

حذف رنگینه آلی متیلن بلو از محلول های آبی توسط خاکستر گیاه کاکوتی

محمد شاکر دهزاد^۱، سید حسن زوار موسوی^{۱*}، علی محمد خواه^۱، هادی فلاح معافی^۱، نوید نوربخش^۲

^۱رشت، دانشگاه گیلان، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

^۲رشت، شرکت آب و فاضلاب استان گیلان

تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۸/۱۵

تاریخ تصحیح: ۹۸/۰۷/۱۹

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۴/۲۷

چکیده

در این تحقیق، ظرفیت جذب خاکستر گیاه کاکوتی جمع آوری شده از روستای کبب، شهرستان جرم استان بدخشان کشور افغانستان بر روی حذف رنگینه آلی متیلن بلو (MB) از محلول های آبی مورد مطالعه قرار گرفت. در ابتدا، جذب به شکل طبیعی آن تهیه گردید و سپس به صورت پودر تبدیل شد. پودر به دست آمده توسط دستگاه کوره در تحت دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد به شکل خاکستر تبدیل شد. خاکستر گیاه کاکوتی توسط دستگاه های طیف سنجی تبدیل فوریه (FT-IR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) خصوصیت یابی شد. در این مطالعه، اثر فاکتور های مختلفی چون: pH ، زمان تماس، غلظت اولیه رنگ، مقدار جذب، قدرت یونی و دما مورد بررسی قرار گرفت. سپس پارامترهای ترمودینامیکی فرایند جذب مانند، ΔH° ، ΔS° و ΔG° محاسبه گردید. بررسی های ترمودینامیکی نمایان ساخت که میزان جذب رنگینه متیلن بلو با افزایش دما بر روی جذب طبیعی خاکستر گیاه کاکوتی بیشتر می گردد که نشان دهنده گرما گیر بودن فرایند جذب است. شرایط سینتیکی جذب، با مدل های سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم بررسی شد و نتایج به دست آمده نشان داد که فرایند جذب متیلن بلو از مدل سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می کند. ایزوترم فرایند جذب با استفاده از مدل های لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوینین- رادشکوچ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمایشات نشان داد که فرایند با حداکثر ظرفیت جذب ($59/1 \text{ mg.g}^{-1}$) از مدل لانگمویر پیروی می کند.

کلمات کلیدی: حذف، متیلن بلو، ایزوترم، خاکستر گیاه کاکوتی.

۱-مقدمه

آب یکی از مهم ترین منابع برای زندگی است. خالص سازی و تصفیه آب کمک برای بازگشت فاضلاب به چرخه آب میشود [۱]. صنعت نساجی یکی از مهم ترین منابعی است که مقادیر زیادی از رنگینه ها را به فاضلاب های صنعتی تخلیه می کند [۲]. آلاینده های رنگی از نفوذ نور در آب جلوگیری نموده و بنابراین به طور قابل توجهی بر روی فتوسنتز اثر می گذارند [۳]. رنگینه ها به اساس بار شان به رنگینه های کاتیونی، آنیونی و غیر یونی دسته بندی شده اند که رنگینه های کاتیونی اثرات شدید سمی نسبت به رنگینه های آنیونی دارند [۴]. متیلن بلو (MB) نمونه ای از رنگینه های کاتیونی با خواص سمی می باشد که به طور گسترده ای در فرایندهای صنعتی مورد استفاده قرار می گیرد. این ترکیب به میزان زیاد در آب محلول بوده و در غلظت های خیلی ها پایین، حتی میکرو مولار باعث القاء اثرات منفی بالای موجودات زنده می گردد.

گزارش شده است که این ماده باعث مشکلات تنفسی، سوزش چشم، استفراغ، تهوع و اختلال ذهنی می شود. [۵-۶]. بنابراین، به خاطر حفظ محیط زیست حذف آلاینده های مضر مانند متیلن بلو از محلول های آبی ضروری می باشد. در این اواخر، چندین تکنیک برای تصفیه فاضلاب ها از حضور مواد رنگی، مانند جذب، نانوفیلتراسیون و اوزوناسیون استفاده شده است [۷]. در میان این همه روش ها، فرایند جذب سطحی به دلیل سادگی و قابل به دسترس بودن به عنوان یک روش مؤثر و مقرون به صرفه شناخته شده است [۸]. در حال حاضر، جستجو برای پیدان کردن جاذب های ارزان قیمت و به سادگی قابل به دسترس توجهی بسیاری از محققان را به خود جلب نموده و اکنون به دنبال روش های اقتصادی و مؤثر با استفاده از مواد طبیعی و سنتزی به عنوان جاذب، هستند [۹]. کربن فعال، اکسیدهای معدنی، جاذب های طبیعی (مانند رس و مواد معدنی خاک رس، مواد سلولزی، کیتین و کیتوسان) به طور گسترده ای به عنوان جاذب استفاده شده اند [۱۰]. استفاده از کربن فعال به عنوان جاذب، برای تصفیه فاضلاب ها به عنوان یک روش مؤثر شناخته شده است، اما گران بودن قیمت آن زمینه جستجوی راه ها و مواد کم هزینه تری را به عنوان جاذب پیشنهاد می کند [۱۱]. جایگزین کردن یک تکنولوژی مقرون به صرفه بسیار مورد اهمیت می باشد. محصولات کشاورزی که همیشه در مقادیر زیاد در دسترس هستند و یا بعضی از مواد زائد صنعتی می تواند پتانسیل خوبی را به عنوان یک جاذب ارزان قیمت داشته باشد [۱۲]. همچنین انواع جاذب های ارزان قیمت دیگر برای حذف رنگینه ها از جمله متیلن بلو مانند پوست میوه انگور [۱۳]، پوسته برنج [۱۴]، پودر برگ جک فروت [۱۵]، ضایعات زنجبیل [۱۶] و غیره استفاده شده است. در پژوهش حاضر، خاکستر گیاه کاکوتی به عنوان یک جاذب طبیعی و قابل به دسترس برای حذف رنگینه آلی متیلن بلو از محیط های آبی استفاده شده است.

۲- بخش تجربی

۲-۱ مواد شیمیایی مورد استفاده

در این تحقیق، خاکستر گیاه کاکوتی به عنوان جاذب مورد استفاده قرار گرفت. ابتداء گیاه به صورت طبیعی آن تهیه و سپس در تحت نور خورشید خشک گردید. پس از خشک نمودن، گیاه به صورت پودر تبدیل کرده شد و سپس پودر به دست آمده توسط دستگاه کوره در تحت دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد سوزانده شد و به صورت خاکستر تبدیل گردید. نهایتاً خاکستر به دست آمده به عنوان جاذب مورد استفاده قرار گرفت. در این پژوهش، از ماده متیلن بلو ساخت شرکت مرک که از جمع رنگینه های کاتیونی است استفاده به عمل آمد. محلول ذخیره آن با غلظت 500 mg.L^{-1} از حل نمودن ۰/۵ گرم پودر این ماده در آب مقطر به حجم ۱۰۰۰ میلی، لیتر تهیه گردید. سایر مواد مورد نیاز در این مطالعه، مانند آمونیاک، هیدروکلریک اسید و سدیم هیدروکسید برای تنظیم pH از شرکت مرک آلمان تهیه گردید.

