

به نام یزدان پاک

۱۴۳۳/۱/۱۰

دانشگاه گیلان

دانشکده علوم پایه

گروه شیمی

گرایش تجزیه

پایان نامه کارشناسی ارشد

مطالعه برهمکنش رنگدانه های آنیونی با سیستم مزوپور:
بر جذب و کاربرد

از:

مهدی جلالی

استاد راهنما:

دکتر محمد علی زنجانی

۱۳۸۷ / ۱۵ / ۲۸

اردیبهشت ۱۳۸۷



۱۰۱۸۴۳

تقدیم بہ:

- ارواح پاک پدرم، عمویم شہید کاظم جلالی و جوان ناکام زاہد جلالی
- دستان رنج کشیدہ و قلب مہربان مادر عزیزم

تقدیر از:

- از خداوند متعال که توفیق به پایان رساندن پایان نامه را به من عطا فرمود.
- و با تشکر از:
- مادرم، برادران و خواهران عزیزم، و آقای جلالی دبیر محترم شیمی که مشوقان اصلی من در کسب علم و دانش بودند و مدیون محبت های بیدریغ آنها هستم.
- راهنمای پایان نامه جناب آقای دکتر زنجانی، استاد فرزانه ام که شاگردی در محضر ایشان از افتخارات زندگی من است و در طول تحصیل علاوه بر آموزش های علمی درس های بسیاری به من آموختند.
- استاد عزیزم جناب آقای دکتر علی اکبر داور پایان نامه که در طول تحصیل پاسخگوی بسیاری از سوالات و مشکلات من بودند و با زحمات بسیاری که در درسهای شیمی تجزیه کشیدند، مفاهیم و مبانی علم تجزیه را به درستی به من آموختند.
- جناب آقای دکتر آروند که زحمت داوری پایان نامه را به عهده داشتند.
- جناب آقای دکتر طباطبائیان نماینده محترم تحصیلات تکمیلی.
- جناب آقای دکتر انصاری مدیر محترم گروه شیمی.
- سرکار خانم ابراهیمیان که همکاری بسیار داشته اند.
- دوستان گرانقدرم آقایان و خانمها: کیانی، حبیب سلیمانی، آوری، صمیمی، البادی، عاشوری نیا، اسلام نژاد، شریفیان، عاشوری، سجادی، اسدی، وزیری، آریپاد، میرزایی، محمدی، انجیدنی، گنج بخش و تمامی دانشجویان ورودی ۸۴.
- از سرپرست محترم و پرسنل آزمایشگاه PVC پتروشیمی بندر امام.

۵	چکیده ی فارسی.....
۷	چکیده ی انگلیسی.....

فصل اول مقدمه و تئوری

۱	۱-۱ مقدمه ای بر کشف رنگدانه های سنتزی.....
۲	۲-۱ رنگدانه ها و اثرات آنها بر روی محیط زیست.....
۳	۳-۱ فرآیند بر جذب.....
۳	۱-۳-۱ بر جذب شیمیایی و بر جذب فیزیکی.....
۶	۲-۳-۱ بررسی همدمای فرآیند بر جذب در محلولها.....
۶	۱-۲-۳-۱ همدمای فرندلیخ.....
۷	۲-۲-۳-۱ همدمای لانگمویر.....
۸	۴-۱ جاذبهای مختلف و بررسی ویژگیهای آنها.....
۹	۱-۴-۱ سیلیکاتزل و مشتقات آن.....
۱۰	۲-۴-۱ جاذبهای زئولیتی.....
۱۱	۳-۴-۱ مزوپورها و خواص آنها.....
۱۱	۱-۳-۴-۱ ساختار مزوپور MCM-41.....
۱۳	۲-۳-۴-۱ پایداری مزوپور MCM-41.....
۱۵	۳-۳-۴-۱ بر جذب گونه ها توسط مزوپورها.....
۱۶	۴-۳-۴-۱ بر جذب مولکولهای رنگدانه توسط MCM-41 و AIMCM-41.....
۱۷	۴-۴-۱ جاذب های بر پایه کربن.....
۱۸	۵-۱ حذف رنگدانه ها از محیط آبی و بر جذب آنها.....
۱۸	۱-۵-۱ تاثیر pH در فرآیند بر جذب.....
۲۲	۲-۵-۱ بررسی تاثیر دما در فرآیند بر جذب.....
۲۵	۶-۱ مدلهای مربوط به سینتیک بر جذب گونه ها بر روی فاز جامد.....
۲۵	الف) مدل سینتیکی شبه درجه اول.....
۲۵	ب) مدل سینتیکی شبه درجه دوم.....
۲۶	۷-۱ خواص فیزیکی و شیمیایی محلولهای حاوی سورفکتانت.....
۲۷	۸-۱ برهمکنش بین رنگدانه ها و سورفکتانت ها.....
۲۸	۹-۱ مطالعه ای بر خواص سیستم های تشکیل شده از میزبانهای معدنی و رنگدانه های آلی (سیستم های هیبریدی).....
۲۹	۱۰-۱ تکنیکهای تجربی به کار رفته در مطالعات مربوط به مزوپورهای حاوی رنگدانه.....
۲۹	۱-۱۰-۱ پراش پرتو ایکس (XRD).....
۳۰	۲-۱۰-۱ بر جذب گازها توسط مزوپورها و بررسی همدمایها.....
۳۲	۳-۱۰-۱ طیف بینی مادون قرمز (FTIR).....

- ۳۳..... ۴-۱۰-۱ طیف بینی بازتابش انتشاری (DRS)
- ۳۵..... ۱۱-۱ اجمع بندی و اهداف پایان نامه

فصل دوم کارهای عملی

- ۳۶..... ۱-۲ مواد شیمیایی به کار رفته در کار تحقیقاتی حاضر
- ۳۶..... ۲-۲ سنتز مزوپوره‌های MCM-41 و AIMCM-41
- ۳۷..... ۳-۲ گرمایش نمونه های مزوپور
- ۳۷..... ۴-۲ تهیه ی CR/ AIMCM-41 و CR/ MCM-41
- ۳۷..... ۱-۴-۲ تهیه ی هیبریدهای حاوی سورفکتانت
- ۳۷..... الف) روش اول
- ۳۷..... ب) روش دوم
- ۳۸..... ج) روش سوم
- ۳۸..... ۲-۴-۲ تهیه ی نمونه های بدون سورفکتانت
- ۳۸..... ۵-۲ استخراج سورفکتانت به طریق تبادل یونی
- ۳۸..... ۶-۲ اصلاح سطح MCM-41 توسط ترکیب آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES)
- ۳۹..... ۷-۲ تثبیت رنگدانه ی کنگورد در ساختار MCM-41 اصلاح شده با APTES
- ۳۹..... ۸-۲ روشهای بررسی نشتی رنگدانه از ساختار مزوپور
- ۴۰..... ۹-۲ بررسی CR/MCM-41 به عنوان حسگر
- ۴۰..... ۱۰-۲ دیفرانکتومتری پرتو ایکس (XRD)
- ۴۰..... ۱۱-۲ احفره سنجی نمونه ها به روش BET برای تعیین مساحت سطح و حجم حفره ها
- ۴۱..... ۱۲-۲ طیف سنجی بازتابش انتشاری (DRS)
- ۴۳..... ۱۳-۲ طیف سنجی جذبی UV-Vis
- ۴۳..... ۱۴-۲ طیف سنجی مادون قرمز

