

# کاربرد نانوکامپوزیت منگنز دی اکسید برای حذف رنگینه مالاشیت سبز در سیستم ستونی بستر ثابت

رضا انصاری<sup>۱\*</sup>، نیلوفر محمودی<sup>۲</sup>، فریبا استوار<sup>۳</sup>

۱- استاد شیمی، دانشگاه گیلان

۲- کارشناس ارشد شیمی، دانشگاه گیلان

۳- دانشجوی دکتری شیمی، پژوهشکده محیط زیست جهاد دانشگاهی رشت

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۶/۰۳ تاریخ پذیرش: ۹۴/۱۱/۲۰

پیام‌نگار: ransari271@guilan.ac.ir

## چکیده

در این تحقیق، حذف رنگینه کاتیونی مالاشیت سبز از آب با استفاده از نانوکامپوزیت منگنز دی اکسید/ خاک اره به عنوان جاذب ارزان و سازگار با محیط زیست، در سیستم ستونی با بستر ثابت انجام گرفت. برای تعیین شرایط بهینه جذب، اثر پارامترهای گوناگونی چون pH محلول، غلظت اولیه رنگینه، سرعت سیال و ارتفاع بستر بر بازده جذب بررسی شد. از مدل‌های سینتیکی آدامس-بوهارت و توماس برای تعیین کارایی ستون حاوی جاذب استفاده شد. نتایج حاصل از مدل سینتیکی توماس نشان داد که این سیستم دارای ظرفیت بیشینه ۹۲/۰ میلی گرم بر گرم در غلظت اولیه ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر بوده که حاکی از ظرفیت جذب بالای جاذب به کار گرفته شده است. مطالعات واجذب نیز انجام شد و نتایج حاصل نیز بیانگر امکان بازیابی ستون با بازده بالا برای باز مصرف است.

**کلیدواژه‌ها:** نانوکامپوزیت  $MnO_2$ ، ستون با بستر ثابت، مالاشیت سبز، جذب سطحی

## ۱. مقدمه

فاضلاب‌ها یکی از نگرانی‌های خاص محیط‌زیست به شمار می‌رود، زیرا نه تنها رنگ نامطلوبی به آب داده و از لحاظ روانی تأثیری ناخوشایند دارند، بلکه در مواردی ترکیبات زیانباری اند و می‌توانند از طریق هیدرولیز (آبکافت)، اکسایش یا واکنش‌های شیمیایی دیگر که در آب اتفاق می‌افتد، محصولات جانبی خطرناکی تولید کنند. از آنجا که مواد رنگزا، معمولاً دارای ساختار مولکولی آروماتیکی پیچیده‌ای اند، به دلیل پایداری، قابلیت رؤیت و مقاومت در مقابل

در سال‌های اخیر، گسترش صنایع به افزایش تولید فاضلابهای صنعتی و نیز آلودگی محیط زیست منجر شده است. مواد رنگزا از مهمترین آلاینده‌های موجود در فاضلابهای صنعتی به شمار می‌آیند که به طور گسترده‌ای در صنایع نساجی، کاغذسازی، لوازم آرایشی، داروسازی و چرم به کار می‌روند [۱-۳]. حضور مواد رنگزای آلی در

\* رشت، دانشگاه گیلان، دانشکده علوم پایه

## ۲-۲ آماده‌سازی نانوکامپوزیت منگنز دی اکسید<sup>۴</sup>

ابتدا، به منظور خارج کردن ذرات گرد و غبار و ناخالصی‌ها از خاک اره به عنوان بستر برای نشانند نانوذرات منگنز دی اکسید، خاک اره با آب مقطر شست‌وشو داده و پس از آن در کوره و در دمای حدود ۳۳۳ K به مدت ۳ ساعت خشک شد. برای دستیابی به یک نمونه یکنواخت و تکرارپذیر، خاک اره قبل از اصلاح از مش در اندازه ۳۵ تا ۵۰ گذرانده شد. سپس ۵ گرم خاک اره با محلول آبی منگنز (II) سولفات توام با هم‌زدن در هم‌زن مکانیکی تماس داده شد. آنگاه ۱۰۰ میلی لیتر محلول آبی ۰/۲۵ مولار پتاسیم پرمنگنات به آرامی و قطره قطره از طریق بورت به ۷۵ میلی‌لیتر محلول آبی ۰/۵ مولار منگنز (II) سولفات، در حال هم‌زدن افزوده شد. اسید سولفوریک ۱ مولار نیز به منظور تنظیم pH محیط و نگه‌داشتن آن در حدود یک، به ظرف واکنش اضافه شد. پس از افزایش کامل پتاسیم پرمنگنات، مخلوط واکنش به مدتی بیشتر از یک ساعت در دمای محیط هم‌زده شد. سپس به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۷۰ تا ۸۰ درجه سلسیوس روی گرمکن مجهز به هم‌زن مکانیکی، قرار گرفت. در مرحله نهایی، پس از آلودگی‌زدایی مخلوط حاصل و خارج کردن محلول اضافی، محصول تا بی‌رنگ شدن پساب زیر صافی شستشو داده شد. جاذب تهیه شده، بعد از خشک شدن تحت دمای ۳۳۳ کلوین در آون و عبور دادن از توری، مورد استفاده قرار گرفت.

## ۲-۳ تهیه محلول مالاشیت سبز

ابتدا محلول مالاشیت سبز با غلظت ۵۰۰ mg/L به عنوان محلول مادر تهیه شد. سایر محلول‌های رقیق‌تر با غلظت ۵ mg/L تا ۴۰۰ mg/L برای مطالعات جذب با استفاده از محلول مادر رقیق شد.

## ۲-۴ مطالعات جذب

ابتدا به منظور بررسی بازده حذف رنگزای مالاشیت سبز در سیستم ناپیوسته<sup>۵</sup>، از نانوذره منگنز دی‌اکسید و خاک اره به صورت جداگانه استفاده شد. نتایج حاصل از سیستم ناپیوسته برای مطالعات ستونی به‌کار گرفته شد. از ستون‌های شیشه‌ای به قطر ۱ cm و ارتفاع ۵۰ cm استفاده شد. ابتدا خاک اره اصلاح نشده به عنوان جاذب در

تجزیه‌پذیری، منبع مهم آلودگی آب به شمار می‌آیند و آثار زیان‌آوری بر سلامت موجودات زنده برجای می‌گذارند [۴]. رنگها باعث مشکلات بهداشتی بسیار زیادی، از جمله حساسیت پوستی، تحریک پوست، سرطان، جهش ژنتیکی و غیره می‌شوند [۵]. رنگ مالاشیت سبز از جمله رنگهای کاتیونی است که به عنوان رنگزا در رنگرزی پشم، ابریشم، نخ، چرم، کاغذ و آکرلیک کاربرد گسترده‌ای دارد. جداسازی و حذف رنگ از منابع آبی به سه روش شیمیایی، فیزیکی و زیستی (بیولوژیکی) انجام می‌شود. در روش فیزیکی می‌توان به فرایند لخته‌سازی، صافش و اسمز معکوس اشاره کرد. روش‌های تجزیه زیستی، بر اساس حضور اکسیژن یا فقدان آن طبقه‌بندی می‌شوند [۶ و ۷]. اما در روش‌های شیمیایی، واکنش معینی روی رنگینه انجام می‌گیرد. از میان این روش‌ها، می‌توان به کاهش و اکسایش الکتروشیمیایی، کمپلکس‌سنجی و مبادله یون اشاره کرد [۸-۱۰]. امروزه جذب سطحی با معرفی گونه‌های زیستی مختلف و نیز ضایعات صنعتی و کشاورزی دارای سلولز به عنوان جاذب، از مزایایی همچون صرفه اقتصادی، سهولت اجرا، ابزار ساده و در دسترس، سازگاری با محیط زیست و توانایی چشمگیر در حذف آلاینده‌های سمی برخوردار است، و در حکم یکی از روش‌های مطلوب تصفیه منابع و پساب‌های آبی به شمار می‌آید [۱۱ و ۱۲]. در مطالعه حاضر، از نانوکامپوزیت منگنز دی اکسید نشانده شده روی خاک اره<sup>۱</sup> به عنوان جاذب زیستی سازگار با محیط زیست برای حذف رنگینه مالاشیت سبز<sup>۲</sup> در سیستم ستونی سودجسته شده است.