۲-۲ دستگاه های مورد استفاده

در این مطالعه از دستگاه های: pH متر رو میزی دقت ۰/۰۱ دیجیتالی مدل MTT65، ترازوی دیجیتالی (۴ رقم اعشار) RADWAG مدل AS220.R2، همزن حرارتی Grant Operation و همزن مغناطیسی، آون VENTILATOR، سانتریفیوژ Hettich UNIVERSALII، همزن مکانیکی فن آزما گستر مدل TM52 اسپکتروفتومتر Perkin Elmer JUNIOR Model35، طیف سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه Vertex 70- BRUKER (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) TESCAN MIRA3، دستگاه آب مقطر GFL و کوره استفاده گردید. همچنین در جریان این مطالعه، از کاغذ صافی و ظرف های شیشه ای موجود در آزمایشگاه مانند بشر ها، لوله های آزمایش و تیست تیوب ها نیز استفاده شد.

۳-۲ مشخصات جاذب

مطالعات FT-IR^۱ توسط طیف سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه به خاطر شناسایی گروه های عاملی مسئول جذب در محدوده عدد موجی ۵۰۰ تا ۴۰۰۰ cm⁻¹ انجام گردید. مورفولوژی و شکل خاکستر گیاه کاکوتی با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM^۲ مورد بررسی قرار گرفت.

۴-۲ آزمایشات جذب

محلول های مورد نظر با استفاده از فرایند رقیق سازی محلول ذخیره آماده شد. سپس آزمایش های جذب سطحی به منظور بررسی اثر pH، زمان تماس، مقدار جاذب، غلظت اولیه رنگ، قدرت یونی و دما بر روی جذب متیلن بلو توسط خاکستر گیاه کاکوتی انجام شد. طوری که از رنگینه متیلن بلو محلول های را در حجم ۵۰ mL تهیه نموده و هر بار یکی از این عوامل مؤثر بر جذب را تغییر داده و با ثابت نگه داشتن سایر پارامترها، مقدار های بهینه مشخص شد. پس از تهیه محلول ها، هر کدام به وسیله دستگاه همزن مکانیکی با سرعت ۴۰۰ دور بر دقیقه هم زده شد و سپس توسط دستگاه سانتریفیوژ صاف شده و جذب آنها به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ماکزیمم ۶۶۵ nm خوانده شد. در صد حذف و مقدار رنگ جذب ناشده بر روی جاذب توسط معادلات ۱ و ۲ محاسبه گردید.

$$\% \text{ Sorption} = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{C_i - C_e}{m} \times V \quad (2)$$

^۱ Fourier Transfer Infrared^۲ Scanning Electron Microscopy

در روابط فوق، C_i و C_e به ترتیب غلظت اولیه و غلظت جذب نشده یا تعادلی را برحسب (mg.L^{-1}) نشان می دهد. همچنین q_e ظرفیت جذب در حالت تعادل (mg.g^{-1})، V حجم محلول (L) و m مقدار جاذب برحسب (mg) می باشد.

۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱ تعیین مشخصات جاذب

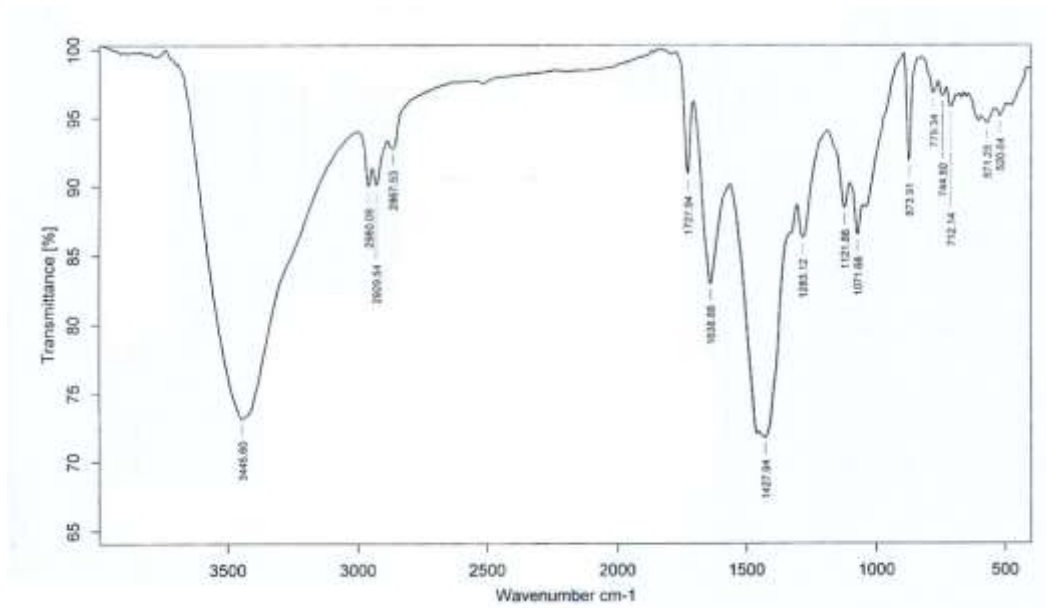
طیف سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه FT-IR (شکل ۱) حضور گروه های عاملی مختلف در این جاذب را نشان می دهد. نوار جذبی مشاهده شده در بین ناحیه $3445/60 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی گروه های OH مربوط به گلوکز که جزء تشکیل دهنده اصلی ترکیبات سلولزی است، می باشد. نوار های جذبی در بین نواحی $2960/08$ ، $2929/54$ و $2867/53 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C-H می باشد. پیک های مشاهده شده در $1727/94 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به پیوند C=O و پیک ها با عدد های موجی $1427/94$ تا $1638/88 \text{ cm}^{-1}$ به پیوند های C=C مربوط خواهد شد. آشکار شدن نوار ها در عدد های موجی $1121/88$ ، $1283/12$ و $1071/66 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات خمشی پیوند C-H هستند. نوار های جذبی در بین نواحی $873/91$ ، $779/34$ ، $774/50$ و $712/14 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به پیوند Si-O-Si و Si-O می باشد. همچنین نوار های واقع شده در عدد های موجی $571/28$ و $520/64 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات خمشی ساختار Si-O-Al است. از تکنیک SEM به صورت گسترده برای تعیین مورفولوژی، شکل و تخمین اندازه ذرات در ابعاد میکرو و نانویی استفاده میشود. تصاویر SEM خاکستر گیاه کاکوتی با بزرگ نمایی ۱۰۰۰۰ تا ۵۰۰۰۰ برابر در شکل های (۲ الف و ب) نشان داده شده است. حضور منافذ و ساختار متخلخل خاکستر گیاه کاکوتی مکان های مناسبی برای اتصال مولکول های رنگینه متیلن بلو می باشد.

