

1139P-NWWCE

بررسی مدل‌های سنتیکی در جذب سطحی متیلن بلو با استفاده از خاک‌های رس طبیعی**حسن اقدسی نیا^۱، حسین رهبری آسیابی^۲****۱- عضو هیئت علمی دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز****۲- فارغ التحصیل کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز**

Hassan.Aghdasinia@gmail.com

خلاصه

با رشد جمعیت و گسترش صنعت و کشاورزی، آب سالم در جهان دچار کمبود شده، در نتیجه ضرورت تصفیه و بازیابی مجدد آب‌های مصرفی اهمیت خاصی پیدا کرده است. در میان آلاینده‌ها، مواد رنگزا از مهم‌ترین آلاینده‌های محیط‌زیست هستند. برخی از این رنگ‌ها فعالیت بیولوژیکی از خود نشان می‌دهند و به‌عنوان دارو نیز استفاده می‌شوند. متیلن بلو از جمله رنگ‌های است که در صنعت نساجی و داروسازی کاربرد فراوان دارد. بین روش‌های متنوعی که برای حذف رنگ از محلول‌های آبی وجود دارد، جذب سطحی فرایندی مؤثر و کارآمد می‌باشد. کانی‌های رسی به علت سطح ویژه بالا و ساختار کریستالی، همواره یکی از گزینه‌های مطلوب برای استفاده به‌عنوان جاذب صنعتی مطرح بوده‌اند. در این تحقیق جذب سطحی متیلن بلو توسط سه نوع خاک رس محلی مورد بررسی قرار گرفته، نتایج آزمایشگاهی با مدل‌های سنتیکی مختلف مطابقت داده شدند و ثابت سرعت هر یک محاسبه گردید.

کلمات کلیدی: مدل سنتیکی، جذب سطحی، متیلن بلو، خاک رس، تصفیه پساب.**۱ مقدمه**

تولید فاضلاب‌های صنعتی، بهداشتی و نفوذ آن‌ها به منابع آب و از طرفی محدودیت در منابع آب قابل استفاده در صنعت، کشاورزی و شرب، جوامع بشری را به شدت به استفاده بهینه از این منابع و نیز استفاده مجدد از آب‌های آلوده واداشته است. به لحاظ رشد فزاینده جمعیت به همراه گسترش صنعت و کشاورزی، آب سالم در جهان دچار کمبود شده، در نتیجه ضرورت تصفیه و بازیابی مجدد آب‌های مصرفی اهمیت خاصی پیدا کرده است [۱].

در میان آلاینده‌ها، مواد رنگزا از آلاینده‌های اصلی محیط‌زیست به شمار می‌روند. رنگ موجود در این آلاینده‌ها باعث کاهش نفوذ نور در آب و کاهش فتوسنتز گیاهان آبی می‌شود و نیز به دلیل سمی بودن باعث مرگ آبزیان می‌شود [۲]. رنگ‌های کاتیونی محلول در آب، برای رنگ کردن کاغذ، نایلون‌های اصلاح شده، پلی‌اکریلونیتریل و پلی‌استرهای اصلاح شده کاربرد دارند. اصلی‌ترین کاربرد این رنگ‌ها برای رنگرزی ابریشم، پشم و پنبه موقعی که روشنایی رنگ از سرعت شستشو مهم‌تر باشد، است. موقعی که این رنگ‌ها در آب حل می‌شوند، کاتیون ایجاد می‌کنند؛ به همین دلیل به رنگ‌های کاتیونی شهرت یافته‌اند. برخی از این رنگ‌ها فعالیت بیولوژیکی از خود نشان می‌دهند و به‌عنوان دارو نیز استفاده می‌شوند. متیلن بلو از جمله رنگ‌های مشهور کاتیونی می‌باشد که در صنعت نساجی و داروسازی کاربرد فراوان دارد [۳].

روش‌های متنوعی برای حذف رنگ از محلول‌های آبی مانند رسوب‌دهی شیمیایی، مبادله یونی، جذب سطحی، اسمز معکوس، فرایندهای غشائی، تصفیه الکتروشیمیایی، اکسیداسیون یا احیاء شیمیایی وجود دارند [۱]. در بین فرایندهای مذکور جذب سطحی یک فرایند مؤثر و کارآمد می‌باشد. عوامل مؤثر در فرایند جذب سطحی عبارت‌اند از: مساحت سطحی، ماهیت و غلظت اولیه ماده‌ی جذب‌شونده، pH محلول، دما، تداخل مواد و ماهیت و دوز جاذب. چون جذب سطحی یک پدیده‌ی سطحی می‌باشد پس وسعت جذب، متناسب با مساحت سطح ویژه است [۴]. کانی‌های رسی به علت خواصی چون سطح ویژه بالا و ساختار خاص کریستالی، که موجب جذب کاتیون می‌گردد، همواره یکی از گزینه‌های مطلوب برای استفاده به‌عنوان جاذب صنعتی، کاتالیست و یا پایه مطرح بوده‌اند [۵].

