

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

دانشگاه گیلان  
دانشکده علوم پایه

گروه شیمی  
گرایش شیمی فیزیک

مطالعه سینتیک و ترمودینامیک حذف کروم(VI) و برخی از رنگ های تیوزین از  
محلول آبی به وسیله جذب پوسته برنج

از:

نقی آقاجانی شیر کوهی مقدم

استاد راهنما:

دکتر حمید دژم پناه

استاد مشاور:

دکتر علی محمد خواه

آبان ۱۳۹۰

تقدیم به

پدر و مادر عزیزه

که شمع وجودشان روشنی بخش زندگی بوده

و خواهرانه و برادرانه

که همراهان همیشگی زندگی هستند

خداوند را شاکرم که به من فرصتی عنایت نمود تا بخشی از زندگی خویش را با انسانهای فرهیخته سپری نمایم و از این مصاحبت بر علم و دانش خود بیفزایم. امیدوارم خداوند متعال مرا یاری کند تا در آموختن علوم، انتقال آن به دیگران و همینطور استفاده از آن در زندگی بتوانم نقش خود را به خوبی ایفا نمایم.

بر خود لازم می دانم که از حمایت ها و زحمات بی دریغ استاد راهنمای گرانقدرم، جناب آقای دکتر حمید دژم پناه نهایت تشکر را داشته باشم.

همچنین از استاد مشاور خود در انجام این پروژه، آقای دکتر علی محمد خواه نهایت سپاس را دارم.

از اساتید گرامی آقایان دکتر علی قنادزاده و دکتر بهرام قلمی که عهده دار داوری این پایان نامه بودند، کمال تشکر را دارم.

از نماینده تحصیلات تکمیلی، جناب آقای دکتر علیرضا خورشیدی نیز بسیار متشکرم. از آقای رجب زاده و خانم ها قدس خواه و مرادی تشکر و قدردانی می کنم.

از دوستان عزیزی که در طی این مدت از وجودشان بهره فراوانی بردم، آقایان قیامی، حسینی، سلیمانی و خانم ها خیر خواه، صیادی، فیروزی، آقازاده، میرزایی، بینای نهایت سپاس را دارم.

نقی آقاجانی شیرکوهی مقدم

آبان ماه ۱۳۹۰

## فصل اول: مقدمه و تئوری

صفحه	عنوان
۵	چکیده فارسی .....
۵	چکیده انگلیسی .....
۱	۱-۱ جذب سطحی .....
۲	۱-۱-۱ جذب فیزیکی .....
۳	۲-۱-۱ جذب شیمیایی .....
۵	۲-۱ ایزوترم های جذب .....
۶	۱-۲-۱ ایزوترم لانگمویر .....
۸	۲-۲-۱ ایزوترم فروندلیچ .....
۸	۳-۲-۱ ایزوترم تمکین .....
۹	۴-۲-۱ ایزوترم دابینین- راداشکویچ .....
۹	۳-۱ مطالعه سینتیک جذب .....
۹	۱-۳-۱ سینتیک شبه درجه یک (مدل لاگرگرن) .....
۱۰	۲-۳-۱ سینتیک شبه درجه دو (مدل هو) .....
۱۰	۴-۱ مطالعه ترمودینامیکی جذب سطحی .....
۱۱	۵-۱ جاذب ها .....
۱۱	۱-۵-۱ کربن فعال .....
۱۲	۲-۵-۱ پوسته برنج .....
۱۴	۶-۱ کروم و اهمیت حذف آن .....
۱۷	۷-۱ روش های حذف کروم .....
۱۷	۱-۷-۱ روش جذب .....
۱۷	۸-۱ روش های رنگ سنجی برای تعیین کروم .....
۱۷	۱-۸-۱ رنگ سنجی مستقیم کروم (VI) .....
۱۸	۲-۸-۱ رنگ سنجی در حضور دی فنیل کاربازید .....
۱۹	۹-۱ پژوهش های انجام شده برای حذف کروم (VI) .....
۲۰	۱۰-۱ رنگینه ها، کاربردها و مضرات .....
۲۱	۱۱-۱ روش های جداسازی و حذف رنگ ها .....
۲۱	۱-۱۱-۱ اکسایش الکتروشیمیایی رنگ ها .....
۲۲	۲-۱۱-۱ تخریب نوری در حضور $TiO_2$ .....
۲۲	۳-۱۱-۱ ازوناسیون .....
۲۲	۴-۱۱-۱ روش تبادل یونی .....
۲۳	۱۲-۱ تایونین .....
۲۴	۱۳-۱ آزور A .....
۲۵	۱۴-۱ پژوهش های انجام شده برای حذف رنگینه ها از فاضلاب ها .....
۲۶	۱۵-۱ هدف از این پژوهش .....

## فصل دوم: عملیات تجربی

۲۸	..... ۱-۲ مواد مورد استفاده
۲۸	..... ۲-۲ دستگاه ها
۲۸	..... ۱-۲ اسپکتروفوتومتر UV-VIS
۲۹	..... ۲-۲ pH متر
۲۹	..... ۳-۲ ترازوی دیجیتال
۲۹	..... ۳-۲ تهیه محلول های مورد نیاز
۲۹	..... ۱-۳-۲ تهیه محلول کروم از پتاسیم دی کرومات
۲۹	..... ۲-۳-۲ تهیه محلول دی فنیل کاربازید
۲۹	..... ۳-۳-۲ تهیه محلول تاینین و آزور A
۲۹	..... ۴-۲ آماده سازی جاذب
۲۹	..... ۵-۲ اندازه گیری کروم(VI) به روش اسپکتروفوتومتری
۳۰	..... ۱-۵-۲ آزمایش رسم منحنی درجه بندی کروم(VI) با ۵ و ۱ دی فنیل کاربازید
۳۰	..... ۲-۵-۲ آزمایش بررسی مقدار جاذب بر میزان حذف کروم(VI)
۳۱	..... ۳-۵-۲ آزمایش بررسی اثر pH بر میزان حذف کروم(VI)
۳۱	..... ۴-۵-۲ آزمایش بررسی زمان تماس بر میزان حذف کروم(VI)
۳۱	..... ۵-۵-۲ آزمایش بررسی اثر غلظت اولیه بر میزان حذف کروم(VI)
۳۱	..... ۶-۵-۲ آزمایش بررسی اثر قدرت یونی بر میزان حذف کروم(VI)
۳۲	..... ۷-۵-۲ آزمایش بررسی اثر دما بر میزان حذف کروم(VI)
۳۲	..... ۶-۲ آزمایش رسم منحنی درجه بندی تاینین و آزور A
۳۳	..... ۱-۶-۲ آزمایش بررسی اثر pH بر میزان حذف تاینین و آزور A
۳۳	..... ۲-۶-۲ آزمایش بررسی مقدار جاذب بر میزان حذف تاینین و آزور A
۳۴	..... ۳-۶-۲ آزمایش بررسی زمان تماس بر میزان حذف تاینین و آزور A
۳۴	..... ۴-۶-۲ آزمایش بررسی اثر غلظت اولیه بر میزان حذف تاینین و آزور A
۳۴	..... ۵-۶-۲ آزمایش بررسی اثر دما بر میزان حذف تاینین و آزور A
۳۴	..... ۶-۶-۲ آزمایش بررسی اثر قدرت یونی بر میزان حذف تاینین و آزور A
۳۴	..... ۷-۲ بررسی های سینتیکی
۳۵	..... ۸-۲ بررسی های ترمودینامیکی
۳۵	..... ۹-۲ محاسبه بازده و ظرفیت جذب کروم(VI)، تاینین و آزور A

## فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

۳۷	۱-۳ بررسی عوامل مؤثر بر میزان جذب کروم (VI) به وسیله پوسته برنج .....
۳۷	۱-۱-۳ اثر pH در میزان جذب کروم (VI) به وسیله پوسته برنج .....
۳۸	۲-۱-۳ اثر تغییرات غلظت اولیه کروم (VI) بر میزان جذب به وسیله پوسته برنج .....
۳۹	۳-۱-۳ اثر مقدار جاذب بر میزان جذب کروم (VI) بر میزان جذب به وسیله پوسته برنج .....
۴۰	۴-۱-۳ اثر زمان تماس بر میزان جذب کروم (VI) بر میزان جذب به وسیله پوسته برنج .....
۴۱	۵-۱-۳ اثر قدرت یونی بر میزان جذب کروم (VI) بر میزان جذب به وسیله پوسته برنج .....
۴۲	۶-۱-۳ اثر دما بر میزان جذب کروم (VI) بر میزان جذب به وسیله پوسته برنج .....
۴۳	۷-۱-۳ بررسی ایزوترم های جذب کروم (VI) بر روی پوسته برنج .....
۴۶	۸-۱-۳ مطالعه سینتیک جذب کروم (VI) به وسیله پوسته برنج .....
۴۸	۹-۱-۳ مطالعه ترمودینامیکی جذب کروم (VI) به وسیله پوسته برنج .....
۴۹	۲-۳ بررسی عوامل موثر در میزان جذب تاپونین به وسیله پوسته برنج .....
۴۹	۱-۲-۳ اثر pH بر میزان جذب تاپونین به وسیله پوسته برنج .....
۵۱	۲-۲-۳ اثر مقدار جاذب بر میزان جذب تاپونین به وسیله پوسته برنج .....
۵۲	۳-۲-۳ اثر زمان تماس بر میزان جذب تاپونین به وسیله پوسته برنج .....
۵۳	۴-۲-۳ اثر تغییرات غلظت اولیه تاپونین بر میزان جذب به وسیله پوسته برنج .....
۵۴	۵-۲-۳ اثر قدرت یونی بر میزان جذب تاپونین به وسیله پوسته برنج .....
۵۴	۶-۲-۳ اثر دما بر میزان جذب تاپونین به وسیله پوسته برنج .....
۵۶	۷-۲-۳ بررسی ایزوترم های جذب تاپونین بر روی پوسته برنج .....
۵۹	۸-۲-۳ مطالعه سینتیک جذب تاپونین به وسیله پوسته برنج .....
۶۰	۹-۲-۳ مطالعه ترمودینامیکی جذب تاپونین به وسیله پوسته برنج .....
۶۱	۳-۳ بررسی عوامل موثر در میزان جذب آزور A به وسیله پوسته برنج .....
۶۱	۱-۳-۳ اثر pH بر میزان جذب آزور A به وسیله پوسته برنج .....
۶۳	۲-۳-۳ اثر مقدار جاذب بر میزان جذب آزور A به وسیله پوسته برنج .....
۶۴	۳-۳-۳ اثر زمان تماس بر جذب آزور A به وسیله پوسته برنج .....
۶۵	۴-۳-۳ اثر تغییرات غلظت اولیه آزور A بر روی جذب به وسیله پوسته برنج .....
۶۶	۵-۳-۳ اثر قدرت یونی بر میزان جذب آزور A به وسیله پوسته برنج .....
۶۷	۶-۳-۳ اثر دما بر میزان جذب آزور A به وسیله پوسته برنج .....
۶۸	۷-۳-۳ بررسی ایزوترم های جذب آزور A بر روی پوسته برنج .....
۷۱	۸-۳-۳ مطالعه سینتیک جذب آزور A به وسیله پوسته برنج .....
۷۳	۹-۳-۳ مطالعه ترمودینامیکی جذب آزور A به وسیله پوسته برنج .....
۷۴	۴-۳ نتیجه گیری نهایی .....
۷۵	۵-۳ پیشنهاد برای کارهای آینده .....

