



سنتز نانوذرات آهن (III) اکسید و نانو کامپوزیت آن برای رنگبری

رضا انصاری^{۱*}، هادی فلاح معافی^۲، نرگس نعمتی منجیلی^۳، علی فلاح دلاور^۴

۱- استاد، گروه شیمی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران، صندوق پستی: ۴۱۶۳۵-۱۹۱۴

۲- استادیار، گروه شیمی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران، صندوق پستی: ۴۱۶۳۵-۱۹۱۴

۳- کارشناس ارشد شیمی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران، صندوق پستی: ۴۱۶۳۵-۱۹۱۴

۴- دانشجوی دکترا، گروه شیمی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران، صندوق پستی: ۴۱۶۳۵-۱۹۱۴

تاریخ دریافت: ۹۳/۸/۸ تاریخ پذیرش: ۹۴/۴/۲ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۴/۱۲/۲۰

چکیده

در این مطالعه نانو ذرات آهن (III) اکسید ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) و کامپوزیت آن با خاک اره ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SD}$) به روش هم رسوبی سنتز شده و به عنوان جاذب برای حذف رنگینه مورد بررسی قرار گرفت. از رنگینه راکتیو قرمز ۱۹۵ برای مطالعه حذف استفاده گردید. مطالعات جذب در سیستم تعادلی یا ناپیوسته انجام گرفت. برای تعیین شرایط بهینه جذب رنگینه، اثر عوامل مختلف نظیر pH، غلظت اولیه رنگ، زمان تماس، دما، مقدار جاذب و غیره بر روی بازده جذب بررسی شدند. از روابط فروندلیچ و لانگمویر برای رسم ایزوترم های جذب و ارزیابی داده های تعادلی جذب استفاده شد. نتایج نشان داد که ظرفیت جذب برای $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و نانو کامپوزیت $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SD}$ برای حذف رنگینه به ترتیب ۵۹٫۲ و ۲۹٫۷ میلی گرم بر گرم جاذب می باشد. از روابط شبه مرتبه اول و دوم برای مطالعات سینتیکی در سیستم تعادلی استفاده گردید. نتایج نشان داد که فرآیند جذب برای $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ از ایزوترم لانگمویر و سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می کند. آزمایشات ایزوترم برای $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SD}$ نشان داد که تبعیت داده های جذب تعادلی از مدل فروندلیچ بهتر از مدل لانگمویر بوده و سینتیک جذب نیز از مدل شبه مرتبه اول پیروی می کند. واژه های کلیدی: نانو ذرات آهن (III) اکسید، نانو کامپوزیت، رنگینه راکتیو قرمز ۱۹۵، جذب سطحی.

Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles and Its Nanocomposite for Dye Removal

R. Ansari*, H. Fallah Moafi, N. Nemati Manjili, A. Fallah Delavar

Department of Chemistry, Faculty of Science, Guilan university, P.O. Box:41635-1914, Rasht, Iran

Received: 30-10-2014

Accepted: 23-06-2015

Available online: 10-03-2016

Abstract

In this study, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NPs) and its composite with wood sawdust ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SD}$ NC) were synthesized using co-precipitation method and then were used as adsorbents for dye removal from aqueous solution. Reactive Red 195 (single azo dye) was used as a test probe in this study. Adsorption studies were carried out in batch system. In order to find out the optimum removal conditions, the effect of some important parameters such as pH, initial concentration dye, contact time, temperature, adsorbent dosage and etc onto sorption capacities of the adsorbent were investigated. Equilibrium adsorption data were treated using Freundlich and Langmuir equations. The results indicated that the adsorption capacity of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SD}$ nanocomposite for dye removal were 59.17 and 29.67 mg/g, respectively. Pseudo first and Pseudo second order kinetics were used for kinetic investigation. The results showed that sorption process follows the Langmuir isotherm and Pseudo-second-order kinetic model for $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. The isotherm studies revealed that the equilibrium adsorption data obtained for $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SD}$ adsorbent fitted better with Freundlich model and the adsorption kinetics is also followed by the Pseudo-first order model. J. Color Sci. Tech. 9(2016), 273-286©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticle, Nanocomposite, Reactive Red 195, Adsorption.

۱- مقدمه

می‌باشند. روش‌های متعددی برای حذف آلاینده‌های رنگی از فاضلاب‌های خروجی از صنایع مختلف وجود دارد از جمله این روش‌ها می‌توان به روش‌های انعقاد و لخته‌سازی، اکسایش شیمیایی، تصفیه الکتروشیمیایی، تعویض یون، اکسایش پیشرفته، تجزیه آنزیمی، از ندهی، استفاده از کاتالیزورهای نوری و جذب سطحی اشاره کرد [۵].

جاذب‌هایی که برای جذب سطحی آلاینده‌های مختلف به کار گرفته می‌شوند بایستی تخلخل و مساحت سطح کافی برای به دام انداختن اجزای تشکیل‌دهنده آلاینده را داشته باشند. ضمن اینکه قیمت پایین، سهل‌الوصول بودن، پایداری حرارتی و مکانیکی بالا و قابلیت بازیافت و استفاده مجدد نیز از مشخصه‌های یک جاذب مناسب می‌باشد [۶].

جاذب‌ها را در کل می‌توان به دو دسته جاذب‌های متداول (که معروف‌ترین آن کربن فعال می‌باشد) و جاذب‌های ارزان‌قیمت غیررایج که آلاینده‌ها را بیشتر بر اساس برهم‌کنش با ذرات جذب شونده به دام می‌اندازند تقسیم‌بندی کرد. اگرچه کربن فعال یک جاذب بسیار مناسب برای حذف انواع مختلف رنگینه‌ها به‌شمار می‌رود اما استفاده از آن به‌دلیل هزینه بالا در برخی موارد محدود می‌شود. همچنین کربن فعال بعد از استفاده (در پاک‌سازی پساب‌ها) اشباع شده و قابلیت جذب بیشتر رنگینه‌ها را ندارد. هنگامی که کربن فعال اشباع می‌شود، بازیافت آن نیاز به روش‌های مختلف مانند روش‌های گرمایی، شیمیایی، اکسایش و الکتروشیمیایی دارد که همه آنها هزینه‌بر هستند. از طرفی در فرآیند بازیافت مقداری از کربن فعال از بین می‌رود و همچنین ظرفیت جذب آن نسبت به حالت اصلی کمتر می‌شود. بنابراین استفاده از جاذب‌های ارزان‌قیمت و موثر که بتواند جایگزین مناسبی برای کربن فعال باشد ضروری به نظر می‌رسد. طی تحقیقات مختلفی که به منظور حذف جذب رنگینه راکتیو قرمز ۱۹۵ صورت گرفته از جاذب‌هایی مانند کیتوسان، دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2)، پلی‌آلومینیم کلراید و همچنین نانوذرات Fe_3O_4 برای حذف رنگینه کاتیونی استفاده شده است که نسبتاً موفق عمل نموده‌اند [۷-۱۰].

در این پروژه با هدف دستیابی به یک ظرفیت جذب مناسب و موثر، از دو جاذب (نانوذرات آهن (III) اکسید و نانو کامپوزیت آهن (III) اکسید و خاک اره) استفاده گردید. برای بررسی شکل جاذب‌ها، از جاذب‌های مورد استفاده، تصاویر SEM و طیف XRD گرفته شد و میزان جذب رنگینه راکتیو قرمز ۱۹۵ مورد بررسی قرار گرفت. راکتیو قرمز ۱۹۵ یکی از انواع رنگزاهای راکتیو با فرمول مولکولی $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}_{16}\text{N}_7\text{S}_5\text{Cl}$ جرم مولکولی ۹۸۳٫۵، محلول در آب بوده و به شکل جامد قرمز رنگ می‌باشد.

مواد رنگی از زمان‌های قدیم مورد استفاده انسان‌ها قرار گرفته‌اند. این مواد از مواد معدنی، گیاهان و حیوانات به دست می‌آمده است. با گذشت زمان و صنعتی‌شدن، مواد رنگی به دو دسته طبیعی و مصنوعی طبقه‌بندی شدند که به طور گسترده در صنایع نساجی، کاغذسازی، چاپ، چرم، دباغی، مواد آرایشی بهداشتی، پلاستیک و غذایی مورد استفاده قرار می‌گیرند. با توجه به محدود بودن منابع آب و گسترش روزافزون واحدهای صنعتی، افزایش تولید فاضلاب‌های صنعتی، آلوده شدن منابع آب یکی از معضلات اجتماعی و اقتصادی محسوب می‌شود. سالانه حدود 10^9 کیلوگرم رنگ در جهان تولید می‌شود رنگ‌ها دارای ساختار پیچیده مولکولی، غالباً سمی، سرطان‌زا (تولید گروه‌های آمین در تجزیه هوازی)، جهش‌زا، غیرقابل تجزیه زیستی و پایدار می‌باشند که با ورود به محیط‌زیست اثرات سوئی در آن ایجاد می‌کنند [۱]. هر ترکیب رنگی را نمی‌توان رنگینه نامید. رنگینه یک ترکیب آلی است که نور را در ناحیه مرئی به شدت جذب می‌کند و می‌تواند به طور محکم به الیاف با پیوندهای شیمیایی و فیزیکی بین گروه‌های عاملی رنگینه و الیاف متصل شود [۲]. مولکول‌های رنگینه شامل دو جزء اصلی می‌باشند: رنگ‌ساز^۱ که مسئول تولید رنگ می‌باشد و رنگ‌یار^۲ که نه تنها مکمل رنگ‌ساز می‌باشد، بلکه باعث حل شدن مولکول در آب شده و تمایل آن برای چسبیدن به الیاف‌ها را افزایش می‌دهد [۳]. رنگینه راکتیو، ترکیب رنگی است که گروه مناسبی در آن می‌تواند پیوند کووالانسی بین اتم کربن، یون یا مولکول رنگینه از یک طرف و یک اتم اکسیژن، نیتروژن یا گوگرد گروه‌های هیدروکسی، آمین و مرکاپتو موجود در الیاف سلولزی، پروتئینی و پلی‌امید از طرف دیگر تشکیل دهد. از مزایای عمده رنگینه‌های راکتیو نسبت به رنگینه‌های مستقیم این است که ساختار شیمیایی ساده‌تری دارند، طیف جذبی آنها باندهای جذبی با پهنای کم را نشان می‌دهند و رنگ‌های درخشان‌تری دارند. طبقه‌بندی شیمیایی آنها شامل آزو (دربردارنده گروه‌های آزو فلزدار)، تری‌فنیل دی‌اکسازین، فتالوسیانین، فرمازان و آنتراکینون است. رنگینه‌های واکنش‌پذیر با خلوص بالا، به عنوان جوهر صنایع چاپ منسوجات مخصوصاً پنبه استفاده می‌شود [۴].

