

کاربرد کلش برنج در جذب رنگ‌های اسید اورانژ و ریموزول بلک از پساب‌های شبیه‌سازی شده

صنایع نساجی

چکیده

در این تحقیق از کلش برنج که جزء مواد لیگنوسولوزی فراوان و ارزان قیمت در کشور است برای جذب رنگ‌های اسیدی و واکنشی از آب استفاده شد و کارایی جذب آن مورد بررسی قرار گرفت. کلش برنج به‌عنوان ماده اولیه از مزارع شمال تهیه شد و بعد از خرد کردن و استخراج مواد استخراجی مورد استفاده قرار گرفت. رنگ‌های مورد استفاده شامل اسید اورانژ ۷ (AO7) و ریموزول بلک B (RBB) از شرکت الوان ثابت تهیه شد. در این تحقیق اثر pH پساب، دما، مقدار جاذب، غلظت رنگ و زمان برای تعیین شرایط بهینه جذب بررسی شد و مدل‌های جذب ایزوترم برای هر دو رنگ مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج حاصل از جذب رنگ توسط کلش برنج نشان داد که میزان جذب به مقدار زیادی به pH محلول بستگی دارد و در pH های اسیدی کارایی حذف رنگ ساقه برنج در حد بالایی قرار دارد و با افزایش pH از ۲ تا ۱۲ میزان حذف رنگ تا ۵۰٪ کاهش می‌یابد. همچنین میزان جذب رنگ در زمان‌های اولیه تیمار بسیار سریع است و حدود بیش از ۹۵٪ جذب رنگ در ۱۰ دقیقه اول رخ می‌دهد. میزان حداکثر جذب رنگ AO7 توسط کلش برنج برابر ۲۷/۳ میلی‌گرم بر گرم و برای رنگ RBB برابر ۱۶/۵ میلی‌گرم بر گرم تعیین شد و پیروی ایزوترم جذب هر دو رنگ از مدل لانگمویر مشاهده گردید. با توجه به نتایج، می‌توان گفت که کلش برنج به دلیل ارزان قیمت بودن و فراوانی گزینه مناسبی برای حذف آلاینده‌های رنگی از پساب‌های صنعتی و شهری است.

واژگان کلیدی: کلش برنج، جذب، رنگ، مدل‌های جذب، مطالعه سینتیک، ایزوترم.

عاطفه رحیمی^۱

یحیی همزه^{۲*}

علی عبدالخانی^۳

سحاب حجازی^۴

سهیلا ایزدی‌پار^۵

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد رشته مهندسی علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

^۲ استاد گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

^۳ دانشیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

^۴ دانشیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

^۵ استادیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

مسئول مکاتبات:

hamzeh@ut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۶/۲۶

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۲/۱۰

مقدمه

آلودگی آب یکی از مهم‌ترین چالش‌های محیط زیستی دنیا و ایران است و یکی از علل مرگ‌ومیر در جهان محسوب می‌شود. آب‌های سطحی و زیرزمینی هر دو در معرض آلاینده‌های مختلف قرار دارند. آلاینده‌های آب از نظر ماهیت به سه گروه مواد آلی، معدنی و عوامل

فیزیکی تقسیم می‌شوند. عمده آلاینده‌های آلی شامل مواد شوینده، پساب صنایع غذایی، حشره‌کش‌ها و علف‌کش‌ها، مواد نفتی و رنگ‌ها هستند [۱]. پساب‌های نساجی حاوی مواد رنگی به‌عنوان یکی از مهم‌ترین منابع آلاینده‌های آلی محیط زیست شناخته شده‌اند که اثرات زیست‌محیطی مخربی به‌جا می‌گذارند. یکی از روش‌های جلوگیری از

توسعه کاربرد این پسماند لیگنوسلولزی برای محافظت از محیط‌زیست بسیار سودمند خواهد بود. به همین دلایل، گزارش‌هایی از کاربرد کاه برنج به‌عنوان جاذب انواع مختلف رنگ و مواد آلاینده از آب منتشر شده است [۵]. در این تحقیق کارایی و قابلیت این ماده به‌عنوان جاذب رنگ‌های اسید اورانژ Y (AO7) و ریموزول بلک B (RBB) از محلول‌های آبی آلوده‌شده بررسی و با برخی دیگر از پسماندهای لیگنوسلولزی مقایسه شده است. اثر پارامترهای مؤثر در جذب مانند pH، مدت‌زمان تماس، دمای محیط و مقدار جاذب و غلظت رنگ‌ها بر کارایی جذب و همچنین ایزوترم جذب نیز مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها

مواد اولیه

ساقه برنج هاشمی به‌عنوان پسماند لیگنوسلولزی از شالیزارهای گیلان جمع‌آوری شد و پس از هوا خشک شدن تا رطوبت حدود ۸٪، با آسیاب آزمایشگاهی به قطعات ریز تبدیل شد و سپس در غربال با مش ۶۰-۴۰ غربال شد و ذرات عبورکرده از مش ۴۰ و قرارگرفته روی مش ۶۰ به‌عنوان جاذب استفاده شد. پودر حاصل بعد از جداسازی مواد استخراجی با اتانول و تولوئن به نسبت ۱ به ۲ در آن در دمای ۴۵ درجه سلسیوس کاملاً خشک شد و داخل کیسه‌های پلی‌اتیلن در بسته ذخیره شد و در ادامه برای آزمایش‌های جذب مورد استفاده قرار گرفت.

رنگ اسیدی مورد آزمایش با نام تجاری اسید اورانژ Y (AO7) و رنگ واکنشی ریموزول بلک B (RBB) به‌طور گسترده در صنایع نساجی و کاغذسازی کاربرد دارند که از شرکت الوان ثابت تهیه شدند. طول‌موج حداکثر جذب برای رنگ اسید اورانژ Y در ۴۹۷ نانومتر برای رنگ ریموزول بلک B در ۵۹۹ نانومتر بود.

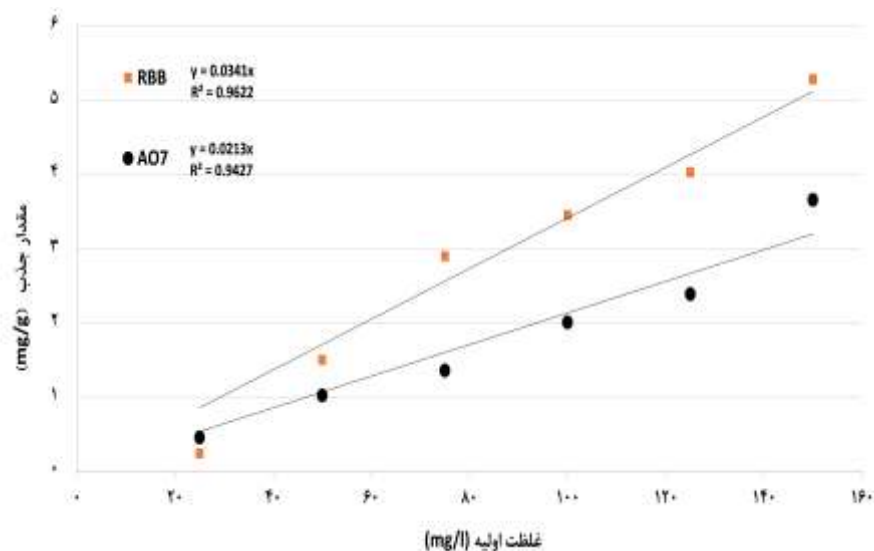
آزمایش‌های جذب

ابتدا محلول مادر از رنگ‌های AO7 و RBB هرکدام با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر با استفاده از آب مقطر تهیه شد و سپس این محلول به محلول‌های رقیق با غلظت‌های موردنیاز (۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۱۲۵ و ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر)