## ۲. بخش تجربی

### ۲-۱ مواد و روشها

مواد شیمیایی مورد نیاز شامل: منگنز (II) سولفات، پتاسیم پرمنگنات، سولفوریک اسید، سدیم هیدروکسید، هیدروکلریدریک اسید و ترکیب رنگی مالاشیت سبز از شرکت مرک<sup>۳</sup> آلمان خریداری شد. خاک اره از یک کارگاه نجاری چوب نراد تهیه شد و با مش (توری) ۳۵-۵۰ الک شد. همچنین، در تمام آزمایشها از آب مقطر استفاده شد.

1. Sawdust  
2. Malachite Green  
3. Merck

4. MnO<sub>2</sub> /SD  
5. Batch

## ۳. نتایج و بحث

۳-۱ بررسی مورفولوژیکی سطح جاذب‌های سنتز شده شامل نانوذرات منگنز دی اکسید، خاک اره، نانوکامپوزیت منگنز دی اکسید/خاک اره با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی<sup>۱</sup>

ریخت‌شناسی سطح منگنز دی اکسید تهیه شده، با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی بررسی شد. مطابق شکل (۱۱-الف)، براساس تصاویر میکروسکوپ الکترونی به‌دست‌آمده، نمونه منگنز دی اکسید به صورت نانوالیاف منگنز دی اکسید با میانگین ابعاد نانوالیاف تا ۵۰ نانومتر می‌باشد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی خاک اره (شکل (۱۱-ب)) نشان می‌دهد که سطح آن ناهمگن و متخلخل است. در واقع، ساختار متخلخل جاذب، نمایانگر مساحت سطح وسیع برای واکنش با رنگینه و ظرفیت بالا برای به دام انداختن آن است. در شکل (۱۱-پ)، تصویر مربوط به نانوکامپوزیت منگنز دی اکسید/خاک اره را مشاهده می‌کنید. با مقایسه تصاویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به خاک اره و منگنز دی اکسید/خاک اره قبل و بعد از تشکیل نانوکامپوزیت، به‌طور واضح می‌توان مشاهده کرد که در اثر تشکیل نانومیله‌های منگنز دی اکسید، سطوح خاک اره یکنواختی و همواری خود را از دست می‌دهند. ناهمواری سطح نانوکامپوزیت به مراتب بیشتر از سطح خاک اره اصلاح نشده است، که این امر باعث می‌شود مولکول‌های رنگینه راحت‌تر و با احتمال بیشتری به دام بیفتند و در حفره‌ها یا خلل و فرج‌ها گیر کنند و جذب سطحی شوند. شکل (۱۱-پ) نیز قطر نانومیله‌های منگنز دی اکسید واقع در سطح خاک اره را در ابعاد نانومتری (۳۰ تا ۵۰ نانومتر) نشان می‌دهد. این امر نیز تأثیر بسزایی در افزایش سطح تماس و در نتیجه افزایش ظرفیت جذب نانوکامپوزیت منگنز دی اکسید/خاک اره دارد.

۳-۲ بررسی عوامل مؤثر در میزان جذب مالاشیت سبز توسط نانوکامپوزیت منگنز دی اکسید/خاک اره در سیستم ستونی و ترسیم منحنی شکست

## ۳-۲-۱ اثر pH بر منحنی‌های شکست

رنگزای مالاشیت سبز بسته به pH محیط، دارای دو شکل است.

سیستم ستونی بررسی شد که بازده جذب رنگینه توسط خاک اره تنها چندان قابل توجه نبود، از این رو، از نانوکامپوزیت منگنز دی اکسید/خاک اره در سیستم ستونی استفاده شد و عوامل مهم مؤثر بر منحنی شکست شامل اثر pH اولیه محلول ورودی (۱۰-۲)، اثر غلظت اولیه رنگینه (سه غلظت ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ mg/L)، سرعت جریان (سه سرعت ۳، ۶ و ۱۲ mL/min) و اثر ارتفاع بستر (مقدار جاذب) (۳ cm، ۵ cm و ۱۱ cm) بررسی شدند. محلول خروجی تا زمانی که کاملاً بی‌رنگ بود، جمع‌آوری و غلظت آن خوانده شد. سپس، نمونه‌برداری از محلول خروجی با جمع‌آوری در فواصل حجمی منظم (۲۰ mL) آنالیز شد و در نهایت منحنی شکست به صورت نمودار  $C_t/C_0$  (نسبت غلظت جذب نشده رنگینه به غلظت اولیه آن) بر حسب حجم خروجی محلول رنگینه ترسیم شد. برای محاسبه ظرفیت جذب در سیستم ستونی، مقدار رنگینه جذب شده در سطح جاذب، مقدار رنگینه واجذب شده و درصد واجذب، به ترتیب از معادلات (۱) الی (۵) بهره گرفته شد [۱۳].

$$q_{b\&c} = \frac{\Sigma(C_0 - C_t)V_{eff}}{w} \quad (1)$$

$$\% \text{Desorption} = \frac{m}{m_0} \times 100 \quad (2)$$

$$m_0 = \Sigma(C_0 - C_t)V_{eff} \quad (3)$$

$$m = C_d \times V_{elu} \quad (4)$$

$$\% \text{Regeneration} = \frac{V_{bi}}{V_{b0}} \times 100 \quad (5)$$

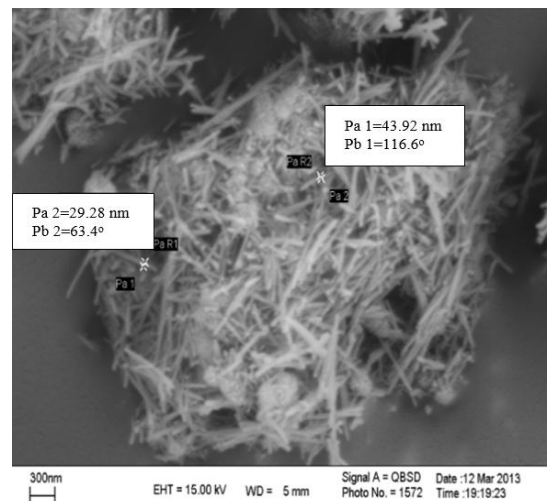
$C_d$  و  $C_t$ ، به ترتیب، غلظت اولیه، غلظت در لحظه  $t$ ، و غلظت رنگینه در محلول شستشو (mg/L)؛  $V_{eff}$  و  $V_{elu}$ ، به ترتیب، حجم خروجی و حجم محلول شوینده (واجذب‌کننده) (L)؛  $V_{bi}$  و  $V_{b0}$ ، به ترتیب، حجم محلول آلاینده در نقطه شکست اولیه و حجم محلول آلاینده در نقطه شکست ثانویه (mL)؛ و  $q_b$  و  $q_c$  نیز، به ترتیب، ظرفیت جذب در نقطه شکست و ظرفیت جذب نهایی ستون (mg/g) هستند.

