

کاربرد گل قرمز فعال شده برای جذب رنگزای اسید قرمز ۸۸ از محلولهای آبی: مطالعات ایزوترمی، سینتیکی و ترمودینامیکی

داود بلارک^۱، فردوس کرد مصطفی پور^۱، علی جغتایی^{۲*}

^۱عضو هیئت علمی گروه مهندسی بهداشت محیط - مرکز تحقیقات ارتقاء سلامت، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران

^۲دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط - کمیته تحقیقات دانشجویی دانشگاه علوم پزشکی قم، ایران

تاریخ دریافت: ۹۴/۱۰/۰۳ تاریخ تصحیح: ۹۴/۱۲/۱۷ تاریخ پذیرش: ۹۴/۱۲/۱۸

چکیده

این مطالعه با هدف امکان‌سنجی استفاده از گل قرمز به عنوان جاذب در حذف رنگزای اسید قرمز ۸۸ انجام گرفت. کارایی جاذب در حذف ماده رنگزا با بررسی تاثیر متغیرهایی مانند pH، دز جاذب، زمان تماس و غلظت اولیه رنگ و سرعت اختلاط و دمای محلول بررسی و برای ارزیابی داده‌ها از مدل‌های ایزوترمی و سینتیکی استفاده شد. نتایج نشان داد با افزایش زمان تماس از ۱۰ دقیقه تا ۷۵ دقیقه و دز جاذب از ۱ گرم به ۶ گرم در لیتر به ترتیب میزان جذب از ۴۸٪ تا ۹۹٫۵٪ و ۴۴٪ به ۹۹٫۵٪ افزایش یافت. همچنین pH معادل ۳، زمان تماس ۷۵ دقیقه، دز جاذب ۶ گرم بر لیتر، غلظت اولیه رنگ ۲۵ میلی گرم بر لیتر و سرعت همزن ۲۰۰ دور در دقیقه به عنوان شرایط بهینه تعیین شدند. نتایج مطالعه جذب بیشترین همبستگی را با مدل لانگمیر و سنتیک درجه ۲ نشان داد.

واژگان کلیدی: گل قرمز، اسید قرمز ۸۸، پساب نساجی، جذب سطحی، ایزوترم، سینتیک، ترمودینامیک

۱- مقدمه

رنگ‌های سنتتیک به عنوان یکی از مشکلات اساسی از نظر زیست محیطی محسوب می‌گردد [۱]. به خاطر اینکه این نوع رنگ‌ها ممکن است در اثر تجزیه به محصولات سمی تبدیل گردند [۲]. مواد رنگی در صنایع مختلف نظیر تولید مواد آرایشی، چرم، کاغذ، و صنایع نساجی مصرف می‌شود [۳]. مهمترین صنعت استفاده از مواد رنگی صنعت نساجی می‌باشد [۴، ۵]. حدود ۱۰ تا ۲۰٪ از کل تولیدات جهانی رنگها در طول فرآیندهای رنگ‌کاری از دست می‌رود و در فاضلاب صنعت نساجی رها می‌شود که تصفیه موثر و کارآمد آنها جزء الزامات زیست محیطی است [۶، ۷]. میزان سالیانه این مواد رنگی حدود ۷۰۰ هزار تا ۱ میلیون تن می‌باشد [۸، ۹]. غلظت آن در خروجی پساب صنایع حدود ۱۰ تا ۲۰۰ میلی گرم در لیتر می‌باشد [۱۰]. رنگ‌ها به دلیل ساختار پیچیده اغلب پایدار و مقاوم به تجزیه بیولوژیک بوده که غالباً سمی و سرطان‌زا و جهش‌زا هستند [۱۱، ۱۲]. تخلیه فاضلاب رنگی در آبهای پذیرنده منجر به بروز پدیده اتریفیکاسیون و تداخل در اکولوژی آبهای پذیرنده می‌شود [۱۳]. تاکنون روشهای فیزیکی،

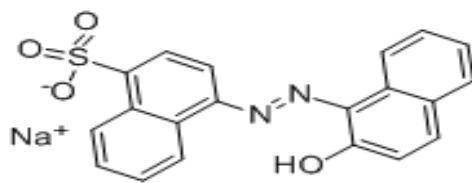
*نویسنده مسئول: کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی دانشگاه علوم پزشکی قم، ایران alijoghatayi69@gmail.com

