





دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی تجزیه

بررسی اثر هم افزایی حذف همزمان رنگ های متیلن بلو و متیل اورانژ  
با استفاده از کامپوزیت مخروط کاج اصلاح شده با چارچوب های فلز-

آلی (ام ای ال ۱۰۰ (آهن))

نگارنده: معصومه اسمی

استاد راهنما:

دکتر قدمعلی باقریان دهقی

استاد مشاور:

دکتر بهرام بهرامیان

اسفند ۱۴۰۰

ب

## تقدیم به:

خدایی که آفرید

جهان را، انسان را، عقل را، علم را، معرفت را، عشق را

و به کسانی که عشقشان را در وجودم دمید

ماحصل آموخته هایم را تقدیم می کنم به آنان که مهر آسمانی شان آرام بخش آلام زمینی ام است

به استوارترین تکیه گاهم، دستان پرمهر پدرم

به سبزترین نگاه زندگیم، چشمان سبز مادرم

که هرچه آموختم در مکتب عشق شما آموختم و هرچه بکوشم قطره ای از دریای بی کران مهربانیتان

را سپاس نتوانم بگویم.

امروز هستی ام به امید شماست و فردا کلید باغ بهشتم رضای شما

برادر و خواهرم ، آنان که کوشش مرا ستودند و از موفقیت های من لذت برده اند.

به استادان فرزانه و فرهیخته ای که در راه کسب علم و معرفت مرا یاری نمودند ،

به آنان که در راه کسب دانش راهنمایم بودند.

به آنان که نفس خیرشان و دعای روح پرورشان بدرقه ی راهم بود.

## تشکر و قدردانی:

سپاس و ستایش خدای را جل و جلاله که آثار قدرت او بر چهره روز روشن، تابان است و انوار حکمت او در دل شب تار، درفشان. آفریدگاری که خویشتن را به ما شناساند و درهای علم را بر ما گشود و عمری و فرصتی عطا فرمود تا بدان، بنده ضعیف خویش را در طریق علم و معرفت بیازماید. و خدای را بسی شاکرم که از روی کرم پدر و مادری فداکار نصیبم ساخته تا در سایه درخت پر بار وجودشان بیاسایم و از ریشه آنها شاخ و برگ گیرم و از سایه وجودشان در راه کسب علم و دانش تلاش نمایم. والدینی که بودنشان تاج افتخاری است بر سرم و نامشان دلیلی است بر بودنم چرا که این دو وجود پس از پروردگار مایه هستی ام بوده اند دستم را گرفتند و راه رفتن را در این وادی زندگی پر از فراز و نشیب آموختند. آموزگارانی که برایم زندگی؛ بودن و انسان بودن را معنا کردند و همواره بر کوتاهی و درشتی من، قلم عفو کشیده و کریمانه از کنار غفلت هایم گذشته اند و در تمام عرصه های زندگی یار و یابوری بی چشم داشت برای من بوده اند. بسی شایسته است از استاد فرهیخته و فرزانه جناب آقای دکتر قدمعلی باقریان که در کمال سعه صدر، با حسن خلق و فروتنی، از هیچ کمکی در این عرصه بر من دریغ ننمودند و زحمت راهنمایی این رساله را بر عهده گرفتند؛

از استاد صبور و با تقوا، جناب آقای دکتر بهرام بهرامیان، که زحمت مشاوره این رساله را متقبل شدند؛ و از اساتید فرزانه و دلسوز؛ خانم دکتر فاطمه مصدralامور و دکتر مهدی میرزایی که زحمت داوری این رساله را متقبل شدند؛ کمال تشکر و قدردانی را دارم باشد که این خردترین، بخشی از زحمات آنان را سپاس گوید.

## تعهدنامه

اینجانب **معصومه اسمی** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی تجزیه دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه بررسی اثر هم افزایی حذف همزمان رنگ های متیلن بلو و متیل اورانژ با استفاده از کامپوزیت مخروط کاج اصلاح شده با چارچوب های فلز-آلی (ام ای ال ۱۰۰ (آهن)) تحت راهنمایی **دکتر قدمعلی باقریان دهقی** 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 بافت های آن ها ) 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 .

امضای دانشجو

تاریخ

### مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است ) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

## چکیده

در این تحقیق مخروط کاج به عنوان یک زباله کشاورزی فراوان و کم هزینه با استفاده از چارچوب فلز-آلی (Fe) MIL ۱۰۰ اصلاح شد و با تکنیک های FT-IR (طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و پراش پرتو ایکس (XRD)، مشخصه یابی شد. کاربرد بالقوه جاذب اصلاح شده برای حذف همزمان رنگ های کاتیونی و آنیونی (متیلن بلو و متیل اورانژ) مورد بررسی قرار گرفت. اثرات پارامترهای آزمایشی مانند pH اولیه، دوز جاذب، غلظت اولیه رنگ ها و زمان تماس بر راندمان جذب در محلول های منفرد و مخلوط دوتایی رنگ ها مورد بررسی قرار گرفت. تجزیه و تحلیل داده ها نشان می دهد که ایزوترم لانگمویر می تواند داده های تعادلی را به طور رضایت بخشی توضیح دهد. حداکثر ظرفیت جذب جاذب برای رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ در محلول مخلوط دو رنگ (حاوی ۰/۲۰ میلی گرم بر لیتر جاذب با  $pH=5/40$  و دمای ۲۹۸ کلوین) به ترتیب ۳۴۱/۲ و ۷۹/۶۲ میلی گرم بر گرم گزارش شد. در حالی که این مقدار برای رنگ متیلن بلو در محلول رنگ منفرد ۲۲۷/۲۷ میلی گرم بر گرم گزارش شد. مطالعات سینتیکی نشان داد که فرایند جذب از نوع شیمیایی است. در بخش مربوط به تعیین پارامترهای ترمودینامیکی با توجه به مقدار  $\Delta G^\circ$  و منفی بودن آن خود به خودی بودن فرایند جذب سطحی تأیید می شود. مثبت بودن  $\Delta H^\circ$  و  $\Delta S^\circ$  به ترتیب گرماگیر بودن فرایند جذب سطحی و افزایش بی نظمی در سطح مشترک جامد-مایع در این فرایند را تأیید می کند.

لازم به ذکر است که کامپوزیت مخروط کاج و (Fe) MIL ۱۰۰ با استفاده از اتانول بازیابی شد و مجدداً استفاده شد.

کلمات کلیدی: متیلن بلو، متیل اورانژ، حذف، کامپوزیت، مخروط کاج، (Fe) MIL ۱۰۰

## فهرست مطالب

|    |                                                        |
|----|--------------------------------------------------------|
| ۱  | فصل اول مقدمه.....                                     |
| ۲  | ۱-۱ آلودگی آب.....                                     |
| ۳  | ۲-۱ مواد رنگی.....                                     |
| ۳  | ۱-۲-۱ تعریف رنگ.....                                   |
| ۴  | ۲-۲-۱ تعریف چند اصطلاح مهم در رنگها.....               |
| ۴  | ۳-۲-۱ طبقه بندی رنگ ها.....                            |
| ۴  | ۱-۳-۲-۱ ساختار شیمیایی.....                            |
| ۵  | ۲-۳-۲-۱ طبقه بندی رنگ ها بر اساس بار الکتریکی.....     |
| ۸  | ۴-۲-۱ روش های حذف رنگ.....                             |
| ۸  | ۱-۴-۲-۱ روش های شیمیایی.....                           |
| ۹  | ۲-۴-۲-۱ روش تصفیه ی بیولوژیکی.....                     |
| ۱۰ | ۳-۴-۲-۱ روش های تصفیه ی فیزیکی.....                    |
| ۱۲ | ۳-۱ جذب سطحی.....                                      |
| ۱۳ | ۱-۳-۱ اساس پدیده جذب.....                              |
| ۱۳ | ۲-۳-۱ مکانیسم جذب سطحی.....                            |
| ۱۳ | ۳-۳-۱ انواع جذب سطحی.....                              |
| ۱۴ | ۱-۳-۳-۱ جذب فیزیکی.....                                |
| ۱۴ | ۲-۳-۳-۱ جذب شیمیایی.....                               |
| ۱۴ | ۴-۱ جاذب ها.....                                       |
| ۱۵ | ۱-۴-۱ انواع جاذب.....                                  |
| ۱۵ | ۱-۱-۴-۱ پسماندهای کشاورزی به عنوان جاذب های ارزان..... |
| ۱۵ | ۵-۱ اصلاح سطح جاذب طبیعی.....                          |
| ۱۶ | ۱-۵-۱ چار چوب های فلز- آلی (MOF).....                  |
| ۱۶ | ۱-۵-۱-۱ MOF ها، مواد منعطف و پویا.....                 |
| ۱۸ | ۲-۱-۵-۱ روش های سنتز MOF ها.....                       |
| ۱۹ | ۳-۱-۵-۱ معایب MOF ها.....                              |
| ۱۹ | ۴-۱-۵-۱ MIL۱۰۰(Fe).....                                |
| ۲۱ | ۶-۱ عوامل تأثیر گذار بر جذب سطحی.....                  |
| ۲۱ | ۱-۶-۱ ماهیت ماده جذب شده.....                          |
| ۲۱ | ۲-۶-۱ اندازه مولکول های جذب شده روی سطح جاذب.....      |
| ۲۱ | ۳-۶-۱ pH محلول.....                                    |
| ۲۲ | ۴-۶-۱ دما.....                                         |
| ۲۲ | ۵-۶-۱ ماهیت جاذب.....                                  |

|       |                                                                          |    |
|-------|--------------------------------------------------------------------------|----|
| ۶-۶-۱ | میزان هم زدن.....                                                        | ۲۳ |
| ۷-۶-۱ | مقدار جاذب.....                                                          | ۲۳ |
| ۷-۱   | تعادل ترمودینامیکی جذب.....                                              | ۲۳ |
| ۸-۱   | معادلات ایزوترم جذب.....                                                 | ۲۵ |
| ۸-۱-۱ | ایزوترم جذب لانگمویر.....                                                | ۲۵ |
| ۸-۱-۲ | ایزوترم جذب فرندلیچ.....                                                 | ۲۷ |
| ۸-۱-۳ | ایزوترم جذب دوبینین-رادوشکویچ.....                                       | ۲۸ |
| ۸-۱-۴ | ایزوترم جذب تمکین.....                                                   | ۲۹ |
| ۹-۱   | سینتیک جذب.....                                                          | ۳۰ |
| ۹-۱-۱ | مدل سینتیکی شبه مرتبه اول.....                                           | ۳۰ |
| ۹-۱-۲ | مدل شبه مرتبه دوم.....                                                   | ۳۱ |
| ۹-۱-۳ | مدل نفوذ درون ذره ای.....                                                | ۳۲ |
| ۱۰-۱  | مطالعات ترمودینامیکی جذب.....                                            | ۳۲ |
| ۱۱-۱  | مروری بر کارهای گذشته.....                                               | ۳۴ |
|       | فصل دوم.....                                                             | ۳۹ |
| ۱-۲   | مواد شیمیایی مورد استفاده.....                                           | ۴۰ |
| ۲-۲   | تجهیزات آزمایشگاهی مورد استفاده.....                                     | ۴۰ |
| ۳-۲   | تهیه محلول ها.....                                                       | ۴۱ |
| ۴-۲   | سنتر ۱۰۰ MIL و جاذب.....                                                 | ۴۲ |
| ۴-۲-۱ | تعیین نسبت بهینه مخروط کاج و MIL ۱۰۰ و بررسی کارایی کامپوزیت.....        | ۴۴ |
| ۵-۲   | مشخصه یابی جاذب.....                                                     | ۵۰ |
| ۵-۲-۱ | آنالیز FT-IR.....                                                        | ۵۰ |
| ۵-۲-۲ | آنالیز XRD.....                                                          | ۵۳ |
| ۵-۲-۳ | آنالیز FESEM.....                                                        | ۵۷ |
| ۵-۲-۴ | آنالیز EDX.....                                                          | ۵۹ |
| ۵-۲-۵ | آزمایش تعیین نقطه ایزوالکتریک.....                                       | ۶۱ |
| ۶-۲   | بررسی پارامترهای مؤثر بر جذب سطحی رنگ.....                               | ۶۲ |
| ۶-۲-۱ | روش کار در بررسی پارامترها.....                                          | ۶۳ |
| ۶-۲-۲ | تعیین هم زمان غلظت رنگ های متیلن بلو و متیل اورانژ در سیستم دو جزئی..... | ۶۴ |
| ۶-۲-۳ | بررسی اثر هم افزایی دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ.....                  | ۷۲ |
| ۶-۲-۴ | بررسی تأثیر pH بر جذب سطحی.....                                          | ۷۴ |
| ۶-۲-۵ | بررسی مقدار جاذب.....                                                    | ۷۸ |
| ۶-۲-۶ | بررسی مدت زمان تماس بین جاذب و محلول رنگ.....                            | ۷۹ |
| ۶-۲-۷ | بررسی اثر غلظت اولیه رنگ.....                                            | ۸۱ |

|     |                                                                                    |
|-----|------------------------------------------------------------------------------------|
| ۸۴  | ۸-۶-۲ بررسی اثر دما.....                                                           |
| ۸۹  | ۹-۶-۲ اثر قدرت یونی بر راندمان حذف.....                                            |
| ۹۱  | ۱۰-۶-۲ بررسی اثر یون های مختلف در جذب سطحی.....                                    |
| ۹۲  | ۱۱-۶-۲ بررسی درصد راندمان حذف دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ در آب شهر شاهرود..... |
| ۹۵  | ۱۲-۶-۲ استفاده مجدد از جاذب.....                                                   |
| ۹۷  | ۱۳-۶-۲ بررسی ایزوترم های جذب.....                                                  |
| ۹۸  | ۱-۱۳-۶-۲ ایزوترم جذب لانگمویر.....                                                 |
| ۱۰۱ | ۲-۱۳-۶-۲ ایزوترم جذب فروندلیچ.....                                                 |
| ۱۰۲ | ۳-۱۳-۶-۲ ایزوترم جذب تمکین.....                                                    |
| ۱۰۴ | ۴-۱۳-۶-۲ ایزوترم جذب دوینین- رادوشکویچ.....                                        |
| ۱۰۶ | ۱۴-۶-۲ بررسی سینتیک جذب.....                                                       |
| ۱۱۵ | ۱-۱۴-۶-۲ مدل نفوذ درون ذره ای.....                                                 |
| ۱۱۸ | ۱۵-۶-۲ بررسی ترمودینامیک فرایند جذب سطحی رنگ ها.....                               |
| ۱۲۳ | فصل سوم.....                                                                       |
| ۱۲۳ | نتیجه گیری و پیشنهادات.....                                                        |
| ۱۲۴ | ۱-۳ نتیجه گیری.....                                                                |
| ۱۳۰ | ۲-۳ پیشنهاداتی برای ادامه این تحقیق.....                                           |
| ۱۳۱ | منابع.....                                                                         |

## فهرست اشکال

- شکل ۱-۱: تصویری شماتیک از ساختار MOF ها [۲۳]..... ۱۶
- شکل ۱-۲: MOF ها و لیگاندهای مورد استفاده در سنتز آن ها [۲۶]..... ۱۷
- شکل ۱-۳: ساختار یک بعدی MIL ۱۰۰ (Fe)..... ۲۰
- شکل ۱-۴: ساختار دو بعدی MIL ۱۰۰ (Fe)..... ۲۰
- شکل ۱-۵: ساختار مخروط کاج..... ۲۱
- شکل ۱-۲: سنتز کامپوزیت مخروط کاج اصلاح شده با سود و MIL ۱۰۰ (Fe) [۴۶]..... ۴۴
- شکل ۲-۲: نمودار میله ای راندمان حذف متیل اورانژ با نسبت های مختلف کامپوزیت در زمان ۹۰ دقیقه..... ۴۸
- شکل ۲-۳: نمودار میله ای راندمان حذف متیلن بلو با نسبت های مختلف کامپوزیت در زمان ۹۰ دقیقه..... ۴۸
- شکل ۲-۴: نمودار میله ای ظرفیت جذب متیل اورانژ با نسبت های مختلف کامپوزیت در زمان ۹۰ دقیقه..... ۴۹
- شکل ۲-۵: نمودار میله ای ظرفیت جذب متیلن بلو با نسبت های مختلف کامپوزیت در زمان ۹۰ دقیقه..... ۴۹
- شکل ۲-۶: طیف FT-IR. الف: مخروط کاج خام، ب: مخروط کاج اصلاح شده با سود، پ: لیگاند تری مزیک اسید، ت: MIL ۱۰۰ (Fe)..... ۵۳
- شکل ۲-۷: الگوهای XRD الف: مخروط کاج اصلاح شده با سدیم هیدروکسید، ب: MIL ۱۰۰، ج: کامپوزیت مخروط کاج اصلاح شده با سود و MIL ۱۰۰ (با زاویه ی کم)..... ۵۵
- شکل ۲-۸: الگوهای XRD الف: مخروط کاج اصلاح شده با سدیم هیدروکسید، ب: MIL ۱۰۰، ج: کامپوزیت مخروط کاج اصلاح شده با سود و MIL ۱۰۰ (با زاویه بالا)..... ۵۶
- شکل ۲-۹: تصویر FESEM برای مخروط کاج اصلاح شده با سدیم هیدروکسید (Fe) MIL ۱۰۰..... ۵۷
- شکل ۲-۱۰: تصویر FESEM برای MIL ۱۰۰ (Fe)..... ۵۸
- شکل ۲-۱۱: تصویر FESEM برای کامپوزیت مخروط کاج و MIL ۱۰۰ (Fe)..... ۵۸
- شکل ۲-۱۲: طیف های مربوط به آنالیز EDX الف: مخروط کاج اصلاح شده با سدیم هیدروکسید، ب: MIL ۱۰۰، ج: کامپوزیت مخروط کاج و MIL ۱۰۰..... ۶۰
- شکل ۲-۱۳: نمودار تغییرات pH محلول در حضور جاذب: ۲۰ میلی گرم کامپوزیت، ۱۰۰ میلی لیتر محلول پتاسیم نیترات با غلظت ۰/۱ مولار..... ۶۲
- شکل ۲-۱۴: نمودار کالیبراسیون الف: متیلن بلو، ب: متیل اورانژ..... ۶۴
- شکل ۲-۱۵: نمودار هم پوشانی جذبی دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ در مخلوط دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ در غلظت ۲ میلی گرم بر لیتر از هر دو رنگ..... ۶۶
- شکل ۲-۱۶: نمودار هم پوشانی جذبی دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ در مخلوط دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ در غلظت ۵ میلی گرم بر لیتر از هر دو رنگ..... ۶۶

شکل ۲-۱۷: نمودار تغییرات ظرفیت در سیستم تک جزئی و دو جزئی در زمان ۹۰ دقیقه. الف متیلن بلو، ب: متیل اورانژ، شرایط: ۱۰۰ میلی لیتر محلول رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ با غلظت ۲۵/۰ میلی گرم بر لیتر هریک از رنگ ها، مقدار جاذب ۰/۰۲ گرم،  $pH=5/40$ ، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد..... ۷۴

شکل ۲-۱۸: بررسی تغییرات در صد راندمان حذف (٪) در زمان ۹۰ دقیقه. الف: متیل اورانژ، ب: متیلن بلو بر حسب زمان در  $pH$ های مختلف (۱۰۰ میلی لیتر محلول ۲۵ میلی گرم بر لیتر نسبت به هررنگ با ۰/۰۲۰ گرم جاذب و دمای ۲۵ درجه سانتی گراد..... ۷۷

شکل ۲-۱۹: نمودار تغییرات درصد راندمان حذف و تغییرات ظرفیت جذب بر حسب  $pH$  در زمان ۹۰ دقیقه الف: متیل اورانژ، ب: متیلن بلو شرایط (۱۰۰ میلی لیتر محلول ۲۵ میلی گرم بر لیتر نسبت به هررنگ با ۰/۰۲۰ میلی گرم جاذب دمای ۲۵ درجه سانتی گراد..... ۷۸

شکل ۲-۲۰: تغییرات راندمان حذف و ظرفیت جذب در مقدار های متفاوت جاذب در زمان ۹۰ دقیقه الف: متیلن بلو ب: متیلن اورانژ ۱۰۰ میلی لیتر مخلوط دو رنگ (۲۵ میلی گرم بر لیتر نسبت به هر رنگ) در  $pH=5/40$  و دمای ۲۵ درجه سانتی گراد..... ۷۹

شکل ۲-۲۱: نمودار تغییرات درصد راندمان حذف و تغییرات ظرفیت جذب جاذب در زمان ۹۰ دقیقه الف: متیل اورانژ، ب: متیلن بلو، شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۱۰۰ میلی لیتر محلول دو رنگ (غلظت نسبت به هر دو رنگ ۲۵ میلی گرم بر لیتر،  $pH=5/40$  دمای ۲۵ درجه سانتی گراد..... ۸۱

شکل ۲-۲۲: نمودار تغییرات راندمان حذف و تغییرات ظرفیت جذب در غلظت های مختلف در مخلوط دوتایی رنگ الف: برای متیلن بلو، ب: برای متیل اورانژ. شرایط: ۲۰ میلی گرم جاذب، ۱۰۰ میلی لیتر محلول دو رنگ،  $pH=5/40$ ..... ۸۴

شکل ۲-۲۳: نمودار تغییرات الف: راندمان حذف (٪)، ب: ظرفیت جذب (mg/g) جاذب برای متیلن بلو در دماهای مختلف در سیستم تک جزیی، شرایط: ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۶۰ میلی گرم بر لیتر متیلن بلو، ۲۰ میلی گرم جاذب،  $pH=5/40$ ..... ۸۷

شکل ۲-۲۴: نمودار تغییرات راندمان حذف بر حسب زمان با تغییر دما در سیستم دوجزئی الف: متیلن بلو، ب: متیل اورانژ شرایط: ۱۰۰ میلی لیتر محلول نسبت به متیلن بلو، ۶۰ میلی گرم بر لیتر و نسبت به متیل اورانژ ۳۰ میلی گرم بر لیتر، ۲۰ میلی گرم جاذب،  $pH=5/40$ ..... ۸۸

شکل ۲-۲۵: نمودار تغییرات ظرفیت جذب (mg/g) بر حسب زمان با تغییر دما در سیستم دوجزئی الف: متیلن بلو، ب: متیل اورانژ شرایط: ۱۰۰ میلی لیتر محلول نسبت به متیلن بلو ۶۰ میلی گرم بر لیتر و نسبت به متیل اورانژ ۳۰ میلی گرم بر لیتر، ۲۰ میلی گرم جاذب،  $pH=5/40$ ..... ۸۸

شکل ۲-۲۶: نمودار کالبراسیون الف: متیلن بلو، ب: متیل اورانژ، با آب مقطر و آب شهر شاهرود..... ۹۴

شکل ۲-۲۷: نتایج حاصل از بررسی تغییرات درصد راندمان حذف رنگ ها با آب مقطر و آب شهر شاهرود، الف: متیلن بلو، ب: متیل اورانژ..... ۹۵

شکل ۲-۲۸: بررسی اثر بازیابی جاذب با استفاده از  $HCL$  ۰/۰۵ مولار، اتانول، استون مایع ظرف شویی، بر درصد راندمان حذف دو رنگ الف: متیلن بلو ب: متیل اورانژ، شرایط: ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول مخلوط رنگ متیلن بلو (۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر) و متیل اورانژ (۳۰/۰ میلی گرم بر لیتر)، ۲۰/۰ میلی گرم جاذب،  $pH=5/40$ ، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد..... ۹۷

شکل ۲-۲۹: نمودار ایزوترم لانگمویر متیلن بلو در سیستم تک جزئی شرایط: ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رنگ متیلن بلو، ۲۰/۰ میلی گرم جاذب،  $pH=5/40$ ، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد..... ۱۰۰

شکل ۲-۳۰: نمودار ایزوترم فروندلیچ برای رنگ متیلن بلو در سیستم تک جزئی. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رنگ متیلن بلو،  $pH=5/40$ ، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد..... ۱۰۲

شکل ۲-۳۱: نمودار ایزوترم فروندلیچ برای رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ در سیستم دو جزئی. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ،  $pH=5/40$ ، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد..... ۱۰۲

شکل ۲-۳۲: نمودار ایزوترم تمکین برای رنگ متیلن بلو در سیستم تک جزئی، شرایط: ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رنگ متیلن بلو، ۲۰/۰ میلی گرم جاذب،  $pH=5/40$ ، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد..... ۱۰۳

شکل ۲-۳۳: نمودار ایزوترم تمکین برای متیلن بلو و متیل اورانژ در سیستم دو جزئی، شرایط: ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول مخلوط دو رنگ، ۲۰/۰ میلی گرم جاذب،  $pH=5/40$ ، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد..... ۱۰۴

شکل ۲-۳۴: نمودار ایزوترم دوبینین-رادوشکویچ برای رنگ متیلن بلو در سیستم تک جزئی، شرایط: ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رنگ متیلن بلو، ۲۰/۰ میلی گرم جاذب،  $pH=5/40$ ..... ۱۰۵

شکل ۲-۳۵: نمودار ایزوترم دوبینین-رادوشکویچ برای متیلن بلو و متیل اورانژ در سیستم دو جزئی، شرایط: ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول مخلوط دو رنگ، ۲۰/۰ میلی گرم جاذب،  $pH=5/40$ ..... ۱۰۶

شکل ۲-۳۶: نمودار سینتیکی شبه مرتبه اول الف: متیل اورانژ، ب: متیلن بلو در سیستم تک جزئی شرایط: ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رنگ، ۲۰/۰ میلی گرم جاذب،  $pH=5/40$ ..... ۱۰۹

شکل ۲-۳۷: نمودار سینتیکی شبه مرتبه اول الف: متیل اورانژ، ب: متیلن بلو در سیستم دو جزئی شرایط: ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رنگ، ۲۰/۰ میلی گرم جاذب،  $pH=5/40$ ..... ۱۱۲

شکل ۲-۳۸: نمودار سینتیکی شبه مرتبه دوم الف: متیل اورانژ، ب: متیلن بلو در سیستم تک جزئی شرایط: ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رنگ، ۲۰/۰ میلی گرم جاذب،  $pH=5/40$ ..... ۱۱۳

شکل ۲-۳۹: نمودار سینتیکی شبه مرتبه دوم الف: متیل اورانژ، ب: متیلن بلو در سیستم دو جزئی شرایط: ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رنگ، ۲۰/۰ میلی گرم جاذب،  $pH=5/40$ ..... ۱۱۵

شکل ۲-۴۰: نمودار سینتیکی نفوذ درون ذره ای الف: متیل اورانژ، ب: متیلن بلو در سیستم دو جزئی، شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رنگ،  $pH=5/40$ ..... ۱۱۸

شکل ۲-۴۱: نمودار سینتیکی نفوذ درون ذره ای الف: متیل اورانژ، ب: متیلن بلو در سیستم تک جزئی، شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رنگ،  $pH=5/40$ ..... ۱۱۷

شکل ۲-۴۲: نمودار  $\ln K_{ad}$  بر حسب  $1/T$  متیلن بلو در سیستم تک جزئی، شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رنگ با غلظت ۶۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیلن بلو،  $pH=5/40$ ..... ۱۲۱

شکل ۲-۴۳: نمودار  $\ln K_{ad}$  بر حسب  $1/T$  الف: متیلن بلو، ب: متیل اورانژ در سیستم دو جزئی. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رنگ با غلظت ۶۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیلن بلو و ۳۰ میلی گرم بر لیتر متیل اورانژ،  $pH=5/40$ ..... ۱۲۱

پیوست ۱: طیف های FT-IR مربوط به مخروط کاج اصلاح شده با سود، لیگاند تری مزیک اسید، MIL۱۰۰(Fe) و کامپوزیت مخروط کاج اصلاح شده با سود و MIL۱۰۰(Fe)..... ۱۴۰

شکل پیوست ۱-۱: طیف FT-IR مربوط به الف: مخروط کاج خام ب: مخروط کاج اصلاح شده با سدیم هیدروکسید..... ۱۴۰

شکل پیوست ۲-۱: طیف FT-IR مربوط به لیگاند سه عاملی تری مزیک اسید مورد استفاده در سنتز MIL۱۰۰..... ۱۴۰

شکل پیوست ۳-۱: طیف FT-IR مربوط به MIL۱۰۰(Fe) خالص..... ۱۴۱

شکل پیوست ۴-۱: طیف FT-IR مربوط به کامپوزیت مخروط کاج اصلاح شده با سدیم هیدروکسید و MIL۱۰۰(Fe)..... ۱۴۱

شکل پیوست ۱-۳: نمودار ایزوترم لانگمویر متیلن اورانژ در سیستم تک جزئی. شرایط: ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رنگ متیل اورانژ، ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، pH=۵/۴۰، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد..... ۱۴۵

شکل پیوست ۲-۳: نمودار ایزوترم فروندلیچ برای رنگ متیلن اورانژ در سیستم تک جزئی. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رنگ متیلن اورانژ، pH=۵/۴۰ دمای ۲۵ درجه سانتی گراد..... ۱۴۶

شکل پیوست ۳-۳: نمودار ایزوترم تمکین برای متیل اورانژ در سیستم تک جزئی، شرایط ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رنگ، ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، pH=۵/۴۰، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد..... ۱۴۶

شکل پیوست ۴-۳: نمودار ایزوترم دوبینین-رادیوشکویچ برای رنگ متیل اورانژ در سیستم تک جزئی. شرایط: ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رنگ متیل اورانژ، ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، pH=۵/۴۰..... ۱۴۷

## فهرست جداول

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| جدول ۱-۱ طبقه بندی رنگ ها براساس ساختار شیمیایی [۷].....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | ۵  |
| جدول ۱-۲ مشخصات رنگ متیلن بلو [۸].....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | ۶  |
| جدول ۱-۳ مشخصات رنگ متیل اورانژ [۱۱].....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | ۷  |
| جدول ۲-۱: فهرست مواد مورد استفاده.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | ۴۰ |
| جدول ۲-۲: جدول: تغییرات راندمان حذف متیل بلو بر حسب زمان، شرایط : ۱۰۰ میلی محلول مخلوط دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ با غلظت ۲۵/۰ میلی گرم بر لیتر نسبت به هر رنگ ، $pH=5/40$ ، مقدار جاذب ۰/۰۲۰ گرم، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد. الف: مخروط کاج خالص ب: کامپوزیت با نسبت ۰/۵ (MOF) به ۱ (مخروط کاج). پ: کامپوزیت با نسبت ۱ (MOF) به ۱ (مخروط کاج) ت: کامپوزیت با نسبت ۳ (MOF) به ۱ (مخروط کاج). ث: کامپوزیت با نسبت ۵ (MOF) به ۱ (مخروط کاج). ج: ۱۰۰ MIL خالص..... | ۴۵ |
| جدول ۳-۲: تغییرات راندمان حذف متیل بلو بر حسب زمان. شرایط : ۱۰۰ میلی محلول مخلوط دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ با غلظت ۲۵/۰ میلی گرم بر لیتر نسبت به هر رنگ ، $pH=5/40$ ، مقدار جاذب ۰/۰۲۰ گرم، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد. الف: مخروط کاج خالص ب: کامپوزیت با نسبت ۰/۵ (MOF) به ۱ (مخروط کاج). پ: کامپوزیت با نسبت ۱ (MOF) به ۱ (مخروط کاج) ت: کامپوزیت با نسبت ۳ (MOF) به ۱ (مخروط کاج). ث: کامپوزیت با نسبت ۵ (MOF) به ۱ (مخروط کاج). ج: ۱۰۰ MIL خالص.....       | ۴۶ |
| جدول ۴-۲: تغییرات ظرفیت جذب متیل اورانژ بر حسب زمان. شرایط : ۱۰۰ میلی محلول مخلوط دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ با غلظت ۲۵/۰ میلی گرم بر لیتر نسبت به هر رنگ ، $pH=5/40$ ، مقدار جاذب ۰/۰۲۰ گرم، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد. الف: مخروط کاج خالص ب: کامپوزیت با نسبت ۰/۵ (MOF) به ۱ (مخروط کاج). پ: کامپوزیت با نسبت ۱ (MOF) به ۱ (مخروط کاج) ت: کامپوزیت با نسبت ۳ (MOF) به ۱ (مخروط کاج). ث: کامپوزیت با نسبت ۵ (MOF) به ۱ (مخروط کاج). ج: ۱۰۰ MIL خالص.....      | ۴۶ |
| جدول ۵-۲: تغییرات ظرفیت جذب متیلن بلو بر حسب زمان . شرایط : ۱۰۰ میلی محلول مخلوط دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ با غلظت ۲۵/۰ میلی گرم بر لیتر نسبت به هر رنگ ، $pH=5/40$ ، مقدار جاذب ۰/۰۲۰ گرم، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد. الف: مخروط کاج خالص ب: کامپوزیت با نسبت ۰/۵ (MOF) به ۱ (مخروط کاج). پ: کامپوزیت با نسبت ۱ (MOF) به ۱ (مخروط کاج) ت: کامپوزیت با نسبت ۳ (MOF) به ۱ (مخروط کاج). ث: کامپوزیت با نسبت ۵ (MOF) به ۱ (مخروط کاج). ج: ۱۰۰ MIL خالص.....       | ۴۷ |
| جدول ۶-۲: نتایج حاصل از آنالیز EDX که به صورت درصد وزنی و اتمی گزارش شده است. الف: مخروط کاج اصلاح شده با سدیم هیدروکسید، ب: ۱۰۰ MIL، ج: کامپوزیت مخروط کاج و ۱۰۰ MIL.....                                                                                                                                                                                                                                                                                        | ۶۰ |
| جدول ۷-۲: نتایج تعیین بار نقطه صفر کامپوزیت.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | ۶۱ |
| جدول ۸-۲: داده های مربوط به منحنی کالیبراسیون رنگ ها. الف: متیلن بلو، ب: متیل اورانژ.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | ۶۳ |
| جدول ۹-۲: معادلات منحنی کالیبراسیون و دامنه خطی متیلن بلو و متیل اورانژ.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | ۶۴ |

جدول ۲-۱۰: جذب اندازه گیری شده در دو طول موج ۴۶۴ و ۶۶۴nm ، الف: برای متیلن بلو، ب: برای متیل اورانژ..... ۶۵

جدول ۲-۱۱: بررسی قانون جمع پذیری جذب در مخلوط دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ در غلظت های مختلف..... ۶۹

جدول ۲-۱۲: غلظت های محاسبه شده برای متیلن بلو و متیل اورانژ در مخلوط حاوی متیلن بلو با غلظت ۲ میلی گرم بر لیتر و متیل اورانژ با غلظت ۲ میلی گرم بر لیتر، مقدار t بحرانی در جدول تی تست در سطح اطمینان ۹۵٪ و  $n=6$ ..... ۶۹

جدول ۲-۱۳: غلظت های محاسبه شده برای متیلن بلو و متیل اورانژ در مخلوط حاوی متیلن بلو با غلظت ۵ میلی گرم بر لیتر و متیل اورانژ با غلظت ۵ میلی گرم بر لیتر. مقدار t بحرانی در جدول تی تست در سطح اطمینان ۹۵٪ و  $n=6$ ..... ۷۰

جدول ۲-۱۴: غلظت های محاسبه شده برای متیلن بلو و متیل اورانژ در مخلوط حاوی متیلن بلو با غلظت ۵ میلی گرم بر لیتر و متیل اورانژ با غلظت ۱ میلی گرم بر لیتر t بحرانی در جدول تی تست در سطح اطمینان ۹۵٪ و  $n=6$ ،  $t=2/57$ ..... ۷۱

جدول ۲-۱۵: غلظت های محاسبه شده برای متیلن بلو و متیل اورانژ در مخلوط حاوی متیلن بلو با غلظت ۱ میلی گرم بر لیتر و متیل اورانژ با غلظت ۵ میلی گرم بر لیتر. مقدار t بحرانی در جدول تی تست در سطح اطمینان ۹۵٪ و  $n=6$ ..... ۷۲

جدول ۲-۱۶: راندمان حذف و ظرفیت جذب متیلن بلو در سیستم تک جزئی و ودجزئی.شرایط: ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رنگ، ۰/۰۲ گرم جاذب،  $pH=5/40$  دمای ۲۵ درجه سانتی گراد..... ۷۳

جدول ۲-۱۷: راندمان حذف و ظرفیت جذب متیل اورانژ در سیستم تک جزئی و دو جزئی. شرایط: ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رنگ، ۰/۰۲ گرم جاذب،  $pH=5/40$ ، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد..... ۷۳

جدول ۲-۱۸: تغییرات درصد راندمان حذف متیل اورانژ بر حسب زمان در pH های مختلف.شرایط: ۱۰۰ میلی لیتر محلول مخلوط دو رنگ با غلظت ۲۵ میلی گرم بر لیتر نسبت به هر رنگ، ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، دما  $25^{\circ}C$ ..... ۷۶

جدول ۲-۱۹: تغییرات درصد راندمان حذف رنگ متیلن بلو بر حسب زمان در pH های مختلف.شرایط: ۱۰۰ میلی لیتر محلول مخلوط دو رنگ با غلظت ۲۵ میلی گرم بر لیتر نسبت به هر رنگ، ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، دما ۲۵ درجه سانتی گراد..... ۷۶

جدول ۲-۲۰: تغییرات ظرفیت جذب  $q_t(mg/g)$  بر حسب زمان رنگ متیل اورانژ در pH های مختلف.شرایط: ذکر شده در جدول ۳-۱۸..... ۷۶

جدول ۲-۲۱: تغییرات ظرفیت جذب  $q_t(mg/g)$  بر حسب زمان رنگ متیلن بلو در pH های مختلف.شرایط: ذکر شده در جدول ۳-۱۸..... ۷۷

جدول ۲-۲۲: مقادیر درصد حذف و ظرفیت جذب متیلن بلو و متیل اورانژ در مخلوط دو جزئی در مقادیر متفاوت جاذب در زمان ۹۰ دقیقه..... ۷۹

جدول ۲-۲۳: بررسی مدت زمان تماس جاذب و محلول رنگ. شرایط: ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۲۵ میلی گرم بر لیتر نسبت به هر دو رنگ، ۰/۰۲ گرم جاذب،  $pH=5/40$ ..... ۸۰

جدول ۲-۲۴: تغییرات راندمان حذف و ظرفیت جذب متیل اورانژ در غلظت های مختلف در سیستم تک جزئی در زمان ۹۰ دقیقه..... ۸۳

جدول ۲-۲۵: تغییرات راندمان حذف و ظرفیت جذب متیلن بلو در غلظت های مختلف در سیستم تک جزئی در زمان ۹۰ دقیقه..... ۸۳

جدول ۲-۲۶: تغییرات راندمان حذف و ظرفیت جذب دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ در مخلوط دوتایی رنگ در غلظت های متغیر این دو رنگ در زمان ۹۰ دقیقه، شرایط: ۲۰ میلی گرم جاذب،  $pH=5/40$ ، ۱۰۰ میلی لیتر محلول مخلوط دو رنگ، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد..... ۸۴

جدول ۲-۲۷: تغییرات راندمان حذف متیلن بلو(%) با تغییر دما در سیستم تک جزئی شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۱۰۰ میلی لیتر محلول متیلن بلو با غلظت ۶۰/۰ میلی گرم بر لیتر،  $pH=5/40$ ..... ۸۵

جدول ۲-۲۸: تغییرات ظرفیت جذب متیلن بلو(mg/g) با تغییر دما در سیستم تک جزئی. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۱۰۰ میلی لیتر محلول متیلن بلو با غلظت ۶۰/۰ میلی گرم بر لیتر،  $pH=5/40$ ..... ۸۵

جدول ۲-۲۹: تغییرات درصد راندمان حذف متیلن بلو (%) با تغییر دما در سیستم دو جزئی شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۱۰۰ میلی لیتر محلول حاوی ۶۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیلن بلو و ۳۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیل اورانژ،  $pH=5/40$ ..... ۸۶

جدول ۲-۳۰: تغییرات ظرفیت جذب (mg/g) با تغییر دما برای متیلن بلو در سیستم دو جزئی شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۱۰۰ میلی لیتر محلول حاوی ۶۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیلن بلو و ۳۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیل اورانژ،  $pH=5/40$ ..... ۸۶

جدول ۲-۳۱: تغییرات درصد راندمان حذف (%) با تغییر دما برای متیل اورانژ در سیستم دو جزئی شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۱۰۰ میلی لیتر محلول حاوی ۶۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیلن بلو و ۳۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیل اورانژ،  $pH=5/40$ ..... ۸۶

جدول ۲-۳۲: تغییرات ظرفیت جذب (mg/g) جاذب با تغییر دما برای متیل اورانژ در سیستم دو جزئی شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۱۰۰ میلی لیتر محلول حاوی ۶۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیلن بلو و ۳۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیل اورانژ،  $pH=5/40$ ..... ۸۷

جدول ۲-۳۳: میانگین و انحراف استاندارد راندمان حذف متیلن بلو در محلول شرایط: ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول ۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیلن بلو، ۲۰/۰ میلی گرم جاذب،  $pH=5/40$ ، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد و ۹۰ دقیقه هم زدن محلول..... ۸۹

جدول ۲-۳۴: درصد راندمان حذف رنگ متیلن بلو در زمان ۹۰ دقیقه در حضور نمک های مختلف با غلظت های متفاوت، شرایط: ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول ۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیلن بلو، ۲۰/۰ میلی گرم جاذب،  $pH=5/40$ ، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد..... ۹۰

جدول ۲-۳۵: نتایج حاصل از بررسی غلظت یون های مختلف بر درصد راندمان حذف، الف: متیلن بلو با غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر، ب: متیل اورانژ با غلظت ۲۵ میلی گرم بر لیتر در مخلوط دو رنگ در زمان ۹۰ دقیقه و دمای ۲۵ درجه سانتی گراد،  $pH=5/40$ ..... ۹۲

جدول ۲-۳۶: مقایسه مقادیر جذب مربوط به استاندارد های تهیه شده با آب مقطر و آب شهر شاهرود..... ۹۳

جدول ۲-۳۷: نتایج حاصل از بررسی تغییرات درصد راندمان حذف رنگ ها با آب مقطر و آب شهری، شرایط: ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول مخلوط رنگ متیلن بلو (با غلظت ۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر) و متیل اورانژ (با غلظت ۳۰/۰ میلی گرم بر لیتر، ۲۰/۰ میلی گرم جاذب،  $pH=5/40$ ، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد..... ۹۴

جدول ۲-۳۸: بررسی اثر بازیابی جاذب با استفاده از  $HCl$  ۰/۰۵ مولار، اتانول، استون، مایع ظرف شویی، استون بر درصد راندمان حذف دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ، شرایط: ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول مخلوط رنگ متیلن بلو (۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر) و متیل اورانژ (۳۰/۰ میلی گرم بر لیتر، ۲۰/۰ میلی گرم جاذب،  $pH=5/40$ ، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد..... ۹۶

جدول ۲-۳۹: مقادیر  $C_e$  و  $q_e$  در بررسی غلظت متیلن بلو در سیستم تک جزئی..... ۹۸

جدول ۲-۴۰: مقادیر  $C_e$  و  $q_e$  در بررسی غلظت متیلن بلو در سیستم دو جزئی..... ۹۸

جدول ۲-۴۱: مقادیر  $C_e$  و  $q_e$  در بررسی غلظت متیل اورانژ در سیستم دو جزئی..... ۹۸

جدول ۲-۴۲: مقادیر ثابت ایزوترم لانگمویر و ریشه دوم میانگین مربع خطا برای رنگ متیلن بلو در سیستم تک جزئی..... ۱۰۰

جدول ۲-۴۳: مقادیر ثابت ایزوترم لانگمویر و ریشه دوم میانگین مربع خطا برای رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ در سیستم دو جزئی..... ۱۰۱

جدول ۲-۴۴: مقادیر ثابت ایزوترم فروندلیچ و ریشه دوم میانگین مربع خطا برای رنگ متیلن بلو در سیستم تک جزئی..... ۱۰۲

جدول ۲-۴۵: مقادیر ثابت ایزوترم فروندلیچ و ریشه دوم میانگین مربع خطا برای رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ در سیستم دو جزئی..... ۱۰۲

جدول ۲-۴۶: مقادیر ثابت ایزوترم تمکین برای رنگ متیلن بلو در سیستم تک جزئی..... ۱۰۴

جدول ۲-۴۷: مقادیر ثابت ایزوترم تمکین برای دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ در سیستم دو جزئی..... ۱۰۴

جدول ۲-۴۸: مقادیر  $\epsilon^2$  و  $\ln q_e$  برای متیلن بلو در سیستم تک جزئی..... ۱۰۵

جدول ۲-۴۹: مقادیر ثابت ایزوترم دوبینین-رادوشکویچ برای رنگ متیلن بلو در سیستم تک جزئی..... ۱۰۵

جدول ۲-۵۰: مقادیر  $\epsilon^2$  و  $\ln q_e$  برای متیلن بلو در سیستم دو جزئی..... ۱۰۵

جدول ۲-۵۱: مقادیر  $\epsilon^2$  و  $\ln q_e$  برای متیل اورانژ در سیستم دو جزئی..... ۱۰۶

جدول ۲-۵۲: مقادیر ثابت ایزوترم دوبینین-رادوشکویچ برای دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ در سیستم دو جزئی..... ۱۰۶

جدول ۲-۵۳: مقادیر  $q_t(mg.g^{-1})$  برای متیلن بلو در سیستم تک جزئی شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رنگ متیلن بلو،  $pH=5/40$ ..... ۱۰۸

جدول ۲-۵۴: مقادیر  $q_t(mg.g^{-1})$  برای متیل اورانژ در سیستم تک جزئی، شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رنگ متیل اورانژ،  $pH=5/40$ ..... ۱۰۸

جدول ۲-۵۵: مدل سینتیکی شبه مرتبه اول الف: متیل اورانژ، ب: متیلن بلو در سیستم تک جزئی، شرایط: ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رنگ، ۲۰/۰ میلی گرم جاذب،  $pH=5/40$ ، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد..... ۱۰۸

جدول ۲-۵۶: ثابت های سینتیک جذب سطحی مدل شبه مرتبه اول متیلن بلو در سیستم تک جزئی..... ۱۰۹

جدول ۲-۵۷: ثابت های سینتیک جذب سطحی مدل شبه مرتبه اول متیل اورانژ در سیستم تک جزئی..... ۱۰۹

|                                                                                                                                                                                                |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| جدول ۲-۵۸: مقادیر $q_t(\text{mg.g}^{-1})$ برای متیلن بلو در سیستم دو جزئی، شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رنگ مخلوط دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ، $\text{pH}=5/40$ .....   | ۱۰۹ |
| جدول ۲-۵۹: مقادیر $q_t(\text{mg.g}^{-1})$ برای متیل اورانژ در سیستم دو جزئی، شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رنگ مخلوط دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ، $\text{pH}=5/40$ ..... | ۱۱۰ |
| جدول ۲-۶۰: مدل سینتیکی شبه مرتبه اول الف: متیل اورانژ، ب: متیلن بلو در سیستم دو جزئی، شرایط: ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رنگ، ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، $\text{pH}=5/40$ ، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد.....    | ۱۱۰ |
| جدول ۲-۶۱: ثابت های سینتیک جذب سطحی مدل شبه مرتبه اول متیلن بلو در سیستم دو جزئی.....                                                                                                          | ۱۱۱ |
| جدول ۲-۶۲: ثابت های سینتیک جذب سطحی مدل شبه مرتبه اول متیل اورانژ در سیستم دو جزئی.....                                                                                                        | ۱۱۱ |
| جدول ۲-۶۳: مدل سینتیکی شبه دوم الف: متیل اورانژ، ب: متیلن بلو در سیستم تک جزئی، شرایط: ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رنگ، ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، $\text{pH}=5/40$ ، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد.....          | ۱۱۲ |
| جدول ۲-۶۴: ثابت های سینتیک جذب سطحی مدل شبه مرتبه دوم متیل اورانژ در سیستم تک جزئی.....                                                                                                        | ۱۱۳ |
| جدول ۲-۶۵: ثابت های سینتیک جذب سطحی مدل شبه مرتبه دوم متیلن بلو در سیستم تک جزئی.....                                                                                                          | ۱۱۳ |
| جدول ۲-۶۶: مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم الف: متیل اورانژ، ب: متیلن بلو در سیستم دو جزئی، شرایط: ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رنگ، ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، $\text{pH}=5/40$ ، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد.....    | ۱۱۴ |
| جدول ۲-۶۷: ثابت های سینتیک جذب سطحی مدل شبه مرتبه دوم متیل اورانژ در سیستم دو جزئی.....                                                                                                        | ۱۱۴ |
| جدول ۲-۶۸: ثابت های سینتیک جذب سطحی مدل شبه مرتبه دوم متیلن بلو در سیستم دو جزئی.....                                                                                                          | ۱۱۵ |
| جدول ۲-۶۹: ثابت های سینتیک جذب سطحی مدل نفوذ درون ذره ای الف: متیل اورانژ، ب: متیلن بلو، در سیستم تک جزئی.....                                                                                 | ۱۱۶ |
| جدول ۲-۷۰: ثابت های سینتیک جذب سطحی مدل نفوذ درون ذره ای الف: متیل اورانژ، ب: متیلن بلو، در سیستم دو جزئی.....                                                                                 | ۱۱۷ |
| جدول ۲-۷۱: مقادیر $K_{ad}$ به دست آمده در دماهای مختلف با غلظت ۶۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیلن بلو در سیستم تک جزئی.....                                                                           | ۱۱۹ |
| جدول ۲-۷۲: پارامترهای ترمودینامیکی جذب سطحی متیلن بلو در دماهای مختلف برای غلظت ۶۰/۰ میلی گرم بر لیتر در سیستم تک جزئی.....                                                                    | ۱۱۹ |
| جدول ۲-۷۳: مقادیر $K_{ad}$ به دست آمده در دماهای مختلف با غلظت ۶۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیلن بلو در سیستم دو جزئی.....                                                                           | ۱۲۰ |
| جدول ۲-۷۴: پارامترهای ترمودینامیکی جذب سطحی متیلن بلو در دماهای مختلف برای غلظت ۶۰/۰ میلی گرم بر لیتر در سیستم دو جزئی.....                                                                    | ۱۲۰ |
| جدول ۲-۷۵: مقادیر $K_{ad}$ به دست آمده در دماهای مختلف با غلظت ۶۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیل اورانژ در سیستم دو جزئی.....                                                                         | ۱۲۰ |
| جدول ۲-۷۶: پارامترهای ترمودینامیکی جذب سطحی متیل اورانژ در دماهای مختلف برای غلظت ۶۰/۰ میلی گرم بر لیتر در سیستم دو جزئی.....                                                                  | ۱۲۰ |

|                                                                                                                                                                                                               |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| جدول ۱-۳: مقایسه کارایی کامپوزیت با کارهای گذشته.....                                                                                                                                                         | ۱۲۹ |
| جدول پیوست ۲-۱: بررسی تغییرات غلظت در زمان های مختلف برای متیلن بلو در سیستم تک جزئی. شرایط: ۲۰ میلی گرم جاذب، $PH=5/40$ ، ۱۰۰ میلی لیتر محلول متیلن بلو، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد.....                        | ۱۴۲ |
| جدول پیوست ۲-۲: تغییرات راندمان حذف متیلن بلو در غلظت های مختلف در سیستم تک جزئی. شرایط: ۲۰ میلی گرم جاذب، $PH=5/40$ ، ۱۰۰ میلی لیتر محلول متیلن بلو، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد.....                            | ۱۴۲ |
| جدول پیوست ۲-۳: بررسی تغییرات غلظت در زمان های مختلف برای متیل اورانژ در سیستم تک جزئی. شرایط: ۲۰ میلی گرم جاذب، $PH=5/40$ ، ۱۰۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد.....                    | ۱۴۳ |
| جدول پیوست ۲-۴: تغییرات راندمان حذف متیل اورانژ در غلظت های مختلف در سیستم تک جزئی. شرایط: ۲۰ میلی گرم جاذب، $PH=5/40$ ، ۱۰۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد.....                        | ۱۴۳ |
| جدول پیوست ۲-۵: بررسی تغییرات غلظت در زمان های مختلف برای متیلن بلو در سیستم دو جزئی. شرایط: ۲۰ میلی گرم جاذب، $PH=5/40$ ، ۱۰۰ میلی لیتر محلول مخلوط متیلن بلو و متیل اورانژ، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد.....    | ۱۴۳ |
| جدول پیوست ۲-۶: تغییرات راندمان حذف متیلن بلو در غلظت های مختلف در سیستم دو جزئی. شرایط: ۲۰ میلی گرم جاذب، $PH=5/40$ ، ۱۰۰ میلی لیتر محلول متیلن بلو و متیل اورانژ، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد.....              | ۱۴۴ |
| جدول پیوست ۲-۷: بررسی تغییرات غلظت در زمان های مختلف برای متیلن اورانژ در سیستم دو جزئی. شرایط: ۲۰ میلی گرم جاذب، $PH=5/40$ ، ۱۰۰ میلی لیتر محلول مخلوط متیلن بلو و متیل اورانژ، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد..... | ۱۴۴ |
| جدول پیوست ۲-۸: تغییرات راندمان حذف متیل اورانژ در غلظت های مختلف در سیستم دو جزئی. شرایط: ۲۰ میلی گرم جاذب، $PH=5/40$ ، ۱۰۰ میلی لیتر محلول متیلن بلو و متیل اورانژ، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد.....            | ۱۴۴ |
| جدول پیوست ۳-۱: مقادیر $C_e$ و $q_e$ در بررسی غلظت متیل اورانژ در سیستم تک جزئی.....                                                                                                                          | ۱۴۵ |
| جدول پیوست ۳-۲: مقادیر ثابت ایزوترم لانگمویر و ریشه دوم میانگین مربع خطا برای رنگ متیل اورانژ در سیستم تک جزئی.....                                                                                           | ۱۴۵ |
| جدول پیوست ۳-۳: مقادیر ثابت ایزوترم فروندلیچ و ریشه دوم میانگین مربع خطا برای رنگ متیل اورانژ در سیستم تک جزئی.....                                                                                           | ۱۴۶ |
| جدول پیوست ۳-۴: مقادیر ثابت ایزوترم تمکین برای رنگ متیل اورانژ در سیستم تک جزئی.....                                                                                                                          | ۱۴۶ |
| جدول پیوست ۳-۵: مقادیر $\epsilon^2$ و $\ln q_e$ برای متیل اورانژ در سیستم تک جزئی.....                                                                                                                        | ۱۴۷ |
| جدول پیوست ۳-۶: مقادیر ثابت ایزوترم دوبینین-رادوشکویچ برای رنگ متیلن اورانژ در سیستم تک جزئی.....                                                                                                             | ۱۴۷ |



# فصل اول مقدمه

## ۱-۱ آلودگی آب

امروزه تهیه ی آب شیرین برای بسیاری از کشورها یک بحران محسوب شده است. باتوجه به گزارش سازمان ملل متحد روند صعودی میزان آلودگی آب ها در بسیاری از نقاط جهان نگران کننده شده است. از مهم ترین منابع آب های شیرین درجهان به آب های دریاچه ها و رود ها و آب های زیرزمینی می توان اشاره کرد که به وسیله فعالیت های انسانی در معرض مستقیم آلودگی قرار گرفته اند. با توجه به افزایش جمعیت و تغییرات آب وهوای کره ی زمین مشکلات کمبود آب بسیار بیشتر از گذشته مورد توجه قرار گرفته است [۱]. آلودگی آب ها ممکن است فیزیکی یا شیمیایی باشد که از آلودگی های فیزیکی می توان به آلودگی گرمایی اشاره نمود. که از آب برای خنک کردن دستگاه ها در صنعت استفاده می شود و باعث افزایش دمای آب می شود یا در اثر حوادث هسته ای (ورود اشعه رادیو اکتیو به آب) باعث از بین رفتن گونه های گیاهی و جانوری در آب می شود. از آلودگی های شیمیایی می توان به ورود مواد شیمیایی حاصل از کودها و آفت کش های کشاورزی، فاضلاب های شهری و کارخانه ها اشاره کرد. برای مثال کودهای فسفاته و نیترا ته که در کشاورزی استفاده می شوند و با ورود به آب سرعت رشد باکتری ها و جلبک ها را افزایش داده و باعث کمبود اکسیژن در آب و در نتیجه مرگ بسیاری از گونه های گیاهی و جانوری در آب می شوند [۲].

آلودگی فلزات سنگین مانند آرسنیک، سرب، کادمیوم، جیوه که حاصل از فعالیت کارخانه هاست جزء آلودگی های شیمیایی می باشند که آب ها را آلوده و سلامت انسان و سایر جانداران را تهدید می کنند [۳].

یکی دیگر از ترکیبات آلوده کننده در آب ها رنگ ها هستند که در گروه آلودگی های شیمیایی قرار گرفته و حاصل فاضلاب های کارخانه های نساجی، کشاورزی، صنایع مختلفی مانند پلاستیک، کاغذ، چاپ، لوازم آرایشی و آب های شهری است [۴].

صنعت نساجی یکی از بزرگ ترین صنایع جهانی است که مقدار زیادی از فلزات و مواد شیمیایی و رنگ را وارد آب ها می کند . با توجه به گستردگی این صنعت هیچ پایگاه دقیقی برای گزارش مقدار کل رنگ های آزاد شده در فاضلاب ها وجود ندارد و بیش از صد هزار نوع رنگ موجود است که عمده ی آنها در صنعت پوشاک به کار می روند و وارد فاضلاب می شوند. رنگ ها موادی هستند که علاوه بر صنعت نساجی در داروسازی، تولید مواد غذایی، پلاستیک و کاغذ استفاده می شوند. این رنگ ها بسیار سمی بوده و سرطانزا می باشند و علاوه بر این باعث ایجاد مشکلاتی برای سلامتی همچون آلرژی، سوزش پوست، تنفس سخت، حالت تهوع، استفراغ، جهش های ژنتیکی و سردرد می شوند[۴].

یکی از مهم ترین چالش ها تصفیه ی پساب های رنگی با روش های مؤثر می باشد و تلاش های فراوانی برای یافتن روش هایی برای تصفیه و استفاده مجدد از پساب ها صورت گرفته و با توجه به این قضیه شناخت انواع روش های حذف رنگ از پساب ها امری ضروری می باشد[۳و۴].

## ۱-۲ مواد رنگی

### ۱-۲-۱ تعریف رنگ

به هر مایع یا ترکیب صمغ مانندی که موقع اعمال شدن، لایه نازکی را جهت پوشاندن جسمی جامد ایجاد کند رنگ می گویند. رنگی که در یک ترکیب مشاهده می شود مربوط به ویژگی های نوار جذبی ترکیب است که عبارت است از ۱-ماکسیمم نوار جذب ۲-شدت نوار جذب ۳-شکل نوار جذب. البته این ساختار شیمیایی ترکیب است که ماکسیمم نوار جذب را مشخص می کند و نمی توان اثر ساختار بر روی شکل نوار جذبی را با یک مدل ساده بیان کرد[۵]

## ۲-۲-۱ تعریف چند اصطلاح مهم در رنگها

کروموفور<sup>۱</sup>: هر ملکول رنگ یک هسته ی غیر اشباع دارد که دارای گروه های معینی مانند گروه آزو ( $-N=N-$ )، گروه کتون ( $C=O$ )، گروه نیتروزو ( $N=O$ ) می باشد (قسمتی از مولکول است که مسئول جذب نور است) که به آن ها کروموفور می گویند [۶].

اکسوکروم<sup>۲</sup>: چند گروه مشخص در رنگ که عملکرد آنها شدت بخشیدن به رنگ است و به پایه ی رنگ استخلاف می شود مانند گروه های  $NH_2$ ،  $NHR$ ،  $N(R)_2$  [۶].

کروموژن<sup>۳</sup>: ترکیب های آلی آروماتیک که در ساختار خود گروه های کروموفوری دارند را کروموژن می گویند [۶].

## ۳-۲-۱ طبقه بندی رنگ ها

رنگ ها را بر اساس ساختار شیمیایی، بار الکتریکی و کاربرد آنها تقسیم بندی می کنند [۶].

### ۱-۳-۲-۱ ساختار شیمیایی

گاهی رنگ ها را با توجه به گروه های رنگساز موجود در ساختار شیمیایی آنها دسته بندی می کنند. بسیاری از ویژگی های رنگ مورد نظر با توجه به نوع گروه رنگساز موجود در آنها تعیین می شود. این دسته بندی به طور گسترده ای مورد استفاده قرار می گیرد و در جدول ۱-۱ به برخی از آن ها اشاره شده است [۷].

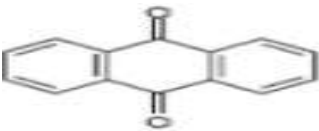
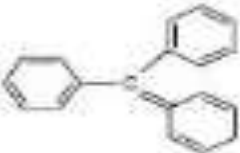
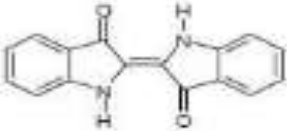
---

<sup>۱</sup> Chromophor

<sup>۲</sup> Auxochrom

<sup>۳</sup> Chromogen

جدول ۱-۱ طبقه بندی رنگ ها براساس ساختار شیمیایی [۷]

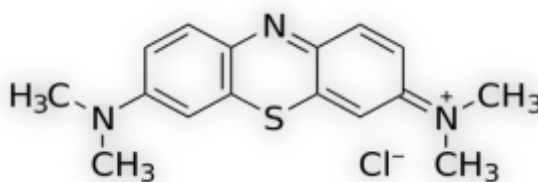
| دسته بندی                          | گروه های رنگساز                                                                     |
|------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| رنگ های آزو <sup>۱</sup>           |    |
| رنگ های نیتروزو <sup>۲</sup>       |    |
| رنگ های آنتراکینون <sup>۳</sup>    |    |
| رنگ های تری آریل متان <sup>۴</sup> |   |
| رنگ های ایندیگو <sup>۵</sup>       |  |

## ۱-۲-۳ طبقه بندی رنگ ها بر اساس بار الکتریکی

رنگ ها وقتی در آب حل می شوند با توجه به باری که ذرات آنها در آب پیدا می کنند به سه دسته رنگ های کاتیونی مانند رنگ متیلن بلو ، رنگ های آنیونی مانند متیل اورانژ<sup>۶</sup> و رنگ های بدون بار تقسیم می شوند که در اینجا به اختصار راجع به دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ اشاره می شود [۷].

