

Research Paper

Removal of Acid Red 14 by Nano-Alumina and Micro-Alumina Powder From Aqueous Solution

Abdolkazem Neisi¹, *Mehdi Vosoughi^{2,3}, Anvar Asadi⁴, Mohammad Javad Mohammadi², Mohammad Shirmardi², Mehdi Fazlzadeh⁵, Amir Zahedi²

1. Assistant Professor, Environmental Technologies Research Center (ETRC), Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran.
2. PhD Candidate, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran.
3. Department of Environmental Health Engineering, Student Research Committee, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran.
4. Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Kermanshah University of Medical Sciences, Kermanshah, Iran.
5. Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Ardabil University of Medical Sciences, Ardabil, Iran.

Citation: Neisi AK, Vosough M, Asadi A, Mohammadi MJ, Shirmardi M, Fazlzadeh M, et al. [Removal of Acid Red 14 by Nano Alumina and Micro Alumina Powder From Aqueous Solution (Persian)]. Journal of Sabzevar University of Medical Sciences. 2016; 23(3):478-489. <http://dx.doi.org/10.21859/sums-2303479>

doi: <http://dx.doi.org/10.21859/sums-2303479>

Received: 16 Mar. 2016

Accepted: 21 Jun. 2016

ABSTRACT

Background Many industries can pollute water quality due to their wastewater discharging into water resources. Textile industries are one of the main sources of water pollution. Due to their high toxicity, wastewaters containing dyes cause many environmental problems. Acidic dyes are one of the main classes of dyes. In this study, nano-alumina and micro-alumina powder have been used for the adsorption of acid red 14 dye.

Materials & Methods This study was carried out in the batch system in laboratory scale. Different parameters such as initial dye concentration, pH, and adsorbent dose were examined. Spectrophotometry (UV/VIS Lambda 25 Perkin Elmer, Shelton) was used to quantify the remaining dyes concentration. Adsorption isotherm and kinetic behaviors of adsorbent for acidic dye removal were studied and fitted to different models.

Results The result showed that with increasing the contact time, acid red 14 removal efficiency by micro-alumina and nano-alumina powder and amount of adsorption per mass unit (q_e) increased to 18 and 40 mg/L, respectively, and when adsorbent dose increased from 0.2 to 1.2 g/L, q_e decreased from 23 to 12 and 47 to 39, respectively. With increasing the pH value in examined range, the removal efficiency decreased from 30 to 6 and 60 to 15 for micro-alumina and nano-alumina powder, respectively. The results of the study of adsorption of acid red 14 by micro-alumina and nano-alumina powder revealed that its kinetics obeyed pseudo-second order ($R^2 > 0.99$ and 0.98 , respectively). The results of present study on adsorption of acid red 14 on micro-alumina and nano-alumina powder revealed that isotherm obeyed Langmuir adsorption ($R^2 > 0.99$ and 0.98 , respectively).

Conclusion The present study showed that the nano-alumina rather than micro-alumina can be a promising adsorbent for the removal of acidic dyes such as acid red 14.

Key words:

Acid red 14, Nano-alumina, Micro-alumina, Kinetics, Adsorption

* Corresponding Author:

Mehdi Vosoughi, PhD Candidate

Address: Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran.

Tel: +98 (935) 9665643

E-mail: mvn_20@yahoo.com

مقایسه کارایی پودر نانوالومینا و میکروآلومینا در حذف رنگ اسید رد ۱۴ از محیط‌های آبی

عبدالکاسم نیسی^۱، مهدی وثوقی^{۲*}، انور اسدی^۳، محمدجواد محمدی^۴، محمد شیرمردی^۵، مهدی فضل‌زاده^۵، امیر زاهدی^۲

- ۱- استادیار، مرکز تحقیقات فناوریهای زیست محیطی، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران.
- ۲- دانشجوی دکتر، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران.
- ۳- گروه مهندسی بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران.
- ۴- استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران.
- ۵- استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اردبیل، اردبیل، ایران.

چکیده

تاریخ دریافت: ۲۶ اسفند ۱۳۹۴
تاریخ پذیرش: ۰۱ تیر ۱۳۹۵

اهداف: بسیاری از صنایع با تخلیه فاضلاب می‌توانند در کیفیت منابع آبی تأثیر بگذارند. صنایع نساجی یکی از مهم‌ترین منابع آلوده‌کننده آب است. فاضلاب‌های رنگی به‌خاطر سمی بودن مشکلات محیط‌زیستی بسیاری ایجاد می‌کنند. رنگ‌های اسیدی یکی از مهم‌ترین دسته‌بندی رنگ‌ها محسوب می‌شود. در این مطالعه از نانوپودر آلومینا و میکروپودر آلومینا برای جذب رنگ اسید رد ۱۴ استفاده شده است.

مواد و روش‌ها: این مطالعه سیستم‌بسته بود که در مقیاس آزمایشگاهی انجام گرفت. تأثیر pH محلول، غلظت جاذب و زمان تماس بر کارایی حذف بررسی شد. غلظت رنگ در نمونه‌های مختلف با استفاده از اسپکتروفتومتر مدل UV/VIS Lambda 25 Perkin Elmer, Shelton اندازه‌گیری شد. ایزوترم و سنتیک جذب با استفاده از مدل‌های مختلف بررسی و استفاده شد.

یافته‌ها: نتایج مشخص کرد که کارایی حذف رنگ اسید رد ۱۴ توسط میکروپودر آلومینا و نانوپودر آلومینا با افزایش زمان تماس میزان جذب در واحد جرم (Q_e) به ترتیب به ۱۹ و ۳۵ میلی‌گرم در گرم برای هر کدام افزایش پیدا کرد و وقتی غلظت اولیه جاذب‌ها از ۰/۲ به ۱/۲ گرم در لیتر افزایش یافت، میزان جذب در واحد جرم (Q_e) میکروآلومینا و نانوالومینا به ترتیب از ۲۳ به ۱۲ و از ۴۷ به ۳۹ میلی‌گرم در گرم کاهش یافت. با افزایش pH کارایی به ترتیب از ۳۰ به ۶ و از ۶۰ به ۱۵ درصد کاهش یافت. نتایج حاصل از مطالعات سینتیکی نیز برای میکروآلومینا و نانوالومینا مشخص کرد که جذب رنگ اسید رد ۱۴ از معادله شبه‌درجه دوم (به ترتیب با R² ۰/۹۹ و ۰/۹۸) پیروی می‌کند. یافته‌ها نشان داد جذب رنگ با میکروآلومینا و نانوالومینا از مدل ایزوترمی لانگمویر تطابق بهتری دارد (هر دو ۰/۹۹).

