

بررسی کارایی نانوذرات آهن روی پوست پرتقال در حذف رنگینه سانست یلو از محیط های آبی

حمید دژم پناه*، مریم مجیدی نعیمی
رشت، دانشگاه گیلان، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۱/۱۴

تاریخ تصحیح: ۹۷/۰۱/۰۳

تاریخ دریافت: ۹۶/۱۱/۱۰

چکیده

در این تحقیق حذف رنگینه سانست یلو (SY) از محلول آبی با استفاده از پودر پوست پرتقال (OPP) به عنوان یک محصول اضافی کشاورزی و اصلاح آن بوسیله هم رسوبی با نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (MNP-OPP) به عنوان جاذب در سیستم ناپیوسته مطالعه شده است. اثر پارامترهای مهم فیزیکی و شیمیایی مانند غلظت اولیه، مقدار جاذب، زمان تماس، اثر دما و pH بر میزان جذب رنگینه انتخاب شده بوسیله جاذب ها بررسی شدند. شرایط بهینه برای حذف رنگینه تعیین گردید. در بین پارامترهای مختلف بررسی شده، مشخص شد که pH محلول بیشترین اثر را روی ظرفیت جذب جاذب های OPP و MNP-OPP داشته است. داده های تجربی با استفاده از مدل های ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دابینین-راداشکویچ تجزیه و تحلیل شدند. نتایج نشان می دهد که مدل فروندلیچ و لانگمویر به ترتیب بهترین همبستگی را برای سیستم SY-OPP و SY-MNP-OPP دارند. داده های سینتیکی جذب با مدل های سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم مورد ارزیابی قرار گرفتند که مدل شبه مرتبه دوم بهترین کاربرد را برای هردو داده جذب داشت. نتایج نشان می دهد که پوست پرتقال اصلاح شده با نانوذرات Fe_3O_4 به عنوان یک جاذب برای فرآیند جذب سطحی رنگینه سانست یلو از محلول آبی مناسب می باشد.

کلمات کلیدی: پوست پرتقال، نانوذرات Fe_3O_4 ، رنگینه سانست یلو، ایزوترم جذب.

۱- مقدمه

رنگ ها به میزان فراوانی در صنایع نساجی، چاپ، دارویی، آرایشی و بهداشتی استفاده می شوند [۱]. کاربرد مواد رنگزا به علت توسعه صنعتی و تقاضای روزافزون، افزایش می یابد. امروزه حدود ۱۰ هزار ماده رنگزا و رنگدانه در صنایع مختلف استفاده می گردد که تولید سالانه آنها بالغ بر 7×10^5 تن بوده و حدود ۵۰٪ از آنها رنگ های آزو می باشند [۲]. تخمین زده شده است که ۱۵ - ۱٪ مواد رنگزا در طی فرآیندهای رنگرزی و پرداخت، هدر می رود و به صورت پساب وارد محیط زیست می شوند [۳].

بنابراین، لزوم حذف این آلاینده ها ضروری به نظر می رسد. در سراسر جهان رنگینه های سنتزی، عمدتاً در صنایع دارویی و غذایی استفاده می شود. در صنایع غذایی معمولاً استفاده از رنگینه ها به دلیل جذب مشتری و بهبود ظاهر محصولات می باشد [۴]. روزانه میلیون ها لیتر از پساب های رنگی توسط صنایع رنگرزی و کارخانه های تولید رنگینه ها تولید می شود، هر لیتر از این پساب ها می تواند حاوی بیش از ۲۰ گرم از رنگینه ها و حد واسطه هایی ناشی از تجزیه آن ها باشد که باعث بروز مسائل زیست محیطی می شوند [۵-۶]. عمدتاً مواد رنگزا دارای یک یا چند حلقه بنزنی می باشند که به دلیل سمی بودن و دیرتجزیه بودن، چنانچه بدون تصفیه وارد محیط شوند، می توانند صدمات جبران ناپذیری به محیط زیست وارد کنند [۷-۸].

سان ست یلو یک رنگینه ی آنیونی است و جزء رنگینه های آزو و خوراکی می باشد که در صنایع مختلف مثل داروسازی، صنایع غذایی، آرایشی و بهداشتی و غیره مورد استفاده قرار می گیرد. به طور مثال از این رنگینه به عنوان روکش داروها، رنگ دهنده ی انواع مواد غذایی مثل آب نبات، پفک، سس ها و دسرها، نوشیدنی ها و... استفاده می شود. این رنگینه سنتزی بوده و از هیدروکربن های پترولیوم مشتق شده است، محلول آن به رنگ نارنجی بوده و مصرف بیش از حد آن میتواند باعث ایجاد حساسیت، ناراحتی معده و اسهال شود، همچنین بررسی ها نشان داده است که مصرف سان ست یلو در کودکان می تواند مثل یک محرک عمل کرده و باعث بیش فعالی آنان شود [۹-۱۴].

عموماً روشهایی که برای تصفیه پساب های رنگی استفاده می شوند شامل فرآیندهای جذب سطحی، اکسیداسیون، ازناسیون، روش های بیولوژیکی، انعقاد، لخته سازی و روش های غشایی می باشند که جذب سطحی روشی است که کارایی بالا و قابلیت اجرای آسانی دارد [۲]. در سالهای اخیر کاربرد محصولات جانبی و زایدات کشاورزی مانند پوست درختان، خاک اره، سویا، تفاله نیشکر، پوسته برنج و گندم، پوست پرتقال و ... به دلیل دارا بودن ترکیبات سلولزی، کربن و سیلیس در ساختار شیمیایی خود به منظور جذب آلاینده های شیمیایی از آب و پساب بسیار کارآمد و مقرون به صرفه بوده است. این مواد زاید از یک سو بسیار فراوان و در دسترس هستند و از سوی دیگر استفاده خاصی از آنها نمی شوند [۱۵-۱۹].

پوست پرتقال یکی از ضایعات کشاورزی است که به وفور در کشور ما تولید می گردد. با توجه به مطالعات صورت گرفته، ۷۲٪ وزن پرتقال را آب تشکیل داده همچنین ۸۲٪ وزن پوست خشک شده پرتقال را کربوهیدرات تشکیل می دهد [۲۰]. پوست پرتقال شامل دو بخش است، یک بخش رنگی که پوسته خارجی آن را تشکیل می دهد که شامل رنگدانه های کارتنوئیدی، ویتامین ها و روغن های ارلن دار است، بخش دوم الیاف داخلی پوست پرتقال است که شامل سلولز، کربوهیدرات های محلول، پروتوپکتین، پکتین، آمینو اسیدها و ویتامین ها می باشد. پکتین در شرایط قلیایی تجزیه می شود در حالی که محیط اسیدی برای تولید آن شرایطی مناسب به شمار می رود. پوست پرتقال غنی از پکتین و سایر پلی ساکاریدها است، لذا وجود گروه های عاملی کربوکسیل

و هیدروکسید در آن مشخص می کند که پوست پرتقال می تواند به عنوان یک جاذب با پتانسیل بالا در فرآیندهای جذب سطحی استفاده شود [۲۱-۲۲].