فصل سوم بحث و نتیجه گیری

- ۴۴..... ۱-۳ بررسی ویژگیهای سیستم‌های هیبریدی CR/MCM-41 و CR/ AIMCM-41 حاوی سورفکتانت
- ۴۸..... ۲-۳ بررسی استحکام اتصال رنگدانه‌ی کنگورد در مزوپوره‌های سورفکتانت دار
- ۵۰..... ۳-۳ بر جذب کنگورد توسط MCM-41 و AIMCM-41(5) حاوی سورفکتانت
- ۵۲..... ۴-۳ محاسبه‌ی cmc سورفکتانت ستیل تری متیل آمونیوم بروماید
- ۵۲..... ۵-۳ بررسی زمان تماس، سینتیک و همدمای بر جذب کنگورد توسط جاذبه‌های MCM-41 و AIMCM-41(5)
- ۵۵..... ۶-۳ مطالعه‌ای بر برهمکنش محلول‌های کنگورد و مزوپوره‌های گرماده‌ی شده در دماهای مختلف
- ۵۷..... ۷-۳ بر جذب کنگورد توسط MCM-41(550)
- ۶۰..... ۱-۷-۳ بررسی همدمای فرندلیخ و لانگمویر
- ۶۱..... ۲-۷-۳ مطالعه ای بر سنتیک فرایند بر جذب در دمای °C ۲۵ (دینامیک بر جذب)

۶۲	۳-۷-۳ بررسی تاثیر pH بر روی فرآیند بر جذب.....
۶۴	۳-۷-۴ تاثیر مقدار جاذب در فرآیند بر جذب.....
۶۴	۳-۸ مطالعه برگرداندن سورفکتانت به ساختار MCM-41(550) و تاثیر آن در بر جذب کنگورد.....
۶۵	۳-۹ خارج سازی قالب‌های آلی از مزوپورها به کمک تعویض یونی.....
۶۸	۳-۱۰ مطالعه‌ای بر بر جذب کنگورد توسط MCM-41(AE-45).....
۶۹	۳-۱۰-۱ بررسی زمان تماس.....
۶۹	۳-۱۰-۲ همدماهای لانگمویر و فرندلیخ.....
۷۲	۳-۱۱ اصلاح مزوپور سیلیس خالص و بر همکنش با محلول کنگورد.....
۷۴	۳-۱۱-۱ بررسی اتصال کنگورد در ساختار مزوپور APTES-MCM-41.....
۷۵	۳-۱۱-۲ بررسی رفتار حسگری CR/APTES-MCM-41 و CR/MCM-41(DS-EA).....
۷۷	۳-۱۱-۳ بررسی رفتار حسگر در محلول های آبی اسیدی.....
۸۰	۳-۱۱-۴ بر همکنش حسگرهای CR/MCM-41(DS-EA) و CR/APTES-MCM-41 با کاتیون مس (II).....
۸۲	۳-۱۲ مطالعه بر جذب کنگورد توسط APTES-MCM-41 در محیط های خنثی.....
۸۲	۳-۱۲-۱ بررسی زمان تماس و سنتتیک بر جذب.....
۸۴	۳-۱۲-۲ بررسی همدماهای بر جذب.....
۸۴	۳-۱۳ مقایسه ی ثابتهای همدماهای بر جذب جاذبهای بکار رفته.....
۸۵	۳-۱۴ نتیجه گیری نهایی.....
۸۶	۳-۱۵ پیشنهاد برای کارهای آینده.....

مراجع

- شکل ۱-۱ ساختار رنگدانه ی کنگورد (آنیونی)..... ۲
- شکل ۲-۱ همدماهای مربوط به برجذب آمونیاک بر روی ذغال فعال..... ۴
- شکل ۳-۱ سیلیکاژل اصلاح شده به عنوان جاذب..... ۹
- شکل ۴-۱ ساختار رنگدانه های آنیونی زرد (A) و قرمز (B)..... ۱۰
- شکل ۵-۱ طرح شماتیکی از نحوه ی تشکیل ساختارهای زئولیتی..... ۱۰
- شکل ۶-۱ سیستم دوتایی آب-سورفکتانت برای تشکیل ساختارهای شش وجهی مکعبی و لایه ای..... ۱۲
- شکل ۷-۱ طرح شماتیک سنتز MCM-41 با حفره های منظم..... ۱۲
- شکل ۸-۱ طرح شماتیک جهت دهندگی سورفکتانتها در ساخت مزوپور MCM-41..... ۱۴
- شکل ۹-۱ خارج کردن سورفکتانت از حفره های مزوپور MCM-41..... ۱۵
- شکل ۱۰-۱ برجذب کبالت فتالوسیانین (II) با قطر دینامیکی ۱۵ Å توسط MCM-41..... ۱۶
- شکل ۱۱-۱ تاثیر pH در برجذب کنگورد بر روی کربن فعال..... ۱۹
- شکل ۱۲-۱ تاثیر pH در برجذب رنگدانه ی کنگورد توسط چیتوسان..... ۲۰
- شکل ۱۳-۱ انواع برهمکنش های بین رنگدانه ی کنگورد و جاذب پلیمری چیتوسان..... ۲۱
- شکل ۱۴-۱ تاثیر pH در برجذب کنگورد توسط آنیلین پروپیل سیلیکا..... ۲۱
- شکل ۱۵-۱ تاثیر دما بر برجذب رنگدانه ی زرد توسط آمینو سیلیکا در حضور سورفکتانت SDS (□) و در غیاب سورفکتانت SDS (■)..... ۲۳
- شکل ۱۶-۱ تاثیر دما بر برجذب رنگدانه ی قرمز توسط آمینو سیلیکا در حضور سورفکتانت SDS (□) و در غیاب سورفکتانت SDS (■)..... ۲۴
- شکل ۱۷-۱ برهمکنش رنگدانه های آنیونی زرد و قرمز با سطح آمینو سیلیکا ($Sil - NH_2$) در حضور سورفکتانت..... ۲۴
- شکل ۱۸-۱ الگوی پراش اشعه ی ایکس مزوپور MCM-41..... ۳۰
- شکل ۱۹-۱ همدماهای برجذب گاز نیتروژن و منحنی توزیع اندازه ی حفره ها برای مزوپورهای کلسینه شده، اصلاح شده و اصلاح شده ی حاوی رنگدانه (شکل بالا مربوط به CMI-1 و شکل پایین مربوط به مزوپور MCM-41)..... ۳۱
- شکل ۲۰-۱ طیف FTIR مزوپور CMI-1 اصلاح شده و مزوپور اصلاح شده ی حاوی رنگدانه..... ۳۳
- شکل ۲۱-۱ طیف بازتابش انتشاری MB-HMOR (a) آبدار و (b) کاملاً بی آب شده..... ۳۴
- شکل ۲۲-۱ طیف بازتابش انتشاری MB-HMOR در محیط با رطوبت های در محدوده ی ۹ تا ۹۸% رطوبت نسبی..... ۳۴
- شکل ۱-۲ قسمت های مختلف دستگاه سوکسله..... ۳۹
- شکل ۲-۲ واحد گاززدایی دستگاه سنجشگر سطح Sibata-1100 از نمای مقابل..... ۴۱
- شکل ۳-۲ واحد اندازه گیری دستگاه سنجشگر سطح Sibata-1100 از نمای مقابل..... ۴۲
- شکل ۴-۲ محفظه ای که نمونه های پودری در آن فشرده شده و در مقابل نور قرار می گیرند..... ۴۲
- شکل ۵-۲ سیستم نوری طیف سنجی بازتابش انتشاری در حوالی کره جمع کننده..... ۴۳
- شکل ۱-۳ الگوی پراش اشعه ی ایکس (a) CR/MCM-41(DS-EA) و (b) CR/MCM-41(DS-OH⁻)..... ۴۶
- شکل ۲-۳ طیف DR مربوط به (a) CR/MCM-41(DS-EA) و طیف جذبی محلول کنگورد در محیط خنثی (b)..... ۴۷
- شکل ۳-۳ الگوی پراش اشعه ی ایکس (a) MCM-41 و (b) CR/MCM-41(DS-EA)..... ۴۷

