

A survey of Bismuth Oxide (BiOI) as an Adsorbent in the Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions

Mojtaba Afsharnia

Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Social Development & Health Promotion Research Center, Gonabad University of Medical Sciences, Gonabad, Iran.

AliAkbar Dehghan

Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Health Mashhad University of Medical Sciences, Mashhad, Iran

Hosein Alidadi

Professor, Department of Environmental Health Engineering, Social Determinants of Health Research Center, School of Health, Mashhad University of Medical Sciences, Mashhad, Iran

Najmeh Afshar kohan

Student Research Committee, Department of Environmental Health Engineering, Gonabad University of Medical Sciences, Gonabad, Iran.

sedigheh majidian

* Student Research Committee, Department of Environmental Health Engineering, Gonabad University of Medical Sciences, Gonabad, Iran. (Corresponding Author):
Email: majidians1@mums.ac.ir .

Received: 2018/08/03

Accepted: 2018/11/15

Document Type: Research article

ABSTRACT

Background and Aim: The effluents of textile industries are one of the most important groups of pollutants in aquatic environment. Methylene blue, which is an aromatic compound, toxic, carcinogenic, mutated and resistant to biological degradation and has harmful effects on living organisms, is regarded as one of the most widely used dyes in textile industries. . The purpose of this study was to investigate the bismuth oxyiodide nanoparticles capability to adsorb methylene blue from synthetic wastewater.

Materials and Methods: The present study was carried out in a laboratory scale and in batch mode. The effects of variables affecting removal process including pH (3-11), adsorbent dose (1-3 g/l), contact time (5-90 min) and initial concentration of dye (10-40 mg/l), kinetic and adsorption isotherm were investigated. Bismuth oxide (BiOI) as the applied adsorbent was prepared using solvent-thermal method.

Results: The maximum removal efficiency of methylene blue from solutions was 96.27% in obtained optimal condition of pH: 9, contact time:30 minutes, absorbance dose:3 g/l and initial concentration: 10 mg/l. Methylene blue adsorption by BiOI obeyed the pseudo-second order kinetic model and Langmuir isotherm model which is indicative of the fact that the adsorption stage is regarded as process controller.

Conclusion: The results of the experiments showed that bismuth oxide has a high potential for removal of methylene blue molecules from contaminated wastewater.

Keywords: bismuth oxyiodide (BiOI), methylene blue, isotherm, kinetic

► **Citation:** Afsharnia M, Dehghan AA, Alidadi H, Afshar kohan N, Majidian S. A survey of Bismuth Oxide (BiOI) as an Adsorbent in the Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions. *Iranian Journal of Research in Environmental Health*. Winter 2019;4 (4):311-320.

بررسی کارایی جاذب بیسموت اکسی‌یدید (BiOI) در حذف رنگ متیلن بلو از محلول‌های آبی

چکیده

زمینه و هدف: پساب‌های رنگی حاصل از صنایع نساجی، یکی از عظیم‌ترین منابع آلوده کننده محیط‌های آبی می‌باشند. یکی از رنگ‌های پرکاربرد در صنایع نساجی، رنگ متیلن بلو می‌باشد. متیلن بلو که به دلیل آروماتیک بودن، اغلب سمی، سرطان‌زا، جهش‌زا و مقاوم به تجزیه بیولوژیکی است، اثرات مضر بر موجودات زنده در مدت زمان کوتاه مواجهه دارد. فرآیند جذب سطحی در سال‌های اخیر توجهات زیادی را به خود جلب کرده است، لذا مطالعه حاضر با هدف بررسی امکان استفاده از نانوذرات بیسموت اکسی‌یدید در جذب رنگ متیلن بلو از فاضلاب سنتتیک انجام شد.

مواد و روش‌ها: مطالعه حاضر در مقیاس آزمایشگاهی بر روی نمونه‌های سنتتیک رنگ در سیستم ناپیوسته انجام گرفت. اثر متغیرهای مهم در فرآیند شامل pH (۳-۱۱)، دوز جاذب (۳-۱ گرم بر لیتر)، زمان تماس (۵-۹۰ دقیقه) و غلظت اولیه رنگ (۴۰-۱۰ می‌لی گرم بر لیتر) و همچنین مطالعه ایزوترم و سنتتیک فرآیند مورد بررسی قرار گرفت. جاذب مورد استفاده بیسموت اکسی‌یدید بود که طبق روش حلال-گرمایی در آزمایشگاه تهیه گردید.

یافته‌ها: حداکثر راندمان حذف رنگ متیلن بلو از محلول (۹۶/۲۷٪) در pH بهینه برابر ۹، زمان تماس ۳۰ دقیقه، دوز جاذب ۳ گرم بر لیتر و غلظت اولیه ۱۰ می‌لی گرم بر لیتر مشاهده شد. تبعیت حذف متیلن بلو از مدل کینتیکی شبه درجه ۲ و مدل ایزوترم لانگمویر نشان داد مرحله جذب به عنوان مرحله کنترل کننده فرآیند مطرح بود.

نتیجه‌گیری: بیسموت اکسی‌یدید، از پتانسیل بالایی جهت حذف مولکول‌های رنگ متیلن بلو از نمونه‌های آب آلوده برخوردار است.

کلید واژه‌ها: ایزوترم، بیسموت اکسی‌یدید، جذب، سینتیک، متیلن بلو

دکتر مجتبی افشارنیا

دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گناباد، گناباد، ایران.

علی‌اکبر دهقان

دانشجوی دکتری مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران.

دکتر حسین علی‌دادی

استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی مؤثر بر سلامت، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مشهد، مشهد، ایران.

نجمه افشار کهن

دانشجوی کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گناباد، گناباد، ایران.

صدیقه مجیدیان

* دانشجوی کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گناباد، گناباد، ایران. نویسنده مسئول:

majidians1@mums.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۵/۱۱

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۸/۲۴

نوع مقاله: مقاله پژوهشی

◀ **استناد:** افشارنیا م، دهقان ع، علی‌دادی ح، افشار کهن ن، مجیدیان ص. بررسی کارایی جاذب بیسموت اکسی‌یدید (BiOI) در حذف رنگ متیلن بلو از محلول‌های آبی. فصلنامه پژوهش در بهداشت محیط. زمستان ۱۳۹۷؛ ۴(۴): ۳۱۱-۳۲۰.

