



## حذف رنگزای آنیونی مستقیم قرمز ۱۲B از محلول‌های آبی با استفاده از جاذب کاه گندم: مطالعات ایزوترمی، سینتیکی و ترمودینامیکی

آرش اسفرم<sup>۱</sup>، محمدرضا فتحی<sup>۲\*</sup>

۱- کارشناس ارشد، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد گچساران، گچساران، ایران، صندوق پستی: ۶۳۸۷۵-۷۵۸۱۸  
۲- دانشیار، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران، اهواز، ایران، صندوق پستی: ۶۱۳۵۷۴۳۳۳۷  
تاریخ دریافت: ۹۱/۵/۱۹ تاریخ پذیرش: ۹۲/۳/۸ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۲/۹/۲۰

### چکیده

این مطالعه با هدف امکان‌سنجی استفاده از جاذب ارزان قیمت کاه گندم به عنوان جاذب در حذف رنگزای مستقیم قرمز ۱۲B از پساب‌های رنگی انجام شد. اهداف جزئی مطالعه شامل تعیین سینتیک و ایزوترم جذب، تأثیر غلظت اولیه رنگ، تأثیر زمان تماس و اثر pH در ظرفیت جذب رنگ با کاه گندم بود. حداکثر حذف رنگزای مستقیم قرمز ۱۲B در pH=۲٫۵ و با استفاده ۰٫۲۵ گرم جاذب برابر با ۹۹٪ در دمای اتاق می‌باشد. اثر متغیرهای مختلف از جمله pH غلظت رنگ، مقدار جاذب، اندازه ذرات جاذب مورد مطالعه قرار گرفتند. بازده رنگبری در حذف رنگزای رودخانه کارون ۹۹٫۸٪ بود. نتایج نشان داد که کاه گندم به عنوان جاذب کم هزینه، و بالقوه کارآمد و سازگار با محیط زیست به منظور حذف رنگزای مستقیم قرمز ۱۲B از پساب‌های رنگی می‌باشد. مشاهده شد که سینتیک جذب از نوع شبه مرتبه دوم می‌باشد و همچنین نتایج نشان داده که جذب رنگزای مستقیم قرمز ۱۲B با استفاده از جاذب کاه گندم از ایزوترم لانگمیر تبعیت می‌کند. حداکثر ظرفیت جاذب ۲۶٫۳۸ میلی‌گرم بر گرم بدست آمد.

واژه‌های کلیدی: مستقیم قرمز ۱۲B، کاه گندم، سینتیک، ایزوترم، جذب، پساب.

## Removal of Direct Red 12B Dye from Aqueous Solutions by Wheat Straw: Isotherms, Kinetics and Thermodynamic Studies

A. Asfaram<sup>1</sup>, M. R. Fathi<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Islamic Azad University, Gachsaran Branch, P.O.Box: 75818-63875, Gachsaran, Iran

<sup>2</sup> Department of Chemistry, College of Science, Shahid Chamran University, P.O.Box: 6135743337, Ahvaz, Iran

Received: 09-08-2012

Accepted: 29-05-2013

Available online: 11-12-2013

### Abstract

The goal of this study was to survey the feasibility application of Wheat straw as a low-cost adsorbent for the removal of Direct Red 12B from wastewater. The sub goals of the research were to determine the adsorption kinetic and adsorption isotherm, effects of primary concentration of dye, adsorbent dose, effect of contact time, and effect of pH for the adsorption of dye with WS. The maximum removal of Direct Red 12B was 99% obtained by passing an aliquot of the DR12B solution at pH 2.5 and 0.25 gr WS at room temperature. The effects of different parameters such as pH, dye concentration, amount of adsorbent, adsorbent particle size, temperature were studied. The efficiency of adsorbent was also tested for the removal of dye from Karoon River with 99.8% recovery. The results was showed that WS as an adsorbent is a low cost, potentially efficient and eco-friendly adsorbent for removal of DR 12B from industrial wastewater. It was observed that the pseudo-second-order kinetic model fits better with good correlation coefficient. Based on batch experiments, the adsorption data could be fitted by the Langmuir equation with a maximum adsorption amount of 26.38 mg/g. *J. Color Sci. Tech.* 7(2013), 223-235 © Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Direct Red 12B, Wheat straw, Kinetics, Isotherm, Adsorption, Effluents.

## ۱- مقدمه

برروی هیدروکسید Fe(III)/Cr(III) مورد بررسی قرار گرفته است [۱۷].

سرعت جذب سطحی رنگ مستقیم قرمز B۱۲، روی باقی مانده بیوگاز<sup>۲</sup> مطالعه شده است. متغیرهای مطالعه شده شامل غلظت، رنگ، اندازه ذره، دما، pH بوده است. بهترین pH برای حذف ۲-۳ بوده است. جذب سطحی رنگ با ایزوترم فرندلیچ مطابقت داشته است [۱۸].

جذب سطحی رنگزای قرمز مستقیم B۱۲ و رود آمین B برروی پوست نارگیل که با استفاده از عامل فعال سطح کاتیونی هگزادسیل تری متیل آمونیوم برماید اصلاح شده مورد بررسی قرار گرفت [۱۹].

همچنین فتحي و زمعی حذف رنگزای قرمز مستقیم B۱۲ از پساب با استفاده از روش استخراج نقطه ابری مورد مطالعه قرار دادند [۲۰].

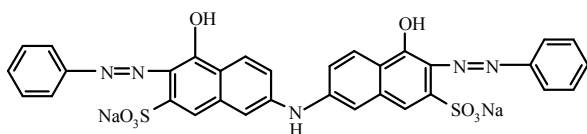
در این تحقیق، از کاه گندم به عنوان یک جاذب طبیعی و ارزان قیمت برای حذف رنگزای مستقیم قرمز B۱۲ از محلول آبی استفاده شد. تأثیر عوامل مؤثر بر فرآیند حذف رنگزا مانند مقدار جاذب، pH، غلظت اولیه رنگزا، اندازه ذرات جاذب، دما مطالعه شد. همچنین ایزوترمهای (لانگمیر، فرندلیچ و تمکین) و سینتیک جذب (شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، نفوذ درون مولکولی و الویج) برای ارزیابی ظرفیت رنگبری کاه گندم بررسی گردید علاوه بر این قابلیت بازیابی و استفاده مجدد از جاذب نیز در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲- بخش تجربی

## ۲-۱- مواد

کاه گندم عرضه شده در یک مزرعه محلی تهیه شد و در قطعاتی به طول ۱۰ سانتی متری بریده شدند. سپس با آب معمولی چند بار شستشو داده شد. برای از بین رفتن ناخالصی و یون زدایی آن چندین بار با آب دیونیزه نیز شستشو شد و به مدت یک شبانه روز در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد خشک شدند. سپس خرد کرده، با استفاده از الکهای استاندارد شماره ۴۰، ۶۰ و ۱۰۰ دانه بندی شدند [۲۱].

رنگزای قرمز مستقیم B۱۲، از کارخانه نساجی ارمک اصفهان تهیه گردید. ویژگیهای رنگزا در جدول ۱ نشان داده شده است. مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق محصول کارخانه مرک آلمان می باشند. آب مقطر استفاده شده در این پژوهش، آب دوبر تقطیر بود.



شکل ۱: ساختار شیمیایی رنگزای مستقیم قرمز B۱۲.

با توجه به محدود بودن منابع آب و گسترش روزافزون واحدهای صنعتی، افزایش تولید پسابهای رنگی، آلوده شدن منابع آب، یکی از معضلات اجتماعی و اقتصادی محسوب می شود. فاضلابهای حاصل از کارخانجات و مراکز تولیدی به دلیل دارا بودن ترکیبات گوناگون در مقادیر مختلف، روند تصفیه پسابهای رنگی را پیچیده می کند. از میان صنایع مختلف، صنایعی چون صنعت نساجی [۱]، صنعت پالپ و کاغذسازی [۲]، صنعت داروسازی [۳]، صنعت چرم سازی [۴] به علت مصرف هزاران نوع مواد شیمیایی رنگی، از واردکنندگان آلایندههای رنگی به محیط زیست می باشد.

سیالات حاوی رنگ همانند دیگر فاضلابها به سرعت تولید می شوند. به عنوان مثال در صنایع رنگرزی به ازای یک کیلوگرم مواد رنگی ۱۰۰ لیتر پسابهای رنگی تولید می شود. بسیاری از این رنگها دارای اثرات سرطان زایی بوده و در جهشهای ژنتیکی می باشد [۷-۵]. بهره گیری از روشهای ارزان قیمت و اقتصادی در حذف رنگزا از پسابهای نساجی و کارخانههای تولید رنگ از اهمیت ویژه ای در کشورهای در حال توسعه برخوردار است [۸، ۷]. به روشهای مختلف نظیر استفاده از منعقدکنندهها، عوامل اکسیدکننده، غشاهای فرآیندهای فوتوکاتالیستی، فرآیندهای الکترو شیمیایی، فرآیندهای بیولوژیکی و روشهای جذب سطحی اشاره نمود. فرآیند جذب سطحی یکی از روشهای فیزیکی است که نسبت به سایر فناوریهای تصفیه پساب، بدلیل قیمت پایین تر، طراحی راحت تر، دسترسی بیشتر و توانایی تصفیه رنگزا در غلظت های بالا دارای مزایای عمده می باشد [۹-۵، ۷]. در این راستا جاذبهای بسیاری جهت تعیین توانایی جذب رنگزا از محیط آبی مورد بررسی قرار گرفتند که در این میان می توان به تورب [۱۰] کیتوسان [۱۱] چلتوک برنج [۱۲] پوست موز [۱۳] خاک اره [۱۴] ساقه نیشکر [۱۵] پوست پرتقال [۱۶] و غیره اشاره نمود.