۳-۲ نقطه بار صفر (pHpzc)^۱

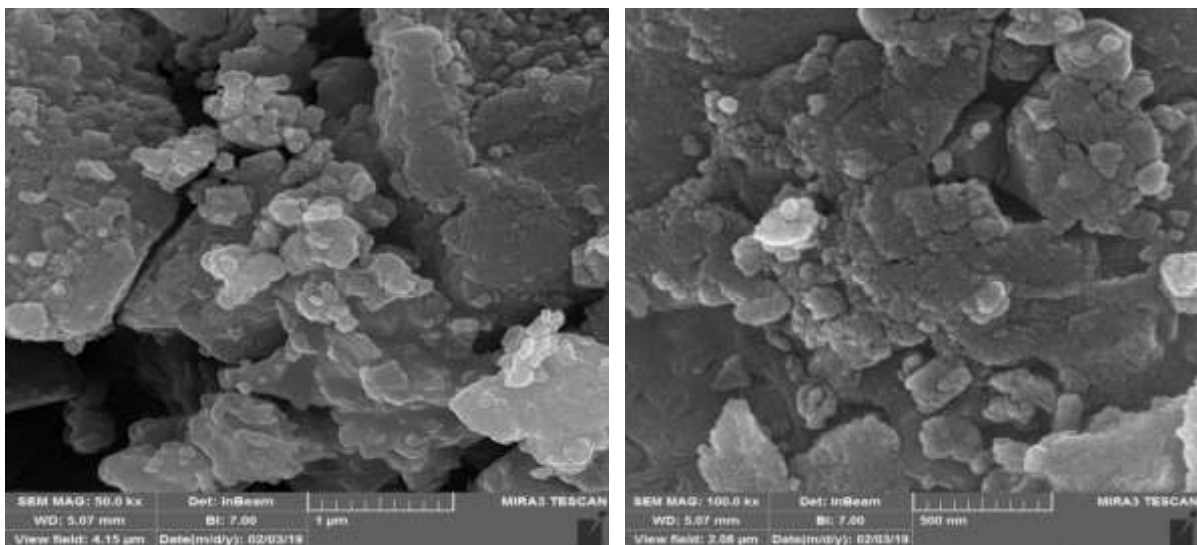
نقطه ای از pH که بار های سطحی جاذب در آن برابر صفر گردد، بنام نقطه بار صفر نامیده میشود. اهمیت مشخص کردن این نقطه به جهت تعیین خصوصیات سطح جاذب می باشد. در pH بالاتر از این نقطه سطح جاذب دارای بار منفی گردیده و به این ترتیب یون های با بار مخالف (یون های مثبت) به آسانی جذب می شوند. همچنین در pH پایین تر از این نقطه بارهای سطحی جاذب مثبت شده و یون های با بار منفی سریعتر جذب می شوند [۱۷]. در مطالعه حاضر برای بررسی این اثر، ابتداءً ۵۰۰ میلی لیتر محلول ۰/۱ مولار نمک سدیم کلرید تهیه گردید. سپس از محلول مذکور، محلول های مختلفی در حجم ۵۰ میلی لیتر با استفاده از محلول های رقیق هیدرو کلریک اسید HCl و سدیم هیدروکسید NaOH در pH های ۲ تا ۱۲ تنظیم گردید. سپس مقدار ۶۰ میلی گرم جاذب به هریک از محلول ها علاوه شد و به وسیله همزن مکانیکی به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد و نهایتاً

^۱Point zero charge

پس از صاف نمودن محلول ها به وسیله کاغذ صافی pH آنها خوانده شد و ثبت گردید. سپس مقدار pH های به دست آمده از pH اولیه کم گردید. شکل ۳ نمودار نقطه بار صفر را برای خاکستر گیاه کاکوتی نشان می دهد.



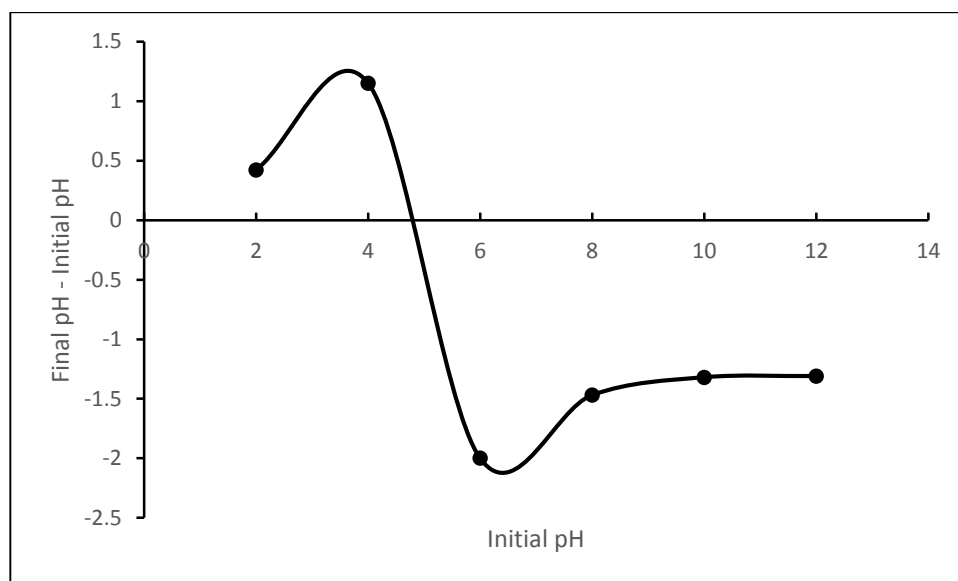
شکل ۱: طیف FT-IR خاکستر گیاه کاکوتی



(ب)

الف

شکل ۲: تصاویر SEM از جاذب کاکوتی: (الف) با بزرگ نمایی ۱۰۰۰۰ برابر و (ب) با بزرگ نمایی ۵۰۰۰۰ برابر

