

جذب رنگ متیلن بلو از محلول‌های آبی با استفاده از جاذب حاصل از تفاله بلوط

فرهاد سلیمی^{۱*}، جواد سلیمی^۲، محمد جواد مارالی^۳

۱- استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، واحد کرمانشاه، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمانشاه، ایران

۲- فوق لیسانس مهندسی شیمی، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد کرمانشاه، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمانشاه، ایران

۳- لیسانس مهندسی شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد کرمانشاه، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمانشاه، ایران

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۸/۲۵ تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۴/۳۰

پیام‌نگار: f.salimi@iauksh.ac.ir

چکیده

رنگ متیلن بلوی موجود در فاضلاب به علت مشکلاتی که برای محیط زیست پیش می‌آورد، باید به طور کامل از فاضلاب‌ها حذف شود. هدف از این مطالعه بررسی و شناسایی امکان استفاده از جاذب حاصل از بلوط به عنوان جاذبی کم هزینه برای حذف متیلن بلو از محلول‌های آبی است. در این آزمایش از یک سیستم ناپیوسته برای انجام فرایند جذب بهره برده شد. اثر pH دوز جاذب، غلظت اولیه متیلن بلو، مدت زمان تماس و دما به عنوان پارامترهای کلیدی و تعیین‌کننده مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، از دو مدل همدمای لانگمویر و فروندلیچ برای بررسی داده‌های آزمایشگاهی استفاده شد. نتایج به روشنی نشان می‌دهند که افزایش pH باعث افزایش درصد حذف می‌شود و بیشترین مقدار جذب در pH معادل ۹ به دست آمد. همچنین، مدل همدمای لانگمویر نسبت به مدل فروندلیچ با داده‌های به دست آمده بهتر تطابق می‌کند. منفی بودن تغییر انرژی آزاد گیبس در دمای بالا و مثبت بودن تغییرات آنتالپی نیز حاکی از خودبه‌خودی و گرماگیر بودن واکنش است. از نتایج این مطالعه می‌توان نتیجه گرفت که بازده جاذب به کار رفته برای حذف متیلن بلو بالاست.

کلیدواژه‌ها: رنگ متیلن بلو، جاذب، بلوط.

۱. مقدمه

در انسان می‌انجامند و باعث ایجاد اختلال در انجام فرایند فوتوسنتز هم می‌شوند [۵]. متیلن بلو یکی از خطرناک ترین مواد رنگی است که تماس با آن به بروز آسیب‌های دائمی به چشم انسان و حیوانات، بروز تهوع و استفراغ منجر می‌شود [۶ و ۷]. روش‌های زیادی برای حذف کردن رنگ‌ها از فاضلاب‌های صنعتی چون انعقاد [۸]، اکسایش شیمیایی [۹] تصفیه زیستی [۱۰]، فرایندهای غشایی [۱۱] و غیره به کار گرفته شده‌اند. بسیاری از این فناوریهای رایج، از جنبه

هر ساله میلیون‌ها تن مواد رنگی از فاضلاب صنایع گوناگونی چون پلاستیک، چرم، نساجی، کاغذ و رنگ به محیط تخلیه می‌شود [۱ و ۲]. رنگ‌ها، از جمله خطرناک ترین گروه ترکیبات شیمیایی یافت شده در فاضلاب‌های صنعتی به‌شمار می‌آیند. این مواد به بروز آلرژی، تحریک پوستی [۳]، و سرطان [۴]

* کرمانشاه، دانشگاه آزاد اسلامی، دانشکده علوم پایه

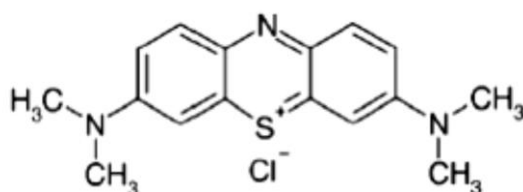
تماس، دوز جاذب و pH را بررسی کردند. بیشترین مقدار جذب برای متیلن بلو معادل 400 mgg^{-1} بود. اثر بهره‌گیری از کربن فعال حاصل از تفاله آناناس برای جذب متیلن بلو از فاضلاب را نبیل [۱۷] و همکارانش در سال ۲۰۱۵ بررسی کردند. آنان از مدل همدمای لانگمویر و فروندلیخ برای بررسی سازوکار جذب سود جستند. به این نتیجه رسیدند که استفاده از تفاله آناناس به عنوان یک جاذب کم هزینه برای حذف متیلن بلو بسیار مناسب است. جذب متیلن بلو با بهره بردن از کربن فعال حاصل از هسته هلو را مارکوویچ [۱۸] و همکارانش بررسی کردند.

در این مقاله، اثر بهره‌گیری از کربن فعال حاصل از بلوط برای جذب متیلن بلو از فاضلاب بررسی شده است. درخت بلوط در اطراف شهرستان کرمانشاه به وفور یافت می‌شود. هدف از این مقاله دست‌یافتن به ظرفیت جذب به‌کار رفته و نیز کارایی آن تحت شرایط مختلف آزمایشگاهی است. در این تحقیق اثر pH اولیه محلول، دوز جاذب، غلظت اولیه متیلن بلو، زمان تماس و دما بر فرایند جذب بررسی شده، و در نهایت از مدل‌های همدمای لانگمویر و فروندلیخ برای بررسی سازوکار جذب استفاده شد.

۲. روش کار

۲-۱ آماده‌سازی جاذب و جذب شونده

در این مطالعه از رنگ متیلن بلو ساخت شرکت مرک آلمان استفاده شد. فرمول شیمیایی این ترکیب در شکل (۱) نشان داده شده است [۲۳]. برای انجام فرایند، محلول‌های رنگی با غلظت 10 mg/L تا 70 mg/L از طریق رقیق کردن محلول استوک رنگ با غلظت 200 mg/L تهیه شد. سایر ترکیبات شیمیایی به‌کار رفته در این مطالعه از شرکت مرک آلمان تهیه شد. از آب دوبر تقطیر شده برای ساخت نمونه‌ها و محلول‌ها استفاده شد.



