



## حذف رنگ آزو از فاضلاب مصنوعی با استفاده از نانو-دیاتومیت تثبیت شده در

### آلژینات کلسیم

نویسندگان: علی اکبر خداپنده لو<sup>۱</sup>، رضادرویشی چشمه سلطانی<sup>۲</sup>، حاتم گودینی<sup>۳</sup>، محمد جواد طراحی<sup>۴</sup>، فاطمه فاضلی نیا<sup>۵</sup>

۱. کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، بیمارستان امام خمینی، سازمان تامین اجتماعی اراک

۲. نویسنده مسئول: دکتری مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی اراک

تلفن تماس: ۰۸۶-۳۳۶۶۲۰۲۴ Email: darvishi@arakmu.ac.ir

۳. دکتری گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی لرستان

۴. دکتری اپیدمیولوژی، گروه آمار زیستی و اپیدمیولوژی، دانشگاه علوم پزشکی لرستان

۵. کارشناسی ارشد مهندسی گروه بهداشت محیط، مرکز بهداشت شهرستان اراک، دانشگاه علوم پزشکی اراک

### چکیده

**مقدمه:** حضور رنگ های آلی تخلیه شده در محیط های آبی توسط صنایع نساجی می تواند موجب اثرات نامطلوب بر زندگی آبزیان و در نتیجه سلامت انسان باشد. بنابراین، رنگ زدایی از محیط های آبی برای حفاظت از محیط زیست ضروری می باشد. به همین دلیل، در این مطالعه نانو ذرات دیاتومیت در آلژینات کلسیم تثبیت شده و به عنوان جاذب نانو کامپوزیت برای حذف رنگ آلی آزویی (دایرکت آبی ۱۵) از محیط های آبی مورد استفاده واقع شد.

**روش بررسی:** در ابتدا، دیاتومیت ایرانی داخل یک آسیاب سیاره ای مجهز به کاربرد تنگستن طی مدت ۲۰ ساعت خرد شده و به اندازه نانو تبدیل گردید. برای تثبیت نانو ذرات دیاتومیت، محلول آلژینات سدیم ۲ درصد استفاده شد. میکروسکوپ الکترونی رویشی، پراش اشعه ایکس و آنالیز اسپکتروفتومتر مادون قرمز، برای تعیین مشخصات نانو ذرات دیاتومیت تثبیت شده استفاده گردید. ارلن مایر های ۵۰ میلی لیتری بعنوان راکتورهای آزمایشگاهی جریان ناپیوسته استفاده شدند. غلظت های مورد نظر محلول رنگ، بوسیله رقیق سازی محلول ذخیره (یک گرم بر لیتر) آماده شدند. تأثیر پارامترهای مختلف عملیاتی نظیر pH، زمان تماس، مقدار جاذب، غلظت اولیه رنگه همراه ایزوترم و کینتیک جذب مورد بررسی قرار گرفتند. پس از هر آزمایش میزان غلظت رنگ باقیمانده به روش اسپکتروفتومتری اندازه گیری گردید.

**یافته ها:** مطابق با نتایج، با افزایش زمان تماس و دوز جاذب، میزان جذب رنگ آلی افزایش یافت، در حالی که کاهش غلظت اولیه رنگ منجر به کاهش میزان جذب آن گردید. جذب رنگ دایرکت آبی ۱۵ در شرایط قلبایی مطلوب تر بود. دیاتومیت تثبیت شده در مقایسه با دیاتومیت خام، منجر به افزایش جذب رنگ گردید. مطابق با ضریب همبستگی بدست آمده، جذب دایرکت آبی ۱۵ از مدل کینتیک درجه دوم کاذب و مدل ایزوترم لانگموئر تبعیت نمود. حداکثر ظرفیت جذب نانو کامپوزیت دیاتومیت/آلژینات برای دایرکت آبی ۱۵ معادل ۳۳/۲۲ میلی گرم بر گرم بدست آمد.

**نتیجه گیری:** نتایج این تحقیق نشان داد که نانو کامپوزیت دیاتومیت/آلژینات، به دلیل کارایی بالا، در دسترس بودن معادن دیاتومیت در کشور و هزینه پایین، می تواند به طور مؤثری برای رنگ زدایی از پساب های نساجی به کار رود.

**واژه های کلیدی:** رنگ آلی آزو، جذب، نانو کامپوزیت، ایزوترم، کینتیک

## طلوع بهداشت

دو ماهنامه علمی پژوهشی

دانشکده بهداشت یزد

سال چهاردهم

شماره: ششم

بهمن و اسفند ۱۳۹۴

شماره مسلسل: ۵۴

تاریخ وصول: ۱۳۹۳/۱۰/۹

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۱۱/۴



## مقدمه

از جمله معضلات نواحی کم بارانی نظیر کشور ایران، کمبود آب جهت مصارف شهری و صنعتی است، لذا احیاء مجدد پساب‌های صنعتی اهمیت بسزایی داشته و ارائه راهکار جهت تصفیه این پساب‌ها و مصرف دوباره آن در صنعت یا کشاورزی، از ضروریات است. صنعت نساجی به علت وجود رنگ‌زاهای آلی، سورفاکتانت‌ها و سایر مواد آلی سمی و دیرتجزیه پذیر زیستی در پساب‌شان، حائز اهمیت بوده و تخلیه این پساب‌ها، باعث صدمات عدیده‌ای در محیط زیست شده است (۱). صنعت نساجی در میان صنایع گوناگون، با توجه به حجم بالای تخلیه پساب و ترکیب اجزاء آن، جزء آلاینده‌ترین صنایع رتبه‌بندی می‌شود. در این پساب‌ها، آزو جزء بزرگ‌ترین و متنوع‌ترین گروه از رنگ‌زاهای آلی مصنوعی با بیش از ۳۰۰۰ نوع مختلف است. سالانه ۷۰۰۰۰۰ تن رنگ‌زای آلی در دنیا تولید می‌شود که تقریباً ۵۰٪ آن‌ها ترکیبات آزو بوده، و به صورت گروه‌های مختلف اسیدی، بازی، مستقیم، دیس پرس، آزوئیک و پیگمنت‌ها دسته‌بندی می‌شوند (۲). رنگ‌زاهای آلیدر محیط‌های آبی از فتوسنتز گیاهان آبی جلوگیری کرده و به علت ماهیت سمی، جهت آبیان خطرناک می‌باشند. این رنگ‌زاهای منشأ تولید محصولات جانبی خطرناک، از طریق اکسیداسیون، هیدرولیز و سایر واکنش‌های شیمیایی دیگر در پساب بوده و با تولید آمین‌های آروماتیک سمی برای انسان سرطان‌زا می‌باشند، بنابراین تصفیه پساب صنایع نساجی از اهمیت زیادی به لحاظ زیست‌محیطی برخوردار است (۳).

روش‌های مختلفی نظیر تصفیه بیولوژیک، جذب سطحی، فناوری غشایی، کواگولاسیون و فلوکولاسیون، فرآیندهای

الکتروشیمیایی و اکسیداسیون پیشرفته جهت حذف رنگ از محیط‌های آبی استفاده شده‌اند (۴). با توجه به سمیت رنگ‌زاهای جهت میکروارگانیزم‌ها، تجزیه بیولوژیک آن‌ها عملی نبوده، لذا فرآیندهای فیزیکوشیمیایی به‌ویژه جذب سطحی با جاذب‌های جامد نظیر کربن فعال، زغال سنگ نارس و چوب نما (تورب و لیگ نیت) و خاکستر، با توجه به سادگی فرآیند، عدم حساسیت به محیط سمی، هزینه کم و سهولت بهره‌برداری استفاده شده است (۵). در حال حاضر کاربرد کربن فعال به دلیل هزینه بالای سرمایه‌گذاری و بازیابی آن محدود شده است (۶). لذا کاربرد جاذب‌های کم‌هزینه، مثل ترکیبات معدنی با محتوی سیلیس بالا (مثل خاک رس و...)، با توجه به کارایی بالا در جذب آلاینده‌های مختلف، روند روبه رشدی جهت حذف رنگ‌زاهای راکتیو، مستقیم، دیسپرس، اسیدی و بازی داشته است. از جمله مواد با قابلیت جذب بالا، خاک دیاتومیت است که به صورت طبیعی در رسوبات دریایی یافت می‌شود. این ترکیب به واسطه محتوای سیلیس بالا و حضور گروه‌های عملکردی سطحی جهت جذب رنگ‌زاهای آلی استفاده شده است. دیاتومیت، درجه تخلخل و نفوذپذیری بالا دارد و جایگزین مناسب و ارزان‌قیمتی برای حذف رنگ از فاضلاب صنعتی خواهد بود (۱).

امروزه کاربرد فناوری نانو جهت توسعه جاذب‌هایی با ابعاد ریز، با توجه به مساحت سطح زیاد و خصوصیات ویژه، روند روبه رشدی داشته و می‌تواند کارایی فرآیند جذب سطحی جهت رنگ‌زدایی از پساب‌های رنگی را به میزان قابل ملاحظه ارتقاء دهد، بنابراین در این مطالعه تبدیل دیاتومیت به ابعاد نانو با استفاده از آسیاب نمونه اولیه مدنظر قرار گرفت.



