نشریه علمی پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی البرز، دوره ۳، شماره ۳، تابستان ۱۳۹۳- صفحات ۱۸۰-۱۷۱

بررسی کارایی نانوذرات آلومینا در حذف رنگ Acid Red 18 از محیط‌های آبی

محمدهادی دهقانی[۱]، زهیر نوروزی[۲]، الهام نیک‌فر[۳*] و مهدی وثوقی[۴]

[۱] دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی تهران، دانشکده بهداشت، تهران، ایران
[۲] کارشناس مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی تهران، دانشکده بهداشت، تهران، ایران
[۳] کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی تهران، دانشکده بهداشت، تهران، ایران
[۴] دانشجوی دکترای مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، دانشکده بهداشت، جندی‌شاپور، ایران

[*] نویسنده مسئول: کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی تهران، دانشکده بهداشت، گروه مهندسی بهداشت محیط
۰۹۱۲-۴۲۲۳۳۰۹
E-mail: e.nikfar@yahoo.com

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۲/۳/۱۵؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۳/۲۰

چکیده

زمینه و اهداف: رنگ Acid Red 18 یکی از رنگ‌های آزو بوده که در صنایع نساجی و رنگرزی کاربرد دارد. این نوع رنگ‌ها غالبا سمی و سرطان‌زا بوده و برای انسان و محیط زیست ایجاد آلودگی می‌کنند. این مطالعه با هدف بررسی کارایی نانوذرات آلومینا در حذف رنگ Acid Red 18 از محیط‌های آبی انجام شد.

روش بررسی: این تحقیق در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد و تأثیر غلظت اولیه رنگ (۲۵ تا ۱۰۰ میلی‌گرم درلیتر)، pH محلول (۳، ۷و ۱۱)، غلظت نانوآلومینا (۰/۱، ۰/۴، ۱و ۱/۵ گرم در لیتر) و زمان تماس در محدوده ۵ الی ۲۴۰ دقیقه بر کارایی حذف مورد بررسی قرار گرفت. همچنین سینتیک و ایزوترم‌های فرآیند جذب مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها: بالاترین میزان حذف رنگ در pH=3، زمان تماس ۶۰ دقیقه و غلظت جاذب ۰/۴ گرم درلیتر به دست آمد. میزان حذف رنگ در pHهای ۳، ۷و ۱۱ برای غلظت اولیه رنگ ۲۵ میلی‌گرم در لیتر و جرم جاذب ۰/۴ گرم درلیتر به ترتیب ۶۳/۲۴، ۵۰/۸۴ و ۲۰ درصد بوده که نشان می‌دهد با افزایش pH کارایی حذف کاهش می‌یابد. ایزوترم جذب رنگ مورد مطالعه منطبق بر مدل لانگمیر (R^2 =۰/۹۹۴) می‌باشد که حداکثر جذب آن، ۸۳/۳۳ میلی‌گرم برگرم است. مطالعات سینتیکی نیز مشخص ساخت که حذف رنگ موردمطالعه از معادله شبه درجه دوم (R^2 =۰/۹۹۹) تبعیت می‌کند.

نتیجه‌گیری: نتایج این مطالعه نشان داد که نانوذرات آلومینا قابلیت بالایی در حذف رنگ Acid Red 18 از محیط‌های آبی دارند.

کلمات کلیدی: Acid Red 18، نانوآلومینا، ایزوترم جذب، سینتیک جذب

مقدمه

رنگ‌ها غالباً سمی، سرطان‌زا، جهش‌زا و غیرقابل تجزیه بیولوژیک می باشند و چنانچه بدون تصفیه وارد محیط شوند می‌توانند صدمات جبران‌ناپذیری به محیط زیست وارد کنند. بنابراین لازم است که پساب‌های رنگی صنایع مختلف قبل از تخلیه به محیط زیست با استفاده از روش‌های مناسب مورد تصفیه قرار گیرند.[۱-۳] از جمله صنایعی که باید توجهی ویژه به تصفیه پساب‌های آن‌ها داشت، صنایع نساجی و رنگرزی می‌باشد. این صنایع یکی از صنایع مهم و پایه هر کشوری بوده و مادر بسیاری از صنایع دیگر محسوب می‌گردند و معمولاً مشخصه اصلی پساب این نوع صنایع، رنگی بودن آن‌ها می‌باشد،[۴و۵] که به دلیل استفاده از مواد رنگی در مراحل مختلف تولید مانند شست‌وشو، آهارزنی، آهارزدایی، سفیدگری، رنگرزی، چاپ و عملیات تکمیلی به وجود می‌آیند.[۶و۷] حضور مواد رنگزای شیمیایی علاوه بر آن که بر آلودگی منابع آبی تأثیر می‌گذارند، با کاهش اکسیژن‌رسانی و جلوگیری از نفوذ نور خورشید موجب مرگ موجودات زنده و وارد آمدن صدمات جدی به محیط زیست می‌گردند. بنابراین تصفیه فاضلاب‌های رنگی امری اجتناب ناپذیر بوده و بایستی با انتخاب روش‌های موثر و نسبتا آسان به گونه‌ای تصفیه شوند که از شدت رنگ آن‌ها کاسته شده و باعث تخریب محیط زیست نشوند[۸]. تاکنون روش‌های مختلف فیزیکی-شیمیایی مانند اولترافیلتراسیون،[۹] اسمزمعکوس، انعقاد و لخته‌سازی، تبادل‌یونی،[۱۰] روش‌های بیولوژیکی،[۱۱و۱۲] فرآیندهای غشایی،[۱۳] فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته،[۱۴] جذب سطحی روی مواد مختلف نظیر کربن فعال،[۱۵] زغال، خاک اره چوب سدر و خرده آجر،[۱۶]

