

استفاده از نانو کامپوزیت $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ با خاک اره برای حذف رنگ راکتیو رد ۱۹۵ در

سیستم ستونی

رضا انصاری*، نرگس نعمتی منجیلی، هادی فلاح معافی، علی فلاح دلاور

گروه شیمی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۳/۱۱/۲۴

تاریخ تصحیح: ۹۳/۱۱/۱۷

تاریخ دریافت: ۹۳/۱۰/۱۷

چکیده:

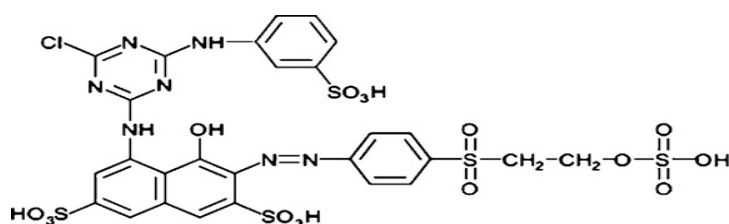
در این مطالعه نانو ذرات آهن (III) اکسید ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) و کامپوزیت آن با خاک اره ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SD}$) به روش هم رسوبی سنتز شده و به عنوان جاذب برای حذف رنگینه مورد بررسی قرار گرفت. از رنگینه راکتیو رد ۱۹۵ برای مطالعه حذف استفاده گردید. مطالعات جذب در سیستم ستونی یا پیوسته انجام گرفت. برای تعیین شرایط بهینه جذب رنگینه، اثر پارامترهای مختلف تجربی نظیر pH غلظت اولیه رنگینه، سرعت عبور محلول از ستون و ارتفاع بستر جاذب بر روی راندمان جذب بررسی شدند. از معادلات توماس و آدامس بوهارت برای مطالعات سینتیکی و تعیین کارایی جاذب در سیستم ستونی استفاده گردید. بر اساس منحنی های شکست در آزمایشات ستونی، کاهش غلظت اولیه، سرعت جریان و افزایش مقدار جاذب (ارتفاع بستر) موجب افزایش جذب می شود. بر اساس مطالعات واجذب، جاذب مورد استفاده با راندمان بالا با استفاده از محلول رقیق سود قابل احیا جهت استفاده های مکرر میباشد.

واژگان کلیدی: نانو ذرات آهن (III) اکسید، نانو کامپوزیت، رنگینه راکتیو رد ۱۹۵، منحنی شکست

۱- مقدمه:

رنگینه های راکتیو دارای ساختار آزو می باشند که در آنها یک یا چند پیوند (-N=N-) به حلقه های آروماتیکی متصلند. همین حلقه های استخلاف شده مسئول رنگ در این نوع رنگینه ها، انحلال پذیریشان در آب و مقاومت در برابر تجزیه شدن آنها بوسیله [□] روشهای معمول تصفیه پساب می باشد [۱]. راکتیو رد ۱۹۵ (RR195) یکی از انواع رنگهای 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 جامدی قرمز رنگ می باشد. رنگینه ها به دلیل سمی بودنشان به عنوان یک گروه مهم از آلاینده های چالش برانگیز در نظر گرفته می شوند. تماس طولانی مدت با رنگینه ها ممکن است باعث سوزش پوست و چشم شده و ایجاد حساسیت های پوستی نماید. چون رنگینه ها مرئی

هستند نه تنها به زیبایی محیط آسیب می زند بلکه برای زندگی آبزیان سمی می باشند. از آنجائی که تعدادی از رنگینه های آزو و متابولیت های آنها می توانند سبب موتاژناسیون و سرطانزایی شوند، رها شدن این رنگینه ها در محیط زیست یک نگرانی مهمی در تصفیه پساب ها ایجاد نموده است [۲]. روش های فیزیکی و شیمیایی زیادی شامل جذب سطحی، تجزیه فوتوشیمیایی، رسوبدهی، فیلتراسیون و اکسیداسیون برای تصفیه پساب های حاوی این رنگینه ها بکار گرفته شده اند، که در این بین فرآیند جذب سطحی بسیار مورد توجه است [۳].



شکل ۱- ساختار شیمیایی رنگینه راکتیو رد ۱۹۵

به طور کلی جذب سطحی آلاینده ها در دو سیستم ناپیوسته یا پیمانه ای او ستون (با جریان پیوسته) مورد بررسی قرار می گیرد. در سیستم ناپیوسته مقدار مشخصی از جاذب در تماس با محلول آلاینده با غلظت معین قرار می گیرد و برای مدت زمانی که به تعادل برسد هم زده می شود. سپس محلول از جاذب جدا شده و میزان جذب از طریق اندازه گیری غلظت آنالیت جذب نشده مشخص می گردد. اگرچه این سیستم به عنوان یک روش مقدماتی برای تعیین شرایط بهینه جذب (از نظر pH، غلظت اولیه محلول، مقدار جاذب، زمان تماس) و بدست آوردن ظرفیت جذب یک جاذب می باشد، اما در کاربردهای صنعتی و مقیاس های وسیع، کارایی چندانی ندارد. ضمن اینکه تکرار پذیری نتایج در این سیستم پایین می باشد. در حالی که در سیستم با جریان پیوسته از یک ستون حاوی جاذب استفاده می شود که محلول حاوی آلاینده با غلظت مشخص و سرعت جریان معین از آن عبور می کند و سپس خروجی محلول، مورد آنالیز قرار می گیرد. ایزوترم های جذبی که از بررسی در سیستم ناپیوسته بدست می آید مقیاس درستی برای سیستم های صنعتی نمی باشد. همچنین مسئله بازیافت نیز در این سیستم زیاد با معنی به نظر نمی رسد. بنابراین برای تکمیل مطالعات تعادلی نیاز به انجام آزمایش با استفاده از ستون و با جریان پیوسته (که در آن بین جاذب و جذب شونده تعادل برقرار نمی شود) وجود دارد [۴ و ۵].

۲- بخش تجربی:

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاهها

مواد مورد استفاده در این پروژه شامل آهن (III) کلراید، آمونیاک، سدیم کلراید، سود، هیدروکلریک اسید و اتانول ۹۶ بودند که از شرکت مرک تهیه شدند. رنگینه راکتیو رد ۱۹۵ نیز از کشور چین (Yang Zhen Yixing City, Dye) (Chemicals Co., Ltd. تهیه شد. از آب دو بار تقطیر برای محلول سازی ها استفاده شد.

