

حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۲۰ از محلول های آبی بوسیله زئولیت طبیعی اصلاح شده با سورفکتانت

کاظم ندافی^۱، مریم غلامی^{۲،۳*}

دریافت: ۹۲/۰۱/۱۷ پذیرش: ۹۲/۰۴/۰۸

چکیده

زمینه و هدف: صنایع متعددی از قبیل نساجی، چرم، دباغی، پلاستیک و کاغذ مقادیر زیادی فاضلاب حاوی رنگ های مصنوعی تولید می نمایند که اغلب این رنگ ها سمی و سرطانزا بوده و در صورت تخلیه به محیط باعث ایجاد مشکلات بهداشتی و زیست محیطی فراوانی می شوند. این مطالعه با هدف بررسی حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۲۰ از محلول های آبی بوسیله زئولیت طبیعی اصلاح شده با سورفکتانت انجام شد.

روش بررسی: زئولیت سمنان، با الک های استاندارد ASTM در اندازه ۰/۲ - ۰/۳ mm دانه بندی و سپس با سورفکتانت کاتیونی اصلاح گردید. در این مطالعه، پارامترهای زمان تماس، غلظت اولیه رنگ راکتیو قرمز ۱۲۰، pH، مقدار جاذب در مقیاس آزمایشگاهی بصورت ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت. غلظت رنگ در نمونه ها با استفاده از اسپکتروفتومتر در طول موج ۵۳۷ nm اندازه گیری شد. برای تعیین ایزوترم و سینتیک جذب آلاینده، داده ها با استفاده از دو مدل ایزوترمی لانگمیر و فروندلیچ و مدل های سینتیک شبه درجه اول و دوم آنالیز شدند.

یافته ها: بررسی های جذب نشان داد که میزان جذب رنگ راکتیو قرمز ۱۲۰ با افزایش غلظت اولیه رنگ و زمان واکنش و کاهش پارامترهای pH و جرم جاذب، افزایش می یابد. جذب رنگ پس از ۹۰ min به تعادل می رسد و با افزایش غلظت از ۲۵ به ۱۰۰ mg/L، میزان جذب از ۲/۴۷ به ۵/۱ mg/g افزایش می یابد. مقادیر ظرفیت جذب رنگ در pH ۳، ۵، ۷ و ۹ به ترتیب ۴/۶۸، ۴/۵۹، ۴/۵۲ و ۳/۶۹ mg/g است. با افزایش دوز جاذب از ۱/۴ به ۳ g در غلظت ثابت ۷۵ mg/L، مقدار آلاینده جذب شده در واحد جرم جاذب از ۵/۲۱ به ۲/۴۵ mg/g کاهش یافته است. نتایج مطالعات ایزوترم و سینتیک جذب نیز نشان داد که داده های حاصل از ایزوترم جذب لانگمیر ($R^2 = 0/9814$) و سینتیک شبه درجه دوم ($R^2 > 0/98$) تبعیت می کنند.

نتیجه گیری: نتایج این تحقیق نشان می دهد که زئولیت ایرانی اصلاح شده با سورفکتانت در مقایسه با زئولیت های دیگر نقاط دنیا، قابلیت خوبی در حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۲۰ دارد. با توجه به ارزان، در دسترس بودن و سادگی اصلاح، می توان این زئولیت را جهت حذف رنگ از فاضلاب صنایع بکار برد.

واژگان کلیدی: رنگ راکتیو قرمز ۱۲۰، جذب سطحی، زئولیت اصلاح شده

۱- دکتری بهداشت محیط، استاد دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی تهران، تهران، ایران

Mgholami@alumnus.tums.ac.ir

۲- (نویسنده مسئول): کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی

درمانی تهران، تهران، ایران

۳- مربی، کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده پیراپزشکی ابرکوه، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی شهید صدوقی یزد، یزد، ایران

یکی از صنایع مهم مصرف کننده رنگ، صنعت نساجی است که فاضلاب‌های رنگی قوی با غلظت ۱۰ تا ۲۰۰ mg/L تولید می‌کند. پساب حاصل از صنایع چرم، چاپ، دباغی، رزین، پلاستیک، کاغذ، صنایع غذایی و آرایشی نیز از مهمترین منابع تولید فاضلاب‌های رنگی هستند (۲،۱). این فاضلاب‌ها حاوی انواع گوناگونی از رنگ‌های مصنوعی پایدار هستند که اغلب آنها سمی و حتی سرطان‌زا بوده و خطر جدی برای سلامت انسان‌ها و موجودات آبی به شمار می‌آیند و در صورت تخلیه به محیط باعث ایجاد مشکلات بهداشتی، زیبایی شناسی و زیست محیطی فراوانی می‌شوند (۳-۲).

ورود پساب‌های رنگی به آب‌های پذیرنده مانع انتقال نور خورشید به محیط‌های آبی و کاهش فتوسنتز و نیز اختلال در فرایندهای زیستی می‌شود (۵،۴). در حال حاضر حدود صد هزار نوع رنگ تجاری مختلف در سراسر دنیا تولید می‌شود که میزان تولید سالانه آنها بالغ بر ۷۰۰۰۰۰ ton است (۶،۵).

از بین رنگ‌های موجود، رنگ‌های راکتیو آزو حدود ۶۰ تا ۷۰ درصد رنگ‌های مصرفی در فرایند رنگرزی را تشکیل می‌دهند که به دلیل راندمان تثبیت نسبتاً کم در مقایسه با سایر رنگ‌ها، حدود ۱۰ تا ۵۰ درصد آنها وارد پساب می‌شود (۷-۹). رنگ‌های راکتیو سمی، جهش‌زا و مقاوم به تصفیه بیولوژیکی بوده و تخلیه آنها به اکوسیستم سبب افزایش خطرات زیست محیطی شده است (۱۰). این رنگ‌ها محلول در آب بوده، در مقابل نور و عوامل شیمیایی مقاومند و به آسانی توسط روش‌های معمول تصفیه حذف نمی‌شوند (۱۱-۱۲). لذا مدیریت فاضلاب‌های حاوی رنگ‌های راکتیو بسیار حایز اهمیت است.