اهداف در نظر گرفته شده جهت مطالعه به صورت قاعده مند (احتمالی منظم) صورت گرفت. در کلیه مراحل نیز جهت تجزیه و تحلیل داده ها از نرم افزار آماری Excel استفاده شد. در این مطالعه آلزینات سدیم دارای درجه آزمایشگاهی (کارلسروهه آلمان)، رنگ از کمپانی نساجی الوان ثابت ایران و کلیه معرف ها و مواد شیمیایی دارای درجه آزمایشگاهی بوده از شرکت مرک آلمان تهیه شده اند.

آماده سازی جاذب برای آماده سازی نانوکامپوزیت دیاتومیت/آلزینات، ابتدا ۱۰ گرم پودر آلزینات سدیم را به تدریج داخل ۵۰۰ میلی لیتر آب مقطر حل کرده، مخلوط حاصله را ۲۴ ساعت بر روی شیکر مغناطیسی با ۲۵۰ دور در دقیقه قرار داده تا مخلوط یکنواخت گردد. سپس ۱۰ گرم نانودیاتومیت را به آرامی به مخلوط هموزن آلزینات سدیم افزوده و پس از انحلال با همزن دستی، مخلوط را ۶ ساعت درون حمام اولتراسونیک (Elmasonic E30H, Elma-Hans) در دمای (Schmidbauer GmbH & Co.KG, Germany) در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد قرار می دهیم تا مخلوط یکنواخت شود. مخلوط حاصله را به صورت قطره قطره (با یک سرنگ ۱۰ میلی لیتر) بر روی محلول کلرید کلسیم ۰/۵ مولار می چکانیم تا دانه های جاذب شکل بگیرد. دانه ها را به وسیله صافی واتمن از محلول جدا نموده و پس از شستشو (۳ مرحله با آب مقطر) و آبکشی، ۴۸ ساعت در دمای محیط قرار می دهیم تا خشک شده و اندازه واقعی خود را باز یابند. در نهایت دانه های خشک را آسیاب نموده و بامش های ۱۰، ۲۰ و ۴۰ دانه بندی شده و ذرات عبوری از مش ۴۰ به عنوان جاذب در آزمایش های مورد استفاده قرار گرفت (۱۳).

کاربرد جاذب با ابعاد نانو، با توجه به احتمال حضور این ذرات در پساب راکتور و نیز کاهش پتانسیل استفاده مجدد آن، با تثبیت ذرات ریز جاذب در پلیمرهای طبیعی نظیر کاراژینان، آلزینات، ژل های مصنوعی نظیر پلی وینیل کلراید و پلی آکریلامید مدنظر واقع شده است (۷، ۸، ۹). در بین مواد پلیمری، آلزینات جهت تثبیت جاذب هایی با محتوی سیلیس مطلوبیت بیشتری دارد (۱۰). در ضمن فرآیند تثبیت گامی ضروری در راستای افزایش پتانسیل جذب و کاربرد جاذب در مقیاس میدانی به حساب می آید (۱۱). آلزینات، یک پلیمر طبیعی تولید شده از جلبک قهوه ای دریایی (سارگاسوم تراریوم) است که با توجه به ویژگی هایی نظیر بهره برداری آسان، آب دوستی، ظرفیت جذب سطحی بالا، حلالیت بالا در آب، ساختار طبیعی و غیر سمی و تجزیه پذیری بیولوژیکی به طور گسترده جهت تثبیت جاذب های مختلف استفاده شده است (۱۲).

هدف از این پژوهش، تثبیت دیاتومیت ایرانی با ابعاد نانو درون آلزینات و کاربرد آن به عنوان جاذب جهت حذف رنگ نساجی از محیط های آبی است. رنگ زاهای آزو، به عنوان آلاینده هدف مورد استفاده قرار خواهند گرفت و تأثیر برخی از متغیرها همچون pH محلول، غلظت اولیه رنگ، دوز جاذب، زمان تماس رنگ با جاذب، تثبیت، قابلیت استفاده مجدد جاذب و تأثیر آنیون ها مورد بررسی قرار خواهند گرفت (۱۳).

### روش بررسی

این پژوهش یک مطالعه تجربی آزمایشگاهی بوده، از فاضلاب مصنوعی حاوی غلظت های مختلف رنگ استفاده گردید. تعداد ۱۴۷ نمونه با توجه به ۳ بار انجام هر آزمایش در نظر گرفته شد. نمونه برداری از فاضلاب مصنوعی حاوی رنگ با توجه به



با معادله  $q = \frac{(c_0 - c_e) \times v}{M}$  (۱) محاسبه گردید (۱۳). در این معادله  $c_0, c_e, q$  به ترتیب مقدار رنگ جذب شده ( $mgg^{-1}$ )، غلظت اولیه و خروجی رنگ ( $mg l^{-1}$ ) از محلول،  $v$  حجم محلول (L) و  $M$  وزن جاذب (g) است (۱۴، ۱۵). ساختار سطحی جاذب با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)(KYKY, Model: EM 3200, China) بررسی گردید. ساختار کریستالی جاذب و نیز اندازه کریستال نانو ذرات دیاتومیت حاصله با استفاده از آنالیز پراش اشعه ایکس (PANalytical; (XRD Model: X'Pert Pro MPD, the Netherlands) تعیین گردید.

#### یافته‌ها

متوسط اندازه کریستال‌های بیوسیلیکا حدود ۱۷ نانومتر به دست آمد (مطابق با شکل ۲). تثبیت منجر به افزایش کارایی جاذب شده است. حداکثر جذب در pH قلیایی اتفاق افتاد. با افزایش غلظت اولیه رنگ کارایی جاذب کاهش داده شد. با افزایش دوز جاذب و زمان واکنش کارایی جاذب افزایش یافت. کارایی جاذب طی استفاده مجدد اول، دوم و سوم به ترتیب به ترتیب افزایش، کاهش و کاهش داشته است. ایزوترم لانگموئر و مدل کینتیک درجه دوم کاذب توصیف کننده فرایند جذب دایرکت آبی ۱۵ بر روی نانو کامپوزیت دیاتومیت / آلژینات می‌باشند (مطابق با جدول ۱). آنیون‌های سولفات و کلراید باعث افزایش و نیترات، فسفات و کربنات، منجر به کاهش کارایی جاذب شدند.

روش آزمایش: از ارلن مایرهای ۵۰ میلی‌لیتری به‌عنوان راکتورهای جریان ناپیوسته، برای بررسی تأثیر پارامترهای مؤثر بر جذب از قبیل pH، زمان واکنش، دوزاژ جاذب، غلظت اولیه رنگ، تثبیت، استفاده مجدد و آنیون‌ها استفاده شد. برای اختلاط از همزن اوربیتال و جهت تنظیم pH از اسید کلریدریک و سود ۰/۱ مولار استفاده گردید. پس از تعیین مقادیر بهینه هر متغیر، کارایی نانو کامپوزیت در چرخه‌های متوالی بهره‌برداری مورد بررسی واقع شد، به نحوی که پس از هر بار استفاده در شرایط بهینه، جاذب جداسازی شده و پس از شستشو با آب مقطر و اسید سولفوریک ۰/۱ مولار (۳۰ دقیقه غوطه‌وری داخل اسید)، و آبکشی، در دمای محیط آزمایشگاه خشک شده، دوباره به‌عنوان جاذب (تا ۳ مرحله) استفاده گردید. برای بررسی تأثیر تثبیت بر میزان جذب دایرکت آبی ۱۵ در شرایط بهینه سایر متغیرها، تأثیر هر یک از ذرات نانودیاتومیت و آلژینات (۲/۵ گرم بر لیتر) بررسی گردید. در مرحله آخر نیز با افزودن ۰/۰۵ مول از هر یک از آنیون‌های نیترات، سولفات، کلراید، فسفات و کربنات در شرایط بهینه سایر متغیرها، تأثیر آن‌ها بر میزان جذب و کارایی جاذب ارزیابی گردید. تجزیه و تحلیل pH: به وسیله pH متر دیجیتال (lovi bond) تنظیم گردید. در پایان هر دوره آزمایش مواد معلق و شناور بر سطح محلول به مدت ۵ دقیقه با ۴۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفوژ گردید. رنگ دایرکت آبی ۱۵ باقیمانده در محلول، با اسپکتروفتومتر UV-VIS (WPA- Light wave II) در طول موج ۶۱۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. مقدار رنگ جذب شده،