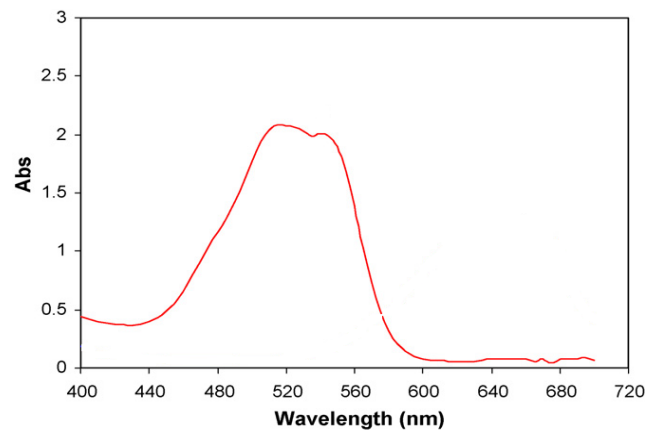
برای اندازه گیری مقادیر pH محلول ها، pH متر مدل ZAG PTR 79 که با کمک دو بافر با pH های ۴/۰ و ۷/۰ کالیبره شده بود، بکار گرفته شد. خاک اره با مش ۵۰-۳۵ که توسط الک مش بندی دماوند، جدا شده بود برای پوشش دهی با نانو ذرات بکار برده شد. برای اندازه گیری های اسپکتروفوتومتری از دستگاه پراکین- المر مدل ۳۵ استفاده شد. برای انجام مطالعات مورفولوژی سطح نمونه های تهیه شده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی پویشی مدل XL30 فیلپس استفاده شد. الگوی XRD نانو ذرات و نانوکامپوزیت های سنتز شده، با دستگاه اشعه ایکس Philips مدل pw1840 با اشعه ایکس در محدوده $2\theta=10-70^\circ$ گرفته شد ($\lambda=1.5418\text{\AA}$).

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

خاک اره چوب نراد از یک کارگاه نجاری محلی تهیه شد. مقداری از آن با آب کافی شستشو داده شد تا گرد و خاک احتمالی آن جدا شود. سپس آنرا صاف نموده و در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد در یک آون خشک گردید. ۵/۰ گرم خاک اره خشک شده و مش بندی شده (۳۵-۵۰) به بشر حاوی ۶۰ میلی لیتر محلول ۰/۵۰ مولار FeCl_3 توام با هم زدن افزوده شد. پس از اطمینان از تماس کامل خاک اره با محلول آهن، ۱۰۰ میلی لیتر محلول آمونیاک ۱/۰ M از طریق بورت به تدریج توام با هم زدن به آن اضافه شد. افزایش محلول آمونیاک تا رسیدن pH نهایی محلول به ۹ ادامه داده شد. پس از رسوب دادن کامل یونهای آهن بصورت هیدروکسید یا اکسید آهن آبدار، مخلوط به مدت ۱ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد حرارت داده شد. مخلوط بدون هم زدن به آرامی تا دمای محیط سرد شد. خاک اره پوشش داده شده با اکسید آهن از طریق قیف بوختر صاف، شستشو و در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد خشک شد. قبل از انجام آزمایشات جذبی، برای حصول نتایج تکرار پذیر نانوکامپوزیت حاصل مجدداً با استفاده از الک های مخصوص مش بندی شد. نانوذرات اکسید آهن نیز با روش فوق (در غیاب خاک اره) تهیه گردید.

۲-۳-۱- اندازه گیری رنگینه راکتیو رد ۱۹۵ به روش اسپکتروفوتومتری

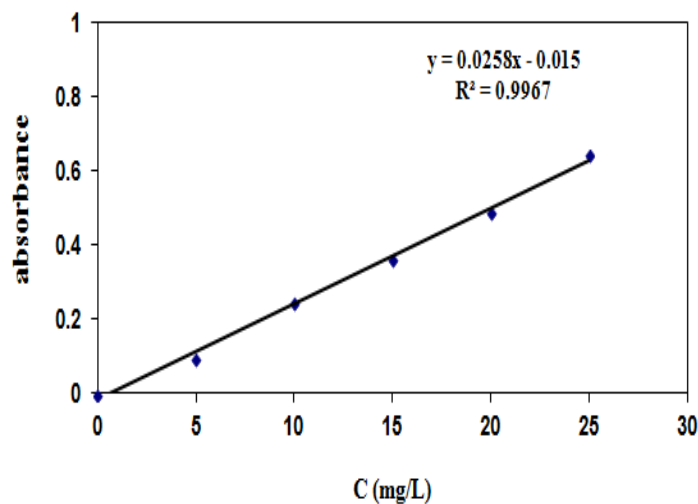
ابتدا طول موج ماکسیمم مربوط به راکتیو رد ۱۹۵ تعیین شده، سپس اندازه گیری های مربوط به رنگینه به روش اسپکتروفوتومتری در آن طول موج قرار گرفت. همان طور که در شکل ۲- نشان داده شد محلول رنگینه دارای طول موج ماکسیمم ۵۴۰ nm می باشد.



شکل ۲- طیف جذبی RR195

۲-۳-۲- رسم منحنی کالیبراسیون و محاسبات

برای اندازه گیری غلظت رنگینه جذب نشده در محلول خروجی از منحنی کالیبراسیون تهیه شده استفاده گردید. برای رسم منحنی کالیبراسیون ابتدا محلول 50 mg.L^{-1} رنگینه آماده شد و سپس محلول هایی با غلظت $5-25 \text{ mg.L}^{-1}$ از محلول اولیه رنگینه تهیه شدند. در ادامه مقدار مناسبی از هر محلول به سل جذبی ($b=1 \text{ cm}$) منتقل و در طول موج 540 nm جذب محلول های مربوطه خوانده شدند. منحنی کالیبراسیون رنگینه راکتیو رد ۱۹۵ در شکل ۳ ارائه شده است.

شکل ۳- منحنی کالیبراسیون راکتیو رد ۱۹۵ در طول موج 540 nm

برای محاسبه ظرفیت جذب در سیستم ستونی، مقدار رنگینه جذب شده در سطح جذب، مقدار رنگینه واجذب شده، و همچنین درصد واجذب و راندمان بازیافت از معادلات زیر (۱ تا ۶) استفاده گردید [۶].