رنگزای قرمز مستقیم B۱۲، از پرمصرفترین گونه های رنگزا، در میان انواع گوناگون رنگهای صنعتی بشمار می رود. از آنجا که این رنگزاهای ارزان قیمت هستند و نحوه استفاده از آنها آسان است کاربرد فراوانی در صنایع مختلف دارند. از این نوع رنگزاهای در صنایع نساجی پارچه های از جمله کتان، ریون و غیره استفاده می شود. در صنایع کاغذسازی نیز مورد استفاده قرار می گیرد. این رنگزا جزء رنگزاهای مستقیم محسوب می شود. در این مولکول تنها دو گروه سولفونات قرار داده شده است که کاملاً از هم جدا بوده و برای ایجاد حلالیت مناسب در آب طی فرآیند رنگرزی کافی هستند.

در مطالعات قبلی این رنگزا با استفاده از جمله روشهای فنتون و جذب سطحی از آبهای آلوده حذف شده است. همچنین حذف رنگزای قرمز مستقیم B۱۲ و متیلن آبی به وسیله جذب سطحی

2- Biogas residul slurry

1- Direct Red 12B

جدول ۱: مشخصات رنگزای مستقیم قرمز ۱۲B.

نام شیمیایی	نام اختصاری	شماره کالر ایندکس	نام کالر ایندکس	فرمول مولکولی	وزن مولکولی	طول موج بیشینه
مستقیم قرمز ۱۲B	DR12B	۶۶۹-۸-۲۲۵	Direct Red 12B	C <sub>32</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub>	۷۱۳,۶۴	۵۲۳ نانومتر

مخلوط کردن مقادیر متفاوتی از کاه گندم، به میزان ۰,۳-۰,۰۵ g، در بشرهای ۵۰ میلی‌لیتری از پساب رنگی با غلظت‌های ۲۰، ۴۰ و ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر و در مقادیر pH مختلف ۱۰-۲ انجام گرفت. توسط HCl یا NaOH تنظیم شد. آزمایشات جذب در غلظت‌های متفاوتی از محلول رنگی با استفاده از مقدار مشخص ۰,۲۵ گرم از کاه گندم در pH=۲,۵، با سرعت همزن ۳۰۰۰ rpm و دمای ۲۵ °C به مدت ۲۰ دقیقه برای رسیدن به شرایط تعادل انجام گرفت. در فواصل زمانی مشخص، نمونه‌ها جمع‌آوری، سانتریفیوژ و غلظت رنگزا در پساب توسط اسپکتروفوتومتر تعیین گردید. نحوه محاسبه مقدار گونه جذب شده بر سطح جاذب (q<sub>e</sub>) به صورت رابطه ۲ است:

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{W} \quad (2)$$

براساس رابطه ۲، q<sub>e</sub>(mg g<sup>-1</sup>) میلی‌گرم رنگزا جذب شده بر سطح جاذب، C<sub>0</sub>(mg l<sup>-1</sup>) غلظت اولیه محلول، C<sub>e</sub>(mg l<sup>-1</sup>) غلظت تعادلی محلول می‌باشد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- تأثیر مقدار جاذب

درصد حذف رنگزا مستقیماً با میزان جرم جاذب رابطه دارد. زیرا مقدار رنگزای حذف شده را مشخص می‌کند. تأثیر مقدار جاذب کاه گندم در ۵۰ میلی‌لیتر محلول رنگی با غلظت‌های ۲۰، ۳۰ و ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت. مقادیر متفاوتی از کاه گندم به جرم‌های ۰,۳-۰,۰۵ استفاده گردید. نمودار در شکل ۲ ارائه گردید. با افزایش مقدار جاذب جذب افزایش می‌یابد. دلیل این است که با افزایش مقدار جاذب تا این مقدار بهینه (۰,۲۵) در هر غلظت رنگ جایگاه‌های خالی و اشغال نشده زیاد گردیده و در نتیجه درصد حذف زیاد می‌شود و بعد از اینکه به یک حد ممکن رسید ثابت می‌ماند، میزان جذب سطحی رنگزاها با افزایش مقدار جاذب افزایش می‌یابد و مکان‌های جذبی بیشتر در دسترس وجود دارد.

دستگاه pH متر meterohm مدل pH Lab 827 ساخت کشور سوئیس جهت اندازه‌گیری pH، دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis دوپرتویی ساخت شرکت شیمادزو مدل ۱۶۰A با سل‌های شیشه‌ای یک سانتی‌متری برای اندازه‌گیری میزان جذب مورد استفاده قرار گرفت، مقادیر جذب در طول موج ۵۲۳ نانومتر اندازه‌گیری، از دستگاه FTIR مدل Jasko-460 P.I.U.F. برای شناسایی گروه‌های عاملی، ترازوی مدل مترل Metterl College 150 شرکت شیمادزو با دقت ۰,۰۰۱± گرم جهت توزین، همزن مغناطیسی مدل Kazarma به عنوان همزن محلول در هنگام تنظیم pH و مطالعات ایزوترمی و سینتیک به روش Batch (جذب دسته‌ای)، همچنین جهت جدا کردن فازها از دستگاه سانتریفیوژ Kokusan مدل H-108N ساخت کشور ژاپن استفاده شده است.

#### ۲-۲- روش کار

##### ۲-۲-۱- روش ستونی

کاه گندم به عنوان جاذب پودری با مش‌های ۴۰، ۶۰ و ۱۰۰ دانه‌بندی شده برای آزمایش‌های متفاوت مورد استفاده قرار می‌گرفت. ۰,۲۵ گرم جاذب کاه گندم با مقداری آب مقطر در بشر هم‌زده و در ستون‌هایی که از بالا و پایین توسط پشم شیشه احاطه شده، پک می‌شود. ۵۰ میلی‌لیتر محلول رنگی را از ستون حاوی ۰,۲۵ گرم جاذب تحت شرایط (غلظت‌های رنگ ۲۰، ۳۰ و ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، pH=۲,۵) عبور داده می‌شود. این حجم محلول رنگی بسته به شرایط آزمایش، جذب قبل (A<sub>i</sub>) و بعد از عبور (A<sub>f</sub>) محلول رنگی را با استفاده از اسپکتروفوتومتر UV-Visble مدل ۱۶۰A در طول موج ۵۲۳ نانومتر اندازه‌گیری و با استفاده از منحنی کالیبراسیون غلظت‌های محلول رنگزا قبل و بعد از عبور از ستون محاسبه شدند. با استفاده از رابطه ۱ درصد حذف رنگزا (R%) به دست آمد.

$$R\% = \frac{A_i - A_f}{A_i} \times 100\% \quad (1)$$

##### ۲-۲-۲- روش جذب دسته‌ای

مطالعات جذب دسته‌ای<sup>۱</sup> برای بررسی ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک جذب انجام گرفته. اندازه‌گیری‌های جذب با

1- Batch

جاذب را در سه غلظت ۲۰، ۳۰ و ۴۰ میلی گرم بر لیتر یادداشت کرده و با استفاده از رابطه ۱ درصد حذف رنگزا محاسبه می شود. حداکثر درصد حذف رنگزا در pH های ۲ و ۳ به دست آمده است. بنابراین pH=۲،۵ به عنوان pH بهینه انتخاب شد.

دو سازوکار برای جذب رنگ بر روی کاه گندم وجود دارد:

(۱) برهم کنش الکترواستاتیک بین جاذب و رنگزا

(۲) واکنش شیمیایی بین رنگزا و جاذب.