رنگینه‌ها به دلیل سمی بودنشان به عنوان یک گروه مهم از آلاینده‌های چالش برانگیز در نظر گرفته می‌شوند. تماس طولانی‌مدت با رنگینه‌ها ممکن است باعث سوزش پوست و چشم شده و ایجاد حساسیت‌های پوستی نماید. چون رنگینه‌ها مرئی هستند نه تنها به زیبایی محیط آسیب می‌زنند بلکه برای زندگی آبزیان سمی

1- Chromophore

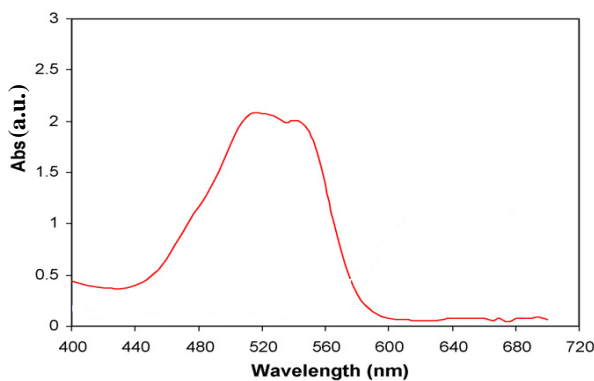
2- Auxochromes

۲-۲- روش تهیه نانو کامپوزیت خاک اره و $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SD}$)

۵ گرم از خاک اره (تهیه شده از یک کارگاه نجاری چوب‌های نراد) (مش ۵۰-۳۵) به ۶۰ میلی‌لیتر محلول ۰.۵۰ مولار از کلرید آهن(III) اضافه و به مدت چند دقیقه با هم‌زن مغناطیسی تماس داده شد. سپس در حین هم خوردن، محلول آمونیاک ۱ M قطره‌قطره به آن اضافه گردید و مراحل بعدی همانند روش ارائه شده در بالا برای سنتز نانو ذرات اکسید آهن(III) انجام شد. نانو کامپوزیت تهیه شده پس از مش‌بندی (مش ۵۰-۳۵) برای حذف رنگینه مورد نظر مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت.

۲-۴- اندازه‌گیری رنگینه راکتیو قرمز ۱۹۵ به روش طیف‌سنجی

ابتدا طول موج بیشینه مربوط به راکتیو قرمز ۱۹۵ تعیین شده، سپس اندازه‌گیری‌های مربوط به رنگینه به روش طیف‌سنجی در آن طول موج قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شد محلول رنگینه دارای طول موج بیشینه ۵۴۰ nm می‌باشد.



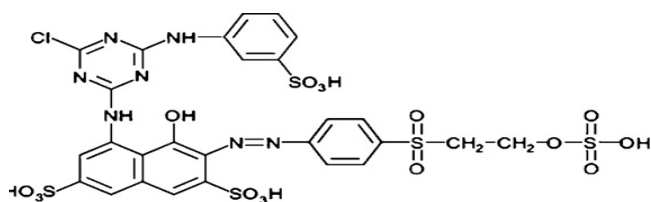
شکل ۲: طیف جذبی RR195

۲-۵- رسم منحنی کالیبراسیون

برای رسم منحنی کالیبراسیون ابتدا محلول ۵۰ mg/l رنگینه آماده شد و سپس محلول‌هایی با غلظت ۵-۲۵ mg/l از محلول اولیه رنگینه تهیه شدند. در ادامه مقدار مناسبی از هر محلول به سل جذبی یک سانتی‌متری منتقل و در طول موج ۵۴۰ nm جذب محلول‌های مربوطه خوانده شدند. منحنی کالیبراسیون رنگینه راکتیو قرمز ۱۹۵ در شکل ۳ ارائه شده است. برای محاسبه درصد و ظرفیت جذب در سیستم ناپیوسته به ترتیب از روابط ۱ و ۲ استفاده گردید.

$$\%Sorption = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$X_m = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{W} \quad (2)$$



شکل ۱: ساختار شیمیایی رنگینه راکتیو قرمز ۱۹۵.

آزمایشات در سیستم ناپیوسته انجام گرفت و اثر عوامل مختلف مانند pH آغازی محلول، غلظت اولیه رنگینه، مقدار جاذب، زمان تماس و دما بررسی گردید. داده‌ها جهت بررسی تعادل جذب با ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ تطبیق داده شد. مطالعات سینتیکی نیز با استفاده از دو مدل شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم صورت گرفت. هم‌چنین متغیرهای ترمودینامیکی نیز جهت بررسی خود به خودی بودن فرآیند تعیین شد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

مواد مورد استفاده در این پروژه شامل کلرید آهن (III)، آمونیاک، کلرید سدیم، سود، هیدروکلریک اسید و رنگینه راکتیو قرمز ۱۹۵ بودند که از شرکت مرک تهیه شدند. از آب دو بار تقطیر برای محلول‌سازی‌ها استفاده شد. برای اندازه‌گیری مقادیر pH محلول‌ها، pH متر مدل ZAG PTR 79 که با کمک دو بافر با pHهای ۴.۰ و ۷.۰ کالیبره شده بود، به کار گرفته شد. خاک اره با مش ۵۰-۳۵ که توسط الک مش‌بندی دماوند، جدا شده بود برای پوشش‌دهی با نانو ذرات به کار برده شد. برای اندازه‌گیری‌های طیف‌سنجی از دستگاه پراکین-المر مدل ۳۵ استفاده شد. برای انجام مطالعات ریخت‌شناسی سطح نمونه‌های تهیه شده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل XL30 فیلیپس استفاده شد.

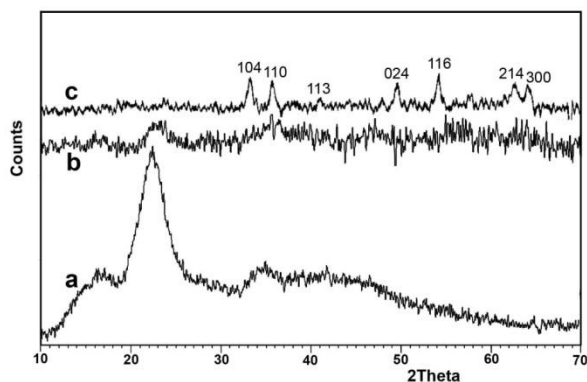
۲-۲- روش تهیه جاذب نانوذرات Fe_2O_3

سنتز نانوذرات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ با استفاده از روش هم‌رسوبی انجام شد. بدین ترتیب که ۵۰۰ میلی‌لیتر محلول کلرید آهن (III) ۰.۵ مولار در یک بشر ریخته شد و در حال به‌هم‌زدن توسط هم‌زن مغناطیسی، محلول آمونیاک ۱ مولار به تدریج به آن اضافه گردید تا pH محلول به ۹ برسد. پس از آن هم‌زدن به مدت ۳۰ دقیقه ادامه پیدا کرده و سپس محلول تا دمای ۱۰۰ °C به مدت یک ساعت حرارت داده شد. رسوب حاصله پس از سرد شدن، با قیف بوختر صاف و شستشو گردید و پس از شستشو در دمای ۱۰۰ °C خشک شد.

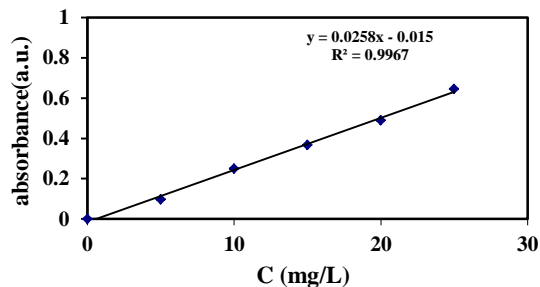
بلورین خوبی را (در مقایسه با $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) نشان نداده است. الگوی XRD در شکل (۴c) مربوط به نانو ذرات اکسید آهن (III) می باشد که در دمای 400°C به مدت ۳ ساعت کلسینه شد و صفحات 104 ، 110 ، 113 ، 116 ، 214 ، 300 و 300 مربوط به فاز $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ می باشد (JCPDS No. 00-033-0664) و مواد ناخالصی دیگری در نمونه براساس الگوی XRD و منابع گزارش شده وجود ندارد [۱۱].

۳-۲- بررسی ریخت‌شناسی سطح جاذب‌های به کار رفته با

استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای ارزیابی ریخت‌شناسی سطح و اندازه ذرات جاذب‌های مورد استفاده در این پروژه از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. شکل ۵ تصاویر SEM خاک اره با بزرگ‌نمایی‌های مختلف را نشان می‌دهد. خاک اره دارای ساختار الیافی یا رشته‌ای می‌باشد که سطح هموار و متخلخل آن نیز به روشنی قابل مشاهده است.