نتیجه‌گیری: براساس نتایج این مطالعه، نانوپودر آلومینا در pH اسیدی نسبت به میکروپودر آلومینا قادر به حذف رنگ اسید رد ۱۴ از محیط‌های آبی در حد مطلوبی است.

کلیدواژه‌ها:

رنگ اسید رد ۱۴،
نانوپودر آلومینا،
میکروپودر آلومینا،
سینتیک، جذب سطحی

مقدمه

رنگی امری اجتناب‌ناپذیر بوده و باید با انتخاب روش‌های مؤثر و نسبتاً آسان به گونه‌ای تصفیه شوند که از شدت رنگ آن‌ها کاسته شود و باعث تخریب محیط‌زیست نشوند [۷، ۸].

حذف رنگ از فاضلاب‌های صنعتی با روش‌های گوناگونی نظیر انعقاد و لخته‌سازی، تصفیه بیولوژیکی، اکسیداسیون شیمیایی، تصفیه الکتروشیمیایی، تعویض یون و فرایند جذب سطحی امکانپذیر است [۹-۱۱]. در برخی از روش‌های مذکور از جمله روش بیولوژیکی به‌علت ماهیت سمی رنگ‌ها، تجزیه بیولوژیکی با اختلال مواجه می‌شوند؛ دیگر روش‌ها نیز، پیچیدگی‌های اجرایی و هزینه‌های سنگینی در محیط کاربردی دارند. بین روش‌های مذکور، جذب روشی مناسب برای حذف آلاینده‌های سمی

صنایع نساجی یکی از بزرگترین واحدهای تولیدکننده پساب‌های رنگی هستند. مشخصه اصلی پساب این صنایع رنگی بودن آن‌هاست که به‌دلیل استفاده از مواد رنگی در این صنایع است [۲، ۳]. اغلب رنگ‌های استفاده‌شده در این صنایع از نوع رنگ‌های سنتتیک هستند. رنگ‌های سنتتیک معمولاً براساس کاربردشان به انواع وات، راکتیو، دایرکت، اسیدی، دیس پرس و کاتیونی تقسیم می‌شوند [۴، ۵]. رنگ‌های اسیدی معمولاً به‌دلیل حلالیت بالایی که در آب دارند، در محیط پخش می‌شوند و از لحاظ اقتصادی و زیست‌محیطی صدمات جبران‌ناپذیری دارند [۶]. تجزیه رنگ‌های صنعتی در محیط بسیار دشوار است، بنابراین تصفیه فاضلاب‌های

* نویسنده مسئول:

مهدی وثوقی

نشانی: اهواز، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، دانشکده بهداشت، گروه مهندسی بهداشت محیط.

تلفن: ۹۶۶۵۶۴۳ (۹۳۵) ۹۸+

پست الکترونیکی: mvn_20@yahoo.com

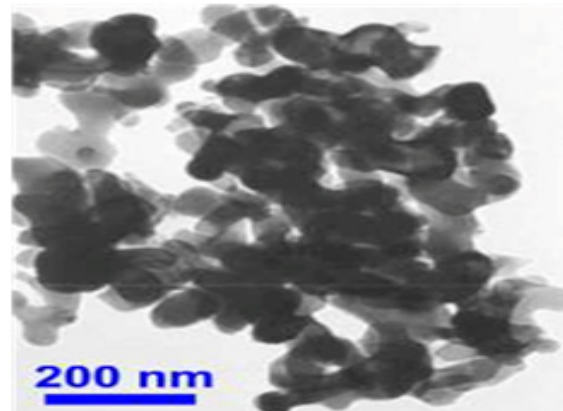
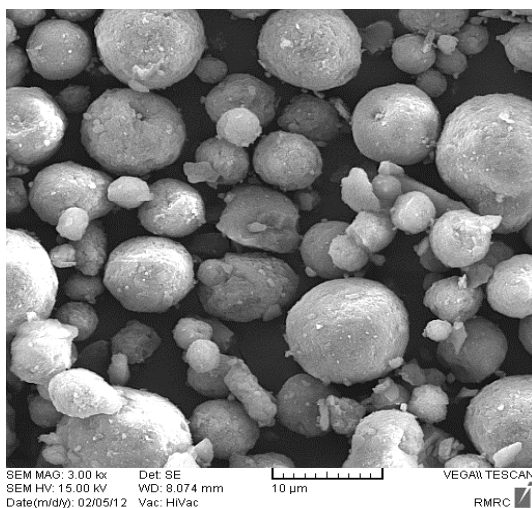
شد. متغیرهای بررسی شده در این مطالعه شامل pH در محدوده (۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱)، زمان تماس مختلف، غلظت اولیه رنگ (۵۰ میلی گرم در لیتر)، غلظت اولیه جاذبها (۰/۲، ۰/۴، ۰/۸ و ۱/۲ گرم در لیتر)، انتخاب شد. برای تنظیم pH از هیدروکسید سدیم (NaOH) و اسید کلریدریک (HCl) ۰/۰۱ طبیعی استفاده شد. برای انجام آزمایشها ابتدا محلول استوک با غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر از رنگ مدنظر تهیه شد، سپس غلظت‌های مدنظر برحسب میلی گرم در لیتر به حجم ۵۰۰ میلی لیتر به صورت روزانه از محلول استوک تهیه و به بشرهای ۱۰۰۰ میلی لیتری اضافه شد. pH رنگ نیز با استفاده از دستگاه pH متر مدل Metrohm Heri-، E520 نیز با استفاده از دستگاه pH متر مدل Metrohm Heri-، E520 در محدوده مدنظر تنظیم شد.

