

## بررسی مقایسه ای کارایی خاکستر پوست بادام و کربن فعال تجاری در حذف رنگ بازی قرمز

### ۱۸ از پساب نساجی

ادریس بذرافشان<sup>۱</sup>، محمد سرمدی<sup>۱</sup>، امین‌اله زارعی<sup>\*</sup><sup>۱</sup>، فاطمه برجهسته عسکری<sup>۱</sup>، مجتبی داوودی<sup>۱</sup>، حسین نجفی<sup>۱</sup>

۱- مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشگاه علوم پزشکی تربت حیدریه، تربت حیدریه، ایران

#### چکیده

**زمینه و هدف:** فاضلاب های صنعتی از جمله منابع مهم تولید آلاینده های خطرناک بوده و در این میان فاضلاب صنایع نساجی با دara بودن مقادیر بالای مواد رنگی یکی از عمدۀ ترین آلاینده های زیست محیطی محسوب می شوند. مطالعه حاضر با هدف مقایسه کارایی خاکستر پوست بادام به عنوان یک جاذب طبیعی و کربن فعال تجاری در حذف رنگ بازی قرمز ۱۸ از محیط آبی انجام گرفت.

**روش ها:** آزمایشات جذب جهت تعیین شرایط بهینه حذف رنگزای قرمز ۱۸ توسط دو جاذب با در نظر گرفتن پارامترهای موثر بر فرآیند جذب انجام گرفت و در نهایت از سه ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و بت جهت بررسی شرایط تعادلی فرآیند استفاده شد.

**نتایج:** بالاترین میزان حذف رنگزای بازی قرمز ۱۸ توسط کربن فعال تجاری و خاکستر پوست بادام به ترتیب ۹۸/۴۶ و ۹۲/۵ درصد بود که به ترتیب در دمای ۲۵ و ۴۵ درجه سانتی گراد و در pH های قلیابی مشاهده شد. آنالیز داده های آزمایشگاهی نشان داد که جذب رنگزا توسط کربن فعال تجاری از ایزوترم فروندلیچ پیروی می کند، در حالیکه در مورد خاکستر پوست بادام داده های تعادلی با ایزوترم لانگمویر مطابقت بیشتری دارد.

**نتیجه گیری:** نتایج نشان دهنده کارایی بالاتر کربن فعال تجاری نسبت به خاکستر پوست بادام در حذف رنگزای بازی قرمز ۱۸ بود. با این حال خاکستر پوست بادام نیز به عنوان یک زائد غذایی با هزینه پایین تر نسبت به کربن فعال می تواند به عنوان یک جاذب مناسب جهت حذف رنگزا از پساب های نساجی مورد استفاده قرار گیرد.

**کلید واژه ها:** کربن فعال، ایزوترم جذب، جذب سطحی

\*آدرس نویسنده مسئول: مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشگاه علوم پزشکی تربت حیدریه، تربت حیدریه، ایران

آدرس پست الکترونیک: [aminallahzarei@gmail.com](mailto:aminallahzarei@gmail.com)

اغلب این روش‌ها دارای معایی نظیر هزینه بالای تصفیه، نیاز به تصفیه اضافی، تولید فرآورده‌های جانبی خطرناک و راندمان پایین می‌باشدند (۱۳-۱۵).

جذب سطحی یکی از روش‌های فیزیکی است که نسبت به سایر فناوری‌های تصفیه پساب، به دلیل قیمت پایین تر، طراحی راحت‌تر، دسترسی بیشتر و توانایی تصفیه رنگراها در حالات غلیظ‌تر دارای مزایای عمدی باشد. در فرآیند جذب سطحی از مواد مختلفی به عنوان جاذب استفاده می‌شود که کربن فعال از موثرترین آنهاست اما با توجه به هزینه بالای تهیه کربن فعال و فرآیند احیاء آن، در سال‌های اخیر استفاده از جاذب‌های کم هزینه و متنوع به جای کربن فعال تجاری مورد توجه محققان قرار گرفته است (۱۶-۱۸).

اخیراً مواد جاذب طبیعی ارزان قیمت با قابلیت تجزیه بیولوژیکی مانند ضایعات کشاورزی، مورد توجه زیادی قرار گرفته اند که به مقدار زیادی در دسترس و در عین حال سازگار با محیط زیست می‌باشند (۱۹). پژوهش حاضر با هدف مقایسه کارایی خاکستر پوست بادام و کربن فعال تجاری در حذف رنگ بازی قرمز ۱۸ از محیط آبی طراحی و اجرا شد.

## روش‌ها

این مطالعه یک پژوهش کاربردی است که به صورت تجربی و در مقیاس آزمایشگاهی انجام پذیرفت. در این پژوهش از خاکستر تهیه شده از پوست بادام و کربن فعال تجاری پودری چهت حذف رنگ بازی قرمز ۱۸ استفاده گردید. جهت تهیه کربن از پوست بادام در ابتدا پوستها تا حد امکان خرد شده سپس ۱۰۰ gr از آن به مدت ۲۴ ساعت در تماس با ۱۰۰ میلی لیتر محلول  $ZnCl_2$  با غلظت ۱۰۰۰ گرم بر لیتر قرار داده شد. پس از سپری شدن زمان تماس پوست ها خشک شده و در کوره به مدت یک ساعت تحت دمای  $25^{\circ}C$  به کربن تبدیل گردید. کربن حاصل پس از خرد شدن توسط هاون چینی به کمک الک‌های مش استاندارد ۲۰ و ۱۰۰ الک گردیده. کربن تهیه شده چهت حذف  $ZnCl_2$  باقیمانده بر روی سطح ذرات توسط آب مقطار شسته شده و مجدداً در دمای ۱۰۵ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت خشک شد (۲۰). ماده رنگزای قرمز ۱۸ مورد بررسی در این تحقیق دارای وزن مولکولی  $426/34$  گرم بر مول محصول شرکت الوان رنگ بود. جهت تهیه محلول مادر با غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر، ۱ گرم رنگزا در آب مقطار حل و چهت انجام آزمایشات بعدی غلظت‌های مورد نیاز

## مقدمه

منابع آبی همواره به دلیل فعالیت‌های آنتروپوزنیک و فرآیندهای طبیعی در معرض انواع آلودگی‌ها قرار دارند که با توجه به محدودیت منابع آب باید سریعتر این آبهای را به سیکل مصرف بر گرداند (۱، ۲). یکی از مهمترین دلایل آلودگی آبهای پذیرنده نظیر رودخانه‌ها و دریاچه‌ها، دفع فاضلاب‌ها و پسابهای صنعتی به آنهاست، که از این طریق آلاینده‌های گوناگونی وارد این منابع می‌شوند (۳).

