

حذف رنگ دایرکت بلو از محلول‌های آبی با استفاده از پلیمر پلی آکریل آمید سولفونه شده (PAM-SO₃) به عنوان یک جاذب جدید

سید یعقوب کریمی^۱، صفر معروفی^{۲*}، محمد علی زارع^۳

تاریخ ارسال: ۱۳۹۹/۰۱/۳۰

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۶/۰۳

مقاله پژوهشی

چکیده

ورود آلاینده‌های زیست محیطی به منابع آب اثرات زیان‌باری بر سلامت انسان و محیط زیست دارد. در سالیان اخیر روش‌های جذب سطحی با استفاده از جاذب‌های سنتزی جهت حذف فلزات سنگین و رنگ‌های صنعتی استفاده فراوان پیدا کرده است. پلیمر پلی آکریل آمید سولفونه شده (PAM-SO₃) به عنوان جاذب سنتزی می‌تواند در حذف رنگ از محیط‌های آبی مؤثر باشد. هدف از کار تحقیقاتی حاضر حذف رنگ دایرکت بلو به وسیله PAM-SO₃ به عنوان جاذب سنتزی از آب‌های آلوده در شرایط آزمایشگاهی می‌باشد. در این تحقیق، اثر متغیرهای pH، زمان تماس، مقدار جاذب و غلظت اولیه در کارایی حذف رنگ دایرکت بلو از آب‌های آلوده مورد بررسی قرار گرفت. داده‌های به دست آمده با ایزوترم‌های لانگمیر، فرندلیچ و تمکین و سینتیک‌های واکنش شبه درجه اول، شبه درجه دوم، انتشار درون ذره‌ای و الویج برازش داده شدند. برای جاذب پلی آکریل آمین اصلاح شده مدل لانگمیر تطابق بیشتری با داده‌های تجربی داشت و با استفاده از این مدل ماکزیمم ظرفیت جذب ۵۰۰ mg g⁻¹ برای جاذب به دست آمد. همچنین نتایج نشان دادند که سینتیک جذب از معادله شبه درجه دوم برای آلاینده دایرکت بلو مطابقت بیشتری دارد (R²= ۰/۹۹). همچنین یافته‌های پژوهش نشان داد که بهترین شرایط به منظور حذف رنگ دایرکت بلو در مقادیر pH برابر ۲، زمان ۴۵ دقیقه، مقدار جاذب ۰/۰۱۴ گرم و غلظت ۸۰۰ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد. نتایج حاصل نشان می‌دهد که جاذب اصلاح شده به دلیل داشتن سطح موثر بالا و داشتن گروه‌های عاملی سولفونه (SO₃)، ماکزیمم ظرفیت جذب بالا و سینتیک سریع واکنش، جاذبی مؤثر در حذف آلاینده رنگ دایرکت بلو از محیط‌های آبی می‌باشد. لذا استفاده از این جاذب به منظور حذف رنگ دایرکت بلو از محیط‌های آبی بخصوص پساب صنایع نساجی پیشنهاد می‌گردد.

واژه‌های کلیدی: جذب سطحی، مدل‌های ایزوترم، مدل‌های سینتیک، دایرکت بلو.

۱- دانشجوی دکتری مهندسی منابع آب، دانشگاه بوعلی‌سینا، همدان، ایران.

Karimi.sdb@yahoo.com تلفن تماس: ۰۹۱۶۵۴۹۰۹۹۵

۲- استاد، گروه مهندسی آب، دانشگاه بوعلی‌سینا، همدان، ایران.

Smarofi@yahoo.com تلفن تماس: ۰۹۱۸۳۱۴۳۶۸۶

۳- باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، دانشگاه آزاد اسلامی، مرودشت، ایران.

ali_ali_zare@yahoo.com تلفن تماس: ۰۹۱۷۱۰۰۱۷۰۸

مقدمه

یکی از روش‌های پرکاربرد در تصفیه پساب‌های صنعتی، جذب سطحی است (Arsène et al. 2014). این روش به دلیل آسانی، انعطاف پذیری و قابلیت حذف رنگ‌ها، بسیار مورد توجه محققان قرار گرفته است (Deepika and Anil. 2014). مواد مختلفی که در این فرآیند به عنوان جاذب مورد استفاده قرار می‌گیرند، شامل زغال چوب (Saha et al. 2014)، جلبک (Shen et al. 1982)، رس طبیعی (Finch. 2011)، قارچ اسپرگیلوس (ایران پور و همکاران، ۱۳۹۶) و خاکستر پوسته برنج (Zare and Husain. 2017) می‌باشند.

در پژوهشی که توسط شکوهی و همکاران به منظور حذف رنگ دایرکت بلو با استفاده از گل قرمز انجام شد مشخص شد که استفاده از گل قرمز به عنوان یک جاذب موثر و ارزان قیمت جهت پیش تصفیه پساب‌های تصفیه پساب‌های آلوده به رنگ دایرکت بلو قابل استفاده است (شکوهی و همکاران، ۱۳۹۳). همچنین بیگلری و همکاران طی پژوهشی بیان داشتند که استفاده از ضایعات پسته در حذف رنگ دایرکت بلو موثر بوده و میزان جذب توسط این جاذب ۹۰/۴۸ میلی‌گرم در هر گرم جاذب می‌باشد (سندی، ۱۳۹۸).

نوع دیگر از جاذب‌های مورد استفاده، جاذب‌های پلیمری می‌باشند که به علت سطح گسترده، پایداری مکانیکی بالا و قابلیت حذف آلاینده‌های زیست محیطی در فرایند جذب سطحی مورد توجه محققان می‌باشند (-Friedman and Savage. 1947). در سال‌های اخیر پلیمرهایی با گروه‌های عاملی اسید کربوکسیلیک، آمین، هیدروکسیل و اسید سولفونیک فرآوری شده‌اند که به صورت گسترده‌ای در حذف فلزات سنگین، رنگ‌ها و آفت-کش‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند (Lagergren. 1898).

ایران پور و همکاران از جاذب پلی اکریل آمید اصلاح شده با پنتا آزا تترا اتیلن (PATE-N5) برای حذف رنگ بروموکروزول سبز به عنوان یک رنگ صنعتی از محلول‌های آبی استفاده کردند. نتایج نشان داد که داده‌های تجربی به

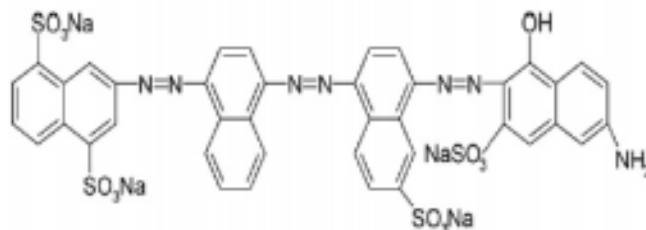
پساب‌های صنعتی معمولاً یکی از عمده‌ترین صنایع آلاینده محیط زیست محسوب می‌شوند (Lu et al. 2009). فاضلاب‌های رنگی در صنایع مختلفی از جمله صنایع رنگرزی و نساجی، داروسازی، صنایع غذایی، تولید مواد آرایشی و بهداشتی، کاغذسازی، چرم‌سازی و صنایعی از این قبیل تولید می‌شوند (Lu et al. 2009). سالانه مقادیر زیادی رنگ که شامل مواد رنگرزی اسیدی، مستقیم و بازی طی فرآیند رنگرزی حاصل و وارد فاضلاب می‌شود (Uddin et al. 2016). براساس تخمین‌ها، در فرآیندهای رنگرزی حدود ۱۰ تا ۱۵ درصد از کل رنگ‌ها وارد پساب می‌شود (Al-Ghouti et al. 2003).

ورود فاضلاب‌های صنعتی حاوی مواد رنگزا به داخل منابع آب سبب کاهش کیفیت آب، اثرات سمی، سرطان زایی و جهش زایی می‌شود که صدمات جبران ناپذیری را به محیط زیست وارد می‌کند (Mousavi et al. 2016). همچنین با گسترش صنایع نساجی و رنگرزی، مقادیر مصرف آب نیز افزایش یافته است، به طوری که میزان مصرف آب در این صنایع بین ۲۵ تا ۲۵۰ مترمکعب به ازاء هر تن محصول است. صنایع نساجی به علت تنوع روش‌های تولید، رنگ و مواد شیمیایی مصرفی، فاضلاب‌هایی با کمیت و کیفیت بسیار متفاوت تولید می‌کنند (Golkari et al. 2015). روش‌های مختلفی جهت حذف رنگ‌ها از محیط‌های آبی به کار گرفته شده است که شامل روش‌های بیولوژیکی، اکسیداسیون پیشرفته، انعقاد و فیلتراسیون می‌باشد (Vinod and Imran. 2008). همچنین حذف بوسیله کربن فعال نیز یکی از روش‌های تصفیه است. کربن فعال جذبی است که به دلیل مساحت داخلی قابل توجه و ظرفیت جذب بسیار زیاد گزینه مطلوبی برای حذف آلاینده‌ها به شمار می‌رود (رضایی و همکاران، ۱۳۹۶). اما این روش‌ها گران قیمت بوده و احیای آسانی ندارند. در نتیجه باید از جاذب‌هایی استفاده شود که دارای مقاومت بالای شیمیایی و کارایی مناسبی باشند.

سینتیکی جذب درون ذره‌ای و شبه درجه ۲ برای هرکدام از رنگ‌های کنگو رد و کالماگیت مطابقت بیشتری با داده‌های تجربی داشتند (Weber, 1963). از آنجایی که جاذب پلیمری پلی آکریل آمید سولفون (PAM-SO₃) تاکنون در هیچگونه پژوهشی مورد استفاده قرار نگرفته است، در این پژوهش این جاذب به عنوان یک جاذب جدید به منظور حذف رنگ دایرکت بلو مورد استفاده قرار گرفت.

