

مطالعه حذف مواد رنگزا از مخلوط دوتایی توسط پوست سبز فندق به عنوان پسماند کشاورزی با روش سطح پاسخ

رضا تبارکی^{۱*}، نگار صادقی نژاد^۲، هایده پورعجم^۳

۱- دانشیار، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ایلام، ایلام، ایران، صندوق پستی: ۶۹۳۱۵-۵۱۶

۲- دانشجوی دکتری، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ایلام، ایلام، ایران، صندوق پستی: ۶۹۳۱۵-۵۱۶

۳- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ایلام، ایلام، ایران، صندوق پستی: ۶۹۳۱۵-۵۱۶

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۱/۲۷ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۳/۲۸ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۹/۳/۲۰

چکیده

جذب زیستی مواد رنگزای ایندیگوکارمین و متیل نارنجی در سیستم‌های تک جزئی و دوجزئی به وسیله پوست سبز فندق با استفاده از روش سطح پاسخ بهینه شد. شرایط بهینه برای سیستم‌های دو جزئی در pH برابر ۳ و غلظت جاذب ۰.۱ g/l و زمان تعادل برابر ۶۰ دقیقه به دست آمد. در این شرایط ظرفیت جذب کل ۰.۱۲ mmol/g بود. چهار مدل ایزوترم در سیستم‌های تک جزئی و دو جزئی مقایسه شدند. ایزوترم فروندلیش و مدل سنتیک شبه درجه دوم به خوبی بر داده‌های آزمایش برآزش شدند. مطالعات ترمودینامیک نشان داد که فرآیند جذب زیستی خودبه‌خودی است. پوست سبز فندق به عنوان یک جاذب زیستی طبیعی، به علت ارزان بودن، در دسترس بودن و ظرفیت خوب جذب برای حذف مخلوط مواد رنگزا در ابعاد وسیع قابل استفاده است. مقایسه نتایج با دستاوردهای سایر جاذب‌ها نشان داد که پوست سبز فندق دارای ظرفیت جذب بالاتری برای این مواد رنگزا نسبت به کیتوسان، پوست جوز برزیلی، سبوس برنج، پوست موز و پوست پرتقال است.

واژه‌های کلیدی: جذب زیستی، ایندیگوکارمین، متیل نارنجی، سنتیک، ایزوترم.

Study of Dyes Removal from Binary System by Hazelnut Husk as Agricultural Waste by Response Surface Methodology

R. Tabaraki*, N. Sadeghinejad, H. Poorajam

Department of Chemistry, Ilam University, P. O. Box: 69315-516, Ilam, Iran.

Received: 16-02-2019

Accepted: 18-06-2019

Available online: 09-06-2020

Abstract

Biosorption of Indigo carmine and Methyl orange in single and binary systems by hazelnut husk was optimized by response surface methodology. The optimum conditions for binary system were determined as pH 3, biosorbent concentration 0.1 g/L and equilibrium time of 60 min. At this condition, total biosorption capacity was 0.12 mmol/g. Four isotherm models were compared in single and binary systems. The biosorption data were fitted very well to Freundlich isotherm and second-order kinetic model. Thermodynamic studies showed that the biosorption process was spontaneous. Hazelnut husk as a natural biosorbent can be used for scale-up purposes due to its low cost, availability and good total capacity for the removal of dyes. Comparison of results with other biosorbents shows that hazelnut husk had higher biosorption capacity with respect to chitosan, Brazil nut shell, rice husk, banana and orange peels. *J. Color Sci. Tech.* 14(2020), 13-23©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Biosorption, Indigo carmine, Methyl orange, Kinetic, Isotherm.

۱- مقدمه

آزمایش‌ها است. بنابراین بهینه‌سازی در زمان و با تعداد آزمایش‌های کمتر نسبت به سایر روش‌ها قابل اجراست.

در این مطالعه پوست سبز فندق به عنوان یک پسماند کشاورزی به عنوان جاذبی موثر، در دسترس و با صرفه اقتصادی، برای حذف مخلوط مواد رنگزا استفاده شده است. تاثیر متغیرهای آزمایشی مانند pH، غلظت ماده رنگزا و مقدار جاذب با روش سطح پاسخ مورد بررسی قرار گرفت. متغیرهای ترمودینامیکی و سنتیکی در سیستم‌های تک جزئی و دو جزئی ارزیابی و نتایج با سایر جاذب‌ها مقایسه شدند.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

تمام مواد شیمیایی شامل NaOH، HCl، مواد رنگزای ایندیگوکارمین و متیل نارنجی از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. محلول‌های ذخیره ماده رنگزا، با حل کردن مقداری از ماده رنگزای جامد در آب دوبار تقطیر تهیه شدند. در مراحل مختلف محلول‌های مورد نیاز از رقیق کردن محلول ذخیره تهیه شدند.

فندق تازه از یکی از فروشگاه‌های سطح شهر خریداری شد. پوست سبز فندق به طور دستی جدا، با آب دوبار تقطیر شستشو و در محیط با دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ روز در سایه خشک شد. به ازای ۱۰۰ گرم پوست سبز فندق تازه، ۱۱ گرم پوست خشک فندق به دست آمد. پوست خشک فندق ابتدا آسیاب و در نهایت الک شد. ذرات با اندازه‌های ۰٫۵-۱، ۰٫۱-۰٫۵ میلی‌متر برای آزمایش‌های بعدی مورد استفاده قرار گرفت. طیف FT-IR پوست خشک فندق در گستره $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ برای تعیین گروه‌های عاملی در شکل ۱ قابل مشاهده است. طیف FT-IR یک پیک جذب پیچ پهن در 3400 cm^{-1} - 3100 را نشان می‌دهد که مربوط به ارتعاشات کششی O-H و N-H می‌باشد. ارتعاش‌های کششی C=O در 1644 cm^{-1} و ارتعاش‌های کششی C-O مربوط به گروه الکلی در 1018 cm^{-1} قابل مشاهده است.

۲-۲- روش کار

۲-۲-۱- تعیین pH نقطه بار صفر (pH_{pzc})

برای جاذب پوست سبز فندق، pH نقطه بار صفر تعیین شد. برای این منظور محلول‌هایی با گستره pH ۱ تا ۸ با افزودن هیدروکسید سدیم و اسید هیدروکلریک تنظیم شدند. سپس پوست فندق به ۱۰۰ میلی‌لیتر از هر یک از این محلول‌ها اضافه و به مدت ۲۴ ساعت روی هم‌زن قرار داده شد. پس از آن اختلاف pH اولیه و نهایی محاسبه و نمودار این اختلاف بر حسب pH اولیه محلول رسم گردید. سطح جاذب زمانی که pH با pH_{pzc} برابر باشد، خنثی است. در pH‌های بالاتر از pH_{pzc} سطح جاذب منفی و در pH‌های پایین‌تر از pH_{pzc} سطح جاذب مثبت است.