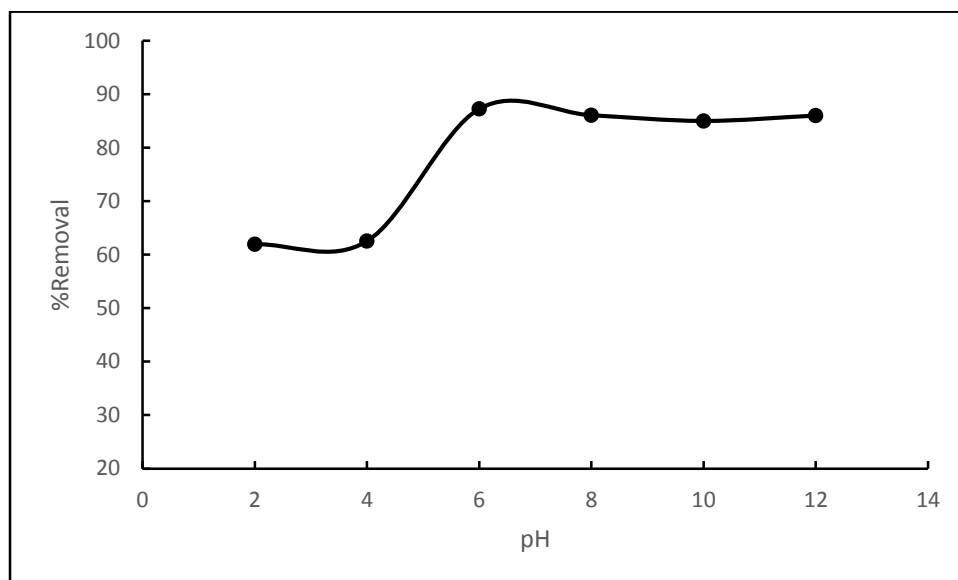


شکل ۳: نمودار نقطه بار صفر خاکستر گیاه کاکوتی

۳-۳ بررسی اثر پارامترهای مختلف روی جذب متیلن بلو

۳-۳-۱ اثر pH

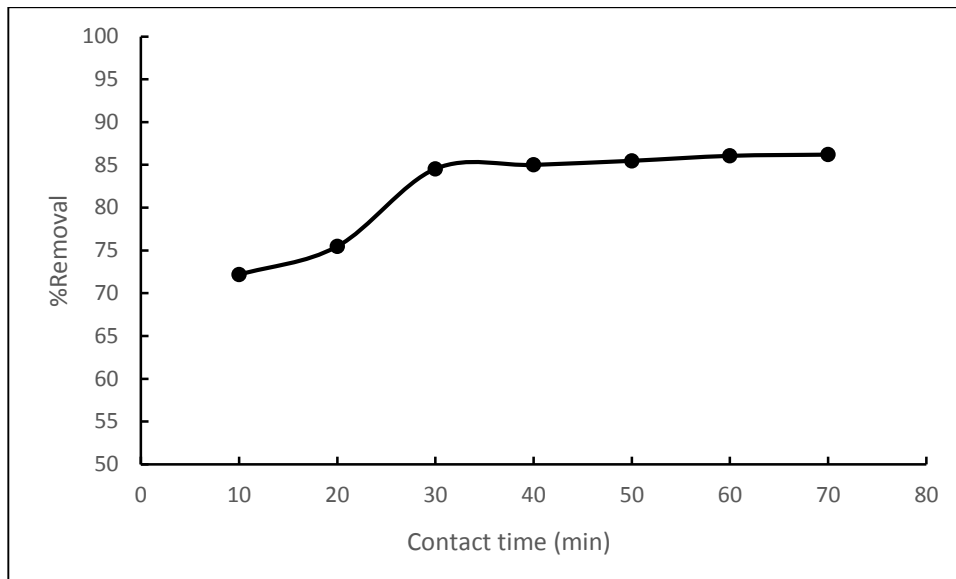
pH یک پارامتر مهم است، زیرا اثر مهمی بر پروتوناسیون و دیپروتوناسیون جاذب و گروه های عاملی جاذب شونده دارد و باعث برهمکنش های الکترواستاتیکی بین آنها میشود [۱۸]. در تحقیق حاضر، محلول های از رنگینه متیلن بلو با غلظت 50 mg.L^{-1} در حجم 50 mL و pH های ۲ الی ۱۲ با استفاده از محلول های رقیق سدیم هیدروکسید و هیدرو کلریک اسید تهیه گردید. پس از افزودن مقدار جاذب، هر یک از محلول ها به وسیله همزن مکانیکی برای مدت یک ساعت همزده شد و پس از صاف نمودن محلول ها توسط دستگاه سانتریفیوژ، جذب شان توسط دستگاه اسپکتروفتومتر خوانده شد که نتایج حاصله در شکل ۴ نشان داده شده است. مطابق شکل ۴ مشاهده میشود که با افزایش pH درصد حذف متیلن بلو توسط جاذب خاکستر گیاه کاکوتی افزایش چشمگیری داشته، اما پس از رسیدن به pH ۶ تقریباً ثابت باقی می ماند، بنابراین pH ۶ به عنوان pH بهینه برای بررسی اثر سایر پارامترها انتخاب گردید. میزان متیلن بلو جذب شده در سطح جاذب با تقلیل pH کاهش قابل ملاحظه ای را نشان می دهد و این ناشی از حضور یون های H^+ اضافی در سطح جاذب می باشد که برای اشغال سایت های جذبی فعال روی جاذب همراه مولکول های متیلن بلو به رقابت می پردازند. همچنین در بیشتر مطالعات انجام شده حداکثر درصد حذف متیلن بلو توسط جاذب ها اعم از طبیعی و سنتزی در pH های خفیف اسیدی و بازی گزارش شده است و این را ناشی از ایجاد بار های مثبت توسط متیلن بلو در داخل محلول و حضور یون های OH^- در pH های بالا که برهمکنش های الکترواستاتیک بین یون ها با بار مخالف را باعث می گردد، می دانند.