Archive of SID

www.SID.ir

سیلیکاژل، چیتوزان،[۱۷] اکسی هیومیلیت،[۱۸] خاکستر فرار،[۱۹] سبوس برنج[۲۰] و سایر روش‌ها برای تصفیه فاضلاب‌های رنگی مورد استفاده قرار گرفته است. مطالعاتی نیز توسط پژوهشگران در زمینه حذف رنگ Acid Red 18 از طریق روش‌های مختلف انجام گرفته است به عنوان مثال، Sylwia Mozia و همکاران در سال ۲۰۰۵ در مطالعه‌ای که در زمینه تجزیه فتوکاتالیستی Acid Red 18 انجام دادند به این نتیجه رسیدند که فرآیند فتوکاتالیستی می‌تواند یک روش موثر در تجزیه رنگ‌های آزو باشد.[۲۱] K. Barbusinski و J. Majewski در سال ۲۰۰۳ با مطالعه بر روی حذف رنگ Acid Red 18 توسط عامل فنتون در حضور پودر آهن صفر ظرفیتی، راندمان حذف بالایی را گزارش کردند.[۲۲] رضا شکوهی و همکاران در سال ۲۰۱۰ مطالعه‌ای در زمینه حذف رنگ Acid Red 18 توسط کربن فعال تهیه شده از چوب درخت صنوبر انجام دادند و نتایج نشان داد این جاذب راندمان بالایی در حذف رنگ Acid Red 18 دارد.[۲۳]

در میان این روش‌ها جذب سطحی به عنوان یکی از رایج‌ترین روش‌های حذف رنگ محسوب می‌گردد. بطور کلی جذب سطحی فرآیند جمع‌آوری موادی است که به صورت محلول در فصل مشترک مایع قرار دارند. نانوذرات $\gamma -Al_2O_3$ جاذبی است که به دلیل دارا بودن سطح ویژه بزرگ، تغییرات دمایی پایین و میزان جذب بالا می‌تواند به عنوان جاذبی موثر در حذف رنگ مورد استفاده قرار گیرد (مبنای انتخاب نانوآلومینا). به طور کلی فناوری نانو به دلیل قابلیت بالای خود در تعیین و کنترل محدوده وسیعی از منابع آلوده کننده، تأثیر قابل ملاحظه‌ای در ایجاد و رفع مسائل زیست محیطی دارد.[۲۴-۲۶] لذا هدف از این مطالعه ارزیابی نانوذره آلومینا به عنوان جاذب در فرآیند جذب سطحی رنگ Acid Red18 از محلول‌های سنتتیک می‌باشد. در این مطالعه تأثیر عوامل مختلف از جمله pH، غلظت اولیه رنگ، مقدار جاذب، زمان تماس بر جذب Acid Red 18 توسط نانوآلومینا مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

مواد و روش‌ها

این مطالعه یک مطالعه کاربردی بوده که به صورت تجربی و ناپیوسته در مقیاس آزمایشگاهی انجام گرفت. در این پژوهش در ابتدا زمان تعادل محاسبه شد. همچنین از آنجایی که کارایی حذف رنگ در ۳ محدوده pH، ۴ محدوده غلظت اولیه رنگ و ۴ محدوده دوز اولیه جاذب مورد بررسی قرار گرفت بنابراین تعداد کل نمونه ۴۸ عدد به‌دست آمد. رنگ Acid Red 18 از شرکت الوان ثابت همدان خریداری شد. شکل مولکولی این رنگ در شکل ۱ و برخی خصوصیات آن در جدول ۱ آورده شده است. نانوآلومینا از شرکت نانولیما پارس تهیه گردید. برخی از ویژگی‌های نانو آلومینا در جدول ۲ آورده شده است. بقیه مواد شیمیایی مورداستفاده در این مطالعه از شرکت مرک آلمان و با درجه خلوص بالا خریداری شد. پارامترهای مورد بررسی در این مطالعه شامل pH در محدوده (۳، ۷، ۱۱)، زمان تماس در محدوده ۵ الی ۲۴۰ دقیقه، غلظت اولیه رنگ (۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰ میلی گرم در لیتر)، غلظت اولیه پودر نانواکسیدآلومینیوم (۰/۱، ۰/۴، ۱، ۱/۵ گرم درلیتر)، انتخاب شد. جهت تنظیم pH از هیدروکسیدسدیم (NaOH) و اسید کلریدریک (HCl) ۰/۰۱ نرمال استفاده گردید. جهت انجام آزمایشات ابتدا محلول استوک با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر از رنگ موردنظر تهیه گردید و سپس غلظت‌های مورد نظر برحسب میلی‌گرم درلیتر به حجم ۵۰۰ میلی‌لیتر به صورت روزانه از محلول استوک تهیه و به بشرهای ۱۰۰۰میلی‌لیتری اضافه گردید و pH رنگ با استفاده از دستگاه pH متر (E520, Metrohm Herisau, Switzerland) در محدوده موردنظر تنظیم شد. تأثیر پارامترهای مختلف در کارایی حذف رنگ با ثابت نگه داشتن سه پارامتر و تغییر یک پارامتر مورد بررسی قرار گرفت. در ابتدا برای بدست آوردن زمان تعادل مقدار دز جاذب ثابت (۰/۴ گرم درلیتر) به هر بشرهای ۵۰۰ میلی لیتری با غلظت رنگ‌های متفاوت (۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰میلی گرم در لیتر) اضافه و pH روی ۷ تنظیم شد و در فواصل زمانی مشخص نمونه‌ها برداشته شد. پس از عمل اختلاط توسط دستگاه جارتست با دور ۲۴۰ دور در دقیقه در فواصل زمانی مشخص نمونه‌برداری صورت گرفت. سپس نمونه‌ها سانتریفوژ و با استفاده از فیلترهای غشایی ۰/۲۵ میکرون صاف شدند. حداکثر طول موج جذب رنگ با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر UV/VIS (Lambada 25, USA) در محدوده طول موج ۱۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر اسکن گردید و به این ترتیب حداکثر طول موج جذب رنگ تعیین گردید و ۵۰۶ نانومتر به دست آمد. میزان جذب رنگ در طول موج به دست آمده قرائت شد و در نهایت با داشتن میزان جذب و منحنی کالیبراسیون غلظت باقیمانده رنگ تعیین گردید. برای بررسی تأثیر pH بر روی کارایی

