



## رنگبری رنگزاهای نساجی در سیستم‌های تک‌جزیی و دوجزییی با استفاده از جاذب معدنی

مریم یزدانی<sup>۱</sup>، مختار آرامی<sup>۲\*</sup>، هژیر بهرامی<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۴

۲- استاد، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۴

۳- دانشیار، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۴

تاریخ دریافت: ۸۹/۹/۱۳ تاریخ پذیرش: ۹۰/۵/۱ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۱/۶/۲۰

### چکیده

در این تحقیق حذف مواد رنگزای کاتیونی از پساب نساجی با استفاده از فلدسپار در سیستم‌های تک‌جزیی و دوجزییی مورد بررسی قرار گرفته است. دو رنگزای کاتیونی بازیک آبی ۴۱ و بازیک قرمز ۱۸ به عنوان مدل استفاده شدند. خصوصیات سطحی فلدسپار با استفاده از میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM)، تبدیل فوریه زیر قرمز (FT-IR) و پراش پرتو ایکس (XRD) مورد مطالعه قرار گرفت. تأثیر عوامل مختلف مؤثر بر فرآیند حذف رنگ از جمله مقدار جاذب، غلظت رنگزا، pH و حضور انواع الکترولیت بررسی شد. ایزوترم جذب سیستم‌های تک‌جزیی و دوجزییی تعیین شد. مدل ایزوترم جذب تک‌جزیی لانگمیر برای بررسی داده‌های آزمایش‌های مربوط به سیستم تک‌جزیی مورد استفاده قرار گرفت و ثابت‌های ایزوترم برای این دو ماده رنگزا محاسبه شد. ظرفیت جذب تک لایه فلدسپار برای بازیک آبی ۴۱ و بازیک قرمز ۱۸ در سیستم تک‌جزیی به ترتیب ۵٫۷۱۴ و ۴٫۶۵۰ mg/g محاسبه شد. همچنین جذب تعادلی برای سیستم دوجزییی توسط ایزوترم جذب لانگمیر توسعه یافته مورد بررسی قرار گرفت. سینتیک جذب سیستم‌های تک‌جزیی و دوجزییی توسط دو مدل سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم مورد مطالعه قرار گرفت. مدل شبه مرتبه دوم بهترین انتخاب بین دو مدل سینتیکی برای شرح رفتار جذب مواد رنگزا در هر دو سیستم بود. با توجه به وابستگی ثابت تعادل ترمودینامیکی (Ks) به درجه حرارت، عوامل ترمودینامیکی در ارتباط با فرآیند جذب محاسبه شد. مقادیر منفی  $\Delta G^0$  نشان می‌دهد که فرآیند جذب خودبخودی و سازوکار جذب از نوع جذب فیزیکی است. مقدار مثبت  $\Delta H^0$  نشان می‌دهد که فرآیند جذب گرماگیر است. واژه‌های کلیدی: رنگبری، فلدسپار، رنگزای کاتیونی، ایزوترم، سینتیک، پارامترهای ترمودینامیکی.

## Textile Dyes Removal from Single and Binary Systems Using Inorganic Adsorbent

M. Yazdani, M. Arami\*, H. Bahrami

Textile Engineering Department, Amirkabir University of Technology, P.O. Box: 15874-4413, Tehran, Iran

Received: 30-11-2010

Accepted: 23-07-2011

Available online: 10-09-2012

### Abstract

In this study, the ability of cationic dyes removal from textile effluent in both singular and binary systems has been investigated by using Feldspar. Two cationic dyes, Basic Blue 41 and basic Red 18, were used as cationic dye models. The surface characteristics of Feldspar were studied using Fourier transform infra-red, Scanning electron microscope, and X-ray diffraction (XRD) techniques. Moreover, the influence of different process variables such as adsorbent dosage, dye concentration, initial pH, and the presence of different electrolytes were investigated. The adsorption isotherms of single and binary systems were determined. The mono-component Langmuir isotherm model was applied to analyze the experimental data of single system and the isotherm constants were calculated for these two dyes. The monolayer coverage capacities of feldspar for Basic Blue 41 and Basic Red 18 dyes in the single system were found as 5.714 and 4.650 mg/g, respectively. Also, the equilibrium adsorption of binary system was analyzed using the extended Langmuir models. The adsorption kinetics of single and binary systems were studied by using pseudo-first-order and pseudo-second-order models. The pseudo-second-order model was the best choice between the kinetic models to describe the adsorption behaviour of both single and binary systems. According to the dependency of thermodynamic equilibrium constant (Ks) on temperatures, the thermodynamic parameters associated with the adsorption process were calculated. The negative values of  $\Delta G^0$  indicate that the adsorption process is spontaneous and the adsorption mechanism is physical adsorption. The positive values of  $\Delta H^0$  show that the adsorption processes are endothermic. J. Color Sci. Tech. 6(2012), 153-164 © Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Dye removal, Feldspar, Cationic dye, Isotherm, Kinetics, Thermodynamic parameters.

## ۱- مقدمه

در مقدار جاذب به حداقل رساندن مشکلات دفع، در حال توسعه است [۸،۱۰]. اخیراً مواد جاذب طبیعی (معدنی و آلی) ارزان قیمت با قابلیت تخریب زیستی مانند ضایعات کشاورزی، پسماندهای صنعتی کارخانجات و جاذب‌های زیستی مورد بررسی قرار گرفته‌اند. [۱۱-۱۴]

فلدسپارها فراوان‌ترین ماده معدنی تشکیل دهنده پوسته زمین هستند (۶۰٪ پوسته زمین). آنها یکی از مواد اصلی مورد استفاده در صنعت سرامیک و شیشه می‌باشند. به دلیل فراوانی طبیعی و توانایی بالقوه آنها در خواص جذبی، می‌توان از آنها به عنوان مواد معدنی صنعتی ارزان قیمت، در فرآیندهایی که اقتصادی و دوست‌دار محیط زیست هستند به ویژه حذف آلوده‌کننده‌ها از پساب، استفاده نمود. فلدسپارها دارای چارچوب سه بعدی سیلیکاتی هستند. فلدسپارهای بلوری در دو فرم بلوری مونوکلینیک و تری‌کلینیک یافت می‌شوند. فرمول عمومی فلدسپار به صورت  $WZ_4O_8$  می‌باشد که در آن W می‌تواند کاتیون‌های دوظرفیتی مانند کلسیم و باریم و یا یون‌های تک ظرفیتی مانند سدیم و پتاسیم و عناصری مانند Rb و Sr باشد. Z می‌تواند Si، Al و همچنین Ge باشد. نسبت Si:Al متغیر است [۹،۱۰]. فلدسپارها از دسته تکتوسیلیکات‌ها هستند. ظرفیت تبادل کاتیونی تئوری (CEC) تکتوسیلیکات‌ها به نسبت Al/Si آنها بستگی دارد که معمولاً میزان آن برای فلدسپارها ۳،۹ میلی‌اکی‌والان بر واحد جرم است. مقادیر بسیار اندکی از فلدسپار در ساختار جاذب‌های معدنی نظیر کائولین و سیولیت و غیره وجود دارد.

مرور مقالات نشان داد که از فلدسپار برای حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی استفاده شده است [۱۶-۱۲]، اما حذف مواد رنگزای نساجی از محلول‌های آبی با استفاده از این جاذب تاکنون انجام نشده است. علاوه بر این در هیچ یک از کارهای پیشین تأثیر حضور هم‌زمان دو رنگزا در محلول بر فرآیند رنگبری با استفاده از این جاذب معدنی بررسی نشده است. از این رو بر آن آمادیم که رنگبری مواد رنگزای نساجی در سیستم‌های تک‌جزیی و دوجزییی را با استفاده از فلدسپار مورد بررسی قرار دهیم. در این تحقیق خصوصیات سطحی و ساختاری جاذب، عوامل مؤثر بر رنگبری و همچنین ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک جذب مورد مطالعه قرار گرفته است.

## ۲- بخش تجربی

## ۲-۱- مواد

دو رنگزای کاتیونی بازیک آبی ۴۱ و بازیک قرمز ۱۸ با درجه خلوص تجاری (شرکت سیگما-آلدریج) مورد استفاده قرار گرفت. مشخصات دو رنگزا و ساختار شیمیایی آنها به ترتیب در جدول ۱ و شکل ۱ نشان داده شده است.

تعداد بسیار زیادی از صنایع از جمله صنعت نساجی، کاغذ و خمیر کاغذ، چاپ، آهن، فولاد، نفت، آفت‌کش‌ها، رنگ و داروسازی حجم زیادی از آب و مواد شیمیایی آلی را مصرف می‌نمایند. این مواد شیمیایی تفاوت‌های زیادی در ترکیب شیمیایی، وزن مولکولی، سمیت و غیره دارند. پساب این صنایع نیز ممکن است دارای مقادیر ناخواسته از این آلاینده‌ها شود که نیاز به تصفیه شدن دارند. مواد رنگزای مصنوعی یک گروه از آلاینده‌های آلی هستند که به طور گسترده در منسوجات، کاغذ، صنایع چاپ و رنگ ساختمان مورد استفاده قرار می‌گیرند. گزارش شده است که بیش از ۱۰۰،۰۰۰ رنگ تجاری وجود دارد که سالیانه بیش از  $۷ \times 10^5$  تن تولید می‌شوند [۱،۲].

