



رنگبری پساب رنگی نساجی با جاذب طبیعی پوسته تمرهندی: بررسی ایزوترم و سینتیک جذب

شوکا خرم فر^۱، نیازمحمد محمودی^۲، مختار آرامی^۳، کمال‌الدین قرنجیگ^۴

۱- دانشجوی کارشناسی، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی ۱۵۷۸۴-۴۴۱۳

۲- دانشجوی دکتری، گروه پژوهشی رنگ و محیط زیست، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۳- دانشیار، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی ۱۵۷۸۴-۴۴۱۳

۴- استادیار، گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی ۱۶۷۶۵-۶۵۴

تاریخ دریافت: ۱۳۸۷/۱۲/۲۷ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۸/۵/۳ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۸۸/۶/۲۰

چکیده

در این تحقیق، قابلیت رنگبری رنگزای کاتیونی از پساب‌های رنگی نساجی با استفاده از جاذب طبیعی پوسته تمرهندی مورد مطالعه قرار گرفت. رنگزای بازیگ آبی ۴۱ به عنوان رنگزای مدل انتخاب شد. خصوصیات سطحی پوسته تمرهندی با استفاده از تبدیل فوریه مادون قرمز و میکروسکوپ الکترونی پویشی ارزیابی گردید. تأثیر متغیرهای مؤثر بر فرآیند رنگبری مانند مقدار جاذب، غلظت اولیه رنگزا و pH بررسی شد. ایزوترم لانگمویر و فروندلیش) و سینتیک جذب (مرتب اول و دوم) برای ارزیابی داده‌ها مطالعه گردید. حضور گروه‌های عاملی مانند هیدروکسیل و کربونیل در سطح پوسته تمرهندی توسط تبدیل فوریه مادون قرمز اثبات شد. نتایج نشان دادند که جذب رنگزا بر روی پوسته تمرهندی از ایزوترم لانگمویر پیروی می‌کند. همچنین سینتیک جذب رنگزا روی جاذب از سینتیک مرتبه دوم تبعیت می‌نماید. داده‌ها نشان دادند که پوسته تمرهندی می‌تواند به عنوان یک جاذب طبیعی برای رنگبری رنگزاهای کاتیونی از پساب‌های رنگی نساجی مورد استفاده قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: رنگبری، جاذب طبیعی، پوسته تمرهندی، ایزوترم، سینتیک، پساب رنگی نساجی، رنگزای کاتیونی.

Dye Removal from Colored Textile Wastewater Using Tamarindus Indica Hull: Adsorption Isotherm and Kinetics Study

S. Khorramfar¹, N. M. Mahmoodi², M. Arami¹, K. Gharanjig³

¹ Textile Engineering Department, Amirkabir University of Technology, P.O.Box: 15784-4413, Tehran, Iran

² Department of Environmental Research, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran

³ Department of Organic Colorants, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran

Abstract

In this paper, the use of Tamarind hull biosorbent (*Tamarindus indica*) has been investigated to remove the cationic dye from textile effluent. Basic Blue 41 (BB41) was used as cationic dye model. The surface characteristics of Tamarind hull were investigated using Fourier transform infra-red and Scanning electron microscope. The influence of process variables such as adsorbent dosage, initial dye concentration and pH were studied. Data evaluated for compliance with the Langmuir, and Freundlich isotherm models. The presence of functional groups such as hydroxyl and carbonyl groups onto Tamarind hull surface were proved by FTIR analysis. The results indicate that the data for adsorption of BB41 onto Tamarind hull fitted well with Langmuir isotherm. Also, adsorption kinetics of BB41 on biosorbent was studied. The rates of sorption were found to conform to pseudo-second order kinetics with good correlation. Results indicate that Tamarind hull could be used as a biosorbent to remove the cationic dyes from contaminated watercourses. *J. Color Sci. Tech.* 3(2009),81-88. © Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Dye removal, Natural adsorbent, Tamarind hull, Isotherm, Kinetics, Colored textile wastewater, Cationic dye

می‌افتد. نیروهای اولیه مؤثر در جاذبه بین جذب کننده و جذب شونده، نیروی جاذبه و دافعه الکترواستاتیک بین مولکول‌های جذب کننده و جذب شونده می‌باشند که این نیروهای مؤثر می‌توانند فیزیکی یا شیمیایی باشند [۸].

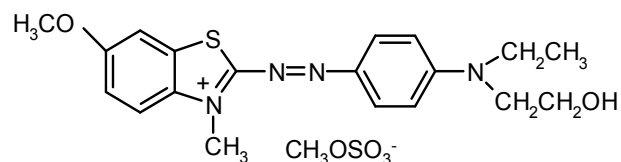
اخیراً مواد جاذب طبیعی ارزان قیمت با قابلیت تجزیه بیولوژیکی، مانند ضایعات کشاورزی، مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند که به مقدار زیادی در دسترس و زیست سازگار می‌باشند. مرور مقالات اخیر نشان داد که استفاده از پوسته تهرندی برای حذف رنگزاهای کاتیونی از پساب‌های نساجی گزارش نشده است. تهرندی میوه درختی است که در نواحی گرمسیری می‌روید و به طور وسیعی در نواحی جنوب و برخی نقاط دیگر هند پرورش می‌یابد. پوسته تهرندی یک ماده ضایعاتی کشاورزی با دسترسی آسان است. پودر تهرندی از دانه‌های تمر حاصل می‌شود و به عنوان یک ماده آهاری مناسب و همچنین یک تغلیظ کننده در صنایع نساجی به کار می‌رود [۹]. در این تحقیق، از پوسته تهرندی برای حذف رنگزای کاتیونی بازیک آبی ۴۱ به عنوان نمونه‌ای از ترکیبات آلی کاتیونی استفاده شد. ویژگی‌های سطحی پوسته تهرندی با استفاده از تبدیل فوریه مادون قرمز و میکروسکوپ الکترونی پویشی ارزیابی گردید. تأثیر عوامل مؤثر بر فرآیند رنگبری مانند مقدار جاذب، غلظت اولیه رنگزا و pH مطالعه شد. همچنین، ایزوترم‌ها (لانگمویر و فروندلیش) و سینتیک جذب (مرتب اول و دوم) برای ارزیابی داده‌ها بررسی گردید.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و وسایل