افزایش و کاهش جذب رنگزا قرمز مستقیم ۱۲B بر روی کاه گندم

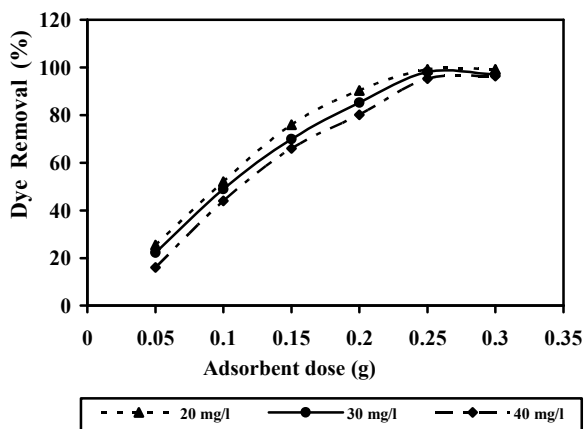
با تغییر مقدار pH به دلایل زیر می باشد:

در pH های اسیدی غلظت یون  $H^+$  مثبت افزایش و سطح کاه گندم با جذب یون  $H^+$  شارژ مثبت می شود جاذبه الکترواستاتیکی بین جاذب و رنگزا آنیونی به وجود می آید و حداکثر حذف رنگزا صورت می گیرد. در pH های بالا به دلیل وجود نیروهای دافعه الکترواستاتیکی بین مولکول رنگ آنیونی و جایگاه های با بار منفی سطح جاذب، جذب مطلوب نمی باشد. زیرا در pH های بالا پروتون گروه های عاملی هیدروکسی موجود در ساختار رنگزا جدا شده و رنگزا به شکل آنیونی تبدیل می شود. در این حالت سطح جاذبها از نظر بار الکتریکی منفی است. بنابراین برهم کنش ضعیفی و یا حتی نیروی دافعه بین رنگزا و سطح جاذب ایجاد می گردد که باعث می شود میزان جذب کاهش یابد [۲۲، ۲۳].

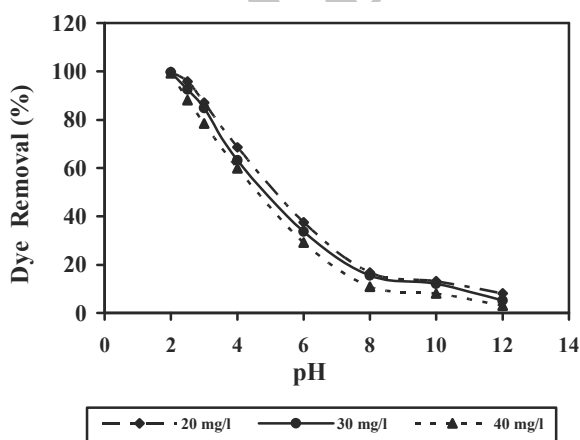
### ۳-۳- تأثیر اندازه ذرات

درصد حذف رنگزا به اندازه ذرات جاذب سطحی وابسته می باشد. اندازه ذرات در جاذب با استفاده از الک (مش) استاندارد تعیین می شود، از مش (شبکه توری شکل) اغلب برای تعیین توزیع اندازه ذرات به شکل دانه ای استفاده می کنند. توزیع اندازه ذرات در جاذب مهم است و بر سرعت جذب آن اثر می گذارد. ساختمان حفره ها و توزیع اندازه حفره ها تا حد زیادی وابسته به نوع ماده اولیه می باشد. پودرها یا ذرات دانه مانند را اغلب به وسیله یک عدد مش توصیف می کنند (به عنوان مثال آرد چوب با مش ۳۰). مش بزرگ تر بیانگر اندازه ذرات کوچک تر می باشد. در این تحقیق از الک کردن جاذب با استفاده از سه مش زیر که در جدول ۲ اندازه آن ها ذکر شده، استفاده شده است.

محلول های رنگزای قرمز مستقیم ۱۲B با غلظت های ۲۰، ۳۰ و ۴۰ میلی گرم بر لیتر و در pH=۲،۵ از ستون حاوی جاذب و هم به روش جذب دسته ای با مش های ۴۰، ۶۰ و ۱۰۰ عبور داده شد. جذب قبل و بعد از عبور رنگزا اندازه گیری شد. با استفاده از رابطه ۱ درصد حذف رنگزا محاسبه می شود. آنچه در روند آزمایش مشاهده گردید در شکل ۴ ارائه گردید، مش ۱۰۰ دارای اندازه ذرات کوچک تر می باشد به همین خاطر هرچه اندازه ذرات کوچک تر، سرعت عبور کمتر و درصد حذف رنگزا افزایش می یابد. اندازه ذرات جاذب با مش ۱۰۰ به عنوان اندازه ذرات در آزمایش های بعدی به کار گرفته شده است.



شکل ۲: بررسی اثر جرم جاذب بر درصد حذف رنگزا، شرایط آزمایش مش جاذب ۶۰، غلظت های رنگ ۲۰، ۳۰ و ۴۰ میلی گرم بر لیتر، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد.



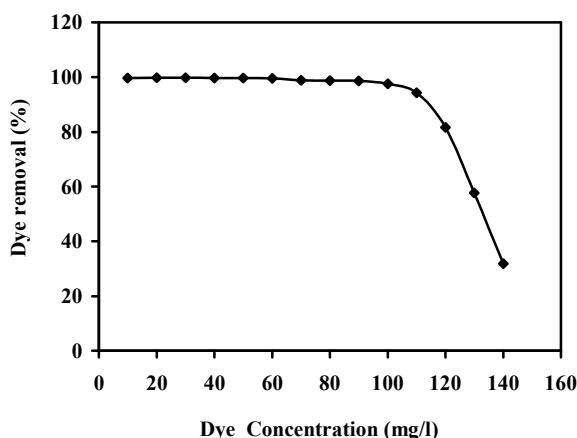
شکل ۳: اثر pH بر درصد حذف رنگزا، شرایط آزمایش: ۰،۲۵ گرم جاذب، مش جاذب ۶۰، غلظت های ۲۰، ۳۰ و ۴۰ میلی گرم بر لیتر، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد.

### ۳-۲- اثر pH بر جذب رنگزا

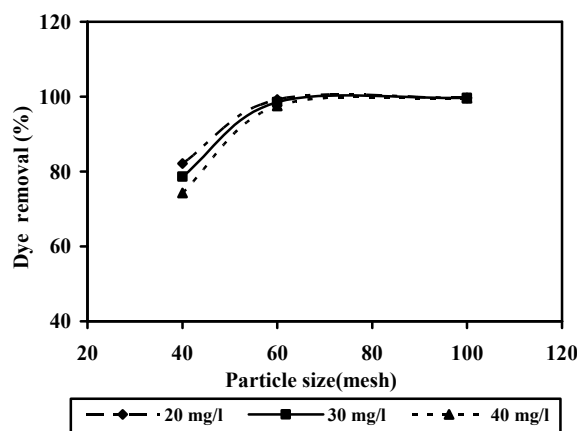
pH محلول یک عامل کنترل کننده مهم در فرآیند جذب سطحی می باشد pH محلول نه تنها بار سطحی جاذب را تحت تأثیر قرار می دهد بلکه درجه یونیزاسیون مواد در محلول و همچنین شیمی حلال، و مکان های پیوند سطح جاذب را تحت تأثیر قرار می دهد. از این رو مهم ترین عامل بر رنگبری از محلول رنگ و همچنین بر قابلیت حلالیت بعضی رنگزاها موثر می باشد. تأثیر pH اولیه (۱۰، ۱۲، ۸، ۶، ۴، ۳، ۲) بر فرآیند حذف رنگزای مستقیم قرمز ۱۲B در شکل ۳ ملاحظه می شود. در این آزمایش ۵۰ میلی لیتر محلول رنگی از رنگزای قرمز مستقیم ۱۲B در یک بشر ۱۰۰ میلی لیتری ریخته و با افزودن مقادیر معینی از اسید هیدروکلریک یا سدیم هیدروکسید ۰،۱ و ۱ مولار تنظیمات pH توسط دستگاه pH متر مدل ۶۹۱ انجام شده است. بعد از تنظیم pH جذب قبل و بعد از عبور محلول رنگی از ستون حاوی

جدول ۲: مشخصات مش‌های استفاده شده.

اندازه منافذ توری (میلی‌متر)		اندازه ذرات			اندازه استاندارد مش
بیشینه	کمینه	میلی‌متر	میکرون	اینچ	
۰.۵۰۰	۰.۳۵۴	۰.۴۰۰	۴۰۰	۰.۰۱۶	۴۰
۰.۲۹۷	۰.۲۱۰	۰.۲۵۰	۲۵۰	۰.۰۰۹	۶۰
۰.۱۷۷	.	۰.۱۴۰	۱۴۹	۰.۰۰۵	۱۰۰



شکل ۵: اثر اندازه غلظت اولیه بر درصد حذف رنگزا، شرایط آزمایش: ۰.۲۵ گرم جاذب، غلظت‌های رنگزا ۱۰۰-۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، pH=۲.۵.



شکل ۴: اثر اندازه ذرات جاذب (مش) بر درصد حذف رنگزا، شرایط آزمایش: ۰.۲۵ گرم جاذب، غلظت‌های رنگ ۲۰، ۳۰ و ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، pH=۲.۵.

### ۳-۶- بررسی زمان تماس و سینتیک‌های جذبی

از عوامل مهم برای طراحی یک سیستم جذبی، پیش‌بینی سرعت جذب می‌باشد. سینتیک جذب، به خواص شیمیایی و فیزیکی ماده جاذب بستگی دارد که سازوکار جذب را تحت تأثیر قرار می‌دهد. برای بررسی سازوکار جذب، ثابت‌های جذب رنگزا را می‌توان با استفاده از معادله لاگرگرین<sup>۱</sup> سازوکار شبه مرتبه اول، و معادله هو (HO)، سازوکار شبه مرتبه دوم، اندازه‌گیری کرد.

