

کاربرد آئروژل لیگنوسلولزی حاصل از پسماندهای کلش برنج در جذب رنگ اسیدی از آب

عاطفه رحیمی^۱، یحیی همزه^{۲*}، علی عبدالخانی^۳، سحاب حجازی^۴، زیبا فتحی^۵

*۲- نویسنده مسئول، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران

ایمیل نویسنده مسئول: hamzeh@ut.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۴/۰۹

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۳/۰۷

چکیده

تبدیل پسماندهای کشاورزی به محصولات ارزشمند یکی از روش‌های کاهش آلودگی ناشی از سوزاندن آنهاست. یکی از این محصولات نوین و ارزشمند آئروژل‌های لیگنوسلولزی هستند که به دلیل تخلخل و سطح ویژه زیاد می‌توانند به عنوان جاذب انواع آلودگی‌ها مانند رنگ‌ها استفاده شوند. در این تحقیق، آئروژل لیگنوسلولزی حاصل از کلش برنج برای جذب رنگ اسید اورانژ (AO7) از آب استفاده شد و اثر پارامترهای مختلف بر کارایی جذب بررسی شد. نتایج نشان داد که با کاهش pH و دما کارایی جذب کاهش می‌یابد. مدت زمان رسیدن به تعادل جذب در غلظت‌های مختلف حداکثر ۱۲۰ دقیقه تعیین شد. ایزوترم جذب از معادله لانگمویر تبعیت خوبی داشت و میزان حداکثر جذب ۵۲/۱ میلی‌گرم بر گرم آئروژل محاسبه شد که حدوداً دو برابر ظرفیت جذب کلش برنج خام است. بررسی سینتیک جذب نشان داد که فرایند جذب از سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند. با توجه به تبعیت ایزوترم جذب از معادله لانگمویر و سینتیک جذب از سینتیک شبه مرتبه دوم، مکانیسم غالب جذب شیمیایی است که تحت تاثیر گروه‌های عاملی موجود در رنگ و سطح جاذب است.

کلمات کلیدی

"پسماندهای کشاورزی"، "کلش برنج"، "آئروژل"، "جذب"، "رنگ"، "ایزوترم"

Application of Lignocellulosic Aerogels Derived from Rice Straw for Adsorption of Acidic Dye from Water

Atefeh Rahimi¹, Yahya Hamzeh^{2*}, Ali Abdulkhani³, Sahab Hedjazi⁴, Ziba Fathi⁵

^{2*} Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Tehran, Iran

*Email Address: hamzeh@ut.ac.ir

Abstract

Conversion of agricultural wastes to valuable products is one of the sustainable method to prevent air pollution that arises from biomass open burning. One of these new and valuable products are lignocellulosic aerogels, which due to their superior characteristics, such porous structure and large surface area can be used for removal of various pollutants such as dye. In this study, lignocellulosic aerogel obtained from rice straw were used to remove the Acid Orange 7 (AO7) from water and the effect of absorption process parameters on adsorption were investigated. The results demonstrated that the efficiency of adsorption greatly influenced by solution pH and temperature. For various concentrations of dye, the equilibrium was reached at 120 minutes. Isotherm data were well adapted to the Langmuir model and maximum adsorption capacity estimated from linear Langmuir was 52.1 mg/g that was approximately twice of the rice straw adsorption capacity. The kinetics results well interpreted by pseudo second order mode, indicating chemisorption as the rate-limiting step which correspond to the interactions between the active sites of aerogel surface and the functional groups of dyes.

Keywords

"Rice straw", "aerogel", "dye", "adsorption", "isotherm"

۱- مقدمه

تجاری مانند کربن فعال مقدار کمتری از آلاینده‌ها را جذب می‌کنند (Ebrahimian Pirbazari et al., 2016). برای بهبود کارایی جذب انواع مختلف آلاینده‌ها توسط زیست توده‌ها از جمله پسماندهای کشاورزی و مواد لیگنوسلولزی تحقیقات زیادی از جمله اصلاح فیزیکی و شیمیایی و تبدیل آنها به فرآورده‌های جدید به منظور اصلاح آنها، افزایش سطح ویژه، ایجاد گروه‌های عاملی موثر در جذب و به طور کلی بهبود کارایی این مواد انجام شده است (Luo et al., 2019).

یکی از روش‌های موثر و کارآمد اصلاح پسماندهای لیگنوسلولزی برای بهبود قابلیت کاربرد آنها در جذب آلاینده‌های مختلف، تبدیل این مواد به انواع مختلف آئروژل است که در مقایسه با ماده اولیه خواص بسیار مطلوب‌تری برای جذب انواع مختلفی از آلاینده‌ها را دار هستند (Lu et al., 2012). آئروژل اصطلاحی عمومی است که به نوع ویژه‌ای از مواد متخلخل، کم چگال، با سطح ویژه زیاد و حاوی حفره‌هایی با ابعادی در مقیاس نانو اطلاق می‌شود. ویژگی منحصر به فرد آئروژل‌ها شامل چگالی بسیار پایین در حدود $0.03-0.5 \text{ g/cm}^3$ ، سطح ویژه زیاد در حدود $5-1600 \text{ m}^2/\text{g}$ و تخلخل زیاد $80-99\%$ (Long et al., 2018) آنها را انتخاب مناسبی برای عایق‌سازی و جذب آلاینده‌ها مطرح می‌کند. یکی از منابع مفید و مناسب برای تهیه آئروژل‌های لیگنوسلولزی سازگار با محیط زیست و تجدیدپذیر پسماندهای کشاورزی است (Fan et al., 2017; Long et al., 2018; Mussana et al., 2018). آئروژل‌های حاصل از پسماندهای کشاورزی دارای چگالی کم، تخلخل زیاد ($80-99\%$)، سطح ویژه زیاد ($1200-1500 \text{ m}^2/\text{g}$)، اندازه حفره‌های نانومتری و فاز زمینه متشکل از ذرات به هم پیوسته با ابعادی در مقیاس نانومترند (Li et al., 2014; Long et al., 2018). این ویژگی‌ها سبب کارآمدتر بودن این مواد برای کاربردهای مختلف از جمله جذب آلاینده‌های زیست محیطی می‌شود (Li et al., 2019). در این راستا تیمار کلش برنج و تبدیل آن آئروژل لیگنوسلولزی نشان داده است که محصول نهایی دارای سطح ویژه و تخلخل بسیار بیشتری نسبت به کلش برنج تیمار نشده است و قابلیت این ماده برای کاربردهای مختلف از جمله جذب آلاینده‌ها بسیار مطلوب است (رحیمی و همکاران، ۱۳۹۸). همچنین، تبدیل کلش گندم به آئروژل سه‌بعدی مستحکم و آبگریز کردن آن با استفاده از تری متیلن کلرو سیلان سبب تولید آئروژلی با منافذ نانویی، سطح ویژه زیاد و ظرفیت جذب رنگ و مواد نفتی بسیار