تأثیر متغیرهای مختلف در کارایی حذف رنگ با ثابت نگه داشتن سه متغیر و تغییر یک متغیر بررسی شد. برای بررسی تأثیر pH بر کارایی حذف، ابتدا محلول رنگ در pH های مختلف تنظیم شد و جاذب با غلظت ۰/۸ گرم در لیتر به محلول رنگ اضافه شد. برای به دست آوردن زمان تعادل مقدار دز جاذب ثابت به هر یک از بشرهای ۵۰۰ لیتری با غلظت رنگ ۵۰ میلی گرم در لیتر اضافه و pH بهینه تنظیم شد و در فواصل زمانی مشخص نمونه‌ها برداشته شدند. پس از عمل اختلاط توسط دستگاه جار تست با دور ۲۴۰ دور در دقیقه، در فواصل زمانی مشخص نمونه برداری صورت گرفت، سپس نمونه‌ها سانتریفوژ و صاف شدند و میزان جذب رنگ در طول موج ۵۳۷ نانومتر با استفاده از دستگاه Spectrom-eter UV/VIS Lambda 25 Perkin Elmer, Shelton شد. در نهایت با داشتن میزان جذب و منحنی کالیبراسیون، غلظت باقی مانده رنگ تعیین شد. سپس غلظت‌های مختلف جاذبها برای بررسی دز جاذب با حجم ۵۰۰ میلی لیتر در pH بهینه به محلول رنگ اضافه و مراحل بالا تکرار شد. درصد حذف رنگ و مقدار رنگ جذب شده در واحد جرم جاذب میلی گرم در گرم (q_e) از معادلات زیر محاسبه شده است [۱۹، ۲۰]:

در محیط آبی است. مواد گوناگونی از جمله خاک رس [۱۷]، کربن فعال [۱۳]، ملاس چغندر، تفاله ذرت و اکسی هیومیلیت [۱۴، ۱۵] برای حذف رنگ از پساب‌های رنگی استفاده شده‌اند. معروفترین جاذب، کربن فعال است که کارایی بالایی در جذب آلاینده‌های محیطی دارد؛ ولی به دلیل هزینه بالا و نیز دشواری ساخت و تولید محققان به دنبال جاذبی نوین هستند. فناوری نانو به دلیل قابلیت بالا در تعیین و کنترل محدوده وسیعی از منابع آلوده کننده، تأثیر فراوانی در ایجاد و رفع مسائل زیست محیطی دارد. افخمی و همکاران (۲۰۱۰) از نانوالومینای اصلاح شده برای حذف فلزات سنگین استفاده کردند. آنها دریافتند که نانوالومینای اصلاح شده توانایی خوبی در جذب کاتیون‌های فلزی از محلول‌های آبی دارد [۱۶]. در مطالعه دیگری، کومار و همکاران از نانوالومینا برای جذب فلوراید استفاده کردند که بهترین میزان جذب را در pH ۶/۵ گزارش کردند [۱۷]. جی دونگ و همکاران به این نتیجه رسیدند که جذب فتالات با استفاده از نانوالومینای اصلاح شده با سورفکتانت کارایی مناسبی داشته و می‌تواند در جذب دیگر مواد هیدروفوبیکی نیز مؤثر باشد [۱۸]. این مطالعه با هدف بررسی کارایی میکروپودر آلومینا و نانوپودر آلومینا به عنوان جاذب در فرایند جذب سطحی رنگ اسید رد ۱۴ از محلول‌های سنتتیک انجام شد. در این مطالعه تأثیر عوامل مختلف از جمله pH، مقدار جاذب، زمان تماس بر جذب رنگ توسط نانوپودر آلومینا و میکروپودر آلومینا بررسی شدند. (تصویر شماره ۱)

مواد و روش‌ها

این مطالعه، مطالعه‌ای بنیادی کاربردی است که به صورت ناپیوسته در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. رنگ اسید رد ۱۴ از شرکت الوان ثابت همدان خریداری شد. میکروپودر آلومینا و نانوپودر آلومینا از شرکت نانولیمپا پارس تهیه شد. بقیه مواد شیمیایی استفاده شده در این مطالعه از شرکت مرک آلمان و با درجه خلوص بالا خریداری



تصویر ۱. تصاویر مربوط به میکروپودر آلومینا (a) و نانوپودر آلومینا (b).

در سطح ذرات می‌شود. تجمع این یون‌ها در سطح جاذب به جذب رنگ با بار منفی کمک خواهد کرد [۲۱، ۲۲]. همچنین در pH های بالا OH^- زیادی تولید شده که رقابت برای رسیدن به سایت‌های فعال روی سطح مثبت ذرات آلومینا را برای رنگ که ماهیتی آنیونی دارد، سخت می‌کند.

مطالعه تأثیر مقدار دُز جاذب

نتایج حاصل از تأثیر غلظت اولیه نانوپودر آلومینا و میکروپودر آلومینا روی کارایی حذف رنگ در تصویر شماره ۴ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت جاذب، درصد حذف رنگ نیز افزایش می‌یابد، به طوری که در $\text{pH}=3$ با افزایش مقدار نانوپودر آلومینا از ۰/۲ به ۱/۲ گرم در لیتر راندمان حذف رنگ با غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم در لیتر از ۳۴ درصد به ۷۱/۵۶ درصد افزایش می‌یابد؛ ولی با توجه به تصویر شماره ۴ مقدار رنگ جذب شده در واحد جرم جاذب (q_e) از ۴۸/۶ به ۳۸/۴۵ میلی‌گرم بر گرم کاهش پیدا می‌کند، همچنین مقدار q_e برای غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر با دُز جاذب میکروپودر آلومینای مختلف، متغیر است، به طوری که با افزایش دُز جاذب q_e کاهش می‌یابد.

سینتتیک جذب

مدل شبه‌درجه اول

شکل غیرخطی معادله شبه‌درجه اول در زیر نشان داده شده است [۲۲].

(معادله ۳)

$$(dq/dt) = k_1(q_e - q_t)$$

با انتگرال‌گیری از معادله (۸) در محدوده $t=0 \sim t$ و $q_t=0 \sim q_e$ معادله ۴ به دست خواهد آمد.

(معادله ۱)

$$\% \text{Removal of NOM} = [(C_0 - C_t) / C_0] \times 100$$

(معادله ۲)