شکل ۴: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) مربوط به (a) خاک اره (b) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و (c) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SD}$



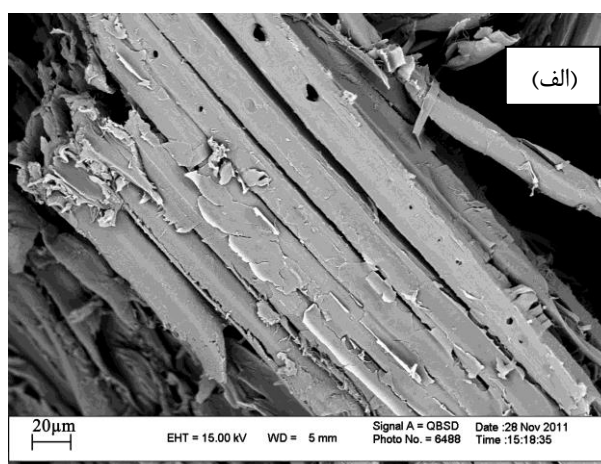
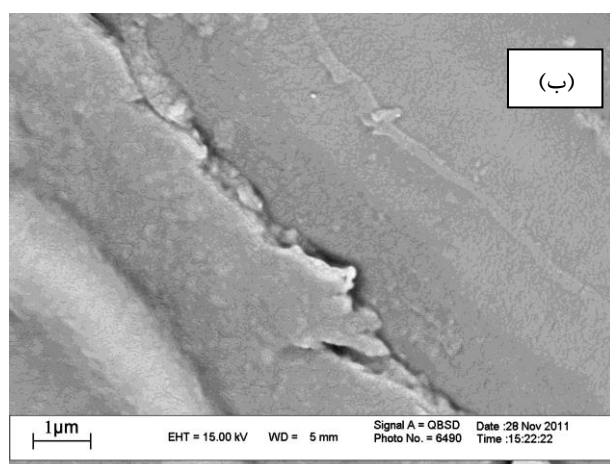
شکل ۳: منحنی کالیبراسیون راکتیو قرمز ۱۹۵ در طول موج 540 nm .

در این روابط C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه و غلظت جذب‌نشده یا باقی‌مانده (mg/l) در لحظه t می‌باشد. در هنگام تعادل C_t به C_e و q_t به q_e تبدیل می‌شود. ظرفیت جذب (mg/g)، W و V نیز به ترتیب حجم محلول نمونه (l) و وزن جاذب (g) می‌باشد.

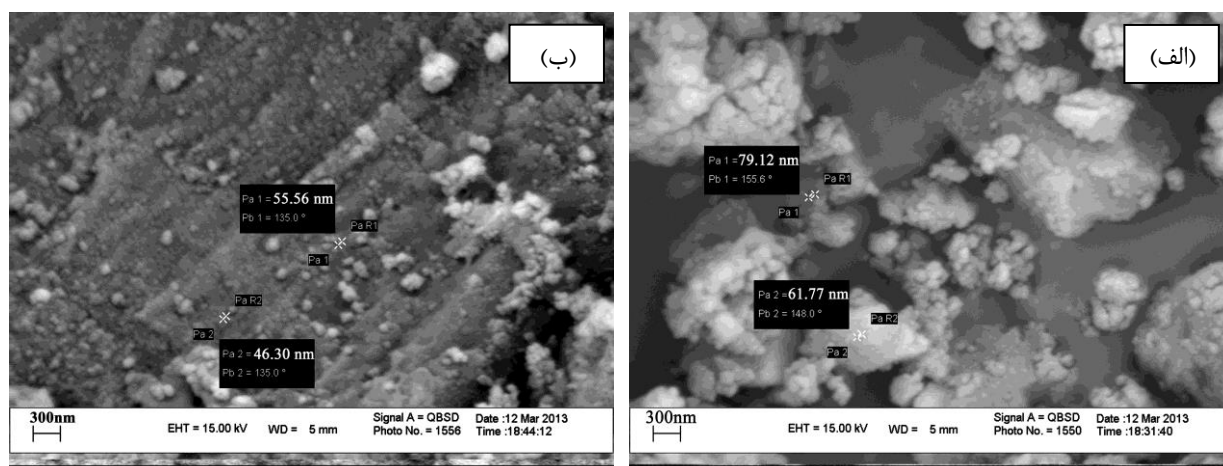
۳- نتایج و بحث

۳-۱- الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)

روش پراش پرتو ایکس (XRD) از آن جهت که روش مستقیمی برای تعیین نوع فازها و ساختار بلورین مواد است، بسیار اهمیت دارد. الگوی پراش پرتو ایکس خاک اره، $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SD}$ جهت تعیین ساختار آنها تهیه شد. در شکل ۴ الگوی پراش پرتو ایکس خاک اره، $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SD}$ نشان داده شده است. در XRD خاک اره (شکل ۴a) یک پیک بزرگ در $2\theta=22^\circ$ مشاهده می‌شود. در نمونه نانو کامپوزیت (شکل ۴b) چون مقدار $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ بر روی سطح خاک اره اندک و حالت آمورف دارد فاز



شکل ۵: تصاویر SEM خاک اره: (الف) با بزرگ‌نمایی ۱۰۰۰ برابر و (ب) با بزرگ‌نمایی ۳۰۰۰۰ برابر.



شکل ۶: (الف) تصویر SEM مربوط به $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ با بزرگ نمایی ۵۰۰۰۰ برابر، (ب) تصویر SEM مربوط به $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SD}$ با بزرگنمایی ۵۰۰۰۰ برابر.

ترکیب بارهای روی مولکول‌های رنگینه و سطح جاذب می‌باشد. برای مطالعه اثر pH در میزان جذب رنگینه و به دست آوردن pH بهینه، آزمایش‌ها در محدوده pH ۳ تا ۱۱ انجام گرفت. تاثیر pH محلول بر روی جذب رنگینه توسط $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ، $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SD}$ و خاک اره در سیستم ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت. از آنجایی که رنگینه مورد آزمایش هیچ جذبی بر روی خاک اره در pHهای مختلف از خود نشان نداد لذا آزمایشات جذب فقط روی دو جاذب Fe_2O_3 و $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SD}$ صورت گرفت.

چند ظرف واکنش شامل حجم معینی از رنگینه (۵۰ ml) با غلظت اولیه ۵۰ mg/l در دمای معمولی آزمایشگاه (۲۹۸ K) تهیه شد و pH آنها با محلول‌های رقیقی از HCl و NaOH (با غلظت ۰٫۱ مولار) از ۳ تا ۱۱ تنظیم شد. سپس ۰٫۱۰ گرم جاذب به هر کدام از محلول‌ها اضافه کرده به مدت ۶۰ دقیقه توسط هم‌زن مکانیکی با سرعت ۱۴۰ rpm هم خورده شد و در نهایت با استفاده از کاغذ صافی صاف گردید. ابتدا مقداری از محلول جهت اشباع کردن جذب رنگینه‌ها توسط خود کاغذ صافی مورد استفاده قرار گرفت و در نهایت میزان جذب با استفاده از دستگاه طیف‌سنج و منحنی کالیبراسیون به دست آمده اندازه‌گیری شد. در مورد جاذب نانوذرات اکسید آهن (III) همان‌طور که در شکل ۷ نشان داده شده، ظرفیت جذب و میزان جذب با افزایش pH تا ناحیه خنثی افزایش پیدا کرده و در pHهای قلیایی کاهش یافت بنابراین آزمایشات بعدی مربوط به $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ در pH خنثی انجام گردید. نتایج حاصل از بررسی تغییر pH در جذب رنگینه توسط نانو کامپوزیت $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SD}$ نیز مشخص نمود که با بالا بردن pH درصد حذف کاهش می‌یابد. در نتیجه pH=۳ به عنوان بهینه برای انجام مراحل بعدی آزمایش در مورد جاذب نانو کامپوزیت $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SD}$ و بررسی عوامل دیگر انتخاب شد.

شکل ۶ (الف) تصویر SEM نانو ذرات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ را نشان می‌دهد. تصویر SEM نشان می‌دهد که نانو ذرات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ کروی شکل بوده و اندازه ابعاد ذرات در محدوده ۶۰ الی ۸۰ نانومتر قرار دارد. ابعاد بسیار کوچک و نانومتری ذرات جاذب موجب افزایش سطح تماس و در نتیجه موجب ظرفیت جذب بالای آن برای حذف رنگینه راکتیو قرمز ۱۹۵ از محلول آبی شده است. در شکل ۶ (ب) تصویر SEM مربوط به نانو کامپوزیت $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SD}$ نشان داده شده است. همان‌طوری که ملاحظه می‌شود ذرات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ بر روی بستر خاک اره به صورت تجمعی از نانو ذرات وجود دارند که متوسط اندازه آنها بین ۴۰ الی ۶۰ نانومتر می‌باشد.