با پیشرفت صنایع در دهه‌های اخیر و گسترش تولیدات صنعتی توجه به کنترل آلودگی‌ها اهمیت بسیاری در میان دولت‌ها و محققان و آحاد افراد جامعه پیدا کرده است. رنگ‌ها بخش مهمی در بسیاری از صنایع از جمله صنایع نساجی، پلاستیک و کاغذسازی است و کاربرد آنها سبب ایجاد پساب‌های خطرناکی برای محیط زیست و سلامتی انسان‌ها می‌شوند (ربانی و همکاران، ۱۳۹۶). در این بین، رنگ‌های آزو از جمله رنگ اسید اورانژ ۷ (AO7) به دلیل ارزان بودن مصارف زیادی در صنایع نساجی، چرم و کاغذسازی دارند (Akazdam et al., 2017). این نوع از رنگ‌ها دارای یک یا پیوند آزو ($-N=N-$) در ملکول خود هستند (Rahmani et al., 2010) و به دلیل پایداری زیاد نوری، توسط تابش نور خورشید یا انرژی تابشی تخریب نمی‌شوند و آلودگی زیادی در منابع آبی ایجاد می‌کنند (Lau et al., 2014). تخریب و تجزیه این نوع رنگ‌ها در شرایط بی‌هوازی منجر به ایجاد ترکیبات آروماتیک آمین دار به شدت سمی و خطرناک می‌شود که قابلیت تجمع زیستی داشته و جزء مواد سرطان‌زا محسوب می‌شوند (Vinodgopal et al., 1996). جداسازی رنگ از پساب‌ها با هزینه و دشواری‌های زیادی همراه است و تلاش‌های زیادی جهت کاهش آلودگی‌های ناشی از پساب‌های رنگی در صنایع مختلف صورت گرفته است (قادری زفره‌ئی و همکاران، ۱۳۹۴) که در بین آنها روش جذب از اهمیت زیادی به لحاظ کارایی، سهولت استفاده و کم بودن هزینه‌ها دارد و در این روش کاهش مقدار رنگ از پساب در اثر دو فرایند جذب و تبادل یونی صورت می‌گیرد که این فرایندها تحت تأثیر عوامل فیزیکی و شیمیایی مختلفی نظیر تأثیر متقابل رنگ و جاذب، سطح ویژه جاذب، اندازه ذرات جاذب، دما، اسیدیته (pH) و مدت زمان تیمار هستند (Liu et al., 2018). انواع مختلفی از جاذب‌ها مانند مانند کربن فعال، زغال نارس، پسماندهای لیگنوسلولزی و کشاورزی و همچنین انواع مختلف مواد معدنی برای جذب رنگ و فلزات سنگین از پساب استفاده می‌شود (همزه و همکاران، ۱۳۹۰). در این بین، انواع پسماندهای لیگنوسلولزی و کشاورزی به دلیل سازگاری با محیط زیست و زیست تخریب‌پذیری، دسترسی فراوان و قیمت مناسب برای جذب مواد نفتی، انواع رنگ‌ها و فلزات سنگین از پساب مورد توجه بسیاری قرار گرفته‌اند (Ali et al., 2014). پسماندهای کشاورزی و لیگنوسلولزی به صورت خام و تغییر نیافته ظرفیت جذب کمی دارند و در مقایسه با جاذب‌های

یکی از مهمترین پسماندهای کشاورزی با استفاده از روش‌های دوست‌دار محیط زیست و بدون استفاده از حلال‌های مخاطره‌آمیز به آئروژل لیگنوسولوزی تبدیل شد که حاصل آن تولید آئروژلی با مقاومت فیزیکی و مکانیکی مناسب، سطح ویژه زیاد و تخلخل مناسب برای جذب انواع آلاینده بود (رحیمی و همکاران، ۱۳۹۸). در این مقاله نتایج بررسی کارایی آئروژل لیگنوسولوزی حاصل از کلش برنج برای حذف رنگ اسید اورانژ ۷ (AO7) از محلول آبی ارائه شده است. اثر پارامترهای موثر در جذب مانند pH، دما، و همچنین سینتیک، ایزوترم و ترمودینامیک جذب بررسی و با کارایی کلش خام برنج و سایر مواد لیگنوسولوزی مقایسه شده است.

