



بررسی ایزوترم و سینتیک رنگبری پساب رنگی نساجی حاوی رنگزاهای مستقیم و اسیدی با استفاده از هسته خرما

نیازمحمد محمودی^{۱*}، باقرحیاتی^۲، مختار آرامی^۳

۱- استادیار، گروه پژوهشی رنگ و محیط زیست، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۲- کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳

۳- استاد، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳

تاریخ دریافت: ۸۹/۱۱/۲۱ تاریخ پذیرش: ۹۰/۲/۱۳ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۰/۱۲/۲۰

چکیده

در این تحقیق، قابلیت رنگبری رنگزاهای آنیونی مستقیم و اسیدی از پساب‌های رنگی نساجی با استفاده از جاذب طبیعی هسته خرما مورد مطالعه قرار گرفت. رنگزای مستقیم آبی ۷۸ (DB78) و رنگزای اسیدی زرد ۳۶ (AY36) به عنوان رنگزاهای مدل انتخاب شدند. خصوصیات سطحی هسته خرما با استفاده از تبدیل فوریه زیر قرمز و میکروسکوپ الکترونی پوششی ارزیابی گردید. تأثیر متغیرهای مؤثر بر فرآیند رنگبری مانند مقدار جاذب، غلظت اولیه رنگزا، نمک‌های معدنی و pH بررسی شد. ایزوترم (لانگمیر و فروندلیش) و سینتیک جذب (مرتب اول و دوم) برای ارزیابی داده‌ها مطالعه گردید. نتایج نشان دادند که جذب رنگزای مستقیم آبی ۷۸ و رنگزای اسیدی زرد ۳۶ بر روی هسته خرما از ایزوترم لانگمیر پیروی می‌کنند. همچنین سینتیک جذب رنگزاهای روی جاذب از سینتیک مرتبه دوم تبعیت می‌نمایند. داده‌ها نشان دادند که هسته خرما می‌تواند به عنوان یک جاذب طبیعی برای رنگبری رنگزاهای مستقیم و اسیدی از پساب‌های رنگی نساجی مورد استفاده قرار گیرد. واژه‌های کلیدی: رنگبری، جاذب طبیعی، هسته خرما، ایزوترم، سینتیک، پساب رنگی نساجی، رنگزاهای آنیونی مستقیم و اسیدی.

Isotherm and Kinetic Studies of Dye Removal from Colored Textile Wastewater Using Date Seed

N. M. Mahmoodi^{*1}, B. Hayati², M. Arami²

¹ Department of Environmental Research, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran

² Textile Engineering Department, Amirkabir University of Technology, P.O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran

Received: 12-02-2011

Accepted: 03-05-2011

Available online: 10-03-2012

Abstract

In this research, the Date Seed (DS) was investigated to remove the anionic dyes from textile effluent as a biosorbent. Direct Blue 78 (DB78) and Acid yellow 36 (AY36) were used as anionic dyes. The surface characteristics of DS 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. The isotherm and kinetic of dye adsorption onto DS were studied. The results indicated that the data for adsorption of DB78 and AY36 onto DS fitted well with Langmuir isotherms. The rates of sorption were found to conform to pseudo-second order kinetic with good correlation. Results indicated that DS could be used as a biosorbent to remove the anionic direct and acid dyes from contaminated watercourses. *J. Color Sci. Tech.* 5(2012), 325-333 © Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Dye removal, Natural adsorbent, Date seed, Isotherm, Kinetic, Colored textile wastewater, Anionic direct and acid dyes

۱- مقدمه

در حال حاضر هیچ فرآیند واحدی برای یک تصفیه مناسب و کارا، که عمدتاً براساس طبیعت پیچیده آلاینده‌ها باشد وجود ندارد [۱۷، ۱۸]. در عمل عمدتاً ترکیبی از فرآیندهای مختلف برای رسیدن به آبی با کیفیت مطلوب با اقتصادی‌ترین راه استفاده می‌گردد.

اخیراً، مطالعات زیادی برای رشد و توسعه جاذب‌های مؤثر و ارزان‌تر انجام شده است. تعداد زیادی از جاذب‌های کم قیمت و غیرمتداول شامل مواد طبیعی، جاذب‌های زیستی و مواد ضایعاتی حاصل از صنایع و کشاورزی توسط محققان زیادی پیشنهاد شده است. این مواد می‌توانند به عنوان جاذب برای حذف رنگزا از پساب‌ها به کار روند. برخی از جاذب‌های گزارش شده شامل مواد معدنی (بنتونیت و کائولین)، زئولیت‌ها، مواد سیلیسی (دانه‌های سیلیکات، سنگ مروارید و پرلیت)، ضایعات کشاورزی (ضایعات نیشکر، پوسته ذرت، سبوس برنج و پوست نارگیل)، محصولات ضایعاتی صنعتی (پسماند لجن کربن و لجن هیدروکسید فلزی)، جاذب‌های زیستی (کیتوسان، زغال سنگ، زیست توده، نشاسته و سیکلو دکسترین) هستند. تحقیقات متعددی، قابلیت و توانایی جاذب‌های کم قیمت و غیرمتداول برای حذف رنگزا از آب‌های آلوده را بررسی کرده اند.

در این مقاله از هسته خرما به عنوان یک جاذب طبیعی برای حذف دو رنگزای مستقیم آبی ۷۸ و رنگزای اسیدی زرد ۳۶ از محلول آبی استفاده شد. عامل‌های مؤثر بر فرآیند حذف رنگزا مثل غلظت جاذب، غلظت رنگزا، pH، ایزوترم و سینتیک برای ارزیابی ظرفیت رنگبری هسته خرما بررسی شدند.

