

بررسی تاثیر اسید نیتریک با نرمالیتته های مختلف بر کارایی اسکوریا در حذف رنگ مالاشیت از محیط های آبی: تعیین مدل، ایزوترم و سینتیک واکنش

کیومرث شرفی^۱

عبداله درگاهی^۲

ناهید عزیزی^۳

ژیلا امینی^۳

مهدی غایب زاده^۴

زهرا رضایی^۳

مسعود مرادی*^۵

Mahfooz60@gmail.com

تاریخ پذیرش: ۹۴/۸/۲۶

تاریخ دریافت: ۹۴/۲/۱

چکیده

زمینه و هدف: رنگ مالاشیت به دلیل ویژگی های ساختاری قابلیت تجزیه بسیار کمی داشته و در محیط های آبی به سختی حذف می شود. با توجه به تاثیر اسید نیتریک بر ویژگی های فیزیکی و شیمیایی اسکوریا، هدف از این مطالعه بررسی کارایی فرم های مختلف اصلاح شده اسکوریا با اسید نیتریک ۱، ۶ و ۱۲ نرمال در حذف رنگ مالاشیت از محیط های آبی می باشد.

روش بررسی: فرایند جذب در شرایط آزمایشگاهی در pH، دوز جاذب، زمان های تماس مختلف و غلظت ثابت رنگ انجام شد. سپس غلظت باقیمانده در محلول رنگ از طریق جذب بوسیله دستگاه اسپکتروفتومتر (Cary 50 ساخت کمپانی Perkin Elmer) در طول موج ۶۶۵ nm اندازه گیری شد. جهت تعیین حجم نمونه نیز از برنامه نرم افزاری DOE استفاده گردید. همچنین به منظور درک

-
- ۱- دانشجوی دکترای تخصصی مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران
 - ۲- دانشجوی دکترای تخصصی مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اردبیل، اردبیل، ایران
 - ۳- دانشجوی کارشناسی ارشد، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران
 - ۴- دانشجوی دکترای تخصصی مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تبریز، تبریز، ایران
 - ۵- دکترای تخصصی مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات عوامل محیطی مؤثر بر سلامت دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران* (مسئول مکاتبات)

چگونگی جذب، داده های بدست آمده با ایزوترم های جذب لانگمیر، فروندلیچ و سینتیک های واکنش شبه درجه اول و دوم برازش داده شدند..

یافته ها: نتایج نشان داد که با افزایش نرمالیده اسید، pH، مقدار جاذب و زمان تماس، کارایی جاذب در حذف رنگ افزایش می یابد، بطوری که بیشترین راندمان حذف (۱۰۰٪) برای جاذب های اصلاح شده با اسید نیتریک ۱، ۶ و ۱۲ نرمال در $pH = 11$ ، مقدار جاذب ۱/۴ گرم در لیتر و زمان ۷۵ دقیقه به دست آمد. همچنین جذب رنگ از هر دو ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ و سینتیک شبه درجه دوم تبعیت مناسبی داشت.

بحث و نتیجه گیری: با توجه به نتایج می توان گفت که جذب رنگ هم به صورت چند لایه ای و تک لایه ای صورت می گیرد و اصلاح اسکوریا با اسید نیتریک به دلیل تغییرات وسیع شیمیایی (بویژه نسبت سیلیکا به آلومینا) در ساختار جاذب موجب افزایش کارایی آن نسبت به اسکوریا طبیعی می شود.

واژه های کلیدی: اسید نیتریک، اسکوریا، مالاشیت، مدل، ایزوترم، سینتیک واکنش.

Investigating the effect of Nitric acid (with different normalities) on the efficiency of scoria in Malachite removal from aquatic environments: determination of model, isotherms and reaction kinetics

Kiomars Sharafi¹

Abdollah Dargahi²

Nahid Azizi³

Jila Amini³

Mehdi Ghayebzadeh⁴

Zahra Rezai³

Masoud Moradi^{5*}

Mahfooz60@gmail.com

Admission Date: November 17, 2015

Date Received: April 21, 2015

Abstract

Background and Objective: Malachite, due to its features and low degradability, can be removed from aquatic environments with difficulty. Given the Nitric acid effect on the physical and chemical characteristics of scoria, this study was to evaluate the effect of sulfuric acid normality (1, 6 and 12) on the efficiency of scoria in Malachite removal from aquatic environments and to determine model, isotherms and reaction kinetics.

Method: Adsorption processes were carried out in vitro at different pH values, adsorbent dosages, contact times and constant concentrations of the dye. Residual concentrations of dye was measured as 665 nm by a spectrophotometer (Cary 50 Perkin Elmer Co). In order to understand the adsorption process, the obtained data were fitted by the Langmuir, Freundlich isotherms, and pseudo-first and second-order kinetics.

Findings: The results showed that the dye removal was increased with the increase of acid normality, pH, adsorbent dosage and contact time. The highest efficiency (100%) was obtained for the adsorbent modified with sulfuric acid 6 and 12 normalities in pH =11, adsorbent dose of 1.4 g/L and contact time of 75 minutes. Adsorption data properly followed both the Langmuir isotherm, Freundlich adsorption and pseudo-second-order kinetic.

Discussion and Conclusion: According to the results, it can be concluded that Malachite adsorption by scoria occurs in both multi- and mono-layered forms and scoria treatment with Nitric acid, due to wide chemical changes (especially silica/alumina ratio) of adsorbent structure, increases the efficiency as compared to natural scoria.

Keywords: Nitric Acid, Scoria, Malachite, Model, Isotherm, Kinetic Reaction.

1-Ph.D Student, Department of Environmental Health, School of Public Health, Kermanshah University of Medical Sciences, Kermanshah, Iran.

2-Ph.D Student, Department of Environmental Health, School of Public Health, Ardabil University of Medical Sciences, Ardabil, Iran.

3- MSc Student, Students research committee, Kermanshah University of medical sciences, Kermanshah, Iran.

4- Ph.D. Student, Department of Environmental Health Engineering, Tabriz University of Medical Sciences, Tabriz, Iran.

5- Research Center for Environmental Determinants of Health, Kermanshah University of Medical Sciences, Kermanshah, Iran *(Corresponding Author)

مقدمه

بالا که حجم منافذ خالی آن تا ۸۵٪ می باشد. این نوع سنگ دارای ساختاری منفذدار و سطحی بزرگ می باشد که همین موضوع باعث شده است که فرآیند جذب بر روی آن به آسانی صورت می گیرد (۹). از آن جا که اکثر منافذ داخلی سنگ اسکوریا به ویژه خلل و فرج های ریز آن، به هم متصل نیستند، لذا این نوع سنگ دارای خاصیت نفوذ پذیری پایینی می باشد. هم چنین سنگ اسکوریا دارای درصد بالایی از سیلیکا (SiO_2) ۵۹-۷۲٪ می باشد. در نتیجه این ویژگی باعث خاصیت سختی بالای آن شده است (۱۰ و ۱۱). سنگ اسکوریا در کاربرد های مختلف زیست محیطی به طور عمده به عنوان جاذب در حذف آفت کش های آب گریز مواد آلی طبیعی گریس و چربی، یون های استرانسیم، سزیم، اورانیوم و تالیوم، فسفر، مس، نیکل و روی مورد استفاده قرار گرفته است. هم چنین در فیلتراسیون کند جهت حذف پاتوزن ها از آب استفاده شده برای آبیاری گل جهت حذف کدورت تحت شرایط فیلتراسیون تند و برای ثابت نگه داشتن TiO_2 جهت استفاده در تجزیه فوتوکاتالیستی آلاینده های آلی در محلول های آبی مانند ۳- نیتروبنزن سولفانیک اسید استفاده شده است (۱۱-۲۰ و ۹). با توجه به تاثیر اسیدها بر ساختار، منافذ، مساحت سطح، تغییر ترکیبات شیمیایی و شدت تعویض یونی اسکوریا (۲۱)، در این مطالعه سعی بر آن است تا با اصلاح اسکوریا به وسیله اسید نیتریک، توانایی این جاذب را در حذف رنگ ملاشیت مورد بررسی قرار دهیم.

روش کار

آماده سازی جاذب و اصلاح آن

اسکوریا مورد استفاده در این مطالعه از معادن منطقه قروه کردستان به دست آمد. برای زدایش ناخالصی های ظاهری آن، با آب مقطر دیونیزه کاملا شستشو داده شد تا کدورت آب خروجی به کمتر از ۱NTU رسید، سپس ۳۰۰ گرم اسکوریا پودری با اندازه ۵۰ مش با آب مقطر (چندین بار) شستشو گردید و با استفاده از دستگاه فور در دمای 105°C به مدت یک ساعت کاملا خشک شد. پس از آن اسکوریا در اسید نیتریک ۱،