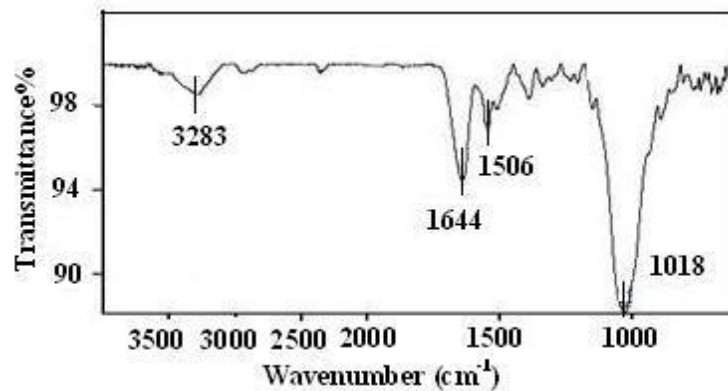
مواد رنگزای مصنوعی معمولاً حاوی دو بخش اصلی هستند که عبارتند از: گروه رنگ‌ساز که مسئول ایجاد فام بوده مانند گروه‌های C=C و N=N و گروه رنگ‌یار مانند واحدهای $-\text{SO}_3\text{H}$ ، $-\text{COOH}$ ، $-\text{OH}$ ، $-\text{NH}_2$ [۱]. مواد رنگزا به طبقات آنیونی (اسیدی)، کاتیونی (بازی) و غیر یونی (پخشنده) دسته‌بندی می‌شوند. مواد رنگزای سنتزی به طور وسیعی در صنایع مختلف استفاده و تخلیه مستقیم این ترکیبات در محیط‌زیست باعث بروز مشکلات جدی زیست‌محیطی می‌شود. حتی غلظت‌های پایین نیز برای میکروارگانیسم‌های زنده بسیار سمی و خطرناک است [۲]. بنابراین تلاش‌های زیادی برای یافتن مواد و روش‌های موثر و ارزان جهت حذف مواد رنگزا از پساب‌ها، در حال انجام است. راهبردهای مختلفی از جمله ته‌نشینی، فرآیندهای غشایی، فرآیند اکسایش، جذب روی کربن فعال، اسمز معکوس، تعویض یون برای حذف مواد رنگزا توسعه یافته‌اند [۳]. بسیاری از این فرآیندها پیچیده، وقت‌گیر و گران هستند.

جذب زیستی به علت ارزان بودن، ظرفیت جذب و کارایی بالا و سازگاری با محیط‌زیست می‌تواند روش جایگزین نوید بخشی برای حذف مواد رنگزا از پساب‌های صنعتی باشد [۴]. پساب‌های صنعتی معمولاً حاوی مخلوطی از چندین ماده رنگزا هستند، بنابراین مطالعه هم‌زمان جذب دو یا تعداد بیشتر ماده رنگزا در محلول آبی مورد نیاز است. انواع مختلف جاذب از جمله باکتری، قارچ، جلبک، خز، ضایعات کشاورزی و صنعتی به عنوان جاذب زیستی مورد آزمایش قرار گرفته‌اند [۵، ۶].

جذب زیستی متیلن آبی بر پوسته سخت فندق توسط دوگان و همکارانش بررسی شد [۷]. اثر متغیرهایی نظیر غلظت ماده رنگزا، pH، قدرت یونی، اندازه ذره و دما، بررسی و نتایج با مدل سینتیکی شبه درجه دوم برازش شدند. کربن فعال حاصل از پوسته سبز فندق برای حذف متیلن آبی توسط اوزر^۱ و همکارانش استفاده شد [۸]. کربن فعال با استفاده از اسید فسفریک در یک کوره ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت جو نیتروژن به مدت ۳ ساعت تهیه گردید. نتایج از مدل‌های سینتیکی شبه درجه دوم و ایزوترم لانگمیر پیروی می‌کردند. کارلنتو و همکارانش نیز از پوسته سخت فندق به عنوان یک بستر آلی برای کشت قارچ و تجزیه زیستی ماده رنگزای آزوی کنگو قرمز استفاده کردند [۹]. روش سطح پاسخ برای بهینه‌سازی در سال‌های اخیر مورد استفاده قرار گرفته است [۱۰]. روش سطح پاسخ، مجموعه‌ای از روش‌های ریاضی و آماری براساس برازش یک رابطه چندجمله‌ای بر داده‌های آزمایش است و زمانی که پاسخ مدنظر متأثر از چندین متغیر باشد به خوبی قابل اجراست. هدف این روش، بهینه‌سازی هم‌زمان متغیرها و بدست آوردن بهترین عملکرد سیستم است. مهم‌ترین مزیت روش سطح پاسخ، برآورد اثر متغیرهای چندگانه و برهم‌کنش آنها با کاهش تعداد

2- Point of zero charge

1- Ozer



شکل ۱: طیف FT-IR پوست سبز فندق.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i,j}^k \beta_{ij} X_i X_j \quad (2)$$

که $\beta_0, \beta_i, \beta_{ii}, \beta_{ij}$ به ترتیب ضرایب رگرسیون برای عرض از مبدأ، خطی، توان دو و برهم‌کنش‌ها هستند. X_i و X_j متغیرهای مستقل کدگذاری شده و k برابر با تعداد متغیرهای مستقل است ($k=3$). تجزیه و تحلیل سطح پاسخ با از نرم افزار آماری Minitab16 انجام و با معنی دار بودن جملات در رابطه چندجمله‌ای به طور آماری با محاسبه مقدار F در سطوح احتمال ۰,۰۱، ۰,۰۰۱، ۰,۰۰۵ محاسبه شد.

۲-۲-۴- مطالعه سینتیک

آزمایش‌های سینتیک جذب زیستی در ارلن مایر ۱۰۰ میلی‌لیتری که حاوی محلول مواد رنگزای ایندیگوکارمین و متیل نارنجی به تنهایی یا مخلوط دو ماده رنگزا (سیستم دوجزئی 10^{-4}) انجام شد. مقدار جاذب ۰,۲ گرم بر لیتر بود. مخلوط به آرامی در دمای اتاق هم‌زده شد. pH برای مواد رنگزای ایندیگوکارمین و متیل نارنجی به ترتیب در ۲ و ۳ تنظیم گردید. پس از جداسازی جاذب، میزان ایندیگوکارمین و متیل نارنجی باقی‌مانده تعیین شد. مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم (به ترتیب رابطه‌های ۳ و ۴) به داده‌های آزمایشی برازش شدند.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

q_e ماده رنگزای جذب شده (میلی‌مول بر گرم) در لحظه تعادل و q_t مقدار ماده رنگزای جذب شده در هر زمان، t زمان، k_1 (t^{-1} دقیقه) ثابت سرعت شبه اول و k_2 (گرم بر میلی‌مول بر دقیقه) ثابت سرعت شبه درجه دوم سرعت می‌باشد.

