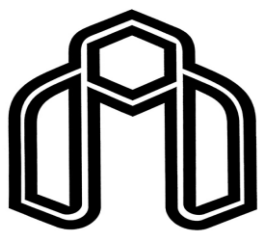


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد

حذف رنگدانه‌های آلی از پسابهای صنعتی با استفاده از یک جاذب سنتزی جدید

محمد لندرانی

استاد راهنما:

دکتر منصور عرب چم جنگلی

استاد مشاور:

دکتر بهرام بهرامیان

ماه و سال انتشار: آذر ماه ۱۳۹۰

بادرود فراوان به روح پر فح در بزرگوارم و

پاس سیکران بر بهلی و بهرامی و بهگامی مادر دلسوز و مهربانم

که سجده ی ایشان کل محبت را در وجودم پروراند و

دلمان که بارش سخته های مهربانی را به من آموخت.

تقدیم به

روح پدرم

اگر چه در کنارم نیست اما یادش همیشه با من است.

دست های زحمکش مادرم، دست هایی که پینه بست تا من به موفقیت برسم.

شکر و قدردانی

حد و ساس پروردگاری که تا آنکه لطف و کرم بی کرائش من را نیز در برگرفت تا به وسع توان خویش گامی کوچک در کسره علم و معرفت بردارم.

اکنون که بیاری خداوند متعال، این دوره پر فراختره از دوران تحصیل را به پایان رسانده ام، هر چند واژه‌ها را یادای آن نیست که لطف و محبت و بزرگواری آمانی را که در تمام دوران زندگی ام جزء نوش دیای مهر و محبتان بوده ام به تصویر کشتم، اما بر رسم

ادب و احترام بر خود واجب می دانم، از زحمات مادر مهربانم، برادران و خواهر عزیزم که همواره راه‌کشای مشکلاتم در تمام مراحل زندگی بوده اند ارج نهاده و مراتب شکر قلبی و باطنی را از الطاف و مهربانی های آمان ابراز دارم. از زحمات فراوان استاد

توانمند آقای دکتر منصور عرب هم چنانگی که بارها بنیانی‌ها و نظرات ارزنده و صبر و حوصله فراوان، نقش مهمی در به ثمر رساندن این کار داشته‌اند سپاس تقدیر و تشکر می نمایم، بی تردید انجام این پایان نامه بدون بگاری و راهنمایی ایشان امکان پذیر نبود. همچنین بر

خود لازم می دانم از استاد ارجمند آقای دکتر بهرام بهرامیان که در طول انجام این پایان نامه در دست مشاوران هیچ گونه بیاری و بگاری فروگذار نکردند، تشکر می نمایم.

از سرکار خانم آرزو مرادی فرزند این مدت بخواه یار و همراه من بودم و از دگر می باو کمک بی که در این زمینه من کردم، کمال تشکر و قدردانی را دارم.

در بیان از دوستان عزیزم آقایان محمد نوری، جافدا، امیدیان، نجم بی، گلپایگانی، شیرینی، سیدبای نوری، الهی، عامری، پویان، قوچانی مقدم، دانشی نژاد، رحمانیان، صاری خانی، اکبرزاده و تمام دانشجویان کارشناسی ارشد در روزی ۸۸ که یاد دگر می من بوده و تحمل زحمت زیادی شدن نهایت پاسکزاری را داشته باشم، و برای آنها بهترین ها را آرزوی کنم.

تعهد نامه

اینجانب محمد لندرانی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی تجزیه دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه حذف رنگدانه های آلی از پسابهای صنعتی با استفاده از یک جاذب سنتزی جدید 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 صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » 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

* متن این صفحه نیز باید در ابتدای نسخه های تکثیر شده پایان نامه وجود داشته باشد

چکیده

در این پروژه، جاذب شیف باز- پلی وینیل کلراید- آهن (III) برای حذف متیل اورانژ که نوعی رنگ آنیونی است، تهیه شد. در ابتدا پلی وینیل کلراید (PVC) بر اثر برهمکنش با محلول غلیظی از اتیلن دی آمین، آمین دار شد و سپس PVC آمین دار شده با سالیسیل آلدهید برای قرار گرفتن گروه شیف باز روی بستر پلیمری، وارد واکنش شد. برای قرار گرفتن کمپلکس آهن، PVC اصلاح شده با نترات آهن (III) وارد واکنش گردید. جاذب تهیه شده به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، آنالیز عنصری و طیف سنجی مادون قرمز (IR) مشخصه یابی شد. آزمایشات جذب سطحی برای حذف متیل اورانژ از محیط آبی توسط جاذب تهیه شده، انجام گرفت. تاثیر پارامترهای مختلف مانند pH محلول، مدت زمان تماس، مقدار جاذب، غلظت اولیه رنگزا، دما و همزدن محلول مورد بررسی قرار گرفت. 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، و همچنین پارامترهای ایزوترم جذب سطحی تعیین شدند. مشخص شد طبیعت فرآیند جذب سطحی گرماگیر است و پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه شدند. سینتیک جذب سطحی از مدل شبه مرتبه دوم تبعیت می کند. مطالعات مقایسه ای نشان داد که ظرفیت

جذب جاذب پیشنهاد شده ۵ تا ۶ برابر کربن فعال و ۲۳ تا ۲۴ برابر PVC اصلاح نشده می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد که PVC اصلاح شده می‌تواند بعنوان یک جاذب موثر برای حذف رنگ آنیونی متیل اورانژ از پساب بکار رود.

کلمات کلیدی: PVC اصلاح شده، جذب سطحی، متیل اورانژ، ایزوترم فروندلیج

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول: کلیات
۲	۱-۱- مقدمه
۳	۲-۱- آلودگی‌های آب
۳	۱-۲-۱- انواع آلاینده‌ها
۴	۲-۲-۱- آلاینده‌های رنگی
۵	۳-۱- تقسیم بندی رنگ‌ها
۵	۱-۳-۱- طبقه بندی رنگ‌ها بر اساس ساختار شیمیایی
۷	۲-۳-۱- طبقه بندی مواد رنگزا بر اساس نوع کاربرد
۸	۴-۱- روش‌های حذف آلودگی آب
۹	۱-۴-۱- روش‌های بیولوژیکی
۹	۲-۴-۱- روش‌های شیمیایی
۱۰	۳-۴-۱- روش‌های فیزیکی
	فصل دوم: جاذب‌ها و تئوری فرآیند جذب سطحی
۱۲	۱-۲- انواع جاذب‌ها

- ۱۴-۱-۱-۲- کربن فعال شده.....
- ۱۶-۲-۱-۲- سیلیکاژل.....
- ۱۶-۳-۱-۲- آلومین فعال شده.....
- ۱۷-۴-۱-۲- غربال های مولکولی.....
- ۱۷-۵-۱-۲- رزین ها و پلیمرهای کربونیزه شده.....
- ۱۸-۶-۱-۲- زئولیت ها.....
- ۱۸-۷-۱-۲- پوست درختان و سایر مواد غنی از جوهر مازو.....
- ۱۹-۸-۱-۲- خاکستر.....
- ۲۰-۲-۲- تئوری فرآیند جذب سطحی.....
- ۲۱-۱-۲-۲- مکانیزم های جذب سطحی.....
- ۲۳-۲-۲-۲- فاکتورهای مؤثر در جذب سطحی.....
- ۲۷-۳-۲-۲- ایزوترم جذب سطحی.....
- ۳۳-۴-۲-۲- سینتیک جذب سطحی.....
- ۳۶-۵-۲-۲- پارامترهای ترمودینامیکی جذب سطحی.....
- ۳۷-۳-۲-۳- مروری بر جاذب های بکار رفته در فرآیند جذب سطحی پساب های رنگی.....

فصل سوم: بخش تجربی

- ۴۴-۱-۳- مواد شیمیایی مورد نیاز.....
- ۴۵-۲-۳- تهیه محلول های مورد استفاده.....
- ۴۵-۳-۳- دستگاه ها و وسایل مورد نیاز.....
- ۴۶-۴-۳- تهیه جاذب و مشخصه یابی آن.....
- ۴۶-۱-۴-۳- روش کار در تهیه PVC-en[I].....
- ۴۷-۲-۴-۳- روش نشان دادن لیگاند باز شیف بر روی PVC-en.....
- ۴۷-۳-۴-۳- روش تهیه کمپلکس آهن (III) با لیگاند باز شیف تثبیت شده بر روی PVC.....
- ۴۸-۴-۴-۳- آنالیز SEM.....
- ۵۰-۵-۴-۳- آنالیز IR.....
- ۵۴-۶-۴-۳- آنالیز عنصری.....

۳-۴-۱-۶-۱- تعیین درصد نیتروژن.....۵۴

۳-۴-۲- تعیین درصد آهن موجود در جاذب (PVC-[Fe(en)(Sali)]).....۵۴

۳-۴-۷- آنالیز BET.....۵۵

۳-۵- بررسی کارایی [PVC-[Fe(en)(Sali)] به عنوان جاذب سنتزی جدید جهت جذب سطحی متیل

اورانژ.....۵۶

۳-۵-۱- رسم طیف جذبی.....۵۶

۳-۵-۲- طیف زمانی.....۵۸

۳-۶- بررسی پارامترهای مؤثر بر جذب سطحی متیل اورانژ.....۵۹

۳-۶-۱- روش کار در بررسی پارامترها.....۵۹

۳-۶-۲- بررسی تاثیر pH بر جذب سطحی رنگزا.....۶۱

۳-۶-۳- بررسی مدت زمان تماس در فرآیند جذب سطحی.....۶۵

۳-۶-۴- بررسی مقدار مصرفی جاذب.....۶۷

۳-۶-۵- بررسی غلظت متیل اورانژ.....۷۰

۳-۶-۶- بررسی تاثیر دما.....۷۳

۳-۶-۷- بررسی اثر همزدن محلول.....۸۲

۳-۷- بررسی اثر مزاحمت یونها.....۸۵

۳-۸- بررسی کارایی جاذب جهت جذب سطحی متیل اورانژ در آب شهر.....۸۸

۳-۹- بازیابی جاذب.....۹۳

۳-۱۰- مقایسه کارایی جذب سطحی بین PVC، [II]، [III] و کربن فعال.....۹۶

۳-۱۱- تعیین ایزوترمهای جذب.....۱۰۰

۳-۱۱-۱- بررسی ایزوترم لانگمویر.....۱۰۱

۳-۱-۲- بررسی ایزوترم فروندلیچ.....۱۰۲

۳-۱۱-۳- ایزوترم دایبینین - رادشکوچ.....۱۰۳

۳-۱۲- بررسی سینتیک جذب.....۱۰۴

۳-۱۲-۱- سینتیک شبه مرتبه اول.....۱۰۴

۳-۱۲-۲- سینتیک شبه مرتبه دوم.....۱۰۶

۳-۱۲-۳- مدل سینتیکی الویچ.....۱۰۷

۳-۱۲-۴- مدل سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای.....۱۰۸

۳-۱۳- بررسی ترمودینامیک جذب سطحی.....۱۱۰

فصل چهارم: نتیجه‌گیری و آینده نگری

۱۱۴.....	۱-۴- نتیجه‌گیری
۱۱۶.....	۲-۴- آینده‌نگری
۱۱۷.....	منابع

فهرست شکل‌ها

۶.....	شکل ۱-۱: ساختمان مولکولی متیل اورانژ.....
۲۹.....	شکل ۱-۲: چهار نوع مهم ایزوترم‌های تعادلی.....
۳۰.....	شکل ۲-۲: نمودار خطی مقادیر آزمایشگاهی برای ایزوترم لانگمویر.....
۳۱.....	شکل ۳-۲: نمودار خطی مقادیر آزمایشگاهی برای ایزوترم فروندلیچ.....
۳۳.....	شکل ۴-۲: نمودار خطی مقادیر آزمایشگاهی برای ایزوترم دابینین-رادشکوچ.....
۴۸.....	شکل ۳-۱: تصویر SEM پلی وینیل کلراید (PVC).....
۴۹.....	شکل ۳-۲: تصویر SEM از PVC-(en)(Sali).....
۴۹.....	شکل ۳-۳: تصویر SEM از PVC-[Fe(en)(Sali)].....
۵۰.....	شکل ۳-۴: طیف پلی وینیل کلراید (PVC).....
۵۱.....	شکل ۳-۵: طیف IR مربوط به (PVC-en).....
۵۱.....	شکل ۳-۶: طیف IR مربوط به (PVC-(en)(Sali)).....
۵۲.....	شکل ۳-۷: طیف IR مربوط به PVC-[Fe(en)(Sali)].....
۵۵.....	شکل ۳-۸: نمودار کالیبراسیون آهن.....

- شکل ۳-۹: نمودار جذب و واجذب نیتروژن ۵۵
- شکل ۳-۱۰: طیف جذبی متیل اورانژ: الف) قبل از فرآیند جذب سطحی (شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ با غلظت اولیه ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۷/۰، دما ۲۵/۰⁰C) ب) بعد از کامل شدن فرآیند جذب سطحی (شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ با غلظت ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۷/۰، دما ۲۵/۰⁰C) ... ۵۷
- شکل ۳-۱۱: تغییرات جذب متیل اورانژ با زمان در طول موج ۴۶۴ نانومتر ۵۸
- شکل ۳-۱۲: نمودار کالیبراسیون متیل اورانژ ۶۰
- شکل ۳-۱۳: نمودار تغییرات راندمان حذف بر حسب زمان در pH های مختلف ۶۳
- شکل ۳-۱۴: نمودار تغییرات ظرفیت جذب جذب بر حسب زمان در pH های مختلف ۶۳
- شکل ۳-۱۵: ساختار متیل اورانژ: الف: فرم آنیونی) ب: فرم خنثی) ۶۵
- شکل ۳-۱۶: نمودار تغییرات راندمان حذف متیل اورانژ بر حسب زمان ۶۶
- شکل ۳-۱۷: نمودار تغییرات ظرفیت جذب جذب بر حسب زمان ۶۶
- شکل ۳-۱۸: نمودار تغییرات راندمان حذف بر حسب زمان در مقادیرهای متفاوت جذب ۶۹
- شکل ۳-۱۹: نمودار تغییرات ظرفیت جذب جذب بر حسب زمان در مقادیرهای متفاوت جذب ۶۹
- شکل ۳-۲۰: نمودار تغییرات راندمان حذف بر حسب زمان در غلظت‌های مختلف متیل اورانژ ۷۲
- شکل ۳-۲۱: نمودار تغییرات ظرفیت جذب جذب بر حسب زمان در غلظت‌های مختلف متیل اورانژ ۷۲
- شکل ۳-۲۲: نمودار تغییرات راندمان حذف بر حسب زمان در دماهای مختلف ۷۸
- شکل ۳-۲۳: نمودار تغییرات ظرفیت جذب جذب بر حسب زمان در دماهای مختلف ۷۸
- شکل ۳-۲۴: نمودار تغییرات راندمان حذف بر حسب زمان در دماهای مختلف ۷۹
- شکل ۳-۲۵: نمودار تغییرات ظرفیت جذب جذب بر حسب زمان در دماهای مختلف ۷۹
- شکل ۳-۲۶: نمودار تغییرات راندمان حذف بر حسب زمان در دماهای مختلف ۸۰
- شکل ۳-۲۷: نمودار تغییرات ظرفیت جذب جذب بر حسب زمان در دماهای مختلف ۸۰
- شکل ۳-۲۸: نمودار تغییرات راندمان حذف بر حسب زمان در دماهای مختلف ۸۱
- شکل ۳-۲۹: نمودار تغییرات ظرفیت جذب جذب بر حسب زمان در دماهای مختلف ۸۱
- شکل ۳-۳۰: نمودار تغییرات راندمان حذف متیل اورانژ بر حسب زمان در شرایط همزدن و بدون همزدن محلول ... ۸۴
- شکل ۳-۳۱: نمودار تغییرات ظرفیت جذب جذب بر حسب زمان در شرایط همزدن و بدون همزدن محلول ۸۴
- شکل ۳-۳۲: نمودار تغییرات راندمان حذف بر حسب زمان در حضور یون‌های مختلف ۸۷
- شکل ۳-۳۳: نمودار تغییرات ظرفیت جذب جذب بر حسب زمان در حضور یون‌های مختلف ۸۷

- شکل ۳-۳۴: نمودار تغییرات راندمان حذف متیل اورانژ بر حسب زمان در محیط حقیقی..... ۹۱
- شکل ۳-۳۵: نمودار تغییرات ظرفیت جذب جاذب بر حسب زمان در محیط حقیقی..... ۹۱
- شکل ۳-۳۶: نمودار تغییرات راندمان حذف متیل اورانژ بر حسب زمان در محیط حقیقی..... ۹۲
- شکل ۳-۳۷: نمودار تغییرات ظرفیت جذب جاذب بر حسب زمان در محیط حقیقی..... ۹۲
- شکل ۳-۳۸: نمودار بازیابی جاذب و میزان راندمان حذف متیل اورانژ در هر بازیابی..... ۹۵
- شکل ۳-۳۹: نمودار بازیابی جاذب و میزان ظرفیت جذب جاذب در هر بازیابی..... ۹۵
- شکل ۳-۴۰: نتایج حاصل از بررسی راندمان حذف مربوط به PVC، [II]، [III] و کربن فعال بر متیل اورانژ..... ۹۸
- شکل ۳-۴۱: نتایج حاصل از بررسی ظرفیت جذب مربوط به PVC، [II]، [III] و کربن فعال..... ۹۸
- شکل ۳-۴۲: نمودار ایزوترم لانگمویر..... ۱۰۱
- شکل ۳-۴۳: نمودار ایزوترم فروندلیچ..... ۱۰۲
- شکل ۳-۴۴: نمودار ایزوترم دابینین - رادشکوچ..... ۱۰۳
- شکل ۳-۴۵: نمودار سینتیک شبه مرتبه اول..... ۱۰۵
- شکل ۳-۴۶: نمودار سینتیک شبه مرتبه دوم..... ۱۰۶
- شکل ۳-۴۷: نمودار سینتیک الویچ..... ۱۰۷
- شکل ۳-۴۸: نمودار سینتیک نفوذ درون ذره‌ای..... ۱۰۸
- شکل ۳-۴۹: نمودار $\ln k_{ad}$ بر حسب $1/T$ ۱۱۱

فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۲: اندازه‌های منفذ در کربن فعال شده ۱۵
- جدول ۱-۳: مواد شیمیایی مورد استفاده ۴۴
- جدول ۲-۳: نتایج حاصل از بررسی اثر pH بر راندمان حذف متیل اورانژ ۶۲
- جدول ۳-۳: نتایج حاصل از بررسی اثر pH بر ظرفیت جذب جاذب ۶۲
- جدول ۴-۳: نتایج حاصل از بررسی تاثیر زمان تماس در فرآیند جذب سطحی متیل اورانژ ۶۵
- جدول ۵-۳: نتایج حاصل از بررسی مقدار مصرفی جاذب بر راندمان حذف متیل اورانژ ۶۸
- جدول ۶-۳: نتایج حاصل از بررسی مقدار مصرفی جاذب بر ظرفیت جذب جاذب ۶۸
- جدول ۷-۳: نتایج حاصل از بررسی غلظت‌های اولیه متیل اورانژ بر راندمان حذف متیل اورانژ ۷۱
- جدول ۸-۳: نتایج حاصل از بررسی غلظت‌های اولیه متیل اورانژ بر ظرفیت جذب جاذب ۷۱
- جدول ۹-۳: نتایج حاصل از بررسی اثر دما بر راندمان حذف متیل اورانژ با غلظت ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر ۷۴
- جدول ۱۰-۳: نتایج حاصل از بررسی اثر دما بر ظرفیت جذب جاذب ۷۴
- جدول ۱۱-۳: نتایج حاصل از بررسی اثر دما بر راندمان حذف متیل اورانژ با غلظت ۱۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر ۷۵
- جدول ۱۲-۳: نتایج حاصل از بررسی اثر دما بر ظرفیت جذب جاذب ۷۵
- جدول ۱۳-۳: نتایج حاصل از بررسی اثر دما بر راندمان حذف متیل اورانژ با غلظت ۲۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر ۷۶

جدول ۳-۱۴: نتایج حاصل از بررسی اثر دما بر ظرفیت جذب جاذب.....	۷۶
جدول ۳-۱۵: نتایج حاصل از بررسی اثر دما بر راندمان حذف متیل اورانژ با غلظت ۳۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر	۷۷
جدول ۳-۱۶: نتایج حاصل از اثر دما بر ظرفیت جذب جاذب.....	۷۷
جدول ۳-۱۷: نتایج حاصل از بررسی اثر همزدن محلول بر راندمان حذف متیل اورانژ.....	۸۳
جدول ۳-۱۸: نتایج حاصل از بررسی اثر همزدن محلول بر ظرفیت جذب جاذب.....	۸۳
جدول ۳-۱۹: نتایج حاصل از بررسی اثر مزاحمت یون‌ها بر راندمان حذف متیل اورانژ.....	۸۶
جدول ۳-۲۰: نتایج حاصل از بررسی اثر مزاحمت یون‌ها بر ظرفیت جذب جاذب.....	۸۶
جدول ۳-۲۱: نتایج حاصل از کارایی جاذب در محیط حقیقی بر راندمان حذف متیل اورانژ.....	۸۹
جدول ۳-۲۲: نتایج حاصل از بررسی کارایی ظرفیت جذب جاذب در محیط حقیقی.....	۸۹
جدول ۳-۲۳: نتایج حاصل از بررسی کارایی جاذب در محیط حقیقی بر راندمان حذف متیل اورانژ.....	۹۰
جدول ۳-۲۴: نتایج حاصل از بررسی کارایی جاذب بر ظرفیت جذب جاذب در محیط حقیقی.....	۹۰
جدول ۳-۲۵: نتایج حاصل از بررسی بازیابی جاذب و میزان راندمان حذف متیل اورانژ در هر بازیابی.....	۹۴
جدول ۳-۲۶: نتایج حاصل از بازیابی جاذب و میزان ظرفیت جذب جاذب در هر بازیابی.....	۹۴
جدول ۳-۲۷: نتایج حاصل از بررسی راندمان حذف مربوط به PVC ، [II] ، [III] و کربن فعال بر متیل اورانژ.....	۹۷
جدول ۳-۲۸: نتایج حاصل از بررسی ظرفیت جذب مربوط به PVC ، [II] ، [III] و کربن فعال.....	۹۷
جدول ۳-۲۹: مقادیر C_e و q_e	۱۰۰
جدول ۳-۳۰: مقادیر $\frac{1}{C_{eq}}$ و $\frac{1}{q_{eq}}$	۱۰۱
جدول ۳-۳۱: ثابت‌های ایزوترم لانگمویر.....	۱۰۱
جدول ۳-۳۲: مقادیر $\log C_e$ و $\log q_e$	۱۰۲
جدول ۳-۳۳: ثابت‌های ایزوترم فروندلیچ.....	۱۰۲
جدول ۳-۳۴: مقادیر $\ln q_e$ و ε^2	۱۰۳
جدول ۳-۳۵: ثابت‌های ایزوترم دابینین - رادشکویچ.....	۱۰۳
جدول ۳-۳۶: ثابت‌های سینتیک جذب سطحی مدل شبه مرتبه اول.....	۱۰۵
جدول ۳-۳۷: ثابت‌های سینتیک جذب سطحی مدل شبه مرتبه دوم.....	۱۰۶
جدول ۳-۳۸: ثابت‌های سینتیک جذب سطحی مدل الویچ.....	۱۰۷

- جدول ۳-۳۹: ثابت‌های سینتیک جذب سطحی مدل نفوذ درون ذره ای ۱۰۹
- جدول ۳-۴۰: مقادیر k_{ad} در دماهای مختلف ۱۱۰
- جدول ۳-۴۱: پارامترهای ترمودینامیکی جذب سطحی متیل اورانژ در دماهای مختلف ۱۱۲

فصل اول

کلیات

۱-۱- مقدمه

آب مهمترین منبع طبیعی در جهان است، به طوری که بدون آن حیات نمی‌تواند وجود داشته باشد و اکثر صنایع نیز قادر به ادامه‌ی کار نخواهند بود. منابع طبیعی آب محدود هستند و لزوم حفاظت از منابع و تأمین آب شرب امری ضروری است. آب به عنوان یکی از اصلی‌ترین نیازهای بشری همواره نقش مهمی ایفا نموده و یکی از مشکلاتی که همواره گریبانگیر بسیاری از جوامع می‌باشد، مشکل تأمین آب سالم و بهداشتی است. در کشور ما نیز مشکل آلودگی آب وجود داشته و ارائه‌ی راهکارهای مناسب تصفیه آب جزء اولویتهای تحقیقاتی می‌باشد. آب یک سرمایه‌ی ملی است. برای روشن شدن این موضوع کافیست توجه کنیم که منابع ارزان و فراوان تولید انرژی به منظور جانشینی با سوختهای فسیلی وجود دارند اما در حال حاضر هیچ منبعی به عنوان جانشین برای منابع آبی وجود ندارد و امروزه استفاده بهینه از منابع آبی مرتباً تأکید می‌شود [۱].

به طوری که روشن است آب‌های مصرف شده در زندگی ما به نحوی به منابع اولیه‌ی خود برگشت داده می‌شوند ولی در غالب موارد آب برگشتی همان آب اولیه نیست بلکه به همراه خود مقادیر فراوانی از ناخالصی مختلف حمل می‌کند که تا اندازه‌ای در آب محلول هستند. این حلالیت به دما، فشار، pH، پتانسیل شیمیایی و غلظت نسبی دیگر مواد در آب بستگی دارد. در طبیعت این عوامل چنان به هم مربوط هستند که کمتر می‌توان حلالیت ماده‌ای را در آب به طور دقیق پیش‌بینی کرد. با توجه به اینکه آب به صورت یک موهبت الهی تقریباً به طور رایگان در اختیار جوامع بشری قرار گرفته است، لذا غالباً در نگهداری و آلوده نکردن آن سعی و توجه کافی مبذول نمی‌شود و تنها وقتی که برای تهیه‌ی آن با ویژگی‌های معین با مشکلاتی مواجه می‌شویم به اهمیت و ارزش وجودی آن پی می‌بریم.

۱-۲- آلودگی‌های آب

آلودگی آب عبارت است از افزایش مقدار هر معرف اعم از شیمیایی، فیزیکی یا بیولوژیکی که موجب تغییر خواص و نقش اساسی آن در مصارف ویژه‌اش شود. تمام فاضلاب‌های صنعتی و خانگی در تغییر کیفی جریان‌های آب مؤثرند. وقتی این تغییر به حدی رسید که دیگر نتوانیم از آب در مصارف عادی استفاده کنیم، آب را آلوده می‌گویند. همه آبهای طبیعی حاوی آلاینده‌های متنوعی هستند که از فرآیندهای فرسایش، شستشو و تماس با هوا سرچشمه می‌گیرند.

هر حجمی از آب قادر است مقدار معینی از آلودگی را از طریق رقیق سازی و به کمک عوامل خود پالایی^۱ بدون بروز اثرات جدی بپذیرد. اگر میزان آلودگی بیشتر شود ماهیت آب پذیرنده تغییر می‌کند و استفاده از آن برای مقاصد مورد نظر ممکن است مناسب نباشد.

۱-۲-۱- انواع آلاینده‌ها

آلاینده‌های غیرمقاوم^۲

شامل مواد آلی^۳ و بعضی مواد معدنی^۴ و برخی میکرو ارگانیسم‌ها^۵ که توسط فرآیندهای خودپالایی طبیعی تجزیه می‌شوند به طوریکه غلظت آنها با گذشت زمان به سرعت کاهش می‌یابد.

آلاینده‌های مقاوم^۶

شامل بسیاری از مواد معدنی است که تحت تاثیر فرآیندهای طبیعی قرار نمی‌گیرند به طوریکه غلظت این آلاینده‌ها فقط با رقیق سازی کاهش می‌یابد. فرآیندهای تصفیه معمول آب و فاضلاب اغلب بر آلاینده‌های مقاوم اثر نمی‌کنند، لذا وجود این مواد در منابع آبی، امکان استفاده از آن را محدود می‌کند.

¹ - Self-purification

² - Non-conservative

³ -Organic

⁴ -Inorganic

⁵ -Microorganism

⁶ - Conservative

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

الف- مواد معلق بی‌اثر یا مواد محلول که در غلظت‌های بالا سبب بروز مشکلاتی می‌شوند مثلاً تخلیه آب شور حاصل از زهشکی 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.

ب-۲- موادی که اکسیژن محلول در آب را مصرف می‌کنند، که این مواد می‌توانند ماده‌آلی باشند و به صورت بیوشیمیایی اکسایش یابند و یا عوامل احیاکننده معدنی باشند.

ج- مواد سمی که موجب کاهش یا از بین رفتن فعالیت‌های زیستی در آب می‌شوند [۲،۳].

منشاء بیشتر این مواد، پساب‌های صنعتی است که شامل فلزات سنگین حاصل از آبکاری، تولید باتری، معدن، رنگزاهای کارخانجات نساجی و رنگ‌سازی، سرامیک و شیشه و ... می‌باشند. این پساب‌ها عموماً حاوی کادمیم، سرب، مس، نیکل و کروم هستند. این فلزات سنگین قابلیت تجزیه زیستی ندارند و حضور آنها در دریاچه‌ها و رودخانه‌ها موجب مشکلات زیستی در موجودات زنده می‌شود [۴].

مواد آلی رنگی یکی از مهمترین آلاینده‌های موجود در پساب می‌باشند. با توجه به اهمیت آنها در ادامه به مطالعه و روش‌های حذف آنها می‌پردازیم.

۱-۲-۲- آلاینده‌های رنگی

بخش بزرگی از ترکیبات آلی که باعث ایجاد آلودگی در آبهای طبیعی می‌گردند، مواد رنگزای شیمیایی هستند که به صورت صنعتی و خانگی مورد استفاده قرار می‌گیرند. مواد رنگزانه تنها رنگ نامطلوبی به آب می‌دهند، بلکه در بعضی موارد خودشان ترکیبات مضر بوده و می‌توانند توسط اکسایش،

آبکافت یا واکنش‌های شیمیایی دیگر که در آب اتفاق می‌افتد، محصولات جانبی سمی^۱ تولید کنند. حضور مواد رنگزای شیمیایی علاوه بر آنکه بر آلودگی منابع آبی تأثیر می‌گذارند، با متوقف کردن تولید اکسیژن و جلوگیری از نفوذ نور خورشید موجب مرگ موجودات زنده و وارد آمدن صدمات جدی به محیط زیست می‌گردند [۵]. از آنجا که ترکیبات رنگی از جمله موادی هستند که در صنایع مصرف بالایی دارند، برنامه‌ریزی برای حذف^۲ این مواد که در پساب این صنایع وجود دارد، باید در دستورکار صاحبان صنایع قرار گیرد.

۱-۳- تقسیم بندی رنگ‌ها

مواد رنگزا را می‌توان براساس ساختار شیمیایی و نوع کاربرد طبقه بندی کرد. در طبقه بندی بر اساس نوع ساختار شیمیایی، ماده رنگزا از نظر گروه‌های رنگ‌ساز تقسیم بندی می‌شود. در نوع دیگری از دسته بندی مواد رنگزا بر طبق نوع کاربرد و براساس اینکه چگونه در فرآیند رنگرزی به کار می‌روند طبقه بندی می‌شوند.

۱-۳-۱- طبقه‌بندی رنگ‌ها بر اساس ساختار شیمیایی

فتالوسیانین‌ها : گروه مهمی از مواد رنگزا با رنگ‌های مختلف از آبی تا سبز- زرد را شامل می‌شوند. آنتراکینون‌ها: کروموزن همه مواد رنگزای قرمز طبیعی براساس بنیان آنتراکینون می‌باشد. آنتراکینون بعد از مواد رنگزای آزو مهم‌ترین طبقه از مواد رنگزا را تشکیل می‌دهند. نیترو آریل متان: سیستم کروموفوری رنگ‌های نیتروآریل متان از کربن متصل به سه حلقه آروماتیک تشکیل شده است.

نیترو- نیتروزو: گروه نیترو در هر رنگی با هر گونه ساختار شیمیایی می‌تواند وجود داشته باشند ولی در اغلب رنگ‌های نیترو این عامل به عنوان تنها سیستم رنگزا محسوب می‌شود. که به کمک گروه‌های

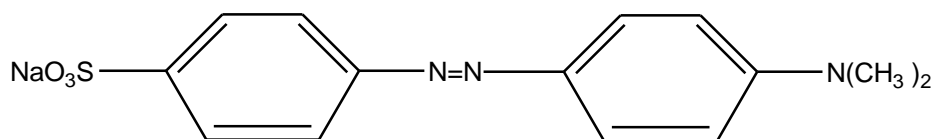
¹ - Toxic

² -Removal

آکسو کروم نظیر هیدروکسیل یا آمینو و در نتیجه رزونانس حاصله بین دو یا چند فرم توتومری رنگ نهایی ایجاد می‌شود.

آزوها: مواد رنگزای آزو از لحاظ تجاری مهم‌ترین طبقه مواد رنگزا هستند که تقریباً بیش از ۵۰ درصد کل مجموع مواد رنگزای تولید شده در جهان را تشکیل می‌دهند. گروه -N=N- گروه آزو یا دی ایمید نامیده می‌شود. به ترکیب‌هایی آزو گفته می‌شود که دارای شکل مولکولی 'R-N=N-R' باشند. که در آن R و 'R' هر کدام می‌توانند گروه‌های آلیفاتیک یا آروماتیک باشند. از مهم‌ترین رنگ‌های آزو می‌توان به متیل اورانژ^۱ اشاره کرد. که در این پروژه از آن استفاده شده است.

ماده رنگی متیل اورانژ (MO) از گروه مونو آزو و جزء رنگ‌های اسیدی محلول در آب می‌باشد که فرمول شیمیایی آن در شکل (۱-۱) نشان داده شده است:



شکل (۱-۱) - ساختمان مولکولی متیل اورانژ در pH خنثی

فرمول شیمیایی متیل اورانژ ($C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$) و جرم مولکولی آن ۳۲۷/۳۳ گرم بر مول می‌باشد. نام آیوپاک متیل اورانژ، ۴-دی متیل آمینو آزو بنزن-۴-سولفونیک اسید است. دانسیته متیل اورانژ ۱/۲۸ گرم بر سانتی متر مکعب است. نقطه ذوب آن ۱۰۲/۰ درجه سانتیگراد است. متیل اورانژ به عنوان شناساگر برای سنجش pH در تیتراسیون‌ها استفاده می‌شود، زیرا در pHهای اسیدی رنگ روشن آن تغییر می‌کند. متیل اورانژ نیز مانند سایر رنگ‌های آزو ترکیبی سمی است و به دلیل ساختمان شیمیایی ویژه (پیوند آزو، اسید سولفونه، آروماتیک) در برابر تجزیه بیولوژیکی مقاوم می‌باشد و همچنین می‌تواند میزان اکسیژن آب را کاهش داده و موجب فعالیت باکتری‌های بی‌هوازی در آب گردد [۶،۷].

^۱ -Methyl orange (MO)

۱-۳-۲- طبقه بندی مواد رنگزا بر اساس نوع کاربرد

رنگزاهای اسیدی: رنگینه‌های اسیدی ترکیبات آنیونی هستند که برای رنگ کردن فیبرهای نیتروژن دار مانند ابریشم، پشم، پلی آمیدهای سنتزی به کار می‌روند. نام رنگینه‌های اسیدی به خاطر فرآیند رنگریزی است. محیط رنگریزی این دسته از رنگینه‌ها شامل سولفوریک اسید، فرمیک اسید و استیک اسید می‌باشد. از انواع این رنگها می‌توان به آبی اسیدی^۱ اشاره کرد .

رنگزاهای 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، پشم ابریشم و نایلون استفاده می‌شوند و همچنین به عنوان شناساگر pH به کار می‌روند. نارنجی مستقیم^۲ از انواع این رنگهاست.

رنگزاهای بازی: یک طبقه از رنگها با گروه‌های بازی در ساختار شیمیایی می‌باشند. این رنگها برای رنگریزی فیبرهای اسید دار به کار می‌روند. رنگهای بازی عموماً در صنایع کاغذ، صنعت چاپ، صنایع آرایشی و صنایع غذایی به کار برده می‌شوند. از انواع شناخته شده رنگزاهای بازی می‌توان مالاکیت سبز^۳ و آبی متیلن^۴ را نام برد.

رنگزاهای دندانهای: رنگینه‌های دندانهای رنگینه‌هایی هستند که به طور طبیعی میل ترکیبی به فیبرها ندارند، بنابراین دندانهای یک ترکیب شیمیایی مورد نیاز است تا با فیبر در طول فرآیند رنگریزی پیوند برقرار کند. بسیاری از این رنگها شامل گروه‌های اسید سولفوریک و اتم فلزی مانند کروم، کبالت یا نیکل

^۱ -Acid Blue

^۲ -Direct orange

^۳ -Malachite green

^۴ -Methylen Blue

هستند. رنگزاهای دندانهای برای رنگرزی پشم، ابریشم، نایلون و چرم به کار می‌روند. اریکروم سیاه^۱ از انواع این رنگهاست [۶،۷].

