

## استفاده از ضایعات میوه آلبالو به عنوان جاذب رنگ از محلول آبی

فرانک ملاکازمی<sup>۱</sup> و مهدی پروینی<sup>۲\*</sup>

<sup>۱</sup>دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، گروه مهندسی شیمی، شاهرود، ایران

<sup>۲</sup>دانشگاه سمنان، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، گروه مهندسی شیمی، سمنان، ایران

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۹/۱۴ تاریخ تصحیح: ۹۵/۱۱/۰۹ تاریخ پذیرش: ۹۵/۱۲/۰۷

### چکیده

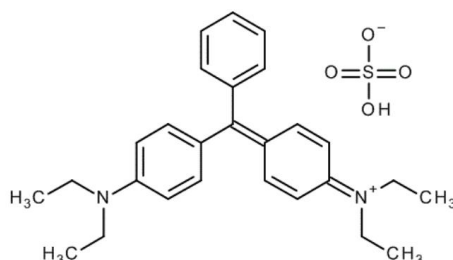
در این مطالعه امکان پذیری استفاده از ساقه میوه آلبالو به عنوان جاذب های در دسترس ارزان قیمت برای جذب رنگ بریلیانت گرین از محلول آبی مورد بررسی قرار گرفت. مطالعه جذب در یک فرآیند ناپیوسته با بررسی تاثیر پارامترهای  $pH$ ، زمان تماس، غلظت رنگزا، مقدار جاذب و دما انجام شد. بیشترین مقدار حذف در  $pH=7$  مشاهده شد. داده های تعادلی توسط ایزوترم های فرونلیچ، لانگمیر و تمکین ارزیابی شدند. ظرفیت جذب ماکزیم  $36/76 \text{ mg/g}$  بدست آمد. مدل سینتیکی شبه درجه دوم بهترین مدل شناخته شد. پارامترهای ترمودینامیکی مانند تغییرات انرژی آزاد استاندارد گیبس ( $\Delta G^0$ )، تغییرات آنتالپی استاندارد ( $\Delta H^0$ ) و تغییرات آنتروپی استاندارد ( $\Delta S^0$ ) اندازه گیری شدند و طبیعت فرآیند جذب پیش بینی شد.

**کلمات کلیدی:** ساقه آلبالو، بریلیانت گرین، حذف رنگ، جذب سطحی.

### ۱- مقدمه

در حال حاضر آلودگی محیط زیست به عنوان یک معضل جهانی مطرح می باشد [۱]. تخلیه رنگ ها اثر نامطلوبی بر محیط زیست از قبیل رنگ نامطلوب آب، کاهش نفوذ نور و اختلال در فرآیند فوتوسنتز می گذارد [۲]. رنگ بریلیانت گرین (BG) (شکل ۱) بطور گسترده در صنایع نساجی، کاغذسازی، رنگرزی و چاپ روی انواع الیاف استفاده می شود. با این وجود، این رنگ اثر زیان باری بر انسان ها و محیط زیست می گذارد. در اثر تماس با پوست و بلعیدن مضر شناخته شده است که باعث قرمزی، سوزش پوست و درد می شود. هم چنین می تواند با آسیب رساندن به سیستم تنفسی و گوارشی، سرفه، تنگی نفس، علائم حالت تهوع، استفراغ و اسهال در انسان ها ایجاد کند [۳-۵]. روش های مختلفی برای حذف رنگ ها از پساب مانند لخته سازی، تعویض یون، فیلتراسیون غشایی و اکسیداسیون بکار رفته است. اما این روش ها اکثرا با تولید لجن فراوان و هزینه زیادی همراه هستند [۶، ۷].

جذب سطحی از روش های در حال توسعه است که مهم ترین مزیت آن استفاده از مواد ارزان قیمت مانند پسماند های کشاورزی به عنوان جاذب می باشد. جاذب هایی مانند خاک رس [۸]، سبوس برنج [۹]، پوست میوه کاکتوس [۱۰]، خاک اره [۳] و چوب کف هندی [۱۱] و غیره تاکنون مورد مطالعه قرار گرفته اند. در دهه های اخیر، کشت میوه آلبالو روز به روز به توسعه است. از ساقه این میوه برای اولین بار جهت حذف رنگ بریلیانت گرین از محیط آبی در یک سیستم ناپیوسته استفاده شد و تاثیر پارامترهای مختلف نظیر زمان تماس، pH اولیه، غلظت اولیه آلاینده، مقدار جاذب و دما روی میزان جذب مطالعه گردید. مدل های جذب لانگمیر، فروندلیچ و تمکین برای آنالیز معادله جذب استفاده شد. همچنین سینتیک جذب با استفاده از معادلات شبه درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ درون ذره ای تحلیل گردید.



شکل ۱- ساختار مولکولی رنگ بریلیانت گرین

## ۲- روش تجربی

### ۲-۱- مواد و روش ها

مطالعه حاضر که یک مطالعه تجربی در مقیاس آزمایشگاهی می باشد در سال ۱۳۹۲ در آزمایشگاه شیمی دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه سمنان انجام پذیرفت. در این مطالعه حذف رنگزای بریلیانت گرین بعنوان یک رنگ کاتیونی پرمصرف در صنایع نساجی با وزن مولکولی معادل ۴۸۲/۶۴ g/mol و حداکثر جذب ( $\lambda_{max}$ ) ۶۲۵ nm مورد مطالعه قرار گرفت. رنگ بریلیانت گرین ( $C_{27}H_{34}N_2O_4S$ ) مورد استفاده در این کار از نوع آزمایشگاهی و ساخت کارخانه مرک<sup>۱</sup> آلمان بود. تمامی مواد شیمیایی به کار رفته در این تحقیق دارای خلوص بالا بودند. برای تهیه محلول های استاندارد رنگ بریلیانت گرین با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر مقدار مناسبی از رنگ در آب مقطر حل شد. محلول های با غلظت کمتر از محلول استاندارد تهیه شدند. دستگاه اسپکتروفتومتری UV-Visible مدل 2100 ساخت شرکت یونیکو<sup>۲</sup> آمریکا (تولید شده در چین) برای اندازه گیری غلظت رنگ