$$q_e = [(C_0 - C_t) / M] \times V$$

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

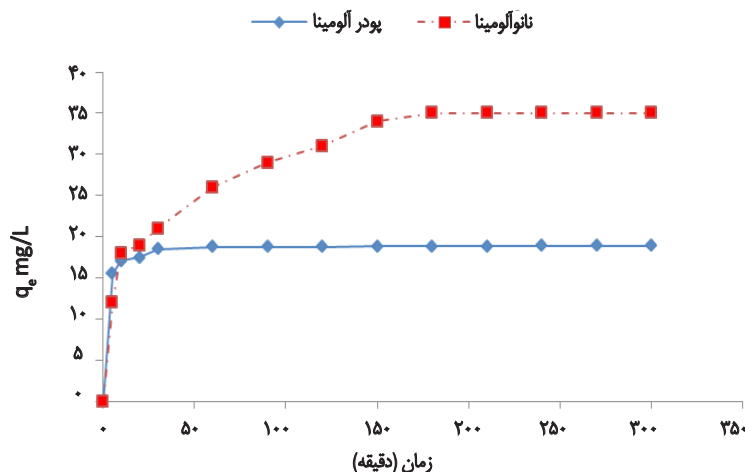
یافته‌ها

مطالعه زمان تماس

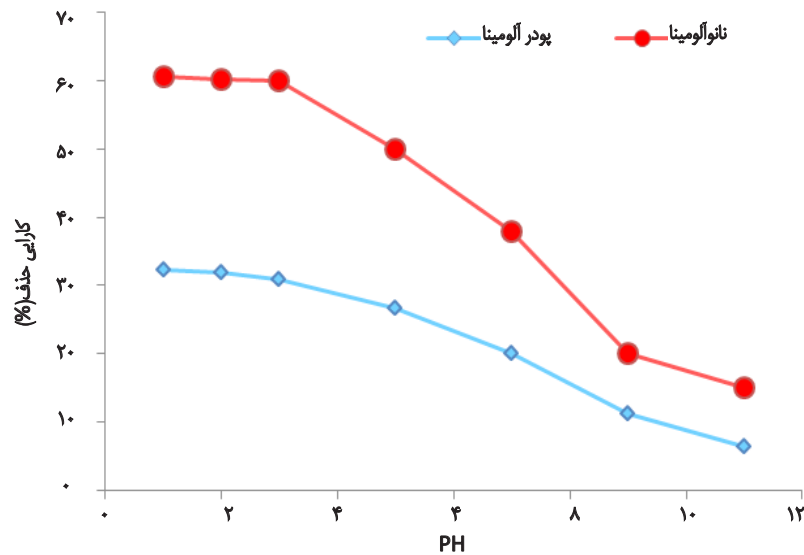
در تصویر شماره ۲ تأثیر زمان تماس روی میزان جذب نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، در دقایق اولیه سرعت جذب بالاست؛ ولی با گذشت زمان از سرعت جذب رنگ کاسته شده و در دقیقه ۵۰ و ۱۵۰ به ترتیب برای میکروپودر آلومینا و نانوپودر آلومینا ثابت باقی می‌ماند. همان‌طور که در تصویر شماره ۳ مشخص است، مقدار رنگ جذب شده در واحد جاذب برای غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم در لیتر در $\text{pH}=3$ و مدت زمان ۵۰ و ۱۵۰ دقیقه به ترتیب ۱۹ و ۳۶ میلی‌گرم در گرم میکروپودر آلومینا و نانوپودر آلومینا به دست آمد.

مطالعه اثر pH

در تصویر شماره ۳ نتایج حاصل از تأثیر pH روی کارایی حذف رنگ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که میزان حذف رنگ اسید رد ۱۴ با غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم در لیتر با دُز جاذب ثابت (۰/۸ گرم در لیتر) در pH های مختلف، با افزایش pH کارایی حذف کاهش می‌یابد. بالاترین راندمان در $\text{pH}=3$ است و بعد از آن کارایی تقریباً ثابت می‌ماند که این موضوع می‌تواند به علت وجود یون‌های H^+ در pH های پایین باشد که باعث افزایش بار مثبت



تصویر ۲. تأثیر زمان تماس روی کارایی حذف اسید رد ۱۴ (دُز جاذب = ۰/۸g/L، $\text{pH}=3$).



تصویر ۳. تأثیر pH بر روی کارایی حذف اسید رد ۱۴ (دز جاذب=۰/۸g/L).

(معادله ۵)

$$(dq_t/dt) = k_2(q_e - q_t)^2$$

با انتگرال گیری از معادله ۵ در محدوده $t=0 \sim t$ و $q_t=0 \sim q_t$ معادله ۶ به دست خواهد آمد.

(معادله ۶)

$$t/q = 1/(k_2 q_e^2) + (1/q_e)t$$

که در این معادله k_2 ثابت سرعت جذب درجه ۲ برحسب g برحسب $mg \cdot 1min^{-1}$ است. با رسم مقادیر t/q_t در مقابل زمان تماس می توان مقادیر k_2 و q_e را به ترتیب از طریق عرض از مبدأ و شیب منحنی بالا به دست آورد.

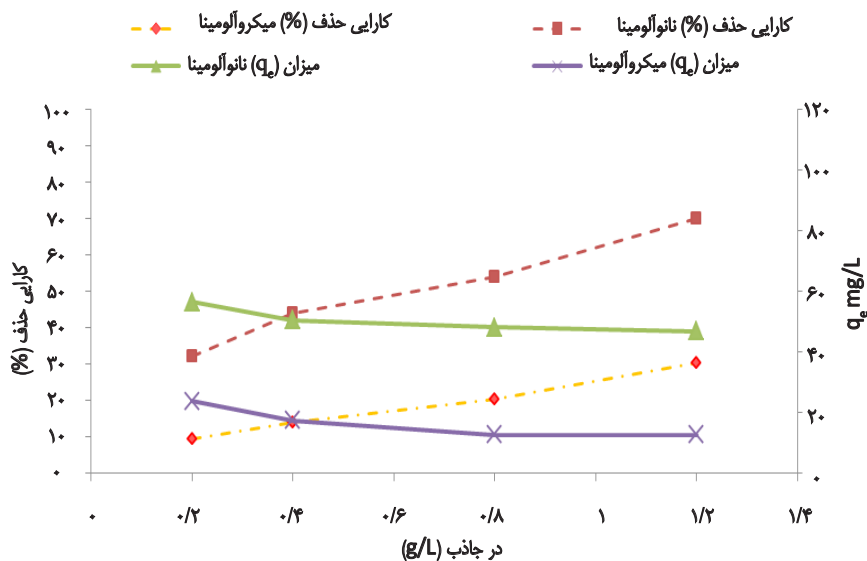
(معادله ۴)