در این تحقیق ابتدا فرایند جذب سطحی رنگ متیلن بلو توسط سه نوع خاک رس محلی خام مورد بررسی قرار گرفت. از روی داده‌های تجربی حاصل، مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم و مدل نفوذ درون ذره‌ای مطالعه شده و ثابت سرعت هر مورد محاسبه گردید.

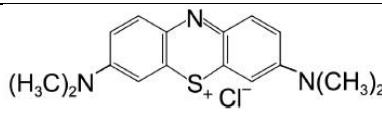
۲ تجهیزات، مواد و روش

در این تحقیق از سه نوع خاک رس محلی (D، G، K) مربوط به منطقه تبریز و آذرشهر به عنوان جاذب ماده رنگزا، استفاده شد. برای بررسی اثر غلظت اولیه رنگ بر روی میزان جذب سطحی و بررسی سینتیک جذب سطحی، محلول‌هایی با غلظت‌های 6.0×10^{-4} تا 4.0×10^{-4} کیلوگرم بر متر مکعب از رنگ متیلن بلو در pH برابر ۷ تهیه شدند و با 25×10^{-5} کیلوگرم از نمونه‌های خاک رس مخلوط گردیدند. مشخصات ماده‌ی رنگزا در جدول ۱ ارائه شده است. جهت تنظیم pH محلول‌ها، اسید هیدروکلریک و سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار استفاده شد. همه آزمایش‌ها دوبار تکرار شدند، زمان کل آزمایش‌ها برابر با ۱۰۰ دقیقه، حجم محلول اولیه برابر با 5×10^{-4} متر مکعب، سرعت همزن ۸۰۰ rpm و دما برابر با ۱۸ درجه سانتی‌گراد بود. برای نمونه‌برداری، ذرات رس توسط فیلتر سرنگی از محلول رنگی جدا شده و سپس محلول باقی مانده، سانتریفیوژ شده و سپس غلظت رنگ باقیمانده در محلول توسط دستگاه اسپکتروفتومتر (SPECORD 250, analytikjena) اندازه‌گیری شد. پس از محاسبه مقدار q_e ، معادله (۱)، نمودارهای هر یک از مدل‌های سینتیکی رسم شده و ثوابت سرعت واکنش تعیین شدند.

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} v \quad (1)$$

v حجم محلول (m^3)، m جرم جاذب (kg)، و q_t مقدار جزء جذب سطحی شده به ازای واحد وزنی جامد (kg/kg) در زمان t است [۶].

جدول ۱- مشخصات ماده رنگزا

فرمول ساختاری			
فرمول مولکولی	$C_{16}H_{18}N_3SCl$	جرم مولکولی ($g \cdot mol^{-1}$)	۳۱۹٫۸۵
انحلال پذیری در آب ($g \cdot L^{-1}$)	۴۰	طول موج جذب ماکزیم (nm)	۶۶۴٫۹
Color Index Number	CB۲۷۴۸۵۸	CAS Number	۴-۷۳-۶۱

۳ مدل‌های سینتیکی

۱-۳ شبه درجه اول

مدل شبه درجه اول توسط لاگ‌گرن^۱ ارائه شده است. مدل واکنشی درجه اول لاگ‌گرن به شکل زیر توسط یالچین^۲ به طور صریح توسط رابطه (۲) توصیف شده است [۷]:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad (2)$$

که در آن K_1 ثابت سرعت مدل شبه درجه اول و q_e مقدار جزء جذب سطحی شده به ازای واحد وزنی جامد در حالت تعادل (kg/kg) است. با انتگرال گیری از معادله (۲)، می‌توان نوشت:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (3)$$

^۱ Lagergren

^۲ Yalcin

ثابت سرعت، K_1 از شیب نمودار خطی $\log(q_e - q_t)$ در مقابل t به دست می آید.

