



حذف متیلن بلو از آب به کمک جاذب کائولن اصلاح شده با پلیمر زئین

مهدیه نامور محبوب*

گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، مجتمع آموزش عالی گناباد، گناباد، خراسان رضوی، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۳۹۸/۱۱/۲۶

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۰۷/۰۲

پذیرش قطعی: ۱۳۹۹/۰۸/۲۰

کلیدواژه‌ها:

جذب سطحی،

کامپوزیت کائولن-زئین،

تصفیه پساب،

متیلن بلو

چکیده در مطالعه حاضر عملکرد کامپوزیت کائولن-زئین ساخته شده در مقایسه با کائولن خالص در جذب سطحی آلاینده رنگی متیلن بلو مورد بررسی قرار گرفت. برای ساخت جاذب مذکور، میکروذرات کائولن به روش اختلاط محلول با پلیمر طبیعی زئین پوشش دهی شد. کامپوزیت کائولن-زئین، به کمک آزمون طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR)، پتانسیل زتا و تعیین اندازه ذرات، ارزیابی شد و نتایج حاصل، صحت پوشش‌دهی ذرات کائولن با زئین را تأیید کرد. بررسی اثر pH بر ظرفیت جذب متیلن بلو، نشان داد که با افزایش pH، میزان جذب، افزایش یافته است. تغییرات بازده جذب با زمان، در غلظت‌های مختلف از جاذب، بررسی شد. نتایج حاصل نشان داد که فرایند جذب در شرایط بهینه (غلظت جاذب اصلاح شده ۰/۶ گرم بر لیتر و pH برابر ۹)، در مدت زمان ۶۰ دقیقه، به تعادل می‌رسد. مقایسه عملکرد کامپوزیت کائولن-زئین با کائولن خالص، در شرایط عملیاتی یکسان (دما، pH، غلظت جاذب و زمان تماس)، نشان داد که اصلاح سطح کائولن با پلیمر طبیعی زئین، سبب بهبود بازده جذب در حدود ۳۰ درصد شده است. داده‌های ظرفیت جذب، روی ایزوترم فروندلیچ و لانگمویر و معادله شبه درجه دوم به‌عنوان مدل سینتیکی حاکم، به خوبی، برازش شد. همچنین، بیشینه جذب کامپوزیت کائولن-زئین، ۱۳۵ میلی‌گرم متیلن بلو بر گرم، به دست آمد.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.220054.1073>

URL: http://www.jamt.ir/article_119152.html

JAMT: Vol. 9, No. 2, (Summer 2020), 53-61

Methylene Blue Removal from Aqueous Solution Using Zein-Modified Kaolin

Mahdieh Namvar-Mahboub*

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Gonabad, Gonabad, Khorasan Razavi, Iran

Paper History:

Received: 2020-02-15

Revised in revised form: 2020-09-23

Accepted: 2020-11-10

Keywords:

Adsorption,
Kaolin-Zein Composite,
Wastewater Treatment,
Methylene Blue

Abstract In current study kaolin-Zein composite was prepared and its performance was investigated via methylene blue adsorption. For preparation of mentioned adsorbent, kaolin were coated using Zein as natural polymer via solution blending method. The kaolin-Zein composite was characterized by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, Zeta potential and particle size analysis. The obtained results confirmed kaolin coating with Zein. The effect of pH on adsorption capacity showed that the adsorption capacity increased when pH increased. Adsorption yield versus time was determined at different adsorbent dosage. The results demonstrated that the adsorption process reached equilibrium at the optimal modified adsorbent dosage of 0.6 g/l and pH of 9 after 60 min. The adsorption yield of kaolin composite was improved about 30 % when compared with that one of pure kaolin at the same operating condition (temperature, pH, adsorbent dosage and contact time). Adsorption capacity values were appropriately fitted to Freundlich, Langmuir isotherms and pseudo second order equation as governing kinetic model. Moreover, maximum adsorption capacity of 135 mg of methylene blue per g of kaolin-Zein was obtained.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.220054.1073>

URL: http://www.jamt.ir/article_119152.html

*عهده دار مکاتبات

نشانی: ایران، خراسان رضوی، گناباد، مجتمع آموزش عالی گناباد، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی، تلفن: ۰۵۱-۵۷۲۲۹۷۰۱، دورنگار: ۰۵۱-۵۷۲۵۵۹۶۹

پیام نگار: namvar@gonabad.ac.ir

Please cite this article as: Namvar-Mahboub, M., "Methylene blue removal from aqueous solution using zein-modified kaolin", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 9, No. 2, (2020), 53-61. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.220054.1073>).

2008-4277/© 2020 The Author(s). Published by MERC. This is an open access article under the CC BY license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



۱- مقدمه

در محیط آبی، گزینه مناسبی برای تصفیه پساب‌های رنگی است [۲۵]. اصلاح سطح کاتولن، با ایجاد گروه‌های عاملی فعال در سطح و یا ایجاد نانوکامپوزیت‌های پلیمری-معدنی، می‌تواند کیفیت توزیع ذرات کاتولن را بهبود و مکان‌های فعال جذب را افزایش دهد و در ظرفیت جذب نیز، مؤثر باشد. به‌عنوان نمونه، بوخمخ و ریدا [۱۷]، اثر حرارت‌دهی اصلاح سطح کاتولن با اسید و قلیا را بر میزان ظرفیت جذب متیلن‌بلو، بررسی کردند. نتایج به دست آمده، نشان داد که اصلاح سطح کاتولن، میزان جذب رنگ را تا سه برابر مقدار ظرفیت جذب کاتولن خام، افزایش داد. در واقع، اصلاحات انجام شده، سبب افزایش نسبت سطح به حجم و تعداد گروه‌های هیدروکسیل روی سطح غشا و به دنبال آن، تسریع فرایند جذب شد.

انتخاب عامل اصلاح‌کننده سطح جاذب، به محیط جاذب و آلاینده مدنظر، بستگی دارد. یکی از انواع مواد اصلاح‌کننده، پلیمرهای طبیعی نظیر ژئین است که علاوه بر بهبود قدرت جذب حل‌شونده، امکان پراکندگی مناسب جاذب را در محیط، فراهم می‌کند. ژئین، یک پرولامین مشتق شده از ذرت است که ظرفیت جذب بالایی در حذف انواع آلاینده‌ها، نظیر فلزات سنگین و رنگ‌ها، از محیط آبی دارد [۲۶ و ۲۷]. علاوه بر این، خواص زیست‌تخریب‌پذیری، سازگاری بالا با محیط‌زیست و در دسترس بودن این ماده، سبب شده که به‌عنوان یک جاذب سبز، معرفی گردد. از دیگر خواص ژئین، می‌توان به پایداری آن در محیط آبی، خواص ضد باکتری و ضد میکروبی آن اشاره کرد [۲۸]. تاکنون، ژئین به‌عنوان پلیمر پایه، در سنتز کامپوزیت‌های پزشکی [۲۷ و ۲۸] و همچنین جاذب [۲۶]، مورد استفاده قرار گرفته و کاربرد آن، به‌عنوان اصلاح‌کننده سطح نانوذرات جاذب، کمتر مورد توجه بوده است.

