



## حذف رنگزا از پساب رنگی نساجی با استفاده از مخروط کاج

نیازمحمد محمودی<sup>۱</sup>، باقرحیاتی<sup>۲</sup>، مختار آرامی<sup>۳</sup>

۱- استادیار، گروه پژوهشی رنگ و محیط زیست، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳

۳- استاد، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳

تاریخ دریافت: ۸۹/۳/۱۸ تاریخ پذیرش: ۸۹/۸/۱۶ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۰/۹/۲۰

### چکیده

در این تحقیق، از مخروط کاج برای جذب رنگزای اسیدی زرد ۳۶ (AY36) و رنگزای اسیدی قرمز ۷۳ (AR73) در محلول آبی استفاده شد. عامل‌های مؤثر بر حذف رنگزا مثل غلظت اولیه محلول رنگزا، pH، زمان تماس، نمک‌های معدنی و غلظت جاذب در دمای ۲۵ °C بررسی گردید. مطالعه در مورد سطح مخروط کاج با طیف‌گیری زیر قرمز (FTIR) انجام گردید. مطالعه عامل‌های مؤثر بر حذف رنگزا نشان داد که با افزایش غلظت رنگزا و pH میزان حذف رنگزا توسط جاذب کاهش یافت و با زیاد شدن مقدار جاذب، بازده حذف رنگزا توسط جاذب افزایش یافت. همچنین نتایج نشان دادند که افزودن نمک‌های معدنی به محلول رنگزا باعث کاهش عملکرد جاذب گردید. مدل شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای بررسی سینتیک داده‌ها استفاده شد. داده‌های تجربی حاصل از هر دو رنگزا مطابقت بهتری را با مدل سینتیک شبه مرتبه دوم نشان دادند. ایزوترم حالت تعادل برای رنگزای اسیدی زرد ۳۶ و اسیدی قرمز ۷۳ با مدل‌های جذب فروندلیش و لانگمیور بررسی گردید. نتایج نشان داد که رنگزای اسیدی زرد ۳۶ از ایزوترم لانگمیور و رنگزای اسیدی قرمز ۷۳ از ایزوترم فروندلیش تبعیت می‌کند. در نهایت آزمایشات واجذب برای بررسی فیزیکی یا شیمیایی بودن برهم‌کنش بین رنگزا و جاذب انجام گردید. مقادیر زیاد واجذب برای رنگزای اسیدی زرد ۳۶ و اسیدی قرمز ۷۳ در مقادیر pH قلیایی، حاکی از جذب فیزیکی رنگزا توسط جاذب می‌باشد. بررسی نتایج این تحقیق نشان داد که مخروط کاج می‌تواند به عنوان یک جاذب طبیعی بسیار ارزان برای حذف رنگزا از پساب‌های رنگی نساجی به کار رود. واژه‌های کلیدی: حذف رنگزا، مخروط کاج، سینتیک، ایزوترم، واجذب، پساب رنگی نساجی.

## Dye Removal from Colored Textile Wastewater Using Pine Cone

N. M. Mahmoodi<sup>1</sup>, B. Hayati<sup>2</sup>, M. Arami<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Environmental Research, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Textile Engineering Department, Amirkabir University of Technology, P.O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran

Received: 08-06-2010

Accepted: 26-10-2010

Available online: 11-12-2011

### Abstract

In this paper, the adsorption of Acid Yellow 36 (AY36), and Acid Red 73 (AR73) onto Pine Cone (PC) was investigated in aqueous solution in a batch system with respect to initial dye concentration, pH, contact time, temperature, inorganic anions (salt) and biosorbent doses at 25 °C. Surface studies of PC were investigated by Fourier transform infrared (FTIR). Studies of dye concentration and salt effects exhibited that dye removal percentage by PC was decreased. The results indicated that acidic pH supported the adsorption of this dyes by PC. The pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models were used to describe the kinetics data. The experimental data fitted well to the pseudo-second - order kinetics model for both dyes. Equilibrium isotherms were analyzed by Langmuir and Freundlich adsorption models. It was found that the isotherm data of AY36 and AR73 followed langmuir and Freundlich isotherms, respectively. Effective desorption of dyes were showed that adsorption of dyes on PC is physical process. The results indicate that PC could be employed as effective biomaterial for the removal of dyes from textile wastewater. J. Color Sci. Tech. 5(2011), 243-251 © Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Dye removal, Pine Cone, Kinetic, Isotherm, Desorption, Colored textile wastewater.

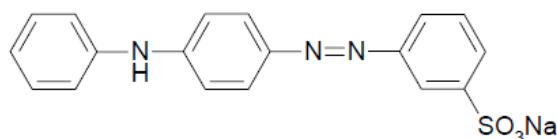
## ۱- مقدمه

رنگزا، pH و نمک‌های معدنی بررسی گردید. سینتیک و ایزوترم جذب برای ارزیابی ظرفیت جذب مخروط کاج مطالعه شد. در نهایت، فیزیکی یا شیمیایی بودن جذب رنگزا توسط مخروط کاج با پدیده واجذب بررسی گردید.

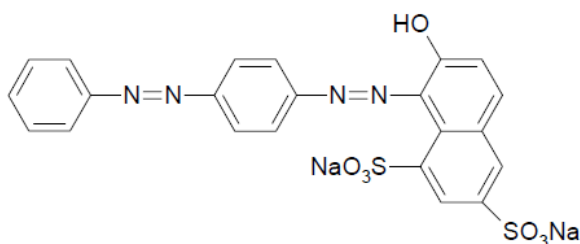
## ۲- بخش تجربی

### ۱-۲- مواد

مخروط کاج از درخت کاج در شهر تهران چیده شد. برای از بین بردن ناخالصی‌های سطحی آن، ابتدا با آب شستشو داده شد و پس از خشک و پودر کردن، در دمای محیط به مدت ۴۸ ساعت خشک شد. در نهایت توسط الک تا اندازه ذرات به قطر ۳,۳۶ mm الک گردید. رنگزاهای مورد استفاده در این مطالعه، رنگزای اسیدی زرد ۳۶ (AY36) و رنگزای اسیدی قرمز ۷۳ (AR73) بود. این رنگزاهای شرکت سیبا تهیه شدند. ساختار شیمیایی این رنگزاهای در شکل ۱ نشان داده شده است. مواد شیمیایی دیگر از شرکت مرک آلمان تهیه شد.