رنگ‌ها به دلیل کاهش نفوذ نور ممکن است تأثیر قابل توجهی بر فعالیت فتوسنتز و زندگی آبزیان بگذارند و نیز ممکن است تعدادی از آبزیان زنده را به دلیل حلقه آروماتیک، فلزات، کلریدها، و غیره موجود در ساختارشان مسموم نماید [۳-۶].

مواد رنگزا معمولاً دارای منشأ مصنوعی و ساختار مولکولی آروماتیکی پیچیده هستند که آنها را نسبت به تخریب زیستی باثبات‌تر و سخت‌تر می‌کند. مواد رنگزا به صورت زیر طبقه‌بندی می‌شوند:

- آنیونی: مواد رنگزای مستقیم، اسیدی و راکتیو

- کاتیونی: مواد رنگزای بازیک

- غیر یونی: مواد رنگزای دیسپرس [۳،۵].

مواد رنگزای کاتیونی محلول در آب و قادر به ایجاد یون‌های رنگی مثبت در آب هستند و به همین دلیل به عنوان مواد رنگزای کاتیونی نامیده می‌شود. گروه‌های شیمیایی اصلی آنها diazahemicyanine، acridine و oxazine، thiazine، hemicyanine، cyanine، triarylmethane می‌باشند. مواد رنگزای کاتیونی درخشندگی و شدت رنگی بالایی دارند و حتی در غلظت‌های بسیار کم نیز قابل مشاهده هستند [۷، ۸].

پساب‌های رنگی معمولاً توسط فرآیندهای فیزیکی یا مواد شیمیایی تصفیه می‌شوند. این فرآیندهای شیمیایی عبارتند از انعقاد/لخته‌سازی، اوزن‌دهی، اکسیداسیون، تبادل یون، تابش و جذب. برخی از این روش‌ها ممکن است مؤثر باشد اما در آنها محدودیت‌هایی دیده شده است. از جمله این محدودیت‌ها می‌توان به استفاده مقدار اضافی از مواد شیمیایی، انباشته شدن یا متمرکز شدن لجن همراه با مشکلات دفع، قیمت یا هزینه‌های عملیاتی بالا، عدم کاهش مؤثر رنگ و حساسیت به فاضلاب متغیر ورودی اشاره نمود [۷، ۸]. فرآیند جذب سطحی یک روش فیزیکی است که نسبت به سایر روش‌های تصفیه پساب به دلیل هزینه کمتر، طراحی آسان‌تر، قابلیت دسترسی راحت‌تر و توانایی رنگبری مواد رنگزا با غلظت بیشتر، دارای مزایای بیشتری می‌باشد [۹]. اخیراً به منظور حذف آلودگی آب، از جاذب‌های ارزان قیمت استفاده می‌شود. استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت برای کاهش

اندازه‌گیری‌های جذب با مخلوط کردن مقادیر مختلفی از فلدسپار به میزان ۰.۲۵-۱ g در ۲۰۰ ml از محلول‌های رنگی با غلظت ۲۵ mg/l برای هر یک از دو رنگزای کاتیونی بازیکی آبی ۴۱ و بازیکی قرمز ۱۸ در سیستم‌های تک‌جزیی و سیستم‌های دوجزیی و در pH اولیه مختلف ۲.۵، ۳.۵، ۴ و ۸ انجام گرفت. میزان pH با اضافه کردن مقدار اندکی سود یا اسید سولفوریک تنظیم شد و توسط pH متر اندازه‌گیری شد.

همچنین برای بررسی اثر تغییرات غلظت رنگزا بر فرآیند جذب، آزمایشات جذب در محلول‌های رنگی با غلظت‌های مختلف و با استفاده از مقدار مشخصی از فلدسپار در pH طبیعی (pH محلول رنگزا با آب مقطر بدون اضافه کردن اسید یا باز)، سرعت هم‌وزن ۳۵۰ rpm و دمای محیط (۲۵ °C) به مدت ۹۰ دقیقه برای رسیدن به شرایط تعادل انجام گرفت. در فواصل زمانی مشخص، نمونه‌ها جمع‌آوری، سانتریفیوژ و غلظت رنگزا در محلول توسط اسپکتروفوتومتر تعیین شد. برای محاسبه ظرفیت جذب یا مقدار رنگ جذب شده به ازای واحد وزن جاذب از رابطه ۱ استفاده شد.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{M} \quad (1)$$

که در آن  $V$  حجم محلول بر حسب لیتر،  $M$  جرم جاذب بر حسب گرم،  $C_0$  و  $C_t$  به ترتیب غلظت اولیه و غلظت در زمان  $t$  ماده رنگزا بر حسب mg/l می‌باشند.

در حالی که در سیستم‌های دوجزیی برای تعیین مقدار غلظت نهایی هر یک از دو ماده رنگزا در محلول از رابطه ۲ و ۳ استفاده شد:

$$C_A = \frac{k_{B2}d_1 - k_{B1}d_2}{k_{A1}k_{B2} - k_{A2}k_{B1}} \quad (2)$$

$$C_B = \frac{k_{A1}d_2 - k_{A2}d_1}{k_{A1}k_{B2} - k_{A2}k_{B1}} \quad (3)$$

در رابطه‌های بالا  $C_A$  غلظت رنگزای بازیکی آبی ۴۱ و  $C_B$  غلظت رنگزای بازیکی قرمز ۱۸ است و  $k_{A1}$ ،  $k_{A2}$ ،  $k_{B1}$  و  $k_{B2}$  ثابت‌های کالیبره کردن دو ماده رنگزا در دو طول موج بیشینه جذب هر یک از آنهاست. همچنین  $d_1$  و  $d_2$  داده‌های جذب تعادلی این دو ماده رنگزا است.

### ۳- نتایج و بحث

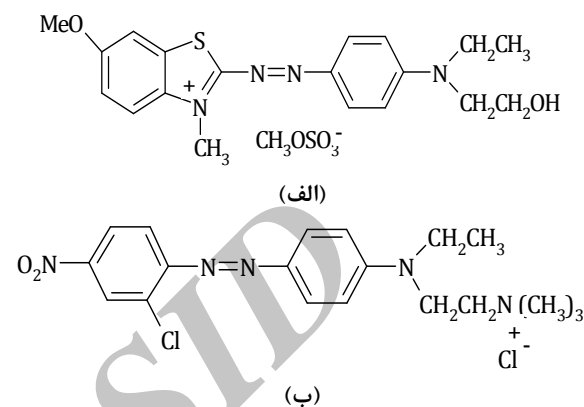
#### ۳-۱- خصوصیات ماده جاذب

مشخصات شیمیایی جاذب فلدسپار در جدول ۲ ارائه شده است. الگوی پراش پرتو X نمونه فلدسپار (شکل ۲) نشان می‌دهد که فلدسپار مورد استفاده دارای فازهای عمده الیگوکلاز<sup>۱</sup> و سایر کانی‌های کوارتز، الیت<sup>۲</sup> و کلسیت می‌باشد. شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی پویشی از

- 1- Oligoclase
- 2- Illite

جدول ۱: مشخصات دو رنگزای کاتیونی بازیکی آبی ۴۱ و بازیکی قرمز ۱۸.

نام شیمیایی	$\lambda_{max}$ (nm)	فرمول مولکولی	وزن مولکولی
بازیکی آبی ۴۱	۶۰۶	$C_{20}H_{26}N_4O_6S_2$	۴۸۲
بازیکی قرمز ۱۸	۴۸۸	$C_{19}H_{25}Cl_2N_3O_2$	۳۹۰



شکل ۱: ساختار شیمیایی (الف) بازیکی آبی ۴۱ (ب) بازیکی قرمز ۱۸.

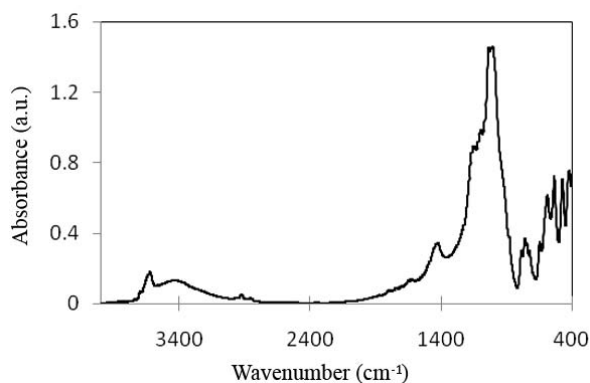
نمونه معدنی فلدسپار از معادن همدان تهیه شد. سایر مواد شیمیایی از شرکت مرک آلمان خریداری شدند.

#### ۲-۲- روش کار

از pH متر مدل ۷۱۳ (شرکت Metrahom سویس) برای اندازه‌گیری pH و از دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis مدل CE9200 (شرکت CECIL انگلیس) برای بررسی میزان رنگبری استفاده شد. از دستگاه سانتریفیوژ Hettich EBA20 برای جداسازی ذرات جاذب پس از فرآیند رنگبری از پساب و از دستگاه جارتست برای هم‌زدن ذرات جاذب در محلول در حین آزمایش‌ها استفاده شد. دستگاه‌های میکروسکوپ الکترونی پویشی LX30 (شرکت Philips) و تبدیل فوریه زیر قرمز پیکین المر مدل Spectrum one در محدوده  $450-4000 \text{ cm}^{-1}$  برای ریخت‌شناسی سطح فلدسپار مورد استفاده قرار گرفتند. بررسی ساختار فلدسپار به وسیله دستگاه اندازه‌گیری پراش پرتو X مدل Philips PW1800 انجام گرفت.

