

جذب رنگ متیلن بلو از محلول‌های آبی با استفاده از جاذب بلوط مغناطیسی

فرهاد سلیمی^{*۱}

f.salimi@iauksh.ac.ir

ساریه پیره^۲

تاریخ پذیرش: ۹۶/۷/۱۰

تاریخ دریافت: ۹۶/۴/۲۳

چکیده

زمینه و هدف: هر ساله میلیون‌ها تن مواد رنگی وارد پساب‌ها می‌شوند که این مواد از خطرناک‌ترین ترکیبات شیمیایی محسوب می‌شوند و حذف این مواد از پساب‌ها یک ضرورت است. هدف از این مطالعه بررسی و شناسایی امکان استفاده از جاذب بلوط مغناطیسی به عنوان یک جاذب کم هزینه برای حذف متیلن بلو از محلول‌های آبی است.

روش و بررسی: با استفاده از آنالیز FTIR وجود آهن مغناطیسی در ساختار بلوط بررسی شد. در این کار از یک سیستم ناپیوسته برای انجام فرایند جذب استفاده شد و اثر pH، دوز جاذب، غلظت اولیه متیلن بلو، زمان تماس به عنوان پارامترهای کلیدی مورد بررسی قرار گرفت. همچنین مدل‌های ایزوترم مختلف جهت بررسی داده‌های آزمایشگاهی استفاده شدند.

بافته‌ها: نتایج به خوبی نشان می‌دهد که افزایش pH باعث افزایش درصد حذف شده و بیشترین مقدار جذب در pH معادل ۷ است. بررسی مدل‌های جذب نشان داد که ایزوترم‌های لانگمویر و Dubinin – Radushkevich نسبت به مدل‌های دیگر تطابق بهتری با داده‌های آزمایشگاهی دارند. بررسی داده‌های سینتیکی نشان داد که داده‌ها از مدل شبه درجه دوم پیروی می‌کند. بحث و نتیجه‌گیری: این مطالعه به خوبی نشان داد که جاذب ارائه شده به خوبی قابلیت حذف رنگ را از پساب دارد. همچنین دارا بودن خاصیت مغناطیسی جاذب، سرعت احیا آن را سریع و راحت تر می‌کند.

واژه‌های کلیدی: رنگ متیلن بلو، جاذب، بلوط مغناطیسی، ایزوترم جذب، سینتیک جذب.

۱- دانشیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، واحد کرمانشاه، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمانشاه، ایران. * (مسئول مکاتبات)
۲- فارغ التحصیل گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، واحد کرمانشاه، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمانشاه، ایران.

Methylene blue Adsorption from Aqueous Solution using magnetite-oak adsorbent

Farhad Salimi^{1*}

f.salimi@iauksh.ac.ir

Sarie Pire²

Admission Date: October 2, 2017

Date Received: July 14, 2017

Abstract

Background and objective: Each year about billion tons of dyes from textile and dyeing industry are discharged in the wastewater, which they are the most dangerous chemicals. Then removing this dyes from wastewater requires proper treatment before being released into the environment. The aim of this study is to evaluate and determine the possibility of using adsorbent obtained from the Fe₃O₄-Oak as a low-cost adsorbent for the removal of methylene blue from aqueous solution.

Material and Methodology: FTIR analysis was used to investigate the presence of magnetite iron in the oak structure. In these tests, a batch system was used for the absorption process. The effect of pH, adsorbent dosage, and initial concentration of dye and time as key parameters were evaluated. Also, the isotherm models were used to study the experimental adsorption data.

Findings: The results that increasing pH increases the removal rate and the highest adsorption was obtained at pH 7. The Langmuir, Freundlich, temkin and *Dubinin–Radushkevich* isotherm models were used to evaluate experimental data and obtained results indicated that the Langmuir isotherm and *Dubinin–Radushkevich* models is better than other models with data obtained. Finally, the results of this study indicate that used adsorbent have high efficiency for removal of methylene blue. The pseudo-second-order kinetic model well depicted the kinetics of dyes adsorption on adsorbent.

Discussion and Conclusion: This study has been showed that the present adsorbent has a good case for removing dye from wastewater and also, having the magnetic property of the adsorbent will cause more rapid regeneration.

Keywords: Methylene blue, adsorbent, Fe₃O₄-Oak, kinetic model, isotherm models.

1 - Associate Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kermanshah Branch, Islamic Azad University, Kermanshah, Iran. *(Corresponding Author)

2- Graduated from the Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kermanshah Branch, Islamic Azad University, Kermanshah, Iran.

مقدمه

هرساله میلیون‌ها تن مواد رنگی از پساب صنایع مختلف مانند پلاستیک، چرم، نساجی، کاغذسازی و کارخانه‌های رنگ‌سازی و غیره تخلیه می‌شوند (۱-۲). رنگ‌ها از جمله خطرناک‌ترین گروه‌های ترکیبات شیمیایی یافت شده در پسابهای صنعتی هستند که باعث بروز آلرژی، تحریک پوستی (۳)، سرطان در انسان می‌شوند و همچنین باعث ایجاد اختلال در انجام فرایند فتوسنتز می‌شوند (۴). روش‌های زیادی برای حذف کردن رنگ‌ها از پساب‌های صنعتی مثل انعقاد (۵)، اکسیداسیون شیمیایی (۶) تصفیه بیولوژیکی (۷)، فرایندهای غشایی (۸) و غیره استفاده شده‌اند. بسیاری از این تکنولوژیهای مرسوم از جنبه اقتصادی دارای محدودیت‌هایی هستند، بنابراین ارائه راه حل‌هایی که از لحاظ هزینه مفید و بدون اثر بخشی فرایند را کاهش دهند الزامی است.

روش جذب به دلیل ساده بودن، هزینه کم سرمایه‌گذاری، عدم حساسیت به مواد سمی یکی از کارآمدترین روش‌هایی است که برای حذف رنگ‌ها استفاده شده است. به علاوه احیای جذب بعد از جذب بسیار آسان است و دوباره در فرایند جذب مورد استفاده قرار می‌گیرد (۹). تحقیقات زیادی نشان می‌دهد که کربن فعال برای حذف ترکیبات رنگی از پساب موثر است. کربن فعال به علت داشتن سطح و تخلخل زیاد مطمئناً جذب مناسبی برای تصفیه تقریباً تمامی آلودگی‌های موجود می‌باشد. با وجود این بالا بودن قیمت اولیه و پرهزینه بودن فرایند احیاء باعث شده که از لحاظ اقتصادی خیلی مقرون به صرفه نباشد. بنابراین جستجو برای جذب‌های کم هزینه و در دسترس باعث شده که تحقیقات زیادی برای جستجوی روش‌های جدید و موثر جهت استفاده از پسماند کشاورزی، محصولات جانبی و مواد پسماند صنایع و مواد طبیعی به عنوان جذب انجام شود (۱۰-۱۴).

