷..... ایزوترم جذب لانگمویر ۱-۷-۲
- ۲۹..... ایزوترم جذب فروندلیچ ۲-۷-۲
- ۳۰..... ایزوترم جذب تمپکین ۳-۷-۲
- ۳۱..... ایزوترم جذب داینین-رادشکوویچ ۴-۷-۲

- ۲-۸ مطالعات سینتیکی..... ۳۲
- ۲-۸-۱ مدل شبه مرتبه اول..... ۳۳
- ۲-۸-۲ مدل شبه مرتبه دوم..... ۳۴
- ۲-۸-۳ مدل سینتیکی الویج..... ۳۴
- ۲-۸-۴ مدل انتشار نفوذ درون ذره‌ای (مدل موریس و وبر)..... ۳۵
- ۲-۹ پارامترهای ترمودینامیکی جذب سطحی..... ۳۶
- ۲-۱۰ انواع جاذب..... ۳۷
- ۲-۱۰-۱ سیلیکاژل..... ۳۷
- ۲-۱۰-۲ آلومینای فعال..... ۳۷
- ۲-۱۰-۳ زئولیت‌ها..... ۳۸
- ۲-۱۰-۴ کربن فعال..... ۳۸
- ۲-۱۰-۵ غربال‌های مولکولی..... ۴۰
- ۲-۱۰-۶ رزین‌ها و پلیمرهای کربونیزه شده..... ۴۱
- ۲-۱۰-۷ خاکستر..... ۴۱
- ۲-۱۰-۸ پسماندهای کشاورزی به عنوان جاذب‌های ارزان قیمت..... ۴۲
- ۲-۱۱ اهداف پروژه حاضر..... ۴۳

فصل سوم: بخش تجربی

- ۳-۱ مواد شیمیایی مورد نیاز..... ۴۶
- ۳-۲ تهیه محلول‌های مورد استفاده..... ۴۷
- ۳-۳ دستگاه‌ها و وسایل مورد نیاز..... ۴۷
- ۳-۴ تهیه جاذب و فعال‌سازی آن..... ۴۸
- ۳-۵ بررسی کارایی جاذب پوست گردو جهت جذب سطحی بریلیانت گرین..... ۴۹

- ۴۹.....رسم طیف جذبی.....۱-۵-۳
- ۵۱.....بررسی تاثیر سدیم هیدروکسید بر فعال سازی جاذب.....۲-۵-۳
- ۵۲.....بررسی تاثیر غلظت سدیم هیدروکسید بر کارایی جاذب.....۳-۵-۳
- ۵۴.....۶-۳ مشخصه یابی.....
- ۵۴.....SEM آنالیز.....۱-۶-۳
- ۵۷.....FT-IR آنالیز.....۲-۶-۳
- ۵۹.....BET آنالیز.....۳-۶-۳
- ۶۰.....آزمایش تعیین نقطه ایزوالکتریک.....۴-۶-۳
- ۶۲.....بررسی پارامترهای مؤثر بر جذب سطحی بریلیانت گرین.....۷-۳
- ۶۲.....۱-۷-۳ روش کار در بررسی پارامترها.....
- ۶۴.....بررسی تأثیر pH بر جذب سطحی رنگ.....۲-۷-۳
- ۶۵.....بررسی مدت زمان تماس در فرایند جذب سطحی.....۳-۷-۳
- ۶۷.....بررسی مقدار مصرفی جاذب.....۴-۷-۳
- ۷۰.....بررسی غلظت بریلیانت گرین.....۵-۷-۳
- ۷۲.....بررسی تأثیر دما.....۶-۷-۳
- ۷۹.....بررسی اندازه ذرات جاذب.....۷-۷-۳
- ۸۱.....بررسی اثر همزدن محلول.....۸-۷-۳
- ۸۲.....بررسی اثر مزاحمت یونها.....۸-۳
- ۸۵.....بررسی کارایی جاذب جهت جذب سطحی بریلیانت گرین در آب شهر.....۹-۳
- ۸۷.....بازیابی جاذب.....۱۰-۳
- ۸۹.....تعیین ایزوترمهای جذب.....۱۱-۳
- ۹۰.....بررسی ایزوترم لانگمویر.....۱-۱۱-۳

- ۹۱.....۲-۱۱-۳ بررسی ایزوترم فروندلیچ
- ۹۲.....۳-۱۱-۳ ایزوترم دابینین-رادشکوچ
- ۹۵.....۱۲-۳ بررسی سینتیک جذب
- ۹۵.....۱-۱۲-۳ سینتیک شبه مرتبه اول
- ۹۷.....۲-۱۲-۳ سینتیک شبه مرتبه دوم
- ۹۹.....۳-۱۲-۳ مدل سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای
- ۱۰۰.....۱۳-۳ بررسی ترمودینامیک جذب سطحی
- ۱۰۷.....فصل چهارم: نتیجه‌گیری و آینده‌نگری
- ۱۰۸.....۱-۴ نتیجه‌گیری
- ۱۱۱.....۲-۴ پیشنهاداتی برای ادامه این تحقیقات
- ۱۱۲.....منابع

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱: ساختار مولکولی بریلیانت گرین..... ۶
- شکل ۱-۲: چهار نوع مهم ایزوترمهای تعادلی..... ۲۷
- شکل ۱-۳: طیف جذبی بریلیانت گرین ۵۱
- شکل ۲-۳: تغییرات جذب بریلیانت گرین با زمان در طول موج ۶۲۴ نانومتر ۵۲
- شکل ۳-۳: تاثیر غلظت سدیم هیدروکسید در تهیه جاذب در طول موج ۶۲۴ نانومتر ۵۳
- شکل ۴-۳: تصویر SEM از پوسته گردو شسته شده و فعال شده (بزرگنمایی ۱۰/۰ میکرومتر) ۵۵
- شکل ۵-۳: تصویر SEM از پوسته گردو شسته شده و فعال شده (بزرگنمایی ۱۰۰ میکرومتر) ۵۶
- شکل ۶-۳: طیف IR مربوط به جاذب و جاذب بعد از جذب رنگ ۵۸
- شکل ۷-۳: نمودار جذب و واجذب نیتروژن پوسته گردو فعال شده و شسته شده ۵۹
- شکل ۸-۳: نمودار تغییرات pH محلول در حضور جاذب ۶۲
- شکل ۹-۳: نمودار کالیبراسیون بریلیانت گرین ۶۳
- شکل ۱۰-۳: نمودار الف: تغییرات درصد راندمان حذف بر حسب pH و تغییرات ظرفیت جذب جاذب بر حسب pH ۶۵
- شکل ۱۱-۳: نمودار تغییرات راندمان حذف بریلیانت گرین بر حسب زمان ۶۶
- شکل ۱۲-۳: نمودار تغییرات ظرفیت جذب جاذب بر حسب زمان ۶۶
- شکل ۱۳-۳: نمودار تغییرات راندمان حذف بر حسب زمان در مقادیرهای متفاوت جاذب ۶۸
- شکل ۱۴-۳: نمودار تغییرات ظرفیت جذب جاذب بر حسب زمان در مقادیرهای متفاوت ۶۸
- شکل ۱۵-۳: نمودار تغییرات درصد راندمان حذف بر حسب زمان در مقادیرهای متفاوت جاذب در زمان تعادل ۶۹
- شکل ۱۶-۳: نمودار تغییرات ظرفیت جذب جاذب بر حسب زمان در مقادیرهای متفاوت جاذب در زمان تعادل ۶۹
- شکل ۱۷-۳: نمودار تغییرات درصد راندمان حذف بر حسب زمان در غلظتهای مختلف بریلیانت گرین ۷۱
- شکل ۱۸-۳: نمودار تغییرات ظرفیت جذب جاذب بر حسب زمان در غلظت های مختلف بریلیانت گرین ۷۲
- شکل ۱۹-۳: نمودار تغییرات درصد راندمان حذف و ظرفیت جذب بر حسب زمان در دماهای مختلف برای غلظت ۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر ۷۵
- شکل ۲۰-۳: نمودار تغییرات درصد راندمان حذف و ظرفیت جذب بر حسب زمان در دماهای مختلف برای غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر ۷۶
- شکل ۲۱-۳: نمودار تغییرات درصد راندمان حذف و ظرفیت جذب بر حسب زمان در دماهای مختلف. برای غلظت ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر ۷۷
- شکل ۲۲-۳: نمودار تغییرات درصد راندمان حذف و ظرفیت جذب بر حسب زمان در دماهای مختلف برای غلظت ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر ۷۸

- شکل ۳-۲۳: نمودار تغییرات درصد راندمان حذف بر حسب زمان در اندازه ذرات متفاوت جاذب..... ۸۰
- شکل ۳-۲۴: نمودار تغییرات ظرفیت جذب جاذب بر حسب زمان در اندازه ذرات متفاوت جاذب..... ۸۰
- شکل ۳-۲۵: نمودار تاثیر همزدن محلول بر درصد راندمان حذف بریلیانت گرین بر حسب زمان..... ۸۱
- شکل ۳-۲۶: نمودار تاثیر همزدن محلول بر ظرفیت جذب بریلیانت گرین بر حسب زمان..... ۸۲
- شکل ۳-۲۷: نمودار تغییرات درصد راندمان حذف بر حسب زمان در حضور یونهای متفاوت..... ۸۳
- شکل ۳-۲۸: نمودار تغییرات ظرفیت جذب جاذب بر حسب زمان در حضور یونهای متفاوت..... ۸۴
- شکل ۳-۲۹: نمودار تغییرات درصد راندمان حذف و ظرفیت جذب بر حسب زمان در آب شهر با غلظت ۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر..... ۸۶
- شکل ۳-۳۰: نمودار تغییرات درصد راندمان حذف و ظرفیت جذب بر حسب زمان در آب شهر با غلظت ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر..... ۸۶
- شکل ۳-۳۱: نمودار اثر تعداد دفعات بازیابی جاذب بر درصد راندمان حذف..... ۸۸
- شکل ۳-۳۲: نمودار اثر تعداد دفعات بازیابی جاذب بر ظرفیت جذب..... ۸۸
- شکل ۳-۳۳: نمودار ایزوترم لانگمویر..... ۹۰
- شکل ۳-۳۴: نمودار ایزوترم فروندلیچ..... ۹۱
- شکل ۳-۳۵: نمودار ایزوترم دابینین-رادشکوویچ..... ۹۲
- شکل ۳-۳۶: نمودار سنیتیک شبه مرتبه اول..... ۹۶
- شکل ۳-۳۷: نمودار سنیتیکی شبه مرتبه دوم..... ۹۸
- شکل ۳-۳۸: نمودار سنیتیکی نفوذ درون ذره ای..... ۹۹
- شکل ۳-۳۹: نمودار $\ln k_{ad}$ بر حسب $1/T$ برای غلظت ۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر..... ۱۰۳
- شکل ۳-۴۰: نمودار $\ln k_{ad}$ بر حسب $1/T$ برای غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر..... ۱۰۳
- شکل ۳-۴۱: نمودار $\ln kad$ بر حسب $1/T$ برای غلظت ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر..... ۱۰۴
- شکل ۳-۴۲: نمودار $\ln kad$ بر حسب $1/T$ برای غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر..... ۱۰۴

فهرست جداول

- جدول ۳-۱: فهرست مواد شیمیایی مورد استفاده ۴۶
- جدول ۳-۲: نتایج تعیین بار نقطه صفر جاذب ۶۱
- جدول ۳-۳: نتایج حاصل از بررسی غلظتهای اولیه بریلیانت گرین بر درصد راندمان حذف بریلیانت گرین ۷۰
- جدول ۳-۴: نتایج حاصل از بررسی غلظتهای اولیه بریلیانت گرین بر درصد راندمان حذف بریلیانت گرین ۷۱
- جدول ۳-۵: نتایج حاصل از بررسی اثر دما بر راندمان حذف و ظرفیت جذب جاذب برای غلظت ۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر ۷۳
- جدول ۳-۶: نتایج حاصل از بررسی اثر دما بر راندمان حذف و ظرفیت جذب جاذب برای غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر ۷۳
- جدول ۳-۷: نتایج حاصل از بررسی اثر دما بر راندمان حذف و ظرفیت جذب جاذب برای غلظت ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر ۷۴
- جدول ۳-۸: نتایج حاصل از بررسی اثر دما بر راندمان حذف و ظرفیت جذب جاذب برای غلظت ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر ۷۴
- جدول ۳-۹: نتایج حاصل از بررسی غلظت یونهای مزاحم بر راندمان حذف و ظرفیت جذب ۸۵
- جدول ۳-۱۰: مقادیر C_e و q_e در بررسی غلظت رنگ ۸۹
- جدول ۳-۱۱: ثابتهای ایزوترم لانگمویر ۹۰
- جدول ۳-۱۲: ثابتهای ایزوترم فروندلیچ ۹۲
- جدول ۳-۱۳: ثابتهای ایزوترم دابینین-رادشکوویچ ۹۳
- جدول ۳-۱۴: ریشه کمترین مربعات خطا مربوط به ایزوترم لانگمویر ۹۴
- جدول ۳-۱۵: ریشه کمترین مربعات خطا مربوط به ایزوترم فروندلیچ ۹۴
- جدول ۳-۱۶: ثابتهای سینتیک جذب سطحی مدل شبه مرتبه اول ۹۷
- جدول ۳-۱۷: ثابتهای سینتیک جذب سطحی مدل شبه مرتبه دوم ۹۸
- جدول ۳-۱۸: ثابتهای سینتیک جذب سطحی مدل نفوذ درون ذره‌ای ۱۰۰
- جدول ۳-۱۹: مقادیر K_{ad} در دماهای مختلف و غلظت ۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر ۱۰۱
- جدول ۳-۲۰: مقادیر K_{ad} در دماهای مختلف و غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر ۱۰۱
- جدول ۳-۲۱: مقادیر K_{ad} در دماهای مختلف و غلظت ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر ۱۰۲
- جدول ۳-۲۲: مقادیر K_{ad} در دماهای مختلف و غلظت ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر ۱۰۲

جدول ۳-۲۳: پارامترهای ترمودینامیکی جذب سطحی بریلیانت گرین در دماهای مختلف برای غلظت ۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر.....۱۰۵

جدول ۳-۲۴: پارامترهای ترمودینامیکی جذب سطحی بریلیانت گرین در دماهای مختلف برای غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر..... ۱۰۵.

جدول ۳-۲۵: پارامترهای ترمودینامیکی جذب سطحی بریلیانت گرین در دماهای مختلف برای غلظت ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر..... ۱۰۵

جدول ۳-۲۶: پارامترهای ترمودینامیکی جذب سطحی بریلیانت گرین در دماهای مختلف برای غلظت ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر..... ۱۰۶

فصل اول

تئوری

آب یکی از مهم‌ترین مواد شیمیایی و مایع حیاتی است و بدون آن ادامه زندگی جانداران ممکن نیست. اکوسیستمی که انسان با تمام موجودات اطراف خود به وجود آورده به مقادیر عظیمی آب نیاز دارد و بدون وجود آب اکوسیستم مورد بحث از هم خواهد پاشید می‌توان گفت حیات و ممت اکوسیستم دنیا به آب بستگی دارد. شدیدترین تغییرات در اکوسیستم از ناحیه انسان و فعالیت‌های او اتفاق می‌افتد و متأسفانه جنبه ویرانگری و تخریب دارد و این ویرانگری در اکثر موارد به مرحله‌ای رسیده که حتی برای خود انسان غیر قابل تحمل شده است و این آلودگی‌هایی است که از طریق بشر به محیط زیست وارد می‌گردد. چنانچه چاره‌اندیشی در مبارزه علیه این ویرانگری نشود، انسان و تمام موجودات اکوسیستم در معرض شدیدترین خطرات و انهدام و از بین رفتن قرار خواهند گرفت [۱].

با توجه به همه کاربردهای آب، از زمان بسیار قدیم آب مورد توجه ویژه انسان بوده است و برای پاکیزه نگه داشتن و دوری جستن از آلودن آن کوشش به عمل آمده است اما رشد افزون صنایع گوناگون و ماشینی شدن زندگی روز به روز بر شمار آلوده کننده‌های آب و میزان آلودگی‌های آن افزوده است. این ناخالصی‌ها تا اندازه‌ای در آب محلول هستند و حلالیت آن‌ها به دما، فشار، pH، پتانسیل شیمیایی و غلظت نسبی دیگر مواد در آب بستگی دارد. جدا از مسایل و مشکلات مربوط به تهیه و عرضه مقادیر کافی آب، دسترسی به آب با کیفیت مقبول و مطلوب نیز مسأله‌ای است که از اهمیتی یکسان برخوردار است از این نظر تصفیه آب و به دور نگه داشتن آن از آلاینده‌ها، اهمیت و ضرورت حیاتی برای زندگی انسان، حیوان و گیاه پیدا کرده است [۲].

۱-۲- آلودگی آب و آلاینده‌های آن

آلودگی^۱، به طور کلی به معنای وارد شدن یا وارد کردن مواد زیانبار، سمی یا انرژی (گرمایی یا صوتی) در محیط زیست انسان، حیوان یا گیاه، در اندازه‌های بیش از حد مجاز و بیرون از توان زیستی آن‌هاست که سبب مخاطره آمیز شدن منابع زیستی و به خطر افتادن زندگی و سلامتی جانداران می‌شود.

آلاینده^۲، ماده یا عاملی است که وجود آن به میزان بیشتر از یک حد معین در محیط زیست انسان، حیوان یا گیاه سبب به خطر افتادن زندگی و سلامتی آن‌ها می‌شود. از آلاینده‌های مهم آب، پساب‌های صنعتی هستند آلودگی آب در اثر این آلاینده‌ها، به طور عمده با دست خود انسان انجام می‌گیرد و با پیشرفت تکنولوژی و ماشینی شدن زندگی، روز به روز شدت می‌یابد [۳].

انواع آلاینده‌های آب به صورت‌های زیر می‌توانند بر کیفیت آب تأثیر نمایند:

الف- مواد معلق بی‌اثر یا مواد محلول که در غلظت‌های بالا سبب بروز مشکلاتی می‌شوند مثلاً تخلیه آب شور حاصل از زهکشی معدن می‌تواند کیفیت آب رودخانه را به گونه‌ای تغییر دهد که برای مقاصد آبرسانی نامناسب شود.

ب- آلاینده‌هایی که بر موازنه اکسیژن آب اثر می‌گذارند، شامل موارد زیر هستند:

ب-۱ آلودگی حرارتی: با توجه به اینکه غلظت اکسیژن محلول در آب با افزایش دما کاهش می‌یابد، افزایش دمای آب در اثر آلودگی حرارتی، موازنه اکسیژن آب را مختل می‌کند.

1- Pollution
2- Pollutant

ب- ۲- موادی که اکسیژن محلول در آب را مصرف می‌کنند که این مواد می‌توانند ماده آلی باشند و به صورت بیوشیمیایی اکسایش یابند و یا عامل احیا کننده معدنی باشند.

ج- مواد سمی که موجب کاهش یا از بین رفتن فعالیت‌های زیستی می‌شوند [۴،۵].

منشأ بیشتر این مواد، پساب‌های صنعتی است که شامل فلزات سنگین حاصل از آبکاری، تولید باتری، معدن، رنگ‌های کارخانجات نساجی و رنگ‌سازی، سرامیک و شیشه و غیره می‌باشند. این پساب‌ها عموماً حاوی کادمیم، سرب، مس، نیکل و کروم هستند. این فلزات سنگین قابلیت تجزیه زیستی را ندارند و حضور آنها در دریاچه‌ها و رودخانه‌ها موجب مشکلات زیستی در موجودات زنده می‌شود [۶].

۱-۳- تصفیه پساب کارخانه‌های نساجی و رنگری

نساجی یکی از قدیمی‌ترین صنایع کشور و بزرگ‌ترین مصرف کننده آب است و به دلیل تنوع مواد اولیه‌ای که مصرف می‌کند، مقدار زیادی پساب که دارای مواد گوناگونی است، در این صنعت به وجود می‌آید خصوصاً مواد رنگی موجود در پساب‌های نساجی، اثر آلاینده‌گی شدیدی دارد. از این رو، تصفیه آن بسیار ضروری و قابل توجه است.

۱-۳-۱- آلاینده‌های رنگی

مواد رنگی را می‌توان بر اساس ساختار شیمیایی و نوع کاربرد طبقه بندی نمود: در طبقه بندی بر طبق نوع ساختار شیمیایی، مواد رنگی براساس نوع گروه‌های رنگ‌ساز طبقه بندی می‌شوند. در نوع دیگری از دسته بندی، مواد رنگی بر اساس نوع کاربرد و چگونگی به کارگیری در فرایند رنگری، طبقه بندی می‌شوند.

۱-۳-۱-۱- طبقه بندی رنگ‌ها براساس ساختار شیمیایی

مواد رنگی بر اساس ساختار شیمیایی، در چندین دسته متفاوت قرار می‌گیرند که این دسته‌ها عبارتند از:

الف- آنتراکینون‌ها: کروموژن همه مواد رنگی قرمز طبیعی بر اساس بنیان آنتراکینون می‌باشد. آنتراکینون بعد از مواد رنگی آزو مهم‌ترین طبقه از مواد رنگی را تشکیل می‌دهند.

ب- آزوها: مواد رنگی آزو از لحاظ تجاری مهم‌ترین مواد رنگی هستند که تقریباً بیش از ۵۰ درصد کل مجموع مواد رنگی تولید شده در جهان را تشکیل می‌دهند. به ترکیب‌هایی آزو گفته می‌شود که دارای شکل مولکولی $R' - N = N - R$ باشند. که در آن R و R' هر کدام می‌توانند آلیفاتیک یا آروماتیک باشند. به دو دلیل این مواد رنگی دارای اهمیت ویژه‌ای هستند اول اینکه دارای قدرت رنگ بالایی هستند و دوم اینکه از مواد واسطه‌ای ایجاد می‌گردند که رنگ‌های متنوع را ایجاد می‌کنند.

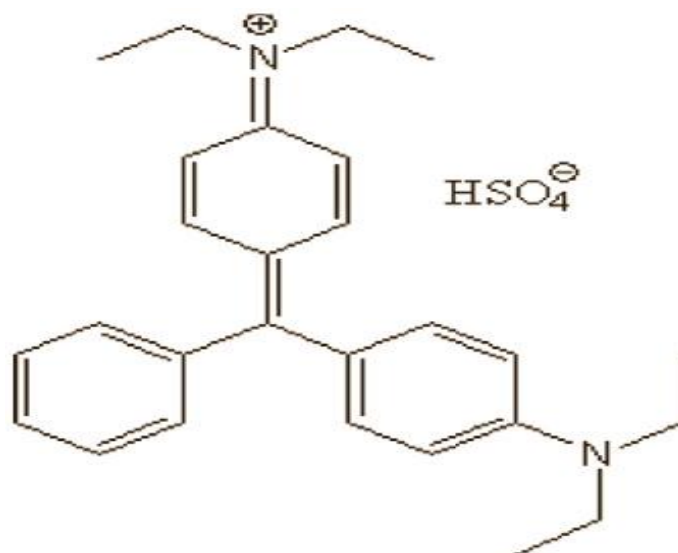
ج- نیترو- نیتروزو: گروه نیترو در هر رنگی با هر گونه ساختار شیمیایی می‌تواند وجود داشته باشد ولی در اغلب رنگ‌های نیترو این عامل به عنوان تنها سیستم رنگزا محسوب می‌شود. که به کمک گروه‌های اکسوکروم نظیر هیدوکسیل یا آمینو و در نتیجه رزونانس حاصله بین دو یا چند فرم توتومری، رنگ نهایی ایجاد می‌شود.

د- فتالوسیانین‌ها: گروه مهمی از مواد رنگی با رنگ‌های مختلف از آبی تا سبز مایل به زرد را شامل می‌شوند.

و- تری‌آریل‌متان: سیستم کروموفوری رنگ‌های تری‌آریل‌متان از کربن متصل به سه حلقه آروماتیک تشکیل شده است [۷،۸].

ماده رنگی بریلیانت گرین (BG¹) از گروه تری آریل متان می باشد که ساختار شیمیایی آن در

شکل (۱-۱) نشان داده شده است:



شکل (۱-۱): ساختار مولکولی بریلیانت گرین [۹]

بریلیانت گرین با فرمول شیمیایی ($C_{27}H_{33}N_2 \cdot HO_4S$) و جرم مولکولی ۴۸۲/۶۴ گرم بر مول می باشد. این ماده رنگی از سری های ملاکیت گرین با نام آیوپاک ۴ و ۴- بیس دی اتیل آمینو تری فنیل - متیل سولفات می باشد. نقطه ذوب آن ۲۱۰ درجه سانتیگراد است. این رنگ به عنوان جوهر سبز در صنعت به کار می رود و نیز می تواند به عنوان یک شناساگر اسیدی باشد زیرا رنگ آن از زرد به سبز در $pH = 2/60$ تغییر می نماید. این رنگ باعث سوزش و سرخی پوست می شود و آسیب آن به دستگاه گوارشی منجر به حالت تهوع، استفراغ و اسهال می شود و نیز با آسیب به دستگاه تنفسی باعث تنگی نفس و سرفه می شود [۱۰]. تخریب آن منجر به تولید دی اکسید کربن، اکسیدهای سولفور و اکسیدهای نیتروژن می شود بنابراین حذف آن از محلولهای آبی فرایند مهمی است.

۱-۳-۱-۲- طبقه بندی رنگ‌ها براساس کاربرد

مواد رنگی بر طبق نوع کاربرد به چند دسته طبقه بندی می‌شوند:

الف- رنگ‌های اسیدی: رنگینه‌های اسیدی ترکیبات آنیونی هستند و برای رنگ کردن فیبرهای نیتروژن دار مانند ابریشم، پشم، نایلون و پلی‌آمیدهای سنتزی به کار می‌رود. نام رنگینه‌های اسیدی به خاطر فرایند رنگریزی است. محیط رنگریزی این دسته از رنگینه‌ها شامل اسید سولفوریک، اسید فرمیک، اسید استیک و سولفات سدیم می‌باشد. از انواع این رنگ‌ها می‌توان به آبی اسیدی^۱ اشاره کرد.

ب- رنگ‌های بازی: یک طبقه از رنگ‌ها با گروه‌های بازی در ساختار شیمیایی می‌باشند. این رنگ‌ها برای رنگریزی فیبرهای اسیددار و آکرلیک به کار می‌روند. رنگ‌های بازی عموماً در صنایع کاغذ، صنعت چاپ، صنایع آرایشی و صنایع غذایی به کار برده می‌شوند. از انواع شناخته شده رنگ‌های بازی می‌توان مالاکیت گرین^۲ و متیلن بلو^۳ را نام برد.

ج- رنگ‌های مستقیم: این نوع رنگ‌ها معمولاً در حمام رنگریزی خنثی یا کمی قلیایی در نزدیک نقطه جوش با افزایش سدیم کلرید یا سدیم سولفات به کار گرفته می‌شوند. این رنگینه‌ها برای کتان، کاغذ، چرم، ابریشم و نایلون و پنبه استفاده می‌شوند و برای رنگریزی الیاف مصنوعی با استفاده از مواد تثبیت کننده و املاح فلزی کروم و مس به کار برده می‌شوند. نارنجی مستقیم^۴ از انواع این رنگ‌ها می‌باشد.

د- رنگ‌های دندان‌های: این دسته رنگینه‌هایی هستند که به طور طبیعی میل ترکیبی با فیبرها ندارند. بنابراین دندان‌های یک ترکیب شیمیایی مورد نیاز است تا با فیبر در طول فرایند رنگریزی پیوند

1- Acid Blue
2- Malachite Green
3- Methylene Blue
4- Direct orange

برقرار کند. بسیاری از این رنگ‌ها شامل گروه‌های اسید سولفوریک و اتم فلزی مانند کروم، کبالت، مس و نیکل هستند همچنین برای رنگ‌رزی پشم، ابریشم، نایلون و چرم و پنبه به کار می‌روند. اریوکروم سیاه^۱ از جمله این رنگ‌ها است.

و- رنگ‌های راکتیو: اکثر رنگ‌های راکتیو در مقیاس وسیعی جهت رنگ‌رزی الیاف نساجی مورد مصرف قرار می‌گیرند. معمولاً دارای ساختار شیمیایی آزو، آنتراکینون و یا مشتقات فتالوسیانین می‌باشند. محیط رنگ‌رزی شامل کلرید سدیم، سدیم هیدروکسید و اتیلن دی آمین می‌باشد. رنگ‌های راکتیو با ساختار شیمیایی آزو قابلیت پوشش محدوده وسیعی از رنگ‌های زرد تا مشکی را دارا می‌باشند. ولی جهت تولید رنگ‌هایی باثبات آبی و سبز درخشان از ساختار شیمیایی آنتراکینون و از مشتقات مختلف فتالوسیانین‌های مس و نیکل جهت تولید رنگ‌های آبی و فیروزه‌ای استفاده می‌شود. ماده رنگی بریلیانت گرین جزء دسته رنگ‌های بازی می‌باشد [۱۱].

۱-۴- تصفیه پساب‌های صنعتی

با گسترش صنایع گوناگونی از قبیل نساجی، داروسازی، شیمیایی، پتروشیمی و غیره، آلودگی منابع آب نیز افزایش یافته است. بسته به نوع صنعت و فرایند به کار گرفته شده در آن، ترکیبات گوناگونی در پساب‌ها یافت می‌شوند. در خروجی اکثر این صنایع، ذرات و موادی حمل می‌شوند که به عنوان مهم‌ترین عامل مرگ و میر جانداران و آلاینده محیط زیست شناخته شده‌اند. با توجه به کمبود منابع آب، برخی از واحدهای صنعتی، عملیات تصفیه پساب را جزء اولویت‌های خود قرار داده‌اند. به طوری که بتوانند با ایجاد فرایند مناسب برای تصفیه، کیفیت پساب خروجی را در سطح استاندارد تنظیم کنند و حتی بخشی از پساب تصفیه شده را در فرایندهای تولید مورد استفاده مجدد قرار دهند. در گذشته، عملیات تصفیه پساب جهت رفع مشکلات اشاره شده کافی به نظر می‌رسید ولی رشد سریع صنایع و تنظیم قوانینی سختی از سوی مجامع داخلی و بین‌المللی، صاحبان صنایع را

1- Eriochrome Black

مجبور به حل مشکلات پساب خود نموده است.

اهداف ویژه تصفیه پساب عبارتند از:

- حذف و تا حد ممکن کاهش مواد شیمیایی موجود در پساب
- تولید پساب قابل تخلیه در محیط و محافظت از محیط زیست
- استفاده مجدد از آب و مواد جامد ناشی از تصفیه پساب [۱].

۱-۵-۵- روش‌های متداول برای حذف آلاینده‌ها در پساب

با توجه به تنوع مواد آلاینده موجود در پساب‌ها و نیز گستره وسیع آنها، روش‌های متفاوتی برای حذف آلاینده‌های موجود در پساب‌ها پیشنهاد شده است. روش‌های تجزیه زیستی هوازی و بی‌هوازی، اکسایش شیمیایی، اکسایش الکتروشیمیایی، اکسایش فتوشیمیایی، انعقاد سازی^۱، فیلتراسیون، تبادل یونی، جذب مواد آلی توسط کربن فعال، شناورسازی^۲ ذرات، تخریب بیولوژیکی و ازوناسیون از جمله این موارد هستند. به طور کلی شیوه‌های حذف آلاینده‌ها و تصفیه پساب‌ها را می‌توان به سه روش عمده بیولوژیکی، شیمیایی و فیزیکی تقسیم‌بندی کرد [۱۲].

۱-۵-۱- روش‌های بیولوژیکی حذف مواد آلاینده از آب

یکی از مهم‌ترین روش‌های تصفیه پساب‌های صنعتی، تصفیه بیولوژیکی است. هدف اصلی این روش، تبدیل مواد آلی به محصول‌های ثانویه قابل تجزیه توسط موجودات ذره‌بینی (میکرو ارگانیسم-ها) است. به نحوی که محصول‌های تولید شده برای محیط زیست بی‌ضرر و یا قابل جداسازی باشد. در این فرایند، انواع موجودات ذره‌بینی از جمله باکتری‌ها، قارچ‌ها و جلبک‌ها نقش فعال را ایفا می‌کنند [۱۳].

1- Coagulation
2- Flootation

۱-۵-۲- روش‌های شیمیایی حذف مواد آلاینده از آب

از انواع مختلف روش‌های شیمیایی می‌توان به تهنشینی شیمیایی و اکسیداسیون شیمیایی توسط اکسنددهایی از قبیل کلر، هیپوکلریت‌ها، دی‌اکسید کلر، ازون، پراکسید هیدروژن، پراکسی دی سولفات پتاسیم، پرمنگنات پتاسیم و اکسیداسیون الکتروشیمیایی اشاره کرد.

تصفیه شیمیایی پساب ممکن است به یکی از دلایل زیر انجام گیرد:

- به عنوان پیش تصفیه برای حذف مواد رنگی، معلق ریز و کلوییدی
- به عنوان روش کامل تصفیه، در این روش از فعل و انفعالاتی چون تهنشینی، ازوناسیون، اکسیداسیون شیمیایی و اکسیداسیون فتوشیمیایی استفاده خواهد شد.

به منظور حذف گونه‌های سمی آلی موجود در پساب‌ها، از قبیل ترکیبات هالوژن‌دار که در برابر تصفیه بیولوژیکی مقاوم‌اند و با عوارض سمی خود باعث از بین رفتن میکروارگانیسم‌ها می‌گردند، از فرایند اکسیداسیون شیمیایی استفاده می‌شود. بدین ترتیب با حذف یا کاهش این گونه‌های سمی، زمینه برای تصفیه بیولوژیکی آماده می‌گردد. البته این روش‌ها در عمل دارای محدودیت‌هایی هستند از جمله اینکه، این روش‌ها در حذف بسیاری از آلاینده‌ها نظیر مواد آلی کلردار با کارایی پایین عمل می‌کنند. بدین علت در یکی از دو دهه اخیر از روش‌های جدیدی به منظور رعایت هر چه بیشتر مقررات مورد نظر سازمان‌های حفاظت محیط زیست استفاده شده است. این روش‌های تجزیه‌ای، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته نامگذاری شده‌اند. بخش مورد توجه این فرایندها در اکسایش مواد آلی به دی‌اکسید کربن، آب و مواد معدنی است [۱۴].

۱-۵-۳- روش‌های فیزیکی حذف مواد آلاینده از آب

در روش‌های فیزیکی با استفاده از عملیات فیزیکی بخش عمده‌ای از آلودگی‌های موجود در پساب، به خصوص ذرات معلق و کلوئیدها مجتمع و جدا می‌گردند. روش‌های فیزیکی مختلفی همچون

تابش، گندزدایی منابع آب، گندزدایی به روش پرتودهی، فیلتراسیون و شناورسازی مورد استفاده قرار می‌گیرند. روش‌های فیلتراسیون شامل فیلتراسیون غشایی (اسمز معکوس، اولترا فیلتراسیون) و نانو فیلتراسیون برای حذف آلاینده‌ها به کار می‌روند. مصرف انرژی بالا، هزینه بالای فیلترها و عمر محدود فیلترها از مهم‌ترین معایب فرایندهای فیلتراسیون است [۱۵].

روش‌های فیزیکی گران بوده و کاربرد آن‌ها احتیاج به دستگاه‌ها و امکانات ویژه دارد. همین امر سبب شده است تا بسیاری از پژوهشگران در پی یافتن روش‌های جایگزین شده‌اند. در دهه اخیر، جذب آنالیت بر روی جاذب‌های طبیعی و سنتزی به سبب ارزان بودن این جاذب‌ها، کاربرد آسان و کارآمد آنها، اهمیت ویژه‌ای در جداسازی و خالص سازی آنالیت از محلول‌های آبی پیدا کرده است. واژه جذب زیستی به حالت‌های مختلف جدا کردن آنالیت به کمک زیست توده^۱ که می‌تواند مرده نیز باشد، اطلاق می‌گردد.

ماده فعال زیست توده که برای جذب آنالیت از محلول استفاده می‌شود تا حد امکان می‌بایست دارای شرایط زیر باشد [۱،۲]:

- جذب و دفع آنالیت باید سریع و با بازده زیاد باشد.
- ماده زیست جاذب^۲ باید دارای اندازه، شکل و ویژگی فیزیکی مطلوب باشد.
- ماده فعال زیستی باید با قیمت ارزان تولید شده و قابلیت احیا شدن را دارا باشد.
- جداسازی زیست جاذب از محلول باید ارزان با بازده زیاد و سریع باشد.

1-Biomass
2- Bioadsorbent

۱-۶- جذب سطحی^۱

فرایند جذب عبارت است از اتصال گونه‌هایی از محیط اطراف بر روی جاذب که در نتیجه آن غلظت گونه جذب شونده بر روی جاذب افزایش می‌یابد. از کاربردهای جذب سطحی که از مهم‌ترین، ساده‌ترین و ارزان‌ترین روش‌ها در حذف ناخالصی‌ها از فرایندهای صنعتی است، می‌توان به چند مورد زیر اشاره کرد:

- حذف ناخالصی‌ها در فرایندهای صنعتی، به طور مثال استفاده از زغال فعال در تصفیه شکر.
- حذف آلودگی‌ها از پساب‌ها و همچنین حذف گازهای آلاینده از محیط زیست.
- استفاده از جاذب‌های سطحی به عنوان حامل‌های کاتالیزوری یا کاتالیزور در فرایندهای شیمیایی.

