

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

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

### چکیده

محمدهادی دهقانی<sup>۱</sup>، زهیر نوروزی<sup>۲</sup>، الهام نیک‌فر<sup>۳</sup> و مهدی وثوقی<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup> دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی تهران، دانشکده بهداشت، تهران، ایران  
<sup>۲</sup> کارشناس مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی تهران، دانشکده بهداشت، تهران، ایران  
<sup>۳</sup> کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی تهران، دانشکده بهداشت، تهران، ایران  
<sup>۴</sup> دانشجوی دکتری مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، دانشکده بهداشت، جندی شاپور، اهواز، ایران

**زمینه و اهداف:** رنگ Acid Red 18 یکی از رنگ‌های آزو بوده که در صنایع نساجی و رنگرزی کاربرد دارد. این نوع رنگ‌ها غالباً 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 در لیتر)، pH محلول (۳، ۷ و ۱۱)، غلظت نانوالومینا (۰/۱، ۰/۴، 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 در لیتر به دست آمد. میزان حذف رنگ در pHهای ۳، ۷ و ۱۱ برای غلظت اولیه رنگ ۲۵ میلی‌گرم در لیتر و جرم جاذب ۰/۴ گرم در لیتر به ترتیب ۶۳/۲۴، ۵۰/۸۴ و ۲۰ درصد بوده که نشان می‌دهد با افزایش pH کارایی حذف کاهش می‌یابد. ایزوترم جذب مورد مطالعه منطبق بر مدل لانگمیر ( $R^2=0/994$ ) می‌باشد که حداکثر جذب آن، ۸۳/۳۳ میلی‌گرم بر گرم است. مطالعات سینتیکی نیز مشخص ساخت که حذف رنگ مورد مطالعه از معادله شبه درجه دوم ( $R^2=0/999$ ) 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، نانوالومینا، ایزوترم جذب، سینتیک جذب

\* 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

### مقدمه

رنگ‌ها غالباً سمی، سرطان‌زا، جهش‌زا و غیرقابل تجزیه بیولوژیک می‌باشند 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.<sup>۱-۳</sup> از جمله صنایعی که باید توجه 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،<sup>۴</sup> که به دلیل استفاده از مواد رنگی در مراحل مختلف تولید مانند شست‌وشو، آهارزنی، آهارزدایی، سفیدگری، رنگرزی،

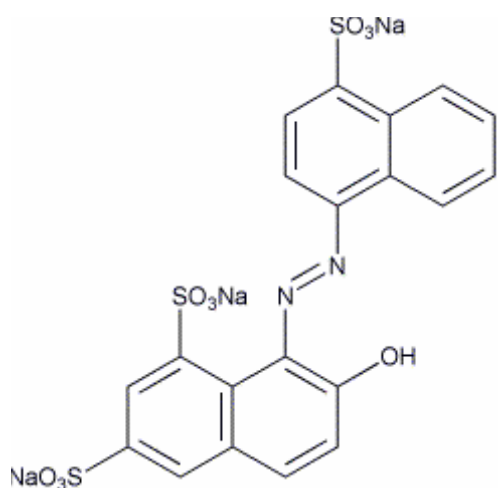
چاپ و عملیات تکمیلی به وجود می‌آیند.<sup>۵</sup> حضور مواد رنگزای شیمیایی علاوه بر آن که بر آلودگی منابع آبی تأثیر می‌گذارند، با کاهش اکسیژن‌رسانی و جلوگیری از نفوذ نور خورشید موجب مرگ موجودات زنده و وارد آمدن صدمات جدی به محیط زیست می‌گردند. بنابراین تصفیه فاضلاب‌های رنگی امری اجتناب‌ناپذیر بوده و بایستی با انتخاب روش‌های موثر و نسبتاً 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،<sup>۹</sup> اسمز معکوس، انعقاد و لخته‌سازی، تبادل یونی،<sup>۱۰</sup> روش‌های بیولوژیکی،<sup>۱۱</sup> فرآیندهای غشایی،<sup>۱۲</sup> فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته،<sup>۱۴</sup> جذب سطحی روی مواد مختلف نظیر کربن فعال،<sup>۱۵</sup> زغال، خاک اره چوب سدر و خرده آجر،<sup>۱۶</sup>

