



حذف رنگزای راکتیو Remazol Black B از آب آلوده با استفاده از پسماندهای لیگنوسلولزی ساقه کلزا

یحیی همزه^{۱*}، الهام آزاده^۲، سهیلا ایزدیاری^۳

- ۱- دانشیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران، صندوق پستی: ۴۳۱۴-۳۱۵۸۵
 - ۲- کارشناس ارشد، علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران، صندوق پستی: ۴۳۱۴-۳۱۵۸۵
 - ۳- مربی، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران، صندوق پستی: ۴۳۱۴-۳۱۵۸۵
- تاریخ دریافت: ۸۸/۱۲/۱۸ تاریخ پذیرش: ۸۹/۷/۲۱ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۰/۶/۲۰

چکیده

در این تحقیق پتانسیل استفاده از پسماندهای لیگنوسلولزی ساقه کلزا برای حذف رنگزای راکتیو Remazol Black B از محیط آبی با استفاده از محلول رنگزا مصنوعی بررسی شد. مطالعات ایزوترم جذب با غلظت‌های مختلف نشان داد که فرآیند جذب این رنگزا بر روی پسماندهای ساقه کلزا هم از مدل لانگمیور و هم از مدل فرویندلش تبعیت می‌کند ولی ضریب همبستگی مدل لانگمیور بیش از مدل فرویندلش است. با استفاده از مدل لانگمیور، حداکثر ظرفیت جذب این رنگزا ۳۲٫۸ میلی‌گرم بر گرم محاسبه شد. به علاوه، سینتیک جذب نشان داد که جذب این رنگزا از سینتیک شبه درجه دوم تبعیت می‌کند. ظرفیت جذب این رنگزا توسط پسماند لیگنوسلولزی ساقه کلزا در مقایسه با سایر مواد لیگنوسلولزی مطالعه شده بیشتر است و می‌تواند به عنوان یک جاذب مقرون به صرفه برای حذف این رنگزا از پساب‌ها استفاده شود. واژه‌های کلیدی: جذب، رنگزا راکتیو، پسماندهای لیگنوسلولزی، ساقه کلزا، ایزوترم جذب، سینتیک جذب.

Removal of Reactive Remazol Black B from Contaminated Water by Lignocellulosic Waste of Canola Stalks

Y. Hamzeh*, E. Azadeh, S. Izadyar

Department of Wood and Paper Science & Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, P.O.Box: 31585-4314, Karaj, Iran

Received: 09-03-2010

Accepted: 13-10-2010

Available online: 11-09-2011

Abstract

In this study the potential of canola stalks to remove of reactive Remazol Black B from artificial aqueous solution were studied. Adsorption isotherm study using various concentrations showed that the Remazol Black B adsorption was well described by both Langmuir and Freundlich isotherms, but Langmuir model with a higher correlation coefficient was better fitted than Freundlich model. Using Langmuir model, the highest adsorption capacity was found 32.8 mg/g. Kinetic study showed that the adsorption of RBB of canola stalks obeyed the pseudo-second order kinetic model. The adsorption capacity of canola stalks was higher than that obtained for other lignocelluloses raw materials, and it could be applied as a cost-effective absorbent for treatment of wastewater containing of Remazol Black B. *J. Color Sci. Tech.* 5(2011), 77-85 © Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Adsorption, Reactive dye, Lignocellulosic waste, Canola stalk, Adsorption isotherm, Adsorption kinetic.

۱- مقدمه

تحقیقات نشان داده‌اند که حدود ۱۲٪ از رنگ مصرفی در صنایع نساجی وارد پساب می‌شوند و حدود ۲۰٪ این مقدار به همراه پساب تصفیه شده به آب‌های دریافت‌کننده وارد می‌شوند [۱]. بنابراین، حذف مواد رنگی از پساب‌های صنایع نساجی و سایر صنایع مصرف‌کننده رنگ‌ها به دلیل سمیت این مواد و اثرات نامطلوب آنها بر آب‌های دریافت‌کننده پساب بسیار مورد توجه قرار گرفته است و روش‌های مختلفی برای تصفیه پساب‌های حاوی رنگ استفاده شده است [۲، ۳]. به دلیل پایداری شیمیایی رنگ‌ها، اغلب روش‌های مرسوم تصفیه، برای پساب‌های حاوی مواد رنگی ناکارآمد هستند و فرآیند جذب یکی از روش‌های مهم و کارآمد حذف رنگ از پساب‌های رنگی است [۴]. رایج‌ترین ماده جاذب، کربن فعال است که کارایی زیادی دارد ولی گران بودن و هزینه‌بر بودن احیاء آن باعث شده است که امروزه تمایل زیادی برای استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت و دوست‌دار محیط زیست برای جذب رنگ‌ها از پساب‌های صنایع نساجی به‌وجود آید [۴، ۵]. لذا محققان تحقیقات زیادی در زمینه یافتن جاذب‌هایی با ظرفیت و سرعت جذب زیاد و همچنین در دسترس و ارزان قیمت انجام داده‌اند [۴، ۵]. در این زمینه، مواد مختلفی از جمله مواد معدنی [۶، ۷] و مواد آلی [۸، ۹] برای انواع رنگ‌ها مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند. مواد لیگنوسولوزی به دلیل دسترسی فراوان، ارزان بودن و قابلیت تجدید شونده‌گی برای جذب رنگ‌های مختلف از پساب‌های صنایع نساجی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۰، ۱۱] و در سال‌های اخیر مطالعات زیادی با استفاده از مواد مختلف از جمله کاه جو و کاه گندم [۵]، خاک اره چوب [۱۳]، [۱۲] و غیره [۴، ۱۴] برای جذب مواد رنگی از محیط آبی انجام شده است. به علاوه، مطالعات زیادی در زمینه اثرات تغییر شیمیایی و فیزیکی مواد لیگنوسولوزی برای افزایش ظرفیت جذب و سرعت جذب مواد لیگنوسولوزی برای حذف انواع آلاینده‌ها انجام شده است [۱۱، ۱۵، ۱۶].