به سطحی که بر روی آن فرایند جذب صورت می‌گیرد، جاذب می‌گویند. یک جاذب خوب باید مقدار قابل توجهی از یک جذب شونده را جذب کند. این توانایی به دو عامل برهم کنش بین ذرات جذب شونده و جاذب و هم چنین نسبت سطح بر جرم جاذب بستگی دارد. می‌توان گفت که افزایش این دو عامل سبب افزایش جذب است. مقدار ماده جذب شده از راه‌های غیر مستقیم قابل اندازه‌گیری است. در گازها برای اندازه‌گیری مقدار گاز جذب شده، تغییر حجم گاز در فشار و دمای معین اندازه‌گیری می‌شود. در محلول‌ها تغییر غلظت محلول قبل و پس از جذب، مقدار جذب را نشان می‌دهد [۱۶].

در این تحقیق از یک جاذب طبیعی برای حذف یک ماده رنگی از گروه تری‌آریل‌متان‌ها به نام بریلیانت گرین استفاده شده است. بنابراین در ادامه به توضیح بیشتر جاذب‌ها و تئوری فرایند جذب سطحی پرداخته خواهد شد.

۷-۱- مروری بر کارهای گذشته

در سال‌های اخیر به دلیل اهمیت حذف رنگ از پساب صنایع با استفاده از فرایند جذب سطحی، کارایی جاذب‌های زیادی مورد مطالعه قرار گرفته است که تعدادی از این مطالعات در ادامه مرور می‌شود.

نندی^۱ و همکارانش در سال ۲۰۰۸ از کائولین^۲ با ساختاری از آلومیناسیلیکات برای حذف BG استفاده کرده‌اند و پارامترهای غلظت اولیه، مقدار کائولین، سرعت چرخش، pH و دما را مورد بررسی قرار دادند. انرژی آزاد گیبس (ΔG°) به دست آمد و آنتالپی^۳ آزاد (ΔH°) و آنتروپی^۴ آزاد (ΔS°) با مقادیر منفی به دست آمدند و برای اطلاع از طبیعت جذب به کار برده شدند. در این مطالعه فرایند جذب گرمازا^۵، سینتیک دارای مدل شبه مرتبه دوم بوده و جذب از ایزوترم لانگمویر پیروی می‌نماید [۴۵].

نظری مقدم و همکارانش در سال ۲۰۱۰ از پوسته گردو^۶ (WNS) برای حذف رنگ متیلن بلو^۷ استفاده کرده‌اند که ماکزیمم ظرفیت جذب ۵/۷۸ mg/g به دست آمد. این جذب از ایزوترم جذبی لانگمویر پیروی می‌کند. در این مطالعه کارایی حذف ۹۰ درصد برای پوسته گردو در مقایسه با کارایی حذف ۵۳ درصد برای خاکستر^۸ گزارش شده است [۴۶].

بنگی از کهرمان^۹ و همکارانش در سال ۲۰۱۱ از چیتوسان^{۱۰} اصلاح شده با ایتاکونیک اسید^{۱۱} و

1- Nandi
2- Caolin
3 -Enthalpy
4-Entropy
5- Exothermic
6- Walnut shell
7- Methylene Blue
8- Clay
9-Bengi Ozkahraman
10-Chitosan
11-Itaconic acid

کروتونیک اسید^۱ برای حذف بریلیانت گرین (BG) استفاده کردند. نتایج نشان داد که سینیتیک آن از مدل شبه مرتبه دوم نسبت به مدل شبه مرتبه اول بهتر پیروی می‌کند و فرایند جذب از ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌نماید [۹].

یاسمین کیسمیر^۲ و همکارانش در سال ۲۰۱۱ کاربرد گل ساکلیکنت^۳ را به‌عنوان جاذب جهت جذب سطحی BG مورد بررسی قرار دادند. سینیتیک جذب از مدل شبه مرتبه دوم و مدل نفوذ درون ذره‌ای پیروی می‌نماید. با افزایش دما از ۲۵/۰°C تا ۵۵/۰°C، ظرفیت جذب آزمایش از ۹/۲ mg/g تا ۹/۷ mg/g تغییر می‌نماید. جذب، تابع ایزوترم لانگمویر می‌باشد [۱۰].

قائدی و همکارانش در سال ۲۰۱۱ از دانه بلوط (کربن فعال به دست آمده از دانه بلوط) برای حذف رنگ BG استفاده کرده‌اند و کارایی حذف ۹۰ درصد بعد از ۳۰ دقیقه برای ۲/۰۰۰ گرم جاذب و ۱۰۰ میلی لیتر از رنگ به غلظت ۲۵/۰ mg/L به دست آمد. درصد حذف در محدوده ۱۰-۶: pH یکسان می‌باشد و سینیتیک آن از مدل شبه مرتبه دوم پیروی می‌نماید. سیستم جذب طبق ایزوترم لانگمویر می‌باشد و ظرفیت جذب ۲/۱۱ mg/g است [۴۷].

ونکت مان^۴ و همکارانش در سال ۲۰۱۱ جذب سطحی BG از محیط آبی را روی خاک اره که از چوب اکالیپتوس^۵ هندی به دست آمده و با سدیم هیدروکسید فعال شده بود مورد بررسی قرار دادند. شرایط بهینه برای حذف pH = ۲/۹، زمان حذف ۳ ساعت و مقدار جاذب ۴/۰۰۰ گرم به ازای یک لیتر محلول رنگ با غلظت ۱۰۰ میلی گرم برلیتر است. جذب تابع سینیتیک شبه مرتبه دوم بوده و از ایزوترم تعادلی لانگمویر پیروی می‌نماید [۴۸].

1-Crotonic acid
2 -Yasemin Kismir
3- Saklikent Mud
4- Venkat S.Mane
5- Ocalyptus

عدیل عباس^۱ و همکارانش حذف رنگ BG را روی بادام زمینی^۲ در سال ۲۰۱۲ بررسی کردند و پارامترهایی چون pH، غلظت رنگ، مقدار جاذب، زمان حذف، سرعت چرخش و اندازه ذره بررسی شدند. جذب از نوع شیمیایی و فیزیکی است و کارایی جذب $19/92 \text{ mg/g}$ به دست آمد. مقادیر منفی پارامترهای ترمودینامیکی نشانگر گرمازا بودن فرایند بود [۴۹].

محمد سیفالرحمان^۳ و همکارانش از خاک رس قرمز^۴ در سال ۲۰۱۳ برای حذف BG استفاده کرده‌اند و اثر پارامترهای آزمایشگاهی (pH (۲-۱۰)، اندازه ذره ($58-150 \mu\text{m}$)، مقدار جاذب ($0/3-1/5 \text{ g/L}$)، زمان حذف ($5-1500 \text{ min}$)، غلظت اولیه رنگ ($20-100 \text{ mg/L}$) و دما ($25-65^\circ\text{C}$) بررسی شدند. جذب از ایزوترم ردلیچ-پترسون^۵ تبعیت می‌نماید. سینتیک آن طبق مدل شبه مرتبه دوم و ماکزیمم ظرفیت جذب 125 mg/g می‌باشد [۵۰].

البته برای حذف رنگ کاتیونی BG از جاذب‌های دیگری مانند نانوذرات اکسید گرافیت [۵۱]، نانو ذرات روتنیم^۶ که روی زغال فعال قرار داده شده است [۵۲]، هیدروژل‌های پلی‌اکریلیک اسید که روی خاکستر کائولین قرار داده شده است [۵۳]، کربن اصلاح شده با نانو ذرات اکسید روی [۵۴]، پوسته تخم مرغ [۵۵] و خاکستر پوسته برنج [۵۶] هم استفاده شده است.

1- Adil Abbas
2- Peanut
3- Muhammad Saif Ur Rehman
4- Red clay
5- Redlich-Peterson
6- Ruthenium

فصل دوم

جذب سطحی به عنوان روشی کارآمد

برای تصفیه آب

۱-۲- تاریخچه جذب سطحی

تاریخچه جذب سطحی توسط کربن در خالص‌سازی آب به زمان‌های بسیار قدیم برمی‌گردد. جذب سطحی روی کربن متخلخل در سال ۱۵۵۰ قبل از میلاد به منظور کارهای پزشکی و دارویی در مصر باستان انجام می‌شد. اما عملاً از لحاظ علمی، این پدیده نخستین بار در سال ۱۷۷۳ برای جذب سطحی گازها روی کربن انجام گرفت. لوئیز^۱ در سال ۱۷۸۵ میلادی از زغال سنگ به منظور حذف ترکیبات رنگی از آب استفاده کرد [۱۷]. امروزه جذب سطحی به عنوان یک پدیده مهم در اغلب فرایندهای فیزیکی، بیولوژیکی و شیمیایی مطرح است. اصطلاح جذب سطحی فرایندی است که در آن یک ماده از محیط گاز یا مایع احاطه‌کننده‌اش بر روی یک سطح جامد، تغلیظ شده و منجر به تشکیل لایه‌ای از مولکول‌ها یا اتم‌های تجمع‌یافته روی سطح جاذب می‌شود.

جذب سطحی از یک محلول بر روی یک جامد نتیجه یکی از دو خاصیت مشخص سیستم‌های جامد - جزء حل شونده و جزء حل شونده - حلال می‌باشند که عبارتند از:

۱- حلال‌گریزی جزء حل شونده.

۲- تمایل زیاد جزء حل شونده نسبت به جامد.

جذب سطحی، نتیجه ترکیب دو عامل ذکر شده بوده و هر کدام از این دو عامل تحت شرایط مختلف می‌توانند اثرات متفاوتی را روی پدیده جذب اعمال کنند. درجه انحلال‌پذیری یک ماده حل شده، مهم‌ترین عامل در تعیین شدت خاصیت اول است. هر چه تمایل یک ماده حل شده نسبت به حلال آبی بیشتر باشد، تمایل آن برای حرکت به سمت سطح مشترک و جذب سطحی شدن کمتر خواهد بود [۱۸].

1- Louise

۲-۲- مکانیسم جذب

بر اساس توصیف بریج^۱ سرعت جذب بیانگر سرعتی است که مواد از فاز مایع (حاوی جذب شونده) به فاز جدید (جاذب) منتقل می‌شوند. سه مرحله اصلی تعیین کننده سرعت جذب سطحی بر اساس مدل بریج به صورت زیر است:

۱- نفوذ حل شونده بین لایه سیال اطراف ذرات جاذب

۲- نفوذ حل شونده به سطح جاذب

۳- جذب سطحی حل شونده بر روی سطح درونی منافذ جاذب [۱۹]

جذب مولکول‌های حل شونده روی سطح درونی تقریباً سریع اتفاق می‌افتد. بنابراین تأثیر کمی روی سرعت واکنش کلی دارد. انتقال حل شونده از توده محلول به سمت سیال اطراف یک ذره می‌تواند آرام تر اتفاق بیفتد. اما این مورد هم به دلیل حرکت دائمی سیال به طرف سطح تعدیل می‌شود. از طرفی نفوذ حل شونده در سطح جاذب ممکن است به آرامی اتفاق بیفتد و سرعت جذب را محدود کند.

جذب مواد روی ماده جامد ناشی از نیروی جاذبه بین ماده جذب شونده و سطح جاذب می‌باشد مکانیسم و نیروهای خاصی که سبب جذب ماده حل شده روی سطح جاذب می‌شود می‌تواند فیزیکی یا شیمیایی باشند.

۲-۳- انواع جذب سطحی

درجه انحلال یک ماده حل شده، مهم‌ترین عامل در نفوذ حل شونده بین لایه سیال اطراف ذرات جاذب است، هرچه تمایل یک ماده حل شده نسبت به حلال آبی بیشتر باشد، تمایل آن برای

1-Brijje

حرکت به سمت سطح مشترک و جذب سطحی شدن کمتر خواهد بود. عامل موثر دیگر در جذب سطحی، تمایل جزء حل شونده نسبت به جاذب است. بنابراین، جذب سطحی، نتیجه ترکیب دو عامل ذکر شده بوده و هر کدام از این دو عامل تحت شرایط مختلف می‌توانند اثرات متفاوتی را روی پدیده جذب اعمال کنند. بر این اساس جذب سطحی را می‌توان به دو دسته جذب سطحی فیزیکی و جذب سطحی شیمیایی تقسیم نمود.

۲-۳-۱- جذب فیزیکی

پایه و اساس این نوع جذب، وجود نیروهای الکترواستاتیکی بین مولکول‌های جذب شونده و جاذب است. واکنش‌های فیزیکی بین مولکول‌ها بر اساس این نیروها، شامل اثر متقابل بین دو قطبی، نیروی واندروالسی و پیوند هیدروژنی می‌باشد. این جذب به طور معمول در دماهای پایین غالب است و انرژی جذب آن به نسبت کم می‌باشد و ماده جاذب با نیروی ضعیف‌تری نسبت به جذب شیمیایی، جذب شونده را نگه می‌دارد.

۲-۳-۲- جذب شیمیایی

این نوع جذب نیز، ناشی از وجود نیروهای الکترواستاتیکی است. در جذب شیمیایی نسبت به جذب فیزیکی پیوندها قوی‌تر و طول پیوند کوتاه‌تر می‌باشد. پیوند شیمیایی ماده جذب شونده روی جاذب به دلیل ویژگی پیوند، به طور معمول نمی‌تواند بیش از یک لایه مولکولی باشد. جذب شیمیایی دارای انرژی جذب بالایی است و ماده جذب شونده پیوندهای موضعی قوی را در مراکز فعال سطحی جاذب تشکیل می‌دهد. انرژی پیوند در مکانیسم‌های مختلف جذب به طور تقریبی از قوی به ضعیف‌تر، به ترتیب، پیوند شیمیایی الکترواستاتیکی با بیش از ۱۰ کیلو کالری بر مول، نیروی واندروالسی و پیوند هیدروژنی ۱۰-۲ کیلوکالری بر مول و اثرات متقابل دو قطبی‌ها با کمتر از ۲ کیلوکالری بر مول

می‌باشد. بیشتر پدیده‌های جذب، ترکیبی از دو شکل جذب و در نتیجه نیروهای متفاوت هستند و تشخیص بین جذب فیزیکی و شیمیایی چندان آسان نیست [۸].

۲-۳-۳- تفاوت‌های دو جذب شیمیایی و فیزیکی

در جذب سطحی بین جذب فیزیکی (مبتنی بر نیروهای تقریباً ضعیف بین مولکولی) و جذب شیمیایی (شامل تشکیل پیوندهای شیمیایی بین مولکول جذب شونده و سطح جاذب) تفاوت وجود دارد.

در کل می‌توان اختلاف بین جذب سطحی شیمیایی و فیزیکی را به صورت زیر برشمرد [۲۰]:

- نیروهای شرکت کننده در جذب سطحی فیزیکی شامل نیروهای واندروالس و همچنین برهم-کنش‌های الکترواستاتیک شامل برهم‌کنش بین مولکول‌های قطبی، دو قطبی‌ها و چهار قطبی‌ها می‌باشد. نیروهای واندروالس همیشه وجود دارند در حالی که نیروهای الکترواستاتیک فقط در جاذب‌هایی مانند زئولیت‌ها که ساختار یونی دارند مهم می‌باشند. در هر حال در مورد جذب مولکول‌های دو قطبی کوچک مانند آب و آمونیاک بر زئولیت سهم نیروی الکترواستاتیک خیلی زیاد و یک کیلوکالری بر مول می‌باشد. از این رو اگر چه این نوع جذب ممکن است به عنوان جذب سطحی فیزیکی مورد ملاحظه قرار گیرد ولیکن به علت گرمای زیاد جذب شیمیایی نیز اتفاق می‌افتد؛ ولی در جذب سطحی شیمیایی، پیوندهای شیمیایی موجب انجام عمل جذب می‌شوند [۲۱].

- امکان جذب سطحی شیمیایی، در دماهای بالاتر نیز وجود دارد.

- در جذب سطحی فیزیکی، میزان جذب از خصوصیات جسم جذب شونده است، در صورتی که در جذب سطحی شیمیایی میزان جذب از خصوصیات هر دو جسم جاذب و جذب شونده می‌باشد.

- انرژی فعال سازی در جذب سطحی فیزیکی بر خلاف جذب شیمیایی چندان دخیل نیست.
- جذب سطحی فیزیکی به صورت چند لایه انجام می‌شود ولی جذب سطحی شیمیایی حداکثر به یک لایه منتهی می‌شود.

۲-۴- مهم‌ترین عوامل موثر بر جذب سطحی

۲-۴-۱- مساحت سطح جاذب

از آن جایی که جذب سطحی یک پدیدهٔ مربوط به سطح می‌باشد، بنابراین مقدار آن متناسب با سطح ویژهٔ جاذب خواهد بود. سطح ویژه می‌تواند به صورت قسمتی از سطح جاذب که در عمل جذب سطحی قابل دسترس باشد، تعریف شود. بسیاری از جامداتی که در مطالعات جذب سطحی مورد استفاده قرار می‌گیرند، بسیار متخلخل و نامنظم (دارای خلل و فرج نامنظم) هستند، لذا نمی‌توان به طور مستقیم اندازهٔ سطح آن‌ها را تعیین کرد. بدین منظور مساحت جاذب را عموماً با استفاده از ایزوترم BET به دست می‌آورند. در عمل استفاده از این روش نتایج مطلوبی می‌دهد، بدلیل اینکه روش ایزوترم جذب سطحی چند لایه‌ای را هم در بر می‌گیرد [۲۲].

۲-۴-۲- اندازه مولکول‌های جزء جذب سطحی شونده^۱

مولکول جذب شونده در مسیر خود برای جذب کامل (تکمیل جذب) روی جاذب باید از

1 -Adsorbate

سوراخ‌های بسیار ریز موجود بر روی سطح جسم جاذب عبور کند. بنابراین اندازه مولکولی جزء جاذب شونده نقش عمده‌ای در سرعت و میزان انجام فرایند جذب سطحی دارد [۲۳].

۲-۴-۳- ماهیت ماده جاذب شونده

در فرایند جذب سطحی، یک مسأله مهم انحلال‌پذیری ماده حل شونده است که تا حد زیادی تعادل جذب سطحی را کنترل می‌کند. به طور کلی رابطه معکوس بین مقدار ماده جاذب سطحی شده و انحلال‌پذیری آن در حلال وجود دارد که این رابطه با قانون لاندلیوس^۱ بیان می‌شود [۲۴].

۲-۴-۴- pH محلول

pH به دلایل متعددی بر جذب گونه‌ها روی جاذب‌های مختلف تاثیر دارد. pH از طرفی به دلیل اثر بر روی گونه‌شناسی و شیمی گونه‌های آنالیت مختلف موجود در محلول و از طرفی دیگر به دلیل تاثیر بر روی تفکیک گروه‌های عاملی، بر میزان و نوع گونه‌های آنالیت که جذب فاز جامد می‌شوند موثر است. این پارامتر بیش‌تر زمانی مطرح است که جذب شونده به صورت یونی باشد ولی چون مولکول‌های خنثی نیز می‌توانند دو قطبی باشند، بنابراین ممکن است pH بر میزان جذب سطحی این گونه مولکول‌ها تاثیر داشته باشد. pH ای که در آن جاذب دارای سطح بار صفر (خنثی) است را اصطلاحاً نقطه ایزوالکتریک می‌نامند. زمانی که pH بزرگ‌تر از pH نقطه ایزوالکتریک^۲ (pH_{zpc}) باشد، سطح جاذب دارای بار منفی بوده و اگر pH کوچک‌تر از pH نقطه ایزوالکتریک (pH_{zpc}) باشد، سطح جاذب دارای بار مثبت خواهد بود [۲۵].

1 -Landelius
2-Zero Point Charge

واکنش‌های جذب سطحی معمولاً گرمازا هستند، بنابراین مقدار جذب سطحی با کاهش دما افزایش می‌یابد. تغییرات عادی درجه حرارت معمولاً اثرات خیلی کمی روی فرایند جذب در تصفیه آب و فاضلاب دارد.

۲-۴-۶- میزان به هم زدن فاز سیال

هم‌خوردن محلول با تأثیر بر یکی از دو مرحله نفوذ لایه‌ای و نفوذ در خلل و فرج سرعت فرایند جذب سطحی را کنترل می‌کند. هنگامی که محلول به اندازه کافی هم‌زده می‌شود، ضخامت لایه محلول دور سطح جسم جاذب کم شده و مولکول به سرعت به سطح می‌رسد، و نفوذ گونه آنالیت در خلل و فرج نقش کنترل کننده را خواهد داشت [۱۸].

۲-۴-۷- ماهیت جاذب

خواص فیزیکی و شیمیایی ماده جاذب می‌تواند بر روی ظرفیت و سرعت جذب سطحی تأثیر بگذارد [۲۶]. همچنین ماهیت سطح جاذبی که در فرایند جذب سطحی مورد استفاده قرار می‌گیرد، عامل مهمی در تعیین میزان جذب گونه جاذب شونده است، جاذب‌ها با توجه به ماهیت سطح، در یکی از سه دسته زیر قرار می‌گیرند:

- سطوح غیر قطبی و آب‌گریز: جذب سطحی روی سطوح غیر قطبی در نتیجه برهم کنش‌های نیروی غیر قطبی روی می‌دهد. پلی اتیلن نمونه‌ای از این سطوح می‌باشد.
- سطوح قطبی و بدون بار: سطوح قطبی بدون بار شامل بسیاری از مواد پلیمری مانند پلی استرها، پلی آمیدها و پلی آکریلات‌ها و همچنین مواد طبیعی مانند کتان هستند. مکانیسم

جذب سطحی روی چنین سطوحی به دلیل وجود نیروهای مختلف بسیار پیچیده تر از سطوح غیر قطبی است. نیروهای موجود در سطوح قطبی شامل برهم کنش‌های دو قطبی-دوقطبی، پیوندهای هیدروژنی و سایر برهم کنش‌های اسید-باز می‌باشند.

• سطوح دارای بار الکتریکی قوی: این نوع سطوح به دلایل مختلف، پیچیده‌ترین نوع سطوح هستند. جذب سطحی در این مورد شامل برهم کنش‌های بار-بار خواهد بود که به شرایط خارجی از جمله pH، بسیار حساس است. موادی که دارای سطوح باردار هستند شامل اغلب نمک‌ها و اکسیدهای معدنی (سیلیکا، آلومینا، تیتانیا و غیره)، هالیدهای نقره‌ای، پلیمرهای لاتکس با کopolymerهای یونی و بسیاری از سطوح طبیعی مانند پروتئین‌ها و سلولزها از جمله مواد با سطح باردار می‌باشند.

۲-۴-۸- مقدار جذب

با افزایش مقدار جذب، به دلیل افزایش محل‌های فعال جذب، میزان جذب افزایش خواهد یافت. از طرفی دیگر مقدار جذب شده به ازای واحد جرم (چگالی جذب) کاهش می‌یابد. این امر به دلیل اشباع نشدن محل‌های فعال جذب در واکنش‌های جذبی و برهم کنش ذرات و تراکم حاصل از غلظت بالای جاذب است که در نتیجه مساحت جذب کاهش و طول مسیر نفوذ افزایش خواهد یافت [۲۷].

۲-۵- تعادل ترمودینامیکی فرایند جذب

در فرایند جذب سطحی در یک سیستم (جامد-مایع) جزء یا اجزائی از محلول در سطح جامد تجمع و تغلیظ می‌گردد و این فرآیند تا رسیدن به حالت تعادل ادامه می‌یابد. تعادل از نظر ترمودینامیکی در چنین سیستمی هنگامی برقرار می‌شود که جاذب، جذب شونده و حلال به حداقل

انرژی آزاد برسد برای توصیف تعادل از دو پارامتر q_e و C_e استفاده می‌شود.

q_e : مقدار جزء جذب شده در واحد جرم جسم جاذب (mg.g^{-1})

C_e : غلظت جزء باقیمانده در محلول (mg.L^{-1})

رابطه تغییرات میزان جذب را با غلظت جزء باقیمانده در محلول در دمای ثابت ایزوترم جذب می‌نامند. به طور معمول مقدار q_e با افزایش غلظت ماده حل شده (C_e) در محلول طبق معادله (۱-۲) به صورت خطی افزایش می‌یابد:

$$Q_e = f(C_e) \quad (1-2)$$

۲-۶- تئوری‌های جذب تعادلی

چهار نوع مهم ایزوترم‌های تعادلی در شکل (۱-۲) آمده است که در زیر به توضیح آنها پرداخته می‌شود:

۲-۶-۱- ایزوترم C

منحنی ایزوترم C شامل خطی است که از نقطه صفر شروع می‌شود نمودار a در شکل (۱-۲) نشان می‌دهد که غلظت ترکیب باقیمانده در محلول و جذب شده بر سطح جاذب جامد در هر غلظتی یکسان است. این نسبت، ضریب توزیع یا ضریب تقسیم نامیده می‌شود. معمولاً، ایزوترم C به سهولت برای تخمین غلظت‌های بسیار ناچیز و مقادیر کم آلاینده‌ها استفاده می‌شود. اما سادگی این ایزوترم می‌تواند به خطا در محاسبات منجر شود، به طوری که اگر جاذب دارای جایگاه‌های محدود باشد، ایزوترم به دلیل اشباع شدن، به صورت غیر خطی خواهد بود.

۲-۶-۲- ایزوترم L

در ایزوترم L نسبت میان غلظت ترکیب باقیمانده در محلول و جذب شده در سطح جامد، با افزایش غلظت حل شونده کاهش می‌یابد نمودار b در شکل (۱-۲). منحنی ایزوترم L به طور معمول، به دو صورت مشاهده می‌شود: (۱) منحنی با سکوی صاف که نشانگر محدود بودن ظرفیت جذب جاذب است، (۲) منحنی بدون سکو که نشانگر محدود نبودن ظرفیت جذب است. اما در عمل تشخیص نوع اول و دوم در این نوع ایزوترم مشکل است.

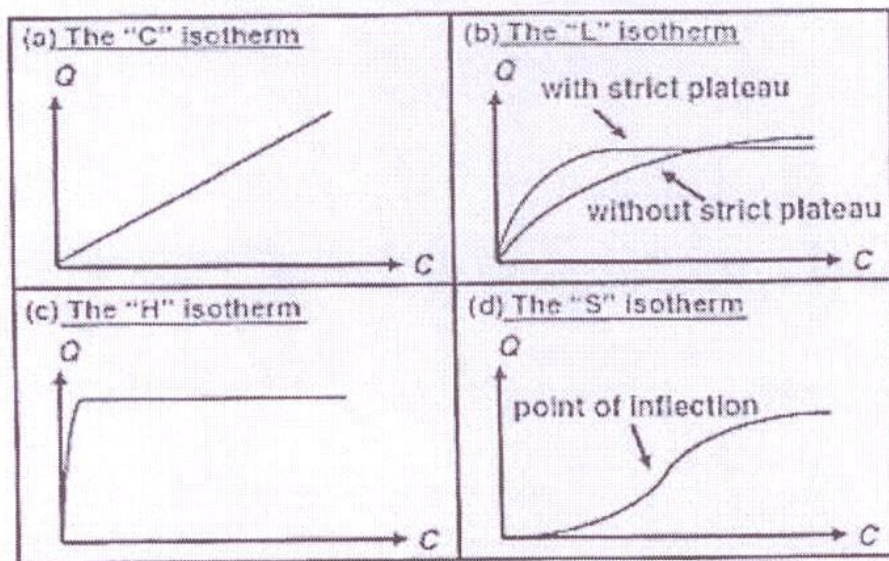
۲-۶-۳- ایزوترم H

این نوع ایزوترم نوع خاصی از ایزوترم L است که در آن شیب اولیه بسیار زیاد است نمودار c در شکل (۱-۲). این مورد به راحتی از انواع دیگر متمایز می‌شود زیرا گونه جذب سطحی شده تمایل زیادی به سطح جاذب نشان می‌دهد، به طوری که شیب اولیه آن تند است و به راحتی از انواع دیگر متمایز می‌شود.

۲-۶-۴- ایزوترم S

این نوع ایزوترم نمودار d در شکل (۱-۲) نتیجه حداقل دو مکانیسم مقابل هم است. به طور مثال، ترکیبات آلی غیر قطبی تمایل کمی به سطح رسی نشان می‌دهند اما به محض پوشانیده شدن سطح رسی با این ترکیبات، سایر مولکول‌های آلی به سهولت روی سطح آن جذب می‌شوند. این پدیده جذب مشارکتی^۱ خوانده می‌شود [۲۸].

1-Cooperative adsorption



شکل ۱-۲: چهار نوع مهم ایزوترم‌های تعادلی [۲۹].

۷-۲- معادلات ایزوترم جذب

تعادل بین ماده حل شده در فاز مایع و ماده تغلیظ شده در فاز جامد به وسیله مدل‌های مختلف ایزوترم‌های جذب سطحی مثل مدل‌های لانگمویر^۱، فروندلیچ^۲، تمپکین^۳ و دابینین-رادشکوویچ^۴ توصیف می‌شود. بررسی داده‌های ایزوترمی به وسیله تطابق دادن آن‌ها با مدل‌های ایزوترمی متفاوت مرحله مهم برای پیدا کردن یک مدل مناسب که بتوان آن را برای فرایند طراحی شده به کار برد می‌باشد.

۱-۷-۲- ایزوترم جذب لانگمویر

ایزوترم جذب لانگمویر یکی از ایزوترم‌های جذب است که توسط ایروین لانگمویر در سال ۱۹۱۶ توسعه یافته است [۲۸]. ایزوترم جذب لانگمویر در مورد جذب سطحی تک لایه به کار می‌رود.

1- Langmuir
2- Freundlich
3- Tempkin
4- Dubinin-Radushkevich

فرضیات مورد استفاده در این مورد شامل موارد زیر می باشد :

۱- مولکول‌ها روی مکان‌های مشخصی از جاذب جذب می‌شوند.

۲- هر مکان تنها می‌تواند یک مولکول را جذب کند.

۳- تمام مکان‌ها از لحاظ انرژی یکسان هستند.

۴- هیچ برهم‌کنشی بین مولکول‌های جذب شده در مکان‌های مجاور وجود ندارد. معادله

لانگمویر به صورت زیر بیان می‌شود:

$$q_e = \frac{kq_{max}C_e}{1+kC_e} \quad (۲-۲)$$

C_e : غلظت تعادلی نهایی ماده جذب شونده بعد از برقراری تعادل (میلی‌گرم بر لیتر)

q_e : ظرفیت جذب تعادلی (میلی‌گرم بر گرم)

q_m : ماکزیمم ظرفیت جذب به صورت تک لایه (میلی‌گرم بر گرم)

k : ثابت تعادل جذب که به انرژی جذب مربوط می‌شود (لیتر بر میلی‌گرم)

فرم خطی معادله به صورت زیر خواهد بود:

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{kq_{max}} \right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{max}} \quad (۳-۲)$$

بنابراین، نمودار $\frac{1}{q_e}$ در برابر $\frac{1}{C_e}$ یک خط راست با شیب $\frac{1}{kq_{max}}$ و عرض از مبدأ $\frac{1}{q_{max}}$ خواهد

بود.

۲-۷-۲- ایزوترم جذب فروندلیچ

معادله جذب فروندلیچ یکی از ایزوترم‌های جذب است که به صورت تجربی بدست آمده است. این ایزوترم اولین بار در سال ۱۹۲۶ توسط هربرت فروندلیچ ارائه شده است. ایزوترم فروندلیچ اولین منحنی همدمایی است که در بررسی فرایند جذب استفاده می‌شود. مقدار ماده جذب شده، تابع مشخصات ماده جذب شونده، غلظت آن در محلول و همچنین دما می‌باشد. این مدل قابل کاربرد برای جذب روی سطوح غیریکنواخت همراه با برهم کنش بین مولکول‌های حل‌شونده می‌باشد. در این معادله فرض شده است که جاذب دارای سطح غیر یکنواختی است که از سطوح مختلفی از سایت‌های جذب تشکیل شده است. مدل جذب سطحی فروندلیچ را به فرم زیر بیان می‌کنند [۲۸]:

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (۴-۲)$$

C_e : غلظت تعادلی در محلول (میلی‌گرم بر لیتر)

q_e : ظرفیت جذب تعادلی روی جاذب (میلی‌گرم بر گرم)

k_F : ثابت فروندلیچ (میلی‌گرم بر گرم)، بیان‌کننده ضریب توزیع (جذب) می‌باشد و نشان‌دهنده

مقدارگونه جذب شده در غلظت تعادلی واحد بر روی جاذب است.

$1/n$: فاکتور شدت فروندلیچ

با لگاریتم گرفتن از معادله (۴-۲) به فرم خطی معادله (۵-۲) تبدیل می‌شود.

$$\ln q_e = \ln k_F + 1/n \ln C_e \quad (۵-۲)$$

توجه کنید که n پارامتر تجربی مربوط به شدت جذب است و میزان انحراف جذب از خطی بودن

را نشان می‌دهد. اگر این پارامتر برابر یک باشد جذب به صورت خطی و اگر کوچکتر از یک جذب شیمیایی و اگر بزرگتر از یک باشد فرایند جذب به صورت فیزیکی و مطلوب رخ می‌دهد [۲۹].

۲-۷-۳- ایزوترم جذب تمپکین

ایزوترم جذب تمپکین یا معادله تمپکین شامل فاکتوری است که بطور صریح بر هم کنش‌های بین جاذب و جذب شونده را در نظر می‌گیرد. در این مدل فرضیات زیر برقرار است:

- ۱- گرمای جذب تمام مولکول‌های موجود در لایه جذب شده با سطح پوشش داده شده بر اساس بر هم کنش جذب شونده-جذب شونده، به‌طور خطی کاهش می‌یابد.
- ۳- جذب به وسیله توزیع انرژی‌های پیوندی تا زمان ماکزیمم شدن این انرژی‌های پیوندی مشخص شده است.

به‌طور معمول ایزوترم تمپکین به فرم زیر قابل کاربرد می‌باشد [۲۹].

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln(K_T C_e) \quad (۶-۲)$$

فرم خطی رابطه بالا به صورت زیر خواهد بود:

$$q_e = B_1 \ln K_T + B_1 \ln C_e \quad (۷-۲)$$

$$B_1 = \left(\frac{RT}{b_T}\right) \quad (۸-۲)$$

K_T : ثابت پیوندی در حالت تعادل

B_1 : پارامتری است که به گرمای جذب مربوط می‌شود ($L \cdot gr^{-1}$).

T : دما بر حسب کلوین

R : ثابت عمومی گازها ($8/314$ ژول بر مول درجه کلوین)

b_T : ثابتی است که به گرمای جذب مربوط می‌شود.

۲-۷-۴- ایزوترم جذب دابینین- رادشکوئیچ

هرگاه نتایج بدست آمده از جذب سطحی با مدل لانگمویر همخوانی نداشته باشند، می‌توان مدل دابینین-رادشکوئیچ را مورد بررسی قرار داد. مدل دابینین-رادشکوئیچ کلی‌تر از مدل لانگمویر می‌باشد چون در این مدل به مکان‌های جذب سطحی یکنواخت نیاز نیست [۳۰]. این مدل طبق رابطه (۲-۸) توضیح داده می‌شود.

$$\ln q_e = \ln q_m - k\varepsilon^2 \quad (9-2)$$

q_e : ظرفیت جذب تعادلی روی جاذب (میلی گرم بر گرم)

k : ثابت مربوط به انرژی جذب است.

q_m : ماکزیمم ظرفیت جذب (میلی گرم بر گرم)

ε پتانسیل پولانی^۱ است که از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (10-2)$$

1- Polanyi

در اینجا R بر حسب (kJ/mol.K) ثابت عمومی گازها، T دمای کلویین و C_e غلظت تعادلی حل-شونده بر حسب (mg/L)، در محلول می‌باشد. بنابراین نمودار $\ln q_e$ در مقابل ε^2 یک خط خواهد بود، که از روی شیب خط مقدار k بدست می‌آید و عرض از مبدأ آن برابر با ظرفیت جذب، q_m می‌باشد و طبق رابطه (۲-۱۰) می‌توان اطلاعاتی در مورد انرژی جذب سطحی بدست آورد.

انرژی آزاد جذب (E) برابر با تغییر انرژی آزاد وقتی که یک مول از یون جذب‌شونده از بی‌نهایت در محلول به سطح جامد منتقل می‌شود و به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K}} \quad (2-11)$$

۲-۸- مطالعات سینتیکی

چندین مرحله برای برآورد دینامیک جذب سطحی کنترل‌کننده فرایند جذب مانند واکنش شیمیایی، کنترل نفوذ و انتقال جرم با پیش‌بینی مرحله محدودکننده سرعت در فرایند جذب سطحی استفاده می‌شود. با پیش‌بینی مرحله تعیین‌کننده سرعت در فرایند جذب سطحی مکانیسم مرتبط با پدیده قابل درک است.

به طور کلی سه مرحله درگیر در فرایند جذب سطحی است که به شرح زیر قابل ذکر است:

[۳۱]

۱- مرحله اول، شامل انتقال مولکول‌های جذب‌شونده از توده محلول به سمت سطح بیرونی جاذب که انتشار فیلم (نفوذ لایه) یا انتقال جرم فیلم و یا نفوذ لایه مرزی مولکول‌های جسم حل شده نیز نامیده می‌شود.

۲- مرحله دوم، انتشار ذرات است که در آن مولکول‌های ماده جذب‌شده در داخل منافذ ساختار داخلی ذرات جاذب به سمت سایت‌های جذب که در آن مرحله سوم جذب سریع رخ می‌دهد حرکت می‌کنند.

۳- مرحله سوم، جذب سطحی مولکول‌های ماده جذب‌شده در داخل جاذب متخلخل است. آخرین مرحله سریع فرض می‌شود در حالی که مراحل (۱ و ۲)، چه به تنهایی یا ترکیبی از هر دو مراحل تعیین‌کننده سرعت هستند. سرعت فرایند جذب و مکانیزم آن بر اساس مطالعه سینیتیک به خوبی روشن می‌شود. پارامترهای سینیتیکی که برای تعیین کنترل-کننده سرعت و مکانیزم انتقال جرم مفیدند اطلاعات مهمی برای طراحی و مدل‌کردن فرایندهای جذب ارائه می‌دهند [۲۱]. بنابراین، سینیتیک شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، الویچ و نفوذ درون ذره‌ای برای بررسی فرایند جذب استفاده می‌شوند. تطابق بین داده‌های تجربی و مقادیر پیش‌بینی شده با مدل توسط ضریب همبستگی^۱ (R^2) بیان می‌شود.