شیمیایی، بیولوژیکی مختلفی از جمله انعقاد، تبادل یون، اکسیداسیون شیمیایی، فرآیندهای بیولوژیکی، جذب سطحی و ... برای حذف مواد رنگی فاضلاب استفاده شده است [۱۴]. امروزه فرآیندهای بیولوژیکی به دلیل خاصیت مقاوم به تجزیه بودن آنها کارایی زیادی ندارند [۱۵]. همچنین حلالیت بالای رنگها در محیط آبی امکان حذف آنها را بوسیله فرایندهای متداول چون انعقاد و ته نشینی مشکل می کند [۱۶]. اکثر مطالعاتی که در زمینه حذف رنگ صورت گرفته بر پایه فرایندهای کسیداسون پیشرفته می باشد که علیرغم درصد بالای حذف رنگ در این فرآیندها تشکیل محصولات جانبی و هزینه آنها یک معضل محسوب می گردد [۱۷]. از بین سایر روشها، متداول ترین روش حذف رنگ، جذب سطحی است [۱۸]. بنابراین مطالعات زیادی برای یافتن جاذبهای ارزان قیمت و موثرتر با هدف کاهش هزینه روش جذب برای حذف مواد آلی در حال انجام است. در سالهای اخیر بیش تر توجه به استفاده از مواد طبیعی و زائدات به عنوان مواد ارزان معطوف شده است و در این راه از جاذبهای مانند بنتونیت [۱۹]، اکسی هیومیلیت، خاکستر فرار، هسته هلو و زیتون، خاکستر فرار [۲۰]، بیومس آزولا [۲۱]، عدسک [۲۲]، کانولا [۲۳]، کاه برنج [۲۴] برای حذف آلایندههای آلی و غیر آلی استفاده شده است. امروزه یکی از جاذبهای ارزان قیمت که در تصفیه انواع پسابها مورد توجه قرار گرفته است گل قرمز می باشد. گل قرمز مهمترین ماده زائد فرآیند بایر (Bayer) طی تهیه آلومینا می باشد [۲۵]. سنگ بوکسیت دارای مقدار زیادی هیدروکسید آلومینیوم می باشد لذا از آن برای تولید آلومینا (Al_2O_3) طی فرایند بایر استفاده می شود [۲۶]. گل قرمز مخلوطی از اکسید و هیدروکسیدهای مختلف است [۲۷، ۲۸]. از گل قرمز در فرآیندهای مختلفی مثل ساخت مصالح ساختمانی و سرامیکی، جاده سازی و غیره استفاده شده است [۲۷]. اما هنوز هم حجم بسیار زیادی از آن تلنبار می شود که نیازمند زمین بسیار زیادی می باشد [۲۹]. بنابراین در کشورهای مختلف از این جاذب برای جذب ترکیبات آلی نظیر رنگها مانند قرمز گنگو [۳۰]، ترکیبات فنل [۳۱]، فلزات سنگین مانند نیکل [۲۷]، کادمیوم، سرب، مس، آرسنیک و روی [۳۲] استفاده شده است که نتایج بسیار خوبی در جذب این مواد نشان داده است. بنابراین اهداف اصلی این تحقیق بررسی زمان تماس، pH، غلظت اولیه رنگ، دز جاذب، سرعت اختلاط و دما بر روی کارایی حذف رنگ و تعیین بهترین مدل ایزوترمی و سینتیکی و ترمو دینامیکی جذب سطحی می باشد

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و وسایل

رنگ اسید رد ۸۸ با فرمول شیمیایی $C_{20}H_{13}N_2NaO_4S$ از نوع رنگهای اسیدی با درجه خلوص ۹۹٪ و وزن مولکولی ۴۰۰/۳۹ گرم در مول می باشد [۳۳]. ساختار رنگ اسید رد ۸۸ در شکل ۱ آمده است. این رنگ از شرکت الوان ثابت تهیه شد.



شکل ۱: ساختار شیمیایی رنگ اسید رد ۸۸/۳۳

۲-۲-۲ روش کار

۲-۲-۲-۱ روش آماده‌سازی جاذب

ابتدا گل قرمز از شرکت آلومینیوم تبریز تهیه شد. سپس جهت فعال سازی گل قرمز به ازای هر ۱۰ گرم گل قرمز از ۲۰ میلی لیتر اسید نیتریک ۱ نرمال به مدت ۲۴ استفاده گردید. سپس برای از بین بردن اسید با آب مقطر دو بار تقطیر سه بار شسته شد و در نهایت در دمای ۱۰۳ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶ ساعت خشک شد. پس از این مرحله، گل قرمز حاصله در هاون آسیاب شد و با استفاده از الک ASTM، مش گل قرمز ۳۰ تعیین شد و تا زمان استفاده در دیسکاتور نگهداری شد [۳۴].

۲-۲-۲-۲ مشخصات جاذب

سطح ویژه و حجم تخلخل‌های بسته جاذب با کمک آزمایش BET با دستگاه Gemini 2375 شرکت Micromeritics آمریکا و چگالی ذرات با دستگاه پیکنومتر AccuPyc 1330 همان شرکت و در پژوهشگاه مواد و انرژی تعیین شده است. همچنین به منظور آنالیز عنصری جاذب فعال شده از روش میکروسکوپ الکترونی (SEM) مجهز به EDX مدل Philips استفاده شد

۲-۲-۲-۳ مطالعات آزمایشگاهی

این تحقیق یک مطالعه تجربی - آزمایشگاهی بود که در سیستم ناپیوسته انجام گردید. محلول استوک رنگ (۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر) مورد استفاده در این مطالعه از حل کردن ۱ گرم رنگ در یک لیتر آب دو بار تقطیر بدست آمد. سپس از محلول استوک، برای ساخت محلول‌های رنگ با غلظت‌های مختلف استفاده گردید. پارامترهای مورد تحقیق در این آزمایشگاه شامل زمان تماس (۱۰ تا ۱۲۰ دقیقه)، سرعت اختلاط (۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰ دور دقیقه)، pH برابر با ۳ تا ۱۱، دز جاذب ۱ تا ۱۰ گرم در لیتر، غلظت اولیه رنگ ۲۵ تا ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر می‌باشد. سیستم جریان ناپیوسته با استفاده از ارلن‌مایرهای ۱۰۰ میلی لیتری و شیکر با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۲۰ دقیقه تا دستیابی به زمان تعادل جذب جهت آزمایشات در دمای اتاق به کار برده شد. ابتدا برای تعیین زمان تماس بهینه مقدار مشخص از محلول رنگی و دز جاذب را به درون ارلن مایر ریخته و pH را