هدف از این تحقیق مطالعه جذب سطحی رنگینه سانست یلو (رنگینه آنیونی آزو) به وسیله جاذب بیولوژیکی پوست پرتقال و پوست پرتقال اصلاح شده توسط نانوذرات Fe_3O_4 ، در محلول های آبی است. در این پژوهش تأثیر پارامتر های مختلف مانند: غلظت اولیه جذب شونده، مقدار جاذب، دما، اثر pH و زمان تماس در مقدار جذب سانست یلو توسط جاذب ها بررسی شده است. داده های تجربی جهت بررسی تعادل جذب با ایزومرهای لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دابینین - راداشکویچ تطبیق داده شد و مطالعات سینتیکی با استفاده از دو مدل شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم صورت گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده

پوست پرتقال جمع آوری شده و با آب شستشو داده و به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد در آون خشک شد. پوست پرتقال خشک شده را با آسیاب خرد کرده و با استفاده از الک آزمایشگاه با مش ۸۰ به ذرات ریز با اندازه تقریبی بین ۰/۱ تا ۰/۲ میلی متر تبدیل کردیم. این ذرات را در یک ظرف در دار ریخته و در محیطی خشک نگهداری می کنیم. در این پژوهش از رنگینه سانست یلو (شکل ۱) با نام ایوپاک تریس سدیم ۲- هیدروکسی ۱- (۴- سولفوناتو ۱- نفتیل آزو) ۶ و ۸ نفتالن دی سولفونات ساخت شرکت مرک که در گروه رنگ های آنیونی قرار می گیرد استفاده شد. محلول استوک این رنگینه در اثر حل کردن ۰/۹۱ گرم از پودر جامد آنها در ۲۵۰ میلی لیتر از آب دو بار تقطیر تهیه شد. سایر مواد مورد نیاز در این تحقیق از قبیل سولفات آهن هفت آبه، تری کلراید آهن، آمونیاک، اسید کلریدریک و هیدرواکسید سدیم برای تنظیم pH از شرکت مرک آلمان تهیه گردیدند.

۲-۲- دستگاه های مورد استفاده

در انجام این تحقیقات از دستگاه های: pH متر مدل WTW INOLAB 740، اسپکتروفتومتر دو پرتوی Cary مدل ۱۰۰، اسپکتروفتومتر تک پرتوی Specol مدل ۱۳۰۰، دستگاه همزن (شیکر) مجهز به سیستم حمام آب ترموستات شده مدل GFL، آون حرارتی، ترازوی دیجیتال A&D سری ORION و مدل HR-200 با دقت ۰/۰۰۰۱ و وسایل: ظروف شیشه ای معمول در آزمایشگاه، کاغذ صافی ورقه ای، الک آزمایشگاهی دماوند با مش ۸۰-۵۰-۸۰ میلی متر، میکروپیپت مدل Brand با قابلیت اندازه گیری حجم های ۲۰-۲۰۰، ۲۰۰-۲۰۰۰ و ۱۰۰۰-۱۰۰۰۰ میکرولیتر استفاده گردید.

۲-۶- تهیه جاذب پوست پرتقال اصلاح شده بوسیله نانو و نحوه انجام آزمایشهای حذف رنگینه بوسیله جاذب

به منظور اصلاح پوسته پرتقال برای بالا بردن ظرفیت جذب ۴ گرم سولفات آهن (II) هفت آب و ۳ گرم کلرید آهن (III) را همزمان در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر حل کرده و تا دمای 90°C گرم می کنیم، سپس ۱۰ میلی لیتر محلول آمونیاک ۲۶٪ را همراه با ۲۰۰ میلی لیتر محلول حاوی ۱ گرم پوست خشک و آسیاب شده ی پرتقال در آب مقطر به مخلوط اولیه افزوده و به سرعت هم می زنیم. pH مخلوط حاصل را با محلول ۰/۲ مولار سود روی ۱۰ تنظیم می کنیم و سپس مخلوط را به مدت ۳۰ دقیقه در دمای 80°C سریعاً هم می زنیم. در آخر مخلوط را در دمای اتاق خنک کرده و رسوب سیاه به دست آمده که اکسید مغناطیسی آهن متصل شده به پوست پرتقال است را با کاغذ صافی جمع کرده، با آب مقطر ۳ بار شسته و در دمای 50°C به مدت ۲۴ ساعت خشک می کنیم. به منظور بررسی میزان حذف رنگینه توسط عمل جذب سطحی، تغییرات غلظت باقیمانده محلول حاوی رنگینه با اندازه گیری مقدار جذب نوری آن در یک سیستم ناپیوسته با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج ماکزیمم جذب رنگینه (۵۰۰ نانومتر) براساس قانون بیر-لامبرت طی زمانی مناسب خوانده شد. با استفاده از منحنی کالیبراسیون جذب در برابر غلظت در طول موج بیشینه رنگینه مقدار غلظت آن تعیین گردید.

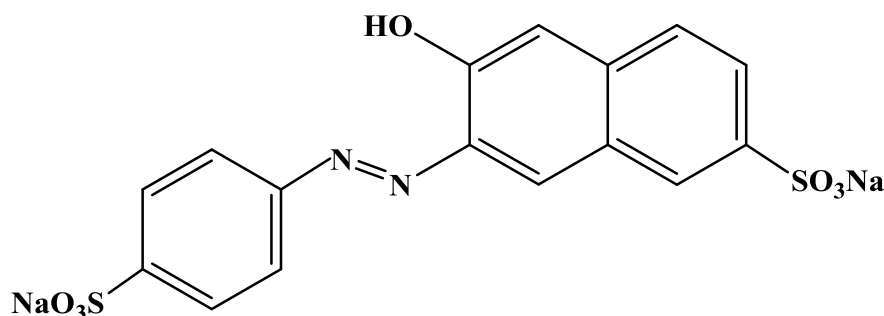
آزمایشات فرآیند جذب سطحی برای تعیین پارامترهایی نظیر pH، دما، غلظت اولیه رنگینه، زمان تماس و مقدار جاذب انجام گردید. در تمام این آزمایشات محلول هایی به حجم ۱۰ میلی لیتر از رنگینه تهیه شد، با مقدار مشخصی از جاذب تماس داده شد و پس از طی مدت زمان لازم بر روی دستگاه همزن الکتریکی عملیات صاف شدن و اندازه گیری مقدار غلظت رنگینه انجام گردید.