دوز اولیه جاذب مورد بررسی قرار گرفت بنابراین تعداد کل نمونه ۴۸ عدد به دست 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. نانوالومینا از شرکت نانولیمپا پارس تهیه گردید. برخی از ویژگی‌های نانوالومینا در جدول ۲ آورده شده است. بقیه مواد شیمیایی مورد استفاده 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 نانو اکسید آلومینیوم (۰/۱، ۰/۴، ۱، ۱/۵ گرم در لیتر)، انتخاب شد. جهت تنظیم pH از هیدروکسید سدیم (NaOH) و اسید کلریدریک (HCl) ۰/۱۱ نرمال استفاده گردید. جهت انجام آزمایشات ابتدا محلول استوک با غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر از رنگ مورد نظر تهیه گردید و سپس غلظت‌های مورد نظر برحسب میلی گرم در لیتر به حجم ۵۰۰ میلی لیتر به صورت روزانه از محلول استوک تهیه و به بشرهای ۱۰۰۰ میلی لیتری اضافه گردید و pH رنگ با استفاده از دستگاه pH متر (E520, Metrohm Herisau, Switzerland) در محدوده مورد نظر 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 در لیتر) به هر بشرهای ۵۰۰ میلی لیتری با غلظت رنگ‌های متفاوت (۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰ میلی 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 نمونه برداری 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 (Lambada 25, USA) UV/VIS 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

سیلیکاژل، چیتوزان،<sup>۱۷</sup> اکسی هیومیلیت،<sup>۱۸</sup> خاکستر فرار،<sup>۱۹</sup> سبوس برنج<sup>۲۰</sup> 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.<sup>۲۱</sup> J. K. Barbusinski و Majewski در سال ۲۰۰۳ با مطالعه بر روی حذف رنگ Acid Red 18 توسط عامل فتون در حضور پودر آهن صفر ظرفیتی، راندمان حذف بالایی را گزارش کردند.<sup>۲۲</sup> 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.<sup>۲۳</sup> 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  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  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 نانوالومینا). 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.<sup>۲۴-۲۶</sup> لذا هدف از این مطالعه ارزیابی نانوذره آلومینا به عنوان جاذب در فرآیند جذب سطحی رنگ Acid Red 18 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 نانوالومینا 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



شکل ۱: ساختار شیمیایی رنگ آزو Acid Red 18

## 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:<sup>۲۷</sup>

(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

حذف، ابتدا محلول‌های رنگ در pHهای مختلف تنظیم شد و پودر نانو اکسید آلومینیوم با غلظت ۰/۴ گرم در لیتر به محلول رنگ با غلظت‌های مختلف اضافه شده و بعد از زمان تعادل به دست آمده کارایی حذف رنگ در pHهای مختلف بررسی گردید. سپس غلظت‌های مختلف پودر نانو اکسید 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	
C20H11N2Na3O10S3	فرمول مولکولی
۶۰۴/۴۷	وزن مولکولی
پودر قرمز درخشان	شکل ظاهری
٪۹۹	درصد خلوص
٪۱۰۰	استحکام
۵۰۶ nm	طول موج بیشینه
محلول در آب و الکل	خواص

جدول ۲: مشخصات پودر نانو آلومینا

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

جدول ۴: ارتباط مقدار n و ایزوترم فروندلیچ

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

## ایزوترم فروندلیچ

ایزوترم جذب چند لایه برای سطوح ناهمگن توسط ایزوترم فروندلیچ بیان می‌شود. معادله خطی ایزوترم جذب فروندلیچ به صورت معادله (۵) می‌باشد.<sup>۲۸</sup>

(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.

در مدل فروندلیچ فرض شده کثرت یا تکرار جایگاه‌هایی 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 حد اشباع 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.<sup>۳۱ و ۳۲</sup>

## 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 جذب بستگی دارد که مکانیزم جذب را تحت تأثیر قرار می‌دهد. در این مطالعه جهت بررسی سینتیک جذب Acid Red 18 بر روی نانوالومینا از مدل‌های سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم استفاده گردید.

