

## بررسی تأثیر اسید استیک بر کارایی اسکوریا در حذف رنگ مالاشیت از محیط های آبی: تعیین مدل، ایزوترم و سینتیک واکنش

مسعود مرادی<sup>۱</sup>، طوبی خسروی<sup>۱</sup>، کیومرث شرفی<sup>۱\*</sup>، شعیب رحیمی<sup>۲</sup>، هوشمند شرفی<sup>۱</sup>، مهدی غایب زاده<sup>۲</sup>  
<sup>۱</sup>مرکز تحقیقات عوامل محیطی موثر بر سلامت، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران؛ <sup>۲</sup>گمپته تحقیقات دانشجویی، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران.

تاریخ دریافت: ۹۳/۱۲/۲۹ تاریخ پذیرش: ۹۵/۵/۱۸

### چکیده:

زمینه و هدف: رنگ مالاشیت به دلیل ویژگی های ساختاری قابلیت تجزیه بسیار کمی داشته و موجب ایجاد مشکل در محیط های آبی می شود. با توجه به تأثیر اسید استیک بر ویژگی های فیزیکی و شیمیایی اسکوریا، هدف از این مطالعه بررسی کارایی فرم های مختلف اصلاح شده اسکوریا با اسید استیک در حذف رنگ مالاشیت از محیط های آبی می باشد.

روش بررسی: این مطالعه آزمایشگاهی بوده که در pH، دوز جاذب، زمان های تماس مختلف و غلظت ثابت رنگ انجام شد. سپس غلظت باقیمانده در محلول رنگ از طریق جذب به وسیله اسپکتروفتومتر در طول موج ۶۶۵ نانومتر اندازه گیری شد. به منظور درک چگونگی جذب، داده های به دست آمده با ایزوترم های جذب لانگمیر، فروندلیچ و سینتیک های واکنش شبه درجه اول و دوم برازش داده شدند. برای تحلیل داده ها از نرم افزار (DOE= Design of Experiments) استفاده شد.

یافته ها: نتایج نشان داد که با افزایش نرمالیت اسید، pH، دوز جاذب و زمان تماس، کارایی جاذب در حذف رنگ افزایش می یابد، به طوری که بیشترین راندمان حذف (۱۰۰٪) برای جاذب اصلاح شده با اسید استیک ۱۲ نرمال در pH=۱۱، دوز جاذب ۱/۴ گرم در لیتر و زمان ۷۵ دقیقه به دست آمد. همچنین جذب رنگ از هر دو ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ و سینتیک شبه درجه دوم تبعیت مناسبی داشت.

نتیجه گیری: با توجه به نتایج می توان گفت که جذب رنگ هم به صورت چند لایه ای و تک لایه ای صورت می گیرد و اصلاح اسکوریا با اسید استیک موجب افزایش کارایی آن نسبت به اسکوریا طبیعی می شود.

واژه های کلیدی: اسید استیک، اسکوریا، مالاشیت، مدل، ایزوترم، سینتیک واکنش.

### مقدمه:

آرایشی، چرم، کاغذ و صنایع نساجی مصرف می شود. مصرف این ترکیبات در فرآیندهای صنعتی منجر به تولید حجم زیادی از پساب های رنگی می شود که تصفیه موثر و کارآمد آن ها جزء الزامات زیست محیطی است (۱). در این میان مالاشیت که یک رنگ کاتیونی است، به طور وسیعی در صنایع رنگرزی استفاده

رنگ ها به دلیل ساختار پیچیده اغلب پایدار و مقاوم به تجزیه بیولوژیک بوده که غالباً سمی، سرطان زا و جهش زا هستند؛ لذا رنگ از مهم ترین مواد آلوده کننده فاضلاب صنایع نساجی می باشد (۳-۱). میزان تولید رنگ در جهان در حدود یک میلیون تن تخمین زده می شود که در صنایع متعدد نظیر تولید مواد

\*نویسنده مسئول: کرمانشاه- دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه- مرکز تحقیقات عوامل محیطی موثر بر سلامت- تلفن: ۰۹۱۸۳۷۸۶۱۵۱

E-mail: kio.sharafi@gmail.com

در نتیجه این ویژگی باعث خاصیت سختی بالای آن شده است (۱۱،۱۰). سنگ اسکوریا در کاربردهای مختلف زیست محیطی به طور عمده به عنوان جاذب در حذف آفت کش های آب گریز مواد آلی طبیعی گریس و چربی، یون های استرانسیم، سزیم، اورانیوم و تالیوم، فسفر، مس، نیکل و روی مورد استفاده قرار گرفته است. همچنین در فیلتراسیون کند جهت حذف پاتوژن ها از آب استفاده شده برای آبیاری گل جهت حذف کدورت تحت شرایط فیلتراسیون تند و برای ثابت نگهداشتن  $TiO_2$  جهت استفاده در تجزیه فوتوکاتالیستی آلاننده های آلی در محلول های آبی مانند ۳- نیتروبنزن سولفانیک اسید استفاده شده است (۹، ۲۰-۱۱). با توجه به تأثیر اسیدها بر ساختار، منافذ، مساحت سطح، تغییر ترکیبات شیمیایی و شدت تعویض یونی اسکوریا، از همین رو در این مطالعه سعی بر آن است بررسی تأثیر اسید استیک (۶، ۱ و ۱۲ نرمال) بر کارایی اسکوریا در حذف رنگ مالا شیت از محیط های آبی و تعیین مدل، ایزوترم و سینتیک واکنش آن می باشد (۲۱).

### روش بررسی:

اسکوریا مورد استفاده از معادن منطقه قروه کردستان به دست آمد، برای زدایش ناخالصی های ظاهری آن، با آب مقطر دیونیزه کاملاً شستشو داده شد تا کدورت آب خروجی به کمتر از ۱ NTU رسید، سپس ۳۰۰ گرم اسکوریا پودری با اندازه ۵۰ مش با آب مقطر (چندین بار) شستشو داده شد و با استفاده از دستگاه فور در دمای C ۱۰۵ به مدت یک ساعت کاملاً خشک گردید. سپس اسکوریا در اسید استیک ۱،۶ و ۱۲ نرمال ساخت شرکت مرک (با درجه خلوص ۹۸٪) به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد. در ادامه اسکوریا که با اسید مخلوط شده بود، با آب مقطر دیونیزه (چندین بار) شستشو داده شد و در نهایت به مدت ۱۴ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد خشک گردید (۲۲). برای تعیین مشخصات جاذب از روش های FTIR، XRD و SEM استفاده شد. ابتدا FTIR با استفاده

می شود و همچنین به عنوان ضد قارچ و میکروب در صنعت شيلات برای کنترل انگل و بیماری های ماهی کاربرد دارد. اما مطالعات اخیر نشان می دهد که شواهدی مبنی بر بیماری هایی از قبیل سرطان زایی، جهش ژنتیکی و سقط جنین در استفاده از رنگ های تری فینیل متان از قبیل مالا شیت سبز به علت وجود نیتروژن در حیوانات مشاهده شده است (۵،۴). همچنین رنگ مالا شیت به دلیل ویژگی های ساختاری قابلیت تجزیه بسیار کمی داشته و در محیط های آبی به سختی حذف می شود. از همین رو برای حذف رنگ ها از تکنیک های زیادی استفاده می شود که از بین آن ها روش جذب سطحی به دلیل کارایی بالا، بهره برداری آسان و ارزان بودن بسیار مورد توجه بوده است (۶). مطالعات مختلفی برای حذف مالا شیت از محیط های آبی انجام شده است از جمله در مطالعه ای در خصوص جذب رنگ مالا شیت با پوست خرما نشان داد که میزان جذب رنگ ۱۹ میلی گرم بر گرم می باشد و با افزایش pH میزان جذب نیز افزایش یافته است (۷). همچنین در نتایج حاصل از مطالعه ای دیگر در خصوص حذف رنگ مالا شیت با زایدات چوب نشان داد که در دوز جاذب ۵ گرم بر لیتر و غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر رنگ میزان حذف ۹۳٪ به دست آمد و در ۱۰۰ دقیقه جذب به تعادل رسید (۸).

