

## حذف رنگ‌زای راکتیو آبی ۱۹ با استفاده از زئولیت طبیعی و اصلاح شده

افشین ملکی<sup>۱</sup>، امیرحسین محوی<sup>۲</sup>، رضا رضایی<sup>۳</sup>، بهروز داوری<sup>۴</sup>

نویسنده مسئول: کردستان، سنندج، خیابان پاسداران، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، دانشکده بهداشت، مرکز تحقیقات بهداشت محیط [maleki43@yahoo.com](mailto:maleki43@yahoo.com)

دریافت: ۹۰/۰۱/۱۴ پذیرش: ۹۰/۰۴/۰۸

### چکیده

**زمینه و هدف:** ترکیبات رنگ‌زا گروه مهمی از آلاینده‌های محیط زیستند که حتی توسط چشم نیز قابل رویت است. بنابراین تخلیه پساب‌های رنگی به منابع آب به شدت منع شده است و فناوری‌های مختلفی برای تصفیه آنها به کار گرفته می‌شود. در بین روش‌های مختلف تصفیه، جذب از جایگاه ویژه‌ای برخوردار است. در این راستا کارایی زئولیت طبیعی (کلینوپتیلولیت) و زئولیت اصلاح شده با اسید به عنوان یک جاذب ارزان قیمت جهت حذف رنگ‌زای راکتیو آبی ۱۹ از محیط آبی با استفاده روش جذب منقطع بررسی شد.

**روش بررسی:** فرایند اصلاح زئولیت توسط دو نوع اسید (اسید فسفریک و سولفوریک) به منظور افزایش قابلیت جذب رنگ در آن انجام شد. در این تحقیق اثر غلظت اسید، زمان تماس،  $pH$  محیط مایع، غلظت اولیه رنگ‌زا و مقدار جاذب بر روی فرایند جذب رنگ‌زا مورد بررسی قرار گرفت.

**یافته‌ها:** بر اساس داده‌های حاصل مدل‌های ایزوترمی لانگمیر و فروندلیچ بررسی و مشخص گردید که هر دو مدل، جذب رنگ‌زا بر روی جاذب‌ها را بخوبی توصیف می‌نمایند. همچنین مشخص شد که جذب از سنتیک درجه اول کاذب پیروی می‌کند. نتایج جذب نشان داد که زئولیت خام از ظرفیت پایینی برای جذب رنگ‌زا برخوردار است اما این ظرفیت به طور مشخصی با اصلاح زئولیت توسط اسید افزایش می‌یابد. به طوری که نتایج نشان داد تاثیر اسید سولفوریک در اصلاح زئولیت به منظور جذب رنگ‌زا بیشتر از تاثیر اسید فسفریک بود.

**نتیجه‌گیری:** بهترین نتایج بر مبنای راندمان جذب رنگ‌زا برای زئولیت اصلاح شده با نسبت سیلیس به آلومینیوم ۷/۵، بعد از ۳ h زمان تماس در محدوده بین ۷۲-۴۱٪ به دست آمد.

**واژگان کلیدی:** زئولیت، راکتیو آبی ۱۹، ایزوترم جذب، اصلاح اسیدی

۱- دکترای بهداشت محیط، دانشیار دانشکده بهداشت و مرکز تحقیقات بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کردستان

۲- دکترای بهداشت محیط، استادیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران

۳- دانشجوی دکترای بهداشت محیط، مربی دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کردستان

۴- دکترای حشره شناسی پزشکی، دانشکده پزشکی، دانشگاه علوم پزشکی همدان

## مقدمه

گسترش سریع آلودگی‌های محیط زیست در طی چند دهه اخیر سبب شده که در راستای فعالیت سازمان‌های نظارتی در امر حفاظت از محیط زیست دستگاه قانون‌گذار نیز همواره قوانین سخت‌گیرانه‌تری در مورد پایش و حفظ محیط زیست وضع و ابلاغ نماید. تحقق قوانین جدید زیست محیطی با روش‌های کنترلی موجود و متداول نه تنها امری بعید به نظر می‌رسد بلکه مستلزم صرف هزینه‌های گزاف خواهد بود. با توجه به اهمیت موضوع از دید اذهان عمومی و مراجع رسمی و قانونی و به لحاظ آن که روش‌های معمول حذف آلاینده‌های مختلف از آب، خاک و هوا کارایی لازم را نداشته و هزینه بالایی دارد، تحقیق پیوسته در خصوص تغییر و اصلاح در روش‌های موجود متناسب با نیازهای روز و یا شناسایی و ابداع روش‌های ارزان قیمت و پربازده جزو اولویت‌ها به شمار می‌آید. در این میان، زئولیت با ساختار ویژه فضایی، ظرفیت تبادل کاتیونی بالا، پایداری شیمیایی، حرارتی و فیزیکی، قیمت پایین و عدم نیاز به بازیافت و توزیع فراوان آن در جهان، به عنوان یک حذف‌کننده مورد توجه فراوان قرار گرفته است (۱-۳).

زئولیت از خانواده آلومینو سیلیکات‌های هیدراته فلزات قلیایی و قلیایی خاکی است دارای ساختاری کریستالین بوده و دارای ساختار چهار وجهی (چهار اتم اکسیژن حول یک اتم سیلیسیوم) هستند که در آن حفره‌ها و کانال‌هایی با ابعاد  $3-10 \text{ \AA}$  وجود دارد. در داخل این حفره‌ها به میزان ۲۰-۱۰٪ آب وجود دارد. وجود این ساختمان در زئولیت به آنها اجازه می‌دهد تبادل کاتیونی را با ظرفیت بین  $2/16-4/73 \text{ meq/g}$  داشته باشند (۴). با توجه به ساختمان مولکولی آنها، کاربرد زئولیت‌های طبیعی به عنوان جاذب در بسیاری از صنایع با سرعت قابل توجهی رو به افزایش است و مدارک زیادی از کاربرد عملی و صنعتی این ماده به خصوص در کشورهای که سابقه طولانی در استخراج آن را دارند موجود است. سه خاصیت مهم تبادل یون، جذب و کاتالیستی آنها که ناشی از ویژگی‌های ساختاری زئولیت‌هاست، در شاخه‌های مختلف صنعت به ویژه در فرایندهای زیست محیطی کاربرد فراوان یافته‌اند (۴-۶).

ابعاد حفرات و کانال‌های هر زئولیت از مشخصه‌های آنست که باعث ایجاد پدیده جذب گزینشی یعنی جذب یک یون یا مولکول خاص در حضور گونه‌های دیگر می‌شود. از خصوصیات بارز زئولیت‌ها قابلیت آنها در دهیدراسیون برگشت‌پذیر و هم‌چنین تبادل کاتیون‌ها بدون تغییر ساختمانی است. این ویژگی سبب تغییر و افزایش گزینش‌پذیری زئولیت‌ها خواهد شد. کاربرد زئولیت‌ها قبل از انجام اصلاحات و پس از آن در جذب کاتیون‌ها و آنیون‌ها از محیط‌های آلوده به سرعت در حال گسترش است (۷ و ۸).