نگوین^۱ و همکاران در سال ۲۰۱۳ جهت حذف فلزات سنگین از پساب از پسماندهای کشاورزی به عنوان جذب استفاده کردند (۱۵). احمدخان و همکاران در سال ۲۰۰۴ به این نتیجه

رسیدند که حذف رنگ با استفاده از جذب‌های کشاورزی بسیار کم هزینه تر از جذب‌های دیگر می‌باشد (۱۶). در سال ۲۰۱۳ رامش و بهاراتی^۲ کاربرد و کارایی پسماندهای کشاورزی به عنوان جذب‌های کم هزینه در حذف آلاینده‌های فلزی و آلی از پسابها را بررسی کردند تا بتوانند در انتخاب جذب برای حذف آلاینده مورد نظر مناسب‌ترین تصمیم را اتخاذ کرد. همچنین می‌توان کارایی جذب‌های کم هزینه از قبیل پسماندهای کشاورزی در حذف آلاینده‌ها و استفاده از آن‌ها به عنوان جایگزین مناسب جذب‌های کم هزینه بر را اثبات کرد (۱۷).

بوره و همکارانش (۱۸) تاثیر استفاده از کربن فعال به دست آمده از تفاله چای را بر روی جذب متیلن بلو بررسی کردند. تحت شرایط بهینه بیشترین مساحت سطح برای جذب برابر $2054/49 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ شد. آنها تاثیر دما، غلظت اولیه محلول، زمان تماس، دوز جذب و pH را بررسی کردند. بیشترین مقدار جذب برای متیلن بلو برابر 400 mgg^{-1} بود. اثر استفاده از کربن فعال تهیه شده از تفاله آناناس برای جذب متیلن بلو از پساب توسط نبیل (۱۲) و همکارانش در سال ۲۰۱۵ بررسی شد. آنها از مدل ایزوترم لانگمویر و فروندلیخ برای بررسی مکانیزم جذب استفاده کردند. جذب متیلن بلو با استفاده از کربن فعال هسته هلو توسط مارکوچ (۱۳) و همکارانش بررسی شد.

کل مساحت جنگل‌های بلوط در کشورهای اروپا حدود دو میلیون و سیصد هزار هکتار می‌باشد و جنگل‌های زاگرس با گستردگی در ۱۱ استان کشور ایران با ۶ میلیون هکتار مساحت، ۴۰ درصد جنگل‌های ایران را تشکیل می‌دهند که حدود ۷۰ درصد تیپ گونه‌های جنگلی زاگرس را بلوط‌ها شامل می‌شوند، که دو برابر کل جنگل‌های بلوط در اروپا می‌باشد (۱۹). خاک اره بلوط، خاک اره بلوط قلیایی شده و خاک اره بلوط اسیدی شده با موفقیت برای حذف رنگ‌ها استفاده شده- اند (۲۰). اما هنوز مشکلاتی با حذف آنها از فاضلاب وجود دارد. بنابراین با توجه به در دسترس بودن این جذب در کشور و قدرت بالای حذف آلاینده‌های رنگی از پساب‌ها، می‌توان با

افزودن خاصیت مغناطیسی به این مواد فرایند احیا آن را راحت‌تر نموده و همچنین توانایی جذب آنها را مورد مطالعه قرار داد. بنابراین در این مقاله اثر استفاده از بلوط مغناطیسی برای جذب متیلن بلو از محلول آبی مورد بررسی قرار گرفته است. در ابتدا بلوط مغناطیسی سنتز شد و با استفاده از آنالیز FTIR این مورد بررسی شد. در ادامه اثر pH اولیه محلول، دوز جاذب، غلظت اولیه متیلن بلو، زمان تماس و دما بر روی فرایند جذب بررسی شده است، و در نهایت از ایزوترم های مختلف جذب و مدل های سینتیکی مختلف بررسی شد.

۲- مواد و آزمایش‌ها

۲- مواد و آماده سازی جاذب

نمک های آهن ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$ و $FeCl_3 \cdot 6H_2O$)، متیلن بلو، شرکت مرک^۱ خریداری شده‌اند. برای انجام فرایند، محلول های رنگی با غلظت ۱۰ - ۵۰ mg/l از طریق رقیق کردن محلول استوک رنگ با غلظت ۱۰۰ mg/l تهیه شد. سایر ترکیبات شیمیایی مورد استفاده در این مطالعه از شرکت مرک آلمان تهیه شد. از آب دوبار تقطیر شده برای ساخت نمونه ها و محلول ها استفاده شد.

میوه بلوط مورد استفاده در آزمایش‌ها از اطراف شهرستان کرمانشاه جمع آوری شد و سپس به تکه های کوچکی تبدیل شد. بعد از فرایند روغن گیری از بلوط، تفاله آن به مدت ۴۸ ساعت در دمای $80^{\circ}C$ خشک شد. در ادامه تفاله خشک شده توسط آسیاب خانگی کامل خرد شد و به صورت پودر برای انجام آزمایش های جذب مورد استفاده قرار گرفت.

۲- ساخت نانوذرات مگنتیت آهن و بلوط مغناطیسی

در این کار تحقیقاتی نانوذرات مگنتیت با استفاده از روش هم رسوبی طبق روش زیر (۲۱) تهیه شدند. برای شروع واکنش ابتدا ۱۰۰ میلی‌لیتر از آب یون‌زدائی شده در حمام مافوق صوت به مدت ۱۰ دقیقه هوازدائی شد. سپس به یک بالن سه دهنه منتقل شد و بالن به مدت ۱۰ دقیقه در بن‌ماری و تحت جو نیتروژن اکسیژن‌زدائی شد. پس از قطع جریان نیتروژن ورودی به بن‌ماری، ۵/۴ گرم $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ و ۲/۷۸ گرم

به منظور ساخت بلوط مغناطیسی نسبت های وزنی یکسانی از آهن مغناطیسی و بلوط را در بشر حاوی اتانول ریخته شد و به مدت ۲۴ ساعت بر روی همزن مغناطیسی با دور ۳۰۰ rpm قرار گرفت. بعد از گذشت ۲۴ ساعت با استفاده از آهنربا بلوط مغناطیسی را از اتانول جدا کرده و چندین مرتبه با آب مقطر شسته شد و در نهایت جاذب بدست آمده را در آون با دمای ۷۰ درجه سانتی گراد خشک گردید.