## فهرست شکل ها

۵	..... شکل ۱-۱ تغییرات گرمای جذب سطحی با کسر پوشیده از سطح
۱۳	..... شکل ۱-۲ ساختار شیمیایی سلولز پوسته برنج
۱۴	..... شکل ۱-۳ توزیع گونه های کروم (VI) در pH ها و غلظت های متفاوت
۱۹	..... شکل ۱-۴ نمایش ساختاری ۵۱ دی فنیل کاربازون (الف) و ۵۱ دی فنیل کاربازید (ب)
۲۳	..... شکل ۱-۵ فرم های تاتومری تاپونین
۲۴	..... شکل ۱-۶ فرمول ساختاری آזור A
	شکل ۲-۱ دستگاه طیف سنج Cary (Mode 100) Uv-Vis (الف) و دستگاه طیف سنج Uv-Vis پرکین المر
۲۸	..... مدل ۳۵ (ب)
۳۰	..... شکل ۲-۲ منحنی درجه بندی کروم (VI) در غلظت های مختلف و طول موج ۵۴۰ nm
۳۲	..... شکل ۲-۳ منحنی درجه بندی تاپونین در غلظت های مختلف و طول موج ۵۹۸ nm
۳۳	..... شکل ۲-۴ منحنی درجه بندی آזור A در غلظت های مختلف و طول موج ۶۳۱ nm
۳۷	..... شکل ۳-۱ اثر pH بر میزان جذب کروم (VI) به وسیله پوسته برنج
۳۸	..... شکل ۳-۲ بررسی تغییرات غلظت اولیه کروم (VI) بر روی میزان جذب به وسیله جاذب پوسته برنج
۳۹	..... شکل ۳-۳ اثر مقدار پوسته برنج بر میزان جذب کروم (VI)
۴۰	..... شکل ۳-۴ اثر زمان تماس بر مقدار جذب محلول کروم (VI) به وسیله پوسته برنج
۴۱	..... شکل ۳-۵ اثر الکتروولیت بر مقدار جذب محلول کروم (VI) به وسیله پوسته برنج
۴۳	..... شکل ۳-۶ اثر دما بر میزان جذب کروم (VI) به وسیله پوسته برنج
۴۴	..... شکل ۳-۷ (الف) ایزوترم خطی لانگمویر برای جذب کروم (VI) به وسیله پوسته برنج
۴۴	..... شکل ۳-۷ (ب) ایزوترم خطی فروندلیچ برای جذب کروم (VI) به وسیله پوسته برنج
۴۵	..... شکل ۳-۷ (ج) ایزوترم خطی تمکین برای جذب کروم (VI) به وسیله پوسته برنج
۴۶	..... شکل ۳-۷ (د) ایزوترم خطی دابینین - راداشکویچ برای جذب کروم (VI) به وسیله پوسته برنج
۴۷	..... شکل ۳-۸ سینتیک شبه درجه اول برای جذب کروم (VI) به وسیله پوسته برنج
۴۷	..... شکل ۳-۹ سینتیک شبه درجه دوم برای جذب کروم (VI) به وسیله پوسته برنج
۴۸	..... شکل ۳-۱۰ نمودار وانتهوف برای جذب کروم (VI) توسط پوسته برنج
۵۰	..... شکل ۳-۱۱ اثر pH بر میزان جذب تاپونین به وسیله پوسته برنج
۵۱	..... شکل ۳-۱۲ اثر مقدار جاذب بر میزان جذب تاپونین به وسیله پوسته برنج
۵۲	..... شکل ۳-۱۳ اثر زمان تماس بر مقدار جذب تاپونین به وسیله پوسته برنج
۵۳	..... شکل ۳-۱۴ بررسی تغییرات غلظت اولیه تاپونین بر میزان جذب به وسیله جاذب پوسته برنج
۵۴	..... شکل ۳-۱۵ اثر الکتروولیت بر مقدار جذب تاپونین به وسیله پوسته برنج
۵۵	..... شکل ۳-۱۶ اثر دما بر مقدار جذب تاپونین به وسیله پوسته برنج
۵۶	..... شکل ۳-۱۷ (الف) ایزوترم خطی لانگمویر برای جذب تاپونین به وسیله پوسته برنج
۵۷	..... شکل ۳-۱۷ (ب) ایزوترم خطی فروندلیچ برای جذب تاپونین به وسیله پوسته برنج
۵۸	..... شکل ۳-۱۷ (ج) ایزوترم خطی تمکین برای جذب تاپونین به وسیله پوسته برنج



۵۹	..... شکل ۳- ۱۸ سینتیک شبه درجه اول برای جذب تایونین به وسیله پوسته برنج
۶۰	..... شکل ۳- ۱۹ سینتیک شبه درجه دوم برای جذب تایونین به وسیله پوسته برنج
۶۱	..... شکل ۳- ۲۰ نمودار وانتھوف برای جذب تایونین به وسیله پوسته برنج
۶۳	..... شکل ۳- ۲۱ اثر pH بر میزان جذب آزورA به وسیله پوسته برنج
۶۴	..... شکل ۳- ۲۲ اثر مقدار جاذب بر جذب آزورA به وسیله پوسته برنج
۶۵	..... شکل ۳- ۲۳ اثر زمان تماس بر مقدار جذب آزورA به وسیله پوسته برنج
۶۶	..... شکل ۳- ۲۴ بررسی تغییرات غلظت اولیه آزورA بر میزان جذب به وسیله جاذب پوسته برنج
۶۷	..... شکل ۳- ۲۵ اثر الکترولیت بر مقدار جذب آزورA به وسیله پوسته برنج
۶۸	..... شکل ۳- ۲۶ اثر دما بر مقدار جذب آزورA توسط پوسته برنج
۶۹	..... شکل ۳- ۲۷ (الف) ایزوترم خطی لانگمویر برای جذب آزورA به وسیله پوسته برنج
۶۹	..... شکل ۳- ۲۷ (ب) ایزوترم خطی فروندلیچ برای جذب آزورA به وسیله پوسته برنج
۷۰	..... شکل ۳- ۲۷ (ج) ایزوترم خطی تمکین برای جذب آزورA به وسیله پوسته برنج
۷۱	..... شکل ۳- ۲۷ (د) ایزوترم خطی دابینین - راداشکویچ برای جذب آزورA به وسیله پوسته برنج
۷۲	..... شکل ۳- ۲۸ سینتیک شبه درجه اول برای جذب آزورA به وسیله پوسته برنج
۷۲	..... شکل ۳- ۲۹ سینتیک شبه درجه دوم برای جذب آزورA به وسیله پوسته برنج
۷۳	..... شکل ۳- ۳۰ نمودار وانتھوف برای جذب آزورA به وسیله پوسته برنج