۲-۸-۱- مدل شبه-درجه اول^۲

رابطه سرعت شبه-درجه اول که توسط لاگرگرین^۳ در سال ۱۸۹۸ ارائه شده است، به صورت زیر می‌باشد:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (12-2)$$

فرم خطی انتگرال‌گیری‌شده رابطه بالا به صورت زیر خواهد بود:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (13-2)$$

1- Correlation coefficient
2- Pseudo-first-order
3-Lagergrine

که در این معادلات، q_e و q_t (mg.g^{-1}) به ترتیب مقادیر یون‌های فلزی جذب‌شده در زمان تعادل و زمان t (دقیقه) هستند. K_1 (min^{-1}) ثابت سرعت شبه-درجه اول است. ثابت سرعت-شبه درجه اول جذب با رسم نمودار $\ln(q_e - q_t)$ بر حسب t به دست می‌آید [۳۲].

۲-۸-۲-۱ مدل شبه-درجه دوم^۱

رابطه سرعت درجه دوم به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (۱۴-۲)$$

که در این معادلات، q_e و q_t (mg.g^{-1}) به ترتیب غلظت جذب‌شونده در زمان تعادل و در زمان t (دقیقه) می‌باشند. K_2 ثابت سرعت درجه دوم جذب (minM^{-1}) می‌باشد [۳۲]. با انتگرال‌گیری رابطه بالا معادله زیر حاصل می‌شود:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right)t \quad (۱۵-۲)$$

نمودار t/q_t بر حسب t به صورت خط راست بیانگر پیروی از مدل سینتیکی شبه-درجه دوم می‌باشد. k_2 از عرض از مبدأ و q_e از شیب معادله خط ذکر شده به دست می‌آید.

۲-۸-۳-۲ مدل سینتیکی الویچ^۲

مدل سینتیکی الویچ، یک رابطه سرعتی دیگری است که بر اساس ظرفیت جذب بنا شده است:

$$q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(\alpha\beta) + \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln t \quad (۱۶-۲)$$

1- Pseudo-second-order
2- Elovich model

که در این رابطه q_t (mg.g^{-1}) مقدار جذب شده گونه جذب شونده در زمان t (دقیقه) بر واحد جرم جاذب و α و β مقادیر ثابت هستند.

β : ثابت واجذب در طول هر آزمایش (g/mg)

α : سرعت جذب اولیه (mg/g.min)

اگر جذب سطحی گونه جذب شونده روی جاذب از این مدل پیروی کند، نمودار q_t بر حسب $\ln t$ باید به صورت خطی درآید که شیب آن برابر با $1/\beta$ و عرض از مبدأ آن $\ln(\alpha\beta)/\beta$ خواهد شد [۳۲،۳۳].

۲-۸-۴- مدل انتشار (نفوذ) درون ذره‌ای^۱ (مدل موریس و وبر)

چنانچه آزمایش جذب سطحی یک سیستم توده‌ای با چرخش سریع همراه باشد امکان انتقال گونه جذب شونده از محلول به داخل منافذ توده جاذب وجود دارد که مرحله کنترل کننده سرعت است.

این احتمال از لحاظ رابطه گرافیکی بین مقدار جذب شده و ریشه دوم زمان مورد آزمایش قرار می‌گیرد. انتشار درون ذره‌ای معمولاً توسط معادله زیر بیان می‌شود:

$$q_t = k_{\text{diff}} t^{1/2} + C \quad (۱۷-۲)$$

مقادیر k_{diff} از شیب q_t بر اساس جذر زمان محاسبه می‌شود که در آن k_{diff} (میلی گرم بر گرم بر ریشه دوم دقیقه) ثابت سرعت انتشار درون ذره‌ای است و C عرض از مبدأ مربوط به پوشش لایه مرزی در ثابت جذب است [۳۲]. اگر نمایش مقادیر q_t بر اساس $t^{1/2}$ باعث ایجاد منحنی و قسمتی غیر خطی شد ثابت سرعت k_{diff} به طور مستقیم از شیب خط دوم محاسبه می‌شود. بخش اول این

2 -The intraparticle diffusion model

منحنی نمایانگر جذب سطحی در آغاز واکنش و بخش دوم انتشار درون ذره‌ای در پایان واکنش است. هنوز هیچ نشانه‌ی کافی در مورد این که کدام یک از دو مرحله، مرحله محدودکننده سرعت است وجود ندارد. اگر انتشار ذره‌ای تنها مرحله محدودکننده سرعت باشد لازم است نمایش منحنی q_t بر اساس $t^{1/2}$ دارای عرض از مبدأ برابر صفر بوده، از مبدأ بگذرد [۲۹].

۹-۲- پارامترهای ترمودینامیکی جذب سطحی

برای توضیح اثر جذب می‌توان از پارامترهای ترمودینامیکی مانند تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG)، آنتالپی استاندارد (ΔH) و آنتروپی (ΔS) استفاده کرد، که طبق روابط زیر محاسبه می‌شوند:

$$\Delta G = -RT \ln K_{ad} \quad (۱۸-۲)$$

که در این رابطه K_{ad} ثابت تعادلی جذب سطحی، T دمای مطلق بر حسب (K) ، R ثابت عمومی گازها می‌باشد. ارتباط بین K_{ad} و پارامترهای ترمودینامیکی ΔH و ΔS توسط معادله وانت هوف بیان می‌شود:

$$\ln K_{ad} = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (۱۹-۲)$$

مقدار مثبت ΔH بیانگر طبیعت گرماگیر بودن فرایند جذب سطحی و مقدار منفی آن طبیعت گرمازا بودن فرایند را نشان می‌دهد. مقدار منفی ΔG بیانگر خودبخودی بودن فرایند جذب سطحی و مقدار مثبت ΔS افزایش بی‌نظمی را در رویارویی دو فاز جامد - محلول در طول فرایند جذب سطحی نشان می‌دهد [۳۳]. در این پروژه تمام مدل‌های سینتیکی و ایزوترم‌های ذکر شده و همچنین پارامترهای ترمودینامیکی بررسی شده است.

۲-۱۰-۱- انواع جاذب

یک سری از مواد به طور گسترده‌ای در کنترل آلودگی آب به عنوان جاذب مورد استفاده قرار گرفته‌اند. بعضی از مهم‌ترین آن‌ها سیلیکاژل، آلومینای فعال، زئولیت، کربن فعال و غیره می‌باشند.

۲-۱۰-۱-۱- سیلیکاژل^۱

سیلیکاژل‌ها به سه دسته تقسیم می‌شوند: ژل‌های با چگالی معین، متوسط و پایین.

سیلیکاژل‌ها با چگالی معین در یک محیط اسیدی متوسط تهیه می‌شوند و مساحت سطح بزرگی دارند (به عنوان مثال ۷۴۰ متر مربع بر گرم). سیلیکاژل‌های با چگالی متوسط و پایین مساحت سطح کمتری را دارا می‌باشند (۳۴۰-۳۰۰ و ۲۰۰-۱۰۰ متر مربع بر گرم به ترتیب). سیلیکاژل‌های اصلاح شده برای حذف آلاینده‌های مختلف به طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرند [۳۴].

۲-۱۰-۲- آلومینای فعال^۲

آلومینای فعال شامل یک سری از فرم‌های غیر تعادلی از اکسید آلومینیوم، Al_2O_3 ، به طور جزئی هیدروکسیله می‌باشد. به طور کلی، هنگامی که پیش ماده آلومینای آبدار حرارت داده می‌شود، گروه‌های هیدروکسیل ساختار جامد و متخلخل آلومینای فعال را ترک می‌کنند.

آلومینای فعال با مساحت سطح بین ۲۰۰-۳۰۰ متر مربع بر گرم برای حذف آب از مایع‌های آلی شامل بنزین، نفت، روغن، هیدروکربن‌های آروماتیک و بسیاری از هیدروکربن‌های کلردار مورد استفاده قرار می‌گیرند [۳۴].

1- Silica gel
2- Activated Alumina

۲-۱۰-۳- زئولیت‌ها^۱

زئولیت‌ها آلومینوسیلیکات‌هایی با نسبت Si/Al یک به نامحدود می‌باشند. ۴۰ زئولیت طبیعی و بیش از ۱۰۰ زئولیت سنتزی وجود دارد. مواد بر پایه زئولیت به شدت متنوع‌اند و کاربرد اصلی آن‌ها شامل ساختن شوینده‌ها، رزین‌های تبادل یون (به عنوان مثال کاهنده‌های سختی آب)، کاربردهای کاتالیزوری در صنعت، فرایندهای جداسازی (به عنوان مثال غربال مولکول) و به عنوان جاذب برای آب، دی اکسید کربن و سولفید می‌باشد [۳۴].

۲-۱۰-۴- کربن فعال^۲

کربن فعال ماده‌ای کریستالی و غیر گرافیتی است که به علت داشتن حفرات درونی زیاد به عنوان جاذب در صنایع مختلفی مانند نفت و گاز، تصفیه آب و پساب‌های صنعتی، صنایع دارویی و غذایی و غیره به کار می‌رود. کربن فعال به دلیل ویژگی‌هایی از قبیل مساحت سطح وسیع، واکنش سطح زیاد و اندازه منافذ مطلوب به عنوان جاذب عمل می‌کند. مساحت سطح هر گرم از کربن فعال بین ۵۰۰ تا ۱۴۰۰ مترمربع گزارش شده است. مساحت سطح داخلی کربن فعال به کانال‌ها و حفرات دسته بندی می‌شود که حفرات بر اساس اندازه آنها دسته بندی می‌شوند. ساختمان حفره‌ها و توزیع اندازه آن‌ها تا حد زیادی به نوع ماده اولیه بستگی دارد. کربن فعال از نظر کمی براساس معیارهایی از قبیل مساحت سطح کل کربن، دانسیته کربن، توزیع اندازه ذرات و ظرفیت جذب دسته بندی می‌شود که تمامی این فاکتورها بر سرعت جذب و ظرفیت جذب تأثیر می‌گذارند. کربن‌های فعال از مواد اولیه کربن‌دار مختلف به روش شیمیایی یا فیزیکی تهیه می‌شوند بعضی از موادی که برای تولید کربن فعال استفاده می‌شوند عبارتند از: چوب، زغال، ضایعات گیاهی مانند پوست نارگیل، هسته میوه‌هایی نظیر هلو، گیلان، زیتون، زردآلو و پوسته‌های سخت (بادام، پسته و گردو). کربن‌های فعال در اشکال

1- Zeolites

2-Activated Carbon

گرانولی، پودری و فیبری تهیه می‌شوند. در خواص کربن فعال پارامترهای مختلفی مانند ماده اولیه، روش فعال‌سازی، دمای فعال‌سازی، زمان ماند در دمای نهایی و سرعت افزایش دما دخالت می‌کنند. علاوه بر شرایط تولید کربن، نوع ماده اولیه نیز در خواص کربن فعال تولیدی موثر می‌باشد. همچنین درصد خاکستر ماده اولیه در میزان خاکستر و ظرفیت جذب کربن فعال حاصل موثر می‌باشد. هرچه مقدار خاکستر ماده اولیه کمتر باشد، کربن فعال با خاکستر کمتر به دست می‌آید که این امر در بسیاری از مصارف مختلف کربن فعال به ویژه در مصارف غذایی و دارویی مهم است. دانسیته توده‌ای مواد اولیه در مقاومت مکانیکی کربن فعال تولیدی موثر می‌باشد و از خرد شدن ذرات کربن در هنگام استفاده جلوگیری می‌کند. مواد اولیه با دانسیته توده‌ای کم برای تولید کربن‌های پودری مناسب می‌باشند استفاده از ضایعات گیاهی برای تولید کربن فعال علاوه بر کاهش هزینه تهیه مواد اولیه، میزان آلودگی ایجاد شده توسط آنها در محیط زیست را نیز کاهش می‌دهد. کربن‌ها را با توجه به نحوه آرایش و قرار گرفتن بلورهای آن در کنار هم به صورت گرافیت و غیر گرافیت تعریف کرده‌اند. کربن‌های گرافیتی دارای بلورهایی با سه بعد یکسان هستند در صورتی که کربن‌های غیر گرافیتی فاقد چنین ساختاری هستند. محصولات مرحله کربونیزاسیون دارای ظرفیت جذب بسیار پایینی هستند که این ویژگی می‌تواند ناشی از کربونیزاسیون در دمای پایین و وجود ماده قیری مانده در منافذ باشد. کربن فعال به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد و همچنین قیمت پایین در مقایسه با جاذب‌های غیر آلی مانند زئولیت از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می‌باشند. کربن‌های فعال شده به دلیل مساحت گسترده آن‌ها، ساختار منفذی، ظرفیت جذب بالا و قابلیت فعال‌سازی مجدد سطح، یک ماده منحصر به فرد می‌باشند. کاربرد مهم و قابل اهمیت آن‌ها در جداسازی بو، رنگ، مزه‌های غیر دلخواه از آب در عملیات‌های خانگی و صنعتی، بازیافت حلال، تصفیه هوا بویژه در رستوران‌ها، صنایع غذایی و شیمیایی می‌باشد، همچنین با مواد غیر آلی به عنوان کاتالیست نیز استفاده می‌شوند. کربن فعال در مقایسه با کربن معمولی از مساحت سطح داخلی، تخلخل و قابلیت بیشتری برای جذب گازها و

مایعات شیمیایی برخوردار است. این گروه از مواد به عنوان جاذب‌های حیاتی در صنایع شناخته شده‌اند و با توجه به این که قابلیت ویژه‌ای در جذب گازها و مایعات مزاحم دارند، در زمینه‌های مختلفی مورد استفاده قرار می‌گیرند و می‌توان از آن‌ها برای تصفیه و پاکسازی و حتی بازیافت مواد شیمیایی استفاده کرد. همچنین فیلترهای کربن فعال خاصیت جذب مواد آلی و بعضی فلزات سنگین محلول در آب را دارند و رنگ، بو، کلر و ترکیبات کلر را از آب جذب می‌کنند. از آنجا که بستر کربن فعال نیز مانند فیلترهای رزین، محیط مناسبی را برای تغذیه و بستر باکتری‌ها به وجود خواهد آورد، گندزدایی و تصفیه میکروبی از مراحل بعدی ضروری در تصفیه آب خواهد بود. بر خلاف استفاده گسترده از کربن فعال، کاربرد آن گاهی اوقات به دلیل هزینه بالا محدود می‌شود. بنابراین محققان در جستجوی جاذب‌های ارزان قیمت برای کنترل آلودگی آب هستند. بنابراین تمام اوقات، کوشش‌ها به سمت توسعه دیگر جاذب‌های ارزان قیمت می‌باشد. جاذب‌های ارزان قیمت دیگر می‌توانند از مواد خام گوناگون گسترده‌ای تهیه شوند که فراوان و ارزانند، محتوی آلی (کربن) بالایی دارند، محتوی غیر آلی پایین دارند و می‌توانند به آسانی فعال شوند [۳۴،۳۵]. تهیه جاذب‌های ارزان قیمت از مواد زائد چندین مزیت دارد که مهم‌ترین مزیت ساختار طبیعی و مقرون به صرفه بودن آن‌ها می‌باشد.

۲-۱۰-۵- غربال‌های مولکولی^۱

در مقایسه با کربن فعال، سیلیکاژل و آلومینای فعال که موادی با ساختار بی‌شکل هستند، غربال‌های مولکولی ساختارهای بلوری دارند که در آن مولکول‌ها بر اساس یک الگوی خاص سازماندهی شده‌اند. معمولاً غربال‌های مولکولی از ژل‌های آلومیناسیلیکات بی‌آب تشکیل می‌شوند. همچنین غربال‌های مولکولی را تحت عنوان ژئولیت‌ها بیان می‌کنند و برای حذف بو و مواد آلاینده استفاده می‌شوند. غربال‌های مولکولی اغلب با پرمنگنات پتاسیم یا مخلوطی از ترکیبات خاص دیگر اشباع می‌شوند تا خاصیت حذف را افزایش دهند. آلومیناسیلیکات‌ها در حذف ترکیبات سولفور،

1- Molecular Sieves

مرکاپتان‌ها، الکل‌ها، سولفید هیدروژن و فرمالدهید مؤثر هستند. غربال‌های مولکولی را می‌توان با یک فرایند گرمایی یا فرایند فشاری دوباره تولید کرد [۲۹].

۲-۱۰-۶- رزین‌ها و پلیمرهای کربونیزه شده

رزین‌ها مانند فرمالدهید، فنول و رزین‌های تبادل یونی با خلل و فرج بزرگ مانند استایرن / دی‌وینیل بنزن قویاً سولفونه شده می‌توانند پیرولیز شوند (تحت عمل تجزیه شیمیایی در اثر حرارت) تا جاذب‌های کربن‌دار تولید شوند که دارای تخلخل میکرو، مزو و ماکرو هستند. این جاذب‌ها دارای خاصیت آب‌گریزی بیشتری نسبت به کربن‌های فعال شده بلوری هستند و بنابراین یک کاربرد مهم آن، حذف ترکیبات آلی از آب می‌باشد. رزین‌های پلی‌اکریلیک استر برای تصفیه پساب‌های خمیر کاغذ و رزین‌های فنولیک برای رنگ‌زدایی و بوزدایی پساب به کار می‌رود. رزین‌ها گران‌تر از کربن فعال گرانولی هستند، بنابراین معمولاً استفاده از جاذب‌های رزینی برای بازیابی جریان‌ات فاضلابی که دارای چندین ماده آلاینده هستند، توجیه اقتصادی ندارد. این رزین‌ها در حالیکه خطرات ناشی از بازیابی گرمایی در کربن فعال گرانولی را ندارند می‌توانند با استفاده از محلول‌های آبی ساده و حلال‌ها نیز بازیابی شوند [۲۹].

۲-۱۰-۷- خاکستر^۱

خاکستر به عنوان باطله از نیروگاه‌های حرارتی بدست می‌آید که حاوی کربن، اکسیدهای سیلیسیم، آلومینیوم و آهن است. ویژگی‌های خاکستر تا حدود زیادی متغیر است و قابلیت جذب خاکستر با افزایش میزان کربن بالا می‌رود. سطح مخصوص خاکستر از ۱ تا ۶ متر مربع بر گرم تغییر می‌کند ولی مزیت خاکستر در این است که بعد از اینکه عمل جذب را انجام داد به راحتی به فاز جامد تبدیل می‌شود، زیرا خاکستر در هنگام حضور در آب، در اثر واکنش با آهک تشکیل هیدرات‌های

1 -Clay

سیمانی شده کلسیم - سیلیس را می‌دهد. لازم به ذکر است که خاکستر خود می‌تواند حاوی فلزات سنگین و همچنین مقدار اندکی عناصر رادیواکتیو باشد که در هنگام استفاده از آن بایستی به میزان این مواد در آن توجه شود [۳۶].

۲-۱۰-۸- پسماندهای کشاورزی به عنوان جاذب‌های ارزان قیمت

مواد کشاورزی خصوصاً آن‌هایی که حاوی سلولز می‌باشند پتانسیل جذب بالایی را برای آلاینده‌های مختلف دارند. ترکیبات اصلی مواد پسماند کشاورزی شامل همی سلولز، لیگنین لیپیدها، پروتئین‌ها، قندهای ساده، آب، هیدروکربن‌ها و نشاسته می‌باشند. پسماندهای کشاورزی به دلیل ترکیب شیمیایی منحصر به فردشان، طبیعت تجدید پذیرشان و هزینه پایین‌شان انتخاب مناسبی برای تصفیه آب و پساب می‌باشد. پسماندهای کشاورزی، منبع توانگری برای تولید کربن فعال می‌باشند و به دلیل محتوی کم خاکستر آن تبدیل پسماندهای کشاورزی به جاذب‌های ارزان قیمت امیدی برای حل مشکلات محیط زیست و همچنین کاهش هزینه آماده‌سازی می‌باشند. این پسماندهای کشاورزی می‌توانند به شکل طبیعی‌شان یا بعد از یک‌سری اصلاح فیزیکی یا شیمیایی به صورت جاذب مورد استفاده قرار گیرند. از جمله کاربردهای پسماندهای کشاورزی می‌توان به موارد زیر اشاره نمود:

از موارد کاربرد آن‌ها می‌توان استفاده از پوست بادام به عنوان جاذب، جهت جذب سطحی رنگدانه قرمز مستقیم^۱ ۸۰ نام برد [۳۷]. پوسته تخم مرغ و پوست پرتقال به ترتیب برای حذف برخی رنگ‌های نساجی (قرمز مستقیم ۸۰ و اسید آبی ۲۵) و رنگ‌های اسیدی و مستقیم (قرمز مستقیم ۸۰ و قرمز ۲۳) استفاده شده است [۳۸، ۳۹]. پوست پرتقال (باقیمانده سلولوزیک آن) نیز برای جذب رنگ-

1- Direct Red

های قرمز کنگو و رودامین - بی^۱ به کار رفته است [۴۰].

یک روش جالب، استفاده مستقیم از قارچ به عنوان جاذب رنگ‌هاست. این جاذب برای جذب رنگ‌های پایه همانند Orlamar Red، Orlamar Blue، G.BG و Orlamar Red GTL استفاده شده است.

ریشه مرده گیاه سنبل می‌تواند جاذب کارآمدی برای رنگ‌های Acid Blue 25 و Reactive Blue 2 باشد [۴۱].

در این راستا همچنین جاذب‌هایی چون پوسته فندق [۴۲]، پوسته بادام [۳۷]، پوست موز [۴۳]، ساقه بلال [۴۴] و غیره مورد مطالعه قرار گرفته است.

۲-۱۱- اهداف پروژه حاضر

با توجه به توضیحاتی که در بخش‌های قبل ذکر گردید، کاربرد گسترده بریلیانت گرین در صنایع نساجی به ویژه رنگرزی و ورود آن به آب‌ها مشکلات فراوانی را به دنبال دارد. بنابراین حذف این آلاینده از آب‌های سطحی و پساب‌ها با یک روش مناسب ضروری می‌باشد. لذا در پروژه حاضر برای حذف بریلیانت گرین طی فرایند جذب سطحی، از پوسته گردو (WNS)^۲ استفاده خواهد شد. این جاذب از سلولز^۳، همی سلولز و لیگنین^۴ ساخته شده است و حامل مقداری گروه‌های عاملی قطبی مثل الکلی، کربونیل، کربوکسیل و فنلی می‌باشد که در واقع باعث ایجاد محل‌های فعال برای اتصال می‌شوند [۵۷]. از دلایل انتخاب WNS به عنوان جاذب می‌توان به قیمت ارزان، دسترسی ساده، سهولت کاربرد و همچنین جداسازی ساده آن بعد از حذف اشاره کرد. به منظور بررسی مورفولوژی جاذب و توزیع حفرات آن از تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی استفاده خواهد گردید. در این پروژه

1- Rhodamine B
2- Walnut Shell
3- Cellulose
4- Lignine

تحقیقاتی، اثر پارامترهای مختلفی همچون pH، دما، جرم جاذب، زمان تماس، اندازه ذرات جاذب بر روی جذب، پارامترهای مدل‌های ایزوترمی و مدل‌های سینتیکی واکنش جذب در شرایط متفاوت مطالعه خواهد شد.

فصل سوم

بخش تجربی

با توجه به این که ارائه روش آسان و مقرون به صرفه برای حذف رنگ‌های آلی از جمله بریلیانت گرین از پساب صنایع امری مهم است، در این پروژه از پوست گردو که سطح آن در محلول سدیم هیدروکسید فعال گردیده، بعنوان جاذب طبیعی، برای فرایند جذب سطحی بریلیانت گرین استفاده شده است.

۱-۳- مواد شیمیایی مورد نیاز

مواد مورد استفاده در این پروژه دارای خلوص تجزیه‌ای بوده که این مواد به همراه فرمول شیمیایی و نام شرکت سازنده آن‌ها در جدول (۱-۳) آورده شده است. در تهیه تمام محلول‌ها از آب دوبار تقطیر استفاده شده است.

جدول (۱-۳): فهرست مواد شیمیایی مورد استفاده

فرمول	شرکت سازنده	ماده
$C_{27}H_{33}N_2HO_4S$	مرک ^۱	بریلیانت گرین
C_2H_5OH	مرک	اتانول
$NaOH$	مرک	سدیم هیدروکسید
HCl	مرک	هیدرو کلریک اسید
C_3H_6O	مرک	استن
$NaC_{12}H_{25}SO_4$	مرک	سدیم دودسیل سولفات ^۲

1 - Merck

2- Sodium Dodecyl Sulfate (SDS)

۲-۳- تهیه محلول‌های مورد استفاده

محلول مادر رنگ بریلیانت گرین با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از حل کردن ۲۵/۰ میلی‌گرم بریلیانت‌گرین در بالن حجمی ۲۵۰ میلی‌لیتری تهیه شد. برای اطمینان از انحلال کامل رنگ، ۲۰/۰ میلی‌لیتر اتانول قبل از به حجم رساندن کامل افزوده و از محلول مادر، ۴۸ ساعت بعد برای محلول‌های رقیق‌تر استفاده شد.

محلول سدیم هیدروکسید (جهت فعال سازی سطح جاذب) با غلظت یک مولار، از انحلال ۴/۰۰۰ گرم سدیم هیدروکسید در بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری و رقیق کردن آن تا خط نشانه تهیه شد. محلول سدیم هیدروکسید (جهت تنظیم pH) با غلظت ۰/۱۰۰ مولار، از انحلال ۰/۴۰۰۰ گرم سدیم هیدروکسید در بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری و رقیق کردن تا خط نشانه تهیه شد.

محلول ۰/۱۰۰ مولار از هیدروکلریک اسید (جهت تنظیم pH) از رقیق کردن ۵/۰ میلی‌لیتر از اسید ۲/۰۰ مولار در یک بالن حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتری تهیه شد.

محلول ۲/۰۰ مولار از رقیق کردن ۸/۰ میلی‌لیتر از هیدروکلریک اسید در یک بالن حجمی ۵۰ میلی‌لیتری تهیه شد.

۳-۳- دستگاه‌ها و وسایل مورد استفاده

برای ثبت طیف‌های مرئی- ماوراء بنفش از اسپکتروفوتومتر مرئی- ماوراء بنفش ریلی^۱ مدل

UV-2601 با یک جفت سل کوارتز ۱/۰ سانتی‌متری استفاده شد.

جهت اندازه‌گیری و تنظیم pH از یک دستگاه pH- متر دیجیتالی ساخت شرکت متراهم^۲ مدل

1 - Rayleigh
2 - Metrohm

۷۴۴ با دقت ۰/۰۱ واحد pH مجهز به الکتروود ترکیبی شیشه-کالومل ۳/۰۰ مولار پتاسیم کلرید) استفاده شد. از دستگاه سانتریفیوژ ساخت شرکت بنیامین طب جهت جداسازی جاذب از محلول استفاده شد. از یک زمان سنج ساده برای ثبت و تعیین زمان و از حمام آبی ان – بیوتک^۱ مدل-NB 301 و یک دماسنج جیوه ای به منظور تنظیم و تثبیت دما استفاده شد و برای گردش آب در اطراف شیشه دوجداره جهت تنظیم دما، از پمپ کولر و از ترازوی دیجیتالی سارتریوس^۲ مدل A200S با دقت ۰/۱ میلی گرم برای توزین نمونه ها استفاده شد. از همزن مغناطیسی هایدولف^۳ مدل-MR Hei- Standard جهت همزدن محلول ها استفاده شد. برای بررسی مورفولوژی سطح جاذب از دستگاه SEM ساخت شرکت هیتاچی^۴ مدل S-4160 و از دستگاه FT-IR مدل WQF-520 شرکت شیمادزو^۵ به منظور گرفتن طیف از جاذب استفاده شد. جهت تعیین مساحت سطح جاذب از دستگاه BET پی اچ اس ساخت کشور چین مدل PHS-1020 استفاده شد.

از دستگاه آون ممرت^۶ مدل Beschickung-loading برای خشک کردن جاذب و از یک هاون و الک با مش ۲۳۰ برای آماده سازی جاذب استفاده گردید.

۳-۴- تهیه جاذب و فعال سازی آن

برای تهیه جاذب، ابتدا پوست گردو تمیز، خرد و سپس با هاون ساییده شد و از الک به شماره مش ۲۳۰^۷ عبور داده شد که طبق فرمول زیر اندازه ذرات عبوری از آن کمتر از ۰/۰۶۵۲ میلی متر می باشد:

1 - N-Biotek
2- Sartorius
3- Heidolph
4 - Hitachi
5 - Shimadzu
6 - Memmert
7- Mesh

$$\text{mesh} = \frac{15000}{\text{micrones}} \quad (1-3)$$

در این رابطه mesh شماره الک و microns اندازه ذرات جاذب بر حسب میکرومتر می‌باشد [۵۹].

پودر جمع آوری شده چندبار با آب مقطر تا زمان بی‌رنگ شدن محلول شسته شد و سپس در دمای اتاق خشک گردید.

برای حذف ترکیبات آلی محلول از پوست گردو، ۲۰۰/۰ میلی‌گرم از پودر پوست گردو در ۲۰۰ میلی‌لیتر محلول سدیم هیدروکسید یک مولار درون یک بشر در دمای اتاق به مدت یک روز همزده شد تا سطح آن فعال شود. سپس مخلوط فوق، صاف شده و در نهایت پوسته گردو اصلاح شده چندبار با آب مقطر تا خنثی شدن پساب آن شسته شد. با این عمل، سدیم هیدروکسید اضافی از پوسته گردو اصلاح شده خارج می‌شود و سپس پوسته گردو در آون با دمای ۱۰۵°C خشک شد.

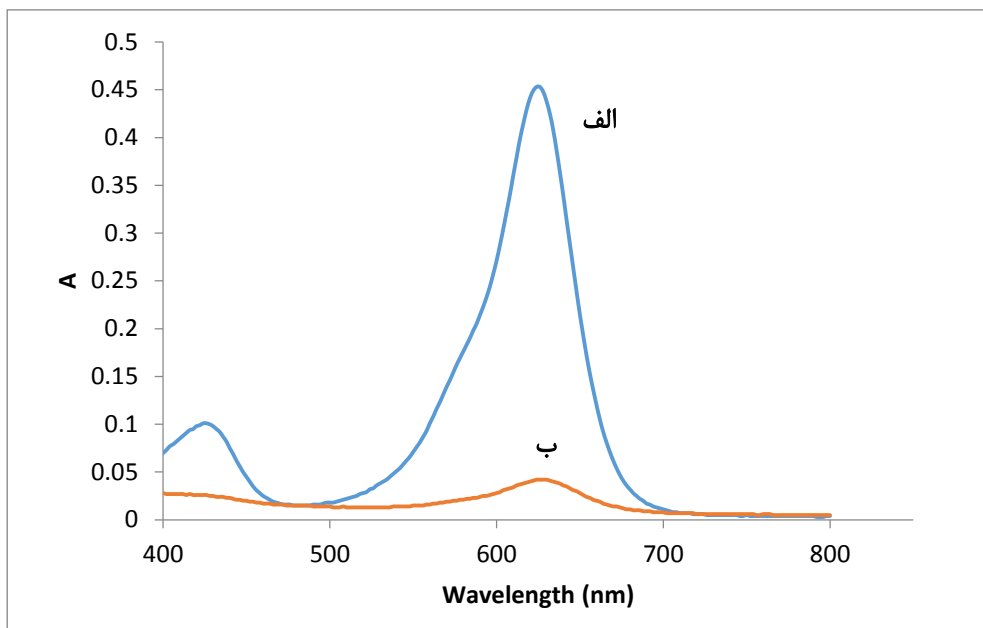
۳-۵- بررسی کارایی جاذب پوست گردو جهت جذب سطحی بریلیانت گرین

۳-۵-۱- رسم طیف جذبی

به منظور بررسی کارایی جاذب آماده شده در جذب سطحی بریلیانت گرین، تغییرات طیف جذبی بریلیانت گرین در حضور جاذب مورد بررسی قرار گرفت. برای بدست آوردن طیف جذبی به صورت زیر عمل شد:

ابتدا ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول بریلیانت گرین با غلظت ۵۰/۰ میلی‌گرم بر لیتر با $\text{pH}=7/00$ تهیه شد. به منظور ثبت جذب اولیه رنگ، به دلیل بالا بودن غلظت اولیه رنگ و خارج بودن جذب آن از رنج دستگاه، ۵۰۰ میکرولیتر از محلول توسط میکروپیپت برداشته و به بالن ۵/۰ میلی‌لیتری منتقل

گردید و با آب مقطر به حجم رسانده شد. سپس مقداری از آن به درون سل دستگاه اسپک تروفومتر منتقل و طیف جذبی محلول در ناحیه ۸۰۰-۲۰۰ نانومتر ثبت گردید که طیف آن در شکل (۳-۱-الف) نشان داده شده است. در مرحله بعد باقی مانده محلول اولیه به ظرف شیشه ای دوجداره منتقل گردید. سپس دمای آن توسط حمام آب گرم در ۲۵/۰ درجه سانتیگراد تنظیم و تثبیت گردید. بعد از تثبیت دما، ۲۰/۰ میلی گرم جاذب به دقت توزین و به محلول اضافه گردید و محلول روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. به منظور بررسی میزان کاهش جذب رنگ، در فواصل زمانی معینی، حدود ۲/۰ میلی لیتر از محلول به لوله سانتریفیوژ منتقل گردید. بعد از سانتریفیوژ و ته نشین شدن جاذب، ۵۰۰ میکرولیتر از محلول توسط میکروپیپت برداشته و به بالن ۵ میلی لیتری منتقل گردید و بعد از به حجم رساندن طیف آن ثبت گردید. باقی مانده محلول داخل لوله سانتریفیوژ به همراه جاذب به محلول داخل ظرف شیشه ای دوجداره بازگردانده شد. طیف نهایی بعد از گذشت ۱۰ دقیقه از فرایند جذب سطحی بریلیانت گرین و به تعادل رسیدن در شکل (۳-۱-ب) نشان داده شده است.



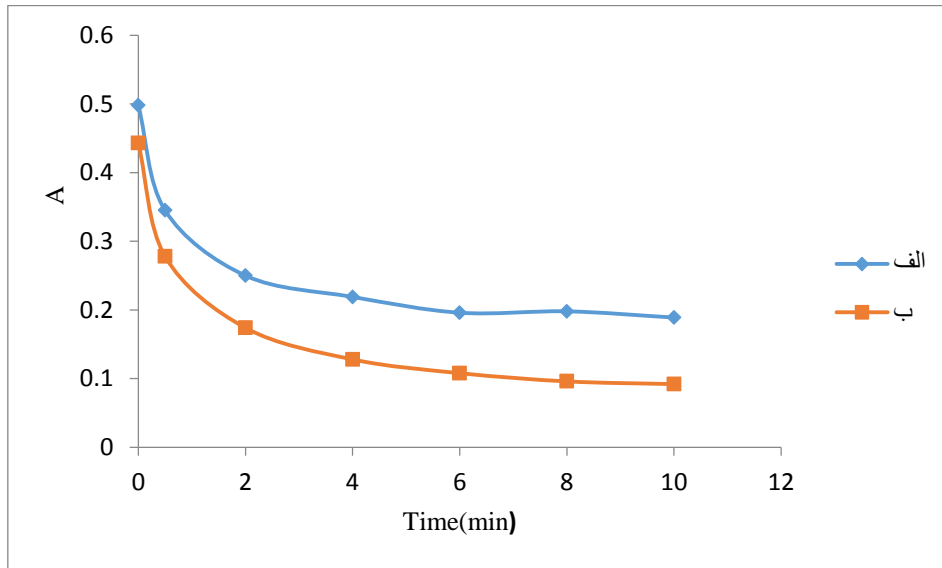
شکل (۳-۱): طیف جذبی بریلیانت گرین: الف) قبل از فرایند جذب سطحی. شرایط: ۱۰۰ میلی لیتر محلول بریلیانت گرین با غلظت ۵/۰۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۷/۰۰، دما ۲۵/۰^o C (ب) بعد از کامل شدن فرایند جذب سطحی. شرایط: ۱۰۰ میلی لیتر محلول بریلیانت گرین با غلظت ۵/۰۰ میلی گرم بر لیتر، ۲۰/۰ میلی گرم جاذب با اندازه ذرات کوچکتر از ۰/۰۶۵۲ میلی متر، pH=۷/۰۰، دما ۲۵/۰^o C.

در طیف جذبی بریلیانت گرین دو باند جذبی در طول موج های ۴۲۴ و ۶۲۴ نانومتر مشاهده می شود.. کاهش جذب در هر دو طول موج، نشان دهنده جذب سطحی بریلیانت گرین و حذف از محیط آبی می باشد. میزان کاهش جذب در طول موج ۶۲۴ نانومتر به عنوان معیاری برای تخمین جذب سطحی بریلیانت گرین بر سطح جاذب مورد استفاده قرار گرفت.

۳-۵-۲- بررسی تاثیر سدیم هیدروکسید بر فعال سازی جاذب

برای بررسی تأثیر سدیم هیدروکسید مورد استفاده برای فعال سازی جاذب بر میزان جذب سطحی بریلیانت گرین، تغییرات جذب رنگ بریلیانت گرین در طول موج ۶۲۴ نانومتر با استفاده از جاذب بدون فعال سازی و جاذب فعال شده در سدیم هیدروکسید مطابق روش ذکر شده در قسمت (۳-۵-۱) در فاصله زمانی ۱۰-۰ دقیقه ثبت گردید. نتایج حاصل در شکل (۳-۲) نشان می دهند که

میزان کاهش جذب بریلیانت گرین در حضور جاذب فعال شده در سدیم هیدروکسید بیشتر از جاذب بدون فعال سازی می باشد. این امر بیانگر این است که اصلاح سطح WNS به وسیله سدیم هیدروکسید باعث افزایش توانایی جاذب در جذب سطحی بریلیانت گرین می شود.