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - (k_1/2.303)t$$

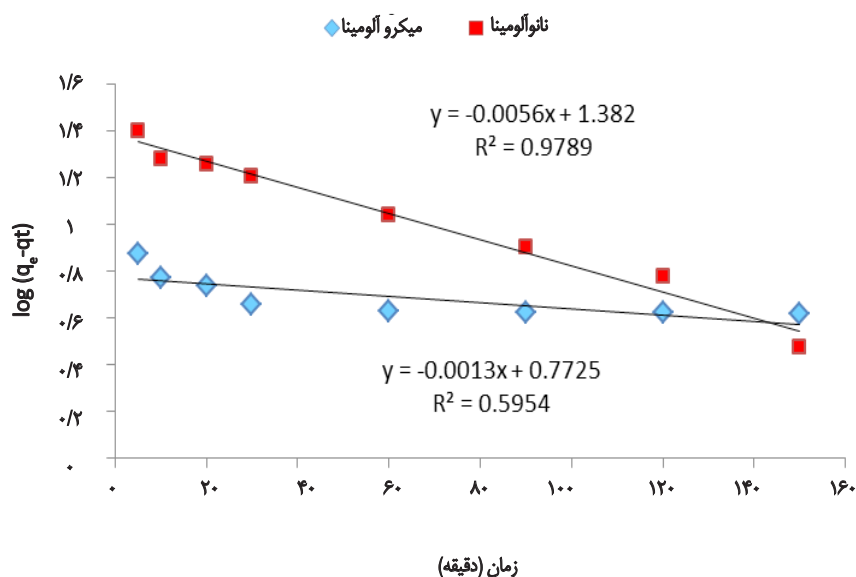
در این معادله q_e ظرفیت جذب جاذب در حالت تعادل برحسب $q_t (mg/g)$ مقدار رنگ جذب شده در واحد جرم در زمان t برحسب (mg/g) و k_1 ثابت سرعت شبه درجه اول برحسب min^{-1} است. اگر نمودار $\log(q_e - q_t)$ مقابل t برای شرایط آزمایشگاهی مدنظر رسم شود، خط مستقیمی به دست می آید که می توان ثابت سرعت k_1 و ضریب همبستگی R^2 را از این نمودار محاسبه کرد.

مدل شبه درجه دوم

رابطه کلی معادله شبه درجه دوم به صورت معادله ۵ است [۲۲]:



تصویر ۴. تأثیر دز جاذب روی کارایی حذف اسید رد ۱۴ (زمان تماس=زمان تعادل، pH=۳).



تصویر ۵. نمودار مدل سینتیک شبه‌درجه اول برای جذب اسید رد ۱۴.

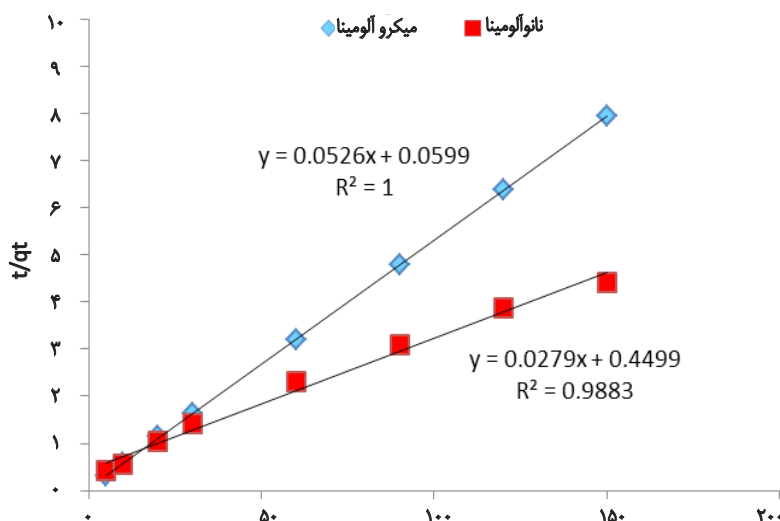
لیتر به دست آمد و مقدار q_e حاصل از محاسبات معادله سینتیکی شبه‌درجه دوم با توجه به جدول شماره ۱ به ترتیب ۱۱/۷۷ و ۲۳/۲۵ میلی‌گرم در لیتر محاسبه شد.

بررسی ایزوترم جذب

ایزوترم لانگمویر

مدل ایزوترمی لانگمویر در زمینه جذب سطحی تک‌لایه معتبر است. رابطه غیرخطی معادله لانگمویر به صورت معادله ۷ ارائه شده است [۲۱]:

در تصاویر شماره ۵ و ۶ نتایج حاصل از تطابق دادن نتایج آزمایش‌ها روی معادلات سینتیک نشان داده شده است. در جدول شماره ۱ متغیرهای معادلات سینتیک برای رنگ اسید رد ۱۴ ارائه شده است. برای تعیین بهترین معادله سینتیکی از رگرسیون تحلیل خطی استفاده شد. همان‌طور که در این جدول مشخص است، محاسبات حاصل از معادلات سینتیکی مشخص کرد فرایند جذب رنگ اسید رد ۱۴ توسط میکروپودر آلومینا و نانوپودر آلومینا، تطابق خوبی از نظر R^2 به ترتیب ۰/۹۸ و ۰/۹۹ با مدل سینتیکی شبه‌درجه دوم دارد. همچنین مقدار q_e برای میکروپودر آلومینا و نانوپودر آلومینا، به ترتیب ۳۳ میلی‌گرم در



تصویر ۶. نمودار مدل سینتیک شبه‌درجه دوم برای جذب اسید رد ۱۴.

جدول ۱. متغیرهای محاسبه شده برای مدل های سینتیک.

شبه درجه دوم			شبه درجه اول			جاذب
$q_{e(cal)}$	R^2	k_2	$q_{e(cal)}$	R^2	k_1	$q_{e(exp)}$
۳۵/۸۴	۰/۹۸	۰/۰۰۱۷۳	۲۳/۹۸	۰/۹۷	۰/۰۱۲۸	۳۵/۹۹
۱۹/۰۱	۱	۰/۰۴۶	۵/۹۲	۰/۵۹	۰/۰۰۲۹	۱۸/۷۷



به صورت معادله ۱۰ است [۲۱].

(معادله ۱۰)

$$q_e = k_f C_e^{1/n}$$

با انتگرال گیری از معادله بالا شکل خطی معادله ۱۱ به این صورت خواهد بود:

(معادله ۱۱)

$$\log q_e = \log K_f + (1/n) \log C_e$$

که در این معادله C_e غلظت تعادلی بر حسب (mg/L)، q_e ظرفیت جذب در زمان تعادل بر حسب (mg/g) و K_f و n به ترتیب ثابت های فروندلیچ مربوط به ظرفیت و شدت جذب هستند. مقادیر به دست آمده در جدول شماره ۲ آورده شده است.