رنگزاهای آلی مصنوعی به طور گسترده در صنایع مختلف مثل نساجی، کاغذسازی، تصاویر رنگی، داروسازی، صنایع غذایی، آرایشی، الکتریکی و... [۱] به کار رفته است. سالیانه بیش از ۰.۷ میلیون تن رنگزاهای مصنوعی آلی در سراسر جهان تولید می‌شود. به علاوه بالغ بر ۱۰۰۰۰ نوع رنگزاها و رنگدانه‌های مختلف در صنایع مذکور به کار می‌رود. تحقیقات نشان می‌دهد که سالیانه تقریباً ۱۵٪ رنگزاهای مصنوعی تولیدی طی عملیات تولید و مصرف وارد پساب‌ها می‌شود، ترکیبات خطرناک و مضر برای سلامتی انسان تولید می‌کنند [۲]. پساب‌های ناشی از صنایع تولیدکننده و مصرف‌کننده رنگزا در حال حاضر یکی از مشکلات جدی برای محیط زیست است. رنگزا می‌تواند نور برخوردی به سطح آب را جذب و منعکس کند. در نتیجه از رشد آبزیان در آب جلوگیری کرده و اثرات فحجی را بر زنجیره غذایی داشته باشند [۳]. اما مهم‌تر از همه، بسیاری از مواد موجود در این پساب‌ها سمی و حتی سرطان‌زا هستند [۴].

روش‌های گوناگونی برای تصفیه پساب‌های حاوی رنگزاها بررسی شده است [۱۳-۵] و روش‌های زیادی نیز برای حذف آلاینده‌ها از پساب‌ها گزارش شده است (جدول ۱). با توجه به این تحقیقات، فناوری‌های حاضر برای حذف مواد رنگزا را می‌توان به سه بخش بیولوژیکی، شیمیایی و فیزیکی تقسیم نمود [۱۴]. تمام این روش‌ها دارای فواید و اشکالاتی هستند. به دلیل قیمت بالا و مشکلات دفع، بسیاری از این روش‌های متداول برای تصفیه پساب رنگزاها در مقیاس وسیع و در صنایعی مانند نساجی و کاغذ قابل قبول نمی‌باشند [۱۶].

جدول ۱: عوامل حاضر و فرآیندهای مربوط به حذف رنگزاها [۱۵].

فناوری	مضرات	فواید
انعقاد لخته‌سازی	تولید مقدار زیادی لجن، مشکلات جابجایی و دفع	ساده، از نظر اقتصادی مقرون به صرفه
تجزیه بیولوژیکی	فرآیند آرام، الزام ایجاد یک محیط مطلوب، نیاز به تغذیه و نگهداری	از نظر زیست محیطی جذاب، تصفیه قابل قبول برای عموم
جذب روی کربن‌های فعال	غیرفعال در مقابل رنگزاها، ترمیم دوباره آن مشکل است، گران و سبب کم شدن جاذب می‌شود، فرآیند غیر مخرب	مؤثرترین جاذب، ظرفیت فوق‌العاده، تولید یک پساب تصفیه شده با کیفیت بالا
جداسازی‌های غشایی	فشار زیاد، گران، ناتوان در تصفیه حجم وسیعی از آلاینده‌ها	حذف رنگزاهای مختلف، تولید یک سیال خروجی تصفیه شده با کیفیت بالا
مبادله یونی	محدودیت‌های اقتصادی، ناکارای برای رنگزاهای دیسپرس	در موقع بازیابی جاذب کم نمی‌شود، مؤثر
اکسیداسیون	هزینه‌های بالای انرژی، نیازمند مواد شیمیایی	فرآیند سریع و مؤثر
فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته	از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیست، تشکیل مواد جانبی، محدودیت‌های فناوری	عدم تولید لجن، مصرف کم یا عدم مصرف مواد شیمیایی، مؤثر برای رنگزاهای سخت و مقاوم
جاذب‌های زیستی انتخابگر	نیازمند اصلاحات شیمیایی، فرآیند غیر مخرب	از نظر اقتصادی مناسب، نیاز به بازیابی ندارد، قابلیت انتخاب بالا
زیست توده	فرآیند آهسته، کارایی آن وابسته به یک سری فاکتورهای خارجی (pH و نمک‌ها) است	هزینه عملیاتی کم، کارایی خوب و انتخابی، فاقد اثر سمی برای میکرو ارگانیسم‌ها

۲- روش تجربی

۲-۱- مواد

دو رنگزای مستقیم آبی ۷۸ و اسیدی زرد ۳۶ از شرکت سیبا خریداری گردید. رنگزاهای بدون خالص سازی استفاده شدند. مشخصات دو رنگزا و ساختار شیمیایی آنها به ترتیب در جدول ۲ و شکل ۱ نشان داده شده است. سایر مواد شیمیایی از شرکت مرک آلمان خریداری شدند.

۲-۲- روش کار

اندازه گیری pH توسط pH متر (Metrohm) انجام شد و با اضافه کردن مقدار کمی سود و اسید سولفوریک تنظیم گردید. اسپکتروفوتومتر فرابنفش - مرئی CECIL 9200 برای اندازه گیری میزان رنگبری استفاده گردید. طول موج بیشینه (λ_{max}) برای AY36 و DB78 به ترتیب ۵۹۸ و ۴۱۴ نانومتر می باشد. برای ارزیابی خصوصیات سطحی هسته خرما و شناسایی گروه های عاملی آن از دستگاه تبدیل فوریه زیر قرمز پیکین المر مدل Spectrum one در محدوده $450-4000 \text{ cm}^{-1}$ استفاده شد. برای بررسی ریخت شناسی سطح جاذب، از دستگاه میکروسکوپ الکترونی پویشی LEO 1455VP استفاده شد.

ابتدا هسته خرما را خوب شسته تا آلودگی های سطحی آن از بین رود سپس در دمای محیط به مدت ۴۸ ساعت خشک گردید. در نهایت به صورت پودر با اندازه قطر ۳,۶ میلی متر در آمد. اندازه گیری های جذب با مخلوط کردن مقادیر متفاوتی از هسته خرما به میزان ۴-۱ g/l در ۲۰۰ ml از پساب های رنگی هر دو رنگزای

مستقیم آبی ۷۸ و اسیدی زرد ۳۶ در مقادیر pH اولیه مختلف (۱۰، ۸، ۶، ۴، ۲) انجام گرفت. تغییرات جذب در فواصل زمانی متفاوت در حین فرآیند جذب تعیین گردید، در فواصل زمانی مشخص نمونه ها جمع آوری، سانتریفیوژ و غلظت رنگزا در پساب تعیین گردید.