خطرات این آلاینده‌ها ایجاد سیستم تصفیه فاضلاب در واحدهای صنعتی نساجی است که پساب قبل از ورود به زیست‌بوم تصفیه شود [۲]. از طرف دیگر، روش‌های عمده و مؤثر برای کاهش آلاینده‌های رنگی پساب‌ها، استفاده از انواع جاذب‌های مختلف است. یکی از بهترین جاذب‌ها، کربن فعال است که به دلیل هزینه نسبتاً زیاد، مشکلات بازیابی آن و کاهش تدریجی کارایی آن، محققان در پی یافتن جاذب‌های ارزان‌قیمت و کارآمد هستند [۳، ۴]. انواع مواد لیگنوسلولزی از قبیل کلزا و پسماندهای سویا و باگاس و ... به دلیل دسترسی فراوان، زیست‌تخریب‌پذیری و ساختار متخلخل نویدبخش ظرفیت جذب مناسب انواع آلاینده‌های رنگی هستند [۲، ۵]. امروزه برنج به‌عنوان یکی از مهم‌ترین منابع تأمین‌کننده غذای انسان در جهان و ایران مطرح است که سالانه بیش از ۳ میلیون تن در کشور تولید می‌شود و پسماند لیگنوسلولزی ساقه برنج که به مقدار ۱-۱/۵ کیلوگرم به ازای هر کیلوگرم برنج تولید می‌شود [۶]، یکی از فراوان‌ترین پسماندهای لیگنوسلولزی موجود در کشور است که می‌تواند علاوه بر در صنایع خمیر و کاغذ و بهسازی خاک به‌عنوان جاذب آلاینده‌ها و مواد رنگی به کار رود. هرساله بخشی از این پسماند لیگنوسلولزی سوزانده شده و با انتشار آلاینده‌هایی از قبیل ذرات ریز معلق با قطر کمتر از ۲/۵ میکرون، مونوکسید کربن، انواع هیدروکربن‌ها، اکسیدهای نیتروژن و گوگرد سبب آلودگی هوا می‌شود [۵]. پسماندهای لیگنوسلولزی به علت وجود گروه‌های فعال هیدروکسید و کربوکسیل بر روی زنجیره‌های سلولز، همی‌سلولزها و لیگنین پتانسیل مناسبی برای جذب انواع مختلف آلاینده‌ها دارند [۶]. در گزارش‌های علمی مختلف مقدار سلولز ساقه برنج ۳۲-۴۷ درصد، همی سلولزهای آن ۱۹-۲۷ درصد، لیگنین ۱۱-۲۴ درصد، مقدار سیلیس به میزان ۷-۲۰ درصد و مقدار پتاسیم آن ۱/۲-۱/۷ درصد گزارش شده است [۵، ۷]. بر اساس گزارش محققان همی‌سلولز اصلی ساقه برنج از نوع O-methyl- α -D-glucurono-L-arabino-D-xylans و گلوکان‌ها و لیگنین ساقه برنج شامل واحدهای غیرتراکمی گویاسیل و سیرینجیل با مقدار کمی پی-هیدروکسی فنیل است [۷]. با توجه به مقدار زیاد پسماند لیگنوسلولزی ساقه برنج در کشور و ترکیبات شیمیایی مناسب آن،

میزان جذب و غلظت دو رنگ مذکور با استفاده از روش کمترین مربعات برآورد شد که در شکل ۱ آورده شده است. از روابط کالیبره مذکور در حین آزمایش‌ها برای برآورد میزان غلظت رنگ‌ها قبل و بعد از جذب استفاده گردید.

تبدیل شد. جهت تعیین میزان حذف رنگ، از اسپکتوفوتومتری UV-Visible با توجه به طول موج حداکثر جذب هر رنگ استفاده شد. برای تهیه منحنی‌های کالیبره، در ابتدا برای هر یک از رنگ‌ها نمودار کالیبراسیون بین غلظت‌های مختلف رنگ و میزان جذب هر یک در طول موج حداکثر رسم شد و روابط خطی مابین



شکل ۱- منحنی کالیبراسیون برای رنگ‌های AO7 و RBB

در این معادله C_0 غلظت اولیه رنگ و C_t غلظت تعادل رنگ بعد از آزمون جذب، V حجم نمونه و M وزن خشک آرد کلش برنج است.

برای تعیین دمای بهینه جذب در شرایط pH بهینه، چهار نمونه از محلول‌های آبی به میزان ۵۰ میلی‌لیتر و با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، با مقدار آرد کلش برنج ۵ گرم بر لیتر تهیه شد و به مدت ۴۸ ساعت در چهار دمای ۲۵ (دمای محیط)، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ درجه سلسیوس نگهداری شد. برای ایجاد دماهای ۴۰، ۵۰ و ۶۰ درجه سلسیوس از انکوباتور شیکردار استفاده شد.

برای تعیین اثر مقدار کلش برنج بر جذب رنگ از محلول‌های رنگی در شرایط بهینه pH و دمای بهینه، چهار نمونه رنگ به حجم ۵۰ میلی‌لیتر با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر با مقدار کلش برنج ۲/۵، ۵، ۷/۵ و ۱۰ گرم بر لیتر تهیه شد و پس از ۴۸ ساعت قرارگیری در شیکر و فیلترکردن با کاغذ واتمن، مقدار جذب رنگ در چهار مقدار جاذب تعیین شد.

برای بررسی اثر pH، ۵ گرم آرد کلش خشک با احتساب رطوبت در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول رنگی ریخته شد و بلافاصله تنظیم pH محلول‌های رنگی حاوی کلش برنج با استفاده از محلول اسیدسولفوریک ۴ نرمال و یا هیدروکسید سدیم ۲ نرمال انجام گرفت. بعد از تنظیم شرایط آزمون، نمونه‌ها به مدت ۴۸ ساعت بر روی شیکر قرار داده شد تا هم زدن آرام و مؤثری انجام گیرد و پس از ۴۸ ساعت، محلول‌های موردنظر با استفاده از کاغذ واتمن فیلترشده و غلظت رنگ باقی‌مانده در آن‌ها با طیف‌سنجی سنجیده شد. سپس مقدار جذب (q_t) برحسب میلی‌گرم بر گرم و درصد کاهش رنگ (R) با استفاده از معادلات ۱ و ۲ محاسبه شد.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{M} V \quad (1)$$

$$R = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

$$K_L = q_m b \quad (5)$$

معادله لانگمویر دارای یک ثابت بدون بعد به نام ثابت جداسازی (R_L) است و از رابطه ۶ پیروی می‌کند. این ثابت مشخص‌کننده کیفیت جذب است.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (6)$$

جذب ایزوترم فروندلیچ با استفاده از معادله ۷ محاسبه می‌شود. در این معادله فرض بر این است که با افزایش پوشش سطحی، انرژی جذب سطحی به صورت لگاریتمی کاهش می‌یابد که ناشی از ناهمگنی سطح است. این معادله جذب حداکثری را محاسبه نمی‌کند [۹].