۳-۲ شبه درجه دوم

داده‌ی جذبی آنالیز شده در مکانیزم شبه درجه دوم، توسط معادله‌ی (۴) توصیف می‌شوند [۸]:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

که K_2 ثابت سرعت جذب شبه درجه دوم (kg/kg min) می‌باشد. با انتگرال گیری و خطی سازی، معادله (۵) ظاهر می‌شود:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

اگر سینتیک درجه دوم قابل استفاده باشد، نمودار t/q_t در مقابل t یک خطی تشکیل می‌دهد که ثابت q_e و K_2 می‌توانند از شیب و عرض از مبدأ خط مذکور محاسبه شوند.

۳-۳ نفوذ درون ذره‌ای

جذب داخل ذره‌ای می‌تواند توسط سه گام متوالی توصیف شود [۹]:

- ۱- انتقال ماده‌ی جذب‌شونده از بالک محلول به سطح بیرونی جاذب با نفوذ مولکولی که با نام نفوذ خارجی یا نفوذ فیلمی شناخته می‌شود.
 - ۲- نفوذ داخلی؛ انتقال جذب‌شونده از سطح ذرات به درون سایت‌های داخلی.
 - ۳- جذب ذرات جذب‌شونده از سایت‌های فعال به درون سطح داخلی تخلخل‌ها.
- سرعت کلی فرایند جذب سطحی با کندترین مرحله، کنترل می‌شود. ماهیت گام محدود کننده سرعت در یک سیستم ناپیوسته می‌تواند از خواص جذب‌شونده و جاذب تعیین شود. در سیستم‌های جذبی که امکان نفوذ داخلی به‌عنوان گام محدود کننده سرعت وجود دارد، نفوذ داخل ذره‌ای توسط وبر^۱ و موریس^۲ توصیف می‌شود [۱۰]. ثوابت سرعت برای نفوذ داخل ذره‌ای (K_i) با بکارگیری معادله داده شده توسط وبر و موریس تعیین می‌شود. این معادله می‌تواند با معادله (۶) توصیف شود:

$$q_t = K_i t^{0.5} + C \quad (6)$$

که K_i ها ثوابت سرعت ($\text{kg/kg min}^{1/2}$) نفوذ داخل ذره‌ای تحت غلظت‌های اولیه‌ی متفاوت رنگ هستند و C یک ثابت است. K_i شیب قسمت خطی نمودار q_t مقابل $t^{0.5}$ است. این نمودارها معمولاً دو بخش دارند که عبارت‌اند از بخش ابتدایی منحنی و بخش نهایی منحنی. بخش ابتدایی منحنی، نتیجه‌ی نفوذ لایه‌ی مرزی است و بخش خطی پایانی، نتیجه‌ی اثرات نفوذ داخل ذره‌ای است [۹].

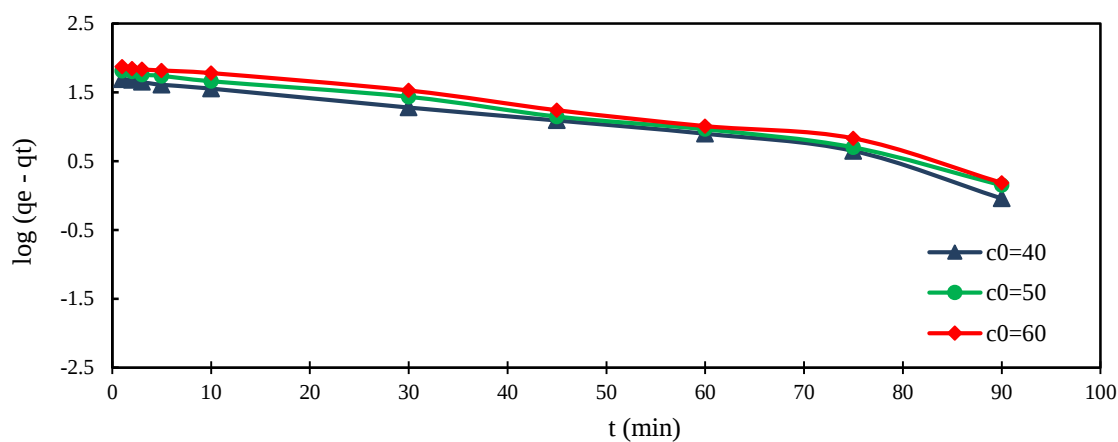
۴ بحث و نتایج

به منظور تعیین ثابت سرعت واکنش جذب سطحی و اینکه کدام مدل سینتیکی برای فرایند جذب سطحی متیلن بلو بر روی رس‌ها صدق می‌کند، سه مدل سینتیکی محتمل، شبه درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ درون ذره‌ای براساس داده‌های آزمایشگاهی ترسیم و مقایسه شدند.