پوسته تهرندی از یک قنادی محلی در ایران تهیه گردید. رنگزای بازیک آبی ۴۱ (BB41) از شرکت سیگما - آلد ریچ خریداری گردید. رنگزا بدون خالص‌سازی استفاده شد. ساختار شیمیایی BB41 در شکل ۱ ارائه شده است. سایر ترکیبات شیمیایی از شرکت مرک (آلمان) خریداری شدند.

اندازه‌گیری‌های pH توسط pH متر (Metrohm) انجام گرفت. اسپکتروفوتومتر ماوراء بنفش - مرئی CECIL 9200 برای اندازه‌گیری میزان رنگبری استفاده گردید. طول موج ماکزیمم (λ_{max}) برای تعیین



شکل ۱: ساختار شیمیایی رنگزای بازیک آبی ۴۱.

۱- مقدمه

حضور آلاینده‌های آلی مانند رنگزاهای در آب‌های سطحی و زیرزمینی، خطرناک و نامطلوب می‌باشد. اثبات شده است که برخی از آلاینده‌های آلی سمی و برخی دیگر سبب جهش در موجودات زنده آبی می‌شوند. آزادسازی این پساب‌های آلوده در اکوسیستم سبب از بین رفتن زیبایی‌های طبیعت و اختلال در زندگی آبزیان می‌گردد. علاوه بر این، پایداری ساختار مولکولی آن‌ها سبب مقاوم شدن آن‌ها در مقابل تجزیه بیولوژیکی یا حتی شیمیایی می‌شود. بنابراین، ضروریست که این ترکیبات تهدیدکننده حیات قبل از تخلیه، از پساب‌ها حذف گردند. پساب‌های نساجی حاوی آلاینده‌های آلی مانند رنگزاهای نیز از این موضوع مستثنی نیستند که امروزه برای کاهش رنگ در آن‌ها، استانداردهای سختگیرانه‌ای توسط سازمان‌های زیست محیطی تنظیم شده است [۱]. در طی سالیان متمادی، روش‌های شیمیایی (مانند نانوفوتوکاتالیز [۲،۳]، فوتوفنتون [۴] و ازناسیون [۵]) و فیزیکی (فیلتراسیون [۶]) متعددی برای تصفیه پساب‌های نساجی مورد استفاده قرار گرفته است تا آلاینده‌های آلی از پساب‌ها حذف شوند. فرآیند جذب سطحی یکی از روش‌های فیزیکی است که نسبت به سایر فناوری‌های تصفیه پساب، به دلیل قیمت پایین‌تر، طراحی راحتتر، دسترسی بیشتر و توانایی تصفیه رنگزاهای در حالات غلیظ‌تر دارای مزایای عمده می‌باشد. جاذب‌های طبیعی و مصنوعی مختلفی برای رنگبری رنگزاهای استفاده شده است. با این وجود، استفاده از ترکیبات و پسماندهای طبیعی زیست سازگار به عنوان جاذب‌های ارزان قیمت با ظرفیت‌های جذب بالا و معضلات دفع نهایی کمتر، به سرعت در حال رشد می‌باشد [۷].

جذب سطحی یک فرآیند انتقال جرم است که به طور کلی به عنوان تراکم مواد در هنگام تماس دو فاز تعریف می‌شود. به طور کلی مواد شیمیایی موجود در فاز مایع که ترجیحاً روی سطح جامد غیر اشباع تجمع یافته‌اند، سبب می‌گردد که مواد شیمیایی از فاز مایع خارج شود. جذب سطحی یک سیستم ترمودینامیکی است که در آن ترکیبات مختلف برای رسیدن به تعادل در حال رقابت هستند. برای انجام پدیده جذب سطحی، سه مرحله مجزا باید اتفاق بیافتد:

۱- مولکول‌های جذب شونده باید از فاز توده‌ای محلول به سطح ذره جاذب انتقال یابند. در این عمل، مولکول‌های جذب شونده باید از فیلم حلالی که ذره جاذب را احاطه کرده است عبور کند. این مرحله به فرآیند نفوذ در فیلم معروف است.

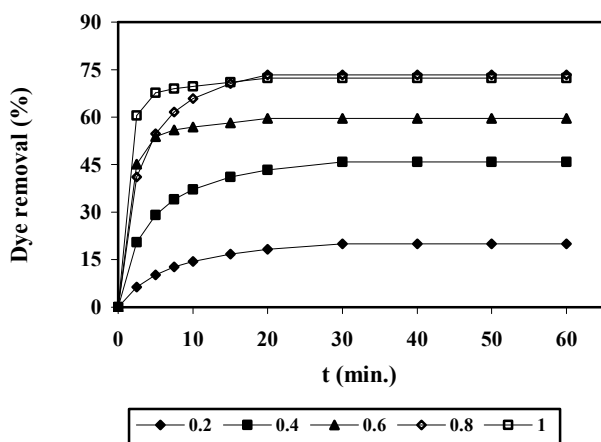
۲- مولکول‌های جذب شده باید به مکان‌هایی از جاذب که در داخل تخلخل‌ها موجودند انتقال یابند. این فرآیند به عنوان نفوذ در تخلخل بیان می‌شود.