<sup>1</sup> Merk

<sup>2</sup> UNICO

<sup>3</sup> Mettler Toledo

<sup>4</sup> Velp

استفاده شد. برای سنجش pH از pH متر مدل E-632 ساخت شرکت متلر تولدو<sup>۲</sup> سوئیس و برای اختلاط و تنظیم دمای محلول از هیتر همزن مدل ARED ساخت شرکت ولپ<sup>۴</sup> ایتالیا استفاده شد.

## ۲-۲- تهیه جاذب

ساقه میوه آلبالو که به عنوان زائدات کشاورزی شناخته می شود از مزارع شهرستان سمنان تهیه و پس از شستشوی اولیه با آب مقطر جهت حذف آلودگی های احتمالی، در برابر نور مستقیم خورشید خشک شد. پس از خشک شدن، جاذب در آسیاب خانگی خرد و در ظروف دردار پلاستیکی نگهداری شد تا از تماس آنها با هر گونه رطوبت در ادامه کار جلوگیری شود. هیچ ترکیب شیمیایی یا تصفیه فیزیکی دیگری بر روی جاذب قبل از انجام فرآیند جذب انجام نگرفت.

## ۲-۳- روش کار

آزمایش های جذب به صورت سیستم ناپیوسته انجام شد. برای این کار با توجه به نوع آزمایش و مطالعه، محلول های رنگ در غلظت های مورد نظر با مقدار مشخصی از جاذب ساقه میوه آلبالو در pH برابر با ۷ تماس داده شد. pH محلول با افزودن مقادیر لازم از اسید هیدروکلریک و سود رقیق تنظیم شد. دمای محیط کار و محلول در ۲۵ درجه سانتی گراد بطور ثابت نگه داشته شد. مخلوط رنگ و جاذب به مدت ۲۰ دقیقه تا رسیدن به تعادل تکان داده شد. سپس مخلوط توسط کاغذ صافی صاف شد. مقدار رنگ موجود در محلول زیر صافی به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر تعیین شد. سپس درصد حذف رنگ (R) و مقدار جذب بر حسب میلی گرم بر گرم (q<sub>t</sub>) به ترتیب با استفاده از معادلات (۱) و (۲) محاسبه شد. در این معادله ها، C<sub>0</sub> غلظت اولیه رنگ و C<sub>t</sub> غلظت رنگ بعد از جذب در مدت زمان t بر حسب میلی گرم بر لیتر، R درصد حذف رنگ، V حجم محلول بر حسب لیتر و M جرم ذرات جاذب بر حسب گرم است [۵].

$$R = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{M} \quad (2)$$

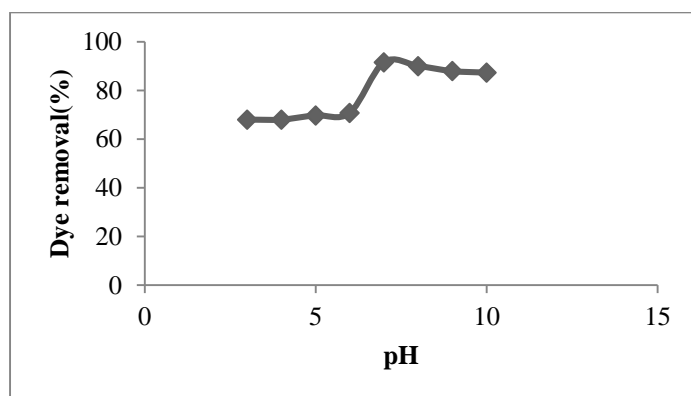
لازم به ذکر است تمامی آزمایش ها حداقل سه بار تکرار گردید و میانگین داده ها و نتایج مورد استفاده قرار گرفت.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- مطالعه اثر pH

به منظور مطالعه تاثیر pH بر روی کارایی جاذب، ۰/۱ گرم از جاذب مورد مطالعه با ۱۰۰ میلی لیتر از محلول رنگ ۱۰ میلی گرم بر لیتر در pH های مختلف بین ۳ تا ۱۰ مخلوط شد و پس از زمان ۶۰ دقیقه مقادیر جذب اندازه گیری شد. نتایج آزمایش

ها نشان داد که با افزایش مقدار pH از ۳ به ۱۰ میزان جذب رنگ افزایش یافته است. به عبارتی جذب سطحی رنگ توسط جاذب کاملاً وابسته به pH محلول است. جذب ماکزیمم در pH=۷ روی می دهد، گرچه بازده حذف در محدوده pH ۷ الی ۱۰ تغییر چندانی نمی کند. همچنین با بررسی نتایج سایر مطالعات صورت گرفته، مشاهده می شود که در اکثر موارد حداکثر حذف رنگ در محدوده pH بالاتر از ۷ روی داده است که با نتیجه این بررسی همخوانی دارد. واکنش جاذب با رنگ کاتیونی بریلینت گرین عمدتاً از طریق برهمکنش های صورت گرفته بین باندهای هیدروژن و نیروهای واندروالسی است [۱۲]. با افزایش pH سطح جاذب دارای بار منفی می شود و این بارهای منفی کنش و واکنش بین جاذب ها و مولکول های رنگ را افزایش می دهد [۱۳]. حداکثر حذف رنگ در بررسی های مین و همکاران<sup>۱</sup> در pH برابر با ۲/۹، رحمان و همکاران<sup>۲</sup> در pH برابر با ۷، میتال و همکاران<sup>۳</sup> در pH برابر با ۷ و ناندی و همکاران<sup>۴</sup> در pH برابر با ۷ صورت گرفته است [۳-۵ و ۸].



