



ارزیابی کارایی خاک اره درخت زیتون تلخ در حذف رنگ و فلزات سنگین از فاضلاب صنایع نساجی

مرجان مهرباب پور: کارشناس ارشد، عضو کمیته تحقیقات دانشجویی دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مشهد، مشهد، ایران. *
engineermehrab@gmail.com (نویسنده مسؤل)

مجتبی داودی: استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تربت حیدریه، تربت حیدریه، ایران.
davoudi85@gmail.com

حسین علیدادی: دانشیار، مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مشهد، مشهد، ایران.
alidadih@mums.ac.ir

مریم دولت آبادی: کارشناس ارشد، عضو کمیته تحقیقات دانشجویی دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مشهد، مشهد، ایران.
dolatabadimaryam222@gmail.com

چکیده

مقدمه: رنگ‌ها و فلزات سنگین از جمله آلاینده‌های خطرناکی هستند که اغلب با هم در فاضلاب صنایع نساجی یافت می‌شوند. این آلاینده‌ها تأثیر مخرب زیست محیطی قابل توجهی در اکوسیستم گیاهان و جانوران آبی گذاشته و می‌تواند خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آب را تغییر دهند.

روش کار: در این مطالعه تجربی و در مقیاس آزمایشگاهی، تأثیر فاکتورهای مختلف شامل غلظت اولیه رنگ (۵-۵۰ mg/L) و مس (۱-۱۰ mg/L)، pH (۲-۱۰)، دز جاذب (۱-۸ g/L)، زمان تماس (۵-۹۰ min) در کارایی حذف همزمان رنگ و مس مورد بررسی قرار گرفت. جهت طراحی آزمایش از مدل طرح مرکب مرکزی (CCD) و متدولوژی سطح پاسخ (RSM) استفاده شد.

یافته‌ها: حداکثر کارایی خاک اره در حذف رنگ و مس به ترتیب برابر با ۹۸/۰۳٪ و ۹۹/۹٪ بدست آمد. در این مطالعه رفتار جذب رنگ و مس بر روی خاک اره با ایزوترم لانگمویر تطابق بهتری داشت و مقدار R^2 به ترتیب برای حذف رنگ و مس برابر با ۰/۹۹۴ و ۰/۹۷۱۲ محاسبه شد. همچنین مطالعات سینتیک همبستگی بیشتری را با معادله شبه درجه دوم برای رنگ و مس با مقدار R^2 مشابه و برابر با ۰/۹۹۹۸ نشان داد.

نتیجه‌گیری: خاک اره درخت زیتون تلخ به عنوان یک جاذب ارزان قیمت و در دسترس می‌تواند جایگزین مناسب و مطمئن جاذب‌های گران قیمت و پرهزینه گردد و به صورت یک روش مؤثر در جهت حذف رنگ و فلز سنگین مس به کار گرفته شود.

واژگان کلیدی: رنگ کاتیونی، فلز سنگین مس، خاک اره درخت زیتون تلخ

مقدمه

فاضلاب تولیدی از واحدهای رنگرزی صنایع نساجی یکی از منابع مهم و اساسی، آلودگی محیط زیست است. محتوای این فاضلابها شامل تنوع وسیعی از رنگها و مواد شیمیایی از ترکیبات معدنی تا پلیمرها و دیگر محصولات آلی و معدنی است که موجب اعتراضات زیست محیطی گردیده است (۱). نمکهای فلزات مختلفی در صنعت نساجی استفاده می‌شود، معمولاً شامل مس، کروم، نیکل، کبالت می‌باشد، که به دلیل تمایل به رمق کشی بالایی که دارند مورد استفاده قرار می‌گیرند. نمک سولفات مس در رنگرزی پارچه‌های نخی و ابریشمی جهت بهبود ثبات شستشو مصرف زیادی را به خود اختصاص داده است. تخلیه فاضلاب تصفیه نشده یا تصفیه ناکافی پساب‌های حاوی رنگ و فلزات سنگین باعث بروز اختلالاتی در انسان و محیط زیست می‌گردد. از آن جایی که رنگ‌های آزو اغلب دارای وزن مولکولی بالا و دارای حلقه‌های آروماتیک هستند به تجزیه بیولوژیکی مقاوم بوده و برای میکروارگانیسم‌ها سمی می‌باشند. مواد رنگزایی که در گروه رنگهای آزو قرار دارند، آمین‌های حلقوی سمی تولید می‌کنند که منجر به تشکیل ترکیبات نیتروزوآمین می‌شوند که شدیداً سرطانزا می‌باشد و صدمات جبران ناپذیری را به محیط وارد می‌کند (۲-۴). همچنین مطالعه‌ی محققین نشان داده است که این رنگزها باعث آلرژی پوستی، درماتیت و سرطان در انسان شده و همچنین با رنگین نمودن پساب ضمن کاهش زیبایی، با کم کردن انتقال نور و کاهش اکسیژن محلول، منجر به بروز پدیده اتروفیکاسیون و اختلال در فرایند فتوسنتز شده و حیات آبریان به خصوص ماهی‌ها را به خطر می‌اندازند (۵-۷). اگرچه بدن انسان می‌تواند مقدار زیاد مس را تحمل کند، اما مقدار زیاد آن برای سلامت انسان مضر است. مس به دلیل داشتن تجمع زیستی می‌تواند در طول یک زنجیره غذایی به صورت تصاعدی افزایش یابد. گزارش‌های زیادی در مورد مسمومیت با مس در نتیجه بلع آب‌هایی که با مس آلوده شده بودند و همچنین به خاطر مصرف نمک‌های حاوی مقادیر بالای مس وجود دارد. قرار گرفتن طولانی مدت در معرض مس، باعث آبریزش بینی، دهان و چشم، سردرد، دل درد، سرگیجه و اسهال و استفراغ، تپش قلب و مشکلات تنفسی می‌شود. جذب بیش از حد مجاز مس باعث آسیب کبد و

کلیه و حتی مرگ می‌شود. اما سرطان زایی مس هنوز اثبات نشده است. مس هم به شکل فلزی و هم به صورت فلز پرکننده یافت می‌شود. استنشاق فیوم های مس عوارضی در ریه ایجاد میکند که کوپروزیس نامیده می‌شود. در بیماری ویلسون، سمیت مس باعث کم‌خونی، سیروز هپاتیتی، آسیب مغز، زخم معده، بیماری‌های کلیوی و رسوبگذاری مس در قرنیه تغییراتی در استخوان، افزایش کلسترول، سبز شدن موها و حتی مرگ را منجر می‌شود. در بسیاری از مقالات علمی، رابطه میان قرار گرفتن در معرض غلظت بالای مس برای مدت طولانی و کاهش هوش در نوجوانان مشخص شده است. ارتباط آن با ایجاد سرطان در انسان مورد بررسی است (۴، ۸). حضور آلاینده های رنگی حتی در مقادیر کمتر از ۱ میلی گرم در لیتر از نظر ظاهری قابل رویت و مهم می‌باشد استاندارد مس در آب آشامیدنی به مقدار ۱ میلی گرم در لیتر توسط سرویس خدمات بهداشتی امریکا تعیین گردیده است و حد مجاز تخلیه به آب‌های سطحی ۲ میلی گرم در لیتر می‌باشد (۹). روش‌های مختلفی برای حذف رنگ و فلزات سنگین از فاضلاب‌ها وجود دارد که می‌توان به فرایندهای فیزیکی از جمله فیلتراسیون غشایی (۱۰)، تبادل یون (۱۱)، اسمز معکوس (۱۲)، روش‌های بیولوژیکی (۱۳)، شیمیایی شامل الکتروفتون و اکسیداسیون الکتروشیمیایی (۱۴) و روش‌های ازناسیون (۱۵) و .. اشاره کرد. Dutta و همکاران (۲۰۱۰) در حذف همزمان رنگ متیلن بلو و فلز کادمیوم با خاکستر فرار توانستند، از این سیستم به عنوان یک گزینه مناسب برای حذف همزمان متیلن بلو و کادمیوم استفاده کنند. این فرایند قادر به حذف بیش از ۸۸ درصد فلز سنگین و بیش از ۷۰ درصد رنگ می‌باشد (۱۶). Wang و همکاران (۲۰۰۶) با استفاده از خاکستر زغال سنگ برای حذف رنگ و فلز سنگین از فاضلاب دریافتند که خاکستر اصلاح شده به نحو موثری قادر به حذف رنگ متیلن بلو می‌باشد ولی نمی‌تواند تأثیری روی رنگ رودامین B داشته باشد حذف مس و نیکل توسط جاذب به نحو موثری از ۳۰٪ تا ۹۰٪ بسته به غلظت اولیه انجام می‌شود (۱۷). رنگ کاتیونی قرمز ۴۶ به دلیل درخشندگی، سهولت در کاربرد، پایداری مطلوب در طی شستشو و مصرف انرژی کم از جمله مهم‌ترین عواملی هستند که باعث شده این رنگ کاربرد گسترده‌ای در صنعت نساجی پیدا کند. رنگ قرمز

سولفات مس استفاده می‌شود لذا در این مطالعه از رنگ کاتیونی قرمز ۴۶ و مس انتخاب و حذف همزمان این دو آلاینده با استفاده از خاک اره مورد مطالعه قرار گرفت.

تلاقی دو منحنی به عنوان pH ایزو الکتریک معرفی شد (۲۳).