۲-۲-۵- مطالعه تعادل

آزمایش‌ها در ارلن مایر ۲۵۰ حاوی محلول ماده رنگزا و ۰,۲ گرم

۲-۲-۲- جذب زیستی

آزمایش‌های جذب زیستی در یک ارلن مایر ۱۰۰ میلی‌لیتر حاوی ۰,۰۵-۰,۱ گرم از پوست سبز فندق و ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول ماده رنگزا (10^{-4} مولار) انجام شد. pH محلول‌های ماده رنگزا با NaOH و HCl (۰,۱ مولار) تنظیم شد. سپس دهانه ارلن مایر را بسته و در دمای اتاق به مدت ۹۰-۱۰ دقیقه هم‌زده شد. سپس محلول صاف و پوست فندق جدا گردید. غلظت مواد رنگزای ایندیگوکارمین و متیل نارنجی باقی‌مانده در محلول زیر صافی با دستگاه UV-Vis (مدل Varian 300 Bio) به ترتیب در ۶۱۰ و ۵۰۸ نانومتر تعیین شد. داده‌های به دست آمده از آزمایش‌های جذب زیستی برای محاسبه ظرفیت جذب (q) استفاده گردید (رابطه ۱).

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

که در این رابطه C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه و غلظت تعادلی مواد رنگزا (میلی‌مول در لیتر)، V حجم محلول (لیتر)، M مقدار جاذب (گرم) و q مقدار ماده رنگزای جذب شده به ازای واحد جرم جاذب (میلی‌مول بر گرم) است.

۲-۲-۳- طراحی آزمایش و بهینه‌سازی

یک طراحی مکعب مرکزی با سه مشخصه (X_1, X_2, X_3) و سه سطح ($-1, 0, +1$) برای به دست آوردن بیشترین اطلاعات از فرآیند استفاده شد. متغیرهای مستقل شامل pH اولیه (X_1), غلظت جاذب (X_2), گرم بر لیتر) و زمان (X_3 , دقیقه) و متغیر وابسته (q میلی‌مول بر گرم) بودند. هر متغیر در سه سطح کدگذاری شد ($-1, 0, +1$). بیشترین و کمترین سطوح هر مشخصه بر اساس آزمایش‌های اولیه انتخاب شد. هر آزمایش سه مرتبه تکرار و میانگین به عنوان پاسخ در نظر گرفته شد. چندجمله‌ای عمومی درجه دو (رابطه ۲) به داده‌های آزمایشی برازش و ضرایب رگرسیون تعیین گردید.

b_T ثابت ایزوترم تمکین بدون واحد، A_T ثابت پیوند تعادلی ایزوترم تمکین (لیتر بر میلی گرم)، R ثابت جهانی گازها (۸,۳۱۴ ژول بر مول درجه کلون)، T دما بر حسب کلون و B ثابت مربوط به گرمای جذب (ژول بر مول) می‌باشد.

داده‌های آزمایشی همچنین با مدل ایزوترم دوبینین-رادوشکویچ برای تعیین نوع جذب فیزیکی یا شیمیایی برازش شدند (رابطه ۸).

$$q_e = q_s \exp(-K_e t^2) \quad (۸)$$

q_e مقدار ماده رنگزای جذب شده به ازای هر گرم از جاذب (میلی مول بر گرم)، q_s ظرفیت جذب تک لایه به طور تئوری (میلی مول بر گرم)، β ثابت انرژی جذب که مربوط به میانگین انرژی جذب هر مول از جذب شونده از فاصله بینهایت در محلول بر سطح جاذب است و ε پتانسیل پلانی است که از رابطه ۹ محاسبه می‌شود.

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (۹)$$

T دما بر حسب کلون، R ثابت جهانی گازها (۸,۳۱۴ ژول بر مول درجه کلون) است.

۲-۳- روش دستگاہی

غلظت ماده رنگزا با استفاده از دستگاه UV-Vis قبل از گفته شده است تعیین و از pH متر دیجیتال مدل ۷۸۰ ساخت شرکت متروهم کشور سوئیس برای تنظیم pH محلول‌ها استفاده گردید. شکل ۲ طیف جذبی محلول تک جزئی و دو جزئی ایندیگوکارمین و متیل نارنجی (غلظت 10^{-5} مولار برای هر ماه رنگزا) را نشان می‌دهد. به منظور تشخیص گروه‌های عاملی درگیر در فرآیند جذب، طیف FT-IR نمونه با تهیه قرص KBr با استفاده از دستگاه طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوریه (FT-IR) مدل Vertex 70 در گستره $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ به دست آمد.

پوست فندق انجام شد. غلظت ماده رنگزا از 5×10^{-4} - 10^{-6} مولار تغییر کرد. pH و دما به ترتیب در ۳ و ۲۵ درجه سانتی‌گراد تنظیم شد. مخلوط داخل ارلن مایر به مدت ۶۰ دقیقه با هم‌زن مغناطیسی به آرامی هم‌زده شد تا حالت تعادل برقرار شود. پس از جداسازی جاذب، میزان ماده رنگزای باقی‌مانده تعیین گردید. داده‌های به دست آمده در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد بر چهار مدل مهم ایزوترم از جمله لانگمویر، فروندلیش، تمکین و دوبینین-رادوشکویچ برازش شدند [۱۱]. مدل لانگمویر تشکیل یک لایه از جذب شونده روی سطح بیرونی جاذب را توصیف می‌کند که تمام مکان‌های جذب یکسان هستند و در نتیجه دارای انرژی و آنتالپی جذب یکسان هستند (رابطه ۵).

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (۵)$$

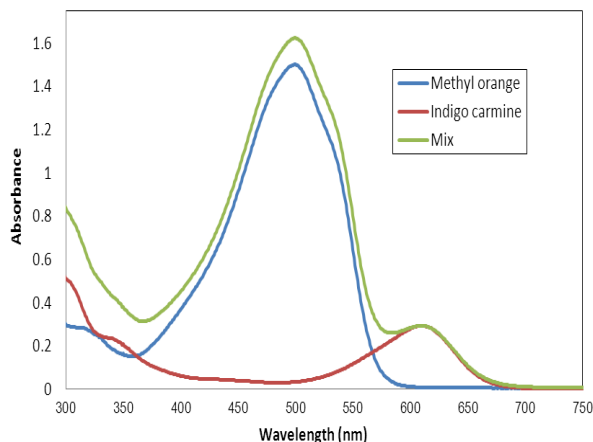
q_e مقدار ماده رنگزای جذب شده روی جاذب در لحظه تعادل (میلی مول بر گرم)، C_e غلظت ماده رنگزای تعادلی در محلول (میلی مولار)، q_m ظرفیت پوشش تک لایه جاذب (میلی مول بر گرم)، K_L ثابت ایزوترم لانگمویر (لیتر بر میلی مول) را نشان می‌دهد. ایزوترم فروندلیش سطح نامتجانسی با توزیع غیریکنواخت گرمای جذب روی سطح را توصیف می‌کند (رابطه ۶).