۲- روش انجام تحقیق

• مواد و روش‌ها

رنگ اسید اورانژ ۷ (AO7) خالص مورد استفاده در این تحقیق از شرکت آلوان ثابت تهیه شد و برای تنظیم pH از محلول‌های ۲ مولار سود (NaOH) و ۴ مولار اسید سولفوریک (H_2SO_4) استفاده شد. از آئروژل لیگنوسولوزی حاصل از کلش برنج هاشمی برای جذب رنگ استفاده شد که مراحل ساخت آن شامل اختلاط پودر کلش برنج (مش ۶۰/۴۰) با محلول آبی هیدروکسید سدیم (۸ درصد وزنی)، نگهداری مخلوط در دمای ۹۰ درجه سلسیوس به مدت ۴ ساعت به منظور انحلال پودر کلش برنج، تشکیل ژل بعد از خشک‌سازی، قالب‌ریزی و انجام توالی انجماد - ذوب (انجماد در دمای ۲۰- درجه سلسیوس به مدت ۱۲ ساعت و ذوب شدن در دمای محیط) در چهار سیکل، تبادل حلال و خشک کردن و همچنین ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی آن قبلاً گزارش شده است (رحیمی و همکاران، ۱۳۹۸).

• آزمایش‌های جذب

برای تعیین مدت زمان رسیدن به تعادل و اثر غلظت رنگ بر سرعت جذب، شش نمونه محلول رنگ با غلظت‌های ۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۱۲۵ و ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر با مقدار مناسبی آئروژل مخلوط شد و پس از تنظیم pH در مقدار ۴، نمونه‌ها در دمای اتاق روی شیکر با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه قرار گرفتند. پس از گذشت ۴۸ ساعت، آئروژل از هر نمونه خارج شد و غلظت رنگ باقیمانده در هر نمونه با استفاده از اسپکتوفوتومتری UV-Visible و در طول موج ۴۹۷ نانومتر و با استفاده از رابطه

زیاد در مقایسه با کلش گندم شده است (Li et al., 2014). ویژگی‌های عمومی کلش برنج و آئروژل حاصل از آن (رحیمی و همکاران، ۱۳۹۸)، کلش گندم و باگاس (Makavana et al., 2018) و آئروژل‌های حاصل از آنها (Li et al., 2014; Chen et al., 2016) در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱- ویژگی‌های کلش برنج، کلش گندم، باگاس و آئروژل حاصل از آنها

ویژگی	کلش گندم خام	آئروژل کلش گندم	باگاس خام	آئروژل باگاس	کلش برنج خام	آئروژل کلش برنج
درصد تخلخل	۷۷/۹	-	۸۴/۳	۹۴/۲	۹۵	۹۸/۱
چگالی ظاهری (mg/cm^3)	-	۱۴۹	۱۰۰	۲۳۶	۹۱	۲۸
قطر منافذ (nm)	-	۱۸/۶	۴۸/۲	۱۱/۴	۸/۹۴	۱۲/۹۶
سطح ویژه S_{BET} (m^2/g)	۲۵	۱۱۰/۱	۸۹/۵	۱۸۵	۴/۷۷	۵/۳۹

امروزه برنج به‌عنوان یکی از مهمترین منابع تامین‌کننده غذای انسان در جهان و بخصوص ایران است. با توجه به داده‌های در دسترس، سالیانه در حدود ۷۳۰ میلیون تن کلش برنج در جهان تولید می‌شود که می‌تواند در کاربردهای مختلفی از جمله جذب آلاینده‌ها استفاده شود (El-Dewany et al., 2018). در ایران نیز سالانه بیش از سه میلیون تن برنج تولید می‌شود و کلش ساقه برنج یکی از فراوان‌ترین پسماندهای کشاورزی و لیگنوسولوزی کشور است. هر ساله مقدار زیادی از کلش ساقه برنج در هوای آزاد سوزانده می‌شود که علیرغم مزایایی که دارد، مقدار زیادی از آلاینده‌ها شامل مونوکسید کربن، ترکیبات آلی فرار، هیدروکربن‌های آروماتیک سرطان‌زا و گازهای گلخانه‌ای در هوا منتشر می‌شوند که اثرات بسیار نامطلوبی بر سلامت محیط زیست و انسان دارند (Romasanta et al., 2017; Sangon et al., 2018).

کاربردهای نوین پسماندهای کشاورزی و مواد لیگنوسولوزی و تولید محصولات جدید از جمله روش‌های مناسب برای جلوگیری از سوزاندن این مواد و ایجاد آلودگی‌های زیست محیطی ناشی از آنهاست. در این راستا، در پژوهش پیشین، کلش برنج به‌عنوان

• بررسی سینتیک جذب

برای بررسی سینتیک جذب رنگ AO7 توسط آتروژل کلس برنج، آزمایشات جذب با غلظت‌های مختلف (۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۱۲۵ و ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر) با استفاده از آتروژل ساخته شده و طی زمان‌های مختلف (۲ تا ۶۰ دقیقه) انجام شد و نمونه‌برداری و غلظت‌سنجی رنگ باقی‌مانده در محلول در زمان‌های مختلف (۲ تا ۱۲۰ دقیقه) بعد از شروع هر آزمایش انجام شد. مطالعات سینتیک جذب بر اساس مدل‌های جذب شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم بررسی شد. معادله شبه مرتبه اول (معادله ۷) و مدل شبه مرتبه دوم (معادله ۸) به صورت زیر بیان می‌شوند (Boparai et al., 2011).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1 t}{2.303} \quad (7)$$

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

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

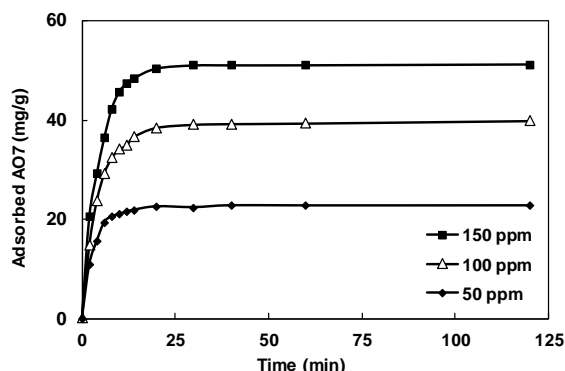
$$h = K_2 q_e^2 \quad (9)$$

K_1 و K_2 به ترتیب ضرایب سینتیک معادله شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم هستند.