۳-۳- بررسی عوامل موثر در فرآیند جذب رنگینه راکتیو قرمز ۱۹۵ توسط نانو ذرات اکسید آهن (III) ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) و نانو کامپوزیت ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SD}$) در سیستم ناپیوسته

۳-۳-۱- اثر pH

pH محلول‌های رنگی یکی از عوامل مهم برای حذف رنگینه‌ها از محیط‌های آبی می‌باشد. ساختار مولکولی و گروه‌های عاملی روی سطح جاذب می‌تواند pH محلول‌های رنگی را تغییر دهد. یون‌های هیدروژن و هیدروکسید به صورت کاملاً قوی روی سطح جاذب جذب می‌شوند. موادی که روی جاذب‌ها جذب می‌شوند می‌توانند محدوده pHهای مختلفی ایجاد کنند، به همین دلیل مطالعه این عامل در حذف رنگینه‌ها از محیط‌های آبی بسیار مهم می‌باشد. رنگینه‌ها ترکیبات آلی آروماتیک پیچیده‌ای هستند و دارای گروه‌های عاملی مختلف و پیوندهای اشباع نشده می‌باشند، لذا پتانسیل‌های یونشی مختلفی در pHهای مختلف دارند که باعث می‌شود بار شبکه‌ای در مولکول‌های رنگینه وابسته به pH باشد. بنابراین برهم‌کنش بین مولکول‌های رنگینه و جاذب اساساً نتیجه

نتایج آزمون‌های تعادلی برای بسط و ارائه رابطه‌ای که بتوان برای مقایسه مواد مختلف تحت شرایط عملکردی مختلف به کار برد و نیز برای طراحی و بهینه‌سازی یک فرآیند عملیاتی بسیار ضروری به نظر می‌رسد [۱۳]. برای این منظور از دو مدل رابطه ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ استفاده گردید. ایزوترم لانگمویر با فرض اینکه جذب در مکان‌های همگن خاصی در سطح جاذب رخ می‌دهد و فرآیند جذب تک‌لایه می‌باشد ارائه گردید که شکل خطی آن به صورت رابطه ۳ می‌باشد.

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

که در آن q_m (mg/g) بیشینه مقدار جذب که پوشش تک‌لایه بر روی جاذب را کامل می‌کند، می‌باشد و K_L ثابت لانگمویر (l/mg) است. q_m و K_L می‌توانند از رسم نمودار خطی $1/C_e$ در برابر $1/q_e$ به دست آیند. حال^۱ و دیگران بیان داشتند که جذب مطلوب بر اساس ایزوترم لانگمویر می‌تواند با یک ثابت بدون واحد به نام ضریب جداسازی یا عامل تعادلی R_L بیان گردد [۱۴].

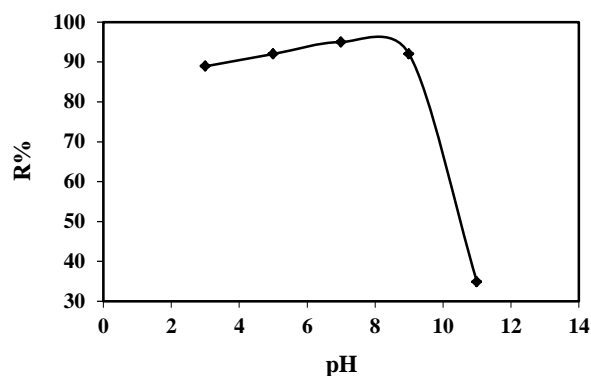
$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_i} \quad (4)$$

که در آن C_i بیشینه غلظت اولیه رنگینه (mg/l) می‌باشد. مقادیر آن اساساً به ۴ دسته طبقه‌بندی می‌شود که نشانگر شکل ایزوترم است و در آن $R_L > 1$ نامطلوب، $R_L = 1$ خطی، $0 < R_L < 1$ مطلوب و $R_L = 0$ برگشت‌ناپذیر می‌باشد. رابطه فروندلیچ می‌تواند برای جذب‌های غیرایده‌آل بر روی سطوح ناهمگن و جذب‌های چندلایه به کار رود که فرم خطی آن با رابطه ۵ نشان داده می‌شود [۱۵].

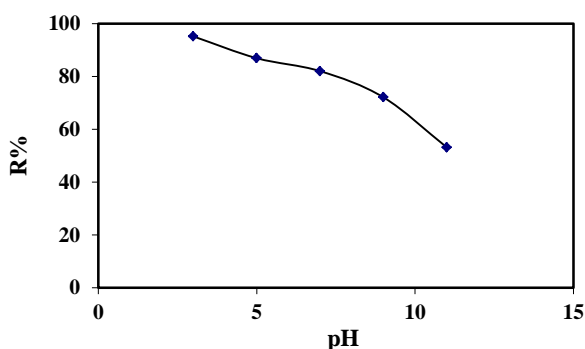
$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

که در آن K_F و n ثابت‌های فروندلیچ می‌باشند که مرتبط با ظرفیت جذب چند لایه و شدت جذب هستند. بزرگی ثابت فروندلیچ (n) معیاری از میزان مطلوب بودن جذب را نشان می‌دهد. مقادیر n بین ۱ تا ۱۰ نشان‌دهنده جذب مطلوب می‌باشد [۱۶].

اثر غلظت اولیه رنگینه بر روی میزان جذب رنگینه با تهیه یک سری از محلول‌هایی که در آنها غلظت اولیه رنگینه راکتیو بین $50-150 \text{ mg l}^{-1}$ بود بررسی گردید. به 50 ml از هر کدام از این محلول‌ها مقدار به ترتیب 0.10 g و 0.20 g از جاذب‌های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SD}$ در این بررسی اضافه و به ترتیب به مدت ۴۰ و ۶۰ دقیقه در دمای اتاق توسط هم‌زن مکانیکی (با سرعت ۱۴۰ rpm)



شکل ۷: اثر pH بر میزان جذب رنگینه توسط نانوذرات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (غلظت اولیه ۵۰ mg/l، زمان تماس ۶۰ دقیقه، مقدار جاذب ۰.۱۰ گرم).

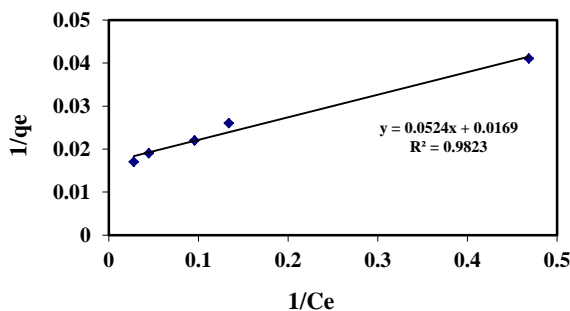


شکل ۸: اثر pH بر میزان جذب رنگینه توسط نانو کامپوزیت $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SD}$ (غلظت اولیه ۵۰ mg/l، زمان تماس ۶۰ دقیقه).

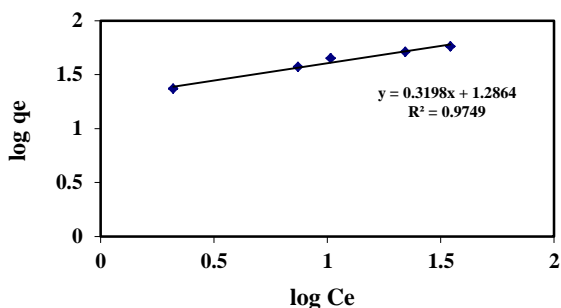
۳-۲-۳- بررسی اثر غلظت اولیه و تأثیر آن بر روی ایزوترم‌های جذب

اثر غلظت اولیه در تمام موارد در محدوده غلظتی ۵۰-۱۵۰ mg/l و در pH بهینه رنگینه برای هر جاذب انجام گرفت و محلول‌های حاوی مقدار معین جاذب (۰.۱۰ گرم) به مدت ۴۰ دقیقه با هم‌زن مکانیکی به‌هم‌زده شدند و بعد از صاف‌شدن مورد آزمایش قرار گرفتند. سپس از ایزوترم‌های فروندلیچ و لانگمویر برای بررسی توزیع تعادلی گونه‌ها میان فاز جامد و محلول، میزان انحراف ایزوترم‌های جذبی از حالت ایده‌آل و نیز میزان تبعیت جاذب‌ها از این ایزوترم‌ها و به دست آوردن عوامل مربوطه (از جمله بیشینه ظرفیت جذب) استفاده گردید. تعادل جذب یک مفهوم دینامیکی است و وقتی ظهور می‌نماید که سرعت جذب مولکول‌های جذب شونده بر سطح جاذب با سرعت واجذب آنها برابر باشد. در تعادل هیچ تغییری در غلظت رنگینه حل‌شده در فاز جامد یا توده محلول مشاهده نمی‌شود. بررسی ایزوترم تعادلی جذب برای طراحی سیستم جذب و همین‌طور برای تعیین همگن بودن و غیرهمگن بودن سطح جاذب حیاتی می‌باشد [۱۲].

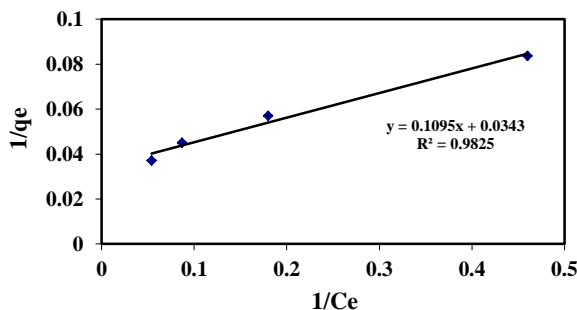
1- Hall



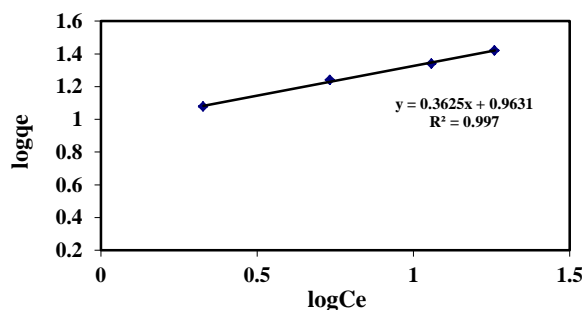
شکل ۱۱: ایزوترم خطی لانگمویر برای جذب رنگینه توسط جاذب $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (غلظت اولیه ۱۵۰-۵۰ mg/l، مقدار جاذب ۰.۱۰ گرم، زمان تماس ۶۰ دقیقه، pH=۷).