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (7)$$

در این معادله مقدار n و K_f ثابت‌های فروندلیچ هستند که بیانگر فرایند جداسازی رنگ از محلول و جذب آن بر روی ماده جاذب هستند. اگر مقدار $1/n$ کمتر از ۱ شود بیانگر ایزوترم فروندلیچ و اگر بیشتر از ۱ شود، بیانگر جذب اشتراکی خواهد بود. به عبارت دیگر مقدار $1/n$ کمتر از یک نشان می‌دهد که جذب ماده رنگی بر روی جاذب در غلظت‌های کمتر رنگ بهتر از غلظت‌های زیاد رنگ است [۸].

مطالعات سینتیک جذب معمولاً بر اساس مدل‌های جذب شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و پخش درون‌ذره‌ای بررسی می‌شوند. معادله مدل شبه مرتبه دوم به صورت زیر بیان می‌شود [۲].

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{Kq^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (8)$$

اگر معادله شبه مرتبه دوم قابل کاربرد باشد، منحنی t/qt به صورت تابعی از t ، خط مستقیمی خواهد بود و نرخ جذب اولیه h از رابطه زیر قابل محاسبه است.

$$h = K^2 q_e^2 \quad (9)$$

برای بررسی اثر غلظت رنگ بر جذب در شرایط بهینه pH و دمای بهینه، شش نمونه محلول رنگ با غلظت‌های ۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۱۲۵ و ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر با مقدار ماده چوبی ۵ گرم و پس از گذشت ۴۸ ساعت و قرارگیری در شیکر و جداکردن محلول رنگی از جاذب، مقدار جذب در شش غلظت مختلف از هر دو رنگ تعیین شد.

برای بررسی ایزوترم جذب هر دو رنگ، تعداد ۱۲ ارلن کاملاً شسته شد و داخل هر یک ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول رنگی با غلظت‌های مختلف ۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۱۲۵ و ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر ریخته شد. سپس pH نمونه‌ها در مقدار بهینه تنظیم شد و نمونه‌ها بر روی شیکر گذاشته شدند و پس از سپری شدن زمان معین (زمان تعادل به دست آمده از آزمایش‌های سینتیک جذب) مقدار بسیار کمی از محلول رنگی با سرنگ جدا شد و سپس مقدار رنگ باقی‌مانده در محلول با طیف‌سنجی اندازه‌گیری شد.

مدل‌های جذب

دو مدل ایزوترم فروندلیچ (۱۹۱۶) و لانگمویر (۱۹۲۶) و مدل‌های سینتیک، بر داده‌های حاصل از آزمایش‌های جذب برازش داده شدند. ایزوترم‌های جذب شامل معادلاتی هستند که در حالت تعادل به کار می‌روند. در مدل ایزوترم جذب لانگمویر فرض می‌شود که مناطق جذب واقع بر سطح جسم جاذب یکنواخت بوده و همگی دارای قدرت جذب یکسان و همگن هستند. ایزوترم لانگمویر را می‌توان به صورت‌های زیر نوشت [۹].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (3)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b q_m C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (4)$$

در روابط مذکور، K_L (l/g) ثابت تعادل جذب را نشان می‌دهد که به مقدار b و q_m وابسته است که با رابطه ۵ محاسبه می‌شود.

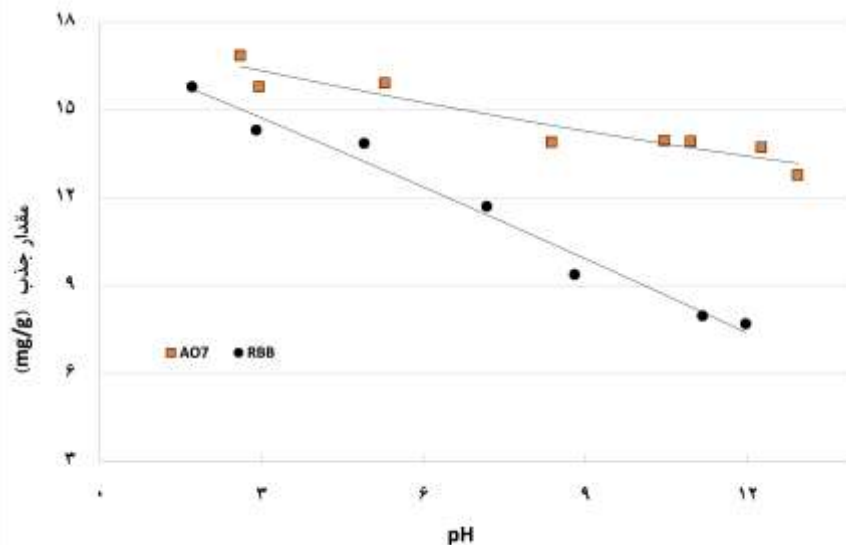
سطح جاذب حداکثر است. چراکه در pH های کمتر، مکان‌های فعال در سطح کلش برنج شامل گروه‌های قطبی نظیر هیدروکسیل، کربوکسیل، فنولی و ... پروتون‌دار هستند و آنیونی نشده‌اند. در مقابل در pH های بیشتر، چگالی بار آنیونی بر روی سطح جاذب افزایش می‌یابد، زیرا برخی از مکان‌های فعال بر روی کلش برنج به صورت COO^- و PH-O^- یونیزه می‌شوند و با ایجاد دافعه الکترواستاتیکی بین ملکول‌های رنگدانه آنیونی و بار آنیونی سطح جاذب سبب کاهش جذب این نوع رنگ‌زای آنیونی می‌شوند [۹، ۱۰].

همان‌طور که بیان شد برای جذب هر دو رنگ بر روی کلش برنج pH بهینه اسیدی برآش شده است و برای آزمایش‌های بعدی این مطالعه pH بهینه ۴ در نظر گرفته شد که مقدار جذب در حد مطلوبی است و pH پساب خروجی اثر نامطلوب کمتری بر محیط‌زیست دارد.

نتایج و بحث

اثر pH بر کارایی جذب

اثر pH بر میزان جذب رنگ توسط ماده چوبی در شکل ۲ نشان داده شده است. با توجه به اینکه یون‌های H^+ قابلیت جذب‌شدن زیادی دارند، pH محیط روی سرعت فرایند و نیز میزان جذب بسیار مؤثر است و برای هر سیستم خاص باید با انجام آزمایش، بهترین شرایط از نظر pH تعیین شود. همان‌طور که ملاحظه می‌شود به‌طور کلی با افزایش میزان pH، درصد حذف هر دو رنگ AO7 و RBB توسط کلش برنج کاهش یافته است. رابطه خطی بین pH و جذب رنگ در نمودار آورده شده است که دارای ضریب همبستگی معنی‌داری است. آن چنانکه از روابط و شیب نمودارهای برآش‌شده مشخص است، با افزایش pH میزان جذب رنگ توسط RBB نسبت به AO7 روند کاهشی تندتری داشته است. در شرایط اسیدی، تعاملات الکترواستاتیکی بین رنگ‌های آنیونی و



