



## مطالعه سینتیک واکنش و ایزوترم های جذب رنگ متیلن بلو بوسیله پوکه معدنی طبیعی

### از محیط های آبی

نویسندگان: محمد سلطانیان<sup>۱</sup>، مقداد پیر صاحب<sup>۲</sup>، علی الماسی<sup>۳</sup>، مسعود مرادی<sup>۴</sup>، کیومرث شرفی<sup>۵</sup>،

#### سپیده سلطانیان<sup>۶</sup>

۱. استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه

۲. دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه

۳. استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات توسعه اجتماعی و ارتقاء سلامت دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه

۴. نویسنده مسؤل: دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه

Email: mahfooz60@gmail.com

تلفن تماس: ۰۹۱۸۳۸۵۹۹۱۰

۵. مربی گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه

### چکیده

**مقدمه:** گروه رنگ زای آزو به طور گسترده برای رنگ رزی الیاف مورد استفاده قرار می گیرند. متیلن بلو یکی از رنگ های این گروه می باشد که بدلیل وجود حلقه های بنزنی در ساختار آن موجب سمی بودن و ماندگاری آن در محیط می شود. عدم تصفیه مناسب آن، صدمات جبران ناپذیری به محیط زیست وارد می کند. یکی از راه های حذف این رنگ از منابع طبیعی جذب آن بوسیله جاذب ها می باشد. لذا هدف از این مطالعه بررسی سینتیک واکنش و ایزوترم های جذب رنگ متیلن بلو پامیس پودری می باشد.

**روش بررسی:** فرایند جذب در شرایط آزمایشگاهی در pH خنثی، غلظت ثابت رنگ و دوزهای مختلف جاذب مورد بررسی قرار گرفت. سپس غلظت باقیمانده در محلول رنگ از طریق جذب بوسیله با دستگاه اسپکتروفتومتر (Cary 50 ساخت کمپانی Perkin Elmer) در طول موج nm ۶۶۵ اندازه گیری شد. به منظور درک چگونگی جذب، داده های بدست آمده با ایزوترم های جذب لانگمیر، فروندلیچ، تمکین، هارکینز-جورا، دوینین-رادوشکوویچ و سینتیک های واکنش شبه درجه اول، شبه درجه دوم، پخش درون ذره ای و الوویچ برازش شدند.

**یافته ها:** نتایج نشان داد در بین پنج مدل ایزوترمی مورد بررسی فرایند جذب از ایزوترم هارکینز-جورا با  $R^2=0/9914$  بیشترین تبعیت را دارد، همچنین چگونگی جذب از هر دو ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ نیز تبعیت مناسبی دارد ( $R^2=0/9633$  و  $R^2=0/9365$ ) و این بدین معنی است که فرایند جذب هم به صورت تک لایه ای و هم چندلایه ای صورت می گیرد. پایین بودن متوسط انرژی آزاد ( $E=0/323$  KJ/mol) در مدل دوینین-رادوشکوویچ نشان داد جذب فیزیکی فرایند غالب جذب است. همچنین فرایند جذب از واکنش شبه درجه دوم ( $R^2=0/9998$ ) تبعیت می کند.

**نتیجه گیری:** با توجه به نتایج می توان گفت جذب رنگ متیلن بلو به صورت چندلایه ای بیشتر از تک لایه ای صورت می گیرد و پوکه معدنی جاذبی کارا برای حذف رنگ متیلن بلو می باشد ( $RL=0/2$ ).

**واژه های کلیدی:** سینتیک واکنش، ایزوترم جذب، متیلن بلو، پوکه معدنی

این مقاله از پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه می باشد.

## طوع بهداشت

دو ماهنامه علمی پژوهشی

دانشکده بهداشت یزد

سال چهاردهم

شماره: پنجم

آذر و دی ۱۳۹۴

شماره مسلسل: ۵۳

تاریخ وصول: ۱۳۹۲/۳/۷

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۷/۲۰

میزان تولید رنگ در جهان در حدود یک میلیون تن تخمین زده می شود که در صنایع متعددی نظیر تولید مواد آرایشی، چرم، کاغذ و صنایع نساجی مصرف می شود. مصرف این ترکیبات در فرایند های صنعتی منجر به تولید حجم زیادی از پساب های رنگی حاوی مواد آلی و غیر آلی می شود که تصفیه آنها جزو الزامات زیست محیطی است (۱). رنگ ها به دلیل ساختار پیچیده، اغلب پایدار و مقاوم به تجزیه بیولوژیکی بوده، و غالباً سمی، سرطان زا و جهش زا هستند (۳-۱). مواد رنگی فاضلاب های صنعتی بدلیل سمیت برای موجودات آبی، اختلال در کارایی سیستم های تصفیه فاضلاب و زیباشناختی محیط مورد توجه هستند. تخلیه فاضلاب های ناشی از بعضی ترکیبات رنگی ممکن است منجر به بروز پدیده اوتریفیکاسیون و تداخل در اکولوژی آب های پذیرنده شود (۴-۶، ۲، ۱). از نظر بهداشتی نیز برخی از رنگ های می توانند موجب آلرژی و مشکلات پوستی نیز باشند (۷، ۶). حذف رنگ از فاضلاب های صنعتی با روش های گوناگون نظیر انعقاد و لخته سازی، تصفیه بیولوژیکی، اکسیداسیون شیمیایی، تصفیه الکتروشیمیایی، تعویض یون و فرایند جذب سطحی امکان پذیر است (۸، ۶، ۱). جذب سطحی رنگ بوسیله جاذب ها یکی از روش هایی است که اغلب محققین آن را پیگیری نموده و معمولاً به دنبال جاذب های جدید و ارزان قیمت هستند. لذا تحقیقات زیادی برای توسعه و کاربرد جاذب های کم هزینه در حذف رنگ فاضلاب صنایع در حال انجام است (۶). به طور نمونه مطالعه Ghanizadeh در حذف متیلن بلو با خاکستر استخوان نشان داد