رنگ‌ها در صنایع مختلف از جمله صنایع نساجی، صنایع چاپ، چوب و کاغذ، دباغی، آرایشی و بهداشتی، غذایی، آبکاری وغیره مصرف می‌شوند که پساب تولیدی در این صنایع حاوی غلظت‌های مختلفی از رنگ است (۴، ۵) از بین این صنایع، صنعت نساجی بیش ترین مصرف رنگ را دارد (۵). سالیانه در سراسر جهان حدود یک میلیون تن مواد رنگ زای مختلف سنتز می‌شود. برآوردها نشان می‌دهد که ۱۵-۲۰٪ رنگ مصرفی در این صنایع وارد فاضلاب می‌شود. رنگی بودن، ذرات معلق، pH و COD بالا از مهمترین مشخصه‌های فاضلاب صنایع نساجی است (۶، ۷). رنگ‌ها بر اساس ساختار شیمیایی یا کروموفور به گروه‌های مختلفی تقسیم می‌شوند که مهمترین آنها آزو، آنتراکوئین، فتالوسبیانین و تری آریلن اتان هستند که از این میان رنگهای آزو کاربرد بیشتری دارند (۶، ۸) رنگ‌های آزو حاوی عامل رنگی باند آزو ( $-N=N-$ ) می‌باشند که به همراه آن یک یا چند سیستم آروماتیک نیز حضور دارد (۹، ۱۰).

عموماً رنگها بويژه رنگهای آزو دارای ساختار پیچیده بوده، سمی، جهش زا و سلطان زا هستند و در برابر نور خورشید از پایداری بالایی برخوردارند (۱۱). تخلیه این فاضلاب‌ها نه تنها جنبه زیبایی شناسی آب‌های پذیرنده را تحت تاثیر قرار می‌دهد بلکه از انتقال نور خورشید به داخل محیط‌های آبی جلوگیری کرده، منجر به کاهش فرایند فتوسنتز می‌گردد و میزان اکسیژن محلول رودخانه را کاهش می‌دهد. بنابراین برای جلوگیری از مخاطرات بهداشتی و زیست محیطی، رنگ موجود در پساب تولیدی در این صنایع باید قبل از تخلیه به محیط حذف شود (۱۲).

روش‌های مختلفی چهت رنگزدایی پساب‌های نساجی مورد استفاده قرار می‌گیرد که از آن جمله می‌توان به انعقاد و لخته سازی، تصفیه بیولوژیکی، اکسیداسیون شیمیایی، تصفیه الکتروشیمیایی، تعویض یون و فرآیند جذب سطحی اشاره نمود.

کالیبراسیون رنگزا در محدوده غلظت‌های  $100\text{--}1000 \text{ mg/L}$  رسم گردید و بر اساس معادله خط بدست آمده و عدد جذب قرائت شده توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر برای هر آزمایش، غلظت رنگ در نمونه‌ها اندازه گیری شد. در نهایت راندمان حذف رنگزا و ظرفیت جذب آن به ترتیب از طریق روابط ۱ و ۲ محاسبه گردید:

$$\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \cdot 100 \quad (1)$$

در رابطه فوق  $C_0$  و  $C_e$  به ترتیب نشان دهنده غلظت‌های اولیه و نهایی رنگزا می‌باشد.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (2)$$

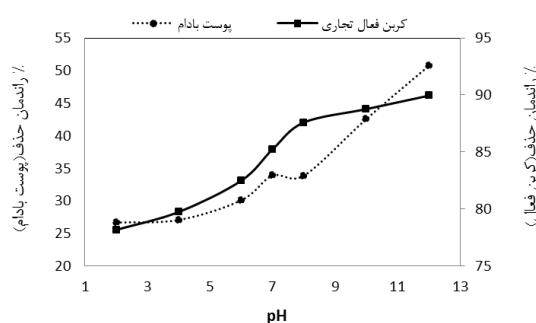
که در آن  $C_0$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت اولیه رنگزا و غلظت رنگزا بعد از انجام آزمایش و رسیدن به حالت تعادل می‌باشد.  $V$ : حجم محلول ( $L$ ) و  $M$ : نیز مقدار جاذب مورد استفاده ( $\text{g}$ ) است. جهت حصول اطمینان، تمامی آزمایشات جهت تعیین مقدار بهینه پارامترهای موثر بر جذب ( $\text{pH}$ ، دوز جاذب، زمان تماس و دما) دو بار تکرار گردیده و نتایج نهایی به صورت میانگینی از نتایج دو اندازه گیری گزارش شده است، در پایان آزمایشات برای تحلیل رفتار سیستم جذب مطالعه از مدل‌های مربوط به ایزوتورم جذب (لانگیر و فرونولیچ) که الگوی اصلی در کاربرد این روش‌ها در مقیاس واقعی است، استفاده شد. محدوده متغیرهای مورد بررسی در جدول ۱ آمده است.

رنگزا از رقیق سازی محلول مادر تهیه گردید. برای جلوگیری از تغییرات غلظت، محلول مادر در یخچال نگهداری شد. همچنین برای تنظیم  $\text{pH}$  از  $\text{NaOH}$  و  $1\text{/}10 \text{ HCl}$  نرمال ساخت شرکت مرک آلمان استفاده گردید.