روش‌های مختلفی از قبیل جذب، تجزیه بیولوژیکی، انعقاد، اکسیداسیون شیمیایی، فرایندهای الکتروشیمیایی، فیلتراسیون و اسمز معکوس برای حذف رنگ از فاضلاب وجود دارد (۸، ۱۳). از بین روش‌های حذف رنگ، جذب سطحی به دلیل هزینه پایین، سهولت بهره‌برداری و راندمان بالا یک فرایند کارا و مؤثر است. کربن فعال پرکاربردترین جاذب مورد استفاده است. با این وجود مهم‌ترین مشکل این جاذب هزینه بالای تولید و احیای آن است (۱۱، ۱۴). بنابراین در سال‌های اخیر

مطالعات زیادی برای یافتن جاذب‌های ارزان‌تر و مؤثرتر در حال انجام است. یکی از بهترین و پرکاربردترین جاذب‌های طبیعی، زئولیت کلینوپتیلولایت است که ظرفیت تبادل یون بالا و سطوح داخلی و خارجی زیادی دارد. ویژگی مهم دیگر این زئولیت، امکان احیاء آن با حفظ خواص اولیه است (۱۵-۱۷). با توجه به وجود بار منفی در چارچوب زئولیت و تمایل کم آن به جذب آنیون‌ها و مواد آلی، می‌توان از سورفکتانت‌های کاتیونی مانند هگزا دسیل تری متیل آمونیوم کلراید (HDTMA-CL) برای اصلاح (Modification) و بهبود ویژگی‌های سطح زئولیت استفاده کرد (۱۸-۲۰).

چندین مطالعه در جهان در مورد حذف رنگ به وسیله زئولیت‌ها انجام شده است از جمله مطالعه Kuleyin و همکار (۲۰۱۱) که از زئولیت طبیعی خام و اصلاح شده با سورفکتانت در جذب رنگ‌های Remazol و Remazol Brilliant Blue R Yellow استفاده کردند. نتایج تحقیق آنها نشان داد که زئولیت خام تقریباً تأثیری در حذف رنگ نداشته و اصلاح با سورفکتانت سبب افزایش کارایی حذف رنگ می‌شود (۲۱). همچنین بررسی جذب رنگ آنیونی نارنجی ۲ بوسیله زئولیت‌های اصلاح شده با سورفکتانت‌های کاتیونی توسط Jin و همکاران (۲۰۰۸) نشان داد که ظرفیت جذب زئولیت اصلاح نشده کمتر از اصلاح شده است (۲۲).

با توجه به اینکه زئولیت مکان‌های مختلف با وجود منشأ و ناخالصی‌های متفاوت، رفتار جذب یکسانی ندارند و از طرفی به دلیل فراوان بودن مخازن عظیم زئولیت در ایران و ظرفیت بالای تبادل یون کلینوپتیلولایت، در این مطالعه اثر پارامترهای زمان تماس، غلظت اولیه رنگ راکتیو قرمز ۱۲۰، pH و مقدار جاذب بر کارایی زئولیت اصلاح شده با سورفکتانت هگزا دسیل تری متیل آمونیوم کلراید در حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۲۰ بعنوان یکی از رنگ‌های پر مصرف در صنایع نساجی کشور مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها

این مطالعه یک پژوهش کاربردی است که بصورت تجربی و در مقیاس آزمایشگاهی انجام گرفت. در این تحقیق از

Vis) و مطابق دستورالعمل کتاب روش‌های استاندارد آزمایشات آب و فاضلاب سنجش شد و منحنی کالیبراسیون در طول موج 537 nm رسم گردید (26).

در این مطالعه، ابتدا غلظت 50 mg/L رنگ راکتیو قرمز 120 تهیه گردید. سپس به مدت 24 h در تماس با دوز ثابتی از زئولیت های خام (NMZ: Non modified zeolite) و اصلاح شده (SMZ) قرار گرفته و پس از تعیین مقدار رنگ باقیمانده، از زئولیت با ظرفیت جذب بالاتر برای مراحل بعدی استفاده شد. در این تحقیق فاضلاب مصنوعی با چهار غلظت اولیه رنگ راکتیو قرمز 120 (25 تا 100 mg/L) تهیه و اثر زمان تماس (1 تا 120 min)، چهار سطح مختلف pH (3، 5، 7، 9)، چهار جرم مختلف برای زئولیت اصلاح شده (1/4، 1/8، 2، 3 g) طی فرایند جذب و بصورت ناپیوسته مورد آزمایش قرار گرفت. در همه آزمایش‌ها، حجم محلول های مورد استفاده 100 mL در نظر گرفته شد. نمونه ها در دمای ثابت محیط و با استفاده از دستگاه شیکر (مدل GFL3018) با سرعت 170 rpm در تماس با جاذب قرار داده شدند و پس از طی زمان اختلاط لازم و سانتریفیوژ با دور 5000 rpm، میزان رنگ راکتیو قرمز 120 باقیمانده در نمونه ها اندازه گیری شد. در کنار نمونه های اصلی، از نمونه های شاهد با شرایط یکسان استفاده گردید. برای رسم نمودارها از نرم افزار Excel استفاده شد. ظرفیت جذب و کارایی حذف نیز با استفاده از روابط زیر محاسبه گردید (27).

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{W}$$

$$\text{حذف (\%)} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100$$

در این معادلات q_t ظرفیت جذب (mg/g)، C_0 غلظت اولیه رنگ راکتیو قرمز 120 (mg/L)، C_t غلظت رنگ راکتیو قرمز 120 در زمان، C_e غلظت باقیمانده پس از جذب (mg/L)، V حجم محلول (L)، W جرم جاذب (g) است.

زئولیت طبیعی ایرانی اصلاح شده با هگزا دسیل تری متیل آمونیوم کلراید (HDTMA-Cl) به عنوان جاذب استفاده گردید. رنگ راکتیو قرمز 120 مورد استفاده با فرمول مولکولی $C_{12}H_{17}Cl_2O$ ، جرم مولکولی 197/45 g/mol و درجه خلوص $\geq 97\%$ محصول شرکت الوان ثابت و بقیه مواد مورد استفاده در آزمایشات محصول شرکت مرک آلمان بود.

پس از تهیه زئولیت از معادن شهرستان سمنان و دانه بندی با الک‌های استاندارد ASTM مش 50-70 (0/2 تا 0/3 mm)، به منظور زدودن گل ولای چندین بار با آب شستشو و به مدت 24 h در آب مقطر اشباع شد تا املاح و ناخالصی های محلول حذف گردد. سپس نمونه به مدت 24 h در داخل آون در دمای 200 °C خشک گردید (16، 23-24). در مرحله بعد، زئولیت به مدت 48 h در تماس با محلول 1 M کلرید سدیم قرار گرفت، سپس نمونه ها تا منفی شدن تست نیترات نقره با آب مقطر شسته و در دمای 50 °C به مدت 12 h خشک گردید. بدین صورت زئولیت به فرم سدیمی، برای افزایش تبادلات کاتیونی تبدیل شد (15، 25).

سطح خارجی زئولیت کینونپتیلولایت مشابه روش پیشنهادی Kuleyin و با استفاده از سورفکتانت کاتیونی HDTMA-Cl اصلاح شد (15). زئولیت به مدت 24 h بر روی شیکر با سرعت 170 rpm در دمای محیط در تماس با سورفکتانت قرار گرفت. پس از شستشو با آب مقطر، زئولیت به مدت 12 h در دمای 50 °C در آون خشک گردید. نمونه ها، تا انتهای کار در دسیکاتور نگهداری شدند (23-24). بدین ترتیب زئولیت اصلاح شده با سورفکتانت (SMZ: Surfactant) modified zeolite تهیه گردید.