بحث

نتایج این مطالعه نشان داد با گذشت زمان، در دقایق اولیه سرعت جذب بالاست، ولی با گذشت زمان از سرعت جذب رنگ کاسته شده و بعد از گذشت مدتی در حالت ثابت باقی می ماند که این امر می تواند به علت پر شدن سایت های فعال و اشباع نشده در دقایق اولیه باشد [۱۵، ۱۴، ۸]. همچنین مقدار رنگ جذب شده در واحد جاذب برای یک غلظت اولیه از رنگ و پس از مدت زمان تعادل به مراتب برای نانوپودر آلومینا بیشتر از میکروپودر آلومینا بر حسب میلی گرم در گرم به دست آمد و بعد از این مرحله تقریباً ثابت مانده است. اختلاف بین دو عدد، مربوط به اندازه ذرات است که با کاهش اندازه ذره از میکرو به نانو، سطح تماس بین ذره و رنگ زیاد می شود و این نیز به نوبه خود باعث افزایش جذب رنگ

(معادله ۷)

با انتگرال گیری از این معادله، شکل خطی معادله لانگمویر به صورت معادله ۸ در می آید:

(معادله ۸)

$$C_e/q_e = 1/(q_m K_L) + (1/q_m) C_e$$

که در این معادله q_e مقدار جزء جذب شده در واحد جرم جسم جاذب بر حسب (mg/g)، C_e غلظت تعادلی ماده جذب شنی در محلول بعد از جذب سطحی بر حسب (mg/g)، q_m نشان دهنده ماکزیم ظرفیت جذب بر حسب (mg/g) و K_L ثابت لانگمویر بر حسب (L/mg) است که از رسم نمودار C_e/q_e در مقابل C_e به دست می آیند. مقادیر متغیرهای ذکر شده در جدول شماره ۲ آورده شده است.

یکی از ویژگی های معادله لانگمویر، مؤلفه بدون بُعد R_L است. هال و همکاران (۱۹۶۶) مؤلفه بدون بُعد R_L را که ضریب جداسازی نامیده می شود، معرفی کردند. این مؤلفه برای توصیف نوع و شکل ایزوترم جذب به کار برده شده است و به صورت معادله ۹ بیان می شود:

(معادله ۹)

$$R_L = 1/(1 + C_0 K_L)$$

که در آن C_0 ، غلظت اولیه ماده جذب شونده در محلول بر حسب (mg/L) و K_L همان ثابت ایزوترم لانگمویر است.

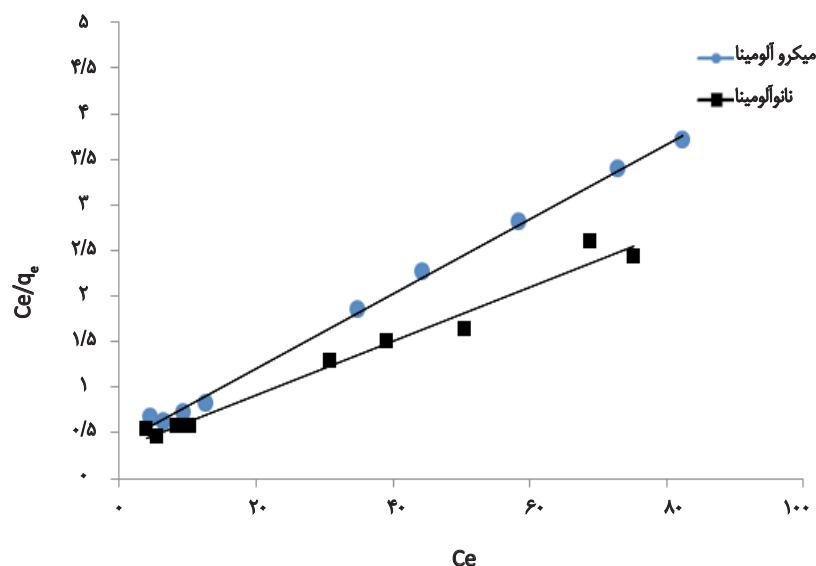
ایزوترم فروندلیچ

ایزوترم جذب چندلایه برای سطوح ناهمگن توسط ایزوترم فروندلیچ بیان می شود. معادله غیر خطی ایزوترم جذب فروندلیچ

جدول ۲. متغیرهای مربوط به ایزوترم های جذب.

فروندلیچ			لانگمویر			T (°C)
R^2	K_f (mg/g)	n	R^2	K_L (L/mg)	q_m (mg/g)	
۰/۸۸	۵/۳۵	۲/۹۵	۰/۹۹	۰/۰۹	۷۸/۳۳	نانو
۰/۹	۵/۶۲	۲/۴۴	۰/۹۹۷	۰/۱۱	۲۴	میکرو





تصویر ۷. نمودار ایزوترم لانگ‌مویر در جذب رنگ اسید رد ۱۴.

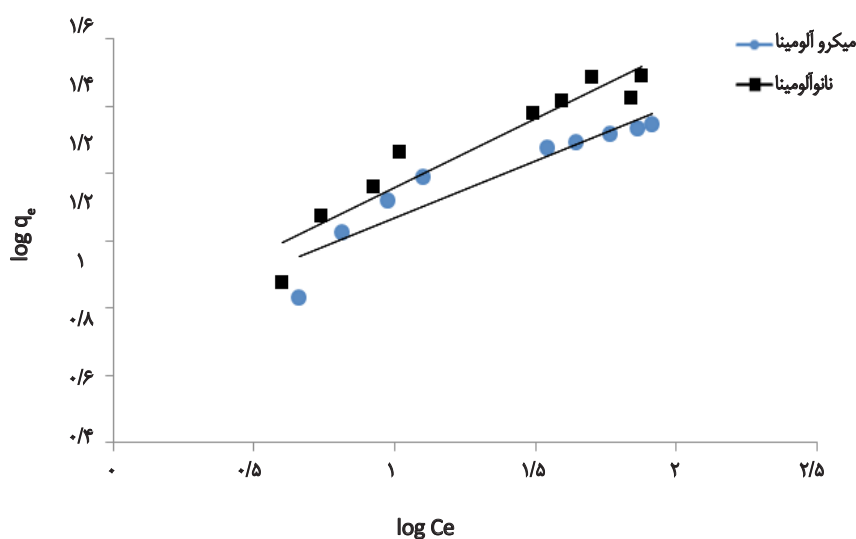
در واحد جرم جاذب می‌شود (تصویر شماره ۷ و ۸).

نتایج حاصل از تأثیر غلظت اولیه نانوپودر آلومینا و میکروپودر آلومینا روی کارایی حذف رنگ نشان می‌دهد که با افزایش غلظت جاذب، درصد حذف رنگ نیز افزایش می‌یابد؛ ولی مقدار جذب شده در واحد جرم جاذب (q_e) میلی گرم بر گرم کاهش پیدا می‌کند. این امر می‌تواند به این علت باشد که با افزایش دز جاذب سایت‌های فعال فراوانی در سطح جاذب بدون اشباع باقی می‌ماند و باعث کاهش q_e می‌شود، ولی راندمان حذف افزایش می‌یابد [۸، ۲۰، ۲۴-۲۶].