تأثیر زمان تماس بر حذف رنگزای قرمز مستقیم ۱۲B در غلظت‌های ۲۰، ۴۰ و ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر از رنگزا با ۰.۲۵ گرم جاذب، حجم محلول اولیه ۵۰ میلی‌لیتر و pH=۲.۵ در مدت زمان‌های متفاوت در شکل ۷ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش زمان تماس، بدلیل افزایش احتمال برخورد مولکول‌های رنگزا با سطح جاذب جذب سطحی بیشتر خواهد شد [۲۴، ۲۵]. افزایش جذب با افزایش زمان تماس تا رسیدن به زمان تعادل که ۲۰ دقیقه اتفاق می‌افتد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، در ابتدا جذب مولکول‌های جذب شونده با سرعت زیاد انجام می‌شود و سپس به تدریج کاهش پیدا می‌کند، تا زمانی که جذب مولکول‌های جذب شونده بر روی جاذب به تعادل برسد.

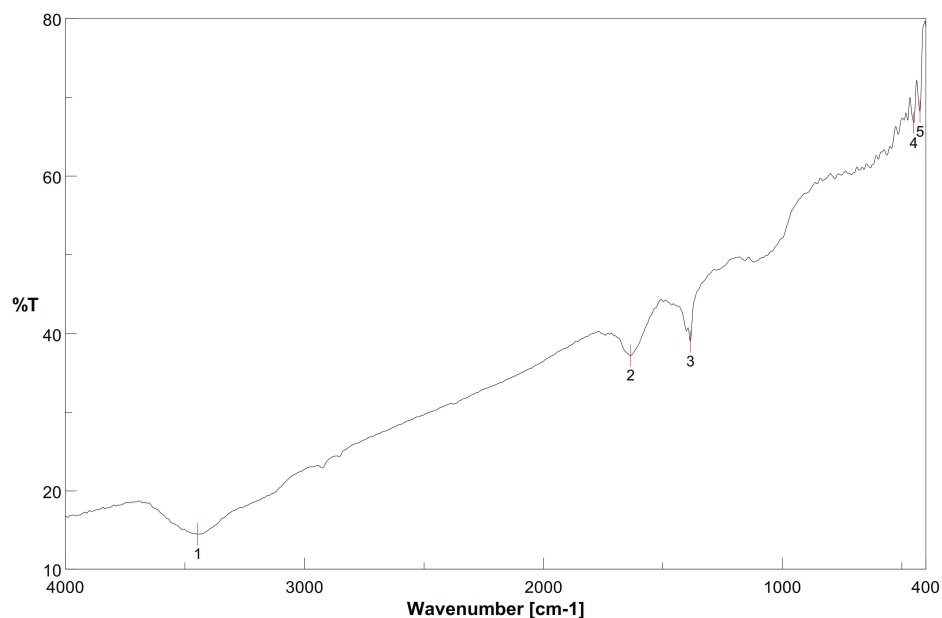
### ۳-۴- اثر غلظت اولیه رنگ

اثر غلظت اولیه رنگزا یکی دیگر از عوامل مهم بر درصد حذف رنگزا می‌باشد. با استفاده از شرایط بهینه اثر غلظت‌های مختلف رنگزا بررسی شد. تأثیر مقدار غلظت اولیه در حذف رنگزای قرمز مستقیم ۱۲B در غلظت‌های ۱۰ تا ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از رنگزا، ۰.۲۵ گرم جاذب، pH=۲.۵ در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود با افزایش غلظت اولیه رنگ درصد حذف رنگزا به مقدار کمی کاهش می‌یابد. این حالت را می‌توان به ثابت بودن تعداد جایگاه‌های جذب در برابر افزایش تعداد مولکول‌های جذب شونده نسبت داد.

### ۳-۵- برهم‌کنش جاذب و جذب شونده

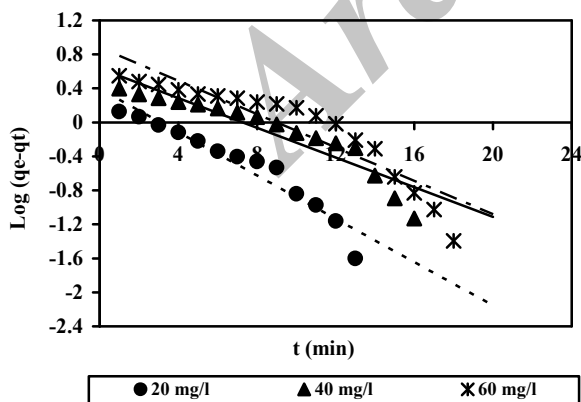
برای بررسی خواص سطحی کاه گندم، از آن طیف FTIR گرفته شد. طیف FTIR بیانگر آن است که پیک‌های ۱۶۳۵،۳۴، ۳۴۴۶، ۱۷، ۱۶۳۵، ۳۴، ۱۳۸۴، ۶۴ قابل توجه می‌باشند. پیک ۳۴۴۶، ۱۷ مربوط به ارتعاشات گروه هیدروکسیل می‌باشد. در حالی که پیک ۱۶۳۵، ۳۴ مربوط به کشش گروه کربونیل می‌باشد. پیک ۱۳۸۴، ۶۴ ناشی از کشش C=C است. مطالعات FTIR نشان می‌دهد که سطح کاه گندم دارای گروه‌های عاملی متفاوتی مانند هیدروکسیل و گروه کربونیل می‌باشد که تحت تأثیر pH محیط قرار می‌گیرند.

1- lagergen

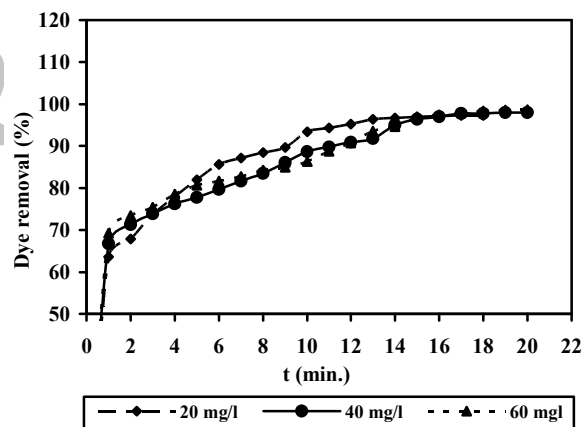


شکل ۶: طیف تبدیل فوریه زیر قرمز (FTIR) کاه گندم.

به طوری که  $q_e$  مقدار رنگزا جذب شده در لحظه تعادل برحسب  $(\text{mg g}^{-1})$  و  $q_t$  مقدار رنگزا جذب شده در زمان  $t$ ، برحسب  $(\text{mg g}^{-1})$  و  $K_1$  ثابت سرعت تعادل جذب مرتبه اول  $(\text{min}^{-1})$  می‌باشد. اگر نمودار  $\log(q_e - q_t)$  را بر حسب  $t$  برای شرایط آزمایشگاهی مورد نظر رسم شود، خط مستقیمی به دست می‌آید که براساس آن ثابت سرعت  $K_1$  و ضریب همبستگی  $R^2$  محاسبه می‌شود فرم خطی معادله مرتبه شیب اول برای نتایج آزمایشگاهی، در نمودار شکل ۸ آمده است [۲۶].



شکل ۸: منحنی سینتیک مرتبه اول، شرایط آزمایش: شرایط آزمایش: ۰,۲۵ گرم جاذب، مش ۱۰۰، غلظت‌های ۴۰,۲۰ و ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر،  $\text{pH} = 2.5$  در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد.

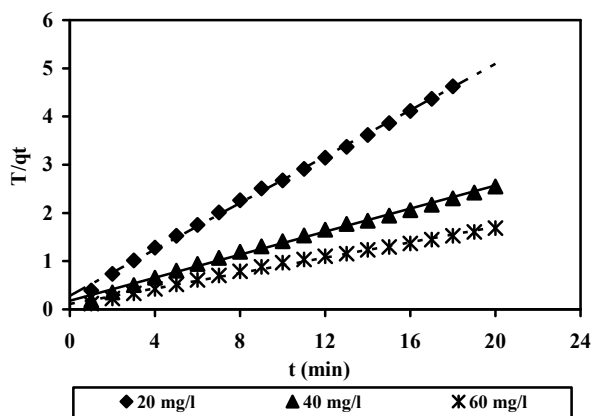


شکل ۷: اثر زمان تماس بر درصد حذف رنگزا، شرایط آزمایش: ۰,۲۵ گرم جاذب، مش ۱۰۰، غلظت‌های ۴۰,۲۰ و ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر،  $\text{pH} = 2.5$  در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد.