ابتدا سنگ معدنی فلدسپار برای تهیه پودر جاذب با اندازه ذرات مورد نیاز و کمتر از ۱۰۰ میکرومتر آسیاب شد، سپس برای حذف آلودگی‌ها، مورد شستشو قرار گرفت و به مدت ۱۲ ساعت در دمای  $103 \text{ }^\circ\text{C}$  خشک گردید [۱۶].

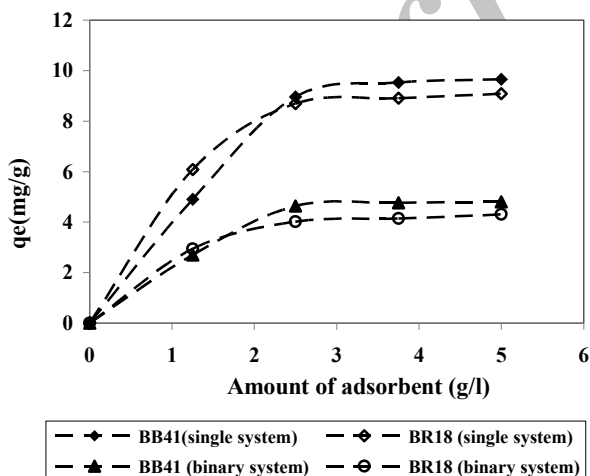
برای تعیین pH ایزوالکتریک فلدسپار، محلول ۰.۲ گرم فلدسپار در ۴۰ میلی‌لیتر سدیم نیترات (۰.۱ M) در مقادیر pH اولیه مختلف (۲، ۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸، ۹، ۱۰، ۱۱) تهیه شد و pH نهایی محلول‌ها اندازه گرفته شد.



شکل ۴: طیف تبدیل فوریه زیر قرمز (FTIR) فلدسپار.

### ۳-۲-۱- تأثیر مقدار جاذب

مقدار جذب، فلدسپار، عامل بسیار مهمی است زیرا مقدار رنگزای حذف شده را تعیین می‌کند. تأثیر مقدار فلدسپار بر روی میزان جذب رنگ ۲۰۰ ml محلول رنگی با غلظت اولیه ۲۵ mg/l برای هر یک از دو ماده رنگزای بازیک آبی ۴۱ و بازیک قرمز ۱۸ در سیستم تک‌جزیی و مخلوط این دو رنگزا در سیستم دوجزیی (سیستم‌های دو جزیی با غلظت هر یک از دو ماده رنگزای ۲۵ mg/l) مورد بررسی قرار گرفت. از هم‌زن با سرعت ثابت ۳۵۰ rpm در دمای محیط و زمان تماس ۹۰ دقیقه استفاده شد. مقادیر مختلفی از فلدسپار ۵-۱۰ g/l در سیستم تک‌جزیی و دوجزیی استفاده شد. بعد از رسیدن به زمان تعادل، نمونه‌ها سانتریفیوژ و غلظت رنگزا در محلول تعیین شد. نمودار مقدار رنگزای جذب شده بر روی جاذب در مقابل زمان در مقادیر مختلف جاذب برای بازیک آبی ۴۱ و بازیک قرمز ۱۸ در سیستم‌های تک‌جزیی و دوجزیی در شکل ۵ نشان داده شده است.



شکل ۵: تأثیر مقدار جاذب در حذف رنگزای بازیک آبی ۴۱ و بازیک قرمز ۱۸ در سیستم تک‌جزیی و دوجزیی با استفاده از فلدسپار (۲۰۰ ml محلول، ۲۵ mg/l غلظت اولیه رنگزا، pH طبیعی، دمای ۲۵ °C و سرعت هم‌زن ۳۵۰ rpm به مدت ۹۰ دقیقه).

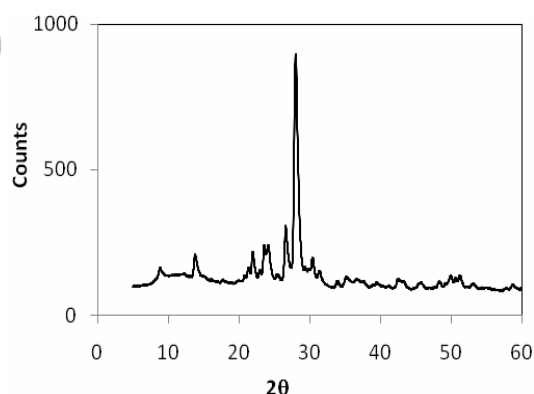
نمونه پودری فلدسپار می‌باشد که وجود ذرات ورقه‌ای شکل و تخلخل‌های بین ذرات را نشان می‌دهد. شکل ۴ طیف FTIR فلدسپار را نشان می‌دهد، پیک در ناحیه  $782 \text{ cm}^{-1}$  به دلیل پیوندهای Si-O-Si است. پیوند در ناحیه  $3623 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به هیدروکسیل اسید Si-O(H)-Al و گروه‌های هیدروکسیل داخلی، صفحات اکتاهدرال و تتراهدرال بین لایه‌ای می‌باشد [۱۹-۱۷]. باید ذکر نمود که بعد از جذب ماده رنگزا شدت این پیک‌ها کاهش یافت.

### ۳-۲-۲- تأثیر متغیرهای فرآیندی

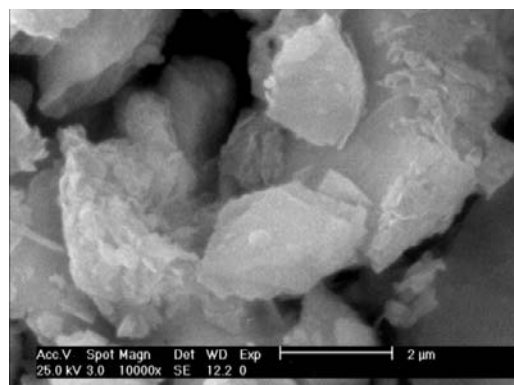
در یک سیستم ناپیوسته، بازده رنگبری جاذب از پساب به متغیرهای فرآیندی مانند مقدار جاذب و pH بستگی دارد.

جدول ۲: خصوصیات شیمیایی فلدسپار.

ماده	درصد وزنی (wt. %)
SiO <sub>2</sub>	۶۴٫۶
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۲۱٫۲
CaO	۴
Na <sub>2</sub> O	۵٫۷۶
MgO	۰٫۴۱
K <sub>2</sub> O	۰٫۸۵
TiO <sub>2</sub>	۰٫۸۶



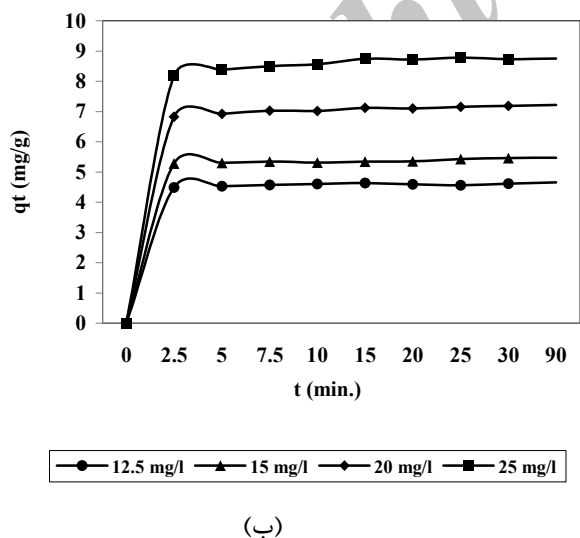
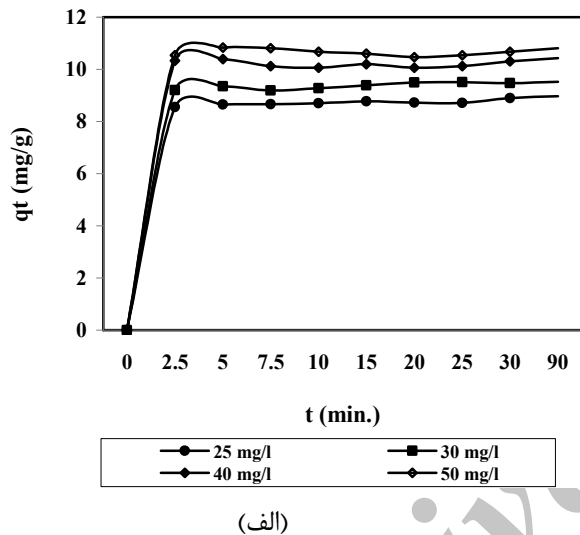
شکل ۲: الگوی پراش پرتو X فلدسپار.



شکل ۳: تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی جاذب فلدسپار.

عمدتاً زمانی مطرح است که جذب شونده به صورت یونی باشد. اگرچه که در مورد مولکول‌های خنثی و دوقطبی نیز می‌تواند مهم باشد. در حالی که pH محلول از  $pH_{pzc}$  کوچک‌تر باشد، بار سطح جاذب مثبت خواهد شد و گونه‌های دارای بار منفی بهتر جذب خواهند شد و برعکس.  $pH_{pzc}$  فلدسپار اندازه‌گیری شد و برابر ۷٫۵ تعیین شد.

شکل ۸ تأثیر pH بر روی میزان جذب رنگزای بازیگ آبی ۴۱ و بازیگ قرمز ۱۸ در هر دو سیستم یک‌جزیی و دوجزیی بر روی فلدسپار را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش pH میزان جذب رنگزا بر روی فلدسپار افزایش می‌یابد.