مواد و روش‌ها:

ابتدا رنگ دایرکت بلو از شرکت مرک آلمان تهیه گردید. این رنگ ترکیبی آنیونی با فرمول شیمیایی C₃₀H₂₆N₄Na₂O₈S₂ و با وزن مولکولی ۶۶۱۶ گرم بر مول است. ساختار رنگ در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل (۱): ساختار رنگ دایرکت بلو

متیل-۱-پروپان سولفونیک اسید (AMPS) (۳۰ میلی-مول) و ۱/۴۶ گرم آن و آن متیلن بیس آکریل آمید (NNMBA) (۹/۵ میلی-مول) ریخته شد و تقریباً ۱۵۰ میلی لیتر اتانول به بالن اضافه شده و به مدت ۱۰ دقیقه به هم زده شد. سپس ۱۲۰ میلی گرم بنزوئیل پروکسید (۰/۵ میلی مول) به محلول اضافه شد و در حالیکه مخلوط در حال هم زدن بود دمای محلول را به ۸۰ درجه سانتیگراد رسانده و به مدت ۵ ساعت رفلکس شد. سپس جهت حذف مواد اولیه واکنش داده نشده، با استفاده از یک کاغذ صافی،

دست آمده با مدل سینتیکی مرتبه دوم تطابق مطلوبی دارند. مطالعه ایزوترم تعادلی به وسیله مدل‌های لانگمیر، فرندلیچ و تمکین آنالیز شد. آنالیز نتایج نشان داد که جذب رنگ توسط جاذب PATE-N5 اصلاح شده تطابق مطلوبی با معادله تمکین در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد دارد. بیشینه ظرفیت جذب برای غلظت اولیه ۷۶ میلی‌گرم بر لیتر، ۱۰۱/۸۷ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد (Mckay, 1999). همچنین زارع و همکاران از جاذب پنتا آزا تترا اتیلن پلی آکریل آمید (PAA-N5) به منظور حذف رنگ‌های صنعتی (کنگورد و کالماگیت) از محلول‌های آبی استفاده کردند. در این پژوهش راندمان حذف به مقادیر pH وابسته بوده و بیشترین میزان حذف رنگ در pH=۷ محاسبه شد. بیشینه ظرفیت جذب برای هر کدام از رنگ‌های کنگورد و کالماگیت به ترتیب برابر ۳۹۶ و ۱۹۸۰ میلی‌گرم در گرم محاسبه گردید. همچنین مدل‌های

برای تهیه محلول دایرکت بلو ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر، ۱ گرم جامد دایرکت بلو در یک لیتر آب مقطر دوبار تقطیر حل شد، سپس تهیه محلول‌های مورد نیاز، به روش رقیق-سازی انجام گرفت.

. آماده‌سازی پلیمر پلی آکریل آمید و روش بهینه-

سازی پارامترهای جذب:

در یک بالن ته تخت ۲۰۰ میلی لیتری، ۴/۲۷ گرم اکریل آمید (۶۰ میلی مول)، ۶/۲۲ گرم ۲-اکریل آمید-۲-

مقدار جاذب و غلظت محلول بهینه شد. در این پژوهش از روش تغییر یک متغیر در زمان، به عنوان یکی از عمومی-ترین روش‌ها (که توسط فریدمن^۱ و ساوج^۲ پیشنهاد شده است) به منظور بهینه‌سازی استفاده گردید. براساس این روش کلیه عوامل مؤثر بر جذب ثابت نگه داشته شده و یک متغیر تغییر داده می‌شود، سپس به بررسی اثر آن متغیر، پرداخته می‌شود. یادآور می‌گردد که عملکرد هر متغیر مستقل از متغیرهای دیگر است به گونه‌ای که بر روی یکدیگر اثری نداشته باشند (Friedman and Savage, 1947).

در این پژوهش به منظور تعیین شرایط بهینه جذب، از روش سیستم ناپیوسته^۳ استفاده شد. در این روش وزن مشخصی از جاذب به غلظت و حجم مشخصی از محلول دایرکت بلو اضافه و تا زمان تعادل توسط شیکر هم زده شد. سپس میزان رنگ باقیمانده بعد از صاف شدن اندازه‌گیری و با استفاده از معادلات زیر میزان ظرفیت جذب و درصد کارایی جاذب محاسبه گردید.

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100 \quad (1)$$

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

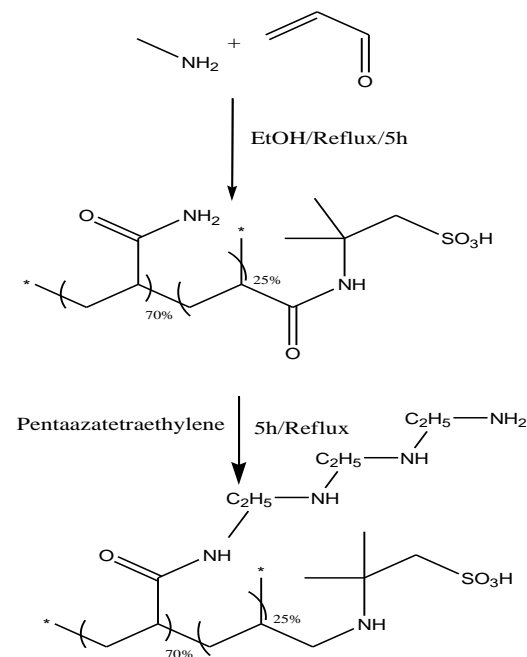
در این معادله، q_e غلظت تعادلی گونه بر روی سطح جاذب، R کارایی جذب، V حجم محلول بر حسب لیتر، C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه و غلظت تعادلی بر حسب میلی‌گرم بر لیتر و m جرم جاذب بر حسب گرم است.

روش تعیین سینتیک و ایزوترم جذب:

به منظور برآورد نسبی سینتیک، مدل‌های مختلف سینتیکی بررسی شد. یکی از ساده‌ترین و قدیمی‌ترین مدل‌های سینتیکی جذب سطحی، مدل شبه مرتبه اول^۴ است که توسط لاگرگرن در سال ۱۸۹۸ بیان شده است،

پلیمر تهیه شده جمع و سه مرتبه با اتانول گرم شسته شده و در دمای اتاق به مدت ۲۴ ساعت خشک شد.

در مرحله بعد مقدار ۲/۵ گرم از پلیمر سنتز شده در مرحله قبل به یک بالن ته تخت ۱۰۰ میلی‌لیتری اضافه شد. آن گاه ۳۰ میلی‌لیتر حلال خالص پنتا آزا تترا اتیلن به آن اضافه گردید و مخلوط در حالیکه به هم زده می‌شد تا دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۸ ساعت رفلکس شد. آن‌گاه پس از عبور پلیمر اصلاح شده (PAM-SO₃) از کاغذ صافی سه مرتبه توسط اتانول گرم، شستشو داده شد. در پایان پلیمر اصلاح شده به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق خشک شد (Zare et al. 2017). ساختار جاذب تهیه شده در شکل ۲ قابل مشاهده است.



شکل (۲): ساختار جاذب PAM-SO₃.

برای جذب بهتر رنگ دایرکت بلو به وسیله جاذب پلیمری، پارامترهایی از قبیل زمان تماس، pH محلول و

⁴ Pseudo-first-order rate equation

¹-Fridman

²-Savej

³-Batch Method



مدل نفوذ درون ذره‌ای با رابطه زیر بیان می‌شود.

$$q_t = K_{dif} t^{1/2} + c \quad (۶)$$

که در آن C ضخامت لایه مرزی (mg g^{-1}) و K_{dif} ثابت سرعت نفوذ درون ذره‌ای ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) می‌باشد.

معادله الویچ یکی دیگر از معادلات سرعت بر اساس ظرفیت جذب است که معادله خطی آن در رابطه ۷ آورده شده است.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (۷)$$

که در این رابطه α : سرعت جذب اولیه ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) و β : ثابت واجذب طی آزمایش (g mg^{-1}) می‌باشد.

جهت بررسی ایزوترم، از ایزوترم‌های مختلفی استفاده شده است. ایزوترم لانگمیر^۲ که بیشتر برای جذب‌های تک لایه معتبر است. در این نوع ایزوترم، یک لایه از مولکول‌های حل شده، جذب جاذب و در تمامی سطوح جاذب، مقدار انرژی جذب یکسان و پیوندهای جذب برگشت‌پذیر فرض می‌شوند. که معادله خطی لانگمیر (Langmuir, 1918) به صورت رابطه ۸ ذکر می‌شود:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{1}{q_{max}} C_e \quad (۸)$$

در این معادله q_e میزان جذب در واحد سطح جاذب در زمان تعادل (mg g^{-1})، C_e غلظت تعادلی ماده حل شده در محلول (mg L^{-1})، q_{max} بیشینه ظرفیت جذب (mg g^{-1}) ماده حل شده و K_L ثابت تعادل جذبی لانگمیر (وابسته به انرژی جذب) می‌باشد.

در مدل ایزوترم فرنرندلیچ^۳ جایگاه‌های موجود بر روی سطح جاذب، یکنواخت نبوده و قدرت جذب متفاوتی دارند.

عموماً معادله آن به صورت رابطه (۴) بیان می‌شود (Lagergren and Zur, 2017):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1 \cdot t}{2.303} \quad (۴)$$

در این معادله q_e و q_t به ترتیب میزان گونه‌های جذب شده بر روی واحد جرم جاذب (mg g^{-1}) در زمان تعادل و در هر زمان (t) بوده و K_1 ثابت سرعت جذب شبه درجه اول (min^{-1}) می‌باشد.