ساقه کلزا یکی از پسماندهای لیگنوسولوزی است که پس از برداشت دانه روغنی کلزا در مزارع کشاورزی کشت کلزا باقی می‌ماند و تولید آن در ایران و جهان به دلیل رشد تقاضای روغن‌های گیاهی در حال افزایش است و اخیراً تحقیقاتی در زمینه استفاده از آن به عنوان ماده خام لیگنوسولوزی منتشر شده است [۱۷]. در سال ۱۳۸۵ مقدار پسماند لیگنوسولوزی حاصل از کشت کلزا در ایران در حدود ۵۸ هزار تن تخمین زده شده است که به دلیل ارزش غذایی کم، قابل استفاده برای خوراک دام نیست [۱۸]. اگرچه رنگبری رنگزاهای نساجی با پوسته دانه کلزا انجام شده است [۱۹] ولی با استفاده از پسماندهای لیگنوسولوزی ساقه کلزا انجام نشده است. لذا در این تحقیق قابلیت استفاده از پسماندهای لیگنوسولوزی ساقه کلزا برای حذف رنگزای

Remazol Black B از محیط رنگ مصنوعی با بررسی عوامل موثر در رنگبری از قبیل pH، غلظت ماده چوبی، زمان تماس، ایزوترم و سینتیک جذب رنگزا مورد مطالعه قرار گرفته است و با سایر مواد لیگنوسولوزی مقایسه شده است.

۲- بخش تجربی

۱-۲- مواد

رنگزای مورد استفاده در این تحقیق از نوع رنگزای واکنشی به نام 133% Remazol Black B Gran (RBB) بود که توسط شرکت الوان ثابت (ایران) با نام تجاری 133% Aryazol Black B (C. I. NO: Reactive Black 5) تولید می‌شود. فرمول شیمیایی این رنگزا به صورت $(C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6)$ است که در ۲۵ درجه سانتی‌گراد ۱۰۰ درصد در آب حل می‌شود و گروه‌های سولفونات این رنگزا در محیط آبی یونیزه شده که موجب ایجاد شارژ آنیونی در ساختار رنگزا می‌شوند. ساختار شیمیایی رنگزا RBB در شکل ۱ ارائه شده است. حداکثر جذب این رنگزا در طول موج ۵۹۹ نانومتر است و در این طول موج مقدار جذب تابع pH محلول نمی‌باشد [۲۰].

از پسماندهای لیگنوسولوزی ساقه کلزا برای جذب رنگزا استفاده شد. مشخصات شیمیایی و ریخت‌شناسی ساقه کلزا که بر اساس استانداردهای TAPPI^۱ تعیین شده‌اند، در جدول ۱ ارائه شده است [۱۷].

جدول ۱: خواص شیمیایی و ریخت‌شناسی پسماند لیگنوسولوزی ساقه کلزا [۱۷].

پارامتر	واحد	مقدار
طول الیاف	میلی‌متر	۱،۱۷
قطر الیاف	میکرون	۲۳،۰۲
ضخامت دیواره الیاف	میکرون	۵،۲۶
قطر حفره سلولی	میکرون	۱۲،۵۰
هولوسولوز	درصد	۷۳،۶
همی‌سلولوزها	درصد	۳۱،۶
آلفاسولوز	درصد	۴۲
لیگنین	درصد	۱۷،۳
خاکستر	درصد	۸،۲
مواد استخراجی محلول در استن	درصد	۲،۵
مواد استخراجی محلول در آب داغ	درصد	۱۸
مواد استخراجی محلول در سود ۱٪	درصد	۴۶،۱
pH ایزوالکتریک	-	۵،۷
جرم مخصوص	g/cm ³	۰،۲۷

1- Technical Association of the Pulp and Paper Industry

مطالعه و غلظت سنجی رنگزا در نمونه‌ها با استفاده از طیف‌سنج UV-Visible مدل (Cintra 40 UV Visible Spectrometer, GBC, Australia) انجام شد.

برای آماده‌سازی جاذب، ساقه‌های هوا خشک کلزا (با رطوبت حدود ۸۰٪) ابتدا با اره به قطعات ۲-۳ سانتی‌متری بریده شدند و سپس با آسیاب آزمایشگاهی به قطعات ریزتر تبدیل شدند. کلزای آسیاب شده با استفاده از غربال‌های سری با مش‌های ۲۸ و ۴۰ غربال شدند و ذرات عبور کرده از مش ۲۸ و باقیمانده بر روی مش ۴۰ برای جذب استفاده شدند. کلزای غربال شده در کیسه نایلولی ریخته شد و پس از ۱ هفته، رطوبت آنها با نمونه‌گیری و خشک کردن نمونه‌ها در اون در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد محاسبه گردید.

برای بررسی عوامل مؤثر مانند اثر pH و غلظت ماده جاذب بر جذب رنگزا، ابتدا ماده لیگنوسولوزی به مقدار مورد نظر با احتساب رطوبت آن در یک ظرف پلاستیکی با حجم حدود ۱۰۰ میلی‌لیتر ریخته شد. سپس با توجه به نسبت ماده لیگنوسولوزی به رنگزا، حجم مشخصی از محلول رنگزا با غلظت معین به ماده لیگنوسولوزی اضافه شد. تنظیم pH محلول‌های حاوی مواد چوبی با استفاده از محلول اسید سولفوریک ۴ نرمال و هیدروکسید سدیم ۱ نرمال انجام شد و برای تنظیم دما از اتاق با دمای ثابت استفاده شد. بعد از تنظیم شرایط آزمون، نمونه‌ها به مدت ۴۸ ساعت بر روی تکان دهنده با دور ۱۰۰ دور در دقیقه قرار داده شد تا هم‌زدن آرام و موثری انجام گیرد. سپس، محلول‌های مورد نظر با کاغذ صافی واتمن صاف شد و غلظت رنگزا باقی‌مانده در محلول با طیف‌سنجی UV-Visible سنجیده شد و درصد حذف رنگزا از رابطه ۱ و ظرفیت جذب یا مقدار رنگزا جذب شده از محلول به ازای هر واحد وزن جاذب با استفاده از رابطه ۲ محاسبه شد. در این رابطه‌ها، C_0 غلظت اولیه رنگزا و C_t غلظت رنگزا بعد از جذب در مدت زمان t بر حسب میلی‌گرم بر لیتر، R درصد حذف رنگزا، V حجم محلول بر حسب لیتر و M جرم ذرات کلزا بر حسب گرم است.