- شکل ۳-۴ الگوی پراش اشعه ی ایکس CR/AIMCM-41(5-DS) (a)، CR/AIMCM-41(50-DS) (b)،
 ۴۸..... (c)CR/AIMCM-41(100-DS)
- شکل ۳-۵ طیف DR نمونه ی CR/MCM-41(DS) قبل (a) و بعد (b) از سوکسله.....
 ۴۹.....
- شکل ۳-۶ طیف DR نمونه ی CR/AIMCM-41(5-DS) قبل (a) و بعد (b) از سوکسله.....
 ۵۰.....
- شکل ۳-۷ الگوی پراش اشعه ی ایکس، MCM-41 (a) و AIMCM-41(5) (b).....
 ۵۱.....
- شکل ۳-۸ طیف UV-Vis محلول کنگورد (a) و محلول کنگورد بعد از برهمکنش با جاذب MCM-41 (b).....
 ۵۱.....
- شکل ۳-۹ نمودار تغییرات جذب برحسب غلظت سورفکتانت CTMABr موجود در ۱۰۰ ml محلول کنگورد به غلظت
 ۱۰۰ ppm.....
 ۵۲.....
- شکل ۳-۱۰ منحنی کالیبراسیون کنگورد با غلظتهای ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ ppm در حضور مقادیر اضافی
 سورفکتانت CTMABr بر پایه ی مقدار جذب در طول موج ۴۴۵ نانومتر در pH=۷.....
 ۵۳.....
- شکل ۳-۱۱ تاثیر زمان تماس در برجذب کنگورد در محلولهای با غلظتهای ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ ppm در pH=۷
 توسط ۰/۱ گرم MCM-41 (بالا) و AIMCM-41(5) (پایین)، حجم محلول ۱۰۰ میلی لیتر.....
 ۵۳.....
- شکل ۳-۱۲ سنتیک برجذب کنگورد در محلولهای ۱۰۰ میلی لیتری با غلظتهای ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ ppm در
 pH=۷ توسط ۰/۱ گرم MCM-41 (a) و AIMCM-41(5) (b)، حجم محلول ۱۰۰ میلی لیتر.....
 ۵۴.....
- شکل ۳-۱۳ همدماهای لانگویر و فرندلیخ برجذب کنگورد توسط MCM-41، (بالا A و B) و AIMCM-41(5)
 (پایین C و D).....
 ۵۵.....
- شکل ۳-۱۴ الگوی پراش اشعه ی ایکس، MCM-41(250) (a)، MCM-41(350) (b)، MCM-41(450) (c).....
 ۵۶.....
- شکل ۳-۱۵ طیف UV-Vis، محلول کنگورد بعد از ۱۰ دقیقه (a) و بعد از ۲ ساعت (b) برجذب توسط MCM-41
 (250). حجم محلول ۱۰۰ ml و غلظت کنگورد (۱۰۰ ppm).....
 ۵۷.....
- شکل ۳-۱۶ الگوی پراش اشعه ی ایکس MCM-41 (a) و MCM-41(550) (b).....
 ۵۸.....
- شکل ۳-۱۷ منحنی های کالیبراسیون کنگورد در pH=۲ و محدوده ی غلظتی ۱ تا ۱۰ ppm (بالا) و ۲۵ تا ۱۵۰ ppm
 (پایین) در طول موج جذب ۵۶۵ نانومتر.....
 ۵۹.....
- شکل ۳-۱۸ تاثیر زمان تماس در برجذب کنگورد توسط MCM-41(550) در pH=۲.....
 ۵۹.....
- شکل ۳-۱۹ الگوی پراش اشعه ی ایکس CR/MCM-41(550) بعد از برجذب کنگورد در pH=۲.....
 ۶۰.....
- شکل ۳-۲۰ طیف جذبی محلول کنگورد در pH=۲ (a) و طیف DR مربوط به CR/MCM-41(550) های بدست آمده
 از برهمکنش MCM-41(550) و محلول کنگورد با غلظتهای اولیه ی، ۱۰۰ (b)، ۱۵۰ (c)، ۲۰۰ (d) و ۳۰۰ ppm
 در pH=۲.....
 ۶۰.....
- شکل ۳-۲۱ نمودار همدماهای لانگویر (بالا) و فرندلیخ (پایین) در برجذب کنگورد توسط MCM-41(550).....
 ۶۱.....
- شکل ۳-۲۲ نمودار سنتیک شبه درجه دو برجذب کنگورد توسط MCM-41(550).....
 ۶۲.....
- شکل ۳-۲۳ منحنی های کالیبراسیون کنگورد در pH=۷ و در طول موج ۴۹۰ نانو متر.....
 ۶۳.....
- شکل ۳-۲۴ تاثیر pH در برجذب کنگورد توسط MCM-41(550) بدون سورفکتانت.....
 ۶۳.....
- شکل ۳-۲۵ تاثیر مقدار جاذب MCM-41(550) در برجذب کنگورد در pH=۲.....
 ۶۴.....
- شکل ۳-۲۶ الگوی پراش اشعه ی ایکس MCM-41(550) (a) و MCM-41(1/3) (b).....
 ۶۵.....
- شکل ۳-۲۷ الگوی پراش اشعه ی ایکس MCM-41 (a)، MCM-41-45(AE) (b) و MCM-41(550).....
 ۶۶.....