۳- نتایج

اثر مدت زمان جذب

شکل ۱ نشان می‌دهد که بخش زیادی از جذب خیلی سریع و در چند دقیقه اول تماس رنگ و جاذب انجام می‌شود.



شکل ۱- اثر مدت زمان تماس بر جذب رنگ AO7 با آتروژل کلس برنج.

با افزایش مدت زمان تماس، مقدار جذب افزایش یافته اما سرعت جذب به تدریج کاهش می‌یابد و تعادل در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه حاصل شده است که به دلیل سطح ویژه و تخلخل زیاد آتروژل

کالیبراسیون تهیه شده اندازه‌گیری شد. سپس، مقدار رنگ جذب شده در شرایط تعادل (Q_e) بر حسب میلی‌گرم بر گرم و درصد کاهش رنگ (R) به ترتیب با استفاده از معادلات ۱ و ۲ محاسبه شد که در آنها C_0 غلظت اولیه رنگ، C_e غلظت تعادل رنگ بعد از آزمون جذب به مدت ۴۸ ساعت، V حجم نمونه و M وزن خشک آتروژل مورد استفاده برای هر آزمایش جذب است.

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{M} V \quad (1)$$

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

• بررسی ایزوترم جذب

برای بررسی ایزوترم جذب، آزمایش‌های جذب در غلظت‌های مختلف (۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۱۲۵ و ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر) و در مدت زمان تعادل به دست آمده از آزمایش‌های بخش قبل انجام شد و پس از تعیین مقدار غلظت رنگ باقی‌مانده در محلول، مقدار جذب در مدت زمان تعادل محاسبه شد. از دو مدل ایزوترم فروندلیچ و لانگمویر برای برازش داده‌های حاصل از آزمایش‌های جذب استفاده شد. مدل خطی معادله ایزوترم لانگمویر به صورت زیر است (Boparai et al., 2011).

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{b \cdot Q_{max}} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_{max}} \quad (3)$$

که در آن Q_{max} (mg/g) مقدار حداکثر جذب قابل حصول است و b ضریب تجربی است که نشان‌دهنده تمایل جذب‌شوندگی رنگ توسط جاذب است. ایزوترم لانگمویر دارای یک ثابت بدون بعد دیگری به نام ثابت جداسازی (R_L) است که با رابطه ۴ محاسبه می‌شود و در صورتی که R_L بین صفر تا ۱ باشد، جذب مطلوب است.

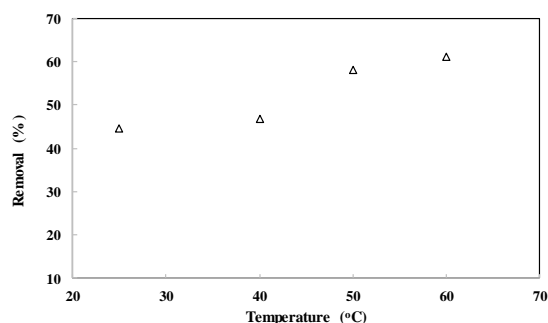
$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4)$$

$$K_L = b \cdot Q_{max} \quad (5)$$

جذب ایزوترم فروندلیچ با استفاده از معادله ۶ بیان می‌شود (Boparai et al., 2011). در این معادله مقدار n و K_f ثابت‌های معادله فروندلیچ هستند که بیانگر فرایند جداسازی رنگ از محلول و جذب آن بر روی جاذب هستند.

$$\log Q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_f \quad (6)$$

دارد. به طوریکه، با افزایش دما میزان درصد حذف رنگ از آب و جذب آن بر روی جاذب نیز افزایش می‌یابد. به هر حال، این افزایش خیلی زیاد نیست، جهت کاهش مصرف انرژی در فرایند جذب بهتر است که جذب در دمای محیط انجام شود. افزایش جذب با دما بیانگر این است که جذب این رنگ‌ها بر روی مواد لیگنوسلولزی تحت کنترل واکنش‌های گرماگیر است.



شکل ۳- اثر دما بر جذب رنگ AO7 با آئروژل کلش برنج.

