

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ





دانشکده مهندسی عمران

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی محیط زیست

جذب رنگدانه متیلن بلو از محلول آبی با استفاده از گیاه ابریشم قرمز  
(*Albizia julibrissin*)

نگارنده

گلناز اسدیپور

استاد راهنما:

دکتر بهناز دهرآزما

بهمن ۱۳۹۵



## تقدیم‌نامه

به پاس تعبیر عظیم و انسانی شان از کلمه ایثار و از خودگذشتگی

به پاس عاطفه سرشار و گرمای امیدبخش وجودشان

که در این سردترین روزگاران بهترین پشتیبان است

به پاس قلب‌های بزرگشان که فریاد رس است

و سرگردانی و ترس در پناهشان به شجاعت می‌گراید

و به پاس محبت‌های بی‌دریغشان که هرگز فروکش نمی‌کند...

این مجموعه را به پدر و مادر عزیزم تقدیم می‌کنم

## سپاسگزاری

سپاس خدا را که همواره بیش از آنچه از او خواسته ام عطا فرموده است. همچنین از تمامی کسانی که من را در تهیه‌ی این پایان‌نامه یاری نمودند، بدینوسیله قدردانی می‌نمایم:

دکتر بهناز دهرآزما که در کمال سعه صدر، با حسن خلق و فروتنی، از هیچ کمکی در این عرصه بر من دریغ ننمودند و زحمت راهنمایی این رساله را بر عهده گرفتند؛

با تقدیر و درود فراوان از اساتید بزرگوار دکتر احمد احمدی و دکتر هادی قربانی که زحمت داوری این پایان‌نامه را متقبل شدند؛

مهندس میلاد آیتی‌نیا، بخاطر دوستی و کمک‌های بسیارشان؛

دکتر راحله دوستی، که از رهنمودهای علمی ایشان بهره بردم؛

با سپاس خدمت کارشناسان محترم دانشکده عمران، مهندس محمدی و مهندس خسروی؛

همچنین از پدر، مادر و برادرانم، به خاطر حمایت‌های پیوسته و بی‌دریغشان صمیمانه تشکر می‌کنم.

## چکیده

استفاده‌ی گسترده مواد رنگی در صنایع منجر به تولید حجم قابل ملاحظه‌ای از پساب رنگی می‌شود که این امر مشکلات محیط زیستی فراوانی را در پی دارد. در بین روش‌های متعددی که برای پاکسازی چنین پساب‌هایی وجود دارد روش جذب، به خصوص زمانی که از جاذب‌های زیستی استفاده شود توجه فراوانی را به خود جلب کرده است. در پژوهش حاضر استفاده از پودر ساقه و پودر برگ درخت ابریشم قرمز (*Albizia julibrissin*) بعنوان جاذب در حذف رنگ متیلن بلو از محلول آبی مورد بررسی قرار گرفت. تاثیر پارامترهایی نظیر pH، دوز جاذب، زمان تماس و غلظت اولیه‌ی آلاینده بررسی شد. نتایج حاکی از آن است که بیشترین جذب در شرایط pH=8، دوز جاذب 1/5g/L، زمان تماس 3 دقیقه و غلظت اولیه‌ی 5ppm رخ می‌دهد که در این شرایط برای جاذب‌های پودر ساقه و پودر برگ به ترتیب درصد حذف 91/40٪ و 88/60٪ قابل مشاهده است. با توجه به نتایج حاصل، در هر دو جاذب، ایزوترم فروندلیچ توصیف کننده‌ی فرآیند جذب است و جذب انجام شده از سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند.

کلمات کلیدی: متیلن بلو، ابریشم قرمز، جذب، بیوجاذب.

## لیست مقالات استخراج شده از پایان نامه:

اسدپور، گ. و دهرآزما، ب؛ (۱۳۹۵)، "بررسی حذف رنگ متیلن بلو از محلول آبی توسط گیاه ابریشم قرمز (*Albizia julibrissin*)" دومین کنفرانس علوم، مهندسی و فناوری‌های محیط زیست، دانشکده محیط زیست دانشگاه تهران، تهران.

اسدپور، گ. و دهرآزما، ب؛ (۱۳۹۵)، "بررسی تاثیر زمان و دوز جاذب بر حذف متیلن بلو از محلول آبی توسط پودر ساقه و برگ ابریشم قرمز"، دومین همایش ملی مدیریت پایدار منابع خاک و محیط زیست، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان.



## فهرست مطالب

فصل ۱ کلیات	۱
۱-۱ مقدمه	۲
۲-۱ بیان مسئله	۴
۳-۱ ضرورت انجام تحقیق	۵
۴-۱ اهداف تحقیق	۷
۵-۱ روش تحقیق	۸
۶-۱ ساختار پایان نامه	۹
فصل ۲ مروری بر مطالعات پیشین	۱۱
۱-۲ مقدمه	۱۲
۲-۲ رنگ‌ها و محیط زیست	۱۲
۲-۲-۱ متیلن بلو و آلودگی آب	۱۴
۳-۲ روش‌های پاکسازی محلول‌های آبی از رنگ	۱۶
۱-۳-۲ فرآیندهای بیولوژیکی	۱۶
۲-۳-۲ فرآیندهای شیمیایی	۱۷
۳-۳-۲ فرآیندهای فیزیکی	۱۸
۲-۴ فرآیند جذب	۱۸
۱-۴-۲ جذب سطحی	۲۱
۲-۴-۲ کاربردهای فرآیند جذب در مهندسی محیط زیست	۲۴
۵-۲ حذف متیلن بلو از محلول آبی توسط جاذب‌ها	۲۵

۲۹	۲-۶ ایزوترم‌های جذب.....
۲۹	۱-۶-۲ ایزوترم لانگمویر.....
۳۱	۲-۶-۲ ایزوترم فروندلیچ.....
۳۲	۲-۶-۳ ایزوترم (D-R) Dubinin-Radushkevich.....
۳۴	۲-۷ سینتیک‌های جذب.....
۳۴	۱-۷-۲ سینتیک شبه مرتبه اول.....
۳۶	۲-۷-۲ سینتیک شبه مرتبه دوم.....
۳۷	<b>فصل ۳ مواد و روش‌ها</b> .....
۳۸	۱-۳ مقدمه.....
۳۸	۲-۳ مواد.....
۴۱	۳-۳ روش‌های مورد استفاده.....
۴۱	۳-۳-۱ روند کلی آزمایشات حذف متیلن بلو از محلول آبی توسط پودر برگ وساقه درخت ابریشم قرمز.....
۴۲	۳-۳-۲ بررسی اثر pH محلول الاینده بر میزان جذب متیلن بلو.....
۴۳	۳-۳-۳ بررسی اثر دوز جاذب بر میزان جذب متیلن بلو.....
۴۳	۳-۳-۴ بررسی اثر زمان تماس بر میزان جذب متیلن بلو.....
۴۴	۳-۳-۵ بررسی اثر غلظت اولیه محلول آلاینده بر میزان جذب متیلن بلو.....
۴۴	۳-۳-۶ اندازه‌گیری میزان جذب آلاینده توسط جاذب.....
۴۶	۳-۳-۷ محاسبه ایزوترم‌ها و سینتیک‌های جذب.....
۴۷	۳-۳-۸ بررسی مدل توزیع درون ذره‌ای.....
۴۹	۹-۳-۳ آنالیز SEM (Scanning Electron Microscopy).....
۴۹	۱۰-۳-۳ روش آزمایش FT-IR.....
۵۱	<b>فصل ۴ نتایج و بحث</b> .....
۵۲	۱-۴ مقدمه.....

۲-۴ نتایج حاصل از آزمایشات انجام شده جهت بررسی تاثیر پارامترهای مختلف بر میزان جذب متیلن بلو از

محللول آبی..... ۵۲

۴-۲-۱ تاثیر pH محللول آلاینده..... ۵۲

۴-۲-۲ تاثیر دوز جاذب..... ۵۵

۳-۲-۴ تاثیر مدت زمان تماس..... ۵۸

۴-۲-۴ تاثیر غلظت اولیه محللول رنگی..... ۶۱

۳-۴ بررسی مدل های ایزوترم های جذب..... ۶۵

۴-۴ بررسی سینتیک های جذب..... ۷۲

۵-۴ بررسی مکانیسم جذب آلاینده متیلن بلو توسط جاذب ها..... ۷۵

۴-۵-۱ مدل توزیع درون ذره های..... ۷۵

۲-۵-۴ نتایج حاصل از آزمایش SEM..... ۷۷

۳-۵-۴ نتایج حاصل از آزمایش FT-IR..... ۷۹

فصل ۵ نتیجه گیری و پیشنهادات..... ۸۳

۱-۵ مقدمه..... ۸۴

۵-۲ جمع بندی نتایج فرآیند جذب..... ۸۴

۵-۲-۱ بهینه سازی فرآیند جذب..... ۸۴

۳-۵ جمع بندی نتایج ایزوترم های جذب..... ۸۵

۴-۵ جمع بندی نتایج سینتیک جذب..... ۸۶

۵-۵ جمع بندی نتایج بررسی مکانیسم جذب..... ۸۶

۶-۵ جمع بندی نتایج SEM..... ۸۶

۵-۷ جمع بندی نتایج طیف FT-IR..... ۸۷

۸-۵ پیشنهادها برای مطالعات آتی ..... ۸۸

مراجع ..... ۸۹

## فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۲: شکل ساختاری مولکول متیلن بلو (Hoppe et al, 1993) ..... ۱۵
- شکل ۱-۳: درخت ابریشم قرمز (*Albizia julibrissin*) ..... ۳۹
- شکل ۲-۳: (الف) پودر برگ و (ب) پودر ساقه درخت ابریشم قرمز ..... ۴۰
- شکل ۳-۳: پودر متیلن بلو ..... ۴۰
- شکل ۱-۴: تاثیر پارامتر pH بر ظرفیت جذب رنگ متیلن بلو از محلول آبی توسط جاذب پودر ساقه و برگ درخت ابریشم قرمز (زمان تماس ۱۰ دقیقه، غلظت اولیه آلاینده ۵۰ ppm، دوز جاذب ۱/۱ g/L) ..... ۵۳
- شکل ۲-۴: تاثیر پارامتر دوز جاذب بر میزان حذف رنگ متیلن بلو از محلول آبی توسط جاذب پودر ساقه و برگ درخت ابریشم قرمز (pH=۸، زمان تماس ۱۰ دقیقه، غلظت اولیه آلاینده ۵۰ ppm) ..... ۵۶
- شکل ۳-۴: تغییرات ظرفیت جذب جاذب بر حسب دوز جاذب (pH=۸، زمان تماس ۱۰ دقیقه، غلظت اولیه آلاینده ۵۰ ppm) ..... ۵۹
- شکل ۴-۴: تاثیر مدت زمان تماس بر مقدار حذف متیلن بلو از محلول آبی توسط جاذب پودر ساقه و برگ درخت ابریشم قرمز (pH=۸، دوز جاذب ۱/۵ g/L، غلظت اولیه آلاینده ۵۰ ppm) ..... **Error! Bookmark not defined.**
- شکل ۵-۴: اثر میزان غلظت اولیه متیلن بلو بر میزان حذف آن از محلول آبی توسط پودر برگ و ساقه درخت ابریشم قرمز (pH=۸، دوز جاذب ۱/۵ g/L، زمان ۳ دقیقه) ..... ۶۲
- شکل ۶-۴: تغییرات  $\ln q_e$  بر حسب  $\ln C_e$  جهت بررسی ایزوترم جذبی فروندلیچ برای جذب متیلن بلو از محلول آبی توسط جاذب‌های پودر برگ و ساقه درخت ابریشم قرمز (pH=۸، دوز جاذب ۱/۵ g/L، زمان ۳ دقیقه) ..... ۶۶
- شکل ۷-۴: تغییرات  $C_e/q_e$  بر حسب  $C_e$  جهت بررسی ایزوترم جذبی لانگمویر برای جذب متیلن بلو از محلول آبی توسط جاذب‌های پودر برگ و ساقه درخت ابریشم قرمز (pH=۸، دوز جاذب ۱/۵ g/L، زمان ۳ دقیقه) ..... ۶۷
- شکل ۸-۴: تغییرات  $\ln q_e$  بر حسب  $E^{\wedge}2$  جهت بررسی ایزوترم جذبی D-R برای جذب متیلن بلو از محلول آبی توسط جاذب‌های پودر برگ و ساقه درخت ابریشم قرمز (pH=۸، دوز جاذب ۱/۵ g/L، زمان ۳ دقیقه) ..... ۶۷
- شکل ۹-۴: نمودار مدل سینتیکی شبه مرتبه اول برای جذب متیلن بلو توسط جاذب‌های پودر برگ و ساقه درخت ابریشم قرمز (pH=۸، دوز جاذب ۱/۵ g/L، غلظت اولیه آلاینده ۵۰ ppm) ..... ۷۳
- شکل ۱۰-۴: نمودار مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم برای جذب متیلن بلو توسط جاذب‌های پودر برگ و ساقه درخت ابریشم قرمز (pH=۸، دوز جاذب ۱/۵ g/L، غلظت اولیه آلاینده ۵۰ ppm) ..... ۷۴
- شکل ۱۱-۴: مدل سینتیکی درون ذره‌ای (وبر-موریس) برای جذب آلاینده متیلن بلو از محلول آبی توسط پودر برگ و ساقه درخت ابریشم قرمز (pH=۸، دوز جاذب ۱/۵ g/L، غلظت اولیه آلاینده ۵۰ ppm) ..... ۷۶
- شکل ۱۲-۴: عکسبرداری SEM از سطح پودر ساقه (الف) قبل از انجام آزمایش (ب) پس از انجام آزمایش (pH=۸، دوز

جاذب ۱/۵g/L، زمان ۳ دقیقه)..... ۷۸

شکل ۴-۱۳: عکسبرداری SEM از سطح پودر برگ (الف) قبل از انجام آزمایش (ب) پس از انجام آزمایش (pH=۸، دوز

جاذب ۱/۵g/L، زمان ۳ دقیقه)..... ۷۸

شکل ۴-۱۴: طیف FT-IR پودر برگ. طیف بالایی مربوط به قبل از فرآیند جذب و طیف پایینی مربوط به پس از فرآیند

جذب است (pH=۸، دوز جاذب ۱/۵g/L، غلظت اولیه آلاینده ۵۰ ppm، زمان ۳ دقیقه)..... ۸۰

شکل ۴-۱۵: طیف FT-IR پودر ساقه. طیف بالایی مربوط به قبل از فرآیند جذب و طیف پایینی مربوط به پس از فرآیند

جذب است (pH=۸، دوز جاذب ۱/۵g/L، غلظت اولیه آلاینده ۵۰ ppm، زمان ۳ دقیقه)..... ۸۰

## فهرست جداول

- جدول ۱-۲: مزاید و محدودیت‌های روش‌های بکارگرفته شده جهت حذف رنگ از فاضلاب (Robinson et al, 2001)..... ۱۹
- جدول ۲-۲: برخی جاذبه‌های مورد استفاده برای حذف رنگ‌های صنعت نساجی..... ۲۰
- جدول ۱-۴: حداکثر میزان جذب متیلن بلو از محلول آبی در مرحله بهینه‌سازی pH توسط جاذب‌ها (زمان تماس ۱۰ دقیقه، غلظت اولیه آلاینده ۵۰ ppm، دوز جاذب ۱/۵ g/L)..... ۵۵
- جدول ۲-۴: میزان حداکثر جذب متیلن بلو از محلول در مرحله بهینه‌سازی دوز جاذب (pH=۸، زمان تماس ۱۰ دقیقه، غلظت اولیه آلاینده ۵۰ ppm)..... ۵۸
- جدول ۳-۴: حداکثر میزان جذب متیلن بلو از محلول آبی در مرحله بهینه‌سازی مدت زمان تماس توسط جاذب‌ها (pH=۸، دوز جاذب ۱/۵ g/L، غلظت اولیه آلاینده ۵۰ ppm)..... ۶۱
- جدول ۴-۴: میزان حداکثر جذب متیلن بلو از محلول در مرحله بهینه‌سازی غلظت اولیه محلول رنگی (pH=۸، دوز جاذب ۱/۵ g/L، زمان ۳ دقیقه)..... ۶۳
- جدول ۵-۴: مقایسه ظرفیت جذب جاذبه‌های مورد استفاده جهت حذف متیلن بلو از محلول آبی..... ۶۴
- جدول ۶-۴: ثابت‌های ایزوترم‌های جذب محاسبه شده برای برای جذب متیلن بلو از محلول آبی توسط جاذب‌های پودر برگ و ساقه درخت ابریشم (pH=۸، دوز جاذب ۱/۵ g/L، زمان ۳ دقیقه)..... ۶۸
- جدول ۷-۴: تفسیر پارامترهای مربوط به ایزوترم‌های جذب..... ۶۸
- جدول ۸-۴: ضرایب سینتیک‌های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای جذب متیلن بلو توسط جاذبه‌های پودر برگ و ساقه درخت ابریشم قرمز (pH=۸، دوز جاذب ۱/۵ g/L، غلظت اولیه آلاینده ۵۰ ppm)..... ۷۲
- جدول ۹-۴: پارامترهای مربوط به مدل توزیع درون ذره‌ای و بر-موریس برای جذب متیلن بلو توسط جاذب‌های پودر برگ و ساقه (pH=۸، دوز جاذب ۱/۵ g/L، غلظت اولیه آلاینده ۵۰ ppm)..... ۷۷
- جدول ۱۰-۴: پیک‌های جذبی طیف FT-IR و گروه‌های عاملی مربوط به آنها برای جاذب پودر برگ درخت ابریشم قرمز (pH=۸، دوز جاذب ۱/۵ g/L، غلظت اولیه آلاینده ۵۰ ppm، زمان ۳ دقیقه)..... ۸۱
- جدول ۱۱-۴: پیک‌های جذبی طیف FT-IR و گروه‌های عاملی مربوط به آنها برای جاذب پودر ساقه درخت ابریشم قرمز (pH=۸، دوز جاذب ۱/۵ g/L، غلظت اولیه آلاینده ۵۰ ppm، زمان ۳ دقیقه)..... ۸۱
- جدول ۱-۵: نتایج کلی آزمایشات انجام شده در این پژوهش..... ۸۸





# فصل ۱ کلیات

۱-۱ مقدمه

حضور رنگ در فاضلاب به علت اثرات زیان باری که برای شکل‌های گوناگون حیات دارد از اهمیت بسزایی برخوردار است. منشأ سنتزی و ساختارهای مولکولی پیچیده و آروماتیک رنگ‌ها باعث بروز مشکلاتی در تجزیه‌ی آنها می‌شوند (زارع و همکاران، ۱۳۹۴). در حال حاضر بیش از ۱۰۰۰۰۰۰ نوع رنگ تجاری در سرتاسر دنیا استفاده می‌شود و سالانه بیش از ۷۰۰۰۰۰ تن محصولات رنگی تولید می‌شود (Meyer et al, 1981). صنایعی مانند نساجی، کاغذسازی و غیره از حجم زیادی آب برای رنگ کردن محصولاتشان استفاده می‌کنند که منجر به تولید حجم قابل ملاحظه‌ای پساب رنگی می‌شود (Szyguła et al, 2008). سمومی که از فعالیت‌های این صنایع تولید می‌شوند می‌توانند اثرات زیان باری را بر منابع دریافت کننده‌ی آب وارد کنند. برخی از رنگ‌ها سرطان‌زا هستند و برخی دیگر بعد از تجزیه ترکیباتی نظیر آمین‌های آروماتیکی را تشکیل می‌دهند که سرطان‌زا یا سمی هستند (Ravikumar et al, 2005) به علاوه تجمع رنگ در رسوبات در بسیاری از مکان‌ها بخصوص در مکان‌های تخلیه‌ی فاضلاب بر تعادل اکولوژی سیستم‌های آبی تاثیر گذار است. آب‌های زیر زمینی نیز در اثر نفوذ آب در خاک تحت تاثیر این آلاینده‌ها قرار می‌گیرند (Maguire, 1992). پساب صنایع نساجی به طور عمده حاوی رنگ‌های زیاد و جامدات آلی معلق است (زارع و همکاران، ۱۳۹۴). طی سه دهه‌ی گذشته، چندین روش رنگزدایی فیزیکی، شیمیایی و

بیولوژیکی گزارش شده است اما تعداد کمی از آنها مورد قبول صنایع نساجی و کاغذ سازی قرار گرفته‌اند (El-Sharkaway et al, 2007). بطور معمول به علت پایداری رنگ‌های سنتزی در برابر تجزیه‌های بیولوژیکی، فرآیندهای بیولوژیکی در حذف رنگ از فاضلاب‌ها بی اثرند (Robinson et al, 2001). در بین روش‌های مختلفی که برای حذف رنگ وجود دارد، جذب روشی است که بهترین نتیجه را دارد و می‌تواند انواع مختلفی از مواد رنگی را حذف کند (Ghoreishi and Haghghi, 2005). در این بین کربن فعال جاذبی است که به دلیل ظرفیت بالا در جذب مواد آلی بیشترین استفاده را بعنوان جاذب دارد (Derbyshire et al, 2004) اما به علت پرهزینه بودن و سختی در احیا، عموماً از جاذب‌های کم هزینه‌تر دیگری استفاده می‌شود.

جذب مولکول‌های آلی روی سطوح جاذب به پارامترهای بسیاری از جمله دما، pH محلول، ساختار و غلظت ماده‌ی جذب شونده بستگی دارد. متیلن بلو<sup>۱</sup> که یک رنگ کاتیونی است، علاوه بر استفاده‌ی گسترده‌ای که در صنعت داروسازی دارد، در رنگ کردن کتان، چوب و ابریشم نیز از آن استفاده می‌شود (Uddin et al, 2009). ورود این رنگ به بدن انسان باعث بروز اسهال، استفراغ و حالت تهوع می‌شود (Sharma et al, 1999). تاکنون از جاذب‌هایی نظیر پوسته برنج (Vadivelan and Vasanth Kumar, 2005)، پرلیت<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> Methylene blue

<sup>۲</sup> Perlite

(Dogan et al, 2004)، کائولن و زئولیت (Rida et al, 2013)، رس (Gurses et al, 2006)، هیدروکسید آهن III (Namasivayam and Sumithra, 2005) و هسته‌ی انبه (Kumar and Kumaran, 2005) برای حذف متیلن بلو از آب استفاده شده است.

در تحقیق حاضر امکان سنجی استفاده از پودر برگ و ساقه‌ی درخت *Albizia julibrissin* برای حذف رنگ متیلن بلو از آب مورد بررسی قرار گرفته است. این درخت از درختان بومی کشورهای ایران و چین است و در ایران تحت نام ابریشم قرمز شناخته شده و دارای خاصیت کف سازی است.

## ۱-۲ بیان مسئله

نظر به اینکه آب و منابع آبی نقش بسزایی در زندگی بشر ایفا می‌کنند، ایجاد تحولات گسترده از قبیل افزایش جمعیت، ماشینی شدن زندگی، پیشرفت بهداشت، افزایش سطح رفاه و سایر تحولاتی از این دست، موجب بهره‌برداری روزافزون از منابع آبی شده است. بنابراین حفظ، حراست و احیای منابع آبی، امری ضروری است. تاکنون تحقیقات گسترده‌ای جهت پاکسازی آب‌های آلوده به آلاینده‌های مختلف انجام شده است. عاملی که باعث پیشرفت در فناوری‌ها و روش‌های مربوط به پاکسازی و بهبود کیفی منابع آبی گردیده، ارتقاء سطح استانداردهای بهداشتی بوده است. حضور رنگ در پساب خروجی کارخانجات، حتی در غلظت‌های پایین، به علت احتمال وجود مواد سمی در آن‌ها و همچنین رنگ

نامطلوبی که دارند حائز اهمیت است. با وجود سمیت کم متیلن بلو، تماس دائم با آن اثرات سوءای در پی دارد که می‌توان به تپش قلب، استفراغ، شوک، یرقان، بافت مردگی و جهش ژنتیکی در بدن انسان اشاره کرد (Uddin et al, 2009).

تاکنون از شیوه‌های متعددی جهت حذف رنگ از فاضلاب استفاده شده است که شامل تجزیه‌ی سونوشیمیایی (فراصوت)، غشای تبادل کاتیونی، تجزیه‌ی الکتروشیمیایی، فرآیندهای جذب/ته‌نشینی و غیره است. فاضلاب حاوی رنگ‌های مصنوعی را نمی‌توان به خوبی بوسیله‌ی روش‌های سنتی رنگ زدایی نمود. جذب رنگ‌های مصنوعی بر روی سطوح کارآمد و ارزان به عنوان یک روش ساده و اقتصادی برای پاکسازی آنها از آب و فاضلاب در نظر گرفته شده است (Rafatullah et al, 2010).

با توجه به موارد ذکر شده، اهمیت و تاثیرات سوء حضور رنگ در منابع آبی، تحقیق حاضر بر مبنای استفاده از روش جذب، امکان استفاده از پودر برگ و ساقه‌ی درخت ابریشم قرمز در جذب رنگ متیلن بلو از محلول‌های آبی را بررسی کرده و به بهینه‌سازی این فرآیند پرداخته است.

### ۳-۱ ضرورت انجام تحقیق

با توجه به افزایش جمعیت و متعاقباً افزایش سرانه‌ی مصرف آب و همچنین با توجه به مسئله گرمایش جهانی و کاهش ذخایر آب آشامیدنی، حفظ و حراست از منابع آبی در مقابل آلاینده‌ها ضرورت پیدا می‌-

کند.