یکی از مواد معدنی که جهت انجام فرآیند جذب سطحی به کار می رود سنگ اسکوریا می باشد. اسکوریا (Scoria) ماده ای است سبک (با چگالی برابر با ۰/۵-۱ کیلوگرم بر لیتر)، با خلل و فرج بالا، حجم منافذ خالی آن تا ۸۵٪ است) می باشند. این نوع سنگ دارای ساختاری منفذدار و سطحی بزرگ می باشد که همین موضوع باعث شده است که فرآیند جذب بر روی آن به آسانی صورت می گیرد (۹). از آنجا که اکثر منافذ داخلی سنگ اسکوریا به ویژه خلل و فرج های ریز آن، بهم متصل نیستند؛ لذا این نوع سنگ دارای خاصیت نفوذپذیری پایینی می باشد. همچنین سنگ اسکوریا دارای درصد بالایی از سیلیکا ( $SiO_2$  ۷۲-۵۹٪) می باشد.

مخلوط گردید. پس از پایان هر دوره عملیات، مقدار ۱۵ میلی لیتر از محلول را با سرعت ۲۰۰۰ rpm و به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفیوژ نموده و میزان غلظت باقیمانده در محلول با دستگاه اسپکتروفتومتر (Cary 50 ساخت کمپانی Perkin Elmer) در طول موج نانومتر ۶۶۵ اندازه گیری شد (۲۳). برای دستیابی به نتایج بهتر آزمایشات سه بار تکرار شدند. همچنین در هر مرحله اندازه گیری منحنی کالیبراسیون بر اساس میزان جذب و غلظت های رنگ، استاندارد تهیه گردید.

ایزوترم های جذب مبتنی بر خواص جذبی و داده های تعادلی می توانند به توصیف چگونگی واکنش جذب شونده ها با مواد جاذب کمک کنند و در بهینه سازی مصرف جاذب نقش اساسی داشته باشند. در این مطالعه نتایج با ایزوترم های جذب لانگمیر و فروندلیچ برآزش داده شدند. مقدار رنگ جذب شده بر روی پامیس پودری از طریق فرمول زیر تعیین شد (۲۴):

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

$q_e$  = مقدار رنگ جذب شده در واحد وزن جاذب (میلی گرم بر گرم)

$C_0$  = غلظت اولیه رنگ متیلن بلو (میلی گرم بر لیتر)

$C_e$  = غلظت تعادلی رنگ متیلن بلو (میلی گرم بر لیتر)

$V$  = حجم محلول (لیتر)

$m$  = وزن اسکوریا (گرم).

مدل جذب لانگمیر با فرض جذب تک لایه ای بر روی سطح ماده جاذب دارای مکان های جذب محدود و یکسان به کار می رود (۲۵).

شکل خطی ایزوترم لانگمیر می تواند به صورت

زیر باشد:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{bQ_m C_e}$$

$C_e$  = غلظت تعادلی (میلی گرم بر لیتر)

$b$  = ثابت تعادل (میلی گرم بر لیتر)

$Q_m$  = حداکثر ظرفیت جذب (میلی گرم بر گرم).

از اسپکترومتر (WQF-510) و با رزولشن  $4 \text{ cm}^{-1}$ ، در محدوده  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  با تکنیک KBr pellets انجام شد. سپس مشخصات شیمیایی با استفاده از روش XRD و به وسیله دستگاه (Shimadzu XRD-6000) به دست آمد.

برای تعیین Run های آزمایشات (حجم نمونه مورد نیاز) از برنامه نرم افزاری DOE استفاده گردید و بر اساس محدوده متغیرهای مورد بررسی مندرج در جدول شماره ۱، تعداد ۲۰ Run حاصل گردید. با توجه به اینکه بر روی پساب خروجی از کارخانه های صنعتی حاوی رنگ مالاشیت گرین اقدام به خنثی سازی (رسیدن به  $\text{pH}=7$ ) می شود، با فرض اینکه بعد از آن رنگ و سایر آلاینده ها حذف می شود و همچنین با نظر به مطالعات قبلی در ارتباط با سایر متغیرها، لذا در هنگام تعیین Run ها نقطه مرکزی (Central Point) (Run با بیشترین تکرار) محدوده متغیرها،  $\text{pH}=7$ ، دوز جاذب برابر  $0.8$  گرم در لیتر و زمان تماس ۴۵ دقیقه در نظر گرفته شد. لازم به توضیح است که در همه Run ها، غلظت اولیه رنگ مالاشیت گرین ۸۵ میلی گرم در لیتر در نظر گرفته شد.

در این مطالعه از رنگ مالاشیت با فرمول شیمیایی  $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{Cl}$  که وزن مولکولی آن  $364/5$  گرم بر مول ساخت شرکت مرک آلمان استفاده شد. برای تهیه غلظت استوک (۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر)، ابتدا میزان یک گرم رنگ مالاشیت با ترازوی الکتریکی به دقت وزن گردید و سپس به ارلن مایر با حجم یک لیتر انتقال داده شد. سپس با آب مقطر دیونیزه به حجم ۱۰۰۰ میلی لیتر رسانده شد و از محلول فوق غلظت عملیاتی ۸۵ میلی گرم بر لیتر تهیه شد. در انجام آزمایش ها در هر مرحله میلی لیتر ۲۰۰ نمونه با غلظت عملیاتی ۸۵ میلی گرم بر لیتر در درجه حرارت آزمایشگاه و در  $\text{pH}=3,5,7,9,11$  (برای تنظیم  $\text{pH}$  نیز از محلول های  $\text{NaOH}$  و  $\text{HCl}$  یک نرمال استفاده شد) و در زمان های اختلاط  $15,30,45,60$  و  $75$  دقیقه، در مجاورت جاذب با دوزهای  $1/4$  و  $1/1,0,1/8,0,1/5,0,1/2$  گرم در لیتر به وسیله دستگاه بهم زن الکتریکی و با سرعت  $200 \text{ rpm}$

معادله خطی سینتیک شبه درجه دوم به صورت

زیر می باشد:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t$$

$$h = kq_e^2$$

$h$  = سرعت جذب اولیه هنگامی که  $t \rightarrow 0$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ )  
 $k$  = ثابت سرعت جذب سینتیک شبه درجه دوم  
 ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ).

برای تجزیه و تحلیل داده ها از نرم افزار ANOVA مطابق دستورالعمل نرم افزار DOE استفاده شد. برای بررسی معنی داری متغیرهای مورد بررسی بر روی راندمان حذف رنگ مالاشیت گرین از آزمون ANOVA مطابق دستورالعمل نرم افزار DOE استفاده گردید. نوع مدل پارامترها از برازش مدل رگرسیونی مطابق دستورالعمل نرم افزار DOE استفاده گردید. نوع مدل مناسب برازش یافته با توجه معنی داری و پیشنهاد نرم افزار انتخاب شد.

### یافته ها:

همچنین نتایج XRD نشان می دهد به استثنای  $\text{SiO}_2$ ، سایر ترکیبات کاهش یافته اند. در نتیجه این موضوع باعث افزایش نسبت سیلیکا به آلومینا شده بود. این افزایش در FTIR نمود پیدا کرده است. نتایج نشان داد که اثر اصلاحی اسید استیک بر روی اسکوریا باعث افزایش کارایی حذف رنگ مالاشیت شده است. به طوری که ترتیب بیشترین میزان حذف رنگ بدین صورت بود: اسکوریا اصلاح شده با اسید ۱۲ نرمال < اسکوریا اصلاح شده با اسید ۶ نرمال < اسکوریا اصلاح شده با اسید ۱ نرمال < اسکوریا طبیعی بود (جدول شماره ۱). در بین سه پارامتر مورد بررسی، بیشترین تأثیر گذاری به ترتیب مربوط به pH، دوز جاذب و زمان تماس بود (جدول شماره ۲، نمودارهای شماره ۱ و ۲). میزان پارامترهای  $R^2$

یکی از پارامترهای مهم ایزوترم لانگمیر، ثابت بدون بعد RL (ضریب جداسازی) می باشد که معادله آن به صورت زیر می باشد.

$$RL = \frac{1}{(1 + bC_0)}$$

RL = ضریب جداسازی

$C_0$  = غلظت اولیه (میلی گرم بر لیتر)

$b$  = ثابت لانگمیر.