شکل ۲-تاثیر pH بر میزان جذب رنگ BG (۰/۱ گرم جاذب، ۱۰۰ میلی لیتر محلول رنگ با غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر)

### ۳-۲- مطالعه تاثیر زمان تماس

به منظور بررسی اثر زمان ابتدا ۰/۱ گرم از جاذب برداشته شد و با ۱۰۰ میلی لیتر از محلول رنگ ۱۰ میلی گرم بر لیتر مخلوط گردید و مقادیر جذب رنگ به وسیله جاذب در زمان های مختلف ثبت شد. (شکل ۳) همانطور که در شکل نیز پیداست، با افزایش زمان تماس درصد حذف رنگ افزایش می یابد. تعادل جذبی در زمان ۲۰ دقیقه حاصل می شود. بعد از این مدت سرعت جذب کاهش یافته و به یک خط صاف و ممتد منتهی می شود. به عبارت دیگر بعد از این زمان یک تعادل بین فاز جامد و محلول مورد مطالعه به وجود می آید. همچنین این شکل نشان می دهد که در غلظت های کم، سرعت جذب رنگ بر روی جاذب بالا بوده و در زمان های کوتاه نیز مقادیر زیادی از رنگ توسط جاذب جذب شده است، در صورتی که در غلظت های بالا

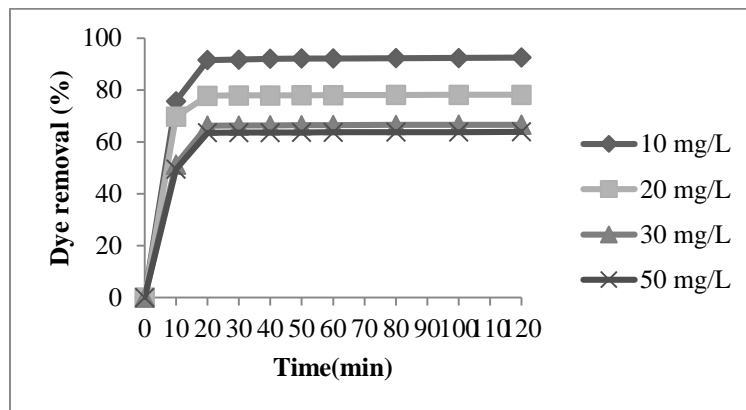
<sup>1</sup> Mane et al.

<sup>2</sup> Rehman et al.

<sup>3</sup> Mittal et al.

<sup>4</sup> Nandi et al.

زمان لازم برای ماکزیمم جذب افزایش می یابد. مطالعات مشابهی توسط محققان برای بررسی تاثیر زمان تماس بر میزان حذف رنگ بریلیانت گرین صورت گرفته است و نتایج حاصل از آنها نیز گوناگون است. به عنوان مثال زمان تماس بهینه در مطالعه ناندی و همکاران ۹۰ دقیقه، در مطالعه کیسمیر<sup>۱</sup> و همکاران ۱۵۰ دقیقه، در مطالعه مین و همکاران ۵ ساعت و در مطالعه قاعدی<sup>۲</sup> و همکاران ۳۰ دقیقه بدست آمده است [۴، ۱۴-۱۶].



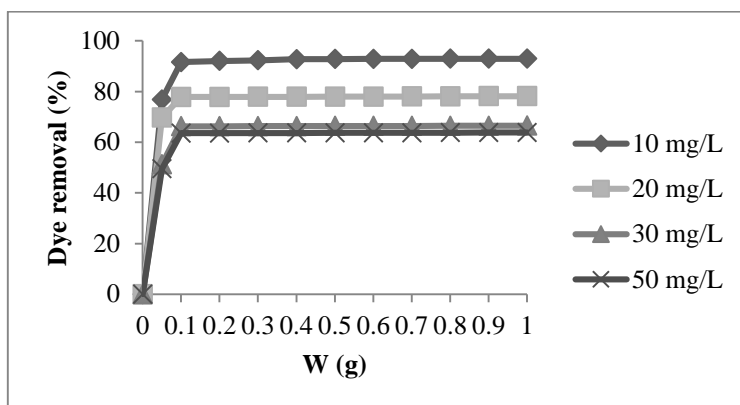
شکل ۳- تاثیر زمان تماس بر میزان جذب BG (۰/۱ گرم جاذب، pH=۷، ۱۰۰ میلی لیتر محلول رنگ با غلظتهای ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۵۰ میلی گرم بر لیتر)