۴-۱- روش‌های حذف آلودگی آب

امروزه توجه به تصفیه پساب و ایجاد سیستم‌های تصفیه پساب در صنایع یکی از محورهای انتخاب صنایع سبز است که صنایع نیز باید به آن توجه کنند. بررسی‌ها نشان داده است مواد رنگزا و رنگدانه تجاری علاوه بر آلودگی‌های اولیه، طی فرآیندهای شیمیایی می‌توانند به ترکیبات ثانویه بسیار خطرناک سرطانزا و سمی تجزیه شوند. بررسی اثرات زیست محیطی و اکولوژیکی این مواد در پساب‌ها نشان می‌دهد این مواد از نفوذ نور جلوگیری کرده و در نتیجه بر فعالیت فتوسنتز گیاهان آبرزی تأثیر منفی می‌گذارند. صنعت نساجی یکی از صنایع قوی هر ایالت و حتی بسیاری کشورها می‌باشد توان تولیدی و کیفیت بالای محصول هم از دیگر فاکتورهای موفقیت اقتصادی است، هماهنگ با این توان و کیفیت بالا، پتانسیل آلودگی محیط زیست و استفاده از مواد سنتزی و پلیمری و مقاوم به تجزیه، افزون می‌گردد. در نتیجه باید به نحو مقتضی با بارآلوده‌کننده برخورد شود و توام با بکارگیری تکنولوژی روز تصفیه، از بسیاری روش‌های مدیریتی و فنی برای کاهش و حذف عوامل زیان‌آور محیطی مثل به روز کردن تکنولوژی تولید، جایگزینی فرآیندها و مواد خام مصرفی، اصلاح الگوهای تولید، بازچرخش فرآیندها و حتی استفاده مجدد از زائدات تولیدی استفاده گردد. رنگزاهای بعلاوه ساختار پیچیده مولکولی که دارند در مقابل نور، گرما و تجزیه بیولوژیکی پایدار هستند، بنابراین رنگزاهای پساب‌های معمول تصفیه پساب به آسانی حذف نمی‌شوند [۸،۹]. در سال‌های اخیر، صنایع، تحت فشار شدید مسئولین و افکار عمومی اجتماع قرار دارند تا پساب‌های خود را قبل از تخلیه به محیط‌های طبیعی، به نحو مطلوبی تصفیه نمایند. از این رو یافتن روش‌های مؤثر تصفیه امری ضروری و اجتناب ناپذیر است [۱۰].

¹ -Eriochrome black

روش‌های حذف آلودگی آب در سه دسته کلی طبقه‌بندی می‌شوند که در ادامه به بررسی آنها پرداخته خواهد شد

۱-۴-۱- روش‌های بیولوژیکی^۱

در این نوع فرآیند شرایط به گونه‌ای ایجاد می‌شود که میکرو ارگانیسم‌ها^۲ بتوانند در آن شرایط به خوبی رشد کرده و با تغذیه از مواد موجود در فاضلاب این مواد را تجزیه نموده، قسمتی از آنها را در متابولیسم^۳ حیاتی خود مصرف و بقیه را به صورت عناصر ساده‌تر نظیر آب و دی‌اکسید کربن در-آورند [۱۱]. در این فرآیند بار آلی پساب کاهش داده می‌شود. عامل اصلی انجام این فرآیند انواع باکتری‌ها و قارچ‌های موجود در طبیعت است [۱۲]. هر چند این روش مقرون به صرفه و سازگار با محیط زیست می‌باشد ولی عیب استفاده از این روش این است که اکثر مواد رنگزا حاوی ترکیبات آروماتیک بوده و در برابر تخریب بیولوژیکی مقاوم هستند [۱۳].

۱-۴-۲- روش‌های شیمیایی^۴

شامل انعقاد یا لخته‌زایی ترکیب شده با شناور سازی و فیلتر کردن، رسوب دهی- لخته زایی با $Fe(II)/Ca(OH)_2$ ، روش‌های متدوال اکسیداسیون به وسیله عوامل اکسید کننده مانند اوزون، نوردی، فرآیندهای الکتروشیمیایی و... می‌باشد. در این روش‌ها اگرچه رنگ حذف می‌شود، اما مشکل تجمع رسوبات و دفع آنها وجود دارد که در سال‌های اخیر برای حل این مشکل از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs)^۵ که بر مبنای یک اکسید کننده قوی مانند رادیکال هیدروکسیل می‌باشد، استفاده شده که باعث تخریب رنگ می‌شود. البته این روش هزینه‌بر می‌باشد [۱۴].

¹ - Biological methods

² - Microorganisms

³ - Metabolism

⁴ - Chemical methods

⁵ - Advanced Oxidation Processes

۱-۴-۳- روش‌های فیزیکی^۱

در این روش‌ها با استفاده از عملیات فیزیکی بخش عمده‌ای از آلودگی‌های موجود در پساب، به خصوص ذرات معلق و کلوئیدها مجتمع و جدا می‌گردند. از جمله این روش‌ها می‌توان به روش فیلتر گذاری پرده‌ای که شامل نانو فیلتر، نفوذ معکوس و تجزیه‌ی الکتریکی می‌باشد اشاره کرد. مهمترین مشکل فیلتر گذاری‌های پرده‌ای، عمر محدود این فیلترهاست که هزینه‌ی تعویض دوره‌ای آنها را باید در بررسی‌های اقتصادی مد نظر قرار داد. حذف آلاینده با روش جذب نیز از روش‌های فیزیکی می‌باشد [۱۴]. عبارت جذب، کلیه فرآیندهای جذب سطحی، جذب داخلی و تبادل یونی را شامل می‌شود. در فرآیند جذب داخلی، آلاینده‌ها به داخل جامدات و در فرآیند جذب سطحی، آلاینده‌ها روی سطح جاذب، جذب می‌شوند. زمانی که آلاینده‌ها از یک مایع بر روی یک سطح جامد جذب می‌شوند، فرآیند جذب سطحی در تماس دو فاز جامد-مایع اتفاق می‌افتد و پدیده‌هایی که در این رویارویی رخ می‌دهند سرعت و مقدار جذب سطحی را تعیین می‌کنند [۱۵]. روش جذب سطحی به دلیل مقرون به صرفه بودن از لحاظ اقتصادی روش خوبی برای حذف آلاینده‌ها از آب می‌باشد. جذب سطحی برای حذف مواد شیمیایی و سمی بدون تغییر کیفیت آب و بدون برجا گذاشتن محصول سمی تخریب شده و همچنین بازیافت مواد سمی گران قیمت از پساب‌ها کارایی زیادی دارد. مواد رنگزا به راحتی طی فرآیند جذب سطحی از پساب حذف می‌شوند، به طوریکه ترکیبات موجود در مواد رنگزای محلول در پساب‌ها، خود را به سطح جاذب متصل می‌کنند و به این طریق از محلول پساب جدا می‌شوند [۱۶].

در این تحقیق از یک جاذب سنتزی جدید برای حذف یک ماده رنگی آزو استفاده شده است. بنابراین در ادامه به توضیح بیشتر جاذب‌ها و تئوری فرآیند جذب سطحی پرداخته خواهد شد.

¹ - Physical methods

فصل دوم

جاذبها و تئوری فرآیند جذب سطحی

در این بخش ابتدا به معرفی انواع جاذب‌ها و سپس به بررسی تئوری فرآیند جذب سطحی خواهیم پرداخت.

۲-۱- انواع جاذب‌ها

جامدی که بر روی سطح آن جذب اتفاق می‌افتد جاذب^۱ و ماده‌ای که جذب می‌شود را اصطلاحاً جذب شده^۲ می‌نامند. جذب سطحی بر روی سطح مشترک جامد- مایع به وقوع می‌پیوندد. جاذب‌های جامد، معمولاً به شکل گرانول^۳ (ذرات کروی شکل با قطر چند میلیمتر) مصرف می‌شوند و اندازه قطر آنها از ۱۲ میلیمتر تا ۵۰ میکرومتر متغیر است. جامدها باید براساس کاربرد و موقعیت مصرف دارای بعضی خواص مهندسی باشند. برای مثال اگر از آنها در یک بستر ثابت با جریان گاز یا مایع استفاده می‌شود، نباید اختلاف فشار زیادی ایجاد کنند و همچنین نباید توسط جریان سیال به خارج حمل شوند. آنها باید از مقاومت و سختی خوبی برخوردار باشند تا در اثر حمل و نقل و همچنین در اثر وزن خود در بستر خرد نشوند. در صورتیکه خواهیم آنها را از ظروف نگهداری به داخل و خارج انتقال دهیم، باید به راحتی جریان پیدا کنند. اینها خواصی هستند که به راحتی شناخته می‌شوند.

خاصیت جذب جامدها یک مسئله دیگر است. جذب یک پدیده عمومی است. تمام جامدها، گازها و بخارات را مقداری جذب می‌کنند، ولی در اهداف صنعتی تنها بعضی جامدات ظرفیت جذب لازم را دارند. پس جامداتی که دارای خاصیت جذب بسیار ویژه‌ای هستند و به مقدار زیاد جذب انجام می‌دهند، طبیعت شیمیایی آنها با خواص جذب رابطه دارد.

برای اینکه یک فرآیند جداسازی تجاری چه در جداسازی از یک توده سیال و چه از نظر خالص‌سازی مواد تاثیر بیشتری داشته باشد، جاذب باید دارای حجم داخلی بالایی باشد و اجزاء جدا شونده سیال بدان

¹ - Adsorbent

² - Adsorbate

³ - Granule

دسترسی داشته باشند. چنین جامدی با خلل و فرج زیاد ممکن است در طبیعت به صورت ماده آلی کربن‌دار یا غیرآلی (معدنی)، مصنوعی یا طبیعی وجود داشته باشد.

در اکثر کاربردها جاذب باید بعد از استفاده احیا شود و بنابراین انجام احیا و بازسازی مؤثر بدون آسیب رساندن به خواص مکانیکی و جذبی آن مطلوب خواهد بود. نهایتاً مواد اولیه و روش‌های تولید جاذب، باید ارزان باشد تا با دیگر فرآیندهای جداسازی از نظر اقتصادی قابل رقابت باشد [۱۷، ۱۸].

جاذب‌ها در بسیاری از صنایع و فرآیندهای کنترل آلودگی، کاربرد دارند. از جاذب‌های جامد که بیشترین استفاده را در صنایع دارند می‌توان آلومینای فعال، سیلیکاژل، زئولیت و کربن فعال را نام برد. در این میان کربن فعال از جمله جاذب‌هایی است که به طور وسیعی، برای حذف رنگزا از پساب مورد استفاده واقع شده است [۱۹]. از طرفی کربن فعال ماده‌ای گران می‌باشد و هزینه‌های تصفیه را بالا می‌برد. بنابراین نیاز به جاذب‌های جایگزین کم هزینه و ارزان منجر به تحقیقات گسترده در این زمینه گردیده است. همچنین با افزایش آگاهی‌های زیست محیطی و سیاست‌های اتخاذ شده توسط دولت‌ها، تأکید بر توسعه روش‌های جدید زیست محیطی جهت آلودگی‌زدایی آب‌ها با استفاده از مواد و روش‌های کم هزینه گسترش یافته است. مواد طبیعی شامل محصولات جانبی و مواد زاید حاصل از فعالیت‌های کشاورزی را می‌توان به عنوان جاذب‌های ارزان به حساب آورد، زیرا این مواد در طبیعت به وفور یافت می‌شوند و به فرآیند و پردازش کمی نیاز دارند همچنین می‌توان به صورت مستقیم و یا بعد از فعال سازی و افزایش ظرفیت جذب آنها را بکار برد [۲۰-۲۲]. با توجه به اینکه هزینه، پارامتری مهم در کشورهای در حال توسعه است، تلاش برای یافتن جاذب‌های ارزان قیمت با قابلیت جذب بالا ادامه دارد. در این راستا جاذب‌هایی چون پوسته فندق [۲۳]، پوسته بادام [۲۴]، پوست موز [۲۵]، ساقه بلال [۲۶] و ... مورد مطالعه قرار گرفته است. در ذیل چند جاذب به تفصیل بررسی شده است.

۲-۱-۱- کربن فعال شده^۱

مواد کربن‌دار از دیرباز به داشتن خواص جذبی شناخته شده‌اند. اولین کاربردها شاید به سده‌های پیشین و کشف توانایی مواد پخته شده در جذب طعم، رنگ و بو از آب باز می‌گردد. کربن‌های فعال شده شامل میکروبلورآهای اولیه که در جهت‌های تصادفی توده شده‌اند می‌باشند که به وسیله تجزیه حرارتی مواد کربن‌دار گوناگون و طی یک فرآیند فعال‌سازی، ساخته می‌شوند. مواد اولیه شامل چوب‌های سخت و نرم، پوسته‌های برنج، پسماند مواد پالایشگاهی، زغال‌سنگ نارس (کک)، لیگنین^۲، زغال‌سنگ‌ها، قیرها، پوست‌های فندق، بادام و نارگیل می‌باشد. اولین مرحله تولید که شامل آبگیری است، توسط گرما دادن مواد در دماهای بیش از ۱۷۰ درجه سانتیگراد انجام می‌گیرد، که در نتیجه آن آب اضافی خارج می‌شود. در بعضی موارد، علاوه بر گرما از کلرید روی یا فسفریک اسید به عنوان آبگیر استفاده می‌گردد. پس از آبگیری، گرما دادن در عدم حضور هوا در دماهای بیش از ۴۰۰ تا ۶۰۰ درجه سانتیگراد ادامه می‌یابد. این عمل تحت عنوان کربونیزاسیون شناخته می‌شود، که سبب تجزیه (تخریب) مواد و خروج ناخالصی‌ها می‌شود. خروج مواد فرار سبب تخلخل‌هایی در ماده می‌گردد و محصولی را ایجاد می‌کند که به عنوان زغال معروف است. اگرچه سطح تماس در طول فرآیند کربونیزاسیون افزایش می‌یابد، ولی زغال‌ها به علت حضور پسماندهای بی‌شکل که تخلخل‌های آنها را می‌پوشاند، دارای نیروی جذب نسبتاً کمی هستند. این پسماندها خارج می‌شوند و تخلخل‌ها توسط فرآیند فعال‌سازی تمیز شده و توسعه می‌یابند، که مرحله نهایی در تولید کربن فعال می‌باشد. به طور معمول فعال‌سازی با مخلوط کردن محصول کربن با دی-اکسید کربن، هوا و بخار در دماهای ۷۵۰ تا ۹۵۰ درجه سانتیگراد انجام می‌شود، به طوری که پسماندهای

¹ - Activated carbon

² - Microcrystal

³ - Lignin

آمورف^۱ (بی‌شکل) را می‌سوزاند. کربن‌های فعال شده دارای دامنه زیادی از اندازه منفذ می‌باشند که در جدول زیر نشان داده شده است.

جدول ۲-۱- اندازه‌های منفذ در کربن فعال شده

ماکرو حفره	مزوحفره یا منافذ انتقالی	میکرو حفره	قطر (nm)
> ۵۰	۲-۵۰	< ۲	
۰/۲-۰/۵	۰/۰۲-۰/۱	۰/۱۵-۰/۵	حجم منفذ (cm^3 / g)
۰/۵-۲	۱۰-۱۰۰	۱۰۰-۱۰۰۰	مساحت سطح (m^2 / g)

قطر منفذ ریزحفره‌ها (میکرو) عموماً کمتر از ۲ نانومتر هستند در حالی که قطرهای منافذ درشت حفره‌ها (ماکرو) عموماً بزرگتر از ۵۰ نانومتر می‌باشند. برخی از منافذ شاید غیر قابل دسترسی باشند، زیرا آنها در هر دو انتها بسته می‌شوند. کنترل اندازه منفذ و توزیع آنها در فرآیند ساخت، این اجازه را می‌دهد تا دامنه وسیعی از جاذب‌ها با گزینش‌پذیری کاملاً متفاوت تولید شوند.

کربن فعال در چهار فرم گلوله‌ای، دانه‌ای، گرانولی و پودری موجود است. کربن فعال گرانولی بیشترین استفاده را در کنترل و تصفیه پساب دارد. یکی از خواص منحصر به فرد کربن فعال، این است که پس از استفاده دور ریخته نمی‌شود. می‌توان کربن فعال استفاده شده را فعال کرده و مجدداً بازیابی کرد، به طوری که ظرفیت جذب اولیه‌اش را تقریباً بدست می‌آورد. عملاً بیش از ۹۰ درصد از کربن فعال را می‌توان در طول فعال‌سازی مجدداً بازیابی کرد. ائتلاف ایجاد شده بعلت سوختن بیش از حد و ضایع شدن می‌باشد. فعال‌سازی مجدد به دو روش کاربرد همزمان، جایی که بستر در جای خودش باقی می‌ماند و کاربرد غیرهمزمان، جایی که بستر به طور فیزیکی از سرویس فعال‌سازی مجدد خارج می‌شود، انجام می‌گردد. فعال‌سازی مجدد غیر همزمان معمولاً در بسترهای کربنی کوچکتر مورد استفاده قرار می‌گیرد. برای فعال‌سازی کربن به روش غیرهمزمان آن را در دمای بالا از چندین کوره عبور می‌دهند. دمای کوره

¹-Amorphous

به ۱۸۰۰ درجه فارینهایت می‌رسد تا تخریب گرمایی آلاینده‌های آلی اتفاق بیفتد. تکنیک‌های دیگر بازیابی مجدد، شامل کاربرد بخار با یک خلاء، استخراج با حلال (هگزان) و بازیابی بیولوژیکی است [۲۷،۲۸].

۲-۱-۲- سیلیکاژل^۱

سیلیکاژل یک شکل پلیمری از اسید سیلیسیلیک کلوئیدی است که تا حدودی آب از دست داده است و دارای فرمول $SiO_2.nH_2O$ می‌باشد. این مواد بی‌شکل ذرات کروی با قطر ۲۰-۲ نانومتر هستند که برای شکل گرفتن در فرم جاذب‌هایی به قطر ۲۵-۶ نانومتر، مجتمع شده‌اند. بسته به اینکه ژل با دانسیته کم باشد یا دانسیته عادی، سطح جانبی در دامنه (m^2/g) ۸۵-۱۰۰ می‌باشد. سطح جاذب بیشتر شامل گروه‌های $SiOSi, SiOH$ می‌باشد و از آن می‌توان برای جذب آب، الکل‌ها و فنول‌ها از طریق تشکیل پیوند هیدروژنی استفاده نمود. دیگر کاربردهای تجاری شامل جداسازی آروماتیک‌ها از پارافین‌ها و جداسازی کروماتوگرافی مولکول‌های آلی می‌باشد. در دماهای پایین ظرفیت نهایی سیلیکاژل برای جذب آب بیشتر از ظرفیت آلومین یا زئولیت می‌باشد. در رطوبت پایین ظرفیت سیلیکاژل برای جذب رطوبت کمتر از یک خشک‌کننده زئولیتی است [۲۸].

۲-۱-۳- آلومینای فعال شده^۲

آلومینای فعال شده یک شکل متخلخل از اکسید آلومینیوم با فرمول $Al_2O_3.nH_2O$ می‌باشد. سطحش قطبی‌تر از سیلیکاژل است و منعکس‌کننده طبیعت آمفوتری آلومینیوم می‌باشد. دارای هر دو خاصیت اسیدی و بازی می‌باشد. سطح جانبی آن در حدود m^3/g ۲۵۰-۳۵۰ می‌باشد. از آنجایی که آلومین فعال شده دارای ظرفیت بالاتری برای جذب آب، نسبت به سیلیکاژل در دماهای بالاتر می‌باشد، عمدتاً به عنوان خشک‌کننده برای گازهای گرم شامل هوا بکار می‌رود اما اکنون در بسیاری از کاربردهای

¹ -Silica gel

² -Activated Alumina

تجارتی مواد زئولیتی جایگزین آلومین فعال شده شده‌اند. کاربردهای دیگر آلومین فعال شده شامل کروماتوگرافی و خشک کردن مایعات مانند نفت سفید، آروماتیک‌ها و هیدروکربن‌های کلرینه شده می‌باشند [۲۸].

۲-۱-۴- 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 آلومینوسیلیکات بی‌آب تشکیل می‌شوند. همچنین غربال‌های مولکولی را تحت عنوان زئولیت‌ها 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. آلومینوسیلیکات‌ها در حذف ترکیبات سولفور، مرکاپتان‌ها، الکل‌ها، سولفید هیدروژن و فرمالدهید مؤثر هستند. غربال‌های مولکولی را می‌توان با یک فرآیند گرمایی یا فرآیند فشاری دوباره تولید کرد. اغلب فرآیندهای گرمایی با عبور گاز گرم از میان بستر جاذب در یک مسیر جریان ناهمسو استفاده می‌شود [۲۸].

۲-۱-۵- رزین‌ها و پلیمرهای کربونیزه شده

رزین‌ها مانند فرمالدهید، فنول و رزین‌های تبادل یونی با خلل و فرج بزرگ مانند استایرن / دی - وینیل 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

¹ -Molecular Sieves

فنولیک برای رنگ زدایی و بو زدایی پساب بکار می‌رود. رزین‌ها گرانتتر از کربن فعال گرانولی هستند، بنابراین معمولاً استفاده از جاذب‌های رزینی برای بازیابی جریان‌ات فاضلابی که دارای چندین ماده آلاینده هستند، توجیه اقتصادی ندارد. از استخراج با حلال مناسب و به دنبال آن تقطیر می‌توان برای بازیابی مواد جذب شده استفاده کرد، در حالیکه خطرات ناشی از بازیابی گرمایی در کربن فعال گرانولی را ندارد. رزین‌ها را با استفاده از محلول‌های آبی ساده و حلال‌ها نیز می‌توان بازیابی کرد [۲۸].

۲-۱-۶- زئولیت‌ها^۱

زئولیت‌ها، آلومینو سیلیکات‌های بلوری متخلخل می‌باشند که شامل مجموعه ای از AlO_4 , SiO_4 که اتم‌های اکسیژن خود را به اشتراک گذاشته اند، می‌گردد. بیش از ۱۵۰ نوع از زئولیت‌های مصنوعی شناخته شده است. فضای خالی درون ساختمان زئولیت به وسیله منافذ منظمی در ابعاد مولکولی با هم در ارتباط می‌باشند که مولکول‌های جذب شونده می‌توانند در آن رسوخ کنند.

جذب و دفع مولکول‌ها در زئولیت‌ها براساس تفاوت در اندازه مولکول‌ها، شکل و خواص دیگر نظیر قطبیت می‌باشد. برای جذب فیزیکی، فضای خالی به طور برگشت پذیر پر و خالی می‌گردد و مکانیزم آن به صورت پر شدن یک حفره در نظر گرفته می‌شود. ساختار سه بعدی زئولیت، کانال‌های فراوانی را برای این کانی فراهم می‌کند که حاوی سایت‌هایی با بار منفی ناشی از جایگزینی Al^{3+} با Si^{4+} در شبکه چهار وجهی آن است. قابلیت جذب بالای زئولیت‌ها ناشی از قابلیت آنها در تبادل یونی است [۲۸].

۲-۱-۷- پوست درختان و سایر مواد غنی از جوهر مازو

پوست درخت به عنوان محصول جانبی در صنایع چوب است. پوست درخت به دلیل مقدار بالای جوهر مازو^۲ در آن قابلیت جذب خوبی دارد. گروه‌های پلی هیدروکسیل پلی فنول در جوهر مازو به عنوان سایت‌های فعال در فرآیند جذب شناخته می‌شوند. وجود کاتیون‌های فلزی در کنار گروه‌های هیدروکسیل

¹ - Zeolites

² -Tannin

فنول باعث انجام تبادل یونی می‌شود. مشکل اصلی در مواد حاوی جوهر مازو عدم رنگبری آب از فنول های محلول است که آماده سازی شیمیایی پوست درخت قبل از فرآیند می‌تواند این مشکل را حل کند. برخی پیش آماده سازی‌ها مانند فرمالدهید اسیدی شده و اسید، باز و فرمالدهید نشان داده که می‌تواند ترکیبات رنگی را حذف کند بدون آنکه بر قابلیت جذب آن تأثیر گذارد. این آماده سازی‌ها باعث افزایش هزینه می‌شود ولی در برخی موارد برای کنترل رنگ لازم است. سایر محصولات جانبی کشاورزی حاوی جوهر مازو نیز به عنوان جاذب تحت بررسی قرار گرفته‌اند. در مقایسه با پوست درختان، پوست نخود، پوست گردو و پوست نارگیل هم قابلیت جذب خوبی نشان داده‌اند. مطالعاتی که بر روی پوست گردو، تفاله چای و قهوه نسبت به کربن فعال انجام شده نشان می‌دهد که مواد حاوی جوهر مازو تنها قدری از کربن فعال ضعیفتر هستند [۲۹].

۲-۱-۸- خاکستر^۱

خاکستر به عنوان باطله از نیروگاه‌های حرارتی بدست می‌آید که حاوی کربن، اکسیدهای سیلیسیم، آلومینیوم و آهن است. ویژگی های خاکستر تا حدود زیادی متغییر است و قابلیت جذب آن با تغییر میزان آهک تغییر می‌کند. قابلیت جذب خاکستر با افزایش میزان کربن بالا می‌رود. سطح مخصوص خاکستر از ۱ تا ۶ m^2/g 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 دارای بخش های پوزولانی^۲ است که در هنگام حضور در آب، در اثر واکنش با آهک تشکیل هیدرات‌های سیمانی شده کلسیم- سیلیس را می‌دهد. لازم به ذکر است که خاکستر خود می‌تواند حاوی فلزات سنگین و همچنین مقدار اندکی عناصر رادیو اکتیو باشد که در هنگام استفاده از آن بایستی به میزان این مواد در آن توجه شود [۳۰].

¹ -Fly ash

² -Pozzolan

۲-۲- تئوری فرآیند جذب سطحی

در فرآیند جذب سطحی، انتقال یک جزء از فاز گاز یا مایع به سطح جامد صورت می‌گیرد. یکی از تکنیک‌های معروف برای کنترل و از بین بردن ترکیبات آلی، جذب سطحی می‌باشد. جذب سطحی یک فرآیند انتقال جرم است که به طور کلی به عنوان تراکم مواد در هنگام تماس دو فاز تعریف می‌شود. به عبارت دیگر مواد شیمیایی موجود در فاز مایع که ترجیحاً روی سطح جامد غیر اشباع تجمع یافته‌اند، سبب می‌گردند که مواد شیمیایی از فاز مایع خارج شوند. موادی که ترکیبات شیمیایی روی آن جذب می‌گردد، به عنوان جاذب‌های سطحی، و ترکیباتی که جذب می‌شوند (مانند مواد آلاینده) به مواد جذب شده معروف هستند.

جذب سطحی یک سیستم ترمودینامیکی است که ترکیبات مختلف برای رسیدن به تعادل در حال رقابت با یکدیگرند. نیروهای اولیه مؤثر در جاذبه بین جذب کننده و جذب شونده، نیروی جاذبه و دافعه الکتروستاتیک بین مولکول‌های جذب کننده و جذب شونده می‌باشد که این نیروهای مؤثر می‌توانند فیزیکی یا شیمیایی باشند [۲۸،۳۱].

برای انجام پدیده جذب سطحی باید سه مرحله مجزا اتفاق بیافتد که این مراحل به ترتیب عبارتند از:

۱- از فاز توده‌ای محلول مولکول‌های جذب شونده باید به سطح جاذب انتقال یابند. در این عمل، مولکول‌های جذب شونده باید از فیلم حلالی که ذره جاذب را احاطه کرده است عبور کند. این فرآیند تحت عنوان نفوذ در فیلم^۱ بیان می‌شود.

۲- مولکول‌های جذب شده باید به سایت‌های جاذب که در درون خلل و فرج‌ها موجودند، انتقال یابند. این فرآیند به عنوان نفوذ در تخلخل^۲ بیان می‌شود.

۳- ذره موجود در فاز محلول باید به سطح ماده جاذب متصل گردد، یعنی جذب شود.

¹ -Film diffusion

² -Pore diffusion

مرحله سوم بقدری سریع رخ می‌دهد که هیچ گونه مقاومتی در طی عمل جذب مشاهده نمی‌شود به طوریکه نفوذ در فیلم و نفوذ در تخلخل به عنوان مرحله تعیین کننده سرعت جذب عمل می‌کند [۳۲].

۲-۱-۲- مکانیزم‌های جذب سطحی

۱- جذب سطحی فیزیکی^۱

۲- جذب سطحی شیمیایی^۲

۳- جذب سطحی ویژه^۳

۲-۱-۱- جذب سطحی فیزیکی

جذب سطحی فیزیکی در نتیجه نیروهای بین مولکولی بین جاذب و جذب شونده ایجاد می‌شود. این نیروهای الکتروستاتیک فیزیکی شامل نیروی واندروالس ناشی از برهم‌کنش‌های دو قطبی- دو قطبی و پیوند هیدروژنی می‌باشند. برهم‌کنش‌های دو قطبی- دو قطبی، در اثر جهت‌گیری ترکیبات قطبی بر اساس بارهایشان حاصل می‌شود که در نتیجه آن انرژی آزاد ترکیب کمتر خواهد بود. پیوند هیدروژنی یک مورد ویژه از برهم‌کنش‌های دو قطبی- دو قطبی می‌باشد و در آن اتم هیدروژن که در مولکول خود دارای بار مثبت جزئی است، اتم‌ها یا مولکول‌های دیگر را که دارای بار منفی جزئی می‌باشند، جذب می‌کند. در سیستم‌های فازمایع، نیروی واندروالس، نیروی فیزیکی اولیه مؤثر در جذب سطحی است. جذب فیزیکی یک واکنش به آسانی برگشت پذیر است و شامل پوشش تک لایه و چند لایه می‌باشد. از آنجا که جذب فیزیکی، شامل تغییر ساختار الکترونی نیست، دارای انرژی جذب پایین‌تری خواهد بود و به طور مشخص معین نمی‌شود. وقتی که نیروهای بین مولکولی بین یک مولکول شیمیایی در جریان مایع و یک جامد (جاذب) بزرگتر از نیروهای بین مولکول‌ها در جریان مایع باشد، مواد شیمیایی در سطح جاذب،

¹ - Physical adsorption

² - Chemical adsorption

³ - Specific adsorption

جذب می‌شوند. فرض بر این است ذراتی که به طریقه فیزیکی جذب شده‌اند، برای حرکت بر روی سطح جاذب، آزاد بوده و جذب سطحی، چند لایه‌ای است، که هر لایه جدید مولکولی روی لایه‌های جذب شده قبلی تشکیل می‌شود. اگر کربن فعال به عنوان جاذب استفاده شود، فرض بر این است که جذب سطحی فیزیکی بر روی سطوح قطبی ذرات کربن انجام می‌شود. این سطوح ذاتاً هم‌شکل بوده و شامل گروه‌های عاملی نمی‌شوند، زیرا الکترون‌های اتم‌های کربن دارای پیوند کووالانسی هستند. لازم به ذکر است که مقدار زیادی از مساحت سطح موجود در میکروتخلخل‌های^۱ ذرات کربن احتمالاً از نوع سطح قطبی است. بسیاری از فرآیندهای جذب سطحی در تصفیه پساب به طور خالص فرآیندهای فیزیکی یا شیمیایی نبوده و ترکیبی از آن دو هستند. تمایز بین این دو فرآیند مشکل است و خوشبختانه این نوع تمایز برای آنالیز و طراحی فرآیندهای جذب سطحی لازم نمی‌باشد [۲۸،۳۱].

۲-۱-۲-۲- جذب سطحی شیمیایی

جذب سطحی شیمیایی همانند جذب فیزیکی بر پایه نیروهای الکترواستاتیک استوار است. جذب فعال شده در اثر فعل و انفعالات شیمیایی بین جامد و جذب شونده پدید می‌آید. این فرآیند برگشت ناپذیر می‌باشد و عملاً ترکیب شیمیایی مواد قابل شناسایی نمی‌باشد. در این نوع جذب، حرارت زیادی تولید می‌شود و محدوده دمایی گسترده‌تری نسبت به حالت فیزیکی دارد. گرمای جذب به طور قابل توجهی بیش از جذب فیزیکی می‌باشد که این امر سبب می‌شود که مواد جذب شونده به علت واکنش شیمیایی دچار تغییر شوند. جذب شیمیایی فقط شامل پوشش تک لایه بوده و محل ویژه واکنش در مکان گروه‌های عاملی ویژه‌ای اتفاق می‌افتد (واکنش از طریق گروه‌های عاملی ویژه-ای که وجود دارند انجام می‌گردد) گروه‌های عاملی ترتیب متفاوتی از اتم‌ها در ترکیبات آلی هستند که خواص فیزیکی و شیمیایی خاصی به آن ترکیب می‌دهند [۲۸،۳۱].

¹-Micro pore

۲-۱-۲- جذب سطحی ویژه

اگر برهمکنش بین جاذب و جذب شونده انرژی جذبی بیشتر از جذب سطحی فیزیکی و کمتر از جذب سطحی شیمیایی داشته باشد، این برهمکنش به جذب سطحی ویژه معروف می‌باشد. اگرچه جذب سطحی ویژه، شامل برهمکنش یک گروه عاملی ویژه با سطح جاذب است اما این برهمکنش باعث تشکیل یک پیوند شیمیایی واقعی نمی‌شود [۲۸،۳۱].

۲-۲-۲- فاکتورهای مؤثر در جذب سطحی

در فرآیند جذب سطحی فاز مایع، برهمکنش‌های بین جاذب و جذب شونده و عوامل متعدد دیگری روی ظرفیت جذب جاذب تاثیر می‌گذارند. به طور کلی سه عامل زیر روی جذب مؤثر هستند:

الف- ماهیت جاذب همانند: ساختار فیزیکی آن (مساحت سطح، اندازه ذرات، تخلخل)، ساختار شیمیایی آن (بار یونی) و گروه‌های عاملی (تنوع و تراکم آنها)

ب- شیمی ماده جذب شونده (قطبیت، گروه عاملی، حلالیت، وزن مولکولی و اندازه)

ج- شرایط محلول همچون همزدن، دما، pH، مقدار مصرفی جاذب و غلظت ماده جذب شونده [۳۳].

۲-۲-۱- همزدن

سرعت جذب سطحی توسط نفوذ در فیلم و یا توسط نفوذ در حفره‌های جاذب کنترل می‌شود که نفوذ در فیلم در اثر همزدن صورت می‌گیرد و وابسته به همزدن محلول می‌باشد و نفوذ در حفرات جاذب وابسته به قطر حفرات و اندازه مولکول‌های جذب شونده می‌باشد. اگر همزدن انجام گیرد، سرعت نفوذ در فیلم افزایش خواهد یافت، تا نقطه‌ای که نفوذ در حفرات جاذب مرحله تعیین‌کننده سرعت گردد. اگر محلول ساکن باشد لایه سطحی مایع اطراف ذره ضخیم خواهد بود و احتمالاً مرحله نفوذ در فیلم مرحله تعیین‌کننده سرعت خواهد بود براساس نظریه وبر^۱ عموماً نفوذ در تخلخل در سیستم‌های تماسی نوع

¹-Weber

ناپیوسته که اغتشاش زیادی در آن ایجاد می‌شود، مرحله تعیین‌کننده سرعت است. نفوذ در فیلم به احتمال بسیار زیاد مرحله تعیین‌کننده سرعت در سیستم‌های پیوسته است [۳۱].

۲-۲-۲-۲- اندازه ذره و مساحت سطح

دو خاصیت مهم جاذب، اندازه ذره و مساحت سطح می‌باشد. سرعت جذب سطحی به اندازه ذره جاذب وابسته می‌باشد، سرعت جذب سطحی با کاهش اندازه ذرات افزایش می‌یابد. از آنجایی که اندازه ذره جاذب در حالت پودری کوچکتر از حالت دانه‌ای می‌باشد سرعت جذب سطحی در حالت پودری بیشتر می‌باشد. ظرفیت جذب سطحی کل جاذب به مساحت سطح کل آن بستگی دارد. خصوصیات فیزیکی در انتخاب مواد جاذب بسیار مهم هستند. یکی از خصوصیات قابل توجه در انتخاب مواد به عنوان جاذب، مساحت سطح آنها است. مواد جاذبی که برای تصفیه مورد استفاده قرار می‌گیرند، دارای تخلخل زیاد هستند. بزرگی مساحت سطح یک ذره جاذب به ساختار تخلخل آن بستگی دارد. از خواص دیگر مساحت سطح که بر جذب سطحی اثر می‌گذارد، توزیع اندازه قطر ذرات می‌باشد. مولکول‌های بزرگتر جذب شونده فقط می‌توانند در قطرهای بزرگتر خلل و فرج‌ها، جذب گردند. دو ذره جاذب با توزیع اندازه ذرات متفاوت دارای جذب‌های متفاوتی هستند. مساحت سطح ذره به قطر ذره جاذب بستگی دارد. قطر ذره جاذب بر سرعت جذب مؤثر است [۳۴].

۲-۲-۲-۳- حلالیت ماده جذب شونده

در پدیده جذب سطحی باید یک مولکول از غشاء یا لایه حلال جدا شده و به سطح جاذب متصل شود. اگر تمایل ماندن ترکیبات محلول در حلال زیاد باشد سرعت واجذب آنها افزایش می‌یابد و در نتیجه جذب آنها نسبت به ترکیبات غیرمحلول سخت‌تر است. به طور کلی بین مقدار ماده جذب سطحی شده و انحلال پذیری آن در حلال یک رابطه معکوس وجود دارد که این رابطه همان قانون لاندلیوس^۱ است. وبر و

^۱-Lundelius

موریس^۱ نشان دادند که ترکیبات بزرگتر یک خانواده شیمیایی خیلی سریعتر از مولکول‌های کوچک یک خانواده دیگر جذب می‌شوند [۱۷،۲۷،۳۱].

۲-۲-۴- اندازه مولکول‌های جذب شونده

در پدیده جذب سطحی باید مولکول‌ها وارد منافذ جذب شوند، بنابراین اندازه مولکول‌های جذب شونده فاکتوری مهم می‌باشد. اگر اندازه مولکولی به اندازه تخلخل‌های جاذب نزدیک باشد نیروهای جاذبه بین جاذب و مولکول جذب شده زیاد است. توزیع حفره‌ها مقیاسی از درصد فضای یک ذره اشغال شده توسط میکروپورها (قطر تخلخل $> 2 \text{ A}^\circ$)، مزوپورها (قطر ذرات $< 20 \text{ A}^\circ$ و $> 500 \text{ A}^\circ$) و ماکروپورها (قطر ذرات $< 500 \text{ A}^\circ$) می‌باشد. یک مولکول نمی‌تواند در تخلخلی کوچکتر از قطر مینیمم داده شده رسوخ نماید (بسته به اندازه مولکول). این فرآیند مولکول‌های بزرگتر را غربال کرده و مولکول‌های کوچکتر اجازه می‌یابند تا روی ذره جاذب رسوخ نموده و یا وارد حفرات با قطر کوچکتر گردند [۱۷].