در سال‌های اخیر آلودگی محیط زیست، به‌ویژه آلودگی آب، به دلیل آگاهی جهانی از تأثیرات سمی آن در سلامت انسان و حیوان مورد توجه عموم قرار گرفته است (۱). هم‌اکنون آلودگی محیط زیست به عنوان یک مشکل و معضل جهانی مطرح است (۲). فرآیند تولید محصولات رنگی در صنایع، مقادیر زیادی آب به کار می‌برند که نتیجه آن، تولید حجم عظیمی از پساب رنگی است. به دلیل حلالیت زیاد رنگ در آب، رنگ‌ها به عنوان آلاینده آب محسوب می‌شوند و همواره می‌توان مقدار کم آنها را در پساب صنایع یافت. امروزه حذف رنگ‌ها و رنگدانه‌ها از پساب، بخشی از مطالعات را به خود اختصاص داده است، زیرا نگرانی‌های عمومی به دلیل آلودگی فاضلاب توسط رنگ‌ها در حال افزایش است (۳). صنایع نساجی، یکی از بزرگ‌ترین واحدهای تولیدکننده رنگ هستند. مشخصه اصلی فاضلاب خروجی از این صنایع، اکسیژن مورد نیاز شیمیایی COD بالا و وجود رنگ‌های مختلف است. نسبت اکسیژن مورد نیاز شیمیایی به اکسیژن مورد نیاز بیوشیمیایی COD/BOD در پساب این صنایع که حدود ۰/۲۵ است، نشان می‌دهد اکثر ترکیبات موجود در فاضلاب خروجی این واحدها، قابلیت تجزیه بیولوژیکی نداشته و حتی ممکن است برای موجودات زنده نیز سمی باشند (۴). حدود بیش از ۱۰۰۰۰ نوع رنگ تجاری در جهان وجود دارد و تخمین زده شده سالیانه ۷۰۰۰۰ تن رنگ از خروجی صنایع نساجی و سایر صنایع مرتبط وارد محیط زیست می‌گردد (۵). که حدود ۱۰ درصد تا ۲۰ درصد از این رنگ‌ها در پساب صنایع ظاهر خواهند شد (۶). معمولاً رنگ‌ها یک منشأ سنتزی و ساختارهای مولکولی پیچیده و معطر دارند که باعث استحکام آنها شده و تجزیه و بازیافت آنها را مشکل می‌سازد. از رنگ‌ها در منسوجات، کاغذ، پلاستیک، چرم، مواد آرایشی و ... استفاده بسیاری می‌شود (۷). مواد رنگی شامل رنگ‌های اسیدی، قلیایی، راکتیو، دیسپرس، آزو، دی آزو، پایه آنتراکینون و رنگ‌های فلزی می‌باشند که متیلن بلو با فرمول شیمیایی $C_{16}H_{18}N_3SCI$ و جرم مولی ۳۱۹/۸۵ گرم بر مول، یکی از رنگ‌های کاتیونی و مواد آلاینده متداول در پساب صنایع نساجی است (۸، ۹).

رنگ‌های کاتیونی نسبت به رنگ‌های آنیونی سمی‌تر هستند. فرارگیری در معرض رنگ متیلن بلو که از رنگ‌های کاتیونی است، موجب افزایش ضربان قلب، حالت تهوع، شوک، زردی و نکروز می‌شود (۱۰). بسیاری از این مواد رنگی به علت داشتن ساختار پیچیده، دیر تجزیه پذیر بوده و برخی دیگر سمی، سرطان‌زا و حتی جهش‌زا هستند (۱۱). رنگ ممکن است بر فعالیت فتوسنتزی در زیست بوم‌های آبی اثرگذار باشد، زیرا مانع نفوذ نور به درون آب می‌شود (۳) و منجر به بروز پدیده اتروفیکاسیون و تداخل در اکولوژی آب‌های پذیرنده می‌شود (۱۲). متیلن بلو، رایج‌ترین ترکیب رنگی مورد استفاده به منظور رنگ‌آمیزی پنبه، پشم و ابریشم است. استنشاق این ترکیب می‌تواند سبب اختلال در تنفس شده و حال آنکه مواجهه مستقیم با آن می‌تواند باعث بروز آسیب‌های دائمی به چشم انسان و حیوان، سوختگی موضعی، تهوع و استفراغ، اختلالات ذهنی و متهموگلوبینا شود (۲). متیلن بلو با یون‌های فلزی تشکیل پیوند داده و باعث تولید ترکیباتی سمی برای آبزیان می‌شود. از سوی دیگر آلودگی آب توسط رنگ‌ها در غلظت‌های بسیار پایین (در حد ۱ میلی‌گرم) می‌تواند رنگی با شدت زیاد تولید کرده؛ به طوری که مصرف آن توسط انسان غیرممکن خواهد بود (۱۳). حذف رنگ از فاضلاب‌های رنگی به‌خاطر سختی و مشکلات تصفیه این قبیل فاضلاب‌ها به دلیل مقاوم بودن در برابر تجزیه و تخریب نوری، تجزیه بیولوژیکی و عوامل اکسید کننده با روش‌های متعارف به عنوان یک چالش مطرح است (۱۴). امروزه از روش‌های مختلفی برای تصفیه آب و فاضلاب حاوی ترکیبات آلی از جمله رنگ استفاده می‌گردد. این روش‌ها شامل روش‌های بیولوژیک، فرآیندهای غشایی و فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (نظیر تجزیه فتوکاتالیستی) می‌باشند (۱۵). اما استفاده از این روش‌ها به دلیل هزینه بالا، فناوری پیچیده، تولید محصولات جانبی و مخاطرات زیست محیطی، محدودیت‌هایی را ایجاد می‌کند (۱۰). به‌رغم کارآمدی لازم، این روش‌ها پیچیده و پرهزینه و از نظر اقتصادی نامناسب می‌باشند (۸).