بنابراین به منظور ایجاد خواص جدید یا بهبود برخی خواص زئولیت‌ها، می‌توان آنها را به روش‌های مختلفی تحت عمل فعال‌سازی (شیمیایی و حرارتی) قرار داد و اصلاح کرد. (۷، ۹ و ۱۰). فعال‌سازی شیمیایی با اسید از عمده فرایندهایی است که امروزه برای افزایش خواص جذبی مطلوب زئولیت‌ها استفاده می‌شود. در نتیجه این فرایند، یون هیدروژن جانشین یون‌های تعویض‌پذیر می‌شوند. شکل‌گیری این تغییرات منجر به ایجاد ساختاری متخلخل و سطح ویژه بسیار بالا و در نهایت قابلیت جذب بیشتر می‌شود (۹ و ۱۰). بنابراین در طی سال‌های اخیر روش‌های اصلاح زئولیت‌ها بر مبنای کاربرد آن به عنوان یک موضوع خاص و مستمر مورد توجه واقع شده است.

رنگ‌زاهای مورد استفاده در صنایع نساجی یکی از متداول‌ترین مواد شیمیایی مصرفی با گستره‌ای در حدود ده هزار نوع رنگ‌زای مختلف، یکی از بزرگترین گروه ترکیبات آلی هستند که در طی مراحل مختلف نساجی منجر به تشکیل فاضلاب‌های رنگی می‌شوند. این مواد نه تنها رنگ نامطلوبی به آب می‌دهد ممکن است برای انسان و موجودات آبی سمی باشد. بنابراین تخلیه پساب حاوی مواد رنگی به محیط زیست و اکوسیستم‌های آبی علاوه بر آسیب رساندن به مناظر زیبای طبیعی، از نفوذ نور به داخل اعماق آب جلوگیری کرده و باعث مختل شدن فرایند فتوسنتز و از بین رفتن گیاهان آبی می‌شود (۱۱). رنگ‌زای راکتیو آبی ۱۹ با ساختار شیمیایی خاص خود جزو رنگ‌زاهای آنتروکوبینون بوده که بعد از رنگ‌زاهای آزو، از پر مصرف‌ترین رنگ‌زای نساجی محسوب می‌شود. این رنگ‌زا دارای راندمان تثبیت نسبتاً اندکی بر روی الیاف است

آب دیونیزه در دمای  $70^{\circ}\text{C}$  خشک گردید و در داخل دسیکاتور نگهداری شد.

جهت اصلاح شیمیایی ژئولیت مقدار  $10\text{ g}$  ژئولیت به ظروف پلی اتیلنی اضافه شد و به ترتیب به هر ظرف مقادیری از اسیدهای مورد نظر (با نسبت جرم به حجم یک به ده) با غلظت‌های مولی متفاوت اضافه و اصلاح انجام شد. سپس فاز جامد توسط فیلترهای Milipour و Watman جداسازی و توسط آب مقطر شست‌وشو داده شد (شست‌وشو تا زمانی که pH زهاب شست‌وشو به ۷ برسد، ادامه یافت). بعد از اتمام شست‌وشو ژئولیت حاصل در دمای  $70^{\circ}\text{C}$  خشک شد و در داخل دسیکاتور نگهداری گردید. به منظور تعیین خصوصیت ژئولیت‌های اصلاح شده از روش فلورسانس پرتو X (XRF) استفاده شد و اجزای آن مشخص گردید. نتایج ترکیب شیمیایی ژئولیت خام و اصلاح شده در جدول ۱ ارائه شده است.

آزمایشات جذب در یک سیستم ناپیوسته با نمونه‌هایی به حجم  $100\text{ mL}$  محتوی رنگ‌زا با غلظت  $200-50\text{ mg/L}$  انجام گرفت. فرایند جذب به منظور تعیین pH بهینه، اثر غلظت رنگ‌زا، تعیین ضرایب ستیک جذب و ثابت‌های ایزوترم انجام گردید. در هر مورد ظرفیت جذب طبق معادله زیر به دست آمد (۱۴):

$$Q_t = \frac{V(C_i - C_f)}{m}$$

که  $Q_t$  عبارتست از مقدار رنگ‌زای جذب شده در واحد جرم جاذب،  $C_i$  عبارتست از غلظت اولیه رنگ‌زای،  $C_f$  عبارتست از غلظت ثانویه رنگ‌زای در زمان  $t$ ،  $V$  عبارتست از حجم محلول و  $m$  جرم جاذب است.

برای تعیین ضرایب ستیک جذب و ثابت‌های ایزوترم برای جاذبی که طی آزمایشات تعیین کارایی جاذب، بالاترین راندمان حذف را داشت اثر غلظت اولیه رنگ‌زا در میزان جذب ماده آن در طول  $7\text{ h}$  بررسی گردید. داده‌های حاصل با استفاده از معادلات ایزوترم‌های لانگمیر، فروندلیچ، دوبینین-رادشکوویچ (Dubinin-Radushkevich) و معادلات سینتیک درجه اول کاذب و درجه دوم کاذب مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت و ثابت‌های سرعت واکنش و ثابت‌های ایزوترم‌های مختلف فوق جهت تفسیر فرایندهای جذب، ظرفیت جذب، نوع جذب و انرژی آن استخراج شد. کلیه مراحل آزمایشات به منظور کاهش میزان خطا سه بار تکرار شده است. به منظور جلوگیری

و بنابراین مقادیر قابل توجهی از آن می‌تواند وارد پساب شود. از آنجایی که این رنگ‌زا در محیط‌های طبیعی بسیار پایدار بوده و در مقابل نور و عوامل شیمیایی بسیار مقاوم و از تجزیه بیولوژیکی اندکی برخوردار است، تخلیه پساب‌های حاوی آن به محیط زیست منجر به بروز صدمات شدید و غیر قابل جبرانی خواهد شد (۱۲). بنابراین هدف این مطالعه، تغییر در ساختار کلینوپتیلولایت (یکی از پرکاربردترین ژئولیت‌های طبیعی) و ارزیابی تغییرات حاصل بر پایه حذف یک نوع ماده رنگ‌زای متداول به عنوان یک آلوده‌کننده مهم در محیط زیست است که به دلیل ساختار مولکولی پیچیده، خواص سمی و مخاطره‌آمیز برای انسان، قابلیت تجزیه بیولوژیکی اندک، کاهش انتقال نور و اکسیژن محلول، جلوگیری از عمل فتوسنتز و کاهش زیبایی منابع آب مورد توجه است (۲ و ۱۳).