۲-۲-۵- pH

اگر جذب شونده یونی یا مولکولی خنثی دارای دو قطبی باشد، pH عاملی تاثیر گذار در جذب سطحی می‌باشد. در واقع از آنجایی که یون‌های H^+ و OH^- به شدت جذب سطحی می‌شوند بنابراین می‌توانند بار سطحی جاذب را تغییر دهند. در اثر کاهش pH سطح جاذب مثبت می‌شود و جذب ذرات دارای بار منفی افزایش می‌یابد و در اثر افزایش pH سطح جاذب منفی می‌شود و جذب ذرات دارای بار مثبت افزایش می‌یابد. pH بهینه برای هر یک از فرآیندهای جذب سطحی باید توسط تست‌های آزمایشگاهی اندازه‌گیری شود [۳۵].

¹ -Morris

۲-۲-۲-۶- دما

دما با توجه به اینکه فرآیند جذب سطحی گرماگیر باشد یا گرماده بر سرعت جذب سطحی مؤثر می‌باشد. در صورت گرماگیر بودن، افزایش دما، باعث افزایش سرعت جذب سطحی و در صورت گرماده بودن باعث کاهش سرعت جذب سطحی می‌شود.

۲-۲-۲-۷- قطبیت

قطبیت توسط نیروهای فیزیکی و شیمیایی مانند برهمکنش‌های دوقطبی- دوقطبی، برهمکنش‌های پراکندگی لاندن و پیوند هیدروژنی تحت تأثیر قرار می‌گیرد. کربن فعال بدلیل غیرقطبی بودن جاذبی مناسب برای ترکیبات غیرقطبی می‌باشد. قطبیت یکی از فاکتورهای مهم در جاذب‌های رزینی می‌باشد.

۲-۲-۲-۸- بار

در صورت باردار بودن جاذب و جذب شونده، نیروی الکترواستاتیکی می‌تواند باعث افزایش جذب سطحی و افزایش ظرفیت جذب جاذب شود.

۲-۲-۲-۹- مقدار مصرفی جاذب

تعداد جایگاه‌های جذب قابل دسترسی با افزایش مقدار جاذب افزایش می‌یابد، لذا کارایی جذب افزایش خواهد یافت اما ظرفیت جذب (چگالی جذب)، مقدار جذب شده به ازای واحد جرم جاذب کاهش می‌یابد. کاهش چگالی جذب نیز در اثر اشباع نشدن جایگاه‌ها در واکنش‌های جذبی است [۳۶].

۲-۲-۳- ایزوترم جذب سطحی^۱

جذب سطحی یک ترکیب بر روی جاذب را می‌توان از طریق روابط ریاضی توسط یک ایزوترم جذب شرح داد. مقدار ماده جذب شونده که می‌تواند بر روی یک جاذب ویژه جذب شود، تابع غلظت ماده جذب شونده و دماست. ایزوترم‌ها مقیاسی از ظرفیت یک جاذب به عنوان تابعی از غلظت ماده جذب شونده در پساب هستند. در یک سیستم دو جزئی شامل جاذب و حل شده، یک نمودار غلظت حل شده روی فاز جامد در برابر تابع غلظت حل شده در محلول در حالت تعادل یک ایزوترم جذب سطحی را بیان می‌کند. در یک سیستم مایع-جامد، جذب سطحی نتیجه جداسازی حل شده از محلول بر روی سطح جامد است تا اینکه حل شده باقیمانده در محلول با حل شده روی سطح جامد به تعادل دینامیکی برسد. در حالت تعادل یک محدودیت در توزیع حل شده بین فازهای مایع و جامد وجود دارد که می‌تواند توسط تعدادی از ایزوترم‌ها توضیح داده شود [۳۷].

۲-۲-۳-۱- طبقه بندی ایزوترم‌های جذب

برای ایزوترم‌های جذب، گیلز^۲ و همکاران مدل‌های عمومی ارائه کردند که چهار مورد از آنها مهمتر بوده و به شرح زیر هستند:

۲-۲-۳-۱-۱- ایزوترم C

با استفاده از این مدل خطی که از نقطه صفر شروع می‌شود، می‌توان نشان داد که نسبت غلظت ترکیب باقی مانده در محلول و جذب شده بر سطح جاذب جامد در هر غلظتی یکسان است (شکل ۲-۱(a)). این نسبت معمولاً ضریب توزیع یا ضریب تقسیم نامیده می‌شود. برای تخمین غلظت‌های بسیار جزئی و مقادیر کم آلاینده‌ها معمولاً از ایزوترم C استفاده می‌شود. اگر جاذب دارای جایگاه‌های محدودی

¹ -Adsorption Isotherm

² -Giles

باشد، ایزوترم به دلیل اشباع شدگی به صورت غیر خطی خواهد بود و این می‌تواند به خطا در محاسبات منجر شود.

۲-۲-۳-۱-۲- ایزوترم L

با افزایش غلظت حل شونده، نسبت میان غلظت ترکیب باقیمانده در محلول و جذب شده در سطح جامد کاهش می‌یابد و موجب اشباع شدگی تدریجی جاذب می‌شود و منحنی ایزوترم را بوجود می‌آورد (شکل ۲- (b) ۱). منحنی ایزوترم L معمولاً به صورت ترازه صاف که نشانگر محدود بودن ظرفیت جذب جاذب است یا منحنی بدون ترازه که نشانگر محدود نبودن ظرفیت جذب است، می‌باشد.

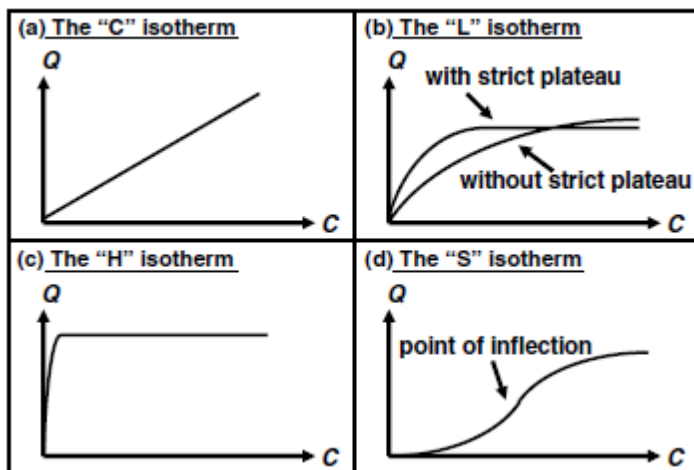
۲-۲-۳-۱-۳- ایزوترم H

ایزوترم H نوع خاصی از ایزوترم L است که در آن شیب اولیه بسیار بالاست (شکل ۲- (c) ۱). از آنجایی که در این مورد ترکیب، تمایل زیادی به سطح جاذب نشان می‌دهد و شیب اولیه آن نامحدود است به راحتی از انواع دیگر متمایز می‌شود.

۲-۲-۳-۱-۴- ایزوترم S

دو مکانسیم مقابل هم منجر به ایجاد این نوع ایزوترم می‌شود (شکل ۲- (d) ۱). مثلاً ترکیبات آلی غیر قطبی تمایل کمی به سطح رسی نشان می‌دهند اما اگر سطح رسی قبلاً توسط این ترکیبات پوشیده شود سایر مولکول‌های آلی به آسانی روی سطح آن جذب می‌شوند. این پدیده جذب مشارکتی^۱ خوانده می‌شود [۳۸].

¹-Cooperative Adsorption



شکل (۱-۲): چهار نوع مهم ایزوترم‌های تعادلی [۳۸]

۲-۲-۳-۲- معادلات ایزوترم جذب

۲-۲-۳-۱- ایزوترم لانگمویر^۱

ایزوترم جذب لانگمویر یکی از ایزوترم‌های جذب است که توسط ایروین لانگمویر در سال ۱۹۱۶

توسعه یافته است [۳۸].

این مدل نسبتاً ساده است و بر اساس فرضیات زیر استوار است:

- جذب بر روی سطوحی با انرژی یکنواخت انجام می‌شود؛
- هیچ بر همکنشی بین مولکول‌های جذب شونده صورت نمی‌گیرد؛
- همه جذب سطحی از طریق یک مکانیسم یکسان صورت می‌گیرد؛
- جذب فقط به صورت تک لایه می‌باشد؛

مدل جذب لانگمویر را می‌توان به فرم زیر بیان نمود:

$$q_{eq} = \frac{q_m k_L C_{eq}}{1 + k_L C_{eq}} \quad (1-2)$$

¹ -Langmuire Isotherm

که جاذب دارای سطح غیر یکنواختی است که از سطوح مختلفی از سایت‌های جذب تشکیل شده است، مقدار حل شده جذب سطحی شده به طور نامحدود با افزایش غلظت زیاد می‌شود. مدل جذب سطحی فروندلیچ را به فرم زیر بیان می‌کنند [۳۸]:

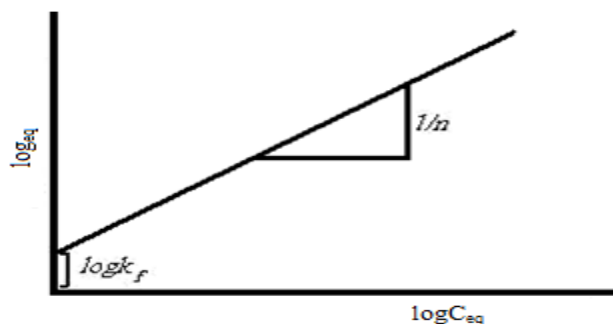
$$q_{eq} = k_F C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (۳-۲)$$

در این معادله:

q_{eq} ، ظرفیت جذب تعادلی روی جاذب (mg/g)، k_F ، ثابت فروندلیچ (mg/g)، $\frac{1}{n}$ ، شدت جذب سطحی که گاهی با β نشان می‌دهند، C_{eq} ، غلظت تعادلی در محلول (mg/L)، می‌باشند. با لگاریتم گرفتن از معادله (۳-۲) به فرم خطی معادله (۴-۲) تبدیل می‌شود.

$$\log q_{eq} = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad (۴-۲)$$

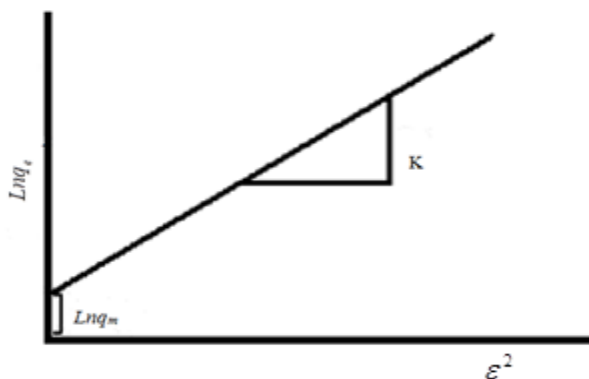
بنابراین نمودار $\log q_{eq}$ در برابر $\log C_{eq}$ یک خط راست خواهد بود که شیب آن معادل با $\frac{1}{n}$ و عرض از مبدا آن معادل با $\log k_F$ می‌باشد، که در شکل (۳-۲) نشان داده شده است.



شکل ۳-۲: نمودار خطی مقادیر آزمایشگاهی برای ایزوترم فروندلیچ

در اینجا R بر حسب (kJ/mol.K) ثابت عمومی گازها، T دمای کلویین و C_{eq} 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 در شکل (۴-۲) این نمودار نشان داده شده است. و طبق رابطه (۷-۲) می‌توان اطلاعاتی در مورد انرژی جذب سطحی بدست آورد.

$$E = (-2k) \frac{1}{2} \quad (7-2)$$



شکل ۴-۲: نمودار خطی مقادیر آزمایشگاهی برای ایزوترم دابینین - رادشکوچ

۴-۲-۲- سینتیک جذب سطحی^۱

سینتیک شیمیایی مسیره‌های واکنش در طول زمان‌های رسیدن به تعادل را توضیح می‌دهد، در حالی که تعادل شیمیایی درباره مسیره‌ها و سرعت‌های واکنش اطلاعاتی نمی‌دهد. سینتیک جذب سطحی ارتباط زیادی با ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی جاذب، ذرات ماده جذب شده و همچنین تأثیر مکانیسم جذب سطحی را نشان می‌دهد. برای بررسی مکانیسم فرآیند جذب سطحی، از قبیل واکنش شیمیایی، کنترل نفوذ (پخش شدن) و انتقال جرم، چند مدل سینتیکی، در شرایط آزمایشگاهی متفاوت مورد استفاده قرار می‌گیرد [۴۱].

¹ - Kinetic Adsorption

۲-۲-۴-۱- معادله شبه مرتبه اول^۱:

لاگرگین^۲ در سال ۱۸۹۸ معادله سرعت شبه مرتبه اول برای توصیف سینتیک جذب سطحی بین فاز جامد- مایع را ارائه کرد. معادله شبه مرتبه اول لاگرگین با رابطه (۸-۲) تعیین می‌شود:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_{eq} - q_t) \quad (8-2)$$

در اینجا q_t و q_e به ترتیب مقادیر ماده جذب شده در زمان t و تعادل (بر حسب میلی گرم ماده جذب شده بر گرم ماده جاذب mg/g) و k_1 ثابت سرعت مرتبه اول مجازی بر حسب (min^{-1}) برای فرآیند جذب سطحی است. بعد از انتگرال گیری از رابطه (۸-۲) و بکار بردن شرایط مرزی $q_t = 0$ و $t = 0$ تا $q_t = q_t$ داریم:

$$\ln \frac{q_e}{q_e - q_t} = k_1 t \quad (9-2)$$

رابطه (۹-۲) را می‌توان نوآرایی کرد که شکل خطی زیر بدست می‌آید.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (10-2)$$

در سال‌های اخیر به طور گسترده‌ای برای توصیف سینتیک جذب سطحی از این معادله استفاده شده است [۴۱].

۲-۲-۴-۲- معادله شبه مرتبه دوم^۳:

معادله سرعت سینتیک جذب سطحی شیمیایی شبه مرتبه دوم با رابطه (۱۱-۲) بیان می‌شود.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (11-2)$$

¹ -Pseudo-first-order equation

² - Lagergren

³ - Pseudo-second-order equation

در اینجا q_t و q_e به ترتیب مقادیر ماده جذب شده در زمان t و تعادل (برحسب میلی گرم ماده جذب شده بر گرم ماده جاذب mg/g) و k_2 ثابت سرعت معادله شبه مرتبه دوم بر حسب $(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$ می‌باشد [۴۱].

با انتگرال گیری از رابطه (۲-۱۱) و بکاربردن شرایط مرزی $t=0$ و $t=t$ و $q_t=0$ تا $q_t=q_t$ فرم خطی معادله شبه مرتبه دوم بدست می‌آید:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_{eq}} \right) t \quad (۲-۱۲)$$

۲-۴-۳- معادله الویچ^۱

زلدویچ^۲ در سال ۱۹۳۸ برای توصیف سینتیک جذب شیمیایی مونو اکسید کربن روی منیزیم دی اکسید، یک معادله سینتیکی ارائه کرد [۴۲، ۴۱] که به صورت زیر بیان می‌شود:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (۲-۱۳)$$

در این رابطه:

q_t ، مقدار ماده جذب شده بر روی جاذب در مدت زمان t برحسب (mg/g) ، β ، ثابت واجذب (g/mg)

α ، سرعت جذب اولیه برحسب $(\text{mg/g}\cdot\text{min})$ می‌باشد.

اگرچه این معادله ابتدا برای بررسی سینتیک جذب سطحی گازها بکار برده شده است اما در سال‌های اخیر از این معادله برای توصیف سینتیک جذب سطحی رنگدانه‌ها و فلزات از فاز مایع نیز استفاده شده است.

¹-Elovich's equation

²-Zeldowitsch

۲-۲-۴- نفوذ درون ذره ای^۱

سینتیک نفوذ ترکیبات به حفرات جاذب توسط معادله وبر و موریس ارائه شده است. معادله به صورت زیر بیان می‌شود [۴۱].

$$q_t = k_d t^{\frac{1}{2}} + c \quad (14-2)$$

به طوریکه k_d ثابت ضریب نفوذ به داخل حفره‌های جاذب بر حسب $(\text{mg.g}^{-1}\text{min}^{-1})$ ، C بر حسب (mg/g) پارامتری مرتبط به تاثیر لایه مرزی می‌باشد. بنابراین هر چقدر C بیشتر باشد اثر لایه مرزی در سرعت واکنش بیشتر است. اگر تطبیق داده‌ها با استفاده از این معادله تنها یک خط صاف بدهد بنابراین فرآیند جذب سطحی، تنها توسط نفوذ به درون حفره‌ها کنترل می‌شود. اگر تطبیق داده‌ها توسط این معادله دارای چند شیب شود در این صورت، ۲ تا ۳ مرحله فرآیند جذب سطحی را کنترل می‌کنند. 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 کمترش مرحله کنترل کننده سرعت می‌باشد.

۲-۲-۵- پارامترهای ترمودینامیکی جذب سطحی

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

$$\Delta G = -RT \ln K_{ad} \quad (15-2)$$

که در این رابطه:

K_{ad} = ثابت تعادلی جذب سطحی، T ، دمای مطلق بر حسب (K) ، R ، ثابت عمومی گازها می‌باشد.

^۱ -The intraparticle diffusion model

ارتباط بین K_{ad} و پارامترهای ترمودینامیک ΔH و ΔS توسط معادله وانت هوف بیان می‌شود:

$$\ln K_{ad} = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (۱۶-۲)$$

مقدار مثبت ΔH بیانگر طبیعت گرماگیر فرآیند جذب سطحی و مقدار منفی آن طبیعت گرمزای فرآیند را نشان می‌دهد. مقدار منفی ΔG بیانگر خودبخودی بودن فرآیند جذب سطحی و مقدار مثبت ΔS افزایش بی‌نظمی را در رویارویی دو فاز جامد-محلول در طول فرآیند جذب سطحی نشان می‌دهد [۴۲].

در این پروژه تمام مدل‌های سینتیکی و ایزوترم‌های ذکر شده و همچنین پارامترهای ترمودینامیکی بررسی شده است.

۲-۳- مروری بر جاذب‌های بکار رفته در فرآیند جذب سطحی پساب‌های رنگی

در سال‌های اخیر به دلیل اهمیت حذف رنگ از پساب صنایع با استفاده از فرآیند جذب سطحی، کارایی جاذب‌های زیادی مورد مطالعه قرار گرفته است. که تعدادی از این مطالعات در ادامه مرور می‌شود. محمد نعیم آشیق^۱ و همکارانش از آلومینا بعنوان جاذب جهت جذب سطحی رنگدانه آبی متیلن از محلول‌های آبی استفاده کرده‌اند. سینتیک و ترمودینامیک جذب سطحی رنگزا روی جاذب مطالعه و نتایج نشان داده است که فرآیند جذب سطحی از سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند. پارامترهای ترمودینامیکی نیز نشان می‌دهد که فرآیند جذب سطحی به صورت خود به خودی و گرماده می‌باشد [۴۳]. لیو ژوانیان^۲ و همکارانش، جذب سطحی متیل اورانژ را روی زغال سنگ اصلاح شده مورد بررسی قرار دادند. آنها اثر پارامترهای مختلف مانند دما، مقدار جاذب و غلظت اولیه رنگزا را بر جذب سطحی متیل اورانژ مورد مطالعه قرار دادند. نتایج نشان داده است که میزان جذب سطحی با افزایش غلظت اولیه

¹ - Muhammad Naeem Ashiq

² - Liu Zhuannian

رنگزا کاهش و با افزایش مقدار جاذب و دما میزان جذب سطحی افزایش می‌یابد. سینتیک فرآیند جذب سطحی از مدل سینتیکی درجه دوم تبعیت می‌کند. نتایج نشان داده است که داده‌های تجربی با مدل‌های ایزوترمی لانگمویر و فروندلیچ مطابقت دارد. پارامترهای ترمودینامیکی نیز نشان داد که فرآیند جذب سطحی خود به خودی و گرماده می‌باشد [۴۴].

دی شوای سان^۱ و همکارانش، جذب سطحی رنگدانه‌های آنیونی از محیط آبی را توسط خاکستر مورد بررسی قرار دادند. رنگدانه‌های آنیونی بررسی شده شامل ۲ نوع رنگدانه واکنش پذیر^۲ (قرمز^۳ و آبی^۴ ۱۷۱) و ۲ نوع رنگدانه اسیدی (اسید سیاه^۵ و اسید آبی^۶ ۱۹۱) بودند. نتایج نشان داد که حذف این ۴ نوع رنگدانه توسط خاکستر به شدت به pH وابسته است. بطوریکه ماکزیمم ظرفیت جذب برای رنگدانه‌های واکنش‌پذیر در pH برابر با ۷/۵ تا ۸/۵ و برای رنگدانه‌های اسیدی در pH برابر با ۵ تا ۶ بدست آمد. بعد از گذشت ۶۰ دقیقه فرآیند جذب سطحی به تعادل می‌رسد. نتایج نشان داد که سینتیک مربوط به فرآیند جذب سطحی برای هر ۴ نوع رنگدانه از سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند و رنگدانه‌های اسیدی از ایزوترم فروندلیچ و رنگدانه‌های واکنش‌پذیر از ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌کنند [۴۵].

دولتی ارده‌جانی و همکاران، کاربرد پوست بادام را بعنوان جاذب، جهت جذب سطحی رنگدانه قرمز مستقیم^۷ ۸۰ مورد بررسی قرار داده‌اند. اثر پارامترهای pH، غلظت اولیه رنگزا و نوع پوسته (درونی، بیرونی و مخلوطی از هر دو) را بررسی کردند و مشخص شد که pH اثر چندانی ندارد، تاثیر غلظت رنگزا در محدوده ۵۰ تا ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر بررسی شد که نتایج نشان داد با افزایش غلظت رنگزا راندمان حذف کاهش می‌یابد و هنگامیکه پوسته مخلوطی از قسمت بیرونی و درونی بود نتیجه بهتری جهت حذف رنگزا

¹ - Deshuai Sun

² - Reactive

³ - Red

⁴ - Blue

⁵ - Acid Black

⁶ - Acid Blue

⁷ - Direct Red

حاصل شد. ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و BET مورد بررسی قرار گرفتند که مشخص شد جذب سطحی رنگدانه قرمز مستقیم ۸۰ از ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌کند [۲۴].

تاپان کومار ساها^۱ و همکارانش، جذب سطحی متیل اورانژ از محیط آبی را روی چیتوسان مورد بررسی قرار داده‌اند. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت رنگزا ظرفیت جذب افزایش و با افزایش pH ظرفیت جذب کاهش می‌یابد. پارامترهای ترمودینامیکی مانند انرژی آزاد گیبس، آنتروپی و آنتالپی مورد بحث قرار گرفته است [۴۶].

لین ژانگ^۲ و همکارانش، جذب سطحی رنگدانه‌های بازی (جوهر قرمز^۳ و سبز درخشان^۴) توسط ذرات زغال سنگ اصلاح شده مورد بررسی قرار دادند. جهت اصلاح کردن زغال سنگ خام ابتدا زغال سنگ را با اسید سولفوریک و سپس با پلی وینیل الکل و فرمالدهید مخلوط کردند. مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره‌ای مورد بررسی قرار گرفت که نتایج نشان داد فرآیند جذب سطحی از سینتیک نفوذ درون ذره‌ای تبعیت می‌کند [۴۷].

آرامی و همکارانش، از پوسته تخم مرغ و پوست پرتقال به ترتیب برای حذف برخی رنگزا نساجی (قرمز مستقیم ۸۰ و اسید آبی ۲۵) و رنگزاهای اسیدی و مستقیم (قرمز مستقیم ۸۰ و قرمز ۲۳) استفاده کردند. آنها اثر پارامترهای مختلف مانند غلظت اولیه رنگزا، pH، دما، جرم جاذب، زمان تماس، اندازه جاذب و سرعت همزدن را به صورت ناپیوسته مطالعه کردند. نتایج نشان داد که بیشترین مقدار جذب سطحی در مورد پوسته تخم مرغ در pH=۱۲ برابر با ۸۱/۸٪ می‌باشد. فرآیند جذب سطحی رنگزاهای مذکور بر روی پوسته تخم مرغ از ایزوترم ردلیچ-پترسون تبعیت می‌کند. در بررسی فرآیند جذب سطحی

¹ - Tapan Kumar Saha

² - Linzhang Yang

³ - Magenta

⁴ - Brilliant Green

دو رنگزای مذکور بر پوست پرتقال، مشخص شد که مدل لانگمویر تطابق بیشتری با داده‌های تجربی دارد [۴۸،۴۹].

سعادتجو و همکاران، حذف رنگزای قرمز بازی ۴۶ را بر روی تکه‌های سخت شده سیمان پرتلند بررسی کردند. آنها دریافتند میزان حذف رنگ با افزایش میزان جاذب مصرفی، دما، زمان تماس، pH و کاهش اندازه ذرات افزایش یافته و به بیش از ۸۰٪ می‌رسد. بررسی ایزوترم‌های تعادلی نشان داده است که نتایج تجربی حاصل با ایزوترم تمکین^۱ و فروندلیچ مطابقت دارد [۵۰].

برای فرآیند جذب سطحی از جاذب‌های پلیمری نیز استفاده شده است که در ادامه به تعدادی از این پلیمرها اشاره می‌شود. چادوری^۲ و همکارانش از پلی آنیلین که به صورت شیمیایی سنتز گردید بعنوان یک پلیمر رسانا جهت حذف رنگدانه‌های آلی متیلن آبی^۳ و پروژن قرمز^۴ استفاده کردند. سطح پلی آنیلین رسانا بار دار است و می‌تواند بعنوان پلیمر اسیدی یا بازی عمل کند. پلی آنیلین هنگام حذف رنگدانه کاتیونی متیلن آبی بعنوان باز و هنگام حذف رنگدانه آنیونی پروژن قرمز بعنوان اسید عمل می‌کند، جاذبه الکتروستاتیکی باعث برهمکنش پلی آنیلین با رنگدانه‌ها و حذف آنها می‌شود [۵۱].

کرینی^۵ جذب سطحی رنگدانه‌های مختلفی را روی پلیمر بتا-سیکلو دکسترن^۶ بررسی کرده است. نتایج نشان داد که این پلیمر ظرفیت جذب مناسبی دارد. مکانیسم جذب سطحی به صورت جذب سطحی فیزیکی و ایجاد پیوند هیدروژنی بود [۵۲].

ریتا د هو داپکار^۷ و همکارانش، از جاذب پلیمری جدید جالشاکتی^۱ برای حذف رنگدانه‌های بازی از محیط آبی استفاده کردند. رنگدانه‌های بازی شامل سافرانین^۲، متیلن آبی و کریستال بنفش^۳ بودند. نتایج

¹-Tamkin

²- Chowdhury

³- Methylene blue

⁴- Procion red

⁵-Crini

⁶-Beta-Cyclodextrin

⁷-Rita Dhodapkar

نشان داد که برای غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر میزان حذف سافرانین ۹۳٪، متیلن آبی ۹۸٪ و کریستال بنفش ۸۴٪ می‌باشد. pH بهینه در ۶/۰ بدست آمد و اندازه کوچکتر پلیمر نتیجه بهتری جهت جذب سطحی نشان داد [۵۳].

لانگ چاوا^۴ و همکارانش، از پلی آنیلین بعنوان یک جاذب پلیمری جدید جهت جذب سطحی رنگدانه از محیط آبی استفاده کرده‌اند. ساختار و مورفولوژی پلی آنیلین به وسیله تکنیک‌های FT-IR، X-ray SEM و TEM مورد بررسی قرار گرفت. سینتیک و ایزوترم جذب سطحی نیز مورد بررسی قرار گرفت که نتایج نشان داد فرآیند جذب سطحی از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم و ایزوترم فروندلیچ تبعیت می‌کند [۵۴].

ج. راه‌چمنی و همکارانش، جذب سطحی متیل بنفش^۵ را توسط پلی اکریل آمید مورد بررسی قرار دادند. شرایط بهینه شامل مدت زمان تماس، pH، دما و غلظت جاذب مورد بررسی قرار گرفت. ماکزیم ظرفیت جذب برابر با ۱۱۳۶ میلی گرم بر گرم بدست آمد. با افزایش دما میزان جذب سطحی افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده گرماگیر بودن فرآیند جذب سطحی می‌باشد. نتایج نشان داد که فرآیند جذب سطحی از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند. پارامترهای ترمودینامیکی شامل انرژی آزاد گیبس، آنتروپی و آنتالپی محاسبه گردید [۵۵].

در این پروژه از پلی وینیل کلراید بعد از انجام واکنش‌های شیمیایی بعنوان جاذب، جهت جذب سطحی متیل اورانژ استفاده شده است. تاکنون از پلی وینیل کلراید در رنگبری پساب کارخانجات کاغذ سازی و تفاله‌گیری استفاده شده‌است، که دارای ظرفیت جذب پایینی می‌باشد [۵۶].

¹ -Jalshakti

² - Safranin

³ -Crystal violet

⁴ -Long Chao

⁵ - Methyl violet

فصل سوم

بخش تجربی

از آنجایی که ارائه روش مناسب و آسان جهت حذف رنگزاهای آلی از جمله متیل اورانژ از پساب صنایع امری بسیار مهم است، در این پروژه از پلی وینیل کلراید (PVC) که کمپلکس آهن (III) روی آن تثبیت شده است ($\text{PVC} - [\text{Fe}(\text{EN})(\text{Sali})]$) بعنوان جاذب، برای فرآیند جذب سطحی متیل اورانژ استفاده شده است.

۳-۱- مواد شیمیایی مورد نیاز

کلیه مواد مورد استفاده در این پروژه دارای خلوص تجزیه‌ای بوده که این مواد با فرمول شیمیایی و نام شرکت سازنده آن‌ها در جدول (۳-۱) آورده شده است.

جدول (۳-۱): مواد شیمیایی مورد استفاده

فرمول	شرکت سازنده	ماده
$(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl})_n$	فلوکا ^۱	پلی وینیل کلراید
$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$	مرک ^۲	اتیلن دی آمین
$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	فلوکا	سالیسیل آلدهید
$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_3\text{SNa}$	مرک	متیل اورانژ
NaOH	مرک	سدیم هیدروکسید
HCl	مرک	هیدروکلریک اسید
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	مرک	اتانول
C	مرک	کربن فعال
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	مرک	نیتрат آهن (III) ۹ آبه

¹ - Fluka

² - Merck

۲-۳- تهیه محلول‌های مورد استفاده

محلول مادر رنگزای متیل اورانژ با غلظت ۱۰۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر از حل کردن ۰/۲۵۰۰ گرم متیل اورانژ در بالن حجمی ۲۵۰/۰ میلی لیتری تهیه شد و سایر محلول‌های رقیق‌تر، روزانه از رقیق کردن محلول مادر تهیه شدند. محلول سود (جهت تنظیم pH) با غلظت ۰/۱۰ نرمال، از انحلال ۰/۴۰ گرم هیدروکسید سدیم در بالن ۱۰۰/۰ میلی لیتری و رقیق کردن آن تا خط نشانه تهیه شد. محلول ۰/۱۰ نرمال از هیدروکلریک اسید (جهت تنظیم pH) از رقیق کردن ۲/۵ میلی لیتر از اسید ۴/۰ نرمال در یک بالن حجمی ۱۰۰/۰ میلی لیتری تهیه شد.

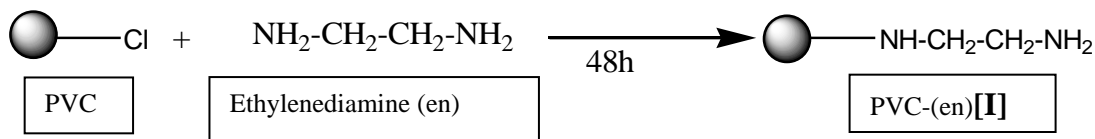
۳-۳- دستگاه‌ها و وسایل مورد نیاز

برای ثبت طیف‌های مرئی- ماوراء بنفش از یک اسپکتروفوتومتر مرئی- ماوراء بنفش شیمادزو مدل UV-160 با یک جفت سل ۱/۰ سانتی‌متری استفاده شد. برای اندازه‌گیری و تنظیم pH از یک دستگاه pH- متر مدل ۷۴۴ متر اهم مجهز به یک الکتروود مرکب شیشه- کالومل (۳/۰۰ مولار) استفاده شد. از زمان سنج جهت ثبت و تعیین زمان و از حمام آبی و دماسنج جهت تنظیم و تثبیت دما استفاده شد. از دستگاه سانتریفوژ ساخت شرکت بنیامین طب جهت جداسازی جاذب از محلول و از همزن مغناطیسی هایدولف مدل MR Hei_standard جهت همزدن محلول استفاده شد. برای گردش آب در اطراف شیشه دو جداره جهت تنظیم دما از پمپ کولر و از ترازوی دیجیتال جهت توزین نمونه‌ها استفاده شد. برای بررسی مورفولوژی سطح جاذب از دستگاه SEM مدل S-4160 و از دستگاه IR مدل ۴۷۰ شرکت شیمادزو جهت گرفتن طیف از نمونه‌ها و اثبات سنتز در هر مرحله استفاده شد. جهت تعیین اندازه مساحت جاذب از دستگاه BET و از دستگاه جذب اتمی شعله ای شیمادزو مدل AA-670 جهت تعیین درصد آهن موجود در جاذب استفاده شد. برای آنالیز عنصری از دستگاه Perkin-elmer مدل ۲۴۰۰ استفاده شد.

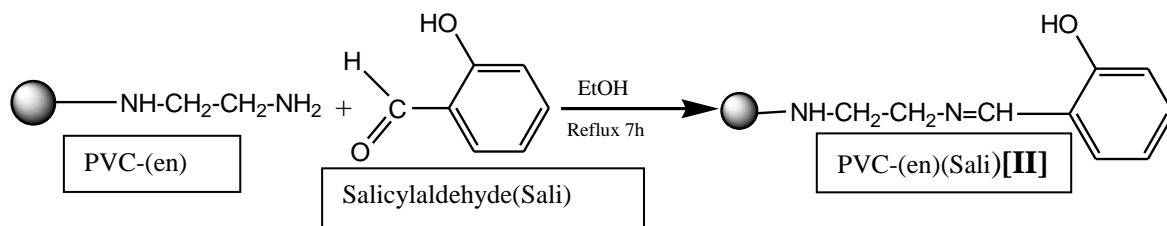
۴-۳- تهیه جاذب و مشخصه‌یابی آن

جاذب $PVC-[Fe(en)(Sali)]$ طی سه مرحله زیر سنتز گردید. که این مراحل عبارتند از:

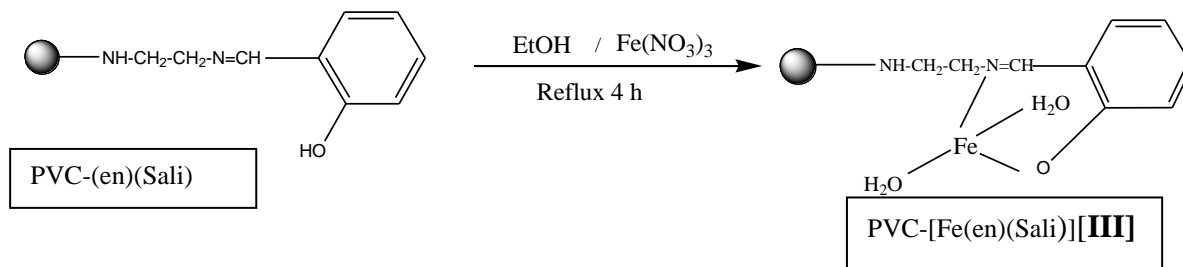
مرحله ۱: واکنش لیگاند اتیلن دی آمین (en) با پلی وینیل کلراید (PVC)



مرحله ۲: واکنش لیگاند اتیلن دی آمین (en) تثبیت شده بر روی PVC با سالیسیل آلدهید



مرحله ۳: تهیه کمپلکس آهن (III) با لیگاند باز شیف تثبیت شده بر روی PVC

۴-۳-۱- روش کار در تهیه $PVC-en[I]$

به یک بالن رفلاکس ۱۰۰ میلی‌لیتری، مقدار ۲/۰۰۰ گرم از PVC و ۸ میلی‌لیتر (۹۸ میلی‌مول)

اتیلن دی آمین اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد بوسیله همزن

مغناطیسی همزده شد. مخلوط واکنش صاف شده و چندین بار به ترتیب با آب، اتانول، دی اتیل اتر

شستشو داده شد و بعد در دمای اتاق خشک گردید.