جدول (۱) - نتایج محاسبات ایزوترم و سینتیک جذب رنگ دایرکت آبی ۱۵

نتایج	پارامترها	نوع مدل
۰/۹۷۷۴	$R^2$	درجه اول کاذب سینتیک
۰/۰۶۲	$k_{1,ads}(\text{min}^{-1})$	
۰/۶۴۰	$q_e(\text{mg g}^{-1})$	
۰/۹۹۹۷	$R^2$	درجه دوم کاذب
۰/۰۳۹۲۸	$K_{2,ads}$	
۸/۵۶۲	$(\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$	
	$q_e(\text{mg g}^{-1})$	
۰/۸۷۱۱	$R^2$	انتشار درون ذره‌ای
۰/۰۸۷۵	$k_p(\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5})$	
۷/۲۸۰۹	C	
۰/۹۸۰۳	$R^2$	لانگموئر ایزوترم
۳۳/۲۲	$q_{max}(\text{mg g}^{-1})$	
۰/۰۱۲۳	$K(\text{l mg}^{-1})$	
۰/۲۸۹ - ۰/۹۶۴	$R_L$	
۰/۹۷۵۳	$R^2$	فرنلایخ
۰/۶۵۱	$K_F(\text{mg g}^{-1})$	
۱/۳۶۸	n	

### بحث و نتیجه‌گیری

خصوصیات ساختاری جاذب:

شکل ۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی نانودیاتومیت خام (الف) و نانودیاتومیت تثبیت شده (ب) را نشان می‌دهد. شکل ۱ (الف) نشان می‌دهد که نانو ذرات دیاتومیت به دست آمده، دارای ساختار یکنواختی به لحاظ اندازه بوده و در ضمن توزیع یکنواختی نیز دارند. باین وجود، همان‌طور که از شکل ۱ (ب) می‌توان استنباط نمود، تثبیت نانو ذرات دیاتومیت در ماتریکس آلژینات کلسیم باعث نیل به یک ساختار یکدست تر و یکنواخت تر گردیده است. تثبیت نانو ذرات جاذب، باعث

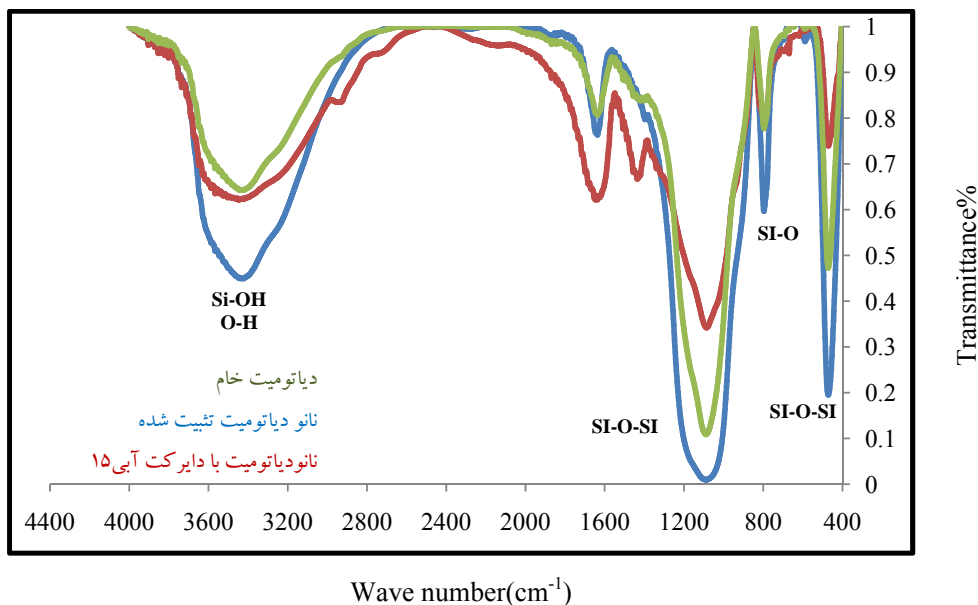
افزایش نگهداشت جاذب در راکتور خواهد شد، ضمن آنکه امکان استفاده از جاذب را در چرخه‌های متوالی بهره‌برداری میسر می‌سازد. جهت بررسی ساختار کریستالی نانو ذرات دیاتومیت از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده شد. الگوی آنالیز پراش اشعه ایکس در شکل ۲ نشان داده شده است. با توجه به طیف حاصله، پیک‌های به دست آمده مطابق با فاز سیلیکا بوده که حضور سیلیس در ساختمان دیاتومیت را نشان می‌دهد. لذا مطابق با الگوی به دست آمده، قطر کریستال‌های دیاتومیت با استفاده از رابطه (۲) تعیین شد (۱۳).

$$(۲) \quad D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

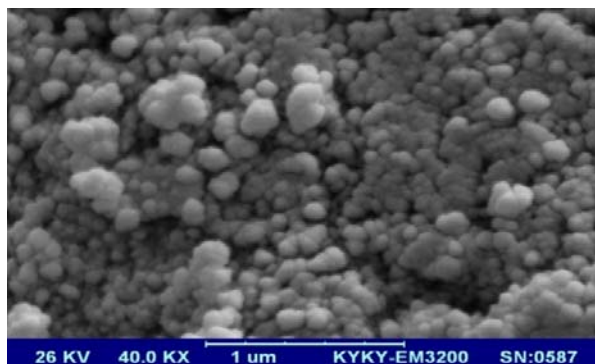


ول (Si-OH) و نقش این گروه در جذب مولکول‌های رنگ‌بر روی سطح جاذب باشد (۱۷، ۱۶، ۱۵). پیک‌های واقع شده در عدد موج ۱۱۲۲، ۸۰۸ و ۴۸۲ عکس سانتیمتر نیز در نتیجه حضور گروه‌های Si-O-Si غیرمتقارن، Si-O و ارتعاش خمشی Si-O-Si است (۲۱، ۲۰، ۱۹، ۱۸). ساختار دیاتومیت حاوی گروه‌های سیلان ول با اتم‌های اکسیژن است که می‌تواند جهت جذب آلاینده‌های هدف عمل نماید. تصویر اکتسابی نشان می‌دهد که شدت پیک‌های مذکور بعد از جذب رنگ‌های مورد مطالعه کاهش می‌یابد که بیانگر نقش گروه‌های عملکردی مرتبط با این پیک‌ها در جذب مولکول‌های رنگ است. گروه‌های هیدروکسید نقش مهمی در جذب مولکول‌های رنگ از طریق پیوند هیدروژنی ایفا می‌کنند که در سطح دیاتومیت به فراوانی یافت می‌شوند (۱۸).

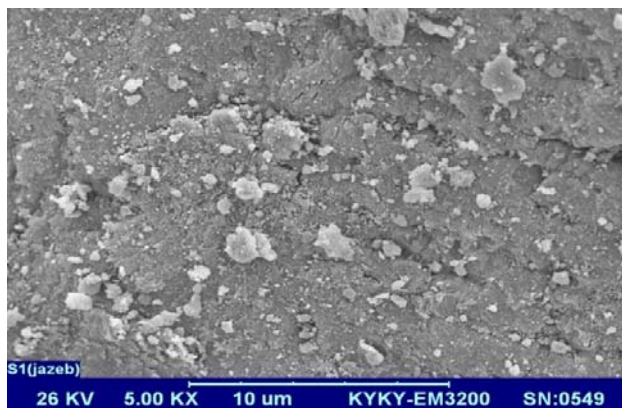
که D متوسط اندازه کریستال‌ها (برحسب آنگستروم)،  $\lambda$  طول موج اشعه  $(\alpha = 1/54.056 A^\circ)$  تمام  $\beta$  عرض در نصف ماکزیمم شدت پیک (راد) و  $\theta$  زاویه پراش (انکسار) است. مطابق با معادله (۲) و بر اساس حداکثر پیک الگوی XRD سیلیکای خالص (شکل ۲)، متوسط اندازه کریستال‌های نانودیاتومیت به دست آمده از طریق آسیاب سیاره‌ای ۱۷ نانومتر تعیین گردید. آنالیز FTIR جهت تعیین نقش گروه‌های عملکردی سطحی در جذب رنگ‌های مورد مطالعه انجام گرفت. نتایج این آنالیز در نمودار (۱) نشان داده شده است. پیک‌های حاصله در نمودار مذکور نشان می‌دهد که گروه عملکردی هیدروکسید (O-H) در عدد موج ۳۵۰۰ عکس سانتیمتر نقش مهمی در جذب آلاینده هدف ایفا می‌کنند. همچنین این پیک می‌تواند مبین حضور گروه عملکردی سیلان



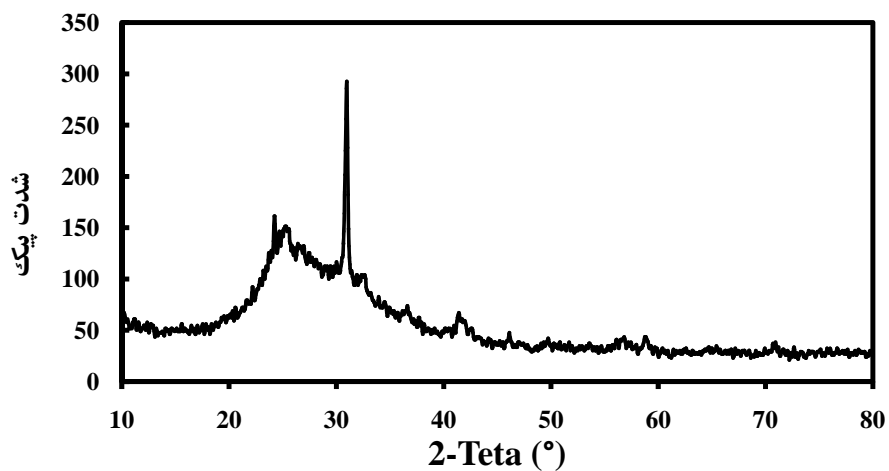
نمودار ۱: FTIR - نمودارهای مربوط به نتایج فرایند جذب رنگ دایرکت آبی ۱۵