Archive of SID
www.SID.ir

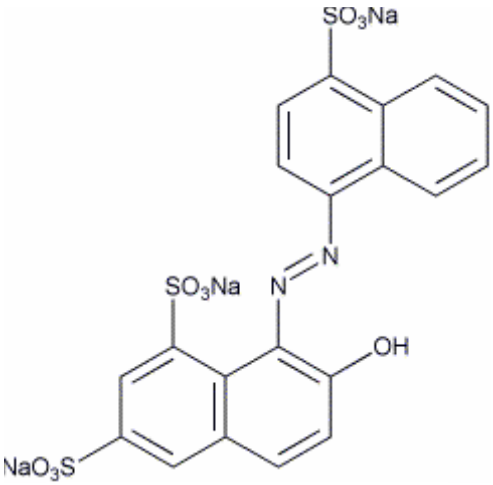
حذف، ابتدا محلول‌های رنگ در *pH*های مختلف تنظیم شد و پودر نانواکسید آلومینیوم با غلظت ۰/۴ گرم درلیتر به محلول رنگ با غلظت‌های مختلف اضافه شده و بعد از زمان تعادل به دست آمده کارایی حذف رنگ در *pH*های مختلف بررسی گردید. سپس غلظت‌های مختلف پودر نانواکسید آلومینیوم جهت بررسی دز جاذب به هر یک از غلظت‌های اولیه مختلف محلول رنگ با حجم ۵۰۰ میلی لیتر در *pH* بهینه اضافه گردید و مراحل بالا تکرار شد. در پایان نتایج به دست آمده با استفاده از نرم‌افزار Excel مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

جدول ۱: مشخصات رنگ Acid Red 18

مشخصات	
فرمول مولکولی	C20H11N2Na3O10S3
وزن مولکولی	۶۰۴/۴۷
شکل ظاهری	پودر قرمز درخشان
درصد خلوص	٪۹۹
استحکام	٪۱۰۰
طول موج بیشینه	۵۰۶ nm
خواص	محلول در آب و الکل

جدول۲: مشخصات پودر نانوآلومینا

مشخصات	
فرمول شیمیایی	Al_2O_3
وزن مخصوص	۰/۹ g/m^3
شکل ظاهری	پودر سفید
درصد خلوص	٪۹۹
ناحیه سطح ویژه	> ۱۶۰ m^2/g
اندازه ذره	۲۰ nm
Al_2O_3	٪۹۹
Ca	≤ ۲۵ ppm
V	≤ ۷ ppm
Cl	≤ ۳۱۵ ppm
Na	≤ ۷۰ ppm
Mn	≤ ۳ ppm
Co	≤ ۲ ppm



شکل ۱: ساختار شیمیایی رنگ آزو Acid Red18

مطالعات ایزوترم‌های جذب

برای بررسی ایزوترم‌های جذب مطالعه، غلظت‌های مختلفی (۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۵۰، ۶۰، ۷۵، ۹۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر) از رنگ انتخاب شد و مقدار ۰/۴ گرم در لیتر از نانو آلومینا در هر یک از بشرها ریخته شد و pH محلول روی مقدار pH بهینه، به منظور تعیین حداکثر مقدار رنگ جذب شده در واحد جرم جاذب تنظیم شد. برای ثابت نگه داشتن دمای محیط آزمایش از انکوباتور شیکر (Innova 4340, USA) در زمان بیشتر از زمان تعادل برای اختلاط استفاده شد. درصد حذف رنگ و مقدار رنگ جذب شده در واحد جرم جاذب (q_e) از معادلات زیر محاسبه شده است:[۲۷]

(۱)

$$\% \text{ Removal of dye} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

(۲)

$$q_e = \frac{C_0 - C_t}{M} \times V$$

که در این معادلات، C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه و غلظت رنگ در حالت تعادل (mg/l)، V حجم محلول (L)، و M جرم جاذب (g) می‌باشد.

ایزوترم لانگمیر

مدل ایزوترمی لانگمیر در مورد جذب سطحی تک لایه معتبر است. در مدل جذب لانگمیر فرض می‌شود که جذب تک لایه‌ای

Archive of SID
www.SID.ir

است و سطح جاذب دارای مکان‌های با انرژی مساوی است که هر مولکول جذب شونده تنها به یک مکان اختصاص داده می‌شود. رابطه خطی معادله‌ی لانگمیر به صورت زیر ارائه شده است:[۲۸]

(۳)

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_c q_m} + \frac{C_e}{q_m}$$

که در این رابطه:

q_e مقدار جزء جذب شده در واحد جرم جسم جاذب بر حسب (mg/g)، C_e غلظت تعادلی ماده جذب شدنی در محلول بعد از جذب سطحی برحسب (mg/l)، q_m نشان دهنده ظرفیت جذب برحسب (mg/g) و K_c ثابت لانگمیر برحسب (L/mg) است که از رسم نمودار C_e/q_e در مقابل C_e به دست می‌آیند.

یکی از ویژگی‌های معادله لانگمیر، پارامتر بدون بعد، R_L می‌باشد. Hall و همکارانش در سال ۱۹۶۶، مؤلفه بدون بعد R_L را که ضریب جداسازی نامیده می‌شود، معرفی کردند. این مولفه برای توصیف نوع و شکل ایزوترم جذب به کار برده شده و به صورت رابطه ۴ بیان می‌شود.

(۴)

$$R_L = \frac{1}{(1 + k_l C_0)}$$

که در آن:

C_0، غلظت اولیه ماده جذب شونده در محلول برحسب (mg/l) و K_L همان ثابت ایزوترم لانگمیر است.

ارتباط R_L با نوع ایزوترم لانگمیر در جدول ۳ آمده است. مدل لانگمیر با فرض ثابت بودن انرژی جذب برای همه جایگاه‌های فعال سطح جاذب به دست آمده و بستگی به میزان پوشش آن ندارد. لیکن انرژی جذب می‌تواند تغییر کند زیرا سطوح واقعی ناهماهنگ است.[۲۹و۳۰]

جدول ۳: ارتباط مقدار R_L و ایزوترم لانگمیر

پارامتر RL	نوع فرآیند جذب
RL >۱	نامطلوب
RL =۱	خطی
۱< RL < ۰	مطلوب
RL =۰	برگشت ناپذیر

جدول ۴: ارتباط مقدار n و ایزوترم فروندلیچ

پارامتر n	نوع فرآیند جذب
n >۱	مطلوب
n =۱	خطی
n < ۱	نامطلوب

ایزوترم فروندلیچ

ایزوترم جذب چند لایه برای سطوح ناهمگن توسط ایزوترم فروندلیچ بیان می‌شود. معادله خطی ایزوترم جذب فروندلیچ به صورت معادله (۵) می‌باشد.[۲۸]

(۵)

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

که در این رابطه:

C_e غلظت تعادلی برحسب (mg/L)، q_e ظرفیت جذب در زمان تعادل برحسب (mg/g) و K_f و n به ترتیب ثابت‌های فروندلیچ مربوط به ظرفیت و شدت جذب می‌باشند.