رنگ اولین آلاینده‌ی قابل شناسایی در آب است. بسیاری از صنایع از جمله نساجی، چرم سازی، غذایی و آرایشی برای رنگ کردن محصولاتشان از رنگ استفاده می‌کنند. برای مثال در صنعت نساجی به ازای رنگ کردن هر کیلوگرم لباس، ۱ لیتر آب مورد نیاز است. این حجم وسیع از آب آلوده به رنگ و تخلیه‌ی آن به منابع آبی کاربرد مواد رنگی را با محدودیت مواجه می‌کند. حضور رنگ در آب مانع از نفوذ نور در آن شده و با به تعویق انداختن عمل فتوسنتز مانع رشد گیاهان و جانوران آبی می‌شود، همچنین می‌تواند باعث تشکیل یون‌های فلزی شود که برای ماهی‌ها و سایر ارگانسیم‌ها سمی است (McKay et al, 1980). شایان ذکر است که حضور رنگ در آب آشامیدنی حتی در غلظت ۱ mg/L آن را برای مصارف انسان غیرقابل استفاده می‌نماید (Garg et al, 2004).

اکثر رنگ‌های مورد استفاده در مقابل تجزیه‌ی نوری، تجزیه‌ی زیستی و اکسید کننده‌ها مقاوم هستند. در حال حاضر از چندین روش فیزیکی و شیمیایی برای تصفیه‌ی پساب‌های رنگی بهره گرفته شده اما این روش‌ها پرهزینه بوده و نمی‌توانند برای پاکسازی طیف گسترده‌ای از رنگها مورد استفاده قرار گیرند. در بین فرآیندهای استفاده شده جهت حذف این آلاینده‌ها، فرآیند جذب به خصوص زمانی که از جاذب‌های ارزان قیمت استفاده شود، از توجه بسیاری برخوردار است (Brandao et al, 2010). ظرفیت زیست توده‌ی

گیاهی در جذب آلاینده‌های آلی از طریق مکانیزم‌های فیزیکی و شیمیایی در اثر خاصیت آبگریزی بالای آن، تخلخل زیاد- که منجر به افزایش نیروی موئینگی می‌شود- سطح مقطع بالا و اندازه‌ی حفرات مناسب آن است (Sánchez-Galván et al, 2013). در چند سال اخیر انواع مختلفی از مواد طبیعی از جمله اجزای مختلف درختان و گیاهان به عنوان جاذب مطرح و مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در واقع کمبود منابع آب، اهمیت پاکسازی آن‌ها و همچنین ضرورت حذف رنگ از منابع آبی، ضرورت انجام تحقیق حاضر را روشن می‌نماید.

#### ۱-۴ اهداف تحقیق

هدف کلی این تحقیق عبارت است از : "جذب رنگ متیلن بلو از محلول آبی با استفاده از گیاه ابریشم قرمز (*Albizia julibrissin*)".

در این تحقیق اهداف جزئی زیر دنبال می‌گردند:

➤ امکان سنجی حذف رنگ متیلن بلو از محلول آبی با استفاده از پودر برگ و ساقه‌ی درخت ابریشم

قرمز

➤ بررسی تاثیر pH محلول، مدت زمان تماس بین جاذب و محلول، مقدار جرم جاذب مورد استفاده به

حجم محلول و تاثیر میزان غلظت اولیه‌ی محلول رنگی بر میزان درصد جذب متیلن بلو از محلول آبی

توسط جاذب‌ها

➤ مطالعه‌ی ایزوترم‌های جذب و محاسبه‌ی ثابت‌های هر ایزوترم برای فرآیند جذب انجام شده توسط

جاذب‌ها در شرایط بهینه

➤ مطالعه‌ی سینتیک‌های جذب و محاسبه‌ی ثابت‌های هر سینتیک برای فرآیند جذب انجام شده توسط

جاذب‌ها در شرایط بهینه

➤ بررسی مکانیزم جذب با استفاده از روش‌های SEM و FT-IR

## ۵-۱ روش تحقیق

مراحل انجام تحقیق، به قرار زیر است:

۱. مطالعات کتابخانه‌ای و اینترنتی و کسب اطلاعات کمی و کیفی در زمینه‌ی تحقیقات مشابه انجام

شده قبلی در سطح جهانی و منطقه‌ای

۲. تهیه مواد شیمیایی مورد نیاز

۳. انتخاب مراحل بهینه‌سازی با استفاده از مطالعه‌ی تحقیقات مشابه

۴. انجام آزمایشات مربوط به مراحل بهینه‌سازی



۵. تجزیه و تحلیل نتایج بدست آمده از مراحل بهینه‌سازی و ترسیم گراف‌های لازم

۶. مطالعه ایزوترم و سینتیک جذب در فرآیندهای انجام شده و تجزیه و تحلیل مقادیر بدست

آمده برای ثابت‌های ایزوترم و سینتیک جذب

۷. بحث و بررسی نهایی و تحریر پایان نامه

## ۶-۱ ساختار پایان نامه

پایان نامه‌ی حاضر به صورت زیر سازمان‌بندی گردیده است:

### ۱. فصل اول: کلیات

در این فصل به طرح و بیان مسئله آلودگی رنگی در محیط آبی و ضرورت انجام تحقیق حاضر جهت مرتفع ساختن معضل مذکور اشاره گردیده است.

### ۲. فصل دوم: مبانی تئوریک و مروری بر مطالعات پیشین

در این قسمت از پایان نامه توضیح اجمالی از آلاینده‌ی مورد مطالعه و روش‌های پیشین مورد استفاده جهت پاکسازی این آلاینده بیان گردیده است. همچنین تحقیقات مشابه انجام شده در این زمینه معرفی و مورد بررسی قرار گرفته است.

۳. فصل سوم: مواد و روشها

در این فصل مواد و روش‌های مورد استفاده جهت پیشبرد آزمایشات جذب و بهینه سازی در تحقیق حاضر معرفی شده است.

۴. فصل چهارم: نتایج و بحث

در این قسمت از تحقیق، نتایج حاصل از آزمایشات به صورت گراف‌های متعدد و تفسیر علمی آنها ارائه گردیده است. روند نتایج به دست آمده نیز مورد تحلیل و بررسی قرار گرفتند و نتایج حاصل از تحلیل داده‌های آزمایشگاهی بیان شده است.

۵. فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات

در این بخش جمع‌بندی کلی از نتایج حاصل از انجام آزمایش‌ها در پژوهش حاضر و پیشنهادات جهت انجام آزمایشات تکمیلی به منظور ادامه و تکمیل پژوهش حاضر ارائه گردیده است.

# فصل ۲ مروری بر مطالعات

## پیشین

## ۲-۱ مقدمه

منابع آبی از منابع مهم زیستی در جهان است که سلامت این منابع بر پوشش گیاهی و حیات آبریان و در نتیجه سلامت اکوسیستم تاثیرگذار است. از این رو پاکسازی این منابع از آلاینده‌ها امری ضروری است. آلودگی منابع آبی به رنگ علاوه بر آنکه منجر به تاثیرات نامطلوبی می‌شود ظاهر ناخوشایندی نیز دارد. برخی از رنگ‌ها سمی و حتی سرطانزا هستند، بنابراین پاکسازی پساب‌های رنگی قبل از تخلیه‌ی آن‌ها به محیط زیست امری حیاتی است.

در این فصل به معرفی اجمالی رنگ متیلن بلو به عنوان آلاینده، گیاه ابریشم قرمز به عنوان جاذب، روش-های پاکسازی رنگ‌ها از محیط آبی با استفاده از فرآیند جذب، ایزوترم‌های جذب و سینتیک جذب پرداخته شده است.

## ۲-۲ رنگ‌ها و محیط زیست

مواد رنگی بر اساس توانایی در جذب یا انتشار نور در گستره‌ی مرئی (۷۰۰-۴۰۰ نانومتر)، طبقه‌بندی می‌شوند. در طی ۱۴۵ سال اخیر چندین میلیون ترکیب رنگی متفاوت بوسیله‌ی ۱۵۰۰۰ ماده‌ی رنگی، در مقیاس صنعتی ساخته شده است. رنگ‌ها را می‌توان بر اساس ساختار شیمیایی به دو دسته آلی و غیرآلی تقسیم‌بندی کرد که هر دو گروه شامل دو زیرشاخه‌ی مصنوعی و طبیعی می‌شوند. از مهمترین طبقه‌بندی

رنگ‌ها می‌توان به گروه‌های رنگزا<sup>۱</sup> و رنگدانه<sup>۲</sup> اشاره کرد. تفاوتی که میان این دو گروه وجود دارد انحلال پذیری آنها است، بطوریکه رنگدانه‌ها در آب و اکثر حلال‌ها حل نمی‌شوند اما مواد رنگزا بطور کامل یا حداقل بطور نسبی در بسیاری از حلال‌ها حل می‌شوند (Zollinger, 2003).

مواد رنگی از آلاینده‌های مهم آب به شمار می‌روند که بطور عمده در پساب کارخانه‌های کاغذسازی، چرم-سازی، رنگرزی و صنایع تولید رنگ وجود دارند. در طی فرآیندهای رنگ‌زنی، حدود ۱۰-۱۵٪ مواد رنگی وارد پساب می‌شوند (Tie et al, 2015). مواد رنگی ترکیبات آروماتیک مصنوعی هستند که دارای گروه-های عاملی گوناگونی‌اند. سطح بالای تولید جهانی و استفاده‌ی گسترده‌ی رنگ‌ها در صنایع منجر به ایجاد فاضلاب‌های رنگی و در نهایت آلودگی محیط زیست می‌شود. فاضلاب‌های رنگی از سمیت بالایی برای آبزیان برخوردار هستند و با برهم زدن تعادل طبیعی از طریق کاهش عمل فتوسنتز، بر فرآیندهای زیستی تاثیر گذارند. ماهیت سمی و تجزیه ناپذیری زیستی مواد رنگی تاثیرات سوء قابل ملاحظه‌ای را بر آب و خاک وارد می‌نماید (Bhatnagar and Jain, 2005). تجمع مواد رنگی در رسوبات و خاک می‌تواند باعث بروز مشکلات فراوانی در تعادل اکولوژی محیط زیست شود. همچنین سفره‌های آب زیرزمینی از طریق نشست این مواد از خاک آلوده، می‌توانند آلوده شوند (Tie et al, 2015). بعضی از مواد رنگی باعث

<sup>۱</sup> Dye

<sup>۲</sup> Pigment

حساسیت، آماس<sup>۱</sup> و سوزش<sup>۲</sup> پوست، سرطان و جهش ژنتیکی در انسان می‌شوند، در نتیجه تصفیه‌ی فاضلاب‌های حاوی رنگ قبل از تخلیه به آب‌های سالم ضرورت دارد (Bhatnagar and Jain, 2005).

### ۱-۲-۲ متیلن بلو<sup>۳</sup> و آلودگی آب

حضور ترکیبات آروماتیک در فاضلاب‌های صنعتی به علت سمیت بالای این ترکیبات، خطری جدی برای محیط زیست است. متیلن بلو که یک رنگ کاتیونی و آروماتیک است در فاضلاب بسیاری از صنایع یافت می‌شود و از آنجا وارد منابع آبی می‌گردد. ورود این رنگ به بدن انسان باعث بروز اسهال، استفراغ و حالت تهوع می‌شود (Sharma et al, 1999)، لذا پاکسازی آب‌های آلوده به این آلاینده ضرورت دارد.

متیلن بلو بصورت بلور یا پودر وجود دارد که به رنگ سبز تیره است. این ترکیب بی بو، در دمای ۱۰۰- ۱۱۰ درجه‌ی سانتی‌گراد تجزیه می‌شود و در برابر ترکیب شدن با اکسیژن مقاوم است. از این ماده در درمان متهموگلوبینمی<sup>۴</sup> و مسمومیت با سیانید استفاده می‌شود. سایر استفاده‌های پزشکی متیلن بلو شامل درمان سنگ‌های ادراری مزمن، درمان عفونت‌های ویروسی پوستی و همچنین درمان جنون است. از این رنگ در جراحی نیز استفاده می‌شود و همچنین به عنوان معرف آلودگی باکتریایی کاربرد دارد. در صنایع مختلف برای رنگ کردن کتان و چوب از این رنگ استفاده می‌شود (Little, 1990).

<sup>1</sup> Dermatitis

<sup>2</sup> Irritation

<sup>3</sup> Methylene blue

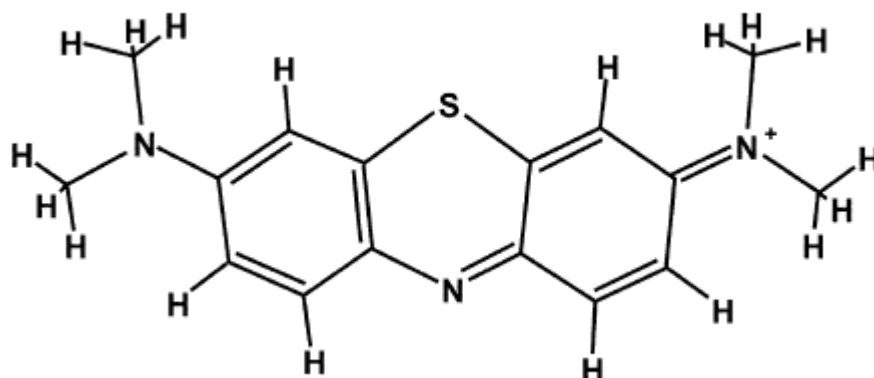
<sup>4</sup> Methemoglobinemiaand

متیلن بلو دارای جرم مولی  $319/85 \text{ g/mol}$  در حالت بی آب است (Little, 1990). فرمول ساختاری این

ماده‌ی رنگزا مطابق شکل ۱-۲ است. مولکول کاتیونی متیلن بلو که دارای فرمول مولکولی  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}^+$

است دارای گروه دی متیل آمین در انتهای ساختار خود است و در این بخش مولکول دارای بار مثبت و

مسطح است. این مولکول دارای ابعاد  $16 \times 7$  آنگستروم است (Hoppe et al, 1993).



شکل ۱-۲: شکل ساختاری مولکول متیلن بلو (Hoppe et al, 1993)

این ماده دارای نام‌های تجاری *Desmoid piller*, *Desmoidpillen*, *Methylene Blue*, *Panatone*

است. انحلال‌پذیری این رنگ در آب  $35/5 \text{ g/L}$  است. تجزیه‌ی این رنگ بخار-

های سمی کربن مونواکسید، اکسید نیتروژن، اکسید سولفور و گاز هیدروژن کلراید را تولید می‌نماید

(Little, 1990).

## ۲-۳ روش‌های پاکسازی محلول‌های آبی از رنگ

پاکسازی فاضلاب‌های صنعتی از رنگ بصورتی اقتصادی و مناسب حائز اهمیت است. مشکلات ناشی از آلودگی آب‌ها به رنگ را می‌توان از طریق فرآیندهای فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی کاهش داده و یا به حداقل رساند.

### ۲-۳-۱ فرآیندهای بیولوژیکی

معمولا فرآیندهای بیولوژیکی در مقایسه با سایر روش‌های فیزیکی و شیمیایی اقتصادی‌ترین گزینه هستند. روش‌هایی مانند زیست پالایی، رنگ‌دایی قارچی و رنگ‌دایی میکروبی، جذب بواسطه‌ی زیست توده‌های میکروبی (زنده یا مرده) از رایج‌ترین روش‌ها در تصفیه‌ی پساب خروجی صنایع هستند. اکثر میکروارگانیسم‌ها نظیر باکتری‌ها، مخمرها، جلبک‌ها و قارچ‌ها توانایی تجمع و تجزیه‌ی رنگ‌های متعددی را دارند (Robinson et al, 2001). با این وجود روش بیولوژیکی نیازمند سطح وسیعی است که کاربرد آن را محدود می‌کند. در فرآیند بیولوژیکی، بر اساس میزان تقاضای اکسیژن، پاکسازی بیولوژیکی به دو نوع هوازی<sup>۱</sup> و بی‌هوازی<sup>۲</sup> طبقه بندی می‌شود. بازدهی بالا و زمینه‌های کاربردی وسیع تصفیه‌ی بیولوژیکی

<sup>۱</sup> Biomass

<sup>۲</sup> Aerobic treatment

<sup>۳</sup> Anaerobic treatment



هوازی منجر به گسترش این روش شده است (Karthik et al, 2014).

## ۲-۳-۲ فرآیندهای شیمیایی

انعقاد یا لخته‌سازی توام با شناورسازی و فیلتراسیون، ته‌نشین‌سازی، شناورسازی الکتریکی<sup>۱</sup>، اکسیداسیون بوسیله‌ی اکسید کننده‌هایی مانند ازن، فرآیندهای الکتروشیمیایی یا پرتو افکنی نمونه‌هایی از فرآیندهای شیمیایی اند. با وجود آنکه رنگ بوسیله‌ی این روش‌ها بطور کامل حذف می‌شود اما این روش‌ها بسیار پرهزینه هستند و منجر به تولید لجن می‌شوند که باعث بروز مشکلاتی در دفع می‌گردد، همچنین استفاده از مواد شیمیایی، آلودگی ثانویه ایجاد می‌کند (Karthik et al, 2014). در بین این فرآیندها لخته‌سازی به جهت ساده و کم هزینه بودن و همچنین بازدهی بالا توجهات بیشتری را به سمت خود جلب کرده است. عامل تعیین کننده‌ی بازدهی این فرآیند نوع منعقدکننده‌ی بکار رفته است (Tie et al, 2015). در انعقاد با بهره‌گیری از مواد شیمیایی، محصول نهایی نامحلولی تولید می‌شود که بوسیله‌ی آن می‌توان موادی مانند رنگ را از فاضلاب حذف کرد. آلوم و فریک کلراید منعقد کننده‌های مرسوم هستند که در این روش مورد استفاده قرار می‌گیرند (Karthik et al, 2014). با وجود کاربرد گسترده‌ای که منعقدکننده‌های مصنوعی در تصفیه‌ی آب دارند، بعضی از منعقدکننده‌ها تاثیرات سوئی بر سلامت انسان دارند. منعقدکننده‌های ماکرومولکولی طبیعی استخراج شده از بعضی گونه‌های گیاهی بخاطر فراوانی منبع تولید،

<sup>۱</sup> Electroflotation

سمیت کم و قابلیت تجزیه پذیری زیستی که دارند مورد توجهی بسیاری قرار گرفته‌اند (Tie et al, 2015). امروزه روش‌های جدیدی مانند فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته ظهور کرده‌اند که بر اساس تولید اکسیدکننده‌های بسیار قوی نظیر رادیکال‌های هیدروکسیل عمل می‌نمایند. از این روش با موفقیت در تجزیه‌ی آلاینده‌ها استفاده شده است. با این وجود این روش شامل محدودیت‌هایی نظیر مصرف بالای معرف‌های شیمیایی، هزینه‌ی زیاد و مصرف انرژی الکتریسیته‌ی بالایی است که استفاده از آن را با مشکل مواجه می‌نماید (Karthik et al, 2014).

### ۳-۳-۲ فرآیندهای فیزیکی

روش‌های فیزیکی رایج شامل فرآیند فیلتراسیون غشایی، اسمز معکوس، الکترودیالیز، نانو فیلتراسیون و روش‌های جذب است. بعضی از فواید و محدودیت‌های روش‌های بکار گرفته شده در حذف رنگ در جدول ۱-۲ آورده شده است (Robinson et al, 2001). در این بین جذب بعنوان اقتصادی‌ترین گزینه با توانایی بالا در حذف رنگ از پساب شناخته شده است (Jin et al, 2008).

### ۴-۲ فرآیند جذب

در بین روش‌های موجود جهت تصفیه‌ی آب، جذب به علت سهولت در طراحی، عملکرد ساده و عدم حساسیت به مواد سمی نسبت به سایر روش‌ها برتری دارد (McKay et al, 1999).

جدول ۱-۲: مزایا و محدودیت‌های روش‌های بکارگرفته شده جهت حذف رنگ از فاضلاب (Robinson et al, 2001)

محدودیت‌ها	مزایا	روش‌های فیزیکی/شیمیایی
تولید لجن	رنگ زدایی موثر	معرف‌های فنتون
تولید مواد جانبی	عدم تولید لجن	فوتوشیمیایی
هزینه‌ی بالای برق	محصولات نهایی غیر خطرناک	الکتروشیمیایی
هزینه‌ی بالا	بازده بالا برای رنگ‌های گوناگون	کربن فعال
سطح مقطع کم	جاذب مناسب	ذغال سنگ نارس
واکنش‌های جانبی در پساب	مناسب برای رنگ‌های بازی	سیلیکا ژل
تولید لجن تغلیظ شده	حذف تمامی رنگ‌ها	فیلتراسیون غشایی
عدم کارایی برای بعضی از رنگ‌ها	عدم هدر رفت جاذب	تبادل یونی

جذب<sup>۱</sup> یک فرآیند فیزیکی و شیمیایی است که در آن یک ماده از یک فاز جدا شده و بر سطح فاز دیگر

تجمع یا تغلیظ می‌یابد. فرآیند جذب به دو دسته‌ی جذب سطحی<sup>۲</sup> و جذب عمقی<sup>۳</sup> تقسیم‌بندی می‌شود.

جذب سطحی شامل تجمع فیزیکی یا پیوند یون‌ها و مولکول‌ها بر روی سطح فاز دیگر است در حالیکه

جذب عمقی یک پدیده‌ی فیزیکی یا شیمیایی است که در آن اتم، مولکول‌ها یا یون‌ها داخل ماده‌ی دیگر

می‌شوند (Crini and Badot, 2010). در جدول ۲-۲ برخی از جاذب‌های استفاده شده در حذف رنگ‌های

نساجی آورده شده است. اکثر جاذب‌هایی که در صنعت استفاده می‌شوند ساختار متخلخل پیچیده‌ای

دارند که شامل حفراتی با اندازه و شکل‌های متفاوت است. چنانچه حفرات درز مانند باشند عرض آنها در

<sup>1</sup> Sorption

<sup>2</sup> Adsorption

<sup>3</sup> Absorption

نظر گرفته می‌شود و چنانچه حالت کروی داشته باشند قطر آنها مد نظر است. در مجموع تخلخل کل

شامل ۳ نوع است: میکرو حفره<sup>۱</sup>، مزو حفره<sup>۲</sup> و ماکرو حفره<sup>۳</sup>.

جدول ۲-۲: برخی جاذب‌های مورد استفاده برای حذف رنگ‌های صنعت نساجی

منبع	ایزوترم فرآیند	pH	جاذب بکار رفته	نوع رنگ
(Kanawade S. M ; Gaikwad R.W, 2011)	ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ	۵-۸	کربن فعال	متیلن بلو
(Patil et al, 2011)	ایزوترم فروندلیچ و لانگمویر	۳-۱۱	پودر ساقه درخت ساج	متیلن بلو
(Umpuch C. Jutarat B, 2013)	ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ	-	چوب ذرت اصلاح شده با سورفاکتانت	رنگ‌های آلی
(Asiagwu et al, 2013)	ایزوترم فروندلیچ و لانگمویر	-	بذر میوه آواکادو	متیل اورنج <sup>۴</sup>

میکرو حفرات حفراتی با عرض کمتر از ۲ نانو متر هستند و مزو حفرات به حفراتی اطلاق می‌شود که

عرض آن‌ها بین ۲ تا ۵۰ نانو متر است. به حفراتی که عرضشان بیشتر از ۵۰ نانو متر باشد ماکرو حفرات

گفته می‌شود. به حفراتی که در گستره‌ی میکرو و مزو حفره قرار بگیرند نانو حفره گفته می‌شود. فاکتور

تعیین کننده‌ی نقش حفرات در فرآیند جذب اندازه‌ی آنها است. از آنجایی که اندازه‌ی میکرو حفرات قابل

مقایسه با اندازه‌ی مولکول‌های جذب شونده است در نتیجه تمامی اتم‌ها و مولکول‌های جاذب می‌توانند با

مولکول‌های جذب شونده وارد تعامل شوند. این ویژگی تفاوت اصلی میان فرآیند جذب در میکرو حفرات با

<sup>1</sup> Micropore

<sup>2</sup> Mesopore

<sup>3</sup> Macropore

<sup>4</sup> Methyl orange dye

حفرات بزرگتر نظیر مزو و ماکرو حفرات است. مکانیزم جذب در میکرو حفرات بصورت پر کردن منافذ انجام می‌شود و در نتیجه حجم این حفرات فاکتور مهمی در کنترل جذب است. در ماکرو حفرات، نیروهای جذب درون حفرات ایجاد نمی‌شوند بلکه در فاصله‌ی نزدیکی از دیواره‌ی حفرات شکل می‌گیرند. مزو حفرات همانند ماکرو حفرات، نقش مهمی را در انتقال مولکول‌های ماده‌ی جذب شونده به درون حجم میکرو حفرات ایفا می‌کنند. مکانیزم جذب در سطح ماکرو حفرات با مکانیزم جذب روی سطوح صاف تفاوتی ندارد، بدین علت که سطح مقطع ویژه‌ی ماکرو حفرات بسیار کوچک است و جذب روی این سطوح ناچیز است (Vigneswaran et al, 2009).

#### ۱-۴-۲ جذب سطحی

اکثر فرآیندهای فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی در مرز بین دو فاز رخ می‌دهند. به تغییر در غلظت یک ماده‌ی مشخص در مرز بین دو فاز نسبت به فاز مجاور آن، جذب سطحی اطلاق می‌شود. بسته به ماهیت فاز در تماس، می‌توان این فرآیند را در سیستم مایع-گاز، مایع-مایع، جامد-مایع و جامد-گاز قرار داد (Dabrowski, 2001).