مطالعات ایزوترم جذب

برای ارزیابی مدل ایزوترمی، مقادیر مختلف (۱/۵، ۲، ۳، ۴ و ۶ گرم) جذب را در غلظت‌های رنگ برابر با ۳۰ و مس برابر با ۵ میلی گرم بر لیتر در pH ۷ در مدت زمان ۴۰ دقیقه مخلوط شد و ایزوترم های فروندلیچ، لانگمویر مورد بررسی قرار گرفت. معادله ۱ شکل خطی مدل فروندلیچ و معادله ۲ مدل خطی ایزوترم لانگمویر را نشان می‌دهد (۲۴).

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{معادله ۱}$$

k_f و n ثابت فروندلیچ می‌باشد. با افزایش k_f ظرفیت جذب جذب جاذب افزایش می‌یابد، برآزش داده‌ها در ایزوترم فروندلیچ نشان دهنده‌ی ناهمگن بودن سطح جاذب می‌باشد. مقدار توان $1/n$ نشان دهنده شدت جذب در سیستم جذب می‌باشد. در اغلب موارد توان بین ۱ و ۱۰ نشان دهنده‌ی جذب سودمند است و در صورتی که مقدار عددی n نزدیک به ۱ باشد ناهمگن بودن سطح کمتر و با نزدیک شدن به ۱۰ ناهمگن بودن سطح بیشتر است.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} b C_e} + \frac{1}{q_{\max}} \quad \text{معادله ۲}$$

q_m و b ثابت‌های جذب لانگمویر بوده که مرتبط با حداکثر ظرفیت جذب و انرژی جذب می‌باشد. بر اساس این مدل لایه جذبی شامل یک لایه مولکولی بوده و کلیه محل‌های جذب، جذب تک لایه ای با انرژی جذب یکسان دارند و پس از جذب یک واحد به حد اشباع می‌رسد و هیچ بر همکنشی بین مولکول‌های جذب شونده صورت نمی‌گیرد. مشخصه‌ی ضروری ایزوترم لانگمویر توسط ثابت R_L که به پارامتر تعادلی معروف است، به صورت معادله ۳ تعریف می‌شود.

$$R_L = \frac{1}{1+bC_0} \quad \text{معادله ۳}$$

کاتیونی ۴۶ جزء رنگ‌های کاتیونیک یا بازیگ و از طرفی جزء رنگ‌های آزو و راکتیو محسوب می‌گردد (۱۸، ۱۹)، و از آن جایی که برای ثبات رنگ کاتیونی بر روی الیاف از

روش کار

این مطالعه به صورت تجربی در مقیاس ناپیوسته برای تعیین تأثیر غلظت اولیه رنگ و مس، pH، مقدار دُز جاذب و زمان تماس بر کارایی حذف همزمان رنگ و مس با استفاده از نرم افزار Design expert و طرح مرکب مرکزی مورد مطالعه قرار گرفت. رنگ قرمز کاتیونی از شرکت نساجی شادیلون مشهد و سایر مواد شیمیایی از جمله سولفات مس، اسیدکلریدریک و سدیم هیدروکسید از شرکت مرک (Merck) آلمان خریداری شدند. جهت تهیه خاک اره به عنوان جاذب، از شاخه های درخت زیتون تلخ استفاده شد. شاخه های این درخت، در فضای آزاد کاملاً خشک شده، در آزمایشگاه آسیاب و در نهایت با استفاده از الک‌های استاندارد ASTM^۱ دانه بندی و با مش ۵۰ (اندازه ۳۰۰ میکرون)، الک شد. همچنین برای رفع آلودگی‌های خاک اره، ۵۰ گرم از خاک اره را با اسیدکلریدریک ۱۰٪ به مدت نیم ساعت جوشانیده و سپس برای رفع باقی مانده اسید با آب مقطر شستشو داده شد تا تست نیترات نقره منفی شود نمونه حاصل به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰-۸۰ درجه سانتیگراد در آون جهت خشک شدن قرار گرفت و جاذب آماده شد درون یک ظرف سر بسته برای جلوگیری از آلودگی نگهداری شد؛ و از این جاذب برای آزمایشات استفاده شد (۲۰) برای انجام آزمایشات از ارلن های ۲۵۰ ml حاوی ۱۰۰ میلی لیتر مخلوط واکنش به عنوان راکتور استفاده شد فرایند جذب طبق جدول طراحی توسط نرم افزار صورت پذیرفت. مقدار باقی مانده رنگ با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۵۳۰ نانومتر (۲۱) و مقدار باقی مانده مس با دستگاه جذب اتمی مطابق با روش استاندارد متد اندازه گیری شد (۲۲). برای تعیین pH نقطه ایزو الکتریک، ۵۰ ml از نیترات پتاسیم (M ۰/۰۱) به درون ظروف شیشه ای اضافه شد و با استفاده از سود و اسیدکلریدریک در محدوده ۲-۱۲ تنظیم شد. سپس ۰/۰۲ گرم جاذب به هر کدام از ظروف اضافه شده و برای ۴۸ ساعت بهم زده شد و نمودار pH اولیه در مقابل pH نهایی رسم شد و نقطه

طرح مرکب مرکزی (CCD) مجموعه ای از تکنیک‌های آماری است که در بهینه سازی فرایندها بکار می‌رود به دلیل اینکه حداکثر اطلاعات را با کمترین تعداد اجرا و همچنین تحقیق بررسی اثرات اصلی و مقابل متغیرهای مورد بررسی می‌باشد. با کمک این طرح آماری کلیه ضرایب مدل رگرسیون درجه دوم و اثر متقابل فاکتورها با توجه به معادله ۶ قابل برآورد هستند (۲۹، ۳۰).

معادله ۶

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^n b_{ii} x_i^2$$

که در آن Y متغیر پاسخ (کارایی حذف رنگ و مس) b_0 عرض از مبدأ، b_1 ضریب رگرسیون محاسبه شده از مقادیر بدست آمده از Y و X_1 سطوح کد گذاری شده از متغیرهای مستقل است، بخش‌های $X_i X_j$ و X_i^2 به ترتیب شامل ضوابط برهمکنش (اثر متقابل) و اثر درجه دوم می‌باشد. در این روش هر متغیر در پنج سطح تعریف می‌شود به این صورت که برای هر عامل، مقادیر واقعی حد بالا و پایین به ترتیب تحت عناوین کد شده سطح $+a$ و $-a$ و حد بالا، صفر و پایین تحت عنوان مقادیر کد شده سطح $+1$ ، سطح صفر و سطح -1 تعریف می‌شود بنابراین برای هر عامل ۵ سطح انتخاب شد که در جدول ۱ نشان داده شده است.

در صورتی که $R_L = 0$ باشد ایزوترم غیر قابل برگشت، $0 < R_L < 1$ باشد ایزوترم مطلوب و اگر $R_L = 1$ باشد ایزوترم خطی و در نهایت اگر $R_L > 1$ باشد ایزوترم نامطلوب است (۲۵، ۲۶).

مطالعه سینتیک جذب

مطالعه سینتیک به وسیله اختلاط ۶ گرم در لیتر دُز جذب در pH برابر با ۷ در زمان‌های ۰ تا ۹۰ دقیقه با غلظت ۲۷/۵ میلی گرم بر لیتر رنگ و ۴/۱۵ میلی گرم بر لیتر مس انجام شد. فرم غیرخطی سینتیک درجه اول در معادله ۴ نشان داده شده است.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_f t \quad \text{معادله ۴}$$

q_t برابر با مقدار جرم جذب شده در زمان t و q_e مقدار جرم جذب شده در حالت تعادل (mg/g) و k_1 ثابت تعادلی سرعت سینتیک مرتبه اول (min^{-1}) می‌باشد سینتیک درجه دوم با توجه به رابطه ۵ محاسبه می‌گردد (۲۷، ۲۸).

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{معادله ۵}$$

که q_e مقدار mg/g جرم جذب شده در حالت تعادل و K_2 ثابت سرعت تعادلی معادله سینتیک درجه دوم است.

روش طرح آزمایش و تحلیل آماری

جدول ۱ متغیرها و محدوده تغییرات

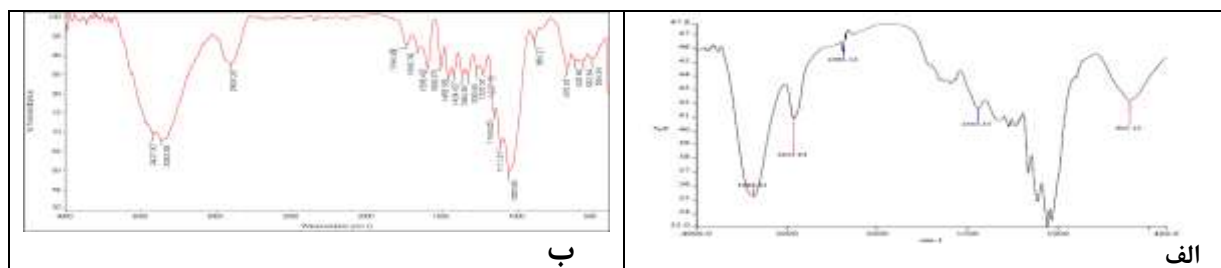
فاکتور	واحد	علامت کد شده	علامت واقعی	سطوح				
				$-\alpha$	-۱	صفر	+۱	$+\alpha$
غلظت رنگ	mg/L	X_1	A	۵	۱۸/۰۳۹۹	۲۷/۵	۳۶/۹۶	۵۰
غلظت مس	mg/L	X_2	B	۱	۳/۶۰	۵/۵	۷/۳۹	۱۰
pH	-	X_3	C	۲	۴/۳	۶	۷/۶۸	۱۰
زمان تماس	min	X_4	D	۵	۲۹/۶۳	۴۷/۵	۶۵/۳۶	۹۰
دز جذب	g/L	X_5	E	۱	۳/۰۲۸	۴/۵	۵/۹۷	۸

یافته ها

طیف بینی مادون قرمز

شناسایی گروه های عاملی جاذب با استفاده از طیف تبدیل فوریه مادون قرمز صورت گرفت. طیف FTIR برای

جاذب تولید شده قبل از فرایند جذب و همچنین بعد از حذف همزمان رنگ و مس صورت پذیرفت (شکل ۱ و ۲).