در پژوهش حاضر، با توجه به خواص زیست‌سازگاری، در دسترس بودن و قابلیت ایجاد پوشش مناسب ژئین روی سطوح معدنی، تأثیر پوشش‌دهی سطح ذرات کاتولن با پلیمر طبیعی ژئین بر خاصیت جذبی آن، مورد مطالعه قرار گرفت. برای این منظور، صحت پوشش‌دهی کاتولن، به کمک طیف-سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه، بررسی شد. همچنین، از آزمون‌های پتانسیل زتا^۵ و تعیین اندازه متوسط ذرات، برای

در سال‌های اخیر، کارخانه‌ها و صنایعی نظیر کاغذسازی، نساجی، چرم‌سازی، داروسازی و غذایی، به‌عنوان منابع اصلی ایجاد پساب‌های رنگی، شناخته شده‌اند [۱ و ۲]. تخلیه پساب این صنایع به محیط‌زیست، حجم عظیمی از مواد رنگی قابل‌حل در آب را وارد خاک و منابع آبی می‌کند. از آنجا که پساب حاوی رنگ، سبب افزایش اکسیژن‌خواهی شیمیایی (BOD)^۱، اکسیژن موردنیاز شیمیایی (COD)^۲ و سمیت محیط آبی می‌شود، تصفیه پساب، امری ضروری، به‌نظر می‌رسد [۳].

یکی از انواع رنگ‌های پرکاربرد در صنعت، متیلن‌بلو^۳ (C₁₆H₁₈ClN₃S) است که در گروه رنگ‌های پایه آنیلین^۴ قرار دارد. سرطان‌زایی و اثرات مخرب بر محیط‌زیست، از یک سو و پایداری و عدم تجزیه مولکولهای متیلن‌بلو، از سوی دیگر، توجه پژوهشگران را بر حذف این آلاینده از پساب‌های آزمایشگاهی، صنعتی و پزشکی، معطوف کرده است [۴]. روش‌های مختلفی برای حذف متیلن‌بلو از پساب، شامل جذب سطحی [۵-۸]، تجزیه فوتوشیمیایی [۹ و ۱۰]، فیلتراسیون غشایی [۱۱ و ۱۲] و فرایندهای الکتروشیمیایی [۱۳]، مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. در این بین، جذب سطحی، به‌عنوان روشی ساده، مؤثر و به‌صرفه، مطرح شده است.

در انتخاب جاذب، معیارهایی نظیر قیمت، در دسترس بودن و عملکرد آن در حذف آلاینده، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. از این‌رو، پژوهش‌های مختلفی، برای معرفی انواع جاذب، مکانیسم جذب و شرایط بهینه جذب، برای حذف متیلن‌بلو از آب، انجام شده است. از جمله این جاذب‌ها، می‌توان به کربن فعال [۱۴ و ۱۵]، کاتولن [۷، ۱۶ و ۱۷]، زئولیت [۷]، نانوذرات اصلاح‌شده با مس [۱۸]، نانوفیبرهای پلیمری [۸]، ضایعات کشاورزی [۲۱-۱۹]، هیدروژل [۲۲] و نانوکامپوزیت‌های حاوی پلیمر کیتوسان [۲۳ و ۲۴]، اشاره کرد. در این بین، کاتولن، به‌عنوان یک ماده معدنی طبیعی، غیرسمی، ارزان و در دسترس، با قابلیت جذب انواع آلاینده‌ها و پایداری

¹ Biochemical Oxygen Demand

² Chemical Oxygen Demand

³ Methylene Blue

⁴ Aniline

⁵ Zeta Potential

در فرایند جذب ناپیوسته، آزمایش‌های جذب و بررسی عملکرد جاذب در حذف متیلن‌بلو از آب، با سه بار تکرار در هر آزمایش، انجام شد. برای این منظور، در هر آزمایش، مقدار مشخصی از جاذب (۰/۲، ۰/۴، ۰/۶، ۰/۸ و ۱ گرم بر لیتر) به محلول متیلن‌بلو با غلظت مشخص (۰، ۴۰، ۸۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی-گرم بر لیتر) افزوده شد و سوسپانسیون حاصل، با سرعت ۱۸۰ دور بر دقیقه، در دما و pH کنترل‌شده (۲ تا ۱۲) از محلول، هم‌زده شد. برای بررسی اثر زمان بر میزان جذب متیلن‌بلو و مطالعات سینتیکی فرایند، نمونه‌برداری در بازه‌های زمانی مشخص، بین ۱۵ تا ۱۲۰ دقیقه، انجام شد. در هر بازه، نمونه جداشده به منظور حذف جاذب از محلول، به مدت ۳ دقیقه در دستگاه سانتریفیوژ با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه قرار گرفت. برای تعیین غلظت رنگ باقی‌مانده در محلول، از دستگاه یو وی (UV)، مدل فونیکس ساخت ایران، استفاده شد. برای این منظور ابتدا، با تهیه محلول‌های با غلظت معلوم از متیلن‌بلو و اندازه‌گیری میزان جذب محلول‌های رنگی در طول موج بیشینه ۶۶۵ نانومتر، نمودار درجه‌بندی رسم شد. ظرفیت جذب رنگ (بر حسب میلی‌گرم به ازای هر گرم از جاذب مورد استفاده در محلول) و میزان بازده جذب، به کمک روابط زیر، محاسبه شد [۲۹].

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

$$\text{Adsorption efficiency (\%)} = (1 - \frac{C_e}{C_0}) \times 100 \quad (2)$$

که در این رابطه، q_e ، ظرفیت جذب (بر حسب میلی‌گرم بر گرم)، C_0 و C_e ، غلظت اولیه و تعادلی متیلن‌بلو (بر حسب میلی‌گرم بر لیتر)، V ، حجم محلول (بر حسب لیتر) و m ، جرم جاذب (بر حسب گرم) است.

۳- نتایج و بحث

برای بررسی صحت پوشش‌دهی سطح کائولن با پلیمر طبیعی زئین، نمودار طیف مادون قرمز کائولن و کامپوزیت کائولن-زئین، در شکل ۱، ارائه شده است. در کائولن خالص، چهار پیک در اعداد موج ۳۶۹۶، ۳۶۵۲، ۳۶۲۰ و 3440 cm^{-1} ، به ترتیب، مربوط به کشش پیوند Al-O-H، کشش کریستالی و هیدروکسیل‌های درونی و گروه‌های هیدروکسیل کائولن است.

