

بررسی کارایی پوسته میگو در حذف رنگ متیلن بلو از محلول‌های مائی

بهمن رمانندی^۱، مصطفی لیلی^{۲*}

۱. دکتری بهداشت محیط، استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بوشهر

۲. دکتری بهداشت محیط، استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان

* نویسنده مسئول. تلفکس: ۰۸۱۱۸۳۸۰۳۹۸ ایمیل: m.leili@umsha.ac.ir, mostafa.leili@gmail.com

چکیده

زمینه و هدف: متیلن بلو یکی از انواع رنگ‌ها است که می‌تواند در فاضلاب‌های رنگی وجود داشته باشد. در این مطالعه، حذف رنگ متیلن بلو توسط جاذب ارزان قیمت پوسته میگو مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته است.

روش کار: در این پژوهش تجربی، اثر پارامترهای مختلف از جمله غلظت رنگ، دوز جاذب، pH اولیه محلول، و زمان تماس بر کارایی جذب رنگ متیلن بلو توسط پوسته میگو مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها: آنالیز SEM و BET بر روی جاذب نشان داد که جاذب تهیه شده دارای ساختار فیزیکی مناسبی جهت حذف آلاینده مورد نظر می‌باشد. نتایج بررسی pH، نشان داد که در pHهای نزدیک خنثی، راندمان‌های بسیار خوبی (>۹۷٪) در مقایسه با pHهای دیگر وجود دارد. با افزایش دوز جاذب، راندمان حذف نیز روند افزایشی داشت. بررسی داده‌های آزمایشگاهی نشان داد که ایزوترم لانگمویر ($R^2 > 0.99$) توصیف بهتری از داده‌ها ارائه می‌دهد. آنتالپی واکنش نیز نشان داد که فرایند می‌تواند خودبه‌خود انجام بگیرد.

نتیجه‌گیری: به‌طور کلی نتایج نشان داد که جاذب تهیه شده قابلیت خوبی در حذف غلظت‌های بالای رنگ متیلن بلو از فاضلاب‌های رنگی داشته و با توجه به هزینه پائین تهیه و آماده‌سازی آن می‌توان از آن در حذف این نوع رنگ‌ها به عنوان جایگزینی برای جاذب‌های نسبتاً گران قیمتی مثل کربن فعال استفاده کرد.

واژه‌های کلیدی: ایزوترم جذب، پوسته میگو، سینتیک واکنش، متیلن بلو

پذیرش: ۹۳/۲/۷

دریافت: ۹۲/۱۱/۷

مقدمه

رنگ‌ها معمولاً از لحاظ شیمیایی و فتولیتیکی پایدار بوده و همچنین بعثت داشتن ساختارهای آروماتیک پیچیده باعث می‌شود تا طی فرایندهای طبیعی تجزیه بیولوژیکی به‌صورت بدون تغییر باقی مانده و بنابراین باعث ایجاد کدورت و نیز بوهای نامطبوعی شود (۵). در بین انواع رنگ‌ها، متیلن بلو یک ترکیب آروماتیک چند هسته‌ای است که نه تنها می‌تواند باعث ایجاد مشکلات ذکرشده و اثرات حاد سمیت شود، بلکه می‌تواند اثرات مضر دیگری نیز داشته باشد. بعنوان نمونه، در صورت تنفس می‌تواند باعث ایجاد مشکلات تنفسی مثل تنگی نفس و در صورت بلع دهانی می‌تواند باعث ایجاد احساس سوزش و احتمالاً تهوع، استفراغ، اسهال و گاستروآنتریت شود. در صورت بلع

فاضلاب‌های رنگی تولیدی توسط صنایع مختلف از جمله صنایع نساجی، کاغذسازی، لاستیک و پلاستیک‌سازی در صورت تخلیه به محیط قبل از تصفیه می‌تواند باعث ایجاد مشکلات عدیده و قابل توجهی به محیط زیست شود (۱). به‌عنوان مثال، تخلیه این نوع پساب‌ها به آب‌های پذیرنده می‌تواند باعث ایجاد سمیت برای اکوسیستم‌ها و همچنین احتمال تجمع زیستی در موجودات این محیط‌ها شود (۲،۳). غلظت رنگ وجود در فاضلاب‌ها متنوع بوده و به نوع صنعت مربوطه بستگی دارد. برای مثال غلظت آن در فاضلاب صنعت رنگ آمیزی چرم بین ۱۰۰ تا ۲۴ تا ۵۰۸۳ میلی‌گرم بر لیتر متغیر می‌باشد (۴). این

مقادیر زیاد می‌تواند علائم شدیدتری مثل سردرد، درد قفسه سینه، گیجی و سندرم‌های شبیه متهموگلوبینما نیز نمایان شود (۶). بنابراین حذف این نوع رنگ‌ها بسیار مورد توجه قرار گرفته است. طی دهه اخیر انواع روش‌های متعارف مثل روش‌های فیزیکی، اکسیداسیون شیمیایی، انعقاد شیمیایی، اسمز معکوس و بیولوژیکی جهت حذف انواع رنگ‌ها از این نوع فاضلاب‌ها مورد مطالعه قرار گرفته‌اند که از لحاظ کارآمدی، هزینه‌های راهبری و اثرات زیست‌محیطی دارای تفاوت‌هایی می‌باشند (۷،۸). در بین انواع روش‌های پیشنهادی، روش‌های جذب مولکول‌های رنگ بر روی انواع جاذب‌ها می‌تواند دارای مزایایی از جمله به صرفه بودن، حساس نبودن به ترکیبات سمی و راحتی کاربرد باشد (۹). هر چند که استفاده از کربن فعال گرانوله بعنوان یکی از بهترین فناوری‌های موجود جهت حذف ترکیبات شیمیایی آلی توسط سازمان حفاظت محیط زیست ایالات متحده (EPA) معرفی شده است ولی همچنان بحث هزینه‌های بالای مورد نیاز برای تأمین آن بعنوان یک چالش مطرح بوده و همچنین هر چه کیفیت بالایی از پساب مورد نیاز باشد، هزینه‌های مورد نیاز نیز به همان نسبت بیشتر خواهد بود (۱۰). هزینه‌های احیاء شیمیایی و گرمایی کربن فعال مصرفی در مقیاس‌های بالا نیز زیاد بوده و استفاده از این فناوری را غیرممکن می‌سازد. بنابراین، انجام مطالعات جهت پیدا کردن انواع جاذب‌های ارزان‌قیمت با ظرفیت جذب بالا همچنان ادامه دارد. تا هم دوزاژ مصرفی و در نتیجه هزینه‌های مورد نیاز کاهش پیدا کرده و هم اینکه کارایی حذف تا حد ممکن افزایش داده شود. اخیراً توجه زیادی به استفاده از انواع جاذب‌های طبیعی مثل انواع بیوجاذب‌ها (فیبرهای لوفاف)، بیوپلیمرها، جاذب‌های مشتق از زائدات کشاورزی (هسته و برگ درخت خرما، برگ و هسته زیتون) و ... (۱۱-۱۵) معطوف شده است که از مزایای آنها قیمت پائین و داشتن کمترین اثرات بر

محیط می‌باشد. به‌عنوان مثال، بولوت^۱ و همکاران سینتیک و ترمودینامیک فرایندهای جذب رنگ متیلن‌بلو با استفاده از پوسته و ساقه گندم (WHS) را مورد مطالعه قرار دادند (۱۶). نتایج این مطالعه نشان داد که فرایند جذب طی مدت ۶۰ دقیقه به تعادل می‌رسد. همچنین با افزایش دوزاژ جاذب، مقدار حذف رنگ کاهش پیدا کرده و همچنین با افزایش زمان تماس، غلظت رنگ و دمای محلول، کارایی حذف افزایش پیدا کرد. در مطالعه دیگری که توسط آلمدیا^۲ و همکاران انجام گرفت، از خاک مونت‌موریلونیت (MC) بعنوان جاذب برای حذف رنگ متیلن‌بلو استفاده شد (۱۷). بررسی ایزوترم واکنش‌ها نشان داد که داده‌ها با ایزوترم لانگمویر بهتر توصیف می‌شوند. در مطالعه انجام گرفته توسط کرینی^۳ و همکاران از آمینوپلی‌ساکارید طبیعی کیتوزان بعنوان جاذب برای حذف رنگ از محلول‌های مائی استفاده شد (۱۸). در این تحقیق، ایزوترم‌ها و سینتیک‌های واکنش‌ها مورد بررسی قرار گرفت. چاترجی^۴ و همکاران استفاده از روش RSM برای حذف رنگ متیلن‌بلو با استفاده از جاذب‌های ارزان‌قیمت از محلول‌های مائی را مورد بررسی قرار دادند (۱۹). نتایج این تحقیق نشان داد که با بهینه‌سازی پارامترهای مطالعه، ۹۳/۴ درصد از رنگ متیلن‌بلو توانست حذف شود.