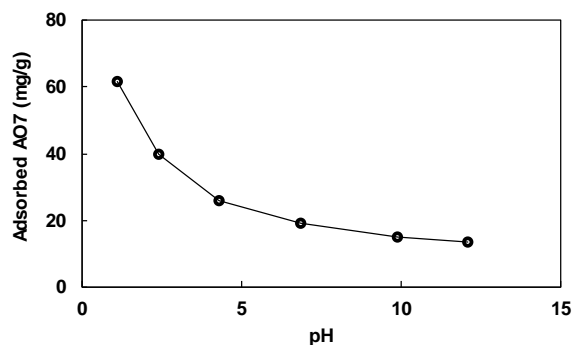
ایزوترم جذب

برای بررسی ایزوترم جذب از دو مدل لانگمویر (شکل ۴) و فروندلیچ (شکل ۵) استفاده شد. این معادلات برای توصیف رفتار بین ماده جذب‌شونده و جاذب و همچنین شناخت مکانیسم غالب مفید هستند. در مدل لانگمویر، فرض بر این است که مولکول‌های ماده حل‌شده به صورت یک لایه روی سطح جاذب قرار می‌گیرند و مقدار انرژی جذب در کل سطوح جاذب یکسان است و پیوندهای جذب برگشت‌پذیر هستند. اما، در مدل فروندلیچ فرض بر این است که مکان‌های فعال موجود در سطح جاذب یکنواخت نبوده و قدرت جذب متفاوتی دارند (Boparai et al., 2011). با توجه به نتایج و اینکه ضریب همبستگی معادله لانگمویر (شکل ۴)، بیشتر از معادله فروندلیچ (شکل ۵) است می‌توان گفت که ایزوترم جذب رنگ AO7 توسط آئروژل حاصل از کلش برنج از معادله لانگمویر تبعیت می‌کند و رنگ AO7 به صورت یک لایه روی سطح آئروژل کلش برنج جذب می‌شود و حداکثر مقدار جذب AO7 برابر ۵۲/۱ میلی‌گرم بر گرم آئروژل کلش برنج محاسبه شد (جدول ۲). این مقدار برای کلش برنج بدون تیمار ۲۷/۳ میلی‌گرم بر گرم بود (رحیمی و همکاران، ۱۳۹۷). بنابراین، تبدیل کلش برنج به آئروژل ظرفیت جذب آن را برای جذب رنگ AO7 در حدود دو برابر افزایش داده است که این موضوع می‌تواند به علت

زمان سریعی است. کم‌بودن زمان رسیدن به تعادل از نظر تعداد، طراحی و حجم مخازن و تجهیزات مورد استفاده برای جذب اهمیت دارد، به طوری که هرچه سرعت جذب بیشتر باشد مخازن و فضای مورد نیاز کمتر خواهد شد.

اثر pH بر جذب

مقدار pH یکی از مهمترین عوامل موثر در جذب رنگ توسط انواع مختلف جاذب به ویژه جاذب‌های حاصل از مواد لیگنوسلولزی است. نتایج نشان داد که با افزایش pH، میزان جذب رنگ AO7 کاهش یافته است (شکل ۲). نتایج مشابهی نیز در بررسی جذب AO7 با پسماندهای کشاورزی گزارش شده است (Naraghi et al., 2017). این موضوع به دلیل تاثیر pH بر یونیزاسیون گروه‌های عاملی موجود در ساختار رنگ و در ساختار جاذب است. به طور کلی، رنگ AO7 به علت یونیزاسیون گروه سولفونات در آب یک رنگ آنیونی است. از طرف دیگر با افزایش pH، یونیزاسیون گروه‌های کربوکسیل موجود در سطح جاذب افزایش یافته و پتانسیل زتا سطح جاذب کاهش می‌یابد که سبب ایجاد دافعه الکترواستاتیکی بین سطح جاذب و رنگ آنیونی و کاهش میزان جذب آن می‌شود. در pH برابر ۲ گروه‌های کربوکسیل همی‌سلولزها و فنی لیگنین یونیزه نیستند و پتانسیل زتا سطح مواد لیگنوسلولزی در این pH تقریباً ۴۰ میلی‌ولت است. اما با افزایش pH و یونیزاسیون گروه‌های عاملی، پتانسیل زتای سطح این مواد تا ۷۰- میلی‌ولت کاهش می‌یابد و این مواد آنیونی می‌شوند (Luo et al., 2019).

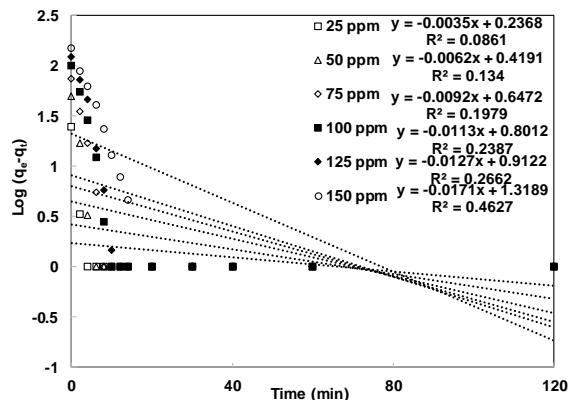


شکل ۲- اثر مدت زمان تماس بر جذب رنگ AO7 با آئروژل کلش برنج.

اثر دما بر کارایی جذب

اثر دما بر کارایی جذب در شکل ۳ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که یک رابطه نسبتاً خوبی بین دما و مقدار جذب وجود

مشاهده می‌شود که ضریب همبستگی معادلات حاصل از مدل شبه مرتبه اول در غلظت‌های پائین رنگ کم است و با افزایش غلظت رنگ ضریب همبستگی افزایش می‌یابد. همچنین، اختلاف زیادی در ظرفیت جذب در زمان تعادل به دست آمده از نتایج تجربی (qe تجربی) و ظرفیت جذب در زمان تعادل محاسباتی (qe محاسباتی) دیده می‌شود (جدول ۳).



شکل ۶- رابطه سینتیک جذب بر اساس مدل شبه مرتبه اول برای جذب رنگ AO7 با استفاده از روی آتروژل حاصل از کلش برنج.

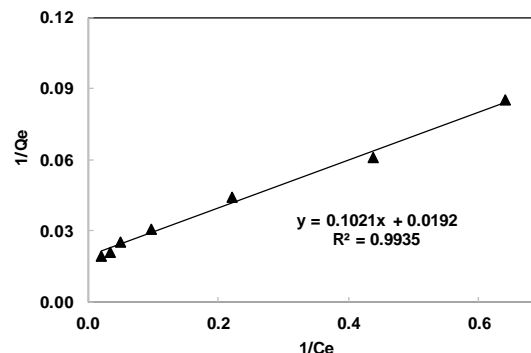
جدول ۳- پارامترهای سینتیک جذب رنگ AO7 توسط آتروژل کلش برنج بر اساس مدل شبه مرتبه اول.