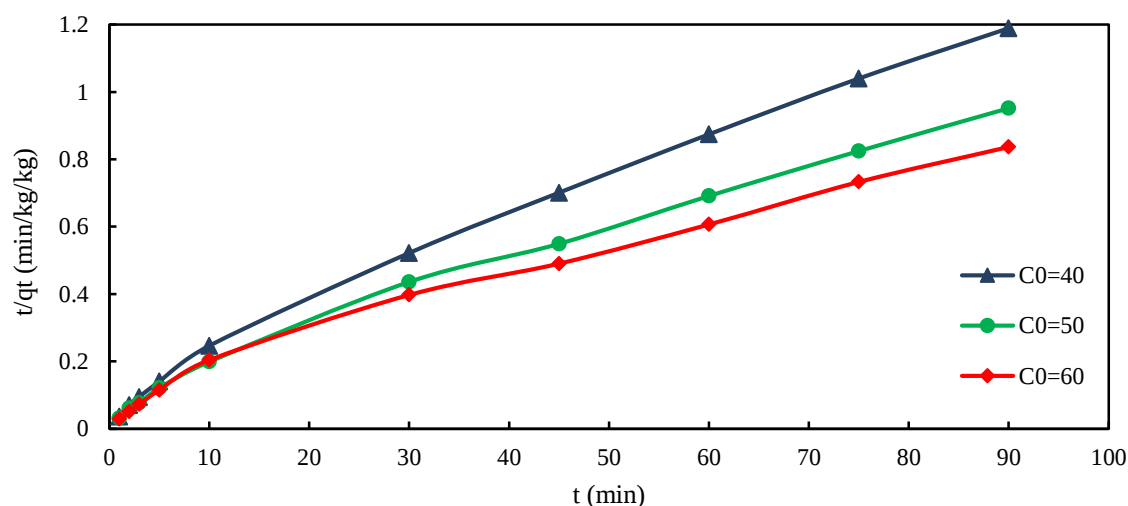
¹ Weber

² Morris

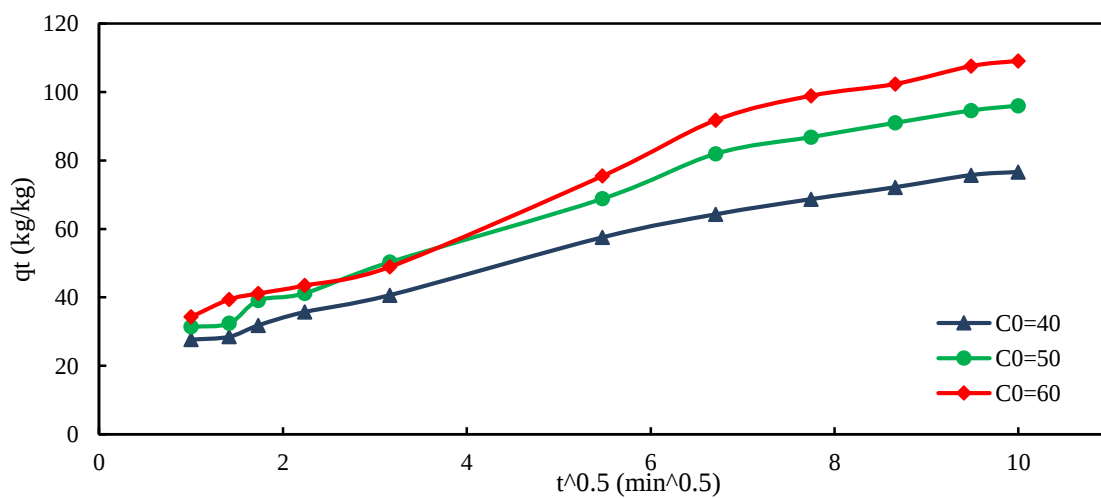
در شکل های ۱ تا ۳ نمودارهای مربوط به بررسی سه مدل سینتیکی، برای نمونه رس D ارائه شده است.