۳- ذره باید به سطح جاذب متصل گردد، یعنی جذب شود. فرآیند جذب سطحی در شرایط حالت پایدار و ناپایدار اتفاق

رنگزای جذب شده در ۲۵۰ mL محلول رنگی با غلظت اولیه رنگزا ۵۰ mg/L، با استفاده از جارتست در دمای محیط (۲۵ °C)، به مدت ۶۰ دقیقه و با سرعت ثابت هم زن ۲۰۰ rpm مورد مطالعه قرار گرفت. مقادیر متفاوتی از پوسته تمر هندی ۱-۲ g/L، ۰٫۲ استفاده گردید. پس از تعادل، نمونه‌ها سانتریفیوژ و غلظت رنگزا در محلول ارزیابی گردید. نمودار درصد رنگزای حذف شده در مقابل زمان در مقادیر متفاوت جاذب در شکل ۲ نشان داده شده است. نتایج بیانگر آن است که مقدار قابل توجهی از رنگزا توسط ۰٫۸ g/L جاذب حذف گردیده است. در نتیجه برای ادامه بررسی‌های فرآیند رنگبری، این مقدار به عنوان مقدار بهینه مورد استفاده واقع شد. افزایش در جذب با مقدار جاذب می‌تواند به‌خاطر افزایش سطح جاذب و میزان دسترسی بیشتر به مکان‌های جذب باشد [۷].

۲-۱-۳- تأثیر زمان تماس

زمان تماس یک متغیر مهم دیگر در فرآیند جذب است. ظرفیت جذب و بازده حذف رنگزا توسط جاذب، با زمان تماس رابطه مستقیم دارد. نمودار درصد رنگزای حذف شده در مقادیر متفاوت جاذب در مقابل زمان در شکل ۲ نشان داده شده است. نتایج بیانگر این است که حذف مقدار قابل توجهی از رنگزا تا ۲۰ دقیقه برای رنگزای BB41 اتفاق می‌افتد و پس از آن به مقدار ثابتی می‌رسد. در طی فرآیند، سطح جاذب توسط مولکول‌های ماده جذب شده مسدود و پس از مدت زمانی پوشانیده می‌شود. وقتی این اتفاق می‌افتد، جاذب نمی‌تواند مولکول‌های رنگزای بیشتری را جذب نماید.



شکل ۲: تأثیر مقدار جاذب و زمان تماس روی حذف BB41 با استفاده از پوسته تمر هندی (۲۵۰ mL محلول، ۵۰ mg/L غلظت اولیه رنگزا، pH=۸، ۲۵ °C، و سرعت هم‌زن ۲۰۰ rpm به مدت ۱ ساعت).

غلظت رنگزای باقی‌مانده BB41 در ۶۰۵ nm می‌باشد. ذرات جاذب پس از فرآیند رنگبری با استفاده از سانتریفیوژ Hettich EBA20 از پساب جداسازی شدند. برای هم‌زدن ذرات جاذب در پساب از دستگاه جارتست استفاده شد. برای ارزیابی خصوصیات سطحی پوسته تمر هندی، از دستگاه تبدیل فوری مادون قرمز پرکین المر مدل Spectrum one در محدوده ۴۰۰-۴۵۰ cm⁻¹ استفاده شد. برای بررسی ریخت‌شناسی سطح پوسته تمر هندی، از دستگاه میکروسکوپ الکترونی پویشی LEO 1455VP استفاده شد.

۲-۲- روش کار

در ابتدا پوسته تمر هندی برای حذف آلودگی‌های چسبیده به سطح آن، مورد شستشو قرار گرفت و سپس خشک، خرد و الک شد. در نهایت، برای تهیه جاذب با اندازه ذرات مورد نیاز و کمتر از ۰٫۱۲۵ mm الک گردید.

برای تعیین pH نقطه ایزوالکتریک پوسته تمر هندی، محلول ۰٫۲ g پوسته در ۴۰ میلی‌لیتر نیترات سدیم (۰٫۱ M) در مقادیر pH اولیه مختلف (۲، ۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸، ۹، ۱۰ و ۱۱) تهیه و برای مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط هم‌زده شد و pH نهایی محلول‌ها اندازه‌گیری گردید [۱۰].

اندازه‌گیری‌های جذب با مخلوط کردن مقادیر متفاوتی از پوسته تمر هندی، به میزان ۱-۲ g، در بشرهای محتوی ۲۵۰ mL از پساب رنگی ۵۰ mg/L و در مقادیر pH مختلف ۸-۲٫۵ انجام گرفت. pH محلول توسط افزودن H₂SO₄ یا NaOH تنظیم شد.

آزمایشات جذب در غلظت‌های متفاوتی از محلول رنگی با استفاده از مقدار مشخصی از پوسته تمر هندی در pH ۸، با سرعت هم‌زن ۲۰۰ rpm و دمای ۲۵ °C به مدت ۱ ساعت برای رسیدن به شرایط تعادل انجام گرفت. در فواصل زمانی مشخص، نمونه‌ها جمع‌آوری، سانتریفیوژ و غلظت رنگزا در پساب توسط اسپکتروفوتومتر تعیین گردید.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تأثیر متغیرهای فرآیند

در یک سیستم ناپوسته، بازده رنگبری پوسته تمر هندی از یک پساب به متغیرهای فرآیند مانند مقدار جاذب، زمان تماس و غلظت اولیه رنگزا بستگی دارد.