مطالعات منابع علمی نشان داد که مهمترین متغیرهای موثر بر جذب  $\text{pH}$  محلول، دوز جاذب، زمان تماس، غلظت اولیه رنگزا و دما می‌باشد که در این مطالعه اثر این متغیرها بر عملکرد جذب رنگزا توسط خاکستر پوست بادام و کربن فعال تجاری بررسی شد. برای مطالعه اثر هریک از پارامترها، آزمایشات در محیط بسته در ارلن مایر های  $250 \text{ میلی لیتر}$  و روی شیکر انکوباتور انجام گرفت. در هر ارلن  $100 \text{ میلی لیتر}$  محلول حاوی غلظت مشخص رنگزا قرار گرفت و برای هر مرحله با توجه به هدف آن مرحله پس از تنظیم  $\text{pH}$  (توسط  $\text{pH}$  متر مدل WTW ساخت آلمان) دوز مشخص از جاذب به نمونه‌ها اضافه گردید. سپس نمونه‌ها برای تماس مناسب روی شیکر با سرعت  $120$  دور در دقیقه برای مدت زمان مشخص قرار داده شد. پس از سپری شدن زمان تماس، نمونه‌ها توسط کاغذ صافی واتمن  $42$  صاف گردید و در نهایت غلظت رنگزا در محلول صاف شده با استفاده از روش رنگ سنجی بوسیله دستگاه اسپکتروفوتومتر (مدل  $T80 \text{ UV/VIS}$ ) در طول موج  $587 \text{ نانومتر}$  اندازه گیری شد. برای این کار ابتدا با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر طول موجی که رنگزای بازی قرمز  $18$  آن بیشتری جذب را دارد مشخص شد و سپس منحنی

جدول ۱. محدوده پارامترهای مورد آزمایش

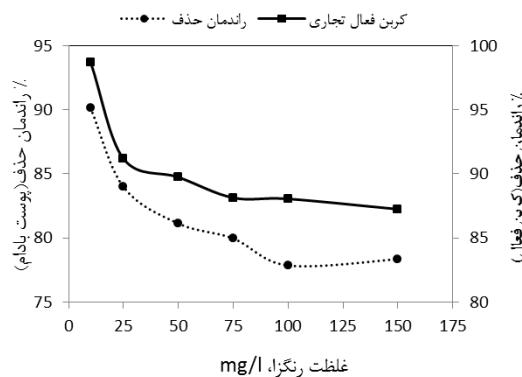
زمان تماس (min)	دما (°C)	غلظت فتل (mg.L⁻¹)	دوز جاذب (g.L⁻¹)	pH
۲۵، ۳۵، ۴۵	۲۵، ۴۰، ۵۰	۱۵۰	۰/۵-۱۰	۲-۱۲
۱۰، ۱۵۰، ۲۱۰	۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰	۱۰۰	۲۵، ۵۰	۷-۱۰
۱۰، ۱۵۰، ۲۱۰	۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰	۷۵	۱۰	۷-۱۰



شکل ۱. اثر  $\text{pH}$  محلول بر حذف رنگزای بازی قرمز  $18$  توسط خاکستر پوست بادام و کربن فعال تجاری (غلظت اولیه رنگزا  $\frac{mg}{l} = 50$  دوز جاذب  $\frac{g}{l} = 5$  زمان تماس  $= 60\text{--}100 \text{ min}$ )

اثر  $\text{pH}$  محلول بر حذف رنگ بازی قرمز  $18$  اثر تغییر  $\text{pH}$  اولیه نمونه‌ها در میزان حذف رنگزای بازی قرمز  $18$  توسط کربن فعال حاصل از پوست بادام و کربن فعال تجاری پودری مورد بررسی قرار گرفت. دوز جاذب مورد استفاده  $0/5 \text{ g}$  در  $100 \text{ میلی لیتر}$  محلول مورد آزمایش و غلظت اولیه رنگزا در تمامی نمونه‌ها  $50 \text{ mg/l}$  بود.  $\text{pH}$  اولیه نمونه‌ها در هر سری از آزمایش‌ها در محدوده  $2-12$  تعیین شد. بعد از سپری شدن  $60$  دقیقه زمان تماس، غلظت باقیمانده رنگ تعیین گردید. نتایج حاصل از تاثیر  $\text{pH}$  نمونه‌ها بر راندمان حذف رنگ در شکل ۱ نشان داده شده است.

غلظت رنگزا کاهش یافت به گونه ای بیشترین و کمترین میزان حذف رنگزا توسط خاکستر پوست بادام به ترتیب  $90/14\%$  و  $77/85\%$  در غلظت های  $10$  و  $100$  میلی گرم بر لیتر رنگزا و برای کربن فعال تجاری  $98/71$  و  $87/25$  در غلظت های  $10$  و  $150$  میلی گرم بر لیتر رنگزا بدست آمده است.



شکل ۳. اثر غلظت اولیه رنگزا بر حذف رنگزای بازی قرمز ۱۸ توسط خاکستر پوست بادام و کربن فعال تجاری (زمان تماس:  $60\text{ min}$  pH=۱۲)  $\frac{g}{L}=7/5$  و  $5$  به ترتیب برای خاکستر پوست بادام و کربن فعال تجاری، (pH=۱۲)  $0/25 \pm 2^{\circ}\text{C}$  انجام گرفت (شکل ۳).

#### اثر زمان تماس بر حذف رنگ بازی قرمز ۱۸

جهت بررسی اثر زمان تماس بر فرآیند جذب، آزمایشات با در نظر گرفتن شرایط بھینه و در فواصل زمانی  $10-150$  دقیقه انجام گرفت. همانطور که در شکل ۴ نشان داده شده است، راندمان حذف رنگزا توسط هر دو جاذب در ابتدای شروع فرآیند افزایش یافته اما پس از مدتی به تعادل رسیده و تقریباً ثابت باقیمانده است. در مورد خاکستر پوست بادام راندمان حذف رنگزا پس از سپری شدن  $120$  دقیقه زمان تماس به بیش از  $91$  درصد رسید در حالیکه برای کربن فعال تجاری پس از سپری شدن  $25$  دقیقه  $98/6$  درصد از رنگزا حذف گردید و پس از آن با افزایش زمان ماند، راندمان حذف تغییر چندانی نکرد. بنابراین برای خاکستر پوست بادام و کربن فعال تجاری به ترتیب زمان تماس  $120$  و  $25$  دقیقه به عنوان زمان تعادل انتخاب گردید.

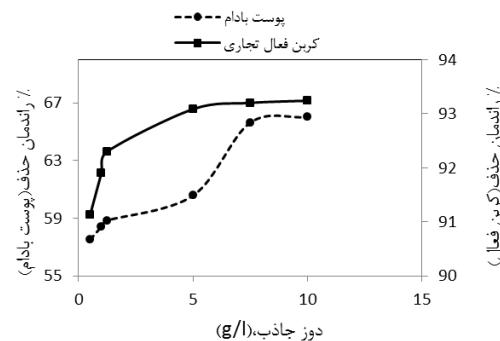
#### اثر دما بر حذف رنگ بازی قرمز ۱۸

جهت بررسی اثر دما بر فرآیند حذف رنگزای بازی قرمز ۱۸ توسط خاکستر پوست بادام و کربن فعال تجاری پودری آزمایشات جذب در سه دمای  $25$ ،  $35$  و  $45$  درجه سانتیگراد و در شرایط بھینه بدست آمده برای هر یک از جاذب ها انجام گرفت (شکل ۵). نتایج نشان داد که افزایش دما سبب افزایش راندمان حذف رنگزا توسط خاکستر پوست بادام می گردد به گونه ای که

همانگونه که از شکل مشخص است با افزایش pH راندمان حذف رنگزا توسط هریک از جاذب ها روند افزایشی داشته است به گونه ای که بالاترین میزان حذف رنگزا توسط خاکستر پوست بادام و کربن فعال تجاری پودری در pH=۱۲ برابر با  $50/73$  و  $89/94$  درصد می باشد.