رنگ ها، مواد آلی با ساختار پیچیده، غالباً سمی، سرطان زا، جهش زا، غیر قابل تجزیه بیولوژیک و یکی از مهم ترین آلاینده های فاضلاب صنایع نساجی و رنگ رزی هستند (۱). میزان تولید رنگ در جهان در حدود یک میلیون تن تخمین زده می شود که در صنایع متعدد نظیر تولید مواد آرایشی، چرم، کاغذ و صنایع نساجی مصرف می گردد. مصرف این ترکیبات در فرآیندهای صنعتی منجر به تولید حجم زیادی از پساب های رنگی می شود که تصفیه مؤثر و کارآمد آن ها جزو الزامات زیست محیطی است (۱-۳). در این میان ملاشیت که یک رنگ کاتیونی است به طور وسیعی در صنایع رنگرزی استفاده می شود و این رنگ همچنین به عنوان ضد قارچ و میکروب در صنعت شیلات برای کنترل انگل و بیماری های ماهی کاربرد دارد. اما مطالعات اخیر نشان می دهد که شواهدی مبنی بر بیماری هایی از قبیل سرطان زایی، جهش ژنتیکی و سقط جنین در استفاده از رنگ های تری فنیل متان از قبیل ملاشیت سبز به علت وجود نیتروژن در حیوانات مشاهده شده است (۴ و ۵). از سویی رنگ ملاشیت به دلیل ویژگی های ساختاری قابلیت تجزیه بسیار کمی داشته و در محیط های آبی به سختی حذف می شود. از همین رو برای حذف رنگ ها از روش های زیادی استفاده می شود که از بین آن ها روش جذب سطحی به دلیل کارایی بالا، بهره برداری آسان و ارزان بودن بسیار مورد توجه بوده است (۶). مطالعات مختلفی برای حذف ملاشیت از محیط های آبی انجام شده است، از جمله در مطالعه Arivoli S (۲۰۰۹) در خصوص جذب رنگ ملاشیت با پوست خرما نتایج نشان داد که میزان جذب mg/g ۱۹ می باشد و با افزایش pH میزان جذب نیز افزایش یافته است (۷). هم چنین در مطالعه Sharma YCU (۲۰۱۳) در خصوص حذف رنگ ملاشیت با زایدات چوب نتایج نشان داد که در دوز جاذب 5 g/L و غلظت 20 mg/L رنگ میزان حذف ۹۳ درصد به دست آمد و در ۱۰۰ دقیقه جذب به تعادل رسید (۸). یکی از مواد معدنی که جهت انجام فرآیند جذب سطحی به کار می رود سنگ اسکوریا می باشد. اسکوریا ماده ای است سبک با چگالی برابر با $0.5-1 \text{ kg/l}$ ، با خلل و فرج

مشخصات جاذب

برای تعیین مشخصات جاذب از روش های FTIR، XRD و SEM استفاده شد. ابتدا FTIR با استفاده از اسپکترومتر (WQF-510) و با رزولشن 4 cm^{-1} ، در محدوده cm^{-1} ۴۰۰۰-۴۰۰ با روش KBr pellets انجام شد که در شکل (۱) نشان داده شده است. سپس مشخصات شیمیایی با استفاده از روش XRD و بوسیله دستگاه (XRD-6000) (Shimadzu) به دست آمد.

۶ و ۱۲ نرمال ساخت شرکت مرک (با درجه خلوص ۶۵٪) به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد. در ادامه اسکوریا که با اسید مخلوط شده بود، با آب مقطر دیونیزه (چندین بار) شستشو داده شد و در نهایت به مدت ۱۴ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد خشک گردید. هم چنین با استفاده از روش های XRD، FTIR و SEM، ویژگی های فیزیکی و شیمیایی جاذب قبل و بعد از اصلاح با اسید نیتریک مشخص گردید (۲۲).

جدول ۱ - ساختار شیمیایی اسکوریای خام و اصلاح شده توسط اسید نیتریک با نرمالیت‌های ۱، ۶ و ۱۲

Table 1. Chemical structure of raw and modified Scoria by nitric acid with normality 1, 6 and 12

درصد	اسکوریا اصلاح شده با اسید نیتریک ۱۲ نرمال	درصد	اسکوریا اصلاح شده با اسید نیتریک ۶ نرمال	درصد	اسکوریا اصلاح شده با اسید نیتریک یک نرمال	درصد	ترکیب اسکوریا خام
۷۱/۱۵	SiO ₂	۵۹	SiO ₂	۵۴/۶۵	SiO ₂	۴۸/۷۹	SiO ₂
۷/۹۵	Al ₂ O ₃	۱۴/۱	Al ₂ O ₃	۱۷/۳	Al ₂ O ₃	۱۹/۶	Al ₂ O ₃
۱/۲	K ₂ O	۲/۲	K ₂ O	۲/۳۲	K ₂ O	۴/۴	K ₂ O
۷/۸۸	Fe ₂ O ₃	۹/۱۲	Fe ₂ O ₃	۹/۴۵	Fe ₂ O ₃	۹/۱	Fe ₂ O ₃
۶/۶۲	CaO	۸/۰۵	CaO	۸/۳۱	CaO	۷/۹	CaO
۵/۰۹	MgO	۷/۲۱	MgO	۷/۸۵	MgO	۸/۸۵	MgO
۰/۱۱	سایر ترکیبات	۰/۳۲	سایر ترکیبات	۰/۱۲	سایر ترکیبات	۱/۳۶	etc.

طراحی انجام آزمایشات (تعیین حجم نمونه)

مطالعات قبلی در ارتباط با سایر متغیرها، لذا در هنگام تعیین Run ها نقطه مرکزی (Central Point) (Run) با بیشترین تکرار) محدوده متغیرها، pH=7، مقدار جاذب برابر ۰/۸ گرم در لیتر و زمان تماس ۴۵ دقیقه در نظر گرفته شد. لازم به توضیح است که در همه Run ها، غلظت اولیه رنگ مالاشیت گرین ۸۵ میلی گرم در لیتر در نظر گرفته شد.

برای تعیین Run های آزمایشات (حجم نمونه مورد نیاز) از برنامه نرم افزاری DOE استفاده گردید و بر اساس محدوده متغیرهای مورد بررسی مندرج در جدول (۱)، تعداد ۲۰ Run حاصل گردید. با توجه به این که بر روی پساب خروجی از کارخانه های صنعتی حاوی رنگ مالاشیت گرین اقدام به خنثی سازی (رسیدن به pH=7) می شود، با فرض این که بعد از آن رنگ و سایر آلاینده ها حذف می شود و همچنین با نظر به

جدول ۲ - محدوده متغیرهای مورد استفاده برای انجام آزمایش

Table 2. variable range used for experiments

Range and level					متغیرها
+α(۱/۵)	۱	۰	-۱	-α(-۱/۵)	
۷۵	۶۰	۴۵	۳۰	۱۵	زمان تماس (min)
۱/۴	۱/۱	۰/۸	۰/۵	۰/۲	دوز جاذب (gr/l)
۱۱	۹	۷	۵	۳	pH

آماده سازی نمونه ها و انجام آزمایشات

در این مطالعه از رنگ مالاشیت با فرمول شیمیایی $C_{23}H_{26}N_2Cl$ ، وزن مولکولی آن ۳۶۴/۵ گرم بر مول و ساخت شرکت مرک آلمان استفاده شد. برای تهیه غلظت استوک (۱۰۰۰ mg/l)، ابتدا میزان یک گرم رنگ مالاشیت با ترازوی الکتریکی به دقت وزن گردید و پس از آن به ارلن مایر با حجم یک لیتر انتقال داده شد. سپس با آب مقطر دیونیزه به حجم ۱۰۰۰ ml رسانده شد و از محلول فوق غلظت عملیاتی ۸۵ mg/l تهیه گردید. در انجام آزمایش ها در هر مرحله ۲۰۰ ml نمونه با غلظت عملیاتی ۸۵ mg/l در درجه حرارت آزمایشگاه و در $pH=3.5, 7.0, 9.11$ (برای تنظیم pH نیز از محلول های NaOH و HCl یک نرمال استفاده شد) و در زمان های اختلاط ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰ و ۷۵ دقیقه، در مجاورت جاذب با مقادیر ۰/۲، ۰/۵، ۰/۸، ۱/۱ و ۱/۴ گرم در لیتر بوسیله دستگاه بهم زن الکتریکی و با سرعت ۲۰۰ rpm مخلوط گردید. پس از پایان هر دوره عملیات، مقدار ۱۵ میلی لیتر از محلول را با سرعت ۲۰۰۰ rpm و به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفیوژ نموده و میزان غلظت باقی مانده در محلول با دستگاه اسپکتروفوتومتر (Cary 50 ساخت کمپانی Perkin Elmer) در طول موج ۶۶۵ nm اندازه گیری شد (۲۳). برای دستیابی به نتایج بهتر آزمایشات سه بار تکرار شدند. هم چنین در هر مرحله اندازه گیری منحنی کالیبراسیون بر اساس میزان جذب و غلظت های رنگ تهیه گردید.

بررسی ایزوترم های جذب

ایزوترم های جذب مبتنی بر خواص جذبی و داده های تعادلی می توانند به توصیف چگونگی واکنش جذب شونده ها با مواد جاذب کمک کنند و در بهینه سازی مصرف جاذب نقش اساسی داشته باشند. در این مطالعه نتایج با ایزوترم های جذب لانگمیر و فروندلیچ برآزش داده شدند. مقدار رنگ جذب شده بر روی پامیس پودری از طریق فرمول زیر تعیین شد (۲۴):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

q_e = مقدار رنگ جذب شده در واحد وزن جاذب (mg/g)، C_0 = غلظت اولیه رنگ متیلن بلو (mg/l)، C_e = غلظت تعادلی

رنگ متیلن بلو (mg/l)، V = حجم محلول (L) و M = وزن اسکوریا (g).

برآزش با ایزوترم لانگمیر

مدل جذب لانگمیر با فرض جذب تک لایه ای بر روی سطح ماده جاذب دارای مکان های جذب محدود و یکسان به کار می رود (۲۵).

شکل خطی ایزوترم لانگمیر می تواند به صورت زیر باشد:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{bQ_m C_e}$$

C_e = غلظت تعادلی (mg/l)، b = ثابت تعادل (l/mg) و Q_m = حداکثر ظرفیت جذب (mg/g)

یکی از پارامترهای مهم ایزوترم لانگمیر، ثابت بدون بعد RL (ضریب جداسازی) می باشد که معادله آن به صورت زیر می باشد.

$$RL = \frac{1}{(1 + bC_0)}$$

RL: ضریب جداسازی، C_0 : غلظت اولیه (mg/l) و b : ثابت لانگمیر.

با استفاده از پارامتر RL می توان نوع فرآیند جذب را مشخص کرد:

نوع فرآیند جذب	پارامتر RL
نامطلوب	$RL > 1$
خطی	$RL = 1$
مطلوب	$0 < RL < 1$
برگشت ناپذیر	$RL = 0$

برآزش ایزوترم فروندلیچ

مدل فروندلیچ بر اساس جذب تک لایه ای بر روی مکان های جذب هتروژن (ناهمگن) و دارای انرژی های نابرابر و غیر همسان بنا شده است (۲۶). شکل خطی ایزوترم فروندلیچ به این شکل می باشد:

$$q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$$

q_e = غلظت رنگ جذب شده (mg/g)، C_e = غلظت تعادلی نهایی (mg/l) و K_f ، n = ثابت هایی که به ترتیب مربوط به ظرفیت جذب ((1/n) (mg/g)(L/mg)) و شدت جذب می باشند (۲۷).

