

استفاده از گیاه ابری نقره ای (CINERARIA MARITIMA) در حذف آلاینده

رنگی از محیط های آبی

جواد موسوی^۱، مهدی پروینی^{۲*}

^۱ دانشجوی دکترا، رشته مهندسی شیمی، دانشگاه سمنان

^۲ عضو هیات علمی دانشگاه سمنان، سمنان، کد پستی: ۳۵۱۳۱۱۹۱۱۱

تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۸/۲۵

تاریخ تصحیح: ۹۴/۰۸/۱۰

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۳/۰۷

چکیده

ترکیبات رنگی یکی از بحرانی ترین آلاینده ها برای اکوسیستم های طبیعی در محیط زیست هستند. تخلیه فاضلاب های رنگی صنایعی مانند کارخانجات نساجی به آب، منجر به کاهش نفوذ نور خورشید و شدت فتوسنتز گیاهان آبرزی و جلبک ها در محیط های آبی می شود که باعث آسیب به محیط زیست می گردد. هدف این پژوهش بررسی حذف رنگ بریلیانت گرین از محلول های آبی با استفاده از جاذب ارزان، در دسترس و با آماده سازی آسان گیاه ابری نقره ای (CINERARIA MARITIMA) می باشد. این کار، یک مطالعه کاربردی است که در مقیاس آزمایشگاهی انجام گرفت. پارامترهای مختلفی از جمله PH، زمان تماس بین جاذب و محلول، اثر جرم ماده جاذب بر حذف رنگ جهت استخراج، ایزوترم های جذب و دما بررسی شدند. برای اندازه گیری غلظت باقیمانده رنگ از دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۶۲۵ میکرومتر استفاده گردید. جهت بررسی خواص سطحی ماده جاذب از دستگاه SEM برای عکسبرداری استفاده شد. بطور کلی نتایج حاصل از این پژوهش نشان می دهد که می توان از کربن فعال ساخته شده از گیاه ابری نقره ای (CINERARIA MARITIMA) به عنوان یک نوع جاذب موثر جهت حذف رنگ بریلیانت گرین استفاده کرد. به این ترتیب، در این تحقیق مشخص شد که عمل جذب در PH های خنثی بهتر صورت می گیرد، در این مطالعه مقادیر بهینه برای زمان تماس و مقدار جاذب در غلظت ۵ppm به ترتیب ۴۵ دقیقه و ۰.۳ گرم بدست آمد و مشخص شد که جذب از مدل جذب فروندلیچ تبعیت می کند و داده های جذب با مدل سینتیکی درجه دوم تطابق خوبی دارد.

واژه های کلیدی: جذب سطحی - درصد جذب - گیاه ابری نقره ای (CINERARIA MARITIMA) - رنگ بریلیانت گرین

۱- مقدمه

آب های مصرف شده در زندگی ما به نحوی به منابع اولیه خود برگشت داده می شوند ولی در اغلب موارد آب برگشتی همان آب اولیه نیست بلکه به همراه خود مقادیر فراوانی از ناخالصی های مختلف را حمل می کند که تا اندازه ای در آب محلول هستند. مقدار حلالیت به دما، فشار، pH، پتانسیل شیمیایی و غلظت نسبی دیگر مواد در آب بستگی دارد. در طبیعت این عوامل چنان به هم مربوط هستند که کمتر می توان حلالیت ماده ای را در آب بطور دقیق پیش بینی کرد. تخلیه پساب های

صنعتی حاوی آلاینده‌های مختلف، باعث آلودگی محیط زیست و ایجاد اختلال در اکوسیستم زیست محیطی می‌شود [۱]. همچنین از طریق مواد غذایی دریایی و محصولات کشاورزی که با اینگونه پساب‌ها آبیاری می‌شوند، سلامت و بهداشت عمومی جوامع انسانی به طور جدی مورد تهدید و خطر قرار گرفته است [۲].

رنگ‌ها، ترکیبات آلی آروماتیکی هستند که نور را در طول موج $350-700 \mu\text{m}$ (ناحیه مرئی) جذب می‌کنند. ترکیبات رنگی یکی از بحرانی‌ترین آلاینده‌ها برای اکوسیستم‌های طبیعی هستند. بنابراین تصفیه پساب‌های رنگی قبل از تخلیه آنها به محیط زیست کاملاً ضروری است [۳].

روش‌های مختلفی مانند انعقاد، اکسیداسیون، اولترافیلتراسیون [۴-۵]، اسمز معکوس [۶-۷]، روش‌های الکتروشیمیایی و تجزیه میکروبی هوازی و بی‌هوازی برای حذف رنگ‌ها وجود دارد. روش‌های بیان شده محدودیت‌هایی دارند. در بین روش‌های مختلف، جذب سطحی روش ارزان‌قیمتی است و به مقدار زیادی حذف رنگ را انجام می‌دهد. کربن فعال رایج‌ترین جاذبی است که برای حذف رنگ استفاده می‌شود. اما استفاده از کربن فعال محدودیت‌هایی مانند: قیمت بالا و نیاز به احیا دارد، بنابراین جذب با محصولات کشاورزی به عنوان یک روش اقتصادی و قابل‌اجرا، برای حذف بسیاری از آلودگی‌ها مانند رنگ، فلزات سنگین، فنل و گازها مورد استفاده قرار می‌گیرد [۸].

در سال‌های اخیر از جاذب‌های ارزان‌قیمت برای حذف آلاینده‌های مختلف استفاده شده است [۹-۱۰]. به عنوان مثال آلوک^۱ و همکارانش [۱۱] حذف و بازیافت رنگ اریتروزین از پساب را با خاکستر تفاله سویا بررسی کردند. آنها در یک سیستم بطور ناپیوسته اثرات پارامترهایی مانند غلظت رنگ، دما، pH، مقدار جاذب و سایز جاذب را بررسی کردند. اقبال^۲ و همکارانش [۱۲] جذب سطحی بعضی مواد رنگزا را توسط زغال چوب فعال مورد بررسی قرار دادند. سولاک^۳ و همکارانش [۱۳] از سبوس گندم کوبیده به عنوان جاذب برای جذب سطحی رنگ از محلول‌های آبی استفاده کردند. همچنین کرگزلو^۴ و همکارانش [۱۴] رنگزای بازی را توسط جذب سطحی بر روی کانی و خاکستر آتشفشانی و کربن حاصل از پوست زرد آلو، از محلول‌های آبی حذف کردند. سانتوس^۵ و همکارانش [۱۵] جذب سطحی اریتروزین آبی و قرمز را بر روی سپیولیت بررسی کردند. راجو^۶ و همکارانش [۱۶] حذف رنگ اریتروزین را با استفاده از خردل فعال شده ارزان‌قیمت بررسی کردند. وینود^۷ و همکارانش [۱۷] از پر مرغ به عنوان جاذب برای جذب سطحی اریتروزین از محلول‌های آبی استفاده کردند. موسوی و همکاران [۱۸] خاکستر برگ اکالیپتوس برای حذف همزمان یون‌های کادمیم، کبالت و نیکل از محلول آبی به کار گرفتند. انصاری و همکاران [۱۹] نانو