برای محاسبه درصد راندمان جذب و میزان جذب به ترتیب از روابط ۱ و ۲ استفاده شده است:

$$\%R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (2)$$

q_e : میزان جذب ماده حل شده در واحد جرم جاذب (mg/g) ، C_0 : غلظت اولیه ماده حل شونده (mg/L) ، C_e : غلظت باقی مانده ماده حل شونده (mg/L) ، m : مقدار جاذب (g) و V : حجم محلول در تماس (L)

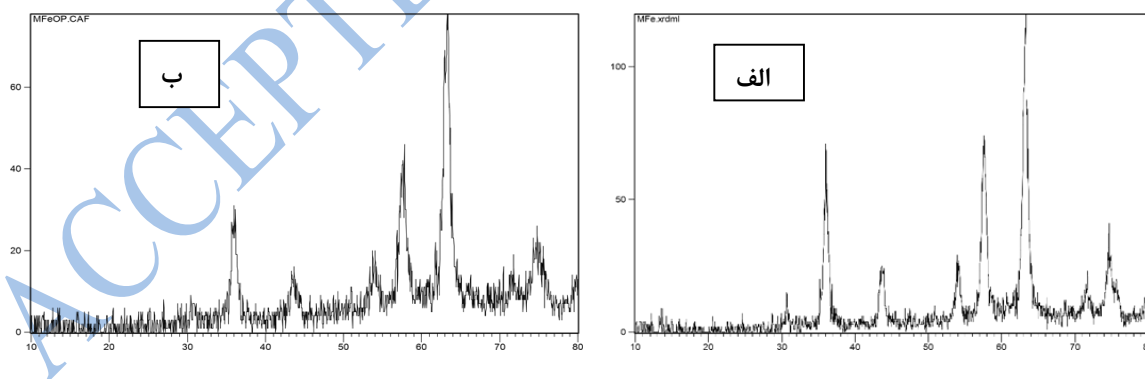


شکل (۱) ساختار شیمیایی سانست یلو

۳- بحث و نتیجه گیری

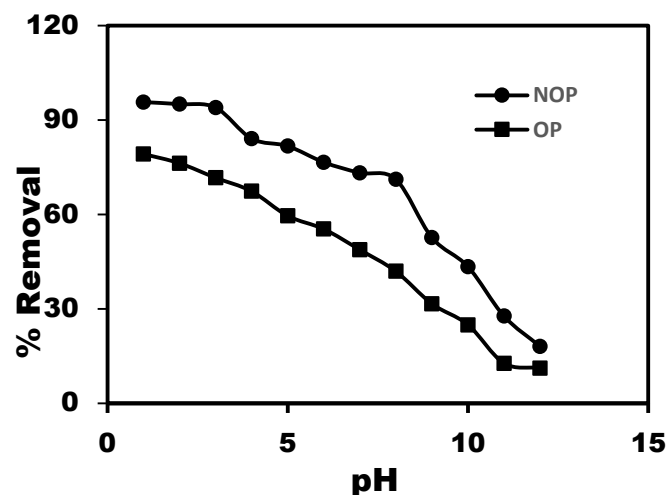
۳-۱- آنالیز XRD نانوذرات Fe_3O_4 و پوست پرتقال اصلاح شده

الگوی پراش پرتو ایکس بدست آمده از نانوذرات Fe_3O_4 و پوست پرتقال اصلاح شده با این نانوذرات در شکل ۲ نمایش داده شده است. پیک های با مقادیر ۲۰ برابر با ۷۵، ۶۴، ۵۷/۵، ۵۴، ۴۳/۵، ۳۶ در شکل ۳-۴ (الف) مربوط به نانوذرات مگنتیت سنتز شده می باشد. پیک خاصی مربوط به سایر فازهای اکسید آهن یا ناخالصی در الگوی XRD نانوذرات Fe_3O_4 مشاهده نمی شود که نشان دهنده خلوص بالای این مواد است. در شکل ۲ (ب) الگوی XRD مربوط به پوست پرتقال اصلاح شده نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می شود پیک جدیدی در مقایسه با الگوی XRD نانوذرات Fe_3O_4 وجود ندارد که این نشان دهنده طبیعت آمورف پوست پرتقال می باشد و اتصال نانوذرات Fe_3O_4 به پوست پرتقال را اثبات می کند، همچنین پهن شدن پیک ها و کم شدن شدت آن ها نشان می دهد که نانو ذرات پس از اتصال پوست پرتقال به تدریج از حالت بلوری و کریستالی خارج می شوند.

شکل (۲) الگوی XRD (الف) نانوذرات Fe_3O_4 و (ب) پوست پرتقال اصلاح شده بوسیله نانوذرات Fe_3O_4

۳-۲- بررسی اثر pH بر فرآیند جذب سطحی

به طول کلی pH محلول نقش مهمی در فرآیند جذب سطحی به ویژه در ظرفیت جذب دارد، در واقع از آنجایی که یون های H^+ و OH^- به شدت جذب سطحی می شوند می توانند بار سطحی جاذب را تغییر دهند و همچنین در میزان یونیزاسیون مواد موجود در محلول و تفکیک گروه های عاملی موجود در مکان های فعال جاذب موثرند. آزمایش اثر pH بر میزان جذب سانست یلو توسط پوست پرتقال و همچنین پوست پرتقال اصلاح شده انجام شد و نتایج در شکل ۳ نشان داده شده است. همانطور که در شکل ۳ مشاهده می شود مقدار درصد حذف رنگینه سانست یلو بوسیله جاذب پوست پرتقال اصلاح شده از پوست پرتقال اصلاح نشده در همه pH ها بیشتر است و با افزایش pH میزان جذب بر روی هردو جاذب کاهش پیدا می کند. رنگینه پانسوا رد در محلول آبی، تولید آنیون می کند. با کاهش pH، سطح جاذب پروتونه شده و در نتیجه جذب رنگینه آنیونی افزایش می یابد، اما با افزایش pH و قلیایی شدن محیط دانسیته بار منفی بر روی سطح جاذب افزایش می یابد و به دلیل دافعه الکتروستاتیکی بین یون های منفی سانست یلو و بار منفی سطح جاذب، میزان جذب به طور چشمگیری کاهش پیدا می کند. بهترین pH برای جذب این رنگینه pH های اسیدی قوی است ولی از آنجایی که نانوذرات در pH=10 سنتز شدند و امکان هیدرولیز و تخریب آنها در اسیدهای قوی وجود داشت، pH=5 را به عنوان pH بهینه در نظر می گیریم.