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:<sup>۲۸</sup>

(۳)

$$\frac{C_g}{q_g} = \frac{1}{K_c q_m} + \frac{C_g}{q_m}$$

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 مؤلفه برای توصیف نوع و شکل ایزوترم جذب به کار برده شده و به صورت رابطه ۴ بیان می‌شود.

(۴)

$$R_L = \frac{1}{(1 + k_1 C_0)}$$

که در آن:

$C_0$  غلظت اولیه ماده جذب شونده در محلول برحسب (mg/L) و  $K_1$  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 ناهمگون است.<sup>۲۹ و ۳۰</sup>

جدول ۳: ارتباط مقدار  $R_L$  و ایزوترم لانگمیر

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

## مدل شبه درجه اول

شکل خطی معادله شبه درجه اول در زیر نشان داده شده

است.<sup>۳۳</sup>

(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  $\text{min}^{-1}$  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.<sup>۳۳</sup>

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t \quad (7)$$

که در این رابطه:

$h$  ثابت سرعت جذب درجه ۲ برحسب  $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$  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.

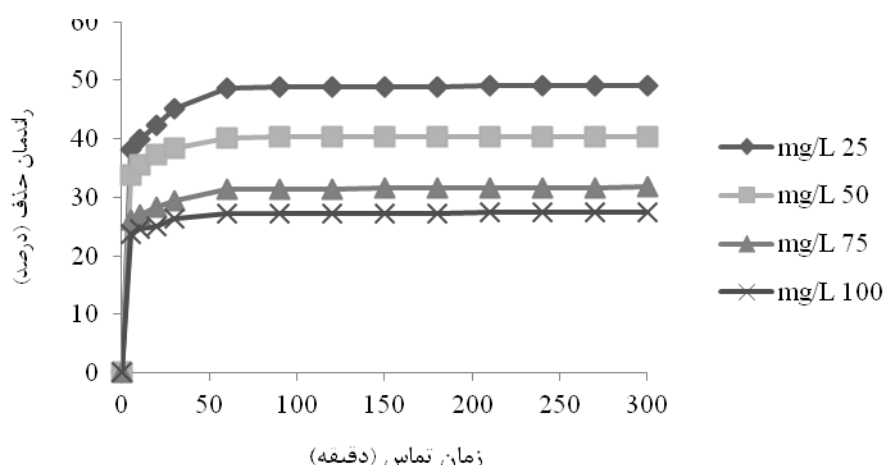
## یافته‌ها

## مطالعه تأثیر غلظت اولیه رنگ و زمان تماس

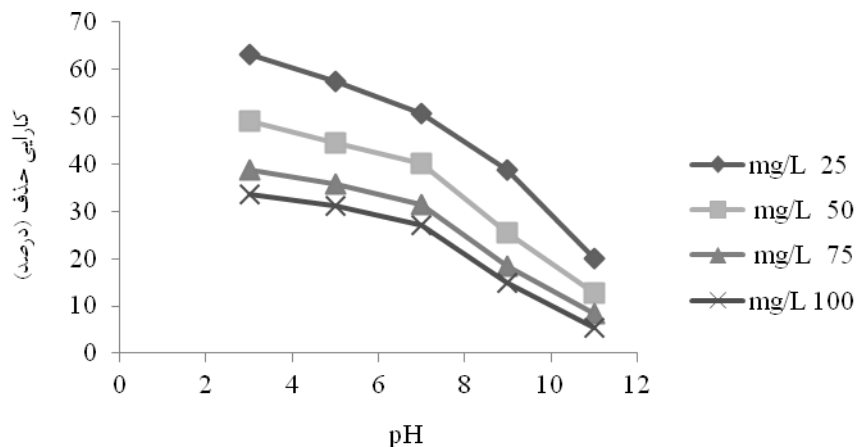
در شکل ۲ تأثیر زمان تماس و غلظت اولیه رنگ بر روی کارایی حذف نشان داده شده است. همانطور که در شکل مشاهده می‌گردد با گذشت زمان در دقایق اولیه سرعت جذب بالا می‌باشد ولی با گذشت زمان از سرعت جذب رنگ کاسته شده و در دقیقه ۶۰ ثابت باقی می‌ماند. همچنین همانطور که در شکل ۲ مشخص است، راندمان حذف رنگ برای غلظت‌های اولیه ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر در  $\text{pH}=7$  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 در لیتر) 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 در لیتر 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  $\text{pH}=3$  می‌باشد.