### ۳-۳- مطالعه اثر مقدار جاذب

تاثیر مقدار جاذب بر میزان جذب رنگ بریلیانت گرین در شکل ۴ نشان داده شده است. در این آزمایش ها مقادیر مختلفی از جاذب ساقه میوه آلبالو به وزن های ۰/۱ تا ۱ گرم به مدت ۲۰ دقیقه در تماس با ۱۰۰ میلی لیتر محلول رنگ قرار گرفت. نتایج نشان می دهد که مقدار رنگ جذب شده با افزایش میزان جاذب، افزایش می یابد که این به دلیل افزایش تعداد جایگاه های جذب قابل دسترس می باشد. بنابراین درصد حذف بیشتر می شود اما ظرفیت جذب یعنی مقدار رنگ جذب شده به ازای واحد جرم کاهش می یابد. این کاهش در اثر اشباع نشدن جایگاه ها در واکنش های جذبی است. با توجه به شکل تقریباً در مقدار ۰/۱ گرم از جاذب، درصد جذب به مقدار ماکزیمم خود رسیده و بعد از آن با افزایش مقدار جاذب تفاوت چندانی بین مقادیر درصد حذف صورت نگرفته است. در نتیجه این مقدار به عنوان مقدار بهینه جاذب انتخاب شد. مقایسه این نتیجه با سایر مطالعات صورت گرفته نشان می دهد که این جاذب از توانایی نسبتاً خوبی برای حذف رنگ برخوردار است. مقدار جاذب بهینه حاصل از مطالعه قاعدی و همکاران ۲ گرم، مین و همکاران ۳ گرم بر لیتر و رحمان و همکاران ۰/۴ گرم بر لیتر گزارش شده است [۸، ۱۵، ۱۶].

<sup>1</sup> Kismir et al.

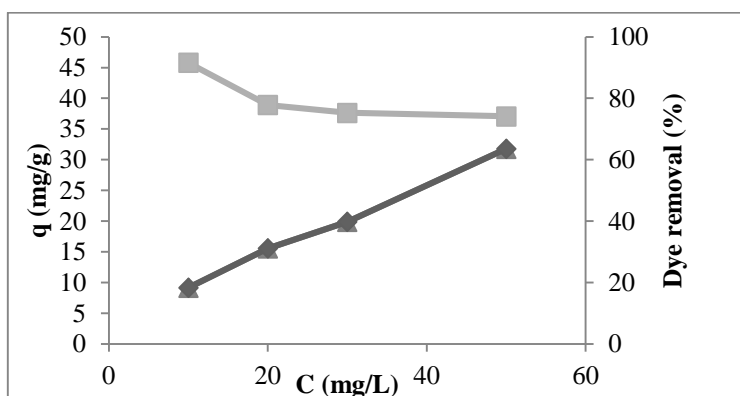
<sup>2</sup> Ghaedi et al.



شکل ۴- تاثیر مقدار جاذب بر میزان جذب رنگ BG (مدت زمان ۲۰ دقیقه، pH=۷، ۱۰۰ میلی لیتر محلول رنگ با غلظت‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۵۰ میلی گرم بر لیتر)

### ۳-۴- مطالعه اثر غلظت

جهت بررسی تاثیر غلظت اولیه رنگ محلول‌هایی با غلظت ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۵۰ میلی گرم بر لیتر ساخته شد. نتایج حاصل از تاثیر غلظت اولیه رنگ در مدت زمان ۲۰ دقیقه و با مقدار جاذب ۰/۱ گرم در شکل ۵ نشان داده شده است. با افزایش غلظت اولیه رنگ، میزان سطح فعال برای جذب رنگ ثابت مانده اما تعداد مول‌های آلاینده رنگ در محیط واکنش جذب افزایش می‌یابد. باید که این امر باعث کاهش راندمان فرآیند می‌گردد. اما ظرفیت ماکزیمم جذب با افزایش غلظت اولیه رنگ افزایش می‌یابد. در چنین شرایطی نیروی انتقال جرم افزایش یافته و این پدیده بر نیروی مقاومت‌کننده در برابر جذب غلبه می‌کند و باعث ایجاد نیروی رانش قابل توجهی جهت انتقال آلاینده از فاز مایع به سطح مشترک جاذب-مایع می‌شود. [۱۷ و ۱۸].

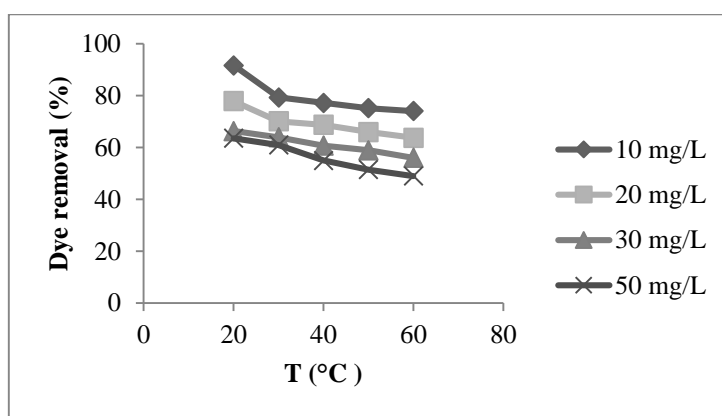


شکل ۵- تاثیر غلظت اولیه بر میزان جذب رنگ BG (مدت زمان ۲۰ دقیقه، pH=۷، ۱۰۰ میلی لیتر محلول رنگ با غلظت‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۵۰ میلی گرم بر لیتر، ۰/۱ گرم جاذب)

### ۳-۵- مطالعه اثر دما

دما نقش مهمی در فرآیند جذب رنگ توسط جاذب ایفا می‌کند زیرا واکنش‌های جذب سطحی معمولاً گرمازا هستند. بنابراین مقدار جذب سطحی با افزایش دما کاهش یافته و با کاهش دما مقادیر جذب افزایش می‌یابد. برای بررسی اثر دما آزمایش‌هایی

در شرایط مشابه با آزمایش های قبل و در دماهای مختلف ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ درجه سانتی گراد صورت پذیرفت. نمودار تغییرات میزان جذب بر حسب دما در شکل ۶ نشان داده شده است. همان گونه که مشاهده می شود با افزایش دما مقدار جذب رنگ بریلینت گرین توسط جاذب کاهش می یابد که به معنی گرمازا بودن فرآیند جذب رنگ بر روی جاذب است. افزایش میزان جذب با کاهش دما، پدیده ای است که مشخصه جذب فیزیکی است. پس فرآیند مطالعه شده، جذب فیزیکی با نیروهای ضعیف واندروالس است. بنابراین برای کنترل آزمایش ها دما همان دمای محیط که ۲۵ درجه سانتی گراد بود، در نظر گرفته شد. بررسی اکثر مطالعات صورت گرفته حاکی از گرمازا بودن جذب رنگ BG روی جاذب های گوناگون است، مانند ناندی و همکاران و مین و همکاران [۳ و ۴].