$$q_b = \frac{\Sigma(C_0 - C_t)V_b}{w} \quad (1)$$

$$q_c = \frac{\Sigma(C_0 - C_t)V_u}{w} \quad (2)$$

$$\% Desorption = \frac{m}{m_0} \times 100 \quad (3)$$

$$m_0 = \Sigma(C_0 - C) V_{eff} \quad (4)$$

$$m = C_d \times V_{elu} \quad (5)$$

$$\% RE = \frac{q_r}{q_c} \times 100 \quad (6)$$

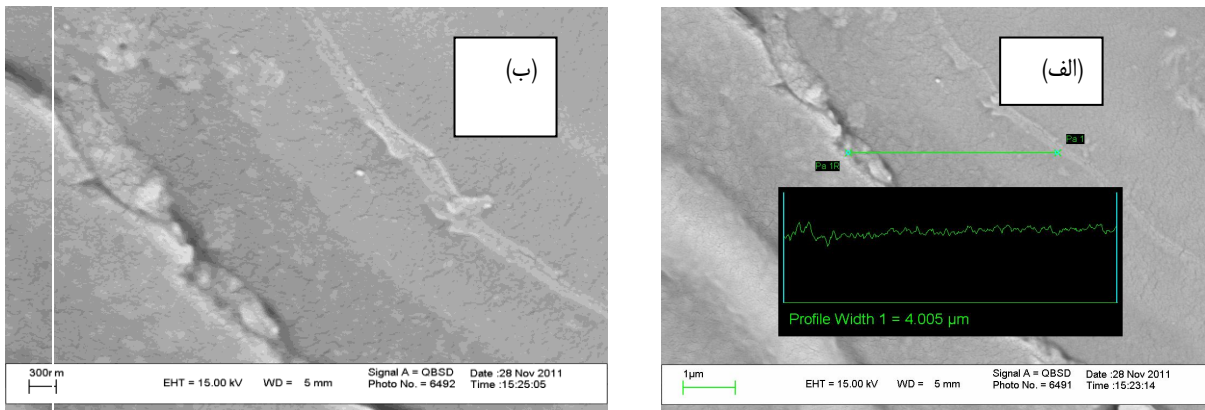
q_b ، q_c و q_r به ترتیب ظرفیت جذب (mg/g) ستون در نقطه شکست ، ظرفیت جذب نهایی ستون و ظرفیت جذب ستون بازیافت شده می باشد. RE بازده واجذب ستون است که می توان آنرا نسبت ظرفیت جذب ستون (q_b یا q_c) در سیکل اول به ظرفیت جذب آن در سیکل های بعدی در نظر گرفت. C و C_d به ترتیب غلظت رنگینه (mg/L) در محلول خروجی و غلظت رنگینه واجذب شده پس از شستشوی ستون است. m_0 و m تعداد میلی گرمهای رنگینه جذب شده در ستون و mg های رنگینه واجذب شده از ستون در اثر شستشو میباشدند. V_{eff} حجم محلول رنگینه عبور داده شده از ستون (L)، V_u حجم محلول عبور داده شده از ستون تا رسیدن به نقطه اشباع (L) و V_{elu} حجم محلول شوینده یا واجذب کننده (L) است.

۳- نتایج و بحث:

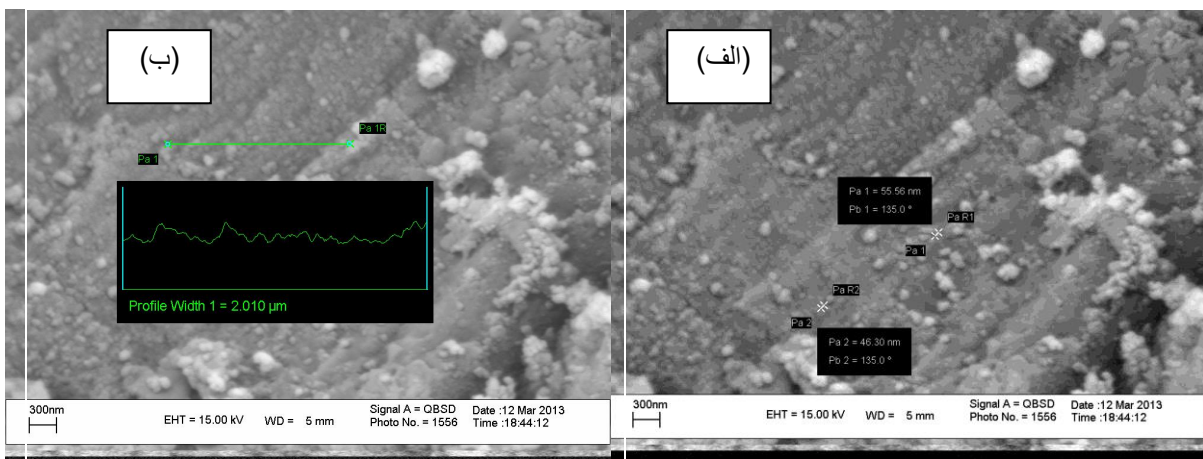
۳-۱- بررسی مورفولوژی سطح جاذب های به کار رفته با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی

(SEM) و پراش اشعه ایکس (XRD)

برای ارزیابی مورفولوژی سطح و اندازه ذرات جاذب های مورد استفاده در این پروژه از میکروسکوپ الکترونی پویشی استفاده شد. شکل ۴ تصاویر SEM خاک اره با بزرگنمایی های مختلف را نشان می دهد. خاک اره دارای ساختار البافی یا رشته ای می باشد که سطح هموار و متخلخل آن نیز به روشنی قابل مشاهده است.



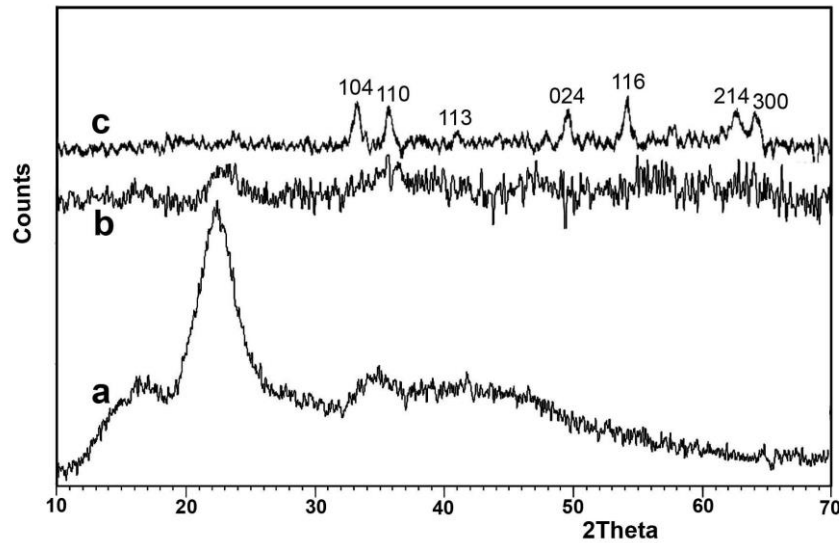
شکل ۴- تصاویر SEM خاک اره با بزرگ نمایی ۳۰۰۰۰ برابر، (الف) با بزرگ نمایی ۳۰۰۰۰ برابر (ب) با بزرگ نمایی ۵۰۰۰۰ برابر در شکل ۵ تصاویر SEM مربوط به نانوکامپوزیت $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SD}$ نشان داده شده است. همانطور که تصاویر SEM نشان می دهد که نانو ذرات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ با اندازه حدود ۶۰ nm بر روی بستر خاک اره تشکیل شده است.