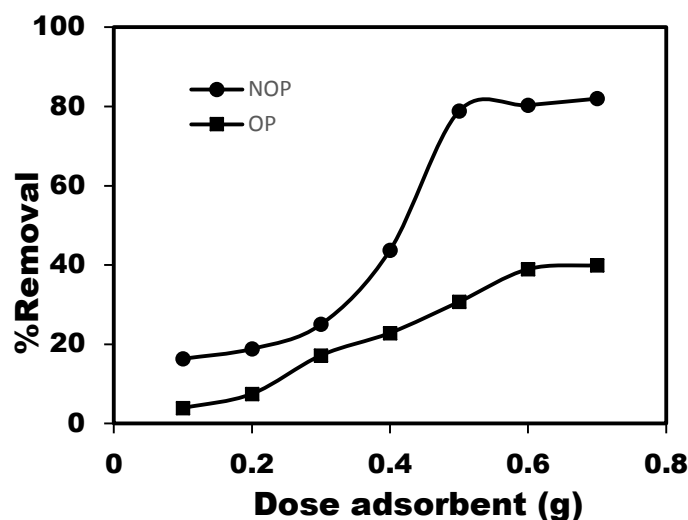


شکل ۳) اثر pH بر میزان جذب سانست یلو بوسیله OP و NOP

۳-۳- اثر مقدار جاذب بر میزان جذب رنگینه سانست یلو

آزمایش اثر مقدار جاذب بر میزان جذب سانست یلو با مقادیر مختلف جاذب در حجم مشخص و pH=5 در مدت زمان ۳۰ دقیقه در دمای اتاق انجام شد و نتایج بدست آمده در شکل ۴ نشان داده شده است. یکی از عوامل مهم در جذب سطحی جذب شونده توسط جاذب، داشتن مساحت سطح زیاد است. به طوری که با افزایش مساحت سطح، تعداد جایگاه های جذبی افزایش یافته و در نتیجه میزان جذب توسط جاذب افزایش می یابد. اندازه گیری درصد جذب سانست یلو به عنوان تابعی از زمان در مقادیر

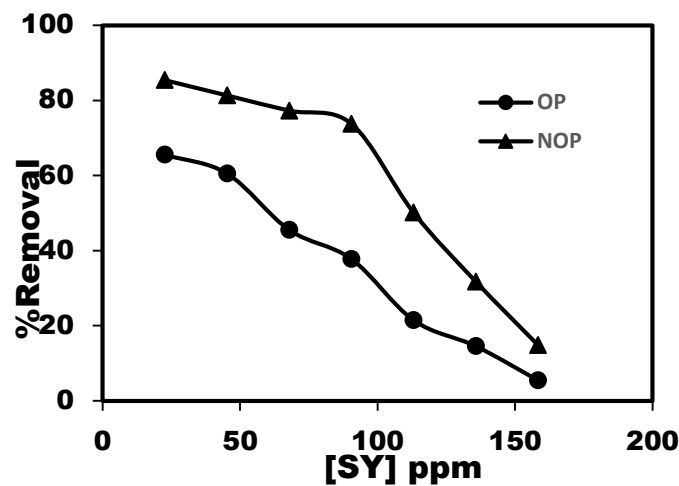
مختلف جاذب نشان می دهد که جذب سانست یلو با افزایش مقدار جاذب افزایش می یابد که دلیل این پدیده را می توان افزایش مساحت سطح جاذب و در دسترس بودن سایت های جذبی عنوان کرد. همانطور که در شکل ۴ مشاهده می شود با افزایش مقدار جاذب ها از ۰/۱ تا ۰/۷ گرم راندمان جذب افزایش پیدا می کند اما از مقدار ۰/۶ گرم پوست پرتقال و ۰/۵ گرم پوست پرتقال اصلاح شده افزایش جاذب بر میزان حذف رنگینه تاثیری ندارد که این ممکن است به دلیل همپوشانی جایگاه های جذبی در نتیجه ی مقدار زیاد جاذب باشد. در نتیجه مقدار بهینه پوست پرتقال و پوست پرتقال اصلاح شده توسط نانوذرات Fe_3O_4 برای جذب سانست یلو به ترتیب ۰/۶ و ۰/۵ گرم انتخاب شد.



شکل ۴) اثر مقدار جاذب بر میزان جذب رنگینه سانست یلو توسط OP و NOP

۳-۴- اثر تغییرات غلظت اولیه رنگینه سانست یلو بر میزان جذب بوسیله OP و NOP

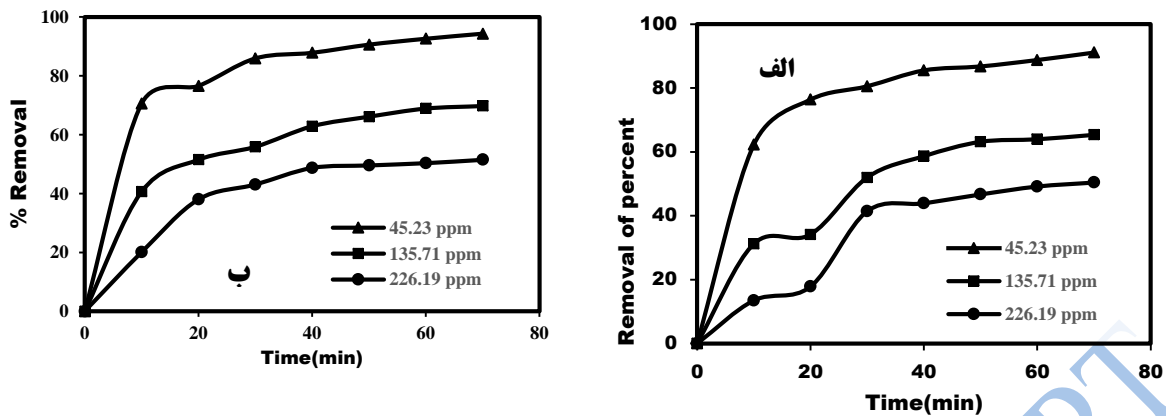
در این مرحله محلول هایی به حجم ۱۰ میلی لیتر با $pH=5$ و مقدار مشخص جاذب در دمای اتاق با غلظت های مختلف رنگینه تهیه و به مدت ۳۰ دقیقه توسط دستگاه شیکر هم زده شد. نتایج به دست آمده در شکل ۵ نشان داده شده است. همانطور که در شکل مشاهده می شود با افزایش غلظت رنگینه در صد حذف کاهش می یابد. این حقیقت را می توان اینگونه توجیه کرد که هرچه مقدار رنگینه افزایش پیدا می کند، اشباع شدگی جاذب افزایش می یابد به عبارت دیگر در غلظت های بالا مقرهای جذبی در اثر اشباع شدن جایگاههای جذب کاهش پیدا می کنند و مقدار بیشتری از رنگینه به صورت جذب نشده در محلول باقی می ماند.