- شکل ۳-۲۸ طیف FTIR نمونه های، (a) MCM-41، (b) MCM-41(AE-25)، (c) MCM-41(AE-45) و (d) MCM-41 (AE-360)..... ۶۷
- شکل ۳-۲۹ تاثیر زمان تماس در بر جذب کنگورد توسط MCM-41(AE-45) (روش تک طول موجی)..... ۶۹
- شکل ۳-۳۰ همدهماهای لانگمویر (راست) و فرندلیخ (چپ) بدست آمده از روش تک طول موجی در بر جذب کنگورد توسط MCM-41(AE-45)..... ۷۰
- شکل ۳-۳۱ همدهماهای لانگمویر (راست) و فرندلیخ (چپ) بدست آمده از روش دو طول موجی در بر جذب کنگورد توسط MCM-41(AE-45)..... ۷۲
- شکل ۳-۳۲ الگوی پراش اشعه ی ایکس (550) MCM-41 (a)، APTES-MCM-41 (b) و CR/APTES-MCM-41 (c)..... ۷۳
- شکل ۳-۳۳ طیف FTIR مزوپور MCM-41(550) (a)، APTES-MCM-41 (b) و CR/APTES-MCM-41 (c)..... ۷۴
- شکل ۳-۳۴ طیف DR مربوط به CR/APTES-MCM-41 اولیه (a) و بعد از سوکسله و حمام التراسونیک (b)..... ۷۵
- شکل ۳-۳۵ طیف های DR مربوط به (a) حسگر CR/APTES-MCM-41، (b) بعد از تماس با بخارات HCl، (c) بعد از تماس با بخارات NH₃، (d) بعد از تماس مجدد با بخارات HCl..... ۷۷
- شکل ۳-۳۶ طیف های DR مربوط به (a) حسگر CR/MCM-41(DS-EA)، (b) بعد از تماس با بخارات HCl، (c) بعد از تماس با بخارات NH₃، (d) بعد از تماس مجدد با بخارات HCl..... ۷۷
- شکل ۳-۳۷ الگوی پراش اشعه ی ایکس حسگر CR/MCM-41(DS-EA) بعد از بر همکنش با محلولهای اسیدی..... ۷۹
- شکل ۳-۳۸ طیف های DR مربوط به CR/MCM-41 در محلولهای خنثی (a) و در محلولهای اسیدی با pH=۱ (b)..... ۸۰
- شکل ۳-۳۹ طیف های DR مربوط به CR/APTES-MCM-41 در محلولهای خنثی (a) و در محلولهای اسیدی با pH=۲/۵ (b)..... ۸۰
- شکل ۳-۴۰ طیف های DR مربوط به (a) حسگر CR/MCM-41(DS-EA)، (b) و (c) بعد از تماس حسگر با محلولهای Cu^{۲+} با غلظتهای به ترتیب ۱×۱۰^{-۲} M و ۱×۱۰^{-۳} M..... ۸۲
- شکل ۳-۴۱ طیف های DR مربوط به (a) حسگر CR/APTES-MCM-41، (b) و (c) و (d) بعد از تماس حسگر با محلولهای Cu^{۲+} با غلظتهای به ترتیب ۱×۱۰^{-۲}، ۱×۱۰^{-۳} و ۱×۱۰^{-۴} M..... ۸۲
- شکل ۳-۴۲ تاثیر زمان تماس در بر جذب کنگورد توسط APTES-MCM-41..... ۸۳
- شکل ۳-۴۳ سنتیک شبه درجه یک بر جذب کنگورد توسط جاذب APTES-MCM-41..... ۸۳
- شکل ۳-۴۴ همدهماهای لانگمویر (راست) و فرندلیخ (چپ) بر جذب کنگورد توسط APTES-MCM-41..... ۸۴

- جدول ۱-۱ معیارهای تشخیص بر جذب فیزیکی و بر جذب شیمیایی..... ۶
- جدول ۲-۱ برخی ویژگیهای AIMCM-41 حاوی رنگدانه های مختلف..... ۱۷
- جدول ۳-۱ کمیتهای ترمودینامیکی بر جذب کنگورد بر روی کربن فعال بدست آمده از محصولات کشاورزی..... ۲۲
- جدول ۴-۱ نتایج بر همکنش محلولهای رنگدانه های مختلف با سورفکتانت DS..... ۲۸
- جدول ۵-۱ نتایج بدست آمده از بر جذب نیتروژن توسط مزوپورهای بدون سورفکتانت، مزوپورهای اصلاح شده و مزوپورهای اصلاح شده ی حاوی رنگدانه ی DB71..... ۳۲
- جدول ۱-۳ نمونه های تهیه شده با نمادهای خاص خود..... ۴۵
- جدول ۲-۳ ثابتهای لانگمویر و فرندلیخ برای جانبهای MCM-41 و AIMCM-41(5)..... ۵۵
- جدول ۳-۳ مساحت سطح MCM-41 های گرمادهی شده در دماهای مختلف..... ۵۶
- جدول ۴-۳ ثابتهای مربوط به همدماهای بر جذب کنگورد توسط MCM-41(550) در $\text{pH}=2$ ۶۱
- جدول ۵-۳ مساحت سطح ویژه ی MCM-41 پس از خارج سازی سورفکتانت..... ۶۸
- جدول ۶-۳ ضرایب جذب پذیری کنگورد و کمپلکس کنگوردسورفکتانت..... ۷۱
- جدول ۷-۳ مقایسه ی غلظتهای تنوری و تجربی کنگورد و کمپلکس $\text{CR}(\text{CTMA})_2$ در روش دو طول موجی..... ۷۱
- جدول ۸-۳ ثابتهای همدماهای بدست آمده از روشهای مختلف در بر جذب کنگورد توسط جاذب تعویض یونی شده..... ۷۲
- جدول ۹-۳ مساحت سطح MCM-41(550)، APTES-MCM-41 و CR/APTESMCM-41..... ۷۳
- جدول ۱۰-۳ ثابت های همدماهای لانگمویر و فرندلیخ مربوط به بر جذب کنگورد توسط APTES-MCM-41..... ۸۴
- جدول ۱۱-۳ مقایسه ی ثابتهای همدماهای بر جذب مربوط به جاذبهای بکاررفته..... ۸۵

مطالعه برهمکنش رنگدانه های آنیونی با سیستم مزوپور: برجذب و کاربرد

مهدی جلالی

رنگدانه های سنتزی با گسترش صنایع مصرفی مانند صنایع نساجی، پلیمری، چرم سازی، رنگسازی، لوازم دارویی و آرایشی به سرعت در کشورهای مختلف سنتز می شوند. با توجه به اینکه پایداری این رنگدانه ها در زمینه های مصرفی آنها نقش مهمی ایفا می کند باعث شد تا شرکتهای سازنده سنتز رنگدانه های پایدارتری در برابر عوامل تخریب کننده مانند نور و عوامل بیولوژیکی را در دستور کار خود قرار دهند. ولی این رنگدانه ها ترکیبات مضر برای موجودات زنده و محیط زیست می باشند و از طریق پسابهای صنعتی وارد محیط زیست شده و اثرات زیان آوری ایجاد می کنند. تکنولوژی شیمی سبز روشهای متعددی برای تصفیه ی فاضلابهای حاوی رنگدانه به کار می گیرد که یکی از آنها فرایند برجذب می باشد. وارد شدن رنگدانه های آلی در ساختارهای حفره دار مانند مزوپورها علاوه بر حذف آنها از طریق برجذب، می تواند سیستم های هیبریدی ایجاد کند که در زمینه های مختلف مانند حسگری، شناساگری، لیزر و الکترونیک نوری به کار گرفته می شوند. در کار حاضر از مزوپور MCM-41 و رنگدانه ی کنگورد (CR) با اعمال شرایط مناسب سیستم های CR/MCM-41 تهیه شد. یکی از روشهای به کار گرفته شده در ساخت این نمونه ها، برهمکنش محلولهای رنگدانه و مزوپور MCM-41 می باشد. در روش دیگر رنگدانه ی کنگورد ضمن سنتز مزوپور در ساختار آن جای می گیرد. MCM-41 و AIMCM-41 حاوی سورفکتانت، MCM-41 تعویض یونی شده و MCM-41 کلسینه شده بعنوان جاذب کنگورد مطالعه شدند. از روشهای XRD، UV-Vis، DRS، BET و FTIR به منظور بررسی خصوصیات ساختاری ترکیبات استفاده شد. به منظور بررسی نقش سورفکتانت در نگه داشتن رنگدانه در ساختار از روشهای مختلفی مانند تعویض یونی توسط نیترات آمونیوم و گرمایش نمونه در دماهای مختلف برای خارج کردن تمام یا بخشی از سورفکتانت استفاده شد. MCM-41 اصلاح شده توسط عامل اصلاح کننده ی آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES) نیز برای برجذب رنگدانه ی کنگورد و اتصال محکم آن در ساختار به کار گرفته شد. مواد مزوپور اصلاح شده مقرهای برجذب مناسبی را برای برهمکنش بین سطح جامد و مولکولهای رنگدانه فراهم می کند. همدماهای لانگمویر و فرنلیخ و سنتیک برجذب برای برجذب کنگورد توسط جاذبهای بکار گرفته شده محاسبه شده اند. نمونه های مناسب CR/MCM-41 در شرایط اسیدی و بازی که از طریق برهمکنش های HCl و آمونیاک انجام می شود جوابگویی خوبی دارند. این سیستم هیبریدی می تواند به عنوان شناساگر pH و عامل کیلت ساز انتخابگر عمل کند.

