

بررسی حذف رنگ متیلن بلو از آبهای آلوده توسط کاکل ذرت به عنوان یک بیو جاذب ارزان-

قیمت

محمد علی زارع^{۱*}، معصومه عمادی^۲، مریم ایرانپور^۳، رضا بازرگان لاری^۴

چکیده

این مقاله مطالعه‌ای بر حذف رنگ متیلن بلو از آبهای آلوده می‌باشد. این جداسازی بوسیله فرایند جذب به روش دسته-ای^۵ انجام گردید. در این روش از جاذب ارزان قیمت کاکل ذرت، که یکی از ضایعات کشاورزی می‌باشد، استفاده شد. اثر پارامترهای دما، زمان، pH و حجم محلول بررسی گردید. در تصحیح جاذب، بهترین فرایند انتخابی شستشو با اتیلن دی آمین ۱ مولار برای ۳۰ دقیقه بود. ایزوترم جذب نیز بررسی شد و نتایج حاصل از آزمایش تجربی با مدل لانگمویر بهترین هم‌خوانی را داشت. ماکزیمم جذب ۱۶۶/۶۷ میلی‌گرم رنگ متیلن بلو در هر گرم جاذب بود. هم‌چنین بررسی‌های سینتیکی نشان داد که سینتیک جذب با مدل سینتیکی شبه درجه دو هماهنگی دارد.

واژه‌های کلیدی: متیلن بلو، پساب، جذب، کاکل ذرت، بیو جاذب

^۱ - مربی گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد مرودشت، مرودشت، ایران.

^۲ - استادیار بخش شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد مرودشت، مرودشت، ایران.

^۳ - دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، گروه شیمی، فارس، ایران.

^۴ - استادیار بخش مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد مرودشت، مرودشت، ایران.

* - نویسنده مسئول مقاله: Ali_ali_zare@yahoo.com

بیشگفتار

معمولاً رنگ‌ها یک منشأ سنتزی^۱ و ساختارهای مولکولی پیچیده و معطری دارند که این خصوصیت باعث استحکام آنها می‌شود و این، بازیافت و تجزیه آنها را مشکل می‌کند. امروزه بیش از ۱۰۰۰۰ نوع رنگ به‌گونه تجاری در دسترس است [۱]. از رنگ‌ها در مسنوجات، کاغذ، لاستیک، پلاستیک، چرم، مواد آرایشی و صنعت داروسازی و غذایی، بسیار استفاده می‌گردد. آزاد شدن فاضلاب‌های رنگی از این صنایع به جویبارهای طبیعی مشکلات جدی، از قبیل افزایش سموم و اکسیژن شیمیایی مورد نیاز^۲، همچنین کاهش نفوذ نور و ایجاد اختلال در پدیده فتوسنتز را به وجود آورده است. متیلن بلو کاربردهای زیادی مثل رنگ کردن کاغذ، رنگ موی موقت، رنگ‌گری پنبه، پشم و پوشش برای ماده خام کاغذ دارد. هر چند که متیلن بلو خیلی خطرناک نیست، ولی تأثیرات آن بسیار مضر است. در معرض قرار گرفتن زیاد در برابر آن سبب افزایش ضریب قلب، استفراغ، شک، فلج شدگی و نقرس در انسان‌ها می‌شود [۲].

واضح است که آلودگی آب می‌بایست یکی از مهمترین چالش‌های هر جامعه بشری باشد. شناخت منابع، برهم کنش و اثر آلودگی آب به منظور کنترل آلودگی‌های موجود در محیط زیست در یک سطح ایمن و در عین حال اقتصادی ضروری است. از طرفی امروزه کمبود آب به خصوص در بخش کشاورزی یک چالش می‌باشد و نیاز به تصفیه آب و استفاده دوباره از منابع آبی را نسبت به گذشته مورد توجه بیش‌تری قرار داده است. صنعت رنگ‌گری منسوجات، مقادیر قابل توجهی آب مصرف می‌کند و حجم وسیعی از فاضلاب در مراحل گوناگون رنگ‌گری و فرایندهای پایانی تولید می‌شود [۳]. سمومی که از فعالیت‌های رنگ‌گری و صنایع نساجی پدید می‌آید، می‌تواند تأثیر محیط زیستی خطرناک و جدی در بسته‌های آبی (دریافت کننده آب)، ایجاد کند. این تأثیر خطرناک ناشی از حضور رنگ‌های سمی (واکنش دهنده)،

باقیمانده‌های کلورولینگنین^۳ و رنگ‌آمیزی‌های تیره^۴ می‌باشد [۴].

فرایندهای اجرایی بسیاری در راستای حذف رنگ‌ها از فاضلاب‌ها وجود دارد. نقدی درباره تکنولوژی‌های اجرایی کنونی با جایگزین‌های پیشنهادی به‌وسیله رابینسون و همکارانش، ارائه گردیده است [۵].

در آب‌های آلوده صنایع بزرگ، رنگ تولید شده به‌وسیله غلظت‌های کم حاصل از رنگ‌های مصنوعی در آب، مهم‌اند چون علاوه بر امکان داشتن اثرات سمی، دارای رنگ کاملاً ناخوشایندی هستند. فاضلابی که از صنایع نساجی و صنایع مشابه ایجاد می‌شود، عموماً دارای رنگ زیاد، به همراه مقادیر بالایی از جامدات آلی معلق‌اند. رنگ‌های سنتزی طراحی شده در برابر تجزیه‌های بیولوژیکی پایدارند، بنابراین فرایندهای بیولوژیکی در حذف رنگ از فاضلاب‌ها غیر مؤثرند، علاوه بر این، محصول تجزیه شده بعضی از رنگ‌ها سمی می‌باشد [۵].

بنابراین، جاذب‌های ارزان قیمت که در دسترس هستند در جذب آلودگی‌ها به‌گونه گسترده آزمایش شده‌اند [۶ و ۷]. استفاده از مواد زائد جامد کشاورزی نه تنها باعث تبدیل زباله به مواد مفید می‌شود، بلکه مشکل دفع این مواد زائد را کاهش می‌دهد. تعدادی بیو جاذب گیاهی برای ارزیابی توانایی جذب متیلن بلو از محلول آبی امتحان شده‌اند [۸-۱۱].

فرایندهای جذب که از کربن‌های فعال شده تجاری برای حذف رنگ‌ها از فاضلاب استفاده می‌کنند، به‌گونه گسترده بیش‌تر از سایر جاذب‌ها برای حذف آلودگی‌ها از پساب‌ها استفاده می‌شود. اگر چه از کربن فعال بیش‌تر به عنوان جاذب برای حذف آلودگی‌ها استفاده می‌شود، اما کربن فعال گران قیمت بوده و احیای آسانی ندارد، ولی قیمت بالای آنها سبب شده، در راستای جایگزین جاذب‌های ارزان، پژوهش‌هایی انجام شود. بسیاری از مطالعات صورت گرفته بر ضایعات گیاهان از قبیل نخل خرما [۱۲]، پوسته گندم [۱۳]، پوسته برنج [۱۴]، هسته میوه [۱۵]،

³ - Chlorolignin residues

⁴ - Dark coloration

¹ - Synthetic

² - Chemical oxygen demand

شیشه‌ای، با مدل؛ (720 metrohm) که برای اندازه گیری pH محلول به کار می‌رود.

دستورالعمل کلی

در ابتدا ذرات جمع آوری شده کاکل ذرت ساییده و با غربال با مش ۶۰ الک می‌گردند تا اینکه اندازه ذرات یکنواخت شود، سپس به منظور فعالسازی و بهبود فعالیت سطحی ذرات، عملیات اصلاح جاذب با اتیلن دی آمین، سولفوریک اسید، کلریدریک اسید، استیک اسید، نیتریک اسید و آمونیاک به عنوان باز که همگی با غلظت یک مولار تهیه شده بودند، انجام شد. ذرات به مدت نیم ساعت در حلال‌های ذکر شده توسط همزن مغناطیسی بهم زده می‌شود، آنگاه جاذب را صاف کرده و چندین مرتبه با آب دوبار تقطیر شستشو داده شد تا حلال‌های اضافی شسته شوند، بعد از آن جاذب در دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید.

سپس ۰/۱ گرم از ذرات آماده شده کاکل ذرت بعد از شستشو با حلال‌های ذکر شده را به‌وسیله ترازو با دقت توزین و به ظرف حاوی رنگ متیلن بلو با غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر اضافه گردیده و تا رسیدن به زمان تعادل (۴۵ دقیقه) با استفاده از همزن لرزشی، همزده شد، سپس مخلوط حاصل به‌وسیله کاغذ صافی واتمن ۴۰ فیلتر شده و میزان غلظت متیلن بلو باقیمانده در محلول برای تعیین میزان جذب توسط دستگاه طیف سنج دو پرتوی UV-Vis در طول موج ماکزیمم ۶۶۴/۵ اندازه‌گیری می‌شود.