شکل ۱(الف): تصویر میکروسکوپ الکترونی نانو یاتومیت خام



شکل ۱(ب): تصویر نانو دیاتومیت تثبیت شده در آلژینات کلسیم



شکل ۲: طیف آنالیز پراش اشعه ایکس جهت نانو ذرات دیاتومیت به عنوان جاذب پیش از تثبیت



افزایش pH، راندمان حذف افزایش یافته است، به نحوی که حداکثر میزان جذب در pH برابر ۱۰ به دست آمده است (۲۴). در ادامه با افزایش pH از ۹ تا ۱۱ میزان جذب از ۹/۹۰ به ۹/۷۴ میلی گرم بر گرم کاهش می یابد، زیرا در pH ۱۰ درجه یونیزاسیون ماده جاذب نانو-کامپوزیت و مقدار یون های هیدروکسیل (OH<sup>-</sup>) افزایش می یابد، که این افزایش منجر به افزایش نیروی دافعه الکترواستاتیکی بین بار منفی سطح جاذب و آنیونای ماده جاذب شونده رنگ دایرکت آبی ۱۵ شده، در نتیجه میزان حذف کاهش داشته است. در تحقیق دیگری نیز بصری و همکاران دریافتند که با افزایش pH تا ۹، میزان حذف فنل (ماده آنیونی) افزایش یافته و پس از آن با افزایش بیشتر pH، میزان حذف کاهش می یابد (۲۵). در پژوهش Wenhui Xiong و همکارش در خصوص جذب فسفر به وسیله دیاتومیت اصلاح شده، نتیجه گرفتند که حداکثر جذب در pH ۴ و ۵/۸ اتفاق می افتد (۲۵). در پژوهش انجام گرفته توسط Baojiao Gao و همکارانش نشان داده شد که سطوح ذرات دیاتومیت در pH های متفاوت محلول دارای پتانسیل متفاوتی می باشد، به نحوی که در گستره نامحدود دارای بار منفی می باشد که به طور طبیعی به وسیله SiO<sub>2</sub> ایجاد شده است. به طور روشن نقطه ایزوالکتریک ذرات دیاتومیت خام در pH برابر ۲ بوده و شبیه ذرات SiO<sub>2</sub> می باشد. همچنین ارتباط نزدیکی بین پتانسیل ذرات دیاتومیت تثبیت شده و مقادیر PH محلول وجود دارد. پتانسیل ذرات دیاتومیت تثبیت شده در مقادیر نامحدود pH، مثبت بوده و نشان دهنده این موضوع است که ذرات دیاتومیت اصلاح شده به طور مثبت باردار شده اند. پس از تثبیت، نقطه ایزوالکتریک از pH ۲/۵ به ۱۰/۵ انتقال می یابد. لذا پس از تثبیت مشخصات بار

تأثیر pH اولیه : محدوده pH اولیه برای ارزیابی تأثیر آن بر میزان جذب دایرکت آبی ۱۵، از ۳ تا ۱۱ تغییر داده شد. مطابق با نمودار (۴)، با افزایش pH از ۳ تا ۵، میزان جذب از ۵/۲ به ۴/۹۴ میلی گرم بر گرم کاهش یافته است. با توجه به اینکه pH<sub>ZPC</sub> جاذب نانو کامپوزیت دیاتومیت/آلژینات برابر با ۵ است، لذا سطح جاذب در pH کمتر از ۵، دارای بار مثبت است، لذا میزان جذب رنگ آنیونی دایرکت آبی ۱۵، در pH ۳، افزایش می یابد، که به دلیل افزایش نیروی جاذبه بین ماده جاذب کاتیونی و رنگ آنیونی است. که نتایج مشابهی توسط بانات و همکاران در خصوص جذب فنل بر روی بنتونیت و همچنین وارگس و همکاران گزارش شده است. مطابق با گزارش این محققین در pH کمتر از pH<sub>ZPC</sub> سطح جاذب توسط عوامل کربوکسیلیک حاوی پروتون احاطه شده است، لذا بار مثبت سطح جاذب افزایش یافته و به دلیل ماهیت آنیونی رنگ، شرایط جاذبه الکترواستاتیکی میان ماده جاذب و ماده جذب شونده افزایش یافته، در نتیجه میزان جذب افزایش می یابد که این شرایط در خصوص جاذب ما نیز حاکم بوده است (۲۲، ۲۳).

در ادامه با افزایش pH از ۵ به ۷ و سپس به ۹، به ترتیب میزان جذب از ۴/۹۴ به ۷/۸۴ و ۹/۹۰ میلی گرم بر گرم افزایش یافته است، لذا افزایش جذب در pH قلیایی بیانگر این موضوع است که جذب در این محدوده از pH، تحت تأثیر بار الکتریکی ماده جاذب و ماده جذب شونده نبوده (تبادلی نیست) و از نیروی جاذبه الکترواستاتیکی تبعیت ننموده و ناشی از پیوند شیمیایی هیدروژنی است. در تحقیقات دیگری نیز توسط استا سینا کینز و همکارانش در خصوص حذف ماده جذب شونده آنیونی فنل توسط جاذب به دست آمده از هسته خرما، مشاهده کردند که با





می دهد، در سلولهای تثبیت شده با افزایش غلظت اولیه رنگ، میزان رنگ زدایی ویژه افزایش یافته و راندمان کاهش می یابد (۲۰). سایر پژوهش های انجام شده در خصوص جذب رنگهای نساجی بر روی دیاتومیت، نیز بیانگر این موضوع است که، با افزایش غلظت اولیه رنگ، میزان راندمان جذب رنگ نساجی کاهش یافته است (۲۷). در نهایت با لحاظ جمیع شرایط فنی اقتصادی غلظت بهینه رنگ دایرکت آبی ۱۵ معادل ۲۰ میلی گرم بر لیتر، جهت ادامه آزمایشات انتخاب گردید.

مطالعات ایزوترمی برای ارزیابی کارایی جاذب در مقیاس کاربردی و اهداف طراحی انجام می شوند (۳۳). طی مطالعات جذب، مدل‌های لانگموئر و فروندلیخ به عنوان مدل‌های ایزوترمی به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته اند. فرم خطی از مدل لانگموئر در معادله ۳ نشان داده شده است.

$$(3) \frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{kq_m} + \frac{c_e}{q_m}$$

شده در واحد وزن جاذب، مولکولهای رنگ جذب نشده در محلول و همبستگی محلولهای اتصال (ثابت لانگموئر) می باشند (۳۳، ۳۴). همچنین مدل ایزوترمی لانگموئر، بوسیله فاکتور جداسازی ( $R_L$ ) و مطابق با معادله ۴ ارائه شده است.

$$(4) R_L = \frac{1}{1 + C_o K}$$

که  $C_o$  ( $\frac{mg}{l}$ ) غلظت اولیه رنگ می باشد (۳۵، ۳۶). فرم خطی ایزوتوم فروندلیخ در معادله ۵ نشان داده شده است.

$$(5) \log q_e = \log K_F + \frac{1}{n \log C_e}$$

که  $q_e$  بر حسب  $K_F, n - \frac{mg}{g}$  به ترتیب مقدار رنگ جذب شده به ازای هر واحد وزن جاذب، ثابت شدت جذب و ثابت ظرفیت است (۳۶، ۳۷). نتایج به دست آمده از بررسی معادلات ایزوترمی مربوط به رنگ دایرکت آبی ۱۵ در جدول (۱)

الکتریکی ذرات سطوح دیاتومیت اصولاً تحت تأثیر مشخصات ماکرو مولکولی ماده تثبیت کننده آلژینات تغییر می یابد (۲۶). در ضمن جذب بر روی دیاتومیت تحت تأثیر فاکتورهای متفاوتی همچون pH محلول، بار سطحی دیاتومیت، ذرات ماده جذب شونده و درجه یونیزاسیون محلول می باشد (۲۷). لازم به ذکر است که جذب در pH کمتر از ۷ وابسته به قدرت یونی بوده و در pH بالاتر از ۷ مستقل از قدرت یونی می باشد (۲۶). در نهایت با توجه به مباحث فنی و اقتصادی pH برابر ۷ به عنوان pH بهینه جهت ادامه آزمایشها در نظر گرفته شد.