¹ Aloke

² Igbal

³ Sulak

⁴ Karagozoglu

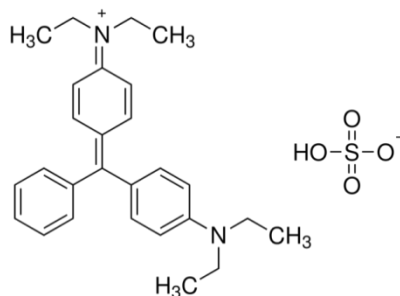
⁵ Santos

⁶ Rajeev

⁷ Vinod

کامپوزیت $Fe_2O_3-\alpha$ و خاک اره برای حذف رنگ راکتیو رد ۱۹۵ در سیستم ستونی بررسی کردند. سیدی [۲۰] حذف رنگزای بنفش کریستال را از محلول های آبی با استفاده از برگ گزنه را مطالعه کرد.

امروزه بخاطر برخی مزایای استفاده از پسماندهای گیاهی در تصفیه آب همچون: تکنیک ساده، فرآیند کوتاه، ظرفیت جذب بالا، جذب گزینشی، قیمت کم، دسترسی تقریباً رایگان و بازیابی آسان، تحقیقات گسترده‌ای بر روی جذب سطحی گیاهانی مانند چوب خربزه درختی، برگ ذرت، پودر برگ ساج، پودر برگ کائوچو و ... انجام شده است [۲۱]. جذب سطحی توسط جاذب زیست سازگار یکی از روش‌های فیزیکی است که نسبت به سایر فرآورده‌های تصفیه پساب، بدلیل قیمت ارزان تر، طراحی راحت تر، دسترسی بیشتر و توانایی تصفیه رنگزها در حالت غلیظتر، دارای مزایای عمده است. بنابراین استفاده از ترکیبات و پسماندهای طبیعی زیست سازگار بعنوان جاذب‌های ارزان قیمت با ظرفیت‌های جذب بالا و معضلات دفع نهایی کمتر، به سرعت در حال رشد می باشند. مرور مقالات اخیر نشان دهنده این است که از گیاه ابری نقره ای برای حذف آلاینده رنگین از پساب استفاده نگردیده است. در این تحقیق از گیاه ابری نقره ای برای حذف رنگ بریلیانت گرین استفاده شده است که ساختار شیمیایی آن در شکل ۱ نشان داده شده است. گیاه ابری نقره ای باتوجه به ساختار کربن فعال و به علت دارا بودن تخلخل و دانسیته مناسب، می تواند به عنوان یک جاذب خوب در حذف عوامل مزاحم از آب و فاضلاب مانند رنگ شناخته شود.



شکل ۱. ساختار شیمیایی رنگ بریلیانت گرین [۱۵]

۲- مواد و روش ها

مطالعه مورد نظر یک مطالعه بنیادی-کاربردی است که به صورت ناپیوسته در مقیاس آزمایشگاهی انجام گرفت. نتایج حاصل از آزمایشات با استفاده از نرم افزار ذخیره و جداول و نمودارهای مربوطه ترسیم گردید. متغیرهای مورد استفاده در این تحقیق شامل زمان تماس و مقدار دوز اولیه جاذب، pH، غلظت اولیه رنگ می باشد. برای اندازه گیری غلظت باقیمانده رنگ از دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۶۲۵ میکرومتر استفاده گردید. جهت بررسی خواص سطحی ماده جاذب از دستگاه SEM برای عکسبرداری استفاده شد. ابتدا گیاه مذکور را به طور معمول و در دمای محیط خشک می کنیم، سپس با استفاده از شعله مستقیم در دمای $300^{\circ}C$ آن را خاکستر کرده و تست های مربوطه را انجام می دهیم و قابلیت جذب آن را بررسی می کنیم.

با توجه به نتایج بدست آمده از آزمایشات ناپیوسته سنتیک فرآیند جذب، ایزوترم‌های جذب و ظرفیت جذب تعیین گردید. جهت تعیین ظرفیت جذب از رابطه زیر استفاده شد [۲۲،۲۳].

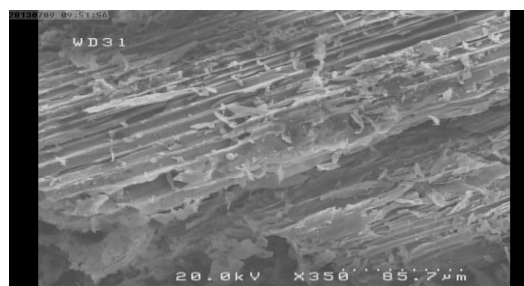
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (1)$$

در این رابطه C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه و نهایی رنگ در محلول (mg/l)، M جرم جاذب (g) و V حجم محلول (L) می باشد. برای محاسبه مقدار پارامترهای مدل‌های ایزوترمی لانگمویر [۲۴،۲۵]، فروندلیچ [۲۵،۲۶] و تمکین [۲۷]. با توجه به نتایج بدست آمده در این مطالعه مطابق زیر عمل گردید: مقدار (۰،۳) گرم از جاذب به محلول‌های رنگ با غلظت-های ۱۰، ۸، ۹، ۵، ۷، ۲ اضافه شد سپس محلول‌های مورد بررسی به مدت ۱۵ دقیقه بر روی همزن با دور ۳۰۰ rpm قرار داده شد، بعد از اتمام زمان مورد نیاز و پس از صاف کردن با کاغذ صافی واتمن ۴۲، مقدار غلظت‌های باقی مانده رنگ به روش اسپکتروفتومتری تعیین گردید.