شکل ۱. ساختار شیمیایی ترکیب رنگ متیلن بلو [۲۳].

اقتصادی دارای محدودیت‌هایی‌اند؛ بنابراین ارائه راه‌حل‌هایی که از لحاظ هزینه مفیدند، بدون این‌که اثر بخشی فرایند را کاهش دهند، الزامی می‌شوند.

روش جذب به دلیل ساده بودن، هزینه کم سرمایه‌گذاری، عدم حساسیت به مواد سمی، یکی از کارآمدترین روش‌هایی است که برای حذف رنگ‌ها از آن سود بسته شده است. به علاوه، احیای جاذب بعد از جذب بسیار آسان است و دوباره در فرایند جذب مصرف می‌شود [۱۲]. بنابر نتایج بسیاری از پژوهش‌ها کربن فعال برای حذف ترکیبات رنگی از فاضلاب موثر است. کربن فعال به علت برخورداری از سطح وسیع و تخلخل زیاد قطعاً برای تصفیه تقریباً تمامی آلودگی‌های موجود جاذب مناسبی است. با این وجود، بالا بودن قیمت مواد اولیه و پر هزینه بودن فرایند احیاء، باعث شده که این فرایند از لحاظ اقتصادی خیلی مقرون به‌صرفه نباشد. بنابراین، جستجو برای جاذب‌های کم هزینه و قابل دسترس سبب شده تحقیقات زیادی برای جستجوی روش‌های جدید و موثر برای بهره‌گیری از پسماند کشاورزی، محصولات جانبی و مواد پسماند صنایع و مواد طبیعی به عنوان جاذب انجام شود [۱۹-۱۳].

نگوین^۱ و همکاران، در سال ۲۰۱۳، برای حذف فلزات سنگین از فاضلاب از پسماندهای کشاورزی به عنوان جاذب استفاده کردند [۲۰]. احمدخان و همکاران در سال ۲۰۰۴ به این نتیجه رسیدند که حذف رنگ با بهره‌گیری از جاذب‌های کشاورزی بسیار کم هزینه‌تر از جاذب‌های دیگر است [۲۱]. در سال ۲۰۱۳ رامش و بهاراتی^۲ کاربرد و کارایی پسماندهای کشاورزی به عنوان جاذب‌های کم هزینه در حذف آلاینده‌های فلزی و آلی از فاضلاب‌ها را بررسی کردند تا بتوانند در انتخاب جاذب برای حذف آلاینده مورد نظر مناسب‌ترین تصمیم را اتخاذ کنند. می‌توان کارایی جاذب‌های کم هزینه‌ای چون پسماندهای کشاورزی در حذف آلاینده‌ها و سود جستن از آن‌ها به عنوان جایگزین مناسب جاذب‌های هزینه بر را اثبات کرد [۲۲].

بوره و همکارانش [۱۳] تأثیر استفاده از کربن فعال حاصل از تفاله چای را بر جذب متیلن بلو بررسی کردند. تحت شرایط بهینه، بیشترین مساحت سطح برای جاذب به‌دست آمده معادل $2054/49 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ بود. آنان تأثیر دما، غلظت اولیه محلول، مدت زمان

1. Nguyen
2. Bharathi

$$\frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

که C_0 و C_f ، به ترتیب، غلظت‌های اولیه و نهایی رنگ (پس از جذب) اند. برای اطمینان از تکرار نتایج، تمامی آزمایشها در مطالعه حاضر ۲ بار تکرار و میانگین نتایج گزارش شد. مهمترین متغیرهای تحت بررسی در این آزمایش عبارت بودند از غلظت اولیه رنگ (۱۰-۱۲۰ ppm)، pH اولیه محلول (۱۱-۳)، دوز جاذب (۱۰ g/l - ۰/۲)، زمان تماس (۹۰-۲ min) و دما، بین ۲۰ تا ۸۵ درجه سلسیوس. به منظور همدامی جذب، از مدل‌های همدمای لانگمویر و فروندلیخ استفاده شد. شکل خطی مدل لانگمویر از این قرار است [۲۴]:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L C_e} \quad (3)$$

که در این معادله q_e مقدار رنگ جذب شده به ازای مقدار معین جاذب مصرفی (mg/g)، C_e غلظت تعادلی محلول (mg/l)، q_m مقدار حداکثر رنگ متیلن بلوی مورد نیاز برای تشکیل یک لایه تکی (mg/g)، و K_L ثابت لانگمویر است. با ترسیم منحنی کاهش تغییرات $\frac{1}{q_e}$ بر حسب $\frac{1}{C_e}$ ، خطی راست به شیب $\frac{1}{q_m K_L}$ و عرض از مبدا $\frac{1}{q_m}$ به دست می‌آید. شکل خطی معادله فروندلیخ، از این قرار است [۲۵]:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} (\log C_e) \quad (4)$$

که n و K_f ثابت‌های جذب فروندلیخ اند. با ترسیم منحنی کاهش تغییرات $\log q_e$ بر حسب $\log C_e$ ، خط راستی به شیب $\frac{1}{n}$ و عرض مبدا $\log K_f$ حاصل خواهد شد.

۳. نتایج

در این آزمایش برای تعیین پارامترهای بهینه، آثار دما، زمان، pH اولیه محلول، دوز جاذب و غلظت اولیه متیلن بلو از قرار زیر بررسی شده است.

۳-۱- تأثیر pH

اثر pH بر جذب متیلن بلو را در شکل (۲) مشاهده می‌کنید. برای تعیین pH بهینه، محلول‌هایی با pH‌های مختلف بین ۳ تا ۱۱

میوه بلوط به کار رفته در آزمایشها از اطراف شهرستان کرمانشاه جمع‌آوری و سپس به تکه‌های کوچکی تبدیل شد. بعد از فرایند روغن‌گیری از بلوط، تفاله به دست آمده به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۸۰ درجه سلسیوس خشک شد. در ادامه، تفاله خشک شده در آسیاب خانگی کامل خرد شد و به صورت پودر برای انجام آزمایش‌های جذب به کار گرفته شد. جاذب‌های پودری حاصل تا زمان مصرف در ظرفی بدون منفذ و به دور از رطوبت نگهداری شدند هیچ ترکیب شیمیایی و یا تصفیه فیزیکی دیگری، پیش از انجام فرایند جذب، روی جاذب‌ها انجام نگرفت.