۳-۴-۲- روش نشانیدن لیگاند باز شیف بر روی PVC-en

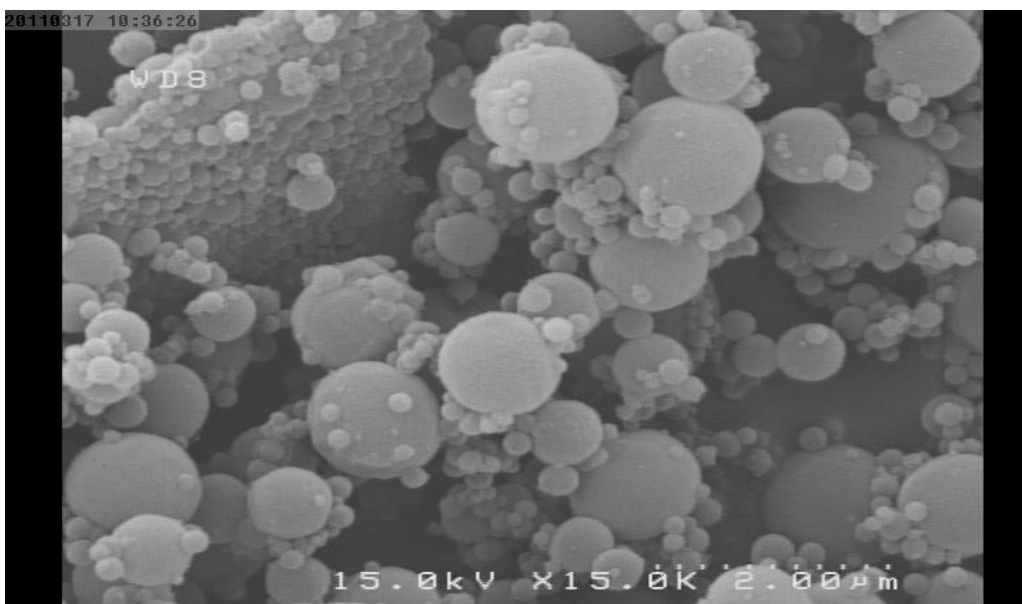
مقدار ۲/۰ گرم از PVC عامل دار شده با اتیلن دی آمین (I) به مدت ۲ ساعت در تماس با ۱۰ میلی لیتر حلال اتانول قرار گرفت. سپس به آن ۱۸/۰ mmol سالیسیل آلدهید اضافه گردید و به مدت ۷ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد رفلاکس شد. سپس مخلوط واکنش با کاغذ صافی صاف گردید. رسوب حاصل چندین بار با اتانول شستشو داده شد تا محلول زیر صافی شفاف گردد. سپس رسوب در جریان هوا خشک گردید.

۳-۴-۳- روش تهیه کمپلکس آهن (III) با لیگاند باز شیف تثبیت شده بر روی PVC

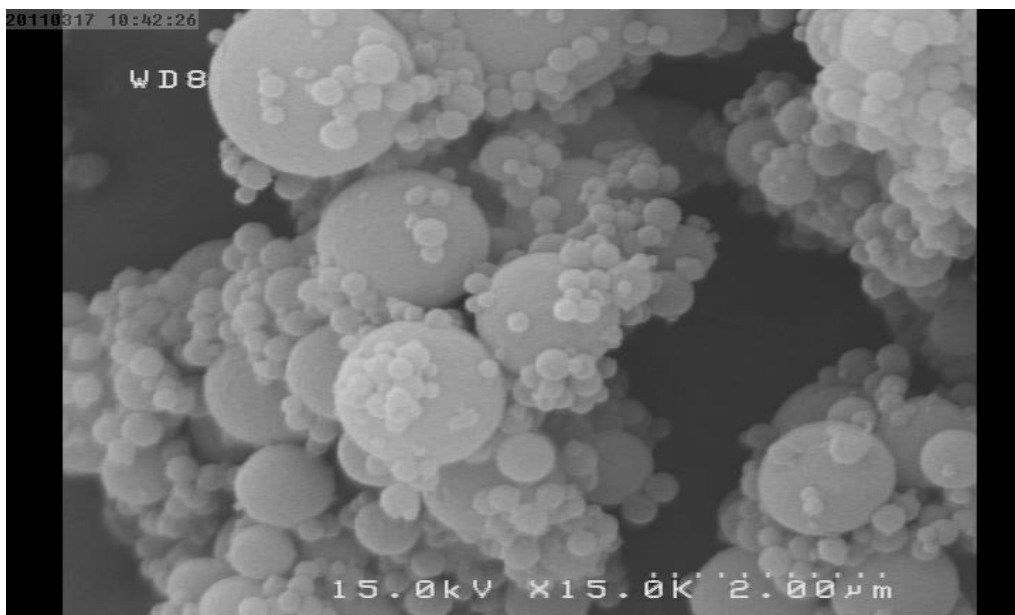
مقدار ۰/۴۰ گرم از لیگاند باز شیف تثبیت شده بر روی PVC (II) را با ۱۵ میلی لیتر حلال اتانول مخلوط کرده و سپس ۰/۳۵ گرم نیترات آهن (III) اضافه کرده به مدت ۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد رفلاکس گردید. سپس مخلوط واکنش با کاغذ صافی، صاف گردید. رسوب حاصل چندین بار با اتانول شستشو داده شد تا محلول زیر صافی شفاف گردد. سپس رسوب در جریان هوا خشک گردید.

۳-۴-۴- آنالیز SEM

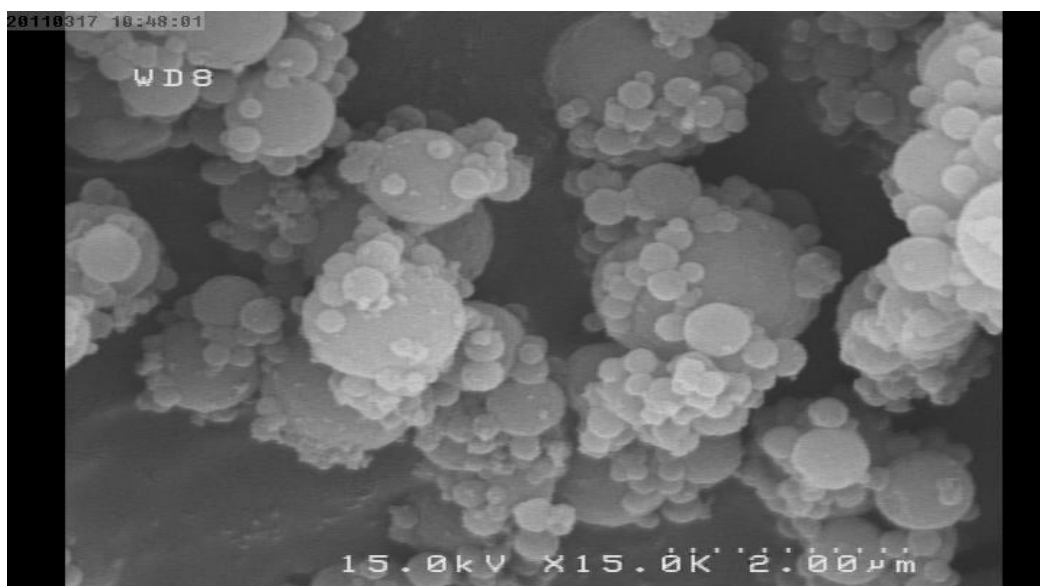
به منظور دنبال کردن تغییرات در مورفولوژی سطح PVC پس از انجام واکنش‌های متوالی جهت عامل دار شدن از SEM استفاده شد. تصاویر SEM از PVC، PVC-(en)(Sali) و PVC-[Fe(en)(Sali)] ثبت گردید که نتایج در شکل‌های (۳-۱) تا (۳-۳) نشان داده شده است.



شکل (۳-۱) : تصویر SEM پلی وینیل کلراید (PVC)



شکل (۳-۲): تصویر SEM از PVC-(en)(Sali)

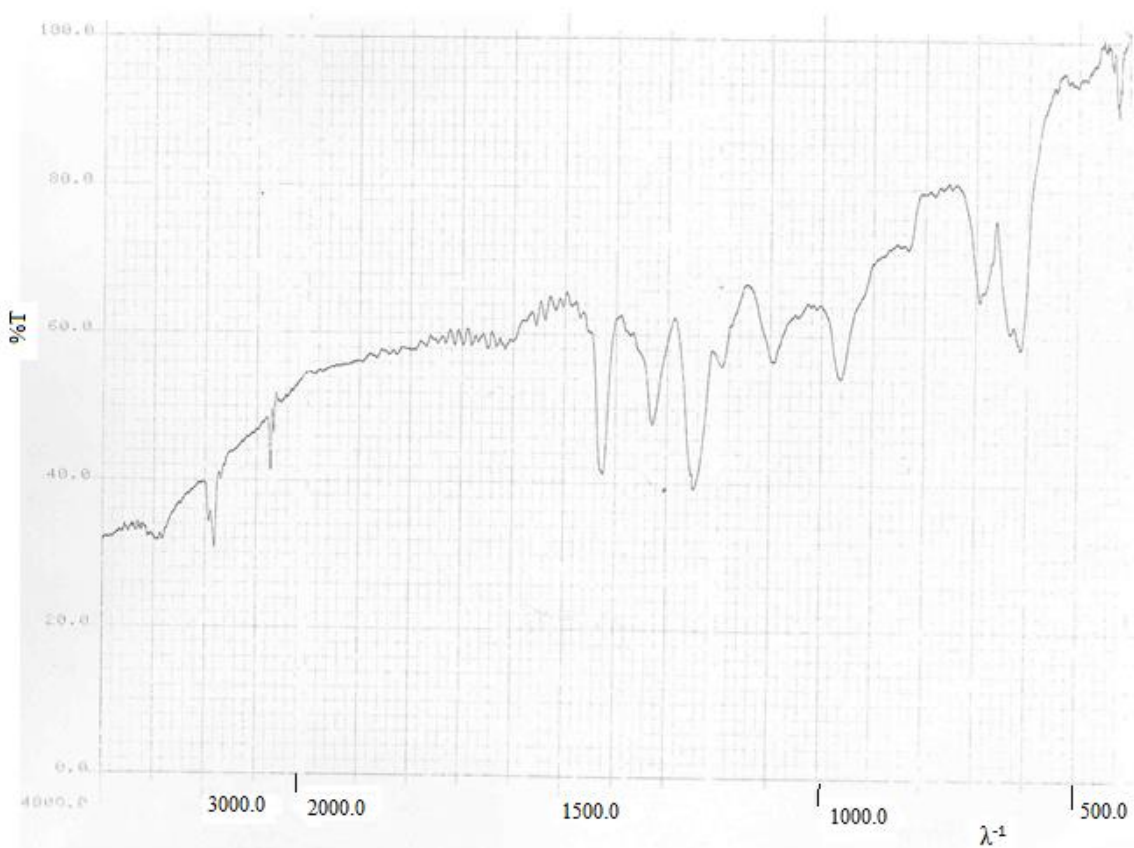


شکل (۳-۳): تصویر SEM از PVC-[Fe(en)(Sali)]

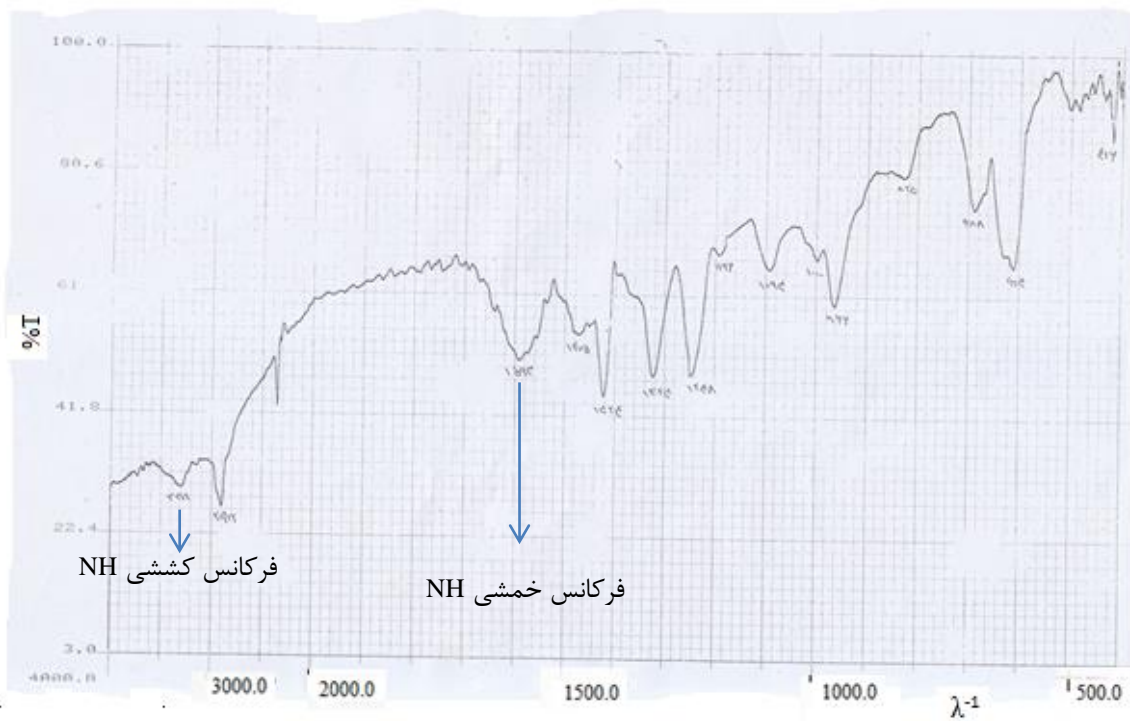
همانطور که در تصاویر مشاهده می‌شود، PVC-(en)(Sali) و PVC-[Fe(en)(Sali)] نسبت به PVC دارای ناهمواری‌های بیشتری می‌باشند که این افزایش ناهمواری می‌تواند تأییدی برای واکنش PVC با لیگاند باز شیف (en-Sali) و قرار گرفتن کمپلکس آهن(III) روی بستر PVC باشد.

۳-۴-۵- آنالیز IR

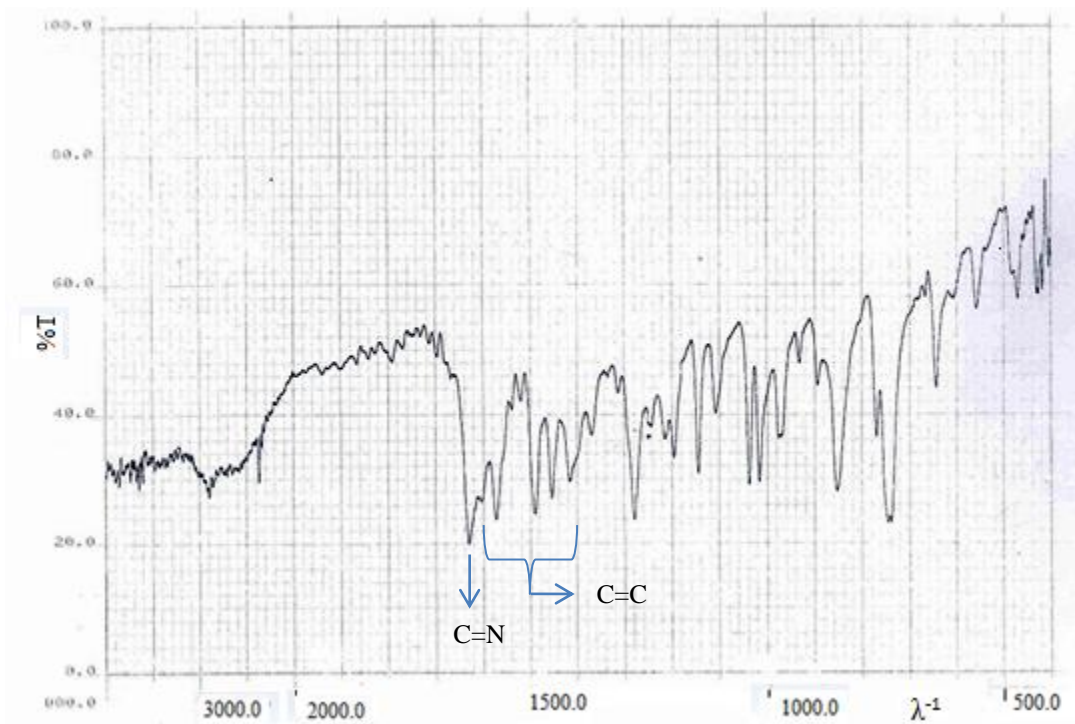
به منظور مورد تأیید قرار گرفتن اتیلن دی آمین و لیگاند باز شیف (en-Sali) روی بستر PVC و برهمکنش آهن (III) با این لیگاند و تشکیل کمپلکس آهن (III) روی بستر PVC از تکنیک IR استفاده شد. برای گرفتن طیف قرص KBr نمونه‌ها تهیه شد. طیف هر نمونه در محدوده 4000 cm^{-1} تا 400 cm^{-1} گرفته شد که طیف‌های مربوطه در شکل‌های (۳-۴) تا (۳-۷) نشان داده شده است.



شکل (۳-۴): طیف IR پلی وینیل کلراید (PVC)



شکل (۳-۵): طیف IR مربوط به (PVC-en)



شکل (۳-۶): طیف IR مربوط به (PVC-en)(Sali)



شکل (۳-۷): طیف IR مربوط به PVC-[Fe(en)(Sali)]

طیف IR پلی وینیل کلراید (شکل (۳-۴)) دارای یک نوار جذبی در ناحیه 600 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی C-Cl است. همچنین در این طیف نوارهایی در ناحیه 960 cm^{-1} و 1250 cm^{-1} مشاهده می‌شوند که مربوط به ارتعاش کششی C-C است. در طیف IR پلی وینیل کلراید عامل دار شده با اتیلن دی‌آمین (شکل (۳-۵))، نوار جدیدی در 3312 cm^{-1} مشاهده می‌شود که مربوط به ارتعاش کششی N-H اتیلن دی‌آمین است و دلیلی بر اتصال اتیلن دی‌آمین بر روی PVC می‌باشد. در ضمن در این طیف نوار 1000 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی N-H می‌باشد و به علاوه نوار جذبی ضعیف مشاهده شده در 1000 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C-N آمین است. در طیف IR لیگاند بازشیف تثبیت شده بر روی پلی وینیل کلراید (شکل (۳-۶))، یک باند جذبی در ناحیه 1635 cm^{-1} مربوط به پیوند ایمینی C=N مشاهده می‌شود و ارتعاشات ناحیه $1400-1600 \text{ cm}^{-1}$ نیز مربوط به ارتعاش کششی پیوند دوگانه C=C حلقه است. انتظار

می‌رود که نوار مربوط به گروه OH متصل به لیگاند نشسته بر روی بستر در ناحیه $3500-3200\text{ cm}^{-1}$ ظاهر شود. این نوار ناشی از وجود گروه OH در گیر پیوند هیدروژنی می‌باشد. اما با توجه به اینکه ظاهر شدن این نوار در طیف IR نیاز به درصد عبور بالای ۹۰ دارد، بنابراین در این طیف مشاهده نمی‌شود.

با اضافه کردن $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ به $\text{PVC}-(\text{en})(\text{Sali})$ در حلال اتانول، لیگاند تثبیت شده روی PVC با آهن تشکیل کمپلکس $[\text{Fe}(\text{en})(\text{Sali})]$ را می‌دهد. تشکیل کمپلکس باعث جا به جایی نوار جذبی مربوط به پیوند ایمینی $\text{C}=\text{N}$ به ناحیه طول موج‌های بلندتر می‌شود. که این جابجایی به علت برهمکنش آهن (III) با لیگاند باز شیف تثبیت شده بر روی PVC و تشکیل کمپلکس می‌باشد. همانطور که در طیف IR جاذب (شکل (۷-۳)) مشاهده می‌شود، باند جذبی پیوند ایمینی $\text{C}=\text{N}$ به اندازه 15cm^{-1} به سمت طول موج‌های بلندتر جا به جا شده است. که این امر موید تشکیل کمپلکس آهن (III) با لیگاند باز شیف موجود در سطح PVC است.

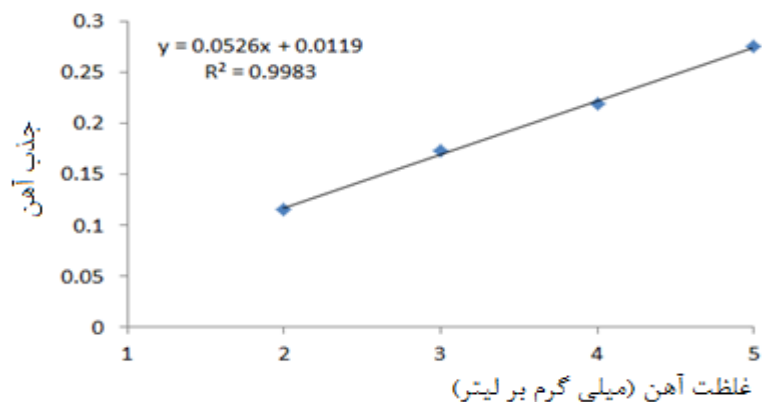
۳-۴-۶- آنالیز عنصری

۳-۴-۶-۱- تعیین درصد نیتروژن

براساس آنالیز عنصری، درصد نیتروژن قرار گرفته روی بستر PVC برابر با ۴/۴۸٪ بدست آمد که این درصد معادل با ۳/۲ میلی مول نیتروژن به ازاء یک گرم بستر می‌باشد. این نتیجه تائید دیگری است بر اینکه لیگاند باز شیف بر روی PVC قرار گرفته است.

۳-۴-۶-۲- تعیین درصد آهن موجود در جاذب (PVC-[Fe(en)(Sali)])

جهت تائید قرار گرفتن کمپلکس آهن (III) روی بستر PVC از تعیین درصد آهن در جاذب به روش جذب اتمی شعله استفاده شد. روش کار به این صورت بود که، ابتدا ۲۰/۰ میلی گرم از جاذب (PVC-[Fe(en)(Sali)]) به دقت توزین و به بشری که حاوی ۱۰ میلی لیتر اسید نیتریک ۴ نرمال بود منتقل گردید. بشر روی همزن قرار گرفت و به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد همزده شد، تا اینکه کمپلکس آهن و لیگاند تثبیت شده بر روی PVC شکسته شود. بعد از این مرحله، محلول داخل بشر صاف و به بالن ۲۵۰ میلی لیتری منتقل گردید و با آب مقطر به حجم رسید. جذب اتمی آهن به وسیله دستگاه جذب اتمی شعله‌ای، اندازه‌گیری شد. برای تعیین غلظت آهن و به دست آوردن درصد آهن موجود در جاذب، از نمودار کالیبراسیون حاصل از چهار محلول استاندارد آهن ($Fe(NO_3)_3$) با غلظت‌های ۴/۳، ۵/۰ و ۴/۳، ۵/۰ میلی گرم بر لیتر استفاده گردید. نمودار کالیبراسیون استفاده شده در شکل (۳-۸) نشان داده شده است.

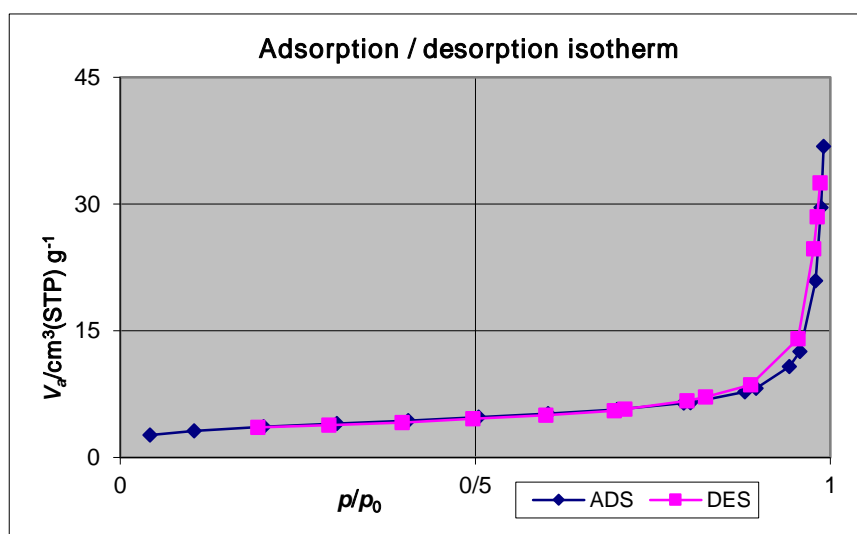


شکل (۳-۸): نمودار کالیبراسیون آهن

با توجه به معادله حاصل از نمودار کالیبراسیون، غلظت آهن برابر $4/0.9$ میلی گرم بر لیتر بدست آمد که با توجه به این غلظت، در صد آهن موجود در جاذب برابر $5/11$ می باشد که این درصد معادل با $0/92$ میلی مول آهن به ازاء یک گرم از جاذب است.

۳-۴-۷- آنالیز BET

برای تعیین مساحت سطح جاذب، حجم حفرات و قطر ذرات جاذب، آنالیز BET روی $0/3545$ گرم جاذب در دمای 77^0K با استفاده از گاز نیتروژن صورت گرفت. در شکل (۳-۹) نمودار جذب و واجذب نیتروژن نشان داده شده است.



شکل (۳-۹): نمودار جذب و واجذب نیتروژن

اگر مقدار گاز جذب شده با افزایش فشار، افزایش یابد و با یک همسطح شدن شروع شود و سپس در فشارهای بالاتر افزایش یابد، ایزوترم نوع دوم نامیده می‌شود [۵۷]، بنابراین ایزوترم جذب نیتروژن روی جاذب مورد نظر از ایزوترم نوع دوم تبعیت می‌کند. طبق آنالیز BET مساحت سطح جاذب برابر با ۱۲/۳۱۱ متر مربع بر گرم، حجم حفرات برابر با ۰/۰۵۵ سانتیمتر مکعب بر گرم و میانگین قطر حفرات ۱۷/۹۱۸ نانومتر بدست آمد.

۳-۵- بررسی کارایی [Fe(en)(Sali)]-PVC به عنوان جاذب سنتزی جدید جهت جذب سطحی

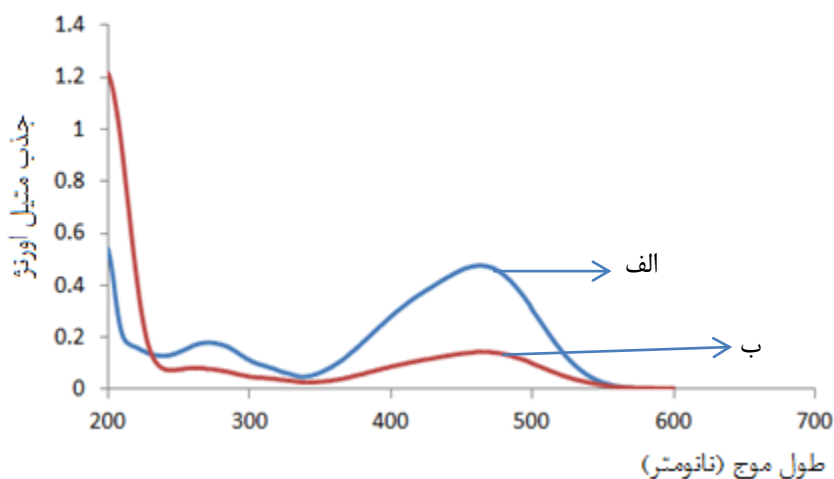
متیل اورانژ

۳-۵-۱- رسم طیف جذبی

به منظور بررسی کارایی جاذب سنتز شده مورد نظر در جذب سطحی متیل اورانژ، تغییرات طیف جذبی متیل اورانژ در حضور جاذب مورد بررسی قرار گرفت. برای بدست آوردن طیف جذبی به صورت زیر عمل شد:

ابتدا ۵۰/۰ میلی لیتر از محلول متیل اورانژ با غلظت ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر با $\text{pH}=7/0$ تهیه شد. به منظور ثبت جذب اولیه رنگ، به دلیل اینکه غلظت رنگ بالا بود و جذب آن خارج از محدوده دستگاه بود ۱۰۰ میکرو لیتر از محلول توسط میکروپیپت برداشته شد و به بالن ۵/۰ میلی لیتری منتقل گردید. بعد از به حجم رساندن به درون سل دستگاه اسپکتروفوتومتر سرریز شد و طیف جذبی محلول در ناحیه ۶۰۰-۲۰۰ نانومتر ثبت گردید که طیف آن در شکل (۳-۱۰ الف) نشان داده شده است. محلول ساخته شده اولیه به شیشه دو جداره 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 رنگزا، در فواصل زمانی معینی، حدود ۵ میلی لیتر از محلول به لوله سانتریفیوژ منتقل گردید. پس از سانتریفیوژ و ته نشین شدن جاذب،

۱۰۰ میکرو لیتر از محلول توسط میکرو پیپت برداشته شد و به بالن ۵/۰ میلی لیتری منتقل گردید. بعد از به حجم رساندن طیف آن ثبت گردید. طیف نهایی بعد از گذشت ۱۵۰ دقیقه از فرآیند جذب سطحی متیل اورانژ و به تعادل رسیدن در شکل (۳-۱۰) نشان داده شده است.

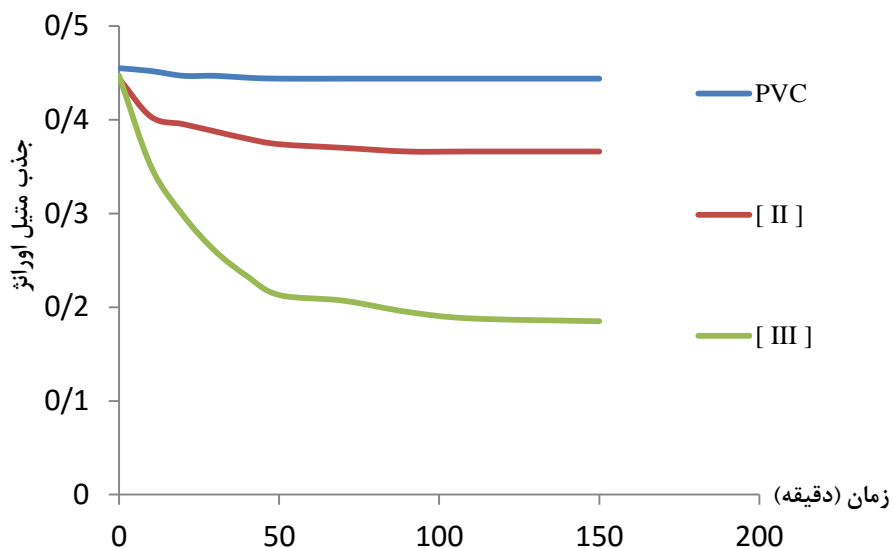


شکل (۳-۱۰): طیف جذبی متیل اورانژ: الف) قبل از فرآیند جذب سطحی (شرایط: محلول متیل اورانژ با غلظت ۲ میلی گرم بر لیتر، pH=۷/۰، دما ۲۵/۰°C) ب) بعد از کامل شدن فرآیند جذب سطحی (شرایط: محلول متیل اورانژ با غلظت ۲ میلی گرم بر لیتر، pH=۷/۰، دما ۲۵/۰°C، جذب، ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، دما ۲۵/۰°C)

در طیف جذبی متیل اورانژ دو باند جذبی در طول موج‌های ۴۶۴ و ۲۷۲ نانومتر مشاهده می‌شود. با توجه به ساختار گسترده متیل اورانژ (شکل: ۱-۱) باند جذبی ناحیه مرئی در طول موج ۴۶۴ نانومتر به علت وجود پیوند آزو (انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$) در ساختار متیل اورانژ و باند جذبی در طول موج ۲۷۲ نانومتر مربوط به وجود حلقه‌های فنیلی ($\pi \rightarrow \pi^*$) در ساختار آن است. با توجه به اینکه جذب در هر دو طول موج کاهش می‌یابد نشان دهنده جذب سطحی متیل اورانژ و حذف از محیط آبی می‌باشد. میزان کاهش جذب در طول موج ۴۶۴ نانومتر به عنوان معیاری برای تخمین جذب سطحی متیل اورانژ بر سطح جاذب مورد استفاده قرار گرفت.

۳-۵-۲- طیف زمانی

برای بررسی تاثیر وجود آهن (III) بر میزان جذب سطحی متیل اورانژ بر روی سطح جاذب، تغییرات جذب رنگ متیل اورانژ در طول موج ۴۶۴ نانومتر در حضور PVC، PVC-(en)(Sali) و PVC-[Fe(en)(Sali)] مطابق روش کار ذکر شده در قسمت (۳-۵-۱) در فاصله زمانی ۰ - ۱۵۰ دقیقه ثبت گردید. نتایج حاصل در شکل (۳-۱۱) نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که میزان کاهش جذب متیل اورانژ در حضور کمپلکس آهن (III) بسیار بیشتر از PVC تنها و PVC-(en)(Sali) می‌باشد. این امر بیانگر این است که اصلاح سطح PVC به وسیله کمپلکس آهن (III) باعث افزایش توانایی جاذب در جذب سطحی متیل اورانژ می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد که در زمان ۱۵۰ دقیقه جذب محلول ثابت می‌ماند که این امر بیانگر این است که در زمان ۱۵۰ دقیقه تعادل جذب و واجذب برقرار می‌شود.



شکل (۳-۱۱): تغییرات جذب متیل اورانژ با زمان در طول موج ۴۶۴ نانومتر
شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، محلول متیل اورانژ با غلظت ۲/۰ میلی گرم بر لیتر (۰، pH=۷/۰، دما ۲۵/۰°C)

۳-۶- بررسی پارامترهای مؤثر بر جذب سطحی متیل اورانژ

به منظور ایجاد شرایط مناسب‌تر برای جذب سطحی متیل اورانژ، پارامترهای مؤثر بر جذب سطحی در حضور جاذب، مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهای بررسی شده شامل:

۱- pH

۲- مدت زمان تماس

۳- مقدار مصرفی جاذب

۴- غلظت رنگزا

۵- دما

۶- اثر همزدن

بود. برای بررسی پارامترها از روش یک متغیر در یک زمان استفاده شد. در این روش همه متغیرها ثابت در نظر گرفته شده و فقط پارامتر مورد بررسی تغییر داده می‌شود.

۳-۶-۱- روش کار در بررسی پارامترها

روش کار کلی به این صورت بود که ۵۰/۰ میلی لیتر از محلول متیل اورانژ با غلظت معینی که اسیدیته آن در pH معینی تنظیم شده بود به یک ظرف شیشه‌ای ۱۰۰ میلی لیتری دو جداره منتقل گردید. حجم معینی توسط میکروپیپت از محلول برداشته شد و پس از رقیق سازی، جذب آن در طول موج ۴۶۴ نانومتر اندازه گیری شد. بعد از ثبت جذب، توسط حمام آب گرم، دمای مورد نظر تنظیم و تثبیت شد و مقدار معینی جاذب به محلول اضافه شد. در زمان‌های معینی حدود ۳ میلی لیتر از محلول برداشته شد و به لوله سانتریفوژ منتقل گردید. بعد از سانتریفوژ و جدا شدن جاذب و رقیق سازی، جذب محلول در طول موج ۴۶۴ نانومتر اندازه‌گیری شد. مابقی محلول داخل لوله سانتریفوژ به همراه جاذب به محلول داخل شیشه‌ای دو جداره بازگردانده شد. پارامترهای راندمان حذف ($R/\%$) و ظرفیت جذب (q_t) به

عنوان معیاری از جذب سطحی در نظر گرفته شد. مقدرا راندمان حذف ($R\%$) از رابطه (۳-۱) و ظرفیت

جذب (q_t) از رابطه (۳-۲) محاسبه شدند.

$$\%R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (۳-۱)$$

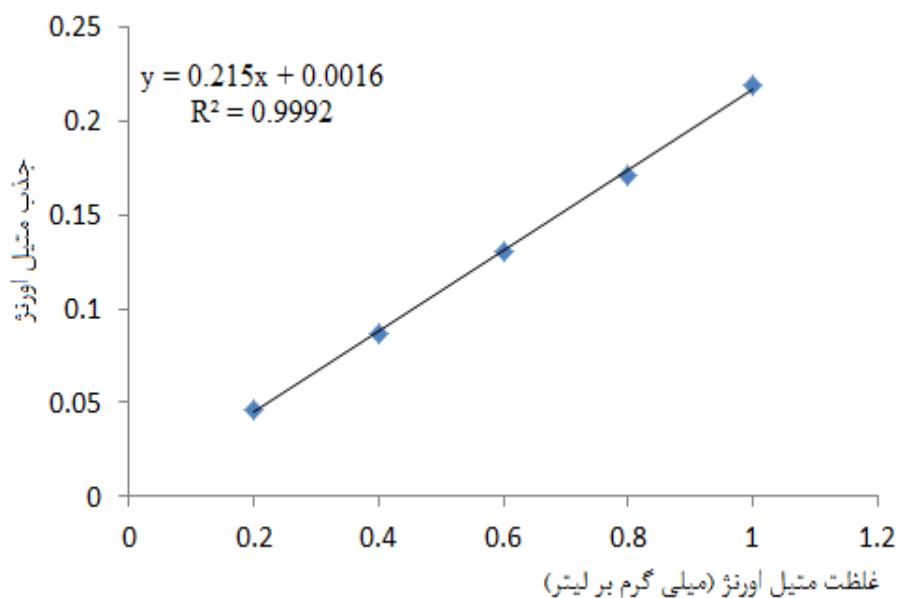
$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \times V \quad (۳-۲)$$

در این روابط: C_0 ، غلظت اولیه رنگزا بر حسب میلی گرم بر لیتر، C_t ، غلظت رنگزا در لحظه t بر حسب

میلی گرم بر لیتر، m ، مقدار جاذب بر حسب گرم، V ، حجم محلول رنگزا بر حسب لیتر می‌باشد. لازم به

ذکر است برای تبدیل جذب به غلظت و محاسبه غلظت، از نمودار کالیبراسیون متیل اورانژ استفاده گردید.

که این نمودار در شکل (۳-۱۲) نشان داده شده است.