۳-۱-۱- تأثیر مقدار جاذب

مقدار پوسته تمر هندی، فاکتوری مهم و ویژه است زیرا مقدار رنگزای حذف شده را تعیین می‌کند. تأثیر مقادیر پوسته تمر هندی روی مقدار

روی جاذب بسیار شدید است و به سرعت به تعادل می‌رسد. این امر بیانگر تشکیل پوششی تک لایه از مولکول‌ها در سطح خارجی جاذب می‌باشد. در یک مقدار مشخص از جاذب، با افزایش غلظت محلول، مقدار ماده جذب شده افزایش و درصد جذب کاهش می‌یابد. به بیان دیگر، غلظت باقیمانده مولکول‌های رنگزا در غلظت‌های اولیه بالاتر، بیشتر است. در غلظت‌های پایین تر، نسبت تعداد اولیه مول‌های رنگزا به مکان‌های در دسترس جذب کم است در نتیجه مقداری از جذب، مستقل از غلظت اولیه خواهد بود [۷]. در غلظت‌های بالاتر، تعداد مکان‌های در دسترس جذب کمتر و در نتیجه حذف رنگزا به غلظت اولیه بستگی دارد. در غلظت‌های بالا، به نظر نمی‌رسد که مولکول‌های رنگزا در سطح خارجی جاذب بصورت تک لایه جذب شوند.

۳-۲- برهم‌کنش جاذب و جذب شونده

شکل ۴ که طیف FTIR پوسته تهرندی را نشان می‌دهد، بیانگر آن است که پیک‌های 3423.44 ، 2921.56 ، 1741.64 ، 1623.61 ، 1462.68 ، 1259.28 و 1034.28 cm^{-1} قابل توجه می‌باشند. پیک 3423.44 cm^{-1} مربوط به کشش پیوندهای O-H و N-H می‌باشد. در حالی که پیک 2921.56 cm^{-1} بیانگر کشش نامتقارن C-H است. پیک‌های 1741.64 ، 1623.61 و 1462.68 cm^{-1} به ترتیب ناشی از کشش گروه کربونیل (آمید) و خمش N-H می‌باشد. پیک‌های 1259.28 و 1034.28 cm^{-1} ناشی از کشش C-N و C-O است [۱۱]. مطالعات FTIR نشان می‌دهد که سطح پوسته تهرندی دارای گروه‌های عاملی متفاوتی مانند آمین، هیدروکسیل و گروه‌های کربونیل می‌باشد که تحت تأثیر pH محیط قرار می‌گیرند.

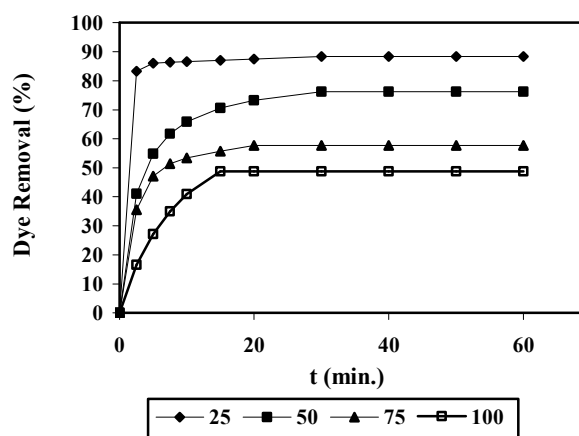
مقدار pH محلول نقش مهمی را در کل فرآیند و ظرفیت جذب ایفا می‌نماید و نه تنها بار سطحی جاذب بلکه درجه یونیزاسیون مواد موجود در محلول و تفکیک گروه‌های عاملی در مکان‌های فعال جاذب و همچنین شیمی محلول را نیز تحت تأثیر قرار می‌دهد. شمار زیادی از محققان معتقدند که pH، نقشی ضروری را در جاذبه الکتروستاتیکی بین جاذب و رنگزای هدف ایفا می‌نماید [۷]. مقداری از pH که در آن تعداد بار منفی سطح با تعداد بار مثبت برابر باشد نقطه ایزوالکتریک نام دارد. برای تعیین pH نقطه ایزوالکتریک پوسته تهرندی، پوسته در محلول نیترات سدیم در مقادیر pH اولیه مختلف برای مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط همزده شد. pH نهایی محلول‌ها اندازه‌گیری گردید. نمودار تغییرات pH نهایی (pH_f) بر حسب pH اولیه (pH_i) در شکل ۵ ارائه شده است. نتایج نشان داد که در محدوده pH ۸-۴ یک روند ثابت و خطی وجود دارد که pH نقطه ایزوالکتریک جاذب پوسته تهرندی را نشان می‌دهد. نتایج مشابهی برای سایر جاذب‌ها توسط محققین دیگر به دست آمده است [۱۰].

از آنجایی که هر ذره جاذب حجم مشخصی از مایع را تصفیه می‌کند، افزایش مقدار جاذب رسیدن به حالت تعادل بین جاذب و جذب شونده را تسریع می‌کند زیرا تعداد ذراتی که حجم یکسانی از مایع را تصفیه می‌کنند افزایش می‌یابد. به طور کلی، ظرفیت جذب با زمان افزایش می‌یابد و در یک زمان مشخص، به مقدار ثابتی می‌رسد و هیچ مولکول رنگزایی از محلول حذف نمی‌گردد. در این لحظه، مقدار رنگزای جذب شده با مقدار رنگزای واجذب شده در حالت تعادل دینامیکی قرار دارد. جذب رنگزا در مراحل اولیه زمان تصفیه سریع و در نزدیکی حالت تعادل کند می‌گردد. واضح است که در مراحل اولیه، تعداد زیادی از مکان‌های سطحی خالی برای جذب سطحی در دسترس می‌باشد و با گذشت زمان، اشغال مکان‌های سطحی خالی باقیمانده مشکل است زیرا بین مولکول‌های رنگزای جذب شده روی سطح جامد و مولکول‌هایی که در فاز محلول قرار دارند دافعه به وجود می‌آید [۸].

