بررسی ترمودینامیک و سینتیک جذب سطحی اسیدسیتریک توسط سبوس برنج

نرگس صمدانی‌لنگرودی[۱*]، فاطمه طاهری[۲] و سپیده مهرانی[۱]

دریافت: ۱۳۹۳/۱۲/۱۷/ پذیرش: ۱۳۹۴/۸/۲۳

[۱]گروه شیمی، دانشکدهٔ علوم، دانشگاه گلستان، گرگان
[۲]گروه شیمی، دانشکدهٔ علوم، دانشگاه پیام‌نور، بهشهر
*مسئول مکاتبات: n.samadani@gu.ac.ir

چکیده. هدف از این پژوهش، بررسی امکان استفاده از سبوس برنج به‌منزلهٔ جاذبی طبیعی برای حذف اسیدسیتریک از محلول‌های آبی و تأثیر پارامترهای موثر نظیر دما، زمان، غلظت اولیه اسید و مقدار جاذب بر فرایند جذب سطحی آن است. برازش تجربی جذب اسیدسیتریک از محلول‌های آبی با استفاده از چندین مدل جذبی انجام شد. همچنین ترمودینامیک و سینتیک جذب آن تحت بررسی قرار گرفت. نتایج بررسی اثر زمان بر فرآیند جذب اسید سیتریک روی سبوس برنج نشان داد که پس از ۶۰ دقیقه فرآیند جذب به تعادل می‌رسد. همچنین نتایج نشان داد که با افزایش دما و غلظت اولیه اسیدسیتریک، میزان جذب اسیدسیتریک کاهش یافت و در مقابل، با افزایش مقدار جاذب و زمان، میزان جذب نیز افزایش نشان داد. در ضمن مقدار بهینهٔ جاذب ۴ گرم به دست آمد. نتایج بررسی معادلات لانگ موير، فروندلیش و تمکین نشان داد که بهترین مدل تطبیق‌یافته با داده‌های این آزمایش، مدل جذب سطحی فروندلیش است. همچنین منفی‌بودن تغییر انرژی آزاد گیبس (ΔG°) و تغییرات آنتالپی (ΔH°) نشان‌دهندهٔ خودبه‌خودی بودن و گرمازابودن واکنش است. بنابراین، براساس نتایج این مطالعه، سبوس برنج کارآیی خوبی در حذف اسید سیتریک از محیط‌های آبی دارد.

واژه‌های کلیدی. اسیدسیتریک، جذب سطحی، سبوس برنج، سینتیک جذب

Thermodynamic and kinetic investigation of citric acid adsorption by rice bran

Narges Samadani Langeroodi[1*], Fatemeh Tahery[2] and Sepideh Mehrani[1]

Received 08.03.2015 / Accepted 14.11.2015

[1]Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Golestan University, Gorgan, Iran
[2]Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Payame Noor University, Behshahr, Iran
Correspondent author: n.samadani@gu.ac.ir

Abstract. The aim of this study was to investigate the possibility of using rice bran as a natural adsorbent for the removal of citric acid from water and the effect of temperature, time, initial concentration of adsorbate and adsorbent concentration on the adsorption process. Fitting experimental data was performed using several adsorption models. Also, the thermodynamics and kinetics of adsorption have been studied. The equilibrium was reached after 60 minutes. The results showed that removal of citric acid decreased as temperature and initial concentration of citric acid increased; in contrast, it increased as adsorbent concentration and time increased. In addition, the optimum adsorbent weight was obtained to be 4g. Freundlich isotherm was found to be a better fit than other isotherms. The thermodynamic study showed that the adsorption process was exothermic and spontaneous in nature. The adsorption of citric acid on the rice bran followed reversible second-order rate kinetics. This study showed that rice bran efficiently removed the citric acid from aqueous solutions.

Keywords. citric acid, adsorption, rice bran, kinetics of adsorption

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-04-20]
[DOR: 20.1001.1.24236330.1394.2.3.2.3]
[DOI: 10.21859/acadpub.nbr.2.3.166]

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-04-20]
[DOR: 20.1001.1.24236330.1394.2.3.2.3]
[DOI: 10.21859/acadpub.nbr.2.3.166]

مقدمه

آب همواره یکی از منابع راهبردی و حیاتی بوده که توجه زیادی را در هر عصری به خود معطوف کرده است. در عصر حاضر باتوجه به سیر مهاجرت، توسعهٔ صنایع و گسترش شهر-نشینی، منابع آب دچار آلودگی‌های شیمیایی و میکروبی شده است. بحرانی‌شدن کیفیت آب‌ها به حدی است که روش‌های متداول تصفیه نیز قادر به حذف برخی آلاینده‌ها از آب تا حد استاندارد نیست. بنابراین ارائه روش‌های تصفیه و جداسازی جدید و کارامدتر ضروری است. دسته‌ای از این آلاینده‌ها اسیدهای آلی هستند که امروزه به‌علت کاربردهای فراوان، به یکی از مهم‌ترین مسائل بهداشتی و سلامت عمومی تبدیل شده-اند. یکی از این اسیدهای آلی، اسیدسیتریک است که با توجه به تقاضای زیاد جهانی، یکی از بزرگ‌ترین محصولات تخمیری است و در مقادیر زیاد تولید می‌شود (Brown *et al*., 2000). از کل اسیدسیتریک تولیدی، حدود ۷۰ درصد آن در صنعت غذا، ۱۲ درصد در صنایع دارویی و ۱۸ درصد بقیه در دیگر کاربردهای صنعتی تحت استفاده قرار می‌گیرد (Hang & Woodams, 1995). اما باتوجه به اهمیت زیاد و کاربرد فراوان این مادهٔ ارزشمند، اسیدسیتریک در غلظت‌های بین ۰/۰۱ تا ۵ میلی‌گرم بر لیتر، تأثیر مخربی بر سلامتی انسان دارد. بنابراین، یک مادهٔ سمی و خطرناک محسوب می‌شود. برای مثال، مصرف آن باعث افزایش اسید معده، احساس نفخ و درد معده و به اصطلاح ترش‌کردن معده می‌شود و با ادامه مصرف مواد غذایی حاوی این اسید، احتمال زخم و سرطان معده وجود دارد. همچنین براساس گزارش‌های ارائه‌شده اثر نامطلوبی روی چشم و مخاط دستگاه تنفسی دارد. اما به هر حال اسیدسیتریک به‌طور گسترده در نوشیدنی‌ها، افزودنی‌ها، مواد آرایشی و داروها استفاده می‌شود (Krishnan *et al*., 2010). بنابراین باتوجه به مطالب ذکرشده، حذف اسیدسیتریک از محلول‌های آبی در کانون توجه بسیاری از پژوهشگران و متخصصان قرار گرفته است.