بررسی سینتیک واکنش:

بودن آزمون ها، جدول (۵) ثوابت محاسبه شده ایزوترم های لانگمير و فروندلیچ و ثوابت سینتیکی معادلات شبه درجه یک و شبه درجه دوم را نشان می دهند، هم چنین نمودار (۳) تأثیر زمان تماس و مقدار جذب در $pH=7$ با اسکوریا اصلاح شده با اسید نیتريك ۱، ۶ و ۱۲ نرمال، نمودار (۴) تأثیر زمان تماس و pH در مقدار جذب ۰/۸ گرم در لیتر با اسکوریا اصلاح شده با اسید نیتريك ۱، ۶ و ۱۲ نرمال را نشان می دهد. نمودار (۵) تعیین تاثیر پارامترهای مقدار جذب، زمان تماس و pH بر حذف رنگ مالاشیت به وسیله اسکوریا اصلاح شده با اسید نیتريك ۱، ۶ و ۱۲ نرمال، نمودار (۶) تعیین تقابل مقادیر واقعی و پیش بینی حذف رنگ مالاشیت به وسیله اسکوریا اصلاح شده با اسید نیتريك ۱، ۶ و ۱۲ نرمال و نمودار (۷) منطقه بهینه راندمان بالاتر از ۷۵٪ برای هر سه اسکوریا اصلاح شده با اسید نیتريك ۱، ۶ و ۱۲ را نشان می دهند. نتایج مشخص کرد که کارایی جذب در حذف با افزایش نرماليتها اسید و pH افزایش می یابد به طوری که بیشترین میزان حذف (۱۰۰٪) در زمان تماس ۷۵ دقیقه، دوز جذب ۱/۴ گرم و $pH=11$ به دست آمد. از طرفی جذب رنگ از هردو ایزوترم لانگمير و فروندلیچ تبعیت مناسبی نشان داد و سینتیک جذب نیز با معادله شبه درجه دوم مطابقت بیشتری داشت. از طرفی تصویر میکروسکوپ الکترونی جذب (SEM) با استفاده از دستگاه Philips XL30 انجام شد که در شکل (نمودار) (۲) نشان داده شده است.

به منظور تهیه اطلاعاتی در مورد عوامل موثر بر سرعت واکنش، ارزیابی سینتیک واکنش ها ضروری است (۲۸). ثابت های واکنش جذب را می توان با استفاده از معادله لاگ رگرن (شبه درجه یک) و معادله هو (شبه درجه دوم) محاسبه کرد (۳۰، ۲۹). برآزش با معادله سینتیک شبه درجه اول فرم خطی معادله سینتیک شبه درجه اول را می توان به صورت زیر نشان داد

$$\log \left(1 - \frac{q_t}{q_e} \right) = - \frac{K_1}{2.302} t$$

qt و qe: مقدار رنگ جذب شده در زمان t و تعادل (mg/g)، K_1 ثابت سرعت سینتک درجه اول (min^{-1}).

برآزش با سینتیک شبه درجه دوم:

معادله خطی سینتیک شبه درجه دوم به صورت زیر می باشد:

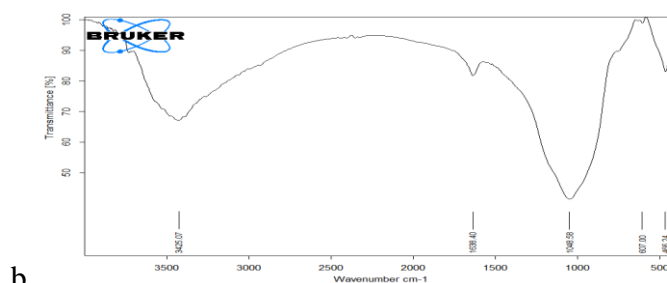
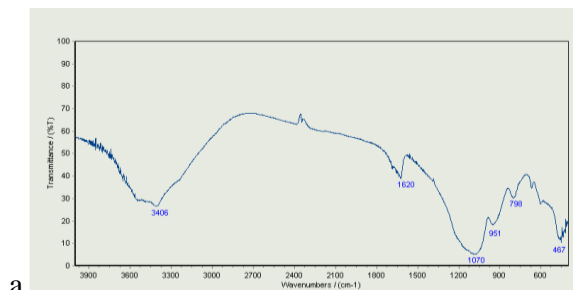
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t$$

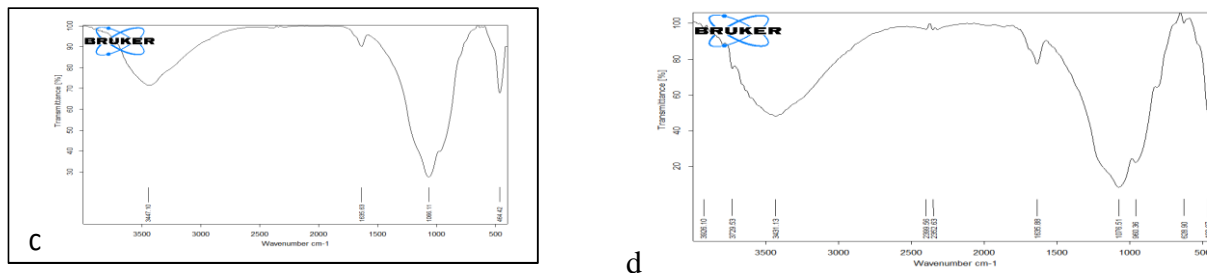
$$h = kq_e^2$$

h: سرعت جذب اولیه هنگامی که $t \rightarrow 0$ ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) و K : ثابت سرعت جذب سینتیک شبه درجه دوم ($\text{mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)

یافته ها

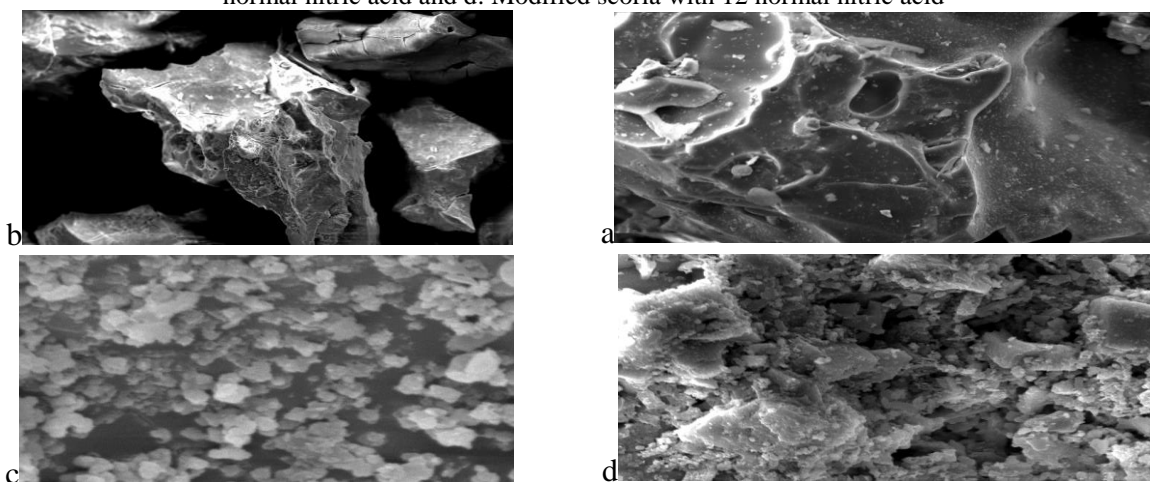
جدول (۳) میانگین درصد حذف واقعی و پیش بینی شده رنگ مالاشیت به وسیله اسکوریا اصلاح شده با غلظت های مختلف اسید نیتريك (۱، ۶، ۱۲ N) و اسکوریا طبیعی، جدول (۴) مدل حذف رنگ مالاشیت به وسیله اسکوریا اصلاح شده با غلظت های مختلف اسید نیتريك (۱، ۶، ۱۲ N) و پارامترهای معتبر





نمودار ۱- FTIR جذب، a: اسکوریا خام، b: اسکوریا اصلاح شده با اسید نیتریک ۱ نرمال، c: اسکوریا اصلاح شده با اسید نیتریک ۶ نرمال و d: اسکوریا اصلاح شده با اسید نیتریک ۱۲ نرمال

Figure 1. FTIR absorption, a: raw Scoria, b: Modified scoria with nitric acid 1N, c: Modified scoria with 6 normal nitric acid and d: Modified scoria with 12 normal nitric acid



نمودار ۲- تصویر الکترونی (SEM) جذب: a: اسکوریا خام، b: اسکوریا اصلاح شده با اسید نیتریک ۱ نرمال، c: اسکوریا اصلاح شده با اسید نیتریک ۶ نرمال و d: اسکوریا اصلاح شده با اسید نیتریک ۱۲ نرمال

Figure 2. Scanning electronic microscopy (SEM), a: raw Scoria, b: Modified scoria with nitric acid 1N, c: Modified scoria with 6 normal nitric acid and d: Modified scoria with 12 normal nitric acid

جدول ۳- میانگین درصد حذف واقعی و پیش بینی شده رنگ مالاشیت گرین به وسیله اسکوریا اصلاح شده با غلظت های مختلف اسید نیتریک (۱،۶ و ۱۲ نرمال)

Table 3. Mean of actual and predicted removal of Malachite Green dye by modified Scoria with different concentrations of nitric acid (1,6 and 12 N)