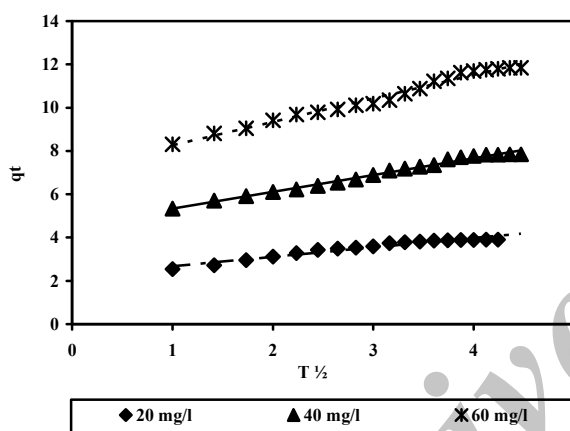
برای تعیین سازوکار کنترل کننده سرعت و انتقال جرم، داده‌های تجربی سینتیکی طبق رابطه ۳ و ۴ با فرم خطی مدل سینتیکی درجه اول و درجه دوم تطبیق داده شد.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (3)$$

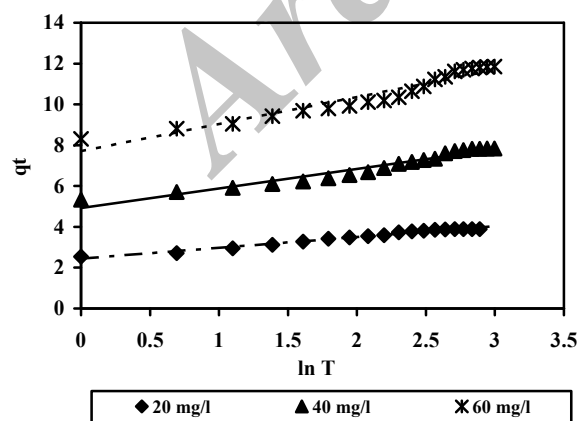
سینتیک مرتبه اول



شکل ۹: منحنی سینتیک مرتبه دوم، شرایط آزمایش: شرایط آزمایش: ۰٫۲۵ گرم جاذب، مش ۱۰۰، غلظت‌های ۴۰،۲۰ و ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH=۲٫۵، در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد.



شکل ۱۰: نفوذ درون مولکولی، شرایط آزمایش: شرایط آزمایش: ۰٫۲۵ گرم جاذب، مش ۱۰۰، غلظت‌های ۴۰،۲۰ و ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH=۲٫۵، در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد.



شکل ۱۱: رابطه الویج، شرایط آزمایش: شرایط آزمایش: ۰٫۲۵ گرم جاذب، مش ۱۰۰، غلظت‌های ۲۰،۴۰ و ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH=۲٫۵، در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_t} t \quad (4)$$

سینتیک مرتبه دوم

در آن  $q_e$  مقدار رنگ جذب شده در لحظه تعادل برحسب  $(\text{mg g}^{-1})$ ، و  $K_2$  ثابت سرعت تعادل مرتبه ششم برحسب  $(\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$  می‌باشد. با رسم نمودار  $t/q_t$  بر حسب  $t$  ثابت سرعت  $K_2$  و  $R^2$  به دست می‌آید [۲۷].

### نفوذ درون مولکولی

مقاومت جاذب برای نفوذ درون ذره‌های جذب شونده با اندازه‌گیری ثابت فرایند و شیب منحنی  $q_t$  (میزان جذب در هر زمان  $t$ ) نسبت به جذر زمان قابل ارزیابی است. زمانی که محلول رنگ و جاذب در حال چرخش است انتقال رنگ از فاز محلول به درون منافذ به عنوان مرحله تعیین کننده سرعت در نظر گرفته می‌شود. پارامترهای سرعت برای نفوذ درون ذره‌ای به وسیله رابطه ۵ به دست می‌آید. اگر این منحنی (منحنی نفوذ) از مبدأ عبور کند بیانگر این است که نفوذ درون ذره‌ای مرحله تعیین کننده سرعت است. اگر این منحنی دارای بیش از یک خط باشد نشان‌دهنده این است که فرایند جذب بیش از یک مرحله تعیین کننده سرعت دارد. به عنوان مثال اگر فرایند جذب سه مرحله داشته باشد باید سه دامنه یا منحنی خطی مشاهده شود. در مرحله اول گونه جاذب به سطح فاز جامد نفوذ خواهد کرد که سرعت این مرحله از همه بیشتر است. در مرحله دوم با دامنه خطی دوم نفوذ درون ذره‌ای صورت می‌گیرد که یک فرایند تأخیری است. در مرحله سوم نفوذ جذب شونده به درون حفره‌های کوچک‌تر صورت می‌گیرد که منجر به تعادل خواهد شد.

$$q_t = K_{dif} t^{1/2} + c \quad (5)$$

در آن  $K_{dif}$  ثابت نفوذ می‌باشد برحسب  $(\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1})$ ، مقدار رنگزای جذب شده در زمان  $t$ ، برحسب  $(\text{mg/g})$ ،  $C$ : ضخامت لایه ارزی برحسب  $(\text{mg g}^{-1})$ ، با رسم نمودار  $T^{1/2}$  برحسب  $q_t$  مقدار  $K_{dif}$  و  $C$  به دست می‌آید [۲۸].

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (6)$$

در رابطه ۶ (رابطه الویج)، با رسم نمودار  $q_t$  برحسب  $\ln t$  مقدار پارامترهای  $\beta$  و  $\alpha$  بدست می‌آید.  $\beta$ : وسعت پوشش سطح (واجذب) بر حسب  $(\text{g mg}^{-1})$ ،  $\alpha$ : نرخ جذب اولیه برحسب  $(\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1})$  [۲۹]. در شکل ۶ آشکار می‌شود که در همه غلظت‌های در همان یک دقیقه اول بیش از ۶۰ درصد رنگ توسط جاذب جذب گردیده است و با توجه به شکل ۸ سینتیک مرتبه اول و شکل ۹ روشن می‌شود که سینتیک حذف رنگزای توسط جاذب از نوع مرتبه دوم می‌باشد.

جذب ارائه می‌شود که بیانگر چگونگی برهم کنش رنگزا با جاذب است. بعد از انجام مراحل بهینه‌سازی، رسم منحنی تعادلی، در جهت پیش‌بینی متغیرهای جذب و چگونگی رفتار جذب، توسط جاذب، در سیستم‌های مختلف اهمیت ویژه‌ای دارد. نوع ایزوترم اغلب می‌تواند اطلاعاتی را در مورد طبیعت جذب شونده و سطح جاذب بدهد. به‌علاوه ایزوترم‌های جذب جهت توصیف ظرفیت جذب به کار رفته‌اند و برای تجزیه و تحلیل و طراحی سیستم‌های جذب سطحی مفید می‌باشند. در اینجا مدل‌های ایزوترمی لانگمیر، فرن‌دلیچ و تمکین بررسی شده است که به منظور بیان روابط کمی بین مقدار یک ماده جذب شده بر سطح جاذب در یک دمای مشخص به کار رفته است.

$$\frac{C}{q} = \frac{1}{Kq_m} + \frac{C}{q_m} \quad (7)$$

در این رابطه  $C$  (mg l<sup>-1</sup>) بیانگر غلظت تعادلی گونه (غلظت باقی‌مانده گونه در محلول که جاذب توانایی جذب آن را نداشته است).  $q$  (mg g<sup>-1</sup>) مقدار گونه جذب شده بر سطح جاذب.  $K$  (l mg<sup>-1</sup>) ثابت تعادلی لانگمیر و  $q_m$  (mg g<sup>-1</sup>) بیشینه مقداری از گونه است که می‌تواند توسط مقدار مشخصی از جاذب جذب شود [۳۱].

شکل ۷ نشان‌دهنده به تعادل رسیدن زمان تماس در ۲۰ دقیقه می‌باشد که در زمان ۲۰ دقیقه حذف کامل رنگزا انجام گرفته است و میزان حذف رنگزا به بالای ۹۹٫۵ درصد رسیده است و از آن به عنوان زمان تعادل یاد شده است. زمان هم‌زدن یکی از پارامترهای موثر بر میزان جذب رنگ بر روی یک نگهدارنده است که تعیین کننده سینتیک و زمان آزمایش می‌باشد. به قصد تعیین زمان تعادل و دانستن سینتیک فرآیند جذب، جذب قرمز مستقیم ۱۲B بر روی کاه گندم به عنوان عاملی از زمان تماس مطالعه شد. واضح است که افزایش جذب در زمان‌های اولیه بسیار سریع و در زمان‌ها و مراحل بعدی آهسته می‌شود تا به اشباع برسد. این نشان دهنده این است که با افزایش شیب غلظتی بین جذب شونده در محلول و سطح جاذب حداکثر حذف با وجود جایگاه‌های خالی و اشغال نشده در مراحل اولیه انجام می‌شود. افزایش در شیب غلظتی منجر به افزایش در جذب رنگ می‌شود. با گذشت زمان با تجمع مولکول‌های رنگ بر روی سطح جاذب میزان جایگاه‌های خالی و اشغال نشده کاهش می‌یابد. پدیده نفوذ معمولاً یک فرآیند کند و تعیین کننده سرعت جذب به شمار می‌آید [۳۰]. در نتیجه پیش‌بینی می‌شود با افزایش مدت زمان تماس به دلیل فرصت بیشتر ماده جذب شونده برای نفوذ به درون سطح داخلی کاه گندم میزان جذب افزایش یابد. حذف رنگزا بر حسب زمان به صورت پیوسته و آرام صورت می‌گیرد تا به حالت اشباع برسد (فرض بر این است که رنگ به صورت تک‌لایه‌ای روی سطح کاه گندم جذب می‌شود).