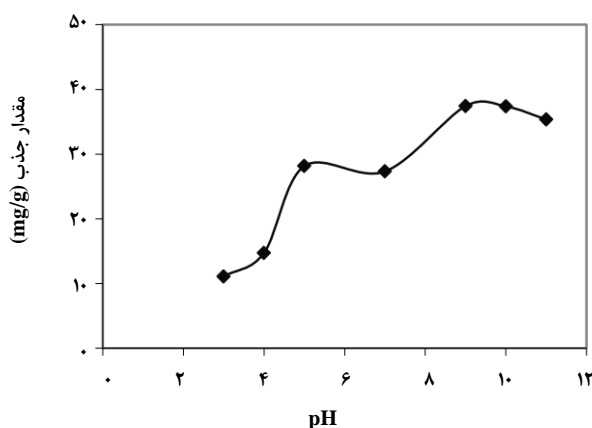
۲-۲ روش آزمایش

در این مطالعه، با توجه به اهداف در نظر گرفته شده از سامانه‌ای ناپیوسته و پودر تفاله بلوط به عنوان جاذب استفاده شد. حذف رنگ توسط پودر تفاله بلوط در ارلن‌های ۲۵ میلی لیتری روی همزن مغناطیسی با دور rpm ۴۰۰ انجام می‌گرفت. برای انجام هر آزمایش ابتدا مقدار ۱۰ میلی لیتر نمونه با غلظت ۴۰ mg/L رنگ داخل ارلن ریخته می‌شد. در صورت نیاز به تنظیم pH، نمونه‌ها از محلول‌های NaOH یا HCl با غلظت ۰/۱ مولار استفاده شد. در ادامه، دوز مشخصی از جاذب وزن و به نمونه داخل ارلن اضافه شد (در آزمایش بررسی دما، بعد از این که نمونه‌ها به دمای مورد نظر رسیدند، جاذب اضافه شد) و سوسپانسیون حاصل بی درنگ برای مدت زمانی معین بر روی همزن مغناطیسی با سرعت اختلاط معین قرار داده شد. پس از سپری شدن مدت زمان تماس مورد نظر، نمونه‌هایی با حجم ۱۰ میلی لیتر توسط پی پت برداشته و در دستگاه سانتریفیوژ با ۴۰۰۰ دور دقیقه برای مدت ۱۰ دقیقه قرار داده شد. در ادامه، غلظت نهایی رنگ متیلن بلو از طریق دستگاه طیف-نورسنج در طول موج ۶۶۵ نانومتر سنجیده شد. سپس، برای ظرفیت جذب به کمک این معادله تعیین شد [۱۳]:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (1)$$

در این معادله q_e ظرفیت جذب، C_0 و C_e غلظت اولیه و تعادلی رنگ در فاز مایع (mg/l) هستند. V حجم محلول (L) و M مقدار جاذب به کار رفته (g) است. درصد حذف رنگ نیز با استفاده از معادله (۲) محاسبه شد:

مقدار 5 g/L جاذب به دست آمد که معادل $95/8$ درصد است. اما با افزایش دوز جاذب ظرفیت جذب به طور چشمگیری کاهش پیدا می‌کند.



شکل ۲. تأثیر pH بر فرایند جذب.

در شکل (۳) مشاهده می‌کنیم که درصد حذف رنگ متیلن بلو با افزایش دوز جاذب به شدت افزایش می‌یابد، به نحوی که در غلظت جاذب 5 g/L ، بازده حذف رنگ به $95/8$ درصد رسیده است. دلیل افزایش بازده حذف با افزایش دوز جاذب، افزایش تعداد جایگاههای قابل دسترس جاذب برای حذف متیلن بلو در محلول است بنابراین، محل‌های بیشتری در اختیار متیلن بلو قرار گرفته و در نتیجه درصد حذف افزایش می‌یابد. با این احوال، با افزایش بیشتر مقدار جاذب، افزایش محسوسی در بازده حذف مشاهده نشده است. بنابر نتایج به دست آمده، با افزودن دوز معینی از جاذب، حداکثر جذب حاصل می‌شود و از این رو مقدار آلاینده ثابت باقی می‌ماند؛ در این تحقیق بیشترین درصد حذف در مقدار جاذب معادل 5 g/L به دست آمد. همچنین، زمانی که دوز جاذب افزایش می‌یابد، مقدار رنگ متیلن بلو جذب شده به ازای هر گرم جاذب مصرفی کاهش می‌یابد، چون در این حالت غلظت ماده جذب شونده ثابت ولی مقدار جاذب افزایش می‌یابد و همین امر باعث کاهش ظرفیت جذب متیلن بلو خواهد شد. نتایج این تحقیق با نتایج سایر پژوهشگران همخوانی دارد [۲۸ و ۱۶].

۳-۳ تأثیر غلظت اولیه رنگ

تأثیر غلظت اولیه متیلن بلو بر فرایند جذب آن بر روی خاکستر بلوط را در شکل (۴) مشاهده می‌کنید. با افزایش غلظت متیلن بلو،

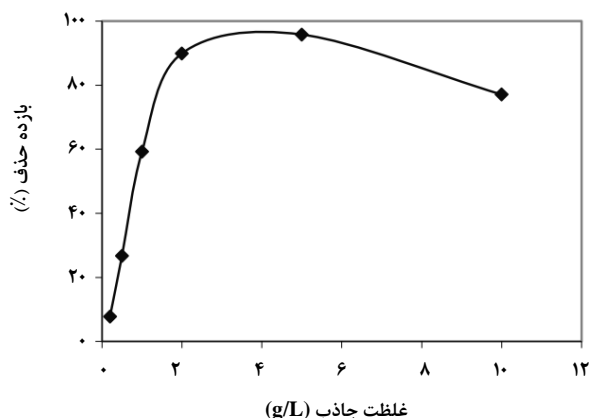
ساخته شدند که در تمامی آنها غلظت متیلن بلو ثابت و معادل 40 mg/L ، مقدار جاذب معادل 1 g/L و مدت زمان همزدن 30 دقیقه است. بنا بر نتایج به دست آمده، با افزایش pH، میزان جذب افزایش می‌یابد و در $\text{pH}=9$ ، به بیشترین مقدار خود می‌رسد و پس از آن دوباره مقدار جذب تغییر چندانی نمی‌کند. بنابراین، $\text{pH}=9$ مقداری بهینه است. به ازای $\text{pH}=3$ ، ظرفیت جذب معادل $11/1 \text{ mg/g}$ (درصد حذف رنگ معادل $9/7$) و در $\text{pH}=9$ ، ظرفیت جذب معادل $37/4 \text{ mg/g}$ (درصد حذف معادل $90/1$) است.