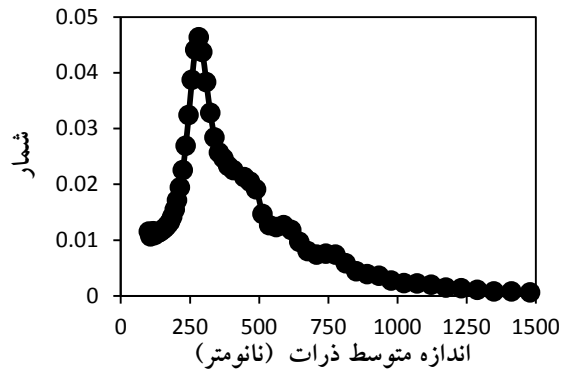
مشخصه‌یابی جاذب نهایی، استفاده شد. در نهایت، ظرفیت جذب، ایزوترم و معادله سینتیکی حاکم بر فرایند جذب متیلن-بلو از آب، تعیین شدند.

۲- روش تحقیق

سنگ معدن کائولن، از معادن رخسفید گناباد، تهیه و به کمک آسیاب گلوله‌ای، خرد و به ذراتی با اندازه متوسط در محدوده میکرون، تبدیل شد. آنالیز طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس (XRF) مربوط به کائولن، در پژوهش قبلی انجام شده برای حذف رنگ نساجی، ارائه شده است [۲۹]. پودر پلیمر طبیعی زئین و رنگ متیلن‌بلو ($C_{16}H_{18}ClN_3S$)، از شرکت سیگما و اتانول (C_2H_5OH) ۹۹/۹ درصد، سود (NaOH) و اسید کلریدریک (HCl) ۳۷ درصد وزنی از شرکت مرک، خریداری شد. برای تنظیم pH، محلول ۰/۱ نرمال از سود و اسید کلریدریک تهیه شد.

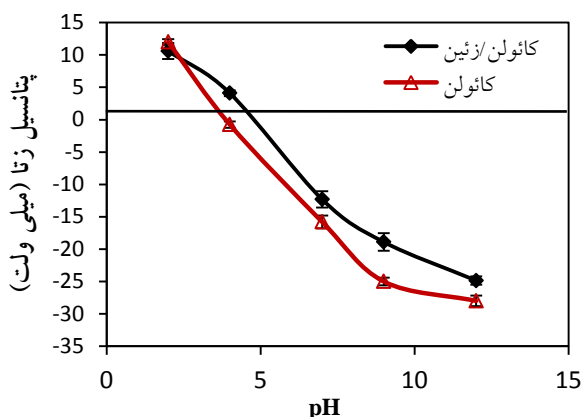
برای تهیه کامپوزیت کائولن-زئین، ابتدا ۲ گرم کائولن، به ۳۰ میلی‌لیتر اتانول اضافه شد و محلول برای یک ساعت تحت تأثیر امواج فراصوت، قرار گرفت. برای این منظور، از حمام فراصوت مدل ROHS, PS-30A با فرکانس ۴۰ کیلوهرتز و توان ۱۸۰ وات، استفاده شد. سپس، به کمک همزن مغناطیسی، پودر زئین، در سه نوبت با محلول ترکیب شد، به طوری که درصد وزنی آن، برابر ۱۰ درصد گردید. پس از آن که محلول به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد، به ظرفی حاوی ۱۰۰ میلی‌لیتر آب، همراه با هم‌زدن شدید منتقل شد. بعد از گذشت ۳۰ دقیقه، محلول به کمک کاغذ صافی واتمن شماره ۴۲، صاف و نمونه جامد، جدا شد و در آون، با دمای ۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت خشک شد.

ساختار شیمیایی کامپوزیت تهیه‌شده، با استفاده از دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه، مدل ترمونیکولت آواتار ۳۷۰، بررسی شد و منحنی‌های مربوط به کائولن و کامپوزیت کائولن، در محدوده عدد موج ۴۰۰ تا 4000 cm^{-1} ، ثبت شدند. آزمون پتانسیل زتا، برای تعیین بار سطحی کامپوزیت، در pH های خنثی، اسیدی و بازی، به کمک دستگاه اندازه‌گیری پتانسیل زتا مدل Zeta compact-CAD، انجام شد. همچنین، برای تعیین متوسط اندازه ذرات، از دستگاه تعیین اندازه ذره، مدل VASCO3 استفاده شد.



شکل ۲. توزیع اندازه ذرات کائولن

آنچه در ساختار کلی میکروذرات کائولن-زئین (به- عنوان جاذب حل‌شونده یونی متیلن‌بلو) اهمیت دارد، بار سطحی میکروذرات در pH مختلف است که به تحلیل مکانیسم جذب و اثر نیروهای الکترواستاتیکی کمک می‌کند. برای این- منظور، در شکل ۳ داده‌های پتانسیل زتا بر حسب pH محلول، برای کائولن خالص و کامپوزیت کائولن-زئین ارائه شده است. با توجه به منحنی‌های به‌دست آمده برای پتانسیل زتا، نقطه ایزوالکتریک کائولن خالص و کائولن-زئین، به ترتیب برابر ۳/۹ و ۴/۸ به‌دست آمد. از طرفی، نقطه ایزوالکتریک زئین، تقریباً برابر ۶ گزارش شده است [۳۲ و ۳۳]. تغییر در نقطه ایزوالکتریک کامپوزیت، در مقایسه با کائولن خالص، نشان‌دهنده پوشش‌دهی بخشی از سطح میکروذرات کائولن، با زئین است [۳۲].

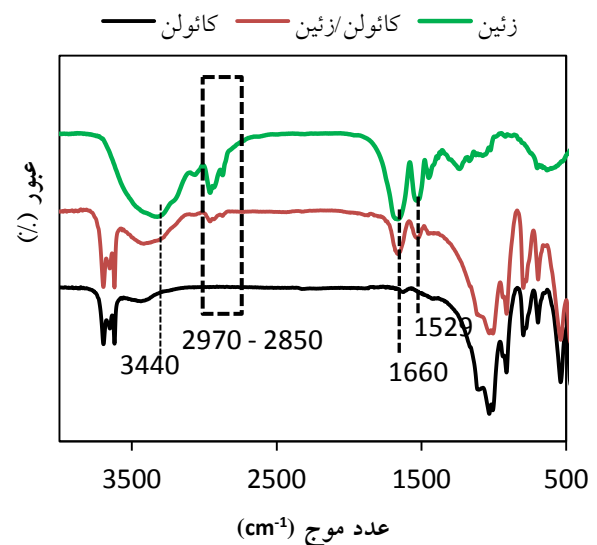


شکل ۳. پتانسیل زتا بر حسب pH محلول برای ذرات کائولن و کامپوزیت کائولن-زئین

بازده جذب رنگ در غلظت‌های مختلف جاذب (۰/۲ تا ۱ گرم در هر لیتر محلول)، در فاصله زمانی ۱۲۰ دقیقه، در

همچنین اعداد موج ۱۱۰۶، ۱۰۳۲ و 1008 cm^{-1} به ترتیب مرتبط با پیوند Si-O-Si، Si-O کوارتز و کشش Si-O است. ارتعاش خمشی Al-O کائولن، در پیک 913 cm^{-1} مشاهده می‌شود. دو پیک در ۷۹۶ و 539 cm^{-1} معرف پیوند تتراهدرال O-Si Si- در سیلیکا و کشش Si-O-Al است [۲۹].