AY36



AR73

شکل ۱: ساختار شیمیایی رنگزاهای.

### ۲-۲- روش کار

طیف‌سنجی زیر قرمز (FTIR) با دستگاه perkin-Elmer در محدوده طول موج  $4000 - 450$   $\text{cm}^{-1}$  انجام شد. اسپکتروفوتومتر CECIL UV-VIS 2021 برای تعیین مقدار جذب رنگزا توسط جاذب، به کار رفت.

اندازه‌گیری‌های جذب، با مخلوط کردن مقادیر مختلفی از مخروط کاج (۰,۵-۳ g/l) و رنگزای اسیدی زرد ۳۶ و (۰,۵-۲ g/l) برای

صنایع مختلفی مانند نساجی، کاغذ و پلاستیک از رنگزاهای استفاده می‌نمایند و مقادیر زیادی آب مصرف و حجم قابل توجهی پساب رنگی تولید می‌کنند. واضح است که پذیرش عمومی کیفیت آب توسط جامعه تحت تأثیر رنگ آن قرار نیز می‌گیرد. رنگزا اولین آلاینده شناخته شده در پساب‌ها است. حضور مقادیر بسیار کمی از رنگزاهای در آب (کمتر از ۱ ppm برای برخی از رنگزاهای) بسیار مشهود و نامطلوب است [۱-۳].

بیش از ۱۰۰۰۰۰ رنگزا به صورت تجاری در دسترس می‌باشد و حدود ۷۰۰۰۰۰ تن در سال نیز تولید می‌گردد. با توجه به حلالیت مناسب، رنگزاهای مصنوعی آلاینده‌های آبی معمولی هستند که ممکن است در پساب‌های صنعتی وجود داشته باشند. با توجه به محدودیت‌های سختگیرانه و رو به افزایشی که برای ترکیبات آلی پساب‌های صنعتی وضع شده است ضروری به نظر می‌رسد که قبل از تخلیه، رنگزاهای از آنها حذف شوند. همچنین بسیاری از محصولات جانبی حاصل واکنش‌های مختلف رنگزاهای در محیط‌های آبی، سمی و سرطان‌زا هستند که این امر، موجب یک زیان بسیار جدی برای آبریان می‌شود. برخی از پساب‌های حاوی رنگزاهای به دلیل مقاوم بودن مولکول‌های آلی، به سختی تصفیه می‌شوند و در برابر تصفیه هوازی، نور، حرارت و عوامل اکسیدکننده مقاوم هستند [۳-۸].

در طول سه دهه اخیر، روش‌های رنگبری فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی زیادی گزارش شده است [۹-۱۸]. در میان فناوری‌هایی که برای حذف رنگزاهای وجود دارد، جذب سطحی یک فناوری انتخابی با کارایی بالاست که می‌توان از آن برای حذف آلاینده‌های مختلفی از جمله رنگزاهای استفاده نمود. چنانچه سیستم جذب به درستی طراحی گردد می‌تواند پساب را با کیفیت بالا تصفیه نماید. اخیراً اکثر سیستم‌های تجاری، از کربن فعال به عنوان جاذب برای حذف رنگزاهای از پساب‌هایشان استفاده می‌کنند که این امر به دلیل قدرت جذب بالای این جاذب می‌باشد. فناوری جذب با کربن فعال به عنوان یکی از بهترین فناوری‌های کنترلی موجود پذیرفته شده است. اگرچه کربن فعال یک جاذب برتر است اما استفاده از آن به دلیل قیمت زیاد محدود می‌باشد. به منظور کاهش هزینه تصفیه، تلاش‌هایی برای یافتن جاذب‌های ارزان و کم‌هزینه صورت گرفته است [۹-۱۲].

یکی از تحقیقات بروز در زمینه تصفیه پساب‌ها، یافتن جاذب‌هایی با قابلیت جذب آلاینده‌های مختلف، زیست سازگار و طبیعی است. مرور مقالات نشان داد که جاذب‌های طبیعی گوناگونی برای رنگبری استفاده شده است ولی از مخروط کاج برای رنگبری استفاده نشده است. در این تحقیق مخروط کاج به عنوان یک جاذب طبیعی برای جذب رنگزای اسیدی زرد ۳۶ و رنگزای اسیدی قرمز ۷۳ در محلول آبی استفاده شد. عوامل مؤثر بر حذف رنگزا مثل مقدار جاذب، غلظت

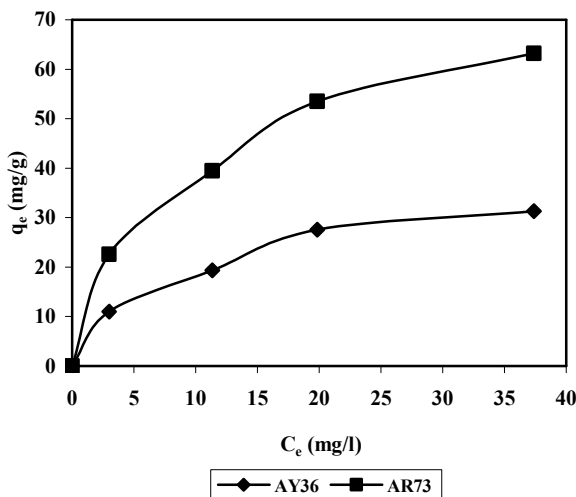
$0 < R_L < 1$  مطلوب، اگر  $R_L = 1$  خطی و اگر  $R_L > 1$  باشد نامطلوب است. ایزوترم فروندلیش با فرض یک سطح ناهمگن با توزیع نایکونواختی از گرمای جذب در روی سطح به دست می‌آید و می‌توان آن را توسط رابطه ۴ بیان نمود.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

که  $K_F$  ظرفیت جذب در غلظت واحد و  $1/n$  شدت جذب سطحی می‌باشد.  $1/n$  بیانگر نوع ایزوترم است که اگر  $1/n = 0$  باشد برگشت‌ناپذیر،  $0 < 1/n < 1$  مطلوب و  $1/n > 1$  نامطلوب است. رابطه ۴ را می‌توان به فرم خطی رابطه ۵ نوشت.