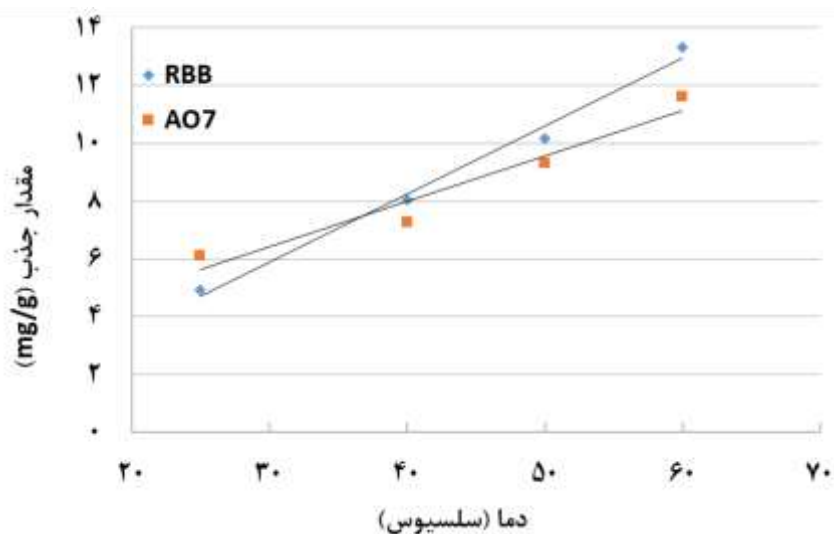
شکل ۲- اثر pH بر جذب در مدت‌زمان ۴۸ ساعت و 100 RPM برای دو رنگ AO7 و RBB.

رنگ‌ها بر روی مواد لیگنوسلولزی ساقه برنج تحت کنترل واکنش‌های گرماگیر است.

با توجه به بررسی انجام‌شده و رابطه خطی بین دما و جذب رنگ، دمای بهینه 40 ± 2 در نظر گرفته شد. مشابه نتایج این تحقیق، در دیگر بررسی‌های جذب رنگ توسط کلش برنج و دیگر جاذب‌ها نیز با افزایش دما، میزان حذف رنگ افزایش یافته است [۸].

اثر دما بر کارایی جذب

اثر دما بر کارایی جذب در شکل ۳ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که یک رابطه خطی ملایم و مستقیم بین دما و مقدار جذب وجود دارد و ضریب همبستگی بین این دو در حد بالایی است، بطوریکه با افزایش دما میزان جذب رنگ توسط کلش برنج افزایش می‌یابد. این افزایش جذب بیانگر این است که جذب این

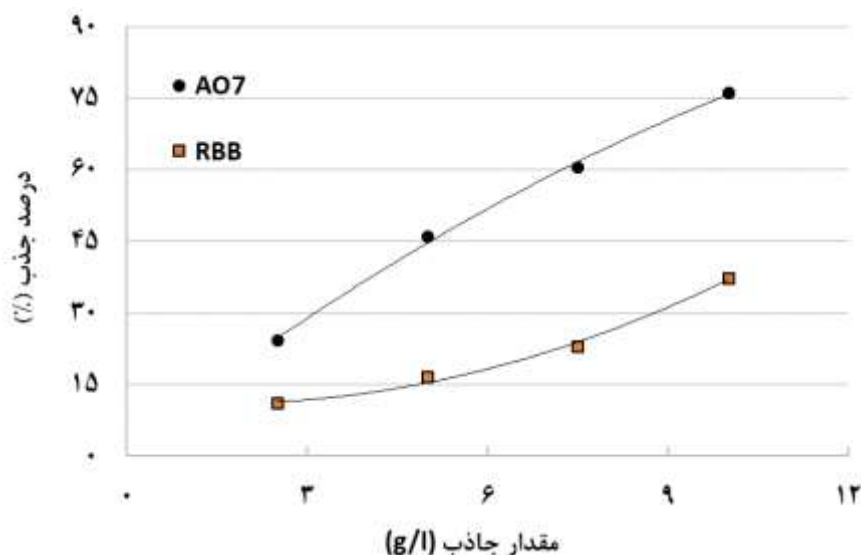


شکل ۳- اثر دما بر کارایی جذب در $\text{pH}=4$ و زمان ۲۴ ساعت

بیشتر بوده ولی ضریب همبستگی هردوی آنها در حد مطلوبی است. این روند افزایشی ناشی از افزایش سطح جذب در اثر افزایش مقدار کلش برنج است که منجر به افزایش مقدار جذب هر دو رنگ مورد مطالعه می‌شود.

اثر مقدار جاذب بر کارایی جذب

همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود با افزایش مقدار کلش برنج، میزان جذب افزایش می‌یابد و رابطه بین این دو متغیر تقریباً به صورت خطی است. اثر مقدار کلش برنج بر میزان جذب رنگ AO7 نسبت به رنگ RBB

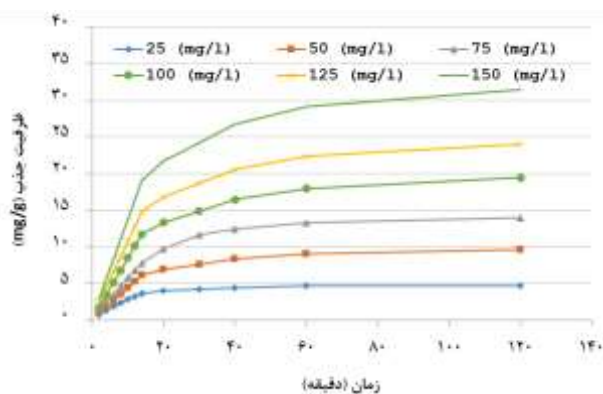


شکل ۴- اثر مقدار جاذب بر جذب رنگ در $\text{pH}=4$ و دمای بهینه ۴۰ درجه سلسیوس

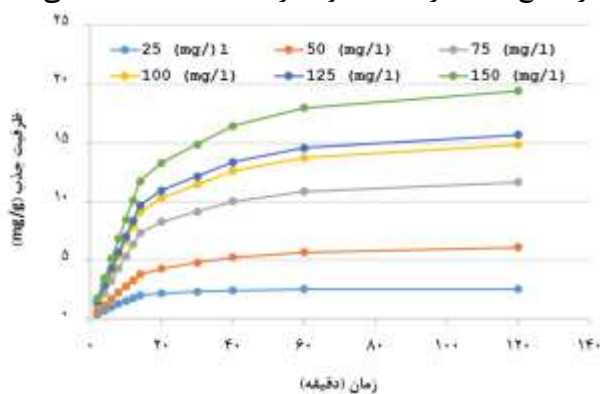
لیگنوسولوزی مانند پسماندهای کانولا که با افزایش میزان جاذب مقدار جذب افزایش نشان داده است، همخوانی دارد [۸، ۱۱، ۱۲].

طبق بررسی انجام شده با افزایش مقدار کلش برنج به دلیل زیاد شدن سطح در دسترس جاذب و در نتیجه افزایش تعداد مکان‌های فعال برای حذف رنگ AO7 و RBB درصد حذف رنگ‌ها افزایش یافته است. نتایج این مطالعه با نتایج دیگر مطالعات مانند جذب رنگ با مواد

است، جذب به سرعت روی جاذب انجام می‌شود. با گذشت زمان و پرشدن تدریجی منافذ، نفوذ رنگ و اتصال به منافذ خالی باعث کندتر شدن فرایند جذب می‌شود [۱۱]. این موضوع در طراحی سیستم‌های تصفیه پساب‌های رنگی با روش جذب اهمیت فراوانی دارد، به طوری که هر چه سرعت جذب زیادتر باشد، مخازن موردنیاز کمتر خواهد بود و هزینه سرمایه‌گذاری اولیه کمتری لازم است. همچنین شکل ۵ نشان می‌دهد که با افزایش غلظت هر دو رنگ، مقدار و کارایی جذب افزوده می‌شود. به هر حال، مقدار جذب رنگ AO7 بیشتر از مقدار جذب RBB در شرایط مشابه است.