#### • جذب سطحی فیزیکی<sup>۱</sup> و شیمیایی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> Physisorption

<sup>۲</sup> Chemisorption

چنانچه مولکول‌های مایع، بخار و گاز به اندازه کافی به سطح جاذب نزدیک شوند می‌توانند با مولکول‌های سطح جاذب پیوند برقرار کنند. در جذب گاز روی سطوح جاذب، جذب فیزیکی ناشی از تعامل نسبتاً ضعیف مولکول‌های جذب شونده با مولکول‌های ماده‌ی جامد است. به عبارتی در جذب فیزیکی، نیروی واندروالسی دو مولکول جاذب و جذب شونده را بهم متصل می‌کند (Adamson and Gast, 1990). جذب سطحی شیمیایی از طریق واکنش شیمیایی انجام می‌شود (Adamson and Gast, 1990). جذب فیزیکی در دمای پایین‌تر یا نزدیک به دمای بحرانی ماده‌ی جذب شونده روی می‌دهد حال آنکه جذب شیمیایی معمولاً در دمای بالاتر از دمای بحرانی ماده‌ی جذب شونده رخ می‌دهد (Dabrowski, 2001).

در جذب فیزیکی، گرمای واکنش<sup>۱</sup> کمتر از ۴۰ کیلوژول بر مول است (Kara et al, 2003). جذب شیمیایی نیاز به گرمای واکنش بالایی دارد تا بتواند پیوند شیمیایی قوی‌ای بین مولکول‌ها ایجاد کند (Bhattacharyya and Sharma, 2005). در جذب شیمیایی روی سطوح جامد گرمای جذب به حدود ۸۰۰ کیلوژول بر مول می‌رسد. مولکول‌هایی که در جذب فیزیکی روی سطوح جاذب جذب شده‌اند در طول سطح جاذب توزیع می‌شوند و به یک مکان خاص روی سطح جاذب متصل نمی‌شوند. به علت آنکه قدرت پیوند در جذب فیزیکی ضعیف است این نوع جذب برگشت‌پذیر است. جذب شیمیایی بسیار قوی‌تر از جذب فیزیکی است. در جذب شیمیایی مولکول‌های جاذب و جذب‌شونده الکترون به اشتراک می‌گذارند.

<sup>۱</sup> Enthalpy

بخاطر قدرت پیوند بالایی که در جذب شیمیایی وجود دارد این نوع جذب به سختی قابل برگشت است. چنانچه شرایط دمایی و فشار مطلوب باشد جذب فیزیکی می‌تواند روی تمامی سطوح انجام شود، حال آنکه جذب شیمیایی تنها روی جاذب و جذب‌شونده‌های خاصی صورت می‌گیرد. جذب فیزیکی و شیمیایی می‌توانند بصورت همزمان یا تناوبی رخ دهند (Dabrowski, 2001) بطوریکه لایه‌ای از مولکول‌ها می‌توانند بصورت فیزیکی جذب لایه‌ای شوند که بصورت شیمیایی روی سطوح جاذب جذب شده است. انرژی فعالسازی<sup>۱</sup> در جذب فیزیکی ۵-۵۰ کیلوژول بر مول و در جذب شیمیایی به بیشتر از ۶۰ کیلوژول بر مول می‌رسد (Nollet et al, 2003). چنانچه با افزایش دما جذب کاهش یابد جذب فیزیکی است و اگر با افزایش دما جذب افزایش یابد جذب شیمیایی است (Celik and Yoon, 1991). بطور کلی تفاوت عمده میان جذب فیزیکی و شیمیایی شامل گرمای جذب، برگشت‌پذیری فرآیند و ضخامت لایه‌ی جذب شده است.

#### • جذب تک لایه و جذب چند لایه

در جذب تک لایه تمامی مولکول‌های جذب شده در تماس مستقیم با سطح جاذب هستند در صورتیکه در جذب چند لایه مکان‌های جذب، بیشتر از یک لایه از مولکول‌های جذب شده را در خود جای می‌دهند

---

<sup>۱</sup> Activation energy

و تمامی مولکول‌های جذب شده در تماس مستقیم با سطح جاذب نیستند. در دمای پایین‌تر از دمای بحرانی ماده‌ی جذب شده، جذب چند لایه و در نهایت تغلیظ محدوده‌ی بالک (در جاذب‌های غیر متخلخل) رخ خواهد داد (Hill, 1952) در نتیجه جذب فیزیکی منتج به جذب چند لایه می‌شود (Adamson and Gast, 1990). جذب تک لایه و چند لایه در سطح مزو حفرات رخ می‌دهند. جذب شیمیایی در اکثر مواقع، تا زمانی است که مولکول‌های جذب شونده در تماس مستقیم با سطح جاذب باشند بنابراین جذب تک لایه در جذب شیمیایی بوقوع می‌پیوندد، بجز در مواقعی که ماده‌ی جذب‌شونده به شدت قطبی باشد (Adamson and Gast, 1990).

#### ۲-۴-۲ کاربردهای فرآیند جذب در مهندسی محیط زیست

مشکلات زیست محیطی در سال‌های اخیر رو به گسترش است. رنگ موجود در فاضلاب معمولاً به شیوه‌های فیزیکی و شیمیایی حذف می‌شود. این روش‌ها بازده‌های متفاوت، هزینه و نرخ بهره‌برداری متفاوتی دارند. در بین این روش‌ها جذب به علت هزینه‌ی کم، سهولت در طراحی و بهره‌برداری و عدم حساسیت به مواد سمی نسبت به سایر روش‌ها مزیت دارد (Hamdaoui, 2006).



## ۵-۲ حذف متیلن بلو از محلول آبی توسط جاذب‌ها

در این بخش به بیان جاذب‌هایی که تاکنون برای حذف رنگ متیلن بلو از آب مورد استفاده قرار گرفته‌اند می‌پردازیم.

استفاده از کربن فعال در حذف مواد آلی محلول در آب یکی از محبوبترین روش‌های پاکسازی فیزیکی-شیمیایی است (Namasivayam and Kavitha, 2002). کربن فعال تجاری (CAC<sup>۱</sup>) از مواد طبیعی مانند زیست توده، زغال سنگ قهوه‌ای<sup>۲</sup> یا ذغال سنگ<sup>۳</sup> استخراج می‌گردد اما علاوه بر آن می‌توان از هر ماده‌ی کربن‌دار دیگری بعنوان پیش ماده در تهیه‌ی جاذب‌های کربنی استفاده کرد (El Qada et al, 2008; Marungrueng and Pavasant, 2007). به منظور حذف آلاینده‌های رنگی به روش جذب از کربن فعال مشتق شده از منابع غیر مرسوم نیز استفاده شده است (Howlader et al, 1999 ; Rao et al, 1994). کانان<sup>۴</sup> و همکاران از کربن فعال مشتق شده از پوست آناناس، پوست بادام زمینی، سبوس برنج و کاه جهت حذف متیلن بلو از آب استفاده کرده‌اند (Kannan and Sundaram, 2001). همچنین لگروری<sup>۵</sup> و همکاران

<sup>۱</sup> Commercial activated carbon

<sup>۲</sup> Lignite

<sup>۳</sup> Coal

<sup>۴</sup> Kannan

<sup>۵</sup> Legrouri

در سال ۲۰۰۵ از کربن فعال مشتق شده از شهد قند برای حذف متیلن بلو از محلول آبی استفاده کردند.

در این بررسی ظرفیت جذب متیلن بلو ۴۳۵ میلی‌گرم بر گرم گزارش شد (Legrouri et al, 2005).

کربن فعال جاذبی مناسب برای حذف متیلن بلو از پساب است اما به علت گران بودن، از نظر اقتصادی

مقرون به صرفه نیست. از این رو محققین به استفاده از جاذب‌های کم هزینه‌تری روی آورده اند که قادر

به حذف این رنگ از فاضلاب هستند.

جاذب‌هایی نظیر مواد سیلیسی، زیست توده‌هایی نظیر جلبک، قارچ و سایر بافت‌های میکروبی، پسماند

کشاورزی مانند برگ، الیاف، پوست میوه‌ها و بذر گیاهان، پسماند جامد صنعتی نظیر لجن، خاکستر، گل

قرمز، تمامی جاذب‌هایی هستند که جهت حذف متیلن بلو از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گرفته‌اند

(Rafatullah et al, 2010).

القوتی<sup>۱</sup> و همکاران در سال ۲۰۰۳ از جاذب دیاتومیت<sup>۲</sup> جهت حذف متیلن بلو از محلول آبی استفاده

کردند. بر اساس نتایج حاصل بیشترین ظرفیت جذب بعد از ۴۸ ساعت رخ داده و بیشترین میزان حذف

متیلن بلو در pH بازی است (Al-Ghouti et al, 2003).

---

<sup>1</sup> Al-Ghouti

<sup>2</sup> Diatomite

در مطالعه‌ای دیگر به بررسی حذف متیلن بلو از محلول آبی توسط رس پرداخته شد. نتایج این تحقیق نشان داد که فرآیند جذب بعد از ۱ ساعت به تعادل می‌رسد و جذب رنگ روی سطح رس به شدت متاثر از pH محلول است. در این تحقیق کمترین میزان جذب متیلن بلو در pH ۳ و ۷ و بیشترین میزان جذب در pH ۱ و ۵/۶ رخ داد، همچنین سینتیک جذب از سینتیک مرتبه دوم تبعیت کرد (Gürses et al, 2006).

در تحقیقی از پودر آجر و پودر چوب درخت سرو به منظور حذف متیلن بلو از محلول آبی استفاده گردید. بر اساس نتایج بدست آمده مشاهده شد که داده‌های حاصل از آزمایشات از ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌کنند و بیشترین ظرفیت جذب برای پودر چوب سرو و پودر آجر به ترتیب معادل ۱۴۲/۳۶ و ۹۶/۶۱ میلی‌گرم بر گرم است. همچنین سینتیک شبه مرتبه دوم سینتیک غالب در فرآیند جذب است. در تحقیق انجام شده pH بهینه برای هر دو جاذب ۷ در نظر گرفته شد (Hamdaoui, 2006).

در تحقیقی که جین<sup>۱</sup> و همکاران در سال ۲۰۰۸ انجام دادند از زئولیت اصلاح نشده و زئولیت اصلاح شده با سورفاکتانت بعنوان جاذب برای حذف متیلن بلو از محلول آبی استفاده گردید. نتایج مبنی بر این است که زئولیت اصلاح شده با سورفاکتانت عملکرد بهتری نسبت به حالت اصلاح نشده دارد (Jin et al, 2008).

---

<sup>۱</sup> Jin

در تحقیق انجام شده توسط واسانس کومار<sup>۱</sup> و همکاران در سال ۲۰۰۵، از پودر هسته‌ی انبه بعنوان جاذب استفاده شد. در این تحقیق تعادل جذب از ایزوترم لانگمویر تبعیت کرد و ظرفیت جذب پودر هسته‌ی انبه برای حذف متیلن بلو ۱۴۲/۸۵۷ میلی‌گرم بر گرم گزارش شد (Kumar and Kumaran, 2005).

در مطالعه انجام شده توسط پاتیل<sup>۲</sup> و همکاران در سال ۲۰۱۱، از پودر چوب درخت ساج بعنوان جاذب استفاده شد. فرآیند جذب بعد از ۳۰ دقیقه به تعادل رسید و بیشترین ظرفیت جذب ۳۳۳/۳۳۳ میلی‌گرم بر گرم گزارش شد. فرآیند جذب از سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت کرد و در  $pH = 11$  به بیشترین درصد حذف (۹۸/۴۸٪) رسید (Patil et al, 2011).

یودین<sup>۳</sup> و همکاران در سال ۲۰۰۹ از تفاله‌ی چای بعنوان جاذب استفاده کردند. فرآیند جذب پس از ۵ ساعت به تعادل رسید و ظرفیت جذب متیلن بلو در سطح تفاله‌ی چای ۸۵/۱۶ میلی‌گرم بر گرم گزارش شد. سینتیک جذب از سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت کرد و ایزوترم لانگمویر ایزوترم غالب در فرآیند جذب گزارش شد (Uddin et al, 2009).

---

<sup>1</sup> Vasanth kumar

<sup>2</sup> Patil

<sup>3</sup> uddin

## ۲-۶ ایزوترم‌های جذب

ایزوترم جذب که یک مفهوم بنیادی در علم جذب است بیانگر یک رابطه‌ی تعادلی بین مقدار ماده‌ی جذب شده در سطح جاذب با فشار یا غلظت در دمای ثابت است (Dabrowski, 2001).

### ۲-۶-۱ ایزوترم لانگمویر

ایزوترم لانگمویر ساده‌ترین و پرکاربردترین ایزوترم جذب است که توسط شیمیدان آمریکایی اروینگ لانگمویر<sup>۱</sup> در سال ۱۹۱۶ بیان شد. این ایزوترم برای هردو فرآیند جذب فیزیکی و شیمیایی کاربرد دارد (Saadi et al, 2015). در این ایزوترم فرض بر آن است که ماده‌ی جذب شونده مانند یک گاز ایده‌آل رفتار می‌کند. در زیر به بیان فرضیات حاکم در این ایزوترم پرداخته شده است:

➤ فرآیند جذب در سطح جاذب بصورت تک لایه است، بنابراین هر مکان جذب تنها می‌تواند یک مولکول از ماده‌ی جذب شونده را در خود جای دهد.

➤ سطح جاذب همگن است و تمامی مکان‌های جذب انرژی جذب ثابتی دارند، مولکول‌های جذب شده نمی‌توانند در سطح جاذب جابجا شوند.

<sup>۱</sup> Irving langmuir

➤ هیچ تعاملی بین مولکول‌های جذب شده‌ی مجاور وجود ندارد، نیروهای جذب بین مولکولی با افزایش فاصله، کاهش می‌یابد.

➤ اتم‌ها و مولکول‌های جذب شده در مکان‌های معینی جذب می‌شوند (Langmuir, 1916).

بر اساس این فرضیات معادله‌ی ایزوترم لانگمویر مطابق رابطه‌ی ۱-۲ و ۲-۲ است (Langmuir, 1916) :

$$q_e = \frac{bq_{\max}C_e}{1+bC_e} \quad (۲-۱) \quad \text{فرم غیر خطی}$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (۲-۲) \quad \text{فرم خطی}$$

در این رابطه،  $q_e$  مقدار ماده‌ی جذب شده به ازای واحد جرم جاذب در زمان رسیدن به تعادل و  $C_e$  غلظت

ماده‌ی جذب شونده در زمان رسیدن به تعادل است.  $q_{\max}$  بیشترین ظرفیت جذب جاذب و  $b$  ثابت تعادل

بر حسب  $L/mg$  است. این پارامتر نشان‌دهنده‌ی تمایل ماده‌ی جذب شونده به جذب روی سطح جاذب

است. هرچه مقدار  $b$  بیشتر باشد انرژی جذب نیز بیشتر است (Saadi et al, 2015). در رابطه‌ی ۲-۳

ضریب جدایی تعریف می‌شود که یک پارامتر بدون بعد برای پیش بینی بازدهی جذب است:

$$= \frac{1}{1+bC_0} R_L \quad (۲-۳)$$

در این رابطه،  $C_0$  غلظت اولیه ماده جذب شونده در محلول (mg/L) است. اگر مقدار  $R_L$  برابر با صفر باشد، ایزوترم برگشتناپذیر است، اگر این مقدار بین صفر و یک باشد ( $0 < R_L < 1$ ) ایزوترم مطلوب است، مقدار  $R_L$  برابر با یک ( $R_L = 1$ ) نشان دهنده‌ی خطی بودن ایزوترم است و چنانچه مقدار  $R_L$  بزرگتر از یک باشد ( $R_L > 1$ ) ایزوترم نامطلوب است (Saadi et al, 2015).

## ۲-۶-۲ ایزوترم فروندلیچ

ایزوترم فروندلیچ یک معادله‌ی تجربی است که کاربرد آن در جذب چند لایه است. در این مدل فرض بر آن است که سطح جاذب ناهمگن است و مکان‌های جذب و انرژی این مکان‌ها بصورت نمایی توزیع شده است. در این ایزوترم فرض می‌شود که افزایش غلظت جذب شونده در محلول منجر به افزایش غلظت جذب شونده در سطح جاذب می‌شود. در مرحله‌ی نخست، مکان‌های جذبی که پیوند قوی‌تری می‌توانند برقرار کنند پر می‌شوند، به محض تکمیل فرآیند جذب انرژی جذب بصورت نمایی کاهش پیدا می‌کند (Zeldowitsch, 1934). معادله‌ی ایزوترم فروندلیچ بصورت رابطه‌های ۲-۴ و ۲-۵ است:

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2-4) \quad \text{فرم غیر خطی}$$

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2-5) \quad \text{فرم خطی}$$

در این رابطه‌ها،  $q_e$  مقدار ماده‌ی جذب شده به ازای واحد جرم جاذب در زمان رسیدن به تعادل و  $G_e$  غلظت ماده‌ی جذب شونده در زمان رسیدن به تعادل است.  $K_f$  و  $n$  ثابت‌های فروندلیچ هستند.  $K_f$  نشان دهنده ظرفیت جذب جاذب بوده و وابسته به انرژی پیوند است. این پارامتر نشان دهنده‌ی قدرت چسبندگی جذب شونده به سطح جاذب است.  $1/n$  بیانگر شدت جذب و ناهمگنی سطح جاذب است. چنانچه  $1/n=1$  باشد ایزوترم جذب خطی است (Goldberg, 2005). مقدار  $0 < 1/n < 1$  نشان‌دهنده‌ی مطلوبیت فرآیند جذب است. هرچه این پارامتر به 0 نزدیکتر باشد ناهمگنی سطح جاذب بیشتر است و منحنی ایزوترم غیر خطی‌تر است. هرچه این مقدار به 1 نزدیکتر باشد ناهمگنی سطح جاذب کمتر است. چنانچه این مقدار بیشتر از 1 باشد فرآیند جذب نامطلوب است (Haghseresht and Lu, 1998 ; Rao et al, 2009). چنانچه این مقدار کمتر از 0/1 باشد ایزوترم جذب برگشت ناپذیر است (Do, 1998).

### ۳-۶-۲ ایزوترم Dubinin–Radushkevich (D-R)

معادله‌ی Dubinin–Radushkevich در سال ۱۹۴۷ توسط دوبینین<sup>۱</sup> و رادوشکوویچ<sup>۲</sup> با فرض جذب بر روی

<sup>1</sup> Dubinin

<sup>2</sup> Radushkevich



سطوح ناهمگن نوشته شد. این معادله برای فرآیندهای جذبی که فقط دارای نیروهای واندروالسی هستند مناسب است. در این ایزوترم فرض می‌شود که مولکول‌های جذب شونده بجای آنکه بصورت لایه لایه در سطح جاذب جذب شوند، با جذب درون میکرو حفرات، آن‌ها را پر می‌کنند (Hutson and Yang, 1997).

شکل خطی این ایزوترم مطابق رابطه‌ی ۶-۲ است:

$$\ln q_e = \ln q_{\max} - K_{DR} \varepsilon^2 \quad (6-2)$$

در این رابطه  $q_{\max}$  ظرفیت جذب تئوری و  $K_{DR}$  و  $\varepsilon$  ثابت ایزوترم  $D_R$  هستند.

مقدار  $\varepsilon$  از رابطه‌ی ۷-۲ بدست می‌آید:

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (7-2)$$

در رابطه‌ی ۷-۲، متغیر  $R$  ثابت گاز است که معادل  $8.314 \text{ (J/mol.K)}$  است.  $T$  دمای ترمودینامیک بر حسب درجه کلونین ( $^{\circ}\text{K}$ ) است.

در این ایزوترم جهت تشخیص جذب فیزیکی و شیمیایی از پارامتر  $E$  که انرژی جذب نام دارد استفاده می‌شود.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} \quad (8-2)$$

در رابطه‌ی ۲-۸،  $K_{DR}$  ثابت ایزوترم است (Dada et al, 2012). پارامتر  $E$  (kJ/mol) به نوع جاذب و جذب شونده بستگی دارد و مستقل از دما است. مقدار  $۱ < E < ۸$  نشان‌دهنده‌ی جذب فیزیکی و  $۹ < E < ۱۶$  بیانگر جذب شیمیایی است (Jain et al, 2009).

## ۲-۷ سینتیک‌های جذب

جهت طراحی فرآیند جذب، بدلیل آنکه زمان ماند لازم جهت تکمیل فرآیند جذب بر اساس نرخ جذب آلاینده بدست می‌آید پیش‌بینی نرخ حذف آلاینده از محلول آبی ضرورت دارد (Yao et al, 2010). این پارامتر را می‌توان از تحلیل سینتیکی فرآیند جذب بدست آورد (Ho, 2004). نرخ جذب ماده‌ی حل شده در محلول توسط جاذب با سینتیک جذب قابل توجیه است. نرخ جذب به شدت تحت تاثیر نوع جاذب و شرایط فیزیکی شیمیایی فرآیند جذب است (Hamdaoui, 2006).

### ۲-۷-۱ سینتیک شبه مرتبه‌ی اول<sup>۱</sup>

در سال ۱۸۹۸ لاگرگین<sup>۲</sup> معادله‌ی مرتبه اول را جهت توصیف فرآیند جذب سیستم مایع-جامد ارائه داد که بر اساس ظرفیت جذب ماده‌ی جامد است. به منظور بیان معادله‌ی سینتیکی که بر اساس غلظت محلول است، معادله‌ی شبه مرتبه اول ارائه شد (Ho, 2004).

<sup>1</sup> Pseudo-First order

<sup>2</sup> Lagergren

شکل اولیه‌ی معادله‌ی شبه مرتبه اول لاگرگرین که در سال ۱۸۹۸ برای سیستم جذب مایع-جامد منتشر

شد مطابق رابطه‌ی ۹-۲ است:

$$= k_1(X - x) \frac{dx}{dt} \quad (9-2)$$

در این رابطه  $X$  و  $x$  (mg/g) به ترتیب ظرفیت جذب جاذب در زمان رسیدن به تعادل و زمان  $t$  است.  $k_1$

( $\text{min}^{-1}$ ) ثابت سرعت سینتیک شبه مرتبه اول است. با انتگرال گیری از معادله‌ی ۹-۲ تحت شرایط

مرزی  $t=0$  تا  $t=t$  و  $x=0$  تا  $x=x$  معادله‌ی ۱۰-۲ بدست می‌آید:

$$\ln\left(\frac{X}{X-x}\right) = k_1 t \quad (10-2)$$

در نتیجه داریم:

$$x = X(1 - e^{-k_1 t}) \quad (11-2)$$

فرم خطی معادله‌ی ۱۱-۲ بصورت زیر است:

$$\log(X - x) = \log(X) - \frac{K_1}{2.303} t \quad (12-2)$$

که شکل رایج آن مطابق زیر است:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (13-2)$$

در این رابطه  $q_e$  مقدار ماده جذب شده در واحد جرم جاذب در لحظه تعادل بر حسب (mg/g)،  $q_t$  مقدار

ماده جذب شده در واحد جرم جاذب در لحظه  $t$  بر حسب (mg/g) است (Ho, 2004). چنانچه منحنی

$\log(q_e - q_t)$  بر حسب  $t$  خطی شود بیانگر شبه مرتبه اول بودن فرآیند جذب است. شیب این منحنی

نشان‌دهنده‌ی ثابت سرعت سینتیک شبه مرتبه اول ( $K_1$ ) است (Yao et al, 2010).

## ۲-۷-۲ سینتیک شبه مرتبه‌ی دوم<sup>۱</sup>

شکل خطی معادله‌ی شبه مرتبه‌ی دوم مطابق رابطه‌ی (۱۴-۲) است:

$$= \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \frac{t}{q_t} \quad (14-2)$$

که در آن،  $q_e$  مقدار ماده جذب شده در واحد جرم جاذب در لحظه تعادل بر حسب (mg/g)،  $q_t$  مقدار

ماده جذب شده در واحد جرم جاذب در لحظه  $t$  بر حسب (mg/g) و  $K_2$  ثابت سرعت جذب شبه مرتبه

دوم بر حسب (g/mg.min) است. خطی شدن منحنی  $t/q$  بر حسب  $t$ ، مشخص کننده‌ی سینتیک شبه

مرتبه دوم است. شیب و عرض از مبدا این منحنی به ترتیب نشان‌دهنده‌ی  $q_e$  و  $K_2$  است. نرخ اولیه‌ی

جذب را می‌توان با استفاده از معادله‌ی ۲-۱۵ بدست آورد (Ho, 2004):

$$h = k_2 q_e^2 \quad (15-2)$$

<sup>1</sup> Pseudo-Second order

## فصل ۳ مواد و روش‌ها

### ۳-۱ مقدمه

انتخاب جاذب مناسب و بکارگیری روش صحیح در آزمایشات، امری ضروری برای رسیدن به اهداف تحقیق می‌باشد. این بخش به معرفی مواد مورد استفاده، روند کلی آزمایشات انجام شده برای مراحل بهینه‌سازی، محاسبات به کار رفته برای بدست آوردن نتایج حاصل از آزمایش، آنالیزهای انجام شده بر روی جاذب قبل و بعد از انجام آزمایش جذب در حالت بهینه اختصاص یافته است. شایان ذکر می‌باشد که جهت افزایش اطمینان، کاهش خطای آزمایش و افزایش قابلیت تکرار در آزمایشات، کلیه آزمایشات انجام شده به صورت سه‌تایی و یا Triplicate صورت پذیرفت.