روش‌های مختلفی برای خالص‌سازی کربوکسیلیک‌اسیدها از جمله اسیدسیتریک وجود دارد. از مهم‌ترین آنها می‌توان تقطیر، ته‌نشینی استاندارد، تبادل یونی و استخراج مایع–مایع را نام برد (Turkelson & Milton, 1978; Cao *et al*., 2002; Zuliang *et al*., 2008; Arabi *et al*., 2009). اغلب این روش‌ها مراحل دشوار دارند و به‌مقدار زیادی آب، مواد و حلال‌های آلی مختلف نیازمندند که عموماً سمی و سرطان‌زا هستند. همچنین هزینه‌های نسبتاً زیادی دارند و هیچ‌کدام درصد تبدیل و راندمان بالایی ندارند. جداسازی با روش جذب سطحی به‌طور گسترده‌ای در فرایندهای صنعتی در حال توسعه است. امروزه خالص‌سازی اسیدهای آلی مانند اسیدسیتریک به روش جذب سطحی در مقایسه با دیگر روش‌ها دارای هزینه‌های تولید پایین‌تر است. همچنین این روش در مقایسه با سایر روش‌ها معایب کمتری دارد (Dabrowski, 1999; Lackoric *et al*., 2003). Vega و همکاران (2003) جذب سطحی اسید-سیتریک را از محلول‌های آبی رقیق بر مواد معدنی و خاک‌رس مدل‌سازی کردند. آنها با استفاده از اسپکتروسکوپی UV در دماهای مختلف و در pH= ۴/۸ جذب سطحی اسیدسیتریک را توسط هیدروکسی‌آپاتیت تحت بررسی و مطالعه قرار دادند. آنها توانستند گرمای استاندارد فعال‌سازی و آنتروپی استاندارد فعال-سازی را نیز محاسبه نمایند. Krishnan و همکاران (2010)، جذب اسید سیتریک را بر کربن فعال تهیه‌شده از خاک اره برزیلی تحت مطالعه قرار دادند و سینتیک و همدماهای جذب سطحی را تجزیه و تحلیل کردند. در این پژوهش حداکثر ظرفیت جذب در pH= ۴/۸ به‌دست آمد. در یک پژوهش دیگر، حذف اسیدسیتریک با استفاده از جذب سطحی کربن فعال بررسی و مطالعه شد و نشان داده شد که مقدار اسیداستیک حذف‌شده به مقدار کربن فعال بستگی دارد (Incl, 2004).

در فرایند جذب سطحی تعیین نوع جاذب بسیار مهم است. در انتخاب نوع جاذب عوامل زیادی مؤثرند؛ برای مثال، مادهٔ جاذب باید ازنظر اقتصادی به‌صرفه باشد، برای محیط زیست مضر و خطرناک نباشد و ظرفیت جذب، راندمان و بازدهی بالایی در فرآیند جذب سطحی داشته باشد. یکی از جاذب‌های طبیعی که امروزه به علت مزایای آن کاربرد زیادی در فرآیند جذب سطحی پیدا کرده است، سبوس برنج است (Butt *et al*., 2003). سبوس برنج یکی از زائدات کشاورزی است که به‌منزلهٔ یک محصول جانبی صنایع آسیاب برنج است و سالانه ۱۰۰ میلیون تن از این محصول در جهان تولید می‌شود که سهم کشورهای در حال توسعه از این مقدار ۹۶ درصد است. وجود

ترکیباتی مانند سلولز، لیگنین و سیلیکا در این ماده با جایگاه‌های سطحی قادر به جذب، آن را به گزینه‌ای مناسب جهت استفاده به‌عنوان یک جاذب طبیعی و کم‌هزینه تبدیل کرده‌است. در سال‌های اخیر استفاده از مواد طبیعی کم‌هزینه مثل خاک اره، شلتوک برنج، پوستهٔ بادام‌زمینی و غیره به علت کارآمدی بالا، صرفهٔ اقتصادی و عدم مصرف مقادیر زیاد مواد شیمیایی که منجربه تولید مواد زائد و مضر می‌شوند، در بین محققان رواج یافته‌است. این مواد زاید بیولوژیکی ازیک‌سو بسیار فراوان و در دسترس می‌باشند و ازسوی دیگر استفادهٔ خاصی از آنها نمی‌شود. بدین‌منظور محصولات جانبی مختلف حاصل از کشاورزی می‌توانند گزینهٔ مناسبی برای حذف اسیدسیتریک باشند. باتوجه به مطالب ارائه‌شده، هدف این تحقیق بررسی حذف اسیدسیتریک از محلول‌های آبی ازطریق سبوس برنج، مطالعهٔ تأثیر پارامترهای زمان تماس، دما، غلظت اولیهٔ اسیدسیتریک و مقدار جاذب بر فرایند جذب و بررسی هم‌دماها، سینتیک و ترمودینامیک فرآیند جذب اسیدسیتریک به‌وسیلهٔ سبوس برنج است.