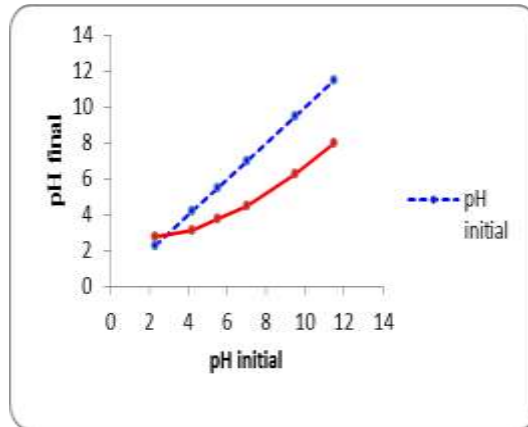
شکل (۱) طیف مادون قرمز الف) قبل از فرایند جذب ب) بعد از فرایند جذب همزمان رنگ و مس

بوده است طیف قبل از جذب در فرکانس ۳۳۶۶ گروه عاملی OH- را در سطح خود داشته است که بعد از حذف همزمان رنگ و مس به 3363 cm^{-1} تغییر کرده و بعد از جذب مس به 3419 cm^{-1} ظاهر شده و بعد از حذف همزمان به فرکانس 3427 cm^{-1} جابجا شده است که نشان دهنده فعالیت بیشتر این گروه نسبت به سایر گروه های عاملی موجود در سطح خاک اره می باشد (۳۱).

پتانسیل در نقطه ایزو الکتریک pH_{pzc}

بعد از سپری شدن ۴۸ ساعت تماس جاذب با محلول ۰/۰۱ مولار نمک پتاسیم نیترات، pH نهایی محلول اندازه گیری شد سپس منحنی تغییرات pH نهایی در برابر pH اولیه رسم شد، و بر اساس آن pH_{pzc} تعیین شد. که در شکل ۲ منحنی تغییرات pH نهایی در برابر pH اولیه نشان داده شده است.

طیف مادون قرمز قبل از جذب چندین گروه عاملی را در سطح خود نشان می دهد. به طوری که فرکانس هایی که در محدوده 3100 cm^{-1} تا 3600 cm^{-1} ظاهر می شوند مربوط به گروه عاملی OH- می باشند. در این طیف فرکانس 3366 cm^{-1} به این گروه عاملی نسبت داده می شود. همچنین طول موج 2925 cm^{-1} در این طیف وجود دارد که بیانگر کشش نامتقارن C-H است زیرا موقعیت پیک در فرکانس های 2700 cm^{-1} تا 3000 cm^{-1} به گروه C-H مربوط می شود. فرکانس هایی که در پیک 2336 cm^{-1} ظاهر شدند را به گروه عاملی N=C در خاک اره نسبت داده که در این طیف فرکانس 2364 cm^{-1} به این گروه مربوط می شود. جذب کششی C-O، در ناحیه 1000 cm^{-1} تا 1450 cm^{-1} ظاهر می شود که در این طیف فرکانس 1443 cm^{-1} وجود گروه عاملی C-O را تأیید می کند. پیک در طول موج های 600 cm^{-1} تا 850 cm^{-1} مربوط به گروه ارتعاشات O-HCl می شود که در این طیف فرکانس 602 cm^{-1} به این گروه نسبت داده می شود. تغییرات اساسی در فرکانس های 3200 cm^{-1} تا 3600 cm^{-1} مربوط به گروه OH- نشان می دهد گروه عاملی OH- در فرایند جذب موثر



شکل ۲) نمودار پتانسیل در نقطه ایزو الکتریک

آزمایشات بدست آمده را با توجه به طرح عاملی نشان می‌دهد.

ارائه مدل کارایی حذف همزمان رنگ و مس

با توجه به متغیرهای مورد بررسی در این مطالعه که در جدول ۲ نشان داده شده است، تعداد ۵۰ آزمایش در نظر گرفته شد که جدول شماره ۲ شرایط و نتایج

جدول ۲ مقادیر مشاهده شده پاسخ‌های رنگ و مس طبق جدول طراحی آزمایشات

شماره	غلظت رنگ میلی گرم بر لیتر	غلظت مس میلی گرم بر لیتر	pH	زمان تماس (دقیقه)	مقدار جاذب(گرم بر لیتر)	کارایی حذف رنگ (%)	کارایی حذف مس (%)
۱	۳۶/۹۶	۷/۳۹	۴/۳۲	۶۵/۳۷	۵/۹۷	۹۰/۳۱	۷۴/۳۱
۲	۱۸/۰۴	۳/۶۰	۴/۳۲	۶۵/۳۷	۵/۹۷	۹۶/۵۴	۹۶/۹۸
۳	۱۸/۰۴	۷/۳۹	۷/۶۸	۲۹/۶۳	۵/۹۷	۹۴/۳۵	۹۲/۳۸
۴	۵	۵/۵	۶	۴۷/۵	۴/۵	۹۸/۰۲	۹۸/۴۲
۵	۵۰	۵/۵	۶	۴۷/۵	۴/۵	۸۷/۱۲	۸۲/۰۸
۶	۲۷/۵	۵/۵	۶	۹۰	۴/۵	۹۶/۲۴	۹۸/۳۵
۷	۱۸/۰۴	۳/۶۰	۷/۶۸	۲۹/۶۳	۵/۹۷	۹۵/۵۴	۹۵/۴۱
۸	۱۸/۰۴	۳/۶۰	۷/۶۸	۶۵/۳۷	۵/۹۷	۹۷/۵۳	۹۶/۵۸
۹	۱۸/۰۴	۷/۳۹	۴/۳۲	۶۵/۳۷	۵/۹۷	۹۵/۰۵	۹۳/۳۶
۱۰	۳۶/۹۶	۳/۶۰	۷/۶۸	۶۵/۳۷	۳/۰۳	۸۹/۷۸	۹۲/۲۳
۱۱	۱۸/۰۴	۷/۳۹	۴/۳۲	۶۵/۳۷	۳/۰۳	۹۲/۰۶	۸۹/۷۱
۱۲	۱۸/۰۴	۷/۳۹	۷/۶۸	۶۵/۳۷	۵/۹۷	۹۵/۰۵	۹۴/۲۸
۱۳	۲۷/۵	۵/۵	۲	۴۷/۵	۴/۵	۷۵/۷۶	۶۰/۴۲
۱۴	۲۷/۵	۵/۵	۶	۴۷/۵	۴/۵	۹۱/۷۶	۹۳/۰۲
۱۵	۱۸/۰۴	۳/۶۰	۷/۶۸	۶۵/۳۷	۳/۰۳	۹۴/۵۵	۹۶/۴۱
۱۶	۳۶/۹۶	۳/۶۰	۴/۳۲	۶۵/۳۷	۳/۰۳	۸۵/۳۹	۸۹/۲۵