میزان حذف رنگ مالاشیت (%)								متغیرها			Run
پامیس اصلاح شده با اسید نیتریک در نرمالیه های مختلف								فاکتور (۳)	فاکتور (۲)	فاکتور (۱)	
پامیس خام		۱۲ نرمال		۶ نرمال		۱ نرمال		C: pH	B: دوز جذب (gr/l)	A: زمان تماس (min)	
پیش بینی شده	واقعی	پیش بینی شده	واقعی	پیش بینی شده	واقعی	پیش بینی شده	واقعی				
۱۶/۷۰	۲۰/۵	۴۳/۲	۳۶/۸	۳۵/۸	۳۲/۴	۲۸/۳	۲۷/۸	۳	۰/۲	۱۵	۱
۲۴/۴۰	۲۲/۲	۴۸/۷	۴۳/۳	۴۴/۵	۳۹/۸	۳۶/۶	۳۸/۱	۳	۰/۲	۷۵	۲
۵۱/۶۰	۵۴/۰	۷۷/۷	۸۰/۱	۷۱/۹	۷۶/۶	۶۶/۷	۶۷/۷	۷	۰/۸	۴۵	۳
۵۱/۶۰	۵۴/۰	۷۷/۷	۸۲/۲	۷۱/۹	۷۳/۷	۶۶/۷	۶۶/۸	۷	۰/۸	۴۵	۴
۵۱/۶۰	۵۴/۰	۷۷/۷	۸۴/۰	۷۱/۹	۷۱/۴	۶۶/۷	۶۴/۹	۷	۰/۸	۴۵	۵
۸۶/۵۰	۸۲/۵	۱۱۲/۲	۱۰۰/۰	۱۰۷/۰	۱۰۰/۰	۱۰۵/۰	۱۰۰/۰	۱۱	۱/۴	۷۵	۶

۴۹/۵۰	۴۵/۵	۷۵/۰	۶۶/۰	۶۶/۱	۶۱/۸	۶۴/۶	۶۰/۵	۳	۱/۴	۷۵	۷
۵۱/۶۰	۵۴/۰	۷۷/۷	۸۷/۴	۷۱/۹	۷۹/۸	۶۶/۷	۶۵/۷	۷	۰/۸	۴۵	۸
۵۳/۷۰	۴۷/۶	۸۰/۴	۶۹/۲	۷۳/۲	۶۷/۲	۶۸/۷	۶۴/۰	۱۱	۰/۲	۱۵	۹
۵۱/۶۰	۵۴/۰	۷۷/۷	۸۹/۳	۷۱/۹	۷۴/۸	۶۶/۷	۶۹/۷	۷	۰/۸	۴۵	۱۰
۶۱/۴۰	۶۵/۸	۸۵/۸	۷۹/۳	۸۱/۳	۷۵/۸	۷۷/۱	۷۴/۱	۱۱	۰/۲	۷۵	۱۱
۶۰/۸۰	۶۶/۱	۸۷/۰	۹۵/۴	۸۱/۶	۹۰/۲	۷۶/۸	۸۷/۲	۹	۰/۸	۴۵	۱۲
۵۳/۵۰	۵۷/۴	۷۹/۱	۸۴/۲	۷۳/۳	۷۹/۵	۶۸/۷	۷۱/۵	۷	۰/۸	۶۰	۱۳
۴۱/۸۰	۳۴/۷	۶۹/۶	۶۲/۸	۶۲/۸	۵۸/۰	۵۶/۲	۵۳/۵	۳	۱/۴	۱۵	۱۴
۵۷/۹۰	۷۰/۶	۸۴/۳	۹۷/۳	۷۸/۴	۸۶/۵	۷۳/۶	۸۵/۷	۷	۱/۱	۴۵	۱۵
۴۹/۶۰	۴۶/۸	۷۶/۳	۷۷/۷	۷۰/۴	۷۳/۳	۶۴/۶	۶۲/۵	۷	۰/۸	۳۰	۱۶
۴۲/۳۰	۳۸/۶	۶۸/۴	۵۹/۴	۶۲/۱	۵۶/۹	۵۶/۵	۵۲/۸	۵	۸/۰	۴۵	۱۷
۷۸/۸۰	۷۸/۲	۱۰۶/۷	۱۰۰/۰	۱۰۴/۳	۹۸/۷	۹۶/۷	۹۶/۵	۱۱	۱/۴	۱۵	۱۸
۴۵/۳۰	۴۱/۸	۷۱/۱	۷۳/۵	۶۵/۳	۶۹/۲	۵۹/۷	۶۱/۴	۷	۰/۵	۴۵	۱۹
۵۱/۶۰	۵۴/۰	۷۷/۷	۸۶/۲	۷۱/۹	۷۱/۸	۶۶/۷	۶۲/۷	۷	۰/۸	۴۵	۲۰

جدول ۴ - مدل حذف رنگ مالاشیت به وسیله اسکوریا اصلاح شده با غلظت‌های مختلف اسید نیتریک (۱، ۶ و ۱۲ N) و پارامترهای معتبر بودن آزمون‌ها

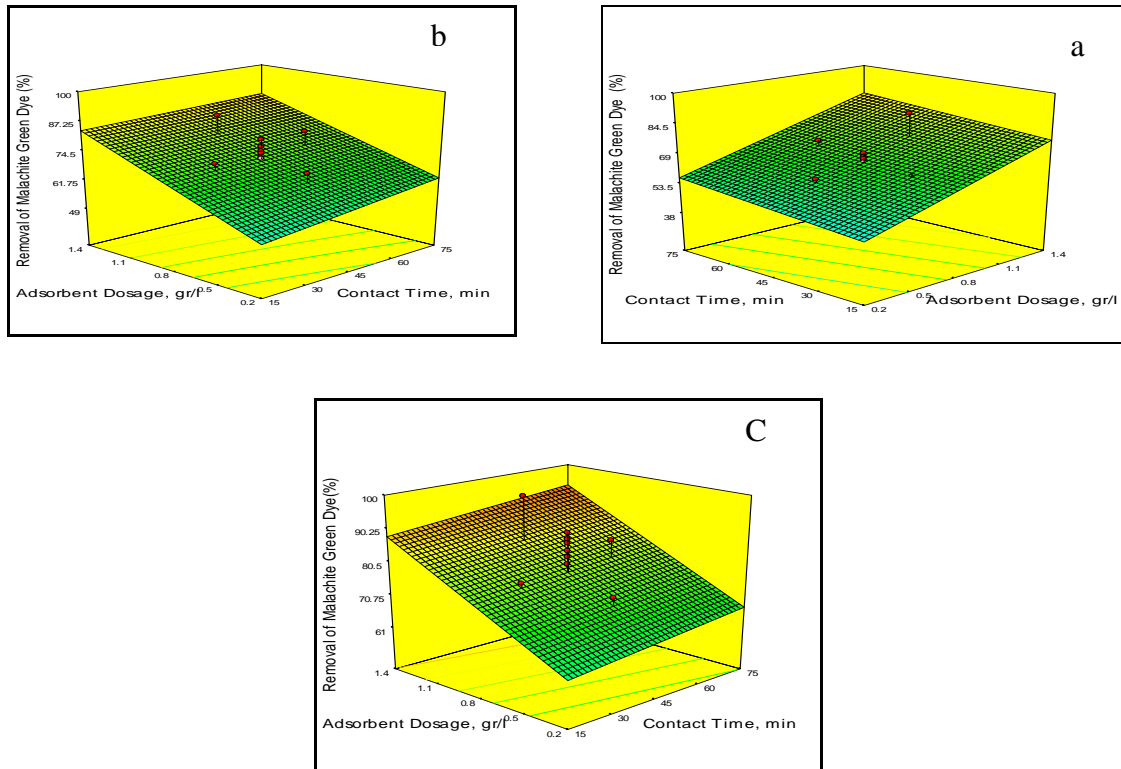
Table 4. The removal model of malachite dye by modified Scoria with different concentrations of nitric acid (1, 6 and 12 N) and the validity of the test parameters

اسید نیتریک	معادله رگرسیونی حاصله جهت پیش بینی میزان حذف رنگ با توجه به پارامترهای تاثیر گذار	نوع مدل	F value	Prob>F	$\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2$	$\sum_{i=1}^n \hat{y}_i^2$	R^2	Adj. R^2	Pred. R^2	AP	PRESS	PLF
انرمال	Removal(%)= +۶۶/۶۵+۴/۱۸A+۱۳/۹۷B+۲۰/۲۲C	خطی	۷۱/۳۵	۰/۰۰۱<	۶۶/۶۵	۴/۹۷	۰/۹۳۰۴	۰/۹۱۷۴	۰/۸۹۴۷	۳۴/۵۳۸	۵۹۷/۶۴	۰/۱۳۳۴
۶ نرمال	Removal(%)= +۸۶۷۱+۲/۸۴A+۱۳/۱۷B+۱۹/۵۷C	خطی	۴۵/۰۰	۰/۰۰۱<	۷۱/۸۶	۵/۹۶	۰/۸۹۴۰	۰/۸۷۴۲	۰/۸۰۲	۲۶/۶۴۹	۱۰۶۲/۵۲	۰/۱۴۸۵
۱۲ نرمال	Removal(%)= +۷۷/۷+۲/۷۱A+۱۳/۱۹B+۱۸/۵۸C	خطی	۱۹/۳۸	۰/۰۰۱<	۷۷/۷۰	۵/۵۸	۰/۹۴۵۸	۰/۸۹۷۰	۰/۷۰۶۷	۱۷/۴۵۴	۱۶۸۷/۰۵	۰/۱۱۶۶

جدول ۵ - ثوابت محاسبه شده ایزوترم‌های لانگمیر و فروندلیچ و ثوابت سینتیکی معادلات شبه درجه یک و شبه درجه دوم