روش کار

این مطالعه تجربی و در مقیاس آزمایشگاهی جهت کارایی بیسموت اکسی‌یدید در حذف متیلن بلو در شرایط مختلف در سیستم ناپیوسته در آزمایشگاه شیمی دانشکده بهداشت مشهد انجام گرفت. جاذب مورد استفاده در این مطالعه، بیسموت اکسی‌یدید بود که در شرایط آزمایشگاهی طبق دستورالعملی که در ادامه ذکر می‌شود، تهیه گردید (۲۰).

مشخصات رنگ متیلن بلو

رنگ متیلن بلو با فرمول شیمیایی $C_{16}H_{18}N_3SCl$ از شرکت مرک آلمان خریداری شد. این رنگ از دسته رنگ‌های کاتیونی می‌باشد که به عنوان رنگ پایه در صنایع رنگرزی مورد استفاده قرار می‌گیرد.

آماده‌سازی جاذب و روش‌های آنالیز

سنتز بیسموت اکسی‌یدید: ابتدا ۱/۵۱ گرم نیترات بیسموت ۵ آبه به ۱۰ میلی‌لیتر اتیلن گلیکول (مرک - ۹۹٪) اضافه شده و به مدت ۴۵ دقیقه با دور شدید هم زده شد تا کاملاً پخش شود (محلول اول). همزمان ۰/۵ گرم یدید پتاسیم در ۵ میلی‌لیتر آب مقطر حل گردید (محلول دوم). در ادامه محلول یدید پتاسیم توسط سرنگ تزریق به صورت قطره قطره و تحت هم زدن شدید به محلول اول اضافه گردید. بعد از اضافه کردن محلول یدید پتاسیم به محلول اول، واکنش به مدت ۲ ساعت ادامه یافت، سپس محلول قرمز رنگ حاصله به اتوکلاو فولادی با آستر تفلونی با حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر انتقال داده شد. اتوکلاو به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد در فور تحت تصفیه گرمایی قرار گرفت. بعد اتوکلاو تا رسیدن به دمای اتاق خنک گردید و در نهایت رسوب سانتریفیوژ شده و توسط غشاء میلی‌پور ۰/۲۲ میکرومتر فیلتر گردید. برای حذف ناخالصی‌های احتمالی، محصول نیز ۳ بار با آب دوبار تقطیر و اتانول شسته شد و در نهایت به مدت ۶ ساعت در آون با دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد خشک گردید و به عنوان جاذب مورد استفاده قرار گرفت.

در بین انواع روش‌های استفاده شده، جذب یکی از تکنیک‌های امیدبخشی است که در بین روش‌های دیگر دارای مزایایی از جمله هزینه پایین، در دسترس بودن انواع جاذب، سادگی طراحی، کارایی بالا، سادگی راهبری و قابلیت تجزیه بیولوژیکی پساب می‌باشد (۱۶). جذب یک فرآیند مؤثر، متعادل و باصرفه برای حذف رنگ و کنترل BOD پساب‌ها است؛ به طوری که امروزه حذف رنگ یکی از مهم‌ترین کاربردهای این فرآیند به‌شمار می‌رود. جذب، یک فرآیند جداسازی پایدار و راهی مؤثر برای آلودگی‌زدایی از آب محسوب می‌شود (۳). جاذب‌های زیادی برای جذب رنگ‌ها از پساب استفاده شدند که پرکاربردترین آنها، کربن فعال می‌باشد. کربن فعال، جاذبی مناسب با پتانسیل بالا جهت جذب رنگ است، اما به دلیل هزینه زیاد بهره‌برداری، از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه نمی‌باشد (۱۲). فتوکاتالیست‌ها به دلیل بازدهی بالا، سمیت کم و بهره‌برداری آسان، به‌عنوان یک تکنیک خیلی خوب می‌باشند (۱). بیسموت اکسی‌یدید یکی از مواد جدید است که به عنوان یک فتوکاتالیست خوب نور قابل مشاهده، به دلیل شکاف باند انرژی باریک آن، (۱/۹-۱/۷ الکترون‌ولت) و ثبات شیمیایی آن گزارش شده است (۱۷). اخیراً ترکیبات بر پایه بیسموت، بیسموت اکسی‌هالیدها به خوبی گزارش شده است و آنها توانایی تقسیم اکسیداتیو فتوکاتالیستی برای تجزیه رنگ آلی و آب را نشان می‌دهند (۱۸). در مطالعه یانگ و همکاران که به‌وسیله کامپوزیت بیسموت اکسی کلرید - بیسموت اکسی‌یدید برای تجزیه رودامین ب و کینولین آبی تحت تابش نور مرئی صورت گرفت، تمام رودامین ب و کینولین آبی به ترتیب در ۲۵ دقیقه و ۱۵ دقیقه تجزیه گردید (۱۹). در مطالعه پی و همکاران که اثر انواع منبع ید در سنتز اکسی‌یدید در تجزیه ۴ نیتروفنل بررسی شد، ترکیب بیسموت اکسی‌یدید سنتز شده توسط یدید پتاسیم - در مقایسه با ترکیبات دیگر در حضور نور مرئی، فعالیت فتوکاتالیستی بالایی از خود نشان داد (۱). مطالعه حاضر با هدف بررسی کارایی جاذب بیسموت اکسی‌یدید در حذف رنگ متیلن بلو از محلول‌های آبی انجام شد.