یکی از مهمترین پارامترهای تأثیرگذار بر فرایند جذب متیلن بلو، pH محیط است. مطابق شکل (۲)، به ازای $\text{pH}=9$ مقدار جذب به بیشترین مقدار می‌رسد و پس از آن دوباره کاهش می‌یابد. نتیجه مشابه در [۱۳ و ۱۸] مشاهده شد. نتایج بوراه [۱۳] و همکارانش حاکی است که با افزایش pH مقدار جذب افزایش می‌یابد و به ازای $\text{pH}=7$ ، بیشترین مقدار جذب اتفاق می‌افتد و پس از آن دوباره کاهش می‌یابد. pH محلول می‌تواند بر بار سطحی جاذب، درجه یونش آلاینده‌های مختلف، تفکیک گروه‌های کاربردی بر جایگاههای فعال جاذب و نیز ساختار مولکول رنگ اثر بگذارد [۲۶]. در مقادیر پایین pH محلول، یون‌های هیدروژن پیرامون جاذب را احاطه می‌کنند و باعث می‌شوند جاذب‌ها بار مثبت بیشتری را در خود جای دهند که این امر مانع از جذب رنگ‌های کاتیونی بر جاذب می‌شود. به بیان دیگر، یون‌های هیدروژن اضافی، با مولکول‌های رنگ کاتیونی برای جذب بر روی جایگاههای فعال رقابت می‌کنند. بنابراین، ظرفیت جذب سطحی جاذب‌ها به میزان زیادی در مقادیر pH پایین کاهش می‌یابد. وقتی pH محلول افزایش می‌یابد، تعداد جایگاههای باردار منفی افزایش پیدا می‌کند. در نتیجه، کنش و واکنش بین جاذب‌ها و مولکول‌های رنگی کاتیونی نیز افزایش می‌یابد، بنابراین، ظرفیت جذب سطحی جاذب‌ها با افزایش مقدار pH افزایش می‌یابد [۲۷].

۳-۲ تأثیر دوز جاذب

تأثیر مقدار جاذب بر فرایند جذب را در شکل (۲) مشاهده می‌کنیم. محدوده دوز جاذب از $0/2 \text{ g/L}$ تا 10 g/L تعیین شد، که تمامی آزمایش‌ها در دمای 25 درجه سلسیوس، غلظت رنگ 40 mg/L ، $\text{pH}=7$ و مدت زمان تماس 30 دقیقه انجام شده‌اند. با افزایش دوز جاذب، درصد جذب افزایش می‌یابد که بیشترین درصد حذف در

معادل ۸ mg/g و در مدت زمان ۹۰ دقیقه معادل ۲۰ mg/g است. یکی دیگر از پارامترهای تأثیرگذار بر فرایند جذب، مدت زمان تماس جاذب با ماده جذب شونده است. بنابر نتایج به دست آمده، در ۱۵ دقیقه اول تماس، ظرفیت جذب سطحی و درصد حذف رنگ متیلن بلو توسط جاذب با سرعت بیشتری افزایش می‌یابد و سپس با روندی کندتر متناسب با زمان روند صعودی را تا رسیدن به حالت تعادل طی می‌کند.



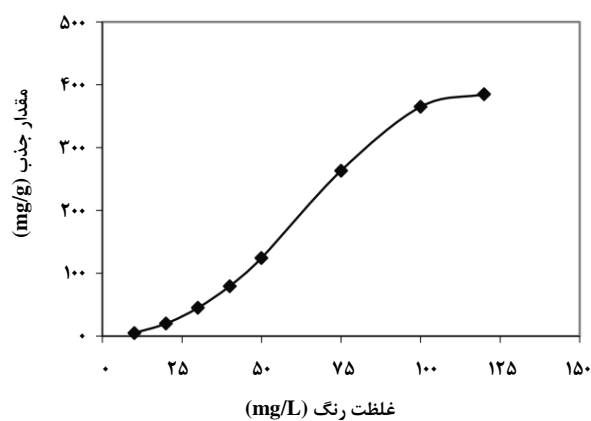
شکل ۳. تأثیر دوز جاذب بر فرایند جذب.

مقدار جذب افزایش می‌یابد. ظرفیت جذب در غلظت اولیه ۱۰ mg/L معادل ۵ mg/g و در غلظت ۱۲۰ mg/L معادل ۳۸۵ mg/g است. تمامی آزمایش‌ها در دمای ۲۵ درجه سلسیوس، غلظت جاذب برابر ۲ g/L، pH=۷ و مدت زمان ۳۰ دقیقه انجام شده‌اند.