### ۳-۲ مواد

#### ○ برگ و ساقه‌ی درخت ابریشم قرمز:

درخت ابریشم قرمز (*Albizia julibrissin*) از تیره‌ی بقولات<sup>۱</sup> و از درختان بومی کشورهای ایران و چین است که در ایران تحت نام ابریشم قرمز شناخته شده است (شکل ۳-۱). از پوست این درخت در طب سنتی چین استفاده می‌شود که در التیام افسردگی، آماس پوست و تقویت گردش خون کاربرد دارد (Yu et al, 2004). این درخت با تثبیت نیتروژن، حاصلخیزی خاک را افزایش می‌دهد و برگ‌های این گیاه

<sup>۱</sup> Fabaceae

دارای خاصیت کف سازی است. درخت ابریشم قرمز در مناطق گرمسیری می‌روید و از اواخر بهار تا اوایل پاییز گل می‌دهد. این درخت برای رویش نیاز به خاک رس شنی دارد و در خاک‌هایی که نمک زیاد و pH بالایی دارند مقاوم است (Orwa et al, 2009).

برگ و ساقه‌ی مورد استفاده در این پژوهش از چندین درخت ابریشم قرمز (*Albizia julibrissin*) در شهر ساری تهیه شده است. به منظور یکدست شدن برگ‌ها، برگ‌های تهیه شده با هم مخلوط شدند. جهت زدودن گرد و غبار، برگ‌ها با آب مقطر شسته شده و سپس در دمای اتاق کاملاً خشک شدند. نمونه‌های خشک شده آسیاب شدند و از الک شماره‌ی ۱۰۰ عبور داده شدند. همین روند برای ساقه‌ها نیز صورت گرفت (شکل ۳-۲).



شکل ۳-۱: درخت ابریشم قرمز (*Albizia julibrissin*)



(ب)



(الف)

شکل ۳-۲: (الف) پودر برگ و (ب) پودر ساقه درخت ابریشم قرمز

#### ○ پودر متیلن بلو:

پودر متیلن بلو مورد استفاده از شرکت مرک<sup>۱</sup> آلمان خریداری شد (شکل ۳-۳). برای انجام آزمایشات از محلول ذخیره‌ی ۵۰۰ ppm استفاده شد. جهت تهیه‌ی این محلول، ۵۰۰ mg از این پودر در ۱ لیتر آب مقطر حل شد.

#### ○ HCl: خریداری شده از شرکت مرک آلمان



شکل ۳-۳: پودر متیلن بلو

<sup>۱</sup> Merck



○ NaOH : خریداری شده از شرکت مرک آلمان

### ۳-۳ روش‌های مورد استفاده

۳-۳-۱ روند کلی آزمایشات حذف متیلن بلو از محلول آبی توسط پودر برگ و ساقه‌ی درخت

#### ابریشم قرمز

پارامترهای متعددی بر میزان حذف متیلن بلو از محلول آبی موثرند که در این پژوهش به بررسی pH

اولیه‌ی محلول آبی، نسبت جرم جاذب به حجم محلول، زمان تماس و غلظت اولیه‌ی محلول آلاینده

پرداخته شده است. برای انجام آزمایشات برای هر کدام از دو جاذب پودر برگ و ساقه، نمونه‌های ۲۰ میلی

لیتری با غلظت مشخص از محلول آلاینده تهیه شدند و پودر جاذب در آنها ریخته شد (سامانه‌ی ناپیوسته

یا Batch). نسبت اولیه‌ی جرم جاذب به حجم محلول ۰/۱ g/L در نظر گرفته شد. به منظور حذف خطای

رنگ ناشی از پودر برگ و ساقه در محلول رنگی، در تمامی آزمایشات نمونه‌هایی مشابه، حاوی آب مقطر و

پودر برگ و ساقه که فاقد آلاینده‌ی رنگی بودند بعنوان نمونه‌ی شاهد تهیه شدند و مشابه آزمایش اصلی

مورد استفاده قرار گرفتند. برای تنظیم pH از NaOH ۰/۱ نرمال و HNO<sub>3</sub> ۱ درصد استفاده شد. بعد از

آماده سازی، نمونه‌ها در مدت زمان معین بر روی لرزاننده با سرعت ۳۵۰ rpm قرار گرفتند. پس از اتمام

زمان مورد نظر نمونه‌ها از کاغذ صافی عبور داده شدند و غلظت متیلن بلو در محلول نهایی با استفاده از

دستگاه اسپکتروفوتومتر (UV-1200) در طول موج ۶۶۵nm اندازه‌گیری گردید.

از آنجایی که در طی فرآیند جذب مواد جذب شونده‌ی موجود در یک محلول توسط جاذب، شرایط انجام آزمایش (شرایط فیزیکی و شیمیایی محلول) نظیر مدت زمان تماس، مقدار جرم جاذب و غیره بر میزان جذب تاثیر قابل ملاحظه‌ای دارد، بنابراین پس از انتخاب جاذب مناسب، لازم است که پارامترهای موثر بر فرآیند جذب بررسی و بهینه‌سازی گردد تا جاذب مورد نظر بتواند به بیشترین ظرفیت جذب خود برسد. گام‌های بهینه‌سازی انجام شده در تحقیق حاضر به قرار زیر است:

### ۳-۳-۲ بررسی اثر pH محلول الاینده بر میزان جذب متیلن بلو

در این پژوهش با توجه به اهمیت pH در فرآیند جذب، نخستین پارامتری که جهت بهینه‌سازی مدنظر قرارگرفت، pH بوده است. تمامی آزمایشات در حجم ۲۰ میلی‌لیتر، غلظت الاینده ۵۰ ppm، زمان تماس ۱۰ دقیقه، نسبت جرم جاذب به حجم محلول معادل ۰/۰۲ گرم به ۲۰ میلی‌لیتر (۰/۱g/L) و سرعت لرزاننده ۳۵۰rpm انجام گردید. آزمایشات در pH های ۸ و ۷، ۶، ۵، ۴ انجام شدند. پس از اتمام زمان مورد نظر و گذراندن نمونه‌ها از صافی، غلظت متیلن بلو اندازه‌گیری و ثبت شد. در نهایت درصد حذف متیلن بلو محاسبه گردید.

### ۳-۳-۳ بررسی اثر دوز جاذب بر میزان جذب متیلن بلو

دومین پارامتر ارزیابی شده نسبت جرم جاذب به حجم محلول آلاینده است. در این مرحله از بهینه‌سازی، از pH بهینه‌ی بدست آمده در مرحله‌ی قبلی استفاده شد. جهت انجام آزمایش، برای هر یک از جاذب‌های پودر برگ و ساقه، نمونه‌های ۲۰ میلی لیتری با غلظت ۵۰ ppm و دوز جاذب ۰/۱، ۰/۲، ۰/۵، ۰/۷۵، ۱، ۱/۵، ۲ و ۳ تهیه شدند، سپس نمونه‌ها به مدت ۱۰ دقیقه بر روی لرزاننده با سرعت ۳۵۰ rpm قرار گرفتند. بعد از پایان زمان مورد نظر و گذراندن نمونه‌ها از کاغذ صافی درصد حذف متیلن بلو محاسبه گردید.

### ۳-۳-۴ بررسی اثر زمان تماس بر میزان جذب متیلن بلو

پس از تعیین pH و دوز جاذب بهینه، در این مرحله تاثیر زمان تماس بر میزان جذب متیلن بلو مورد ارزیابی قرار گرفت. جهت انجام آزمایش بهینه سازی زمان، نمونه‌های ۲۰ میلی لیتری از محلول متیلن بلو با غلظت ۵۰ ppm تهیه شدند و از دوز جاذب و pH بهینه شده در مراحل قبل استفاده شد. زمان‌های مورد بررسی ۰/۵، ۱، ۳، ۵، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ دقیقه در نظر گرفته شدند. پس از قرار دادن نمونه‌ها بر روی لرزاننده برای مدت زمان‌های تعیین شده و اتمام آزمایش بر اساس روند ذکر شده، غلظت متیلن بلو در هر نمونه اندازه‌گیری و درصد حذف محاسبه شد.

### ۳-۳-۵ بررسی اثر غلظت اولیه‌ی محلول آلاینده بر میزان جذب متیلن بلو

به منظور بررسی این عامل بر میزان جذب آلاینده، نمونه‌هایی با غلظت‌های ۵، ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ از محلول متیلن بلو با pH بهینه‌ی بدست آمده در مرحله‌ی اول بهینه‌سازی آماده شدند. سپس درون هر ظرف، میزان جاذبی برابر با مقدار بهینه‌ی بدست آمده در مراحل قبلی اضافه شد و نمونه‌ها در مدت زمان بهینه بر روی لرزاننده با سرعت ۳۵۰ rpm قرار گرفتند. بعد از اتمام زمان مورد نظر نمونه‌ها از کاغذ صافی عبور داده شدند و با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر آنالیز شدند و درصد جذب متیلن بلو توسط جاذب‌ها محاسبه گردید.

### ۳-۳-۶ اندازه‌گیری میزان جذب آلاینده توسط جاذب

به منظور اندازه‌گیری مقدار متیلن بلو جذب شده توسط جاذب‌های پودر برگ و ساقه، محلول نهایی عبوری از کاغذ صافی می‌بایست بوسیله‌ی دستگاه اسپکتروفوتومتر آنالیز شود. قبل از آنالیز نمونه‌ها بوسیله‌ی دستگاه، باید محلول‌های استاندارد را ساخته و دستگاه را کالیبره کرد.

#### • ساختن محلول‌های استاندارد و کالیبره کردن دستگاه اسپکتروفوتومتر

به منظور اندازه‌گیری مقدار رنگ جذب شده توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر، ابتدا باید دستگاه را بوسیله‌ی محلول‌های استاندارد که حاوی غلظت‌های مشخصی از محلول متیلن بلو می‌باشند، کالیبره کرد. با توجه

به اینکه هرچه تعداد نمونه‌های استاندارد برای کالیبره کردن دستگاه بیشتر باشد دقت اندازه‌گیری نیز بیشتر می‌شود، از این رو تعداد ۱۱ نمونه‌ی استاندارد با غلظت‌های متیلن بلو معادل ۱، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ ppm ساخته شدند. سپس نمونه‌های استاندارد با روند صعودی غلظت، به دستگاه داده شدند. بعد از وارد کردن آخرین استاندارد، دستگاه بطور اتوماتیک منحنی کالیبراسیون غلظت - جذب را رسم نمود.

#### • آماده‌سازی نمونه‌ها جهت اندازه‌گیری غلظت متیلن بلو توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر

بعد از تهیه‌ی هر یک از نمونه‌ها و کالیبره نمودن دستگاه، برای آنکه میزان آلاینده برای دستگاه قابل اندازه‌گیری باشد، می‌بایست نمونه‌ای را به عنوان شاهد تهیه نموده و غلظت آن را در دستگاه صفر کرد. با اینکار دستگاه غلظت آلاینده‌ی موجود در نمونه‌ها را بر اساس غلظت این نمونه‌ی شاهد می‌خواند. نمونه‌های شاهد مورد استفاده در آزمایشات، محلول حاوی آب مقطر و پودر برگ و ساقه می‌باشند. ویژگی‌های این نمونه‌ها عینا مشابه نمونه‌های حاوی آلاینده می‌باشد که مورد آزمایش قرار گرفتند.

به منظور صفر کردن غلظت نمونه‌های شاهد، مقداری از نمونه را در سل کوارتز ریخته بطوریکه نور دستگاه بتواند از محلول داخل سل بگذرد. سپس سل را درون دستگاه اسپکتروفوتومتر قرار داده و با تنظیم طول موج ۶۶۵nm، که بیشترین طول موج جذب متیلن بلو است (Kumar and Kumaran,

(2005)، غلظت نمونه‌های شاهد صفر گردید. برای خواندن غلظت متیلن بلو موجود در نمونه‌ها، مقداری از نمونه را درون سل ریخته و در دستگاه قرار داده شد، دستگاه بر اساس منحنی کالیبراسیون غلظت آلاینده‌ی موجود در محلول را قرائت نمود.

• محاسبه‌ی میزان جذب متیلن بلو توسط پودر برگ و ساقه

برای محاسبه‌ی مقدار آلاینده‌ی جذب شده و همچنین درصد حذف آلاینده به ترتیب از روابط (۱-۳) و (۲-۳) استفاده شد:

$$q_e = \frac{(C_1 - C_2)V}{M} \quad (1-3)$$

$$R = \frac{(C_1 - C_2)}{C_1} \times 100 \quad (2-3)$$

در این روابط،  $R$  میزان حذف متیلن بلو بر حسب درصد،  $C_1$  ( $\frac{mg}{L}$ ) و  $C_2$  ( $\frac{mg}{L}$ ) به ترتیب غلظت اولیه و نهایی آلاینده موجود در محلول آبی،  $V$  حجم محلول بر حسب لیتر و  $M$  جرم جاذب بر حسب گرم است.

۳-۳-۷ محاسبه‌ی ایزوترم‌ها و سینتیک‌های جذب

پس از انجام آزمایش‌های بهینه‌سازی در فرآیند جذب برای جاذب‌های مورد نظر، سه ایزوترم لانگمویر،

فروندلیچ و D-R بررسی گردید و ثابت‌های هر کدام از این ایزوترم‌ها محاسبه شد. همچنین دو مدل سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم بررسی گردید و ثابت‌های مربوط به هر کدام محاسبه شد. قابل توجه است که با محاسبه‌ی ضریب همبستگی ( $R^2$ ) برای هر کدام از ایزوترم‌ها و مدل‌های سینتیکی، مشخص شد که فرآیند جذب توسط جاذب مورد نظر با کدام ایزوترم و مدل سینتیکی تطابق بیشتری دارد.

### ۳-۳-۸ بررسی مدل توزیع درون ذره‌ای<sup>۱</sup>

از آنجاییکه توسط هیچکدام از سینتیک‌های شبه مرتبه‌ی اول و دوم نمی‌توان پی به مکانیزم توزیع ذرات و مرحله‌ی محدود کننده‌ی سرعت فرآیند جذب<sup>۲</sup> برد، به منظور توضیح دادن مکانیزم توزیع و مرحله‌ی محدود کننده‌ی سرعت، اطلاعات سینتیکی توسط مدل توزیع درون ذره‌ای وبر و موریس<sup>۳</sup> تحلیل می‌شوند. مدل توزیع درون ذره‌ای وبر و موریس فرض می‌کند که فرآیند جذب شامل سه گام متوالی است که این سه گام شامل توزیع غشایی، توزیع درون ذره‌ای و جذب<sup>۴</sup> است. از آنجاییکه فرآیند جذب مرحله‌ای سریع و غیر محدود در فرآیند جذب سطحی است، در نتیجه سرعت فرآیند جذب بوسیله توزیع غشایی یا توزیع درون ذره‌ای یا هر دو محدود می‌شود (Kumar et al, 2011).

<sup>1</sup> Intra-particle diffusion model

<sup>2</sup> Rate-limiting step

<sup>3</sup> Weber and morris intra-particle diffusion model

<sup>4</sup> Sorption

مولکول‌های ماده‌ی جذب شونده از طریق فرآیند توزیع درون ذره‌ای، از قسمت محلول زمینه<sup>۱</sup>، وارد فاز جامد می‌شوند (Kannan and Sundaram, 2001). بطور کلی، یک فرآیند زمانی از مدل توزیع پیروی می‌کند که سرعت آن وابسته به سرعت انتشار ذرات نسبت به یکدیگر باشد (Fierro et al, 2008).

به منظور بررسی مدل توزیع درون ذره‌ای در یک فرآیند از رابطه‌ی (۳-۳) استفاده می‌شود:

$$q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + \theta \quad (3-3)$$

که در این رابطه،  $q_t$  مقدار رنگ جذب شده در زمان  $t$ ،  $k_{id}$  ثابت سرعت توزیع درون ذره‌ای (( $mg/(g \cdot min^{1/2})$ ))،  $\theta$  ثابت مربوط به ضخامت لایه‌ی مرزی ( $mg/g$ ) است. هرچه مقدار  $\theta$  بیشتر باشد تاثیر لایه‌ی مرزی بیشتر است (Kannan and Sundaram, 2001). چنانچه منحنی  $q_t$  بر حسب  $t^{1/2}$  خطی شده و از مبدا بگذرد، فرآیند جذب تنها از طریق توزیع درون ذره‌ای کنترل می‌شود. اگر این منحنی بصورت چند خطی شده یا از مبدا عبور نکند، دو یا چند مرحله بر فرآیند جذب تاثیر گذار خواهند بود (Fierro et al, 2008).

در این پژوهش با رسم منحنی توزیع درون ذره‌ای به بررسی فرآیند جذب پرداخته شد.

<sup>1</sup> bulk



### ۳-۳-۹ آنالیز SEM (Scanning Electron Microscopy)

از میکروسکوپ الکترونی رویشی به منظور بررسی مورفولوژی سطح استفاده می‌شود (Tian et al, 2015). علاوه بر آن این میکروسکوپ، امکان مشاهده‌ی ساختار میکروبی سطوح جاذب‌های گوناگون را فراهم می‌سازد. بسیاری از محققان با بهره‌گیری از این روش به بررسی مکانیزم احتمالی بیوجاذب‌ها پرداخته‌اند (Chakravarty et al, 2010). در میکروسکوپ الکترونی رویشی (SEM)، پرتو باریکی از الکترون‌ها، روی نمونه متمرکز می‌شود که عموماً انرژی این پرتوها بیش از ۴۰ کیلو ولت است. در اثر تصادم الکترون‌ها به سطح نمونه سیگنال‌های متفاوتی تولید می‌شود، با جمع‌آوری این سیگنال‌ها تصویری از سطح نمونه و همچنین آنالیزی از سطح ارائه می‌شود (Bogner et al, 2007).

در این پژوهش، خصوصیات سطح جاذب قبل و پس از فرآیند جذب متیلن بلو توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی رویشی مدل Hitachi SU3500 در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه شهید بهشتی صورت پذیرفت.

### ۳-۳-۱۰ روش آزمایش FT-IR<sup>۱</sup>

روش FT-IR شکل دقیق‌تری از روش طیف بینی مادون قرمز (IR<sup>۲</sup>) است. از این روش به منظور تحلیل

<sup>۱</sup> Fourier transform infrared

<sup>۲</sup> Infrared spectroscopy

طیف وسیعی از مواد استفاده می‌شود. در روش IR، پرتوهای مادون قرمز به درون نمونه عبور داده می‌شوند. برخی از این پرتوها توسط نمونه جذب شده و برخی دیگر از درون نمونه عبور می‌کنند. طیف حاصل نشان‌دهنده‌ی جذب مولکولی نمونه‌ی مورد نظر است. در این طیف، هر یک از پیک‌های جذب مربوط به فرکانس لرزش بین پیوندهای اتمی سازنده‌ی مولکول است. از آنجایی که هر ترکیب، متشکل از ساختار منحصر به فردی از اتم‌ها است هیچ دو ترکیب متفاوتی دقیقاً یک طیف مادون قرمز ندارند. از این روش به منظور شناسایی ترکیبات مجهول، استحکام نمونه و تعداد ترکیبات موجود در نمونه استفاده می‌شود (Stuart, 2005).

در این پژوهش به منظور بررسی گروه‌های عاملی پودر برگ و ساقه‌ی درخت ابریشم در حالت طبیعی و پس از جذب به متیلن بلو، از طیف FT-IR استفاده شده است. این طیف توسط دستگاه طیف سنج FT-IR مدل WQF-520 در دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود گرفته شد.

# فصل ۴ نتایج و بحث

#### ۴-۱ مقدمه

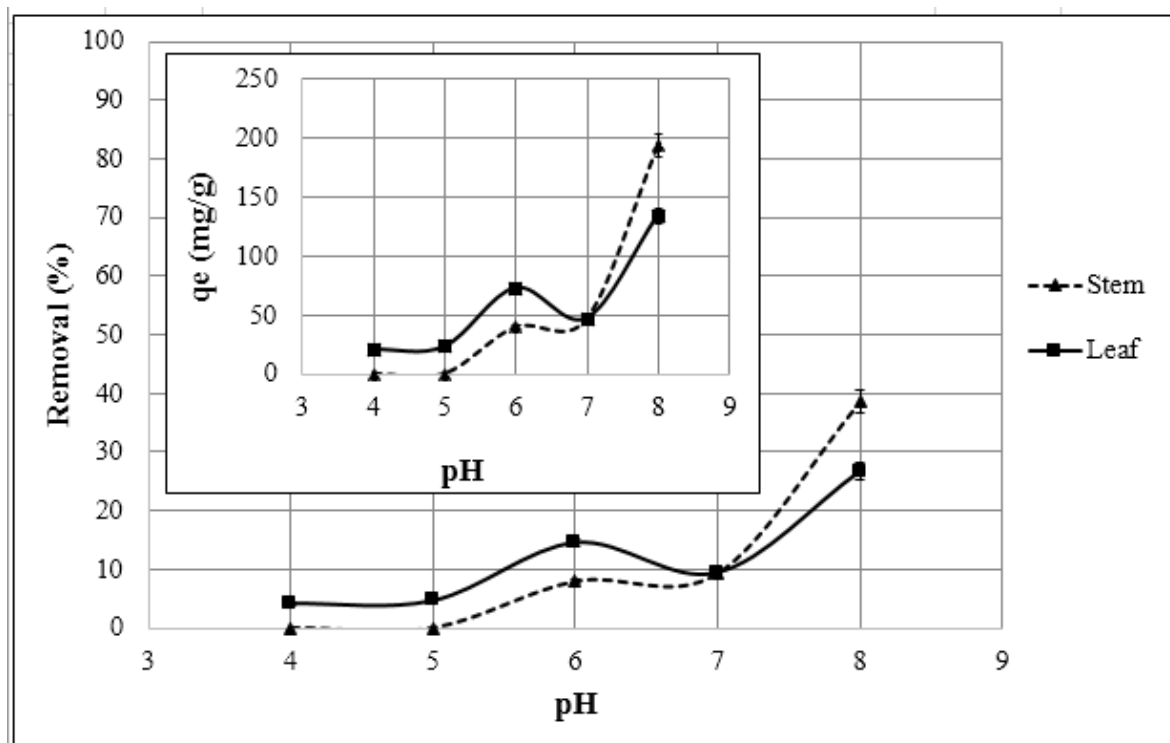
با توجه به آنکه هدف اصلی از انجام پژوهش حاضر، امکان‌سنجی حذف رنگ متیلن بلو از محلول آبی به وسیله‌ی پودر برگ و ساقه‌ی ابریشم قرمز به عنوان یک بیوجاذب و سپس بهینه‌سازی شرایط آزمایشات جذب است، در این مبحث به ارائه‌ی نتایج بدست آمده از آزمایشات و بحث پیرامون این نتایج پرداخته شده است.

#### ۴-۲ نتایج حاصل از آزمایشات انجام شده جهت بررسی تاثیر پارامترهای مختلف بر میزان

##### جذب متیلن بلو از محلول آبی

##### ۴-۲-۱ تاثیر pH محلول آلاینده

pH اولیه‌ی محلول رنگی فاکتور مهمی در فرآیند جذب می‌باشد که می‌تواند فرآیند جذب بخصوص ظرفیت جذب را کنترل کند (Rida et al, 2013). متیلن بلو یک رنگ کاتیونی است که بصورت یون‌های مثبت در محلول حضور دارد. به عنوان یک گونه‌ی باردار، میزان جذب این آلاینده بر روی سطح جاذب به طور عمده تحت تاثیر بار سطحی جاذب است، به عبارتی دیگر میزان جذب، به شدت وابسته به pH محلول است (Uddin et al, 2009).



شکل ۴-۱: تاثیر پارامتر pH بر ظرفیت جذب رنگ متیلن بلو از محلول آبی توسط جاذب پودر ساقه و برگ درخت ابریشم قرمز (زمان تماس ۱۰ دقیقه، غلظت اولیه آلاینده ۵۰ ppm، دوز جاذب ۰/۱ g/L)

در این پژوهش تاثیر pH محلول آلاینده بر میزان جذب متیلن بلو توسط دو جاذب پودر برگ و ساقه‌ی درخت ابریشم، در گستره‌ی pH بین ۴-۸ مورد بررسی قرار گرفت. روند انجام آزمایش مطابق روند ذکر شده در بخش ۳-۳-۲ است. با توجه به داده‌های بدست آمده از آزمایشات انجام شده (شکل ۴-۱)، مشاهده می‌شود که با افزایش pH مقدار جذب رنگ و درصد حذف آلاینده برای هر دو جاذب پودر برگ و ساقه افزایش می‌یابد که مطابق با نتایج بدست آمده توسط دیگر محققین است (Uddin et al, 2009). با افزایش pH از ۴ به ۸، مقدار جذب متیلن بلو از محلول آبی توسط جاذب پودر برگ، از ۲۰/۴۵ mg/g به

۱۳۳/۶۸mg/g و درصد حذف رنگ از ۰۹/۴٪ به ۷۴/۲۶٪ افزایش یافته است. همچنین برای جذب پودر ساقه، مقدار جذب رنگ از مقدار ناچیزی به ۶۲/۹۲mg/g و درصد حذف رنگ به ۵۲/۳۸٪ افزایش یافته است. بیشترین و کمترین مقدار حذف رنگ برای هر دو جاذب به ترتیب در pH بازی و اسیدی بوده است. با توجه به آنکه در pH=۸ مقدار قابل قبولی از آلاینده حذف شده است و این pH به pH طبیعی آب نزدیکتر است pH=۸ بعنوان pH بهینه در این پژوهش در نظر گرفته شد و تمامی آزمایشات با جاذب‌های مذکور در مراحل بعد، در این pH انجام گردید.