## مواد و روش‌ها

### مواد

ماده رنگ‌زای مورد استفاده در این تحقیق، راکتیو آبی ۱۹ با فرمول شیمیایی  $(\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_{11}\text{N}_2\text{S}_3\text{Na}_2)$  با درجه خلوص آزمایشگاهی از شرکت دای استار آلمان تهیه گردید. این رنگ‌زا دارای ساختار شیمیایی آنتروکوینون و وزن مولکولی  $626/5\text{ g/mol}$  محلول در آب بوده و دارای طول موج حدکثر جذب  $592\text{ nm}$  است. جهت اندازه‌گیری رنگ از دستگاه اسپکتروفتومتر DR5000 UV/Vis ساخت کمپانی HACH استفاده گردید. هم‌چنین ژئولیت مورد استفاده در این مطالعه از شرکت افرند توسکا تهیه گردید و سایر مواد شیمیایی مورد مصرف در این تحقیق با درجه خلوص آزمایشگاهی از شرکت Merck تهیه شده است.

### روش کار

به منظور تهیه جاذب اصلاح نشده ابتدا ژئولیت آسیاب شد و سپس به وسیله الک‌های درجه‌بندی شده (الک‌های استاندارد ASTM) در محدوده اندازه  $0/1\text{ mm}$  جداسازی گردید. به منظور جداسازی ناخالصی‌ها ژئولیت دانه‌بندی شده به مدت  $1\text{ h}$  ساعت در آب مقطر دیونیزه هم زده شد، سپس فاز مایع توسط الک استاندارد جدا شده و بعد از چند بار شست‌وشو با

از هر گونه خطا کلیه ظروف مورد استفاده اسید شویی و نهایتاً با آب مقطر یون‌زدایی شده شست‌وشو شد.

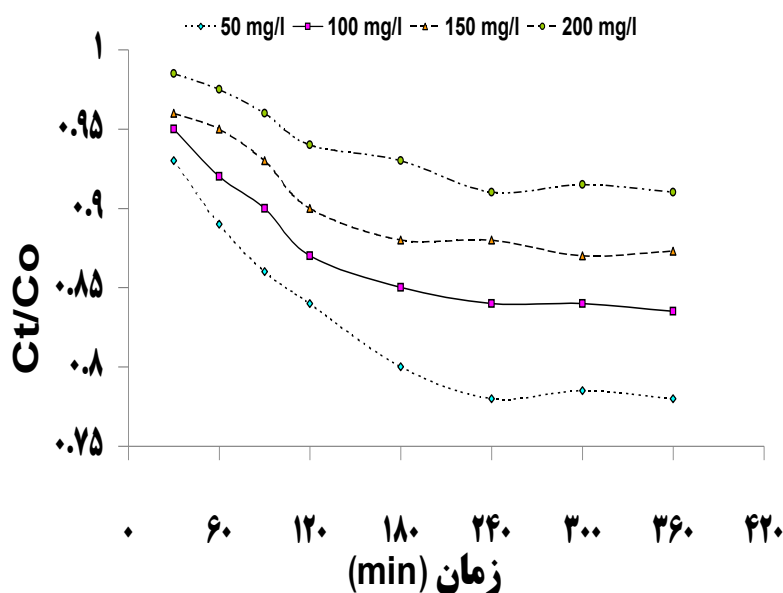
جدول ۱: ترکیب شیمیایی ژئولیت خام و اصلاح شده با روش فلورسانس پرتو ایکس (XRF)

ترکیب شیمیایی (درصد وزنی)	فرمول شیمیایی	نوع ژئولیت	
		اصلاح شده با اسید فسفریک	اصلاح شده با اسید سولفوریک
اکسید سیلیسیوم	Si O <sub>2</sub>	۶۷/۲	۶۹/۵
اکسید آلومینیوم	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۱۱	۱۱/۸
اکسید تیتانیوم	Ti O <sub>2</sub>	۰/۲	۰/۱۸
اکسید آهن	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۱/۲۵	۱/۱۵
اکسید کلسیم	Ca O	۲/۸	۲/۱
اکسید منیزیم	Mg O	۰/۶۵	۰/۴۹
اکسید پتاسیم	K <sub>2</sub> O	۲	۲/۳
اکسید سدیم	Na <sub>2</sub> O	۱/۱	۰/۷۵
اکسید فسفر پنج ظرفیتی	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	۰/۱	۰/۰۱
افت ناشی از احتراق	L.O.I	۱۵	۱۶

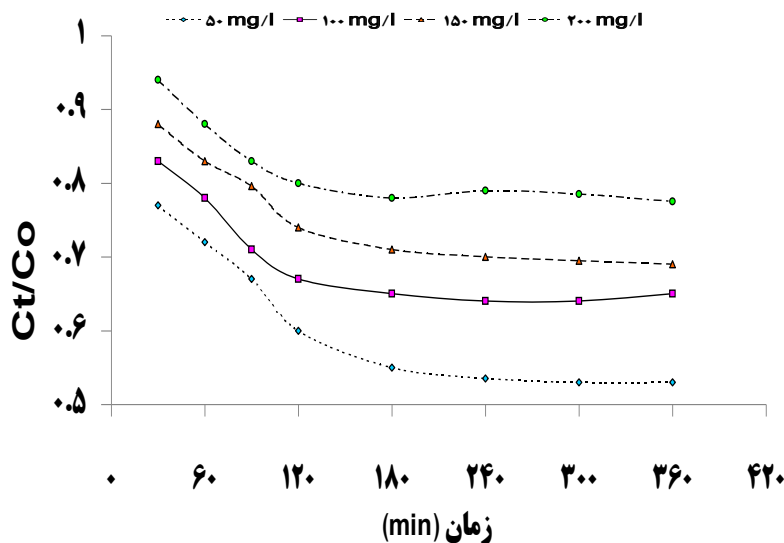
## یافته‌ها

در این مطالعه از دو نوع اسید (سولفوریک و فسفریک) برای اصلاح ژئولیت استفاده شده است. از آنجایی که غلظت اسید می‌تواند در فرایند اصلاح موثر باشد، ژئولیت در معرض غلظت‌های مختلف اسید قرار گرفت. نتایج آزمایش XRF نشان داد (جدول ۱) که ژئولیت خام تحت تاثیر اسید قرار گرفته و دچار تغییر شده و این تغییر باعث تغییر در میزان جذب رنگ‌زا شده است. به طوری که از اشکال ۳-۱ مشخص است ژئولیت‌های اصلاح شده با اسید کارایی بالاتری از ژئولیت خام نشان دادند. با این حال همان طور که مشخص