۲- روش آزمایش

در این مطالعه با توجه به اهداف در نظر گرفته شده از یک سیستم ناپیوسته و از پودر تفاله بلوط به عنوان جاذب استفاده شد. حذف رنگ توسط پودرتفاله بلوط در ارلن های ۲۵ میلی لیتری روی همزن مغناطیسی با دور ۲۴۰ rpm انجام می‌گرفت. برای انجام هر آزمایش ابتدا مقدار ۱۰ میلی لیتر نمونه با غلظت ۲۰ mg/L رنگ برداشته و داخل ارلن ریخته می‌شد. در صورت نیاز به تنظیم pH نمونه‌ها از محلول‌های NaOH یا HCl با غلظت ۰/۱ مولار استفاده شد. در ادامه دوز مشخصی از جاذب وزن شده و به نمونه داخل ارلن اضافه گردید (در آزمایش بررسی دما، بعد از رسیدن نمونه‌ها به دمای مورد نظر جاذب اضافه شد) و سوسپانسیون بی درنگ برای مدت زمانی معین بر روی همزن مغناطیسی با سرعت اختلاط معین قرار داده شد. پس از زمان تماس مورد نظر، با استفاده از آهنربا ذرات جاذب از نمونه جدا شد. غلظت رنگ متیلن بلو محلول نهایی توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج ۶۶۵ نانومتر

۳- یافته‌ها

۳- نتایج FTIR

جاذب‌های اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده با FTIR مورد سنجش قرار گرفتند و طیف‌های حاصل در شکل ۱ ارائه شده‌اند. طیف FTIR مربوط به نانوذره مغناطیسی مگنتیت عربان و بلوط مغناطیسی را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود در هر دو طیف، نوار جذبی قوی در 634 cm^{-1} وجود دارد. این نوار جذبی قوی مربوط به کشش پیوند Fe-O مگنتیت است که حتی پس از اصلاح بلوط با آهن مغناطیسی نیز دیده می‌شود.

طیف FTIR شاهدی بر وجود گروه‌های عاملی بسیاری است که جذب رنگ را ممکن می‌سازند. شکل ۱، یک باند قوی در $3411/83 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به هم گروه‌های OH- و هم NH- نشان می‌دهد (۲۵) این پیک به دلیل تنها بودن احتمالاً بیشتر مربوط به گروه OH می‌باشد (۲۵). پیک $2929/11$ مربوط به کشش باند C-H گروه‌های CH_2 است (۲۶)، درحالی‌که باند در $1629/17 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات OH- یا N=C بود. باند متیل C-H در حدود $1454/39$ اتفاق می‌افتد.

سنجش شد. سپس جهت تعیین ظرفیت جذب از معادله زیر استفاده شد (۱۳):

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

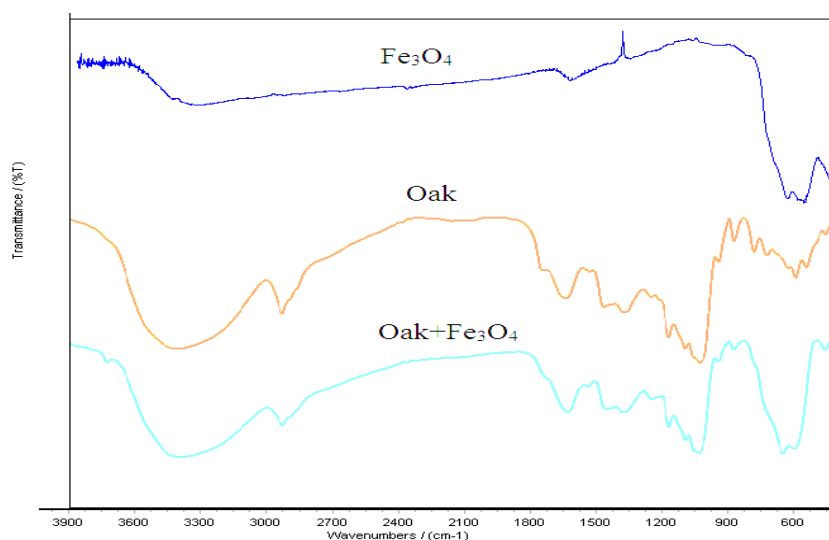
که در این معادله q_e ظرفیت جذب، C_0 و C_e غلظت اولیه و تعادلی رنگ در فاز مایع (mg/l) می‌باشد. V حجم محلول (L) و M مقدار جاذب مورد استفاده (g) می‌باشد. درصد حذف رنگ نیز با استفاده از معادله زیر محاسبه گردید:

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

که در این معادله C_0 و C_e به ترتیب غلظت‌های اولیه و نهایی رنگ (پس از جذب) می‌باشند برای اطمینان از تکرار نتایج، تمامی آزمایشات در مطالعه حاضر ۲ بار تکرار شد و میانگین نتایج گزارش گردید. مهمترین متغیرهای مورد بررسی در این آزمایش، غلظت اولیه رنگ (۵۰-۱۰ ppm)، pH اولیه محلول (۱۳-۲)، دوز جاذب (۲g/l-۰/۱) و زمان تماس (۹۰ min-۵) بود.

۲- اندازه گیری pH نقطه بار صفر (PZC)

به منظور اندازه گیری pH_{PZC} بلوط مغناطیسی به صورت زیر عمل می‌شود: ۱۰۰ ml آب مقطر بدون یون به ظرف ارلن مایر اضافه شده و درب ظرف با درپوش کتان بسته شد. آب مقطر بدون یون به مدت ۲۰ دقیقه به منظور حذف CO_2 جوشانده شد. بعد از جوشاندن، آب به سرعت سرد شده و درب ظرف گذاشته شد. از طرف دیگر ۰/۵ گرم بلوط مغناطیسی و به ظرف ۲۵ ml ارلن مایر اضافه شده و ۱۰ ml از آب بدون CO_2 به آن اضافه می‌کنیم. درب ظرف را می‌بندیم و به مدت ۴۸ ساعت در دمای 25°C همزده شود. در نهایت pH محلول اندازه گیری می‌کنیم که این مقدار pH_{PZC} است. این روش به خوبی توسط محققان دیگر استفاده شده است (۲۲-۲۴).