با استفاده از پارامتر RL می توان نوع فرآیند جذب را مشخص کرد: پارامتر RL بیشتر از ۱ نامطلوب، برابر ۱ خطی، بین صفر و ۱ مطلوب و برابر صفر برگشت ناپذیر.

مدل فروندلیچ بر اساس جذب تک لایه ای بر روی مکان های جذب هتروژن (ناهمگن) و دارای انرژی های نابرابر و غیر همسان بنا شده است (۲۶). شکل خطی ایزوترم فروندلیچ به این شکل می باشد.

$$q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$$

$q_e$  = غلظت رنگ جذب شده (میلی گرم بر گرم)

$C_e$  = غلظت تعادلی نهایی (میلی گرم بر لیتر)

$K_f$  و  $n$  = ثابت های که به ترتیب مربوط به ظرفیت جذب (( $1/n$ )) (میلی گرم بر گرم) (میلی گرم بر لیتر)) و شدت جذب می باشند (۲۷).

به منظور تهیه اطلاعاتی در مورد عوامل موثر بر سرعت واکنش، ارزیابی سینتیک واکنش ها ضروری است (۲۸). ثابت های واکنش جذب را می توان با استفاده از معادله لاگ گرگن (شبه درجه یک) و معادله هو (شبه درجه دوم) محاسبه کرد (۲۹، ۳۰).

فرم خطی معادله سینتیک شبه درجه اول را می توان به صورت زیر نشان داد:

$$\log \left( 1 - \frac{q_t}{q_e} \right) = - \frac{K_1}{2.302} t$$

$q_t$  و  $q_e$  = مقدار رنگ جذب شده در زمان  $t$  و تعادل (میلی گرم بر گرم)،  $K_1$  ثابت سرعت سینتیک درجه اول ( $\text{min}^{-1}$ ).

جذب رنگ از هردو ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ تبعیت مناسبی داشت و سینتیک جذب نیز با معادله شبه درجه دوم مطابقت بیشتری داشت (جدول شماره ۳). منطقه بهینه برای راندمان بالای ۷۵٪ برای اسکوریا اصلاح شده با اسید استیک ۱۲ نرمال بیشتر از ۶ نرمال و آن نیز بیشتر از ۱ نرمال بود. گرافیکی نیز مورد تأیید می باشد (جدول شماره ۲).

**جدول شماره ۱: میانگین درصد حذف واقعی و پیش بینی شده رنگ مالاشیت به وسیله اسکوریا اصلاح شده با غلظت های مختلف اسید استیک**

تعداد آزمایش	متغیرها			پاسخ ها حذف رنگ (درصد)				فاکتور ۱	فاکتور ۱	فاکتور ۱		
	A: زمان تماس (دقیقه)	B: دوز جاذب (گرم بر لیتر)	C: pH	نرمالیت ۱		نرمالیت ۶					نرمالیت ۱۲	
				واقعی	پیش بینی شده	واقعی	پیش بینی شده				واقعی	پیش بینی شده
۱	۱۵	۰/۲	۳	۲۳/۶	۲۳/۱	۲۵/۵	۲۸/۱	۳۱/۳	۳۳/۶	۲۰/۵	۱۶/۷۰	
۲	۷۵	۰/۲	۳	۳۲/۶	۳۱/۲	۳۶/۹	۳۶/۴	۴۰/۶	۴۱/۴	۲۲/۲	۲۴/۴۰	
۳	۴۵	۰/۸	۷	۶۴/۲	۶۲/۰	۶۹/۹	۶۶/۸	۷۳/۵	۷۰/۸	۵۴/۰	۵۱/۶۰	
۴	۴۵	۰/۸	۷	۶۲/۲	۶۲/۰	۶۷/۹	۶۶/۸	۷۵/۵	۷۰/۸	۵۴/۰	۵۱/۶۰	
۵	۴۵	۰/۸	۷	۶۱/۲	۶۲/۰	۶۸/۹	۶۶/۸	۷۴/۵	۷۰/۸	۵۴/۰	۵۱/۶۰	
۶	۷۵	۱/۴	۱۱	۹۶/۲	۱۰۱/۰	۹۹/۶	۱۰۵/۵	۱۰۰	۱۰۸/۰	۸۲/۵	۸۶/۵	
۷	۷۵	۱/۴	۳	۵۴/۲	۵۸/۹	۵۶/۸	۶۴/۷	۶۰/۰	۶۸/۳	۴۵/۵	۴۹/۵	
۸	۴۵	۰/۸	۷	۶۵/۲	۶۲/۰	۷۰/۹	۶۶/۸	۷۶/۵	۷۰/۸	۵۴/۰	۵۱/۶۰	
۹	۱۵	۰/۲	۱۱	۶۰/۲	۶۲/۰	۶۲/۴	۶۸/۹	۶۴/۳	۷۳/۲	۴۷/۶	۵۳/۷	
۱۰	۴۵	۰/۸	۷	۶۶/۲	۶۲/۰	۷۱/۹	۶۶/۸	۷۸/۵	۷۰/۸	۵۴/۰	۵۱/۶۰	
۱۱	۷۵	۰/۲	۱۱	۶۸/۶	۷۳/۳	۷۲/۹	۷۷/۲	۷۶/۶	۸۱/۱	۶۵/۸	۶۱/۴	
۱۲	۴۵	۰/۸	۹	۷۸/۹	۷۲/۵	۸۳/۶	۷۷/۰	۸۸/۲	۸۰/۷	۶۶/۱	۶۰/۸	
۱۳	۶۰	۰/۸	۷	۶۸/۴	۶۴/۱	۷۳/۴	۶۸/۹	۷۹/۵	۷۲/۷	۵۷/۴	۵۳/۵	
۱۴	۱۵	۱/۴	۳	۴۵/۵	۵۰/۸	۵۲/۷	۵۶/۴	۵۵/۲	۶۰/۵	۳۴/۷	۴۱/۸	
۱۵	۴۵	۱/۱	۷	۸۰/۶	۶۸/۹	۸۳/۷	۷۳/۹	۸۶/۲	۷۷/۵	۷۰/۶	۵۷/۹	
۱۶	۳۰	۰/۸	۷	۵۸/۲	۶۰/۰	۶۴/۹	۶۴/۷	۶۹/۷	۶۸/۸	۴۶/۸	۴۹/۶	
۱۷	۴۵	۰/۸	۵	۴۵/۳	۵۱/۵	۵۱/۸	۵۶/۶	۵۴/۷	۶۰/۸	۳۸/۶	۴۲/۳	
۱۸	۱۵	۱/۴	۱۱	۹۳/۰	۹۲/۸	۹۴/۶	۹۷/۲	۷۹/۹	۱۰۰/۱	۷۸/۲	۷۸/۸	
۱۹	۴۵	۰/۵	۷	۵۲/۸	۵۵/۱	۵۵/۳	۵۹/۷	۵۸/۰	۶۴/۰	۴۱/۸	۴۵/۳	
۲۰	۴۵	۰/۸	۷	۶۳/۲	۶۲/۰	۷۲/۹	۶۶/۸	۷۴/۵	۷۰/۸	۵۴/۰	۵۱/۶۰	