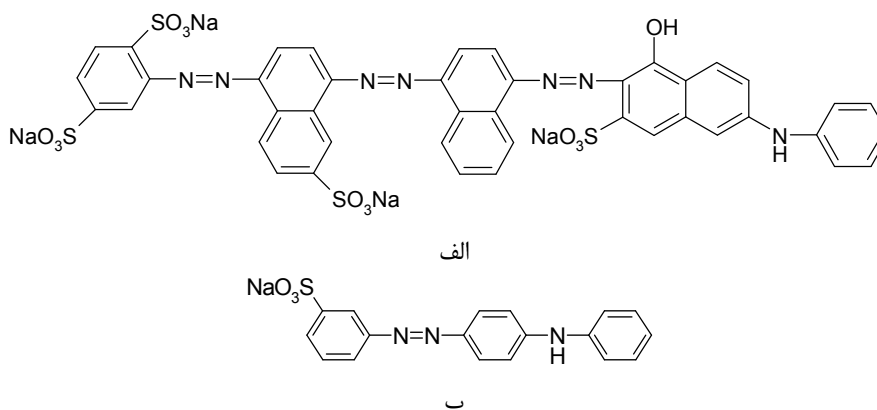
۳- نتایج و بحث

۳-۱- تأثیر متغیرهای فرآیند

در یک سیستم ناپیوسته بازده رنگبری هسته خرما از یک پساب به متغیرهای فرآیند مانند مقدار جاذب غلظت اولیه رنگزا و pH بستگی دارد.

۳-۱-۱- تأثیر مقدار جاذب

تعیین مقدار بهینه هسته خرما عامل بسیار مهمی است زیرا مقدار رنگزای حذف شده را تعیین می کند. تأثیر مقدار هسته خرما بر مقدار رنگزای جذب شده در ۲۰۰ ml محلول رنگی با غلظت اولیه ۵۰ mg/l حاوی رنگزای مستقیم آبی ۷۸ و اسیدی زرد ۳۶ مورد بررسی قرار گرفت. از همزن با سرعت ثابت ۲۰۰ rpm در دمای محیط (25°C) به مدت ۴۰ دقیقه استفاده گردید. مقادیر متفاوتی از هسته خرما ۴ g/l - ۱ برای هر یک از دو رنگزای مستقیم آبی ۷۸ و اسیدی زرد ۳۶ استفاده گردید. بعد از تعادل نمونه ها سانتریفیوژ و غلظت رنگزا در محلول ارزیابی شد. نمودار درصد رنگزای حذف شده در مقابل زمان در مقادیر متفاوت جاذب برای رنگزای اسیدی زرد ۳۶ (AY36) و رنگزای مستقیم آبی ۷۸ (DB78) در شکل ۲ ارائه شده است.



شکل ۱: ساختار شیمیایی (الف) رنگزای مستقیم آبی ۷۸ و (ب) رنگزای اسیدی زرد ۳۶.

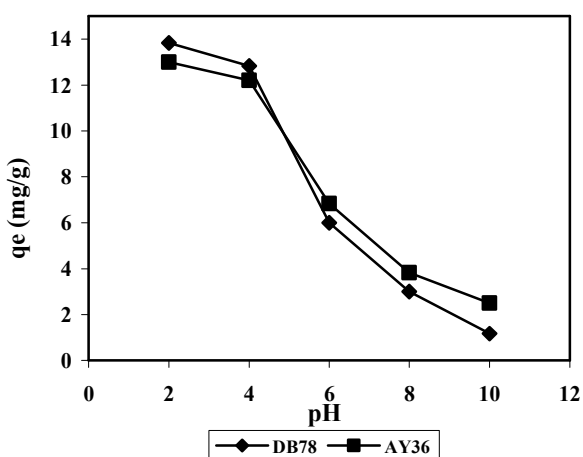
جدول ۲: مشخصات دو رنگزای AY36 و DB78.

نام شیمیایی	نام اختصاری	شماره کالرایندکس	نام کالرایندکس	فرمول مولکولی	جرم مولکولی (g/mol)
اسید زرد ۳۶	AY36	۱۳۰۶۵	Acid Yellow 36	$C_{18}H_{14}N_3O_3SNa$	۳۷۵
مستقیم آبی ۷۸	DB78	۳۴۲۰۰	Direct Blue 78	$C_{42}H_{25}N_7O_{13}S_4 Na_4$	۱۰۵۶

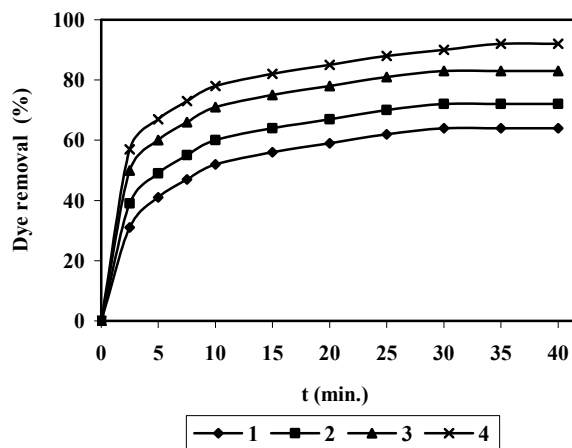
زیادی برای جذب سطحی در دسترس است و با گذشت زمان، اشغال مکان‌های سطحی باقیمانده مشکل است. زیرا بین مولکول‌های جذب شده روی سطح جامد و مولکول‌هایی که در فاز محلول قرار دارند دافعه به وجود می‌آید.