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (۶)$$

که K_f ثابت ایزوترم فروندلیش و $\frac{1}{n}$ یک متغیر تجربی بدون واحد و بیان‌کننده شدت جذب سطحی است.

تمکین اثرات بعضی برهم‌کنش‌های غیرمستقیم جذب شونده-جذب شونده را روی ایزوترم‌های جذب مورد توجه قرار داد و پیشنهاد کرد، گرمای جذب تمام مولکول‌ها در یک لایه به طور خطی با پوشش، به علت برهم‌کنش جاذب-جذب شونده کاهش یافته و جذب با پخش یکنواخت انرژی‌ها تا انرژی‌های بالاتر توصیف می‌شود (رابطه ۷).

$$q_e = \frac{RT}{b_f} \ln(A_T C_e) \quad (۷)$$



شکل ۲: طیف جذبی مواد رنگزای متیل نارنجی و ایندیگوکارمین در سیستم‌های تک جزئی و دو جزئی.

۳- نتایج و بحث

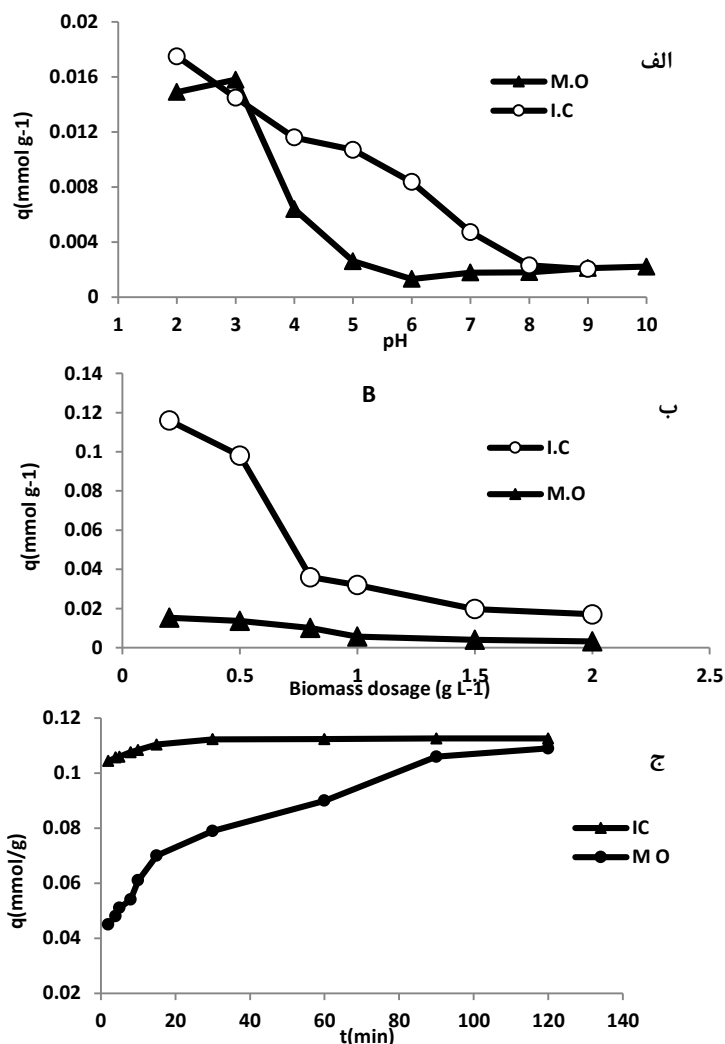
۳-۱- تاثیر متغیرهای آزمایشی بر جذب زیستی مواد رنگزا در

سیستم تک جزئی

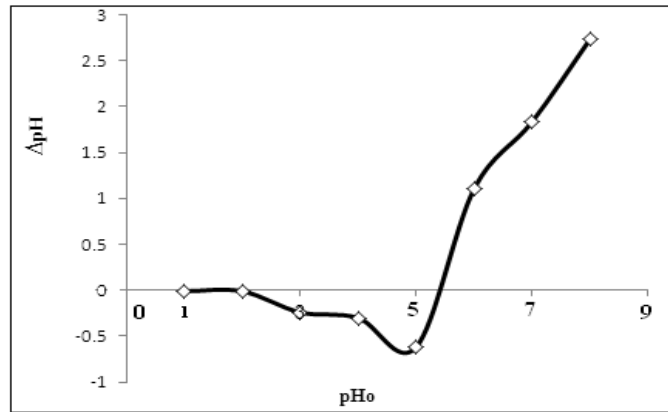
pH محلول بر روی شیمی محلول ماده رنگزا و سطوح اصلی و فعال جاذب تاثیر گذار است. تاثیر pH بر روی حذف مواد رنگزای ایندیگوکارمین و متیل نارنجی در گستره ۲ تا ۱۰ در شکل ۳ الف نشان داده شده است. pH بر روی حذف مواد رنگزای ایندیگوکارمین و متیل نارنجی به طور چشمگیری موثر است و حذف در مقادیر pH بالا، کاهش می‌یابد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود بیشترین حذف مواد رنگزای ایندیگوکارمین و متیل نارنجی به ترتیب در مقادیر pH ۲ و ۳ اتفاق افتاد. در pH پایین به علت پروتونه شدن گروه‌های عاملی، سطح پوست فندق دارای بار مثبت است و نیروی

جاذبه الکتریکی قوی بین مولکول‌های آنیونی ماده رنگزا و سطح جاذب باعث افزایش حذف ماده رنگزا می‌شود. در pHهای بالاتر، سطح پوست فندق دارای بار منفی است که به علت پروتون‌زدایی از گروه‌هایی عاملی سطح می‌باشد. مقدار pH نقطه بار صفر ۵,۵ به دست آمد. سطح پوست فندق زمانی که pH محلول برابر با pH بار صفر باشد، خنثی است (شکل ۴). در pHهای کمتر از pH نقطه بار صفر، سطح جاذب دارای بار مثبت است، حالت معکوس زمانی که pH محلول بیشتر از pH بار صفر باشد، اتفاق می‌افتد.