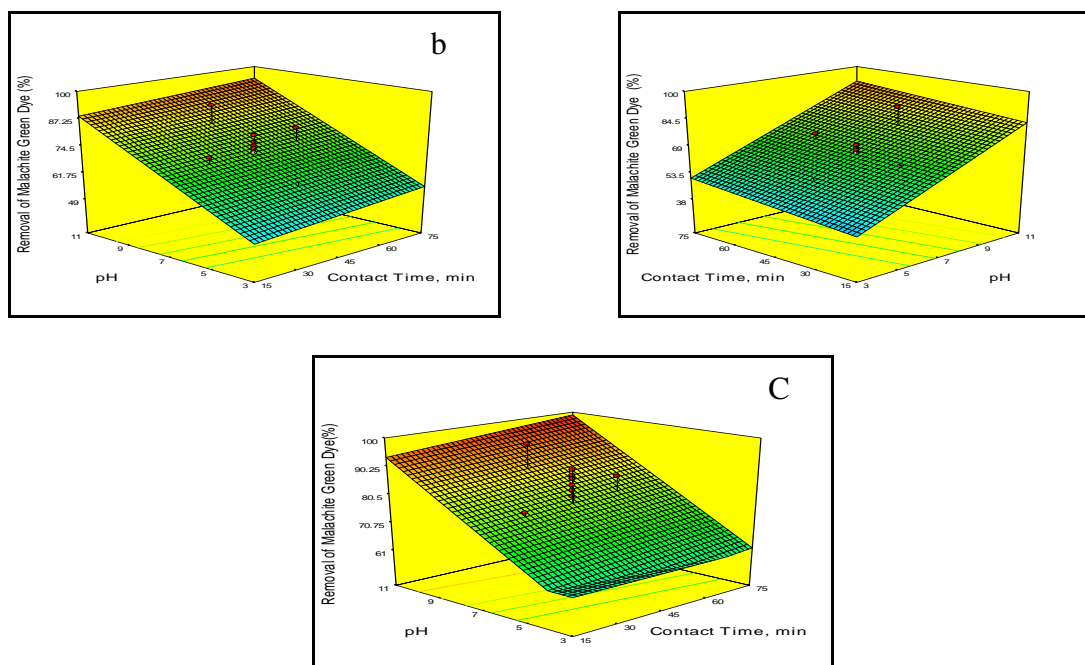
Table 5. calculated constants by Langmuir and Freundlich isotherm and kinetic coefficients of quadratic and pseudo-pseudo-a equations

R^2	R_L	b (L/mg)	Q_m (mg/g)	پامیس اصلاح شده با اسید نیتریک	لانگمیر
۰/۸۹	۰/۰۹	۰/۱۱۹	۴/۶۵	انرمال	
۰/۹۰	۰/۰۴۴	۰/۲۵۳	۴/۵۵	۶ نرمال	
۰/۸۷	۰/۰۰۹	۱/۲۹	۴/۲۷	۱۲ نرمال	
R^2	$1/n$	K_f (mg/g)	فروندلیچ		
۰/۸۸۳	۰/۳۷	۱/۰۵۲	انرمال		
۰/۹۲۲	۰/۳۲۷	۱/۴۸	۶ نرمال		
۰/۸۹۸	۰/۱۹۷	۲/۱۷	۱۲ نرمال		
R^2	K_1 (min ⁻¹)	شبه درجه اول			
۰/۸۴۵	۰/۰۲۰۷	انرمال			
۰/۹	۰/۰۲۵۳	۶ نرمال			
۰/۸۳۲	۰/۰۲۳	۱۲ نرمال			
R^2	K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	شبه درجه دوم			
۰/۹۵۱	۰/۰۲۱	انرمال			
۰/۹۴۸	۰/۰۱۷۷	۶ نرمال			
۰/۹۸۸	۰/۰۲۵	۱۲ نرمال			



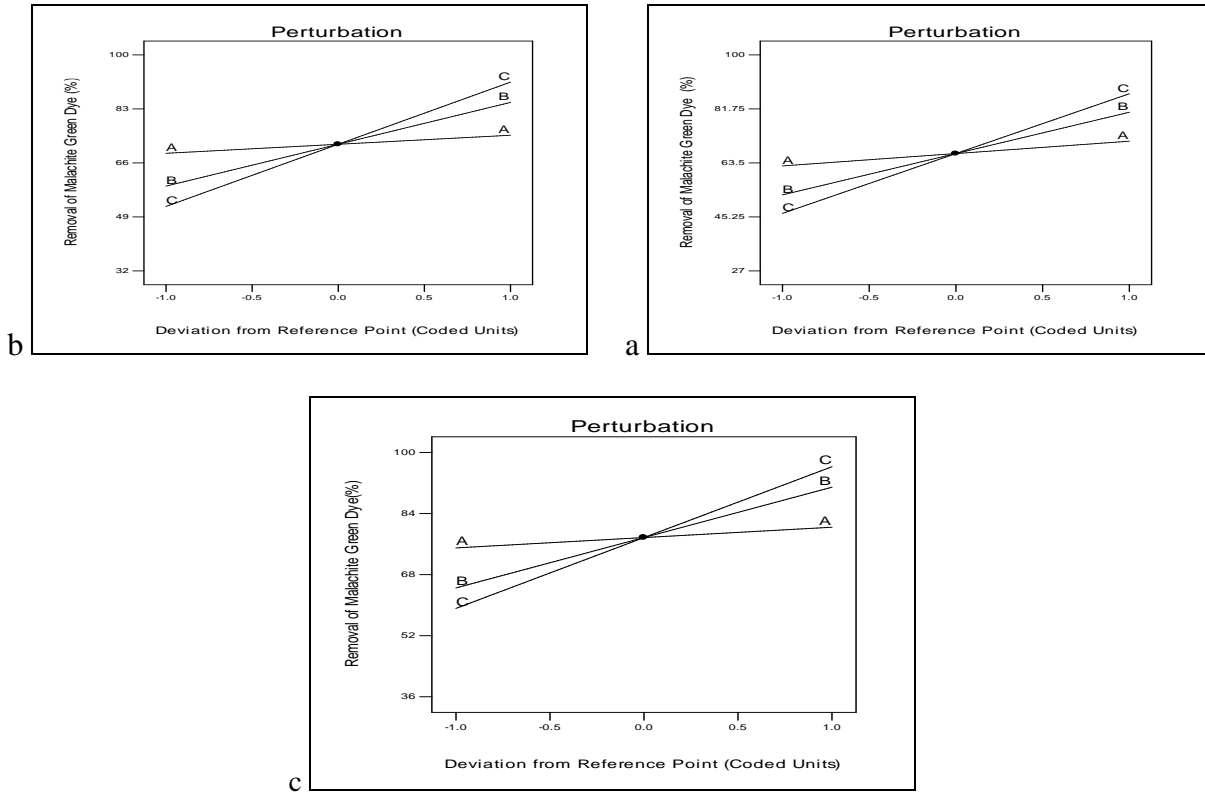
نمودار ۳ - تأثیر زمان تماس و مقدار جاذب در $pH=7$ برای اسکوریا اصلاح شده با اسید نیتریک a: ۱ نرمال، b: ۶ نرمال و c: ۱۲ نرمال

Figure (3) - Effect of contact time and adsorbent dosage on $pH=7$ for modified Scoria with nitric acid a: 1 Normal, b: 6 Normal and c: 12 Normal



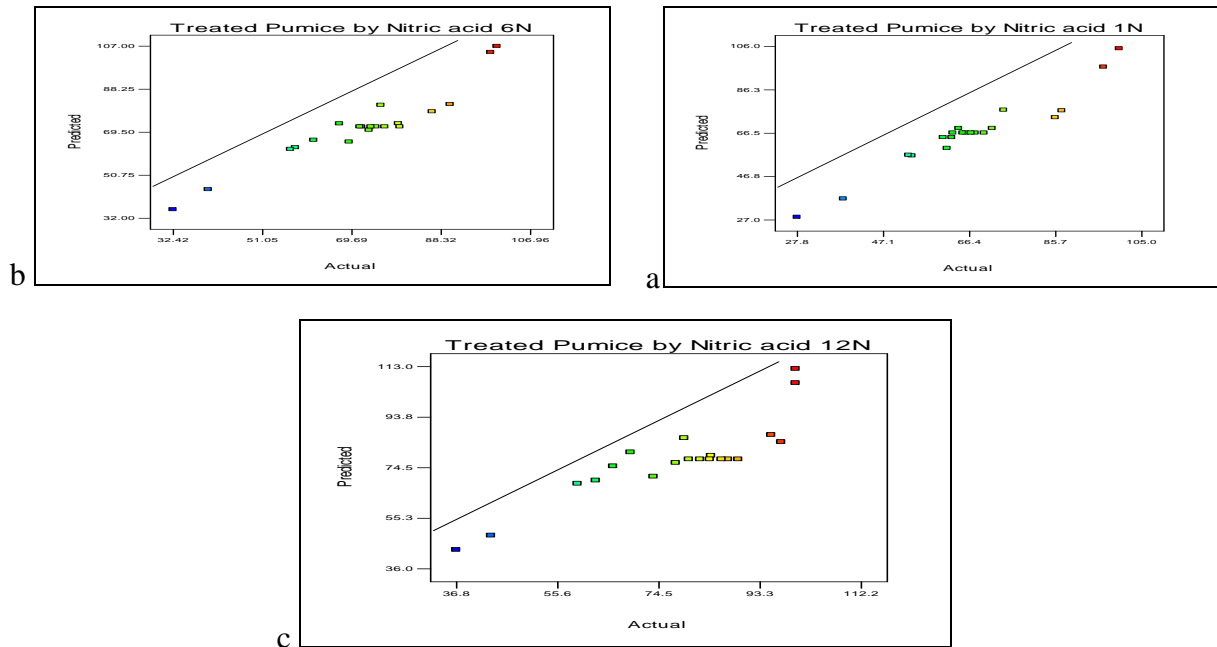
نمودار ۴ - تأثیر زمان تماس و pH در مقدار جاذب 0.8 گرم در لیتر اسکوریا اصلاح شده با اسید نیتریک a: ۱ نرمال، b: ۶ نرمال و c: ۱۲ نرمال

Figure 4. Effect of contact time and pH on adsorbent dosage $=0.8$ gr/l for modified Scoria with nitric acid a: 1 Normal, b: 6 Normal and c: 12 Normal