شکل (۳-۱۲): نمودار کالیبراسیون متیل اورانژ

۳-۶-۲- بررسی تاثیر pH بر جذب سطحی رنگزا

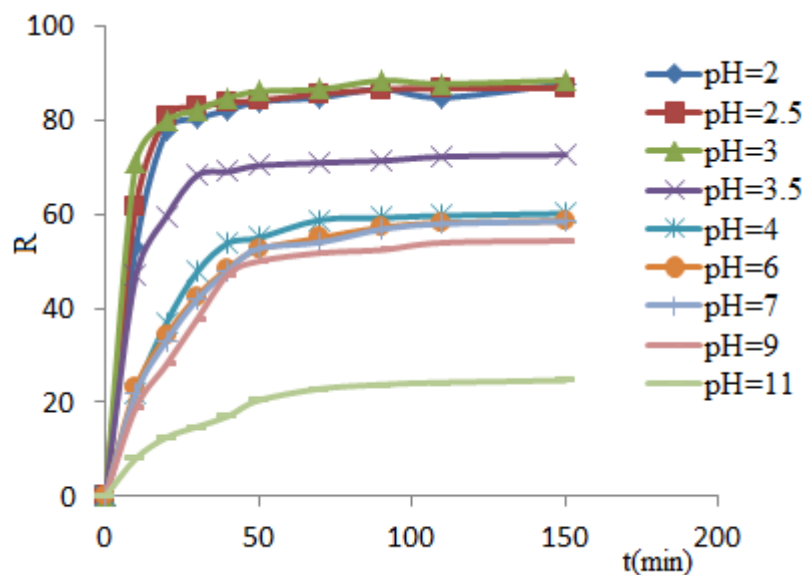
به منظور بررسی pH در فرآیند جذب سطحی، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ با غلظت ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر تهیه شد و سپس توسط HCl (0.10N) و NaOH (0.10N) pH محلول در محدوده ۲ تا ۱۱ تنظیم شد. در هر pH جذب اولیه رنگ اندازه‌گیری شد. در مرحله بعد دمای محلول در ۲۵/۰ درجه سانتیگراد توسط حمام آب گرم تنظیم و تثبیت شد. سپس ۲۰/۰ میلی گرم جاذب به محلول اضافه گردید و روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. در زمان‌های معینی جذب آن اندازه‌گیری و راندمان حذف و ظرفیت جذب محاسبه شد. نتایج حاصل از آن در جداول (۲-۳) و (۳-۳) و شکل‌های (۳-۳) و (۳-۱۳) و (۳-۱۴) نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که درصد راندمان حذف و ظرفیت جذب جاذب در ناحیه $pH \leq 3$ حداکثر است و با افزایش pH کاهش می‌یابد. این نتایج را می‌توان با توجه به ساختار جاذب و متیل اورانژ توجیه کرد.

جدول ۳-۲: نتایج حاصل از بررسی اثر pH بر راندمان حذف متیل اورانژ

راندمان حذف									
pH \ زمان (دقیقه)	۲/۰	۲/۵	۳/۰	۳/۵	۴/۰	۶/۰	۷/۰	۹/۰	۱۱/۰
	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰
۱۰	۵۳/۱	۶۱/۶	۷۱/۱	۴۶/۹	۲۱/۸	۲۲/۹	۲۱/۹	۱۸/۹	۸/۱
۲۰	۷۷/۶	۸۰/۷	۷۹/۹	۵۹/۶	۳۶/۹	۳۴/۲	۳۳/۱	۲۸/۱	۱۲/۶
۳۰	۸۰/۴	۸۳/۷	۸۲/۲	۶۸/۲	۴۷/۸	۴۲/۶	۴۱/۹	۳۷/۷	۱۴/۸
۴۰	۸۲/۱	۸۴/۲	۸۴/۷	۶۹/۰	۵۳/۸	۴۸/۴	۴۷/۹	۴۷/۲	۱۷/۰
۵۰	۸۳/۹	۸۵/۶	۸۶/۱	۷۰/۳	۵۴/۹	۵۲/۵	۵۲/۷	۵۰/۱	۲۰/۴
۷۰	۸۴/۸	۸۶/۵	۸۶/۶	۷۰/۹	۵۸/۹	۵۴/۹	۵۵/۰	۵۱/۸	۲۲/۹
۹۰	۸۶/۶	۸۶/۷	۸۸/۴	۷۱/۴	۵۹/۲	۵۷/۲	۵۶/۸	۵۲/۴	۲۳/۸
۱۱۰	۸۴/۸	۸۶/۷	۸۷/۷	۷۲/۲	۵۹/۷	۵۸/۱	۵۷/۹	۵۳/۹	۲۴/۲
۱۵۰	۸۷/۷	۸۶/۷	۸۸/۴	۷۲/۶	۶۰/۱	۵۸/۶	۵۸/۵	۵۴/۴	۲۴/۷

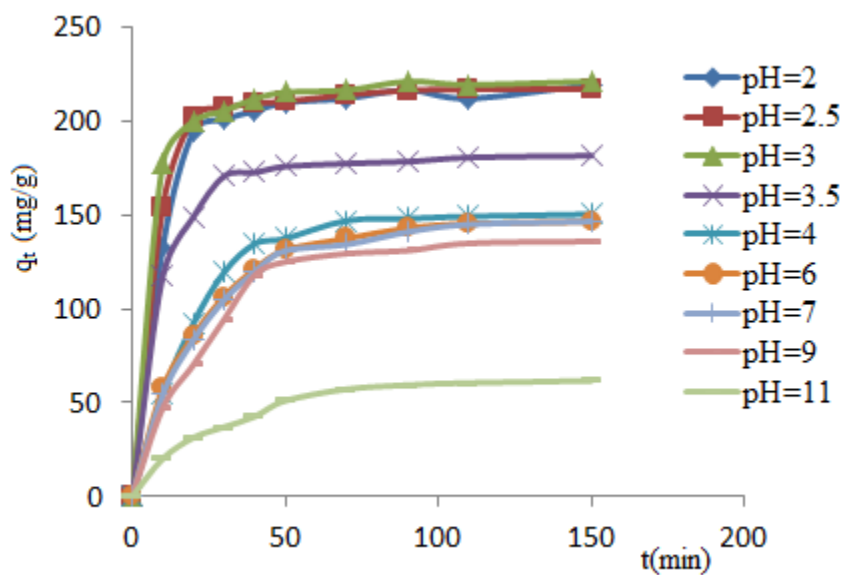
جدول ۳-۳: نتایج حاصل از بررسی اثر pH بر ظرفیت جذب جاذب

ظرفیت جذب (میلی گرم متیل اورانژ بر گرم جاذب)									
pH \ زمان (دقیقه)	۲/۰	۲/۵	۳/۰	۳/۵	۴/۰	۶/۰	۷/۰	۹/۰	۱۱/۰
	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰
۱۰	۱۳۲/۸	۱۵۴/۰	۱۷۷/۶	۱۱۷/۳	۵۴/۶	۵۷/۴	۵۴/۲	۴۷/۱	۲۰/۱
۲۰	۱۹۴/۱	۲۰۱/۴	۱۹۹/۶	۱۴۸/۹	۹۲/۳	۸۵/۵	۸۳/۳	۷۰/۱	۳۱/۳
۳۰	۲۰۰/۹	۲۰۶/۹	۲۰۵/۴	۱۷۰/۵	۱۱۹/۳	۱۰۶/۴	۱۰۴/۵	۹۴/۳	۳۶/۹
۴۰	۲۰۵/۳	۲۰۹/۳	۲۱۱/۸	۱۷۲/۶	۱۳۴/۵	۱۲۱/۰	۱۱۹/۶	۱۱۷/۸	۴۲/۶
۵۰	۲۰۹/۸	۲۱۰/۴	۲۱۵/۲	۱۷۵/۷	۱۳۷/۳	۱۳۱/۱	۱۳۰/۸	۱۲۵/۰	۵۱/۰
۷۰	۲۱۲/۰	۲۱۳/۹	۲۱۶/۴	۱۷۷/۳	۱۴۶/۹	۱۳۷/۳	۱۳۴/۲	۱۲۹/۳	۵۷/۱
۹۰	۲۱۶/۵	۲۱۶/۲	۲۲۱/۰	۱۷۸/۴	۱۴۸/۰	۱۴۳/۰	۱۴۰/۹	۱۳۱/۰	۵۹/۴
۱۱۰	۲۱۲/۰	۲۱۶/۸	۲۱۹/۳	۱۸۰/۵	۱۴۵/۲	۱۴۵/۲	۱۴۴/۸	۱۳۴/۸	۶۰/۵
۱۵۰	۲۱۹/۳	۲۱۶/۸	۲۲۱/۰	۱۸۱/۵	۱۴۶/۴	۱۴۶/۶	۱۴۶/۵	۱۳۵/۹	۶۱/۶



شکل ۳-۱۳: نمودار تغییرات راندمان حذف بر حسب زمان در pH های مختلف

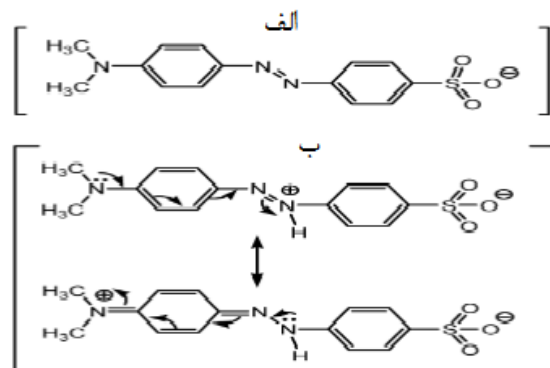
شرایط: ۲۰٪ میلی گرم جاذب، ۵۰٪ میلی لیتر محلول متیل اورانژ با غلظت ۱۰۰٪ میلی گرم بر لیتر، دما ۲۵/۰°C



شکل ۳-۱۴: نمودار تغییرات ظرفیت جذب جاذب بر حسب زمان در pH های مختلف

شرایط: ۲۰٪ میلی گرم جاذب، ۵۰٪ میلی لیتر محلول متیل اورانژ با غلظت ۱۰۰٪ میلی گرم بر لیتر، دما ۲۵/۰°C

pK_a متیل اورانژ حدود ۳ است. این رنگزا در pH های کمتر از pK_a بیشتر به فرم خنثی و در pH های بیشتر از pK_a بیشتر به فرم آنیونی می‌باشد، که در شکل (۳-۱۵) نشان داده شده است [۵۸]. از آنجایی که جاذب استفاده شده، به علت وجود یون‌های Fe^{3+} ، دارای بار مثبت می‌باشد، جاذبه اکترواستاتیکی باعث جذب سطحی متیل اورانژ می‌شود. بنابراین انتظار می‌رود که با افزایش pH محلول، غلظت فرم آنیونی متیل اورانژ افزایش یافته و میزان جذب سطحی آن بر روی جاذب دارای سایت‌های بار مثبت افزایش یابد. این امر با افزایش pH از ۲ تا ۳ کاملاً مشهود است (جداول (۳-۲) و (۳-۳)). واضح است که با افزایش pH غلظت یون‌های هیدروکسید (OH^-) نیز افزایش می‌یابد و رقابتی بین OH^- و فرم آنیونی متیل اورانژ برای جذب سطحی بر روی جاذب ایجاد می‌شود. که این امر باعث کاهش میزان جذب سطحی در pH های بالاتر از ۳ می‌شود. در ناحیه pH ۴ تا ۹ میزان جذب سطحی تقریباً ثابت است زیرا همزمان با افزایش pH، هم غلظت فرم آنیونی متیل اورانژ و هم غلظت یون OH^- افزایش می‌یابد که تاثیر این دو پدیده به طور همزمان باعث ثابت ماندن جذب سطحی می‌شود. کاهش شدید میزان جذب سطحی در pH های بالاتر از ۹ به این علت است که در pH های بالاتر از ۹ تقریباً تمام متیل اورانژ به صورت آنیونی است ولی غلظت یون OH^- به مقدار زیادی افزایش می‌یابد و در نتیجه مانع از جذب سطحی متیل اورانژ می‌شود. با توجه به نتایج، در pH های کمتر از pK_a میزان جذب سطحی متیل اورانژ بسیار بیشتر است، ولی با توجه به اینکه pH اکثر پساب‌های رنگی در ناحیه خنثی می‌باشد، لذا در ادامه کار، فرآیند جذب سطحی متیل اورانژ بر روی جاذب در محیط خنثی ($pH=7/0$) مورد بررسی قرار گرفت.



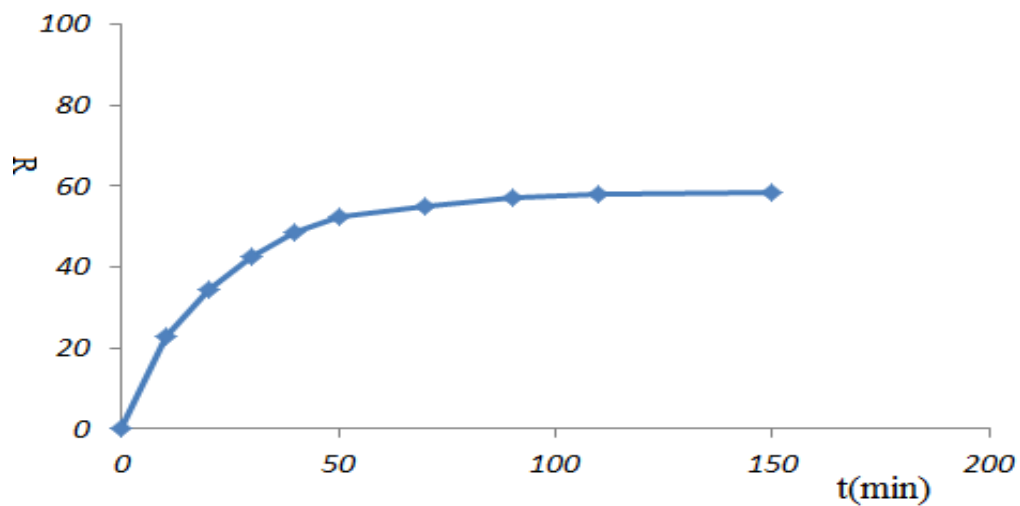
شکل (۳-۱۵): ساختار متیل اورانژ: الف: فرم آنیونی) ب: فرم خنثی) [۵۸]

۳-۶-۳- بررسی مدت زمان تماس در فرآیند جذب سطحی

برای بررسی تاثیر زمانی که جاذب با رنگزا در تماس است، ابتدا ۵۰٪ میلی لیتر محلول متیل اورانژ با غلظت اولیه ۱۰۰٪ میلی گرم بر لیتر با $\text{pH} = 7$ تهیه شد. سپس جذب محلول در طول موج ۴۶۴ نانومتر ثبت گردید. بعد از آن دمای محلول در ۲۵ درجه سانتیگراد تثبیت شد و ۲۰٪ میلی گرم جاذب به محلول اضافه گردید. در زمان‌های (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۷۰، ۹۰، ۱۱۰، ۱۵۰) جذب رنگزا اندازه گیری شد. راندمان حذف و ظرفیت جذب محاسبه گردید. نتایج در جدول (۳-۴) و شکل‌های (۳-۱۶) و (۳-۱۷) نشان داده شده است.

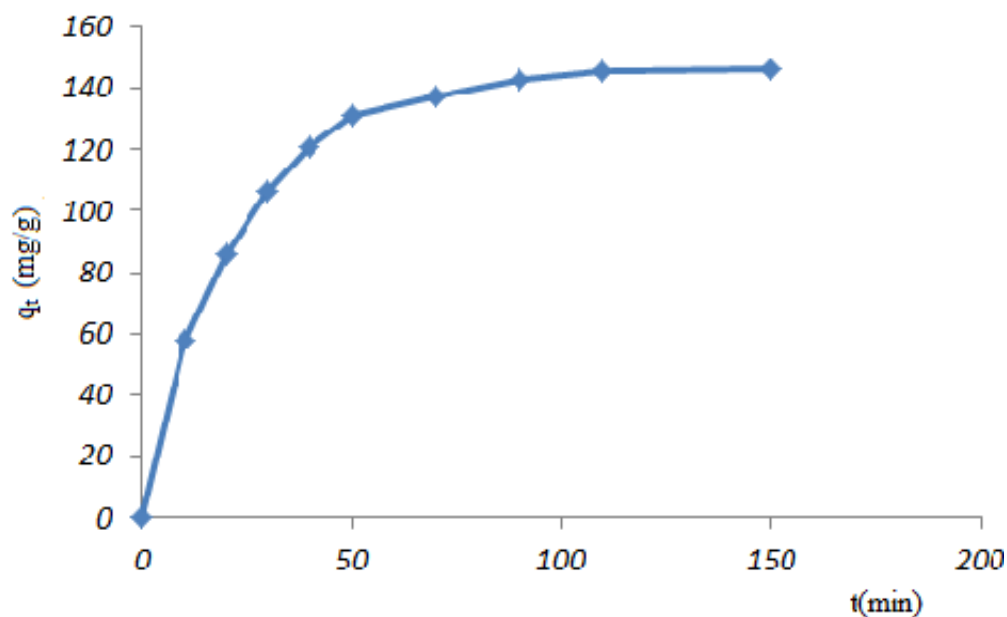
جدول ۳-۴: نتایج حاصل از بررسی تاثیر زمان تماس در فرآیند جذب سطحی متیل اورانژ

مدت زمان	راندمان حذف	ظرفیت جذب
۰	۰	۰
۱۰	۲۱/۹	۵۷/۴
۲۰	۳۳/۱	۸۵/۵
۳۰	۴۱/۹	۱۰۶/۴
۴۰	۴۷/۹	۱۲۱/۰
۵۰	۵۲/۶	۱۳۱/۱
۷۰	۵۵/۰	۱۳۷/۳
۹۰	۵۶/۷	۱۴۳/۰
۱۱۰	۵۷/۹	۱۴۵/۲
۱۵۰	۵۸/۴	۱۶۴/۴



شکل ۳-۱۶: نمودار تغییرات راندمان حذف متیل اورانژ بر حسب زمان

شرایط: ۲۰٪ میلی گرم جاذب، ۵۰٪ میلی لیتر متیل اورانژ با غلظت ۱۰۰٪ میلی گرم بر لیتر، pH=۷/۰، دما ۲۵/۰°C



شکل ۳-۱۷: نمودار تغییرات ظرفیت جذب جاذب بر حسب زمان

شرایط: ۲۰٪ میلی گرم جاذب، ۵۰٪ میلی لیتر متیل اورانژ با غلظت ۱۰۰٪ میلی گرم بر لیتر، pH=۷/۰، دما ۲۵/۰°C

نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که با افزایش مدت زمان تماس بین جاذب و رنگزا راندمان حذف و ظرفیت جذب افزایش می‌یابد، تا اینکه بعد از گذشت ۱۵۰ دقیقه فرآیند جذب سطحی به تعادل می‌رسد. افزایش مدت زمان تماس بین جاذب و رنگزا شانس برخورد مولکول‌های رنگزا با سطح جاذب را افزایش می‌دهد و بعد از اشباع شدن سطح جاذب، افزایش مدت زمان تماس بین جاذب و رنگزا بی‌تاثیر می‌باشد. با توجه به نتایج بدست مدت زمان ۱۵۰ دقیقه جهت کار انتخاب گردید.

۳-۶-۴- بررسی مقدار مصرفی جاذب

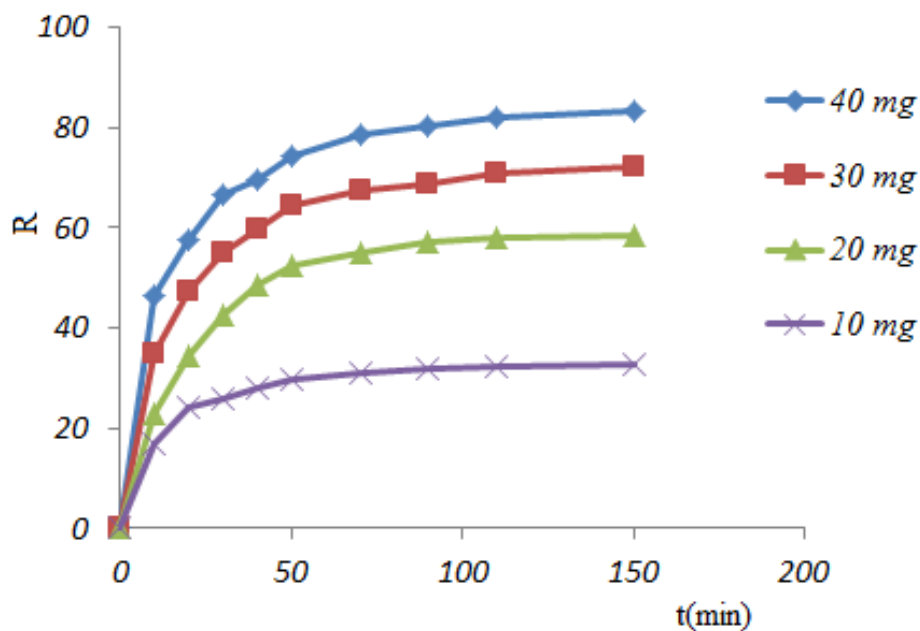
برای بررسی تاثیر مقدار مصرفی جاذب بر جذب سطحی و در نتیجه بررسی راندمان حذف و ظرفیت جذب، مقدار مصرفی جاذب در محدوده ۱۰/۰-۴۰/۰ میلی گرم انتخاب گردید. روش کار به این صورت بود که ابتدا ۵۰/۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ با غلظت اولیه ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر در $pH=7/0$ تهیه شد و جذب محلول اندازه گیری شد. محلول به ظرف شیشه‌ای دو جداره 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 ۱۰/۰ تا ۴۰/۰ میلی گرم به محلول اضافه گردید و روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. در فواصل زمانی ۱۰ تا ۱۵۰ دقیقه نمونه برداری صورت گرفت و جذب محلول اندازه گیری شد و ظرفیت جذب و راندمان حذف محاسبه گردید. نتایج درجداول (۳-۵) و (۳-۶) و شکل‌های (۳-۱۸) و (۳-۱۹) نشان داده شده است.

جدول ۳-۵: نتایج حاصل از بررسی مقدار مصرفی جاذب بر راندمان حذف متیل اورانژ

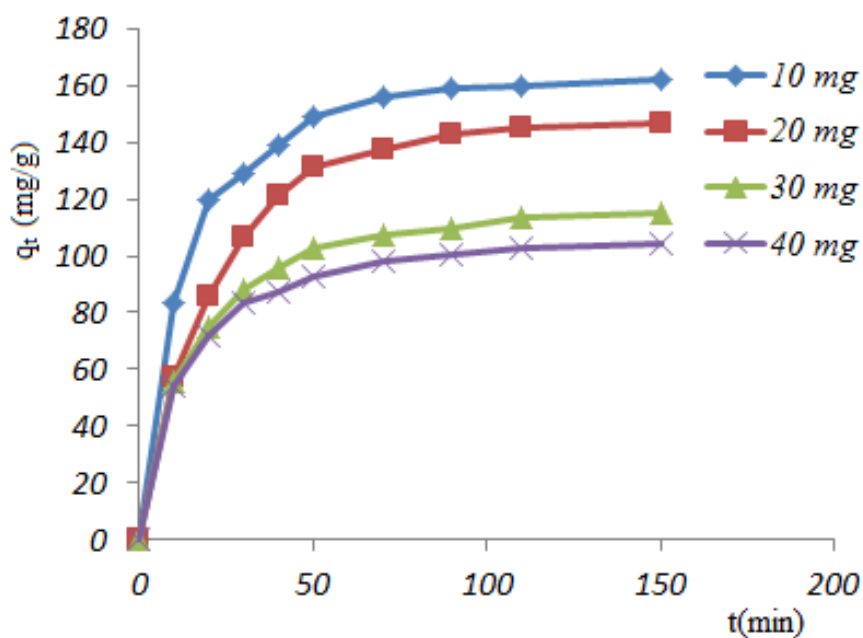
راندمان حذف				
میلی گرم جاذب زمان (دقیقه)	۱۰/۰	۲۰/۰	۳۰/۰	۴۰/۰
	۰	۰	۰	۰
۱۰	۱۶/۶	۲۱/۹	۳۴/۸	۴۶/۲
۲۰	۲۳/۹	۳۳/۱	۴۷/۰	۵۷/۴
۳۰	۲۵/۸	۴۱/۹	۵۴/۹	۶۶/۵
۴۰	۲۷/۸	۴۷/۹	۵۹/۸	۶۹/۶
۵۰	۲۹/۸	۵۲/۶	۶۴/۲	۷۴/۲
۷۰	۳۱/۱	۵۵/۰	۶۷/۳	۷۸/۶
۹۰	۳۱/۸	۵۶/۷	۶۸/۶	۸۰/۱
۱۱۰	۳۲/۰	۵۷/۹	۷۰/۸	۸۱/۹
۱۵۰	۳۲/۴	۵۸/۴	۷۱/۹	۸۳/۲

جدول ۳-۶: نتایج حاصل از بررسی مقدار مصرفی جاذب بر ظرفیت جذب جاذب

ظرفیت جذب (میلی گرم متیل اورانژ بر گرم جاذب)				
میلی گرم جاذب زمان (دقیقه)	۱۰/۰	۲۰/۰	۳۰/۰	۴۰/۰
	۰	۰	۰	۰
۱۰	۸۳/۳	۵۷/۴	۵۵/۸	۵۴/۳
۲۰	۱۱۹/۵	۸۵/۵	۷۵/۲	۷۱/۸
۳۰	۱۲۹/۳	۱۰۶/۴	۸۷/۹	۸۳/۱
۴۰	۱۳۹/۲	۱۲۱/۰	۹۵/۷	۸۷/۰
۵۰	۱۴۹/۱	۱۳۱/۱	۱۰۲/۷	۹۲/۷
۷۰	۱۵۵/۷	۱۳۷/۳	۱۰۷/۷	۹۸/۳
۹۰	۱۵۸/۹	۱۴۳/۰	۱۰۹/۸	۱۰۰/۲
۱۱۰	۱۶۰/۰	۱۴۵/۲	۱۱۳/۳	۱۰۲/۴
۱۵۰	۱۶۲/۲	۱۴۶/۴	۱۱۵/۱	۱۰۴/۰



شکل ۳-۱۸: نمودار تغییرات راندمان حذف بر حسب زمان در مقادیرهای متفاوت جاذب شرایط: ۵۰٪ میلی لیتر محلول متیل اورانژ با غلظت ۱۰۰٪ میلی گرم بر لیتر، pH=۷/۰، دما ۲۵/۰°C



شکل ۳-۱۹: نمودار تغییرات ظرفیت جذب جاذب بر حسب زمان در مقادیرهای متفاوت جاذب شرایط: ۵۰٪ میلی لیتر محلول متیل اورانژ با غلظت ۱۰۰٪ میلی گرم بر لیتر، pH=۷/۰، دما ۲۵/۰°C

نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که با افزایش مقدار مصرفی جاذب، راندمان حذف، به دلیل افزایش جایگاه‌های جذبی موجود در سطح جاذب در مقابل مقادیر ثابت مولکول‌های رنگزا، افزایش می‌یابد. اگرچه راندمان حذف افزایش می‌یابد اما به دلیل اشباع نشدن جاذب و با توجه به رابطه (۳-۲) با افزایش مقدار مصرفی جاذب، ظرفیت جذب کاهش می‌یابد. با توجه به اینکه با افزایش مقدار جاذب راندمان حذف افزایش و ظرفیت جذب کاهش می‌یابد، برای داشتن راندمان حذف و ظرفیت جذب مناسب مقدار ۲۰/۰ میلی گرم جاذب برای ادامه کار انتخاب گردید.

۳-۶-۵- بررسی غلظت متیل اورانژ

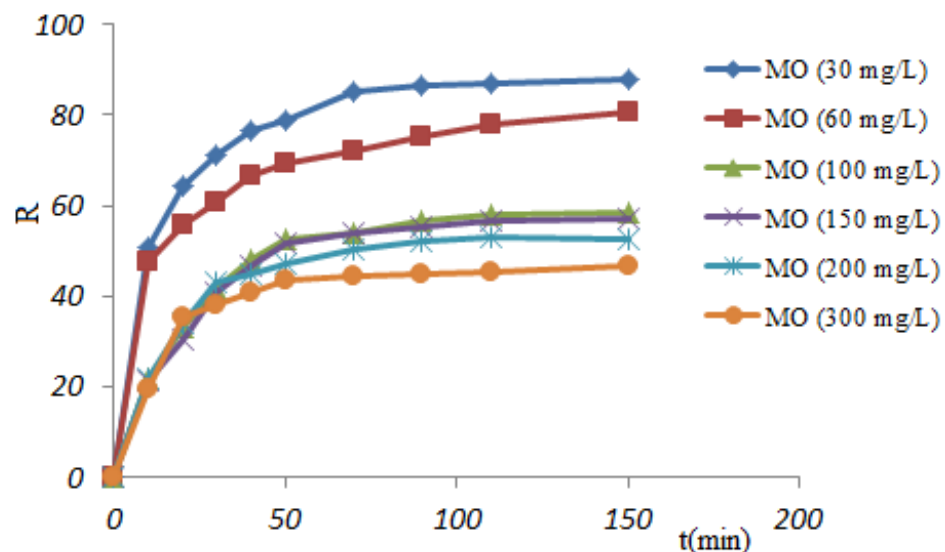
برای بررسی تاثیر غلظت متیل اورانژ بر فرآیند جذب سطحی، به این صورت عمل شد که ۵۰/۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ با غلظت‌های اولیه ۳۰/۰، ۶۰/۰، ۱۰۰/۰، ۱۵۰/۰، ۲۰۰/۰ و ۳۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر با $pH=7$ تهیه شد. جذب اولیه هر یک ثبت شد و بعد به ظرف شیشه‌ای دو جداره منتقل گردید. دما در ۲۵/۰ درجه سانتیگراد تثبیت شد بعد از تثبیت دما ۲۰/۰ میلی گرم جاذب به محلول اضافه گردید و روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. در زمان‌های معین جذب محلول پس از رقیق سازی اندازه‌گیری شد و راندمان حذف و ظرفیت جذب محاسبه گردید. نتایج در جداول (۳-۷) و (۳-۸) و شکل‌های (۳-۲۰) و (۳-۲۱) نشان داده شده است.

جدول ۳-۷: نتایج حاصل از بررسی غلظت‌های اولیه متیل اورانژ بر راندمان حذف متیل اورانژ

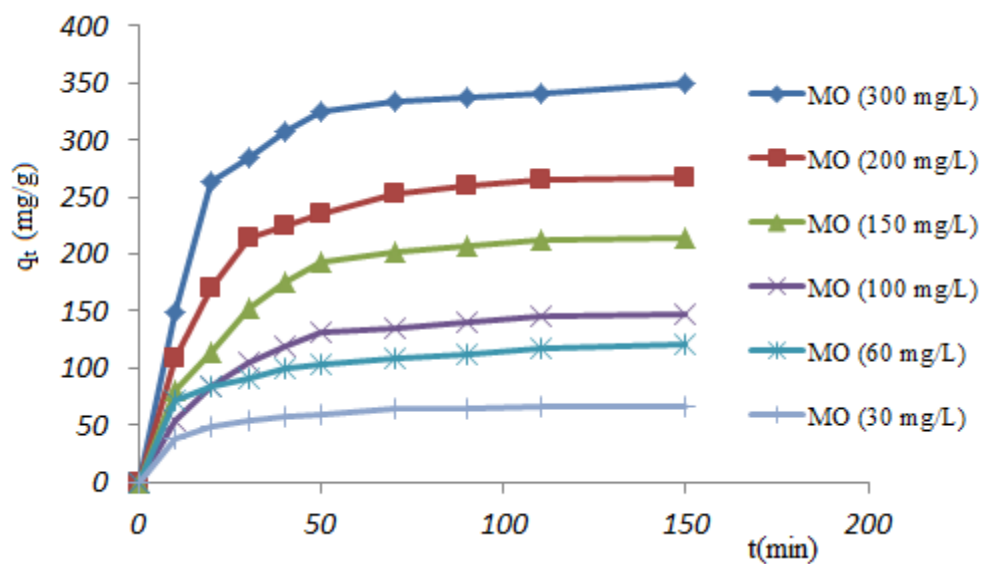
راندمان حذف						
غلظت متیل اورانژ (میلی گرم بر لیتر) زمان (دقیقه)	۳۰/۰	۶۰/۰	۱۰۰/۰	۱۵۰/۰	۲۰۰/۰	۳۰۰/۰
	۰	۰	۰	۰	۰	۰
۱۰	۵۰/۹	۴۷/۵	۲۱/۹	۲۱/۱	۲۱/۷	۱۹/۷
۲۰	۶۴/۱	۵۵/۵	۳۳/۱	۳۰/۱	۳۴/۰	۳۵/۲
۳۰	۷۰/۹	۶۰/۵	۴۱/۹	۴۰/۷	۴۲/۹	۳۷/۸
۴۰	۷۶/۷	۶۶/۶	۴۷/۹	۴۶/۸	۴۴/۹	۴۰/۸
۵۰	۷۸/۸	۶۹/۱	۵۲/۶	۵۱/۶	۴۷/۱	۴۳/۳
۷۰	۸۴/۹	۷۲/۲	۵۵/۰	۵۳/۹	۵۰/۴	۴۴/۵
۹۰	۸۶/۳	۷۵/۰	۵۶/۷	۵۵/۴	۵۲/۰	۴۵/۰
۱۱۰	۸۷/۰	۷۷/۷	۵۷/۹	۵۶/۴	۵۳/۰	۴۵/۴
۱۵۰	۸۷/۸	۸۰/۵	۵۸/۴	۵۷/۰	۵۳/۳	۴۶/۵

جدول ۳-۸: نتایج حاصل از بررسی غلظت‌های اولیه متیل اورانژ بر ظرفیت جذب جاذب

ظرفیت جذب (میلی گرم متیل اورانژ بر گرم جاذب)						
غلظت متیل اورانژ (میلی گرم بر لیتر) زمان (دقیقه)	۳۰/۰	۶۰/۰	۱۰۰/۰	۱۵۰/۰	۲۰۰/۰	۳۰۰/۰
	۰	۰	۰	۰	۰	۰
۱۰	۳۸/۱	۷۱/۲	۵۴/۲	۷۹/۴	۱۰۸/۴	۱۴۸/۲
۲۰	۴۸/۱	۸۳/۳	۸۳/۳	۱۱۳/۲	۱۷۰/۱	۲۶۴/۱
۳۰	۵۳/۲	۹۰/۸	۱۰۴/۵	۱۵۲/۶	۲۱۴/۶	۲۸۴/۲
۴۰	۵۷/۵	۱۰۰/۰	۱۱۹/۷	۱۷۵/۷	۲۲۴/۹	۳۰۶/۵
۵۰	۵۹/۱	۱۰۳/۷	۱۳۰/۹	۱۹۳/۷	۲۳۵/۷	۳۲۵/۴
۷۰	۶۳/۷	۱۰۸/۳	۱۳۴/۲	۲۰۲/۱	۲۵۲/۳	۳۳۴/۳
۹۰	۶۴/۷	۱۱۲/۵	۱۴۰/۹	۲۰۷/۸	۲۶۰/۳	۳۳۷/۷
۱۱۰	۶۵/۳	۱۱۶/۶	۱۴۴/۸	۲۱۱/۸	۲۶۵/۴	۳۴۱/۰
۱۵۰	۶۵/۸	۱۲۰/۳	۱۴۶/۵	۲۱۴/۰	۲۶۶/۶	۳۴۸/۸



شکل ۳-۲۰: نمودار تغییرات راندمان حذف بر حسب زمان در غلظت‌های مختلف متیل اورانژ شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ، pH=۷/۰، دما ۲۵/۰°C



شکل ۳-۲۱: نمودار تغییرات ظرفیت جذب جاذب بر حسب زمان در غلظت‌های مختلف متیل اورانژ شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ، pH=۷/۰، دما ۲۵/۰°C

با افزایش غلظت اولیه رنگزا به دلیل ثابت بودن جایگاه‌های جذب در برابر افزایش تعداد مولکول‌های جذب شونده راندمان حذف کاهش می‌یابد. با افزایش غلظت اولیه رنگزا ظرفیت جذب افزایش می‌یابد که این به دلیل افزایش سرعت انتقال جرم به سطح جاذب می‌باشد. از آنجایی که با افزایش غلظت متیل اورانژ راندمان حذف کاهش و ظرفیت جذب جاذب افزایش می‌یابد، برای داشتن راندمان حذف و ظرفیت جذب مناسب غلظت ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر برای ادامه کار انتخاب گردید.

۳-۶-۶- بررسی تاثیر دما

به منظور بررسی اثر تغییرات دما بر فرآیند جذب سطحی متیل اورانژ بر روی جاذب، دما از ۲۵ تا ۴۵ درجه سانتیگراد تغییر داده شد البته دمای ۵۵ درجه سانتیگراد نیز برای غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر نیز مورد بررسی قرار گرفت و از نتایج مربوط به این غلظت برای تعیین پارامترهای ترمودینامیکی استفاده شد. روش کار به این صورت بود که ابتدا چهار محلول ۵۰/۰ میلی لیتری با غلظت‌های ۱۰۰/۰، ۱۵۰/۰، ۲۰۰/۰ و ۳۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر با $\text{pH}=7/0$ از متیل اورانژ تهیه شد و جذب اولیه هر یک اندازه‌گیری شد. سپس برای بررسی دما، هر یک از این محلول‌ها به شیشه دو جداره منتقل گردید و توسط حمام آب گرم و دماسنج دمای مورد نظر تنظیم و تثبیت گردید. بعد از تثبیت دما ۲۰/۰ میلی گرم جاذب به محلول اضافه شد و محلول روی همزن قرار داده شد. در زمان‌های معین جذب محلول اندازه‌گیری شد و سپس راندمان حذف و ظرفیت جذب محاسبه گردید. نتایج در جداول (۳-۹) تا (۳-۱۶) و شکل‌های (۳-۲۲) تا (۳-۲۹) نشان داده شده است.