شکل ۱- نمودار سینتیکی شبه درجه اول رس D

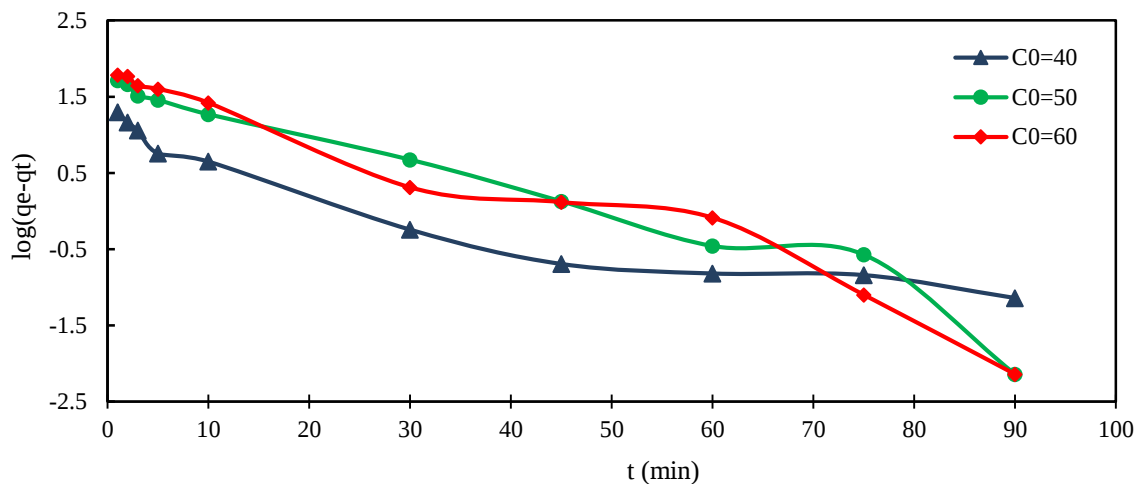


شکل ۲- نمودار سینتیکی شبه درجه دوم رس D

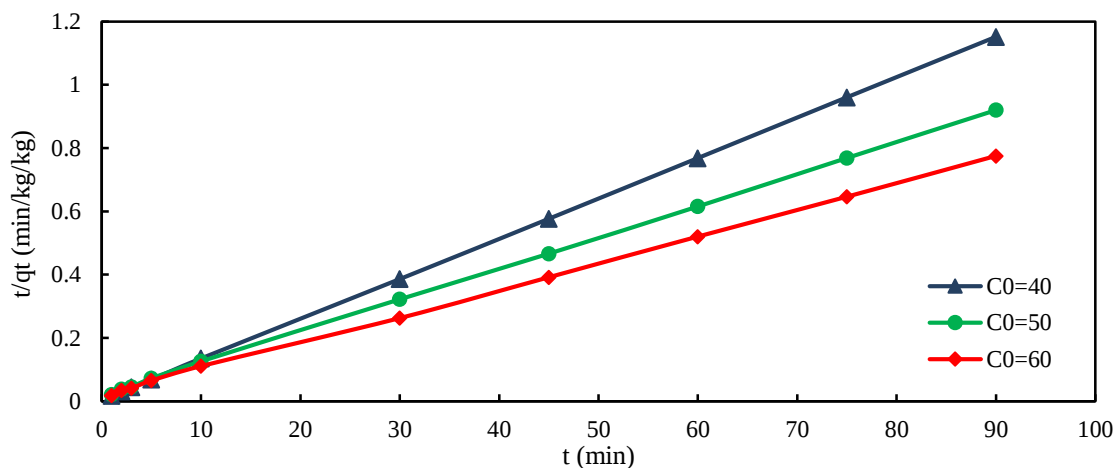


شکل ۳- نمودار سینتیکی نفوذ درون ذره ای رس D

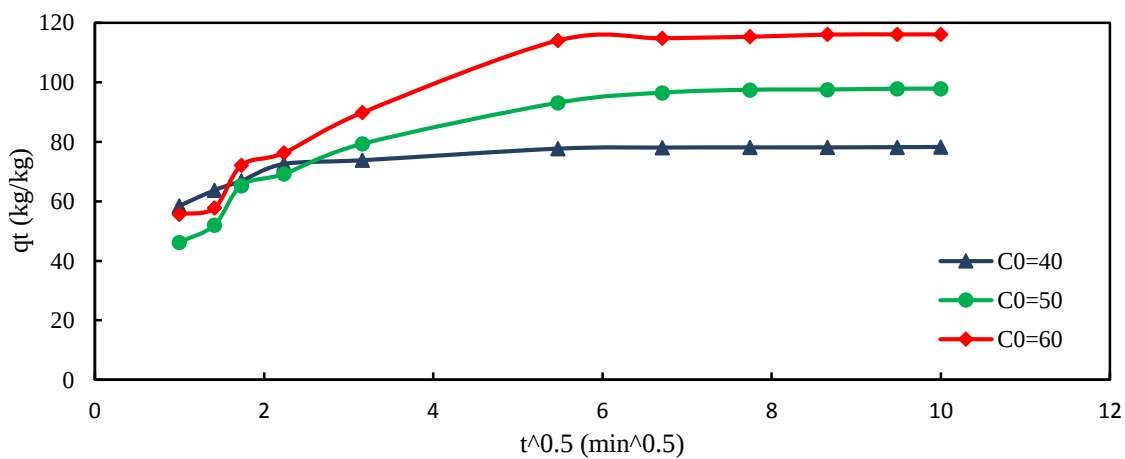
در شکل های ۴ تا ۶ نمودارهای مربوط به بررسی سه مدل سینتیکی نمونه رس G ارائه شده است.