که با افزایش غلظت اولیه رنگ، دوز جاذب و pH، حذف رنگ بیشتر می شود و حداکثر تا ۹۹٪ حذف صورت گرفت. همچنین جذب متیلن بلو از ایزوترم فروندلیچ تبعیت کرده است (۹). مطالعه Akbal در حذف رنگ متیلن بلو با پامیس نشان داد جذب رنگ متیلن بلو با پامیس از ایزوترم فروندلیچ و سینتیک واکنش شبه درجه دوم پیروی می کند (۱۰). مطالعه Gong و Tamez Uddin نشان داد که جذب متیلن بلو با کیتوزان و تفاله چایی از ایزوترم لانگمیر و سینتیک واکنش شبه درجه دوم پیروی می کند (۱۲ و ۱۱). همچنین مطالعه Rafatollah نشان می دهد که میزان جذب متیلن بلو بوسیله جاذب های دیگر از قبیل کاتولین خالص ۱۵/۵۵، زئولیت ۱۰/۸۲، خاک رس ۶/۳، پشم شیشه ۲/۲۴ میلی گرم بر گرم بوده است (۱۳).

مطالعات نشان داده است که پوکه معدنی (pumice) ماده ای است با ساختار متخلخل و نسبت سطح به حجم بزرگ. همین موضوع موجب شده است تا فرایند جذب بر روی آن امکان پذیر شود. از همین رو از پامیس برای حذف آلایندگی های مختلفی استفاده شده است، بطور نمونه کارایی پامیس در حذف اسید هیومیک ۹۰٪ (۱۴)، رنگ های اسید رد ۱۴ و ۱۸ به ترتیب ۸۶ و ۸۹٪ (۱۵)، فلوراید ۷۴/۶۴٪ (۱۶)، آرسنیک ۹۷٪ (۱۷)، مس و نیکل ۹۹-۹۷٪ (۱۸)، روی ۹۶٪ (۱۹)، فنل ۹۳٪ (۲۰)، رنگ اسید بلاک ۹۴٪ بوده است (۲۱). برای مطالعه نحوه جذب رنگ بر روی پامیس مطالعه ایزوترم ها و سینتیک های واکنش ضروری می باشد، زیرا ایزوترم های جذب مبتنی بر خواص جذبی و داده های تعادلی می توانند به توصیف چگونگی واکنش آلایندگی با مواد جاذب کمک کرده و در بهینه سازی مصرف جاذب نقش اساسی داشته



۵۰ mg/l در درجه حرارت آزمایشگاه و در pH=۷ (برای تنظیم pH نیز از محلول‌های NaOH و HCL یک نرمال استفاده شد) و در زمان‌های اختلاط ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰ و ۷۵ دقیقه، در مجاورت جاذب با دوزهای ۱۰، ۸، ۶، ۴ و ۲ گرم بوسيله دستگاه بهم‌زن الکتریکی و با سرعت ۲۰۰ rpm مخلوط گردید.

پس از پایان هر دوره عملیات، مقدار ۱۵ میلی‌لیتر از محلول را با سرعت ۲۰۰ rpm و به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفیوژ نموده و میزان غلظت باقیمانده در محلول با دستگاه اسپکتروفتومتر (Cary 50 ساخت کمپانی Perkin Elmer) در طول موج ۶۶۵ nm اندازه‌گیری شد.

برای دستیابی به نتایج بهتر آزمایشات سه بار تکرار شدند. در هر مرحله اندازه‌گیری منحنی کالیبراسیون بر اساس میزان جذب و غلظت‌های رنگ، استاندارد تهیه گردید.

ایزوترم‌های جذب مبتنی بر خواص جذبی و داده‌های تعادلی می‌توانند به توصیف چگونگی واکنش جذب شونده‌ها با مواد جاذب کمک کنند و در بهینه‌سازی مصرف جاذب نقش اساسی داشته باشند. در این مطالعه نتایج با ایزوترم‌های جذب لانگمیر، فروندلیچ، تمکین، هاریکنز-جورا و دوینین-رادوشکویچ برآزش داده شد.

برای بدست آوردن ایزوترم‌ها، آزمایش‌ها در ۵ مقدار مختلف جاذب (۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰ g) و ثابت‌بودن سایر پارامترها (pH=۷، ۲۰۰ rpm سرعت اختلاط، غلظت ۵۰ mg/l و در زمان اختلاط یک ساعت) انجام شد (۲۳). مقدار رنگ جذب شده بر روی پامیس پودری از طریق فرمول زیر تعیین شد:

باشند (۲۲). از طرفی، به منظور تهیه اطلاعاتی در مورد عوامل موثر بر سرعت واکنش، ارزیابی مکانیزم‌های کنترل فرآیندهای جذب از قبیل جذب سطحی، واکنش‌های شیمیایی و مکانیزم انتشار، لازم است از مدل‌های سینتیکی استفاده شود. تعیین دوز بهینه جاذب و زمان بهینه جذب نیز از نظر اقتصادی حائز اهمیت هستند. لذا بررسی جامع سینتیک و ایزوترم‌های جذب رنگ توسط پامیس جهت نیل به اهداف فوق ضروری به نظر می‌رسد.

### روش بررسی

پامیس مورد استفاده در این مطالعه از معادن منطقه قروه کردستان است، برای زدایش ناخالصی‌های ظاهری آن، با آب مقطر دیونیزه کاملاً شستشو داده شد تا کدورت آب خروجی به کمتر از INTU رسید، سپس گرانوله‌های پامیس در دمای ۱۰۵ درجه به مدت ۱۴ ساعت کاملاً خشک گردید و تا زمان استفاده در دیسیکاتور نگهداری شد، فرم پودری با آسیاب کردن گرانوله‌ها و عبور دادن به از الک STM با اندازه ۵۰ مش تهیه شد، برای از بین بردن ناخالصی‌های موجود در منافذ و ساختار پامیس، فرم پودری به دست آمده در کوره الکتریکی با دمای ۵۵۰°C و به مدت یک ساعت قرار داده شد و سپس به عنوان جاذب مورد استفاده قرار گرفت. در این مطالعه از رنگ متیلن بلو ساخت شرکت مرک آلمان استفاده شد که از دسته رنگ‌های کاتیونی می‌باشد و به عنوان رنگ پایه در صنایع رنگرزی مورد استفاده قرار می‌گیرد.