دلایل متعددی می‌تواند بر رفتار جذب آلاینده بر روی جاذب تحت تاثیر pH محلول اثر گذار باشد. سطح پودر برگ و ساقه می‌تواند حاوی مکان‌های فعال زیادی باشد که جذب رنگ می‌تواند در این مکان‌ها یا ویژگی‌های شیمیایی ماده‌ی رنگی در محلول باشد. در pH پایین، سطح جاذب حاوی بار سطحی مثبت می‌شود، در نتیجه میزان جذب متیلن بلو با توجه به ماهیت کاتیونی این رنگ، کاهش می‌یابد. با افزایش pH، بار سطحی جاذب‌ها منفی شده و در نتیجه میزان جذب متیلن بلو در اثر جذب الکترواستاتیکی افزایش می‌یابد (Vadivelan and Vasanth Kumar, 2005).

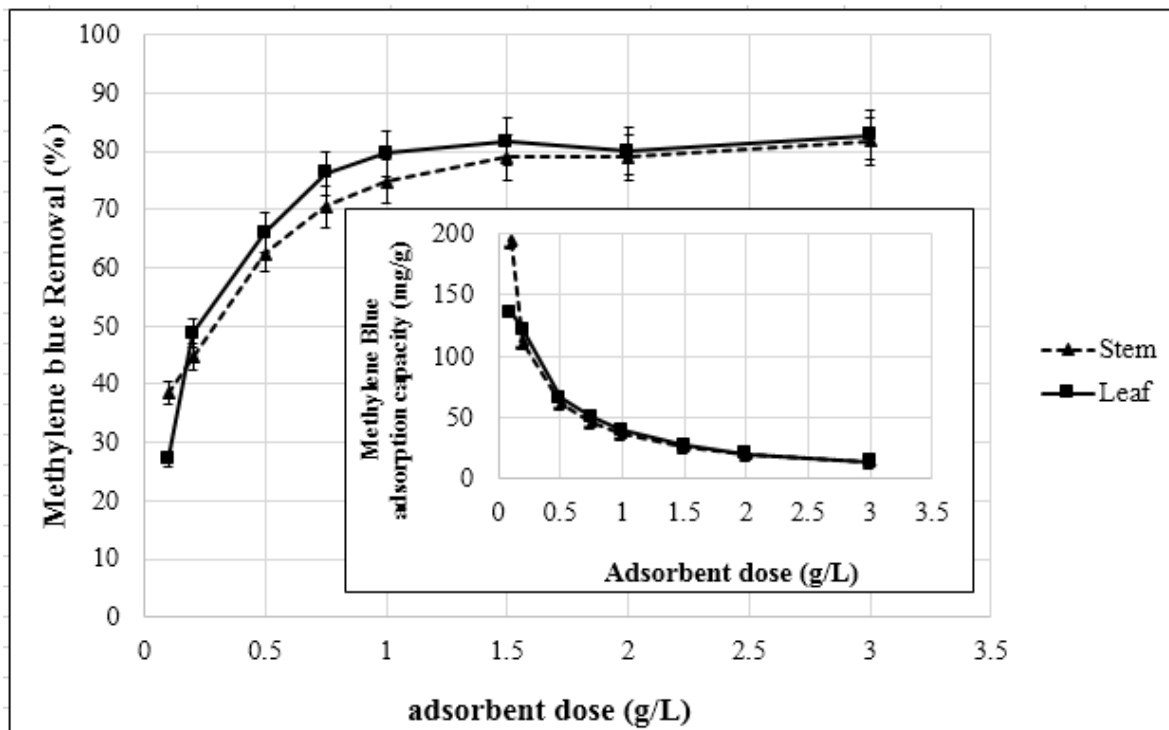
در جدول ۴-۱ میزان حداکثر جذب متیلن بلو از محلول آبی در مرحله‌ی بهینه‌سازی pH برای هر دو جاذب مورد آزمایش، نشان داده شده است.

جدول ۴-۱: حداکثر میزان جذب متیلن بلو از محلول آبی در مرحله بهینه‌سازی pH توسط جاذبها (زمان تماس ۱۰ دقیقه، غلظت اولیهی آلاینده ۵۰ ppm، دوز جاذب ۱/۱ g/L)

ظرفیت جذب جاذب (mg/g)	درصد جذب آلاینده	pH بهینه	جاذب
۱۳۳/۶۸	۲۶/۷۴	۸	پودر برگ
۱۹۲/۶۲	۳۸/۵۲	۸	پودر ساقه

#### ۴-۲-۲ تاثیر دوز جاذب

در این مرحله، به بررسی تاثیر نسبت مقدار جرم جاذب به حجم محلول آلاینده بر میزان جذب پرداخته شده است. روند انجام آزمایشات در این مرحله مطابق مطالب ذکر شده در بخش ۳-۳-۳ است. در این مرحله به ترتیب از مقادیر ۰/۰۲، ۰/۰۰۴، ۰/۰۱، ۰/۰۱۵، ۰/۰۲، ۰/۰۳، ۰/۰۴ و ۰/۰۶ گرم از جاذب در ۲۰ میلی‌لیتر محلول آلاینده استفاده شد. به عبارتی از نسبت‌های دوز جاذب ۰/۱، ۰/۲، ۰/۵، ۰/۷۵، ۱، ۱/۵، ۲ و ۳ گرم بر لیتر و در pH نزدیک به حالت طبیعی (pH=۸) برای انجام آزمایشات استفاده شده است. شکل ۴-۲ نشان دهندهی نتایج حاصل از آزمایشات بررسی دوز جاذب بر جذب آلاینده است. همانطور که از شکل مشاهده می‌شود، برای هر دو جاذب پودر برگ و ساقه، مقدار جذب رنگ به ازای دوزهای مختلف جاذب تغییر می‌کند و با افزایش جرم جاذب، مقدار جذب آلاینده (ظرفیت جذب) کاهش می‌یابد در حالیکه درصد حذف رنگ افزایش پیدا می‌کند.



شکل ۴-۲: تاثیر پارامتر دوز جاذب بر میزان حذف رنگ متیلن بلو از محلول آبی توسط جاذب پودر ساقه و برگ درخت ابریشم قرمز (pH=۸، زمان تماس ۱۰ دقیقه، غلظت اولیهی آلاینده ۵۰ ppm)

این نتایج مطابق با نتایج بدست آمده توسط دیگر محققان است (Kumar and Kumaran, 2005 ;

Vadivelan and Vasanth Kumar, 2005 ; Jin et al, 2008)

در این پژوهش، به ازای افزایش دوز جاذب از ۰/۱ به ۳ g/L، مقدار جذب رنگ توسط جاذب پودر ساقه، از

۱۹۲/۶۲ به ۱۳/۶۳ mg/g کاهش پیدا می کند و اگر از پودر برگ به عنوان جاذب استفاده شود مقدار جذب

رنگ از ۱۳۵/۲۳ به ۱۳/۷۹ mg/g کاهش می یابد. در حالیکه درصد حذف رنگ برای جاذب پودر ساقه، از

۳۸/۵۲ به ۸۱/۷۶٪ و برای جاذب پودر برگ از ۲۷/۰۵٪ به ۸۲/۷۶٪ افزایش می یابد. افزایش درصد حذف



رنگ با افزایش دوز جاذب بدین علت است که با افزایش دوز جاذب، سطح تماس و در نتیجه مکان‌های جذب افزایش یافته که منجر به زیاد شدن سرعت جذب و افزایش درصد حذف رنگ می‌گردد (Rida et al, 2013). همانطور که در شکل ۴-۲ ملاحظه می‌شود، در ابتدا با افزایش دوز جاذب درصد حذف رنگ بطور قابل ملاحظه‌ای زیاد می‌شود. این امر در اثر جذب سریعی است که با افزایش دوز جاذب بر سطح آن رخ می‌دهد. با افزایش دوز جاذب از مقدار مشخصی به بعد سرعت حذف رنگ به تدریج کمتر شده تا در نهایت در مقدار ۸۲/۷۶٪ برای جاذب پودر برگ و ۸۱/۷۶٪ برای جاذب پودر ساقه به تعادل برسد. افزایش میزان جاذب تا حدی باعث افزایش میزان درصد جذب می‌شود و این تا زمانی است که متیلن بلو قابل جذب در محلول توسط جاذب جذب شده باشد و پس از آن افزایش جاذب نقشی در افزایش درصد جذب ندارد و در نتیجه با رسیدن به این دوز از جاذب (۱/۵g/L)، فرآیند جذب به تعادل رسیده و درصد حذف رنگ با افزایش دوز دیگر تغییر چندانی نمی‌کند. کاهش ظرفیت جذب رنگ ( $q_e$ ) با افزایش دوز جاذب، به علت همپوشانی مکان‌های جذب در سطح جاذب است، در نتیجه با افزایش مقدار جاذب مکان‌های جذب قابل دسترس به ازای واحد جرم جاذب کاهش پیدا کرده که منجر به کاهش ظرفیت جذب جاذب می‌شود (Garg et al, 2004).

بر اساس آزمایشات انجام شده برای هر دو جاذب، روند تغییرات جذب پس از رسیدن به نسبت ۱/۵ گرم

بر لیتر از محلول، ثابت شده و پس از آن با افزایش نسبت جرم جاذب به حجم محلول میزان درصد جذب رشد محسوسی را نشان نمی‌دهد. بنابراین برای هر دو جاذب، نسبت  $1/5 \text{ g/L}$  به عنوان نسبت جرم جاذب به حجم محلول بهینه در نظر گرفته شد.

جدول ۲-۴ میزان حداکثر جذب برای هر کدام از جاذب‌ها در این مرحله از بهینه‌سازی را نشان داده است.

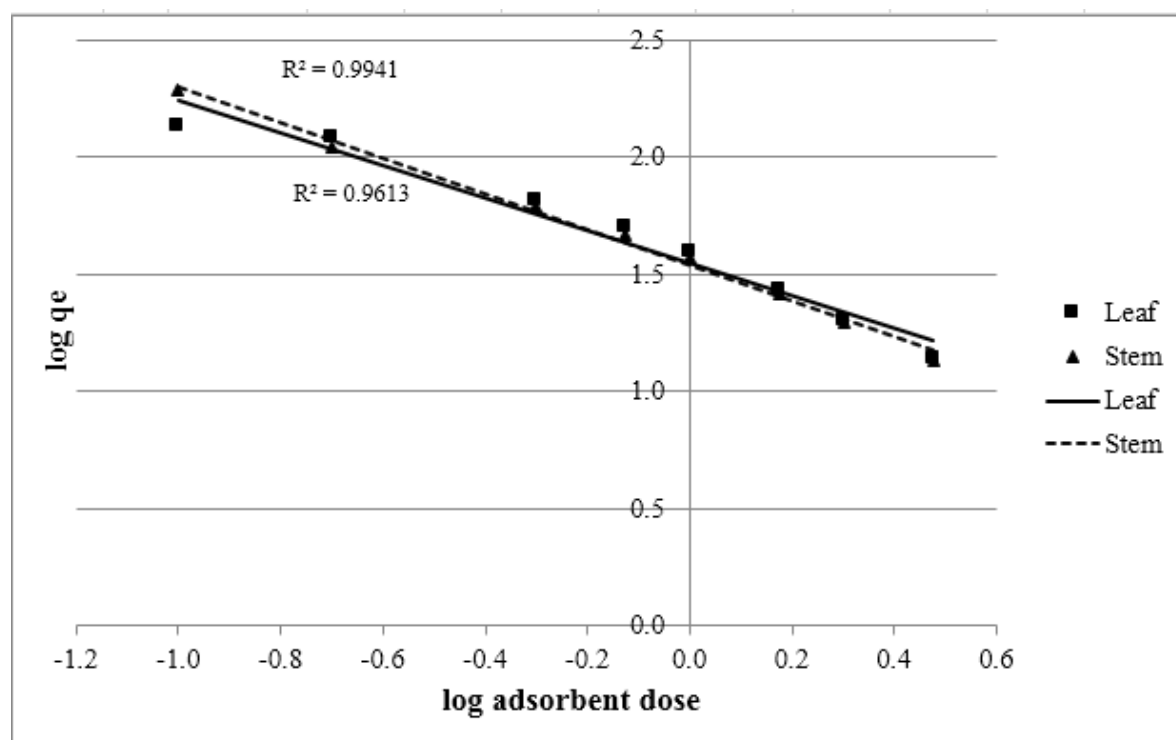
جدول ۲-۴: میزان حداکثر جذب متیلن بلو از محلول در مرحله‌ی بهینه‌سازی دوز جاذب ( $\text{pH}=8$ )، زمان تماس ۱۰ دقیقه، غلظت اولیه‌ی آلاینده  $50 \text{ ppm}$

جاذب	دوز بهینه‌ی جاذب ( $\text{g/L}$ )	درصد جذب آلاینده	ظرفیت جذب جاذب ( $\text{mg/g}$ )
پودر برگ	۱/۵	۸۱/۵۸	۲۷/۱۹
پودر ساقه	۱/۵	۷۸/۹۳	۲۶/۳۱

با رسم منحنی  $\log q_e$  به  $\log \text{dose}$  (شکل ۳-۴) مشاهده می‌شود که این منحنی برای هر دو جاذب پودر برگ و ساقه تقریباً خطی است ( $R^2 \approx 1$ ). این امر نشان‌دهنده‌ی آن است که رنگ جذب شده با لخته شدن راه دسترسی به حفرات داخلی را مسدود کرده در نتیجه جذب منفذی انجام نمی‌شود و عمدتاً جذب در سطح جاذب اتفاق می‌افتد (Kannan and Sundaram, 2001).

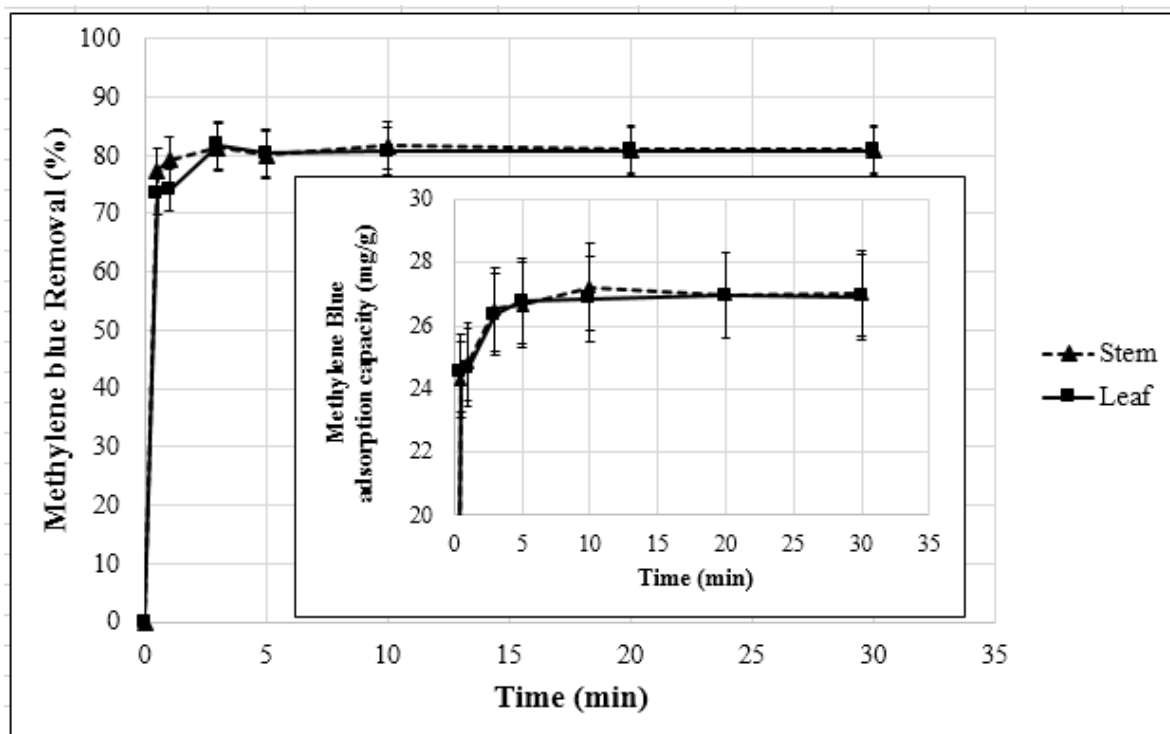
### ۳-۲-۴ تاثیر مدت زمان تماس

سومین گام از مراحل بهینه‌سازی انجام شده در این تحقیق، بررسی اثر مدت زمان تماس بر میزان جذب



شکل ۳-۴: تغییرات ظرفیت جذب جاذب بر حسب دوز جاذب (pH=۸، زمان تماس ۱۰ دقیقه، غلظت اولیهی آلاینده ۵۰ ppm)

متیلن بلو از محلول آبی می‌باشد. روند انجام آزمایش در این مرحله مطابق مطالب ذکر شده در بخش ۳-۳ است. با توجه به نتایج حاصل از مراحل بهینه‌سازی پیشین، در این مرحله برای هر دو جاذب پودر برگ و ساقه‌ی درخت ابریشم، pH=۸ و نسبت جرم جاذب به حجم محلول ۱/۵g/L برای انجام آزمایشات انتخاب گردید. نتایج حاصل از آزمایشات در شکل ۳-۴ قابل مشاهده است. همانطور که از شکل‌ها مشاهده می‌شود دو جاذب رفتار مشابهی دارند. در هر دو جاذب، میزان جذب با شیب نسبتاً تندی تا زمان ۳ دقیقه افزایش می‌یابد (۸۱/۸۲٪ و ۸۱/۲۸٪ به ترتیب برای ساقه و برگ) و سپس فرآیند افزایش جذب با شیب ملایمی تا زمان ۳۰ دقیقه ادامه پیدا می‌کند (۸۱/۰۳٪ و ۸۰/۷۸٪ به ترتیب برای ساقه و برگ).



شکل ۴-۴: تاثیر مدت زمان تماس بر مقدار حذف متیلن بلو از محلول آبی توسط جاذب پودر ساقه و برگ درخت ابریشم قرمز (pH=۸، دوز جاذب ۱/۵g/L، غلظت اولیه آلاینده ۵۰ ppm)

با این وجود به علت آنکه اختلاف مقدار حذف آلاینده از زمان ۳ دقیقه تا ۳۰ دقیقه زیاد چشمگیر نیست و از طرفی زمان ۱۰ برابر شده است بنابراین زمان ۳ دقیقه بعنوان زمان بهینه در نظر گرفته شد.

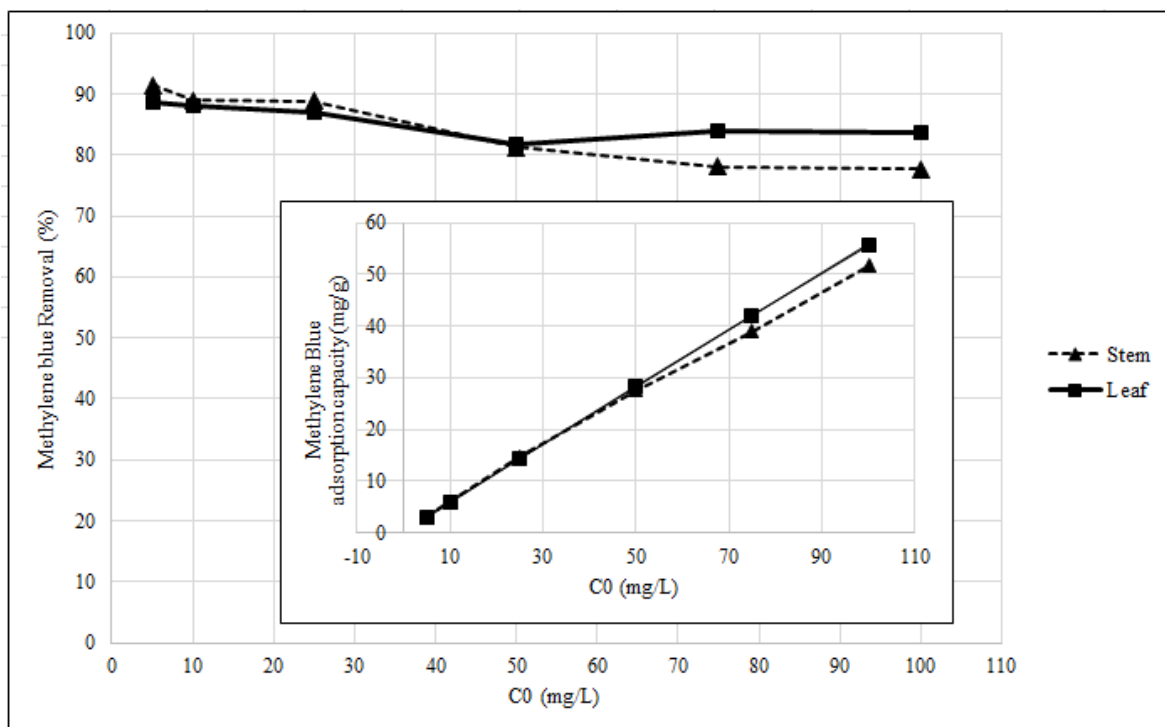
سرعت بالای جذب در زمان‌های ابتدایی ناشی از فراهم بودن بار سطحی منفی جاذب در pH=۸ است که منجر به جذب الکترواستاتیکی سریع رنگ کاتیونی متیلن بلو می‌شود، کند شدن سرعت جذب در ادامه‌ی آزمایش نیز به دلیل اشغال و فرسودگی مکان‌های جذب است (Rida et al, 2013). با توجه به نتایج، مدت زمان تماس بهینه برای هر دو جاذب پودر برگ و ساقه ۳ دقیقه انتخاب شده است. در جدول ۳-۴ میزان حداکثر جذب برای این مرحله از بهینه‌سازی نشان داده شده است.

جدول ۳-۴: حداکثر میزان جذب متیلن بلو از محلول آبی در مرحله بهینه‌سازی مدت زمان تماس توسط جاذبها (pH=۸).  
دوز جاذب ۱/۵g/L، غلظت اولیه‌ی آلاینده ۵۰ppm

ظرفیت جذب جاذب (mg/g)	درصد جذب آلاینده	زمان تماس بهینه (دقیقه)	جاذب
۲۶/۳۶	۸۱/۲۸	۳	پودر برگ
۲۶/۵۴	۸۱/۸۲	۳	پودر ساقه

#### ۴-۲-۴ تاثیر غلظت اولیه‌ی محلول رنگی

آخرین مرحله از انجام آزمایشات بهینه‌سازی صورت گرفته در این پژوهش، بررسی اثر میزان غلظت اولیه‌ی محلول رنگی بر میزان جذب آلاینده توسط جاذبها است. روند آزمایشات مطابق با بخش ۳-۵-۳ است. شکل ۴-۵ نشان‌دهنده‌ی درصد حذف آلاینده و ظرفیت جذب آن بر حسب غلظت اولیه‌ی محلول رنگی می‌باشد. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت اولیه‌ی آلاینده ظرفیت جذب رنگ افزایش یافته و درصد حذف آن کاهش می‌یابد. با افزایش غلظت اولیه از ۵ به ۱۰۰ppm، میزان جذب رنگ از ۳/۰۴ به ۵۱/۷۴mg/g برای جاذب پودر ساقه و از ۲/۹۵ به ۵۵/۷۷mg/g برای جاذب پودر برگ افزایش پیدا می‌کند، در حالیکه درصد حذف رنگ از ۹۱/۴ به ۷۷/۶۱٪ توسط جاذب پودر ساقه و از ۸۸/۶۰ به ۸۳/۶۶٪ توسط جاذب پودر برگ کاهش پیدا کرده است.



شکل ۴-۵: اثر میزان غلظت اولیه‌ی متیلن بلو بر میزان حذف آن از محلول آبی توسط پودر برگ و ساقه‌ی درخت ابریشم (pH=۸، دوز جاذب ۱/۵g/L، زمان ۳ دقیقه)

رابطه‌ی بین ظرفیت جذب ( $q_e$ ) و غلظت اولیه‌ی محلول رنگی برای دو جاذب مورد استفاده مطابق روابط

۴-۱ و ۴-۲ است:

$$q_e = 0.1 C_0 + 3648/5548, R^2=1 \quad \text{جاذب پودر برگ} \quad (4-1)$$

$$q_e = 1/0 C_0 + 2295/5088, R^2=0.99 \quad \text{جاذب پودر ساقه} \quad (4-2)$$

با توجه به ثابت بودن مقدار جاذب در محلول و در نتیجه ثابت بودن مکان‌های جذب در دسترس، با افزایش غلظت اولیه، تعداد مولکول‌های قابل جذب افزایش یافته و از تمامی مکان‌های جذب در دسترس

استفاده می‌شود که این امر منجر به افزایش ظرفیت جذب آلاینده می‌شود (Nadi H et al, 2012).

همچنین با افزایش غلظت اولیه، با پر شدن تمامی مکان‌های جذب، به علت فقدان مکان‌های جذب کافی درصد حذف آلاینده کاهش می‌یابد (Kannan and Sundaram, 2001). بعلاوه نیروی دافعه ای که بین مولکول‌های رنگی با افزایش غلظت اولیه رخ می‌دهد از جذب آنها روی سطوح جاذب جلوگیری می‌کند (Yari et al, 2015).