بنابراین هدف این تحقیق، ارزیابی پتانسیل جذب جاذب به‌دست آمده از پوسته میگو بعنوان یک جاذب ارزان‌قیمت و طبیعی در حذف رنگ می‌باشد. در این مطالعه، اثر پارامترهای بهره‌برداری مختلف و همچنین وضعیت تعادل، ایزوترم‌ها، سینتیک و اطلاعات ترمودینامیک فرایند جذب به‌منظور درک درست مکانیسم‌های دخیل در فرایند جذب مورد

¹ Bulut

² Almedia

³ Crini

⁴ Chatterjee

بررسی قرار گرفت. در پایان نیز قابلیت استفاده مجدد جاذب بررسی گردید.

روش کار

مشخصات رنگ متیلن بلو

رنگ متیلن بلو استفاده شده در این مطالعه دارای درجه آزمایشگاهی (وزن مولکولی $319/85 \text{ g/mol}$ و فرمول مولکولی $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3 \text{ SCl}$ دارای حداکثر طول موج جذب 665 nm و درجه خلوص 99%) بود که از نمایندگی فروش مرک آلمان تهیه شد. محلول استوک متیلن بلو (1000 mg/L) با حل کردن مقادیر مورد نظر از رنگ در آب دوبار تقطیر حاصل شد. به همین ترتیب سایر غلظت‌های مورد نیاز در آزمایش با رقیق‌سازی مقادیر مورد نظر از محلول استوک در آب دوبار تقطیر حاصل شد. همچنین سایر مواد شیمیایی مورد استفاده مثل اسیدهای مورد استفاده با درجه آنالیتیکی و محصول شرکت مرک بود. pH های مورد نظر با افزودن محلول $0/1$ مولار NaOH یا HCl به محلول‌ها تنظیم شد. برای سنجش pH از pH متر مدل Sensd-Ion-378, Hack استفاده شد.

آماده‌سازی جاذب

زائادات پوسته میگو گونه *Philocheras lowisi* که مستقیماً توسط صیادان محلی در شهریورماه ۱۳۹۱ از خلیج فارس صید شده بود، از بازار میگو شهرستان بوشهر جمع‌آوری گردید. تقریباً برای انجام این کار تعداد ۶۵۰ عدد میگو از جنس و گونه مورد نظر گزینش شد. میگوها در کنار یخ به آزمایشگاه منتقل شدند و پوسته آنها (بدون سر میگو) جدا و کیتوزان آن استخراج گردید. آماده‌سازی زائادات میگو جهت تهیه جاذب مطابق روش‌های ارائه شده در مطالعات مشابه انجام گرفت. به این ترتیب که پوسته میگو در ابتدا در محلول NaOH ۱۰ درصد وزنی به مدت ۲ ساعت برای حذف پروتئین‌ها، به مدت ۱۲ ساعت در محلول اسید هیدروکلریک $1/8 \text{ mol/L}$ برای حذف

کلسیم و در محلول NaClO ۳۸٪ وزنی به مدت ۳۰ دقیقه برای حذف رنگدانه هم‌زده شد. این محصول (کیتین) در محلول هیدروکسید سدیم ۵۰٪ وزنی برای مدت یک ساعت در دمای 110°C به منظور داستیلایسیون قرار گرفت. سایر شرایط داستیلایسیون زائادات میگو مطابق روش ارائه شده توسط دیگر محققین انجام گرفت (۲۰). محصول به دست آمده (کیتوزان) چندین بار برای زدودن NaOH اضافی و رسیدن pH آب حاصل از شستشو به حدود $7/5$ با آب دوبار تقطیر شستشو داده شد. کیتوزان استخراج شده در دمای 50°C به مدت ۸ ساعت خشک شد و در نهایت ذرات خشک شده کیتوزان پس از آسیاب به اندازه $1-2 \text{ mm}$ الک شد (۲۳-۲۱). این ذرات در طول مدت انجام آزمایشات در یک ظرف دربسته در آزمایشگاه نگهداری شد.

طراحی آزمایشات جذب

تمام آزمایشات جذب به صورت بسته و ناپیوسته^۱ و در ارلن‌های 250 mL و در یک شیکر انکوباتور انجام شد. تأثیر پارامترهای مختلف شامل pH اولیه محلول، غلظت‌های اولیه رنگ، زمان تماس و دوز جاذب بر میزان جذب رنگ توسط پوسته میگو مورد آزمایش قرار گرفت. برای هر آزمایش 150 mL محلول رنگ در ارلن‌ها ریخته شد و شرایط آزمایش به مقادیر طراحی شده تنظیم شد. سپس مقدار مشخصی جاذب به محلول‌ها افزوده و فوراً با دور 120 rpm هم زده شد. بعد از سپری شدن زمان تماس، سوسپانسیون با استفاده از کاغذ صافی با قطر سوراخ‌های $0/2 \mu\text{m}$ فیلتر و محلول فیلتر شده برای اندازه‌گیری باقیمانده رنگ مورد آنالیز قرار گرفت (۲۴). راندمان جذب رنگ و ظرفیت جذب تعادلی (q_e) به ترتیب از طریق معادلات ۱ و ۲ محاسبه شد. تمام آزمایشات در دمای آزمایشگاه (24°C) انجام شد. تمام آزمایشات نیز سه بار تکرار و میانگین آنها گزارش شده است.

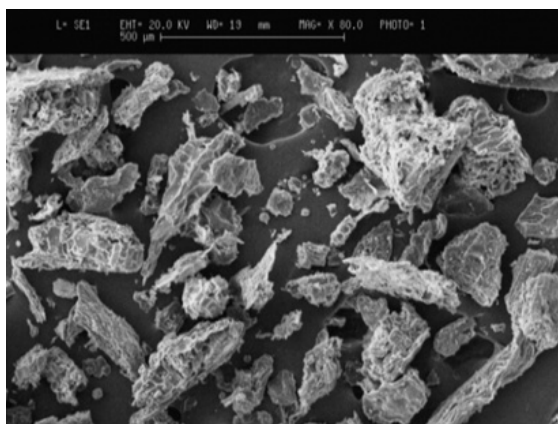
¹ Batch

pH نقطه بار الکتریکی صفر (pH_{ZPC}) جاذب نیز اندازه‌گیری شد. برای انجام این کار از روش رانش pH^1 استفاده شد (۲۸). برای این منظور ۲۰ mL محلول NaCl ۰/۰۵ مولار در ارلن‌های ۵۰ میلی‌لیتری پلی‌استیرنی ریخته شد. بعد از اینکه pH این محلول‌ها با استفاده از محلول‌های ۰/۱ مول بر لیتر NaOH یا HCl در محدوده ۱۲-۲ تنظیم گردید، حجم ارلن‌ها با استفاده از محلول NaCl ۰/۰۵ مولار دقیقاً به ۳۰ میلی‌لیتر رسید. سپس pH اولیه نمونه‌ها قرائت شده و مقدار ۵۰ میلی‌گرم از جاذب به محلول‌ها اضافه شد و دهانه آنها بلافاصله بسته شد. بعد از ۴۸ ساعت تماس در داخل شیکر و دمای $298^{\circ}K$ ، نمونه‌ها سانتریفوژ شده و pH پایانی اندازه‌گیری و منحنی آن در برابر pH اولیه ترسیم شد. نقطه‌ای از منحنی را که نیمساز را قطع می‌کند، بعنوان pH_{ZPC} جاذب به‌دست آمده شناخته می‌شود (۲۸، ۲۹).