مدل دیگری که برای آنالیز سینتیک جذب وجود دارد، مدل شبه مرتبه دوم^۱ است که در سال ۱۹۸۴ توسط بلانچارد برای سیستم‌های تبادل یون ارائه شد. معادله شبه درجه دوم مطابق رابطه ۵ می‌باشد (Ho and McKay, 1998):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (۵)$$

که K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) نشان دهنده ثابت سرعت شبه درجه دو است.

از دیگر مدل‌های متداول برای ارزیابی سینتیک یک فرآیند جذبی مدل نفوذ درون ذره‌ای است که مبتنی بر پدیده‌ای است که در آن جذب آلاینده روی جاذب از طریق چهار مرحله اتفاق می‌افتد (Ho et al, 1999).

(۱) مهاجرت مولکول‌های آنالیت از توده محلول به سطح جاذب از طریق نفوذ توده‌ای.

(۲) نفوذ مولکول‌های آنالیت از طریق لایه مرزی به سطح جاذب با نفوذ لایه‌ای.

(۳) انتقال مولکول‌های آنالیت از سطح به حفرات داخلی جاذب، از طریق مکانیسم نفوذ درون ذره‌ای یا نفوذ حفره‌ای اتفاق می‌افتد.

(۴) جذب گونه روی سطح مواد با واکنش شیمیایی از طریق تعویض یون، کمپلکس شدن.

³ Freundlich

¹ Pseudo second order

² Langmuir

مواد و دستگاه‌های مورد استفاده:

تمام مواد از کمپانی مرک تهیه گردیده و در حد خلوص تجزیه‌ای می‌باشند. وسایلی که مورد استفاده قرار گرفته است؛ عبارت‌اند از کاغذ صافی واتمن (۴۰) که برای جدا کردن محلول از جاذب فیلتر شده بکار رفت. در طول آزمایش غلظت رنگ در طول موج ۵۹۶/۶ نانومتر (با استفاده از دستگاه طیف نورسنج ماوراءبنفش- مرئی مدل Lambda 45، آمریکا) براساس ناحیه خطی منحنی کالیبراسیون به دست آمده تعیین شد. براساس آزمایشات انجام شده ناحیه خطی روش ۲۰-۰ با ضریب همبستگی (R^2) برابر ۰/۹۹ می‌باشد، که بیان‌گر آن است که غلظت تمامی نمونه‌ها باید از طریق رقیق‌سازی در این بازه قرار بگیرد، تا بتوان از معادله بدست آمده برای یافتن مجهولات استفاده نمود.

دستگاه FTIR مدل RX-1 (PerkinElmer) برای بررسی خصوصیات سطح جاذب مورد استفاده قرار گرفت. برای شناسایی خصوصیات جاذب ۲ گرم از ذرات جاذب در ۴۰ میلی‌گرم پتاسیم برومید (KBr, Merck) مخلوط گردید و به شکل قرص در دستگاه FTIR قرار داده شد. دستگاه pH متر سه الکترودی مدل 827؛ (Metrohm) برای اندازه‌گیری pH محلول‌ها به کار رفت.

نتایج و بحث

خصوصیات جاذب پلیمری (PAM-SO3)
منحنی FTIR جاذب PAM-SO3 سنتز شده، رنگ دایرکت بلو و رنگ جذب شده بر روی جاذب در شکل ۳ نشان داده شده است. پیک جذب حدود 3413 cm^{-1} نشان دهنده مد کششی N-H گروه آمینی جاذب می‌باشد. پیک‌های مشاهده شده در 2928 cm^{-1} مربوط به مد کشش متقارن گروه $-\text{CH}_2-$ و 1111 ، 1182 cm^{-1} متعلق به مد کششی C-N هستند. پیک جذبی حدود

معادله خطی جذب فرندلیچ (Freundlich, 1906) در رابطه ۹ آورده شده است.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (9)$$

که در این معادله K_F ثابت تعادل جذب است که میزان ظرفیت جذب را نشان می‌دهد و n (بدون واحد) ترم انرژی است و برای هر سیستم خاص در دمای مشخص تعیین می‌شود.

مدل ایزوترم تمکین^۱ نیز استفاده شده است. این مدل برهم کنش غیر مستقیم جاذب و جذب شونده، همچنین انرژی جذب را توصیف می‌کند. در این مدل فرض می‌شود که گرمای جذب همه مولکول‌ها در لایه به صورت خطی با پوشش مولکول‌ها با توجه به دافعه جذب شونده-جذب شونده کاهش می‌یابد و جذب، جذب شونده به صورت یکنواخت توزیع شده است (Choy et al. 1999). رابطه ایزوترم تمکین (Aharoni and Ungarish. 1977) در معادله ۱۰ بیان شده است.

$$q_e = B_1 \ln k_T + B_1 \ln C_e \quad (10)$$

که در این رابطه $B_1 = RT/b$

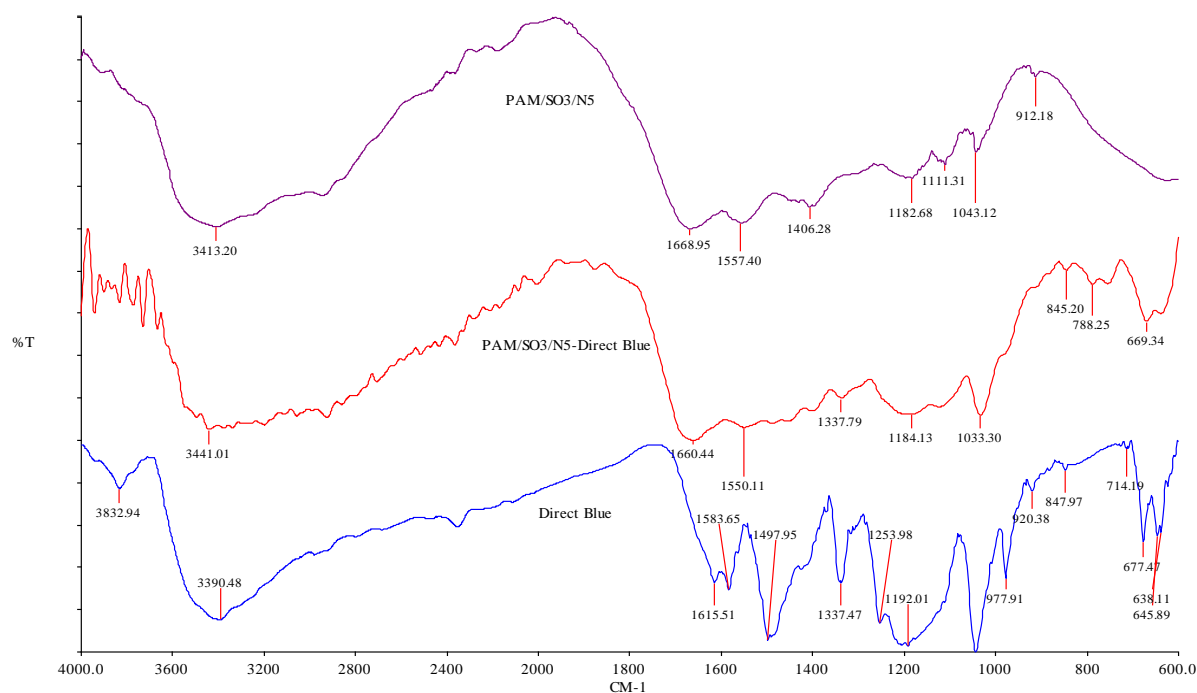
که R ، T به ترتیب ثابت گازها و دما بوده، b ثابت تمکین است که به انرژی جذب (kJ mol^{-1}) وابسته است، B_1 ثابت انرژی ایزوترم تمکین (L mol^{-1}) که به گرمای جذب وابسته است و K_T ثابت ایزوترم تمکین ($1/\text{min}$) می‌باشد.

در تحقیق حاضر، جاذب جدید سولفونه و پنتا آزا تترا اتیلن (PAM-SO3) سنتز شد و خصوصیات آن توسط دستگاه FTIR مورد بررسی قرار گرفت. این جاذب (PAM-SO3) جدید برای حذف دایرکت بلو و بررسی سینتیک و تعادل فرآیند جذب مطالعه شد و داده‌های تجربی برای یک دانش کافی بر روی مکانیسم، سرعت و ایزوترم فرآیند جذب رنگ مورد بررسی قرار گرفت.

¹ Temkin isotherm

فرآیند جذب، بر روی جاذب، جذب شده است. قابل توجه اینکه پیک ارتعاشی کششی مربوط به گروه S=O در طیف FTIR بعد از فرآیند جذب جابه جا شده است، که تایید کننده نیروی الکترواستاتیکی بین بار مثبت سطح جاذب PAM-SO₃ و بار گروه سولفونات در رنگ دایرکت بلو می باشد (Emadi and Zare. 2010).