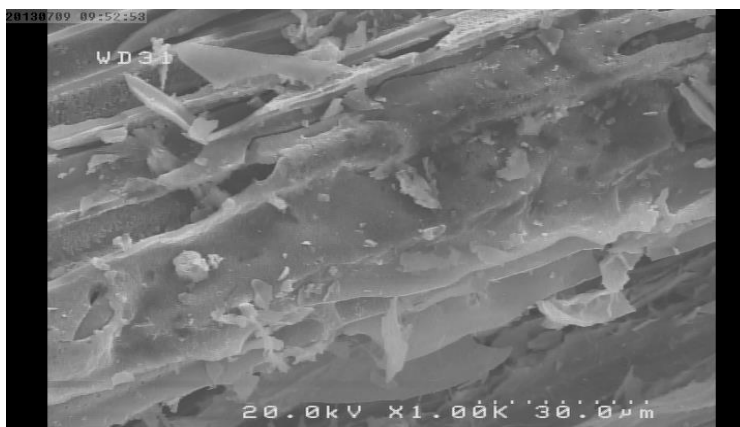
در ادامه روش آماده سازی جاذب و تأثیر پارامترهای مختلف در حذف رنگ بریلیانت گرین از محلول آبی مورد بررسی قرار می گیرد:

۲-۱- آماده سازی جاذب

ابتدا گیاه ابر نقره‌ای به طور معمولی و در دمای محیط برای آسان نمودن مرحله خاکستر سازی خشک می شود، سپس با استفاده از شعله مستقیم در دمای 300°C خاکستر تولید می شود. پس از آن جاذب‌ها در آون با درجه حرارت 105°C به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفته تا کاملاً خشک شوند. اگر ذرات به خوبی خشک نشوند و قطرات آب در داخل روزنه‌ها باقی بماند، در موقع عکسبرداری خطا ایجاد می شود. به منظور مشاهده دقیق روزنه‌ها و تخلخل موجود در سطح جاذب‌ها، عکسبرداری الکترونی (SEM) در سایزهای مختلف میکرومتر گرفته شدند. در شکل‌های (۲) و (۳) عکس‌های الکترونی جاذب موردنظر در دو سایز ۸۵/۷ میکرومتر به منظور مشخص شدن روزنه‌ها و همچنین سایز ۳۰ میکرومتر به منظور تعیین روزنه‌های ریز قبل از جذب از دو زاویه مختلف، نشان شده است.



شکل ۲. عکس الکترونی جاذب در مقیاس ۸۵/۷ میکرومتر قبل از جذب

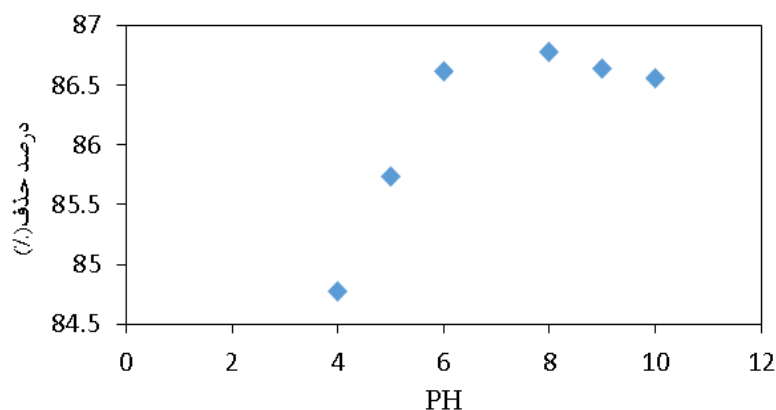


شکل ۳. عکس الکترونی جاذب در مقیاس ۳۰ میکرومتر قبل از جذب

همانطور که مشاهده می شود خاکستر گیاه ابری نقره ای دارای سطح متخلخل می باشد. این سطوح متخلخل و حفرات متعدد امکان دسترسی مولکول های ماده جذب شونده را به سطوح داخلی جاذب و جایگاه های جذب بر عهده دارند.

۲-۲ - تأثیر pH بر میزان جذب

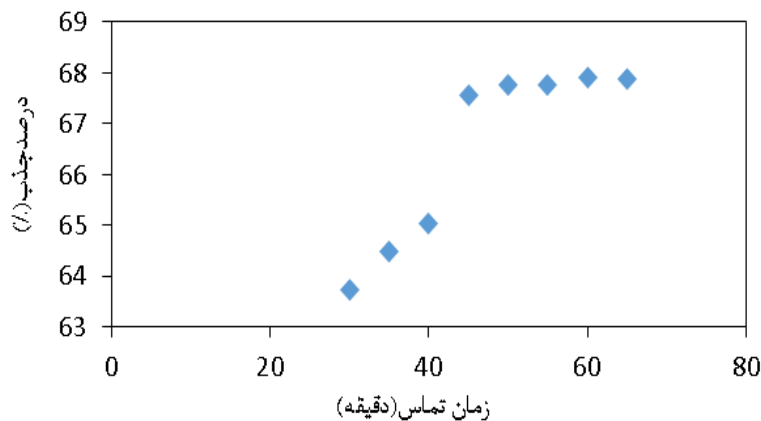
عامل pH در جذب سطحی بسیار مهم می باشد. به طور کلی در pH های پایین درصد حذف رنگ های کاتیونی کاهش می یابد، در حالیکه درصد حذف رنگ های آنیونی افزایش می یابد. جهت بررسی تأثیر pH، محلول رنگ با غلظت اولیه ppm ۲۰، در pH های ۴ تا ۱۰ تهیه گردیده و ۰.۳ گرم از جاذب آماده شده به ۱۰۰ سی سی محلول رنگ اضافه می شود، سپس توسط میکسر با زمان تماس ۳۰ دقیقه همزده می شود و در نهایت غلظت باقی مانده رنگ به روش اسپکتروفتومتری تعیین می شود. نتایج بدست آمده در شکل (۴) نشان می دهد که $pH=8$ نقطه بهینه برای جذب می باشد. اما با توجه با اینکه محدوده تغییرات ناچیز می باشد، استنباط می شود که مقدار راندمان جذب سطحی یا حذف رنگ در محدوده خنثی بیشتر است.



شکل ۴. بررسی تأثیر pH روی درصد حذف رنگ بریلیانت گرین

۳-۲- تأثیر زمان تماس

زمان تماس یک متغیر مهم در فرآیند جذب می باشد. راندمان حذف و ظرفیت جذب با زمان تماس رابطه مستقیم دارد. تأثیر زمان تماس در فواصل زمانی ۶۵-۳۰ دقیقه برای جذب رنگ بریلیانت گرین با غلظت اولیه ۲۰ ppm در pH خنثی با دوز ثابت بررسی شد. تأثیر زمان تماس در حذف رنگ بریلیانت گرین در شکل (۵) نشان می دهد که، با افزایش زمان تماس به دلیل افزایش فرصت و شانس برخورد مولکول های رنگزا با سطح جاذب راندمان حذف تا حد مشخصی افزایش می یابد و سپس به مقدار ثابتی می رسد. با افزایش زمان تماس تا ۴۵ دقیقه، چون جذب در فضاهای خالی سطح جاذب انجام می شود میزان جذب به سرعت افزایش می یابد و بعد از آن به دلیل پرشدن حفرات سطح جاذب و اشباع شدن آن، با افزایش زمان میزان جذب رنگ تغییر نمی کند و به مقدار ثابتی می رسد. بنابراین از روی شکل مشخص می شود که جذب رنگ در زمان تماس ۴۵ دقیقه به تعادل می رسد و حداکثر راندمان حذف برای رنگ ۶۸ درصد می باشد.