<sup>۱</sup> Azo dyes  
<sup>۲</sup> Nitroso dyes  
<sup>۳</sup> Anthraquinone dyes  
<sup>۴</sup> Triaryl methane  
<sup>۵</sup> Indigo dyes  
<sup>۶</sup> Methyl orange

متیلن بلو دارای ساختار هتروسیکل با فرمول شیمیایی  $C_{16}H_{18}N_3S$  است و ساختار گسترده زیر است که در دمای اتاق جامد و به رنگ سبز تیره است و وقتی در آب حل می شود به رنگ آبی در می آید [۸].



جدول ۱-۲ مشخصات رنگ متیلن بلو [۸]

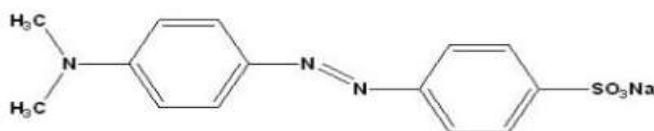
|                                                    |                         |
|----------------------------------------------------|-------------------------|
| متیلن بلو                                          | نام شیمیایی             |
| MB                                                 | نام اختصاری             |
| Methylene blue                                     | نام انگلیسی             |
| ۳,۷-bis(Dimethylamino)-phenothiazin-۵-ium chloride | نام آیوپاک <sup>۱</sup> |
| Urolene blue                                       | نام تجاری               |
| ۶۶۴                                                | بیشترین طول موج (nm)    |
| $C_{16}H_{18}N_3O_3 H_4 O$                         | فرمول مولکولی           |
| ۳۷۳/۵                                              | جرم مولکولی (g/mol)     |
| همراه با تجزیه شدن                                 | دمای جوش                |
| ۱۰۱-۱۰۲ درجه سانتی گراد                            | دمای ذوب                |

این رنگ برای غیر فعال سازی برخی باکتری ها و هیپاتیت C به کار می رود. به عنوان مثال متیلن بلو را برای جلوگیری از آلوده شدن تخم ماهی اضافه می کنند. همچنین در لیست دارو هایی برای درمان تومورهای بدخیم قرار گرفته است. این رنگ در درمان برخی بیماری ها همچون سنگ کلیه، آلزایمر و عفونت ها نیز کاربرد دارد. از این رنگ به عنوان شناساگر اکسایش و کاهش در شیمی تجزیه استفاده می شود و در محیط هایی که به عنوان کاهنده عمل نماید بی رنگ و در حالتی که اکسنده باشد به رنگ آبی در می آید. اگر این رنگ از طریق صنایع نساجی، چاپ کاغذ و تولید

<sup>۱</sup> Internation Union of Pure and Applied Chemistry(IUPAC)

پلاستیک و غیره بدون اعمال تغییراتی روی ساختار آن وارد محیط زیست شود و یا در صورت مصرف دارویی با دوز بالا، باعث ایجاد سندروم سروتونین<sup>۱</sup> با علائمی همچون توهّم، درد، ضربان قلب سریع، تهوع، استفراغ، اسهال، غش و حتی در مواقعی کبودی پوست، ضعف، مردمک گشاد شده، لرزش و بی حسی، مشکل تنفسی و گیجی می شود [۸].

متیل اورانژ از دی متیل آنیلین و بنزن- سولفانیلیک<sup>۲</sup> تهیه می شود که به دلیل وجود گروه های  $\text{SO}_3^-$  در آب محلول است و در محلول های اسیدی به رنگ قرمز و در محلول های بازی به رنگ زرد در می آید. pH این رنگ در آب در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد ۳/۴۷ است [۱۰]. ساختار این رنگ به صورت زیر است:



جدول ۱-۳ مشخصات رنگ متیل اورانژ [۱۱]

|                         |                                                            |
|-------------------------|------------------------------------------------------------|
| نام شیمیایی             | متیل اورانژ                                                |
| نام اختصاری             | MO                                                         |
| نام انگلیسی             | Methyl orange                                              |
| نام آیوپاک <sup>۳</sup> | Dimethylaminoazobenzene-۴-sulfonic acid sodium salt        |
| نام تجاری               | Heliyantine                                                |
| بیشترین طول موج (nm)    | ۴۶۶                                                        |
| فرمول مولکولی           | $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{NaO}_3\text{S}$ |
| جرم مولکولی (g/mol)     | ۳۲۷/۲۴                                                     |
| دمای ذوب (°C)           | $\leq 300$                                                 |

<sup>۱</sup> Serotonin Syndrome

<sup>۲</sup> Sulfanilic acid

<sup>۳</sup> International Union of Pure and Applied Chemistry(IUPAC)

متیل اورانژ به عنوان شناساگر در تیتراسیون استفاده می شود و در صنایع رنگرزی هم بسیار کاربرد دارد. این در حالی است که این رنگ بسیار سمی بوده و با ایجاد جهش ژنتیکی، سرطان زا می باشد [۱۰].

## ۴-۲-۱ روش های حذف رنگ

روش های تصفیه ی رنگ از پساب ها به سه دسته کلی شیمیایی، بیولوژیکی و فیزیکی تقسیم می شوند [۱۲].

### ۱-۴-۲-۱ روش های شیمیایی

در روش تصفیه ی الکتروشیمیایی یک سل وجود دارد که در آن از یک ظرف فایبر گلاس با تعدادی صفحات فلزی به عنوان الکترود استفاده می شود. با عبور فاضلاب از بین این صفحات و برقراری جریان الکتریکی یک سری واکنش شیمیایی اتفاق می افتد که باعث رسوب مواد رنگزا می گردد. این فرایند برای حذف بسیاری از مواد شیمیایی مانند رنگ ها مورد استفاده قرار می گیرند. این روش راندمان بالایی دارد اما بنا به دلایل زیر مقرون به صرفه نمی باشد [۱۲]:

- الکترود هایی که در این واکنش استفاده می شوند نیاز است به طور مرتب تعویض شود در حالی که هزینه بالایی دارد [۱۲].
  - دفع لجن های تولید شده نیاز به هزینه های بالایی دارند [۱۲].
  - لایه ی اکسید بر روی کاتد تولید شده و باعث کاهش راندمان می شود [۱۲].
  - الکترودها در واکنش مورد نظر برای تصفیه ی پساب، فلزات سنگین تولید می کنند که این نیز جزء منابع آلوده کننده محیط زیست می باشد [۱۲].
- در فرایند اکسایش از یک ماده ی اکسید کننده استفاده می شود که ساختار های آلی را شکسته و

آنها را تبدیل به موادی می کند که به راحتی قابل تصفیه هستند. از جمله این مواد اکسید کننده می توان به کلر، هیدروژن پراکسید و پتاسیم پرمنگنات اشاره کرد که در بین آنها کلر با توجه به ارزان تر بودن بیشتر مورد استفاده قرار می گیرد[۱۲].

اکسایش پیشرفته فرایندی که در آن یک اکسید کننده ی قوی مانند ازن ( $O_3$ ) یا هیدروژن پراکسید ( $H_2O_2$ ) همراه یک کاتالیزور همچون اکسید فلزات با یک منبع تابش مانند پرتو فرابنفش یا نور خورشید در محل واکنش، رادیکال های هیدروکسیل تولید می کنند که به مواد آلی حمله می کنند و طی واکنشی که بین این رادیکال ها و مواد آلی اتفاق می افتد کربن دی اکسید، آب و ترکیبات غیر آلی تولید می شود (این رادیکال ها دارای پتانسیل اکسایش بالایی می باشند). رادیکال های تولید شده به صورت اختصاصی آلاینده خاصی را انتخاب نمی کنند. بعضی از فرایند های اکسایش پیشرفته در نبود منبع نور هم انجام می شوند. بنابراین فرایند های اکسایش پیشرفته به دو دسته کلی در حضور یا در غیاب اشعه تابش تقسیم می شوند[۱۳].

#### ۲-۴-۲-۱ روش تصفیه ی بیولوژیکی

در روش تصفیه ی بیولوژیکی برای حذف مواد آلی موجود در فاضلاب ها از میکروارگانیسم ها<sup>۱</sup> موجودات ریز میکروسکوپی مانند جلبک ها، قارچ ها و باکتری ها) استفاده می شود که این میکروارگانیسم ها از مواد آلی موجود در فاضلاب ها و اکسیژن موجود در آب برای رشد و تکثیر استفاده می کنند. در این روش برای تامین اکسیژن مورد نیاز باکتری ها و جلبکها ممکن است هوادهی به داخل آب صورت گیرد. بنابراین می توان گفت این روش ممکن است همراه با هوادهی یا بدون هوادهی صورت بگیرد [۱۴].

مزیت این روش این است که به راحتی انجام می شود و صدمه ی کمتری به محیط زیست وارد می کند اما از معایب آن این است که تولید لجن می کند و بسیاری از رنگ ها دارای ساختار

---

<sup>۱</sup> Microorganism

شیمیایی پایداری هستند و در برابر تجزیه ی بیولوژیکی مقاومت می کنند به همین دلیل این روش برای حذف رنگ ها از آب کاربرد زیادی ندارد [۱۴].

### ۱-۲-۴-۳ روش های تصفیه ی فیزیکی

از روش های متداول تصفیه فیزیکی می توان به ۱-فیلتراسیون<sup>۱</sup> ۲- تبادلی یونی ۳-انعقاد و لخته سازی ۴- جذب اشاره کرد که هر کدام به اختصار توضیح داده می شود [۱۵].

۱) **فیلتراسیون غشایی:** در این فرایند از یک غشای میکرو متخلخل استفاده می شود که آلاینده های جامد با عبور از این غشا از محلول جدا می شوند. با توجه به اندازه غشای مورد استفاده فیلتراسیون خود شامل چند دسته می باشد که عبارتند از اسمز معکوس<sup>۲</sup> نانو فیلتراسیون<sup>۳</sup>، اولترا فیلتراسیون<sup>۴</sup> میکروفیلتراسیون<sup>۵</sup> [۱۵].

▪ اسمز معکوس: در این روش برای جدا کردن ذرات از غشایی نیمه تراوا استفاده می کنند. روش اسمز معکوس برای محلول هایی که اندازه ذرات در آنها کوچکتر از ۰/۰۰۱ سانتی متر است استفاده می شود. این غشا بیشتر برای شیرین کردن آب ها مورد استفاده قرار می گیرد [۱۶].

▪ نانو فیلتراسیون: این نوع غشا برای محلول هایی که اندازه ذرات آنها بین ۰/۰۰۱ تا ۰/۰۱ میکرون است مورد استفاده قرار می گیرد [۱۶].

▪ اولترافیلتراسیون: این روش برای محلول هایی که در آنها اندازه ذرات بین ۰/۰۱ تا ۰/۲ میکرون است مورد استفاده قرار می گیرد [۱۶].

▪ میکروفیلتراسیون: این غشا برای محلول هایی با اندازه ذرات ۰/۲ تا ۲۰ میکرون مورد

---

<sup>۱</sup> Filtration

<sup>۲</sup> Reverse osmosis

<sup>۳</sup> Nanofiltration

<sup>۴</sup> Ultrafiltration

<sup>۵</sup> Microfiltration

استفاده قرار می گیرد [۱۶].

از معایب فیلتراسیون می توان به مصرف انرژی زیاد، گرفتگی حفرات غشا به وسیله ذرات رنگ، مناسب نبودن برای جداسازی همه ی رنگ ها، هزینه ی بالای تهیه ی غشاها اشاره کرد [۱۶].

## ۲) تبادل یونی: در این روش یک یون روی ذره ی جامد غیر سیال با یک یون از محلول با

بار یکسان جابه جا می شود. به عبارتی یک شبکه جامد داریم که یکسری یون روی گروه های عاملی موجود در شبکه قرار گرفته اند که این یون ها با یون های متحرک موجود در محلول جا به جا می شوند. این روش برای حذف رنگ ها و همچنین سختی آب به کار می رود. این روش شباهت زیادی به جذب سطحی دارد. از مزایای آن می توان به استفاده راحت و سریع، قابلیت کاربرد آن در کارهای صحرایی و تولید نکردن لجن اشاره کرد. معایب این روش هزینه ی بالا برای سرمایه گذاری، نیاز به سیستم پیش تصفیه برای حذف ذرات معلق و هزینه ی بالا برای تعویض کننده های یونی می باشد [۱۶].

## ۳) انعقاد و لخته سازی: فرایندی است که در آن یکسری مواد شیمیایی به فاضلاب اضافه

می کنند تا با ذرات بسیار ریز رنگ ها واکنش داده و ذرات کلوئیدی رنگ را ناپایدار نماید (در این فرایند به مرحله ای که ذرات کلوئیدی ناپایدار می شوند انعقاد می گویند) و سپس با ایجاد پیوند تشکیل لخته می دهند که به این فرایند لخته سازی گفته می شود. با این فرایند می توان  $BOD^1$  و  $COD^2$  آب را به میزان زیادی کاهش داد [۱۶]. از مزایای این روش می توان به قابلیت غیر فعال کردن باکتریایی و بهبودی در ته نشینی و خصوصیات آبگیری لجن اشاره کرد. با این وجود این روش یک سری معایب و محدودیت هایی دارد که از آن جمله می توان به حجم بالای لجن تولید شده و هزینه ی بالا به دلیل مصرف مواد شیمیایی اشاره کرد [۱۶].

---

<sup>1</sup> Biological oxygen Demand

<sup>2</sup> Chemical oxygen Demand

۴) جذب: در واقع در بر گیرنده ی دو فرآیند جذب سطحی و جذب درونی می باشد. جذب عملیاتی است که در آن ذرات محلول به وسیله ی سطوح خارجی یا داخلی جامدات جداسازی می شوند. چسبیدن ملکول، اتم، یون موجود در محلول بر روی سطح جاذب را جذب سطحی می گویند. در فرآیند جذب درونی ذرات موجود در محلول، درون جاذب حل می شوند یا به داخل آن نفوذ می کنند. برای حذف رنگ ها جذب سطحی متداول تر است [۱۵].

### ۳-۱ جذب سطحی

تاریخچه ی جذب سطحی مربوط به خالص سازی آب در زمان های قدیم توسط کربن متخلخل به سال ۱۵۵۰ قبل از میلاد برمی گردد. چندین سال پس از این تاریخ از جذب سطحی برای کارهای پزشکی و دارویی استفاده می شد. در سال ۱۷۷۳ از کربن برای جذب سطحی گازها استفاده شد. امروز جذب سطحی در بسیاری از فرایندهای فیزیکی و شیمیایی و بیولوژیکی کاربرد دارد [۱۷].

جذب سطحی فرایندی است که در آن ذرات داخل یک محلول یا محیط گازی بر روی یک سطح جامد قرار گرفته که باعث تشکیل لایه ای از اتم یا ملکول بر روی سطح جاذب می شود [۱۸].

میزان و سرعت جذب ذرات بر روی جاذب به عوامل مختلفی همچون قطر ذرات جذب شونده، وزن مخصوص ماده جذب کننده، قابلیت تجزیه پذیری ماده جذب شونده، سطح ویژه ماده جذب شونده، غلظت مواد جذب شونده، پلاریته، حلالیت، قابلیت تماس ماده جاذب و جذب شونده و غیره بستگی دارد. معمولاً هر ماده ای با توجه به خواص شیمیایی و فیزیکی خود مقداری خاصیت جذب سطحی دارد اما برخی مواد خاصیت جذب بسیار بالایی دارند که به عوامل مختلفی از جمله خاصیت الکتروشیمیایی ذرات و سطح تماس آن ها بستگی دارد [۱۹].

### ۱-۳-۱ اساس پدیده جذب

اساس پدیده جذب سطحی بر مبنای جداسازی است که در آن برخی اجزای فاز سیال به سطح یک جاذب جامد منتقل می شوند. پدیده ی جذب سطحی به خاطر خواص ذرات موجود بر روی سطح جامد اتفاق می افتد. خواص اتم های سطح جاذب از اتم های توده ی آن جاذب متفاوت است. اتم های سطح جاذب غیر اشباع هستند به این مفهوم که اتمهای زیر سطح جاذب با اتم های مجاور پیوند سطحی ایجاد کرده اند اما اتم های موجود در سطح جاذب از بالا آزاد هستند و می توانند با مولکول های دیگر پیوند ایجاد کنند [۱۹].

### ۱-۳-۲ مکانیسم جذب سطحی

هر جاذب یک سطح بیرونی و یک سطح درونی دارد. در واقع مراحل جذب به این گونه است که در ابتدا ملکولی که می خواهد جذب شود خودش را از توده ی سیال به سطح جاذب می رساند و در نهایت یک لایه از مولکول جذب شونده بر روی منافذ جاذب قرار می گیرد و به این ترتیب عمل جذب کامل می شود. به طور کلی عمل جذب به صورت رفت و برگشتی انجام می شود به عبارتی هم جذب و هم دفع به طور همزمان انجام می شود تا در نهایت به تعادل برسند [۱۹].

پدیده ی جذب به صورت برگشت پذیر انجام می شود به اینگونه که با اعمال یک شرایط خاص جذب انجام می شود و با تغییر شرایط می توان باعث شد که ماده جذب شده از سطح جاذب دفع شود. پدیده جذب معمولا گرمازا می باشد [۱۹].

### ۱-۳-۳ انواع جذب سطحی

جذب سطحی ممکن است به صورت فیزیکی (واندروالس) یا شیمیایی (فعال شده) باشد [۲۰].

### ۱-۳-۳-۱ جذب فیزیکی

بین مولکول ها انواع نیروهای بین مولکولی وجود دارد، یکی از این نیروها واندروالس است که نیروی بسیار ضعیفی است و دو مولکول را به هم جذب می کند. این نیرو باعث تبادل الکترون و تشکیل پیوند شیمیایی نمی شود. در این حالت ماده جذب شونده در سطح جاذب می ماند و در شبکه ی کریستالی جاذب نفوذ نمی کند [۲۰].

### ۱-۳-۳-۲ جذب شیمیایی

جذب شیمیایی یا جذب سطحی فعال شده حاصل فعل و انفعالات شیمیایی جاذب و ماده جذب شونده می باشد. با توجه به شرایط نیروی پیوند شیمیایی حاصل تغییر کرده اما نیروهای چسبندگی به طور معمول بیشتر از آن چیزی است که در جذب فیزیکی وجود دارد. قدرت پیوند شیمیایی حدود ۱۰۰ برابر جذب فیزیکی می باشد. فرایند جذب شیمیایی معمولاً برگشت ناپذیر می باشد و دفع ماده جذب شونده سبب تغییر شیمیایی می شود [۱۹،۲۰].

### ۱-۴-۱ جاذب ها

اکثر جاذب ها موادی بسیار متخلخل هستند و جذب سطحی بیشتر روی دیواره حفره ها انجام می شود. با توجه به اینکه حفرات بسیار کوچک هستند مساحت سطح داخلی چندین برابر مساحت خارجی است. اختلاف در شکل، قطبیت و یا جرم مولکولی باعث می شود برخی از مولکول ها محکم تر از بقیه روی سطح حفظ شوند. در اکثر مواقع اجزاء جذب شونده به اندازه کافی محکم روی سطح جاذب نگه داشته می شوند تا جداسازی کامل آن جزء به راحتی امکان پذیر باشد و در این صورت با احیای جاذب می توان ماده جذب شده را به صورت خالص به دست آورد [۱۵].

جاذب ها باید مقاومت و سختی خوبی داشته باشند . تمامی جامدات، گازها و بخارات را

مقداری به خود جذب می کنند به عبارتی جذب یک پدیده ی عمومی است اما در صنعت برخی از جامدات را می توان به عنوان جاذب به کار برد و ظرفیت جذب کافی را دارند. وجود سطح زیاد در واحد جرم لازمه ی جاذب های مفید است که در صنعت به کار می روند [۱۴].

## ۱-۴-۱ انواع جاذب

یکسری از مواد به طور گسترده ای به عنوان جاذب در تصفیه ی فاضلاب ها مورد استفاده قرار می گیرند که از مهم ترین آن ها زئولیت، آلومینای فعال، سیلیکاژل و کربن فعال می باشند [۲۱].

## ۱-۴-۱-۱ پسماندهای کشاورزی به عنوان جاذب های ارزان

مواد کشاورزی به خصوص آن هایی که حاوی سلولز هستند قدرت جذب بالایی برای آلاینده ها دارند. پسماندهای کشاورزی بیشتر شامل سلولز، پروتئین، آب، قندهای ساده، لیگنین، لیپیدها، هیدروکربن ها و نشاسته می باشند. پسماندهای کشاورزی با توجه به تجدید پذیر بودن، هزینه پایین و ترکیب شیمیایی خاصی که دارند گزینه مناسبی برای تصفیه ی پساب ها می باشند و از طرفی از آن ها برای تولید کربن فعال استفاده می شود. تبدیل پسماندهای کشاورزی به جاذب های ارزان، باتوجه به محتوای کم خاکستر آن ها به هزینه کم تری برای آماده سازی نیاز دارند و صدمات کمتری به محیط زیست وارد می کنند. این پسماندها هم ممکن است به صورت طبیعی یا بعد از اینکه یکسری اصلاحات فیزیکی یا شیمیایی روی آن ها صورت گرفت به عنوان جاذب مورد استفاده قرار بگیرند [۲۱].

## ۱-۵ اصلاح سطح جاذب طبیعی

از یکسری مواد طبیعی کم هزینه و متخلخل با سازگاری زیست محیطی بالا همچون مخروط کاج برای حذف رنگ ها استفاده شده است. از معایب جاذب های طبیعی، میزان جداسازی و ظرفیت

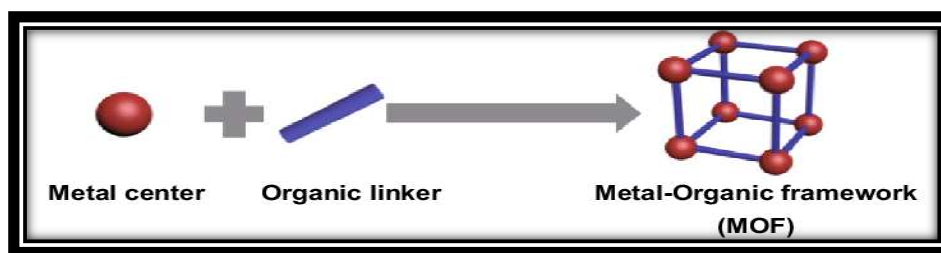
جذب پایین و کم بودن قابلیت انتخاب پذیری آن ها می باشد [۲۲].

ساخت جاذب های با ظرفیت بالا بسیار مورد توجه بوده است. یکی از روش های ساخت این جاذب ها اصلاح جاذب های طبیعی با روش ها و مواد مختلف می باشد [۲۲]. مواد شیمیایی مختلفی برای اصلاح جاذب های طبیعی به کار می روند که در بین آن ها می توان به چارچوب های فلز-آلی (MOF) اشاره کرد که برای اصلاح جاذب های طبیعی به کار برده شده اند [۲۳].

### ۱-۵-۱ چارچوب های فلز-آلی (MOF<sup>۱</sup>)

#### ۱-۱-۵-۱ MOF ها، مواد منعطف و پویا

MOF ها (چارچوب های فلز-آلی) دارای ساختارهای بلوری یک، دو یا سه بعدی هستند که از اتصال مراکز فلزی (Metallic Cluster) به لیگاندهای آلی (Organic Linker) تشکیل می شوند. در شکل (۱-۱) ساختار چارچوب فلز-آلی به صورت شماتیک آورده شده است [۲۳].



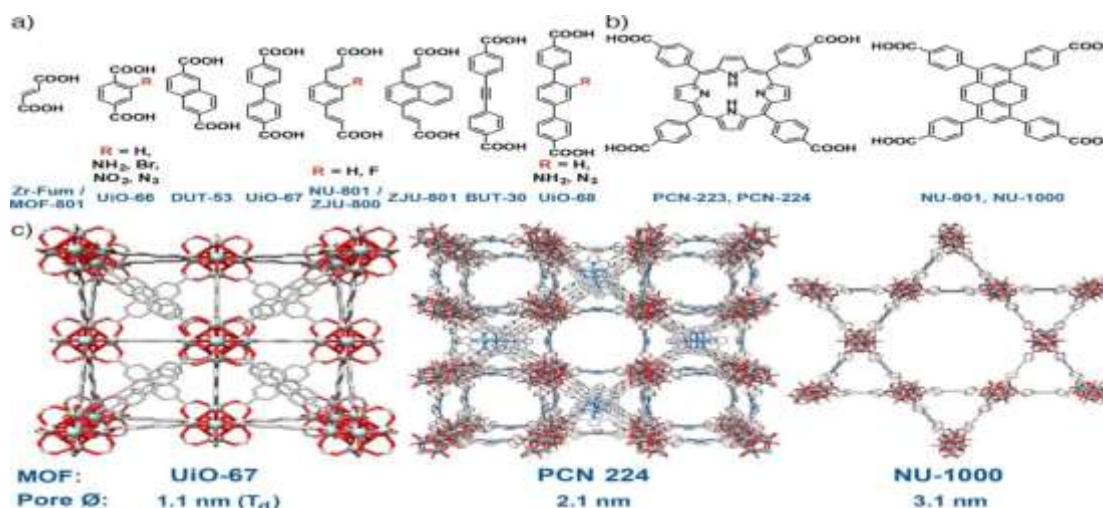
شکل ۱-۱: تصویری شماتیک از ساختار MOF ها [۲۳]

به طور کلی هر نمک فلزی همراه با یک لیگاند آلی معمولاً لیگاندهایی بر پایه کربوکسیلیک اسید در یک حلال می توانند MOF تولید کنند. این ترکیبات دارای کانال های باز یا حفرات کوچک هستند و به دلیل داشتن این حفرات توانایی جذب، نگه داری و آزادسازی مولکول ها را دارند. خواص فیزیکی و شیمیایی این مواد به فلزات اتصال دهنده و ساختار فیزیکی و شیمیایی لیگاند ها وابسته است. برای این مواد هیبریدی بلورین متخلخل نام های دیگری غیر از MOF،

<sup>۱</sup> Metal Organic Frameworks

همچون پلیمرهای کئوردیناسیونی متخلخل، پلیمرهای آلی میکرو متخلخل<sup>۱</sup> و شبکه های کئوردیناسیونی وجود دارد [۲۴].

در این ترکیبات کاتیون های فلزی و لیگاند های آلی از طریق پیوند های کئوردیناسیونی خود آرای<sup>۲</sup> می کنند. با توجه به اینکه فلزها و لیگاندهای آلی و نحوه ی اتصال آن ها متفاوت است، تعداد MOF های سنتز شده بی نهایت است. یون های فلزی MOF ها شامل فلزات قلیایی، واسطه، لانتانید ها و فلزات گروه ۱۳ می شوند. لیگاند های MOF ها را اتصال دهنده های آلی دارای گروه های دهنده، مانند کربوکسیلات ها سیانید ها، پیریدیل ها و ایمیدازول ها تشکیل می دهند. در شکل (۲-۱) تعدادی از MOF ها و لیگاند های به کار رفته در سنتز آن ها آورده شده است [۲۵].



شکل ۲-۱: MOF ها و لیگاندهای مورد استفاده در سنتز آن ها [۲۶]

MOF ها به عنوان یک کلاس جدید از مواد کریستالی با مقدار زیادی تخلخل و مساحت سطح ویژه بزرگ (مساحت سطح یک ماده بر حسب متر مربع به ازای یک گرم از آن ماده) به کار برده می شوند. این نوع از مواد متخلخل، از مواد آلی مانند ترفتالیک اسید، تری مزیک اسید و خوشه های فلزی تشکیل شده اند. این چارچوب های فلز-آلی برای برنامه های مختلفی مانند ذخیره

<sup>۱</sup> Microporous Organic Polimers  
<sup>۲</sup> Self assembled

گاز، تحویل دارو، کاتالیزور، باتری های یون لیتیم و جداسازی به کار برده شده اند [۲۶].

MOF های سازگار با محیط زیست به دلیل تنوع زیاد و توپولوژی شبکه ای خاص در مقایسه با سایر مواد متخلخل از ویژگی های چشمگیری همچون سطح زیاد و نسبتا ناهمگن و تعاملات خاص با ملکولهای مهمان برخوردار می باشند. بنابراین این مواد کاربرد های بالقوه را نشان دادند [۲۷].

به علت انعطاف پذیری لیگاندها و حالت های کئوردیناسیونی مختلف پیش بینی نهایی ساختار محصول با چالش های زیادی همراه است. تأثیر شرایط سنتزی مانند زمان حرارت دهی، دما، pH، حلال، لیگاند و غیره باید در نظر گرفته شود. با توجه به این شرایط می توان گفت که انتظارات خود را از یک ساختار MOF، با توجه به نتایج به دست آمده بنا نهیم [۲۸].

MOF ها در حالی که منعطف هستند، دارای ساختار های مستحکمی می باشند. با تغییر شرایط محیط مانند دما، فشار حرکت در چارچوب های فلز-آلی اتفاق می افتد. حفرات یا کانال های موجود به هنگام پر شدن یا تخلیه شدن می توانند به صورت برگشت پذیر گسترده یا جمع شوند، به طوری که هیچ پیوندی شکسته نشود. به این نوع پاسخ اثر دینامیک یا اثر تنفسی<sup>۱</sup> گفته می شود. شبکه های موجود در MOF ها هم باید دارای نقاط ضعیف تر و کم تر سخت باشند تا شبکه بتواند تغییر کند و هم باید دارای فضای کافی برای مولکول های میهمان باشند [۲۷].

## ۱-۵-۲ روش های سنتز MOF ها

روش های مختلفی برای سنتز چارچوب های فلز-آلی مانند روش سنتز گرمایی، سالوترمال<sup>۲</sup> و سنتز در محیط ( در فصل دوم به آن اشاره شده است) گزارش شده است. سنتز گرمایی و

---

<sup>۱</sup> Breathing effect  
<sup>۲</sup> Solothermal

سالوترمال متداول ترین روش های مورد استفاده می باشند. در هر دو روش واکنش در اتوکلاو از جنس فولاد ضد زنگ که داخل آن ظرف تفلونی قرار گرفته، انجام می شود. در این روش ها واکنش معمولا در دمای ۸۰ تا ۲۲۰ درجه سانتی گراد انجام می شود [۲۸].

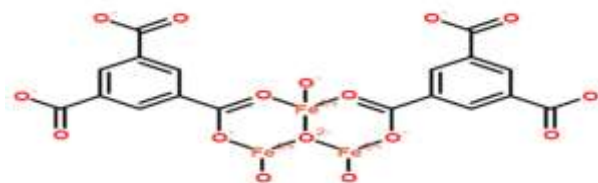
### ۳-۱-۵-۱ معایب MOF ها

برای حذف گونه های میهمان در حفرات، MOF ها را حرارت می دهند، در اثر این حرارت نظم و تخلخل آن ها از بین رفته و در اثر این حرارت چارچوب اکثر آن ها فرو می ریزد. به عبارتی MOF ها آن قدری استحکام ندارند که بتوانند در برابر فرو پاشی شبکه مقاومت کنند. گاهی اوقات MOF ها حتی با قرار گرفتن در معرض هوا بی شکل می شوند. پدیده ی دیگری که می تواند سبب بروز مشکل در MOF ها شود، در هم تنیدگی می باشد. چارچوب فلز-آلی می تواند با چارچوب دیگری در گیر شود که موجب کاهش فضای خالی می شود. لیگاندهای آلی پیچیده MOF ها را بسیار خاص کرده است. تهیه گران مواد اولیه به خصوص لیگاندهای آلی، کاربرد آن ها را در صنعت محدود ساخته است. تعداد کمی از MOF ها مانند ZIF-۸، MIL۵۳(Fe) و MIL۱۰۰(Fe) در برابر هوا، رطوبت و حرارت پایداری خوبی از خود نشان داده اند [۲۳].

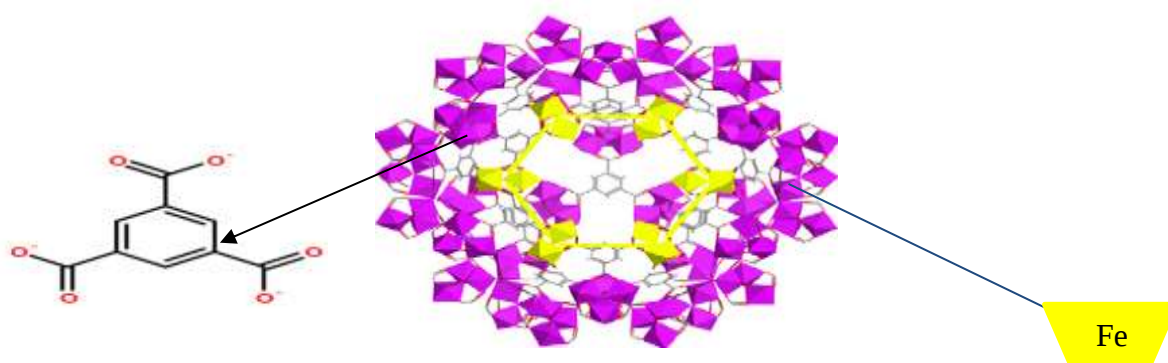
### MIL<sup>۱۰۰</sup>(Fe) ۴-۱-۵-۱

یک نوع از MOF های دو بعدی هستند، که حاصل عملکرد شیمیایی خاص اتم های -COOH لیگاند آلی تری مزیک اسید و فلز Fe می باشد. به عبارتی فلز آهن طی یکسری واکنش شیمیایی از طریق گروه های کربوکسیلات موجود در لیگاند تری مزیک اسید، به لیگاند متصل می شود و ساختار MIL۱۰۰(Fe) تشکیل می شود. ساختار MIL۱۰۰(Fe) و نحوه ی اتصال فلز آهن به لیگاند تری مزیک اسید در شکل های (۳-۱) و (۴-۱) آورده شده است [۲۹].

<sup>۱۱</sup> Material lavoiser institute

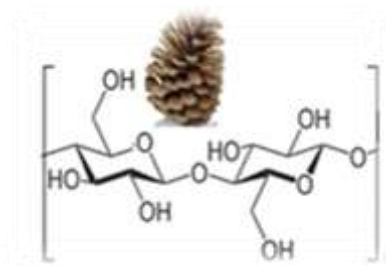


شکل ۱-۳: ساختار یک بعدی MIL-100(Fe)



شکل ۱-۴: ساختار دو بعدی MIL-100(Fe)

با این حال همانطور که گفته شد این مواد به دلیل برخی معایب از جمله ناپایداری حرارتی، هزینه زیاد، با تاثیرات زیست محیطی بالا دارای محدودیت هایی هستند. بیشتر این MOF ها با مواد آلی و در دمای خیلی بالا سنتز شده اند. هدف تهیه کامپوزیتی است که در آن از مواد طبیعی کم هزینه و متخلخل با سازگاری زیست محیطی بالا مانند مخروط کاج که در شکل (۱-۵) ساختار شیمیایی آن آورده شده است و MOF ها با مساحت سطح ویژه بالا استفاده شود تا بتوان کامپوزیتی با کارایی بالا برای حذف آلاینده های آب تهیه نمود [۳۰].



شکل ۱-۵: ساختار مخروط کاج

## ۱-۶ عوامل تأثیر گذار بر جذب سطحی

### ۱-۶-۱ ماهیت ماده جذب شده

یک مسئله ی مهم که تا حد زیادی تعادل جذب سطحی را کنترل می کند انحلال پذیری ماده حل شونده می باشد که طبق قانون لاندلیوس رابطه ی معکوس بین انحلال پذیری ماده و مقدار ماده جذب شده روی سطح جاذب وجود دارد [۲۷].

### ۱-۶-۲ اندازه مولکول های جذب شده روی سطح جاذب

مولکول جذب شونده برای جذب روی سطح جاذب باید از سوراخ های ریزی که بر روی سطح جاذب قرار دارد عبور کنند بنابراین اندازه ی مولکول های جذب شونده روی جاذب نقش بسیار مهمی را در انجام این فرایند و سرعت آن ایفا می کنند [۱۸].

### ۱-۶-۳ pH محلول

با توجه به اینکه pH اولیه محلول، اثر بسزایی بر بار روی سطح جاذب دارد تأثیر زیادی بر روی جذب سطحی خواهد داشت. البته این پارامتر بیشتر زمانی مورد توجه است که گونه ی آنالیت به صورت یونی یا مولکول های خنثی دو قطبی باشند. pH ای که در آن سطح جاذب دارای بار خنثی باشد را اصطلاحاً نقطه ی ایزوالکتریک یا نقطه بار صفر ( $pH_{ZPC}$ )<sup>۱</sup> می گویند. اگر pH محلول ما پایین تر از pH نقطه ی ایزوالکتریک باشد سطح جاذب دارای بار مثبت و چنانچه pH محلول

<sup>۱</sup>Zero point of Charge

بالتر از pH نقطه ایزوالکتریک باشد سطح جاذب دارای بار منفی می باشد [۱۹].

#### ۱-۶-۴ دما

ظرفیت جذب یک جاذب را با تغییر دمای محلول می توان کاهش یا افزایش داد. تحرک گونه در حال تعادل با جاذب با افزایش دما زیاد شده که این افزایش در تحرک باعث دفع گونه جذب شده می شود. در مقابل ویسکوزیته محلول با افزایش دما کاهش می یابد که به همین علت سرعت نفوذ جزء جذب شونده در لایه مرزی خارجی جاذب افزایش یافته و در نتیجه ظرفیت جذب نیز افزایش می یابد. علاوه بر این می توان گفت که با افزایش دما با ذکر اینکه تحرک یون ها بیشتر می شود، جزء جذب شونده ی بیشتری بر روی سطح قرار می گیرد. به عبارتی برخورد بیشتر یون ها منجر به فشار یون ها به یکدیگر بر روی سطح جاذب می شود و این فرایند منجر به افزایش درصد راندمان می شود [۳۱].

#### ۱-۶-۵ ماهیت جاذب

ظرفیت و سرعت جذب سطحی به خواص فیزیکی و شیمیایی ماده جاذب وابسته است. علاوه بر این ماهیت سطح جاذب نقش مهمی در میزان جذب گونه جذب شونده بر روی سطح جاذب دارد [۳۱].

جاذب ها را با توجه به ماهیت سطح آن ها در سه گروه دسته بندی می کنند:

۱) سطوح قطبی و بدون بار: این جاذب ها شامل بسیاری از مواد پلیمری همچون پلی آمیدها، پلی اکریلات، پلی استرها و مواد طبیعی همچون کتان می باشند. با توجه به وجود نیروهای مختلف بین جذب شونده و جاذب، مکانیسم جذب سطحی روی این سطوح بسیار پیچیده است. به طور کلی می توان گفت که این نیروها شامل برهم کنش های دو قطبی-دوقطبی، پیوندهای هیدروژنی می

باشد [۱۹].

(۲) سطوح غیر قطبی و آب گریز: جذب سطحی روی این سطوح در نتیجه برهم کنش های غیر قطبی بین جاذب و جذب شونده می باشد [۱۹].

(۳) سطوح دارای بار الکتریکی قوی: برهم کنش های این نوع سطوح شامل برهم کنش های بار-بار می باشد که پیچیده ترین سطوح می باشند و به شرایطی همچون pH بسیار حساس هستند. نمک ها و اکسیدهای معدنی (تیتانیا، سیلیس ها، آلومینا)، هالیدهای نقره، پروتئین ها و سلولزها از جمله موادی هستند که دارای سطوح باردار می باشند [۱۹].

## ۱-۶-۶ میزان هم زدن

میزان هم زدن با توجه به تأثیری که در نفوذ در خلل و فرج دارد سرعت جذب سطحی را کنترل می کند. هنگامی که محلول به اندازه کافی همزده می شود، ذرات درون محلول به سرعت به سطح جاذب رسیده و گونه ی آنالیت وارد خلل و فرج جاذب می شود که نقش مهمی در کنترل سرعت دارد [۲۸].

## ۱-۶-۷ مقدار جاذب

این پارامتر یکی از عوامل مهم در فرایند جذب سطحی است. با توجه به اینکه محل های فعال جاذب با افزایش مقدار جاذب بیشتر می شود، میزان جذب نیز افزایش می یابد، اما ظرفیت جاذب (مقدار جذب شده به ازای واحد جرم) کاهش می یابد. این عمل به دلیل اشباع نشدن مکان های فعال جاذب در واکنش های جذبی می باشد [۳۱].

## ۱-۷ تعادل ترمودینامیکی جذب

در فرایند جذب سطحی در یک سیستم جامد-مایع که شامل جاذب و محلول ها می باشد

ذراتی از محلول در سطح جامد تجمع یافته و تغلیظ می شوند و تا لحظه ی رسیدن به تعادل این فرایند ادامه می یابد. در این سیستم زمانی تعادل ترمودینامیکی برقرار می شود که انرژی آزاد به حداقل مقدار خود برسد [۳۲].

برای تجزیه و تحلیل داده های تعادلی جذب سطحی معادلات بسیاری وجود دارد. معادله های ایزوترم و فرضیات ترمودینامیکی کمک می کنند تا بینش بهتری از خواص و سازو کار جذب داشته باشیم. ایزوترم هایی که طراحی شده برخی بر پایه ی اطلاعات تجربی و برخی مبنای نظری دارند. بسیاری از این معادلات چنانچه داده های تجربی در یک محدوده ی بزرگی بر روی آن ها آزمایش شوند نتایج خوبی را نشان نداده و بیشتر در یک محدوده ی نسبی کوچک معتبر هستند. ایزوترم های جذب سطحی دو پارامتری یا سه پارامتری می باشند [۳۲].

ایزوترم های دو پارامتری شامل ایزوترم های لانگمویر<sup>۱</sup>، فرندولیچ<sup>۲</sup>، تمکین<sup>۳</sup>، دوبینین رادوشکویچ<sup>۴</sup> می باشند. ایزوترم های سه پارامتری شامل، سیپس<sup>۵</sup> و توث<sup>۶</sup> می باشند [۳۳].

از دو پارامتر  $q_e$  (مقدار جزء جذب شده در واحد جرم جسم جاذب) و  $C_e$  (غلظت جزء باقی مانده در محلول) برای نشان دادن تعادل در روابط استفاده می شود [۳۳].

برای محاسبه ی ظرفیت جذب سطحی در زمان  $t$  از رابطه ی (۱-۱) استفاده می شود

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{W} \times V \quad (1-1)$$

در این رابطه  $C_0$  و  $C_t$  به ترتیب غلظت اولیه گونه و غلظت جذب نشده یا باقی مانده گونه ( $\text{mg. L}^{-1}$ ) در زمان  $t$  می باشد. در لحظه ی تعادل  $C_t$  به  $C_e$  و  $q_t$  به  $q_e$  تبدیل می شود. در این معادله  $v, w, q_t$

<sup>۱</sup> Langmuir

<sup>۲</sup> Freundlich

<sup>۳</sup> Temkin

<sup>۴</sup> Dubinin-Radushkevich

<sup>۵</sup> Sips

<sup>۶</sup> Toth

نیز به ترتیب ظرفیت جذب جاذب ( $\text{mg. g}^{-1}$ )، وزن جاذب (برحسب گرم)، حجم نمونه (برحسب لیتر) است [۳۲].

برای محاسبه درصد راندمان حذف ( $R_t$ ) رابطه ی (۲-۱) را به کار به کار برده می شود.  $C_o$  بیان کننده غلظت اولیه گونه می باشد و  $C_t$  غلظت باقی مانده گونه در زمان مورد نظر را نشان می دهد.

$$R_t = \frac{(C_o - C_t)}{C_o} \times 100 \quad (2-1)$$

## ۸-۱ معادلات ایزوترم جذب

با استفاده از مدل های مربوط به ایزوترم جذب سطحی مثل مدل های لانگمویر، فروندلیچ و غیره که گفته شد تعادل بین ماده تغلیظ شده در فاز جامد و ماده حل شده ی باقی مانده در فاز مایع بیان می شود. با بررسی و مطابقت داده ها و مدل های ایزوترمی متفاوت می توان یک مدل مناسب برای فرایند مورد نظر ارائه کرد [۳۴].

### ۱-۸-۱ ایزوترم جذب لانگمویر

یکی از ایزوترم های جذب که توسط ایروین لانگمویر در سال ۱۹۱۶ ارائه و توسعه داده شد ایزوترم لانگمویر می باشد که در مورد جذب سطحی تک لایه به کار برده می شود. فرضیاتی که در این ایزوترم وجود دارد شامل موارد زیر است:

- (۱) تمامی مکان ها سطح انرژی یکسانی دارند.
- (۲) هر کدام از مکان ها فقط می توانند یک مولکول را جذب کنند.
- (۳) مکان های خاصی از جاذب قادر هستند مولکول ها را جذب کنند.
- (۴) در مکان های مجاور برهم کنشی بین مولکول های جذب شده وجود ندارد.

معادله لانگمویر به این صورت توصیف می شود:

$$q_e = \frac{K_L q_{max} C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3-1)$$

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

$q_e$ : ظرفیت تعادلی جذب (میلی گرم بر گرم)

$q_{max}$ : ماکسیمم ظرفیت جذب به صورت تک لایه (میلی گرم بر گرم)

$K_L$ : ثابت تعادل جذب مربوط به انرژی (لیتر بر میلی گرم)

فرم خطی معادله (3-1) به صورت معادله (4-1) می باشد:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{K_L q_{max}} \frac{1}{C_e} \quad (4-1)$$

معادله (3-1) برای تعیین ایزوترم سیستم هایی است که فقط شامل یک گونه جذب شونده

می باشند و از معادله کلی زیر به دست می آید :

$$q_{e,i} = q_{m,i} K_{L,i} C_{e,i} \left( 1 + \sum_{j=1}^n (K_{L,i} C_{e,i}) \right) \quad (5-1)$$

برای سیستم هایی که بیشتر از یک گونه جذب شونده دارند، معادلات دیگری از معادلات بالا

به دست می آید. به عبارتی برای سیستمی که شامل دو گونه جذب شونده است، معادله مربوطه به

صورت زیر بیان می شود [35].

$$q_{e,1} = \frac{K_1 q_{max,1} C_{e,1}}{1 + K_1 C_{e,1} + K_2 C_{e,2}} \quad (6-1)$$

در معادله (6-1)، ۱ و ۲ مربوط به گونه هایی است که در سیستم وجود دارند. برای محاسبه

پارامترهای مربوط به ایزوترم لانگمویر، معادله (5-1) تبدیل به یک معادله خطی می شود:

$$\frac{C_{e,1}}{q_{e,1}} = \frac{1}{K_1 q_{max,1}} + \frac{1}{q_{max,1}} C_{e,1} + \frac{K_2}{K_1 q_{max,1}} C_{e,2} \quad (7-1)$$

طبق این معادله نمودار  $C_{e,1}/q_{e,1}$  برحسب  $C_{e,1}$  رسم می شود، با استفاده از شیب معادله مقدار  $q_{max,1}$  محاسبه می شود. با استفاده از عرض از مبدأ که مقداری ثابت است و  $q_{max,1}$  که محاسبه شد می توان مقدار  $K_1$  را نیز محاسبه کرد. با تعیین مقدار  $K_1$  و  $q_{max,1}$  و رسم نمودار  $C_{e,1}/q_{e,1}$  برحسب  $C_{e,2}$  مقدار  $K_2$  نیز محاسبه می شود.

برای سیستم هایی که شامل سه جزء حل شونده هستند، معادله لانگمویر خطی حاصل از معادله (5-1) به شکل زیر بیان می شود:

$$\frac{C_{e,1}}{q_{e,1}} = \frac{1}{K_1 q_{max,1}} + \frac{1}{q_{max,1}} C_{e,1} + \frac{K_2}{K_1 q_{max,1}} C_{e,2} + \frac{K_3}{K_1 q_{max,1}} C_{e,3} \quad (8-1)$$

در معادله (8-1) با رسم نمودار  $C_{e,1}/q_{e,1}$  برحسب  $C_{e,1}$  ، مقدار  $q_{max,1}$  محاسبه می شود. با استفاده از عرض از مبدأ مقدار  $K_1$  محاسبه می شود. در مرحله بعدی با رسم نمودار  $C_{e,1}/q_{e,1}$  برحسب  $C_{e,2}$  مقدار  $K_2$  نیز محاسبه می شود. و در نهایت با رسم نمودار  $C_{e,1}/q_{e,1}$  برحسب  $C_{e,3}$  مقدار  $K_3$  نیز محاسبه می شود [35].

## ۱-۸-۲ ایزوترم جذب فرندولیچ

معادلات تجربی برای فرایند جذب سطحی توسط فروندلیچ در سال ۱۹۲۶ ارائه شد. در مدل لانگمویر فرض بر این بود که مکان های روی سطح جاذب یکنواختند و دارای انرژی یکسانی هستند اما در اینجا فرض بر این است که جاذب دارای مکان ها و سطوح متفاوتی است و انرژی جذب در این مکان ها ممکن است متغیر باشد. در این ایزوترم با توجه به اینکه نواحی مختلف موجود روی سطح جاذب یکنواخت نیست انرژی جذب در مکان های مختلف نیز متغیر خواهد بود [32].

رابطه فرندولیچ به صورت تجربی است و پایه ی تئوری ندارد و همچنین کاربرد بسیاری برای توجیه جذب سطحی دارد.

رابطه فرندولیچ به شکل زیر بیان می شود:

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (9-1)$$

$C_e$ : غلظت تعادلی در محلول (میلی گرم در لیتر)

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

$K_f$ : ثابت فرندولیچ که در واقع ضریب توزیع جذب است به عبارتی بیان کننده مقدار گونه

جذب شده در غلظت تعادلی واحد بر روی جاذب می باشد (میلی گرم بر گرم).

$1/n$ : فاکتور شدت فروندلیچ

اگر از معادله قبلی لگاریتم بگیریم این معادله به صورت خطی در می آید.

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (10-1)$$

### ۳-۸-۱ ایزوترم جذب دوبینین-رادوشکویچ

در سال ۱۹۴۴ دوبینین و رادوشکویچ این ایزوترم را پیشنهاد کردند که در محدوده ی غلظت

های پایین کاربرد دارد و برای توجیه جذب در سطوح همگن و غیر همگن به کار می رود [۳۱].

با توجه به این که در این مدل به سایت های جذب سطحی یکنواخت نیاز نمی باشد، کلی تر

از مدل لانگمویر و فرندولیچ می باشد. با ایزوترم لانگمویر فقط می توان حداکثر میزان جذب را

تعیین کرد و با ایزوترم فرندولیچ تعیین حداکثر میزان جذب امکان پذیر نیست. از طرفی با هیچ

کدام از این دو ایزوترم (لانگمویر و فرندولیچ) نمی توان مکانیسم جذب را تعیین کرد. در حالی که

ایزوترم دوبینین-رادوشکویچ می تواند حداکثر میزان جذب و مکانیسم جذب را تعیین کند که از

مزیت های آن نسبت به سایر ایزوترم ها می باشد [۳۱].

معادله ی این ایزوترم به صورت زیر است:

$$\ln q_e = \ln q_{max} - K_{DR} \varepsilon^2 \quad (11-1)$$

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

$K_{DR}$ : ثابت انرژی جذب

$q_{max}$ : ماکسیمم ظرفیت جذب جاذب (میلی گرم بر گرم)

$\varepsilon$ : پتانسیل جذب پولانی که این پارامتر با استفاده از رابطه زیر محاسبه می شود:

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (12-1)$$

در این رابطه  $R$  ثابت عمومی گازها ( $8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ )،  $T$  دمای کلین و  $C_e$  غلظت

تعادلی حل شونده بر حسب ( $\text{mg/L}$ ) در محلول می باشد. بنابراین نمودار  $\ln q_e$  بر حسب  $\varepsilon^2$  یک

نمودار خطی است که شیب آن مقدار  $K_{DR}$  را نشان داده و عرض از مبدأ ماکسیمم ظرفیت جذب را

نشان می دهد.

## ۱-۸-۴ ایزوترم جذب تمکین

طبق معادله تمکین، با توجه به اثر جذب شونده، گرمای جذب سطحی مولکول ها در لایه ی

جذب شده به صورت خطی با میزان جذب افزایش می یابد و جذب سطحی به صورت انرژی پیوندی

با توزیع یکنواخت تا یک مقدار ماکسیمم انجام می شود [۲۶].

ایزوترم تمکین با معادله ی زیر بیان می شود:

$$q_e = \frac{RT}{b_1} \ln(K_t C_e) \quad (13-1)$$

شکل خطی معادله ی (۱۳-۱) با استفاده از معادله (۱۴-۱) نشان داده می شود:

$$q_e = B_1 \ln(K_t) + B_1 \ln C_e \quad (14-1)$$

$B_1 = RT/b_1$  می باشد و  $b_1$  گرمای جذب سطحی ( $\text{kJ/mol}$ )،  $K_t$  ثابت تعادل پیوند که به حداکثر

انرژی جذب مربوط می باشد.

اندازه ی بزرگی  $b$  نشان دهنده ی این است که میزان جذب در مرحله اول سریع بوده و کوچک بودن  $K_t$  بیانگر این است که پیوند ضعیفی بین جذب شونده و جاذب وجود دارد [۲۶].

## ۹-۱ سینتیک جذب

مطالعات مربوط به سینتیک جذب علاوه بر اینکه نوع و مکانیسم واکنش های جذب را توصیف می کند، سرعت جذب حل شونده به وسیله جاذب در سطح مشترک جامد-مایع را نشان می دهد.

سه مدل سینتیکی که بسیار رایج هستند و به کار برده می شوند عبارتند از:

۱-مدل سینتیکی شبه مرتبه اول

۲-مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم

۳-مدل نفوذ درون ذره ای

مکانیسم کنترل فرایندهای جذب سطحی همچون واکنش های شیمیایی و نفوذ توسط این

مدل ها بیان می شود [۳۲].

### ۱-۹-۱ مدل سینتیکی شبه مرتبه اول

لاگرانژ<sup>۱</sup> مدل شبه مرتبه اول را ارائه داد. این مدل به صورت معادله زیر ارائه می شود.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (۱۵-۱)$$

در این معادله  $q_e$  و  $q_t$  به ترتیب ظرفیت جذب تعادلی و ظرفیت جذب در زمان  $t$  بر حسب

( $g \cdot g^{-۱}$ ) و  $k_1$  (۱/min) ثابت سرعت شبه مرتبه اول است. بعد از انتگرال گیری از معادله (۱۵-۱)

---

<sup>۱</sup> Lagrger

معادله زیر به دست می آید:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (16-1)$$

نمودار خطی  $\ln(q_e - q_t)$  بر حسب  $t$  رسم می شود که شیب آن  $k_1$  و عرض از مبدا  $q_e$  را به ما می دهد [۳۴]

## ۱-۹-۲ مدل شبه مرتبه دوم

این مدل بیشتر برای توصیف جذب رنگ ها به کار می رود و همه مراحل جذب همچون نفوذ فیلم خارجی، جذب سطحی و نفوذ درون ذره ای را شامل می شود. طبق این مدل مکانیسم جذب شیمیایی مرحله ی کنترل کننده ی سرعت است. بر خلاف سایر مدل های سینتیکی این مدل می تواند در محدوده ی جذب رفتار جذبی را نیز پیش بینی کند [۳۴].

معادله دیفرانسیلی آن به صورت زیر است:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (17-1)$$

در این معادله  $k_2$  ثابت سرعت شبه مرتبه دوم می باشد که بر حسب  $(g. mol^{-1}. min^{-1})$  است. با انتگرال گیری از این معادله در شرایط مرزی  $t = 0$  تا  $t = t$  و  $q_t = 0$  تا  $q_t = q_e$  معادله (۱۸-۱) به دست می آید:

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (18-1)$$

چنانچه این معادله نوآرایی شود معادله (۱۹-۱) به دست می آید.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (19-1)$$

با رسم نمودار  $q_t / t$  بر حسب  $t$  و به دست آوردن شیب و عرض از مبدأ می توان به ترتیب  $q_e$  و  $k_2$  را به دست آورد [۳۲].

### ۱-۹-۳ مدل نفوذ درون ذره ای

چنانچه فرایند جذب سطحی با سرعت بالایی انجام شود، امکان انتقال گونه جذب شونده از محلول به درون منافذ جاذب مورد نظر وجود دارد که مرحله کنترل کننده سرعت می باشد. انتشار درون ذره ای معمولاً با معادله زیر بیان می شود:

$$q_t = K_{id} t^{1/2} + C \quad (۱-۲۰)$$

در این رابطه  $q_t$  (mg/g) مقدار جذب در زمان  $t$  ( $\text{min}^{1/2}$ )،  $K_{id}$  ( $\text{mg/g.min}^{1/2}$ ) ثابت شدت نفوذ داخلی و  $C$  ثابتی است که می توان با آن راجع به ضخامت لایه مرزی نظر داد.

نمودار  $q_t$  بر حسب  $t^{1/2}$  رسم شده و با استفاده از شیب و عرض از مبدأ این نمودار میتوان ثابت  $K_{id}$  و  $C$  را محاسبه کرد. چنانچه این نمودار رسم شود و یک بخش از آن به صورت منحنی و بخشی به صورت خطی شد، بخش اول منحنی جذب سطحی در آغاز واکنش و بخش دوم انتشار درون ذره ای در پایان واکنش را نشان می دهد و از شیب بخش دوم این نمودار می توان به صورت مستقیم ثابت سرعت  $K_{id}$  را به دست آورد. نکته ای که وجود دارد این است که چنانچه مرحله ی محدود کننده ی سرعت ، فقط انتشار درون ذره ای باشد منحنی  $q_t$  بر حسب  $t^{1/2}$  دارای عرض از مبدأ صفر خواهد بود [۳۱].

### ۱-۱۰ مطالعات ترمودینامیکی جذب

برای پیش بینی امکان انجام فرایند جذب سطحی در مقیاس صنعتی باید ماهیت شیمیایی واکنش جذب سطحی را تشخیص داد. برای اثبات انجام فرایند جذب سطحی مطالعات

ترمودینامیکی انجام می شود. پارامترهای به کار رفته در مطالعات ترمودینامیکی شامل انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G^\circ$ )، تغییرات استاندارد آنتالپی ( $\Delta H^\circ$ )، آنتروپی استاندارد ( $\Delta S^\circ$ ) می باشد که به صورت زیر است:

$$K_{ad} = \frac{q_e}{C_e} \quad (21-1)$$

$$\Delta G = -RT \ln(K_{ad}) \quad (22-1)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (23-1)$$

$$\ln K_{ad} = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{\Delta H^\circ}{-RT} - \frac{T\Delta S^\circ}{-RT} \quad (24-1)$$

در معادله (۲۱-۱)  $k_{ad}$  ثابت تعادل جذب است که میزان تمایل برای جذب را نشان می دهد.  $q_e$  میلی گرم رنگ جذب شده به ازای هر گرم جاذب در زمان تعادل، ( $C_e$ ) غلظت باقی مانده رنگ در محلول در زمان تعادل ( $\text{mol/L}$ )، در معادله (۲۲-۱)  $R$  ثابت جهانی گازها می باشد که مقدار آن  $8.314 \text{ (J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$  و  $T$  دمای مطلق ( $K$ ) است. در این معادله با محاسبه شیب و عرض از مبدأ نمودار  $\ln k_{ad}$  بر حسب  $1/T$  مقادیر تغییرات آنتالپی و آنتروپی به دست می آید. چنانچه مقدار انرژی آزاد گیبس مثبت باشد نشان دهنده ی این است که فرایند جذب به انرژی نیاز دارد. چنانچه تغییرات آنتالپی در یک محدوده دمایی خاص مثبت باشد نشان دهنده ی این است که فرایند جذب گرماگیر و مقادیر منفی تغییرات آنتالپی نشان دهنده ماهیت گرمازایی فرایند جذب می باشد. مقادیر منفی تغییرات آنتروپی برای محدوده دمایی مشخص نشان دهنده کاهش بی نظمی در سطح مشترک جامد-مایع و مطلوب بودن فرایند جذب است [۱۹].

انرژی مربوط به نیروهای فیزیکی مانند نیروهای واندروالسی  $4-10 \text{ kJ/mol}$ ، نیروهای پیوند آبگریز  $2-40 \text{ kJ/mol}$ ، پیوند داتیو  $40 \text{ kJ/mol}$ ، نیروهای پیوند دو قطبی  $5 \text{ kJ/mol}$

۲۹-۲۰ kJ/mol و برای نیروهای شیمیایی بیش از ۶۰ kJ/mol می باشد [۱۹].

به طور کلی می توان گفت تغییرات آنتالپی کلیاتی راجع به نیروهای درگیر در فرایند جذب در اختیار ما می گذارد [۱۹].

## ۱۱-۱ مروری بر کارهای گذشته

همه روش هایی که برای حذف رنگ ها گزارش شده دارای اشکالاتی مانند هزینه زیاد عملکرد و نگهداری، روش های پیچیده همراه با تشکیل لجن سمی می باشند. اما جذب با مواد متخلخل با سطح زیاد مانند چارچوب های فلز-آلی و مواد زیست توده با توجه به کم هزینه بودن، سهولت کار و سادگی طراحی از بهترین روش ها هستند که توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۳۶].