$$R = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{M} \quad (2)$$

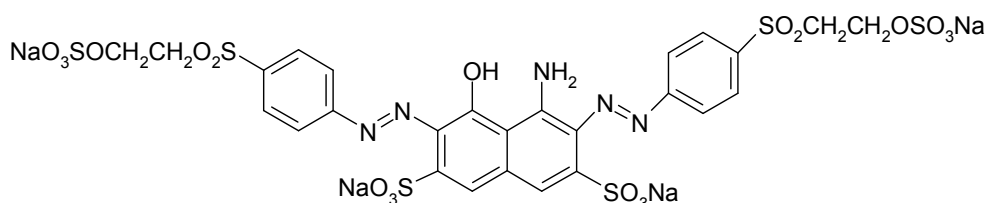
pH ایزوالکتریک ذرات کلزا با افزودن ۱ گرم پودر کلزا به ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول ۰٫۱ مولار نیترات سدیم در دامنه pH ۲ تا ۱۱ تعیین شد. ابتدا ۱۰ نمونه ۱۰۰ میلی‌لیتری از محلول ۰٫۱ مولار نیترات سدیم تهیه شد و pH آنها با استفاده از محلول ۰٫۱ نرمال اسید نیتریک یا سود ۰٫۱ نرمال در دامنه ۲ تا ۱۱ تنظیم شد. بعد از ثبت دقیق pH محلول‌ها، ۱ گرم پودر کلزا به هر یک از آنها اضافه شد و بعد از ۲۴ ساعت هم‌زدن، pH محلول‌ها مجدداً اندازه‌گیری شد. با رسم منحنی pH نهایی محلول، به صورت تابعی از pH اولیه، pH ایزوالکتریک پودر ساقه کلزا تعیین شد. pH ایزوالکتریک مقداری از pH است که اختلاف بین pH اولیه و pH نهایی کمترین مقدار یا صفر باشد [۶].

از نظر ترکیب شیمیایی پسماندهای لیگنوسولوزی کلزا عمدتاً شامل سلولز و همی‌سلولزها هستند. سلولز با ساختار بلوری و بی‌شکل دارای گروه عاملی هیدروکسیل است. همی‌سلولزها علاوه بر گروه عاملی هیدروکسیل، حاوی گروه‌های عاملی کربوکسیل هستند که بخشی از آنها در محیط آبی به ویژه در pH بیش از ۲٫۵ یونیزه شده و منجر به ایجاد خواص آنیونی در سطح ذرات مواد لیگنوسولوزی می‌شوند [۲۱]. در ساختار لیگنین هم گروه‌های عاملی متوکسیل و هیدروکسیل فنولی وجود دارند. گروه عاملی متوکسیل در شرایط دمایی مورد استفاده برای جذب یونیزه نمی‌شود ولی گروه عاملی فنولی در pH بیش از ۹ یونیزه شده و موجب افزایش بار آنیونی در ذرات کلزا می‌شود [۲۱].

۲-۲- روش کار

ابتدا محلولی از رنگزا با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر با استفاده از آب مقطر تهیه شد. با رقیق کردن این محلول، محلول‌های مختلف با غلظت‌های مورد نیاز (۵۰ تا ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) تهیه شد. برای سنجش میزان حذف رنگزا، از طیف‌سنجی UV-Visible در دامنه طول موج ۴۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر استفاده شد.

برای تنظیم pH محلول رنگزا از اسید سولفوریک و سود تهیه شده از شرکت مرک آلمان استفاده شد. تهیه طیف UV-Visible رنگزا مورد

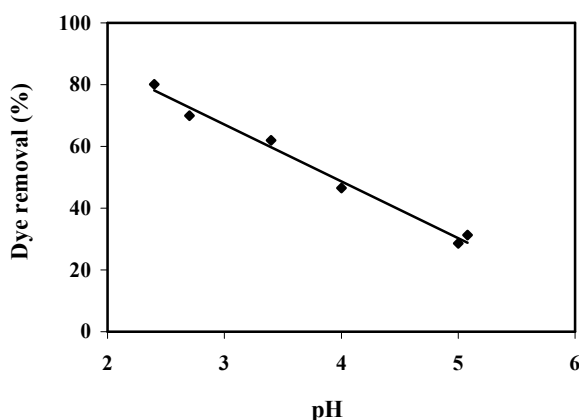


شکل ۱: ساختار شیمیایی رنگزای واکنشی (Remazol Black B Gran 133%) با نام تجاری Ariazol Black B 133% (C. I. NO: Reactive Black 5).

موجب شده است [۲۳]. بنابراین با توجه به این نتایج، بهترین pH برای انجام سایر آزمون‌ها pH ۳ انتخاب خواهد شد که در آن اثر میزان خاصیت اسیدی بر خوردگی فلزات و تجهیزات شدید نخواهد بود و از طرف دیگر میزان جذب رنگزا در حد مطلوبی قرار دارد.

۳-۲- اثر غلظت ماده جاذب

در شکل ۳ اثر غلظت جاذب بر درصد جذب رنگزا و ظرفیت جذب رنگزا نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود که با افزایش غلظت جاذب از ۲ به ۱۰ گرم بر لیتر، درصد حذف رنگزا افزایش می‌یابد، ولی مقدار جذب به ازای واحد وزن جاذب کاهش می‌یابد. افزایش مقدار جاذب به معنی افزایش سطح جاذب و دسترسی بیشتر ملکول‌های رنگزا به نقاط جذب کننده در سطح جاذب است که موجب افزایش درصد حذف رنگزا شده است. از طرف دیگر، افزایش غلظت جاذب به معنی جذب سریع‌تر رنگزا از محلول و کاهش غلظت رنگزا محلول خواهد بود [۶]. این موضوع موجب کاهش رنگزای در دسترس برای ایجاد حداکثر پوشش سطح می‌شود که منجر به کاهش مقدار رنگزای جذب شده به ازای واحد وزن جاذب خواهد شد. به علاوه، ملاحظه می‌شود که روند کاهش ظرفیت جذب به صورت تابعی از غلظت جاذب به صورت یک معادله توانی است. این روند نشان می‌دهد که ذرات جذب شده بر روی سطح جاذب یا ملکول‌های باقی‌مانده در محلول باعث بسته شدن منافذ داخلی جاذب شده و یا اینکه موجب تجمع و به هم پیوستگی ذرات جاذب می‌شوند که نتیجه آنها کاهش نقاط فعال برای جذب خواهد بود [۲۴].



شکل ۲: اثر pH بر درصد جذب رنگزا RBB با ساقه کلزا (شرایط آزمون شامل دمای ۲۰، pH ۲ تا ۵، غلظت رنگزا ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، غلظت کلزا ۵ گرم بر لیتر، مدت زمان جذب ۴۸ ساعت با هم‌زدن ۱۰۰ rpm).