مواد و روش‌ها

آماده‌کردن جاذب

در این تحقیق از سبوس برنج به‌عنوان جاذب استفاده شد. سبوس از برنج رقم هاشمی که محصول نوبت اول کشت مزرعه‌ای در حومه شهر رودسر در استان گیلان بود، تهیه شد. پس‌از اینکه شلتوک برنج حدود ۲۰ ساعت در محفظه خشک‌کن قرار گرفت و رطوبت آن به حدود ۱۰ درصد رسید، عملیات پوست‌کنی و سفیدکنی روی آن انجام شد و سبوس آزمایش تهیه گردید. سبوس حاصل جهت خنثی‌کردن pH اسیدی آن با استفاده از $۵۰۰ cm^3$ آب مقطر در سه مرحله شست‌وشو داده شده و pH آن به‌طور مرتب قرائت شد تا به‌حدود هفت رسید. پس‌از شست‌وشو، سبوس برنج در هوا خشک شد. سپس از الک‌های ۲۰ و ۳۵ مش عبور داده شد و ذرات بین ۸۴۰-۴۲۰ میکرون برای آزمایش‌ها تحت استفاده قرار گرفت (Namni, 2007; John *et al*., 2011).

آزمایش‌های جذب

برای تهیهٔ محلول اسیدسیتریک با غلظت‌های متفاوت، از اسیدسیتریک (Merck) جامد با درجهٔ خلوص ۹۹/۹ درصد و جرم مولی ۱۹۲/۱۴ گرم برمول استفاده شد. ابتدا محلول اولیه اسیدسیتریک با غلظت ۵۰ میلی‌مول بر لیتر تهیه و سپس محلول‌هایی با غلظت‌های مشخص ۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵ و ۱ میلی‌مول بر لیتر تهیه شد.

در این پژوهش آزمایش‌های جذب به روش تیتراسیون انجام گرفت (Robert & Weber, 2000). برای تیتراسیون اسیدسیتریک از سود (سدیم‌هیدروکسید) جامد (Merck) با درصد خلوص ۹۹ درصد، چگالی ۲/۱۳ گرم بر سانتی‌مترمکعب و وزن مولکولی ۴۰ گرم بر مول استفاده شد. محلول سود با غلظت ۰/۰۰۰۵ مولار تهیه شد. جهت اطمینان از صحت نتایج، آزمایش سه بار تکرار شد. آزمایش‌های جذب در گسترهٔ دمایی ۲۹۲، ۳۰۸، ۳۱۳ و ۳۲۳ درجهٔ کلوین که با دستگاه هیتر استیرر تنظیم شد، انجام گرفت. در هر مرحله مقدار ۴ گرم از جاذب به نمونه‌ها اضافه شد و توسط دستگاه هیتر استیرر با سرعت مشخص و در مدت زمان مشخص مخلوط شد. پس‌از رسیدن به زمان تعادل که ۱ ساعت به‌دست آمد، مخلوط واکنش به‌وسیلهٔ کاغذ صافی صاف شده و جاذب از مخلوط واکنش جداسازی شد. در این مرحله به‌منظور تعیین غلظت اسیدسیتریک محلول، عمل تیتراسیون با استفاده از سود ۰/۰۰۰۵ مولار در مجاورت معرف فنل فتالئین صورت گرفت.

نتایج و بحث

به‌منظور تعیین اثر مقدار جاذب و تعیین مقدار بهینهٔ آن، اثر غلظت اولیه جذب‌شونده، زمان و دما بر فرایند جذب، ثابت‌های هم‌دماهای جذبی، پارامترهای سینتیکی و ترمودینامیکی تعیین شد. ظرفیت جذب براساس رابطهٔ ۱ محاسبه شد:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \qquad (۱)$$

در این رابطه، q_e مقدار جذب‌شونده به ازاء واحد وزن جاذب $\left(mg.g^{-1}\right)$؛ C_0، غلظت اولیه اسید در محلول $\left(mg.l^{-1}\right)$ C_e، غلظت تعادلی اسید محلول $\left(mg.l^{-1}\right)$، V، حجم محلول

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-04-20]
[DOR: 20.1001.1.24236330.1394.2.3.2.3]
[DOI: 10.21859/acadpub.nbr.2.3.166]

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-04-20]
[DOR: 20.1001.1.24236330.1394.2.3.2.3]
[DOI: 10.21859/acadpub.nbr.2.3.166]

(L) و W، وزن جاذب (g) است (Hang & Woodams, 1995). اثر پارامترهای مختلف بر میزان حذف اسیدسیتریک به شرح زیر تحت بررسی قرار گرفت:

بررسی اثر مقدار جاذب: آزمایش‌ها در پنج مقدار مختلف جاذب ۰/۵، ۱، ۲، ۳، ۴، ۵ و ۶ گرم برای تعیین درصد جذب و وزن بهینه جاذب در غلظت‌های متفاوت ۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵ و ۱ میلی‌مول بر لیتر اسیدسیتریک انجام شد. در هر مرحله ظرفیت جذب اسیدسیتریک توسط رابطهٔ ۱ محاسبه گردید.