۳-۱-۲- تأثیر pH

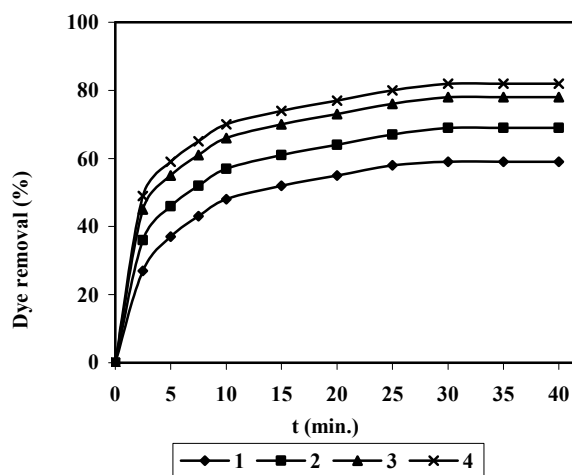
pH محلول رنگزا، در کل فرآیند و ظرفیت جذب نقش مهمی دارد و نه تنها بار سطحی جاذب را تحت تأثیر قرار می‌دهد بلکه درجه یونیزاسیون مواد موجود در محلول و تفکیک گروه‌های عاملی روی مکان‌های فعال جاذب را هم متاثر می‌کند و همچنین شیمی محلول را نیز تحت تأثیر قرار می‌دهد. جذب رنگزای آنیونی روی هسته خرما توسط اسیدی کردن محلول کنترل می‌گردد. هسته خرما در محیط اسیدی کاتیونی می‌شود و گروه‌هایی مثل آمین آزاد پروتونه می‌شود و در نتیجه برهم‌کنش الکترواستاتیکی بین هسته خرما و رنگزای آنیونی که به صورت منفی باردار شده‌اند را آسان می‌کند. بنابراین فرآیند جذب به pH حساس است. کاهش pH سبب می‌شود، پروتون‌های بیشتری برای پروتونه کردن گروه‌های هسته خرما در دسترس باشد. شکل ۳ تأثیر pH را بر بازده رنگبری DB78 و AY36 نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که ظرفیت جذب با کاهش مقدار pH افزایش می‌یابد. در pH اسیدی، جاذبه الکترواستاتیکی بالا و قابل توجهی بین سطح با بار مثبت جاذب و مولکول‌های رنگزای آنیونی با بار منفی وجود دارد. زمانی که pH کاهش می‌یابد، تعداد مکان‌های با بار مثبت افزایش می‌یابد. مکان‌های دارای بار مثبت به دلیل جاذبه الکترواستاتیکی تمایل به جذب رنگزای آنیونی دارند. در این تحقیق مقدار pH بهینه برای هر دو رنگزا برابر با ۲ می‌باشد.



شکل ۳: تأثیر pH روی حذف رنگزا با استفاده از هسته خرما (۲۰۰ ml) محلول، ۵۰ mg/l غلظت اولیه رنگزا، pH=۲، دمای ۲۵ °C و سرعت هم‌زن ۲۰۰ rpm به مدت ۴۰ دقیقه.



(الف)



(ب)

شکل ۴: تأثیر مقدار جاذب و زمان تماس روی حذف رنگزا با استفاده از هسته خرما (۲۰۰ ml) محلول، ۵۰ mg/l غلظت اولیه رنگزا، pH=۲، دمای ۲۵ °C و سرعت هم‌زن ۲۰۰ rpm (الف) DB78 و (ب) AY36.

نتایج نشان می‌دهد که مقدار قابل توجهی از هر دو رنگزا توسط ۳ g/l جاذب حذف شده است. در نتیجه ۳ g/l هسته خرما، مقدار بهینه جاذب برای این دو رنگزا می‌باشد. برای ادامه بررسی فرآیندهای رنگبری، مقدار بهینه جاذب مورد استفاده قرار گرفت. با افزایش مقدار جاذب، میزان رنگبری افزایش می‌یابد که به علت افزایش سطح جاذب و میزان دسترس بیشتر به مکان‌های جذب است. 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 ابتدا سریع و در نزدیکی حالت تعادل کند می‌گردد. در مراحل اولیه، مکان‌های خالی

به مقدار قابل توجهی از میزان رنگبری جاذب کاسته شد (شکل ۵). این موضوع می‌تواند به وجود بار منفی در نمک‌ها نسبت داده شود که به دلیل کوچک بودن مولکول‌هایشان قبل از مولکول‌های رنگزا بخشی از مکان‌های مثبت جاذب را اشغال می‌کنند و مانع از جذب رنگزا به جاذب می‌شوند.

۲-۳- بررسی خواص هسته خرما (طیف تبدیل فوریه زیر قرمز و تصویر میکروسکوپ الکترونی پویشی)

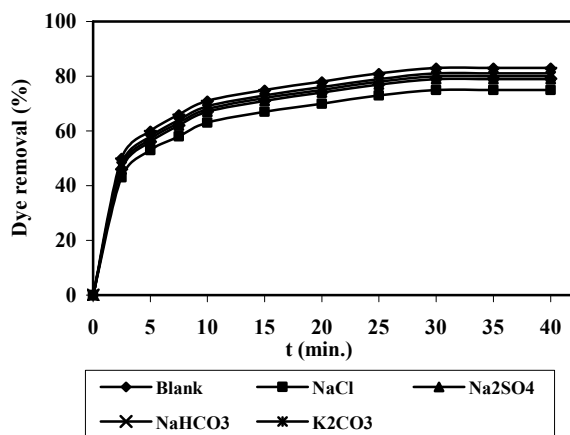
شکل ۶ طیف تبدیل فوریه زیر قرمز هسته خرما را قبل از جذب رنگزا و بعد از جذب رنگزاهای AY36 و DB78 نشان می‌دهد و بیانگر آن است که پیک‌های ۳۴۲۲,۷۰، ۲۹۲۳,۲۴، ۲۸۵۱,۸۹، ۱۷۴۲,۷۰، ۱۶۱۹,۴۶ و ۱۰۶۱,۶۲ قابل توجه می‌باشند. پیک 1742.70 cm^{-1} مربوط به کشش پیوندهای O-H و N-H می‌باشد. در حالی که پیک 1742.70 cm^{-1} و 1619.46 و 1450.81 بیانگر گروه کربونیل کششی،

۳-۱-۳- تأثیر غلظت رنگزا

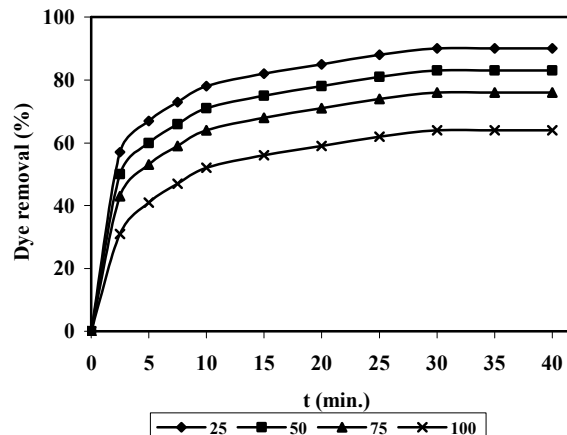
تأثیر غلظت اولیه دو رنگزای مستقیم آبی ۷۸ و اسیدی زرد ۳۶ بر میزان حذف رنگزا توسط هسته خرما مطالعه گردید. مقدار 3 g/l از جاذب به 200 ml از محلول هر دو رنگزا در غلظت‌های ۲۵، ۵۰، ۷۵ و 100 mg/l اضافه شد. شکل ۴ نشان می‌دهد که برای هر دو رنگزا با افزایش غلظت اولیه محلول، درصد حذف رنگزا کاهش یافت. دلیل آن این است که با افزایش غلظت رنگزاها، بین مولکول‌های رنگزا دافعه ایجاد شده و از جذب شدن آنها توسط جاذب جلوگیری می‌گردد.