واژه های کلیدی: مزوپور، عامل دار کردن، کنگورد، شناساگر pH، حسگر، برجذب

Abstract:

Study of the interaction of anionic dyes with a mesoporous system: adsorption and application

Mehdi Jalali

Developing the domestic industries such as textiles, polymers, leather, coloring, pharmaceutical and cosmetics are coincided with production and consumption of huge amounts of synthetic dyes in different countries. As their stabilities are important for their applications, the manufactures try to produce the dyes which are stable against light and other biologic agents. However, these materials will be hazardous and toxic for the biological and environmental system. They are usually introduced via waste water sources and produce harmful effects. Green chemistry technology employs different methods for the separation and purification of these materials. Adsorption process is one of the major methods used frequently. Incorporating the dye molecules in the structure of porous materials provides a medium for adsorption. In addition to that they may take part in hybridic systems which can be used in different field of sensing, indicators, lasers and optoelectronic. In the present work several system of dye-containing mesoporous system and congo red were prepared. One of the used methods was preparation of CR/MCM-41 by direct interaction of the dye with MCM-41. Addition of congo red to the synthesis gel of MCM-41 during the synthesis was also examined. Surfactant-containing and surfactant-free samples of MCM-41 and AIMCM-41 were prepared. The surfactant-free samples were prepared by both thermal treatment and ion exchange methods. The samples were characterized by XRD, UV-Vis, DRS, BET and FTIR methods. Functionalized MCM-41 was also prepared by interaction of amino propyl triethoxy silane (APTES) with the mesoporous host. This functionalized and hybrid system provided strong interaction with congo red. Langmuir and Freundlich isotherms and adsorption kinetics were calculated for all the prepared samples. Appropriate CR/MCM-41 samples were tested as pH sensor in acidic and basic conditions. This hybrid system can behave as a pH indicator and/or a chelate agent.

Key words: Mesoporous, Functionalized, Congo red, pH Indicator, Sensor, Adsorption.

فصل اول:

مقدمه و تئوری

۱-۱ مقدمه ای بر تاریخچه ی کشف رنگدانه های سنتزی

از قدیم تا کنون صنعت رنگرزی مورد استفاده بشر بوده است و تا اواسط قرن نوزدهم تمامی رنگدانه ها^۱ و رنگینه های*^۲ به کار گرفته شده از مواد طبیعی بوده اند و به همین دلیل تنوع رنگ محدود بوده است و از شدت رنگ آنها در اثر نور خورشید و شستشو به تدریج کاسته می شد [۱].

رنگدانه های سنتزی اولین بار توسط یک شیمیدان جوان انگلیسی بنام ویلیام هنری پرکین^۳ در سال ۱۸۵۶ سنتز شده اند. اولین رنگدانه ی سنتزی رنگدانه ی آنیلینی بود که به طور تصادفی طی فرآیندی توسط این شیمیدان جوان سنتز گردیده است. فرآیند طراحی شده به منظور تهیه ی کوئینین^۴ از زغال به کار گرفته شد در حالی که محصول نهایی یک رنگدانه ی آنیلینی بوده است. وی نام این رنگدانه را آنیلین ارغوانی^۵ نامید اما بعدها در سراسر اروپا نام این رنگدانه ی سنتزی به دلیل تشابه رنگ آن با نوعی گل در فرانسه به نام جدید Mauve تغییر یافت. در طی دهه های بعدی رنگین کمانی از رنگدانه های مختلف سنتز گردید و در دسترس صنایع نساجی و پارچه بافی قرار گرفت. از آن زمان شرکتهای آلمانی واحدهای مربوط به سنتز این رنگدانه ها را توسعه دادند و صنعت نساجی را سریعاً از پرکین به سمت آلمان جابجا کردند.

یکی از مشکلات عمده ی رنگدانه های آنیلینی این بود که هنگام رنگ آمیزی به یک عامل تثبیت کننده نیاز داشتند که طی یک فرآیندی جدا از مرحله ی رنگ آمیزی بر روی پارچه تثبیت می شد. در سال ۱۸۸۳ شیمیدان جوانی بنام بوتیگر^۶ که در آزمایشگاه شیمی شرکت بایر کار می کرد روش رنگ آمیزی جدیدی، برای تثبیت رنگدانه بر روی پارچه بدون استفاده از عامل تثبیت کننده را ابداع کرد که به روش رنگ آمیزی مستقیم معروف است. در آن زمان کوشش های بسیاری برای سنتز رنگدانه های حساس به pH شد تا اینکه سرانجام بوتیگر توانست رنگدانه ی قرمز رنگ درخشانی سنتز کند که برای رنگ آمیزی رشته های نخ و پارچه نیازی به تثبیت کننده نداشت. مخالفت شرکت بایر با طرح این شیمیدان جوان اجازه ی سنتز رنگدانه ی قرمز رنگ (بعدها کنگورد^۷ نامیده شد) را نداد زیرا بازرسان شرکت بایر معتقد بودند که این رنگدانه در محیطهای اسیدی پایدار نیست. به همین دلیل بوتیگر در دسامبر ۱۸۸۳ شرکت بایر را ترک کرده و برای کار در کارخانه ی کوچک پدرش به کشور لهستان سفر کرد [۲].

در سال ۱۹۱۰ گسترش سنتز رنگدانه ها منجر به پیدایش رنگدانه های مختلفی با نامهای متفاوتی از قبیل Congo blue، Congo Rubine، Brilliant Congo، Congo Orange و Congo Brown شده است [۲]. رنگدانه ی کنگورد امروزه در صنعت نساجی و رنگ آمیزی به دلیل ایجاد رنگهای مختلف کاربرد زیادی پیدا کرده است. همچنین در صنایع به عنوان یک شناساگر pH نیز به کار برده می شود. نتایج بررسی های زیست شیمیایی نشان می دهد این رنگدانه تمایل زیادی برای اتصال به آمیلوئیدها را دارد و بعد از سال ۱۸۸۶ برای رنگ آمیزی بافت های زیستی به کار برده شد. منشاء نام کنگورد جنجالهای بسیاری به پا کرده است، زیرا عده ای معتقدند علت این نامگذاری مواد خام مورد نیاز برای

1- Dye

* رنگینه ها و رنگدانه ها: بر اساس نظریات مختلف رنگدانه ها ترکیبات محلول در حلالهای قابل استفاده می باشند که به دلیل حلالیت آنها در آب برای رنگ کردن لباس بکار گرفته می شوند، اما رنگینه ها ترکیبات نامحلولی هستند که از به هم پیوستن یک مولکول رنگدانه و یک گونه ی نامحلول تهیه می شوند.