شکل ۶-تاثیر دما بر میزان جذب رنگ BG (۱/۱۰ گرم جاذب، مدت زمان ۲۰ دقیقه، pH=۷، ۱۰۰ میلی لیتر محلول رنگ با غلظتهای ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۵۰ میلی گرم بر لیتر)

### ۳-۶- بررسی ایزوترم جذب

برای توصیف رفتار جاذب ایزوترم های مختلفی بررسی می شوند که در این مطالعه ایزوترم های لانگمیر<sup>۱</sup>، فروندلیچ<sup>۲</sup> و تمکین<sup>۳</sup> مورد بررسی قرار گرفتند.

### ۳-۶-۱- ایزوترم فروندلیچ

فرم خطی معادله فروندلیچ به صورت زیر است [۱۹]:

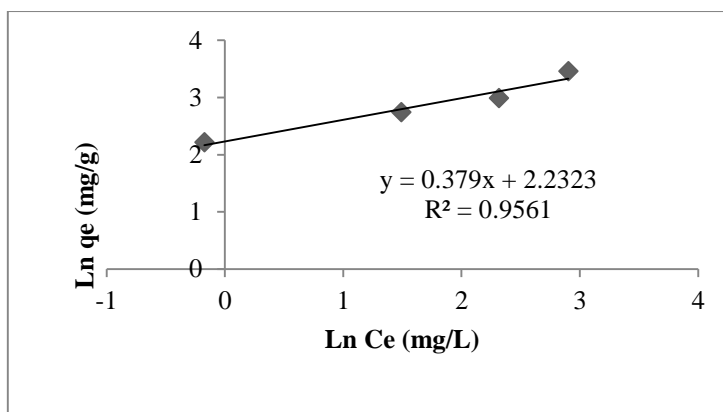
$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3)$$

<sup>1</sup> Langmuir Isotherm

<sup>2</sup> Freundlich Isotherm

<sup>3</sup> Temkin Isotherm

که در این رابطه  $q_e$  مقدار جذب شده بر حسب میلی گرم بر گرم،  $C_e$  غلظت تعادلی بر حسب میلی گرم بر لیتر،  $K_f$  و  $n$  به ترتیب ثابت های فروندلیچ مربوط به ظرفیت و شدت جذب هستند. با رسم نمودار  $\ln q_e$  بر حسب  $\ln C_e$ ، خط راست با شیب  $\frac{1}{n}$  و عرض از مبدا  $\ln K_f$  به دست می آید. نتایج حاصل از داده های تجربی و محاسبات بیانگر مطلوب بودن این مدل برای جذب رنگ بود که این نتایج در جدول ۱ ارائه شده است.



شکل ۷- منحنی ایزوترم فروندلیچ برای جذب رنگ BG (۱۰۰ میلی لیتر محلول رنگ با غلظتهای ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۵۰ میلی گرم بر لیتر، مدت زمان تماس ۲۰ دقیقه، pH=۷)

### ۳-۶-۲- ایزوترم لانگمیر

فرم کلی معادله لانگمیر به صورت زیر است [۲۰]:

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

که در این رابطه  $C_e$  غلظت تعادلی بر حسب میلی گرم بر لیتر،  $q_e$  مقدار جذب رنگ بر حسب میلی گرم بر گرم،  $q_{max}$  مقدار ماده جذب شده مورد نیاز برای ظرفیت تک لایه به ازای واحد جرم جاذب بر حسب میلی گرم بر گرم و  $b$  ضریب لانگمیر که مربوط به انرژی اتصال است بر حسب لیتر بر میلی گرم می باشد. منحنی خطی  $\frac{C_e}{q_e}$  بر حسب  $C_e$  برای محاسبه موارد مذکور به کار می رود.

### ۳-۶-۳- ایزوترم تمکین

ایزوترم تمکین به صورت خطی زیر بیان می شود [۲۱]:

$$q_e = B_T \ln A_T + B_T \ln C_e \quad (5)$$



که در این رابطه  $A_T$  ثابت اتصال تعادلی مطابق با حداکثر انرژی اتصال بر حسب لیتر بر مول است و ثابت  $B_T$  به گرمای جذب مربوط می شود. با رسم  $q_e$  بر حسب  $\ln C_e$  می توان ثابت های ایزوترم را از شیب و عرض از مبدا تعیین نمود.

مقایسه ضریب همبستگی به دست آمده از رسم نمودار های هر یک از ایزوترم ها می تواند به عنوان معیار مناسبی برای بیان مطابقت داده های تجربی و ایزوترم های مذکور باشد. لذا همانطور که در جدول ۱ مشاهده می شود ایزوترم فروندلیچ نسبت به ایزوترم های دیگر مطابقت بیشتری با داده های تجربی دارد.