1. Scanning Electron Microscopy

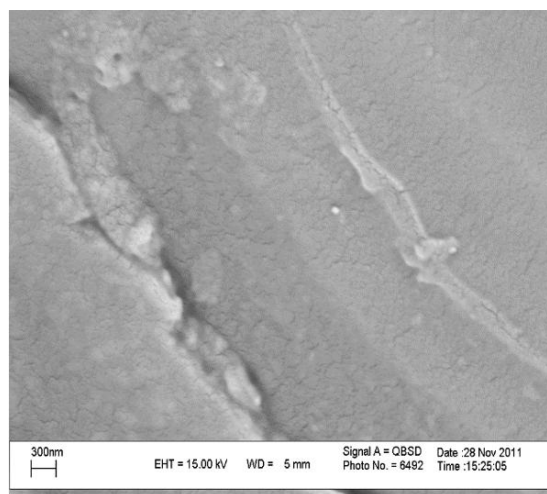
رنگ سبز در pH پایین ایجاد می‌شود و تا  $pH \approx 11$  پایدار است، اما در pH بیشتر از ۱۱، مالاشیت سبز به حالت بی رنگ در می‌آید [۱۴ و ۱۵]. به منظور بررسی اثر تغییرات pH اولیه بر میزان جذب مالاشیت سبز در سیستم ستونی، آزمایش‌های جذب در مقادیر pH معادل ۲ تا ۱۰ انجام شد. به این منظور، ۱/۰ گرم از جاذب نانوکامپوزیت منگنز دی اکسید/ خاک اره در ستون‌های شیشه‌ای ریخته شد (ارتفاع بستر ۵cm). سپس محلولی از مالاشیت سبز با غلظت اولیه ۵۰ mg/L و با سرعت جریان ۳ mL/min از داخل ستون عبور داده شد. منحنی شکست، یعنی منحنی مربوط به نسبت غلظت مالاشیت سبز باقیمانده (جذب نشده) به غلظت اولیه مالاشیت سبز ( $C_t/C_0$ ) به صورت تابعی از حجم خروجی ( $V_{eff}$ ) بر حسب حجم محلول رنگینه خروجی ترسیم شد (شکل ۲). بر اساس نتایج به دست آمده در شکل (۲)، هنگامی که pH محلول از ۲ تا ۱۰ افزایش می‌یابد، نقطه شکست منحنی‌ها از چپ به راست جابه جا می‌شود که نشان می‌دهد جاذب‌ها وقتی pH محیط قلیایی باشد، کارایی بیشتری برای جذب مالاشیت سبز بروز می‌دهند. در واقع، در pH های بالا، سطح جاذب‌ها ممکن است بار منفی بیشتری (ناشی از یون‌های  $OH^-$ ) داشته باشند که ربایش الکترواستاتیکی بین کاتیون‌های رنگینه و سطح جاذب را افزایش می‌دهد [۱۶]؛ اما در pH های اسیدی، به دلیل حضور رقابتی یون‌های  $H^+$  و نفوذ بیشتر این یون‌ها در سطح جاذب، میزان جذب مالاشیت سبز به شدت پایین می‌آید و ظرفیت جذب کم می‌شود [۱۷]. اما در مجموع، برای جلوگیری از ایجاد خطای ناشی از هیدرولیز رنگینه مالاشیت سبز در pH های شدیداً قلیایی (حتی به مقدار کم)، سایر آزمایش‌های مربوط به منحنی شکست در مقدار بهینه  $pH=6$  انجام شد.

### ۳-۲-۳ اثر غلظت اولیه مالاشیت سبز روی منحنی‌های شکست

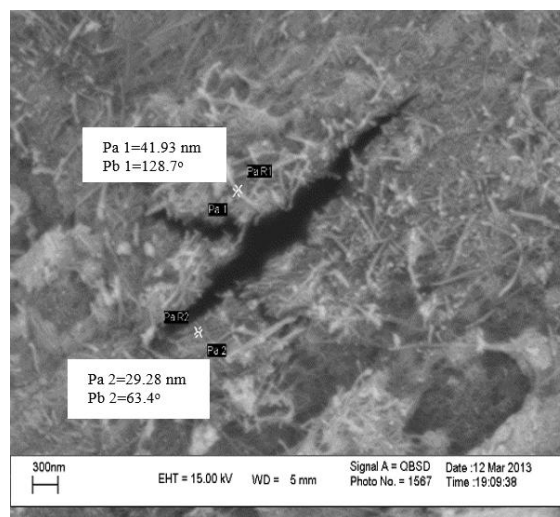
برای بررسی اثر غلظت اولیه مالاشیت سبز بر روی منحنی‌های شکست، محلول‌هایی از مالاشیت سبز با غلظت اولیه ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر در مقدار بهینه  $pH=6$  تهیه شد. سپس با سرعت جریان ۳ mL/min از ستون‌های حاوی نانوکامپوزیت منگنز دی اکسید/ خاک اره با ارتفاع بستر ۵ cm عبور داده شدند. منحنی‌های شکست حاصل را در شکل (۳) مشاهده می‌کنید.



(الف)

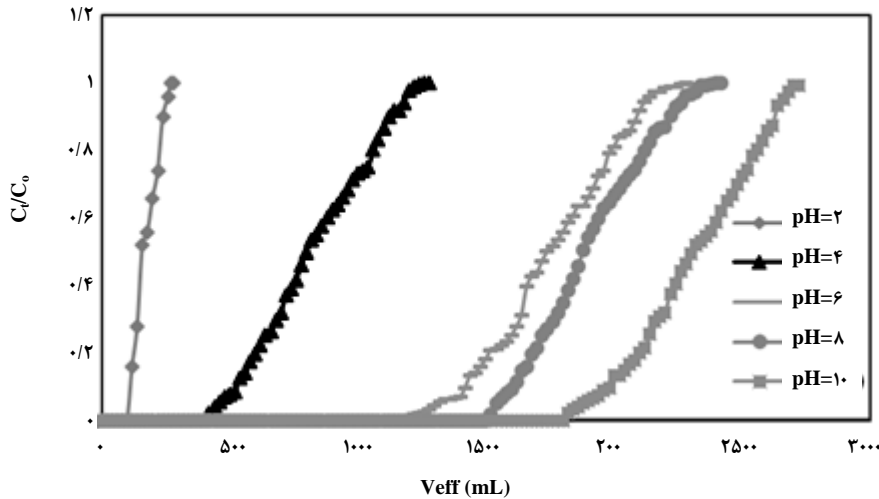


(ب)

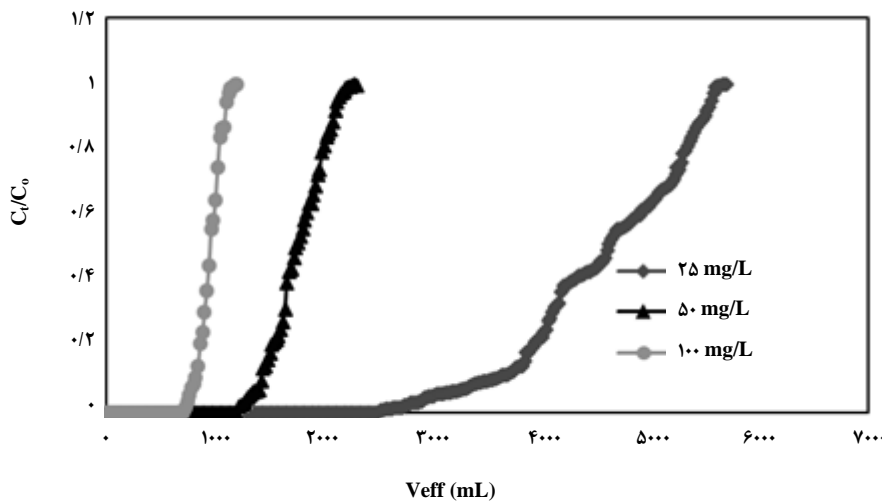


(پ)

شکل ۱. تصاویر: میکروسکوپ الکترونی، (الف) نانوذرات منگنز دی اکسید، (ب) خاک اره، (پ) نانوکامپوزیت منگنز دی اکسید/ خاک اره (بزرگنمایی ۵۰۰۰۰ برابر).