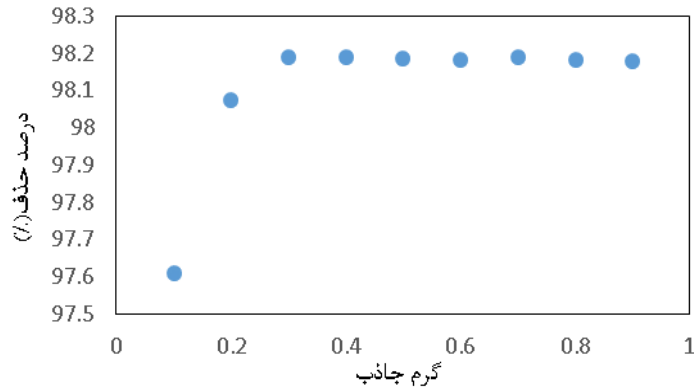


شکل ۵. تأثیر زمان تماس بر روی کارایی حذف رنگ بریلیانت گرین

۴-۲- بررسی اثر جرم جاذب

با توجه به اینکه جذب سطحی، پدیده‌ی سطحی است، مقدار آن با افزایش سطح ویژه جاذب افزایش می یابد. سطح ویژه معادل سطحی از جاذب می باشد که در عمل جذب سطحی در دسترس می باشد. برای تعیین اثر مقدار ماده جاذب ابتدا در ۱۰۰ میلی لیتر از محلول با غلظت ۲۰ ppm رنگ بریلیانت گرین در pH خنثی (یعنی pH خود محلول) مقادیر (۰, ۱, ۲, ۳, ۴, ۵, ۶, ۷, ۸, ۹) گرم از جاذب خاکستر گیاه ابری نقره ای اضافه گردید. پس از آن محلول با سرعت یکنواخت ۳۰ دور بر دقیقه به مدت ۴۵ دقیقه همزده شد. پس از انجام واکنش و رسیدن به تعادل و گذشت زمان مورد نیاز برای ته نشینی، میزان رنگ بریلیانت گرین باقی مانده در محلول ها توسط دستگاه اسپکتروفتومتر تعیین شد. با افزایش میزان جاذب به علت افزایش جایگاه های جذبی یا سطح فعال موجود در سطح جاذب نسبت به مقادیر ثابت مولکول های بریلیانت

گرین میزان جذب سطحی افزایش می‌یابد، به عبارت دیگر با افزایش جاذب ظرفیت جذب بریلیانت گرین افزایش می‌یابد. با توجه به شکل (۶) میزان درصد حذف رنگ بریلیانت گرین بر حسب مقدار گرم جاذب تا ۰,۳ گرم جاذب افزایش می‌یابد و بعد از آن درصد حذف تقریباً ثابت است. بنابراین مقدار بهینه جاذب برای حذف رنگ ۰,۳ گرم می‌باشد.



شکل ۶. تاثیر گرم جاذب بر روی کارایی حذف رنگ بریلیانت گرین

۲-۵- محاسبه پارامترهای ایزوترم‌ها

ایزوترم‌های جذب، معادلاتی برای تشریح حالت تعادل جزء جذب شونده بین فاز جامد و سیال می‌باشد. در این تحقیق داده‌های تجربی تعادل جذب با مدل‌های ایزوترم جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین مورد بررسی قرار گرفت:

۲-۵-۱- مدل لانگمویر^۱

یکی از مدل‌های رایج برای توصیف ایزوترم‌های جذب، مدل لانگمویر می‌باشد. در این مدل فرض می‌شود جذب در محیط همگن انجام می‌شود و پیوندهای جذب برگشت‌پذیرند.

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{bq_{\max}}\right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{\max}} \quad (2)$$

در این معادله q_e (mg g⁻¹) مقدار میلی گرم جذب شده از ماده‌ی آلاینده به ازای واحد جرم جاذب در شرایط تعادل (mg L⁻¹) C_e غلظت تعادلی آلاینده، q_{\max} (mg g⁻¹) مقدار میلی گرم ماده جذب شده مورد نیاز برای ظرفیت تک لایه به ازای واحد جرم جاذب، b (l/mg) ضریب لانگمویر که مربوط به انرژی اتصال است، می‌باشد [۲۴، ۲۵]. با رسم منحنی $\frac{C_e}{q_e}$ بر حسب

C_e می‌توان عرض از مبدا $\frac{1}{bq_{\max}}$ و شیب خط $\frac{1}{q_{\max}}$ را بدست آورد. یکی از ویژگی‌های معادله لانگمویر، پارامتر بدون بعد

ضریب جداسازی R_L می‌باشد که از رابطه زیر محاسبه می‌شود [۲۸]:

¹ Langmuir

$$R_L = \frac{1}{(1 + bC_0)} \quad (3)$$

۲-۵-۲- مدل فروندلیچ^۱

به طور کلی، مدل فروندلیچ برای جذب از محلول‌های مایع و جذب گاز استفاده می‌شود. این مدل انرژی سطح جاذب ناهمگن را توصیف می‌کند. همانند ایزوترم لانگمویر از مدل فروندلیچ برای جذب سطحی هم‌دما استفاده می‌شود و در سیستم‌های جذب سطحی تعادلی به کار می‌رود. معادله زیر برای محاسبه پارامترهای مدل فروندلیچ استفاده می‌شود [۲۵،۲۶]:

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

که در آن q_e و C_e مشابه موارد مدل لانگمویر هستند. مقادیر K_f و n ثابت‌های تجربی هستند که بترتیب با حداکثر ظرفیت پیوند و قدرت پیوند مرتبط می‌باشند. $\ln K_f$ عرض از مبدا و شیب این خط $\frac{1}{n}$ می‌باشد که نشان دهنده شدت جذب سطحی و K_f نشان دهنده ظرفیت جذب است [۲۹]:

۲-۵-۳- مدل جذب تمکین^۲

در این حالت فرض می‌شود که کاهش گرمای جذب خطی‌تر از رابطه لگاریتمی مدل فروندلیچ باشد [۲۷].