شکل ۵- تصاویر SEM مربوط به $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SD}$ (الف) با بزرگ نمایی ۵۰۰۰۰ برابر (ب) با بزرگ نمایی ۵۰۰۰۰ برابر

۳-۲- الگوی پراش پرتوی ایکس (XRD)

از تکنیک پراش اشعه ایکس (XRD) برای مشخصه یابی نانوکامپوزیت تهیه شده استفاده شد (شکل ۶b). برای داشتن یک مقایسه خوب، الگوی پراش حاصل از خاک اره تنها (۶a)، نانوذرات اکسید آهن (۶c) نیز آورده شده اند.



شکل ۶- الگوی پراش پرتوی ایکس (XRD) مربوط به (a) خاک اره (b) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SD}$ و (c) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

در XRD خاک اره (شکل ۶a) یک پیک بزرگ در $2\theta=22^\circ$ مشاهده می شود. در نمونه نانو کامپوزیت (شکل ۶b) چون $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ بر روی سطح خاک حالت آمورف دارد فاز کریستالی خوبی را (در مقایسه با $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) نشان نمی دهد. الگوی XRD در شکل (۶c) مربوط به نانوذرات آهن (III) اکسید می باشد که در دمای 400°C به مدت ۳ ساعت کلسینه شد و صفحات ۱۰۴، ۱۱۰، ۱۱۳، ۰۲۴، ۱۱۶، ۲۱۴ و ۳۰۰ مربوط به فاز $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ می باشد و مواد ناخالصی دیگری در نمونه بر اساس الگوی XRD آن در منابع وجود ندارد [۷].

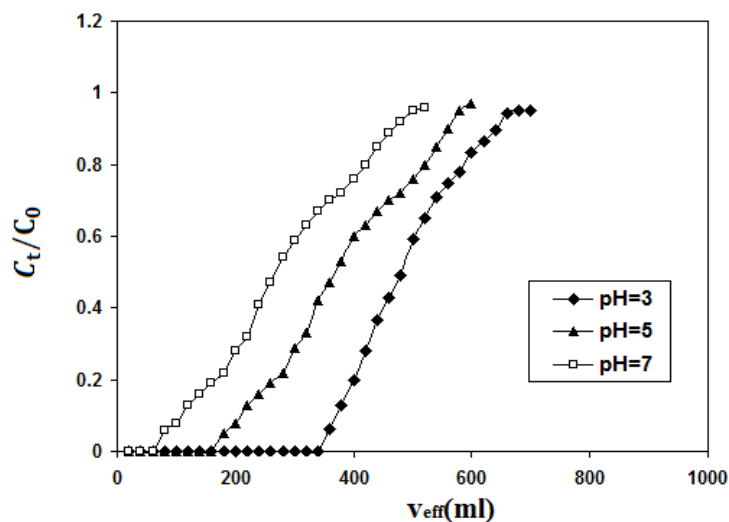
۳-۳- منحنی های شکست (Breakthrough Curves) و بررسی عوامل موثر در میزان جذب رنگینه راکتیو رد

۱۹۵ توسط نانو کامپوزیت $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SD}$

۳-۳-۱- اثر pH

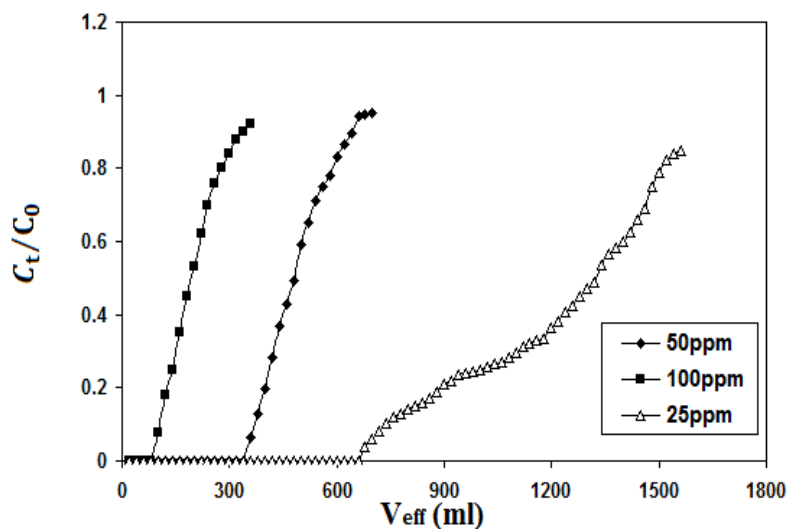
منحنی های شکست رفتار جذبی آلاینده ای که از محلول حذف می شود را در یک بستر نشان می دهد و معمولاً به صورت نسبت غلظت آلاینده خروجی به غلظت اولیه آلاینده (C_t/C_0) به عنوان تابعی از زمان یا حجم خروجی (V_{eff}) برای ارتفاع بسترهای معین بیان می شود [۵]. هنگامی که محلول یک آلاینده آلی از یک ستون حاوی جاذب فشرده شده عبور می کند، در آغاز قسمت عمده آلاینده در سطح جاذب جذب می شود؛ به طوری که غلظت آلاینده در محلول خروجی بسیار ناچیز و غیر قابل شناسایی می گردد. با ادامه فرآیند جذب غلظت آلاینده در خروجی ابتدا به آرامی و سپس به طور ناگهانی بیشتر می شود. در این هنگام اصطلاحاً می گویند که شکست اتفاق افتاده که در نهایت به متوقف شدن جریان می انجامد. کارائی یک ستون حاوی بستر ثابت به صورت منحنی های S شکلی تحت عنوان منحنی شکست توصیف می شود. موقعیت منحنی شکست بر حسب

زمان یا حجم به ظرفیت جاذب موجود در ستون و مقدار آن، غلظت اولیه محلول و سرعت جریان بستگی دارد. برای مطالعات ستونی و مطالعه جذب رنگینه در شرایط غیر تعادلی (دینامیکی) از ستون های شیشه ای به قطر ۱ cm و ارتفاع ۵۰ cm استفاده شد. ۱g از جاذب در این ستون ها ریخته شد و پس از آماده سازی مقدماتی و تنظیم ارتفاع بستر در ۵ cm، آزمایش ها در سرعت جریان $3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ و غلظت اولیه $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ انجام گرفتند. برای مطالعه اثر pH در میزان جابه جایی منحنی های شکست محدوده pH ۳ تا ۱۱ انتخاب شد. محلول خروجی تا زمانی که کاملاً بی رنگ بود جمع آوری و حجم آن خوانده شد. سپس نمونه برداری از محلول خروجی با جمع آوری در فواصل حجمی منظم (۲۰-۱۰ mL) مورد آنالیز قرار گرفت و در نهایت منحنی شکست به صورت نمودار C_t/C_0 (نسبت غلظت جذب نشده رنگینه به غلظت اولیه آن) بر حسب حجم خروجی محلول رنگینه رسم گردید (شکل ۷).