شکل ۲. منحنی شکست اثر pH بر میزان جذب مالاشریت سبز توسط نانوکامپوزیت منگنز دی اکسید/ خاکاره غلظت اولیه: ۵۰ mg/L، سرعت جریان: ۳ mL/min، ارتفاع بستر: ۵cm).

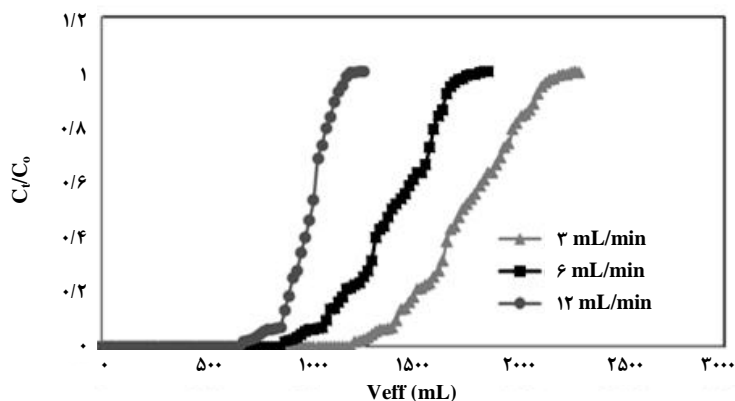


شکل ۳. منحنی شکست اثر غلظت اولیه رنگینه بر میزان جذب آن توسط نانوکامپوزیت منگنز دی اکسید/ خاکاره (غلظت اولیه: ۲۵-۱۰۰ mg/L، سرعت جریان: ۳ mL/min، ارتفاع بستر: ۵cm، pH=۶).

غلظت اولیه، سرعت جذب مالاشریت سبز نیز افزایش می‌یابد و موجب افزایش نیروهای بازدارنده انتقال جرم می‌شود [۱۹ و ۱۸].

۳-۲-۳ اثر سرعت جریان روی منحنی‌های شکست  
برای بررسی اثر سرعت جریان محلول بر میزان جذب رنگینه از محلول با غلظت اولیه ۵۰ mg/L، مالاشریت سبز در pH بهینه ۶ مصرف و با سرعت‌های جریان ۳، ۶ و ۱۲ میلی‌گرم بر دقیقه از بستر حاوی جاذب به ارتفاع ۵ cm عبور داده شد. منحنی‌های شکست حاصل را در شکل (۴) مشاهده می‌کنید.

همانطور که مشاهده می‌شود، با کاهش غلظت رنگینه، اشباع‌شدگی ستون به کندی صورت می‌گیرد و منحنی شکست خوابیده‌تر شده است. در حالی که با افزایش غلظت، شیب منحنی‌های شکست تندتر می‌شود که بیانگر اشباع سریع‌تر جاذب از رنگینه است و به بیان دیگر، مقدار  $q_b$  به  $q_e$  نزدیک‌تر می‌شود. این نتایج نشانگر آن است که تغییر گرادیان غلظت بر روی سرعت اشباع ستون و نقطه شکست تأثیر می‌گذارد. این امر را به این صورت می‌توان توجیه کرد که با افزایش غلظت اولیه محلول، سایت‌های جذبی بیشتری اشغال می‌شوند و در واقع فرآیند نفوذ وابسته به غلظت است. با افزایش



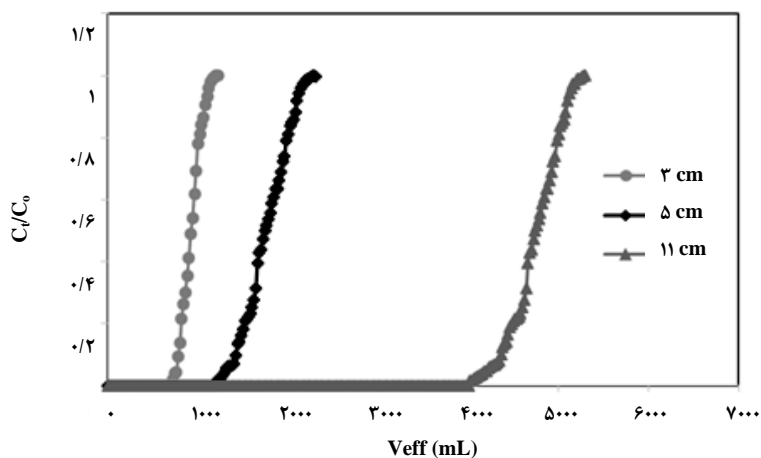
شکل ۴. منحنی شکست اثر سرعت جریان محلول رنگینه مالاشیت سبز بر میزان جذب آن توسط نانوکامپوزیت منگنز دی اکسید/خاکاره (غلظت اولیه: ۵۰ mg/L، سرعت جریان: ۳-۱۲ mL/min، ارتفاع بستر: ۵ cm، pH=۶).

بنابراین برای حفظ ظرفیت جذب بالای ستون از سرعت جریان ۳ mL/min در سایر آزمایش‌ها سودجسته شد.

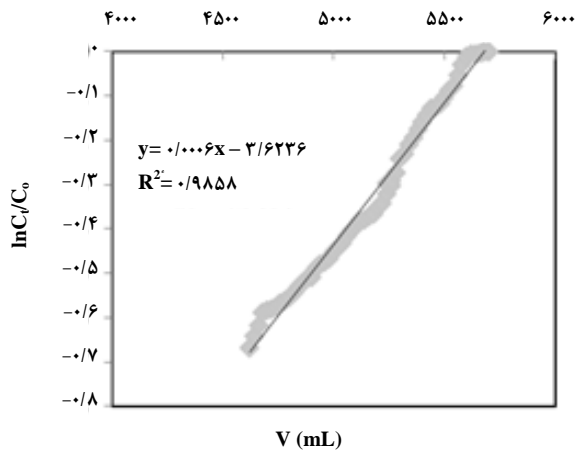
### ۳-۲-۴ اثر ارتفاع بستر جاذب (مقدار جاذب) بر منحنی‌های شکست

به منظور بررسی اثر مقدار جاذب و توانایی نانوکامپوزیت منگنز دی اکسید/ خاک اره در میزان حذف مالاشیت سبز در سیستم ستونی، مقادیر وزنی ۱/۶، ۱ و ۲ گرم از جاذب، داخل ستون‌ها ریخته شد که ارتفاع بسترها، به ترتیب، ۳، ۵ و ۱۱ سانتی‌متر به دست آمد. سپس محلول مالاشیت سبز با غلظت ۵۰ mg/L در ۳ mL/min در pH=۶ از داخل ستون‌ها عبور داده شد. منحنی‌های شکست حاصل را در شکل (۵) مشاهده می‌کنید.