۴-۱-۳- اثر نمک‌های معدنی

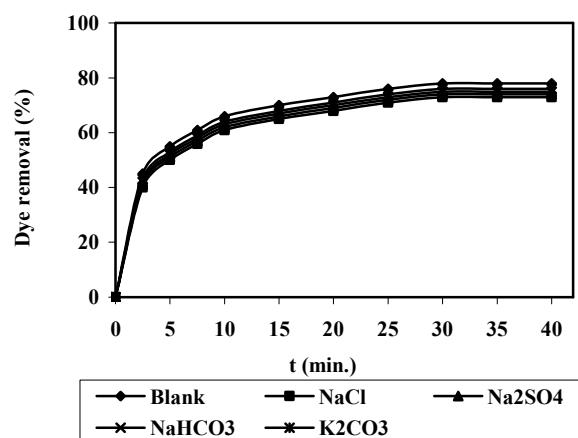
برای بررسی اثر نمک بر مقدار حذف رنگزا، 0.01 مول از نمک‌های NaCl ، K_2CO_3 ، NaHCO_3 ، Na_2SO_4 به 2 g/l از هسته خرما برای هر دو رنگزای اسیدی زرد ۳۶ و مستقیم آبی ۷۸ (50 mg/l) در $\text{pH}=2$ اضافه شد. نتایج نشان دادند که در هر دو رنگزا با افزودن نمک



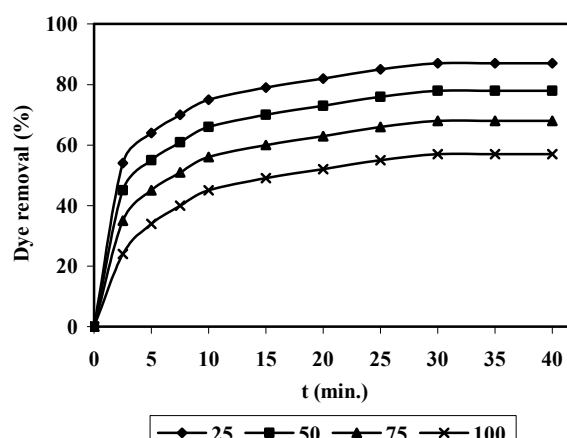
(الف)



(ب)



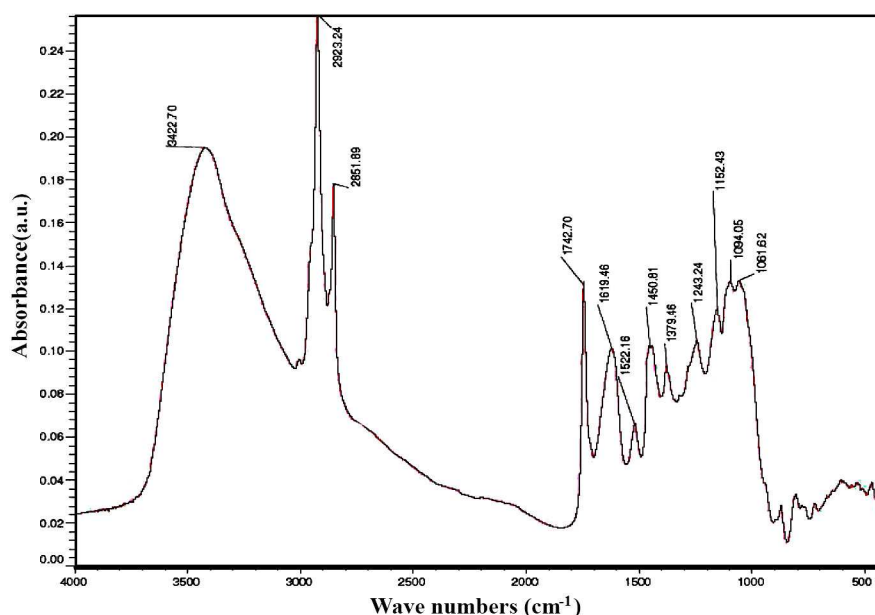
(ب)



(ب)

شکل ۵: تأثیر نمک بر مقدار حذف رنگزا توسط هسته خرما ($\text{pH}=2$)
 $\text{Dye}: 50 \text{ mg/l}$ ، $T: 25^\circ\text{C}$ ، مقدار جاذب برای AY36 2 g/l و برای AR73 (الف) DB78 و (ب) AY36.

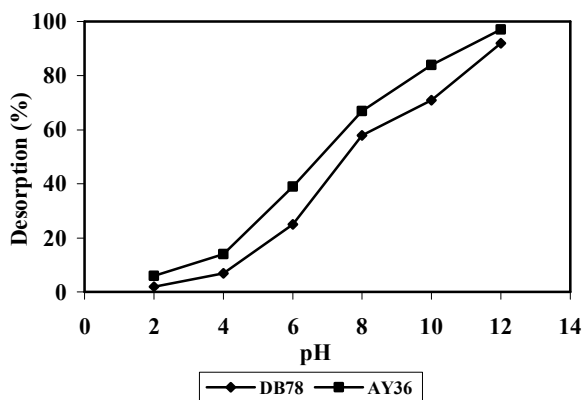
شکل ۴: تأثیر غلظت رنگزا بر مقدار حذف رنگزا توسط هسته خرما ($\text{pH}=2$)
 $T: 25^\circ\text{C}$ ، مقدار جاذب 3 g/l (الف) DB78 و (ب) AY36.



شکل ۶: طیف تبدیل فوریه زیر قرمز هسته خرما.