۹۳/۹۵	۹۱/۰۸	۴/۵	۴۷/۵	۶	۵/۵	۲۷/۵	۱۷
۹۳/۴۸	۹۱/۷۶	۴/۵	۴۷/۵	۶	۵/۵	۲۷/۵	۱۸
۸۱/۹۲	۸۱/۲۱	۳/۰۳	۲۹/۶۳	۴/۳۲	۳/۶۰	۳۶/۹۶	۱۹
۸۴/۹	۸۲/۷۶	۴/۵	۵	۶	۵/۵	۲۷/۵	۲۰
۷۳/۲۵	۸۳/۶۶	۵/۹۷	۲۹/۶۳	۴/۳۲	۷/۳۹	۳۶/۹۶	۲۱
۹۶/۲۳	۹۳/۵۵	۳/۰۳	۲۹/۶۳	۷/۶۸	۳/۶۰	۱۸/۰۴	۲۲
۸۷/۱۵	۸۵/۱۰	۳/۰۳	۲۹/۶۳	۴/۳۲	۷/۳۹	۱۸/۰۴	۲۳
۷۴/۸۱	۷۷/۰۱	۳/۰۳	۶۵/۳۷	۴/۳۲	۷/۳۹	۳۶/۹۶	۲۴
۹۳/۲	۹۳/۲۷	۵/۹۷	۶۵/۳۷	۷/۶۸	۷/۳۹	۳۶/۹۶	۲۵
۹۳/۷۹	۹۶/۶	۵/۹۷	۶۵/۳۷	۷/۶۸	۳/۶۰	۳۶/۹۶	۲۶
۹۶/۴۲	۹۵/۰۳	۸	۴۷/۵	۶	۵/۵	۲۷/۵	۲۷
۹۲/۵۵	۹۰/۷۳	۴/۵	۴۷/۵	۶	۵/۵	۲۷/۵	۲۸
۹۰/۲۹	۹۰/۰۳	۵/۹۷	۲۹/۶۳	۷/۶۸	۷/۳۹	۳۶/۹۶	۲۹
۹۳/۰۵	۹۲/۱۱	۴/۵	۴۷/۵	۶	۵/۵	۲۷/۵	۳۰
۹۲/۵۵	۹۰/۷۳	۴/۵	۴۷/۵	۶	۵/۵	۲۷/۵	۳۱
۹۵/۸۷	۹۲/۵۶	۳/۰۳	۶۵/۳۷	۴/۳۲	۳/۶۰	۱۸/۰۴	۳۲
۸۸/۲۵	۸۹/۲۸	۳/۰۳	۲۹/۶۳	۷/۶۸	۳/۶۰	۳۶/۹۶	۳۳
۹۳/۳۳	۹۲/۸۴	۳/۰۳	۶۵/۳۷	۷/۶۸	۷/۳۹	۱۸/۰۴	۳۴
۸۷/۴۶	۹۳/۳۹	۵/۹۷	۲۹/۶۳	۴/۳۲	۷/۳۹	۱۸/۰۴	۳۵
۹۶/۸۲	۹۴/۵۵	۵/۹۷	۲۹/۶۳	۴/۳۲	۳/۶۰	۱۸/۰۴	۳۶
۹۲/۳۳	۸۷/۵۸	۳/۰۳	۲۹/۶۳	۷/۶۸	۷/۳۹	۱۸/۰۴	۳۷
۸۹/۵۲	۸۴/۴۱	۳/۰۳	۲۹/۶۳	۷/۶۸	۷/۳۹	۳۶/۹۶	۳۸
۷۱/۳۷	۶۶/۴۹	۳/۰۳	۲۹/۶۳	۴/۳۲	۷/۳۹	۳۶/۹۶	۳۹
۸۴/۴۴	۹۰/۴۹	۵/۹۷	۲۹/۶۳	۴/۳۲	۳/۶۰	۳۶/۹۶	۴۰
۹۲/۸۵	۹۲/۷۸	۵/۹۷	۲۹/۶۳	۷/۶۸	۳/۶۰	۳۶/۹۶	۴۱
۹۹/۹	۹۵/۷۱	۴/۵	۴۷/۵	۶	۱	۲۷/۵	۴۲
۹۲/۵۵	۹۱/۴۲	۴/۵	۴۷/۵	۶	۵/۵	۲۷/۵	۴۳
۸۹/۱۵	۸۹/۰۷	۳/۰۳	۲۹/۶۳	۴/۳۲	۳/۶۰	۱۸/۰۴	۴۴
۹۱/۳۵	۸۶/۹۶	۳/۰۳	۶۵/۳۷	۷/۶۸	۷/۳۹	۳۶/۹۶	۴۵
۸۵/۸	۷۵/۱۴	۱	۴۷/۵	۶	۵/۵	۲۷/۵	۴۶
۸۳/۱۲	۸۵/۲۷	۴/۵	۴۷/۵	۶	۱۰	۲۷/۵	۴۷
۸۶/۱	۹۵/۰۸	۴/۵	۴۷/۵	۶	۵/۵	۲۷/۵	۴۸
۷۷/۸۳	۸۹/۱۵	۴/۵	۴۷/۵	۱۰	۵/۵	۲۷/۵	۴۹
۹۰/۷۸	۹۴/۱۳	۵/۹۷	۶۵/۳۷	۴/۳۲	۳/۶۰	۳۶/۹۶	۵۰

میانگین و انحراف معیار حاصل از ۵۰ مشاهده برای هر یک از پاسخها به طور جداگانه آورده شده است.

خلاصه نتایج برای بررسی کارایی جاذب در حذف همزمان رنگ و مس، در جدول (۳) آورده شده است. مهم‌ترین شاخص‌های آماری توصیفی منجمله حداقل، حداکثر،

جدول ۳) خلاصه‌ی نتایج بررسی کارایی جاذب برای حذف رنگ و مس

مدل	انحراف معیار	میانگین	حداکثر	حداقل	واحد	آنالیز	پاسخ
درجه دوم	۶/۳۲	۸۹/۹۱	۹۸/۰۳	۶۶/۴۹	%	چند جمله ای	کارایی حذف رنگ
درجه دوم	۷/۸۹	۸۹/۳۹	۹۹/۹۰	۶۰/۴۲	%	چند جمله ای	کارایی حذف مس

می‌دهد. بخش ثابت در معادله ۷ کارایی ۹۲/۰۷٪ را برای حذف رنگ کاتیونی قرمز نشان می‌دهد و بخش متغیر رابطه ۷ اثرات اصلی X_1, X_2, X_3, X_4, X_5 را به ترتیب با ضرایب $-۲/۸۶, -۲/۰۸, +۲/۲۷, +۲/۰۷$ و $+۳/۵۱$ در کارایی حذف رنگ نشان می‌دهد. اثر متغیرهای مداخله ای در کارایی حذف رنگ شامل $X_1X_2, X_1X_3, X_1X_5, X_3X_5$ به ترتیب با ضرایب $-۰/۸۹, +۱/۲۹, +۱/۱۱$ و $-۱/۰۵$ می‌باشند. همچنین اثر مربعی X_3 و X_5 را با ضرایب $-۱/۴۸$ و $-۱/۰۱$ در کارایی حذف رنگ موثر می‌داند.

معادله ۸ کارایی ۹۲/۷۲٪ را در بخش ثابت و اثرات اصلی X_1, X_2, X_3, X_4, X_5 را به ترتیب با ضرایب $-۲/۹۷, +۳/۵۴, +۱/۸۳, +۱/۲۱$ و همچنین اثر مداخله ای X_1X_3 و X_2X_3 را که فاکتورهای غلظت اولیه رنگ، pH و غلظت اولیه مس، pH با ضرایب به ترتیب $+۲/۲۲$ و $+۱/۸۳$ در کارایی حذف مس موثرند؛ و اثر مربعی فاکتور X_3 با ضریب $-۳/۸۴$ در حذف مس موثر می‌داند.

شکل ۳ الف) تأثیر همزمان دو متغیر غلظت اولیه رنگ و مس بر کارایی حذف رنگ را در شرایطی نشان می‌دهد که pH برابر با ۶، دز جاذب ۴/۵ گرم در لیتر و زمان تماس ۴۷/۵ دقیقه می‌باشد و ب) تأثیر همزمان دو متغیر غلظت اولیه رنگ و pH بر کارایی حذف رنگ را در شرایطی نشان می‌دهد که غلظت مس ۵/۵ mg/L دز جاذب ۴/۵ گرم در لیتر و زمان تماس ۴۷/۵ دقیقه می‌باشد.

همانطور که در جدول ۳ مشاهده می‌شود آنالیز از نوع چند جمله ای و مدل از نوع درجه دوم بوده و حداکثر کارایی حذف رنگ ۹۸/۰۳٪ و برای فلز مس، حداکثر کارایی حذف ۹۹/۹۰٪ می‌باشد. مدل ارائه شده، به صورت مدل اصلاح شده با خارج کردن متغیرهای غیر معنی دار با حفظ اثرات اصلی متغیرها از مدل برای کارایی حذف رنگ و مس در رابطه ۷ و ۸ نشان داده شده است.

معادله ۷

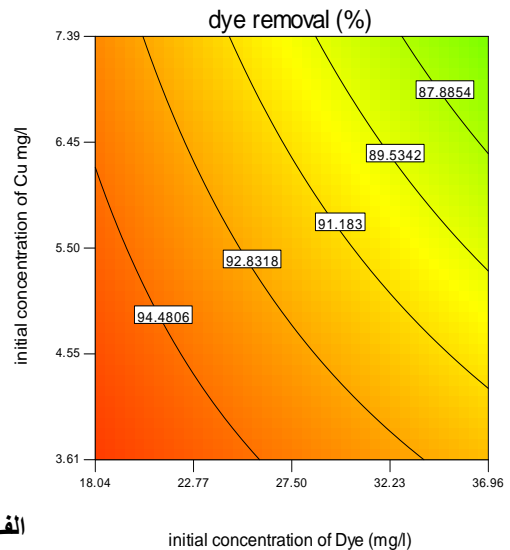
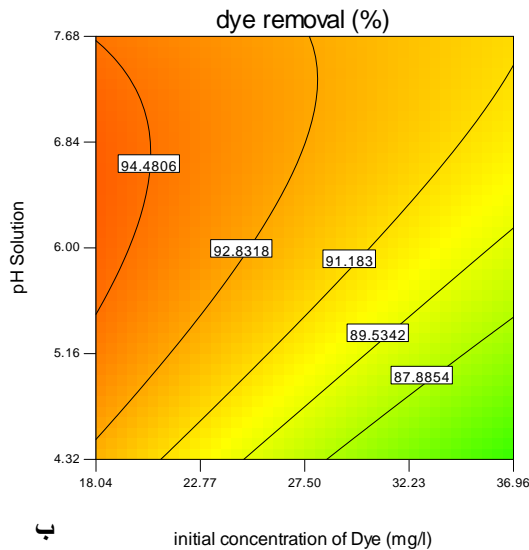
$$\text{Removal dye\%} = +92.07 - 2.86x_1 - 2.08x_2 + 2.27x_3 + 2.07x_4 + 3.51x_5 - 0.89x_1x_2 + 1.29x_1x_3 + 1.11x_1x_5 - 1.05x_3x_5 - 1.48x_3^2 - 1.01x_5^2$$

معادله مدل برای کارایی حذف مس بر اساس فاکتورهای کد شده:

معادله ۸

$$\text{Removal Cu\%} = +92.72 - 3.71x_1 - 2.97x_2 + 3.54x_3 + 1.83x_4 + 1.21x_5 + 2.22x_1x_3 + 1.83x_2x_3 - 3.84$$

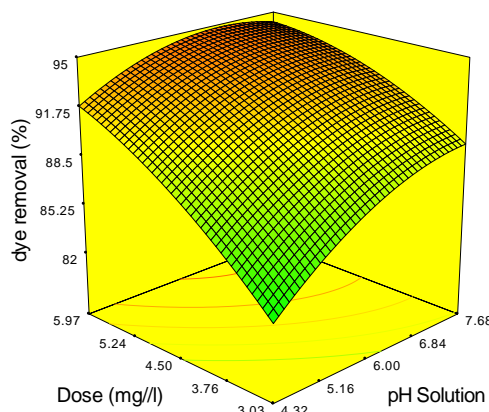
رابطه ۷ و ۸ کارایی حذف رنگ قرمز کاتیونی و مس را بر حسب درصد بیان می‌کند. همچنین X_1, X_2, X_3, X_4, X_5 به ترتیب مقادیر کد شده متغیرهای غلظت اولیه رنگ، غلظت اولیه مس، pH، زمان تماس و دز جاذب را نشان



شکل ۳ (ب) کارایی حذف رنگ

با ۹۲/۳۹٪ است. در همین سطح از pH وقتی غلظت رنگ به ۳۶/۹۶ mg/L می‌رسد کارایی حذف رنگ به ۸۴/۳۳٪ می‌رسد. این شکل همچنین نشان می‌دهد که اگر pH فاضلاب ۷/۶۸ باشد و غلظت اولیه رنگ ۱۸/۰۴ mg/L باشد کارایی حذف به ۹۲/۳۹٪ ولی در همین سطح از pH اگر غلظت اولیه به ۳۶/۹۶ mg/L برسد کارایی حذف به ۹۱/۳۰٪ می‌رسد.