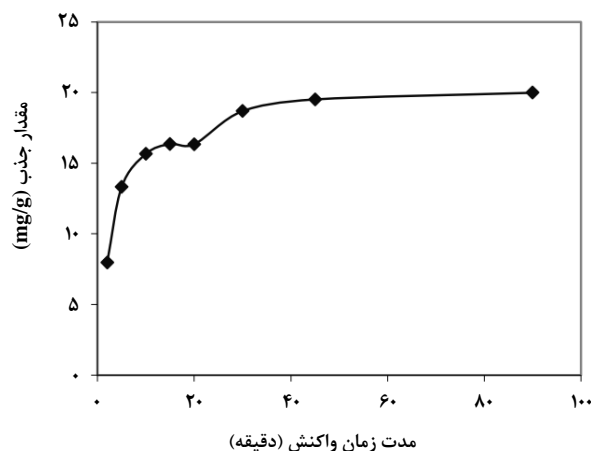
با افزایش غلظت اولیه متیلن بلو، ظرفیت جذب جاذب افزایش می‌یابد که این امر دقیقاً مخالف با اثر دوز جاذب است. با افزایش مقدار متیلن بلو سرعت انتقال متیلن بلو به سایت‌های موجود بر روی جاذب افزایش می‌یابد که به افزایش ظرفیت جذب شده می‌انجامد. در واقع، غلظت اولیه رنگ یک نیروی محرکه‌ای قوی و مهم برای غلبه بر مقاومت انتقال جرم بین فازهای آبی و جامد تأمین می‌کند، به نحوی که افزایش غلظت‌های اولیه سبب تحریک و افزایش ظرفیت جذب رنگ می‌شود. از سوی دیگر، با افزایش غلظت متیلن بلو بازده حذف کاهش می‌یابد که این امر به دلیل کاهش جایگاه‌های در دسترس برای متیلن بلوی افزوده شده است. این نتایج با یافته‌های سایر پژوهشگران همخوانی دارد [۲۸ و ۲۹].

۳-۴ تأثیر مدت زمان تماس

در شکل (۵)، تأثیر مدت زمان تماس بر فرایند جذب را مشاهده می‌کنید. تمامی آزمایش‌ها در دمای ۲۵ درجه سلسیوس، غلظت رنگ ۴۰ mg/L، مقدار جاذب معادل ۲ g/L و pH=۷ انجام شده‌اند. همانطور که مشخص است، با طولانی شدن مدت زمان تماس، مقدار جذب افزایش می‌یابد، به طوری که برای مقدار ۲ g/L گرم جاذب در غلظت ۴۰ mg/L از متیلن بلو، مقدار جذب در مدت زمان ۲ دقیقه



شکل ۴. تأثیر غلظت متیلن بلو بر فرایند جذب.



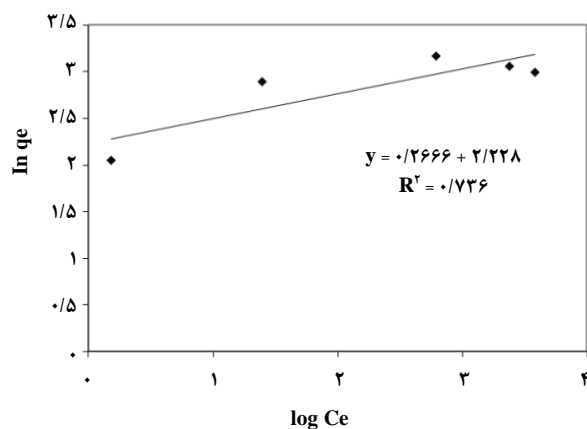
شکل ۵. تأثیر مدت زمان تماس بر فرایند جذب.

این پدیده ناشی از این واقعیت است که در ابتدای فرایند جذب شمار زیادی از جایگاه‌های سطحی خالی برای انجام جذب در دسترس بوده اما با گذشت زمان و با کم شدن جایگاه‌های جذب سطحی، متیلن بلو به صورت چند لایه‌ای و یا به صورت نفوذ به حفره‌های درونی جاذب جذب می‌شود که به کاهش سرعت جذب می‌انجامد. همچنین، این امر می‌تواند ناشی از تأثیر نیروهای

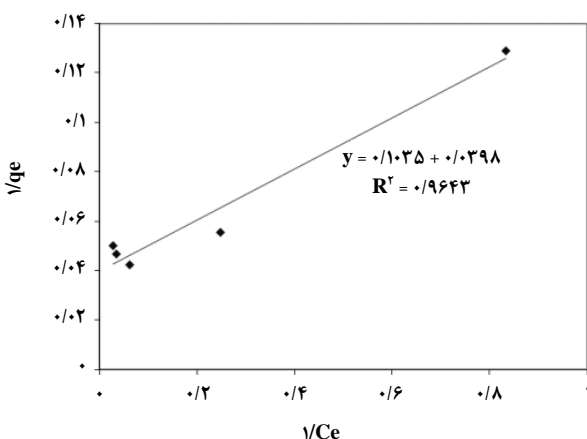
دلیل تأثیر نیروهای جذب ضعیف بین جایگاههای فعال روی جاذب و آنیون مولکول رنگ باشد. این عامل نشان می‌دهد که جذب بیشتر از نوع شیمیایی است و پیوندهای بین جاذب و ماده جذب شده قوی‌تر است [۳۲]. در مطالعه دیگری که روی حذف رنگ آنیونی K-2BP قرمز درخشانی واکنشی^۱ انجام شد، مشاهده کردند که با افزایش دما مقدار حذف رنگ تا ۹۷ درصد افزایش می‌یابد [۳۳ و ۳۴].

۳-۶ بررسی همدمای تعادلی

در این مطالعه، از مدل‌های همدمای لانگمویر و فروندلیچ برای جذب سطحی رنگ متیلن بلو بر روی خاکستر بلوط استفاده شد که در شکل‌های (۷) و (۸) مشاهده می‌شوند. همچنین تمامی این نتایج در جدول (۱) درج شده‌اند.



شکل ۷. همدمای فروندلیچ برای جذب رنگ متیلن بلو بر روی جاذب ساخته شده از بلوط در دمای ۲۵°C.

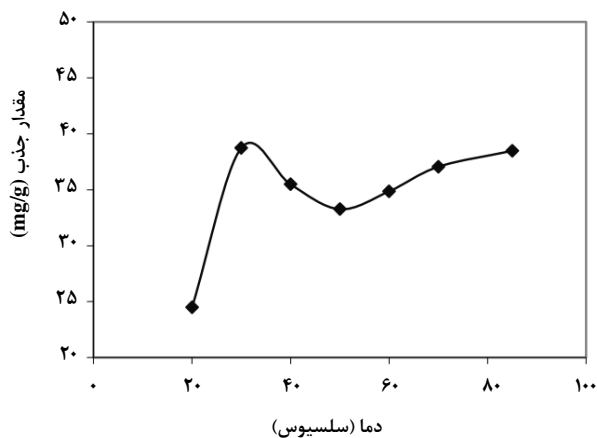


شکل ۸. همدمای لانگمویر برای جذب رنگ متیلن بلو بر روی جاذب ساخته شده از بلوط در دمای ۲۵°C.