1043 cm^{-1} مربوط به مد کششی- ارتعاشی S=O در گروه سولفونات است. بعد از جذب دایرکت بلو بر روی جاذب PAM-SO₃، پیکهای مشاهده شده جدید می-تواند نشان دهنده جذب رنگ بر روی جاذب باشد. پیکهای جدید شامل 2364 cm^{-1} و $1497, 1337, 679, 645$ می باشد، که می توان نتیجه گرفت که رنگ دایرکت بلو در



شکل (۳): FT-IR جاذب اصلاح شده: الف- رنگ دایرکت بلو ب- جاذب PAM-SO₃ ج- رنگ دایرکت بلو جذب شده روی PAM-SO₃

افزایش pH راندمان جذب کاهش یافته و از ۹۸ به ۸۲/۸۱ درصد رسیده است. در پژوهشی‌های مشابه که با استفاده از جاذب کربن اکتیو حاصل از پوست پرتغال و پوست پسته انجام گرفت، در pH برابر ۲ ماکزیمم ظرفیت جذب رنگ دایرکت بلو (۹۲ درصد) صورت گرفته است (El Nemr et al. 2009; Biglari et al. 2016, Marofi et al. 2017).

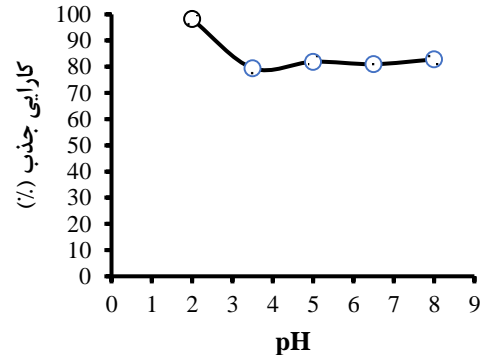
اثر pH بر میزان جذب

PH نقش مهمی بر روی فرآیند جذب دایرکت بلو بازی می‌کند. با توجه به موارد گفته شده می‌بایست اثر pH را بر فرآیند جذب بررسی نموده و pH بهینه را برای ادامه کار انتخاب نمود. این اثر در محدوده pH ۲ تا ۸ در شکل ۴ نمایش داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود با

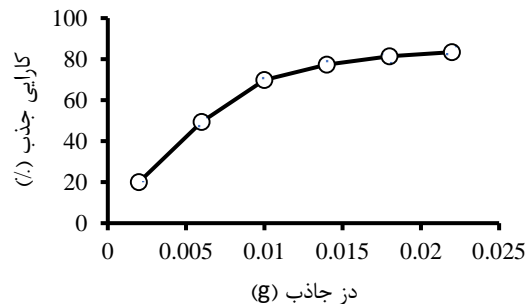
اثر دوز جاذب بر میزان جذب

اثر مقدار جاذب در دامنه ۰/۰۲ تا ۰/۰۲۲ گرم در شکل ۵ آمده است. همانطور که ملاحظه می‌شود با افزایش مقدار جاذب کارایی جذب افزایش یافته و درصد جذب از ۲۰ به ۸۳ درصد رسیده است. بیشترین میزان جذب در بازه ۰/۰۲ تا ۰/۰۱۴ محاسبه شد این در حالیست که از بازه ۰/۰۱۴ تا ۰/۰۲۲ گرم فقط ۶ درصد افزایش در میزان جذب داشته‌ایم. بنابراین مقدار ۰/۰۱۴ به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

در تحقیقات مشابه مقادیر بهینه جاذب برابر ۶ و ۱ گرم به عنوان مقادیر بهینه انتخاب گردید (El Nemr et al. 2016; Biglari et al. 2009).



شکل (۴): اثر pH بر میزان جذب دایرکت بلو (غلظت اولیه محلول ۸۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، سرعت هم‌زدن ۱۸۰ دور در دقیقه و مقدار جاذب ۰/۰۱۴ گرم).



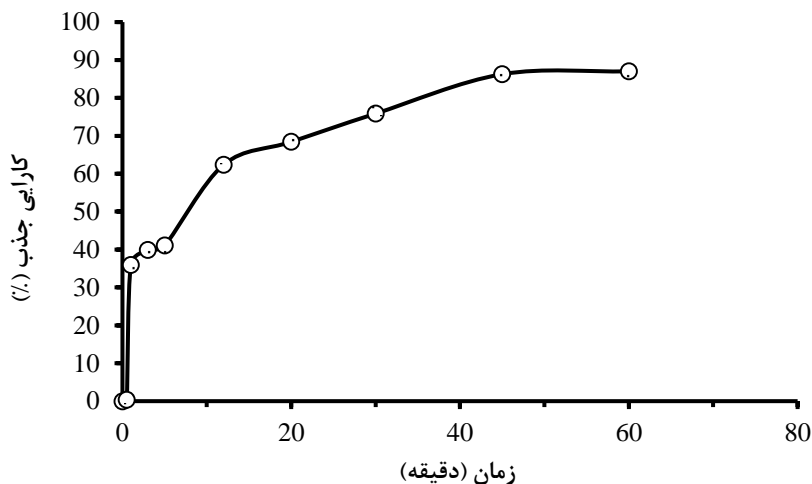
شکل (۵): تغییرات میزان جذب دایرکت بلو با افزایش مقدار جاذب پلیمری (غلظت اولیه محلول ۸۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، سرعت هم‌زدن ۱۸۰ دور در دقیقه و pH برابر ۲).

از رسیدن به حالت تعادل تقریباً ثابت می‌شود. نتایج نشان داد که فرآیند جذب پس از گذشت ۴۵ دقیقه به تعادل می‌رسد.

تحقیقات نشان می‌دهد که زمان تعادل برای جاذب های طبیعی برابر ۳۰ و ۲۱۰ دقیقه محاسبه شده است (El Nemr et al. 2009; Biglari et al. 2016).

اثر زمان بر جذب

همان گونه که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، نرخ ویژه جذب برای جاذب مطالعه شده، در مراحل اولیه سریع می‌باشد و در یک دقیقه اول حدود ۳۵ درصد دایرکت بلو جذب شده و به تدریج با گذشت زمان کاهش یافته و پس



شکل (۶): اثر زمان بر میزان جذب دایرکت بلو (غلظت اولیه محلول ۸۰۰ میلی گرم بر لیتر، سرعت هم‌زدن ۱۸۰ دور در دقیقه، مقدار جاذب ۰/۰۱۴ گرم و pH در محدوده ۲).

بررسی مدل‌ها و پارامترهای سینتیکی جذب

جذب یک فرآیند چند مرحله‌ای شامل انتقال مولکول‌های جذب شونده از فاز محلول به سطح جاذب و سپس نفوذ ذرات حل شونده به منافذ درونی می‌باشد. همواره تلاش محققین این است که جاذب‌های ارزان و با قابلیت تهیه آسان و ظرفیت بالا طراحی شود تا به توان به‌طور کارا و با دقت و صحت بالا در حداقل مدت زمان ممکن، فرآیند حذف آلودگی‌ها را انجام داد. برای رسیدن به این منظور انجام مطالعات سینتیکی لازم و ضروری است. سینتیک جذب به منظور بررسی عوامل مؤثر بر سرعت فرآیند جذب مورد بررسی قرار گرفت. مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم، انتشار درون ذره‌ای و الوویچ برای بیان کمی سینتیک جذب به کار برده شد. مدل سینتیکی شبه درجه اول نشان می‌دهد که نفوذ از داخل یک لایه اتفاق می‌افتد و بر مبنای ظرفیت جامد می‌باشد

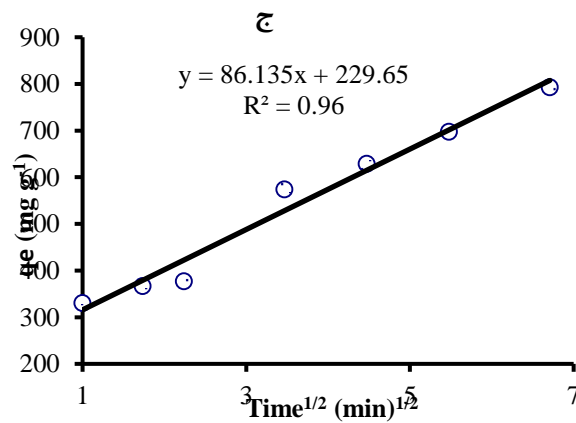
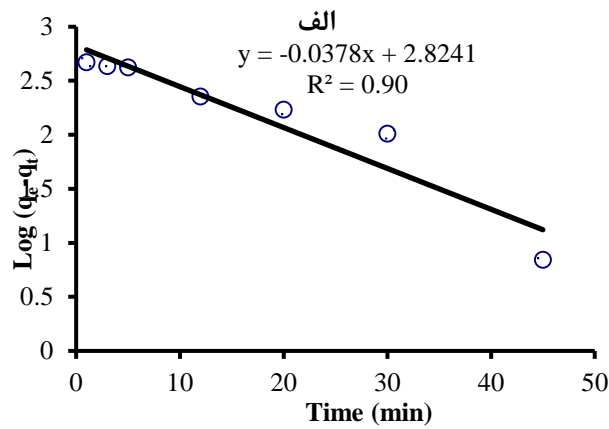
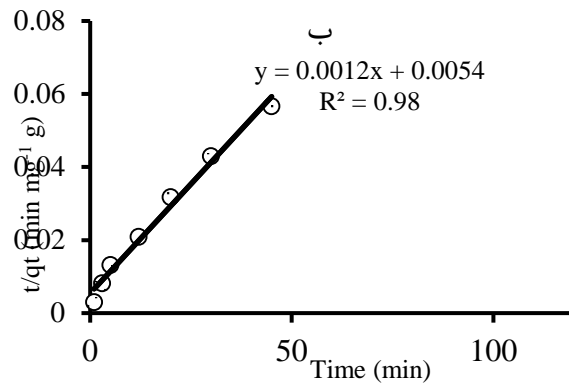
که در آن تغییرات در مقدار جذب با زمان، متناسب با تعداد مکان‌های اشغال نشده در سطح جاذب است.