تأثیر غلظت اولیه رنگ و مطالعات ایزوترم:

جهت ارزیابی، غلظت ورودی رنگ از ۳ تا ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر تغییر داده شد. با افزایش غلظت اولیه رنگ از ۳ تا ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر، میزان جذب رنگ به ازاء جرم جاذب، از ۱/۱۸ تا ۲۲/۴۶ میلی گرم بر گرم افزایش داشته است، در حالی که راندمان جذب و کارایی جاذب سیر نزولی داشته، و از ۹۸/۶ درصد به ۲۸/۰۷ درصد کاهش یافته است، زیرا تعداد مکانهای فعال جذب در سطح جاذب برای آئینهای رنگ، به علت پر شدن ظرفیت جذب و عدم کارایی آن در غلظت‌های بالا، کاهش می یابد (۲۸، ۲۹). به طور کلی این شرایط در خصوص کارایی جاذب و میزان جذب به ازاء جرم ماده جاذب، می تواند در ارتباط با افزایش در فشار گرادیان توده ماده جاذب و ماده جذب شونده باشد، به طوریکه این فشار مولکولهای رنگ دایرکت آبی ۱۵ را از توده محلول به سطح جاذب انتقال می دهد، که تحقیقات مشابه نیز مؤید این مسئله می باشد (۳۰). همچنین توام با افزایش غلظت، ظرفیت جذب رنگ داخل توده  $(\frac{mmol}{g} - q_e)$  برای دیاتومیت تثبیت شده افزایش می یابد که در ارتباط با افزایش نیروی حرکتی گرادیان غلظت می باشد (۳۱، ۳۲). به طور کلی پژوهش های دیگری نیز نشان



نشان می‌دهد، فرایند جذب این رنگ بر روی نانو-کامپوزیت دیاتومیت/آلژینات با توجه به ضریب همبستگی یا رگرسیون بالاتر ( $R^2=0/9803$ )، همخوانی بیشتری با ایزوترم لانگموئر دارد. به عبارت دیگر ایزوترم لانگموئر مدل بهتری جهت توصیف فرایند جذب است. بر اساس این مدل، ماکزیمم میزان جذب نانو کامپوزیت دیاتومیت/آلژینات، برای جذب رنگ دایرکت آبی ۱۵، ۳۳/۲۲ میلی گرم بر گرم است. مطابق جدول (۱) میزان فاکتور جدایی ( $R_L$ ) رنگ دایرکت آبی ۱۵، ۰/۲۸۹ تا ۰/۹۶۴ است، که نشان‌دهنده مطلوبیت جذب بر روی نانو کامپوزیت تثبیت شده است. در پژوهش صدیقه کامران و علی آزاد (۱۳۹۱)، رنگ بری رنگ دایرکت زرد ۱۴۲ از محلول‌های آبی توسط جاذب نانو ذرات مغناطیسی، با بررسی فاکتورهای مؤثر بر جذب نظیر pH، غلظت رنگ، زمان و مقدار جاذب ارزیابی گردید و نتایج نشان داد فرایند جذب سطحی رنگ، از مدل ایزوترمی لانگموئر ( $R^2=0/999$ ) تبعیت می‌کند (۳۸). در پژوهشی yizhe wang و همکاران (۲۰۱۳) طی بررسی جذب رنگ متیلن بلو با استفاده از نانو کامپوزیت آلژینات / خاک رس آلی (ILLite-Smectite)، دریافتند که فرایند جذب با ایزوترم لانگموئر همبستگی بیشتری دارد (۳۹). Zhang Jian و همکاران (۲۰۱۲) ضمن بررسی مطالعات تعادل جذب متیلن بلو به وسیله دیاتومیت تصفیه شده با هیدروکسیل سدیم دریافتند، جذب از مدل ایزوترم لانگموئر پیروی می‌کند (۴۰).

تأثیر دوز جاذب :

جهت بررسی تأثیر مقدار جاذب بر میزان جذب رنگ دایرکت آبی ۱۵، دوز جاذب از ۰/۵ تا ۵ گرم بر لیتر تغییر داده شد. در طی این آزمایش‌های مقادیر pH، زمان تماس و غلظت اولیه رنگ به ترتیب برابر ۷، ۹۰ دقیقه و ۲۰ میلی گرم لیتر به طور ثابت در نظر گرفته شدند. افزایش دوز جاذب از ۰/۵ تا ۵ گرم بر لیتر منجر به

افزایش میزان راندمان جذب از ۷۸/۴۵ تا ۸۵/۱۵ درصد گردید، با این شرایط که، با افزایش میزان جاذب از ۰/۵ تا ۲/۵ گرم بر لیتر، شاهد افزایش سریع راندمان جذب از ۴۵/۷۸ درصد تا ۸۴/۵۵ درصد هستیم، در حالی که افزایش بیشتر میزان جاذب از ۲/۵ تا ۵ گرم بر لیتر منجر به افزایش راندمان از ۸۴/۵۵ تا ۸۵/۱۵ درصد شده است، که بسیار ناچیز است. لذا به لحاظ اقتصادی و فنی ۲/۵ گرم بر لیتر، به عنوان دوز بهینه جاذب انتخاب گردید. در شرایط بهینه جاذب میزان جذب رنگ دایرکت آبی ۱۵، ۶/۷۶ میلی گرم بر گرم جرم جاذب است. با افزایش دوز جاذب، میزان جذب رنگ افزایش می‌یابد، که این مسئله در ارتباط با افزایش تعداد محل‌های جذب بر روی ماده جاذب است، ولی میزان جذب رنگ در واحد جرم جاذب کاهش یافته، ولی راندمان جذب سیر صعودی دارد. افزایش سریع در میزان راندمان جذب رنگ دایرکت آبی ۱۵، با افزایش مصرف ماده جاذب از ۰/۵ تا ۲/۵ گرم بر لیتر، در ارتباط با محل‌های اتصال بیشتر برای جذب است (۴۱، ۴۲، ۴۳). افزایش ناچیز جذب، با افزایش دوز جاذب از ۲/۵ تا ۵ گرم بر لیتر می‌تواند در ارتباط با تغییر در شیب غلظت مولکول‌های رنگ بین توده محلول و جاذب بوده و یا ممکن است مربوط به کاهش کل ناحیه سطحی قابل دسترس جاذب باشد که به علت بر روی هم افتادن و یا تراکم محل‌های جذب و در نتیجه کاهش سطح مؤثر و کلوخه شدن جاذب باشد (۲۷، ۲۹، ۳۰، ۴۳).

تأثیر زمان واکنش و مطالعه کینتیک :

زمان تماس یکی از متغیرهای مهم در واکنش‌های شیمیایی است اصولاً در این واکنش‌ها یک زمان تماس بهینه و یا زمان تعادل واکنش تعریف می‌شود، که در آن میزان حذف آلاینده



هشت وجهی) رخ می‌دهد. به عبارتی جذب ابتدا در سطوح خارجی رخ داده و سپس به سطوح دیگر انتقال می‌یابد. از این رو طی زمان‌های ابتدایی بیشتر جذب اتفاق می‌افتد و پس از آن تغییرات جذب به حداقل رسیده و جذب به ثبات می‌رسد (۲۰، ۶). بنابراین به لحاظ فنی و اقتصادی زمان واکنش ۹۰ دقیقه، به عنوان زمان بهینه (تعادل) برای ادامه آزمایش‌های انتخاب گردید.

همان‌گونه که می‌دانیم مطالعات کینتیک، یکی از مهم‌ترین روش‌های طراحی و راه‌اندازی تأسیسات جذب در مقیاس کامل است (۴۶). این مطالعات برای انتخاب شرایط بهره‌برداری بهینه در کاربردهای صنعتی مورد نیاز است و برای تعیین میزان جذب آلاینده و زمان مورد نیاز برای تعادل مفید است (۴۷). مطالعه کینتیک برای جذب رنگ دایرکت آبی ۱۵، بر روی نانوکامپوزیت دیاتومیت/آلژینات، با توجه به زمان بهینه واکنش (۹۰ دقیقه) انجام گرفت. بر این اساس، ۳ مدل اصلی کینتیک درجه اول کاذب، درجه دوم کاذب و انتشار درون‌ذره‌ای برای ارزیابی مکانیسم جذب استفاده شدند. در اغلب مطالعات جذب از دو مدل درجه اول و درجه دوم کاذب استفاده می‌شود (۴۸). فرایند جذب در این مطالعات خطی است (۴۷). فرم خطی مدل کینتیک درجه اول کاذب در معادله (۶) نشان داده شده است.

$$(6) \log(q_e - q_t) = \log q_e - \left( \frac{k_{1,ads}}{2.303} \right) t$$
 که  $\left( \frac{mg}{g} \right) q_t$  و  $\left( \frac{mg}{g} \right) k_{1,ads}$  به ترتیب بیانگر، مقادیر جذب رنگ در زمان تعادل، مقدار جذب رنگ در زمان  $t$  و ثابت سرعت می‌باشند (۴۸). فرم خطی مدل کینتیک درجه دوم کاذب در معادله (۷) ارائه شده است.

$$(7) \frac{t}{q_t} = \left( \frac{1}{\{k_{2,ads} q_e^2\}} \right) + \left( \frac{1}{q_e} \right) t$$

به حالت تعادل می‌رسد و ادامه زمان واکنش بیشتر از این صرفه اقتصادی نخواهد داشت (۱۹). برای ارزیابی اثر زمان واکنش بر میزان جذب رنگ دایرکت آبی ۱۵، زمان از ۱۰ تا ۲۴۰ دقیقه تغییر داده شد. سایر متغیرهای مؤثر بر واکنش از قبیل pH، دوز جاذب و غلظت اولیه رنگ به طور ثابت معادل ۷، ۲ و ۲۰ در نظر گرفته شدند. افزایش زمان واکنش از ۱۰ تا ۲۴۰ دقیقه، به صورت خطی، منجر به افزایش میزان جذب رنگ دایرکت آبی ۱۵، از ۷/۵۶ تا ۸/۴۴ میلی‌گرم بر گرم شده است. به نحوی که میزان جذب در زمان‌های اولیه بیشتر بوده و پس از آن شاهد نوعی ثبات و تعادل در جذب هستیم. به نحوی که با افزایش زمان تا ۹۰ دقیقه شاهد افزایش سریع در میزان جذب هستیم، که این مسئله می‌تواند در ارتباط با نسبت کافی سایت‌های جذب در معرض قرار گرفته و سطح بالای واکنش‌پذیری جاذب برای جدا کردن رنگ‌های آرویی آبیونی باشد (۴۴).