دبنا<sup>۱</sup> و همکارانش در سال ۲۰۱۶ از مخروط کاج اصلاح شده با بتا سیکلودکسترین<sup>۲</sup> برای حذف رنگ های سافرانین<sup>۳</sup>، سبز درخشان<sup>۴</sup>، و متیلن بلو استفاده کردند. بررسی ها نشان داد فرایند جذب از یک مدل شبه مرتبه دوم<sup>۵</sup> پیروی می کند. سرعت جذب با غلظت اولیه ی رنگ متناسب بوده و جذب از ایزوترم لانگمویر<sup>۶</sup> تبعیت می کند. عملکرد جذب به گونه ای است که میزان حذف رنگ در این مخلوط برای سبز درخشان بیشتر از سافرانین و برای متیلن بلو از همه کمتر است [۳۷].

در سال ۲۰۱۶ علی پناه پور و همکارانش از نانو مواد (کربن فعال اصلاح شده با نانو ذرات اکسید مس) برای حذف رنگ مالاکیت گرین و سرب (II) استفاده کردند. در شرایط بهینه مقدار ۲۰ میلی گرم جاذب به ازای ۵۰/۰ میلی لیتر محلول مالاکیت گرین با غلظت ۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر و محلول سرب با غلظت ۲۵/۰ میلی گرم بر لیتر گزارش شد. زمان حذف برای محلول مالاکیت گرین

<sup>۱</sup> Debnath

<sup>۲</sup> Cyclodextrin

<sup>۳</sup> Safranin

<sup>۴</sup> Brilliant green

<sup>۵</sup> Pseudo-second order model

<sup>۶</sup> Langmuir isotherms

۶ دقیقه و برای محلول یون های سرب (II) ۵ دقیقه به دست آمد. ظرفیت جذب برای مالاکیت گرین ۸۷/۷۱ میلی گرم بر گرم و برای یون های سرب ۹۸/۳۲ میلی گرم بر گرم دست آمد [۳۸].

در سال ۲۰۱۷ چون<sup>۱</sup> و همکاران غشاهای نانوفایبر کیتوسان<sup>۲</sup> را به عنوان جاذب تهیه کردند و برای حذف رنگ آبی اسید<sup>۳</sup> ۱۱۳ را به وسیله این جاذب به کار گرفتند. که ظرفیت جذب این رنگ ۱۳۷۷ میلی گرم بر گرم به دست آمد در حالی که ظرفیت جذب کیتوسان به تنهایی برای رنگ آبی اسید ۴۱۲ میلی گرم بر گرم بود. نتایج نشان داد که فرایند جذب از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی کرده و رفتار جذب با ایزوترم لانگمویر مطابقت دارد [۳۹].

در سال ۲۰۱۷ آزمایش هایی برای حذف رنگ آنیونی کنگو رد<sup>۴</sup> (CR) به وسیله اکسید گرافن کاهش یافته تزیین شده با NH<sub>2</sub>-MIL-68(Al) انجام شد. تجزیه و تحلیل ها نشان داد که مدل شبه مرتبه دوم بهترین نتایج را در مقایسه با مدل های شبه مرتبه اول<sup>۵</sup> نشان می دهد. بر پایه مدل های ایزوترم فرایند جذب این رنگ آنیونی را می توان با توجه به ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ توصیف کرد [۴۰]. ظرفیت جذب این رنگ وقتی اکسید گرافن با MIL-68-NH<sub>2</sub> تزیین شد در مقایسه با MIL-68-NH<sub>2</sub> اولیه افزایش یافت. ظرفیت جذب در مقایسه با MIL اولیه و اکسید گرافن به ترتیب ۱۴/۳۷، ۲/۲۱ برابر شد. میزان جذب به طور قابل توجهی به زمان تماس، غلظت اولیه رنگ، دما، pH، و قدرت یونی بستگی دارد [۴۰].

در سال ۲۰۱۸ آزمایش سنتز Fe-MOF که حاوی سایت های Fe(II) است انجام شد. بازده حذف رودامین B، کنگو رد و متیل اورانژ مورد بررسی قرار گرفت. Fe-MOF ظرفیت جذب خوبی برای رودامین<sup>۶</sup>، کنگو رد و متیل اورانژ نشان داد که به ترتیب ۹۵/۹٪، ۹۸/۷٪، ۹۵/۷٪ در ۱۰ درجه

<sup>۱</sup> Chun

<sup>۲</sup> Nanofibrous membranes Chitosan

<sup>۳</sup> Asid Blue<sup>۱۱۳</sup>

<sup>۴</sup> Congo Red

<sup>۵</sup> first-order kinetics

<sup>۶</sup> Rhodamine

سانتی گراد در ۳۰۰ دقیقه گزارش شد. ظرفیت جذب در ۲۵ درجه سانتی گراد و در ۳۰۰ دقیقه برای رنگ های رودامین گنگو رد و متیل اورانژ به ترتیب به ۹۷/۷٪، ۷۹۹/۷٪، ۹۷/۷٪ رسید [۴۱].

در سال ۲۰۱۸ از مخروط کاج که با  $\text{TiO}_2$  اصلاح شده برای حذف رنگ های کریستال ویولت، متیلن بلو و محلول های شامل کاتیون  $\text{Cd}^{2+}$  استفاده شد. ظرفیت جذب برای کریستال ویولت، متیلن بلو و یون های کادمیوم به ترتیب ۱۲۴/۷، ۱۴۱/۴، ۱۸۵/۱۸ میلی گرم بر گرم گزارش شده است [۴۲].

در سال ۲۰۱۸ از مخروط کاج به عنوان پیش ماده برای سنتز بیوکرین فعال استفاده شد و از آن برای جذب رنگ آنیونی آلیزارین رد<sup>۱</sup> استفاده شد. شرایط بهینه  $\text{pH}=3$ ، دمای ۳۰ درجه سانتی گراد، دوز جاذب ۰/۳ گرم، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول رنگ با غلظت ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر گزارش شد. ظرفیت جذب رنگ آلیزارین رد ۱۰۷/۲۱ میلی گرم بر گرم گزارش شد. سینتیک شبه مرتبه دوم بهترین مقدار همبستگی را برای فرایند جذب نشان داد. با توجه به مطالعات ترمودینامیکی می توان گفت که فرایند جذب گرماگیر است [۴۳].

در تحقیقی دیگر در سال ۲۰۱۹ مخروط کاج به تنهایی با سود اصلاح شده و سپس ذرات مغناطیسی اکسید آهن روی سطح مخروط کاج پوشانده شد و این جاذب برای حذف رنگ متیلن بلو استفاده شد. ظرفیت حذف مخروط کاج به تنهایی برای متیلن بلو ۹۰ میلی گرم بر گرم بود. اما این کامپوزیت برای حذف همین رنگ ظرفیت ۱۹۵ میلی گرم بر گرم را داشته است [۴۴].

در سال ۲۰۲۰ کامپوزیت کربن متخلخل و MOF ساخته شد. ظرفیت جذب رنگ متیلن بلو وقتی ۵ میلی لیتر محلول ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر متیلن بلو تهیه شد و جاذب به آن اضافه شد در ۲۴۰ دقیقه ۹۵/۸۲ میلی گرم بر گرم گزارش شد و حداکثر ظرفیت جذب نظری برای رنگ متیلن

---

<sup>۱</sup> Alizarin Red

بلو ۱۷۹/۹۶ میلی گرم بر گرم با مدل لانگمویر گزارش شد [۴۵].

در سال ۲۰۲۰ از MOF های مبتنی بر آهن و کبالت برای حذف رنگ استفاده شد. این MOF با آهن و ترفتالیک اسید سنتز شد و کبالت روی آن قرار گرفت و راندمان حذف متیلن بلو از ۸/۵۶ به ۲۳/۹۲ میلی گرم بر گرم افزایش یافت. میزان جذب در محیط اسیدی افزایش یافته و در محلول های با pH بالا حذف رنگ کاهش یافت [۱۲].

تحقیقاتی جهت یافتن ترکیباتی که بتوانند با مخروط کاج کامپوزیتی تشکیل دهند که با این کامپوزیت بتوان هر دو رنگ آنیونی و کاتیونی را حذف کرد، انجام شد که مشخص شد ترکیب MIL۱۰۰(Fe) برای حذف دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ (به صورت همزمان) استفاده شده است [۴۵]. همچنین بر اساس مطالعات انجام شده ترکیب MIL۱۰۰(Fe) بر روی بستر دیاتومیت سیلیکایی پیوند شده است [۴۶]. با توجه به تحقیقات و مطالعات انجام شده برای سنتز کامپوزیتی از مخروط کاج و MIL۱۰۰(Fe) اقدام شد.

در این تحقیق از مخروط کاج اصلاح شده با MIL۱۰۰(Fe) به روش سنتز در محیط برای حذف مخلوط رنگ های متیلن بلو و متیل اورانژ استفاده شد. با توجه به ویژگی های ارزان بودن و در دسترس بودن مخروط کاج و مساحت سطحی بالای MOF انتظار می رود که بتوان کامپوزیتی با کارایی بالا برای حذف همزمان رنگ های کاتیونی و آنیونی تهیه کرد. این کامپوزیت برای اولین بار سنتز شده است. اثر پارامتر های مختلف مانند غلظت، زمان، دما، pH بر راندمان حذف دو رنگ مذکور بررسی خواهد شد. برای مقایسه کارایی کامپوزیت با MIL۱۰۰(Fe)، MIL۱۰۰(Fe) به تنهایی سنتز شد. البته روش های مختلفی برای سنتز MIL۱۰۰(Fe) مانند روش های حلال گرمایی و غیره وجود دارد که از روش سنتز در محیط با توجه به اینکه نیازی به اتوکلاو و کوره نمی باشد، استفاده شد و MIL۱۰۰(Fe) بر روی پودر مخروط کاج قرار داده شد.

پس از سنتز MIL-100(Fe) کارایی آن در حذف دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ بررسی شد که مشخص شد، وقتی مخلوط دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ در غلظت های بالا (غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر متیل اورانژ و ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر متیلن بلو) تهیه می شود، خود به خود لخته و ته نشین می شود که احتمالاً به دلیل تشکیل زوج یون می باشد لذا داده های مقاله مربوط به حذف دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ با غلظت های بسیار بالا با استفاده از MIL-100(Fe) قابل استناد نمی باشد[۴۵].

## فصل دوم

### تجربی

## ۱-۲ مواد شیمیایی مورد استفاده

در این بخش مواد شیمیایی استفاده شده در این پروژه را در جدول (۱-۲) آورده شده است. تمامی مواد دارای درجه خلوص تجزیه ای هستند و از آب مقطر برای تهیه ی محلول ها استفاده شده است.

جدول ۱-۲: فهرست مواد مورد استفاده

| نام ماده              | فرمول شیمیایی           | شرکت سازنده |
|-----------------------|-------------------------|-------------|
| تری مزیک اسید         | $C_9H_6O_6$             | مرک         |
| آهن(II) کلرید چهار آب | $FeCl_{2.4}H_2O$        | مرک         |
| سدیم هیدروکسید        | $NaOH$                  | مرک         |
| هیدروفلوئوریک اسید    | $HF$                    | مرک         |
| هیدروکلریک اسید       | $HCl$                   | مرک         |
| پتاسیم نیترات         | $KNO_3$                 | مرک         |
| اتانول                | $C_2H_5OH$              | مرک         |
| استون                 | $C_3H_6O$               | مرک         |
| متیلن بلو             | $C_{19}N_3H_{18}SCl$    | مرک         |
| متیل اورانژ           | $C_{14}H_{14}N_3SO_2Na$ | مرک         |

## ۲-۲ تجهیزات آزمایشگاهی مورد استفاده

برای ثبت طیف ماوراء بنفش-مرئی از اسپکتروفتومتر دو پرتویی ریلی<sup>۱</sup> مدل ۲۶۱۰-uv با یک جفت سل کوارتز استفاده شد.

برای اندازه گیری pH از دستگاه pH متر مترام<sup>۲</sup> مدل ۷۴۴ مجهز به یک الکتروود مرکب حاوی الکتروود شیشه و الکتروود کالومل Ag/AgCl استفاده شد. برای اندازه گیری وزن مواد از

<sup>۱</sup> Rayeigh  
<sup>۲</sup> Metrohm

ترازوی دیجیتالی سارتریوس<sup>۱</sup> مدل A۲۰۰S با دقت ۰/۱ میلی گرم استفاده شد. برای خشک کردن جاذب سنتز شده از آون حرارتی ممرت<sup>۲</sup> مدل Beshiekung-loading استفاده شد. برای جداسازی جاذب از محلول رنگ از سانتریفیوژ ساخت شرکت بنیامین طب استفاده شد. از همزن هایدولف مدل MRHei-Standard برای هم زدن محلول ها و همچنین برای تنظیم دما استفاده شد. طیف FT-IR مربوط به جاذب های سنتز شده با استفاده از دستگاه اسپکترومتر (WQF-۵۲۰) شرکت شیمادزو<sup>۳</sup> در ناحیه ی طول موجی ۴۰۰-۴۰۰۰ سانتی متر ثبت شد. آنالیز EDX<sup>۴</sup> و بررسی سطح ساختار جاذب سنتز شده با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) ساخت کشور آلمان، کارخانه Zeiss، مدل Sigma۳۰۰-HV استفاده شد. طیف های پراش پرتو ایکس<sup>۵</sup> برای نمونه ها در زاویه بزرگ با استفاده از دستگاه فیلیپس<sup>۶</sup> مدل PW۱۷۳۰ و برای نمونه ها در زاویه کوچک با استفاده از دستگاه XRD مدل X, Pert Pro شرکت Panalytical هلند ثبت شدند.

## ۲-۳ تهیه محلول ها

**الف- تهیه ی محلول رنگ ها:** برای تهیه ی محلول های رنگ ۵۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیلن بلو و متیل اورانژ، ۰/۱۲۵ گرم از پودر جامد متیلن بلو و متیل اورانژ به صورت جداگانه وزن شدند و هر کدام داخل یک بالن ۲۵۰/۰ میلی لیتری انتقال داده شد و با استفاده از آب مقطر حل و تا خط نشانه به حجم رسانده شد. محلول های رقیق تر هر کدام از این رنگ ها با رقیق سازی متوالی محلول رنگ (مادر) مورد نظر تهیه شدند.

**ب-تهیه ی محلول سدیم هیدروکسید:** برای ساخت محلول مادر ۱/۰ مولار سدیم هیدروکسید ۴/۰ گرم سدیم هیدروکسید خشک به بالن ۱۰۰/۰ میلی لیتری انتقال یافت و و بعد از

<sup>۱</sup> Sartorius

<sup>۲</sup> Memmert

<sup>۳</sup> Shimadzu

<sup>۴</sup> Field Emission Scanning Electron Microscope

<sup>۵</sup> X Ray Diffraction

<sup>۶</sup> philips

حل کردن در مقداری آب مقطر، تا خط نشانه بالن مورد نظر با آب مقطر به حجم رسانده شد.

**ج-تهیه ی محلول هیدروکلریک اسید:** ابتدا محلول ۰/۵ مولار هیدرو کلریک اسید تهیه

شد. برای این منظور ۴/۲ میلی لیتر از هیدروکلریک اسید غلیظ به یک بالن حجمی ۱۰۰/۰ میلی لیتری انتقال یافت و با آب مقطر به حجم رسانده شد و سپس محلول های رقیق تر با رقیق کردن متوالی محلول مادر تهیه شدند.

**د-تهیه ی محلول ۰/۱۰۰ مولار پتاسیم نیترات:**

برای تهیه ی این محلول مقدار ۵/۰۵۵۰ گرم پتاسیم نیترات به بالن ۵۰۰/۰ میلی لیتری انتقال یافت و بعد از حل شدن نمک در آب ، بالن تا خط نشانه با آب مقطر به حجم رسانده شد.

## **۴-۲ سنتز MIL۱۰۰ و جاذب**

MIL۱۰۰ خالص با روش سنتز در محیط سنتز شد. ۰/۴۵۲ گرم از آهن(II) کلرید ۴ آبه در

۲۰ میلی لیتر آب مقطر جوشیده تازه سرد شده حل شد. ۰/۳۳۵ گرم از تری مزیک اسید در ۳۰

میلی لیتر محلول سود ۰/۲ مولار حل شد و به بورت انتقال یافت و قطره قطره به محلول نمک آهن

اضافه شد. مخلوط داخل بشر (حاوی آهن II) و تری مزیک اسید) به مدت سه ساعت در دمای

محیط همزده شد. سپس دمای مخلوط داخل بشر به ۶۰ درجه سانتی گراد افزایش داده شد و به

مدت دو ساعت دیگر در این دما همزده شد. سپس مخلوط داخل بشر در دمای محیط، به مدت ۲۴

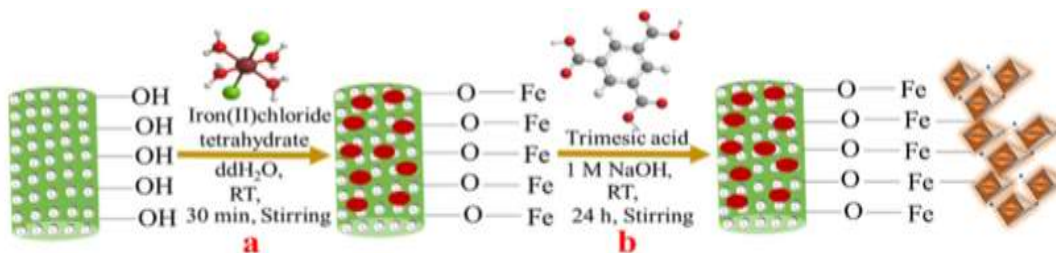
ساعت همزده شد. رسوب ایجاد شده با استفاده از سانتریفیوژ جدا شد و چندین بار با آب مقطر و

اتانول شسته شد. این رسوب ابتدا در آون معمولی در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد به مدت ۸ ساعت

و در مرحله ی بعدی در آون خلاء در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد به مدت ۶ ساعت خشک

گرد[۴۶].

مخروط کاج مورد استفاده از درختان کاج دانشگاه صنعتی شاهرود جمع آوری شد. برای از بین بردن گرد و خاک و ناخالصی های موجود در مخروط های کاج چندین بار با آب شهری و سپس آب مقطر شسته شدند. این کار تا شفاف شدن آب عبوری از مخروط های کاج ادامه پیدا کرد. سپس در محیطی به دور از گرد و غبار خشک شدند. پولک های مخروط کاج به منظور یکنواخت و یک اندازه شدن با استفاده از آسیاب گلوله ای سیاره ای پودر شد. با هدف افزایش منافذ و در نهایت افزایش سطح تماس جاذب، مقدار ۱۰/۰ گرم از پودر مخروط کاج به ۲۵۰ میلی لیتر محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار داخل یک بشر اضافه شد و با تنظیم دما در ۷۰ درجه ی سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد تا مواد زائد از بین رفته و سطح فعال شود. سپس با کاغذ صافی پودر اصلاح شده با سدیم هیدروکسید از محلول جدا شد و سپس تا خنثی شدن pH محلول زیر کاغذ صافی چندین بار با آب مقطر شسته شد و در نهایت در آون در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد خشک گردید [۴۷]. در مرحله ی بعد کامپوزیتی از مخروط کاج اصلاح شده با سود و چارچوب فلز-آلی (MIL۱۰۰) تهیه شد. برای تهیه ی این کامپوزیت ۰/۴۵۲ گرم از مخروط کاج اصلاح شده وزن شد و به یک بشر منتقل گردید و روی بشر با سلفون پوشیده شد و سوراخی روی آن ایجاد شد و روی یک همزن مغناطیسی قرار داده شد. سپس ۰/۴۵۲ گرم از آهن (II) کلرید ۴ آبه در ۲۰ میلی لیتر آب مقطر جوشیده تازه سرد شده حل شد و به یک بورت منتقل شد و قطره قطره به بشر حاوی مخروط کاج روی همزن که با مگنت هم زده میشد اضافه شد. بعد از نیم ساعت به بشر حاوی مخروط کاج و آهن (II) کلرید، ۳۰ میلی لیتر محلول تری مزیک اسید، قطره قطره از بورت اضافه شد. محلول تری مزیک اسید از حل کردن ۰/۳۳۵ گرم تری مزیک اسید جامد در ۳۰ میلی لیتر محلول سود ۰/۲ مولار تهیه شده بود. مخلوط داخل بشر (حاوی پودر مخروط کاج و آهن (II) و تری مزیک اسید) به مدت سه ساعت در دمای محیط همزده شد. بقیه مراحل مانند روش گفته شده برای سنتز MIL۱۰۰(Fe) انجام شد. مراحل سنتز به صورت شماتیک در شکل (۱-۲) نشان داده شده است. [۴۶]



شکل ۱-۲: سنتز کامپوزیت مخروط کاج اصلاح شده با سود و MIL-100(Fe) [۴۶]

## ۱-۴-۲ تعیین نسبت بهینه مخروط کاج و MIL-100 و بررسی کارایی

### کامپوزیت

به منظور بهینه کردن نسبت مخروط کاج و MIL-100 در کامپوزیت نسبت های مختلفی از مخروط کاج و آهن(II) کلرید ۴ آبه برای تهیه ی کامپوزیت به کار برده شد. به عبارتی کامپوزیت هایی با نسبت های وزنی ۰/۵ به ۱، ۱ به ۱، ۱ به ۳، ۱ به ۵، ۱ به ۱، به ترتیب از مخروط کاج اصلاح شده با سدیم هیدروکسید و آهن(II) کلرید ۴ آبه با همان روش گفته شده در بخش (۲-۴) تهیه شدند. به منظور بررسی کارایی کامپوزیت تهیه شده با نسبت های مختلف مخروط کاج آزمایش حاضر انجام شد. ۱۰۰ میلی لیتر محلول مخلوط رنگ های متیلن بلو و متیل اورانژ که نسبت به هر کدام ۲۵ میلی گرم بر لیتر است تهیه شد و به یک بشر ۲۵۰ میلی لیتری انتقال یافت. با یک پی پت حبابدار ۲ میلی لیتر از این محلول به یک بالن حجمی ۱۰۰/۰ میلی لیتری منتقل شد و به حجم رسانده شد. با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر جذب اولیه محلول رنگ رقیق شده در طول موج ماکزیمم هر یک از رنگ ها اندازه گیری و یادداشت شد. سپس مقدار ۲۰ میلی گرم از مخروط کاج اصلاح شده با سدیم هیدروکسید با دقت توزین شد به بشر حاوی محلول رنگ ها اضافه شد و در بازه های زمانی ۲، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۷۰ و ۹۰ دقیقه به منظور نمونه برداری، حدود ۴ میلی لیتر از محلول درون بشر برداشته شد و به لوله ی سانتریفیوژ منتقل شد. بعد از انجام سانتریفیوژ به مدت ۴ دقیقه با دور ۴۵۰۰ دور بر دقیقه حدود ۳ میلی لیتر از محلول رویی با سرنگ برداشته شد و به

یک لوله آزمایش انتقال یافت. سپس ۲ میلی لیتر از این محلول به بالن حجمی ۱۰/۰ منتقل و به حجم رسانده شد. اضافی محلول درون لوله سانتریفیوژ به بشر برگردانده شد. جذب نمونه ها با دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه گیری و ثبت شد. در نهایت میزان درصد راندمان حذف هر یک از رنگ ها محاسبه شد ( روش تعیین غلظت هر رنگ و درصد راندمان حذف در بخش (۲-۶-۱) آورده شده است). آزمایش های دیگری مشابه شرایط گفته شده در این بخش با کامپوزیت های تهیه شده با نسبت های مختلف و MIL۱۰۰ خالص انجام شد. نتایج راندمان حذف رنگ و ظرفیت جذب جاذب در جدول های (۲-۲)، (۲-۳)، (۲-۴)، (۲-۵) و شکل های (۲-۲)، (۲-۳)، (۲-۴) و (۲-۵) آورده شده است. این نتایج نشان داد که کامپوزیت مخروط کاج و MIL۱۰۰ با نسبت ۱ به ۱ بیشترین راندمان حذف رنگ های متیلن بلو و متیل اورانژ را در مقایسه با نسبت های دیگر این کامپوزیت و مخروط کاج و MIL۱۰۰ خالص داشت، بنابراین در تمامی مراحل این پژوهش از کامپوزیت مخروط کاج و MIL۱۰۰ با نسبت ۱ به ۱ استفاده شد.

جدول ۲-۲: جدول: تغییرات راندمان حذف متیل بلو بر حسب زمان، شرایط : ۱۰۰ میلی محلول مخلوط دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ با غلظت ۲۵/۰ میلی گرم بر لیتر نسبت به هر رنگ ،  $pH=5/40$ ، مقدار جاذب ۰/۰۲۰ گرم، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد. الف: مخروط کاج خالص ب: کامپوزیت با نسبت ۰/۵ (MOF) به ۱ (مخروط کاج). پ: کامپوزیت با نسبت ۱ (MOF) به ۱ (مخروط کاج) ت: کامپوزیت با نسبت ۳ (MOF) به ۱ (مخروط کاج). ث: کامپوزیت با نسبت ۵ (MOF) به ۱ (مخروط کاج). ج: MIL۱۰۰ خالص

| راندمان حذف متیل اورانژ(%) |      |      |      |       |      |        |
|----------------------------|------|------|------|-------|------|--------|
| ج                          | ث    | ت    | پ    | ب     | الف  | t(min) |
| ۲۵/۶                       | ۴۲/۳ | ۴۴/۱ | ۳۴/۰ | ۲۶/۰  | ۲۵/۶ | ۲      |
| ۲۶/۸                       | ۴۳/۳ | ۴۳/۰ | ۳۵/۱ | ۲۸/۹۰ | ۲۶/۰ | ۵      |
| ۴۰/۴                       | ۴۴/۱ | ۴۳/۶ | ۳۷/۳ | ۲۹/۴  | ۲۶/۲ | ۱۰     |
| ۴۲/۰                       | ۴۵/۴ | ۴۴/۶ | ۴۱/۱ | ۳۱/۷  | ۲۷/۸ | ۱۵     |
| ۴۶/۲                       | ۴۷/۴ | ۴۶/۰ | ۵۵/۸ | ۳۴/۰  | ۲۸/۴ | ۲۰     |
| ۴۷/۴                       | ۵۴/۰ | ۵۶/۲ | ۵۷/۵ | ۴۰/۹  | ۲۹/۶ | ۳۰     |
| ۵۱/۱                       | ۵۸/۷ | ۵۹/۱ | ۶۵/۶ | ۴۱/۳  | ۳۰/۰ | ۴۰     |
| ۵۱/۶                       | ۶۱/۴ | ۶۲/۱ | ۶۶/۲ | ۴۱/۵  | ۳۰/۲ | ۵۰     |
| ۵۶/۴                       | ۶۲/۱ | ۶۲/۴ | ۷۲/۵ | ۴۱/۸  | ۳۸/۴ | ۷۰     |
| ۵۶/۸                       | ۶۲/۶ | ۶۲/۶ | ۷۴/۹ | ۴۱/۹  | ۳۹/۲ | ۹۰     |

جدول ۲-۳: تغییرات راندمان حذف متیل بلو بر حسب زمان. شرایط : ۱۰۰ میلی محلول مخلوط دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ با غلظت ۲۵/۰ میلی گرم بر لیتر نسبت به هر رنگ ،  $pH=5/40$ ، مقدار جاذب ۰/۰۲۰ گرم، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد. الف: مخروط کاج خالص ب: کامپوزیت با نسبت ۰/۵ (MOF) به ۱ (مخروط کاج). پ: کامپوزیت با نسبت ۱ (MOF) به ۱ (مخروط کاج) ت: کامپوزیت با نسبت ۳ (MOF) به ۱ (مخروط کاج). ث: کامپوزیت با نسبت ۵ (MOF) به ۱ (مخروط کاج). ج: ۱۰۰ MIL خالص

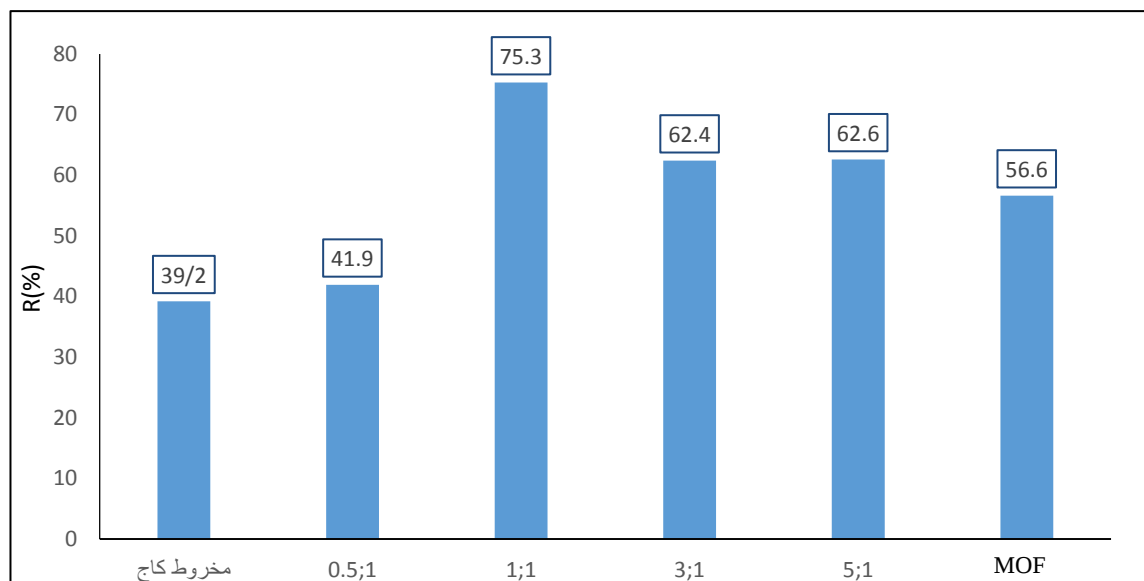
| راندمان حذف متیلن بلو(%) |      |      |      |      |      |        |
|--------------------------|------|------|------|------|------|--------|
| ج                        | ث    | ت    | پ    | ب    | الف  | t(min) |
| ۳۷/۴                     | ۵۵/۸ | ۵۶/۲ | ۵۵/۷ | ۴۴/۱ | ۳۸/۵ | ۲      |
| ۴۰/۲                     | ۵۶/۸ | ۵۵/۸ | ۵۸/۱ | ۵۱/۰ | ۴۶/۵ | ۵      |
| ۶۶/۶                     | ۵۹/۹ | ۵۹/۵ | ۶۸/۹ | ۵۱/۵ | ۴۷/۴ | ۱۰     |
| ۶۷/۸                     | ۶۳/۶ | ۶۲/۶ | ۷۵/۶ | ۵۸/۸ | ۵۱/۰ | ۱۵     |
| ۷۴/۲                     | ۶۵/۴ | ۶۵/۶ | ۸۶/۵ | ۶۲/۴ | ۵۹/۰ | ۲۰     |
| ۷۶/۸                     | ۷۷/۴ | ۷۹/۴ | ۸۷/۲ | ۷۹/۱ | ۵۹/۸ | ۳۰     |
| ۷۹/۸                     | ۷۷/۸ | ۸۱/۳ | ۹۲/۴ | ۷۹/۵ | ۵۹/۸ | ۴۰     |
| ۸۰/۶                     | ۸۲/۰ | ۸۳/۷ | ۹۲/۴ | ۷۹/۵ | ۶۱/۹ | ۵۰     |
| ۸۸/۴                     | ۸۲/۴ | ۸۴/۳ | ۹۴/۰ | ۷۹/۶ | ۷۸/۴ | ۷۰     |
| ۸۸/۶                     | ۸۲/۴ | ۸۴/۱ | ۹۶/۳ | ۷۹/۹ | ۷۸/۶ | ۹۰     |

جدول ۲-۴: تغییرات ظرفیت جذب متیل اورانژ بر حسب زمان. شرایط : ۱۰۰ میلی محلول مخلوط دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ با غلظت ۲۵/۰ میلی گرم بر لیتر نسبت به هر رنگ ،  $pH=5/40$ ، مقدار جاذب ۰/۰۲۰ گرم، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد. الف: مخروط کاج خالص ب: کامپوزیت با نسبت ۰/۵ (MOF) به ۱ (مخروط کاج). پ: کامپوزیت با نسبت ۱ (MOF) به ۱ (مخروط کاج) ت: کامپوزیت با نسبت ۳ (MOF) به ۱ (مخروط کاج). ث: کامپوزیت با نسبت ۵ (MOF) به ۱ (مخروط کاج). ج: ۱۰۰ MIL خالص

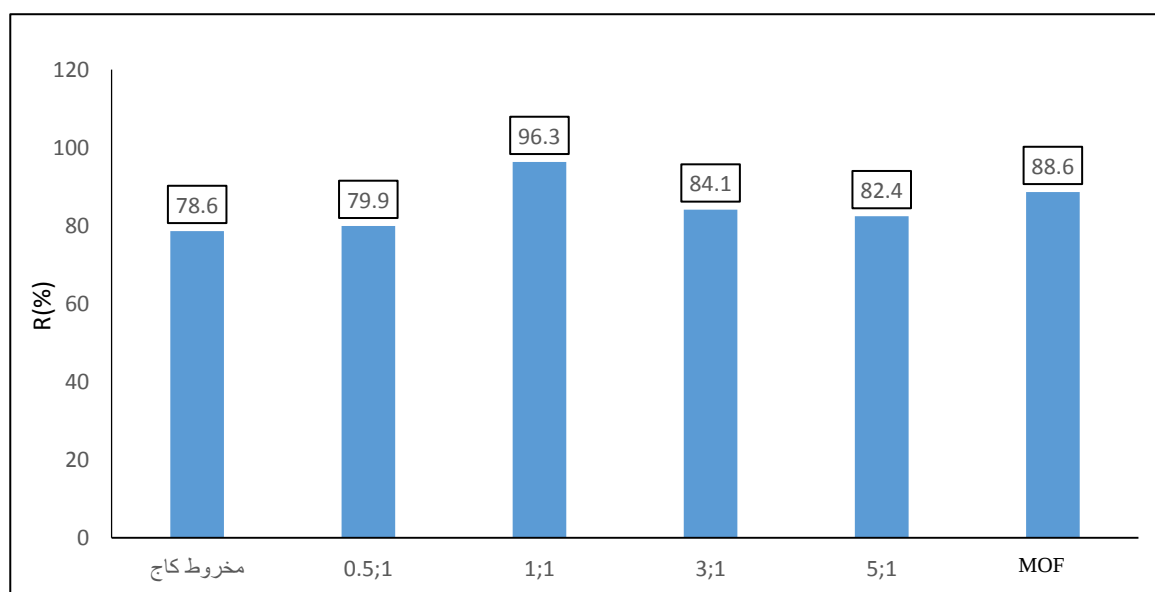
| تغییرات ظرفیت جذب متیل اورانژ (mg/g) |       |      |      |      |       |        |
|--------------------------------------|-------|------|------|------|-------|--------|
| ج                                    | ث     | ت    | پ    | ب    | الف   | t(min) |
| ۳۲/۰                                 | ۵۶/۰  | ۵۵/۱ | ۴۲/۵ | ۳۲/۵ | ۳۲/۰  | ۲      |
| ۳۳/۵                                 | ۵۷/۴  | ۵۳/۷ | ۴۳/۹ | ۳۶/۰ | ۳۲/۵۰ | ۵      |
| ۵۰/۵                                 | ۵۸/۵  | ۵۴/۵ | ۴۶/۷ | ۳۶/۷ | ۳۲/۷۵ | ۱۰     |
| ۵۲/۵                                 | ۶۰/۲  | ۵۴/۵ | ۵۱/۵ | ۳۹/۶ | ۳۵/۵۰ | ۱۵     |
| ۵۷/۷                                 | ۶۲/۷۵ | ۵۷/۵ | ۶۹/۹ | ۴۲/۵ | ۳۷/۰۰ | ۲۰     |
| ۵۹/۲                                 | ۷۱/۵  | ۷۰/۳ | ۷۱/۹ | ۵۱/۰ | ۳۷/۵۰ | ۳۰     |
| ۶۳/۹                                 | ۷۷/۷  | ۷۳/۹ | ۸۲/۱ | ۵۱/۵ | ۳۷/۸۰ | ۴۰     |
| ۶۴/۵                                 | ۸۲/۲  | ۷۶/۶ | ۸۲/۸ | ۵۱/۸ | ۳۸/۷۵ | ۵۰     |
| ۷۰/۴                                 | ۸۲/۷  | ۷۷/۷ | ۹۰/۷ | ۵۲/۰ | ۴۸/۰۵ | ۷۰     |
| ۷۰/۹                                 | ۸۲/۹  | ۷۸/۳ | ۹۴/۷ | ۵۲/۳ | ۴۹/۰  | ۹۰     |

جدول ۲-۵: تغییرات ظرفیت جذب متیلن بلو بر حسب زمان. شرایط: ۱۰۰ میلی محلول مخلوط دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ با غلظت ۲۵/۰ میلی گرم بر لیتر نسبت به هر رنگ، pH=۵/۴۰، مقدار جاذب ۰/۰۲۰ گرم، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد. الف: مخروط کاج خالص ب: کامپوزیت با نسبت ۰/۵ (MOF) به ۱ (مخروط کاج). پ: کامپوزیت با نسبت ۱ (MOF) به ۱ (مخروط کاج) ت: کامپوزیت با نسبت ۳ (MOF) به ۱ (مخروط کاج). ث: کامپوزیت با نسبت ۵ (MOF) به ۱ (مخروط کاج). ج: MIL ۱۰۰ خالص

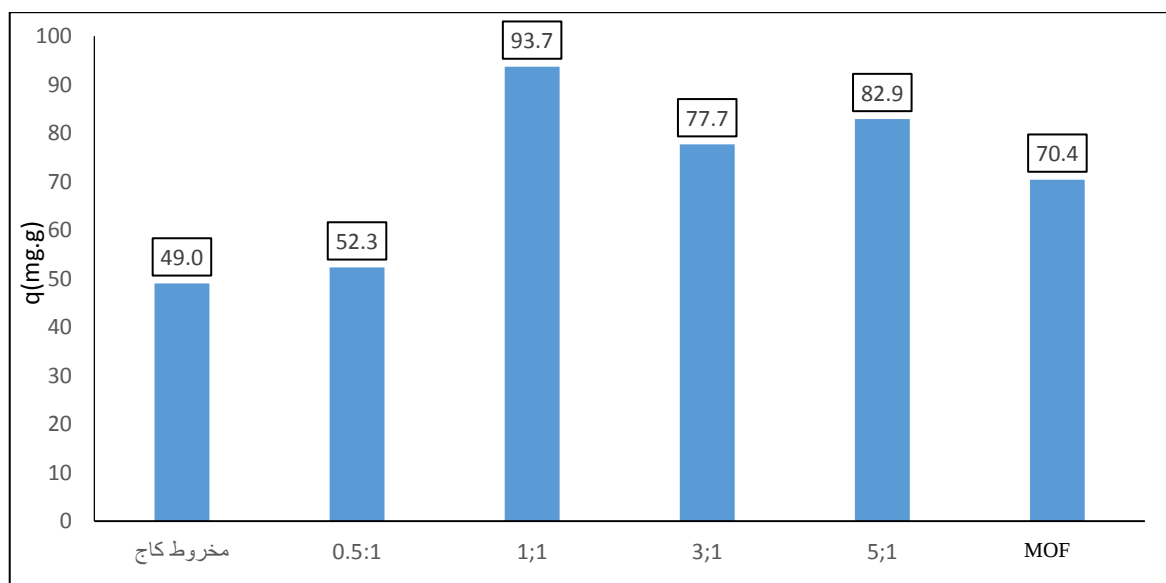
| تغییرات ظرفیت جذب متیلن بلو (mg/g) |       |       |       |      |       |        |
|------------------------------------|-------|-------|-------|------|-------|--------|
| ج                                  | ث     | ت     | پ     | ب    | الف   | t(min) |
| ۴۶/۷                               | ۶۹/۷  | ۷۰/۲  | ۶۹/۶  | ۵۵/۱ | ۴۸/۱  | ۲      |
| ۵۰/۳                               | ۷۰/۹  | ۶۹/۷  | ۷۲/۶  | ۶۳/۷ | ۵۸/۱  | ۵      |
| ۸۳/۲                               | ۷۴/۹  | ۷۴/۹  | ۸۶/۱  | ۶۴/۳ | ۵۹/۲  | ۱۰     |
| ۸۴/۷                               | ۷۸/۲  | ۷۸/۰  | ۹۴/۵  | ۷۳/۵ | ۶۳/۷  | ۱۵     |
| ۹۲/۷                               | ۸۱/۷  | ۸۲/۰  | ۱۰۸/۱ | ۷۸/۰ | ۷۳/۷  | ۲۰     |
| ۹۶/۰                               | ۹۶/۷  | ۹۹/۲  | ۱۰۸/۹ | ۹۸/۹ | ۷۴/۷  | ۳۰     |
| ۹۹/۸                               | ۹۷/۲  | ۱۰۱/۶ | ۱۱۵/۴ | ۹۹/۳ | ۷۴/۷  | ۴۰     |
| ۱۰۰/۸                              | ۱۰۲/۶ | ۱۰۴/۶ | ۱۱۵/۵ | ۹۹/۴ | ۷۷/۴  | ۵۰     |
| ۱۱۰/۵                              | ۱۰۳/۰ | ۱۰۵/۳ | ۱۱۷/۵ | ۹۹/۵ | ۹۸/۰  | ۷۰     |
| ۱۱۰/۸                              | ۱۰۳/۱ | ۱۰۵/۱ | ۱۲۰/۴ | ۹۹/۹ | ۹۸/۲۴ | ۹۰     |



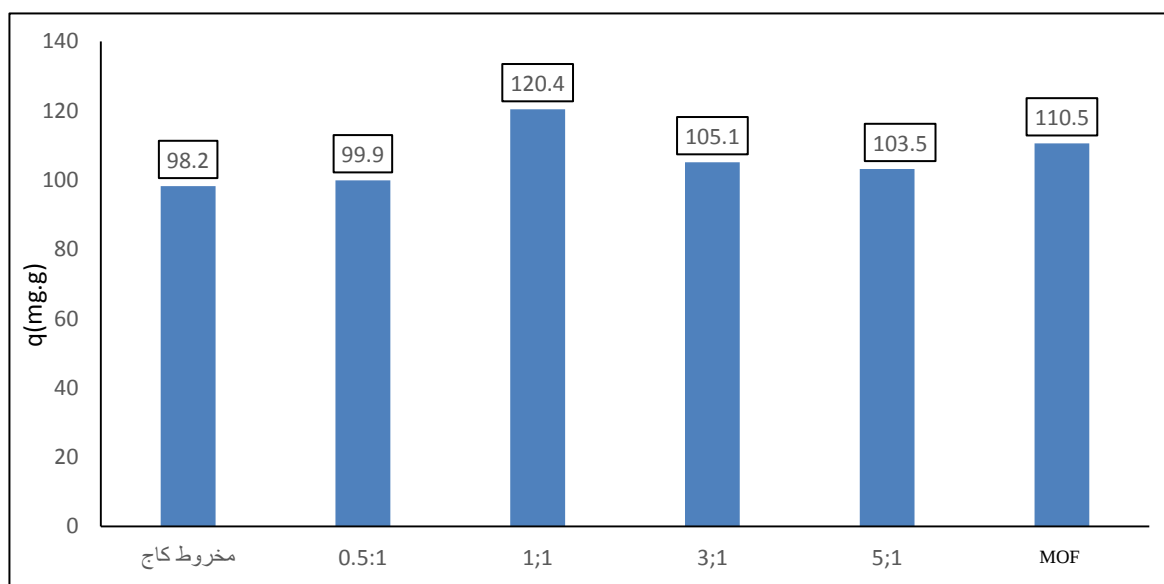
شکل ۲-۲: نمودار میله ای راندمان حذف متیل اورانژ با نسبت های مختلف کامپوزیت در زمان ۹۰ دقیقه



شکل ۳-۲: نمودار میله ای راندمان حذف متیلن بلو با نسبت های مختلف کامپوزیت در زمان ۹۰ دقیقه



شکل ۲-۴: نمودار میله ای ظرفیت جذب متیل اورانژ با نسبت های مختلف کامپوزیت در زمان ۹۰ دقیقه



شکل ۲-۵: نمودار میله ای ظرفیت جذب متیلن بلو با نسبت های مختلف کامپوزیت در زمان ۹۰ دقیقه

## ۵-۲ مشخصه یابی جاذب

### ۱-۵-۲ آنالیز FT-IR

طیف های FT-IR برای نمونه های مختلف: الف: مخروط کاج خام، ب: مخروط کاج اصلاح شده با سود، پ: لیگاند تری مزیک، ت: MIL۱۰۰(Fe)، ث: کامپوزیت مخروط کاج و MIL۱۰۰ با نسبت وزنی ۱ به ۱، در گستره ی عدد موجی  $400\text{ cm}^{-1}$  تا  $4000\text{ cm}^{-1}$  (شکل ۲-۶) ثبت شده است. در بخش پیوست ۱ (شکل پیوست ۱-۱، ۱-۲، ۳-۱ و ۴-۱) طیف های مربوط به هر ترکیب به صورت جداگانه آورده شده و عدد موجی مربوط به هر پیک مشخص شده است.

وجود پیک های پهن در محدوده  $3200$  تا  $3650\text{ cm}^{-1}$  در طیف های مخروط کاج خام، مخروط کاج اصلاح شده با سود و کامپوزیت (الف، ب و پ) نشان دهنده ی گروه های هیدروکسیل (OH) موجود در ترکیبات سلولزی می باشد که شدت این پیک در طیف مربوط به مخروط کاج اصلاح شده با سود (با توجه به حل شدن مواد زائد در سود و افزایش غلظت گروه های OH آزاد) افزایش یافته است [۴۸]. پیک های با شدت کم تر در ناحیه ی اثر انگشتی از  $1000$  تا  $1200\text{ cm}^{-1}$  در طیف های مربوط به مخروط کاج (الف و ب) و کامپوزیت (ث) دیده می شود که نشان دهنده ی ساختار سلولزی و حفظ این ساختار در حالت کامپوزیت می باشد. در طیف (الف و ب) مربوط به مخروط کاج خام و مخروط کاج اصلاح شده با سدیم هیدروکسید پیک جذبی در ناحیه ی  $1525\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات حلقوی گروه عاملی فنیل موجود در لیگنین می باشد که بعد از تهیه ی کامپوزیت با توجه به شدت پیک های مربوط به MIL۱۰۰ در این ناحیه دیده نمی شود [۴۹]. در طیف های مربوط به مخروط کاج (الف و ب) پیک جذبی در ناحیه  $1030\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی گروه (C-O) می باشد که قسمت اعظم مخروط کاج را تشکیل می دهد (افزایش شدت این پیک در طیف مربوط به مخروط کاج اصلاح شده با سود نسبت به مخروط کاج خام دیده می

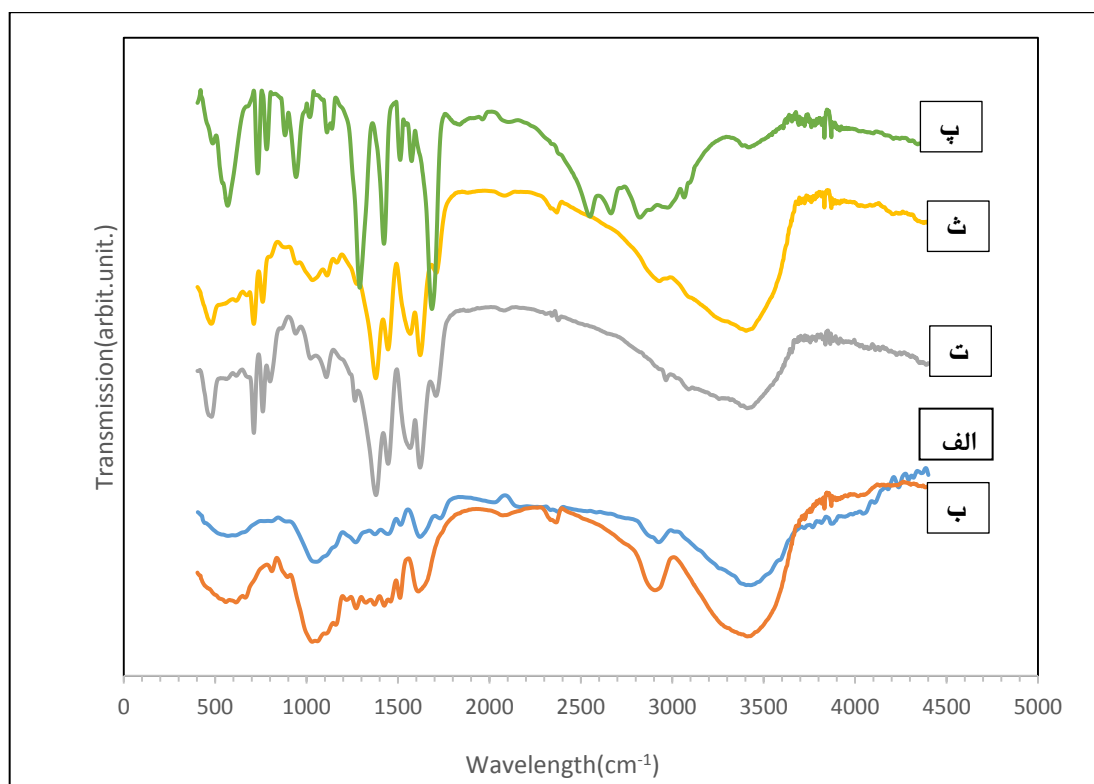
شود) [۵۰]. پیک های ناحیه ۱۰۰۰ تا  $1300\text{ cm}^{-1}$  (طیف الف و ب) مربوط به ارتعاشات کششی (O-C) در کربوکسیلیک اسید ها و الکل ها می باشد که شدت این پیک ها در طیف مربوط به مخروط کاج اصلاح شده با سود افزایش یافته است. در ناحیه  $1600\text{ cm}^{-1}$  (طیف الف و ب) پیک مربوط به گروه های کربونیل به علت وجود گروه های کربوکسیل غیر یونی دیده می شود. در ناحیه  $\text{cm}^{-1}$  ۲۹۲۵ پیک های مربوط به ارتعاش کششی گروه  $\text{CH}_2$  و  $\text{CH}_3$  دیده می شود [۴۸]. به طور کلی می توان گفت شدت پیک ها در طیف مربوط به مخروط کاج اصلاح شده با سود نسبت به مخروط کاج خام به دلیل از بین رفتن مواد زائد و فعال شدن سطح افزایش یافته است.

در طیف (پ) مربوط به طیف تری مزیک اسید پیک های جذبی در ناحیه ۲۵۰۰ تا  $3066\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی C-H حلقه آروماتیک می باشد که در طیف مربوط به MIL۱۰۰ هم قابل مشاهده است. پیک جذبی در ناحیه  $1685\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل اسیدی (C=O) می باشد، که شدت این پیک در طیف مربوط به MIL۱۰۰(Fe) در ناحیه  $1697\text{ cm}^{-1}$  خیلی کم تر می باشد. پیک جذبی در ناحیه  $1290\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی C-O می باشد. دو قله ی دیگر در  $720\text{ cm}^{-1}$  و  $769\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش خمشی C-H بنزن است که شدت آن در MIL۱۰۰ نسبت به طیف خالص لیگاند تری مزیک اسید با توجه به پوشش سطح توسط گونه های آهن کاهش یافته است [۵۱].

در طیف (ت) مربوط به MIL۱۰۰(Fe) قله ی پهن که در  $3419\text{ cm}^{-1}$  دیده می شود مربوط به ارتعاش کششی گروه OH می باشد که نشان دهنده ی آب جذب شده روی MIL۱۰۰ می باشد. پیک جذبی در ناحیه  $1620\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش C=C در حلقه بنزن موجود در ساختار MIL۱۰۰ می باشد. پیک جذبی در ناحیه  $1446\text{ cm}^{-1}$  و پیک جذبی در  $1379\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به باندهای کششی متقارن و نامتقارن گروه های O-C-O می باشد. پیک جذبی در ناحیه  $1527\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی حلقه آروماتیک لیگاند می باشد که در طیف لیگاند خالص

شدت آن بیشتر است. دو قله ی دیگر در  $712\text{ cm}^{-1}$  و  $760\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش خمشی C-H بنزن است. پیک جذبی در ناحیه ی  $476\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش خمشی پیوند Fe-O در MIL100(Fe) می باشد [۵۲،۵۳].

در طیف (ث) مربوط به کامپوزیت مخروط کاج اصلاح شده با سود و MIL100(Fe)، پیک های جذبی مربوط به مخروط کاج اصلاح شده با سود و MIL100 هر دو دیده می شود که نشان دهنده ی تشکیل کامپوزیت می باشد. به طوری که پیک های جذبی در  $712\text{ cm}^{-1}$  و  $760\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات خمشی C-H بنزن است. پیک جذبی در  $1446\text{ cm}^{-1}$  و  $1379\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به باندهای کششی متقارن و نامتقارن گروه های O-C-O که نشان دهنده تشکیل ساختار MIL100 است. پیک های مربوط به مخروط کاج اصلاح شده با سدیم هیدروکسید مانند پیک های جذبی در ناحیه ی  $2931\text{ cm}^{-1}$  که مربوط به ارتعاشات کششی گروه  $\text{CH}_2$  و  $\text{CH}_3$  است و پیک های موجود در ناحیه ۱۰۰۰ تا  $1300\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی (C-O) در کربوکسیلیک اسید ها و الکل می باشد، در طیف کامپوزیت نیز دیده می شود. پیک جذبی در ناحیه  $3000\text{ cm}^{-1}$  مربوط به C-H آروماتیک می باشد. پیک جذبی مربوط به ارتعاش پیوند Fe-O در طیف کامپوزیت نسبت به MIL100(Fe) از  $476\text{ cm}^{-1}$  به  $470\text{ cm}^{-1}$  جا به جا شده است که نشان دهنده تغییر در نحوه ی اتصالات و پیوند فلز Fe با اکسیژن در کامپوزیت می باشد [۵۵].



شکل ۶-۲: طیف FT-IR. الف: مخروط کاج خام، ب: مخروط کاج اصلاح شده با سود، پ: لیگاند تری مزیک اسید، ت: MIL ۱۰۰ (Fe)، ث: کامپوزیت مخروط کاج اصلاح شده با سود و MIL ۱۰۰ (Fe) با نسبت ۱ به ۱ (وزنی).

## ۲-۵-۲ آنالیز XRD

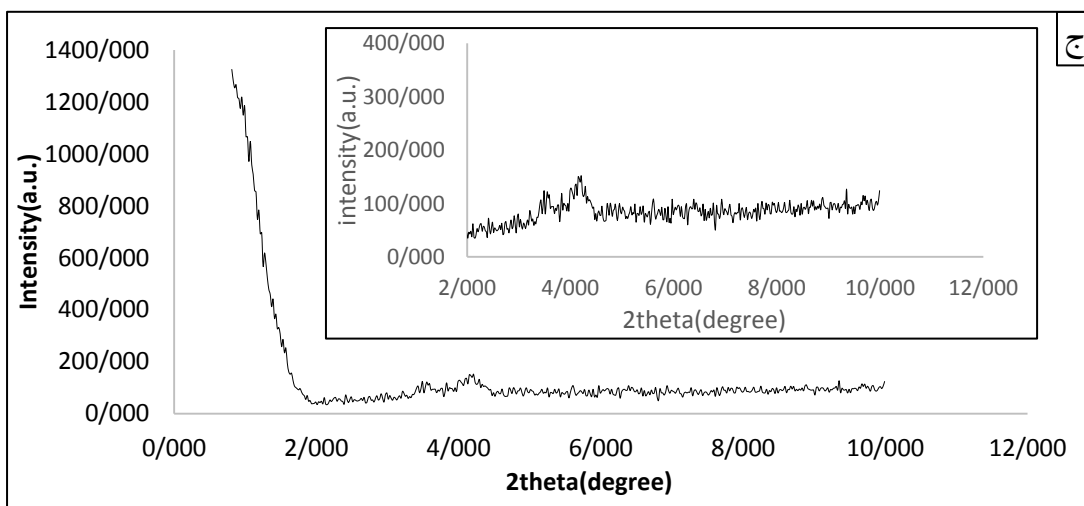
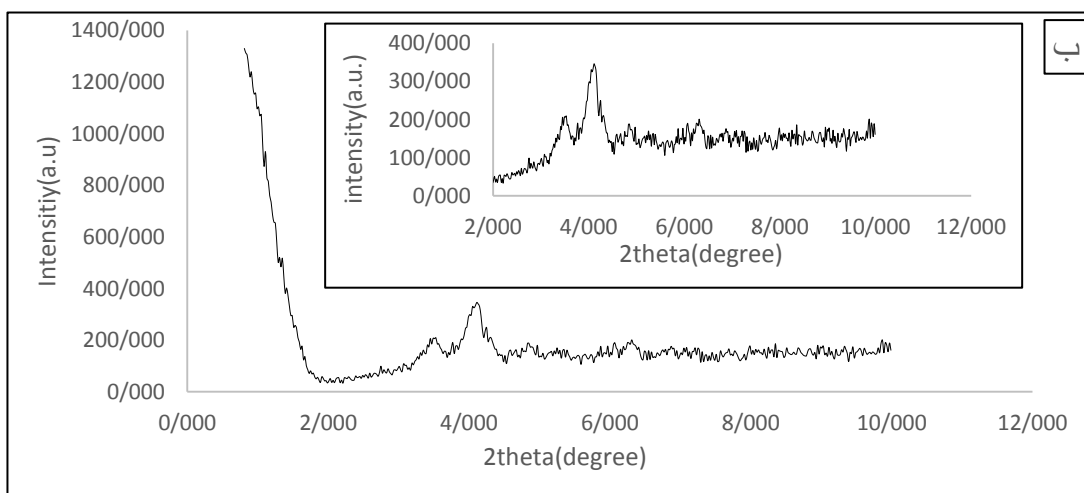
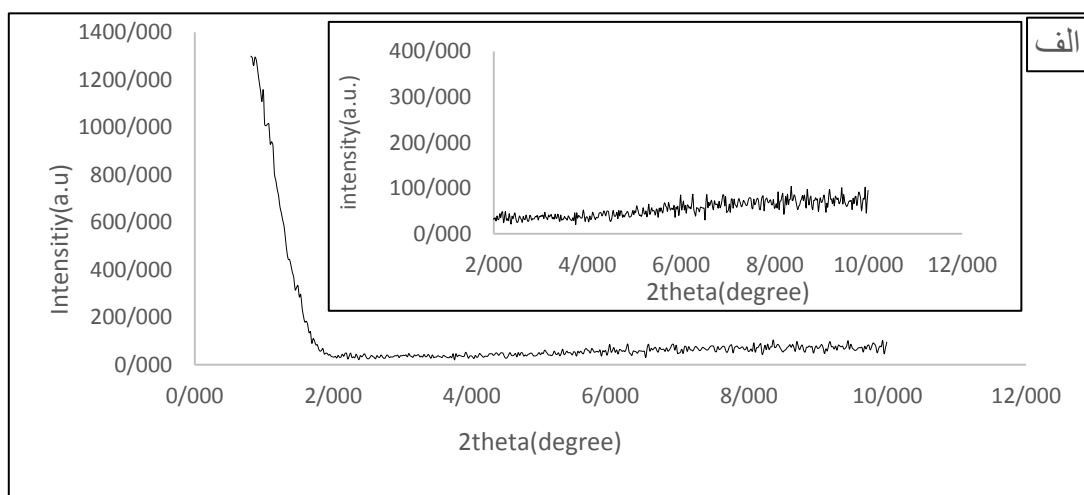
آنالیز XRD<sup>۱</sup> تعیین کننده ساختار کریستالی جاذب است. الگوی XRD برای مخروط کاج، MIL ۱۰۰ و کامپوزیت مخروط کاج و MIL ۱۰۰ به ترتیب در قسمت های الف، ب، ج شکل (۷-۲) با زاویه کم (XRD در زاویه ی کم مربوط به ترکیب خاصی نمی باشد و برای تشخیص ساختار مزوپور است. به واسطه حفرات مزوپور موجود در ترکیبات در زوایای کم الگوی XRD پیک هایی دیده می شود) و شکل (۸-۲) با زاویه زیاد (در الگوی XRD ترکیباتی که دارای ساختار بلورین هستند در زوایای زیاد پیک هایی دیده می شود) آورده شده است. در الگوی XRD ترکیبات آمورف پیک های پهن در زوایای زیاد دیده می شود. در شکل ۷-۲ (قسمت الف) مربوط به پودر کاج اصلاح

<sup>۱</sup> X Ray Diffraction

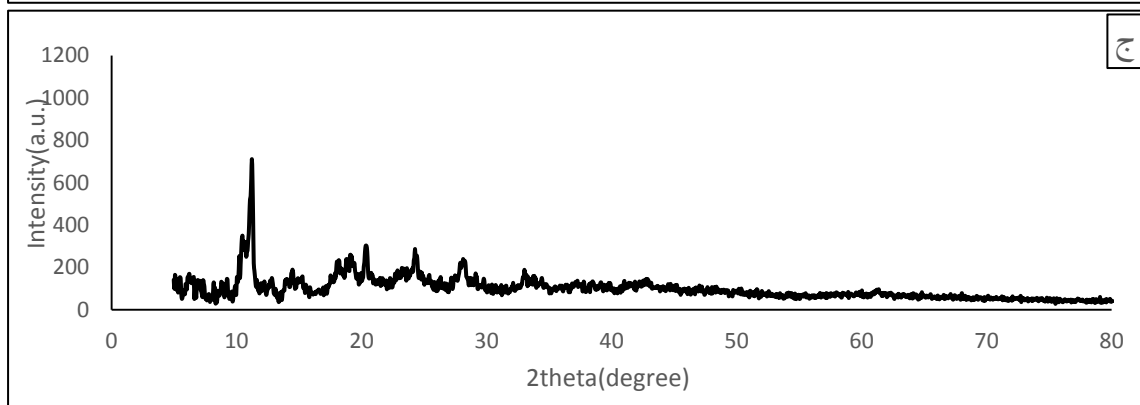
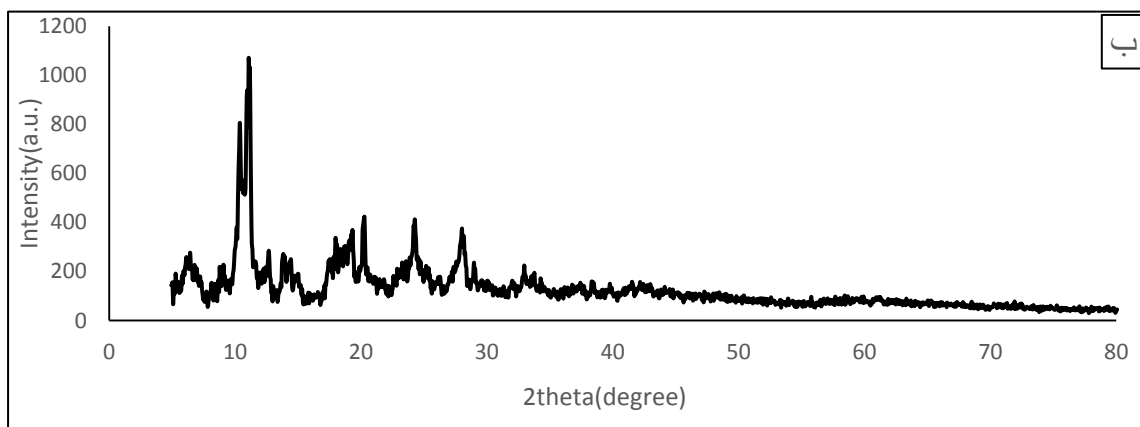
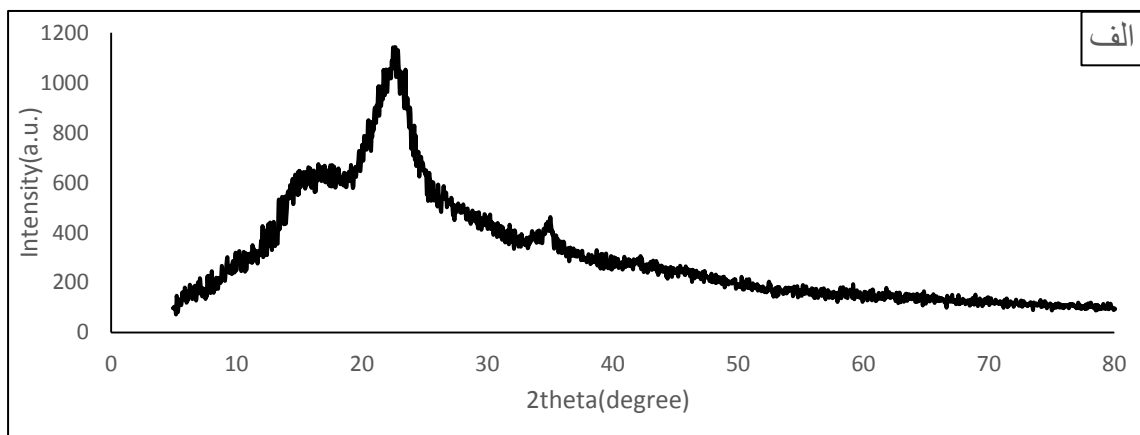
شده با سدیم هیدروکسید که یک ترکیب آمورف است، پیک های های پهن در ناحیه  $2\theta$  با مقادیرهای  $15/3$ ،  $21/3$  و  $34$  درجه مشاهده می شوند. این قله ها در واقع نشان دهنده وجود سلولز کریستالی در ساختار مخروط کاج به صورت سازمان یافته است. با توجه به الگوی XRD می توان دریافت که مخروط کاج اصلاح شده با سدیم هیدروکسید ساختار کریستالی خود را حفظ کرده است [۵۴].