منحنی طیف‌سنجی کامپوزیت کائولن-زئین در مقایسه با کائولن خالص (شکل ۱)، همه پیک‌های معرف ساختاری شیمیایی کائولن را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشخص است شدت پیک گروه هیدروکسیل، در 3440 cm^{-1} افزایش یافته که نشان‌دهنده برقراری پیوند هیدروژنی بین گروه هیدروکسیل زئین و کائولن است [۳۰].



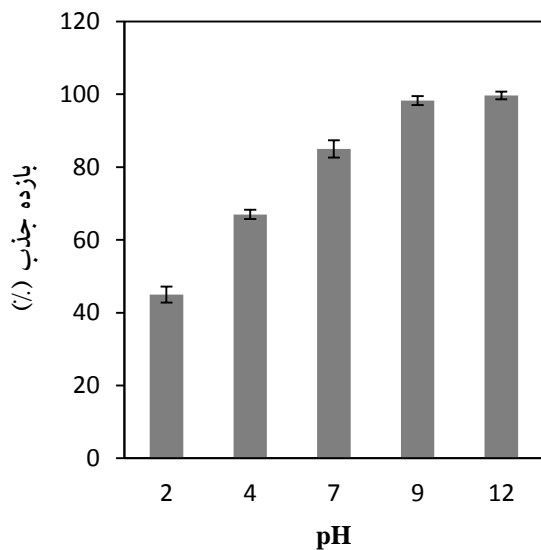
شکل ۱. منحنی طیف مادون قرمز کائولن، زئین و کامپوزیت کائولن-زئین

علاوه بر این، پیک‌های جدیدی در محدوده ۲۸۵۰ تا 2970 cm^{-1} مشاهده می‌شود که مربوط به هیدروژن‌های بخش زنجیره آلیفاتیک زئین است. دو پیک در اعداد موج ۱۶۶۰ و 1529 cm^{-1} ، مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-O، در گروه-های آمید نوع یک و دو زئین است [۳۱].

برای تعیین اندازه متوسط ذرات کامپوزیتی کائولن-زئین، آزمون تعیین اندازه ذره انجام شد. نمودار تغییرات اندازه ذره در شکل ۲ نشان می‌دهد که اندازه متوسط ذرات اصلاح-شده کائولن، برابر ۳۲۵ نانومتر است که در محدوده ذرات میکرونی قرار می‌گیرد.

است. در حالی که مقدار بازده کامپوزیت کائولن در زمان و غلظت مشابه، برابر ۹۵ درصد است.

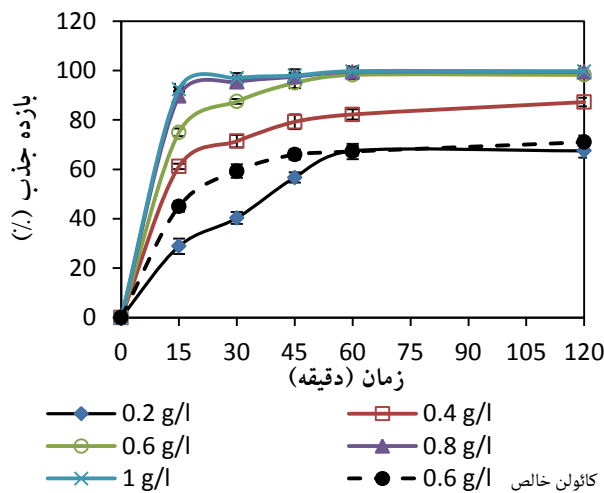
اثر pH بر ظرفیت جذب کامپوزیت، در شکل ۵ نمایش داده شده است. با افزایش pH از ۲ تا ۱۲، میزان جذب متیلن-بلو، برای همه نمونه‌ها افزایش یافت. روند تغییرات ظرفیت جذب با pH، به کمک مکانیسم جذب فیزیکی و دافعه الکترواستاتیکی قابل تفسیر است. با توجه به نتایج پتانسیل زتا، نقطه ایزوالکتریک جاذب کامپوزیت کائولن-زئین، حدود ۵ است و در pH های کمتر از ۵، جاذب دارای بار مثبت بوده و دافعه الکترواستاتیکی بین متیلن‌بلو (رنگ کاتیونی) و جاذب به وجود می‌آید. بنابراین، تنها مکانیسم جذب، برقراری پیوند هیدروژنی بین مولکول‌های رنگ و گروه‌های عاملی زئین است. در pH های بیشتر از ۵، جاذبه الکترواستاتیکی بین بار مثبت رنگ و بار منفی جاذب و همچنین برهم‌کنش‌های جاذب رنگ، هم‌سو و سبب افزایش ظرفیت جذب می‌شود. بدیهی است که افزایش pH، میزان بار منفی و به دنبال آن، اثر جاذبه الکترواستاتیکی را افزایش می‌دهد به نحوی که بیشینه بازده جذب، در محیط بازی مشاهده می‌شود. از طرفی، نتایج به‌دست آمده نشان داد که با افزایش pH به مقادیر بیشتر از ۹، در بازده جذب متیلن‌بلو، تغییر محسوسی دیده نمی‌شود. بنابراین، pH برابر ۹، به‌عنوان pH بهینه محلول خوراک، گزارش شد.