جدول ۳-۹: نتایج حاصل از بررسی اثر دما بر راندمان حذف متیل اورانژ با غلظت ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر

راندمان حذف				
دما(درجه سانتیگراد)	۲۵	۳۵	۴۵	۵۵
زمان(دقیقه)				
۰	۰	۰	۰	۰
۱۰	۲۱/۹	۳۳/۳	۴۶/۱	۵۵/۸
۲۰	۳۳/۱	۵۰/۰	۵۵/۱	۶۲/۴
۳۰	۴۱/۹	۵۴/۲	۶۰/۰	۶۹/۰
۴۰	۴۷/۹	۶۰/۰	۶۵/۸	۷۳/۰
۵۰	۵۲/۷	۶۲/۲	۶۸/۵	۷۸/۱
۷۰	۵۵/۰	۶۴/۱	۷۰/۸	۸۰/۱
۹۰	۵۶/۸	۶۴/۹	۷۴/۲	۸۱/۹
۱۱۰	۵۷/۹	۶۵/۶	۷۵/۳	۸۳/۰
۱۵۰	۵۸/۵	۶۶/۴	۷۶/۲	۸۴/۵

جدول ۳-۱۰: نتایج حاصل از بررسی اثر دما بر ظرفیت جذب جاذب

ظرفیت جذب (میلی گرم متیل اورانژ بر گرم جاذب)				
دما(درجه سانتیگراد)	۲۵	۳۵	۴۵	۵۵
زمان(دقیقه)				
۰	۰	۰	۰	۰
۱۰	۵۴/۲	۸۳/۳	۱۱۵/۲	۱۳۹/۴
۲۰	۸۳/۳	۱۲۵/۰	۱۳۷/۶	۱۵۶/۰
۳۰	۱۰۴/۶	۱۳۵/۶	۱۵۰/۰	۱۷۲/۶
۴۰	۱۱۹/۷	۱۵۰/۰	۱۶۴/۶	۱۸۲/۵
۵۰	۱۳۰/۹	۱۵۵/۶	۱۷۱/۴	۱۹۵/۲
۷۰	۱۳۴/۲	۱۶۰/۰	۱۷۷/۰	۲۰۰/۲
۹۰	۱۴۰/۹	۱۶۲/۲	۱۸۵/۴	۲۰۴/۶
۱۱۰	۱۴۴/۸	۱۶۳/۹	۱۸۸/۲	۲۰۷/۴
۱۵۰	۱۴۶/۵	۱۶۶/۱	۱۹۰/۴	۲۱۱/۳

جدول ۳-۱۱: نتایج حاصل از بررسی اثر دما بر راندمان حذف متیل اورانژ با غلظت ۱۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر

راندمان حذف			
دما(درجه سانتیگراد) زمان(دقیقه)	۲۵	۳۵	۴۵
	۰	۰	۰
۱۰	۲۱/۲	۲۷/۰	۳۲/۴
۲۰	۳۰/۲	۳۷/۱	۴۴/۵
۳۰	۴۰/۷	۴۵/۱	۵۲/۱
۴۰	۴۶/۸	۴۹/۲	۵۵/۲
۵۰	۵۱/۶	۵۵/۶	۶۰/۵
۷۰	۵۳/۹	۵۸/۹	۶۵/۰
۹۰	۵۵/۴	۶۰/۴	۶۶/۷
۱۱۰	۵۶/۵	۶۰/۹	۶۷/۳
۱۵۰	۵۷/۰	۶۱/۳	۶۸/۱

جدول ۳-۱۲: نتایج حاصل از بررسی اثر دما بر ظرفیت جذب جاذب

ظرفیت جذب (میلی گرم متیل اورانژ بر گرم جاذب)			
دما(درجه سانتیگراد) زمان(دقیقه)	۲۵	۳۵	۴۵
	۰	۰	۰
۱۰	۷۹/۴	۱۰۱/۱	۱۲۱/۴
۲۰	۱۱۳/۲	۱۳۹/۲	۱۶۶/۹
۳۰	۱۵۲/۶	۱۶۹/۳	۱۹۵/۴
۴۰	۱۷۵/۷	۱۸۴/۷	۲۰۶/۸
۵۰	۱۹۳/۷	۲۰۸/۵	۲۲۶/۸
۷۰	۲۰۲/۱	۲۲۱/۰	۲۴۳/۹
۹۰	۲۰۷/۸	۲۲۶/۷	۲۵۰/۱
۱۱۰	۲۱۱/۷	۲۲۸/۴	۲۵۲/۴
۱۵۰	۲۱۳/۹	۲۳۰/۱	۲۵۵/۳

جدول ۳-۱۳: نتایج حاصل از بررسی اثر دما بر راندمان حذف متیل اورانژ با غلظت ۲۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر

راندمان حذف			
دما(درجه سانتیگراد) زمان(دقیقه)	۲۵	۳۵	۴۵
	۰	۰	۰
۱۰	۲۱/۷	۲۶/۳	۳۰/۶
۲۰	۳۴/۰	۳۹/۸	۴۶/۱
۳۰	۴۲/۹	۴۵/۳	۵۰/۷
۴۰	۴۴/۹	۴۸/۵	۵۳/۴
۵۰	۴۷/۱	۵۰/۲	۵۴/۱
۷۰	۵۰/۴	۵۴/۴	۵۷/۲
۹۰	۵۲/۰	۵۴/۹	۶۰/۷
۱۱۰	۵۳/۱	۵۵/۵	۶۱/۰
۱۵۰	۵۳/۳	۵۵/۸	۶۱/۲

جدول ۳-۱۴: نتایج حاصل از بررسی اثر دما بر ظرفیت جذب جاذب

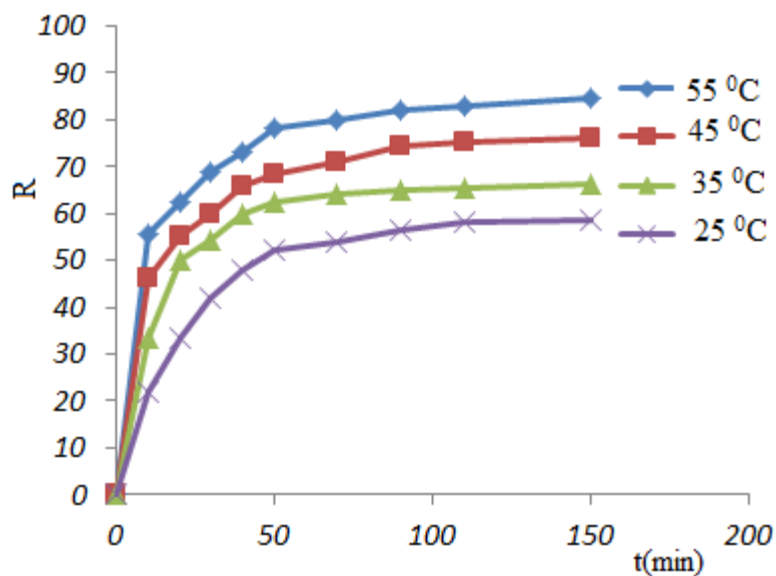
ظرفیت جذب (میلی گرم متیل اورانژ بر گرم جاذب)			
دما(درجه سانتیگراد) زمان(دقیقه)	۲۵	۳۵	۴۵
	۰	۰	۰
۱۰	۱۰۸/۴	۱۳۱/۲	۱۵۳/۱
۲۰	۱۷۰/۱	۱۹۸/۹	۲۳۰/۵
۳۰	۲۱۴/۶	۲۲۶/۳	۲۵۳/۴
۴۰	۲۲۴/۹	۲۴۲/۳	۲۶۷/۲
۵۰	۲۳۵/۷	۲۵۰/۸	۲۷۰/۶
۷۰	۲۵۲/۳	۲۷۱/۹	۲۸۶/۱
۹۰	۲۶۰/۳	۲۷۴/۲	۳۰۳/۳
۱۱۰	۲۶۵/۴	۲۷۷/۷	۳۰۵/۰
۱۵۰	۲۶۶/۶	۲۷۹/۴	۳۰۶/۲

جدول ۳-۱۵: نتایج حاصل از بررسی اثر دما بر راندمان حذف متیل اورانژ با غلظت ۳۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر

راندمان حذف			
دما(درجه سانتیگراد) زمان(دقیقه)	۲۵	۳۵	۴۵
	۰	۰	۰
۱۰	۱۹/۸	۲۲/۱	۲۷/۰
۲۰	۳۵/۲	۳۸/۶	۴۱/۶
۳۰	۳۷/۹	۴۱/۳	۴۵/۸
۴۰	۴۰/۹	۴۵/۰	۴۷/۵
۵۰	۴۳/۴	۴۵/۹	۴۸/۱
۷۰	۴۴/۶	۴۷/۳	۴۹/۶
۹۰	۴۵/۰	۴۸/۲	۵۰/۹
۱۱۰	۴۵/۵	۴۸/۷	۵۲/۲
۱۵۰	۴۶/۵	۴۹/۸	۵۲/۸

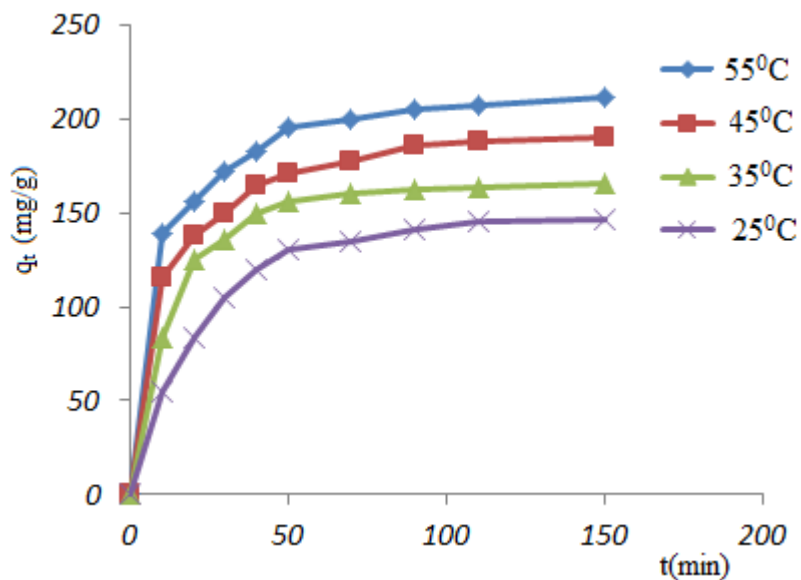
جدول ۳-۱۶: نتایج حاصل از اثر دما بر ظرفیت جذب جاذب

ظرفیت جذب (میلی گرم متیل اورانژ بر گرم جاذب)			
دما(درجه سانتیگراد) زمان(دقیقه)	۲۵	۳۵	۴۵
	۰	۰	۰
۱۰	۱۴۸/۲	۱۶۵/۹	۲۰۲/۶
۲۰	۲۶۴/۱	۲۸۹/۸	۳۱۲/۳
۳۰	۲۸۴/۲	۳۰۹/۷	۳۴۳/۷
۴۰	۳۰۶/۵	۳۳۷/۴	۳۵۵/۹
۵۰	۳۲۵/۴	۳۴۴/۰	۳۶۰/۴
۷۰	۳۳۴/۳	۳۵۵/۱	۳۷۱/۶
۹۰	۳۳۷/۷	۳۶۱/۷	۳۸۱/۷
۱۱۰	۳۴۱/۰	۳۶۵/۰	۳۹۱/۸
۱۵۰	۳۴۸/۸	۳۷۳/۹	۳۹۶/۳



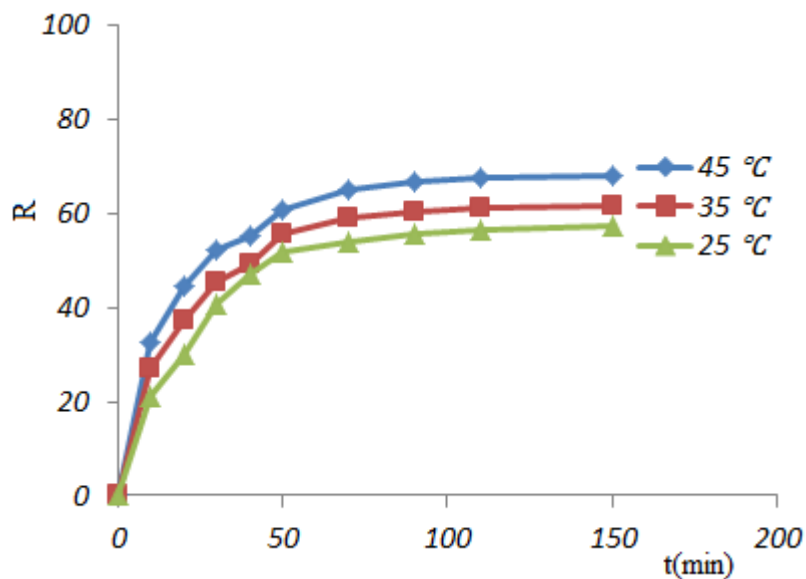
شکل ۳-۲۲: نمودار تغییرات راندمان حذف بر حسب زمان در دماهای مختلف

شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ با غلظت ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۷/۰



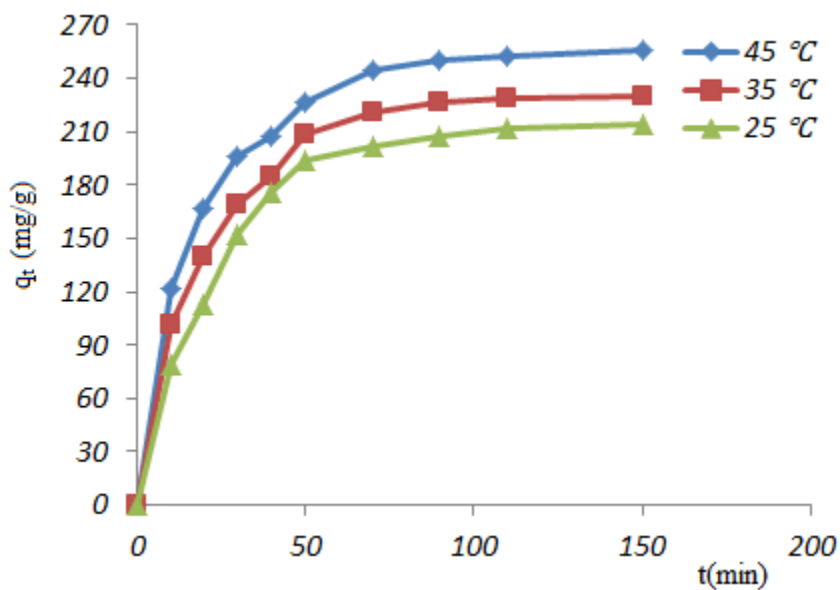
شکل ۳-۲۳: نمودار تغییرات ظرفیت جذب جاذب بر حسب زمان در دماهای مختلف

شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ با غلظت ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۷/۰



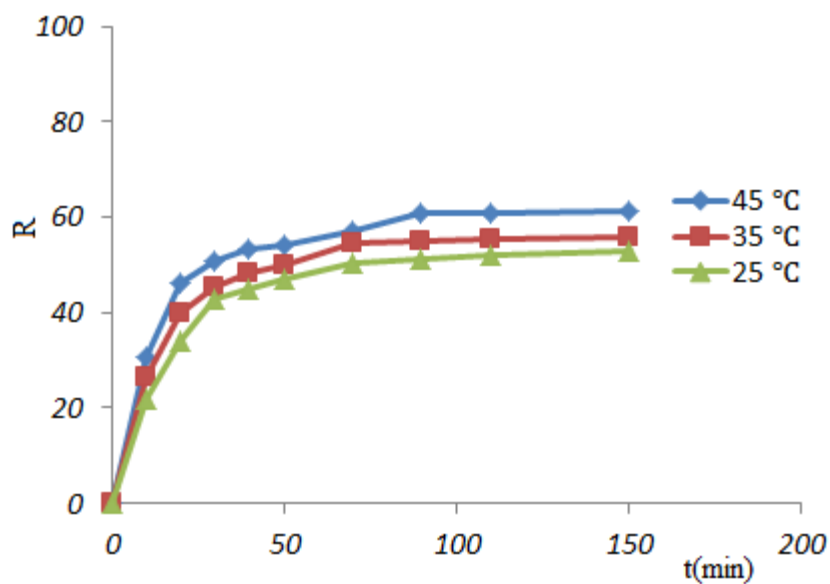
شکل ۳-۲۴: نمودار تغییرات راندمان حذف بر حسب زمان در دماهای مختلف

شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ با غلظت ۱۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۷/۰

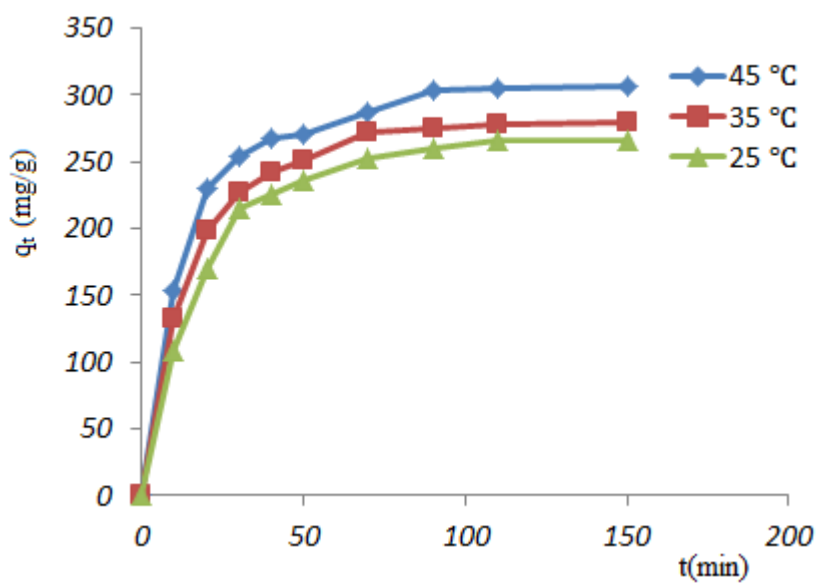


شکل ۳-۲۵: نمودار تغییرات ظرفیت جذب جاذب بر حسب زمان در دماهای مختلف

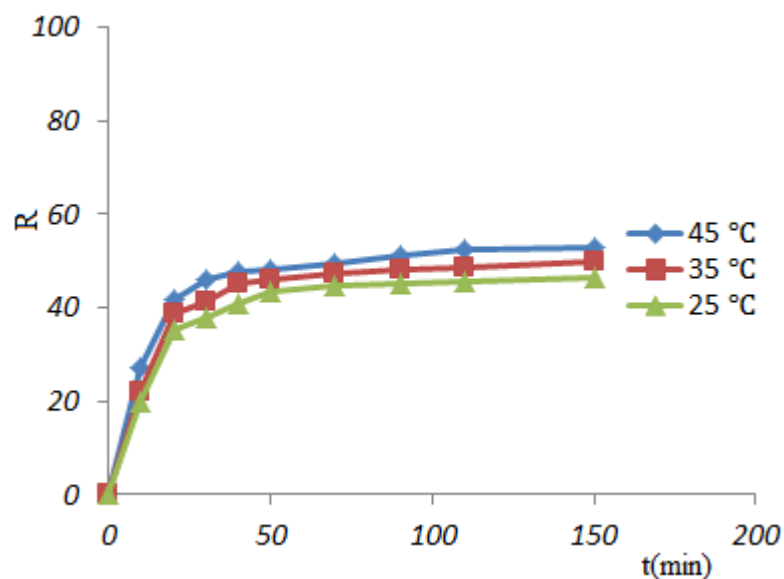
شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ با غلظت ۱۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۷/۰



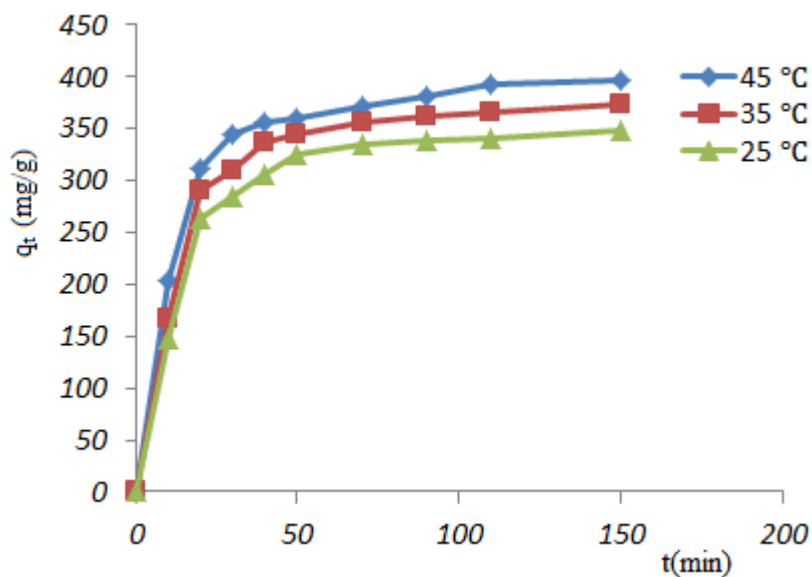
شکل ۳-۲۶: نمودار تغییرات راندمان حذف بر حسب زمان در دماهای مختلف شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ با غلظت ۲۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۷/۰



شکل ۳-۲۷: نمودار تغییرات ظرفیت جذب جاذب بر حسب زمان در دماهای مختلف شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ با غلظت ۲۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۷/۰



شکل ۲۸-۳: نمودار تغییرات راندمان حذف بر حسب زمان در دماهای مختلف شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ با غلظت ۳۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۷/۰



شکل ۲۹-۳: نمودار تغییرات ظرفیت جذب جاذب بر حسب زمان در دماهای مختلف شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ با غلظت ۳۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۷/۰

در واکنش‌های جذب سطحی فیزیکی دما اغلب باعث بالا بردن انرژی جنبشی مولکول‌های رنگزا و افزایش برخورد با سطح جاذب می‌شود. دما نیز می‌تواند باعث افزایش حجم منافذ جاذب و ایجاد سایت‌های فعال بیشتر روی جاذب شود که سبب افزایش جذب سطحی رنگزا روی جاذب می‌شود. اگر فرآیند 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 بدست آمده مشخص شد که با افزایش دما، راندمان حذف و ظرفیت جذب افزایش می‌یابد که نشان دهنده گرماگیر بودن فرآیند جذب سطحی متیل اورانژ روی جاذب می‌باشد.

۳-۶-۷- بررسی اثر همزدن محلول

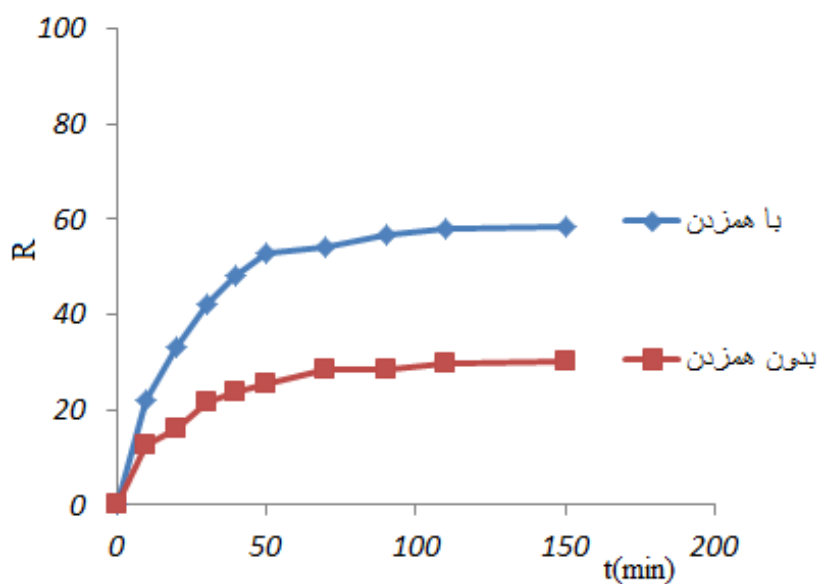
به منظور بررسی اثر همزدن محلول، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ با غلظت ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر با $\text{pH}=7/0$ تهیه شد. پس از ثبت جذب اولیه آن، دمای محلول توسط حمام آب در ۲۵/۰ درجه سانتیگراد تنظیم و تثبیت گردید. سپس ۲۰/۰ میلی گرم جاذب به محلول اضافه گردید و بدون قرار گرفتن روی همزن مغناطیسی، جذب محلول در زمان‌های معینی ثبت گردید، راندمان حذف و ظرفیت جذب محاسبه گردید. سپس با حالتی که محلول روی همزن مغناطیسی قرار گرفته بود، مقایسه گردید. نتایج در جداول (۳-۱۷) و (۳-۱۸) و شکل‌های (۳-۳۰) و (۳-۳۱) نشان داده شده است.

جدول ۳-۱۷: نتایج حاصل از بررسی اثر همزدن محلول بر راندمان حذف متیل اورانژ

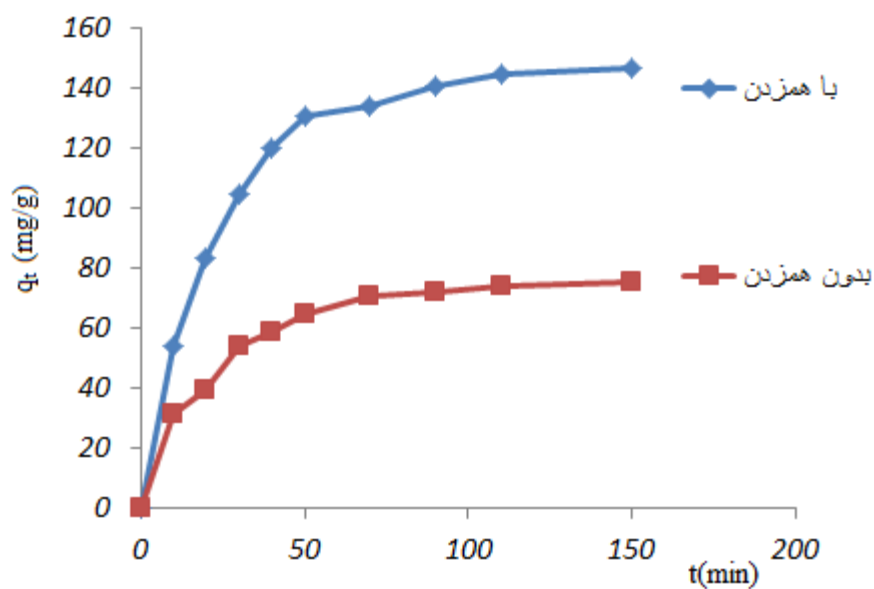
زمان (دقیقه)	راندمان حذف	
	بدون همزدن	با هم زدن
۰	۰	۰
۱۰	۱۲/۵	۲۱/۹
۲۰	۱۶/۱	۳۳/۱
۳۰	۲۱/۴	۴۱/۹
۴۰	۲۳/۴	۴۷/۹
۵۰	۲۵/۴	۵۲/۷
۷۰	۲۸/۴	۵۵/۰
۹۰	۲۸/۶	۵۶/۸
۱۱۰	۲۹/۵	۵۷/۹
۱۵۰	۳۰/۱	۵۸/۵

جدول ۳-۱۸: نتایج حاصل از بررسی اثر همزدن محلول بر ظرفیت جذب جاذب

زمان (دقیقه)	ظرفیت جذب (میلی گرم متیل اورانژ بر گرم جاذب)	
	بدون همزدن	با هم زدن
۰	۰	۰
۱۰	۳۱/۳	۵۴/۲
۲۰	۳۹/۲	۸۳/۳
۳۰	۵۳/۷	۱۰۴/۶
۴۰	۵۸/۷	۱۱۹/۷
۵۰	۶۴/۳	۱۳۰/۹
۷۰	۷۰/۷	۱۳۴/۲
۹۰	۷۲/۲	۱۴۰/۹
۱۱۰	۷۳/۸	۱۴۴/۸
۱۵۰	۷۵/۵۰	۱۴۶/۵



شکل ۳-۳: نمودار تغییرات راندمان حذف متیل اورانژ بر حسب زمان در شرایط همزدن و بدون همزدن محلول شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر متیل اورانژ با غلظت ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۷/۰، دما ۲۵/۰°C



شکل ۳-۱۱: نمودار تغییرات ظرفیت جذب جاذب بر حسب زمان در شرایط همزدن و بدون همزدن محلول شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر متیل اورانژ با غلظت ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۷/۰، دما ۲۵/۰°C

در فرآیند جذب سطحی ابتدا باید رنگزا به سطح جاذب برسد و سپس جذب سطحی صورت گیرد که عمل همزدن تاثیر گذار می‌باشد. با توجه به نتایج بدست آمده همزدن محلول باعث افزایش سرعت رسیدن رنگزا به سطح جاذب، نفوذ بهتر در لایه فیلم اطراف جاذب و افزایش برخورد رنگزا با سطح جاذب می‌شود. در نتیجه همزدن محلول باعث افزایش راندمان حذف و ظرفیت جذب می‌شود.

۳-۷- بررسی اثر مزاحمت یون‌ها

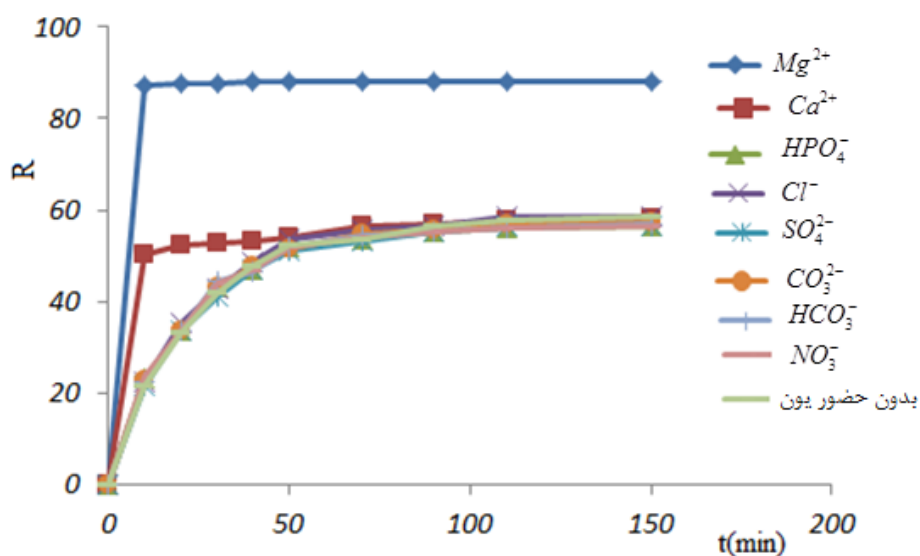
از آنجا که در پساب صنایع علاوه بر رنگزا یون‌های دیگری ممکن است وجود داشته باشد و جهت جذب سطحی بر روی جاذب با رنگزا رقابت کنند بنابراین لازم است که اثر این مزاحمت بررسی شود. وجود بعضی یون‌ها می‌تواند باعث افزایش کارایی جاذب و بعضی دیگر باعث کاهش کارایی جاذب شوند و برخی هیچ گونه تاثیری بر فرآیند جذب سطحی نداشته باشند. جهت بررسی اثر مزاحمت یون‌ها، ابتدا میزان راندمان حذف و ظرفیت جذب در غیاب گونه مزاحم صورت گرفت و نتایج ثبت شد. جهت بررسی اثر مزاحمت یون‌ها، غلظت‌های ۱۰۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر از یون‌ها به محلول اضافه گردید و میزان راندمان حذف و ظرفیت جذب محاسبه شد. نتایج حاصل از این مقایسه در جداول (۳-۱۹) و (۳-۲۰) و شکل‌های (۳-۳۲) و (۳-۳۳) نشان داده شده است.

جدول ۳-۱۹: نتایج حاصل از بررسی اثر مزاحمت یون‌ها بر راندمان حذف متیل اورانژ

راندمان حذف									
یون مزاحم زمان (دقیقه)	Mg^{2+}	Ca^{2+}	HPO_4^{2-}	Cl^-	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	HCO_3^-	NO_3^-	بدون حضور یون
۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰
۱۰	۸۷/۲	۵۰/۴	۲۳/۳	۲۲/۳	۲۱/۷	۲۲/۹	۲۲/۳	۲۳/۸	۲۱/۹
۲۰	۸۷/۷	۵۲/۴	۳۳/۶	۳۵/۳	۳۳/۵	۳۳/۸	۳۳/۷	۳۳/۷	۳۳/۱
۳۰	۸۷/۷	۵۲/۸	۴۳/۳	۴۲/۹	۴۱/۱	۴۳/۳	۴۴/۴	۴۴/۰	۴۱/۹
۴۰	۸۸/۲	۵۳/۳	۴۷/۱	۴۸/۴	۴۷/۱	۴۷/۶	۴۶/۵	۴۷/۱	۴۷/۹
۵۰	۸۸/۲	۵۴/۱	۵۱/۸	۵۳/۶	۵۱/۳	۵۱/۵	۵۱/۹	۵۲/۰	۵۲/۷
۷۰	۸۸/۲	۵۶/۵	۵۳/۶	۵۵/۶	۵۳/۴	۵۴/۷	۵۴/۴	۵۳/۸	۵۵/۰
۹۰	۸۸/۲	۵۷/۰	۵۵/۳	۵۶/۵	۵۵/۲	۵۵/۸	۵۵/۱	۵۵/۴	۵۶/۷
۱۱۰	۸۸/۲	۵۷/۶	۵۶/۰	۵۸/۵	۵۶/۶	۵۶/۹	۵۶/۳	۵۶/۲	۵۷/۹
۱۵۰	۸۸/۲	۵۸/۰	۵۶/۷	۵۸/۷	۵۶/۶	۵۷/۴	۵۶/۷	۵۶/۷	۵۸/۵

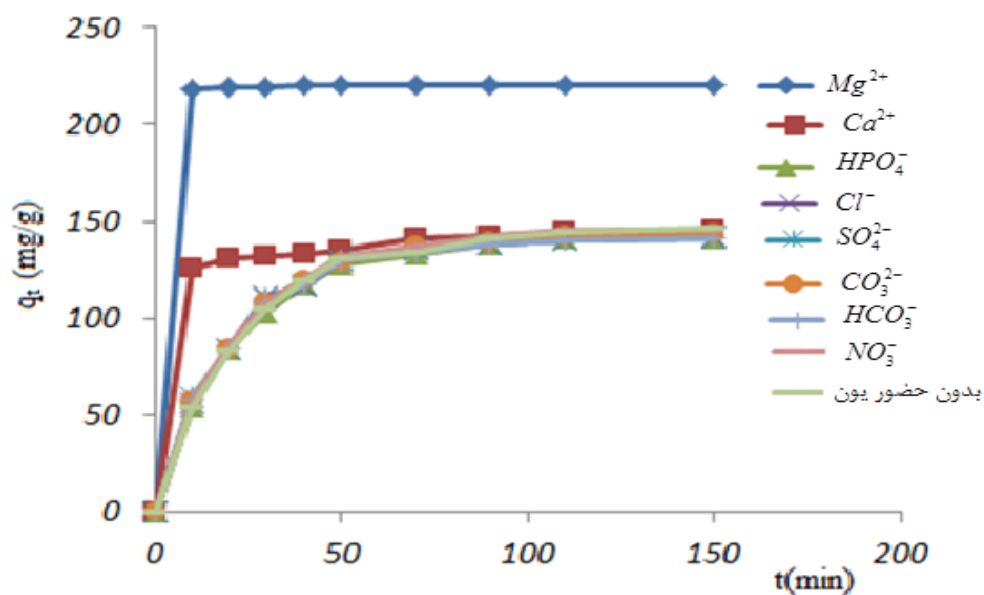
جدول ۳-۲۰: نتایج حاصل از بررسی اثر مزاحمت یون‌ها بر ظرفیت جذب جاذب

ظرفیت جذب (میلی گرم متیل اورانژ بر گرم جاذب)									
یون مزاحم زمان (دقیقه)	Mg^{2+}	Ca^{2+}	HPO_4^{2-}	Cl^-	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	HCO_3^-	NO_3^-	بدون حضور یون
۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰
۱۰	۲۱۸/۱	۱۲۶/۱	۵۴/۳	۵۵/۸	۵۹/۷	۵۷/۳	۵۸/۳	۵۶/۶	۵۴/۲
۲۰	۲۱۹/۳	۱۳۰/۹	۸۳/۷	۸۴/۳	۸۴/۳	۸۴/۵	۸۳/۹	۸۶/۷	۸۳/۳
۳۰	۲۱۹/۲	۱۳۲/۱	۱۰۲/۸	۱۱۱/۰	۱۰۹/۹	۱۰۸/۳	۱۰۸/۳	۱۰۷/۵	۱۰۴/۶
۴۰	۲۲۰/۴	۱۳۳/۲	۱۱۷/۸	۱۱۶/۲	۱۱۷/۷	۱۱۹/۰	۱۱۷/۸	۱۲۰/۵	۱۱۹/۷
۵۰	۲۲۰/۴	۱۳۵/۳	۱۲۸/۲	۱۲۹/۸	۱۳۰/۰	۱۲۸/۷	۱۲۹/۴	۱۳۱/۸	۱۳۰/۹
۷۰	۲۲۰/۴	۱۴۱/۳	۱۳۳/۴	۱۳۶/۱	۱۳۴/۵	۱۳۶/۶	۱۳۳/۹	۱۳۷/۴	۱۳۴/۲
۹۰	۲۲۰/۴	۱۴۲/۴	۱۳۸/۰	۱۳۷/۸	۱۳۸/۴	۱۳۹/۴	۱۳۸/۳	۱۴۱/۹	۱۴۰/۹
۱۱۰	۲۲۰/۴	۱۴۴/۰	۱۴۱/۴	۱۴۰/۷	۱۴۰/۶	۱۴۲/۳	۱۴۰/۰	۱۴۵/۳	۱۴۴/۸
۱۵۰	۲۲۰/۴	۱۴۵/۱	۱۴۱/۴	۱۴۱/۸	۱۴۱/۷	۱۴۳/۴	۱۴۱/۷	۱۴۵/۸	۱۴۶/۵



شکل ۳-۳۲: نمودار تغییرات راندمان حذف بر حسب زمان در حضور یون‌های مختلف

شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر متیل اورانژ با غلظت ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۷/۰، دما ۲۵/۰°C



شکل ۳-۳۳: نمودار تغییرات ظرفیت جذب جاذب بر حسب زمان در حضور یون‌های مختلف

شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر متیل اورانژ با غلظت ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۷/۰، دما ۲۵/۰°C

نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که اکثر یون‌ها در غلظت ۱۰۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر مزاحم نمی‌باشند و Ca^{2+} و Mg^{2+} باعث افزایش راندمان حذف و ظرفیت جذب می‌شوند. این افزایش می‌تواند به دلیل بر همکنش Ca^{2+} و Mg^{2+} با رنگزا و رسوب دادن رنگزا روی سطح جاذب باشد.