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (5)$$

A و $B = \frac{RT}{b}$ ثابت‌های ایزوترم تمکین هستند، A ثابت اتصال تعادلی ($L \text{ mol}^{-1}$) مطابق با حداکثر انرژی اتصال است و ثابت B به گرمای جذب مربوط می‌شود [۳۰]. در غلظت‌های خیلی زیاد یا خیلی کم، داده‌های جذب می‌توانند مطابق معادله تمکین بررسی شوند. با رسم q_e در مقابل $\ln C_e$ ، مقادیر A و B با توجه به عرض از مبدا و شیب به بدست می‌آیند [۳۱]. ثوابت مربوط به ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و تمکین را می‌توان با استفاده از معادلات خطی بدست آمده از ایزوترم‌ها بدست آورد. این ثوابت شامل b و q_{\max} در ایزوترم لانگمویر، n و K_f در ایزوترم فروندلیچ و A و B در ایزوترم تمکین است که جدول (۱) بیان شده است. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که ایزوترم فروندلیچ به خوبی داده‌های جذب سطحی را فیت می‌کند.

¹Freundlich

² Temkin

جدول ۱. محاسبه پارامترهای مربوط به ایزوترم های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین

مدل لانگمویر		
R^2	q_e (mg.gr ⁻¹)	b (L.mg ⁻¹)
۰/۷۸۸	۱۰۲/۰۴۱	-۹۶۷/۲۱۲
مدل فروندلیچ		
R^2	K_f (mg.g ⁻¹)	n
۰/۹۹۹	۲/۲۷۹	۰/۸۷۳
مدل تمکین		
R^2	A (L.gr ⁻¹)	B (J.mol ⁻¹)
۰/۹۵۶۶	۶۸۸۵/۴۸۶	۰/۰۶۰

برای رنگ بریلیانت گرین که در تحقیق حاضر حذف آن بررسی شده، محققان کارهای مختلفی انجام داده اند، که در جدول (۲) انواع جاذب های به کار رفته به همراه حداکثر ظرفیت هر جاذب بیان شده است. نتایج بدست آمده نشان می دهد که جاذب ابر نقره ای که در این مطالعه بررسی شد با ظرفیت جذب تک لایه ۱۰۲،۴۱ (mg/g)، جاذب نسبتا خوبی است. به عبارت دیگر مقدار ظرفیت جذب آن نسبت جاذب هایی مانند سیوس برنج و گل ساکلیکند بیشتر است اما نسبت به آسپرژیلوس ونتی دریایی (استری شده با کربوکسیلیک اسید) و یا ساقه گیاه خاک شیر خیلی کمتر است.

جدول ۲. حداکثر جذب رنگ بریلیانت گرین توسط جاذب های ارزان قیمت در طبیعت و مواد پسماند کشاورزی

مرجع	ظرفیت جذب تک لایه (mg/g)	جاذب
[۳۲]	۲۵،۱۳	خاکستر شلتوک برنج (سیوس برنج)
[۳۳]	۱۱۶،۲۸	خاکستر خاک اره ی باگاس
[۳۴]	۵۲	چوب دستی هندی
[۳۵]	۹،۷	گل ساکلیکند
[۳۶]	۶۰	خاک اره ی پیش تیمار شده با سود
[۳۷]	۱۷،۵۴	هیدروژل پلی اکریلیک اسید
[۳۸]	۶۵،۳	ساکارومایسس سرویسیا
[۳۹]	۶۵،۴۲	کائولین
[۴۰]	۳۸۴،۶	آسپرژیلوس ونتی دریایی (استری شده با کربوکسیلیک اسید)

ادامه جدول ۲

[۴۰]	۳۷۰,۴	آسپرژیلوس ونتی دریایی (متیلاسیون شده با آمین)
[۴۰]	۳۱۲,۵	آسپرژیلوس ونتی دریایی (ارتقاء یافته با زیست توده)
[۴۱]	۱۲۵	پودر برگ آشوکا
[۴۲]	۶۳۵	ساقه گیاه خاک شیر
کار حاضر	۱۰۲,۴۱	گیاه ابر نقره ای

۲-۶- بررسی سینتیک واکنش

جذب یک فرآیند چند مرحله ای شامل است که شامل انتقال مولکول های جذب شونده از فاز محلول به سطح جاذب و سپس نفوذ ذرات حل شونده به منافذ درونی می باشد. بنابراین انجام مطالعات سینتیکی در افزایش بازده فرآیند جذب بسیار مهم می باشد. سینتیک به معنی حرکت یا تغییرات می باشد و برای بررسی سرعت واکنش مورد بررسی قرار می گیرد. برای بررسی سینتیک واکنش ها با اضافه نمودن مقدار ۰/۳ گرم از ماده جاذب در ۱۰۰ میلی لیتر از محلول با غلظت اولیه ۲۰ میلی گرم بر لیتر رنگ بریلیانت گرین، میزان رنگ بریلیانت گرین باقی مانده در زمان های ۱۵ تا ۶۵ دقیقه توسط اسپکتروفتومتر تعیین گردید. تطابق داده های بدست آمده با روابط سینتیک شبه درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ درون ذره- ای بررسی شده و نتایج در ادامه ذکر شده است.

۲-۶-۱- بررسی سینتیک واکنش شبه درجه اول

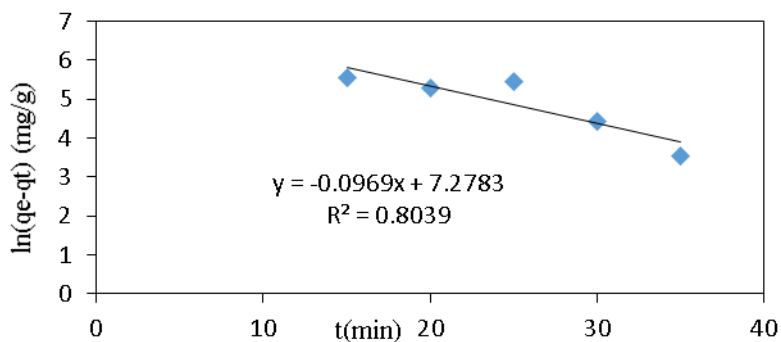
برای بیان سرعت جذب یک ماده محلول از محیط آبی می توان از معادله درجه اول استفاده نمود که به صورت زیر بیان می شود. در این رابطه dq_t مقدار مادهی جذب شده در زمان t بر حسب (mg/g) ، q_e ظرفیت جذب در حالت تعادلی، K_1 ثابت سرعت سینتیک شبه درجه اول است که واحد آن $(1/min)$ می باشد [۴۲].