نتایج مشابهی در مقدار حذف رنگ‌ها، یون‌های فلزی و کربوکسیلیک اسیدها گزارش شده است (Kannan and Sundaram, 2001). با توجه به نتایج، در غلظت‌های پایین از آلاینده، پودر ساقه بازده بیشتری نسبت به پودر برگ دارد اما در غلظت‌های بالا پودر برگ عملکرد بهتری از خود نشان می‌دهد. در جدول ۴-۴ برای هر دو جاذب مورد استفاده، بیشترین میزان درصد جذب برای کمترین و بیشترین میزان غلظت اولیه‌ی متیلن بلو نشان داده شده است.

جدول ۴-۴: میزان حداکثر جذب متیلن بلو از محلول در مرحله بهینه‌سازی غلظت اولیه‌ی محلول رنگی (pH=8، دوز جاذب ۱/۵g/L، زمان ۳ دقیقه)

ظرفیت جذب جاذب (mg/g)	درصد جذب آلاینده	غلظت اولیه‌ی بهینه محلول آلاینده (ppm)	جاذب
۲/۹۵	۸۸/۶۰	۵	پودر برگ
۵۵/۷۷	۸۳/۶۶	۱۰۰	پودر برگ
۳/۰۴	۹۱/۴۰	۵	پودر ساقه
۵۱/۷۴	۷۷/۶۱	۱۰۰	پودر ساقه

در تحقیقات پیشین صورت گرفته توسط محققین، از جاذب‌هایی نظیر سبوس برنج، برگ درخت نیم<sup>۱</sup>، سبوس گندم و پوست آناناس برای حذف متیلن بلو از محلول آبی استفاده شد. با مقایسه‌ی نتایج بدست آمده در این پژوهش با نتایج گزارش شده در تحقیقات پیشین (جدول ۴-۵) می‌توان بیان نمود که جاذب-های مورد استفاده در این تحقیق جاذب‌های مناسبی جهت حذف رنگ متیلن بلو از محلول آبی به شمار می‌روند و از بازدهی بالایی جهت فرآیند تصفیه آب برخوردار می‌باشند.

جدول ۴-۵: مقایسه ظرفیت جذب جاذب‌های مورد استفاده جهت حذف متیلن بلو از محلول آبی

منبع	ظرفیت جذب (mg/g)	جاذب مورد استفاده
Vadivelan and Vasanth Kumar, (2005)	۴۰/۵۸	سبوس برنج
Bhattacharyya and Sharma, (2005)	۱۹/۸-۶۱/۷۶	برگ درخت نیم
Bulut and Aydin, (2006)	۲۱/۱۶-۵۰/۵۶	سبوس گندم
Annadurai et al, (2002)	۲۰/۱۸-۸/۶	پوست موز و پوست پرتقال
پژوهش حاضر	۷۲/۴۶	پودر ساقه درخت ابریشم
پژوهش حاضر	۱۵۳/۸۵	پودر برگ درخت ابریشم

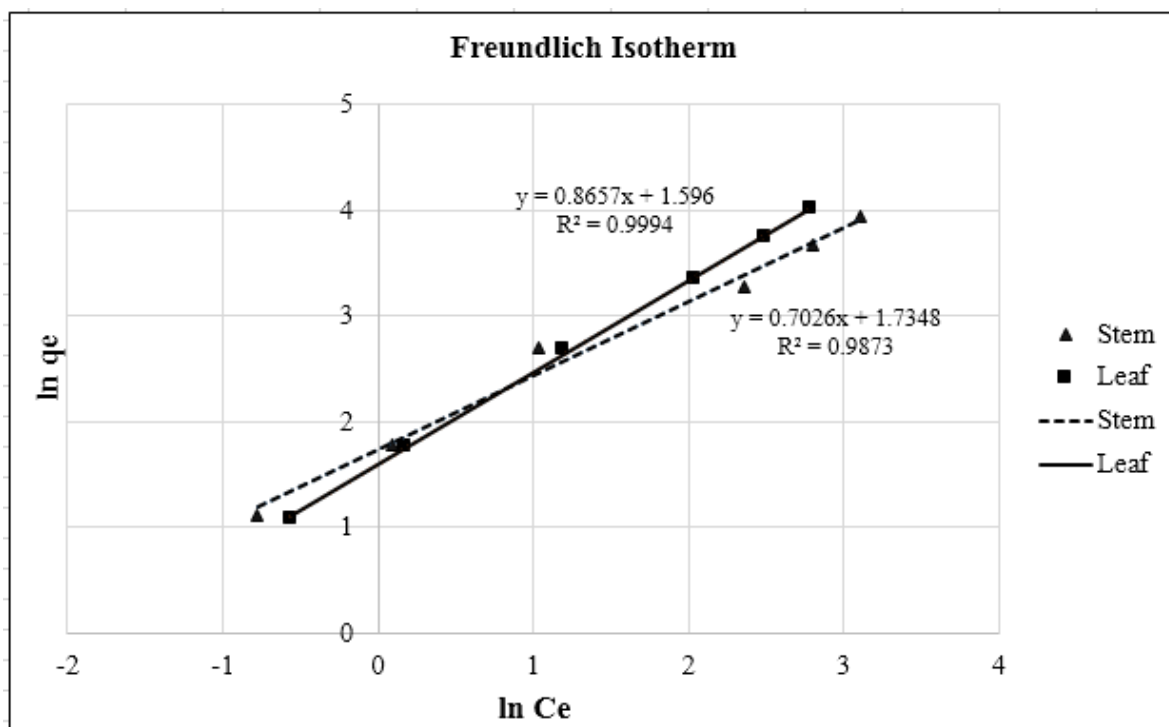
<sup>1</sup> Neem



### ۴-۳ بررسی مدل‌های ایزوترم‌های جذب

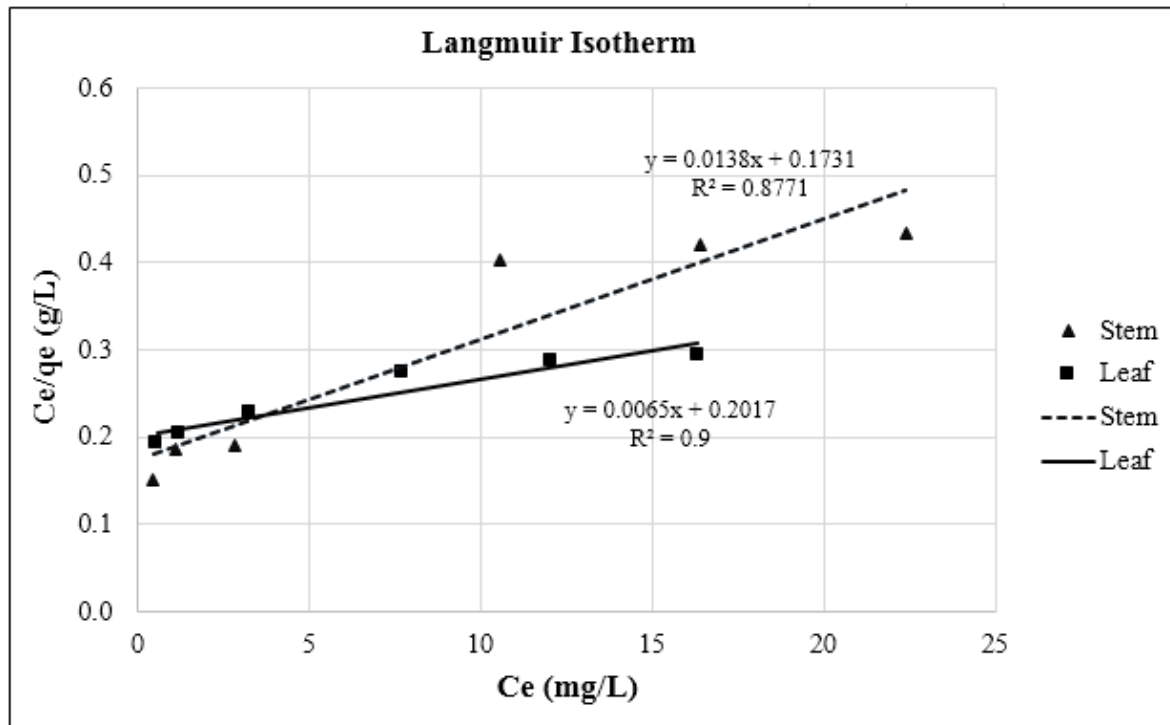
ایزوترم جذب، در توصیف چگونگی توزیع ماده‌ی جذب شونده بین فاز مایع و جامد در زمان رسیدن به تعادل نقش مهمی دارد (Yao et al, 2010).

تعادل جذب اطلاعات فیزیکی-شیمیایی بنیادینی برای ارزیابی قابلیت اجرا فرآیند جذب به عنوان یک واحد عملیاتی فراهم می‌کند (Uddin et al, 2009). در پژوهش حاضر با استفاده از نتایج بدست آمده از آزمایشات انجام شده در مراحل بهینه‌سازی، تاثیر غلظت اولیه‌ی متیلن بلو بر فرآیند جذب با استفاده از سه ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و D-R با استفاده از معادلات ذکر شده در بخش ۲-۷، مورد ارزیابی قرار گرفت. شکل‌های ۴-۶، ۴-۷ و ۴-۸ به ترتیب نشان‌دهنده‌ی تعادل جذب بدست آمده توسط جاذب‌ها برای ایزوترم‌های فروندلیچ، لانگمویر و D-R می‌باشند. ثابت‌های تعادل هر کدام از ایزوترم‌ها به همراه ضرایب همبستگی آن‌ها در جدول ۴-۶ برای هر یک از جاذب‌ها آورده شده است.



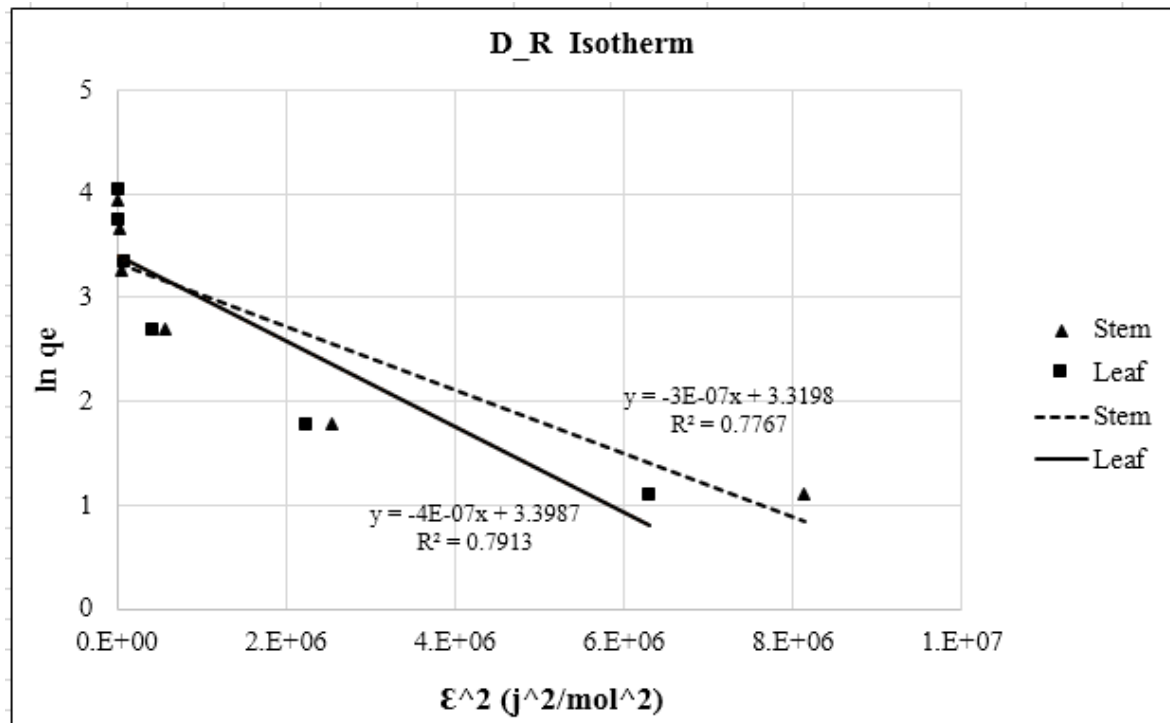
شکل ۴-۶: تغییرات  $\ln q_e$  برحسب  $\ln C_e$  جهت بررسی ایزوترم جذبی فروندلیچ برای جذب متیلن بلو از محلول آبی توسط

جاذب‌های پودر برگ و ساقه‌ی درخت ابریشم ( $pH=8$ ، دوز جاذب  $1/5g/L$ ، زمان ۳ دقیقه)



شکل ۴-۷: تغییرات  $C_e/q_e$  بر حسب  $C_e$  جهت بررسی ایزوترم جذبی لانگمویر برای جذب متیلن بلو از محلول آبی توسط

جاذب‌های پودر برگ و ساقه‌ی درخت ابریشم ( $pH=8$ ، دوز جاذب  $1/5g/L$ ، زمان ۳ دقیقه)



شکل ۴-۸: تغییرات  $\ln q_e$  بر حسب  $E^2$  جهت بررسی ایزوترم جذبی D-R برای جذب متیلن بلو از محلول آبی توسط

جاذب‌های پودر برگ و ساقه‌ی درخت ابریشم ( $pH=8$ ، دوز جاذب  $1/5g/L$ ، زمان ۳ دقیقه)

جدول ۴-۶: ثابت‌های ایزوترم‌های جذب محاسبه شده برای جذب متیلن بلو از محلول آبی توسط جاذب‌های پودر برگ و ساقه‌ی درخت ابریشم (pH=۸، دوز جاذب ۱/۵g/L، زمان ۳ دقیقه)

پودر برگ	پودر ساقه		
$0 < R_L < 1$	$0 < R_L < 1$	$R_L$	ایزوترم لانگمویر
۷۲/۴۶	۱۵۳/۸۵	$q_{max} \left( \frac{mg}{g} \right)$	
۰/۰۸	۰/۰۳	$b \left( \frac{L}{mg} \right)$	
۰/۸۷	۰/۹۰	$R^2$	
۵/۶۴	۴/۹۳	$K_f \left( \left( \frac{mg}{g} \right) / \left( \frac{mg}{L} \right)^n \right)$	ایزوترم فرندلیچ
۱/۴۲	۱/۱۶	n	
۰/۷۰	۰/۸۶	$\frac{1}{n}$	
۰/۹۸	۰/۹۹	$R^2$	
۲۷/۶۵	۲۹/۹۲	$q_{max} \left( \frac{mg}{g} \right)$	ایزوترم D-R
$3 \times 10^{-7}$	$4 \times 10^{-7}$	$K_{DR} \left( \frac{mol^2}{J} \right)$	
۱۲۹۰/۹۹	۱۱۱۸/۰۳	$E \left( \frac{J}{mol} \right)$	
۰/۷۷	۰/۷۹	$R^2$	

جدول ۴-۷: تفسیر پارامترهای مربوط به ایزوترم‌های جذب

بیشترین ظرفیت جذب جاذب	$q_{max}$
ثابت انرژی پیوند لانگمویر	b
ضریب همبستگی	$R^2$
ثابت تناسب فرندلیچ	$K_f$
ثابت فرندلیچ	n
شیب ایزوترم فرندلیچ	1/n
ثابت D-R	$K_{DR}$
انرژی جذب	E

نتایج حاصل از بررسی ایزوترم‌های جذب متیلن بلو توسط جاذب‌های پودر برگ و ساقه‌ی درخت ابریشم را می‌توان به صورت زیر بیان نمود:

همانطور که مشاهده می‌شود، با توجه به ضرایب همبستگی، فرآیند جذب در هر دو جاذب بیشترین تطابق را با ایزوترم فروندلیچ با ضریب همبستگی ۰/۹۹ برای جاذب پودر برگ و ۰/۹۸ برای جاذب پودر ساقه دارد و پس از آن به ترتیب با ایزوترم‌های لانگمویر و D-R تطابق دارد. ایزوترم فروندلیچ یک رابطه‌ی تجربی است که جذب ماده‌ی حل شده در محلول به سطح جامد را توصیف می‌کند و فرض می‌کند که در فرآیند جذب، مکان‌های جذب متفاوتی با انرژی‌های جذب متفاوت شرکت می‌کنند (Yao et al, 2010). این ایزوترم در فرآیندهای جذب غیر ایده‌آل روی سطوح ناهموار و همراه با جذب چند لایه، بکار گرفته می‌شود (Ali et al, 2013). در این فرآیند با افزایش غلظت متیلن بلو موجود در محلول، ظرفیت جذب جاذب نیز افزایش می‌یابد که با یافته‌های محققین دیگر (Shafique et al, 2012) تطابق دارد.

در ایزوترم فروندلیچ،  $n$  نشان‌دهنده‌ی مطلوبیت فرآیند جذب است. در صورتی‌که:

$2 < n < 10$  ← فرآیند جذب مناسب است

$1 < n < 2$  ← فرآیند جذب تا حدی مشکل است

$n < 1$  ← جذب انجام شده ضعیف است

شیب منحنی ایزوترم ( $1/n$ )، مشخص کننده‌ی شدت فرآیند جذب یا همگنی سطح جاذب است. مقدار بالای  $1/n$  حاکی از آن است که تغییر اندکی در غلظت آلاینده منجر به تغییرات نسبتاً زیادی در مقدار جذب آلاینده می‌شود. هرچه مقدار  $1/n$ ، به ۰ نزدیکتر باشد ناهمگنی سطح جاذب بیشتر است و هرچه این مقدار به ۱ نزدیکتر باشد ناهمگنی سطح جاذب کمتر است (Yao et al, 2010 ; Ali et al, 2013). از آنجایی که در آزمایشات انجام شده در این تحقیق، برای هر دو جاذب،  $1 < n < 2$  است در نتیجه جذب تا حدی مشکل است. مقدار شیب ایزوترم فروندلیچ در هر دو جاذب به ۱ نزدیکتر است بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که سطح هر دو جاذب، از ناهمگنی کمی برخوردارند.

پارامتر  $b$  در ایزوترم لانگمویر بیانگر سهولت جذب یا واجذب آلاینده از سطح جاذب است. عبارتی این پارامتر، میزان تمایل ماده‌ی جذب شونده به جذب توسط جاذب را تعیین می‌کند. هرچه این مقدار بیشتر باشد تمایل به جذب بیشتر و در نتیجه انرژی پیوند ماده‌ی جذب شونده به جاذب نیز بیشتر است (Ali et al, 2013). با توجه به بیشتر بودن این پارامتر در جاذب پودر ساقه می‌توان نتیجه گرفت که انرژی پیوند این جاذب بیشتر از پودر برگ است. از آنجاییکه غلظت اولیه‌ی متیلن بلو در آزمایشات صورت گرفته بین ۵ تا ۱۰۰ ppm بوده است، پارامتر  $R_L$  یا ضریب جدایی (رابطه‌ی ۲-۳) برای جاذب‌های پودر برگ و ساقه به ترتیب در بازه‌های ۰/۲۵ تا ۰/۸۷ و ۰/۱۱ تا ۰/۷۱ بدست آمده است.

با توجه به این که مقدار این پارامتر برای جاذب‌های ذکر شده بزرگتر از ۰ و کوچکتر از ۱ بدست آمده است، بر اساس نتایج محققین (Chakravarty et al, 2010)، می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند جذب متیلن بلو، مطلوب می‌باشد.

چنانچه پارامتر E (مقدار متوسط انرژی آزاد جذب) از  $8000 \text{ J/mol}$  کمتر باشد، نشان‌دهنده‌ی جذب فیزیکی و اگر بیش از  $8000 \text{ J/mol}$  باشد مکانیسم جذب شیمیایی توسط جاذب‌ها را روشن می‌سازد (Ding et al, 2012). مقدار این پارامتر در ایزوترم D-R (۸-۲) برای جاذب‌های پودر برگ و ساقه به ترتیب معادل  $1118/03$  و  $1290/99$  ژول بر مول بدست آمد. با توجه به آنکه مقدار بدست آمده کمتر از  $8000$  ژول بر مول می‌باشد، در نتیجه فرآیند غالب در جذب متیلن بلو توسط جاذب‌های مورد استفاده در این پژوهش از نوع جذب فیزیکی است. بدین معنی که مولکول‌های متیلن بلو توسط نیروهای واندروالسی و الکترواستاتیکی بین مولکولی به سطح جاذب، جذب شده‌اند. بنابراین این نوع فرآیند جذب برگشت‌پذیر است. بر اساس نتایج حاصل:

- انرژی پیوند مولکول‌های متیلن بلو با ذرات ساقه بیشتر از برگ است.
- فرآیند جذب توسط هر دو جاذب، فیزیکی و برگشت‌پذیر است.

#### ۴-۴ بررسی سینتیک‌های جذب

سینتیک‌های جذب یکی از مشخصه‌های مهم در تعریف بازده فرآیند جذب به شمار می‌روند. مدل‌های سینتیکی گوناگونی توسط محققین پیشنهاد شده است که در آن‌ها جذب شامل سه مدل سینتیکی مرتبه‌ی صفر، شبه مرتبه‌ی اول و شبه مرتبه‌ی دوم است (Bhatnagar and Jain, 2005). در پژوهش حاضر، تطابق فرآیند جذب رنگ متیلن بلو توسط جاذب‌ها با دو مدل سینتیکی که روابط آن‌ها در بخش ۲-۷ ارائه شد بررسی شده است. این مدل‌ها بیشتر به منظور توصیف فرآیند جذب آلاینده‌ها از جمله رنگ‌ها، بر روی سطوح جامد مورد استفاده قرار می‌گیرند (Yao et al, 2010). شکل‌های ۴-۹، ۴-۱۰ نمودارهای بدست آمده برای هر کدام از مدل‌های سینتیکی یاد شده می‌باشند. نتایج حاصل از بررسی سینتیک‌های جذب دو جاذب در جدول ۴-۸ آورده شده است.

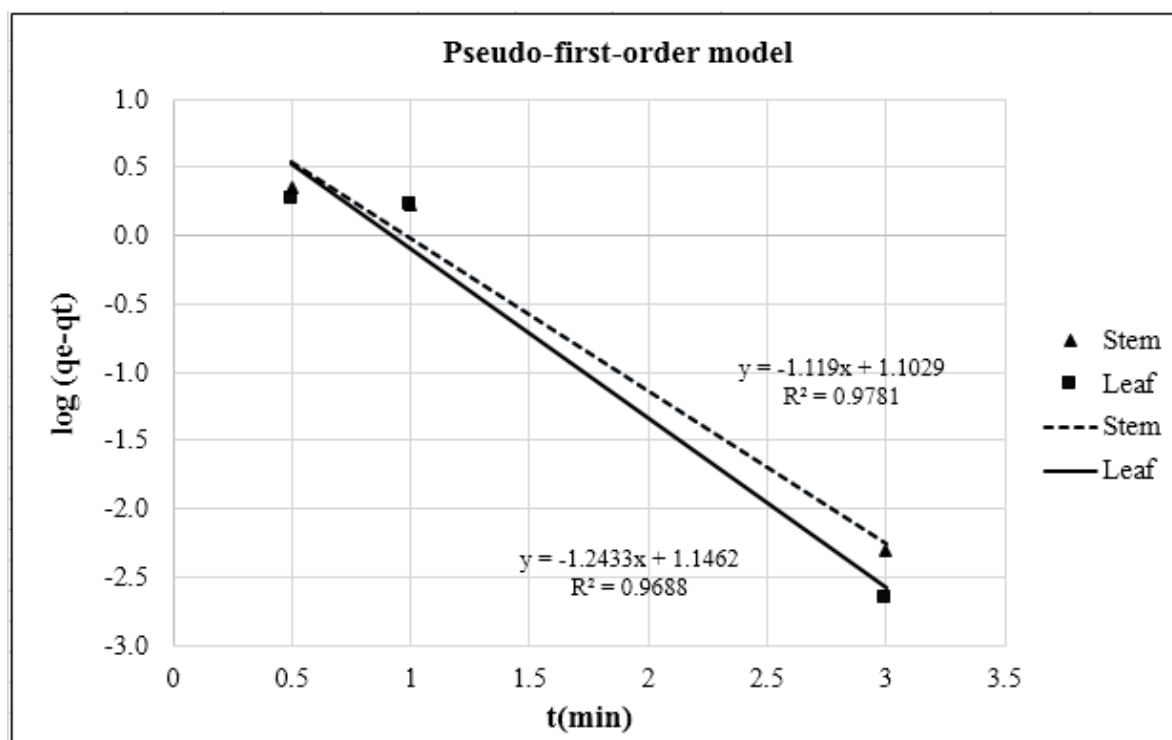
جدول ۴-۸: ضرایب سینتیک‌های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای جذب متیلن بلو توسط جاذب‌های پودر برگ و ساقه‌ی درخت ابریشم قرمز (pH=۸، دوز جاذب ۱/۵g/L، غلظت اولیه‌ی آلاینده ۵۰ ppm)

R <sup>2</sup>	K	q <sub>e</sub> (mg/g) تئوری	q <sub>e</sub> (mg/g) تجربی	
۰/۹۶	۲/۸۶	۱۴/۰۰	۲۶/۳۶	مدل سینتیکی شبه مرتبه اول
۰/۹۹	۰/۴۶	۲۵/۹۷	۲۶/۳۶	مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم
۰/۹۷	۲/۵۸	۱۲/۵۹	۲۶/۵۴	مدل سینتیکی شبه مرتبه اول
۰/۹۹	۰/۵۱	۲۶/۰۴	۲۶/۵۴	مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم

پودر برگ

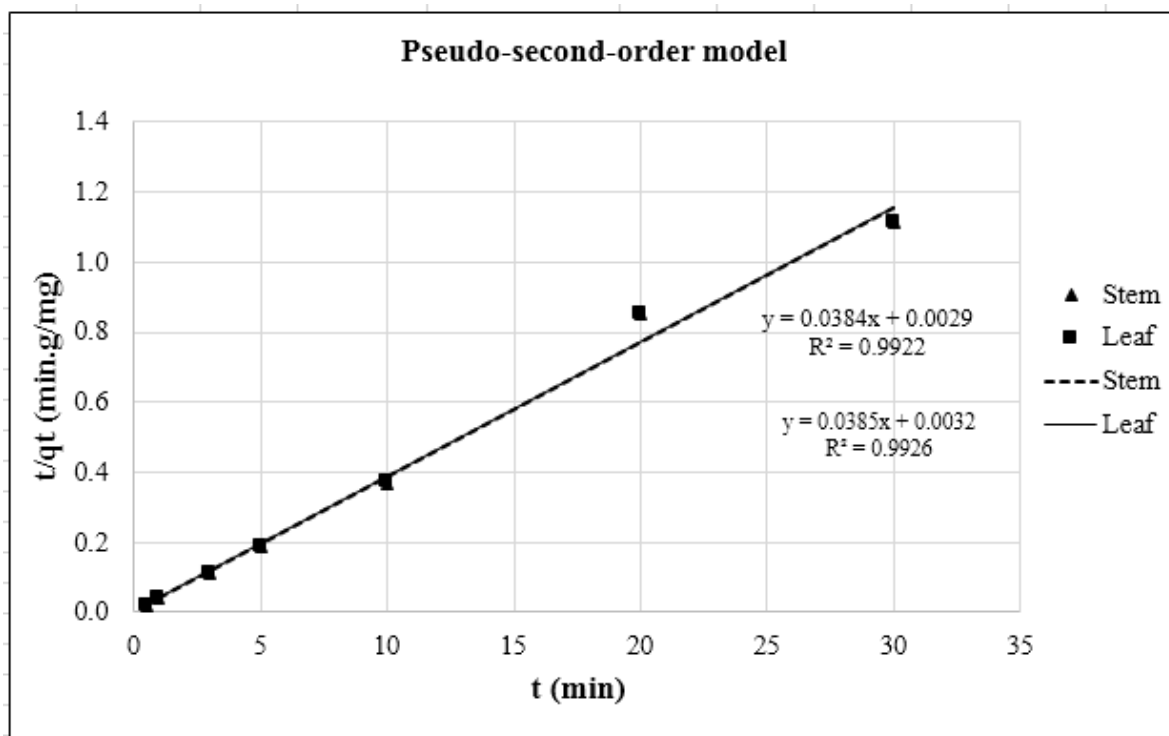
پودر ساقه





شکل ۴-۹: نمودار مدل سینتیکی شبه مرتبه اول برای جذب متیلن بلو توسط جاذب‌های پودر برگ و ساقه‌ی درخت ابریشم

قرمز (pH=۸، دوز جاذب ۱/۵g/L، غلظت اولیه‌ی آلاینده ۵۰ ppm)



شکل ۴-۱۰: نمودار مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم برای جذب متیلن بلو توسط جاذب‌های پودر برگ و ساقه‌ی درخت ابریشم

قرمز (pH=۸، دوز جاذب ۱/۵g/L، غلظت اولیه‌ی آلاینده ۵۰ ppm)

نتایج بدست آمده از بخش سینتیک جذب نشان داد که هر دو جاذب پودر برگ و ساقه، از سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کنند. ضریب همبستگی برای سینتیک شبه مرتبه دوم، بالا بوده و مقادیر تجربی، شباهت و نزدیکی زیادی به مقادیر بدست آمده از آزمایشات دارد. این نتایج نشان می‌دهد که جذب مولکول‌های متیلن بلو بر روی جاذب‌ها، انطباق زیادی با مدل شبه مرتبه دوم دارد. این نتایج مشابه نتایج بدست آمده توسط یائو<sup>۱</sup> و همکاران در سال ۲۰۱۰ است (Yao et al, 2010).