آزمون‌های لازم برای بررسی ایزوترم و سینتیک جذب با انتخاب شرایط پایه شامل دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد، pH برابر ۳ و مقدار کلزای ۷٫۵ گرم بر لیتر انجام شد. تنظیم pH با محلول اسید سولفوریک ۴ نرمال و سود ۱ نرمال انجام شد و برای تنظیم دما از اتاق با دمای ثابت ۲۰ درجه سانتی‌گراد استفاده شد. ابتدا محلول‌های رنگی با غلظت‌های مختلف به حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر تهیه شد و به مدت ۳ ساعت در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد تا به دمای محیط برسند. سپس پودر ساقه کلزای خشک، متناسب با غلظت ۷٫۵ گرم بر لیتر به هر نمونه اضافه شد و سپس pH آنها تنظیم شد. پس از قرار دادن نمونه‌ها بر روی تکان دهنده با دور ۱۰۰ دور در دقیقه، با استفاده از سرنگ نمونه‌هایی به حجم ۲ میلی‌لیتر با توالی زمانی ۲، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه از آنها گرفته شد و پس از صاف کردن نمونه‌ها با کاغذ صافی، میزان جذب در طول موج ۵۹۹ نانومتر با استفاده از طیف‌سنجی UV-Visible در دامنه ۴۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر سنجیده شد.

ایزوترم جذب با استفاده از مدل‌های جذب لانگمیور و فرویندلیش و همچنین سینتیک جذب با بررسی روند جذب با استفاده از معادلات سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم بررسی شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- اثر pH بر جذب رنگزا

pH پساب‌های رنگی در جذب سطحی رنگ و ظرفیت جذب بسیار مؤثر است. این موضوع ناشی از تغییر میزان یونیزاسیون گروه‌های عاملی موجود در جایگاه‌های جذب و در نتیجه تغییر بار سطح جاذب، و همچنین میزان یونیزاسیون مواد موجود در محلول است. اثر pH محلول رنگزا بر درصد حذف رنگزا در شکل ۲ نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود که با افزایش pH، درصد جذب کاهش می‌یابد. همان‌طور که در بخش مواد مورد استفاده اشاره شد، رنگزا RBB دارای گروه عاملی سولفونات است که در آب یونیزه شده و موجب آنیونی شدن ملکول رنگزا می‌شود. از طرف دیگر، با توجه به اینکه ترکیبات شیمیایی پسماندهای لیگنوسولولزی ساقه کلزا دارای گروه‌های عاملی هیدروکسیل و اسیدهای آلی هستند، افزایش pH منجر به افزایش بار آنیونی سطح ذرات کلزا شده و در نتیجه نیروهای دافعه بین ذرات کلزا و ملکول‌های رنگزا افزایش می‌یابد که سبب کاهش میزان جذب رنگزا RBB بر سطح ذرات کلزا می‌شود. به عبارت دیگر، در pH زیر pH ایزوالکتریک (pH= ۵٫۷) سطح ذرات کلزا بار مثبت دارد و هرچه pH به سمت pH ایزوالکتریک افزایش می‌یابد، بار سطح ذرات کلزا آنیونی‌تر شده و به سبب ایجاد دافعه بیشتر، مقدار جذب کاهش می‌یابد [۲۲]. این یافته‌ها با نتایج بررسی جذب دو نوع رنگ راکتیو با خاک اره مطابقت دارد که در آن، pH اسیدی‌تر جذب بیشتری را

$$R_L = \frac{1}{1 + bc_0} \quad (5)$$

که در آن c_0 غلظت اولیه رنگزا (mg/l) است. اگر مقدار R_L برابر صفر شود، بیانگر ایزوترم غیر قابل برگشت، $0 < R_L < 1$ ، بیانگر ایزوترم مطلوب، $R_L = 1$ ، بیانگر ایزوترم خطی و $R_L > 1$ ، بیانگر ایزوترم نامطلوب است. مدل فرویندلش برای جذب غیر ایده‌ال و بر مبنای جذب بر روی یک سطح غیر یکنواخت با مقدار جذب نامحدود می‌باشد [۲۵]. این مدل جذب حداکثری را پیش‌بینی نمی‌کند و شکل خطی آن به صورت رابطه ۶ است [۲۴].

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log c_e \quad (6)$$

q_e مقدار رنگزا جذب شده به ازای واحد جرم جاذب در شرایط تعادل (mg/g) و c_e غلظت تعادل رنگزا در محلول (mg/l) است. با رسم منحنی لگاریتم q_e به صورت تابعی از لگاریتم c_e می‌توان مقادیر n و K_F را محاسبه کرد. n و K_F ثابت‌های مدل فرویندلش هستند. بیان کننده مقدار جذب رنگزا به ازای هر واحد غلظت تعادل است و n بیانگر نحوه توزیع ذرات جذب شده به سطح ماده جاذب است. $1/n$ با مقادیر بین ۰ تا ۱ بیانگر ناهمگنی سطح است. هرچه n به صفر نزدیک‌تر شود، ناهمگنی سطح افزایش می‌یابد. اگر مقدار $1/n$ کمتر از ۱ شود، بیانگر جذب ایزوترم فرویندلش خواهد بود.

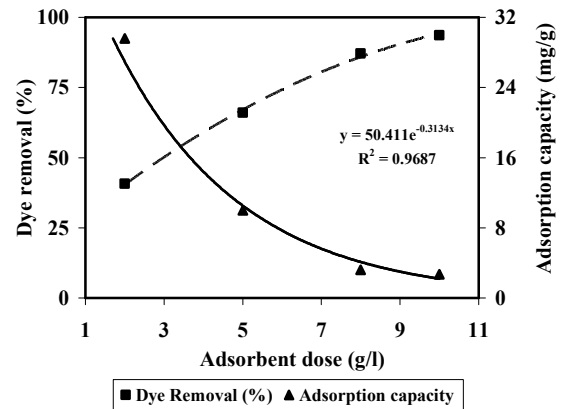
نتایج تجربی آزمون‌های اولیه مشخص کرد که با افزایش مدت زمان تماس، مقدار جذب افزایش می‌یابد و به حداکثر خود می‌رسد. جذب رنگزا در دقایق اولیه با سرعت زیادی انجام می‌شود و با افزایش زمان مقدار جذب کاهش می‌یابد. این موضوع به دلیل کاهش غلظت رنگزا در محیط و کاهش نقاط فعال در سطح جاذب است [۲۶].

ملاحظه می‌شود که مقدار جذب بعد از ۱۲۰ دقیقه به مقدار معنی‌داری افزایش نمی‌یابد، در این حالت میزان جذب تحت کنترل انتقال رنگزا جذب شده از سطح ذرات جاذب به درون ذرات جاذب است. بنابراین برای بررسی ایزوترم و سینتیک جذب، مدت زمان ۱۲۰ دقیقه به عنوان زمان لازم برای رسیدن به تعادل در نظر گرفته شد (شکل ۴). در این شکل ملاحظه می‌شود که ظرفیت جذب در حالت تعادل با افزایش غلظت رنگزا زیاد می‌شود.