شکل ۲: تأثیر غلظت اولیه رنگ و زمان تماس بر روی کارایی حذف Acid Red 18 (دز جاذب = ۰/۴ g/L ،  $\text{pH}=7$ )



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

**مطالعه تأثیر مقدار دز جاذب**

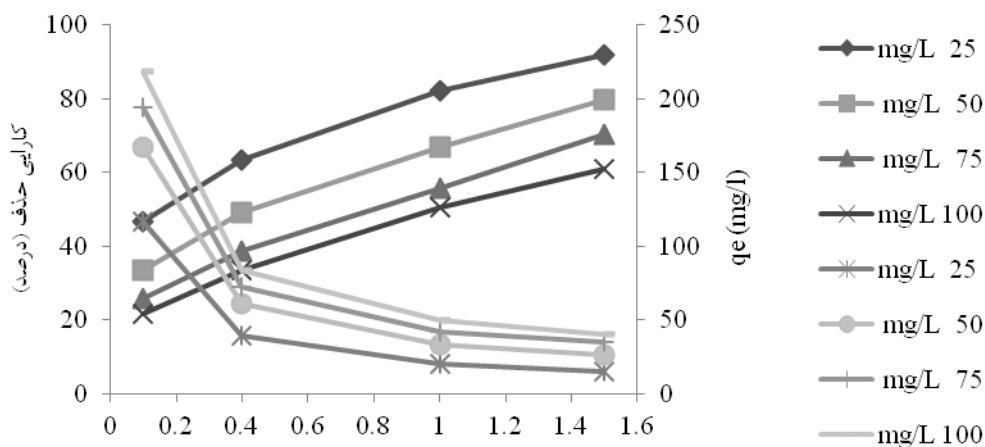
نتایج حاصل از تأثیر غلظت اولیه پودر نانواکسید آلومینیوم بر روی کارایی حذف رنگ در شکل ۴ نشان داده شده است که مشاهده شد با افزایش غلظت جاذب، درصد حذف رنگ نیز افزایش یافت به طوری که در pH=۳ با افزایش مقدار نانواکسید آلومینا از ۰/۱ به ۱/۵ گرم در لیتر راندمان حذف رنگ با غلظت اولیه ۲۵ میلی‌گرم در لیتر از ۴۶/۵۶ درصد به ۹۱/۹۶ درصد افزایش می‌یابد ولی مقدار رنگ جذب شده در واحد جرم جاذب (q<sub>e</sub>) از ۵۸/۲ به ۷/۶۶ میلی‌گرم بر گرم کاهش پیدا کرد. همچنین همانطور که در شکل ۴ مشخص است مقدار q<sub>e</sub> برای غلظت‌های ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی‌گرم

گرم در لیتر با دز جاذب ثابت (۰/۴ گرم در لیتر) به ترتیب ۱۹/۷۶، ۳۰/۷، ۳۶/۲۴ و ۴۱/۸۶ میلی‌گرم بر گرم تعیین شد که نشان می‌دهد با افزایش غلظت رنگ، q<sub>e</sub> 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.