شکل ۸: تأثیر غلظت اولیه رنگزا بر روی میزان جذب بازیگ آبی ۴۱ بر روی فلدسپار (۲٫۵ g/l جاذب، ۲۰۰ ml محلول، pH طبیعی، دمای محیط و سرعت هم‌وزن ۳۵۰ rpm). الف: بازیگ آبی ۴۱ در سیستم یک‌جزیی، ب: بازیگ آبی ۴۱ در سیستم دوجزیی.

مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار جاذب، مقدار برداشت ماده رنگزا از محلول رنگی افزایش می‌یابد. این امر نشان می‌دهد که با افزایش مقدار جاذب تعداد مکان‌های جذب رنگ افزایش می‌یابد که می‌تواند به افزایش مساحت سطحی جاذب و قابلیت دسترسی به مکان‌های جذب مربوط باشد. با این حال باید اشاره نمود که افزایش بیشتر مقدار جاذب تأثیر چندانی در برداشت رنگ ندارد زیرا با اینکه مقدار جاذب افزایش یافته است ولی مقدار ماده رنگزا در سیستم ثابت است و این مقدار ماده رنگزا به مقدار مشخصی جاذب نیاز دارد و افزایش بیش از این مقدار جاذب تنها هدر دادن جاذب است که از لحاظ اقتصادی به صرفه نمی‌باشد. این چنین روند جذبی در کارهای پیشین نیز گزارش شده است [۲۰، ۲۱]. نتایج نشان داد که مقدار قابل توجهی از هر دو رنگزا توسط ۲٫۵ g/l فلدسپار در هر دو سیستم یک‌جزیی و دوجزیی جذب می‌شود. در نتیجه ۲٫۵ g/l فلدسپار، مقدار بهینه جاذب در نظر گرفته شد که در ادامه فرآیند رنگبری از این مقدار جاذب استفاده شد. علاوه بر این، شکل ۵ نشان می‌دهد که مقدار جذب هر یک از دو ماده رنگزا در حضور دیگری در سیستم دوجزیی کاهش می‌یابد زیرا تعدادی از مکان‌های جذب توسط مولکول‌های رنگزای دیگر اشغال می‌شود. از طرف دیگر، هیچ کدام از این دو رنگزا نقش رقابتی برای دیگری بازی نمی‌کند زیرا هیچ کدام از این دو ماده مانع جذب دیگری نمی‌شود و مکان‌های جذب تقریباً به صورت یکنواخت بین این دو ماده رنگزا توزیع می‌شود.

### ۳-۲-۲-۲-۳ تأثیر غلظت اولیه رنگزا

شکل ۶ و ۷ به ترتیب تأثیر غلظت اولیه رنگزا (۲۵، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ mg/l) بر بازده جذب بازیگ آبی ۴۱ و بازیگ قرمز ۱۸ در هر دو سیستم تک‌جزیی و دوجزیی را نشان می‌دهد. اگر مقدار جاذب ثابت باقی بماند، مقدار رنگزای جذب شده روی جاذب با افزایش غلظت اولیه رنگزا در محلول افزایش می‌یابد. این امر نشان دهنده این است که غلظت اولیه رنگزا نقش مهمی را در ظرفیت جذب جاذب بازی می‌کند [۲۰]. علاوه بر این، نرخ اولیه جذب برای غلظت‌های اولیه بالاتر رنگزا، بیشتر بود زیرا مقاومت در برابر برداشت رنگ با افزایش نیروی رانشی در انتقال جرم کاهش می‌یابد [۲۲]. این روند در هر دو سیستم تک‌جزیی و دوجزیی مشاهده شد.

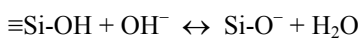
### ۳-۲-۲-۳-۳ تأثیر pH

مقدار pH محلول رنگی از عوامل مهم کنترل کننده در فرآیند جذب است. برای بررسی تأثیر pH بر روی میزان جذب رنگ توسط فلدسپار، آزمایش‌ها در مقادیر مختلف pH (۵، ۶، ۷، ۸) در غلظت رنگزای ۲۵ mg/l، مقدار جاذب ۲٫۵ g/l، دمای محیط و دور هم‌وزن ۳۵۰ rpm برای هر دو سیستم تک‌جزیی و دوجزیی انجام شد. نقطه ایزوالکتریک

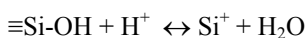
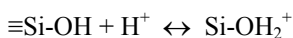
عوامل مختلفی مانند ظرفیت جذب جاذب، بارهای سطحی و گروه‌های فعال سبب رفتار متفاوت جاذب در مقادیر مختلف pH می‌شود. فرآیند حذف رنگ به گروه‌های فعال جاذب و ساختار شیمیایی رنگزا وابسته است [۲۳].

در  $pH_{pzc}$ ، pH سطح از لحاظ بار الکتریکی خنثی است. کاتیون‌ها، آنیون‌ها،  $H^+$  و  $OH^-$  جذب شده و کاتیون‌های مبادله شده همگی ممکن است در تغییر بار سطحی شرکت کنند [۲۴]. در مقادیر pH کمتر از نقطه ایزوالکتریک سطح جاذب داری بار مثبت می‌شود که باعث افزایش جذب یون‌های منفی روی جاذب از طریق نیروهای الکترواستاتیکی می‌شود. در حالی که در مقادیر pH بالاتر از نقطه ایزوالکتریک، سطح جاذب داری بار منفی می‌شود که سبب افزایش جذب یون‌های مثبت از طریق نیروهای الکترواستاتیکی بر روی جاذب می‌شود [۲۳].

سطح فلدسپار متشکل از بارهای مثبت و منفی است. سایت‌های مثبت اغلب یون‌های  $Na^+$  در البیت و گروه‌های منفی اسید سیلیسیک ( $Si-O^-$ ) می‌باشند. بارهای الکترواستاتیکی به طور قابل توجهی تابعی از pH می‌باشند. افزایش pH باعث افزایش مکان‌های منفی می‌شود مطابق با [۱۲، ۲۳]:



برعکس با کاهش pH مکان‌های مثبت افزایش می‌یابد [۱۴، ۲۵]:

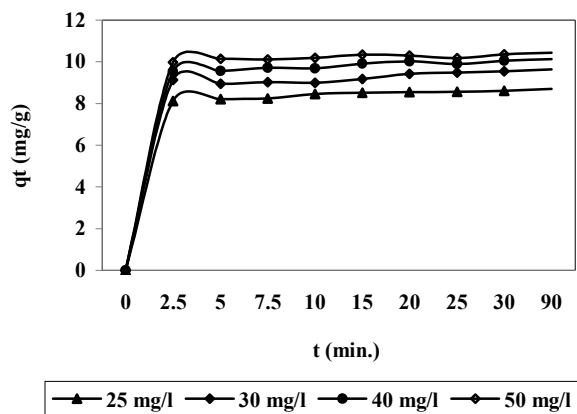


با افزایش pH، سطح جاذب پروفایل باری یکسانی را کسب می‌کند که به گروه‌های منفی اسید سیلیسیک روی سطح فلدسپار بستگی دارد. در این مطالعه، مقدار بیشینه جذب در pH برابر ۸ رخ داد. در pH بازی، بارهای منفی روی سطح فلدسپار برای جذب بازیکی آبی ۴۱ و بازیکی قرمز ۱۸ در سیستم تک‌جزیی و مخلوط این دو رنگزا در سیستم دوجزیی بر روی فلدسپار مناسب است. بنابراین کاهش مقدار رنگزای جذب شده بر روی جاذب با کاهش pH را می‌توان به نیروی دافعه بین یون‌های مثبت رنگزا و بار سطحی مثبت جاذب در مقادیر pH زیر ۷٫۵ (نقطه ایزوالکتریک) نسبت داد.

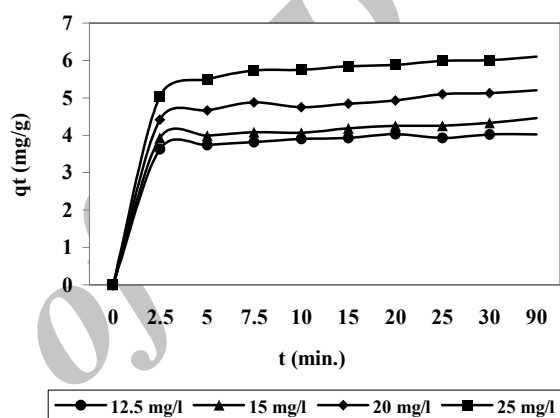
همچنین جذب پایین رنگ در pH اسیدی ممکن است به دلیل حضور یون‌های  $H^+$  در محلول و رقابت آنها با کاتیون‌های رنگزا برای رسیدن به مکان‌های جاذب باشد [۲۶].