شکل ۵) بررسی تغییرات غلظت اولیه رنگینه سانست یلو بر میزان جذب توسط OP و NOP

۵-۳- اثر زمان تماس بر میزان جذب رنگینه سانست یلو بوسیله OP و NOP

زمان تماس، حداقل زمان لازم برای رسیدن به یک غلظت ثابت در محلول زیر صافی یا همان غلظت تعادلی می باشد که یک متغیر مهم در فرآیند جذب است. ظرفیت جذب و بازده جذب رنگینه توسط جاذب با زمان تماس رابطه مستقیم دارد. با توجه به این مطلب که فرآیند جذب همواره در یک بازه زمانی به تعادل می رسد لذا ضروری است که زمان تماس جاذب و محلول جذب شونده بهینه گردد. بدین منظور، مقادیر یکسان از رنگینه سانست یلو در pH بهینه با مقدار بهینه از دو جاذب در زمان های ۱۰ تا ۷۰ دقیقه تماس داده شدند سپس محلول صاف شده و میزان رنگینه باقی مانده تعیین شد. این آزمایش در ۳ غلظت مختلف از رنگینه انجام شد و نتایج در شکل ۶ نشان شده است. همانطور که در شکل ۶ مشاهده می شود مقدار جذب رنگینه روی جاذب ها در مراحل اولیه سریعاً افزایش می یابد اما در زمان های بالاتر راندمان جذب با شیب ملایم تری افزایش یافته تا اینکه تعادل برقرار می شود، که دلیل این پدیده به بالا بودن میزان دسترسی جاذب به جذب شونده و افزایش سطح تماس مربوط می شود و کم شدن شیب منحنی در زمان های بالاتر مربوط به اشباع شدن جایگاه های جذبی می باشد که در نهایت ثابت مانده و تغییر چندانی در مقدار جذب رخ نمی دهد. ملاحظه می شود که زمان تعادل برای جذب محلول رنگینه سانست یلو بر روی پوست پرتقال ۵۰ دقیقه و برای پوست پرتقال اصلاح شده توسط نانوذرات Fe_3O_4 ، ۴۰ دقیقه بوده است.



شکل ۶ اثر زمان تماس بر میزان جذب سانسست یلو توسط پوست پرتقال (الف) و پوست پرتقال اصلاح شده (ب)

۳-۶- ایزوترم لانگمویر و فرنرندلیچ

ایزوترم جذب چگونگی توزیع مولکول های جذب شده بین فاز جامد و فاز مایع را زمانی که فرآیند جذب به حالت تعادل می رسد مشخص می کند.

ایزوترم جذب لانگمویر در سال ۱۹۱۸ ارائه شد که بیشتر برای جذب های تک لایه معتبر است. در این نوع ایزوترم، یک لایه از مولکول های ماده حل شده جذب جاذب شده و در تمامی سطوح جاذب، مقدار انرژی جذب یکسان بوده و پیوندهای جذب برگشت پذیر فرض می شوند. صورت خطی رابطه به صورت زیر بیان می شود: [۲۳]

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

که در آن q_e مقدار ماده جذب شده در واحد جرم جاذب (mg/g)، C_e غلظت ماده ی جذب شونده در فاز مایع پس از رسیدن به حالت تعادل بر حسب (mg/L)، q_m بیشینه ظرفیت جذب و b ثابت ایزوترم لانگمویر است که برای هر سیستم خاص، در دمای مشخص تعیین می شود.

مشخصه اصلی ایزوترم لانگمویر داشتن فاکتور جدا سازی بدون بعد R_L است که از طریق ثابت لانگمویر b تمایل بین میزان جذب شونده و جاذب را پیش بینی می کند. R_L کمیتی مثبت است که مقدار آن امکان فرآیند جذب سطحی را تعیین می کند. اگر مقدار آن بین صفر و یک باشد جذب مطلوبی را پیش بینی می کند.

در ایزوترم لانگمویر q_m و b از روی شیب و عرض از مبدأ نمودار خط $1/q_e$ در مقابل $1/C_e$ در شکل ۷ به دست آمده اند. ماکزیم ظرفیت جذب سطحی q_m برای جاذب پوست پرتقال ۱۴۹/۲۵ میلی گرم بر گرم و برای جاذب پوست پرتقال اصلاح شده ۲۷۰/۲۷ میلی گرم بر گرم می باشد که مقدار آن در مقایسه با پوست پرتقال اصلاح نشده بیشتر است. ماکزیم ظرفیت جذب برای رنگینه سانسست یلو در دو نمونه از پژوهش های قبلی برای جاذب پوست بادام اصلاح شده با اپوکلووهیدرین و اتیلن دی آمین و جاذب زغال فعال اصلاح شده بوسیله نانو ذرات اکسید روی به ترتیب ۱۱۷/۶ و ۱۱۴/۹ میلی گرم بر گرم گزارش شده است [۲۴-۲۵].