در متون شرایط تجربی بسیار متعددی برای دستیابی به یک جداسازی مطلوب برای رنگ متیلن بلو مورد بحث و بررسی قرار گرفته است [۱-۳]. این شرایط تجربی از قبیل؛ pH محلول، غلظت رنگ متیلن بلو، حجم محلول، مقدار جاذب، مدت زمان تماس و دما، عمل جذب را تحت تأثیر قرار می‌دهند. برای بهینه کردن این شرایط از روش تغییر یک متغیر در زمان، عمومی‌ترین روش بهینه‌سازی بوده، مورد استفاده قرار گرفته است. در این روش تمامی عوامل موثر بر جذب ثابت نگه داشته شده و یک متغیر تغییر داده می‌شود سپس به بررسی اثر آن، جهت دستیابی به بهترین شرایط پرداخته شده است.

خاکه نیشکر [۱۶]، خورده‌های دورین^۱ [۱۷]، پودر برگ گواوا [۱۸]، پوسته‌های بادام [۱۹]، پوسته قهوه [۲۰]، پوست هسته‌های لوبیا [۲۱]، پوست گریپ فروت [۲۲]، پوست دانه کلم قمری [۲۳] و چوب ذرت [۲۴] بوده است. در این مطالعه متیلن بلو به عنوان ترکیب هدف انتخاب شد، چون دارای بار خالص مثبت است، که برای جذب شدن بوسیله نیروی الکترواستاتیک بر روی سطح-های باردار شده منفی جاذب کاکل ذرت مطلوب خواهد بود [۲۵]. فرمول ساختاری رنگ از نمای (۱) بدست می‌آید، بخش آروماتیک متیلن بلو شامل اتم‌های سولفور و نیتروژن می‌باشد. در واحد آروماتیک، گروه دی متیل آمین به آن متصل است. در قسمت آروماتیک مولکول مسطح، و دارای بار مثبت است. ابعاد ملکول متیلن بلو در طول ۱۶/۹ انگستروم، در عرض ۷/۴ انگستروم و دارای ضخامت ۳/۸ انگستروم می‌باشد [۲۶].

کاکل ذرت اصلاح شده با اتیلن دی آمین یک جایگزین مقرون به صرفه است و به آسانی در دسترس است. به علت مصرف زیاد و کشت زیاد آن، بسیار در طبیعت یافت می‌شود، از این جاذب ارزان برای حذف متیلن بلو از محلول‌های آبی استفاده گردید.

هدف از این کار تحقیقاتی، بررسی چگونگی حذف رنگ متیلن بلو به‌وسیله کاکل ذرت بعنوان یک بیو جاذب ارزان قیمت از آب‌های آلوده می‌باشد. و معرفی این جاذب در حذف رنگ‌های آلی از پساب‌های صنعتی می‌باشد.

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌های مورد استفاده

تمام مواد از کمپانی مرک تهیه گردیده و در حد خلوص تجزیه‌ای بوده اند.

وسایلی که مورد استفاده قرار گرفته است، عبارتند از: دستگاه اسپکتروفتومتر دو پرتوی (Uv/Vis) با مدل؛ (Perkin Elmer Lamda45) که برای اندازه گیری میزان جذب رنگ متیلن بلو به کار می‌رود. دستگاه pH متر دو الکترودی که تشکیل شده از دو الکتروود کالومل و الکتروود

¹ - Durian peel

تغییر داده شد. میزان جذب متیلن بلو در میزان جاذب متغیر ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴ و ۰/۵ گرم بعد از ۴۵ دقیقه هم زدن و صاف کردن مورد بررسی قرار گرفت. اثر زمان، حجم و دما مانند حالت‌های قبل و در شرایط بهینه pH و مقدار جاذب بر میزان جذب بررسی گردید.

بررسی مدل‌ها و پارامترهای سینتیکی جذب

به منظور یک برآورد نسبی از سینتیک و در نتیجه تا حدودی مکانیسم جذب، مدل‌های گوناگون سینتیکی بررسی گردید. معادله سرعت شبه درجه اول^۲ عموماً به صورت زیر بیان می‌شود [۲۸]:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t / 2.303$$

در این معادله q_t و q_e میزان گونه‌های جذب شده بر روی واحد جرم جاذب (mg g^{-1}) در زمان تعادل و در هر زمان t به ترتیب می‌باشند و k_1 ثابت سرعت جذب شبه درجه اول (min^{-1}) می‌باشد.

معادله سرعت شبه درجه دوم^۳ مطابق زیر می‌باشد [۲۹]:

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e$$

که در آن k_2 ثابت سرعت شبه درجه ۲ ($\text{g} \text{ min}^{-1}$) است.

اثر غلظت اولیه رنگ متیلن بلو و بررسی ایزوترم-

های جذب

برای یافتن ماکزیم ظرفیت جذب که یکی از مهمترین پارامترها در طراحی و بررسی سیستم جذبی می‌باشد، ایزوترم‌های تعادلی جذب مورد بررسی قرار گرفته شدند. در ابتدا رابطه بین غلظت تعادلی رنگ متیلن بلو بعد از جذب و میزان جذب بر سطح جاذب بررسی گردید و سپس با استفاده از داده‌های تجربی و معادله‌های ایزوترمی لانگمویر^۴ و فرنلیدج^۵، نمودارهای ایزوترم‌های مربوطه رسم گردیدند و ماکزیم ظرفیت جذب محاسبه گردید. داده‌های تعادلی بر اساس معادله

عملکرد هر متغیر در این روش باید مستقل از دیگری بوده و بر روی یکدیگر اثری نداشته باشد [۲۷]. تمام آزمایشات سه مرتبه تکرار گردیدند و نتایج گزارش شده میانگین سه اندازه‌گیری می‌باشند.

بررسی میزان جذب رنگ متیلن بلو با کمک کاکل ذرت اصلاح شده

در بررسی‌های انجام شده از روش غیر جاری^۱ استفاده شده است. در این حالت وزن مشخصی از جاذب به غلظت و حجم خاصی از جذب شونده اضافه گردیده و این سوسپانسیون تا مدت زمانی که به تعادل برسد به وسیله همزن لرزشی به هم زده شده است. سپس میزان باقیمانده جذب شونده (در این مورد رنگ متیلن بلو) اندازه‌گیری شده و با استفاده از معادله زیر میزان رنگ جذب شده بر روی جاذب محاسبه شده است.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

در این معادله، q_e غلظت تعادلی گونه بر روی سطح جاذب بر حسب mg g^{-1} ، V حجم محلول بر حسب Lit، C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه و غلظت تعادلی بر حسب mg/Lit و m جرم جاذب بر حسب گرم است.

تأثیر pH

تأثیر pH بر اندازه‌گیری جذب مورد مطالعه قرار گرفته است. ۲۵ میلی‌لیتر از محلول نمونه، که حاوی 690 mg/Lit متیلن بلو است را با مقدار ۰/۳ گرم از جاذب اصلاح شده را به مدت ۴۵ دقیقه در pH های متفاوت در دامنه pH ۲ تا ۱۰ به هم زده و سپس صاف شد. و در نهایت میزان جذب اندازه‌گیری گردید. در تمام موارد تنظیم pH توسط HCl و یا NaOH ۰/۱ مولار صورت گرفت.

تأثیر مقدار جاذب اصلاح شده

محلول اصلی و شاهد مشابه حالت‌های قبل در شرایط pH 7.0 تهیه گردید. مقدار جاذب اصلاح شده

²- Pseudo first order

³- Pseudo second order

⁴- Langmuir Isotherm

⁵ Freundlich Isotherm

¹- Batch Method

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

که در این معادله K_F ثابت تعادل جذب است که میزان ظرفیت جذب را نشان می‌دهد و n (بدون واحد) ترم انرژی است که میزان شدت جذب را نشان می‌دهد [۳۲].

نتایج و بحث

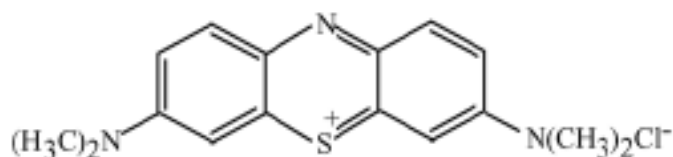
همان‌گونه که در شکل ۱ مشاهده می‌گردد، ماکزیمم جذب رنگ متیلن بلو در طول موج ۶۶۴/۵ نانومتر می‌باشد. بنابراین در بررسی‌های بعدی تغییرات جذب در این طول موج بررسی شده است.

خطی ایزوترم جذبی لانگمویر [۳۰] که به صورت زیر نشان داده شده است آنالیز گردیدند.