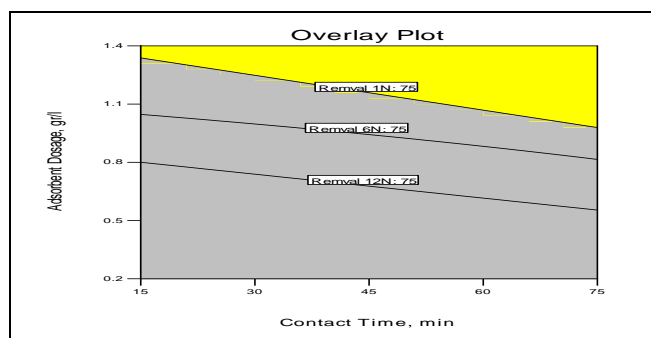
نمودار ۵- تعیین تاثیر پارامترهای مقدار جاذب، زمان تماس و pH بر حذف رنگ مالاچیت اسکوریا اصلاح شده با اسید نیتريك a: ۱ نرمال، b: ۶ نرمال و c: ۱۲ نرمال

Figure 5. Effect of adsorbent dosage, contact time and pH in removal of Malachite Green dye by modified Scoria with nitric acid a: 1 Normal, b: 6 Normal and c: 12 Normal



نمودار ۶- تعیین تقابل مقادیر واقعی و پیش بینی حذف رنگ مالاچیت با اسکوریا اصلاح شده با اسید نیتريك a: ۱ نرمال، b: ۶ نرمال و c: ۱۲ نرمال

Figure 6. Determining the actual and predicted values conflict removal of Malachite Green dye by modified Scoria with nitric acid a: 1 Normal, b: 6 Normal and c: 12 Normal



نمودار ۷- منطقه بهینه برای دستیابی به راندمان بالاتر از ۷۵٪ برای اسکوریا اصلاح شده (با اسید نیتریک ۱، ۶ و ۱۲ نرمال)
Figure 7. The optimum area to achieve efficiency higher than 75% removal of Malachite Green dye by modified Scoria (with nitric acid 1, 6 and 12 Normal)

بحث و نتیجه گیری

صورت صفحات ۸ وجهی می باشند که هنگام اصلاح جاذب با اسید به داخل مایع وارد می شوند اما سیلیکا به دلیل ساختار چهار وجهی در جاذب باقی می ماند. افزایش نسبت $Si/[Al^{+3}, Fe^{+2}, Mg^{+2}]$ موجب افزایش فضای خالی در بافت کریستالی جاذب شده از همین رو سبب افزایش قدرت جذب بنتونیت شده است. هم چنین هنگام اصلاح جاذب با اسید نیتریک، به دلیل تعویض یون پروتون اسید با Na^+ ، K^+ ، Ca^{+2} ، Al^{+3} و Mg^{+2} ، چون پروتون نمی تواند جای خالی کاتیون ها را تامین کند لذا فضای خالی ایجاد شده باعث افزایش قدرت جذب جاذب می شود. از سویی طی اصلاح جاذب با اسید نیتریک، کاتیون Mg^{+2} از کاتیون های Al^{+3} ، Fe^{+2} از جاذب آسان تر جدا می شود (۳۴). مطالعه His HC نشان داد که اسید نیتریک موجب افزایش گروه های اکسیژن بر روی جاذب کربن فعال شده از همین رو جذب آلاینده های با بار مثبت را افزایش می دهد (۳۵). همان طور که نتایج XRD نشان می دهد به استثنای SiO_2 ، بعد از اصلاح جاذب توسط اسید، سایر ترکیبات کاهش یافته اند. در نتیجه این موضوع باعث افزایش نسبت سیلیکا به آلومینا شده است. این افزایش در FTIR نمود پیدا کرده است زیرا هنگام اصلاح جاذب با اسید نیتریک، پروتون اسید به ساختار جاذب نفوذ کرده و به باند O-H جاذب حمله می کند. بنابراین موجب تغییر قدرت جذب باندهای مربوط به O-H و کاتیون های هشت وجهی می شود. نتایج هم چنین نشان می دهد که از باند 1000 cm^{-1} تا

نتایج نشان داد که اسکوریا اصلاح شده با اسید نیتریک کارایی بسیار مناسبی در حذف رنگ مالاویت دارد به طوری که ترتیب بیشترین میزان حذف رنگ بدین صورت بود: اسکوریا اصلاح شده با اسید ۱۲ نرمال < اسکوریا اصلاح شده با اسید ۶ نرمال < اسکوریا اصلاح شده با اسید ۱ نرمال < اسکوریا طبیعی بود. هم چنین منطقه بهینه برای راندمان بالای ۷۵ درصد برای اسکوریا اصلاح شده با اسید نیتریک ۱۲ نرمال بیشتر از ۶ نرمال و آن نیز بیشتر از ۱ نرمال بود (نمودار ۶). این موضوع نشان می دهد که هر چه قدرت اسید بیشتر باشد، توانایی آن در ایجاد تغییرات شیمیایی در جاذب از طریق شکستن باندهای مولکولی برای حذف آلومینا و آهن بیشتر می شود. همچنین شدت تعویض یون هیدروژن با فلزات بدنه جاذب (آهن، پتاسیم و تیتانیوم) افزایش یافته و در نتیجه کارایی جاذب را افزایش می دهد (۳۱)، زیرا موجب تغییر در ساختار اسکوریا از قبیل افزایش چشم گیر مساحت سطح، افزایش قطر منافذ و تغییر شکل سه بعدی آن می شود. از این رو این تغییر ساختار نیز به دلیل افزایش سطح و سایت های جذب، موجب افزایش جذب رنگ می شود (۳۲ و ۳۳). این نتایج با مطالعه دیگر محققین مطابقت دارد، به طوری که مطالعه Ajemba RO در خصوص اصلاح بنتونیت با اسید نیتریک نشان داد که با افزایش غلظت اسید، محتوای سیلیکای جاذب افزایش و محتوای کاتیون های $(Al^{+3}, Fe^{+2}, Mg^{+2})$ به طور محسوسی کاهش یافته است. دلیل این امر را این طور گفته اند که کاتیون های مذکور به

نتایج نشان داد هرچه غلظت اسید بکار رفته در اصلاح اسکوریا بیشتر شود (افزایش نرمالیت‌ها) این شیب‌ها به هم دیگر نزدیک تر می‌شوند که این موضوع می‌تواند به دلیل افزایش حذف رنگ با افزایش نرمالیت‌ها اسید مورد استفاده برای اصلاح جاذب باشد. هم‌چنین تاثیر بیشتر عامل pH نسبت به سایر عوامل (دوز جاذب و زمان تماس) نیز می‌تواند به دلیل از تاثیر زیاد pH بر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی جاذب و جذب شونده باشد. زیرا با افزایش pH سطح جاذب دارای شارژ منفی شده و چون رنگ مالاشیت یک رنگ کاتیونی و دارای دو اتم نیتروژن و عامل‌های متیل می‌باشد (۳۷) از این رو در محیط‌های قلیایی که شارژ منفی سطح جاذب بیش تر می‌شود، به دلیل جاذبه الکتروستاتیکی میزان جذب رنگ بیش تر می‌گردد (۳۸). از طرف دیگر در pH بالای ۹، رنگ مالاشیت دچار تغییرات شیمیایی بیشتری می‌شود در نتیجه جذب آن نیز بیشتر می‌شود (۳۹). نتایج هم‌چنین نشان داد با کاهش pH جذب رنگ کاهش می‌یابد. این موضوع می‌تواند به این دلیل باشد که در محیط اسیدی به دلیل تولید یون پروتون (H^+)، دافعه الکتروستاتیکی ایجاد شده لذا جذب رنگ کاتیونی کاهش می‌یابد. هم‌چنین با توجه به این که ترکیب غالب اسکوریا SiO_2 می‌باشد با کاهش pH، این ترکیب به Si^{+3} تبدیل می‌شود که آن نیز باعث دافعه الکتروستاتیکی و در نتیجه کاهش جذب رنگ کاتیونی می‌شود. لذا جذب ناچیز رنگ در محیط‌های اسیدی نیز به دلیل نفوذ رنگ در منافذ جاذب می‌باشد. هم‌چنین بالا بودن کارایی حذف اسکوریا اصلاح شده با اسید از اسکوریا طبیعی در pH اسیدی نشان می‌دهد که هر چند اصلاح اسکوریا با اسید موجب افزایش شارژ مثبت بر سطح جاذب می‌شود که قاعدتا به دلیل دافعه الکتروستاتیکی بیش تر باید جذب رنگ کاتیونی کمتر باشد، اما چون اصلاح اسکوریا موجب افزایش سطح و حجم منافذ می‌شود (نفوذ رنگ در منافذ) بنابراین این مسئله باعث افزایش کارایی جاذب اصلاح شده با اسید نسبت به اسکوریا طبیعی علی‌رغم دافعه الکتروستاتیکی بیش تر شده است (۳۲ و ۳۸). نتایج SEM جاذب نیز به وضوح نشان می‌دهد که با اصلاح اسکوریا و