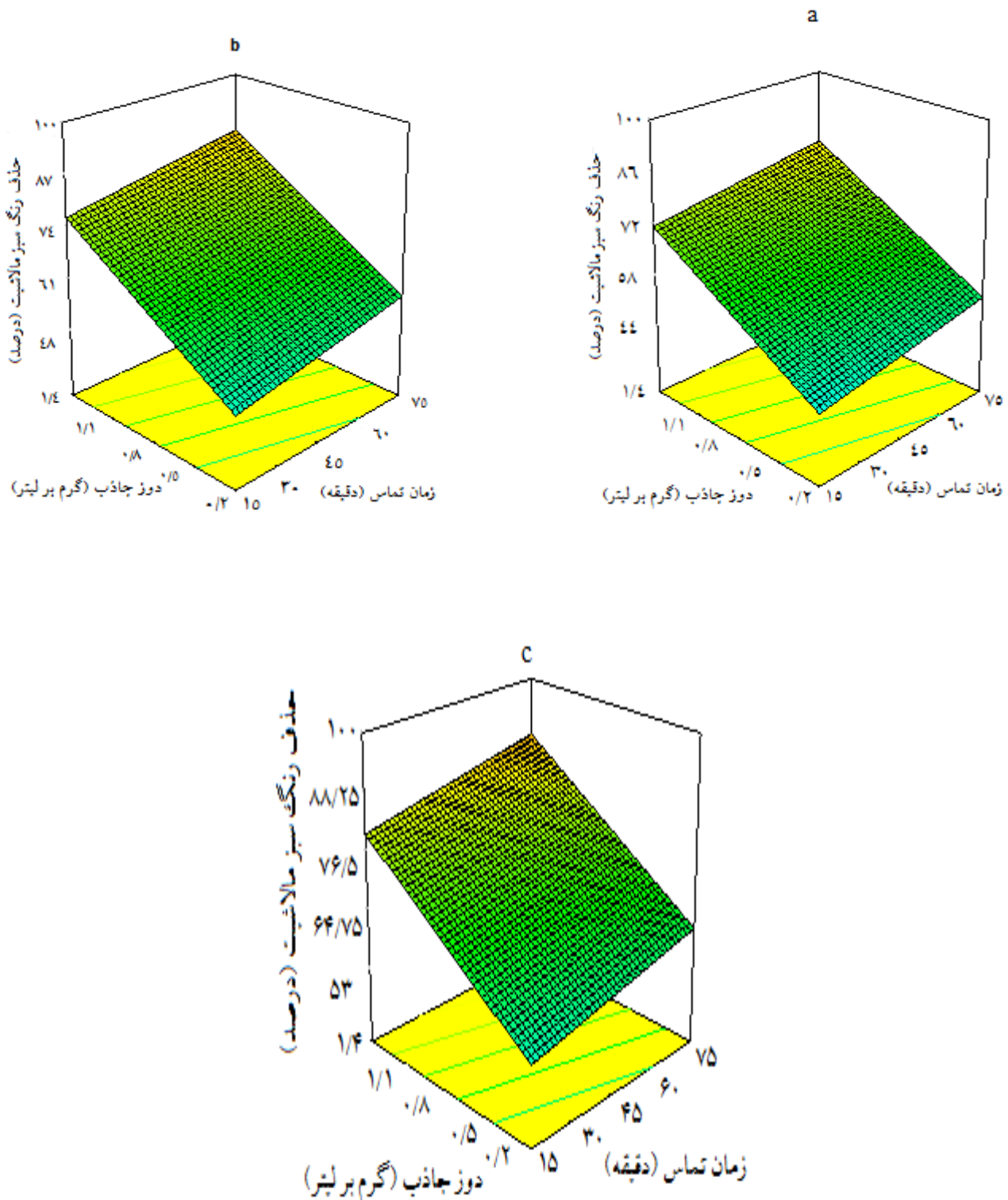
**جدول شماره ۲:** مدل حذف رنگ مالاشیت به وسیله اسکوریا اصلاح شده با غلظت های مختلف اسید استیک و پارامترهای معتبر بودن آزمون ها

PLF	PRESS	AP	Pred. R <sup>2</sup>	Adj. R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>	SD	Mean	Prob>F	F value	نوع مدل	معادلات اصلاح شده با شرایط معنی دار	نیتریک اسید
۰/۱۰۸	۶۶۳/۰۸	۳۴/۹۸	۰/۸۸۸۲	۰/۹۲۰۶	۰/۹۳۳۱	۴/۹۸	۶۲/۰۲	۰/۰۰۱	۷۴/۳۸	خطی	$C = 21.04 + 13.85B + 0.6A + 6.02 + 0.02(\%)$ حذف	نرمالیت ۱
۰/۱۶۸	۸۶۵/۸۶	۳۱/۵۱	۰/۸۵۲۵	۰/۹۰۲۳	۰/۹۱۷۸	۵۳/۵	۶۶/۸۱	۰/۰۰۱	۵۹/۵۲	خطی	$C = 19.83 + 13.45B + 3.93A + 7.07 + 0.07(\%)$ حذف	نرمالیت ۶
۰/۱۲۴	۷۱۷/	۲۵۷/۰	۰/۸۸۵۹	۰/۸۵۹۸	۰/۸۸۲۰	۸۴/۱	۷۰/۸۷	۰/۰۰۱	۳۹/۵۵	خطی	$C = 19.83 + 13.45B + 3.93A + 7.07 + 0.07(\%)$ حذف	نرمالیت ۱۲

AP = میزان دقت؛ SD = انحراف معیار؛ PRESS = مجموع مربعات خطای باقیمانده پیش بینی کننده؛ R<sup>2</sup> = میزان همبستگی؛ PLF = احتمال کمبود تناسب؛ Adj. R<sup>2</sup> = میزان همبستگی تطبیق یافته؛ Pred. R<sup>2</sup> = میزان همبستگی پیش بینی کننده.

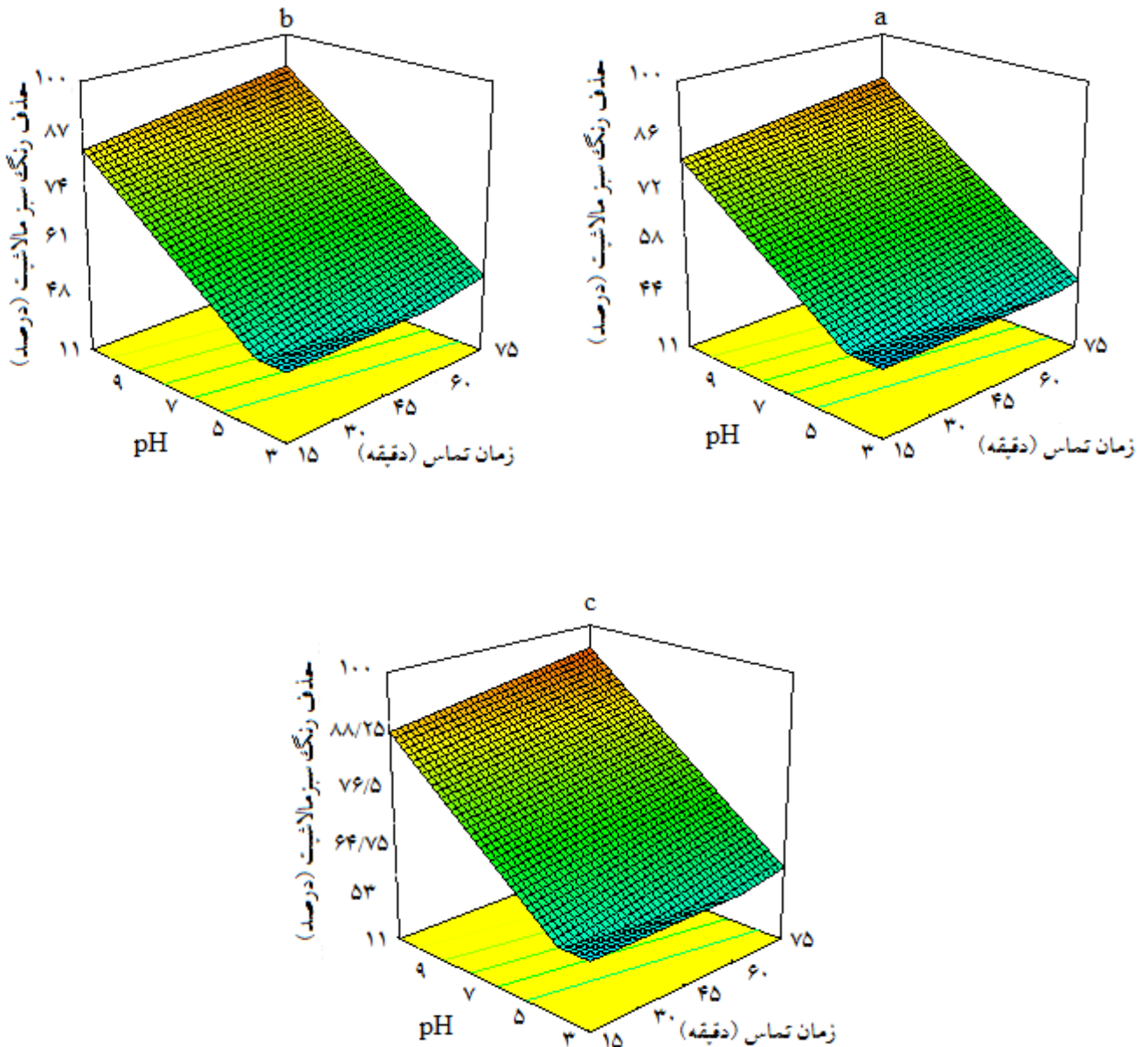
**جدول شماره ۳:** ثوابت محاسبه شده ایزوترم های لانگمیر و فروندلیچ و ثوابت سینتیکی معادلات شبه درجه یک و شبه درجه دوم