در شکل ۵ نمودار $1/q_e$ به صورت تابعی از $1/c_e$ و معادله مشتق از آن بر اساس نتایج تجربی نشان داده شده است. با توجه به این معادله، مقادیر b ، R_L ، K_L و حداکثر ظرفیت جذب (q_m) محاسبه شد که مقادیر آنها در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۲: ثابت‌های جذب رنگزا مورد مطالعه با ساقه کلزا بر اساس مدل لانگمیور.

R^2	R_L	K_L	b (l/g)	q_m (mg/g)	نوع رنگزا
۰,۹۹۴۹	$1 < R_L < 0$	۱,۵۷	۰,۰۴۷۸۹	۳۲,۸	RBB



شکل ۳: اثر غلظت جاذب بر درصد و مقدار جذب رنگزا RBB با ساقه کلزا (شرایط آزمون شامل دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد، pH ۳ غلظت رنگزا ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، مدت زمان جذب ۴۸ ساعت با هم‌زدن ۱۰۰ rpm).

۳-۳- ایزوترم جذب

معادلات ایزوترم لانگمیور و فرویندلش معمولاً برای بررسی جذب ایزوترم رنگزاهای مختلف بر روی جاذب‌های مختلف بررسی شده است [۴، ۱۳]. در این تحقیق نیز از دو مدل مذکور استفاده شد و تطابق نتایج تجربی با این مدل‌ها بررسی شد. مدل لانگمیور بر اساس جذب تک لایه‌ای بر روی یک سطح هموزن با تعداد سایت‌های مشخص و بدون اثر متقابل بین ذرات جذب شونده معتبر می‌باشد [۲۵]. این مدل حدود حداکثر جذب سطحی را که متناسب با یک پوشش کامل تک لایه‌ای است، را مشخص می‌کند [۲۶] و شکل خطی آن برای جذب رنگزا از یک محلول به صورت زیر است (رابطه ۳):

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{bq_m c_e} + \frac{1}{q_m} \quad (3)$$

که در آن q_e مقدار رنگزا جذب شده به ازای واحد جرم جاذب در شرایط تعادل (mg/g)، q_m حداکثر رنگزا جذب شده برای ایجاد یک لایه رنگزا یا تک لایه (mg/g)، c_e غلظت تعادل رنگزا در محلول (mg/l) و b مقدار ثابت وابسته به انرژی جذب (l/mg) است. ثابت تعادل جذب K_L (L/g) نشان داده می‌شود که به مقدار b و q_m وابسته است و مقدار آن به صورت زیر محاسبه می‌شود (معادله ۴):

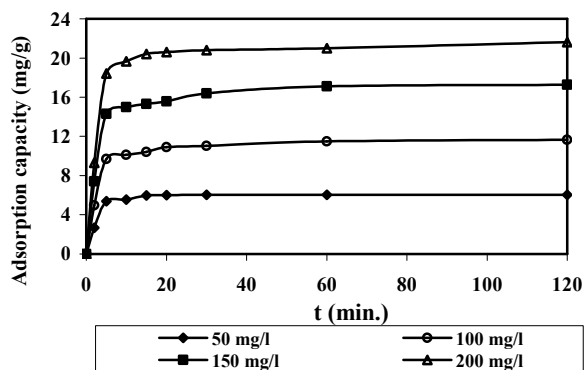
$$K_L = q_m b \quad (4)$$

ضریب اصلی معادله لانگمیور که شکل منحنی ایزوترم را نشان می‌دهد، یک ثابت بدون بعد به نام ضریب تعادلی (R_L) است که با رابطه ۵ تعیین می‌شود.

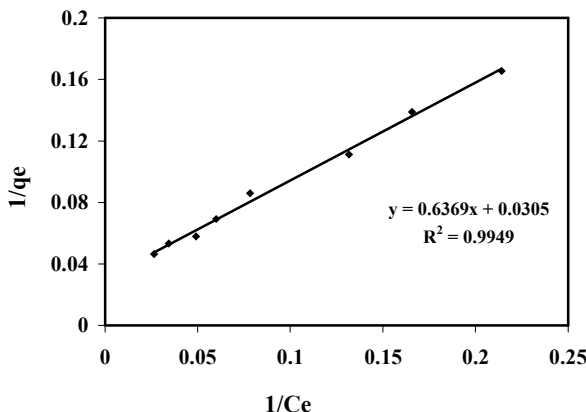
بررسی نتایج مندرج در جدول ۲ نشان می‌دهد که ضریب همبستگی معادله حاصل در حد بالایی قرار دارد و بنابراین می‌توان گفت که جذب رنگزای مورد مطالعه از معادله لانگمیر تبعیت می‌کند. به‌علاوه، مقادیر عددی R_L آزمون‌ها در دامنه $0 < R_L < 1$ قرار دارند که نشان دهنده جذب مطلوب این رنگزا با ساقه کلزا هستند. با توجه به این نتایج می‌توان گفت که ذرات ساقه کلزا دارای تعداد مشخصی از نقاط جذب رنگزا واکنشی است که به طور یکنواختی در سطح ذرات کلزا پراکنده شده‌اند [۶]. در بررسی جذب رنگزا Remazol Black B با استفاده از پسماند روغن‌کشی و پسماند لیگنوسولوزی ساقه پنبه که از نظر ترکیب خواص فیزیکی - شیمیایی و سطحی شبیه به ذرات کلزا هستند، مقدار R_L در محدوده بین صفر و یک تعیین شده است که با نتایج این تحقیق تطابق دارد [۲۵]. با استفاده از مدل لانگمیر، ظرفیت حداکثری جذب این رنگزا ۳۲٫۸ میلی‌گرم بر گرم محاسبه شد.

ساز و کارهای جذب مولکول‌های رنگ بر روی جاذب‌های مختلف موضوع بحث محققان زیادی بوده است و مطالعات مختلف، مکانیسم‌های مختلفی شامل تبادل یونی، جذب سطحی، جذب شیمیایی و غیره را ارائه کرده‌اند [۴]. تبعیت ایزوترم جذب از مدل لانگمیر بیانگر جذب شیمیایی ذرات رنگزا واکنشی توسط این جاذب طبیعی است که در سطح آن گروه‌های عاملی هیدروکسیل و کربوکسیل وجود دارد و مولکول‌های ماده جذب شونده به صورت یک لایه بر سطح ذرات جاذب قرار می‌گیرند [۲۳، ۲۷]. در این زمینه اثر متقابل بین گروه‌های عاملی موجود در سطح ساقه کلزا با گروه‌های عاملی OH و SO_3Na موجود در ساختار رنگ می‌تواند توضیحی بر جذب باشد. به‌علاوه، اثر متقابل بین رنگ جذب شده بر روی سطح و ملکول‌های آزاد رنگ موجود در محلول می‌تواند در جذب این رنگ با ساقه کلزا نقش داشته باشد [۲۸].