برای انجام آزمایش‌ها، غلظت اولیه ۱۰۰۰ mg/l از متیلن بلو تهیه و با استفاده از این محلول، غلظت عملیاتی ۵۰ mg/l تهیه شد. در انجام آزمایش‌ها در هر مرحله ۱۰۰ ml نمونه با غلظت عملیاتی



برازش ایزوترم فروندلیچ

مدل فروندلیچ بر اساس جذب تک لایه‌ای بر روی مکانهای جذب هتروژن (ناهمگن) و دارای انرژی‌های نابرابر و غیر همسان بنا شده است (۲۵).

شکل خطی ایزوترم فروندلیچ به این شکل می‌باشد:

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

$q_e$  = غلظت رنگ جذب شده (mg/g)

$C_e$  = غلظت تعادلی نهایی (mg/l)

$n, K_f$  = ثابت‌های که به ترتیب مربوط به ظرفیت جذب  $(1/n)$  و شدت جذب می‌باشند (۲۶).

برازش ایزوترم هاریکنز- جورا

این ایزوترم برای جذب چند لایه‌ای بکار می‌رود و توضیح آن بر اساس توزیع ناهمگن منافذ می‌باشد (۲۷). شکل خطی ایزوترم هاریکنز- جورا به صورت زیر می‌باشد:

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{B}{A}\right) - \left(\frac{1}{A}\right) \log C_e$$

A و B: ثابت های ایزوترم هستند

برازش ایزوترم تمکین

ایزوترم تمکین واکنش های بین جاذب و جذب شونده را بیان می‌کند. فرم خطی ایزوترم تمکین به صورت زیر می‌باشد:

$$q_e = B \ln (AC_e)$$

به طوری که  $B = \frac{RT}{b}$ ، A (l/g) و B ثابت‌های ایزوترم هستند  $R = 8.314 \text{ J/mol.k}^{-1}$  (ثابت جهانی گازها) و T دما بر حسب کلوین می‌باشد (۲۸).

برازش ایزوترم دوینین- رادشکویچ (D-R)

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

$q_e$  = 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)

M = وزن پامیس (g)

برازش با ایزوترم لانگمیر

مدل جذب لانگمیر با فرض جذب تک لایه‌ای بر روی سطح ماده جاذب دارای مکان‌های جذب محدود و یکسان به کار می‌رود (۲۴).

شکل خطی ایزوترم لانگمیر می‌تواند 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)

$Q_m$  = حداکثر ظرفیت جذب (mg/g)

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

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

RL = ضریب جداسازی

$C_0$  = غلظت اولیه (mg/l)

$b$  = ثابت لانگمیر

با استفاده از پارامتر RL می‌توان نوع فرایند جذب را مشخص کرد:

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



فرم خطی معادله سینتیک شبه درجه اول را می‌توان به صورت زیر

نشان داد:

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

،  $q_e$  و  $q_t$ : مقدار رنگ جذب شده در زمان  $t$  و تعادل (mg/g)،

$K_1$  ثابت سرعت سینتیک درجه اول ( $\text{min}^{-1}$ ).

برازش با سینتیک شبه درجه دوم

معادله خطی سینتیک شبه درجه دوم به صورت زیر می‌باشد:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t \quad h = kq_e^2$$

$h$ : سرعت جذب اولیه هنگامی که  $t \rightarrow 0$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ )

$K$ : ثابت سرعت جذب سینتیک شبه درجه دوم ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )

برازش با سینتیک پخش درون ذره ای

مدل سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای به بررسی مکانیسم نفوذ رنگ در

جاذب متخلخل و تعیین مرحله کنترل‌کننده سرعت جذب

می‌پردازد (۳۴،۳۵). فرم خطی این مدل به صورت زیر می‌باشد:

$$q_t = k_f t^{0.5} + I$$

$K_f$ : سرعت نفوذ ماده جذب‌شونده درون جاذب (mg/g.min)

(0.5)

$I$ : ثابتی وابسته به ضخامت لایه مرزی (mg/g)

برازش با سینتیک الویج

معادله سینتیک الویج به صورت زیر می‌باشد:

$$q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(\alpha\beta) + \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln t$$

$a$ : ثابت الویج (mg/g.min)

$\beta$ : ثابت الویج (g/mg)

از این ایزوترم به منظور تعیین پارامترهای ترمودینامیکی جذب

استفاده می‌شود و بر مبنای جذب بر روی سطوح هتروژن استوار

است. فرم خطی معادله به این صورت می‌باشد:

$$\ln q_e = \ln(q_{m,DR}) - \beta c^2$$

$q_{m,DR}$ : ظرفیت تک لایه‌ای ایزوترم D-R (mg/g)

$\beta$ : پتانسیل پولانی که به غلظت تعادل وابسته است و معادله آن به

صورت زیر می‌باشد (kJ/mol)

$$\beta = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right)$$

$\beta$ : عدد ثابت که وابسته به انرژی و نشان دهنده ضریب متوسط

انرژی آزاد جذب (E) می‌باشد ( $\text{mol}^2/\text{J}^2$ ).

E: میزان انرژی جذب برای هر مولکول جذب‌شونده است هنگامی

که به طور نامحدود به سطح جاذب منتقل می‌شود و از طریق

معادله زیر محاسبه می‌شود (۲۹،۳۰):

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}}$$

بررسی سینتیک واکنش

به منظور تهیه اطلاعاتی در مورد عوامل موثر بر سرعت واکنش،

ارزیابی سینتیک واکنش‌ها ضروری است (۳۱). ثابت های واکنش

جذب را می‌توان با استفاده از معادله لاگرگرن (شبه درجه یک) و

معادله هو (شبه درجه دوم) محاسبه کرد. برای به دست آوردن

سینتیک واکنش، زمان اختلاط متغیر و سایر پارامترها ثابت در نظر

گرفته شده‌اند) میزان جذب رنگ در زمان‌های اختلاط ۱۵، ۳۰،

۴۵، ۶۰ و ۷۵ دقیقه و دوز ثابت ۶ و  $\text{rpm}=200$  (۳۲،۳۳).