پس از افزایش زمان واکنش از ۹۰ تا ۲۴۰ دقیقه، افزایش بسیار کمی در میزان جذب اتفاق می‌افتد، که به معنی بیشترین پایداری توده انتقالی در داخل محلول است و اختلاط بیشتر طی زمان بیشتر این پایداری را کاهش داده، افزایش میزان جذب را کاهش می‌دهد (۴۵). در سایر پژوهش‌های انجام‌شده نیز عنوان گردیده است که حداکثر میزان جذب در شروع جذب و در زمان‌های ابتدایی رخ داده، و توام با افزایش زمان واکنش بین رنگ‌های نساجی و جاذب دیاتومیت درصد جذب کاهش می‌یابد (۲۷). در ضمن به علت اینکه بیشتر جذب رنگ دایرکت آبی ۱۵، بر روی سطوح خارجی جاذب نانو کامپوزیت دیاتومیت/آلژینات (اصلاح‌شده) اتفاق می‌افتد و در صد کمتری در داخل روزنه‌ها و لایه‌های داخلی سطوح (لایه‌های



الکترواستاتیک و شیمیایی بین محل‌های باند و آنیون‌هاست (۵۶، ۳۰). همچنین جذب بر روی نانو کامپوزیت، ترکیبی از ۲ مرحله جذب سطحی و سپس داخلی یا انتشار حفره (پراکندگی منافذ) است. رفتار جذبی مشابه نیز توسط Zhu و همکاران، برای جذب قرمز اسیدی ۸۸ گزارش شده است (۳۷).

تأثیر تثبیت ذرات نانو-دیاتومیت بر روی آلزینات کلسیم: برای ارزیابی تأثیر تثبیت بر میزان جذب، کارایی هر یک از نانو ذرات دیاتومیت، آلزینات و نانو کامپوزیت، بر میزان جذب دایرکت آبی ۱۵ بررسی گردید. در این آزمایش‌های، غلظت اولیه رنگ، زمان واکنش، دوز جاذب و pH اولیه محلول به ترتیب بر روی ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، ۹۰ دقیقه، ۲/۵ گرم بر لیتر و ۷ تنظیم شدند. میزان جذب رنگ برای نانو کامپوزیت، نانو دیاتومیت و آلزینات به ترتیب ۸۴/۵۵، ۷۸/۲۰ و ۶۸/۴۰ درصد به دست آمد، نتایج نشان داد که بیشترین میزان جذب در استفاده از نانو کامپوزیت به عنوان جاذب اتفاق افتاد. بنابراین، همانند سایر تحقیقات مشابه تثبیت منجر به افزایش کارایی جاذب گردیده است. (۲۱، ۱۳).

تأثیر استفاده مجدد از جاذب نانو کامپوزیت: کارایی جاذب نانو کامپوزیت مورد استفاده در شرایط بهینه، استفاده مجدد اول، دوم و سوم بررسی و به ترتیب ۸۴/۵۵، ۸۴/۹۵، ۸۴/۵۰ و ۸۱/۲۵ درصد به دست آمد. نتایج نشان می‌دهد که راندمان جذب در استفاده مجدد اول به میزان ۵۳/۵۳ نسبت به شرایط بهینه افزایش می‌یابد، که احتمالاً به دلیل تأثیر آنیون سولفات در افزایش جزئی راندمان است که در قسمت تأثیر آنیونها به طور مبسوط شرح داده شده است. لازم به ذکر است که جهت احیاء جاذب از اسید سولفوریک استفاده شده است. طی

که  $k_{2,ads}$  بر حسب  $(\frac{g}{mg \times min})$ ، ثابت سرعت است (۴۹، ۲۱).

فرم خطی مدل انتشار درون ذره‌ای نیز با معادله (۸) نشان داده شده است.

$$q_t = k_p t^{0.5} + c \quad (8)$$

که در آن  $q_t$  (بر حسب  $\frac{mg}{g}$ )، مقدار

رنگ جذب شده در زمان  $t$ ،  $k_p$  ثابت انتشار

درون ذره‌ای (بر حسب  $(\frac{mg}{g \times min})$ ) و  $c$  محل تقاطع (محور

مختصات) است (۵۱، ۵۰، ۲۷). اساس محاسبات مدل‌های

کینتیکی، زمان‌های واکنش بین ماده جاذب و ماده

جذب شونده (رنگ دایرکت آبی ۱۵) است، که بر اساس ظرفیت

متعادل جذب سطحی است (۵۲، ۵۱). نتایج مطالعات کینتیکی در

خصوص رنگ دایرکت آبی ۱۵، نیز مطابق جدول (۱) نشان

می‌دهد که، مدل درجه دوم کاذب دارای بالاترین ضریب

همبستگی ( $R^2=0/9997$ ) در مقایسه با سایر مدل‌های کینتیکی

بوده و مدل بهتری برای توصیف فرایند جذب بر روی جاذب

نانو-کامپوزیت است (۵۳). مطالعات مشابه دیگری نیز تأییدکننده

این نتیجه می‌باشند. علی اشجاران و همکاران (۲۰۱۱) به بررسی

جذب رنگ دایرکت آبی ۱۵ (DB-15)، از محلول‌های آبی بر

روی سلولز باکتریایی پرداختند و متوجه شدند که این جاذب،

سطحی از نوع فیزیکی بوده و از مدل کینتیکی درجه دوم کاذب

پیروی می‌کند (۵۴). Nevline kamal Amln (۲۰۰۸) در

پژوهشی در خصوص حذف دایرکت آبی ۱۰۶ (DB-106) از

محیط‌های آبی با استفاده از کربن فعال (پوست درخت انار)

متوجه شدند، کینتیک جذب از مدل درجه دوم کاذب (۰/۹۹

$> R^2$ ). پیروی می‌نماید (۵۰). تناسب جذب رنگ دایرکت

آبی ۱۵، با مدل سینتیکی درجه دوم کاذب نشان می‌دهد که

فرایند جذب درگیر با مکانیسم‌های متفاوتی، شامل تعاملات



۷ (AO-7)، از محیط آبی به وسیله کربن فعال، نشان داده شد که با افزایش میزان آنیون‌های سولفات، نیترات، کربنات و بی‌کربنات به میزان ۰/۰۵ مول، میزان کارایی جاذب افزایش یافته، به نحوی که سولفات بیشترین و بی‌کربنات کمترین تأثیر را در افزایش میزان جذب داشته است (۵۷). در پژوهش رضا خلیقی ششده و همکاران (۲۰۱۳)، جذب رنگ قرمز قلیایی ۴۶ (BR-46)، توسط ذرات دیاتومیت تثبیت شده بر روی نانو ذرات اکسید روی در محیط‌های آبی مورد مطالعه قرار گرفت. افزودن هر یک از آنیون‌های سولفات، بی‌کربنات و کلراید (به تنهایی داخل محلول) به میزان ۰/۰۰۱ مول، منجر به کاهش کارایی جاذب گردید، که دلیل این موضوع را احتمال رقابت آنیون‌ها برای جذب بر روی محل‌های فعال یا غیرفعال بر روی سطح جاذب دانسته‌اند (۲۰). در پژوهش Ahmet sari و همکاران (۲۰۱۰) در طی فرآیند جذب آنتی موان از فاز محلول با استفاده از دیاتومیت طبیعی در pH برابر ۶، با افزایش غلظت  $NaNO_3$  به محلول از ۰/۰۰۱ به ۰/۰۱ و سپس ۰/۱ مول، میزان جذب از ۶۸ به ۵۶ و نهایت به ۴۸ درصد کاهش یافت (۱۷). Minero و همکاران گزارش نمودند که تأثیر آنیون‌های سولفات و کلراید در جذب رنگ اسید بلو ۴۰ قابل توجه نبوده است (۵۹). به طور کلی نتایج متفاوتی حاصل شده است که برخی از پژوهش‌ها تأیید کننده نتایج ما می‌باشند.