برای تعیین بهترین معادله سینتیکی از رگرسیون آنالیز خطی استفاده شد. محاسبات حاصل از معادلات سینتیکی مشخص کرد

مطالعه pH های مختلف نشان می‌دهد با افزایش pH کارایی حذف کاهش می‌یابد و بالاترین راندمان در pH های پایین اتفاق می‌افتد که این موضوع می‌تواند به علت وجود یون‌های H^+ در pH های پایین باشد که باعث افزایش بار مثبت در سطح ذرات می‌شود. تجمع این یون‌ها در سطح جاذب به جذب رنگ با بار منفی کمک خواهد کرد [۲۱، ۲۲].

همچنین در pH های بالا OH^- زیادی تولید شده که رقابت برای رسیدن به سایت‌های فعال روی سطح مثبت ذرات آلومینا را برای رنگ که ماهیتی آنیونی دارد، سخت می‌کند.



تصویر ۸. نمودار ایزوترم فروندلیچ در جذب رنگ اسید رد ۱۴.

تجربی بهتر مطابقت دارد. همچنین نتایج نشان داد که جذب رنگ توسط هردو جاذب از مدل لانگمویر تبعیت می‌کند. باتوجه به این یافته‌ها، نانوپودر آلومینا توانایی بالایی برای جذب اسید رد ۱۴ از محلول‌های آبی در مقایسه با میکروپودر آلومینا دارد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله از کارشناسان محترم آزمایشگاه‌های دانشکده بهداشت و همکاری و حمایت مالی مرکز تحقیقات فناوری‌های زیست‌محیطی دانشگاه علوم پزشکی جندی‌شاپور اهواز تشکر و قدردانی می‌کنند. این طرح پژوهشی با شماره ETRC9304 به ثبت رسیده است.

که فرایند جذب رنگ اسید رد ۱۴ توسط میکروپودر آلومینا و نانوپودر آلومینا تطابق خوبی از نظر R^2 (به ترتیب ۰/۹۹ و ۰/۹۸) با مدل سینتیکی شبه‌درجه دوم دارد. همچنین باتوجه به نتایج حاصل از انجام آزمایش‌های معادله‌های سینتیکی، مقدار Q_e حاصل از محاسبات معادله سینتیکی شبه‌درجه دوم به مقدار Q_e حاصل از آزمایش‌ها نزدیک‌تر است. هردو موضوع نشان‌دهنده تبعیت فرایند جذب رنگ از مدل سینتیکی شبه‌درجه دوم و میزان دقت آزمایش‌های مربوط به تعیین بهترین نوع مدل سینتیکی حذف رنگ اسید رد ۱۴ توسط جاذب‌هاست.

در مدل جذب لانگمویر فرض می‌شود که جذب تک‌لایه‌ای است و سطح جاذب مکان‌هایی با انرژی مساوی دارد که هر مولکول جذب‌شونده تنها به یک مکان اختصاص داده می‌شود. مطالعه حاضر نشان می‌دهد که جذب رنگ توسط هردو جاذب از مدل ایزوترمی لانگمویر تبعیت می‌کند. در مطالعه شیرمردی و همکاران نتایج حاصل از مطالعات مشخص کرد که حذف رنگ اسید رد ۱۸ از معادله لانگمویر ($R^2 > 0/95$) تبعیت می‌کند [۸]. در مطالعه زولی و همکاران در حذف رنگ اسیدی بلو ۱۱۳ نیز نتایج مشابهی به دست آمده است.

ارتباط R_L با نوع ایزوترم لانگمویر به این صورت است که اگر $R_L > 1$ ، $R_L = 1$ ، $0 < R_L < 1$ و $R_L = 0$ باشد، نوع فرایند جذب به ترتیب از نوع نامطلوب، خطی، مطلوب و برگشت‌ناپذیر تعیین می‌شود. در مطالعه حاضر این مقدار بیشتر از یک به دست آمد. مدل لانگمویر با فرض ثابت بودن انرژی جذب برای همه جایگاه‌های فعال سطح جاذب به دست آمده و به میزان پوشش آن بستگی ندارد، ولی انرژی جذب می‌تواند تغییر کند؛ زیرا سطوح واقعی ناهمبند است [۲۳، ۲۵، ۲۶].

در مدل فروندلیچ فرض شده است که کثرت یا تکرار جایگاه‌هایی که باید با انرژی آزاد در عمل جذب شرکت کنند، به‌طور توانی با افزایش انرژی آزاد کاهش می‌یابد. براساس این فرض با افزایش غلظت ماده حل‌شده در محلول، هیچ‌گاه غلظت سطحی به حد اشباع نمی‌رسد؛ زیرا همواره جایگاه‌های سطحی با انرژی آزاد بالا برای جذب موجود است. مقدار n در معادله (۷) توصیف‌کننده نوع ایزوترم فروندلیچ است. در صورتی که $n > 1$ ، $n = 1$ و $n < 1$ باشد، نوع فرایند جذب به ترتیب مطلوب، خطی و نامطلوب می‌شود [۲۷-۲۹].

در این مطالعه عوامل مختلفی از جمله تأثیر pH، غلظت اولیه رنگ، مقدار جاذب و زمان تماس بر جذب اسید رد ۱۴ توسط دو جاذب میکروپودر آلومینا و نانوپودر آلومینا بررسی شد. بیشترین مقدار جذب در pH اسیدی (pH=۳) انجام گرفت. مقدار بهینه زمان تماس ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه به ترتیب برای میکروپودر آلومینا و نانوپودر آلومینا به دست آمد. مدل‌های سینتیکی بررسی شدند و نتایج نشان داد که مدل سینتیکی شبه‌درجه دوم با داده‌های