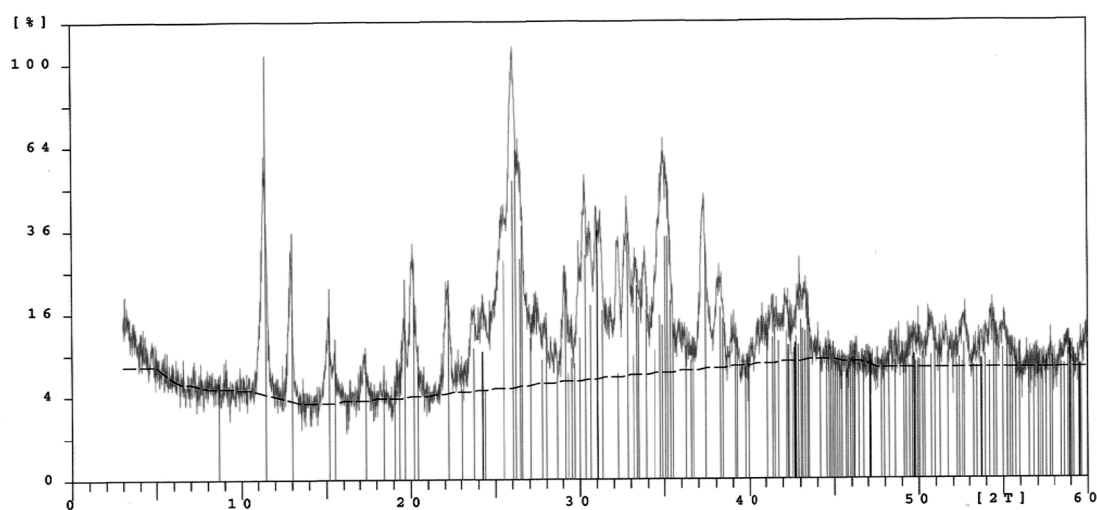
به منظور تعیین ترکیب شیمیایی و شناسایی مواد معدنی موجود در نمونه زئولیت طبیعی خام به ترتیب از آنالیز فلورسانس و پراکنش پرتو ایکس (XRD، XRF) دستگاه 2404PW و X'Pert MPD کمپانی فیلیپس هلند استفاده گردید. مورفولوژی سطح زئولیت خام و اصلاح شده نیز توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل XL30 تعیین گردید. به منظور انجام آزمایش‌ها، محلول استوک رنگ راکتیو قرمز 120 با غلظت 1000 mg/L تهیه گردید. غلظت رنگ در نمونه های استاندارد و مجهول با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر/Perkin Elmer Lambda UV

یافته ها

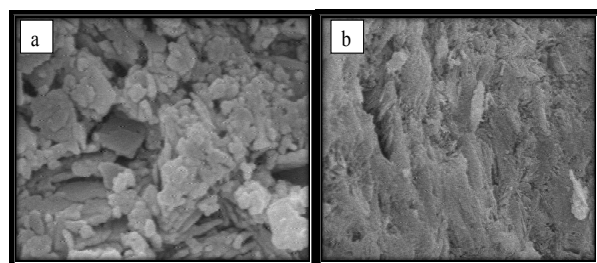
نتایج حاصل از آنالیز ساختار زئولیت با استفاده از تکنیک XRF نشان داد که بیشترین ترکیبات موجود در ساختار زئولیت طبیعی خام SiO_2 (۶۹/۳۳ درصد) و Al_2O_3 (۱۰/۴۹ درصد) است و این جاذب از Fe_2O_3 (۰/۶۸ درصد)، TiO_2 (۰/۲۰ درصد)، CaO (۱/۳۰ درصد)، K_2O (۴/۰۵ درصد)، MgO (۰/۴۲ درصد)، Na_2O (۲/۲۵ درصد) و L.O.I. (۱۱/۲۸ درصد) تشکیل شده است. الگوی پراکنش حاصل از XRD، نشان داد که کلینوپتیلولایت عمده ترین فاز کریستالی زئولیت مورد مطالعه است و در ترکیب آن ناخالصی هایی از جنس کوارتز و کریستوبالیت وجود دارد (شکل ۱).

موقعیت ساختاری و مورفولوژی سطح زئولیت خام و اصلاح شده در شکل ۲ نشان داده شده است. نتایج مقایسه کارایی زئولیت خام و اصلاح شده با سورفکتانت در حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۲۰ نشان داد که زئولیت خام تأثیری در حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۲۰ ندارد، بنابراین با توجه به ظرفیت جذب بالای زئولیت اصلاح شده، برای ادامه آزمایش ها این جاذب مورد استفاده قرار گرفت (نمودار ۱).

یکی از متغیرهای مؤثر در طراحی و بهره برداری فرایندهای جذب، زمان واکنش است. جهت تعیین زمان مناسب جذب، نمونه برداری و تعیین ظرفیت جذب در زمان های مختلف ۱ تا ۱۲۰ min انجام شد. نتایج این مرحله نشان داد که بیشترین



شکل ۱: الگوی پراش پرتو X زئولیت طبیعی خام



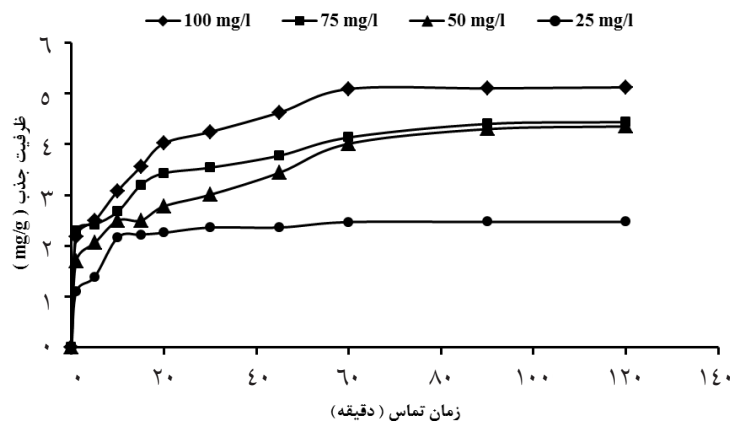
شکل ۲: تصویر SEM زئولیت طبیعی خام (a) و اصلاح شده (b)