به طور کلی این پژوهش برای ارزیابی میزان کارایی ترکیب نانویی، دیاتومیت/ آلژینات برای جذب رنگ آزویی (دایرکت آبی ۱۵) از محیط‌های آبی انجام گرفت. افزایش دوز جاذب، زمان تماس و pH توأم با کاهش غلظت اولیه رنگ منجر به افزایش میزان جذب رنگ گردید. تثبیت نانو دیاتومیت، منجر به

استفاده مجدد دوم و سوم به ترتیب شاهد کاهش ۰/۰۵۹ و ۳/۹ درصد کارایی جاذب در مقایسه با شرایط بهینه می‌باشیم، ولی به طور کلی می‌توان نتیجه گرفت که جاذب کارایی لازم را طی استفاده مجدد اول، دوم و سوم دارد. مطالعات مشابه دیگر نیز تأیید کننده این موضوع می‌باشند (۵۷، ۵۸).

تأثیر آنیون‌ها بر میزان جذب رنگ دایرکت آبی ۱۵:

به طور کلی تأثیر آنیون‌ها بر فرایند جذب در ارتباط با مشخصات آلاینده و جاذب است (۶۰). این دسته از آزمایش‌های در شرایط بهینه کلیه متغیرهای pH، زمان واکنش، دوز جاذب و غلظت اولیه رنگ بررسی گردید. مقدار این متغیرها به ترتیب ذکر شده در بالا برابر ۷، ۹۰ دقیقه، ۲/۵ گرم بر لیتر و ۲۰ میلی گرم بر لیتر انتخاب شدند. سپس با افزودن ۰/۰۵ مول از آنیون ای نیترات، سولفات، کلراید، فسفات و کربنات به محلول، کارایی جاذب نانو- کامپوزیت دیاتومیت/ آلژینات بررسی گردید. هم‌زمان با افزایش آنیون‌های ذکر شده، میزان جذب رنگ به ترتیب برابر ۶/۸۹، ۶/۹۷، ۶/۷۰، ۶/۰۰ و ۶/۵۸ میلی گرم بر گرم و میزان راندمان نیز به همین منوال ۸۶/۱۵، ۸۷/۱۵، ۸۳/۸۰، ۷۵/۰۵ و ۸۲/۲۵ درصد ثبت گردید که در شرایط بهینه ۶/۷۶ میلی گرم بر گرم و ۸۴/۵۵ درصد بوده است. به طور کلی می‌توان نتیجه گرفت که، برخی آنیون‌ها منجر به افزایش و برخی دیگر منجر به کاهش میزان جذب و کارایی جاذب شده‌اند. به نحوی که آنیون‌های سولفات و کلراید اثرات افزایشی داشته، و آنیون‌های نیترات، کربنات و فسفات اثرات کاهشی در میزان جذب و کارایی جاذب داشته‌اند. سایر پژوهش‌های انجام گرفته نیز تأیید کننده این موضوع می‌باشند (۶۰). در پژوهش نوری مطلق و همکاران (۲۰۱۳) در خصوص جذب رنگ آزویی، اسید اورنج



### تقدیر و تشکر

افزایش جذب رنگ گردید. برخی آنیون ها منجر به افزایش و برخی دیگر باعث کاهش راندمان جذب گردیدند. ایزوترم لانگموئر و مدل کینتیکی درجه دوم کاذب برای توصیف فرایند دایرکت آبی ۱۵ مناسب شناخته شدند.

نویسندگان این مقاله بر خود لازم می‌دانند از مساعدت و همکاری دانشگاه علوم پزشکی لرستان جهت پیشبرد این پژوهش که در قالب پایان‌نامه دانشجویی است تشکر نمایند.

### References

- 1-Mahmoodi NM, arami M , Yousefi Limaee N, N.Salman Tabrizi N, Decolorization and mineralization of textile dyes at solution bulk by heterogeneous nanophotocatalysis using immobilized nanoparticles of titanium dioxide .Journal of Colloid and Interface Science. 2006;290:125-31.
- 2- Mohan SV, Rao NC, Karthikeyan. Adsorptive removal of direct azo dye from aqueous phase onto coal based-sorbents: a kinetic and mechanistic study. Journal of Hazardous Materials. 2002;90: 189–204.
- 3- ZarezadehMehrizi M, Badiei A, Mehrabadi AR. Ionic liquid functionalized Nanoporous silica for removal of anionic dye. Journal of Molecular Liquids. 2013;180:95-100.
- 4- Karaca S, Gürses A, Ejder M, Açıkyıldız M. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of phosphate on diatomite. Journal of Colloid and Interface Science. 2004; 277: 257- 63.
- 5- Zhu HY, Jiang R, Xiao L. Adsorption of an anionic azo dye by chitosan/ kaolin/g-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites. Applied Clay Science. 2010;48:522-26.
- 6- Al-Ghouti MA, Al-Degs YS, Khraisheh MAM, Ahmad MN, Allen SJ. Mechanisms and chemistry of dye adsorption on manganese oxides-modified diatomite. Journal of Environmental Management. 2009;90:3520–27.
- 7- Steffan S, Bardi L, Marzona M. Azo dye biodegradation by microbial cultures immobilized in alginate beads. Environ Int. 2005;31:201–5.
- 8- Fang H, Wenrong H, Yuezhong L. Investigation of isolation and immobilization of a microbial consortium for decoloring of azo dye 4BS. Water Research. 2004;38:3596–604.
- 9-Chen BY, Chen SY, Chang JS. Immobilized cell fixed-bed bio reactor for wastewater decolorization. Process Biochem. 2005;40: 434–40.
- 10-Coradin T, Nassif N, Livage J. Silica–alginate composites for microencapsulation. Appl Microbiol Biotechnol. 2003;61:429–34.



- 11- Copello GJ, Mebert AM, Raineri M, Pesenti MP, Diaz LE. Removal of dyes from water using chitosan hydrogel/SiO<sub>2</sub> and chitin hydrogel/SiO<sub>2</sub> hybrid materials obtained by the sol-gel method. *Journal Hazardous Materials*. 2011;186:932-39.
- 12-Khorramabadi GS, Soltani RDC, Rezaee A, Khataee AR, Jonidi Jafari A. Utilisation of immobilised Activated sludge for the biosorption of chromium (VI). *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2012; 90:1539-46.
- 13-Darvishi Cheshmeh Soltani R, Khataee AR, Safari M, Joo SW. Preparation of bio-silica/chitosan nanocomposite for sorption of a textile dye in aqueous solutions, *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2013;85:383-91.
- 14-Mata YN, Blázquez ML, Ballester A, González F, Muñoz JA. Biosorption of cadmium, lead and copper with calcium alginate xerogels and immobilized *Fucus vesiculosus*. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;163: 555-62.
- 15-Caliskan N, Kul AR, Alkan S, Sogut EG, Alacabey E. Adsorption of Zinc (II) on diatomite and manganese-oxide-modified diatomite: A kinetic and equilibrium study. 2011;193:27-36.
- 16-Kıranşan M, Soltani RDC, Hassani A, Karaca S, Khataee, A. Preparation of cetyltrimethylammonium bromide modified montmorillonite nanomaterial for adsorption of a textile dye. *Chemical Engineering Journal*. 2014.
- 17- Sarı A, Çıtak D, Tuzen M. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on adsorption of Sb(III) from aqueous solution using low-cost natural diatomite. 2010;162:521-27.
- 18- Al-Ghouti MA, Al-Degs YS. New adsorbents based on microemulsion modified diatomite and activated carbon for removing organic and inorganic pollutants from waste lubricants. *Chemical Engineering Journal*. 2011;173:115-25.
- 19- Sheng G, Wang S, Hu J, Lu Y, Li J, Dong Y, Wang X. Adsorption of Pb(II) on diatomite affected via aqueous solution chemistry and temperature. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2009; 339:1-3, 159-66.
- 20- Sheshdeh RK, Nikou MRK, Badii K, Limaee NY, Golkarnarenji G. Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of Basic Red 46 on nickel oxide nano-particles-modified diatomite in aqueous solutions. 2014; 45: 1792-802.
- 21- Chang MY, Juang RS. Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2004; 278: 18e25.