R <sup>2</sup>	R <sub>L</sub>	b (میلی گرم بر لیتر)	Q <sub>m</sub> (میلی گرم بر گرم)	نرمالیت اسید	
۰/۹۴	۰/۱۴۶	۰/۰۶۸	۴/۹	۱	لانگمیر
۰/۹۷۸	۰/۱۶۱	۰/۰۶۱	۵/۶۱	۶	
۰/۹۹	۰/۰۹۴۲	۰/۱۳۱	۵	۱۲	
R <sup>2</sup>	1/n	K <sub>F</sub> (میلی گرم بر گرم)	نرمالیت اسید		فروندلیچ
۰/۹۴۲	۰/۴۳۲	۰/۷۸۵	۱		
۰/۹۷۷	۰/۴۶۱	۰/۷۵۵	۶		
۰/۹۷۶	۰/۳۷	۱/۱	۱۲		
R <sup>2</sup>	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	نرمالیت اسید			شبه درجه اول
۰/۹۲۳	۰/۰۲۳	۱			
۰/۹۱۷	۰/۰۳۲	۶			
۰/۹۲۳	۰/۰۳۲	۱۲			
R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	نرمالیت اسید			شبه درجه دوم
۰/۹۵۲	۰/۰۱۶	۱			
۰/۹۵۵	۰/۰۱۶۴	۶			
۰/۹۴۹	۰/۰۱۸۴	۱۲			



نمودار شماره ۱: تأثیر زمان تماس و دوز جاذب در  $\text{pH}=7$  برای اسکوریا اصلاح شده با اسید استیک

$a=1$  نرمال،  $b=6$  نرمال و  $c=12$  نرمال.



**نمودار شماره ۲:** تأثیر زمان تماس و pH در دوز جاذب ۰/۸ گرم در لیتر اسکوریا اصلاح شده با اسید استیک

$a=1$  نرمال،  $b=6$  نرمال و  $c=12$  نرمال.

### بحث:

اصلاح شده با اسید ۱ نرمال < اسکوریا طبیعی بود؛ همچنین منطقه بهینه برای راندمان بالای ۷۵٪ برای اسکوریا اصلاح شده با اسید استیک ۱۲ نرمال بیشتر از ۶ نرمال و آن نیز بیشتر از ۱ نرمال بود (نمودار شماره ۲). این موضوع نشان می دهد که هر چه قدرت اسید بیشتر

نتایج نشان داد که اسکوریا اصلاح شده با اسید استیک کارایی بسیار مناسبی در حذف رنگ مالاشیت دارد؛ به طوری که ترتیب بیشترین میزان حذف رنگ بدین صورت بود: اسکوریا اصلاح شده با اسید ۱۲ نرمال < اسکوریا اصلاح شده با اسید ۶ نرمال < اسکوریا



آماری نتایج نیز بیانگر نزدیک بودن میانگین حذف واقعی و پیش بینی شده رنگ مالاشیت می باشد.

با توجه به اینکه برای به دست آوردن مقادیر پیش بینی شده نیاز به ارائه مدل می باشد و این مدل نیز برای پیش بینی باید معتبر باشد و معتبر بودن مدل ها نیز توسط پارامترهایی از قبیل  $R^2$ ،  $R^2$ -Adj،  $AP$ ،  $Prob>F$  و  $PLF$  بیان می شود؛ لذا نتایج نشان داد کلیه پارامترهای فوق برای مدل های ارائه شده در محدوده مناسب می باشند ( $Prob>F$  و  $PLF$  کمتر از ۰/۰۵ و  $AP$  بیشتر از ۴)؛ لذا این موضوع دلالت بر معتبر بودن مدل های به دست آمده جهت پیش بینی مقادیر حذف رنگ می باشد (جدول شماره ۳). همچنین نتایج نشان داد که تقابل مقادیر واقعی و پیش بینی حذف رنگ مالاشیت به وسیله اسکوریا اصلاح شده با افزایش نرمالیته اسید به کار رفته در اصلاح جاذب کاهش می یابد. به طوری که با افزایش نرمالیته میزان پراکندگی نقاط نشان دهنده درصد حذف واقعی بر روی خط نمایانگر مقادیر پیش بینی شده بیشتر می شود. مقایسه تأثیر زمان تماس، دوز جاذب و  $pH$  بر کارایی حذف رنگ مالاشیت به وسیله اسکوریا اصلاح شده و طبیعی نیز نشان داد که با افزایش زمان تماس، دوز جاذب و  $pH$  مقدار حذف رنگ افزایش می یابد (۳۴). همچنین نتایج  $XRD$  نشان می دهد به استثنای  $SiO_2$ ، سایر ترکیبات کاهش یافته اند. در نتیجه این موضوع باعث افزایش نسبت سیلیکا به آلومینا شده بود. این افزایش در  $FTIR$  نمود پیدا کرده است؛ زیرا همچنان که پیک ها نشان می دهد، با افزایش نرمالیته اسید در پیک  $900-1000\text{ cm}^{-1}$  بیشترین افزایش را نشان می دهد و این پیک مربوط به سیلیکا می باشد. همچنین اصلاح اسکوریا با اسید موجب افزایش پیک از محدوده ۳۵۰۰ به بالا می شود. این پیک نیز مربوط به گروه عاملی هیدروکسیل ( $OH$ ) می باشد. لذا این امر باعث افزایش کارایی جاذب در حذف رنگ می شود (۳۵). نتایج نشان داد، بیشترین تأثیر به ترتیب مربوط به  $pH$ ، دوز جاذب و زمان تماس بود. نتایج این مطالعه همچنین نشان داد که شیب خط

باشد، توانایی آن در ایجاد تغییرات شیمیایی در جاذب از طریق شکستن باندهای مولکولی برای حذف آلومینا و سیلیکا بیشتر می شود. همچنین شدت تعویض یون هیدروژن با فلزات بدنه جاذب (آهن، پتاسیم و تیتانیوم) افزایش یافته و در نتیجه کارایی جاذب را افزایش می دهد (۲۱). زیرا موجب تغییر در ساختار اسکوریا از قبیل افزایش چشمگیر مساحت سطح، افزایش قطر منافذ و تغییر شکل سه بعدی آن می شود. از این رو این تغییر ساختار نیز به دلیل افزایش سطح و سایت های جذب، موجب افزایش جذب رنگ می شود (۳۱، ۳۲). این نتایج با مطالعه دیگر محققین مطابقت دارد. به طوری که مطالعه ای که در خصوص تأثیر اسید هیدروکلردریک بر روی ویژگی های فیزیکوشیمیایی خاک کائولین که ترکیبی شبیه اسکوریا دارد، نشان داده است که اصلاح جاذب فوق با اسید کلردریک موجب حذف ترکیبات  $K_2O$  (۳۲/۸۷٪)،  $TiO_2$  (۲۸/۸۷٪)،  $Fe_2O_3$  (۴۴/۵۹٪)،  $Al_2O_3$  (۳/۱۶٪)،  $SiO_2$  (۱/۴۴٪) از ساختار جاذب می شود و ترتیب حذف ترکیبات فوق نیز بدین صورت بود:  $Fe_2O_3 > MgO > TiO_2 > K_2O > Al_2O_3 > SiO_2$ .