درمدل فروندلیچ فرض شده کثرت یا تکرارجایگاه‌هایی که باید با یک انرژی آزاد در عمل جذب شرکت کنند به طور توانی با افزایش انرژی آزاد کاهش می‌یابد. بر اساس این فرض با افزایش غلظت ماده حل شده در محلول، هیچ‌گاه غلظت سطحی به حداشباع نمی‌رسد، زیرا همواره جایگاه‌های سطحی با انرژی آزاد بالا برای جذب موجود است. مقدار n در رابطه (۷) توصیف کننده نوع ایزوترم فروندلیچ می‌باشد. نوع این ارتباط در جدول ۴ نشان داده شده است.[۳۱و۳۲]

سینتیک جذب

یکی از مهمترین فاکتورها برای طراحی سیستم جذب (جهت تعیین زمان اقامت ماده جذب شونده و ابعاد راکتور)، پیش‌بینی سرعت فرآیند جذب می‌باشد که توسط سینتیک سیستم کنترل می‌شود. سینتیک جذب به خواص فیزیکی و شیمیایی ماده جاذب بستگی دارد که مکانیزم جذب را تحت تأثیر قرار می‌دهد. در این مطالعه جهت بررسی سینتیک جذب Acid Red 18 بر روی نانوآلومینا از مدل‌های سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم استفاده گردید.

Archive of SID
www.SID.ir

مدل شبه درجه اول

شکل خطی معادله شبه درجه اول در زیر نشان داده شده است.[۳۳]

(۶)

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303}t$$

که در آن:

q_e ظرفیت جذب جاذب در حالت تعادل برحسب (mg/g)، q_t مقدار رنگ جذب شده در زمان t برحسب (mg/g) و K_1 ثابت سرعت شبه درجه اول برحسب min^{-1} است. اگر نمودار $\log(q_e-q_t)$ بر حسب t برای شرایط آزمایشگاهی مورد نظر رسم شود، خط مستقیمی به دست می‌آید که می‌توان ثابت سرعت K_1 و ضریب همبستگی R^2 را از این نمودار محاسبه نمود.

مدل شبه درجه دوم

رابطه کلی معادله شبه درجه دوم به صورت زیر می‌باشد.[۳۳]

(۷)

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

که در این رابطه:

h ثابت سرعت جذب درجه۲ برحسب $g\ mg^{-1}min^{-1}$ است. با رسم مقادیر t/q_t در مقابل زمان تماس می‌توان مقادیر h و q_e را به ترتیب از طریق شیب و عرض از مبدأ منحنی فوق به دست آورد.

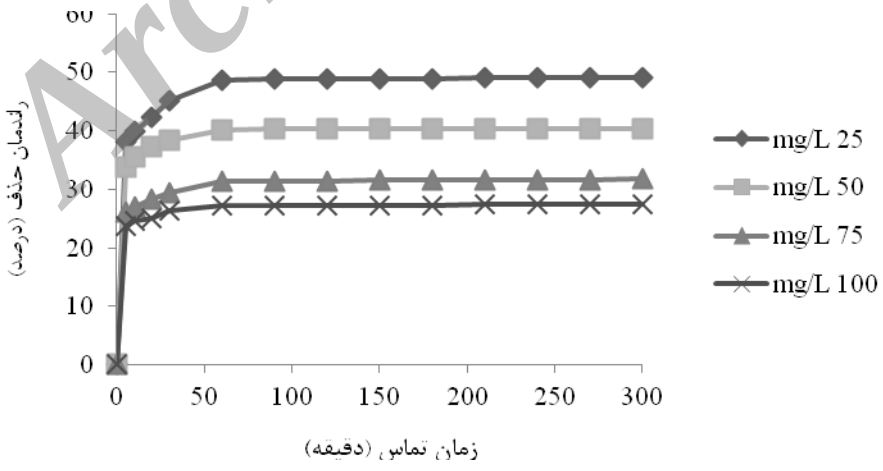
یافته‌ها

مطالعه تأثیر غلظت اولیه رنگ و زمان تماس

در شکل ۲ تأثیر زمان تماس و غلظت اولیه رنگ بر روی کارایی حذف نشان داده شده است. همانطور که در شکل مشاهده می‌گردد با گذشت زمان در دقایق اولیه سرعت جذب بالا می‌باشد ولی با گذشت زمان از سرعت جذب رنگ کاسته شده و در دقیقه ۶۰ ثابت باقی می‌ماند. همچنین همانطور که در شکل ۲ مشخص است، راندمان حذف رنگ برای غلظت‌های اولیه ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی‌گرم درلیتر در pH=۷ و مدت زمان ۶۰ دقیقه به ترتیب ۴۸/۷۶، ۴۰/۲۴، ۳۱/۴۱ و ۲۷/۲۳ درصد به دست آمد که نشان می‌دهد با افزایش غلظت رنگ درصد حذف در دز جاذب ثابت (۰/۴ گرم درلیتر) کاهش پیدا می‌کند.

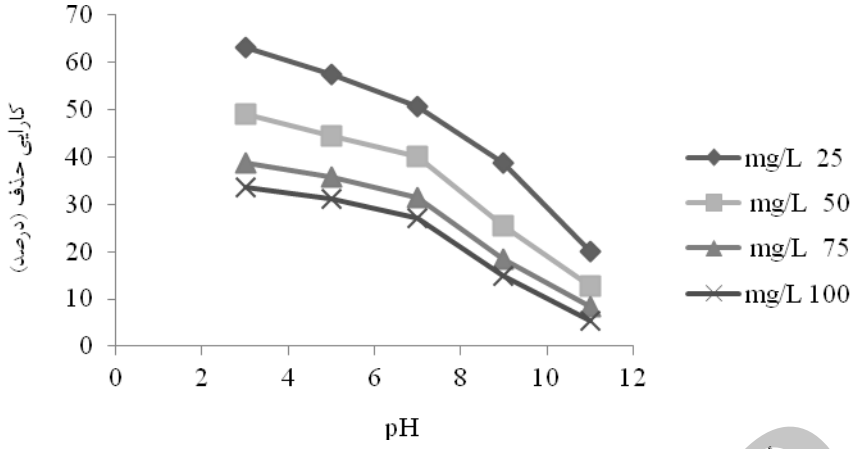
مطالعه اثر pH

در شکل ۳ نتایج حاصل از تأثیر pH بر روی کارایی حذف رنگ نشان داده شده است که مشاهده می‌شود میزان حذف رنگ Acid Red 18 با غلظت اولیه ۲۵ میلی‌گرم درلیتر با دز جاذب ثابت (۰/۴ گرم در لیتر) در pHهای ۳، ۷ و ۱۱ به ترتیب ۶۳/۲۴، ۵۰/۸۴ و ۲۰ درصد به دست آمد که نشان می‌دهد با افزایش pH کارایی حذف کاهش می‌یابد و بالاترین راندمان در pH=۳ می‌باشد.