شکل ۷- منحنی شکست اثر pH بر میزان جذب رنگینه توسط جاذب $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /SD (غلظت اولیه $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ، سرعت جریان: $3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ، ارتفاع بستر ۵ cm)

همانطور که ملاحظه می شود، وقتی pH محلول افزایش می یابد نقطه شکست منحنی به سمت چپ جابه جا می شود که نشان می دهد زمانی که محیط قلیایی است کارایی جاذب کاهش می یابد. بنابراین سایر آزمایش های مربوط به منحنی شکست در pH اسیدی انجام شد و $\text{pH}=3$ به عنوان pH بهینه انتخاب شد.



شکل ۸- منحنی شکست اثر غلظت اولیه بر میزان جذب رنگینه توسط جاذب $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SD}$ (غلظت اولیه: $100\text{-}25\text{ mg.L}^{-1}$ ، سرعت جریان: 3 mL.min^{-1} ، ارتفاع بستر: 5 cm ، $\text{pH}=3$)

۳-۳-۲- اثر غلظت اولیه رنگینه بر منحنی شکست

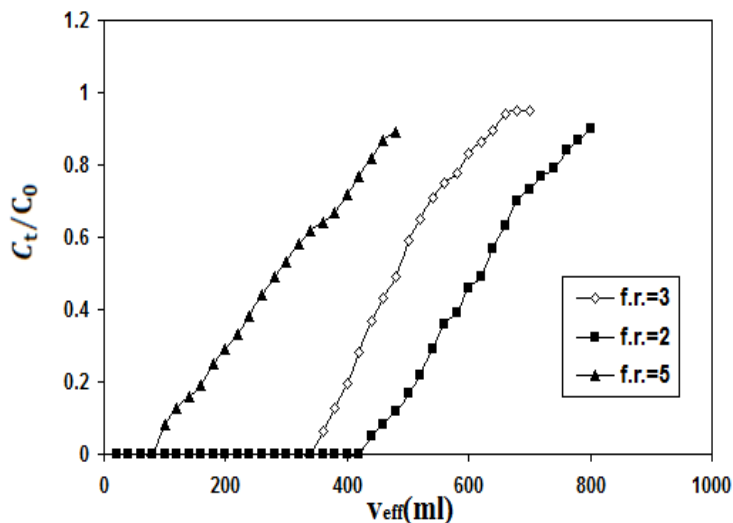
برای بررسی اثر غلظت اولیه RR195 بر روی منحنی‌های شکست، محلول‌هایی از رنگینه با غلظت اولیه 25 mg.L^{-1} ، 50 و 100 در pH بهینه ۳ تهیه گردید. سپس با سرعت جریان 3 mL.min^{-1} از ستون‌های حاوی جاذب با ارتفاع بستر 5 cm عبور داده شد. منحنی‌های شکست حاصل در نمودار شکل ۸ نشان داده شده است. همچنین در جدول ۱ حجم نقطه شکست بر حسب mL (V_b)، ظرفیت جذب در نقطه شکست (q_b) و ظرفیت جذب ستون (q_c) بر حسب mg.g^{-1} در مقادیر غلظت اولیه مختلف ارائه شده است.

جدول ۱- مقادیر پارامترهای مربوط به منحنی شکست برای جذب رنگینه توسط جاذب $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SD}$ در غلظت‌های اولیه مختلف

غلظت (mg.L^{-1})	۲۵	۵۰	۱۰۰
$V_b(\text{mL})$	۷۰۰	۳۶۰	۱۰۰
$q_b(\text{mg.g}^{-1})$	۱۷/۵	۱۸	۱۰
$q_c(\text{mg.g}^{-1})$	۳۰/۵	۲۴/۰۷	۲۰/۳۵

همانطور که ملاحظه می‌شود نقطه شکست منحنی با افزایش غلظت اولیه رنگینه کاهش می‌یابد. در غلظت‌های اولیه پایین منحنی شکست خوابیده‌تر شده و شکست منحنی به آهستگی رخ می‌دهد، اما با افزایش غلظت اولیه منحنی‌های شکست با شیب تندی بدست می‌آید. این نتایج نشان دهنده آن است که تغییر گرادبان غلظت بر روی سرعت اشباع ستون و نقطه

شکست تأثیر می‌گذارد. این امر را بدین صورت می‌توان توجیه نمود که با افزایش غلظت اولیه محلول سایت‌های جذبی بیشتری اشغال می‌شوند و در واقع فرآیند نفوذ وابسته به غلظت می‌باشد. با افزایش غلظت اولیه، سرعت جذب رنگینه نیز افزایش می‌یابد و موجب افزایش نیروهای بازدارنده انتقال جرم می‌شود [۸].



شکل ۹- منحنی شکست اثر سرعت جریان بر میزان جذب رنگینه توسط جاذب $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /SD (غلظت اولیه: 50 mg.L^{-1} ، سرعت جریان: $5\text{-}2 \text{ min.mL}^{-1}$ ، ارتفاع بستر: 5 cm ، $\text{pH}=3$)

۳-۳-۳- اثر سرعت جریان روی منحنی های شکست

در مطالعات ستونی زمان تماس متغیر بسیار مهمی به شمار می‌رود و بنابراین سرعت جریان محلول به همراه غلظت اولیه و ارتفاع بستر جاذب جزء پارامترهای اساسی در سیستم ستونی می‌باشند. بنابراین برای بررسی اثر سرعت جریان محلول بر روی میزان جذب رنگینه از محلول با غلظت اولیه 50 mg.L^{-1} محلول رنگینه در pH بهینه ۳ استفاده گردید و با سرعت جریان‌های $2, 3, 5 \text{ mL.min}^{-1}$ از بستر حاوی جاذب به ارتفاع 5 cm عبور داده شد. منحنی‌های شکست حاصل در شکل ۹ و پارامترهای مربوط به منحنی شکست شامل حجم نقطه شکست (V_b)، ظرفیت جذب در نقطه شکست (q_b) و ظرفیت جذب ستون (q_c) در سرعت جریان‌های مختلف در جدول ۲ نمایش داده شده‌اند.