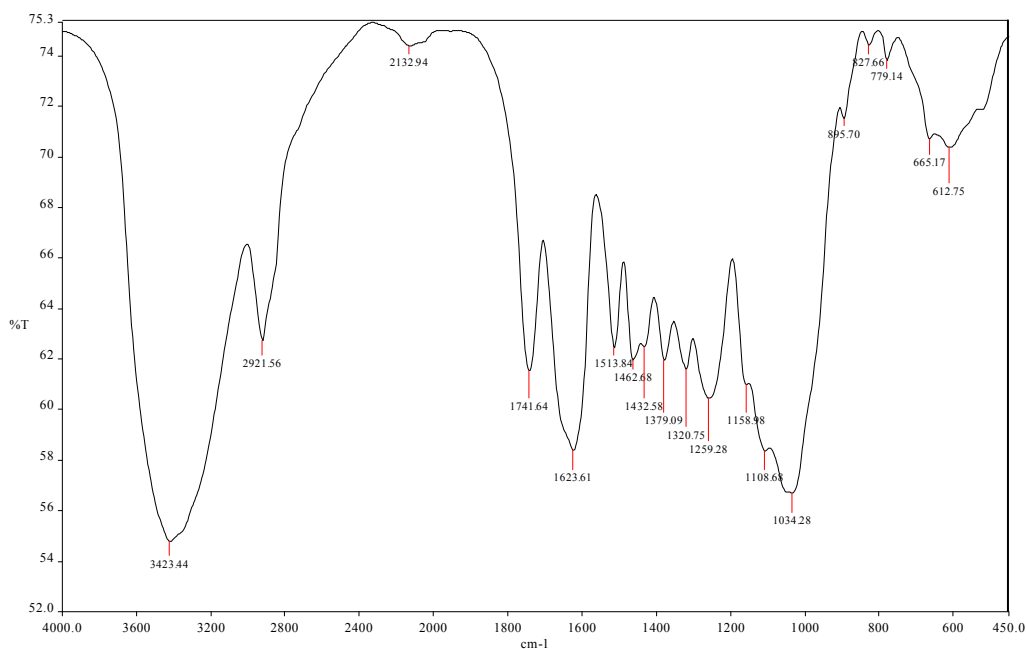
۳-۱-۳- تأثیر غلظت اولیه رنگزا

تأثیر غلظت اولیه رنگزا (۲۵، ۵۰، ۷۵ و 100 mg/L) بر بازده فرآیند رنگبری مطالعه گردید. شکل ۳ بیانگر آن است که 88.34% از BB41 غلظت اولیه رنگزای 25 mg/L با 76.2% ، 50 mg/L با 57.62% و 75 و 100 mg/L با 48.74% حذف می‌شود.

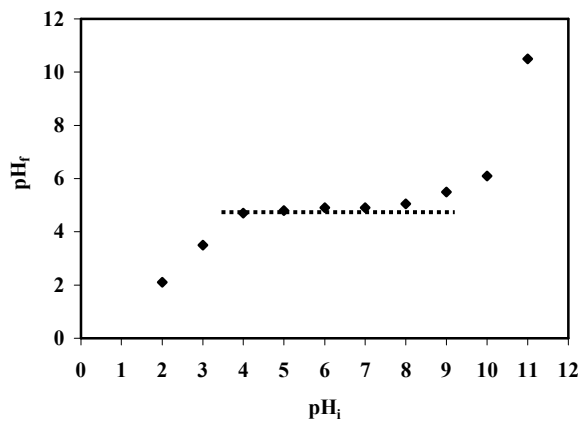
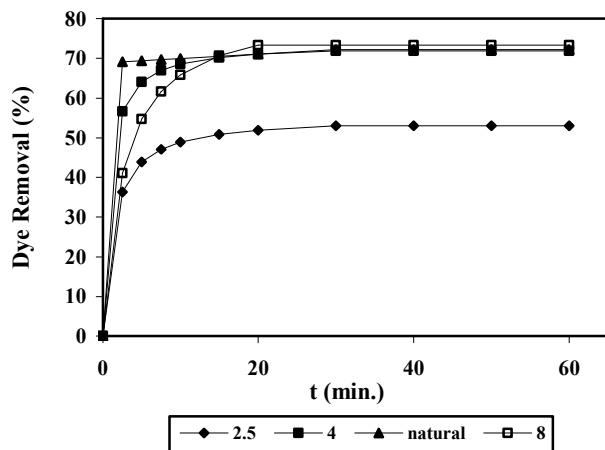
اگر مقدار جاذب بدون تغییر باقی بماند مقدار رنگزای جذب شده روی جاذب با افزایش غلظت اولیه رنگزای موجود در محلول افزایش می‌یابد. این امر بخاطر افزایش نیروی محرکه گرادیان غلظت با غلظت اولیه بالاتری از رنگزا می‌باشد. در غلظت اولیه پایین، جذب رنگزا



شکل ۳: تأثیر غلظت رنگزا بر بازده فرآیند رنگبری با استفاده از پوسته تهرندی (۲۵۰ ml محلول، 0.8 g/L، تهرندی، $pH=8$ ، 25 °C و سرعت همزن 200 rpm به مدت ۱ ساعت).



شکل ۴: طیف تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) پوسته تمر هندی.



شکل ۶: تأثیر pH روی حذف BB41 با استفاده از پوسته تمر هندی (۲۵۰ ml) محلول، غلظت اولیه رنگزا، ۵۰ mg/L، غلظت اولیه رنگزا، ۰.۸ g/L، دما ۲۵°C و سرعت همزن ۲۰۰ rpm به مدت ۱ ساعت).