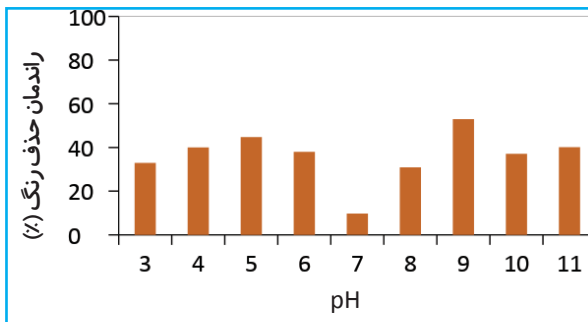
برای انجام آزمایش‌ها ابتدا محلول استوک از رنگ متیلن بلو با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر تهیه گردید و به همین ترتیب غلظت‌های معین (۴۰-۱۰ میلی‌گرم در لیتر) با رقیق‌سازی مقادیر مورد نظر از محلول استوک در آب مقطر حاصل شد. به منظور انجام آزمایشات جذب، در هر مرحله ۱۰۰ سی‌سی از محلول رنگی با غلظت‌های عملیاتی (۴۰-۱۰ میلی‌گرم در لیتر) با pH (۳-۱۱) (برای تنظیم pH از محلول‌های ۰/۱ نرمال هیدروکسید سدیم و اسید کلریدریک استفاده شد) و در زمان‌های اختلاط (۹۰-۱۵ دقیقه) و در مجاورت جاذب با دوزهای ۱-۳ گرم در لیتر داخل ارلن مایر ۲۵۰ سی‌سی ریخته شد و در درجه حرارت آزمایشگاه به وسیله همزن مغناطیسی با سرعت ۳۰۰ دور در دقیقه مخلوط گردید. سپس از محلول در فواصل زمانی مختلف، مقدار ۵ سی‌سی نمونه برداشت گردید و با سرعت ۳۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه سانتیفریوژ شد و می‌زان غلظت باقی‌مانده در محلول با دستگاه اسپکتروفوتومتر (uv/vis مدل T80) در طول موج ۶۷۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. سپس درصد حذف رنگ طبق معادله ۱ محاسبه گردید:

$$(1) \quad C_t = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100 \quad (\%) \text{ درصد حذف}$$

در این معادله C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه رنگ و غلظت رنگ در زمان t (دقیقه) بر حسب میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد.

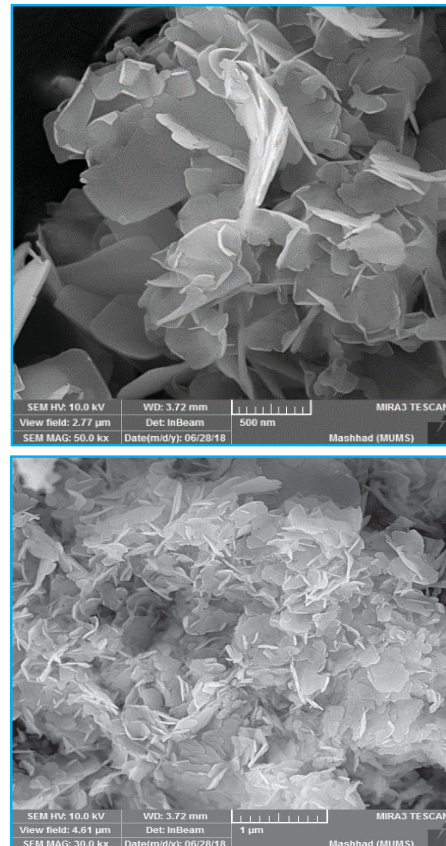
یافته‌ها

تأثیر pH اولیه: در مطالعه حاضر تأثیر pH در محدوده ۳-۱۱ در حذف رنگ متیلن بلو توسط جاذب بیسموت اکسی یدید مورد بررسی قرار گرفت.

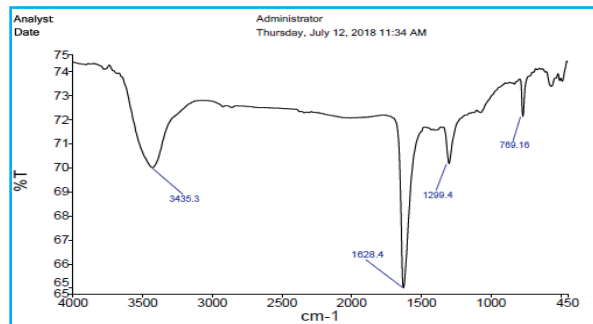


نمودار ۲. تأثیر pH در حذف رنگ متیلن بلو (غلظت متیلن بلو ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، دوز جاذب ۳ گرم بر لیتر، زمان تماس ۱۵-۳۰ دقیقه)

شکل ۱ و نمودار ۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی و طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز بیسموت اکسی یدید را نشان می‌دهد.



شکل ۱. تصاویر میکروسکوپ الکترونی بیسموت اکسی یدید



نمودار ۱. طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز برای بیسموت اکسی یدید

متغیرهای مستقل در این مطالعه شامل غلظت اولیه رنگ (۴۰-۱۰ میلی‌گرم بر لیتر)، pH (۳-۱۱)، دوز جاذب (۱-۳ گرم بر لیتر) و زمان تماس (۹۰-۵ دقیقه) بود.

جهت تعیین سنتیک واکنش جذب رنگ متیلن بلو بر روی بیسموت اکسی‌یدید از معادله سنتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم استفاده گردید که در ادامه هر مدل معرفی می‌گردد. فرم خطی سینتیک شبه مرتبه اول به صورت زیر ارائه می‌شود:

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{log}q_e - \frac{k_1}{2/303} \cdot t \quad (2)$$

که در آن q_e و q_t مقدار رنگ جذب شده روی جاذب به ترتیب در زمان تعادل و در زمان t (میلی‌گرم بر گرم) است. t زمان (دقیقه) و مقدار k_1 (min^{-1}) ثابت سرعت جذب شبه مرتبه اول است. نمودار مقادیر $\text{Log}(q_e - q_t)$ در مقابل t رابطه‌ای خطی را ارائه می‌دهد. مقادیر q_e و k_1 به ترتیب از شیب و عرض از مبدأ این نمودار قابل محاسبه شده است.