شکل ۴- نمودار سینتیکی شبه درجه اول رس G

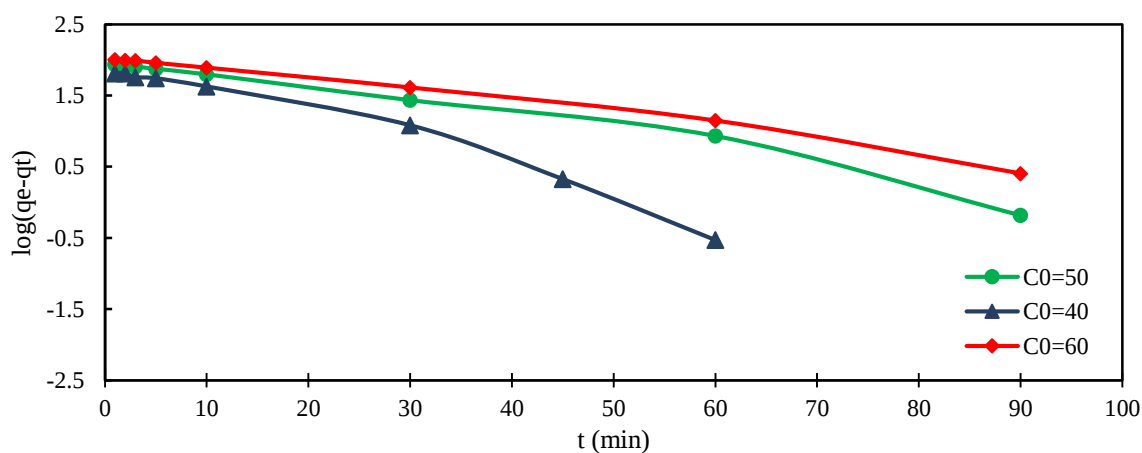


شکل ۵- نمودار سینتیکی شبه درجه دوم رس G

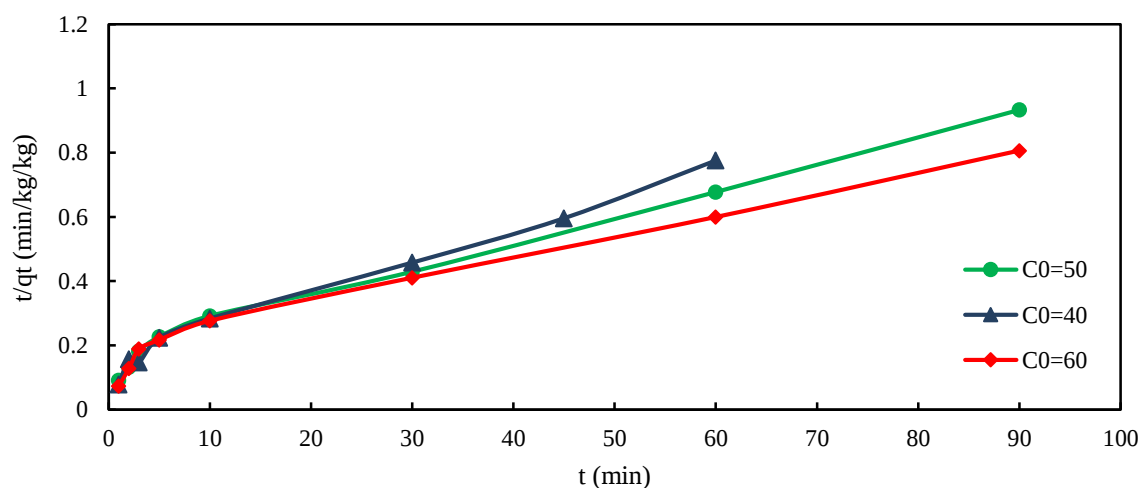


شکل ۶- نمودار سینتیکی نفوذ درون ذره های رس G

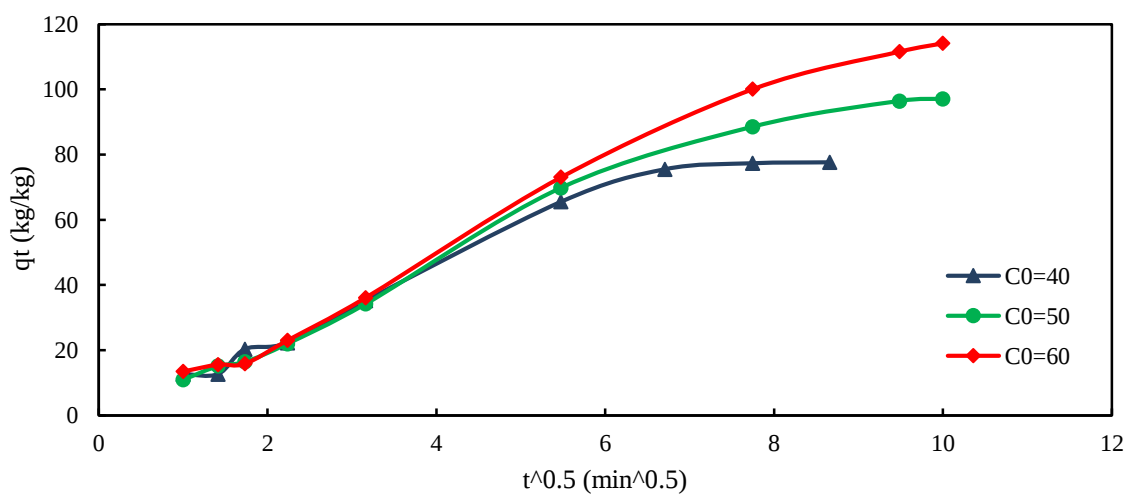
در شکل های ۷ تا ۹ نمودارهای مربوط به بررسی سه مدل سینتیکی نمونه رس K ارائه شده است.



شکل ۷- نمودار سینتیکی شبه درجه اول رس K



شکل ۸- نمودار سینتیکی شبه درجه دوم رس K



شکل ۹- نمودار سینتیکی نفوذ درون ذره ای رس K

در جدول ۲ نتایج ثوابت سرعت مدل‌های سنتیکی مربوط به هر یک از نمونه‌های خاک رس آورده شده است.

جدول ۲- ثوابت سرعت مدل‌های سنتیکی نمونه‌های رس