### ۳-۲-۴- تأثیر افزایش الکترولیت

در فرآیند رنگ‌رزی، نمک‌های  $Na_2SO_4$  و  $NaCl$  برای افزایش رمق‌کشی به حمام رنگ‌رزی اضافه می‌شوند [۲۷]. برای بررسی تأثیر حضور

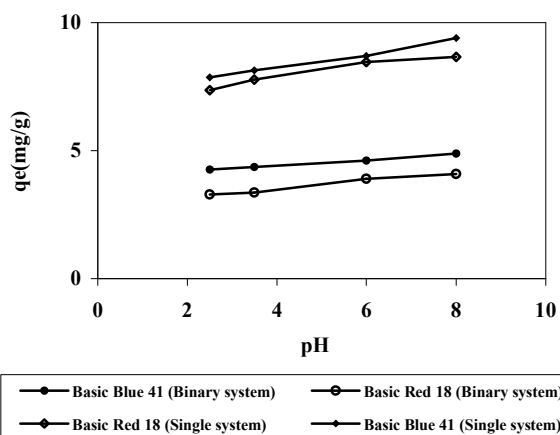


(الف)

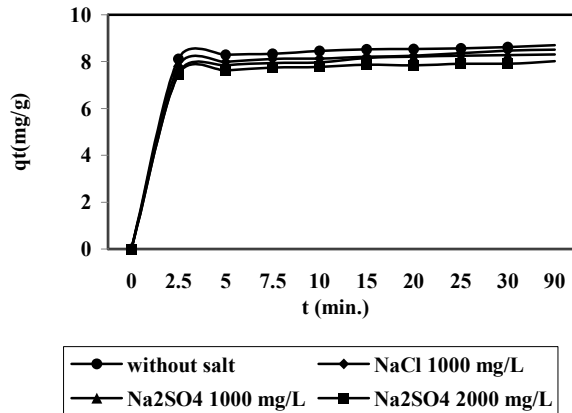


(ب)

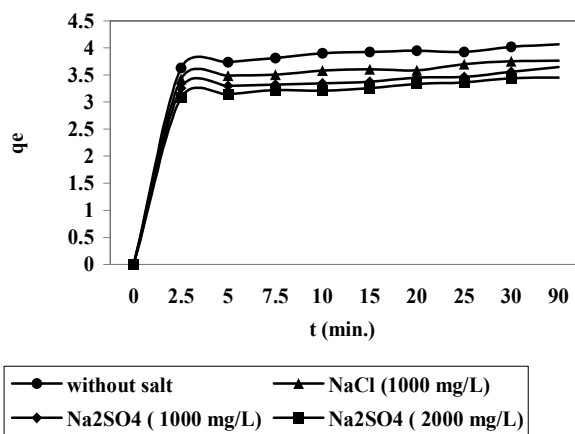
شکل ۷: تأثیر غلظت اولیه رنگزا بر روی میزان جذب بازیکی قرمز ۱۸ بر روی فلدسپار (۲٫۵ g/l جاذب، ۲۰۰ ml محلول، pH طبیعی، دمای محیط و سرعت هم‌وزن ۳۵۰ rpm الف: بازیکی قرمز ۱۸ در سیستم یک‌جزیی، ب: بازیکی قرمز ۱۸ در سیستم دوجزیی).



شکل ۸: تأثیر pH بر روی جذب رنگزای بایک آبی ۴۱ و بازیکی قرمز ۱۸ و مخلوط این دو رنگزا در سیستم تک‌جزیی و دوجزیی بر روی فلدسپار (۲۰۰ ml محلول، ۲۵ mg/l غلظت اولیه رنگزا، مقدار جاذب ۲٫۵ g/l، دمای ۲۵°C و سرعت هم‌وزن ۳۵۰ rpm به مدت ۹۰ دقیقه).



(الف)



(ب)

شکل ۱۰: تأثیر افزایش الکترولیت بر میزان جذب بازیک قرمز ۱۸ بر روی جاذب نسبت به زمان (غلظت رنگزای ۲۵ mg/l، ۲۵ g/l جاذب، pH طبیعی، دمای محیط و دور هم‌زن ۳۵۰ rpm الف: بازیک قرمز ۱۸ در سیستم تک‌جزیی، ب: بازیک قرمز ۱۸ در سیستم دوجزییی.

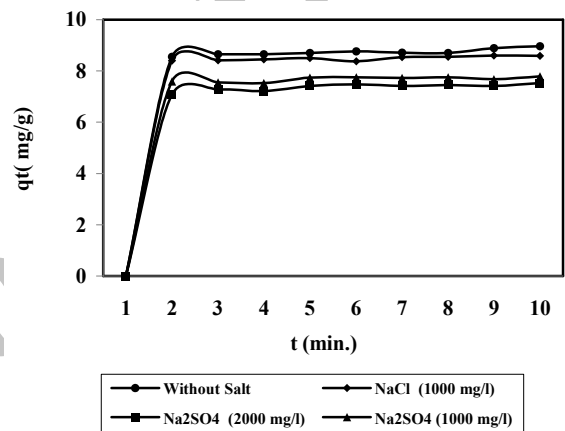
#### ۴- بررسی ایزوترم جذب

##### ۴-۱- بررسی ایزوترم جذب در سیستم تک‌جزیی

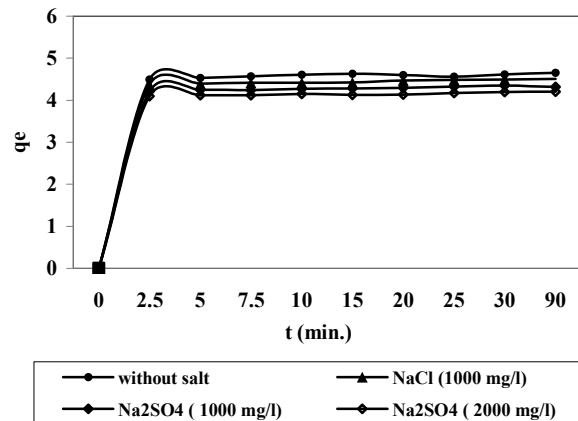
داده‌های تعادلی، که معمولاً به عنوان ایزوترم جذب شناخته شده‌اند، اساسی برای طراحی سیستم‌های جذب سطحی مورد استفاده برای حذف آلاینده‌های آلی هستند. ایزوترم جذب لانگمیر یکی از پرکاربردترین مدل‌های جذب است که اغلب مورد استفاده قرار می‌گیرد. این مدل تعادل بین آلاینده‌های آلی جذب شده روی جاذب (qe) و آلوده‌کننده‌های آلی در محلول (Ceq) را در دمای ثابت توصیف می‌کند. این ایزوترم جذب که برای جذب تک‌لایه‌ای بر روی یک سطح با تعداد متناهی از مکان‌های مشابه معتبر است، توسط رابطه ۴ نشان داده می‌شود.

الکترولیت بر میزان حذف رنگ مقادیر ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰ mg/l از  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  و ۱۰۰۰ mg/l از NaCl به محلول‌های رنگ افزوده شد. همان‌طور که در شکل ۹ و ۱۰ دیده می‌شود، افزایش الکترولیت سبب کاهش میزان جذب رنگ در هر دو سیستم تک‌جزیی و دو جزیی بر روی فلدسپار می‌شود.

افزایش قدرت یونی در محلول سبب کاهش ضخامت لایه دوگانه الکتريکی و در نتیجه کاهش ظرفیت جذب رنگزاهای کاتیونی می‌شود. فهمیده شده است که غلظت بیشتر نمک تأثیر بیشتری بر روی جذب رنگ‌های کاتیونی دارد، همچنین یون  $\text{SO}_4^{2-}$  تأثیر بیشتری بر بازده جذب می‌گذارد زیرا دارای بار منفی بزرگتری نسبت به  $\text{Cl}^-$  می‌باشد [۲۷]. این رفتار جذبی نسبت به حضور نمک‌ها در هر دو سیستم جذبی مشاهده شد.



(الف)



(ب)

شکل ۹: تأثیر افزایش الکترولیت بر میزان جذب بازیک آبی ۴۱ بر روی جاذب نسبت به زمان (غلظت رنگزای ۲۵ mg/l، ۲۵ g/l جاذب، pH طبیعی، دمای محیط و دور هم‌زن ۳۵۰ rpm الف: بازیک آبی ۴۱ در سیستم تک‌جزیی، ب: بازیک آبی ۴۱ در سیستم دوجزییی.

$$q_{eq,i} = \frac{Q_i^0 b_i (C_{eq,i} / \eta_i)}{1 + \sum_{j=1}^N b_j (C_{eq,j} / \eta_j)} \quad (7)$$

که در آن  $C_{eq,i}$  و  $q_{eq,i}$  غلظت تعادلی هر جزء در محلول و میزان جذب هر جزء بر گرم جاذب در تعادل هستند.  $Q_i^0$  و  $b_i$  ثابت‌های معادله خطی ایزوترم جذب لانگمیر-تک‌جزئی متناظر هستند.  $n_i$  ضریب تصحیح لانگمیر جزء نام است که از داده‌های جذب رقابتی تخمین زده می‌شود [۷].

برای سیستم دوجزئی رابطه ۷ به صورت رابطه ۸ ساده می‌شود:

$$q_{e,1} = \frac{q_{max,1} b_1 C_{e,1}}{1 + b_1 C_{e,1} + b_2 C_{e,2}} \quad (8 \text{ الف})$$

$$q_{e,2} = \frac{q_{max,2} b_2 C_{e,2}}{1 + b_1 C_{e,1} + b_2 C_{e,2}} \quad (8 \text{ ب})$$

که در آن  $b$  و  $q_{max}$  پارامترهای به دست آمده از رابطه ۴ در سیستم تک‌جزئی هستند. مقادیر محاسبه شده رنگزای جذب شده بر روی جاذب از رابطه (۸ الف) و (۸ ب) برای هر جزء، در شکل ۱۱ و ۱۲ نشان داده شده است.