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \log C_e \quad (5)$$

$Q_0, K_L, K_F, R_L, 1/n$  و ضرایب برازش ایزوترم‌های جذب رنگزا با استفاده از مخروط کاج، در جدول ۱ ارائه شده است. نتایج نشان دادند که به ترتیب رنگزای اسیدی زرد ۳۶ و اسیدی قرمز ۷۳ از ایزوترم لانگمیور و فروندلیش پیروی می‌نمایند. این بدین معنی است که جذب رنگزای اسیدی زرد ۳۶ در مکان‌های همگن و جذب رنگزای اسیدی قرمز ۷۳ در مکان‌های ناهمگن رخ می‌دهد. نمودار  $q_e$  برحسب  $C_e$  در شکل ۲ نشان داده شده است که به ترتیب ایزوترم‌های لانگمیور و فروندلیش را برای رنگزای اسیدی زرد ۳۶ و رنگزای اسیدی قرمز ۷۳ تأیید می‌کند.



شکل ۲: نمودار مقدار رنگزای جذب شده توسط مخروط کاج ( $q_e$ ) و مقدار رنگزای باقی‌مانده در حمام ( $C_e$ ) در حالت تعادل (pH=۲،  $T=25^\circ C$ ، مقدار جاذب برای AY36 ۲ g/l و برای AR73 ۱ g/l).

رنگزای اسیدی قرمز ۷۳ در بشر ۲۰۰ ml حاوی محلول رنگزا ( $50 \text{ mg/l}$ ) در مقادیر pH مختلف (۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰) انجام شد. غلظت رنگزا در محلول بر اساس قانون جذب بیر-لامبرت  $A=\epsilon bC$  (A: جذب،  $\epsilon$ : ضریب جذب مولی، b: طول سل و C: غلظت) محاسبه شد. مقدار pH محلول با اضافه کردن مقدار کمی از سود و اسید سولفوریک تنظیم شد. آزمایشات جذب رنگزای اسیدی زرد ۳۶ در طول موج بیشینه جذب ۴۱۴ nm و رنگزای اسیدی قرمز ۷۳ در طول موج ۵۱۰ nm انجام گردید.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- ایزوترم جذب

مدل‌های ایزوترم زیادی مانند لانگمیور، فروندلیش، توث، تمپکین، ردلیش-پیترسون، فرامکین و ... برای تحلیل داده‌های تجربی و توصیف تعادل در جذب وجود دارد. این مدل‌ها برای ارائه دیدگاهی راجع به ساز و کار جذب، خواص سطحی، تمایل جاذب و توصیف داده‌های تجربی جذب به کار می‌روند. بنابراین، ایجاد یک ارتباط مناسب بین منحنی‌های تعادل برای بهینه نمودن شرایط و طراحی سیستم‌های جذب بسیار حائز اهمیت است. دو معادله‌ای که کاربرد زیادی برای توصیف ایزوترم‌های جذب در سیستم‌های جامد/مایع دارند معادلات لانگمیور و فروندلیش هستند [۱۹،۲۰]. در این تحقیق نیز مدل‌های لانگمیور و فروندلیش استفاده شدند. در تئوری لانگمیور، فرض اساسی این است که جذب در یک سری مکان‌های همگن خاصی در داخل جاذب اتفاق می‌افتد (رابطه ۱).

$$q_e = Q_0 K_L C_e / (1 + K_L C_e) \quad (1)$$

که  $q_e$  مقدار رنگزای جذب شده روی مخروط کاج در حالت تعادل،  $C_e$  غلظت تعادلی محلول رنگزا،  $K_L$  ثابت تعادل و  $Q_0$  حداکثر ظرفیت جذب است. فرم خطی رابطه ۱ به صورت رابطه ۲ می‌باشد:

$$C_e/q_e = 1/K_L Q_0 + C_e/Q_0 \quad (2)$$

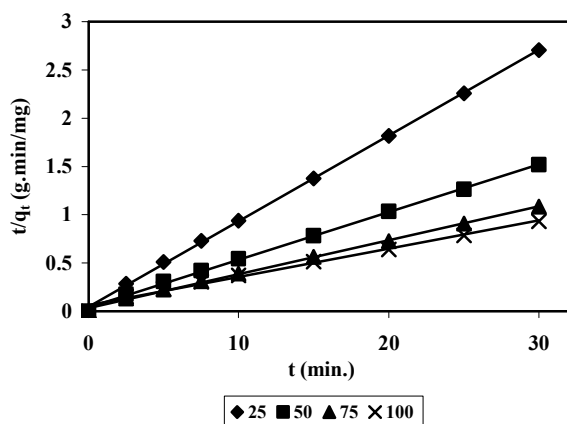
مشخصه اساسی ایزوترم لانگمیور توسط ثابت بی بعدی به نام ضریب تعادل،  $R_L$  که توسط رابطه ۳ تعریف می‌گردد، بیان می‌شود.

$$R_L = 1/(1 + K_L C_0) \quad (3)$$

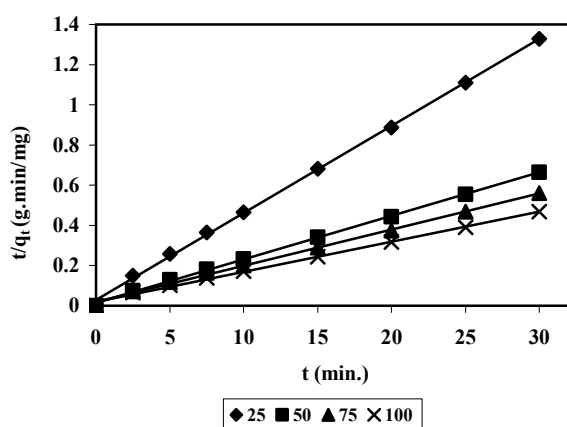
که  $K_L$  ثابت لانگمیور و  $C_0$  غلظت اولیه رنگزا می‌باشد (mg/l).  $R_L$  بیانگر نوع ایزوترم است که چنانچه  $R_L = 0$  باشد برگشت‌ناپذیر،

جدول ۱: ثابت‌های ایزوترم برای جذب رنگزای اسیدی زرد ۳۶ و رنگزای مستقیم آبی ۷۸ توسط مخروط کاج (pH=۲، T=۲۵°C، مقدار جاذب برای AY36 ۲g/L و برای AR73 ۱g/L).