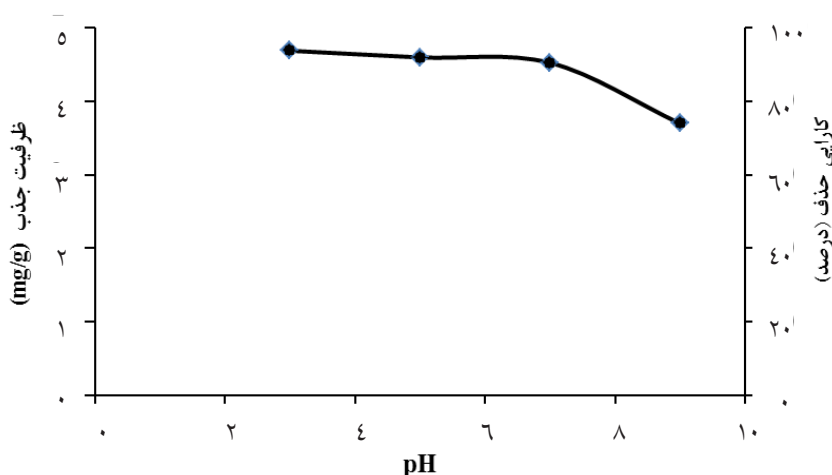
نمودار ۱: میزان ظرفیت جذب رنگ راکتیو قرمز ۱۲۰ بوسیله زئولیت خام (NMZ) و اصلاح شده (SMZ) در دوز جاذب ۱g در ۱۰۰ mL (pH=۵/۶)

pH محیط واکنش از مهمترین فاکتورهای مؤثر بر یونیزاسیون آلاینده و بار سطحی جاذب است. جهت بررسی تاثیر این پارامتر با استفاده از ۱ g جاذب، غلظت ۵۰ mg/L رنگ راکتیو قرمز ۱۲۰ و زمان تماس ۹۰ min، pH در محدوده ۳ تا ۹ تنظیم گردید. طبق نتایج حاصل با کاهش pH میزان جذب رنگ افزایش یافته است. مقادیر ظرفیت جذب رنگ در pH ۳، ۵، ۷ و ۹ به ترتیب ۴/۶۸، ۴/۵۹، ۴/۵۲ و ۳/۶۹ mg/g است. در مطالعات جذب، تعیین جرم مناسب جاذب یکی از مسائل مورد توجه است. بر اساس نتایج این تحقیق (نمودار ۴)، افزایش جرم جاذب از ۱/۴ به ۳ g در غلظت ثابت ۷۵ mg/L رنگ راکتیو قرمز ۱۲۰ در pH برابر ۳، سبب افزایش میزان حذف

جذب رنگ راکتیو قرمز ۱۲۰ بر روی زئولیت اصلاح شده مربوط به ۹۰ min اول فرآیند بوده و پس از آن تقریباً ثابت است. بنابراین جهت بررسی سایر متغیرهای مورد مطالعه از این زمان استفاده گردید (نمودار ۲). همچنین این نمودار نشان می دهد که با افزایش غلظت اولیه رنگ راکتیو قرمز ۱۲۰، ظرفیت جذب افزایش می یابد. به طوری که افزایش غلظت از ۲۵ به ۱۰۰ mg/L، پس از زمان تعادل ۹۰ min سبب افزایش میزان جذب از ۲/۴۷ mg/g (کارایی ۹۸/۸ درصد) به ۵/۱ mg/g (کارایی ۵۱ درصد) شده است. میزان جذب و کارایی حذف برای غلظت های اولیه ۵۰ و ۷۵ mg/L به ترتیب ۴/۳ mg/g (۸۵/۹ درصد)، ۴/۴ mg/g (۵۸/۶ درصد) بدست آمد.



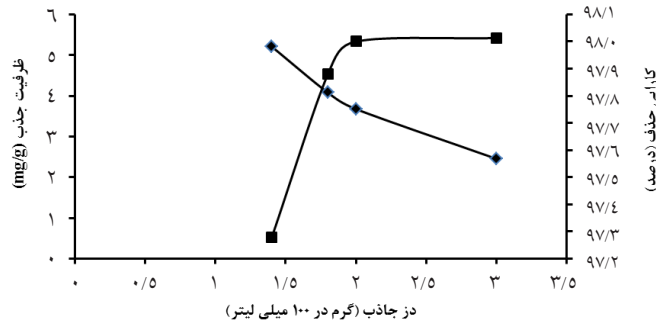
نمودار ۲: تأثیر زمان تماس بر میزان جذب رنگ راکتیو قرمز ۱۲۰ بوسیله SMZ (pH=۵/۶، دوز جاذب ۱ g در ۱۰۰ mL)



نمودار ۳: تأثیر pH بر میزان جذب و کارایی حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۲۰ بوسیله SMZ (دوز جاذب ۱ g در ۱۰۰ mL، غلظت اولیه ۵۰ mg/L، زمان تماس ۹۰ min)

که حداکثر جذب رنگ با این جاذب $39/062 \text{ mg/g}$ است. ضریب ثابت b بر اساس محاسبات معادل $0/048 \text{ L/mg}$ بدست آمد (نمودار ۵).

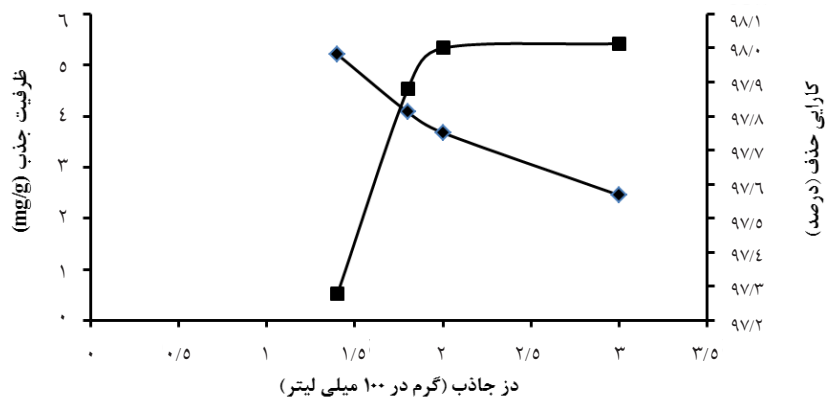
رنگ تا ۹۸ درصد شده است، اما مقدار آلاینده جذب شده در واحد جرم جاذب از $5/21 \text{ mg/g}$ به $2/45 \text{ mg/g}$ کاهش یافته است.