References

- [1] Dareyni F, Amini Mohammadiyeh SA, Zare Sani H, Saghi M. [Removal of acid black 1 dye from aqueous solution using nano-iron particles (Persian)]. *Journal of Sabzevar University of Medical Sciences*. 2014; 20(5):782-90.
- [2] Mok YS, Jo JO, Whitehead JC. Degradation of an azo dye Orange II using a gas phase dielectric barrier discharge reactor submerged in water. *Chemical Engineering Journal*. 2008; 142(1):56-64. doi: 10.1016/j.cej.2007.11.012
- [3] Renganathan S, Thilagaraj WR, Miranda LR, Gautam P, Velan M. Accumulation of acid orange 7, acid red 18 and reactive black 5 by growing *Schizopyllum commune*. *Bioresource Technology*. 2006; 97(16):2189-193. doi: 10.1016/j.biortech.2005.09.018
- [4] Al-Momani F, Touraud E, Degorce-Dumas J, Roussy J, Thomas O. Biodegradability enhancement of textile dyes and textile wastewater by VUV photolysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2002; 153(1-3):191-97. doi: 10.1016/s1010-6030(02)00298-8
- [5] Ji P, Zhang J, Chen F, Anpo M. Study of adsorption and degradation of acid orange 7 on the surface of CeO₂ under visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009; 85(3-4):148-54. doi: 10.1016/j.apcatb.2008.07.004
- [6] Aspland JR. *Textile dyeing and coloration*. North Carolina: American Association of Textiles Chemists & Colorists Press; 1997.
- [7] Wang S. A comparative study of fenton and fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater. *Dyes and Pigments*. 2008; 76(3):714-20. doi: 10.1016/j.dyepig.2007.01.012
- [8] Shirmardi M, Mahvi A, Hashemzadeh B, Naeimabadi A, Hasani G, Niri M. The adsorption of malachite green (MG) as a cationic dye onto functionalized multi walled carbon nanotubes. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2013; 30(8):1603-608. doi: 10.1007/s11814-013-0080-1
- [9] Papić S, Koprivanac N, Lončarić Božić A, Meteš A. Removal of some reactive dyes from synthetic wastewater by combined Al (III) coagulation/carbon adsorption process. *Dyes and Pigments*. 2004; 62(3):291-98. doi: 10.1016/s0143-7208(03)00148-7
- [10] Dos Santos AB, Cervantes FJ, van Lier JB. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresource Technology*. 2007; 98(12):2369-385. doi: 10.1016/j.biortech.2006.11.013
- [11] Leili M, Ramavandi B. [The efficiency evaluation of activated carbon prepared from date stones for removal of methylene blue dye from aqueous solutions (Persian)]. *Journal of Sabzevar University of Medical Sciences*. 2014; 21(3):502-13.
- [12] Lambert S, Graham N, Sollars C, Fowler G. Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides. *Water Science and Technology*. 1997; 36(2):173-80. doi: 10.1016/s0273-1223(97)00385-5
- [13] Malik P. Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*. 2004; 113(1-3):81-88. doi: 10.1016/j.jhazmat.2004.05.022
- [14] McKay G, Porter J, Prasad G. The removal of dye colours from aqueous solutions by adsorption on low-cost materials. *Water, Air, and Soil Pollution*. 1999; 114(3):423-38. doi: 10.1023/A:1005197308228
- [15] Janoš P, Sedivý P, Rýznarová M, Grötschelová S. Sorption of basic and acid dyes from aqueous solutions onto oxihumolite. *Chemosphere*. 2005; 59(6):881-86. doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.11.018
- [16] Afkhami A, Saber-Tehrani M, Bagheri H. Simultaneous removal of heavy-metal ions in wastewater samples using nano-alumina modified with 2,4-dinitrophenylhydrazine. *Journal of Hazardous Materials*. 2010; 181(1-3):836-44. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.05.089
- [17] Kumar E, Bhatnagar A, Kumar U, Sillanpää M. Defluoridation from aqueous solutions by nano-alumina: characterization and sorption studies. *Journal of Hazardous Materials*. 2011; 186(2-3):1042-049. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.11.102
- [18] Li J, Shi Y, Cai Y, Mou S, Jiang G. Adsorption of di-ethyl-phthalate from aqueous solutions with surfactant-coated nano/micro-sized alumina. *Chemical Engineering Journal*. 2008; 140(1-3):214-20. doi: 10.1016/j.cej.2007.09.037
- [19] Ehrampoush M, Ghanizadeh G, Ghaneian M. Equilibrium and kinetics study of reactive red 123 dye removal from aqueous solution by adsorption on eggshell. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*. 2011; 8(2):101-08.
- [20] Niri MV, Shirmardi M, Asadi A, Golestani H, Naeimabadi A, Mohammadi M, et al. Erratum to reactive red 120 dye removal from aqueous solution by adsorption on nano-alumina. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2014; 36(4):203. doi: 10.3103/s1063455x14040092
- [21] Qu B, Zhou J, Xiang X, Zheng C, Zhao H, Zhou X. Adsorption behavior of Azo Dye CI Acid Red 14 in aqueous solution on surface soils. *Journal of Environmental Sciences*. 2008; 20(6):704-09. doi: 10.1016/s1001-0742(08)62116-6
- [22] Azizian S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2004; 276(1):47-52. doi: 10.1016/j.jcis.2004.03.048
- [23] Hall K, Eagleton L, Acrivos A, Vermeulen T. Pore-and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*. 1966; 5(2):212-23. doi: 10.1021/i160018a011
- [24] Zazouli M, Nasseri S, Mahvi A, Gholami M, Mesdaghinia A, Younesian M. Retention of humic acid from water by nanofiltration membrane and influence of solution chemistry on membrane performance. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*. 2008; 5(1):33-46.
- [25] Prakash Kumar B, Miranda LR, Velan M. Adsorption of Bismark Brown dye on activated carbons prepared from rubberwood sawdust (*Hevea brasiliensis*) using different activation methods. *Journal of Hazardous Materials*. 2005; 126(1):63-70. doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.05.043
- [26] Shirmardi MK, Heidari Farsani M, Naeimabadi A, Vosughi Niri M, Jafari J. [Application of oxidized multiwall carbon nanotubes as a novel adsorbent for removal of Acid Red 18 dye from aqueous solution (Persian)]. *Journal of North Khorasan University of Medical Sciences*. 2012; 4(3):335-46.
- [27] McKay G, Blair H, Gardner J. Adsorption of dyes on chitin. I. Equilibrium studies. *Journal of Applied Polymer Science*. 1982; 27(8):3043-57. doi: 10.1002/app.1982.070270827
- [28] Santhy K, Selvapathy P. Removal of reactive dyes from wastewater by adsorption on coir pith activated carbon. *Bi-*

resource Technology. 2006; 97(11):1329-336. doi: 10.1016/j.biortech.2005.05.016

- [29] Niri MV, Mahvi AH, Alimohammadi M, Shirmardi M, Golas-tanifar H, Naeimabadi A, et al. Removal of natural organic matter (NOM) from aqueous solution by NaCl and surfactant-modified clinoptilolite. Journal of Water and Health. 2015; 13(2):394-405. doi: 10.2166/wh.2014.088