شکل ۵. بررسی اثر pH محلول بر بازده جذب در غلظت ۰/۶ گرم بر لیتر از جاذب و ۴۰ ppm از رنگ محلول

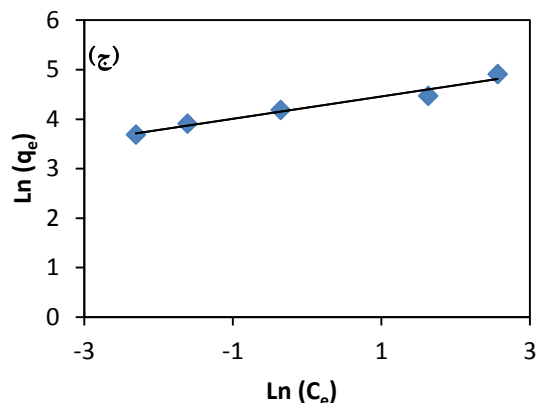
شکل ۴ نشان داده شده است. غلظت رنگ در محلول آبی، ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر و pH محلول برابر ۹ تنظیم شد. با توجه به شکل، میزان جذب آلاینده رنگی (متیلن‌بلو)، در تمامی غلظت‌های مورد بررسی جاذب، در ابتدا زیاد بوده و با گذشت زمان مقدار آن تا نقطه تعادلی کم می‌شود. روند این تغییرات را می‌توان به این ترتیب تفسیر کرد که در ابتدای فرایند، تعداد موقعیت‌های فعال جاذب برای جذب گونه رنگی، بیشتر است. ولی با گذشت زمان و اشغال موقعیت‌های فعال جاذب، فرایند جذب مولکول‌های متیلن‌بلو، به طور نسبی کاهش یافته و به تعادل می‌رسد [۳۴]. برای جاذب کامپوزیت، با افزایش غلظت از ۰/۲ به ۱ گرم بر لیتر، بازده جذب از ۶۷/۵ به ۹۹/۷ درصد افزایش یافت. نتایج به‌دست آمده نشان داد که بازده جذب در غلظت ۰/۶ گرم بر لیتر و بالاتر، پس از ۶۰ دقیقه به بیش از ۹۹ درصد می‌رسد. با توجه به ملاحظات اقتصادی و عملکرد جاذب در حذف متیلن‌بلو، می‌توان ۰/۶ گرم بر لیتر را به‌عنوان دوز بهینه جاذب در نظر گرفت.

به‌منظور بررسی اثر زئین بر عملکرد جذب کائولن، بازده جذب کائولن خالص در غلظت جاذب بهینه (۰/۶ گرم بر لیتر)، در بازه‌های زمانی مشخص، تعیین و با نتایج کامپوزیت کائولن در شرایط عملیاتی مشابه مقایسه شد (شکل ۴).



شکل ۴. نمودار بازده جذب بر حسب زمان در غلظت‌های مختلف از جاذب کامپوزیت در مقایسه با کائولن خالص (غلظت محلول ۴۰ ppm و pH برابر ۹)

تغییرات بازده جذب کائولن خالص بر حسب زمان، نشان می‌دهد که بازده جذب پس از ۶۰ دقیقه، برابر ۶۷ درصد



شکل ۶. الف) مقایسه داده‌های آزمایشگاهی ظرفیت جذب بر حسب غلظت تعادلی، با مدل‌های پیشگویی ظرفیت جذب، ب) برازش داده‌های آزمایشگاهی با مدل لانگمویر و ج) برازش داده‌های آزمایشگاهی با مدل فروندلیچ

جدول ۱، مقادیر R^2 و ثوابت ایزوترم‌های مورد مطالعه را پس از برازش داده‌ها، ارائه می‌دهد. نتایج به دست آمده، نشان داد که هر دو مدل توانایی بالایی در پیشگویی ظرفیت جذب رنگ توسط کامپوزیت کائولن- زئین در غلظت‌های تعادلی مختلف دارند. علاوه بر این، می‌توان نتیجه گرفت که مکان‌های فعال جذب، به صورت همگن، در ساختار جاذب، توزیع شده‌اند. از آن‌جا که مقدار به دست آمده برای ثابت n ، بزرگتر از ۱ است، می‌توان نتیجه گرفت که جاذب مربوطه، مناسب و جذب فیزیکی، غالب است [۷]. همچنین، بر اساس ایزوترم جذب لانگمویر، ظرفیت بیشینه جذب، برابر ۱۴۲/۸۶ میلی‌گرم بر گرم جاذب، پیش‌بینی شده است که با مقدار آزمایشگاهی به دست آمده برای این معیار (۱۳۵ میلی‌گرم بر گرم جاذب)، تطابق مناسبی دارد.

برای دستیابی به مدل‌های سینتیکی جذب رنگ در جاذب کائولن- زئین، میزان جذب آلاینده، بر حسب تابعی از زمان، بررسی شد. برای این منظور، مدل سینتیکی شبه درجه دوم، به کار رفت. معادله تغییرات ظرفیت جذب با زمان، بر اساس این مدل، به قرار زیر است [۷]:

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

که در این معادله، q_t ، ظرفیت جذب به عنوان تابعی از زمان، t ، زمان بر حسب ساعت و k ، ثابت مدل سینتیکی است.

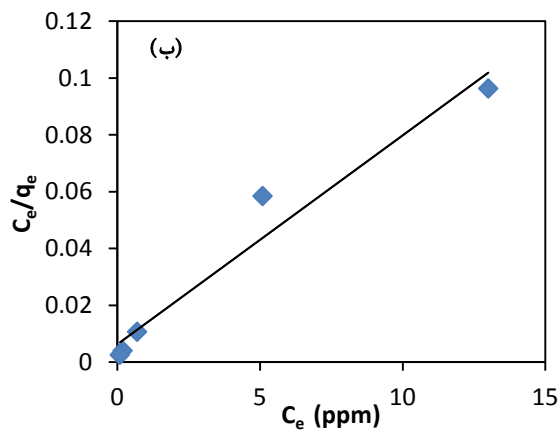
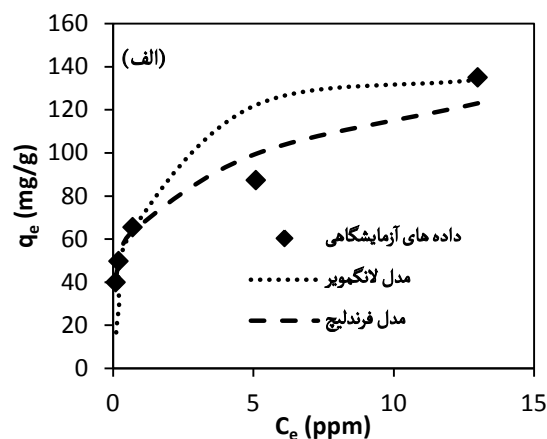
مکانیسم جذب، با برازش داده‌های ظرفیت جذب رنگ، در غلظت‌های تعادلی مختلف، بر دو ایزوترم مرسوم لانگمویر^۱ و فروندلیچ^۲، بررسی شد (شکل ۶). فرم خطی مدل لانگمویر، در معادله زیر، ارائه شده است [۳۵]:

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

که C_e ، غلظت تعادلی رنگ بر حسب ppm، K_L ، ثابت لانگمویر، q_m و q_e ، به ترتیب ظرفیت جذب ماکزیمم و تعادلی هستند. همچنین، فرم خطی مدل فروندلیچ، به صورت معادله ۴ است [۳۶]:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

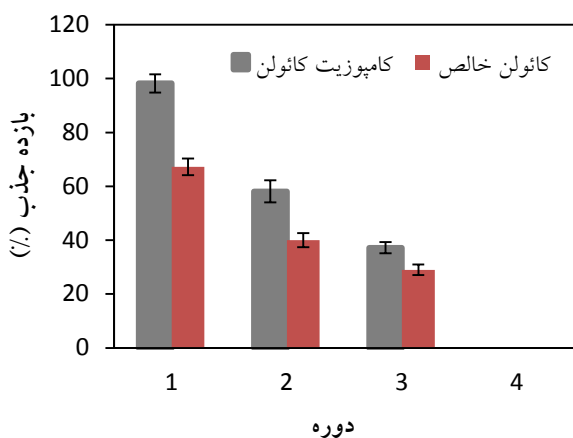
که K_F و n ، به ترتیب، ثابت مدل فروندلیچ و ثابت شدت جذب هستند.