برازش با معادله سینتیک شبه درجه اول



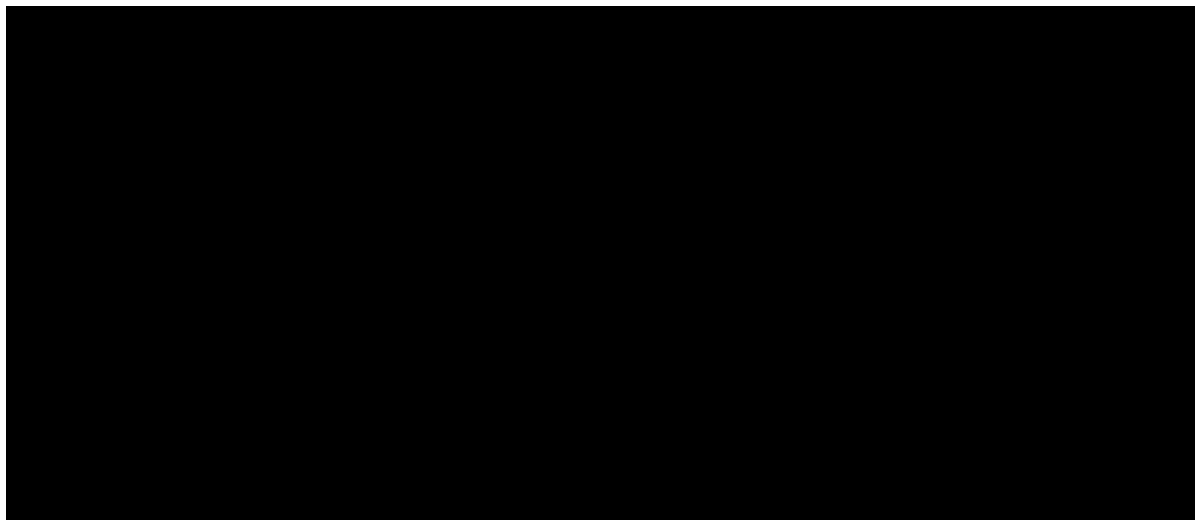
**یافته‌ها**

جورابا  $R^2=0/9914$  بیشترین تبعیت را دارد، همچنین چگونگی جذب از هر دو ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ نیز تبعیت مناسبی دارد ( $R^2=0/9633$   $R^2=0/9365$ ).  
 نتایج نشان می‌دهد که حداکثر ظرفیت جذب ( $Q_m$ ) تک لایه‌ای رنگ متیلن بلو بوسیله جاذب مقدار  $2/95$  میلی گرم بر گرم می‌باشد. نتایج همچنین بیانگر تبعیت بیشتر فرایند جذب از واکنش شبه درجه دوم ( $R^2=0/9998$ ) نسبت به سایر سینتیک‌های واکنش می‌باشد.

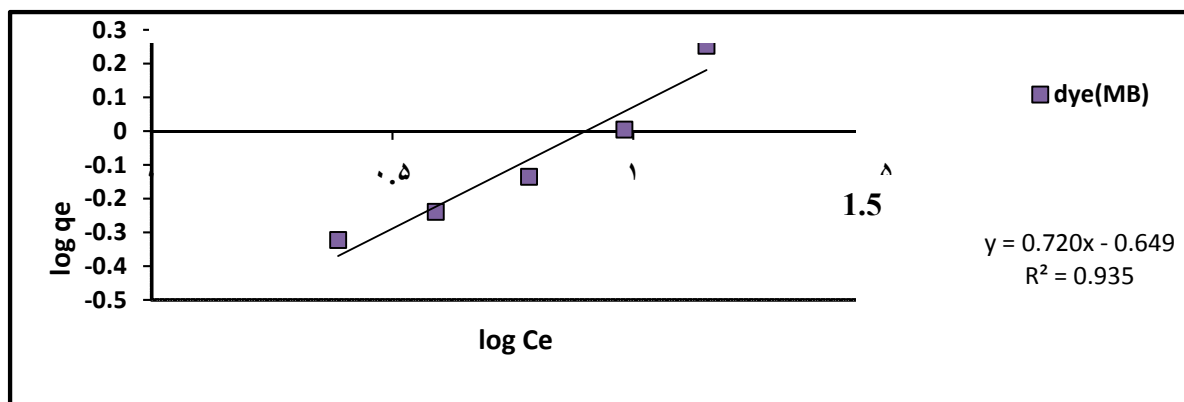
پارامترهای ثابت ایزوترم‌های جذب و سینتیک‌های واکنش مورد مطالعه در جدول ۱ نشان داده شده است. همچنین نمودارهای ۱ تا ۳ به ترتیب ایزوترم جذب متیلن بلو توسط پامیس پودری بر اساس مدل‌های لانگمیر، فروندلیچ و هارکینز-جورا نمودارهای ۴ و ۵ به ترتیب سینتیک‌های واکنش شبه درجه اول، شبه درجه دوم، نفوذ درون ذره ای و الوویج را نشان می‌دهند. نتایج نشان داد در بین پنج مدل ایزوترمی مورد بررسی فرایند جذب از ایزوترم هارکینز-