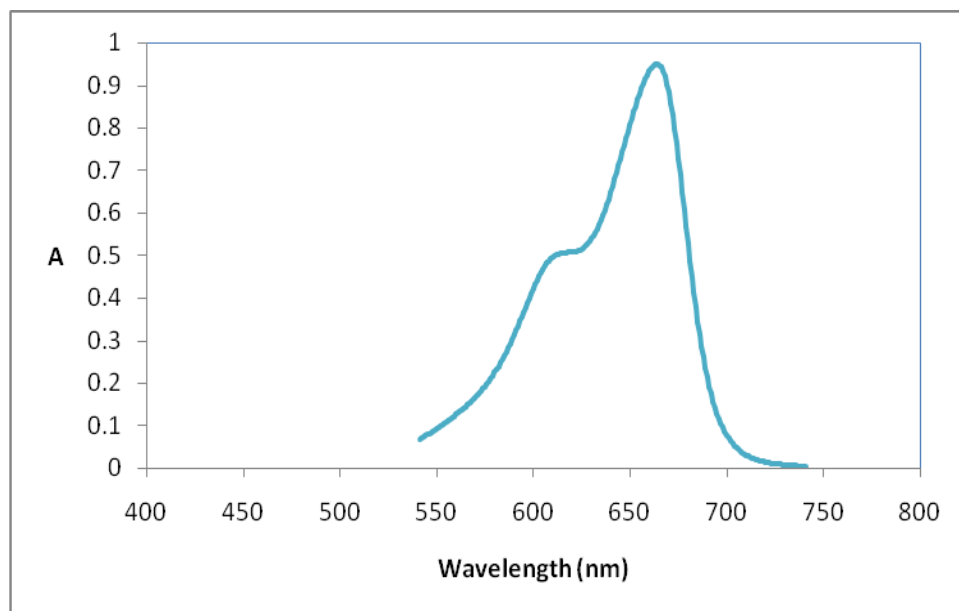
$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{1}{q_{max}} c_e$$

در این معادله q_e میزان جذب در واحد سطح جذب در زمان تعادل (mg g^{-1}) می‌باشد، C_e غلظت تعادلی در محلول است، q_{max} ماکزیمم ظرفیت جذب (mg g^{-1}) رنگ متیلن بلو می‌باشد که تنها به صورت تک لایه‌ای جذب می‌گردد و K_L ثابت تعادل جذبی لانگمویر است که به انرژی جذب وابسته می‌باشد.

مدل فرندلیچ نیز مورد بررسی قرار گرفت. در این مدل فرض بر این است که جایگاه‌های جذبی گوناگون با انرژی‌های متفاوت برای جذب وجود دارند. معادله خطی جذب فرندلیچ [۳۱] به صورت زیر می‌باشد:



نمای ۱: ساختار رنگ متیلن بلو

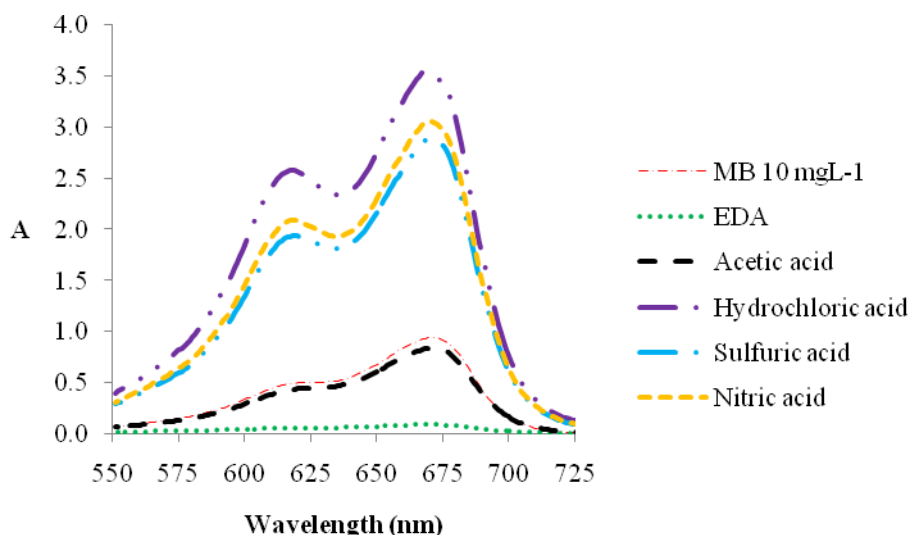


شکل ۱ - طیف UV-Visible متیلن بلو ۱۰ میلی گرم بر لیتر

اصلاح کننده اتیلن دی آمین در مقایسه با سایر اصلاح کننده‌ها مناسب می‌باشد، زیرا جاذب شسته شده با اتیلن دی آمین نسبت به جاذب‌های دیگر بیشترین جذب متیلن بلو را دارد.

بررسی اثر جاذب اصلاح شده بر میزان جذب

اثر اصلاح جاذب، با اسیدها و بازهای گوناگون بر جذب بررسی گردید. این بررسی در شکل ۲ نشان داده شده است در این بررسی مشاهده گردید که جاذب اصلاح شده با سایر شوینده‌ها، متیلن بلو را جذب نمی‌کند.



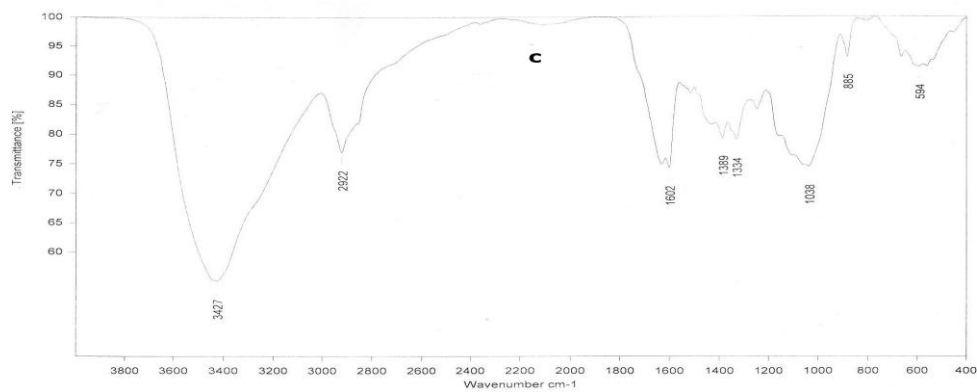
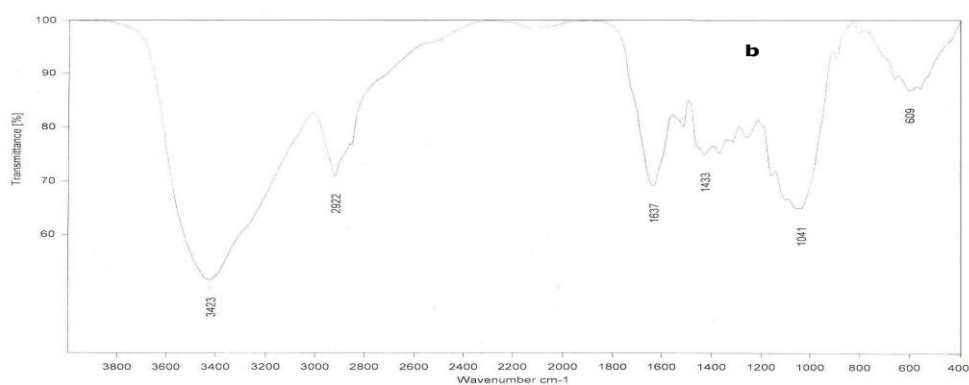
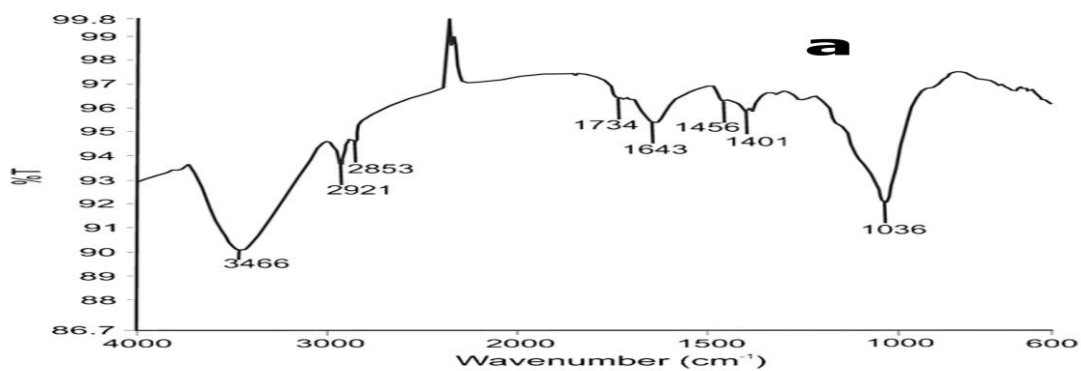
شکل ۲ - طیف‌های مربوط به اثر نوع اصلاح کننده بر جذب ۲۵ میلی لیتر رنگ متیلن بلو ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر، ۰/۱ گرم جاذب اصلاح شده، زمان تماس ۱۵۰ دقیقه، pH 7.0، دما ۲۵ درجه سانتیگراد

که نشان دهنده حضور گروه‌های NH_2 بر روی سطح می‌باشد. پیک مشاهده شده در 2922Cm^{-1} می‌تواند نشان دهنده ارتعاشات کششی گروه C-H باشد. پیک‌های جذبی در ۱۶۳۷، ۱۴۳۳، و ۱۰۴۱ به ترتیب وابسته به حضور گروه‌های $C=O$ ، $C=C$ ، و $C-O$ باشد [۳۳]. جابجایی این پیک‌ها در کاکل ذرت اصلاح شده نشان دهنده تغییرات بر روی سطح می‌باشد.