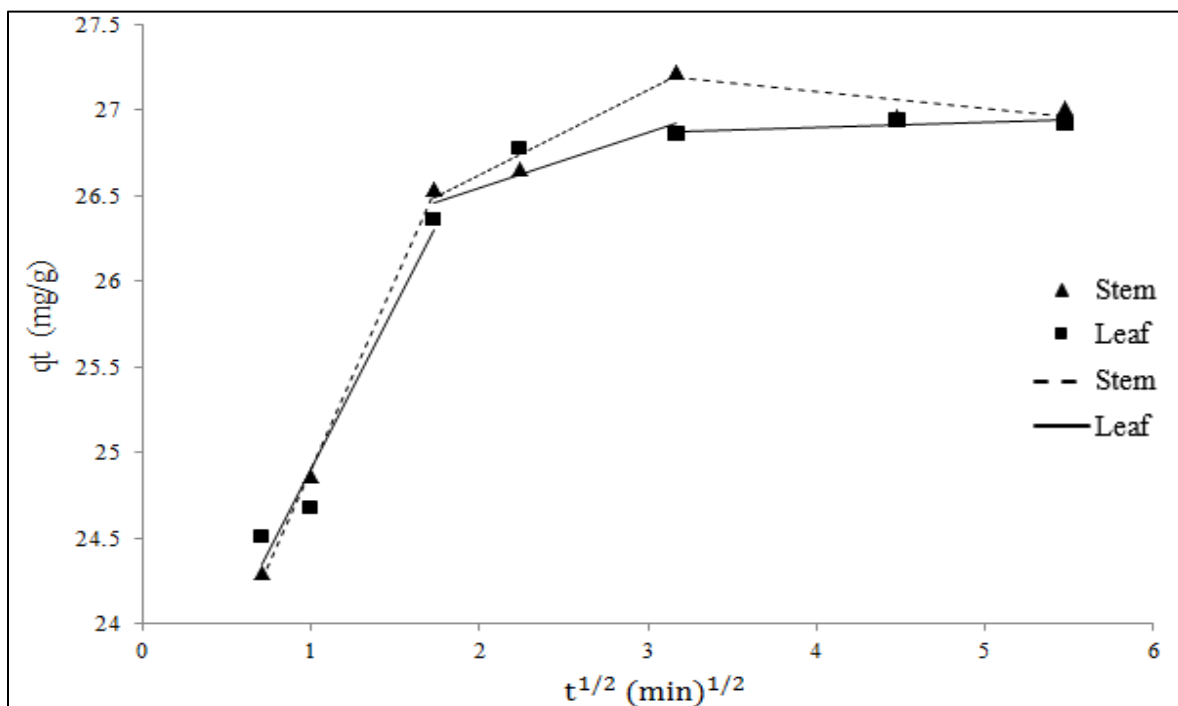
#### ۴-۵ بررسی مکانیسم جذب آلاینده متیلن بلو توسط جاذب‌ها

##### ۴-۵-۱ مدل توزیع درون ذره‌ای

به منظور تعیین آنکه در فرآیند جذب متیلن بلو توسط جاذب‌های مورد استفاده آیا توزیع غشایی بعنوان مرحله‌ی محدود کننده‌ی سرعت عمل می‌کند یا توزیع درون ذره‌ای، پارامترهای مربوط به مدل توزیع درون ذره‌ای محاسبه شده و در جدول ۴-۹ آورده شده‌اند. همچنین منحنی  $q_t$  بر حسب  $t^{1/2}$  نیز در شکل ۴-۱۱ نشان داده شده است. همانطور که در شکل ۴-۱۱ مشاهده می‌شود، فرآیند جذب در هر دو جاذب، در سه مرحله رخ می‌دهد. مرحله‌ی نخست نشان‌دهنده‌ی توزیع سطحی است و مرحله‌ی بعدی که شیب کمتری دارد نشان‌دهنده‌ی جذب تدریجی متیلن بلو است که در آن توزیع درون ذره‌ای

<sup>۱</sup> Yao

محدود کننده سرعت جذب است. مرحله سوم مرحله‌ای است که فرآیند جذب به تعادل می‌رسد (Olu-Owolabi et al, 2014). با توجه به نتایج تحقیقات پیشین (Olu-Owolabi et al, 2014) به دلیل آنکه این منحنی از مبدا مختصات نمی‌گذرد، توزیع درون ذره‌ای به تنهایی بعنوان مرحله‌ی محدود کننده جذب در نظر گرفته نمی‌شود. سه مرحله سرعت جذب متیلن بلو را کنترل می‌کنند اما در هر بازه‌ی زمانی یکی از آن‌ها محدود کننده سرعت فرآیند جذب است.



شکل ۴-۱۱: مدل سینتیکی درون ذره‌ای (وبر\_موریس) برای جذب آلاینده‌ی متیلن بلو از محلول آبی توسط پودر برگ و ساقه‌ی درخت ابریشم (pH=۸، دوز جاذب ۱/۵g/L، غلظت آلاینده ۵۰ ppm)

جدول ۴-۹: پارامترهای مربوط به مدل توزیع درون ذره‌ای وبر- موریس برای جذب متیلن بلو توسط جاذب‌های پودر برگ و ساقه (pH=۸، دوز جاذب ۱/۵g/L، غلظت آلاینده ۵۰ ppm)

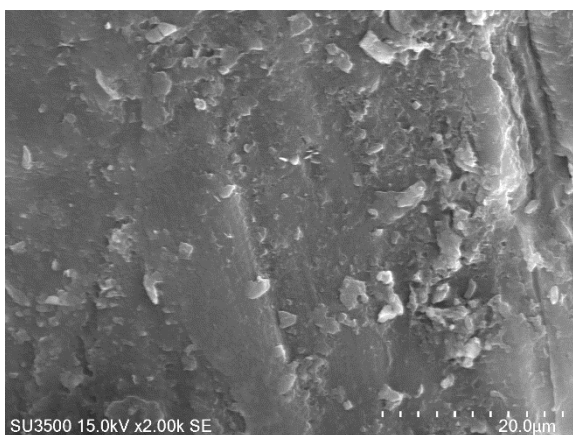
وبر _ موریس		
۰/۳۲	$K_{id} \text{ (mg/(g.min}^{1/2})$	پودر برگ
۲۵/۹۰	$\theta \text{ (mg/g)}$	
۰/۴۹	$K_{id} \text{ (mg/(g.min}^{1/2})$	پودر ساقه
۲۵/۶۲	$\theta \text{ (mg/g)}$	

مقدار  $\theta$  نمایانگر ضخامت لایه‌ی مرزی است (Olu-Owolabi et al, 2014) که این پارامتر در هر دو جاذب مقدار بالایی دارد، این امر حاکی از آن است که توزیع سطحی در سراسر فرآیند جذب نقش بیشتری را ایفا می‌کند. این نتایج تایید کننده‌ی نتایج بدست آمده در بخش ۴-۲-۲ است.

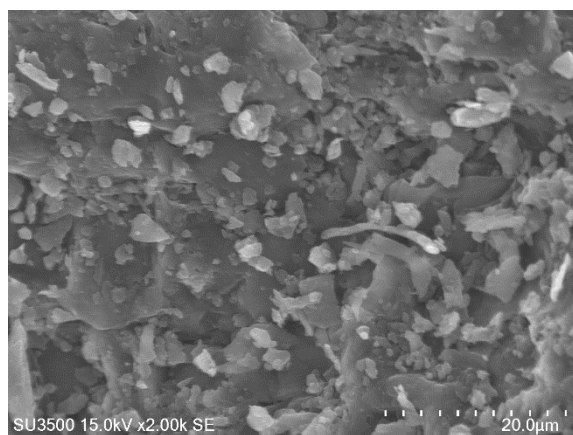
#### ۴-۵-۲ نتایج حاصل از آزمایش SEM

شکل‌های ۴-۱۲ و ۴-۱۳ به ترتیب مربوط به عکسبرداری SEM سطوح جاذب‌های پودر ساقه و برگ درخت ابریشم است. در شکل ۴-۱۲(ب)، مشاهده می‌شود که در اثر فرآیند جذب، سطح یکنواخت شده و از حالت غیر یکنواختی خارج شده است. با توجه به شکل ۴-۱۳(ب)، پس از انجام آزمایش اشکال استوانه-ای شکل به سطح نمونه اضافه شده است بنابراین با توجه به تغییرات روی سطح، آلاینده‌ی مورد نظر جذب شده است. در هر دو جاذب‌ها، پس از انجام آزمایش اندازه‌ی ذرات جاذب ریزتر شده است. با مقایسه‌ی شکل‌های ۴-۱۲(ب) و ۴-۱۳(ب) مشاهده می‌شود که سطح ذرات ساقه یکنواخت‌تر شده که

نشان دهنده‌ی آن است که ذرات پودر ساقه عملکرد بهتری در جذب متیلن بلو نسبت به ذرات برگ دارد که این نتایج با نتایج بدست آمده در بخش ۴-۲-۳ تطابق دارد.

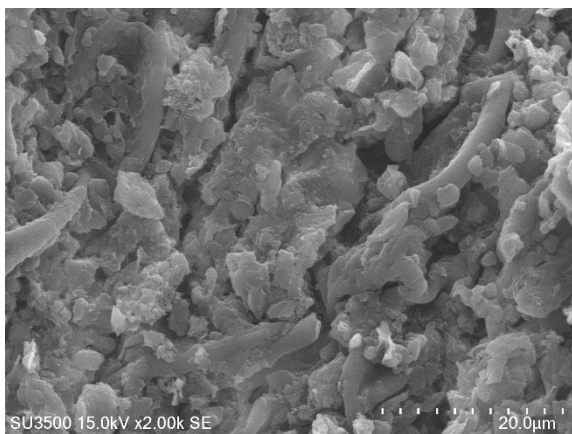


(ب)

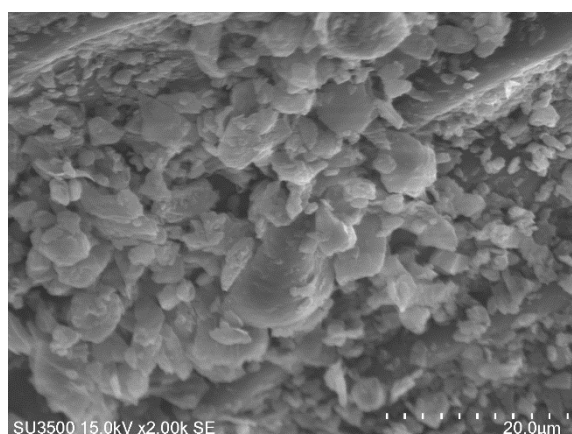


(الف)

شکل ۴-۱۲: عکسبرداری SEM از سطح پودر ساقه (الف) قبل از انجام آزمایش (ب) پس از انجام آزمایش (pH=۸، دوز جاذب ۱/۵g/L، زمان ۳ دقیقه)



(ب)



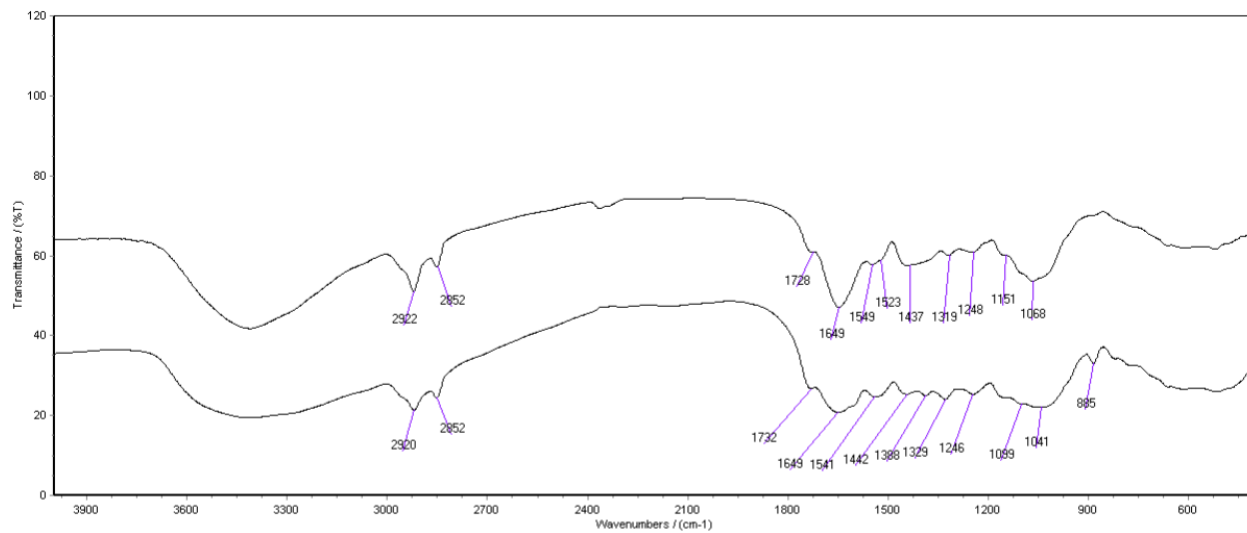
(الف)

شکل ۴-۱۳: عکسبرداری SEM از سطح پودر برگ (الف) قبل از انجام آزمایش (ب) پس از انجام آزمایش (pH=۸، دوز جاذب ۱/۵g/L، زمان ۳ دقیقه)

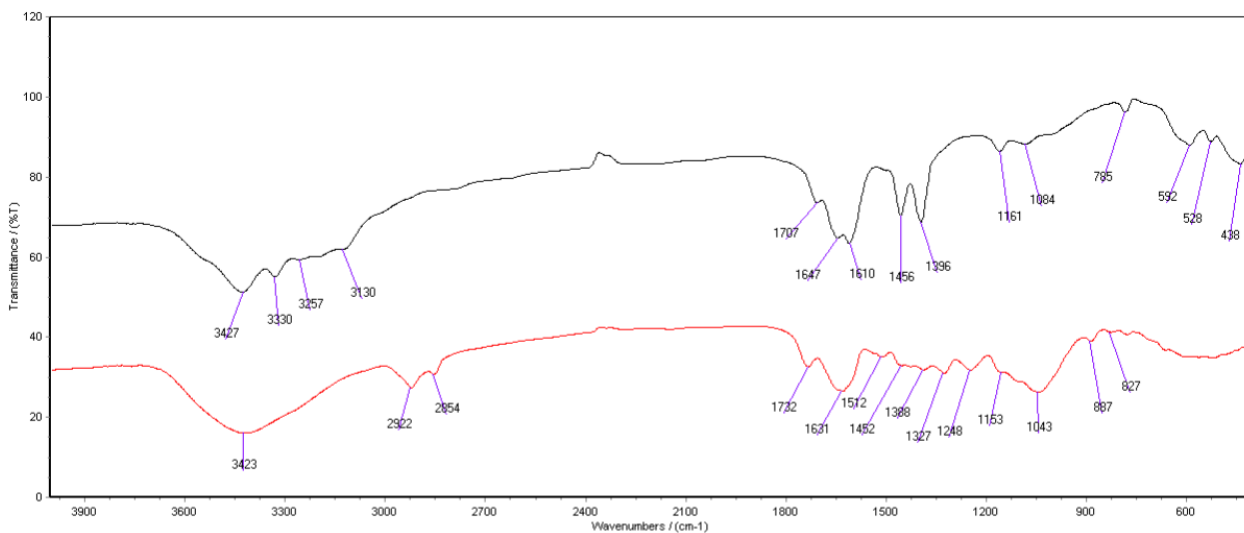
### ۳-۵-۴ نتایج حاصل از آزمایش FT-IR

گروه‌های عاملی اصلی شرکت کننده در جذب زیستی گروه‌هایی هستند که در سطح دیواره‌ی سلول واقع-  
اند. مانند گروه‌های کربوکسیل<sup>۱</sup>، سولفونات<sup>۲</sup>، فسفات<sup>۳</sup>، ایمیدازول<sup>۴</sup>، گروه‌های آمید<sup>۵</sup> و آمین<sup>۶</sup> (Chojnacka, 2010). طیف‌های FT-IR پودر برگ و پودر ساقه‌ی درخت ابریشم قرمز قبل و پس از فرآیند جذب به ترتیب در شکل‌های ۴-۱۴ و ۴-۱۵ نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود این طیف‌ها پیک‌های جذبی متعددی را نشان می‌دهند که بیانگر ساختار پیچیده‌ی پودر برگ و پودر ساقه درخت ابریشم قرمز است. با توجه به شکل‌های ۴-۱۴ و ۴-۱۵ پس از فرآیند جذب جابجایی در پیک‌های جذبی صورت گرفته است که این امر مطابق با نتایج محققین پیشین است (Hameed and ; Uddin et al, 2009). Ahmad, 2009). اطلاعات مربوط به آنالیز طیف جذبی مادون قرمز جاذب‌های پودر برگ و پودر ساقه به ترتیب در جداول ۴-۱۰ و ۴-۱۱ قابل ملاحظه است. با توجه به پیک‌های جذبی جابجا شده پس از جذب می‌توان اینگونه نتیجه گرفت که گروه‌های آمین<sup>۵</sup>، تانویه، C-O کششی، PO<sub>2</sub> و -OH گروه‌های عاملی شرکت کننده در فرآیند جذب متیلن بلو توسط پودر برگ می‌باشند. در فرآیند جذب آلاینده توسط پودر ساقه بطور عمده گروه‌های عاملی OH، CH<sub>3</sub>، -CH<sub>2</sub> و PO<sub>2</sub> شرکت دارند.

<sup>1</sup> Carboxyl  
<sup>2</sup> Sulfonate  
<sup>3</sup> Phosphate  
<sup>4</sup> Imidazole  
<sup>5</sup> Amide  
<sup>6</sup> amino



شکل ۴-۱۴: طیف FT-IR پودر برگ. طیف بالایی مربوط به قبل از فرآیند جذب و طیف پایینی مربوط به پس از فرآیند جذب است (pH=۸، دوز جاذب ۱/۵g/L، غلظت اولیه‌ی آلاینده ۵۰ ppm، زمان ۳ دقیقه)



شکل ۴-۱۵: طیف FT-IR پودر ساقه. طیف بالایی مربوط به قبل از فرآیند جذب و طیف پایینی مربوط به پس از فرآیند جذب است (pH=۸، دوز جاذب ۱/۵g/L، غلظت اولیه‌ی آلاینده ۵۰ ppm، زمان ۳ دقیقه)



جدول ۴-۱۰: پیک‌های جذبی طیف FT-IR و گروه‌های عاملی مربوط به آنها برای جاذب پودر برگ درخت ابریشم قرمز (pH=۸، دوز جاذب ۱/۵g/L، غلظت اولیه‌ی آلاینده ۵۰ ppm، زمان ۳ دقیقه)

مرجع	گروه عاملی	فرکانس ( $\text{cm}^{-1}$ )		
		جابجایی	پس از جذب	قبل از جذب
(Uddin et al, 2009)	گروه‌های آمینه ثانویه	-۸	۱۵۴۱	۱۵۴۹
(Uddin et al, 2009)	گروه‌های آمینه ثانویه	-۸۱	۱۴۴۲	۱۵۲۳
(Hameed and Ahmad, 2009)	C-O کششی گروه اتر	-۴۹	۱۳۸۸	۱۴۳۷
(Senthil Kumar et al, 2011)	PO2 کششی	-۵۲	۱۰۹۹	۱۱۵۱
(Hameed and Ahmad, 2009)	-OH کششی	-۲۷	۱۰۴۱	۱۰۶۸

جدول ۴-۱۱: پیک‌های جذبی طیف FT-IR و گروه‌های عاملی مربوط به آنها برای جاذب پودر ساقه درخت ابریشم قرمز (pH=۸، دوز جاذب ۱/۵g/L، غلظت اولیه‌ی آلاینده ۵۰ ppm، زمان ۳ دقیقه)

مرجع	گروه عاملی	فرکانس ( $\text{cm}^{-1}$ )		
		جابجایی	پس از جذب	قبل از جذب
(Uddin et al, 2009)	CH3 خمشی متقارن	-۴	۱۴۵۲	۱۴۵۶
(chakravarty et al, 2010)	-CH2 و CH3	-۸	۱۳۸۸	۱۳۹۶
(Senthil Kumar et al, 2011)	PO2 کششی	-۸	۱۱۵۳	۱۱۶۱
(Hameed and Ahmad, 2009)	-OH کششی	-۴۱	۱۰۴۳	۱۰۸۴

با توجه به شکل ۴-۱۴ پس از فرآیند جذب پیک‌های  $2922\text{ cm}^{-1}$  و  $2854$  به ساختار پودر ساقه اضافه شده‌اند. با توجه به آنکه این پیک‌ها مربوط به گروه آلیفاتیک می‌باشند (Uddin et al, 2009) و ساختار رنگ متیلن بلو نیز دارای این گروه است، در نتیجه اضافه شدن این پیک‌های جذبی تصدیق کننده‌ی جذب متیلن بلو توسط پودر ساقه می‌باشد.

همانطور که در شکل ۴-۱۵ قابل ملاحظه است پس از فرآیند جذب پیک  $885\text{ cm}^{-1}$  به ساختار پودر برگ اضافه شده است. این پیک مربوط به گروه C-H خمشی است. از آنجاییکه رنگ متیلن بلو در ساختار خود دارای این گروه عاملی می‌باشد در نتیجه گروه C-H اضافه شده به طیف پودر برگ پس از جذب، مربوط به رنگ متیلن بلو است.

# فصل ۵ نتیجه گیری و

## پیشنهادات

## ۵-۱ مقدمه

در این مبحث، به جمع‌بندی نتایج حاصل از این پژوهش پرداخته شده و سپس شرایط بهینه به همراه ایزوترم و سینتیک جذب مطلوب برای هر جاذب بیان شده است. در ادامه پیشنهاداتی پیرامون ادامه و انجام پژوهش‌های آتی ارائه گردیده است.