جدول ۱- نتایج و ثابت های ایزوترم های مختلف بررسی شده روی داده های جذب رنگ BG (۱۰۰ میلی لیتر محلول رنگ با غلظتهای ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۵۰ میلی گرم بر لیتر، مدت زمان تماس ۲۰ دقیقه، pH=۷، مقدار جاذب ۰/۱ گرم)

| مدل لانگمیر  |                          |                         |
|--------------|--------------------------|-------------------------|
| $R^2$        | $q(\text{mg. g}^{-1})$   | $b(\text{L. mg}^{-1})$  |
| ۰/۸۷۴۵       | ۳۶/۷۶                    | ۰/۱۹۹                   |
| مدل فروندلیچ |                          |                         |
| $R^2$        | $K_f(\text{mg. g}^{-1})$ | n                       |
| ۰/۹۵۶۱       | ۹/۳۲۱                    | ۲/۶۳۸                   |
| مدل تمکین    |                          |                         |
| $R^2$        | $A(\text{L. g}^{-1})$    | $b(\text{J. mol}^{-1})$ |
| ۰/۸۴۲۸       | ۳/۶۰۷                    | ۵۴۷۷,۶                  |

### ۳-۷- سینتیک جذب

برای تطابق داده های تجربی مربوط به جذب سطحی آلاینده ها روی جاذب ها، مدل های سینتیکی مختلفی از جمله مدل شبه درجه اول<sup>۱</sup>، شبه درجه دوم<sup>۲</sup> و مدل نفوذ درون ذره ای<sup>۳</sup> گزارش شده است. در این مطالعه مقایسه ای بین داده های حاصل از نتایج داده های تجربی با معادلات مذکور انجام شد.

### ۳-۷-۱- مدل نفوذ درون ذره ای

این مدل به صورت زیر نوشته می شود [۲۲]:

$$q_t = K_p t^{1/2} + C \quad (۶)$$

<sup>۱</sup> Pseudo-First Order Model

<sup>۲</sup> Pseudo-Second Order Model

<sup>۳</sup> Intraparticle Diffusion Model

که در این رابطه C عرض از مبدا و  $K_p$  ثابت سرعت نفوذ بین ذره ای بر حسب  $\text{mg} \cdot \text{gr}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$  است. مقادیر سینتیک جذب شده در جدول ۲ ارائه شده اند.

### ۳-۷-۲- مدل شبه درجه اول

معادله این مدل به صورت زیر است [۲۳]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (7)$$

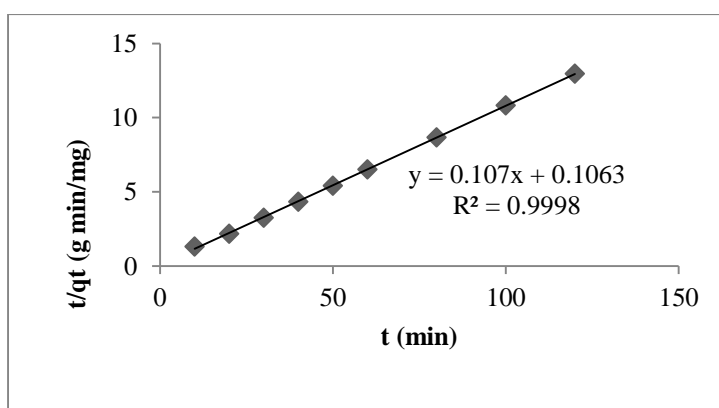
که در آن  $q_e$  ظرفیت جذب جاذب در حالت تعادل بر حسب میلی گرم بر گرم،  $q_t$  مقدار رنگ جذب شده در زمان t بر حسب میلی گرم بر گرم و  $K_1$  ثابت سرعت شبه درجه اول بر حسب  $\text{min}^{-1}$  است. مقادیر و ثابت های محاسبه شده مربوط به مقایسه بین داده های تجربی و معادله سینتیک شبه درجه اول در جدول ۲ ارائه شده است.

### ۳-۷-۳- مدل شبه درجه دوم

مدل شبه درجه دوم نیز قادر است سینتیک جذب رنگ بریلینانت گرین روی جاذب را توصیف کند [۲۴]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (8)$$

که در این رابطه  $K_2$  ثابت سرعت جذب درجه دو بر حسب  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  است. نمودار خط راست  $\frac{t}{q_t}$  بر حسب t برای داده های تجربی امتحان شد و نتایج آن نشان داد که این مدل سینتیکی با داده های تجربی تطابق دارد.



شکل ۸- منحنی مدل سینتیک شبه درجه دوم برای جذب رنگ BG (۱/۱ گرم جاذب، pH=۷، ۱۰۰ میلی لیتر محلول رنگ با غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر، مدت زمان تماس ۲۰ دقیقه)

جدول ۲- داده های سینتیکی محاسبه شده با مدل های مختلف برای جذب رنگ BG (۰/۱ گرم جذب، pH=۷، ۱۰۰ میلی لیتر محلول رنگ با غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر، مدت زمان تماس ۲۰ دقیقه)

| مدل درون ذره ای  |  |  |
|------------------|--|--|
| R <sup>2</sup>   | C(mg/g)  | K <sub>p</sub><br>(mg. g <sup>-1</sup> min <sup>-0.5</sup> ) |
| ۰/۳۸۷            | ۸/۰۸۳۵   | ۰/۱۳۲۵   |
| مدل شبه درجه اول |  |  |
| R <sup>2</sup>   | K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )                          | q <sub>e</sub> (mg. g <sup>-1</sup> )                        |
| ۰/۹۸             | ۰/۱۷۴۸   | ۹/۲۴۵  |
| مدل شبه درجه دوم |  |  |
| R <sup>2</sup>   | K <sub>2</sub><br>(mg. g <sup>-1</sup> . min <sup>-1</sup> ) | q <sub>e</sub> (mg. g <sup>-1</sup> )                        |
| ۰/۹۹۹۸           | ۰/۱۰۷  | ۹/۳۴۵  |

مقایسه مقادیر موجود در جدول ۲ نشان می دهد که مدل شبه درجه دوم با داده های تجربی بسیار تطابق دارد.