- 22- Varghese S , Vinod VP. Kinetic and equilibrium characterization of phenols adsorption onto anovel activated carbon in water treatment. *Indian Journal Chemistry Technology*. 2004; 11: 825-33.
- 23- Preeti SN , Binay KS. Removal of phenol from aqueous solutions by sorption on low cost clay. *Desalination*. 2007; 207:71–9.
- 24- Dabrowski A, Podkoscienlly P, Hubicki Z, Barczak M. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon-a critical review. *Chemosphere*. 2005;58:1049-70.
- 25- Xiong W, Peng J. Development and characterization of ferrihydrite-modified diatomite as a phosphorus adsorbent. 2008; 42:4869 – 77.
- 26- Gao B, Pengfei J, An F, Zhao S, Ge Z. Studies on the surface modification of diatomite with polyethylene Amine and trapping effect of the modified diatomite for phenol. 2005;250:273-79.
- 27- Erdem E, Çölgeçen G, Donat R. The removal of textile dyes by diatomite earth. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005; 282: 314–19.
- 28- Ong ST, Lee CK, Zainal Z. Removal of basicand reactive dyes using ethylene diamine modified rice hull. *Bioresource Technology*. 2007;98:792-9.
- 29- Senturk HB, Ozdes D, Duran C. Biosorption of Rhodamine 6G from aqueous solutions onto almond shell (*Prunus dulcis*) as a low cost biosorbent. *Desalination*, 2010;252:81–7.
- 30- Ozer A, Dursun G. Removal of methylene blue from aqueous solution by dehydrated wheat bran carbon *Journal Hazardous Materials*. 2007;146:262–9.
- 31- Allen SJ, Gan Q, Matthews R, Johnson PA. Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kuzdu. *Bioresour Technol*. 2003; 88:143–52.
- 32- Weng CH, Lin YT, Chang CK, Na Liu c. Decolourization of direct blue 15 by Fenton/ultrasonic process using a zero-valent iron aggregate catalyst. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2013;20:970-77.
- 33- Silva MMF, Oliveira MM, Avelino MC, Fonseca MG, Almeida RKS, SilvaFilho EC. Adsorption of an industrial anionic dye by modified-KSFmontmorillonite: evaluation of the kinetic, thermodynamic and equilibrium data. *Chemical Engineering Journal*. 2012;203:259-68.
- 34- Lai C, Zeng GM, Huang, DL, Zhao M H, Huang HL, Huang C, et al Editores. Effect of ABTS on the adsorption of *Trametes versicolor* laccase on alkali lignin. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2013; 82:180-6.
- 35- Chen JP, Lin YS. Decolorization of Azo dye by immobilized *Pseudomonas luteola* entrapped in alginate–silicate sol–gel beads. 2007;42: 934–42.





- 36- Soltani RDC, Rezaee A, Shams Khorramabadi G, Yaghmaeian K. Optimization of lead (II) biosorption in an aqueous solution using chemically modified aerobic digested sludge. *Water Science & Technology*. 2011; 63: 129-35.
- 37- Zhu HY, Jiang R, Fu YQ, Jiang JH, Xiao L, Zeng GM. Preparation, characterization and dye adsorption properties of g-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/chitosan composite. *Applied Surface Science*. 2011a; 258:1337- 44.
- 38- Sedighi K. removing direct yellow 142 and bromopyrogallol red colors from aqueous solution by magnetic nano-particles absorbing. 2012. [Persian].
- 39- Wang Y, Wang W, Wang A. Efficient adsorption of methylene blue on an alginate-based nanocomposite hydrogel enhanced by organo-illite/smectite clay. 2013;228:132-39.
- 40- Jian Z, Qingwei P, Meihong N, Haiqiang S, Na L. Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption on diatomite treated with sodium hydroxide. 2013;83-4:12-6.
- 41- Badii Kh, Doulati Ardejani F, Saberi MA, Yousefi Limaee N, Shafaei S. Adsorption of Acid blue 25 dye on diatomite in aqueous solutions. *Indian Journal of Environ Hlth*. 2010; 17:1-7.
- 42- Ofomaja AE. Sorptive removal of Methylene blue from aqueous solution using palm kernel fibre: effect of fibre dose. *Biochemistry Engineering Journal*. 2008;40: 8-18.
- 43- Senthil Kumar P, Ramalingam S, Senthamarai C, Niranjanaa M, Vijayalakshmi P, Sivanesan S. Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: studies on equilibrium isotherm kinetics and thermodynamics of interactions. *Desalination*. 2010; 261: 52-60.
- 44- Rengaraj S, Sivabalan R, Arabindoo B, Murugesan V. Adsorption kinetics of o-cresol on activated carbon from palm seed coat. *Indian Journal of Chemical Technology*. 2000; 7(3): 127-31.
- 45- Yavuz Ö, Aydin AH. Removal of Direct Dyes from Aqueous Solution Using Various Adsorbents. 2006;1: 155-61.
- 46- Acemioglu G. Batch Kinetic study of sorption of methylene blue by perlite. *Chemical Engineering Journal*. 2005; 106:73-81.
- 47- Franklin LB, David Stensel H. *Waste water Engineering*. Publishing Metcalf and Eddy/ inc. 2003;4:1138- 40.
- 48- Nesic AR, Velickovic SJ, Antonovic DG. Characterization of chitosan/ montmorillonite membranes as adsorbents for Bezactiv Orange V-3R dye. *Journal Hazardous Materials*. 2012; 209-10, 256-63.
- 49- Wong YC, Szeto YS, Cheung WH, McKay G. Adsorption of acid dyes on chitosan dequilibrium isotherm analyses. *Process Biochemistry*;2004;39:695-704.



- 50- Karim Z, Adnan R, Husain Q. A b-cyclodextrinechitosan complex as the immobilization matrix for horseradish peroxidase and its application for the removal of azo dyes from textile effluent. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2012;72:10-7.
- 51- Chiou MS, Li JY. equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan bead. *Journal Hazardous Materials*. 2002;93:233-48.
- 52- Ho YS, McKay G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering Journal*. 1996;70: 115-24.
- 53- Önal Y. Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot. *Journal Hazardous Materials*. 2006;137:1719-28.
- 54- Ashjari A, Yazdanshenas ME, Rashidi A, Khajavi R, Rezaee A. Biosorption thermodynamic and kinetic of direct dye from aqueous solutions on bacterial cellulose. 2012;1270-78.
- 55- Amin N K. Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: Adsorption equilibrium and kinetics. 2009;165: 52-62.
- 56- Peretz S, Cinteza O, Removal of some nitrophenol contaminants using alginate gel beads. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2008;319:165-172.
- 57- Noorimotlagh Z, Darvishi Cheshmeh Soltani R, Khataee AR, Shahriyar S, Nourmoradi H. Adsorption of a textile dye in aqueous phase using mesoporous activated carbon prepared from Iranian milk vetch. 2014;45: 1783-91.
- 58- Nahm SW, Shim WG, Park YK, Kim SC. Thermal and chemical regeneration of spent activated carbon and its adsorption property for toluene. *Chemical Engineering Journal*. 2012;210:500-9.
- 59- Minero P, Pellizzari V, Maurino E, Pelizzetti D. Enhancement of dye sonochemical degradation by some inorganic anions present in natural waters. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2008;77: 308-16.
- 60- Namasivayam C, Kanchana N. Waste banana pith as adsorbent for colour removal from wastewater. *Chemosphere*. 1992;25:1691-705.



## Removal of Azo Dye from Synthetic Wastewater Using Immobilized Nano-Diatomite Within Calcium Alginate

Khodabandelou AA(MSc)<sup>1</sup>, Darvishi Cheshmeh Soltani R(PhD)<sup>2</sup>, Gudini H(PhD)<sup>3</sup>,  
JavadTarrahi M(PhD)<sup>4</sup>, Fazelinia F(MSc)<sup>5</sup>

1. MSc, Environmental Health Engineering, Department of Health, Imam Khomeini hospital, Arak,Iran
2. PhD,Department of Environmental Health Engineering, Arak University of Medical Sciences,Arak,Iran
3. PhD, Department of Environmental Health Engineering, Lorestan University of Medical Sciences, Khorramabad,Iran
- 4.PhD, Department of Epidemiology and bio statistics, Lorestan University of Medical Sciences, Khorramabad,Iran
5. MSc in Environmental Health Engineering, Arak University of Medical Sciences, Arak,Iran

### Abstract

**Introduction:** The presence of organic dyes, discharged by textile industries, in aqueous environments can cause detrimental effects on aquatic life and subsequently human health. Therefore, the decolorization of aquatic environments is mandatory to protect the environment. For this reason, in the present study, nano-sized diatomite was immobilized within calcium alginate as a nanocomposite adsorbent for removing organic azo dye (Direct blue 15) from aqueous solutions.

**Methods:** First of all, Iranian diatomite was grinded in a planetary ball mill equipped with tungsten carbide cup for 20 h to achieve nanoparticles of the diatomite. For the immobilization of nanostructured diatomite, a 2% sodium alginate solution was used. Scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infra-red (FT-IR) spectroscopy were used to characterize immobilized nano-diatomite. Fifty milliliter Erlenmeyer flasks were used as batch flow mode experimental reactors. Working solutions were prepared by the dilution of stock solution (1 g/L) to desired concentrations. The effect of different operational parameters including contact time, initial pH, adsorbent dosage and initial dye concentration along with kinetic and isotherm of the adsorption were evaluated. After each experiment, the residual concentration of the dyes was measured spectrophotometrically.

**Results:** As results, the adsorption of organic dye increased with increasing contact time and adsorbent dosage, while increasing initial dye concentrations resulted in decreasing the adsorption. The adsorption of DB-15 was favored at basic PH. The immobilization of diatomite led to enhancing the adsorption of DB-15 compared to diatomite alone. According to the obtained correlation coefficient, the adsorption of DB-15 obeyed pseudo-second order kinetic model and Langmuir isotherm model. The maximum adsorption capacity of diatomite/alginate nanocomposite for the adsorption of DB-15 were found about 33.22 mg/g.

**Conclusion:** The results of this study showed that the diatomite/alginate nanocomposite can be used effectively for treating colored effluents containing azo dyes. Because of its high efficiency, availability of diatomite mines in our country, it can be used as an economic adsorbent for the decolorization of textile effluents.

**Keywords:** Organic azo dye, Adsorption, Nanocomposite, Isotherm, Kinetic