معادله خطی سینتیک شبه مرتبه دوم که بر پایه ظرفیت جذب می‌باشد، به شرح زیر ارائه شده است:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (3)$$

که در آن k_2 ثابت سینتیک شبه مرتبه دوم گرم بر میلی گرم در دقیقه و t زمان (دقیقه) است. در این معادله از شیب و عرض از مبدأ نمودار t/q_t در مقابل t ، به ترتیب ظرفیت جذب تعادلی q_e و k_2 محاسبه می‌شوند (۲۳). جدول ۱ ضرایب سینتیک جذب رنگ متیلن بلو توسط بیسموت اکسی‌یدید را نشان می‌دهد.

تأثیر دوز جاذب: دوز جاذب، یکی دیگر از پارامترهای مهم و تأثیرگذار در فرآیند جذب می‌باشد. با توجه به این مسأله، مطالعه حاضر به بررسی تأثیر دوز جاذب در حذف رنگ متیلن بلو توسط جاذب بیسموت اکسی‌یدید پرداخت. در این مطالعه با افزایش دوز جاذب از ۱ گرم در لیتر به ۳ گرم در لیتر در زمان تماس ۱۵ دقیقه، راندمان از ۲۰٪ به ۸۰٪ افزایش یافته است.

با افزایش دوز جاذب از ۱ گرم در لیتر به ۳ گرم در لیتر در زمان تماس ۳۰ دقیقه، راندمان از ۴۰٪ به ۱۰۰٪ افزایش یافته است. **تأثیر زمان تماس:** زمان تماس واکنش، یکی دیگر از پارامترهای مؤثر در تعیین عملکرد فرآیند می‌باشد. در این مطالعه با افزایش زمان تماس از ۵ دقیقه به ۳۰ دقیقه راندمان از ۶۲٪ به ۷۰٪ افزایش یافته است و بعد از ۳۰ دقیقه تا ۹۰ دقیقه راندمان ثابت است.

تأثیر غلظت اولیه رنگ: غلظت اولیه متیلن بلو، تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر راندمان حذف داشته است و با افزایش غلظت راندمان کاهش یافته است.

سینتیک جذب

اطلاعات سینتیک جذب برای فهم دینامیک واکنش جذب و درجه سرعت واکنش مفید است. به همین دلیل پارامترهای سنتیکی برای طراحی و مدل‌سازی فرآیند جذب نقش مهمی دارد (۲۱). پیش‌بینی سینتیک جذب پیوسته برای طراحی کاربرد جاذب در مقیاس صنعتی ضروری است (۲۲).

جدول ۱. ضرایب مدل‌های سینتیک مورد استفاده در بررسی سینتیک جذب متیلن بلو با بیسموت اکسی‌یدید

شبه مرتبه دوم			شبه مرتبه اول			exp. q_e (میلی‌گرم بر گرم)	C _o (میلی‌گرم بر لیتر)
cal. q_e (میلی‌گرم بر گرم)	K_p (۱/دقیقه)	R ²	cal. q_e (میلی‌گرم بر گرم)	Kp (میلی‌گرم / گرم × ۰.۰۵-دقیقه)	R ²		
۳/۰۴۳۸۹۹	۰/۰۵	۰/۹۹	۰/۲۱۸۱۸۴	۰/۰۰۵۱	۰/۰۰۲	۳/۰۷	۱۰
۵/۸۹۶۲۶۷	۱/۰۴۰۷	۱	۰/۲۳۰۹۲۹	۰/۰۰۲۹	۰/۱	۵/۹۰	۲۰
۷/۵۳۰۹۲۶	۰/۲۶۴۱	۰/۹۹	۰/۷۸۵۹۶۸	۰/۰۰۰۷۸	۰/۰۱۹	۸/۱۳	۳۰
۱۰/۸۷۲۹۱	۰/۱۶۸۶	۰/۹۹	۰/۵۷۴۶۸۸	۰/۰۰۰۲۳	۰/۲۹	۱۰/۸۹	۴۰

ایزوترم جذب

به منظور تعیین پارامترهای ترمودینامیکی استفاده می‌شود و بر مبنای جذب بر روی سطوح هتروژن استوار است.

مدل ایزوترم لانگمویر بر مبنای فرضیاتی علمی استوار است. مهم‌ترین این فرضیات آن است که مواد جذب شونده (اتم، مولکول یا یون) به نقاط مشخص و یکسان بر روی سطح جاذب متصل می‌شود و فرآیند جذب تک لایه‌ای روی می‌دهد که توسط معادله زیر ارائه شده است:

که در این معادله q_e مقدار رنگ جذب شده به ازای مقدار معین جاذب مصرفی (میلی‌گرم بر گرم)، C_e غلظت تعادلی محلول (میلی‌گرم بر لیتر) و q_m مقدار حداکثر رنگ مورد نیاز برای تشکیل دولایه‌ای (میلی‌گرم بر گرم) می‌باشد. قابلیت کاربرد معادلات ایزوترمی با توجه به ضرایب همبستگی (R^2) مورد ارزیابی قرار گرفت (۲۶).

ضرایب ثابت و ضرایب همبستگی ایزوترم‌های مورد بررسی در جدول ۲ آورده شده است.

ایزوترم‌های جذب معادلاتی برای توضیح چگونگی وضعیت جزء جذب شونده بین فاز سیال و جامد به منظور آسان کردن ارزیابی امکان‌سنجی این فرآیند جهت کاربرد می‌باشد (۲۴). روابط تعادلی بین جاذب و جذب شونده به وسیله ایزوترم‌های جذب بررسی می‌شود (۹).

معروف‌ترین معادلات ایزوترمی برای تجزیه و تحلیل داده‌های تعادل آزمایش جذب، مدل خطی ایزوترم لانگمویر، مدل فروندلیچ، مدل تمکین و مدل دابینین - رادوشکوویچ (مورد مطالعه در این پژوهش) می‌باشند. تبعیت هر مدل با رسم منحنی مربوط به هر تعادل و بررسی ضریب همبستگی مدل با نتایج تجربی مشخص می‌گردد.