شکل ۱- درصد اسیدسیتریک حذف‌شده به‌ازاء وزن جاذب.

Fig. 1. Percentage of removed citric acid vs. adsorbent weight.

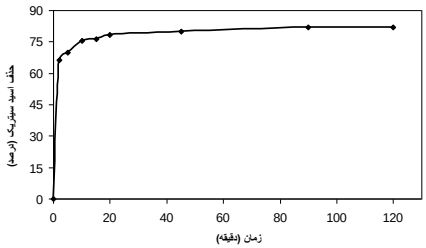
پارامترها در رابطهٔ ۱ توضیح داده شده‌اند. نتایج نشان داد که با افزایش مقدار جاذب، درصد حذف افزایش یافت. درحقیقت با افزایش مقدار جاذب سطح تحت استفاده برای عمل جذب و در نتیجه مقدار اسید حذف شده افزایش می‌یابد. البته با ۴ گرم جاذب بیشترین جذب مشاهده شد و با افزایش بیشتر جاذب به علت اشغال‌شدن محل‌های فعال جاذب، جذب تقریباً ثابت ماند (شکل ۱).

بررسی اثر زمان تماس

در این مرحله میزان حذف اسیدسیتریک در زمان‌های مختلف با مقدار ثابت جاذب ۴ گرم و با ثابت‌بودن سایر پارامترها بررسی شد. شکل ۲ نشان‌دهندهٔ تغییرات درصد حذف اسیدسیتریک با زمان است. همان‌طور که از شکل مشخص است شیب نمودار در ۲۰ دقیقهٔ آغازین فرایند بسیار زیاد است و این به دلیل سرعت جذب بالای اسید توسط جاذب است. میزان بسیار زیاد فضای خالی روی جاذب در ابتدای فرایند باعث جذب سریع می‌شود. افزایش زمان تماس جاذب با محلول، امکان تماس بیشتر جذب شونده را با گروه‌های عاملی موجود در ساختار جاذب افزایش داده است. از ۲۰ دقیقه تا حدود ۲ ساعت در ظرفیت جذب اسیدسیتریک تغییر خاصی مشاهده نشده است. پس زمان ۱ ساعت می‌تواند زمان کافی برای رسیدن به تعادل در نظر گرفته شود.

براساس رابطهٔ ۲، درصد انتقال اسید به سطح جاذب یا درصد حذف اسیدسیتریک که با R نشان داده شده است، به دست آمد:

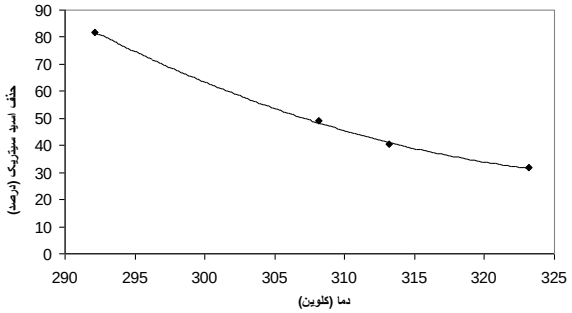
$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (۲)$$



شکل ۲- درصد اسیدسیتریک حذف‌شده برحسب زمان.

Fig. 2. Percentage of removed citric acid vs. time.

بررسی اثر دما: در این مرحله، میزان جذب اسیدسیتریک در دماهای ۲۹۲، ۳۰۸، ۳۱۳ و ۳۲۳ درجهٔ کلوین، با ثابت درنظر-گرفتن دیگر پارامترها بررسی شده‌است. همان‌طور که از نتایج داده شده در شکل ۳ پیدا است، با افزایش دما میزان درصد اسیدسیتریک حذف شده، کاهش می‌یابد. جذب سطحی معمولاً گرمازا است، بنابراین مقدار اسیدسیتریک حذف‌شده با افزایش دما کاهش می‌یابد و در دمای پایینتر درصد حذف بیشتری مشاهده می‌شود که یکی از ویژگی‌های جذب سطحی فیزیکی است. گفتنی است که ارتباط دما با درصد حذف خطی نیست.

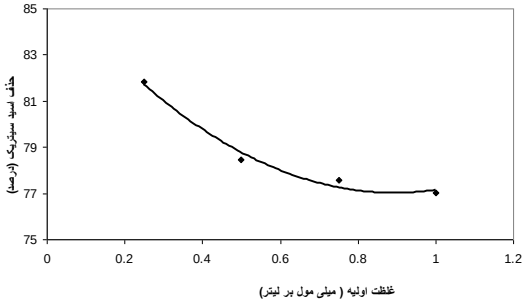


شکل ۳- درصد اسیدسیتریک حذف‌شده برحسب دما.

Fig. 3. Percentage of removed citric acid vs. temperature.

بررسی اثر غلظت اولیه اسیدسیتریک: در این تحقیق اثر غلظت‌های ۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵ و ۱ میلی‌مول برلیتر بر میزان جذب اسیدسیتریک، با ثابت‌بودن دیگر پارامترها تحت بررسی قرار گرفت. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت اولیه اسیدسیتریک راندمان جذب آن کاهش یافته است. زیرا با افزایش غلظت جذب‌شونده، نسبت آنیون موجود در محلول به جاذب افزایش می‌یابد و مکان‌های جذبی فعال روی سطح جاذب توسط مقدار زیاد جذب‌شونده احاطه می‌شوند و میزان جذب کاهش می‌یابد.