شکل ۲: تأثیر غلظت اولیه رنگ و زمان تماس بر روی کارایی حذف Acid Red 18 (دز جاذب = ۰/۴ g/L ، pH=۷)

Archive of SID
www.SID.ir



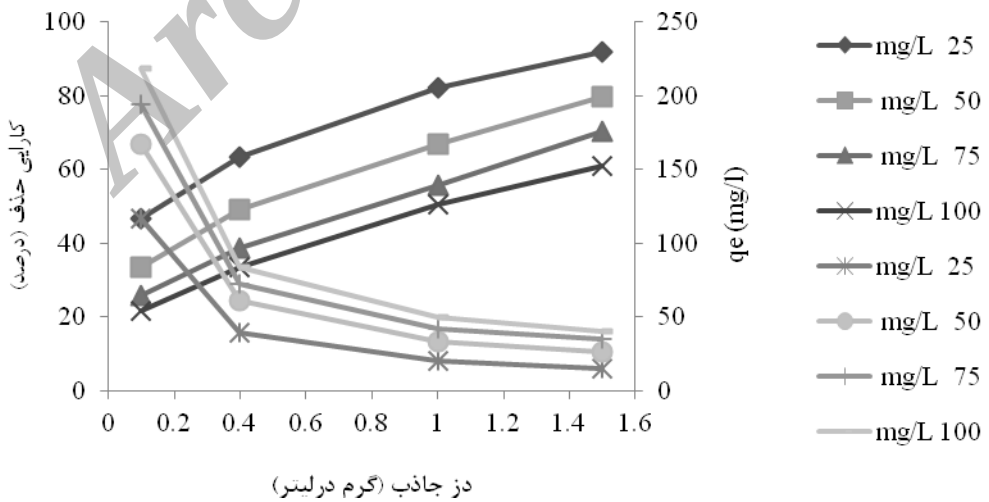
شکل ۳: تأثیر p*H* بر روی کارایی حذف Acid Red 18 (دز جاذب = ۰/۴ g/L ، زمان تماس= ۶۰ دقیقه)

مطالعه تأثیر مقدار دز جاذب

نتایج حاصل از تأثیر غلظت اولیه پودر نانواکسید آلومینیوم بر روی کارایی حذف رنگ در شکل ۴ نشان داده شده است که مشاهده شد با افزایش غلظت جاذب، درصد حذف رنگ نیز افزایش یافت به طوری که در p*H*=۳ با افزایش مقدار نانوآلومینا از ۰/۱ به ۱/۵ گرم در لیتر راندمان حذف رنگ با غلظت اولیه ۲۵ میلی‌گرم درلیتر از ۴۶/۵۶ درصد به ۹۱/۹۶ درصد افزایش می‌یابد ولی مقدار رنگ جذب شده در واحد جرم جاذب (q_e) از ۵۸/۲ به ۷/۶۶ میلی-گرم بر گرم کاهش پیدا کرد. همچنین همانطور که در شکل ۴ مشخص است مقدار q_e برای غلظت‌های ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی گرم درلیتر با دز جاذب ثابت (۰/۴ گرم درلیتر) به ترتیب ۱۹/۷۶، ۳۰/۷، ۳۶/۲۴ و ۴۱/۸۶ میلی‌گرم برگرم تعیین شد که نشان می‌دهد با افزایش غلظت رنگ، q_e افزایش پیدا می‌کند.

مطالعه اثر جرم جاذب به منظور تعیین ایزوترم‌های جذب رنگ Acid Red 18

مقادیر پارامترهای مدل‌های ایزوترمی لانگمیر و فروندلیچ در جدول ۵ آورده شده‌اند. منحنی ایزوترم لانگمیر نیز در شکل ۵ نشان داده شده است.



نمودار۴: تأثیر q_e و مقدار دز جاذب بر روی کارایی حذف Acid Red 18 (زمان تماس= ۶۰ دقیقه، pH= ۳)

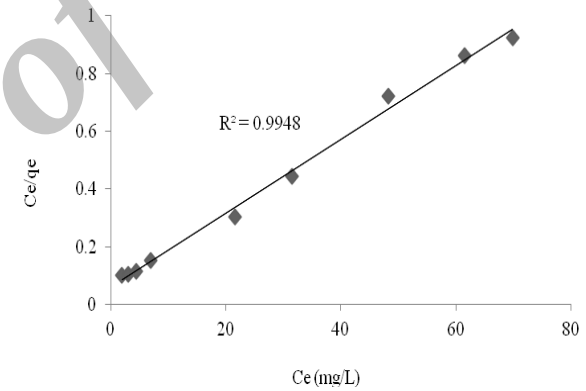
Archive of SID
www.SID.ir

جدول ۵: پارامترهای محاسبه شده برای مدل های ایزوترمی در دمای ^0C ۲۵

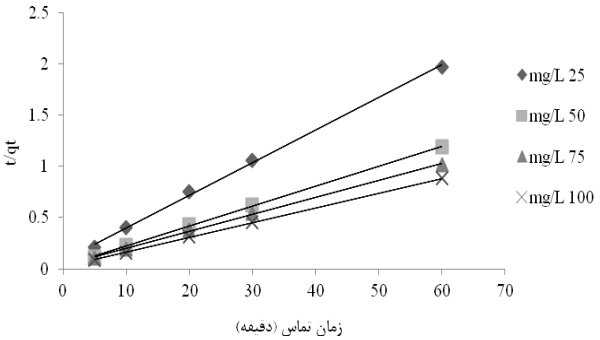
	لانگمیر					فروندلیچ	
پارامتر	q_e (mg/g)	K_L	R^2	R_L	n	K_f	R^2
مقدار	۸۳/۳۳	۰/۱۹	۰/۹۹۴	۰/۰۵~۰/۳۴۴	۳/۰۵	۲۰/۷۴	۰/۸۸۸