معادله ایزوترم لانگمویر برای جذب سطحی تک‌لایه بر سطحی حاوی تعداد محدودی از سایت‌های جذب یکسان و مشابه صحیح می‌باشد (۲۵). معادله فروندلیچ، کاملاً تجربی و بر اساس جذب بر سطح ناهمگون استوار است. ایزوترم تمکین، واکنش‌های بین جاذب و جذب شونده را بیان می‌کند. از مدل دابینین-رادوشکوویچ

جدول ۲. مدل‌های ایزوترمی برای جذب رنگ متیلن بلو بر روی بیسموت اکسی‌یدید

ایزوترم	فرمول	پارامتر
لانگمویر	$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$	q_{max} (میلی‌گرم بر گرم)
		مقدار رنگ جذب شده به ازای مقدار معین جاذب مصرفی
		K_L (میلی‌گرم بر لیتر) غلظت تعادلی محلول
		R^2
دابینین-رادوشکوویچ	$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2)$	q_{max} (میلی‌گرم بر گرم) حداکثر ظرفیت جذب
		β - ضریبی است که مربوط به متوسط انرژی آزاد جذب و برحسب مول مربع بر ژول مربع است.
		R^2
فروندلیچ	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	K_F (mg/g(L/mg) ^{1/n}) ثابت جذب فروندلیچ
		n ثابت جذب فروندلیچ
		R^2
تمکین	$q_e = \frac{RT}{b} \ln(k_T C_e)$	k (لیتر بر می‌لی‌گرم) ثابت تمکین
		B^1 ثابت باند تعادلی
		R^2

بحث

جذب متیلن بلو وابستگی زیادی به pH محلول دارد. pH محلول شیمی، محیط آبی و پیوندهای سطح جاذب را تحت تأثیر قرار می‌دهد. لذا pH محلول به عنوان یک پارامتر مهم در طی فرآیند جذب رنگ مطرح می‌باشد (۲۷). در این مطالعه بیشترین میزان حذف رنگ متیلن بلو در pH برابر ۹ به دست آمد. با افزایش مقدار pH از ۳ به ۱۱، میزان جذب رنگ متیلن بلو افزایش یافته است. به عبارتی جذب سطحی متیلن بلو توسط جاذب مورد نظر کاملاً متأثر از مقدار pH محلول است. در مطالعه حاضر حداکثر جذب معادل ۶۰٪ برای pH معادل ۹ حاصل گردید. گزارش شده است که واکنش جاذب با رنگ‌های کاتیونی عمدتاً از طریق کنش و واکنش‌های صورت گرفته بین باندهای هیدروژن و نیروهای واندروالس است (۲۸). در مقادیر پایین pH محلول، غلظت بالای یون‌های هیدروژن سبب ترغیب پروتون‌دهی گروه‌های کاربردی شده و از این رو جاذب‌ها بار مثبت بیشتری را در خود جای داده که این امر مانع از جذب رنگ‌های کاتیونی بر روی جاذب می‌شود. به عبارت دیگر یون‌های هیدروژن اضافی با مولکول‌های رنگ کاتیونی برای جذب بر روی سایت‌های فعال رقابت می‌کنند، بنابراین ظرفیت جذب سطحی جاذب‌ها به میزان زیادی در مقادیر pH پایین کاهش می‌یابد. این نتایج با یافته‌های انجام شده توسط سایر محققین همخوانی دارد (۲۹، ۳۰).

دوز جاذب، یک پارامتر مهم و تأثیرگذار در فرآیند جذب بوده و از این رو تعیین کننده ظرفیت جاذب بیسموت اکسی‌یدید برای یک غلظت اولیه معین از رنگ متیلن بلو است. به منظور تعیین اثر دوز جاذب بر روی فرآیند جذب سطحی، مقدار ۳ گرم بر لیتر برای آزمایشات جذب در مقدار ثابت pH برابر ۹، غلظت اولیه رنگ ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر و درجه حرارت ۲۰ درجه سانتی‌گراد برای مدت زمان ۳۰ دقیقه مورد استفاده قرار گرفت. درصد حذف رنگ متیلن بلو با افزایش دوز جاذب افزایش یافته است؛ به طوری که در pH معادل ۹، راندمان حذف به ۹۶/۲۷٪ رسید.

این نتیجه بر اساس این حقیقت قابل تفسیر است که سایت جذب در طی فرآیند جذب به صورت اشباع نشده باقی مانده و حال آنکه تعداد سایت‌های در دسترس برای سایت جذب با افزایش دوز جاذب افزایش می‌یابد.

در مطالعه زارع و همکاران که بر روی حذف رنگ متیلن بلو توسط کاکل ذرت به عنوان یک بیوجاذب ارزان انجام شد، با افزایش دوز جاذب از ۱/۰ به ۶/۰ گرم بر لیتر، میزان حذف رنگ افزایش یافت (۷). زمان تماس، یکی از مهم‌ترین پارامترهای تأثیرگذار برای کاربردهای عملی در فرآیند جذب است. ظرفیت جذب سطحی و درصد حذف رنگ متیلن بلو توسط جاذب طی مراحل اولیه جذب به سرعت افزایش یافته و سپس با سرعتی کندتر متناسب با زمان روند صعودی را تا رسیدن به حالت تعادل طی مدت زمان معادل ۹۰ دقیقه طی می‌نماید. در مطالعه حاضر حداکثر راندمان حذف رنگ متیلن بلو در زمان تماس ۳۰ دقیقه، معادل ۶۹/۷۵٪ حاصل گردید که این نتایج با نتایج مطالعه لینگ و همکاران مطابقت داشت (۳۱). غلظت اولیه رنگ، فراهم کننده یک نیروی محرک قوی و مهم جهت غلبه بر مقاومت انتقال جرم بین فازهای آبی و جامد است؛ به طوری که افزایش غلظت‌های اولیه سبب ترغیب ظرفیت جذب رنگ می‌شود (۳۲).