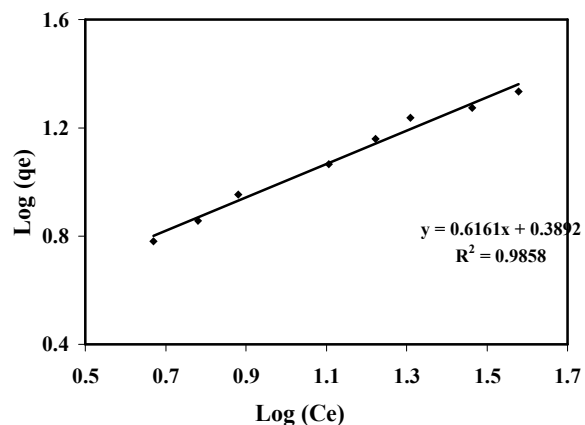
بررسی پدیده جذب با استفاده از معادله فرویندلیش با رسم منحنی لگاریتم q_e به صورت تابعی از لگاریتم C_e در شکل ۶ ارائه شده است. بر اساس معادله به دست آمده، مقادیر K_F و $1/n$ به ترتیب به مقدار ۲٫۴۵ و ۰٫۶۱۶۱ محاسبه شد. با توجه به اینکه مقدار عددی $1/n$ بین ۰ تا ۱ قرار دارد، بنابراین می‌توان گفت که سطح جاذب حالت ناهمگنی دارد. این نتایج نشان می‌دهد که معادله فرویندلیش هم می‌تواند برای مدل‌سازی جذب این رنگزا با ساقه کلزا استفاده شود. در مطالعات مختلفی تبعیت پدیده جذب از هر دو ایزوترم لانگمیر و فرویندلیش مشاهده شده است [۲۳، ۲۹، ۳۰]، ولی با توجه به بیشتر بودن ضریب همبستگی در معادله حاصل از مدل لانگمیر در مقایسه با مدل فرویندلیش، معادله لانگمیر مدل بهتری برای جذب رنگزا RBB با استفاده از ساقه کلزا است.



شکل ۴: اثر غلظت رنگزای RBB بر میزان جذب آن بر روی ساقه کلزا (شرایط آزمون شامل دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد، pH برابر ۳، غلظت رنگزا ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، غلظت کلزا ۵ گرم بر لیتر، مدت زمان جذب ۱۲۰ دقیقه با هم‌زدن ۱۰۰ rpm).

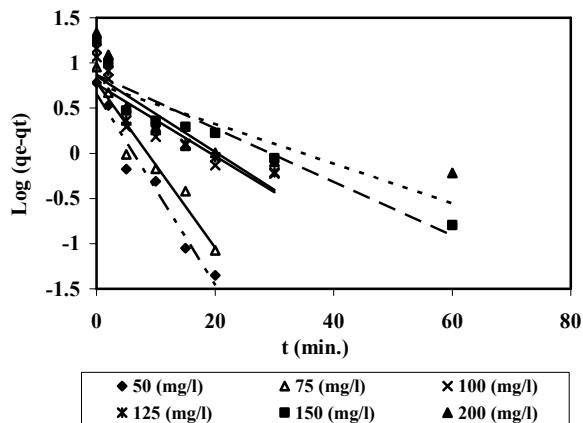


شکل ۵: نمودار $1/q_e$ به صورت تابعی از $1/C_e$ و معادله مشتق از آن بر اساس مدل لانگمیر.

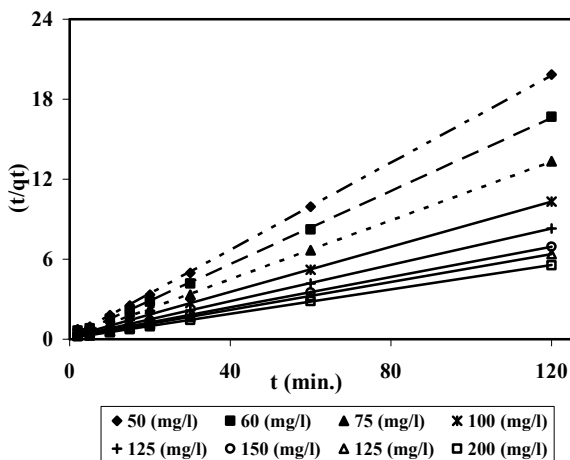


شکل ۶: نمودار $\log q_e$ به صورت تابعی از $\log C_e$ بر اساس مدل فرویندلیش برای رنگزا مورد بررسی.

۴-۳- سینتیک جذب



شکل ۷: منحنی سینتیک جذب بر اساس مدل شبه درجه اول برای جذب رنگزا RBB توسط ساقه کلزا.



شکل ۸: منحنی سینتیک جذب بر اساس مدل شبه درجه دوم برای جذب رنگزا RBB توسط ساقه کلزا.

جدول ۳: ضریب‌های سینتیک جذب رنگزا RBB با استفاده از ساقه کلزا بر اساس مدل شبه درجه اول و شبه درجه دوم.

ضریب‌های سینتیک شبه درجه دوم				ضریب‌های سینتیک شبه درجه اول				اطلاعات تجربی	
$h_{0,2}$ (mg/g.min)	R^2	k_2 min^{-1}	$q_{e \text{ cal}}$ (mg/g)	$h_{0,1}$ (mg/g.min)	R^2	k_1 min^{-1}	$q_{e \text{ cal}}$ (mg/g)	$q_{e \text{ exp}}$ (mg/g)	غلظت اولیه رنگزا (mg/l)
۶,۶۵	۰,۹۹۹۶	۰,۱۷۸	۶,۱۱	۰,۲۰۶۱	۰,۹۵۷۹	۰,۰۴۵۹	۴,۵	۶,۰۴	۵۰
۷,۶۹	۰,۹۹۹۸	۰,۰۹۳	۹,۰۸	۰,۲۴۱۶	۰,۹۳۴	۰,۰۳۹۷	۶,۰۷	۸,۹۸	۷۵
۷,۸۱	۰,۹۹۹۸	۰,۰۵۶	۱۱,۸۲	۰,۰۹۷۱	۰,۷۷۸۱	۱,۰۱۷۲	۵,۶۷	۱۱,۶۳	۱۰۰
۸,۴۹	۰,۹۹۹۹	۰,۰۳۹	۱۴,۶۸	۰,۱۳۱۱	۰,۸۱۴۴	۰,۰۱۸۲	۷,۱۷	۱۴,۴۴	۱۲۵
۸,۷۵	۰,۹۹۹۸	۰,۰۲۸	۱۷,۵۷	۰,۰۹۰۳	۰,۸۶۸۳	۰,۰۱۲۷	۷,۰۹	۱۷,۲۸	۱۵۰
۱۴,۴۹	۰,۹۹۹۷	۰,۰۳۰	۲۱,۸۳	۰,۰۵۵۴	۰,۵۶۸	۰,۰۰۹	۵,۸۱	۲۱,۶۱	۲۰۰