الگوی پراش XRD مربوط به  $MIL100(Fe)$  دارای قله هایی با وضوح و پراش زیاد هستند (ترکیبات بلورین دارای پیک های تیز در الگوی XRD هستند) که نشان دهنده ساختار کریستالی  $MIL100$  می باشد. قله های تیزی در ناحیه  $2\theta$  با مقادیرهای  $4$  (به واسطه حفرات مزوپور موجود در  $MIL100(Fe)$ )،  $10/41$  و  $13$  درجه (قله های موجود در این ناحیه کوچک تر هستند) دیده می شوند [۵۵].

در الگوی کامپوزیت مورد نظر قله های های تیز مربوط به الگوی XRD  $MIL100(Fe)$  در ناحیه  $2\theta$  با مقادیرهای  $4$ ،  $10/41$  و  $13$  درجه دیده می شود که نشان دهنده حفظ ساختار کریستالی  $MIL100$  در ساختار کامپوزیت مورد نظر است. پیک های پهن مربوط به مخروط کاج به دلیل اینکه پیک های مربوط به  $MIL100(Fe)$  تیز هستند و همچنین ممکن است ساختار سلولزی مخروط کاج اصلاح شده با سود در هنگام تشکیل کامپوزیت تخریب شده باشد، در الگوی XRD مربوط به کامپوزیت دیده نمی شود.



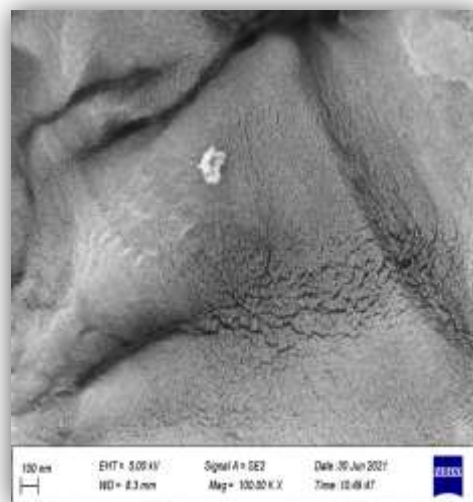
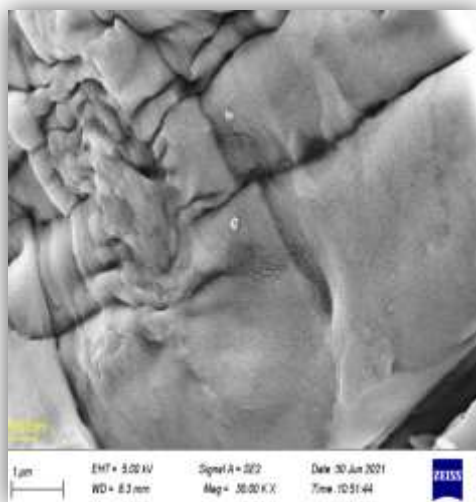
شکل ۷-۲: الگوهای XRD الف: مخروط کاج اصلاح شده با سدیم هیدروکسید، ب: MIL ۱۰۰، ج: کامپوزیت مخروط کاج اصلاح شده با سود و MIL ۱۰۰ ( با زاویه ی کم)



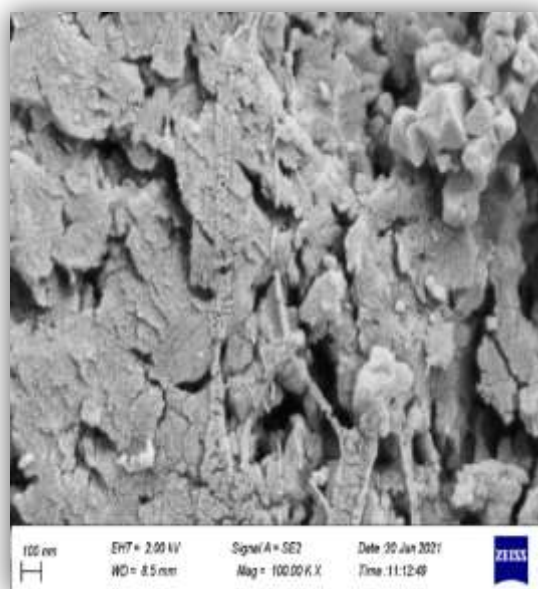
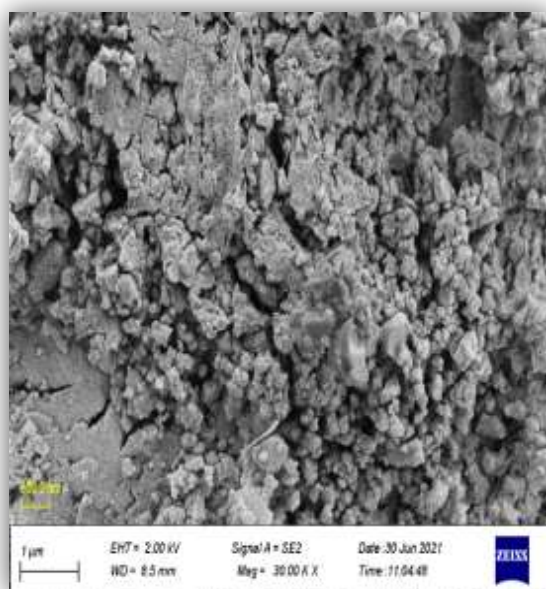
شکل ۲-۸: الگوهای XRD الف: مخروط کاج اصلاح شده با سدیم هیدروکسید، ب: MIL ۱۰۰، ج: کامپوزیت مخروط کاج اصلاح شده با سود و MIL ۱۰۰ (با زاویه بالا)

## ۳-۵-۲ آنالیز FESEM

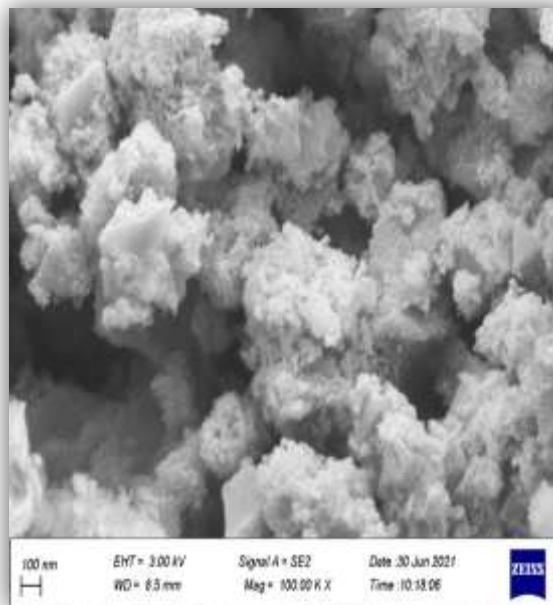
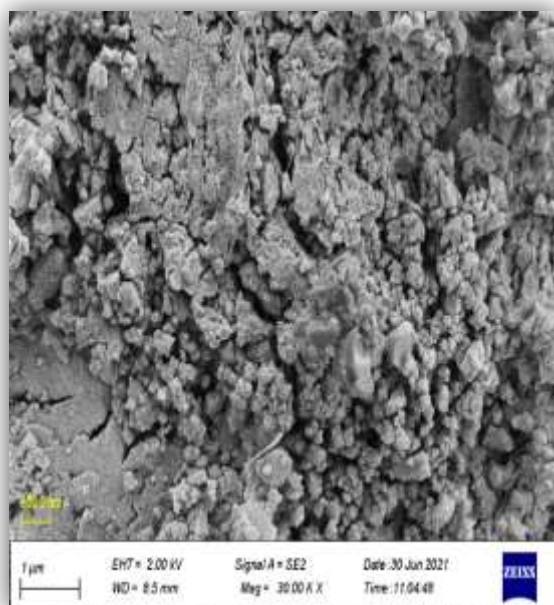
برای بررسی تغییرات در مورفولوژی سطح، تصاویر میکروسکوپ الکترونی مخروط کاج اصلاح شده با سدیم هیدروکسید، MIL ۱۰۰ و کامپوزیت مخروط کاج اصلاح شده با سدیم هیدروکسید و MIL ۱۰۰ ثبت شدند که در شکل های (۹-۲)، (۱۰-۲) و (۱۱-۲) نشان داده شده است. در شکل (۹-۲) که مربوط به مخروط کاج اصلاح شده با سدیم هیدروکسید است هموار بودن سطح مشاهده می شود [۴۸]. در شکل (۱۰-۲) که مربوط به MIL ۱۰۰(Fe) است سطح به صورت ساختارهای کوچک شش ضلعی مشاهده می شود و دارای تعداد زیادی حفرات است که منجر به افزایش مساحت سطح شده است [۵۱]. در شکل (۱۱-۲) که مربوط به کامپوزیت مورد نظر است همانطور که مشخص است همگن بودن نمونه بیشتر شده است و نسبت به شکل ۹-۲ (مخروط کاج اصلاح شده با سدیم هیدروکسید)، خلل و فرج سطح زیاد شده است.



شکل ۹-۲: تصویر FESEM برای مخروط کاج اصلاح شده با سدیم هیدروکسید MIL ۱۰۰(Fe)



شکل ۲-۱۰: تصویر FESEM برای MIL-100(Fe)



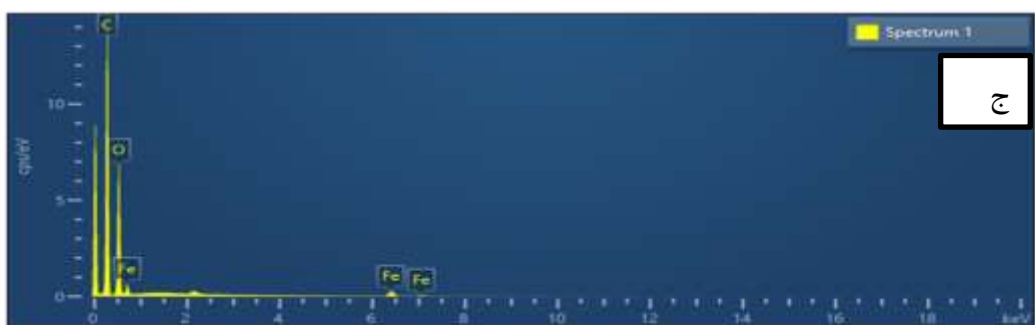
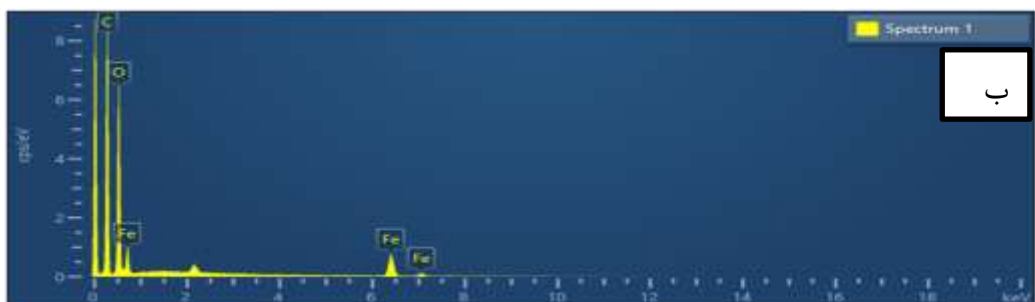
شکل ۲-۱۱: تصویر FESEM برای کامپوزیت مخروط کاج و MIL-100(Fe)

## ۲-۵-۴ آنالیز EDX

هم زمان با تصویر برداری از سطح نمونه ها طیف پراکندگی انرژی اشعه X ( $EDX^1$ ) به منظور تعیین درصد عناصر و میزان توزیع همگن ذرات در نقاط مختلف نمونه ها نیز گرفته شده است. طیف آنالیز EDX مربوط به مخروط کاج، MIL۱۰۰ و کامپوزیت در شکل (۲-۱۲) به ترتیب در قسمت الف، ب و ج آورده شده است. همچنین نتایج حاصل از آنالیز EDX در جدول (۲-۶) آورده شده است. داده ها و تصاویر حاکی از وجود عناصر تشکیل دهنده ی هر کدام از نمونه های مخروط کاج، MIL۱۰۰ و کامپوزیت مخروط کاج-MIL۱۰۰ (شامل کربن، اکسیژن، آهن و غیره) می باشد. در مخروط کاج عناصر C و O ظاهر شده است. در MIL۱۰۰(Fe)، عناصر سازنده ی آن که شامل C، O و Fe است، مشاهده می گردد و در کامپوزیت ظاهر شدن عنصر آهن دلیلی بر وجود MIL۱۰۰(Fe) در کامپوزیت است. با توجه به اینکه آنالیز EDX، قادر به نشان دادن عنصر هیدروژن نمی باشد علاوه بر عناصر مربوط به هر نمونه عنصر هیدروژن هم وجود دارد.

---

<sup>1</sup> Energy Dispersive X ray



شکل ۲-۱۲: طیف های مربوط به آنالیز EDX الف: مخروط کاج اصلاح شده با سدیم هیدروکسید، ب: MIL۱۰۰، ج: کامپوزیت مخروط کاج و MIL۱۰۰

جدول ۲-۶: نتایج حاصل از آنالیز EDX که به صورت درصد وزنی و اتمی گزارش شده است. الف: مخروط کاج اصلاح شده با سدیم هیدروکسید، ب: MIL۱۰۰، ج: کامپوزیت مخروط کاج و MIL۱۰۰

| عنصر | الف       |           | ب         |           | ج         |           |
|------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|      | Weight(%) | Atomic(%) | Weight(%) | Atomic(%) | Weight(%) | Atomic(%) |
| C    | ۶۲/۰۱     | ۶۸/۴۹     | ۳۸/۹۳     | ۵۰/۶۳     | ۴۷/۰۳     | ۵۷/۵۵     |
| O    | ۳۷/۹۹     | ۳۱/۵۱     | ۴۶/۳۴     | ۴۵/۲۵     | ۴۳/۵۱     | ۳۹/۹۶     |
| Fe   | —         | —         | ۱۴/۷۳     | ۴/۱۲      | ۹/۴۶      | ۲/۴۹      |
| کل   | ۱۰۰/۰۰    | ۱۰۰/۰۰    | ۱۰۰/۰۰    | ۱۰۰/۰۰    | ۱۰۰/۰۰    | ۱۰۰/۰۰    |

## ۵-۵-۲ آزمایش تعیین نقطه ایزوالکتریک

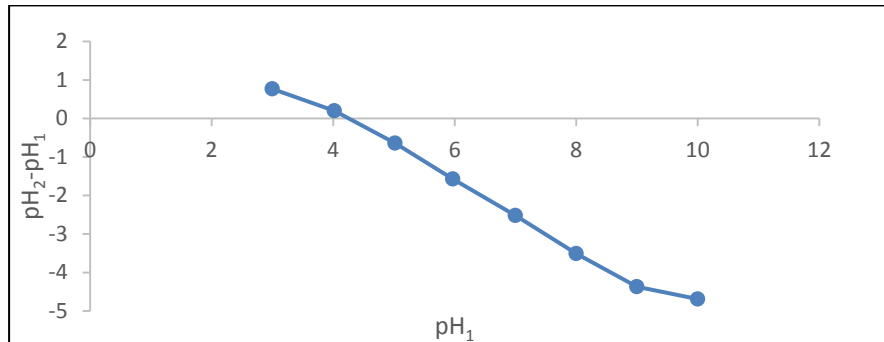
pH نقطه بار صفر ( $pH_{ZPC}$ )، pH ای است در آن بار سطح جاذب خنثی می باشد. با توجه به این که یون های  $H^+$  و  $OH^-$  به شدت جذب سطح جاذب می شوند می توانند بار سطحی جاذب را تغییر دهند. نقطه ایزوالکتریک ( $pH_{ZPC}$ ) نشان دهنده pH ای است که بار جاذب در آن صفر باشد. چنانچه pH محلول از  $pH_{ZPC}$  بزرگ تر باشد بار سطح جاذب منفی و گونه های کاتیونی بهتر جذب می شوند و بالعکس [۵۶]. برای تعیین  $pH_{ZPC}$ ، محلول هایی در محدوده pH ۳/۰ تا ۱۰/۰ به روش زیر تهیه شدند: ۱۰۰ میلی لیتر محلول پتاسیم نیترات ۰/۱۰ مولار به هر ارلن انتقال داده شد. سپس pH محلول های موجود در هر ارلن با افزودن محلول سدیم هیدروکسید ۰/۰۱ یا ۰/۰۰۱ مولار یا محلول هیدروکلریک اسید ۰/۱ یا ۰/۰۱ یا ۰/۰۰۱ مولار با استفاده از pH متر در محدوده ۳ تا ۱۰ تنظیم گردید ( $pH_1$ ). به هریک از محلول های آماده شده مقدار ۲۰/۰ میلی گرم از کامپوزیت مورد نظر افزوده شد و بعد از ۲۴ ساعت هم زدن، pH هریک از این محلول ها اندازه گیری شد ( $pH_2$ ) و  $\Delta pH = pH_2 - pH_1$  محاسبه گردید. نتایج در جدول (۷-۲) آورده شده است.

جدول ۷-۲: نتایج تعیین بار نقطه صفر کامپوزیت

| $pH_1$ | $pH_2$ | $\Delta pH = pH_2 - pH_1$ |
|--------|--------|---------------------------|
| ۳/۰۰   | ۳/۷۷   | ۰/۷۷                      |
| ۴/۰۲   | ۴/۲۲   | ۰/۲۰                      |
| ۵/۰۲   | ۴/۳۸   | -۰/۶۴                     |
| ۵/۹۷   | ۴/۴۰   | -۱/۵۷                     |
| ۷/۰۰   | ۴/۴۸   | -۲/۵۲                     |
| ۸/۰۰   | ۴/۴۹   | -۳/۵۱                     |
| ۹/۰۰   | ۴/۶۳   | -۴/۳۷                     |
| ۱۰/۰۰  | ۳۱/۵   | -۴/۶۹                     |

برای به دست آوردن  $pH_{ZPC}$  ابتدا نمودار تغییرات pH ( $\Delta pH$ ) براساس pH اولیه ( $pH_1$ ) رسم شد (شکل ۲-۱۳). pH ای که در آن تغییرات pH ( $\Delta pH$ ) بر حسب  $pH_1$  برابر صفر باشد نقطه

بار صفر یا نقطه ایزوالکتریک می باشد که برای این کامپوزیت  $pH_{ZPC} = 4/08$  است.



شکل ۲-۱۳: نمودار تغییرات pH محلول در حضور جاذب: ۲۰ میلی گرم کامپوزیت، ۱۰۰ میلی لیتر محلول پتاسیم نترات با غلظت ۰/۱ مولار.

بنابراین در حالتی که pH محلول کم تر از ۴/۰۸ باشد بار سطح جاذب مثبت بوده و اگر بیشتر از ۴/۰۸ باشد بار سطح جاذب منفی خواهد بود. با توجه به اینکه  $pH_{ZPC}$  برابر ۴/۰۸ و pH محلول آزمایش حذف برابر با ۵/۴۰ (بزرگتر از  $pH_{ZPC}$ ) بار سطح جاذب منفی است و رنگ های کاتیونی مانند متیلن بلو را بهتر جذب می کند. نیروهای الکترو استاتیک سهم قابل توجهی در انجام فرایند جذب سطحی بر روی جاذب مورد نظر دارند.

## ۲-۶ بررسی پارامترهای مؤثر بر جذب سطحی رنگ

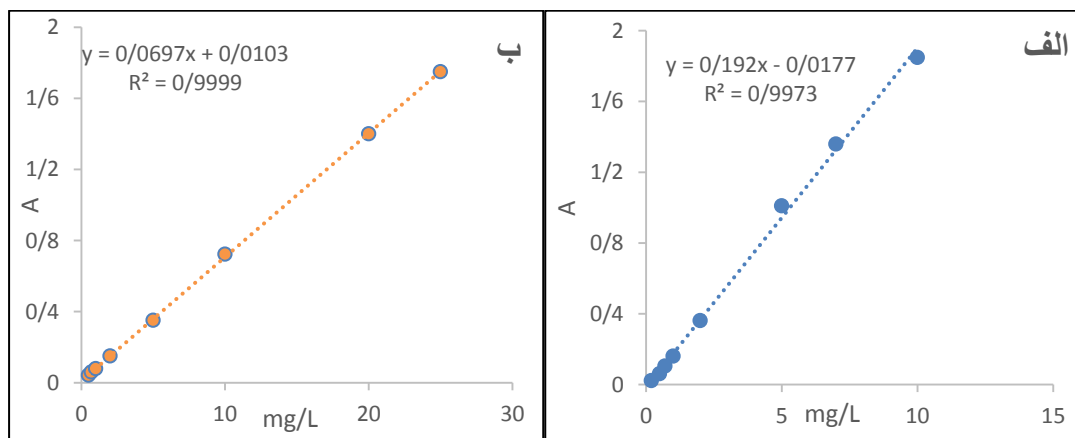
برای به دست آوردن بهترین شرایط حذف دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ با استفاده از جاذب، پارامترهای مؤثر بر جذب سطحی این دو رنگ در حضور جاذب مورد بررسی قرار گرفت. برای بهینه کردن متغیرهای مؤثر بر فرایند حذف این دو رنگ از روش بهینه سازی یک متغیر در یک زمان استفاده شد. پارامترهای pH، مقدار جاذب، مدت زمان تماس، غلظت اولیه دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ، دمای محلول جهت بهینه سازی مورد بررسی قرار گرفتند.

## ۱-۶-۲ روش کار در بررسی پارامترها

روش بررسی میزان حذف دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ در بخش (۱-۴-۲) آورده شده است و پارامترهای راندمان حذف (%R) و ظرفیت جذب ( $q_t$ ) به عنوان معیاری برای جذب سطحی معرفی شدند. مقدار ظرفیت جذب از رابطه (۱-۱) و راندمان حذف از رابطه (۲-۱) محاسبه شدند. برای تبدیل جذب به غلظت و محاسبه غلظت هر کدام از رنگ ها از نمودار کالیبراسیون جذب بر حسب غلظت (میلی گرم بر لیتر) مربوط به هر یک از دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ استفاده شد. برای رسم منحنی کالیبراسیون این رنگ ها، محلول هایی با غلظت های مختلف در محدوده ۰/۲ تا ۱۰ میلی گرم بر لیتر از متیلن بلو و محلول هایی با غلظت های در محدوده ۰/۵ تا ۲۵ میلی گرم بر لیتر متیل اورانژ در pH= ۵/۴۰ تهیه شد و جذب آنها در طول موج ماکزیمم جذب مربوط به هر رنگ (طول موج ماکزیمم جذب متیلن بلو و متیل اورانژ به ترتیب ۶۶۴nm و ۴۶۴nm) می باشد اندازه گیری شد و نتایج در جدول (۸-۲) آورده شده است. نمودار منحنی کالیبراسیون هر رنگ در شکل (۱۴-۲) و معادلات مربوط و دامنه خطی هر رنگ در جدول (۹-۲) آورده شده است.

جدول ۸-۲: داده های مربوط به منحنی کالیبراسیون رنگ ها. الف: متیلن بلو، ب: متیل اورانژ

| (الف) متیلن بلو |       | (ب) متیل اورانژ |       |
|-----------------|-------|-----------------|-------|
| C (mg/L)        | A     | C (mg/L)        | A     |
| ۰/۲۰            | ۰/۰۲۲ | ۰/۵۰            | ۰/۰۴۲ |
| ۰/۵۰            | ۰/۰۶۱ | ۰/۷۰            | ۰/۰۶۰ |
| ۰/۷۰            | ۰/۱۰۴ | ۱/۰             | ۰/۰۷۹ |
| ۱/۰             | ۰/۱۶۰ | ۲/۰             | ۰/۱۵۰ |
| ۲/۰             | ۰/۳۶۱ | ۵/۰             | ۰/۳۵۱ |
| ۵/۰             | ۱/۰۱۰ | ۱۰/۰            | ۰/۷۲۳ |
| ۷/۰             | ۱/۳۵۹ | ۲۰/۰            | ۱/۴۰۰ |
| ۱۰/۰            | ۱/۸۴۹ | ۲۵/۰            | ۱/۷۵۰ |



شکل ۲-۱۴: نمودار کالیبراسیون الف: متیلن بلو، ب: متیل اورانژ

جدول ۲-۹: معادلات منحنی کالیبراسیون و دامنه خطی متیلن بلو و متیل اورانژ

| نوع رنگ     | $\lambda_{max}$ | دامنه خطی (mg/L) | معادله منحنی کالیبراسیون | $R^2$ |
|-------------|-----------------|------------------|--------------------------|-------|
| متیلن بلو   | ۶۶۴             | ۰/۲-۱۰           | $Y = 0.192x - 0.0177$    | ۰/۹۹۷ |
| متیل اورانژ | ۴۶۴             | ۰/۵-۲۵           | $Y = 0.0697x + 0.0103$   | ۰/۹۹۹ |

## ۲-۶-۲ تعیین هم زمان غلظت رنگ های متیلن بلو و متیل اورانژ در سیستم دو جزئی

براساس رابطه (۲-۱) برای این که درصد حذف رنگ ها توسط جاذب به درستی تخمین زده شود، باید بتوان غلظت آنالیت مورد نظر را به طور صحیح به دست آورد. در سیستم های تک جزئی با اندازه گیری جذب در طول موج ماکسیمم و منحنی کالیبراسیون مربوط به هر رنگ غلظت مربوط به آن رنگ به دست می آید. اما در سیستم های دو جزئی شامل مخلوط دو رنگ ممکن است هم پوشانی طیفی وجود داشته باشد.

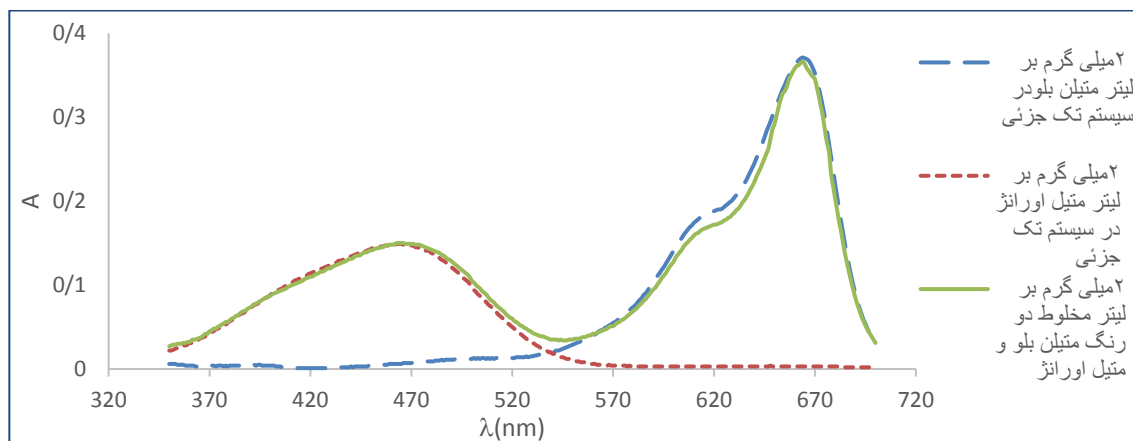
برای بررسی میزان هم پوشانی دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ، محلول های این دو رنگ در غلظت های متفاوت به طور جداگانه ساخته شدند و مقدار جذب برای هر محلول در دو طول موج ۴۶۴ و ۶۶۴ نانومتر اندازه گیری و ثبت شد و نتایج در جدول (۲-۱۰) آورده شده است. همان طور که مشاهده می شود، رنگ متیل اورانژ در طول موج ماکزیمم رنگ متیلن بلو (۶۶۴nm) جذبی ندارد و رنگ متیلن بلو در طول موج ماکزیمم رنگ متیل اورانژ (۴۶۴nm) در غلظت های پایین جذب ناچیزی دارد.

جدول ۲-۱۰: جذب اندازه گیری شده در دو طول موج ۴۶۴ و ۶۶۴nm ، الف: برای متیلن بلو، ب: برای متیل اورانژ

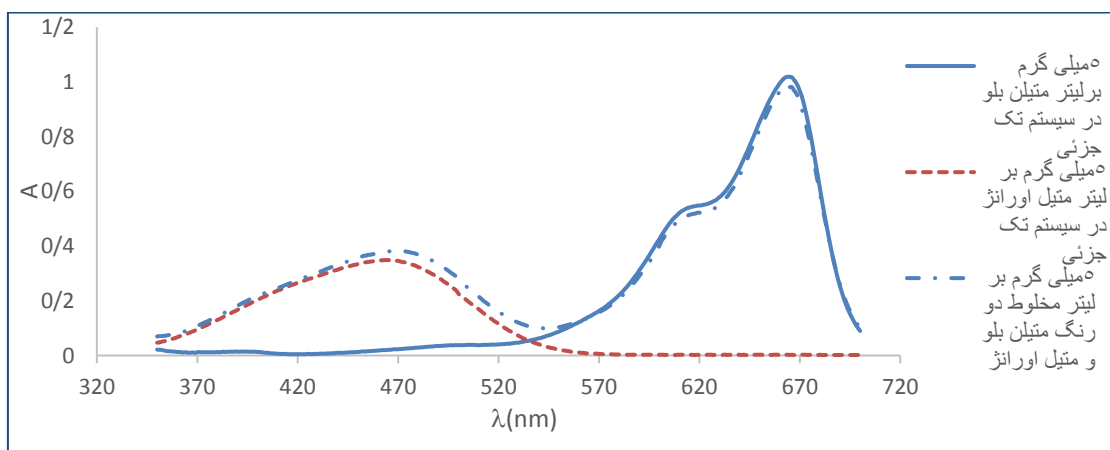
| الف                   |                                |                                | ب                       |                                  |                                  |
|-----------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| غلظت متیلن بلو (mg/L) | جذب متیلن بلو در طول موج ۶۶۴nm | جذب متیلن بلو در طول موج ۴۶۴nm | غلظت متیل اورانژ (mg/L) | جذب متیل اورانژ در طول موج ۴۶۴nm | جذب متیل اورانژ در طول موج ۶۶۴nm |
| ۰/۲۰                  | ۰/۰۲۲                          | ۰/۰۰۲                          | ۰/۲۰                    | ۰/۰۱۹                            | -۰/۰۰۱                           |
| ۰/۵۰                  | ۰/۰۶۱                          | ۰/۰۰۵                          | ۰/۵۰                    | ۰/۰۴۲                            | -۰/۰۰۱                           |
| ۰/۸۰                  | ۰/۱۱۴                          | ۰/۰۰۴                          | ۰/۶۰                    | ۰/۰۵۳                            | -۰/۰۰۲                           |
| ۱/۰                   | ۰/۱۶۰                          | ۰/۰۰۵                          | ۰/۸۰                    | ۰/۰۶۲                            | -۰/۰۰۱                           |
| ۲/۰                   | ۰/۳۶۰                          | ۰/۰۰۸                          | ۱/۰                     | ۰/۰۷۹                            | -۰/۰۰۲                           |
| ۳/۰                   | ۰/۵۰۸                          | ۰/۰۰۱                          | ۲/۰                     | ۰/۱۵۰                            | -۰/۰۰۱                           |
| ۴/۰                   | ۰/۷۸۸                          | ۰/۰۱۶                          | ۵/۰                     | ۰/۳۵۳                            | -۰/۰۰۱                           |
| ۵/۰                   | ۱/۰۱۰                          | ۰/۰۲۱                          | ۶/۰                     | ۰/۴۴۴                            | -۰/۰۰۱                           |
| ۶/۰                   | ۱/۰۸۰                          | ۰/۰۲۳                          | ۸/۰                     | ۰/۵۹۱                            | -۰/۰۰۱                           |
| ۸/۰                   | ۱/۴۸۸                          | ۰/۰۳۴                          | ۱۰/۰                    | ۰/۷۳۱                            | ۰/۰۰۱                            |
| ۱۰/۰                  | ۱/۸۴۹                          | ۰/۰۵۰                          | ۱۲/۰                    | ۰/۹۱۲                            | ۰/۰۰۱                            |
| ۱۵/۰                  | ۲/۳۱۵                          | ۰/۰۷۳                          | ۱۴/۰                    | ۱/۰۵۶                            | ۰/۰۰۶                            |
| ۱۷/۰                  | ۲/۳۹۰                          | ۰/۰۸۲                          | ۱۸/۰                    | ۱/۲۸۲                            | ۰/۰۰۰                            |
| ۲۰/۰                  | ۲/۴۰۳                          | ۰/۰۸۰                          | ۲۶/۰                    | ۱/۹۰۸                            | ۰/۰۰۲                            |
| ۲۵/۰                  | ۲/۴۷۷                          | ۰/۰۸۴                          | ۳۰/۰                    | ۲/۱۹۴                            | ۰/۰۰۳                            |

در مخلوط دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ با توجه به شکل های (۲-۱۵) و (۲-۱۶) هم پوشانی طیفی کمی وجود دارد که در غلظت های پایین این هم پوشانی بسیار کم است. لازم به ذکر است که برای اندازه گیری های غلظت رنگ ها در تمام آزمایشات انجام شده، هردو رنگ تا غلظت ۵/۰ میلی گرم بر لیتر رقیق شدند و سپس جذب آن ها با دستگاه اسپکتروفوتومتر اندازه گیری شد. در

مخلوط دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ با استفاده از  $\lambda_{max}$  رنگ متیلن بلو (۶۶۴nm) به راحتی می توان غلظت آن را در حضور رنگ متیل اورانژ اندازه گیری کرد. اما به علت هم پوشانی طیفی، آنالیز کمی رنگ متیل اورانژ به طور مستقیم در طول موج ماکسیمم آن (۴۶۴nm) امکان پذیر نمی باشد.



شکل ۲-۱۵: نمودار هم پوشانی جذبی دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ در مخلوط دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ در غلظت ۲ میلی گرم بر لیتر از هر دو رنگ



شکل ۲-۱۶: نمودار هم پوشانی جذبی دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ در مخلوط دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ در غلظت ۵ میلی گرم بر لیتر از هر دو رنگ

برای حل این مشکل روش های مختلفی مانند تفاضل نسبی توسعه یافته ((EXRSM، روش کم کردن نسبی هم زمان (SRSM) و روش های دو طول موجی و... وجود دارد [۵۶]. شکل های (۲-۱۵) و (۲-۱۶) نشان می دهد که دو رنگ همپوشانی بسیار کمی دارند و از قانون جمع پذیری جذب

ها هم پیروی می کنند. بنابراین، به راحتی می توان غلظت هر رنگ را با استفاده از کاربرد قانون بیر در مخلوط ها و اندازه گیری جذب در دو طول موج تعیین کرد. با توجه به اینکه جمع پذیری جذب ها صادق است، در دو طول موج ۴۶۴ و ۶۶۴ نانومتر می توان نوشت :

$$A_{\lambda_1} = \varepsilon_{MB(\lambda_1)} bC_{MB} + \varepsilon_{MO(\lambda_1)} bC_{MO} \quad (1-2)$$

$$A_{\lambda_2} = \varepsilon_{MB(\lambda_2)} bC_{MB} + \varepsilon_{MO(\lambda_2)} bC_{MO} \quad (2-2)$$

در این رابطه  $A_{\lambda_1}$  و  $A_{\lambda_2}$  به ترتیب جذب مخلوط در دو طول موج ۴۶۴ و ۶۶۴ نانومتر است.  $\varepsilon_{MB(\lambda_1)}$  و  $\varepsilon_{MB(\lambda_2)}$  به ترتیب ضریب جذب مولی متیلن بلو در طول موج های ۴۶۴ و ۶۶۴ نانومتر و  $\varepsilon_{MO(\lambda_1)}$  و  $\varepsilon_{MO(\lambda_2)}$  به ترتیب ضریب جذب مولی متیل اورانژ در طول موج های ۴۶۴ و ۶۶۴ نانومتر است.  $C_{MO}$  و  $C_{MB}$  به ترتیب غلظت متیل اورانژ و متیلن بلو در مخلوط و  $b$  طول سل است. با توجه به جذب های گزارش شده در جدول (۲-۱۰) ضریب جذب متیل اورانژ در طول موج ۶۶۴ نانومتر برابر صفر است ( $\varepsilon_{MO(\lambda_2)} = 0$ ) بنابراین معادله (۲-۲) به صورت زیر ساده می شود :

$$A_{\lambda_2} = \varepsilon_{MB(\lambda_2)} bC_{MB} \quad (3-2)$$

بنابراین با توجه به اینکه متیل اورانژ در طول موج ماکسیمم جذب متیلن بلو، جذبی ندارد، با اندازه گیری جذب مخلوط در طول موج ۶۶۴ نانومتر و با استفاده از منحنی کالیبراسیون متیلن بلو در طول موج ۶۶۴ نانومتر غلظت متیلن بلو در مخلوط تعیین شد. حال با توجه به غلظت متیلن بلو و منحنی کالیبراسیون آن در طول موج ۴۶۴ نانومتر جذب متیلن بلو در این طول موج در مخلوط محاسبه شد. با کسر کردن جذب متیلن بلو در طول موج ۴۶۴ نانومتر از جذب مخلوط در این طول موج، جذب مربوط به متیل اورانژ در طول موج ۴۶۴ نانومتر به دست آمد که با استفاده از منحنی کالیبراسیون متیل اورانژ در ۴۶۴ نانومتر غلظت متیل اورانژ در مخلوط تعیین شد.

معادله منحنی کالیبراسیون متیل اورانژ در طول موج ۴۶۴ نانومتر به صورت زیر است:

$$A = 0.0767C_{MO} - 0.0007 \longrightarrow (n=6, R=1) \text{ (۴-۲)}$$

معادله منحنی کالیبراسیون متیلن بلو در طول موج های ۶۶۴ و ۴۶۴ نانومتر به ترتیب به صورت زیر است:

$$\lambda = 664: A = 0.189C_{MB} - 0.03 \longrightarrow (n=6, R=0.99) \text{ (۵-۲)}$$

$$\lambda = 464: A = 0.005C_{MB} - 0.002 \longrightarrow (n=6, R=1) \text{ (۶-۲)}$$

با توجه به روش های گفته شده و معادله منحنی های کالیبراسیون مذکور، غلظت متیلن بلو و متیل اورانژ در مخلوط های مختلف تعیین گردید، که نتایج آن ها در جدول های (۲-۱۲)، (۲-۱۳)، (۲-۱۴) و (۲-۱۵) آورده شده است. برای هر کدام از غلظت ها مقادیر میانگین و انحراف استاندارد به دست آمد و با استفاده از این مقادیر مقدار  $t$  محاسبه شد و با مقدار  $t$  در جدول تی تست برای آزمون دو طرفه در سطح اطمینان ۹۵٪ و  $n=6$  ( $t=2/57$ ) مقایسه شد. با توجه به این که مقدار  $t$  محاسبه شده برای تمامی غلظت ها از مقدار  $t$  در جدول تی تست کوچکتر است، تی تست تأیید کننده این است که غلظت های به دست آمده برای دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ در مخلوط دو رنگ با این روش صحیح می باشد.

جدول ۱-۲: بررسی قانون جمع پذیری جذب در مخلوط دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ در غلظت های مختلف

| غلظت متیلن بلو در مخلوط (mg/L) | غلظت متیل اورانژ در مخلوط (mg/L) | جذب مخلوط در طول موج ۶۶۴nm | جذب مخلوط در طول موج ۴۶۴nm | جذب متیلن بلو در طول موج ۴۶۴nm | جذب متیل اورانژ در طول موج ۴۶۴nm |
|--------------------------------|----------------------------------|----------------------------|----------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| ۲                              | ۲                                | ۰/۳۲۸                      | ۰/۱۶۰                      | ۰/۳۳۲                          | ۰/۱۵۴                            |
| ۵                              | ۵                                | ۰/۹۰۲                      | ۰/۴۰۱                      | ۰/۹۰۷                          | ۰/۴۰۷                            |
| ۵                              | ۱                                | ۰/۹۰۶                      | ۰/۰۹۹                      | ۰/۹۰۵                          | ۰/۱۰۰                            |
| ۱                              | ۵                                | ۰/۱۶۹                      | ۰/۳۹۷                      | ۰/۱۶۴                          | ۰/۳۹۴                            |

جدول ۲-۱۲: غلظت های محاسبه شده برای متیلن بلو و متیل اورانژ در مخلوط حاوی متیلن بلو با غلظت ۲ میلی گرم بر لیتر و متیل اورانژ با غلظت ۲ میلی گرم بر لیتر، مقدار  $t$  بحرانی در جدول تی تست در سطح اطمینان ۹۵٪ و  $n=6$ ،  $t=2/57$

| شماره آزمایش | جذب مخلوط در طول موج ۶۶۴nm                      | جذب مخلوط در طول موج ۴۶۴nm | غلظت محاسبه شده متیلن بلو (mg/L) | جذب محاسبه شده متیلن بلو ۴۶۴nm                    | جذب محاسبه شده متیل اورانژ در ۴۶۴nm | غلظت محاسبه شده متیل اورانژ (mg/L) |
|--------------|-------------------------------------------------|----------------------------|----------------------------------|---------------------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| ۱            | ۰/۳۲۸                                           | ۰/۱۵۹                      | ۱/۹۵                             | ۰/۰۰۷                                             | ۰/۱۵۲                               | ۱/۹۸                               |
| ۲            | ۰/۳۴۱                                           | ۰/۱۶۰                      | ۲/۰۱                             | ۰/۰۰۸                                             | ۰/۱۵۲                               | ۱/۹۸                               |
| ۳            | ۰/۳۱۹                                           | ۰/۱۶۳                      | ۱/۹۰                             | ۰/۰۰۷                                             | ۰/۱۵۵                               | ۲/۰۲                               |
| ۴            | ۰/۳۳۴                                           | ۰/۱۶۰                      | ۱/۹۷                             | ۰/۰۰۷                                             | ۰/۱۵۲                               | ۱/۹۷                               |
| ۵            | ۰/۳۳۸                                           | ۰/۱۵۹                      | ۲/۰۰                             | ۰/۰۰۸                                             | ۰/۱۵۱                               | ۱/۹۵                               |
| ۶            | ۰/۳۲۲                                           | ۰/۱۶۲                      | ۱/۹۱                             | ۰/۰۰۷                                             | ۰/۱۵۵                               | ۲/۰۲                               |
|              | میانگین غلظت محاسبه شده برای متیلن بلو          |                            | ۱/۹۶                             | میانگین غلظت محاسبه شده برای متیل اورانژ          |                                     |                                    |
|              | انحراف استاندارد غلظت محاسبه شده برای متیلن بلو |                            | ۰/۰۵                             | انحراف استاندارد غلظت محاسبه شده برای متیل اورانژ |                                     |                                    |
|              | مقدار $t$ محاسبه شده برای غلظت متیلن بلو        |                            | ۲/۱۳                             | مقدار $t$ محاسبه شده برای غلظت متیل اورانژ        |                                     |                                    |

جدول ۲-۱۳: غلظت های محاسبه شده برای متیلن بلو و متیل اورانژ در مخلوط حاوی متیلن بلو با غلظت ۵ میلی گرم بر لیتر و متیل اورانژ با غلظت ۵ میلی گرم بر لیتر. مقدار t بحرانی در جدول تی تست در سطح اطمینان ۹۵٪ و  $n=6$ ,  $t=2/57$

| شماره<br>آزمایش | جذب<br>مخلوط<br>در طول<br>موج<br>۶۶۴nm                | جذب<br>مخلوط<br>در طول<br>موج<br>۴۶۴nm | غلظت محاسبه<br>شده متیلن<br>بلو (mg/L) | جذب<br>محاسبه شده<br>متیلن بلو<br>در ۴۶۴nm              | جذب<br>محاسبه<br>شده متیل<br>اورانژ در<br>۴۶۴nm | غلظت محاسبه شده متیل<br>اورانژ (mg/L) |
|-----------------|-------------------------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|---------------------------------------|
| ۱               | ۰/۸۹۹                                                 | ۰/۴۰۴                                  | ۴/۹۶                                   | ۰/۰۲۳                                                   | ۰/۳۸۱                                           | ۴/۹۶                                  |
| ۲               | ۰/۹۲۴                                                 | ۰/۴۰۸                                  | ۵/۰۹                                   | ۰/۰۲۳                                                   | ۰/۳۸۵                                           | ۵/۰۱                                  |
| ۳               | ۰/۹۱۴                                                 | ۰/۴۰۹                                  | ۵/۰۴                                   | ۰/۰۲۳                                                   | ۰/۳۸۶                                           | ۵/۰۲                                  |
| ۴               | ۰/۹۲۶                                                 | ۰/۴۰۸                                  | ۵/۱۰                                   | ۰/۰۲۳                                                   | ۰/۳۸۵                                           | ۵/۰۱                                  |
| ۵               | ۰/۹۱۱                                                 | ۰/۴۰۴                                  | ۵/۰۲                                   | ۰/۰۲۳                                                   | ۰/۳۸۱                                           | ۴/۹۶                                  |
| ۶               | ۰/۹۴۵                                                 | ۰/۴۰۸                                  | ۵/۲۰                                   | ۰/۰۲۴                                                   | ۰/۳۸۴                                           | ۵/۰۰                                  |
|                 | میانگین غلظت<br>محاسبه شده برای<br>متیلن بلو          | ۵/۰۷                                   |                                        | میانگین غلظت محاسبه<br>شده برای متیل اورانژ             | ۴/۹۹                                            |                                       |
|                 | انحراف استاندارد<br>غلظت محاسبه شده<br>برای متیلن بلو | ۰/۰۸                                   |                                        | انحراف استاندارد غلظت<br>محاسبه شده برای متیل<br>اورانژ | ۰/۰۳                                            |                                       |
|                 | مقدار t محاسبه شده<br>برای غلظت متیلن بلو             | ۲/۰۹                                   |                                        | مقدار t محاسبه شده برای<br>غلظت متیل اورانژ             | ۰/۶۵                                            |                                       |

جدول ۲-۱۴: غلظت های محاسبه شده برای متیلن بلو و متیل اورانژ در مخلوط حاوی متیلن بلو با غلظت ۵ میلی گرم بر لیتر و متیل اورانژ با غلظت ۱ میلی گرم بر لیتر t بحرانی در جدول تی تست در سطح اطمینان ۹۵٪ و  $n=6$  و  $t=2/57$

| شماره<br>آزمایش | جذب مخلوط<br>در طول موج<br>۶۶۴nm              | جذب مخلوط<br>در طول موج<br>۴۶۴nm | غلظت محاسبه<br>شده متیلن<br>بلو (mg/L)               | جذب<br>محاسبه<br>شده متیلن<br>بلو | جذب محاسبه<br>شده متیل اورانژ<br>در ۴۶۴nm | غلظت محاسبه<br>شده متیل<br>اورانژ (mg/L) |
|-----------------|-----------------------------------------------|----------------------------------|------------------------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------|
| ۱               | ۰/۸۹۶                                         | ۰/۱۰۶                            | ۴/۹۵                                                 | ۰/۰۲۲                             | ۰/۰۸۴                                     | ۱/۰۰                                     |
| ۲               | ۰/۸۹۶                                         | ۰/۱۱۲                            | ۴/۹۵                                                 | ۰/۰۲۲                             | ۰/۰۸۹                                     | ۱/۰۸                                     |
| ۳               | ۰/۹۰۶                                         | ۰/۱۰۹                            | ۵/۰۶                                                 | ۰/۰۲۳                             | ۰/۰۸۶                                     | ۱/۰۳                                     |
| ۴               | ۰/۸۹۵                                         | ۰/۱۰۶                            | ۴/۹۴                                                 | ۰/۰۲۲                             | ۰/۰۸۴                                     | ۱/۰۰                                     |
| ۵               | ۰/۸۷۴                                         | ۰/۱۰۸                            | ۴/۸۳                                                 | ۰/۰۲۲                             | ۰/۰۸۶                                     | ۱/۰۴                                     |
| ۶               | ۰/۸۸۴                                         | ۰/۱۰۵                            | ۴/۸۸                                                 | ۰/۰۲۲                             | ۰/۰۸۲                                     | ۰/۹۹                                     |
|                 | میانگین غلظت محاسبه شده<br>برای متیلن بلو     | ۴/۹۴                             | میانگین غلظت محاسبه شده<br>برای متیل اورانژ          | ۱/۰۳                              |                                           |                                          |
|                 | انحراف استاندارد محاسبه<br>شده برای متیلن بلو | ۰/۰۷                             | انحراف استاندارد غلظت<br>محاسبه شده برای متیل اورانژ | ۰/۰۳                              |                                           |                                          |
|                 | مقدار t محاسبه شده برای غلظت<br>متیلن بلو     | ۲/۰۰                             | مقدار t محاسبه شده برای<br>غلظت متیل اورانژ          | ۱/۸۷                              |                                           |                                          |

جدول ۲-۱۵: غلظت های محاسبه شده برای متیلن بلو و متیل اورانژ در مخلوط حاوی متیلن بلو با غلظت ۱ میلی گرم بر لیتر و متیل اورانژ با غلظت ۵ میلی گرم بر لیتر. مقدار  $t$  بحرانی در جدول تی تست در سطح اطمینان ۹۵٪ و  $n=6$ ،  $t=2/57$

| شماره آزمایش | جذب مخلوط در طول موج ۶۶۴nm                      | جذب مخلوط در طول موج ۴۶۴nm | غلظت محاسبه شده متیلن بلو (mg/L)                  | جذب محاسبه شده متیلن بلو در ۴۶۴nm | جذب محاسبه شده متیل اورانژ در ۴۶۴nm | غلظت محاسبه شده متیل اورانژ (mg/L) |
|--------------|-------------------------------------------------|----------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| ۱            | ۰/۱۵۸                                           | ۰/۳۸۵                      | ۱/۰۱                                              | ۰/۰۰۳                             | ۰/۳۸۲                               | ۴/۹۷                               |
| ۲            | ۰/۱۵۶                                           | ۰/۳۸۸                      | ۱/۰۰                                              | ۰/۰۰۳                             | ۰/۳۸۵                               | ۵/۰۱                               |
| ۳            | ۰/۱۶۹                                           | ۰/۳۸۸                      | ۱/۰۷                                              | ۰/۰۰۳                             | ۰/۳۸۵                               | ۵/۰۱                               |
| ۴            | ۰/۱۷۷                                           | ۰/۳۸۹                      | ۱/۰۶                                              | ۰/۰۰۳                             | ۰/۳۸۶                               | ۵/۰۲                               |
| ۵            | ۰/۱۴۹                                           | ۰/۳۸۸                      | ۰/۹۷                                              | ۰/۰۰۳                             | ۰/۳۸۵                               | ۵/۰۱                               |
| ۶            | ۰/۱۶۸                                           | ۰/۳۸۷                      | ۱/۰۶                                              | ۰/۰۰۳                             | ۰/۳۸۴                               | ۵/۰۰                               |
|              | میانگین غلظت محاسبه شده برای متیلن بلو          | ۱/۰۵                       | میانگین غلظت محاسبه شده برای متیل اورانژ          | ۵/۰۱                              |                                     |                                    |
|              | انحراف استاندارد غلظت محاسبه شده برای متیلن بلو | ۰/۰۴                       | انحراف استاندارد غلظت محاسبه شده برای متیل اورانژ | ۰/۰۲                              |                                     |                                    |
|              | مقدار $t$ محاسبه شده برای غلظت متیلن بلو        | ۱/۷۱                       | مقدار $t$ محاسبه شده برای غلظت متیل اورانژ        | ۱/۱۳                              |                                     |                                    |

## ۳-۶-۲ بررسی اثر هم افزایی دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ

برای بررسی اثر دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ برهم در فرایند حذف توسط جاذب، ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۲۵ میلی گرم بر لیتر از هر رنگ به صورت جداگانه و ۱۰۰ میلی لیتر محلول مخلوط دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ که نسبت به هر کدام ۲۵ میلی گرم بر لیتر است، تهیه شد. به هر کدام از این محلول ها ۰/۰۲۰ گرم جاذب اضافه شد و راندمان حذف و ظرفیت جذب آن ها در بازه های زمانی خاص محاسبه شد. نتایج در جدول های (۲-۱۶) و (۲-۱۷) و شکل (۲-۱۷) آورده شده است. با توجه به این نتایج می توان گفت که راندمان حذف برای رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ در حالتی که مخلوط دو رنگ به کار می رود، نسبت به حالتی که هر کدام از رنگ ها جداگانه استفاده می شود، خصوصا برای رنگ متیل اورانژ ( با توجه به این که متیل اورانژ رنگ آنیونی است و سطح جاذب دارای بار منفی است، جذب آن به وسیله جاذب در سیستم تک جزئی

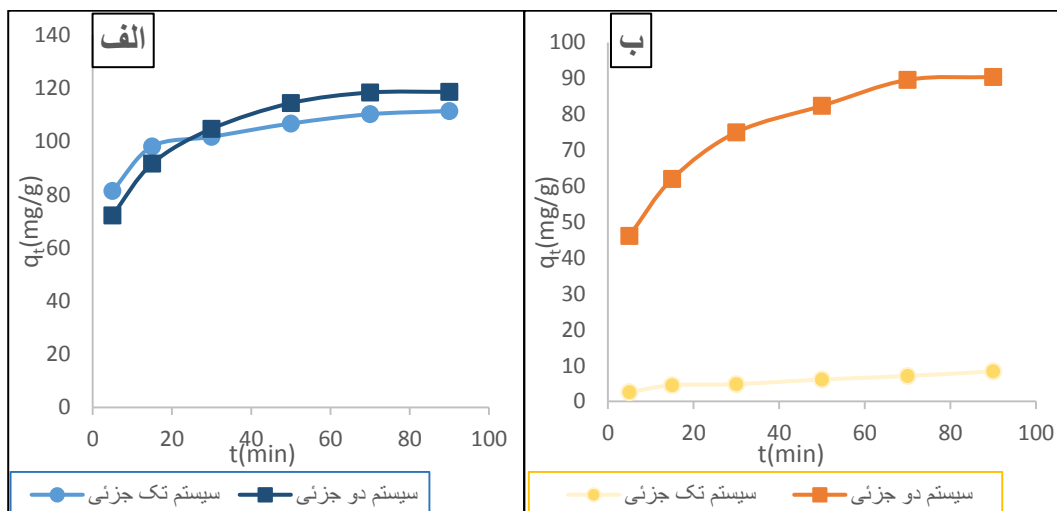
ناچیز است)، افزایش می یابد که نشان دهنده اثر هم افزایی دو رنگ بر هم در فرایند حذف می باشد.