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (7)$$

با انتگرال گیری از طرفین معادله بالا برای شرایط مرزی $t=0$ تا $t=t$ و $q=0$ تا $q=q_e$ به فرم خطی زیر خواهیم رسید:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (8)$$

از این معادله برای بیان سینتیک جذب در سیستم های مختلف استفاده شده است. شکل (۷) نمودار سینتیک واکنش شبه درجه اول را نشان می دهد.



شکل ۷. نمودار سینتیک واکنش درجه اول

۲-۶-۲- بررسی سینتیک نفوذ درون ذره ای

مدل نفوذ درون ذره ای بر اساس نظریه ارائه شده وبر و موریس مطرح شد. بیان ریاضی مدل نفوذ درون ذره ای به صورت

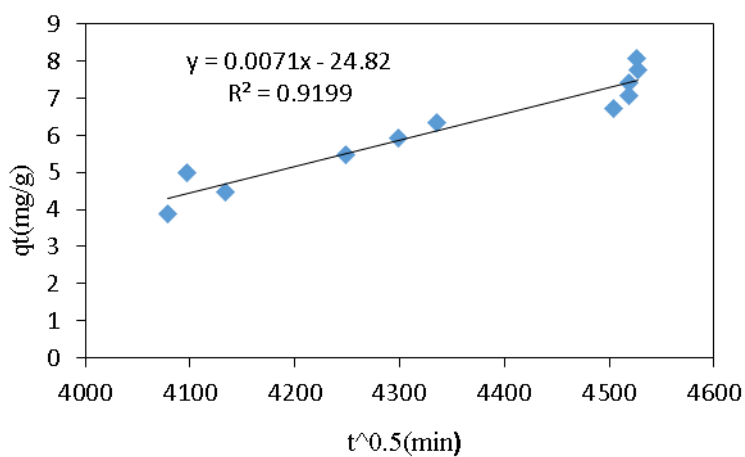
زیر است:

$$q_t = K_p t^{1/2} + C \quad (9)$$

که K_p ثابت سرعت نفوذ درون ذره ای بر حسب $(\text{mg.gr}^{-1} \text{ min}^{-1/2})$ می باشد. C ثابت نفوذ درون ذره ای بر حسب

(mg.gr^{-1}) و q_t به همان صورت قبل تعریف می شود. با رسم q_t بر حسب $t^{1/2}$ مقادیر K_p و C بدست می آید [۴۳]. شکل (۸)

نمودار سینتیک نفوذ درون ذره ای را نشان می دهد.



شکل ۸. نمودار سینتیک نفوذ درون ذره ای

۳-۶-۲- بررسی سینتیک واکنش درجه دوم

معادله دیگری که برای آنالیز سینتیک جذب از آن استفاده می‌شود، معادله درجه دوم می‌باشد که به صورت زیر بیان می‌شود.

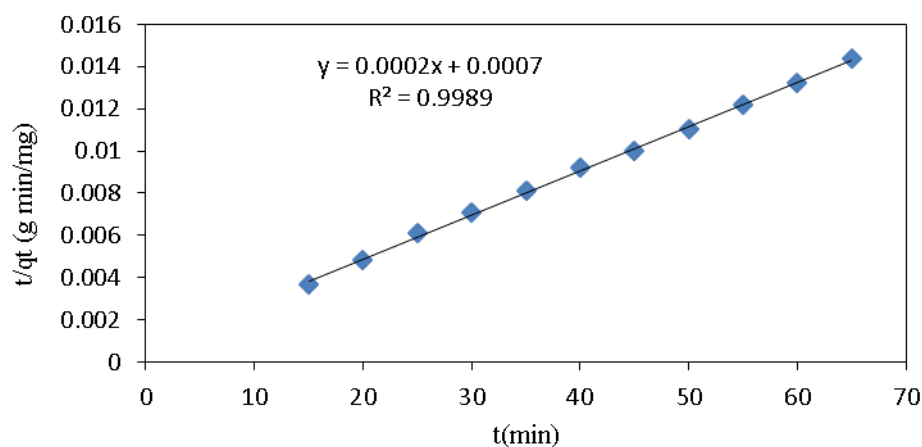
$$\frac{dq}{dt} = K_2(q_e - q)^2 \quad (10)$$

K_2 ثابت معادله سرعت درجه دوم جاذب ($\text{g mol}^{-1} \text{min}^{-1}$)، با انتگرال گیری از معادله بالا برای شرایط مرزی $t=0$ تا $t=t$ و $q=0$ تا $q=q_e$ معادله زیر حاصل می‌شود.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (11)$$

با رسم t/q_t بر حسب t خط مستقیمی حاصل می‌شود که شیب آن $1/q_e$ و عرض از مبدا آن $1/K_2 q_e^2$ است و بدین طریق می‌توان ظرفیت جذب تعادلی q_e و ثابت سرعت جذب را بدست آورد [۴۴].

در شکل (۹)، مقادیر زمانی (t) بر حسب (t/q_t) رسم شده است. با توجه به شیب نمودار برازش شده و معادله (۱۱) مقادیر (q_e) محاسبه می‌شود که در مقایسه با داده های بدست آمده از آزمایش ها دقت خوبی دارد. طبق پژوهش انجام شده، مشخص شد که داده های آزمایش با مدل سینتیکی درجه دوم که بیانگر مکانسیم جذب سطحی شیمیایی است، تطابق بسیار خوبی دارند. بنابراین مدل سنتیک درجه دوم سرعت جذب رنگ بریلیانت گرین را به خوبی توصیف می‌کند.



شکل ۹. نمودار سینتیک واکنش درجه دوم

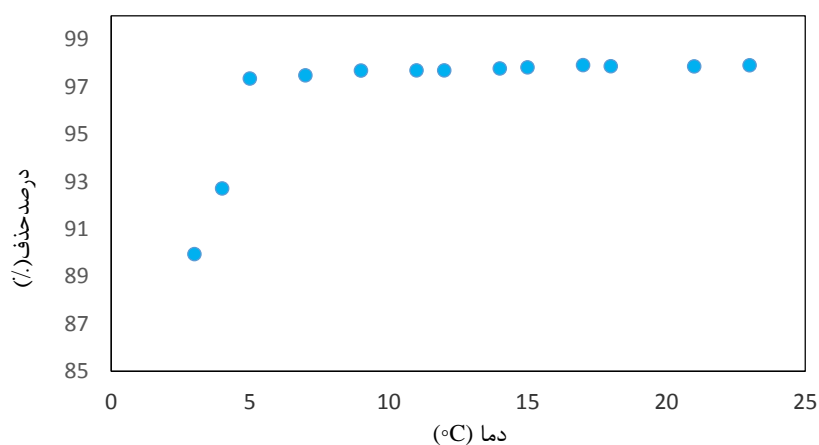
با توجه به معادله خط و ضریب همبستگی (R^2) بدست آمده از نمودارها می‌توان ثابت سرعت واکنش ها و سایر پارامترها را محاسبه نمود. مقادیر محاسبه شده در جدول زیر آورده شده است. با توجه به نتایج بدست آمده دقت مدل درون ذره‌ای بیشتر از مدل سنتیک شبه درجه اول می‌باشد.