¹ Langmuir Adsorption Isotherm

² Freundlich Adsorption Isotherm

برای بررسی عملکرد جذب ۰/۶ گرم بر لیتر کامپوزیت کائولن- زئین، محلول رنگی حاوی ۴۰ میلی گرم بر لیتر متیلن-بلو، مورد استفاده قرار گرفت. محلول پس از ۶۰ دقیقه، به کمک سانتریفیوژ از جاذب جدا شد و غلظت رنگ باقیمانده اندازه گیری شد. جاذب استفاده شده برای انجام فرایند احیاء، با محلول اسید کلریدریک و سپس آب مقطر شستشو شد. سپس، برای مرحله بعدی جذب مورد استفاده قرار گرفت. همان گونه که در شکل ۸ مشاهده می شود، پس از یک بار احیاء، بازده جذب، از ۹۸ به ۵۷ درصد کاهش یافته است. برای تفسیر نتایج به دست آمده، می توان از داده های جذب و واجذب استفاده کرد. با توجه به شکل ۷، مشخص است متیلن بلو طی فرایند دفع، به صورت کامل، از سطح جاذب حذف نمی شود. بنابراین، به مرور زمان و در هر دوره از فرایند جذب، بخشی از مکان های فعال جاذب با مولکول های متیلن بلو اشغال می شوند. به این ترتیب، توانایی جاذب در حذف آلاینده رنگی، کاهش می یابد. در مطالعات مختلف، برای احیاء جاذب در بین دوره ها از روش های مختلفی نظیر ایجاد محیط بازی، ایجاد محیط اسیدی، استفاده از حلال های شیمیایی یا پرتوافکنی استفاده می شود. انتخاب روش مناسب احیاء، می تواند از کاهش بازده حذف آلاینده در دوره های متوالی جذب جلوگیری کند. با توجه به نتایج به دست آمده در شکل ۸، به نظر می رسد که در سه دوره متوالی از فرایند جذب متیلن بلو، روش احیاء جاذب چندان مناسب نیست [۳۷].



شکل ۸. بازده سه دوره فرایند جذب متیلن بلو به کمک کامپوزیت کائولن- زئین و کائولن خالص (غلظت محلول رنگی ۴۰ میلی گرم بر لیتر، غلظت جاذب ۰/۶ گرم بر لیتر، pH محلول ۹)

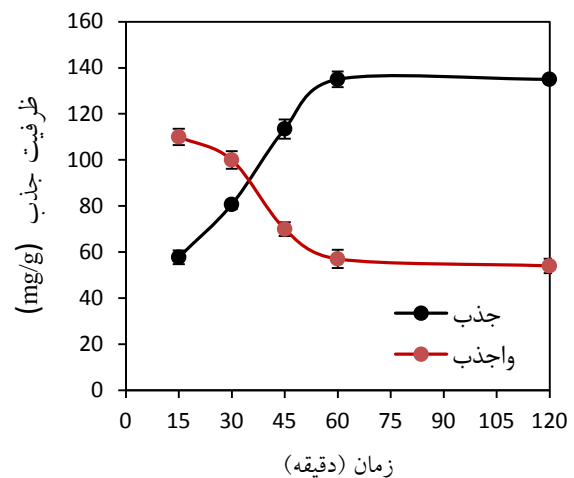
با توجه به جدول ۱، ضریب هم بستگی بیش از ۹۹ درصد، نشان می دهد که مدل شبه درجه دوم، برای پیش بینی رفتار جذب با گذشت زمان (به ازای غلظت مشخصی از جاذب- شونده برای تمامی نمونه های جاذب ساخته شده)، مناسب است.

جدول ۱. معیارهای ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ برای جاذب

کائولن- زئین

لانگمویر			فروندلیچ			مدل سینتیکی شبه درجه دوم		
K_L	q_m	R^2	n	K_F	R^2	k	q_e	R^2
۱/۲	۱۴۳	۰/۹۶	۴/۴	۶۸/۹	۰/۹۷	۰/۰۰۳	۷۱	۰/۹۹

به منظور بررسی فرایند واجذب رنگ متیلن بلو در محیط آبی، از اسید کلریدریک، به عنوان محیط واجذب استفاده شد. شکل ۷ داده های جذب و واجذب کامپوزیت کائولن- زئین را به صورت ظرفیت جذب متیلن بلو بر حسب زمان، نشان می دهد. بررسی داده های به دست آمده نشان داد که پس از گذشت ۶۰ دقیقه، تقریباً ۶۰ درصد متیلن بلو جذب شده از سطح جاذب دفع می شود که می تواند در نتیجه ایجاد دافعه الکترواستاتیکی بین رنگ متیلن بلو و سطح جاذب با بار مثبت باشد.



شکل ۷. نمودار جذب و واجذب متیلن بلو روی کامپوزیت کائولن- زئین بر حسب زمان (دما ۲۵ درجه سلسیوس، غلظت رنگ ۴۰ میلی گرم بر لیتر، غلظت جاذب ۰/۶ گرم بر لیتر)

برای دستیابی به مقادیر بهینه مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین، فرایند واجذب در محیط اسید کلریدریک، بررسی و بیشینه بازده جذب 60 درصد گزارش شد. در نهایت، بررسی نتایج جذب متیلن بلو نشان داد که ایزوترم فروندلیچ، لانگمویر و مدل سینتیکی شبه درجه دوم، تطابق مناسبی، با نتایج تجربی جذب دارند.

5- سپاسگزاری

از همکاری آزمایشگاه مرکزی مجتمع آموزش عالی گناباد در انجام آزمایش‌های عملکرد واجذب و آزمایشگاه مرکزی دانشگاه فردوسی مشهد برای انجام آزمون‌های مشخصه یابی تشکر و قدردانی می‌گردد.