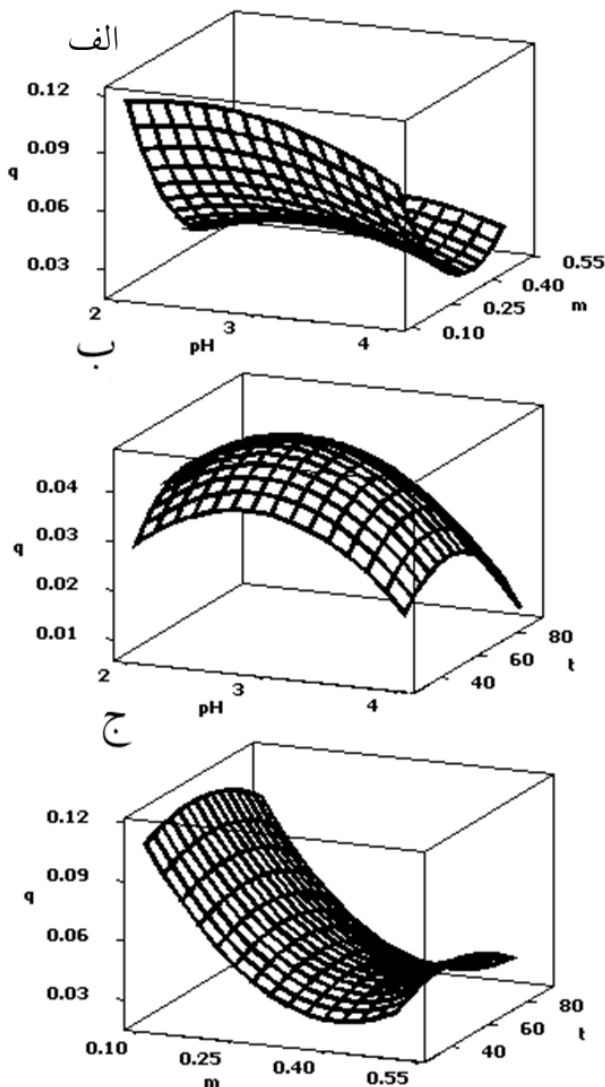
حذف ایندیگوکارمین و متیل نارنجی با افزایش مقدار جاذب، کاهش یافت (شکل ۳ ب). ظرفیت جذب ماده رنگزا (q) در مقادیر بالای جاذب به علت انباشتگی جاذب و کاهش تعداد مکان‌های فعال، کاهش می‌یابد. بنابراین مقدار بهینه جاذب ۰,۲ گرم بر لیتر انتخاب شد.



شکل ۳: الف) اثر pH، ب) اثر مقدار جاذب و ج) اثر زمان تماس بر فرآیند جذب زیستی.



شکل ۴: pH نقطه بار صفر (pH_{ZPC}) پوست سبز فندق.



شکل ۵: نمودارهای سطح پاسخ، الف) اثر مقدار جاذب/pH، ب) اثر زمان/pH و ج) اثر مقدار جاذب/زمان بر ظرفیت جذب کل مواد رنگزای متیل نارنجی و ایندیگوکارمین توسط پوست فندق در سیستم‌های دو جزئی.

زمان تعادل یکی از مهم‌ترین متغیرهای در طراحی سیستم‌های مقرون به صرفه برای تصفیه پساب‌ها می‌باشد. به منظور تعیین زمان تعادل فرآیند جذب زیستی، زمان تماس از ۲ تا ۱۲۰ دقیقه در دمای اتاق، غلظت ماده رنگزا 10^{-5} مولار و مقدار جاذب ۰٫۲ گرم بر لیتر انتخاب شد. pH برای ماده رنگزای ایندیگوکارمین و متیل نارنجی به ترتیب در ۲ و ۳ تنظیم شد. داده‌های آزمایش نشان داد که زمان ۹۰ دقیقه برای رسیدن به حالت تعادل کافی است (شکل ۳). سرعت بالای جذب در زمان اولیه تماس، به دلیل وجود تعداد زیاد مکان‌های فعال جاذب در دسترس برای مولکول‌های ماده رنگزا است که باعث افزایش میزان نفوذ رنگ به سطح جاذب می‌شود. در زمان‌های بالاتر به علت اشباع‌شدگی سطوح جاذب گرادیان غلظتی کاهش می‌یابد.

۳-۲- مدل سطح پاسخ سیستم دو جزئی

روش سطح پاسخ براساس طراحی مکعب مرکزی (جدول ۱) برای بررسی و مطالعه اثر pH، غلظت جاذب و زمان روی ظرفیت جذب هم‌زمان ماده رنگزای ایندیگوکارمین و متیل نارنجی در سیستم‌های دوتایی اجرا شد. از مدل رگرسیون درجه دو برای محاسبه q کل و از نتایج ANOVA برای برآورد با معنی بودن متغیرها و برهم‌کنش بین آنها استفاده شد (رابطه ۱۰).

$$q \text{ (mmol/g)} = 0.0628 + 0.0639 X_1 - 0.8095 X_2^* + 0.0016 X_3 - 0.0129 X_1^2 + 0.8513 X_2^{2*} - 0.0001 X_3^2 + 0.0388 X_1 X_2^* - 0.0001 X_1 X_3 + 0.0001 X_2 X_3$$

$$R^2 = 0.964; SE = 0.01 \quad (10)$$

همان‌طور که در رابطه ۱۰ دیده می‌شود جملات خطی، درجه دو و برهم‌کنش‌ها با معنی هستند ($p < 0.1$). این مدل برای رسم نمودار سطح پاسخ سه‌بعدی استفاده شد (شکل ۵).

جدول ۱: طراحی مکعب مرکزی با سه متغیر و پاسخ آن‌ها در سیستم دو جزئی.

ردیف	X ₁	X ₂	X ₃	اولیه pH	مقدار جاذب (g/L)	زمان (دقیقه)	q (mmol/g)
۱	۱	۱	۱	۴	۰,۵	۹۰	۰,۰۱۳
۲	۱	-۱	۱	۴	۰,۱	۹۰	۰,۰۷۱
۳	-۱	-۱	-۱	۲	۰,۱	۳۰	۰,۱۱۰
۴	۰	-۱	۰	۳	۰,۱	۶۰	۰,۱۲۰
۵	۰	۰	۰	۳	۰,۳	۶۰	۰,۰۳۶
۶	-۱	۱	۱	۲	۰,۵	۹۰	۰,۰۲۳
۷	۱	-۱	-۱	۴	۰,۱	۳۰	۰,۰۷۷
۸	۰	۰	-۱	۳	۰,۳	۳۰	۰,۰۳۶
۹	۰	۰	۱	۳	۰,۳	۹۰	۰,۰۲۸
۱۰	-۱	۱	-۱	۲	۰,۵	۳۰	۰,۰۱۸
۱۱	-۱	۰	۰	۲	۰,۳	۶۰	۰,۰۳۶
۱۲	۱	۱	-۱	۴	۰,۵	۳۰	۰,۰۳۳
۱۳	۱	۰	۰	۴	۰,۳	۶۰	۰,۰۲۶
۱۴	-۱	-۱	۱	۲	۰,۱	۹۰	۰,۰۹۵
۱۵	۰	۰	۰	۳	۰,۳	۶۰	۰,۰۶۱
۱۶	۰	۱	۰	۳	۰,۵	۶۰	۰,۰۳۶