شکل ۱۲: ایزوترم خطی فروندلیچ برای جذب رنگینه توسط جاذب $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (غلظت اولیه ۱۵۰-۵۰ mg/l، مقدار جاذب ۰.۱۰ گرم، زمان تماس ۶۰ دقیقه، pH=۷).



شکل ۱۳: ایزوترم خطی لانگمویر برای جذب رنگینه توسط نانوکامپوزیت $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /SD (غلظت اولیه ۱۵۰-۵۰ mg/l، مقدار جاذب ۰.۲۰ گرم، زمان تماس ۶۰ دقیقه، pH=۳).

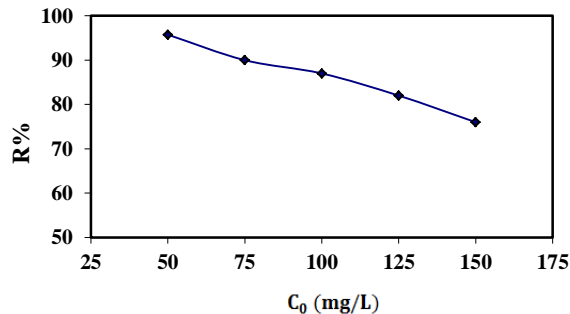


شکل ۱۴: ایزوترم خطی فروندلیچ برای جذب رنگینه به وسیله نانوکامپوزیت $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /SD (غلظت اولیه ۱۵۰-۵۰ mg/l، مقدار جاذب ۰.۲۰ گرم، زمان تماس ۶۰ دقیقه، pH=۳).

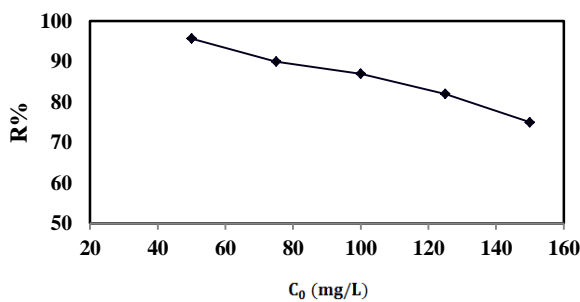
همزده شدند. pH بهینه محلول‌ها برای جاذب‌های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /SD به ترتیب برابر ۷ و ۳ بود. بعد از صاف کردن، از محلول زیر صافی برای به دست آوردن درصد جذب و مقدار رنگینه جذب شده استفاده گردید. نتایج حاصل در شکل‌های ۹ و ۱۰ خلاصه شده‌اند.

نتایج به دست آمده حاکی از آن است که با افزایش غلظت اولیه رنگینه شاهد کاهش تدریجی درصد جذب هستیم که به دلیل پوشش تقریباً کامل سایت‌های جذبی جاذب در غلظت‌های بالای رنگینه است [۱۲]. با این وجود با افزایش غلظت اولیه رنگینه مقدار رنگینه حذف شده به ازای واحد جرم جاذبها (X_m یا mg/g) افزایش می‌یابد که با رسم بر حسب غلظت اولیه رنگینه حاصل می‌شود (نشان داده نشده). این امر می‌تواند به دلیل افزایش تعداد مولکول‌های جذب شونده باشد که برای جذب در مکان‌های جذبی جاذب در رقابت می‌باشند. غلظت اولیه رنگینه همچنین یک نیروی محرکه قوی برای غلبه بر همه مقاومت‌های انتقال جرم رنگینه بین محلول و فاز جامد فراهم می‌کند.

برای ارزیابی داده‌های جذبی از مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ استفاده شد. نمودار خطی ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ برای جذب رنگینه با دو جاذب $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /SD و $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ به ترتیب در شکل‌های ۱۱ تا ۱۴ نمایش داده شده‌اند.



شکل ۹: اثر غلظت اولیه رنگینه بر روی درصد جذب آن توسط نانوکامپوزیت $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /SD (مقدار جاذب ۰.۲۰ گرم، زمان تماس ۶۰ دقیقه و pH=۳).



شکل ۱۰: اثر غلظت اولیه رنگینه بر روی درصد حذف آن توسط نانوذرات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (مقدار جاذب ۰.۱۰ گرم، زمان تماس ۶۰ دقیقه و pH=۷).

جدول ۱: نتایج به دست آمده از تطبیق داده‌های تجربی و مدل‌های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ.

جاذب	مدل لانگمویر			مدل فروندلیچ		
	R^2	$K_L(l/mg)$	$q_m(mg/g)$	R_L	$K_F(mg/g)(l/mg)^{1/n}$	n
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	۰,۹۸۲۳	۰,۳۲	۵۹,۱۷	۰,۰۲	۱۹,۳۳	۳,۱۲
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/SD$	۰,۹۸۸۴	۰,۳۱۱	۲۹,۶۷	۰,۰۲	۹,۳۸	۳,۱۴

جدول ۲: مقایسه بیشینه ظرفیت جاذب $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/SD$ با سایر جاذب‌ها برای رنگینه‌های راکتیو.

مرجع	شرایط (pH)	حداکثر ظرفیت جذب (mg/g)	جاذب	رنگینه
[۱۴]	۸	۱۲۵	MgO NPs	RR 198
[۱۵]	۳	۸۷	TiO ₂ NPs	RR 195
[۱۶]	۲,۵	۴۹	Fe ₃ O ₄ NPs	PAR ^۱
پژوهش حاضر	۷	۵۹,۱۷	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NPs	RR 195
پژوهش حاضر	۳	۲۹,۶۷	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/SD$	RR 195
[۱۷]	۷	۳,۱۸	Clinoptilolit	RR 195

مشخص جذب شونده در شرایط آزمایش تعیین می‌کند. اثر مقدار جاذب بر میزان جذب رنگینه با تغییر مقدار جاذب از ۰,۰۲۵ تا ۰,۱۵۰ g و افزودن آنها به ۵۰ میلی‌لیتر محلول ۵۰ mg/l رنگینه و pHها بهینه در دمای اتاق صورت گرفت. محلول‌ها به مدت ۴۰ و ۶۰ دقیقه به ترتیب برای $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/SD$ توسط هم‌زن مکانیکی با سرعت ۱۴۰ rpm هم‌زده شدند و بعد از صاف کردن، میزان جذب و درصد جذب محاسبه شدند.

همان‌طور که در شکل‌های ۱۵ و ۱۶ مشاهده می‌شود درصد جذب رنگینه با افزایش مقدار جاذب افزایش می‌یابد که این امر می‌تواند به دلیل افزایش مساحت سطح و در دسترس بودن مکان‌های جذبی زیاد در اثر افزایش مقدار جاذب باشد. اما ظرفیت جذب جاذب با افزایش مقدار جاذب کاهش چشمگیری پیدا می‌کند که به این دلیل است که با افزایش مقدار جاذب تعدادی از مکان‌های جذبی در طول فرآیند جذب غیراشباع باقی‌مانده [۲۱]. درصد جذب رنگینه با افزایش مقدار جاذب به ترتیب تا ۰,۱۰ گرم برای $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و ۰,۲۰ گرم برای نانوکامپوزیت افزایش یافته اما بعد از آن تقریباً ثابت شده است (شکل‌های ۱۵ و ۱۶)، بنابراین مقادیر ۰,۱۰ گرم و ۰,۲۰ گرم به عنوان مقدار بهینه به ترتیب برای $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/SD$ در نظر گرفته شده است.

جدول ۱ نتایج حاصل از تطبیق سازوکار جذب رنگینه روی این دو جاذب با مدل‌های ایزوترمی ذکر شده و همچنین ثابت‌های مربوط به این ایزوترم‌ها را نشان می‌دهد. با توجه به ضریب همبستگی داده‌های قرار داده شده، تطابق بیشتر داده‌ها در مورد دو جاذب $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/SD$ به ترتیب با ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ تقریباً مشهود است. از بررسی داده‌های به دست آمده مشخص گردید که در غلظت اولیه ۵۰ mg/l، بیشترین مقدار جذب با جاذب $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ برابر ۵۹,۱۷ mg/g و برای نانوکامپوزیت ۲۹,۶۷ mg/g می‌باشد. در جدول ۲ ظرفیت جاذب $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/SD$ و $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ با سایر جاذب‌ها برای رنگینه‌های راکتیو مقایسه شده است. همان‌طور که در جدول نشان داده شده، جاذب‌های به کار رفته در این مطالعه کارایی خوبی در مقایسه با سایر جاذب‌ها از خود نشان داده‌اند.