بازدارنده بین مولکول‌های جذب شونده بر سطح جاذب جامد و توده مایع باشد. با طولانی شدن مدت زمان ظرفیت جذب افزایش می‌یابد که علت آن از این قرار است که با طولانی شدن زمان فرصت بیشتری در اختیار جاذب و جذب شونده قرار گرفته تا عمل جذب بهتر صورت بگیرد. نتایجی مشابهی را [۳۱ و ۳۰] به دست آورده‌اند.

۳-۵ تأثیر دما

دما یکی از پارامترهای مهم در فرایند جذب است در شکل (۶) تأثیر دما را بر فرایند جذب مشاهده می‌کنید. تمامی آزمایش‌ها در غلظت رنگ ۴۰ mg/L، مدت زمان تماس ۳۰ دقیقه، مقدار جاذب ۱ g/L و pH=۷ انجام شده‌اند. مطابق نتایج به دست آمده، بیشترین مقدار جذب در دمای ۳۰°C به دست آمد. در این دما بیشترین مقدار جذب معادل ۹۴/۱ درصد است.



شکل ۶. تأثیر دما بر فرایند جذب.

در شکل (۶) مشاهده می‌شود که با افزایش بیشتر دما روندی کاهشی در جذب دیده می‌شود که با افزایش دما بعد از دمای ۵۰°C سیر صعودی افزایش جذب با دما مشاهده می‌شود. این افزایش جذب رنگ با دما می‌تواند به این دلیل باشد که در دماهای بالاتر تحرک و نفوذ مولکول‌های رنگ افزایش می‌یابد (گرانروی محلول با افزایش دما کاهش می‌یابد) که ناشی از وجود جایگاههای خالی در مراحل اولیه فرایند جذب است. به علاوه، افزایش جذب با افزایش دما حاکی از آن است که فرایند جذب رنگ فرایندی گرماگیر است. در فرایندهای جذب فیزیکی، افزایش دما معمولاً به افزایش آهنگ رسیدن به تعادل و از سوی دیگر، کاهش ظرفیت جذب تعادلی منجر می‌شود. کاهش ظرفیت جذب با افزایش دما ممکن است به

1. Reactive Brilliant Red K-2BP Anionic Dye

جدول ۱. پارامترهای همدمای برای جذب متیلن بلو بر جاذب متشکل از بلوط.

مدل لانگمویر			مدل فروندلیچ			دما (°C)
R ²	q _m (mg/g)	K _L	R ²	n	K _F	
۰/۹۶۴	۲۵/۱۲	۰/۳۸۴	۰/۷۳۶	۳/۷۵	۹/۲۸	۲۵
۰/۹۷۲۴	۵۲/۴۷	۱/۱	۰/۹۱۲۲	۵/۴	۳۱/۵	۳۵
۰/۹۹	۴۲/۵۵	۱/۰۶۸	۰/۹۰۷۲	۴/۴	۲۲/۶۴	۵۰

بالا تر، معادل ۰/۹۶۴، نسبت به مدل فروندلیچ (R=۰/۷۳۶) برای توصیف تعادلی جذب رنگ متیلن بلو بر خاکستر بلوط از تناسب بهتری برخوردار است.

۳-۷ ترمودینامیک جذب

معیار دیگری که در توصیف فرایند جذب اهمیت ویژه‌ای دارد، تعیین پارامترهای ترمودینامیکی جذب است. پارامترهای ترمودینامیکی مانند تغییرات آنتالپی، ΔH° ، تغییرات آنتروپی، ΔS° و تغییرات انرژی آزاد گیبس، ΔG° ، با استفاده از رابطه‌های (۷) و (۸)، به دست می‌آیند [۳۵]. به این ترتیب که از ترسیم منحنی تغییرات $\ln K_L$ بر حسب $1/T$ و محاسبه شیب و عرض از مبدأ خط، به ترتیب، ΔH° و ΔS° به دست می‌آیند. مقادیر K_L بر حسب واحد l/mg در دماهای مختلف در جدول درج شده است. در جدول (۲) نتایج پارامترهای ترمودینامیکی درج شده‌اند.

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (7)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (8)$$

جدول ۲. پارامترهای ترمودینامیکی جذب سطحی رنگ متیلن بلو توسط بلوط.

ΔS° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)		
		T(°C)		
۰/۰۹۷	۳۰/۶۵	۲۵	۳۵	۵۰
		۱/۷۴۴	۰/۷۷۴	-۰/۶۸۱

مقدار ΔH° در این فرایند مثبت است که نشان می‌دهد جذب رنگ متیلن بلو گرماگیر است و با افزایش دما میزان جذب افزایش می‌یابد. در این فرایند مثبت است که حاکی از آن است که افزایش بی نظمی فرایند جذب است و ایجاد کمی تغییرات ساختاری در جاذب و جذب شونده و در نتیجه برگشت‌ناپذیر بودن عمل جذب را نیز نشان می‌دهد [۳۶]. منفی شدن انرژی آزاد گیبس در دماهای بالا حاکی از خودبخودی شدن فرایند جذب در دماهای بالاست و نمایانگر ظرفیت بالای جذب در دماهای بالاست. و با توجه به اینکه