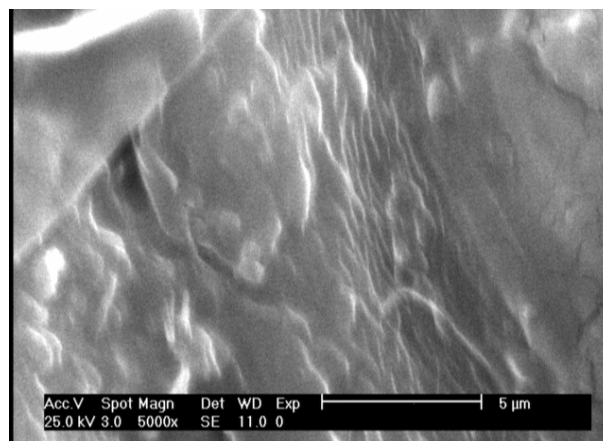
۳-۳- مطالعات واجذب

مطالعات واجذب، سازوکار واکنش از لحاظ فیزیکی و شیمیایی بودن پیوندها بین جاذب و رنگزا و امکان بازیابی آنها را نشان می‌دهد. برای رنگزای اسیدی زرد ۳۶ (50 mg/l)، درصد واجذب از ۶ ($\text{pH}=2$) تا ۹۲٪ ($\text{pH}=12$) و برای رنگزای مستقیم آبی ۷۸ از ۲ ($\text{pH}=2$) تا ۹۲٪ ($\text{pH}=12$) رسید (شکل ۷). با افزایش pH ، بارهای منفی روی جاذب زیاد می‌شود که باعث دافعه یونی بین رنگزا و جاذب گشته و موجب افزایش واجذب می‌گردد. بیشترین مقدار واجذب در $\text{pH}=12$ پس از ۳۰ min اتفاق افتاد. چون جذب رنگزا توسط جاذب در pH اسیدی بعد از ۳۰ min کامل می‌شود (شکل ۸).



شکل ۸: تأثیر pH بر فرآیند واجذب رنگزاها توسط هسته خرما $T=25^\circ\text{C}$.
 $\text{Dye}: 50 \text{ mg/l}$, $C_{\text{dendr}}=1,8 \text{ mg/l}$

گروه $\text{C}=\text{C}$ کششی و $\text{N}-\text{H}$ خمشی می‌باشد و پیک $1061,62, 1084,05 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به پیوند کششی $\text{C}-\text{O}$ است. مطالعات FTIR نشان می‌دهد که هسته خرما دارای گروه‌های عاملی متفاوتی مانند آمین و هیدروکسیل می‌باشد که تحت تأثیر pH محیط قرار می‌گیرد. میکروسکوپ الکترونی پوششی 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 جاذب تصویر میکروسکوپی آن تهیه شد (شکل ۷). شکل ۷ نشان می‌دهد که هسته خرما دارای ساختار نسبتاً لایه‌ای می‌باشد که یکی از دلایل قابلیت رنگبری این جاذب طبیعی است.



شکل ۷: تصویر میکروسکوپ الکترونی هسته خرما.

۴-۳- ایزوترم جذب

مدل‌های ایزوترم زیادی مانند لانگمیور، فروندلیش، تویت، تمپکین، ردلیش-پیترسون، فرامکین و ... برای تحلیل داده‌های تجربی و توصیف تعادل در جذب وجود دارد. این مدل‌ها برای ارائه دیدگاهی راجع به سازوکار جذب، خواص سطحی، تمایل جاذب و توصیف داده‌های تجربی جذب به کار می‌روند. بنابراین، ایجاد یک ارتباط مناسب بین منحنی‌های 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 لانگمیور و فروندلیش هستند [۱۹،۲۰]. در این تحقیق نیز مدل‌های لانگمیور و فروندلیش استفاده شدند.

در تئوری لانگمیور، فرض اساسی این است که جذب در یک سری مکان‌های همگن خاصی در داخل جاذب اتفاق می‌افتد. این رابطه می‌تواند به صورت زیر نوشته شود:

$$q_e = Q_0 K_L C_e / (1 + K_L C_e) \quad (1)$$

که q_e مقدار رنگزای جذب شده روی هسته خرما در حالت تعادل، C_e غلظت تعادلی محلول رنگزا، K_L ثابت تعادل و Q_0 حداکثر ظرفیت جذب است.

فرم خطی رابطه ۱ به صورت زیر می‌باشد:

$$C_e/q_e = 1/K_L Q_0 + C_e/Q_0 \quad (2)$$

مشخصه اساسی ایزوترم لانگمیور توسط ثابت بی بعدی بنام پارامتر تعادل، R_L که توسط رابطه زیر تعریف می‌گردد، بیان می‌شود:

$$R_L = 1/(1 + K_L C_0) \quad (3)$$

که K_L ثابت لانگمیور و C_0 غلظت اولیه رنگزا می‌باشد (R_L ، mg/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.

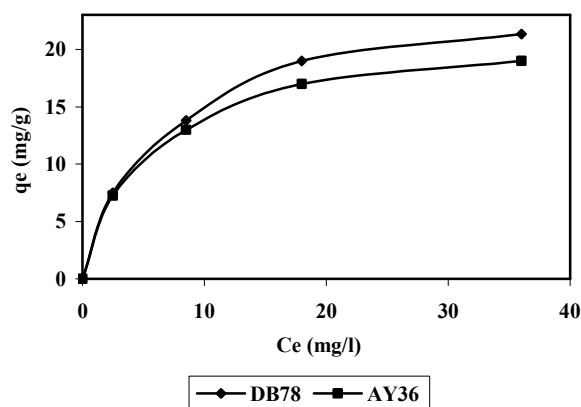
ایزوترم فروندلیش با فرض یک سطح ناهمگن با توزیع نایکناختی از گرمای جذب در روی سطح بدست می‌آید و می‌توان آن را توسط رابطه زیر بیان نمود:

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

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:

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \log C_e \quad (5)$$

Q_0 ، K_L ، K_F ، R_L و $1/n$ و ضرایب برازش ایزوترم‌های جذب رنگزا با استفاده از هسته خرما، در جدول ۳ ارائه شده است. نتایج نشان دادند که هر دو رنگزای اسیدی زرد ۳۶ و مستقیم آبی ۷۸ از ایزوترم لانگمیور پیروی می‌نمایند. این بدین معنی است که جذب هر دو رنگزای در مکان‌های همگن رخ می‌دهد. نمودار q_e برحسب C_e در شکل ۹ نشان داده شده است که ایزوترم لانگمیور را برای رنگزاهای اسیدی زرد ۳۶ و رنگزای مستقیم آبی ۷۸ تأیید می‌کند.