پیک‌های برجسته جذبی موجود در طیف کاکل ذرت استفاده شده برای جذب متیلن بلو در ۳۴۲۷، ۲۹۲۲، ۱۳۸۹، ۱۶۰۲، ۱۳۳۴، ۱۰۳۸، و 885cm^{-1} مشاهده می‌شود. جابجایی این پیک‌ها و همین‌طور کاهش جذب آنها در طیف مربوط به بعد از جذب رنگ مورد نظر به گونه آشکار بدلیل جذب مولکول‌های متیلن بلو می‌باشد [۹].

خصوصیات کاکل ذرت

برای بررسی خصوصیات و تغییرات احتمالی بر روی کاکل ذرت اصلاح شده به کمک اتیلن دی آمین، از ذرات آسیاب شده در سه حالت، قبل و بعد از اصلاح توسط اتیلن دی آمین و همچنین بعد از جذب متیلن بلو طیف FT-IR گرفته شد و این طیف‌ها با یکدیگر مقایسه شدند، طیف‌های ذکر شده در شکل ۳ a، b، و c نشان داده شده است. طیف FT-IR کاکل ذرت برای تعیین گروه‌های عاملی موجود بر روی کاکل ذرت که می‌توانند مسئول جذب رنگ متیلن بلو باشند، مورد استفاده قرار گرفته است. طیف‌های جذبی بین دامنه $4000-400\text{Cm}^{-1}$ تعیین شدند. پیک‌های جذبی حدود 3420Cm^{-1} احتمالاً به علت حضور گروه‌های O-H می‌باشد [۹]. که این پیک جذبی بعد از اصلاح پهن تر و کمی جابجایی داشته است



شکل ۳- طیف FT-IR (a) کاکل ذرت قبل از اصلاح، (b) کاکل ذرت بعد از اصلاح با اتیلن دی آمین (c) کاکل ذرت اصلاح شده بعد از جذب رنگ متیلن بلو

بررسی اثر pH بر میزان جذب

pH نقش مهمی بر روی فرایند جذب متیلن بلو، خصوصاً بر روی ظرفیت جذب بازی می‌کند [۳۴]. با توجه به موارد گفته شده می‌بایست اثر pH را بر جذب بررسی نموده و pH بهینه را برای ادامه کار انتخاب نمود. این اثر در محدوده pH ۲ تا ۱۰ در شکل ۴ نمایش داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، در محیط‌های اسیدی جذب رنگ متیلن بلو کاهش می‌یابد، این کاهش جذب در pH های اسیدی ممکن است به علت حضور مقدار اضافی یون‌های H^+ در مقایسه با کاتیون‌های رنگ برای جذب بر روی مکان‌ها، و از طرفی pH می‌تواند بر روی گونه جذب شونده نیز مؤثر باشد و فعالیت آن را برای جذب بر روی جاذب مورد نظر تحت تأثیر قرار داده و همچنین باعث تغییر خاصیت شیمیایی جسم حل شده در محلول شود. در pH های بالا، سطح کاکل ذرت ممکن است دارای بار منفی شود، که باعث افزایش نیروی الکترواستاتیک میان کاتیون متیلن بلو و سطح جاذب شود [۳۱]. افزایش جذب با افزایش pH در جذب متیلن بلو مشاهده شد، اما این افزایش حدوداً بعد از pH ۳/۰ تا pH ۱۰/۰ تقریباً ثابت است، در نتیجه pH خنثی ۷/۰ به عنوان pH بهینه انتخاب شد. تمایل‌های مشابه برای جذب متیلن بلو بر روی البیاف اقیانوسی پوسیدونیا^۱ [۳۵]، پوست میوه گل ساعتی زرد^۲ [۳۶] و متیل بنفش بر روی تخم آفتابگردان [۳۷] مشاهده شده است.

تأثیر مقدار جاذب اصلاح شده

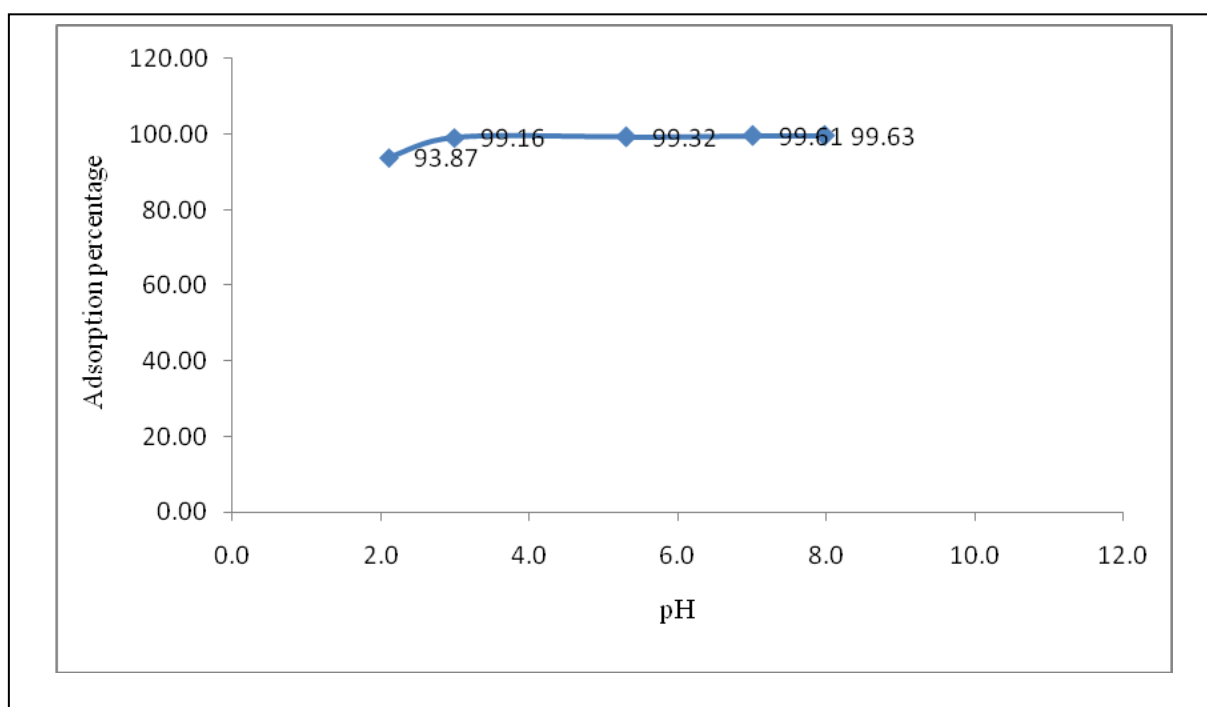
همان‌گونه که در شکل ۵ دیده می‌شود در ابتدا با افزایش میزان جاذب مقدار جذب افزایش می‌یابد و این امری طبیعی است زیرا مکان‌های فعال برای جذب افزایش می‌یابند، اما بعد از افزودن جاذب بیش از ۰/۲ گرم تغییر چندانی در جذب مشاهده نمی‌گردد، و دلیل این امر می‌تواند اشباع شدن مکان‌ها توسط جذب شونده باشد. بنابراین در ادامه کار میزان ۰/۲ گرم جاذب اصلاح شده، به عنوان مقدار بهینه جاذب انتخاب گردیده است.