$$[-1 \ 0 \ 1] = [2 \ 3 \ 4] \text{ pH اولیه} = X_1$$

$$[-1 \ 0 \ 1] = [0/1 \ 0/3 \ 0/5] \text{ (g/L) مقدار جاذب} = X_2$$

$$[-1 \ 0 \ 1] = [30 \ 60 \ 90] \text{ (دقیقه)، زمان} = X_3$$

۳-۳- مدل‌های سینتیکی

در جدول ۲ ثابت سرعت‌های رابطه‌های شبه درجه یک و شبه درجه دو برای مواد رنگزای ایندیگوکارمین و متیل‌اورانژ در سیستم‌های تک جزئی و دو جزئی نشان داده شده است. ضریب همبستگی (R^2) برای معادله شبه درجه دو بهتر بود. بنابراین، برای توصیف سینتیک جذب مواد رنگزای ایندیگوکارمین و متیل‌نارنجی مدل شبه درجه دوم مناسب‌تر است.

علاوه بر این سرعت اولیه جذب ($h=k_2q_e^2$) به طور وسیعی برای برآورد سرعت جذب استفاده می‌شود. در این مطالعه، مقادیر سرعت اولیه در سیستم تک جزئی (۹,۸) ایندیگوکارمین < متیل‌نارنجی (۱,۲) میلی‌مول بر گرم بر دقیقه بود. سرعت اولیه جذب در سیستم دو جزئی به ترتیب برای مواد رنگزای متیل‌نارنجی و ایندیگوکارمین ۰,۴۶ و ۰,۴۸ میلی‌مول بر گرم بر دقیقه بود. نتایج نشان داد که پوست سبز فندق می‌تواند ایندیگوکارمین را سریع‌تر از متیل‌نارنجی جذب کند. در سیستم دو جزئی سرعت جذب برای دو ماده رنگزا شبیه به هم است. در مجموع مرتبه جذب وابسته به خواص ماده رنگزا، طبیعت و نوع جاذب است.

همان‌طور که مشخص است pH می‌تواند بر پروتونه کردن گروه‌های عاملی سطح جاذب و ساختار شیمیایی ماده رنگزا تاثیرگذار باشد. با افزایش pH، ظرفیت کل جذب ماده رنگزا کاهش می‌یابد. pH بهینه برای ظرفیت جذب کل برابر ۳ انتخاب شد. اثر مقدار جاذب بر جذب ماده رنگزا در شکل ۵ الف و ۵ ج نشان داده شده است. در حالت تعادل، ظرفیت جذب با افزایش مقدار جاذب از ۰,۵ - ۰,۱ گرم بر لیتر کاهش می‌یابد. این گرایش را می‌توان به صورت تجمع بخشی از جاذب در مقدارهای بالا توجیح کرد که باعث کاهش سطح فعال جاذب می‌شود. بنابراین بهینه مقدار جاذب ۰,۱ گرم بر لیتر انتخاب شد. شکل ۵ ب و ۵ ج، اثر زمان روی ظرفیت جذب را نشان می‌دهند. همان‌طور که دیده می‌شود بیشترین جذب در ۶۰ دقیقه در سیستم دو جزئی بدست آمد. یافتن شرایط بهینه ظرفیت جذب مواد رنگزا با مدل ریاضی مهم است. شرایط بهینه در pH برابر ۳، مقدار جاذب ۰,۱ گرم بر لیتر و زمان ۶۰ دقیقه بود. در این شرایط ظرفیت کل جذب نظری برابر ۰,۱۱۵ میلی‌مول بر گرم بدست آمد. تحت این شرایط ظرفیت کل جذب تجربی برابر $\pm 0,006$ میلی‌مول بر گرم به دست آمد.

یعنی مقاومت لایه مرزی و نفوذ بین ذره‌ای تعیین کننده سرعت جذب ماده رنگزا توسط جاذب هستند [۷].

۴-۳- مدل‌های ایزوترم

داده‌های تعادلی جذب، برای دو ماده رنگزا در سیستم‌های تک جزئی و دو جزئی با ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیش، تمکین و دوبینین-رادوشکویچ (D-R) تحلیل و نتایج نشان داد که ایزوترم فروندلیش بهترین ارتباط را فراهم می‌کند.

سازوکار و پیش‌بینی مرحله تعیین کننده سرعت، یک عامل مهم در فرآیند جذب است. مراحل حذف ماده رنگزا توسط جاذب سطحی را می‌توان شامل مراحل زیر در نظر گرفت: (۱) مهاجرت ماده رنگزا از توده محلول به سطح جاذب، (۲) نفوذ ماده رنگزا از میان لایه مرزی به سطح جاذب، (۳) جذب سطحی ماده رنگزا در مکان‌های فعال در سطح جاذب و (۴) نفوذ ماده رنگزا به داخل حفرات ساختار جاذب. در منابع علمی مشخص شده است که مرحله ۱ و ۴ تحت شرایط آزمایشگاهی مرحله تعیین کننده سرعت نیستند و مراحل ۲ و ۳

جدول ۲: ثابت‌های سینتیک شبه درجه یک و شبه درجه دو برای مواد رنگزای ایندیگوکارمین و متیل‌اورانژ در سیستم‌های تک جزئی و دو جزئی.

شبه درجه دو			شبه درجه یک			ماده رنگزا	سیستم
R ²	q _{e2}	k ₂	R ²	q _{e1}	k ₁		
۰,۹۹۰	۰,۱۱۳	۸۷,۰۲۰	۰,۸۲۰	۰,۱۱۳	۰,۰۴۶	ایندیگوکارمین	تک جزئی
۰,۹۹۰	۰,۴۸۰	۱۱,۱۰۰	۰,۹۱۰	۰,۱۱۰	۰,۰۶۵	متیل نارنجی	
۰,۹۹۰	۰,۰۹۸	۴,۹۰۰	۰,۹۵۰	۰,۰۹۵	۰,۰۵۳	ایندیگوکارمین	دو جزئی
۰,۹۹۰	۰,۰۹۳	۵,۰۸۰	۰,۹۸۰	۰,۰۹۷	۰,۰۸۹	متیل نارنجی	

جدول ۳: مقایسه ایزوترم‌های مختلف در سیستم‌های تک جزئی و دو جزئی.