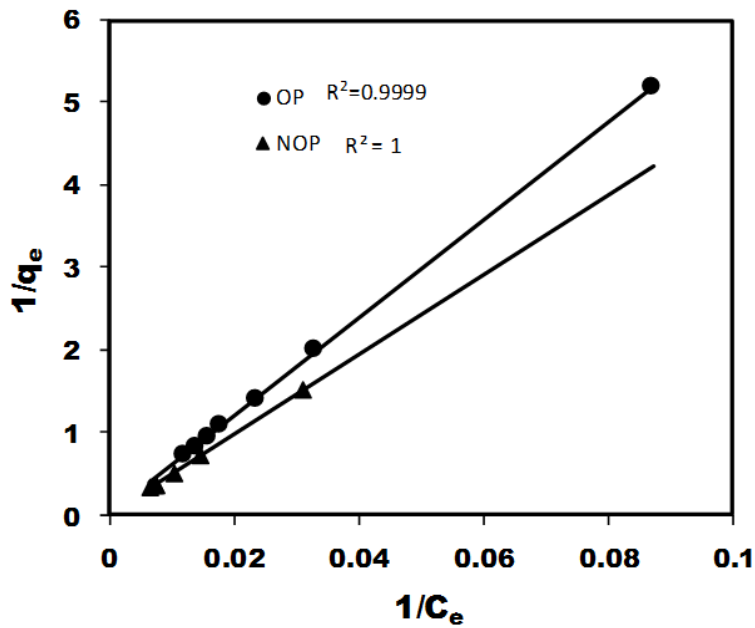
همچنین یکی از پارامترهای مهم در ایزوترم لانگمویر فاکتور جداسازی بدون واحد R_L است که تمایل بین جذب شونده و جاذب را نشان می دهد. اگر محدوده این کمیت بین صفر و یک باشد جذب سطحی مطلوب می باشد [۲۶]، لذا با توجه به مقادیر بدست آمده در جدول ۱ برای R_L می توان نتیجه گرفت که جذب سطحی سانست یلو بر روی هردو جاذب مطلوب بوده و برهمکنش آنها قوی می باشد.

مدل ایزوترم فرندلیچ که به طور وسیعی استفاده شده است جذب حل شونده از سیال (مایع یا گاز) را به سطح جامد توصیف می کند و فرض می کند جایگاه های جذبی به طور قوی اشغال شده اند و این قدرت اتصال جایگاه های جذبی با افزایش میزان پوشش جایگاه های جذبی کاهش می یابد. رابطه فرندلیچ رابطه ی تجربی است که بر اساس این فرض که جاذب سطحی ناهمگن دارد و متشکل از طبقات مختلفی از جایگاه های جذبی است استوار می باشد. شکل خطی این رابطه تجربی به صورت زیر تعریف می شود: [۲۷]

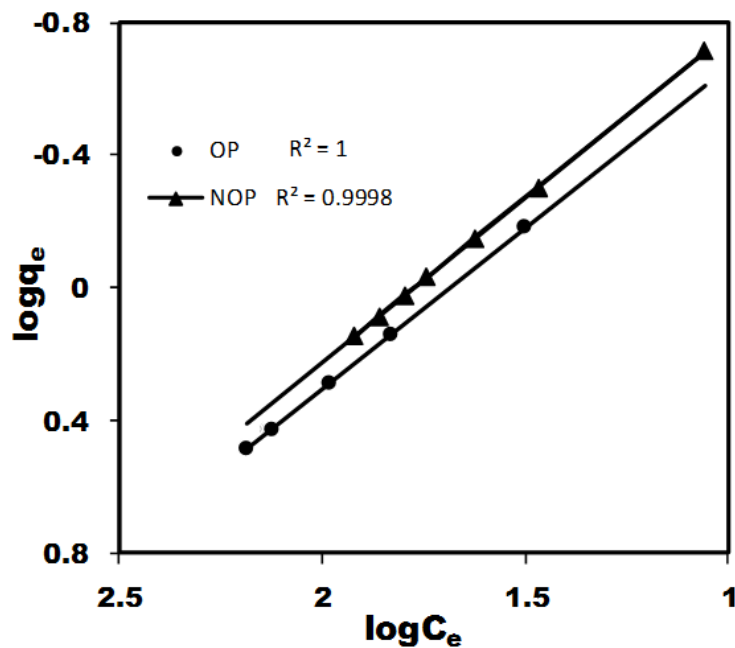
$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

که در آن q_e و C_e همان مقادیر تعریف شده در معادله (۳) می باشند و K_F و n ثابت های تجربی معادله فرندلیچ هستند، همچنین مقدار n بین ۱ و ۱۰ نشان دهنده فرایند جذب مناسب می باشد. اگر مقدار n نزدیک به ۱ باشد هتروژن بودن سطح کم اهمیت تر و اگر n نزدیک به ۱۰ باشد مهم تر می شود [۲۸]. مقادیر R^2 (ضریب همبستگی) محاسبه شده توسط رگرسیون خطی برای ایزوترم های لانگمویر و فرندلیچ محاسبه شده و در جدول ۱ ارایه شده است. در نتیجه فرایند جذب رنگینه برای جاذب پوست پرتقال از ایزوترم جذب فرندلیچ و برای جاذب پوست پرتقال اصلاح شده از ایزوترم جذب لانگمویر در فرایند جذب تبعیت می کند چون برای هر دو ایزوترم مقدار $R^2=1$ است.

است



شکل ۷) ایزوترم خطی لانگمویر برای جذب رنگینه سانست یلو بوسیله OP و NOP



شکل ۸) ایزوترم خطی فروندلیچ برای جذب رنگینه سانست یلو بوسیله OP و NOP

جدول ۱: پارامترهای مدل های ایزوترم لانگمویر، فرندلیچ برای جذب سانست یلو بوسیله جاذبه های OP و NOP

جاذب	ایزوترم لانگمویر				ایزوترم فرندلیچ		
	$q_m(\text{mg/g})$	$b \times 10^4$	R_L	R^2	K_F	n	R^2
OP	149.25	1.38	0.99	0.99	0.017	1.25	1
NOP	270.25	0.62	0.98	1	0.002	1.00	0.99

۳-۷- ایزوترم تمکین و دابینین-راداشکوویچ

همدمای تمکین حاوی یک فاکتور است که برهمکنش های بین جاذب و ذرات جذب شونده را به وضوح نشان می دهد. این ایزوترم عنوان می کند که گرمای جذب تمام مولکول های یک لایه به طور خطی با برهمکنش بین جاذب و جذب شونده کاهش می یابد و در ناحیه ای که ایزوترم تمکین صادق باشد آنتالپی جذب تابعی خطی از میزان پوشش جایگاههای جذبی است. فرم خطی این ایزوترم به صورت زیر می باشد [۲۶].

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (5)$$

در این رابطه A بر حسب واحد لیتر بر میلی گرم (L/mg) معادل ثابت مرتبط با ماکزیمم انرژی پیوند است، و ثابت B (بدون واحد) متناسب با گرمای جذب سطحی است.

مدل دابینین-راداشکوویچ (D - R) یک مدل عمومی تر نسبت به مدل لانگمویر است. این مدل مبتنی بر این واقعیت است که هیچ سطح همگن یا پتانسیل جذب سطحی ثابت وجود ندارد. شکل خطی مدل ایزوترم (D - R) به صورت زیر است :

$$\ln q_e = \ln q_m - k\varepsilon^2 \quad (6)$$

که در آن k یک ثابت مربوط به انرژی جذب سطحی است، q_m ظرفیت اشباع تئوری و ε پتانسیل پلانی^۱ است که از رابطه ی زیر بدست می آید.