ثابت نگه داشته و بر روی شیکر با سرعت اختلاط ۲۰۰ دور در دقیقه قرار می‌دهیم و در زمانهای مختلف نمونه‌گیری می‌کنیم تا زمان تماس بهینه بدست آید. آزمایشات مربوط به زمان تماس در دز جذب ۶ گرم در لیتر، با غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر رنگ و pH برابر با ۳ و سرعت اختلاط ۲۰۰ دور در دقیقه انجام شد. بعد از اتمام درست کردن نمونه آنها را بر روی شیکر با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه قرار می‌دهیم و در زمانهای تعیین شده نمونه مورد نظر برداشته و برای صاف کردن آن از دستگاه سانتریفوژ با ۳۶۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه استفاده می‌کنیم. بعد از تعیین زمان تماس بهینه آزمایشات مربوط به سرعت اختلاط را انجام می‌دهیم بدین صورت که تمام پارامترها را ثابت نگه داشته و سرعت اختلاط را تغییر می‌دهیم. آزمایشات از طریق مقادیر بهینه زمان تماس و سرعت اختلاط برای بدست آوردن pH بهینه انجام می‌شود. برای بدست آوردن pH بهینه، از زمان تماس بهینه و دز جذب ۶ گرم در لیتر و غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر رنگ و سرعت اختلاط ۲۰۰ دور در دقیقه استفاده می‌کنیم. رنگ اسید رد ۸۸ باقیمانده با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتری DR4000 مطابق با حداکثر طول موج (λ_{max}) برابر با ۵۰۳ nm اندازه‌گیری شد [۳۳]. تمام مراحل آزمایش برای پیردن به خطاهای احتمالی در سه مرحله انجام شد و از میانگین آزمایشات برای نتیجه‌گیری نهایی استفاده گردید. بنابراین تعداد نمونه‌های مورد نظر با توجه به بهینه بودن پارامترها و تکرار آزمایشات برای جذب ۱۲۰ نمونه می‌باشد. در نهایت میزان جذب و راندمان جذب با استفاده از روابط ۱ و ۲ تعیین شد. در این رابطه R راندمان q_e ظرفیت جذب بر حسب میلی‌گرم به ازای هر گرم جاذب، C_0 غلظت اولیه رنگ بر حسب میلی‌گرم در لیتر، C_e غلظت رنگ در زمان t بر حسب میلی‌گرم در لیتر، M جرم جاذب بر حسب گرم، V حجم نمونه بر حسب لیتر می‌باشد [۳۵].

$$R = \frac{(C_0 - C_e) \times 100}{C_0} \quad (1)$$

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

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصات ساختاری جاذب

در این مطالعه کارایی و پارامترهای بهینه در جذب رنگ اسید رد ۸۸ توسط پسماند گل قرمز مورد بررسی قرار گرفت. خصوصیات جاذب در جدول ۱ نشان داده شده است. گل قرمز مورد استفاده دارای سطح ویژه ۳۰ متر مربع در هر گرم می‌باشد و این نشان‌دهنده آن است که جاذب دارای سطح ویژه مناسبی برای جذب بوده و حجم کل تخلخل گل قرمز برابر با ۰/۲۴۱ سانتیمتر مکعب بر گرم می‌باشد. یکی از مهمترین ویژگی‌های جاذب که قبل از شروع آزمایش باید به آن توجه نمود سطح ویژه جاذب می‌باشد. برای اینکه اگر جاذب مورد استفاده دارای سطح ویژه بالایی باشد، دارای خلل و فرج بیشتر و در نتیجه سطح تماس

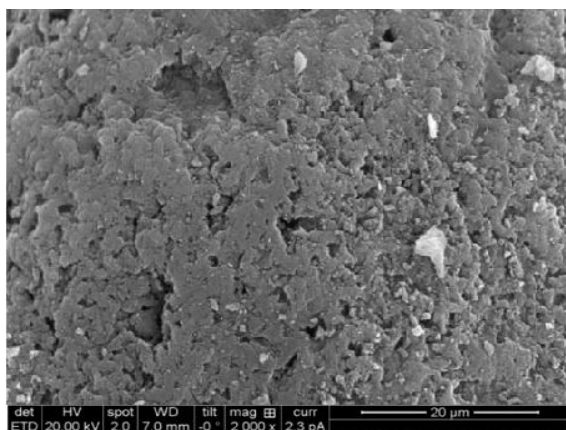
بالا تری با ماده جذب شونده خواهد بود که یکی از ویژگیهای جاذبه‌های با کارایی بالا می‌باشد. مقایسه سطح تماس این جاذب با جاذب‌های دیگر نشان می‌دهد که نسبت به جاذب بوجود آمده از پوسته بادام، گردو دارای سطح تماس بیشتری می‌باشد. بطوریکه سطح ویژه این جاذب‌ها به ترتیب برابر با ۱۴، ۶ مترمربع به ازای هر گرم است [۳۸]. نتایج این مطالعه با نتایج مطالعات بلارک، شکوهی و همکاران درباره حذف رنگ با گل قرمز همخوانی داشته بطوریکه در مطالعات سطح تماس جاذب را ۲۹ تا ۳۲ مترمربع به ازای هر گرم بیان کرده‌اند [۳۹، ۳۴]. مقایسه سطح جذب گل قرمز با جاذب‌های طبیعی گیاهی که برای حذف رنگ بکار برده شده، نشان می‌دهد که دارای سطح جذب تقریباً یکسانی با جاذب‌های مانند گیاه آزولا و عدسک می‌باشد. لازم به یادآوری است که سطح ویژه گیاه آزولا ۳۴ و عدسک ۳۰ مترمربع به ازای هر گرم است [۴۰، ۴۱]. درصد وزنی عناصر موجود در ساختار بیومس در جدول ۲ آمده است و همانطوری که مشاهده می‌کنید عنصر آهن، اکسیژن، کلسیم، آلومینیوم چهار عنصر اصلی ساختار گل قرمز هستند. به منظور ارزیابی مشخصات مرفولوژی و سطحی گل قرمز از آنالیز SEM استفاده شد. میکروگراف SEM بیومس تولیدی نیز در شکل ۲ آمده است. نتایج حاصل از این آنالیز نشان‌دهنده یک ساختار نامنظم با سطح متخلخل از جاذب را نشان می‌دهد. مطالعات مشابه ثابت کردند که این ساختار متخلخل باعث افزایش سطح تماس و افزایش میزان جذب یون‌های رنگی به درون جاذب شده و این ساختار متخلخل نقش ویژه‌ای در توانایی جذب دارد [۳۶].