مدل سینتیکی شبه درجه دوم نشان می‌دهد که جذب شیمیایی مرحله کند کننده سرعت است و فرآیندهای جذب سطحی را کنترل می‌کند و مبنای جذب فاز جامد می‌باشد که در آن سرعت اشغال مکان‌های جذب، متناسب با مجذور تعداد مکان‌های اشغال نشده است.

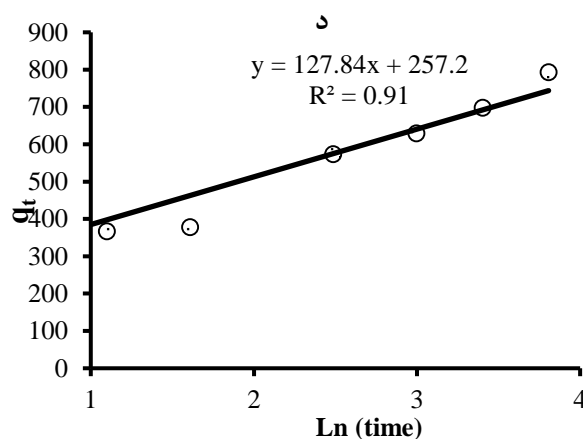
شکل ۷ (الف و ب) نتایج حاصل از مطالعه پارامترهای مدل سینتیکی شبه درجه یک و شبه درجه دو به صورت نمودارهایی از $\log(q_e - q_t)$ و t/q_t بر حسب t و در شکل ۶ (ج و د) نتایج حاصل از مطالعه پارامترهای مدل سینتیکی انتشار درون ذره‌ای و الوویچ به صورت نموداری از q_t بر حسب $(t^{1/2})$ و $\ln t$ برای زمان تماس از صفر تا ۴۵ دقیقه (زمان تعادل) نشان می‌دهد.

نتایج بیانگر آنست که جذب رنگ دایرکت بلو در سطح جاذب مورد بررسی (PAM-SO₃) به صورت محتمل‌تر با توجه به ضریب تعیین^۱ ($R^2=0/98$) توسط مدل سینتیکی شبه درجه دو توضیح داده می‌شود.

¹ Regression coefficient



شکل (۷): سینتیک شبه درجه اول (الف)، شبه درجه دوم (ب)، انتشار درون ذره ای (ج) و الویج (د).



ادامه شکل (۷): سینتیک شبه درجه اول (الف)، شبه درجه دوم (ب)، انتشار درون ذره ای (ج) و الویج (د).

پارامترهای سینتیکی به دست آمده از شکل ۶ و معادلات سینتیکی، در جدول ۱ گزارش شده است.

جدول (۱): پارامترها و ضریب رگرسیون مدل‌های سینتیکی مختلف

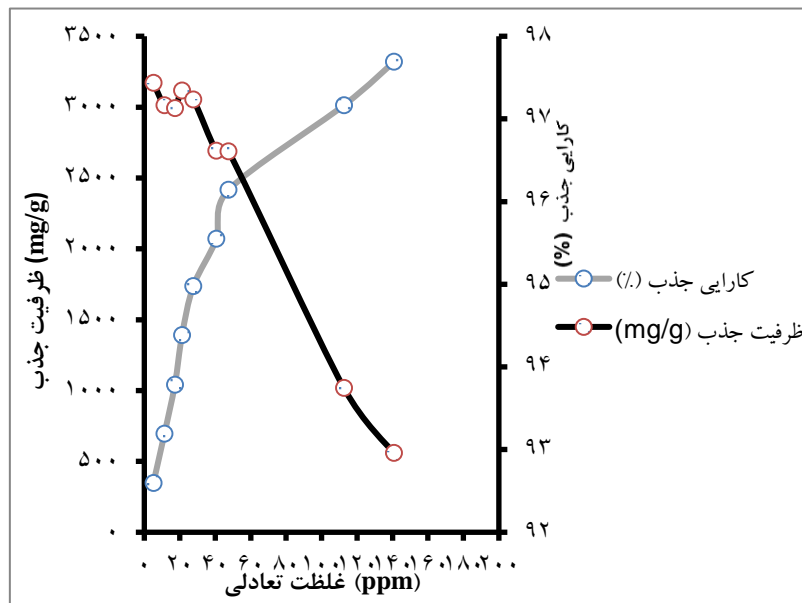
مدل‌های ریاضی	
ثابت سرعت مدل‌ها (k و یا h سرعت جذب اولیه)	
q_e^2 (mg g ⁻¹ min ⁻¹) h = K	مدل شبه درجه دوم
$h = 2/7E-04$ (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	
$K_2 = 1/9 E+02$ (mg ⁻¹ g min ⁻¹)	
$K_1 = 0/087$ (min ⁻¹)	مدل شبه درجه اول
$K_{dif} = 4/874$ (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	انتشار درون ذره ای
$\alpha = 37/87$ (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	الویج
$\beta = 0/4174$ (g mg ⁻¹)	

اثر تغییر غلظت اولیه محلول دایرکت بلو

میلی گرم بر گرم به ۳۳۱۹/۹۰ میلی گرم بر گرم افزایش یافت).

مقدار تعادلی غلظت در پژوهش محققان برابر ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر محاسبه شد که نشان دهنده قدرت جذب بالای جاذب فراوری شده در مقایسه با جاذب‌های طبیعی است (El Nemr et al.2009).

رابطه بین غلظت، کارایی جذب و ظرفیت جذب جاذب در مدت زمان تعادل در شکل ۸ ارائه شده است. با افزایش غلظت اولیه ماده جذب شونده، کارایی جذب کاهش یافته و ظرفیت جذب افزایش می‌یابد (با افزایش غلظت تعادلی از ۵/۱۳ تا ۱۴۰/۸۵ میلی گرم بر لیتر، کارایی جذب از ۳۴۷/۹۸ به ۹۷/۴۴ درصد کاهش و ظرفیت جذب از



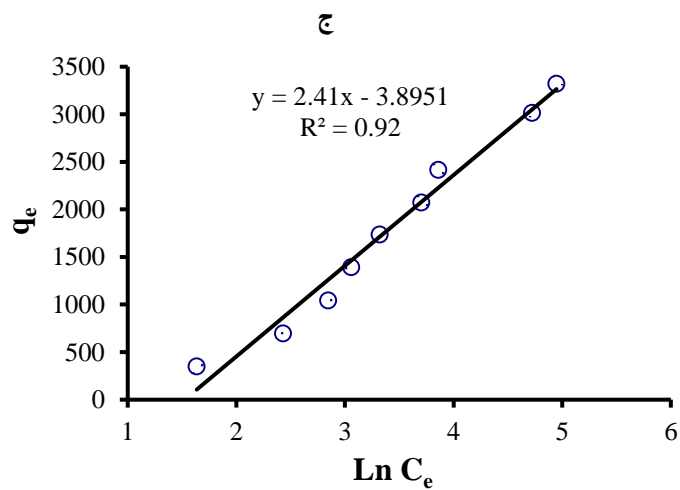
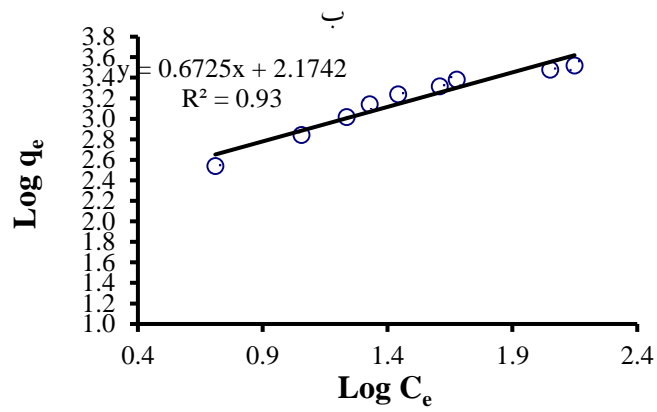
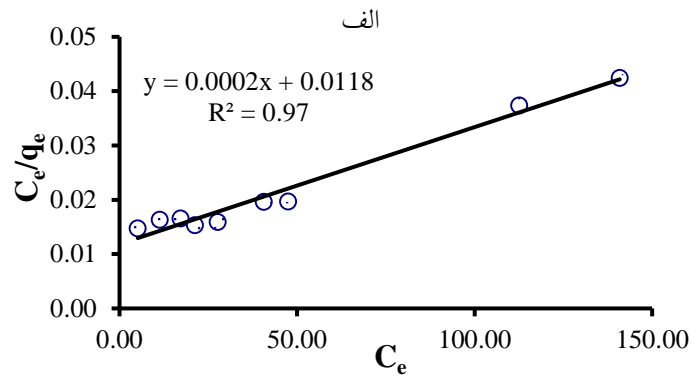
شکل (۸): رابطه بین غلظت، کارایی جذب و ظرفیت جذب توسط جاذب.

بررسی ایزوترم‌های جذب دایرکت بلو

سه مدل استفاده شده و داده‌های حاصل مورد بررسی قرار گرفته است.

منحنی لانگمیر، فروندلیچ و تمکین در شکل ۹ (الف، ب و ج) نشان داده شده است. مقادیر پارامترها از شکل ۸ به دست آمده و در جدول ۲ گزارش شده است.