جدول ۱: پارامترهای ثابت ایزوترم های جذب و سینتیک های واکنش

ثابت‌های ایزوترم				نوع ایزوترم
$R^2$	$q_m$	b	RL	
0/9134	2/018	0/117	0/146	لانگمیر
$R^2$		$K_f$	1/n	فروندلیچ
0/9359		4/461	0/721	
$R^2$		B	A	هاریکنز - جورا
0/9914		1/2	0/21	
0/8589		0/892	2/38	تمکین
$R^2$	E	$\beta$	$Q_{mDR}$	دوبینین-رادوشکویچ
0/7475	0/353	$4 \times 10^{-6}$	0/97	
	ثابت‌های سینتیک واکنش			نوع سینتیک واکنش
$R^2$		$K_{ad}$		شبه درجه اول
0/8074		0/08		
$R^2$		$K^2$		شبه درجه دوم
0/9998		0/875		
$R^2$		I	$K_i$	پخش درون ذره‌ای
0/9366		0/639	0/011	
$R^2$		$\beta$	a	الوویج
0/9625		30/21	0/84	



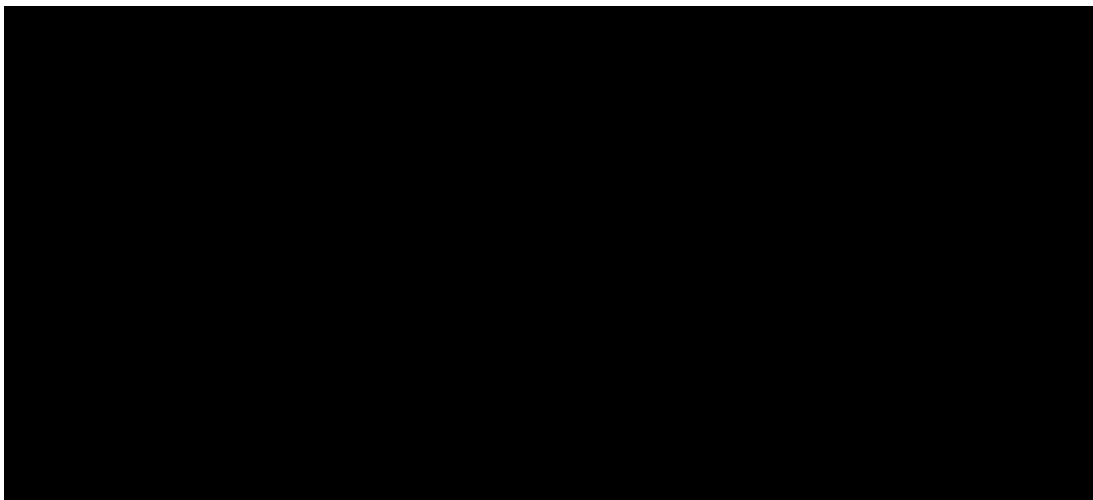
نمودار ۱: ایزوترم جذب متیلن بلو بر اساس مدل لانگمیر



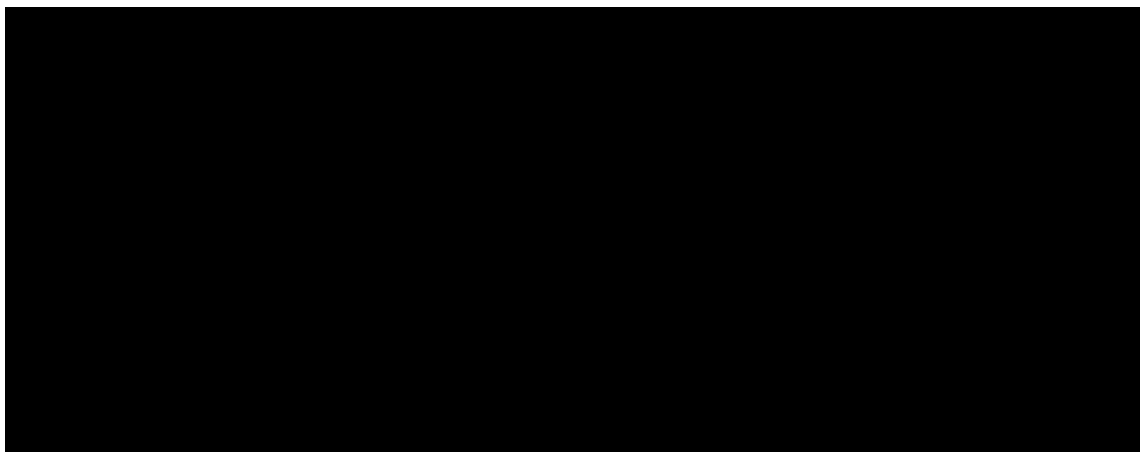
نمودار ۲: ایزوترم جذب متیلن بلو بر اساس مدل فروندلیچ



نمودار ۳: ایزوترم جذب متیلن بلو بر اساس مدل هاریکنز-جورا



نمودار ۴: سینتیک واکنش شبه درجه اول



نمودار ۵: سینتیک واکنش شبه درجه دوم

### بحث و نتیجه گیری

پامیس نشان داد که ترکیب غالب  $\text{SiO}_2$  و  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ساختار این جاذب را تشکیل می دهد. مطالعه محققین مختلف نشان می دهد که وجود این اکسیدهای فلزی در محیط های آبی، باعث تشکیل گروه های عامل سطحی شده که نقش بسیار موثری در حذف آلاینده ها از آب دارند (۳۶،۳۷) و هنگامی که پامیس در آب قرار

جذب آلاینده بستگی به ویژگی های شیمیایی جاذب شونده و جاذب دارد، زیرا تعیین ترکیبات موجود در ساختار جاذب یکی از مهمترین نکات در فرآیند جذب می باشد که باید مورد توجه قرار گیرد. در این پژوهش نتایج بررسی اجزاء موجود در ساختار