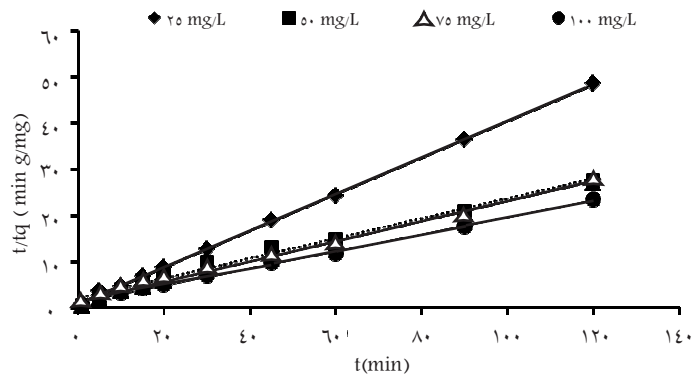
نمودار ۴: تاثیر دز جاذب بر میزان جذب رنگ راکتیو قرمز ۱۲۰ بوسیله SMZ (غلظت اولیه 75 mg/L ، زمان تماس 3.90 min)

جهت بررسی سینتیک جذب از مدل های سینتیکی درجه اول و دوم کاذب استفاده گردید و نتایج نشان داد که داده های آزمایش از مدل سینتیکی درجه دوم کاذب تبعیت کرده و مقدار ثابت سرعت واکنش در غلظت های 25 ، 50 ، 75 و 100 mg/L به ترتیب $0/1748$ ، $0/217$ ، $0/35$ و $0/31$ است (نمودار ۶).

یکی از پارامترهای مهم در مطالعات جذب، تعیین ایزوترم جذب آلاینده توسط جاذب است. در این مطالعه آنالیز داده های جذب با استفاده از دو مدل لانگمیر و فروندلیچ و مقایسه ضرایب همبستگی آنها نشان داد که جذب رنگ راکتیو قرمز ۱۲۰ بر روی زئولیت اصلاح شده از مدل جذب لانگمیر تبعیت می کند



نمودار ۵: ایزوترم جذب لانگمیر در حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۲۰ بوسیله SMZ



نمودار ۶: سینتیک جذب درجه دوم کاذب در حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۲۰ بوسیله SMZ

بحث

در این مطالعه نتایج آنالیز شیمیایی زئولیت طبیعی نشان داد که این زئولیت عمدتاً حاوی سیلیس و آلومینیوم با نسبت Si/Al برابر با ۶/۶۲ است، بر طبق مطالعات انجام شده در زئولیت های طبیعی با نسبت Si/Al بیشتر از ۴، زئولیت از نوع کلینوپتیلولایت است (۲۸). این داده ها، مؤید نتایج آنالیز XRD است که نشان داد این زئولیت عمدتاً از کلینوپتیلولایت تشکیل شده است. همچنین این آنالیز نشان داد که زئولیت طبیعی حاوی کاتیون های قابل تبدلی مانند سدیم، پتاسیم، منیزیم، کلسیم و آهن است که نقش مهمی در تبادل یون با کاتیونهای دیگر دارند. از طرفی نتایج XRF نشان داد، این زئولیت بطور عمده از اکسیدهای مختلف فلزی تشکیل شده است که با قرار گرفتن زئولیت در آب، گروه های عاملی را در سطح زئولیت ایجاد می کنند. با اصلاح زئولیت و تغییر گروه های عاملی سطحی، ظرفیت جذب افزایش می یابد (۲۹، ۳۰).

طبق نتایج حاصل از این تحقیق، زئولیت خام تاثیری در حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۲۰ نداشته و اصلاح زئولیت با سورفکتانت کاتیونی HDTMA-Cl سبب افزایش قابل توجه در ظرفیت جذب این جاذب شد. این نتایج توسط مطالعه ای که Kuleyin و همکار (۲۰۱۱) در جذب رنگ های Remazol Brilliant Blue R و Remazol Yellow بوسیله زئولیت طبیعی خام و اصلاح شده با سورفکتانت انجام دادند تایید شده است (۲۱). همچنین طبق گزارش Alver و همکار (۲۰۱۲) زئولیت های خام ترکیه تقریباً تمایلی به جذب رنگ های راکتیو قرمز ۲۳۹ و راکتیو آبی ۲۵۰ نداشته، اما اصلاح با سورفکتانت بطور مؤثری سبب افزایش جذب این آلاینده ها گردیده است. با توجه به اینکه زئولیت ها در سطح خود دارای بار منفی بوده و از طرفی رنگ های راکتیو آبی نیز جز رنگ های آنیونی است، نیروی دافعه بین بارهای منفی در سطح زئولیت خام و گروه های سولفونات منفی رنگ، سبب کاهش ظرفیت جذب می شود. با اصلاح زئولیت، بارهای منفی سطح کاهش یافته و سطح زئولیت با بارهای مثبت پوشیده می شود و برهم کنش بین مولکول های رنگ و سطح زئولیت بیشتر می شود (۳، ۳۱).

بررسی تاثیر زمان تماس بر روی جذب رنگ راکتیو قرمز ۱۲۰ توسط زئولیت اصلاح شده نشان داد که با افزایش زمان تماس،

ظرفیت جذب رنگ افزایش می یابد تا به تعادل برسد بطوری که در مراحل اولیه از زمان، جذب سریع تر بوده و سپس آهسته می گردد و در زمان min ۹۰ به تعادل می رسد (نمودار ۲). طبق نتایج مطالعه Alver و همکار (۲۰۱۲)، جذب رنگ های راکتیو قرمز ۲۳۹ و راکتیو آبی ۲۵۰ بر روی زئولیت اصلاح شده ترکیه در مراحل اولیه سریع بوده و پس از min ۳۰، تقریباً به تعادل می رسد (۳). بررسی جذب رنگ آنیونی نارنجی ۲ بوسیله زئولیت های اصلاح شده با سورفکتانت های کاتیونی توسط Jin و همکاران (۲۰۰۸) نشان داد که با افزایش زمان تماس ظرفیت جذب افزایش یافته و پس از min ۶۰ به تعادل می رسد و در مورد زئولیت اصلاح نشده نیز ظرفیت جذب، کمتر از اصلاح شده گزارش شد (۲۲).

در مطالعات Amin (۲۰۰۸) که حذف رنگ راکتیو نارنجی را به وسیله باگاس نیشکر بررسی کرده است، حداکثر جذب را پس از گذشت زمان تماس min ۶۰ گزارش کرده و علت آن را وجود سایت های جذب در دسترس بیشتر در مراحل اولیه از زمان، بیان نموده است (۳۲). بررسی جذب رنگ راکتیو آبی ۱۹ توسط بنتونیت اصلاح شده نیز نشان داد که با افزایش زمان تماس ظرفیت جذب افزایش یافته و در زمان min ۶۰ به تعادل می رسد (۱۱).