هنگامی که سرعت جریان کاهش می‌یابد رنگینه زمان بیشتری برای تماس با سایت‌های فعال جاذب در اختیار دارد و در واقع بیشتر می‌تواند در سطح جاذب جذب شود. کاهش ظرفیت جذب جاذب‌ها با افزایش سرعت جریان با فرآیند انتقال جرم قابل توجیه است. در سرعت جریان‌های بالاتر، سرعت انتقال جرم نیز افزایش می‌یابد و به دنبال آن مولکول‌های رنگینه بیشتری در تماس با واحد ارتفاع بستر (یا ناحیه انتقال جرم) قرار می‌گیرند که این موجب اشباع سریع‌تر ستون و کاهش ظرفیت جذب

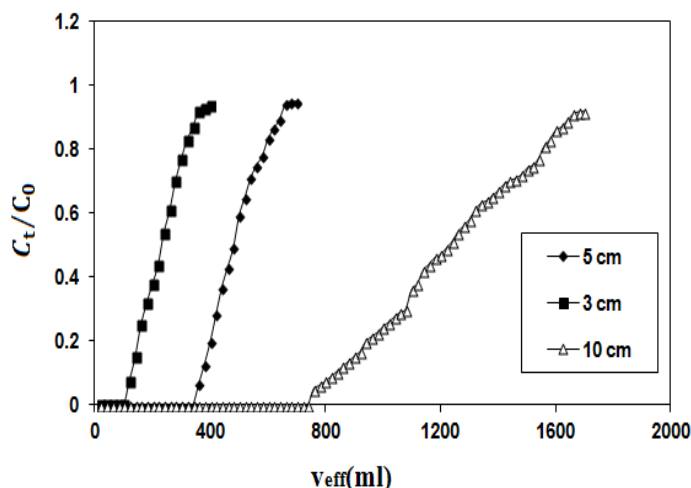
می‌گردد. همانطور که ملاحظه می‌شود شکست منحنی با افزایش سرعت جریان سریعتر اتفاق می‌افتد و در واقع نقطه شکست منحنی با کاهش سرعت جریان در حجم‌های بالاتری از محلول رنگینه ظاهر می‌شود.

جدول ۲- مقادیر پارامترهای مربوط به منحنی شکست برای جذب رنگینه توسط جاذب $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SD}$ در سرعت جریان های مختلف

سرعت جریان ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	V_b (mL)	q_b ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	q_c ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
۲	۴۴۰	۲۲	۳۰/۵
۳	۳۶۰	۱۸	۲۴
۵	۱۰۰	۵	۱۵

۳-۳-۴- اثر ارتفاع بستر جاذب (مقدار جاذب) روی منحنی های شکست

میزان جذب رنگینه در یک ستون حاوی جاذب تا حد زیادی به مقدار جاذب داخل ستون بستگی دارد. به منظور بررسی اثر ارتفاع بستر بر روی جذب رنگینه $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ و 1 و 2 از جاذب داخل ستون‌ها ریخته شد که ارتفاع بسترها به ترتیب 3 ، 5 و 10 cm بدست آمد. سپس $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ از محلول رنگینه با سرعت جریان $3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ در $\text{pH}=3$ از داخل ستون‌ها عبور داده شد. منحنی‌های شکست حاصل و پارامترهای مربوط به منحنی شکست (q_c و q_b ، V_b) به ترتیب در شکل ۱۰ و جدول ۳ نشان داده شده‌اند.



شکل ۱۰- منحنی شکست اثر ارتفاع بستر بر میزان جذب رنگینه توسط جاذب $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SD}$ (غلظت اولیه: $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ، سرعت جریان: $3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ، ارتفاع بستر: 3 ، 5 ، 10 cm، $\text{pH}=3$).

از روی نتایج بدست آمده می‌توان دریافت که حجم نقطه شکست با افزایش ارتفاع بستر افزایش قابل ملاحظه‌ای پیدا می‌کند. با افزایش ارتفاع بستر جاذب، رنگینه مدت زمان بیشتری در تماس با جاذب‌ها قرار می‌گیرد که موجب افزایش کارایی جذب

رنگینه در ستون می‌گردد؛ به طوریکه هر چه ارتفاع بستر بیشتر می‌شود غلظت خروجی محلول رنگینه در یک حجم معین کمتر می‌شود. همچنین با افزایش ارتفاع بستر، ظرفیت جذب نیز افزایش پیدا می‌کند که به دلیل افزایش مساحت سطح جاذب (افزایش تعداد سایت های جذبی) می‌باشد. لازم به توضیح است که آزمایش های ستون با خاک اره هم انجام گردید و از آنجا که جذب خوبی مشاهده نشد از ادامه آزمایش ها توسط خاک اره صرفه نظر گردید.

جدول ۳- مقادیر پارامترهای مربوط به منحنی شکست برای جذب رنگینه توسط جاذب $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SD}$ در ارتفاع بستر های مختلف

ارتفاع بستر (cm)	V_b (mL)	q_b (mg.g ⁻¹)	q_c (mg.g ⁻¹)
۳	۱۲۰	۱۲	۲۲
۵	۳۶۰	۱۸	۲۴
۱۰	۷۴۰	۱۸	۳۱

۳-۴- بررسی مدل های دینامیکی جذب در سیستم ستونی

طراحی و اجرای فرآیند جذب در سیستم ستونی مستلزم پیش‌بینی منحنی شکست برای محلول خروجی از ستون در شرایط مختلف می‌باشد. طراحی یک فرآیند جذب بر اساس تعمیم دقیق منحنی‌های شکست استوار است. سرعت جریان، غلظت اولیه رنگینه و ارتفاع بستر سه پارامتر مهمی هستند که بر روی نقطه شکست، نقطه اشباع ستون و ظرفیت جذب تأثیر گذاشته و امکان پیش‌بینی رفتار یک جاذب به هنگام استفاده در ستون را امکان‌پذیر می‌سازد. مدل‌های محاسباتی مختلفی برای توصیف رفتار جذبی رنگینه‌ها توسط جاذب‌های مختلف ارائه شده است. برای بررسی کارایی ستون‌های استفاده شده، بدست آوردن ظرفیت جذب در این سیستم و امکان پیش‌بینی منحنی‌های شکست در شرایط مختلف مدل‌های دینامیکی مختلفی وجود دارد که در این پروژه از شکل خطی دو معادله آدامس- بوهارت و توماس در شرایط غلظت اولیه، سرعت جریان و ارتفاع بسترهای مختلف استفاده شد. منحنی‌های مربوط به هر کدام از این معادلات به کمک نرم‌افزار اکسل رسم گردید و محاسبات مربوطه نیز با استفاده از همین نرم‌افزار انجام گرفت و نتایج در جدول‌های مربوطه خلاصه شد.