مطالعات تعادلی بسیار مهم‌اند، چون می‌توانند اطلاعات مهمی در مورد ماهیت برهم کنش ماده جذب شونده و جاذب را در اختیار ما قرار دهند و برای تعیین ظرفیت جذب جاذب به کار روند. مدل‌های مختلفی برای توصیف داده‌های حاصل از آزمایشها قابل دسترس‌اند که مهمترین آنها همدماهای جذب است. در این مطالعه از مدل‌های همدمای لانگمویر و فروندلیچ برای بررسی فرایند جذب استفاده شد. مدل همدمای لانگمویر براساس این فرضیه استوار است که پوششی تک لایه از مواد جاذب بر روی ساختار یکنوخت سطحی جاذب قرار می‌گیرند و هیچ برهم‌کنشی بین مولکول‌های جاذب برقرار نیست و جایگاه‌های جذب یکسان و مشابه‌اند. به‌علاوه، هنگامی که مولکول‌های جذب شونده بر روی سطح جاذب جذب می‌شوند از آن جدا نشوند [۱۶]. معادله جذب آن از این قرار است:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

معادله همدمای فروندلیچ بر این اساس استوار است که جذب بر روی سطح به طور ناهمگون اتفاق می‌افتد و انرژی فرایند جذب توزیع غیر یکنواختی بر سطح جاذب دارد. این ناهمگنی باعث حضور گروه‌های عاملی مختلف بر سطح و سازوکارهای متفاوت برهم‌کنش بین جاذب و جذب شونده می‌شود [۱۶]. این مدل همدمای به صورت زیر نمایش داده می‌شود:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

داده‌های حاصل از مطالعات مربوط به معادلات جذب و نتایج جدول (۱) حاکی از آنند که مدل لانگمویر به علت ضریب همبستگی

- [4] De Lima, R. O. A., Bazo, A. P., Salvadori, D. M. F., Rech, C. M., de Palma Oliveira, D., de Aragão Umbuzero, G., "Mutagenic and carcinogenic potential of a textile azo dye processing plant effluent that impacts a drinking water source", *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 626(1): 53-60, (2007).
- [5] Royer, B., Cardoso, N. F., Lima, E. C., Vaghetti, J. C., Simon, N.M., Calvete, T., Veses, R.C., "Applications of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions—Kinetic and equilibrium study", *Journal of Hazardous Materials*, 164(2): 1213-1222, (2009).
- [6] Ponnusami, V., Madhuran, R., Krithika, V., Srivastava, S., "Effects of process variables on kinetics of methylene blue sorption onto untreated guava (*Psidium guajava*) leaf powder: Statistical analysis", *Chemical Engineering Journal*, 140(1): 609-613, (2008).
- [7] Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., Ahmad, A., "Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review", *Journal of hazardous materials*, 177(1): 70-80, (2010).
- [8] Bratby, J., "Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment", *Water Intelligence Online*, 5(9781780402321), (2006).
- [9] Vogelpohl, A., Kim, S. -M., "Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 10(1): 33-40, (2004).
- [10] Ma, D. -Y., Wang, J. -H., Song, C., Wang, S. -G., Fan, M. -H., Li, X. -M., "Aerobic granulation for methylene blue biodegradation in a sequencing batch reactor", *Desalination*, 276(1): 233-238, (2011).
- [11] Verma, A. K., Dash, R. R., Bhunia, P., "A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters", *Journal of Environmental Management*, 93(1): 154-168, (2012).
- [12] Lima, E. C., Royer, B., Vaghetti, J. C., Simon, N. M., da Cunha, B.M., Pavan, F. A., Benvenutti, E. V., Cataluña-Veses, R., Airoidi, C., "Application of Brazilian pine-fruit shell as a biosorbent to removal of reactive red 194 textile dye from aqueous solution: kinetics and equilibrium study", *Journal of hazardous materials*, 155(3): 536-550, (2008).
- [13] Borah, L., Goswami, M., Phukan, P., "Adsorption of methylene blue and eosin yellow using porous carbon prepared from tea waste: adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics study", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(2): 1018-1028, (2015).
- [14] Feng, Y., Zhou, H., Liu, G., Qiao, J., Wang, J., Lu, H., Yang, L., Wu, Y., "Methylene blue adsorption onto swede rape straw (*Brassica napus* L.) modified by tartaric acid: equilibrium, kinetic and adsorption mechanisms", *Bioresource technology*, 125(138-144), (2012).

مقدار انرژی آزاد گیبس بین ۲۰- تا صفر تغییر می‌کند، حاکی از فیزیکی بودن مطلب است جذب فیزیکی است [۳۷].

۴. نتیجه‌گیری کلی

در این مقاله، از خاکستر حاصل از بلوط برای جذب متیلن بلو در محلول استفاده بهره گرفته است. بنابر نتایج به‌دست آمده جاذب حاصل کارایی مناسبی برای جذب متیلن بلو دارد. تأثیر pH، دوز جاذب، غلظت اولیه متیلن بلو، دما و مدت زمان تماس بررسی شد و نتایج به‌دست آمده از این قرارند:

۱. افزایش pH باعث افزایش مقدار جذب می‌شود و بیشترین مقدار جذب در pH معادل ۹ به‌دست آمد که مقدار جذب معادل ۳۷/۴ mg/g است.

۲. با افزایش دوز جاذب مقدار جذب کاهش می‌یابد اما درصد حذف افزایش می‌یابد که بیشترین درصد حذف در مقدار جاذب معادل ۵ g/L به‌دست آمد که برابر ۹۵/۸ است.

۳. با طولانی‌تر شدن مدت زمان تماس و غلظت اولیه متیلن بلو، مقدار جذب افزایش می‌یابد.

۴. با افزایش دما، مقدار جذب رنگ توسط جاذب افزایش می‌یابد.

۵. از مدل‌های همدمای لانگمویر و فروندلیچ برای بررسی فرایند جذب استفاده شد و نتایج حاکی از آنند که مدل لانگمویر تناسب بهتری با داده‌های به‌دست آمده دارد.

۶. منفی بودن تغییر انرژی آزاد گیبس در دماهای بالا و مثبت بودن تغییرات آنتالپی نشان‌دهنده خودبه‌خودی بودن و گرماگیر بودن واکنش است.