با افزایش غلظت اولیه رنگ از ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر تا ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر در شرایط مقدار جاذب ۳ گرم بر لیتر، pH برابر ۹ و زمان تماس ۳۰ دقیقه، میزان حذف رنگ از ۹۴/۳۴ درصد به ۵۶/۹۶ درصد کاهش می‌یابد. بیشترین میزان حذف رنگ در غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد. کاهش راندمان حذف به علت افزایش غلظت رنگ به این دلیل می‌باشد که تعداد جایگاه‌های جذب بر روی جاذب ثابت است، بنابراین با افزایش غلظت اولیه رنگ، سطح جاذب در زمان کوتاه اشباع شده و تعداد جایگاه‌های در دسترس کمتری برای اشغال وجود دارد و همچنین به دلیل دافعه ایجاد شده بین مولکول‌های رنگ، میزان جذب کاهش می‌یابد، در نتیجه راندمان کاهش می‌یابد (۳۳).

که مدل لانگمویر بیشترین تطابق را با داده‌های به‌دست آمده دارد ($R^2 = 0/99$) و بهترین مدل در جذب سطحی رنگ متیلن بلو توسط جاذب مورد مطالعه می‌باشد. در مطالعه اوزر و همکاران که به بررسی حذف رنگ متیلن بلو با استفاده از کربن فعال تهیه شده از پوسته فندق پرداختند، نتایج مطالعه جذب بیشترین همبستگی را با مدل لانگمویر نشان داد (۳۷) که با نتایج مطالعه حاضر همخوانی داشت.

نتیجه‌گیری

بیسموت اکسی پدید می‌تواند به عنوان یک جاذب مؤثر برای حذف رنگ متیلن بلو از فاضلاب صنایع مورد استفاده قرار گیرد.

ملاحظات اخلاقی

نویسندگان کلیه نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده‌ها و داده‌سازی را در این مقاله رعایت کرده‌اند. همچنین هرگونه تضاد منافع حقیقی یا مادی که ممکن است بر نتایج یا تفسیر مقاله تأثیر بگذارد را رد می‌کنند.

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از حمایت مالی معاونت محترم پژوهشی دانشکده بهداشت گناباد و کارشناسان آزمایشگاه شیمی دانشکده بهداشت مشهد و کسانی که در انجام این پژوهش کمک نمودند، تشکر و قدردانی می‌گردد.

References

1. Pei X, Li W, Deng F, Luo X, Li F, Liao L. Influence of the iodide source on the photocatalytic activity of bismuth oxyiodide. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*. 2015;18(2):279-84.
2. Al Yasin So, Khoshgoftar M, N M. A Comparative Study of Removal Efficiency for Methylene Blue Aqueous Solution Using Coral Limestone Granule and LECA Granule from of Synthetic Wastewater. *Journal of Knowledge & Health*. 2017;12(2):41-32.
3. Salmani M RR, Danaie S, Soltanianzadeh Z. Evaluation of Adsorption Process in Dye Removal from Industrial Wastewater. 2015;14(3):72-60.
4. Naddafi K, Nabizadeh Nodehi R, M. Jr. Removal of Reactive Blue 29 Dye from Water by Single-Wall Carbon Nanotubes. *Iran J Health & Environ*. 2010;3(4).
5. Malakotian M, M N. Evaluating the Efficiency of Coagulation Process Compared to the Electrophoton Process In the removal of methylene blue from aqueous solutions using an iron electrode. *Journal of Rafsanjan University of Medical Sciences*. 2016;14(9):768-55.
6. Ramavandi M, M L. The efficiency evaluation of activated carbon prepared from date stones for removal of methylene blue dye from aqueous solutions. *Journal of Sabzevar University of Medical Sciences*. 2014;21(3):502-13.
7. Zare M, Emadi M, Iranpour M, R B. Determination of methylene blue removal from polluted water by corn cobbler as a cheap exhaust. *New Materials Magazine*. 2015;4(4):81-98.
8. Najafpour A, Davoudi M, Dehghan A, S B. Evaluation of the effectiveness of bitter olive in removing methylene blue from synthetic sewage. *Journal of Health*. 2017;4(1):16-8.
9. Zahedinia S, Shahbazi A, S H. Evaluate the performance of Populus nigra sawdust in the removal of methylene blue from aqueous solutions: isotherms, kinetics and thermodynamics studies. *Modares Civil Engineering Journal (MCEJ)* 2016;16(2).
10. Salashor Z, Shahbazi A, A B. Synthesis and correction of nano-cavity silica surface with mono and dendrimer groups Amin. *Water and Wastewater*. 2017(1):28-19.

در مطالعه درویشی و همکاران که بر روی حذف متیلن بلو توسط کربن فعال تولیدی از چوب گون انجام شد نیز با افزایش غلظت رنگ متیلن بلو از ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر به ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، میزان حذف رنگ کاهش یافت (۳۴).

بر اساس نتایج بررسی سنتیک‌های واکنش، ترتیب تبعیت جذب رنگ از سنتیک‌های واکنش به صورت شبه درجه دوم بیشتر از شبه درجه اول می‌باشد. تبعیت از سنتیک شبه دوم نشان می‌دهد غلظت جذب شونده و ظرفیت جذب تأثیر بسزایی در سنتیک واکنش دارند (۳۵). در بیشتر موارد معادله شبه درجه اول با داده‌های حاصل از مطالعات جذب سطحی سازگار نیست. در این مطالعه نیز مقدار ضریب همبستگی خطی به‌دست آمده از معادله شبه درجه اول (جدول ۲) نشان می‌دهد که جذب رنگ متیلن بلو بر روی بیسموت اکسی پدید از این مدل پیروی نمی‌کند.

نتایج مطالعه اسکار و سنگیل در ترکیه نشان داد که سنتیک جذب متیلن بلو بر روی بنتونیت از روابط درجه دوم تبعیت می‌کند که با نتایج مطالعه حاضر همخوانی داشت (۳۶).