بررسی هم‌دمای جذب: هم‌دمای جذبی یکی از عوامل مهم در طراحی سیستم‌های جذبی است. هم‌دمای جذب رابطهٔ بین میزان جذب حل‌شونده توسط جاذب و غلظت حل-شونده در محلول به‌تعادل‌رسیده می‌باشد و تأییدی بر کارایی جذب در یک فرایند است. مدل‌های هم‌دمای لانگمویر و فروندلیش پرکاربردترین مدل‌ها برای بررسی یک فرایند جذب سطحی هستند.



شکل ۴- درصد اسیدسیتریک حذف‌شده برحسب غلظت‌های اولیهٔ اسیدسیتریک.

. Fig. 4. Percentage of removed citric acid vs. citric acid initial concentration

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-04-20]
[DOR: 20.1001.1.24236330.1394.2.3.2.3]
[DOI: 10.21859/acadpub.nbr.2.3.166]

پارامترهای این مدل‌ها می‌توانند اطلاعاتی مانند مکانیسم جذب، خواص سطحی و میل ترکیبی جاذب را مشخص کنند. دراین مطالعه جذب تعادلی اسیدسیتریک توسط سبوس برنج با استفاده از هم‌دمای لانگمویر، فروندلیش و تمکین در دمای ثابت تحت بررسی قرار گرفته است که نتایج آن به‌شرح زیر است:

هم‌دمای لانگمویر: مدل لانگمویر بر این فرض استوار است که فرایند جذب در مکان‌های مشابهی روی سطح جاذب با توزیع سطح انرژی یکنواخت صورت می‌گیرد. وقتی جذب‌شونده در یک مکان روی جاذب قرار گرفت، در آن نقطه جذب‌شونده بیشتری جذب نمی‌شود و نتیجه گرفته می‌شود که فرایند جذب در یک تک‌لایه اتفاق می‌افتد که رابطهٔ ۳ مدل لانگمویر را بیان می‌کند:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \Rightarrow \quad \frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_e} + \frac{1}{K_L q_m} \qquad (۳)$$

که در این رابطه:

q_e ماکزیمم جذب $\left(mg.g^{-1}\right)$ و K_L ضریب جذب $\left(l.mg^{-1}\right)$ ثابت‌های لانگمویر هستند. این ثابت‌ها بستگی به ظرفیت جذب و انرژی جذبی دارند و از رسم تغییرات $\frac{C_e}{q_e}$ بر حسب C_e در دمای محیط به‌دست می‌آیند. نتایج در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱- ثابت‌های ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیش برای جذب سطحی اسیدسیتریک توسط سبوس برنج.

Table 1. Langmuir and Freundlich isotherms constants for adsorption of citric acid by rice bran.

	لانگمویر			فروندلیش		
T, K	K_L, l/mg	q_m, mg/g	R^2	K_F	N	R^2
۲۹۳	۰/۰۱۲	۱/۰۲۷	۰/۹۰۴۱	۰/۰۱۷۸	۱/۲۶۴	۰/۹۹۸۶
۳۰۸	۰/۰۱۰۲	۰/۲۹۱۳	۰/۹۵۷۹	۰/۰۰۸۷	۱/۶۳	۰/۹۹۴۵
۳۱۳	۰/۰۰۸۷	۰/۲۴۳	۰/۹۶۵۷	۰/۰۰۶۵	۱/۶۲	۰/۹۸۸۲
۳۲۳	۰/۰۰۷۶	۰/۱۸۹۲۶	۰/۸۶۷۱	۰/۰۰۴۸	۱/۶۳۶	۰/۹۷۲

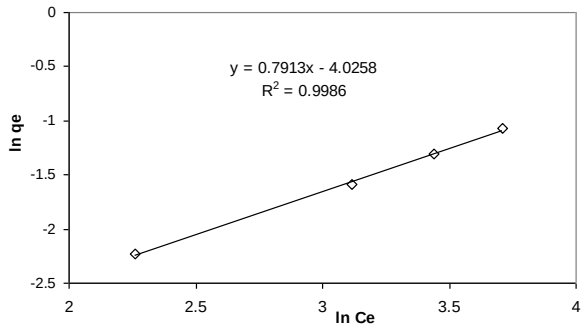
هم‌دمای فروندلیش

برخلاف لانگمویر هم‌دمای فروندلیش براین فرض بنا شده است که جذب در مکان‌های ناهمگونی با توزیع سطح انرژی غیریکنواخت اتفاق می‌افتد. هم‌دمای فروندلیش جذب بازگشت‌پذیر را توصیف می‌کند و محدود به تشکیل جذب تک لایه نیست رابطه ۴ این مدل را بیان می‌کند:

(۴)

$$q_e = K_F . C_e^{1/n} \quad \Rightarrow \quad \log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-04-20]
[DOR: 20.1001.1.24236330.1394.2.3.2.3]
[DOI: 10.21859/acadpub.nbr.2.3.166]



شکل ۵- هم‌دمای فروندلیش در دمای اتاق.

Fig. 5. Freundlich isotherm in room temperature.

با رسم $\ln q_e$ برحسب $\ln C_e$ یک خط راست با شیب $\frac{1}{n}$ و عرض از مبدأ $\ln K_F$ حاصل خواهد شد. در رابطه فوق K_F و n ثابت‌های هم‌دمای فروندلیش هستند. نتایج حاصل از هم‌دمای فروندلیش در شکل ۵ و جدول ۱ آورده شده است.