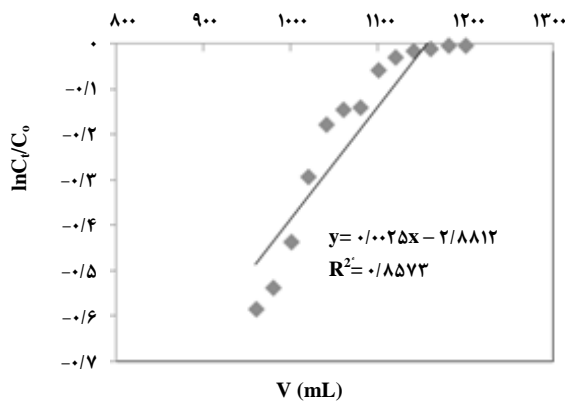
اثر سرعت عبور محلول از ستون بر منحنی شکست رنگینه، مانند اثر غلظت محلول ورودی به ستون است. یعنی، با افزایش سرعت سیال، اشباع شدگی سریع‌تر اتفاق می‌افتد و با کاهش سرعت سیال، منحنی شکست خوابیده‌تر می‌شود و اشباع شدگی به آهستگی صورت می‌گیرد. به طوری که مشاهده می‌کنیم، شکست منحنی با افزایش سرعت جریان سریع‌تر اتفاق می‌یابد و در واقع نقطه شکست منحنی با کاهش سرعت جریان در حجم‌های بالاتری از محلول رنگینه ظاهر می‌شود. هنگامی که سرعت جریان کاهش می‌یابد، مالاشیت سبز زمان بیشتری برای تماس با جایگاه‌های فعال جاذب در اختیار دارد و در واقع بیشتر می‌تواند در سطح جاذب فروکشیده شود. در سرعت‌های جریان بالاتر، سرعت انتقال جرم نیز افزایش می‌یابد و در پی آن مولکول‌های رنگینه بیشتری در تماس با واحد ارتفاع بستر (یا ناحیه انتقال جرم) قرار می‌گیرند که این امر، موجب اشباع سریع‌تر ستون و کاهش ظرفیت جذب می‌شود.



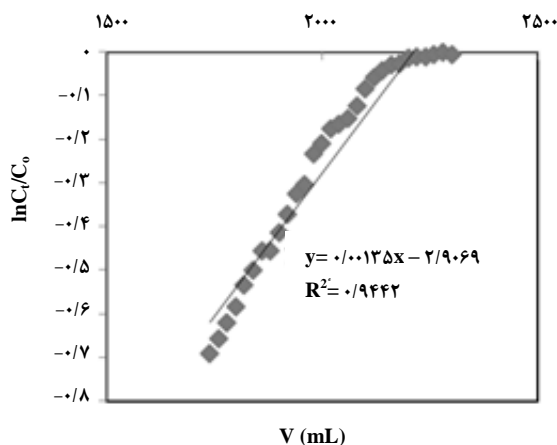
شکل ۵. منحنی شکست اثر ارتفاع بستر بر میزان جذب مالاشیت سبز توسط نانوکامپوزیت منگنز دی اکسید/ خاکاره (غلظت اولیه: ۵۰ mg/L، سرعت جریان: ۳ mL/min، ارتفاع بستر: ۳-۱۱ cm، pH=۶).



(الف)



(ب)



(پ)

شکل ۶. منحنی‌های مربوط به مدل آدامس-بوهارت برای جذب مالاشیت سبز توسط منگنز دی‌اکسید/ خاکاره در غلظت‌های اولیه: (الف) ۲۵ mg/L، (ب) ۵۰ mg/L، (ج) ۱۰۰ mg/L، (سرعت جریان: ۳ mL/min، ارتفاع بستر: ۵cm).

نتایج به دست آمده حاکی از آنند که حجم نقطه شکست با افزایش ارتفاع بستر افزایش چشمگیری پیدا می‌کند. با افزایش ارتفاع بستر جاذب، مالاشیت سبز مدت زمان بیشتری در تماس با جاذب قرار می‌گیرد که موجب افزایش کارایی جذب رنگینه در ستون می‌شود، به طوری که هر چه ارتفاع بستر بیشتر شود غلظت خروجی محلول رنگینه در یک حجم معین کمتر می‌شود.

### ۳-۳ بررسی مدل‌های دینامیکی جذب در سیستم ستونی

مدل‌های محاسباتی مختلفی برای توصیف رفتار جذبی رنگینه‌ها توسط جاذب‌های مختلف ارائه شده است. در این مطالعه، رفتار دینامیکی ستون با بستر ثابت، به کمک مدل‌های آدامس-بوهارت و توماس بررسی شدند.

#### ۳-۳-۱ مدل آدامس-بوهارت

مدل جذبی آدامس-بوهارت برای توصیف بخش‌های اولیه منحنی شکست و محاسبه پارامترهای مربوطه، یعنی ظرفیت جذب حجمی ( $N_0$ ) و ثابت سینتیکی ( $K_{AB}$ ) به کار گرفته می‌شود [۲۰] و اصولاً با جذب سطحی در جایگاه‌های موجود در سطح جاذب تعیین می‌شود. شکل خطی معادله آدامس-بوهارت از این قرار است:

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = K_{AB} C_0 t - K_{AB} N_0 \frac{Z}{F} \quad (۶)$$

که در آن  $C_0$  و  $C_t$ ، به ترتیب، غلظت اولیه و غلظت محلول خروجی ( $\text{mg/L}$ )،  $K_{AB}$  ثابت سینتیکی ( $\text{L/mg.min}$ )،  $t$  زمان ( $\text{min}$ )،  $F$  سرعت جریان خطی ( $\text{cm/min}$ ) که از تقسیم سرعت جریان بر مقطع عرضی ستون به دست می‌آید،  $Z$  ارتفاع بستر ستون ( $\text{cm}$ )، و  $N_0$  غلظت اشباعی یا بیشینه ظرفیت جذب حجمی بستر ( $\text{mg/L}$ ) است. با ترسیم منحنی خطی  $\ln(C_t/C_0)$  بر حسب زمان ( $t$ )، در نسبت غلظتی بالاتر از  $0.5/0.5$  یا  $0.5/0.5$  اشباع شدگی در شرایط مختلف، مقادیر مربوط به  $N_0$  و  $K_{AB}$  به همراه ضرایب همبستگی برای جاذب منگنز دی‌اکسید/ خاکاره در جدول (۱) درج شده است. نمودارهای مربوط به این مدل را نیز (در سه غلظت متفاوت)، در شکل (۶-الف تا پ) مشاهده می‌کنید.

جدول ۱. مقادیر پارامترهای مربوط به مدل آدامس- بوهارت در شرایط مختلف برای منگنز دی اکسید/ خاکاره.