در این تحقیق پایین بودن میزان حذف ترکیبات آلومینا ( $Al_2O_3$ ) و سیلیکا ( $SiO_2$ ) به دلیل موقعیت قرارگیری این ترکیبات در ساختار جاذب نسبت داده شده است. زیرا برای حل شدن ترکیبات آلومینا و سیلیکا نیاز به شکستن باند مولکولی دارد؛ این در حالی است که ترکیبات هیدروکسید آهن، هیدروکسید منیزیم، هیدروکسید پتاسیم و هیدروکسید تیتانیوم به دلیل تعویض یون بین هیدروژن اسید و فلزات آهن، منیزیم، پتاسیم و تیتانیوم می باشد. همچنین افزایش قدرت اسیدی موجب افزایش شکستن باند مولکولی جاذب و در نتیجه حذف بیشتر آلومینا و سیلیکا و همچنین افزایش شدت تعویض یون و در نتیجه کاهش فلزات از بدنه جاذب می شود (۲۱). همچنین مطالعه ی دیگر در خصوص تأثیر اسید سولفوریک بر خاک کائولین نیز نشان داد که با افزایش غلظت اسید میزان آلومینا بیشتری حذف می شود و نسبت سیلیکا به آلومینا افزایش می یابد (۳۳). همچنین بررسی

(نفوذ رنگ در منافذ). بنابراین این مسئله باعث افزایش کارایی جاذب اصلاح شده با اسید نسبت به اسکوریا طبیعی علی رغم دافعه الکترواستاتیکی بیشتر شده است (۳۷،۳۱). در خصوص تغییرات دوز جاذب نتایج نشان داد که این تغییرات نسبت به زمان تماس بیشتر مشهود است، زیرا با افزایش دوز، سایت های جذب بیشتری در دسترس جذب شونده قرار می گیرند (۳۸). اما به دلیل اینکه بیشتر میزان جذب در دقائق اولیه صورت می گیرد؛ لذا با افزایش زمان تماس و اشغال شدن سایت های جذب، میزان جذب کم کم به حالت تعادل رسیده و جذب کاهش می یابد. این موضوع با مطالعه ی دیگر محققین مطابقت دارد زیرا نتایج تحقیق آن ها نشان داد که pH تأثیر بسیار زیادی بر جذب مالاشیت گرین توسط کربن فعال دارد و موجب تغییرات گسترده فیزیکی و شیمیایی در سطح جاذب می شود (۴۰،۳۹،۸). به طور نمونه مطالعه ای نشان داده است، بیشترین میزان حذف مالاشیت گرین توسط کربن فعال از بین pH های ۳ تا ۷ در pH=۷ می باشد. زیرا در این pH سطح جاذب منفی است؛ لذا موجب جذب بیشتر رنگ کاتیونی (مالاشیت) می شود. اما در pH های پایین به دلیل غلبه یون هیدروژن، بار سطح جاذب مثبت بوده لذا دافعه الکترواستاتیکی موجب کاهش جذب رنگ کاتیونی می شود. همچنین این مطالعه نشان داد که در pH کمتر از ۴ سطح جاذب بیشتر مثبت می باشد و در pH بین ۶-۴ سطح جاذب ناهمگن و ترکیبی از شارژ منفی و مثبت می باشد اما در pH بیشتر از ۶ به دلیل عامل هیدروکسیل بار سطحی جاذب منفی می شود. نتایج همچنین نشان داد که بیش از ۵۰٪ حذف توسط جاذب در ۳۰ دقیقه اول صورت می گیرد و سپس با افزایش زمان جذب کاهش می یابد. جذب بالای رنگ در زمان های اولیه تماس نیز به دلیل شارژ منفی سطح جاذب در pH برابر ۷ گزارش شده است (۳۹). همچنین نتایج مطالعه دیگر محققین نشان داده است که با افزایش pH محیط، حذف رنگ مالاشیت گرین نیز افزایش می یابد (۴۰،۸).

مربوط به pH (C) از شیب های خط دوز جاذب (B) و زمان تماس (A) بسیار بیشتر است و بیشتر بودن این شیب بیانگر تأثیر بیشتر آن پارامتر بر کارایی حذف می باشد. البته هرچه غلظت اسید به کار رفته در اصلاح اسکوریا بیشتر می شد (افزایش نرمالیت) این شیب ها به همدیگر نزدیک تر می شدند که این موضوع می تواند به دلیل افزایش حذف رنگ با افزایش نرمالیت اسید مورد استفاده برای اصلاح جاذب باشد. همچنین تأثیر بیشتر عامل pH نسبت به سایر عوامل (دوز جاذب و زمان تماس) نیز می تواند ناشی از تأثیر زیاد pH بر ویژگی های فیزیکی و شیمیایی جاذب و جذب شونده باشد. زیرا با افزایش pH سطح جاذب دارای شارژ منفی شده و چون رنگ مالاشیت یک رنگ کاتیونی و دارای دو اتم نیتروژن و عامل های متیل می باشد (۳۶). از این رو در محیط های قلیایی که شارژ منفی سطح جاذب بیشتر می شود، به دلیل جاذبه الکترواستاتیکی میزان جذب رنگ بیشتر می شود (۳۷). همچنین در pH بالای ۹، رنگ مالاشیت دچار تغییرات شیمیایی بیشتری می شود، به طوری که جذب آن نیز بیشتر می شود (۶). نتایج همچنین نشان داد با کاهش pH جذب رنگ کاهش می یابد. این موضوع می تواند به این دلیل باشد که در محیط اسیدی به دلیل تولید یون پروتون ( $H^+$ ) دافعه الکترواستاتیکی ایجاد شده، لذا جذب رنگ کاتیونی کاهش می یابد. همچنین با توجه به اینکه ترکیب غالب اسکوریا  $SiO_2$  می باشد، با کاهش pH این ترکیب به  $Si^{+3}$  تبدیل می شود که آن نیز باعث دافعه الکترواستاتیکی و در نتیجه کاهش جذب رنگ کاتیونی می شود. لذا جذب ناچیز رنگ در محیط های اسیدی نیز به دلیل نفوذ رنگ در منافذ جاذب می باشد. همچنین بالا بودن کارایی حذف اسکوریا اصلاح شده با اسید از اسکوریا طبیعی در pH اسیدی نشان می دهد که هر چند اصلاح اسکوریا با اسید موجب افزایش شارژ مثبت بر سطح جاذب می شود که قاعدتاً به دلیل دافعه الکترواستاتیکی بیشتر باید جذب رنگ کاتیونی را کمتر باشد، اما چون اصلاح اسکوریا موجب افزایش سطح و حجم منافذ می شود

صفر میل کند، این اثر متقابل، قوی تر و نیرومندتر است (۴۳).

این موضوع با مطالعه برخی از محققین مطابقت دارد؛ زیرا نتایج تحقیقات آن ها نیز نشان داد که اصلاح جاذب با اسید کلردریک موجب افزایش سطح جذب و افزایش حجم منافذ می شود (۴۴). همچنین نتایج مطالعه ی دیگر نشان داد که با افزایش غلظت اسید سولفوریک بر خاک کائولین سطح جذب افزایش می یابد (۳۳). بررسی سینتیک واکنش های جذب بر روی اسکوریا نشان داد که فرآیند جذب برای تمام فرم های جاذب از معادلات سینتیک شبه درجه دوم پیروی می کند. نتایج مطالعات دیگر محققین بر روی اسکوریا و جاذب های مشابه حاکی از پیروی کینتیک جذب رنگ کاتیونی از معادله شبه درجه دوم می باشد (۴۵-۴۸). تابعیت از معادلات درجه دوم بیانگر این نکته است که فرآیند جذب به غلظت جذب شونده نیز وابسته است، زیرا معادله شبه درجه دوم در خصوص جذب عموماً بر پایه ظرفیت جذب پایه گذاری شده است (۴۹).

### نتیجه گیری:

با توجه به نتایج می توان گفت جذب رنگ هم به صورت چند لایه ای و تک لایه ای صورت می گیرد و اصلاح اسکوریا با اسید استیک موجب افزایش کارایی آن نسبت به اسکوریا طبیعی می شود. همچنین ضریب جداسازی جاذب (RL) برای کلیه فرم های اصلاح شده جاذب در محدوده مطلوب ۰-۱ به دست آمد.