یافته‌ها

مشخصات مورفولوژی جاذب

از اسکن میکروسکوپی الکترون (SEM) برای نمایش مورفولوژی جاذب تهیه شده استفاده شد که تصویر آن در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱. تصویر SEM پوسته میگو با بزرگنمایی ۸۰

مشخصات فیزیکی جاذب در جدول ۱ ارائه شده است. حجم حفره‌ها و سطح ویژه بالا که در جدول ۱

مطالعات ایزوترم، سینتیک و مکانیسم جذب

برای ارزیابی راندمان انتقال رنگ از فاز مائی به جاذب، ایزوترم و سینتیک جذب تحت شرایط مقدار جاذب ۱ g/L و غلظت رنگ ۴۰۰-۵۰ mg/L مورد مطالعه قرار گرفت. سرعت هم‌زدن محلول‌ها ۱۲۰ rpm بود. در زمان‌های از پیش تعیین شده غلظت نهایی رنگ آنالیز شد. مقدار جذب نیز با استفاده از معادله ۲ تعیین شد (۲۴).

$$Eff.(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

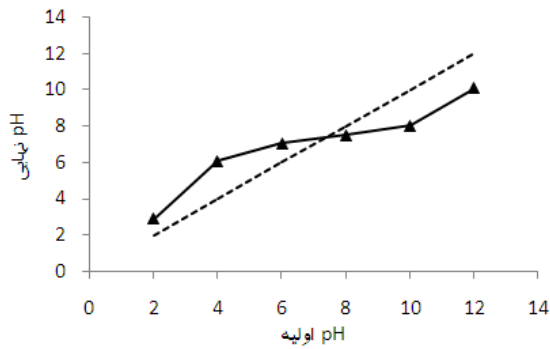
$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (2)$$

در فرمول‌های بالا، C_0 : غلظت اولیه، C_t : غلظت در زمان t ؛ q_e : ظرفیت جذب در تعادل، V : حجم محلول، m : جرم جاذب تهیه شده؛ و C_e : غلظت متیلن‌بلو در حال تعادل می‌باشد.

مشخصات جاذب و روش‌های آنالیز

در ابتدای آزمایشات، مشخصات جاذب مانند سطح ویژه، حجم و اندازه حفره‌ها و مورفولوژی سطح جاذب مشخص شد. سطح ویژه (بر اساس روش BET) و حجم سوراخ‌ها با آنالیزور جذب گاز نیتروژن (Micromeritics/Gemini-2372) تعیین شد. میانگین قطر حفره‌ها، توسط روش BET و حجم کل حفره‌ها بر اساس معادله ارائه شد توسط آلتنور و همکاران (۲۴، ۲۵) محاسبه شد. ساختار سطحی جاذب توسط اسکن میکروسکوپی الکترون (Philips XL-30) با بزرگنمایی یکسان آنالیز شد (۱۰، ۲۶). غلظت رنگ متیلن‌بلو در محلول با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر (Varian Cary 50 UV/Vis) با حداکثر طول موج ۶۶۰ nm تعیین گردید (۱۶، ۲۴). حد شناسایی برای آنالیز رنگ متیلن‌بلو با دستگاه اسپکتروفوتومتر ۰/۰۶ mg/L بود. غلظت رنگ متیلن‌بلو با مقایسه جذب با منحنی کالیبراسیونی که قبلاً به دست آمده بود، تعیین شد. از تکنیک FTIR در گستره $5000-500\text{ cm}^{-1}$ برای شناسایی گروه‌های عاملی موجود بر سطح جاذب استفاده گردید (۲۷).

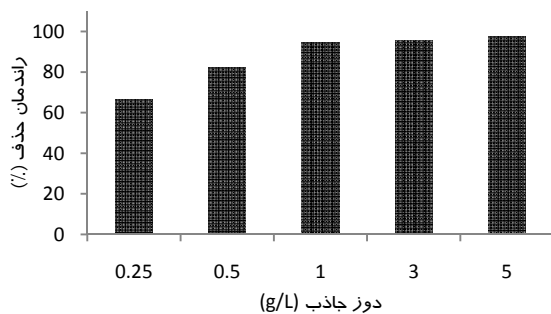
¹ pH Drift Method



شکل ۳. pH اولیه محلول در مقابل pH نهایی جهت تعیین pH_{zpc} پوسته میگو

تأثیر دوز جاذب

همانطوری که در مقدمه نیز اشاره شد، جهت توجیه اقتصادی، می‌بایستی از دوزهای بهینه جاذب در آزمایشات جذب استفاده شود. بنابراین، وابستگی جذب متیلن‌بلو به غلظت‌های مختلف جاذب در pH بهینه ۸ که در مرحله قبل تعیین شده بود در این مرحله مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج این بخش از مطالعه در شکل ۴ نشان داده شده است. مطابق شکل، افزایش دوز جاذب از ۰/۲۵ g/L به ۱ g/L منجر به افزایش راندمان حذف متیلن‌بلو از حدود ۶۶ درصد به ۹۴ درصد شد. در اینجا نیز آزمون پیرسون بر روی داده‌ها انجام گرفت که نشان‌دهنده معنی‌دار بودن اختلاف راندمان حذف در دوز ۱ mg/L با دوزهای ۰/۵ و ۰/۲۵ میلی‌گرم بر لیتر بود ($p < 0.05$). در حالی که برای دوزهای بالاتر (۳ mg/L و ۵) این اختلاف معنی‌دار نبود ($p = 0.387$). لذا از دوز ۱ mg/L بعنوان دوز بهینه جاذب برای ادامه آزمایشات استفاده شد.



شکل ۴. حذف رنگ متیلن‌بلو در مقابل غلظت جاذب (غلظت رنگ: ۲۰۰ mg/L، pH=۸، میزان و زمان همزدن: ۱۲۰ rpm و ۱۸۰ min، دما: ۲۴°C).

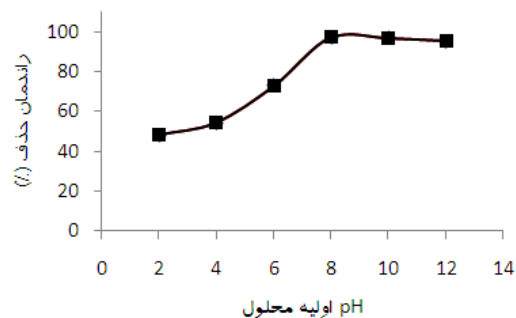
مشاهده می‌شود می‌تواند قابلیت این جاذب را در حذف آلاینده‌ها بالا ببرد.

جدول ۱. مشخصات فیزیکی پوسته میگو

پارامتر	واحد	مقدار
BET	m ² /g	۵۲۴
pH _{zpc}	-	۷/۳
کل حجم حفره‌ها	cm ³ /g	۰/۰۰۱۱
قطر متوسط حفره‌ها	nm	۰/۶۷
کل خاکستر	%	۱/۴۲

تأثیر pH و تعیین pH_{zpc}

از آنجا که pH محلول بر بار سطحی جاذب و درجه یونیزاسیون تأثیرگذار است (۳۰)، تأثیر pH محلول در گستره ۲-۱۲ بر حذف رنگ متیلن‌بلو با جاذب تهیه شده از پوسته میگو مورد مطالعه قرار گرفت. نتیجه اثر pH بر حذف رنگ متیلن‌بلو در نمودار شکل ۲ نشان داده شده است. با افزایش pH مقدار حذف متیلن‌بلو نیز افزایش یافت. در pH=۲، مقدار حذف متیلن‌بلو ۰/۵۸٪ می‌باشد، در صورتی که در pH=۸ مقدار جذب متیلن‌بلو ۹۷/۲ mg/g بوده است. با توجه به آزمون آماری پیرسون که اختلاف معنی‌دار ($p < 0.05$) راندمان در سطح pH = ۸ با سایر pHها وجود دارد، لذا از این pH بعنوان pH بهینه برای انجام ادامه آزمایشات استفاده شد.

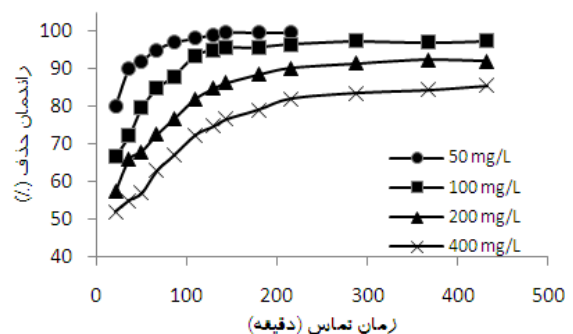


شکل ۲. تأثیر pH اولیه محلول بر حذف رنگ توسط جاذب تهیه شده از پوسته میگو (غلظت رنگ: ۱۰۰ mg/L، غلظت جاذب: ۱ g/L، سرعت و زمان همزدن: ۱۲۰ rpm و ۱۸۰ min، دما: ۲۴°C).

همچنین pH_{zpc} جاذب که اهمیت خاصی در تفسیر نتایج مربوط به بخش تأثیر pH دارد نیز تعیین شد که نمودار آن در شکل ۳ نشان داده شده است.