اثر غلظت رنگ و زمان بر جذب رنگ
 رابطه بین غلظت رنگ و جذب رنگ‌های AO7 و RBB توسط کلش برنج به صورت منحنی‌هایی با رابطه نمایی است و دارای ضریب همبستگی در حد مطلوبی است که در شکل ۵ آورده شده‌اند. همچنین، در این شکل رابطه بین غلظت رنگ و کارایی جذب در مدت‌زمان ۱۲۰ دقیقه نشان داده شده است. همان‌گونه که در نمودارهای مذکور دیده می‌شود، بیش از ۹۰ درصد حذف رنگ در ۱۰ دقیقه اول تیمار روی می‌دهد و با افزایش مدت‌زمان تیمار، سرعت جذب کاهش می‌یابد که ناشی از جذب دومرحله‌ای است. در مرحله اول که مکان‌های فعال جذب پروتون‌دار در سطح جاذب زیاد است و اکثر منافذ ماده جاذب خالی



شکل ۵- اثر غلظت رنگ بر جذب در زمان‌های ۲ تا ۱۲۰ دقیقه و $\text{pH}=4$ و دمای 40°C درجه سلسیوس (شکل سمت راست: RBB و شکل سمت چپ: AO7).

توسط ساقه کلزا برابر با 30 mg/g گزارش شده است. بنابراین، کارایی جذب کلش برنج نسبت به اکثر پسماندهای لیگنوسلولزی مانند کاه گندم و پسماند سویا و سبوس برنج و... بیشتر بوده است و تقریباً برابر با میزان جذب رنگ کلزا و زیست‌توده آلومینا (30 میلی‌گرم رنگ بر گرم آلومینا) است ولی نسبت به کربن فعال تجاری جذب رنگ کمتری دارد [۹].

مطالعات جذب ایزوترم و سینتیک جذب

معادلات ایزوترم‌ها برای توصیف رفتارهای جز جذب-شونده و جاذب و همچنین ارائه مهم‌ترین مکانیسم جذب مفید هستند. در مدل لانگمویر، یک لایه از مولکول‌های ماده حل‌شده جذب سطح جاذب می‌شود و در تمامی

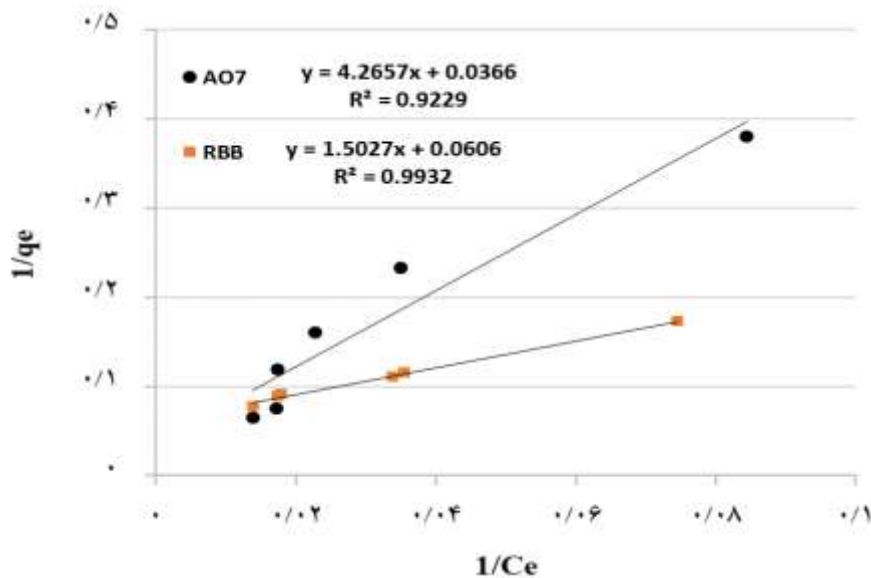
با توجه به شکل ۵ می‌توان گفت که با افزایش غلظت رنگ از 25 mg/g تا 150 mg/g کارایی جذب رنگ برحسب میلی‌گرم رنگ بر گرم ماده چوبی افزایش می‌یابد. این شکل نشان می‌دهد که ظرفیت جذب رنگ کلش برنج برای رنگ AO7 نسبت به رنگ RBB بیشتر است. در مطالعات گزارش‌شده برای جذب رنگ RBB توسط سبوس برنج کارایی جذب برابر $8/4$ میلی‌گرم بر گرم و توسط کاه گندم 6 میلی‌گرم بر گرم گزارش شده است. همچنین میزان جذب AO7 از محلول آبی توسط پسماند سویا به‌عنوان جاذب برابر $17/5$ میلی‌گرم بر گرم گزارش شده است [۱۳].

جذب رنگ RBB توسط کربن فعال تجاری و ساقه کلزا به ترتیب برابر 175 و $26/5 \text{ mg/g}$ و جذب رنگ AO7

ایزوترم لانگمویر

با توجه به رابطه ذکر شده ایزوترم لانگمویر، در شکل ۶ نمودار $1/q_e$ به صورت تابعی از $1/C_e$ با بررسی میزان جذب در غلظت‌های مختلف نشان داده شده است و نتایج نهایی آزمون‌ها در مورد هر دو رنگ در جدول ۱ آورده شده است.

سطوح جاذب، مقدار انرژی جذب یکسان و پیوندهای جذب برگشت‌پذیر فرض می‌شوند. در مدل فروندلیچ مناطق موجود روی سطح جسم جاذب، یکنواخت نبوده و این مناطق قدرت جذب متفاوتی دارند [۱۴، ۱۵]. با بررسی سینتیک جذب هم فیزیکی یا شیمیایی بودن فرایندهای جذب مشخص می‌شود که تحت تاثیر خواص فیزیکی و شیمیایی سطح جاذب است.