#### اثر دوز جاذب بر حذف رنگ بازی قرمز ۱۸

آزمایشات جذب جهت تعیین اثر دوز جاذب در حذف رنگ توسط خاکستر پوست بادام و کربن فعال تجاری در محدوده دوز جاذب  $50-100\text{ mg/L}$  در  $100$  میلی لیتر محلول حاوی رنگزای بازی قرمز ۱۸ در pH  $12$  و برای مدت زمان تماس  $60$  دقیقه در دمای  $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$  انجام گرفت (شکل ۲).



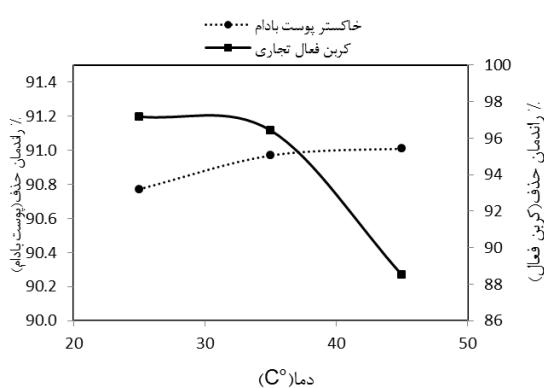
شکل ۲. اثر دوز جاذب بر حذف رنگزای بازی قرمز ۱۸ توسط خاکستر پوست بادام و کربن فعال تجاری (غلظت اولیه رنگزا =  $50\text{ mg/L}$ ، زمان تماس =  $60\text{ min}$ )

نتایج نشان داد که افزایش دوز جاذب سبب افزایش کارایی حذف رنگزا می گردد، اما روند افزایش راندمان یکنواخت نمی باشد به گونه ای که در ابتدای کار سرعت افزایش راندمان حذف رنگزا بالا بود اما هر چقدر دوز جاذب مورد استفاده یافت، از شدت آن کاسته شد. از آنجائیکه راندمان حذف رنگزا در دوز  $75/100\text{ g}$  در  $100\text{ s}$  سی خاکستر پوست بادام ( $65/63$  درصد) نسبت به دوز  $1\text{ mg/L}$  در  $100\text{ s}$  سی  $66/62$  درصد) تفاوت چندانی نداشته است، دوز  $75/100\text{ mg/L}$  به عنوان دوز بهینه خاکستر پوست بادام انتخاب گردید. همچنین به دلیل مشابه دوز  $5/10\text{ mg/L}$  بر لیتر نیز به عنوان دوز بهینه کربن فعال تجاری انتخاب شد.

#### اثر غلظت اولیه رنگزا بر راندمان حذف

شکل ۳ مقدار جذب رنگزا بوسیله خاکستر پوست بادام و کربن فعال تجاری را با افزایش غلظت اولیه رنگزای بازی قرمز ۱۸ نشان می دهد. همانگونه که مشخص است، راندمان حذف رنگزا توسط خاکستر پوست بادام و کربن فعال تجاری با افزایش

معادله لانگمویر می تواند برای سهولت ترسیم و دستیابی به ثابت لانگمویر ( $K_l$ ) و حداکثر جذب یک لایه خاکستر پوسته درخت مورینگا پرگرینا ( $q_m$ ) به صورت خطی درآید. مقادیر  $K_l$  و  $q_m$  می توانند توسط رسم خطی در مقابل  $\frac{1}{C_e}$  بدست آید.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_l} + \frac{1}{C_e} \quad (4)$$


شکل ۵ اثر دما بر حذف رنگزای بازی قرمز ۱۸ توسط خاکستر پوست بادام و کربن فعال تجاری (غلظت اولیه رنگزا =  $10 \frac{mg}{l}$ ، دوز جاذب =  $\frac{g}{l} 7/5$  و ۵ به ترتیب برای خاکستر پوست بادام و کربن فعال تجاری،  $pH=12$ )

ایزوترم فروندلیج به طور کلی به صورت تجربی براساس جذب بر روی سطوح ناهگون بوده و از این رو تضمینی برای ظرفیت تک لایه ندارد و معادله آن معمولاً به شکل زیر می باشد:

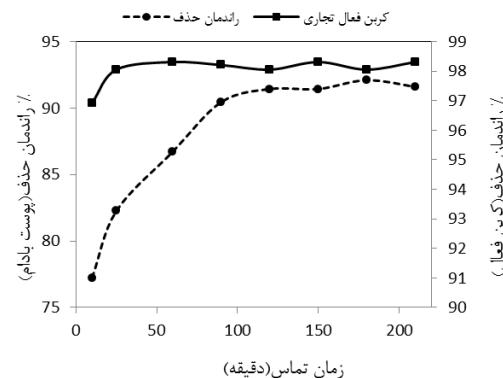
$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

که  $K_f$  و  $\frac{1}{n}$  ثابت های فروندلیج بوده و به ترتیب به ظرفیت جذب و شدت جذب وابسته هستند. ارزیابی ثابت های معادله فروندلیج از برخورد شیب نمودار خطی،  $\log q_e$  در مقابل  $\log C_e$  براساس داده هایی که از آزمایشات بدست آمده است، صورت می گیرد. برای تعیین ثابت های فروندلیج معادله آن را می توان به شکل لگاریتم خطی مانند معادل زیر نوشت:

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

جهت ترسیم ایزوترم های لانگمویر و فروندلیج محلول های رنگی با غلظت رنگ  $10-150 \frac{mg}{l}$  تهیه شد و آزمایشات جذب در  $pH$ ، دوز جاذب و زمان تماس بهینه که در مراحل قبل تعیین شده بود، انجام گرفت. در نهایت ایزوترم های جذب بر اساس داده های آزمایشگاهی و پارامترهای حاصله از رگرسیون غیر خطی برای هر دو مدل رسم گردید (شکل ۶). همچنین نتایج آنالیز ایزوترمها در جدول ۲ آورده شده است.