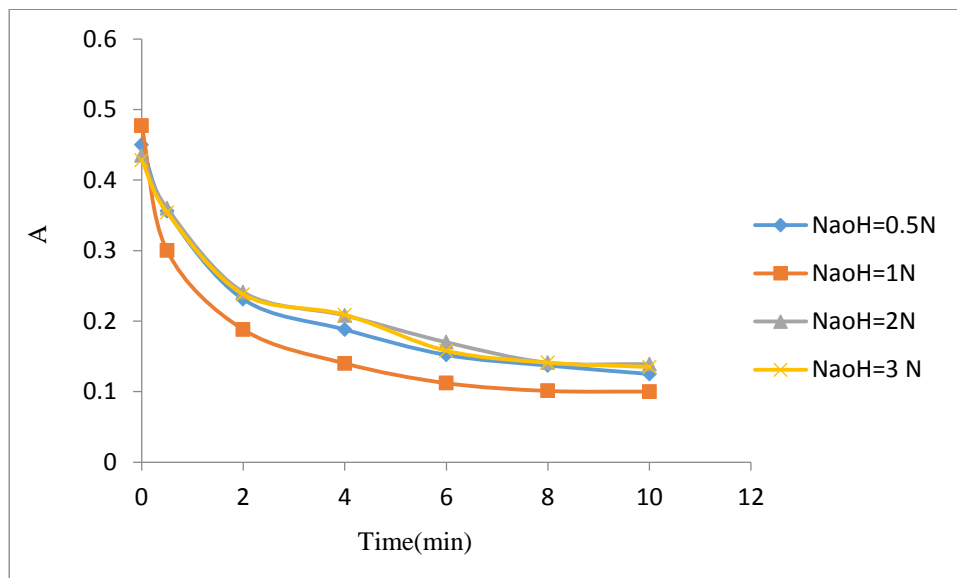


شکل (۳-۲): تغییرات جذب بریلیانت گرین با زمان در طول موج ۶۲۴ نانومتر شکل الف: بدون فعال سازی. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب با اندازه ذرات کوچکتر از ۰/۰۶۵۲ میلی متر، ۱۰۰ میلی لیتر محلول بریلیانت گرین با غلظت ۵/۰۰ میلی گرم بر لیتر، محلول سدیم هیدروکسید یک نرمال، pH=۷/۰۰، دما ۲۵/۰ °C. شکل ب: با فعال سازی. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب با اندازه ذرات کوچکتر از ۰/۰۶۵۲ میلی متر، ۱۰۰ میلی لیتر محلول بریلیانت گرین با غلظت ۵/۰۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۷/۰۰، دما ۲۵/۰ °C.

۳-۵-۳- بررسی تأثیر غلظت سدیم هیدروکسید بر کارایی جاذب

به منظور بررسی تأثیر غلظت سدیم هیدروکسید مورد استفاده برای آماده سازی جاذب بر مقدار جذب سطحی بریلیانت گرین توسط جاذب، تغییرات جذب رنگ در طول موج ۶۲۴ نانومتر با استفاده از جاذب های فعال سازی شده در سدیم هیدروکسید با غلظت های ۰/۵۰۰، ۱/۰۰، ۲/۰۰ و ۳/۰۰ مولار مطابق روش ذکر شده در قسمت (۳-۵-۱) در فاصله زمانی ۱۰-۰ دقیقه ثبت گردید.

برای آماده سازی جاذب، بعد از شستشو و خشک کردن آن، جاذب در محلول های سدیم هیدروکسید ۰/۵۰۰ ، ۲/۰۰ و ۳/۰۰ مولار به مدت یک روز همزده شد و سپس با آب مقطر تا مرحله خنثی شدن پساب شسته شد. نتایج حاصله در شکل (۳-۳) نتایج نشان می دهد کارایی جاذب فعال شده در محلول سدیم هیدروکسید ۱/۰۰ مولار نسبت به سایر غلظت ها بیشتر است که این می تواند به دلیل کم بودن غلظت محلول ۰/۵۰۰ مولار برای فعال سازی باشد در حالی که در غلظت های بالاتر از ۱/۰۰ مولار به دلیل افزایش غلظت یون های هیدروکسید و اشغال کردن محل های فعال با این یون ها کارایی جاذب کاهش می باشد .

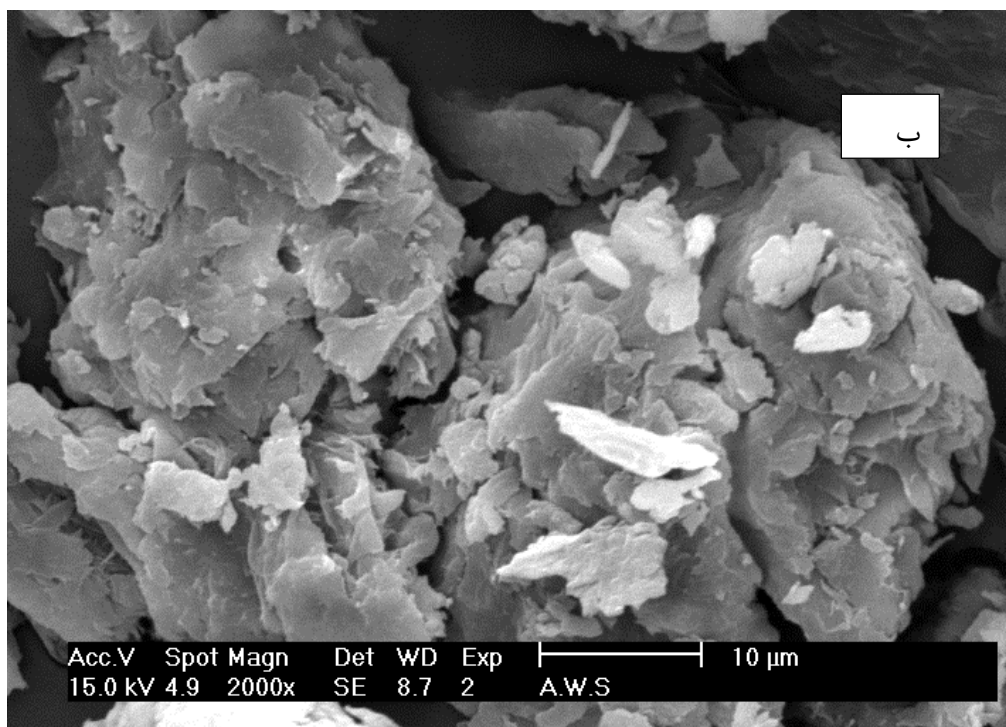
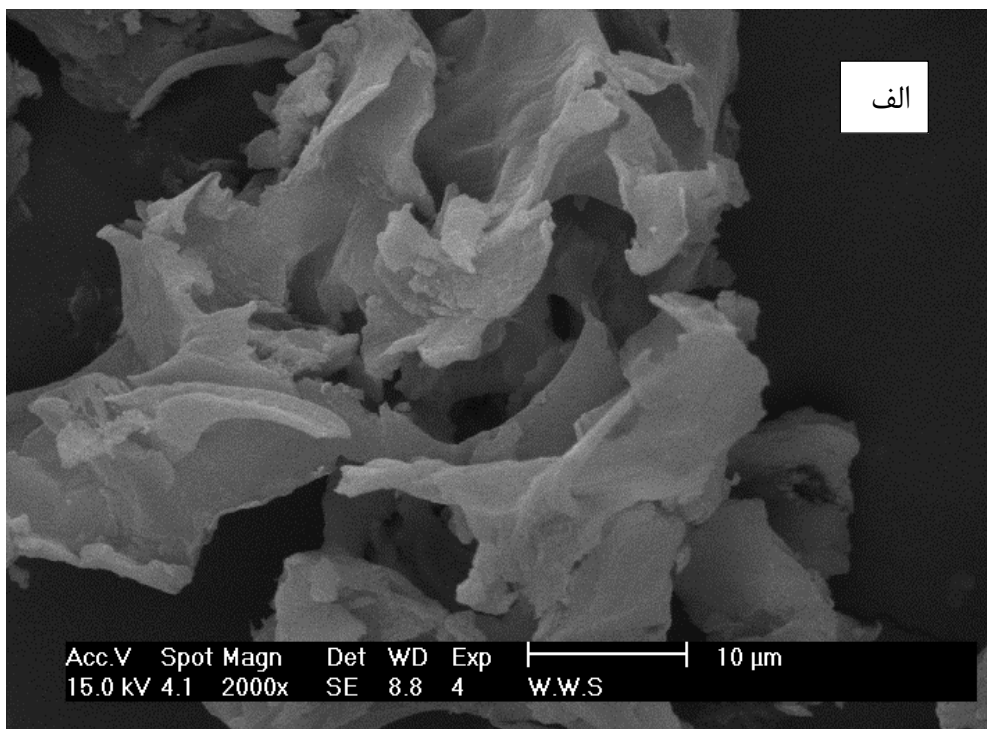


شکل (۳-۳): تاثیر غلظت سدیم هیدروکسید در تهیه جاذب در طول موج ۶۲۴ نانومتر. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب با اندازه ذرات کوچکتر از ۰/۰۶۵۲ میلی متر، ۱۰۰ میلی لیتر محلول بریلیانت گرین با غلظت ۵/۰۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۷/۰۰ دما ۲۵/۰ °C.

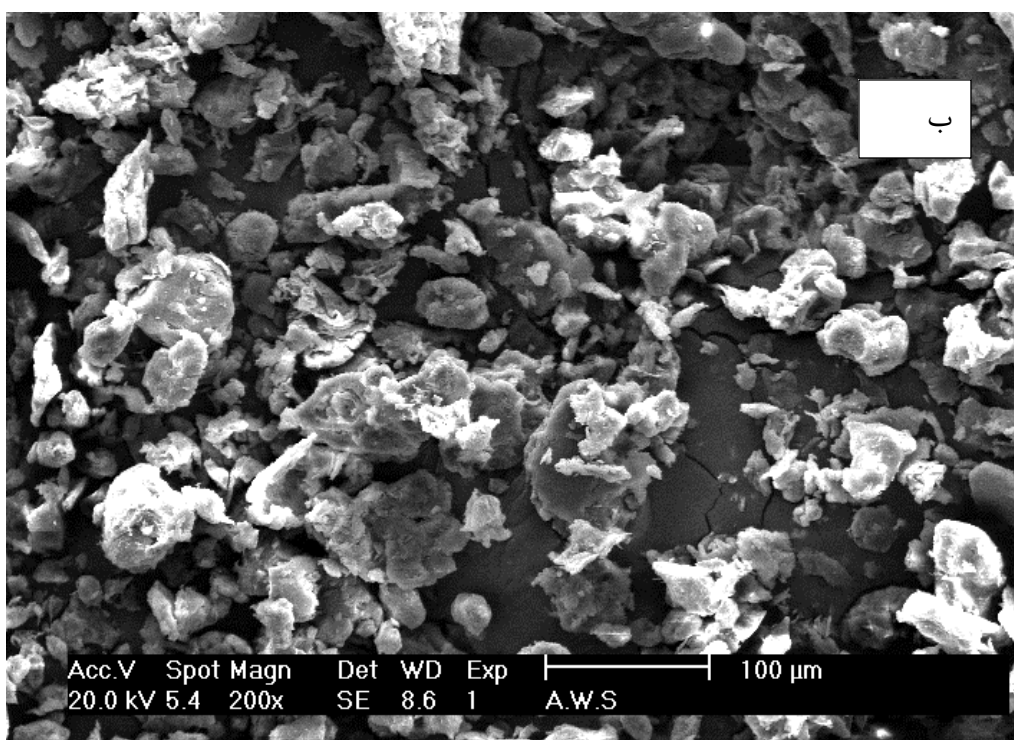
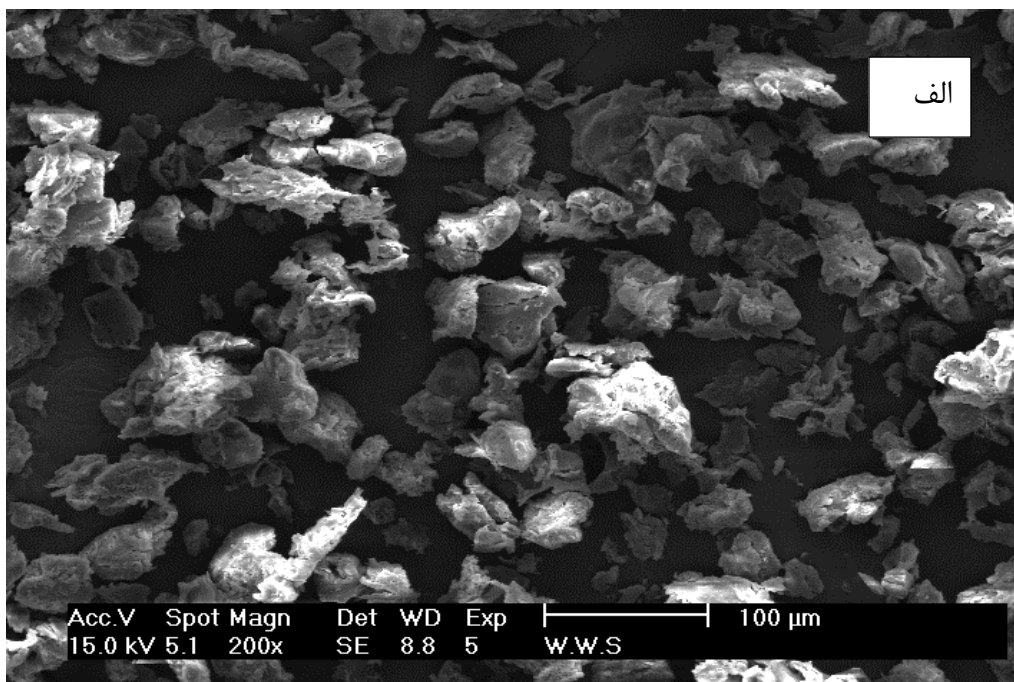
۳-۶-۱- آنالیز SEM^۱

به منظور بررسی تغییرات در ساختار سطح جاذب تهیه شده آنالیز SEM مورد استفاده قرار گرفت. تصاویر SEM از پوست گردو شسته شده (W.W.S)^۲ و پوست گردو اصلاح شده (A.W.S)^۳ ثبت گردید که در شکل‌های (۳-۴) و (۳-۵) نشان داده شده است. از مقایسه تصاویر SEM پوسته گردو شسته شده و پوسته گردو فعال شده (با بزرگنمایی ۱۰ و ۱۰۰ میکرومتر)، می‌توان نتیجه گرفت پوسته گردو فعال شده دارای ناهمواری‌های بیشتری بوده و این افزایش ناهمواری باعث کارایی بیشتر پوسته گردو فعال شده با سدیم هیدروکسید نسبت به پوسته گردو شسته شده می‌شود.

1- Scanning Electron Microscope(SEM)
2- Washed Walnut Shell
3- Activated Walnut Shell



شکل (۳-۴) الف: تصویر SEM از پوسته گردو شسته شده (بزرگنمایی ۱۰ میکرومتر) ب: تصویر SEM از پوسته گردو فعال شده (بزرگنمایی ۱۰ میکرومتر).



شکل (۵-۳) الف: تصویر SEM از پوسته گردو شسته شده (بزرگنمایی ۱۰۰ میکرومتر) ب: تصویر SEM از پوسته گردو فعال شده (بزرگنمایی ۱۰۰ میکرومتر).

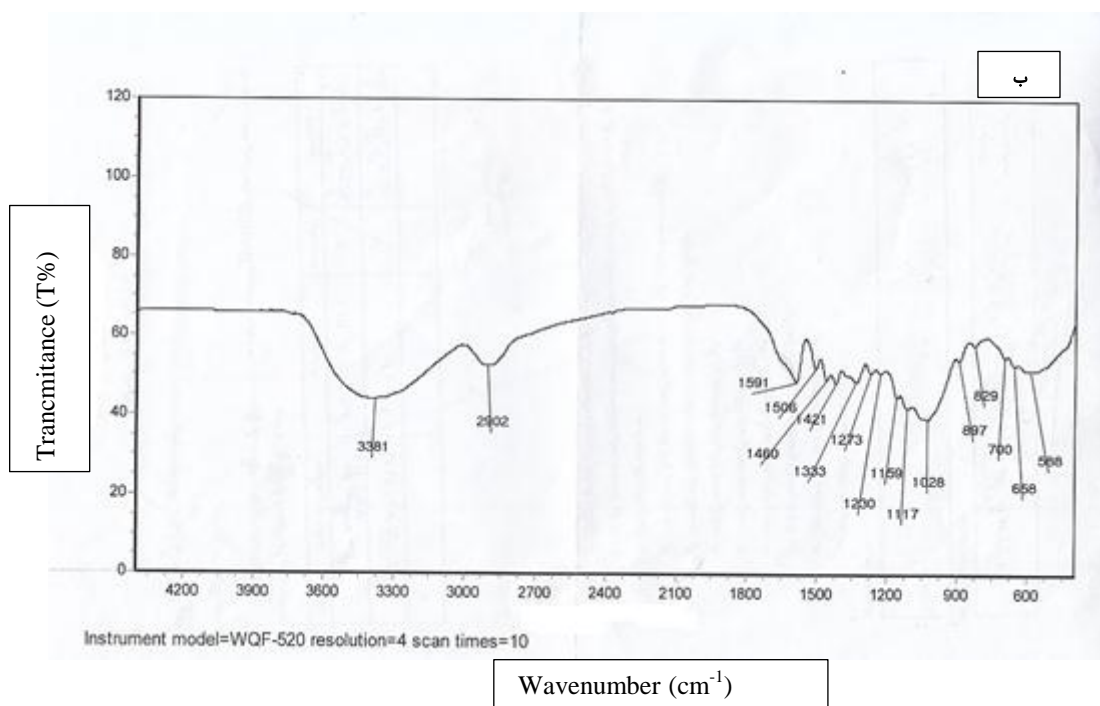
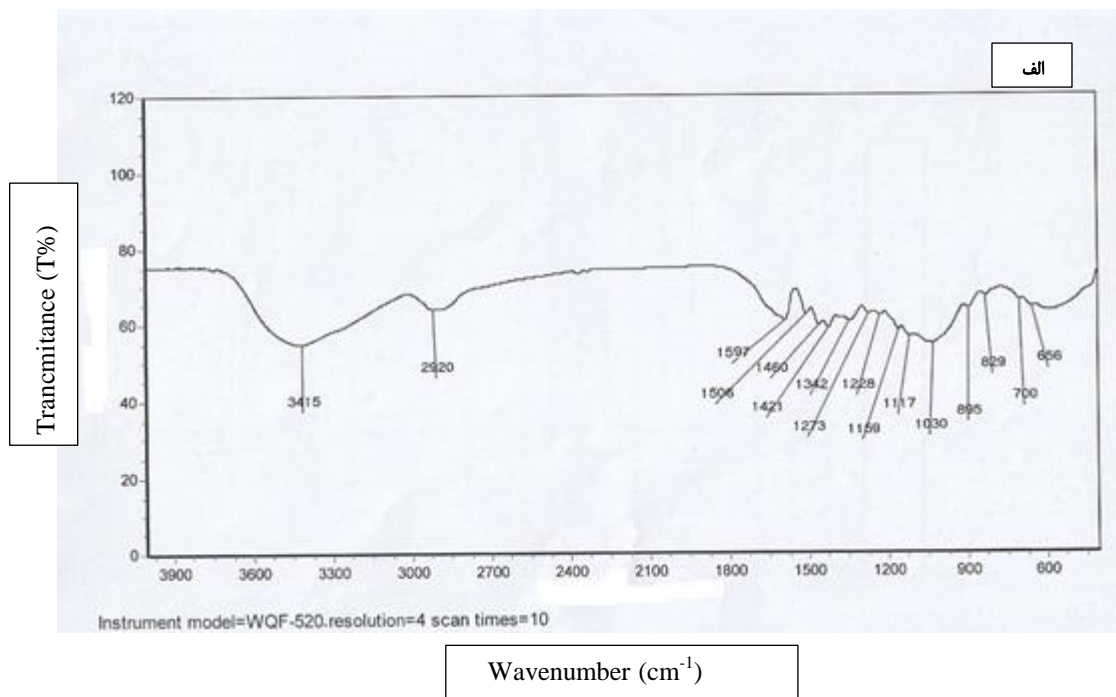
۳-۶-۲- آنالیز FT-IR

به منظور تأیید جذب سطحی رنگ بر روی سطح جاذب، از تکنیک IR استفاده شد. برای گرفتن طیف، قرص KBr جاذب و جاذب بعد از جذب رنگ تهیه گردید و طیف هر نمونه در محدوده ۴۰۰ تا 4000 cm^{-1} ثبت شد که در شکل‌های (۳-۶-الف) و (۳-۶-ب) نشان داده شده است.

ارتعاشات کششی در ناحیه 3000 cm^{-1} تا 3500 cm^{-1} مربوط به گروه O-H مؤید حضور گروه‌های هیدروکسیل در سطح جاذب می‌باشد [۵۸]. این باند در شکل (۳-۶-الف) در ناحیه 3415 cm^{-1} مشاهده شده در صورتی که در شکل (۳-۶-ب) در ناحیه 3381 cm^{-1} ظاهر می‌شود. در طیف IR شکل (۳-۶-الف) نوار 2920 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه C-H است [۵۸] که در شکل (۳-۶-ب) این نوار در ناحیه 2902 cm^{-1} مشاهده می‌شود. باند مشاهده شده ناحیه 1597 cm^{-1} در شکل (۳-۶-الف) مربوط به ارتعاش خمشی گروه O-H است [۵۸] که این باند در شکل (۳-۶-ب) در ناحیه 1591 cm^{-1} ظاهر می‌شود.

در شکل (۳-۶-الف) نوار ناحیه 1342 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه C-O است [۵۸] که این نوار در شکل (۳-۶-ب) در ناحیه 1333 cm^{-1} ظاهر شده است.

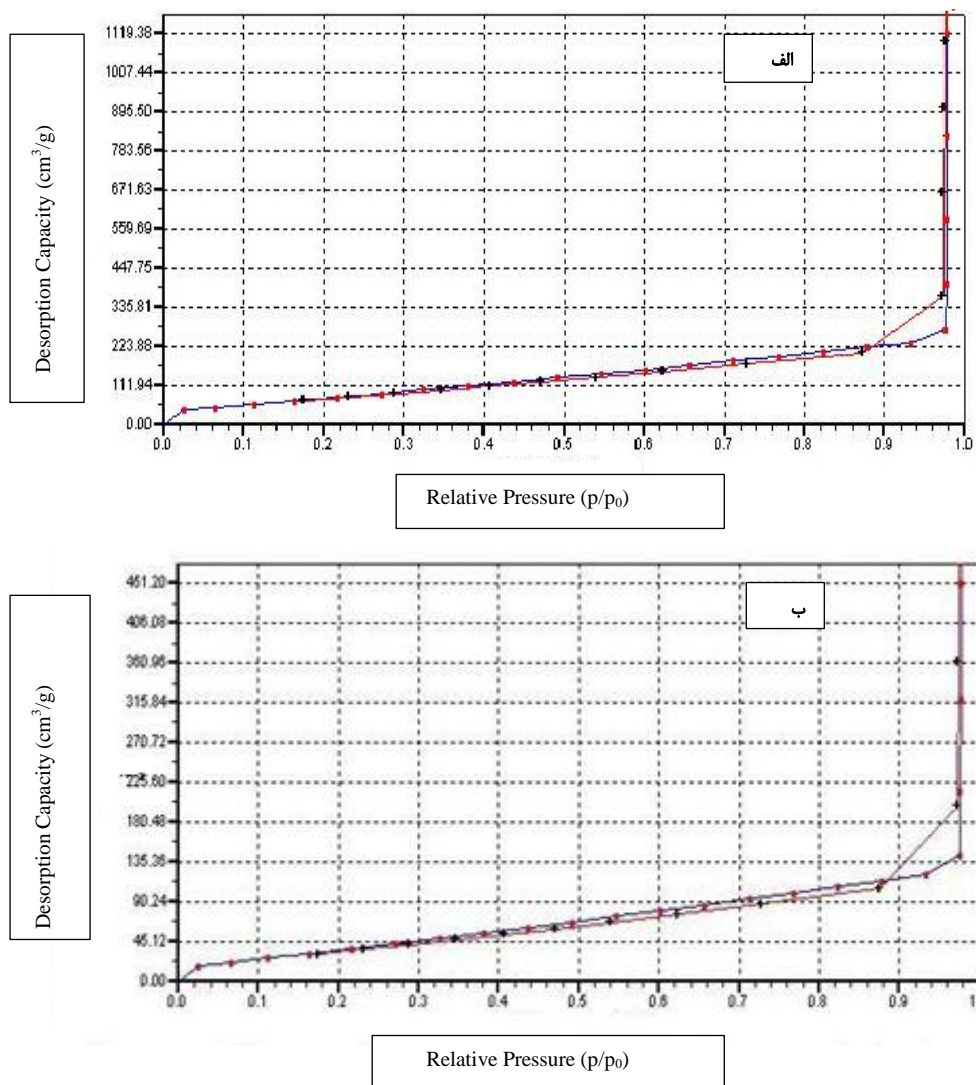
جابجایی‌های ذکر شده مؤید برهمکنش رنگ با سطح جاذب می‌باشد.



شکل (۶-۳) الف: طیف IR مربوط به پوست گردو فعال شده بعد از جذب رنگ. ب: طیف IR مربوط به پوست گردو فعال شده.

۳-۶-۳- آنالیز BET^۱

برای تعیین مساحت سطح جاذب و حجم حفرات، آنالیز BET روی ۰/۰۲۵۱ گرم جاذب فعال شده با سدیم هیدروکسید و ۰/۰۴۵۲ گرم جاذب شسته شده در دمای ۷۷/۳ K با استفاده از گاز نیتروژن صورت گرفت. در شکل‌های (۷-۳-الف) و (۷-۳-ب) نمودار جذب و واجذب نیتروژن بر روی جاذب فعال شده و جاذب شسته شده نشان داده شده است.



شکل (۷-۳) الف: نمودار جذب و واجذب نیتروژن بر روی پوسته گردو فعال شده ب: نمودار جذب و واجذب نیتروژن بر روی پوسته گردو شسته شده.

مطالعات نشان می‌دهند ایزوترم نوع دوم ایزوترمی است که در آن ابتدا با افزایش فشار گاز نیتروژن، مقدار گاز نیتروژن جذب شده بر روی جاذب افزایش یافته و سپس با یک همسطح شدن ادام می‌یابد و در فشارهای بالاتر گاز نیتروژن، مقدار گاز جذب شده، بیشتر می‌شود [۲۹]. طبق شکل‌های (۷-۳-الف) و (۷-۳-ب) ایزوترم جذب نیتروژن روی جاذب مورد نظر از ایزوترم نوع دوم پیروی می‌کند. طبق آنالیز BET مساحت سطح جاذب با فعال سازی، ۲۹۶/۹۲ مترمربع بر گرم و حجم حفرات ۰/۰۵۸۶ سانتیمتر مکعب و مساحت سطح جاذب بدون فعال‌سازی، ۱۶۱/۶۴ مترمربع بر گرم و حجم حفرات ۰/۰۳۱۳ سانتیمتر مکعب بدست آمد. این نتایج نشان دهنده افزایش سطح و حجم حفرات در جاذب فعال شده نسبت به جاذب شسته شده می‌باشد که به دلیل افزایش محل‌های فعال بر روی سطح جاذب، کارایی پوست گردو فعال شده در محلول سدیم هیدروکسید نسبت به پوست گردو شسته شده بیشتر است.

۳-۶-۴- آزمایش تعیین نقطه ایزوالکتریک

این پارامتر عمده‌تاً زمانی مطرح است که جذب‌شونده به صورت یونی باشد اگرچه در مورد مولکول‌های خنثی و دوقطبی نیز می‌تواند مهم باشد. در واقع از آنجایی که یون‌های H^+ و OH^- بشدت جذب سطحی می‌شوند، می‌توانند بار سطحی جاذب را تغییر دهند. نقطه ایزوالکتریک (pH_{zpc}) نشان‌دهنده pH ای است که بار جاذب در آن صفر می‌باشد. در حالی که pH محلول از pH_{zpc} بزرگتر باشد بار سطح جاذب منفی شده و گروه‌های دارای بار مثبت بهتر جذب خواهند شد و بالعکس [۱۰].

برای تعیین pH_{zpc} ابتدا محلول‌هایی در محدوده ۰/۰-۸/۰۰ pH به روش زیر تهیه شد:

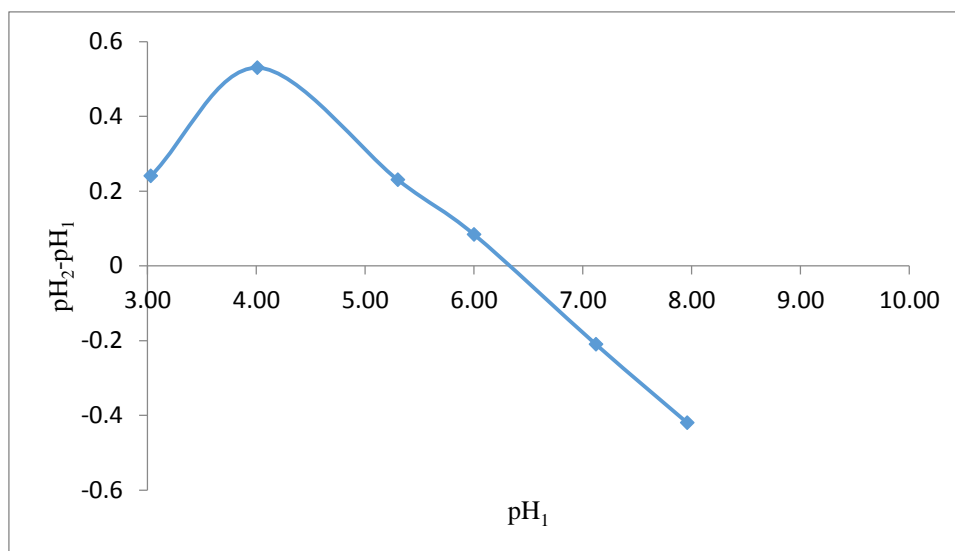
۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول سدیم نترات به ارلن‌های مختلف منتقل شد. سپس pH این محلول-

ها با افزودن محلول اسید کلریدریک ۰/۱۰۰ مولار یا سدیم هیدروکسید ۰/۱۰۰ مولار با استفاده از pH متر در محدوده ۳/۰۰ تا ۸/۰۰ تنظیم گردید (pH₁). سپس به هر یک از محلول‌های آماده شده مقدار ۴۰/۰ میلی‌گرم از جاذب فعال شده افزوده و در نهایت بعد از یک شبانه روز pH هر یک از محلول‌ها اندازه‌گیری شد (pH₂) که نتایج در جدول (۲-۳) آورده شده است.

جدول (۲-۳): نتایج تعیین بار نقطه صفر جاذب

pH ₁	pH ₂	ΔpH
۳/۰۳	۳/۲۷	۰/۲۴۰
۴/۰۱	۴/۵۴	۰/۵۳۰
۵/۳۰	۵/۵۳	۰/۲۳۰
۶/۰۰	۶/۰۸	۰/۰۸۰۰
۷/۱۲	۶/۹۱	-۰/۲۱۰
۷/۹۶	۷/۵۴	-۰/۴۲۰

برای تعیین pH_{zpc} ابتدا باید نمودار تغییرات pH براساس pH اولیه رسم گردد. در نقطه ایزوالکتریک همانطور که در شکل (۳-۸) آورده شده است تغییرات pH صفر است و برای جاذب مورد نظر برابر با ۶/۳۰ می‌باشد. بنابراین در حالتی که pH محلول کوچکتر از ۶/۳۰ باشد بار سطح جاذب مثبت خواهد شد و در صورتیکه بیشتر از ۶/۳۰ باشد بار سطح جاذب منفی خواهد شد.



شکل ۳-۸: نمودار تغییرات pH محلول در حضور جاذب. شرایط: ۴۰/۰ میلی گرم جاذب با اندازه ذرات کوچکتر از ۰/۰۶۵۲ میلی متر، ۱۰۰ میلی لیتر محلول نیترات سدیم ۰/۰۱۰۰ مولار، دما ۲۵/۰ °C.

۳-۷- بررسی پارامترهای مؤثر بر جذب سطحی بریلیانت گرین

پس از بررسی و اطمینان کامل از کارایی جاذب تهیه شده، جهت بدست آوردن بهترین شرایط حذف رنگ به وسیله جاذب، پارامترهای مؤثر بر جذب سطحی بریلیانت گرین در حضور جاذب مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بهینه کردن متغیرهای مؤثر بر فرایند حذف رنگ از روش بهینه سازی یک متغیر در یک زمان^۱ استفاده شد. پارامترهای pH، مدت زمان تماس، مقدار جاذب، غلظت رنگ، دما و اندازه ذرات جاذب جهت بهینه سازی مورد آزمایش قرار گرفتند.

۳-۷-۱- روش کار در بررسی پارامترها

مطابق روش ذکر شده در قسمت (۳-۵-۱)، پارامترهای راندمان حذف (%R) و ظرفیت جذب (q_t) به عنوان معیاری از جذب سطحی در نظر گرفته شد. مقدار راندمان حذف (%R) از رابطه (۳-۲)

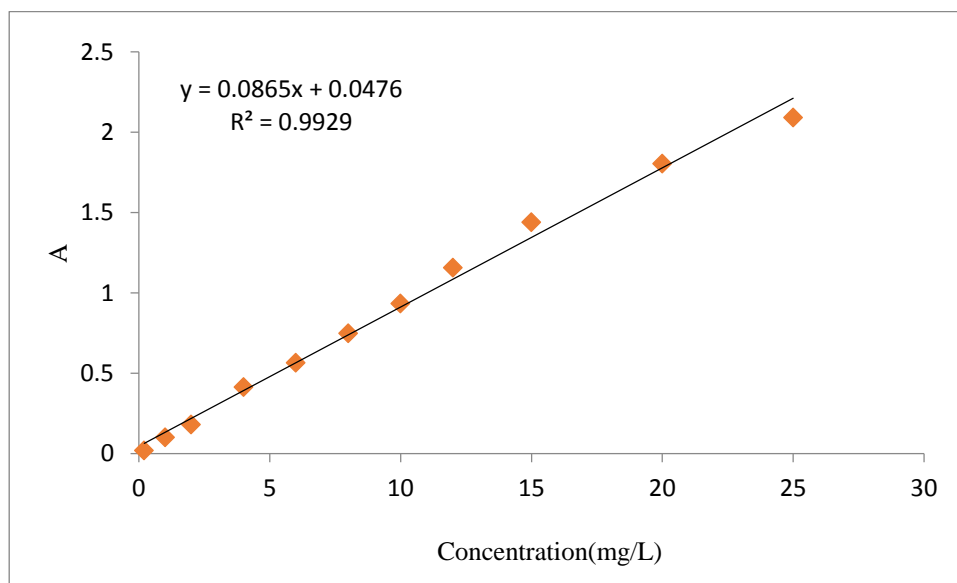
1- One – at – a – time

و ظرفیت جذب (q_t) از رابطه (۳-۳) محاسبه شدند.

$$\%R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (۲-۳)$$

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \times V \quad (۳-۳)$$

در این روابط، C_0 ، غلظت اولیه رنگ بر حسب میلی گرم بر لیتر، C_t ، غلظت رنگ در لحظه t بر حسب میلی گرم بر لیتر، m ، مقدار جاذب بر حسب گرم، V ، حجم محلول رنگ بر حسب لیتر و q_t بر حسب میلی گرم رنگ بر گرم جاذب می باشند. لازم به ذکر است برای تبدیل جذب به غلظت و محاسبه غلظت، از نمودار کالیبراسیون بریلیانت گرین استفاده گردید برای رسم این نمودار ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول بریلیانت گرین با غلظت‌های مختلف در محدوده ۰/۲ تا ۲۵/۰ میلی گرم بر لیتر تهیه و جذب آنها اندازه گیری گردید که این نمودار در شکل (۳-۹) نشان داده شده است.

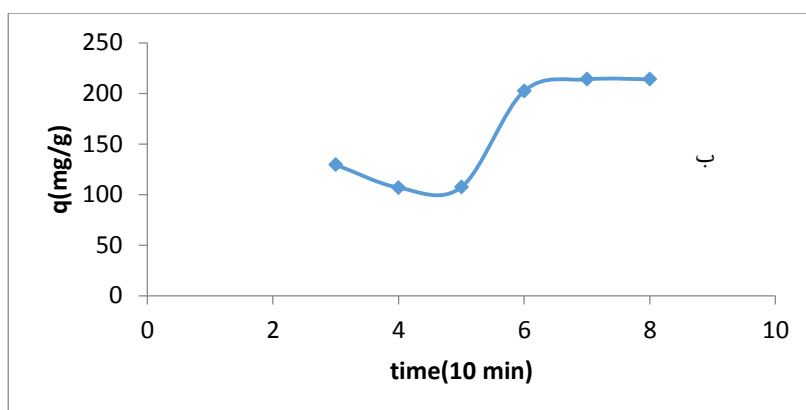
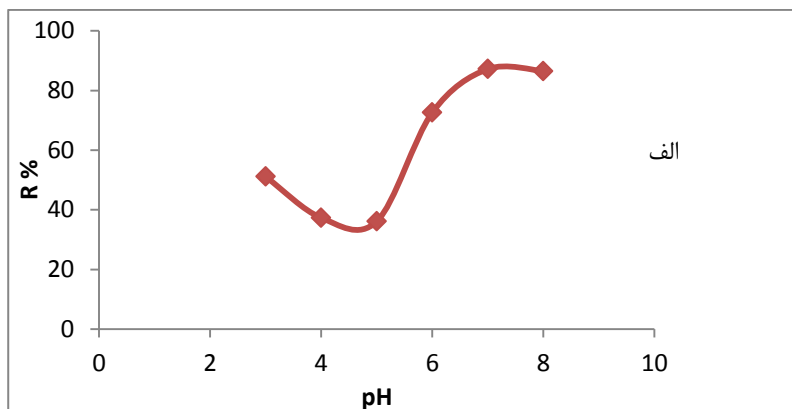


شکل (۳-۹): نمودار کالیبراسیون بریلیانت گرین. شرایط: ۱۰۰ میلی لیتر محلول بریلیانت گرین، pH=۷/۰۰، دما ۲۵/۰ °C.