شکل ۶- نمودار $1/C_e$ به صورت تابعی از $1/q_e$ بر اساس مدل لانگمویر برای هر دو رنگ مورد بررسی

جدول ۱- نتایج جذب رنگ AO7 و RBB توسط کلش برنج در شرایط مختلف و محاسبات مربوط به مدل لانگمویر

C_i (mg/l)	R_L (RBB)	R_L (AO7)
۲۵	۰/۴۹۸	۰/۸۲۳۲
۵۰	۰/۳۳۱۶	۰/۶۹۹۶
۷۵	۰/۲۴۸۶	۰/۶۰۸۲
۱۰۰	۰/۱۹۸۸	۰/۵۳۸۰
۱۲۵	۰/۱۶۵۶	۰/۴۸۲۳
۱۵۰	۰/۱۴۱۹	۰/۴۳۷۰

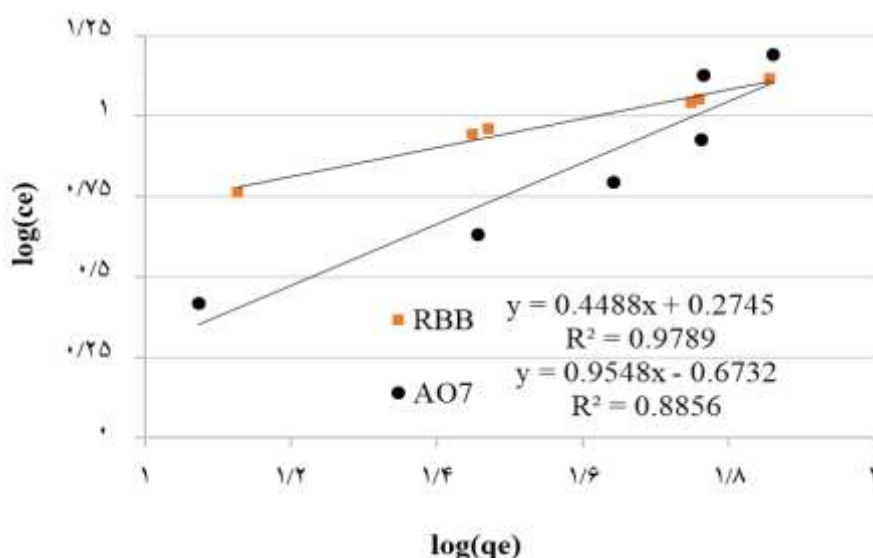
برای RBB و AO7 به ترتیب برابر $۰/۲۳۴$ و $۰/۶۶$ است و همچنین مقادیر عددی R_L آزمون‌ها در دامنه $0 < R_L < 1$ قرار دارند که نشان‌دهنده جذب مطلوب این رنگ‌ها بر روی کلش برنج است؛ بنابراین می‌توان گفت که جذب هر دو رنگ بر روی کلش برنج در تمامی سطوح جاذب دارای مقدار انرژی جذب یکسان و پیوندهای جذب برگشت‌پذیر هستند.

در بررسی جذب توسط مدل ایزوترم لانگمویر میزان حداکثر جذب AO7 توسط کلش برنج برابر $۲۷/۳$ میلی-گرم بر گرم است و همچنین این مقدار برای رنگ RBB برابر $۱۶/۵$ است. بررسی‌ها در شکل ۶ نشان می‌دهد که ضریب همبستگی معادلات حاصل برای جذب هر دو رنگ مورد مطالعه در حد بالایی است. مقدار K_L که بیان‌کننده میزان جذب رنگ به ازای هر واحد غلظت تعادل است،

ایزوترم فروندلیج

بررسی مدل ایزوترم فروندلیج با توجه به روابط موجود به صورت رابطه خطی بین لگاریتم q_e و لگاریتم C_e در

شکل ۷ ارائه شده است. با توجه به نتایج به دست آمده، مکانیسم جذب برای هر دو رنگ AO7 و RBB توسط کلش برنج از این مدل ایزوترم نیز پیروی می کند.



شکل ۷- نمودار $\log q_e$ به صورت تابعی از $\log C_e$ بر اساس مدل فروندلیج برای هر دو رنگ مورد بررسی

کلش ساقه برنج در دماهای مختلف ۲۵، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ درجه سلسیوس، برای به دست آوردن پارامترهای ترمودینامیکی مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از رابطه (۱۰)، انرژی فعال سازی (E_a) برای جذب هر دو رنگ بر سطح جاذب کلش برنج با استفاده از ثابت سینتیک جذب شبه مرتبه دوم که با آزمون جذب هر دو رنگ با غلظت (mg/l) ۱۰۰ در چهار دمای ۲۵، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ درجه سلسیوس (شکل ۸) تعیین شد، محاسبه شد.

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad (10)$$

در این رابطه مقدار E_a انرژی فعال سازی یا انرژی جذب است که از شیب خط $\ln k$ به صورت تابعی از $1/T$ محاسبه می شود (شکل ۹). A فاکتور ثابت Arrhenius، R ثابت گازها و برابر با $8/314 \text{ J/mol.K}$ و T دمای آزمون برحسب کلوین است [۱۶]. با توجه به نمودارهای شکل ۸، مشخص است که جذب هر دو رنگ توسط کلش برنج از سینتیک مرتبه دوم تبعیت می کند. همچنین، مقدار انرژی فعال سازی جذب برای رنگ AO7 برابر با $9/15$ و همچنین برای رنگ RBB برابر با $5/67$ کیلوژول بر مول محاسبه شد. مقدار انرژی فعال سازی می تواند به عنوان شاخصی

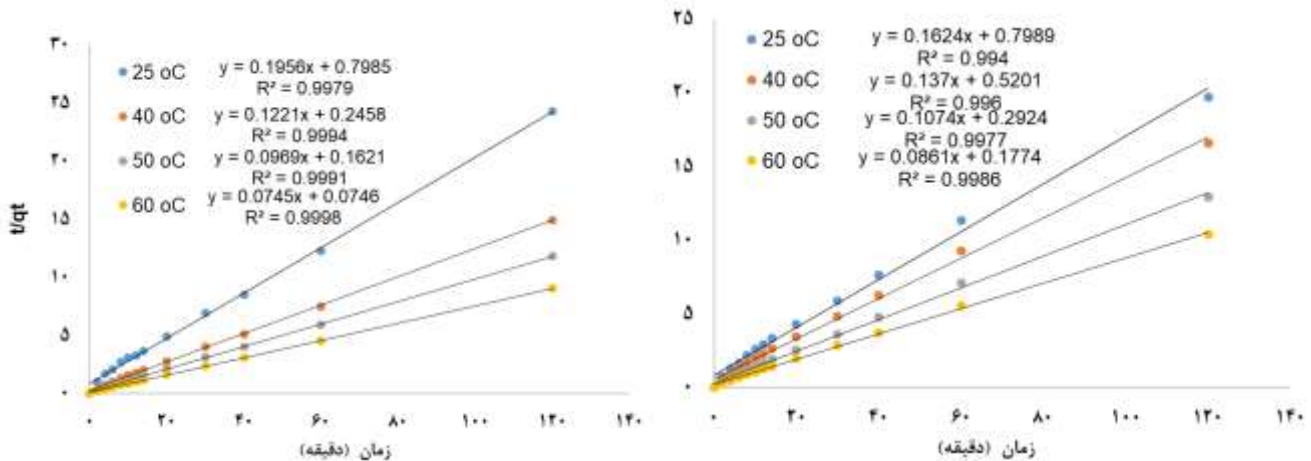
در بررسی مدل فروندلیج برای رنگ AO7 مقدار شدت جذب و ظرفیت جذب برابر $1/n = 0/86$ و $K_F = 0/1517$ برآورد شده است و مقدار $1/n$ بین صفر و یک قرار دارد. مقدار $1/n$ کمتر از یک نشان می دهد که جذب ماده رنگی بر روی جاذب در غلظت های کمتر رنگ، بهتر از غلظت های زیاد رنگ است. ضریب همبستگی معادله $0/866$ است که تقریباً در حد مطلوبی است و نشان دهنده تبعیت جذب از مدل فروندلیج است. همچنین برای رنگ RBB نیز این مقادیر برابر $1/n = 0/285$ و $K_F = 2/801$ و ضریب همبستگی $0/98$ است که شرایط مطلوبی برای جذب رنگ را نشان می دهد. به هر حال، ضریب همبستگی معادلات جذب فروندلیج هر دو رنگ کمتر از ضریب همبستگی معادلات جذب لانگمویر آنهاست و بر این اساس می توان گفت که جذب هر دو رنگ مورد بررسی از مدل ایزوترم لانگمویر پیروی می کند.