تأثیر غلظت آلاینده (رنگ)

پیشتر و در مقدمه ذکر شد که صنایع مختلف دارای غلظت‌های متفاوتی از آلاینده رنگ می‌باشند، بنابراین فهم اینکه چگونه غلظت‌های مختلف رنگ متیلن‌بلو بر عملکرد جاذب موثر هستند، مهم می‌باشد. نتایج تأثیر غلظت‌های مختلف رنگ متیلن‌بلو (۵۰-۴۰۰ mg/L) بر راندمان و ظرفیت جاذب تهیه شده از پوسته میگو در مقابل زمان در نمودار شکل ۵ نمایش داده شده است.



شکل ۵. تأثیر غلظت اولیه رنگ متیلن‌بلو بر میزان حذف رنگ آن در مقابل زمان واکنش (غلظت رنگ: ۵۰-۴۰۰ mg/L، pH=۸، غلظت جاذب: ۱ g/L، میزان و زمان هم زدن: ۱۲۰ rpm و ۴۳۰-۲۰ min، دما: ۲۴°C).

تعیین ایزوترم جذب

جداسازی جذبی دینامیک جسم حل شده از محلول بر روی جاذب به یک توصیف خوب از جداسازی تعادلی بین دو فاز وابسته می‌باشد (۳۱). ایزوترم جذب دارای مقادیر ثابت معینی است که مشخصات سطح و وابستگی جاذب و ظرفیت جذب آلاینده‌های مختلف را مشخص می‌کنند. بنابراین ایزوترم می‌تواند اطلاعاتی در خصوص حداکثر ظرفیت جاذب تهیه شده از پوسته میگو برای جذب متیلن‌بلو ارائه نماید که به نوبه خود برای طراحی فرایندهای جذب مفید است. برای بررسی ایزوترم‌ها، از دو ایزوترم رایجی که در مطالعات استفاده شده است، یعنی ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیخ برای توصیف قابلیت جاذب در آزمایشات استفاده شد. نتایج و اطلاعات ایزوترم‌های مذکور در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۲. نتایج مطالعات ایزوترم جذب رنگ متیلن‌بلو توسط جاذب بدست آمده از پوسته میگو

مقدار / توصیف	واحد	ایزوترم
$C_e/q_e = 1/K_L q_{max} + C_e/q_{max}$		مدل لانگمویر
C_e در برابر (C_e/q_e)		ترسیم
$C_e/q_e = 0.026 + 0.39 C_e$		مدل برازش شده
۳۸۴/۶	mg/g	q_{max}
۰/۰۶	L/mg	K_L
۰/۹۹۸	-	R^2
۰/۱۱ - ۰/۳۳	-	$R_L = 1/1 + K_L C_i$
$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e$		مدل فروندلیخ
$\ln C_e$ در برابر $\ln q_e$	-	ترسیم
$\ln q_e = 3/85 + 0/4 \ln C_e$		مدل برازش شده
۴۶/۹	-	K_F
۲/۴۸	mg/g(L/mg) ^{1/n}	1/n
۰/۹۸۴	-	R^2

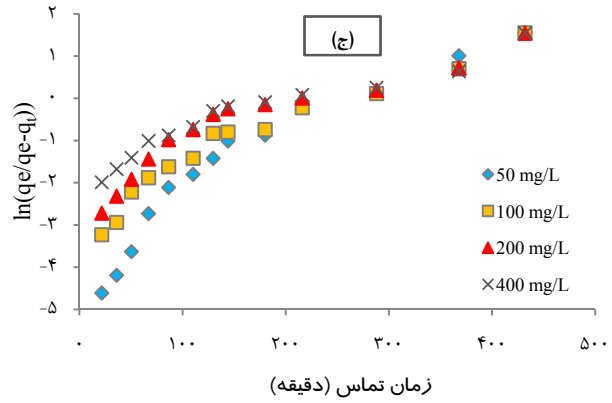
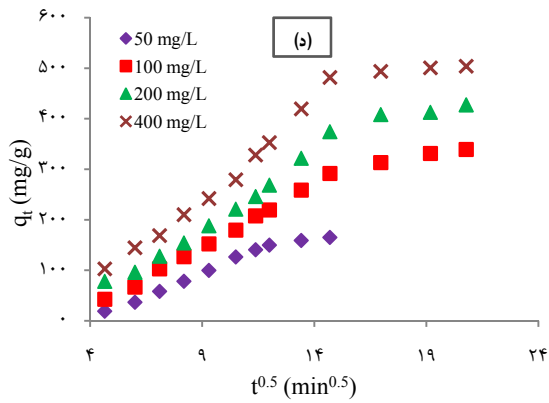
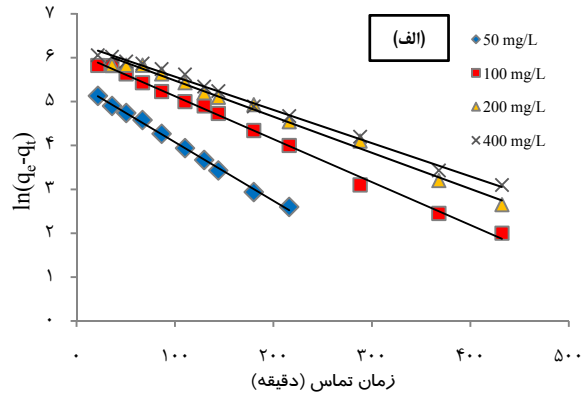
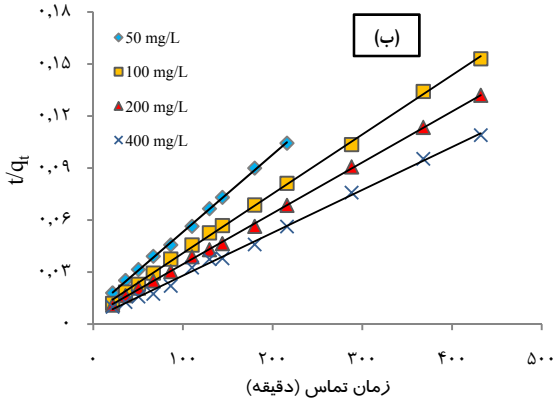
دلیل، پارامترهای سینتیکی برای طراحی و مدل‌سازی فرایند جذب نقش مهمی دارد. داده‌های آزمایشگاهی سینتیک جذب متیلن‌بلو روی جاذب تهیه شده از

تعیین سینتیک واکنش

اطلاعات سینتیک جذب برای فهم دینامیک واکنش جذب و درجه سرعت واکنش مفید است. به همین

است (شکل ۶-الف، ب، ج و د). اطلاعات بدست آمده از مطالعات مدل‌های سینتیکی در جدول ۳ ارائه شده است.

پوسته میگو از معادله تعادلی (معادله ۲) محاسبه شد و شامل چهار مدل سینتیکی درجه اول کاذب، درجه دوم کاذب، مدل پخش بین ذره‌ای و مدل آورامی



شکل ۶. سینتیک جذب متیلن‌بلو توسط جاذب تهیه شده از پوسته میگو (الف درجه اول کاذب، ب درجه دوم کاذب، ج مدل آورامی، د مدل پخش بین ذره‌ای)

جدول ۳. پارامترهای سینتیکی جذب متیلن‌بلو توسط جاذب تهیه شده از پوسته میگو در دمای ۲۴ °C