## ۵-۲ جمع‌بندی نتایج فرآیند جذب

در این پژوهش، به منظور حذف آلاینده‌ی متیلن بلو از محلول آبی از پودر برگ و ساقه‌ی درخت ابریشم قرمز (*Albizia julibrissin*) به عنوان جاذب استفاده شد. در آزمایشات ناپیوسته، جذب به شدت تحت تاثیر پارامترهای گوناگونی از جمله زمان تماس، pH، غلظت اولیه‌ی محلول رنگی و دوز جاذب است. در پژوهش حاضر، حذف متیلن بلو از محلول آبی برای پارامترهای مذکور بهینه‌سازی گردید. تفسیر فرآیند حذف، با استفاده از مطالعات ایزوترم‌ها و سینتیک‌های جذب انجام گرفت. نتایج این بخش به قرار زیر است:

### ۵-۲-۱ بهینه‌سازی فرآیند جذب

❖ بهینه‌سازی پارامتر pH: با توجه به نتایج، مشاهده گردید که در هر دو جاذب، با افزایش pH

محلول، راندمان حذف آلاینده افزایش پیدا می‌کند. از آنجایی که  $pH=8$  به pH طبیعی آب

نزدیکتر است، این pH به عنوان pH بهینه برای انجام آزمایشات انتخاب گردید.

❖ بهینه‌سازی پارامتر دوز جاذب: پس از تعیین pH بهینه، به بهینه‌سازی دوز جاذب پرداخته شد. در

هر دو جاذب پودر برگ و ساقه‌ی درخت ابریشم، دوز جاذب معادل ۱/۵ گرم بر لیتر به عنوان دوز جاذب

بهینه در نظر گرفته شد.

❖ بهینه‌سازی پارامتر زمان تماس: نتایج حاصل از آزمایشات نشان داد که هر دو جاذب مورد آزمایش،

در زمان ۳ دقیقه به تعادل رسیدند و افزایش بیشتر زمان تاثیری بر افزایش راندمان فرآیند نداشت.

بنابراین زمان ۳ دقیقه به عنوان زمان بهینه برای ادامه‌ی آزمایشات انتخاب گردید.

❖ بهینه‌سازی غلظت اولیه‌ی آلاینده در محلول آبی: غلظت اولیه‌ی آلاینده از عوامل موثر بر فرآیند

جذب است که بوسیله‌ی انجام آزمایشات مربوطه در شرایط pH بهینه ۸، زمان تماس ۳ دقیقه و دوز

جاذب ۱/۵ گرم بر لیتر برای هر دو جاذب بهینه‌سازی گردید. در هر دو جاذب، بیشترین راندمان حذف در

غلظت ۵ppm رخ داد که برای پودر برگ و ساقه به ترتیب معادل ۸۸/۶٪ و ۹۱/۴۰٪ است.

### ۳-۵ جمع‌بندی نتایج ایزوترم‌های جذب

مطالعات انجام شده جهت بررسی ایزوترم‌های جذب برای دو جاذب پودر برگ و ساقه‌ی درخت ابریشم

قرمز نشان داد که هر دو جاذب پودر برگ و ساقه، به ترتیب با ضرایب همبستگی ۰/۹۹ و ۰/۹۸ از ایزوترم

فروندلیچ پیروی می‌کنند. بدین معنا که جذب در سطح پودر برگ و ساقه، بصورت چند لایه بر سطوح ناهموار و با انرژی‌های جذب متفاوتی رخ می‌دهد. با توجه به نتایج حاصل می‌توان بیان نمود که فرآیند جذب در هر دو جاذب فیزیکی و برگشت‌پذیر بوده و همچنین انرژی جذب در پودر ساقه بیشتر از پودر برگ است.

#### ۴-۵ جمع‌بندی نتایج سینتیک جذب

با توجه به نتایج حاصل از محاسبات سینتیک جذب برای جاذب‌های پودر برگ و ساقه، مشخص گردید که هر دو جاذب با ضریب همبستگی بیش از ۰/۹۹ از سینتیک شبه مرتبه‌ی دوم تبعیت می‌کنند.

#### ۵-۵ جمع‌بندی نتایج بررسی مکانیسم جذب

بر اساس نتایج حاصل از مدل توزیع درون ذره‌ای، فرآیند جذب در هر دو جاذب در ۳ مرحله رخ می‌دهد و به دلیل آنکه این منحنی از مبدا مختصات نمی‌گذرد در نتیجه این سه مرحله کنترل‌کننده‌ی سرعت جذب هستند به گونه‌ای که در هر بازه‌ی زمانی یکی از آن‌ها کنترل‌کننده‌ی فرآیند جذب است.

#### ۶-۵ جمع‌بندی نتایج SEM

بر اساس نتایج تست SEM، مورفولوژی سطح دو جاذب پودر برگ و پودر ساقه درخت ابریشم پس از انجام آزمایش دچار تغییر شده است، همچنین قابل مشاهده است که پودر ساقه پس از انجام آزمایش

عملکرد بهتری نسبت به پودر برگ در حذف آلاینده متیلن بلو از محلول آبی دارد.

#### ۵-۷ جمع‌بندی نتایج طیف FT-IR

بر اساس طیف مادون قرمز ذرات پودر ساقه و پودر برگ قبل و پس از فرآیند جذب، گروه‌های عاملی شرکت کننده در فرآیند جذب متیلن بلو توسط پودر برگ گروه‌های آمینه‌ی ثانویه، C-O کششی، PO<sub>2</sub> و OH- می‌باشند. همچنین در فرآیند جذب آلاینده توسط پودر ساقه بطور عمده گروه‌های عاملی OH، CH<sub>3</sub>، CH<sub>2</sub>- و PO<sub>2</sub> شرکت دارند.

نتایج کلی بدست آمده از آزمایشات انجام شده در این پژوهش بطور خلاصه در جدول ۵-۱ بیان شده است. بطور کلی می‌توان نتیجه گرفت که پودر برگ و ساقه‌ی درخت ابریشم قرمز می‌توانند بعنوان جاذب-های کم هزینه و با ظرفیت جذب مناسب، در حذف آلاینده‌ی متیلن بلو از محلول آبی مورد استفاده قرار بگیرند.

جدول ۵-۱: نتایج کلی آزمایشات انجام شده در این پژوهش

پودر برگ	پودر ساقه	
۸	۸	pH بهینه
۱/۵	۱/۵	دوز بهینه (g/L)
۳	۳	زمان بهینه (min)
٪۸۸/۶	٪۹۱/۴۰	میزان حذف متیلن بلو در غلظت اولیه Δppm
فروندلیج (R <sup>2</sup> = ۰/۹۹)	فروندلیج (R <sup>2</sup> = ۰/۹۸)	ایزوترم
شبه مرتبه دوم (R <sup>2</sup> = ۰/۹۹)	شبه مرتبه دوم (R <sup>2</sup> = ۰/۹۹)	سینتیک

#### ۵-۸ پیشنهادها برای مطالعات آتی

با توجه به کارایی پودر برگ و ساقه‌ی درخت ابریشم قرمز، پیشنهادهای زیر جهت انجام مطالعات آتی ارائه می‌گردد:

- استفاده از جاذب‌های پودر برگ و ساقه‌ی درخت ابریشم قرمز جهت حذف سایر آلاینده‌های رنگی از محلول آبی
- انجام آزمایشات جذب در شرایط پیوسته<sup>۱</sup> و در ستونهای جذب
- ارزیابی عملکرد جاذب‌های مذکور در تصفیه‌ی پساب کارخانجات نساجی

<sup>1</sup> continues



زارع م. عمادی م. ایرانیپور م. و بازرگان ر، (۱۳۹۴) "بررسی حذف رنگ متیلن بلو از آبهای آلوده توسط کاکل ذرت به عنوان یک بیوجاذب ارزان قیمت" **مواد نوین**، شماره ۴، ص ۸۱-۹۸.

Adamson A. W. and Gast A. P. (1990), "**Physical Chemistry of Surfaces**", 6, John Wiley & Sons, New York.

Al-Ghouti M. A. Khraisheh M. A. M. Allen S. J. and Ahmad M. N. (2003) "The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth" **J. Environ. Manage.**, **69**, pp 229–238.

Ali W. Hussain M. Ali M. Mubushar M. Tabassam M. A. R. Mohsin M. and Nasir H. A. A. (2013) "Evaluation of Freundlich and Langmuir Isotherm for Potassium Adsorption Phenomena" **Int. J. Agric. Crop Sci.**, **15**, **6**, pp 1048- 1054.

Anderson A. Gast A. P. (1990), "**Physical chemistry of surfaces**", 6, Wiley & Sons, New York.

Annadurai G. Juang R. -S. and Lee D. -J. (2002) "Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions" **J. Hazard. Mater.**, **92**, pp 263-274.

Asiagwu A. K. Omuku P. E. and Alisa C. O. (2013) "Kinetic Model for the Removal of Methyl Orange (Dye) From Aqueous Solution Using Avocado Pear (Persea Americana) Seed" **J. chem. biol. phys. sci.**, **3**, **1**, pp 48-57

Bhatnagar A. and Jain A. K. (2005) "A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water" **J. Colloid Interface Sci.**, **281**, pp 49-55.

Bhattacharyya K. G. and Sharma A. (2005) "Kinetics and thermodynamics of methylene blue adsorption on neem (Azadirachta indica) leaf powder" **Dyes Pigm.**, **65**, pp 51–59.

Bogner A. Jouneau P. -H. Thollet G. Basset D. and Gauthier C. (2007) "A history of scanning electron microscopy developments: towards "wet-STEM" imaging" **Micron.**, **38**, pp 390-401.

Brandao P. C. Souza T. C. Ferreira C. A. Hori C. E. and Romanielo L. L. (2010) "Removal Of petroleum hydrocarbons from aqueous solution using sugarcane bagasse as adsorbent" **J. Hazard. Mater.**, **175**, pp 1106-1112.

Bulut Y. and AydIn H. (2006). "A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells" **Desalination.**, **194**, pp 259–267.

Celik M. and Yoon R. (1991) "Adsorption of poly (oxyethylene) nonylphenol homologs on a low-ash coal" **Langmuir.**, **7**, pp 1770-1774.

Chakravarty P. Sarma N. S. and Sarma H. P. (2010) "Biosorption of Cadmium(II) from aqueous solution using heartwood powder of Areca catechu" **Chem. Eng. J.**, **162**, pp 949-955.

- Chojnacka K. (2010) "Biosorption and bioaccumulation—the prospects for practical applications" **Environ. Int.**, **36**, **3**, pp 299-307.
- Crini G. Badot P. -M. (2010), "**Sorption processes and pollution: conventional and non-conventional sorbents for pollutant removal from wastewaters**", Presses Univ. Franche-Comté, France.
- Dabrowski A. (2001) "Adsorption \_ from theory to practice" **Adv. Colloid Interface Sci.**, **93**, pp 135-224.
- Dada A. O. Olalekan A. P. Olatunya A. M. and Dada O. (2012) "Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich Isotherms studies of equilibrium sorption of Zn<sup>2+</sup> unto phosphoric acid modified rice husk" **IOSR J. Appl. Chem.**, **3**, **1**, pp 38-45.
- Derbyshire F. Jagtoyen M. Andrews R. Rao A. Martin-Gullon I. and Grulke E. (2004), "**Carbon materials in environmental applications, in: L.R. Radovic (Ed.)**", **Chem. Phys. Carbon.**, USA. Vol. 27.
- Ding y. Jing D. Gong H. Zhou L. and Yang X. (2012) "Biosorption of aquatic cadmium(II) by unmodified rice straw" **Bioresource Technol.**, **114**, pp 20-25.
- Do D.D. (1998), "**Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics:(With CD Containing Computer Matlab Programs)**", Vol. 2, World Scientific, London.
- Dogan M. Alkan M. Turkyilmaz A. and Ozdemir Y. (2004) "Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite" **J. Hazard. Mater.**, **109**, pp 141–148.
- El Qada E. N. Allen S. J. and Walker G. M. (2008) "Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto activated carbons" **Chem. Eng. J.**, **135**, pp 174-184.
- El-Sharkaway E. A. Soliman A. Y. Al-Amer K. M. (2007) "Comparative study for the removal of methylene blue via adsorption and photocatalytic degradation" **J. Colloid Interface Sci.**, **310**, pp 498–508.
- Fierro V. Torne´-Ferna´ndez V. Montane´ D. and Celzard A. (2008) "Adsorption of phenol onto activated carbons having different textural and surface properties" **Microporous Mesoporous Mater.**, **111**, pp 276-284.
- Garg V. K. Amita M. Kumar R. and Gupta R. (2004) "Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste" **Dyes Pigm.**, **63**, pp 243-250.
- Ghoreishi S. M. and Haghghi R. (2005) "Chemical catalytic reaction and biological oxidation for treatment of non-biodegradable textile effluent" **Chem. Eng. J.**, **95**, pp 163–169.
- Goldberg S. Tabatabai M. Sparks D. Al-Amoodi L. and Dick W. (2005) "Equations and models describing adsorption processes in soils" **Chemical processes in soils**, pp 489-517.
- Gürses A. Dođar Ç. Yalçın M. Açıkıldız M. Bayrak R. and Karaca S. (2006) "The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay" **J. Hazard. Mater.**, **1**, **131**, pp 217-228.
- Haghsersht F. and Lu G. (1998) "Adsorption characteristics of phenolic compounds onto coal-reject-derived adsorbents" **Energy & Fuels.**, **12**, pp 1100-1107.
- Hamdaoui O. (2006) "Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick" **J. Hazard. Mater.**, **135**, pp 264–273.

- Hameed B. H. Ahmad A. A. (2009) "Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass" **J. Hazard. Mater.**, **164**, pp **870-875**.
- Hill T. L (1952) "Theory of Physical Adsorption" **Adv. Catal.**, **4**, pp **211-258**.
- Ho Y. S. (2004) "Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions" **Scientometrics**, **59**, **1**, pp **171-177**.
- Hoppe R. Schulz-Ekloff G. Wöhrle D. Shpiro E. S. Tkachenko O. P. (1993) "investigation of methylene blue incorporated into faujasites and AlPO family molecular sieves" **Zeolites.**, **13**, pp **222**.
- Howlader M. M. Hossain Q. S. Chowdhury A.S. Mustafa A. and Mottalib M. (1999) "Activated carbon from Krishnachura fruit (*Delonix regia*) and castor seed (*Ricinus communis* L.)" **Indian J. Chem. Technol.**, **6**, pp **146-151**.
- Hutson N. D. and Yang R. T. (1997) "Theoretical basis for the Dubinin-Radushkevitch (DR) adsorption isotherm equation" **Adsorption.**, **3**, pp **189-195**.
- Jain M. Garg V. and Kadirvelu K. (2009) "Chromium (VI) removal from aqueous system using *Helianthus annuus* (sunflower) stem waste" **J. Hazard. Mater.**, **162**, pp **365-372**.
- Jin X. Jiang M. -q. Shan X. -q. Pei Z. -g. and Chen Z. (2008) "Adsorption of methylene blue and orange II onto unmodified and surfactant-modified zeolite" **J. Colloid Interface Sci.**, **328**, pp **243-247**.
- Kanawade S. M. and Gaikwad R. W. (2011) "Removal of Methylene Blue from Effluent by Using Activated Carbon and Water Hyacinth as Adsorbent" **Int. J. Chem. Eng. Appl.**, **2**, **5**, pp **317-399**.
- Kannan N. Sundaram M. M. (2001) "Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study" **Dyes Pigm.**, **51**, pp **25-40**.
- Kara M. Yuzer H. Sabah E. and Celik M. (2003) "Adsorption of cobalt from aqueous solutions onto sepiolite" **Water Res.**, **37**, pp **224-232**.
- Karthik1 V. Saravanan K. Bharathi P. Dharanya P. and Meiaraj C. (2014) "An overview of treatments for the removal of textile dyes" **J. Chem. Pharm. Sci.**, **7**, **4**, pp **1215-1220**.
- Kumar K. V. and Kumaran A. (2005) "Removal of methylene blue by mango seed kernel powder" **Biochem. Eng. J.**, **27**, pp **83-93**.
- Kumar P. S. Ramalingam S. Kirupha S. D. Murugesan A. Vidhyadevi T. and Sivanesan S. (2011) "Adsorption behavior of nickel(II) onto cashew nut shell: Equilibrium, thermodynamics, kinetics, mechanism and process design" **Chem. Eng. J.**, **167**, pp **122-131**
- Langmuir I. (1916) "The constitution and fundamental properties of solids and liquids" **J. Am. Chem. Soc.**, **38**, pp **2221-2295**.
- Legrouri K. Khouya E. Ezzine M. Hannache H. Denoyel R. Pallier R. and Naslain R. (2005) "Production of activated carbon from a new precursor molasses by activation with sulphuric acid" **J. Hazard. Mater.**, **118**, pp **259-263**.
- Little D. A. (1990) "Executive summary of safety and toxicity information Methylene Blue" **Natl. Toxicol. Program**.
- Maguire R. J. (1992) "Occurrence and persistence of dyes in a Canadian river" **Water Sci. Technol.**, **11**, **25**, pp **270-270**.

- Marungrueng K. and Pavasant P. (2007) "High performance biosorbent (*Caulerpa lentillifera*) for basic dye removal" **Bioresour. Technol.**, **98**, pp 1567-1572.
- McKay G. Otterburn M. S. Sweeney A.G. (1980) "The removal of colour from effluent using various adsorbents- III. Silica: rate process". **Water Res.**, **14**, pp 15-20.
- McKay G. Porter J. F. and Prasad G. R. (1999) "The removal of dye colours from aqueous solutions by adsorption on low-cost materials" **Water Air Soil Pollut.**, **114**, pp 423-438.
- Meyer U. Cook T. Hunter A. M. Nuesch R. Leisinger T. (1981), "Biodegradation of Synthetic Organic Colorants. Microbial Degradation of Xenobiotics and Recalcitrant Compound, FEMS symposium", Vol. 12, Academic Press, London.
- Nadia H. Alizadeha M. Ahmadabadia M. Yarib A. R. and Hashemid S. (2012) "Removal of reactive dyes (green, orange, and yellow) from aqueous solutions by peanut shell powder as a natural adsorbent" **Arch. Hyg. Sci.**, **2**, pp 41-47.
- Namasivayam C. Kavitha D. (2002) "Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste" **Dyes Pigm.**, **54**, pp 47-58.
- Namasivayam C. Sumithra S. (2005) "Removal of direct red 12B and methylene blue from water by adsorption onto Fe (III)/Cr (III) hydroxide an industrial solid waste" **J. Environ. Manage.**, **74**, pp 207-215.
- Nollet H. Roels M. Lutgen P. Van der Meeren P. and Verstraete W. (2003) "Removal of PCBs from wastewater using fly ash" **Chemosphere.**, **53**, pp 655-665.
- Olu-Owolabi B. I. Diagboya P. N. and Adebowale K. O. (2014) "Evaluation of pyrene sorption-desorption on tropical soils" **J. Environ. Manage.**, **137**, pp 1-9.
- Orwa C. Mutua A. Kindt R. Jamnadass R. and Anthony S. (2009) "Agroforestry tree database: a tree reference and selection guide" version 4.0.
- Patil S. Renukdas S. and Patel N. (2011) "Removal of methylene blue, a basic dye from aqueous solutions by adsorption using teak tree (*Tectona grandis*) bark powder" **Int. J. Environ. Sci.**, **1**, **5**, pp 711-725.
- Rafatullaha M. Sulaimana O. Hashima R. and Ahmadb A. (2010) "Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review" **J. Hazard. Mater.**, **177**, pp 70-80.
- Rao K. Krishnaiah K. and Ashutosh P. (1994) "Colour removal from a dyestuff industry effluent using activated carbon" **Indian J. Chem. Technol.**, **1**, pp 13-13.
- Rao M. M. Ramana D. Seshaiyah K. Wang M. and Chien S.C. (2009) "Removal of some metal ions by activated carbon prepared from *Phaseolus aureus* hulls" **J. Hazard. Mater.** **166**, pp 1006-1013.
- Ravikumar K. Deebika B. Balu K. (2005) "Decolourization of aqueous dye solutions by a novel adsorbent: application of statistical designs and surface plots for the optimization and regression analysis" **J. Hazard. Mater.**, **122**, pp 75-83.
- Rida K. Bouraoui S. Hadnine S. (2013) "Adsorption of methylene blue from aqueous solution by kaolin and zeolite" **J. Appl. Clay Sci.**, **83**, pp 99-105.
- Robinson T. McMullan G. Marchant R. and Nigam P. (2001) "Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative" **Bioresour. Technol.**, **77**, pp 247-255.

- Saadi R. Saadi Z. Fazaeli R. and Fard N. E. (2015) "Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media" **Korean J. Chem. Eng.**, **32**, pp 787-799.
- Sánchez-Galván G. Mercado F. J. and Olgún E. J. (2013) "Leaves and roots of Pistia stratiotes as sorbent materials for the removal of crude oil from saline solutions" **Water, Air, & Soil Pollution**. **224**, pp 1-12.
- Senthil Kumara P. Ramalingam S. Dinesh Kirupha S. Murugesan A. Vidhyadevi T. Sivanesan S. (2011) "Adsorption behavior of nickel(II) onto cashew nut shell: Equilibrium, thermodynamics, kinetics, mechanism and process design" **Chem. Eng. J.**, **167**, pp 122-131.
- Shafique U. Ijaz A. Salman M. uz Zaman W. Jamil N. Rehman R. and Javaid A. (2012) "Removal of arsenic from water using pine leaves" **J. Taiwan Inst. Chem. Eng.**, **43**, pp 256-263.
- Sharma P. Kaur A. and Markenday D. (1999) "Biosorption of the dye by various low cost adsorbent-A lab scale investigation" **Indian J. Environ. Prot.**, **19**, pp 442-445.
- Stuart B. (2005), "**Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**", John Wiley & Sons, USA.
- Szyguła A. Guibal E. Ruiz M. and Sastre A. M. (2008) "The removal of sulphonated azo-dyes by coagulation with chitosan" **Colloids Surf., A.**, **330**, pp 219-226.
- Tian P. Tian Y. Shan L. Meng Y. and Zhang X. (2015) "A correlation analysis method for analyzing tribological states using acoustic emission, frictional coefficient, and contact resistance signals" **Friction.**, **3**, pp 36-46.
- Tie J. Jiang M. Li H. Zhang S. and Zhang X. (2015) "A comparison between Moringa oleifera seed presscake extract and polyaluminum chloride in the removal of direct black 19 from synthetic wastewater" **Ind. Crops Prod.**, **74**, pp 530-534.
- Uddin M. T. Islam M. A. Mahmud S. and Rukanuzzaman M. (2009) "Adsorptive removal of methylene blue by tea waste" **J. Hazard. Mater.**, **1**, **164**, pp 53-60.
- Umpuch C. and Jutarat B. (2013) "Adsorption of Organic dyes from Aqueous Solution by Surfactant Modified Corn Straw" **Int. J. Chem. Eng. Appl.**, **4**, **3**, pp 134-139.
- Vadivelan V. and Vasanth Kumar K. (2005) "Equilibrium, kinetics, mechanism and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk" **J. Colloid Interface Sci.**, **286**, pp 90-100.
- Vigneswaran S. Davis C. Kandasamy J. Chanan A. (2009), "**Urban Wastewater Treatment: Past, Present and Future. History and philosophy of science and technology**", Vol. 1, Eolss publishers Co. Ltd, UK.
- Yao Y. Xu F. Chen M. Xu Z. and Zhu Z. (2010) "Adsorption behavior of methylene blue on carbon nanotubes" **Bioresour. Technol.**, **101**, pp 3040-3046.
- Yari A. R. Majidi G. Reshvanloo M. T. Nazari S. Emami Kale Sar M. Khazaei M. and Tabatabai-Majd M. S. (2015) "Using Eggshell in Acid Orange 2 Dye Removal from Aqueous Solution" **Iranian Journal of Health Sciences**. **3**, pp 38-45.
- Yu D. H. Qiao S. Y. & Zhao Y. M. (2004) "Advances in study on bark of Albizzia julibrissin" **China J. Chin. Mater. Med.**, **7**, **29**, pp 619-24.
- Zeldowitsch J. (1934) "Adsorption site energy distribution" **Acta phys. Chim.**, **1**, pp 961-973.
- Zollinger H. (2003), "**Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments**", 3, John Wiley & Sons, Switzerland.



## **Abstract**

Wide application of dyes in industries leads to creation of considerable volume of color wastewater that creates numerous environmental problems. Among different methods to treat such wastewater, sorption especially using biosorbent, has attracted more attention. In this study, the removal of methylene blue (MB) from an aqueous solution using the powder of stem and leaf of *Albizia Julibrissin* was investigated. The effect of pH, adsorbent dosage, contact time, and initial MB concentration were studied. The results showed that maximum sorption of 91.40% and 88.60% achieved at pH=8, adsorbent dosage of 1.5g/L, contact time=3min and MB initial concentration=5ppm using stem and leaf powder respectively. Base on the results, sorption process follows the Freundlich isotherm model. The sorption kinetics were found to follow a pseudo-second-order kinetic for two sorbents.

Keywords: Methylene Blue, *Albizia julibrissin*, adsorption, biosorbent.









**Shahrood University of technology**

**Faculty of Civil Engineering**

**M.Sc. Thesis in Environmental Engineering**

**Title**

**Adsorption of methylene blue from aqueous solutions using Albizia julibrissin**

**By:**

**Golnaz Asadpour**

**Supervisor:**

**Dr. B. Dahrazma**

**February 2016**