ایزوترم جذب سیستم تک‌جزئی برای بازیک آبی ۴۱ و بازیک قرمز ۱۸ دارای ظرفیت جذب تک‌لایه بیشینه به ترتیب ۵,۷۱۴ و ۴,۶۵۰ mg/g بود. همان‌طور که مشاهده می‌شود ماده رنگزای بازیک آبی ۴۱ نسبت به بازیک قرمز ۱۸ دارای مقدار حداکثر جذب بیشتری است که احتمالاً به دلیل تفاوت ساختاری این دو ماده رنگزا (شکل ۱) می‌باشد و بنابراین ممکن است بین این دو رنگزا در سیستم دوجزئی رقابت و برخوردهایی صورت گیرد و جذب رقابتی بر روی جاذب اتفاق بیافتد. با مقایسه نتایج بدست آمده از آزمایش‌های سیستم دوجزئی از طریق مدل ایزوترمی لانگمیر توسعه یافته، برای ماده رنگزای بازیک قرمز ۱۸ می‌توان دریافت که انرژی جذب مکان‌های سطحی و مکان‌های ویژه جذب نسبت به این ماده رنگزا یکسان و ثابت است (شکل ۱۱) و هیچ فعل و انفعال و رقابتی بین اجزاء وجود ندارد زیرا مقادیر جذب به دست آمده از آزمایش‌ها و داده‌های نظیر محاسبه شده با معادله لانگمیر توسعه یافته برابر است. بنابراین بر اساس فرض اولیه مدل لانگمیر در سیستم دوجزئی بین ترکیبات فعل و انفعالی اتفاق نمی‌افتد. از سوی دیگر مدل لانگمیر توسعه یافته می‌تواند رفتار جذبی ماده رنگزای بازیک آبی ۴۱ را نیز توصیف کند. جذب بازیک آبی ۴۱ به فعل و انفعالات و برخوردهای اتفاق افتاده با ماده رنگزای بازیک قرمز ۱۸ بستگی دارد. همان‌طور که در شکل ۱۰ دیده می‌شود بین مقادیر محاسبه شده جذب بروی جاذب و مقدار تجربی آن هماهنگی تقریباً خوبی وجود دارد که این نشان‌دهنده جذب بدون رقابت در سیستم دوجزئی برای این ماده رنگزا است و اگر هم برهم‌کنش و رقابتی وجود داشته باشد، مقدار آن بسیار کم است.

$$q_{eq} = \frac{q_{max} b C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \quad (4)$$

که در آن  $q_{max}$  و  $b$ ، ثابت‌های لانگمیر هستند، که به ترتیب حداکثر ظرفیت جذب (ظرفیت تک‌لایه) و انرژی پیوند جذب که تابع خصوصیات سیستم و همچنین زمان هستند، را نشان می‌دهند [۷,۲۸].  $q_{max}$  و  $b$  را می‌توان از طریق نمودار خطی  $C_{eq}/q_{eq}$  در مقابل  $C_{eq}$  به دست آورد (رابطه ۵).

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b q_{max} C_e} + \frac{1}{q_{max}} \quad (5)$$

مشخصات ضروری ایزوترم جذب لانگمیر با ثابت بی بعد فاکتور جذب یا عامل تعادل ( $R_L$ ) بیان می‌شود که توسط رابطه ۶ تعریف می‌گردد:

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_0} \quad (6)$$

در حالی که  $b$  ثابت لانگمیر و  $C_0$  بیشینه غلظت اولیه ماده رنگزا می‌باشد. مقدار  $R_L$  نشان دهنده ماهیت فرآیند جذب است ( $R_L < 1$ ) نامطلوب،  $R_L = 1$  خطی،  $0 < R_L < 1$  مطلوب و  $R_L = \infty$  برگشت‌ناپذیر).

ثابت‌های لانگمیر برای سیستم تک‌جزئی در جدول ۳ نشان داده شده است. مقادیر بالای ضریب همبستگی ( $r_L^2$ ) نشان می‌دهد که ایزوترم لانگمیر مطابقت خوبی با داده‌های جذب هر دو ماده رنگزای بازیک آبی ۴۱ و بازیک قرمز ۱۸ در سیستم تک‌جزئی دارد. همچنین همان‌طور که در جدول ۳ مشاهده می‌شود مقادیر  $R_L$  برای هر دو ماده رنگزا بین یک و صفر است که نشان دهنده مطلوب بودن جذب رنگزا بر روی جاذب است. منافذ جاذب می‌تواند نقش میزبان را برای سازماندهی مولکولی مولکول‌های ماده رنگزا ایفا نماید. مواد رنگزا تمایل به تشکیل تجمع حتی در غلظت‌های پایین دارند. نقش فلدسپار جلوگیری از تشکیل این تجمعات و سازماندهی خاص آنها بر روی سطحش است. از آنجایی که بازیک آبی ۴۱ دارای ساختار مولکولی تقریباً بزرگ‌تر و همچنین گروه‌های عاملی قوی‌تری نسبت به بازیک قرمز ۱۸ است (شکل ۱)، تمایل نسبتاً بیشتری نیز به فلدسپار دارد. بنابراین همان‌طور که در جدول ۳ نیز مشاهده می‌شود، مقدار حداکثر جذب ماده رنگزای بازیک آبی ۴۱ بروی جاذب فلدسپار نسبت به بازیک قرمز ۱۸ بیشتر است [۲۹].

#### ۴-۲- بررسی ایزوترم لانگمیر توسعه یافته در سیستم دوجزئی

زمانی که ترکیبات مختلفی در محلول حاضر هستند، پدیده تداخل و رقابت برای جذب روی مکان‌های جذب رخ می‌دهد و منجر به فرمول ریاضی تعادلی پیچیده‌تری می‌شود. یکی از پرکاربردترین ایزوترم‌هایی که برای توصیف تعادل و جذب سطحی رقابتی برای این چنین سیستم‌هایی استفاده می‌شود، ایزوترم جذب جذب اصلاح شده رقابتی لانگمیر است. ایزوترم لانگمیر توسعه یافته برای سیستم چندجزئی به صورت زیر نوشته می‌شود:



جدول ۳: ثابت‌های ایزوترم لانگمیر برای جذب ماده رنگزا از محلولهای با pH مختلف (شرایط آزمایش: دمای ۲۵ °C، دور هم‌زن ۳۵۰ rpm، ۲.۵ g/l جاذب و غلظت اولیه ۲۵ mg/l ماده رنگزا در سیستم تک‌جزئی).

$R_L$	$r_L^2$	$q_{max}$	b
بازیک آبی ۴۱			
۰,۱۶۸	۰,۹۸۹	۵,۷۱۴	۰,۱۹۸
سیستم تک‌جزیی			
بازیک قرمز ۱۸			
۰,۱۷۲	۰,۹۹۵	۴,۶۵۰	۰,۱۹۲

#### ۳-۴- بررسی سینتیک جذب

مدل‌های سینتیکی مرتبه اول و دوم، دو مدل سینتیکی هستند که به طور وسیعی برای بررسی فرآیندهای جذب بکار برده می‌شوند. این مدل‌های سینتیکی برای تعیین سازوکار کنترل کننده فرآیند جذب سطحی مانند جذب در سطح، واکنش شیمیایی و یا سازوکارهای نفوذ استفاده می‌شوند [۳۰، ۷]. فرم خطی سینتیک مرتبه اول به صورت رابطه ۹ نشان داده می‌شود:

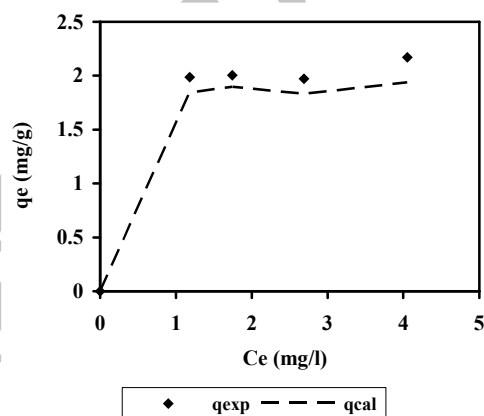
$$\log(q_{eq} - q_t) = \log q_{eq} - \frac{k_1}{2.303} t \quad (9)$$

در حالی که  $q_{eq}$  مقدار رنگزای جذب شده در حالت تعادل (mg/g)،  $q_t$  رنگزای جذب شده در زمان  $t$  (mg/g) و  $k_1$  ثابت سرعت تعادلی سینتیک مرتبه اول بر حسب (1/min) است. با فرض خطی بودن تغییرات  $\log(q_{eq} - q_t)$  بر حسب زمان  $q_e$  و  $k_1$  قابل محاسبه‌اند.

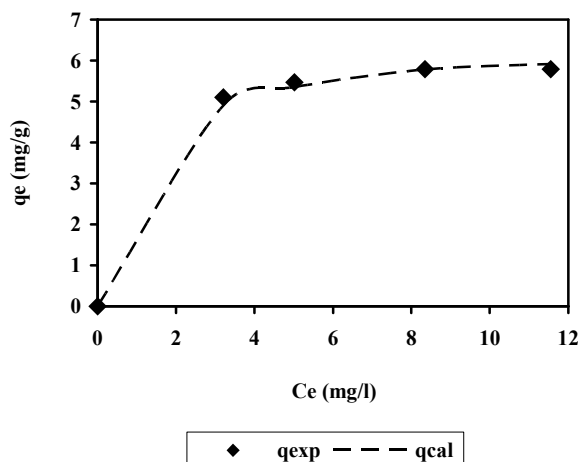
در مدل سینتیک مرتبه دوم فرض بر این اساس که فرآیند جذب از نوع جذب شیمیایی است. فرم خطی مدل سینتیک مرتبه دوم به صورت رابطه ۱۰ است [۲۹].