اثر زمان بر جذب

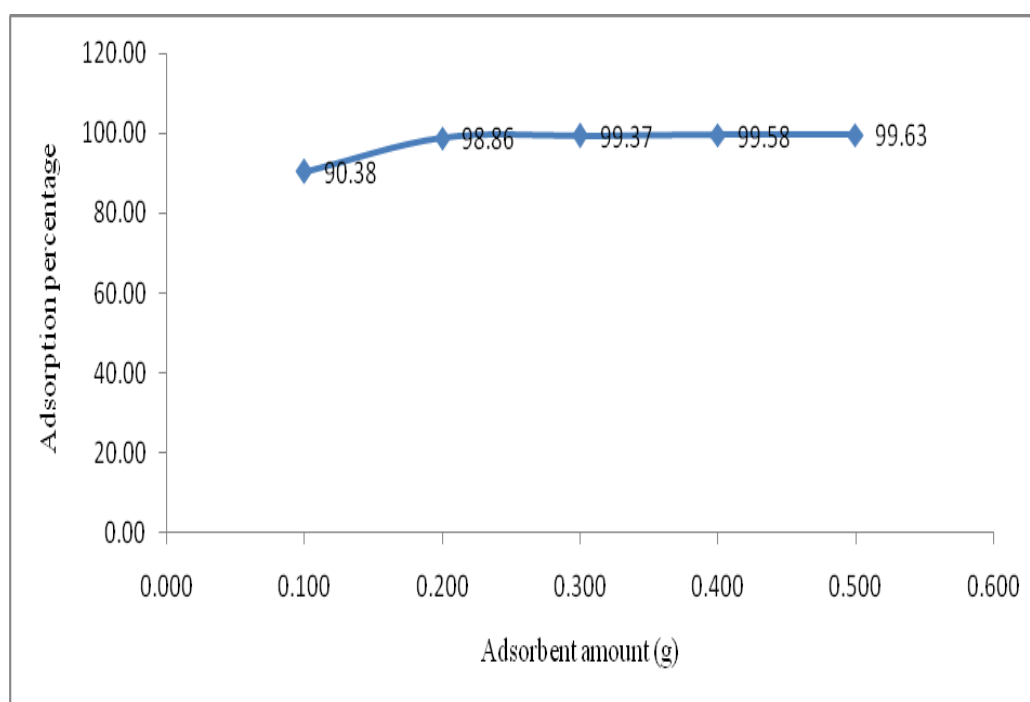
در این قسمت pH محلول توسط NaOH و HCl بر روی مقدار بهینه تنظیم گردیده است. میزان جذب در زمان‌های گوناگون تا اطمینان از برقراری تعادل اندازه گرفته شد (در فاصله زمانی ۰ تا ۲۵۰ دقیقه) به‌منظور به دست آوردن زمان لازم برای رسیدن به تعادل، مقادیر جذب بر حسب زمان رسم شده است. با گذشت زمان، میزان جذب افزایش می‌یابد تا زمانی که این میزان به تعادل برسد و با گذشت زمان بعد از تعادل تغییری در میزان جذب مشاهده نمی‌گردد. اثر زمان در شکل ۶ نشان داده شده است. در شکل ۶ به وضوح سه منطقه دیده می‌شود. جذب در ابتدا سریع می‌باشد به‌گونه‌ای که در ۱ دقیقه اول حدود ۶۵٪ گونه جذب گردیده است. در فاصله ۱ تا ۲۰ دقیقه سرعت جذب کاهش می‌یابد و بعد از ۲۰ دقیقه جذب به تعادل می‌رسد و دیگر به زمان وابسته نیست. بنابراین جذب دارای سینتیک نسبتاً سریعی می‌باشد، در زمان ۲۵ دقیقه کاملاً به تعادل می‌رسد. سریع بودن جذب در دقایق ابتدایی می‌تواند به دلیل در دسترس بودن گروه‌های فعال سطحی باشد، در فاصله ۱ تا ۲۰ دقیقه دلیل کم شدن گروه‌های فعال سطحی جذب با سرعت کمتری پیش می‌رود و بعد از ۲۰ دقیقه جذب متیلن بلو بر سطح جاذب به تعادل می‌رسد. در ادامه پژوهش برای اطمینان از به تعادل رسیدن جذب به‌گونه کامل، زمان ۴۵ دقیقه برای هم زدن انتخاب گردید.

¹ - Posidonia oceanica (L.) fibres

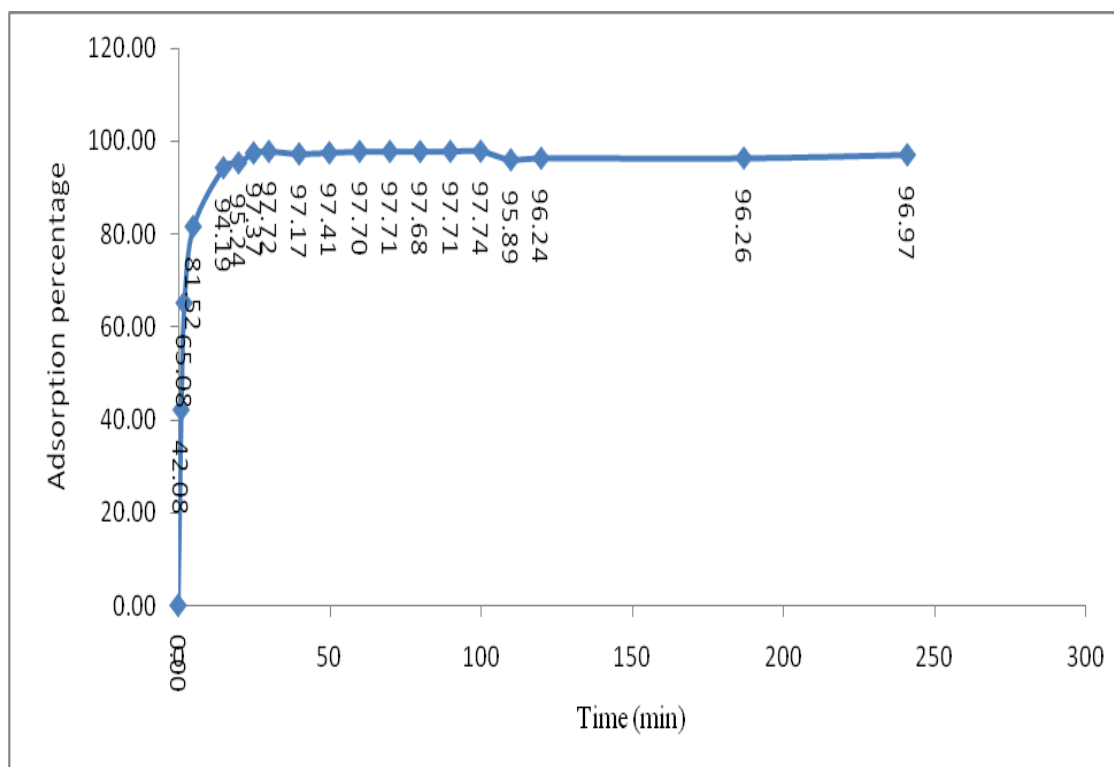
² - Yellow passion fruit peel



شکل ۴- اثر pH بر میزان جذب ۲۵ میلی لیتر رنگ متیلن بلو ۶۹۰ میلی گرم بر لیتر، ۰/۳ گرم جاذب اصلاح شده، زمان تماس ۴۵ دقیقه، دما ۲۵ درجه سانتیگراد



شکل ۵- اثر مقدار جاذب اصلاح شده بر جذب ۲۵ میلی لیتر رنگ متیلن بلو ۶۹۰ میلی گرم بر لیتر، زمان تماس ۴۵ دقیقه، دما ۲۵ درجه سانتیگراد، pH7.0

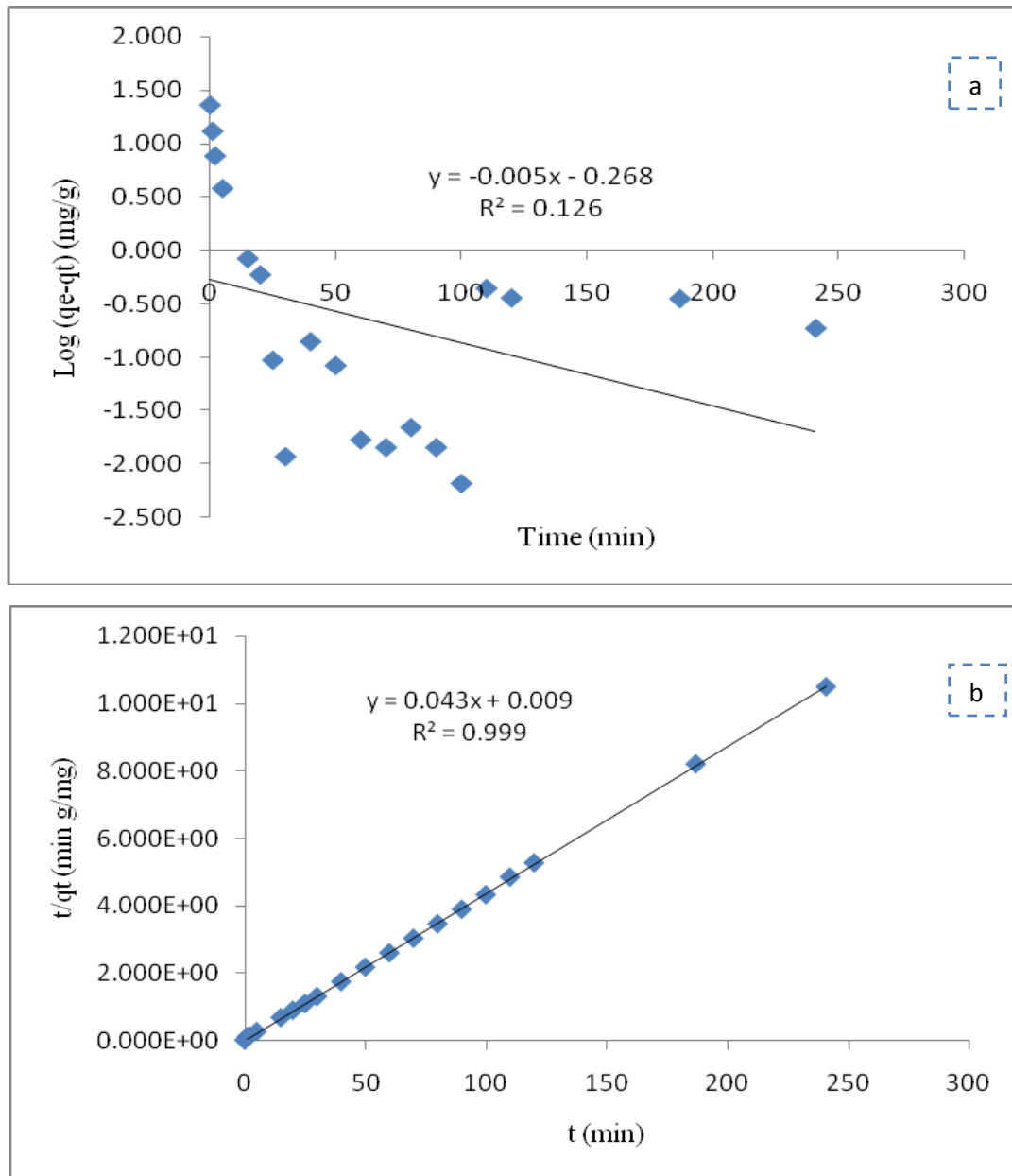


شکل ۶- بررسی اثر زمان تماس بر جذب ۲۰۰ میلی لیتر رنگ متیلن بلو ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، ۰/۳ گرم جاذب اصلاح شده، pH7.0، دما ۲۵ درجه سانتیگراد.