مراجع

- [1] Feng, Y., Yang, F., Wang, Y., Ma, L., Wu, Y., Kerr, P.G., Yang, L., "Basic dye adsorption onto an agro-based waste material—Sesame hull (*Sesamum indicum* L.)", *Bioresource technology*, 102(22): 10280-10285, (2011).
- [2] Liu, Y., Wang, J., Zheng, Y., Wang, A., "Adsorption of methylene blue by kapok fiber treated by sodium chlorite optimized with response surface methodology", *Chemical Engineering Journal*, 184(248-255), (2012).
- [3] Brookstein, D. S., "Factors associated with textile pattern dermatitis caused by contact allergy to dyes, finishes, foams, and preservatives", *Dermatologic clinics*, 27(3): 309-322, (2009).

- [15] Wang, H., Gao, H., Chen, M., Xu, X., Wang, X., Pan, C., Gao, J., "Microwave-assisted synthesis of reduced graphene oxide/titania nanocomposites as an adsorbent for methylene blue adsorption", *Applied Surface Science*, 360(840-848), (2016).
- [16] Guo, J. -Z., Li, B., Liu, L., Lv, K., "Removal of methylene blue from aqueous solutions by chemically modified bamboo", *Chemosphere*, 111(225-231), (2014).
- [17] Mahamad, M. N., Zaini, M. A. A., Zakaria, Z. A., "Preparation and characterization of activated carbon from pineapple waste biomass for dye removal", *International Biodeterioration & Biodegradation*, 102(274-280), (2015).
- [18] Marković, S., Stanković, A., Lopičić, Z., Lazarević, S., Stojanović, M., Uskoković, D., "Application of raw peach shell particles for removal of methylene blue", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(2): 716-724, (2015).
- [19] Rezaiafi, M., Salimi, F., Karami, C., "Determination of trace amounts of chromium ions in water and food samples using ligand-less solid phase extraction-based modified nano-boehmite (AlOOH)", *Iranian Chemical Communication*, 5(339-348), (2017).
- [20] Nguyen, T., Ngo, H., Guo, W., Zhang, J., Liang, S., Yue, Q., Li, Q., Nguyen, T., "Applicability of agricultural waste and by-products for adsorptive removal of heavy metals from wastewater", *Bioresource Technology*, 148(574-585), (2013).
- [21] Ahmad Khan, N., Ibrahim, S., Subramaniam, P., "Elimination of Heavy Metals from Wastewater Using Agricultural Wastes as Adsorbents", *Malaysian Journal of Science*, 23(1), (2004).
- [22] Bharathi, K., Ramesh, S., "Removal of dyes using agricultural waste as low-cost adsorbents: a review", *Applied Water Science*, 3(4): 773-790, (2013).
- [23] Wang, S., Zhu, Z., Coomes, A., Haghseresht, F., Lu, G., "The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from wastewater", *Journal of Colloid and Interface Science*, 284(2): 440-446, (2005).
- [24] Langmuir, I., "The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. Part I. Solids", *Journal of the American Chemical Society*, 38(11): 2221-2295, (1916).
- [25] Hu, X. -J., Liu, Y. -G., Wang, H., Chen, A. -W., Zeng, G. -M., Liu, S. -M., Guo, Y. -M., Hu, X., Li, T. -T., Wang, Y. -Q., "Removal of Cu (II) ions from aqueous solution using sulfonated magnetic graphene oxide composite", *Separation and Purification Technology*, 108(189-195), (2013).
- [26] Ai, L., Zhang, C., Liao, F., Wang, Y., Li, M., Meng, L., Jiang, J., "Removal of methylene blue from aqueous solution with magnetite loaded multi-wall carbon nanotube: kinetic, isotherm and mechanism analysis", *Journal of hazardous materials*, 198(282-290), (2011).
- [27] Yu, S., Liu, M., Ma, M., Qi, M., Lü, Z., Gao, C., "Impacts of membrane properties on reactive dye removal from dye/salt mixtures by asymmetric cellulose acetate and composite polyamide nanofiltration membranes", *Journal of Membrane Science*, 350(1): 83-91, (2010).
- [28] Ghaedi, M., Nasab, A. G., Khodadoust, S., Rajabi, M., Azizian, S., "Application of activated carbon as adsorbents for efficient removal of methylene blue: Kinetics and equilibrium study", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4): 2317-2324, (2014).
- [29] Gokce, Y., Aktas, Z., "Nitric acid modification of activated carbon produced from waste tea and adsorption of methylene blue and phenol", *Applied Surface Science*, 313(352-359), (2014).
- [30] Cengiz, S., Cavas, L., "Removal of methylene blue by invasive marine seaweed: *Caulerpa racemosa* var. *cylindracea*", *Bioresource Technology*, 99(7): 2357-2363, (2008).
- [31] Yan, B., Chen, Z., Cai, L., Chen, Z., Fu, J., Xu, Q., "Fabrication of polyaniline hydrogel: Synthesis, characterization and adsorption of methylene blue", *Applied Surface Science*, 356(39-47), (2015).
- [32] Ofomaja, A., Ho, Y. -S., "Equilibrium sorption of anionic dye from aqueous solution by palm kernel fibre as sorbent", *Dyes and Pigments*, 74(1): 60-66, (2007).
- [33] Li, Y., Gao, B., Wu, T., Wang, B., Li, X., "Adsorption properties of aluminum magnesium mixed hydroxide for the model anionic dye Reactive Brilliant Red K-2BP", *Journal of hazardous materials*, 164(2): 1098-1104, (2009).
- [34] Baghapour, M. A., Pourfadakari, S., Mahvi, A. H., "Investigation of Reactive Red Dye 198 removal using multiwall carbon nanotubes in aqueous solution", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(5): 2921-2926, (2014).
- [35] Nandi, B., Goswami, A., Purkait, M., "Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: kinetic and equilibrium studies", *Applied Clay Science*, 42(3): 583-590, (2009).
- [36] Pimentel, P., Melo, M., Melo, D., Assuncao, A., Henrique, D., Silva, C., Gonzalez, G., "Kinetics and thermodynamics of Cu (II) adsorption on oil shale wastes", *Fuel processing technology*, 89(1): 62-67, (2008).
- [37] Weil, K. G., "MJ Jaycock, GD Parfitt: Chemistry of Interfaces. Ellis Horwood Limited Publishers, Chichester 1981. 279 Seiten, Preis:£ 27, 50", *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 85(9): 718-718, (1981).