مراجع

- Chequer, F. M. D., de Oliveira, G. A. R., Ferraz, E. R. A. C., Cardoso, J. C., Zaroni, M. V. B., de Oliveira, D. P., *Textile dyes: Dyeing process and environmental impact, Eco-friendly textile dyeing and finishing*, Günay, M. Ed., InTech. Rijeka, (2013). <https://doi.org/10.5772/53659>
- Ghaemizade, M., Khajeh, M., "Application of photocatalysts and their effective parameters in the treatment of colored wastewaters", *Journal of Studies in Color World*, Vol. 9, No. 2, (2019), 9-20. (In Farsi). http://jsew.icrc.ac.ir/article_81606.html
- Adebayo, M. A., Prola, L. D. T., Lima, E. C., Puchana-Roseroa, M. J., Cataluña, R., Saucier, C., Umpierrez, C. S., Vagheti, J. C. P., da Silva, L. G., Ruggiero, R., "Adsorption of procion blue MX-R dye from aqueous solutions by lignin chemically modified with aluminium and manganese", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 268, (2014), 43-50. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.01.005>
- Yang, D., Lingbing, Q., Yang, Y., "Efficient adsorption of methyl orange using a modified chitosan magnetic composite adsorbent", *Journal of Chemical and Engineering Data*, Vol. 63, No. 1, (2016), 147-158. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00706>
- Pavan, F. A., Mazzocato, A. C., Gushikem, Y., "Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by adsorption using yellow passion fruit peel as adsorbent", *Bioresource Technology*, Vol. 99, No. 8, (2008), 3162-3165. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.05.067>
- Rahmi, I., Mustafa, I., "Methylene blue removal from water using H₂SO₄ cross-linked magnetic chitosan nanocomposite beads", *Microchemical Journal*, Vol. 144, (2019), 397-402. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.09.032>
- Rida, K., Bouraoui, S., Hadnine, S., "Adsorption of methylene blue from aqueous solution by kaolin and zeolite", *Applied Clay Science*, Vol. 83-84, (2013), 99-105. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.08.015>
- Mousavi, S., Deuber, F., Petrozzi, S., Federer, L., Aliabadi, M., Shahraki, F., Adlhart, C., "Efficient dye adsorption by highly porous nanofiber aerogels", *Colloid and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, Vol. 547, (2018), 117-125. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.03.052>
- Bhati, A., Singh, A., Tripathi, K. M., Sonkar, S. K., "Sunlight-induced photochemical degradation of methylene blue by water-soluble carbon nanorods", *International Journal of Photoenergy*, Vol. 4, (2018), 1-8. <https://doi.org/10.1155/2016/2583821>
- Hou, C., Hu, B., Zhu, J., "Photocatalytic degradation of methylene blue over TiO₂ pretreated with varying concentrations

به منظور مقایسه عملکرد واجذب کامپوزیت ساخته شده، ظرفیت و زمان جذب متیلن بلو برای واجذب‌های مختلف با پایه کائولن، در جدول زیر ارائه شده است.

جدول 2. عملکرد واجذب‌های مختلف در جذب متیلن بلو از آب

مرجع	زمان جذب (دقیقه)	ظرفیت جذب (میلی گرم بر گرم)	واجذب
[7]	40	35	کائولن
[17]	100	111	کائولن اسیدی شده
[38]	50	43/48	ژئوپلیمر بر پایه متاکائولین
[39]	10	55	سرامیک کائولن / بوکسیت
مطالعه حاضر	60	135	کامپوزیت کائولن- زئین

با توجه به داده‌های ارائه شده در جدول 2، می‌توان این ادعا را مطرح کرد که واجذب کامپوزیت کائولن- زئین، عملکرد مناسبی در جذب متیلن بلو داشته است. البته توجه به این نکته ضروری است که اندازه ذرات و سطح ویژه واجذب‌های مذکور نیز می‌تواند بر عملکرد واجذب تأثیرگذار باشد.

4- نتیجه گیری

پژوهش حاضر، به بررسی خاصیت واجذب کامپوزیت پلیمری- معدنی کائولن، برای حذف متیلن بلو از آب پرداخته است. برای این منظور، از روش اختلاط محلول، برای پوشش- دهی کائولن با زئین (پلیمر طبیعی و زیست تجزیه پذیر) استفاده شد. کامپوزیت حاصل، به کمک آزمون طیفسنجی مادون قرمز، پتانسیل زتا و تعیین اندازه متوسط ذرات ارزیابی شد. نتایج طیف مادون قرمز، حضور زنجیره پلیمری زئین و برهم- کنش بین گروه‌های عاملی زئین و کائولن را نشان داد. نتایج آزمون پتانسیل زتا، نقطه ایزوالکتریک حدود 5 را برای واجذب کامپوزیت حاصل تعیین کرد که صحت پوشش دهی بخشی از سطح کائولن با زئین را تأیید می‌کند. با توجه به مقادیر پتانسیل زتا در pH های بازی، برهم کنش الکتریکی، به همراه برهم کنش هیدروژنی، مکانیسم حاکم بر فرایند واجذب است. فرایند واجذب، با تغییر متغیرهای pH محلول، میزان واجذب و زمان واجذب،