شکل ۱ - طیف FTIR از نمونه‌ها

Figure 1. Fourier-transform infrared spectroscopy of the samples

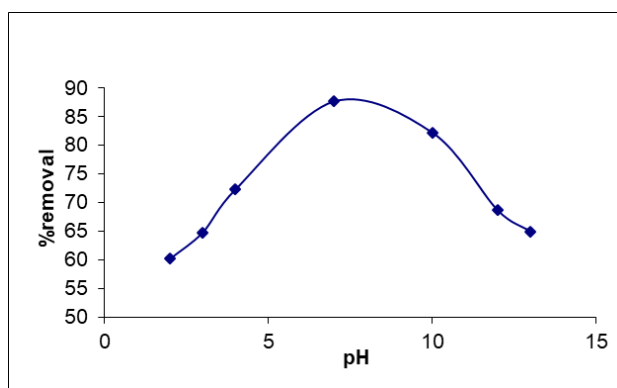
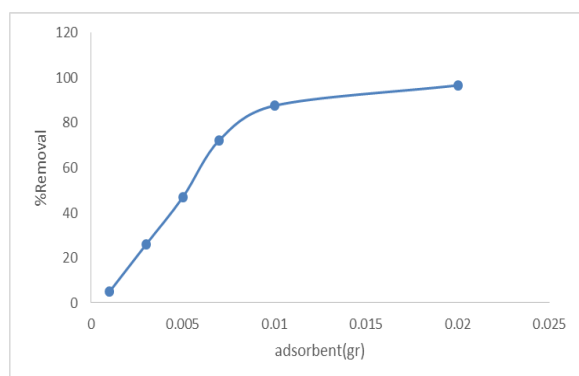
۳- تاثیر pH

در این مقدار PZC اندازه گیری شد و مقدار آن ۶/۱۵ شد. نتایج PZC را می توان برای توجیه تاثیر pH استفاده کرد. در pH برابر با PZC سطح بار خنثی است و نیروی الکترواستاتیکی بین سطح جاذب و رنگ ناچیز است. اما در pH های کمتر از PZC سطح جاذب مثبت است. در این حالت دافعه الکترواستاتیک بین رنگ کاتیونی و سطح جاذب به وجود می‌آید که باعث کاهش جذب می‌شود. اما در pH های بیشتر از PZC سطح جاذب منفی می‌شود و نیروی الکترواستاتیکی از نوع جذب بین جاذب و رنگ کاتیونی به وجود می‌آید. اثر pH در جذب متیلن بلو در شکل ۲ نشان داده شده است. برای تعیین pH بهینه، محلول هایی با pH های مختلف بین ۲ تا

۱۳ ساخته شدند که در تمامی آنها غلظت متیلن بلو ثابت و برابر ۲۰ mg/L، مقدار جاذب برابر ۱ gr/L و مدت زمان همزدن ۳۰ دقیقه است. نتایج نشان می دهد که با افزایش pH میزان جذب افزایش می یابد و در pH برابر ۷ به بیشترین مقدار خود می رسد.

۳- تاثیر دوز جاذب

اثر مقدار جاذب بر فرایند جذب در شکل ۲ نشان داده شده است. با افزایش دوز جاذب درصد حذف افزایش می‌یابد که بیشترین درصد حذف در مقدار ۰/۰۲ g جاذب که برابر ۹۶/۷ درصد است.

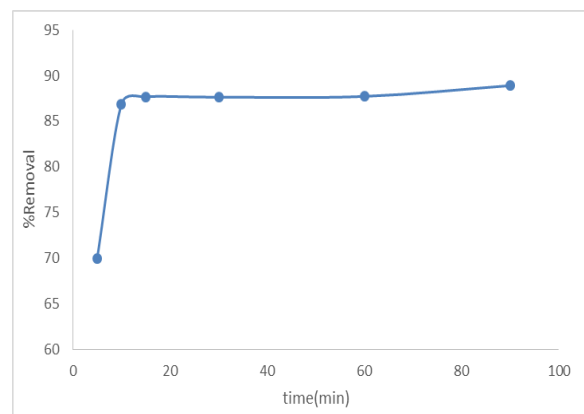


شکل ۲- تاثیر دوز جاذب (چپ) و pH (راست) بر فرایند جذب

Figure 2. Effect of pH (right) and adsorbent dosage (left) on adsorption process

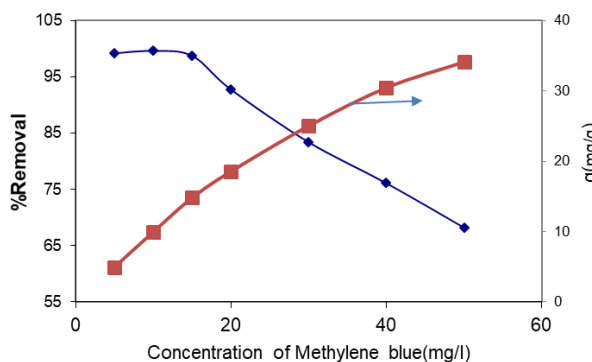
۳- تاثیر زمان تماس

در شکل ۳ تاثیر زمان تماس بر فرایند جذب نشان داده شده است. تمامی آزمایش‌ها در دمای 25°C ، غلظت رنگ 20 mg/L ، مقدار جاذب برابر با 1 gr/L و pH برابر ۷ انجام شده‌اند. مشخص است با افزایش زمان تماس مقدار جذب افزایش می‌یابد و در نهایت به مقدار ثابتی می‌رسد. برای مقدار 1 g/L گرم جاذب در غلظت 20 mg/L از متیلن بلو مقدار جذب در زمان ۵ دقیقه برابر ۷۰ درصد و در زمان ۹۰ دقیقه برابر ۸۸/۹ درصد شده است.