۳-۴-۱- مدل سنتیکی آدامس- بوهارت [۹-۱۱]

مدل جذبی آدامس- بوهارت برای توصیف قسمت‌های اولیه منحنی شکست و محاسبه پارامترهای مربوطه یعنی ظرفیت جذب حجمی (N_0) و ثابت سینتیکی (K_{AB}) بکار گرفته می‌شود. این مدل که برای توصیف قسمت‌های اولیه منحنی شکست بکار می‌رود. سرعت جذب متناسب با ظرفیت جذبی است که هنوز در جاذب باقی مانده است. از این مدل برای تخمین ماکزیمم

ظرفیت جذب (N_0) و ثابت سرعت سینتیکی (K_{AB}) استفاده می‌شود. بر طبق مدل آدامس- بوهارت معادله زیر برای توصیف کارایی ستون در جذب پیوسته به کار می‌رود :

$$\frac{C_t}{C_0} = \exp(K_{AB}C_0t - K_{AB}N_0 \frac{Z}{F}) \quad (7)$$

که در آن C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه و غلظت خروجی محلول، K_{AB} ثابت سینتیکی، t (min) زمان، F (cm.min⁻¹) سرعت جریان خطی (که از تقسیم سرعت جریان بر مقطع عرضی ستون بدست می‌آید)، Z (cm) ارتفاع بستر ستون و N_0 (mg.L⁻¹) غلظت اشباعی یا ماکزیمم ظرفیت جذب حجمی بستر می‌باشد.

شکل خطی معادله (۲) را می‌توان به صورت زیر نوشت [8]:

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = K_{AB}C_0t - K_{AB}N_0 \frac{Z}{F} \quad (8)$$

منحنی خطی $\ln(C_t/C_0)$ در برابر زمان (t) مقادیر K_{AB} و N_0 را به ترتیب از شیب و عرض از مبدأ معادله بدست می‌دهد. بعد از انتخاب معادله بالا برای داده‌های تجربی و رسم منحنی خطی $\ln(C_t/C_0)$ در برابر زمان (t) در نسبت غلظتی بالاتر از $0/5$ ($C_t/C_0 > 0/5$) یا 50% اشباع شدگی در شرایط مختلف، مقادیر مربوط به N_0 و K_{AB} به همراه ضرایب همبستگی برای جذب در جدول ۴ ارائه شده است.

جدول ۴- مقادیر پارامترهای مربوط به مدل آدامس- بوهارت در شرایط مختلف برای جذب $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SD}$

C_0 mg/L)	Z (m)	N nL/min)	k_{AB} (L/mg min) $10^4 \times$	N_0 (mg/L) $10^{-1} \times$	r^2
۲۵	۵	۳	۲/۸۴	۴/۸۶	۰/۹۸۰۹
۵۰	۵	۳	۱/۴۸	۴۲/۱۱	۰/۹۴۵۷
۱۰۰	۵	۳	۰/۸۵	۹/۶۲	۰/۸۷۰۹
۵۰	۳	۳	۲/۰۴	۸/۳۳	۰/۹۰۶۵
۵۰	۱۰	۳	۰/۷۴	۹/۹	۰/۹۸۴۹
۵۰	۵	۲	۲/۹۶	۲۰/۹۵	۰/۹۱۹۰
۵۰	۵	۵	۱/۰۸	۱۷/۰۹	۰/۹۵۸۱

همانطوریکه نتایج بدست آمده از تطبیق داده های جذبی با معادلات سینتیکی آدامس- بوهارت نشان می‌دهد، بیشترین ظرفیت جذبی ستون ($N_0 = 42000$) مربوط به غلظت اولیه ۵۰ میلی گرم بر لیتر در ارتفاع بستر ۵ سانتیمتر و سرعت عبور

۳ mL/min می باشد. با افزایش غلظت اولیه رنگینه و سرعت عبور، N_0 و ثابت سنتیکی (k_{AB}) کاهش می یابند. گرچه آنالیز رگراسیون (R^2) تبعیت داده های جذبی از مدل سینتیکی آدامس-بوهارت را چندان مطلوب نشان نمی دهد.

۳-۴-۲- مدل سنتیکی توماس [۹ و ۱۲]

بر اساس این فرضیات، مدل توماس می تواند به صورت معادله زیر بیان شود:

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{K_{Th}q_0w}{v} - K_{Th}C_0t\right)} \quad (9)$$

در این معادله K_{Th} (L.(mg.min)⁻¹) ثابت سرعت توماس، q_0 (mg.g⁻¹) ماکزیمم غلظت فاز جامد حل شونده، w (g) مقدار جاذب و v (mL.min⁻¹) سرعت جریان خطی می باشد. شکل خطی معادله توماس را می توان به صورت زیر در نظر گرفت:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{K_{Th}q_0w}{v} - K_{Th}C_0t \quad (10)$$

با رسم منحنی خطی $\ln[(C_0/C_t)-1]$ در برابر زمان (t) از شیب و عرض از مبدأ منحنی به ترتیب برای تعیین مقادیر K_{Th} و q_0 به کار گرفته می شود. اطلاعات جذبی بدست آمده از سیستم ستونی با مدل توماس با استفاده از معادله بالا و رسم منحنی $\ln[(C_0/C_t)-1]$ در برابر t جهت بدست آوردن ثابت سرعت توماس (K_{Th}) و ماکزیمم غلظت فاز جامد یا همان ظرفیت جذب (q_0) تطبیق داده شد. نتایج بدست آمده در جدول ۵ خلاصه شده اند.

جدول ۵- مقادیر پارامترهای مربوط به مدل توماس در شرایط مختلف برای جاذب $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SD}$

C_0 (mg/L)	Z (cm)	v (mL/min)	K_{Th} (mL / mg min) $\times 10^4$	q_0 (mg/g)	$q_{e(\text{exp})}$ (mg/g)	R^2
۲۵	۵	۳	۳/۹۲	۳۲/۴۵	۳۰/۵	۰/۹۲۶
۵۰	۵	۳	۹/۴۲	۲۴/۴۹	۲۴/۰۷	۰/۹۷۶۹
۱۰۰	۵	۳	۴/۹۰	۲۰/۳۵	۱۹/۵	۰/۹۶۲۵
۵۰	۳	۳	۱۵/۷۸	۵۲/۹۴	۵۳/۵۴	۰/۹۹۲۸
۵۰	۱۰	۳	۳/۱۰	۳۱/۱۱	۳۱/۱۱	۰/۹۸۶۴
۵۰	۵	۲	۵/۳۲	۳۱/۲۲	۳۰/۵۰	۰/۹۸۵
۵۰	۵	۵	۱/۱۰	۱۵/۹۸	۱۵/۰۲	۰/۹۸۵۸