پارامترهای سینتیک شبه مرتبه دوم			اطلاعات تجربی		
R ²	h (mg/g/min)	K ₂	q _e محاسباتی (mg/l)	q _e تجربی (mg/l)	غلظت اولیه (ppm)
۰/۹۹۹۹	۵۶/۴۹	۰/۴۰۹۱	۱۱/۷۵	۱۱/۷۲	۲۵
۰/۹۹۹۷	۲۴/۱۵	۰/۰۴۵۷	۲۲/۹۸	۲۲/۷۳	۵۰
۰/۹۹۹۵	۱۶/۵۵	۰/۰۱۵۳	۳۲/۸۹	۳۲/۳۷	۷۵
۰/۹۹۹۳	۲۲/۴۲	۰/۱۲۶۷	۴۰/۴۸	۳۸/۸۳	۱۰۰
۰/۹۹۹۳	۲۵/۱۹	۰/۰۱۰۸	۴۸/۳۱	۴۷/۵۸	۱۲۵
۰/۹۹۹۱	۳۳/۵۵	۰/۰۱۲۴	۵۲/۰۸	۵۱/۲۱	۱۵۰

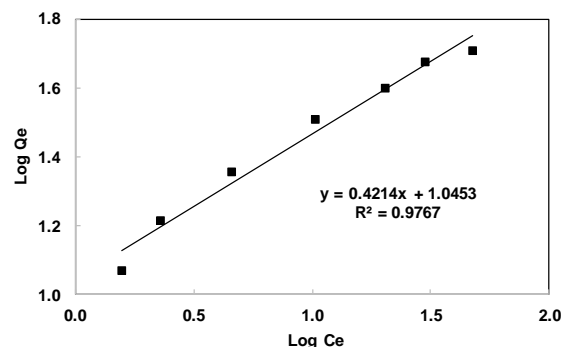
بنابراین، مدل سینتیک شبه مرتبه اول مدل مناسبی برای برآورد جذب رنگ AO7 با استفاده از آتروژل حاصل از کلش برنج نیست و پدیده جذب این رنگ توسط آتروژل حاصل از کلش برنج تحت اثر پدیده انتشار نیست.

از طرف دیگر، مقایسه نتایج تجربی با نتایج محاسباتی حاصل از معادله سینتیک شبه مرتبه دوم نشان می‌دهد که اختلاف بسیار کمی بین ظرفیت جذب در زمان تعادل به دست آمده از نتایج تجربی (qe تجربی) و ظرفیت جذب در زمان تعادل محاسباتی

بیشتر بودن تخلخل و سطح ویژه آتروژل در مقایسه با کلش برنج باشد (جدول ۲).



شکل ۴- ایزوترم جذب بر اساس معادله لانگمویر.



شکل ۵- ایزوترم جذب بر اساس معادله فروندلیچ.

جدول ۲- پارامترهای مدل‌های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ برای جذب AO7 روی آتروژل حاصل از کلش برنج.

ایزوترم فروندلیچ			ایزوترم لانگمویر		
R ²	n (mg/g) (L/g)	K _f (l/g)	R ²	b (l/mg)	Q _{max} (mg/g)
۰/۹۷	۲/۳	۱۰/۸	۰/۹۹	۰/۱۶	۵۲/۱

سینتیک جذب

مدل‌های سینتیک به ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی جاذب و فرایند انتقال جرم وابسته هستند و برای روشن شدن مکانیسم و سرعت فرایند جذب سطحی به کار می‌روند. در این مطالعه از مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم استفاده شده است و سازگاری نتایج تجربی با این مدل‌ها بر مبنای ضریب همبستگی معادلات و پارامترهای آنها مقایسه شد (شکل ۶ و شکل ۷).

رنگ و جذب آنها زیاد است (رحیمی و همکاران، ۱۳۹۸). در شکل ۸ نمونه‌ای از آثروژل ساقه کلش برنج و آب تمیزشده از رنگ AO7 توسط آن ارائه شده است و همانطور که ملاحظه می‌شود درصد زیادی از رنگ توسط آثروژل از آب جدا شده است.



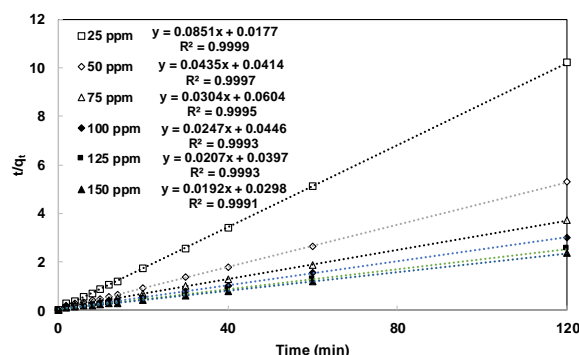
شکل ۸- آثروژل کلش برنج و جذب رنگ با آثروژل

شکل ۸- آثروژل کلش برنج و جذب رنگ AO7 با آن.