Dye	Langmuir isotherm model				Freundlich isotherm model		
	$Q_0$	$K_L$	$R_L$	$r_l^2$	$K_F$	$n$	$r_2^2$
AY36	۳۸,۶۱۰	۰,۱۱۳	۰,۱۵۰	۰,۹۸۷	۶,۹۴۲	۲,۳۱۹	۰,۹۸۲
AR73	۷۴,۶۲۴	۰,۱۳۳	۰,۱۳۱	۰,۹۸۷	۱۵,۹۹۶	۲,۵۹۴	۰,۹۹۹



الف



ب

شکل ۳: نمودار سینتیک مرتبه دوم برای جذب رنگزا توسط مخروط کاج (pH=۲، T=۲۵°C، مقدار جاذب برای AY36 ۲g/L و برای AR73 ۱g/L).  
الف - AY36، ب - AR73

جذب شده در ۲۰۰ ml محلول رنگزا با غلظت اولیه ۵۰ mg/l، در دمای محیط (۲۵°C)، به مدت ۳۰ دقیقه و با سرعت ثابت همزن ۲۰۰ rpm مورد مطالعه قرار گرفت. پس از تعادل، نمونه‌ها سانتریفیوژ شده و غلظت رنگزا در محلول ارزیابی گردید. نمودار درصد رنگزای حذف شده در مقابل زمان در مقادیر متفاوت جاذب در شکل ۴ نشان داده شده است.

### ۲-۳- سینتیک جذب

برای ارزیابی سازوکار جذب، ثابت‌های جذب سطحی را می‌توان با استفاده از معادله سینتیک مرتبه اول که بر مبنای ظرفیت جامد و معادله سینتیک مرتبه دوم که بر مبنای جذب فاز جامد می‌باشد تعیین کرد [۲۱، ۲۲]. فرم خطی مدل مرتبه اول به صورت رابطه ۶ است.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - (k_1/2.303)t \quad (6)$$

که  $q_t$  مقدار رنگزای جذب شده در زمان  $t$  (mg/g) و  $k_1$  ثابت تعادلی سرعت سینتیک مرتبه اول (۱/min) است.

فرم خطی مدل مرتبه دوم برای جذب رنگزا روی مخروط کاج به صورت رابطه ۷ می‌باشد.

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + (1/q_e)t \quad (7)$$

که  $k_2$  ثابت سرعت تعادلی معادله سینتیک مرتبه دوم (g/mg min) است. حالت خطی بین  $t/q_t$  و زمان تماس ( $t$ ) برای غلظت‌های مختلف از رنگزا (۱۰۰-۲۵ mg/l) را با سینتیک مرتبه دوم می‌توان با تقریب به دست آورد (شکل ۳).

مقادیر  $k_1$ ،  $k_2$ ،  $R^2$  (ضرایب برازش) و  $q_e$  برآورد شده در جدول ۲ نشان داده شده است. جدول ۲ نشان می‌دهد که سینتیک جذب رنگزاها در غلظت‌های مختلف از رنگزا (۱۰۰-۲۵ mg/l) از مرتبه دوم تبعیت می‌نماید.

### ۳-۳- تأثیر متغیرهای فرآیند

در یک سیستم ناپیوسته، بازده رنگبری مخروط کاج از یک محلول به متغیرهای فرآیند مانند مقدار جاذب، pH، زمان تماس و غلظت اولیه رنگزا بستگی دارد.

#### ۳-۳-۱- تأثیر مقدار جاذب

مقدار مخروط کاج، عاملی مهم و ویژه است زیرا مقدار رنگزای حذف شده را تعیین می‌کند. تأثیر مقادیر مخروط کاج روی مقدار رنگزای

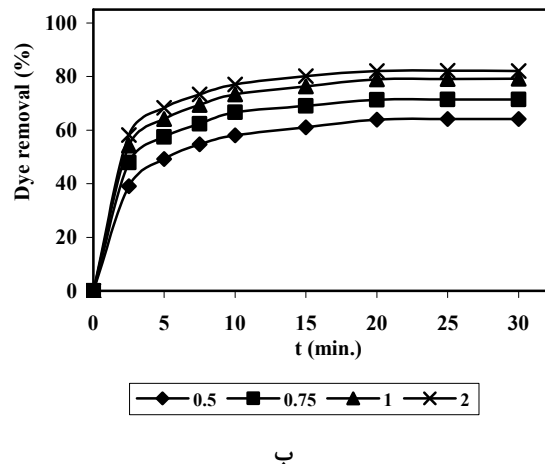
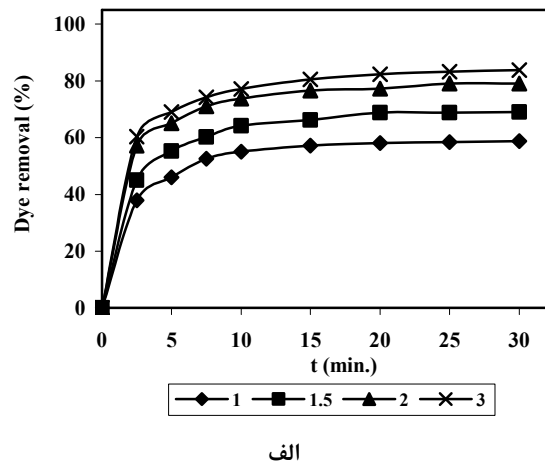
جدول ۲: ثابت‌های سینتیک مرتبه اول و دوم برای جذب رنگزای اسیدی زرد ۳۶ و رنگزای مستقیم آبی ۷۸ توسط مخروط کاج (pH=۲، T=۲۵°C، مقدار جاذب برای AY36 ۲ g/l و برای AR73 ۱ g/l).