صورت می‌گیرد. یکی از ویژگی‌های مهم ایزوترم لانگمیر ضریب جداسازی (RL) می‌باشد که در محدوده مطلوب (۰-۱) قرار دارد ( $R_2 = 0/2$ ). این موضوع نشان می‌دهد پامیس جاذب مناسب برای جذب رنگ متیلن‌بلو می‌باشد (۲۴). نتایج همچنین نشان داد شدت جذب ( $1/n = 0/721$ ) در ایزوترم فروندلیچ در محدوده مطلوب (۰-۱) قرار دارد (۲۵). همچنین با توجه به اینکه در این مطالعه میزان  $n = 1/387$  به دست آمد، این موضوع نشان دهنده مناسب بودن فرایند جذب می‌باشد. زیرا اگر مقدار  $n$  بین ۱ تا ۱۰ باشد شدت جذب مطلوب می‌باشد. بطوری که اگر مقدار  $n$  نزدیک به یک باشد ناهمگن بودن سطح اهمیت کمتری دارد و هر چه  $n$  نزدیک به ۱۰ باشد ناهمگن بودن سطح اهمیت مهم‌تر می‌شود (۲۶). هر چند در مطالعه اقبال اف (۲۰۰۵) جذب رنگ متیلن‌بلو از ایزوترم فروندلیچ بیشترین تبعیت را دارد اما در این مطالعه بیشترین تبعیت جذب رنگ از ایزوترم هاریکنز-جورا می‌باشد، این موضوع نشان می‌دهد که جذب رنگ با پامیس بصورت چندلایه‌ای صورت می‌گیرد. زیرا هر دو ایزوترم بیانگر سطح ناهمگن جاذب و جذب رنگ بصورت چند لایه‌ای می‌باشند (۱۰، ۲۵). بررسی ایزوترم تمکین نشان می‌دهد جذب رنگ از این ایزوترم تبعیت مناسب ندارد ( $R^2 = 0/8589$ ) که بیانگر کاهش دمای جذب بین مولکول‌های رنگ و سطح جاذب به صورت لگاریتمی است (۲۸). بررسی ایزوترم دوبینین-رادوشکویچ نیز نشان می‌دهد فرایند جذب با این ایزوترم انطباق خوبی ندارد ( $R^2 = 0/7475$ ) زیرا متوسط انرژی آزاد پایین ( $E = 0/323$  KJ/mol) است. در صورتی که  $E$  بین ۸ تا ۱۶ کیلوژول بر مول باشد، جذب از یک فرایند شیمیایی

می‌گیرد این فلزات با مولکول‌های آب که به حالت تجزیه شده وجود دارند، پوشیده می‌شوند و به صورت زیر در می‌آیند (۴۰-۳۸):

در شرایط اسیدی به این صورت در می‌آید:

برخی از محققین از جمله Bardakçı کارایی پامیس را در حذف آلاینده‌ها مرتبط به گروه‌های هیدروکسیل متصل به ساختار سیلیسی می‌دانند (۴۱). با توجه به اینکه متیلن‌بلو رنگ کاتیونی می‌باشد و تولید  $CH^+$  می‌کند، لذا به خوبی بر روی سطح جاذب که دارای گروه‌های با بار منفی (از جمله -OH) واکنش داده و جذب می‌شود، علاوه بر آن مولکول‌های رنگ برای جذب بیشتر در منافذ جاذب وارد می‌شوند (۴۲).

نتایج جذب نشان می‌دهد که ترتیب تبعیت جذب رنگ متیلن‌بلو ( $R^2$ ) از ایزوترم‌های مورد بررسی به صورت هاریکنز-جورا < لانگمیر < فروندلیچ < تمکین < دوبینین-رادوشکویچ می‌باشد. این موضوع نشان می‌دهد که جذب رنگ متیلن‌بلو به صورت چند لایه‌ای بیشتر از تک لایه‌ای صورت می‌گیرد. همچنین تبعیت بالای جذب رنگ از ایزوترم هاریکنز-جورا ( $R^2 = 0/9914$ ) نشان می‌دهد سطح جاذب و توزیع منافذ ناهمگن می‌باشد و جذب بصورت چند لایه‌ای صورت می‌گیرد (۲۷). تبعیت مناسب جذب رنگ متیلن‌بلو از ایزوترم لانگمیر ( $R_2 = 0/9633$ ) نیز بیانگر این موضوع است که جذب مقداری از رنگ به صورت تک لایه‌ای



مطالعه میگفی ژآو (۲۰۰۸) در خصوص حذف رنگ متیلن بلو با سیلیکا و مطالعه Akbal در خصوص حذف رنگ متیلن بلو با پامیس پودری نشان داد که سینتیک واکنش جذب رنگ از معادله شبه درجه دوم پیروی می کند (۴۶، ۱۰).

بررسی سینتیک پخش درون ذره ای نیز نشان می دهد که ثابت سرعت نفوذ ذره ای ( $K_i=0/011$ ) می باشد و عدد ثابت (I) در سینتیک نفوذ ذره ای نشان دهنده ضخامت لایه مرزی بوده و بیانگر انتقال جرم خارجی می باشد. خطی بودن نمودار سینتیک نفوذ ذره ای نشان می دهد که این سینتیک نقش مهمی را در فرایند جذب توسط پامیس پودری ایفا می کند (۳۴، ۳۵).

تبادل یونی پیروی می کند و در حالتی که کمتر از ۸ کیلوژول بر مول باشد جذب فیزیکی فرایند غالب در جذب محسوب می شود (۳۰). مطالعه Tahir در خصوص حذف رنگ کاتیونیک با خاک بنتونیت نشان داد که انرژی آزاد  $E=1-1.2$  KJ/mol بوده که بیانگر جذب فیزیکی رنگ می باشد (۴۳). این موضوع با مطالعه Dogan و همکاران از ترکیه نیز مطابقت دارد و فرایند جذب متیلن بلو بر روی پرلیت فیزیکی گزارش شده است (۴۴).

بررسی سینتیک های واکنش نشان می دهد ترتیب تبعیت جذب رنگ ( $R^2$ ) از سینتیک های واکنش به صورت شبه درجه دوم < الویچ < پخش درون ذره ای < شبه درجه اول می باشد. تبعیت از سینتیک شبه درجه دوم نشان می دهد غلظت جذب شونده و ظرفیت جذب جاذب تاثیر بسزایی در سینتیک واکنش دارند (۴۵).