مولکول‌های رنگزای کاتیونی با بار مثبت است. زمانی که pH سیستم افزایش می‌یابد تعداد مکان‌های با بار منفی نیز افزایش می‌یابد. مکان دارای بار منفی روی جاذب بدلیل جاذبه الکتروستاتیکی مایل به جذب رنگزای کاتیونی می‌باشد. در این تحقیق، مقدار pH برابر ۸ به عنوان pH بهینه در فرآیندهای جذب در نظر گرفته شد.

شکل ۵: تغییرات بار سطحی جاذب طبیعی تمر هندی در مقادیر مختلف pH.

شکل ۶ تأثیر pH را بر بازده رنگبری BB41 نشان می‌دهد. نتایج نشان داد که میزان رنگزای حذف شده در مقادیر مختلف pH (۲.۵، ۴، ۶، ۸) به ترتیب ۷۳.۳۲٪، ۷۲.۲٪، ۷۱.۰۹٪ و ۵۳.۰۳٪ بوده است. ظرفیت جذب با افزایش pH محلول افزایش می‌یابد. در pH ۲.۵، یک دافعه الکتروستاتیکی بالا و قابل توجهی بین سطح با بار مثبت جاذب وجود دارد که به علت یونیزاسیون گروه‌های عاملی جاذب و

مشخصه اساسی ایزوترم لانگمویر توسط ثابت بی‌بعدی به نام پارامتر تعادل، (R_L) است که توسط رابطه زیر تعریف می‌گردد:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (3)$$

که K_L ثابت لانگمویر و C_0 غلظت اولیه رنگزا بر حسب mg/L می‌باشد. R_L بیانگر نوع ایزوترم است که چنانچه $R_L = 0$ باشد برگشت‌ناپذیر، $0 < R_L < 1$ مطلوب، $R_L = 1$ خطی و اگر $R_L > 1$ باشد نامطلوب است.

ایزوترم فروندلیش با فرض یک سطح ناهمگن با توزیع نایک‌نواختی از گرمای جذب در روی سطح بدست می‌آید و می‌توان آن را توسط معادله زیر بیان نمود [۱۳]:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

که K_F ظرفیت جذب در غلظت واحد و $1/n$ شدت جذب سطحی می‌باشد. $1/n$ بیانگر نوع ایزوترم است که اگر $1/n = 0$ باشد برگشت‌ناپذیر، $0 < 1/n < 1$ مطلوب و $1/n > 1$ نامطلوب است. معادله (۴) را می‌توان به فرم خطی زیر نوشت:

$$\log q_e = \log K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \quad (5)$$

مقادیر K_L ، Q_0 ، K_F ، R_L ، $1/n$ و ضرایب برازش ایزوترم‌های جذب رنگزا با استفاده از پوسته تهرندی، در جدول ۱ ارائه شده است. نتایج نشان دادند که فرآیند جذب سطحی BB41 از ایزوترم لانگمویر پیروی می‌نماید یعنی جذب رنگزا در مکان‌های همگن خاصی رخ می‌دهد و یک جذب سطحی تک لایه روی سطح پوسته تهرندی اتفاق می‌افتد.

جدول ۱: ضرایب ایزوترم جذب خطی رنگزای BB41 (۲۵۰ ml محلول، ۵۰ mg/L غلظت اولیه رنگزا، ۰.۸ g/L تهرندی، pH=۸، ۲۵ و سرعت همزن ۲۰۰ rpm به مدت ۱ ساعت).

ایزوترم لانگمویر			
Q_0	K_L	R_L	R^2
۶۲٫۵	۰٫۲۰۳	۰٫۰۹	۰٫۹۹۹
ایزوترم فروندلیش			
K_F	$1/n$	R^2	
۲۰٫۲۷۷	۳٫۷۴۵	۰٫۹۶۷	

۳-۳- بررسی ایزوترم‌های جذب

ایزوترم‌های جذب، خواص جذبی و داده‌های تعادلی هستند که به توصیف چگونگی واکنش آلاینده‌ها با مواد جاذب می‌پردازند و در بهینه‌سازی مصرف جاذب نقش اساسی دارند. ایجاد ارتباط مناسب برای منحنی تعادل و بهینه نمودن طراحی یک سیستم جذب سطحی برای حذف رنگزا بسیار مهم است. یک توصیف ریاضی دقیق از ظرفیت تعادلی جذب، برای یک پیش بینی قابل اعتماد از عوامل مؤثر در جذب و یک مقایسه کمی از رفتار جذبی سیستم‌های جذب متفاوت برای هر سیستم ضروری می‌باشد. تعادل جذبی وقتی رخ می‌دهد که مقدار رنگزای جذب شده روی سطح جاذب برابر با مقدار رنگزای واجذب شده باشد. ایزوترم‌های تعادلی جذب سطحی با رسم غلظت رنگزا در فاز جامد در مقابل غلظت رنگزا در فاز مایع ارائه می‌گردد. توزیع مولکول رنگزا بین فاز مایع و جاذب، معیاری از موقعیت تعادل در فرآیند جذب است و عموماً توسط یک یا چند مدل ایزوترم جذب بیان می‌گردد [۷].

مدل‌های ایزوترم زیادی برای تحلیل داده‌های تجربی و توصیف تعادل در جذب مانند لانگمویر، فروندلیش، توت، تمپکین، ردلیش-پیترسون، فرامکین و ... وجود دارد. این مدل‌ها برای ارائه دیدگاهی راجع به مکانیسم جذب، خواص سطحی، تمایل جاذب و توصیف داده‌های تجربی جذب به کار می‌روند.

بنابراین، ایجاد یک ارتباط مناسب بین نمودارهای تعادل برای بهینه نمودن شرایط و طراحی سیستم‌های جذب بسیار حائز اهمیت است. دو معادله‌ای که کاربرد زیادی برای توصیف ایزوترم‌های جذب در سیستم‌های جامد/مایع دارند معادلات لانگمویر و فروندلیش هستند [۱۲، ۱۳]. در این تحقیق نیز مدل‌های لانگمویر و فروندلیش استفاده شدند.