Dye (mg/L)	pseudo-first-order				pseudo-second-order		
	(q <sub>e</sub> ) <sub>Exp</sub>	(q <sub>e</sub> ) <sub>Cal.</sub>	k <sub>1</sub>	r <sub>3</sub> <sup>2</sup>	(q <sub>e</sub> ) <sub>Cal.</sub>	k <sub>2</sub>	r <sub>4</sub> <sup>2</sup>
AY36							
۲۵	۱۱,۰۰۵	۶,۵۱۸	۰,۲۸۹	۰,۹۵۸	۱۱,۲۷۴	۰,۱۷۲	۰,۹۹۹
۵۰	۱۹,۳۲۵	۱۴,۴۷۴	۰,۲۹۴	۰,۹۸۳	۲۰,۲۴۳	۰,۰۶۰	۰,۹۹۹
۷۵	۲۷,۵۷۷	۱۸,۸۹۷	۰,۲۱۶	۰,۹۶۰	۲۸,۴۹	۰,۰۳۶	۰,۹۹۸
۱۰۰	۳۱,۳۰۰	۲۵,۷۶۹	۰,۱۷۴	۰,۹۸۴	۳۴,۱۳	۰,۰۱۴	۰,۹۹۲
AR73							
۲۵	۲۲,۵۵۰	۱۳,۳۹۷	۰,۲۳۶	۰,۹۳۳	۲۳,۰۹۵	۰,۰۶۵	۰,۹۹۹
۵۰	۴۵,۱۰۰	۲۶,۷۹۸	۰,۲۳۶	۰,۹۳۳	۴۶,۰۸۳	۰,۰۳۲	۰,۹۹۹
۷۵	۵۳,۴۷۵	۳۹,۵۴۶	۰,۲۲۰	۰,۹۷۳	۵۵,۵۶	۰,۰۱۶	۰,۹۹۸
۱۰۰	۶۳,۲	۵۳,۱۸۶	۰,۲۳۹	۰,۹۹۲	۶۷,۱۱۴	۰,۰۱۱	۰,۹۹۷

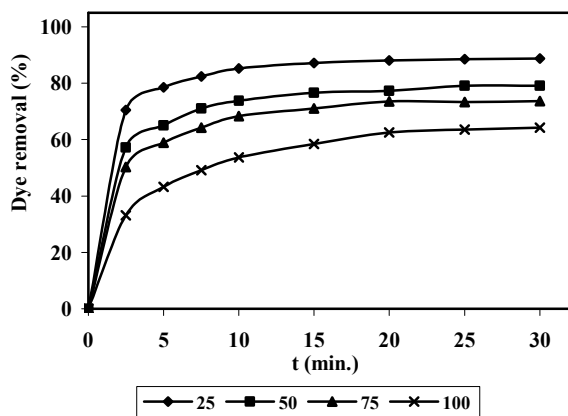
نتایج بیانگر این است که مقدار قابل توجهی از رنگزا توسط جاذب با مقادیر ۱ g/l و ۲ g/l به ترتیب برای AY36 و AR73 حذف شد. در نتیجه برای ادامه بررسی فرآیند رنگبری، مقدار ۲ g/l برای AY36 و ۱ g/l برای AR73 به عنوان مقدار بهینه جاذب مورد استفاده واقع شد. افزایش در جذب با مقدار جاذب می‌تواند به خاطر افزایش سطح جاذب و میزان دسترسی بیشتر به مکان‌های جذب باشد [۲۳].

### ۳-۳-۲- تأثیر زمان تماس

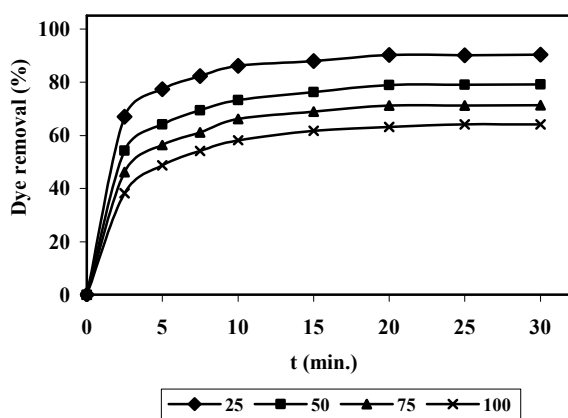
زمان تماس یک متغیر مهم دیگر در فرآیند جذب است. ظرفیت جذب و بازده حذف رنگزا توسط جاذب، با زمان تماس رابطه مستقیم دارد. نمودار درصد رنگزای حذف شده در مقادیر متفاوت جاذب در مقابل زمان در شکل ۴ نشان می‌دهد که حذف مقدار قابل توجهی از رنگزاهای در ۲۰ دقیقه ابتدایی اتفاق می‌افتد و پس از آن به مقدار ثابتی می‌رسد. در طی فرآیند، سطح جاذب توسط مولکول‌های ماده جذب شده مسدود و پس از مدت زمانی پوشانده می‌شود. وقتی این اتفاق می‌افتد، جاذب نمی‌تواند مولکول‌های رنگزای بیشتری را جذب نماید. از آنجائی که هر ذره جاذب حجم مشخصی از مایع را تصفیه می‌کند، افزایش مقدار جاذب رسیدن به حالت تعادل بین جاذب و جذب شونده را تسریع می‌کند زیرا تعداد ذراتی که حجم یکسانی از مایع را تصفیه می‌کنند، افزایش می‌یابد. بطور کلی، ظرفیت جذب با زمان افزایش می‌یابد و در یک زمان مشخص، به مقدار ثابتی می‌رسد و هیچ رنگزایی از محلول حذف نمی‌گردد. در این لحظه، مقدار رنگزای جذب شده با مقدار رنگزای واجذب شده در حالت تعادل دینامیکی قرار دارد. جذب رنگزا در مراحل اولیه زمان تصفیه، سریع و در نزدیکی حالت تعادل کند می‌گردد. واضح است که در مراحل اولیه، تعداد زیادی از مکان‌های سطحی خالی برای جذب سطحی در دسترس می‌باشد و با گذشت زمان، اشغال مکان‌های سطحی خالی باقی‌مانده مشکل است. زیرا بین مولکول‌های رنگزای



شکل ۴: تأثیر مقدار جاذب و زمان تماس بر حذف رنگزا توسط مخروط کاج (۲۰۰ ml محلول، ۵۰ mg/l غلظت اولیه رنگزا، pH=۲، T=۲۵°C و سرعت همزن ۲۰۰ rpm به مدت ۱ ساعت). الف - AY36، ب - AR73