## References

- 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. *BioresourTech* 2007; 98: 2369-85.
- 2- Amina A, Badie S. Removal of methylene blue by carbons derived from beach stones by H3PO4 activation: Batch and column studies. *Dyes Pigm* 2008; 76: 282-9.
- 3- Banat F, Al-Ahmad R, Bni -Khalid F. Bench-scale and packed bed sorption of methylene blue using treated olive pomace and charcoal. *BioresourTech* 2007; 98: 3017-25.
- 4- Ahmet Z, Gulbeyi D. Removal of methylene blue from aqueous solution by dehydrated wheat bran carbon . *J Hazard Mater* 2007; 146: 262-9.
- 5- Golka K, Kopps S, Myslak ZW. Carcinogenicity of azocolorans: influence of solubility. *Toxic Left* 2004; 151: 203-10.
- 6- kargozoglu B, Tasdemir M, Demirbas E. The adsorption of basic dye from aqueous solution onto sepiolite, fly ash and apricot shell activated carbon. *J Hazard Mater* 2007; 147(1-2): 297-306
- 7- Ismene J, Christoph H, Klaus S. Mutagenicity of different textile dye products in *Salmonella typhimurium* and mouse lymphoma cells. *Mutation Res* 2004; 561: 35-44.



8. Sloiccarf YM. Method of textile wastewater. Dyespigment 1998; 37:335-56.
- 9- Ghanizadeh Gh, Asgari G. Removal of Methylene Blue Dye from Synthetic Wastewater with Bone Char. J Health Environ 2009; 2(2): 104-13.[Persian]
- 10- Akbal F. Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto pumice powder. J Colloid Interface Sci 2005; 286: 455-8.
- 11- Gong R, Li N, Cai W, Liu Y, Jiang J.  $\alpha$ -Ketoglutaric Acid-Modified Chitosan Resin as Sorbent for Enhancing Methylene Blue Removal from Aqueous Solutions. Int J Environ. Res 2010; 4(1): 27-32.
- 12- Tamez Uddin Md, Akhtarul Islam Md, MahmudSh, Rukanuzzaman Md. Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. J Hazard Material 2009; 164: 53-60.
- 13- Rafatullaha M, Suleiman O, Hashima R, Ahmad A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. J Hazard Material 2010; 177: 70-80.
- 14- Ghorban Asgari GH, Sidmohammadi A, Ebrahimi A. Performance evaluation of catalytic ozonation process with pumice in removal of humic acids from aqueous solutions. J Health Res 2010; 2(6): 216. [Persian]
- 15- 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 solution: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. Iran J Environ Health Sci 2012; 9(1): 33-44.
- 16- Malakootian M, Moosazadeh M, Yousefi N, Fatehizadeh A. Fluoride removal from aqueous solution by pumice: case study on Kuhbonan water. African J Environ Sci Tech 2011; 5(4): 299-306.
- 17- Heidari M, Moattar F, Naseri S, Samadi MT, Khorasani N. Evaluation of Aluminum-Coated Pumice as a Potential Arsenic (V) Adsorbent from Water Resources. Int J Environ Res 2011; 5(2): 447-56.
- 18- Esmali A, Naseri S, Mahvi AH. Adsorption of copper (Cu<sup>+2</sup>) and nickel (Ni<sup>+2</sup>) from aqueous solutions by a mineral cartridge not activated (volcanic ash). Hormozgan Med J 2003; 8(1): 33-9. [Persian]
- 19- Kwon JS, Yun ST, Kim SO, Mayer B, Hutcheon I. Sorption of Zn(II) in aqueous solutions by scoria. Chemosphere 2005; 60(10): 1416-26.
- 20- Rahmani AR, Asgari Gh, Barjasteh Asgari F, Hedayati Kamran E, Alijani F. Investigation of Phenol Removal from Aqueous Solutions Using Copper-Impregnated Pumice. Sci J Hamadan Uni Med Sci 2011; 17(4): 50-6.



- 21- Samarghandi MR, Noori Sepehr M, Zarrabi M, Norouzi M, Amraie F. Mechanism and Removal Efficiency of C.I. Acid Black 1 by Pumice Stone Adsorbent Iran. *J Health Environ* 2011; 3(4):399-409.
- 22- Nadeem M, Mahmood A, Shahid SA. Sorption of lead from aqueous solution by chemically modified carbon adsorbents, *J Hazard Mater* 2006; 138: 604-13
- 23- Ferial A. Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto pumice powder. *J Colloid Interface Sci* 2005; 286:455-8
- 24- Jimenez MMD, Gonzalez MPE, Cid AAP. Adsorption interaction between natural adsorbents and textile dyes in aqueous solution. *Colloids Surf* 2005; 254:107-14.
- 25- Samarghandi MR, Noorisepeher M, Zarabi M, SHahrokhi E, Amraie F. The study of efficiency and mechanism of acid dye black removal using sorbent mineral pumice. *J Health Environ* 2009; 3(4): 399-410. [Persian]
- 26- Foo KY, Hameed BH. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem Engineer J* 2010; 156: 2-10
- 27- Gurses A, Dogar C, Yalcin M, Acikyildiz M, Bayrak R, Karaca S. The adsorption kinetics of the cationic dye methylene blue onto clay. *J Hazard Mater* 2006; 131: 217-28
- 28- Kumar PS, Gayathri R. Adsorption of Pb<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions on to Bael tree leaf powder: isotherms, kinetics and thermodynamics study. *J Engineer Sci Tech* 2009 ;(4)4: 381-99.
- 29- Kumar BGP, Shivakamy, K, Miranda LR, Velan M. Preparation of steam activated carbon from rubberwood sawdust (*Hevea brasiliensis*) and its adsorption kinetics, *J Hazard Mater* 2006; 136: 922-9.
- 30- Dang VBH, Doan HD, Dang-Vu T, Lohi A. Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium(II) and copper(II) ions by wheat straw. *Bioresour Tech* 2009; 100:211-19.
- 31- Kitis M, Kaplan S S, Karakaya E, Yigit N O and Civelekoglu G. Adsorption of natural organic Matter (NOM) from waters by iron coated pumice. *Chemosphere* 2007; 130-8.
- 32- Lagergren, S. Zurtheorie der sogenannten adsorption gel osterstoffe, K. Sven. Vetenskapsakad. Handl 1898; 24: 1-39.
- 33- Ho YS, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem* 1999; 34: 451-65.
- 34- Santhi T, Manonmani S, Smitha T. Kinetics and Isotherm Studies on Cationic Dyes Adsorption onto *Annona squamosa* Seed Activated Carbon. *Int J Engineer Sci Tech* 2010; 2(3): 287-295.