## فهرست جداول

۳	جدول ۱-۱ آنتالپی جذب چند گاز بر یک جاذب یونی مانند کلسیم کلرید .....
۴	جدول ۱ - ۲ خصوصیات جذب سطحی فیزیکی و شیمیایی .....
۷	جدول ۱-۳ تعیین نوع جذب سطحی با مقادیر $R_L$ .....
۱۳	جدول ۱-۴ مشخصات شیمی فیزیکی پوسته برنج .....
۱۶	جدول ۱-۵ حد مجاز کروم در آب .....
۲۳	جدول ۱-۶ روش های متداول حذف رنگ از محلول های آبی .....
۳۷	جدول ۳-۱ تأثیر pH بر مقدار جذب کروم (VI) به وسیله پوسته برنج .....
۳۹	جدول ۳-۲ اثر غلظت اولیه بر میزان جذب کروم (VI) به وسیله پوسته برنج .....
۳۹	جدول ۳-۳ اثر مقدار جاذب بر میزان جذب کروم (VI) با پوسته برنج .....
۴۲	جدول ۳-۴ اثر دما بر مقدار جذب کروم (VI) با پوسته برنج .....
۴۵	جدول ۳-۵ مقادیر مربوط به ثابت های لانگمویر و فروندلیچ برای جذب کروم (VI) به وسیله پوسته برنج .....
۴۸	جدول ۳-۶ مقادیر مربوط به ثابت های سرعت شبه درجه یک و دو برای جذب کروم (VI) با پوسته برنج .....
۴۹	جدول ۳-۷ پارامترهای ترمودینامیکی برای جذب کروم (VI) به وسیله پوسته برنج .....
۵۰	جدول ۳-۸ تأثیر pH بر مقدار جذب تاینین به وسیله پوسته برنج .....
۵۱	جدول ۳-۹ اثر مقدار جاذب بر میزان جذب تاینین با پوسته برنج .....
۵۳	جدول ۳-۱۰ اثر غلظت اولیه بر میزان جذب تاینین به وسیله پوسته برنج .....
۵۵	جدول ۳-۱۱ اثر دما بر مقدار جذب تاینین با پوسته برنج .....
۵۷	جدول ۳-۱۲ مقادیر مربوط به ثابت های لانگمویر و فروندلیچ برای جذب تاینین به وسیله پوسته برنج .....
۶۰	جدول ۳-۱۳ مقادیر مربوط به ثابت های سرعت شبه درجه یک و دو برای جذب تاینین با پوسته برنج .....
۶۱	جدول ۳-۱۴ پارامترهای ترمودینامیکی برای جذب تاینین به وسیله پوسته برنج .....
۶۲	جدول ۳-۱۵ تأثیر pH بر مقدار جذب آزور A به وسیله پوسته برنج .....
۶۳	جدول ۳-۱۶ اثر مقدار جاذب بر میزان جذب آزور A با پوسته برنج .....
۶۴	جدول ۳-۱۷ اثر غلظت اولیه بر میزان جذب آزور A به وسیله پوسته برنج .....
۶۷	جدول ۳-۱۸ اثر دما بر مقدار جذب آزور A با پوسته برنج .....
۷۰	جدول ۳-۱۹ مقادیر مربوط به ثابت های لانگمویر و فروندلیچ برای جذب آزور A به وسیله پوسته برنج .....
۷۳	جدول ۳-۲۰ مقادیر مربوط به ثابت های سرعت شبه درجه یک و دو برای جذب آزور A با پوسته برنج .....
۷۴	جدول ۳-۲۱ پارامترهای ترمودینامیکی برای جذب آزور A به وسیله پوسته برنج .....

مطالعه سینتیک و ترمودینامیک حذف کروم (VI) و برخی از رنگهای تیوزین از محلول آبی بوسیله جذب پوسته برنج

نقی آقاجانی شیرکوهی مقدم

در این پروژه امکان استفاده از مواد زاید کشاورزی (پوسته برنج) برای حذف کروم (VI)، تاینین و آزور A از فاضلاب های صنعتی در شرایط آزمایشگاهی مختلف بررسی شده است. اثر پارامترهای مختلف مانند pH، مقدار جاذب، غلظت اولیه، دما، قدرت یونی و زمان تماس در سیستم ناپیوسته بررسی شده است. حذف کروم (VI) و رنگینه ها به خواص شیمی فیزیکی جاذب، غلظت جذب شونده و پارامتر های دیگر وابسته است. داده های آزمایشگاهی با استفاده از مدل های ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دابینین -راداشکویچ بررسی گردیدند. جهت مطالعه ماهیت و چگونگی فرایند بر جذب، تغییرات انرژی آزاد، آنتالپی و آنتروپی استاندارد محاسبه شدند. مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی بر جذب کروم (VI)، تاینین و آزور A روی پوسته برنج نشان می دهد که این فرایند، گرماگیر، خودبخودی و با افزایش بی نظمی همراه است. همچنین داده های آزمایشگاهی با مدل های سینتیکی شبه درجه اول (لاگرگرن) و شبه درجه دوم بررسی شدند و نتایج حاکی از آن است که مدل سینتیکی شبه درجه دوم، داده های آزمایشگاهی را بهتر توصیف می کند و در نهایت مشخص گردید که جذب با پوسته برنج می تواند به عنوان یک روش تجاری برای حذف کروم (VI) و رنگینه های تاینین و آزور A به کار رود.