بر اساس یافته های این مطالعه با افزایش غلظت اولیه رنگ راکتیو قرمز ۱۲۰ از ۲۵ به mg/L ۱۰۰، ظرفیت جذب در زمان تعادل از $1/47$ به $5/1 mg/g$ افزایش یافته است که می تواند به دلیل افزایش نیروی محرکه انتقال جرم و اثر متقابل جاذب و جذب شونده باشد که منجر به جذب بیشتر رنگ می گردد. این نتایج در مطالعه ای که توسط Alver و همکار در سال ۲۰۱۲ بر روی کارایی زئولیت اصلاح شده ترکیه در حذف رنگ های راکتیو قرمز ۲۳۹ و راکتیو آبی ۲۵۰ انجام پذیرفت گزارش شده است (۳). نتایج مطالعه Amin (۲۰۰۸) در استفاده از باگاس نیشکر جهت جذب رنگ راکتیو نارنجی نیز نشان داد که، افزایش غلظت اولیه رنگ باعث کاهش راندمان حذف می شود (۳۲). همچنین بررسی جذب رنگ راکتیو قرمز ۱۲۰ توسط جلبک *Spirogyra majuscula* نشان داد که با افزایش غلظت اولیه رنگ، میزان جذب افزایش می یابد (۱).

pH از فاکتورهای مهمی است که می تواند از طریق تاثیر

این رنگ ها می شود (۲۲). همچنین این نتایج توسط Amin (۲۰۰۸)، Gok و همکاران (۲۰۱۰) تایید شده است. این محققین گزارش کردند که افزایش دز جاذب سبب افزایش راندمان حذف رنگ های راکتیو نارنجی و راکتیو آبی ۱۹ می گردد (۱۱، ۳۲). نتایج مطالعه Kuleyin و همکار (۲۰۱۱) در جذب رنگ های Remazol و Remazol Brilliant Blue R و Yellow توسط زئولیت ترکیه که با سورفکتانت اصلاح شده بود نیز مؤید این مطلب است، بطوری که افزایش دز جاذب سبب افزایش حذف رنگ شده و پس از غلظت ۱۰ mg/L جاذب، ثابت باقی می ماند و علت این افزایش به سطوح جذب بیشتر در دسترس نسبت داده شد (۲۱).

در مطالعات جذب آلاینده ها بر روی جاذب، تعیین ایزوترم جذب و ظرفیت جذب جاذب از مهمترین مشخصه هایی است که باید مورد توجه قرار گیرد. معادلات ایزوترمی لانگمیر و فروندلیچ به طور گسترده برای توصیف جذب سطحی در محیط های آبی مورد استفاده قرار گرفته است. بر اساس مدل لانگمیر سطح ماده از یک سری مکان های با قدرت جذبی مشخص تشکیل شده است که گونه های عنصری موجود در محلول از طریق پیوندهای کووالانسی یا واندروالس به آن متصل می شوند و حداکثر جذب هنگامی رخ می دهد که سطح جاذب از یک لایه عنصر محلول پوشیده شود. معادله فروندلیچ بر اساس جذب سطحی فیزیکی بین عنصر جذب شونده و ماده جاذب بیان شده است و فرض بر این است که جذب به صورت چند لایه ای صورت می گیرد و این مدل قادر به پیش بینی حداکثر جذب ماده جذب شونده بر سطح جاذب نیست (۳۵). براساس یافته های این مطالعه، جذب رنگ راکتیو قرمز ۱۲۰ با ضریب همبستگی ۰/۹۸۱۴ از ایزوترم جذب لانگمیر تبعیت می کند. نتایج مطالعه ایزوترم جذب رنگ راکتیو آبی ۱۹ توسط بتونیت اصلاح شده نشان داد که داده های حاصل از ایزوترم لانگمیر تبعیت می کند (۱۱). مطالعه Kuleyin و همکار (۲۰۱۱) در بررسی ایزوترم جذب رنگ های Remazol Brilliant Blue R و Remazol Yellow توسط زئولیت طبیعی ترکیه اصلاح شده با سورفکتانت نیز نشان داد که داده های حاصل با مدل ایزوترمی لانگمیر هماهنگ تر است (۲۱). مطالعات سینتیک یکی از مطالعات مهم در فرایند جذب است

بر ساختار رنگ راکتیو قرمز ۱۲۰ و بار سطحی زئولیت، در فرایند جذب مؤثر باشد. همانطوری که نتایج نشان دادند با کاهش pH اولیه محلول از ۹ به ۳ میزان جذب بطور قابل توجهی افزایش می یابد. علت این پدیده می تواند به این دلیل باشد که در مقادیر pH بالاتر، سطح زئولیت بیشتر دارای بار منفی بوده و گروه های هیدروکسیل (OH^-) در سطح جاذب سبب دفع مولکول های آنیونی رنگ می شوند و در مقادیر pH پایین تر، افزایش جاذبه الکترواستاتیک بین بارهای منفی آنیون های SO_4^{2-} و بارهای مثبت سایت های جذب و برهم کنش الکترواستاتیک قوی بین آنیون های رنگ و سورفکتانت کاتیونی باعث افزایش ظرفیت جذب می شود. مشابه این روند در جذب رنگ آنیونی نارنجی ۲ توسط زئولیت های اصلاح شده با سورفکتانت های کاتیونی هگزا دسیل تری متیل آمونیوم و ستیل پیریدینیوم بروماید و همچنین جذب راکتیو آبی ۱۹ توسط بتونیت اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی مشاهده شده است (۲۲، ۳۳).

نتایج حاصل از این مرحله با مطالعات Amin (۲۰۰۸) نیز مطابقت دارد (۳۲). همچنین نتایج حاصل از مطالعه Arica و همکاران (۲۰۰۷) و Celekli و همکار (۲۰۰۹) در حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۲۰ توسط بیومس قارچی (بومی و اصلاح شده) و جلبک *Spirogyra majuscula* نشان داد که حداکثر حذف و جذب در pH برابر ۳ اتفاق می افتد (۱، ۳۴).

تعیین دوز بهینه جاذب به دلایل اقتصادی از پارامترهای مورد توجه در فرآیندهای جذب است. همان طوری که در نمودار شماره ۴ نشان داده شده است با افزایش دوز SMZ، درصد حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۲۰ افزایش یافته اما، میزان رنگ راکتیو قرمز ۱۲۰ جذب شده در واحد جرم جاذب کاهش می یابد. افزایش دوز جاذب و ثابت نگهداشتن غلظت اولیه آلاینده، از سویی باعث افزایش تعداد فضاهای در دسترس و افزایش راندمان حذف می گردد. از طرفی این افزایش دوز می تواند باعث کاهش نیروی محرکه مولکول های آلاینده و نهایتاً کاهش ظرفیت جذب شود (۱۶).