جدول ۲: درصد وزنی عناصر موجود در ساختار بیومس

عناصر	٪ وزنی
آهن	۲۱/۹
اکسیژن	۲۴/۷
کلسیم	۲۲/۴
آلومینیوم	۱۱/۶
سیلیسیوم	۷/۶
منیزیم	۱/۱
سدیم	۲/۲
پتاسیم	۱/۴۴

جدول ۱: خصوصیات جاذب

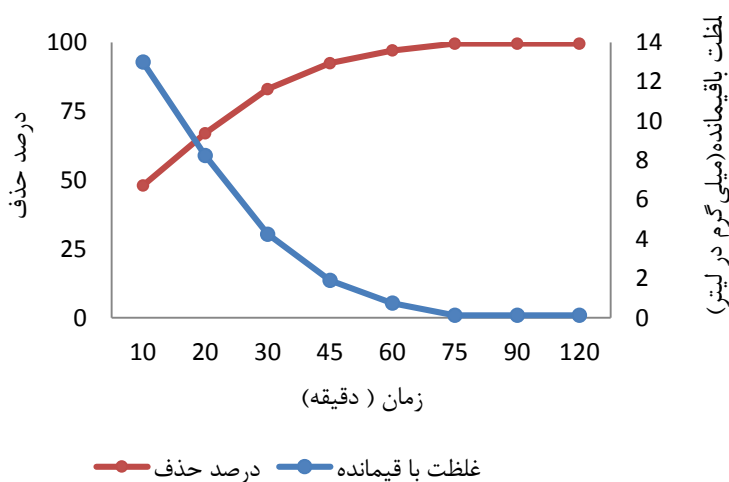
پارامتر	بیومس
سطح ویژه (m^2/g)	۳۰
سطح ویژه تک نقطه ای (m^2/g)	۳۴/۵
چگالی (g/cm^3)	۲/۱۷
رطوبت (%)	ناچیز
اندازه ذرات (mm)	۱/۴ - ۱/۲
حجم تخلخل (cm^3/g)	۰/۲۴۱



شکل ۲: عکس SEM از جاذب

۳-۲- زمان تماس

نتایج حاصل از تاثیر زمان تماس بر روی جذب در شکل ۳ نشان داده شده است و نتایج نشان می‌دهد با افزایش زمان تماس میزان جذب افزایش می‌یابد. واضح است که در مراحل اولیه، تعداد زیادی از مکان‌های سطحی خالی برای جذب سطحی در دسترس است و با گذشت زمان، اشغال مکان‌های سطحی خالی باقی مانده مشکل می‌شود؛ زیرا بین مولکول‌های رنگ جذب شده روی سطح جامد و مولکول‌هایی که در حالت محلول قرار دارند، دافعه به وجود می‌آید [۴۲، ۴۳].

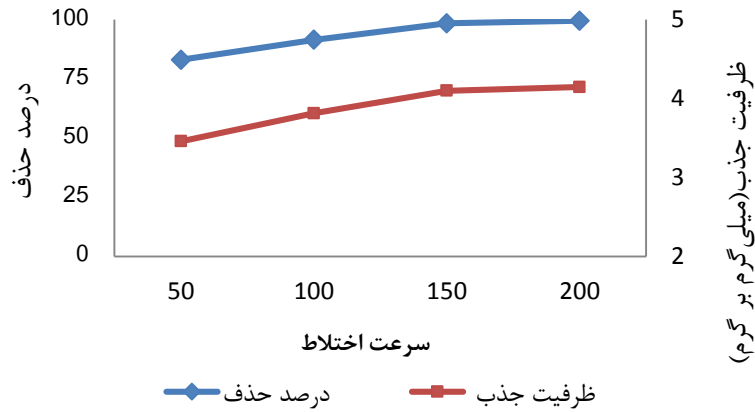


شکل ۳: تاثیر زمان تماس بر روی کارایی حذف (دز جاذب ۶ گرم در لیتر، غلظت رنگ ۲۵ میلی گرم در لیتر، pH=۳)

۳-۳- تاثیر سرعت اختلاط

شکل ۴ اثر سرعت اختلاط را بر میزان جذب رنگ توسط گل قرمز اصلاح شده را نشان می‌دهد. همان طوری که ملاحظه می‌کنید با افزایش سرعت اختلاط از ۵۰ تا ۲۰۰ دور در دقیقه، میزان جذب رنگ نیز افزایش می‌یابد. افزایش سرعت اختلاط باعث کاهش لایه مرزی شده

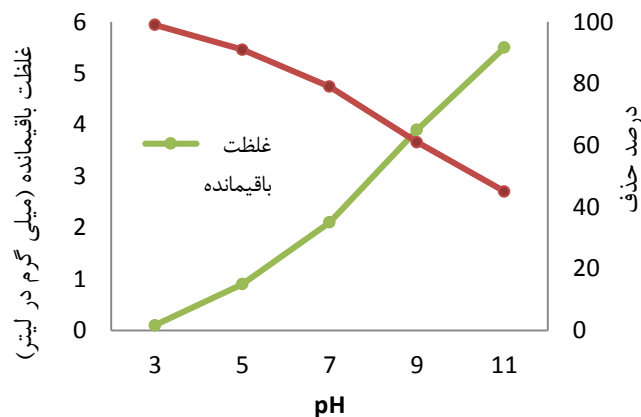
و از این جهت باعث کاهش مقاومت لایه نازک اطراف ذرات جاذب برای انتقال جرم می‌گردد. همچنین می‌توان گفت که در سرعت‌های پایین، اختلاط به خوبی انجام نمی‌گیرد و در نتیجه پخش جاذب کاهش یافته و سرعت جذب کم می‌شود [۴۴].