۳-۳-۳- بررسی اثر میزان جاذب

بدین منظور فرآیند جذب در غلظت اولیه ۵۰ mg/l، pH بهینه و زمان تماس ۴۰ دقیقه با انتخاب (۰,۱-۰,۲۵ g) از جاذب‌ها جهت دستیابی به مقدار بهینه جاذب‌ها (از نظر ظرفیت جذب) مورد مطالعه قرار گرفت. مقدار جاذب عامل مهمی است که در فرآیند جذب تأثیر به سزایی دارد. چرا که ظرفیت جذب جاذب را در یک غلظت اولیه

که در آن K_c ثابت تعادلی جذب، T دمای مطلق برحسب کلوین و R ثابت گازهای ایده آل ($8,314 \text{ J/mol K}$) می باشد. K_c (mg/l) از طریق رابطه ۷ به دست می آید.

$$K_C = \frac{C_{Ae}}{C_e} \quad (7)$$

C_{Ae} مقدار رنگینه جذب شده (mg/g) و C_e (mg/l) غلظت تعادلی رنگینه در محلول می باشد. تغییرات آنتالپی استاندارد (ΔH^0) و آنتروپی استاندارد (ΔS^0) می تواند از طریق رابطه وانت هوف به دست آید [۲۱].

$$\ln K_C = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (8)$$

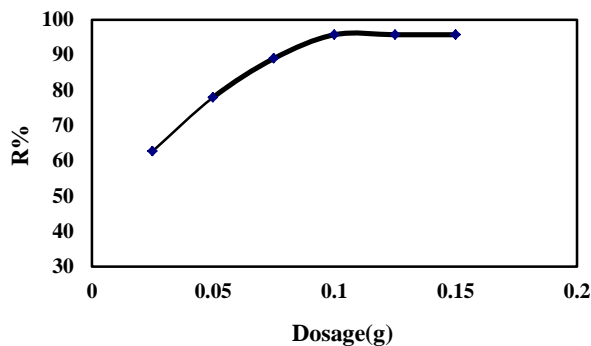
با رسم نمودار $\ln K_c$ در برابر $1/T$ و بدست آوردن شیب و عرض از مبدأ منحنی حاصل می توان به ترتیب ΔH^0 و ΔS^0 را بدست آورد. ارتباط بین ΔH^0 ، ΔG^0 و ΔS^0 نیز می تواند با رابطه ۹ بیان شود.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (9)$$

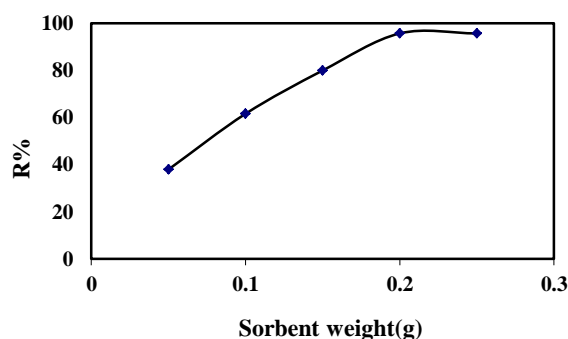
با کنترل دمای فرآیند با استفاده از همزن مکانیکی دارای حمام آب، در چهار دمای 298 K ، 308 K ، 318 K و 328 K اثر دما بر میزان جذب رنگینه ها مورد بررسی قرار گرفت. غلظت اولیه رنگینه 50 mg/l ، زمان تماس 40 دقیقه و pH محلول 7 و مقدار جاذب 0.075 گرم برای جاذب $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ انتخاب گردید.

در مورد نانوکامپوزیت $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SD}$ برای مطالعه تأثیر دما بر میزان جذب رنگینه، محلول هایی با حجم یکسان (50 ml) و غلظت اولیه 50 mg/l در pH بهینه 3 انتخاب شد و بعد از اضافه کردن 0.15 g جاذب به مدت 60 دقیقه توسط همزن مکانیکی دارای حمام آب هم زده شدند. در ادامه داده های بدست آمده از این بخش جهت تعیین ضرایب ترمودینامیکی (ΔH^0 ، ΔS^0) و رسم نمودار وانت هوف به کار گرفته شد. نتایج حاصل در شکل های 17 و 18 و ضرایب به دست آمده در جداول 3 تا 5 ارائه شده است.

از داده های جدول 5 واضح است که در فرآیند جذب رنگینه توسط $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ، آنتالپی استاندارد به عنوان یک عامل نامساعد عمل می کند و کنترل فرآیند جذب توسط عامل آنتالپی استاندارد صورت نمی گیرد. در صورتی که با افزایش دما آنتروپی استاندارد سیستم نیز افزایش می یابد. دلیل این امر آن است که با افزایش دما مولکول های رنگینه بیشتری در سطح مکان های فعال جاذب جذب می شوند و متعاقب آن مولکول های دیگر نظیر مولکول های حلال سطح جاذب را ترک می کنند. در نتیجه تعداد ذرات افزایش می یابد که منجر به افزایش آنتروپی سیستم می گردد. بنابراین عاملی که باعث منفی بودن ΔG^0 و خود به خودی بودن فرآیند می شود مساعد بودن ΔS^0 است که باعث می شود جذب در دمای بالا



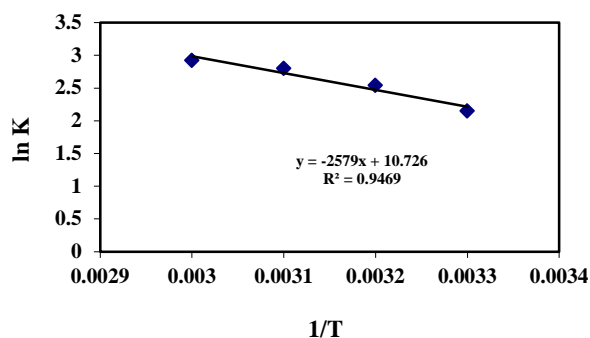
شکل ۱۵: اثر تغییرات وزن جاذب بر روی میزان جذب با نانو ذرات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (غلظت اولیه 50 mg/l ، زمان تماس 40 دقیقه و $\text{pH}=7$).



شکل ۱۶: اثر تغییرات وزن جاذب بر روی میزان جذب با نانوکامپوزیت $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SD}$ (غلظت اولیه 50 mg/l ، زمان تماس 60 دقیقه و $\text{pH}=3$).

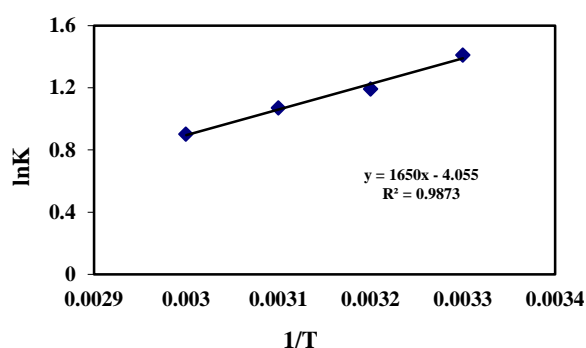
۳-۴- بررسی اثر دما و به دست آوردن ضرایب ترمودینامیکی
 رنگینه های صنعتی مختلف معمولاً در دماهای بالایی (323 K) به درون فاضلاب ها تخلیه می شوند. بنابراین دما عامل مهمی است که بر ظرفیت جذب در کاربردهای صنعتی تأثیر می گذارد [۲۲]. همچنین دما اطلاعات مهمی در مورد ترمودینامیک فرآیند جذب و تغییر آنتالپی استاندارد و آنتروپی استاندارد در اختیار می گذارد. ضرایب ترمودینامیکی که بر اساس وابستگی دمایی فرآیند جذب به دست می آیند، اطلاعات عمیقی در مورد تغییرات انرژی مربوط به جذب فراهم می کنند. انرژی آزاد گیبس استاندارد (ΔG^0) شاخصی بر خود به خودی بودن یک واکنش شیمیایی بوده و بنابراین معیاری برای تشخیص این امر است. به علاوه ضرایب تغییر آنتالپی استاندارد (ΔH^0) و تغییر آنتروپی استاندارد (ΔS^0) نیز بایستی به منظور تعیین انرژی آزاد گیبس در نظر گرفته شوند. واکنش در صورتی خود به خودی خواهد بود که ΔG^0 منفی داشته باشد [۲۳]. مقدار ΔG^0 می تواند از رابطه ۶ به دست آید.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_C \quad (6)$$



شکل ۱۷: نمودار وانتیپ برای جذب رنگینه RR195 توسط جاذب

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$



شکل ۱۸: نمودار وانتیپ برای رنگینه توسط جاذب $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / SD

مساعدتر باشد. در صورتی که در مورد جاذب $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / SD آنتالپی استاندارد به عنوان یک عامل مساعد و آنتروپی به عنوان یک عامل نامساعد عمل می‌کند. در حقیقت افزایش سرعت نفوذ بین ذره‌های ماده جذب شونده که ناشی از گرمازا بودن واکنش است، عاملی مثبت در افزایش جذب رنگینه بر روی جاذب به شمار می‌رود. بنابراین مساعد بودن عامل ΔH^0 باعث منفی بودن ΔG^0 و خود به خودی بودن فرآیند جذب در مورد این جاذب می‌گردد.

جدول ۳: داده‌های محاسبه شده جهت مطالعه ترمودینامیکی برای جاذب $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

C_e	C_{Ae}	K_c	$\ln K_c$
۵,۲۳	۴۴,۷۷	۸,۵۶	۲,۱۴۷
۳,۶۴	۴۶,۳۶	۱۲,۷۳	۲,۵۴
۲,۸۶	۴۷,۱۴	۱۶,۴۸	۲,۸
۲,۵۵	۴۷,۴۵	۱۸,۶	۲,۹۲

جدول ۴: داده‌های محاسبه شده جهت مطالعه ترمودینامیکی توسط جاذب $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / SD

دمای (°C)	C_e	C_{Ae}	K_c	$\ln K_c$
۲۵	۹,۸	۴۰,۲	۴,۱	۱,۴۱
۳۵	۱۱,۶۲	۳۸,۳۸	۳,۳	۱,۱۹
۴۵	۱۲,۷۵	۳۷,۲۵	۲,۹۲	۱,۰۷
۵۵	۱۴,۴۵	۳۵,۵۵	۲,۴۶	۰,۹

جدول ۵: مقادیر مربوط به ضرایب ترمودینامیکی برای جذب رنگینه توسط جاذب‌ها.