است ژئولیت اصلاح شده با اسید سولفوریک کارایی بالاتری نسبت به ژئولیت اصلاح شده با اسید فسفریک نشان داد. اشکال ۳-۱ هم‌چنین اثر غلظت اولیه رنگ‌زای راکتیو آبی ۱۹ بر راندمان جذب را نمایش می‌دهند. همان گونه که مشخص است ظرفیت تعادلی جذب ژئولیت برای جذب ماده رنگ‌زای با افزایش غلظت اولیه ماده رنگ‌زا افزایش می‌یابد. در حقیقت هر چه محلول از لحاظ تعداد یون‌ها غلیظ‌تر باشد جذب بهتر انجام می‌شود. ضمناً اشکال فوق‌گویی این واقعیت نیز هست که سینتیک جذب رنگ‌زای راکتیو آبی ۱۹ در ابتدای فرایند نسبتاً



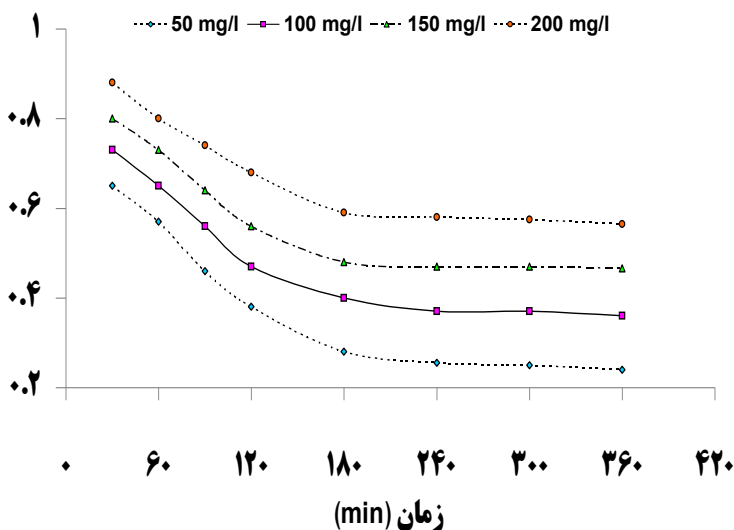
شکل ۱: اثر زمان فرایند و غلظت اولیه راکتیو آبی ۱۹ بر راندمان حذف (جاذب ژئولیت خام و pH=۷)



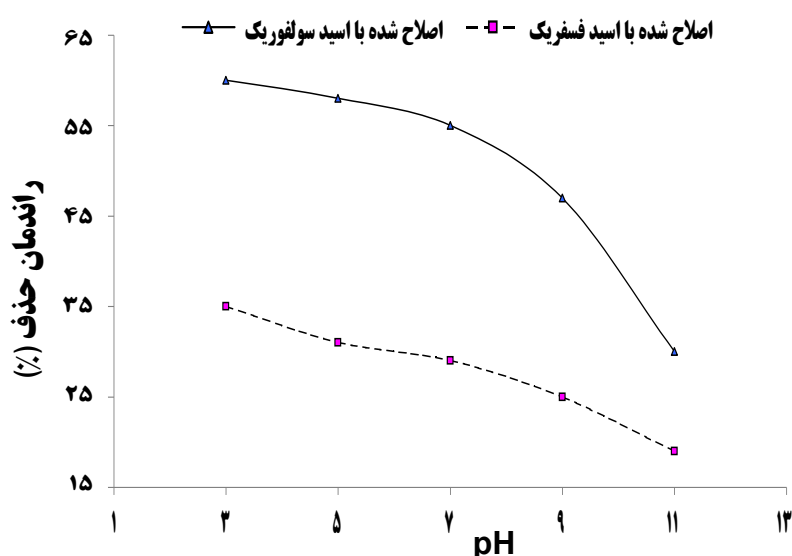
شکل ۲: اثر زمان فرایند و غلظت اولیه راکتیو آبی ۱۹ بر راندمان حذف (جاذب زئولیت اصلاح شده با اسید فسفریک و  $\text{pH}=7$ )

اثر  $\text{pH}$  محیط آبی بر روی جذب رنگزای راکتیو آبی ۱۹ توسط زئولیت اصلاح شده با اسید فسفریک و سولفوریک در شکل ۴ نمایش داده شده است. همان گونه که مشخص است صرف نظر از نوع زئولیت اصلاح شده حداقل راندمان جذب در  $\text{pH}$  قلیایی اتفاق افتاد. در مجموع درصد جذب ماده رنگزا با افزایش  $\text{pH}$  کاهش یافت، به طوری که با تغییر  $\text{pH}$  از ۳ به ۱۱، جذب ماده رنگزا توسط جاذب اصلاح شده با اسید سولفوریک و اسید فسفریک به ترتیب از ۶۰ به ۳۰ و از ۳۵ به ۱۹ کاهش یافته است. در خصوص اثر مقدار جاذب بر میزان جذب رنگزای راکتیو آبی ۱۹ مشخص شد که با

سریع بوده اما در مجموع روندی نسبتاً کند دارد و نهایتاً بعد از حدود ۱۸۰ - ۱۲۰ min به شرایط تعادل می‌رسد. بر اساس این نتایج زمان ۱۸۰ min به عنوان زمان تعادل واکنش جذب مد نظر قرار گرفت. طبق این زمان حداکثر مقدار رنگزای راکتیو آبی ۱۹ جذب شده برای غلظت‌های ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰  $\text{mg/L}$  و برای جاذب اصلاح نشده و اصلاح شده توسط اسید فسفریک و سولفوریک به ترتیب برابر ۰/۱۴، ۰/۱۸، ۰/۱۵ و ۰/۱ و ۰/۴۲ اصلاح شده توسط اسید فسفریک به ترتیب برابر ۰/۴۴، ۰/۳۵ و ۰/۲۲ و اصلاح شده توسط سولفوریک به ترتیب برابر ۰/۸۲، ۰/۷۸، ۰/۶ و ۰/۳۶ به دست آمد.



شکل ۳: اثر زمان فرایند و غلظت اولیه راکتیو آبی ۱۹ بر راندمان حذف (جاذب زئولیت اصلاح شده با اسید سولفوریک و  $\text{pH}=7$ )



شکل ۴: اثر pH محیط مایع بر راندمان جذب راکتیو آبی ۱۹ (زمان فرایند ۱۸۰ min، غلظت رنگ‌زا ۱۰۰ mg/L)

بررسی قرار گرفت و مقادیر ضرایب ثابت فروندلیچ و  $b_F$  توسط رگرسیون خطی به دست آمد و در جدول ۲ نمایش داده شده است. طبق نتایج حاصل مشاهده می‌شود که مدل فروندلیچ نیز به خوبی مدل لانگمیر جذب رنگ‌زای راکتیو آبی ۱۹ را توصیف مینماید. پارامتر ترمودینامیکی جذب رنگ‌زای راکتیو آبی ۱۹ طبق رابطه دو بینین - رادشکوچ به دست آمد. و مقدار  $E$  برابر  $12/8 - 10$  KJ/mol به دست آمد. سینتیک درجه اول کاذب و سینتیک درجه دوم کاذب برای توصیف‌های داده‌های حاصل از فرایند جذب بررسی شد و مقادیر ثابت سرعت جذب درجه اول کاذب و سینتیک درجه دوم کاذب برای غلظت‌های مختلف رنگ‌زا در جدول ۳ نمایش داده شده است.