نفوذ درون ذره‌ای		شبه درجه دوم		شبه درجه اول		غلظت اولیه (10^{-4} kg/m ³)	نمونه رس
R ²	K _i (10 ³ kg/kg min ^{1/2})	R ²	K ₂ (10 ³ kg/kg min)	R ²	K ₁ (min ⁻¹)		
۰.۹۸۸۹	۵.۷۴۱۴	۰.۹۹۱۷	۰.۰۰۲۲۵۶۹	۰.۹۴۹۵	۰.۰۳۸۲۲۹۸	۴۰	D
۰.۹۸۶۱	۷.۵۷۱۵	۰.۹۹۰۷	۰.۰۰۱۶۴۷۵	۰.۹۷۳۵	۰.۰۳۸۴۶۰۱	۵۰	
۰.۹۸۶۶	۸.۸۴۹۶	۰.۹۸۵۷	۰.۰۰۱۲۵۸۵	۰.۹۶۲۴	۰.۰۳۸۴۶۰۱	۶۰	
۰.۷۱۴۵	۱.۷۱۴۶	۱	۰.۰۲۸۱۴۵	۰.۹۰۷۵	۰.۰۶۲۶۴	۴۰	G
۰.۸۳۹۴	۵.۲۶۴۱	۰.۹۹۹۸	۰.۰۰۵۵۹۱	۰.۹۶۲۴	۰.۰۸۵۹	۵۰	
۰.۸۵۴۲	۶.۷۴۵۲	۰.۹۹۹۶	۰.۰۰۴۲۱	۰.۹۷۰۷	۰.۰۹۲۳۵	۶۰	
۰.۹۶۲۱	۹.۶۸۳۱	۰.۹۸۰۷	۰.۰۰۱۲۳۵۹	۰.۹۷۲۸	۰.۰۸۶۷۲	۴۰	K
۰.۹۷۵۵	۱۰.۲۹۳	۰.۹۸۳۳	۰.۰۰۰۷۱۴۹	۰.۹۶۹۶	۰.۰۵۱۱۲	۵۰	
۰.۹۸۷۷	۱۲.۱۰۷	۰.۹۶۹۳	۰.۰۰۰۵۱۵۷	۰.۹۸۵۳	۰.۰۳۹۶۱	۶۰	