جدول ۲-۱۶: راندمان حذف و ظرفیت جذب متیلن بلو در سیستم تک جزئی و دو جزئی. شرایط: ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رنگ، ۰/۰۲ گرم جاذب، pH=۵/۴۰ دمای ۲۵ درجه سانتی گراد

| سیستم تک جزئی |                 |                   | سیستم دو جزئی   |                   |
|---------------|-----------------|-------------------|-----------------|-------------------|
| t(min)        | راندمان حذف (%) | ظرفیت جذب (mg/ g) | راندمان حذف (%) | ظرفیت جذب (mg/ g) |
| ۵             | ۶۳/۹۵           | ۸۱/۴۰             | ۵۷/۸۱           | ۷۲/۲              |
| ۱۵            | ۷۸/۵            | ۹۸/۱۲             | ۷۳/۳۴           | ۹۱/۶۵             |
| ۳۰            | ۸۱/۴۰           | ۱۰۱/۷۴            | ۸۳/۸۳           | ۱۰۴/۷۵            |
| ۵۰            | ۸۵/۳۳           | ۱۰۶/۶۰            | ۹۱/۵۶           | ۱۱۴/۴۱            |
| ۷۰            | ۸۸/۲۵           | ۱۱۰/۲۵            | ۹۴/۷۵           | ۱۱۸/۳۹            |
| ۹۰            | ۸۸/۹۶           | ۱۱۱/۴۵            | ۹۴/۹۵           | ۱۱۸/۶۵            |

جدول ۲-۱۷: راندمان حذف و ظرفیت جذب متیل اورانژ در سیستم تک جزئی و دو جزئی. شرایط: ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رنگ، ۰/۰۲ گرم جاذب، pH=۵/۴۰، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد

| سیستم تک جزئی |                 |                   | سیستم دو جزئی   |                   |
|---------------|-----------------|-------------------|-----------------|-------------------|
| t(min)        | راندمان حذف (%) | ظرفیت جذب (mg/ g) | راندمان حذف (%) | ظرفیت جذب (mg/ g) |
| ۵             | ۱/۹۹            | ۲/۵۷              | ۳۶/۸۸           | ۴۶/۱۰             |
| ۱۵            | ۳/۵۰            | ۴/۵۰              | ۴۹/۵۸           | ۶۱/۹۷             |
| ۳۰            | ۳/۷۵            | ۴/۸۲              | ۵۹/۹۸           | ۷۴/۹۷             |
| ۵۰            | ۴/۷۵            | ۶/۱۱              | ۶۵/۸۸           | ۸۲/۳۵             |
| ۷۰            | ۵/۵۰            | ۷/۰۸              | ۷۱/۶۶           | ۸۹/۵۸             |
| ۹۰            | ۶/۵۰            | ۸/۳۷              | ۷۲/۲۸           | ۹۰/۳۶             |



شکل ۲-۱۷: نمودار تغییرات ظرفیت در سیستم تک جزئی و دو جزئی در زمان ۹۰ دقیقه. الف: متیلن بلو، ب: متیل اورانژ، شرایط: ۱۰۰ میلی لیتر محلول رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ با غلظت ۲۵/۰ میلی گرم بر لیتر هریک از رنگ ها، مقدار جاذب ۰/۰۲ گرم،  $pH=5/40$ ، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد

## ۴-۶-۲ بررسی تأثیر pH بر جذب سطحی

با توجه به اینکه که pH محلول می تواند بر روی بارهای سطحی جاذب اثر بگذارد به عنوان یک فاکتور کلیدی و با اهمیت در فرایند جذب می باشد. به منظور بررسی اثر pH در فرایند جذب سطحی، ۱۰۰ میلی لیتر محلول مخلوط دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ تهیه شد که نسبت به هردو ۲۵ میلی گرم بر لیتر بود. pH محلول با استفاده از هیدروکلریک اسید یا سدیم هیدروکسید در محدوده ۳ تا ۹/۶ تنظیم شد. جذب اولیه رنگ ها در هر pH قبل از افزودن جاذب اندازه گیری شد سپس دمای محلول در ۲۵ درجه سانتی گراد تنظیم شد و ۲۰/۰ میلی گرم جاذب توزین و به محلول رنگ ها اضافه شد و بر روی هم زن مغناطیسی هم زده شد. در فواصل زمانی معین نمونه از داخل بشر برداشته شد و بعد از سانتریفیوژ، جذب محلول رقیق شده با دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه گیری و غلظت رنگ ها با استفاده از منحنی کالیبراسیون هر کدام از رنگ ها که در pH معین رسم شده، به دست آمد و با استفاده از این غلظت ها، ظرفیت جذب و راندمان حذف به ترتیب با استفاده از معادله های (۱-۱) و (۲-۱) محاسبه شد. نتایج در جدول های (۲-۱۸) تا (۲-۲۱) و شکل های (۲-۱۸) و (۲-۱۹) آورده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده می توان گفت که راندمان حذف

متیل اورانژ در دامنه pH ۴/۵۰ تا ۷/۱۰ تقریباً ثابت و بیشترین مقدار است. راندمان حذف متیلن بلو در دامنه pH ۵/۴۰ تا ۹/۶۰ بیشترین مقدار را دارد و تقریباً مستقل از pH است. در واقع با توجه به اینکه این pH ها بالاتر از  $pH_{ZPC}$  است سطح جاذب دارای بار منفی است و به موجب آن برهم کنش های الکترواستاتیک بین گونه های کاتیونی و سطح جاذب با بار منفی بیشتر است. نتایج نشان می دهد که تغییرات درصد راندمان حذف متیلن بلو و متیل اورانژ در  $pH=۵/۴۰$  و  $pH=۷/۱۰$  اختلاف معنی داری باهم ندارند. بنابراین در ادامه  $pH=۵/۴۰$  به عنوان pH بهینه انتخاب شد. محلول حاوی دو رنگ دارای  $pH=۵/۴۰$  است که در این pH محلول هیدروکلریک اسید یا سدیم هیدروکسید برای تنظیم pH به کار برده نشده است. لازم به ذکر است که در pH های ۸/۳۰ و ۹/۶۰، احتمالاً یون های هیدروکسید با رنگ آنیونی متیل اورانژ برای جذب شدن بر روی سطح جاذب رقابت می کنند، به همین دلیل راندمان حذف متیل اورانژ در pH های بیشتر از ۷/۱۰ کاهش می یابد [۵۷]. دلیل احتمالی جذب سطحی شدن رنگ آنیونی متیل اورانژ در محلول حاوی دو رنگ را می توان اینگونه توجیه کرد که با جذب سطحی شدن رنگ متیلن بلو بر روی سطح جاذب، تا حد زیادی بار منفی سطح جاذب کاهش می یابد و امکان جذب سطحی شدن متیل اورانژ فراهم می شود. با توجه به اینکه متیلن بلو دارای ساختار مسطح است، می تواند امکان برهم کنش  $\Pi-\Pi$  بین حلقه های بنزنی متیلن بلو و متیل اورانژ را افزایش دهد و از طرفی جاذبه الکترواستاتیک بین دو رنگ کاتیونی و آنیونی، راندمان حذف در مخلوط دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ افزایش می یابد.

جدول ۲-۱۸: تغییرات درصد راندمان حذف متیل اورانژ بر حسب زمان در pH های مختلف. شرایط: ۱۰۰ میلی لیتر محلول مخلوط دو رنگ با غلظت ۲۵ میلی گرم بر لیتر نسبت به هر رنگ، ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، دما ۲۵°C

| راندمان حذف متیل اورانژ (%) |         |         |         |         |         |         |
|-----------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| t(min)                      | pH=۳/۰۶ | pH=۴/۵۰ | pH=۵/۴۰ | pH=۷/۱۰ | pH=۸/۳۰ | pH=۹/۶۰ |
| ۵                           | ۱۷/۵۱   | ۴۲/۲۹   | ۳۶/۸۹   | ۳۶/۹۴   | ۳۸/۵۷   | ۳۴/۱۷   |
| ۱۵                          | ۲۷/۱۶   | ۵۸/۶۹   | ۴۹/۵۸   | ۴۳/۴۲   | ۵۳/۶۷   | ۴۲/۲۸   |
| ۳۰                          | ۳۴/۴۱   | ۶۳/۴۳   | ۵۹/۹۸   | ۵۴/۱۷   | ۵۹/۷۴   | ۴۵/۱۴   |
| ۵۰                          | ۳۸/۰۳   | ۶۹/۳۶   | ۶۵/۸۸   | ۶۰/۶۶   | ۶۰/۳۶   | ۴۹/۰۰   |
| ۷۰                          | ۴۰/۴۴   | ۷۰/۰۵   | ۷۱/۶۷   | ۶۷/۱۴   | ۶۱/۳۳   | ۵۰/۳۵   |
| ۹۰                          | ۴۳/۲۶   | ۷۰/۳۲   | ۷۲/۲۹   | ۶۹/۶۳   | ۶۱/۵۷   | ۵۱/۹۳   |

جدول ۲-۱۹: تغییرات درصد راندمان حذف رنگ متیلن بلو بر حسب زمان در pH های مختلف. شرایط: ۱۰۰ میلی لیتر محلول مخلوط دو رنگ با غلظت ۲۵ میلی گرم بر لیتر نسبت به هر رنگ، ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، دما ۲۵ درجه سانتی گراد

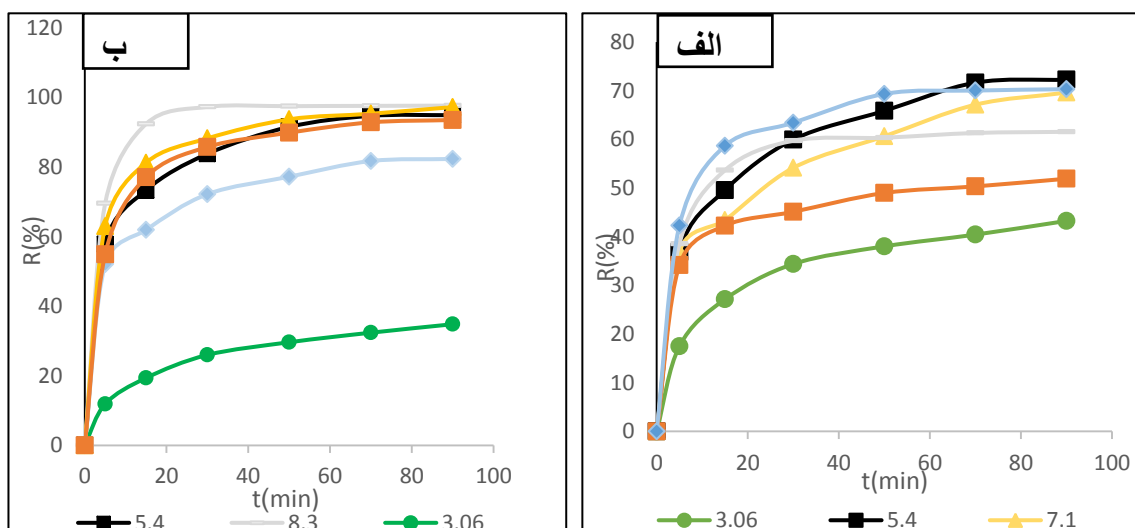
| راندمان حذف رنگ متیلن بلو (%) |         |         |         |         |         |         |
|-------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| t(min)                        | pH=۳/۰۶ | pH=۴/۵۰ | pH=۵/۴۰ | pH=۷/۱۰ | pH=۸/۳۰ | pH=۹/۶۰ |
| ۵                             | ۱۱/۸۸   | ۵۲/۱۱   | ۵۷/۸۲   | ۶۳/۰۴   | ۶۹/۵۸   | ۵۴/۹۳   |
| ۱۵                            | ۱۹/۳۸   | ۶۱/۹۴   | ۷۳/۳۵   | ۸۱/۲۶   | ۹۲/۴۲   | ۷۷/۰۹   |
| ۳۰                            | ۲۶/۰۰   | ۷۲/۲۳   | ۸۳/۸۳   | ۸۸/۲۸   | ۹۷/۳۴   | ۸۵/۸۱   |
| ۵۰                            | ۲۹/۶۵   | ۷۷/۲۴   | ۹۱/۵۶   | ۹۳/۷۶   | ۹۷/۵۴   | ۸۹/۹۱   |
| ۷۰                            | ۳۲/۴    | ۸۱/۷۶   | ۹۴/۷۵   | ۹۵/۳۶   | ۹۷/۶۲   | ۹۲/۸۹   |
| ۹۰                            | ۳۴/۸۳   | ۸۲/۳۶   | ۹۴/۹۶   | ۹۷/۲۸   | ۹۷/۷۱   | ۹۳/۵۶   |

جدول ۲-۲۰: تغییرات ظرفیت جذب  $q_t$ (mg/g) بر حسب زمان رنگ متیل اورانژ در pH های مختلف. شرایط: ذکر شده در جدول ۳-۱۸

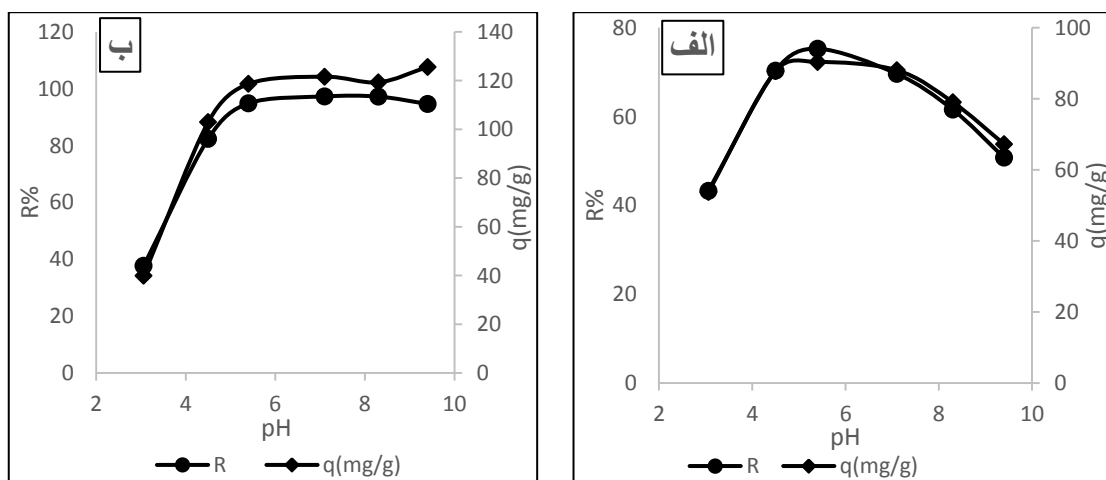
| ظرفیت جذب متیل اورانژ (میلی گرم بر گرم) |         |         |         |         |         |         |
|-----------------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| t(min)                                  | pH=۳/۰۶ | pH=۴/۵۰ | pH=۵/۴۰ | pH=۷/۱۰ | pH=۸/۳۰ | pH=۹/۶۰ |
| ۵                                       | ۲۱/۷۵   | ۵۲/۸    | ۴۶/۱۱   | ۴۶/۷۱   | ۴۹/۵۲   | ۴۴/۲۵   |
| ۱۵                                      | ۳۳/۷۵   | ۷۳/۲۷   | ۶۱/۹۸   | ۵۴/۹۱   | ۶۸/۹۲   | ۵۴/۷۵   |
| ۳۰                                      | ۴۲/۷۵   | ۷۹/۱۹   | ۷۴/۹۷   | ۶۸/۵    | ۷۶/۷۱   | ۵۸/۴۵   |
| ۵۰                                      | ۴۷/۲۵   | ۸۶/۵۹   | ۸۲/۳۵   | ۷۶/۷    | ۷۷/۵    | ۶۳/۴۵   |
| ۷۰                                      | ۵۰/۲۵   | ۸۷/۴۶   | ۸۹/۵۸   | ۸۴/۹    | ۷۸/۷۵   | ۶۵/۲۰   |
| ۹۰                                      | ۵۳/۷۵   | ۸۷/۸    | ۹۰/۳۶   | ۸۸/۰۵   | ۷۹/۰۵   | ۶۷/۲۵   |

جدول ۲-۲۱: تغییرات ظرفیت جذب  $q_t$  (mg/g) بر حسب زمان رنگ متیلن بلو در pH های مختلف. شرایط: ذکر شده در جدول ۳-۱۸

| ظرفیت جذب متیلن بلو (میلی گرم بر گرم) |         |         |         |         |         |         |
|---------------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| t(min)                                | pH=۳/۰۶ | pH=۴/۵۰ | pH=۵/۴۰ | pH=۷/۱۰ | pH=۸/۳۰ | pH=۹/۶۰ |
| ۵                                     | ۱۳/۶۲   | ۶۵/۱۴   | ۷۲/۲۴   | ۷۸/۸۰   | ۸۴/۹۶   | ۷۳/۷۵   |
| ۱۵                                    | ۲۲/۲۳   | ۷۷/۴۳   | ۹۱/۶۵   | ۱۰۱/۵۸  | ۱۱۲/۸۵  | ۱۰۳/۵۰  |
| ۳۰                                    | ۲۹/۸۳   | ۹۰/۲۹   | ۱۰۴/۷۵  | ۱۱۰/۳۵  | ۱۱۸/۸۵  | ۱۱۵/۲۰  |
| ۵۰                                    | ۳۴/۰۰   | ۹۶/۵۵   | ۱۱۴/۴۱  | ۱۱۷/۲۰  | ۱۱۹/۱۰  | ۱۲۰/۷۰  |
| ۷۰                                    | ۳۷/۱۷   | ۱۰۲/۲۰  | ۱۱۸/۴۰  | ۱۱۹/۲۰  | ۱۱۹/۱۸  | ۱۲۴/۷۰  |
| ۹۰                                    | ۳۹/۹۵   | ۱۰۲/۹۵  | ۱۱۸/۶۵  | ۱۲۱/۶۰  | ۱۱۹/۳۰  | ۱۲۵/۶۰  |



شکل ۲-۱۸: بررسی تغییرات در صد راندمان حذف (٪) در زمان ۹۰ دقیقه. الف: متیل اورانژ، ب: متیلن بلو بر حسب زمان در pH های مختلف (۱۰۰ میلی لیتر محلول ۲۵ میلی گرم بر لیتر نسبت به هر رنگ با ۰/۰۲۰ گرم جاذب و دمای ۲۵ درجه سانتی گراد



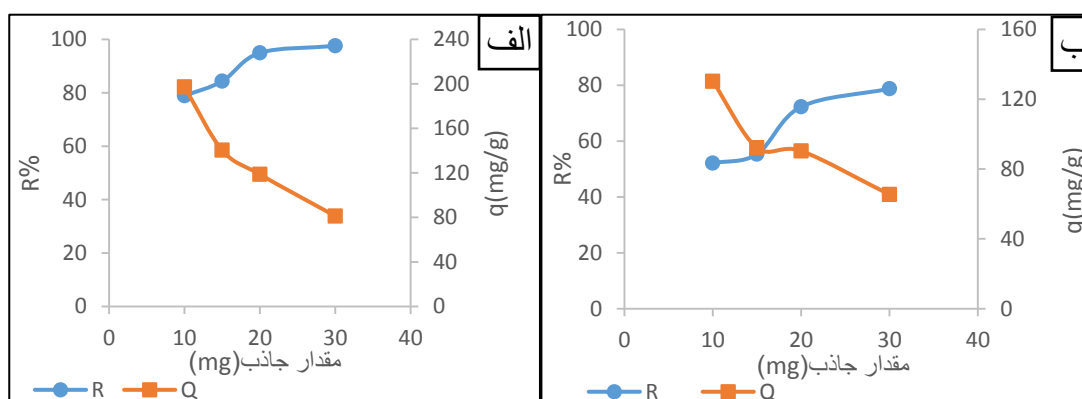
شکل ۲-۱۹: نمودار تغییرات درصد راندمان حذف و تغییرات ظرفیت جذب بر حسب pH در زمان ۹۰ دقیقه الف: متیل اورانژ، ب: متیلن بلو شرایط (۱۰۰ میلی لیتر محلول ۲۵ میلی گرم بر لیتر نسبت به هر رنگ با ۰/۰۲۰ میلی گرم جاذب دمای ۲۵ درجه سانتی گراد

## ۲-۶-۵ بررسی مقدار جاذب

برای مطالعه تأثیر مقدار جاذب بر روی حذف دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ در سیستم دو جزئی مقادیر متفاوتی از جاذب ( ۱۰/۰، ۱۵/۰، ۲۰/۰، ۳۰/۰ میلی گرم) به ۱۰۰ میلی لیتر مخلوط دو رنگ (۲۵ میلی گرم بر لیتر نسبت به هر رنگ) در  $pH=5/40$  و دمای ۲۵ درجه سانتی گراد اضافه شد و بر روی هم زن مغناطیسی هم زده شد. در فواصل زمانی معین نمونه از داخل بشر برداشته شد و بعد از سانتریفیوژ، جذب محلول رقیق شده با دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه گیری و غلظت رنگ ها با استفاده از منحنی کالیبراسیون هر کدام از رنگ ها به دست آمد و با استفاده از این غلظت ها، ظرفیت جذب و راندمان حذف به ترتیب با استفاده از معادله های (۱-۱) و (۲-۱) محاسبه شد. نتایج مقدار درصد حذف رنگ و ظرفیت جذب بر حسب میزان جاذب مصرفی در جدول (۲-۲۲) و شکل (۲-۲۰) آورده شده است. همانطور که مشاهده می شود با افزایش مقدار جاذب تا ۰/۰۳۰ گرم درصد حذف افزایش یافته است. با توجه به اینکه با افزایش مقدار جاذب، ظرفیت جذب روند کاهشی دارد جهت حفظ راندمان حذف بالا در شرایطی که ظرفیت جذب جاذب هم بالا باشد برای ادامه کار مقدار ۲۰/۰ میلی گرم به عنوان مقدار جاذب بهینه به کار برده شد.

جدول ۲-۲۲: مقادیر درصد حذف و ظرفیت جذب متیلن بلو و متیل اورانژ در مخلوط دو جزئی در مقادیر متفاوت جاذب در زمان ۹۰ دقیقه

| ظرفیت جذب متیل اورانژ (mg/g) | ظرفیت جذب متیلن بلو (mg/g) | راندمان حذف متیل اورانژ (%) | راندمان حذف متیلن بلو (%) | مقدار جاذب (mg) |
|------------------------------|----------------------------|-----------------------------|---------------------------|-----------------|
| ۱۳۰/۲۵                       | ۱۹۷/۲                      | ۵۲/۱                        | ۷۸/۸۸                     | ۱۰/۰            |
| ۹۲/۲۰                        | ۱۴۰/۴۸                     | ۵۵/۳۲                       | ۸۴/۳۳                     | ۱۵/۰            |
| ۹۰/۳۶                        | ۱۱۸/۶۵                     | ۷۲/۲۸                       | ۹۴/۹۵                     | ۲۰/۰            |
| ۶۵/۳۹                        | ۸۱/۲۰                      | ۷۸/۷۵                       | ۹۷/۵۷                     | ۳۰/۰            |



شکل ۲-۲۰: تغییرات راندمان حذف و ظرفیت جذب در مقدارهای متفاوت جاذب در زمان ۹۰ دقیقه الف: متیلن بلو ب: متیلن اورانژ ۱۰۰ میلی لیتر مخلوط دو رنگ (۲۵ میلی گرم بر لیتر نسبت به هر رنگ) در  $pH=5/40$  و دمای ۲۵ درجه سانتی گراد

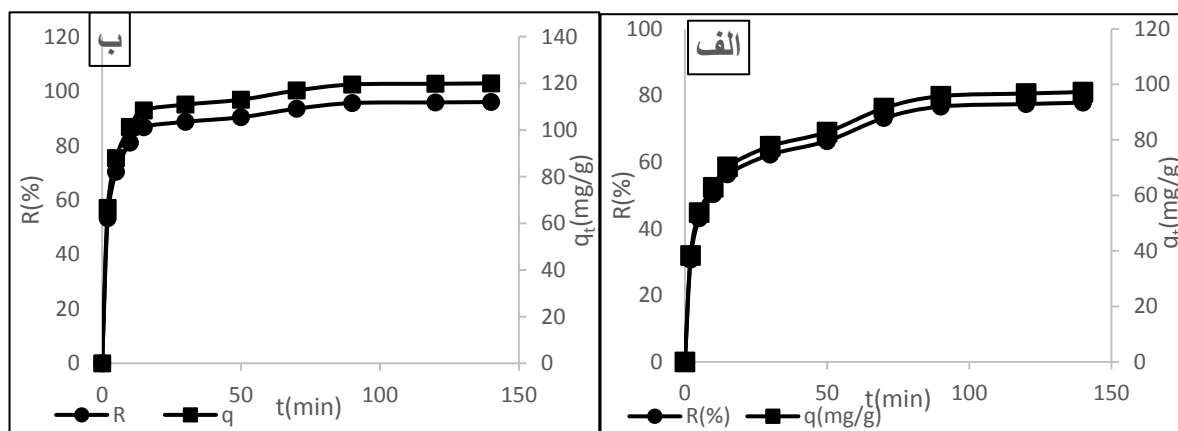
## ۲-۶-۶ بررسی مدت زمان تماس بین جاذب و محلول رنگ

زمان تماس یکی از پارامترهای مهم در راندمان حذف یک ماده به روش جذب سطحی می باشد. برای بهینه سازی زمان تماس در جذب تعادلی، مقدار ۲۰/۰ میلی گرم جاذب را به ۱۰۰ میلی لیتر محلول مخلوط دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ (غلظت این محلول نسبت به هردو رنگ ۲۵/۰ میلی گرم بر لیتر است) در  $pH=5/40$  اضافه شد و در زمان های معین پس از تماس جاذب با محلول رنگ، نمونه برداری و سانتریفیوژ انجام شد، سپس جذب محلول اندازه گیری شد و با استفاده از معادله های (۱-۱) و (۲-۱) به ترتیب ظرفیت جذب و راندمان حذف محاسبه شد. نتایج در جدول (۲-۲۳) و شکل (۲-۲۱) آورده شده است. با توجه به اینکه بعد از ۹۰ دقیقه ظرفیت جذب و راندمان حذف تغییر چندانی نکرده است در این مرحله زمان ۹۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه انتخاب شد. همان طور که مشاهده می شود در زمان های ابتدایی به علت وجود تعداد زیاد مکان

های فعال جاذب که در دسترس مولکول های رنگ قرار دارند، سرعت حذف زیاد می باشد. با گذشت زمان تعداد زیادی از این مکان های فعال به وسیله مولکول های رنگ اشغال می شوند و علاوه بر کاهش غلظت رنگ در محلول، کاهش تعداد مکان های فعال در دسترس، باعث کاهش سرعت حذف رنگ ها می شود [۵۸]. به طوری که تا زمان ۹۰ دقیقه تعادل برقرار می شود و بعد از ۹۰ دقیقه تماس جاذب و محلول، راندمان حذف و ظرفیت جاذب تقریباً بدون تغییر باقی می ماند.

جدول ۲-۲۳: بررسی مدت زمان تماس جاذب و محلول رنگ. شرایط: ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۲۵ میلی گرم بر لیتر نسبت به هر دو رنگ،  $pH=5/40$ ، گرم جاذب، ۰/۰۲۰

| ظرفیت جذب (mg/g)<br>متیلن اورانژ | راندمان حذف (%)<br>متیل اورانژ | ظرفیت جذب<br>(mg/g) متیلن بلو | راندمان حذف (%)<br>متیلن بلو | t(min) |
|----------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|------------------------------|--------|
| ۳۸/۳۵                            | ۳۰/۷۱                          | ۶۶/۶۲                         | ۵۳/۲۹                        | ۲      |
| ۵۳/۸۳                            | ۴۳/۱۰                          | ۸۷/۹۴                         | ۷۰/۳۵                        | ۵      |
| ۶۲/۹۲                            | ۵۰/۳۸                          | ۱۰۱/۳۲                        | ۸۱/۰۶                        | ۱۰     |
| ۷۰/۳۲                            | ۵۶/۳۰                          | ۱۰۸/۳۸                        | ۸۶/۷۱                        | ۱۵     |
| ۷۷/۷۲                            | ۶۲/۲۳                          | ۱۱۰/۸۸                        | ۸۸/۷۱                        | ۳۰     |
| ۸۲/۸                             | ۶۶/۲۹                          | ۱۲۰/۰۰                        | ۹۰/۴۰                        | ۵۰     |
| ۹۱/۴۴                            | ۷۳/۲۱                          | ۱۱۶/۹۱                        | ۹۳/۵۳                        | ۷۰     |
| ۹۵/۷۵                            | ۷۶/۶۶                          | ۱۱۹/۵۰                        | ۹۵/۶۰                        | ۹۰     |
| ۹۶/۶۹                            | ۷۷/۴۲                          | ۱۱۹/۸۰                        | ۹۵/۸۴                        | ۱۲۰    |
| ۹۷/۲۳                            | ۷۷/۸۵                          | ۱۱۹/۹۸                        | ۹۵/۹۸                        | ۱۴۰    |



شکل ۲-۲۱: نمودار تغییرات درصد راندمان حذف و تغییرات ظرفیت جذب جاذب در زمان ۹۰ دقیقه الف: متیل اورانژ، ب: متیلن بلو، شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۱۰۰ میلی لیتر محلول دو رنگ (غلظت نسبت به هردو رنگ ۲۵ میلی گرم بر لیتر، pH=۵/۴۰ دمای ۲۵ درجه سانتی گراد.

## ۲-۶-۷ بررسی اثر غلظت اولیه رنگ

برای بررسی اثر غلظت اولیه رنگ در محلول به این صورت عمل شد که مقدار ۲۰/۰ میلی گرم جاذب به ۱۰۰ میلی لیتر محلول رنگ با غلظت های مختلف در pH=۵/۴۰ اضافه شد سپس در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد بر روی همزن هم زده شد و در زمان های معین نمونه برداری انجام شد و بعد از سانتریفیوژ و رقیق سازی در صورت نیاز (۲ سی سی از محلول رنگ به بالن ۱۰/۰ منتقل شد و با آب مقطر به حجم رسانده شد) جذب محلول در هر مرحله با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج های ماکزیمم مربوطه اندازه گیری شد و غلظت محلول های رنگ در سیستم دو جزئی بر اساس معادلات مربوط به جمع پذیری جذب به دست آمد و ظرفیت جذب و راندمان حذف رنگ برای هر کدام از رنگ ها با استفاده از معادله (۱-۱) و (۲-۱) به دست آمد و اثر غلظت اولیه محلول رنگ بر روی میزان ظرفیت جذب و راندمان حذف در غلظت های مختلف به دست آمد.

در این بررسی سیستم تک جزئی (محلول یک رنگ) و سیستم دو جزئی (محلول مخلوط دو

رنگ) مورد بررسی قرار گرفت. در سیستم تک جزئی محلول های رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ با غلظت های مختلف به صورت جداگانه بررسی شد و راندمان حذف و ظرفیت جذب جاذب در غلظت های مختلف برای این دو رنگ در جدول (۲-۲۴) و (۲-۲۵) گزارش شد. در سیستم دو جزئی محلول های رنگ شامل مخلوط رنگ های متیلن بلو و متیل اورانژ با غلظت های متغیر از این دو رنگ بررسی شد و راندمان حذف و ظرفیت جذب برای این دو رنگ در سیستم دو جزیی در جدول (۲-۲۶) گزارش شد. همانطور که مشاهده می شود راندمان حذف برای رنگ متیلن بلو در سیستم تک جزئی قابل توجه است. در حالی که راندمان حذف و ظرفیت جذب برای رنگ متیل اورانژ ناچیز است که با توجه به این قضیه که بار سطح جاذب منفی و متیل اورانژ رنگ آنیونی است طبیعی می باشد. همانطور که مشاهده می شود در سیستم تک جزئی با افزایش غلظت راندمان حذف رنگ متیل اورانژ به طور نا چیزی افزایش پیدا کرده است. احتمالاً با افزایش غلظت احتمال برخورد ها بین مولکول های رنگ و جاذب افزایش یافته و سبب افزایش میزان نفوذ به داخل حفرات جاذب شده و در نتیجه راندمان حذف و ظرفیت جذب افزایش یافته است. این در حالی است که وقتی مخلوط دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ در غلظت های مشابه سیستم تک جزئی مورد بررسی قرار گرفت راندمان حذف و ظرفیت جذب برای هر دو رنگ به خصوص برای متیل اورانژ به صورت قابل توجهی افزایش پیدا کرد که نشان دهنده اثر هم افزایی این دو رنگ برهم در جذب شدن بر روی سطح جاذب می باشد. از طرفی دیگر مقدار رنگ جذب شده به ازای واحد جرم جاذب (راندمان حذف) با افزایش غلظت اولیه رنگ ها در محلول کاهش می یابد، به دلیل اینکه با افزایش غلظت رنگ ها مکان های فعال روی سطح جاذب نسبت به مولکول های رنگ کمتر است در نتیجه راندمان حذف کاهش می یابد و طبق معادله (۱-۱) ظرفیت جذب افزایش می یابد. با توجه به اینکه در محلول های با غلظت بالای رنگ ها راندمان حذف کاهش و در محلول های با غلظت خیلی پایین رنگ ظرفیت جذب کاهش می یابد، غلظت ۲۵ میلی گرم بر لیتر از هر دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ به

عنوان غلظت بهینه برای بررسی های بعدی انتخاب شد. در این تحقیق راندمان حذف دو رنگ در غلظت های بالا (۱۰۰ میلی گرم بر لیتر متیلن بلو و ۵۰ میلی گرم بر لیتر متیل اورانژ) و بیشتر مورد بررسی قرار گرفت، مشاهده شد فرایند حذف با راندمان بالایی در زمان های کمتر از ۲۰ دقیقه انجام می شود. علت این مسئله را که بیشتر مورد بررسی قرار گرفت، مشخص شد، ناشی از ته نشینی خود به خود و تشکیل لخته در غلظت های بالای مخلوط دو رنگ می باشد به این منظور آزمایشاتی در غلظت های مختلف مخلوط دو رنگ (۱۰۰ میلی گرم بر لیتر متیلن بلو و ۵۰ میلی گرم بر لیتر متیل اورانژ در غیاب کامپوزیت) انجام شد. مشاهده شد که ته نشین شدن رنگ ها به صورت خود به خودی اتفاق می افتد که به علت تشکیل زوج یون می باشد. اما در مخلوط ۳۰ میلی گرم بر لیتر متیل اورانژ و ۶۰ میلی گرم بر لیتر متیلن بلو، غلظت رنگ ها حتی پس از ۲۴ ساعت، هیچ گونه تغییری نکرد. به همین خاطر بیشترین غلظتی که در مخلوط دو رنگ مطالعه گردید، غلظت ۳۰ و ۶۰ میلی گرم بر لیتر به ترتیب متیل اورانژ و متیلن بلو بود. افزایش راندمان حذف و ظرفیت جذب ناشی از لخته شدن رنگ ها و ته نشین شدن آن ها می باشد. لذا نتایج مربوط به بررسی تغییرات راندمان حذف در زمان های مختلف برای دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ با غلظت های متفاوت در سیستم تک جزئی و دو جزئی در بخش پیوست ۲ (جدول ۱ تا ۸) آورده شده است.

جدول ۲-۲۵: تغییرات راندمان حذف و ظرفیت جذب متیلن بلو در

غلظت های مختلف در سیستم تک جزئی در زمان ۹۰ دقیقه

| ظرفیت جذب (mg/g) | راندمان حذف (%) | غلظت تعادلی (mg/L) | غلظت اولیه (mg/L) |
|------------------|-----------------|--------------------|-------------------|
| ۱۰۸/۲۲           | ۸۷/۵۷           | ۳/۰۷               | ۲۴/۷۰             |
| ۱۶۱/۰۸           | ۶۴/۴۳           | ۱۷/۷۸              | ۵۰/۰۰             |
| ۱۸۴/۷۵           | ۴۹/۱۶           | ۳۸/۲۱              | ۷۵/۱۶             |
| ۱۹۶/۷۸           | ۳۹/۵۰           | ۶۰/۲۷              | ۹۹/۶۲             |
| ۲۰۵/۶۲           | ۲۷/۵۱           | ۱۰۸/۳۷             | ۱۴۹/۵۰            |
| ۲۲۲/۳۱           | ۲۱/۷۳           | ۱۶۰/۱۰             | ۲۰۲/۵۶            |

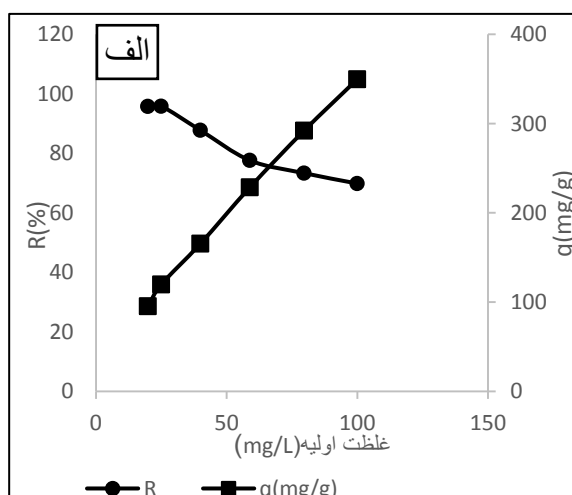
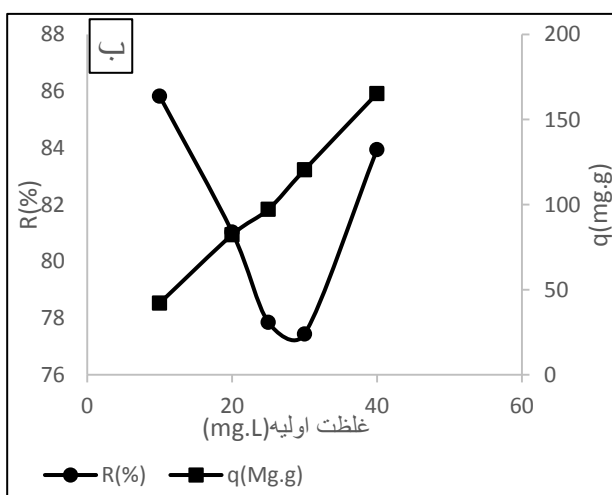
جدول ۲-۲۴: تغییرات راندمان حذف و ظرفیت جذب متیل اورانژ در

غلظت های مختلف در سیستم تک جزئی در زمان ۹۰ دقیقه

| ظرفیت جذب (mg/g) | راندمان حذف (%) | غلظت تعادلی (mg/L) | غلظت اولیه (mg/L) |
|------------------|-----------------|--------------------|-------------------|
| ۴/۵۷             | ۳/۶۵            | ۲۴/۰۸              | ۲۵/۰۰             |
| ۹/۱۳             | ۳/۹۴            | ۴۴/۵۱              | ۴۶/۳۴             |
| ۲۶/۶۶            | ۵/۳۳            | ۹۲/۵۸              | ۹۷/۷۹             |
| ۵۷/۰۳            | ۷/۶۲            | ۱۳۸/۲۳             | ۱۴۹/۶۴            |

جدول ۲-۲۶: تغییرات راندمان حذف و ظرفیت جذب دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ در مخلوط دوتایی رنگ در غلظت های متغیر این دو رنگ در زمان ۹۰ دقیقه، شرایط: ۲۰ میلی گرم جاذب، pH=۵/۴۰، ۱۰۰ میلی لیتر محلول مخلوط دو رنگ، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد

| شماره مخلوط | متیلن بلو         |                    |                 |                  | متیل اورانژ       |                    |                  |                  |
|-------------|-------------------|--------------------|-----------------|------------------|-------------------|--------------------|------------------|------------------|
|             | غلظت اولیه (mg/L) | غلظت تعادلی (mg/L) | راندمان حذف (%) | ظرفیت جذب (mg/g) | غلظت اولیه (mg/L) | غلظت تعادلی (mg/L) | راندمان حذف (%R) | ظرفیت جذب (mg/g) |
| ۱           | ۱۹/۹۲             | ۰/۸۴               | ۹۵/۷۹           | ۹۵/۴۲            | ۹/۸۲              | ۱/۳۹               | ۸۵/۸۲            | ۴۲/۱۴            |
| ۲           | ۲۵/۰۰             | ۱/۰۴               | ۹۵/۸۴           | ۱۱۹/۸۰           | ۲۴/۹۸             | ۵/۵۳               | ۷۷/۸۵            | ۹۷/۲۲            |
| ۳           | ۳۹/۹۸             | ۶/۹۰               | ۸۲/۷۳           | ۱۶۵/۴۲           | ۲۰/۳۱             | ۳/۸۵               | ۸۱/۰۳            | ۸۲/۲۷            |
| ۴           | ۵۸/۹۰             | ۱۳/۱۸              | ۷۷/۶۱           | ۲۲۸/۵۸           | ۳۱/۱۱             | ۷/۰۲               | ۷۷/۴۴            | ۱۲۰/۴۸           |
| ۵           | ۷۹/۶۴             | ۲۱/۲۴              | ۷۳/۳۳           | ۲۹۲/۰۲           | ۳۹/۳۶             | ۶/۳۲               | ۸۳/۹۴            | ۱۶۵/۲۲           |



شکل ۲-۲۲: نمودار تغییرات راندمان حذف و تغییرات ظرفیت جذب در غلظت های مختلف درمخلوط دوتایی رنگ الف: برای متیلن بلو، ب: برای متیل اورانژ. شرایط: ۲۰ میلی گرم جاذب، ۱۰۰ میلی لیتر محلول دو رنگ، pH=۵/۴۰.

## ۲-۶-۸ بررسی اثر دما

دمای محلول اثر بسزایی بر روی میزان ظرفیت جذب جاذب دارد. برای بررسی اثر دما بر روی ظرفیت جذب جاذب و راندمان حذف رنگ، آزمایش هایی با ۱۰۰ میلی لیتر محلول رنگ در سیستم تک جزئی (محلول رنگ متیلن بلو با غلظت ۶۰ میلی گرم بر لیتر) و سیستم دو جزئی (محلول مخلوط دو رنگ متیلن بلو با غلظت ۶۰ میلی گرم بر لیتر و متیل اورانژ با غلظت ۳۰ میلی گرم بر لیتر) در pH=۵/۴۰ و تنظیم دما در گستره دمای ۵ تا ۵۰ درجه سانتی گراد انجام شد. بعد از اینکه

محللول به دمای مورد نظر رسید ۲۰ میلی گرم جاذب به محللول اضافه شد، در بازه های زمانی معین نمونه برداری انجام شد و بعد از سانتریفیوژ، جذب محللول ها و غلظت رنگ باقی مانده در محللول ها اندازه گیری شد. با توجه به نتایج گزارش شده در جدول های (۲-۲۷) تا (۲-۳۲) و شکل های (۲-۲۳) تا (۲-۲۵) افزایش دما باعث افزایش راندمان حذف رنگ به وسیله جاذب و افزایش ظرفیت جاذب می شود که نشان دهنده گرما گیر بودن فرایند جذب سطحی است [۵۶]. انرژی فعال سازی مورد نیاز برای نفوذ ملکول های رنگ به درون حفرات جاذب با افزایش دما فراهم شده و به دنبال آن سرعت نفوذ بین ذره ای افزایش می یابد. با استفاده از داده های به دست آمده در این بخش پارامترهای ترمودینامیکی نیز در بخش ۲-۶-۱۵ نیز محاسبه شد. برای آسان کردن شرایط برای ادامه کار دمای ۲۲ درجه سانتی گراد به عنوان دمای بهینه انتخاب شد. در این دما ظرفیت جذب جاذب و راندمان حذف برای دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ قابل توجه می باشد.

جدول ۲-۲۷: تغییرات راندمان حذف متیلن بلو (٪) با تغییر دما در سیستم تک جزئی شرایط: ۲۰٪ میلی گرم جاذب، ۱۰۰ میلی لیتر محللول متیلن بلو با غلظت ۶۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۵/۴۰

| t(min) | ۵°C   | ۲۲°C  | ۳۴°C  | ۴۰°C  | ۵۰°C  |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| ۵      | ۳۲/۶۵ | ۳۹/۴۹ | ۵۲/۰۱ | ۴۸/۳  | ۵۶/۶  |
| ۱۵     | ۳۷/۵۵ | ۴۹/۷  | ۵۶/۶۵ | ۶۰/۱۸ | ۶۲/۲۶ |
| ۳۰     | ۴۴/۹  | ۵۴/۴۲ | ۶۰/۰۸ | ۶۴/۳۴ | ۷۰/۰  |
| ۵۰     | ۵۱/۰۲ | ۶۱/۴۹ | ۶۶/۷۳ | ۶۷/۹۲ | ۷۵/۰۹ |
| ۷۰     | ۵۹/۵۹ | ۶۷/۳۹ | ۷۱/۵۷ | ۷۱/۱۳ | ۷۶/۴۱ |
| ۹۰     | ۶۲/۲۴ | ۶۷/۵۸ | ۷۲/۷۸ | ۷۴/۷۱ | ۷۸/۶۸ |

جدول ۲-۲۸: تغییرات ظرفیت جذب متیلن بلو (mg/g) با تغییر دما در سیستم تک جزئی. شرایط: ۲۰٪ میلی گرم جاذب، ۱۰۰ میلی لیتر محللول متیلن بلو با غلظت ۶۰٪ میلی گرم بر لیتر، pH=۵/۴۰

| t(min) | ۵°C    | ۲۲°C   | ۳۴°C   | ۴۰°C   | ۵۰°C   |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| ۵      | ۹۷/۹۴  | ۱۱۸/۲۲ | ۱۵۷/۹۱ | ۱۴۵/۴۲ | ۱۷۴/۳۸ |
| ۱۵     | ۱۱۲/۶۳ | ۱۴۸/۸۱ | ۱۷۱/۹۹ | ۱۸۱/۲۱ | ۱۹۱/۸۲ |
| ۳۰     | ۱۳۴/۶۷ | ۱۶۲/۹۳ | ۱۸۲/۴  | ۱۹۳/۷۱ | ۲۱۵/۶۶ |
| ۵۰     | ۱۵۳/۰۴ | ۱۸۴/۱۱ | ۲۰۲/۶  | ۲۰۴/۵۱ | ۲۳۱/۳۶ |
| ۷۰     | ۱۷۸/۷۵ | ۲۰۱/۷۵ | ۲۱۷/۲۹ | ۲۱۴/۱۷ | ۲۳۵/۴۳ |
| ۹۰     | ۱۸۶/۷  | ۲۰۲/۳۴ | ۲۲۰/۹۶ | ۲۲۴/۹۶ | ۲۴۲/۴  |

جدول ۲-۲۹: تغییرات درصد راندمان حذف متیلن بلو (%) با تغییر دما در سیستم دو جزئی شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۱۰۰ میلی لیتر محلول حاوی ۶۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیلن بلو و ۳۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیل اورانژ، pH=۵/۴۰

| t(min) | ۵°C   | ۲۲°C  | ۳۴°C  | ۴۰°C  | ۵۰°C  |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| ۵      | ۵۴/۷  | ۵۵/۹۸ | ۶۶/۵۷ | ۷۰/۷۴ | ۷۲/۴۸ |
| ۱۵     | ۵۹/۷۴ | ۶۱/۸۳ | ۷۶/۶۵ | ۷۷/۳۵ | ۸۱/۵۶ |
| ۳۰     | ۶۳/۹۷ | ۶۴/۴۹ | ۸۱/۵۲ | ۸۱/۷۳ | ۸۷/۱۱ |
| ۵۰     | ۶۷/۹۴ | ۶۸/۴۲ | ۸۲/۸۸ | ۸۶/۲۶ | ۸۷/۵۶ |
| ۷۰     | ۶۸/۹۵ | ۷۱/۵۷ | ۸۶/۶۹ | ۸۸/۴۵ | ۸۹/۴۸ |
| ۹۰     | ۶۹/۵۱ | ۷۲/۷۵ | ۸۶/۹۵ | ۸۹/۴۶ | ۹۰/۶۹ |

جدول ۲-۳۰: تغییرات ظرفیت جذب (mg/g) با تغییر دما برای متیلن بلو در سیستم دو جزئی شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۱۰۰ میلی لیتر محلول حاوی ۶۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیلن بلو و ۳۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیل اورانژ، pH=۵/۴۰

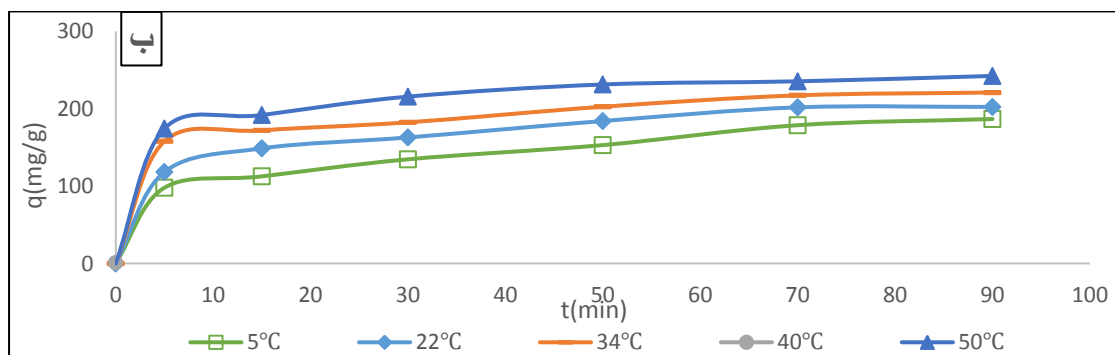
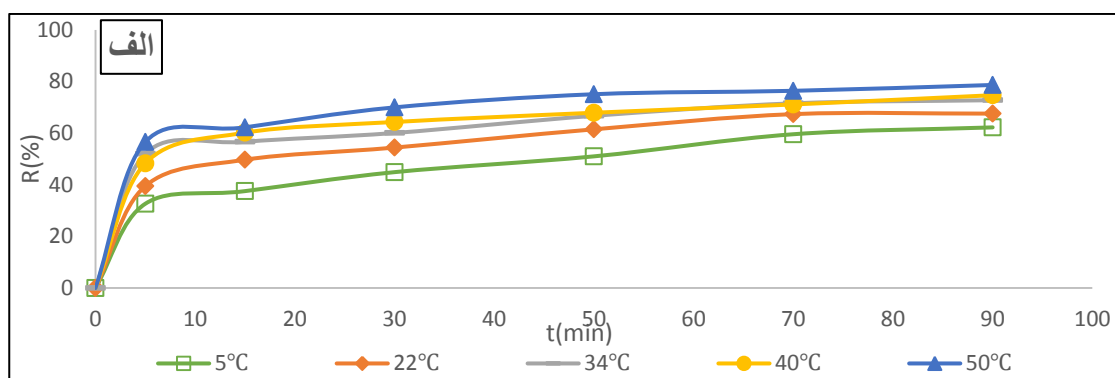
| t(min) | ۵°C    | ۲۲°C   | ۳۴°C   | ۴۰°C   | ۵۰°C   |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| ۵      | ۱۵۸/۹۹ | ۱۶۴/۳۲ | ۲۰۱/۴  | ۲۱۰/۵۸ | ۲۱۶/۹  |
| ۱۵     | ۱۷۳/۶۴ | ۱۸۱/۵  | ۲۳۱/۹۱ | ۲۳۰/۲۸ | ۲۴۴/۰۸ |
| ۳۰     | ۱۸۵/۹۲ | ۱۸۹/۳۲ | ۲۴۶/۶۵ | ۲۴۳/۳۱ | ۲۶۰/۶۹ |
| ۵۰     | ۱۹۷/۴۵ | ۲۰۰/۸۶ | ۲۵۰/۷۶ | ۲۵۶/۷۹ | ۲۶۲/۰۲ |
| ۷۰     | ۲۰۰/۴۱ | ۲۱۰/۰۹ | ۲۶۲/۲۹ | ۲۶۳/۳۱ | ۲۶۷/۷۸ |
| ۹۰     | ۲۰۲/۰۴ | ۲۱۳/۵۵ | ۲۶۳/۰۶ | ۲۶۶/۳۴ | ۲۷۱/۴  |

جدول ۲-۳۱: تغییرات درصد راندمان حذف (%) با تغییر دما برای متیل اورانژ در سیستم دو جزئی شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۱۰۰ میلی لیتر محلول حاوی ۶۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیلن بلو و ۳۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیل اورانژ، pH=۵/۴۰

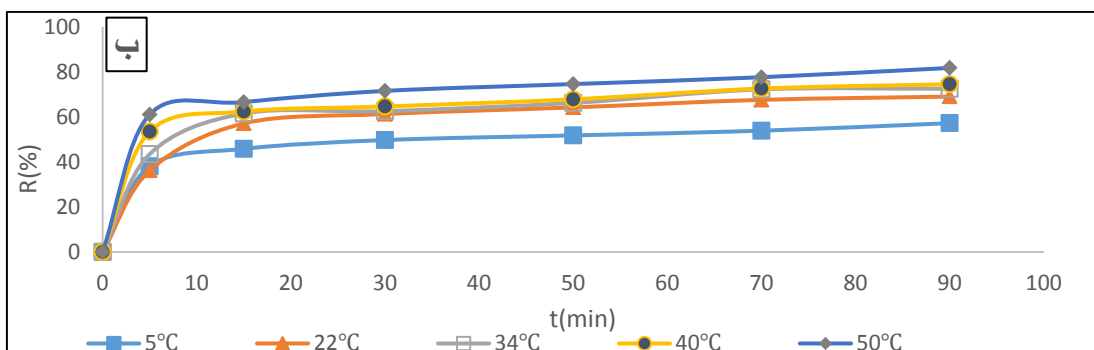
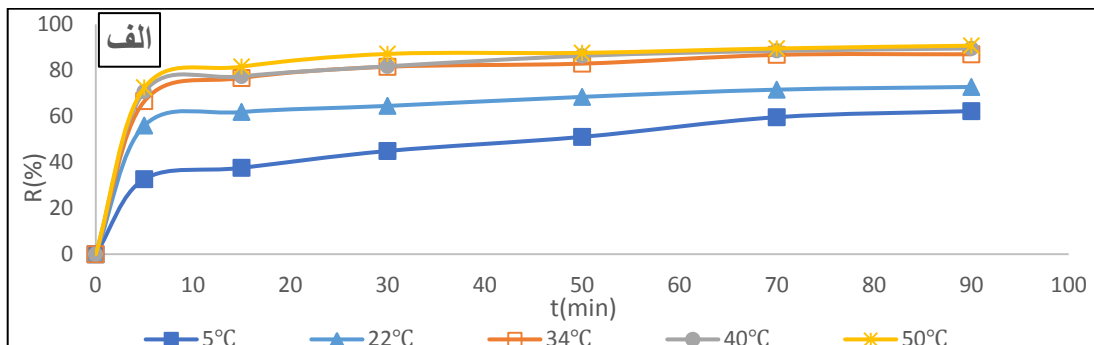
| t(min) | ۵°C   | ۲۲°C  | ۳۴°C  | ۴۰°C  | ۵۰°C  |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| ۵      | ۳۸/۰۶ | ۳۶/۲  | ۴۳/۴۵ | ۵۳/۴۹ | ۶۱/۰۶ |
| ۱۵     | ۴۵/۸۴ | ۵۷/۱۲ | ۶۱/۵۱ | ۶۲/۴۱ | ۶۶/۵۸ |
| ۳۰     | ۴۹/۷۲ | ۶۱/۳  | ۶۲/۵۶ | ۶۴/۶۴ | ۷۱/۵۵ |
| ۵۰     | ۵۱/۸  | ۶۴/۲۳ | ۶۶/۲۳ | ۶۷/۸۳ | ۷۴/۵۹ |
| ۷۰     | ۵۳/۸۷ | ۶۷/۵۸ | ۷۲/۲۵ | ۷۲/۶۱ | ۷۷/۶۳ |
| ۹۰     | ۵۷/۲۴ | ۶۹/۰۴ | ۷۲/۷۷ | ۷۴/۵۲ | ۸۱/۷۷ |

جدول ۲-۳: تغییرات ظرفیت جذب جاذب (mg/g) با تغییر دما برای متیل اورانژ در سیستم دو جزئی شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب ۱۰۰ میلی لیتر محلول حاوی ۶۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیلین بلو و ۳۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیل اورانژ، pH=۵/۴۰

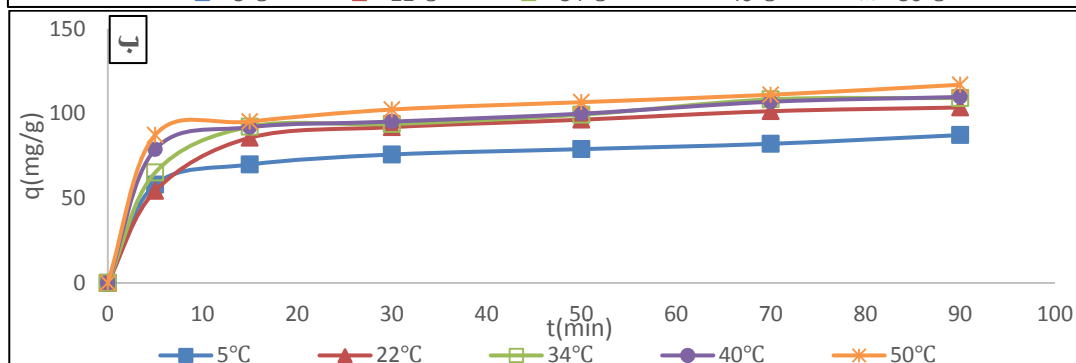
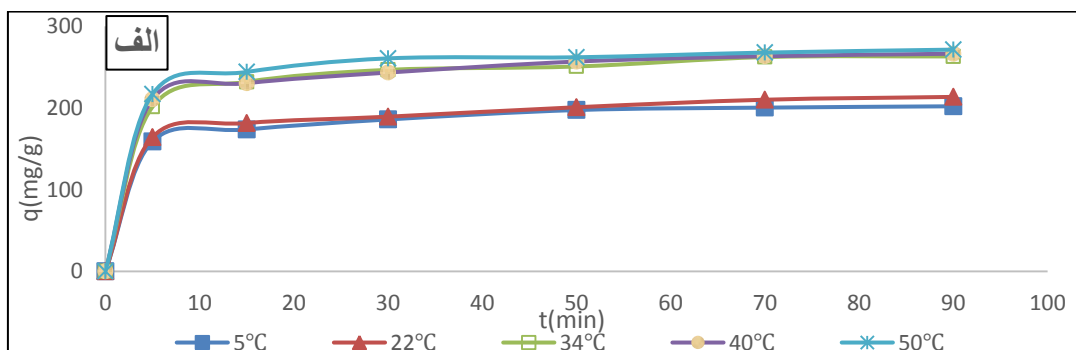
| t(min) | ۵°C   | ۲۲°C   | ۳۴°C   | ۴۰°C   | ۵۰°C   |
|--------|-------|--------|--------|--------|--------|
| ۵      | ۵۸/۰۱ | ۵۴/۲۸  | ۶۵/۱۳  | ۷۸/۷۷  | ۸۷/۳۱  |
| ۱۵     | ۶۹/۸۶ | ۸۵/۶۵  | ۹۲/۲۱  | ۹۱/۹   | ۹۵/۲۱  |
| ۳۰     | ۷۵/۷۸ | ۹۱/۹۲  | ۹۳/۷۸  | ۹۵/۱۹  | ۱۰۲/۳۲ |
| ۵۰     | ۷۸/۹۴ | ۹۶/۳۱  | ۹۹/۲۷  | ۹۹/۸۸  | ۱۰۶/۶۷ |
| ۷۰     | ۸۲/۱  | ۱۰۱/۳۳ | ۱۰۸/۳  | ۱۰۶/۹۱ | ۱۱۱/۰۱ |
| ۹۰     | ۸۷/۲۳ | ۱۰۳/۵۳ | ۱۰۹/۰۸ | ۱۰۹/۷۳ | ۱۱۶/۹۳ |



شکل ۲-۲۳: نمودار تغییرات الف: راندمان حذف (%). ب: ظرفیت جذب (mg/g) جاذب برای متیلین بلو در دماهای مختلف در سیستم تک جزئی، شرایط: ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۶۰ میلی گرم بر لیتر متیلین بلو، ۲۰ میلی گرم جاذب، pH=۵/۴۰



شکل ۲-۲۴: نمودار تغییرات راندمان حذف بر حسب زمان با تغییر دما در سیستم دوجزئی الف: متیلن بلو، ب: متیل اورانژ شرایط: ۱۰۰ میلی لیتر محلول نسبت به متیلن بلو، ۶۰ میلی گرم بر لیتر و نسبت به متیل اورانژ ۳۰ میلی گرم بر لیتر، ۲۰ میلی گرم جاذب،  $\text{pH}=5/40$



شکل ۲-۲۵: نمودار تغییرات ظرفیت جذب ( $\text{mg/g}$ ) بر حسب زمان با تغییر دما در سیستم دوجزئی الف: متیلن بلو، ب: متیل اورانژ شرایط: ۱۰۰ میلی لیتر محلول نسبت به متیلن بلو ۶۰ میلی گرم بر لیتر و نسبت به متیل اورانژ ۳۰ میلی گرم بر لیتر، ۲۰ میلی گرم جاذب،  $\text{pH}=5/40$

## ۲-۶-۹ اثر قدرت یونی بر راندمان حذف

به منظور بررسی اثر قدرت یونی بر درصد راندمان حذف، ابتدا ۴ مرتبه راندمان حذف متیلن بلو (در سیستم تک جزئی) در شرایط زیر اندازه گیری شد:

به ۱۰۰ میلی لیتر متیلن بلو با غلظت ۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر با  $\text{pH}=5/40$  ۲۰/۰ میلی گرم جاذب افزوده شد. پس از ۹۰ دقیقه همزدن محلول، راندمان حذف اندازه گیری شد. نتایج این بررسی در جدول (۲-۳۳) آورده شده است.

جدول ۲-۳۳: میانگین و انحراف استاندارد راندمان حذف متیلن بلو در محلول شرایط: ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول ۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیلن بلو، ۲۰/۰ میلی گرم جاذب،  $\text{pH}=5/40$ ، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد و ۹۰ دقیقه هم زدن محلول

| انحراف استاندارد R | میانگین ( $\bar{R}$ ) | راندمان حذف (R) | آزمایش |
|--------------------|-----------------------|-----------------|--------|
| ۱/۹۴               | ۷۸/۲۴                 | ۷۶/۷۹           | ۱      |
|                    |                       | ۸۱/۰۰           | ۲      |
|                    |                       | ۷۸/۱۶           | ۳      |
|                    |                       | ۷۷/۰۱           | ۴      |

برای بررسی اثر قدرت یونی بر راندمان حذف، به ۱۰۰ میلی لیتر از محلول متیلن بلو که در بالا به آن اشاره شد، مقادیر مختلفی از نمک های  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ،  $\text{NaNO}_3$ ،  $\text{KCl}$ ،  $\text{CaCl}_2$ ،  $\text{NaCl}$ ،  $\text{KNO}_3$  افزوده شد و هر محلول ۹۰ دقیقه هم زده شد. سپس راندمان حذف برای هر یک اندازه گیری شد. نتایج در جدول (۲-۳۴) آورده شده است.

جدول ۲-۳۴: درصد راندمان حذف رنگ متیلن بلو در زمان ۹۰ دقیقه در حضور نمک های مختلف با غلظت های متفاوت، شرایط: ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول ۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیلن بلو، ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، pH=۵/۴۰، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد

| راندمان حذف (R) | غلظت (mol/L) | نمک                             |
|-----------------|--------------|---------------------------------|
| ۷۸/۲۴           | .            | .                               |
| ۸۱/۳۴           | ۰/۰۱۰        | KNO <sub>۳</sub>                |
| ۸۲/۰۲           | ۰/۰۲۰        |                                 |
| ۸۱/۶۱           | ۰/۰۵۰        |                                 |
| ۷۹/۴۱           | ۰/۱۰         |                                 |
| ۷۲/۶۴           | ۰/۰۵۰        | KCl                             |
| ۶۸/۴۸           | ۰/۱۰         |                                 |
| ۷۵/۵۵           | ۰/۰۵۰        | Na <sub>۲</sub> SO <sub>۴</sub> |
| ۷۲/۳۵           | ۰/۱۰         |                                 |
| ۸۱/۰۴           | ۰/۰۵۰        | NaCl                            |
| ۶۷/۰۶           | ۰/۰۵۰        | CaCl <sub>۲</sub>               |
| ۷۶/۷۲           | ۰/۰۵۰        | NaNO <sub>۳</sub>               |
| ۷۷/۰۶           | ۰/۱۰         |                                 |

در این مطالعه اگر درصد راندمان حذف متیلن بلو در حضور نمکی در محدوده میانگین درصد حذف در غیاب نمک  $\pm$  سه برابر انحراف استاندارد آن ( $۷۸/۲۴ \pm ۳ \times ۱/۹۴$ ) به دست آمد، فرض شد که آن نمک در غلظت های به کار برده شده، اثری بر راندمان حذف ندارد. بر این اساس نمک های KNO<sub>۳</sub> و NaNO<sub>۳</sub> تا غلظت ۰/۱ مولار و نمک های KCl، NaCl، Na<sub>۲</sub>SO<sub>۴</sub> تا غلظت ۰/۰۵ مولار راندمان حذف متیلن بلو را تغییر نمی دهند. بنابراین نتایج حاصل حضور نمک های سدیم سولفات، پتاسیم نیترات و سدیم نیترات نشان می دهد که یون های سدیم و پتاسیم تا غلظت ۰/۱ مولار نمی توانند با رنگ کاتیونی متیلن بلو رقابت کنند. اما کاتیون  $Ca^{۲+}$  در غلظت ۰/۰۵ مولار راندمان حذف را کاهش داده که نشان دهنده رقابت آن با متیلن بلو برای جذب شدن بر روی جاذب می باشد. مطالعه قدرت یونی به ما نشان داد که کاتیون های سدیم و پتاسیم حتی در غلظت های بالا با متیلن بلو به طور جدی رقابت نمی کنند.