### تشکر و قدردانی:

نویسندگان بر خود لازم می دانند که از حمایت مالی معاونت محترم تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه (کد طرح: ۹۳۰۵۰) کمال تشکر و قدردانی را داشته باشند.

بررسی ایزوترم های جذب نشان داد که جذب رنگ از هر دو ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ تبعیت مناسبی دارد. ضرابی و همکاران نیز در خصوص بررسی کارایی سنگ آتشفشانی اسکوریا در تصفیه رنگ موجود در پساب های نساجی نشان داده اند که حذف رنگ های گروه آزو از معادلات ایزوترمی لانگمیر و فروندلیچ تبعیت می کند (۴۱). در برآزش نتایج جذب با ایزوترم لانگمیر، یکی از پارامترهای مهم، ضریب جداسازی (RL) می باشد که توانایی جاذب در جداسازی و حذف جذب شونده ها را مشخص می سازد. داده های حاصل از ایزوترم لانگمیر در این مطالعه حاکی از این است که RL توسط جاذب در محدوده مطلوب (۰-۱) قرار دارد. به عبارت دیگر، اسکوریا اصلاح شده با اسید، جاذب مناسبی برای حذف رنگ مورد مطالعه می باشد. این موضوع در تناسب با مطالعه Moraci و Calabro نیز می باشد (۴۲). بررسی ایزوترم فروندلیچ نیز نشان داد که بیشترین ظرفیت جذب (K<sub>F</sub>) برای فرم های اسکوریا اصلاح شده با اسید استیک به ترتیب مربوط به ۱ نرمال > ۶ نرمال > ۱۲ نرمال می باشد و نشان می دهد که جایگاه های جذب با افزایش غلظت اسید و تأثیر آن بر ساختار جاذب بیشتر می شود. زیرا اسید موجب تغییر در ساختار اسکوریا از قبیل افزایش چشمگیری مساحت سطح، افزایش قطر منافذ و تغییر شکل سه بعدی آن می شود. از این رو این تغییر ساختار نیز سبب افزایش سایت های جذب و به تبع آن افزایش جذب رنگ می شود (۳۱، ۳۲). همچنین نتایج نشان داد که شدت جذب (1/n) محاسبه شده برای همه فرم های اسکوریا اصلاح شده با اسید در محدوده مطلوب (۰-۱) قرار گرفت. البته با افزایش نرمالیه میزان 1/n کاهش می یابد. این موضوع مبین این نکته است که با اصلاح کردن اسکوریا با غلظت های مختلف اسید، سایت های جذب کننده متفاوتی برای جذب رنگ در دسترس قرار می گیرند، از این رو هر چه نرمالیه اسید بیشتر باشد، شدت جذب بیشتر می شود. زیرا در ایزوترم فروندلیچ مقدار 1/n نشان دهنده اثر متقابل بین جاذب و جذب شونده می باشد، و هر چه 1/n به سمت

## منابع:

1. Sharafi K, Mansouri AM, Zinatizadeh AA, Pirsahab M. Adsorptive removal of methylene blue from aqueous solutions by pumice powder: Process modelling and kinetic evaluation. *Int J Food Microbiol.* 2015; 14(5): 1067-78.
2. Naderi M, Moradi M, Sharafi K. Removal comparison of methylene blue dye by pumice stone and powder activated carbon from aqueous solutions. *Int J Pharm Technol.* 2016; 8(1): 10958-66.
3. Pirsahab M, Rezai Z, Mansouri A, Rastegar A, Alahabadi A, Sani AR, et al. Preparation of the activated carbon from India shrub wood and their application for methylene blue removal: modeling and optimization. *Desalin Water Treat.* 2016; 57(13): 5888-902.
4. Kumar KV, Sivanesan S, Ramamurthi V. Adsorption of malachite green onto *Pithophora* sp., a fresh water algae: Equilibrium and kinetic modelling. *Process Biochem.* 2005; 40(8): 2865-72.
5. Gupta V, Mittal A, Krishnan L, Gajbe V. Adsorption kinetics and column operations for the removal and recovery of malachite green from wastewater using bottom ash. *Separ Sci Technol.* 2004; 40(1): 87-96.
6. Zhang J, Li Y, Zhang C, Jing Y. Adsorption of malachite green from aqueous solution onto carbon prepared from *Arundo donax* root. *J Hazard Mater.* 2008; 150(3): 774-82.
7. Arivoli S, Hema M, Prasath PMD. Adsorption of malachite green onto carbon prepared from borassus bark. *Arab Sci Eng J.* 2009; 34(2): 31-42.
8. Sharma YCU. Removal of malachite green from aqueous solutions by adsorption on to timber waste. *Int J Environ Eng Manag.* 2013; 4(6): 631-8.
9. Ozturk Akbal F, Akdemir N, Nur Onar A. FT-IR spectroscopic detection of pesticide after sorption onto modified pumice. *Talanta.* 2000; 53(1): 131-5.
10. Wesley LD. Determination of specific gravity and void ratio of pumice materials. *Geotech Test J.* 2001; 24:418-22.
11. Kitis M, Kaplan S, Karakaya E, Yigit N, Civelekoglu G. Adsorption of natural organic matter from waters by iron coated pumice. *Chemosphere.* 2007; 66(1): 130-8.
12. Geitgey RP, Carr DD. *Industrial minerals and rocks.* Society for Mining, Metallurgy, and Exploration. Inc, Littleton, Colorado. 1994; 21(5): 803-13.
13. Bassabi A, Akyuz T, Kurtcebe T. The removal of Th, Cs and Sr ions from solution using granulated pumice stone. *J Incl Phenom Macrocycl Chem.* 1996; 26(1): 83-8.
14. Njau KN, Minja RJ, Katima JH. Pumice soil: a potential wetland substrate for treatment of domestic wastewater. *Water Sci Technol.* 2003; 48(5): 85-92.
15. Lale M, Temocin Z, Bag H. Sorption behaviour of copper (II), zinc (II) and nickel (II) on formaldehyde cross-linked *Saccharomyces cerevisiae* immobilized on pumice stone. *Fresen Environ Bull.* 2001; 10(9): 736-40.
16. Esmaili A, Nasserli S, Mahvi AH. Adsorption of divalent copper and nickel from aqueous solutions by a natural mineral cartridge (volcanic ash). *J Hormozgan Uni Med Sci.* 2004; 8(1): 33-9.
17. Wohanka W, Luedtke H, Ahlers H, Luebke M, editors. Optimization of slow filtration as a means for disinfecting nutrient solutions. *Acta Hort.* 1999; 48(1): 539-43.
18. Farizoglu B, Nuhoglu A, Yildis E, Keskinler B. The performance of pumice as filter bed material under rapid filtration condition filter. *Filtr Separat.* 2003; 40(4): 41-6.
19. Rao KVS, Rachel A, Subrahmanyam M, Boule P. Immobilization of TiO<sub>2</sub> on pumice stone for the photocatalytic degradation of dyes and dye industry pollutants. *Appl Catal B.* 2003; 46(1): 77-85.