شکل ۴: تاثیر سرعت اختلاط (زمان تماس ۷۵ دقیقه، دز جاذب ۶ گرم در لیتر، غلظت رنگ ۲۵ میلی گرم در لیتر، pH=۳)

۳-۴- تاثیر pH

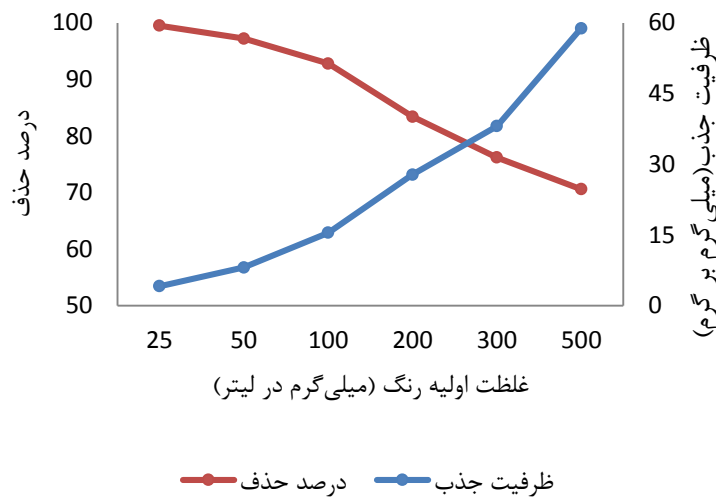
شکل ۵ تاثیر pH بر میزان جذب رنگ توسط گل قرمز اصلاح شده را نشان می‌دهد. همان‌طوری که ملاحظه می‌شود با افزایش pH میزان جذب رنگ توسط جاذب کاهش یافته و pH بهینه برای جذب ۳ می‌باشد. دلیل افزایش کارایی حذف رنگ در pH پایین را می‌توان با افزایش یون H^+ در محیط و کاهش یون OH^- و افزایش میزان یون‌های مثبت بر روی سطح جاذب توضیح داد [۴۵]. در pH بالاتر سطح جاذب دارای بار منفی شده و بنابراین نیروی دافعه الکترواستاتیکی بین یون‌های با بار منفی ماده جذب‌شونده و سطح با بار منفی جاذب سبب کاهش مقدار جذب ماده رنگزا شده است [۴۶].



شکل ۵: تاثیر pH (دز جاذب ۶ گرم در لیتر، غلظت رنگ ۲۵ میلی گرم در لیتر، زمان تماس ۷۵ دقیقه)

۳-۵- تاثیر غلظت اولیه رنگ

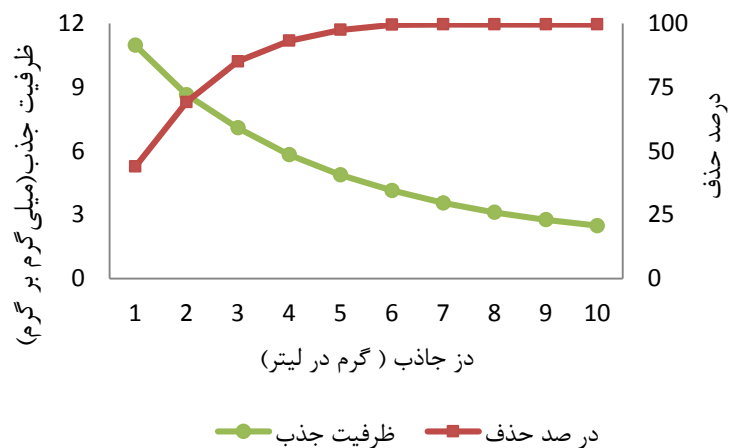
شکل ۶ تاثیر تغییرات تاثیر غلظت اولیه رنگ بر میزان جذب رنگ توسط گل قرمز اصلاح شده را نشان می‌دهد. با افزایش غلظت رنگ میزان حذف کاهش می‌یابد، بطوریکه برای غلظت‌های ۲۵ و ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر میزان حذف در زمان تماس ۷۵ دقیقه، به ترتیب برابر با ۹۹/۵ و ۷۰/۴ درصد می‌باشد. در غلظت پایین رنگ سطح ویژه و سایت‌های تبادلی جاذب بیشتر بوده و یونهای رنگ قادرند با موقعیت‌های جذب موجود بر سطح جاذب برهم کنش داشته باشند و لذا بازده جذب بیشتر است [۴۷, ۴۸]. لازم به ذکر است هر چند با افزایش غلظت اولیه رنگ، میزان حذف کاهش می‌یابد، اما بر روی ظرفیت جذب تاثیر مثبت داشته و افزایش ظرفیت جذب ممکن است به دلیل افزایش نیروی ناشی از گرادیان غلظت باشد [۳۴, ۳۹].



شکل ۶: تاثیر غلظت اولیه رنگ بر روی کارایی و ظرفیت جذب (دز جاذب ۶ گرم در لیتر، زمان تماس ۷۵ دقیقه، pH=۳)

۳-۶- تاثیر دز جاذب

شکل ۷ تاثیر تغییرات دز جاذب بر میزان جذب رنگ توسط گل قرمز اصلاح شده را نشان می‌دهد. همانطوری که ملاحظه می‌شود با افزایش دز جاذب میزان جذب رنگ افزایش یافته و دز بهینه برای جذب ۶ گرم در لیتر بدست آمد. بطوریکه در غلظت ۱ گرم در لیتر میزان حذف ۵۲٪ و در غلظت ۶ گرم در لیتر میزان حذف ۹۹/۵ درصد می‌باشد. با اینکه با افزایش مقدار جاذب میزان حذف افزایش می‌یابد. ولی ظرفیت جذب (qe) کاهش می‌یابد. بطوریکه با افزایش دز جاذب، میزان رنگ جذب شده از ۳/۲ به ۰/۹۸ میلی‌گرم به ازای هر گرم جذب کاهش یافت. علت افزایش راندمان با افزایش دز جاذب به این دلیل است که با افزایش مقدار جاذب، تعداد سایت‌های فعال جذب بر روی جاذب که می‌تواند در اختیار یون‌های رنگ قرار گیرد افزایش می‌یابد. با این حال ظرفیت جذب (برحسب میلی‌گرم در گرم) یک روند کاهشی را نشان می‌دهد. این روند کاهشی در ظرفیت جذب با افزایش مقدار جاذب به خاطر تعداد زیاد سایت‌های غیراشباع جذب است [۴۹, ۵۰].