افزایش مقدار جاذب (اصلاح شده با اسید سولفوریک) درصد جذب رنگ‌زا نیز زیاد شده به طوری که درصد جذب رنگ‌زا با افزایش مقدار جاذب از ۲ g به ۱۰ g، افزایش یافته و از ۲۰/۳٪ به ۶۲٪ رسیده است.

مقادیر ضرایب ظرفیت جذب ( $Q_e$ ) و ثابت لانگمیر ( $K_L$ ) ایزوترم جذب لانگمیر توسط رگرسیون خطی به دست آمده است و در جدول ۲ نمایش داده شده است. مقدار ضریب تعیین ( $R^2$ ) برای جذب رنگ‌زا بر روی زئولیت خام، اصلاح شده توسط اسید فسفریک و سولفوریک به ترتیب برابر ۰/۹۱، ۰/۹۹ و ۰/۹۹ است که نشان‌دهنده تناسب خوب مدل تک لایه‌ای لانگمیر برای جذب رنگ‌زا توسط زئولیت اصلاح شده توسط اسید فسفریک و سولفوریک است. مدل جذب چند لایه‌ای فروندلیچ نیز برای ارزیابی داده‌های حاصل مورد

جدول ۲: پارامترهای ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ در خصوص جذب راکتیو آبی ۱۹ بر روی جاذب‌های مورد مطالعه

مدل فروندلیچ			مدل لانگمیر			نوع زئولیت
$b_F$ (L/g)	$K_F$ (mmol/g)	$R^2$	$Q_L$ (mmol/g)	$K_L$ (L/mmol)	$R^2$	
۰/۲۲	۰/۰۰۰۱۸	۰/۸۹	۰/۰۰۰۲۵	۵۲/۱	۰/۹۱	خام
۰/۴	۰/۰۰۱۳	۰/۹۵	۰/۰۰۰۹	۱۶	۰/۹۹	اصلاح شده با اسید فسفریک
۰/۴۲	۰/۰۰۲۷	۰/۹۷	۰/۰۰۱۶	۲۵/۹	۰/۹۹	اصلاح شده با اسید سولفوریک

جدول ۳: پارامترهای سنتیک درجه اول کاذب و سنتیک درجه دوم کاذب جذب راکتیو آبی ۱۹ بر روی ژئولیت اصلاح شده با اسید فسفریک و اسید سولفوریک

R <sup>2</sup>	سنتیک درجه دوم کاذب		سنتیک درجه اول کاذب			Qe * (mg/L)	غلظت اولیه (mg/L)	نوع جاذب
	K <sub>II</sub> (g/mg l/min)	Qe ** (mg/g)	R <sup>2</sup>	K <sub>I</sub> (l/min)	Qe ** (mg/L)			
۰/۹۹	۰/۰۸۱	۰/۱۴	۰/۹۹	۰/۰۱۳	۰/۰۹۷	۰/۱	۵۰	ژئولیت خام
۰/۹۶	۰/۰۴۴	۰/۲۲	۰/۹۳	۰/۰۱۴	۰/۱۸۸	۰/۱۵	۱۰۰	
۰/۹۹	۰/۰۳۲	۰/۲۶	۰/۸۶	۰/۰۱۷	۰/۲۲۵	۰/۱۸	۱۵۰	
۰/۹۱	۰/۰۰۹۷	۰/۳۵	۰/۸۸	۰/۰۱۸	۰/۲۳۴	۰/۱۴	۲۰۰	
۰/۹۹	۰/۰۷۹	۰/۲۷	۰/۹۱	۰/۰۱۶	۰/۲	۰/۲۲۵	۵۰	ژئولیت اصلاح شده با اسید فسفریک
۰/۹۹	۰/۰۷۲	۰/۴	۰/۹۵	۰/۰۲۵	۰/۴۶	۰/۳۵	۱۰۰	
۰/۹۹	۰/۰۲۸	۰/۵۵	۰/۹۰	۰/۰۱۹	۰/۵۱	۰/۴۳	۱۵۰	ژئولیت اصلاح شده با اسید سولفوریک
۰/۹۷	۰/۰۲۵	۰/۵۷	۰/۹۸	۰/۰۲۳	۰/۷۲	۰/۴۵	۲۰۰	
۰/۹۹	۰/۰۴۴	۰/۴۴	۰/۹۷	۰/۰۱۵	۰/۳۲	۰/۳۶	۵۰	ژئولیت اصلاح شده با اسید سولفوریک
۰/۹۹	۰/۰۲۳	۰/۷۵	۰/۹۵	۰/۰۱۷	۰/۶۳	۰/۶	۱۰۰	
۰/۹۸	۰/۰۱۵	۰/۹۹	۰/۹۵	۰/۰۱۶	۰/۸۵	۰/۷۸	۱۵۰	ژئولیت اصلاح شده با اسید سولفوریک
۰/۹۸	۰/۰۰۸	۱/۱۶	۰/۹۹	۰/۰۱۲۸	۰/۸۹	۰/۸۸	۲۰۰	

\* experimental data

\*\* calculated or estimated from the model

## بحث

در فوق به ترتیب برابر ۳۵، ۲۵ و ۳۵٪ است (۱۵). یکی از دلایل جذب پایین مولکول‌های مواد رنگ‌زا توسط ژئولیت‌ها مربوط به بزرگ بودن مولکول‌های ماده رنگ‌زا از اندازه متوسط خلل و فرج موجود در ساختمان ژئولیت است که از ورود ماده رنگ‌زا به داخل ژئولیت و جذب آن جلوگیری می‌نماید. علاوه بر این همان طوری که Michel و همکارانش اشاره کرده‌اند ژئولیت‌ها تمایل بالایی برای جذب مولکول‌های آب در مقایسه با مولکول ماده رنگ‌زا دارند. بنابراین سایت‌های فعال بر روی ژئولیت توسط مولکول آب اشغال شده و عملاً سطح فعال کمتری برای جذب ماده رنگ‌زا در اختیار قرار خواهد گرفت. علاوه بر آنچه که اشاره شد ژئولیت‌ها به دلیل داشتن شارژ منفی در سطح خود نیز باعث دفع رنگ‌زاهای آنیونی می‌شوند. بنابراین کلینوپتیلولایت به دلیل ساختار ژئومتریکی و هندسی خود از یک سو و داشتن شارژ منفی در