۳-۷-۲- بررسی تأثیر pH بر جذب سطحی رنگ

به منظور بررسی pH در فرایند جذب سطحی، ۱۰۰ میلی لیتر محلول بریلیانت گرین با غلظت ۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر تهیه و سپس توسط محلول اسیدکلریدریک ۰/۰۱۰۰ مولار و محلول سدیم هیدروکسید ۰/۰۱۰۰ مولار، pH محلول در محدوده ۳/۰۰ تا ۸/۰۰ تنظیم شد. در هر pH جذب اولیه رنگ اندازه گیری شد. در مرحله بعد، دمای محلول در ۲۵/۰ درجه سانتیگراد توسط حمام آب گرم تنظیم و ثابت گردید. سپس ۲۰/۰ میلی گرم جاذب به محلول اضافه شد و روی همزن مغناطیسی با سرعت ۴۰۰ rpm قرار گرفت. بعد از ده دقیقه جذب آن اندازه گیری و راندمان حذف و ظرفیت جذب محاسبه شد. نتایج حاصل از آن در شکل (۳-۱۰) نشان داده شده است. همانطور که از شکل مشخص است، درصد راندمان حذف و ظرفیت جذب جاذب در ناحیه $pH \geq 7/00$ حداکثر است و با کاهش pH کاهش می یابد.

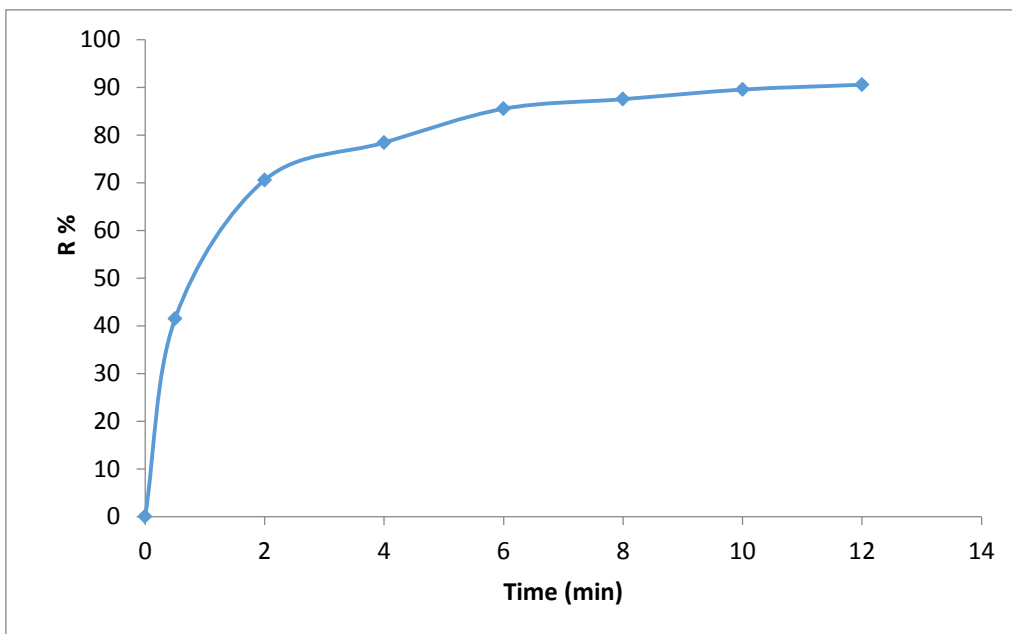
با توجه به نقطه ایزوالکتریک ($pH_{zpc} = 6/30$) می توان گفت در مقادیر $pH \geq 7/00$ به دلیل منفی بودن بار سطح جاذب، رنگ بریلیانت گرین که یک رنگ کاتیونی است، بهتر جذب خواهند شد. در مقادیر $pH \leq 7/00$ به دلیل مثبت بودن بار سطح جاذب، کاهش در راندمان حذف رنگ، مشاهده می گردد. با توجه به اینکه pH اکثر پساب های رنگی در ناحیه خنثی می باشد [۲۹]، لذا در ادامه کار، فرایند جذب سطحی بریلیانت گرین بر روی جاذب در محیط خنثی ($pH=7/00$) مورد بررسی قرار گرفت.



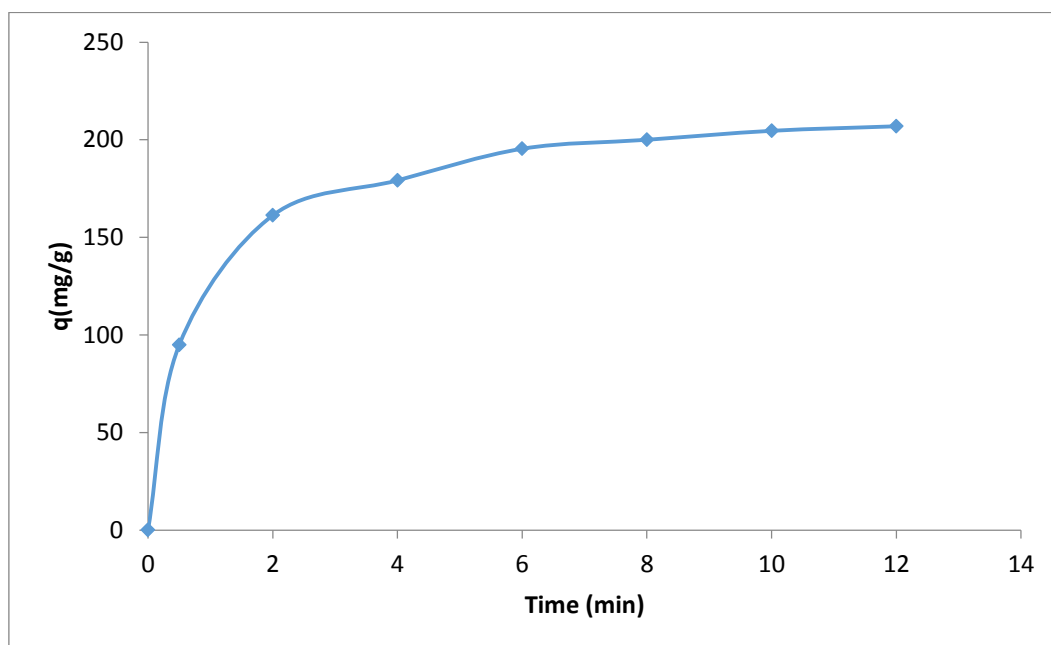
شکل ۳-۱۰: نمودار الف: تغییرات درصد راندمان حذف بر حسب pH و نمودار ب: تغییرات ظرفیت جذب جاذب بر حسب pH. شرایط: ۲۰٪ میلی گرم جاذب با اندازه ذرات کوچکتر از ۰/۰۶۵۲ میلی متر، ۱۰۰ میلی لیتر محلول بریلیانت گرین با غلظت ۵۰٪ میلی گرم، زمان ۱۰ دقیقه، دما ۲۵/۰ °C.

۳-۷-۳- بررسی مدت زمان تماس در فرایند جذب سطحی

برای بررسی اثر مدت زمانی که جاذب با رنگ در تماس است، ابتدا ۱۰۰ میلی لیتر محلول بریلیانت گرین با غلظت اولیه ۵۰٪ میلی گرم بر لیتر با $pH=7/0$ تهیه شد. سپس جذب اولیه محلول در طول موج ۶۲۴ نانومتر ثبت گردید. بعد از آن دمای محلول در ۲۵/۰ درجه سانتیگراد تثبیت شده و ۲۰٪ میلی گرم جاذب به محلول اضافه گردید. در زمان‌های (۵/۰، ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۱۲) دقیقه جذب رنگ اندازه‌گیری و راندمان حذف و ظرفیت جذب محاسبه شد. نتایج در شکل‌های (۳-۱۱) و (۳-۱۲) نشان داده شده است.



شکل ۳-۱۱: نمودار تغییرات درصد راندمان حذف بریلیانت گرین بر حسب زمان. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب با اندازه ذرات کوچکتر از ۰/۰۶۵۲ میلی متر، ۱۰۰ میلی لیتر بریلیانت گرین با غلظت ۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۷/۰۰، دما ۲۵/۰ °C.

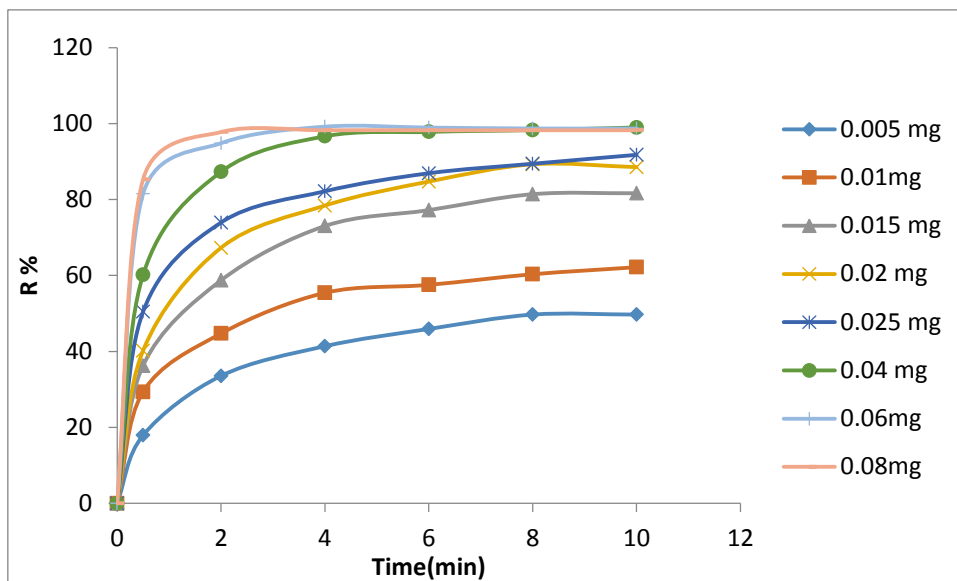


شکل ۳-۱۲: نمودار تغییرات ظرفیت جذب جاذب بر حسب زمان. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب با اندازه ذرات کوچکتر از ۰/۰۶۵۲ میلی متر، ۱۰۰ میلی لیتر بریلیانت گرین با غلظت ۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۷/۰۰، دما ۲۵/۰ °C.

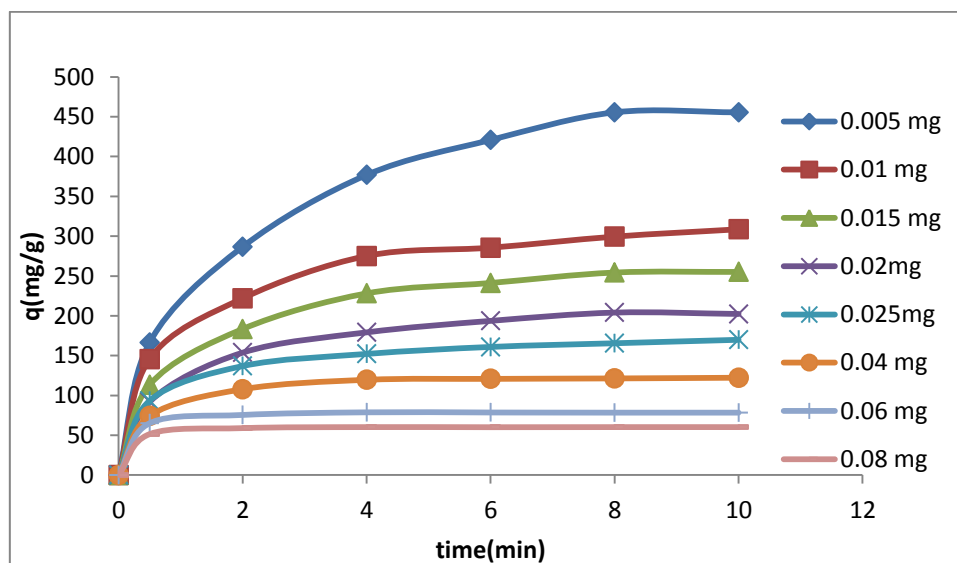
نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که با افزایش مدت زمان تماس بین جاذب و رنگ تا زمان ۱۰ دقیقه، راندمان حذف و ظرفیت جذب افزایش می‌یابد و پس از ۱۰ دقیقه، فرایند جذب سطحی به تعادل می‌رسد. افزایش مدت زمان تماس بین جاذب و رنگ، امکان برخورد مولکول‌های رنگ با سطح جاذب را افزایش می‌دهد و بعد از اشباع شدن سطح جاذب، افزایش مدت زمان تماس بین جاذب و رنگ بر روی فرایند جذب بی‌تأثیر است. با توجه به نتایج حاصل مدت زمان ۱۰ دقیقه برای مطالعات بعدی انتخاب گردید.

۳-۷-۴- بررسی مقدار مصرفی جاذب

برای بررسی تأثیر مقدار مصرفی جاذب بر جذب سطحی و در نتیجه بررسی راندمان و ظرفیت جذب، مقدار مصرفی جاذب در محدوده ۵/۰-۸۰/۰ میلی‌گرم انتخاب گردید. روش کار به این صورت بود که ابتدا ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول بریلیانت گرین با غلظت اولیه ۵۰/۰ میلی‌گرم بر لیتر در $\text{pH}=7/0$ تهیه و جذب اولیه محلول اندازه‌گیری شد. محلول به ظرف شیشه‌ای دوجداره منتقل و دمای آن توسط حمام آب گرم در ۲۵/۰ درجه سانتیگراد تنظیم گردید. بعد از ثابت شدن دما، مقدار معینی جاذب در محدوده ۵/۰ تا ۸۰/۰ میلی‌گرم به محلول اضافه گردید و روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. بعد از ۱۰ دقیقه و به تعادل رسیدن کامل نمونه‌برداری صورت گرفت و جذب محلول اندازه‌گیری شده و ظرفیت جذب و راندمان حذف محاسبه گردید. نتایج در شکل‌های (۳-۱۳) و (۳-۱۴) نشان داده شده است.



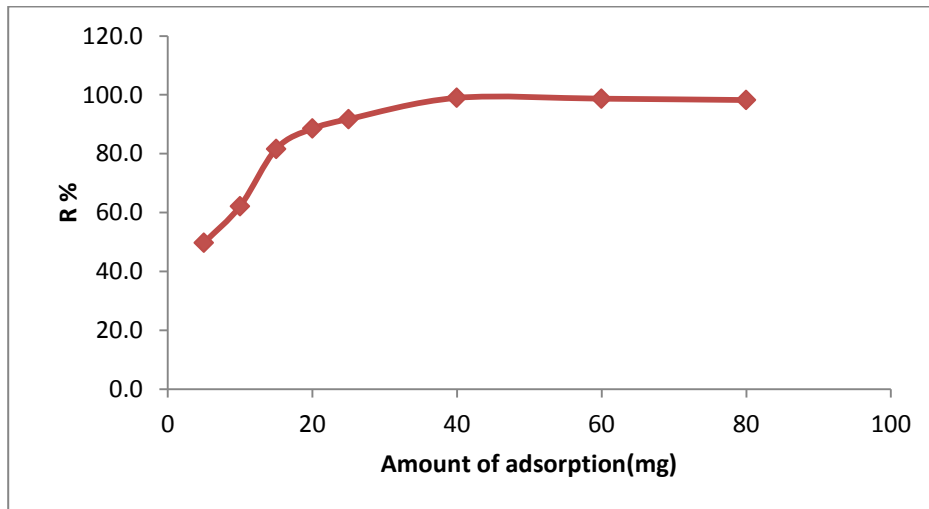
شکل ۳-۱۳: نمودار تغییرات درصد راندمان حذف بر حسب زمان در مقادیرهای متفاوت جاذب. شرایط: ۱۰۰ میلی لیتر محلول بریلیانت گرین با غلظت ۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۷/۰۰، دما ۲۵/۰ °C.



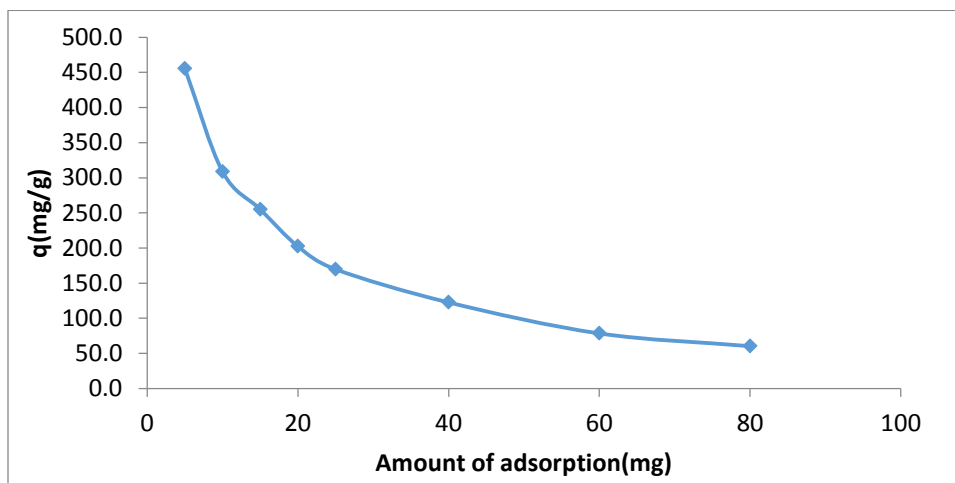
شکل ۳-۱۴: نمودار تغییرات ظرفیت جذب جاذب بر حسب زمان در مقادیرهای متفاوت جاذب با اندازه ذرات کوچکتر از ۰/۰۶۵۲ میلی متر. شرایط: ۱۰۰ میلی لیتر محلول بریلیانت گرین با غلظت ۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۷/۰۰، دما ۲۵/۰ °C.

نتایج به دست آمده نشان می دهد که با افزایش مقدار مصرفی جاذب، راندمان حذف، به دلیل افزایش جایگاه های جذبی موجود در سطح جاذب در مقابل مقادیر ثابت مولکول های رنگ، افزایش می یابد. اگرچه راندمان حذف افزایش می یابد اما به دلیل اشباع نشدن جاذب و با توجه به رابطه

(۲-۳)، با افزایش مقدار مصرفی جاذب، ظرفیت جذب کاهش می‌یابد. به منظور راندمان حذف بالا و رسیدن به ظرفیت جذب مناسب، مقدار ۴۰٪ میلی گرم جاذب با توجه به شکل های (۳-۱۵) و (۳-۱۶) جهت ادامه کار انتخاب گردید.



شکل ۳-۱۵: نمودار تغییرات درصد راندمان حذف بر حسب زمان در مقادیرهای متفاوت جاذب با اندازه ذرات کوچکتر از ۰/۰۶۵۲ میلی‌متر در زمان تعادل. شرایط: ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول بریلیانت گرین با غلظت ۵۰٪ میلی‌گرم بر لیتر، pH=۷/۰۰، زمان ۱۰ دقیقه، دما ۲۵/۰ °C.



شکل ۳-۱۶: نمودار تغییرات ظرفیت جذب جاذب بر حسب زمان در مقادیرهای متفاوت جاذب با اندازه ذرات کوچکتر از ۰/۰۶۵۲ میلی‌متر در زمان تعادل. شرایط: ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول بریلیانت گرین با غلظت ۵۰٪ میلی‌گرم بر لیتر، pH=۷/۰۰، زمان ۱۰ دقیقه، دما ۲۵/۰ °C.

۳-۷-۵- بررسی غلظت بریلیانت گرین

برای بررسی تأثیر غلظت بریلیانت گرین بر فرایند جذب سطحی، به این صورت عمل شد که ۱۰۰ میلی لیتر محلول بریلیانت گرین با غلظت های اولیه ۲۰/۰، ۴۰/۰، ۵۰/۰، ۸۰/۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰، ۳۰۰ میلی گرم بر لیتر با pH=۷/۰۰ تهیه شد. جذب اولیه هر یک ثبت شد سپس به ظرف شیشه‌ای دوجداره منتقل گردید. دما در ۲۵/۰ درجه سانتیگراد تثبیت شد و پس از آن، ۴۰/۰ میلی-گرم جاذب به محلول اضافه گردید و روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. در زمان‌های معین جذب محلول پس از رقیق سازی مطابق روش (۳-۵-۱) اندازه‌گیری شد و راندمان حذف و ظرفیت جذب محاسبه گردید. نتایج در جداول (۳-۳) و (۳-۴) و شکل‌های (۳-۱۷) و (۳-۱۸) نشان داده شده است.

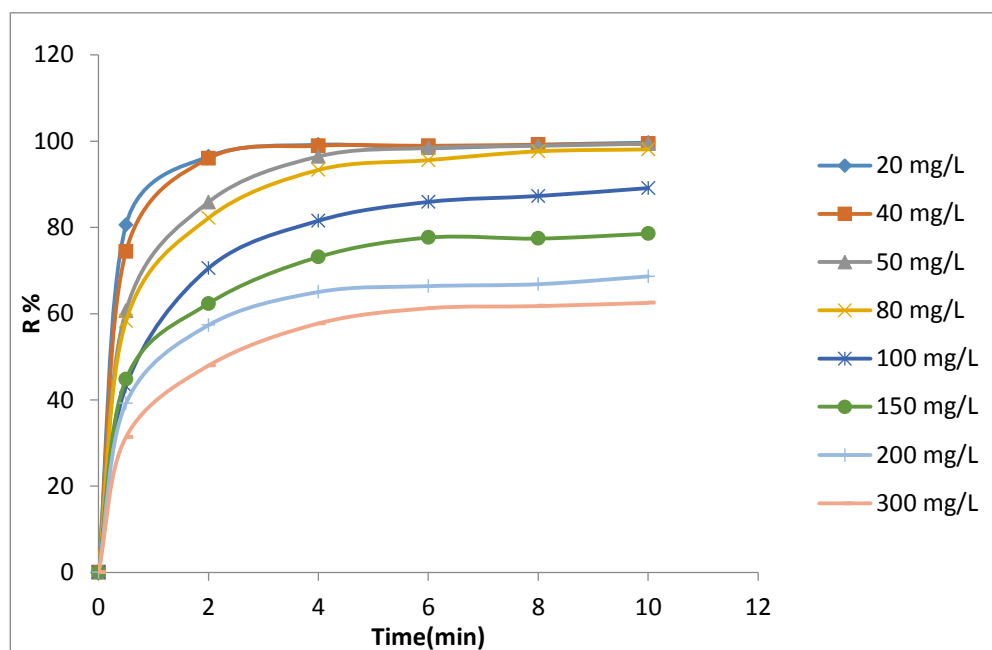
با افزایش غلظت اولیه رنگ، به دلیل ثابت بودن جایگاه‌های جذب، با افزایش تعداد مولکول‌های جذب شونده راندمان حذف کاهش می‌یابد [۲۹]. با افزایش غلظت اولیه رنگ ظرفیت جذب افزایش می‌یابد که این به دلیل افزایش سرعت انتقال جرم به سطح جاذب می‌باشد. از آنجایی که با افزایش غلظت بریلیانت گرین، راندمان حذف کاهش و ظرفیت جذب جاذب افزایش می‌یابد، برای داشتن راندمان حذف و ظرفیت جذب مناسب، غلظت ۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر برای ادامه کار انتخاب گردید.

جدول ۳-۳: نتایج حاصل از بررسی غلظت بریلیانت گرین بر درصد راندمان حذف بریلیانت گرین

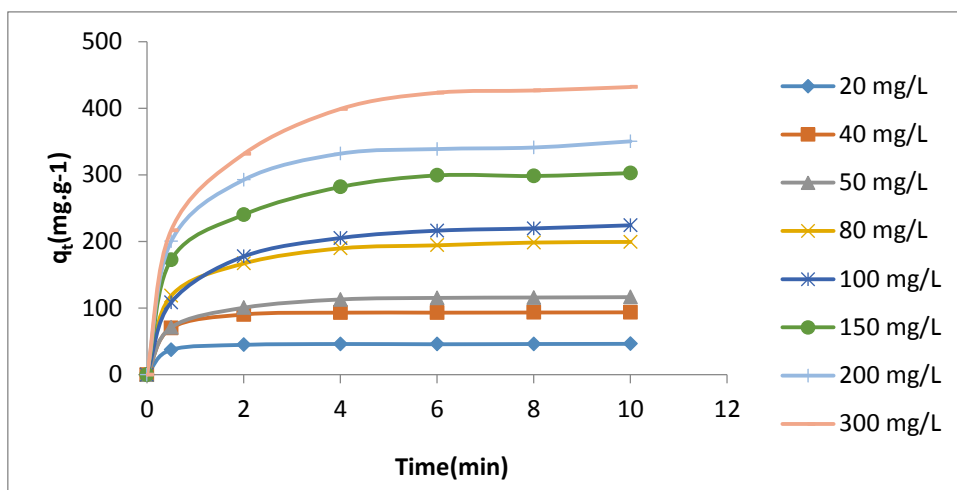
غلظت رنگ زمان (دقیقه)	۲۰/۰ mg L ⁻¹	۴۰/۰ mg L ⁻¹	۵۰/۰ mg L ⁻¹	۸۰/۰ mg L ⁻¹	۱۰۰ mg L ⁻¹	۱۵۰ mg L ⁻¹	۲۰۰ mg L ⁻¹	۳۰۰ mg L ⁻¹
۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰
۰/۵	۸۰/۵	۷۴/۴	۶۰/۷	۵۸/۳	۴۳/۲	۴۴/۸	۳۹/۲	۳۱/۴
۲	۹۶/۴	۹۶/۰	۸۵/۸	۸۲/۲	۷۰/۵	۶۲/۳	۵۷/۳	۴۷/۹
۴	۹۹/۲	۹۸/۹	۹۶/۴	۹۳/۳	۸۱/۵	۷۳/۱	۶۵/۰	۵۷/۷
۶	۹۸/۴	۹۸/۹	۹۸/۴	۹۵/۶	۸۵/۹	۷۷/۶	۶۶/۴	۶۱/۲
۸	۹۹/۲	۹۹/۲	۹۸/۹	۹۷/۶	۸۷/۳	۷۷/۴	۶۶/۸	۶۱/۷
۱۰	۹۹/۷	۹۹/۲	۹۹/۴	۹۸/۱	۸۹/۱	۷۸/۵	۶۸/۶	۶۲/۵

جدول ۳-۴: نتایج حاصل از بررسی غلظت‌های اولیه بریلیانت گرین بر ظرفیت جذب جاذب

غلظت رنگ زمان (دقیقه)	۲۰/۰ mg L ⁻¹	۴۰/۰ mg L ⁻¹	۵۰/۰ mg L ⁻¹	۸۰/۰ mg L ⁻¹	۱۰۰ mg L ⁻¹	۱۵۰ mg L ⁻¹	۲۰۰ mg L ⁻¹	۳۰۰ mg L ⁻¹
۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰
۰/۵	۳۷/۵	۷۰/۱	۷۱/۱	۱۱۸	۱۰۹	۱۷۲	۲۰۰	۲۱۷
۲	۴۴/۹	۹۰/۴	۱۰۱	۱۶۷	۱۷۷	۲۴۰	۲۹۲	۳۳۱
۴	۴۶/۱	۹۳/۲	۱۱۳	۱۹۰	۲۰۵	۲۸۲	۳۳۲	۳۹۹
۶	۴۵/۸	۹۳/۲	۱۱۵	۱۹۴	۲۱۶	۲۹۹	۳۳۹	۴۲۳
۸	۴۶/۱	۹۳/۴	۱۱۶	۱۹۸	۲۲۰	۲۹۸	۳۴۱	۴۲۷
۱۰	۴۶/۴	۹۳/۶	۱۱۶	۱۹۹	۲۲۴	۳۰۳	۳۵۰	۴۳۲



شکل ۳-۱۷: نمودار تغییرات درصد راندمان حذف بر حسب زمان در غلظت‌های مختلف بریلیانت گرین. شرایط: ۴۰/۰ میلی‌گرم جاذب با اندازه ذرات کوچکتر از ۰/۰۶۵۲ میلی‌متر، ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول بریلیانت گرین، pH=۷/۰۰، دما ۲۵/۰ °C.



شکل ۳-۱۸: نمودار تغییرات ظرفیت جذب جاذب بر حسب زمان در غلظت‌های مختلف بریلیانت گرین. شرایط: ۴۰/۰ میلی‌گرم جاذب با اندازه ذرات کوچکتر از ۰/۰۶۵۲ میلی‌متر، ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول بریلیانت گرین، pH=۷/۰۰، دما ۲۵/۰ °C

۳-۷-۶- بررسی تأثیر دما

به منظور بررسی اثر تغییرات دما بر فرایند جذب سطحی بریلیانت گرین بر روی جاذب، دما از ۱۰/۰ تا ۳۵/۰ درجه سانتیگراد تغییر داده شد. نتایج این بررسی برای تعیین پارامترهای ترمودینامیکی مورد استفاده قرار گرفت. روش کار به این صورت بود که ابتدا چهار محلول ۱۰۰ میلی-لیتری با غلظت‌های ۵۰/۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر با pH=۷/۰۰ از بریلیانت گرین تهیه و سپس به منظور بررسی دما، هر یک از این محلول‌ها به شیشه دوجداره منتقل و توسط حمام آب گرم و دماسنج دمای مورد نظر تنظیم و تثبیت گردید و جذب اولیه هر یک از محلول‌ها اندازه‌گیری شد. با حفظ دما با استفاده از حمام آب گرم، ۴۰/۰ میلی‌گرم جاذب به محلول اضافه و محلول روی همزن قرار داده شد. در زمان‌های معین جذب محلول اندازه‌گیری شده و سپس راندمان حذف و ظرفیت جذب محاسبه گردید. نتایج در جداول (۳-۵) تا (۳-۸) و شکل‌های (۳-۱۹) تا (۳-۲۲) نشان داده شده است.

جدول ۳-۵: نتایج حاصل از بررسی اثر دما بر الف- درصد راندمان حذف ب- ظرفیت جذب (mg.g^{-1}) بریلیانت گرین با غلظت ۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر

جدول الف

زمان (دقیقه)	درصد راندمان حذف در دماهای مختلف			
	۱۰/۰ °C	۱۵/۰ °C	۲۵/۰ °C	۳۵/۰ °C
۰	۰	۰	۰	۰
۰/۵	۵۶/۴	۵۴/۶	۶۳/۹	۶۶/۴
۲	۷۷/۲	۷۵/۵	۸۲/۷	۹۲/۷
۴	۸۸/۷	۸۹/۱	۹۳/۸	۹۸/۶
۶	۹۳/۲	۹۱/۵	۹۶/۶	۹۹/۱
۸	۹۶/۲	۹۵/۸	۹۹/۰	۹۹/۴
۱۰	۹۷/۱	۹۷/۶	۹۹/۶	۹۹/۹

جدول ب

زمان (دقیقه)	ظرفیت جذب جاذب در دماهای مختلف			
	۱۰/۰ °C	۱۵/۰ °C	۲۵/۰ °C	۳۵/۰ °C
۰	۰	۰	۰	۰
۰/۵	۶۶/۰	۶۵/۷	۷۲/۹	۸۰/۸
۲	۹۰/۳	۸۹/۴	۹۵/۱	۱۱۳
۴	۱۰۴	۱۰۶	۱۰۸	۱۲۰
۶	۱۰۹	۱۰۸	۱۱۰	۱۲۱
۸	۱۱۳	۱۱۴	۱۱۴	۱۲۱
۱۰	۱۱۴	۱۱۶	۱۱۴	۱۲۲

جدول ۳-۶: نتایج حاصل از بررسی اثر دما بر الف- درصد راندمان حذف ب- ظرفیت جذب (mg.g^{-1}) بریلیانت گرین با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر

جدول الف

زمان (دقیقه)	درصد راندمان حذف در دماهای مختلف			
	۱۰/۰ °C	۱۵/۰ °C	۲۵/۰ °C	۳۵/۰ °C
۰	۰	۰	۰	۰
۰/۵	۴۱/۰	۴۶/۷	۴۲/۴	۴۴/۷
۲	۵۷/۰	۶۴/۲	۷۲/۰	۷۰/۶
۴	۶۹/۶	۷۴/۶	۸۰/۶	۸۲/۸
۶	۷۷/۶	۷۹/۵	۸۴/۳	۸۵/۷
۸	۸۲/۳	۸۳/۶	۸۶/۷	۸۹/۰
۱۰	۸۴/۸	۸۶/۵	۸۸/۶	۹۰/۹

جدول ب

زمان (دقیقه)	ظرفیت جذب جاذب در دماهای مختلف			
	۱۰/۰ °C	۱۵/۰ °C	۲۵/۰ °C	۳۵/۰ °C
۰	۰	۰	۰	۰
۰/۵	۱۰۱	۱۱۱	۱۰۲	۱۰۹
۲	۱۴۰	۱۵۳	۱۷۳	۱۷۲
۴	۱۷۱	۱۷۷	۱۹۴	۲۰۲
۶	۱۹۰	۱۸۹	۲۰۲	۲۰۹
۸	۲۰۲	۱۹۹	۲۰۸	۲۱۷
۱۰	۲۰۸	۲۰۶	۲۱۳	۲۲۲

جدول ۳-۷: نتایج حاصل از بررسی اثر دما بر الف- درصد راندمان حذف ب- ظرفیت جذب (mg.g^{-1}) بریلیانت گرین با غلظت ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر

جدول الف

زمان (دقیقه)	درصد راندمان حذف در دماهای مختلف			
	۱۰/۰ °C	۱۵/۰ °C	۲۵/۰ °C	۳۵/۰ °C
۰	۰	۰	۰	۰
۰/۵	۲۶/۲	۳۴/۱	۴۶/۹	۴۷/۳
۲	۵۰/۴	۵۴/۱	۶۲/۱	۶۷/۹
۴	۶۱/۷	۶۶/۲	۷۴/۲	۸۲/۵
۶	۶۴/۶	۷۰/۸	۸۰/۰	۸۷/۱
۸	۶۸/۰	۷۳/۳	۸۱/۵	۸۹/۲
۱۰	۶۹/۹	۷۷/۲	۸۳/۸	۹۰/۵

جدول ب

زمان (دقیقه)	ظرفیت جذب جذب جاذب در دماهای مختلف			
	۱۰/۰ °C	۱۵/۰ °C	۲۵/۰ °C	۳۵/۰ °C
۰	۰	۰	۰	۰
۰/۵	۹۴/۵	۱۲۹	۱۷۳	۱۷۵
۲	۱۸۲	۲۰۵	۲۲۹	۲۵۲
۴	۲۲۳	۲۵۱	۲۷۴	۳۰۶
۶	۲۳۳	۲۶۸	۲۹۵	۳۲۳
۸	۲۴۵	۲۷۷	۳۰۱	۳۳۱
۱۰	۲۵۲	۲۹۲	۳۰۹	۳۳۵

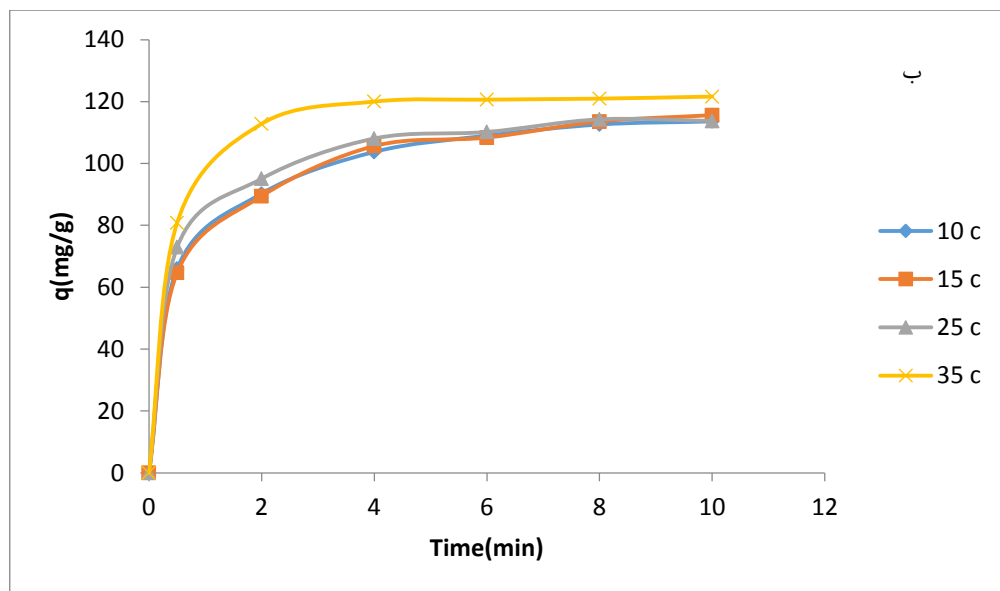
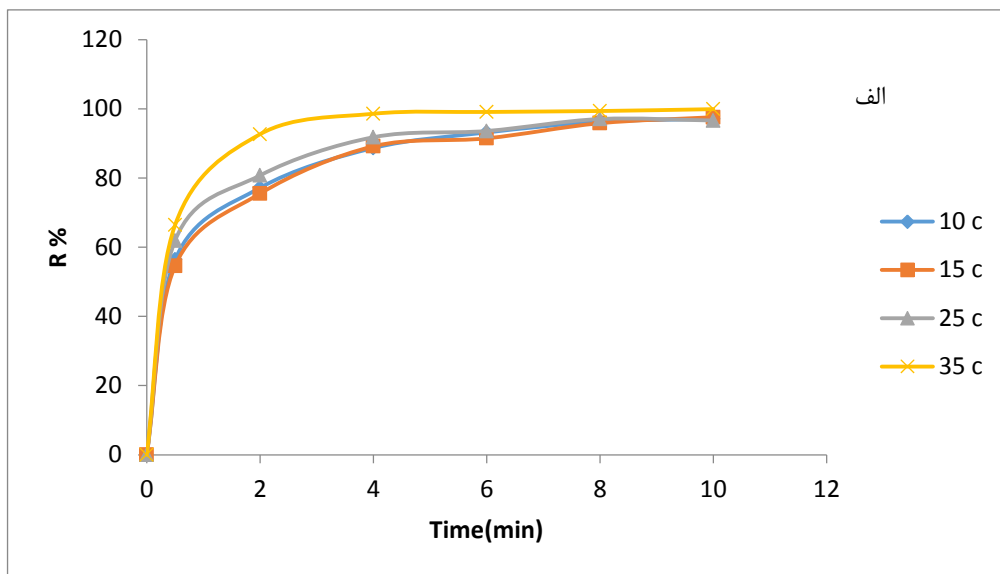
جدول ۳-۸: نتایج حاصل از بررسی اثر دما بر الف- درصد راندمان حذف ب- ظرفیت جذب (mg.g^{-1}) بریلیانت گرین با غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر

جدول الف

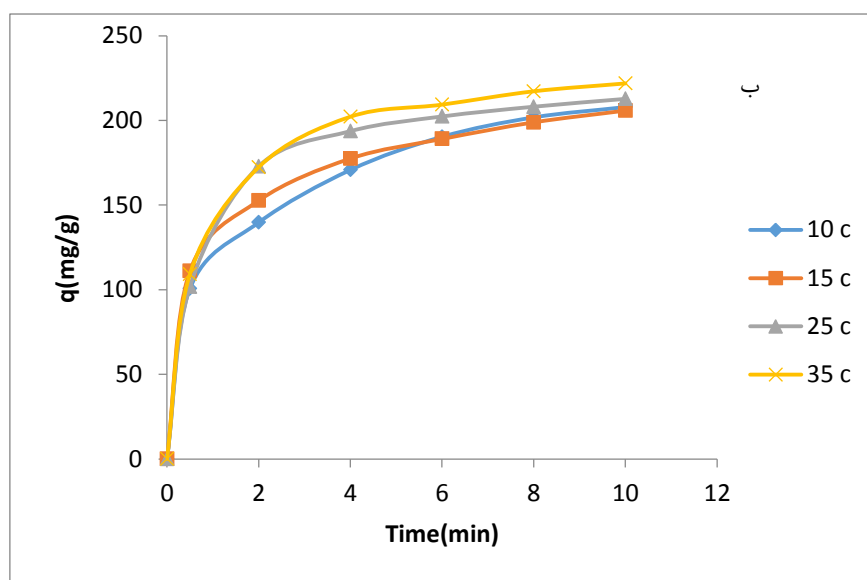
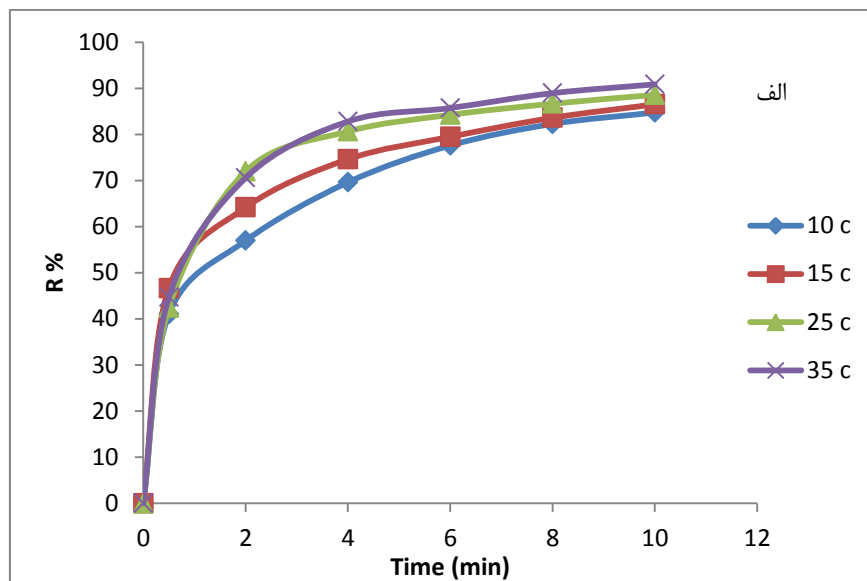
زمان (دقیقه)	درصد راندمان حذف در دماهای مختلف			
	۱۰/۰ °C	۱۵/۰ °C	۲۵/۰ °C	۳۵/۰ °C
۰	۰	۰	۰	۰
۰/۵	۲۳/۳	۳۱/۵	۴۳/۵	۴۳/۸
۲	۴۳/۸	۴۶/۵	۵۳/۵	۵۹/۹
۴	۵۰/۷	۵۳/۹	۶۰/۸	۶۹/۹
۶	۵۵/۲	۵۷/۹	۶۵/۸	۷۳/۷
۸	۵۸/۱	۶۳/۶	۷۰/۵	۷۷/۸
۱۰	۵۹/۳	۶۶/۷	۷۱/۸	۸۰/۸

جدول ب

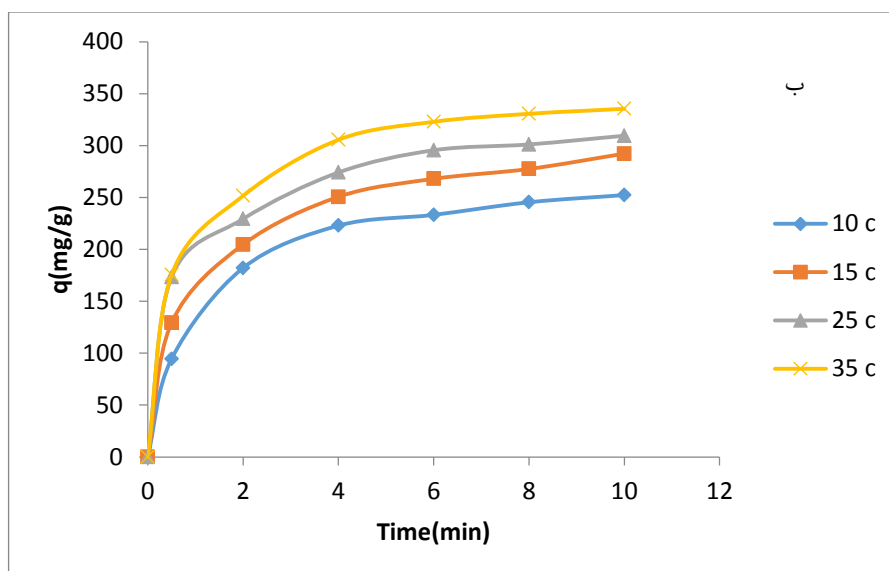
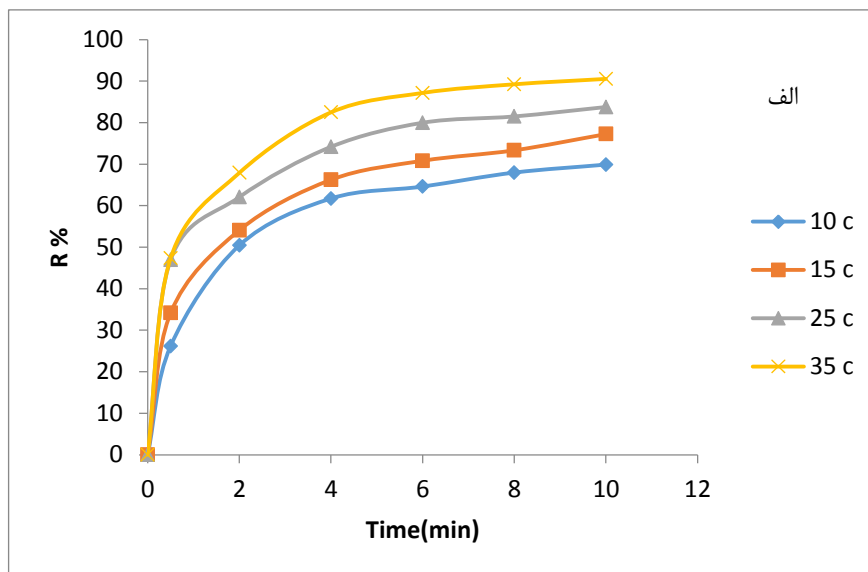
زمان (دقیقه)	ظرفیت جذب جذب جاذب در دماهای مختلف			
	۱۰/۰ °C	۱۵/۰ °C	۲۵/۰ °C	۳۵/۰ °C
۰	۰	۰	۰	۰
۰/۵	۱۱۴	۱۵۵	۲۱۰	۲۱۱
۲	۲۱۵	۲۲۹	۲۵۸	۲۸۹
۴	۲۴۹	۲۶۶	۲۹۴	۳۳۶
۶	۲۷۱	۲۸۵	۳۱۸	۳۵۵
۸	۲۸۵	۳۱۳	۳۴۰	۳۷۵
۱۰	۲۹۱	۳۲۹	۳۴۷	۳۸۹



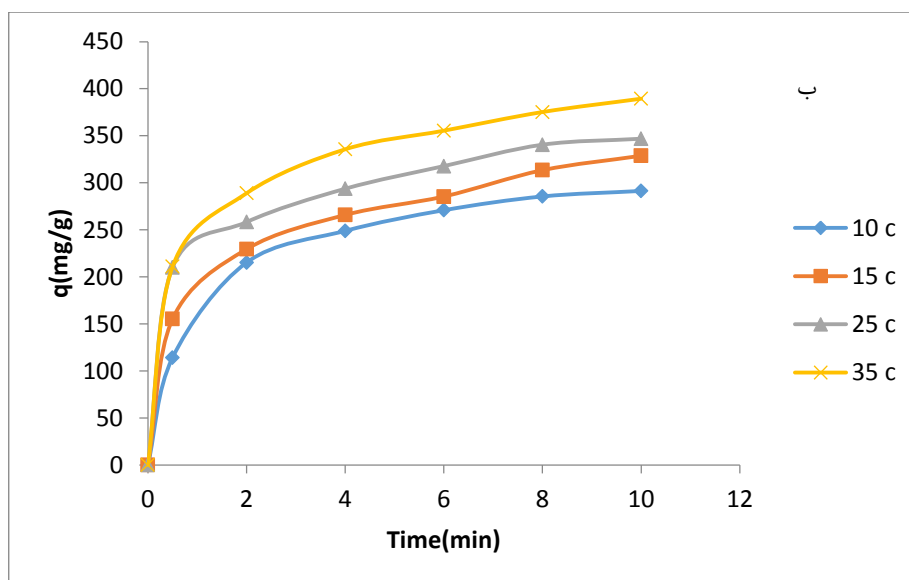
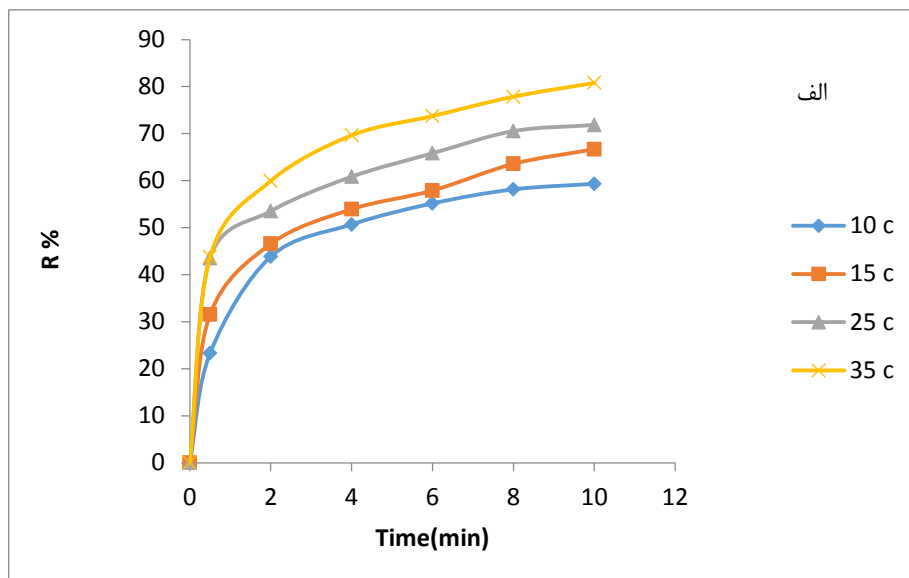
شکل ۳-۱۹- الف: نمودار تغییرات درصد راندمان حذف ب: ظرفیت جذب (mg.g^{-1}) بر حسب زمان در دماهای مختلف. شرایط: ۴۰/۰ میلی گرم جاذب با اندازه ذرات کوچکتر از ۰/۰۶۵۲ میلی متر ، ۱۰۰ میلی لیتر محلول بریلیانت گرین با غلظت ۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر، $\text{pH}=7/00$.



شکل ۳-۲۰-الف: نمودار تغییرات درصد راندمان حذف ب: ظرفیت جذب (mg.g^{-1}) بر حسب زمان در دماهای مختلف. شرایط: ۴۰/۰ میلی گرم جاذب با اندازه ذرات کوچکتر از ۰/۰۶۵۲ میلی متر ، ۱۰۰ میلی لیتر محلول بریلیانت گرین با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، $\text{pH}=7/00$.



شکل ۳-۲۱-الف: نمودار تغییرات درصد راندمان حذف ب: ظرفیت جذب (mg.g^{-1}) بر حسب زمان در دماهای مختلف. شرایط: ۴۰/۰ میلی گرم جاذب با اندازه ذرات کوچکتر از ۰/۰۶۵۲ میلی متر، ۱۰۰ میلی لیتر محلول بریلیانت گرین با غلظت ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر، $\text{pH}=7/00$.



شکل ۳-۲۲- الف: نمودار تغییرات درصد راندمان حذف ب: ظرفیت جذب (mg.g^{-1}) بر حسب زمان در دماهای مختلف. شرایط: ۴۰/۰ میلی گرم جاذب با اندازه ذرات کوچکتر از ۰/۰۶۵۲ میلی متر، ۱۰۰ میلی لیتر محلول بریلیانت گرین با غلظت ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر، $\text{pH} = 7.0$.

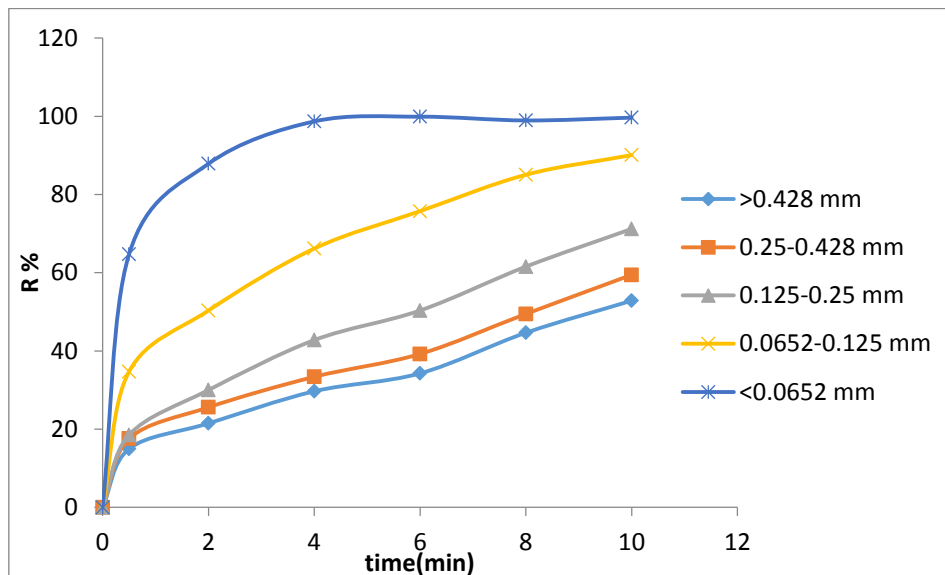
افزایش دما، در واکنش‌های جذب سطحی فیزیکی، اغلب باعث بالا بردن انرژی جنبشی مولکول‌های رنگ و افزایش برخورد با سطح جاذب می‌شود. دما هم‌چنین می‌تواند باعث افزایش حجم منافذ جاذب و ایجاد سایت‌های فعال بیشتری روی جاذب شود که سبب افزایش جذب سطحی رنگ روی جاذب می‌شود [۲۹]. اگر فرایند جذب سطحی گرماده باشد، افزایش دما باعث کاهش جذب سطحی و اگر گرماگیر باشد افزایش دما باعث افزایش جذب سطحی می‌شود. با توجه به نتایج به دست آمده مشخص شد که با افزایش دما، راندمان حذف و ظرفیت جذب افزایش می‌یابد که نشان دهنده گرماگیر بودن فرایند جذب سطحی بریلیانت‌گرین روی جاذب می‌باشد.

۳-۷-۷- بررسی اندازه ذرات جاذب

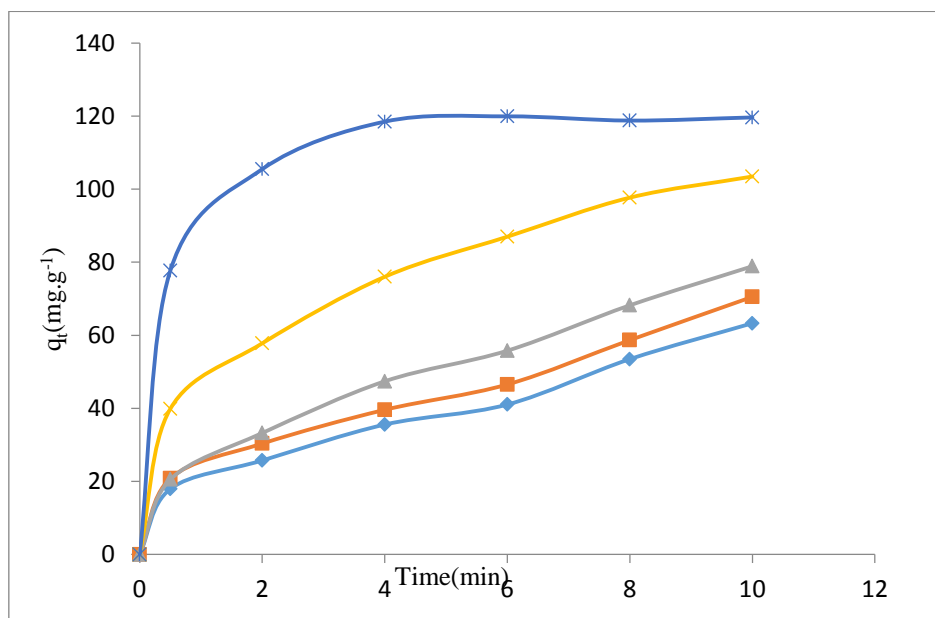
به منظور بررسی اثر اندازه ذرات جاذب، ابتدا چهار محلول ۱۰۰ میلی‌لیتری با غلظت‌های ۵۰/۰ میلی‌گرم بر لیتر با $pH=7/00$ از بریلیانت‌گرین تهیه و جذب اولیه هر یک اندازه‌گیری شد. سپس هر یک از محلول‌ها به شیشه دوجداره منتقل گردید و توسط حمام آب گرم و دماسنج دمای ۲۵/۰ درجه سانتیگراد تنظیم و ثبت شد. بعد از تثبیت دما ۴۰/۰ میلی‌گرم جاذب با اندازه ذرات متفاوت $\geq 0/428$ ، $(0/250 - 0/428)$ ، $(0/125 - 0/250)$ و کوچکتر از $0/0652$ میلی‌متر به محلول اضافه و محلول روی همزن با سرعت ۴۰۰ rpm مغناطیسی قرار داده شد. این اندازه ذرات به ترتیب با عبور دادن از الک‌هایی با مش‌های به اندازه ۳۰/۰، ۶۰/۰، ۱۲۰ و ۲۳۰ بدست آمدند. در زمان‌های معین جذب محلول اندازه‌گیری شد و سپس راندمان حذف و ظرفیت جذب محاسبه گردید. نتایج در شکل‌های (۳-۲۳) و (۳-۲۴) نشان داده شده است.

اندازه ذرات جاذب، تاثیر زیادی روی درصد حذف داشته بطوریکه کاهش اندازه ذرات جاذب باعث افزایش درصد حذف رنگ می‌شود. افزایش سطح جاذب به واسطه کاهش اندازه ذرات جاذب، باعث ازدیاد گروه‌های عاملی جاذب که مسئول حذف رنگ هستند، می‌گردد. بنابراین جاذب با اندازه

ذرات کمتر (کوچکتر از ۰/۰۶۵۲ میلی‌متر) که عبوری از الک به شماره مش ۲۳۰ است بیشترین درصد راندمان حذف و ظرفیت جذب را داشته و برای ادامه کار انتخاب گردید.



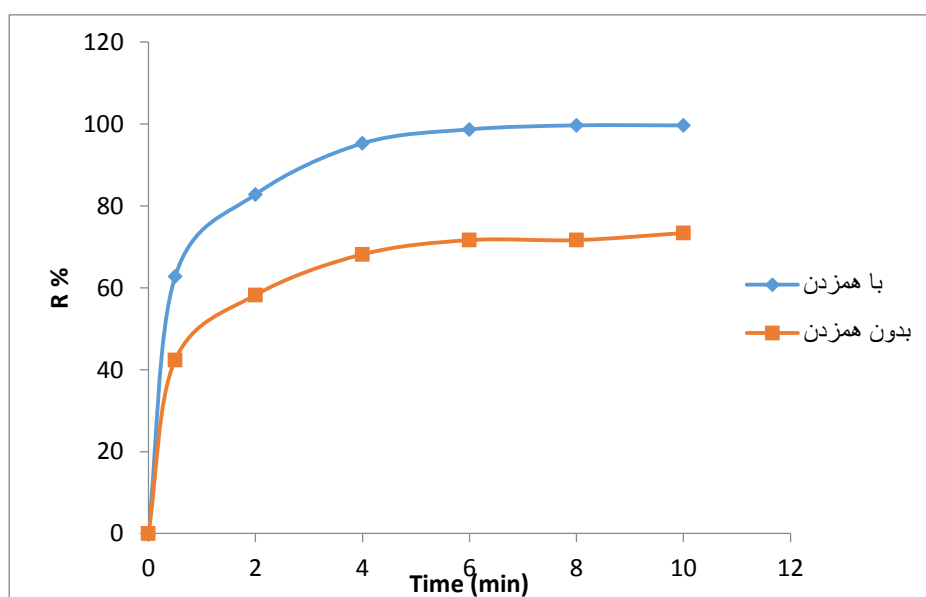
شکل ۲۳-۳: نمودار تغییرات درصد راندمان حذف بر حسب زمان در اندازه ذرات متفاوت جاذب. شرایط: ۴۰/۰ میلی-گرم جاذب، ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول بریلیانت گرین با غلظت ۵۰/۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH=۷/۰۰، دما ۲۵/۰°C.



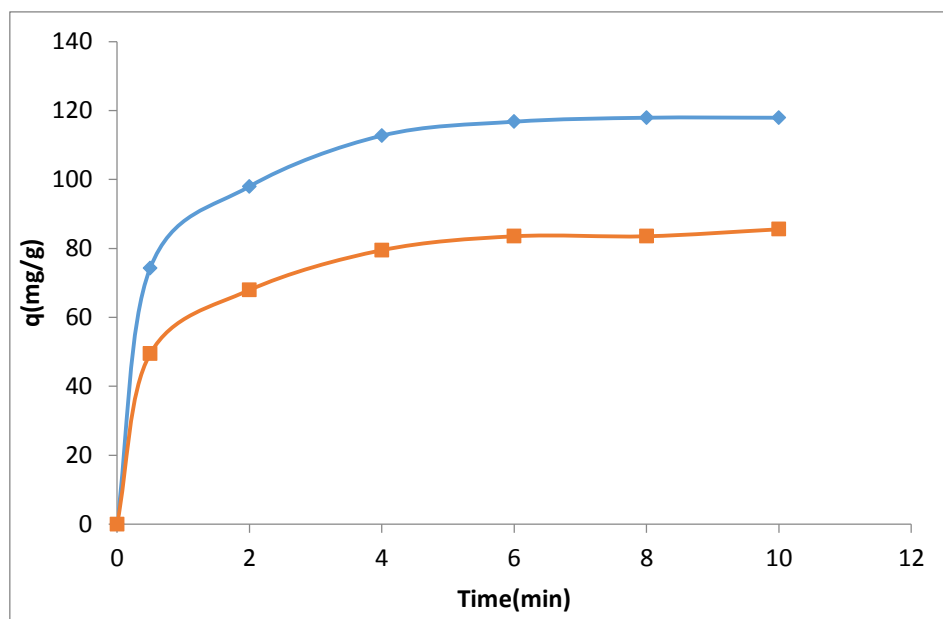
شکل ۲۴-۳: نمودار تغییرات ظرفیت جذب جاذب بر حسب زمان در اندازه ذرات متفاوت جاذب. شرایط: ۴۰/۰ میلی-گرم جاذب، ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول بریلیانت گرین با غلظت ۵۰/۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH=۷/۰۰، دما ۲۵/۰°C.

۸-۷-۳- بررسی اثر همزدن محلول

به منظور بررسی اثر همزدن محلول، ۱۰۰ میلی لیتر محلول بریلیانت گرین با غلظت ۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر با $\text{pH}=7/00$ تهیه شد. پس از ثبت جذب اولیه آن، دمای محلول توسط حمام آب در ۲۵/۰ درجه سانتیگراد تنظیم و تثبیت گردید. سپس ۴۰/۰ میلی گرم جاذب با اندازه ذرات $<0/0652$ میلی متر به محلول اضافه گردید و بدون قرار گرفتن روی همزن مغناطیسی، جذب محلول در زمان-های معینی ثبت و راندمان حذف و ظرفیت جذب محاسبه گردید. آزمایشی تحت شرایط یکسان صورت گرفت با این تفاوت که طی فرایند جذب، محلول همزده شد. نتایج در شکل‌های (۳-۲۵) و (۳-۲۶) نشان داده شده است.



شکل ۳-۲۵: نمودار تاثیر همزدن محلول بر درصد راندمان حذف بریلیانت گرین بر حسب زمان. شرایط: ۴۰/۰ میلی گرم جاذب با اندازه ذرات کوچکتر از $0/0652$ میلی متر، ۱۰۰ میلی لیتر محلول بریلیانت گرین با غلظت ۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر، $\text{pH}=7/00$ ، دما $25/0^{\circ}\text{C}$.



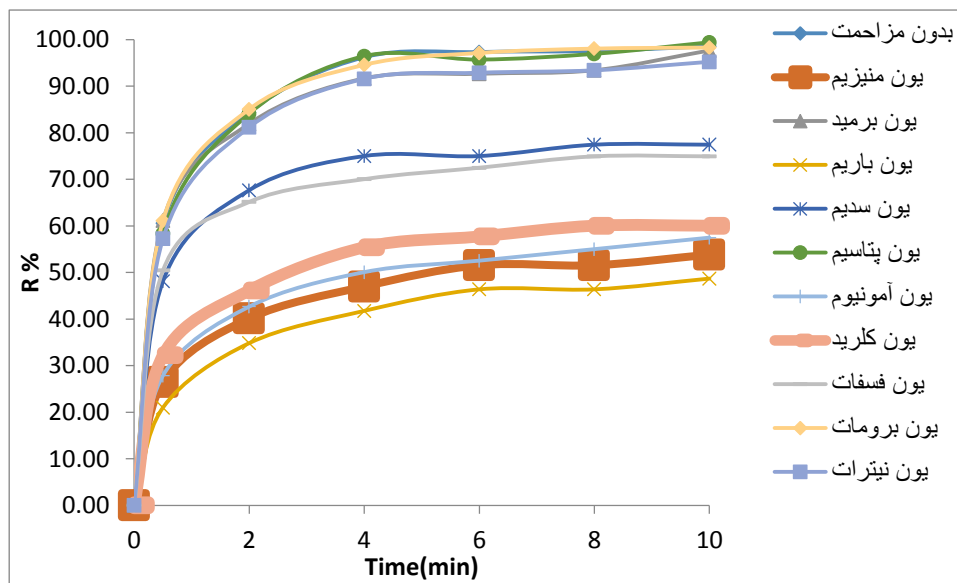
شکل ۳-۲۶: نمودار تاثیر همزدن محلول بر ظرفیت جذب بریلیانت گرین بر حسب زمان. شرایط: ۴۰/۰ میلی گرم جاذب با اندازه ذرات کوچکتر از ۰/۰۶۵۲ میلی متر، ۱۰۰ میلی لیتر بریلیانت گرین با غلظت ۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۷/۰۰، دما ۲۵/۰^o C.

با توجه به نتایج بدست آمده، همزدن محلول باعث افزایش سرعت رسیدن رنگ به سطح جاذب، نفوذ بهتر در لایه فیلم اطراف جاذب و افزایش برخورد رنگ با سطح جاذب شده که در نتیجه سبب افزایش راندمان حذف و ظرفیت جذب می گردد.

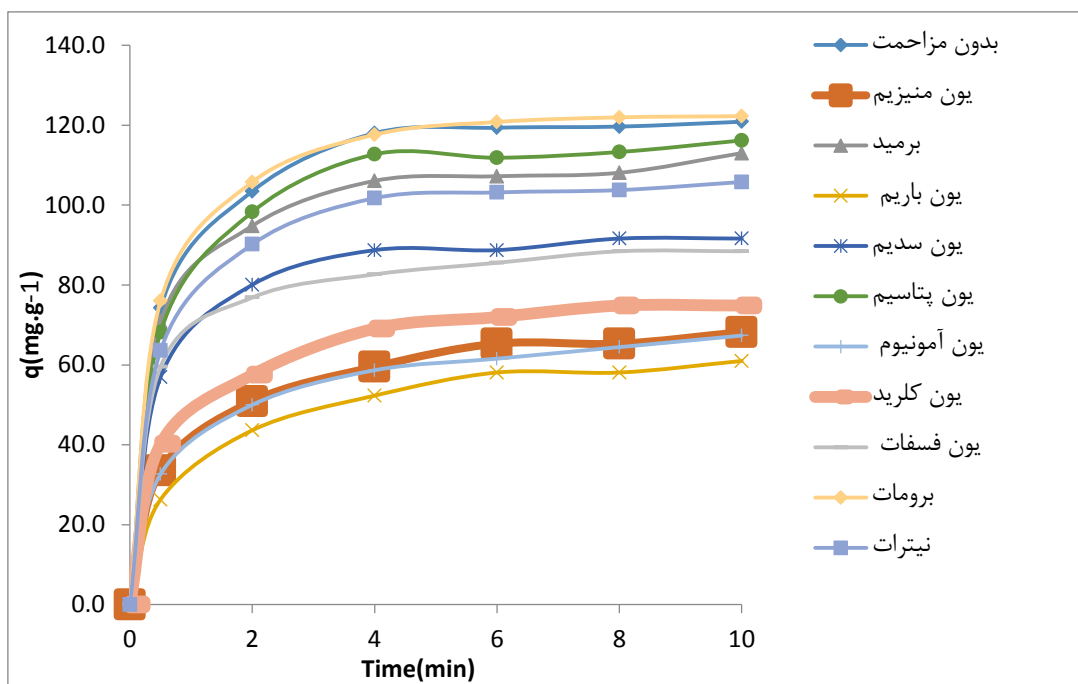
۳-۸- بررسی اثر مزاحمت یون ها

از آنجا که پساب صنایع، علاوه بر رنگ، دارای یون های دیگری می باشد که امکان رقابت آن ها با رنگ در فرایند جذب سطحی بر روی جاذب وجود دارد، بنابراین لازم است اثر مزاحمت این یون ها بررسی شود. بعضی یون ها می تواند باعث افزایش کارایی جاذب و بعضی دیگر باعث کاهش کارایی جاذب شود و برخی دیگر هیچگونه تأثیری بر فرایند جذب سطحی نداشته باشند. جهت بررسی اثر مزاحمت یون ها ابتدا میزان راندمان حذف و ظرفیت جذب در غیاب گونه مزاحم برای ۵ بار تکراری صورت گرفت و مقادیر میانگین و انحراف استاندارد (S) برای درصد حذف محاسبه گردید. سپس

غلظت‌های ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از یون‌ها به محلول اضافه گردید و میزان راندمان حذف و ظرفیت جذب محاسبه شد. اگر در حضور یون مزاحم درصد حذف کمتر از $\pm 3S$ تغییر کرد مزاحم در نظر گرفته نمی‌شود. در غیر این صورت مزاحم محسوب شده و غلظت آن کاهش داده می‌شود تا اثر مزاحمت از بین برود. نتایج در شکل‌های (۳-۲۷) و (۳-۲۸) نشان داده شده است.



شکل ۳-۲۷: نمودار تغییرات درصد راندمان حذف بر حسب زمان در حضور یون‌های متفاوت. شرایط: ۴۰/۰ میلی‌گرم جاذب با اندازه ذرات کوچکتر از ۰/۰۶۵۲ میلی‌متر، ۱۰۰ میلی‌لیتر بریلیانت گرین با غلظت ۵۰/۰ میلی‌گرم بر لیتر، $pH=7.00$ ، دما $25.0^{\circ}C$.



شکل ۳-۲۸: نمودار تغییرات ظرفیت جذب جاذب بر حسب زمان در حضور یون‌های متفاوت. شرایط: ۴۰/۰ میلی‌گرم جاذب با اندازه ذرات کوچکتر از ۰/۰۶۵۲ میلی‌متر، ۱۰۰ میلی‌لیتر بریلیانت گرین با غلظت ۵۰/۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH=۷/۰۰، دما ۲۵/۰° C.

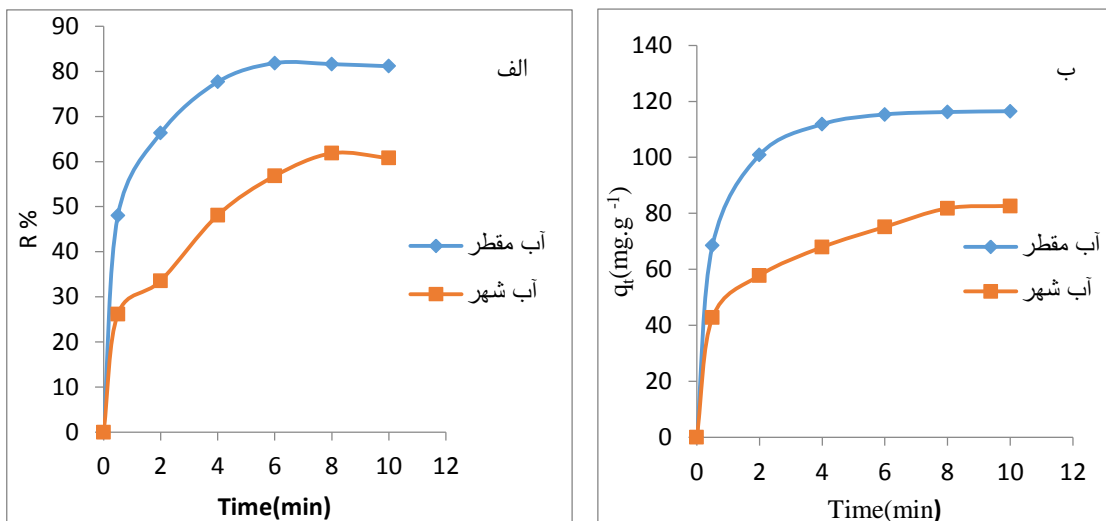
نتایج جدول (۳-۹) نشان می‌دهند که برخی از یون‌ها در غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر مزاحم نمی‌باشند ولی یون‌های منیزیم، باریم، آمونیوم، سدیم، کلرید و فسفات باعث کاهش راندمان حذف و ظرفیت جذب می‌شوند. این کاهش می‌تواند به دلیل برهم‌کنش این مزاحم‌های آنیونی با رنگ و برهم‌کنش مزاحم‌های کاتیونی با سطح جاذب باشد.