شکل ۴: اثر pH بر میزان جذب متیلن بلو توسط خاکستر کاکوتی

۳-۳-۲ اثر زمان تماس

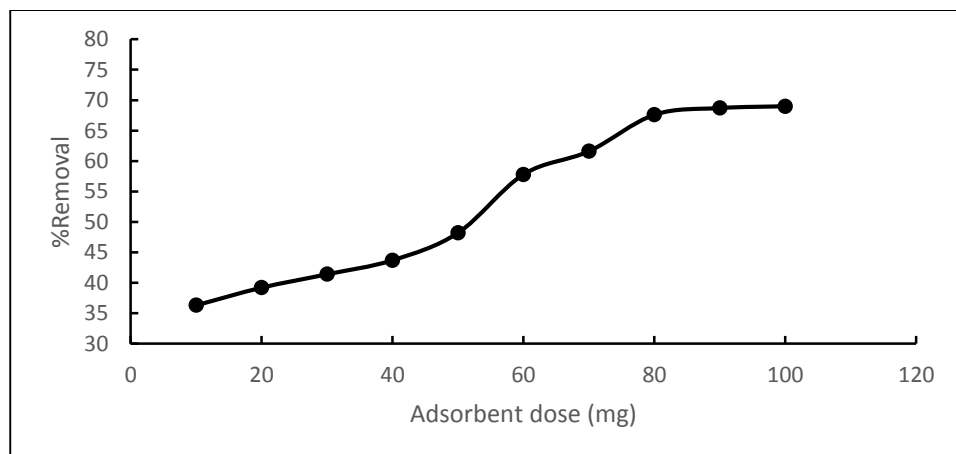
زمان تماس از جمله فاکتورهای مهم دیگری است که روی فرایند جذب اثرگذار می باشد. به طور مثال در یک بررسی، اگر جاذبی در وقت کم بیشترین درصد حذف را با خود به همراه داشته باشد، پس آن بهترین جاذب و با کارایی خوبیتر به شمار می رود. در این مطالعه، جهت بررسی اثر زمان تماس روی فرایند جذب، محلول‌های ۵۰ میلی لیتری متیلن بلو با غلظت 50 mg.L^{-1} در pH بهینه، تهیه گردید. سپس ۵۰ میلی گرم جاذب در هر کدام محلول‌ها افزوده شد و در محدوده زمانی ۱۰ الی ۷۰ دقیقه توسط همزن مکانیکی با سرعت ۴۰۰ دور بر دقیقه هم زده شد. پس از انجام فرایند صاف نمودن محلول از حضور جاذب، جذب آن به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر خوانده شد که نتایج آن در شکل ۵ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۵، با افزایش زمان تماس میزان درصد حذف متیلن بلو توسط جاذب خاکستر گیاه کاکوتی افزایش می یابد. طوری که مشاهده میشود افزایش در حد زیاد نبوده و پس از مدت ۳۰ دقیقه تقریباً به تعادل می رسد. در آغاز شیب منحنی درصد حذف متیلن بلو توسط جاذب روند صعودی داشته و تندتر می باشد و این را می توان به حضور سایت های خالی موجود روی جاذب که در ابتداء مقدور و قابل به دسترس هستند، نسبت داد. ولی با مرور و پس از زمان ۳۰ دقیقه شیب خط هموار شده و تغییر چندانی در درصد حذف متیلن بلو مشاهده نمی گردد. چون پس از مدت زمان ۳۰ دقیقه سایت های خالی روی جاذب همراه با آلاینده اشباع شده و سیستم جذبی به تعادل رسیده است. بنا براین، زمان ۳۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه برای بررسی اثر سایر فاکتور روی فرایند جذب متیلن بلو توسط این جاذب در آزمایشات بعدی در نظر گرفته شد.



شکل ۵: اثر زمان تماس بر میزان جذب متیلن بلو توسط خاکستر کاکوتی

۳-۳-۳ اثر مقدار جاذب

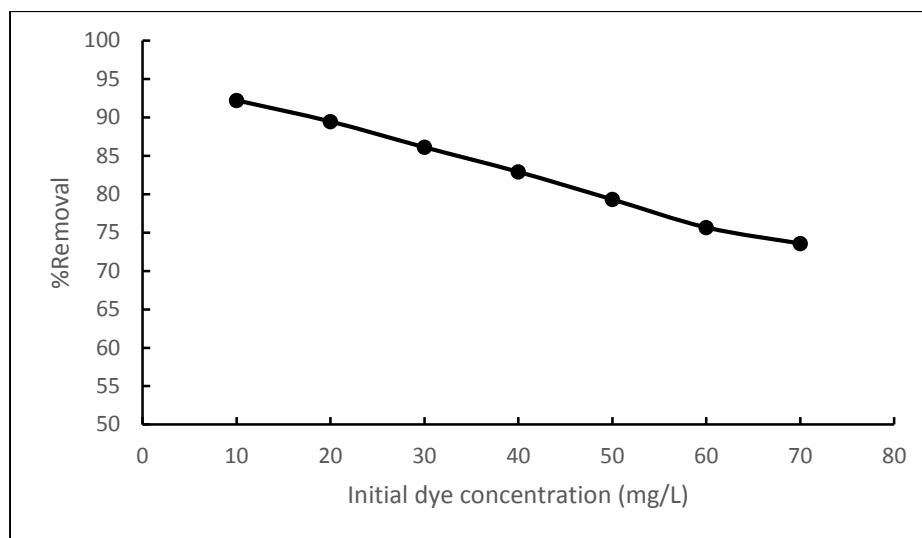
یکی از فاکتور های مهمی که بالای فرایند جذب اثرگذار بوده و لازم است در حین مطالعات جذبی مورد بررسی قرار گیرد، اثر مقدار جاذب می باشد. با افزایش مقدار جاذب، سطح تبدالی موجود برای جذب تعادلی و تعداد سایت های که باید در اختیار ماده جذب شونده قرار گیرد و فرایند جذب اتفاق بیفتد، افزایش می یابد. جهت بررسی اثر این فاکتور، محلول های ۵۰ میلی لیتری از متیلن بلو با غلظت 50 mg.L^{-1} تحت شرایط pH بهینه، آماده گردید و سپس از خاکستر گیاه کاکوتی مقدار های متفاوتی در محدوده ۱۰ تا ۱۰۰ میلی گرم در هر کدام از محلول ها افزوده شد. پس از انجام فرایند های همزدن و صاف نمودن محلول ها، داده های جذبی به دست آمد که نتایج آن در شکل ۶ نشان داده شده است. مطابق نمودار ۶، با افزایش مقدار جاذب درصد حذف متیلن بلو توسط این جاذب بیشتر می گردد. این حالت ناشی از افزایش مساحت سطح و تعداد سایت های قابل به دسترس برای ماده جذب شونده با افزایش مقدار جاذب است که سبب افزایش درصد حذف شده است.



شکل ۶: اثر مقدار جاذب بر میزان جذب متیلن بلو توسط خاکستر گیاه کاکوتی

۳-۳-۴ اثر غلظت اولیه رنگ

غلظت اولیه ماده جذب شونده فاکتور بسیار مهمی است که می تواند روی فرایند جذب اثرگذار باشد. در این مطالعه، به منظور بررسی اثر غلظت اولیه متیلن بلو، محلول‌های در حجم ۵۰ mL و با غلظت های مختلف بین ۱۰ تا ۷۰ mg.L⁻¹ را در تحت شرایط pH و مقدار جاذب بهینه آماده نموده و سپس به وسیله همزن مکانیکی برای ۳۰ دقیقه همزده شد و پس از صاف نمودن محلول ها از حضور جاذب، جذب شان گرفته شد. سپس آنالیز داده ها انجام شد و نتایج آن در شکل ۷ نشان داده شده است. بر اساس نمودار ۷، با افزایش غلظت اولیه رنگینه متیلن بلو درصد حذف روند نزولی داشته و به تدریج کاهش می یابد. چون در ابتداء مقدار کمتر مولکول های آلاینده در محلول حضور داشته و تعداد بیشتری سایت‌ها روی جاذب آماده پذیرش مولکول ها هستند. اما پس از افزایش غلظت رنگ، تعداد بیشتری از مولکول‌های جذب شونده برای اشغال سایت های خالی روی جاذب به رقابت می پردازند و در نتیجه میزان جذب کاهش می یابد.