ژئولیت یک ماده معدنی با ساختار کریستالی و واجد خلل و فرج میکروسکوپی فراوان است. اثر عمده و دلیل اصلی ژئولیت برای جذب رنگ بر مبنای خواص تبادل یونی آن است. البته مکانیسم‌های دیگری نیز از جمله وجود این ساختار متخلخل و شارژ سطحی ویژگی خاصی را جهت جذب مواد مختلف به ژئولیت داده است با این وجود راندمان حذف رنگ توسط ژئولیت به خوبی خاک رس نیست. همان طوری که سایر محققین نیز اشاره کرده‌اند ژئولیت کلینوپتیلولایت خام ظرفیت پایینی برای جذب رنگ‌های راکتیو دارد. در این راستا Armagan و همکارانش از ژئولیت کلینوپتیلولایت ترکیه برای حذف سه نوع رنگ‌زا به اسامی اورزول سیاه، اورزول قرمز و اورزول زرد استفاده نمودند. مطالعات آنها نشان داد که این جاذب ظرفیت پایینی برای جذب هر سه رنگ‌زا دارد به طوری که درصد جذب هر یک از رنگ‌ها طبق ترتیب اشاره شده

فرایند می‌تواند مربوط به وجود سطح آماده جاذب در شروع فرایند یا به عبارت دیگر، وجود سایت‌های فعال جاذب باشد که به سرعت رنگ‌زای راکتیو آبی ۱۹ را جذب می‌نماید. با این حال تعداد این سایت‌های فعال جاذب به تدریج با افزایش زمان فرایند و افزایش تعداد رنگ‌زای راکتیو آبی ۱۹ جذب شده بر روی جاذب، کاهش پیدا می‌کند، به طوری که سرعت جذب به طور محسوسی کاهش یافته و منجر به شکل‌گیری تعادل در جذب می‌شود. ضمناً باید به این نکته نیز توجه کرد که سایت‌های فعال جاذب در قسمت‌های سطحی و هم‌چنین عمقی جاذب قرار دارند. بنابراین در شروع واکنش جذب تمامی سایت‌ها آمادگی جذب را دارند اما سایت‌های سطحی به راحتی در معرض رنگ‌زای راکتیو آبی ۱۹ قرار داشته و شانس بیشتری برای مواجهه با رنگ‌زا را دارند. بنابراین این امر سرعت جذب را بالا می‌برد. اما به تدریج با اشباع سایت‌های سطحی و خارجی، جذب از طریق قسمت‌های عمقی و درونی ادامه پیدا می‌کند و باعث کندی سرعت جذب خواهد شد. البته این موضوع بدان معنی نیست که در شروع واکنش جذب قسمت‌های عمقی جاذب در امر جذب دخالت نداشته باشند. در واقع تمام سایت‌ها در عمل جذب دخیل هستند اما سرعت جذب در شروع فرایند از طریق سایت‌های سطحی جاذب کنترل می‌شود. هم‌چنین افزایش در ظرفیت جذب با افزایش غلظت رنگ‌زا می‌تواند به دلیل احتمال زیاد تصادم بین رنگ‌زا و سطح جاذب باشد (۱۸).

همان‌طور که مشخص است تغییرات pH بر روی جذب راکتیو آبی ۱۹ موثر است. زیرا pH محلول هم روی شارژ سطح جاذب و هم روی شارژ ماده رنگ‌زا تاثیر می‌گذارد و این شرایط کنترل‌کننده جذب آن است. حال در خصوص رنگ‌زای مورد بررسی در این مطالعه (راکتیو آبی ۱۹) به دلیل دارا بودن گروه منفی سولفونات در ساختمان مولکولی رنگ‌زا یک رنگ‌زای آنیونی با بار منفی است از سوی دیگر زئولیت کلینوپتیلولایت نیز دارای شارژ منفی سطحی بوده بنابراین به طور معمول امکان نزدیک شدن رنگ‌زا به سطح جاذب بسیار ضعیف است (۱۹). به عبارت دیگر در pH اسیدی، شدت بار منفی در سطح زئولیت کمتر شده و امکان نزدیک شدن رنگ‌زای آنیونی به سطح جاذب افزایش می‌یابد و بنابراین فرصت برای جذب

سطح کارایی پایینی برای جذب و حذف رنگ‌زاهای واجد بار منفی مانند رنگ‌زاهای راکتیو دارد (۱۵). هر چند مشکل دیگر زئولیت که تراوایی و قابلیت نفوذ پایین آن بوده را نیز نباید از نظر دور داشت (۱۶). بنابراین در این مطالعه از دو نوع اسید (سولفوریک و فسفریک) برای اصلاح زئولیت استفاده شد. اصلاح با اسید سبب افزایش حجم حفرات در زئولیت، کاهش شارژ منفی سطح زئولیت و افزایش خاصیت آگریزی زئولیت را سبب خواهد شد (۱۷ و ۱۵). نتایج نشان داد زئولیت‌های اصلاح شده با اسید کارایی بالاتری از زئولیت خام داشته و در این بین زئولیت اصلاح شده با اسید سولفوریک کارایی بالاتری نسبت به زئولیت اصلاح شده با اسید فسفریک نشان داد. یکی از فاکتورهای موثر در ظرفیت جذب، نسبت سیلیس به آلومینیوم در ساختار شبکه زئولیت است. این نسبت در کلینوپتیلولیت طبیعی حدود ۵/۶ است که پس از اصلاح با اسیدهای فسفریک و سولفوریک به ترتیب به ۶/۱ و ۷/۵ رسیده است. بنابراین افزایش این نسبت در فرم‌های اصلاح شده سبب افزایش قابل توجه زمان رسیدن به نقطه شکست و در نتیجه افزایش ظرفیت جذب تا نقطه شکست و نقطه اشباع خواهد شد. نکته قابل توجه دیگر این که اسیدهای معدنی با حذف ناخالصی‌های موجود در ساختار زئولیت باعث افزایش قابل توجه سطح مخصوص شده که می‌تواند باعث افزایش بازده جذب سطحی رنگ‌زا روی زئولیت شود. ضمناً همان‌گونه که مشخص است نسبت سیلیس به آلومینیوم در زئولیت اصلاح شده توسط اسید سولفوریک بیشتر از زئولیت اصلاح شده توسط اسید فسفریک بوده و این امر سبب افزایش ظرفیت جذبی زئولیت اصلاح شده با اسید سولفوریک شده است.