هم‌دمای تمکین: براساس این هم‌دما فرض می‌شود که گرمای جذبی همهٔ مولکول‌ها در لایهٔ جذبی با پوشش سطح به‌صورت خطی کاهش می‌یابد و این به‌دلیل برهم‌کنش‌های جذب شونده-جذب شونده می‌باشد.

$$q_e = \beta \ln K_T + \beta \ln C_e \quad (۵)$$

$$\beta = \frac{RT}{b} \quad (۶)$$

در این رابطه K_T ثابت جذب تعادلی $\left(l.mg^{-1}\right)$ و b ثابت جذب است که به گرمای جذب بستگی دارد و واحد آن $\left(J.mol^{-1}\right)$است. T دما برحسب درجهٔ کلوین و R در این رابطه، ثابت جهانی گازها $\left(J.mol^{-1}.K^{-1}\right)$ است.

نتایج آزمایش‌ها با هم‌دمای فروندلیش تطابق بهتری را نسبت به هم‌دمای لانگمویر و هم‌دمای تمکین نشان می‌دهد. این تطابق می‌تواند به‌دلیل توزیع ناهمگون مکان‌های جذبی روی سطح جاذب باشد.

سینتیک جذب

سینتیک جذب مسیر انجام واکنش و زمان رسیدن به تعادل را توصیف می‌کند، درحالی‌که تعادل شیمیایی درباره مسیر واکنش و سرعت آن اطلاعاتی نمی‌دهد. به منظور بررسی سازوکار جذب، ثابت‌های جذب را می‌توان با استفاده از معادلهٔ لاگرگرن (Lagergren, 1898)، مکانیسم مرتبه شبه‌اول، و معادله هو (Ho & Mckay, 2000)، مکانیسم مرتبه شبه‌دوم محاسبه کرد. در بین مدل‌های تعیین‌کنندهٔ سینتیک جذب مدل‌های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم بیشترین کاربرد را دارند. شکل کلی دو مدل مرتبه اول و دوم به‌ترتیب عبارت‌اند از رابطهٔ ۷ و رابطه ۸:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2/303} t \quad (۷)$$

q_t مقدار اسیدسیتریک جذب‌شده در زمان t (mg/g) و K_1 ثابت سرعت تعادل جذب مرتبه شبه‌اول $\left(\min^{-1}\right)$ می‌باشد. اگر نمودار $\log(q_e - q_t)$ برحسب t در شرایط آزمایشگاهی تحت‌نظر رسم شود، خط مستقیمی به‌دست می‌آید که می‌توان ثابت سرعت K_1 را محاسبه نمود (رابطهٔ ۷).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (۸)$$

که در این رابطه K_2 ثابت سرعت تعادل مرتبه شبه‌دوم $(g/mg.\min)$ می باشد. با رسم نمودار $\frac{t}{q_t}$ بر حسب t ثابت سرعت K_2 و R^2 به‌دست می‌آید. مقادیر ثابت‌ها در جدول ۲ آمده است.

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-04-20]
[DOR: 20.1001.1.24236330.1394.2.3.2.3]
[DOI: 10.21859/acadpub.nbr.2.3.166]

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-04-20]

[DOR: 20.1001.1.24236330.1394.2.3.2.3]

[DOI: 10.21859/acadpub.nbr.2.3.166]

جدول ۲- پارامترهای سینتیکی جذب سطحی اسیدسیتریک توسط سبوس برنج.

Table 2. Kinetic parameters of citric acid adsorption by rice bran.

$k_1\left(\min^{-1}\right)$	$k_2\left(g.mg^{-1}.\min^{-1}\right)$	$q_e\left(mg.g^{-1}\right)$	R^2
۰/۰٤٦	۸/۲۵	۰/۱۰۹	۰/۹۹۹

باتوجه نتایج، فرایند جذب اسیدسیتریک توسط سبوس برنج تطابق خوبی با مدل مرتبه شبه‌دوم دارد و از این سینتیک پیروی می کند.

ترمودینامیک جذب

معیار دیگری که در توصیف فرایند جذب اهمیت ویژه‌ای دارد، تعیین پارامترهای ترمودینامیکی جذب است (Romero-González *et al.*, 2006). پارامترهای ترمودینامیکی مانند تغییرات آنتالپی ΔH°، تغییرات آنتروپی ΔS° و تغییرات انرژی آزاد گیبس ΔG° با استفاده از رابطه‌های ۹ و ۱۰ به‌دست می‌آید (Nandi *et al.*, 2009). به‌این صورت که از رسم تغییرات $\ln K_L$ برحسب 1/T خط راستی حاصل می‌شود. با استفاده از شیب و عرض از مبدأ خط به ترتیب ΔH° و ΔS° به‌دست می‌آیند. مقادیر K_L برحسب واحد l/mg در دماهای مختلف در جدول ۱ آمده است. جدول ۳ نتایج پارامترهای ترمودینامیکی را نشان می‌دهد.

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (۹)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (۱۰)$$

جدول ۳- پارامترهای ترمودینامیکی جذب سطحی اسیدسیتریک توسط سبوس برنج در دماهای مختلف.

Table 3. Thermodynamic parameters of citric acid adsorption by rice bran at various temperatures.