بررسی مدل‌ها و پارامترهای سینتیکی جذب

شکل ۷ نتایج حاصل از مطالعه پارامترهای سینتیکی را به صورت نمودارهای رسم شده حاصل از t/q_t و $\log(q_e - q_t)$ بر حسب t برای زمان تماس از صفر تا ۲۵۰ نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل ۷ دیده می‌شود جذب رنگ متیلن بلو در سطح کاکل ذرت به صورت محتمل‌تر با توجه به ضریب رگرسیون^۱ ($R^2=0.999$) توسط مدل سینتیکی شبه درجه دو توضیح داده می‌شود. پارامترهای سینتیکی به دست آمده از شکل ۷ و معادلات سینتیکی در جدول ۱ آورده شده است.

^۱ - Regression coefficient



شکل ۷- سینتیکی شبه درجه او (a) و شبه درجه دوم (b) جذب ۲۰۰ میلی لیتر رنگ متیلن بلو ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، ۰/۳ گرم جاذب اصلاح شده، pH7.0، دما ۲۵ درجه سانتیگراد.

جدول ۱- پارامترهای سینتیکی به دست آمده با توجه به معادلات سینتیکی مربوطه

مدل های ریاضی	معادلات	ضریب رگرسیون	ثابت سرعت مدل‌ها (k و یا h سرعت جذب اولیه) $h = k_2 q_e^2 (mg g^{-1} min^{-1})$
مدل شبه درجه دوم	$t/q_t = 0.009 + 0.043t$	۰/۹۹۹	$h = 111/11 (mg g^{-1} min^{-1})$ $k_2 = 0.207 (mg^{-1} g min^{-1})$
مدل شبه درجه اول	$Log(q_e - q_t) = -0.266 + 0.005t$	۰/۱۲۶	۰/۰۱۲ (min^{-1})

متیلن بلو از حجم زیاد آب به کار برد. این نتیجه نشان دهنده این خواهد بود که پخش ذرات کاکل ذرت به عنوان جاذب در محلول به خوبی صورت می‌گیرد. در جدول ۲ میزان درصد جذب در حجم‌های متفاوت از محلول گزارش شده است.

تأثیر کل حجم فاز محلول

در ادامه آزمایشات مشاهده شد که با افزایش حجم محلول اولیه تا ۲۰۰ میلی لیتر در صد جذب تغییر چندانی نشان نمی‌دهد و همچنان بالای ۹۷ در صد باقی می‌ماند، بنابراین می‌توان مقدار کمی جاذب را برای حذف

جدول ۲- اثر حجم محلول بر جذب رنگ متیلن بلو ۶۹۰ میلی گرم بر لیتر، ۰/۳ گرم جاذب اصلاح شده، زمان تماس ۴۵

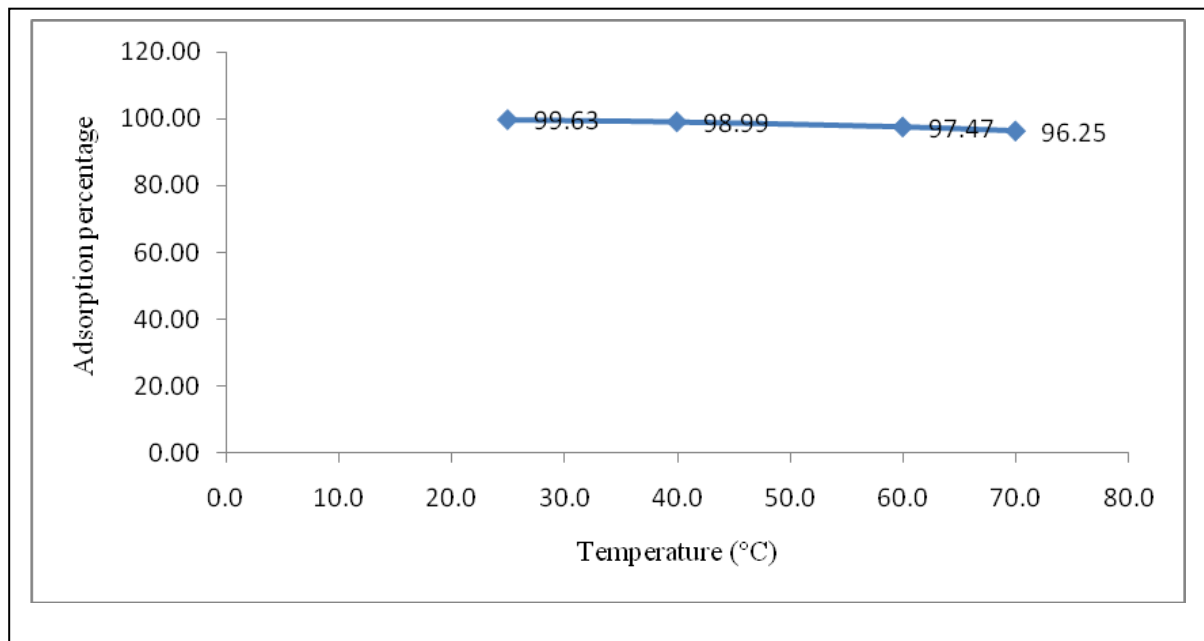
دقیقه، pH 7.0، دما ۲۵ درجه سانتیگراد.

در صد جذب	حجم محلول (میلی لیتر)
۹۵/۷۵	۲۵
۹۷/۵۴	۵۰
۹۷/۸۹	۷۵
۹۹/۰۹	۱۰۰
۹۹/۱۲	۱۲۵
۹۹/۳۵	۱۵۰
۹۹/۴۴	۲۰۰

محسوسی نمی‌یابد. ماکزیمم جذب تقریباً در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد بوده و بعد از آن به‌گونه ناچیز کاهش می‌یابد. نتایج در شکل ۸ نشان داده شده است

تأثیر دما

در یک تعادل پایدار تغییر دما موجب تغییر عمل جذب می‌شود. در این آزمایش در بررسی اثر دما بر جذب مشاهده می‌گردد که با افزایش دما، عمل جذب تغییر



شکل ۸ - اثر دما بر جذب ۲۰۰ میلی لیتر رنگ متیلن بلو ۶۹۰ میلی گرم بر لیتر، ۰/۳ گرم جاذب اصلاح شده، زمان تماس ۴۵ دقیقه، pH7.0

طبیعی اما در غلظت‌های بالا به دلیل اشباع شدن مکان-های جذب تغییری در میزان جذب مشاهده نمی‌گردد. منحنی لانگمویر در شکل ۱۰ نشان داده شده است. میزان پارامترها از شکل ۱۰ به دست آمده و در جدول ۳ نشان داده شده است. رگرسیون بالا ۰/۹۹ توافق خوب داده‌ها با این معادله را نشان می‌دهد که جذب شونده‌ها به صورت یک تک لایه بر سطح جاذب، جذب گردیده‌اند.