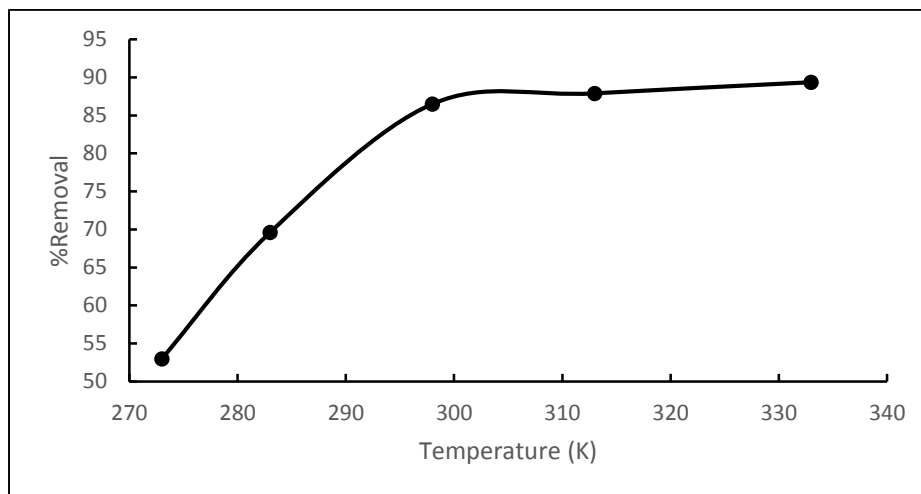


شکل ۷: اثر غلظت اولیه رنگ بر میزان جذب متیلن بلو توسط خاکستر گیاه کاکوتی

۳-۳-۵ اثر دما

دما به عنوان یک عامل مؤثر در تعیین ظرفیت جاذب، از دیگر پارامترهای مهم و تأثیرگذار در فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی جذب می‌باشد [۱۹]. علاوه براین، دما اطلاعات مفیدی را در مورد تغییرات انرژی آزاد گیبس استاندارد (ΔG°)، تغییرات انتالپی استاندارد (ΔH°) و تغییرات انتروپی استاندارد (ΔS°) در اختیار می‌گذارد. در این تحقیق، به منظور بررسی اثر دما بر میزان جذب متیلن بلو توسط خاکستر گیاه کاکوتی، محلول‌های در حجم ۵۰ mL و محدوده دمایی (۲۷۳، ۲۸۳، ۲۹۸، ۳۱۳ و ۳۳۳) کلونین را در تحت شرایط بهینه هم زده و پس از صاف نمودن جذب شان گرفته شد. نتایج حاصله در شکل ۸ نشان داده شده

است. با توجه به نمودار ۸، درصد حذف متیلن بلو توسط جاذب خاکستر گیاه کاکوتی با افزایش دما بیشتر می گردد. به نسبت اینکه با بیشتر شدن دما میزان جذب متیلن بلو توسط جاذب افزایش نموده است، پس می توان نتیجه گرفت که در مطالعه حاضر فرایند جذب گرماگیر است.



شکل ۸: اثر دما بر میزان جذب متیلن بلو توسط خاکستر گیاه کاکوتی

۳-۳-۶ اثر قدرت یونی

نمک های مختلف و یون های فلزی در فاضلاب های حاوی رنگ موجود است. حضور یون ها باعث افزایش قدرت یونی میشود که می تواند به طور قابل توجهی بر عملکرد فرایند جذب اثر گذار باشد [۲۰]. در مطالعه حاضر، به هدف بررسی قدرت یونی محلول روی فرایند جذب متیلن بلو توسط خاکستر گیاه کاکوتی، از نمک سدیم کلرید NaCl سه غلظت متفاوت در اندازه های ۰/۰۲، ۰/۰۴ و ۰/۰۶ مولار تهیه گردید. سپس تحت شرایط بهینه، محلول های مختلفی در حجم ۵۰ میلی لتر تهیه و پس از انجام فرایند های هم زدن و صاف نمودن، داده های جذبی به دست آمد که نتایج آن در جدول ۱ نشان داده شده است. با توجه به مقادیر جدول ۱ مشاهده میشود که با افزایش غلظت نمک میزان جذب متیلن بلو توسط جاذب در مقایسه با حالت بدون نمک کاهش یافته است. چنین اتفاقی به رقابتی که بین مولکول های آلاینده ها و یون های سدیم برای اشغال سایت های قابل به دسترس جاذب وجود دارد، نسبت داده میشود.

جدول ۱: اثر قدرت یونی محلول بر میزان حذف متیلن بلو توسط خاکستر گیاه کاکوتی

C_{NaCl} (mol/L)	0	0.02	0.04	0.06
% Removal	86.06	81.35	78.41	76.05

۳-۳-۷ سینتیک جذب

برای درک بهتر فرایند جذب سطحی، مطالعه سینتیک فرایند جذب لازم می باشد. بررسی سینتیک فرایند جذب نشان دهنده راندمان جذب است و جذب ماده ی جذب شونده بر روی جاذب ممکن است شامل یک یا چند مرحله از جمله انتشار فیلمی،

انتشار درون ذره‌ای، انتشار سطحی و یا ترکیبی از چند مرحله باشد [۲۱]. در مطالعه حاضر، به خاطر تعیین مدل سینتیکی بهتر، از دو مدل سینتیکی، مدل سینتیکی شبه مرتبه اول لاگرگرن (معادله ۴) و مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم هو (معادله ۵) استفاده به عمل آمد. پارامترهای سینتیکی به دست آمده در این مطالعه، در جدول ۲ نشان داده شده است.

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (3)$$

در آن q_e و q_t ظرفیت جذب در حالت های تعادل و زمان t برحسب $(mg.g^{-1})$ و k_1 ثابت سرعت جذب سطحی سینتیک شبه مرتبه اول برحسب (min^{-1}) می باشد. با گرفتن لگاریتم از اطراف رابطه ۳ فرم دیگری از معادله سینتیک شبه مرتبه اول به دست می آید که به معادله لاگرگرن معروف است.

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}q_{e1} - \frac{K_1 t}{2.303} \quad (4)$$

در آن q_{e1} ظرفیت جذب حاصله بر اساس مدل سینتیک شبه مرتبه اول می باشد. با رسم نمودار خطی $\log(q_e - q_t)$ در مقابل t و از روی شیب و عرض از مبدا آن می توان کمیت های k_1 و q_{e1} را به دست آورد [۲۲،۲۳]. معادله سینتیک شبه مرتبه دوم که بر پایه ظرفیت جذب می باشد، به شرح زیر ارائه میشود:

$$\frac{dq}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

در آن k_2 ثابت سرعت سینتیک شبه مرتبه دوم بر حسب $(g.mg^{-1}.min^{-1})$ می باشد. با انتیگرال گیری از این معادله و نوآرایی آن شکل دیگری آن به قرار زیر حاصل میشود:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_{e2}^2} + \frac{t}{q_{e2}} \quad (6)$$

در معادله فوق q_{e2} برحسب $(mg.g^{-1})$ ظرفیت جذب به دست آمده بر طبق مدل سینتیک شبه مرتبه دوم می باشد. با رسم نمودار t/q_t در برابر t از روی شیب و عرض از مبدا آن به ترتیب ظرفیت جذب در حالت تعادل q_e و k_2 محاسبه می گردد [۲۳].