جدول ۳. محاسبه پارامترهای مربوط به سینتیک واکنش درجه اول و درجه دوم و نفوذ درون ذره ای

مدل شبه درجه اول		
R^2	$K_1 (\text{min}^{-1})$	$q_e (\text{mg/g})$
۰/۸۰۳	۰/۰۹۷	۱۴۴۸/۵۲
مدل درون ذره ای		
R^2	C	$K_p (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$
۰/۹۱۹	-۲۴/۸۲	۰/۰۰۷
مدل شبه درجه دوم		
R^2	$K_2 (\text{mg/gmin})$	$q_e (\text{mg/g})$
۰/۹۹۸	۵/۷۱۴e(-۵)	۵۰۰۰

۷-۲- بررسی تأثیر دما

برای بررسی اثر دما، محلولی با غلظت ۲۰ ppm از رنگ بریلیانت گرین آماده گردید و مقدار ۰٫۳ گرم از جاذب به آن اضافه می‌شود و پس از انجام واکنش در ۴۵ دقیقه میزان رنگ بریلیانت گرین باقی مانده در محلول با استفاده از اسپکتروفتومتر تعیین گردید. محدوده بررسی تأثیر دما در حذف رنگ از ۳ تا ۲۳ درجه سانتیگراد می‌باشد. در شکل ۱۰ میزان درصد حذف بر حسب دما نشان داده شده است. با توجه به نتایج بدست آمده درصد حذف رنگ تا 5°C افزایش می‌یابد و بعد از این دما تقریباً ثابت می‌ماند، این روند بیانگر گرماگیر بودن فرآیند است.



شکل ۱۰. میزان درصد حذف بر حسب دما

برای میکرو استخراج تجمع با القاء سرما ۱ mL از محلول استاندارد به غلظت 10^{-6} mol/L را در بالون حجمی ۱۰ mL ریخته، سپس مقدار مشخصی از محلول لیگاند به بالون اضافه کرده و در نهایت با بافر مناسب محلول به حجم رسانده شد. محلول حاصل به لوله آزمایش شیشه ای با درپوش پیچی و انتهای مخروطی شکل انتقال و حجم معینی از مایع یونی محلول در استونیتریل توسط میکرو سرنگ به ۱۰ mL محلول فاز آبی تزریق گردید. به منظور پایداری کمپلکس، محلول در یک حمام ترموستاتیک که دمای آن در 50°C حفظ شده است به مدت ۴ دقیقه نگهداری شد و بعد از آن، ۱۵ دقیقه در حمام یخ قرار گرفت. بعد از عمل استخراج ۲ فاز را با سانتریفوژ با سرعت مناسب از هم جدا کرده، نهایتاً فاز مایع یونی در انتهای لوله ته نشین گردید. میکرو قطره مایع یونی را با ۱٫۵ mL محلول اتانول ۸۵٪ رقیق ساخته و برای آنالیز، نمونه را به سل کوارتز دستگاه UV-Vis منتقل و جذب کمپلکس در طول موج مورد نظر اندازه گیری شد.

۳- نتایج

بطور کلی نتایج حاصل از این پژوهش نشان می‌دهد که می‌توان از کربن فعال ساخته شده از گیاه ابری نقره‌ای به عنوان یک نوع جاذب موثر جهت حذف رنگ بریلیانت گرین استفاده کرد. با توجه به نتایج بدست آمده در این تحقیق مشخص شد که عمل جذب در pH های خنثی بهتر صورت می‌گیرد، همچنین زمان تماس و مقدار جاذب بهینه در غلظت ۵ ppm در این مطالعه به ترتیب ۴۵ دقیقه و (۰٫۳) گرم بدست آمد. نتایج حاصل از آزمایشات نشان می‌دهد که با افزایش مدت زمان تماس، مقدار جذب افزایش می‌یابد و به حداکثر خود می‌رسد. در بررسی اثر pH مشخص شد که میزان حذف در محیط های خنثی به مراتب بیشتر از محیط های قلیایی است ولی به دلیل تغییر رنگ و تغییر طول موج، در محیط اسیدی بررسی نشده است. بنابراین برای ادامه کار pH خنثی (که pH خود محلول است) مورد استفاده قرار گرفت. جذب رنگ در دقایق اولیه با سرعت زیاد صورت گرفته و با گذشت زمان تماس به علت کاهش غلظت رنگ محلول و نقاط فعال در سطح جاذب، مقدار جذب کاهش می‌یابد، چون در مراحل اولیه جذب مکان‌های خالی زیادی در دسترس می‌باشد و با گذشت زمان این مکان‌ها توسط مولکول‌های رنگ پر می‌شوند. در بررسی مقدار گرم ماده جاذب، مشخص شد که با افزایش مقدار گرم جاذب تا ۰٫۳ گرم درصد حذف افزایش می‌یابد و پس از آن ثابت می‌ماند. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که با افزایش دما تا 50°C ابتدا درصد حذف رنگ افزایش می‌یابد و سپس ثابت می‌ماند. تطابق داده‌های بدست آمده از آزمایشات با مدل‌های جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین مورد بررسی قرار گرفتند، داده های مدل های فروندلیچ و تمکین بیشترین دقت را نشان دادند. همچنین در بررسی سینتیکی مشخص شد که داده ها با مدل سینتیکی درجه دوم تطابق خوبی دارند. با مقایسه جاذب گیاه ابر نقره‌ای با جاذب های مختلفی که برای حذف رنگ بریلیانت گرین توسط محققان استفاده شده است اثبات می‌شود که گیاه ابر نقره‌ای جاذب

نسبتا خوبی است. بنابراین از کربن فعال تهیه شده از گیاه ابری نقره‌ای می‌توان به عنوان یک نوع جاذب موثر در حذف رنگ بریلیانت گرین در محلول‌های آبی استفاده کرد.