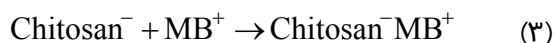
غلظت اولیه (mg/L)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	پخش بین ذره‌ای				درجه دو کاذب				
		$q_{e,cal}$ (mg/g)	k_{id} (g/mg h)	R^2	Δq (%)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	k_2 (g/mg h)	R^2	Δq (%)	
۵۰	۷۶/۲۶	۵۹/۵۴	۱۶/۲۱	-/۹۹۷	۷/۱۷	۶۴/۲	-/۰۲۷	-/۹۹۱	۴/۵۸	
۱۰۰	۱۱۳/۲۱	۱۱۰/۶	۲۹/۳۶	-/۹۸۹	۱۱/۹۲	۱۱۱/۱۳	-/۰۲۲	-/۹۹۷	۸/۲۹	
۲۰۰	۱۷۹/۴۶	۱۶۹/۶۱	۴۷/۴۵	-/۹۸۹	۱۰/۴۶	۱۷۱/۹۱	-/۰۰۷۴	-/۹۸۹	۶/۳۸	
۴۰۰	۲۰۳/۸۱	۲۰۳/۲۳	۷۳/۱۹	-/۹۹۵	۱۰/۷۲	۲۱۶/۱۹	-/۰۰۶۵	-/۹۹۴	۷/۰۷	
غلظت اولیه (mg/L)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	درجه یک کاذب				مدل آورامی				
		$q_{e,cal}$ (mg/g)	k_i (1/h)	R^2	Δq (%)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	K_{av}	n_{av}	R^2	Δq (%)
۵۰	۷۶/۲۶	۳۵/۵	-/۵۳	-/۹۸۱	۶۳/۳	۶۰/۵۲	-/۲۸	-/۲۸	-/۹۹۴	۲۱/۴۵
۱۰۰	۱۱۳/۲۱	۶۹/۸۸	-/۴۷	-/۹۸۸	۴۳/۲۸	۱۱۴/۱۲	-/۳۲	-/۳۲	-/۹۹۱	۲۶/۸۵
۲۰۰	۱۷۹/۴۶	۱۱۱/۴۳	-/۴۹	-/۹۹۱	۷۲/۴۹	۱۶۲/۹۱	-/۳۱	-/۳۱	-/۹۷۶	۱۱/۴۳
۴۰۰	۲۰۳/۸۱	۱۸۶/۱	-/۵۱	-/۹۹۲	۷۳/۵۲	۲۴۶/۱۹	-/۳۳	-/۳۳	-/۹۸۵	۱۵/۳۶

بحث

تأثیر pH

در شکل ۲ واضح است که جذب متیلن بلو وابستگی زیادی به pH محلول دارد. درصد حذف رنگ متیلن بلو با افزایش pH تا $pH=8$ ، افزایش یافته و بعد از آن تقریباً ثابت مانده است. این پدیده می‌تواند با تأثیر pH محلول بر بار سطحی ذرات جاذب تهیه شده از پوسته میگو و ماهیت مولکول متیلن بلو (مولکول کاتیونی) در محلول توضیح داده شود. در بخش دیگری از کار، pH_{zpc} جاذب برابر ۵/۳ تعیین گردید (شکل ۳). بنابراین در pHهای محلول کمتر از ۵/۳ سطح جاذب مثبت بوده و منجر به رقابت بین H^+ و کاتیون تشکیل شده متیلن بلو برای دستیابی به مکان‌های جاذب (۱۷،۳۲) و همچنین دفع مولکول کاتیونی متیلن بلو و در نتیجه کاهش حذف رنگ می‌گردد. اگر $pHs < pH_{zpc}$ باشد، نشان‌دهنده تراکم بیشتر H^+ بر سطح جاذب تهیه شده از پوسته میگو

است که باعث جذب کمتر متیلن بلو می‌شود. همچنان که در pHهای اسیدی ۲ و ۴ جذب کمی اتفاق افتاده است (شکل ۳-۲). وقتی که pH محلول از ۵/۳ بالاتر می‌رود حضور بار منفی بر سطح جاذب منجر به جذب بهتر کاتیون متیلن بلو می‌شود (۲۹،۳۳). پدیده جذب الکترواستاتیکی مولکول رنگ مطابق رابطه شماره ۳ صورت می‌گیرد:



در رابطه مذکور، Chitosan: پوسته میگو، و MB: متیلن بلو می‌باشد.

در مطالعات دیگر نیز محققین نتایج مشابهی مبنی بر دست یافتن به ماکزیمم جذب متیلن بلو توسط جاذب‌های مختلف در pH قلیایی گزارش کردند که خلاصه این نتایج در جدول ۴ ارائه شده است (۸،۲۱،۳۴).

جدول ۴. مقایسه جاذب‌های مختلف با جاذب تهیه شده در این مطالعه در حذف رنگ متیلن بلو

منبع	ظرفیت جذب (mg/g)	مدل ایزوترم	درجه مدل سینتیک	زمان بهینه (min)	دوز جاذب بهینه (g/L)	pH بهینه	جاذب
(۳۵)	۲۲۵/۶۴	Langmuir	بخش بین ذره‌ای	۱۵۰	۳	۶	JFC
(۳۶)	۲۵۹/۲۵	Sips	۲	۱۲۰	۰/۵	۷	FAC
(۳۷)	۴۲۵/۵	Langmuir	۲	۹۰	۱	۷	RAC
(۳۸)	۷۰/۹۲	Langmuir	۲	۶۰	۱	۷	CBW
(۲۵)	۳۷۵	Redlich-Peterson	۲	-	۰/۱	-	Vetiver roots ACs
(۳۹)	۳۰۳/۰۳	Langmuir	۲	-	-	۶/۵	HCl-treated oil palm shell-based
(۳۹)	۲۴۳/۹	Langmuir	۲	-	-	۶/۵	Oil palm shell-based
(۲۴)	۲۷۷/۷۸	Langmuir	۲	۳۰۰	-	-	Oil palm fibre
(۴۰)	۳۱۵	Redlich-Peterson	-	۱۴۴۰	۰/۷۵	۷	Walnut shell-based AC
(۴۱)	۲۸۵/۷	Langmuir	۲	۱۰۰	۱۰	۶/۵	POAC
(۴۲)	۸۸۹/۵۸	Toth	Avrami	۱۵۰	۱	۶/۵	ACop
(۴۳)	۹۱۶	Langmuir	۲	۱۵۰	۱	۶/۵	Coconut shell AC
(۴۴)	۱۴/۳۶	-	۲	۲۰	-	۸	Coconut coir dust-AC
این مطالعه	۳۸۴/۶	Langmuir	۲	۱۲۰	۱	۸	Chitosan

اثر غلظت یا دوز جاذب

مطابق شکل ۴، افزایش دوز جاذب از ۰/۲۵ به ۱ g/L، منجر به افزایش کارایی حذف متیلن بلو شد. جذب غلظت ۲۰۰ mg/L متیلن بلو از ۶۶/۴ به ۹۷/۵٪ بعد از ۱۸۰ دقیقه زمان تماس افزایش یافت و به یک حالت تعادل بعد از افزایش ۱ g/L جاذب رسید. افزایش جذب متیلن بلو تا دوز جاذب ۱ g/L ناشی از افزایش تعداد سایت‌های در دسترس برای جذب است (۳۰). به علاوه، همان‌گونه که مشاهده می‌شود میزان جذب متیلن بلو به جاذب تهیه شده از پوسته میگو از ۱ به ۵ g/L منجر به افزایش جذب نشده است. دلیلی که برای این موضوع می‌توان بیان نمود همپوشانی محل‌های جذب بر سطح جاذب است که منجر به کاهش محل‌های جذب و در نتیجه کاهش راندمان و میزان جذب شده است (۴۵، ۴۶). بنابراین دوز جاذب ۱ g/L به عنوان دوز بهینه برای انجام آزمایش‌های بعدی در نظر گرفته شد. همانطور که در جدول ۴ نشان داده شده است، دوز بهینه جاذب در اکثر مطالعات گذشته بالاتر از ۱ g/L است که نشان می‌دهد جاذب تهیه شده از پوسته میگو پتانسیل مناسبی برای جذب رنگ در مقیاس عملیاتی دارد.

اثر غلظت اولیه متیلن بلو و زمان تماس

همانطور که در شکل ۵ نشان داده شده است غلظت اولیه متیلن بلو تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر راندمان حذف دارد. میزان رنگ حذف شده در زمان تماس ۲۵ دقیقه برای غلظت‌های رنگ ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۴۰۰ mg/L به ترتیب ۹۲، ۷۹، ۶۸ و ۵۷ درصد بوده است. جذب سریع در مرحله اولیه ناشی از نیروی محرکه زیادی است که بعلاوه در دسترس بودن سطوح زیاد جاذب و کم بودن مولکول رنگ به وجود می‌آید. با افزایش زمان تماس تا ۱۳۰ دقیقه، به ترتیب راندمان‌های ۱۰۰، ۹۷، ۹۲ و ۸۵ درصد حذف رنگ متیلن بلو برای غلظت‌های اولیه به ترتیب ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۴۰۰ mg/L بدست آمد. کاهش راندمان با افزایش غلظت اولیه رنگ می‌تواند به این علت باشد

که از آنجا که تعداد جایگاه‌های جذب بر سطح جاذب ثابت در محلول است، بنابراین با افزایش غلظت رنگ، تعداد جایگاه‌های در دسترس کمتری برای اشغال وجود داشته و در نتیجه راندمان کاهش یافته است (۲۹). بطور کلی، جذب سریع و مؤثر که نتیجه دانسیته گروه‌های عاملی بر سطح جاذب است، نشان دهنده وابستگی بالای جاذب تهیه شده از پوسته میگو به جذب متیلن بلو است. با توجه به این یافته‌ها، استفاده از جاذب تهیه شده از پوسته میگو می‌تواند یک روش امیدبخش برای تصفیه آب و فاضلاب‌های حاوی رنگ می‌باشد.