## ۲-۶-۱۰ بررسی اثر یون های مختلف در جذب سطحی

پساب های مربوط به صنایع رنگ، نساجی و غیره علاوه بر رنگ ها دارای یون های دیگری می باشد که امکان رقابت آنها با رنگ های مورد نظر در فرایند جذب سطحی بر روی جاذب وجود دارد که باید اثر این یون ها بررسی شود. با هدف بررسی اثر این یون ها، در غیاب یون ها ۱۰۰/۰ میلی لیتر مخلوط رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ که نسبت به متیلن بلو ۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر و نسبت به متیل اورانژ ۲۵/۰ میلی گرم بر لیتر است، تهیه شد و ۲۰/۰ میلی گرم جاذب به آن اضافه شد و میزان درصد راندمان حذف برای این دو رنگ محاسبه شد و این کار ۵ بار انجام شد و مقادیر میانگین و انحراف استاندارد (S) برای درصد راندمان حذف برای هر دو رنگ محاسبه شد. مقدار میانگین و انحراف استاندارد برای متیلن بلو به ترتیب ۷۸/۹۸ و ۱/۸۵ و برای متیل اورانژ ۷۹/۱۱ و ۱/۹۳ به دست آمد. سپس غلظت های معینی از یون های مختلف ساخته شده و به محلول مخلوط دو رنگ اضافه شد و میزان درصد راندمان حذف برای هر رنگ به صورت جداگانه محاسبه شد. چنانچه در صورت حضور یون مورد نظر درصد حذف رنگ های مورد نظر  $\pm 3S$  تغییر کند آن یون به عنوان گونه مزاحم در نظر گرفته نمی شود. نتایج مربوط به بررسی درصد راندمان حذف دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ در جدول (۲-۳۵) آورده شده است. با توجه به نتایج می توان این گونه بیان کرد که در آزمایش هایی که در حضور غلظت ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر از یون های مختلف انجام شد، کاتیونی مانند کلسیم، پتاسیم، روی و آنیونی مانند نیترات، سولفات، کلرات در این غلظت بر درصد راندمان حذف رنگ های متیلن بلو و متیل اورانژ تأثیر قابل توجهی نداشته است. اما حضور آنیونی مانند بی کربنات درصد راندمان حذف این دو رنگ را به صورت محسوسی کاهش داده است. با توجه به اینکه آهن (II) راندمان حذف متیلن بلو را کاهش داده است (چون  $Fe^{2+}$  به دلیل بار مشابه با متیلن بلو رقابت می کند) به دنبال آن راندمان حذف متیل اورانژ هم کاهش یافته است [۶۰].

جدول ۲-۳۵: نتایج حاصل از بررسی غلظت یون های مختلف بر درصد راندمان حذف، الف: متیلن بلو با غلظت ۵۰ میلی گرم برلیتر، ب: متیل اورانژ با غلظت ۲۵ میلی گرم بر لیتر در مخلوط دو رنگ در زمان ۹۰ دقیقه و دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، pH=۵/۴۰

| ب: متیل اورانژ       |                            |       |
|----------------------|----------------------------|-------|
| یون                  | غلظت یون افزوده شده (mg/L) | R     |
| بدون نمک             | ۰                          | ۷۹/۱۱ |
| پتاسیم نیترات (۰/۰۵) | ۳۱۰۰                       | ۸۱/۶۱ |
| پتاسیم نیترات (۰/۱)  | ۶۲۰۰                       | ۷۹/۴۱ |
| سدیم                 | ۵۰۰                        | ۸۱/۲۴ |
| کلر                  | ۵۰۰                        | ۸۰/۰۰ |
| کلسیم                | ۵۰۰                        | ۷۷/۲۷ |
| بی کربنات            | ۵۰۰                        | ۶۷/۱۱ |
| روی                  | ۵۰۰                        | ۷۹/۰۷ |
| سولفات               | ۵۰۰                        | ۷۶/۳۶ |
| آهن                  | ۵۰۰                        | ۶۷/۳۲ |
| پتاسیم               | ۳۹۰۰                       | ۷۹/۴۱ |

| الف: متیلن بلو       |                            |       |
|----------------------|----------------------------|-------|
| یون                  | غلظت یون افزوده شده (mg/L) | R     |
| بدون نمک             | ۰                          | ۷۸/۹۸ |
| پتاسیم نیترات (۰/۰۵) | ۳۱۰۰                       | ۷۸/۴۵ |
| پتاسیم نیترات (۰/۱)  | ۶۲۰۰                       | ۷۷/۹۱ |
| سدیم                 | ۵۰۰                        | ۷۸/۷۵ |
| کلر                  | ۵۰۰                        | ۷۸/۱۹ |
| کلسیم                | ۵۰۰                        | ۷۹/۲۷ |
| بی کربنات            | ۵۰۰                        | ۶۶/۰۳ |
| روی                  | ۵۰۰                        | ۷۸/۱۸ |
| سولفات               | ۵۰۰                        | ۷۶/۵۸ |
| آهن                  | ۵۰۰                        | ۵۵/۳۹ |
| پتاسیم               | ۳۹۰۰                       | ۷۷/۹۱ |

## ۲-۶-۱۱ بررسی درصد راندمان حذف دو رنگ متیلن بلو و متیل

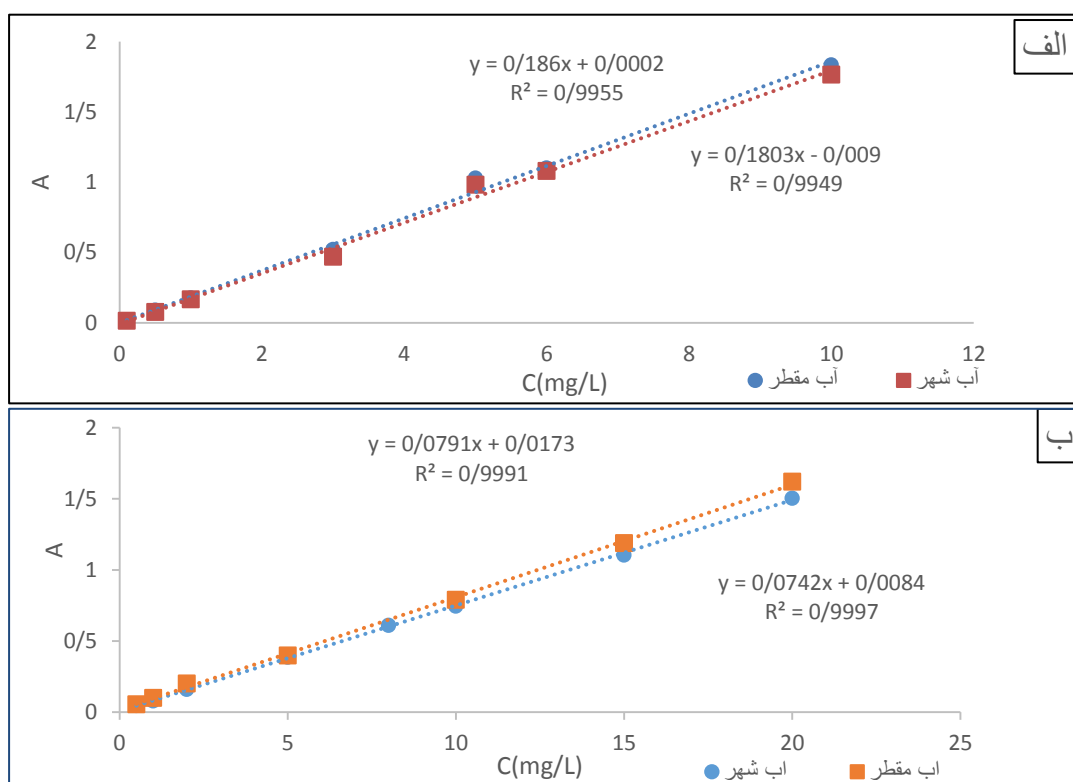
### اورانژ در آب شهر شاهرود

با توجه به اینکه در محیط های حقیقی مانند آب شهر یون ها هم حضور دارند، بنابراین لازم است که کارایی جاذب مورد نظر در محیط های حقیقی بررسی شود. در شروع آزمایش ابتدا محلول های استاندارد دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ را یک بار با آب مقطر و بار دیگر با آب شهر شاهرود تهیه کردیم و جذب آن ها اندازه گیری شد و نتایج در جدول (۲-۳۶) آورده شده است. منحنی کالیبراسیون هر دو رنگ در هر دو نمونه آب رسم گردید (شکل ۲-۲۶) و نمودار کالیبراسیون هر کدام از رنگ ها در دو آب مقایسه گردید. با توجه به شیب متفاوتی که منحنی های کالیبراسیون هر کدام از رنگ ها در این دو حالت داشتند در ادامه کار برای به دست آوردن غلظت رنگ ها در نمونه آب شهر از منحنی کالیبراسیونی که با آب شهر شاهرود تهیه شده بود استفاده گردید.

برای انجام این آزمایش ۱۰/۰ میلی لیتر محلول ۵۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیلن بلو و ۶/۰ میلی لیتر محلول ۵۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیل اورانژ، به یک بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری منتقل گردید و با آب شهر تا خط نشانه رقیق شد (این محلول نسبت به متیلن بلو ۵۰ میلی گرم بر لیتر و نسبت به متیل اورانژ ۳۰ میلی گرم بر لیتر می باشد) و ۲۰/۰ میلی گرم جاذب به آن اضافه شد و بقیه مراحل مانند روش گفته شده در بخش (۲-۶-۱) انجام شد. غلظت هر یک از رنگ ها با استفاده از منحنی های کالیبراسیون تهیه شده با آب شهر تعیین شد و نتایج درصد راندمان حذف و ظرفیت جذب به دست آمده برای هر کدام از رنگ ها در جدول (۲-۳۷) و شکل (۲-۲۷) قابل مشاهده است. با توجه به نتایج می توان نتیجه گرفت که در محیط حقیقی به دلیل وجود یون های مختلف در آب شهر و تأثیر بر جذب سطحی رنگ ها کارایی جاذب (راندمان حذف و ظرفیت جذب) جاذب کاهش می یابد.

جدول ۲-۳۶: مقایسه مقادیر جذب مربوط به استاندارد های تهیه شده با آب مقطر و آب شهر شاهرود

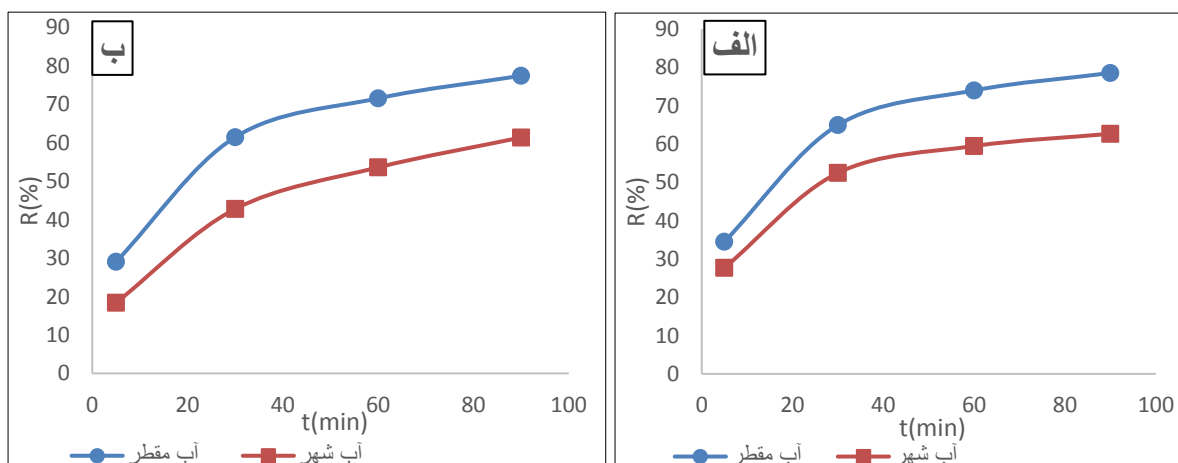
| متیلن بلو |         |         | متیل اورانژ |         |         |
|-----------|---------|---------|-------------|---------|---------|
| C(mg/L)   | آب شهری | آب مقطر | C(mg/L)     | آب شهری | آب مقطر |
| ۰/۵       | ۰/۰۷۷   | ۰/۰۸۹   | ۰/۵         | ۰/۰۴۶   | ۰/۰۵۰   |
| ۱         | ۰/۱۶۶   | ۰/۱۷۶   | ۱           | ۰/۰۷۸   | ۰/۰۹۹   |
| ۳         | ۰/۴۶۹   | ۰/۵۲۱   | ۲           | ۰/۱۵۹   | ۰/۲۰۱   |
| ۵         | ۰/۹۸۲   | ۱/۰۲۸   | ۵           | ۰/۳۸۵   | ۰/۳۹۸   |
| ۶         | ۱/۰۸۰   | ۱/۱۰۸   | ۱۰          | ۰/۷۴۴   | ۰/۷۹۰   |
| ۱۰        | ۱/۷۶۵   | ۱/۸۳۳   | ۱۵          | ۱/۱۰۴   | ۱/۱۸۸   |
| ۱۰        | ۱/۷۶۵   | ۱/۸۳۳   | ۲۰          | ۱/۵۰۳   | ۱/۶۲۰   |



شکل ۲-۲۶: نمودار کالبراسیون الف: متیلن بلو، ب: متیل اورانژ، با آب مقطر و آب شهر شاهرود

جدول ۲-۳۷: نتایج حاصل از بررسی تغییرات درصد راندمان حذف رنگ ها با آب مقطر و آب شهری، شرایط: ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول مخلوط رنگ متیلن بلو (با غلظت ۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر) و متیل اورانژ (با غلظت ۳۰/۰ میلی گرم بر لیتر، ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، pH=۵/۴۰، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد.

| متیل اورانژ |         |        | متیلن بلو |        |
|-------------|---------|--------|-----------|--------|
| t(min)      | آب مقطر | آب شهر | آب مقطر   | آب شهر |
| ۵           | ۲۹/۰۴   | ۱۸/۳۷  | ۳۴/۵      | ۲۷/۶۶  |
| ۳۰          | ۶۱/۴۷   | ۴۲/۷۸  | ۶۴/۹۳     | ۵۲/۴۳  |
| ۶۰          | ۷۱/۵۷   | ۵۳/۶۰  | ۷۳/۹۸     | ۵۹/۴۶  |
| ۹۰          | ۷۷/۴۴   | ۶۱/۳۸  | ۷۸/۵۳     | ۶۲/۶۵  |



شکل ۲-۲۷: نتایج حاصل از بررسی تغییرات درصد راندمان حذف رنگ ها با آب مقطر و آب شهر شاهرود، الف: متیلن بلو، ب: متیل اورانژ

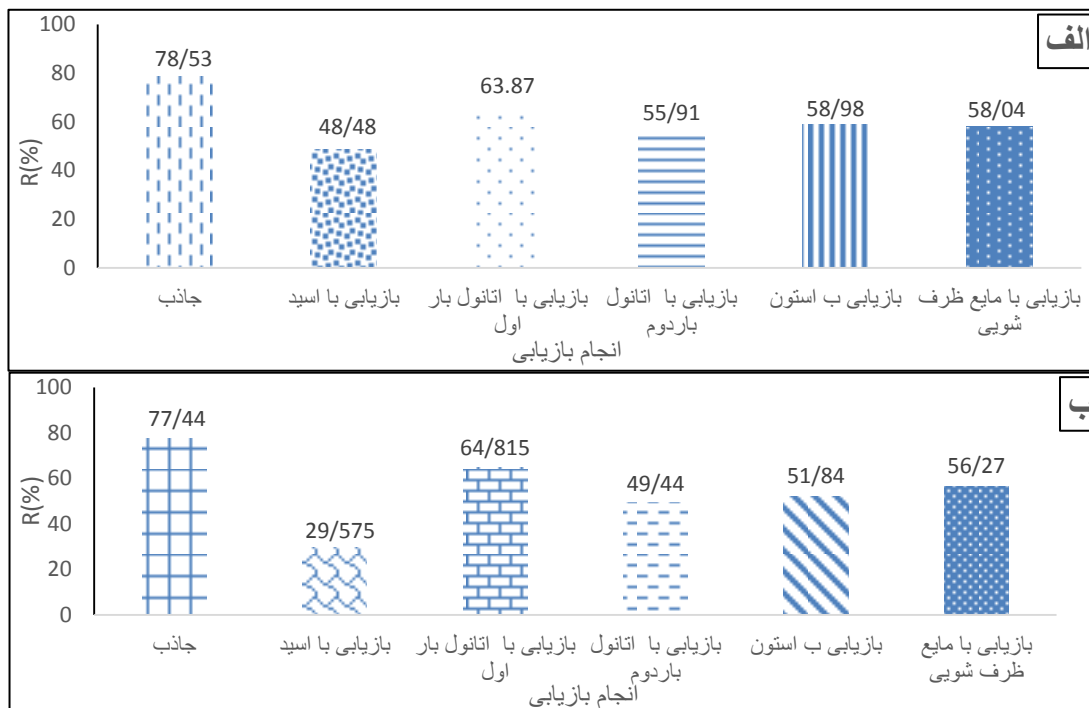
## ۲-۶-۱۲ استفاده مجدد از جاذب

استفاده مجدد از جاذب یک فاکتور مهم و تعیین کننده از نظر اقتصادی است بنابراین مطالعه ی واجذب اهمیت زیادی دارد. با هدف بررسی احتمال استفاده مجدد از جاذب ۰/۱۰ گرم از جاذب استفاده شده، به یک بشر ۱۰۰/۰ میلی لیتری حاوی ۱۰۰/۰ میلی لیتر HCl ۰/۰۵۰ مولار اضافه شد و به مدت یک ساعت بر روی همزن هم زده شد و بعد از صاف کردن به منظور خنثی کردن شستشو داده شد. سپس جاذب در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد در آون خشک شد و مورد استفاده مجدد قرار گرفت. با هدف دستیابی به نتایج بهتر بازیابی جاذب با همین روش با استفاده از استون، مایع ظرف شویی و اتانول نیز انجام شد. برای بازیابی با استون ۰/۱ گرم از جاذب استفاده شده، به یک بشر حاوی ۱۰۰/۰ میلی لیتر استون اضافه شد و به مدت ۳ ساعت بر روی همزن هم زده شد. بعد از صاف کردن، جاذب با آب شستشو داده شد و در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد خشک شد. برای بازیابی با اتانول ۱۰۰/۰ میلی لیتر اتانول به بشر حاوی ۰/۱۰ گرم جاذب استفاده شده، اضافه شد و بقیه مراحل با روش گفته شده برای بازیابی با استون انجام شد. برای بازیابی با مایع ظرف شویی سه قطره مایع ظرف شویی پریل به همراه ۱۰۰/۰ میلی لیتر آب مقطر به بشر حاوی ۰/۱ گرم جاذبی که قبلا مورد استفاده قرار گرفته بود، اضافه شد و بقیه مراحل با روش گفته شده برای

بازیابی با اسید و اتانول انجام شد [۵۶]. نتایج در جدول (۲-۳۸) و شکل (۲-۲۸) نشان داده شده است. نتایج حاصل نشان می دهد که بازیابی با اتانول نسبت به سه ماده دیگر بهتر است. یکی از دلایل کاهش شدید راندمان حذف پس از بازیابی با هیدروکلریک اسید، احتمالاً ناشی از تخریب ساختار کامپوزیت می باشد. یکی از دلایل کاهش راندمان جذب پس از اینکه با استون و اتانول بازیابی گردید، شاید مربوط به عدم واجذب شدن کامل رنگ ها از روی جاذب می باشد.

جدول ۲-۳۸: بررسی اثر بازیابی جاذب با استفاده از HCl ۰/۰۵ مولار، اتانول، استون، مایع ظرف شویی، استون بر درصد راندمان حذف دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ، شرایط: ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول مخلوط رنگ متیلن بلو (۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر) و متیل اورانژ (۳۰/۰ میلی گرم بر لیتر، ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، pH=۵/۴۰، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد

| بازیابی                               | راندمان حذف متیلن بلو(%) | راندمان حذف متیل اورانژ(%) |
|---------------------------------------|--------------------------|----------------------------|
| بار اول (جاذب تازه)                   | ۷۸/۵۳                    | ۷۷/۴۴                      |
| هیدروکلریک اسید(۰/۰۵) بار اول بازیابی | ۴۸/۴۸                    | ۲۹/۵۷                      |
| اتانول(بار اول بازیابی)               | ۶۳/۸۷                    | ۶۴/۸۱                      |
| اتانول(بار دوم بازیابی)               | ۵۵/۹۱                    | ۴۹/۴۴                      |
| استون(بار اول بازیابی)                | ۵۸/۹۸                    | ۵۱/۸۴                      |
| مایع ظرف شویی(بار اول بازیابی)        | ۵۸/۰۴                    | ۵۶/۲۷                      |



شکل ۲-۲۸: بررسی اثر بازیابی جاذب با استفاده از HCL ۰/۰۵ مولار، اتانول، استون مایع ظرف شویی، بر درصد راندمان حذف دو رنگ الف: متیلن بلو ب: متیل اورانژ، شرایط: ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول مخلوط رنگ متیلن بلو (۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر) و متیل اورانژ (۳۰/۰ میلی گرم بر لیتر)، ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، pH=۵/۴۰، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد

## ۲-۶-۱۳ بررسی ایزوترم های جذب

بررسی داده های تعادلی برای ارائه مدل های ایزوترمی مختلف، جهت بهینه سازی و طراحی یک فرایند بسیار مهم است. با این هدف چهار مدل ایزوترم یعنی لانگمویر، فروندلیچ، تمکین، دویینین رادوشکویچ استفاده شده است [۶۱]. از مقادیر  $q_e$  و  $C_e$  محاسبه شده در غلظت های مختلف با در نظر گرفتن زمان تعادل ۹۰ دقیقه از جدول (۲-۲۴) تا (۲-۲۶) استفاده شد و جدول های (۲-۳۹) تا (۲-۴۱) تهیه شد و به عنوان داده های ایزوترمی استفاده شد.

جدول ۲-۳۹: مقادیر  $C_e$  و  $q_e$  در بررسی غلظت متیلن بلو در سیستم تک جزئی

| $C_e(\text{mg.L}^{-1})$ | $C_e(\text{mg.L}^{-1})$ | $q_e(\text{mg.g}^{-1})$ | $C_e/q_e(\text{g/L})$ |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------|
| ۲۴/۷۰                   | ۳/۰۷                    | ۱۰۸/۲۲                  | ۰/۰۲۸                 |
| ۵۰/۰۰                   | ۱۷/۷۸                   | ۱۶۱/۰۸                  | ۰/۱۱۰                 |
| ۷۵/۱۶                   | ۳۸/۲۱                   | ۱۸۴/۷۵                  | ۰/۲۰۶                 |
| ۹۹/۶۲                   | ۶۰/۲۷                   | ۱۹۶/۷۸                  | ۰/۳۰۶                 |
| ۱۴۹/۵۰                  | ۱۰۸/۳۷                  | ۲۰۵/۶۲                  | ۰/۵۲۷                 |
| ۲۰۲/۵۶                  | ۱۶۰/۱۰                  | ۲۲۲/۳۱                  | ۰/۷۲۰                 |

جدول ۲-۴۰: مقادیر  $C_e$  و  $q_e$  در بررسی غلظت متیلن بلو در سیستم دو جزئی

| $C_e(\text{mg.L}^{-1})$ | $C_e(\text{mg.L}^{-1})$ | $q_e(\text{mg.g}^{-1})$ | $C_e/q_e(\text{g/L})$ |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------|
| ۱۹/۹۲                   | ۰/۸۴                    | ۹۵/۴۲                   | $۸/۸ \times 10^{-3}$  |
| ۲۵/۰۰                   | ۱/۰۴                    | ۱۱۹/۸۰                  | $۸/۷ \times 10^{-3}$  |
| ۳۹/۹۸                   | ۶/۹۰                    | ۱۶۵/۴۲                  | ۰/۰۴۲                 |
| ۵۸/۹۰                   | ۱۳/۱۸                   | ۲۲۸/۵۸                  | ۰/۰۵۸                 |
| ۷۹/۶۴                   | ۲۱/۲۴                   | ۲۹۲/۰۲                  | ۰/۰۷۲۷                |
| ۱۰۰/۰۰                  | ۳۰/۱۶                   | ۳۴۹/۲۰                  | ۰/۰۸۶                 |

جدول ۲-۴۱: مقادیر  $C_e$  و  $q_e$  در بررسی غلظت متیلن اورانژ در سیستم دو جزئی

| $C_e(\text{mg.L}^{-1})$ | $C_e(\text{mg.L}^{-1})$ | $q_e(\text{mg.g}^{-1})$ | $C_e/q_e(\text{g/L})$ |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------|
| ۹/۸۲                    | ۱/۳۹                    | ۴۲/۱۴                   | ۰/۰۳۳                 |
| ۲۰/۳۱                   | ۳/۸۵                    | ۸۲/۲۷                   | ۰/۰۴۶                 |
| ۲۴/۹۸                   | ۵/۵۳                    | ۹۷/۲۲                   | ۰/۰۴۷                 |
| ۳۱/۱۱                   | ۷/۰۲                    | ۱۲۰/۴۸                  | ۰/۰۵۸                 |
| ۳۹/۳۶                   | ۶/۳۲                    | ۱۶۵/۲۲                  | ۰/۰۳۸                 |
| ۴۹/۳۸                   | ۴/۰۱                    | ۲۲۶/۸۴                  | ۰/۰۱۸                 |

## ۲-۶-۱۳-۱ ایزوترم جذب لانگمویر

ایزوترم لانگمویر با استفاده از معادله (۱-۳) به دست آمد که این معادله به صورت زیر می

باشد:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_l q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}}$$

در این معادله  $C_e$  مقدار غلظت رنگ باقی مانده در زمان تعادل ۹۰ دقیقه،  $q_e$  ظرفیت جذب در

زمان تعادل،  $q_{max}$  ماکزیمم ظرفیت جذب و  $K_L$  ثابت لانگمویر می باشد. از رسم منحنی  $\frac{C_e}{q_e}$  بر حسب  $C_e$  یک خط راست به دست می آید که شیب آن برابر با  $\frac{1}{q_{max}}$  و عرض از مبدأ آن برابر با  $\frac{1}{K_L q_{max}}$  می باشد. بنابراین با استفاده از شیب  $q_{max}$  و با استفاده از عرض از مبدأ،  $K_L$  به دست می آید [۳۳]. نمودار ایزوترم جذب لانگمویر برای متیلن بلو در سیستم تک جزئی و دو جزئی در شکل های (۲-۲۹) و آورده شده است. در این نوع ایزوترم به منظور محاسبه ریشه دوم میانگین مربع خطا برای ظرفیت جذب از معادله (۲-۲) استفاده شد [۳۲]. نتایج در جدول های (۲-۴۱) و (۲-۴۲) آورده شده است.

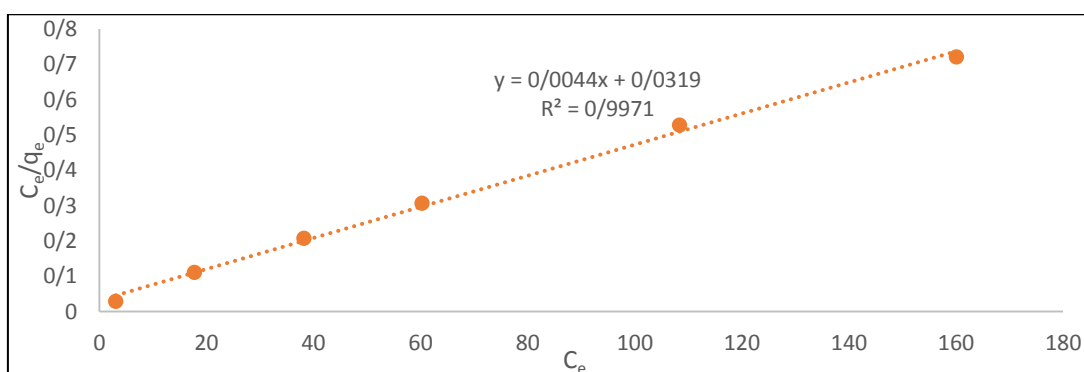
$$RMSE = \left( \frac{\sum_i N (q_e(exp)) - q_e(cal)^2}{N} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (۷-۲)$$

در رابطه بالا  $q_e (exp)$  ظرفیت جذب در زمان تعادل است که به طور تجربی محاسبه می شود.  $q_e (cal)$  ظرفیت جذب در زمان تعادل می باشد که با استفاده از معادله (۳-۱) در فصل اول، با مقادیر  $C_e$  و  $K_L$  به دست آمده از نمودار های ایزوترم لانگمویر محاسبه می شود.  $N$  نیز تعداد غلظت مورد بررسی می باشد. هرچه مقدار  $RMSE$  کوچک تر باشد مطلوب تر است، اما مقدار قابل قبولی برای آن تعریف نشده است و با توجه به مقادیر  $q_e$  محاسبه شده و  $q_e$  تجربی مقدار آن می تواند بزرگ یا کوچک باشد. می توان گفت هرچه مقدار ثابت لانگمویر بیشتر ( $K_L$ ) باشد جاذب تمایل بیشتری به جذب رنگ دارد. برای محاسبه مقدار  $q_{max}$  و مقدار  $K_L$  در سیستم دو جزئی برای دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ از معادله مربوط به ایزوترم لانگمویر در سیستم دو جزئی (۷-۱) استفاده شد. مقادیر  $q_{max}$  و  $K_L$  برای هر یک از رنگ های متیلن بلو و متیل اورانژ از طریق برآزش خطی (با ترسیم  $q_{e,i}$  بر حسب  $C_{e,i}$  های متیلن بلو و متیل اورانژ) به دست آمدند. نتایج در جدول (۲-۴۲) برای رنگ متیلن بلو در سیستم تک جزئی و جدول (۲-۴۳) برای دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ در سیستم دو جزئی آورده شده است. با توجه به  $R^2$  به دست آمده برای متیلن بلو در

سیستم تک جزئی فرایند جذب سطحی از ایزوترم لانگمویر تبعیت می کند و نشان دهنده این است که در فرایند جذب سطحی متیلن بلو، جذب سطحی به صورت تک لایه است [۳۳]. با توجه به نتایج، مقدار  $K_L$  برای دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ در سیستم دو جزئی نسبت به سیستم تک جزئی کوچک تر است و مقدار  $q_{max}$  برای دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ در سیستم دو جزئی نسبت به سیستم تک جزئی افزایش یافته است که نشان دهنده ی اثر هم افزایی این دو رنگ بر هم در فرایند حذف است. ایزوترم های لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوبینین رادوشکویچ برای رنگ متیل اورانژ در سیستم تک جزئی در بخش پیوست ۳ مورد بررسی قرار گرفته شده است. لازم به ذکر است که برای محاسبه ایزوترم ها برای رنگ های متیلن بلو و متیل اورانژ در سیستم دو جزئی، از داده های مربوط به محلول مخلوط دو رنگ متیلن بلو با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر و متیل اورانژ با غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر به دلیل احتمال تشکیل زوج یون بین این دو رنگ و افزایش راندمان جذب، استفاده نشده است.

جدول ۲-۴۲: مقادیر ثابت ایزوترم لانگمویر و ریشه دوم میانگین مربع خطا برای رنگ متیلن بلو در سیستم تک جزئی

| $q_{max}(mg.g^{-1})$ | $K_L(L.mg^{-1})$ | $R^2$ | RMSE  |
|----------------------|------------------|-------|-------|
| ۲۲۷/۲۷۲              | ۰/۱۳۸            | ۰/۹۹۷ | ۱۷/۴۵ |



شکل ۲-۲۹: نمودار ایزوترم لانگمویر متیلن بلو در سیستم تک جزئی شرایط: ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رنگ متیلن بلو، ۲۰/۰ میلی گرم جاذب،  $pH=5/40$ ، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد.

جدول ۲-۴۳: مقادیر ثابت ایزوترم لانگمویر و ریشه دوم میانگین مربع خطا برای رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ در سیستم دو جزئی

| رنگ         | $q_{\max}(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ | $K_L(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$ |
|-------------|-----------------------------------------|------------------------------------|
| متیلن بلو   | ۳۴۱/۲۰                                  | ۰/۲۱۰                              |
| متیل اورانژ | ۷۹/۶۲                                   | ۰/۱۳۳                              |

## ۲-۶-۱۳-۲ ایزوترم جذب فروندلیچ

معادله (۹-۱) شکل کلی رابطه فروندلیچ می باشد که به صورت زیر می باشد:

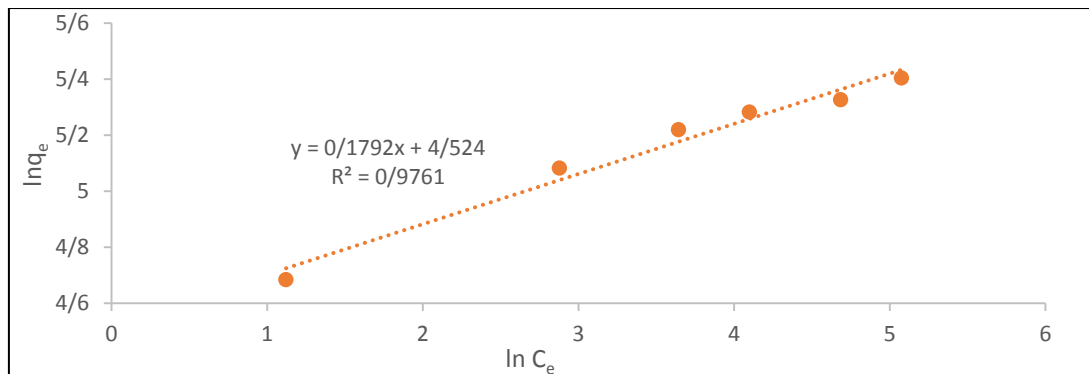
$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}}$$

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$$

که در این رابطه  $q_e$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت رنگ باقی مانده و ظرفیت جذب را در زمان تعادل ۹۰ دقیقه نشان می دهند. مقادیر  $n$  و  $K_f$  ثابت هایی می باشند که به صورت تجربی تعیین می شوند که به ترتیب فاکتور شدت فروندلیچ و ثابت فروندلیچ را بیان می کنند.  $n$  در واقع یک پارامتر تجربی مربوط به شدت جذب می باشد که میزان انحراف جذب از خطی بودن را نشان می دهد. مقادیر بزرگ تر از ۱ برای این پارامتر نشان دهنده مطلوب بودن فرایند جذب به صورت فیزیکی و شیمیایی می باشد [۴۴]. نتایج در جدول های (۲-۴۴) و (۲-۴۵) و شکل های (۲-۳۰) و (۲-۳۱) آورده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده از بررسی ایزوترم فروندلیچ، مقدار بالای  $R^2$  برای جذب متیلن بلو در سیستم تک جزئی و دو جزئی نشان دهنده پیروی فرایند جذب از ایزوترم فروندلیچ می باشد و بیان کننده این است که نواحی مختلف موجود در سطح جاذب یکنواخت نیستند و انرژی جذب در مکان های مختلف نیز متغیر خواهد بود [۳۳]. اما مقادیر پایین  $R^2$  برای جذب متیل اورانژ نشان دهنده این است که فرایند جذب از این ایزوترم پیروی نمی کند. مقدار  $\frac{1}{n}$  برای تمامی حالت ها بین ۰ و ۱ می باشد که بیان کننده مطلوب بودن واکنش می باشد.

جدول ۲-۴۴: مقادیر ثابت ایزوترم فروندلیچ و ریشه دوم میانگین مربع خطا برای رنگ متیلن بلو در سیستم تک جزئی

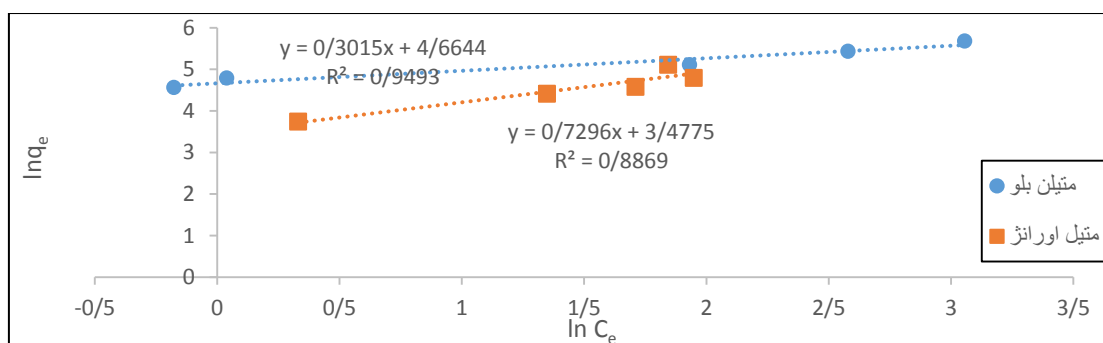
| $\frac{1}{n}$ | n     | $K_f(\text{mg.g}^{-1})$ | $R^2$ | RMSE  |
|---------------|-------|-------------------------|-------|-------|
| ۰/۱۷۹         | ۵/۵۸۶ | ۹۱/۸۳                   | ۰/۹۷۶ | ۶/۴۴۵ |



شکل ۲-۳۰: نمودار ایزوترم فروندلیچ برای رنگ متیلن بلو در سیستم تک جزئی. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رنگ متیلن بلو،  $\text{pH}=5/40$ ، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد

جدول ۲-۴۵: مقادیر ثابت ایزوترم فروندلیچ و ریشه دوم میانگین مربع خطا برای رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ در سیستم دو جزئی

| رنگ         | $\frac{1}{n}$ | n     | $K_f(\text{mg.g}^{-1})$ | $R^2$  | RMSE  |
|-------------|---------------|-------|-------------------------|--------|-------|
| متیلن بلو   | ۰/۳۰۱         | ۳/۳۱۶ | ۱۰۵/۶۳                  | ۰/۹۵۹۲ | ۱۷/۰۸ |
| متیل اورانژ | ۰/۷۳۰         | ۱/۳۷۰ | ۳۲/۳۶                   | ۰/۸۸۶۹ | ۲۰/۶۲ |



شکل ۲-۳۱: نمودار ایزوترم فروندلیچ برای رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ در سیستم دو جزئی. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ،  $\text{pH}=5/40$ ، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد

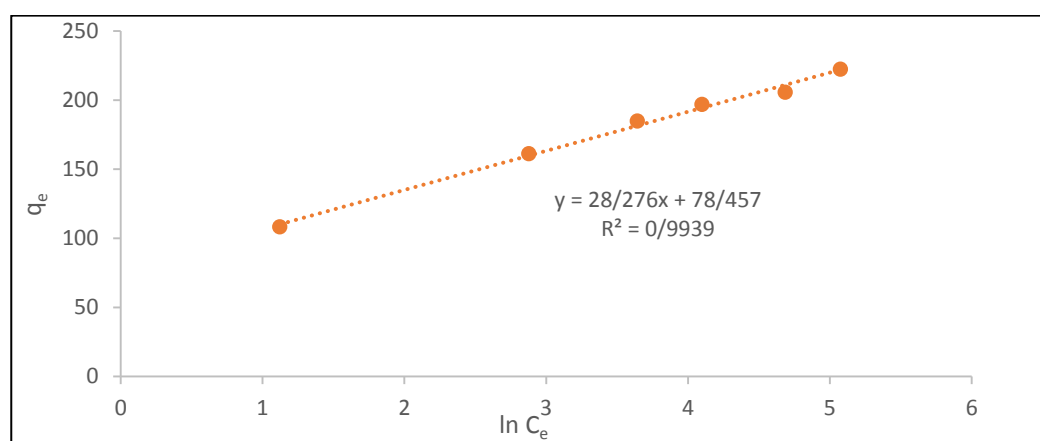
## ۲-۶-۱۳-۳ ایزوترم جذب تمکین

ایزوترم تمکین با معادلات (۱۳-۱) و (۱۴-۱) بیان می شود که به شکل زیر است:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e)$$

$$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e$$

در این رابطه  $B = \frac{RT}{b}$  ثابتی است که به گرمای جذب وابسته است.  $K_T$  ثابت ایزوترم تمکین است [۴۴]. با رسم شکل خطی ایزوترم  $q_e$  بر حسب  $\ln C_e$  (شکل ۲-۳۲ و ۲-۳۳) پارامترهای موجود در جدول (۲-۴۶) و (۲-۴۷) به دست آمد. در سیستم تک جزئی مقادیر بالای  $R^2$  برای رنگ متیلن بلو نشان دهنده این است که فرایند جذب سطحی از ایزوترم تمکین تبعیت می کند. با توجه به مقادیر پایین  $R^2$  برای رنگ متیلن بلو در سیستم دو جزئی می توان نتیجه گرفت که فرایند جذب سطحی برای این رنگ از ایزوترم تمکین تبعیت نمی کند. اما با توجه به  $R^2$  بالای به دست آمده برای متیل اورانژ میتوان گفت که فرایند جذب سطحی برای این رنگ از ایزوترم تمکین تبعیت می کند و نشان دهنده این است که در فرایند جذب سطحی متیل اورانژ بر روی سطح جاذب با توجه به اثر جذب شونده، جذب سطحی به صورت انرژی پیوندی با توزیع یکنواخت تا یک مقدار ماکسیمم انجام می شود [۳۲].



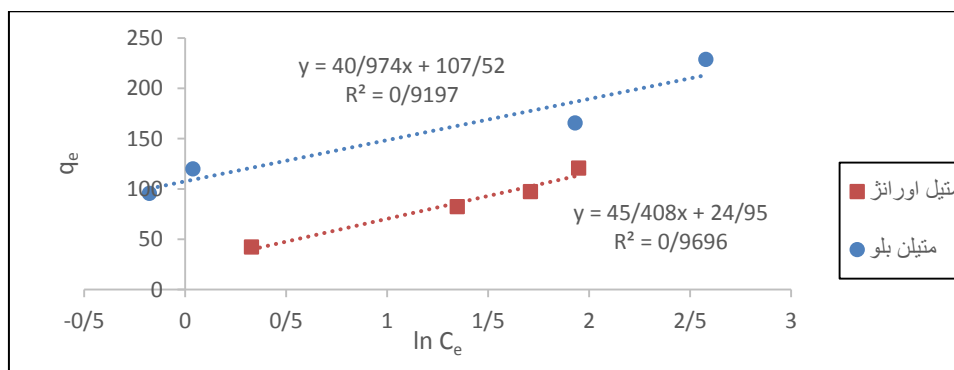
شکل ۲-۳۲: نمودار ایزوترم تمکین برای رنگ متیلن بلو در سیستم تک جزئی، شرایط ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رنگ متیلن بلو، ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، pH=۵/۴۰، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد

جدول ۲-۴۶: مقادیر ثابت ایزوترم تمکین برای رنگ متیلن بلو در سیستم تک جزئی

| $R^2$  | $K(L.gr^{-1})$ | $B(K_j.mol^{-1})$ |
|--------|----------------|-------------------|
| ۰/۹۹۳۹ | ۱۶/۰۲۲۵        | ۲۸/۲۷۶            |

جدول ۲-۴۷: مقادیر ثابت ایزوترم تمکین برای دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ در سیستم دو جزئی

| رنگ         | $B(K_j.mol^{-1})$ | $K(L.gr^{-1})$ | $R^2$  |
|-------------|-------------------|----------------|--------|
| متیلن بلو   | ۴۰/۹۷۴            | ۱۳/۷۹۰         | ۰/۹۱۹۷ |
| متیل اورانژ | ۴۵/۴۵۰            | ۱/۷۳۱          | ۰/۹۶۹۶ |



شکل ۲-۳۳: نمودار ایزوترم تمکین برای متیلن بلو و متیل اورانژ در سیستم دوجزئی، شرایط ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول مخلوط دو رنگ، ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، pH=۵/۴۰، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد

## ۲-۶-۱۳-۴ ایزوترم جذب دوبینین- رادوشکویچ

این ایزوترم با استفاده از معادله (۱-۱۱) محاسبه می شود که به صورت زیر است:

$$\ln q_e = \ln q_{max} - K_{DR} \varepsilon^2$$

به منظور بررسی این ایزوترم نمودار  $\ln q_e$  بر حسب  $\varepsilon^2$  رسم شد.  $\varepsilon^2$  با استفاده از رابطه (۱-۱)

(۱۲) و با قرار دادن مقادیر  $R = ۰/۰۰۸۳۱۴ \text{ kJ.mol.k}^{-1}$  و  $T = ۲۹۸$  و داده های  $C_e$  محاسبه گردید.

$K_{DR}$  و  $q_{max}$  به ترتیب از شیب و عرض از مبدا معادله خط محاسبه شد [۳۱]. نتایج در جدول های

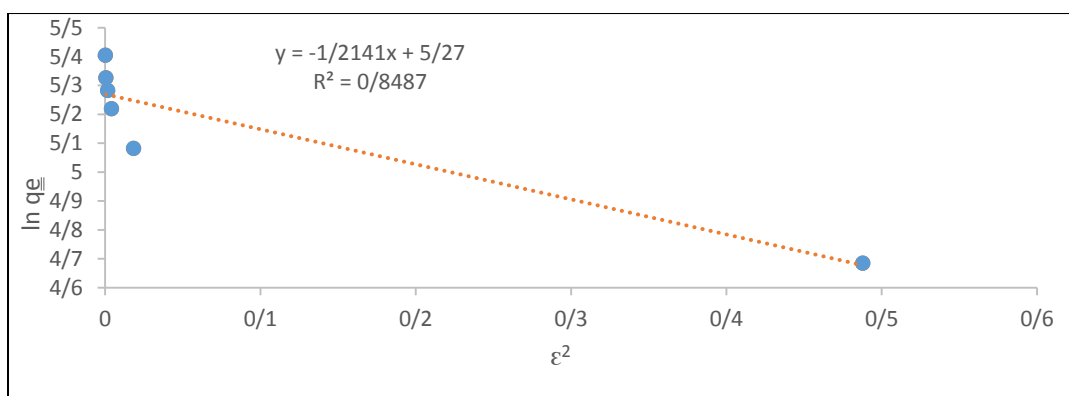
(۴۸-۲) تا (۵۲-۲) و شکل های (۳۴-۲) و (۳۵-۲) آورده شده است. با توجه به نتایج می توان

گفت مقادیر پایین  $R^2$  برای هر دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ در سیستم تک جزئی و دو جزئی

نشان دهنده این است که فرایند جذب سطحی برای این دو رنگ از این ایزوترم تبعیت نمی کند.

جدول ۲-۴۸: مقادیر  $\varepsilon^2$  و  $\ln q_e$  برای متیلن بلو در سیستم تک جزئی

| $C_e(\text{mg.L}^{-1})$ | $q_e(\text{mg.g}^{-1})$ | $\ln q_e$ | $\varepsilon$ | $\varepsilon^2$ |
|-------------------------|-------------------------|-----------|---------------|-----------------|
| ۳/۰۷                    | ۱۰۸/۲۲                  | ۴/۶۸      | ۰/۶۳۷         | ۰/۴۰۶           |
| ۱۷/۷۸                   | ۱۶۱/۰۸                  | ۵/۰۸      | ۰/۱۲۳         | ۰/۰۱۵           |
| ۳۸/۲۱                   | ۱۸۴/۷۵                  | ۵/۲۱      | ۰/۰۶۰         | ۰/۰۰۳           |
| ۶۰/۲۷                   | ۱۹۶/۷۸                  | ۵/۲۸      | ۰/۰۴۰         | ۰/۰۰۱           |
| ۱۰۸/۳۷                  | ۲۰۵/۶۲                  | ۵/۳۲      | ۰/۰۲۰         | ۰/۰۰۰۴          |
| ۱۶۰/۱۰                  | ۲۲۲/۳۱                  | ۵/۴۰      | ۰/۰۱۴         | ۰/۰۰۰۲          |



شکل ۲-۳۴: نمودار ایزوترم دوبینین-رادیوشکویج برای رنگ متیلن بلو در سیستم تک جزئی، شرایط: ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رنگ متیلن بلو، ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، pH=۵/۴۰

جدول ۲-۴۹: مقادیر ثابت ایزوترم دوبینین-رادیوشکویج برای رنگ متیلن بلو در سیستم تک جزئی

| $q_{\max}(\text{mg.g}^{-1})$ | $K_{\text{DR}}(\text{mol}^2.\text{Kj}^{-2})$ | $R^2$ |
|------------------------------|----------------------------------------------|-------|
| ۱۹۴/۴۱                       | ۱/۲۱۴۱                                       | ۰/۸۴۸ |

جدول ۲-۵۰: مقادیر  $\varepsilon^2$  و  $\ln q_e$  برای متیلن بلو در سیستم دوجزئی

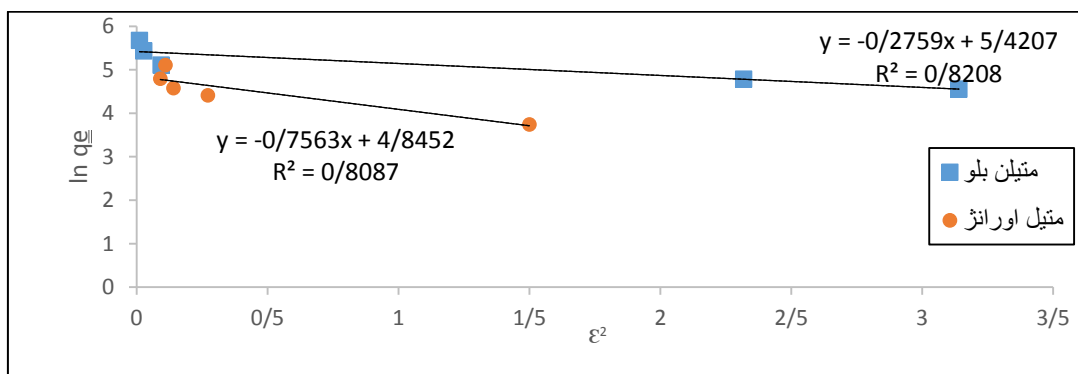
| $C_e(\text{mg.L}^{-1})$ | $q_e(\text{mg.g}^{-1})$ | $\ln q_e$ | $\varepsilon$ | $\varepsilon^2$ |
|-------------------------|-------------------------|-----------|---------------|-----------------|
| ۰/۸۴                    | ۹۵/۴۲                   | ۴/۵۵      | ۱/۷۷۲         | ۳/۱۴            |
| ۱/۰۴                    | ۱۱۹/۸۰                  | ۴/۷۸      | ۱/۵۲۲         | ۲/۳۱            |
| ۶/۹۰                    | ۱۶۵/۴۲                  | ۵/۱۱      | ۰/۳۰۵         | ۰/۰۹۳           |
| ۱۳/۱۸                   | ۲۲۸/۵۸                  | ۵/۴۳      | ۰/۱۶۵         | ۰/۰۲۷           |
| ۲۱/۲۴                   | ۲۹۲/۰۲                  | ۵/۶۷      | ۰/۱۰۳         | ۰/۰۱۰           |
| ۳۰/۱۶                   | ۳۴۹/۲۰                  | ۵/۸۵      | ۰/۰۷۳         | ۰/۰۰۵           |

جدول ۲-۵۱: مقادیر  $\epsilon^2$  و  $\ln q_e$  برای متیل اورانژ در سیستم دوجزئی

| $C_e(\text{mg.L}^{-1})$ | $q_e(\text{mg.g}^{-1})$ | $\ln q_e$ | $\epsilon$ | $\epsilon^2$ |
|-------------------------|-------------------------|-----------|------------|--------------|
| ۱/۳۹                    | ۴۲/۱۴                   | ۳/۷۴      | ۱/۲۲       | ۱/۵۰         |
| ۳/۸۵                    | ۸۲/۲۷                   | ۴/۴۱      | ۰/۵۲       | ۰/۲۷         |
| ۵/۵۳                    | ۹۷/۲۲                   | ۴/۵۷      | ۰/۳۷       | ۰/۱۴         |
| ۷/۰۲                    | ۱۲۰/۴۸                  | ۴/۷۹      | ۰/۳۰       | ۰/۰۹         |
| ۶/۳۲                    | ۱۶۵/۲۲                  | ۵/۱۱      | ۰/۳۳       | ۰/۱۱         |
| ۴/۰۱                    | ۲۲۶/۸۴                  | ۵/۴۲      | ۰/۵۰       | ۰/۲۵         |

جدول ۲-۵۲: مقادیر ثابت ایزوترم دوبینین-رادیوشکویج برای دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ در سیستم دو جزئی

| رنگ         | $q_{\max}(\text{mg.g}^{-1})$ | $K_{DR}(\text{mol}^2.\text{Kj}^{-2})$ | $R^2$  |
|-------------|------------------------------|---------------------------------------|--------|
| متیلن بلو   | ۲۲۵/۸۷                       | ۰/۲۲۹۱                                | ۰/۸۲۰۸ |
| متیل اورانژ | ۱۲۷/۱۰                       | ۰/۶۳۱۱                                | ۰/۸۰۸۸ |



شکل ۲-۳۵: نمودار ایزوترم دوبینین-رادیوشکویج برای متیلن بلو و متیل اورانژ در سیستم دو جزئی، شرایط: ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول مخلوط دو رنگ، ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، pH=۵/۴۰

## ۲-۶-۱۴ بررسی سینتیک جذب

برای بیان مکانیسم جذب سطحی رنگ های متیلن بلو و متیل اورانژ بر روی جاذب با استفاده از مدل های سینتیکی، ثابت های سرعت جذب تعیین می شوند. بنابراین در این بخش سینتیک جذب سطحی رنگ های متیلن بلو و متیل اورانژ در سیستم های تک جزئی و دو جزئی بر روی جاذب و میزان تطابق آن با مدل های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و مدل نفوذ ذره ای

تعیین می شود. داده های مربوط به مقدار جذب سطحی رنگ های متیلن بلو و متیل اورانژ در غلظت های مختلف در این بررسی به کار برده شد. معادله های مربوط به سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم به ترتیب در معادله های (۱۶-۱) و (۱۹-۱) بیان شده است و به ترتیب مربوط به مدل سینتیکی شبه مرتبه اول و مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم می باشد که به صورت زیر می باشد:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

در این معادلات  $K_1$  (۱/min) و  $K_2$  (g/min.mg) به ترتیب ثابت های سرعت جذب در سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم می باشند. نمودار خطی  $\ln(q_e - q_t)$  بر حسب  $t$  رسم می شود که شیب آن  $k_1$  و با استفاده از عرض از مبدأ در معادله ی (۱۶-۱)  $q_e$  محاسبه می شود. نمودار خطی  $\frac{t}{q_t}$  بر حسب  $t$  رسم شده و با شیب آن  $q_e$  و با عرض از مبدأ  $K_2$  محاسبه می شود [۳۳].

نتایج به دست آمده از بررسی سینتیک شبه مرتبه اول و سینتیک شبه مرتبه دوم در جدول های (۵۳-۲) تا (۶۸-۲) و شکل های (۳۶-۲) تا (۳۹-۲) آورده شده است. براساس نتایج به دست آمده در جداول و شکل های ارائه شده در این بخش، برای هردو رنگ چه در حالت محلول رنگ تک جزئی و چه در حالت محلول دو جزئی، مقایسه ضریب همبستگی ( $R^2$ ) و میزان نزدیکی مقدار  $q_e$  محاسبه شده به مقدار  $q_e$  تجربی (با استفاده از RMSE محاسبه شده) توسط هر دو مدل نشان می دهد سینتیک جذب یک سینتیک شبه مرتبه دوم است.