شکل ۷: تاثیر دز جاذب بر روی کارائی و ظرفیت جذب (pH=۳، غلظت رنگ ۲۵ میلی گرم در لیتر، زمان تماس ۷۵ دقیقه)

۷-۳- معادلات ایزوترمی

در این تحقیق از سه نوع ایزوترم لانگمیر، فروندلیچ، تمکین استفاده شده است. معادلات مربوط به ایزوترمها در جدول ۱ آمده است. با توجه به اینکه زمان تماس بهینه برای جاذب گل قرمز ۷۵ دقیقه می باشد، بنابراین مدت زمان ۷۵ دقیقه برای بررسی ایزوترم جذب انتخاب شد. ضریب رگرسیون و ثابت های مربوط به ایزوترمها در جدول ۳ آمده است و همانطور که قابل مشاهده است بهترین ایزوترم برای جذب رنگ اسید رد ۸۸، لانگمیر است. پس می توان نتیجه گیری کرد که گل قرمز دارای یک سری مکانهای جذب می باشد که به صورت همگن کار جذب را انجام می دهند. در مطالعاتی که توسط گوک و پادمیش انجام شده است نیز مکانیسم حذف رنگ، تئوری لانگمیر می باشد [۱۱، ۳۳]. مقایسه ظرفیت جذب بدست آمده از معادله لانگمیر با جاذبهای دیگر در حذف رنگ در جدول ۵ آمده است.

جدول ۳: معادلات ایزوترمی [۵۱-۵۳]

$\frac{ce}{qe} = \frac{1}{qm KL} + \frac{ce}{qm}$	مدل لانگمیر
$\text{Log} \frac{x}{m} = \frac{1}{n} \log Ce + \log K_F$	مدل فروندلیچ
$q_e = B_1 \ln(k_t) + B_1 \ln Ce$	مدل تمکین

جدول ۴: ضرایب مدل های ایزوترمی جذب رنگ اسید رد ۸۸ بر روی گل قرمز

تمکین			فروندلیچ			لانگمیر		
R ²	K _t	B	R ²	K _F	1/n	R ²	q _m	K _L
۰/۹۲۸	۱/۸۰	۰/۶۹	۰/۹۳۵	۵/۴۴	۰/۲۴۱	۰/۹۷۳	۱۰/۷۵	۱/۴۷

جدول ۵: مقایسه ظرفیت جذب جاذبه‌های مختلف برای حذف رنگ

رفرنس	ظرفیت جذب (میلی‌گرم بر گرم)	جاذب
۱۲	۹/۸۱	آزولا فیلیکولیدس
۲۳	۷/۷۵	کلزا
۲۴	۱۲/۵	کاه برنج
۵۴	۸/۸۴	عدسک آبی
۵۵	۳/۹	کربن فعال درخت صنوبر
۵۶	۱/۲۶	پوسته تخم مرغ
۵۷	۱۱/۵	ساقه گندم
۵۸	۲۴/۲	بنتونیت
۳۸	۵/۶	پوسته بادام
۴۷	۲۱/۱۶	زئولیت
-----	۱۰/۷۵	مطالعه حاضر

۳-۸- مطالعه سینتیکی

به منظور تهیه اطلاعاتی در مورد عوامل موثر بر سرعت واکنش، ارزیابی سینتیک ضروری می‌باشد. معادلات مربوط به سینتیک‌ها و ضرایب مدل‌های سینتیکی در جدول ۶ و ۷ آمده است و نتایج نشان می‌دهد که از بین مهمترین روابط سینتیکی، سنتیک درجه دو بیشترین تطابق را با مطالعه حاضر دارد. لازم به ذکر است سینتیک‌های دیگر نیز مطابقت خوبی با داده‌های تعادلی دارند و ضریب رگرسیون برای تمام مدل‌های سینتیکی بالای ۰/۹ بود. مهمترین سنتیک از نظر سرعت واکنش، درجه دو می‌باشد و بیشتر جاذب‌ها با کارایی بالا از این سنتیک پیروی می‌کنند [۳۱-۳۳].

جدول ۶: معادلات سینتیکی [۵۹، ۶۰].

فرم خطی	نوع سینتیک
$\text{Log}(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.3}$	درجه اول
$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e t}$	درجه دوم
$q_e = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(\alpha\beta) + \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln t$	ایلوویچ
$q_t = k_{\text{dif}} t^{0.5} + c$	پخش بین ذره ای

جدول ۷: ضرایب مدل‌های سینتیکی جذب رنگ اسید رد ۸۸ بر روی گل قرمز

پخش بین ذره ای			ایلوویج			درجه دوم			درجه اول		
R ²	c	k _{dif}	R ²	α	β	R ²	q _e	K ₂	R ²	q _e	K ₁
۰/۹۷۳	۳/۱۷	۰/۰۶۹	۰/۹۲۲	۱/۱۸	۰/۹۸۸	۰/۹۹۸	۴/۷۶	۰/۰۱۷۱	۰/۹۹۶	۰/۱۹۶	۰/۰۵۹

۳-۹- مطالعات ترمودینامیکی

به منظور بررسی اثر دما بر جذب رنگزای اسید قرمز ۸۸ بر روی گل قرمز فعال شده ثابت‌های ترمودینامیکی، آنتالپی (ΔH°)، آنتروپی (ΔS°) و تغییرات انرژی آزاد (ΔG°) در دماهای ۲۹۳، ۳۰۳، ۳۱۳، ۳۲۳ کلوین مورد بررسی قرار گرفت. تغییرات انرژی آزاد و ثابت تعادل ترمودینامیکی طبق معادله ۳ تا ۵ محاسبه می‌گردد. متغیرهای دیگر مثل آنتالپی و آنتروپی جذب با استفاده از رابطه ۶ که به نام رابطه وانت-هوف معروف است بدست می‌آید [۶۱].