بررسی ایزوترم جذب

مدل لانگمویر (۴۷) بر این فرض استوار است که جذب به صورت یک لایه‌ای و بدون واکنش بین مولکول‌های جذب شده صورت می‌گیرد. مدل خطی ایزوترم لانگمویر به صورت معادله ۴ می‌باشد:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} b} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (4)$$

برای رسم منحنی مدل لانگمویر C_e/q_e در مقابل C_e ترسیم می‌گردد. ثابت‌های q_{max} و b از شیب و عرض از مبدا منحنی تعیین می‌شود که به ترتیب برابر $384/6$ mg/g و $0/06$ بدست آمد. در معادله لانگمویر پارامتر بدون بعد فاکتور جداسازی (R_L) که برای توصیف اطلاعات کاربرد دارد، از رابطه زیر بدست می‌آید (۴۸):

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_e} \quad (5)$$

از آنجائی که مقدار R_L نوع ایزوترم (یعنی برگشت‌پذیر ($R_L=0$)، مناسب ($0 < R_L < 1$)، خطی ($R_L=1$) یا نامناسب ($R_L > 1$) را مشخص می‌نماید (۴۹). در اینجا، مقادیر R_L برای جذب همه غلظت‌های اولیه متیلن بلو به جاذب تهیه شده کمتر از یک بود که نشان دهنده مناسب بودن جذب است. همچنین کم‌تر بودن مقدار R_L برای غلظت‌های بالاتر، نمایانگر مناسب‌تر بودن فرایند جذب می‌باشد.

می‌تواند به مکانیسم واکنش مربوط باشد. بقیه پارامترها پیشتر تعریف شده است.

ارتباط بین داده‌های آزمایشی و مدل‌ها با ضریب همبستگی (R^2) توصیف می‌شود. در کنار مقدار R^2 ، قابلیت کاربرد مدل‌های سینتیکی فرایند جذب با انحراف معیار ($\Delta q/\%$)، اعتبار بیشتری پیدا می‌کند که به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\Delta q(\%) = 100 \sqrt{\frac{\sum [(q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}}) / q_{\text{exp}}]^2}{N - 1}} \quad (7)$$

در معادله بالا، Δq : انحراف معیار نرمال‌سازی شده، q_{exp} : ظرفیت جذب آزمایشگاهی، q_{cal} : ظرفیت جذب محاسبه شده، N : تعداد نقاط داده می‌باشد.

پارامترهای سه مدل سینتیکی به همراه مقادیر R^2 برای سه غلظت اولیه متیلن‌بلو در جدول ۳ نشان داده شده است. مطابق جدول ۳، ضریب همبستگی برای سه مدل سینتیکی بزرگتر از ۰/۹۷۶ می‌باشد و این بدان معناست که همه مدل‌های سینتیکی ارتباط خوبی بین جذب غلظت‌های مختلف متیلن‌بلو بر روی جذب به دست آمده از پوسته میگو فراهم می‌نمایند. مقادیر Δq برای مدل درجه دو کاذب ۰/۴/۵ تا ۰/۸/۲ می‌باشد که از مقادیر Δq برای مدل درجه اول کاذب (۴۳ تا ۰/۷۳٪) و مدل آورامی (۱۵ تا ۰/۲۱٪) پایین‌تر است. با توجه به اینکه همه مدل‌ها مقادیر R^2 بالایی داشتند، کمترین مقدار Δq مبنای ارزیابی قرار می‌گیرد. بنابراین مدل درجه دو کاذب، مناسب‌ترین مدل برای توصیف اطلاعات سینتیک جذب است.

به علاوه، در میان مدل‌های مطالعه شده، مقدار $q_{e,\text{exp}}$ با مقدار به دست آمده از مدل درجه دو کاذب تطابق بیشتری دارد. این نشان می‌دهد که فرایند جذب متیلن‌بلو روی جذب تهیه شده از پوسته میگو از سینتیک مدل درجه دو کاذب تبعیت می‌نماید. جدول ۴ نشان می‌دهد که بسیاری از جذب‌ها با مدل درجه دو کاذب همخوانی بیشتری دارند. نکته دیگری که در جدول ۳ وجود دارد، کاهش مقدار ثابت واکنش درجه دو کاذب، K_p ، با افزایش غلظت اولیه

ایزوترم فروندلیخ معادله تجربی است که برای توصیف سیستم‌های هتروژن کاربرد دارد. شکل خطی این معادله به صورت زیر ارائه می‌شود:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6)$$

در این ارتباط مقدار $1/n$ ، نشان‌دهنده مناسب بودن فرایند جذب است (۵۰). مقدار $1/n = 0/4$ شرایط مناسب جذب رنگ متیلن‌بلو به جذب تهیه شده از پوسته میگو را نشان می‌دهد. مقدار K_f و n (به ترتیب ۴۶/۹ و ۲/۴۸) از عرض از مبدا و شیب خط به دست آمد.

نتایج نشان داد که داده‌های آزمایشگاهی با ایزوترم لانگمویر با مقدار R^2 بالا (۰/۹۹۸) بهتر توصیف می‌شوند. ظرفیت جذب به دست آمده از مدل ایزوترم لانگمویر برابر ۳۸۴/۶ mg/g حاصل شد. دلیل اینکه داده‌های آزمایشگاهی همخوانی بیشتری با معادله لانگمویر داشت، ناشی از توزیع هموزن جایگاه‌های فعال بر سطح جذب می‌باشد، چرا که فرضیه معادله لانگمویر این است که سطح جذب هموزن است. همانطور که در جدول ۴ قابل مشاهده است، در این ارتباط نتایج مشابهی برای جذب رنگ‌ها از محلول آبی با جذب‌های دیگر گزارش شده است. معادلات سه مدل سینتیکی درجه اول کاذب، درجه دوم کاذب و مدل آورامی به صورت زیر می‌باشد (۱۰،۲۴،۵۱):

مدل درجه اول کاذب:

$$\ln(q_t - q_e) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

مدل درجه دو کاذب:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

معادله آورامی:

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_{av} t)]^{n_{av}} \quad (6)$$

در معادلات بالا، t : زمان، ظرفیت جذب در زمان t ، K_p : ثابت سرعت واکنش درجه دو، K_{av} : ثابت سینتیک آورامی، n_{av} : درجه کسری واکنش (آورامی) که

جرم در مراحل اولیه و پایانی جذب است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که مکانیسم پخش داخل ذره‌ای، مکانیسم غالب در جذب متیلن‌بلو از محلول آبی توسط جاذب تهیه شده از پوسته میگو است.

ترمودینامیک جذب

برای توصیف و تأیید مکانیسم جذب متیلن‌بلو روی جاذب تهیه شده از پوسته میگو پارامترهای ترمودینامیکی جذب تحت شرایط بهینه با استفاده از معادلات ۱۴ و ۱۵ تغییرات انرژی آزاد (ΔG°)، تغییر آنتالپی استاندارد (ΔH°) و تغییر آنتروپی استاندارد (ΔS°) ارزیابی شد (۱۶):

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ \quad (14)$$

$$\ln K^\circ = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (15)$$

در معادلات بالا، ΔG : انرژی آزاد گیبس، R: ثابت گاز، T: دمای مطلق، k: دمای کلین، ΔS : تغییر آنتروپی استاندارد، ΔH : تغییر آنتالپی استاندارد می‌باشد. مقدار عددی منفی (ΔG°) در دمای آزمایش (298°K) ($-1/41 \text{ KJ/mol}$) پیشنهاد می‌کند جذب متیلن‌بلو روی جاذب تهیه شده از پوسته میگو سریع بوده و همچنین مشخص می‌کند که جاذب وابستگی شدیدی به متیلن‌بلو در محلول در شرایط آزمایش دارد (۵۵).