ΔS^0 (J/mol.K)	ΔH^0 (KJ/mol)	$-\Delta G^0$ (KJ/mol)	K_c	T (K)	جاذب
		۵,۳۲	۸,۵۶	۲۹۸	
		۶,۵	۱۲,۷۳	۳۰۸	
۸۹,۱۷	۲۱,۴۴	۷,۴	۱۶,۴۸	۳۱۸	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
		۷,۹	۱۸,۶	۳۲۸	
		۳,۴۹	۱,۴۱	۲۹۸	
-۳۳,۷۱	-۱۳,۷۱	۳,۰۴	۱,۱۹	۳۰۸	
		۲,۸۲	۱,۰۷	۳۱۸	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / SD
		۲,۴۵	۰,۹	۳۲۸	

در مورد نانوکامپوزیت $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SD}$ (شکل ۲۰)، با افزایش زمان تماس تا ۶۰ دقیقه به دلیل وجود تعداد سایت‌های خالی قابل دسترس به تدریج درصد حذف رنگینه افزایش می‌یابد اما پس از گذشت زمان مشخصی (۶۰ دقیقه) این مقادیر تغییر چندانی نمی‌کنند و در نتیجه این زمان را به عنوان زمان تماس بهینه در مطالعات بعدی در نظر گرفته شد.

۳-۳-۵- بررسی سینتیک فرآیند جذب

سینتیک جذب از نظر ارائه اطلاعاتی در مورد نحوه جذب و سازوکار واکنش (مانند جذب شیمیایی، جذب کنترل شده با نفوذ و انتقال جرم)، همچنین توصیف سرعت حذف رنگینه‌ها از محلول‌های آبی حائز اهمیت می‌باشد. در این مقاله نیز سینتیک رنگینه برای پی‌بردن به رفتار جذبی رنگینه مورد مطالعه قرار گرفت. بدین منظور دو مدل سینتیکی شبه مرتبه اول لاگرگرن [۲۶] و شبه مرتبه دوم هو و مک کی [۲۷] مورد بررسی قرار گرفت.

رابطه سینتیک شبه مرتبه اول

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (10)$$

رابطه سینتیک شبه مرتبه دوم

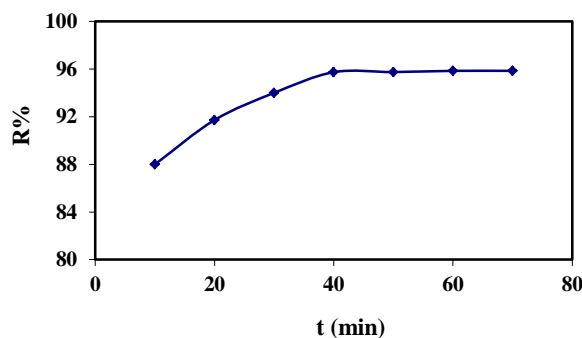
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (11)$$

در این رابطه‌ها K_1 (1/min) و K_2 (g/mg min) به ترتیب ثابت‌های سرعت شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم، q_e و q_t به ترتیب میزان رنگینه جذب شده (mg/g) در زمان تعادل (t) می‌باشد. نتایج حاصل از به کارگیری روابط بالا برای آزمایشات بررسی اثر زمان برای جاذب $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ در نمودار شکل‌های ۲۱ و ۲۲ و برای جاذب $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SD}$ در نمودار شکل‌های ۲۳ و ۲۴ و مقادیر ضرایب دو رابطه نیز در جدول ۶ ارائه شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود ضریب همبستگی جاذب $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ برای مدل شبه مرتبه دوم بالاتر بوده و مقادیر q_e حاصل از این مدل نیز با مقادیر تجربی ($q_{e(\text{exp})}$) هم‌خوانی بیشتری دارد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند جذب در این جاذب از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند و از آنجا که این مدل با این فرض ارائه شده است که سازوکار جذب بیشتر از نوع جذب شیمیایی است، می‌توان گفت که عمده جذب رنگینه در سطح جاذب $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ از طریق برهم‌کنش‌های شیمیایی مانند تبادل یون اتفاق می‌افتد. در مورد جاذب $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SD}$ بالاترین ضریب همبستگی به مدل سینتیکی شبه مرتبه اول مربوط می‌شود. از طرفی با مقایسه مقادیر ظرفیت‌های جذب محاسباتی و تجربی مشخص شد که مقادیر q_e حاصل از این مدل نیز با مقادیر تجربی ($q_{e(\text{exp})}=11.96$) هم‌خوانی بیشتری دارد و ضریب همبستگی این جاذب نیز برای مدل شبه مرتبه اول بالاتر است، می‌توان به تطبیق فرآیند با مدل شبه مرتبه اول پی‌برد.

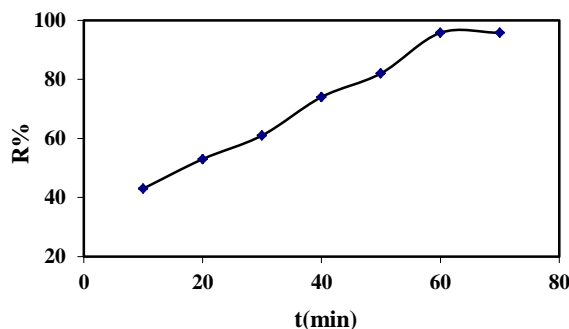
۳-۳-۵- بررسی اثر زمان تماس و سینتیک جذب

زمان تماس یکی دیگر از عامل‌هایی است که بر روی ظرفیت جذب جاذب تأثیر می‌گذارد. با پیدا کردن زمان تماس بهینه برای یک جاذب می‌توان غلظت تعادلی آنالیت را به دست آورد و نیز به سینتیک فرآیند جذب پی‌برد. برای این منظور مقادیر یکسان از محلول رنگینه (۵۰ ml) با غلظت ۵۰ mg/l تهیه و داده‌های اثر زمان تماس با تماس مقدار بهینه جاذب‌ها با این محلول‌ها به مدت ۱۰ الی ۶۰ دقیقه بررسی شد. سپس جهت به دست آوردن ضرایب سینتیکی و پی‌بردن به نحوه جذب رنگینه‌ها توسط جاذب‌ها از رابطه سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم و رسم نمودارهای مربوطه در بازه زمانی ذکر شده استفاده شد. نتایج حاصل در شکل‌های ۱۹ و ۲۰ ارائه شده است.

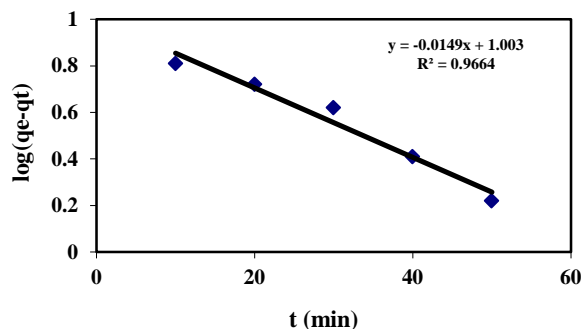
همان‌طور که نتایج شکل ۱۹ نشان می‌دهد در مورد جاذب $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ عمده جذب رنگینه در ۲۰ دقیقه اول رخ می‌دهد که نشان دهنده جذب سریع جاذب و سینتیک تند آن می‌باشد. جذب سریع در آغاز زمان تماس به این دلیل است که مساحت سطح وسیعی برای جذب رنگینه در دسترس می‌باشد. در این مرحله جذب اساساً در سطح جاذب رخ می‌دهد. اما بعد از جذب سریع در آغاز، ظرفیت جاذب در سطح اشباع شده و فرآیند جذب با انتقال از مکان‌های بیرونی ذرات جاذب به مکان‌های درونی کنترل می‌شود که این باعث کندتر شدن جذب می‌شود [۲۵].



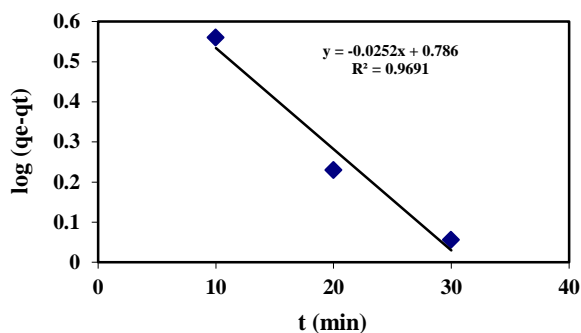
شکل ۱۹: اثر زمان تماس بر روی میزان جذب با نانوذرات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (غلظت اولیه ۵۰ mg/l، وزن جاذب ۰٫۱۰ گرم و pH=۷).



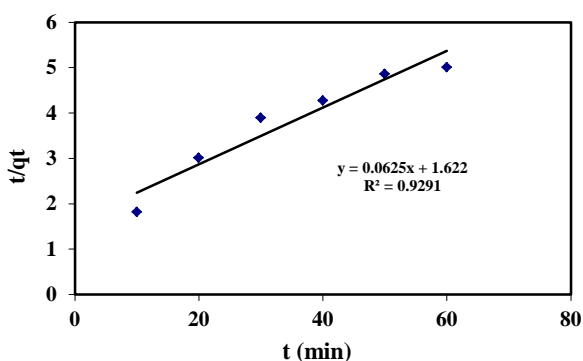
شکل ۲۰: اثر زمان تماس بر روی میزان جذب با نانوکامپوزیت $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SD}$ (غلظت اولیه ۵۰ mg/l، وزن جاذب ۰٫۲۰ گرم و pH=۳).



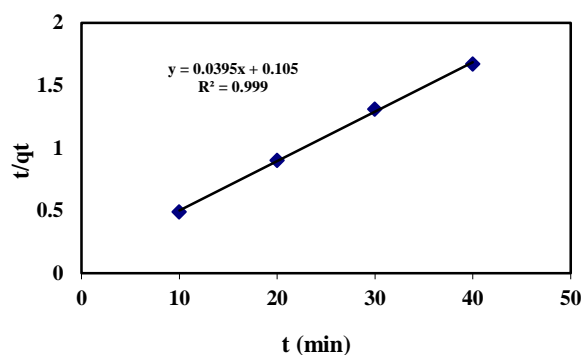
شکل ۲۳: منحنی $\log(q_e - q_t)$ بر حسب زمان برای جذب رنگینه در مدل شبه مرتبه اول توسط $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SD}$ (غلظت اولیه: 50 mg/l ، مقدار جاذب: 0.2 g ، $\text{pH}=7$).