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (۳)$$

$$K_d = \frac{q_e}{c_e} \quad (۴)$$

$$\ln k_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (۵)$$

ثابت‌های ترمودینامیکی جذب رنگزا بر روی گل قرمز در جدول ۸ آورده شده است. مقدار مثبت برای آنتالپی (ΔH°) نشان‌دهنده این است که فرآیند جذب رنگزا گرماگیر است که دلیلی بر تشکیل پیوند شیمیایی قوی بین مولکولهای رنگ و سطح جاذب می‌باشد [۶۲]. همچنین مقدار مثبت آنتروپی (ΔS°) بیان‌کننده پیوستگی جاذب با ماده جذب شونده و افزایش بازده با افزایش دما در فاز مشترک جامد و مایع در طول فرآیند جذب است. اما مقادیر برای تغییرات انرژی آزاد (ΔG°) نشان‌دهنده این است که فرآیند جذب رنگ اسید قرمز ۸۸ بر روی گل قرمز، یک واکنش خودبخودی است. افزایش مقادیر منفی انرژی آزاد با افزایش دما ممکن است به دلیل تاثیر دهیدراسیون هر دو ماده جذب شونده و جاذب باشد که واکنش بین آنها را تسهیل نموده و نهایتاً جذب را در دمای بالا مطلوبتر می‌سازد [۶۱، ۶۲].

جدول ۸: ثابت‌های ترمودینامیکی جذب رنگ اسید رد ۸۸ بر روی گل قرمز

متغیرهای ترمودینامیکی			ΔG° (KJ/mol)	دما (کلوین)
ΔS° (J/mol k)	ΔH° (KJ/mol)	$\ln k_d$		
۱/۷۷	۰/۹۱۶	۲/۸۲	-۷/۵۸	۲۹۳
		۳/۴	-۸/۸۷	۳۰۳
		۴/۴۹	-۱۱/۳۳	۳۱۳
		۵/۵۱	-۱۳/۴۴	۳۲۳

۴- نتیجه گیری

براساس نتایج بدست آمده گل قرمز می‌تواند یک جاذب موثر و ارزان و در دسترس برای حذف رنگ اسید رد ۸۸ از پساب صنایع مورد استفاده قرار گیرد. میزان حذف به پارامترهایی مانند زمان تماس، pH، دز جاذب، غلظت اولیه رنگ، سرعت اختلاط و دمای محلول بستگی دارد. با افزایش زمان تماس و دز جاذب میزان حذف نیز افزایش می‌یابد. جذب رنگزا بر روی جاذب یک واکنش گرماگیر و خودبخودی می‌باشد. برازش مدل‌های ایزوترمی و سینتیکی نشان داد که مدل ایزوترمی لانگمیر و سینتیک درجه دو دارای ضریب رگرسیون بیشتر نسبت به سایر ایزوترم‌ها و سینتیک‌ها می‌باشد. همچنین بیومس مورد استفاده دارای ساختار نسبتاً لایه‌ای و خلل و فرج دار و عناصر آهن، آلومینیوم، اکسیژن و کلسیم، چهار عنصر اصلی ساختار گل قرمز مورد استفاده می‌باشند.

۵- مراجع

1. A. Santos, J. Francisco, V. Lier, B. Jules, *Bioresource Technology*. 2007 ,98, 2369-2385.
2. K.R. Ramakrishna and T. Viraraghavan, *Water Sci Technol*. 1997,36,189-96.
3. P. Nigam, G. Armour, I.M. Banat, D. Singh, R. Marchant, *Bioresour Technol*, 2000,72,219-26.
4. L. Qian, Y. Qin-Yan, S. Hong-Jian, S. Yuan, G. Bao-Yu, *Journal of Environmental Management*. 2010, 91, 1601-1611.
5. N. Willmott, J. Guthrie, G Nelson, *J Soc Dye Colour*, 1998,114,38-41
6. C.y. Tan, M. Li, Y.M Lin, X.Q Lu, *Desalination*,2010, 266, 56-62.
7. T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, *Bioresour Technol*. 2001,77,247-55.
8. G. Mezohegyi, A. Kolodkin, *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2007,46, 6788-6792.
9. T. O, Mahony, E. Guibal, J.M. Tobin, *Enzyme Microbiol. Technol*. 2002,63, 314-456
10. Y. Yue, L. Huiqiang, L. Bo, *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2014,53,2605-2613.
11. O. Gok, A.S. Ozcan, A. Ozcan, *Applied Surface Science*. 2010, 256, 5439-43.
12. M.A Zazouli, D. Balarak, Y. Mahdavi, *journal of advances in environmental health research*. 2013, 1, 1-7.