### ۷-۳- بررسی ایزوترم‌های جذب

ویژگی‌های جذب و داده‌های تعادلی، معمولاً به صورت یک ایزوترم

جدول ۳: ثابت‌های سینتیکی برای مدل‌های شبه درجه اول، دوم (۵۰ میلی‌لیتر محلول، غلظت‌های ۲۰، ۴۰ و ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر، ۰٫۲۵ جاذب، pH = ۲٫۵، زمان تماس = ۲۰ دقیقه).

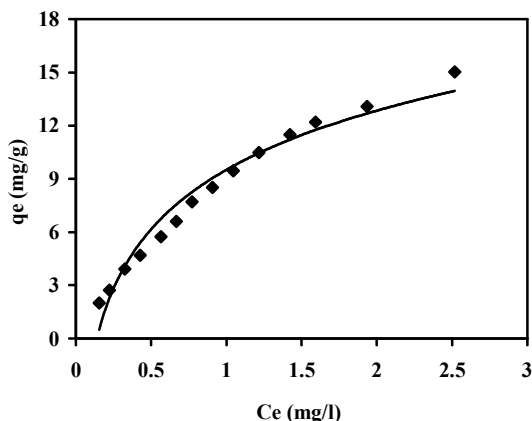
R <sup>2</sup>	سینتیک مرتبه دوم			سینتیک مرتبه اول			غلظت رنگزا (میلی‌گرم بر لیتر)
	h (mgg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	Q (محاسباتی) (mgg <sup>-1</sup> )	Q (تجربی) (mgg <sup>-1</sup> )	K <sub>2</sub> (g/mg/min)	Q (محاسباتی) (mgg <sup>-1</sup> )	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	
۰٫۹۹۸	۳٫۵۴۴	۴٫۱۵۸	۳٫۸۹۳	۰٫۲۰۵	۰٫۹۲۷	۲٫۴۷۱	۲۰
۰٫۹۹۵	۵٫۵۹۲	۸٫۳۶۱	۷٫۸۳۷	۰٫۰۸۰	۰٫۸۷۳	۴٫۳۲۲	۴۰
۰٫۹۹۴	۸٫۸۰۷	۱۲٫۵۳	۱۱٫۸۴۵	۰٫۰۵۶	۰٫۸۴۶	۷٫۵۷۱	۶۰

جدول ۴: ثابت‌های سینتیکی برای مدل‌های نفوذ درون مولکولی، الیچ (۵۰ میلی‌لیتر محلول، غلظت‌های ۲۰، ۴۰ و ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر، ۰٫۲۵ جاذب، pH = ۲٫۵، زمان تماس = ۲۰ دقیقه).

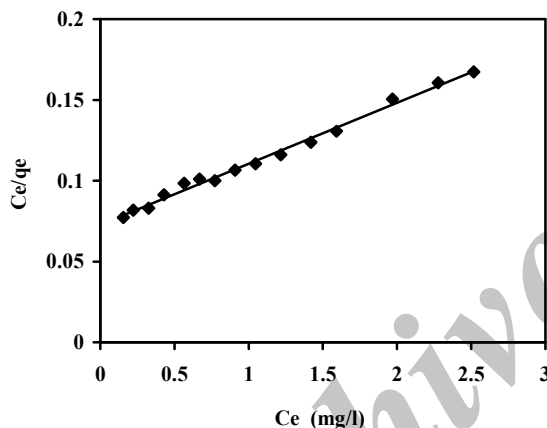
R <sup>2</sup>	مدل الیچ		نفوذ درون مولکولی مدل		غلظت رنگزا (میلی‌گرم بر لیتر)
	β (g mg <sup>-1</sup> )	α (mg/g.min)	R <sup>2</sup>	C (mg g <sup>-1</sup> )	
۰٫۹۳۱	۱٫۸۸۳	۵۲٫۵۱۰	۰٫۹۸۳	۲٫۳۲۷	۲۰
۰٫۹۴۷	۱٫۰۴۳	۱۶۲٫۷۵	۰٫۹۸۸	۵٫۵۳۱	۴۰
۰٫۹۲۹	۰٫۰۷۵۶	۴۳۵٫۱۵	۰٫۹۸۴	۷٫۱۸۱	۶۰



با توجه به تطابق بهتر ایزوترم لانگمیر جدول ۵ می‌توان فرض کرد که جاذب کاه گندم دارای تعداد مشخصی مکان‌های جذبی است که به طور همگن در کل ماده جاذب پخش شده‌اند.



(۱)



(۲)

شکل ۱۲: ایزوترم جذب لانگمیر (شکل ۱: منحنی هم‌دمای لانگمیر، شکل ۲: منحنی ایزوترم جذب لانگمیر): شرایط آزمایش: شرایط آزمایش: ۰,۲۵ گرم جاذب، مش ۱۰۰، غلظت‌های ۷۰-۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH=۲,۵، در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد.

جدول ۵: ضرایب ایزوترم خطی جذب لانگمیر، فرندلیچ و تمکین در حذف رنگزای قرمز مستقیم ۱۲B.

ضرایب رابطه لانگمیر				
رنگزا	$Q$ (تجربی) ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$Q$ (محاسباتی) ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$K$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	$R^2$
Direct Red 12B	۱۵,۰۴	۲۶,۳۸	۰,۵۱۹	۰,۹۹۳
ضرایب رابطه فرندلیچ				
Dye	$1/n$	$K_f$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$R^2$	
Direct Red 12B	۰,۷۰۰۸	۸,۲۳۹۲	۰,۹۷۳	
ضرایب رابطه تمکین				
Dye	B	$K_T$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	$R^2$	
Direct Red 12B	۴,۷۱۷۹	۷,۱۶۸۵	۰,۹۵۸	

ایزوترم فرندلیچ یکی از ایزوترم‌های جذب است که به صورت تجربی به دست آمده و در سیستم‌های جذب سطحی روی جاذب ناهمگن به کار می‌رود و بر این فرض استوار است که جاذب دارای سطح غیر یکنواختی می‌باشد که از سطوح مختلفی از مکان‌های جذب تشکیل شده است. رابطه فرندلیچ (۸) بطور تجربی از مدل لگاریتمی به دست آمده و فرض می‌کند که تعداد مکان‌های شرکت کننده با یک انرژی آزاد ویژه جذب سطحی، با افزایش انرژی آزاد به طور نمایی کاهش می‌یابد.

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_f + \frac{1}{n} \text{Log } C_e \quad (۸)$$

که در آن  $q_e$  (mg/g) مقدار ماده جذب شده به ازاء جرم جاذب،  $C_e$  (mg/l) غلظت تعادلی در محلول،  $n$  و  $K_f$  ثابت‌های فرندلیچ هستند که به ترتیب شدت جذب و ظرفیت جذب نسبی جاذب می‌باشد. در ایزوترم فرندلیچ، با افزایش  $K_f$  ظرفیت جذب برای جذب افزایش می‌یابد [۳۲]. مدل تمکین بر اساس برهم‌کنش‌های غیر مستقیم جاذب و جذب شونده بدست آمده است که شکل خطی این مدل به صورت رابطه ۹ است:

$$q_e = B \text{Ln} K_T + B \text{Ln} C_e \quad (۹)$$

$B$  و  $K_T$  ضرایب مدل هستند که برای حذف رنگزای قرمز مستقیم ۱۲B بروی کاه گندم با استفاده از شکل زیر محاسبه و در جدول ۵ نشان داده می‌شوند. که  $B = RT/b$  ثابت هم‌دمای تمکین، متناسب با گرمای جذب سطحی است،  $K_T$  ثابت پیوند متناسب با بیشینه انرژی پیوند می‌باشد [۳۳].

ضرایب ایزوترم‌های لانگمیر، فرندلیچ و تمکین و ضریب همبستگی برای جذب ماده رنگزا بروی کاه گندم در جدول ۵ ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهند که فرآیند جذب تطابق بهتری با ایزوترم جذب لانگمیر نشان می‌دهد. مقادیر  $q_e$  محاسباتی ایزوترم لانگمیر با مقادیر تجربی در شکل ۱۲ آورده شده است.

جدول ۶: ثابت‌های ترمودینامیکی جذب داریکت رد ۱۲B بروی کاه گندم  
غلظت ۳۰ میلی گرم بر لیتر

متغیرهای ترمودینامیکی			دما
$\Delta S^\circ (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$	$\Delta H^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta G^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$	(کلوین)
		-۷.۶۳۰	۲۸۸
		-۸.۸۶۲	۲۹۸
۸۷.۳۳	۱۷.۳۶۸	-۹.۶۲۸	۳۰۸
		-۱۰.۲۵۹	۳۱۸

مقدار مثبت برای  $(\Delta H^\circ)$  نشان دهنده این است که فرآیند جذب رنگزا گرماگیر است. که دلیلی برای وجود برهم‌کنش قوی بین کاه گندم با قرمز مستقیم ۱۲B است. تغییرات انرژی آزاد گیبس  $(\Delta G^\circ)$  به صورت منفی است. همان‌طور که از یک واکنش خودبخودی در شرایط گفته شده انتظار می‌رود، افزایش در انرژی آزاد گیبس  $(\Delta G^\circ)$  با افزایش در دما مقدار جذب را بیشتر می‌کند. در دماهای بالا رنگزا سریع‌تر هیدراته و جذب آن بیشتر خواهد شد. مقدار مثبت آنتروپی  $(\Delta S^\circ)$  تمایل کاه گندم را برای جذب رنگزا در محلول‌های آبی نشان می‌دهد [۳۴].