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t \quad (10)$$

در حالی که  $q_{eq}$  مقدار رنگزای جذب شده در حالت تعادل بر حسب (mg/g) و  $k_2$  ثابت سرعت تعادلی معادله سینتیک مرتبه دوم بر حسب (g/mg min) است. همان‌طور که در جدول ۴ مشاهده می‌شود ضرایب همبستگی برای سینتیک مرتبه اول کمتر از ۰,۹۲۸ ( $r_1^2 < 0,928$ ) در حالی که سینتیک مرتبه دوم دارای ضرایب همبستگی بالاتر از ۰,۹۹۹ ( $r_2^2 > 0,999$ ) می‌باشد. بنابراین جذب بازیک آبی ۴۱ و بازیک قرمز ۱۸ بر روی فلدسپار در سیستم‌های تک‌جزیی و دوجزییی از مدل سینتیکی مرتبه دوم پیروی می‌نمایند.



شکل ۱۱: بررسی ایزوترم توسعه یافته لانگمیر برای ماده رنگزای بازیک آبی ۴۱ در سیستم دوجزییی (♦ نتایج تجربی، ---- نتایج محاسبه شده).



شکل ۱۲: بررسی ایزوترم لانگمیر توسعه یافته برای ماده رنگزای بازیک قرمز ۱۸ در سیستم دوجزییی (♦ نتایج تجربی، ---- نتایج محاسبه شده).

## ۴-۴- بررسی پارامترهای ترمودینامیکی

به دست می‌آید.

$$K_s = \frac{C_e}{C_i} \quad (12)$$

مقادیر تغییرات آنتالپی ( $\Delta H^0$ ) و آنتروپی ( $\Delta S^0$ ) استاندارد را می‌توان از معادله ونت هوف<sup>۱</sup> (رابطه ۱۳) به دست آورد [۳۱].

$$\ln K_s = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (13)$$

تغییرات آنتالپی ( $\Delta H^0$ ) و آنتروپی ( $\Delta S^0$ ) استاندارد را می‌توان به ترتیب از طریق شیب و عرض از مبدا نمودار  $\ln K_s$  در مقابل  $1/T$  محاسبه نمود.

پارامترهای ترمودینامیکی شامل تغییرات انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G^0$ )، آنتالپی استاندارد ( $\Delta H^0$ ) و آنتروپی ( $\Delta S^0$ ) در ارتباط با فرآیند جذب را می‌توان با استفاده از سازوکار جذب بدست آورد. این پارامترها را می‌توان از طریق وابستگی ثابت تعادل ترمودینامیکی ( $K_s$ ) به درجه حرارت به دست آورد (رابطه ۱۱).

$$\Delta G^0 = RT \ln K_s \quad (11)$$

که در آن رابطه R ثابت گازها (۸,۳۱۴ J/mol K) و T دمای کلویین است.  $K_s$  ضریب توزیع فرآیند جذب را نشان می‌دهد و رابطه بین مقدار ماده حل شده جذب شده بر روی جاذب ( $C_e$ ) و مقدار ماده حل شده در محلول ( $C_i$ ) را در زمان تعادل نشان می‌دهد که از رابطه ۱۲

1- van't Hoff

جدول ۴: پارامترهای سینتیکی برای جذب بازیکی آبی ۴۱ و بازیکی قرمز ۱۸ در سیستم‌های تک‌جزیی و دوجزییی.

سینتیک شبه مرتبه دوم			سینتیک شبه مرتبه اول			$(q_e)_{Exp}$	pH	سیستم
$(q_e)_{Cal}$	$k_2$ (g/mg min)	$r^2$	$(q_e)_{Cal}$	$(1/min) k_1$	$r^2$			
بازیکی آبی ۴۱								
۸,۲۶۵	۰,۲۹۳	۰,۹۹۹	۳,۴۹۱	۰,۴۵۶	۰,۷۲۱	۷,۸۵۸	۲,۵	تک‌جزیی
۸,۵۴۷	۰,۲۹۸	۱,۰۰۰	۳,۰۹۷	۰,۴۵۶	۰,۶۷۵	۸,۱۳۳	۳,۵	
۹,۰۰۹	۰,۳۷۳	۰,۹۹۹	۱۶,۲۵۶	۱,۷۰۹	۰,۷۸۲	۸,۶۹۹	۶	
۹,۶۱۵	۰,۷۲۱	۱,۰۰۰	۱۴,۸۵۹	۱,۴۶۰	۰,۷۵۹	۹,۳۹۸	۸	
بازیکی قرمز ۱۸								
۷,۶۲۹	۰,۴۰۰	۱,۰۰۰	۴,۵۱۹	۰,۴۷۴	۰,۸۸۸	۷,۳۶۳	۲,۵	تک‌جزیی
۸,۰۶۵	۰,۵۱۳	۱,۰۰۰	۵,۱۴۰	۰,۸۲۹	۰,۸۹۳	۷,۷۷۵	۳,۵	
۸,۷۷۲	۰,۳۸۲	۱,۰۰۰	۳,۳۹۶	۰,۴۴۴	۰,۶۹۱	۸,۴۶۰	۶	
۹,۰۹۱	۰,۲۵۷	۰,۹۹۹	۳,۴۲۸	۰,۵۰۹	۰,۷۳۸	۸,۶۶۷	۸	
بازیکی آبی ۴۱								
۴,۳۶۷	۱,۶۹۲	۱,۰۰۰	۲,۳۵۵	۰,۸۸۰	۰,۸۲۲	۴,۲۶۰	۲,۵	دوجزییی
۴,۴۸۴	۰,۹۵۷	۱,۰۰۰	۲,۴۳۸	۰,۹۰۱	۰,۸۳۳	۴,۳۶۰	۳,۵	
۴,۶۷۳	۰,۶۴۳	۱,۰۰۰	۱,۸۵۸	۰,۵۹۷	۰,۸۰۰	۴,۶۰۸	۶	
۴,۸۰۸	۰,۸۱۶	۱,۰۰۰	۱,۱۲۲	۰,۷۳۷	۰,۷۱۶	۴,۶۵۲	۸	
بازیکی قرمز ۱۸								
۳,۳۳۳	۱,۰۸۵	۰,۹۹۹	۳,۲۹۲	۰,۴۳۱	۰,۸۱۵	۳,۲۹۲	۲,۵	دوجزییی
۳,۵۹۷	۰,۵۶۰	۰,۹۹۹	۳,۳۶۸	۰,۸۶۶	۰,۹۲۸	۳,۳۶۸	۳,۵	
۴,۰۳۲	۰,۹۶۱	۰,۹۹۹	۳,۹۰۴	۰,۴۷۴	۰,۸۴۴	۳,۹۰۴	۶	
۴,۳۶۷	۰,۴۳۷	۰,۹۹۹	۴,۰۸۴	۰,۸۰۶	۰,۷۶۹	۴,۰۸۴	۸	

جدول ۵: پارامترهای ترمودینامیکی جذب بازیکی آبی ۴۱ و بازیکی قرمز ۱۸ بر روی فلدسپار در سیستم‌های تک‌جزیی و دوجزیی (شرایط آزمایش؛ ۲,۵ g/l، ۲۵ mg/l).  
 فلدسپار، ۲۰۰ ml محلول، غلظت ماده رنگزا (۲۵ mg/l).

سیستم	T (°K)	$K_s$	$\Delta G^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^0$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta H^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
<b>بازیک آبی ۴۱</b>					
تک‌جزیی	۲۹۸	۲,۶۷۵	-۲,۴۳۸	۹۵,۵۲۸	۲۶,۰۷۳
	۳۰۳	۳,۰۴۸	-۲,۸۰۸		
	۳۱۳	۳,۸۷۸	-۳,۴۷۱		
	۳۲۳	۴,۳۲۳	-۳,۸۱۰		
<b>بازیک قرمز ۱۸</b>					
تک‌جزیی	۲۹۸	۲,۱۹۷	-۵,۴۴۳	۱۲۵,۳۷۵	۳۵,۳۵۹
	۳۰۳	۲,۹۳۹	-۷,۴۰۴		
	۳۱۳	۳,۶۰۴	-۹,۳۲۹		
	۳۲۳	۴,۳۸۵	-۱۱,۴۱۱		
<b>بازیک آبی ۴۱</b>					
دوجزیی	۲۹۸	۴,۷۰۲	-۳,۸۳۵	۸۰,۶۸۷	۲۰,۲۷۸
	۳۰۳	۴,۹۹۱	-۴,۰۵۰		
	۳۱۳	۵,۹۲۹	-۴,۵۵۸		
	۳۲۳	۶,۸۷۳	-۵,۰۱۶		
<b>بازیک قرمز ۱۸</b>					
دوجزیی	۲۹۸	۱,۳۴۵	-۰,۷۳۴	۶۹,۵۸۰	۲۰,۰۶۲
	۳۰۳	۱,۴۷۸	-۰,۹۸۴		
	۳۱۳	۱,۶۰۸	-۱,۲۱۶		
	۳۲۳	۲,۰۱۶	-۱,۸۲۵		

نشان دهنده واکنش گرماگیر است. مقدار مثبت  $\Delta S^0$  نیز نشان دهنده تمایل خوب هر دو ماده رنگزا به جاذب در هر دو سیستم است و تأیید می‌کند که بی‌نظمی بین سطح جاذب و جذب شونده در حین فرآیند جذب افزایش می‌یابد [۳۱].