13. K. Naddafi, R.N Nodehi, M.J Rad, Health & Environmental.2011, 4,359-68.
14. A.R. Rahmani, M.R. Samarghandi, J. water and wastewater,2009,10,52-9.
15. M. Toor, B. Jin, Chemical Engineering.2011, 187, 79-88.
16. R. Shokohi, M.R. Samarghandi, F. Pourfarzi, M.S. Siboni, H Vahedi, J. Health &Environmental ,2011, 4,1-10.
17. M.T. Ghaneian, M. Dehviri, M. Taghavi, M. Amrollahi, B Jamshidi, Jundishapur Journal of Health Sciences,2012, 4, 45-55.
18. M. Saghi, A. Allahabadi, A. Sani, T. Vazeiri, R. Hekmatshoar, Journal of Sabzevar University of Medical Sciences,2012,19, 127-35.
19. A. S. Ozcan, J. Coll. Interf. Sci.2004, 276, 39- 46.
20. S. Wang, Y. Boyjoo, A. Choueib, Z.H. Zhu, Water Research.2005, 39, 129-38.
21. F. Vafaei, A.R. Khataee, A. Movafeghi, S.Y.S. Lisar, International Biodeterioration and Biodegradation, 2010, 75, 194-200.
22. M.A. Zazouli, D. Balarak, F. Karimnejad, J. Mazandaran University of Medical Science, 2013,23, 73-81.
23. M.A. Zazouli, J.Y. Cherati, D. Balarak, Ebrahimi M, Mahdavi Y, J. Mazandaran University of Medical Science, 2013,23, 73-81.
24. R.A. Diyanati, D. Balarak, Iranian journal of health sciences.2013, 2, 35-40.
25. B. Claudia, C. Carlo, M. Paolo, P. Valentina, T Leonardo, Journal of Hazardous Materials, 2005, B117 , 55-63.
26. S. Wang, H.M. Ang, M.O. Tada, Chemosphere,2008,72,1621-1635.
27. I. Smiciklas, S. Smiljanic, A. Peric, M. ŠljivicIvanovic, D. Antonovic, Chemical Engineering Journal, 2010, 214,327-335.
28. C. Yunus, A. Gulsin, M. Ersoz, S.Geزgin, J.Hazardous Materials, 2007, 147,412-417.
29. H .Weiwei, W. Shaobin, Z. Zhonghua, L. Li, Y. Xiangdong, R. Victor, J.Hazardous Materials, 2008, 158,35-42.
30. A .Tor, Y. Cengeloglu, J. Hazardous Materials,2006, 138,409-15.
31. M.A. Zazouli, D. Balarak, Y. Mahdavi, M. Barafraشتهpour, M. Ebrahimi, J. Health & Development ,2013, 2,1-11.
32. A.F. Bertocchi, M. Ghiani, R. Peretti, A Zucca, J. Hazardous Materials, 2006, 134, 112-119.
33. T.V.N. Padmesh, k. Vijayaraghavan, G. Sekaran, M. Velan, J. Chemical Engineering Journal, 2006, 122,55-63.
34. R. Shokohi, J. Jafari, M. Shirzad, N. Ghomar, S. Sayidi, J. kordestan university of Medical science, 2011,16,58-65.

35. R.A. Diyanati, Z. Yousefi, J.Y. Cherati, D. Balarak, J.Mazandaran University of Medical Science,2013, 22,13-21.
36. M.A. Zazouli, D. Belarak, J.Hormozgan University Medical Science. 2014,17,45-55.
37. M.A. Zazouli, D. Balarak, Y. Mahdavi, Iranian journal of health sciences,2013, 2, 20-30.
38. S.P. Pazoheshfar, Environmental Science and Technology,2009,10, 219-33.
39. M.A. Zazouli, D. Balarak, Y. Mahdavi, M. Ebrahimi. Iranian journal of health sciences , 2013, 1, 29-40.
40. R.A. Diyanati, Z. Yousefi, J.Y. Cherati, D. Balarak, J.Mazandaran University Medical Science, 2013, 23,21-28.
41. M.A. Zazouli, D. Balarak, Y. Mahdavi, J. Hyhiene sciences,2014, 4,17-24.
42. M.R. Samarghandi, M.N. Sepehr, M. Zarrabi, M .Norouzi, J. Health & Environmental, 2011,4, 399-410.
43. N. M. Mahmoodi, B. Hayati, M. Arami, J. Color Sci. Tech.2011, 5, 243-251.
44. R.A. Diyanati, J.Y. Cherati, D. Balarak, Belarak, J. Mazandaran university of medical science, 2013, 22,58-64.
45. T.V.N. Padmesh, k. Vijayaraghavan, G. Sekaran, j. Hazardous Materials,2005, B125, 121-129.
46. M.A. Zazouli, D. Balarak, Y. Mahdavi, F Karimnejad, J. Basic Research in Medical Science, 2014, 1, 29-37.
47. B. Armagan, M. Turan, M.S. Celik, Desalination,2004,170, 33-39.
48. L.S. Oliveira, A.S. Franca, T.M. Alves, S.D.F. Rocha, J.Hazard. Mater, 2008, 155,507-512.
49. A.B. Karim, B. Mounir, M. Hachkar, M. Bakasse, A. Yaacoubi, J. Hazard. Mater, 2009,168, 304-309.
50. L. S. Tsui, W. R. Roy, M. A. Cole, Color Technol,2002, 119,14-18.
51. S. Azizian, J. Colloid Interface Sci,2004, 276,47-52.
52. A. R. Tehrani-Bagha, N. M. Mahmoodi, M. Markazi, E. Talae, J. Color Sci. Technol,2009 3, 145-155.
53. I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc.1998, 40 ,1361-1403.
54. D. Balarak, F. Pirdadeh, Y. Mahdavi. Journal of Science, Technology & Environment Informatics. 2015; 1 (2), 81-90.
55. R. Shokoohi, V. Vatanpoor, M. Zarrabi, A. Vatani. E J Chem. 2010;7; 65.
56. M.H. Ehrampoush, Gh .Ghanizadeh, M.T. Ghaneian. Iran J Environ Health Sci Eng. 2011; 8(2);101-106.
57. R. Gong, Y. Liu, Y. Jiang, C. Li .African Journal of Biotechnology. 2009; 8(24), 7138-7147.
58. M. Toor, B. Jin. Chemical Engineering. 2011;187:79-88

-
59. P. Waranusantigul, P. Pokethitiyook, M. Kruatrachue, E.S. Upatham, J. Environ. Pollut, 2003, 125, 385-392.
 60. Y.S. Ho, G. McKay, J. Chem. Eng, 1998, 72, 115-124.
 61. A. Asfaram, M.R. Fathi, J. color science and technology, 2014, 7, 223-235.
 62. B. Kakavandi, R.R. Kalantary, A. Esrafiy, A. Jonidi Jafari, J. color science and technology. 2014, 7, 237-248.