جدول۶: پارامترهای محاسبه شده برای مدل های سینتیکی

مدل	شبه درجه اول				شبه درجه دوم		
غلظت رنگ(mg/L)	$q_{e\ (exp)(mg/L)}$	K_1	R^2	$q_{e\ (cal)(mg/g)}$	K_2	R^2	$q_{e\ (cal)(mg/g)}$
۲۵	۳۴/۶۷	۰/۰۱۶	۰/۹۹۰	۱۱/۴۳	۰/۰۱۱	۰/۹۹۸	۳۲/۲۶
۵۰	۵۷/۳۲	۰/۰۱۱	۰/۹۵۲	۱۴/۸۱	۰/۰۱۲	۰/۹۹۹	۵۲/۶۳
۷۵	۶۷/۵۱	۰/۰۱۴	۰/۹۹۰	۱۹/۱۴	۰/۰۰۸	۰/۹۹۸	۶۲/۵
۱۰۰	۸۰/۸۷	۰/۰۰۹	۰/۹۲۵	۲۱/۴۲	۰/۰۱۰	۰/۹۹۹	۷۱/۴۳



نمودار۵: ایزوترم جذب لانگمیر در حذف رنگ اسیدی قرمز ۱۸ (جرم جاذب= ۰/۴ g/L و pH=۳)



نمودار۶: منحنی مدل سینتیک شبه درجه دوم برای جذب Acid Red 18

تعیین سنتیک واکنش

در جدول ۶ پارامترهای معادلات سینتیک برای رنگ Acid Red 18 ارائه شده است. در شکل۶ نیز نتایج حاصل از تطابق دادن نتایج آزمایشات برروی معادلات سینتیک نشان داده شده است.

بحث

بررسی تأثیر زمان تماس بر میزان حذف رنگ Acid Red 18 توسط نانوآلومینا نشان داد که سرعت جذب در دقایق اولیه بالا می‌باشد که این امر می‌تواند به علت پر شدن سایت‌های فعال و اشباع نشده در دقایق اولیه باشد، برای بررسی تأثیر غلظت رنگ در جذب، غلظت رنگ از ۲۵ تا ۱۰۰ میلی گرم درلیتر تغییر داده شد و مشخص شد که با افزایش غلظت رنگ درصد حذف در دز جاذب ثابت (۰/۴ گرم در لیتر) کاهش پیدا می‌کند. مطالعات متعدد مشابهی در این زمینه صورت گرفته است. به عنوان مثال در مطالعه شیرمردی و همکاران در حذف رنگ Acid Red 18 توسط نانوتیوپ چندجداره با افزایش غلظت رنگ کارایی حذف کاهش پیدا کرده و زمان تعادل ۱۲۰ دقیقه به دست آمد.[۳۴] ضرابی و همکاران در مطالعه بررسی کارایی پودر آهن صفر ظرفیتی در حذف رنگ Acid Red 18 زمان تماس بهینه را ۱۲۰ دقیقه به دست آوردند و

Archive of SID
www.SID.ir

نشان دادند که غلظت رنگ و کارایی حذف با هم رابطه عکس دارند.[۳۵] محوی و همکاران در بررسی حذف رنگ Acid Red 18 توسط کربن فعال، زمان تعادل را ۹۰ دقیقه تعیین کردند.[۳۶]

pH یکی از فاکتورهای مهمی است که از طریق تأثیر بر ساختار رنگ و بارسطحی جاذب در فرآیند جذب تأثیر می‌گذارد. طبق نتایج حاصل با افزایش pH کارایی حذف کاهش می‌یابد. این موضوع می‌تواند به علت وجود یون‌های H^+ در pHهای پایین باشد که باعث افزایش بار مثبت نانوذره می‌شود. همچنین در pHهای بالا OH^- زیادی تولید شده که رقابت برای رسیدن به سایت‌های فعال روی سطح مثبت نانوذره را برای رنگ که ماهیتی آنیونی دارد سخت می‌کند. در مطالعه شیرمردی و همکاران در حذف رنگ Acid Red 18 توسط نانوتیوپ کربنی چندجداره، بهترین راندمان حذف در pH=۳ به دست آمد.[۳۴] در مطالعه ضرابی، pH بهینه برابر با ۳ به دست آمد.[۳۵] محوی و همکاران p*H* بهینه را ۵ تعیین کردند،[۳۶] در مطالعه دیگر که توسط N. Thinakaran و همکاران بر روی حذف رنگ اسید رد ۱۱۴ توسط کربن فعال تهیه شده از صدف حلزون انجام شد نیز pH بهینه ۳ به دست آمد.[۳۷]

برای بررسی تأثیر دز جاذب بر کارایی حذف رنگ مقدار نانوآلومینا از ۰/۱ تا ۱/۵ گرم درلیتر تغییر داده شد که نتایج نشان داد با افزایش غلظت جاذب، درصد حذف رنگ افزایش و مقدار رنگ جذب شده در واحد جرم جاذب (q_e) کاهش می‌یابد. این امر می‌تواند به این علت باشد که سایت‌های فعال فراوانی بدون اشباع باقی می‌ماند و باعث کاهش q_e می‌گردد. همچنین نتایج نشان داد که با افزایش غلظت رنگ، q_eافزایش پیدا می‌کند که علت این امر افزایش نیروی محرکه حاصل از افزایش غلظت رنگ در اطراف نانوذره می‌باشد. در مطالعه شیرمردی و همکاران با افزایش دز نانوتیوپ چند جداره میزان درصد حذف رنگ Acid Red 18 افزایش یافت.[۳۴] ضرابی و همکاران نیز به نتیجه مشابهی دست یافتند.[۳۵] در مطالعه N. Thinakaran و همکاران نیز همین نتیجه مشاهده شد.[۳۷] شیرمردی و همکاران در مطالعه دیگر در زمینه بررسی کارایی نانوتیوپ کربنی تک جداره در جذب رنگ Acid Red 18 نشان دادند که دز جاذب و میزان درصد حذف رابطه مستقیم دارند.[۳۸]