20. Rachel A, Lavedrine B, Subrahmanyam M, Boule P. Use of porous lavas as supports of photocatalysts. *Catal Commun.* 2002; 3(4): 165-71.
21. Eze kA, Nwadiogbu JO, Nwankwere ET. Effect of Acid Treatments on the Physicochemical Properties of Kaolin Clay. *Arch Appl Sci Res.* 2012; 4 (2): 792-4.
22. Huang CC, Li HS, Chen CH. Effect of surface acidic oxides of activated carbon on adsorption of ammonia. *J Hazard Mater.* 2008; 159(2-3): 523-7.
23. Anbia M, Ghaffari A. Removal of malachite green from dye wastewater using mesoporous carbon adsorbent. *J Iran Chem Soc.* 2011; 8: S67-S76.
24. Akbal F. Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto pumice powder. *J Colloid Interface Sci.* 2005; 286(2): 455-8.
25. Davila-Jimenez M, Elizalde-Gonzalez M, Pelaez-Cid A. Adsorption interaction between natural adsorbents and textile dyes in aqueous solution. *Colloids Surf A.* 2005; 254(1): 107-14.
26. Rahmani A, Ghaffari H, Samadi M. Removal of Arsenic (III) from Contaminated Water by Synthetic Nano Size Zerovalent Iron. *World Academy of Science, Engineering and Technology. Int J Coal Geol.* 2010; 4(2): 96-9.
27. Sepehr MN, Amrane A, Karimaian KA, Zarrabi M, Ghaffari HR. Potential of waste pumice and surface modified pumice for hexavalent chromium removal: Characterization, equilibrium, thermodynamic and kinetic study. *J Taiwan Inst Chem Eng.* 2014; 45(2): 635-47.
28. Kitis M, Kaplan S, Karakaya E, Yigit N, Civelekoglu G. Adsorption of natural organic matter from waters by iron coated pumice. *Chemosphere.* 2007; 66(1): 130-8.
29. Ho YS. Comment on "Removal of copper from aqueous solution by aminated and protonated mesoporous aluminas: kinetics and equilibrium," by S. Rengaraj, Y. Kim, C.K. Joo, and J. Yi. *J Colloid Interface Sci.* 2004; 276(1): 255-8.
30. Ho YS, Ofomaja AE. Pseudo-second-order model for lead ion sorption from aqueous solutions onto palm kernel fiber. *J Hazard Mater.* 2006; 129(1-3): 137-42.
31. Samarghandi MR, Zarrabi M, Sepehr MN, Amrane A, Safari GH, Bashiri S. Application of acidic treated pumice as an adsorbent for the removal of azo dye from aqueous solutions: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Iranian J Environ Health Sci Eng.* 2012; 9(1): 9-11.
32. Flessner U, Jones D, Roziere J, Zajac J, Storaro L, Lenarda M, et al. A study of the surface acidity of acid-treated montmorillonite clay catalysts. *J Mol Catal.* 2001; 168(1): 247-56.
33. Panda AK, Mishra B, Mishra D, Singh R. Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay. *Colloids Surf A.* 2010; 363(1): 98-104.
34. Ackacha MA, drmoon M. Adsorption of malachite green dye onto novel adsorbent: Tamarix aphylla leaves. *Int Confer Transport Environ Civil Eng.* 2012; 25(6): 141-5.
35. Kumar P, Singh H, Kapur M, Mondal MK. Comparative study of malathion removal from aqueous solution by agricultural and commercial adsorbents. *J Water Proc Eng.* 2014; 3: 67-73.
36. Huang M, Xu C, Wu Z, Huang Y, Lin J, Wu J. Photocatalytic discolorization of methyl orange solution by Pt modified TiO<sub>2</sub> loaded on natural zeolite. *Dyes Pig J.* 2008; 77(2): 327-34.
37. Arivoli S, Hema M, Prasath PMD. Adsorption of Malachite Green onto carbon prepared from Borassus Bark. *Arab J Sci Eng.* 2009; 34(2): 31-42.
38. Hameed BH, El-Khaiary MI. Malachite green adsorption by rattan sawdust: Isotherm, kinetic and mechanism modeling. *J Hazard Mater.* 2008; 159(2-3): 574-9.
39. Santhi T, Manonmani S, Smitha T. Removal of malachite green from aqueous solution by activated carbon prepared from the epicarp of Ricinus communis by adsorption. *J Hazard Mater.* 2010; 179(1-3): 178-86.
40. Seey TL, Kassim M. Acidic and basic dyes removal by adsorption on chemically treated mangrove barks. *Int J Appl Sci Technol.* 2012; 2(3): 270-6.

41. Zarabi M, Samarghandi MR, Taghavi SJ, Shahrokhi E, Amraie F. Volcanic pumice stones efficacy in treating textile wastewater. 13<sup>th</sup> National Conference of Environmental Health, Kerman University of Medical Sciences; 2009.
42. Moraci N, Calabro PS. Heavy metals removal and hydraulic performance in zero-valent iron/pumice permeable reactive barriers. *J Environ Manage*. 2010; 91(11): 2336-41.
43. Denise A. Fungaro, Lucas C. Groschea, Alessandro S. Pinheirob, Juliana C. Izidoroa, Sueli Borrely Adsorption of methylene blue from aqueous solution on zeolitic material and the improvement as toxicity removal to living organisms. *Orbital Elec. J Chem Campo Grande*. 2010; 2(3): 235-47.
44. Srihuth S, Hirunpraditkun S, Nuithitikul K. Adsorption of malachite green dye onto activated carbon derived from durian peel. Proceedings of the 7<sup>th</sup> IASME/WSEAS International Conference on Heat Transfer, Thermal Engineering and Environment (THE '09). Available from: <http://www.che.kmutnb.ac.th>.
45. Akbal F. Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto pumice powder. *J Colloid Interface Sci*. 2005; 286(2): 455-8.
46. Visa M, Bogatu C, Duta A. Simultaneous adsorption of dyes and heavy metals from multicomponent solutions using fly ash. *Appl Surf Sci*. 2010; 256(17): 5486-91.
47. Dogan M, Alkan M, Turkyilmaz A, Ozdemir Y. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite. *J Hazard Mater*. 2004; 109(1-3): 141-8.
48. Al-Ghouti MA, Khraisheh MA, Ahmad MN, Allen S. Adsorption behaviour of methylene blue onto Jordanian diatomite: A kinetic study. *J Hazard Mater*. 2009; 165(1-3): 589-98.
49. Uzun I. Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitosan. *Dyes Pigm*. 2006; 70(2): 76-83.

## The effect study of Acetic acid on the scoria performance in removing of Malachite from aquatic environments: Determination of model, isotherms and reaction kinetics

Moradi M<sup>1</sup>, Khosravi T<sup>1</sup>, Sharafi K<sup>1\*</sup>, Rahimi S<sup>2</sup>, Sharafi H<sup>1</sup>, Ghayebzadeh M<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>Research Center for Environmental Determinants of Health (RCEDH), Kermanshah University of Medical Sciences, Kermanshah, I.R. Iran; <sup>2</sup>Student Research Committee, Kermanshah University of Medical Sciences, Kermanshah, I.R. Iran.

Received: 20/Mar/2015 Accepted: 8/Aug/2016

**Background and aim:** Malachite due to its structural features and low degradability can be difficult in aquatic environments. Given the acetic acid effect on the physical and chemical characteristics of scoria, this study was aimed to evaluate acetic acid on the scoria performance in removing of Malachite from aquatic environments.

**Methods:** This is lab scale study that carried out in vitro at different pH, adsorbent dosage, contact time and constant concentration of the dye. Residual concentrations of dye were measured in 665 nm. In order to understand adsorption process, obtained data were fitted by the Langmuir, Freundlich isotherms, and pseudo first and second order kinetics. Data were analyzed by design of experiments software (DOE).

**Results:** The results showed that removing of dye increased with increasing of acid normality, pH, adsorbent dosage and contact time. The highest efficiency (100%) obtained for the modified adsorbent with Acetic acid 12 normality in pH=11, of adsorbent dose=1.4 g/L and contact time of 75 minutes. Adsorption data were proper obeyed from both the Langmuir isotherm and Freundlich adsorption and pseudo-second-order kinetic.

**Conclusion:** According to the results, it can be concluded that Malachite adsorption by scoria occurs as both multi and mono layer and scoria treatment with acetic acid, due to wide chemical changes (especially silica/ alumina ratio) of adsorbent structure cause the increasing efficiency of its than natural scoria.

**Keywords:** Acetic acid, Scoria, Malachite, Model, Isotherm, Kinetic reaction.

**Cite this article as:** Moradi M, Khosravi T, Sharafi K, Rahimi S, Sharafi H, Ghayebzadeh M. The effect study of Acetic acid on the scoria performance in removing of Malachite from aquatic environments: Determination of model, isotherms and reaction kinetics. J Shahrekord Univ Med Sci. 2017; 19(2): 109-123.

**\*Corresponding author:**

Research Center for Environmental Determinants of Health, Kermanshah University of Medical Sciences, Kermanshah, I.R. Iran. Tel: 00989183786151, E-mail: kio.sharafi@gmail.com