۳- تاثیر غلظت اولیه رنگ

تاثیر غلظت اولیه متیلن بلو بر فرایند جذب آن بر روی بلوط مغناطیسی در شکل ۳ نشان داده شده است. ظرفیت جذب در غلظت اولیه 5 mg/L برابر 5 mg/g و در غلظت 50 mg/L برابر 34 mg/g است. تمامی آزمایش‌ها در دمای 25°C ، غلظت جاذب برابر 1 g/L ، pH برابر ۷ و مدت زمان ۱۵ دقیقه انجام شده‌اند.



شکل ۳- تاثیر زمان تماس (راست) و غلظت متیلن بلو (چپ) بر روی فرایند جذب

Figure 3. Effect of time (right) and methylene blue concentration (left) on the adsorption process

۳- بررسی ایزوترم‌های تعادلی

مطالعات تعادلی بسیار مهم است چون می‌تواند اطلاعات مهمی در مورد ماهیت برهم‌کنش بین ماده جذب شونده و جاذب را در اختیار ما قرار دهد و می‌تواند برای تعیین ظرفیت جذب جاذب استفاده شود. مدل‌های مختلفی برای توصیف داده‌های حاصل از آزمایش‌ها وجود دارد که مهمترین آنها ایزوترم‌های جذب است. در این مطالعه از مدل‌های ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و Dubinin-Radushkevich برای جذب سطحی رنگ متیلن بلو بر روی بلوط استفاده شد. مدل ایزوترم لانگمویر براساس این فرضیه است که پوششی تک لایه از مواد جاذب بر روی ساختار یکنواخت سطحی جاذب قرار می‌گیرند و هیچ برهمکنشی بین مولکول‌های جاذب وجود ندارد و سایت‌های جذب یکسان و مشابه هستند. هنگامی که مولکول‌های جذب

شونده بر روی سطح جاذب جذب می‌شوند از آن جدا نشوند (۳۳). معادله جذب آن به شکل زیر می‌باشد:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{K_L q_{\max}} \quad (3)$$

که $C_e(\text{mg/L}^{-1})$ غلظت تعادلی است. $q_e(\text{mg g}^{-1})$ مقدار رنگ جذب شده تعادلی است. q_{\max} حداکثر ظرفیت جذب جاذب هاست و K_L ثابت جذب لانگمویر است. پارامتر تعادلی R_L برای تعیین آیا جذب مطلوب است استفاده می‌شود. که آن را می‌توان در معادله زیر تعریف کرد.

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

که $C_0(\text{mg L}^{-1})$ غلظت رنگ اولیه است و $K_L(\text{L mg}^{-1})$ ثابت لانگمویر مربوط به انرژی جذب است مقادیر R_L برای رنگ‌ها بین ۰ و ۱ (۳۴) به این معنی است که جذب یک روند

ایزوترم Dubinin-Radushkevich عموماً برای بیان مکانیزم جذب با توزیع انرژی گوسین به شکل ناهمگن استفاده می شود (۳۶-۳۵). این مدل اغلب به خوبی بر داده های فعالیت های رقت بالا و رنج متوسط غلظت داده ها تطابق دارد. این مدل به شرح زیر است.

$$q_e = (q_s) \exp(-K_{ad} \varepsilon^2) \quad (10)$$

$$\ln q_e = \ln(q_s) - (-K_{ad} \varepsilon^2) \quad (11)$$

که q_e , q_s , K_{ad} ثابت هستند و q_e مقدار جذب در جاذب در حال تعادل (mg/g) است. q_s ایزوترم تئوری ظرفیت اشباع (mol²/kJ²) است. K_{ad} ایزوترم ثابت Dubinin-Radushkevich و پارامتر ε می تواند به صورت زیر محاسبه شود:

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (12)$$

که T , R و C_e نشان دهنده ثابت گازها (8.314 J/mol K) درجه حرارت مطلق (K) و غلظت تعادلی جذب (mg/L) است. نتایج برازش مدل های ایزوترم مختلف در جدول ۱ نشان داده شده است.

مطلوب است اگر فرآیند جذب را بتوان با معادله توصیف کرد نشان می دهد که فرآیند جذب تک لایه است. معادله ایزوترم فروندلیچ بر این اساس است که جذب بر روی سطح ناهمگون اتفاق می افتد و انرژی فرآیند جذب توزیع غیر یکنواختی بر روی سطح جاذب دارد. این ناهمگنی باعث حضور گروههای عاملی مختلف بر روی سطح و مکانیزم های متفاوت برهمکنش بین جاذب و جذب شونده می شود (۳۳). این مدل ایزوترم به صورت زیر نمایش داده می شود:

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

که q_e (mg g⁻¹) مقدار رنگ جذب شده روی جاذب است، K_f یک شاخص تقریبی ظرفیت جذب است مقدار $1/n$ بین ۰ و ۱ نشان دهنده این است که فرآیند جذب مطلوب است. اگر مقدار $1/n \geq 2$ باشد این نشان می دهد که جذب به سختی انجام می شود.

ایزوترم Temkin یکی از اولین ایزوترم گزارش شده است و فرض می کند که گرمای جذب با افزایش پوشش^۱ به صورت خطی کاهش می یابد (۳۵). همانطور که در معادله بیان می شود، مشتق آن با توزیع یکنواخت انرژی اتصال (تا حداکثر انرژی حداکثر اتصال) مشخص می شود. که با رسم نمودار q_e در برابر $\ln C_e$ و ثابت معادله از شیب و عرض از مبدا تعیین می شود. این مدل با استفاده از معادلات ۶ تا ۹ بیان شده است:

(۳۵)

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(A_T C_e) \quad (6)$$

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(A_T) + \frac{RT}{b} \ln(C_e) \quad (7)$$

$$B = \frac{RT}{b} \quad (8)$$

$$q_e = B \ln(A_T) + B \ln(C_e) \quad (9)$$

A_T : ثابت اتصال ایزوترم تعادلی تمکین

b_T : ثابت ایزوترم تمکین

R : ثابت جهانی گازها (8.314 J/mol/K)

T : دما در ۲۹۸ K

B : ثابت مربوط به گرمای جذب (J/mol)

جدول ۱- پارامترهای ایزوترم برای جذب متیلن بلو بر روی جاذب ساخته شده از بلوط

Table 1. the isotherm parameters for methylene blue adsorption on magnetite-oak adsorbent