جدول (۳-۹): نتایج حاصل از بررسی غلظت یون‌های مزاحم بر راندمان حذف و ظرفیت جذب

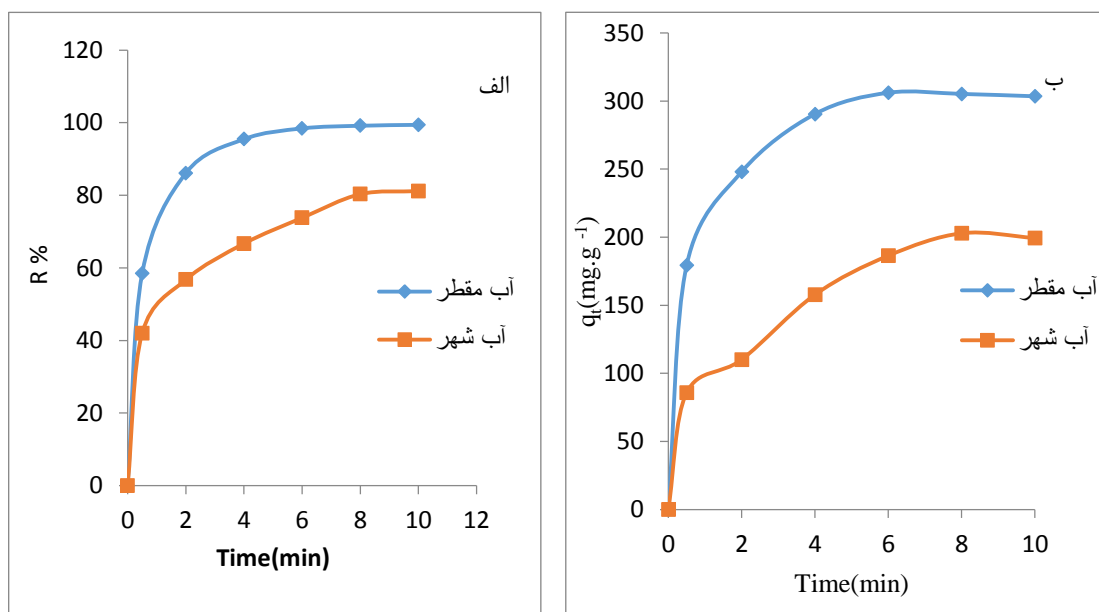
یون	غلظت (میلی گرم بر لیتر)
فسفات	۸۰۰
سدیم	۸۰۰
کلرید	۶۰۰
منیزیم	۵۰۰
آمونیم	۵۰۰
باریم	۴۰۰
نیترات	۱۰۰۰
برومات	۱۰۰۰
پتاسیم	۱۰۰۰
برمید	۱۰۰۰

۳-۹- بررسی کارایی جاذب جهت جذب سطحی بریلیانت گرین در آب شهر

اثر برخی از یون‌های متداول بر فرایند جذب سطحی بریلیانت گرین در آزمایش‌های قبل مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به اینکه در محیط‌های حقیقی مانند آب شهر تمامی یون‌ها با هم حضور دارند، بنابراین لازم است که کارایی جاذب مورد نظر در محیط حقیقی بررسی شود. برای این منظور راندمان حذف و ظرفیت جذب برای دو حجم ۱۰۰ میلی لیتری آب شهر حاوی غلظت‌های ۵۰٪ و ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر رنگ با $\text{pH}=7/00$ ، مورد بررسی قرار گرفت. دما در $25/0^{\circ}\text{C}$ تثبیت شد. ابتدا جذب هر یک با رقیق‌سازی توسط آب مقطر اندازه‌گیری شد. سپس هر یک از محلول‌ها به ظرف شیشه‌ای دوجداره منتقل گردید. پس از تثبیت دما، ۴۰٪ میلی گرم جاذب به محلول اضافه گردید و مطابق روش کار در بخش (۳-۵-۱) در زمان‌های معین جذب رنگ اندازه‌گیری و راندمان حذف و ظرفیت جذب محاسبه گردید. نتایج در شکل‌های (۳-۲۹) و (۳-۳۰) نشان داده شده است.



شکل ۳-۲۹- الف: نمودار تغییرات درصد راندمان حذف ب: ظرفیت جذب (mg.g^{-1}) بر حسب زمان در آب شهر. شرایط: $40/0$ میلی گرم جاذب با اندازه ذرات کوچکتر از $0/0652$ میلی متر، 100 میلی لیتر بریلیانت گرین با غلظت $50/0$ میلی گرم بر لیتر، $\text{pH}=7/00$ ، دما $25/0^\circ \text{C}$.

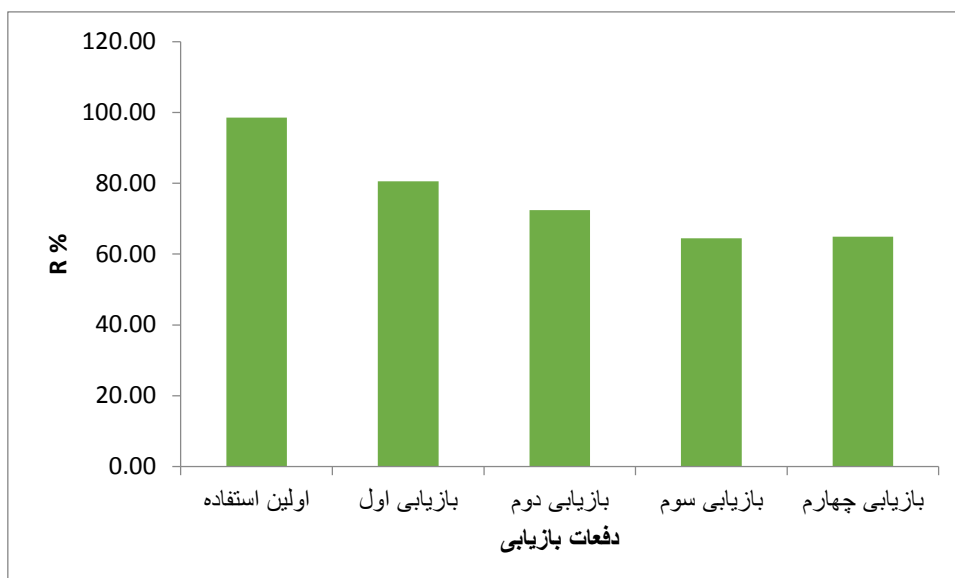


شکل ۳-۳۰- الف: نمودار تغییرات درصد راندمان حذف ب: ظرفیت جذب (mg.g^{-1}) بر حسب زمان در آب شهر. شرایط: $40/0$ میلی گرم جاذب با اندازه ذرات کوچکتر از $0/0652$ میلی متر، 100 میلی لیتر بریلیانت گرین با غلظت 150 میلی گرم بر لیتر، $\text{pH}=7/00$ ، دما $25/0^\circ \text{C}$.

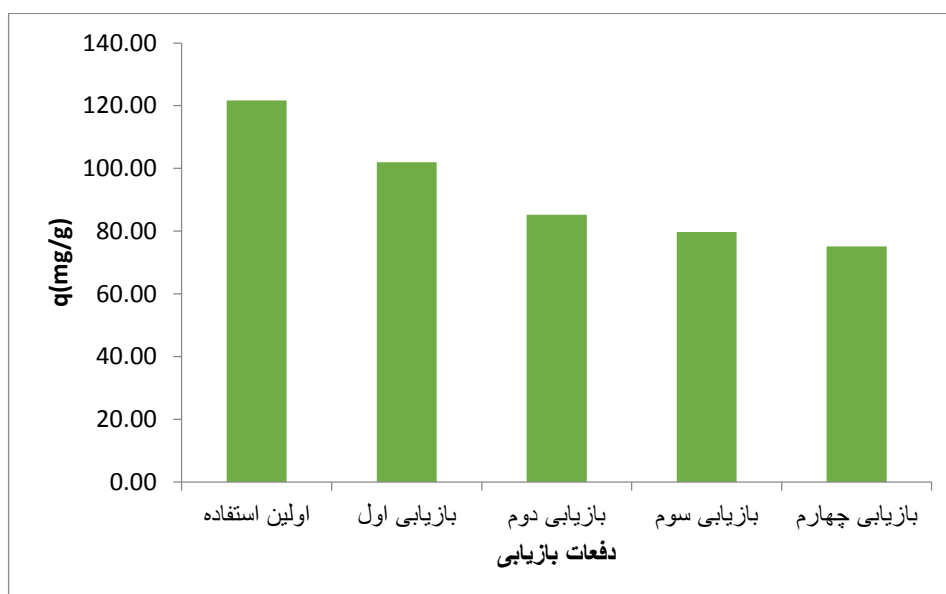
نتایج بدست آمده نشان می‌دهند کارایی جاذب در محیط حقیقی نسبت به محیط آب مقطر کمتر می‌باشد. در محیط حقیقی به دلیل تأثیر گذاشتن یون‌های موجود در آب شهر بر جذب سطحی بریلیانت‌گرین، راندمان حذف و ظرفیت جذب توسط جاذب کاهش می‌یابند.

۳-۱۰- باز یابی جاذب

به منظور بررسی کارایی مجدد جاذب تهیه شده به صورت زیر عمل شد: ابتدا ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول بریلیانت‌گرین با غلظت اولیه ۵۰/۰ میلی‌گرم بر لیتر با $\text{pH}=7/00$ تهیه و جذب اولیه آن ثبت گردید. دمای محلول در ۲۵/۰ درجه سانتیگراد تثبیت شد و سپس ۴۰/۰ میلی‌گرم جاذب با اندازه ذرات کوچکتر از ۰/۰۶۵۲ میلی‌متر به محلول اضافه گردید. در زمان‌های معینی جذب رنگ ثبت و راندمان حذف و ظرفیت جذب محاسبه گردید. جاذب پس از استفاده با سانتریفوژ از محلول جدا شده و سپس با محلول‌های سدیم هیدروکسید ۱/۰۰ مولار، سدیم هیدروکسید ۵/۰۰ مولار، هیدروکلریک اسید ۱/۰۰ مولار، اتانول و استن شستشو داده شد و خشک گردید. مشاهده شد که رنگ از سطح جاذب جدا نشد و نهایتاً توسط محلولی بانسبتهای مساوی از سدیم دودسیل سولفات (% ۱/۰۰ وزنی - حجمی) و اتانول کاملاً شستشو داده شد و پس از آن خشک گردید. مشاهده کردیم که رنگ از سطح جاذب جدا شد و سپس جهت استفاده مجدد به کار برده شد. نتایج حاصل از این بازیابی در شکل‌های (۳-۳۱) و (۳-۳۲) نشان داده شده است.



شکل (۳-۳۱): نمودار اثر تعداد دفعات بازیابی جاذب بر درصد راندمان حذف. شرایط: ۴۰/۰ میلی گرم جاذب با اندازه ذرات کوچکتر از ۰/۰۶۵۲ میلی متر، ۱۰۰ میلی لیتر بریلیانت گرین با غلظت ۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۷/۰۰، دما ۲۵/۰° C.



شکل (۳-۳۲): نمودار اثر تعداد دفعات بازیابی جاذب بر ظرفیت جذب. شرایط: ۴۰/۰ میلی گرم جاذب با اندازه ذرات کوچکتر از ۰/۰۶۵۲ میلی متر، ۱۰۰ میلی لیتر بریلیانت گرین با غلظت ۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۷/۰۰، دما ۲۵/۰° C.

نتایج حاصل نشان می‌دهند که بعد از اولین استفاده، میزان راندمان حذف و ظرفیت جذب به دلیل خارج نشدن کامل رنگ، کاهش می‌یابد.

۱۱-۳- تعیین ایزوترم‌های جذب

برای تعیین ایزوترمی که جذب سطحی از آن پیروی می‌کند، ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و دابینین-رادشکوویچ مورد بررسی قرار گرفتند. در این بخش از داده‌های مربوط به بررسی تأثیر غلظت رنگ در بخش (۳-۷-۵) استفاده گردید. به این منظور، مقادیر q_e در غلظت‌های مختلف با در نظر گرفتن زمان تعادل ۱۰ دقیقه از جدول (۳-۴) استخراج گردید. مقادیر C_e که نشان‌دهنده غلظت بریلیانت گرین باقیمانده در زمان تعادل (۱۰ دقیقه) می‌باشد، با اندازه‌گیری جذب در زمان ۱۰ دقیقه و تبدیل آن به غلظت با استفاده از منحنی کالیبراسیون محاسبه گردید. نتایج حاصل در جدول (۳-۱۰) نشان داده شده است.

جدول (۳-۱۰): مقادیر C_e و q_e در بررسی غلظت رنگ

غلظت (mg.L^{-1})	q_e (mg.g^{-1})	C_e (mg.L^{-1})
۲۰/۰	۴۶/۴	۰/۰۶۵۰
۴۰/۰	۹۳/۶	۰/۲۲۲
۵۰/۰	۱۱۶	۰/۲۷۷
۸۰/۰	۱۹۹	۱/۵۵
۱۰۰	۲۲۴	۱/۱۰
۱۵۰	۳۰۳	۳۳/۱
۲۰۰	۳۵۰	۶۴/۰
۳۰۰	۴۳۲	۱۰۴

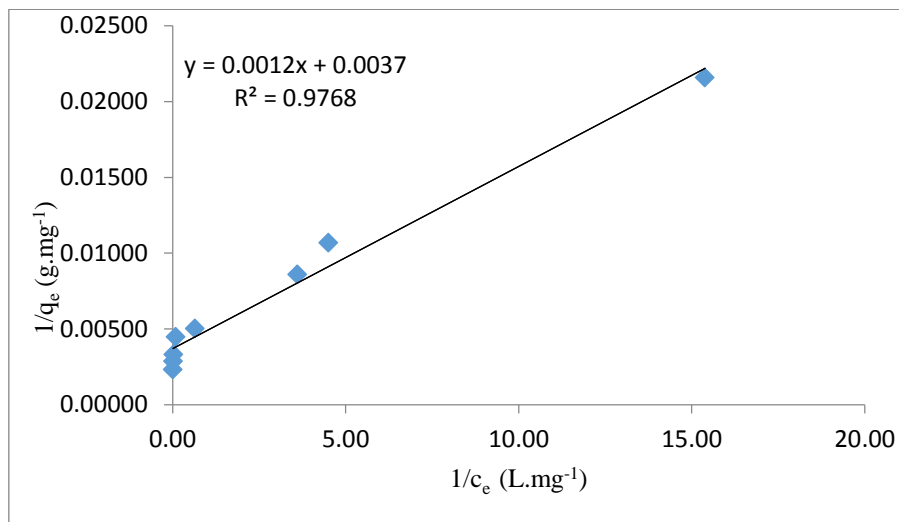
۳-۱۱-۱- بررسی ایزوترم لانگمویر

ایزوترم لانگمویر مطابق رابطه (۳-۲) بیان می‌شود.

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{kq_{\max}} \right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{\max}} \quad (3-2)$$

برای بررسی ایزوترم لانگمویر $\frac{1}{q_e}$ با استفاده از داده‌های جدول (۳-۱۰) محاسبه گردید. سپس

نمودار $\frac{1}{q_e}$ در برابر $\frac{1}{C_e}$ رسم گردید که در شکل (۳-۳۳) نشان داده شده است.



شکل (۳-۳۳): نمودار ایزوترم لانگمویر. شرایط: ۴۰/۰ میلی‌گرم جاذب با اندازه ذرات کوچکتر از ۰/۰۶۵۲ میلی‌متر، ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول بریلیانت گرین، pH=۷/۰۰، دما ۲۵/۰°C.

با استفاده از عرض از مبدأ خط، مقدار q_m (ماکزیمم ظرفیت جذب) و با استفاده از شیب خط،

مقدار k محاسبه گردید، نتایج در جدول (۳-۱۱) نشان داده شده است.

جدول (۳-۱۱): ثابت‌های ایزوترم لانگمویر

q_m (mg.g ⁻¹)	k (L.mg ⁻¹)	R^2
۲۷۰	۳/۰۸	۰/۹۷۶۸

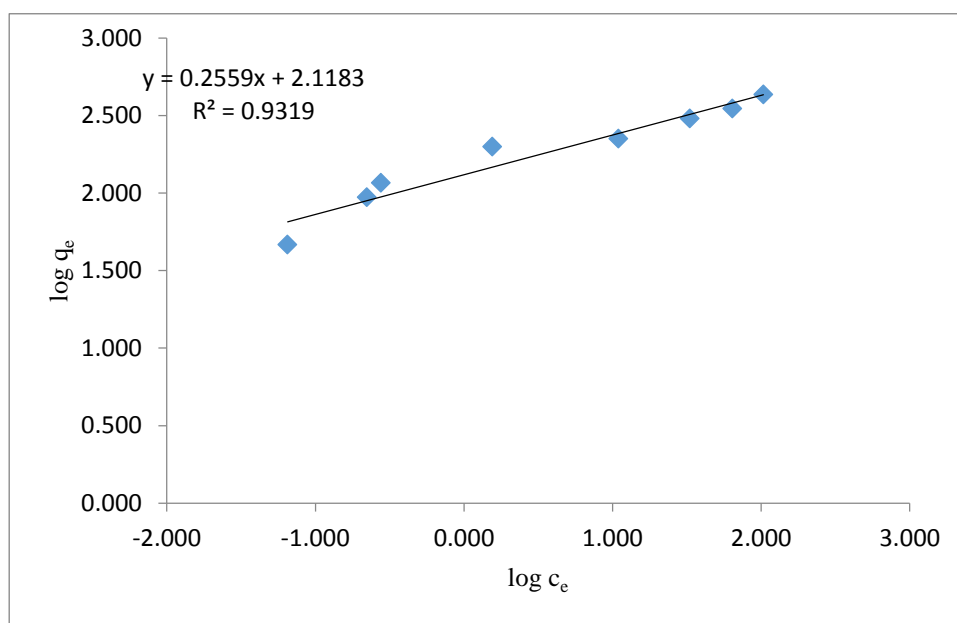
۳-۱۱-۲- بررسی ایزوترم فروندلیچ

ایزوترم فروندلیچ مطابق رابطه (۵-۲) بیان می‌شود.

$$\ln q_e = \ln k_F + 1/n \ln C_e \quad (۵-۲)$$

برای بررسی ایزوترم فروندلیچ $\log q_e$ و $\log C_e$ با استفاده از داده‌های جدول (۳-۱۰)

محاسبه گردید. سپس نمودار $\log q_e$ در برابر $\log C_e$ رسم گردید که در شکل (۳-۳۴) نشان داده شده است.



شکل (۳-۳۴): نمودار ایزوترم فروندلیچ. شرایط: ۴۰/۰ میلی‌گرم جاذب با اندازه ذرات کوچکتر از ۰/۰۶۵۲ میلی‌متر، ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول بریلیانت گرین، pH=۷/۰۰، دما C ۲۵/۰.

از روی عرض از مبدأ خط، مقدار k_F و از روی شیب خط، مقدار $\frac{1}{n}$ محاسبه گردید. نتایج در

جدول (۳-۱۲) نشان داده شده است.

جدول (۱۲-۳): ثابت های ایزوترم فروندلیچ

k_f (mg.g ⁻¹)	$\frac{1}{n}$	R^2
۱۳۱	۰/۲۵۶	۰/۹۳۱۹

۳-۱۱-۳- ایزوترم دابینین-رادشکوچ

ایزوترم دابینین-رادشکوچ مطابق رابطه (۹-۲) بیان می شود.

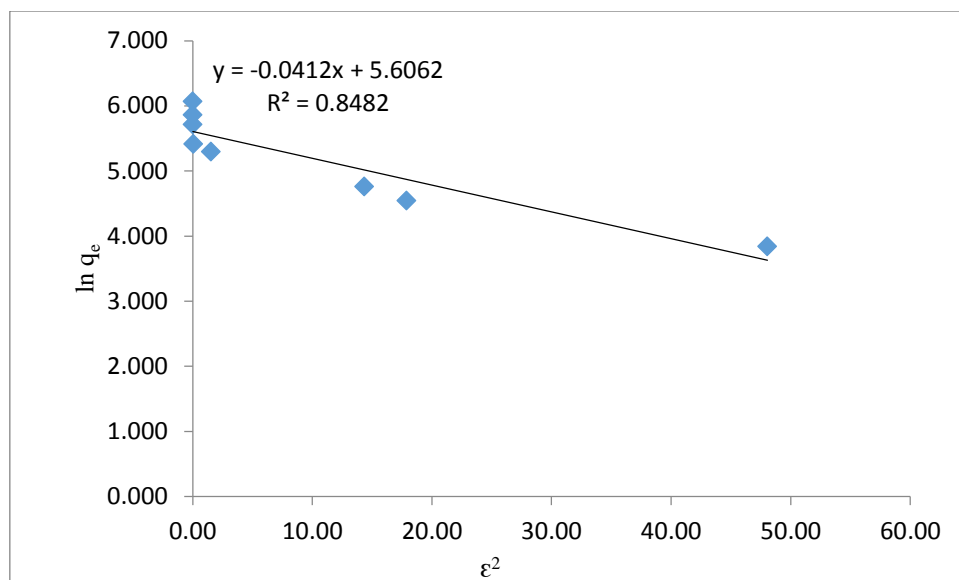
$$\ln q_e = \ln q_m - k\varepsilon^2 \quad (9-2)$$

برای بررسی ایزوترم، ابتدا با $\ln q_e$ استفاده از داده های جدول (۱۰-۳) محاسبه شد، سپس

مقادیر ε با استفاده از رابطه (۹-۲) و مقادیر $R=۰/۰۰۸۳۱۴ \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{k}^{-1}$ و $T=۲۹۸^\circ\text{k}$ و داده های C_e

حاصل از جدول (۱۰-۳) محاسبه گردید و نمودار $\ln q_e$ بر حسب ε^2 رسم گردید که در شکل (۳۵-۳)

نشان داده شده است.



شکل ۳۵-۳: نمودار ایزوترم دابینین-رادشکوچ. شرایط: ۴۰/۰ میلی گرم جاذب با اندازه ذرات کوچکتر از ۰/۰۶۵۲ میلی-متر، ۱۰۰ میلی لیتر محلول بریلیانت گرین، pH=۷/۰۰، دما ۲۵/۰° C.

از روی عرض از مبدا خط، مقدار q_m و از روی شیب خط، مقدار k محاسبه گردید. نتایج در جدول (۱۳-۳) نشان داده شده است.

جدول (۱۳-۳): ثابت های ایزوترم دابینین-رادشکوچ

$k(\text{mol}^2.\text{kJ}^{-2})$	$q_m(\text{mg.g}^{-1})$	R^2
۰/۰۴۱۲	۲۷۲	۰/۸۴۸۲

با مقایسه مقادیر R^2 مربوط به نمودارهای ایزوترمی لانگمویر ($R^2=۰/۹۷۶۸$)، فروندلیچ ($R^2=۰/۹۳۱۹$) مشاهده می شود که مقدار R^2 مربوط به ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ نزدیک به همدیگر است لذا با استفاده از رابطه (۴-۳) ریشه کمترین مربعات خط^۱ محاسبه گردید که نتایج مربوطه در جدول (۱۴-۳) نشان داده شده است.

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_1^N (q_{e(\text{exp.})} - q_{e(\text{cal})})^2}{N}} \quad (۴-۳)$$

در این رابطه $q_e(\text{exp})$ ظرفیت جذب در زمان تعادل می باشد که از طریق تجربی بدست می آید. $q_e(\text{cal})$ ظرفیت جذب در زمان تعادل می باشد که با توجه به معادله (۳-۲) مربوط به ایزوترم لانگمویر و معادله (۵-۲) مربوط به ایزوترم فروندلیچ بدست می آید و N تعداد غلظت مورد بررسی می باشد.

1- Root Mean Square Error (RMSE)

جدول (۱۴-۳): ریشه کمترین مربعات خطا مربوط به ایزوترم لانگمویر

غلظت (mg.L ⁻¹)	q _e (exp) (mg.g ⁻¹)	q _e (cal)(mg.g ⁻¹)	RMSE
۲۰/۰	۴۶/۴	۴۵/۱	۶۷/۶۱
۴۰/۰	۹۳/۶	۱۱۰	
۵۰/۰	۱۱۶	۱۲۵	
۸۰/۰	۱۹۹	۲۲۴	
۱۰۰	۲۲۴	۳۶۳	
۱۵۰	۳۰۲	۲۶۸	
۲۰۰	۳۵۰	۲۶۹	
۳۰۰	۴۳۲	۲۶۹	

همچنین ریشه کمترین مربعات خطا برای ایزوترم فروندلیچ محاسبه شد و نتایج در جدول

(۱۵-۳) نشان داده شده است.

جدول (۱۵-۳): ریشه کمترین مربعات خطا مربوط به ایزوترم فروندلیچ

غلظت (mg.L ⁻¹)	q _e (exp) (mg.g ⁻¹)	q _e (cal)(mg.g ⁻¹)	RMSE
۲۰/۰	۴۶/۴	۶۵/۲	۲۵/۵۲
۴۰/۰	۹۳/۶	۸۵/۳	
۵۰/۰	۱۱۶	۹۴/۵	
۸۰/۰	۱۹۹	۱۴۷	
۱۰۰	۲۲۴	۲۴۲	
۱۵۰	۳۰۲	۳۲۲	
۲۰۰	۳۵۰	۳۸۱	
۳۰۰	۴۳۲	۴۳۱	

لذا با توجه به اینکه مقدار RMSE مربوط به ایزوترم فروندلیچ از لانگمویر کوچکتر است پس

فرایند جذب سطحی از ایزوترم فروندلیچ پیروی می کند. همچنین با توجه به اینکه هرگاه مقدار $\frac{1}{n}$ بین

صفر و یک باشد، فرایند جذب سطحی مطلوب بوده [۲۹] و به دلیل اینکه مقدار $\frac{1}{n}$ محاسبه شده برای

جذب سطحی بریلیانت گرین برابر با ۰/۲۵۶ بدست آمده است، می توان گفت فرایند جذب سطحی بریلیانت گرین روی جاذب مورد نظر یک فرایند مطلوب است.

۱۲-۳- بررسی سنیتیک جذب

برای بیان مکانیسم جذب و تطابق داده‌های تجربی مربوط به جذب سطحی آلاینده‌های روی جاذب‌ها، ثابت‌های سرعت جذب با استفاده از مدل‌های سنیتیکی تعیین می‌شوند. بنابراین در این قسمت، سنیتیک جذب سطحی بریلیانت گرین بر روی جاذب مورد نظر و میزان تطابق آن با مدل‌های سنیتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، الویچ و نفوذ درون ذره ای مورد بررسی قرار گرفت. در این بررسی از داده‌های مربوط به میزان جذب سطحی بریلیانت گرین در غلظت‌های مختلف آن (بخش: ۳-۷-۵) استفاده گردید. بدین منظور، مقادیر ظرفیت جذب جاذب در زمان‌های متفاوت (q_t) و ظرفیت جذب در زمان تعادل (۱۰ دقیقه) (q_e) برای غلظت‌های مختلف بریلیانت گرین از جدول (۳-۴) استخراج شدند.

۱-۱۲-۳- سنیتیک شبه مرتبه اول

طبق معادله (۲-۱۳) دز سنیتیک شبه مرتبه اول بایستی نمودار $\ln(q_e - q_t)$ بر حسب t خطی باشد. لذا نمودار $\ln(q_e - q_t)$ بر حسب t برای غلظت‌های متفاوت از بریلیانت گرین رسم گردید که در شکل (۳-۳۶) نشان داده شده است.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (۲-۱۳)$$

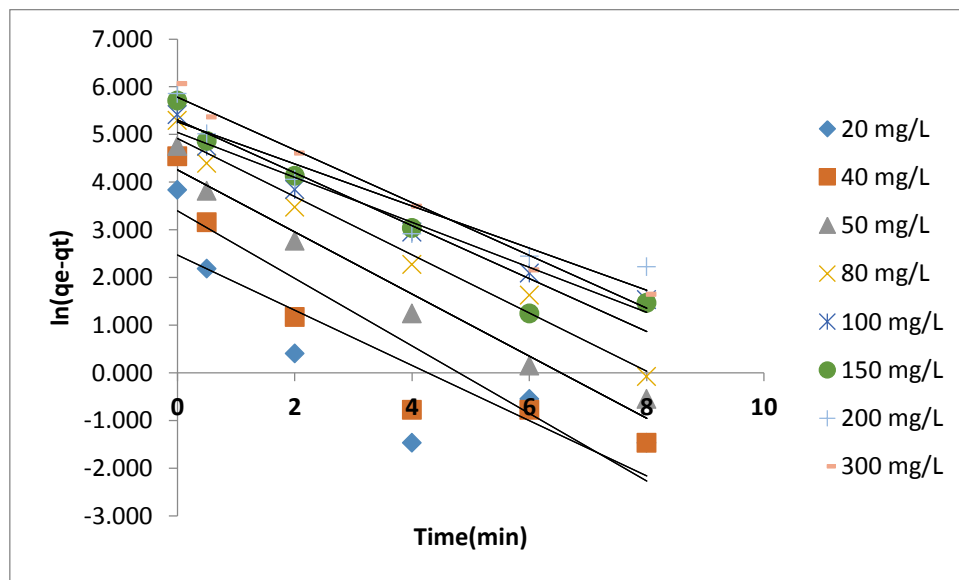
با توجه به معادله خط مربوط به هر غلظت، مقدار ضریب همبستگی و ثابت‌های سرعت شبه مرتبه اول، محاسبه شد. همچنین با استفاده از رابطه (۳-۴) ریشه کمترین مربعات خطا^۱ محاسبه

1- Root Mean Square Error (RMSE)

گردید که نتایج مربوطه در جدول (۳-۱۶) نشان داده شده است.

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_1^N (q_{e(\text{exp.})} - q_{e(\text{cal})})^2}{N}} \quad (۳-۴)$$

در این رابطه $q_{e(\text{exp})}$ ظرفیت جذب در زمان تعادل می‌باشد که از طریق تجربی بدست می‌آید و $q_{e(\text{cal})}$ ظرفیت جذب در زمان تعادل می‌باشد که از طریق محاسبه و با استفاده از معادله (۲-۱۳) بدست می‌آید. N تعداد غلظت مورد بررسی می‌باشد.



شکل (۳-۳): نمودار سنیتیک شبه مرتبه اول. شرایط: ۴۰٪ میلی‌گرم جاذب با اندازه ذرات ۰/۰۶۵۲ < میلی‌متر، ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول بریلیانت گرین، pH=۷/۰۰، دما ۲۵/۰° C.

جدول (۱۶-۳): ثابت های سینتیک جذب سطحی مدل شبه مرتبه اول

غلظت (mg.L ⁻¹)	q _e (exp) (mg.g ⁻¹)	q _e (cal)(mg.g ⁻¹)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²	RMSE
۲۰/۰	۴۶/۴	۱۱/۸	۰/۵۷۹	۰/۷۳۶۹	۸۸/۶۲
۴۰/۰	۹۳/۶	۲۹/۸	۰/۷۰۹	۰/۸۵۱۱	
۵۰/۰	۱۱۶	۷۰/۵	۰/۶۵۱	۰/۹۶۹۳	
۸۰/۰	۱۹۹	۱۳۷	۰/۶۱۱	۰/۹۷۷۵	
۱۰۰	۲۲۴	۱۵۴	۰/۴۷۱	۰/۹۷۱۲	
۱۵۰	۳۰۲	۲۰۲	۰/۵۵۵	۰/۹۳۳۹	
۲۰۰	۳۵۰	۱۹۳	۰/۴۴۱	۰/۹۰۱۷	
۳۰۰	۴۳۲	۳۲۴	۰/۵۵۳	۰/۹۸۱۶	

۳-۱۲-۲- سینتیک شبه مرتبه دوم

سینتیک شبه مرتبه دوم مطابق معادله (۱۵-۲) مورد بررسی قرار گرفت.

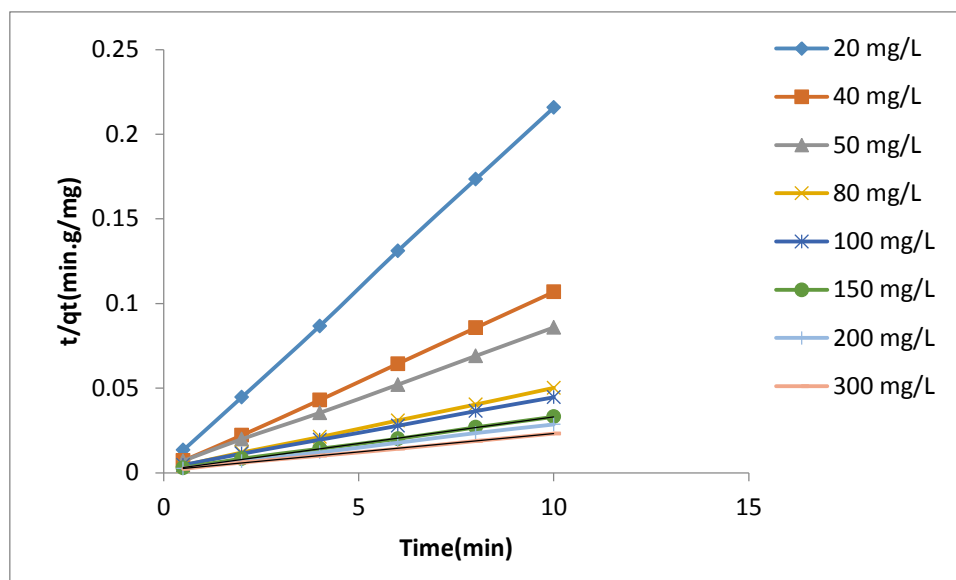
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right) t \quad (۱۵-۲)$$

نمودار $\frac{t}{q_t}$ بر حسب t برای غلظت های مختلف بریلیانت گرین رسم گردید که در شکل (۳۷-۳)

نشان داده شده است. با توجه به معادله خط مربوط به هر غلظت، مقدار ضریب همبستگی، ثابت های

سرعت شبه مرتبه دوم و همچنین با استفاده از رابطه (۴-۳) ریشه کمترین مربعات خطا محاسبه شد

که نتایج در جدول (۱۷-۳) آورده شده است.



شکل (۳-۳۷): نمودار سینتیکی شبه مرتبه دوم. شرایط: ۴۰/۰ میلی‌گرم جاذب با اندازه ذرات کوچکتر از ۰/۰۶۵۲ میلی‌متر، ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول بریلیانت گرین، pH= ۷/۰۰، دما ۲۵/۰^o C.

جدول (۳-۱۷): ثابت های سینتیک جذب سطحی مدل شبه مرتبه دوم

غلظت (mg.L ⁻¹)	q _e (exp) (mg. g ⁻¹)	q _e (cal)(mg. g ⁻¹)	K ₂ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²	RMSE
۲۰/۰	۴۶/۴	۴۶/۷	۰/۲۱۸	۰/۹۹۹۹	۱۲/۵۲
۴۰/۰	۹۳/۶	۹۵/۲	۰/۰۸۴۸	۰/۹۹۹۹	
۵۰/۰	۱۱۶	۱۲۰	۰/۰۲۴۶	۰/۹۹۹۸	
۸۰/۰	۱۹۹	۲۰۸	۰/۰۱۱۵	۰/۹۹۹۹	
۱۰۰	۲۲۴	۲۳۸	۰/۰۰۶۵۰	۰/۹۹۹۹	
۱۵۰	۳۰۳	۳۲۳	۰/۰۰۶۰۱	۰/۹۹۹۳	
۲۰۰	۳۵۰	۳۵۷	۰/۰۰۶۵۰	۰/۹۹۹۷	
۳۰۰	۴۳۲	۴۵۴	۰/۰۰۳۴۰	۰/۹۹۹۴	

با توجه به مقادیر R² می توان گفت که فرایند جذب سطحی بریلیانت گرین روی جاذب

احتمالاً از سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می کند. همچنین با توجه به اینکه مقدار RMSE برای

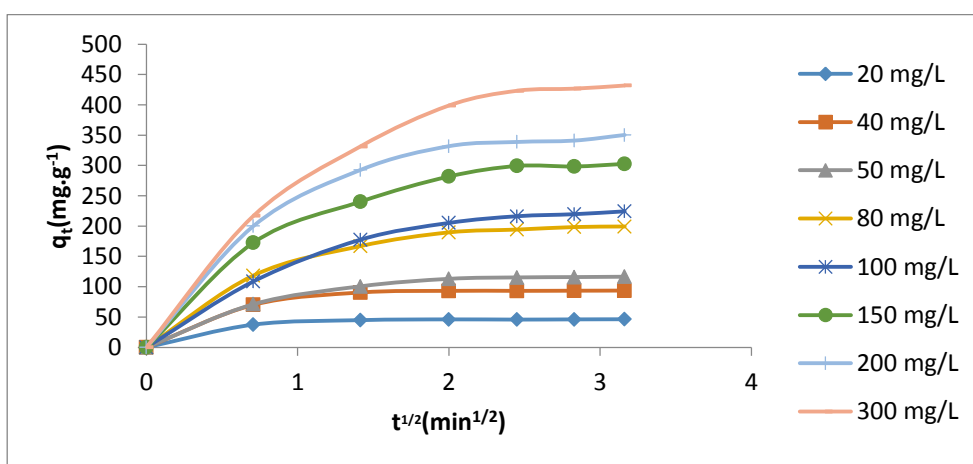
سینتیک شبه مرتبه دوم کمتر است، این احتمال صحیح می باشد.

۳-۱۲-۳- مدل سنیتیکی نفوذ درون ذره‌ای

ثابت‌های سنیتیکی نفوذ درون ذره‌ای (k_{diff} و C) با استفاده از معادله (۲-۱۷) و رسم نمودار q_t بر حسب $t^{1/2}$ برای غلظت‌های مختلف بریلیانت گرین مورد بررسی قرار گرفت که نتایج در شکل (۳۸-۳) نشان داده شده است.

$$q_t = k_{diff}t^{1/2} + C \quad (۲-۱۷)$$

با توجه به معادله خط حاصل از هر غلظت که دارای شیب خطی برابر با k_{diff} (ثابت سرعت نفوذ درون ذره‌ای بر حسب $mg \cdot g^{-1} \cdot min^{1/2}$) و عرض از مبدأ برابر با C (پارامتری مرتبط با تأثیر لایه مرزی بر حسب $mg \cdot g^{-1}$) می‌باشد، مقدار ثابت‌های مدل سنیتیکی نفوذ درون ذره‌ای محاسبه گردید که نتایج آن در جدول (۳-۱۸) نشان داده شده است. اگر تطبیق داده توسط این معادله دارای چند شیب متفاوت باشد، در این صورت ۲ یا ۳ مرحله فرایند جذب سطحی را کنترل می‌کنند. با توجه به شکل (۳۸-۳) بخش اول دارای شیب تندتری است و نشان دهنده جذب بر روی سطح خارجی یا مرحله نفوذ در فیلم می‌باشد. بخش دوم، مرحله جذب تدریجی یا نفوذ در تخلخل ماده جذب شونده به داخل حفره‌ها می‌باشد که با توجه به شیب کمتر، مرحله کنترل کننده سرعت می‌باشد [۲۹].