نمودار ۴: تأثیر q<sub>e</sub> و مقدار دز جاذب بر روی کارایی حذف Acid Red 18 (زمان تماس = ۶۰ دقیقه، pH=۳)

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

فروندلیچ				لانگمیر			
R <sup>2</sup>	K <sub>f</sub>	n	R <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>L</sub>	q <sub>e</sub> (mg/g)	پارامتر مقدار
۰/۸۸۸	۲۰/۷۴	۳/۰۵	۰/۰۵-۰/۳۴۴	۰/۹۹۴	۰/۱۹	۸۳/۳۳	

جدول ۶: پارامترهای محاسبه شده برای مدل های سینتیکی

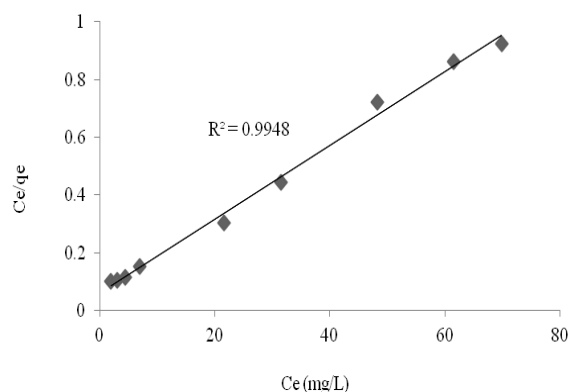
شبه درجه دوم			شبه درجه اول			مدل
q <sub>e</sub> (cal)(mg/g)	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub>	q <sub>e</sub> (cal)(mg/g)	R <sup>2</sup>	K <sub>1</sub>	غلظت رنگ (mg/L)
۳۲/۲۶	۰/۹۹۸	۰/۰۱۱	۱۱/۴۳	۰/۹۹۰	۰/۰۱۶	۲۵
۵۲/۶۳	۰/۹۹۹	۰/۰۱۲	۱۴/۸۱	۰/۹۵۲	۰/۰۱۱	۵۰
۶۲/۵	۰/۹۹۸	۰/۰۰۸	۱۹/۱۴	۰/۹۹۰	۰/۰۱۴	۷۵
۷۱/۴۳	۰/۹۹۹	۰/۰۱۰	۲۱/۴۲	۰/۹۲۵	۰/۰۰۹	۱۰۰

### تعیین سینتیک واکنش

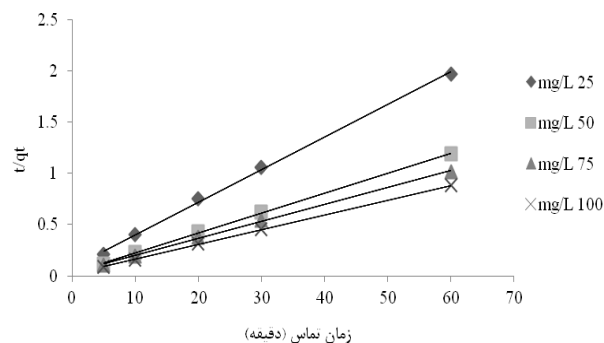
در جدول ۶ پارامترهای معادلات سینتیک برای رنگ Acid Red 18 ارائه شده است. در شکل ۶ نیز نتایج حاصل از تطابق دادن نتایج آزمایشات بر روی معادلات سینتیک نشان داده شده است.

### بحث

بررسی تأثیر زمان تماس بر میزان حذف رنگ Acid Red 18 توسط نانوالومینا 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 میلی‌گرم در لیتر 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.<sup>۳۴</sup> ضربانی 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



نمودار ۵: ایزوترم جذب لانگمیر در حذف رنگ اسیدی قرمز ۱۸ (جرم جاذب = ۰/۴ g/L و pH=۳)



نمودار ۶: منحنی مدل سینتیک شبه درجه دوم برای جذب Acid Red 18

است. مقدار  $n$  برای رابطه فروندلیچ برابر  $3/05$  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  $83/33$   $q_e(\text{mg/g})$  می‌باشد. مقدار ظرفیت جذب  $K_f$  در مطالعه حاضر برابر  $20/74$  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 نانوالومینا در محدوده  $0/05 \sim 0/344$  محاسبه شد که با توجه به جدول ۳ نشان دهنده جذب مطلوب Acid Red 18 بر روی نانوالومینا می‌باشد. مقادیر ضریب همبستگی در جذب رنگ Acid Red 18 با استفاده از نانوالومینا برای مدل‌های ایزوترمی لانگمیر و فروندلیچ به ترتیب برابر  $0/994$  و  $0/888$  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  $(R^2 = 0/994)$  پیروی می‌کند.<sup>۳۳</sup> در مطالعه شیرمردی و همکاران نیز نتایج نشان داد که جذب رنگ Acid Red 18 بر روی نانوتیوپ کربنی تک جداره از ایزوترم لانگمیر  $(R^2 = 0/984)$  تبعیت می‌کند.<sup>۳۸</sup>