### ۳-۹- مقایسه نتایج تحقیق حاضر با سایر مراجع

جدول مقایسه ظرفیت جذب کاه گندم برای رنگزای قرمز مستقیم ۱۲B در مقایسه با سایر رنگزاها و جاذب‌ها از مراجع دیگر در جدول ۷ گردآوری شده است. در سایر مقالات نیز عنوان شده است که فرآیند جذب آنیونی بروی جاذب کاه گندم اکثراً از ایزوترم جذب لانگمیر و سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند [۳۶، ۳۵، ۲۰-۱۷].

### ۳-۱۰- کاربرد روش

به منظور ارزیابی روش مورد استفاده در حذف رنگزای قرمز مستقیم ۱۲B، مقادیر مشخصی از آب‌های مختلف به محلول رنگزای قرمز مستقیم ۱۲B اضافه شد. و میزان حذف رنگزا از محیط به ترتیبی که در ادامه آورده شده مورد بررسی قرار گرفت. در سه غلظت ۲۰،۳۰ و ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر در بالن ۵۰ میلی‌لیتری با  $\text{pH} = 2.5$  و ۲۵ میلی‌لیتر از نمونه‌های ذکر شده آب کارون، رودخانه بشار، سد مارون و حجم‌های مختلفی از پساب واقعی صنعت نساجی (که چندین بار توسط کاغذ صافی واتمن شماره ۴۲ صاف شده بود) اضافه شد. سایر مراحل حذف رنگزا در شرایط بهینه انجام گرفت. نتایج حاصله در جدول ۸ ارائه شده است.

### ۳-۸- مطالعات ترمودینامیکی

پارامترهای ترمودینامیک جذب برای تشخیص اینکه فرآیند جذب گرماگیر است یا گرمازا و همچنین برای تعیین خودبخودی بودن مفید هستند. به منظور بررسی اثر دما بر جذب رنگزای قرمز مستقیم ۱۲B بروی کاه گندم ثابت‌های ترمودینامیکی همچون تغییرات انرژی آزاد  $(\Delta G^\circ)$ ، آنتالپی  $(\Delta H^\circ)$  و آنتروپی  $(\Delta S^\circ)$  در دماهای ۲۸۸، ۲۹۸، ۳۰۸ و ۳۱۸ کلوین مورد بررسی قرار گرفت، مطابق رابطه ۱۰.

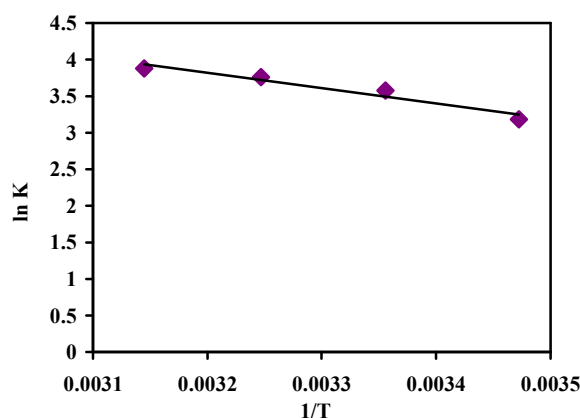
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (10)$$

$\Delta G^\circ$  تغییرات انرژی آزاد بر حسب  $R, (\text{kJ mol}^{-1})$  ثابت گازها (J  $\text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )، دما بر حسب  $(k)$  و  $K_c$  ثابت تعادلی ترمودینامیکی که از رابطه ۱۱ به دست می‌آید.

$$K_c = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (11)$$

$C_0 (\text{mg l}^{-1})$  غلظت اولیه محلول،  $C_e (\text{mg l}^{-1})$  غلظت پایانی محلول. متغیرهای ترمودینامیکی یعنی آنتالپی جذب  $\Delta H^\circ$  و آنتروپی  $\Delta S^\circ$  با استفاده از رابطه وانت - هوف و همچنین با استفاده از شیب منحنی  $\ln K_c$  بر حسب  $1/T$  محاسبه می‌شود.

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (12)$$



شکل ۱۳: نمودار وانت-هوف برای جذب رنگزا بروی کاه گندم (۵۰ میلی‌لیتر محلول، غلظت ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر، ۰.۲۵، جذب،  $\text{pH} = 2.5$ )

جدول ۷: نتایج پژوهش‌های انجام گرفته برای حذف رنگزا Direct Red 12B بروی جاذب‌های مختلف.

مرجع	pH	سینتیک	ایزوترم	ظرفیت جذب Qe (mg g <sup>-1</sup> )	جاذب	رنگزا
[۱۸]	۲-۳	-	فرنلچ	۳,۴۶	پس ماند آبی بیوگاز	Direct Red 12B
[۱۷]	۲	مرتبه دوم	لانگمیور	۵,۰۰	هیدروکسید آهن (III)	Direct Red 12B
	۱۰		فرنلچ و دوبین	۲۲,۸	وکروم(III)	Methylene Blue
[۱۹]	۵-۸	مرتبه دوم	لانگمیور	۷۶,۳	پوست نارگیل اصلاح	Direct Red 12B
	۷-۱۰		فرنلچ و دوبین	۱۴,۹	شده با سطح فعال	Rhodamine B
[۳۵]	۲	مرتبه دوم	لانگمیور	۵۷,۸۸	سبوس	Direct Red-31
	۳			۳۶,۱۴	برنج	Direct Orange-26
[۳۶]	۲,۵	مرتبه دوم	لانگمیور	۱۸,۲۴	پوسته فندق	Direct Red 12B
مقاله حاضر	۲,۵	مرتبه دوم	لانگمیور	۲۶,۳۸	کاه گندم	Direct Red 12B

جدول ۸: نمونه‌های واقعی؛ شرایط آزمایش: ۰/۲۵ گرم جاذب، ۱۰۰، غلظت‌های ۲۰، ۳۰ و ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH=۲,۵.

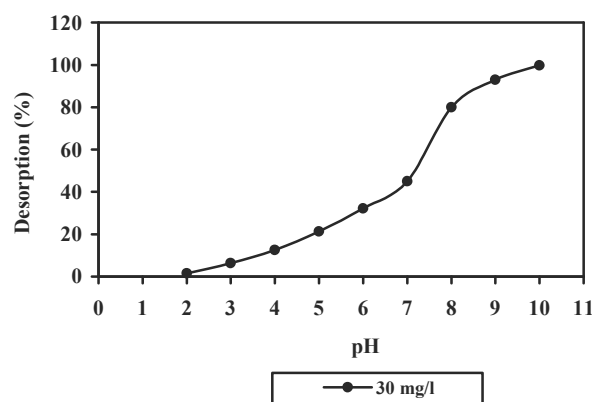
غلظت (میلی‌گرم بر لیتر)	نمونه‌های واقعی				
	آب مقطر	آب رود کارون	آب رودخانه بشار	آب سد مارون	پساب نساجی
۲۰	۹۹,۸	۹۹,۸	۹۹,۴	۹۹,۵	۹۷,۶
۳۰	۹۹,۷	۹۹,۳	۹۸,۹	۹۹,۲	۹۵,۲
۴۰	۹۹,۵	۹۹,۱	۹۸,۵	۹۸,۸	۹۴,۵

#### ۴- نتیجه‌گیری

کاه گندم با کارایی و بازده بالا با حداقل مصرف مواد شیمیایی و در شرایط ملایم متغیرهای pH، دما و در زمان کم توانایی جذب و حذف حداکثر رنگزای قرمز مستقیم ۱۲B را دارا می‌باشد. مقدار رنگزا جذب شده توسط این نوع جاذب تحت تاثیر متغیرهای مختلفی مانند pH، غلظت اولیه رنگزا، زمان تماس و مقدار جاذب قرار می‌گیرد. و با افزایش مقدار جاذب، قدرت رنگبری آن به دلیل افزایش سطح جاذب و امکان دسترسی بیشتر آن به مکان‌های جذب، زیاد شد. در حالی که افزایش غلظت محلول ماده و pH باعث کاهش مقدار جذب مواد رنگزا بروی جاذب شد. مشاهده گردید که بیشترین جذب در pH=۲,۵ با مقدار ۰/۲۵ گرم کاه گندم در دمای اتاق با غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر به ۹۹,۸٪ رسید. بررسی‌های انجام شده بر روی فرآیندهای جذب و جاذب نشان می‌دهد که جذب یک فرآیند برگشت پذیر است و از سازوکار تبادل یونی تبعیت می‌کند. داده‌های تعادلی جذب رنگزای قرمز مستقیم ۱۲B بر روی کاه گندم به دست آمده نشان دهد که از ایزوترم جذبی لانگمیور و از مدل سینتیکی درجه دوم تبعیت می‌کند. نفوذ درون ذره‌ای برای مشخص کردن سرعت استفاده شده است. مطالعات سینتیکی نشان می‌دهد که جذب رنگزا در مراحل اولیه سریع و با نزدیک شدن به لحظه تعادل کاهش می‌یابد و زمان تعادل با افزایش غلظت رنگزا افزایش می‌یابد. نتایج ترمودینامیکی نشان داد که