بررسی ترمودینامیکی

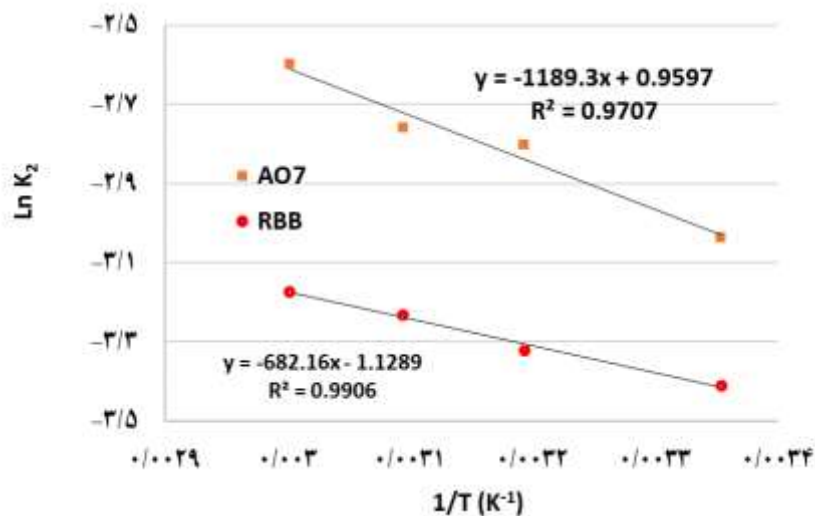
در هر فرایند مسائل آنتالپی و آنتروپی از پارامترهای ترمودینامیکی هستند که از شاخص های اصلی برای کاربرد عملی یک فرایند می باشند. مقدار رنگ جذب شده بر روی

اینکه پیوندی بین جاذب کلش و هر دو رنگ ایجاد نمی‌شود، جذب هر دو رنگ توسط این جاذب عمدتاً فیزیکی است که به عوامل مختلفی مانند پیوند هیدروژنی، واندروالسی و اثرات $\pi-\pi$ مرتبط است [۱۷].

برای تعیین نوع جذب (فیزیکی یا شیمیایی) باشد، انرژی فعال‌سازی کم (۵-۴۰ kJ/mol) از ویژگی‌های جذب فیزیکی است درحالی‌که انرژی فعال‌سازی زیاد (۴۰-۸۰۰ kJ/mol) نشان‌دهنده جذب شیمیایی است. با توجه به



شکل ۸ - نمودار سینتیک شبه مرتبه دوم در دماهای مختلف (سمت راست: جذب رنگ RBB و سمت چپ: جذب رنگ AO7)



شکل ۹- نمودار رابطه Arrhenius برای جذب دو رنگ توسط کلش برنج

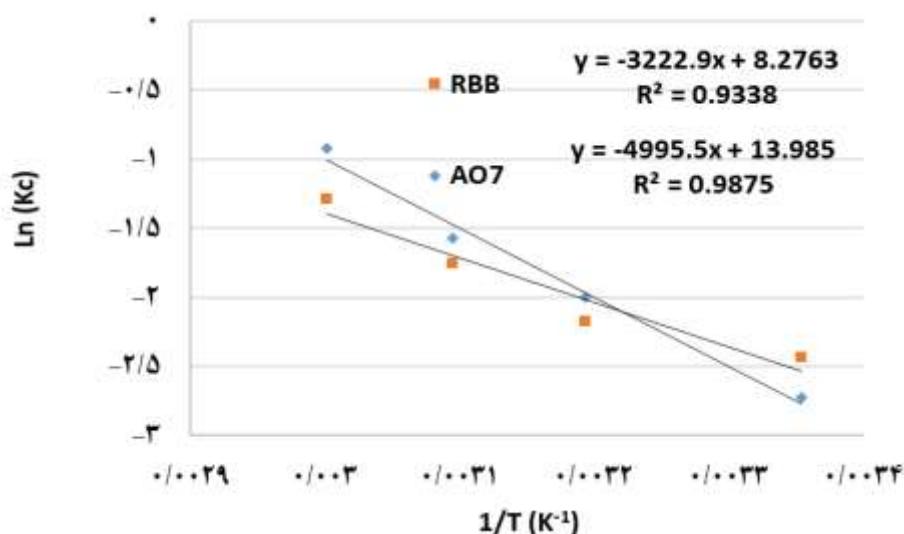
$$\ln K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (13)$$

در روابط بالا K_c ثابت تعادل، q_e مقدار رنگ جذب‌شده بر روی جاذب در شرایط تعادل (mg/g) و C_e غلظت تعادل رنگ در محلول (mol/l) است. با توجه به شکل ۱۰، مقدار آنتالپی و آنتروپی (جدول ۲) با توجه به رابطه وانت هوف و شیب نمودار $\ln K_c$ در مقابل $1/T$ به دست می‌آید [۱۶].

پارامترهای ترمودینامیکی، انرژی آزاد گیبس (ΔG)، آنتالپی ΔH و آنتروپی ΔS با استفاده از معادلات زیر تعریف می‌شوند که با استفاده از نتایج جذب در چهار دمای متفاوت محاسبه شدند.

$$K_c = \frac{q_e}{C_e} \quad (11)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (12)$$



شکل ۱۰- نمودار وانت هوف (LnKc در مقابل 1/T) برای جذب دو رنگ با جاذب کلش برنج

جدول ۲- پارامترهای ترمودینامیکی جذب رنگ AO7 و RBB با کلش ساقه برنج

RBB			AO7			نوع رنگ
ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (j/mol.k)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (j/mol.k)	دما (°C)
-۶/۰۳	۰/۳۸۷۶	۶۸/۸۱	-۶/۷۵	۰/۶۰۰۸	۱۱۶/۲۷	۲۵
-۵/۶۵			-۵/۲۱			۴۰
-۴/۷۱			-۴/۲۳			۵۰
-۳/۵۶			-۲/۵۴			۶۰

بیان‌کننده جذب فیزیکی و فرایند گرماگیر است. جذب هر دو رنگ در pH های اسیدی و در دامنه ۲-۴ بیشتر روی می‌دهد و با افزایش pH میزان جذب هر دو رنگ کاهش می‌یابد. آزمایش‌های جذب انجام‌شده در غلظت‌های مختلف حاکی از آن است که جذب هر دو رنگ در حدود ۶۰ دقیقه اول به تعادل می‌رسند و حداکثر جذب در ۱۰ دقیقه اول روی می‌دهد. همچنین روند جذب هر دو رنگ از معادلات ایزوترم لانگمویر پیروی می‌کند. همان‌طور که گفته شد پیروی از این مدل ایزوترم نشان‌دهنده این است که یک لایه از مولکول‌های ماده حل‌شده بر روی جاذب جذب می‌شود. مقدار حداکثر ظرفیت جذب برای رنگ AO7 و رنگ RBB توسط کلش برنج در حدود ۲۷/۳ و ۱۶/۵ میلی‌گرم بر گرم محاسبه شد که در حدود کلی مقادیر گزارش‌شده برای سایر مواد لیگنوسولوزی است.