بیشترین میزان حذف رنگزای توسط خاکستر پوست بادام در حدود ۹۱ درصد در دمای ۴۵ درجه سانتیگراد مشاهده شد. اما در مورد کربن فعال تجاری افزایش دما اثر عکس بر راندمان حذف رنگزا داشت به گونه ای که راندمان حذف از ۹۷ درصد در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد با حدود ۱۰ درصد کاهش به  $88/49$  درصد در دمای ۴۵ درجه سانتیگراد رسید.



شکل ۶. اثر زمان تماس بر حذف رنگزای بازی قرمز ۱۸ توسط خاکستر پوست بادام و کربن فعال تجاری (غلظت اولیه رنگزا =  $10 \frac{mg}{l}$ ، دوز جاذب =  $\frac{g}{l} 7/5$  و ۵ به ترتیب برای خاکستر پوست بادام و کربن فعال تجاری،  $pH=12$ )

ایزوترم جذب یکی از پارامتر های مهم در طراحی سیستم های جذب است. مدل های ایزوترم جذب به طور گسترده برای تطابق داده های آزمایشگاهی و تعیین ارتباط بین غلظت های محلول و میزان جذب در حالت تعادل استفاده می شوند.

چندین مدل ایزوترم جهت ارزیابی تعادل جذب وجود دارد که در بین آنها مدل لانگمویر و فروندلیج از اهمیت بیشتری برخوردارند که در این پژوهش از آنها جهت مدل سازی جذب رنگزای بازی قرمز ۱۸ استفاده شده است. در ایزوترم لانگمویر فرض بر این است که جذب در محل های کاملا همگن در جاذب اتفاق می افتد و برای بسیاری از فرآیند های جذب به خوبی قابل استفاده است (۲۲، ۲۱).

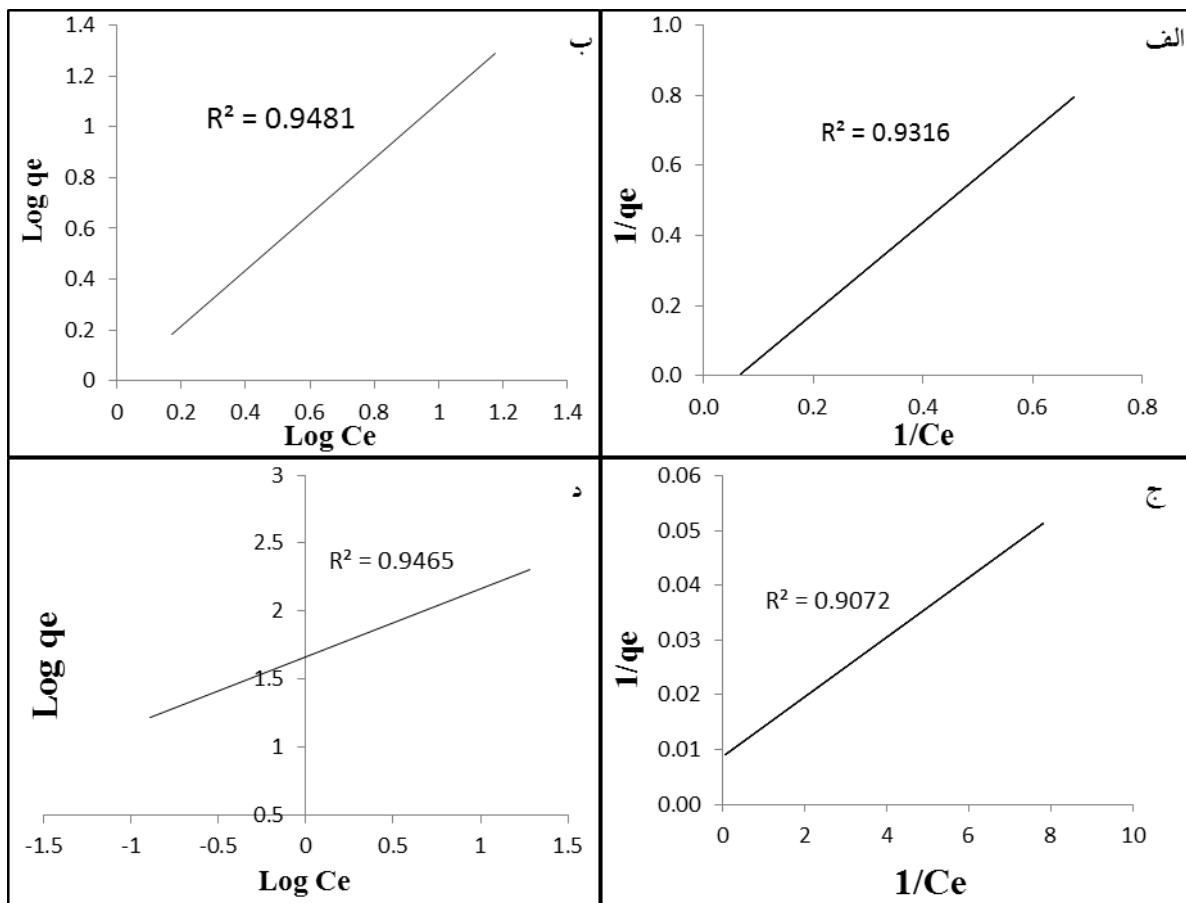
معادله ایزوترم لانگمویر به صورت زیر می باشد:

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

در رابطه فوق  $q_e$  فنل جذب شده در مقدار مشخص جاذب ( $\frac{mg}{g}$ )،  $C_e$  غلظت تعادل محلول ( $\frac{mg}{l}$ ) و  $q_m$  حداکثر مقدار فنل مورد نیاز برای تشکیل یک لایه ( $\frac{mg}{g}$ ) است.