شکل ۲۱: منحنی $\log(q_e - q_t)$ بر حسب زمان برای جذب RR195 (شبه مرتبه اول) توسط $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ غلظت اولیه: 50 mg/l ، مقدار جاذب: 0.2 g و $\text{pH}=3$.



شکل ۲۴: منحنی t/q_t بر حسب زمان برای جذب رنگینه در مدل شبه مرتبه دوم توسط $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SD}$ (غلظت اولیه: 50 mg/l ، مقدار جاذب: 0.2 g ، $\text{pH}=7$).



شکل ۲۲: منحنی t/q_t بر حسب زمان برای جذب رنگینه (شبه مرتبه دوم) توسط $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ غلظت اولیه: 50 mg/l ، مقدار جاذب: 0.1 g و $\text{pH}=7$.

جدول ۵: مقادیر مربوط به ضرایب معادلات شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای جذب رنگینه.

مدل شبه مرتبه دوم				مدل شبه مرتبه اول			جاذب
R^2	q_e (exp) (mg/g)	K_2 (g/mg min)	q_{e2} (mg/g)	R^2	K_1 (l/min)	q_{e1} (mg/g)	
۰,۹۹۹	۲۳,۹۳	۰,۱۲	۲۵,۳۱	۰,۹۶۹۱	۰,۰۲۵۲	۶,۱۰۹	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
۰,۹۲۹۱	۱۱,۹۶	۰,۰۴	۱۶,۰۰	۰,۹۶۶۴	۰,۰۱۴۹	۱۰,۰۶	$\text{SD/Fe}_2\text{O}_3 \alpha\text{-}$

اضافه نمودن نمک هیچ تأثیری در ظرفیت جذب جاذب‌های مورد استفاده ندارد.

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق از نانوذرات اکسید آهن (III) و کامپوزیت آن با خاک اره $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SD}$ به عنوان جاذب برای حذف رنگینه راکتیو قرمز ۱۹۵ استفاده شد. نانوذرات اکسید آهن براحتی در سطح ذرات خاک

۳-۳-۶- بررسی اثر نمک

فرآیند رنگرزی مقادیر زیادی نمک مصرف می‌کند. بنابراین غلظت نمک در پساب‌های صنعتی (یا قدرت یونی محلول) یکی از عوامل مهمی است که بر ظرفیت جذب تأثیر می‌گذارد. به این منظور محلول 50 mg/l از رنگینه تهیه شد و میزان حذف رنگینه در تماس با مقادیر بهینه هر جاذب و غلظت‌های مختلف محلول NaCl مورد بررسی قرار گرفت. طی آزمایش‌های انجام شده مشاهده گردید که

ترمودینامیکی نیز خود به خودی بودن فرآیند را اثبات کرد. بر اساس مطالعات ایزوترمی، حداکثر ظرفیت جذب تک لایه برای نانوذرات α - Fe_2O_3 و نانو کامپوزیت α - Fe_2O_3 /SD به ترتیب ۵۹,۱۷ و ۲۹,۶۷ mg/g به دست آمد.

تقدیر و تشکر

موفین مقاله از معاونت محترم پژوهشی دانشکده و دانشگاه بخاطر حمایت مالی جهت انجام پروژه، تشکر و قدردانی می‌کنند.

اره به عنوان یک بستر ارزان قیمت و سازگار با محیط زیست قابل سنتر است. نتایج حاصل از این مطالعه نشان داده است که نانو کامپوزیت تهیه شده (α - Fe_2O_3 /SD) می‌تواند بطور موثری برای حذف رنگ از پساب‌های صنایع نساجی بکار گرفته شود. بررسی ایزوترم‌های جذبی بیانگر انطباق سیستم جذبی با مدل لانگمویر برای نانوذرات α - Fe_2O_3 و مدل فروندلیچ برای نانو کامپوزیت α - Fe_2O_3 /SD بوده و همچنین در مطالعات سینتیکی مشخص شد که نانو ذرات α - Fe_2O_3 از سینتیک شبه مرتبه دوم و نانو کامپوزیت α - Fe_2O_3 /SD از سینتیک شبه مرتبه اول پیروی نموده است. مطالعات

۵- مراجع

- N. Sapari, Treatment and reuse of textile wastewater by overland flow. *Desalination*. 106 (1996), 179-182.
- M. Iqbal, Textile dyes. Rahber. Karachi. 2008, 1-6.
- V. K. Gupta, Suhas, Application of low-cost adsorbents for dye removal-A review. *J. Environ. Manage.* 90(2009), 2313-2342.
- H. Y. Shu, M. C. Chang, C. C. Chen, P. E. Chen, Using resin supported nano zero-valent iron particles for decoloration of Acid Blue 113 azo dye solution. *J. Hazard. Mater.* 18(2010), 499-505.
- C. H. Liu, J. S. Wu, H. C. Chiu, S. Y. Suen, K. H. Chu, Removal of anionic reactive dye from water using anion exchange membranes as adsorbents. *Water Research*. 41(2007), 1491-1500.
- R. Ansari, B. Seyghali, A. Mohammad-khah, M. A. Zanjanchi, Application of nano surfactant modified biosorbent as an efficient adsorbent for dye removal. *Sep. Sci. Tech.* 47(2012), 1802-1812.
- A. R. Tehrani-Bagha, M. Gharagozlu, F. Emami, Decolorization of C. I. reactive red 120 in the presence of hydrogen peroxide and magnetic nanoparticles of cobalt-iron oxide as a catalyst. *J. Color Sci. Tech.* 6(2012), 77-86.
- M. Sadeghi-kiakhani, M. Arami, K. Gharanjig, Application of chitosan dendrimer PPI hybrid in direct dyes removal: optimization by RSM, kinetic and isotherm studies. *J. Color Sci. Tech.* 6(2013), 355-368.
- Z. Minaii Zangi, H. Ganjidoust, B. Ayati, Photocatalytic degradation of dye using dopping titanium dioxide nanoparticles and its kinetic study. *J. Color Sci. Tech.* 8(2014), 203-211.
- K. A. Tan, N. Morad, T. T. Teng, I. Norli and P. Panneerselvam, Removal of cationic dye by magnetic nanoparticle (Fe_3O_4) impregnated onto activated maize cob powder and kinetic study of dye waste adsorption, *APCBEE Procedia*, 1(2012), 83-89.
- Q. Wei, Z. Zhang, Z. Li, Qin Zhou, Y. Zhu, Enhanced photocatalytic activity of porous α - Fe_2O_3 films prepared by rapid thermal oxidation. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41(2008), 202002-202006.
- Z. Aksua, S. Ertugrul, Donmez, Methylene Blue biosorption by *Rhizopus arrhizus*: Effect of SDS (sodium dodecylsulfate) surfactant on biosorption properties. *J. Chem. Eng.* 158(2010), 474-481.
- H. Parab, S. Joshi, N. Shenoy, A. Lali, U.S. Sarma, M. Sudersanan, Determination of kinetic and equilibrium of Co(II), Cr(III), and Ni(II) onto coir pith. *Process Biochem.* 41(2006), 609-615.
- K. R. Hall, L. C. Eagleton, A. Acrivos, T. Vermeulen, Pore- and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 5(1966), 212-223.
- H. Kalavathy, B. Karthik, L.R. Miranda, Removal and recovery of Ni and Zn from aqueous solution using activated carbon from hevea brasiliensis: Batch and column studies. *Colloids. Surf B: Biointerface*. 78(2010), 291-302.
- F. Akbal, Adsorption of basic dye from aqueous solution onto pumice powder. *J. Colloid Interf. Sci.* 286(2005), 455-458.
- G. Moussavi, M. Mahmoudi, Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewater using MgO nanoparticles. *J. Hazard. Mater.* 168(2009), 806-812.
- V. Belessi, G. Romanos, N. Boukos, D. Lamb, C. Trapalis, Removal of Reactive Red 195 from aqueous solution by adsorption on the surface of TiO_2 nanoparticles. *J. Hazard. Mater.* 170(2009), 838-843.
- G. Absalan, M. Asadi, Kamran, L. Sheikhan, D. M. Goltz, Removal of Reactive Red 120 and 4-(2-Pyridylazo) resorcinol from aqueous samples by Fe_3O_4 magnetic nanoparticle using ionic liquids modifier. *J. Hazard. Mater.* 192(2011), 476-480.
- T. Sismanoglu, Y. Kismire, S. Karakus, Single and binary adsorption of reactive dye from aqueous solution onto clinoptilolite. *J. Hazard. Mater.* 184(2010), 164-169.
- H. Aydın, G. Baysal, Adsorption of acid dyes in aqueous solutions by shells of bittim (*Pistacia khinjuk* Stocks). *Desalination*. 196(2006), 248-259.
- Z. Aksu, Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochem.* 40 (2005), 997-1026.
- O. Aksakal, H. Uzun, Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of the biosorption of textile dye (Reactive Red 195) onto *Pinus sylvestris* L. *J. Hazard. Mater.* 181(2010), 666-672.
- P. Nigam, G. Armour, I.M. Banat, D. Singh, R. Marchant, Physical removal of textile dyes from effluents and solid-

- state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues. *Bioresour. Technol.* 72(2000), 219-226.
25. A. Ahmad, M. Rafatullah, O. Sulaiman, M. H. Ibrahim, R. Hashim, Scavenging behaviour of meranti sawdust in the removal of methylene blue from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* 170(2009), 357-365.
26. S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kung. Sven. Vetenskapsak. Handl.* 2(1898), 1-8.
27. H. Freundlich, Over the adsorption in solution. *Z. Phys. Chem.* 57(1906), 385-470.