### ۳-۸- ترمودینامیک جذب

تغییرات انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G^0$ )، میزان خودبخودی بودن فرآیند جذب را مشخص می کند. برای اینکه این فرآیند قابل توجه باشد باید مقادیر تغییرات انرژی آزاد منفی باشد. تغییرات انرژی آزاد گیبس جذب به صورت زیر تعریف می شود [۴]:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (9)$$

که در این رابطه R ثابت جهانی گازها برابر  $8.314 \text{ J. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  و T دمای مطلق است. K ثابت تعادلی ترمودینامیک است که به صورت زیر محاسبه می شود:

$$K = \frac{q_e}{C_e} m \quad (10)$$

که m دوز جاذب بر حسب گرم بر لیتر است. برای واحد جرم دوز جاذب (m=۱g/L) مقدار K به صورت زیر در می آید:

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

مهم ترین مقادیر ترمودینامیکی، مانند  $\Delta G^0$ ،  $\Delta H^0$  و  $\Delta S^0$  توسط رابطه زیر بهم مرتبط می شوند:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (12)$$

با ترکیب این دو معادله به معادله جدیدی می رسیم:

$$\ln K = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R T} \quad (13)$$

با رسم نمودار  $\ln K$  بر حسب  $\frac{1}{T}$  مقادیر مجهول پارامترهای ترمودینامیکی بدست می آیند. جدول ۳ داده های ترمودینامیکی جذب رنگ بریلیانت گرین را نشان می دهد. مقدار منفی  $\Delta H^0$ ، نشان دهنده گرمازا بودن طبیعت جذب است. منفی بودن مقدار  $\Delta G^0$  نشان دهنده این است که فرآیند جذب منجر به کاهش انرژی آزاد گیبس می شود. این مقدار همچنین بیانگر امکان پذیر بودن و خودبخودی بودن جذب رنگ نیز می باشد. مقادیر منفی  $\Delta S^0$  نشانگر کاهش بی نظمی در سطح مشترک جامد-مایع در طول جذب رنگ روی جاذب است.

جدول ۳- مقادیر محاسبه شده ترمودینامیکی برای جذب رنگ BG (۱/۰ گرم جاذب، pH=۷، ۱۰۰ میلی لیتر محلول رنگ با غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر، مدت زمان تماس ۲۰ دقیقه)

| $\Delta G^0$ (kJ. mol <sup>-1</sup> ) |        |        |        |        | $\Delta S^0$ (J. mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ) | $\Delta H^0$ (kJ. mol <sup>-1</sup> ) |
|---------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--|---------------------------------------|
| ۳۳۳(K)                                | ۳۲۳(K) | ۳۱۳(K) | ۳۰۳(K) | ۲۹۳(K) | -۶۵/۶۳   | -۲۴/۱۸                                |
| -۲/۳۲                                 | -۲/۹۸  | -۳/۶۳  | -۴/۲۹  | -۴/۹۵  |  |                                       |

#### ۴- نتیجه گیری

در این مطالعه تاثیر پارامترهای مختلف از جمله pH، غلظت اولیه رنگ، زمان تماس، دما و مقدار جاذب بر جذب رنگ بریلیانت گرین روی جاذب ساقه میوه آلبالو بررسی شد. بیشترین مقدار جذب در pH برابر با ۷ انجام گرفت. مقدار بهینه جاذب و زمان تماس به ترتیب ۰/۱ گرم و ۲۰ دقیقه به دست آمد. بیشترین کارایی جذب مربوط به غلظت رنگ ۱۰ میلی گرم بر لیتر بود و این مقدار حذف ۹۲٪ گزارش شد. داده های تعادلی و تجربی توسط ایزوترم های مختلفی مانند لانگمیر، فروندلیچ و تمکین مورد بررسی قرار گرفت و نشان داد که این داده ها با ایزوترم فروندلیچ تطابق بهتری دارند ( $R^2=0/95$ ). ظرفیت بیشینه جاذب ۳۶/۷۶ میلی گرم بر گرم تعیین شد. نتایج بررسی مدل های سینتیکی متعدد نشان داد که مدل سینتیکی شبه درجه دوم به بهترین وجه با داده های تجربی همخوانی دارد. مطالعات ترمودینامیکی صورت گرفته روی جذب رنگ نشان داد که فرآیند جذب رنگ بریلیانت گرین روی جاذب ساقه میوه آلبالو، گرمازا و خودبخودی است. این جاذب توانایی مناسبی برای جذب رنگ از محلول های آبی دارد و از آن می توان به عنوان یک مرحله ثانویه ارزان جهت تکمیل فرآیند اصلی پر هزینه تصفیه آبها و پسابهای آلوده استفاده کرد.