2- Pigments

3- William Henry Perkin

4- Quinine

5- Aniline Purple

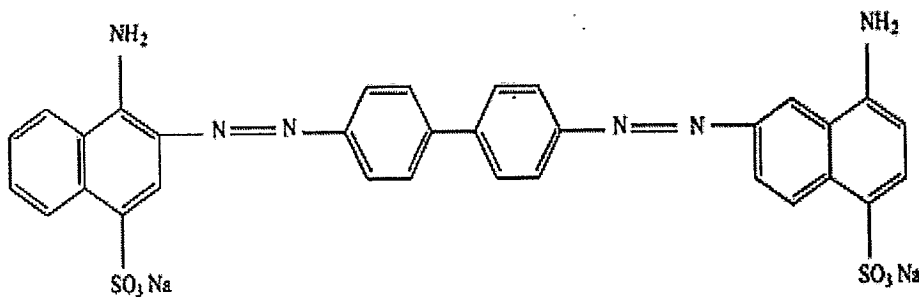
6- Böttiger

7- Congo Red

تهیه کنگورد می باشد که ابتدا از آفریقا تهیه می گردید. عده ای نیز معتقدند که ساکنان سواحل رود کنگو لباسهای تیره و قرمز روشن می پوشیدند که به احترام آنها نام کنگورد گذاشته شد زیرا رنگهای زرد سومالی و سیاه سودان نیز به این دلیل نامگذاری شده اند.

۲-۱ رنگدانه ها و اثرات آنها در محیط زیست

رنگدانه هایی که در صنایع مختلف جهان اطراف به کار برده می شوند اصولاً به سه دسته رنگدانه ی کاتیونی، آنیونی و disperse تقسیم بندی می شوند. رنگینه ها و رنگدانه ها ترکیبات شیمیایی سمی هستند و برای حیات جانوران و گیاهان محیط زیست مضر می باشند [۳]. امروزه هزاران رنگدانه در صنایع مختلف مثل نقاشی، رنگ آمیزی، نساجی، پلیمر، چرم سازی به کار برده می شوند به طوری که بدنه اصلی این رنگدانه ها را هیدروکربنهایی از قبیل بنزن، نفتالن، آنتراسن، تولوئن و زایلن تشکیل می دهند. در طی ۳۵ سال گذشته هندوستان مهمترین کشور تولید کننده رنگینه ها و رنگدانه های مورد استفاده در صنایع نساجی، کاغذ، چرم، پلاستیک سازی، رنگ آمیزی، هنری، مواد غذایی، مواد دارویی و آرایشی بوده است [۴]. آژانس بین المللی سرطان در آمریکا بسیاری از رنگدانه ها را از عوامل مهم سرطان زا و منشا جهشهای ژنتیکی به حساب می آورد، بعنوان مثال رنگدانه ی (AR) Auramine-O با نام آیوپاک ۴ و ۴' دی متیل آمینوبنزوفنون ایمید و نمک هیدروکلرید آن که کاربرد فراوانی در زمینه ی رنگ آمیزی و چرم سازی دارد در بسیاری از کشورهای در حال توسعه ی جهان سوم بعنوان يك رنگدانه ی خوراکی مصرف می شد. این وضعیت در حالی بود که آژانس بین المللی سرطان در آمریکا با مطالعه بر روی جانوران آزمایشگاهی سرطان زایی این رنگدانه را گزارش کرد [۵]. اصولاً رنگدانه ها قادرند از طریق واکنش با مراکز فعال اندام های مختلف موجودات زنده سبب تغییر شکلهای بیولوژیکی شوند [۶]. کنگورد (CR) با نام آیوپاک ۱-نفتالن سولفونیک اسید، ۳ و ۳'-۴ و ۴'-بای فنیلن بیس (آزو) بیس (۴-آمینو) دی سدیم دارای عامل بنزیدین می باشد که باعث یکسری واکنش های حساسیتی و شوکهای آنافیلاکسی در افرادی که در معرض تماس با این رنگدانه می باشند، می شود. همچنین این رنگدانه می تواند باعث ایجاد سرطان و جهش های آنی در موجودات زنده شود [۷].



شکل ۱-۱ ساختار رنگدانه ی کنگورد (آنیونی) [۷]

برخی از رنگدانه های موجود در فاضلابهای صنایع مختلف در غلظتهای خیلی پائین نیز برای حیات آبیان و زنجیره ی غذایی آنها خطرناک و مضر می باشند، بنابراین از آنجایی که روشهای سنتی تصفیه ی این فاضلابها از جمله روشهای بیولوژیکی فرآیند آنچنان موفقی نمی باشد باید برای حذف این رنگدانه های خطرناک از فاضلابها تدابیر خاصی را به کار گرفت [۸]. امروزه با توجه به نیاز بیش از پیش به رنگدانه ها در صنایع مختلف، کارخانه های سازنده ی این رنگدانه ها محصولات پایدارتری در برابر عوامل تخریب کننده آنها مثل نور و عوامل بیولوژیکی تولید می کنند که باعث

میشود رنگدانه هایی که از طریق فاضلابها وارد محیط زیست شوند تا سالهای زیادی به حیات خود ادامه دهند و محیط زیست را مورد حمله های شیمیایی خود قرار دهند [۹]. نتایج روشهای تجزیه ای کنترل کیفیت آب نشان می دهد شاخصهای COD و BOD در فاضلابهای حاوی رنگدانه های مختلف بعلت مقاومت آنها در برابر باکتریها عدد بالایی است [۱۰]. براساس آمار گزارش شده در سال ۲۰۰۰ سالیانه بیش از ۱۰^۷ کیلوگرم از رنگدانه های مختلف در صنایع مصرف می شود، براساس این گزارش ها بیش از ۱۰٪ از این رنگدانه ها از طریق پسابهای صنایع مختلف وارد محیط زیست می شوند و قادرند با کاهش نور نفوذی در فرآیند فوتوسنتز، کارایی این فرآیند را کم کنند و میزان اکسیژن موجود در آب را کاهش دهند [۱۱]. بدنبال بررسی های انجام گرفته برای تصفیه فاضلابهای صنعتی حاوی رنگها، فرآیند بر جذب رنگدانه ها از محیطهای آبی بر روی جاذبهای مختلف فرآیند موفقی است.