داده‌های جذب برای جذب سطحی رنگ متیلن بلو با استفاده از ایزوترم‌های لانگمویر، مدل فروندلیچ، مدل تمکین و مدل دابینین-رادوشکوویچ آنالیز شده‌اند. با توجه به مقدار رگرسیون ضریب همبستگی خطی هر یک از ایزوترم‌ها، مشخص می‌شود

11. Qadri S, Ganoe A, Haik Y. Removal and recovery of acridine orange from solutions by use of magnetic nanoparticles. *Journal of hazardous materials*. 2009;169(1-3):318-23.
12. Amouei A, Asgharnia HA, Karimian K, Mahdavi Y, Balarak D, SM G. Optimization of Dye Reactive Orange 16 (RO16) Adsorption by Modified Sunflower Stem Using Response Surface Method from Aqueous Solutions. *J Rafsanjan Univ Med Sci*. 2015;14(10):826-13.
13. Khan MN, Wahab MF. Characterization of chemically modified corncobs and its application in the removal of metal ions from aqueous solution. *Journal of hazardous materials*. 2007;141(1):237-44.
14. Paulino AT, Guilherme MR, Reis AV, Campese GM, Muniz EC, Nozaki J. Removal of methylene blue dye from an aqueous media using superabsorbent hydrogel supported on modified polysaccharide. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2006;301(1):55-62.
15. Zazouli MA, Balarak D, Y M. Application of Canola Residuals in Absorption of Reactive Red 198(RR198) Dye from Aqueous Solutions. *Journal of Neyshabur University of Medical Sciences*. 2014;2(3):56-66.
16. Bulut Y, Aydin H. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination*. 2006;194(1-3):259-67.
17. Montoya-Zamora J, Martínez-de la Cruz A, Cuéllar EL. Enhanced photocatalytic activity of BiOI synthesized in presence of EDTA. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2017;75:307-16.
18. Shan L-w, He L-q, Suriyaprakash J, Yang L-x. Photoelectrochemical (PEC) water splitting of BiOI {001} nanosheets synthesized by a simple chemical transformation. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016;665:158-64.
19. Yang C, Li F, Zhang M, Li T, Cao W. Preparation and first-principles study for electronic structures of BiOI/BiOCl composites with highly improved photocatalytic and adsorption performances. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2016;423:1-11.
20. Dehghan A, Dehghani MH, Nabizadeh R, Ramezani N, Alimohammadi M, Najafpoor AA. Adsorption and visible-light photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride from aqueous solutions using 3D hierarchical mesoporous BiOI: Synthesis and characterization, process optimization, adsorption and degradation modeling. *Chemical Engineering Research and Design*. 2018;129:217-30.
21. Ramavandi B1 LM. Efficiency of Shrimp Shell to Remove Methylene Blue from Aqueous Solutions *Health Journal of Health* 2014;5(4):25-310.
22. Malakootian M, Rezaee SH, AR N. Removal of Methylene Blue Dye from Aqueous Solutions Using Activated Fly Ash from Zarand Power Plant in Kerman. *Water and Wastewater*. 2014;2(4):62-71.
23. Ramachandran P, Vairamuthu R, Ponnusamy S. Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of reactive Orange16 on activated carbon derived from Ananas comosus (L.) carbon. *Journal of Engineering and Applied Sciences*. 2011;6(11):15-26.
24. Nourmoradi H, Z N. Investigation on the Efficacy of Activated Carbon Modified with Zinc Oxide Nanoparticles to Remove Methylene Blue Dye from Synthetic Wastewater: Kinetic and Isotherm Study. *J Health Syst Res*. 2015;11(2):382-97.
25. Bazrafshan E KMF. Evaluation of color removal of Methylene blue from aqueous solutions using plant stem ash of Persica. *J North Khorasan Uni Med Sci* 2012;4:523-32.
26. Khaled A, El Nemr A, El-Sikaily A, Abdelwahab O. Removal of Direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: adsorption isotherm and kinetic studies. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;165(1-3):100-10.
27. Ncibi M, Mahjoub B, Seffen M. Adsorptive removal of textile reactive dye using *Posidonia oceanica* (L.) fibrous biomass. *International Journal of Environmental Science & Technology*. 2007;4(4):433-40.
28. Das SK, Bhowal J, Das AR, Guha AK. Adsorption behavior of rhodamine B on rhizopus o ryzae biomass. *Langmuir*. 2006;22(17):7265-72.
29. Anbia M, Hariri SA. Removal of methylene blue from aqueous solution using nanoporous SBA-3. *Desalination*. 2010 261(1-2):61-6.
30. Ertaş M, Acemioğlu B, Alma MH, Usta M. Removal of methylene blue from aqueous solution using cotton stalk, cotton waste and cotton dust. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;183(1-3):421-7.
31. Ling CM, Mohamed AR, Bhatia S. Photodegradation of methylene blue dye in aqueous stream using immobilized TiO₂ film catalyst: synthesis, characterization and activity studies. *Jurnal Teknologi*. 2004;40:91-103.
32. Bazrafshan E, Kord Mostafapour. Evaluation of color removal of Methylene blue from aqueous solutions using plant stem ash of Persica *Journal of North Khorasan University of medical science*. 2012;4(4):532-23.
33. Ardekani PS KH, Ghaedi M, Asfaram A, Purkait MK. Ultrasonic assisted removal of methylene blue on ultrasonically synthesized zinc hydroxide nanoparticles on activated carbon prepared from wood of cherry tree: Experimental design methodology and artificial neural network. *Journal of Molecular Liquids*. 2017;229:114-24.
34. Darvishicheshmehsoltani R, Noorimotlagh Z, Shahriyar S, Nourmoradi H, Rahmati Z, S N. Application of Milk Vetch Wood as Adsorbent of Methylene Blue Dye from Aqueous Solution *Scientific Journal of Ilam University of Medical Sciences*. 2015;24(4):41-52.
35. Uzun A. Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitosan Dyes. *Pigments* 2006;70:83-76.
36. Özacar M, Şengil İA. A two stage batch adsorber design for methylene blue removal to minimize contact time. *Journal of environmental management*. 2006;80(4):372-9.
37. Ozer C, Imamoglu M, Turhan Y, Boysan F. Removal of methylene blue from aqueous solutions using phosphoric acid activated carbon produced from hazelnut husks. *Toxicological & Environmental Chemistry*. 2012;94(7):1283-93.