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (7)$$

R ثابت عمومی گازها (J/mol.K) ، T دمای مطلق بر حسب کلوین و E انرژی آزاد بر حسب واحد کیلوژول بر مول (kJ/mol) است که از طریق معادله ی زیر قابل محاسبه می باشد:

$$E = \frac{1}{(2k)^{1/2}} \quad (8)$$

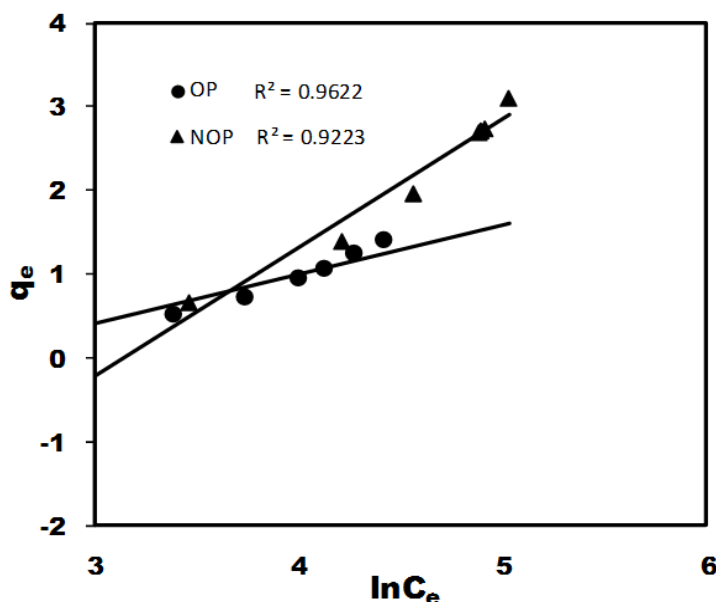
بر اساس این مدل هرگاه $E < 8 \text{ kJ/mol}$ باشد جذب فیزیکی و هرگاه $(8 < E < 16) \text{ kJ/mol}$ باشد جذب شیمیایی خواهد بود [۳۲-۳۰].

¹ Polanyi potential

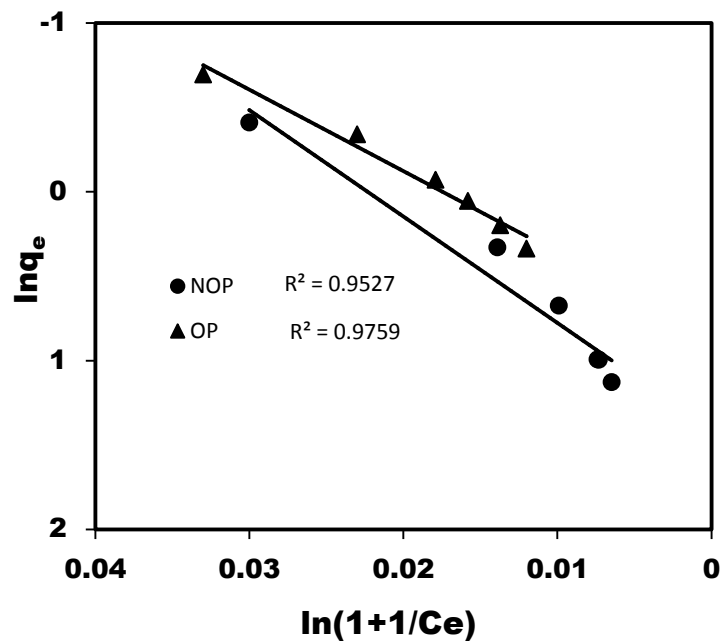
نمودار ایزوترم های تمکین و دابینین-رادا شکویچ برای جذب های OP و NOP ترسیم شده و در شکل‌های ۹ و ۱۰ نشان داده شده است و ثابت‌های مربوط به هر دو ایزوترم محاسبه شده و در جدول ۲ آمده است.

برای بررسی برهمکنش بین جاذب و جذب شونده و گرمای جذب از ایزوترم تمکین استفاده می‌شود. برخلاف ایزوترم لانگمویر که در آن تغییر آنتالپی جذب سطحی مستقل از نسبت سطح پوشیده شده به کل سطح در دسترس برای جذب است، در ناحیه ای که ایزوترم تمکین صادق باشد آنتالپی جذب تابعی خطی از میزان پوشش جایگاه های جذبی است. برای محلول هایی با غلظت پایین تر و رقیق تر از ایزوترم دابینین راداشکویچ استفاده می‌شود.

با مقایسه ضرایب همبستگی برای ایزوترم های لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دابینین-راداشکویچ می‌توان نتیجه گرفت که ایزوترم های لانگمویر و فروندلیچ با ضرایب همبستگی بالا مطلوب تر می‌باشند و این به علت توزیع همگن و در برخی مواقع ناهمگن جایگاه های فعال بر روی سطح جاذب ها می‌باشد و جذب سطحی به صورت تک لایه ای از ایزوترم لانگمویر و چندلایه ای از ایزوترم فروندلیچ تبعیت می‌کند. داده های جدول ۲ برای ایزوترم دابینین-راداشکویچ نشان می‌دهد که مقادیر بدست آمده برای انرژی آزاد جذب سطحی (E) کمتر از ۸ بوده که دلیلی است بر ماهیت جذب سطحی فیزیکی رنگینه سانست یلو برای هردو جاذب می‌باشد.



شکل ۹) ایزوترم خطی تمکین برای جذب سانست یلو توسط OP و NOP



شکل ۱۰) ایزوترم خطی دابینین-راداشکویچ برای جذب سانست یلو توسط OP و NOP

جدول ۲: پارامتر های مدل های ایزوترم تمکین، دابینین-راداشکویچ برای جذب سانست یلو بوسیله جاذبه های OP و NOP

جاذب	ایزوترم تمکین				ایزوترم دابینین-راداشکویچ			
	B	A(L/mg)	$b \times 10^{-3}$	R^2	q_m	K	E	R^2
OP	0.59	0.09	4.9	0.92	0.017	0.01	7.09	0.97
NOP	1.54	0.03	1.6	0.96	0.002	0.02	4.47	0.95

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق جذب سطحی رنگینه سانست یلو به وسیله پوست پرتقال و پوست پرتقال اصلاح شده با نانوذرات Fe_3O_4 بررسی شد و اثر پارامترهای مهمی مانند pH، غلظت اولیه رنگینه، مقدار جاذب، اثر دما و زمان تماس در سیستم ناپیوسته مورد مطالعه قرار گرفت. بر اساس نتایج به دست آمده مشاهده شد که پوست پرتقال اصلاح شده در شرایط بهینه پارامترهای مذکور دارای کارایی بیشتر برای حذف رنگینه سانست یلو از محلولهای آبی دارد و افزودن نانوذرات Fe_3O_4 به پوست پرتقال نقش موثری در افزایش ظرفیت جذب پوست پرتقال دارد. از سوی دیگر مزیت هایی مانند ارزان بودن، فراوان بودن، پایداری مکانیکی و شیمیایی، ایمن و سازگار بودن با محیط زیست برای پوست پرتقال، آن را به یک بستر مناسب برای پوشش دادن آن به وسیله نانوذرات اکسید آهن تبدیل کرده است.