مطالعات جذب رنگ های متیلن بلو و نارنجی ۲ توسط زئولیت های اصلاح شده نشان داد که افزایش دز جاذب از طرفی باعث افزایش کارایی حذف و از سویی سبب کاهش ظرفیت جذب

نتیجه گیری

نتایج بررسی‌های جذب نشان دادند که میزان جذب/حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۲۰ با افزایش غلظت اولیه رنگ، زمان واکنش، جرم جاذب و کاهش pH، افزایش می‌یابد. بطوری‌که میزان جذب رنگ پس از ۹۰ min به تعادل می‌رسد و با افزایش غلظت رنگ، میزان جذب از ۲/۴۷ به ۵/۱ mg/g افزایش می‌یابد. همچنین با کاهش مقدار pH از ۹ به ۳ میزان جذب از ۳/۶۹ به ۴/۶۸ mg/g افزایش می‌یابد. داده‌های حاصل، از ایزوترم جذب لانگمیر ($R^2 = 0/9814$) و سینتیک درجه دوم کاذب ($R^2 > 0/98$) تبعیت می‌کنند.

تشکر و قدردانی

نویسندگان لازم می‌دانند از تمام کسانی که ما را در انجام این پژوهش یاری نمودند به ویژه پرسنل محترم آزمایشگاه شیمی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران صمیمانه تشکر و قدردانی نمایند. لازم به ذکر است که این مقاله حاصل طرح تحقیقاتی با عنوان بررسی کارایی ژئولیت طبیعی ایرانی فعال شده با هگزا دسیل تری متیل آمونیوم کلراید در حذف رنگ ۱۲۰ Reactive Red از محلول‌های آبی مصوب دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی تهران با کد ۱۳۰۰۱-۶۱-۰۲-۹۰ مورخ ۲۸/۰۴/۱۳۹۰ است.

که در آن، تأثیر زمان تماس با مقدار جذب بررسی می‌شود (۳۶). با توجه به نتایج مطالعات سینتیک، جذب رنگ راکتیو قرمز ۱۲۰ توسط SMZ برای غلظت‌های اولیه ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ mg/L با ضریب همبستگی بیشتر از ۰/۹۸ از معادله درجه دوم کاذب پیروی می‌نماید. آنالیز سینتیک جذب راکتیو آبی ۱۹ بوسیله بتونیت اصلاح شده نشان داد که سینتیک جذب از معادله درجه دوم کاذب پیروی می‌کند (۱۱). همچنین طبق گزارش Kuleyin و همکار (۲۰۱۱) در بررسی سینتیک جذب رنگ‌های Remazol Brilliant Blue R و Remazol Yellow توسط ژئولیت طبیعی ترکیه اصلاح شده با سورفکتانت، داده‌های حاصل با مدل سینتیک درجه دوم کاذب تطابق بیشتری داشتند (۲۱).

نتایج بدست آمده از این تحقیق نشان داد، حداکثر ظرفیت جذب ژئولیت ایرانی اصلاح شده با سورفکتانت HDTMA-CL در شرایط مورد مطالعه برابر ۳۹/۰۶۳ mg/g است. حداکثر ظرفیت جذب در مطالعات ایزوترم تعادلی جذب راکتیو قرمز ۲۳۹ در ژئولیت ترکیه اصلاح شده با سورفکتانت HDTMA ۳۳ mg/g و جذب مالاشیت گرین در ژئولیت چین، ۲۷/۳۴ mg/g گزارش شده است (۳، ۱۳). همچنین حداکثر ظرفیت جذب رنگ‌های Remazol Brilliant Blue R و Remazol Yellow توسط ژئولیت طبیعی ترکیه اصلاح شده با سورفکتانت HDTMA به ترتیب ۱۳/۴۹۵۲ mg/g و ۳۸/۳۱۴۱ mg/g بدست آمده است (۲۱). این نتایج نشان دهنده توانایی مناسب ژئولیت ایرانی (سمنانی) اصلاح شده نسبت به ژئولیت‌های سایر نقاط دنیا است. بنابراین با توجه به منابع عظیم ژئولیت در ایران، قیمت بسیار پایین و عملکرد خوب و حذف مناسب رنگ توسط این جاذب و همچنین سادگی اصلاح، می‌تواند کارایی استفاده از این جاذب‌ها را در تصفیه فاضلاب‌های رنگی مطرح سازد. به علاوه هزینه بالا و در برخی موارد عدم دسترسی به جاذب‌های سنتتیک، اهمیت توجه به توسعه و کاربرد جاذب‌های طبیعی را مورد تأکید قرار می‌دهد. با توجه به تأثیر پارامترهایی نظیر دما و حضور آنیون‌ها و کاتیون‌ها در فرایند جذب، پیشنهاد می‌گردد مطالعات تکمیلی جهت توسعه کاربرد ژئولیت‌های اصلاح شده با سورفکتانت‌های کاتیونی توسط دیگر محققین انجام گیرد.