۳۵۰۰، پیک دچار کشیدگی شده که به دلیل تاثیر پروتون اسید بر باند O-H می‌باشد. اما در باند 788 cm^{-1} تا 1066 cm^{-1} پیک‌های بلند متعددی دیده می‌شوند که مربوط به باند Si-O-Si می‌باشد. از طرفی باندهای 525 cm^{-1} ، 690 و 998 cm^{-1} مربوط به باند Si-O-Al می‌باشد (۳۴). در نتیجه با افزایش غلظت اسید، به دلیل تاثیر بر شکل کریستالی جاذب (افزایش فضای ناشی از تعویض یون)، تغییر نسبت سیلیکا به کاتیون‌ها و گروه‌های عاملی سطحی جاذب موجب افزایش قدرت جذب جاذب می‌شود. هم‌چنین بررسی آماری نتایج نیز بیان گر نزدیک بودن میانگین حذف واقعی و پیش‌بینی شده رنگ مالاشیت می‌باشد. با توجه به این که برای به دست آوردن مقادیر پیش‌بینی شده نیاز به ارائه مدل می‌باشد و این مدل نیز برای پیش‌بینی باید معتبر باشد و معتبر بودن مدل‌ها نیز توسط پارامترهایی از قبیل R^2 ، R^2 -Adj، $Prob>F$ ، AP و PLF بیان می‌شود. لذا نتایج نشان داد کلیه پارامترهای فوق برای مدل‌های ارائه شده در محدوده مناسب می‌باشند ($Prob>F$ و PLF کمتر از 0.05 و AP بیشتر از ۴) لذا این موضوع دلالت بر معتبر بودن مدل‌های بدست آمده جهت پیش‌بینی مقادیر حذف رنگ دارد. هم‌چنین نتایج نشان داد که تقابل مقادیر واقعی و پیش‌بینی حذف رنگ مالاشیت به وسیله اسکوریا اصلاح شده با افزایش نرمالیت‌ها اسید به کار رفته در اصلاح جاذب کاهش می‌یابد، به طوری که با افزایش نرمالیت‌ها میزان پراکندگی نقاط نشان دهنده درصد حذف واقعی بر روی خط نمایان گر مقادیر پیش‌بینی شده بیشتر می‌شود. مقایسه تاثیر زمان تماس، مقدار جاذب و pH بر کارایی حذف رنگ مالاشیت بوسیله اسکوریا اصلاح شده و طبیعی نیز نشان داد که با افزایش زمان تماس، مقدار جاذب و pH مقدار حذف رنگ افزایش می‌یابد (۳۶) و بیشترین تاثیر به ترتیب مربوط به pH، مقدار جاذب و زمان تماس است. نتایج این مطالعه هم‌چنین نشان داد که شیب خط مربوط به pH (C) از شیب‌های خط مقدار جاذب (B) و زمان تماس (A) بسیار بیشتر است و بیشتر بودن این شیب نشانه تاثیر بیشتر آن پارامتر بر کارایی حذف می‌باشد.

افزایش قدرت اسید، میزان تغییرات ایجاد شده بر روی جاذب بیش تر می شود که نهایتاً منجر به افزایش مساحت سطح می گردد. در خصوص تغییرات مقدار جاذب، نتایج نشان داد که این تغییرات نسبت به زمان تماس بیش تر مشهود است، زیرا با افزایش مقدار، سایت های جذب بیشتری در دسترس جذب شونده قرار می گیرند (۴۰). اما به دلیل این که بیشتر میزان جذب در دقایق اولیه صورت می گیرد، لذا با افزایش زمان تماس و اشغال شدن سایت های جذب، میزان جذب کم کم به حالت تعادل رسیده و جذب کاهش می یابد. این موضوع با مطالعه Santhi T (۲۰۱۰)، Sharma YCU (۲۰۱۳) و Seey TL (۲۰۱۲) مطابقت دارد زیرا نتایج تحقیق آن ها نشان داد که pH تاثیر بسیار زیادی بر جذب مالاشیت گرین توسط کربن فعال دارد و موجب تغییرات گسترده فیزیکی و شیمیایی در سطح جاذب می شود (۸،۴۱،۴۲). به طور نمونه مطالعه Santhi T نشان داد بیش ترین میزان حذف مالاشیت گرین توسط کربن فعال از بین pH های ۳ تا ۷ در $pH=7$ می باشد. زیرا در این pH سطح جاذب منفی است از این رو موجب جذب بیش تر رنگ کاتیونی (مالاشیت) می شود. اما در pH های پایین به دلیل غلبه یون هیدروژن، بار سطح جاذب مثبت بوده لذا دافعه الکترواستاتیکی موجب کاهش جذب رنگ کاتیونی می شود. همچنین این مطالعه نشان داد که در pH کمتر از ۴ سطح جاذب بیشتر مثبت می باشد و در pH بین ۴-۶ سطح جاذب ناهمگن و ترکیبی از شارژ منفی و مثبت می باشد، اما در pH بیش تر از ۶ بدلیل عامل هیدروکسیل بار سطحی جاذب منفی می گردد. نتایج هم چنین نشان داد که بیش از ۵۰ درصد حذف توسط جاذب در ۳۰ دقیقه اول صورت می گیرد و سپس با افزایش زمان جذب کاهش می یابد. جذب بالای رنگ در زمان های اولیه تماس نیز به دلیل شارژ منفی سطح جاذب در pH برابر ۷ گزارش شده است (۴۱). نتایج مطالعه دیگر محققین از جمله Sharma YCU (۲۰۱۳) و Seey TL (۲۰۱۲) نشان داده است که با افزایش pH محیط، حذف رنگ مالاشیت گرین نیز افزایش می یابد (۸ و ۴۲).

بررسی ایزوترم های جذب نشان داد که جذب رنگ از هر دو ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ تبعیت مناسبی دارد. ضرابی و

همکارانش نیز در خصوص بررسی کارایی سنگ آتشفشانی اسکوریا در تصفیه رنگ موجود در پساب های نساجی نشان داده اند که حذف رنگ های گروه آزو از معادلات ایزوترمی لانگمیر و فروندلیچ تبعیت می کند (۴۳). در برازش نتایج جذب با ایزوترم لانگمیر، یکی از پارامترهای مهم، ضریب جداسازی (RL) می باشد که توانایی جاذب در جداسازی و حذف جذب شونده ها را مشخص می سازد. داده های حاصل از ایزوترم لانگمیر در این مطالعه حاکی از این است که RL توسط جاذب در محدوده مطلوب (۰-۱) قرار دارد. به عبارت دیگر، اسکوریا اصلاح شده با اسید، جاذب مناسبی برای حذف رنگ مورد مطالعه می باشد. این موضوع در تناسب با مطالعه موراسیا و همکارانش نیز می باشد (۴۴). بررسی ایزوترم فروندلیچ نیز نشان داد که بیشترین ظرفیت جذب (Kf) برای فرم های اسکوریا اصلاح شده با اسید نیتریک به ترتیب مربوط به ۱ نرمال > ۶ نرمال > ۱۲ نرمال می باشد و نشان می دهد که جایگاه های جذب با افزایش غلظت اسید و تاثیر آن بر ساختار جاذب بیشتر می شود. زیرا اسید موجب تغییر در ساختار اسکوریا از قبیل افزایش چشم گیر مساحت سطح، افزایش قطر منافذ و تغییر شکل سه بعدی آن می گردد. از این رو این تغییر ساختار نیز سبب افزایش سایت های جذب و به تبع آن افزایش جذب رنگ می شود (۳۲ و ۳۳). هم چنین نتایج نشان داد که شدت جذب ($1/n$) محاسبه شده برای همه فرم های اسکوریا اصلاح شده با اسید در محدوده مطلوب (۰-۱) قرار گرفت. البته با افزایش نرمالیت میزانی ($1/n$) کاهش می یابد. این موضوع مبین این نکته است که با اصلاح کردن اسکوریا با غلظت های مختلف اسید، سایت های جذب کننده متفاوتی برای جذب رنگ در دسترس قرار می گیرند، از این رو هر چه نرمالیت اسید بیشتر باشد شدت جذب بیشتر می شود. زیرا در ایزوترم فروندلیچ مقدار ($1/n$) نشان دهنده اثر متقابل بین جاذب و جذب شونده می باشد، و هرچه ($1/n$) به سمت صفر میل کند این اثر متقابل، قوی تر و نیرومند تر است (۴۵). این موضوع با مطالعه Srihuth S مطابقت دارد زیرا نتایج تحقیقات آنها نیز نشان داد که اصلاح جاذب با اسید کلردریک موجب افزایش سطح جذب و افزایش حجم منافذ می شود (۴۶). هم چنین

- aqueous solution. Journal of Advances in Environmental Health Research. 2018;1;6(1):1-8.
3. Banat F, Al-Ahmad R, Bni -Khalid F. Bench-scale and packed bed sorption of methylene blue using treated olive pomace and. Charcoal Bioresour Technol. 2007;98:3017-3025
 4. Pirsahab M, Zinatizadeh AA, Dargahi A. Performance Evaluation of Coagulation Process in Removal of Low Turbidity and Color from Water Using Different Inorganic Coagulants. Journal of water and wastewater. 2012;23(1): 111-118. (In Persian)
 5. Gupta VK, Mittal A, Krishnah L, Gajbe V. Adsorption kinetics and column operations for the removal and recovery of malachite green from wastewater using bottom ash. Sep. Purif Technology 2004; 87-96.
 6. Zhang J, Li Y, Zhang C, Jing Y. Adsorption of malachite green from aqueous solution onto carbon prepared from Arundo donax root. Journal of Hazardous Materials 2008; 150: 774-782.
 7. Almasi A, Amirian F, Mohammadi M, Yari A R, Dargahi A, Ahmadidoust G. Evaluation Low Cost Adsorbent of Walnut Bark Granule for Methylene Blue Dye Removal from Aqueous Environments. Arch Hyg Sci. 2018; 7 (2): 112-117.
 8. Sharma YCU. Removal of Malachite Green from Aqueous Solutions by Adsorption on to Timber Waste. International Journal of Environmental Engineering and Management 2013; 4(6): 631-638. <http://www.ripublication.com/ijeem.htm>
- نتایج مطالعه Panda AK نشان داد که با افزایش غلظت اسید سولفوریک بر خاک کائولین سطح جذب افزایش می‌یابد (۴۷) بررسی سینتیک واکنش‌های جذب بر روی اسکوریا نشان داد که فرایند جذب برای تمام فرم‌های جاذب از معادلات سینتیک شبه درجه دوم پیروی می‌کند. نتایج مطالعات دیگر محققین از جمله مطالعات فریال اقبال (۴۸) بر روی اسکوریا، بررسی‌های ویسا (۴۹)، دوگان (۵۰) و القوتی (۵۱) بر روی جاذب‌های مشابه حاکی از پیروی کینتیک جذب رنگ کاتیونی از معادله شبه درجه دوم می‌باشد. تابعیت از معادلات درجه دوم بیانگر این نکته است که فرایند جذب به غلظت جذب شونده نیز وابسته است، زیرا معادله شبه درجه دوم در خصوص جذب عموماً بر پایه ظرفیت جذب پایه گذاری شده است (۵۲).
- با توجه به نتایج می‌توان گفت جذب رنگ هم به صورت چند لایه ای و تک لایه ای صورت می‌گیرد و اصلاح اسکوریا با اسید نیتریک موجب تغییرات شیمیایی (بویژه نسبت سیلیکا به آلومینا) در ساختار جاذب می‌شود و این امر باعث افزایش کارایی آن نسبت به اسکوریا طبیعی می‌شود. از سویی ضریب جداسازی جاذب (RL) برای کلیه فرم‌های اصلاح شده جاذب در محدوده مطلوب ۱ - ۰ به دست آمد که نشان دهنده کارایی مناسب جاذب در حذف جذب شونده می‌باشد.
- #### سپاس گذاری
- نویسندگان بر خود لازم می‌دانند از معاونت تحقیقات دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه بابت تامین مالی این پژوهش (کد: ۹۲۱۹۴) کمال تشکر و قدردانی را داشته باشند.
- #### منابع
1. Andre B, Santos D, Francisco J, Jules B, Lier V. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewater: Perspectives for anaerobic biotechnology. Bioresour. Technol. 2007; 98:2369-2385.
 2. Shokoohi R, Dargahi A, Amiri R, Ghavami Z. Evaluation of US/S2O8-2 compitative process performance in the removal of Erythrosine B dye from