معادله‌های ایزوترم زیادی مانند لانگمیر، فروندلیچ و تمکین برای بررسی جذب ایزوترم رنگ‌ها بر روی سطح جاذب‌های متفاوت و برای تحلیل داده‌های تجربی و توصیف تعادل در جذب به کار می‌روند. لذا در این مقاله نیز از این



شکل (۹): الف) منحنی تمکین ب) منحنی فروندلیچ ج) منحنی تمکین

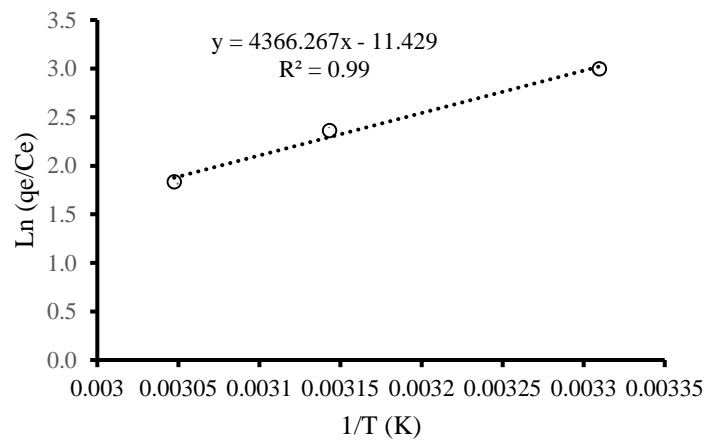
جدول (۲): پارامترها و ضریب رگرسیون مدل‌های ایزوترم‌های مختلف

مقادیر پارامترها	پارامتر، واحد و معیار آن‌ها	معادلات	شرایط کاربرد	مدل‌های ایزوترمی لانگمیر
۵۰۰۰	Q_m (mg g^{-1})	$C_e/q_e = 0.118 - 0.0002 C_e$	جذب تک لایه یا سطح همگن ^۱	
۰/۰۱۶	K_L (L mg^{-1})			
۰/۹۷	R^2			
۰/۶۷	$1/n$	$\text{Log } q_e = 2.67 + 1.7/2.5 \text{ Log } C_e$	جذب سطحی چند لایه یا توزیع غیریکنواخت سطح ناهمگن ^۲	فرندلیچ
۱۴۷	K_F (L mg^{-1})			
۰/۹۳	R^2			
۲/۴۱	B_1	$q_e = -3/2 + 8.9/4.1 \text{ Ln } C_e$	توزیع یکنواخت یا سطح ناهمگن ^۳	تمکین

بررسی اثر دما

۳ گزارش شده است. تغییرات ثابت تعادل (K_C) به عنوان تابعی از دما در شکل ۱۰ نمایش داده شده است.

نتایج حاصل از تاثیر دما بر کارایی جذب دایرکت بلو توسط جاذب PAM-SO₃ بررسی و نتایج حاصله در جدول



شکل (۱۰): تغییرات ثابت تعادل (K_C) به عنوان تابعی از دما.

¹ Monolayer adsorption or homogeneous surface

² Multi-layer adsorption or non-uniform distribution heterogeneous surface

³ Uniform distribution or heterogeneous surface

جدول (۳): بررسی اثر دما بر فرایند جذب دایرکت بلو

دما (°K)	ثابت تعادل (Kc)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/(mol-K))
۳۰۲/۱۵	۲۰/۰۳	-۷/۵۱	-۳۶/۳۰۱	-۹۵/۲۶
۳۱۸/۱۵	۱۰/۵۹	-۶/۲۳		
۳۲۸/۱۵	۶/۲۶	-۴/۹۹		

درجه دوم دارای بالاترین ضریب همبستگی ($R^2=0.99$) است که با نتیجه اکثر محققان دیگر مطابقت داشت (Gulnaz et al. 2011;2006.Bulut and Baysal).

با بررسی تغییرات میزان جذب بر حسب دما می‌توان راجع به ماهیت واکنش (گرماگیر یا گرمازا بودن) اظهار نظر کرد از روی بررسی تاثیرات دما، می‌توان دمای بهینه و لازم را برای رسیدن به حداکثر جذب و بازبایی به دست آورده و سپس ثابت‌های جذب و ثابت‌های تعادل را از روی شیب منحنی‌ها محاسبه کرد. همچنین می‌توان دریافت که جذب فیزیکی بر بستر جامد با یک پیوند شیمیایی یا فیزیکی صورت می‌گیرد. هر چه یک فرآیند جذب در دمای کمتری اتفاق بیفتد از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه‌تر است.

اگر در یک بررسی ترمودینامیکی مقدار ΔG واکنش منفی باشد بیانگر این است که واکنش جذب خود به خودی است. همچنین مقدار ΔH بیانگر میزان تمایل جاذب به جذب شونده است. از روی ΔS می‌توان به افزایش یا کاهش آنتروپی پی برد.

مقادیر ($\Delta H = -36.301 \text{ KJ / mol}$) که فرآیند جذب یک فرآیند گرماده می‌باشد. مقدار کم ΔH حاکی از برهمکنش‌های ضعیف میان گونه‌های جذب شونده و جاذب است که نشان دهنده جذب فیزیکی است. مقدار منفی ΔS (-95.28 J/Kmol) مقدار منفی آن نشانه کاهش آنتروپی همراه با جذب سطحی است، زیرا با انجام فرآیند جذب سطحی تعداد درجات آزادی کاهش می‌یابد (Zazouli et al. 2014). مقادیر منفی ΔG در دماهای مختلف نشان می‌دهد که ماهیت جذب دایرکت بلو تصادفی

نتیجه گیری

بر مبنای مشاهدات، با افزایش غلظت رنگ، q_e افزایش می‌یابد در حالی که درصد کارایی جذب کاهش می‌یابد. در غلظت‌های اولیه کم محلول دایرکت بلو، سطح و دسترسی به سایت‌های جذبی سطح جاذب زیاد است و در نتیجه مولکول‌های دایرکت بلو به راحتی جذب می‌شوند. با افزایش غلظت رنگ، رقابت بر سر تصاحب سایت‌های جذبی سطح جاذب افزایش یافته که این امر باعث کاهش سایت‌های در دسترس می‌شود. در نتیجه درصد کارایی جذب رنگ کاهش می‌یابد که با نتایج گزارش شده مطابقت دارد (Azouaou et al. 2010).

کارایی ایزوترم‌ها در توصیف رفتار جزء جذب شونده و جاذب می‌باشد. در مدل لانگمیر، یک لایه از مولکول‌های ماده حل شده، جذب جاذب شده و در تمامی سطوح جاذب، مقدار انرژی یکسان و پیوندهای جذب برگشت‌پذیر فرض می‌شوند و در مدل فروندلیچ، مناطق موجود روی سطح جاذب، یکنواخت نبوده و قدرت جذب متفاوتی دارند (Gulnaz et al. 2011). نتایج حاصل از مطالعات نشان داد که ضریب همبستگی معادله ایزوترمی لانگمیر در حد بالایی (۹۷ درصد) قرار دارد. بنابر این می‌توان گفت که حذف رنگ دایرکت بلو به صورت تک لایه و از معادله ایزوترمی لانگمیر پیروی می‌کند.

مدل سینتیکی برای شفاف سازی مکانیسم جذب و ارزیابی عملکرد جاذب پیشنهاد می‌شود که بستگی به ویژه‌گی‌های فیزیکی و شیمیایی جاذب و فرآیند انتقال جرم دارد. همانگونه که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، سینتیک

Koner et al. 2011; Rabia et al. 2011;)
Ghaedi et al. 2012; El Nemr et al.2009;
(Biglari et al. 2016). واضح است که جاذب (PATE-
N5) در مقایسه با دیگر جاذب‌های استفاده شده در مقالات
دارای پتانسیل مناسبی می‌باشد.

می‌باشد. علاوه بر این تغییرات انرژی آزاد بین ۰ تا ۲۰-
کیلوژول بر مول نشان می‌دهد که فرایند جذب دایرکت بلو
یک فرایند فیزیکی است. بازه بین ۸۰- تا ۴۰۰- کیلوژول
بر مول شاخصی از فرآیند جذب شیمیایی است (Zheng
(et al. 2008).

مقایسه با دیگر جاذب‌ها

جاذب PAM-SO₃ استفاده شده در این روش با دیگر
جاذب‌ها مقایسه شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، جدول
۴ ظرفیت جذب و زمان تماس جاذب برای جاذب-PAM
SO₃ در مقایسه با بسیاری از جاذب‌ها گزارش شده است

جدول (۴): مقایسه حذف رنگ توسط جاذب‌های مختلف.

منبع	زمان تماس (دقیقه)	غلظت (mg L ⁻¹)	ظرفیت جذب (mg g ⁻¹)	آلاینده	جاذب
(Koner et al. 2011)	۲۰	۱۰۰	۴۷/۱۷	متیل اورانژ	سلیکاژل
(Rabia et al. 2011)	۳۵	۲۵	۰/۶۹	آلیزارین قرمز	آلومینا
(Ghaedi et al. 2012)	۱۰	۴۰	۱۰۸/۷	بروموکروزول سبز	کربن فعال اصلاح شده
(ایران پور و همکاران، ۱۳۹۶)	۲	۷۶	۸۸/۳۴	بروموکروزول سبز	جاذب (PATE-N5)
(El Nemr et al.2009)	۳۰	۱۰۰	۳۳/۷۸	دایرکت بلو	پوست پرغال
(Biglari et al. 2016)	۲۱۰	۱۰۰	۹۰/۴۸	دایرکت بلو	ضایعات پسته
پژوهش حاضر	۴۵	۸۰۰	۵۰۰۰	دایرکت بلو	PAM- SO ₃

نتیجه گیری

مقدار جاذب ۰/۰۱۴ گرم و غلظت محلول ۸۰۰ میلی‌گرم بر
لیتر می‌باشد. نتایج به ترتیب با مدل‌های سینتیکی شبه
درجه اول، شبه درجه دوم، انتشار درون ذره‌ای و الوویج
تطابق داده شد. نتایج نشان داد که داده‌ها به خوبی از مدل
سینتیکی شبه درجه دوم پیروی می‌کند و دارای ضریب
همبستگی بالای ۰/۹۹ می‌باشد. در این پژوهش مدل‌های
ایزوترمی نیز مورد بررسی قرار گرفت. ضریب همبستگی

پلیمر سنتزی سولفونه شده (PAM-SO₃)، برای
حذف رنگ دایرکت بلو از محلول‌های آبی بکار رفت. نتایج
نشان داد که این جاذب دارای پتانسیل جذبی بالایی در
حذف رنگ دایرکت بلو می‌باشد. افزایش pH اثر منفی و
مقدار جاذب اثر مثبت در جذب رنگ داشت. همچنین
یافته‌های پژوهش نشان داد که بهترین شرایط به منظور
حذف دایرکت بلو در مقادیر pH برابر ۲، زمان ۴۵ دقیقه،



حذف می‌نماید. مقادیر منفی ΔG در دماهای مختلف نشان می‌دهد که ماهیت جذب دایرکت بلو تصادفی می‌باشد. در پایان پیشنهاد می‌گردد که جاذب فراوری شده به جهت داشتن پتانسیل بالا و صرفه اقتصادی در حذف انواع مختلف آلاینده‌ها مورد ارزیابی دقیق‌تر و گسترده‌تری قرار گیرد.