اثر غلظت اولیه رنگ متیلن بلو و بررسی ایزوترم-های جذب

اثر غلظت اولیه رنگ متیلن بلو بر جذب در شکل ۹ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌گردد میزان جذب با افزایش غلظت زیاد می‌شود که امریست

جدول ۳ - پارامترها و ضریب رگرسیون مدل‌های ایزوترمی

مدل‌های ایزوترمی	معادلات	ضریب رگرسیون	ماکزیمم جذب (mg g ⁻¹) (^۱ و یا 1/n)	ثابت تعادل‌های جذبی K _L (L mg ⁻¹) K _F (L mg ⁻¹)
لانگمویر	$C_e/q_e = 0.031 + 0.006 C_e$	۰/۹۹۷	۱۶۶/۶۷	۰/۱۹۳
فرنللیچ	$\text{Log } q_e = 1/533 + 0.346 \text{ Log } C_e$	۰/۸۱۳	۲/۸۹	۳۴/۱۱

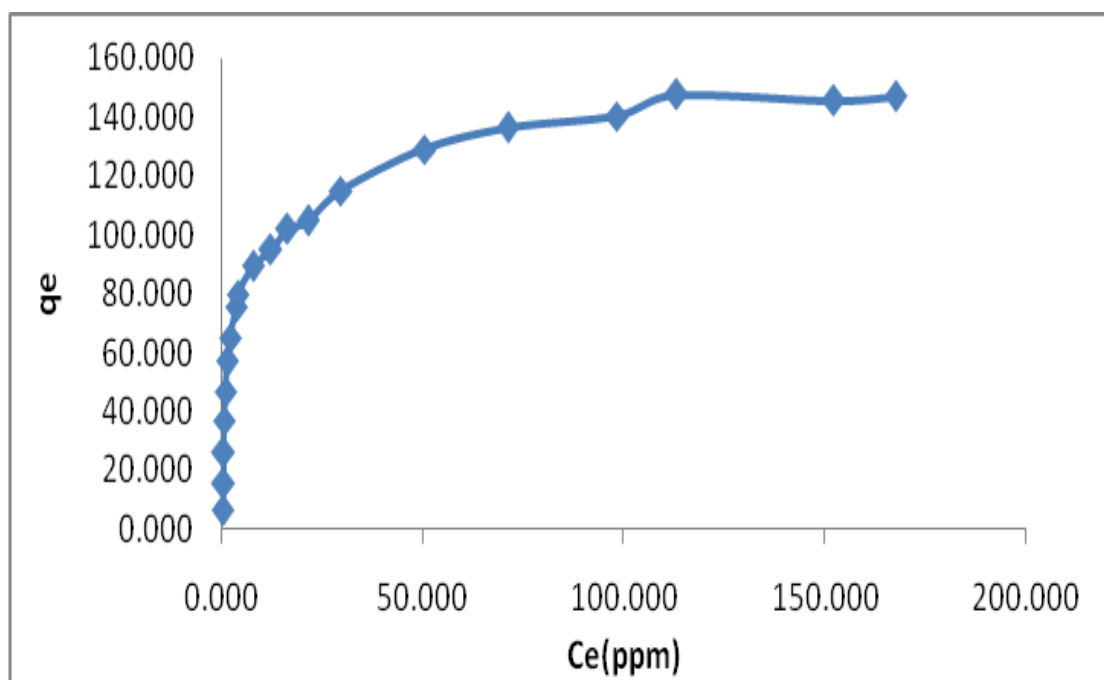
منحنی فرنللیچ نیز در شکل ۱۱ نشان داده شده است. ضریب‌ها با توجه به معادله موجود از شکل محاسبه و در جدول ۳ نشان داده شده است. پارامترها و ضریب رگرسیون نشان داده شده در جدول ۳ مشخص می‌کند که رفتار جذبی رنگ متیلن بلو بر سطح جاذب بهترین توافق را با مدل ایزوترمی لانگمویر داراست (مطابق ضریب

جدول ۴ مقایسه ماکزیمم جذب تک لایه‌ای متیلن بلو توسط انواع جاذب‌ها را نشان می‌دهد. واضح است که کاکل ذرت استفاده شده در این کار نسبتاً ظرفیت جذب مناسبی (۱۶۶/۶۷ mg/g)، در مقایسه با دیگر جاذب‌های استفاده شده در مقالات را دارد.

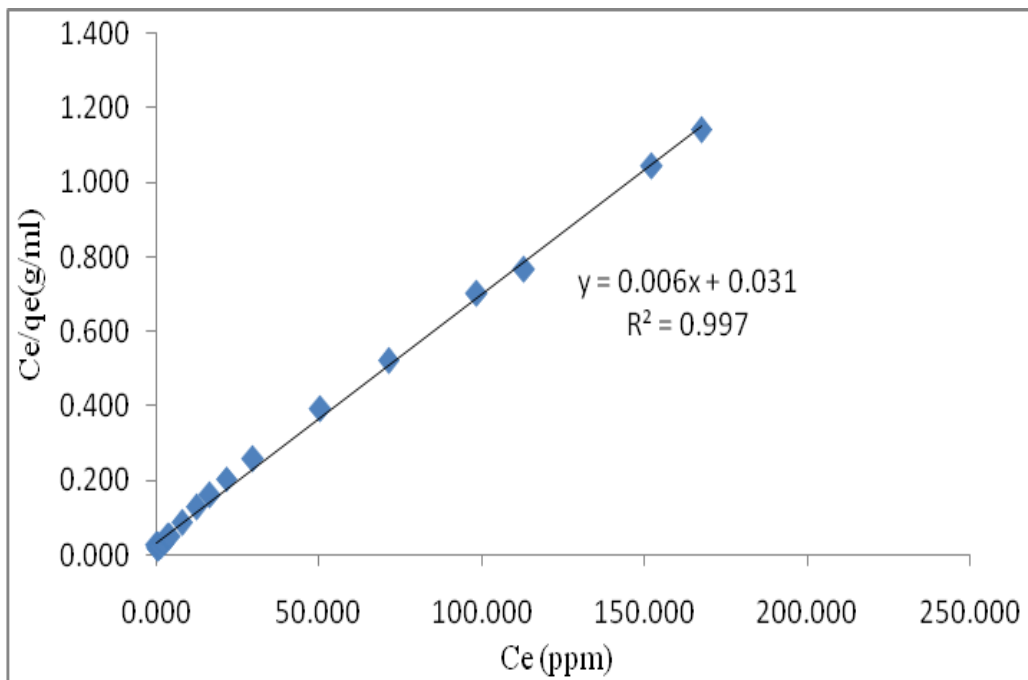
رگرسیون و کمترین تفاوتی که بین میزان حداکثر جذب عملی و تئوری (عملی ۱۵۰ و تئوری ۱۶۶) وجود دارد.

جدول ۴- مقایسه ماکزیمم جذب تک لایه ای متیلن بلو بر روی انواع جاذب ها

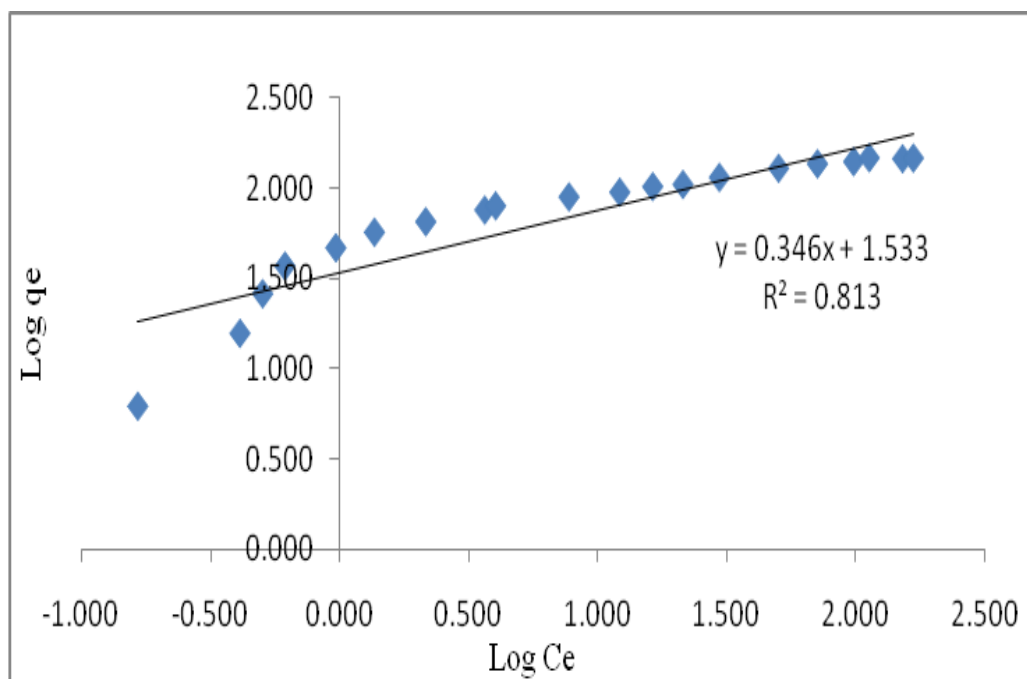
جاذب	ماکزیمم ظرفیت جذب تک لایه ای mg/g	مرجع
کاکل ذرت	۱۶۶/۶۷	این مقاله
پوست سیر	۸۲/۶۴	۹
پوسته برنج	۴۰/۵۰	۳۷
پوست باقلا	۱۹۲/۷۲	۳۸
فیبر تنه درخت نخل	۱۴۹/۳۵	۱۶
ضایعات کف هندی	۲۲/۴۷	۳۹
هسته انبه	۱۵۳	۴۰
خزه غول پیکر	۱۱۹	۴۱



شکل ۹- رابطه بین غلظت تعادلی ۲۵ میلی لیتر رنگ متیلن بلو بعد از جذب و میزان جذب بر سطح جاذب، ۰/۳ گرم جاذب، زمان تماس ۴۵ دقیقه، pH7.0، دما ۲۵ درجه سانتیگراد.