معادلات سینتیک جذب برای بررسی ساز و کار کنترل کننده فرآیند جذب مانند انتشار، جذب سطحی، نفوذ با جذب درون ملکولی و جذب شیمیایی استفاده می‌شوند. در صورتی که عامل کنترل کننده جذب، نفوذ در لایه مرزی باشد، سینتیک جذب معمولاً از مدل شبه درجه اول تبعیت می‌کند که در آن تغییرات در نرخ جذب با زمان، متناسب با تعداد سایت‌های اشغال نشده در سطح جاذب است [۳۱، ۶]. شکل خطی معادله شبه درجه اول به صورت رابطه ۷ است که در آن مقدار عددی k_1 با رسم منحنی خطی $\log(q_e - q_t)$ به صورت تابعی از t محاسبه می‌شود [۱۴].

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (7)$$

در مدل شبه درجه دوم فرض بر این است که جذب شیمیایی کنترل کننده پدیده جذب است و سرعت اشغال مناطق جذب، متناسب با مجذور تعداد مناطق اشغال نشده است [۳۳، ۳۲، ۶]. شکل خطی سینتیک شبه درجه دوم به صورت رابطه ۸ است و مقادیر k_2 و q_e با رسم منحنی t/q_t به صورت تابعی از t محاسبه می‌شود. اگر معادله شبه درجه دوم قابل کاربرد باشد، منحنی t/q_t به صورت تابعی از t یک خط راست با ضریب همبستگی زیاد خواهد شد.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (8)$$

نتایج حاصل از بررسی نتایج تجربی جذب در غلظت‌های مختلف با استفاده از سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم به ترتیب در شکل ۷ و شکل ۸ و ضریب‌های آنها در جدول ۳ نشان داده شده است.

بر گرم [۵]، زیست توده لامیناریا تغییر یافته برابر با ۱۰۱ میلی گرم بر گرم [۱۵]، گاه گندم ۶ میلی گرم بر گرم [۵] و خاکستر بادی برابر ۸ میلی گرم بر گرم [۳۴] گزارش شده است. ملاحظه می شود که قابلیت جذب این رنگزا توسط ساقه کلزا بیشتر از قابلیت جذب این رنگزا توسط اغلب مواد لیگنوسلولزی و مواد معدنی است.

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق جذب رنگزا راکتیو Remazol Black B با استفاده از پسماندهای لیگنوسلولزی ساقه کلزا بررسی شد. ایزوترم جذب با بررسی مدل لانگمیور و مدل فرویندلیش و همچنین سینتیک جذب با استفاده از مدل سینتیک شبه درجه اول و سینتیک شبه درجه دوم مورد مطالعه قرار گرفت. مطالعات ایزوترم جذب نشان داد که جذب این رنگزا هم از مدل جذب ایزوترم لانگمیور و هم از مدل جذب فرویندلیش تبعیت می کند ولی با توجه به ضریب همبستگی زیادتر، مدل لانگمیور بهتر است. با توجه به مدل لانگمیور، مقدار حداکثر جذب برابر با ۳۲٫۸ میلی گرم بر گرم ساقه کلزا در شرایط مورد استفاده محاسبه شد. بنابراین با توجه به این نتایج، ساقه کلزا به عنوان یک جاذب ارزان قیمت، قابل دسترس و زیست تخریب پذیر می تواند برای کاهش آلودگی های حاصل از پساب های رنگی استفاده شود.

مشاهده می شود که ضریب همبستگی معادلات حاصل از مدل شبه درجه اول در غلظت های مختلف کم است و اختلاف زیادی در ظرفیت جذب در حالت تعادل حاصل از نتایج تجربی ($q_{e,exp}$) و ظرفیت جذب در حالت تعادل محاسبه شده ($q_{e,cal}$) دیده می شود. بنابراین، مدل سینتیک شبه درجه اول مدل مناسبی برای جذب این رنگزا با استفاده از ساقه کلزا نیست. بنابراین، پدیده جذب این رنگزا توسط ذرات ساقه کلزا تحت اثر پدیده انتشار نمی باشد.

از سوی دیگر، بررسی نتایج با معادلات شبه درجه دوم نشان می دهد که اختلاف بسیار کمی بین ظرفیت جذب در شرایط تعادل محاسباتی و ظرفیت جذب در شرایط تعادل تجربی وجود دارد. به علاوه، مقادیر همبستگی نقاط معادلات حاصل در حد بالایی است. بنابراین مدل شبه درجه دوم می تواند به خوبی برای بیان سینتیک جذب این رنگزا با ساقه کلزا استفاده شود. تطابق نتایج تجربی با ایزوترم لانگمیور و با سینتیک شبه درجه دوم نشان می دهد که جذب رنگزا مورد نظر با پسماندهای لیگنوسلولزی ساقه کلزا از نوع جذب قابل کنترل توسط جذب شیمیایی است [۳۳].