Langmuir Isotherm				Freundlich Isotherm			
Q_{max} (mg/g)	$b=k_L$ (L/mg)	R_L	R^2	$b_f=1/n$	n	k_f (mg/g)	R^2
۲۰/۸۷	۱/۳۶	۰/۰۳۵	۰/۹۳۸	۰/۱۹۲	۳۰	۱۲/۳۱	۰/۶۵
Temkin Isotherm				Dubinin – Radushkevich Isotherm			
A_T (L/mg)	b_T	B	R^2	q_s (mg/g)	K_{ad} (mol ² /kJ)	-	R^2
۱۴۳/۸۳	۹۴۲	۲/۶۲	۰/۶۱	۲۲/۲۱	^{۸-۱۰} *۲	-	۰/۹۴

۳- مطالعات سینتیکی

مکانیزم جذب و مراحل کنترل سرعت آن انجام شد. معادلات سینتیکی شبه درجه اول هو و همکاران و شبه درجه دوم در جدول ۲ آمده است. اطلاعات ارائه شده در این جدول نشان می‌دهد که چگونه زمان تماس بر روند جذب در زمان‌های مختلف تاثیر می‌گذارد. لازم به ذکر است که تمام آزمایش‌ها در دمای محیط انجام شده است.

سنتیک جذب برای بیان مکانیزم جذب یون‌های آلاینده و همچنین زمان لازم برای دستیابی به تعادل و گام‌های کنترل سرعت پتانسیل مانند انتقال جرم و فرایندهای واکنش شیمیایی استفاده می‌شود (۳۸). داده‌های آزمایشگاهی با معادلات سینتیکی لاگرانژ شبه درجه اول (۳۹) و سنتیک شبه درجه دوم هو برازش شدند (۴۰). نتایج این قسمت برای بررسی مولکولی

جدول ۲- مدل های سینتیکی جذب

Table 2 .the adsorption kinetics models

پارامترها	معادله	مدل های سینتیکی
q_e : مقدار آلاینده جذب شده در زمان تعادل (mg/g) q_t : مقدار آلاینده جذب شده در زمان t (mg/g) K_1 : ثابت سرعت جذب مدل شبه درجه اول (min ⁻¹)	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1.t$ (۱۳)	شبه درجه اول
K_2 : ثابت سرعت جذب مدل شبه درجه اول (min ⁻¹)	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2(q_e)^2} + \frac{t}{q_e}$ (۱۴)	شبه درجه دوم

بحث و نتیجه‌گیری

در این مقاله از جاذب بلوط مغناطیسی برای جذب متیلن بلو در محلول آبی استفاده شد. وجود ذرات مغناطیسی در ساختار جاذب توسط آنالیز FTIR نشان داده شد. همچنین نتایج نشان داد که جاذب ساخته شده کارایی مناسبی برای جذب متیلن بلو دارد. تاثیر pH، دوز جاذب، غلظت اولیه متیلن بلو، دما و زمان تماس مورد بررسی قرار گرفت. اثر pH در جذب متیلن بلو در شکل ۲ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش pH میزان جذب افزایش

می‌یابد و در pH برابر ۷ به بیشترین مقدار خود می‌رسد و پس از آن مقدار جذب کاهش می‌یابد، بنابراین pH برابر ۷ یک مقدار بهینه است. در pH برابر ۲ درصد حذف رنگ برابر با ۶۰ درصد است و در pH برابر ۷ برابر ۸۷/۷ درصد شده است. نتیجه مشابه توسط مارکویچ و همکاران (۱۳) و بوراه و همکاران (۱۸) مشاهده شد. نتایج بوراه و همکارانش نشان دادند که با افزایش pH مقدار جذب افزایش می‌یابد و در pH برابر ۷ بیشترین مقدار جذب اتفاق می‌افتد و پس از آن دوباره کاهش

می‌یابد. pH محلول می‌تواند بر بار سطحی جاذب، درجه یونیزاسیون آلانده‌های مختلف، تفکیک گروه‌های کاربردی بر روی سایت‌های فعال جاذب و نیز ساختار مولکول رنگ اثرگذار باشد (۲۷).

با توجه PZC اندازه‌گیری شده انتظار می‌رود که در در مقادیر پائین pH محلول، سطح جاذب مثبت است و تمایلی به جذب رنگ کاتیونی ندارد ولی با افزایش pH با کاهش بار منفی سطح جاذب، مقدار جذب شروع به افزایش می‌کند و در $pH=7$ به بیشترین مقدار خود رسیده است. در pHهای بالاتر از PZC سطح جاذب شروع به منفی شدن کرده و تعداد سایت‌های باردار منفی افزایش می‌یابد و انتظار افزایش بیشتر جذب رنگ می‌رود ولی این اتفاق نیفتاد. دلیل این امر افزایش مقدار OH^- در محلول با pH است که با تشکیل پیوند با رنگ کاتیونی موجب بی‌اثر شدن آنها در محیط می‌شود (۲۲ و ۲۸-۲۹).

اثر مقدار جاذب بر فرایند جذب در شکل ۲ نشان داد که بیشترین درصد حذف رنگ (برابر ۹۶/۷ درصد) در مقدار $g/0.2$ جاذب بدست آمد. دلیل افزایش راندمان حذف رنگ با افزایش دوز جاذب، افزایش تعداد سایت‌ها در دسترس جاذب برای حذف متیلن بلو در محلول می‌باشد بنابراین محل‌های بیشتری در اختیار متیلن بلو قرار گرفته و در نتیجه درصد حذف افزایش می‌یابد. با وجود این، با افزایش بیشتر مقدار جاذب، افزایش محسوسی در راندمان حذف مشاهده نشده است. در این کار مقدار $g/0.1$ به عنوان غلظت بهینه جاذب در نظر گرفته شد.

یکی دیگر از پارامترهای اثرگذار بر فرایند جذب مدت زمان تماس جاذب با ماده جذب شونده می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد که در ۱۰ دقیقه اول زمان تماس، ظرفیت جذب سطحی و درصد حذف رنگ متیلن بلو توسط جاذب با سرعت بیشتری افزایش یافته و سپس با سرعتی کندتر متناسب با زمان روند صعودی را تا رسیدن به حالت تعادل طی می‌نماید. بنابراین زمان تماس بهینه را ۱۵ دقیقه در نظر گرفته می‌شود.