#### ۴- نتیجه‌گیری

نتایج نشان داد که فلدسپار می‌تواند به طور مؤثری برای حذف رنگزاهای کاتیونی از پساب در هر دو سیستم تک‌جزیی و دوجزیی استفاده شود. مشاهده شد که فلدسپار در هر دو سیستم دارای رفتار جذبی تقریباً مشابهی است و این دو رنگزا در سیستم دوجزیی دارای جذب رقابتی نیستند که هر یک از آنها مانع جذب دیگری شود. میزان جذب رنگ با افزایش مقدار جاذب و غلظت اولیه رنگزا افزایش یافت. ۲,۵ g/l فلدسپار به عنوان مقدار بهینه جاذب در شرایط ۲۰۰ ml محلول، ۲۵ mg/l غلظت اولیه رنگزا، دمای محیط (۲۵ °C) و pH طبیعی در هر دو سیستم تک‌جزیی و دوجزیی برای هر دو رنگزای بازیکی آبی ۴۱ و بازیکی قرمز

جدول ۵ مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی جذب مواد رنگزای بازیکی آبی ۴۱ و بازیکی قرمز ۱۸ بر روی فلدسپار را نشان می‌دهد. تغییرات انرژی آزاد بر طبق رابطه ۱۱ محاسبه و در جدول ۵ آورده شد. مقادیر  $\Delta G^0$  برای جذب هر دو رنگزا در هر دو سیستم تک‌جزیی و دوجزیی منفی است که نشان دهنده خودبخودی بودن فرآیند جذب است. علاوه بر این، افزایش مقدار مطلق تغییرات انرژی آزاد با افزایش دما نشان می‌دهد که واکنش جذب در دمای بالاتر آسان‌تر صورت می‌گیرد. از سوی دیگر می‌توان طبیعت شیمیایی یا فیزیکی فرآیند جذب را نیز از روی مقدار  $\Delta G^0$  تعیین نمود.

به طور کلی تغییرات انرژی آزاد برای جذب فیزیکی بین صفر و ۲۰ kJ/mol است، در حالی که مقدار تغییرات انرژی آزاد برای جذب شیمیایی بین ۸۰- تا ۴۰۰ kJ/mol است. همان‌طوری که در جدول ۵ مشاهده می‌شود مقادیر  $\Delta G^0$  جذب بازیکی آبی ۴۱ و بازیکی قرمز ۱۸ بر روی فلدسپار بین صفر و ۲۰ kJ/mol است که نشان دهنده جذب فیزیکی این مواد رنگزا بر روی فلدسپار می‌باشد. مقدار  $\Delta H^0$  مثبت

دو جزئی نشان‌دهنده خودبخودی بودن و مقدار مثبت تغییرات آنتالپی نشان‌دهنده گرماگیر بودن فرآیند جذب است. این تحقیق نشان می‌دهد که فلدسپار می‌تواند به عنوان یک جاذب مؤثر و دوست‌دار محیط زیست برای حذف مواد رنگزا از پساب‌های که حاوی یک یا بیش از یک ماده رنگزا هستند، مورد استفاده قرار گیرد.

۱۸ در نظر گرفته شد. مقدار جذب رنگ با افزایش pH به دلیل جذب الکترواستاتیکی بین گروه‌های منفی سطح فلدسپار و گروه‌های مثبت رنگزای کاتیونی، افزایش یافت. سینتیک جذب برای هر دو رنگزا در هر دو سیستم از مدل شبه درجه دوم پیروی کرد. مقادیر منفی تغییرات انرژی آزاد برای جذب هر دو ماده رنگزا در هر دو سیستم تک جزئی و

## ۵- مراجع

1. M. Amini, M. Arami, A. Akbari, N. M. Mahmoodi, Preparation of nanofiltration membranes via UV photografting technique for separation of acid dyes at different ph values. *J. Color Sci. Tech.* 2(2009), 237- 247.
2. S. Khorramfar, N. M. Mahmoodi, M. Arami, K. Gharanjig, Dye removal from colored textile wastewater using tamarindus indica hull: Isotherm and kinetics study. *J. Color Sci. Tech.* 3(2009), 81-88.
3. A. R. Tehrani-Bagha, N. M. Mahmoodi, M. Markazi, E. Talae. Removal of a cationic dye from wastewater by low-cost kaolin. *J. Color Sci. Tech.* 3(2009), 145-155.
4. I. M. Banat, P. Nigam, D. Singh, R. Marchant, Microbial decolorization of textile-dye containing effluents: A review. *Bioresour Technol.* 58(1996), 217-227.
5. Y. Fu, T. Viraraghavan, Fungal decolorization of wastewaters: A review. *Bioresour Technol.* 79(2001), 251-262.
6. T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour Technol.* 77(2001), 247-255.
7. Z. Aksu, Application of biosorption for the removal of organic pollutants: A review. *Process Biochemistry.* 40(2005), 997-1026
8. V. K. Gupta, Suhas, Application of low-cost adsorbents for dye removal-A review. *J Environ. Manage.* 90(2009), 2313-2342.
9. G. Crini, P. M. Badot, Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Prog. Polym. Sci.* 33(2008), 399-447.
10. M. Rinaudo. Chitin and chitosan: properties and applications. *Prog Polym Sci.* 31 (2006), 603-632.
11. C. Karagozel, M. F. Can, E. Sönmez, M. S. çelik, Effect Electrolyte on surface free energy components of feldspar minerals using thin-layer wicking method. *J. Colloid. Interf. Sci.* 285(2005), 192-200.
12. S. Pelte, G. Flamant, R. Flamand, D. Gauthier, E. Beche, R. Berjoan, Effects of thermal treatment on feldspar sorptive properties: Identification of uptake mechanisms. *Miner. Eng.* 13(2000), 609-622.
13. X. Bu, P. Feng, T. E. Gier, G. D. Stucky, Synthesis and crystal structure of feldspar analogs in beryllosilicate and aluminum-cobalt phosphate systems. *Micropor. Mesopor. Mater.* 23 (1998), 323-330.
14. Y. El Mouzdahir, A. Elmchaouri, R. Mahboub, A. Gil, S. A. Korili, Equilibrium modeling for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions on activated clay minerals. *Desalination.* 250 (2010), 335-338..
15. E. Eren, B. Afsin, Investigation of a basic dye adsorption from aqueous solution onto raw and pre-treated sepiolite surfaces. *Dyes Pigm.* 73(2007), 162-167.
16. D. Karadag , Y. Koc, M. Turan , B. Armagan, Removal of ammonium ion from aqueous solution using natural Turkish clinoptilolite. *J. Hazard. Mater.* 136(2006), 604-609.
17. M. Alkan, C. Hopa, Z. Yilmaz, H. Guler, The effect of alkali concentration and solid/liquid ratio on the hydrothermal synthesis of zeolite NaA from natural kaolinite. *Micropor. Mesopor. Mater.* 86(2005), 176-184.
18. J. Madejova, FTIR techniques in clay mineral studies: A review. *J. Vibrational Spectroscopy.* 31(2003), 1-10.
19. D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kaiz, Introduction to Spectroscopy: A Guide for Students Of Organic Chemistry, W.B. Saunders Company. 1987.
20. W. T. Tsai, H. C. Hsu, T. Yi Su, K. Yu Lin, C. Ming Lin, T.H. Dai, The adsorption of cationic dye from aqueous solution onto acid-activated andesite. *J. Hazard. Mater.* 147(2007), 1056-1062.
21. V. K. Gupta, A. Mittal, V. Gajbe, Adsorption and desorption studies of water soluble dye, Quinoline Yellow, usingwastematerials. *J. Colloid Interf. Sci.* 284(2005), 89-98.
22. B. Karagozoglu, M. Tasdemir, E. Demirbas, M. Kobya, The adsorption of basic dye (Astrazon Lue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite, fly ash and apricot shell activated carbon: kinetic and equilibrium studies. *J. Hazard. Mater.* 147(2007), 297-306.
23. E. Lorenc-Grabowska, G. Gryglewicz, Adsorption characteristics of Congo Red on coal-based mesoporous activated carbon. *Dyes Pigm.* 74 (2007), 34-40.
24. L. L. Stillings, S. L. Brantley, M. L. Machesky, Proton adsorption at an adularia feldspar surface. *J. Geochimica et Cosmochimica Acta.* 59(1995), 1473-1482.
25. G. Muthuraman, K. Palanivelu, Selective extraction and separation of textile anionic dyes from aqueous solution by tetrabutyl ammonium bromide. *Dyes Pigm.* 64(2005), 251.
26. S. S. Tahir, N. Rauf, Removal of cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay. *J. Chemosphere.* 63 (2006), 1842-1848.
27. S. Netpradit, P. Thiravetya, S. Towprayoon,. Adsorption of three azo reactive dyes by metal hydroxide sludge: Effect of temperature, pH, and electrolytes. *J. Colloid. Interf. Sci.* 270 (2004), 255-261.
28. I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *J. Am. Chem. Soc.* 38(1916), 2221-2295.
29. T. Sismanoglu, Y. Kismir, S. Karakus, Single and binary adsorption of reactive dyes from aqueous solutions onto Clinoptilolite. *J. Hazard. Mater.* 184(2010) 164-169.
30. S. Lagergren, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *K. Sven. Vetenskapskad. Handl.* 24(1898), 1-39.
31. M. Greluk, Z. Hubicki, Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of Reactive Black 5 removal by acid acrylic resins. *Chem. Eng. J.* 162(2010), 919-926.