شکل (۳۸-۳): نمودار سنیتیکی نفوذ درون ذره ای. شرایط: ۴۰/۰ میلی گرم جاذب با اندازه ذرات کوچکتر از ۰/۰۶۵۲ میلی‌متر، ۱۰۰ میلی لیتر محلول بریلیانت گرین، pH= ۷/۰۰، دما ۲۵/۰^o C.

جدول (۳-۱۸): ثابت های سینتیک جذب سطحی مدل نفوذ درون ذره‌ای

غلظت (mg.L^{-1})	K_{diff}	$C(\text{mg.g}^{-1})$
۲۰/۰	۱۱/۷	۱۷/۲
۴۰/۰	۲۴/۴	۳۲/۵
۵۰/۰	۳۳/۰	۳۱/۲
۸۰/۰	۵۶/۸	۵۰/۶
۱۰۰	۶۶/۸	۴۴/۶
۱۵۰	۸۷/۶	۷۰/۶
۲۰۰	۹۹/۶	۸۶/۱
۳۰۰	۱۲۹	۸۶/۳

۳-۱۳- بررسی ترمودینامیک جذب سطحی

برای محاسبه مقدار آنتالپی جذب سطحی (ΔH) و مقدار آنتروپی جذب سطحی (ΔS)، ابتدا مقادیر غلظت تعادلی (C_e) با استفاده از مقدار جذب در لحظه تعادل (بعد از زمان ۱۰ دقیقه) و منحنی کالیبراسیون برای غلظت‌های ۵۰/۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر بریلیانت گرین (بخش ۳-۷-۶) استخراج شد. مقادیر غلظت اولیه (C_0) با استفاده از مقدار جذب اولیه و منحنی کالیبراسیون و با توجه به فاکتور رقیق‌سازی بدست آمدند. سپس مقدار ثابت تعادل جذب سطحی به کمک رابطه (۳-۵) در دماهای مختلف محاسبه گردید.

$$K_{ad} = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (۳-۵)$$

در این رابطه، C_0 غلظت اولیه رنگ بر حسب میلی گرم بر لیتر و C_e غلظت رنگ در لحظه تعادل

بر حسب میلی گرم بر لیتر است [۲۹]. نتایج حاصل در جداول (۳-۱۷) تا (۳-۲۰) خلاصه شده‌اند.

جدول (۳-۱۷): مقادیر K_{ad} در دماهای مختلف با غلظت ۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر

دما(°C)	۱۰/۰	۱۵/۰	۲۵/۰	۳۵/۰
$C_0(\text{mg.L}^{-1})$	۴۶/۸	۴۷/۴	۴۷/۱	۴۸/۷
$C_e(\text{mg.L}^{-1})$	۱/۳۶	۱/۱۵	۱/۵۹	۰/۰۵۱۹
K_{ad}	۳۳/۳	۴۰/۰	۲۶۰	۹۳۷

جدول (۳-۱۸): مقادیر K_{ad} در دماهای مختلف با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر

دما(°C)	۱۰/۰	۱۵/۰	۲۵/۰	۳۵/۰
$C_0(\text{mg.L}^{-1})$	۹۸/۱	۹۵/۱	۹۶/۰	۹۷/۷
$C_e(\text{mg.L}^{-1})$	۱۵/۰	۱۲/۸	۱۱/۰	۸/۹۲
K_{ad}	۵/۵۶	۶/۴۳	۷/۷۶	۹/۹۵

جدول (۳-۱۹): مقادیر K_{ad} در دماهای مختلف با غلظت ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر

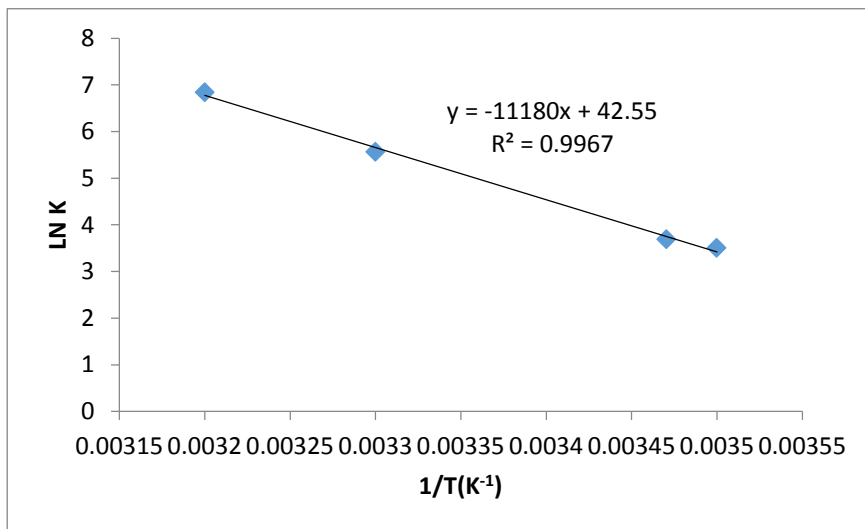
دما (°C)	۱۰/۰	۱۵/۰	۲۵/۰	۳۵/۰
$C_0(\text{mg.L}^{-1})$	۱۴۴	۱۵۱	۱۴۸	۱۴۸
$C_e(\text{mg.L}^{-1})$	۴۳/۵	۳۴/۵	۲۴/۰	۱۴/۰
K_{ad}	۲/۳۱	۳/۳۸	۵/۱۴	۹/۵۶

جدول (۳-۲۰): مقادیر K_{ad} در دماهای مختلف با غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر

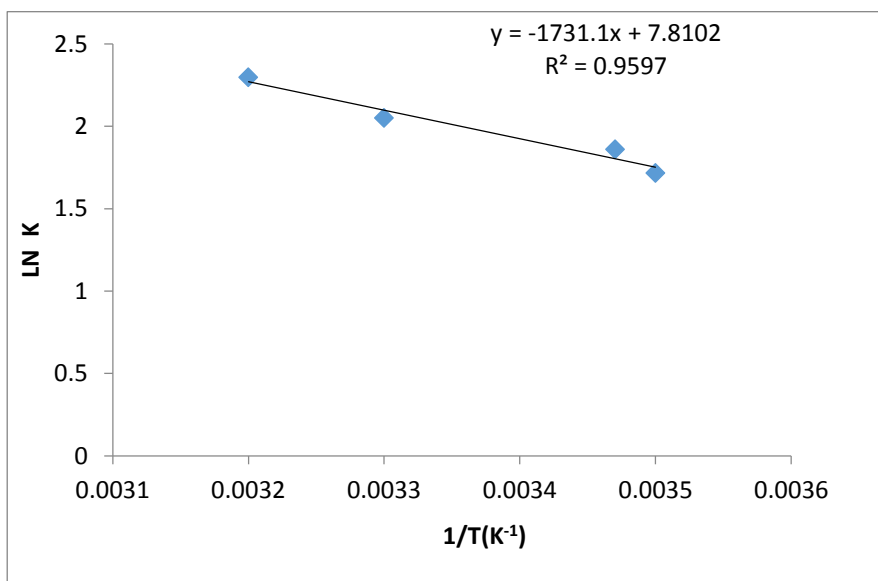
دما (°C)	۱۰/۰	۱۵/۰	۲۵/۰	۳۵/۰
$C_0(\text{mg.L}^{-1})$	۱۹۶	۱۹۷	۱۹۳	۱۹۳
$C_e(\text{mg.L}^{-1})$	۸۰/۰	۶۵/۷	۵۴/۴	۳۷/۰
K_{ad}	۱/۴۶	۲/۰۰	۲/۵۴	۴/۲۰

سپس با توجه به رابطه (۳-۶) که نشان‌دهنده رابطه خطی بین $\ln K_{ad}$ و $\frac{1}{T}$ است، نمودار $\ln K_{ad}$ بر حسب $\frac{1}{T}$ ترسیم گردید. این نمودارها در شکل‌های (۳-۳۹) تا (۳-۴۲) نشان داده شده‌اند که همگی یک خط راست با عرض از مبدأ $\frac{\Delta S}{R}$ و شیب $-\frac{\Delta H}{R}$ می‌باشند. با در نظر گرفتن $R=۰/۰۰۸۳۱۴\text{kJ.k}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ و با استفاده از شیب و عرض از مبدأ خطوط، مقادیر ΔH و ΔS جذب سطحی بریلیانت گرین بر روی جاذب برای غلظت‌های ۱۵۰، ۱۰۰، ۵۰/۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر طبق جداول (۳-۲۱) تا (۳-۲۴) بدست آمدند.

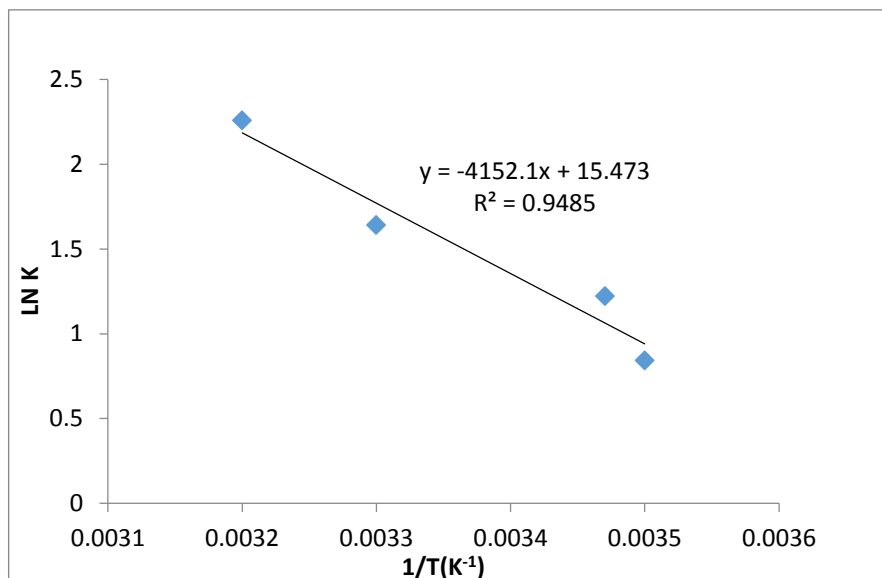
$$\ln K_{ad} = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (۳-۶)$$



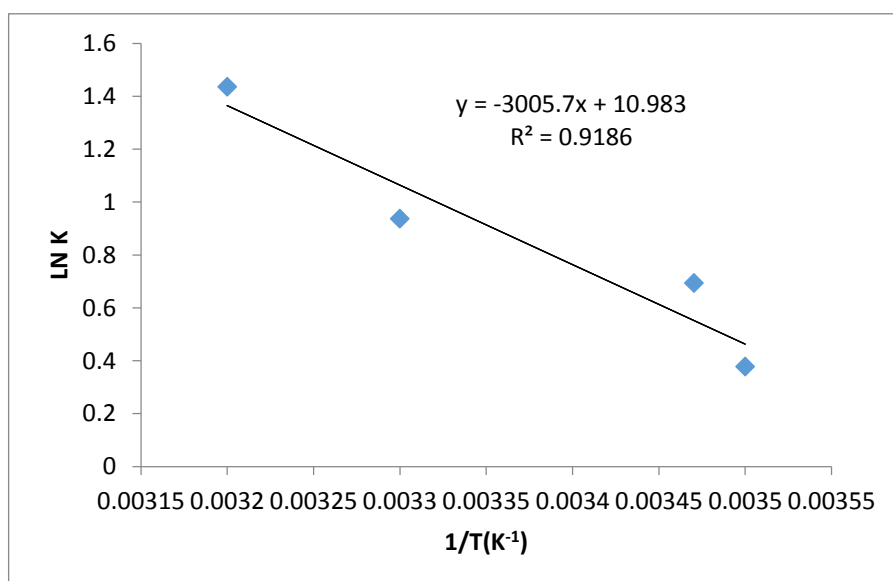
شکل (۳-۳۹): نمودار $\ln k_{ad}$ بر حسب $\frac{1}{T}$. شرایط: ۴۰٪ میلی گرم جاذب با اندازه ذرات کوچکتر از ۰/۰۶۵۲ میلی متر، ۱۰۰ میلی لیتر محلول بریلیانت گرین با غلظت ۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۷/۰۰.



شکل (۳-۴۰): نمودار $\ln k_{ad}$ بر حسب $\frac{1}{T}$. شرایط: ۴۰٪ میلی گرم جاذب با اندازه ذرات کوچکتر از ۰/۰۶۵۲ میلی متر، ۱۰۰ میلی لیتر محلول بریلیانت گرین با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۷/۰۰.



شکل (۳-۴۱): نمودار $\ln K_{ad}$ بر حسب $\frac{1}{T}$. شرایط: ۴۰٪ میلی گرم جاذب با اندازه ذرات کوچکتر از ۰/۰۶۵۲ میلی متر، ۱۰۰ میلی لیتر محلول بریلیانت گرین با غلظت ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۷/۰۰



شکل (۳-۴۲): نمودار $\ln K_{ad}$ بر حسب $\frac{1}{T}$. شرایط: ۴۰٪ میلی گرم جاذب با اندازه ذرات کوچکتر از ۰/۰۶۵۲ میلی متر، ۱۰۰ میلی لیتر محلول بریلیانت گرین با غلظت ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر، pH= ۷/۰۰

برای محاسبه تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG) فرایند جذب سطحی بریلیانت گرین بر روی جاذب در دماهای متفاوت از معادله (۷-۳) استفاده شد. نتایج حاصل در جداول (۲۱-۳) - (۲۴-۳) خلاصه شده‌اند.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (7-3)$$

جدول (۲۱-۳): پارامترهای ترمودینامیکی جذب سطحی بریلیانت گرین در دماهای مختلف برای غلظت ۵۰/۰ میلی‌گرم بر لیتر

$\Delta H(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	T(K)	$\Delta G(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
۹۳/۰	۰/۳۵۴	۲۸۳	-۷/۲۸
		۲۸۸	-۹/۰۵
		۲۹۸	-۱۲/۶
		۳۰۸	-۱۶/۱

جدول (۲۲-۳): پارامترهای ترمودینامیکی جذب سطحی بریلیانت گرین در دماهای مختلف برای غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر

$\Delta H(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	T(K)	$\Delta G(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
۱۴/۴	۰/۰۶۵۰	۲۸۳	-۴/۰۰
		۲۸۸	-۴/۳۱
		۲۹۸	-۴/۹۷
		۳۰۸	-۵/۶۲

جدول (۲۳-۳): پارامترهای ترمودینامیکی جذب سطحی بریلیانت گرین در دماهای مختلف برای غلظت ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر

$\Delta H(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	T(K)	$\Delta G(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
۳۴/۵	۰/۱۲۹	۲۸۳	-۱/۸۹
		۲۸۸	-۲/۵۴
		۲۹۸	-۳/۸۲
		۳۰۸	-۵/۱۱

جدول (۳-۲۴): پارامترهای ترمودینامیکی جذب سطحی بریلیانت گرین در دماهای مختلف برای غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر

$\Delta H(\text{kJ.mol}^{-1})$	$\Delta S(\text{kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$	T (K)	$\Delta G(\text{kJ.mol}^{-1})$
۲۵/۰	۰/۰۹۱۰	۲۸۳	-۰/۷۶۷
		۲۸۸	-۱/۲۲
		۲۹۸	-۲/۱۳
		۳۰۸	-۳/۰۴

ΔG منفی نشان‌دهنده این است که واکنش مورد نظر خود بخودی بوده و با توجه به اینکه ΔH مثبت است واکنش گرماگیر می‌باشد. ΔS مثبت نیز بیانگر افزایش بی‌نظمی در سطح مشترک جامد-مایع در طی فرایند جذب سطحی بریلیانت‌گرین بر روی جاذب می‌باشد. با توجه به گرماگیر بودن فرایند جذب سطحی، طبق رابطه (۲-۱۸) انتظار می‌رود که با افزایش دما، مقدار k_{ad} هم بزرگتر شود. نتایج جداول (۳-۱۹) تا (۳-۲۲) این موضوع را تأیید می‌کنند.

فصل چهارم

نتیجه‌گیری و آینده‌نگری

۴-۱- نتیجه گیری

در جهان سالانه بیش از ده هزار نوع مختلف از رنگ‌های متفاوت به صورت گسترده در صنایع مورد استفاده قرار می‌گیرند که پساب آن‌ها حاوی مقادیر قابل توجهی ترکیبات آلی رنگی است. به عنوان مثال در صنایع رنگرزی به ازاء یک کیلوگرم مواد رنگی ۱۰۰ لیتر فاضلاب تولید می‌شود. وجود مواد رنگی در پساب‌های صنعتی به علت جلوگیری از نفوذ نور به داخل آب و اختلال در عمل فتوسنتز و اثرات سمی آن‌ها صدمات جبران‌ناپذیری به محیط‌زیست وارد می‌نماید. از این رو تصفیه پساب‌های رنگی قبل از تخلیه آن‌ها به محیط زیست ضروری می‌باشد. بنابراین نیاز به یک سیستم کارا که در حداقل زمان ممکن حداکثر مقدار رنگ را از فاضلاب حذف کند لازم و ضروری است. حذف رنگ از فاضلاب با استفاده از جاذب‌هایی که از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه می‌باشد امکان‌پذیر است. نتایج ارائه شده در این تحقیق بیانگر این است که پوسته گردو فعال شده در سدیم هیدروکسید یک جاذب خوب با کارایی و بازده بالا برای حذف رنگ کاتیونی بریلیانت‌گرین می‌باشد. نتایج حاصله از این مطالعه را می‌توان به شرح زیر بیان کرد:

❖ در بررسی مدت زمان تماس بین جاذب و رنگ بریلیانت‌گرین، راندمان حذف و ظرفیت جذب با زمان افزایش یافت. هنگامی که غلظت رنگ در محلول و در جاذب به تعادل برسد بعنوان زمان تماس مناسب انتخاب می‌شود که در این تحقیق بعد از گذشت ۱۰ دقیقه تعادل برقرار شد. همانطور که از نتایج برمی‌آید زمان‌های جذب نسبتاً پایین به کارایی جاذب بر جذب رنگ‌های کاتیونی در حداقل زمان ممکن اشاره دارد.

❖ حداکثر جذب رنگ توسط جاذب در $\text{pH} \geq 7/00$ می‌باشد. نقطه ایزوالکتریک جاذب بکار رفته برابر با ۶/۳۰ می‌باشد. بنابراین در حالتی که pH محلول کوچکتر از ۶/۳۰ باشد بار سطح جاذب مثبت خواهد شد و در صورتیکه بیشتر از ۶/۳۰ باشد بار سطح جاذب منفی خواهد شد

و میزان جذب سطحی رنگ بر روی جاذب دارای سایت‌های بار منفی افزایش می‌یابد و راندمان حذف و ظرفیت جذب زیاد می‌شود.

❖ در بررسی مقدار مصرفی جاذب، با افزایش مقدار مصرفی جاذب میزان ظرفیت جذب کاهش می‌یابد که به دلیل اشباع نشدن جاذب می‌باشد. مقدار بهینه جاذب ۴۰/۰ میلی‌گرم می‌باشد (البته این افزایش جذب تنها تا جایی امکان‌پذیر است که روی هم افتادگی ذرات جاذب در اثر وجود مقدار زیاد جاذب در محلول رخ ندهد).

❖ مقدار بهینه غلظت اولیه رنگ ۵۰/۰ میلی‌گرم بر لیتر تعیین گردید. با افزایش غلظت اولیه رنگ بریلیانت‌گرین ظرفیت جذب افزایش یافت که این به دلیل افزایش سرعت انتقال جرم به سطح جاذب می‌باشد.

❖ تغییرات دما از ۱۰/۰ تا ۳۵/۰ درجه سانتیگراد، برای بررسی اثر تغییرات دما بر فرایند جذب سطحی بریلیانت‌گرین بررسی گردید. نتایج نشان داد که با افزایش دما به دلیل افزایش تحرک مولکول‌های بریلیانت‌گرین و افزایش برخورد مولکول‌های بریلیانت‌گرین با سطح جاذب، راندمان حذف و ظرفیت جذب افزایش می‌یابد که این با توجه به گرماگیر بودن فرایند قابل توجیه است.

❖ هم‌زدن محلول باعث افزایش جذب سطحی بریلیانت‌گرین و افزایش راندمان حذف و ظرفیت جذب گردید که این به دلیل برخورد بیشتر مولکول‌های بریلیانت‌گرین با سطح جاذب و در دسترس قرار گرفتن تمام سایت‌های فعال جاذب می‌باشد.

❖ از آنجایی که یون‌ها جزء لاینفک موجود در پساب‌ها هستند کارایی جاذب در حضور برخی یون‌ها جهت جذب سطحی بریلیانت‌گرین بررسی شد که حضور یون‌های منیزیم ، باریم، آمونیوم، سدیم، کلرید و فسفات باعث کاهش راندمان حذف و ظرفیت جذب می‌شود. این

کاهش می تواند به دلیل بر هم کنش این آنیون ها با رنگ و درگیری کاتیون ها با سطح جاذب باشد.

❖ کارایی جاذب در آب شهر که به عنوان محیط حقیقی انتخاب شد بررسی گردید که نتایج نشان دهنده کاهش کارایی جاذب در محیط حقیقی می باشند.

❖ جاذب بعد از استفاده با شستشو توسط محلولی با نسبت های مساوی از سدیم دودسیل سولفات ۱% (وزنی - حجمی) و اتانول مورد بازیابی قرار گرفت که میزان کارایی جاذب جهت جذب سطحی کاهش یافت.

❖ اندازه ذرات جاذب در چهار حالت ($>0/428$)، ($0/25 - 0/428$)، ($0/25 - 0/125$)، ($0/125 - 0/625$) و ($<0/625$) میلی متر مورد بررسی قرار گرفت. کاهش اندازه ذرات جاذب باعث افزایش درصد حذف و ظرفیت جذب گردید. افزایش سطح جاذب به واسطه کاهش اندازه ذرات جاذب، باعث افزایش دسترسی گروه های عاملی جاذب که مسئول حذف رنگ هستند می گردد. مقدار بهینه اندازه ذرات جاذب کوچکتر از $0/625$ میلی متر می باشد که با عبور دادن جاذب از مش 230 به دست آمد.

❖ با توجه به R^2 به دست آمده برای ایزوترم های مورد مطالعه، مشخص شد که فرایند جذب سطحی از ایزوترم فروندلیچ پیروی می کند.

❖ تحلیل سینتیکی جذب سطحی بریلینت گرین روی جاذب بیانگر پیروی جذب سطحی از سینتیک شبه مرتبه دوم است. مدل شبه درجه دوم بیانگر این است که جذب در دو مرحله انجام می شود. در مرحله اول انتقال جذب شونده از محلول به طرف جاذب و در مرحله بعد جذب در درون جاذب با انتقال یون های جذب شونده صورت می گیرد. مقادیر ΔG ، ΔH و ΔS بیانگر این است که فرایند مورد نظر خود بخودی، گرماگیر و با افزایش بی نظمی در سطح مشترک جامد - مایع همراه می باشد.

از مجموع موارد مطرح شده می‌توان نتیجه گرفت که پوسته گردو که در سدیم هیدروکسید فعال شده با توجه به زمان جذب سطحی نسبتاً کوتاه، مقادیر کم جاذب برای جذب غلظت‌های قابل توجه از جذب‌شونده نسبت به سایر روش‌ها و جاذب‌های موجود که شامل جاذب‌های گیاهی و برخی از نانو جاذب‌های موجود هستند و همچنین قابلیت بازیافت و استفاده مجدد که باعث کاهش هزینه‌های جاری در فرایند جذب می‌شود، جاذب‌هایی با قابلیت و کارایی جذب مناسب می‌باشند.

۲-۴- پیشنهاداتی برای ادامه این تحقیقات

- ❖ بررسی جذب سایر آلاینده‌ها از جمله رنگ‌های دیگر، مواد سمی آلی و غیره بر روی پوسته گردو.
- ❖ بررسی حذف فلزات سنگین به وسیله جاذب مورد مطالعه.
- ❖ استفاده از جاذب مورد نظر به عنوان فاز جامد برای جداسازی رنگ.
- ❖ مطالعه و بررسی در زمینه صنعتی نمودن این پروژه.
- ❖ بررسی جذب همزمان دو رنگ به وسیله پوسته گردو.

منابع

- [۱] رفوئی م. و ملاردی م، (۱۳۸۱) " اصول تصفیه آب و پساب‌های صنعتی " انتشارات مبتکران.
- [۲] مخبری ف، (۱۳۷۷) " روش‌های آزمایش آب، فاضلاب و خاک " انتشارات دانشگاه مازندران.
- [3] Benefield L.D., Judkines J.F., Weand B.L.(1982) "Process Chemistry for water and wastewater treatment" Prentice-Hall, INC. pp 191-210.
- [۴] چالکش امیری م، (۱۳۸۴) "اصول تصفیه آب" چاپ چهارم، انتشارات ارکان.
- [۵] دانشور ن، (۱۳۸۴) "اصول کنترل کیفیت آب" چاپ اول، انتشارات دانشگاه تبریز
- [6] Lu C. and Chiu H., (2006) "Adsorption of Zinc(II) from water purified carbon nanotubes" **Chemical Engineering Science**, 61, pp 1138-1145.
- [۷] نصرالله‌زاده م، (۱۳۹۰)، پایان نامه ارشد : "سنتز نانو ساختار اکسید روی با استفاده از کربن فعال و بررسی فعالیت فتوکاتالیزوری آن در تخریب نوری رنگدانه" دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود.
- [8] M.T. Yagub, T.K. Sen, S. Afroze, H.M. Ang, (2014) "Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review", **Advances in Colloid and Interface Science**, 209, pp 172-184.
- [9] B. Özkahraman, A. Bal, I. Acar, G. Güçlü (2011) "Adsorption of brilliant green from aqueous solutions onto crosslinked chitosan graft copolymers" **CLEAN–Soil, Air, Water**, 39, 11, pp 1001-1006.
- [10] Y. Kismir, A.Z. Aroguz (2011) " Adsorption characteristics of the hazardous dye Brilliant Green on Saklıkent mud" **Chemical Engineering Journal**, 172, 1, pp 199-206.

[11] B. Noroozi, G.A. Sorial (2013) "Applicable models for multi-component adsorption of dyes: A review" **Journal of Environmental Sciences**, 25, 3, pp 419-429.

[12] M. Hadi, M.R. Samarghandi, G. McKay, (2010) "Equilibrium two-parameter isotherms of acid dyes sorption by activated carbons: study of residual errors", **Chemical Engineering Journal**, 160, 2, pp 408-416.

[13] M.T. Yagub, (2013) "Removal of methylene blue contaminant by natural and modified low cost agricultural by-product" **Journal of Hazardous Materials**, 172 pp 117-121.

[14] N. Saravanan, (2015) "Investigation on integration of bio And physicochemical processes For the treatment of effluent Containing organic and Inorganic contaminants" **World Applied Sciences Journal**, 4, 2, pp 119-214.

[15] M. Kharub, (2012) "Use of various, technologies, methods and adsorbents for the removal of dye" , **Journal of Environmental Research And Development**, 6, 3A.

[16]] A. Dąbrowski, (2001)" Adsorption—from theory to practice" , **Advances in colloid and Interface Science**, 93, 1, pp 135-224.

[۱۷] سبجانی ف و خبردوش ف، (۱۳۸۴) "اصول آزمایشگاهی آب و فاضلاب" چاپ دوم، انتشارات طاق بستان با همکاری انتشارات دانشگاه رازی.

[18]Cooney D.O. (1999) "Adsorption design for Wastewater Treatment" Lewis Publishers, Boca Raton.

[19] Sanghi R . and Bhattacharya B. "Review on decolorisation of aqueous dye solutions by low cost adsorbents" Society of Dyes and Colourists, pp 258-269

[۲۰] اسداللهی م، (۱۳۹۱)، پایان نامه ارشد : "بررسی جذب رنگدانه‌های آلی روی جاذب TEOS"

دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان.

[21] B. Gözmen, B. Kayan, A.M. Gizir, A. Hesenov, (2009) "Oxidative degradations of reactive blue 4 dye by different advanced oxidation methods" , **Journal of Hazardous materials**, 168, 1, pp 129-136.

[22] S. Wang, L. Li, H. Wu, Z. Zhu, (2005) "Unburned carbon as a low-cost adsorbent for treatment of methylene blue-containing wastewater", **Journal of colloid and interface science**, 292, 2, pp 336-343.

[23] Weber W.j. (1972) "**Physicochemical processes for water quality control**" USA, Jon Wiley, pp 100-236.

[24] Roberts Alley mud E. (2009) "**Water research control handbook**" MC GRA W-HILI.,INC.chap.8, 125-141.

[25] Moreno-Castilla C.,(2004) "Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials" **Carbon**,42,pp 83-94.

[۲۶] خانی، ع، (۱۳۸۵)، پایان نامه ارشد: "مطالعه فرایند حذف آفت کش ایمیداکلوپراید موجود در آب‌های آلوده توسط کربن فعال گرانولی صنعتی با استفاده از سیستم اندازه‌گیری پیوسته" دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان.

[27] Deniz F. and saygideger S. D. (2010) "Equilibrium, kinetic and thermodynamic low-cost natural biosorbent" **Bioresource Technology**, 101, pp 5137-5143.

[28] Limousin G., Charlet L., Szenknect S., (2007) "**Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measuring**" **Applied Geochemistry**, 22, pp 249-275.

[۲۹] لندرانى م، (۱۳۹۰)، پایان نامه ارشد : "حذف رنگدانه‌های آلی از پساب‌های صنعتی با استفاده از یک جاذب سنتزی جدید" دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود.

[30] Chen A.H., Chen S.M. (2009) "**Biosorption of azo dyes from aqueous solution by glutaraldehyde-crosslinked chitosans**" **Journal of Hazardous Materials**, 172 pp 1117-1121.

[31] F. Çolak, N. Atar, A. Olgun, (2009) "Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by *Paenibacillus macerans*: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies", **Chemical Engineering Journal**, 150, pp 122-130.

[32] Hui Q., Lu., Bing-cai P. (2009) "Critical review in adsorption kinetic models" **Journal of Zhejiang University Science**, 10, pp 716-724.

[۳۳] علی آبادی م.، خزاعی ا. (۱۳۹۰) "مطالعه تئوری و تجربی فرایند جذب رنگزای رودامین B از آب آلوده با استفاده از جاذب طبیعی پوست بادام" کنفرانس بین المللی آب و فاضلاب.

[34] V. Gupta, (2009) "Application of low-cost adsorbents for dye removal—A review", **Journal of Environmental Management**, 90, pp 2313-2342.

[35] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, A. Ahmad, (2010) "Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review", **Journal of Hazardous Materials**, 177, 1, pp 70-80.

[36] P. Sharma, H. Kaur, M. Sharma, V. Sahore, (2011) "A review on applicability of naturally available adsorbents for the removal of hazardous dyes from aqueous waste", **Environmental Monitoring and Assessment**, 183, 1-4, pp 151-195.

[37] Doulati Ardejani F., Badii Kh., Yousefi Limaee N., Shafaei S.Z., Mirhabibi A.R., (2008) "Adsorption of Direct Red 80 dye from aqueous solution onto almond shells: Effect of pH, initial concentration and shell type" **Journal of Hazardous Materials**, 151, pp 730-737.

[38] Arami M., Yousefi Limaee N., Mahmoodi N.M., (2006) "Investigation on the adsorption capability of egg shell membrane towards model textile dyes" **Chemosphere**, 65, pp 1999-2008.

[39] Arami M., Yousefi Limaee N., Mahmoodi N.M., (2005) "Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: Equilibrium and kinetic studies" **Journal of colloid and Interface Science**, 288, pp 371-376.

[40] Namasivayam C., Muniasamy N., Gayatri K., Rani M, (1996), "Ranganthan k. removal of dyes from aqueous solutions by cellulosic waste orange peel", **Bioresource Technology**, 57, pp 37-43.

[۴۱] رحیمی ف، (۱۳۸۸)، پایان نامه ارشد : "حذف رنگ‌های سنتزی مالاشیت سبز و بنفش کریستال از محلول‌های آبی" دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان.

[42] Cimino G., Passerini A. and Toscano G. (2000) "Removal of Toxic cation and Cr (VI) from aqueous solution by hazelnut shell" **Water Research**, 34, pp 2955-2962.

- [43] Low K.S., Lee C. K. and Leo A. C., (1995) "Removal of metals from electroplating Wastes using banana pith" **Bioresourse Technology**, 51, p 227.
- [44] Wang S., Boyjoo Y., Choueib A., (2005) "Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud" **Water Research**, 39. pp 129-138.
- [45] B. Nandi, A. Goswami, M. Purkait, (2009) " Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin", **Journal of Hazardous Materials**, 161), 1, pp 387-395.
- [46] A.N. Moghaddam, G. Najafpour, A. Goreyshi, M. Mohammadi, (2010) " Adsorption of methylene blue in aqueous phase by fly ash, clay and walnut shell as adsorbents", **World Applied Sciences Journal**, 8, 2, pp 229-234.
- [47] M. Ghaedi, H. Hossainian, M. Montazerzohori, A. Shokrollahi, F. Shojaipour, M. Soylak, M. Purkait, (2011) "A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green", **Desalination**, 281, pp 226-233.
- [48] V.S. Mane, P.V. Babu, (2011) "Studies on the adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto low-cost NaOH treated saw dust", **Desalination**, 273, 2, pp 321-329.
- [49] A. Abbas, S. Murtaza, K. Shahid, M. Munir, R. Ayub, S. Akber, (2012), "Comparative study of adsorptive removal of Congo red and brilliant green dyes from water using peanut shell", **Middle-East Journal of Scientific Research**, 11, 6, pp 828-832.
- [50] M.S.U. Rehman, M. Munir, M. Ashfaq, N. Rashid, M.F. Nazar, M. Danish, J.-I. Han, (2013), "Adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto red clay", **Chemical Engineering Journal**, 228, pp 54-62.
- [51] M. Ghaedi, N. Zeinali, A. Ghaedi, M. Teimuori, J. Tashkhourian, (2014) "Artificial neural network-genetic algorithm based optimization for the adsorption of methylene blue and brilliant green from aqueous solution by graphite oxide nanoparticle", **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 125, pp 264-277.

- [52] S. Hajati, M. Ghaedi, B. Barazesh, F. Karimi, R. Sahraei, A. Daneshfar, A. Asghari, (2014) "Application of high order derivative spectrophotometry to resolve the spectra overlap between BG and MB for the simultaneous determination of them: Ruthenium nanoparticle loaded activated carbon as adsorbent", **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 20, 4, pp 2421-2427.
- [53] S.R. Shirsath, A.P. Patil, R. Patil, J.B. Naik, P.R. Gogate, S.H. Sonawane, (2013), "Removal of Brilliant Green from wastewater using conventional and ultrasonically prepared poly (acrylic acid) hydrogel loaded with kaolin clay: A comparative study", **Ultrasonics Sonochemistry**, 20, 3, pp 914-923.
- [54] M. Ghaedi, G. Negintaji, F. Marahel, (2014)," Solid phase extraction and removal of brilliant green dye on zinc oxide nanoparticles loaded on activated carbon: New kinetic model and thermodynamic evaluation", **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 20, 4, pp 1444-1452.
- [55] [1] R. Kobiraj, N. Gupta, A.K. Kushwaha, M. Chattopadhyaya, (2012), "Determination of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters for the adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solutions onto eggshell powder", **Indian Journal of Chemical Technology**, 19, 1, pp 26-31.
- [56] [1] V.S. Mane, I.D. Mall, V.C. Srivastava, (2007) "Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash", **Journal of Environmental Management**, 84 , 4, pp 390-400.
- [57] E. Pehlivan, T. Altun, (2008), "Biosorption of chromium (VI) ion from aqueous solutions using walnut, hazelnut and almond shell", **Journal of Hazardous Materials**, 155, 1, pp 378-384.
- [58] A.Celekli, S. Sungur Birecikligil, Faruk. Geyik, H. Bozkurt, (2012) "Prediction of removal efficiency of Lnaset Red G on walnut husk using artificial neural network model" **Bioresource of Technology**, 103, pp 64-70.
- [59] Kirk, Don, (2010) "**A Quick and Easy Formula for Mesh-Micron Particle size Conversion**" csc publishing, powder and Bulk Engineering.

Abstract

In the present study, walnut shell powder (WNS), a low cost locally available as an adsorbent was used for the removal of brilliant green (BG) dye from aqueous solutions. The shell were ground, sieved to a defined size range. The shells were first activated by 1.00 M of NaOH for 1.00 day. The prepared adsorbent was characterized by surface area measurement, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and scanning electron microscope (SEM). Effect of various physical and chemical parameters such as pH, adsorbent dose, contact time, initial dye concentration, size of particle and temperature were investigated. At optimum values of the above mentioned parameters, more than 95% removal efficiency was obtained within 10.0 min at adsorbent dose of 0.0400 g/100 ml for initial dye concentration of 50.0 mg/L at pH=7. The adsorption of dye was found to follow a pseudo-second-order rate equation. Analysis of adsorption results obtained at different temperatures showed that the adsorption pattern on the adsorbent can be described perfectly with Freundlich isotherm models, and the characteristic parameters for adsorption isotherm were also determined. Free energy of adsorption (ΔG^0), enthalpy (ΔH^0) and entropy (ΔS^0) changes are calculated to know the nature of adsorption. The calculated values of ΔG^0 indicate that the adsorption process is spontaneous. The estimated values of ΔH^0 and ΔS^0 both show the positive sign, which indicate that the adsorption process is endothermic and the dye molecules are organized on the adsorbent surface in more randomly fashion than in solution.

Keywords: Adsorbent, Adsorption, Brilliant Green, Freundlich isotherm.



Shahrood University of Technology

Faculty of Chemistry

Removal of Brilliant-green dye from water using
walnut shell by surface adsorption

Hakimeh Haji Hosseinzadeh

Supervisor:

Dr.M.Arab Chamjagali

September 2015