پارامترهای بدست آمده از نمودارهای خطی با استفاده از معادله خطی توماس بیشترین ظرفیت جذب (q_0) و ثابت سرعت (K_{Th}) را تحت شرایط غلظت اولیه ۵۰ mg/L و سرعت عبور ۳ mL/min و ارتفاع بستر ۳ cm را نشان می دهد که به مقدار

زیادی با نتایج حاصل از مدل آدامس بوهارت همخوانی دارد. مضافاً اینکه با توجه به مقدار بالاتر ظرایب رگراسیون و همچنین نزدیکی مقادیر تجربی (q_{exp}) ظرفیت جذب و مقادیر بدست آمده از رسم نمودار خطی (q_0) می توان نتیجه گیری نمود که مدل توماس برای تعیین کارایی جاذب مورد استفاده در سیستم ستونی مطلوب تر است.

۳-۵- مطالعات واجذب و بازیابی ستون

برای بررسی میزان واجذب رنگینه جذب شده، پس از اشباع ستون ابتدا با آب مقطر جهت خارج کردن رنگینه جذب نشده شستشو داده شد و سپس با محلولهای مختلف شامل آب مقطر، HCl، NaOH و NaCl مورد تماس قرار گرفت. در مرحله بعد بهترین عامل واجذب کننده (از نظر کارایی و قیمت) برای انجام عمل جذب- واجذب در سه چرخه برای بررسی قابلیت استفاده مجدد از ستون استفاده شد. جهت بررسی امکان واجذب RR195 و استفاده مجدد از ستون حاوی جاذب $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SD}$ پس از اشباع ستون توسط رنگینه، جهت اطمینان از عدم وجود رنگینه جذب نشده در محلول خروجی ستون با آب مقطر شسته شد؛ سپس در تماس با محلول های مختلف جهت بررسی میزان واجذب قرار گرفت. نتایج واجذب در جدول ۶ خلاصه شده است.

جدول ۶- میزان واجذب RR195 توسط محلولهایی از مواد شیمیایی مختلف

محلول های واجذب کننده			
آب مقطر	NaOH (۰/۰۱ M)	NaCl (۰/۱ M)	HCl (۰/۰۱ M)
٪۰/۰	٪۸۶/۲	٪۵۳/۲	٪۰/۰

همانگونه که مشاهده می شود، محلول سود بیشترین درصد واجذب را برای جاذب نشان می دهد. به دلیل بالاتر بودن درصد واجذب توسط NaOH مطالعات بازیابی ستون با استفاده از این محلول صورت گرفت. بعد از هر بار واجذب رنگینه جذب شده، ستون حاوی جاذب ابتدا با آب مقطر شسته شده و سپس مجدداً محلول ۵۰ mg/L رنگینه با همان سرعت ۳ mL/min در pH=۳ از آن عبور داده شد. مطالعات بازیابی ستون برای سه چرخه جذب- واجذب در شرایط مشابه انجام گرفت که نتایج حاصل در جدول ۷ نشان داده شده است.

جدول ۷- پارامترهای مربوط به چرخه های جذب- واجذب برای رنگینه RR195 توسط جاذب $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SD}$

شماره سیکل	$q_{e \text{ exp}} (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$V_b (\text{mL})$	بازیابی %	RE (%)
۱	۲۴/۱	۳۶۰	۸۶	-
۲	۲۳/۴	۳۵۰	۶۰	۹۷/۴
۳	۲۲/۵	۳۵۰	۵۶	۹۶/۰

۴- نتیجه گیری:

نتایج حاصل از این تحقیق نشان میدهد که کامپوزیت نانوذرات اکسید آهن آن با خاک اره ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /SD) می تواند به عنوان جاذب موثر و کارا برای حذف این رنگینه از پساب صنایع نساجی در سیستم پیوسته (ستونی) استفاده شود. با توجه به تطابق داده های جذبی و آنالیز رگرسیون، شکل خطی مدل سینتیکی توماس برای تعیین کارایی ستون قابل استفاده است. بیشترین ظرفیت جذب در شرایط اسیدی ($\text{pH}=3$) و غلظت اولیه 50 mg/L بدست آمد. با کاهش غلظت اولیه و یا افزایش عمق بستر، حجم نقطه شکست افزایش می یابد.

مطالعه واجذب نیز نشان میدهد که ستون استفاده شده با راندمان بالایی با استفاده از محلول رقیق سود قابل بازیابی و استفاده مجدد میباشد بطوریکه پس از سبار چرخه جذب/واجذب میزان کاهش ظرفیت جذب کمتر از ۵٪ میباشد. بسیار پایین بودن قیمت جاذب مورد استفاده و همچنین سازگاری با محیط زیست، ظرفیت جذب بالا و امکان بازیابی، از جمله مزایای مهم این جاذب جهت کاربرد آن برای حذف مواد رنگزا از پساب های صنعتی به شمار میرود.

۵- مراجع:

- [1] H. J. Knackmuss, *J. Biotechnol.*, **51** (1996) 287.
- [2] K. Golka, S. Kopps, Z. W. Myslak, *Toxicol. Lett.* **151** (2004) 203.
- [3] K. Jirasripongpun, R. Nasanit, J. Niruntasook, B. Chotikasatian, *Thammasat Int. J. Sc. Tech.* **12(4)** (2007) 6.
- [4] O. Ozdemir, M. Turan, A.Z. Turan, A. Faki, A. B. Engin, *J. Hazard. Mater.* **166** (2009) 647.
- [5] Z. Aksu, *Process Biochem.* **40** (2005) 997.
- [6] R. Ansari, M.S. Tehrani & A. Mohammad-Khah, *J. of Wood Chemistry and Technol* , **32** (2012) 198.
- [7] S. Luther, N. Borgfeld, J. Kim, J. G. Parsons, *Microchem. J.* **101** (2012) 30.
- [8] R. P. Han, Y. F. Wang, W. Yu, W. Zou, J. Shi., H.M. Liu, *J. Hazard. Mater.* **141** (2006) 713.
- [9] A. A. Ahmad, B. H. Hameed, *J. Hazard. Mater.* **175** (2010) 298.
- [10] H. Kalavathy, B. Karthik, L.R. Miranda, *Colloids Surf B: Biointerface*, **78** (2010) 291.
- [11] G. S. Bohart, E. Q. Adams, *J. Chem. Soc.* **42** (1920) 523.
- [12] Y. Fu, T. Viraraghavan, *Water SA*, **29** (2003) 465.