#### ۱۱-۲ مطالعات واجذب

مطالعات واجذب، سازوکار واکنش از نظر فیزیکی و شیمیایی بودن پیوندها بین جاذب و رنگزا و امکان بازیابی آنها را نشان می‌دهد. برای رنگزای قرمز مستقیم ۱۲B (۳۰ mg/l)، درصد واجذب از pH=۱۰ حدود ۱٪ در pH=۱۰ تا ۹۷,۹٪ رسید. با افزایش pH، بارهای منفی روی سطح جاذب زیاد می‌شود که باعث دفعه یونی رنگزا و جاذب می‌شود و موجب افزایش واجذب می‌گردد [۳۷]. بیشترین میزان واجذب در pH=۱۰ پس از ۲۰ دقیقه اتفاق افتاد (شکل ۱۴).



شکل ۱۴: اثر pH بر فرآیند واجذب رنگزا روی سطح جاذب، شرایط آزمایش: ۰,۲۵ گرم جاذب، مش جاذب ۱۰۰، غلظت‌های ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد.

آنیونی مستقیم و اسیدی از محلول‌های آبی به کار رود.

### تشکر و قدردانی

از مسئولان محترم دانشگاه آزاد گچساران بویژه آزمایشگاه پژوهشی شیمی تشکر و قدردانی می‌گردد.

با افزایش دما بازده حذف رنگزا افزایش می‌یابد، که این حالت را می‌توان به افزایش برخوردهای مؤثر بین مولکول‌های جاذب و جذب شونده در اثر افزایش دما نسبت داد که برهم‌کنش محلول رنگزای قرمز مستقیم 12B با جاذب کاه گندم فرآیند گرماگیر است. نتایج این مقاله نشان می‌دهد که کاه گندم می‌تواند به عنوان یک جاذب طبیعی بسیار ارزان و بدلیل ظرفیت جذب بالا و قابلیت بازیافت برای حذف رنگزاهای

### ۵- مراجع

1. S. Rajagopalan, Water pollution problem in textile industry and control. In Pollution management in industries. Karad, India. 1990, 21-45.
2. M. Ali, T. R. Sreerkrishnan, Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: A review. *Adv. Environ. Res.* 5(2001), 175-196
3. D. W. Koplín, E. T. Furlong, M. T. Meyer, Pharmaceuticals, hormones and other organic wastewater contaminants in US streams. *Environ. Sci. Technol.* 36(1999-2000), 1202-1211.
4. T. Routh, Anaerobic treatment of vegetable tannery wastewater by UASB process. *Ind J. Environ Prot.* 20 (1998), 115-123.
5. K. R. Ramakrishna, T. Viraraghavan, Dye removal using peat. *Am. Dyest. Rep.* 85(1996), 28-34.
6. Y. S. Ho, Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non-linear. *Water Res.* 40(2006), 119-125.
7. Y. Fu, T. Viraraghavan, Column studies for biosorption of dyes from aqueous solutions on immobilised *Aspergillus niger* fungal biomass. *Water SA.* 29(2003), 465-472.
8. L. S. Tsui, W. R. Roy, M. A. Cole, Removal of dissolved textile dyes from wastewater by compost sorbent. *Color Technol.* 119(2002), 14-18.
9. N. Yeddou, A. Bensmaili, Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by claywood sawdust mixture. *Desalination.* 185(2005), 499-508.
10. Y. S. Ho, G. McKay, Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chem. Eng. J.* 70(1998), 115-124.
11. M. S. Chiou, P. Y. Ho, H. Y. Li, Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads. *Dyes Pigm.* 60(2004), 69-84.
12. P. K. Malik, Use of activated carbons prepared from sawdust and rice – husk for adsorption of acid dyes: A case study of Acid Yellow 36. *Dyes Pigm.* 56(2003), 239-49.
13. G. Annadurai, R. S. Juang, D. J. Lee, Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* 92(2002), 263-74.
14. S. Chakraborty, S. De, S. DasGupta, J. K. Basu, Adsorption study for the removal of a basic dye: Experimental and modeling. *Chemosphere.* 58(2005), 1079-1086.
15. B. Chen, C. W. Hui, G. McKay. Film-pore diffusion modeling and contact time optimization for the adsorption of dyestuffs on pith. *Chem. Eng. J.* 84(2001), 77-94.
16. M. Arami, N. Yousefi Limaee, N. M. Mahmoodi, N. Salman Tabrizi, Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: equilibrium and kinetic studies. *J. Colloid interf. sci.* 228(2005), 371-376.
17. C. Namasivayam, S. Sumithra, Removal of direct red 12B and methylene blue from water by adsorption onto Fe (III)/Cr (III) hydroxide, an industrial solid waste. *J. Environ. Manage.* 74(2005), 207-215
18. C. Namasivayam, R. T. Yamuna, Adsorption of direct red 12B by biogas residual slurry: Equilibrium and rate processes. *Environ. Pollution.* 89(1995), 1-7.
19. M. V. Sureshknmar, C. Namasivayam, Adsorption behavior of Direct Red 12B and Rhodamine B from water onto surfactant-modified coconut coir pith. *Colloids Surf. A.* 317(2008), 227-283.
20. M. R. Fathi- emadabadi, M. Zaimi, Removal of Direct Red 12b from micellar solution of non-ionic Triton X-100 as nonionic surfactant, M.Sc thesis, Islamic Azad University, Gachsaran, Iran, 2010.
21. R. Gong, S. Zhu, D. Zhang, J. Chen, S. Ni, R. Guan. Adsorption behavior of cationic dyes on citric acid esterifying wheat straw: kinetic and thermodynamic profile. *Desalination.* 230(2008), 220-228.
22. A. Shokrollahi, M. Ghaedi, H. Ghaedi, Potentiometric and Spectrophotometric studies of copper(II) complexes of some ligands in aqueous and nonaqueous solution chinese. *J. Chem. Soc.* 54(2007), 933-940.
23. F. A. Pavan, E. C. Lima, S. L. P. Dias, A. C. Mazzocato, Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste. *J. Hazard. Mater.* 150(2008) 703-712.
24. A. R. Tehrani-Bagha, N. M. Mahmoodi, M. Markazi, E. Talaei, Removal of a cationic dye from wastewater by low-cost kaolin. *J. Color Sci. Technol.* 3(2009), 145-155 (Persian).
25. P. Chingombe, B. Saha, R. J. Wakeman, Sorption of atrazine on conventional and surface modified activated carbons. *J. Colloid Interface Sci.* 302(2006), 408-416.
26. S. Lagergren, Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar. Band.* 24(1898), 1-39.
27. Y. S. Ho, G. McKay, The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat. *Can. J. Chem. Eng.* 76(1998), 822-827.
28. A. S. Ozcan, B. Erdem, A. Ozcan, Adsorption of acid blue 913 from aqueous solutions onto BTMA- bentonite. *Colloid Surf. A.* 266(2005), 73-81.
29. B. Noroozi, G. A. Sorial, H. Bahrami, M. Arami, Equilibrium and kinetic adsorption study of a cationic dye by a natural adsorbent – Silkworm pupa. *J. Hazard. Mater.* 139(2007), 167-174.
30. E. Demirbas, M. Z. Nas, Batch kinetic and equilibrium studies of adsorption of Reactive Blue 21 by fly ash and

- sepiolite. *Desalination*. 243(2009), 8-21.
31. M. O zacar, I. A. S, engil, Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust. *Bioresour. Technol.* 96(2005), 791-795.
  32. H. M. F. Freundlich, Uber die adsorption in losungen. *Z. Phys. Chem.* 57(1906), 385-470.
  33. M. Ozacar, Equilibrium and kinetic modelling of adsorption of phosphorus on calcined alunite. *Adsorption*. 9(2003), 125-132.
  34. M. S. Chiou, H. Y. Li, Adsorption behaviour of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads. *Chemosphere*. 50(2003), 1095-1105.
  35. S. Yusra, B. Haq Nawaz, Biosorption of Direct Red-31 and Direct Orange-26 dyes by rice husk: Application of factorial design analysis. *Chem. Eng. Res. Des.* 89(2011), 2566-2574
  36. A. Asfaram, M. R. Fathi-Emadabadi, Investigation of kinetics and equilibrium isotherms of Direct Red 12B dye adsorption on hazelnut shells. *J. Chem. Health Risks*. 1(2011), 1-12.
  37. N. M. Mahmoodi, B. Hayati, M. Arami, Dye Removal from colored textile wastewater using pine cone. *J. Color Sci. Tech.* 5(2011), 243-251.

Archive of SID