($R^2=0.97$) نشان می‌دهد ایزوترم لانگمیر مناسب‌ترین مدل است. همچنین مقدار ($\Delta H = -36/301 \text{ KJ / mol}$) نشان می‌دهد فرایند جذب یک فرایند گرماده می‌باشد. مقدار منفی ($\Delta S = -95/28 \text{ J/Kmol}$) بیانگر آنست که جاذب، آلاینده را طی یک فرایند پایدار و کاملاً تصادفی

منابع

رضایی، ک.، پورباقری، ه.، خوبی جوانشیر، آ. جعفرزاده، و. "به کارگیری روش‌های تصفیه فیزیکی و زیستی برای حذف سموم کشاورزی دیازینون و مالاتیون در آب، شیلات، مجله منابع طبیعی ایران، " دوره ۷۰، شماره ۳. سال ۱۳۹۶.

ایران پور، م. فدوی، ع. زارع، م.ع. عمادی، م. "حذف رنگ از محلول‌های آبی توسط پنتا آزا تترا اتیلن ساپورت شده بر روی پلی اکریل آمید به عنوان یک جاذب جدید: بررسی سینتیک و ایزوترم جذبی،" مجله مواد نوین، جلد ۸، شماره ۱. سال ۱۳۹۶.

شکوهی، ر. تقوی، م. جوشنی، غلامحسین. جعفری، سیدجواد. کاشیتراش اصفهانی، زهرا. "مطالعه تعادل و سینتیک جذب رنگ دایرکت بلو ۱۷ توسط گل قرمز از محیط‌های آبی." مجله بهداشت و توسعه. سال سوم/شماره ۱ /بهار ۱۳۹۳.

سندی، ا. میرزایی، ر. حذف رنگ دایرکت یلو ۲۱ با استفاده از پودر سیمان هیدراته از محلول آبی. مجله بهداشت و توسعه. سال هفتم/شماره ۱ /بهار ۱۳۹۷.

Aharoni, C. and M. Ungarish. 1977. Kinetics of activated chemisorption. Part 2. Theoretical models. Journal of the Chemical Society Faraday Transactions. 73: 456.

Al-Ghouti MA, Khraisheh MAM, Allen SJ, Ahmad MN. 2003. The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. J. Environ. Manage.;69(3):229-38.

Arsène, H. Yonli., H. A. Jean. K. 2014. α -Endosulfan Removal from Water by Adsorption over Natural Clays from Burkina Faso: An Isothermal Study", Journal of Materials Science and Chemical Engineer. Vol 2, No. 11.

Azouaou, N. Sadaoui, Z. Djaafri, A. Mokaddem, H. 2010. Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: Equilibrium, kinetics and thermodynamics", J. of Hazard. Mater., 184, 126-134.

Biglari, H. Javan, N. Khosravi, R. Zarei, A. 2016. Direct Blue 71 Removal from Aqueous Solutions by Adsorption on Pistachio Hull Waste: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies. Iranian Journal of Health Sciences. 4(2): 55-70.

Bulut, Y. Baysal, Z. 2006. Removal of Pb (II) from wastewater using wheat bran. Journal of environmental management", 78(2), 107-113,

Choy, K. K. H., G. McKay, and J. F. Porter. 1999. Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon. Resour. Conserv. Recycl. 27: 57-71.

Deepika, D. K. Anil, D. 2014. Efficacy of various biosorbents for removal of endosulfan from water environment", Volume 6, Issue 3.



Emadi M, Zare M.A. Separating Fuchsin from the Contaminated Water with the Application of Rice Crust as a Low- Cost Bioactive Absorber. *J of Water Res Eng* 2010; 4.

El Nemr, A. Ola, A. El-Sikaily, A. Khaled, A. 2009. Removal of Direct blue-86 From Aqueous Solution by New Activated Carbon Developed From Orange Peel. *J Hazard Mater.* 15;161(1):102-10. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.03.060.

Finch, CA. "Specialty polymers", New York, Wiley,

Freundlich, H. M. F. 1906. Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem.* 57: 385-470.

Friedman, M. Savage.L.J. 1947. Planning Experiments Seeking Maxima, in *Techniques of Statistical Analysis*", eds. C. Eisenhart, M. W. Hastay, and W. A. Wallis, New York, McGraw-Hill, pp. 365-372.

Ghaedi,M. Khajesharifi,H. Yadkuri,A. Roosta, H. M. Sahraei,R. Daneshfar,A. 2012. Cadmium hydroxide nanowire loaded on activated carbon as efficient adsorbent for removal of Bromocresol Green, *Spectrochimica Acta Part A* 86. 62–68.

Golkari M, Ghaneian M, Ehrampoush M. 2015. Dehvari M. Investigation of Russian Knapweed flower powder efficiency in removal of reactive Red 198 dye from textile synthetic wastewater. *Toloo-e-behdasht*; 13(5):92-103. Persian

Gulnaz, O. Sahnurova, A. Kama, S. 2011. Removal of Reactive Red 198 from aqueous solution by *Potamogeton crispus*", *Chemical Engineering Journal*, 174(2–3), 579-8.

Ho, Y McKay.S. G. 1998. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood, *Process Saf. Environ. Prot.* 76 183–191.

Ho, Y. S. McKay,G. *Trans. J.* 1999. *Chem. E.* 77. 165.

Koner,S. Kumar Saha, B. Kumar,R. Adak,A. 2001. *Int. J. Curr. Res.* 33. 128–133.

Lagergren, S. 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe, *Kungliga. Svenska vetenskademiens, Handlingar*, 24, 1–39.

Lagergren, S. 2017. Zur Theorie der sogenannten Adsorption geloster Stoffe K. *Sven. Vetenskapsakad. Handl.* 24. 1–39.

Langmuir, I. 1918. 1898Adsorption of gases on plain surfaces of glass mica platinum. *J. Am.Chem. Soc.* 40: 136-403.

Lu CS, Chen CC, Mai FD, Li HK. 2009. Identification of the degradation pathways of alkanolamines with TiO₂ photocatalysis. *J Hazard Mater*, 165(1- 3): 306-16. 2. Merzouk.

Mckay, G. Ho, Y.S. 1999. Pseudo-second order model for sorption processes", *Biochem*, 34, 451–465.

Mousavi SA, Khashij M, Shahbazi P. 2016. Adsorption Isotherm Study and Factor Affected on Methylene Blue Decolorization using Activated Carbon Powder Prepared Grapevine Leaf. *J Saf Promot Inj Prev.*;3(4):249-56. [In persian]



Rabia, R. Tariq, M. Jamil, A. Muhammad, S. Umer, S. Z. Waheed, . Furqan, A. 2011. J. Chem. Soc. Pak. 33. 228-232.

Saha, A. Gajbhiye, V. Suman, T. K. Rajesh, G. K. 2014. Rakesh Simultaneous Removal of Pesticides from Water by Rice Husk Ash: Batch and Column Studies. Volume 86. Number 11. pp. 2176-2185,

Shen, C. Wen, Y. Kang, X. Liu, W. 1982. Chemical Engineering Journal", 166:474, 2011.

Uddin M, Sultana Y, Islam M. 2016. Nano-sized SnO₂ Photocatalysts: Synthesis, Characterization and Their Application for the Degradation of Methylene Blue Dye. JSR.;8(3):399-411.

Vinod, K. Imran, A. 2008. Removal of Endosulfan and Methoxychlor from Water on Carbon Slurry. Environ. Sci. Technol. 42 (3), pp 766–770.

Weber, W.J. Morris, J.C. 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution, J. Santi. Eng. Div. ASCE, 89 (SA2), 31–59,

Zare, M. A. Husain, S. W. 2017. Tehrani, P. A. Azar, "Pentaazatetraethylene supported polyacrylamide (PAA-N5) as a novel adsorbent for the efficient removal of industrial dyes from aqueous solutions: adsorption isotherms and kinetics", Monatsh Chem 148, 191–197.

Zare, M. A. Husain, S. W. Tehrani, M. S. Azar, P. A. 2017. Pentaazatetraethylene supported polyacrylamide (PAA-N5) as a novel adsorbent for the efficient removal of industrial dyes from aqueous solutions: adsorption isotherms and kinetics, Monatsh Chem 148, 191–197.