شکل ۳ الف) نشان می‌دهد وقتی غلظت اولیه رنگ برابر با ۱۸/۰۴ mg/L و غلظت مس برابر با ۷/۳۹ باشد کارایی حذف رنگ ۹۳/۶۸٪ می‌باشد. در همین سطح از غلظت مس، وقتی غلظت اولیه رنگ به ۳۶/۹۶ mg/L می‌رسد کارایی حذف رنگ به ۸۶/۳۹٪ کاهش می‌یابد. شکل ۳ ب) نشان می‌دهد وقتی غلظت اولیه رنگ برابر با ۱۸/۰۴ mg/L و pH برابر با ۴/۳۲ باشد کارایی حذف رنگ برابر



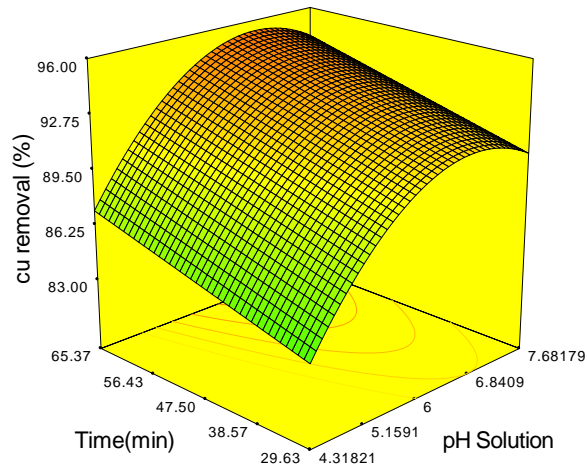
شکل ۴ (ب) تأثیر pH و دز جاذب در کارایی حذف رنگ

رنگ برابر با ۸۲/۸۸٪ می‌باشد. در همین سطح از pH، وقتی دز جاذب به ۵/۹۷ گرم در لیتر می‌رسد کارایی حذف رنگ به ۹۱/۹۳٪ می‌رسد. شکل همچنین نشان می‌دهد اگر فاضلابی با pH ۷/۶۸ با دز جاذب برابر با ۳/۰۳ گرم در لیتر وارد راکتور شود کارایی حذف رنگ به

شکل ۴ تأثیر همزمان دو متغیر pH و دز جاذب را بر کارایی حذف رنگ تحت شرایط ثابت غلظت رنگ برابر با ۲۷/۵ mg/L مس ۵/۵ و زمان تماس ۴۷/۵ دقیقه را نشان می‌دهد، وقتی pH محلول برابر با ۴/۳۲ و دز جاذب برابر با ۳/۰۳ گرم در لیتر باشد کارایی حذف

مس را در شرایط غلظت رنگ برابر $27/5 \text{ mg/L}$ ، مس $5/5 \text{ mg/L}$ و مقدار دز جاذب $4/5$ گرم بر لیتر نشان می‌دهد.

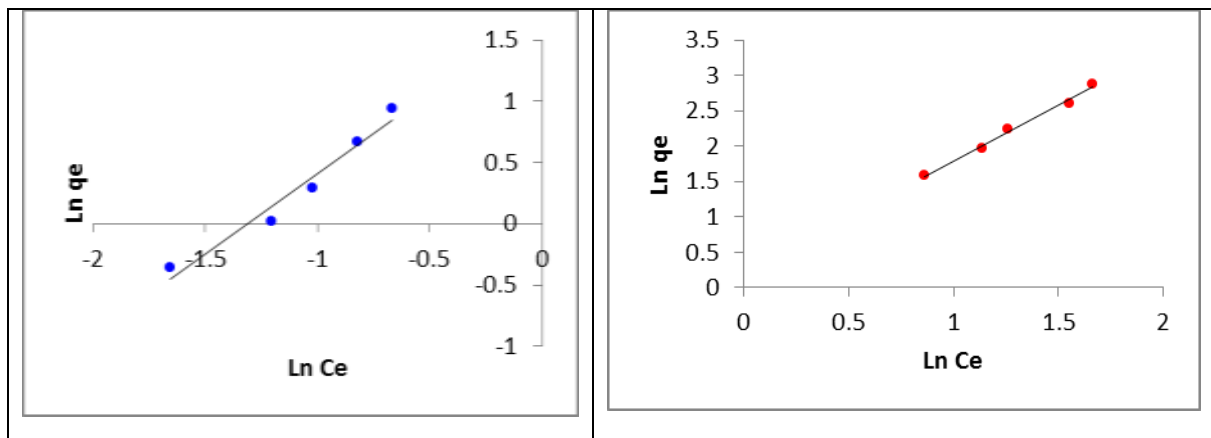
میزان $89/45\%$ و اگر دز جاذب به $5/97$ گرم در لیتر افزایش یابد کارایی حذف رنگ به میزان $94/32\%$ می‌رسد. شکل ۵ تأثیر همزمان دو متغیر زمان تماس و pH را بر کارایی حذف مس نشان می‌دهد. این شکل کارایی حذف



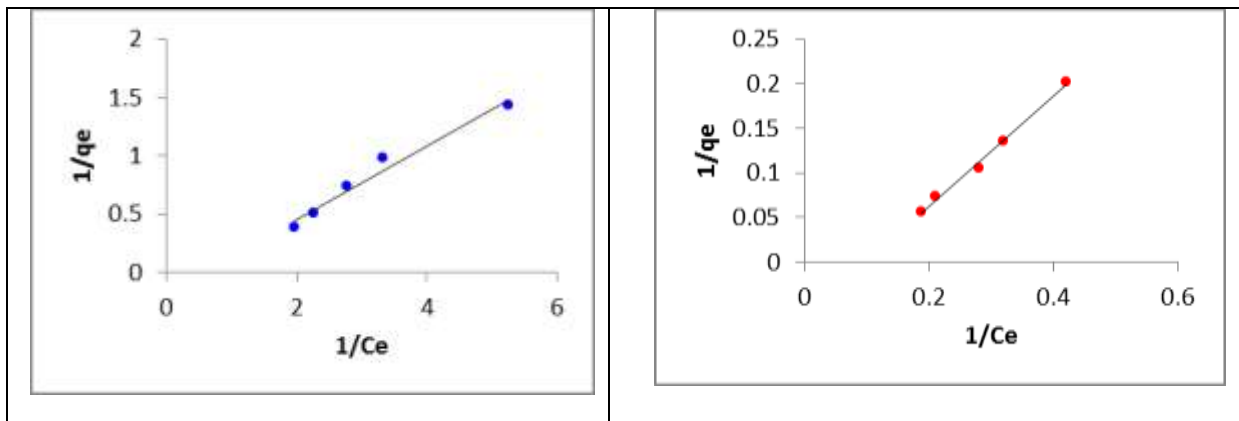
شکل ۵ تأثیر همزمان دو متغیر زمان تماس و pH را بر کارایی حذف مس تحت شرایط ثابت

نمونه ای با pH برابر با $7/68$ به مدت $29/63$ دقیقه کارایی حذف مس به میزان $90/65\%$ و اگر مقدار pH در همین سطح باشد و زمان واکنش به $65/36$ دقیقه افزایش یابد کارایی حذف مس به $94/30\%$ تغییر می‌کند.

شکل ۵ نشان می‌دهد وقتی pH برابر $4/32$ و در مدت زمان واکنش $29/63$ دقیقه کارایی حذف مس برابر $83/80\%$ می‌باشد. در همین سطح از pH، وقتی زمان تماس به $65/37$ دقیقه افزایش می‌یابد، کارایی حذف مس به $87/40\%$ می‌رسد. شکل همچنین نشان می‌دهد در



شکل ۶ الف) ایزوترم فروندلیچ رنگ و ب) ایزوترم فروندلیچ مس



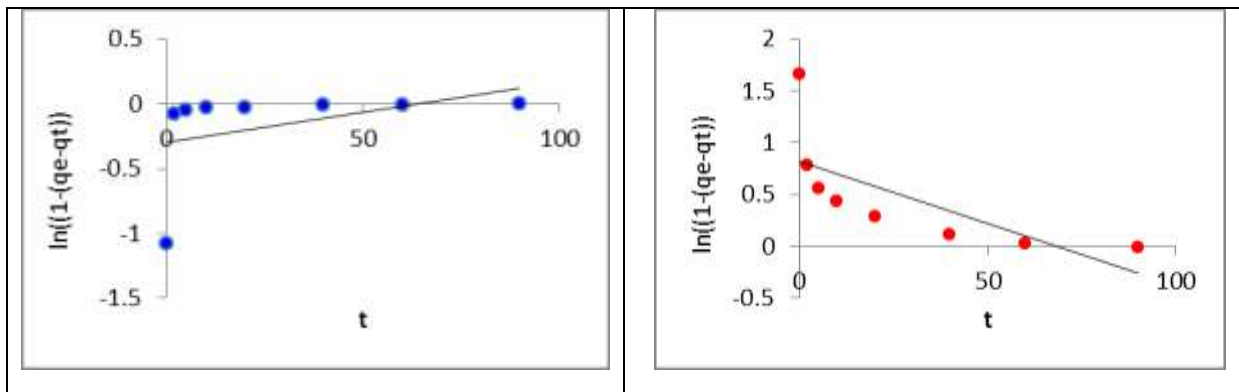
شکل ۷ الف) ایزوترم لانگمویر رنگ و ب) ایزوترم لانگمویر مس

ضرایب ایزوترم ها و ضرایب همبستگی در جدول ۴ ارائه شده است.