این پدیده ناشی از این حقیقت است که در ابتدای فرایند جذب شمار زیادی از سایت‌های سطحی خالی برای انجام جذب در دسترس بوده اما با گذشت زمان و با کم شدن سایت‌های

جذب سطحی، متیلن بلو به صورت چند لایه‌ای و یا به صورت نفوذ به حفره‌های درونی جاذب جذب می‌شود که باعث کاهش سرعت جذب می‌شود. همچنین این می‌تواند به دلیل نیروهای بازدارنده بین مولکول‌های جذب شونده بر سطح جاذب جامد و توده مایع باشد. با افزایش زمان ظرفیت جذب افزایش می‌یابد که این به این دلیل است که با افزایش زمان فرصت بیشتری در اختیار جاذب و جذب شونده قرار گرفته تا عمل جذب بهتر صورت بگیرد. نتایجی مشابه توسط سنگیز و همکاران (۳۰) و یانگ و همکاران (۳۱) ارائه شد.

در شکل ۳ تاثیر غلظت اولیه متیلن بلو بر فرایند جذب آن نشان داده شده است. با افزایش غلظت اولیه متیلن بلو ظرفیت جذب جاذب افزایش می‌یابد که این دقیقاً مخالف با اثر دوز جاذب می‌باشد. با افزایش مقدار متیلن بلو سرعت انتقال متیلن بلو به سایت‌های موجود بر روی جاذب افزایش یافته و این باعث افزایش ظرفیت جذب شده است. در واقع غلظت اولیه رنگ فراهم کننده یک نیروی محرکه قوی و مهم جهت غلبه بر مقاومت انتقال جرم بین فازهای آبی و جامد است، به نحوی که افزایش غلظت‌های اولیه سبب ترغیب ظرفیت جذب رنگ می‌شود. از طرفی با افزایش غلظت متیلن بلو راندمان حذف کاهش می‌یابد که این به دلیل کاهش سایت‌های در دسترس برای متیلن بلو اضافه شده می‌باشد. این نتایج با یافته‌های سایر محققین همخوانی دارد (۳۲).

نتایج برازش مدل‌های ایزوترم مختلف در جدول ۱ نشان داده شده است. مقایسه مقادیر R^2 به وضوح نشان داد که مدل‌های ایزوترم لانگمویر و دووین-رادوشکویچ دارای بهترین تطابق بر داده‌های آزمایشگاهی هستند. این در واقع نشان می‌دهد که جذب از نوع تک لایه بر روی سطح ناهمگن بلوط اتفاق می‌افتد. علاوه بر این مقادیر محاسبه شده از $1/n$ برابر با ۰/۱۹۲ نشان دهنده این است که فرآیند جذب مطلوب است. از سوی دیگر مقادیر R_L برای رنگ متیلن بلو که از ایزوترم لانگمویر به دست آمد ۰/۰۳۵ است که نشان می‌دهد جذب مطلوب است.

رفتار جذب نشان داد که سیستم جاذب به خوبی با مدل شبه درجه دوم ($R^2=0.9998$) بهتر از مدل شبه درجه یک ($R^2=0.7805$) مطابقت دارد که نشان می‌دهد مرحله محدود

- aqueous solutions—Kinetic and equilibrium study. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 164: pp. 1213-1222.
5. Bratby, J. 2006. Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment. *Water Intelligence Online*. Vol. 5: pp. 9781780402321.
 6. Vogelpohl, A. and S.-M. Kim. 2004. Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. Vol. 10: pp. 33-40.
 7. Ma, D.-Y., X.-H. Wang, C. Song, S.-G. Wang, M.-H. Fan, and X.-M. Li. 2011. Aerobic granulation for methylene blue biodegradation in a sequencing batch reactor. *Desalination*. Vol. 276: pp. 233-238.
 8. Verma, A.K., R.R. Dash, and P. Bhunia. 2012. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of Environmental Management*. Vol. 93: pp. 154-168.
 9. Lima, E.C., et al. 2008. Application of Brazilian pine-fruit shell as a biosorbent to removal of reactive red 194 textile dye from aqueous solution: kinetics and equilibrium study. *Journal of hazardous materials*. Vol. 155 :pp. 536-550.
 10. Feng, Y., et al. 2012. Methylene blue adsorption onto swede rape straw (*Brassica napus* L.) modified by tartaric acid: equilibrium, kinetic and adsorption mechanisms. *Bioresource technology*. Vol. 125: pp. 138-144.
 11. Wang, H., et al. 2016. Microwave-assisted synthesis of reduced graphene oxide/titania nanocomposites as an adsorbent for methylene blue

کننده سرعت می‌تواند جذب شیمیایی از جمله نیروهای والانس از طریق به اشتراک گذاری یا تبادل الکترون بین جاذب و جذب شونده باشد (۳۹). با بررسی نتایج این بخش می‌توان نتیجه گرفت که جذب چند لایه داریم. در مدل شبهه درجه اول، K_1 برابر با $0/016$ و در مدل مرتبه شبهه درجه دوم $0/0783$ است. برای بررسی عملکرد جاذب در شرایط واقعی، از پساب‌های آزمایشگاه که با تزریق رنگ متیلن بلو، غلظت رنگ آن برابر با 20ppm تنظیم شده استفاده شد. بدین ترتیب که ابتدا نمونه پساب از کاغذ صافی عبور داده شد تا ذرات معلق آن جدا گردند. آنگاه به منظور حذف ماده رنگزا، 100 میلی‌لیتر نمونه پساب بافری شده در pH بهینه 7 به مدت 15 دقیقه در تماس با 1 g/l جاذب قرار داده شد. سپس مقدار متیلن‌بلو موجود در محلول با دستگاه اسپکتروفوتومتر اندازه‌گیری گردید. نتایج این قسمت نشان داد که درصد حذف رنگ در این آزمایش برابر با 75 درصد بوده است.