26. Xu, H., Zhang, Y., Jiang, Q., Reddy, N., Yang, Y., "Biodegradable hollow zein nanoparticles for removal of reactive dyes from wastewater", *Journal of Environmental Management*, Vol. 125, (2013), 33-40. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.03.050>
27. Xu, H., Jiang, Q., Reddy, N., Yang, Y., "Hollow nanoparticles from zein for potential medical applications", *Journal of Material Chemistry*, Vol. 21, (2011), 18227-18235. <https://doi.org/10.1039/C1JM11163A>
28. Jiang, Q., Reddy, N., Yang, Y., "Cytocompatible cross-linking of electrospun zein fibers for the development of water-stable tissue engineering scaffolds", *Acta Biomaterialia*, Vol. 6, (2010), 4042-4051. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.04.024>
29. Namvar-Mahboub, M., Ansari, S., Ahsani, F., Tamoradi, T., "Optimization of modification condition of nano-kaoline as an adsorbent for textile dye removal", *Russian Journal of Applied Chemistry*, Vol. 90, No. 2, (2017), 284-291. <https://doi.org/10.1134/S1070427217020197>
30. Naguib, G. H., Al-Hazmi, F. E., Kurakula, M., Al-dharrab, A. A., Hosny, K. M., Alkhalidi, H. M., Hamed, M. T., Hassan, A. H. A., Al-mohammadi, A. M., Alnowaiser, A. M., Pashley, D. H., "Zein coated zinc oxide nanoparticles: Fabrication and antimicrobial evaluation as dental aid", *International Journal of Pharmacology*, Vol. 14, No. 8, (2018), 1051-1059. <http://doi.org/10.3923/ijp.2018.1051.1059>
31. Ghanavati Nasab, S., Semnani, A., Teimouri, A., Kahkesh, H., Momeni Isfahani, T., Habibollahi, S., "Removal of congo red from aqueous solution by hydroxyapatite nanoparticles loaded on zein as an efficient and green adsorbent: Response surface methodology and artificial neural network-genetic algorithm", *Journal of Polymers and Environment*, Vol. 26, (2018), 3677-3697. <https://doi.org/10.1007/s10924-018-1246-z>
32. Blanco, E., Smoukov, S. K., Velez, O. D., Velikov, K. P., "Organic-inorganic patchy particles as a versatile platform for fluid-in-fluid dispersion stabilization", *Faraday Discussions*, Vol. 191, (2016), 73-88. <https://doi.org/10.1039/C6FD00036C>
33. Zhang, Y., Niu, Y., Luo, Y., Ge, M., Yang, T., Yu, L., Wang, Q., "Fabrication, characterization and antimicrobial activities of thymol-loaded zein nanoparticles stabilized by sodium caseinate-chitosan hydrochloride double layers", *Food Chemistry*, Vol. 142, (2014), 269-275. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.07.058>
34. Khadenzadeh Moghaddam, H., Pakizeh, M., "Experimental study on mercury ions removal from aqueous solution by MnO₂/CNTs nanocomposite adsorbent", *Journal of Industrial Engineering and Chemistry*, Vol. 21, (2015), 221-229. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.02.028>
35. Foo, K., Hameed, B., "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 156, No. 1, (2010), 2-10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
36. Febrianto, J., Kosasih, A. N., Sunarso, J., Jua, Y. H., Indraswati, N., Ismadji, S., "Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 162, No. 2, (2009), 616-645. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.042>
37. Geng, Y., Zhang, J., Zhou, J., Lei, J., "Study on adsorption of methylene blue by a novel composite material of TiO₂ and alum sludge", *RSC Advances*, Vol. 8, (2018), 32799-32807. <https://doi.org/10.1039/C8RA05946B>
38. El Alouani, M., Alehyen, S., El Achouri, M., Taibi, M., "Preparation, characterization, and application of metakaolin-based geopolymer for removal of methylene blue from aqueous solution", *Journal of Chemistry*, Vol. 2019, (2019), 1-14. <https://doi.org/10.1155/2019/4212901>
39. Elimbi, A., Njouonkou, S., Nsami, J. N., Belibi Belibi, P. D., Mbadkam, J. K., "Adsorption test of methylene blue on porous powdered ceramics obtained from mixtures of kaolin-bauxite and kaolin-oyster shell", *International Journal of Environmental Science and Technology*, Vol. 16, (2019), 1337-1350. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-1754-3>
- of NaOH", *Catalysts*, Vol. 8, No. 12, (2018), 575-588. <https://doi.org/10.3390/catal8120575>
11. Nataraj, S. K., Hosamani, K. M., Ainabhavi, T. M., "Nanofiltration and reverse osmosis thin film composite membrane module for the removal of dye and salts from the simulated mixtures", *Desalination*, Vol. 249, No. 1, (2009), 12-17. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.06.008>
12. Tafreshi, J., Fashandi, H., Amini Ershad, Gh., "Modification of polysulfone membrane using basil seed gum nanoparticles for removal of methylene blue from wastewater", *Journal of Color Science and Technology*, Vol. 14, No. 1, (2020), 25-39. (In Farsi). http://jcest.icrc.ac.ir/article_81604.html
13. Liu, Y., Liao, Z. Y., Wu, X. Y., Zhao, C. J., "Electrochemical degradation of methylene blue using electrodes of stainless steel net coated with single-walled carbon nanotubes", *Desalination Water Treatment*, Vol. 54, No. 10, (2014), 1-8. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.903524>
14. Rahman, M. A., Amin, S. M. R., Shafiqul Alam, A. M., "Removal of methylene blue from waste water using activated carbon prepared from rice husk", *Dhaka University Journal of Science*, Vol. 60, No. 2, (2012), 185-189. <https://doi.org/10.3329/dujs.v60i2.11491>
15. Seidmohammadi, A., Asgari, Gh., Dargahi, A., Leili, Y., Vaziri, B., Hayati, A. A., Shekarchi, A., Mobarakian, M., Bagheri, A., Nazari Khanghah, S. B., Keshavarzpour, A., "A comparative study for the removal of methylene blue dye from aqueous solution by novel activated carbon based adsorbents", *Progress in Color, Colorants and Coatings*, Vol. 12, (2019), 133-144. http://pccc.icrc.ac.ir/article_81551.html
16. Da Silva, R. A. R., Guerra, D. J. L., "Use of natural and modified kaolin/lite as adsorbent for removal methylene blue dye from aqueous solution", *Journal of Chilean Chemical Society*, Vol. 58, No. 1, (2013), 1517-1519. <http://dx.doi.org/10.4067/S0717-97072013000100003>
17. Boukhemkhem, A., Rida, K., "Improvement adsorption capacity of methylene blue onto modified Tamazert kaolin", *Adsorption Science and Technology*, Vol. 35, (2017), 753-773. <https://doi.org/10.1177/0263617416684835>
18. Salimi, F., Rahimi, H., Karami, C., "Removal of methylene blue from water solution by modified nanogoethite by Cu", *Desalination and Water Treatment*, Vol. 137, (2019), 334-344. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.22922>
19. Ponnusami, V., Vikram, S., Srivastava, S. N., "Guava (Psidium guajava) leaf powder: novel adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 152, (2008), 276-286. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.107>
20. Kumar, K. V., Kumaran, A., "Removal of methylene blue by mango seed kernel powder", *Biochemical Engineering Journal*, Vol. 27, (2005), 83-93. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2005.08.004>
21. Salleh, M. A. M., Mahmoud, D. K., Karim, W. A. W. A., Idris, A., "Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review", *Desalination*, Vol. 280, (2011), 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.019>
22. Wang, W., Zhao, Y., Baia, H., Zhang, T., Ibarra-Galvan, V., Song, S., "Methylene blue removal from water using the hydrogel beads of poly (vinyl alcohol)-sodium alginate-chitosan-montmorillonite", *Carbohydrate Polymers*, Vol. 198, (2018), 518-528. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.06.124>
23. Wang, Y., Wang, H., Peng, H., Wang, Z., Wu, J., Liu, Z., "Dye adsorption from aqueous solution by cellulose/chitosan composite: Equilibrium, kinetics, and thermodynamics", *Fibers and Polymers*, Vol. 19, No. 2, (2018), 340-349. <https://doi.org/10.1007/s12221-018-7520-9>
24. Ishmaturrehmi, R., Mustafa, I., "Methylene blue removal from water using H₂SO₄ cross-linked magnetic chitosan nanocomposite beads", *Microchemical Journal*, Vol. 144, (2019), 397-402. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.09.032>
25. Li, Y., Yue, Q. Y., Gao, B. Y., "Effect of humic acid on the Cr (VI) adsorption onto kaolin", *Applied Clay Science*, Vol. 48, (2010), 481-484. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.02.010>