جدول ۲. پارامترهای ایزووترم برای جذب رنگزا بر روی خاکستر پوست بادام و کربن فعال تجاري

ایزووترم فروندلیچ			ایزووترم لانگمویر			دما (°C)
R <sup>2</sup>	n	k <sub>f</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>L</sub>	qm	
۰/۹۲۸۱	۰/۹۱	۰/۹۹	۰/۹۳۱۶	۰/۰۶	۱۱/۸۸	خاکستر پوست بادام
۰/۹۶۴۵	۱/۹۸	۶۴/۰۴	۰/۹۰۷۲	۱/۶۲	۱۱۳/۵۵	کربن فعال تجاري



شکل ۶ ایزووترم لانگمویر (الف و ج) و فروندلیچ (ب و د) برای جذب رنگزای بازی قرمز ۱۸ به ترتیب توسط خاکستر پوست بادام و کربن فعال تجاري پودری

### بحث

رنگزا باشد که سبب می شود انحلال ماده رنگزا در محیط آبی کاهش یابد و سبب شود تا ماده رنگزا بهتر جذب جاذب شود. بنابراین میل مولکول های با بار مثبت رنگ کاتیونی بازی رد ۱۸ به جاذب که با رنگ منفی کمتری در سطح خود دارد کاهش می یابد (۲۳).

اثر دوز جاذب بر حذف رنگ بازی قرمز ۱۸ دوز جاذب یکی از پارامترهایی است که تاثیر زیادی بر ظرفیت جذب دارد. اثر مقدار جاذب مصرف شده بر حذف رنگزای بازی قرمز ۱۸ در شکل ۲ نشان داده شده است. با افزایش دوز جاذب از L/۰.۵ g به L/۱۰ g میزان حذف رنگزا برای خاکستر پوست

۱۸ pH محلول بر حذف رنگزای بازی قرمز ۱۸ pH محلول می تواند باعث تغییر بار سطحی جاذب، درجه یونیزاسیون ماده جذب شونده و یونیزاسیون گروه های فعال جاذب شود، از این رو تغییرات pH می تواند نقش مهمی در فرآیند حذف رنگزا ایفا نماید. بررسی تاثیر pH محلول بر کارایی حذف رنگزای بازی قرمز ۱۸ توسط خاکستر پوست بادام و کربن فعال تجاري در شکل ۱ نشان داده شده است. همانگونه که در شکل مشخص است بالاترین میزان حذف رنگزا برای هر دو جاذب در pH های قلیایی رخ داده است. بالا بودن میزان حذف رنگزا در pH های قلیایی می تواند به دلیل بازی بودن ماده

آزمایش اثر زمان تماس بر میزان حذف رنگزا توسط خاکستر پوست بادام و کربن فعال تجاری برای دستیابی به زمان تعادل فرآیند جذب در فواصل زمانی ۱۰-۲۱۰ دقیقه انجام شد. زمان تعادل به زمانی اطلاق می شود که حذف آلاینده با گذشت زمان کمتر از ۵ الی ۱۰ درصد مقادیر حذف در زمان های اولیه باشد. بنابراین در مطالعه حاضر دلیل افزایش زمان تماس تا ۲۱۰ دقیقه، دستیابی به زمان تعادل برای محاسبه ثابت های تعادل می باشد. همانطور که در شکل ۴ قابل مشاهده است، با افزایش زمان تماس نمونه ها با جاذب، میزان حذف رنگزا افزایش می یابد. این امر به دلیل افزایش احتمال برخورد مولکولهای رنگزا با سطح جاذب می باشد. همچنین در زمان های تماس اول سرعت جذب بالاتر و شبی نمودار تند تر است چرا که در ابتدای فرآیند غلظت رنگزا در بالاترین میزان بوده و محل های فعال بیشتری نیز در دسترس قرار دارد (۳۱، ۲۶).

در این مطالعه زمان رسیدن به تعادل برای جاذب پوست بادام بیشتر از کربن فعال تجاری می باشد. بعد از گذشت ۱۲۰ دقیقه میزان حذف رنگ توسط خاکستر پوست بادام با گذشت زمان تغییر چندانی نکرده و تقریباً ثابت باقی مانده است. این امر برای کربن فعال تجاری بعد از گذشت ۲۵ دقیقه از شروع فرآیند رخداده است.

#### اثر دما بر حذف رنگ بازی قرمز ۱۸

نتایج انجام آزمایشات جذب در سه دمای ۲۵، ۲۵، ۳۵ و ۴۵ در شکل ۵ نشان داده شده است. همانطور که مشخص است با افزایش دما میزان حذف رنگزای بازی قرمز ۱۸ توسط جاذب خاکستر پوست بادام افزایش می یابد. افزایش میزان جذب با افزایش دما دلالت بر گرمگیری بودن و ماهیت جذب شیمیایی فرآیند دارد که این عمل می تواند به علت افزایش اندازه حفرات جاذب و نیز افزایش برخوردهای موثر بین مولکولهای جذب شونده و جاذب باشد. اما در مورد کربن فعال افزایش دما سبب کاهش راندمان حذف گریده است که این می تواند به دلیل واجذب مولکولهای رنگی از سطح جاذب در دماهای بالا باشد و نشان دهنده گرما زا بودن فرآیند جذب است (۳۲).

#### ایزوتروم جذب

همانگونه که در جدول ۲ مشخص است، ضرایب همبستگی محاسبه شده برای دو ایزوتروم لانگومیر و فروندلیچ نزدیک به هم است و جذب رنگزای بازی قرمز ۱۸ توسط خاکستر پوست بادام و کربن فعال تجاری از هر دو ایزوتروم به خوبی پیروی

بادام و کربن فعال تجاری روند افزایشی داشته است که این افزایش به دلیل افزایش تعداد محلهای فعال جذب در دسترس در مقابل مقدار ثابتی از غلظت رنگزا می باشد. افزایش دوز جاذب با افزایش احتمال ایجاد برهم کنش بین ذرات جاذب به کاهش مساحت سطح آن و افزایش طول مسیر نفوذی و در نتیجه به کاهش چگالی جذب منجر می شود (۲۴).

اگر چه با افزایش دوز جاذب میزان حذف رنگزا نیز افزایش می یابد، اما مقدار رنگزای جذب شده برای هر گرم جاذب کاهش می یابد. چرا که غلظت رنگزای محلول ( $50\text{ mg/L}$ ) در اثر جذب توسط محلوهای فعال اشباع نشده سطح جاذب کاهش می یابد و از طرفی افزایش میزان جاذب نیز سبب تجمع ذرات و به هم چسبیدگی آنها می گردد (۲۵). همچنین مشاهده می شود، زمانیکه دوز جاذب مورد استفاده از مقدار مشخصی فراتر می رود، افزایش چشمگیری در میزان حذف رنگزا صورت نمی گیرد. اینگونه به نظر می رسد که در یک دوز مشخص از جاذب، بالاترین میزان جذب ممکن انجام گرفته و پس از آن میزان آلاینده باقیمانده حتی با افزودن دوز جاذب، ثابت باقی خواهد ماند (۲۶).