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 نانوالومینا، تطابق خوبی با مدل سینتیکی شبه درجه دوم دارد  $(R^2 = 0/999)$ . 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  $34/67$ ،  $57/32$ ،  $67/51$  و  $80/87$  میلی گرم در لیتر به دست آمد. و مقدار  $q_e$  حاصل از محاسبات معادله سینتیکی شبه درجه دوم با توجه به جدول ۶ به ترتیب  $32/26$ ،  $52/63$ ،  $62/5$  و  $71/43$  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

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

pH یکی از فاکتورهای مهمی است که از طریق تأثیر بر ساختار رنگ و بار سطحی 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  $pH=3$  به دست آمد.<sup>۳۴</sup> در مطالعه ضرابی، pH بهینه برابر با ۳ به دست آمد.<sup>۳۵</sup> محوی و همکاران pH بهینه را ۵ تعیین کردند،<sup>۳۶</sup> 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.<sup>۳۷</sup>

برای بررسی تأثیر دز جاذب بر کارایی حذف رنگ مقدار نانوالومینا از  $0/1$  تا  $1/5$  گرم در لیتر 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،  $q_e$  افزایش 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.<sup>۳۴</sup> ضرابی و همکاران نیز به نتیجه مشابهی دست یافتند.<sup>۳۵</sup> در مطالعه N. Thinakaran و همکاران نیز همین نتیجه مشاهده شد.<sup>۳۷</sup> 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.<sup>۳۸</sup>

در بررسی ایزوترم‌های جذب، ثابت  $n$  مقیاسی از شدت جذب



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 نانوالومینا 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.

بهترین نوع مدل سینتیکی حذف رنگ Acid Red 18 توسط نانوالومینا می‌باشد. مطالعه شیرمردی و همکاران نیز نشان داد که حذف رنگ Acid Red 18 توسط نانوتیوپ چند جداره از معادله شبه درجه دوم ( $R^2=0/999$ ) تبعیت می‌کند.<sup>۳۴</sup>

### نتیجه‌گیری

در این مطالعه تأثیر عوامل مختلف از جمله pH، غلظت اولیه رنگ، مقدار جاذب، زمان تماس بر جذب Acid Red 18 توسط نانوالومینا بررسی شد. بیشترین مقدار جذب در pH اسیدی (۳) 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 ایزوترم‌های مختلف بررسی شده مانند لانگمیر و فروندلیچ نشان داد که که داده‌های تجربی مطابقت خوبی با ایزوترم لانگمیر دارند.

### References

- 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.
- Hao O.J. Kim H. Chiang P.C. Decolorization of wastewater. Crit Rev Environ Sci Technol. 2000; 30(4): 449-505.
- 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.
- 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.
- Lu CS. Chen CC. Mai FD. Li HK. Identification of the degradation pathways of alkanolamines with TiO<sub>2</sub> photocatalysis. J hazard mater. 2009; 165(1-3): 306-16.
- 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.
- 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.
- Wang S. A. comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater. Dyes pigm. 2008; 76(3): 714-20.
- Purkait M. DasGupta S. De S. Removal of dye from wastewater using micellar-enhanced ultrafiltration and recovery of surfactant. Separat Purif Technol. 2004; 37(1): 81-92.
- 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.
- 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.
- Aksu Z. Reactive dye bioaccumulation by Saccharomyces cerevisiae. Process Biochem. 2003; 38(10): 1437-44.
- Jiratananon 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.
- 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.
- 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.

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.