$C_0$ (mg/L)	Z (cm)	v (mL/min)	$k_{AB}(L/mg.min) \times 10^{-5}$	$N_0(mg/L) \times 10^{-3}$	$R^2$
۲۵	۵	۳	۷/۲۲	۳۸/۴۷	۰/۹۸۵۸
۵۰	۵	۳	۷/۸۰	۲۸/۴۹	۰/۹۴۴۲
۱۰۰	۵	۳	۷/۵۰	۲۹/۳۷	۰/۸۵۷۳
۵۰	۳	۳	۱۱/۴۰	۲۴/۴۷	۰/۸۲۸۸
۵۰	۱۱	۳	۸/۸۹	۳۰/۵۵	۰/۹۴۵۰
۵۰	۵	۶	۲۰/۴۰	۲۵/۴۸	۰/۹۲۰۸
۵۰	۵	۱۲	۵۲/۸۰	۲۱/۳۷	۰/۷۹۹۵

توصیف فرآیندهای جذب در غیاب مقاومتهای نفوذ داخلی و بیرونی جذب مناسب است [۲۱]. شکل خطی معادله توماس را می توان به صورت زیر در نظر گرفت:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{K_{Th}q_0w}{v} - K_{Th}C_0t \quad (7)$$

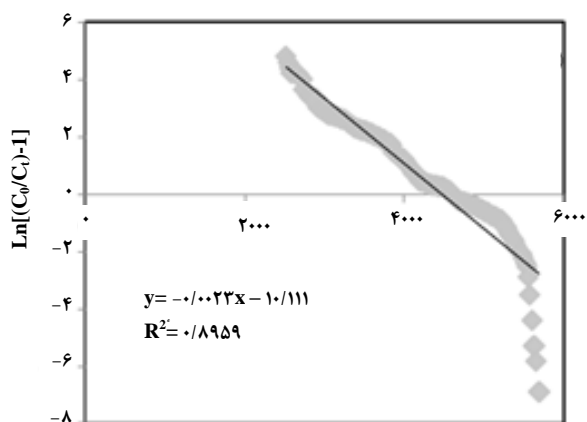
در این معادله  $K_{Th}$  (mL/min.mg) ثابت سرعت توماس،  $q_0$  (mg/g) بیشینه غلظت فاز جامد حل شونده،  $w$  (g) مقدار جاذب و  $v$  (mL/min) سرعت جریان است. اطلاعات جذبی به دست آمده از سیستم ستونی با مدل توماس و ترسیم منحنی  $\ln[(C_0/C_t)-1]$  بر حسب  $t$  به منظور به دست آوردن ثابت سرعتی توماس ( $K_{Th}$ ) و بیشینه غلظت فاز جامد یا همان ظرفیت جذب ( $q_0$ ) تطبیق داده شد. نتایج به دست آمده در جدول (۲) ارائه شده اند. نمودارهای مربوط به این مدل نیز (در سه غلظت متفاوت)، در شکل (۷) مشاهده می شود.

از داده های جدول (۱) برمی آید که در جاذب به کار رفته مقادیر  $N_0$  زیاد است که از توانایی بالای آنها در حذف مالاشیت سبز از محلول های آبی حکایت می کند. بیشترین مقدار  $N_0$  (۳۸۴۷۰ mg/L) مربوط به غلظت اولیه ۲۵ mg/L است. با افزایش غلظت اولیه، کاهش ارتفاع بستر و افزایش سرعت عبور سیال، مقدار  $N_0$  که در واقع معیار کارایی ستون است، کاهش می یابد. همچنین، کمترین مقدار  $K_{AB}$  برای این جاذب در غلظت اولیه ۲۵ mg/L و در ارتفاع بستر ۵ cm به دست آمد. داده های جدول (۱) ناظر بر این که در کل با افزایش  $K_{AB}$  مقدار  $N_0$  کاهش می یابد و مقدار  $K_{AB}$  با افزایش سرعت جریان و کاهش ارتفاع بستر افزایش می یابد که به کاهش کارایی ستون منجر می شود.

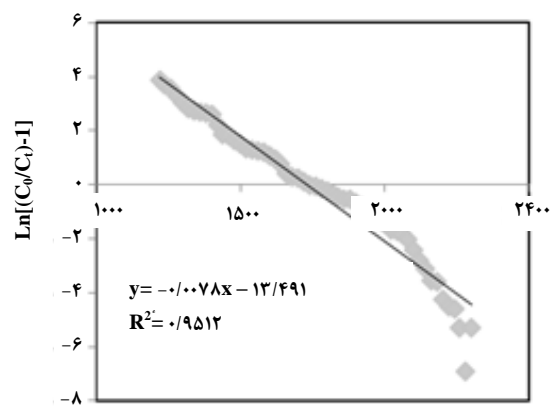
### ۳-۲-۳ مدل توماس

مدل توماس، مدلی رایج در تعیین ظرفیت جذب جاذب و پیش بینی منحنی های شکست است. از دیدگاه نظری، مدل توماس برای

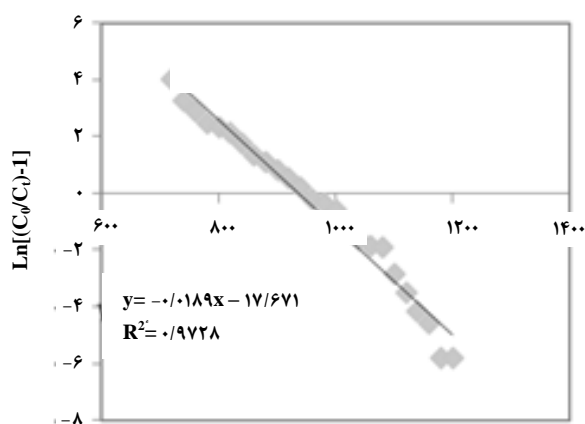




(ب)



(الف)



(پ)

شکل ۷. منحنی‌های مربوط به مدل توماس برای جذب مالاشیت سبز توسط منگنز دی اکسید/ خاک اره در غلظت‌های اولیه: (الف) ۲۵ mg/L، (ب) ۵۰ mg/L، (پ) ۱۰۰ mg/L، (سرعت جریان: ۳ mL/min، و ارتفاع بستر: ۵ cm).

جدول ۲. مقادیر پارامترهای مربوط به مدل توماس در شرایط مختلف برای منگنز دی اکسید/ خاک اره.

$C_0$ (mg/L)	Z (cm)	v (mL/min)	$K_{Th}(L/mg.min) \times 10^{-4}$	$q_0$ (mg/g)	$q_{c(exp)}$ (mg/g)	$R^2$
۲۵	۵	۳	۲/۷۶	۱۰۹/۹۰	۱۱۲/۶۱	۰/۸۹۵۹
۵۰	۵	۳	۴/۶۸	۸۶/۴۸	۸۷/۲۳	۰/۹۵۱۲
۱۰۰	۵	۳	۵/۷۶	۹۲/۰۰	۹۳/۸۰	۰/۹۷۲۸
۵۰	۳	۳	۱۱/۴۰	۷۶/۸۹	۷۶/۱۸	۰/۹۶۸۵
۵۰	۱۱	۳	۴/۰۸	۱۱۷/۴۹	۱۱۸/۱۸	۰/۹۳۴۲
۵۰	۵	۶	۱۰/۸۰	۶۷/۸۲	۶۹/۱۹	۰/۹۲۷۸
۵۰	۵	۱۲	۴۲/۴۸	۴۸/۱۳	۴۹/۱۶	۰/۹۳۶۴

برای توصیف فرآیند جذب مناسب‌تر است. تطابق خوب مدل توماس در طراحی ستون نشان می‌دهد که فرایند جذب از سینتیک لانگمویر پیروی می‌کند و جذب صورت گرفته تک لایه است [۲۲]. ظرفیت جذب حجمی جاذب استفاده شده در این پژوهش، با عملکرد جاذب‌های مختلف در حذف رنگینه مالاشیت سبز مقایسه و در جدول (۳) درج شده است.