۳-۸- بررسی کارایی جاذب جهت جذب سطحی متیل اورانژ در آب شهر

اثر برخی از یون‌های متداول بر فرآیند جذب سطحی متیل اورانژ در آزمایشات قبل بررسی شد. 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 ۵۰/۰ میلی لیتری آب شهر حاوی غلظت‌های ۱۰۰/۰ و ۳۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیل اورانژ با $\text{pH}=7/0$ ، مورد بررسی قرار گرفت. جذب هر یک اندازه گیری شد، سپس هر یک از محلول‌ها به ظرف شیشه‌ای دو جداره منتقل گردید. دما در ۲۵/۰ درجه سانتیگراد تثبیت شد. پس از تثبیت دما ۲۰/۰ میلی گرم جاذب به محلول اضافه گردید و روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. در زمان‌های معین جذب رنگزا اندازه گیری شد و راندمان حذف و ظرفیت جذب محاسبه گردید. نتایج در جداول (۳-۲۱) تا (۳-۲۴) و شکل‌های (۳-۳۴) تا (۳-۳۷) نشان داده شده است.

جدول ۳-۲۱: نتایج حاصل از کارایی جاذب در محیط حقیقی بر راندمان حذف متیل اورانژ

زمان (دقیقه)	راندمان حذف	
	آب شهر	آب مقطر
۰	۰	۰
۱۰	۷۲/۳	۲۱/۹
۲۰	۷۳/۰	۳۳/۱
۳۰	۷۳/۳	۴۱/۹
۴۰	۷۳/۳	۴۷/۹
۵۰	۷۳/۳	۵۲/۷
۷۰	۷۳/۳	۵۵/۰
۹۰	۷۳/۳	۵۶/۸
۱۱۰	۷۳/۳	۵۷/۹
۱۵۰	۷۳/۳	۵۸/۵

جدول ۳-۲۲: نتایج حاصل از بررسی کارایی ظرفیت جذب جاذب در محیط حقیقی

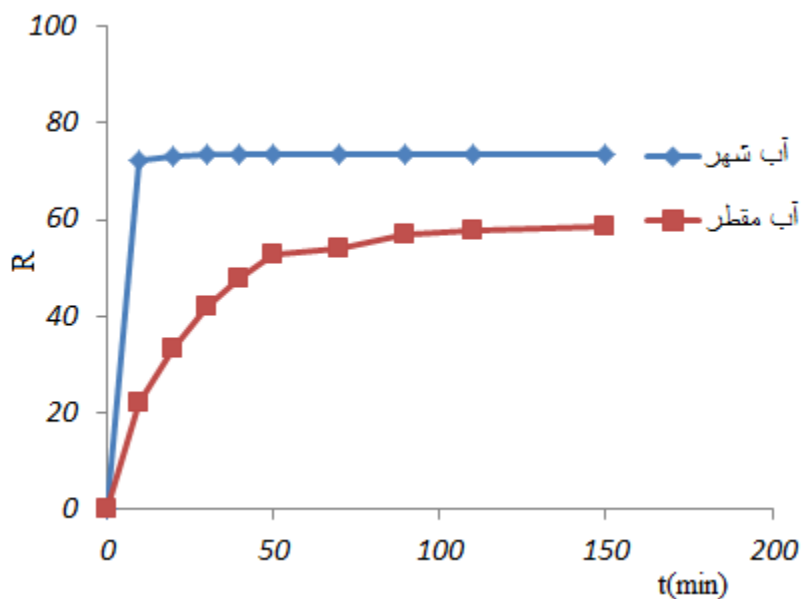
زمان (دقیقه)	ظرفیت جذب (میلی گرم متیل اورانژ بر گرم جاذب)	
	آب شهر	آب مقطر
۰	۰	۰
۱۰	۱۸۰/۸	۵۴/۲
۲۰	۱۸۲/۵	۸۳/۳
۳۰	۱۸۳/۳	۱۰۴/۶
۴۰	۱۸۳/۳	۱۱۹/۷
۵۰	۱۸۳/۳	۱۳۰/۹
۷۰	۱۸۳/۳	۱۳۴/۲
۹۰	۱۸۳/۳	۱۴۰/۹
۱۱۰	۱۸۳/۳	۱۴۴/۸
۱۵۰	۱۸۳/۳	۱۴۶/۵

جدول ۳-۲۳: نتایج حاصل از بررسی کارایی جاذب در محیط حقیقی بر راندمان حذف متیل اورانژ

زمان (دقیقه)	راندمان حذف	
	آب شهر	آب مقطر
۰	۰	۰
۱۰	۸۶/۳	۱۹/۸
۲۰	۸۷/۸	۳۵/۲
۳۰	۸۸/۵	۳۷/۹
۴۰	۸۸/۶	۴۰/۹
۵۰	۸۹/۳	۴۳/۴
۷۰	۸۹/۵	۴۴/۶
۹۰	۸۹/۵	۴۵/۰
۱۱۰	۸۹/۵	۴۵/۵
۱۵۰	۸۹/۵	۴۶/۵

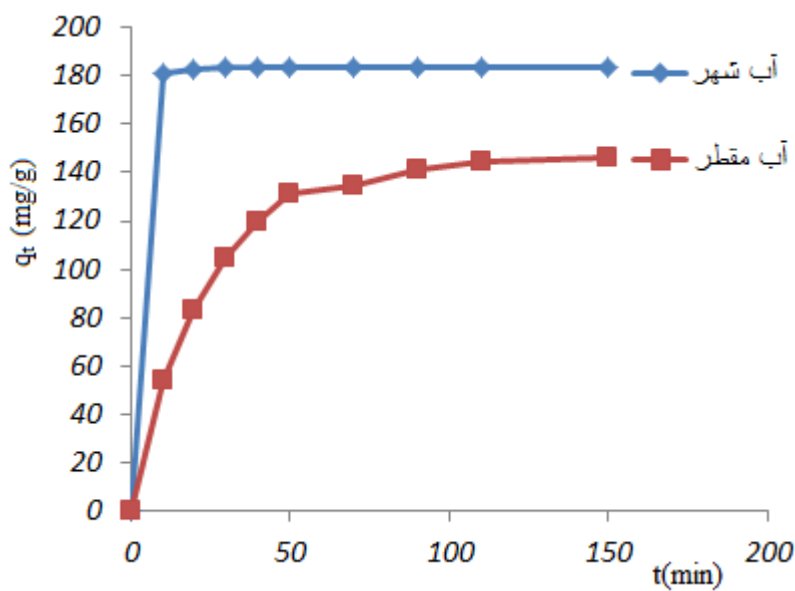
جدول ۳-۲۴: نتایج حاصل از بررسی کارایی جاذب بر ظرفیت جذب جاذب در محیط حقیقی

زمان (دقیقه)	ظرفیت جذب (میلی گرم متیل اورانژ بر گرم جاذب)	
	آب شهر	آب مقطر
۰	۰	۰
۱۰	۶۴۷/۶	۱۴۸/۲
۲۰	۶۵۸/۷	۲۶۴/۱
۳۰	۶۶۳/۶	۲۸۴/۲
۴۰	۶۶۴/۹	۳۰۶/۵
۵۰	۶۶۹/۸	۳۲۵/۴
۷۰	۶۷۱/۰	۳۳۴/۳
۹۰	۶۷۱/۰	۳۳۷/۷
۱۱۰	۶۷۱/۰	۳۴۱/۰
۱۵۰	۶۷۱/۰	۳۴۸/۸



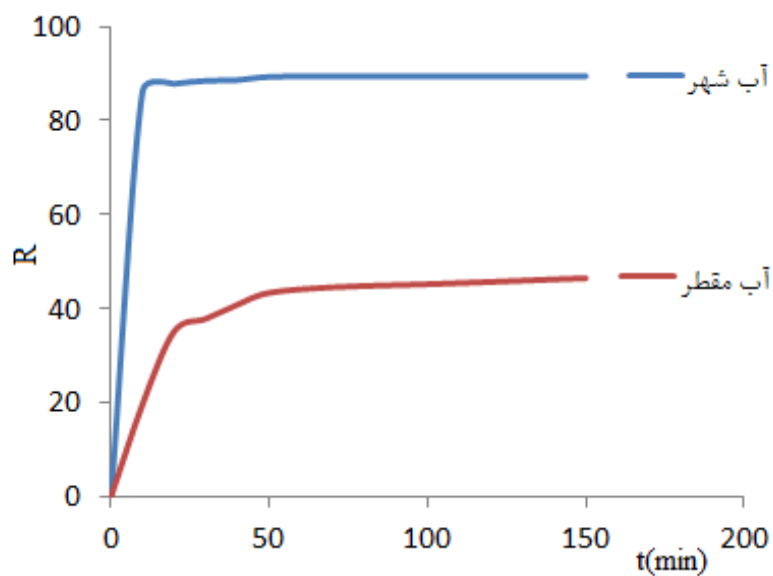
شکل ۳-۳۴: نمودار تغییرات راندمان حذف متیل اورانژ بر حسب زمان در محیط حقیقی

شرایط: ۲۰٪ میلی گرم جاذب، ۵۰٪ میلی لیتر متیل اورانژ با غلظت ۱۰۰٪ میلی گرم بر لیتر، pH=۷/۰، دما ۲۵/۰°C



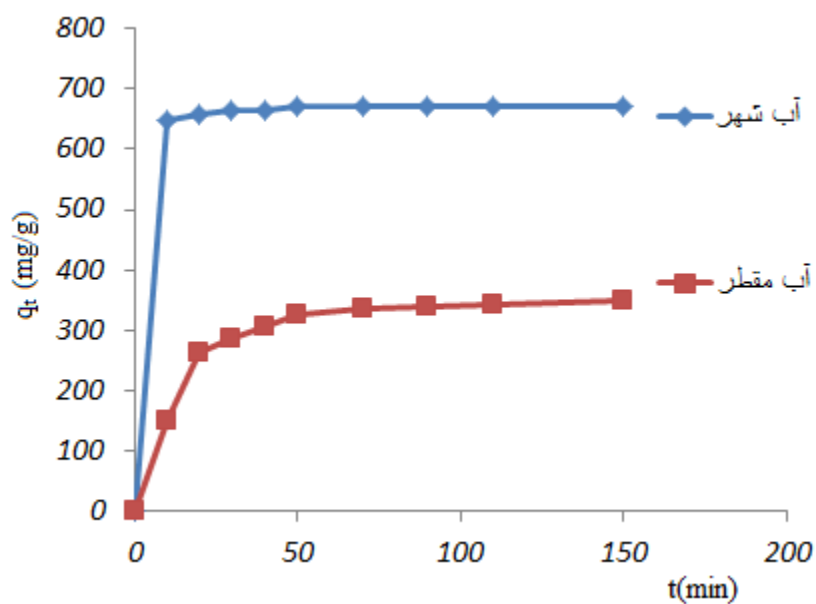
شکل ۳-۳۵: نمودار تغییرات ظرفیت جذب جاذب بر حسب زمان در محیط حقیقی

شرایط: ۲۰٪ میلی گرم جاذب، ۵۰٪ میلی لیتر متیل اورانژ با غلظت ۱۰۰٪ میلی گرم بر لیتر، pH=۷/۰، دما ۲۵/۰°C



شکل ۳-۳۶: نمودار تغییرات راندمان حذف متیل اورانژ بر حسب زمان در محیط حقیقی

شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر متیل اورانژ با غلظت ۳۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۷/۰، دما ۲۵/۰°C



شکل ۳-۳۷: نمودار تغییرات ظرفیت جذب جاذب بر حسب زمان در محیط حقیقی

شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر متیل اورانژ با غلظت ۳۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۷/۰، دما ۲۵/۰°C

نتایج بدست آمده نشان می‌دهد در غلظت‌های ۱۰۰ و بالاتر کارایی جاذب در محیط حقیقی بهتر می‌باشد. در غلظت‌های بالا فرآیند جذب سطحی در محیط حقیقی خیلی زود به تعادل می‌رسد و در واقع ظرفیت جذب جاذب به حالت اشباع شدگی می‌رسد. این به تعادل رسیدن سریع به دلیل تاثیر گذاشتن یون‌های موجود در آب شهر بر متیل اورانژ می‌باشد که در غلظت‌های بالا صورت می‌گیرد و باعث رسوب دادن متیل اورانژ بر سطح جاذب می‌شوند. در نتیجه در مدت زمان خیلی کم فرآیند جذب سطحی به حالت تعادل می‌رسد.

۳-۹- بازیابی جاذب

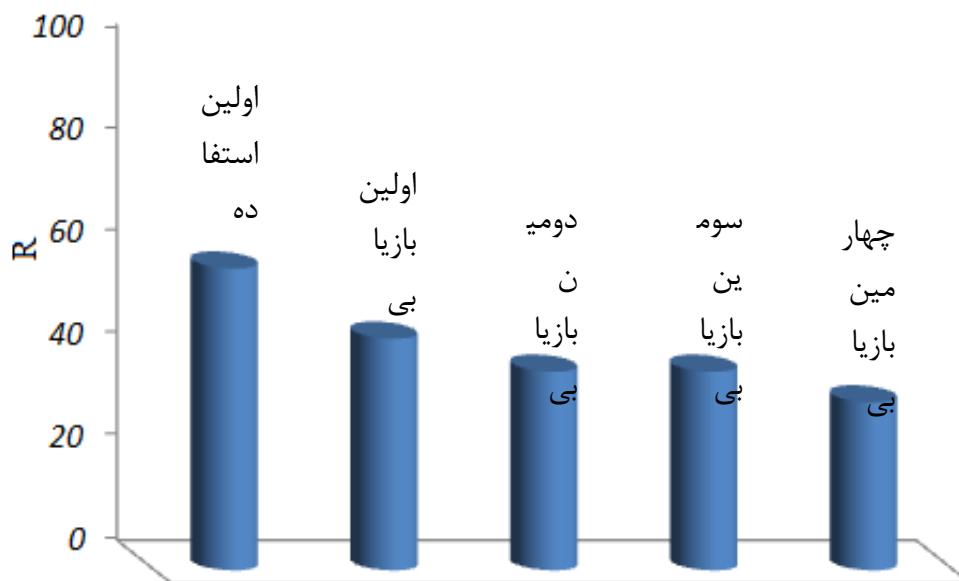
روش کار به این صورت بود که ابتدا ۵۰/۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ با غلظت اولیه ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر با $\text{pH}=7/0$ تهیه شد و جذب اولیه آن ثبت گردید. دمای محلول در ۲۵/۰ درجه سانتیگراد تثبیت شد، سپس ۲۰/۰ میلی گرم جاذب به محلول اضافه گردید. در زمان‌های معینی جذب رنگزا ثبت شد و راندمان حذف و ظرفیت جذب محاسبه گردید. جاذب بعد از استفاده توسط سود یک نرمال کاملاً شستشو داده شد تا تمام رنگ از جاذب خارج گردد. بعد از خروج کامل رنگ، جاذب توسط آب مقطر شستشو داده شد و سپس خشک گردید. سپس برای استفاده مجدد به کار برده شد و نتایج حاصل از این بازیابی در جداول (۳-۲۵) و (۳-۲۶) و شکل‌های (۳-۳۸) و (۳-۳۹) نشان داده شده است.

جدول ۳-۲۵: نتایج حاصل از بررسی بازیابی جاذب و میزان راندمان حذف متیل اورانژ در هر بازیابی

زمان (دقیقه)	راندمان حذف				
	اولین بار استفاده	اولین بازیابی	دومین بازیابی	سومین بازیابی	چهارمین بازیابی
۰	۰	۰	۰	۰	۰
۱۰	۲۱/۹	۱۸/۹	۱۳/۸	۱۳/۵	۱۲/۶
۲۰	۳۳/۱	۲۹/۸	۲۳/۶	۲۳/۵	۲۰/۸
۳۰	۴۱/۹	۳۶/۴	۲۹/۵	۲۸/۴	۲۵/۷
۴۰	۴۷/۹	۳۷/۹	۳۳/۳	۳۳/۰	۲۸/۶
۵۰	۵۲/۷	۳۹/۲	۳۴/۷	۳۴/۵	۳۰/۴
۷۰	۵۵/۰	۴۱/۷	۳۶/۰	۳۶/۰	۳۱/۵
۹۰	۵۶/۸	۴۳/۰	۳۷/۲	۳۷/۱	۳۱/۷
۱۱۰	۵۷/۹	۴۴/۱	۳۸/۱	۳۷/۹	۳۲/۱
۱۵۰	۵۸/۵	۴۵/۰	۳۸/۶	۳۸/۳	۳۲/۶

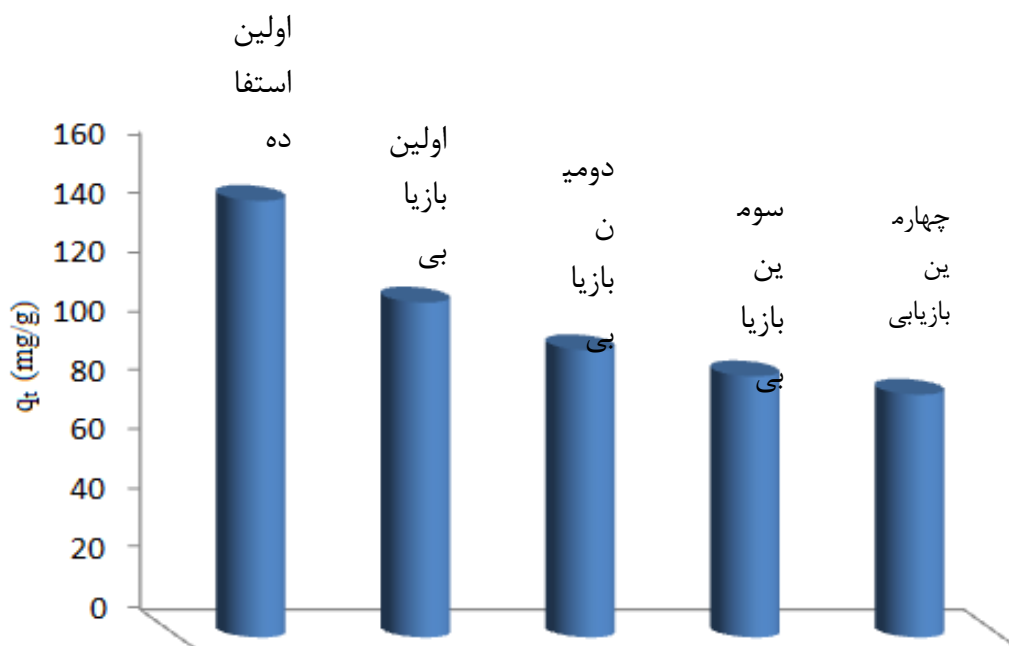
جدول ۳-۲۶: نتایج حاصل از بازیابی جاذب و میزان ظرفیت جذب جاذب در هر بازیابی

زمان (دقیقه)	ظرفیت جذب (میلی گرم متیل اورانژ بر گرم جاذب)				
	اولین بار استفاده	اولین بازیابی	دومین بازیابی	سومین بازیابی	چهارمین بازیابی
۰	۰	۰	۰	۰	۰
۱۰	۵۴/۲	۴۷/۱	۳۴/۶	۳۱/۸	۳۱/۶
۲۰	۸۳/۳	۷۴/۵	۵۹/۰	۵۶/۹	۵۲/۱
۳۰	۱۰۴/۶	۹۱/۰	۷۳/۷	۶۹/۸	۶۴/۳
۴۰	۱۱۹/۷	۹۴/۸	۸۳/۳	۷۶/۴	۷۱/۵
۵۰	۱۳۰/۹	۹۸/۱	۸۶/۷	۷۸/۱	۷۵/۴
۷۰	۱۳۴/۲	۱۰۴/۲	۹۰/۱	۸۲/۰	۷۸/۷
۹۰	۱۴۰/۹	۱۰۷/۵	۹۳/۰	۸۴/۸	۷۹/۳
۱۱۰	۱۴۴/۸	۱۱۰/۲	۹۵/۲	۸۵/۹	۸۰/۴
۱۵۰	۱۴۶/۵	۱۱۲/۵	۹۶/۴	۸۷/۶	۸۱/۵



شکل ۳-۳۸: نمودار بازیابی جاذب و میزان راندمان حذف متیل اورانژ در هر بازیابی

شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر متیل اورانژ با غلظت ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۷/۰، دما ۲۵/۰°C



شکل ۳-۳۹: نمودار بازیابی جاذب و میزان ظرفیت جذب جاذب در هر بازیابی

شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر متیل اورانژ با غلظت ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۷/۰، دما ۲۵/۰°C

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

۳-۱۰- مقایسه کارایی جذب سطحی بین جاذب‌های PVC، [II]، [III] و کربن فعال

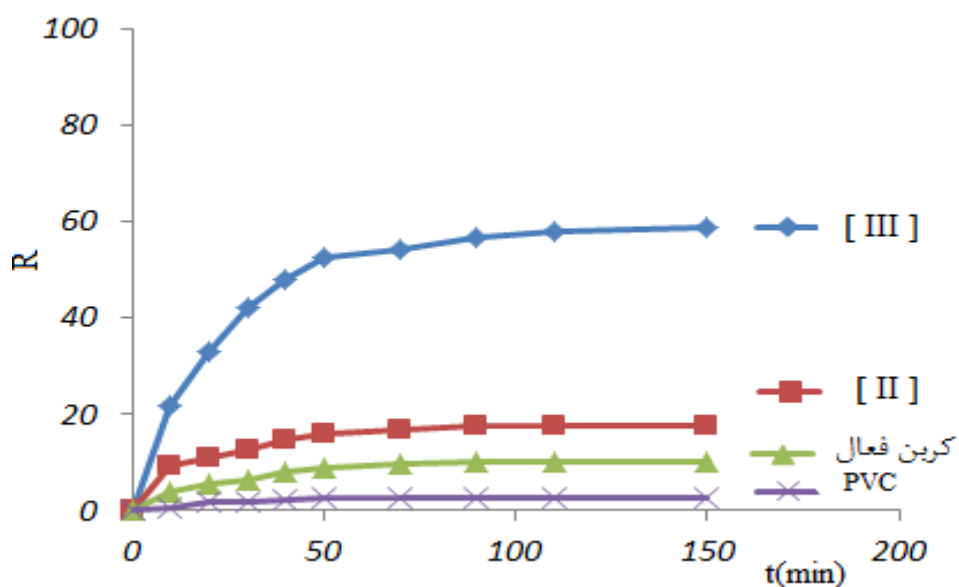
از آنجایی که کربن فعال به عنوان یک جاذب پر کاربرد در فرآیند جذب سطحی می‌باشد، لازم است که کارایی جاذب سنتزی جدید با کربن فعال مقایسه شود و میزان کارایی آن نسبت به کربن فعال مشخص شود. برای بررسی به این صورت عمل شد که ابتدا ۵۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ با غلظت ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر با $pH=7/0$ تهیه شد و جذب اولیه آن ثبت گردید. سپس ۲۰/۰ میلی گرم جاذب جهت بررسی هر یک در مراحل جداگانه اضافه گردید و محلول روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. در زمان‌های معین جذب محلول ثبت شد و راندمان حذف و ظرفیت جذب محاسبه گردید. نتایج در جداول (۳-۲۷) و (۳-۲۸) و شکل‌های (۳-۴۰) و (۳-۴۱) نشان داده شده است.

جدول ۳-۲۷: نتایج حاصل از بررسی راندمان حذف مربوط به PVC، [II]، [III] و کربن فعال بر متیل اورانژ

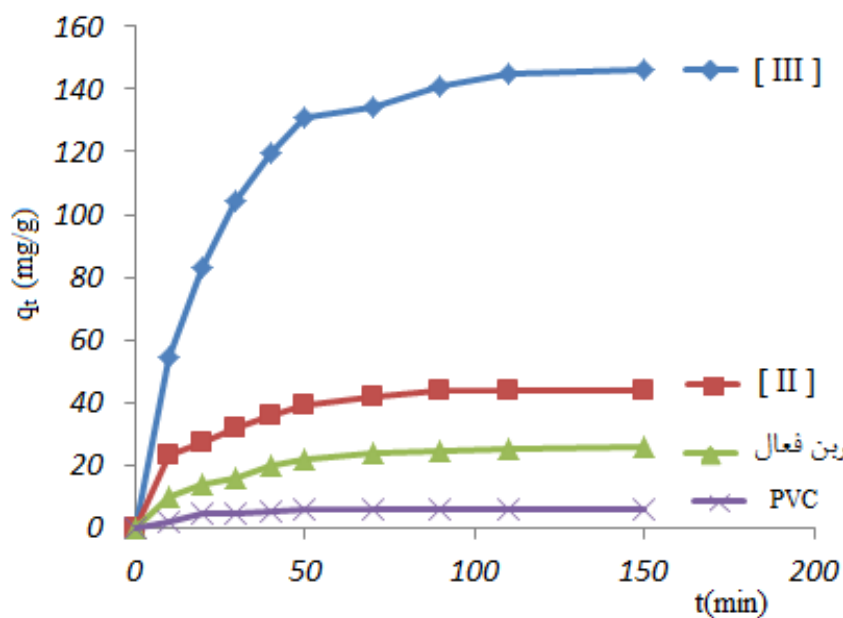
راندمان حذف				
نوع جاذب زمان (دقیقه)	[III]	[II]	کربن فعال	PVC
۰	۰	۰	۰	۰
۱۰	۲۱/۹	۹/۲	۴/۰	۰/۷
۲۰	۳۳/۱	۱۰/۹	۵/۵	۱/۸
۳۰	۴۱/۹	۱۲/۷	۶/۴	۱/۸
۴۰	۴۷/۹	۱۴/۵	۸/۰	۲/۲
۵۰	۵۲/۷	۱۵/۸	۸/۹	۲/۴
۷۰	۵۵/۰	۱۶/۷	۹/۵	۲/۶
۹۰	۵۶/۸	۱۷/۵	۹/۹	۲/۶
۱۱۰	۵۷/۹	۱۷/۶	۱۰/۱	۲/۶
۱۵۰	۵۸/۵	۱۷/۶	۱۰/۳	۲/۶

جدول ۳-۲۸: نتایج حاصل از بررسی ظرفیت جذب مربوط به PVC، [II]، [III] و کربن فعال

ظرفیت جذب (میلی گرم متیل اورانژ بر گرم جاذب)				
نوع جاذب زمان (دقیقه)	[III]	[II]	کربن فعال	PVC
۰	۰	۰	۰	۰
۱۰	۵۴/۲	۲۳/۰	۱۰/۰	۱/۷
۲۰	۸۳/۳	۲۷/۴	۱۳/۹	۴/۵
۳۰	۱۰۴/۶	۳۱/۸	۱۶/۱	۴/۵
۴۰	۱۱۹/۷	۳۶/۲	۲۰/۰	۵/۶
۵۰	۱۳۰/۹	۳۹/۵	۲۲/۲	۶/۱
۷۰	۱۳۴/۲	۴۱/۷	۲۳/۹	۶/۷
۹۰	۱۴۰/۹	۴۳/۸	۲۴/۷	۶/۲
۱۱۰	۱۴۴/۸	۴۳/۹	۲۵/۲	۶/۲
۱۵۰	۱۴۶/۵	۴۳/۹	۲۵/۶	۶/۲



شکل ۳-۴۰: نتایج حاصل از بررسی راندمان حذف مربوط به PVC، [II]، [III] و کربن فعال بر متیل اورانژ شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر متیل اورانژ با غلظت ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۷/۰، دما ۲۵/۰°C



شکل ۳-۴۱: نتایج حاصل از بررسی ظرفیت جذب مربوط به PVC، [II]، [III] و کربن فعال شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر متیل اورانژ با غلظت ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۷/۰، دما ۲۵/۰°C

مقایسه نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که ظرفیت جذب [III] (جاذب سنتز شده) ۵ تا ۶ برابر کربن فعال و ۲۳ تا ۲۴ برابر PVC اصلاح نشده می‌باشد. ظرفیت جذب PVC پس از اصلاح شدن با لیگاندهای اتیلن دی آمین و سالیسیل آلدهید به دلیل افزایش تخلخل، افزایش یافته است. در نهایت با اضافه شدن آهن(III) و تشکیل کمپلکس آهن، روی سطح PVC، سطح PVC مثبت می‌شود. به دلیل اینکه متیل اورانژ رنگزای آنیونی می‌باشد جاذبه الکتروستاتیکی باعث جذب سطحی خیلی خوب متیل اورانژ می‌شود.

۳-۱۱- تعیین ایزوترم‌های جذب

برای تعیین ایزوترمی که جذب سطحی از آن پیروی می‌کند، ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و دابینین-رادشکویچ مورد بررسی قرار گرفتند. در این بخش از داده‌های مربوط به بررسی تاثیر غلظت رنگزا بخش (۳-۶-۵) استفاده گردید.

به این منظور، مقادیر q_e در غلظت‌های مختلف با در نظر گرفتن زمان تعادل ۱۵۰ دقیقه از جدول (۳-۸) استخراج گردید. مقادیر C_e که نشان‌دهنده غلظت متیل اورانژ باقیمانده در زمان تعادل (۱۵۰ دقیقه) می‌باشد، با اندازه‌گیری جذب در زمان ۱۵۰ دقیقه و تبدیل آن به غلظت محاسبه گردید. نتایج حاصل در جدول (۳-۲۹) آمده است.

جدول (۳-۲۹): مقادیر C_e و q_e در بررسی غلظت رنگزا

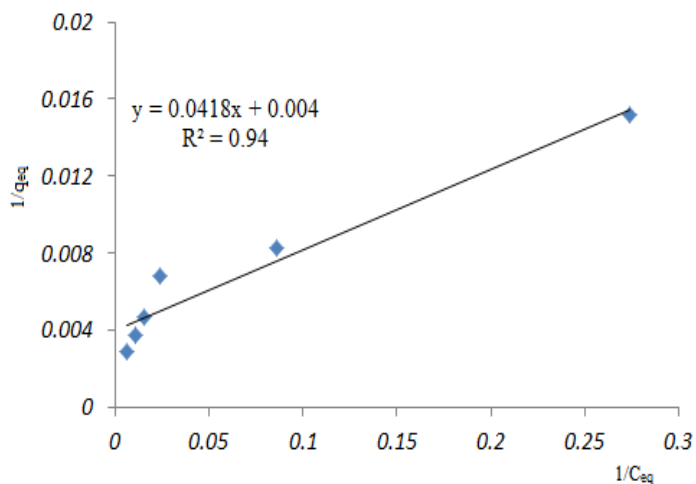
q_e (mg/g)	۶۵/۸۶	۱۲۰/۸۳	۱۴۶/۵۳	۲۱۳/۹۶	۲۶۵/۵۵	۳۴۸/۸۱
C_e (mg/L)	۳/۶۵۶	۱۱/۶۶۶	۴۱/۳۹	۶۴/۴۴۱	۹۳/۸۴	۱۶۰/۴۷

۳-۱۱-۱- بررسی ایزوترم لانگمویر

ایزوترم لانگمویر مطابق رابطه (۲-۲) بیان می‌شود. برای بررسی ایزوترم لانگمویر $1/q_e$ و $1/C_e$ با استفاده از داده‌های جدول (۳-۲۹) محاسبه گردید، نتایج در جدول (۳-۳۰) نشان داده شده است. سپس نمودار $1/q_e$ در برابر $1/C_e$ رسم گردید (شکل (۳-۴۲)).

جدول (۳-۳۰): مقادیر $\frac{1}{q_{eq}}$ و $\frac{1}{C_{eq}}$

$\frac{1}{q_{eq}}$ (g/mg)	۰/۰۱۵	۰/۰۰۸	۰/۰۰۷	۰/۰۰۵	۰/۰۰۴	۰/۰۰۳
$\frac{1}{C_{eq}}$ (L/mg)	۰/۲۷۴	۰/۰۸۶	۰/۰۲۴	۰/۰۱۶	۰/۰۱۱	۰/۰۰۶



شکل ۳-۴۲: نمودار ایزوترم لانگمویر

شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ، pH=۷/۰، دما ۲۵/۰°C

با توجه به عرض از مبدا خط، مقدار q_m (ماکزیم ظرفیت جذب) و با توجه به شیب خط مقدار k_L محاسبه گردید، نتایج در جدول (۳-۳۱) نشان داده شده است.

جدول (۳-۳۱): ثابت‌های ایزوترم لانگمویر

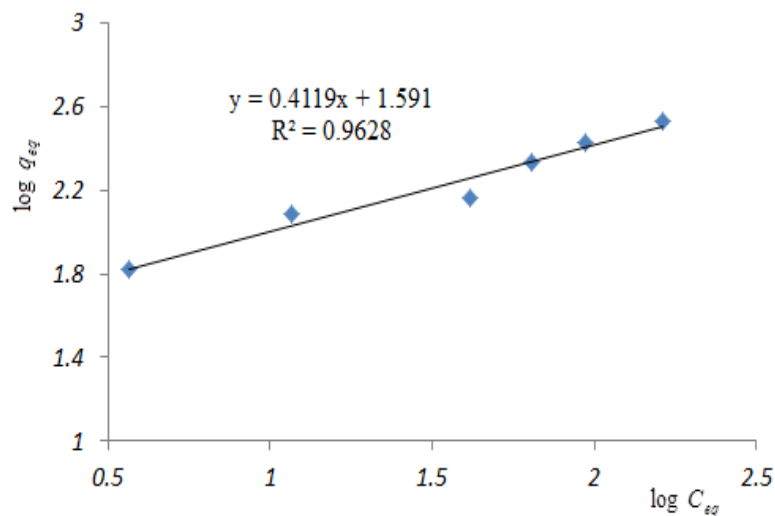
q_m (mg/g)	k_L (L/mg)	R^2
۲۵۰	۰/۰۹۶	۰/۹۴۰۰

۳-۱-۲- بررسی ایزوترم فروندلیچ

ایزوترم فروندلیچ مطابق رابطه (۲-۴) بیان می‌شود. برای بررسی ایزوترم فروندلیچ $\log q_e$ و $\log C_e$ با استفاده از داده‌های جدول (۳-۲۹) محاسبه گردید. نتایج در جدول (۳-۳۲) نشان داده شده است. سپس نمودار $\log q_e$ در برابر $\log C_e$ رسم گردید (شکل (۳-۴۳)).

جدول (۳-۳۲): مقادیر $\log C_e$ و $\log q_e$

$\log q_{eq}$	۱/۸۱۹	۲/۰۸۲	۲/۱۶۶	۲/۳۳۰	۲/۴۲۴	۲/۵۴۲
$\log C_{eq}$	۰/۵۶۳	۱/۰۶۷	۱/۶۱۷	۱/۸۰۹	۱/۹۷۲	۲/۲۰۵



شکل ۳-۴۳: نمودار ایزوترم فروندلیچ

شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ، pH=۷/۰، دما ۲۵/۰°C

با توجه به عرض از مبدا خط، مقدار k_F و با توجه به شیب خط مقدار $1/n$ محاسبه گردید. نتایج در جدول (۳-۳۳) نشان داده شده است.

جدول (۳-۳۳): ثابت‌های ایزوترم فروندلیچ

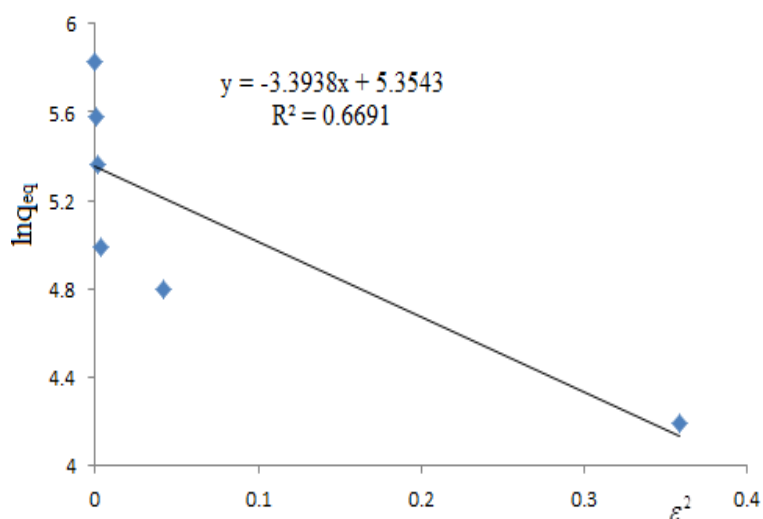
k_F (mg/g)	$1/n$	R^2
۳۸/۹۰۱	۰/۴۱۱۰	۰/۹۶۲۸

۳-۱۱-۳- ایزوترم دابینین - رادشکوچ

ایزوترم دابینین - رادشکوچ مطابق رابطه (۲-۵) بیان می‌شود. برای بررسی ایزوترم، ابتدا $\ln q_e$ با استفاده از داده‌های جدول (۳-۲۹) محاسبه شد، سپس مقدار ε با استفاده از رابطه (۲-۶) و مقادیر $R=0.008314 \text{ kJ/mol.k}$ و $T=298 \text{ }^0\text{K}$ و داده‌های C_e حاصل از جدول (۳-۲۹) محاسبه گردید. نتایج در جدول (۳-۳۴) نشان داده شده است. $\ln q_e$ بر حسب ε^2 رسم گردید (شکل (۳-۴۴)).