Zazouli, MA. Yousefi, Z. Cherati, aY. Tabarinia, H. Tabarinia, F. BA. Adergani, 2014. Evaluation of LCysteine Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes on Mercury Removal from Aqueous Solutions" J Mazand Univ Med Sci; 24(109):10-21.

Zheng, H. Han, L. Ma, H. Zheng, Y. Zhang, H. Liu, D. 2008. .Liang Adsorption characteristics of ammonium ion by zeolite 13X. Journal of Hazardous Materials 158(2), 577–584.



Removal Direct Blue Dye from Aqueous Solution Using Sulfonated Polyacrylamide Polymer (PAM-SO₃) As a Novel Adsorbent

Seyed Yaghoub Krimi¹, Safar Marofi^{2*}, Mohamad Ali Zare³

Abstract

Entering environmental pollutants into water resources have harmful effects on human health and environment. In recent years, adsorption methods using adsorbents to remove contaminants from water resources have been abundant. Sulfonated and Pentaaza. sulfonated polyacrylamide polymer (PAM-SO₃) as a novel adsorbent can be effective for removal of chemical pollutants of the aquatic solution. The purpose of this research is removal of Direct Blue using PAM-SO₃ as an adsorbent from polluted water in vitro. The effects of variables such as pH, contact time, initial concentration, adsorbent amount were observed to reach best adsorption conditions. Isotherms of Langmuir, Freundlich and Temkin have been fitted with the data of experiment. In addition, kinetics of pseudo- first order, pseudo- second order, intra-particle diffusion and Elovich were also fitted with the ²experiment data. Also, the results indicated that the best conditions for removal of Direct Blue dye were: pH= 2, removing time= 45 minutes, adsorbent dosage= 0.014 g and initial concentration of dye= 800 mg L⁻¹. For PAM-SO₃, Langmuir isotherms showed a good agreement with the experimental data. Using this model to maximize absorption capacity of 5000 (mg g⁻¹) for PAM-SO₃. Absorption rates showed a quick responses which was less than one hours. Based on these results, the adsorption kinetics of pseudo-second- order was more consistent with the experimental data (R²=0.99). The results show that PAM-SO₃ adsorbent is effective in removing Direct Blue contaminants from the aqueous solutions due to its high surface area and rapid kinetics of the reactions. Therefore, PAM-SO₃ is recommended as an efficient adsorbent to remove Direct Blue from aqueous solutions.

Key words: Adsorption, Isotherms models, Kinetics models, Direct Blue.

¹PhD Candidate of Water Engineering Department, Bu-Ali Sina University, Hamedan, 6517833131, Iran.

^{2*}Professor of Water Engineering Department, Bu-Ali Sina University, Hamedan, 6517833131, Iran.

³Assistant Professor of Chemistry Department, Islamic Azad University, Marvdasht Branch, Marvdasht, Iran.

Research Paper

Removal Direct Blue Dye from Aqueous Solution Using Sulfonated Polyacrylamide Polymer (PAM-SO₃) As a Novel Adsorbent

Seyed Yaghoub Karimi¹, Safar Marofi^{2*}, Razie Ebrahimi³, Ali Akbar Sabzi Parvar⁴

¹ PhD student, Department of Water Engineering, Bu Ali Sina University, Iran.

² Professor, Department of Water Engineering, Bu Ali Sina University, Iran.

³ PhD student, Department of Water Engineering, Bu Ali Sina University, Iran.

⁴ Professor, Department of Water Engineering, Bu Ali Sina University, Iran.



10.22125/IWE.2021.216615.1283

Received:

April,18.2019

Accepted:

septemper 20..2020

Available online:

June.01.2022

Keywords:

**Evaporation
Management, foam
PVC, Water Resources**

Abstract

Subject: Arid and semi-arid location of Iran and decreasing rainfall has doubled the importance of managing the country's water resources. The amount of water lost by evaporation from water reservoirs is sometimes greater than the amount of water used to produce agricultural products.

Objectives: Using modern methods to reduce evaporation from reservoirs, basic measures should be taken. The aim is to investigate the effect of fumigant material on preventing the evaporation of free reservoirs by considering environmental, operational, technical and economic standards in laboratory dimensions.

Research Method: The research was conducted in the meteorological site of Bu Ali Sina University of Hamadan. The experiment was performed with two replications in March 2016 and November 2017. In Experiments 1 and 2, 2 plastic pans with a diameter of 400 and a depth of 130 mm and 2 standard evaporation pans were used, respectively. The pans were filled with Hamedan city water. In this study, one pan was used as a control and the other pan was covered with a funnel ring with a diameter of 6.5 cm each.

Results: The results show that the average of the sample and control pan for the first experiment is 17 and 44 and for the second experiment is 18 and 75 mm. The magnitude of the mean values of evaporation in the control pan from the sample pan indicates more evaporation in the control pan. The amount of evaporation is directly related to the amount of surface coverage, so that in Experiment 1, considering that the surface is covered with foam PVC plates is equal to 63.33% and the amount of empty spaces

* **Corresponding Author:** Safar Marofi.

Address: Department of Water Engineering, Bu Ali Sina University, Iran.

Email: marofisafar59@gmail.com

Tel: 09183143686

between the plates is 36.67%, The evaporation percentage was calculated to be 55%. In Experiment 2, the amount of surface coverage with foam PVC plates was equal to 72% and the amount of empty space between the plates is equal to 28%, the evaporation percentage was calculated to be 71%. Evaporation reduction values for experiments 1 and 2 were calculated as 55% and 71%, respectively. A smaller significance level of 0.05 indicates that the pans are statistically significantly different from each other. The results show that the foam PVC is efficiency in increasing evaporation. This material can be used to control of the evaporation in water resource.

1. Introduction

Iran's location on the belt of arid and semi-arid regions of the world as a result of reduced rainfall and high levels of evaporation has doubled the importance of planning and managing the country's water resources. In arid areas, large amounts of water are wasted from the surface of water tanks and canals by evaporation, but often due to the absence of steam, this water loss is not visible. The amount of water lost due to evaporation from water tanks, which have a relatively large surface area (compared to the volume of stored water), is sometimes more than the amount of water used to produce the product.

2. Materials and Methods

The research was conducted in the meteorological site of Bu Ali Sina University of Hamadan. The experiment was performed with two replications in March 2016 and November 2017. In Experiments 1 and 2, 2 plastic pans (with a diameter of 400 and a depth of 130 mm) and 2 standard evaporation pans were used, respectively. The pans were filled with Hamedan city water. In this study, one pan was used as a control and the other pan was covered with a funnel ring with a diameter of 6.5 cm each.

3. Results

The results show that the average of the sample and control pan for the first experiment is 17 and 44 and for the second experiment is 18 and 75 mm. The magnitude of the mean values of evaporation in the control pan from the sample pan indicates more evaporation in the control pan. The amount of evaporation is directly related to the amount of surface coverage, so that in Experiment 1, considering that the surface is covered with foam PVC plates is equal to 63.33% and the amount of empty spaces between the plates is 36.67%, The evaporation percentage was calculated to be 55%. In Experiment 2, the amount of surface coverage with foam PVC plates was equal to 72% and the amount of empty space between the plates is equal to 28%, the evaporation percentage was calculated to be 71%. Evaporation reduction values for experiments 1 and 2 were calculated as 55% and 71%, respectively. A smaller significance level of 0.05 indicates that the pans are statistically significantly different from each other. The results show that the foam PVC is efficiency in increasing evaporation. This material can be used to control of the evaporation in water resource.

4. Discussion and Conclusion

The area under the observed curves is equal to the volume of water lost from the sample and control surface. Based on this, the area between the sample curve to the control curve was calculated to evaluate the efficiency of phonization in reducing evaporation (Afkhami et al., 1397). Finally, the recorded data were analyzed using SPSS software and t-test. Also, the percentage reduction of daily evaporation of the sample compared to the control and the percentage of water stored using the fungicide is shown. Naturally, the conditions governing the evaporation process in different months cause different effects of factors affecting evaporation, which ultimately leads to differences in evaporation values. On the other hand, the rate of evaporation is directly related to the coated surface. In general, the average of

statistical values for evaporation in the control pan is larger than the sample pan, which indicates more evaporation in the control pan than the sample pan. Because the level of significance in the sample and control pan is less than 0.05, so it can be concluded that the two panes are statistically significant differences with each other. In other words, "the height of water in the sample and control pan, which indicates the amount of evaporated water, is different from each other."

5. Six important references

1. Interview with the Iranian designer of "California Black Balls", September 28, 2015, Iranian Students News Agency (ISNA), <https://www.isna.ir/news/94060703789/>
2. Alizadeh, A. 2011. Principles of Applied Hydrology (28th ed.). Mashhad: Ferdowsi University of Mashhad
3. Majidi Khalilabad., M., Alizadeh, A., Farid Hosseini, AR and Vazifehdoost, M. 1396. Evaporation from lakes and dam reservoirs: Development of a distance measurement algorithm for water energy balance and reference surface. Iranian Water Resources Research 169-154: (2) 13.
4. Mazaheri, A. and Abedi Koopai, J. 1397. Reducing evaporation from water reservoirs using floating coatings, Iranian Soil and Water Research, Volume 49, Number 3, August and September.
5. McMahon T.A., MC. Peel, L. Lowe, R. Srikanthan, T.R. McVicar. 2013. Estimating actual, potential, reference crop and pan evaporation using standard meteorological data: a pragmatic synthesis. Hydrology and Earth System Sciences, 17(4):1331.
6. PVC Foam. Typical properties. 2018.<https://docs.online.com/5286/0900766b80dc30fc.pdf>.

Acknowledgments

We are grateful to the University of Bu-Ali Sina for their support and assistance during the study