$\Delta G^\circ\ (kj/mol)$				$\Delta H^\circ\ (kj/mol)$	$\Delta S^\circ\ (kj/mol.K^{-1})$
(T) دما					
۳۲۳	۳۱۳	۳۰۸	۲۹۳		
-۱/۰۵۵	-۱/۳۸۳	-۱/۵۴۶۷	-۲/۰۷۱	-۱۱/۶۳۸۸	-۰/۰۳۲۷۵

نتیجه‌گیری

نتایج این تحقیق نشان می‌دهند که فرایند جذب اسیدسیتریک به‌وسیلهٔ سبوس برنج با درصد انتقال ۸۰ درصد انجام می‌شود. بررسی‌ها نشان می‌دهند که با افزایش مقدار جاذب، درصد جذب افزایش می‌یابد. درحقیقت با افزایش مقدار جاذب، سطح تحت‌استفاده برای عمل جذب و درنتیجه مقدار اسید جذب‌شده افزایش می‌یابد. این افزایش بعد از اینکه مقدار سبوس برنج به ۴ گرم رسید، تقریباً ثابت مانده است و این به‌دلیل اشغال‌شدن سایت‌های جاذب است. افزایش درصد جذب با افزایش مقدار جاذب در تحقیقات Krishnan و همکاران و Vega و همکاران نیز مشاهده شده است (Vega *et al.*, 2003; Krishnan .Krishnan *et al.*, 2010) و همکاران (2010) نشان دادند که ماکزیمم جذب در محدودهٔ غلظتی ۳- ۰/۲۵ mmol/g اسیدسیتریک در دمای ۳۰ °C و با ۰/۱ g جاذب اتفاق می‌افتد. بررسی‌های تحقیق حاضر نشان می‌دهند که زمان تماس نیز بر فرایند جذب مؤثر است. میزان این وابستگی به زمان در ابتدای فرایند زیاد است که این به‌دلیل سرعت بالای جذب اسید توسط جاذب است و پس‌از این زمان تا حدود ۲ ساعت در

ظرفیت جذب تغییر خاصی مشاهده نشد. پس زمان ۱ ساعت می‌تواند برای رسیدن به تعادل کافی باشد. این زمان در این تحقیق ۴ ساعت گزارش شده است. میزان بسیار زیاد فضاهای خالی بر روی جاذب برای جذب اسیدسیتریک در ابتدای فرایند جذب باعث جذب سریع اسید می‌شود. به‌این ترتیب سطح جاذب توسط لایه‌ای از اسیدسیتریک پوشیده می‌شود. در نتیجه اشغال فضاهای خالی باقیمانده توسط مولکول‌های موجود در توده محلول به‌سختی انجام می‌شود و سرعت جذب کاهش می‌یابد. بنابراین با افزایش زمان، میزان جذب تغییر چندانی ندارد و به تعادل می‌رسد. طبق بررسی‌های انجام شده در تحقیق حاضر غلظت اولیهٔ اسیدسیتریک بر میزان جذب مؤثر است. همان‌طور-که مشاهده شد، اولاً با افزایش غلظت اولیهٔ اسیدسیتریک راندمان جذب آن کاهش یافته است، زیرا با افزایش غلظت جذب‌شونده، نسبت آنیون موجود در محلول به جاذب افزایش یافته و مکان‌های جذبی فعال روی سطح جاذب توسط مقادیر زیاد جذب شونده احاطه می‌شوند و ثانیاً سرعت جذب در ابتدای فرایند نسبتاً بالا بوده که مربوط به وجود سطح آماده جاذب در آغاز فرایند یا به‌عبارت دیگر وجود سایت‌های فعال جذب است. بنابراین با افزایش غلظت اولیهٔ اسیدسیتریک درصد جذب کاهش می‌یابد و این به‌دلیل پرشدن سریع‌تر فضاهای جذب روی جاذب است که باعث می‌شود در ادامه قدرت جذب آن کاهش می‌یابد. بررسی هم‌دماهای جذبی در فرایند جذب اسیدسیتریک برروی سبوس برنج نشان می‌دهد که مطابقت این فرایند با هم‌دمای فروندلیش نسبت به لانگمویر بیشتر است. هم‌دمای فروندلیش جذب بازگشت‌پذیر را توصیف می‌کند و محدود به تشکیل جذب تک‌لایه نیست. در پژوهش انجام شده توسط Krishnan و همکاران (2010) و Vega و همکاران (2003) جذب از هم‌دمای لانگمویر تبعیت نشان داد، درحالی‌که Incl (2004) نشان داد که جذب از هم‌دمای فروندلیش تبعیت می‌کند. مدل‌های جذبی می‌توانند اطلاعاتی مانند خواص سطحی و میل ترکیبی جاذب به‌کار رفته را مشخص کنند. بنابراین بسته به نوع جاذب، هم‌دما می‌تواند متفاوت باشد. میزان جذب اسیدسیتریک در دماهای مختلف مقادیر متفاوتی دارد. با افزایش دما مقدار جذب کاهش یافته است که مؤید این مطلب است که فرایند جذب گرمازا است. ΔH° در این فرایند مقداری منفی است که نشان‌دهندهٔ این مطلب است که جذب اسید سیتریک گرمازا است و با افزایش دما میزان جذب کاهش می‌یابد همچنین مقدار ΔH° موید فیزیکی‌بودن فرایند جذب اسیدسیتریک می‌باشد. ΔS° در این فرایند مقداری منفی است که بیان‌گر کاهش بی‌نظمی فرایند جذب است و این به‌علت قرارگرفتن مولکول‌های جذب‌شونده بر مکان‌های مشخص جاذب و منظم‌ترشدن مولکول‌های جذب-شونده است. منفی‌بودن انرژی آزاد گیبس نشان‌دهندهٔ خودبه-خودی بودن این فرایند است و همان‌طورکه از نتایج پیداست، با افزایش دما از مقدار ΔG° کاسته می‌شود که این نشان‌دهندهٔ ظرفیت بالاتر جذب در دماهای پایین‌تر است. این همان نتیجه‌ای است که از تحقیقات Vega و همکاران نیز به‌دست آمده است (Vega *et al*., 2003). آنها در گسترهٔ دمایی ۲۷۸، ۲۸۸، ۲۹۸ و ۳۰۸ درجهٔ کلوین، ΔH° را مقداری منفی و برابر با kJ/mol ۱۹/۵۳- و ΔS° را نیز kJ/mol ۰/۳۱۹ - به‌دست آوردند. با-توجه به نتایج تحقیق حاضر فرایند جذب اسیدسیتریک به‌وسیلهٔ سبوس برنج تطابق خوبی با مدل مرتبه شبه‌دوم دارد. نتایج Krishnan و همکاران (2010) نشان داد که فرایند جذب سطحی تطابق بهتری با سینتیک مرتبهٔ شبه‌اول نسبت به سینتیک مرتبهٔ شبه‌دوم دارد و این امری اجتناب‌ناپذیر است؛ زیرا سینتیک جذب وابستگی شدیدی به ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و مواد سازندهٔ جاذب دارد که بر سازوکار جذب تأثیر می‌گذارند.