در یک فرایند جذب، غلظت اولیه یون‌های ماده جذب‌شونده در محلول نقش کلیدی به عنوان نیروی محرک (*Driving force*) برای غلبه بر مقاومت انتقال جرم بین فاز مایع و فاز جامد را دارد. بنابراین انتظار می‌رود که مقدار یون‌های ماده رنگ‌زای جذب شده با افزایش غلظت اولیه ماده رنگ‌زا افزایش یابد. ضمناً سینتیک جذب رنگ‌زای راکتیو آبی ۱۹ در ابتدای فرایند نسبتاً سریع بوده اما در مجموع روند نسبتاً کندی دارد و نهایتاً بعد از حدود ۱۸۰ - ۱۲۰ min به شرایط تعادل رسید. سرعت نسبتاً بالای جذب رنگ‌زای راکتیو آبی ۱۹ در ابتدای



لایه‌ای لانگمیر برای جذب رنگ‌زا توسط زئولیت اصلاح شده توسط اسید فسفریک و سولفوریک است. به عبارتی نماینده انطباق ریاضی خیلی خوب و این انطباق خوب ممکن است به دلیل توزیع همگون سایت‌های جذب بر روی سطح جذب باشد، چون ایزوترم لانگمیر سطح جذب را به صورت همگن فرض می‌کند.

هر چند مدل جذب تک لایه‌ای لانگمیر برای توصیف داده‌های تجربی حاصل از آزمایش جذب مناسب بود با این حال فرایند جذب توسط مدل فروندلیچ نیز ارزیابی شد و مشخص شد که مدل فروندلیچ نیز به خوبی مدل لانگمیر جذب رنگ‌زا را توصیف می‌نماید. جهت تعیین پارامترهای ترمودینامیکی جذب از مدل دوینین - رادشکوچ استفاده شد طبق این مدل مقدار ضریب تعیین برای جذب رنگ‌زا توسط تمامی جاذب‌ها بالاست بنابراین نشان می‌دهد که این مدل نیز به خوبی داده‌های حاصل از مطالعه را توصیف می‌کند. بر اساس شیب خط حاصل از رگرسیون خطی داده‌ها متوسط انرژی آزاد جذب (E) برای جذب رنگ‌زای مورد نظر توسط زئولیت خام، اصلاح شده توسط اسید فسفریک و اسید سولفوریک به ترتیب برابر  $11/2$ ،  $12$  و  $12/9$  به دست می‌آید. حال در صورتی که در یک فرایند جذب مقدار  $E$   $16$  -  $8$  KJ/mol باشد چنین استنباط می‌گردد که جذب از یک فرایند شیمیایی تبادل یونی پیروی می‌کند و در صورتی که مقدار  $E$  کمتر از  $8$  KJ/mol باشد، جذب فیزیکی فرایند غالب در جذب محسوب می‌شود (۱۴). بنابراین جذب رنگ‌زای راکتیو آبی ۱۹ در این مطالعه تحت تاثیر مکانیسم جذب شیمیایی انجام می‌شود.

### نتیجه‌گیری

سینتیک‌های جذب به منظور درک بهتر دینامیک جذب و تهیه یک مدل پیش‌بینی‌کننده که اجازه تخمین مقدار یون‌های جذب شده در طول زمان فرایند را فراهم می‌کند، مورد بررسی قرار گرفت. مقادیر ثابت سرعت جذب ( $K_p$ ) و  $Q_e$  محاسبه شده توسط معادله سینتیک درجه اول کاذب به همراه  $Q_e$  حاصل از انجام آزمایشات برای غلظت‌های مختلف رنگ‌زا در جدول

رنگ‌زا بر روی جاذب به طرق مختلف فراهم خواهد شد. حال با افزایش pH به دلیل وجود یون‌های هیدروکسیل در محیط شارژ خالص سطح جاذب مورد استفاده به شدت منفی شده و در نتیجه جذب رنگ‌زا کاهش یافته است. از سوی دیگر با قلیایی شدن بیشتر محیط آبی غلظت یون‌های هیدروکسیل در محلول زیاد می‌شود و با یون‌های رنگ‌زا برای جذب بر روی سایت‌های فعال جاذب رقابت می‌نماید که این وضعیت نیز جذب رنگ‌زا را تحت الشعاع قرار داده و باعث کاهش مضاعف راندمان جذب می‌شود. البته این موضوع باید در نظر گرفته شود که مکانیسم‌های دیگری نیز از جمله وجود ساختار متخلخل در جذب موثر و حتی اگر شارژ سطح جاذب منفی نیز باشد باز روی سطح آن ممکن است تعدادی بار مثبت باقی‌مانده که می‌تواند در جذب آنیون‌های رنگ‌زا موثر باشد (۲۰).

در مورد اثر مقدار جاذب بر میزان جذب رنگ‌زای راکتیو آبی ۱۹ همانطور که انتظار می‌رفت با افزایش مقدار جاذب درصد جذب نیز زیاد شد. علت این افزایش به این دلیل است که با افزایش مقدار جاذب، تعداد سایت‌های فعال جذب بر روی جاذب که می‌تواند در اختیار رنگ‌زا قرار گیرد افزایش می‌یابد. با این حال مقدار رنگ‌زا جذب شده در واحد جرم جاذب (بر حسب mg/g) یک روند کاهشی را نشان می‌دهد. این روند کاهشی در ظرفیت جذب با افزایش مقدار جاذب به خاطر تعداد زیاد سایت‌های غیر اشباع جذب است. در واقع با افزایش مقدار جاذب تعداد زیادی از سایت‌های جذبی که می‌تواند در عمل جذب شرکت نماید به دلیل محدود بودن تعداد ماده رنگ‌زا به صورت آزاد باقی خواهد ماند (۱۸ و ۲۱).

ایزوترم جذب یکی از فاکتورهای مهم در طراحی سیستم‌های جذب است. در واقع ایزوترم جذب چگونگی فعل و انفعال بین جاذب و جسم جذب‌شونده را تشریح می‌کند. بنابراین همواره به عنوان یک فاکتور اساسی جهت تعیین ظرفیت یک جاذب و بهینه نمودن مصرف جاذب مد نظر است. مقادیر ضرایب ظرفیت جذب ( $Q_e$ ) و ثابت لانگمیر ( $K_L$ ) ایزوترم جذب لانگمیر در جدول ۳ نمایش داده شده است. مقدار ضریب تعیین ( $R^2$ ) برای جذب رنگ‌زا بر روی زئولیت خام، اصلاح شده توسط اسید فسفریک و سولفوریک به ترتیب برابر  $0/91$ ،  $0/99$  و  $0/99$  است که نشان‌دهنده تناسب خوب مدل تک

۳ نمایش داده شده است. همان طوری که از جدول مذکور بر می آید با توجه به ضرایب تعیین می توان نتیجه گرفت که رگرسیون خطی بطور قابل قبولی برای توصیف داده های تجربی حاصل مناسب است. با این حال در اکثر غلظت های به کار رفته رنگزای راکتیو آبی ۱۹ مقدار  $Q_e$  محاسبه شده خیلی کوچکتر از مقدار  $Q_e$  عملی (حاصل از انجام آزمایشات) است. بنابراین اگر چه سینتیک درجه اول کاذب کاملاً برای توصیف داده های عملی مناسب است اما دقت کمتری برای پیش بینی  $Q_e$  دارد. بنابراین سینتیک درجه دوم کاذب برای آنالیز سینتیک جذب مورد استفاده قرار گرفت. اما هم چنان مقدار  $Q_e$  محاسبه شده به مقدار  $Q_e$  عملی (حاصل از انجام آزمایشات) نزدیک نیست. بنابراین سینتیک درجه اول کاذب بهتر از سینتیک درجه دوم کاذب جذب را بیان می کند.