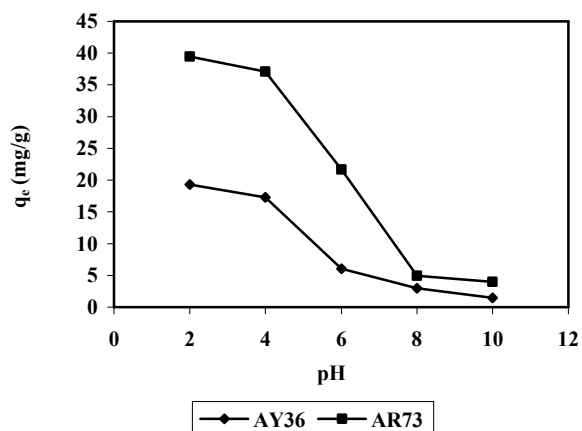


الف



ب

شکل ۵: تأثیر غلظت رنگزا بر مقدار حذف رنگزا توسط مخروط کاج (pH=2، T= 25°C، مقدار جذب برای AY36 2 g/l و برای AR73 1 g/l). الف - AY36، ب - AR73.



شکل ۶: تأثیر pH روی حذف رنگزا با استفاده از مخروط کاج (T= 25°C، مقدار جذب برای AY36 2 g/l و برای AR73 1 g/l).

جذب شده روی سطح جامد و مولکول‌هایی که در فاز محلول قرار دارند دافعه به وجود می‌آید [۲۳، ۲۴].

### ۳-۳-۳- تأثیر غلظت رنگزا

تأثیر غلظت اولیه دو رنگزای اسیدی زرد ۳۶ و قرمز ۷۳ بر میزان حذف رنگزا توسط مخروط کاج مطالعه گردید. مقدار ۱/۲ g از جاذب برای رنگزای اسیدی زرد ۳۶ و مقدار ۱ g برای رنگزای اسیدی قرمز ۷۳ به ۲۰۰ ml از محلول هر دو رنگزا در غلظت‌های ۰.۲۵، ۰.۵۰، ۰.۷۵ و ۱.۰۰ mg/l اضافه شد. شکل ۵ نشان می‌دهد که برای هر دو رنگزا با افزایش غلظت اولیه محلول، درصد حذف رنگزا کاهش یافت. دلیل آن این است که با افزایش غلظت رنگزاهای، بین مولکول‌های رنگزا دافعه ایجاد شده و از جذب شدن آنها توسط جاذب جلوگیری می‌گردد [۲۳].

### ۳-۳-۴- تأثیر pH

pH محلول رنگزا، در کل فرآیند و ظرفیت جذب نقش مهمی دارد زیرا نه تنها بار سطحی جاذب را تحت تأثیر قرار می‌دهد بلکه بر درجه یونیزاسیون مواد موجود در محلول، تفکیک گروه‌های عاملی روی مکان‌های فعال جذب و همچنین شیمی محلول اثر می‌گذارد. جذب رنگزای آنیونی روی مخروط کاج با اسیدی کردن محلول کنترل می‌گردد. مخروط کاج در محیط اسیدی پروتونه می‌شود و در نتیجه برهم‌کنش الکترواستاتیکی بین جاذب و رنگزای آنیونی ایجاد می‌شود. بنابراین فرآیند جذب به pH حساس است. کاهش pH سبب می‌شود، پروتون‌های بیشتری از مخروط کاج در دسترس باشد و به خاطر برهم‌کنش الکترواستاتیکی بین رنگزا و جاذب، جذب رنگزا توسط جاذب را افزایش می‌دهد [۲۳].

شکل ۶ تأثیر pH را بر بازده رنگبری رنگزای اسیدی زرد ۳۶ و رنگزای اسیدی قرمز ۷۳ نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که ظرفیت جذب با کاهش مقدار pH افزایش می‌یابد. در pH اسیدی، جاذبه الکترواستاتیکی بالا و قابل توجهی بین سطح با بار مثبت جاذب و مولکول‌های رنگزای آنیونی با بار منفی وجود دارد. زمانی که pH کاهش می‌یابد، تعداد مکان‌های با بار مثبت افزایش می‌یابد. مکان‌های دارای بار مثبت به دلیل جاذبه الکترواستاتیکی تمایل به جذب رنگزای آنیونی دارند. در این تحقیق مقدار pH بهینه برای رنگزای اسیدی زرد ۳۶ و رنگزای اسیدی قرمز ۷۳ برابر با ۲ می‌باشد.

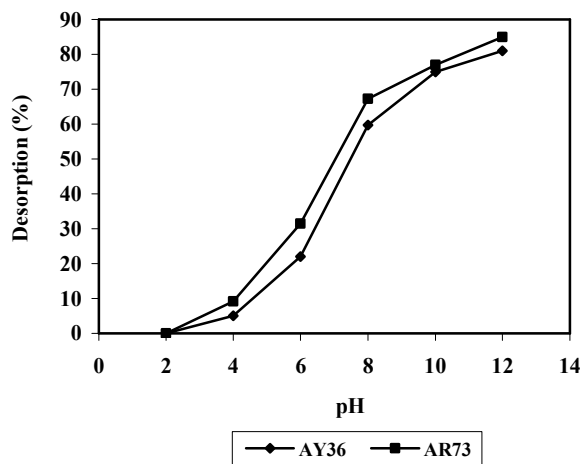
### ۳-۳-۵- اثر نمک‌های معدنی

برای بررسی اثر نمک بر مقدار حذف رنگزا، ۰.۰۰۱ مول از نمک‌های NaCl، K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>، NaHCO<sub>3</sub> و Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> به ۲ g/l از مخروط کاج برای AY36 1 g/l و برای رنگزای AR7 50 mg/l در pH = ۲ اضافه شد.