### ۳-۴ مطالعات واجذب و بازیابی ستون

جهت بررسی امکان واجذب مالاشیت سبز و استفاده مجدد از ستون حاوی جاذب منگنز دی اکسید/ خاک اره پس از اشباع ستون توسط رنگینه، برای اطمینان یافتن از فقدان مالاشیت سبز جذب نشده در محلول خروجی ستون با آب مقطر شسته شد؛ سپس در تماس با محلول‌های مختلف در شرایط بهینه از قبیل ارتفاع بستر ۵ سانتی‌متر، سرعت جریان ۳ mL/min، و در دمای محیط جهت بررسی میزان واجذب قرار گرفت. نتایج واجذب در جدول (۴) درج شده است.

از داده‌های جدول (۲) برمی‌آید که ظرفیت جذب این جاذب، با افزایش ارتفاع بستر و کاهش سرعت جریان افزایش می‌یابد. علت این اثر از این قرار است که نیروهای محرکه برای فرایند جذب، ناشی از تفاوت غلظتی بین رنگینه جذب شده در سطح جاذب و رنگینه موجود در محلول است. همچنین، مشخص است که تطابق بسیار بالایی بین  $q_0$  محاسبه شده از مدل توماس و مقادیر به‌دست‌آمده از داده‌های تجربی وجود دارد. نتایج حاصل از این مدل، نشان داد که در بالاترین غلظت استفاده شده (۱۰۰ mg/L) دارای بالاترین ضریب رگرسیون و پیروی بیشتر از این مدل با ظرفیت جذب ۹۲/۰ mg/g و در کمترین غلظت بررسی شده (۲۵ mg/L)، دارای ظرفیت جذب ۱۱۲/۶ mg/g است. همچنین، روند افزایش ظرفیت جذب جاذب‌ها با کاهش سرعت جریان و افزایش ارتفاع بستر و تغییر آن در غلظت‌های اولیه مختلف با نتایج تجربی همخوانی دارد که کارایی این مدل را در جذب رنگینه کاتیونی مالاشیت سبز تأیید می‌کند. با توجه به مقادیر بالاتر  $R^2$  برای مدل توماس و همخوانی بیشتر داده‌های تجربی با داده‌های حاصل از مدل توماس نسبت به مدل آدامس- بوهارت به نظر می‌رسد این مدل

جدول ۳. مقایسه ظرفیت جذب بیشینه جاذب‌های مختلف در جذب رنگینه مالاشیت سبز.

نام جاذب	ظرفیت جذب (mg/g)	مرجع
پوسته برنج اصلاح شده با سدیم هیدروکسید	۵۵/۳۸	[۲۳]
خاک اره فعال شده با اسید	۱۰/۰۶	[۲۴]
دانه گیاه Casuarina equisetifolia	۷۷/۶۰	[۲۵]
خزه فضولات گیاهی اصلاح شده با اسید هیدروکلریدریک	۱۲۱/۹۵	[۲۶]
کربن فعال پوشش داده شده با Palygorskite	۶۶/۶۹	[۲۷]
نانوذرات مغناطیسی ( $MnFe_2O_4$ )	۴۱/۹۹	[۲۸]
نانوکامپوزیت منگنز دی اکسید/خاک اره	۹۲/۰۰	*پژوهش حاضر

جدول ۴. میزان واجذب مالاشیت سبز از ستون حاوی منگنز دی اکسید/ خاک اره حاوی رنگینه توسط محلول‌های مختلف.

محلول‌های واجذب‌کننده					آب مقطر	درصد واجذب
NaCl(0.1M)	CaCl <sub>2</sub> (0.1M)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0.01M)	NaOH(0.01M)			
۲۳/۵۱	۲۰/۸۵	۹۵/۳۸	۰۰/۰۰	۰۰/۰۰		

شد. روش ستونی به دلیل کاربرد صنعتی تری که دارد، و جذب در شرایط غیرتعادلی را بررسی می‌کند، و چون آزمایش‌ها در این سیستم نتایج بسیار خوبی به دست داده‌اند، بیشتر مورد توجه قرار گرفت. بنابر نتایج به دست آمده، این جاذب‌ها از ظرفیت جذب بالایی در حذف رنگینه مالاشیت سبز برخوردارند، به طوری که ستون حاوی ۱ گرم جاذب نانوکامپوزیت منگنز دی اکسید/ خاک اره توانست حجم شکستی معادل ۱۲۰۰ میلی لیتر در غلظت ۵۰ mg/L را ایجاد کند. در سیستم ستونی، پارامترهایی چون اثر pH، اثر غلظت اولیه رنگینه، اثر سرعت جریان و اثر ارتفاع بستر بررسی شد. افزایش pH موجب می‌شود که منحنی شکست برای مالاشیت سبز از چپ به راست جابه جا شود (افزایش کارایی). همچنین، با کاهش غلظت اولیه و سرعت جریان و افزایش ارتفاع بستر، حجم نقطه شکست افزایش می‌یابد. علاوه بر این، حضور کاتیون‌های نمک در محلول رنگینه در رقابت با مالاشیت سبز میزان جذب آن را کاهش می‌دهد. دو مدل مهم دینامیکی، یعنی مدل آدامس- بوهارت و مدل توماس، برای بررسی منحنی‌های شکست به کار گرفته شدند که پارامترهای به دست آمده از این مدل‌ها کارایی بالای جاذب‌ها را اثبات کردند. برای انجام واجذب از محلول‌های شیمیایی مختلف استفاده شد که نتایج نشان دادند که محلول‌های اسیدی می‌توانند رنگینه مالاشیت سبز را به خوبی واجذب کنند. با مصرف از ستون‌های واجذب شده بخوبی نشان داد که جاذب نانو کامپوزیت منگنز دی اکسید/ خاکاره از توانایی بالایی در بازیافت و باز مصرف برخوردار است.

#### مراجع

- [1] Zhu, C., Wang, L., Kong, L., Yang, X., Wang, L., Zheng, S., Chen, F., Maizhi, F., Zong, H., "Photocatalytic degradation of AZO dyes by supported TiO<sub>2</sub> + UV in aqueous solution", *Chemosphere*, 41, 303-309, (2000).
- [2] Santhi, T., Manonmani, S., Vasantha, V. S., Chang, Y. T., "A new alternative adsorbent for the removal of cationic dyes from aqueous solution", *Arabian Journal of Chemistry*, (In Press), doi:10.1016/j.arabj.2011.06.004.
- [3] Osma, J. F., Saravia, V., Toca-Herrera, J. L., Rodriguez-Couto, S., "Sunflower seed shells: A novel and effective low-cost adsorbent for the removal of the diazo dye Reactive Black 5 from aqueous solutions", *Journal Hazardous Materials*, 147, 900-905, (2007).

بنابر نتایج به دست آمده، سولفوریک اسید بیشترین درصد واجذب را برای جاذب بروز می‌دهد. محیط اسیدی سبب پروتون‌دار شدن سطح جاذب و ایجاد بار شبکه‌ای مثبت می‌شود و این امر به برهمکنش رانشی بین مولکول‌های رنگینه جذب شده در سطح جاذب می‌انجامد و موجب می‌شود رنگینه جذب سطحی شده، واجذب شود. به دلیل بالاتر بودن درصد واجذب از جانب سولفوریک اسید و صرفه اقتصادی بیشتر آن، مطالعات بازیابی ستون با استفاده از محلول ۰/۱۰ مولار سولفوریک اسید صورت گرفت. انجام آزمایشات بر روی جاذب احیا شده با توجه به شرایط ذکر شده در حالت بهینه انجام شد. بعد از هر بار واجذب رنگینه جذب شده، ستون حاوی جاذب (۱ گرم جاذب) ابتدا با آب مقطر شسته و سپس مجدداً محلول ۵۰ mg/L مالاشیت سبز با همان سرعت ۳ mL/min در pH=۶ از آن عبور داده شد. مطالعات بازیابی ستون برای سه چرخه جذب- واجذب انجام گرفت که نتایج حاصل در جدول (۵) درج شده‌اند.