#### اثر غلظت اولیه رنگزا و دما بر فرآیند جذب

با افزایش غلظت رنگزا بازده حذف توسط خاکستر پوست بادام و کربن فعال تجاری کاهش می یابد در صورتیکه مقدار آلاینده جذب شده در واحد جرم جاذب در همان شرایط یک روند عکس را نشان می دهد (شکل ۳) (۲۷). کاهش راندمان حذف رنگزا با افزایش غلظت آن به دلیل محل های فعال و ظرفیت محدود جاذبهاست که در غلظت های بالا به سرعت اشباع می شوند (۲۷). افزایش ظرفیت جذب را نیز می توان بدین صورت تفسیر نمود که با افزایش غلظت رنگزا، نیروی محرك انتقال جرم و بنابراین سرعت عبور مولکولهای رنگزا از محلول به طرف لایه مایع احاطه کننده جاذب و نهایتاً به طرف سطح ذرات جاذب افزایش می یابد (۲۸). به عبارت دیگر افزایش ظرفیت جذب به افزایش برخورد بین مولکول های رنگ و جاذب و نیز به افزایش گردایان غلظت و در نتیجه تسريع انتقال جرم نسبت داده می شود. این مساله باعث افزایش برداشت مولکولهای رنگزا به وسیله ذرات جاذب و در نهایت افزایش ظرفیت جذب شده است (۳۰، ۲۹).

#### اثر زمان تماس بر حذف رنگ بازی قرمز ۱۸

## نتیجه‌گیری

نتایج حاصله نشان داد که خاکستر تهیه شده از پوست بادام و کربن فعال تجاری با کارایی و بازده بالا با حداقل مصرف مواد شیمیایی و در زمان کم توانایی جذب و حذف حداکثری رنگرای بازی قرمز ۱۸ را دارا می‌باشد. مقدار رنگ جذب شده توسط این دو جاذب جاذب تحت تأثیر پارامترهای مختلفی مانند pH، غلظت اولیه رنگ، زمان تماس، دما و مقدار جاذب قرار می‌گیرد. بررسی‌های انجام شده بر روی فرایندهای جذب نشان داد که راندمان حذف با افزایش pH، دوز جاذب، زمان تماس و دما رابطه مستقیم و با افزایش غلظت رنگرا رابطه عکس دارد. داده‌های تعادلی جذب به دست آمده در این آزمایش برای جاذب های مورد مطالعه از دو ایزووترم لانگمویر و فروندلیچ به خوبی تبعیت کرد و ضریب همبستگی بدست آمده برای هردو جاذب در مدل فروندلیچ اندازی بیشتر بود.

کرده است، اما متوسط ضرایب همبستگی در ایزووترم فروندلیچ (برای خاکستر پوست بادام و کربن فعال تجاری به ترتیب  $R^2 = 0.9281$  و  $R^2 = 0.9465$ ) بیشتر از ایزووترم لانگمویر (برای خاکستر پوست بادام و کربن فعال تجاری به ترتیب  $R^2 = 0.9316$  و  $R^2 = 0.9072$ ) برای سیستم جذب مورد مطالعه می‌باشد. بنابراین مدل ایزووترم لانگمویر برای پیش‌بینی رفتار جذب رنگرای بازی قرمز ۱۸ از محیط توسط خاکستر پوست بادام و مدل فروندلیچ برای کربن فعال تجاری به عنوان جاذب انتخاب و معرفی می‌گردد. همچنین ضریب  $n$  در ایزووترم فروندلیچ شدت جذب را به ما نشان می‌دهد. هرچه مقدار  $n$  بیشتر باشد نشان دهنده این است که جاذب برای جذب آلاینده مناسب‌تر است. مقادیر  $n$  بالای ۱ نشان دهنده مناسب بودن جاذب برای آلاینده است که در این بررسی مقدار مقدار  $n$  برای کربن فعال تجاری نیز بیش از ۱ بدست آمد ( $n=98/1$ ).

## References

- Shahsavari pour N, Esmaili sari A. Assessment of Microbiological Contamination of Haraz River (Mazandaran Province) and Determine of Allowable Applications of Water River Comparison with Global Standards. Journal of Environmental Science and Technology. 2011;13(4):81-94.
- Jiménez B, Asano T. Water reuse: an international survey of current practice, issues and needs: IWA London; 2008.
- Odigie J. Harmful effects of wastewater disposal into water bodies: a case review of the Ikpoba river, Benin city, Nigeria. Tropical Freshwater Biology. 2014;23:87.
- Gupta VK, Ali I, Saini VK. Adsorption studies on the removal of Vertigo Blue 49 and Orange DNA13 from aqueous solutions using carbon slurry developed from a waste material. Journal of Colloid and Interface Science. 2007;315(1):87-93.
- Shi B, Li G, Wang D, Feng C, Tang H. Removal of direct dyes by coagulation: The 10.Peng Y, Fu D, Liu R, Zhang F, Liang X. NaNO<sub>2</sub>/FeCl<sub>3</sub> catalyzed wet oxidation of the azo dye Acid Orange 7. Chemosphere. 2008;71(5):990-7.
- performance of preformed polymeric aluminum species. Journal of Hazardous Materials. 2007;143(1):567-74.
- Dos Santos AB, Cervantes FJ, van Lier JB. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology. Bioresource technology. 2007;98(12):2369-85.
- Liu Y, Chen X, Li J, Burda C. Photocatalytic degradation of azo dyes by nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> nanocatalysts. Chemosphere. 2005;61(1):11-8.
- Delee W, O'Neill C, Hawkes FR, Pinheiro HM. Anaerobic treatment of textile effluents: a review. Journal of chemical technology and biotechnology. 1998;73(4):323-35.
- Movahedian AH, Rezaei R. Investigating the efficiency of advanced photochemical oxidation (APO) technology in degradation of direct azo dye by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. Water and wastewater. 2006;17(59): 75-83.
- Kokol V, Doliška A, Eichlerová I, Baldrian P, Nerud F. Decolorization of textile dyes by whole cultures of *Ischnoderma resinosum* and by purified laccase and Mn-peroxidase.