شکل ۹: نمودار مقدار رنگزای جذب شده توسط جاذب (q_e) و مقدار رنگزای باقی‌مانده در حمام (C_e) در حالت تعادل ($T=25^\circ C$ ، $pH=2$)، مقدار جاذب برای AY36 ۲g/l و برای AR73 ۱g/l.

جدول ۳: ثابت‌های ایزوترم برای جذب رنگزای اسیدی زرد ۳۶ و رنگزای مستقیم آبی ۷۸ توسط هسته خرما $T=25^\circ C$ ، $pH=2$ ، مقدار جاذب g/l

ایزوترم فروندلیش			ایزوترم لانگمیور			رنگزا	
r^2	n	K_F	r^2	R_L	K_L		Q_0
۰,۹۶۹	۲,۴۷۵	۵,۴۷۰	۰,۹۹۹	۰,۱۱۰	۰,۱۶۲	۲۵,۰۶۳	DB78
۰,۹۷۵	۲,۶۲۶	۴,۸۵۵	۰,۹۹۹	۰,۱۲۵	۰,۱۴۰	۲۲,۰۷۷	AY36

۵-۳- سینتیک جذب

برای ارزیابی سازوکار 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 [۲۱، ۲۲]. فرم خطی مدل مرتبه اول به صورت زیر است:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - (k_1/2.303)t \quad (6)$$

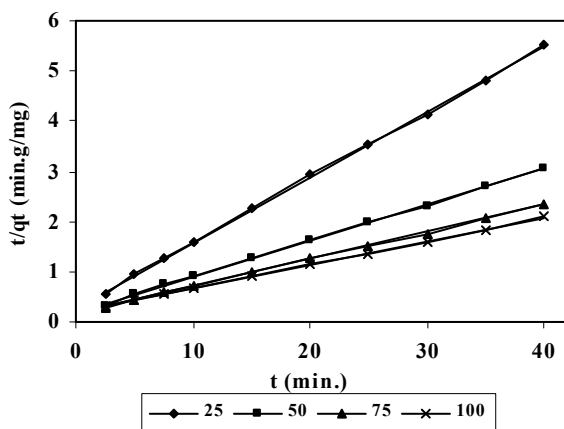
که q_e مقدار رنگزای جذب شده در حالت تعادل q_t (mg/g) مقدار رنگزای جذب شده در زمان t (mg/g) و k_1 ثابت تعادلی سرعت سینتیک مرتبه اول (l/min) است.

فرم خطی مدل مرتبه دوم (رابطه ۷) برای جذب رنگزا روی هسته خرما بصورت زیر است:

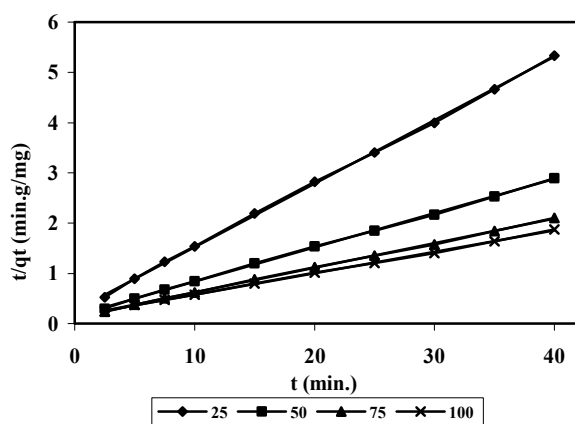
$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + (1/q_e)t \quad (7)$$

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. حالت خطی بین t/q_t و زمان تماس (t) برای غلظت‌های مختلف از رنگزا (۱۰۰-۲۵ mg/l) را با سینتیک مرتبه دوم می‌توان تقریب زد (شکل ۱۰).

مقادیر k_1 ، k_2 ، R^2 (ضرایب برازش) و q_e برآورد شده در جدول ۴ نشان داده شده است. جدول ۴ نشان می‌دهد که سینتیک جذب رنگزاهای مختلف از رنگزا (۱۰۰-۲۵ mg/l) از مرتبه دوم تبعیت می‌نماید.



(الف)



(ب)

شکل ۱۰: نمودار سینتیک مرتبه دوم برای جذب رنگزا توسط هسته خرما (۲) pH، $T=25^\circ\text{C}$ ، مقدار جاذب برای AY36 ۲ g/l و برای AR73 ۱ g/l. (الف) AY36، (ب) AR73.

جدول ۴: ثابت‌های سینتیک برای جذب رنگزای اسیدی زرد ۳۶ و رنگزای مستقیم آبی ۷۸ توسط هسته خرما $T=25^\circ\text{C}$ ، pH=۲، مقدار جاذب ۳ g/l و غلظت‌های اولیه ۲۵ mg/l و ۵۰ mg/l و ۷۵ mg/l و ۱۰۰ mg/l.

شبه مرتبه دوم			شبه مرتبه اول			$(q_e)_{Exp}$	رنگزا (mg/l)
r_4^2	K_2	$(q_e)_{Cal.}$	R_3^2	K_1	$(q_e)_{Cal.}$		
DB78							
۰,۹۹۷	۰,۰۷۷	۸,۱۴۳	۰,۹۵۳	۰,۱۳۱	۴,۵۴۰	۷,۵	۲۵
۰,۹۹۸	۰,۰۴۰	۱۴,۴۰۹	۰,۹۵۹	۰,۱۳۰	۸,۸۳۹	۱۳,۸	۵۰
۰,۹۹۷	۰,۰۲۶	۱۹,۸۸۱	۰,۹۶۶	۰,۱۲۸	۱۲,۸۷۰	۱۹	۷۵
۰,۹۹۵	۰,۰۱۷	۲۲,۶۷۶	۰,۹۷۷	۰,۱۲۴	۱۶,۱۹۶	۲۱,۳	۱۰۰
AY36							
۰,۹۹۸	۰,۰۸۲	۷,۵۳۰	۰,۹۵۶	۰,۱۳۰	۴,۴۸۹	۷,۲۵	۲۵
۰,۹۹۷	۰,۰۳۹	۱۳,۵۸۷	۰,۹۶۴	۰,۱۲۸	۸,۶۵۶	۱۳	۵۰
۰,۹۹۶	۰,۰۲۴	۱۷,۹۵۳	۰,۹۷۴	۰,۱۲۶	۱۲,۳۹۶	۱۷	۷۵
۰,۹۹۳	۰,۰۱۶	۲۰,۴۹۲	۰,۹۸۳	۰,۱۲۲	۱۵,۵۷۸	۱۹	۱۰۰