در بررسی ایزوترم‌های جذب، ثابت n مقیاسی از شدت جذب است. مقدار n برای رابطه فروندلیچ برابر ۳/۰۵ به دست آمد که با توجه به جدول ۴، نشان دهنده جذب مطلوب می‌باشد. همچنین در این تحقیق و با توجه به جدول ۵ مقدار رنگ Acid Red 18 جذب شده به ازای واحد جرم برابر $q_e(mg/g)$= ۸۳/۳۳ می‌باشد. مقدار ظرفیت جذب K_f در مطالعه حاضر برابر ۲۰/۷۴ به دست آمد. بر اساس مطالعات انجام شده ارتباط میزان R_L و ایزوترم لانگمیر را می‌توان مطابق جدول ۳ تعیین کرد. با توجه به محاسبات انجام شده بر اساس معادله (۵) میزان R_L جذب Acid Red 18 بر روی نانوآلومینا در محدوده ۰/۰۵~۰/۳۴۴ محاسبه شد که با توجه به جدول ۳ نشان دهنده جذب مطلوب Acid Red 18 بر روی نانوآلومینا می‌باشد. مقادیر ضریب همبستگی در جذب رنگ Acid Red 18 با استفاده از نانوآلومینا برای مدل‌های ایزوترمی لانگمیر و فروندلیچ به ترتیب برابر ۰/۹۹۴ و ۰/۸۸۸ تعیین گردید. با توجه به مقادیر ضریب همبستگی مشاهده می‌شود که جذب رنگ Acid Red 18 از ایزوترم لانگمیر تبعیت می‌کند. در مطالعه رضا شکوهی و همکاران نتایج حاصل از مطالعات ایزوترمی مشخص کرد که جذب رنگ Acid Red 18 توسط کربن فعال از ایزوترم لانگمیر (R^2 =۰/۹۹۴) پیروی می‌کند.[۲۳] در مطالعه شیرمردی و همکاران نیز نتایج نشان داد که جذب رنگ Acid Red 18 بر روی نانوتیوپ کربنی تک جداره از ایزومتر لانگمیر (R^2 =۰/۹۸۴) تبعیت می‌کند.[۳۸]

جهت تعیین بهترین معادله سینتیکی از رگرسیون آنالیز خطی استفاده گردید. همانطور که در جدول ۶ مشخص است، محاسبات حاصل از معادلات سینتیکی مشخص ساخت، فرآیند جذب رنگ Acid Red 18 توسط نانوآلومینا، تطابق خوبی با مدل سینتیکی شبه درجه دوم دارد (R^2=۰/۹۹۹). همچنین با توجه به نتایج حاصل از انجام آزمایشات مطالعات سینتیکی، مقدار q_e برای رنگ با غلظت‌های ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی گرم در لیتر به ترتیب ۳۴/۶۷، ۵۷/۳۲، ۶۷/۵۱ و ۸۰/۸۷ میلی گرم درلیتر به دست آمد. و مقدار q_e حاصل از محاسبات معادله سینتیکی شبه درجه دوم با توجه به جدول ۶ به ترتیب ۳۲/۲۶، ۵۲/۶۳، ۶۲/۵ و ۷۱/۴۳ میلی گرم در لیتر محاسبه شد که به مقدار q_e حاصل از آزمایشات بسیار نزدیک است هر دو موضوع نشان دهنده تبعیت فرآیند جذب رنگ از مدل سینتیکی شبه درجه دوم و میزان دقت آزمایشات مربوط به تعیین

Archive of SID
www.SID.ir

بهترین نوع مدل سینتیکی حذف رنگ Acid Red 18 توسط نانوآلومینا می‌باشد. مطالعه شیرمردی و همکاران نیز نشان داد که حذف رنگ Acid Red 18 توسط نانوتیوپ چند جداره از معادله شبه درجه دوم (R^2=۰/۹۹۹) تبعیت می‌کند.[۳۴]

نتیجه‌گیری

در این مطالعه تأثیر عوامل مختلف از جمله pH، غلظت اولیه رنگ، مقدار جاذب، زمان تماس بر جذب Acid Red 18 توسط نانوآلومینا بررسی شد. بیشترین مقدار جذب در pH اسیدی (۳= pH) انجام گرفت. مقدار بهینه جاذب و زمان تماس به ترتیب، ۰/۴ گرم درلیتر و ۶۰ دقیقه به دست آمد. داده‌های تعادلی و تجربی از بین ایزوترم های مختلف بررسی شده مانند لانگمیر و فروندلیچ نشان داد که که داده‌های تجربی مطابقت خوبی با ایزوترم لانگمیر دارند. حداکثر ظرفیت جذب رنگ با استفاده از مدل لانگمیر برابر با ۸۳/۳۳ میلی‌گرم بر گرم تعیین شد. همچنین مدل‌های سینتیکی بررسی شدند و نتایج نشان داد که مدل سینتیکی شبه درجه دوم به بهترین وجه با داده‌های تجربی مطابقت دارد. لذا می‌توان نتیجه گرفت که نانوآلومینا توانایی بالایی برای جذب Acid Red 18 از محلول‌های آبی دارد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله از کارشناسان محترم آزمایشگاه شیمی دانشکده بهداشت و همکاری مسئولین محترم دانشگاه علوم پزشکی تهران تشکر و قدردانی می‌نمایند.