- Enzyme and microbial technology. 2007;40(7):1673-7.
- 12.Çiçek F, Özer D, Özer A, Özer A. Low cost removal of reactive dyes using wheat bran. Journal of Hazardous Materials. 2007;146(1):408-16.
- 13.Luo X, Zhan Y, Huang Y, Yang L, Tu X, Luo S. Removal of water-soluble acid dyes from water environment using a novel magnetic molecularly imprinted polymer. Journal of hazardous materials. 2011;187(1):274-82.
- 14.Moghaddam SS, Moghaddam MA, Arami M. Coagulation/flocculation process for dye removal using sludge from water treatment plant: optimization through response surface methodology. Journal of hazardous materials. 2010;175(1):651-7.
- 15.Li H-q, Han H-j, Du M-a, Wang W. Removal of phenols, thiocyanate and ammonium from coal gasification wastewater using moving bed biofilm reactor. Bioresource technology. 2011;102(7):4667-73.
- 16.Dias JM, Alvim-Ferraz MC, Almeida MF, Rivera-Utrilla J, Sánchez-Polo M. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: a review. Journal of Environmental Management. 2007;85(4):833-46.
- 17.Han R, Ding D, Xu Y, Zou W, Wang Y, Li Y, et al. Use of rice husk for the adsorption of congo red from aqueous solution in column mode. Bioresource technology. 2008;99(8):2938-46.
- 18.Crini G, Badot P-M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature. Progress in polymer science. 2008;33(4):399-447.
- 19.Verma A, Chakraborty S, Basu J. Adsorption study of hexavalent chromium using tamarind hull-based adsorbents. Separation and Purification Technology. 2006;50(3):336-41.
- 20.Mohanty K, Das D, Biswas M. Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from *Tectona grandis* sawdust by ZnCl<sub>2</sub> activation. Chemical Engineering Journal. 2005;115(1):121-31.
- 21.Ong S, Lee C, Zainal Z. Removal of basic and reactive dyes using ethylenediamine modified rice hull. Bioresource technology. 2007;98(15):2792-9.
- 22.Biglari H, Zarei A. Direct Blue 71 Removal from Aqueous Solutions by Adsorption on Pistachio Hull Waste: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies. Iranian Journal of Health Sciences. 2016;4(2):55-70.
- 23.Baseri JR, Palanisamy P, Sivakumar P. Comparative studies of the adsorption of direct dye on activated carbon and conducting polymer composite. Journal of Chemistry. 2012;9(3):1122-34.
- 24.Mall ID, Srivastava VC, Agarwal NK, Mishra IM. Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: kinetic study and equilibrium isotherm analyses. Chemosphere. 2005;61(4):492-501.
- 25.Calvete T, Lima EC, Cardoso NF, Dias SL, Pavan FA. Application of carbon adsorbents prepared from the Brazilian pine-fruit-shell for the removal of Procion Red MX 3B from aqueous solution—Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. Chemical Engineering Journal. 2009;155(3):627-36.
- 26.Chakravarty P, Sarma NS, Sarma H. Removal of lead (II) from aqueous solution using heartwood of Areca catechu powder. Desalination. 2010;256(1):16-21.
- 27.Karthikeyan T, Rajgopal S, Miranda LR. Chromium (VI) adsorption from aqueous solution by *Hevea Brasilensis* sawdust activated carbon. Journal of hazardous materials. 2005;124(1):192-9.
- 28.Caturla F, Martin-Martinez J, Molina-Sabio M, Rodriguez-Reinoso F, Torregrosa R. Adsorption of substituted phenols on activated carbon. Journal of colloid and interface science. 1988;124(2):528-34.
- 29.Hameed B. Evaluation of papaya seeds as a novel non-conventional low-cost adsorbent for

- removal of methylene blue. Journal of Hazardous materials. 2009;162(2):939-44.
- 30.Al-Ghouti MA, Khraisheh MA, Ahmad MN, Allen S. Adsorption behaviour of methylene blue onto Jordanian diatomite: a kinetic study. Journal of Hazardous Materials. 2009;165(1):589-98.
- 31.Kuo C-Y, Wu C-H, Wu J-Y. Adsorption of direct dyes from aqueous solutions by carbon nanotubes: Determination of equilibrium, kinetics and thermodynamics parameters. Journal of Colloid and Interface Science. 2008;327(2):308-15.
- 32.Namasivayam C, Yamuna R. Adsorption of chromium (VI) by a low-cost adsorbent: biogas residual slurry. Chemosphere. 1995;30(3):561-78.

***Comparison of the efficiency of almond shell ash as a natural adsorbent versus commercial activated carbon in removal of basic red 18 dye from aqueous solutions***

**Edris Bazrafshan<sup>1</sup>, Mohammad Sarmadi<sup>1</sup>, Amin Allah Zarei<sup>1\*</sup>, Fatemeh Barjasteh<sup>1</sup>, Mojtaba Davoudi<sup>1</sup>, Hossein Najafi Saleh<sup>1</sup>**

1- Health Sciences Research Center, Torbat Heydariyeh University of Medical Sciences, Torbat Heydariyeh, Iran

**\*Corresponding Address:** Torbat Heydariyeh University of Medical Sciences, Torbat Heydariyeh, Iran

**Email address:** aminallahzarei@gmail.com

**Abstract**

**Background & Aim:** Industrial wastewater is one of the most important sources of hazardous pollutant emissions. Having high levels of various dyes, textile wastewater is considered as one of the major environmental pollutants. The aim of this study was to compare the efficiency of almond shell ash as a natural absorbent in comparison to commercial activated carbon in removing basic red 18 dye from aqueous solutions.

**Methods:** Considering the parameters affecting the adsorption process, the experiments were carried out to determine the optimal conditions of basic red 18 dye removal by means of the two adsorbents. At the end, three isotherms including Langmuir, Freundlich and BET were used to evaluate the equilibrium conditions.

**Results:** The highest removal efficiencies of commercial activated carbon and almond shell ash as adsorbents were obtained %98.46 and %92.5 in alkaline pH and at 25 and 45 °C respectively. For commercial activated carbon the adsorption process followed the Freundlich isotherm, while for almond shell ash, the adsorption process followed the Langmuir isotherm.

**Conclusion:** The results showed that the higher efficiency of commercial activated carbon than almond shell ash in removal of basic red 18 dye. Nevertheless, almond shell ash as a food waste can be used as a low cost adsorbent to remove dyes from textile wastewaters.

**Keywords:** activated carbon, adsorption isotherm, adsorption