جدول ۲-۵۳: مقادیر  $q_t(\text{mg.g}^{-1})$  برای متیلن بلو در سیستم تک جزئی شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رنگ متیلن بلو، pH=۵/۴۰

| t(min) | $q_t(\text{mg.g}^{-1})$         |                                 |                                 |                                  |                                  |
|--------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
|        | ۲۴/۷۱<br>( $\text{mg.L}^{-1}$ ) | ۷۵/۱۶<br>( $\text{mg.L}^{-1}$ ) | ۹۹/۶۲<br>( $\text{mg.L}^{-1}$ ) | ۱۴۹/۵۰<br>( $\text{mg.L}^{-1}$ ) | ۲۰۲/۵۶<br>( $\text{mg.L}^{-1}$ ) |
| ۵      | ۸۹/۸۸                           | ۱۱۶/۲۲                          | ۱۲۲/۵۲                          | ۱۱۹/۳۸                           | ۱۳۰/۴۶                           |
| ۱۵     | ۹۵/۳۶                           | ۱۴۰/۸۹                          | ۱۴۲/۹۴                          | ۱۵۶/۲۵                           | ۱۸۴/۳۷                           |
| ۳۰     | ۹۹/۸۱                           | ۱۶۰/۰۸                          | ۱۵۹/۶۵                          | ۱۷۰/۶۳                           | ۱۹۶/۳۵                           |
| ۵۰     | ۱۰۳/۶۷                          | ۱۷۴/۳۴                          | ۱۷۵/۱۲                          | ۱۸۶/۸۸                           | ۲۰۴/۳۴                           |
| ۷۰     | ۱۰۵/۹۰                          | ۱۸۰/۹۲                          | ۱۸۴/۴۰                          | ۱۹۳/۱۳                           | ۲۱۲/۳۳                           |
| ۹۰     | ۱۰۸/۲۲                          | ۱۸۴/۷۵                          | ۱۹۶/۷۸                          | ۲۰۵/۶۳                           | ۲۲۲/۳۱                           |

جدول ۲-۵۴: مقادیر  $q_t(\text{mg.g}^{-1})$  برای متیل اورانژ در سیستم تک جزئی، شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رنگ متیل اورانژ، pH=۵/۴۰

| t(min) | $q_t(\text{mg.g}^{-1})$         |                                 |                                 |                                  |
|--------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
|        | ۲۵/۰۰<br>( $\text{mg.L}^{-1}$ ) | ۴۶/۳۴<br>( $\text{mg.L}^{-1}$ ) | ۹۷/۷۹<br>( $\text{mg.L}^{-1}$ ) | ۱۴۹/۶۴<br>( $\text{mg.L}^{-1}$ ) |
| ۵      | ۱/۵۲                            | ۱/۶۴                            | ۱۲/۲۶                           | ۲۴/۴۴                            |
| ۱۵     | ۱/۵۲                            | ۳/۲۸                            | ۱۶/۸۶                           | ۳۲/۵۹                            |
| ۳۰     | ۳/۰۵                            | ۴/۹۲                            | ۱۹/۹۳                           | ۴۰/۷۴                            |
| ۵۰     | ۳/۰۵                            | ۸/۲۰                            | ۲۱/۴۷                           | ۴۸/۸۸                            |
| ۷۰     | ۴/۵۷                            | ۹/۱۹                            | ۲۳/۰۰                           | ۵۳/۷۷                            |
| ۹۰     | ۴/۵۷                            | ۹/۸۴                            | ۲۶/۰۷                           | ۵۷/۰۳                            |

جدول ۲-۵۵: مدل سینتیکی شبه مرتبه اول الف: متیل اورانژ، ب: متیلن بلو در سیستم تک جزئی، شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رنگ، pH=۵/۴۰، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد

| الف    | $\text{Ln}(q_e - q_t)$      |                             |                             |                              |
|--------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| t(min) | ۲۵/۰۰<br>$\text{mg.L}^{-1}$ | ۴۶/۳۴<br>$\text{mg.L}^{-1}$ | ۹۷/۷۹<br>$\text{mg.L}^{-1}$ | ۱۴۹/۶۵<br>$\text{mg.L}^{-1}$ |
| ۵      | ۱/۱۱                        | ۲/۲۸                        | ۲/۶۲                        | ۳/۴۸                         |
| ۱۵     | ۱/۱۱                        | ۱/۸۸                        | ۲/۲۱                        | ۳/۱۹                         |
| ۳۰     | ۰/۴۲                        | ۱/۵۹                        | ۱/۸۱                        | ۲/۷۹                         |
| ۵۰     | ۰/۴۲                        | ۰/۴۸۸                       | ۱/۵۲                        | ۲/۰۹                         |
| ۷۰     |                             | ۰/۴۳                        | ۱/۱۲                        | ۱/۸۱                         |

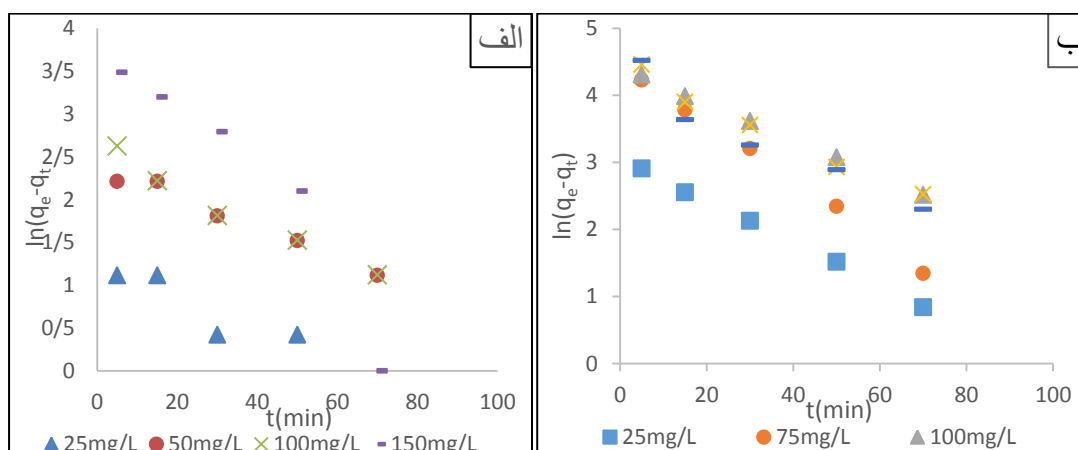
| ب      | Ln(q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> ) |                             |                             |                              |                              |
|--------|-------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|
| t(min) | ۲۴/۷۱<br>mg.L <sup>-1</sup>         | ۷۵/۱۶<br>mg.L <sup>-1</sup> | ۹۲/۶۲<br>mg.L <sup>-1</sup> | ۱۴۹/۵۰<br>mg.L <sup>-1</sup> | ۲۰۲/۵۶<br>mg.L <sup>-1</sup> |
| ۵      | ۲/۹۰                                | ۴/۲۲                        | ۴/۳۰                        | ۴/۴۵                         | ۴/۵۲                         |
| ۱۵     | ۲/۵۵                                | ۳/۷۸                        | ۳/۹۸                        | ۳/۸۹                         | ۳/۶۳                         |
| ۳۰     | ۲/۱۲                                | ۳/۲۰                        | ۳/۶۱                        | ۳/۵۵                         | ۳/۲۵                         |
| ۵۰     | ۱/۵۱                                | ۲/۳۴                        | ۳/۰۷                        | ۲/۹۳                         | ۲/۸۸                         |
| ۷۰     | ۰/۸۴                                | ۱/۳۴                        | ۲/۵۱                        | ۲/۵۲                         | ۲/۳۰                         |

جدول ۲-۵۶: ثابت های سینتیک جذب سطحی مدل شبه مرتبه اول متیلن بلو در سیستم تک جزئی

| C <sub>۰</sub> (mg.L <sup>-1</sup> ) | q <sub>e</sub> (exp)(mg.g <sup>-1</sup> ) | q <sub>e</sub> (cal)(mg.g <sup>-1</sup> ) | K <sub>۱</sub> (min <sup>-1</sup> ) | R <sup>۲</sup> | RMSE   |
|--------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------|----------------|--------|
| ۲۴/۷۱                                | ۱۰۸/۲۲                                    | ۲۲/۳۱                                     | ۰/۰۳۱۴                              | ۰/۹۹۹          | ۹۰/۶۱۰ |
| ۷۵/۱۶                                | ۱۸۴/۷۵                                    | ۸۷/۳۵                                     | ۰/۰۴۳۸                              | ۰/۹۹۷          |        |
| ۹۲/۶۲                                | ۱۹۶/۷۷                                    | ۱۲۵/۰۷                                    | ۰/۰۲۷۲                              | ۰/۹۹۹          |        |
| ۱۴۹/۵۰                               | ۲۰۵/۶۲                                    | ۱۲۶/۶۸                                    | ۰/۰۲۸۸                              | ۰/۹۷۷          |        |
| ۲۰۲/۵۶                               | ۲۲۲/۳۱                                    | ۱۰۹/۰۳                                    | ۰/۰۳۰۴                              | ۰/۹۲۳          |        |

جدول ۲-۵۷: ثابت های سینتیک جذب سطحی مدل شبه مرتبه اول متیل اورانژ در سیستم تک جزئی

| C <sub>۰</sub> (mg.L <sup>-1</sup> ) | q <sub>e</sub> (exp)(mg.g <sup>-1</sup> ) | q <sub>e</sub> (cal)(mg.g <sup>-1</sup> ) | K <sub>۱</sub> (min <sup>-1</sup> ) | R <sup>۲</sup> | RMSE  |
|--------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------|----------------|-------|
| ۲۵/۰۰                                | ۴/۵۷                                      | ۳/۳۸                                      | ۰/۰۱۸۱                              | ۰/۷۸۲          | ۶/۴۱۳ |
| ۴۶/۳۴                                | ۹/۱۳۹                                     | ۱۰/۷۴                                     | ۰/۰۱۷۷                              | ۰/۹۷۸          |       |
| ۹۷/۷۹                                | ۲۶/۶۶                                     | ۱۳/۴۶                                     | ۰/۰۲۱۹                              | ۰/۹۷۰          |       |
| ۱۴۹/۶۴                               | ۵۷/۰۳                                     | ۵۵/۷                                      | ۰/۰۵۰۳                              | ۰/۹۰۱          |       |



شکل ۲-۳۶: نمودار سینتیکی شبه مرتبه اول الف: متیل اورانژ، ب: متیلن بلو در سیستم تک جزئی شرایط: ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رنگ، ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، pH=۵/۴۰

جدول ۲-۵۸: مقادیر q<sub>t</sub>(mg.g<sup>-1</sup>) برای متیلن بلو در سیستم دو جزئی، شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رنگ

مخلوط دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ، pH=۵/۴۰

| t(min) | $q_t(\text{mg.g}^{-1})$         |                                 |                                 |                                 |                                 |
|--------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
|        | ۱۹/۹۲<br>( $\text{mg.L}^{-1}$ ) | ۲۵/۰۰<br>( $\text{mg.L}^{-1}$ ) | ۳۹/۹۸<br>( $\text{mg.L}^{-1}$ ) | ۵۸/۹۰<br>( $\text{mg.L}^{-1}$ ) | ۷۹/۶۴<br>( $\text{mg.L}^{-1}$ ) |
| ۵      | ۶۴/۲۱                           | ۸۶/۸۴                           | ۱۱۰/۰۸                          | ۱۳۰/۳۲                          | ۱۴۹/۱۲                          |
| ۱۵     | ۷۸/۱۵                           | ۹۹/۳۰                           | ۱۳۴/۲۵                          | ۱۶۶/۶۰                          | ۱۹۹/۳۹                          |
| ۳۰     | ۹۰/۸۲                           | ۱۰۶/۸۵                          | ۱۴۷/۶۷                          | ۱۸۹/۲۸                          | ۲۳۷/۲۳                          |
| ۵۰     | ۹۵/۰۴                           | ۱۱۳/۷۰                          | ۱۵۶/۶۲                          | ۲۰۶/۵۲                          | ۲۶۴/۳۵                          |
| ۷۰     | ۹۵/۲۹                           | ۱۱۸/۶۰                          | ۱۶۲/۶۸                          | ۲۲۳/۱۵                          | ۲۸۲/۴۲                          |
| ۹۰     | ۹۵/۴۲                           | ۱۱۹/۸                           | ۱۶۵/۴۳                          | ۲۲۸/۵۹                          | ۲۹۲/۰۲                          |

جدول ۲-۵۹: مقادیر  $q_t(\text{mg.g}^{-1})$  برای متیل اورانژ در سیستم دو جزئی، شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رنگ  
مخلوط دورنگ متیلن بلو و متیل اورانژ، pH=۵/۴۰

| t(min) | $q_t(\text{mg.g}^{-1})$        |                                 |                                 |                                 |                                 |
|--------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
|        | ۹/۸۲<br>( $\text{mg.L}^{-1}$ ) | ۲۰/۳۰<br>( $\text{mg.L}^{-1}$ ) | ۲۴/۹۸<br>( $\text{mg.L}^{-1}$ ) | ۳۱/۱۱<br>( $\text{mg.L}^{-1}$ ) | ۳۹/۳۶<br>( $\text{mg.L}^{-1}$ ) |
| ۵      | ۲۴/۷۶                          | ۴۹/۶۳                           | ۶۲/۶۹                           | ۵۸/۷۳                           | ۹۰/۵۱                           |
| ۱۵     | ۳۳/۹۹                          | ۶۱/۶۷                           | ۷۵/۹۵                           | ۸۱/۳۲                           | ۱۲۳/۵۶                          |
| ۳۰     | ۳۹/۰۵                          | ۷۸/۲۱                           | ۸۴/۶۵                           | ۹۵/۶۳                           | ۱۴۳/۶۷                          |
| ۵۰     | ۴۰/۶۶                          | ۸۰/۴۷                           | ۸۹/۶۵                           | ۱۰۶/۱۷                          | ۱۵۳/۷۳                          |
| ۷۰     | ۴۱/۲۵                          | ۸۱/۶۷                           | ۹۴/۴                            | ۱۱۴/۴۶                          | ۱۶۰/۹۲                          |
| ۹۰     | ۴۲/۱۵                          | ۸۲/۲۸                           | ۹۷/۲۲                           | ۱۲۰/۴۸                          | ۱۶۵/۲۳                          |

جدول ۲-۶۰: مدل سینتیکی شبه مرتبه اول الف: متیل اورانژ، ب: متیلن بلو در سیستم دو جزئی، شرایط: ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رنگ،  
۲۰/۰ میلی گرم جاذب، pH=۵/۴۰، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد

| الف    | $\text{Ln}(q_e - q_t)$     |                             |                             |                             |                             |
|--------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| t(min) | ۹/۸۲<br>$\text{mg.L}^{-1}$ | ۲۰/۳۰<br>$\text{mg.L}^{-1}$ | ۲۴/۹۸<br>$\text{mg.L}^{-1}$ | ۳۱/۱۱<br>$\text{mg.L}^{-1}$ | ۳۹/۳۶<br>$\text{mg.L}^{-1}$ |
| ۵      | ۳/۴۴                       | ۳/۴۹                        | ۳/۵۴                        | ۴/۱۲                        | ۴/۳۱                        |
| ۱۵     | ۲/۸۵                       | ۳/۰۳                        | ۳/۰۵                        | ۳/۶۷                        | ۳/۷۳                        |
| ۳۰     | ۱/۵۳                       | ۱/۴                         | ۲/۵۳                        | ۳/۲۱                        | ۳/۰۷                        |
| ۵۰     | -۰/۴۴                      | ۰/۵۹                        | ۲/۰۲                        | ۲/۶۶                        | ۲/۴۴                        |
| ۷۰     | -۱/۱۸                      | -۰/۵۱                       | ۱/۰۴                        | ۱/۸                         | ۱/۴۶                        |

| ب | $\text{Ln}(q_e - q_t)$ |
|---|------------------------|
|---|------------------------|

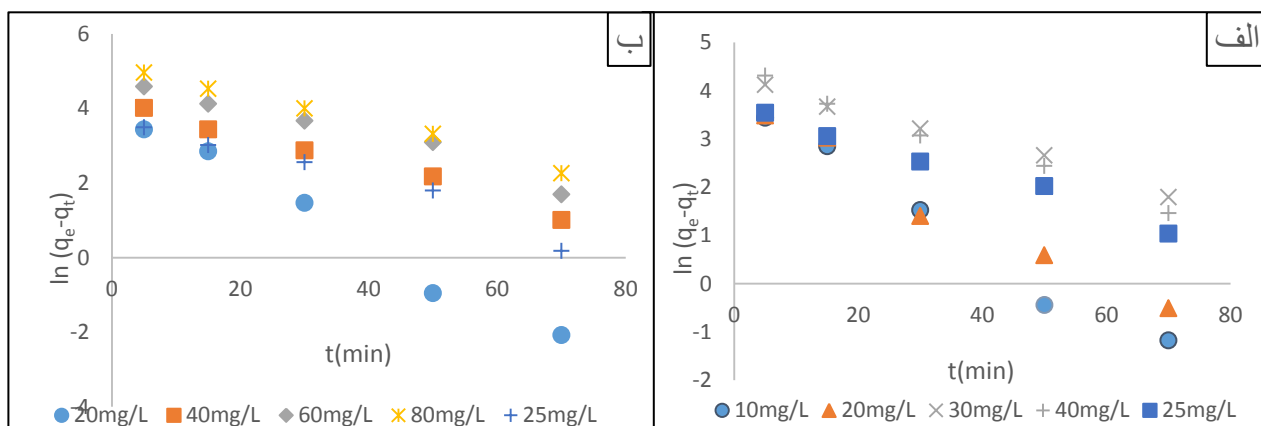
| t(min) | ۱۹/۹۲<br>mg.L <sup>-۱</sup> | ۲۵/۰۰<br>mg.L <sup>-۱</sup> | ۳۹/۹۸<br>mg.L <sup>-۱</sup> | ۵۸/۹۰<br>mg.L <sup>-۱</sup> | ۷۹/۶۴<br>mg.L <sup>-۱</sup> |
|--------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| ۵      | ۳/۴۴                        | ۳/۴۹                        | ۴/۰۱                        | ۴/۵۹                        | ۴/۹۶                        |
| ۱۵     | ۲/۸۵                        | ۳/۰۲                        | ۳/۴۴                        | ۴/۱۳                        | ۴/۵۳                        |
| ۳۰     | ۱/۴۷                        | ۲/۵۶                        | ۲/۸۸                        | ۳/۶۷                        | ۴/۰۰                        |
| ۵۰     | -۰/۹۵                       | ۱/۸۰                        | ۲/۱۸                        | ۳/۰۹                        | ۳/۳۲                        |
| ۷۰     | -۲/۰۸                       | ۰/۱۸                        | ۱/۰۱                        | ۱/۶۹                        | ۲/۲۶                        |

جدول ۲-۶: ثابت های سینتیک جذب سطحی مدل شبه مرتبه اول متیلن بلو در سیستم دو جزئی

| C <sub>e</sub> (mg.L <sup>-۱</sup> ) | q <sub>e</sub> (exp)(mg.g <sup>-۱</sup> ) | q <sub>e</sub> (cal)(mg.g <sup>-۱</sup> ) | K <sub>۱</sub> (min <sup>-۱</sup> ) | R <sup>۲</sup> | RMSE  |
|--------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------|----------------|-------|
| ۱۹/۹۲                                | ۹۵/۷۹                                     | ۵۵/۲۷                                     | ۰/۰۹۰۲                              | ۰/۹۸۵۴         | ۴۰/۳۶ |
| ۲۵/۰۰                                | ۱۱۹/۸۰                                    | ۵۷/۰۸                                     | ۰/۰۵۱۲                              | ۰/۹۸۹۶         |       |
| ۳۹/۹۸                                | ۱۶۵/۴۲                                    | ۶۶/۸۰                                     | ۰/۰۴۴۱                              | ۰/۹۹۰۰         |       |
| ۵۸/۹۰                                | ۲۲۸/۵۸                                    | ۱۲۸/۲۵                                    | ۰/۰۴۱۷                              | ۰/۹۶۳۶         |       |
| ۷۹/۶۴                                | ۲۹۲/۰۲                                    | ۱۷۸/۱۸                                    | ۰/۰۴۰۲                              | ۰/۹۹۱۸         |       |

جدول ۲-۶: ثابت های سینتیک جذب سطحی مدل شبه مرتبه اول متیل اورانژ در سیستم دو جزئی

| C <sub>e</sub> (mg.L <sup>-۱</sup> ) | q <sub>e</sub> (exp)(mg.g <sup>-۱</sup> ) | q <sub>e</sub> (cal)(mg.g <sup>-۱</sup> ) | K <sub>۱</sub> (min <sup>-۱</sup> ) | R <sup>۲</sup> | RMSE  |
|--------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------|----------------|-------|
| ۹/۸۲                                 | ۴۲/۱۴                                     | ۴۵/۱۵                                     | ۰/۰۷۵۶                              | ۰/۹۷۸۶         | ۲۱/۸۰ |
| ۲۰/۳۰                                | ۸۲/۲۷                                     | ۴۱/۳۴                                     | ۰/۰۶۲۵۴                             | ۰/۹۷۴۴         |       |
| ۲۴/۹۸                                | ۹۷/۲۲                                     | ۴۹/۶۴                                     | ۰/۰۳۶۵                              | ۰/۹۸۷۵         |       |
| ۳۱/۱۱                                | ۱۲۰/۴۷                                    | ۷۰/۱۱                                     | ۰/۰۳۴۳                              | ۰/۹۹۲۴         |       |
| ۳۹/۳۶                                | ۱۶۵/۲۲                                    | ۸۵/۲۷                                     | ۰/۰۴۲۱                              | ۰/۹۹۲۵         |       |



شکل ۲-۳: نمودار سینتیکی شبه مرتبه اول الف: متیل اورانژ، ب: متیلن بلو در سیستم دو جزئی شرایط: ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رنگ، ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، pH=۵/۴۰

جدول ۲-۴: مدل سینتیکی شبه دوم الف: متیل اورانژ، ب: متیلن بلو در سیستم تک جزئی، شرایط: ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رنگ، ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، pH=۵/۴۰، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد

| الف             | $t/q_t(\text{min.g/mg})$    |                             |                             |                              |
|-----------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| $t(\text{min})$ | ۲۵/۰۰<br>$\text{mg.L}^{-1}$ | ۴۶/۳۴<br>$\text{mg.L}^{-1}$ | ۹۷/۷۹<br>$\text{mg.L}^{-1}$ | ۱۴۹/۶۵<br>$\text{mg.L}^{-1}$ |
| ۵               | ۳/۲۸                        | ۱/۶۴                        | ۰/۴۱                        | ۰/۲۰                         |
| ۱۵              | ۹/۸۴                        | ۳/۲۸                        | ۰/۸۹                        | ۰/۴۶                         |
| ۳۰              | ۹/۸۴                        | ۴/۹۲                        | ۱/۵۱                        | ۰/۷۴                         |
| ۵۰              | ۱۵/۳۱                       | ۸/۲۰                        | ۲/۳۳                        | ۱/۰۲                         |
| ۷۰              | ۱۶/۴۰                       | ۹/۱۹                        | ۳/۰۴                        | ۱/۳۰                         |
| ۹۰              | ۱۹/۶۸                       | ۹/۸۴                        | ۳/۴۵                        | ۱/۵۸                         |

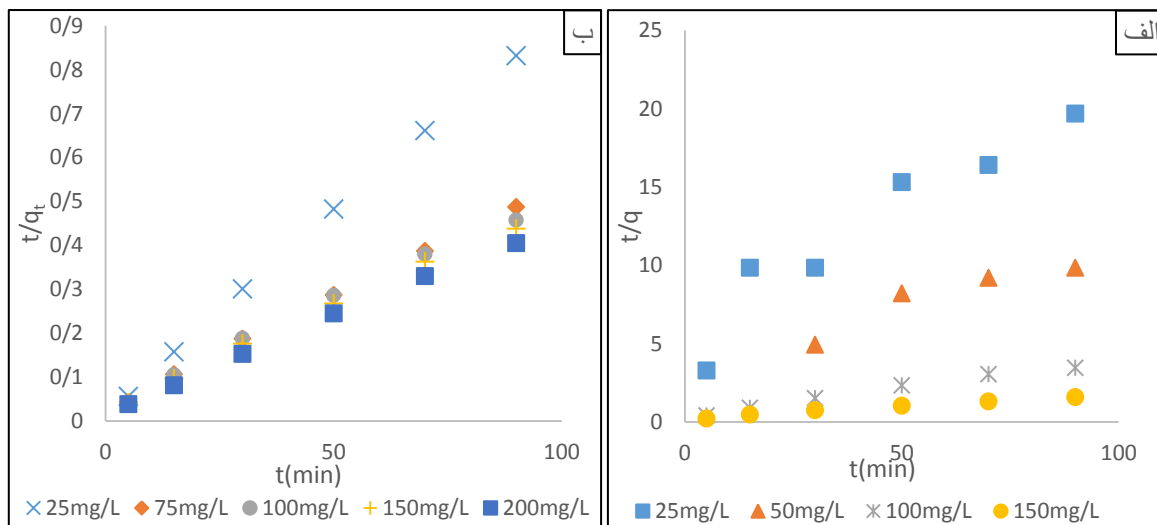
| ب               | $t/q_t(\text{min.g/mg})$    |                             |                             |                              |                              |
|-----------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|
| $t(\text{min})$ | ۲۴/۷۱<br>$\text{mg.L}^{-1}$ | ۷۴/۴۶<br>$\text{mg.L}^{-1}$ | ۹۹/۶۲<br>$\text{mg.L}^{-1}$ | ۱۴۹/۵۰<br>$\text{mg.L}^{-1}$ | ۲۰۲/۵۶<br>$\text{mg.L}^{-1}$ |
| ۵               | ۰/۰۶                        | ۰/۰۴                        | ۰/۰۴                        | ۰/۰۴                         | ۰/۰۴                         |
| ۱۵              | ۰/۱۶                        | ۰/۱۱                        | ۰/۱۰                        | ۰/۱۰                         | ۰/۰۸                         |
| ۳۰              | ۰/۳۰                        | ۰/۱۸                        | ۰/۱۹                        | ۰/۱۸                         | ۰/۱۵                         |
| ۵۰              | ۰/۴۸                        | ۰/۲۹                        | ۰/۲۹                        | ۰/۲۷                         | ۰/۲۴                         |
| ۷۰              | ۰/۶۶                        | ۰/۳۸                        | ۰/۳۸                        | ۰/۳۶                         | ۰/۳۳                         |
| ۹۰              | ۰/۸۳                        | ۰/۴۸                        | ۰/۴۶                        | ۰/۴۴                         | ۰/۴۰                         |

جدول ۲-۶۴: ثابت های سینتیک جذب سطحی مدل شبه مرتبه دوم متیل اورانژ در سیستم تک جزئی

| $C_e(\text{mg.L}^{-1})$ | $q_e(\text{exp})(\text{mg.g}^{-1})$ | $q_e(\text{cal})(\text{mg.g}^{-1})$ | $K_r(\text{min}^{-1})$ | $R^2$  | RMSE  |
|-------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------|--------|-------|
| ۲۵/۰۰                   | ۴/۵۷۳                               | ۶/۱۷                                | ۰/۰۰۵۱                 | ۰/۸۶۶۴ | ۷/۳۵۵ |
| ۴۶/۳۴                   | ۹/۱۳۹                               | ۱۰/۰۱                               | ۰/۰۰۵۴                 | ۰/۹۳۹۲ |       |
| ۹۷/۷۹                   | ۲۶/۰۶۶                              | ۲۷/۳۲                               | ۰/۰۰۳۸                 | ۰/۹۸۷  |       |
| ۱۴۹/۶۴                  | ۵۷/۰۳۳                              | ۶۳/۶۹                               | ۰/۰۰۱۳                 | ۰/۹۹۰۳ |       |

جدول ۲-۶۵: ثابت های سینتیک جذب سطحی مدل شبه مرتبه دوم متیلن بلو در سیستم تک جزئی

| $C_e(\text{mg.L}^{-1})$ | $q_e(\text{exp})(\text{mg.g}^{-1})$ | $q_e(\text{cal})(\text{mg.g}^{-1})$ | $K_r(\text{min}^{-1})$ | $R^2$  | RMSE   |
|-------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------|--------|--------|
| ۲۴/۷۱                   | ۱۰۸/۲۲                              | ۱۰۷/۰۰                              | ۰/۰۰۱۷                 | ۰/۹۹۹۴ | ۲۰/۶۶۸ |
| ۷۵/۱۶                   | ۱۸۴/۷۵                              | ۱۹۲/۳۰                              | ۰/۰۰۱۰                 | ۰/۹۹۹  |        |
| ۹۹/۶۲                   | ۱۹۶/۷۷                              | ۲۰۴/۰۸۱                             | ۰/۰۰۰۸                 | ۰/۹۹۵  |        |
| ۱۴۹/۵۰                  | ۲۰۵/۶۲                              | ۲۰۰/۰۸                              | ۰/۰۰۱۰                 | ۰/۹۹۷  |        |
| ۲۰۲/۵۶                  | ۲۲۲/۳۱                              | ۲۲۷/۲۷                              | ۰/۰۰۰۹                 | ۰/۹۹۸۵ |        |



شکل ۲-۳۸: نمودار سینتیکی شبه مرتبه دوم الف: متیل اورانژ، ب: متیلن بلو در سیستم تک جزئی شرایط: ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رنگ، pH=۵/۴۰، ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۲۰/۰

جدول ۲-۶۶: مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم الف: متیل اورانژ، ب: متیلن بلو در سیستم دو جزئی، شرایط: ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رنگ، ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، pH=۵/۴۰، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد

| الف    | t/q <sub>i</sub> (min.g/mg) |                             |                             |                             |                             |
|--------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| t(min) | ۹/۸۲<br>mg.L <sup>-1</sup>  | ۲۰/۳۰<br>mg.L <sup>-1</sup> | ۲۴/۹۸<br>mg.L <sup>-1</sup> | ۳۱/۱۱<br>mg.L <sup>-1</sup> | ۳۹/۳۶<br>mg.L <sup>-1</sup> |
| ۵      | ۰/۲۰                        | ۰/۱۰                        | ۰/۰۸                        | ۰/۰۹                        | ۰/۰۶                        |
| ۱۵     | ۰/۴۴                        | ۰/۲۴                        | ۰/۲۰                        | ۰/۱۸                        | ۰/۱۲                        |
| ۳۰     | ۰/۷۷                        | ۰/۳۸                        | ۰/۳۵                        | ۰/۳۱                        | ۰/۲۱                        |
| ۵۰     | ۱/۲۳                        | ۰/۶۲                        | ۰/۵۵                        | ۰/۴۷                        | ۰/۳۳                        |
| ۷۰     | ۱/۷۰                        | ۰/۸۶                        | ۰/۷۴                        | ۰/۶۱                        | ۰/۴۴                        |
| ۹۰     | ۲/۱۴                        | ۱/۰۹                        | ۰/۹۲                        | ۰/۷۵                        | ۰/۵۴                        |

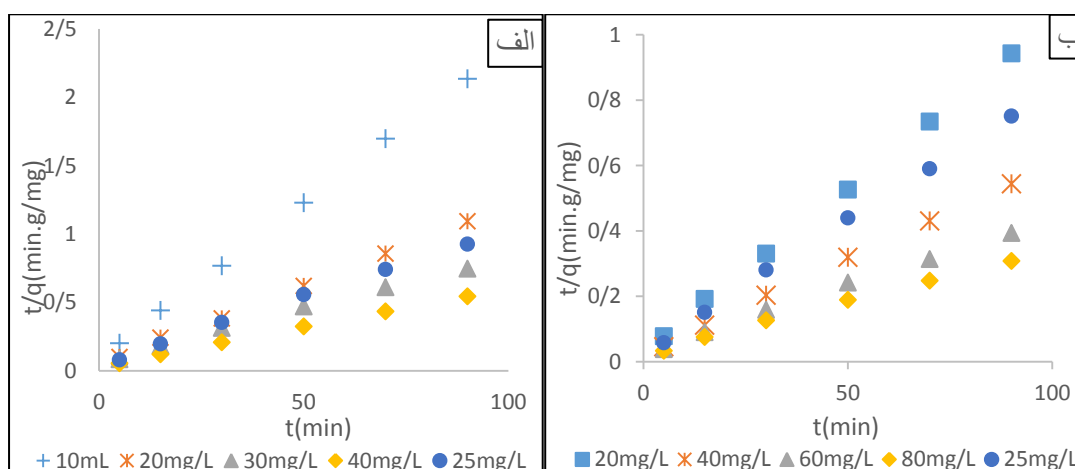
| ب      | t/q <sub>i</sub> (min.g/mg) |                             |                             |                             |                             |
|--------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| t(min) | ۱۹/۹۲<br>mg.L <sup>-1</sup> | ۲۵/۰۰<br>mg.L <sup>-1</sup> | ۳۹/۹۸<br>mg.L <sup>-1</sup> | ۵۸/۹۰<br>mg.L <sup>-1</sup> | ۷۹/۶۴<br>mg.L <sup>-1</sup> |
| ۵      | ۰/۰۸                        | ۰/۰۶                        | ۰/۰۵                        | ۰/۰۴                        | ۰/۰۳                        |
| ۱۵     | ۰/۱۹                        | ۰/۱۵                        | ۰/۱۱                        | ۰/۰۹                        | ۰/۰۸                        |
| ۳۰     | ۰/۳۳                        | ۰/۲۸                        | ۰/۲۰                        | ۰/۱۶                        | ۰/۱۳                        |
| ۵۰     | ۰/۵۳                        | ۰/۴۴                        | ۰/۳۲                        | ۰/۲۴                        | ۰/۱۹                        |
| ۷۰     | ۰/۷۳                        | ۰/۵۹                        | ۰/۴۳                        | ۰/۳۱                        | ۰/۲۵                        |
| ۹۰     | ۰/۹۴                        | ۰/۷۵                        | ۰/۵۴                        | ۰/۳۹                        | ۰/۳۱                        |

جدول ۲-۶۷: ثابت های سینتیک جذب سطحی مدل شبه مرتبه دوم متیل اورانژ در سیستم دو جزئی

| C <sub>۰</sub> (mg.L <sup>-1</sup> ) | q <sub>e</sub> (exp)(mg.g <sup>-1</sup> ) | q <sub>e</sub> (cal)(mg.g <sup>-1</sup> ) | K <sub>i</sub> (min <sup>-1</sup> ) | R <sup>۲</sup> | RMSE  |
|--------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------|----------------|-------|
| ۹/۸۲                                 | ۴۲/۱۴۵                                    | ۴۳/۸۵                                     | ۰/۰۰۵۶۵                             | ۰/۹۹۹۹         | ۶/۷۱۶ |
| ۲۰/۳۰                                | ۸۲/۲۷                                     | ۸۶/۲۰                                     | ۰/۰۰۲۷۱۸                            | ۰/۹۹۹۱         |       |
| ۲۴/۹۸                                | ۹۷/۲۲                                     | ۱۰۱/۰۱                                    | ۰/۰۰۲۰۹                             | ۰/۹۹۸۵         |       |
| ۳۱/۱۱                                | ۱۲۰/۴۷                                    | ۱۲۹/۸۷                                    | ۰/۰۰۰۸۸۵                            | ۰/۹۹۶۳         |       |
| ۳۹/۳۶                                | ۱۶۵/۲۲                                    | ۱۷۵/۴۳                                    | ۰/۰۰۰۹۷۳                            | ۰/۹۹۹۴         |       |

جدول ۲-۶: ثابت های سینتیک جذب سطحی مدل شبه مرتبه دوم متیلن بلو در سیستم دو جزئی

| $C_e(\text{mg.L}^{-1})$ | $q_e(\text{exp})(\text{mg.g}^{-1})$ | $q_e(\text{cal})(\text{mg.g}^{-1})$ | $K_1(\text{min}^{-1})$ | $R^2$  | RMSE   |
|-------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------|--------|--------|
| ۱۹/۹۲                   | ۹۵/۷۹۳                              | ۹۹/۰۱                               | ۰/۰۰۳۳                 | ۰/۹۹۹۶ | ۱۹/۶۸۵ |
| ۲۵/۰۰                   | ۱۱۹/۸۰                              | ۱۲۳/۴۵                              | ۰/۰۰۲۳                 | ۰/۹۹۹۱ |        |
| ۳۹/۹۸                   | ۱۶۵/۴۲                              | ۱۷۲/۴۱                              | ۰/۰۰۱۴                 | ۰/۹۹۹۴ |        |
| ۵۸/۹۰                   | ۲۲۸/۵۹                              | ۲۴۳/۹۰                              | ۰/۰۰۰۶                 | ۰/۹۹۷۳ |        |
| ۷۹/۶۴                   | ۲۹۲/۰۲                              | ۳۱۲/۵۰                              | ۰/۰۰۰۴                 | ۰/۹۹۷۶ |        |



شکل ۲-۳۹: نمودار سینتیکی شبه مرتبه دوم الف: متیل اورانژ، ب: متیلن بلو در سیستم دو جزئی شرایط: ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رنگ، ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، pH=۵/۴۰

## ۲-۶-۱۴ مدل نفوذ درون ذره ای

مدل نفوذ درون ذره ای با هدف بررسی نقش نفوذ درون ذره ای مورد مطالعه قرار گرفت که

با استفاده از معادله (۲۰-۱) بیان می شود که به صورت زیر است:

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C$$

در معادله فوق  $q_t(\text{mg/g})$  مقدار ماده جذب شده در زمان  $t(\text{min})$  و  $K_{id}$  ثابت سرعت نفوذ

درون ذره ای است.  $K_{id}(\text{mg/g.min}^{1/2})$  ثابت شدت نفوذ داخلی و  $C$  ثابتی است که می توان با

آن راجع به ضخامت لایه مرزی نظر داد [۳۳]. نمودار  $q_t$  بر حسب  $\text{min}^{1/2}$  رسم شد و با استفاده از

شیب و عرض از مبدأ این نمودار ثابت  $K_{id}$  و  $C$  محاسبه شد. مقادیر ثابت های مدل سینتیک نفوذ

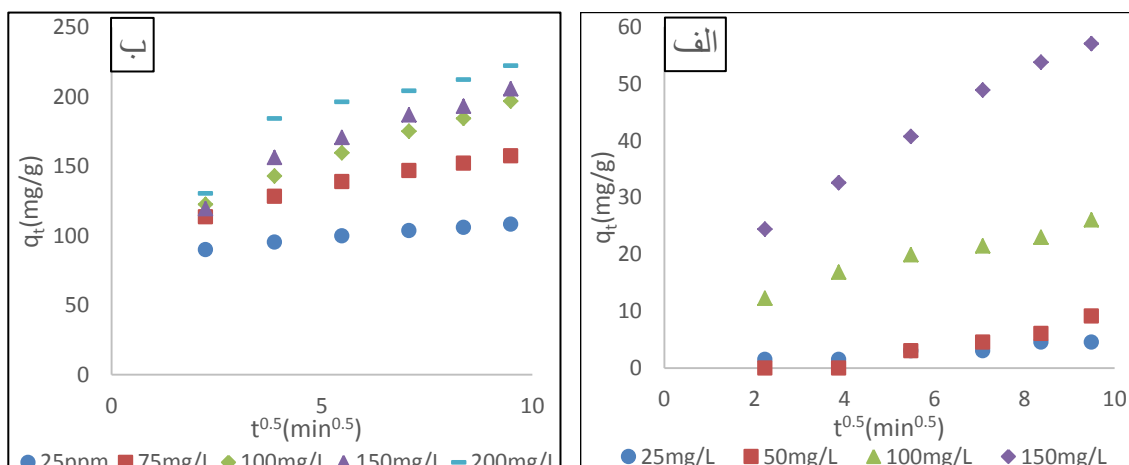
درون ذره ای محاسبه شده در جدول های (۲-۶۹) و (۲-۷۰) آورده شده است.

مقدار  $C$  متناسب با ضخامت لایه مرزی است. چنانچه  $C=0$  تنها عامل محدود کننده فرایند جذب سطحی نفوذ داخلی می باشد. مقدارهای مثبت و منفی  $C$  نیز نشان دهنده ی جذب سریع و کند فرایند جذب است. مقادیر مثبت به دست آمده برای  $C$  نشان دهنده این است که فرایند جذب سطحی بسیار سریع است [۵۶]. چنانچه نمودار  $q_t$  برحسب  $t^{1/2}$  رسم شود و این نمودار خطی باشد و از مبدأ عبور کند نفوذ درون ذره ای محدود کننده سرعت می باشد. اما اگر این نمودار غیر خطی باشد و دارای چندین شیب متفاوت باشد در این صورت دو یا چند مرحله، فرایند جذب سطحی را کنترل می کنند. با توجه به شکل (۲-۴۰) مربوط به سیستم تک جزئی و شکل (۲-۴۱) مربوط به سیستم دو جزئی، بخش اول نمودار ها دارای شیب تندتری است و نشان دهنده جذب بر روی سطح خارجی جاذب می باشد. بخش دوم که دارای شیب ملایم تری است، نشان دهنده جذب تدریجی یا نفوذ ماده جذب شونده به داخل حفره ها می باشد که با توجه به شیب کم تر، مرحله کنترل کننده سرعت می باشد [۴۴].

جدول ۲-۶۹: ثابت های سینتیک جذب سطحی مدل نفوذ درون ذره ای الف: متیل اورانژ، ب: متیلن بلو، در سیستم تک جزئی

| الف                     |                                             |       |
|-------------------------|---------------------------------------------|-------|
| $C_e(\text{mg.L}^{-1})$ | $K_{id}(\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{1/2})$ | $C$   |
| ۲۵/۰۰                   | ۰/۴۷۳۳                                      | ۰/۱۷  |
| ۴۶/۳۴                   | ۱/۲۵۹۳                                      | ۱/۲۱  |
| ۹۷/۷۹                   | ۱/۷۳۶۴                                      | ۹/۳۷  |
| ۱۴۹/۶۴                  | ۴/۵۹۹۲                                      | ۱۴/۹۲ |

| ب                       |                                             |        |
|-------------------------|---------------------------------------------|--------|
| $C_e(\text{mg.L}^{-1})$ | $K_{id}(\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{1/2})$ | $C$    |
| ۲۴/۷۱                   | ۲/۴۹۵۳                                      | ۸۵/۲۸۸ |
| ۷۴/۴۶                   | ۹/۴۳۱۷                                      | ۱۰۲/۱۵ |
| ۹۹/۶۲                   | ۹/۹۹۰۱                                      | ۱۰۲/۷۸ |
| ۱۴۹/۵۰                  | ۱۰/۹۸۴                                      | ۱۰۵/۱۴ |
| ۲۰۲/۵۶                  | ۱۰/۹۱۲                                      | ۱۲۵/۲۹ |

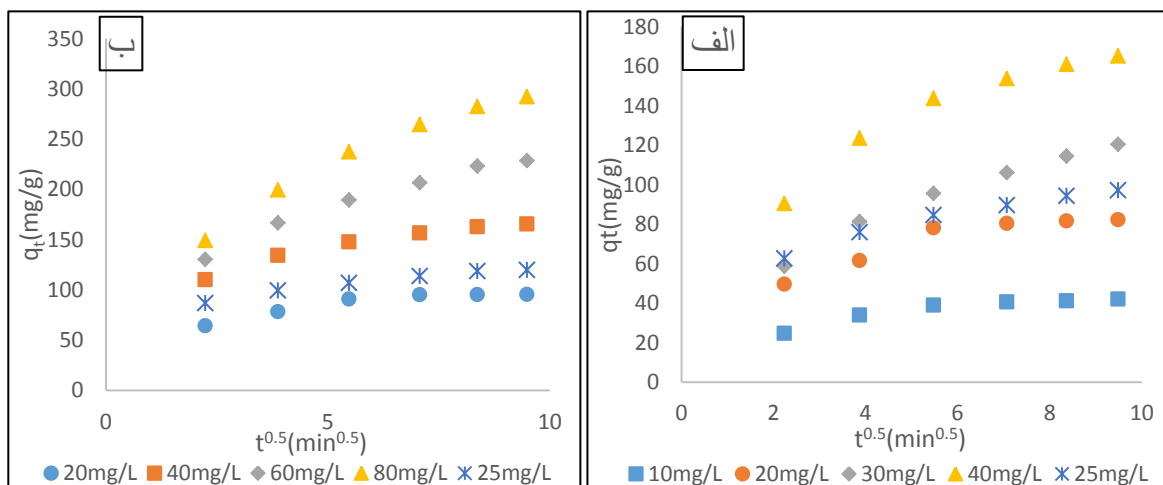


شکل ۲-۴: نمودار سینتیکی نفوذ درون ذره ای الف: متیل اورانژ، ب: متیلن بلو در سیستم تک جزئی، شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رنگ، pH=۵/۴۰

جدول ۲-۷: ثابت های سینتیک جذب سطحی مدل نفوذ درون ذره ای الف: متیل اورانژ، ب: متیلن بلو، در سیستم دو جزئی

| الف              | $K_{id}(mg.g^{-1}.min^{1/2})$ | C      |
|------------------|-------------------------------|--------|
| $C_0(mg.L^{-1})$ |                               |        |
| ۹/۸۲             | ۲/۲۰۳                         | ۲۳/۵۶۸ |
| ۲۰/۳۰            | ۴/۵۰۸                         | ۴۴/۸۸  |
| ۲۴/۹۸            | ۴/۵۹۲                         | ۵۶/۶۲  |
| ۳۱/۱۱            | ۸/۲۳۶                         | ۴۶/۰۱  |
| ۳۹/۳۶            | ۹/۸۲۵                         | ۷۹/۸۲  |

| ب                | $K_{id}(mg.g^{-1}.min^{1/2})$ | C      |
|------------------|-------------------------------|--------|
| $C_0(mg.L^{-1})$ |                               |        |
| ۱۹/۹۲            | ۴/۲۴۱                         | ۶۰/۶۷  |
| ۲۵/۰۰            | ۴/۵۲۹                         | ۷۹/۹۵  |
| ۳۹/۹۸            | ۷/۳۴۵                         | ۱۰۱/۴۳ |
| ۵۸/۹۰            | ۱۳/۳۵۲                        | ۱۰۹/۴۹ |
| ۷۹/۶۴            | ۱۹/۵۳۸                        | ۱۱۸/۵۳ |



شکل ۲-۴۱: نمودار سینتیکی نفوذ درون ذره ای الف: متیل اورانژ، ب: متیلن بلو در سیستم دو جزئی، شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رنگ، pH=۵/۴۰

## ۲-۶-۱۵ بررسی ترمودینامیک فرایند جذب سطحی رنگ ها

در فرایند جذب سطحی برای بررسی ترمودینامیک، توسط جذب اولیه و منحنی کالیبراسیون مقادیر غلظت اولیه ( غلظت اولیه مخلوط رنگ، ۳۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیل اورانژ و ۶۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیلن بلو ) به دست آمد. با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر و منحنی کالیبراسیون مقادیر غلظت تعادلی ( $C_e$ ) در لحظه تعادل ۹۰ دقیقه نیز محاسبه شد. با استفاده از معادله (۲-۲۱)  $K_{ad}$  محاسبه شد و با استفاده از معادله (۱-۲۴) پارامترهای مورد نظر در بررسی ترمودینامیک فرایند به دست آمد به صورت زیر است:

$$K_{ad} = \frac{q_e}{C_e}$$

$$\ln K_{ad} = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{\Delta H^\circ}{-RT} - \frac{T\Delta S^\circ}{-RT}$$

در معادله (۲-۲۴) R ثابت جهانی گازها می باشد که مقدار آن ۸/۳۱۴ (j.mol<sup>-1</sup>.k<sup>-1</sup>) و T دمای مطلق (K) است. با استفاده از معادله فوق، نمودار وانت هوف از رسم LnK<sub>ad</sub> بر حسب ۱/T رسم شده که شیب و عرض از مبدأ به ترتیب نشان دهنده  $\frac{-\Delta H^\circ}{R}$  و  $\frac{-\Delta S^\circ}{R}$  است. با استفاده از مقادیر عرض

از مبدأ و شیب به دست آمده و با جای گذاری در معادلات مقادیر  $\Delta S^\circ$  و  $\Delta H^\circ$  جذب سطحی دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ بر روی جاذب محاسبه شد. نتایج در جداول (۷۱-۲) تا (۷۶-۲) و شکل (۴۲-۲) و (۴۳-۲) برای سیستم های تک جزئی و دو جزئی آورده شده است. با توجه به نتایج می توان گفت مقادیر مثبت  $\Delta H^\circ$  نشان داد که فرایند کلی واکنش جذب سطحی گرماگیر بوده به عبارتی با افزایش دمای محیط میزان حذف رنگ ها بیشتر خواهد شد. افزایش مقدار  $K_{ad}$  با افزایش دمای محیط تأییدی بر گرماگیر بودن فرایند جذب سطحی می باشد. مثبت شدن مقدار  $\Delta S^\circ$  (آنتروپی) نشان دهنده افزایش میزان بی نظمی در سطح مشترک جاذب و محلول در طول فرایند جذب می باشد. در فرایند حذف رنگ ها توسط کامپوزیت مخروط کاج و MIL۱۰۰ مقدار  $\Delta G^\circ$  در دماهای مختلف منفی بوده که نشان دهنده خودبه خودی بودن فرایند جذب سطحی می باشد. برای رنگ متیلن بلو بزرگتر بودن مقدار  $K_{ad}$  در سیستم دو جزئی نسبت به تک جزئی می تواند نشان دهنده اثر هم افزایی در مخلوط دو رنگ باشد.

جدول ۷۱-۲: مقادیر  $K_{ad}$  به دست آمده در دماهای مختلف با غلظت ۶۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیلن بلو در سیستم تک جزئی

| دما (K) | $\frac{1}{T}$ | $C_e(\text{mg.L}^{-1})$ | $C_e(\text{mg.L}^{-1})$ | $K_{ad}$ | $\text{Ln}K_{ad}$ |
|---------|---------------|-------------------------|-------------------------|----------|-------------------|
| ۲۷۸     | ۰/۰۰۳۶        | ۵۹/۹۹                   | ۲۲/۶۴                   | ۱/۶۵۰    | ۰/۵۰۰۶            |
| ۲۹۵     | ۰/۰۰۳۴        | ۵۹/۸۸                   | ۱۹/۴۱                   | ۲/۰۸۵    | ۰/۷۳۴۸            |
| ۳۰۷     | ۰/۰۰۳۲        | ۶۰/۷۲                   | ۱۶/۵۲                   | ۲/۶۷۵    | ۰/۹۸۴۲            |
| ۳۱۶     | ۰/۰۰۳۱        | ۶۰/۲۲                   | ۱۵/۲۲                   | ۲/۹۵۶    | ۱/۰۸۴۱            |
| ۳۲۷     | ۰/۰۰۳۰        | ۶۱/۶۲                   | ۱۳/۱۳                   | ۳/۶۹۳    | ۱/۳۰۶۵            |

جدول ۷۲-۲: پارامترهای ترمودینامیکی جذب سطحی متیلن بلو در دماهای مختلف برای غلظت ۶۰/۰ میلی گرم بر لیتر در سیستم تک جزئی

| $\Delta G^\circ(\text{Kj.mol}^{-1})$ | T(K) | $\Delta S^\circ(\text{Kj.mol}^{-1}.K^{-1})$ | $\Delta H^\circ(\text{Kj.mol}^{-1})$ |
|--------------------------------------|------|---------------------------------------------|--------------------------------------|
| -۱/۱۵۳۶                              | ۲۷۸  | ۰/۰۴۲۷                                      | ۱۰/۷۱۷                               |
| -۱/۸۷۹۵                              | ۲۹۵  |                                             |                                      |
| -۲/۳۹۱۹                              | ۳۰۷  |                                             |                                      |
| -۲/۷۷۶۲                              | ۳۱۶  |                                             |                                      |
| -۳/۲۴۵۹                              | ۳۲۷  |                                             |                                      |

جدول ۷۳-۲: مقادیر  $K_{ad}$  به دست آمده در دماهای مختلف با غلظت ۶۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیلن بلو در سیستم دو جزئی

| دما (K) | $\frac{1}{T}$ | $C_e(\text{mg.L}^{-1})$ | $C_e(\text{mg.L}^{-1})$ | $K_{ad}$ | $\text{Ln}K_{ad}$ |
|---------|---------------|-------------------------|-------------------------|----------|-------------------|
| ۲۷۸     | ۰/۰۰۳۶        | ۵۸/۱۳                   | ۱۷/۷۲                   | ۲/۲۸۰۵   | ۰/۸۲۴۴            |
| ۲۹۵     | ۰/۰۰۳۴        | ۵۸/۷۱                   | ۱۶/۰۰                   | ۲/۶۶۹۴   | ۰/۹۸۱۸            |
| ۳۰۷     | ۰/۰۰۳۲        | ۶۰/۵۱                   | ۷/۷۹                    | ۶/۷۶۷۷   | ۱/۹۱۲۲            |
| ۳۱۶     | ۰/۰۰۳۱        | ۵۹/۵۴                   | ۶/۲۷                    | ۸/۴۹۶    | ۲/۱۳۹۶            |
| ۳۲۷     | ۰/۰۰۳         | ۵۹/۸۱                   | ۵/۵۷                    | ۹/۷۳۷۹   | ۲/۲۷۶             |

جدول ۷۴-۲: پارامترهای ترمودینامیکی جذب سطحی متیلن بلو در دماهای مختلف برای غلظت ۶۰/۰ میلی گرم بر لیتر در سیستم دو جزئی

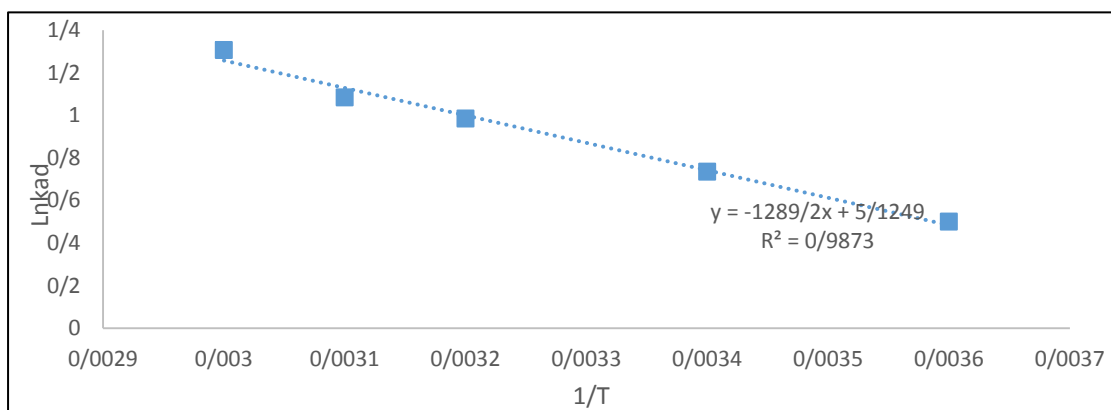
| $\Delta G^\circ(\text{Kj.mol}^{-1})$ | T(K) | $\Delta S^\circ(\text{Kj.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$ | $\Delta H^\circ(\text{Kj.mol}^{-1})$ |
|--------------------------------------|------|----------------------------------------------------|--------------------------------------|
| -۱/۶۳۱۶                              | ۲۷۸  | ۰/۰۸۲۷                                             | ۲۲/۶۱                                |
| -۳/۱۱۴                               | ۲۹۵  |                                                    |                                      |
| -۴/۱۶۰۴                              | ۳۰۷  |                                                    |                                      |
| -۴/۹۴۵۲                              | ۳۱۶  |                                                    |                                      |
| -۵/۹۰۴۴                              | ۳۲۷  |                                                    |                                      |

جدول ۷۵-۲: مقادیر  $K_{ad}$  به دست آمده در دماهای مختلف با غلظت ۶۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیل اورانژ در سیستم دو جزئی

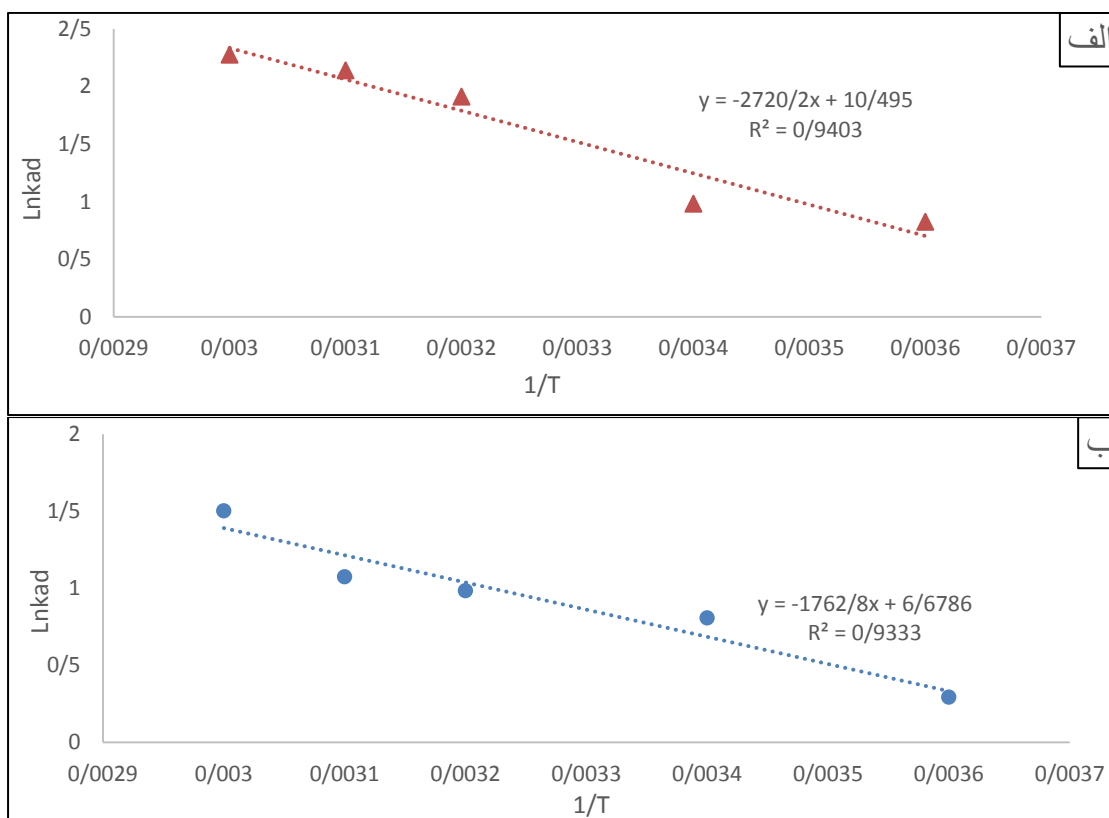
| دما (K) | $\frac{1}{T}$ | $C_e(\text{mg.L}^{-1})$ | $C_e(\text{mg.L}^{-1})$ | $K_{ad}$ | $\text{Ln}K_{ad}$ |
|---------|---------------|-------------------------|-------------------------|----------|-------------------|
| ۲۷۸     | ۰/۰۰۳۶        | ۳۰/۴۸                   | ۱۳/۰۳                   | ۱/۳۳۹۲   | ۰/۲۹۲۱            |
| ۲۹۵     | ۰/۰۰۳۴        | ۳۰/۰۸                   | ۹/۲۸                    | ۲/۲۴۱۴   | ۰/۸۰۷۱            |
| ۳۰۷     | ۰/۰۰۳۲        | ۲۹/۹۸                   | ۸/۱۶                    | ۲/۶۷۴    | ۰/۹۸۳۶            |
| ۳۱۶     | ۰/۰۰۳۱        | ۲۹/۴۵                   | ۷/۵۰                    | ۲/۹۲۶۷   | ۱/۰۷۳۹            |
| ۳۲۷     | ۰/۰۰۳         | ۲۸/۶                    | ۵/۲۱                    | ۴/۴۸۹۴   | ۱/۵۰۱۷            |

جدول ۷۶-۲: پارامترهای ترمودینامیکی جذب سطحی متیل اورانژ در دماهای مختلف برای غلظت ۶۰/۰ میلی گرم بر لیتر در سیستم دو جزئی

| $\Delta G^\circ(\text{Kj.mol}^{-1})$ | T(K) | $\Delta S^\circ(\text{Kj.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$ | $\Delta H^\circ(\text{Kj.mol}^{-1})$ |
|--------------------------------------|------|----------------------------------------------------|--------------------------------------|
| -۰/۷۷۴                               | ۲۷۸  | ۰/۰۵۵۵                                             | ۱۴/۶۵۵                               |
| -۱/۷۱۷۵                              | ۲۹۵  |                                                    |                                      |
| -۲/۳۸۳۵                              | ۳۰۷  |                                                    |                                      |
| -۲/۸۸۳                               | ۳۱۶  |                                                    |                                      |
| -۳/۴۹۳۵                              | ۳۲۷  |                                                    |                                      |



شکل ۲-۴۲: نمودار  $\ln K_{ad}$  بر حسب  $\frac{1}{T}$  متیلن بلو در سیستم تک جزئی، شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رنگ با غلظت ۶۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیلن بلو، pH=۵/۴۰



شکل ۲-۴۳: نمودار  $\ln K_{ad}$  بر حسب  $\frac{1}{T}$  الف: متیلن بلو، ب: متیل اورانژ در سیستم دو جزئی. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رنگ با غلظت ۶۰/۰ میلی گرم بر لیتر متیلن بلو و ۳۰ میلی گرم بر لیتر متیل اورانژ، pH=۵/۴۰



## فصل سوم

### نتیجه گیری و پیشنهادات

### ۳-۱ نتیجه گیری

یکی از عوامل اصلی آلودگی آب ها، آلودگی مربوط به رنگ ها است که ناشی از فاضلاب های کشاورزی، نساجی و کارخانه ها می باشد. یکی از بزرگ ترین صنایع جهانی، صنعت نساجی است که مقدار زیادی از رنگ ها را وارد آب می کند. امروزه پسماندهای کشاورزی با توجه به ترکیب شیمیایی خاص و تجزیه پذیر بودن به عنوان جاذب در زمینه حذف آلاینده ها، از جمله حذف رنگ ها به خود معطوف کرده اند. این جاذب ها با توجه به ارزان بودن و عدم نیاز به اصلاحات پیچیده و کارایی بسیار بالا برای جذب سطحی جهت حذف رنگ ها بسیار مورد توجه قرار گرفته اند [۶۲].

نتایج ارائه شده در این پژوهش نشان می دهد که کامپوزیت مخروط کاج و MIL۱۰۰ می تواند به عنوان یک جاذب با کارایی بالا، ارزان و در دسترس، برای حذف رنگ های متیلن بلو و متیل اورانژ مورد استفاده قرار گیرد. در این تحقیق کامپوزیتی از مخروط کاج و MIL۱۰۰ در دمای محیط برای حذف رنگ های متیلن بلو و متیل اورانژ تهیه شد که با توجه به مساحت سطحی بالای MIL۱۰۰ و در دسترس بودن مخروط کاج کارایی بالایی برای حذف هم زمان رنگ های کاتیونی و آنیونی نشان داد.

با توجه به نتایج به دست آمده از آنالیز FT-IR مربوط به مخروط کاج خام، مخروط کاج اصلاح شده با سود، MIL۱۰۰(Fe) خالص و کامپوزیت مخروط کاج اصلاح شده با سود و MIL۱۰۰(Fe) و مقایسه آنها، میتوان گفت که در طیف کامپوزیت مخروط کاج و MIL۱۰۰(Fe) پیک های جذبی موجود در طیف MIL۱۰۰(Fe) خالص (پیک های جذبی در  $712\text{ cm}^{-1}$  و  $760\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات خمشی بنزن C-H،  $1446\text{ cm}^{-1}$  و  $1379\text{ cm}^{-1}$  مربوط به باندهای کششی متقارن و نا متقارن گروه های O-C-O) مشاهده می شود. پیک های جذبی موجود در طیف مخروط کاج اصلاح شده با سود (مانند پیک های جذبی  $2931\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی گروه  $\text{CH}_2$  و  $\text{CH}_3$  و

پیک های موجود در ناحیه ی ۱۰۰۰ تا  $1300\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی (C-O) دیده می شود. ظاهر شدن پیک های مربوط به مخروط کاج اصلاح شده با سود و  $\text{MIL}100(\text{Fe})$  نشان دهنده تشکیل کامپوزیت می باشد. نتایج EDX نیز نشان دهنده تشکیل کامپوزیت مربوطه به صورت همگن می باشد.

در الگوی XRD کامپوزیت مورد نظر قله های های تیز مربوط به الگوی  $\text{MIL}100(\text{Fe})$  XRD در ناحیه  $2\theta$  با مقدارهای ۴،  $10/41$  و  $13$  درجه دیده می شود که نشان دهنده حفظ ساختار کریستالی  $\text{MIL}100$  در ساختار کامپوزیت مورد نظر است. پیک های پهن مربوط به مخروط کاج به دلیل اینکه پیک های مربوط به  $\text{MIL}100(\text{Fe})$  تیز هستند در الگوی XRD مربوط به کامپوزیت دیده نمی شود.

با توجه به نتایج آزمایش تعیین نقطه ایزوالکتریک pH محلول (۵/۴۰) از  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  (۴/۰۸) بیشتر است و سطح جاذب در این pH دارای بار منفی بوده و جاذب رنگ های کاتیونی را بهتر جذب می کند در نتیجه نیروهای الکترواستاتیک هم سهم قابل توجهی در انجام فرایند جذب سطحی بر روی جاذب دارند. با توجه به نتایج می توان گفت که در pH های بالاتر از  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  و با توجه به منفی بودن سطح بار جاذب و در نتیجه افزایش بر هم کنش های الکترواستاتیک راندمان حذف بیشتر است. در pH های کم تر از  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  با توجه به اینکه سطح جاذب دارای بار مثبت است، راندمان حذف متیلن بلو در مخلوط دو رنگ کاهش یافته است و به دنبال آن راندمان حذف متیل اورانژ نیز کاهش یافته است.

دیگر پارامتر تأثیر گذار در فرایند حذف رنگ های متیلن بلو و متیل اورانژ از محلول آبی مقدار جاذب است. با افزایش مقدار جاذب با توجه به اینکه تعداد مکان های در دسترس برای یک محلول با غلظت ثابت افزایش می یابد و در حالی که ظرفیت جاذب با افزایش مقدار جاذب کاهش می یابد. با توجه به نتایج در غلظت  $0/20$  گرم بر لیتر راندمان حذف بالاست به این دلیل مقدار

بهینه جاذب ۰/۲۰ گرم بر لیتر انتخاب شد.