با بررسی R² ها، می‌توان دریافت که رس D در دو مورد از معادله درجه دو و یک مورد از نفوذ درون ذره‌ای تبعیت می‌کند. رس G به طور کامل از معادله شبه درجه دو پیروی می‌کند و رس K در یک مورد از معادله نفوذ درون ذره‌ای و در دو مورد از معادله شبه درجه دو پیروی می‌کند. با تعیین نوع مدل سینتیکی، ساز و کار کنترل فرآیند جذب سطحی هر رس مشخص می‌شود. در مواقعی که رس‌ها از مدل سینتیکی درجه دوم پیروی می‌کنند، نشانگر این است که جذب شیمیایی مرحله کنترل کننده سرعت است و فرآیندهای جذب سطحی را کنترل می‌کند (رس G بطور کامل و در رس‌های D و K دو مورد). در مدل نفوذ درون ذره‌ای، جذب در سطح ذره، فرآیند جذب را کند و کنترل نمی‌کند بلکه جذب درون خود ذره تاثیر گذارتر است (یک مورد در رس D و یک مورد رس K).

۵ نتیجه گیری

در این پژوهش برای اولین بار از سه نوع خاک رس محلی معلوم، به صورت خام و بدون هیچ تغییری به عنوان جاذب سطحی برای جذب ماده رنگزای متیلن بلو از محلول‌های آزمایشگاهی استفاده شد. سه مدل سینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم و مدل نفوذ درون ذره‌ای به روی داده‌های آزمایشگاهی منطبق شدند. نتایج نشان داد که نمونه رس D در دو مورد از مدل شبه درجه دوم و در یک مورد از مدل نفوذ درون ذره‌ای، نمونه رس G به طور کامل از مدل شبه درجه دوم و نمونه رس K در یک مورد از مدل نفوذ درون ذره‌ای و در دو مورد از مدل شبه درجه دوم تبعیت می‌کنند.

۶ مراجع

1. Sivashankar, R., Sathya, A., Vasantharaj, K., Sivasubramanian, V., (2014). Magnetic composite an environmental super adsorbent for dye sequestration-A review, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 1, pp.36-49.
2. Rahman, A., Urabe, T., Kishimoto, N., (2013). Color removal of reactive procion dyes by clay adsorbents, *Procedia Environmental Sciences*, 17, pp.270-278.



3. Hunger, K., (2007). Industrial dyes: chemistry, properties, applications, *John Wiley & Sons*.
4. El-Sheikh, A.H., Newman, A.P., Al-Daffae, H., Phull, S., Cresswell, N., York, S., (2004), Deposition of anatase on the surface of activated carbon, *Surface and Coatings*, 187(2), pp.284-292.
۵. گیتی پور، س. (۱۳۸۷)، امکان سنجی جذب MTBE از آب‌های زیر زمینی با استفاده از رس‌های اصلاح شده، علوم و تکنولوژی محیط زیست، دوره دهم.
6. Limousin, G., Gaudet, J.P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthes, V., Krimissa, M., (2007). Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement, *Applied Geochemistry*, 22(2), pp.249-275.
7. El-Ashtoukhy, E.S., Amin, N., Abdelwahab, O., (2008). Removal of lead (II) and copper (II) from aqueous solution using pomegranate peel as a new adsorbent, *Desalination*, 223(1), pp.162-173.
8. Ho, Y.S., (2006). Review of second-order models for adsorption systems, *Journal of hazardous materials*, 136(3), pp.681-689.
9. Gürses, A., Doğar, Ç., Yalçın, M., Açıkyıldız, M., Bayrak, R., Karaca, S., (2006). The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay, *Journal of Hazardous Materials*, 131(1), pp.217-228.
10. Ijagbemi, C.O., Baek, M.H., Kim, D.S., (2009). Montmorillonite surface properties and sorption characteristics for heavy metal removal from aqueous solutions, *Journal of Hazardous materials*, 166(1), pp.538-546.