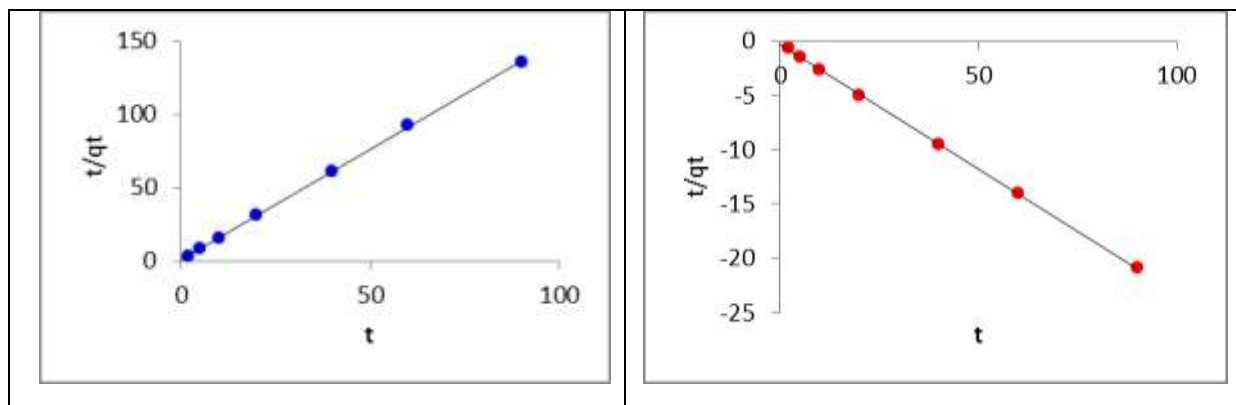
جدول ۴ ضرایب ایزوترم ها و ضرایب همبستگی

kf	n	R ²	ایزوترم	
۱/۲۵۷	۰/۶۳۶	۰/۹۹۲۹	رنگ	
۵/۸۸۱	۰/۷۶۲۷	۰/۹۵۸۷	مس	
R _L	qm	b	R ²	ایزوترم
۰/۲۴۲	۱۶/۲۶	۰/۰۹۹	۰/۹۹۴	رنگ
۰/۲۹	۵/۹۴	۰/۵۳۷	۰/۹۷۱۲	مس

سینتیک جذب



شکل ۸ سینتیک درجه اول رنگ (ب) سینتیک درجه اول مس



شکل ۹ سینتیک درجه دوم رنگ (ب) سینتیک درجه دوم مس

ضرایب سینتیک های درجه اول و درجه دوم و ضرایب همبستگی در جدول ۵ ارائه شده است.

جدول ۵ ضرایب سینتیک های درجه اول و درجه دوم و ضرایب همبستگی

سینتیک های جذب					
ثابت های سینتیک درجه دوم			ثابت های سینتیک درجه اول		
R ²	q _e (mg/g)	K ₂ (g/mg.min)	R ²	q _e (mg/g)	K ₁ (min ⁻¹)
۰/۹۹۹۸	۴/۳۶۳	۶/۰۶۴۷	۰/۵۱۲۶	۲/۳۳۶	۰/۰۱۲۱
۰/۹۹۹۸	۰/۶۶۲۶	۲/۷۲۷۰	۰/۱۶۳۳	۰/۷۳۹۷	-۰/۰۰۴۶

جرم جاذب در شرایطی که غلظت مس ۵/۵ mg/L، pH برابر با ۶، دز جاذب ۴/۵ g/L و زمان تماس ۴۷/۵ دقیقه باشد، وقتی که از غلظت اولیه ۱۸/۰۴ mg/L به ۳۶/۹۶ mg/L می رسد از ۳/۵۹ mg/g به ۷/۲۸ mg/g افزایش می یابد. به همین ترتیب مقدار مس جذب شده در واحد جرم جاذب در شرایطی که غلظت رنگ ۲۷/۵ میلی گرم بر لیتر و pH برابر با ۶ و دز جاذب برابر با ۴/۵ g/L در زمان تماس ۴۷/۵ دقیقه باشد، وقتی که از غلظت اولیه مس ۳/۶۱ mg/L به ۷/۳۹ mg/L می رسد از ۰/۷۰ mg/g به ۱/۴۵ mg/g افزایش می یابد. این امر نشان می دهد که تأثیر غلظت اولیه رنگ در کارایی حذف رنگ نسبت به مس بیشتر است کاهش کارایی حذف و افزایش ظرفیت جذب با افزایش غلظت اولیه در مطالعات قبلی مربوط به جذب سطحی آلاینده های آلی و معدنی به اثبات رسیده است (۲۰، ۳۲، ۳۳). Khokhar و همکاران (۲۰۱۵) با استفاده از برگ های درخت زیتون تلخ (*Melia Azedarach*) به حذف فلزات سنگین سرب و آهن پرداختند نتایج آن ها نیز نشان داد که با افزایش غلظت

بحث:

pH در نقطه ایزو الکتریک یا pH_{pzc} در واقع pH ای است که در آن بار روی سطح جاذب صفر می باشد. در pH های بالاتر از pH_{pzc} پتانسیل بار روی سطح جاذب منفی و در pH های کمتر از pH_{pzc} پتانسیل بار روی جاذب، مثبت است. در این مطالعه ۲/۱ بدست آمد بنابراین در pH های بالاتر از ۲/۱ پتانسیل بار روی سطح جاذب منفی و در pH کمتر از ۲/۱ پتانسیل بار بر روی سطح جاذب مثبت است و در نقطه ۲/۱ جاذب بدون بار است.

بررسی تأثیر غلظت اولیه آلاینده رنگ و مس

یکی از فاکتورهای مهم و تأثیر گذار در فرایند جذب، غلظت اولیه آلاینده می باشد. نتایج بدست آمده نشان داد که غلظت اولیه رنگ و مس بر کارایی حذف تأثیر منفی دارد. به عبارت دیگر افزایش غلظت اولیه رنگ و مس باعث کاهش کارایی حذف شد. مقدار رنگ جذب شده در واحد

بررسی تأثیر زمان تماس

مسئله مهم هنگام کاربرد سیستم جذب، فراهم آوردن یک زمان تماس موثر برای کاهش آلودگی موجود در یک فاضلاب با یک غلظت مشخص تحت شرایط معین است؛ لذا از نظر فنی بررسی کردن زمان تماس جزء لاینفک هر تکنیک به خصوص تکنیک جذب سطحی می‌باشد در این مطالعه زمان تماس ۵ تا ۹۰ دقیقه مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که عمل جذب برای رنگ و مس تا ۴۰ دقیقه روند افزایشی دارد و از زمان ۴۰ تا ۹۰ دقیقه فرایند جذب به تعادل می‌رسد و روند نسبتاً ثابتی را از خود نشان می‌دهد، تأثیر زمان تماس را می‌توان این‌گونه بیان داشت که با افزایش زمان تماس، احتمال برخورد ملکول آلاینده با جاذب افزایش می‌یابد و در نتیجه کارایی حذف افزایش و به عبارتی مقدار باقی مانده کاهش می‌یابد و ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. Karim و همکاران (۲۰۰۹) با استفاده از نوعی خاک در مراکش به حذف مجزای رنگ بازیک قرمز ۴۶ پرداختند زمان تعادل را ۱۰ دقیقه بدست آوردند که نسبت به مطالعه‌ی حاضر در زمان کمتری به تعادل رسیده است (۲۱). مطالعه‌ی Visa و همکارانش (۲۰۱۰) که با استفاده از خاکستر فرار به حذف همزمان رنگ و فلز سنگین پرداختند زمان تعادل را ۷۰ دقیقه بدست آوردند که نسبت به مطالعه‌ی حاضر در زمان بیشتر به تعادل رسیده است (۱۶).

بررسی تأثیر دز جاذب

دز جاذب در این مطالعه در محدوده ۱ تا ۸ گرم در لیتر اعمال شد افزایش دز جاذب منجر به افزایش نقاط فعال سطحی و افزایش تعداد مکان‌های فعال جذب می‌شود. با افزایش جرم جاذب، سطح تماس میان جاذب و آلاینده افزایش یافته و در نتیجه باعث افزایش میزان جذب می‌گردد. با این حال مقدار آلاینده جذب شده در واحد جرم جاذب (بر حسب میلی گرم در گرم) یک روند کاهشی را نشان می‌دهد. این روند کاهشی در ظرفیت جذب با افزایش مقدار جاذب به خاطر تعداد زیاد سایت‌های غیراشباع جذب است. در واقع با افزایش مقدار جاذب تعداد زیادی از سایت‌های جذبی که می‌تواند در عمل جذب شرکت نماید به دلیل محدود بودن تعداد یون‌های آلاینده

اولیه آلاینده کارایی حذف این آلاینده ها کاهش ولی ظرفیت حذف افزایش می‌یابد (۵). Turabik و همکاران (۲۰۰۸) که به حذف مس و سرب با استفاده خاک اره چوب‌های درخت مراتی پرداختند نیز نشان دادند که کارایی حذف با افزایش غلظت اولیه آلاینده کاهش ولی ظرفیت جذب افزایش می‌یابد (۲۵).