۴- نتیجه گیری

کاسته شد که این به دلیل اشغال شدن مکان‌های جاذب با نمک است. مطالعات واجذب نیز نشان داد که امکان بازیابی رنگزا در مقادیر pH قلیایی وجود دارد زیرا در محیط‌های قلیایی بار منفی روی جاذب زیاد شده و موجب دفع رنگزا می‌شود. مدل شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای بررسی سینتیک داده‌ها استفاده شد. داده‌های تجربی حاصل از هر دو رنگزا مطابقت بهتری را با مدل سینتیک شبه مرتبه دوم نشان دادند. ایزوترم حالت تعادل برای رنگزای اسیدی زرد ۳۶ و مستقیم آبی ۷۸ با مدل‌های جذب فریندلیش و لانگمیور بررسی گردید. نتایج نشان داد که هر دو رنگزا از ایزوترم لانگمیور تبعیت کردند. بررسی نتایج این مقاله نشان داد که هسته خرما می‌تواند به عنوان یک جاذب طبیعی بسیار ارزان برای حذف رنگزاهای آنیونی مستقیم و اسیدی از پساب‌های رنگی نساجی به کار رود.

نتایج این مطالعه نشان داد که هسته خرما به عنوان یک جاذب طبیعی بسیار ارزان رنگبر مناسبی برای هر دو رنگزای اسیدی زرد ۳۶ و رنگزای مستقیم آبی ۷۸ است. هسته خرما جاذب طبیعی، در دسترس، ارزان قیمت و زیست تخریب پذیر است. با افزایش غلظت جاذب، قدرت رنگبری آن به دلیل افزایش سطح جاذب و امکان دسترسی بیشتر آن به مکان‌های جذب، زیاد شد. حضور گروه‌های عاملی مثل گروه‌های آمین در سطح جاذب باعث جذب مؤثر رنگزا در محیط اسیدی قوی (pH=۲) شد. همچنین بررسی‌های اثر غلظت رنگزا و افزودن نمک نشان دادند که با افزایش غلظت رنگزا میزان جذب هر دو رنگزا توسط جاذب کاهش یافت. زیرا با افزایش غلظت رنگزا، بین گروه‌های آنیونی آن دافعه ایجاد شده و مانع از جذب رنگزا توسط جاذب می‌گردد. با افزودن نمک از میزان جذب رنگ توسط جاذب

۵- مراجع

- Z. Zheng, R. E. Levin, J. L. Pinkham, K. Shetty. Decolorization of polymeric dyes by a novel *Penicillium* isolate. *Proc. Biochem.* 34(1999), 31-37.
- N. Koprivanac, H. Kusic, Hazardous Organic Pollutants in Colored Wastewaters. Nova Science Publishers, New York, 2008.
- H. Zollinger, Colour chemistry-synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments. VHC Publishers, New York, 1987.
- A. Riefe, H. S. Freeman, Environmental Chemistry of Dyes and Pigments. New York: John Wiley and Sons; 1996.
- D. Pokhrel, T. Viraraghavan. Treatment of pulp and paper mill wastewater: A review. *Sci. Total Environ.* 333(2004), 37-58.
- S. Khorramfar, N. M. Mahmoodi, M. Arami, K. Gharanjig. Dye removal from colored textile wastewater using Tamarindus Indica Hull: Isotherm and kinetics study. *J. Color Sci. Tech.* 3(2009), 81-88.
- 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.
- W. Dele'e, C. Oneill, F. R. Hawkes, H. M. Pinheiro. Anaerobic treatment of textile effluents: A review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 73(1998), 323-335.
- P. Cooper. Removing color from dyehouse waste waters: a critical review of technology available. *J. Soc. Dyers Colorists.* 109(1993), 97-100.
- M. Amini, M. Arami, A. Akbari, N. M. Mahmoodi, Preparation of nanofiltration membranes via uv photografting technique for separation of acid dyes at different ph values. *J. Color Sci. Tech.* 2(2009), 237- 247.
- D. Wesenberg, I. Kyriakides, S. N. Agathos. White-rot fungi and their enzymes for the treatment of industrial dye effluents. *Biotechnol. Adv.* 22(2003), 161-187.
- G. McMullan, C. Meehan, A. Conneely, N. Kirby, T. Robinson, P. Nigam, I. M. Banat, R. Marchant, W. F. Smyth. Microbial decolourisation and degradation of textile dyes. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 56(2001), 81-87.
- Y. Fu, T. Viraraghavan. Fungal decolorization of dye wastewaters: A review. *Bioresour. Technol.* 79(2001), 251-262.
- A. Stolz. Basic, applied aspects in the microbial degradation of azo dyes. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 56(2001), 69-80.
- 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), 247-255.
- G. Crini. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresour. Technol.* 97(2006), 1061-1085.
- S. M. Ghoreishi, R. Haghighi. Chemical catalytic reaction and biological oxidation for treatment of non-biodegradable textile effluent. *Chem. Eng. J.* 95(2003), 163-169.
- M. F. R. Pereira, S. F. Soares, J. J. M. Orfao, J. L. Figueiredo. Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups. *Carbon.* 41(2003), 811-821.
- A. Marco, S. Esplugas, G. Saum. How and why to combine chemical and biological processes for wastewater treatment. *Water Sci. Technol.* 35(1997), 231-327.
- I. Langmuir. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *J. Am. Chem. Soc.* 38(1946), 2221-2295.
- H. M. F. Freundlich. U⁻ ber die adsorption in lo⁻ sungen. *Z Physics Chemistry.* 57(1906), 385-471.
- S. Lagergren. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *K. Sven. Vetenskapsakad. Handl.* 24(1898), 1-39.
- Y. S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 34(1999), 451-465.