جدول ۲: پارامترهای سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم توسط خاکستر گیاه کاکوتی

مدل شبه مرتبه اول			مدل شبه مرتبه دوم			
K_1 ($1.min^{-1}$)	$q_{e1}(cal)$ ($mg.g^{-1}$)	R^2	$q_e(exp)$ ($mg.g^{-1}$)	K_2 ($g.mg^{-1}.min^{-1}$)	$q_{e2}(cal)$ ($mg.g^{-1}$)	R^2
۰/۰۸	۱۵/۱۷	۰/۹۲۱۱	۴۳/۱۸	۰/۰۱۱	۴۴/۶	۰/۹۹۹۱

با در نظر داشت اینکه ضریب همبستگی (R^2) به دست آمده برای مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم بزرگتر از ضریب همبستگی سینتیک شبه مرتبه اول است؛ پس در مطالعه حاضر، فرایند جذب از سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می کند و ماهیت جذب نیز از نوع شیمیایی محسوب میشود.

۳-۳-۸ ایزوترم های تعادلی جذب

به کمک مطالعه ایزوترم جذب می توان در مورد چگونگی انجام واکنش بین گونه جذب شونده (آنالیت) و ماده جاذب، پی برد. ایزوترم تعادلی جذب برای توضیح چگونگی انتشار مولکول های جذب شونده در بین فاز مایع و جامد، سینتیک فرایند جذب به تعادل می رسد، زیاد مهم است [۲۴]. در تحقیق حاضر، داده های جذبی با استفاده از ایزوترم های جذب لانگمویر (معادله ۷)، فروندلیچ (معادله ۸)، تمکین (معادله ۹) و دوبینین-رادشکوویچ (معادله ۱۰) مورد بررسی قرار گرفت.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (7)$$

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}K_F + \frac{1}{n} \text{Ln}C_e \quad (8)$$

$$q_e = B_T \text{Ln}A_T + B_T \text{Ln}C_e \quad (9)$$

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (10)$$

در روابط فوق C_e , q_e , q_m , b , K_F , $1/n$, B_T , A_T و β و ε به ترتیب غلظت تعادلی محلول برحسب (mg.L^{-1})، ظرفیت جذب در حالت تعادل و حداکثر ظرفیت جذب (mg.g^{-1})، ثابت لانگمویر (L.mg^{-1})، ثابت فروندلیچ (L.mg^{-1})، عامل ناهمگنی که نشان دهنده چگونگی فرایند جذب مطلوب است، ثابت های دمایی تمکین برحسب (J.mol^{-1}) و (L.g^{-1})، ضریب فعالیت مفید (kJ.mol^{-1}) و پتانسیل پلانی می باشند. نمودار های خطی روابط لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوبینین-رادشکوویچ به ترتیب از رسم C_e/q_e در مقابل C_e ، q_e در مقابل $\text{Ln}C_e$ ، $\text{Ln}q_e$ در مقابل $\text{Ln}C_e$ و $\text{Ln}q_e$ در مقابل ε^2 به دست می آید.

جدول ۳: مقادیر ثابت و ضرایب همبستگی مربوط به ایزوترم های جذب تعادلی لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوبینین-رادشکوویچ (D-R) را برای جذب متیلن بلو نشان می دهد.

لانگمویر	فروندلیچ	تمکین	دوبینین-رادشکوویچ
$R^2 = 0.9919$	$R^2 = 0.9897$	$R^2 = 0.977$	$R^2 = 0.8211$
$q_m = 59/1$	$n = 1/86$	$B_T = 80/5$	$q_m = 32/68$
$b = 0.0825$	$K_F = 22/4$	$A_T = 2/24$	$b = 0.032$
$R_L = 0.08$			

بر اساس نتایج قرار داده شده در جدول ۳ و ضرایب همبستگی (R^2) مربوط به این مدل ها، داده های جذبی در این بررسی برای خاکستر گیاه کاکوتی به عنوان جاذب، از ایزوترم جذب لانگمویر تبعیت می کند. در نتیجه می توان گفت که فرایند جذب به صورت همگن و تک لایه اتفاق می افتد. افزون بر این، همانگونه که داده ها نشان می دهد، مقدار پارامتر تعادلی به دست آمده (R_L) بین ۰ تا ۱ و مقدار شدت جذب (n) بین ۱ تا ۱۰ واقع شده است که بیانگر جذب مطلوب با چنین جاذبی است.

۳-۳-۹ ترمودینامیک جذب

با بررسی تغییرات میزان جذب بر حسب دما می توان در مورد ماهیت جذب یا گرماگیر و گرمازا بودن واکنش اظهار نظر کرد و از روی بررسی تاثیرات دما، می توان دمای بهینه را برای رسیدن به حداکثر جذب و بازیابی به دست آورد، سپس ثابت های جذب و ثابت های تعادل را از روی شیب منحنی ها محاسبه کرد. به طور کلی هر چه یک فرایند جذب در دمای کمتری اتفاق بیفتد، از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه است. اگر در یک بررسی ترمودینامیکی مقدار تغییر انرژی آزاد گیبس (ΔG°) واکنش منفی باشد، بیانگر این است که واکنش جذب خود به خودی است. همچنین مقدار تغییر انتالپی استاندارد (ΔH°) مثبت بیانگر میزان تمایل جاذب به جذب شونده است. از روی تغییر انتروپی استاندارد (ΔS°) می توان به افزایش یا کاهش آنتروپی سیستم پی برد. برای انجام جذب قابل توجه، تغییرات انرژی آزاد گیبس باید منفی باشد. تغییرات انرژی آزاد گیبس جذب به صورت زیر تعریف میشود:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (11)$$

در آن T دما بر حسب کلوین، R ثابت عمومی گاز بر حسب ($J.mol^{-1}.K^{-1}$) و K_c ثابت تعادلی جذب می باشد که قرار رابطه زیر دریافت می گردد:

$$K_c = \frac{q_e}{C_e} \quad (12)$$

در آن q_e غلظت تعادلی گونه جذب شده بر روی جاذب بر حسب ($mg.L^{-1}$) و C_e غلظت تعادلی گونه جذب شده ($mg.L^{-1}$) در محلول است. همچنان متغیرهای دیگری ترمودینامیکی مانند تغییر انرژی آزاد گیبس، تغییر انتالپی و انتروپی استاندارد جذب، توسط معادله زیر به دست می آید:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (13)$$

پارامترهای ترمودینامیکی تغییرات انتالپی و انتروپی از روی معادله وانت هوف نیز دریافت می گردند.