در تئوری لانگمویر، فرض اساسی این است که جذب در یک سری مکان‌های همگن خاص در داخل جاذب اتفاق می‌افتد. این معادله به صورت زیر می‌باشد [۱۲]:

$$q_e = \frac{Q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

که q_e مقدار رنگزای جذب شده روی پوسته تهرندی در حالت تعادل، C_e غلظت تعادلی محلول رنگی، K_L ثابت تعادل و Q_0 حداکثر ظرفیت جذب است.

فرم خطی معادله (۱) به صورت زیر می‌باشد:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L Q_0} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (2)$$

جدول ۲: ثابت سرعت معادلات سینتیک مرتبه اول و دوم (۲۵۰ ml محلول، ۵۰ mg/L غلظت اولیه رنگزا، ۰.۸ g/L، تهرندی، pH=۸، ۲۵ °C و سرعت همزن ۲۰۰ rpm به مدت ۱ ساعت).

سینتیک مرتبه دوم		سینتیک مرتبه اول		pH	
k_2 (g/mg min)	q_e (mg/g)	R^2	k_1 (1/min)		R^2
۰.۰۲۵	۳۲,۲۵۸	۰.۹۹۹	۰.۲۳۵	۰.۹۵۵	۲.۵
۰.۰۳۱	۴۳,۴۷۰	۰.۹۹۹	۰.۲۶۵	۰.۹۵۳	۴
۰.۰۷۶	۴۳,۴۷۸	۱	۰.۲۴۲	۰.۶۲۳	۶
۰.۰۱۲	۴۷,۶۲۰	۰.۹۹۹	۰.۲۰۸	۰.۹۹۴	۸

۳-۵- بررسی ریخت‌شناسی^۱ سطح جاذب

میکروسکوپ الکترونی پویشی وسیله‌ای مناسب برای بررسی ریخت‌شناسی و شکل ظاهری جاذب می‌باشد. این دستگاه برای تعیین شکل ذره، تخلخل و توزیع اندازه ذره مفید است. در این تحقیق، برای بررسی ریخت‌شناسی سطح پوسته تهرندی تصاویر میکروسکوپی پوسته قبل و بعد از فرآیند رنگبری رنگزای BB41 تهیه شد (شکل ۷). شکل (الف) ۷ نشان می‌دهد که پوسته تهرندی دارای ساختار نسبتاً لایه‌ای و خلل و فرج‌دار می‌باشد که یکی از دلایل قابلیت رنگبری این جاذب طبیعی است (تصویر پوسته تهرندی قبل از فرآیند رنگبری). شکل (ب) ۷ نشان می‌دهد که پوسته تهرندی فرآیند رنگبری را با بازده خوبی انجام داده است زیرا ساختار نسبتاً لایه‌ای و خلل و فرج‌دار پوسته با مولکول‌های رنگزا پوشانده شده است.

۴- نتیجه‌گیری

این تحقیق نشان داد که پوسته تهرندی یک جاذب موثر برای حذف رنگزای BB41 از پسابهای رنگی نساجی می‌باشد. ۰.۸ g/L پوسته تهرندی بعنوان مقدار بهینه جاذب در شرایط ۲۵۰ ml محلول، ۵۰ mg/L غلظت اولیه رنگزا، pH=۸، دما ۲۵ °C و سرعت همزن ۲۰۰ rpm به مدت ۱ ساعت در نظر گرفته شد. نتایج حاکی از آن است که جذب BB41 روی پوسته تهرندی از ایزوترم لانگمویر پیروی می‌نماید. همچنین سینتیک جذب رنگزا روی پوسته تهرندی از مکانیسم سرعت مرتبه دوم پیروی کرد. ظرفیت تعادل با افزایش غلظت اولیه رنگزا کاهش می‌یابد زیرا سطح جاذب با افزایش غلظت اولیه رنگزا اشباع می‌گردد. در کل، پوسته تهرندی می‌تواند بعنوان یک جاذب طبیعی برای حذف رنگزاهای کاتیونی از جمله رنگزاهای بازیک از پساب‌ها مورد استفاده قرار گیرد.

۳-۴- بررسی سینتیک جذب

به منظور تهیه اطلاعاتی در مورد عوامل مؤثر بر سرعت واکنش، ارزیابی سینتیک ضروری می‌باشد. دو مدل سینتیکی که به طور گسترده در منابع برای فرآیندهای جذب به کار می‌روند شامل مدل‌های سینتیک مرتبه اول و دوم می‌باشند [۱۴، ۱۵]. این مدل‌های سینتیکی برای تعیین مکانیسم کنترل فرآیندهای جذب سطحی مانند جذب در سطح، واکنش شیمیایی و یا مکانیسم‌های نفوذ استفاده می‌گردند. ضرایب مدل‌های سینتیکی می‌توانند توسط روش‌های خطی‌سازی مناسبی بدست آیند. وقتی جذب سطحی توسط نفوذ از داخل یک لایه (مرز) اتفاق می‌افتد، در اکثر مواقع سینتیک از مرتبه اول پیروی می‌نماید [۱۴].

سینتیک مرتبه دوم نشان می‌دهد که جذب شیمیایی مرحله کندکننده سرعت است و فرآیندهای جذب سطحی را کنترل می‌کند. بطور کلی، این مدل جالب و سودمند است، زیرا تحقیقات نشان داده است که سینتیک اکثر سیستم‌های جذب سطحی، در غلظت‌های مختلف آلاینده و مقادیر متفاوت کیتوسان به خوبی با این سیستم همخوانی دارد [۱۴]. به علاوه، می‌توان ظرفیت جذب، ثابت سرعت مرتبه دوم و سرعت جذب اولیه را با این سیستم بدون دانستن هر گونه ضریب قبلی، از معادله تعیین نمود.