References

1. Zohra B. Aicha K. Fatima S. et al. Adsorption of Direct Red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide. Chem Eng J. 2008; 136(2): 295-305.
2. Hao O.J. Kim H. Chiang P.C. Decolorization of wastewater. Crit Rev Environ Sci Technol. 2000; 30(4): 449-505.
3. Robert M. Sanjeev C. Adsorption and biological decolourisation of azo dye reactive red 2 in semicontinuous anaerobic reactors. Process Biochem. 2005; 40(2): 699-705.
4. Daneshvar N. Salari D. Khataee A. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters. J Photochem Photobiol A Chem. 2003; 157(1): 111-6.
5. Lu CS. Chen CC. Mai FD. Li HK. Identification of the degradation pathways of alkanolamines with TiO_2 photocatalysis. J hazard mater. 2009; 165(1-3): 306-16.
6. Delee W. O'Neill C. Hawkes F.R. Pinheiro H.M. Anaerobic treatment of textile effluents: a review. J Chem Technol Biotechnol. 1998; 73(4): 323-35.
7. Somasiri W. Li XF. Ruan WQ. Jian C. Evaluation of the efficacy of upflow anaerobic sludge blanket reactor in removal of colour and reduction of COD in real textile wastewater. Bioresour technol. 2008; 99(9): 3692-99.
8. Wang S. A. comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater. Dyes pigm. 2008; 76(3): 714-20.
9. Purkait M. DasGupta S. De S. Removal of dye from wastewater using micellar-enhanced ultrafiltration and recovery of surfactant. Separ purif technol. 2004; 37(1): 81-92.
10. Papic S. Koprivanac N. Loncaric Bozic A. Metes A. Removal of some reactive dyes from synthetic wastewater by combined Al (III) coagulation/ carbon adsorption process. Dyes pigm. 2004; 62(3): 291-98.
11. Çolak F. Atar N. Olgun A. Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by Paenibacillus macerans: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies. Chem Eng J. 2009; 150(1): 122-30.
12. Aksu Z. Reactive dye bioaccumulation by Saccharomyces cerevisiae. Process Biochem. 2003; 38(10): 1437-44.
13. Jiraratananon R. Sungpet A. Luangsowan P. Performance evaluation of nanofiltration membranes for treatment of effluents containing reactive dye and salt. Desalination 2000; 130(2): 177-83.
14. Ofomaja A.E. Kinetic study and sorption mechanism of methylene blue and methyl violet onto mansonia (Mansonia altissima) wood sawdust. Chem Eng J. 2008; 143(1): 85-95.
15. Hameed B. Ahmad A. Latiff K. Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust. Dyes pigm. 2007; 75(1): 143-9.

Archive of SID
www.SID.ir

16. Hamdaoui O. Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick. J hazard mater. 2006; 135(1): 264-73.

17. Crini G. Badot P.M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. Prog Polym Sci. 2008; 33(4): 399-447.

18. Janos P. Sedivy P. Ryznarova M. Grotschelova S. Sorption of basic and acid dyes from aqueous solutions onto oxihumolite. Chemosphere 2005; 59(6): 881-6.

19. Janos P. Buchtova H. Ryznarova M. Sorption of dyes from aqueous solutions onto fly ash. Water Res. 2003; 37(20): 4938-44.

20. McKay G. Porter J. Prasad G. The removal of dye colours from aqueous solutions by adsorption on low-cost materials. Water Air Soil Pollut. 1999; 114(3): 423-38.

21. Mozia S. Tomaszewska M. Morawski A.W. Photocatalytic degradation of azo-dye Acid Red 18. Desalination 2005; 185(1): 449-56.

22. Barbusiński K. Majewski J. Discoloration of azo dye Acid Red 18 by Fenton reagent in the presence of iron powder. Pol J Environ Stud. 2003; 12(2): 151-5.

23. Shokoohi R. Vatanpoor V. Zarrabi M. Vatani A. Adsorption of Acid Red 18 (AR18) by activated carbon from poplar wood-A kinetic and equilibrium study. E-J Chem. 2010; 7(1): 65-72.

24. Turker A.R. New Sorbents for Solid-Phase Extraction for Metal Enrichment. Clean Soil Air Water 2007; 35(6): 548-57.

25. Zhang L. Huang T. Zhang M. et al. Studies on the capability and behavior of adsorption of thallium on nano-Al_2O_3. J hazard mater. 2008; 157(2): 352-7.

26. Sharma YC. Srivastava V. Upadhyay SN. Weng CH. Alumina nanoparticles for the removal of Ni (II) from aqueous solutions. Ind Eng Chem Res. 2008; 47(21): 8095-8100.

27. Ehrampoush M. Ghanizadeh G. Ghaneian M. Equilibrium And Kinetics Study Of Reactive Red 123 Dye Removal From Aqueous Solution By Adsorption On Eggshell. Iranian J Environ Health Sci Eng. 2011; 8(2): 101-6.

28. Qu B. Zhou J. Xiang X. et al. Adsorption behavior of Azo Dye CI Acid Red 14 in aqueous solution on surface soils. J Environ Sci. 2008; 20(6): 704-9.

29. Hall K.R. Eagleton L.C. Acrivos A. Vermeulen T. Pore- and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. Ind Eng Chem Res. 1966; 5(2): 212-23.

30. Prakash Kumar B. Miranda L.R. Velan M. Adsorption of Bismark Brown dye on activated carbons prepared from rubberwood sawdust (Hevea brasiliensis) using different activation methods. J hazard mater. 2005; 126(1): 63-70.

31. Mckay G. Blair H. Gardner J. Adsorption of dyes on chitin.I. Equilibrium studies. J Applied Polym Sci. 1982; 27(8): 3043-57.

32. Santhy K. Selvapathy P. Removal of reactive dyes from wastewater by adsorption on coir pith activated carbon. Bioresour technol. 2006; 97(11): 1329-36.

33. Azizian S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. J Colloid and Interface Sci. 2004; 276(1): 47-52.

34. Shirmardi M. Mesdaghinia A. Mahvi A.H. et al. Kinetics and Equilibrium Studies on Adsorption of Acid Red 18 (Azo-Dye) Using Multiwall Carbon Nanotubes (MWCNTs) from Aqueous Solution. E-J Chem. 2012; 9(4): 2371-83.

35. Zarrabi M, Samarghndi M.R, Rahmani A.R, et al. Kinetic Study of Acid red 18 and Acid red 14 Removal from Aqueous Solution Using Metallic Iron. J Health Ardebil 2010; 1(3): 31-40. [In Persian]

36. Mahvi A.H, Heibati B. Removal Efficiency of Azo Dyes from Textile Effluent Using Activated Carbon Made from Walnut Wood and Determination of Isotherms of Acid Red18. J Health Ardebil 2010; 1(3): 7-15. [In Persian]

37. Thinakaran N. Panneerselvam P. Baskaralingam P. et al. Equilibrium and kinetic studies on the removal of Acid Red 114 from aqueous solutions using activated carbons prepared from seed shells. J hazard mater. 2008; 158(1): 142-150.

38. Shirmardi M. Mahvi A.H. Mesdaghinia A. et al. Adsorption of acid red18 dye from aqueous solution using single-wall carbon nanotubes: kinetic and equilibrium. Desalination and Water Treatment 2013; 51: 1-10.

Archive of SID

www.SID.ir