کلمات کلیدی: پوسته برنج، ترمودینامیک، سینتیک، خودبخودی، گرماگیر

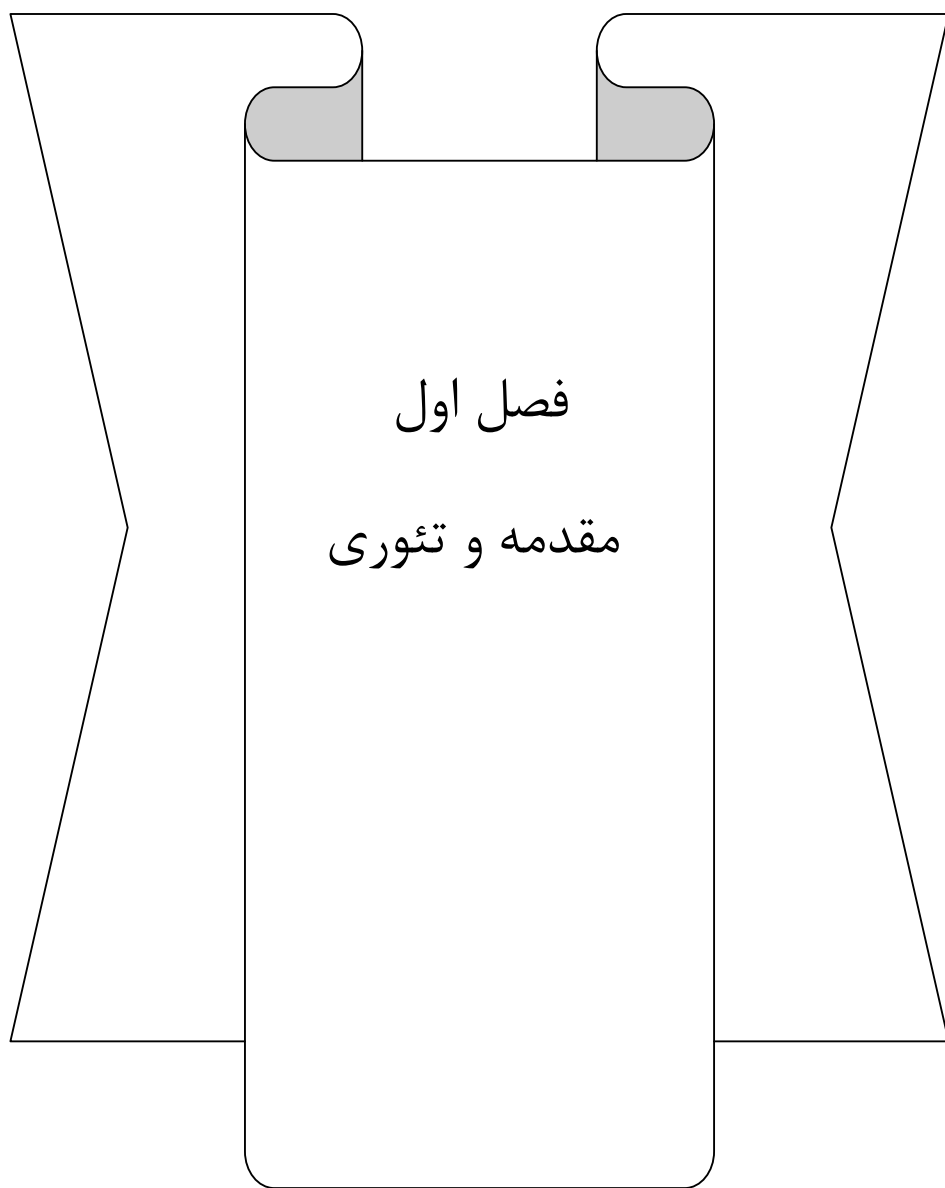
## Abstract

The Kinetics and thermodynamic studies Removal of Cr(VI) and some of the thiazine dyes from aqueous solutions using rice husk

Naghi Aghajani Shirkoohi Mogadam

In this thesis the feasibility of using pre-consumer processing agricultural waste (rice husk) to remove Cr(VI), thionine and Azure A, from synthetic wastewater under different experimental conditions. Effect of various process parameters, namely, pH, adsorbent dosage, initial concentration, temperature, ionic strength and contact time has been studied in batch systems. The removal of chromium and Dyes were dependent on the physico-chemical characteristics of the adsorbent, adsorbate concentration and other studied process parameters. The experimental data were analyzed using Freundlich, Langmuir, Temkin and Dubinin–Radushkevich (D–R) isotherm models. Free energy of adsorption ( $\Delta G^\circ$ ), enthalpy ( $\Delta H^\circ$ ), and entropy ( $\Delta S^\circ$ ) changes were calculated to predict the nature of adsorption. Thermodynamic parameters values revealed that the adsorption of Cr (VI), thionine and Azure A onto rice husk are endothermic, spontaneous, with an increased randomness in nature. The experimental data was also analysis to the Lagergren's first-order and pseudo second-order kinetic models. The results revealed that the pseudo second-order reaction model provided the best description with this data, and the results revealed that the hexavalent chromium, thionine and Azure A, is considerably adsorbed on rice husk and it could be an economical method for the removal of hexavalent chromium, thionine and Azure A from aqueous systems.

Keywords: rice husk, Thermodynamic, Kinetics, spontaneous, endothermic.



فصل اول

مقدمه و تئوری

## ۱-۱ جذب سطحی

فرایند جذب سطحی عبارت است از چسبندگی گونه‌هایی از محیط اطراف بر روی جاذب که در نتیجه آن غلظت گونه جذب شونده بر روی سطح جاذب افزایش می‌یابد. آشناترین شکل جذب سطحی، جذب دود و گرد و غبار روی سطح در و دیوار و اشیاء مختلف است. کاربرد جذب یکی از مهمترین، ساده‌ترین و ارزان‌ترین فرآیندهای صنعتی است. در زیر می‌توان به چند مورد آنها اشاره کرد:

- حذف ناخالصی‌ها در فرآیندهای صنعتی، نظیر تصفیه شکر که برای خالص سازی آن از ذغال فعال استفاده می‌شود.

- حذف آلودگی‌ها از پساب‌ها و همچنین حذف گازهای آلاینده از محیط زیست.

- استفاده از جاذب‌های سطحی به عنوان حامل‌های کاتالیزوری یا کاتالیزور در فرایندهای شیمیایی.

از دیدگاه تجزیه‌ای، جذب سطحی کاربردهای وسیعی در کروماتوگرافی و الکتروشیمی دارد. به طوری که در سطح وسیعی از نظر تئوری در مورد آن بحث و بررسی شده است. به سطحی که بر روی آن فرآیند جذب صورت می‌گیرد جاذب گویند که یک جاذب خود باید مقادیر قابل توجهی از یک جذب شونده را جذب کند. این توانایی به دو پارامتر بستگی دارد:

الف: برهمکنش بین ذرات جذب شونده و جاذب.

ب: نسبت سطح به جرم جاذب.

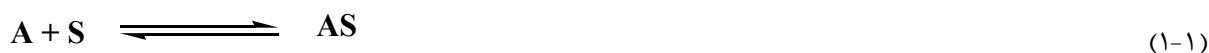
به طور کلی می‌توان گفت که افزایش این دو پارامتر با افزایش جذب همراه است. برای توصیف پدیده‌های جذب - واجذب و واکنش‌هایی که روی سطوح جاذب انجام می‌شوند، باید به دو پارامتر میزان سطح جذب کننده و مقدار ماده جذب شده روی سطح توجه نمود. مقدار ماده جذب شده روی جاذب از راه‌های غیر مستقیم قابل اندازه‌گیری است. در گازها برای اندازه‌گیری مقدار گاز جذب شده، تغییر حجم گاز در دما و فشار معین اندازه‌گیری می‌شود. در مورد محلول‌ها تغییر غلظت محلول قبل و پس از جذب، مقدار جذب را نشان می‌دهد. گونه‌های جذب شونده به دو صورت فیزیکی و شیمیایی به سطح جاذب متصل می‌شوند. برای درک بیشتر مفاهیم جذب بهتر است که سطح از دیدگاه فرآیند جذب تعریف شود. سطح جاذب در حقیقت به لایه ما بین دو فاز غیر همگن گفته می‌شود. این لایه می‌تواند دارای عمق متغیر در گستره سطح باشد. عمق لایه جذب، بستگی به نوع فرآیند جذب و نفوذ گونه جذب شونده دارد و معمولاً بر اثر نفوذ، ترکیبات جذب شونده می‌توانند از عمق ۵ تا ۵۰۰ nm به سطح جاذب نفوذ کنند [۱]. انتقال جرم به سطح جاذب یک فرایند تعادلی است. هر فرایند جذب اعم از فیزیکی و شیمیایی انرژی آزاد سطح را کاهش می‌دهد. بنابراین با توجه به تعریف سطح که در بالا آورده شد، گونه‌های جذب شونده ابتدا در لایه مرزی جذب شده و سپس تحت فرایند نفوذ و قوانین فیک<sup>۱</sup> به عمق سطح جاذب حرکت می‌کنند. فرایند جذب گاز و بخار روی جامدات جامدات معمولاً گرمازا می‌باشد. این موضوع با رابطه ترمودینامیکی  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  قابل توجیه است. از آنجا که فرایند جذب یک فرایند خود بخودی است، می‌توان نتیجه گرفت که تغییر در انرژی آزاد گیبس منفی است. از طرفی تغییر آنتروپی ( $\Delta S$ )