مقدار جذب رنگزا RBB بر روی پودر کربن فعال برابر ۵۲٫۸۲ میلی گرم بر گرم [۳۲]، کربن فعال تجاری با نام تجاری F400 در حدود ۱۷۶ میلی گرم بر گرم [۳۴]، سبوس جو برابر ۸٫۴۴ میلی گرم

۵- مراجع

- E. J. Weber, V. C. Stickney, Hydrolysis kinetics of reactive blue 19-vinyl sulfone. *Water Res.* 27(1993), 63-67.
- 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.
- R. Tehrani-Bagha, N. M. Mahmoodi, M. Arami, Study of the effective parameters on decolorization of C.I. Reactive Black 5 wastewater by ozonation. *J. Color Sci. Technol.* 2(2008), 67-75. (In Persian).
- N. A. Oladoja, C. O. Aboluwoye, A. O. Akinkugbe, Evaluation of loofah as a sorbent in the decolorization of basic dye contaminated aqueous system. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48(2009), 2786-2794.
- T. Robinson, B. Chandran, P. Nigam, Removal of dyes from an artificial textile dye effluent by two agricultural waste residues, corncob and barley husk. *Environ. Int.* 28(2002), 29-33.
- A. R. Tehrani-Bagha, N. M. Mahmoodi, M. Markazi, E. Talaei, Removal of a cationic dye from wastewater by low-cost kaolin. *J. Color Sci. Technol.* 3(2009), 145-155. (In Persian).
- N. Saadatjou, M. H. Rasoulifard, A. Heidari, Removal of basic red 46 using low-cost adsorbent of hardened paste of portland cement from contaminated water. *J. Color Sci. Technol.* 2(2008), 221-226. (In Persian).
- S. Khorramfar, N. M. Mahmoodi, M. Arami, K. Gharanjig, Dye removal from colored textile wastewater using *tamarindus indica* hull: Adsorption isotherm and kinetics study. *J. Color Sci. Technol.* 3(2009), 81-88. (In Persian).
- M. H. Rasoulifard, N. Taheri Qazvini, E. Farhangnia, A. Heidari, S. M. M. Doust Mohamadi, Removal of direct yellow 9 and reactive orange 122 from contaminated water using chitosan as a polymeric bioadsorbent by adsorption process. *J. Color Sci. Technol.* 4(2009), 17-23. (In Persian).
- H. Mahvi, Application of agricultural fibers in pollution removal from aqueous solution. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 5(2008), 275-285.
- A. Hashem, A. A. Aly, A. S. Aly, A. Hebeish, Quaternization of cotton stalks and palm tree particles for removal of acid dye from aqueous solutions. *Poly. Plast. Technol. Eng.* 45 (2006), 389-394.
- F. Ferrero, Dye removal by low cost adsorbents: hazelnut shells in comparison with wood sawdust. *J. Hazard. Mater.* 142(2007), 144-152.
- E. Ofomaja, Kinetic study and sorption mechanism of methylene blue and methyl violet onto mansonia wood sawdust. *Chem. Eng. J.* 143(2008), 85-95.
- B.H. Hameed, M. I. El-Khaiary, Removal of basic dye from aqueous medium using a novel agricultural waste material: Pumpkin seed hull. *J. Hazard. Mater.* 155(2008), 601-609.
- K. Vijayaraghavan, Y-S. Yun, Biosorption of C.I. Reactive Black 5 from aqueous solution using acid-treated biomass of brown seaweed *Laminaria sp.* *Dyes. Pigm.* 76(2008), 726-732.
- T. Robinson, B. Chandran, P. Nigam, Effect of pretreatments of three waste residues, wheat straw, corncobs and barley husks on dye adsorption. *Bioresour.*

- Technol.* 85(2002), 119-124.
17. A. A. Enayati, Y. Hamzeh, S. A. Mirshokraie, M. Molaii, Papermaking potential of canola stalks. *BioResources.* 4(2009), 245-256.
 18. S. Mahdavi, M. R. Habibi, A. Fakhryan, K. Salehi, Comparative study on fiber dimension, density and chemical components of two varieties of rapeseed straw. *Iran. J. Wood Pap. Sci. Res.* 24(2009), 36-43. (In Persian).
 19. N. M. Mahmoodi, M. Arami, H. Bahrami, S. Khorramfar, Novel biosorbent (*Canola* hull): Surface characterization and dye removal ability at different cationic dye concentrations. *Desalination.* 264(2010), 134-142.
 20. S. Amisha, K. Selvam, N. Sobana, M. Swaminathan, Photomineralisation of reactive black 5 with ZnO using solar and UV-A light. *J. Kor. Chem. Soc.* 52(2008), 66-72.
 21. Y. Hamzeh, A. Rostampour Haftkhani. Principal of Papermaking Chemistry. University of Tehran Press, Tehran. 2008, 21-37. (In Persian).
 22. V. Dulman, S-M. Cucu-Man, Sorption of some textile dyes by beech wood sawdust. *J. Hazard. Mater.* 162(2009), 1457-1464.
 23. S. Chakraborty, J.K. Basu, S. De, S. DasGupt, Adsorption of reactive dyes from a textile effluent using sawdust as the adsorbent. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45(2006), 4732-4741.
 24. N. Kannan, S. Murugavel, Comparative study on the removal of acid violet by adsorption on various low cost adsorbents. *Glob. Nes. J.* 10(2008), 395-403.
 25. Ö. Tunç, H. Tanacı, Z. Aksu, Potential use of cotton plant wastes for the removal of Remazol Black B reactive dye. *J. Hazard. Mater.* 163(2009), 187-198.
 26. D. Karadag, E. Akgul, S. Tok, F. Erturk, M. A. Kaya, M. Tura, Basic and reactive dye removal using natural and modified zeolites. *J. Chem. Eng. Data.* 52(2007), 2436-2441.
 27. N. K. Amin, Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith. *Desalination.* 223(2008), 152-161.
 28. J. P. Silva, S. Sousa, J. Rodrigues, H. Antunes, J. Porter, I. Gonçalves, S. Ferreira-Dias, Adsorption of acid orange 7 dye in aqueous solutions by spent brewery grains. *Sep. Purif. Technol.* 40(2004) 309-315.
 29. P. B. Rai, S. S. Banerjee, R. V. Jayaram, Removal of disperse dyes from aqueous solution using sawdust and BDTDA-Sawdust. *J. Dispersion Sci. Technol.* 28(2007), 1066-1071.
 30. P. Punjongharn1, K. Meevasana, P. Pavasant, Influence of particle size and salinity on adsorption of basic dyes by agricultural waste: Dried Seagrape (*Caulerpa lentillifera*). *J. Env. Sci.* 20(2008), 760-768.
 31. E. Ofomaja, Intraparticle diffusion process for lead (II) biosorption onto mansonia wood sawdust. *Bioresour. Technol.* 101(2010), 5868-5876.
 32. Z. Eren, F. Nuran Acar, Adsorption of reactive black 5 from an aqueous solution: equilibrium and kinetic studies. *Desalination.* 194(2006), 1-10.
 33. R. Patel, S. Suresh, Kinetic and equilibrium studies on the biosorption of reactive black 5 dye by *Aspergillus foetidus*. *Bioresour. Technol.* 99(2008) 51-58.
 34. A. W. M. Ip, J.P. Barford, G. McKay, Reactive black dye adsorption/desorption onto different adsorbents: Effect of salt, surface chemistry, pore size and surface area. *J. Colloid Interface Sci.* 337(2009), 32-38.