17. Wohanka W, Lendtke H, luebke M. optimization of slow filtration as ameans of disinfecting nutrient solution. Acta HORTIC 1999; 481:539-543.
18. Farizoglu B, Nuhoglu A, Yildis E, Keskinler B. The performance of pumice as filter bed matrial under rapid filtration condition filter. 2003; 40:41-46.
19. Rachel A, Rao KVS, Subrahmanyam M, Boule P. Immobilization of TiO_2 on pumice stone for the photocatalyti degradation of dyes and dye industry pollutants. Appl CATAL b Environ 2003; 46:77-85.
20. Rachel A, Lavedrine B, Subrahmanyam Boule MP. Use of porous lavas as supports of photocatalysts. catal commun 2002; 3:165-171.
21. Eze kA, Nwadiogbu JO, Nwankwere ET, et al. Effect of Acid Treatments on the Physicochemical Properties of Kaolin Clay. Archives of Applied Science Research 2012; 4 (2):792-794.
22. Huang CC, Li HS, Chen CH. Effect of surface acidic oxides of activated carbon on adsorption of ammonia. Journal of Hazardous Materials 2008; 159:523-527.
23. Anbia M, Ghaffari A. Removal of Malachite Green from Dye Wastewater Using Mesoporous Carbon Adsorption. Journal of the Iranian chemical society 2011;8: 567 – 576.
24. Ferial A. Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto pumice powder. Journal of Colloid Interface Science 2005; 286:455-458
25. Jimenez MMD, Gonzalez MPE, Cid AAP. Adsorption interaction between
9. Akbal F, Akdemir N, Onar AN. FT-IR spectroscopic detection of pesticide after sorption on to modified pumice. Talanta 2000; 53:131-135.
10. Wesley LD. Determination of specific gravity and void ratio of pumice materials. Geotech Test J 2001; 24:418-422.
11. Kitis M, Kaplan SS, Karakaya E, Yigit NO, Civelekoglu G. Adsorption of natural organic Matter (NOM) from waters by iron coted pumice. Chemospher 2007; 66:130-138.
12. Geitgey RP. pumice and volcanic cider In: carr ,D.D.(ED), Industrial Minerals and Rocks., Society for Mining, Metallurgy, and Exploration . littleton Co USA PP 1994;803-813.
13. Bassari A, Akyuz T, Kurtcebe T. The removal of Th, Cs and Sr ions from solution using granulated pumice stone. J Inclusion phenommol 1996; 26:83-88.
14. Njau KN, Minja RJA, Katima J HY. Pumice soil: A potential wetland substrate for treatment of domestic wastewater. Water Sci Technol 2003; 48:85-92.
15. Lale M, Temocim Z, Bag N. Sorption behavior of copper (II), zinc (II) and nickel (II) on formaldehyde cross-linked Saccharomyces cerevisias immobilized on pumice stone. Fresenius Environ Bull 2001; 10:736-740.
16. Esmaili A, Nasserli S, Mahvi AH. Adsorption of divalent copper and nickel from aqueous solutions by a natural mineral cartridge (volcanic ash). Journal of Hormozgan University of Medical Sciences 2004;8(1):33-39. (In Persian)

33. Flessner U, Jones DJ, Rozière J, Zajac J. A study of the surface acidity of acid-treated montmorillonite clay catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2001; 168:247–256.
34. Ajemba RO. Alteration of Bentonite from Ughelli by Nitric Acid Activation: Kinetics and Physicochemical Properties. *Indian Journal of Science and Technology* 2013; 6(2):102-109.
35. His HC, Rood MJ, Rostam-Abadi M, Chang YM. Effects of Sulfur, Nitric Acid, and Thermal Treatments on the Properties and Mercury Adsorption of Activated Carbons from Bituminous Coals. *Aerosol and Air Quality Research* 2013; 13: 730–738.
36. Ackacha MA, drmoon M. Adsorption of Malachite Green Dye onto Novel Adsorbent: Tamarix Aphylla Leaves. *International Conference on Transport, Environment and Civil Engineering (ICTECE'2012) August 25-26, 2012:141-145.*
37. Huang M, Xu C, Wu Z, Huang Y, Lin J, Wu J. Photocatalytic discoloration of methyl orange solution by Pt Modified TiO₂ loaded on natural zeolite, *Journal of Dyes and Pigments* 2008; 77 (2): 327-334.
38. Arivoli S, Hema M, Prasath PMD. Adsorption of Malachite Green onto carbon prepared from Borassus Bark. *The Arabian Journal for Science and Engineering* 2009; 34(2):31-42.
39. Zhang J, Li Y, Zhang C, Jing Y. Adsorption of malachite green from aqueous solution onto carbon prepared from Arundo donax root. *Journal of Hazardous Materials* 2008; 150: 774-782.
- natural adsorbents and textile dyes in aqueous solution, *Colloids Surf* 2005; 254:107–114.
26. Samarghandi MR, Noorisepeher M, Zarabi M, SHahrokhi E, Amraie F. The study of effecincy and mechanism of acid dye black removal using sorbent mineral pumice. *Journal of Health and Environment* 2009; 3(4):399-410 (In Persian)
27. Foo KY, Hameed BH. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal* 2010; 156:2–10.
28. Kitis M, Kaplan S S, Karakaya E, Yigit N O and Civelekoglu G. Adsorption of natural organic Matter (NOM) from waters by iron coted pumice. *chemospher*66, 2007: 130-138.
29. Lagergren, S. Zurtheorie der sogenannten adsorption gel'osterstoffe, K. Sven. Vetenskapsakad. Handl 1898; 24: 1–39.
30. Ho YS, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes, *Process. Biochem.* 1999; 34: 451–465.
31. Eze kA, Nwadiogbu JO, Nwankwere ET, et al. Effect of Acid Treatments on the Physicochemical Properties of Kaolin Clay. *Archives of Applied Science Research* 2012; 4 (2):792-794.
32. Samarghandi MR, Zarrabi M, Noori Sepehr M, Amrane A, Safari GhH, Bashiri S. Application of acidic treated pumice as an adsorbent for the removal of Azo dye from aqueous solutions: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Iranian Journal of Environmental Health Sciences Engineering* 2012; 9(1) 33-44. (In Persian)

46. Srikhut S, Hirunpraditkun S, Nuithitikul K. Adsorption of Malachite Green Dye onto Activated Carbon Derived from Durian Peel. Proceedings of the 7th IASME/WSEAS International Conference on Heat Transfer, Thermal Engineering and Environment (HTE '09). <http://www.che.kmutnb.ac.th>
47. Panda AK, Mishra BG, Mishra DK, Singh RK. Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2010; 363(1-3): 98-104.
48. Akbal F. Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto pumice powder. *Journal of Colloid Interface Science* 2005; 286:455-458.
49. Visa M, Bogatu C, Duta A. Simultaneous adsorption of dyes and heavy metals from multicomponent solutions using fly ash. *Applied Surface Science* 2010;6 (in press).
50. Doğan M, Alkan M, Türkyilmaz A, Özdemir Y. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite. *Journal of Hazardous Materials* 2004; 109: 141-148
51. Al-Ghouti M.A, Khraisheh MAM, Ahmad MNM, Allen S, Adsorption behaviour of methylene blue onto Jordanian diatomite: a kinetic study, *J. Hazard. Mater.* 2009; 165: 589-598.
52. Uzun A, Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitosan, *Dyes.Pigments.* 2006:70:76-83.
40. Hameed BH, El-Khaiary MI. Malachite green adsorption by rattan sawdust: Isotherm, kinetic and mechanism modeling. *Journal of Hazardous Materials* 2008; 159:574-579.
41. Santhi T, Manonmani S, Smitha T. Removal of malachite green from aqueous solution by activated carbon prepared from the *Annona squamosa* seed by adsorption. *Electronic Journal of Chemistry* 2010; 2(2):101-117.
42. Seey TL, Kassim MJNM. Acidic and Basic Dyes Removal by Adsorption on Chemically Treated Mangrove Barks. *International Journal of Applied Science and Technology* 2012; 2(3): 270 - 276.
43. Zarabi M, Samarghandi MR, Taghavi SJ, SHahrokhi E, Amraie F. Volcanic pumice stones efficacy in treating textile wastewater. 13th National Conference of Environmental Health, Kerman University of Medical Sciences 2009. (In Persian)
44. Moracia N, Paolo Calabrò S. Heavy metals removal and hydraulic performance in zero-valent iron/pumice permeable reactive barriers. 2010;91(11): 2336-2341
45. Denise A. Fungaro, Lucas C. Groschea, Alessandro S. Pinheirob, Juliana C. Izidoroa, SueliBorrely Adsorption of methylene blue from aqueous solution on zeolitic material and the improvement as toxicity removal to living organisms. *Orbital Elec. J. Chem Campo Grande* 2010;2(3): 235-247.