جدول (۳-۳۴): مقادیر $\ln q_e$ و ε^2

$\ln q_{eq}$	۴/۱۸۸	۴/۷۹۴	۴/۹۸۷	۵/۳۶۶	۵/۵۸۲	۵/۸۵۴
$\varepsilon^2 \text{ (kJ}^2\text{/mol}^2\text{)}$	۰/۳۵۸۹	۰/۰۴۱۵	۰/۰۰۳۵	۰/۰۰۱۴	۰/۰۰۰۷	۰/۰۰۰۲



شکل ۳-۴۴: نمودار ایزوترم دابینین - رادشکوچ

شرایط: ۲۰٪ میلی گرم جاذب، ۵۰٪ میلی لیتر محلول متیل اورانژ، pH=۷/۰، دما ۲۵/۰⁰C

با توجه به عرض از مبدا خط، مقدار q_m و با توجه به شیب خط k محاسبه گردید. نتایج در جدول (۳-۳۵) نشان داده شده است.

جدول (۳-۳۵): ثابت‌های ایزوترم دابینین - رادشکوچ

$k \text{ (mol}^2\text{/kJ}^2\text{)}$	$q_m \text{ (mg/g)}$	R^2
-۳/۳۹	۲۱۰	۰/۶۶۹۱

با مقایسه مقادیر R^2 مربوط به نمودارهای ایزوترمی لانگمویر ($R^2=0/9400$)، فروندلیچ ($R^2=0/9628$) و دابینین - رادشکوپیچ ($R^2=0/6691$) مشاهده می‌شود که مقدار R^2 مربوط به ایزوترم فروندلیچ بزرگتر از ایزوترم‌های دیگر است، در نتیجه فرآیند جذب سطحی متیل اورانژ روی جاذب از ایزوترم فروندلیچ تبعیت می‌کند. همچنین با توجه به اینکه مقدار $1/n$ هر گاه بین صفر و یک باشد فرآیند جذب سطحی مطلوب می‌باشد. $1/n$ محاسبه شده برای جذب سطحی متیل اورانژ برابر با $0/411$ بدست آمد می‌توان گفت که فرآیند جذب سطحی متیل اورانژ روی جاذب سنتز شده مناسب می‌باشد.

۳-۱۲- بررسی سینتیک جذب

برای بیان مکانیسم جذب و تطابق داده‌های تجربی مربوط به جذب سطحی آلاینده‌ها روی جاذب‌ها، ثابت‌های سرعت جذب با استفاده از مدل‌های سینتیکی تعیین می‌شود. بنابراین در این قسمت، سینتیک جذب سطحی متیل اورانژ بر روی جاذب سنتزی و میزان تطابق آن با مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، الویچ و نفوذ درون ذره‌ای مورد بررسی قرار گرفت. در این بررسی از داده‌های مربوط به میزان جذب سطحی متیل اورانژ در غلظت‌های مختلف آن (بخش: ۳-۶-۵) استفاده گردید. بدین منظور، مقادیر ظرفیت جذب جاذب در زمان‌های مختلف (q_t) و ظرفیت جذب در زمان تعادل 150 دقیقه (q_e) برای غلظت‌های مختلف متیل اورانژ از جدول (۳-۸) استخراج شدند.

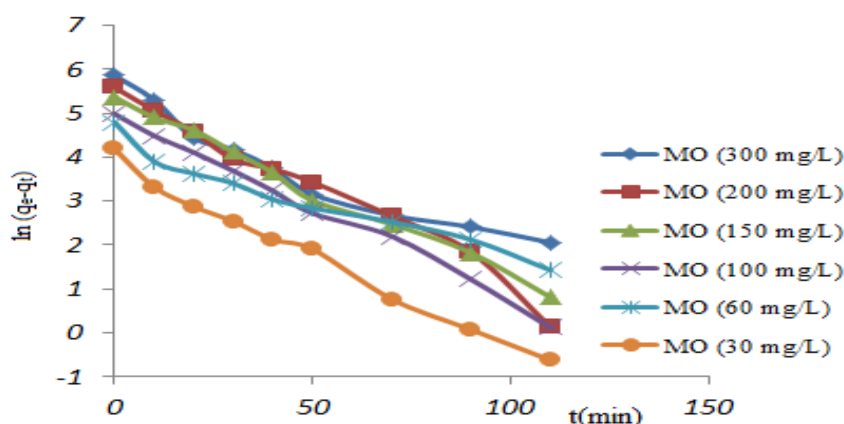
۳-۱۲-۱- سینتیک شبه مرتبه اول

طبق معادله (۲-۱۰) در سینتیک 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 مختلف از متیل اورانژ رسم گردید (شکل: ۳-۴۵) و 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 (۳-۳) ریشه کمترین مربعات خطا^۱ محاسبه شد که نتایج در جدول (۳۶-۳) آمده است.

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (q_{e(\text{exp})} - q_{e(\text{cal})})^2}{N}} \quad (3-3)$$

در این رابطه: $q_{e(\text{exp})}$ ظرفیت جذب در زمان تعادل که از طریق آزمایش بدست می آید. $q_{e(\text{cal})}$ ظرفیت جذب در زمان تعادل که از طریق محاسبه بدست می آید. N تعداد غلظت مورد بررسی می باشد.



شکل ۳-۴۵: نمودار سینتیک شبه مرتبه اول

شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ، pH=۷/۰، دما ۲۵/۰°C

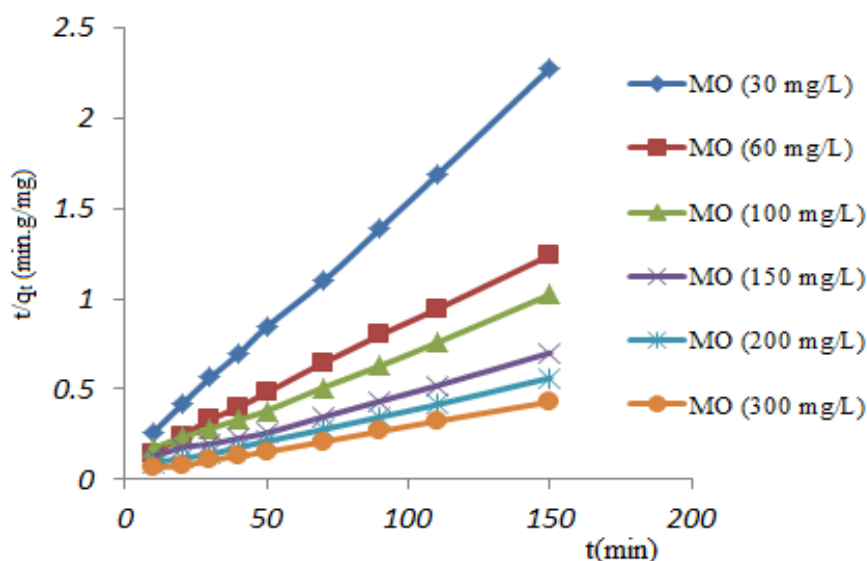
جدول (۳۶-۳): ثابت‌های سینتیک جذب سطحی مدل شبه مرتبه اول

غلظت (میلی گرم بر لیتر)	پارامتر	$q_e (\text{exp})(\text{mg/g})$	$q_e (\text{cal})(\text{mg/g})$	$k_1 (1/\text{min})$	R^2	RMSE
۳۰		۶۵/۸۶	۴۷/۹۷	$۴/۲ \times ۱۰^{-۲}$	۰/۹۸۹۱	۳۵/۰۴۴۶
۶۰		۱۲۰/۸۳	۷۳/۷۰	$۲/۶ \times ۱۰^{-۲}$	۰/۹۴۹۹	
۱۰۰		۱۴۶/۵۳	۱۴۲/۵۹	$۴/۲ \times ۱۰^{-۲}$	۰/۹۹۵۲	
۱۵۰		۲۱۳/۹۶	۲۰۲/۳۵	$۴/۰ \times ۱۰^{-۲}$	۰/۹۹۳۴	
۲۰۰		۲۶۶/۵۵	۲۵۴/۶۷	$۴/۵ \times ۱۰^{-۲}$	۰/۹۷۸۹	
۳۰۰		۳۴۸/۸۱	۲۸۱/۴۶	$۳/۳ \times ۱۰^{-۲}$	۰/۹۲۵۰	

¹ - Root mean square error (RMSE)

۳-۱۲-۲- سینتیک شبه مرتبه دوم

سینتیک شبه مرتبه دوم با توجه به معادله (۲-۱۲) مورد بررسی قرار گرفت. نمودار t/q_t بر حسب t برای غلظت‌های مختلف متیل اورانژ رسم گردید (شکل ۳-۴۶). با توجه به معادله خط مربوط به هر غلظت، مقدار ضریب همبستگی، ثابت‌های سرعت شبه مرتبه دوم و همچنین با استفاده از رابطه (۳-۳) ریشه کمترین مربعات خطا محاسبه شد، که نتایج در جدول (۳-۳۷) آمده است.



شکل ۳-۴۶: نمودار سینتیکی شبه مرتبه دوم

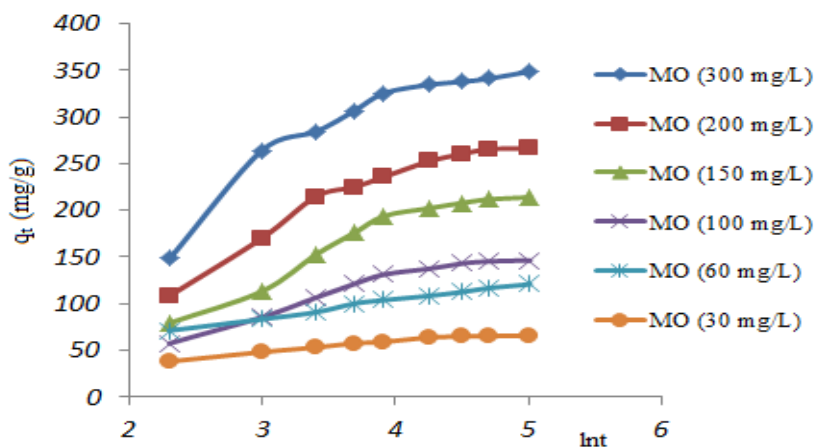
شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ، pH=۷/۰، دما ۲۵/۰°C

جدول (۳-۳۷): ثابت‌های سینتیک جذب سطحی مدل شبه مرتبه دوم

غلظت (میلی گرم بر لیتر)	پارامتر	$q_e (exp)(mg/g)$	$q_e (cal)(mg/g)$	$k_2(g/mg.min)$	R^2	RMSE
۳۰		۶۵/۸۶	۷۱/۴۳	$۱/۵ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۹۹۹۶	۲۰/۷۱۱۳
۶۰		۱۲۰/۸۳	۱۲۸/۲۰	$۱/۱ \times ۱۰^{-۴}$	۰/۹۹۸۸	
۱۰۰		۱۴۶/۵۳	۱۶۶/۶۶	$۳/۶ \times ۱۰^{-۴}$	۰/۹۹۷۴	
۱۵۰		۲۱۳/۹۶	۲۴۳/۳۰	$۲/۲ \times ۱۰^{-۴}$	۰/۹۹۴۶	
۲۰۰		۲۶۶/۵۵	۲۹۴/۱۲	$۲/۵ \times ۱۰^{-۴}$	۰/۹۹۸۰	
۳۰۰		۳۴۸/۸۱	۳۷۰/۳۱	$۲/۷ \times ۱۰^{-۴}$	۰/۹۹۷۵	

۳-۱۲-۳- مدل سینتیکی الویج

مدل سینتیکی الویج با استفاده از معادله (۲-۱۳) و رسم نمودار q_t بر حسب $\ln t$ برای غلظت‌های مختلف متیل اورانژ (شکل ۳-۴۷) مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به معادله حاصل از هر غلظت، که شیب خط برابر با $1/\beta$ ، ثابت واجذب بر حسب (g/mg) و عرض از مبدا برابر با $1/\beta * \ln(\alpha\beta)$ ، α ، سرعت جذب اولیه بر حسب $(mg/g.min)$ می‌باشد، مقدار ثابت واجذب و سرعت جذب اولیه محاسبه گردید. نتایج در جدول (۳-۳۸) نشان داده شده است.



شکل ۳-۴۷: نمودار سینتیکی الویج

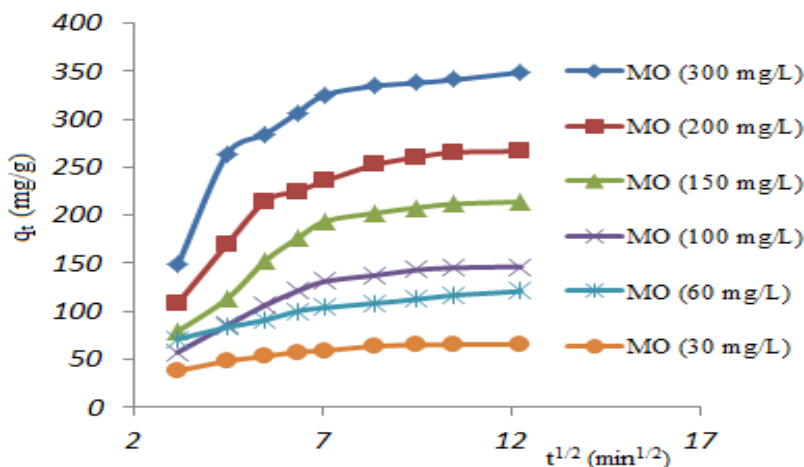
شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ، $pH=7/0$ ، دما $25/0^{\circ}C$

جدول (۳-۳۸): ثابت‌های سینتیک جذب سطحی مدل الویج

غلظت (میلی گرم بر لیتر)	پارامتر	α (mg/g.min)	β (g/mg)	R^2
۳۰		۰/۶۵	۰/۰۹۴	۰/۹۵۳۱
۶۰		۰/۵۱	۰/۰۵۳	۰/۹۹۲۶
۱۰۰		۰/۱۰	۰/۰۲۵	۰/۹۴۱۵
۱۵۰		۰/۱۶	۰/۰۱۸	۰/۹۲۹۷
۲۰۰		۰/۱۰	۰/۰۱۷	۰/۹۱۹۸
۳۰۰		۰/۱۴	۰/۰۱۵	۰/۸۴۷۴

۳-۱۲-۴- مدل سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای

ثابت‌های سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای (k_d و C) با استفاده از معادله (۲-۱۴) و رسم نمودار q_t بر حسب $t^{1/2}$ برای غلظت‌های مختلف متیل اورانژ (شکل ۳-۴۸) مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به معادله خط حاصل از هر غلظت، که شیب خط برابر با k_d (ثابت سرعت نفوذ درون ذره‌ای بر حسب $\text{mg/g}\cdot\text{min}^{-1/2}$) و عرض از مبدا برابر با C (پارامتری مرتبط به تاثیر لایه مرزی بر حسب mg/g) می‌باشد، مقدار ثابت‌های مدل سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای محاسبه گردید. نتایج در جدول (۳-۳۹) نشان داده شده است. اگر تطبیق داده‌ها توسط این معادله دارای چند شیب شود در این صورت، ۲ تا ۳ مرحله فرآیند جذب سطحی را کنترل می‌کنند. 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 کمترش مرحله کنترل کننده سرعت می‌باشد.



شکل ۳-۴۸: نمودار سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای

شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ، pH=۷/۰، دما ۲۵/۰°C

جدول (۳-۳۹): ثابت‌های سینتیک جذب سطحی مدل نفوذ درون ذره ای

غلظت (میلی گرم بر لیتر) پارامتر	k_d	C	R^2
۳۰	۲/۹۰	۳۵/۶۳	۰/۸۳۸۶
۶۰	۵/۳۵	۶۰/۹۶	۰/۹۳۵۴
۱۰۰	۹/۴۳	۴۸/۹۷	۰/۸۲۰۱
۱۵۰	۱۴/۶۲	۶۳/۲۱	۰/۸۱۰۲
۲۰۰	۱۵/۷۵	۱۰۴/۶۴	۰/۷۸۳۳
۳۰۰	۱۷/۷۵	۱۶۶/۵۶	۰/۶۸۹۲

با توجه به مقادیر R^2 می‌توان گفت که فرآیند جذب سطحی متیل اورانژ روی جاذب احتمالاً از سینتیک شبه مرتبه اول یا سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند، که با توجه به مقدار RMSE که برای سینتیک شبه مرتبه دوم کمتر از سینتیک شبه مرتبه اول است، مشخص شد که فرآیند جذب سطحی متیل اورانژ روی جاذب از سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند.

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 ۱۵۰ دقیقه) برای غلظت ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیل اورانژ در دماهای مختلف (بخش ۳-۶-۶) استخراج شد. سپس مقدار ثابت تعادل جذب سطحی به کمک رابطه (۳-۴) در دماهای مختلف محاسبه گردید.

$$K_{ad} = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (۴-۳)$$

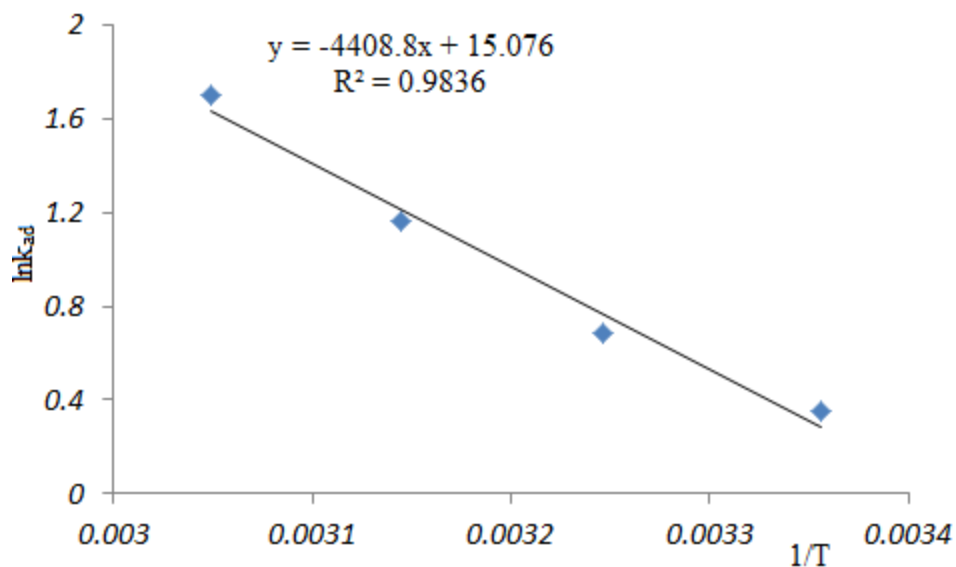
نتایج حاصل در جدول (۳-۴۰) خلاصه شده‌اند.

جدول (۳-۴۰): مقادیر k_{ad} در دماهای مختلف

T (°K)	۲۹۸	۳۰۸	۳۱۸	۳۲۸
C ₀ (mg/L)	۱۰۰/۰	۱۰۰/۰	۱۰۰/۰	۱۰۰/۰
C _e (mg/L)	۴۱/۵۳	۳۳/۵۵	۲۳/۸۲	۱۵/۴۹
K _{ad}	۱/۴۰۸	۱/۹۸۰	۳/۱۹۸	۵/۴۵۷

سپس با توجه به رابطه (۳-۵) که نشان‌دهنده رابطه خطی بین $\ln K_{ad}$ و $1/T$ است، نمودار $\ln K_{ad}$ بر حسب $1/T$ ترسیم گردید. این نمودار (شکل (۳-۴۹)) یک خط با عرض از مبدا $\frac{\Delta S}{R}$ و شیب $-\frac{\Delta H}{R}$ می‌باشد. با در نظر گرفتن $R = 0.008314 \text{ kJ.K}^{-1}.mol^{-1}$ و با استفاده از شیب و عرض از مبدا خط، مقادیر ΔS و ΔH جذب سطحی متیل اورانژ بر روی جاذب به ترتیب برابر $36/654 \text{ kJ.mol}^{-1}$ و $0.125 \text{ kJ.mol}^{-1}.K^{-1}$ محاسبه گردید.

$$\ln k_{ad} = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (۵-۳)$$



شکل ۳-۴۹: نمودار $\ln k_{ad}$ بر حسب $1/T$

شرایط: ۲۰٪ میلی گرم جاذب، ۵۰٪ میلی لیتر محلول متیل اورانژ با غلظت ۱۰۰٪ میلی گرم بر لیتر، pH=۷/۰

برای محاسبه تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG) فرآیند جذب سطحی متیل اورانژ بر روی جاذب در

دماهای مختلف از معادله (۳-۶) استفاده شد. نتایج حاصل در جدول (۳-۴۱) خلاصه شده‌اند.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (۳-۶)$$

جدول (۳-۴۱): پارامترهای ترمودینامیکی جذب سطحی متیل اورانژ در دماهای مختلف

ΔH (kJmol^{-1})	ΔS ($\text{kJmol}^{-1}\text{K}^{-1}$)	T ($^{\circ}\text{K}$)	ΔG (kJmol^{-1})
۳۶/۶۵۴	۰/۱۲۵	۲۹۸/۰	-۰/۵۹۶
		۳۰۸/۰	-۱/۸۴۶
		۳۱۸/۰	-۳/۰۹۶
		۳۲۸	-۴/۳۴۶

ΔG منفی نشان دهنده این است که واکنش مورد نظر خودبخودی است و با توجه به اینکه ΔH مثبت است واکنش گرماگیر می‌باشد. ΔS مثبت بیانگر افزایش بی‌نظمی در سطح مشترک جامد-مایع در طی فرآیند جذب سطحی متیل اورانژ بر روی جاذب می‌باشد. با توجه به گرماگیر بودن فرآیند جذب سطحی، طبق رابطه (۲-۱۵) انتظار می‌رود که با افزایش دما، مقدار K_{ad} هم بزرگتر شود، نتایج جدول (۳-۴۰) این موضوع را تأیید می‌کند.

فصل چهارم

نتیجه‌گیری و آینده‌نگری

۴-۱- نتیجه‌گیری

در این تحقیق جذب سطحی متیل اورانژ توسط پلی وینیل کلراید (PVC) که به صورت شیمیایی اصلاح شده است مورد بررسی قرار گرفت. PVC طی سه مرحله واکنش و قرار گرفتن کمپلکس آهن (III) روی آن با فرمول کلی [Fe(en)(Sali)-PVC] بعنوان جاذب بکار برده شد. تأیید عامل دار شدن PVC در هر مرحله توسط داده‌های تکنیک‌های SEM، IR و آنالیز عنصری مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از این شواهد تأیید کننده سنتز جاذب مورد نظر بود. عوامل مؤثر بر کارایی جذب سطحی، ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک جذب سطحی بررسی گردید.

برای بررسی اثر pH بر فرآیند جذب سطحی متیل اورانژ، pH از ۲ تا ۱۱ تغییر داده شد. نتایج نشان داد که در pHهای بسیار پایین ($pH \leq 3$) میزان راندمان حذف و ظرفیت جذب بسیار مناسب است که به دلیل مثبت تر شدن سطح جاذب و کاهش غلظت یون OH^- می‌باشد. علاوه بر متیل اورانژ، به دلیل جاذبه الکترو استاتیکی بین OH^- و جاذب، OH^- نیز می‌تواند جذب سطحی شود، که در pHهای بسیار بالا به دلیل غلظت زیاد OH^- ، متیل اورانژ بسیار کم جذب سطحی می‌شود و راندمان حذف و ظرفیت جذب مربوط به آن بسیار کاهش می‌یابد.

در بررسی مدت زمان تماس بین جاذب و رنگزای متیل اورانژ، راندمان حذف و ظرفیت جذب افزایش یافت. با افزایش مدت زمان تماس بین جاذب و رنگزا فرصت و شانس برخورد مولکول‌های رنگزا با سطح جاذب افزایش می‌یابد. هنگامی که غلظت رنگزا در محلول و در جاذب به تعادل برسد بعنوان زمان تماس انتخاب می‌شود. که در این تحقیق بعد از گذشت ۱۵۰ دقیقه تعادل برقرار شد.

در بررسی مقدار مصرفی جاذب، با افزایش مقدار مصرفی جاذب میزان راندمان حذف افزایش می‌یابد که این به دلیل افزایش جایگاه‌های جذبی موجود در سطح جاذب در مقابل مقادیر ثابت مولکول‌های رنگزا

می‌باشد. با افزایش مقدار مصرفی جاذب میزان ظرفیت جذب کاهش می‌یابد که به دلیل اشباع نشدن جاذب می‌باشد.

با افزایش غلظت اولیه متیل اورانژ راندمان حذف کاهش یافت که این به دلیل ثابت بودن جایگاه‌های جذب در برابر افزایش تعداد مولکول‌های متیل اورانژ می‌باشد. با افزایش غلظت اولیه متیل اورانژ ظرفیت جذب افزایش یافت که این به دلیل افزایش سرعت انتقال جرم به سطح جاذب می‌باشد.

تغییرات دما از ۲۵ تا ۴۵ درجه سانتیگراد، برای بررسی اثر تغییرات دما بر فرآیند جذب سطحی متیل اورانژ بررسی گردید. نتایج نشان داد که با افزایش دما به دلیل افزایش تحرک مولکول‌های متیل اورانژ و افزایش میزان برخورد مولکول‌های متیل اورانژ با سطح جاذب، راندمان حذف و ظرفیت جذب افزایش می‌یابد.

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

از آنجایی که یون‌ها جز لاینفک موجود در پساب‌ها هستند کارایی جاذب در حضور برخی یون‌ها جهت جذب سطحی متیل اورانژ بررسی شد که در حضور Mg^{+2} و Ca^{+2} راندمان حذف و ظرفیت جذب افزایش یافت.

کارایی جاذب در آب شهر که به عنوان محیط حقیقی انتخاب شد بررسی گردید که نتایج نشان دهنده کارایی بسیار خوب جاذب در محیط حقیقی می‌باشد

جاذب بعد از استفاده مورد بازیابی قرار گرفت که میزان کارایی جاذب جهت جذب سطحی کاهش یافت.

با توجه به R^2 بدست آمده برای ایزوترم های مورد مطالعه، مشخص شد که فرآیند جذب سطحی از ایزوترم فروندلیچ تبعیت می‌کند.

تحلیل سینتیکی جذب سطحی متیل اورانژ روی جاذب بیانگر پیروی فرآیند جذب سطحی، از سینتیک شبه مرتبه دوم است.

با بررسی ترمودینامیک فرآیند جذب سطحی و بدست آوردن مقادیر ΔG ، ΔH و ΔS مشخص شد که فرآیند مورد نظر خودبخودی، گرماگیر و با افزایش بی‌نظمی در سطح مشترک جامد - مایع همراه می‌باشد.

ظرفیت جذب و راندمان حذف مناسب PVC اصلاح شده، بیانگر این مطلب است که این جاذب از کارایی مناسبی جهت حذف رنگزای متیل اورانژ از محیط آبی برخوردار می‌باشد.

۴-۲- آینده‌نگری

۱- بررسی کارایی جاذب سنتز شده در جذب سطحی آلاینده‌های رنگی آنیونی دیگر

۲- استفاده از جاذب سنتز شده به عنوان فاز جامد برای جداسازی متیل اورانژ

منابع

- [۱] پیکری م. و مهربانی ا، (۱۳۸۳) "مبانی تصفیه آب" انتشارات اشکان.
- [۲] چالکش امیری م، (۱۳۸۴) "اصول تصفیه آب" چاپ چهارم، انتشارات ارکان.
- [۳] دانشور ن، (۱۳۸۴) "اصول کنترل کیفیت آب" چاپ اول، انتشارات دانشگاه تبریز.
- [4] Lu C. and Chiu H., (2006) "Adsorption of Zinc(II) from water with purified carbon nanotubes" **Chemical Engineering Science**, 61, p 1138-1145.
- [5] Wang S. (2008) "A comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater" **Dyes and Pigments**, 76 pp 714-720.
- [6] Herbst W., Hunger K., (2003) "**Industrial Organic Pigments Production, Properties, Applications**" Third Completely Revised Edition.
- [۷] فهیمی راد ب، (۱۳۹۰)، پایان نامه ارشد: "سنترز مورفولوژی‌های مختلف نانو ساختارهای ZnO و ZnO/Au و مطالعه فعالیت فتوکاتالیزوری آنها در تخریب نوری رنگدانه" دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود.
- [8] Shena D., Fana J. and Zhou W. (2009) "Adsorption kinetics and isotherm of anionic dyes onto organo-bentonite from single and multisolute systems" **Journal of Hazardous Materials**, 172, pp 99-107.
- [۹] دیانته تیلکی ر. و حاتمی ل. (۱۳۸۶) "بررسی جذب رنگ های زرد سیبانون و نارنجی بازیلن بوسیله خاک رس ، بیوماس لجن فعال و کربن فعال پودری" دهمین همایش ملی بهداشت محیط.
- [10] Hawkes F. R., Hawkes D. L. and Lourenco N. D. (1999) "Colour in textile effluents – sources, measurement, discharge consents and simulation:a review" **journal of chemical Technology and biotechnology**, 74, pp 1009-1018.
- [11] Pirrkanniemi K. and Sillanpaa M. (2002) "Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application:A Review" **Chemosphere**, 48, pp 1047-1060.
- [12] So L.M., Chu L.M. and Wong P.K. (2003) "Microbial Enhancement of Cu⁺² removal capacity of eichhomia crassipes" **Chemosphere**, 52, pp 1499-1503.

[13] Esplugas S., Gimenez J., Contreras S., Pascual E. and Rodriguez M. (2002) "Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation" **Water Research** 36, pp 1034-1042.

[14] Crini G. (2006) "Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review" **Bioresource Technology**, 97 pp 1063-1085.

[15] Gupta V.K. and Suhas (2009) "Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review" **Journal of Environmental Management**, 90 pp 2318-2342.

[16] Shukla A, Y. H. Zhang and P. Dubey, (2002) "The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water" **Jornal of Hazardous of Materials**, 95 pp137-152.

[17] Benefield L. D., Judkins J. F. and Weand B. L. (1982) "**Process Chemistry for water and wastewater treatment**" Prentice – Hall, INC. pp 191-210.

[۱۸] لوین ا.، (۱۳۸۰) "شیمی فیزیک" جلد دوم، اسلامپور غ.، پارسافر غ.، مقاری ع.، نجفی ب.، چاپ دوم، موسسه فرهنگی فاطمی.

[19] Choy Keith K.H., McKay G. and Porter J. F. (1999) " Solption of acid dyes from effluents using activated carbon" **Resources, Conservation and Recycling**, 27 pp 57–71.

[20] Ho Y.S., Huang C.T. and Huang H. W. (2002) "Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern" **Process Biochemistry**, 37 pp 1421-1430.

[21] Mathialagon T., and Viraraghavan T., (2002) "Adsorption of cadmium from aqueous solutions by perlite" **Journal of Hazardous Material**, B94 pp 291-303.

[22] Demirbas A., (2004) "Adsorption of lead and cadmium ions in aqueous solutions onto modified lignin from alkali glycerol delignification" **Journal of Hazardous Material**, 109 pp 221-226.

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

[24] 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.

[25] Low K. S., Lee C. K. and Leo A. C., (1995) "Removal of metals from electroplating Wastes using banana pith" **Bioresource Technology**, 51, p 227.

[26] 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.

[27] Roberts Alley E. (2000) "**Water quality control handbook**" MC GRA W-HILL, INC. chap. 8, pp 125-141.

[۲۸] دبلیو جان ت. (۱۳۸۶) "طراحی و فن آوری جذب سطحی" قریشی ع. ، رحیم نژاد م.، دانشگاه

مازندران.

[29] Susan E., Olin J., Mark Bricka R. and Dean Adrian D. (1999) "A review of potentially Low-Cost sorbent for heavy metals" **Water Resaerch**, 33, pp 2469-2479.

[30] M. Ahmaruzzaman, (2010) "A review on the utilization of fly ash" **Progress in Energy and Combustion Science**, 36, pp 327–363.

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

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

[33] Crini G. (2005) "Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment" **Progress in Polymer Science**, 42, pp 38-70.

[34] weber w.j. (1972) "**Phsicochemical processes for water quality control**" USA, Jon Wiley, pp100-236.

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

[36] Deniz F. and Saygideger S. D. (2010) "Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of Acid Orange 52 dye biosorption by Paulownia tomentosa Steud. leaf powder as a low-cost natural biosorbent" **Bioresource Technology**, 101, pp 5137–5143.

[37] Ramnani S.P., S. Sabharwal(2006) "Adsorption behavior of Cr(VI) onto radiation crosslinked chitosan and its possible application for the treatment of wastewater containing Cr(VI) " **Reactive & Functional Polymers**, 66, pp 902–909.

- [38] Limousin G., Charlet L., Szenknect S., (2007) "Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement" **Applied Geochemistry**, 22, pp 249–275.
- [39] Tseng R. L. and Wu F. C. (2008) "Inferring the favorable adsorption level and the concurrent multi-stage process with the Freundlich constant" **Journal of Hazardous Materials**, 155, pp 277–287.
- [40] 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.
- [41] Hui Q., Lu L., Bing-cai P. (2009) "Critical review in adsorption kinetic models" **Journal of Zhejiang University Science**, 10, pp 716-724.
- [۴۲] علی آبادی م.، خزاعی ا. (۱۳۹۰) "مطالعه تئوری و تجربی فرآیند جذب رنگزای رودامین B از آب آلوده با استفاده از جاذب طبیعی پوست بادام" **کنفرانس بین المللی آب و فاضلاب**.
- [43] Iqbal M. J. , Naeem Ashiq M. (2009) "THERMODYNAMICS OF ADSORPTION OF DYES FROM AQUEOUS MEDIA ONTO ALUMINA" **Journal of Research (Science)**, 32, pp 419-428.
- [44] Zhuannian L., Anning Z., (2009) "Adsorption Behavior of Methyl Orange onto Modified Ultrafine Coal Powder" **Chinese Journal of Chemical Engineering**, 17, p 942-948.
- [45] Suna D., Zhanga X., (2010) "Adsorption of anionic dyes from aqueous solution on fly ash" **Journal of Hazardous Materials**, 181, pp 335-342.
- [46] Kumar Saha T., Chandra Bhoumik N., Karmaker S., (2010) "Adsorption of Methyl Orange onto Chitosan from Aqueous Solution" **Scientific Research**, 2, pp 898-906.
- [47] Sun Q., Yang L., (2003) "The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat–resin particle " **Water Research**, 37, pp 1535-1544.
- [48] 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.

[49] 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.

[50] Saadatjo N., Rasoulifard M.H., Heidari A. (2009) "Removal of Basic Red 46 using low cost adsorbent of hardened paste of Portland cement from contaminated water" **jurna of color Science Technology**, 8, pp 1097.

[51] Chowdhury A. N., Jesmeen S. R., Hossain M. M., (2004) "Removal of dyes from water by conducting polymeric adsorbent" **Polymers for Advanced Technologys**. 15, pp 633-638.

[52] Crini G., (2003) "Studies on adsorption of dyes on beta-cyclodextrin polymer" **Bioresource Technology**, 90 pp 193-198.

[53] Dhodapkar R., Rao N.N., Pande S.P., Kaul S.N. (2006)"Removal of basic dyes from aqueous medium using a novel polymer: Jalshakti" **Bioresource Technology**, 97, pp 877-885.

[54] Aia L., Jiang J., Zhang R., (2010) "Uniform polyaniline microspheres: A novel adsorbent for dye removal from aqueous solution" **Synthetic Metals**, 160, pp 762-767.

[55] Rahchamani J., Zavvar Mousavi H., Behzad M. (2011) "Adsorption of methyl violet from aqueous solution by polyacrylamide as an adsorbent: Isotherm and kinetic studies" **Desalination**, 267 pp 256-260.

[56] Shivani B., Khan M. A. (2004) "Decolourization of pulp and paper mill effluent using polyvinyl chloride" **Indian Journal of Chemical Technology**, 11, pp 607-611.

[57] صلابت ع.، (۱۳۸۰) "شیمی سطح: مبانی و کاربردها" چاپ اول، انتشارات دانشگاه اراک، ص ۸۱.

[58] Aishah Jalil A., Hazirah Adama S. (2010) "Adsorption of methyl orange from aqueous solution onto calcined Lapindo volcanic mud" **Journal of Hazardous Materials**, 181, pp 757-762.

Abstract

In this project, a iron (III)-Poly(vinyl chloride) (PVC)-Shiff base adsorbent was prepared for removing methyl orange (MO), a model anionic dye, from aqueous solution. Poly(vinyl chloride) (PVC) was aminated by treating the resin with a concentrated aqueous solution of ethylenediamine. The aminated PVC was then reacted with salicylaldehyde to incorporate the shiff base group onto the polymer backbone. The modified PVC was further reacted with iron (III) nitrate to form an iron complex. The prepared adsorbent was characterized by scanning electron microscope (SEM), elemental analysis and infrared spectroscopy (IR). Adsorption experiments were carried out to remove MO from its aqueous solutions using proposed adsorbent. The different parameters affecting on the adsorption capacity such as pH of the solution, contact time, amount of adsorbent, initial dye concentration, temperature, and mixing of the solution have been investigated. 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. The adsorption process has been found endothermic in nature and thermodynamic parameters have been calculated. The adsorption kinetic followed the pseudo-second order kinetic model. Comparative studies showed that the adsorption capacity of proposed adsorbent is 5–6 and 23-24 times of activated carbon and unmodified PVC, respectively. The results indicate that modified PVC could be employed as effective adsorbent for the removal of methyl orange anionic dye from wastewater.

Keywords: modified PVC, Adsorption, methyl orange, Freundlich isotherm.



Shahrood University of Technology

**Removal of organic dyes from industrial waste using a new synthetic
adsorbent**

Mohammad Landarani

Supervisor:

Dr. Mansour Arab Chamjangali

Advisor:

Dr. Baharam Bahramian

December 2011