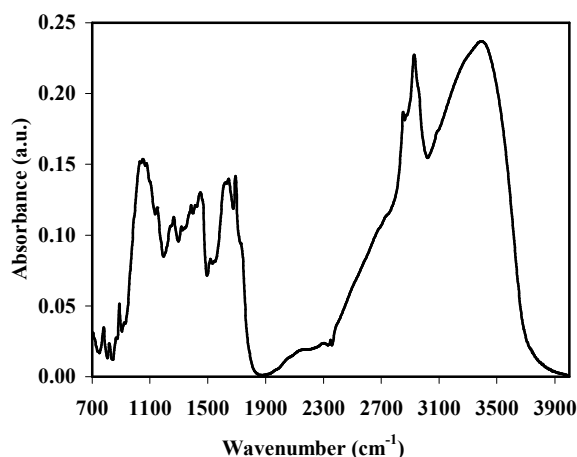
با افزایش pH، بارهای منفی روی جاذب زیاد می‌شود که باعث دفعه یونی بین رنگزا و جاذب شده و موجب افزایش واجذب می‌گردد [۲۶]. بیشترین مقدار واجذب در pH=۱۲ پس از ۲۰ min اتفاق افتاد.

### ۳-۵- برهم کنش جاذب و جذب شونده

برای بررسی خواص سطحی مخروط کاج، از آن طیف FTIR گرفته شد. طیف FTIR مخروط کاج نشان داد که موقعیت پیکها در طول موج‌های  $1644, 1444, 1290, 1169, 1048, 845, 783, 718, 600, 511, 460, 323, 292, 233, 164, 144, 129, 116, 104, 84, 78, 60, 51, 46, 32, 29, 23, 16, 14, 12, 10, 8, 6, 4, 2$   $cm^{-1}$  می‌باشد. پیک  $3383, 78$   $cm^{-1}$  به دلیل کشش گروه‌های OH، NH است. پیوندهای  $1690, 1610, 1523, 51$   $cm^{-1}$  به ترتیب گروه‌های کربونیل کششی و گروه‌های خمشی را نشان می‌دهد. گروه‌های عاملی جاذب تحت تأثیر pH محلول قرار می‌گیرند و بر مقدار رنگبری رنگزا از محلول تأثیر زیادی می‌گذارند [۲۷].



شکل ۸: تأثیر pH بر فرآیند واجذب رنگزاهای توسط مخروط کاج (T=۲۵°C). مقدار جاذب برای AY36 ۲ g/l و برای AR73 ۱ g/l.

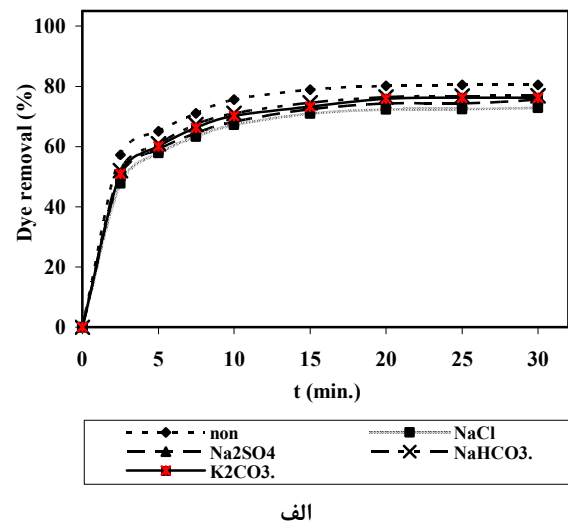


شکل ۹: طیف تبدیل فوریه زیر قرمز (FTIR) مخروط کاج.

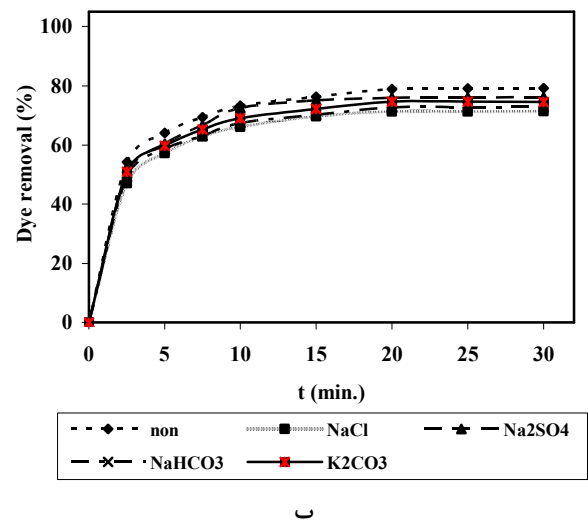
نتایج نشان دادند که در هر دو رنگزا با افزودن نمک به مقدار قابل توجهی از میزان رنگبری جاذب کاسته شد (شکل ۷). این موضوع می‌تواند به وجود بار منفی در نمکها نسبت داده شود که به دلیل کوچک بودن مولکول‌هایشان قبل از مولکول‌های رنگزا بخشی از مکان‌های مثبت جاذب را اشغال می‌کنند و مانع از جذب رنگزا به جاذب می‌شوند [۲۵].

### ۳-۴- مطالعات واجذب

مطالعات واجذب، ساز و کار واکنش از لحاظ فیزیکی و شیمیایی بودن پیوندها بین جاذب و رنگزا و امکان بازیابی آنها را نشان می‌دهد. برای رنگزای اسیدی زرد ۳۶ (۵۰ mg/l)، درصد واجذب از ۱ (pH=۲) تا (pH=۱۲) ۸۱٪ و برای رنگزای اسیدی قرمز ۷۳ از ۱,۵ (pH=۲) تا ۸۶٪ (pH=۱۲) رسید (شکل ۸).



الف



ب

شکل ۷: تأثیر نمک بر درصد حذف رنگزا توسط مخروط کاج (pH=۲، T=۲۵°C). مقدار جاذب برای AY36 ۲ g/l و برای AR73 ۱ g/l.

جذب رنگ توسط جاذب کاسته شد که این به دلیل اشغال شدن مکان‌های جاذب با مولکول‌های نمک است. مطالعات واجذب نیز نشان داد که امکان بازیابی رنگزا در مقادیر pH قلیایی وجود دارد زیرا در محیط‌های قلیایی بار منفی روی جاذب زیاد و موجب دفع رنگزا می‌شود. مدل شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای بررسی سینتیک داده‌ها استفاده شد. داده‌های تجربی حاصل از هر دو رنگزا مطابقت بهتری را با مدل سینتیک شبه مرتبه دوم نشان دادند. ایزوترم حالت تعادل برای رنگزای اسیدی زرد ۳۶ و اسیدی قرمز ۷۳ با مدل‌های جذب فروندلیش و لانگمیر بررسی گردید. بررسی نتایج این تحقیق نشان داد که مخروط کاج می‌تواند به عنوان یک جاذب طبیعی برای حذف رنگزا از پساب‌های رنگی نساجی به کار رود.