دو جزئی		تک جزئی		ایزوترم
ایندیگوکارمین	متیل نارنجی	ایندیگوکارمین	متیل نارنجی	
				لانگمویر
۰,۰۴۸	۰,۰۸۰	۰,۰۲۴	۰,۰۸۴	(mmol/g) q _m
۱۰۴,۲۰۰	۴۱,۶۰۰	۱۳۳,۳۰۰	۴۱,۶۰۰	(L/mmol) K _L
۰,۹۳۰	۰,۹۶۰	۰,۹۷۰	۰,۹۸۰	R ²
				فروندلیش
۱,۷۶۰	۲,۲۰۰	۰,۶۰۰	۰,۲۰۰	(L/g) K _F
۱,۳۵۰	۰,۷۹۰	۱,۴۸۰	۲,۱۲۰	n
۰,۹۷۰	۰,۹۹۰	۰,۹۸۰	۰,۹۹۰	R ²
				تمکین
۴۰۷	۴۰۴	۳۶۵	۳۳۰	(L/g) A
۰,۰۴۷	۰,۰۹۰	۰,۰۲۷	۰,۰۱۷	(J/mol) B
۰,۸۶۰	۰,۹۶۰	۰,۹۸۰	۰,۹۹۰	R ²
				دوبینین-رادوشکویچ
۰,۰۰۰۱۵	۰,۰۰۰۳	۰,۰۰۰۱۵	۰,۰۰۰۱	(mol ² /J ²) B
۰,۸۲۰	۰,۲۰۰	۰,۶۲۰	۰,۲۷۰	(mmol/g) q _m
۰,۰۳۱	۰,۰۲۸	۰,۰۵۸	۰,۰۷۰	(kJ/mol) E
۰,۹۱۰	۰,۹۴۰	۰,۹۹۰	۰,۹۸۰	R ²

۳-۵- مطالعه ترمودینامیک

مقادیر توابع ترمودینامیکی (انرژی آزاد، آنتالپی و آنتروپی) اطلاعات مفیدی از فرآیند در اختیار می‌گذارند. اثر دما بر جذب ماده رنگزا در چهار دما (۲۹۸، ۳۰۳، ۳۱۳، ۳۲۳ درجه کلوین) بررسی شد. با افزایش دما از ۲۹۸ به ۳۲۳، ظرفیت جذب جذب به طور فزاینده‌ای افزایش یافت. مقادیر منفی ΔG (جدول ۴) نشان می‌دهد که فرآیند جذب زیستی خودبه‌خودی و به راحتی قابل اجراست. مقادیر تغییرات آنتالپی و آنتروپی می‌توانند از رابطه وانت هوف تعیین شوند. تغییرات آنتالپی و آنتروپی به ترتیب از روی شیب و عرض از مبدا منحنی وانت هوف که $\ln K_D$ در مقابل $1/T$ است، بدست می‌آید. مقدار مثبت آنتالپی نشان دهنده گرماگیر بودن فرآیند و مقدار مثبت آنتروپی نشان‌دهنده افزایش بی‌نظمی در سطح مشترک جامد/مایع در طول فرآیند جذب مواد رنگزای متیل نارنجی و ایندیگوکارمین روی پوست سبز فندق است.

۳-۶- مقایسه با سایر جاذب‌ها

در مورد حذف هم‌زمان مواد رنگزای متیل نارنجی و ایندیگوکارمین، گزارشی در دسترس نیست. در پژوهش اخیر، بهینه‌سازی شرایط آزمایشگاهی به روش سطح پاسخ برای حذف هم‌زمان این دو ماده رنگزا از مخلوط دوجزئی ارائه شده است. حذف ایندیگوکارمین و متیل نارنجی توسط پوست سبز فندق به طور چشم‌گیری از داده‌های گزارش شده توسط سایر جاذب‌ها بخصوص جاذب‌هایی که منشا پسماند کشاورزی دارند (سیوس برنج، پوست موز، پوست پرتقال و پوست جوز برزلی) بیشتر است (جدول ۵). بنابراین، پوست سبز فندق به‌عنوان یک جاذب زیستی طبیعی، به علت ارزان بودن، در دسترس بودن و ظرفیت خوب جذب، برای حذف هم‌زمان مواد رنگزای متیل نارنجی و ایندیگوکارمین از مخلوط آنها قابل استفاده است.

جدول ۴: متغیرهای ترمودینامیکی جذب مواد رنگزای ایندیگوکارمین و متیل نارنجی در سیستم‌های تک جزئی و دوجزئی.

سیستم	ماده رنگزا	دما (K)	ΔG° (KJ/mol)	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (J/mol K)
تک جزئی	ایندیگوکارمین	۲۹۸	-۰٫۹۷	۸٫۱۴	۳۱٫۰۰
		۳۰۳	-۱٫۲۵		
		۳۱۳	-۱٫۵۰		
		۳۲۳	-۱٫۸۰		
تک جزئی	متیل نارنجی	۲۹۸	-۵٫۰۹	۳٫۴۰	۲۹٫۱۰
		۳۰۳	-۵٫۴۰		
		۳۱۳	-۵٫۶۰		
		۳۲۳	-۵٫۹۰		
دو جزئی	ایندیگوکارمین	۲۹۸	-۱۰٫۶۰	۲٫۰۷	۴۲٫۹۰
		۳۰۳	-۱۰٫۹۰		
		۳۱۳	-۱۱٫۳۰		
		۳۲۳	-۱۱٫۷۰		
دو جزئی	متیل نارنجی	۲۹۸	-۹٫۲۰	۲٫۷۴	۴۰٫۷۰
		۳۰۳	-۹٫۶۰		
		۳۱۳	-۹٫۹۰		
		۳۲۳	-۱۰٫۳۰		

جدول ۵: مقایسه ظرفیت جذب جاذب‌های مختلف برای مواد رنگزای ایندیگوکارمین و متیل نارنجی.

مرجع	q (mmol/g)	pH	سیستم	جاذب
[۱۲]	۰٫۰۰۱۵۴	۴	ایندیگوکارمین	کیتوسان
[۱۳]	۰٫۰۰۱۲۴	۳	ایندیگوکارمین	کیتین
[۱۴]	۰٫۰۱	۴	ایندیگوکارمین	خاکستر پوسته برنج
[۱۵]	۰٫۰۰۲۳	۶٫۵	ایندیگوکارمین	پوست جوز برزلی

جدول ۵: ادامه.