۳-۱ فرآیند بر جذب^۱

برجذب در واقع فرآیندی است تعادلی در مرز مشترک يك فاز جامد بعنوان جاذب و يك سیال مثل گاز یا محلول و زمانی اتفاق می افتد که مولکولهای گاز یا ذرات حل شونده در محلول بر روی يك سطح فعال بصورت يك لایه یا چند لایه تجمع یابند. گاهی بندرت ذرات بر جذب شونده توسط یک فاز مایع برجذب می شوند. در این فرآیند فازی را که فرآیند بر جذب بر روی آن اتفاق می افتد را جاذب می نامند که از مواد مختلف مانند کربن فعال، سیلیکاژل، اکسیدها و زئولیت ها تشکیل می شود. فرآیند بر جذب برخلاف فرآیند جذب^۲ که درون يك مایع و یا درون محلولی از يك جامد اتفاق می افتد بر روی يك سطح فعال صورت می گیرد. معمولاً در مراجع مختلف دو فرآیند بر جذب و فرآیند جذب را زیر مجموعه فرآیند Sorption می نامند [۱۲]. فرآیند بر جذب به طور طبیعی در سیستم های شیمیایی، زیستی و فیزیکی به خوبی عمل می کند و کاربرد وسیعی در صنایع مختلف مثل خالص سازی آب، جداسازی و تصفیه فاضلابها دارد. بر جذب در واقع همانند فرآیندهای تبادل یونی و کروماتوگرافی نوعی جذب سطحی است که بطور گزینشی باعث انتقال يك گونه ی معینی از فاز سیال به يك فاز نامحلول یا ذرات سخت موجود در يك سوسپانسیون می شود.

فرآیند بر جذب همانند پدیده کشش سطحی^۳ پی آمدی از انرژی پتانسیل يك سطح فعال است که مربوط به اتم های آزاد موجود در سطح جاذب است که بر خلاف اتم های موجود در توده ماده که از طریق پیوندهای کووالانسی، یونی و فلزی با اتم های اطراف ظرفیت خود را کامل می کنند ظرفیت های تکمیل نشده ای دارند که در جریان فرآیند بر جذب ظرفیت این اتم ها تکمیل و بدنبال آن انرژی سطح کاهش می یابد. ماهیت پیوند بین سطح و گونه های بر جذب شونده به عواملی مثل خواص شیمیایی و فیزیکی ذرات بر جذب شونده و سطح جاذب بستگی دارد اما به طور کلی این فرآیند با دو مکانیسم بر جذب شیمیایی و بر جذب فیزیکی اتفاق می افتد.

۱-۳-۱ بر جذب شیمیایی و بر جذب فیزیکی

نوعی از بر جذب که در سطح يك جامد ممکن است اتفاق افتد به علت نیروهای واندروالسی است، شبیه به آن چیزی که در بین مولکولهای گاز در حالت مایع شدن بوجود می آید و باعث می شود بخارها و گازها به صورت مایع در آیند. این حالت شامل اندرکنشهای الکتروستاتیکی بوده که وقتی مولکول دارای ممان دو قطبی دائم یا القاء شده می باشد بوجود می آید.

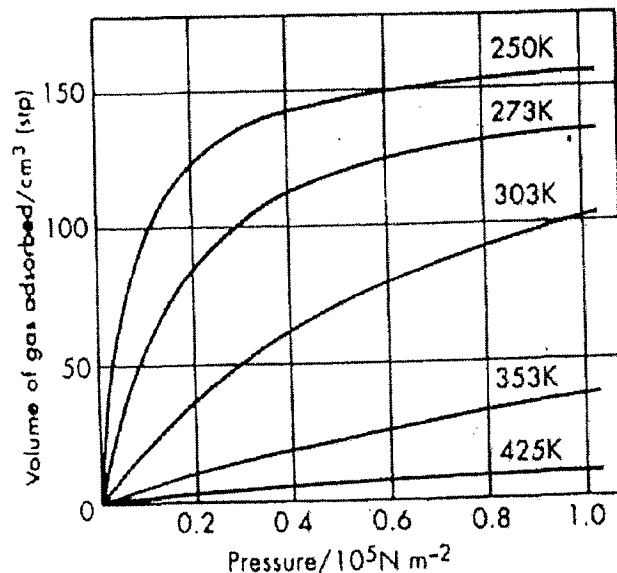
1- Adsorption

2- Absorption

3- Surface tension

همچنین نیروهای پخشی که از افت و خیز کم در دانسیته الکترونی ایجاد می شوند تنها نیروهای اندرکنشی بین اتم ها و مولکولهای غیر قطبی است، بنابراین وقتی این نیروها بین يك اتم یا مولکول و سطح وارد می شود، يك اندرکنش فیزیکی در مولکول ایجاد می شود که به این حالت بر جذب فیزیکی می گویند. واضح است که قدرت بر جذب فیزیکی به خواص فیزیکی گونه ها ارتباط دارد، بعنوان مثال بر جذب گازهای بی اثر، ازت و هیدروژن خیلی ضعیف بوده و تنها در دمای پائین آشکار می گردد در حالیکه در مورد آب و بنزن، بر جذب قویتر و در دمای بالاتر از ۲۷۳ K قابل مشاهده است. یکی از نکات مهم بر جذب فیزیکی این است که بر جذب به طبیعت شیمیایی جاذب چندان وابسته نیست یعنی بر جذب فیزیکی نیتروژن در دمای پائین روی پودر فلز و سیلیکای متخلخل با سرعت یکسان و به مقدار مساوی انجام می گیرد. شکل دیگری از بر جذب که اتفاق می افتد نتیجه اندرکنش مولکولها با والانسهایی آزاد سطح جاذب می باشد به طوریکه این بر همکنش را می توان يك واکنش شیمیایی در نظر گرفت زیرا يك نوآرایی در الکترونهاي داخلی مولکول صورت می گیرد، به این نوع بر جذب، بر جذب شیمیایی می گویند.

فرآیند بر جذب گازها و بخارات روی جاذب های جامد معمولاً فرآیندی گرماز است. این موضوع را با توجه به رابطه ترمودینامیکی $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ می توان تشریح کرد. از آنجایی که فرآیند بر جذب يك فرآیند خود به خودی است، بنابراین تغییر در انرژی آزاد گیبس (ΔG) منفی می باشد. از طرفی تغییر در انتروپی (ΔS) نیز منفی است، زیرا بر جذب با کاهش درجه آزادی همراه است (بعد از عمل بر جذب حرکت مولکولها از سه بعد به دو بعد کاهش می یابد). بنابراین جهت منفی ماندن ΔG باید ΔH منفی باشد و این به معنی گرمازا بودن فرآیند بر جذب است. باید توجه داشت که قاعده ی فوق ضرورتاً برای فرآیندهایی مانند بر جذب از محلول و میسلی شدن صادق نیست، چرا که این اعمال ممکن است با تخریب ساختار همراه بوده و تغییر انتروپی مثبتی را به همراه داشته باشد [۱۳]. نتیجه ای که از فرآیند بر جذب گرفته می شود این است که پیشرفت بر جذب گاز (تحت شرایط تعادلی) با کاهش دما افزایش می یابد. شکل ۱-۲ همدمای^۱ بر جذب آمونیاک روی ذغال فعال را در چند دمای متفاوت نشان می دهد.