بررسی تأثیر pH

pH یکی از عوامل موثر در فرایندهای تصفیه از جمله جذب سطحی است. pH محلول می‌تواند بر بار سطحی جاذب، درجه یونیزاسیون آلاینده های مختلف، تفکیک گروه های کاربردی بر روی سایت‌های فعال جاذب و نیز ساختار مولکول رنگ اثر گذار باشد در واقع pH محلول، شیمی محیط آبی و پیوند های سطح جاذب را تحت تأثیر قرار می‌دهد، بنابراین pH محلول به عنوان یک پارامتر مهم در طی فرایند جذب مطرح می‌باشد؛ و از آن جا که pH_{pzc} جاذب برابر با ۲/۱ می‌باشد پس در pH های کمتر از pH_{pzc} بار سطحی جاذب مثبت و کاتیونی می‌باشد و در pH های بالاتر از ۲/۱ جاذب به صورت آنیونی و با بار منفی ظاهر می‌شود. با توجه به pH_{pzc} می‌توان گفت که جاذب خاک اره در این مطالعه بار منفی غالب دارد از آن جا که رنگ‌های کاتیونی در ساختار شیمیایی خود دارای گروه آمین با بار مثبت می‌باشند و در pH های ۶ تا ۱۰ این گروه بیشتر فعال اند و از طرفی در pH های بالاتر از ۲/۱ گروه های عاملی OH موجود در سطح جاذب خاک اره نیز غالب می‌گردد در نتیجه در اثر جاذبه الکترواستاتیک ایجاد شده باعث جذب رنگ بر روی خاک اره می‌گردد که در طیف سنجی مادون قرمز نیز تأثیر گروه عاملی OH نیز مشهود است (۳۲، ۳۴-۳۶). از آن جا که جاذب در pH های بالاتر از ۲/۱ دارای بار منفی غالب می‌باشد؛ و بار فلز مس مثبت است طبق جاذبه الکترواستاتیک بیشترین جذب باید در pH های بالای ۲/۱ صورت گیرد ولی به دلیل تراکم یون‌های هیدروژن در pH های خیلی پایین که با یون‌های مس به رقابت می‌پردازد، حذف کمتر صورت گرفته ولی با افزایش pH و رسیدن به pH ۶ تراکم یون هیدروژن کمتر شده و بار مثبت فلز مس غالب می‌باشد، در نتیجه باعث جذب شدن مس به خاک اره طبق جاذبه الکترواستاتیک می‌شود (۵، ۳۲، ۳۷).

گرم بر گرم برای رنگ و مس بدست آمد مطالعه‌ی Rosales و همکاران (۲۰۱۲) که به حذف همزمان رنگ Azure B و فلز سنگین کروم پرداختند نشان داد که فرایند حذف از سینتیک درجه دوم پیروی می‌کند و زمان تعادل را در ۱۸۰ دقیقه بدست آوردند (۴۲). که در مطالعه حاضر در زمان ۴۰ دقیقه فرایند جذب به تعادل رسیده است. Visa و همکاران (۲۰۱۴) در مطالعه‌ی خود با استفاده از خاکستر فرار به حذف رنگ متیلن بلو و فلز سنگین مس پرداختند نتایج آن‌ها نشان داد که فرایند جذب رنگ متیلن بلو و مس از سینتیک درجه دوم پیروی می‌کند و مقدار q_e به ترتیب برای متیلن بلو و مس برابر با ۱/۱۳۴ و ۶/۲۲۵ میلی گرم بر گرم بدست آمد و همچنین زمان تعادل در مطالعه‌ی آن‌ها ۱۰۰ دقیقه بدست آمد (۴۳).

نتیجه گیری:

خاک اره درخت زیتون تلخ به عنوان یک جاذب ارزان قیمت و در دسترس می‌تواند جایگزین مناسب و مطمئن، جاذب‌های گران قیمت و پر هزینه گردد و به صورت یک روش موثر در جهت حذف رنگ و فلز سنگین مس با کارایی بالا، در مدت زمان کوتاه بدون تولید محصولات جانبی سمی و مضر در تصفیه فاضلاب نساجی به کار گرفته شود.

تقدیر و تشکر:

این مقاله حاصل پایان نامه با کد طرح ۹۳۱۴۵۰ می‌باشد. که با حمایت دانشگاه علوم پزشکی مشهد انجام گردیده است. بدین وسیله نویسندگان مقاله کمال تشکر و قدردانی را از معاونت محترم پژوهشی به لحاظ حمایت مالی این پایان نامه اعلام می‌دارد.

به صورت آزاد باقی خواهد ماند. بر اساس یافته‌های این مطالعه با افزایش دز جاذب به علت بالا بودن سایت‌های جذب و مساحت سطحی افزایش می‌یابد. همچنین می‌توان این‌گونه بیان داشت که در یک غلظت ثابت آلاینده، با افزایش دز جاذب نسبت جایگاه‌های فعال موجود در سطح جاذب نسبت به مولکول‌های ماده جذب شونده بالاست در نتیجه کارایی حذف افزایش می‌یابد در حالی که در مقادیر کم جاذب نسبت جایگاه‌های فعال به مولکول‌های ماده جذب شونده کاهش می‌یابد و در نتیجه جذب کاهش می‌یابد. این مشاهدات توسط Shukla (۲۰۰۲) (۳۸) و نیز Gómez (۲۰۱۲) (۳۹) مشاهده شده است همچنین سایر مطالعات صورت گرفته در این زمینه موید این مسئله می‌باشد (۳۷، ۴۰، ۴۱).

مطالعات ایزوترم و سینتیک جذب

مطالعه نشان می‌دهد فرایند جذب با مقدار R^2 بالا از ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌کند. در مدل لانگمویر از یک ضریب بدون بعد بنام فاکتور تفکیک (R_L) جهت بیان ویژگی و مشخصه اصلی ایزوترم استفاده می‌شود که می‌توان از آن برای ارزیابی مناسب بودن خاک اره اصلاح شده در جذب رنگ و مس استفاده کرد. بر طبق مقدار فاکتور تفکیک وضعیت ایزوترم قابل تفسیر است. مقدار R_L به ترتیب برای رنگ و مس برابر با ۰/۲۴۲ و ۰/۲۹ بدست آمد. که بین ۰-۱ می‌باشد بنابراین جذب مطلوب است. در مطالعه‌ی Khokhar و همکاران (۲۰۱۵) که با استفاده از خاک اره درخت *Melia azedarach* به حذف فلزات سنگین سرب، آهن پرداخته بودند نیز نشان داد که فرایند جذب از ایزوترم لانگمویر با مقادیر بالاتر R^2 تطابق بیشتر و بهتری دارد همچنین آن‌ها در مطالعه‌ی خود حداکثر ظرفیت جذب جاذب برای سرب و آهن را به ترتیب برابر با ۲۸/۵ و ۲۸/۵۷ میلی گرم بر گرم جاذب بدست آوردند (۵) مطالعه‌ی Acar و همکاران (۲۰۰۶) که با استفاده از خاک اره به حذف مس پرداختند نشان داد که فرایند حذف از ایزوترم لانگمویر پیروی می‌کند و حداکثر ظرفیت جذب را ۱۳/۴۹ میلی گرم بر گرم بدست آوردند (۴۰). نتایج حاصل از سینتیک جذب نشان داد که فرایند جذب از سینتیک درجه دوم پیروی می‌کند میزان R^2 در حذف رنگ و مس به ترتیب برابر با ۰/۹۹۹۸ و ۰/۹۹۹۸ بدست آمد؛ و مقدار q_e ۴/۳۶۳ و ۰/۶۶۲۶ میلی