<sup>1</sup> Ficks laws

برای جذب گازها نیز منفی است. زیرا جذب با کاهش درجه آزادی همراه است و بعد از عمل جذب تحرک گونه‌ها از سه بعد به دو بعد کاهش می‌یابد. برای منفی ماندن  $\Delta G$  باید  $\Delta H$  کوچکتر از  $T\Delta S$  باشد و این به آن معنی است که گرمازا بودن فرایند جذب گازها یک الزام است. جذب سطحی بر دو نوع فیزیکی و شیمیایی دسته بندی می شود که در زیر به توضیح مختصری از آنها پرداخته می شود:

### ۱-۱-۱ جذب فیزیکی

جذب فیزیکی در نتیجه تشکیل نیروی جاذبه واندروالس بین سطح جاذب و جذب شونده روی می‌دهد (شبيه به آنچه که در بین مولکول‌های گاز هنگام مایع شدن رخ می‌دهد). در مولکول‌های غیر قطبی تغییرات دانسیته الکترونی تنها نیروی برهمکنش بین مولکول‌ها و اتم‌ها است، جذب فیزیکی هنگامی رخ می‌دهد که این نیروها بین اتم‌ها یا مولکول‌ها و سطح به وجود آید. جذب فیزیکی به خواص فیزیکی جذب شونده بستگی دارد. مثلاً جذب گازهای نیتروژن و هیدروژن خیلی ضعیف بوده و فقط در دماهای پائین مشاهده می‌شوند. در حالی که بخار آب و بنزین در دماهای بالاتر از  $373K$  جذب قابل توجهی دارند. در جذب فیزیکی نوع جاذب تأثیر چندانی در فرآیند جذب ندارد. به عبارت دیگر جذب فیزیکی گزینش‌پذیر نیست. یک جذب فیزیکی را می‌توان به وسیله معادله (۱-۱) معرفی نمود.



A مولکول جذب شونده، S سطح جاذب که اشغال نشده است و AS سطح اشغال شده جاذب به وسیله یک جذب شونده می‌باشد. جذب فیزیکی دارای حالت تعادل بوده و در این صورت است که به عنوان یک ایزوترم جذبی رفتار می‌کند. آنتالپی جذب فیزیکی معمولاً در محدوده آنتالپی‌های تراکم و تبخیر قرار دارد برای مثال در جذب فیزیکی نیتروژن بر یک جاذب یونی  $\Delta H = 21 \text{ kJ/mol}$  و گرمای میعان نیتروژن  $-7 \text{ kJ/mol}$  است. وقتی مولکولی مانند آب، جذب یک جامد یونی می‌شود مقدار آنتالپی بیشتری مشاهده می‌شود که در این مدت تعریف نوع جذب رخ داده مشکل می‌شود. جذب فیزیکی فرایندی برگشت‌پذیر است و با یک روش فیزیکی گونه جذب شده واجذب می‌شود. گونه‌های جذب شده لایه اول ایجاد میدان نیرویی می‌کنند که تراکم مولکول‌های محیط اطراف بر سطح جاذب را تسهیل می‌کند و با تشکیل پیوندهای فیزیکی موجب افزایش جذب فیزیکی می‌شوند.

جدول ۱-۱ آنتالپی جذب چند گاز بر یک جاذب یونی مانند کلسیم کلرید [۲].

گاز جذب شونده	$\Delta H(\text{kJ/mol})$
CH <sub>4</sub>	-۲۱
H <sub>2</sub>	-۸۴
H <sub>2</sub> O	-۵۹
N <sub>2</sub>	-۲۱

### ۱-۱-۲ جذب شیمیایی

در جذب شیمیایی گونه جذب شونده با محل‌های آزاد موجود در سطح تشکیل پیوند می‌دهند. تعداد و نوع مقرهای آزاد، از نظر شیمیایی به پیوند اتم‌های جاذب بستگی دارد. آنتالپی جذب در جذب شیمیایی به اندازه‌ای است که در واکنش‌های شیمیایی وجود دارد. این مقادیر بین 40 kJ/mol تا 800 kJ/mol - قرار دارد. به عنوان مثال آنتالپی جذب نیتروژن بر روی آهن 150- kJ/mol می‌باشد. تغییر آنتالپی در پدیده جذب شیمیایی در مورد کاتالیزورهای غیر همگن بیشتر آشکار می‌شود. مکانیک کوانتوم نشان می‌دهد که جاذب‌هایی که شبکه کریستالی دارند بین شبکه کریستالی و نوع گونه جذب شونده با جاذب، یک وابستگی وجود دارد یعنی علاوه بر الکترون‌های پیوندی، حفره‌ها و شبکه‌های کریستالی جاذب هم در تشکیل پیوند نقش دارند [۳]. در جذب شیمیایی، گونه می‌تواند به صورت مولکولی، رادیکال و یا یون رادیکال باشد. جذب شیمیایی اغلب منجر به پوشش تک لایه‌ای روی سطح قابل دسترس جاذب می‌شود. به محض جذب لایه اول گونه جذب شونده، تمایل برای جذب کاهش می‌یابد و عوامل جذب فیزیکی شکل غالب را بدست می‌آورند و موجب تشکیل جذب چند لایه بر سطح می‌شوند. جذب شیمیایی انرژی فعال سازی دارد. بنابراین سرعت جذب شیمیایی کمتر از جذب فیزیکی است. سرعت جذب شیمیایی بر اساس معادله سینتیک در نظریه برخورد بررسی شده به صورت زیر ارائه می‌شود.

$$K_1 = SZ \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2-1)$$

که در آن  $k_1$  ثابت سرعت جذب شیمیایی،  $S$  فاکتور احتمال،  $Z$  فرکانس برخورد،  $E_a$  انرژی فعال سازی،  $T$  دمای مطلق و  $R$  ثابت جهانی گازها است.