شکل ۱-۲ همدمای مربوط به بر جذب آمونیاک بر روی ذغال فعال [۱۳]

گرمای آزاد شده در هنگام انتقال يك مول ماده از حالت گاز به حالت بر جذب شده یا همان آنتالپی بر جذب مولی، برای بر جذب شیمیایی به اندازه ی مقادیری است که در واکنشهای شیمیایی وجود دارد. این مقدار معمولاً بین 40 kJ.mol^{-1} تا 80 kJ.mol^{-1} قرار می گیرد. برای مثال بر جذب شیمیایی نیتروژن روی آهن دارای آنتالپی بر جذب مولی برابر 150 kJ.mol^{-1} است. برای بر جذب فیزیکی این مقادیر معمولاً در محدوده ای قرار می گیرند که آنتالپی های تراکم یا تبخیر قرار دارند و حدوداً کمتر از 20 kJ.mol^{-1} است. برای مثال بر جذب فیزیکی نیتروژن روی آهن دارای آنتالپی بر جذب مولی برابر 10 kJ.mol^{-1} است (گرمای میعان نیتروژن $5/7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ است) البته در بعضی مواقع مقادیر بیشتری مشاهده شده است، بخصوص وقتی که مولکول بسیار قطبی مانند آب، روی جامدهای یونی بر جذب می شود در چنین حالتی ممکن است تعریف نوع بر جذب که اتفاق افتاده است مشکل باشد.

پیوندهای جدیدی که در سطح يك فلز در نتیجه بر جذب شیمیایی ایجاد می شوند معمولاً بصورت دو قطبی است، زیرا بین اتم های دو سر پیوند اختلاف در الکترو نگاتیویته وجود دارد. این پیوندها باعث افزایش یا کاهش ناچیزی در هدایت الکترونها در جسم جامد می شوند که می توان با اندازه گیری تغییر هدایت الکتریکی ناشی از بر جذب به آن پی برد. بخصوص این موضوع در حالتی که بر جذب روی يك سیم فلزی باشد به آسانی قابل بررسی است. بر جذب فیزیکی چنین اثر الکتریکی را ایجاد نمی کند. بر جذب شیمیایی اغلب منجر به پوشش تک لایه ای روی سطح قابل دسترس می شود اما در بر جذب فیزیکی پوششهای چند لایه ای نیز اغلب تشکیل می شود (بخصوص در نزدیکی نقطه جوش مواد بر جذب شونده). نکته ی دیگر در تفاوت این دو نوع بر جذب اختلاف در سرعت های بر جذب است. سرعت بر جذب فیزیکی به دلیل نداشتن انرژی فعالسازی نسبت به بر جذب شیمیایی بیشتر می باشد (شبیبه به تراکم بخار به مایع). از طرف دیگر فرآیند بر جذب شیمیایی دارای انرژی اکتیواسیون می باشد و بر اساس معادله ی اساسی سینتیک در نظریه برخورد (معادله ی ۱-۱) می توان ثابت سرعت بر جذب شیمیایی را ارزیابی کرد.

$$k_c = \delta Z \exp\left(\frac{-E_c}{RT}\right) \quad (1-1)$$

k_c ثابت سرعت برای بر جذب شیمیایی، δ احتمال برخورد و چسبیدن به سطح یا به عبارت دیگر بخشی از برخوردها که منجر به بر جذب می شوند، Z تعداد برخوردها در واحد سطح در واحد زمان (که با فشار گاز متناسب است) و E_c انرژی فعالسازی بر جذب شیمیایی است. همچنانکه از فرم این معادله پیداست، این معادله دقیقاً شبیه به معادله واکنش شیمیایی معمولی است، که بر اساس تئوری برخورد نوشته می شود. مقدار δ بعضی از مواقع خیلی پائین است، مثلاً روی سطح فلزات یا سطح خیلی تمیز و فشار پائین این مقدار می تواند تا 10^{-6} باشد در صورتی که Z خیلی بزرگ تر است و می تواند مقادیر بالایی مثلاً تا $10^{22} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ را داشته باشد، بنابراین تعداد برخوردهای موثر در واحد زمان خیلی زیاد است. چنانچه فاکتور نمایی بولتزمن به سمت یک میل کند سطح جاذب جامد در کسری از ثانیه کاملاً پوشیده می شود. مطالب فوق که معیارهای تشخیص بر جذب فیزیکی و شیمیایی می باشند در جدول ۱-۱ بطور خلاصه آورده شده اند.

جدول ۱-۱ معیارهای تشخیص بر جذب فیزیکی و بر جذب شیمیایی [۱۳]

بر جذب فیزیکی	بر جذب شیمیایی
(۱) گرمای بر جذب کمتر از 20 kJ.mol^{-1}	(۱) گرمای بر جذب بیشتر از 80 kJ.mol^{-1}
(۲) بر جذب تنها در دماهای پائین تر از نقطه جوش جسم جذب شونده اتفاق می افتد	(۲) بر جذب می تواند در دمای بالا صورت گیرد
(۳) میزان جسم بر جذب شده در سطح با افزایش فشار بر جذب شونده نقصان می یابد	(۳) میزان ماده ی بر جذب شده در سطح با افزایش مقدار بر جذب شونده نقصان می یابد
(۴) مقدار بر جذب شده تابع جسم بر جذب شونده است	(۴) بر جذب تابع جاذب و بر جذب شونده است
(۵) انرژی فعالسازی چندان دخیل نیست	(۵) انرژی فعالسازی در فرآیند بر جذب دخیل است
(۶) بر جذب فیزیکی بصورت چند لایه صورت می گیرد	(۶) بر جذب شیمیایی، حداکثر منتهی به يك لایه می شود
(۷) بر جذب فیزیکی برگشت پذیر است	(۷) بر جذب شیمیایی معمولاً برگشت ناپذیر است

۱-۳-۲ بررسی همدمای فرآیند بر جذب در محلولها

همدما در واقع يك رابطه کمی است بین مقدار ماده ی بر جذب شده بر سطح جاذب و غلظت آن در محلول یا فشار گونه ی بر جذب شونده در فاز گازی. این رابطه کمی در دمای ثابت تعریف می شود و بهمین دلیل به آن همدمای بدست آوردن رابطه ی کمی بین مقدار گونه ی بر جذب شونده بر سطح جاذب و غلظت آن در محلول و یا فشار گونه ی بر جذب شونده در فاز گازی به چند دلیل زیر صورت می گیرد:

(۱) ایجاد چهارچوبی برای توصیف پیشرفت بر جذب و قدرت بر جذب مولکولهای بر جذب شونده بر روی سطح جاذب به طور کمی

(۲) فراهم آوردن پایه و اساس يك روش مفید برای نشان دادن سینتیک واکنشهای کاتالیستی در روی سطح

(۳) ایجاد تکنیک قوی و مناسب برای تخمین مساحت سطح [۱۳].

۱-۲-۳-۱ همدمای فرندلیخ^۱

همانطوریکه گفته شد بر جذب از طریق یکسری روابط ریاضی بنام همدمای توضیح داده می شود که رابطه ی کمی بین مقدار ماده ی بر جذب شونده و غلظت تعادلی آن در محلول اطراف جاذب است. اولین همدمای بدست آمده در زمینه بر جذب توسط Freundlich و Küster در سال ۱۸۹۴ بصورت يك معادله ی تجربی برای نمونه های بر جذب شونده ی گازی بدست آمده است که به صورت زیر نوشته می شود [۱۴ و ۱۵].

$$q = K_F P^{1/n} \quad (2-1)$$

در این رابطه K_F : ثابت فرندلیخ، q : میلی گرم بر جذب شونده به ازای يك گرم جاذب (mg/g) و p : فشار تعادلی گاز