۴-منابع

- [1] M. Akhtara, S. Iqbalb, A. Kausarb, M. I. Bhangera, M. Shaheenb, *Journal of Colloids Surf. B.* **75** (2010) 149-155.
- [۲] ا. نقاش صبحی، حذف فلزات سنگین از فاضلابهای صنعتی توسط خاکستر، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران. ۱۳۷۷.
- [3] Z. Zhang, Y. Xu, X. Ma, F. Li, D. Liu, Z. Chen, F. Zhang, D. D. Dionysiou, *Journal of Hazardous Materials* **209** (2012) 271-277.
- [4] M. Bielska, J. Szymanowski, *Journal of Water Research*, **40** (2006) 1027-1033.
- [5] Katarzyna Majewska-Nowak, *Journal of Desalination*, **221** (2008) 395-404.
- [6] Nader Al-Bastaki, *Journal of Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **43** (2004) 1561-1567
- [7] S.K. Nataraj, K.M. Hosamani, T.M. Aminabhavi, *Journal of Desalination*, **249** (2009) 12-17.
- [8] R. Jiratananon, A. Sungpet, P. Luangsowan, *Journal of Desalination*, **130** (2000), 177-183.
- [9] F. Fu and Q. Wang, *Journal of Environ. Manage.* **92** (2011) 407-418.
- [10] S. S. Ahluwalia and D. Goyal, *Journal of Eng. Life Sci.* **5** (2005) 158-162.
- [11] A. Mittal, J. Mittal, L. Kurup, A. K. Singh, *Journal of Hazardous Materials*, **138** (2006) 95-105.
- [12] M. J. Iqbal, M. N. Ashiq, *Journal of Hazardous Materials*, **139** (2007) 57-66.
- [13] M.T. Sulak, E. Demirbas, M. Kobya, *Journal of Bioresource Technology*, **98** (2007) 2590-2598.
- [14] B. Karagozoglu, M. Tasdemir, E. Demirbas, M. Kobya, *Journal of Hazardous Materials*, **B147** (2007) 297-306.
- [15] S.C.R. Santos, R. A. R. Boaventura, *Journal of Applied Clay Science*, **42** (2008) 137-145.
- [16] R. Jain, S. Sikarwar, *Journal of Hazardous Materials*, **164** (2009) 627-633.
- [17] V. K. Gupta, A. Mittal, L. kurup, J. Mittal, *Journal of Colloid and Interface Science*, **304**(2006)52-57.
- [۱۸] س.ح. ز. موسوی، آ. خلیق، مجله علمی - پژوهشی شیمی کاربردی، ۵۱-۳۹ (۱۳۹۲) ۲۶.
- [۱۹] ر. انصاری، ن. نعمتی منجیلی، ه. فلاح معافی، ع. فلاح دلاور، ۱۳۲-۱۱۷ (۱۳۹۴) ۳۴.
- [۲۰] رضوانه سیدی، مجله علمی - پژوهشی شیمی کاربردی، ۷۱-۶۱ (۱۳۹۱) ۲۱.
- [21] M. Arami, N. Yousefi Limaee, N. M. Mahmoodi, *Journal of Chemosphere*, **65** (2006) 1999-2008.

- [22] Y.S. Al-Deys, R. Abu-EL-Halawa, S.S. Abu-Aloub, *Journal of Chemical Engineering*, **191** (2012)185-194.
- [23] B.H. Hameed, A.A. Ahmad, N. Aziz. *Journal of Chemical Engineering*, **133**(2007)195-203.
- [24] A.R., Tehrani-Bagha, N.M., Mahmoudi, M., Markazi, E., Talaei, *Journal of Color Science*, **3** (2009)145-155.
- [25] U. Kumar, M. Bandyopadhyay, *Journal of Bioresource Technology*, **97** (2006) 104-109.
- [26] T.C. Hsu, C. C. Yu, C. M. Yeh, *Journal of Fuel*, **87** (2008)1355-1359.
- [27] M.A.M. sallah, D. Khalid Mahmoud, W. A. Wan Abdul karim, A. Idris, *Journal of Desalination*, **280** (2011)1-13.
- [28] K. R. Hall, L. C. Eagleton, A. Acrivos, T. Vermeulen, *Journal of Ind. Eng. Chem. Fundam.* **5** (1966) 212-223.
- [29] T.C. Hsu, C. C. Yu, C. M. Yeh, *Journal of Fuel*, **13** (2001) 1311-1315.
- [30] M. J. Temkin and V. Pyzhev, *Acta Physiochim.Ussr.* **12** (1940) 217-222.
- [31] M., sallah, D., K., mahmoud, W., A., w., Abdul karim, A., Idris, *Journal of Desalination*, **280** (2011)1-13.
- [32] V. S. Mane, I. Deo Mall, and V. Chandra Srivastava, *Journal of Environmental Management*, **84** (2007) 390-400.
- [33] V. S. Mane, I. D. Mall, and V. C. Srivastava, *Journal of Dyes and Pigments*, **73** (2007) 269-278.
- [34] M. Asadullah, M. Asaduzzaman, M. S. Kabir, M. G. Mostofa, and T. Miyazawa, *Journal of Hazardous Materials*, **174** (2010) 437-443.
- [35] Y. Kismir and A. Z. Aroguz, *Journal of Chemical Engineering*, **172** (2011) 199-206.
- [36] V. S. Mane and P. V. V. Babu, *Journal of Desalination*, **273** (2011) 321-329.
- [37] S. R. Shirsath, A. P. Patil, R. Patil, J. B. Naik, P. R. Gogate, and S. H. Sonawane, *Journal of Ultrasonics Sonochemistry*, **20** (2013)914-923.
- [38] M. Ghaedi, S. Hajati, B. Barazesh, F. Karimi, and G. Ghezelbash, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **19** (2013)227-233.
- [39] B. K. Nandi, A. Goswami, and M. K. Purkait, *Journal of Applied Clay Science*, **42** (2009) 583-590.
- [40] Y. Khambhaty, K. Mody, and S. Basha, *Journal of Ecological Engineering*, **41** (2012)74-83.
- [41] N. Gupta, A. K. Kushwaha, and M. C. Chattopadhyaya, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **43** (2012) 604-613.
- [42] و. نقاشی، استفاده از ساقه‌ی گیاه خاکشیر در حذف آلاینده‌ی رنگی از محیط‌های آبی و بررسی تأثیر عملکرد جاذب در مقیاس نانو بر حذف، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه سمنان، ۱۳۹۲.
- [43] S. Lagergren, *Kung. Sven.Veten.Hand.* **24** (1898) 1.

- [44] A., Ahmadpour, M., Tahmasbi, T., Rohani Bastami, J., Amel Besharati, *Journal of Hazardous Material*, **122** (2005)521-530.
- [45] Y. S. Ho and G. Mckay, *Journal of Process Biochem.* **34** (1999) 451-465.