منابع

- 1- Celekli A, Yavuzatmaca M, Bozkurt H. Kinetic and equilibrium studies on the adsorption of reactive red 120 from aqueous solution on *Spirogyra majuscula*. *Chemical Engineering Journal*. 2009;152(1):139-45.
- 2- Moussavi G, Mahmoud M. Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;168(2):806-12.
- 3- Alver E, Metin AÜ. Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: Adsorption kinetics and isotherm studies. *Chemical Engineering Journal*. 2012;200-202:59-67.
- 4- Gómez V, Larrechi MS, Callao MP. Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbon. *Chemosphere*. 2007;69(7):1151-58.
- 5- Yilmaz AE, Boncukcuoğlu R, Kocakerim M, Karakaş İH. Waste utilization: The removal of textile dye (Bomplex Red CR-L) from aqueous solution on sludge waste from electrocoagulation as adsorbent. *Desalination*. 2011;277(1):156-63.
- 6- Mahmoodi NM, Hayati B, Arami M. Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of ternary system dye removal using a biopolymer. *Industrial Crops and Products*. 2012;35(1):295-301.
- 7- Ozdemir O, Turan M, Turan AZ, Faki A, Engin AB. Feasibility analysis of color removal from textile dyeing wastewater in a fixed-bed column system by surfactant-modified zeolite (SMZ). *Journal of Hazardous Materials*. 2-3(166;2009):647-54.
- 8- Yu S, Liu M, Ma M, Qi M, Lü Z, Gao C. Impacts of membrane properties on reactive dye removal from dye/salt mixtures by asymmetric cellulose acetate and composite polyamide nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*. 2010;350(1-2):83-91.
- 9- Kyzas GZ, Lazaridis NK, Mitropoulos AC. Removal of dyes from aqueous solutions with untreated coffee residues as potential low-cost adsorbents: Equilibrium, reuse and thermodynamic approach. *Chemical Engineering Journal*. 2012;189:148-59.
- 10- Belessi V, Romanos G, Boukos N, Lambropoulou D, Trapalis C. Removal of Reactive Red 195 from aqueous solutions by adsorption on the surface of TiO₂ nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;170(2-3):836-44.
- 11- Gök Ö, Özcan AS, Özcan A. Adsorption behavior of a textile dye of Reactive Blue 19 from aqueous solutions onto modified bentonite. *Applied Surface Science*. 2010;256(17):5439-43.
- 12- Engin AB, Özdemir Ö, Turan M, Turan AZ. Color removal from textile dyebath effluents in a zeolite fixed bed reactor: Determination of optimum process conditions using Taguchi method. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;159(2-3):348-53.
- 13- Han R, Wang Y, Sun Q, Wang L, Song J, He X, et al. Malachite green adsorption onto natural zeolite and reuse by microwave irradiation. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;175(1):1056-61.
- 14- Alpat SK, Özbayrak Ö, Alpat S, Akçay H. The adsorption kinetics and removal of cationic dye, Toluidine Blue O, from aqueous solution with Turkish zeolite. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;151(1):213-20.
- 15- Kuleyin A. Removal of phenol and 4-chlorophenol by surfactant-modified natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;144(1-2):307-15.
- 16- Ghadiri S, Nabizadeh R, Mahvi A, Nasserri S, Kazemian H, Mesdaghinia A, et al. Methyl tert-butyl ether adsorption on surfactant modified natural zeolites. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*. 2010;7(3):241-52.
- 17- Damjanović L, Rakić V, Rac V, Stošić D, Auroux A. The investigation of phenol removal from aqueous solutions by zeolites as solid adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;184(1):477-84.
- 18- Wang S, Peng Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*. 2010;156(1):11-24.
- 19- Bilici Baskan M, Pala A. Removal of arsenic from drinking water using modified natural zeolite. *Desalination*. 2011;281(0):396-403.
- 20- Widiastuti N, Wu H, Ang M, Zhang D-k. The potential application of natural zeolite for greywater treatment. *Desalination*. 2008;218(1):271-80.
- 21- Kuleyin A, Aydin F. Removal of reactive textile dyes (Remazol Brilliant Blue R and Remazol Yellow) by surfactant-modified natural zeolite. *Environmental Progress & Sustainable Energy*. 2011;30(2):141-51.
- 22- Jin X, Jiang M-q, Shan X-q, Pei Z-g, Chen Z. Adsorption of Methylene blue and Orange II onto unmodified and surfactant-modified zeolite. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2008;328(2):243-47.
- 23- Yousef RI, El-Eswed B. The effect of pH on the adsorption of phenol and chlorophenols onto natural zeolite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2009;334(1-3):92-99.

- 24- Chutia P, Kato S, Kojima T, Satokawa S. Adsorption of As(V) on surfactant-modified natural zeolites. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;162(1):204-11.
- 25- Warchol J, Misaelides P, Petrus R, Zamboulis D. Preparation and application of organo-modified zeolitic material in the removal of chromates and iodides. *Journal of Hazardous Materials*. 2006;137(3):1410-16.
- 26- APHA, AWWA, WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21st ed. Washington DC: American Public Health Association; 2005.
- 27- Tan IAW, Ahmad AL, Hameed BH. Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2,4,6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;164(2-3):473-82.
- 28- Torabian A, Kazemian H, Seifi L, Bidhendi GN, Azimi AA, Ghadiri SK. Removal of petroleum aromatic hydrocarbons by surfactant-modified natural zeolite: The effect of surfactant. *Clean-Soil, Air, Water*. 2010;38(1):77-83.
- 29- Widiastuti N, Wu H, Ang HM, Zhang D. Removal of ammonium from greywater using natural zeolite. *Desalination*. 2011;277:15-23
- 30- Asgari G, Sidmohammadi A, Ebrahimi A, Gholami Z, Hosseinzadeh E. Study on phenol removing by using modified zeolite (Clinoptilolite) with $FeCl_3$ from aqueous solutions. *Health System Research*. 2010;89:848-57 (in Persian).
- 31- Benkli Y, Can M, Turan M, Çelik M. Modification of organo-zeolite surface for the removal of reactive azo dyes in fixed-bed reactors. *Water Research*. 2005;39(2-3):487-93.
- 32- Amin NK. Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith. *Desalination*. 2008;223(1-3):152-61.
- 33- Özcan A, Ömeroglu Ç, Erdogan Y, Özcan AS. Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;140(1-2):173-79.
- 34- Arica MY, Bayramoglu G. Biosorption of Reactive Red-120 dye from aqueous solution by native and modified fungus biomass preparations of *Lentinus sajor-caju*. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;149(2):499-507.
- 35- Bagherifam S, Lakzian A, Rezaei M. Uranium removal from aqueous solutions by Iranian natural zeolite – riched clinoptilolite. *Journal of Water and Soil (Agricultural Sciences and Technology)*. 2010;24(2):208-17 (in Persian).
- 36- Esfahani A, Shamohammadi Heidari Z. Manganese removal from aqueous solution by natural and sodium-modified zeolite. *Journal of Environmental Studies*. 2011;37(58):97-104 (in Persian).

Removal of Reactive Red 120 from aqueous solutions using surface modified natural zeolite

K. Naddafi¹, M. Gholami^{2,3*}

¹ Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

² Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

³Department of Environmental Health Engineering, Abarkouh Paramedical school, Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd, Iran

Received; 19 June 2013

Accepted; 17 September 2013

Abstract

Background & objective: Synthetic dyes are extensively used in various industries such as textile, leather tanning, plastic, pulp and paper. Since dyes are toxic and even carcinogenic, discharging dye-containing wastewater into the environment poses serious environmental and health problems. Therefore, the purpose of this paper was to evaluate the removal of Reactive Red 120 from aqueous solutions using surface modified natural zeolite.

Materials & Methods: The Semnan zeolite was sieved using standard sieves in size of 0.2 - 0.3 mm and then was modified by cationic surfactant. Batch adsorption studies carried out to study various parameters included contact time, initial concentration of Reactive Red 120, pH, and adsorbent dosage. The concentration of dye was measured using a UV-vis Spectrophotometer at the wavelength of 537 nm. Freundlich and Langmuir isotherms and Pseudo-first order and pseudo-second order kinetics were used to analyze the isotherm and kinetic data respectively.

Results: The adsorption studies indicated that increasing of the contact time, initial concentration of Reactive Red 120, decreasing pH and adsorbent dosage leads to increasing dye adsorption. Equilibration of Reactive Red 120 adsorption was reached at lapse of 90 min. Moreover, it was found that Langmuir isotherm ($R^2=0.9814$) and pseudo second-order kinetic ($R^2=0.9814$) are well fitted with our data.

Conclusion: The results of the study show that Iranian modified zeolite can be used effectively for removal of Reactive Red 120 in comparison with other parts of the world. Considering the cost, availability and ease of modification, it can be used to remove dye in industrial wastewater.

Key words: Reactive Red 120, Adsorption, Modified Zeolites

*Corresponding Author: Mgholami@alumnus.tums.ac.ir
Tel: +98 9171262204 Fax: +98 3526824880