مطالعه ایزوترم های جذب سطحی نشان داد که فرآیند جذب سانست یلو به وسیله پوست پرتقال از ایزوترم فروندلیچ تبعیت می نماید ولی فرآیند جذب بوسیله پوست پرتقال اصلاح شده از ایزوترم لانگمویر تبعیت بیشتری دارد، که نشان می دهد جذب این رنگینه بر روی جاذب اصلاح نشده به صورت چند لایه ولی بر روی جاذب اصلاح شده تک لایه می باشد. همچنین مقدار

انرژی بدست آمده از ایزوترم دابینین- راداشکویچ در هر دو جاذب کمتر از ۸ بوده که این نشان می دهد فرآیند جذب سطحی از نوع فیزیکی می باشد.

۵- تقدیر و تشکر

تمامی نویسندگان مقاله مراتب قدردانی خود را از دانشگاه گیلان به خاطر حمایت های مادی و معنوی از این کار پژوهشی اعلام می دارند.

۶-مراجع

- [1] A. Dalvand, M. Gholami, A. Joneidi, N. M. Mahmoodi, J. Color. Sci. and Tech. **3** (2009) 97.
- [2] C. Zhu, L. Wang, L. Kong, X. Yang, L. Wang, S. Zheng, F. Chen, F. Maizhi, H. Zong, Chemosphere **41** (2000) 303.
- [3] S. V. Mohan, C. N. Roa, K. K. Prasad, J. Karthikeyan, Waste. Manage. **22** (2002) 575.
- [4] V.K. Gupta, S. Sharma, Environ. Sci. Technol. **36** (2002) 3612.
- [5] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, Bioresource Technol. **77** (2001) 247.
- [6] F. Banat, Al-Asheh, R. MM, N. usair, Bull. Eng. Geol. Environ. **7** (2008) 66.
- [7] A. Ofomaja, Y. Ho, Dyes Pigments. **74** (2007) 60.
- [8] Z. Aksu, I. Isoglu, J. Hazard. Mater. **137** (2006) 418.
- [9] A. Axon, F.E. May, L. E. Gaughan, F.M. Williams, P.G. Blain, M.C. Wright, Toxicology, **298** (2012) 40.
- [10] E. Forgacs, T. Cserhati, G. Oros, Environ. Int. **30** (2004) 953.
- [11]. T.R.R. Lo Stuart, A William, Color Technol. **119** (2003) 14.
- [12]. E. Kusvuran., O. Gulnaz , S. Irmak , O.M. Atanur , H.I. Yavuz , O., Mater. **109** (2004) 85.
- [13]. M. Aghaie, H. Forootanfar, M. Moshfegh, M.R. Khoshayand, M.A. Faramarzi Biochem. Eng. J. **60** (2012) 9.
- [14]. H. Forootanfar, S. Rezaei, H. Zeinvand-Lorestani, H. Tahmasbi, M. Mogharabi, A. Ameri, M. A. Faramarzi, Journal of Environmental Health Science & Engineering, **14** (1016) 7.
- [15] D. Sud, G. Mahajan, M. Kaur, Bioresour. Technol. **99** (2008) 6017.
- [16] V. S. Munagapati, V. Yarramuthi, Y. Kim, K. Min Lee, D. S. Kim, Ecotoxicology and Environmental Safety, **148** (2018) 601.
- [۱۷] انصاری، رضا؛ محمدپور تسبیه، امیر؛ رسولی گرمارودی، اسماعیل؛ کرمانیان، حسین، دانشگاه سمنان،مجله علمی -پژوهشی شیمی کاربردی، شماره ۴۷، (۱۳۹۷)، ۲۱۹.
- [۱۸] موسوی، جواد؛ پروینی، مهدی، دانشگاه سمنان،مجله علمی -پژوهشی شیمی کاربردی، شماره ۳۶، (۱۳۹۴)، ۷۹.
- [۱۹] ملاکظمی، فرانک؛ پروینی، مهدی، دانشگاه سمنان،مجله علمی -پژوهشی شیمی کاربردی، شماره ۴۶، (۱۳۹۷)، ۱۵۷.
- [20] V.S. Munagapati, D.S. Kim , Journal of Molecular Liquids, **220** (2016) 540.

- [21] K.W. Jung, B. H. Choi, M.J. Hwang, J.W. Choi, S.H. Lee, J.S. Chang, K.H. Ahn, *Journal of Cleaner Production*, **166** (2017) 360.
- [22] S Banerjee, M.C.Chattopadhyaya, *Arabian Journal of Chemistry*, **10** (2017) S1629.
- [23] T. D. Reynolds, p. Richards, "Unit operations and processes in environmental engineering", PWS Publishing Company Boston. 1995.
- [24] Y. Song, H. Xu, J. Ren, *Desalination and Water Treatment* **57** (2015) 17585.
- [25] M. Roosta, M. Ghaedi, R. Sahraei, M.K. Purkait, *Materials Science and Engineering C* **52** (2015) 82.
- [26] S. Agarwal, I. Tyagi, V. K. Gupta, S. Mashhadi, M. Ghasemi, *Journal of Molecular Liquids* , **223** (2016) 1340.
- [27] H. Freundlich, Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.* **57** (1906) 385.
- [28] M.M.D. Jimenez, M.P.E. Gonzalez, A.A.P Cid, *Colloids Surf. A* **254** (2005) 107
- [29] S.M. Ghoreishi, R. Haghghi, *Chem. Eng. J.* **95** (2003) 163.
- [30] M.M Dubinin, *Zh. Fiz. Khim.* **39** (1965) 1305.
- [31]. L.V. Radushkevich, *Zh. Fiz. Khim.* **23** (1949) 1410.
- [32] S Kundu, A.K. Gupta, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **273** (2006) 121.