برای ارزیابی مکانیسم جذب، ثابت‌های جذب سطحی را می‌توان با استفاده از معادله سینتیک مرتبه اول که بر مبنای ظرفیت جامد و معادله سینتیک مرتبه دوم که بر مبنای جذب فاز جامد می‌باشد تعیین کرد. فرم خطی مدل سینتیک مرتبه اول به صورت زیر است:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (۶)$$

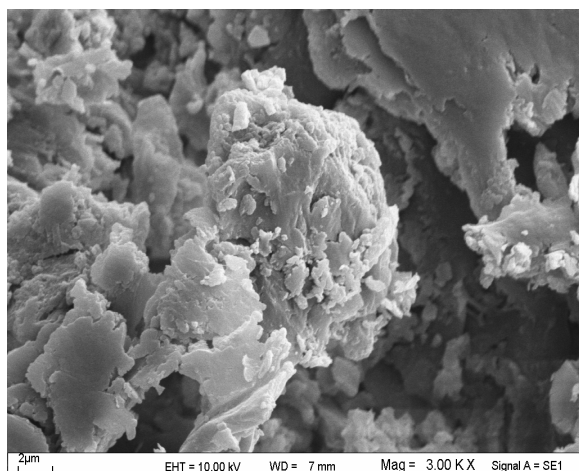
که q_e مقدار رنگزای جذب شده در حالت تعادل (mg/g)، q_t مقدار رنگزای جذب شده در زمان t (mg/g) و k_1 ثابت تعادلی سرعت سینتیک مرتبه اول (1/min) است.

فرم خطی مدل سینتیک مرتبه دوم (معادله ۷) برای جذب BB41 روی پوسته تهرندی به صورت زیر است:

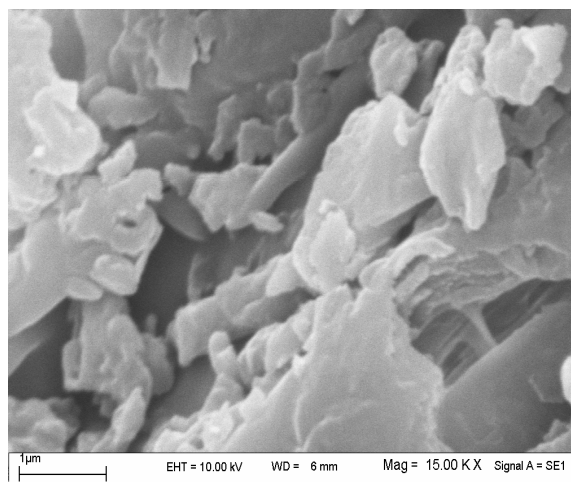
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (۷)$$

که q_e مقدار رنگزای جذب شده در حالت تعادل (mg/g) و k_2 ثابت سرعت تعادلی معادله سینتیک مرتبه دوم (g/mg min) است.

مقادیر k_1 ، k_2 ، R^2 (ضرایب برازش) و q_e برآورد شده در جدول ۲ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که سینتیک جذب رنگزا در مقادیر pH مختلف (۲.۵-۸) از سینتیک مرتبه دوم تبعیت می‌نماید.



ب



الف

شکل ۷: تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوسته تهرندی (الف) قبل از فرآیند رنگبری (ب) بعد از فرآیند رنگبری رنگزای BB41 در شرایط بهینه.

۵- مراجع

1. N. M. Mahmoodi, M. Arami, Degradation and toxicity reduction of textile wastewater using immobilized titania nanophotocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* 94 (2009), 20-24.
2. N. M. Mahmoodi, M. Arami, Bulk phase degradation of Acid Red 14 by nanophotocatalysis using immobilized titanium (IV) oxide nanoparticles. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 182(2006), 60-66.
3. N. M. Mahmoodi, M. Arami, K. Gharanjig, Laboratory studies and CFD modeling of photocatalytic degradation of colored textile wastewater by titania nanoparticle. *Desalination and Water Treatment.* 1(2009), 312-317.
4. N. M. Mahmoodi, K. H. Rayat-Tari, S. Borhany, M. Arami, F. Nourmohammadian, Decolorization of colored wastewater containing azo acid dye using photo-fenton process: operational parameters and a comparative study. *J. Color Sci. Tech.* 2(2008), 31-40.
5. A. 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. Tech.* 2(2008), 67-75.
6. M. Amini, M. Arami, A. Akbari, N. M. Mahmoodi, Preparation of nanofiltration membranes via uv photo-grafting technique for separation of acid dyes at different ph values. *J. Color Sci. Tech.* 2(2009), 237-247.
7. G. Crini, P. M. Badot, Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Prog. Polym. Sci.* 33(2008), 399-447.
8. E. R. Alley, Water quality control handbook. McGraw Hill Pub., (2000).
9. A. Verma, S. Chakraborty, J. K. Basu, Adsorption study of hexavalent chromium using tamarind hull-based adsorbents. *Sep. Purif. Technol.* 50(2006), 336-341.
10. S. Mustafa, B. Dilara, K. Nargis, A. Naeem, P. Shahida, Surface properties of the mixed oxides of iron and silica. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 205(2002), 273-282.
11. D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kaiz, Introduction to spectroscopy: A guide for students of organic chemistry. W.B. Saunders Company, 1987.
12. I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *J. Am. Chem. Soc.* 38(1916), 2221-2295.
13. H. M. F. Freundlich, Ueber die adsorption in loesungen. *Z. Physik Chemistry.* 57(1906), 385-471.
14. S. Lagergren, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *K. Sven. Vetenskapskad. Handl.* 24(1898), 1-39.
15. Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 34(1999), 451-465.