جدول ۵. پارامترهای مربوط به چرخه‌های جذب- واجذب برای مالاشیت سبز توسط منگنز دی اکسید/ خاک اره.

تعداد چرخه	ظرفیت جذب تجربی (mg/g)	حجم شکست (mL)	درصد واجذب
۱	۸۵/۳	۱۱۴۰	-
۲	۸۳/۴	۱۱۰۰	۹۶/۴۹
۳	۸۱/۰	۱۰۰۰	۸۷/۷۲

از داده‌های جدول (۴) برمی‌آید که جاذب‌ها کارایی بالای خود را بعد از سه چرخه جذب- واجذب تا حدودی حفظ می‌کنند. البته به علت کمتر شدن جایگاه‌های جذبی به دلیل حضور رنگینه واجذب نشده از چرخه قبل، و یا تخریب این جایگاه‌ها بعد از واجذب، حجم نقطه شکست و ظرفیت جذب ستون بعد از هر بار واجذب اندکی کاهش می‌یابد که چندان قابل ملاحظه نیست (۲ تا ۳٪).

#### ۴. نتیجه‌گیری کلی

در این پژوهش، از نانوکامپوزیت منگنز دی اکسید/ خاک اره برای حذف رنگینه کاتیونی مالاشیت سبز که از آلاینده‌های مهم و جدی محیط زیست به شمار می‌آید، در سیستم ستونی (پیوسته) استفاده

- [4] Rai, H. S., Singh, S., Cheema, P. P. S., Bansal, T. K., Banerjee, U. C., "Decolorization of triphenylmethane dye-bath effluent in an integrated two-stage anaerobic reactor", *Journal of Environmental Management*, 83, 290-297, (2007).
- [5] Gomez, V., Larrechi, M. S., Callao, M. P., "Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbon", *Chemosphere*, 69, 1151-1158, (2007).
- [6] Hameed, B. H., El-Khaiary, M. I., "Equilibrium, kinetics and mechanism of malachite green adsorption on activated carbon prepared from bamboo by  $K_2CO_3$  activation and subsequent gasification with  $CO_2$ ", *Journal of Hazardous Materials*, 157, 344-351, (2008).
- [7] Hameed, B. H., Lee, T. W., "Degradation of malachite green in aqueous solution by Fenton process", *Journal of Hazardous Materials*, 164, 468-472, (2009).
- [8] Chen, K. C., Wu, J. Y., Liou, D. J., Hwang, S. C. J., "Decolorization of the textile dyes by newly isolated bacterial strains", *Journal of Biotechnology*, 101, 57-68, (2003).
- [9] Bekci, Z., Seki, Y., Cavas, L., "Removal of malachite green by using an invasive marine alga *Caulerpa racemosa* var. *Cylindracea*", *Journal of Hazardous Materials*, 161, 1454-1460, (2009).
- [10] Daneshvar, N., Khataee, A. R., Rasoulifard, M. H., Pourhassan, M., "Biodegradation of dye solution containing Malachite Green: Optimization of effective parameters using Taguchi method", *Journal of Hazardous Materials*, 143, 214-219, (2007).
- [11] Zhang, X., Yu, H., Yang, H., Wan, Y., Hu, H., Zhai, Z., Qin, J., "Graphene oxide caged in cellulose microbeads for removal of malachite green dye from aqueous solution", *Journal of Colloid and Interface Science*, 437, 277-282, (2014).
- [12] Lang, A. R., "Dyes and Pigments", *New Research*, (2009).
- [13] Ansari, R., Saghanezhad-tehrani, M., Mohammad-Khah, A., "Highly efficient dye removal from aqueous solutions using simple chemical modification of wood sawdust", *Journal of Wood and Chemistry Technology*, 32, 198-209, (2012).
- [14] Long, Ch., Mai, Zh., Zhu, B., Zou, X., Gao, Y., Huang, X., "New oxidant used for the post-column derivatization determination of Malachite Green and Leucomalachite Green residues in cultured aquatic products by high-performance liquid chromatography", *Journal of Chromatography A*, 1203, 21-26, (2008).
- [15] Ngamukot, P., Charoenraks, T., Chailapakul, O., Motomizu, S., Chuanwatanakul, S., "Cost-effective flow cell for the determination of malachite green and leucomalachite green at a boron-doped diamond thin-film electrode", *Analytical Science*, 22, 111-116, (2006).
- [16] Srivastava, S., Sinha, R., Roy, D., "Toxicological effects of malachite green", *Aquatic Toxicol.* 66, 319-329, (2004).
- [17] Suna, D., Zhanga, X., Wub, Y., Liua, X., "Adsorption of Anionic Dyes from Aqueous Solution on Fly Ash". *Journal of Hazardous Materials*. 181, 335-342, (2010).
- [18] Han, R. P., Wang, Y. F., Yu, W., Zou, W., Shi, J., Liu, H. M., "Biosorption of methylene blue from aqueous solution by rice husk in a fixed-bed column", *Journal of Hazardous Materials*, 141, 713-718, (2006).
- [19] Chen, Ch. Y., Kuo, J. T., Cheng, Ch. Y., Huang, Y. T., Ho, I. H., Chung, Y. Ch., "Biological decolorization of dye solution containing malachite green by *Pandoraea pulmonicola* YC32 using a batch and continuous system", *Journal of Hazardous Materials*, 172, 1439-1445, (2009).
- [20] Ahmad, A. A., Hameed, B. H., "Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste", *Journal of Hazardous Materials*. 175, 298-303, (2010).
- [21] Xu, Z., Cai, J., Pan, B., "Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems", *Journal of Zhejiang University-Science A (Appl. Phys. & Eng.)*, 14, 155-176, (2013).
- [22] Thomas, H. C., "Heterogeneous ion exchange in a flowing system", *Journal of the American Chemical Society*, 66, 1664-1666, (1944).
- [23] Chowdhury, Sh., Saha, P. D., "Adsorption of malachite green from aqueous solution by modified rice husk: Fixed bed column studies", *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 32, 633-639, (2013).
- [24] Singh, S. K., Katoria, D., Mehta, D., Sehgal, D., "Fixed bed column study and adsorption modeling on the adsorption of malachite green dye from wastewater using acid activated sawdust", *International Journal of Advanced Research*, 3, 521-529, (2015).
- [25] Dahri, M. Kh., Rahimi-Kooh, M. R., Lim, L. B. L., "Water remediation using low cost adsorbent walnut shell for removal of malachite green: Equilibrium, kinetics, thermodynamic and regeneration studies", *Alexandria Engineering Journal*, 54, 1253-1263, (2015).
- [26] Hemmati, F., Norouzbeigi, R., Sarbisheh, F., Shayesteh, H., "Malachite green removal using modified sphagnum peat moss as a low-cost biosorbent: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies", *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 58, 482-489, (2016).
- [27] Zheng, H., Qi, J., Jiang, R., Gao, Y., Li, X., "Adsorption of malachite green by magnetic litchi pericarps: A response surface methodology investigation", *Journal of Environmental Management*, 162, 232-239, (2015).
- [28] Mohammadi, A., Daemi, H., Barikani, M., "Fast removal of malachite green dye using novel superparamagnetic sodium alginate-coated  $Fe_3O_4$  nanoparticles", *International Journal of Biological Macromolecules*, 69, 447-455, (2014).