### تشکر و قدردانی

این مقاله بخشی از طرح پژوهشی با عنوان "بررسی تغییر ساختار زئولیت کلینوپتیلولایت و ارزیابی پتانسیل آن در حذف رنگزا"، مصوب دانشگاه علوم پزشکی کردستان است که با حمایت مالی مدیریت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی کردستان اجرا گردیده است. بدینوسیله از مدیریت محترم پژوهشی و کلیه عزیزانی که همکاری و مساعدت لازم را در اجرای این تحقیق داشته اند، تشکر و قدردانی می گردد.

## منابع

1. Al-Anber M, Al-Anber ZA. Utilization of natural zeolite as ion-exchange and sorbent material in the removal of iron. *Desalination*. 2008;225(1-3):70-81.
2. Oei BC, Ibrahim S, Wang S, Ang HM. Surfactant modified barley straw for removal of acid and reactive dyes from aqueous solution. *Bioresource Technology*. 2009;100(18):4292-95.
3. Chang WS, Hong SW, Park J. Effect of zeolite media for the treatment of textile wastewater in a biological aerated filter. *Process Biochemistry*. 2002;37(7):693-98.
4. Kocaoba S, Orhan Y, Akyüz T. Kinetics and equilibrium studies of heavy metal ions removal by use of natural zeolite. *Desalination*. 2007;214(1-3):1-10.
5. Stylianou MA, Inglezakis VJ, Moustakas KG, Malamis SP, Loizidou MD. Removal of Cu(II) in fixed bed and batch reactors using natural zeolite and exfoliated vermiculite as adsorbents. *Desalination*. 2007;215(1-3):133-42.
6. Roque-Malherbe R. Complementary approach to the volume filling theory of adsorption in zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2000;41(1-3):227-40.
7. Benkli YE, Can MF, Turan M, Celik MS. Modification of organo-zeolite surface for the removal of Reactive azo dyes in fixed-bed reactors. *Water Research*. 2005;39(2-3):487-93.
8. Coruh S. The removal of zinc ions by natural and conditioned clinoptilolites. *Desalination*. 2008;225(1-3):41-57.
9. Ghobadi M, Yuzbashi AA, Kashani Motlagh MM. Study on structural changes occurred during the acid activation of Gharenaz bentonite as bleaching earth. *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy*. 2008;16(1):13-20 (in Persian).
10. Chao CC, Rastelli H, inventor; UOP, Des Plaines. III., assignee. Process for modifying clinoptilolite adsorbent. United States Patent 5,116,793. 1992 May 26.
11. Maleki A. Comparison of photolysis and sonolysis processes for degradation of textile dyes. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2010;3(2):153-64 (in Persian).
12. Ghaneian MT, Ehrampoush MH, Ghanizadeh Gh, Dehvary M, Abootoraby M, Jasemizad T. Application of solar irradiation /  $K_2S_2O_8$  photochemical oxidation process for the removal of Reactive Blue 19 dye from aqueous solutions. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2010;3:165-76 (in Persian).
13. Wang S, Zhu ZH. Characterisation and environmental application of an Australian natural zeolite for basic dye removal from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*. 2006;136(3):946-52.
14. Dang VBH, Doan HD, Dang-Vu T, Lohi A. Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium(II) and copper(II) ions by wheat straw. *Bioresource Technology*. 2009;100:211-19.
15. Armagan B, Turan M, Selik M. Equilibrium studies on the adsorption of Reactive Azo dyes into zeolite. *Desalination*. 2004;170:33-39.
16. Crini G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology*. 2006;97:1061-85.
17. Gevorkyan RG, Sargsyan HH, Karamyan GG, Keheyan YM, Yeritsyan HN, Hovhannesian AS, et al. Study of absorption properties of modified zeolites. *Chemie der Erde – Geochemistry*. 2002;62(3):237-42.
18. Wan Ngah WS, Hanafiah MAKM. Adsorption of copper on rubber (*Hevea brasiliensis*) leaf powder: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Biochemical Engineering Journal*. 2008;39(3):521-30.
19. Armagan B, Ozdemir O, Turan M, Celik MS. The removal of reactive azo dyes by natural and modified zeolites. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2003;78(7):725-32.
20. Gupta VK, Suha S. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management*. 2009;90(8):2313-42.
21. Bulut Y, Aydin H. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination*. 2006;194(1-3):259-67.

## Removal of Reactive Blue 19 using Natural and Modified Zeolites

\*Afshin Maleki<sup>1</sup>, Amir Hossein Mahvi<sup>2</sup>, Reza Rezaee<sup>1</sup>, Behrouz Davari<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Kurdistan Environmental Health Research Center, Kurdistan University of Medical Sciences, Sanandaj, Iran

<sup>2</sup>Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>3</sup>Department of Entomology, School of Medicine, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

Received: 03 April 2012 ; Accepted: 29 June 2012

### ABSTRACT

**Background and Objectives:** Dyes are an important class of pollutants, which can even be identified by naked eye. Disposal of dyes in precious water resources have been prohibited, however, various treatment technologies are in use. Among various methods adsorption occupies a prominent place in dye removal. Therefore, natural zeolite (clinoptilolite) and acid modified zeolite were used as a low-cost adsorbent to evaluate their ability to remove color from aqueous solution using a batch adsorption experiments.

**Materials and Methods:** Modification of zeolite surface was carried out with two acids; sulfuric acid and phosphoric acid, to improve the removal efficiency of reactive blue 19. We studied the influence of acid concentration, contact time, solution pH, initial dye concentration, and adsorbent dosage on the removal efficiency.

**Results:** The parameters of Langmuir and Freundlich adsorption isotherms have been determined using the adsorption data. Equilibrium adsorption data followed both Langmuir and Freundlich isotherms. It was also found that adsorption of dye by zeolite followed pseudo first-order kinetics. The adsorption results indicated that natural zeolite has a limited adsorption capacity for reactive dye but can be distinctly improved by modifying its surfaces with acid. Experimental results also showed that sulfuric acid has better performance than phosphoric acid in the modification of zeolite for dye adsorption.

**Conclusion:** We achieved the best results in terms of removal efficiency (41-72%) for the zeolite modified with Si/Al ratio of 7.5 after 3 h of contact.

**Keywords:** Zeolite, Reactive blue 19, Adsorption isotherm, Acid modification

---

\*Corresponding Author: [maleki43@yahoo.com](mailto:maleki43@yahoo.com)  
Tel: +98 871 6626969 , Fax: +98 871 6625131