References

1. Feng, Y., et al. 2011. Basic dye adsorption onto an agro-based waste material—Sesame hull (*Sesamum indicum* L.). *Bioresource technology*. Vol. 102: pp. 10280-10285.
2. Liu, Y., J. Wang, Y. Zheng, and A. Wang. 2012. Adsorption of methylene blue by kapok fiber treated by sodium chlorite optimized with response surface methodology. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 184: pp. 248-255.
3. Brookstein, D.S. 2009. Factors associated with textile pattern dermatitis caused by contact allergy to dyes, finishes, foams, and preservatives. *Dermatologic clinics*. Vol. 27: pp. 309-322.
4. Royer, B., et al. 2009. Applications of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from

- Environmental Chemical Engineering. Vol. 3: pp. 1018-1028.
19. <http://www.ivico.co/agri/1041>.
 20. Abd El-Latif, M. and A.M. Ibrahim. 2009. Adsorption, kinetic and equilibrium studies on removal of basic dye from aqueous solutions using hydrolyzed oak sawdust. *Desalination and Water Treatment*. Vol. 6: pp. 252-268.
 21. Kang, Y.S., S. Risbud, J.F. Rabolt, and P. Stroeve. 1996. Synthesis and characterization of nanometer-size Fe₃O₄ and γ -Fe₂O₃ particles. *Chemistry of Materials*. Vol. 8: pp. 2209-2211.
 22. Deng, X., L. Lü, H. Li, and F. Luo. 2010. The adsorption properties of Pb (II) and Cd (II) on functionalized graphene prepared by electrolysis method. *Journal of hazardous materials*. Vol. 183: pp. 923-930.
 23. Leyva-Ramos, R., L. Bernal-Jacome, and I. Acosta-Rodriguez. 2005. Adsorption of cadmium (II) from aqueous solution on natural and oxidized corncob. *Separation and Purification Technology*. Vol. 45: pp. 41-49.
 24. Moreno-Castilla, C., M. Lopez-Ramon, and F. Carrasco-Marín. 2000. Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. *Carbon*. Vol. 38: pp. 1995-2001.
 25. Stuart, B., B. George, and P. McIntyre, *Modern Infrared Spectroscopy*. 1996, New York: John Wiley & Sons. 200.
 26. Yu, L. and P. Cebe. 2009. Crystal polymorphism in electrospun composite nanofibers of poly (vinylidene fluoride) with nanoclay. *Polymer*. Vol. 50: pp. 2133-2141.
 27. Ai, L., et al. 2011. Removal of methylene blue from aqueous solution adsorption. *Applied Surface Science*. Vol. 360: pp. 840-848.
 12. Mahamad, M.N., M.A.A. Zaini, and Z.A. Zakaria. 2015. Preparation and characterization of activated carbon from pineapple waste biomass for dye removal. *International Biodeterioration & Biodegradation*. Vol. 102: pp. 274-280.
 13. Marković, S., A. Stanković, Z. Lopičić, S. Lazarević, M. Stojanović, and D. Uskoković. 2015. Application of raw peach shell particles for removal of methylene blue. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Vol. 3: pp. 716-724.
 14. Rezaiati, M., F. Salimi, and C. Karami. 2017. Determination of trace amounts of chromium ions in water and food samples using ligand-less solid phase extraction-based modified nano-boehmite (AlOOH). *Iranian Chemical Communication*. Vol. 5: pp. 339-348.
 15. Nguyen, T., et al. 2013. Applicability of agricultural waste and by-products for adsorptive removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource Technology*. Vol. 148: pp. 574-585.
 16. Ahmad Khan, N., S. Ibrahim, and P. Subramaniam. 2004. Elimination of Heavy Metals from Wastewater Using Agricultural Wastes as Adsorbents. *Malaysian Journal of Science*. Vol. 23.
 17. Bharathi, K. and S. Ramesh. 2013. Removal of dyes using agricultural waste as low-cost adsorbents: a review. *Applied Water Science*. Vol. 3: pp. 773-790.
 18. Borah, L., M. Goswami, and P. Phukan. 2015. Adsorption of methylene blue and eosin yellow using porous carbon prepared from tea waste: adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics study. *Journal of*

- basic dye (Alizarin red S) from aqueous solution onto activated carbon/ γ -Fe₂O₃ nano-composite: kinetic and equilibrium studies. *Materials Science in Semiconductor Processing*. Vol. 40: pp. 35-43.
35. Temkin, M. and V. Pyzhev. 1940. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. *Acta physiochim. URSS*. Vol. 12: pp. 217-222.
 36. Günay, A., E. Arslankaya, and I. Tosun. 2007. Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 146: pp. 362-371.
 37. Dąbrowski, A. 2001. Adsorption—from theory to practice. *Advances in colloid and interface science*. Vol. 93: pp. 135-224.
 38. Mao, N., L. Yang, G. Zhao, X. Li, and Y. Li. 2012. Adsorption performance and mechanism of Cr (VI) using magnetic PS-EDTA resin from micro-polluted waters. *Chemical engineering journal*. Vol. 200: pp. 480-490.
 39. Ciopec, M., et al. 2012. Adsorption studies of Cr (III) ions from aqueous solutions by DEHPA impregnated onto Amberlite XAD7—Factorial design analysis. *Chemical engineering research and design*. Vol. 90: pp. 1660-1670.
 40. Ho, Y.-S. 2006. Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of hazardous materials*. Vol. 136 :pp. 681-689.
 - with magnetite loaded multi-wall carbon nanotube: kinetic, isotherm and mechanism analysis. *Journal of hazardous materials*. Vol. 198: pp. 282-290.
 28. Yu, S., M. Liu, M. Ma, M. Qi, Z. Lü, and C. Gao. 2010. Impacts of membrane properties on reactive dye removal from dye/salt mixtures by asymmetric cellulose acetate and composite polyamide nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*. Vol. 350: pp. 83-91.
 29. Zhao, G., et al. 2011. Removal of Pb (II) ions from aqueous solutions on few-layered graphene oxide nanosheets. *Dalton Transactions*. Vol. 40: pp. 10945-10952.
 30. Cengiz, S. and L. Cavas. 2008. Removal of methylene blue by invasive marine seaweed: *Caulerpa racemosa* var. *cylindracea*. *Bioresource Technology*. Vol. 99: pp. 2357-2363.
 31. Yan, B., Z. Chen, L. Cai, Z. Chen, J. Fu, and Q. Xu. 2015. Fabrication of polyaniline hydrogel :Synthesis, characterization and adsorption of methylene blue. *Applied Surface Science*. Vol. 356: pp. 39-47.
 32. Gokce, Y. and Z. Aktas. 2014. Nitric acid modification of activated carbon produced from waste tea and adsorption of methylene blue and phenol. *Applied Surface Science*. Vol. 313: pp. 352-359.
 33. Guo, J.-Z., B. Li, L. Liu, and K. Lv. 2014. Removal of methylene blue from aqueous solutions by chemically modified bamboo. *Chemosphere*. Vol. 111: pp. 225-231.
 34. Fayazi, M., M. Ghanei-Motlagh, and M.A. Taher. 2015. The adsorption of