با توجه به پارامترهای اندازه‌گیری شده مندرج در جدول ۲، با افزایش دما جذب رنگ توسط کلش برنج افزایش می‌یابد. مقادیر آنتالپی واکنش در دماهای متفاوت به‌صورت اعدادی مثبت هستند و حاکی از آن هستند که برهمکنش‌های ضعیف فیزیکی بین مواد جذب‌شونده و جاذب وجود دارد و مقدار مثبت آنتروپی نشان‌دهنده افزایش بی‌نظمی در نتیجه جذب سطحی است [۱۶]. میزان انرژی آزاد گیبس برای هر دو رنگ مورد مطالعه به‌صورت اعداد منفی است که نشان‌دهنده فرایند گرماگیر و تابع خواص ترمودینامیکی است.

نتیجه‌گیری

نتایج بررسی‌های جذب دو رنگ AO7 و RBB با استفاده از کلش برنج نشان داد که جذب رنگ در دماهای زیادتر بیشتر است. بررسی پارامترهای ترمودینامیکی

- [1] Gupta, V. K., Ali, I., Saleh, T.A., Nayak, A. and Agarwal, Sh., 2012. Chemical treatment technologies for waste-water recycling-an overview. *RSC Advances*, 2: 6380-6388.
- [2] Hamzeh, Y., Izadyar, S., Azadeh, E., Abyaz, A. and Asadollahi, Y., 2011. Application of canola stalks waste as adsorbent of acid orange 7 from aqueous solution. *Iranian Journal of Health and Environment*, 4(1): 49-56. (In Persian).
- [3] Adegoke, K. A. and Solomon Bello, O., 2015. Dye sequestration using agricultural wastes as adsorbents. *Water Resources and Industry*, 12: 8-24.
- [4] De Gisi, S., Lofrano, G., Grassi, M. and Notarnicola, M., 2016. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. *Sustainable Materials and Technologies*, 9: 10-40.
- [5] Ebrahimian Pirbazari, A., Fakhari Kisom, B. and Ghamangiz Khararoodi, M., 2015. Anionic surfactant-modified rice straw for removal of methylene blue from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*, 65(3): 1-15.
- [6] Ncibi, MC., Mhjoub, B. and Seffen, M., 2007. Adsorptive removal of textile reactive dye using *Posidonia oceanica* (L.) fibrous biomass. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 4: 433-40.
- [7] Gu, J., Jiang, F. and Hsieh, Y., 2016. Holistic rice straw nanocellulose and hemicelluloses/lignin composite films. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4 (3): 728-737.
- [8] El-Bindary, A. A., El-Sonbati, A. Z., Al-Sarawy, A. A., Mohamed, Kh. S. and Farid, M.A., 2015. Removal of hazardous Azopyrazole dye from an aqueous solution using rice straw as a waste adsorbent: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 136:1842-1849.
- [9] Hamzeh, H., Azadeh, E. and Izadyar, S., 2011. Removal of Reactive Remazol Black B from Contaminated Water by Lignocellulosic Waste of Canola Stalks. *Journal of Color Science and Technology*, 5: 77-85. (In Persian).
- [10] Ansari, R. and Mohammad-khah, A., 2012. Removal of anionic dye Congo Red from aqueous solutions using sawdust modified by polyaniline: adsorption isotherm and kinetics study. *Journal of Color Science and Technology*, 5: 335-344. (In Persian).
- [11] Hamzeh, Y., Ashori, A., Azadeh, E. and Abdulkhani, A., 2012. Removal of acid orange 7 and remazol black 5 reactive dyes from aqueous solutions using a novel biosorbent. *Journal of Materials Science and Engineering*, 1: 32 (6):1394-1400.
- [12] Balarak, D., 2016. Kinetics, isotherm and thermodynamics studies on bisphenol A adsorption using barley husk. *International Journal of ChemTech Research*, 9, 5: 681-690.
- [13] Ziapour, A., Hamzeh, Y. and Abyaz, A., 2012. Application of soybean waste as adsorbent of acid orange 7 from aqueous solution. *Journal of Separation Science and Engineering*, 4(2): 29-38. (In Persian).
- [14] Silva, J. P., Sousa, S., Rodrigues, J., Antunes, H., Porter, J.J., Gonçalves, I. and Ferreira-Dias, S., 2004. Adsorption of acid orange 7 dye in aqueous solutions by spent brewery grains. *Separation and Purification Technology*, 40: 309-315.
- [15] Bayrak, U. and Uzgör, R., 2013. Removal of remazol black b textile dye from aqueous solution by adsorption: equilibrium and thermodynamic studies. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 34(6): 828-833.
- [16] El-Bindary, A.A. El-Sonbati, A.Z., Shoair, A.F. and Mohamed, A.S., 2015. Adsorptive removal of hazardous azorhodanine dye from an aqueous solution using rice straw fly ash. *Journal of Materials and Environmental Science*, 6 (6): 1723-1732.
- [17] Han, H., Wei, W., Jiang, Zh., Lu, J., Zhu, J. and Xie, J., 2016. Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption onto hydrophobic/hydrophilic silica aerogel. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 509: 539-549.

The use of lignocellulosic waste of rice straw for textile dyes adsorption

Abstract

In this research, rice straw was used as a low-cost and abundant lignocellulose material for adsorption of acidic and reactive dyes from aqueous solution and their adsorption efficiency has been investigated. Rice straw was used after grinding and extraction. The studied dyes were Orangan 7 (AO7) and Rimazol Black B (RBB) obtained from Alvand Sabet Co. in Hamadan. In this study, the effect of pH, temperature, adsorbent and dyes concentration, and adsorption time were investigated to determine the optimum adsorption conditions. Also the adsorption isotherm was studied for both dyes. The results of color adsorption by rice straw showed that the amount of adsorption depended largely on the pH of the solution, and in acidic pH the removal of the dye by rice straw was high. Also, the dye adsorption at the initial stages of treatment is very fast and more than 95% of the adsorption of dye takes place at the first 10 minutes. The adsorption rate was studied using well-known adsorption models, and the results indicated that the equilibrium data for both dyes were perfectly described by the Langmuir isotherm. The maximum adsorptions of rice straw were 16.5 mg/g and 27.3 mg/g for RBB and AO7, respectively. Due to low cost and abundance of rice straw, it could be a suitable material for removal of dyes pollutants from industrial and municipal wastewater.

Keywords: rice straw, adsorption, dyes, kinetic study, adsorption isotherm.

A. Rahimi¹
Y. Hamzeh^{2*}
A. Abdulkhani³
S. Hedjazi⁴
S. Izadyar⁵

¹ M.Sc. student, Wood and paper science and engineering, Faculty of natural resources, University of Tehran, Karaj, Iran

² Professor, Wood and paper science and engineering, Faculty of natural resources, University of Tehran, Karaj, Iran

³ Associate Prof., Wood and paper science and engineering, Faculty of natural resources, University of Tehran, Karaj, Iran

⁴ Associate Prof., Wood and paper science and engineering, Faculty of natural resources, University of Tehran, Karaj, Iran

⁵ Assistant Prof., Wood and paper science and engineering, Faculty of natural resources, University of Tehran, Karaj, Iran

Corresponding author:
hamzeh@ut.ac.ir

Received: 2017/09/17
Accepted: 2018/04/30