مرجع	q (mmol/g)	pH	سیستم	جاذب
[۱۶]	۰,۱۲۸	-	ایندیگوکارمین	لجن فاضلاب فعال شده
[۱۶]	۰,۰۶۶	-	ایندیگوکارمین	لجن فاضلاب پیرولیز شده
این مطالعه	۰,۰۱۸	۳	ایندیگوکارمین	پوست فندق
[۱۷]	۱,۰۲	۳	متیل نارنجی	گل آتشفشانی کلسینه شده
[۱۸]	۰,۰۳۲	۲	متیل نارنجی	گل آتشفشانی کلسینه شده
[۱۹]	۰,۸۴	۷	متیل نارنجی	باکتری پاولونیا تومنوسا
[۲۰]	۰,۲۶	۳	متیل نارنجی	پوست اصلاح شده کرم ابریشم
[۲۱]	۰,۲	۳	متیل نارنجی	الیاف برگ یام
[۲۲]	۰,۳۹۷	-	متیل نارنجی	کیتوسان
[۱۶]	۰,۰۶۴	-	متیل نارنجی	پوست موز
[۱۶]	۰,۰۶۳	-	متیل نارنجی	پوست پرتقال
این مطالعه	۰,۰۹۸	۳	متیل نارنجی	پوست فندق

۴- نتیجه گیری

در این مطالعه کارایی مدل سطح پاسخ برای جذب زیستی ماده رنگزا از سیستم‌های دوجزئی توسط پوست سبز فندق نشان داده شده است. روش سطح پاسخ، زمان و تعداد آزمایش‌ها برای بهینه‌سازی فرآیند را نسبت به سایر روش‌ها کاهش می‌دهد. برخلاف روش‌های سنتی تجربی، مدلی ریاضی ارائه می‌کند که ارتباط بین متغیرها را تعیین و تعداد آزمایش‌های لازم را کاهش می‌دهد. در سیستم‌های تک‌جزئی و دوجزئی مدل ایزوترم فروندلیش برآزش بهتری داشت.

کارایی جذب زیستی کل توسط پوست سبز فندق ۰,۱۲ میلی‌مول بر گرم گزارش شد. جذب مواد رنگزای متیل نارنجی و ایندیگوکارمین توسط پوست سبز فندق از سیستم‌های تک‌جزئی و دو جزئی از لحاظ ترمودینامیکی خودبه‌خودی و گرماگیر بود. پوست سبز فندق به عنوان یک جاذب طبیعی برای حذف مواد رنگزا در فرآیندهایی با ابعاد وسیع به علت قیمت پایین، دسترسی آسان و ظرفیت جذب بالا قابل کاربرد است.

۵- مراجع

۱. V. Vimonses, B. Jin, C. W. K. Chow, Insight into removal kinetic and mechanisms of anionic dye by calcined clay materials and lime. *J. Hazard. Mater.* 157(2010) 472-479.
۲. T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour. Technol.* 77(2001) 247-55.
۳. B. Volesky, Z.R. Holan, Biosorption of heavy metals. *Biotechnol. Prog.* 11(1999), 235-250.
۴. س. احمدی اسب‌چین، ح. مرادی، ر. تبارکی، مطالعه تجزیه میکروبی ماده رنگزای ایندیگوکارمین توسط باکتری گرم منفی اسپینتوباکتر لئوفی. نشریه علمی علوم و فناوری رنگ. (۱۳۹۵)، ۱۰، ۶۵-۷۰.
۵. آ. اسفرم، م. ر. فتحی، حذف رنگزای آنیونی مستقیم قرمز B12 از محلول‌های آبی با استفاده از جاذب کاه گندم: مطالعات ایزوترمی، سینتیکی و ترمودینامیکی. نشریه علمی علوم فناوری رنگ. (۱۳۹۲)، ۷، ۲۳۵-۲۳۳.
۶. ی. حمزه، ا. آزاده، س. ایزدیار، حذف رنگزای راکتیو Remazol Black B از آب آلوده با استفاده از پسماندهای لیگنوسلولزی ساقه کلزا. نشریه علمی علوم و فناوری رنگ. (۱۳۹۰)، ۵، ۷۷-۸۵.
۷. M. Dogan, H. Abak, M. Alkan, Adsorption of methylene blue onto hazelnut shell: Kinetics, mechanism and activation parameters. *J. Hazard. Mater.* 164(2009), 172-181.
۸. C. Ozer, M. Imamoglu, Y. Turhan, F. Boysan, Removal of methylene blue from aqueous solutions using phosphoric acid

- activated carbon produced from hazelnut husks. *Toxicol. Environm. Sci.* 94(2012), 1283-1293.
9. R. A. Carletto, F. Chimirri, F. Bosco, F. Ferrero, Adsorption of congo red dye on hazelnut shells and degradation with *Phanerochaete chrysosporium*. *BioResources.* 3(2009), 1146-1155.
 10. R. H. Myers, D.C. Montgomery, Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments. 2nd ed., John Wiley & Sons, USA, 2002.
 11. K. Y. Foo, B. H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.* 156(2010), 2-10.
 12. A. G. S. Prado, J. D. Torres, E. A. Faria, S. C. L. Dias, Comperative adsorption studies of indigo carmine dye on chitin and chitosan. *J. Colloid Interf. Sci.* 277(2004), 43-47.
 13. U. Lakshmi, V.C. Srivastava, I.D. Mall, D.H. Lataye, Rice husk ash as an effective adsorbent: Evaluation of adsorptive characteristics for indigo carmine dye. *J. Environ. Manage.* 90(2009), 710-720.
 14. S. M. Oliveira Brito, H. M. Carvalho Andrade, L. Frota Soares, R.P. Azevedo, Brazil nut shells as a new biosorbent to remove methylene blue and indigo carmine from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* 174(2010), 84-92.
 15. V. K. Gupta, Application of low-cost adsorbents for dye removal—a review. *J. Environ. Manag.* 90(2009), 2313-2342.
 16. A. Aishah, S.T. Jalil, Adsorption of methyl orange from aqueous solution onto calcined Lapindo volcanic mud. *J. Hazard. Mater.* 181(2010), 755-762.
 17. F. Deniz, S.D. Saygideger, Equilibrium, Kinetic and thermodynamic studies of Acid orange 52 dye biosorption by *Paulownia tomentosa* Steud leaf powder as a low cost biosorbent. *Bioresour. Technol.* 101(2010), 5137-5143.
 18. L. Ayed, E. Khelifi, H. B. Jannet, H. Miladi, A. C. Cheref, S. Achour, A. Bakhrouf, Response surface methodology for decolorization of azo dye methyl orange by bacteria consortium: produced enzymes and metabolites characterization. *Chem. Eng. J.* 165(2010), 200-208.
 19. H. Chen, J. Zhao, J. Wu, G. Dai, Isotherm, thermodynamic, kinetic and adsorption mechanism studies of methyl orange by surfactant modified silkworm exuviae. *J. Hazard. Mater.* 192(2010), 246-254.
 20. M. Vinoth, H.Y. Lim, R. Xavier, Removal of methyl orange from solutions using Yam leaf fibers. *Int. J. Chem. Technol.* 2(2010), 1892-1900.
 21. A. Srinivasan, T. Viraraghavan, Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: a review *J. Environ. Manag.* 91(2010), 1915-1929.