جذب شیمیایی می‌تواند از دو مرحله زیر تشکیل شده باشد که در آن جذب شونده ابتدا به صورت فیزیکی جذب سطح جاذب شده و سپس جذب شیمیایی صورت می‌گیرد.





عبارت  $A+S \rightleftharpoons A.....S$  جذب فیزیکی را نشان می‌دهد که جذب شیمیایی به علت اینکه  $E_a$  بالاتری دارد مرحله کند و تعیین کننده سرعت واکنش است. در جدول ۱-۲ مهم ترین مشخصات جذب فیزیکی و شیمیایی بیان شده اند.

جدول ۱ - ۲ خصوصیات جذب سطحی فیزیکی و شیمیایی

جذب شیمیایی	جذب فیزیکی
(۱) گرمای جذب از حدود $80 \text{ kJ/mol}$ بیشتر است.	(۱) گرمای جذب از حدود $40 \text{ kJ/mol}$ کمتر است.
(۲) جذب می‌تواند در دماهای بالا صورت بگیرد.	(۲) جذب فقط در دماهای پائین‌تر از نقطه جوش جسم جذب شونده به طور قابل توجهی اتفاق می‌افتد.
(۳) انرژی فعال‌سازی در فرایند جذب ممکن است دخیل باشد.	(۳) در فرایند جذب انرژی فعال‌سازی چندان دخیل نیست.
(۴) جذب سطحی شیمیایی حداکثر منتهی به یک لایه می‌شود.	(۴) جذب سطحی فیزیکی به صورت چند لایه صورت می‌گیرد.
(۵) مقدار جذب از خصوصیات هر دو جسم جذب کننده و جذب شونده است.	(۵) مقدار جذب بیشتر تابع جسم جذب شونده است تا جذب کننده.
(۶) رشد افزایش مقدار جسم جذب شده در سطح با هر رشد افزایش فشار جسم جذب شونده کاهش می‌یابد.	(۶) رشد افزایش مقدار جسم جذب شده در سطح با هر رشد افزایش فشار جسم جذب شونده اضافه می‌شود.

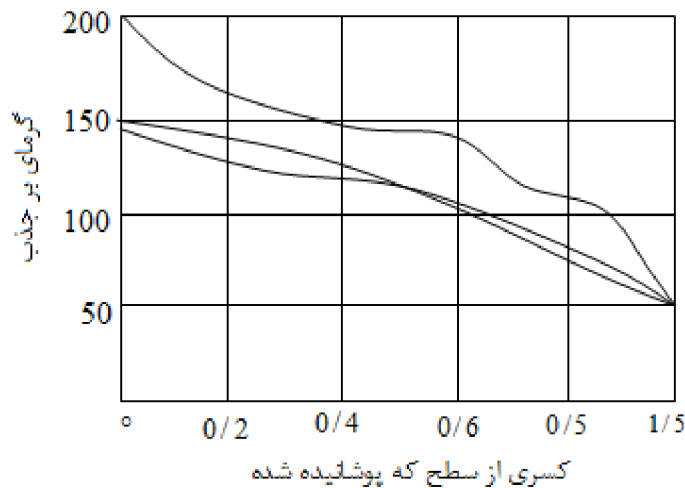
در تمام موارد جذب سطحی گرما آزاد می‌شود و  $\Delta H$  فرایند

(۴-۱) لایه جذب شده در سطح  $\longrightarrow$  گاز

منفی است. به هر حال، گرمای جذب سطحی را معمولاً بدون علامت می‌نویسند. ضرورت علامت منفی برای  $\Delta H$  بر خلاف واکنش‌های شیمیایی به طور کلی، ناشی از این واقعیت است که آنتروپی لایه جذب شده منظم و تحت فشار همیشه کمتر از آنتروپی گاز است. به عبارت دیگر،  $\Delta S$  واکنش معادله (۱-۱) همواره منفی است. بنابراین، برای اینکه تحول (۴-۱) خود به خودی و مقدار  $\Delta G$  آن منفی باشد، مقدار  $\Delta H$  باید منفی و بزرگتر از  $T\Delta S$  باشد.

گرمای جذب سطحی فیزیکی در حدود گرمای تبخیر و معمولاً کمتر از  $40 \text{ kJ/mol}$  می‌باشد و با توجه به اینکه جذب فیزیکی ممکن است به تشکیل چند لایه از جسم جذب شونده در سطح جاذب همراه باشد، گرمای مزبور بیشتر بستگی به طبیعت گاز دارد تا به جسم جذب کننده جامد. از طرف دیگر، گرمای مربوط به جذب سطحی شیمیایی قابل مقایسه با گرمای واکنش‌های شیمیایی معمولی است به عبارت دیگر گرمای جذب سطحی شیمیایی هر مقداری تا حدود  $60 \text{ kJ/mol}$  را می‌تواند داشته باشد. مقصود از مقادیر تقریبی فوق برای جذب سطحی فیزیکی و شیمیایی این نیست که گرمای جذب را نسبت به مقدار گاز جذب شده ثابت بدانیم. چند مورد از تغییرات دیفرانسیل گرمای جذب سطحی در ناحیه جذب سطحی شیمیایی در شکل ۱-۱ ملاحظه می‌شود. غالباً در این منحنی، نخست جذب سطحی در ناحیه پوشش بسیار نازک گرمای زیادی را نشان می‌دهد که در مقادیر

زیاد جذب و تشکیل چند لایه، این گرما افت می‌کند. این رفتار نشانه آن است که در آغاز جذب سطحی شیمیایی صورت گرفته و چیزی شبیه تک لایه تشکیل می‌گردد و به دنبال آن لایه‌های چند تایی به وجود می‌آید که به وسیله نیروهای فیزیکی به هم متصل شده‌اند. به هر حال معلوم شده است که گرمای جذب حتی در محدوده منسوب به جذب شیمیایی معمولاً تابعی از مقدار جسم جذب شونده است.