#### ۴- نتیجه‌گیری

نتایج نشان داد که مخروط کاج به عنوان یک جاذب طبیعی می‌تواند رنگبر مناسبی برای رنگزای اسیدی زرد ۳۶ و رنگزای اسیدی قرمز ۷۳ باشد. با افزایش مقدار جاذب، قدرت رنگبری آن به دلیل افزایش سطح جاذب و امکان دسترسی بیشتر آن به مکان‌های جاذب، زیاد شد. حضور گروه‌های عاملی مثل گروه‌های آمینو در سطح جاذب باعث جذب مؤثر رنگزا در محیط اسیدی قوی (pH= ۲) شد. همچنین بررسی اثر غلظت رنگزا و افزودن نمک نشان دادند که با افزایش غلظت رنگزا میزان جذب هر دو رنگزا توسط مخروط کاج کاهش یافت. زیرا با افزایش غلظت رنگزا، بین گروه‌های آنیونی آن دافعه ایجاد شده و مانع از جذب رنگزا توسط جاذب می‌گردد. با افزودن نمک از میزان

#### ۵- مراجع

- G. Crini. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresour. Technol.* 97(2006), 1061–1085.
- I. M. Banat, P. Nigam, D. Singh, R. Marchant. Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: A review. *Bioresour. Technol.* 58(1996), 217–227.
- T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour. Technol.* 77(2001), 247–255.
- C. I. Pearce, J. R. Lloyd, J. T. Guthrie, The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: A review. *Dyes Pigments.* 58(2003), 179–196.
- C. O. Neill, F. R. Hawkes, D. L. Hawkes, N. D. Lourenco, H. M. Pinheiro, W. Dele'e, Colour in textile effluents—sources, measurement, discharge consents and simulation: a review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 74(1999), 1009–1018.
- P. C. Vandevivere, R. Bianchi, W. Verstraete. Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 72(1998), 289–302.
- Q. Sun, L. Yang. The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle. *Water Res.* 37(2003), 1535–1544.
- M. N. V. Ravi Kumar, T. R. Sridhari, K. D. Bhavani, P. K. Dutta. Trends in color removal from textile mill effluents. *Colorage.* 40(1998), 25–34.
- S. M. Ghoreishi, R. Haghghi. Chemical catalytic reaction and biological oxidation for treatment of non-biodegradable textile effluent. *Chem. Eng. J.* 95(2003), 163–169.
- A. K. Jain, V. K. Gupta, A. Bhatnagar, Suhas. Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes. *J. Hazard. Mater.* 101(2003), 31–42.
- Y. S. Ho, G. McKay. Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents. *Process Biochem.* 38(2003), 1047–1061.
- F. Derbyshire, M. Jagtoyen, R. Andrews, A. Rao, I. Martin-Gullon, E. Grulke. Carbon materials in environmental applications. In: Radovic, L.R. (Ed.). *Chem. Phys. Carbon.* 27(2001), 1–66.
- S. Khorramfar, N. M. Mahmoodi, M. Arami, K. Gharanjig. Dye removal from colored textile wastewater using tamarindus indica hull: isotherm and kinetics study. *J. Color Sci. Tech.* 3(2009), 81–88.
- M. Amini, M. Arami, A. Akbari, N. M. Mahmoodi. Preparation of nanofiltration membranes via uv photo-grafting technique for separation of acid dyes at different pH values. *J. Color Sci. Tech.* 2(2009), 237–247.
- N. M. Mahmoodi, K. H. Rayat-Tari, S. Borhany, M. Arami, F. Nourmohammadian. Decolorization of colored wastewater containing azo acid dye using photo-fenton process: Operational parameters and a comparative study. *J. Color Sci. Tech.* 2(2008), 31–40.
- A. R. Tehrani-Bagha, N. M. Mahmoodi, M. Arami. Study of the effective parameters on decolorization of c.i. reactive black 5 wastewater by ozonation. *J. Color Sci. Tech.* 2(2008), 67–75.
- M. H. Rasoulifard, N. Taheri Qazvini, E. Farhangnia, A. Heidari, S. M. M. Doust Mohamadi. Study of the effective parameters on decolorization of C.I. reactive black 5 wastewater by ozonation. *J. Color Sci. Tech.* 2(2008), 67–75.
- N. Daneshvar, V. Vatanpour, A. R. Khataee, M. H. Rasoulifard, M. Rastegar. Decolorization of mixture of dyes containing malachite green and orange ii by fenton-like reagent. *J. Color Sci. Tech.* 1(2008), 83–89.
- I. Langmuir. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *J. Am. Chem. Soc.* 38(1946), 2221–2295.
- H. M. F. Freundlich. U<sup>-</sup> ber die adsorption in lo<sup>-</sup> sungen. *Z Phys. Chem.* 57(1906), 385–471.
- S. Lagergren. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *K. Sven. Vetenskapsakad. Handl.* 24(1898), 1–39.
- Y. S. Ho, G. McKay. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 34(1999), 451–465.
- G. Crini, P. M. Badot. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Prog. Polym. Sci.* 33(2008), 399–447.



24. E. R. Alley. Water quality control handbook. McGraw Hill Pub. 2000.
25. R. Salehi, M. Arami, N. M. Mahmoodi, H. Bahrami, S. Khorramfar. Novel biocompatible composite (Chitosan – Zinc oxide nanoparticle): Preparation, characterization and dye adsorption properties. *Colloids Surface B*. 80(2010), 86-93.
26. M. Arami, N. Y. Limaee, N. M. Mahmoodi, N. S. Tabrizi. Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of direct and acid dyes from aqueous solution by soy meal hull. *J. Hazard. Mater.* 135 (2006) 171-179.
27. D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kaiz, Introduction to spectroscopy: A guide for students of organic chemistry. W.B. Saunders Company, 1987.