بنابراین بررسی و مقایسهٔ نتایج تعدادی از تحقیقات انجام‌شده در این زمینه با یافته‌های تحقیق حاضر نشان می‌دهند که سبوس برنج می‌تواند جاذب مناسبی برای جذب اسیدسیتریک از محیط آبی باشد.

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-04-20]
[DOR: 20.1001.1.24236330.1394.2.3.2.3]
[DOI: 10.21859/acadpub.nbr.2.3.166]

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-04-20]

[DOR: 20.1001.1.24236330.1394.2.3.2.3]

[DOI: 10.21859/acadpub.nbr.2.3.166]

References

Arabi, A., Mahmoudi, G. and Baseri, H. 2009. Separation of Propionic acid from aqueous solution by solvent extraction. – Journal of Applied Chemistry Semnan University 4: 39-44.

Brown, P., Jefcoat, I.A. and Parrish, D. 2000. Evaluation of the adsorptive capacity of peanut hull pellets for heavy metals in solution. – Advance Environmental Research 4: 19-29.

Butt, H.J., Graf, K. and Kappl, M. 2003. Physics and Chemistry of Interfaces. – Wiley Press, 361 pp.

Cao, X., Yun, H. and Koo, Y. 2002. Recovery of lactic acid by anion exchange resin Amberlite IRA-400. – Biochemical Engineering Journal 11: 189-196.

Dabrowski, A. 1999. Adsorption and its applications in industry and environmental. Protection: Vol. 2: Applications in Environmental Protection. – Elsevier Press, 1057 pp.

Hang, Y.D. and Woodams, E.E. 1995. Grape pomace a novel substrate for microbial production of citric acid. – Biotechnology 7: 253-259.

Ho, Y.S. and Mckay, G. 2000. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. – Water Res. 34: 735-742.

Incl, I. 2004. Removal of citric acid by activated carbon adsorption. – Asian Journal of Chemistry 16: 649-653.

John, N.A., Kutty, S.R.M., Muhamad, M.H.I. and Hashim, H. 2011. Adsorption of copper by using microwave incinerated rice husk ash (MIRHA). – International Journal of Civil Engineering and Environment 3: 211-215.

Krishnan, K.A., Sreejalekshmi, K.G. and Varghese, S. 2010. Adsorptive retention of citric acid onto activated carbon prepared from Havea braziliansis sawdust, kinetic and isotherm overview. – Desalination 257: 46-52.

Lackoric, K.B., Johnsoh, B., Angove, M.J. and Wells, J.D. 2003. Modeling the adsorption of citric acid onto *Muloorina illite* and related clay minerals. – Journal of Colloid Interface Science 267: 49-59.

Lagergren, S.K. 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. – Kungliga Svenska Vetenskapsakademens Handlingar 24: 1-39.

Namni, M. 2007. Adsorption of chromium (VI) from aqueous solution using rice bran. – Journal of Environmental Science and Technology 10: 184-195.

Nandi, B.K., Goswami, A. and Purkait, M.K. 2009. Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: Kinetic and equilibrium studies. – Applied Clay Science 42: 583-590.

Robert, D. and Weber, J.V. 2000. Study of the adsorption of dicarboxylic acids on titanium dioxide in aqueous solution. – Adsorption 6: 175-178.

Romero-Gonzáleza, J.J., Peralta-Videab, R., Rodrígueza, E., Delgadoa, M. and Gardea-Torresdey, J.L. 2006. Potential of Agave lechuguilla biomass for Cr (III) removal from aqueous solutions: Thermodynamic studies. – Bioresource Technology 97: 178-182.

Turkelson, V.T. and Milton, R. 1978. Separation of the citric acid cycle acids by liquid chromatography. – Analytical Chemistry 50: 1420-1423.

Vega, E.D., Narda, G.E. and Ferretti, H.F. 2003. Adsorption of citric acid from dilute aqueous solutions by hydroxyapatite. – J. Colloid Interface Science 268: 37-42.

Zuliang, C., Kwon-Rae, K., Gary, O. and Ravendra, N. 2008. Determination of carboxylic acids from plant root exudates by ion exclusion chromatography with ESI-MS. – Chromatographia 67: 113-117.

*****

Samadani Langeroodi, N., Tahery, F. and Mehrani, S. 2015. Thermodynamic and kinetic investigation of citric acid adsorption by rice bran. – Nova Biologica Reperta 2: 166-175.

صمدانی‌لنگرودی، ن.، طاهری، ف. و مهرانی، س. ۱۳۹۴. بررسی ترمودینامیک و سینتیک جذب سطحی اسیدسیتریک توسط سبوس برنج. – یافته‌های نوین در علوم زیستی ۲: ۱۷۵-۱۶۶.