#### ۵- مراجع

- [1]. Paul, Jhimli, K. P. Rawat, K. S. S. Sarma, and S. Sabharwal. "Decoloration and degradation of Reactive Red-120 dye by electron beam irradiation in aqueous solution." *Applied Radiation and Isotopes* 69, no. 7 (2011): 982-987.
- [2]. Machado, Fernando M., Carlos P. Bergmann, Eder C. Lima, Betina Royer, Felipe E. de Souza, Iuri M. Jauris, Tatiana Calvete, and Solange B. Fagan. "Adsorption of Reactive Blue 4 dye from water

- solutions by carbon nanotubes: experiment and theory." *Physical Chemistry Chemical Physics* 14, no. **31** (2012): 11139-11153.
- [3]. Mane, Venkat S., and P. V. Babu. "Studies on the adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto low-cost NaOH treated saw dust." *Desalination* 273, no. **2** (2011): 321-329.
- [4]. Nandi, B. K., A. Goswami, and M. K. Purkait. "Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin." *Journal of Hazardous Materials* 161, no. **1** (2009): 387-395.
- [5]. Mittal, Alok, Dipika Kaur, and Jyoti Mittal. "Applicability of waste materials—bottom ash and deoiled soya—as adsorbents for the removal and recovery of a hazardous dye, brilliant green." *Journal of colloid and interface science* 326, no. **1** (2008): 8-17.
- [6]. Ertuğrul, Sevgi, Nalan Oya San, and Gönül Dönmez. "Treatment of dye (Remazol Blue) and heavy metals using yeast cells with the purpose of managing polluted textile wastewaters." *Ecological Engineering* 35, no. **1** (2009): 128-134.
- [7]. Daneshvar, Ehsan, Masoud Kousha, Mojtaba Jokar, Negin Koutahzadeh, and Eric Guibal. "Acidic dye biosorption onto marine brown macroalgae: isotherms, kinetic and thermodynamic studies." *Chemical Engineering Journal* **204** (2012): 225-234.
- [8]. Rehman, Muhammad Saif Ur, Muhammad Munir, Muhammad Ashfaq, Naim Rashid, Muhammad Faizan Nazar, Muhammad Danish, and Jong-In Han. "Adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto red clay." *Chemical Engineering Journal* **228** (2013): 54-62.
- [9]. Mane, Venkat S., Indra Deo Mall, and Vimal Chandra Srivastava. "Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash." *Journal of Environmental Management* 84, no. **4** (2007): 390-400.
- [10]. Kumar, Rajeev, and M. A. Barakat. "Decolourization of hazardous brilliant green from aqueous solution using binary oxidized cactus fruit peel." *Chemical Engineering Journal* **226** (2013): 377-383.
- [11]. Asadullah, Mohammad, Mohammad Asaduzzaman, Mohammad Shajahan Kabir, Mohammad Golam Mostofa, and Tomohisa Miyazawa. "Chemical and structural evaluation of activated carbon prepared from jute sticks for Brilliant Green dye removal from aqueous solution." *Journal of hazardous materials* 174, no. **1** (2010): 437-443.
- [12]. Das, Sujoy K., Jayati Bhowal, Akhil R. Das, and Arun K. Guha. "Adsorption behavior of rhodamine B on rhizopus oryzae biomass." *Langmuir* 22, no. **17** (2006): 7265-7272.
- [13]. Yu, Sanchuan, Meihong Liu, Miao Ma, Ming Qi, Zhenhua Lü, and Congjie Gao. "Impacts of membrane properties on reactive dye removal from dye/salt mixtures by asymmetric cellulose acetate and composite polyamide nanofiltration membranes." *Journal of Membrane Science* 350, no. **1** (2010): 83-91.
- [14]. Kismir, Yasemin, and Ayse Z. Aroguz. "Adsorption characteristics of the hazardous dye Brilliant Green on Saklıkent mud." *Chemical Engineering Journal* 172, no. **1** (2011): 199-206.

- [15]. Mane, Venkat S., Indra Deo Mall, and Vimal Chandra Srivastava. "Use of bagasse fly ash as an adsorbent for the removal of brilliant green dye from aqueous solution." *Dyes and Pigments* 73, no. 3 (2007): 269-278.
- [16]. Ghaedi, M., H. Hossainian, M. Montazerzohori, A. Shokrollahi, F. Shojai pour, M. Soylak, and M. K. Purkait. "A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green." *Desalination* 281 (2011): 226-233.
- [17]. Shirzad-Siboni, Mehdi, Alireza Khataee, and Sang W. Joo. "Kinetics and equilibrium studies of removal of an azo dye from aqueous solution by adsorption onto scallop." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20, no. 2 (2014): 610-615.
- [18]. Garg, V. K., Moirangthem Amita, Rakesh Kumar, and Renuka Gupta. "Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste." *Dyes and pigments* 63, no. 3 (2004): 243-250.
- [19]. Jain, C. K., D. C. Singhal, and M. K. Sharma. "Adsorption of zinc on bed sediment of River Hindon: adsorption models and kinetics." *Journal of hazardous materials* 114, no. 1 (2004): 231-239.
- [20]. Elouear, Z., J. Bouzid, N. Boujelben, M. Feki, F. Jamoussi, and A. Montiel. "Heavy metal removal from aqueous solutions by activated phosphate rock." *Journal of hazardous materials* 156, no. 1 (2008): 412-420.
- [21]. Şeker, Ayşegül, Talal Shahwan, Ahmet E. Eroğlu, Sinan Yılmaz, Zeliha Demirel, and Meltem Conk Dalay. "Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies for the biosorption of aqueous lead (II), cadmium (II) and nickel (II) ions on *Spirulina platensis*." *Journal of Hazardous Materials* 154, no. 1 (2008): 973-980.
- [22]. Çolak, Ferdağ, Necip Atar, and Asim Olgun. "Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by *Paenibacillus macerans*: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies." *Chemical Engineering Journal* 150, no. 1 (2009): 122-130.
- [23]. Nemr, Ahmed El. "Potential of pomegranate husk carbon for Cr (VI) removal from wastewater: Kinetic and isotherm studies." *Journal of Hazardous Materials* 161, no. 1 (2009): 132-141.
- [24]. Rao, K. Srinivasa, G. Roy Chaudhury, and B. K. Mishra. "Kinetics and equilibrium studies for the removal of cadmium ions from aqueous solutions using Duolite ES 467 resin." *International Journal of Mineral Processing* 97, no. 1 (2010): 68-73.