- 35- Pengthamkeerati P, Satapanajaru T, Singchan O. Sorption of reactive dye from aqueous solution on biomass fly ash. *J Hazard Mater* 2008; 153:49.
- 36- Chen SB, Ma YB, Chen L, Xian K. Adsorption of aqueous  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  ions by nano-hydroxyapatite: Single- and multi-metal competitive adsorption study. *Geochem J* 2010;44: 233-9.
- 37- Baig TH, Garcia AE, Tiemann KJ, Gardea-Torresdey J L. Adsorption of heavy metal ions by the Biomass of *Solanum Elaeagnifolium* (Silver leaf NightshadeI). *Conference on Hazard Waste Res* 1999: 131-42.
- 38- Valdes H, Zaror CA. Heterogeneous and homogeneous catalytic ozonation of benzothiazole promoted by activated carbon: kinetic approach. *Chemosphere* 2006; 65(7): 1131-6.
- 39- Zhao L, Sun Z, Ma J, Liu H. Enhancement mechanism of heterogeneous catalytic ozonation by cordieritesupported copper for the degradation of nitrobenzene in aqueous solution. *Environ Sci Tech* 2009; 43(6): 2047-53.
- 40- Bekaroglua S30. SK, Yigit NO, Karanfilb T, Kitis M, The adsorptive removal of disinfection by-product precursors in a high-SUVA water using iron oxide-coated pumice and volcanic slag particles, *J Hazard Mater* 2010: 183(1-3): 389-94.
- 41- Bardakçı B. Monitoring of monochlorophenols adsorbed on metal (Cu and Zn) supported pumice by Infrared Spectroscopy. *Environ Monit Assess* 2009; 148: 353-357.
- 42- Garg VK, Moirangthem A, Kumar R, Gupta R, Basic dye (methylene blue) removal from simulated waste water by adsorption using Indian Rosewood Sawdust: timber industry waste, *J. Dyes Pigments* 2004: 63:243–250.
- 43- Tahir SS, Rauf N. Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay. *J Chemosphere* 2006; 63: 1842-8.
- 44- Doğan M, Alkan M, Türkyılmaz A, Ozdemir Y. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite. *J Hazard Mater* 2004; 109(1-3):141-8.
- 45- Uzun A, Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitosan. *Dyes.Pigments* 2006; 70:76-83.



## Kinetic and isotherm study of methylene blue dye adsorption by powdered natural pumice from the aquatic environment

Soltanian M(Ph.D)<sup>1</sup>, Pirsahab M(Ph.D)<sup>2</sup>, Almasi A(Ph.D)<sup>3</sup>, Masoud M(M.Sc)<sup>4</sup>, Sharafi K(M.Sc)<sup>5</sup>, Soltanian S(M.Sc)<sup>6</sup>

1. Assist Prof, Department of Environmental Health Engineering, Kermanshah University of Medical Sciences, Keramanshah, Iran
2. Assist Prof. Department of Environmental Health Engineering, Kermanshah University of Medical Sciences, Kermanshah, Iran
3. Professor of Environmental Engineering Department, Public Health School, Social Development and Health Promotion Research Center, Kermanshah University of Medical sciences, Kermansha Iran
4. Corresponding Author :M.Sc, Department of Environmental Health Engineering, Kermanshah University of Medical Sciences, Kermanshah, Iran Corresponding Author
5. Instructor of Environmental Health Engineering, Kermanshah University of Medical Sciences, Keramanshah, Iran
6. M.Sc of Chemistry Laboratory, Faculty of Public Health, Kermanshah University of Medical Sciences, Kermanshah, Iran

### Abstract

**Introduction:** Azo groups of dyes used widely for coloring yarn. Methylene blue is one of this group's dyes therefore with benzene rings in its structure caused the toxicity and its persistence in the environment. So that the its deficiency of proper treatment can cause the irreparable damage to the environment. One of the ways to removal these dyes from natural sources are absorbed by the absorbent. So the aim of this study is Kinetic and isotherm study of methylene blue adsorption by powdered pumice from the aquatic environment.

**Methods:** Adsorption process was investigated in vitro at neutral pH, a constant concentration of dye and adsorbent dosage. The residual concentration of the dye solution through adsorption was measured at a wavelength nm 665 by using a spectrophotometer (Cary 50 manufacturers of Perkin Elmer). In order to understand how to adsorption, obtained data were fitted with Langmuir, Freundlich, Temkin, Harikens-jura and Dubinin-Radushkevich isotherms and Pseudo –first –order, Pesedo – second – order, Intraparticle diffusion and Elovich Kinetics.

**Results:** Results showed that in the between of five isotherm models, the adsorption process is most obeyed of Harikens-jura isotherm ( $R^2=0.9914$ ). Also the adsorption process has appropriate obeyed of both Langmuir and Freundlich isotherms ( $R^2=0.9633$  and  $R^2=0.9365$ ) and it is means that the adsorption process occurs in a mono- layer and multi-layer. The low of mean free energy ( $E= 0.323$  KJ/mol) in Dubinin-Radushkevich showed that the physical absorption process is dominant adsorption. Also adsorption process is obeyed of pseudo – second – order model.

**Conclusion:** According to the results, can say Methylene blue adsorption multi -layer is most occurs than mono- layer and the pumice is the effectiveness adsorbent for removal methylene blue dye ( $RL=0.2$ ).

**Keywords:** Adsorption Kinetics, Adsorption isotherm, methylene blue, pumice