شکل ۱۰- نمودار ایزوترم لانگمویر



شکل ۱۱ - نمودار ایزوترم فرندلیچ

نتیجه گیری

با توجه به نتایج گزارش شده در این طرح کاکل ذرت اصلاح شده با اتیلن دی آمین، یک ماده کاملاً در دسترس و ارزان است که مشخص شد برای حذف متیلن بلو از محلول‌های آبی مؤثر است. این جاذب دارای ظرفیت جذب ماکزیمم بالایی می‌باشد، در زمان مناسبی (کمتر از ۴۵ دقیقه) به تعادل می‌رسد و سینتیک آن از مدل شبه درجه دو تبعیت می‌نماید. مدل ایزوترمی این جاذب مدل لانگمویر است که نشان دهنده تک لایه بودن جذب می‌باشد. بررسی‌های انجام شده در مورد حجم محلول نشان می‌دهد که از این جاذب در مقادیر کم می‌توان برای حذف رنگ بازی متیلن بلو از حجم زیاد محلول استفاده کرد. ظرفیت ماکزیمم جذب متیلن بلو ۱۶۶ میلی گرم متیلن بلو در ۱۰ گرم جاذب می‌باشد. بررسی اثر pH نیز نشان داد که در محدوده pH کمتر از ۳/۰ pH میزان جذب متیلن بلو کم است اما از pH ۳/۰ تا ۱۰/۰ می‌توان بالاتر از ۹۹٪ رنگ متیلن بلو را حذف نمود، اما همان‌گونه که نشان داده شد. در صورت حذف متیلن بلو و سایر رنگ‌ها می‌توان از این آب در موارد گوناگون مانند کشاورزی استفاده نمود.

تقدیر و تشکر

بر خود لازم می‌دانیم از دانشگاه آزاد اسلامی واحد مرودشت به دلیل استفاده از امکانات آزمایشگاهی تقدیر و تشکر نماییم.

References

1. G. Renmin, L. Mei, Y. Chao, S. Yingzhi, C. Jian, "Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on peanut hull", *J. Hazard. Mater. B121*(2005) 247–250.
2. B. Yasemin, A. Haluk, A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells, *Desalination* 194(2006)259–267.
3. B. Ramesh Babu, A.K. Parande, S. Raghu, T. Prem Kumar, Cotton Textile Processing: waste generation and effluent treatment, *J. Cotton Sci.* 11 (2007) 141–153.
4. N. U. Asamudo, A.S. Daba, O. U. Ezeronye, Bioremediation of textile effluent using *Phanerochaete chrysosporium*, *Afr. J. Biotechnol.* 4 (2005) 1548–1553.
5. 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.
6. Y.S. Ho, T.H. Chiang, Y.M. Hsueh, Removal of basic dye from aqueous solution using tree fern as a biosorbent, *Proc. Biochem.* 40 (2005) 119–124.
7. S.W. Won, S.B. Choi, Y. Yun, Interaction between protonated waste biomass of *Corynebacterium glutamicum* and anionic dye Reactive Red 4, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 262 (2005) 175–180.
8. B.H. Hameed, Evaluation of papaya seeds as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue, *Journal of Hazardous Materials* 162 (2009) 939–944.
9. Denis L. Guerra, Adriano C. Batista, Rbia R. Viana, Claudio Airoidi, Adsorption of methylene blue on raw and MTZ/imogolite hybrid surfaces: Effect of concentration and calorimetric investigation, *Journal of Hazardous Materials* 183 (2010) 81–86.
10. A. A. Ahmad, B. H. Hameed, N. Aziz, Adsorption of direct dye on palm ash: kinetic and equilibrium modeling, *J. Hazard. Mater.* 141 (2007) 70–76.
11. M.T. Sulak, E. Demirbas, M. Kobyas, Removal of Astrazon Yellow 7GL from aqueous solutions by adsorption onto wheat bran, *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 2590–2598.
12. R. Han, D. Ding, Y. Xu, W. Zou, Y. Wang, Y. Li, L. Zou, Use of rice husk for the adsorption of congo red from

- contaminated waters, *J. Hazard. Mater.* 155 (2008) 507–512.
21. R. Gong, X. Zhang, H. Liu, Y. Sun, B. Liu, Uptake of cationic dyes from aqueous solution by biosorption onto granular kohlrabi peel, *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 1319–1323.
 22. S. Vafakhah, M. E. Bahrololoom, R. Bazargan Lari and M. Saeedikhani, Studying the Adsorption Behavior of Copper (II) Ions from Industrial Waste Water Solutions Using Corncob Particles, *J. New Materials*, 4, (2013) 35-45.
 23. Hähner, G.; Marti, A.; Spencer, N.D. "Orientation and electronic structure of methylene blue on mica: A near edge x-ray absorption fine structure spectroscopy study." *J. Chem. Phys.*, 104(19) (1996) 7749 – 7755.
 24. Langmuir, Adsorption of gases on plain surfaces of glass mica platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 136–403.
 25. A. Rodríguez, J. García, G. Ovejero, M. Mestanza, Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbon from aqueous solutions: Equilibrium and kinetics, *Journal of Hazardous Materials* 172 (2009) 1311–1320.
 26. M. Friedman and L. J. Savage, "Planning Experiments Seeking Maxima," in *Techniques of Statistical Analysis*, eds. C. Eisenhart, M. W. Hastay, and W. A. Wallis, New York: McGraw-Hill, (1947) pp. 365-372.
 28. S. Lagergren, Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe [On the theory of so-called adsorption of solutes], *K. Sven. Vetenskapsakad. Handl.* 24 (1898) 1–39.
 29. Y.S. Ho, G. McKay, Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood, *Process Saf. Environ. Prot.* 76 (1998) 183–191.
 13. X.S. Wang, Y. Zhou, Y. Jiang, C. Sun, The removal of basic dyes from aqueous solutions using agricultural by-products, *J. Hazard. Mater.* 157 (2008) 374–385.
 14. B.H. Hameed, M.I. El-Khaiary, Batch removal of malachite green from aqueous solutions by adsorption on oil palm trunk fibre: equilibrium isotherms and kinetic studies, *J. Hazard. Mater.* 154 (2008) 237–244.
 15. F.A. Pavan, A.C. Mazzocato, Y. Gushikem, Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by adsorption using yellow passion fruit peel as adsorbent, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 3162–3165.
 16. Y.S. Ho, W.T. Chiu, C.C. Wang, Regression analysis for the sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust, *Bioresour. Technol.* 96 (2005) 1285–1291.
 17. B.H. Hameed, H. Hakimi, Utilization of durian (*Durio zibethinus* Murray) peel as low cost sorbent for the removal of acid dye from aqueous solutions, *Biochem. Eng. J.* 39 (2008) 338–343.
 18. V. Ponnusami, S. Vikram, S.N. Srivastava, Guava (*Psidium guajava*) leaf powder: novel adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.* 152 (2008) 276–286.
 19. F.D. Ardejani, Kh. Badii, N.Y. Limaee, S.Z. Shafaei, A.R. Mirhabibi, Adsorption of direct Red 80 dye from aqueous solution onto almond shells: effect of pH, initial concentration and shell type, *J. Hazard. Mater.* 151 (2008) 730–737.
 20. L.S. Oliveira, A.S. Franca, T.M. Alves, S.D.F. Rocha, Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye

- other organics, *Bioresour. Technol.* 96 (2005) 1919–1928.
40. K.V. Kumar, A. Kumaran, Removal of methylene blue by mango seed kernel powder, *Biochem. Eng. J.* 27 (2005) 83–93.
41. P. Waranusantigul, P. Pokethitiyook, M. Kruatrachue, E.S. Upatham, Kinetics of basic dye (methylene blue) biosorption by giant duckweed (*Spirodela polyrrhiza*), *Environ. Pollut.* 125 (2003)
30. H.M.F. Freundlich, Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.* 57 (1906) 385–470.
31. C. M. Zvinowanda, J. O. Okonkwo, M. M. Sekhula, N. M. Agyei, R. Sadiku, Application of maize tassel for the removal of Pb, Se, Sr, U and V from borehole water contaminated with mine wastewater in the presence of alkaline metals, *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 884–891.
32. Q. Fei, W. Bei, Single and multi component adsorption of Pb, Cu and Cd on peat, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 78 (2007) 265–290.
33. B. Yasemin, A. Haluk, A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells, *Desalination* 194 (2006) 259–267.
34. M.C. Ncibi, B. Mahjoub, M. Seffen, Kinetic and equilibrium studies of methylene blue biosorption by *Posidonia oceanica* (L.) fibres, *J. Hazard. Mater.* B139 (2007) 280–285.
35. F.A. Pavan, A.C. Mazzocato, Y. Gushikem, Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by adsorption using yellow passion fruit peel as adsorbent, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 3162–3165.
36. B.H. Hameed, Equilibrium and kinetic studies of methyl violet sorption by agricultural waste, *J. Hazard. Mater.* 154 (2008) 204–212.
37. V. Vadivelan, K. Kumar, Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk, *J. Colloid Interf. Sci.* 286 (2005) 90–100.
38. B.H. Hameed, M.I. El-Khaiary, Sorption kinetics and isotherm studies of a cationic dye using agricultural waste: broad bean peels, *J. Hazard. Mater.* 154 (2008) 639–648.
39. S. Banerjee, M.G. Dastidar, Use of jute processing wastes for treatment of wastewater contaminated with dye and