علاوه بر آن، مثبت بودن مقدار عددی ΔH° ($5/23 \text{ KJ/mol}$) بیانگر ماهیت گرماگیر بودن فرایند جذب است (۵۵،۵۶) و بزرگی عدد آن اطلاعاتی در خصوص نوع جذب، فیزیکی یا شیمیایی بودن آن، ارائه می‌دهد. آنتالپی جذب که در گستره $2/1$ تا $20/9 \text{ KJ/mol}$ قرار داشت بیانگر جذب فیزیکی است. جذب فیزیکی زمانی اتفاق می‌افتد که نیروی جاذبه بین مولکولی مولکول متیلن‌بلو و جاذب بیشتر از نیروی بین مولکولی خود مولکول‌های متیلن‌بلو باشد. جذب فیزیکی، که به صورت یک لایه‌ای یا چند لایه‌ای است، به سرعت اتفاق می‌افتد. در مقابل، جذب شیمیایی قرار دارد که حاصل تشکیل باند شیمیایی بین جاذب و

متیلن‌بلو است. دلیل این پدیده را می‌توان به رقابت بالا در غلظت‌های زیاد برای تصاحب جایگاه‌های جذب سطحی که منجر به افزایش میزان واکنش شده است، نسبت داد.

مکانیسم جذب را معمولاً با چهار مرحله مشخص می‌کنند: انتقال جذب شونده از مایع به غشاء مایع یا لایه مرزی مجاور جاذب، انتقال جذب شونده از غشاء مرزی به سطح خارجی جاذب (پخش سطحی)، انتقال یون‌ها/مولکول‌ها از سطح به جایگاه‌های فعال ذره (پخش منفذی) و جذب یون‌ها/مولکول‌ها با جایگاه‌های فعال جاذب. چون که در اولین مرحله هنوز جاذب دخیل نبوده و در مرحله چهارم فرایند خیلی سریع است، بنابراین مراحل کنترل کننده سرعت محسوب نمی‌شوند. از این رو مراحل کنترل کننده سرعت عمدتاً به یکی از دو پخش سطحی یا پخش منفذی بستگی دارد (۵۲). مدل وبر و موریس (معادله ۱۳) بطور گسترده‌ای بعنوان مدل پخش داخل ذره‌ای برای پیش‌بینی مرحله کنترل کننده سرعت استفاده می‌شود (۵۳).

$$q_t = k_{id} t^{1/5} + C \quad (13)$$

همانطور که در جدول ۳ نشان داده شده است، انحراف بزرگی بین مقدار Δq محاسبه شده و آزمایشی وجود دارد. برای رسم نمودار q_t در مقابل $t^{1/5}$ (شکل ۶-د) رسم می‌نمایند، بخش اول را که شیب آن بیشتر است، جذب سریع یا جذب سطحی خارجی می‌نامند. بخش دوم، مرحله جذب تدریجی است که پخش داخل ذره‌ای محدودکننده سرعت است. در بعضی موارد، بخش سوم وجود دارد که مرحله تعادلی پایانی است جایی که پخش داخل ذره‌ای بعلاوه غلظت کم آلاینده شروع به کند شدن می‌کند (۵۴). برای اینکه مشخص شود پخش داخل ذره‌ای مرحله کنترل سرعت است یا خیر، خط منحنی q_t در مقابل $t^{1/5}$ باید خطی بوده و از مبدأ مختصات عبور کند. در اینجا خط رسم شده از مبدأ عبور نکرد، این انحراف از مبدأ ناشی از اختلاف در سرعت انتقال

همخوانی داشت. آنالیز سینتیک جذب نشان داد که واکنش درجه دوم کاذب می‌تواند برای پیش‌بینی سینتیک جذب استفاده شود. مکانیسم غالب جذب در فرایند جذب رنگ متیلن‌بلو با جذب تهیه شده از پوسته میگو جذب سطحی فیزیکی است. با ارزیابی ترمودینامیکی تایید شد که جذب متیلن‌بلو روی جذب تهیه شده از پوسته میگو یک جذب سریع و گرماگیر بوده و مشخص شد که جذب تمایل بالایی به مولکول‌های رنگ دارد. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که جذب تهیه شده از پوسته میگو، جذب با منشأ زائدات شیلات، گزینه بسیار مناسبی برای حذف رنگ از فاضلاب صنایع است.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی بوشهر به خاطر حمایت مالی این پروژه قدردانی می‌نمایند.

جذب شونده است. بنابراین، مقدار ΔH° نشان می‌دهد که جذب متیلن‌بلو روی جذب تهیه شده از پوسته میگو به صورت فیزیکی انجام می‌شود. بعلاوه، مقدار مثبت ΔS° ، 0.302 KJ/mol K ، حالت تصادفی در سطح جذب را نشان می‌دهد (۵۶). بنابراین نتایج تحقیقات ترمودینامیکی فرضیه جذب فیزیکی متیلن‌بلو روی جذب تهیه شده از پوسته میگو را تأیید می‌نماید.

نتیجه‌گیری

این مطالعه بر روی جذب متیلن‌بلو از محلول آبی با استفاده از جذب تهیه شده از پوسته میگو، بعنوان یک جذب مؤثر و کم هزینه، انجام شد. متغیرهای مختلف شامل غلظت اولیه رنگ، دوز جذب، pH و زمان تماس مورد آزمایش قرار گرفت و شرایط بهینه تعیین گردید. نتایج بررسی pH نشان داد که بهترین pH در حذف رنگ متیلن‌بلو محدوده pH های خنثی (pH=۸) می‌باشد. داده‌های تعادلی با مدل ایزوترم لانگمویر با حداکثر جذب متیلن‌بلو $384/6 \text{ mg/g}$

References

- 1- Sadeghi-Kiakhani M, Arami M, Gharanjig K. Preparation of chitosan-ethyl acrylate as a biopolymer adsorbent for basic dyes removal from colored solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2013;1(3):406-15.
- 2- Contreras E, Sepúlveda L, Palma C. Valorization of Agroindustrial Wastes as Biosorbent for the Removal of Textile Dyes from Aqueous Solutions. *International Journal of Chemical Engineering*. 2012; (2012), Article ID 679352, 9 pages.
- 3- Asgari G, Ramavandi B, Farjadfard S. Abatement of Azo Dye from Wastewater Using Bimetal-Chitosan. *The Scientific World Journal*. 2013;Article ID 476271, 10 pages.
- 4- Piccin J, Gomes C, Feris L, Gutterres M. Kinetics and isotherms of leather dye adsorption by tannery solid waste. *Chemical Engineering Journal*. 2012;183:30-8.
- 5- Toor M, Jin B. Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye. *Chemical Engineering Journal*. 2012;187:79-88.
- 6- Bhattacharyya KG, Sharma A. Kinetics and thermodynamics of Methylene Blue adsorption on *Neem Azadirachta indica* leaf powder. *Dyes and Pigments*. 2005;65(1):51-9.
- 7- Gupta VK, Suhas. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management*. 2009;90(8):2313-42.
- 8- Piccin JS, Vieira MLG, Gonçalves JO, Dotto GL, Pinto LAA. Adsorption of FD&C Red No. 40 by chitosan: Isotherms analysis. *Journal of Food Engineering*. 2009;95(1):16-20.
- 9- El-Latif MA, Ibrahim AM, El-Kady M. Adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of methylene blue from aqueous solutions using biopolymer oak sawdust composite. *Journal of American science*. 2010;6(6):267-83.