در بررسی مدت زمان تماس بین جاذب و مولکول های رنگ ، راندمان حذف رنگ ها و ظرفیت جذب جاذب با گذر زمان افزایش یافت. زمان تعادل ۹۰ دقیقه بود. در این زمان غلظت مولکول های رنگ در محلول و بر روی جاذب به تعادل رسید. می توان گفت که دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ در مدت زمان کوتاهی نسبت به سایر جاذب ها با استفاده از این کامپوزیت با راندمان بالا حذف می شوند. با توجه به اینکه در بحث تصفیه آب و فاضلاب، صرفه جویی در هزینه و وقت اهمیت بسزایی دارد، می توان گفت کامپوزیت سنتز شده هردو ویژگی فوق را برای تصفیه آب و فاضلاب دارد.

اثر غلظت اولیه را می توان اینگونه مطرح کرد که غلظت اولیه در واقع تأمین کننده نیروی پیش برنده برای غلبه بر تمامی مقاومت های موجود در برابر انتقال جرم در بین فاز آبی و فاز جامد می باشد. بنابراین با افزایش غلظت رنگ مورد نظر عامل انتقال جرم که همان اختلاف غلظت است بهتر و قوی تر عمل می کند. به عبارتی با افزایش غلظت اولیه با توجه به اینکه فضاهاى خالى بر روی سطح جاذب بر اثر تجمع مولکول های رنگ اشباع می شوند ظرفیت جاذب افزایش می یابد و از طرفی سطح در دسترس برای جذب تعداد بیشتر مولکول های رنگ کاهش می یابد که این منجر به کاهش در صد راندمان حذف می شود. غلظت ۲۵/۰ میلی گرم بر لیتر از هر دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد.

با بررسی راندمان حذف و ظرفیت جذب دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ در سیستم تک جزئی و دو جزئی و مقایسه آن ها مشاهده شد، راندمان حذف و ظرفیت جذب برای رنگ متیل اورانژ در سیستم تک جزئی ناچیز است. این درحالی است که وقتی مخلوط دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ مورد بررسی قرار گرفت راندمان حذف و ظرفیت جذب برای هر دو رنگ به خصوص برای

متیل اورانژ به صورت قابل توجهی افزایش پیدا کرد که نشان دهنده اثر هم افزایی این دو رنگ برهم در جذب شدن بر روی سطح جاذب می باشد.

با توجه به نتایج حاصل از بررسی بهینه دما می توان گفت که افزایش دما سبب افزایش احتمال برخورد مولکول های رنگ با سطح جاذب می شود و به دنبال آن نفوذ مولکول های رنگ در حفرات موجود بر سطح جاذب افزایش می یابد. علاوه بر این افزایش دما احتمالا سبب بزرگ تر شدن حفرات جاذب می شود و در نتیجه در صد راندمان حذف و ظرفیت جذب جاذب افزایش می یابد. با توجه به نتایج بررسی دما و تعیین پارامترهای ترمودینامیکی، فرایند جذب سطحی بر روی کامپوزیت سنتز شده، یک فرایند خود به خود و گرماگیر است.

در بررسی های مربوط به بخش اثر مزاحمت یون ها مشاهده شد که در صد راندمان حذف دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ در حضور کاتیونی مانند کلسیم ، پتاسیم ، روی و آنیون هایی مانند نیترات، سولفات، کلرات با غلظت های ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر تغییر چندانی نکرده است . در حضور آنیونی مانند بی کربنات و کاتیونی مانند  $Fe^{2+}$  راندمان حذف دو رنگ به صورت محسوس کاهش می یابد .

قابلیت استفاده مجدد از جاذب به منظور بررسی جنبه اقتصادی مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج حاصل می توان گفت که درصد راندمان حذف رنگ ها توسط جاذب بازیابی شده با اتانول نسبت به جاذب بازیابی شده با هیدروکلریک اسید و استون و مایع ظرف شویی بالاتر است و کمترین راندمان حذف رنگ ها مربوط به بازیابی با هیدروکلریک اسید می باشد که احتمالا به دلیل تغییر ساختار جاذب است.

با توجه به نتایج حاصل از بخش مطالعه ایزوترم های جذب می توان گفت با توجه به مقدار بالای  $R^2$  ایزوترم های بررسی شده فرایند جذب سطحی در سیستم تک جزئی برای رنگ متیلن بلو

و متیل اورانژ از ایزوترم لانگمویر تبعیت می کند که نشان دهنده این است که نواحی مختلف در سطح جاذب یکنواخت هستند که در نتیجه انرژی جذب در مکان های مختلف یکسان خواهد بود. در بررسی ایزوترم لانگمویر در سیستم دو جزئی مقدار  $q_{max}$  برای دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ در سیستم دو جزئی نسبت به سیستم تک جزئی افزایش یافته است که نشان دهنده ی اثر هم افزایی این دو رنگ بر هم در فرایند حذف است. برای رنگ متیلن بلو در سیستم تک جزئی با توجه به مقدار بالای  $R^2$  در بررسی ایزوترم تمکین می توان گفت فرایند جذب سطحی از ایزوترم تمکین تبعیت می کند و با توجه به  $R^2$  بالای به دست آمده برای متیل اورانژ در سیستم دو جزئی در بررسی ایزوترم تمکین می توان گفت فرایند جذب سطحی برای این رنگ از ایزوترم تمکین تبعیت می کند.

با تجزیه و تحلیل نتایج حاصل از مطالعات سینتیکی فرایند جذب سطحی مولکول های دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ بر روی جاذب سنتز شده می توان گفت که این فرایند به طور قطعی برای هر دو رنگ چه در حالت تک جزئی و دو جزئی از سینتیک مدل شبه مرتبه دوم تبعیت می کند. با توجه به نتایج حاصل از بررسی سینتیک فرایند جذب سطحی برای دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ و تبعیت از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم می توان گفت که فرایند جذب سطحی دو رنگ بر روی جاذب طی دو مرحله انجام می شود. مرحله اول انتقال ماده جذب شونده از داخل محلول به طرف سطح جاذب و در مرحله بعد ماده جذب شده به داخل جاذب جذب می شود.

در بخش مربوط به تعیین پارامترهای ترمودینامیکی با توجه به مقدار  $\Delta G^\circ$  و منفی بودن آن خود به خودی بودن فرایند جذب سطحی تأیید می شود. مثبت بودن  $\Delta H^\circ$  و  $\Delta S^\circ$  به ترتیب گرماگیر بودن فرایند جذب سطحی و افزایش بی نظمی در سطح مشترک جامد-مایع در این فرایند را تأیید می کند.

جدول ۳-۱: مقایسه کارایی کامپوزیت با کارهای گذشته

| نوع جاذب                                     | $t_e(\text{min})$ | رنگ حذف شده   | $W_{ab}(\text{g/L})^1$ | $q_{\text{max}}(\text{mg/g})$ | $C_e(\text{ppm})$ | مرجع     |
|----------------------------------------------|-------------------|---------------|------------------------|-------------------------------|-------------------|----------|
| کبالت کوپل شده روی Fe-MOF                    | ۳۶۰               | متیلن بلو     | ۱                      | ۲۳/۹۲                         | ۶                 | [۱۲]     |
| MIL۶۸(AL)                                    | ۵                 | متیلن بلو     | ۲                      | ۶۷/۶۶                         | ۲۲                | [۶۳]     |
|                                              |                   | مالاشیت گرین  |                        | ۸۵/۱۵                         | ۱۲                |          |
| کامپوزیت کربن فعال و ۸-ZIF(MOF)              | ۱۴۴۰              | متیلن بلو     | ۲                      | ۹۵/۸۲                         | ۴۰                | [۲۵]     |
| کامپوزیت مخروط کاج و ذرات مغناطیسی اکسید آهن | ۴۵                | متیلن بلو     | ۱                      | ۱۹۵/۰                         | ۲۰۰               | [۲۴]     |
| کامپوزیت مخروط کاج و $\text{TiO}_2$          | ۱۸۰               | کریستال ویولت | ۲                      | ۱۲/۴۰                         | ۱۰                | [۲۲]     |
|                                              |                   | متیلن بلو     |                        | ۱۴/۱۰                         | ۱۰                |          |
|                                              |                   | کروم(II)      |                        | ۱۸۵/۱۸                        | ۱۰                |          |
| مخروط کاج اصلاح شده با $\text{CD-}\beta$     | ۵۰                | بریلیانت سبز  | ۱                      | ۲۲/۶۴                         | ۵۰                | [۱۷]     |
|                                              |                   | متیلن بلو     |                        | ۱۸/۶۱                         | ۵۰                |          |
|                                              |                   | سافرینین      |                        | ۱۸/۰۳                         | ۵۰                |          |
| MIL۱۰۰(Fe)                                   | ۴۳۲۰              | متیلن بلو     | ۲                      | ۷۳۶                           | ۱۰۰۰              | [۴۵]     |
|                                              |                   | متیل اورانژ   |                        | ۵۴۰/۲                         | ۴۰۰               |          |
| کامپوزیت MIL۱۰۰ و مخروط کاج                  | ۹۰                | متیلن بلو     | ۰/۲                    | ۳۴۱/۲                         | ۲۵/۰              | کار حاضر |
|                                              |                   | متیل اورانژ   |                        | ۷۹/۶۲                         | ۲۵/۰              |          |

با توجه به موارد مذکور می توان گفت کامپوزیت سنتز شده با مخروط کاج و MIL۱۰۰(Fe) با توجه به زمان جذب سطحی کوتاه نسبت به جاذب های مشابه و نیاز به غلظت کم کامپوزیت برای حذف رنگ های متیلن بلو و متیل اورانژ (ماکسیمم جذب برای متیلن بلو و متیل اورانژ به ترتیب ۶۶۴ و ۴۶۴ نانومتر است) و ظرفیت جذب بالای آن نسبت به جاذب های دیگر یک جاذب کارا و از نظر اقتصادی مطلوب می باشد. لازم به ذکر است که برای دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ، در غلظت های بالایی از مخلوط دو رنگ (۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر متیلن بلو و ۴۰۰ میلی گرم بر لیتر متیل اورانژ)، ظرفیت جذب بالایی با MIL۱۰۰(Fe) گزارش شده است [۴۵]. با بررسی هایی که انجام شد مشخص شد وقتی مخلوط دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ در غلظت های بالا تهیه می

<sup>۱</sup> مقدار گرم جاذب در یک لیتر محلول

<sup>۲</sup> Beta Cyclo Dextrin

شود (۱۰۰ میلی گرم بر لیتر متیلن بلو و ۵۰ میلی گرم بر لیتر متیل اورانژ)، بدون حضور کامپوزیت، خود به خود لخته و ته نشین می شود. لذا داده های مقاله مربوط به حذف دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ با غلظت های بسیار بالا قابل استناد نمی باشد.

### ۲-۳ پیشنهاداتی برای ادامه این تحقیق

- ❖ بررسی حذف رنگ هایی مانند رنگ آنیونی کنگو رد و رنگ کاتیونی کریستال ویولت به وسیله این کامپوزیت
- ❖ بررسی حذف همزمان فلز سرب و رنگ آنیونی مانند کنگو رد با این کامپوزیت
- ❖ تهیه کامپوزیتی از MOF های دیگر مانند MIL۵۳(Fe) و مخروط کاج
- ❖ تهیه کامپوزیتی از MIL۱۰۰(Fe) و جاذب های زیست توده دیگر مانند پوست گردو و کربن فعال
- ❖ مطالعه و بررسی در زمینه صنعتی نمودن این پروژه

## منابع

- [۱] Waclawek, S., Lutze, H. V., Grübel, K., Padil, V. V., Černík, M., & Dionysiou, D. D. (۲۰۱۷). Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: a review. *Chemical Engineering Journal*, ۳۳۰, ۴۴-۶۲.
- [۲] Drinan, J., Drinan, J. E., & Spellman, F. (۲۰۰۰). *Water and wastewater treatment: A guide for the nonengineering professional*. Crc Press
- [۳] Sharma, P., Kaur, H., Sharma, M., & Sahore, V. (۲۰۱۱). A review on applicability of naturally available adsorbents for the removal of hazardous dyes from aqueous waste. *Environmental monitoring and assessment*, ۱۸۳(۱), ۱۵۱-۱۹۵.
- [۴] پیکری م.، مهربانی ا.، (۱۳۹۲)، "مبانی تصفیه آب"، چاپ دوم، انتشارات اردکان دانش، اصفهان، ص ۲۱.
- [۵] Yeh, R. Y. L., & Thomas, A. (۱۹۹۵). Color difference measurement and color removal from dye wastewaters using different adsorbents. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology*, ۶۳(۱), ۵۵-۵۹
- [۶] ناهید جمالی،. پایان نامه کارشناسی ارشد. "مطالعه حذف برخی رنگ ها و آلودگی های آلی از پساب ها"، دانشکده شیمی، دانشگاه ارومیه.
- [۷] اشکان آباریکی،. (۱۳۹۷) پایان نامه کارشناسی ارشد، " سنتز نانو ذرات مغناطیسی مزو متخلخل عامل دار شده و کاربرد آن در جذب آلاینده های رنگی.، دانشکده فنی کاسپین، دانشگاه تهران.
- [۸] Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., & Ahmad, A. (۲۰۱۰). Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. *Journal of hazardous materials*, ۱۷۷(۱-۳), ۷۰-۸۰.
- [۹] Mohammed, M., Shitu, A., & Ibrahim, A. (۲۰۱۴). Removal of methylene blue using low cost adsorbent: a review. *Res. J. Chem. Sci. ISSN*, ۲۲۳۱, ۶۰۶X
- [۱۰] Kumar, R., Kumar, G., & Umar, A. (۲۰۱۴). Zinc oxide nanomaterials for photocatalytic degradation of methyl orange: a review. *Nanoscience and Nanotechnology letters*, ۶(۸), ۶۳۱-۶۵۰.

[11] Iwuozor, K. O., Ighalo, J. O., Emenike, E. C., Ogunfowora, L. A., & Igwegbe, C. A. (2021). Adsorption of methyl orange: A review on adsorbent performance. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 4, 100179

[12]. Soni, S., Bajpai, P. K., Mittal, J., & Arora, C. (2020). Utilisation of cobalt doped Iron based for MOF enhanced removal and recovery of methylene blue dye from waste water. *Journal of Molecular Liquids*, 314, 113642.

[13] Särkkä, H., Vepsäläinen, M., & Sillanpää, M. (2019). Natural organic matter (NOM) removal by electrochemical methods—A review. *Journal of electroanalytical chemistry*, 880, 100-108.

[14] Dawood, S., & Sen, T. (2014). Review on dye removal from its aqueous solution into alternative cost effective and non-conventional adsorbents. *Journal of Chemical and Process Engineering*, 1(14), 1-11.

[15] Beltrán-Heredia, J., Palo, P., Sánchez-Martín, J., Domínguez, J. R., & González, T. (2012). Natural adsorbents derived from tannin extracts for pharmaceutical removal in water. *Industrial & engineering chemistry research*, 51(1), 50-57.

[16] Katheresan, V., Kansedo, J., & Lau, S. Y. (2018). Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *Journal of environmental chemical engineering*, 7(4), 4676-4697.

[17] Jeyakumar, R. S., & Chandrasekaran, V. (2014). Adsorption of lead (II) ions by activated carbons prepared from marine green algae: Equilibrium and kinetics studies. *International Journal of Industrial Chemistry*, 4(1), 1-10.

[18] Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*, 60(2), 309-319.

[19] Dąbrowski, A. (2001). Adsorption—from theory to practice. *Advances in colloid and interface science*, 93(1-3), 135-224.

- [20] Cooney, D. O. (1998). *Adsorption design for wastewater treatment*. CRC press. "Lew's publishers Baca Raton
- [21] Sanghi, R., & Bhattacharya, B. (2002). Review on decolorisation of aqueous dye solutions by low cost adsorbents. *Coloration technology*, 118(5), 256-269.
- [22] Gupta, V. K. (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal—a review. *Journal of environmental management*, 90(8), 2313-2342.
- [23] Lee, Y. R., Kim, J., & Ahn, W. S. (2013). Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 30(9), 1667-1680.
- [24] Butova, V. V. E., Soldatov, M. A., Guda, A. A., Lomachenko, K. A., & Lamberti, C. (2016). Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization. *Russian Chemical Reviews*, 85(3), 280.
- [25] Howarth, A. J., Liu, Y., Li, P., Li, Z., Wang, T. C., Hupp, J. T., & Farha, O. K. (2016). Chemical, thermal and mechanical stabilities of metal–organic frameworks. *Nature Reviews Materials*, 1(3), 1-10.
- [26] Burtch, N. C., Jasuja, H., & Walton, K. S. (2014). Water stability and adsorption in metal–organic frameworks. *Chemical reviews*, 114(20), 10570-10612
- [27] Kuppler, R. J., Timmons, D. J., Fang, Q. R., Li, J. R., Makal, T. A., Young, M. D., & Zhou, H. C. (2009). Potential applications of metal-organic frameworks. *Coordination Chemistry Reviews*, 252(23-24), 3042-3066.
- [28] Stock, N., & Biswas, S. (2012). Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. *Chemical reviews*, 112(2), 933-969.
- [29] Taherzade, S. D., Soleimannejad, J., & Tarlani, A. (2017). Application of metal-organic framework Nano-MIL-100 (Fe) for sustainable release of doxycycline and tetracycline. *Nanomaterials*, 7(8), 210

[۳۰] Fu, Q., Zhang, L., Zhang, H., Chen, X., Li, M., & Gong, M. (۲۰۲۰). Ice-and MOF-templated porous carbonaceous monoliths for adsorptive removal of dyes in water with easy recycling. *Environmental Research*, ۱۸۶, ۱۰۹۶۰۸.

[۳۱] Moreno-Castilla, C. (۲۰۰۴). Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, ۴۲(۱), ۸۳-۹۴.

[۳۲] Chowdhury, S., Mishra, R., Saha, P., & Kushwaha, P. (۲۰۱۱). Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk. *Desalination*, ۲۶۵(۱-۳), ۱۵۹-۱۶۸.

[۳۳] کنعانی فرح آبادی ع، (۱۳۹۴)، پایان نامه ارشد، پایان نامه ارشد: مطالعه آزمایشگاهی حذف کروم از پساب شهرستان ساری توسط جاذب نانوحیتوسان، "دانشکده علوم پایه، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شاهرود.

[۳۴] Limousin, G., Gaudet, J. P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthes, V., & Krimissa, M. (۲۰۰۷). Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied geochemistry*, ۲۲(۲), ۲۴۹-۲۷۵. asy recycling. *Environmental Research*, ۱۸۶, ۱۰۹۶۰۸.

[۳۵] Debnath, S., Ballav, N., Maity, A., & Pillay, K. (۲۰۱۷). Competitive adsorption of ternary dye mixture using pine cone powder modified with  $\beta$ -cyclodextrin. *Journal of Molecular Liquids*, ۲۲۵, ۶۷۹-۶۸۸

[۳۶] Crini, G. (۲۰۰۶). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource technology*, ۹۱(۹), ۱۰۶۱-۱۰۸۵.

[۳۷] with  $\beta$ -cyclodextrin. *Journal of Molecular Liquids*, ۲۲۵, ۶۷۹-۶۸۸. Debnath, S., Ballav, N., Maity, A., & Pillay, K. (۲۰۱۷). Competitive adsorption of ternary dye mixture using pine cone powder modified

- [۳۸] Dil, E. A., Ghaedi, M., Asfaram, A., Hajati, S., Mehrabi, F., & Goudarzi, A. (۲۰۱۷). Preparation of nanomaterials for the ultrasound-enhanced removal of Pb<sup>۲+</sup> ions and malachite green dye: chemometric optimization and modeling. *Ultrasonics Sonochemistry*, ۳۴, ۶۷۷-۶۹۱.
- [۳۹] Qureshi, U. A., Khatri, Z., Ahmed, F., Ibupoto, A. S., Khatri, M., Mahar, F. K., ... & Kim, I. S. (۲۰۱۷). Highly efficient and robust electrospun nanofibers for selective removal of acid dye. *Journal of Molecular Liquids*, ۲۴۴, ۴۷۸-۴۸۸.
- [۴۰] Wu, Z., Yuan, X., Zhong, H., Wang, H., Jiang, L., Zeng, G., ... & Li, Y. (۲۰۱۷). Highly efficient adsorption of Congo red in single and binary water with cationic dyes by reduced graphene oxide decorated NH<sub>2</sub>-MIL-۶۸ (Al). *Journal of Molecular Liquids*, ۲۴۷, ۲۱۵-۲۲۹.
- [۴۱] Chen, D., Feng, P. F., & Wei, F. H. (۲۰۱۹). Preparation of Fe (III)-MOFs by microwaveassisted ball for efficiently removing organic dyes in aqueous solutions under natural light. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, ۱۳۵, ۶۳-۶۷
- [۴۲] Popa, N., & Visa, M. (۲۰۲۱). New hydrothermal charcoal TiO<sub>2</sub> composite for sustainable treatment of **wastewater** with dyes and cadmium cations load. *Materials Chemistry and Physics*, ۲۵۸, ۱۲۳۹۲
- [۴۳] Bhomick, P. C., Supong, A., Baruah, M., Pongener, C., & Sinha, D. (۲۰۱۸). Pine Cone biomass as an efficient precursor for the synthesis of activated biocarbon for adsorption of anionic dye from aqueous solution: Isotherm, kinetic, thermodynamic and regeneration studies. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, ۱۰, ۴۱-۴۹.
- [۴۴] Ofomaja, A. E., Mtshatsheni, K. N. G., & Naidoo, E. B. (۲۰۱۹). Synthesis and optimization of reaction variables in the preparation of pinemagnetite composite for removal of methylene blue dye. *South African Journal of Chemical Engineering*, ۲۹(۱)

[۴۵] Tong, M., Liu, D., Yang, Q., Devautour-Vinot, S., Maurin, G., & Zhong, C. (۲۰۱۳). Influence of framework metal ions on the dye capture behavior of MIL-۱۰۰ (Fe, Cr) MOF type solids. *Journal of Materials Chemistry A*, ۱(۳۰), ۸۵۳۴-۸۵۳۷.

[۴۶] Uthappa, U. T., Sriram, G., Arvind, O. R., Kumar, S., Neelgund, G. M., Losic, D., & Kurkuri, M. D. (۲۰۲۰). Engineering MIL-۱۰۰ (Fe) on ۳D porous natural diatoms as a versatile high performing platform for controlled isoniazid drug release, Fenton's catalysis for malachite green dye degradation and environmental adsorbents for Pb<sup>۲+</sup> removal and dyes. *Applied Surface Science*, ۵۲۸, ۱۴۶۹۷۴

[۴۷] نعمتی ا. (۱۳۹۹)، پایان نامه ارشد، حذف یون سرب (II) با استفاده از مخروط کاج با استفاده از مخروط کاج اصلاح شده، دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود

[۴۸] Oseghe, E. O., & Ofomaja, A. E. (۲۰۱۸). Facile microwave synthesis of pine cone derived C-doped TiO<sub>2</sub> for the photodegradation of tetracycline hydrochloride under visible-LED light. *Journal of environmental management*, ۲۲۳, ۸۶۰-۸۶۷.

[۴۹] Altundoğan, H. S., Topdemir, A., Cakmak, M., & Bahar, N. (۲۰۱۶). Hardness removal from waters by using citric acid modified pine cone. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, ۵۸, ۲۱۹-۲۲۵.

[۵۰] Naghipoura, D., Amoueib, A., Ghasemid, K. T., & Taghavi, K. (۲۰۲۰). Removal of cefixime from aqueous solutions by the biosorbent prepared from pine cones: kinetic and isotherm studies. *environment*, ۱۱, ۱۴

[۵۱] Klepper, K. B., Nilsen, O., & Fjellvåg, H. (۲۰۱۰). Deposition of thin films of organic-inorganic hybrid materials based on aromatic carboxylic acids by atomic layer deposition. *Dalton Transactions*, ۳۹(۴۸), ۱۱۶۲۸-۱۱۶۳۵.

[۵۲] Abdpour, S., Kowsari, E., & Moghaddam, M. R. A. (۲۰۱۸). Synthesis of MIL-۱۰۰ (Fe)@ MIL-۵۳ (Fe) as a novel hybrid photocatalyst and evaluation photocatalytic and photoelectrochemical performance under visible light irradiation. *Journal of Solid State Chemistry*, ۲۶۲, ۱۷۲-۱۸۰.

[۵۳] Tan, F., Liu, M., Li, K., Wang, Y., Wang, J., Guo, X., ... & Song, C. (۲۰۱۵). Facile synthesis of size-controlled MIL-۱۰۰ (Fe) with excellent adsorption capacity for methylene blue. *Chemical Engineering Journal*, ۲۸۱, ۳۶۰-۳۶۷

[۵۴] Ofomaja, A. E., Pholosi, A., & Naidoo, E. B. (۲۰۱۴). Kinetics and competitive modeling of cesium biosorption onto iron (III) hexacyanoferrate modified pine cone powder. *International Biodeterioration & Biodegradation*, ۹۲, ۷۱-۷۸

[۵۵] کیهانیان ف، (۱۳۹۷) پایان نامه کارشناسی ارشد: "مطالعه بار گذاری و رهایش کنترل شده داروهای دیکلوفناک و ملوکسیکام در مواد نانو متخلخل MIL-۱۰۰(Fe) به عنوان حامل دارو"، دانشکده فیزیک شیمی، دانشگاه الزهرا

[۵۶] اشرفی م، (۱۳۹۶) رساله دکتری: "حذف آلاینده های رنگی از محیط های آبی با استفاده از جاذب های طبیعی و سنتزی"، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود

[۵۷] Yeh, R. Y. L., & Thomas, A. (۱۹۹۵). Color difference measurement and color removal from dye wastewaters using different adsorbents. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology*, ۶۳(۱), ۵۵-۵۹

[۵۸] Royer, B., Cardoso, N. F., Lima, E. C., Vaggetti, J. C., Simon, N. M., Calvete, T., & Veses, R. C. (۲۰۰۹). Applications of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions—Kinetic and equilibrium study. *Journal of hazardous materials*, ۱۶۴(۲-۳), ۱۲۱۳-۱۲۲۲.

[۵۹] Wang, H., Yuan, X., Zeng, G., Leng, L., Peng, X., Liao, K., ... & Xiao, Z. (۲۰۱۴). Removal of malachite green dye from wastewater by different organic acid-modified natural adsorbent: kinetics, equilibriums, mechanisms, practical application, and disposal of dye-loaded adsorbent. *Environmental science and pollution research*, ۲۱(۱۹), ۱۱۵۵۲-۱۱۵۶۴.

[۶۰] Bhatnagar, A., & Jain, A. K. (۲۰۰۵). A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water. *Journal of Colloid and Interface Science*, ۲۸۱(۱), ۴۹-۵۵.

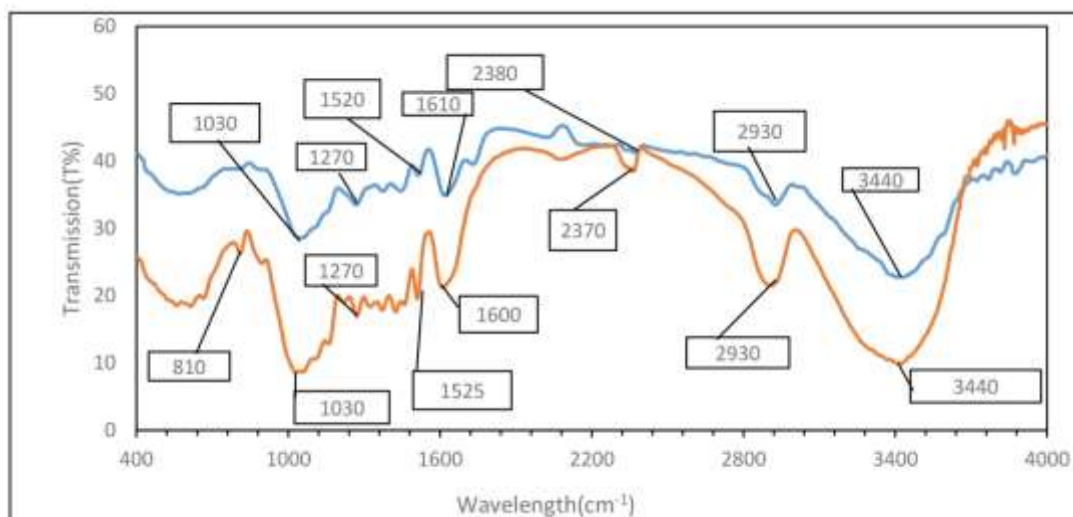
[۶۱] اسدی نژاد ع، (۱۳۹۱)، پایان نامه کارشناسی ارشد: " حذف رنگ بازیک وایولت ۳ از پساب محلول های آبی توسط جذب بر روی پوست بادام " ، دانشکده علوم پایه ، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران مرکزی.

[۶۲] Noroozi, S. B., Sorial, G. A., Bahrami, H., & Arami, M. (۲۰۰۷). Equilibrium and kinetic adsorption study of a cationic dye by a natural adsorbent—Silkworm pupa. *Journal of hazardous materials*, ۱۳۹(۱), ۱۶۷-۱۷۴.

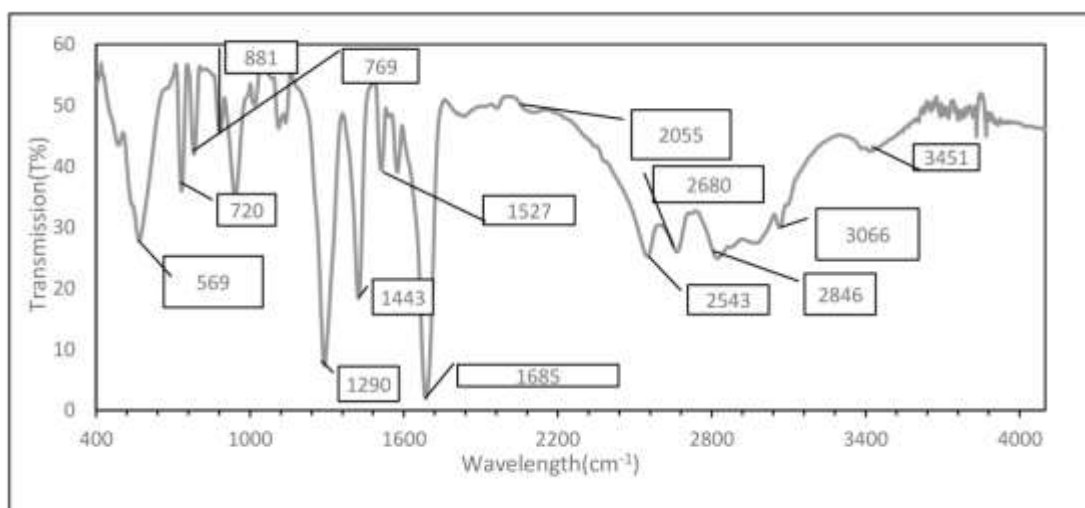
[۶۳] Tehrani, M. S., & Zare-Dorabei, R. (۲۰۱۶). Competitive removal of hazardous dyes from aqueous solution by MIL-۶۸ (Al): derivative spectrophotometric method and response surface methodology approach. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, ۱۶۰, ۸-۱۸

پیوست

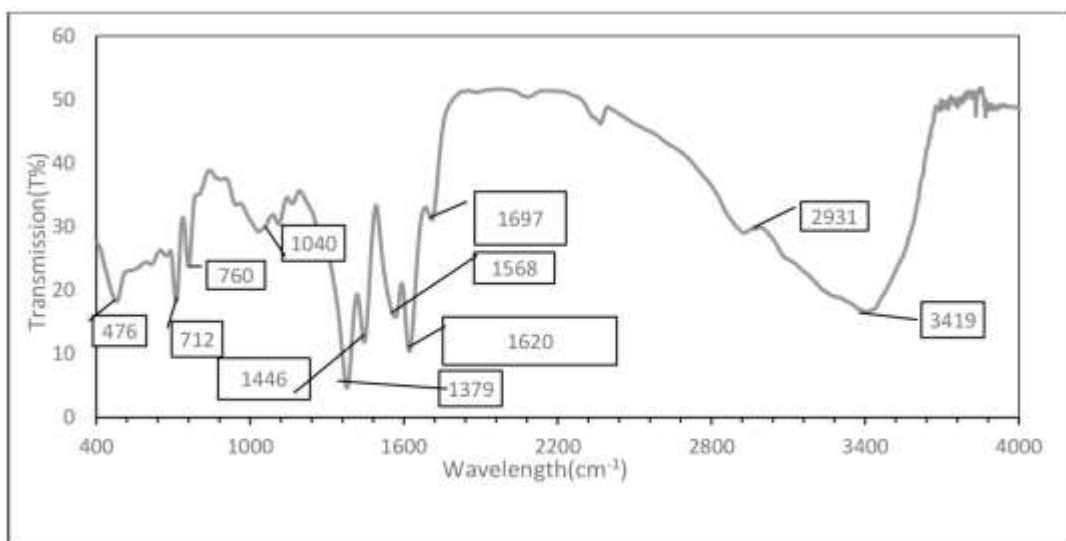
پیوست ۱: طیف های FT-IR مربوط به مخروط کاج اصلاح شده با سود، لیگاند تری مزیک اسید، MIL ۱۰۰(Fe) و کامپوزیت مخروط کاج اصلاح شده با سود و MIL ۱۰۰(Fe)



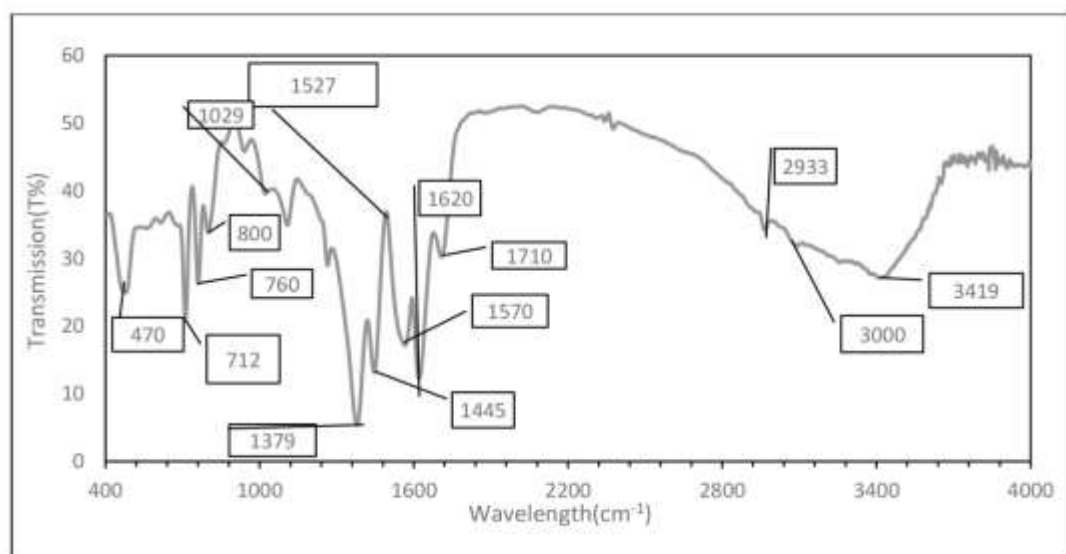
شکل پیوست ۱-۱: طیف FT-IR مربوط به الف: مخروط کاج خام ب: مخروط کاج اصلاح شده با سدیم هیدروکسید



شکل پیوست ۲-۱: طیف FT-IR مربوط به لیگاند سه عاملی تری مزیک اسید مورد استفاده در سنتز MIL ۱۰۰



شکل پیوست ۳-۱: طیف FT-IR مربوط به MIL-100(Fe) خالص



شکل پیوست ۴-۱: طیف FT-IR مربوط به کامپوزیت مخروط کاج اصلاح شده با سدیم هیدروکسید و MIL-100(Fe)

پیوست ۲: داده های مربوط به بررسی اثر غلظت:

جدول پیوست ۱-۲: بررسی تغییرات غلظت در زمان های مختلف برای متیلن بلو در سیستم تک جزئی. شرایط: ۲۰ میلی گرم جاذب، PH=۵/۴۰، ۱۰۰ میلی لیتر محلول متیلن بلو، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد

|        | C <sub>t</sub> (mg/L) |              |               |               |                |                |
|--------|-----------------------|--------------|---------------|---------------|----------------|----------------|
| t(min) | ۲۴/۷۱<br>mg/L         | ۵۰/۰<br>mg/L | ۷۵/۱۶<br>mg/L | ۹۹/۶۲<br>mg/L | ۱۴۹/۵۰<br>mg/L | ۲۰۲/۵۶<br>mg/L |
| ۵      | ۶/۷۴                  | ۳۲/۰         | ۵۱/۹۱         | ۷۵/۱۲         | ۱۲۵/۶۲         | ۱۷۸/۴۷         |
| ۱۵     | ۵/۶۴                  | ۲۷/۱۹        | ۴۶/۹۸         | ۷۱/۰۳         | ۱۱۸/۲۵         | ۱۶۷/۶۹         |
| ۳۰     | ۴/۷۵                  | ۲۵/۸۳        | ۴۳/۱۵         | ۶۷/۶۹         | ۱۱۵/۳۷         | ۱۶۵/۲۹         |
| ۵۰     | ۳/۹۸                  | ۲۲/۵۹        | ۴۰/۲۹         | ۶۴/۶۰         | ۱۱۲/۱۲         | ۱۶۳/۶۹         |
| ۷۰     | ۳/۵۳                  | ۲۰/۳۰        | ۳۸/۹۸         | ۶۲/۷۴         | ۱۱۰/۸۷         | ۱۶۲/۱۰         |
| ۹۰     | ۳/۰۷                  | ۱۷/۷۸        | ۳۸/۲۱         | ۶۰/۲۷         | ۱۰۸/۳۷         | ۱۶۰/۱۰         |

جدول پیوست ۲-۲: تغییرات راندمان حذف متیلن بلو در غلظت های مختلف در سیستم تک جزئی. شرایط: ۲۰ میلی گرم جاذب، PH=۵/۴۰، ۱۰۰ میلی لیتر محلول متیلن بلو، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد

|        | راندمان حذف متیلن بلو(%) |              |               |               |                |                |
|--------|--------------------------|--------------|---------------|---------------|----------------|----------------|
| t(min) | ۲۴/۷۱<br>mg/L            | ۵۰/۰<br>mg/L | ۷۵/۱۶<br>mg/L | ۹۹/۶۲<br>mg/L | ۱۴۹/۵۰<br>mg/L | ۲۰۲/۵۶<br>mg/L |
| ۵      | ۷۲/۷۳                    | ۳۵/۹۸        | ۳۰/۹۲         | ۲۴/۵۹         | ۱۵/۹۶          | ۱۲/۷۵          |
| ۱۵     | ۷۱/۱۷                    | ۴۵/۶۰        | ۳۷/۴۹         | ۲۸/۶۹         | ۲۰/۹۰          | ۱۸/۰۲          |
| ۳۰     | ۸۰/۷۷                    | ۴۸/۳۲        | ۴۲/۵۹         | ۳۲/۰۴         | ۲۲/۸۳          | ۱۹/۲۰          |
| ۵۰     | ۸۳/۹۰                    | ۵۴/۸۱        | ۴۶/۴۰         | ۳۵/۱۵         | ۲۵/۰۰          | ۱۹/۹۷          |
| ۷۰     | ۸۵/۶۰                    | ۵۹/۴۱        | ۴۸/۱۴         | ۳۷/۰۲         | ۲۵/۸۳          | ۲۰/۷۳          |
| ۹۰     | ۸۵/۷۰                    | ۶۴/۴۳        | ۴۹/۱۶         | ۳۹/۵۰         | ۲۷/۵۰          | ۲۱/۷۳          |

جدول پیوست ۲-۳: بررسی تغییرات غلظت در زمان های مختلف برای متیل اورانژ در سیستم تک جزئی. شرایط: ۲۰ میلی گرم جاذب، PH=۵/۴۰، ۱۰۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد

|        | C <sub>t</sub> (mg/L) |               |               |                |
|--------|-----------------------|---------------|---------------|----------------|
| t(min) | ۲۵/۰<br>mg/L          | ۴۶/۳۴<br>mg/L | ۹۷/۷۹<br>mg/L | ۱۴۹/۶۴<br>mg/L |
| ۵      | ۲۴/۶۹                 | ۴۵/۷۳         | ۹۵/۳۳         | ۱۴۴/۷۵         |
| ۱۵     | ۲۴/۶۹                 | ۴۵/۴۲         | ۹۴/۴۱         | ۱۴۳/۱۲         |
| ۳۰     | ۲۴/۳۹                 | ۴۵/۱۲         | ۹۳/۸۰         | ۱۴۱/۴۹         |
| ۵۰     | ۲۴/۳۹                 | ۴۵/۱۲         | ۹۳/۴۹         | ۱۳۹/۸۶         |
| ۷۰     | ۲۴/۰۸                 | ۴۴/۸۱         | ۹۳/۱۹         | ۱۳۸/۸۸         |
| ۹۰     | ۲۴/۰۸                 | ۴۴/۵۱         | ۹۲/۵۷         | ۱۳۸/۲۳         |

جدول پیوست ۲-۴ تغییرات راندمان حذف متیل اورانژ در غلظت های مختلف در سیستم تک جزئی. شرایط: ۲۰ میلی گرم جاذب، PH=۵/۴۰، ۱۰۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد

|        | راندمان حذف متیل اورانژ (%) |               |               |                |
|--------|-----------------------------|---------------|---------------|----------------|
| t(min) | ۲۵/۰<br>mg/L                | ۴۶/۳۴<br>mg/L | ۹۷/۷۹<br>mg/L | ۱۴۹/۶۴<br>mg/L |
| ۵      | ۱/۲۱                        | ۱/۳۱          | ۲/۵۰          | ۳/۲۷           |
| ۱۵     | ۱/۲۱                        | ۱/۹۷          | ۳/۴۴          | ۴/۳۵           |
| ۳۰     | ۲/۴۳                        | ۲/۶۳          | ۴/۰۷          | ۵/۴۴           |
| ۵۰     | ۲/۴۴                        | ۲/۶۳          | ۴/۳۹          | ۶/۵۳           |
| ۷۰     | ۳/۶۵                        | ۳/۲۸          | ۴/۷۰          | ۷/۱۸           |
| ۹۰     | ۳/۶۵                        | ۳/۹۴          | ۵/۳۳          | ۷/۶۲           |

جدول پیوست ۲-۵ بررسی تغییرات غلظت در زمان های مختلف برای متیلن بلو در سیستم دو جزئی. شرایط: ۲۰ میلی گرم جاذب، PH=۵/۴۰، ۱۰۰ میلی لیتر محلول مخلوط متیلن بلو و متیل اورانژ، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد

|        | C <sub>t</sub> (mg/L) |              |               |               |               |               |
|--------|-----------------------|--------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| t(min) | ۱۹/۹۲<br>mg/L         | ۲۵/۰<br>mg/L | ۳۹/۹۸<br>mg/L | ۵۸/۹۰<br>mg/L | ۷۹/۶۴<br>mg/L | ۱۰۰/۰<br>mg/L |
| ۵      | ۷/۰۷                  | ۷/۶۳         | ۱۷/۹۷         | ۳۲/۸۳         | ۴۹/۸۱         | ۶۳/۶۰         |
| ۱۵     | ۴/۲۹                  | ۵/۱۴         | ۱۳/۱۳         | ۲۵/۵۸         | ۳۹/۷۶         | ۴۷/۱۶         |
| ۳۰     | ۱/۷۵                  | ۳/۶۳         | ۱۰/۴۵         | ۲۱/۰۴         | ۳۲/۱۹         | ۳۹/۵۶         |
| ۵۰     | ۰/۹۱                  | ۲/۲۶         | ۸/۶۶          | ۱۷/۵۹         | ۲۶/۷۷         | ۳۴/۵۸         |
| ۷۰     | ۰/۸۶                  | ۱/۲۸         | ۷/۴۵          | ۱۴/۲۷         | ۲۳/۱۵         | ۳۱/۹۷         |
| ۹۰     | ۰/۸۴                  | ۱/۰۴         | ۶/۹۰          | ۱۳/۱۸         | ۲۱/۲۴         | ۳۰/۱۵         |

جدول پیوست ۲-۶: تغییرات راندمان حذف متیلن بلو در غلظت های مختلف در سیستم دو جزئی. شرایط: ۲۰ میلی گرم جاذب، PH=۵/۴۰، ۱۰۰ میلی لیتر محلول متیلن بلو و متیل اورانژ، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد

|        | راندمان حذف متیلن بلو(%) |              |               |               |               |               |
|--------|--------------------------|--------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| t(min) | ۱۹/۹۲<br>mg/L            | ۲۵/۰<br>mg/L | ۳۹/۹۸<br>mg/L | ۵۸/۹۰<br>mg/L | ۷۹/۶۴<br>mg/L | ۱۰۰/۰<br>mg/L |
| ۵      | ۶۴/۴۶                    | ۶۹/۴۷        | ۵۵/۰۶         | ۴۴/۲۴         | ۳۷/۴۴         | ۳۶/۳۹         |
| ۱۵     | ۷۸/۴۵                    | ۷۹/۴۴        | ۶۷/۱۴         | ۵۶/۵۷         | ۵۰/۰۷         | ۵۲/۸۳         |
| ۳۰     | ۹۱/۱۷                    | ۸۵/۴۸        | ۷۳/۸۵         | ۶۴/۲۷         | ۵۹/۵۷         | ۶۰/۴۳         |
| ۵۰     | ۹۵/۴۰                    | ۹۰/۹۶        | ۷۸/۳۳         | ۷۰/۱۲         | ۶۶/۳۸         | ۶۵/۴۱         |
| ۷۰     | ۹۵/۶۶                    | ۹۴/۸۸        | ۸۱/۳۶         | ۷۵/۷۶         | ۷۰/۹۲         | ۶۸/۰۳         |
| ۹۰     | ۹۵/۷۹                    | ۹۵/۸۴        | ۸۲/۷۳         | ۷۷/۶۱         | ۷۳/۳۳         | ۶۹/۸۴         |

جدول پیوست ۲-۷: بررسی تغییرات غلظت در زمان های مختلف برای متیلن اورانژ در سیستم دو جزئی. شرایط: ۲۰ میلی گرم جاذب، PH=۵/۴۰، ۱۰۰ میلی لیتر محلول مخلوط متیلن بلو و متیل اورانژ، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد

|        | C <sub>t</sub> (mg/L) |               |               |               |               |               |
|--------|-----------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| t(min) | ۹/۸۲<br>mg/L          | ۲۰/۳۰<br>mg/L | ۲۴/۹۸<br>mg/L | ۳۱/۱۴<br>mg/L | ۳۹/۳۶<br>mg/L | ۴۹/۳۸<br>mg/L |
| ۵      | ۴/۸۷                  | ۱۰/۳۷         | ۱۲/۴۴         | ۱۹/۳۶         | ۲۱/۲۶         | ۲۶/۲۳         |
| ۱۵     | ۳/۰۲                  | ۷/۹۷          | ۹/۷۹          | ۱۴/۸۴         | ۱۴/۶۵         | ۱۶/۰۵         |
| ۳۰     | ۲/۰۱                  | ۴/۶۶          | ۸/۰۵          | ۱۱/۹۸         | ۱۰/۶۳         | ۹/۵۶          |
| ۵۰     | ۱/۶۹                  | ۴/۲۱          | ۷/۰۵          | ۹/۸۷          | ۸/۶۲          | ۶/۱۷          |
| ۷۰     | ۱/۵۷                  | ۳/۹۷          | ۶/۱۰          | ۸/۲۲          | ۷/۱۸          | ۴/۶۲          |
| ۹۰     | ۱/۳۹                  | ۳/۸۵          | ۵/۵۳          | ۷/۰۲          | ۶/۳۲          | ۴/۰۱          |

جدول پیوست ۲-۸: تغییرات راندمان حذف متیل اورانژ در غلظت های مختلف در سیستم دو جزئی. شرایط: ۲۰ میلی گرم جاذب، PH=۵/۴۰، ۱۰۰ میلی لیتر محلول متیلن بلو و متیل اورانژ، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد

|        | راندمان حذف متیل اورانژ(%) |               |               |               |               |               |
|--------|----------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| t(min) | ۹/۸۲<br>mg/L               | ۲۰/۳۰<br>mg/L | ۲۴/۹۸<br>mg/L | ۳۱/۱۴<br>mg/L | ۳۹/۳۶<br>mg/L | ۴۹/۳۸<br>mg/L |
| ۵      | ۵۰/۴۲                      | ۴۸/۸۸         | ۵۰/۱۹         | ۳۷/۷۵         | ۴۵/۹۸         | ۴۶/۸۷         |
| ۱۵     | ۶۹/۲۱                      | ۶۰/۷۴         | ۶۰/۸۰         | ۵۲/۲۷         | ۶۲/۷۷         | ۶۷/۴۹         |
| ۳۰     | ۷۹/۵۲                      | ۷۷/۰۳         | ۶۷/۷۷         | ۶۱/۴۷         | ۷۲/۹۹         | ۸۰/۶۲         |
| ۵۰     | ۸۲/۷۹                      | ۷۹/۲۵         | ۷۱/۷۷         | ۶۸/۲۴         | ۷۸/۱۰         | ۸۷/۴۹         |
| ۷۰     | ۸۴/۰۰                      | ۸۰/۴۴         | ۷۵/۵۸         | ۷۳/۵۷         | ۸۱/۷۵         | ۹۰/۶۲         |
| ۹۰     | ۸۵/۸۲                      | ۸۱/۰۴         | ۷۷/۸۳         | ۷۷/۴۴         | ۸۳/۹۴         | ۹۱/۸۷         |

پیوست ۳: بررسی ایزوترم های مربوط به رنگ متیل اورانژ در سیستم تک جزئی:

با توجه به اینکه راندمان حذف و ظرفیت جذب برای رنگ متیل اورانژ مقدار ناچیزی است داده های مربوط به بررسی ایزوترم های لانگمویر ، فروندلیچ، تمکین و دوبینین رادوشکویچ در این بخش آورده شده است. با توجه به مقادیر  $R^2$  می توان گفت که فرایند جذب برای رنگ متیل اورانژ در سیستم تک جزئی از ایزوترم لانگمویر تبعیت می کند.

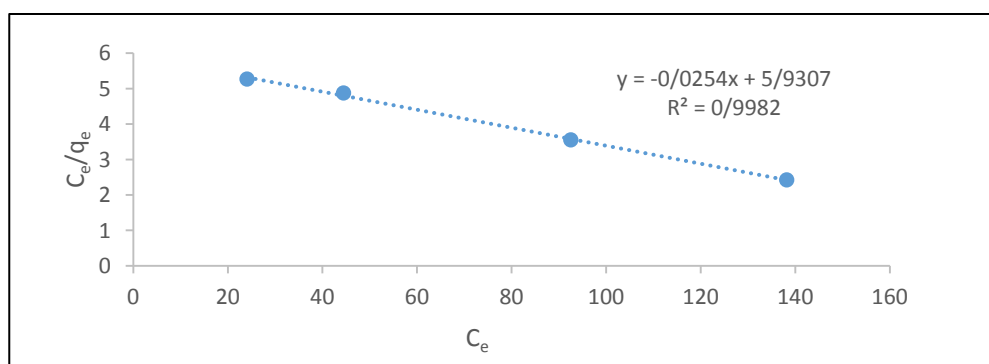
جدول پیوست ۱-۳: مقادیر  $C_e$  و  $q_e$  در بررسی غلظت متیل اورانژ در سیستم تک جزئی

| $C_e(\text{mg.L}^{-1})$ | $C_e(\text{mg.L}^{-1})$ | $q_e(\text{mg.g}^{-1})$ | $C_e/q_e(\text{g/L})$ |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------|
| ۲۵/۰۰                   | ۲۴/۰۸                   | ۴/۵۷                    | ۵/۲۷                  |
| ۴۶/۳۴                   | ۴۴/۵۱                   | ۹/۱۳                    | ۴/۸۷                  |
| ۹۷/۷۹                   | ۹۲/۵۷                   | ۲۶/۰۷                   | ۳/۵۵                  |
| ۱۴۹/۶۴                  | ۱۳۸/۲۳                  | ۵۷/۰۳                   | ۲/۴۲                  |

ایزوترم لانگمویر:

جدول پیوست ۲-۳: مقادیر ثابت ایزوترم لانگمویر و ریشه دوم میانگین مربع خطا برای رنگ متیل اورانژ در سیستم تک جزئی

| $q_{\max}(\text{mg.g}^{-1})$ | $K_L(\text{L.mg}^{-1})$ | $R^2$ | RMSE   |
|------------------------------|-------------------------|-------|--------|
| ۳۹/۳۷                        | ۰/۰۰۴۲                  | ۰/۹۹۸ | ۲۱/۰۳۸ |

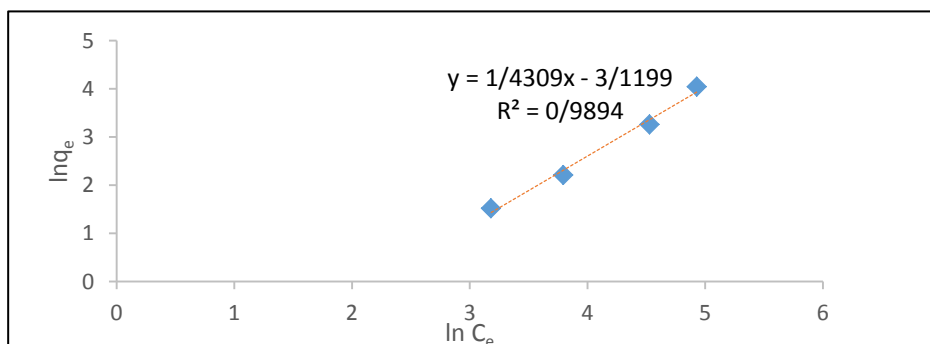


شکل پیوست ۱-۳: نمودار ایزوترم لانگمویر متیلن اورانژ در سیستم تک جزئی. شرایط: ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رنگ متیل اورانژ، ۲۰/۰ میلی گرم جاذب،  $\text{pH}=5/40$ ، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد.

### ایزوترم فروندلیچ:

جدول پیوست ۳-۳: مقادیر ثابت ایزوترم فروندلیچ و ریشه دوم میانگین مربع خطا برای رنگ متیل اورانژ در سیستم تک جزئی

| $\frac{1}{n}$ | n     | $K_f(\text{mg.g}^{-1})$ | $R^2$ | RMSE   |
|---------------|-------|-------------------------|-------|--------|
| ۱/۴۳          | ۰/۶۹۸ | ۲۲/۶۴                   | ۰/۹۸۹ | ۱۵۱/۸۲ |

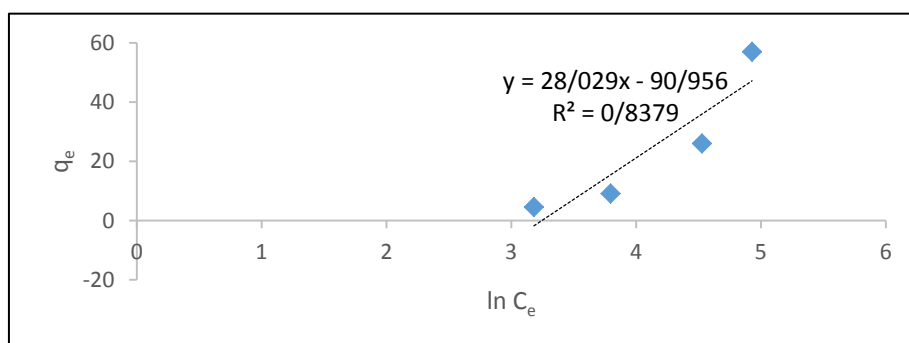


شکل پیوست ۳-۲: نمودار ایزوترم فروندلیچ برای رنگ متیلن اورانژ در سیستم تک جزئی. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رنگ متیلن اورانژ، pH=۵/۴۰ دمای ۲۵ درجه سانتی گراد

### ایزوترم تمکین:

جدول پیوست ۴-۳: مقادیر ثابت ایزوترم تمکین برای رنگ متیل اورانژ در سیستم تک جزئی

| $B(\text{K}_j.\text{mol}^{-1})$ | $K(\text{L.gr}^{-1})$ | $R^2$ |
|---------------------------------|-----------------------|-------|
| ۲۸/۰۳                           | ۲۵/۶۳                 | ۰/۸۳۸ |



شکل پیوست ۳-۳: نمودار ایزوترم تمکین برای متیل اورانژ در سیستم تک جزئی، شرایط ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رنگ، ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، pH=۵/۴۰، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد

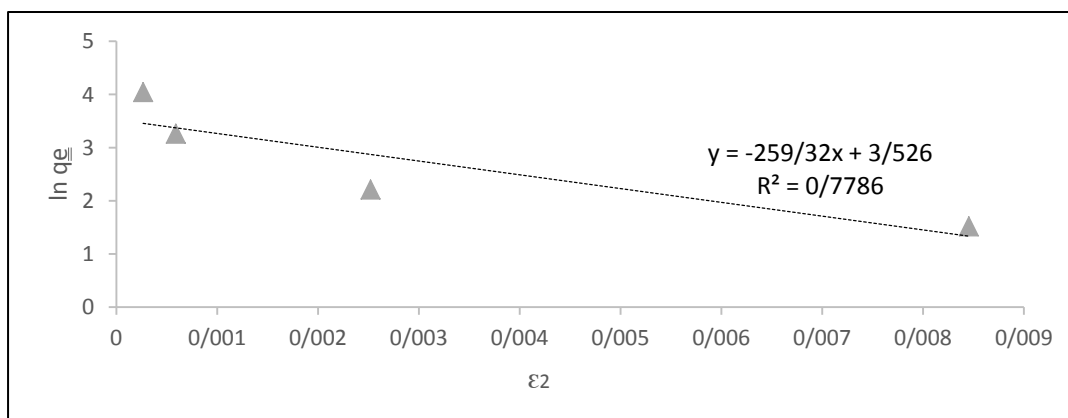
## ایزوترم دوبینین-رادوشکوویچ:

جدول پیوست ۳-۵: مقادیر  $\epsilon^2$  و  $\ln q_e$  برای متیل اورانژ در سیستم تک جزئی

| $C_e(\text{mg.L}^{-1})$ | $q_e(\text{mg.g}^{-1})$ | $\ln q_e$ | $\epsilon$ | $\epsilon^2$ |
|-------------------------|-------------------------|-----------|------------|--------------|
| ۲۴/۰۸                   | ۴/۵۷                    | ۱/۵۲      | ۰/۰۹۱      | ۰/۰۰۸        |
| ۴۴/۵۱                   | ۹/۱۳                    | ۱/۲۱      | ۰/۰۵۰      | ۰/۰۰۲        |
| ۹۲/۵۷                   | ۲۶/۰۷                   | ۳/۲۶      | ۰/۰۲۴      | ۰/۰۰۰۶       |
| ۱۳۸/۲۳                  | ۵۷/۰۳                   | ۴/۰۴      | ۰/۰۱۶      | ۰/۰۰۰۳       |

جدول پیوست ۳-۶: مقادیر ثابت ایزوترم دوبینین-رادوشکوویچ برای رنگ متیلن اورانژ در سیستم تک جزئی

| $q_{\max}(\text{mg.g}^{-1})$ | $K_{\text{DR}}(\text{mol}^2.\text{Kj}^{-2})$ | $R^2$ |
|------------------------------|----------------------------------------------|-------|
| ۳۳/۹۸                        | ۲۵۹/۳۲                                       | ۰/۷۷۸ |



شکل پیوست ۳-۴: نمودار ایزوترم دوبینین-رادوشکوویچ برای رنگ متیل اورانژ در سیستم تک جزئی. شرایط: ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول رنگ متیل اورانژ، ۲۰/۰ میلی گرم جاذب،  $\text{pH}=۵/۴۰$

## Absstract

Pine cone, as an abundant agricultural waste with low cost, was modified using MIL 100 (Fe), and subsequently characterized by the Fourier transform-infrared (FT-IR) spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD), techniques. The potential application of the modified adsorbent for the simultaneous removal of cationic and anionic dyes (methyl orange (MO) and methylene blue (MB)) was investigated. The effects of the experimental parameters such as the initial pH, adsorbent dosage, initial dye concentration, and contact time on the adsorption efficiency in the single solutions and their binary mixture was studied. The results of data analysis showed that the Langmuire isotherm can satisfactorily explain the equilibrium data for the MB and MO dyes . The maximum adsorption capacity ( $q_m$ ) for MO and MB in their binary mixture solutions was found to be 79.62 and 341.2 mg/g respectively at 0.2 g L<sup>-1</sup> of adsorbent. pH 5.40 ( corresponding to the pH of the natural aqueous solution) and tempature of 298 K, whereas for MB and MO these values in their single solutions was found to be 227.27 and 39.37 mg/g, respectively. The kinetic studies revealed that this bio-sorption is a chemisorption process. In the part related to determining thermodynamic parameters, according to the value of  $\Delta G^\circ$  and its negativity, the spontaneity of the adsorption process is confirmed. The Positive values of  $\Delta H^\circ$  and  $\Delta S^\circ$  confirmed that the adsorption process is endothermic and irregularity increases at the solid-liquid interface. Also absorbent recovery studies were performed to evaluate the potential for adsorption reconstruction using Hcl, ethanol and dishwashing liquid. Based on these findings, the composite (pine cone @ MIL100(Fe)) can used as a low-cost, environmentally friendly and effective adsorbent for water treatment.

**Keywords:** methylene blue. methyl orange. removal. Composite . pine cone. MIL100(Fe)



**Shahrood University of Technology**

**Faculty of Chemistry**

**M.Sc. Thesis in Analytical Chemistry**

**Investigating the synergic effect for simultaneous removal of  
methylene blue and methyl orange dyes using pine cone composite  
modified with metal-organic frameworks (MIL-100(Fe))**

**By: Masoumeh Esmi**

Supervisor:

**Dr. Ghadamali Bagherian Dehaghi**

Advisor:

**Dr. Bahram Bahramian**

February ۲۰۲۲