شکل ۱-۱ تغییرات گرمای جذب سطحی با کسر پوشیده از سطح

توضیح و توجیه مولکولی این مسئله به چند گونه ارائه شده است. می‌توان فرض کرد که نقاط فعالی بر روی جسم جاذب وجود دارد و همین که این نقاط توسط مولکول‌های اولیه گاز اشغال شد، اتصال لایه‌های دیگر بایستی بر روی نقاط کمتر فعال صورت بگیرد و قدرت اتصال تنزل یابد. مورد دیگر است که اتصال تعدادی از مولکول‌های گاز به جسم جامد ممکن است توسط الکترون‌هایی که مولکول‌های جذب شونده به جسم جامد می‌دهند و یا از آن می‌گیرند صورت پذیرد و با ادامه چنین روندی، جسم جامد نسبت به از دست دادن یا گرفتن الکترون بی‌میل می‌شود. چنین توجیهی به خصوص در مورد جذب کننده‌های سطحی رسانا و نیم رسانا قابل قبول است. آخرین عامل مهمی که به نظر می‌رسد این است که دافعه تقابل مولکول‌های جذب شده به خصوص اگر در اثر جذب بار الکتریکی هم کسب کرده باشند مانع افزوده شدن مولکول‌های دیگر می‌شود.

## ۲-۱ ایزوترم‌های جذب

ارتباط میان مقدار جسم جذب شده و فشار گاز یا غلظت محلول به وسیله نموداری به نام ایزوترم جذب تعیین می‌شود.

کاربردهای عملی ایزوترم‌های جذب عبارتند از:

- بررسی کمی پیشرفت و قدرت جذب روی سطوح مختلف.
- بررسی سینتیکی واکنش‌های کاتالیستی سطحی.
- روشی برای تخمین مساحت سطح جامد.

- مقایسه کارایی و ظرفیت جذب جاذب‌های مختلف.

این رابطه کمی را به صورت ایزوترم‌های جذب مطرح می‌کنند که البته بررسی‌های آن همیشه در حالت تعادل صورت می‌گیرد.

### ۱-۲-۱ ایزوترم لانگمویر<sup>۱</sup>

در سال ۱۹۱۶ میلادی، تئوری لانگمویر که در حقیقت یک ایزوترم تجربی مشتق شده از مکانیزم سینتیکی بود پایه گذاری شد که این تئوری بر پایه ۴ اصل استوار است:

۱- سطح جاذب همگن و یکنواخت است که در آن سایت‌های جذبی با هم برابرند.

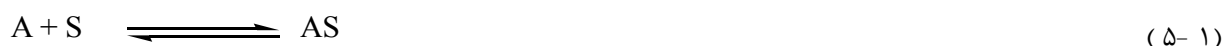
۲- مولکول‌های جذب شده با هم هیچ برهمکنشی ندارند.

۳- همه فرایندهای جذب از مکانیزم یکسانی پیروی می‌کنند.

۴- در مکانیزم جذب، فقط یک لایه تشکیل می‌شود یعنی جذب به صورت تک لایه صورت می‌گیرد.

البته همه ی چهار مورد فوق بندرت رعایت می‌شود، زیرا سطح جاذب همیشه یکنواخت نیست و مولکول‌های جذب شده لزوماً خنثی نیستند.

لانگمویر پیشنهاد کرد که جذب سطحی از طریق مکانیزم زیر صورت می‌گیرد:



A: ماده جذب شونده، AS: مکان‌های اشغال شده از طریق جذب، S: مکان‌های اشغال نشده توسط جذب شونده.

$$R_1 = k_1 C(1 - \theta) \quad \text{معادله سرعت واکنش رفت} \quad (۱-۶)$$

$$R_2 = k_{-1} \theta \quad \text{معادله سرعت واکنش برگشت} \quad (۱-۷)$$

$k_1$  و  $k_{-1}$  ثابت‌های سرعت واکنش رفت و برگشت هستند.  $\theta$  بخشی از سطحی که اشغال شده،  $(1 - \theta)$  بخشی از سطح که اشغال نشده می‌باشد. در هنگام تعادل سرعت واکنش رفت و برگشت با هم برابرند و داریم:

$$k_1 C(1 - \theta) = k_{-1} \theta \implies \theta = \frac{k_1 C}{k_{-1} + k_1 C} \quad (۱-۸)$$

$$K_a = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (۱-۹)$$

<sup>۱</sup> Langmuir isotherm

$$X = \frac{X_m bc}{1+bc} \quad (10-1)$$

با معکوس کردن رابطه (10-1) داریم:

$$\frac{1}{X} = \frac{1}{X_m} + \frac{1}{bX_m C} \quad (11-1)$$

که در این رابطه  $X_m$  ماکزیمم مقدار جذب شونده بر حسب ( $\text{mgg}^{-1}$ )،  $b$  ثابت لانگمویر بر حسب ( $\text{L/mg}$ ) است. با رسم نمودار  $1/X$  بر حسب  $1/C$  یک معادله خطی بدست می آید که شیب آن  $1/bX_m$  و عرض از مبدا آن  $1/X_m$  می باشد. این دو پارمتر برای هر دو جفت جاذب - جذب شونده در دمای داده شده ثابت هستند [۴]. مشخصه اصلی ایزوترم لانگمویر داشتن فاکتور جداسازی بدون بعد  $R_L$  است که از طریق ثابت ایزوترم لانگمویر  $b$  تمایل بین میزان جذب شونده و جاذب را پیش بینی می کند.  $R_L$  کمیتی مثبت است که مقدار آن امکان فرایند بر جذب را تعیین می کند.

$$R_L = \frac{1}{1+bC_0} \quad (12-1)$$

$C_0$  غلظت اولیه جذب شونده بر حسب ( $\text{mg/L}$ ) و  $b$  ثابت لانگمویر بر حسب ( $\text{L/mg}$ ) می باشد.  $R_L$  کمیتی است که مقدار آن تمایل بین میزان جذب شونده و جاذب را پیش بینی می کند.

جدول ۱-۳ تعیین نوع جذب سطحی با مقادیر  $R_L$

جذب سطحی	مقادیر $R_L$
نامطلوب	$R_L > 1$
خطی	$R_L = 1$
مطلوب	$0 < R_L < 1$
برگشت ناپذیر	$R_L = 0$

واکنش های جذبی که از مدل ایزوترم لانگمویر پیروی می کنند واکنش های جذبی ایده ال نام دارند [۵].