۴- نتیجه‌گیری

تبدیل پسماندهای کشاورزی به محصولات ارزشمند مانند آثروژل‌ها یکی از روش‌های کاهش آلودگی ناشی از سوزاندن آنهاست. آثروژل‌های لیگنوسلولزی به دلیل تخلخل و سطح ویژه زیاد می‌توانند به‌عنوان جاذب انواع آلودگی‌ها مانند رنگ‌ها استفاده شوند. در این تحقیق کارایی آثروژل حاصل از کلش برنج برای جذب رنگ AO7 از آب مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که جذب AO7 بر روی آثروژل کلش برنج تابع pH، دما و غلظت رنگ است. میزان جذب با افزایش pH و کاهش دما کم می‌شود. بررسی ایزوترم جذب نشان داد که جذب این رنگ از معادله لانگمویر تبعیت می‌کند و حداکثر مقدار جذب ۵۲/۱ میلی-گرم بر گرم آثروژل کلش برنج محاسبه شد که در مقایسه با کلش برنج خام حدوداً دو برابر شده است. بررسی سینتیک جذب نیز نشان داد که بهترین معادله برای بیان جذب AO7 توسط آثروژل کلش برنج سینتیک شبه مرتبه دوم است. با توجه به نتایج، مکانیسم جذب از نوع جذب شیمیایی تعیین شد که تحت تاثیر گروه‌های عاملی موجود در سطح جاذب و ملکول رنگ، دما و pH است. بیشتر بودن ظرفیت جذب این رنگ توسط آثروژل کلش برنج را می‌توان به بیشتر بودن خلل و فرج بیشتر و سطح جذب بیشتر آثروژل نسبت داد.

(qe محاسباتی) وجود دارد (جدول ۴). همچنین، مقادیر همبستگی روابط حاصل در غلظت‌های مختلف در حد بالایی است (شکل ۷).



شکل ۷- رابطه سینتیک جذب بر اساس مدل شبه مرتبه دوم برای جذب رنگ AO7 با استفاده از روی آثروژل حاصل از کلش برنج.

جدول ۴- پارامترهای سینتیک جذب رنگ AO7 توسط آثروژل کلش برنج بر اساس مدل شبه مرتبه درجه دوم.

اطلاعات تجربی		پارامترهای سینتیک شبه مرتبه اول		
غلظت اولیه (ppm)	qe تجربی (mg/l)	qe محاسباتی (mg/l)	K ₁	R ²
۲۵	۱۱/۷۲	۱/۷۲	۰/۰۰۱۵	۰/۰۸۶۱
۵۰	۲۲/۷۳	۲/۶۲	۰/۰۰۲۷	۰/۱۳۴
۷۵	۳۲/۳۷	۴/۴۴	۰/۰۰۳۹	۰/۱۹۷۹
۱۰۰	۳۸/۸۳	۶/۳۴	۰/۰۰۴۹	۰/۲۳۸۹
۱۲۵	۴۷/۵۸	۸/۱۷	۰/۰۰۵۵	۰/۲۶۶۲
۱۵۰	۵۱/۲۱	۲۰/۸۴	۰/۰۰۰۷	۰/۴۶۲۷

بر این اساس، مدل سینتیک شبه مرتبه دوم مدل مناسبی برای برآورد جذب AO7 با استفاده از آثروژل حاصل از کلش برنج است. تبعیت ایزوترم جذب از مدل لانگمویر و همچنین تطابق سینتیک جذب آن با سینتیک مرتبه دوم نشان می‌دهد که جذب این رنگ توسط جاذب استفاده‌شده توسط جذب شیمیایی کنترل می‌شود (همزه و همکاران، ۱۳۹۰). این موضوع ناشی از حضور گروه‌های عاملی آزو (-N=N-)، -OH و -SO₃Na- موجود در ساختار رنگ و گروه‌های عاملی هیدروکسیل و کربوکسیل موجود در سطح جاذب است که توسط طیف‌سنجی FTIR شناسایی شده‌اند (رحیمی و همکاران، ۱۳۹۸). هنگام تهیه آثروژل و در اثر تیمار قلیایی بخشی از مواد موجود کلش برنج از آن خارج می‌شوند و توده باقی‌مانده دارای تخلخل و سطح ویژه زیادی است و دسترسی‌پذیری گروه‌های عاملی آن برای واکنش با ملکول‌های