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (14)$$

با استفاده از رسم $\ln K_c$ در مقابل $1/T$ و به دست آوردن شیب و عرض از مبدا منحنی حاصل می توان به ترتیب متغیر های ΔH° و ΔS° را به دست آورد [۲۶، ۲۵]. در این مطالعه، پارامترهای ترمودینامیکی جذب مانند تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG°)، تغییرات انتالپی (ΔH°) و تغییرات انتروپی (ΔS°) مرتبط با ثابت های تعادلی جذب با استفاده از روابط (۱۱) تا (۱۴) دریافت شد که نتایج آن در جدول ۴ قرار داده شده است.

جدول ۴: پارامترهای ترمودینامیکی جذب متیلن بلو توسط خاکستر گیاه کاکوتی در دمای بهینه

ΔS° (K)	(T)	K_c (KJ/mol)	ΔG° (KJ/mol)	ΔH° (J/mol.K)
۲۹۸	۶/۳۳	-۴/۵۵	۲۹/۷۷	۱۰۹/۰۵

مطابق جدول ۴ تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG°) برای رنگینه متیلن بلو در این مطالعه منفی است. بنابراین نتیجه گرفته میشود که فرایند جذب توسط خاکستر گیاه کاکوتی به طور خود به خودی رخ می دهد. مقدار مثبت تغییرات انتالپی (ΔH°) نشانگر گرماگیر بودن فرایند جذب و به عنوان عامل نا مساعد در این فرایند محسوب میشود. مقدار مثبت تغییرات انتروپی (ΔS°) حاکی از افزایش بی نظمی در سیستم از بابت قرار گرفتن مولکول های جذب شونده در مکان های غیر مشخص روی جاذب می باشد. این امر نمایان کننده افزایش جذب توسط جاذب در دما های بلندتر خواهد بود.

۴- نتیجه گیری

آزمایشات جذب سطحی برای حذف رنگینه متیلن بلو توسط خاکستر گیاه کاکوتی در سیستم نا پیوسته مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمایشات نشان داد که خاکستر گیاه کاکوتی به صورت طبیعی، پتانسیل خوبی برای حذف رنگ متیلن بلو از محلول های آبی دارد. نتایج آزمایشات نشان داد که میزان درصد حذف با افزایش غلظت اولیه رنگینه و تقلیل مقدار جاذب، کاهش می یابد. بررسی های اثر زمان تماس مشخص کرد که سینتیک این فرایند از مدل شبه مرتبه دوم تبعیت می کند. بررسی ایزوترم جذب با مدل های لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوینین-رادشکوویچ انجام شد و نتایج حاصله مطابقت بهتر با مدل لانگمویر را نشان داد. ماکزیم ظرفیت جذب در غلظت بهینه، برای متیلن بلو ($59/1 \text{ mg.g}^{-1}$) می باشد. بررسی های ترمودینامیکی و مقادیر پارامترهای آن نشان داد که فرایند جذب متیلن بلو بر روی جاذب خاکستر گیاه کاکوتی به صورت خود بخوی اتفاق می افتد و تغییرات انتالپی و انتروپی مثبت و انرژی آزاد گیبس ΔG° منفی مهر تأیید، بر این ادعا می گذارند.

۵- مراجع

- [1] B. A. Farshad, B. Mahdi., J. Applied. Chem. **10** (2016) 101.
- [2] K. Shen, M.A. Gondal., J. Saudi. Chem. S. **21** (2017) 120.
- [3] M. Aseel, Aljeboree, N. Abbas, A. F Alshirifi, Alkaim., Arab. J. Chem. **10** (2017) 3381.
- [4] G. Owes, El-Sayed., Desalination. **272** (2011) 225.
- [5] A. Ahmed, A. M. Moosa, N. A. Khdhim., American J. Mater.Sci. **6** (2016) 135.

- [6] U. Z. Zakariyya, S.I. Saifullahi., J. Nano Sci and Nano Technol. **8** (2018) 1.
- [7] I. Ahmed, Abd-Elhamid, F. Gomaa, Fawal El, A. Magda, Akl., Egypt. J of Chem. **62** (2019) 1.
- [8] S. Baherjee, M.C. Chattopadhyaya., Arab. J of Chem. **10** (2017) 1629.
- [9] W. Wei, L. Yang, W.H. Zhong, S.H. Li, J. Cui, Z.G. Wei., " Digest. J. Nano Mater and Biostructures. **10** (2015) 1343.
- [10] K. Nagarethinam, M S. Mariappan., Dyes and Pigments **51** (2001) 25.
- [11] P. Deepak, S. Shikha, S. Pardeep., Arab. J of Chem. **10** (2017) 1445.
- [12] L. Cui, C. Liu, G. Wu., Environ and Technol. **29** (2008) 1029.
- [13] A. Saeed, M. Sharif, M. Iqbal., J. Hazard. Mater. **179** (2010) 564.
- [14] S. Chakraborty, S. Chowdhury, P.D. Saha., Carbohydr. Polym **86** (2011) 1533.
- [15] P.D. Saha, S. Chakraborty, S. Chowdhury., Biointerfaces-J. **92** (2012) 262.
- [16] R. Kumar, R. Ahmad., Desalination. **265** (2011) 112.
- [17] B. Nandi, A. Goswami, M. Purkait., Applied Clay Sci. **42** (2009) 583.
- [18] F. Nuria, V. Isabel., Environ Chem Lett. **7** (2009) 79.
- [19] Y. Miyah, A. Lahrichi, M. Idrissi, K.H. Anis, R. Kachkoul, N. Idrissi, S. Lairini, V. Nenov, F. Zerrouq., J. Mater and Environ Sci. **8** (2017) 3570.
- [20] B. Atefeh, J. Elham, A. Mohammad, *J. Of Applied Chemistry*, **43** (1396) 193, in Persian.
- [21] A.K. Kushwaha, G. Neha, M.C. Chattopadhyaya., J. Saudi Chem Soci. **18** (2014) 200.
- [22] T. Mustafa, Yagub, K.S. Tushar, A. Sharmeen, H.M. Ang., Adv in Colloid and Interface Sci **209** (2014) 172.
- [23] H. Yaacoubi, Z. Songlin, M. Mouflih, M. Gourai, S. Sebti., Mediterranean J. Chem. **4** (2015) 289.
- [24] C.A.P. Almeida, N.A. Debacher, A.J. Downsc, L. Cotteta, C.A.D. Mello., J. Colloid and Interface Sci. **332** (2009) 46.
- [25] Kai Shen, M.A. Gondal., J. Saudi Chemical Soci. **21** (2017) 120.
- [26] S. Zohreh, A. Lida, *J. Of Applied Chemistry*, **24** (1394) 139, in Persian.