منابع

1. Rajkumar D, Song BJ, Kim JG. Electrochemical degradation of Reactive Blue 19 in chloride medium for the treatment of textile dyeing wastewater with identification of intermediate compounds. *Dyes and pigments*. 2007;72(1):1-7.
2. Sheikhan L. Adsorption behaviors of anionic and cationic dyes on ionic liquid-modified silica gel as sorbent. *Desalination and Water Treatment*. 2015 (ahead-of-print):1-7.
3. Anirudhan T, Ramachandran M. Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite clay (organoclay): Kinetic and competitive adsorption isotherm. *Process Safety and Environmental Protection*. 2015;95:215-25.
4. Salmani ER, Ghorbanian A, Ahmadzadeh S, Dolatabadi M, Nemanifar N. Removal of Reactive Red 141 Dye from Synthetic Wastewater by Electrocoagulation Process: Investigation of Operational Parameters. *Iranian Journal of Health, Safety and Environment*. 2016;3(1):403-11.
5. Khokhar A, Siddique Z. Removal of heavy metal ions by chemically treated Melia azedarach L. leaves. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2015;3(2):944-52.
6. Kaur S, Rani S, Mahajan R, Asif M, Gupta VK. Synthesis and adsorption properties of mesoporous material for the removal of dye safranin: Kinetics, equilibrium, and thermodynamics. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2015;22:19-27.
7. Gupta V, Khamparia S, Tyagi I, Jaspal D, Malviya A. Decolorization of mixture of dyes: A critical review. *Global Journal of Environmental Science and Management*. 2015;1(1):71-94.
8. Ganjidoust H, Raftari H. Effects of Natural Absorbents on Copper and Lead Removal. *Environmental Sciences*. 2011;8(3):12.
9. Rahmani Z, GHolami M. Determination of quality and quantity textile industry wastewater located in 21 area (zone) and comparison their effluent with environmental protection organization standards in 1389. *Iran Occupational Health*. 2013;10(4):8.
10. Wu J, Eiteman MA, Law SE. Evaluation of membrane filtration and ozonation processes for treatment of reactive-dye wastewater. *Journal of environmental engineering*. 1998.
11. Raghu S, Basha CA. Chemical or electrochemical techniques, followed by ion exchange, for recycle of textile dye wastewater. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;149(2):324-30.
12. Nataraj S, Hosamani K, Aminabhavi T. Nanofiltration and reverse osmosis thin film composite membrane module for the removal of dye and salts from the simulated mixtures. *Desalination*. 2009;249(1):12-7.
13. Daneshvar N, Ayazloo M, Khataee A, Pourhassan M. Biological decolorization of dye solution containing Malachite Green by microalgae *Cosmarium* sp. *Bioresource technology*. 2007;98(6):1176-82.
14. Labiadh L, Oturan MA, Panizza M, Hamadi NB, Ammar S. Complete removal of AHPS synthetic dye from water using new electro-fenton oxidation catalyzed by natural pyrite as heterogeneous catalyst. *Journal of hazardous materials*. 2015;297:34-41.
15. Punzi M, Nilsson F, Anbalagan A, Svensson B-M, Jönsson K, Mattiasson B, et al. Combined anaerobic-ozonation process for treatment of textile wastewater: Removal of acute toxicity and mutagenicity. *Journal of hazardous materials*. 2015;292:52-60.
16. Visa M, Bogatu C, Duta A. Simultaneous adsorption of dyes and heavy metals from multicomponent solutions using fly ash. *Applied Surface Science*. 2010;256(17):5486-91.
17. Wang S, Soudi M, Li L, Zhu Z. Coal ash conversion into effective adsorbents for removal of heavy metals and dyes from wastewater. *Journal of Hazardous Materials*. 2006;133(1):243-51.
18. Zhao W, Wu Z, Wang D. Ozone direct oxidation kinetics of Cationic Red X-GRL in aqueous solution. *Journal of hazardous materials*. 2006;137(3):1859-65.
19. Dai Q, Zhou M, Lei L. Wet electrolytic oxidation of cationic red X-GRL. *Journal of hazardous materials*. 2006;137(3):1870-4.
20. Ngah WW, Hanafiah M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review. *Bioresource technology*. 2008;99(10):3935-48.

21. Karim AB, Mounir B, Hachkar M, Bakasse M, Yaacoubi A. Removal of Basic Red 46 dye from aqueous solution by adsorption onto Moroccan clay. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;168(1):304-9.
22. Association APH, Association AWW, Federation WPC, Federation WE. Standard methods for the examination of water and wastewater: American Public Health Association.; 2010.
23. Mall ID, Srivastava VC, Agarwal NK. Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash—kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Dyes and pigments*. 2006;69(3):210-23.
24. Dulman V, Cucu-Man SM. Sorption of some textile dyes by beech wood sawdust. *Journal of hazardous materials*. 2009;162(2):1457-64.
25. Turabik M. Adsorption of basic dyes from single and binary component systems onto bentonite: Simultaneous analysis of Basic Red 46 and Basic Yellow 28 by first order derivative spectrophotometric analysis method. *Journal of hazardous materials*. 2008;158(1):52-64.
26. Demirbas A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. *Journal of hazardous materials*. 2008;157(2):220-9.
27. Dolatabadi M, Alidadi H, Davoudi M. Comparative study of cationic and anionic dye removal from aqueous solutions using sawdust-based adsorbent. *Environmental Progress & Sustainable Energy*. 2016.
28. Najafpoor AA, Soleimani G, Ehrampoush MH, Ghaneian MT, Salmani ER, Dolatabadi Takabi M. Study on the adsorption isotherms of chromium (VI) by means of carbon nano tubes from aqueous solutions. 2014.
29. Chakraborty S, Dasgupta J, Farooq U, Sikder J, Drioli E, Curcio S. Experimental analysis, modeling and optimization of chromium (VI) removal from aqueous solutions by polymer-enhanced ultrafiltration. *Journal of Membrane Science*. 2014;456:139-54.
30. Yoosefian M, Ahmadzadeh S, Aghasi M, Dolatabadi M. Optimization of electrocoagulation process for efficient removal of ciprofloxacin antibiotic using iron electrode; kinetic and isotherm studies of adsorption. *Journal of Molecular Liquids*. 2017;225:544-53.
31. Najafpoor A, Alidadi H, Esmaeili H, Hadilou T, Dolatabadi M, Hosseinzadeh A, et al. Optimization of anionic dye adsorption onto Melia azedarach sawdust in aqueous solutions: effect of calcium cations. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*. 2015.
32. Ozsoy HD, Kumbur H. Adsorption of Cu (II) ions on cotton boll. *Journal of Hazardous Materials*. 2006;136(3):911-6.
33. Hameed B, Din AM, Ahmad A . Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies. *Journal of hazardous materials*. 2007;141(3):819-25.
34. Shokouhi R, Hosseinzadeh E. Sodium Alginate Magnetic Beads for Removal of Acid Cyanine 5R from aqueous solution. *Journal of Hormozgan university*. 2011;16(2):11.
35. Yargıç A, Şahin RY, Özbay N, Önal E. Assessment of toxic copper (II) biosorption from aqueous solution by chemically-treated tomato waste. *Journal of Cleaner Production*. 2015;88:152-9.
36. ZavvarMousavi S, Arjmandi A. Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewater by Sheep Gut Waste. *Water and Waste Water*. 2009;32(1):6.
37. Kumar U. Agricultural products and by-products as a low cost adsorbent for heavy metal removal from water and wastewater: A review. *Scientific research and essays*. 2006;1(2):033-7.
38. Shukla A, Zhang Y-H, Dubey P, Margrave J, Shukla SS. The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water. *Journal of Hazardous Materials*. 2002;95(1):137-52.
39. Tovar-Gomez R, Rivera-Ramírez D, Hernandez-Montoya V, Bonilla-Petriciolet A, Durán-Valle C, Montes-Moran MA. Synergic adsorption in the simultaneous removal of acid blue 25 and heavy metals from water using a Ca (PO₃)₂-modified carbon. *Journal of hazardous materials*. 2012;199:290-300.
40. Acar FN, Eren Z. Removal of Cu (II) ions by activated poplar sawdust (Samsun Clone) from aqueous solutions. *Journal of hazardous materials*. 2006;137(2):909-14.
41. Chen F, Xiong L, Cai M, Xu W, Liu X. Adsorption of direct fast scarlet 4BS dye from aqueous solution onto natural superfine down particle. *Fibers and Polymers*. 2015;16(1):73-8.

42. Rosales E, Pazos M, Sanromán M, Tavares T. Application of zeolite-Arthrobacter viscosus system for the removal of heavy metal and dye: Chromium and Azure B. Desalination. 2012;284:150-6.
43. Visa M, Chelaru A-M. Hydrothermally modified fly ash for heavy metals and dyes removal in advanced wastewater treatment. Applied Surface Science. 2014;303:14-22.

The Study of Efficacy of Sawdust *Melia Azedarach* for Dye & Heavy Metal Removal from Textile Industry Effluents

Marjan Mehrabpour, MSc, Department of Environmental Health, School of Health, Mashhad University of Medical Sciences, Mashhad, Iran. (*Corresponding author) engineermehraby@gmail.com.

Mojtaba Davoudi, Ph.D. Assistant Prof, Department Of Environmental Health Engineering, School Of Health, Torbat Heydariyeh University OF Medical Sciences, Torbat Heydariyeh, Iran. davoudi85@gmail.com.

Hosein Alidadi, Ph.D. Associate Prof, Health Sciences Research Center, Department Of Environmental Health Engineering, School Of Health, Mashhad University OF Medical Sciences, Mashhad, Iran. alidadih@mums.ac.ir.

Maryam Dolatabadi, MSc, Department of Environmental Health, School of Health, Mashhad University of Medical Sciences, Mashhad, Iran. dolatabadimaryam222@gmail.com.

Abstract

Background and objectives: Dyes and heavy metals are hazardous pollutants often found together in wastewaters of textile industries; these pollutants have a significant ecological impact on the ecosystem and can modify the physical and chemical properties of water affecting the aquatic flora and fauna.

Methods: This fundamental-applied study was done on lab scale. Effects of various factors including dye initial concentration(5-50 mg/L), Cu initial concentration(1-10 mg/L), pH(2-10), adsorbent dose(1-8 g/L), and contact time(5-90 min) in the sorption dye and Cu were determined by using sawdust *Melia Azedarach* tree. The study was designed to experiments the response surface methodology.

Results: The most performance in dye and Cu removal were gained 98.03%, and 99.90% respectively. Increasing adsorbent dose showed the most positive effect, whereas initial dye concentration can cause performance falling on dye removal. Also, increasing pH showed the most positive effect, whereas initial dye concentration can cause performance falling on Cu removal. In this study, the data analysis of isotherm studies is more compatible with Langmuir model. An R² value in Langmuir isotherm was determined 0.994 for dye and 0.9712 for Cu. Furthermore, the kinetic results showed the best fit with pseudo-second-order model. Show the R² value determined same and equal amounts of 0.9998 for dye and Cu.

Conclusion: Sawdust as an effective method used in dye and heavy metal removal in aqueous solution.

Key words: Cationic Dye, heavy metal (Cu), Sawdust of *Melia Azedarach* Tree