منابع

- ربانی، م، رحیمی، ر، عباسی، ا، ۱۳۹۶. سنتز نانوساختار BiFeO_3 به روش سنتز احتراقی با کمک مایکروویو و بررسی فعالیت فتوکاتالیزگری آن در تخریب نارنجی متیل، فصلنامه مطالعات محیط زیست، سال ۲، شماره ۳، ص ۴۹۲-۴۹۸.
- رحیمی، ع، همزه، ی، عبدالخانی، ع، حجازی، س، ایزدیار، س، ۱۳۹۷. کاربرد کلش برنج در جذب رنگ های اسید اورانژ و ریموزول بلک از پساب های شبیه سازی شده صنایع نساجی، مجله صنایع چوب و کاغذ ایران، سال ۹، شماره ۳، ص ۳۹۷-۴۰۹.
- رحیمی، ع، همزه، ی، عبدالخانی، ع، حجازی، س، ۱۳۹۸. ساخت و بررسی خواص آنروژل لیگنوسولوزی از کلش ساقه برنج، مجله تحقیقات علوم چوب و کاغذ ایران، سال ۳۴، شماره ۱، ص ۱۲۴-۱۳۳.
- قادری زفره ئی، ف، گنجی دوست، ح، صراف ماموری، ر، ۱۳۹۴. تصفیه فاضلاب حاوی اسید اورانژ ۷ با فرایند ازن زنی و تعیین مشتقات میانی تولیدی، مجله آب و فاضلاب، سال ۲۶، شماره ۲، ص ۱۳-۲۳.
- همزه، ی، آزاده، ا، ایزدیار، س، ۱۳۹۰. حذف رنگزای راکتیو Remazol Black B از آب آلوده با استفاده از پسماندهای لیگنوسولوزی ساقه کلزا، نشریه علوم و فناوری رنگ، سال ۵، شماره ۲، ص ۷۷-۸۵.
- Akazdam, S., Chafi, M., Yassine, W. and Gourich, B., 2017. Removal of acid orange 7 dye from aqueous solution using the exchange resin amberlite FPA-98 as an efficient adsorbent: kinetics, isotherms, and thermodynamics study. *Journal of Materials and Environmental Sciences*, 8(8), 2993-3012.
- Ali, N., El-Harbawi, M., Jabal, A.A. and Yin, C.Y., 2012. Characteristics and oil sorption effectiveness of kapok fibre, sugarcane bagasse and rice husks: oil removal suitability matrix. *Environmental Technology*, 33(4), 481-486.
- Boparai, H.K., Joseph, M. and O'Carroll, D.M., 2011. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. *Journal of Hazardous Materials*, 186(1), 458-465.
- Chen, M., Zhang, X., Zhang, A., Liu, C. and Sun, R., 2016. Direct preparation of green and renewable aerogel materials from crude bagasse. *Cellulose*, 23(2), 1325-1334.
- Ebrahimian Pirbazari, A., Fakhari Kisom, B. and Ghamangiz Khararoodi, M., 2016. Anionic surfactant-modified rice straw for removal of methylene blue from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*, 57(39), 18202-18216.
- El-Dewany, C., Awad, F. and Zaghoul, A.M., 2018. Utilization of rice straw as a low-cost natural by-product in agriculture. *International Journal of Environmental Pollution and Environmental Modelling*, 1(4), 91-102.
- Fan, P., Yuan, Y., Ren, J., Yuan, B., He, Q., Xia, G., Chen, F. and Song, R., 2017. Facile and green fabrication of cellulose based aerogels for lampblack filtration from waste newspaper. *Carbohydrate Polymers*, 162, 108-114.
- Lau, Y.Y., Wong, Y.S., Teng, T.T., Morad, N., Rafatullah, M. and Ong, S.A., 2014. Coagulation-flocculation of azo dye Acid Orange 7 with green refined laterite soil. *Chemical Engineering Journal*, 246, 383-390.
- Li, X., Lu, X., Yang, J., Ju, Z., Kang, Y., Xu, J. and Zhang, S., 2019. A facile ionic liquid approach to prepare cellulose-rich aerogels directly from corn stalks. *Green Chemistry*, 21, 2699-2708.
- Li, J., Wan, C., Lu, Y. and Sun, Q., 2014. Fabrication of cellulose aerogel from wheat straw with strong absorptive capacity. *Frontiers of Agricultural Science and Engineering*, 1(1), 46-52.
- Liu, L., Fan, S. and Li, Y., 2018. Removal behavior of methylene blue from aqueous solution by tea waste: kinetics, isotherms and mechanism. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 15(7), 1321-1337.
- Long, L.Y., Weng, Y.X. and Wang, Y.Z., 2018. Cellulose aerogels: synthesis, applications, and prospects. *Polymers*, 10(6), 623-651.

- Lu, Y., Sun, Q., Yang, D., She, X., Yao, X., Zhu, G., Liu, Y., Zhao, H. and Li, J., 2012. Fabrication of mesoporous lignocellulose aerogels from wood via cyclic liquid nitrogen freezing–thawing in ionic liquid solution. *Journal of Materials Chemistry*, 22(27), 13548-13557.
- Luo, W., Luo, T., Mu, J., Cai, Y., Wei, J. and Li, H., 2019. Enrichment and recovery of CR (VI) from aqueous solution via a monolithic loofah sponge modified by Tannins and Arginine. *Journal of Polymers and the Environment*, 27(3), 618-631.
- Makavana, J.M., Agravat, V.V., Balas, P.R., Makwana, P.J. and Vyas, V.G., 2018. Engineering properties of various agricultural residue. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 7(6), 2362-2367.
- Mussana, H., Yang, X., Tessima, M., Han, F., Iqbal, N. and Liu, L., 2018. Preparation of lignocellulose aerogels from cotton stalks in the ionic liquid-based co-solvent system. *Industrial Crops and Products*, 113, 225-233.
- Naraghi, B., Zabihi, F., Narooie, M.R., Saeidi, M. and Biglari, H., 2017. Removal of Acid Orange 7 dye from aqueous solutions by adsorption onto Kenya tea pulps; granulated shape. *Electronic Physician*, 9(5), 4312-4321.
- Rahmani, A.R., Zarabi, M., Samarghandi, M.R., Afkhami, A. and Ghafari, H. R., 2010. Degradation of Azo Dye Reactive Black 5 and Acid Orange 7 by Fenton-like mechanism. *Iranian Journal of Chemical Engineering*, 7(1), 87–94.
- Ramaraju, B., Manoj Kumar Reddy, P. and Subrahmanyam, C., 2014. Low cost adsorbents from agricultural waste for removal of dyes. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 33(1), 38-46.
- Romasanta, R.R., Sander, B.O., Gaihre, Y.K., Alberto, M.C., Gummert, M., Quilty, J., Castalone, A.G., Balingbing, C., Sandro, J., Correa Jr, T. and Wassmann, R., 2017. How does burning of rice straw affect CH₄ and N₂O emissions? A comparative experiment of different on-field straw management practices. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 239, 43-153.
- Sangon, S., Hunt, A.J., Attard, T.M., Mengchang, P., Ngernyen, Y. and Supanchaiyamat, N., 2018. Valorisation of waste rice straw for the production of highly effective carbon based adsorbents for dyes removal. *Journal of Cleaner Production*, 172, 1128-1139.
- Vinodgopal, K., Wynkoop, D.E. and Kamat, P.V., 1996. Environmental photochemistry on semiconductor surfaces: photosensitized degradation of a textile azo dye, acid orange 7, on TiO₂ particles using visible light. *Environmental Science & Technology*, 30(5), 1660-1666.