- 10- Gouamid M, Ouahrani MR, Bensaci MB. Adsorption Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics of Methylene Blue from Aqueous Solutions using Date Palm Leaves. *Energy Procedia*. 2013;36(0):898-907.
- 11- Aksu Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochemistry*. 2005;40(3):997-1026.
- 12- Yu X, Zhang G, Xie C, Yu Y, Cheng T, Zhou Q. Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies of hazardous dye neutral red biosorption by spent corncob substrate. *BioResources*. 2011;6(2):936-49.
- 13- Demir H, Top A, Balköse D, Ülkü S. Dye adsorption behavior of *Luffa cylindrica* fibers. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;153(1):389-94.
- 14- Banat F, Al-Asheh S, Al-Ahmad R, Bni-Khalid F. Bench-scale and packed bed sorption of methylene blue using treated olive pomace and charcoal. *Bioresource Technology*. 2007;98(16):3017-25.
- 15- Ofomaja AE. Sorption dynamics and isotherm studies of methylene blue uptake on to palm kernel fibre. *Chemical Engineering Journal*. 2007;126(1):35-43.
- 16- Bulut Y, Aydın H. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination*. 2006;194(1-3):259-67.
- 17- Almeida C, Debacher N, Downs A, Cottet L, Mello C. Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay. *Journal of colloid and interface science*. 2009;332(1):46-53.
- 18- Crini G, Badot P-M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in polymer science*. 2008;33(4):399-447.
- 19- Chatterjee S, Kumar A, Basu S, Dutta S. Application of Response Surface Methodology for Methylene Blue dye removal from aqueous solution using low cost adsorbent. *Chemical Engineering Journal*. 2012;181-182(0):289-99.
- 20- Uzun İ, Güzel F. Rate studies on the adsorption of some dyestuffs and nitrophenol by chitosan and monocarboxymethylated (mcm)-chitosan from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*. 2005;118(1):141-54.
- 21- Setthamongkol P, Salaenoi J, editors. *Adsorption Capacity of Chitosan Beads in Toxic Solutions*. Proceedings of World Academy of Science, Engineering and Technology; 2012: World Academy of Science, Engineering and Technology.
- 22- Ravi Kumar MN. A review of chitin and chitosan applications. *Reactive and functional polymers*. 2000;46(1):1-27.
- 23- Rinaudo M. Chitin and chitosan: properties and applications. *Progress in polymer science*. 2006;31(7):603-32.
- 24- Tan IAW, Hameed BH, Ahmad AL. Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. *Chemical Engineering Journal*. 2007;127(1-3):111-9.
- 25- Altenor S, Carene B, Emmanuel E, Lambert J, Ehrhardt J-J, Gaspard S. Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;165(1):1029-39.
- 26- Hameed B, Salman J, Ahmad A. Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2, 4-D pesticide on activated carbon derived from date stones. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;163(1):121-6.
- 27- Al-Degs Y, Khraisheh MAM, Allen SJ, Ahmad MN, Walker GM. Competitive adsorption of reactive dyes from solution: Equilibrium isotherm studies in single and multisolute systems. *Chemical Engineering Journal*. 2007;128(2-3):163-7.
- 28- Calvete T, Lima EC, Cardoso NF, Dias SL, Pavan FA. Application of carbon adsorbents prepared from the Brazilian pine-fruit-shell for the removal of Procion Red MX 3B from aqueous solution—kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*. 2009;155(3):627-36.
- 29- El Haddad M, Mamouni R, Saffaj N, Lazar S. Evaluation of Performance of Animal Bone Meal as a new low cost adsorbent for the removal of a cationic dye Rhodamine B from aqueous solutions. *Journal of Saudi Chemical Society*. (In Press).

- 30- Lieli M, Mousavi SG, Nadafi K, Ghaffari M. The investigation of single ozonation process, catalytic ozonation process and single adsorption on activated carbon efficiencies for removal of furfural from aqueous solution. 2. 2013;20(1):51-61.
- 31- Deveci H, Alp I, Uslu T. Removal of cyanide from aqueous solutions by plain and metal-impregnated granular activated carbons. *International Journal of Mineral Processing*. 2006;79(3):198-208.
- 32- Hamdaoui O. Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick. *Journal of Hazardous Materials*. 2006;135(1):264-73.
- 33- Reed BE, Vaughan R, Jiang L. As (III), As (V), Hg, and Pb removal by Fe-oxide impregnated activated carbon. *Journal of Environmental Engineering*. 2000;126(9):869-73.
- 34- Ali I, Asim M, Khan TA. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. *Journal of Environmental Management*. 2012;113(0):170-83.
- 35- Senthilkumaar S, Varadarajan P, Porkodi K, Subbhuraam C. Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: kinetics and equilibrium studies. *Journal of colloid and interface science*. 2005;284(1):78-82.
- 36- Theydan SK, Ahmed MJ. Adsorption of methylene blue onto biomass-based activated carbon by FeCl₃ activation: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2012;97(0):116-22.
- 37- Zhang Z, Zhang Z, Fernández Y, Menéndez J, Niu H, Peng J, et al. Adsorption isotherms and kinetics of methylene blue on a low-cost adsorbent recovered from a spent catalyst of vinyl acetate synthesis. *Applied Surface Science*. 2010;256(8):2569-76.
- 38- Hameed B, Mahmoud D, Ahmad A. Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut Cocos nucifera) bunch waste. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;158(1):65-72.
- 39- Tan I, Ahmad A, Hameed B. Enhancement of basic dye adsorption uptake from aqueous solutions using chemically modified oil palm shell activated carbon. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2008;318(1):88-96.
- 40- Yang J, Qiu K. Preparation of activated carbons from walnut shells via vacuum chemical activation and their application for methylene blue removal. *Chemical Engineering Journal*. 2010;165(1):209-17.
- 41- Dural MU, Cavas L, Papageorgiou SK, Katsaros FK. Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from Posidonia oceanica (L.) dead leaves: Kinetics and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal*. 2011;168(1):77-85.
42. Vargas AMM, Cazetta AL, Kunita MH, Silva TL, Almeida VC. Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models. *Chemical Engineering Journal*. 2011;168(2):722-30.
- 43- Cazetta AL, Vargas AMM, Nogami EM, Kunita MH, Guilherme MR, Martins AC, et al. NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. *Chemical Engineering Journal*. 2011;174(1):117-25.
- 44- Macedo JdS, da Costa Júnior NB, Almeida LE, Vieira EFdS, Cestari AR, Gimenez IdF, et al. Kinetic and calorimetric study of the adsorption of dyes on mesoporous activated carbon prepared from coconut coir dust. *Journal of colloid and interface science*. 2006;298(2):515-22.
- 45- Deng H, Lu J, Li G, Zhang G, Wang X. Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. *Chemical Engineering Journal*. 2011;172(1):326-34.
- 46- Kavitha D, Namasivayam C. Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. *Bioresource Technology*. 2007;98(1):14-21.
- 47- Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*. 1918;40(9):1361-403.
- 48- Asgari G, Roshani B, Ghanizadeh G. The investigation of kinetic and isotherm of fluoride adsorption onto functionalize pumice stone. *Journal of Hazardous Materials*. 2012;217:123-32.
- 49- Urano K, Koichi Y, Nakazawa Y. Equilibria for adsorption of organic compounds on activated carbons in aqueous solutions I. Modified Freundlich isotherm equation and adsorption potentials of organic compounds. *Journal of colloid and interface science*. 1981;81(2):477-85.

- 50- Ho Y-S, McKay G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering Journal*. 1998;70(2):115-24.
- 51- Crini G. Kinetic and equilibrium studies on the removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption onto a cyclodextrin polymer. *Dyes and Pigments*. 2008;77(2):415-26.
- 52- Issabayeva G, Aroua MK, Sulaiman NMN. Removal of lead from aqueous solutions on palm shell activated carbon. *Bioresource Technology*. 2006;97(18):2350-5.
- 53- Weber W, Morris J. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J Sanit Eng Div Am Soc Civ Eng*. 1963;89(17):31-60.
- 54- Wu F-C, Tseng R-L, Juang R-S. Comparisons of porous and adsorption properties of carbons activated by steam and KOH. *Journal of colloid and interface science*. 2005;283(1):49-56.
- 55- Kayranli B. Adsorption of textile dyes onto iron based waterworks sludge from aqueous solution; isotherm, kinetic and thermodynamic study. *Chemical Engineering Journal*. 2011;173(3):782-91.
- 56- W, Szeto Y, McKay G. Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan. *Bioresource Technology*. 2007;98(15):2897-904.

Efficiency of Shrimp Shell to Remove Methylene Blue from Aqueous Solutions

Ramavandi B¹, Leili M^{*2}

1. Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Bushehr University of Medical Sciences, Bushehr, Iran

2. Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran.

* *Corresponding author.* Tel/Fax: +988118380398 E-mail: m.leili@umsha.ac.ir; mostafa.leili@gmail.com

Received: 27 Jan 2014 Accepted: 27 Apr 2014

ABSTRACT

Background & Objectives: Methylene blue (MB) is one of the common dyestuffs found in colored wastewater. The removal of MB by shrimp shell, low cost adsorbent, was studied in this research.

Methods: In this experimental study, the effect of different parameters such as; initial concentrations of MB, adsorbent dose, initial pH of solution, and contact time on adsorption efficiency of MB on shrimp shell was studied.

Results: SEM and BET analysis on the adsorbent showed that the derived adsorbent from shrimp shell has a suitable physical structure to remove pollutant. The results of pH experiments showed higher removal efficiency (>97%) at natural pH than in those of other pHs. Removal efficiency was increased with increasing dose of adsorbent. Obtained experimental data were fitted well with the Langmuir isotherm ($R^2 > 0.99$). Reaction enthalpy showed that the adsorption process can be a presumable spontaneous process.

Conclusion: Overall, the results showed that the proposed adsorbents have a good ability to remove high concentrations of MB from colored solutions. Due to the low cost of preparation, it can be used as an alternative to relatively expensive adsorbents such as activated carbon to remove these types of dyes.

Keywords: Adsorption Isotherm; Shrimp Shell; Reaction Kinetics; Methylene Blue