

Kinetics Study on Adsorption of Three Azo Dyes (Reactive Red 198, Cationic Red GTL 18 and Cationic Red GRL 46) by Zeolite Clinoptilolite

Ramezanali Dianati Tilaki¹,
Sepideh Kavyani²,
Seyyed Karim Hassani Nejad-Darzi³,
Jamshid Yazdani Cahrati⁴

¹ Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Health Sciences Research Center, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

² MSc Student in Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

³ Assistant Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science, Babol University of Technology, Babol, Iran

⁴ Associate Professor, Department of Biostatistics, Faculty of Health, Health Sciences Research Center, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

(Received April 19, 2014 ; Accepted October 19, 2014)

Abstract

Background and purpose: Adsorption processes are widely used in removing pollutants from waste waters, particularly those that are not easily biodegradable such as dyes. In this study natural zeolite, which is easily found in many places, was used as a low-cost adsorbent for removal of dye from effluents.

Materials and methods: Adsorption of Azo dyes including two basic and one reactive (Reactive Red 198(RR-198), Cationic Red GTL (BR-18) and Cationic Red GRL(BR-46)) were studied by natural zeolite clinoptilolite. In batch experiments we evaluated sorbent dose, contact time, concentration of dyes and pH. The adsorption isotherm was also determined using the adsorption data. Kinetics of dye adsorption by zeolite was also studied. The remaining concentration of dyes was measured by spectrophotometer.

Results: Increase in sorbent dose and contact time increased adsorption rate. Optimal contact times for BR-18, RR-198 and BR-46 were 90, 90 and 120 minutes, respectively. By increasing the sorbent dose for basic dyes, adsorption efficiency increased up to 99 percent. The best pH for basic dyes was found to be 9. The adsorption rate increased by decrease in dye concentration. It was found that adsorption isotherms for the examined three dyes fitted to the Langmuir isotherm. The kinetic studies indicated that the adsorption for dyes followed the pseudo-second-order.

Conclusion: Results indicate that clinoptilolite has good adsorption capacity for basic dyes. Natural zeolite is found easily in many places and could be used as acceptable and affordable for decontamination applications.

Keywords: Zeolite, textile dye, reactive dye, surface adsorption

بررسی کارایی زنولیت کلینوپتیلولایت در جذب رنگ های آزو، ری اکتیو رد ۱۹۸ [RR-198]، بازیک رد ۱۸ [BR-18] و بازیک رد ۴۶ [BR-46]: تعیین سینتیک و ایزوترم جذب

رمضانعلی دبانتی تیلکی^۱

سپیده کاویانی^۲

سید کریم حسنی نژاد درزی^۳

جمشید یزدانی^۴

چکیده

سابقه و هدف: تکنیک های جذب سطحی به طور گسترده برای حذف آلودگی ها از فاضلاب به کار می روند به خصوص آن دسته از آلاینده هایی که به آسانی قابل تجزیه بیولوژیکی نیستند از جمله رنگ ها. زنولیت های طبیعی نیز به عنوان یک جاذب کم هزینه و قابل دسترسی زیاد و آسان می تواند برای حذف رنگ از پساب رنگی مورد استفاده قرار گیرد.

مواد و روش ها: در این مطالعه جذب سطحی سه نوع رنگ آزو شامل، دو رنگ کاتیونی BR-18، BR-46 و یک رنگ ری اکتیو RR-198 به وسیله کلینوپتیلولایت با انجام آزمایشات ناپیوسته مورد مطالعه قرار گرفت. تأثیر عواملی چون میزان دوز جاذب، غلظت اولیه رنگ، pH و زمان جذب مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از داده های حاصل از آزمایشات، ایزوترم و سینتیک جذب تعیین گردید. اندازه گیری غلظت رنگ باقیمانده بر اساس روش استاندارد با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر انجام شد.

یافته ها: با افزایش زمان تماس و دوز جاذب، میزان جذب رنگ ها افزایش یافت. برای رنگ های BR-18 و RR-198 زمان تماس بهینه ۹۰ دقیقه و برای رنگ BR-46 زمان تماس بهینه ۱۲۰ دقیقه به دست آمد. با افزایش دوز جاذب برای رنگ های کاتیونی، راندمان حذف تا ۹۹ درصد افزایش یافت. بهترین pH برای حذف رنگ های کاتیونی برابر ۹ به دست آمد. با کاهش غلظت رنگ ها، میزان حذف افزایش یافت. هم چنین ایزوترم جذب در هر سه رنگ از معادله لانگ موئیر تبعیت نموده و سرعت جذب نیز، سینتیک جذب شبه درجه دو به دست آمده است.

استنتاج: زنولیت برای حذف رنگ های کاتیونی بسیار موثر است. با توجه به ارزان قیمت بودن و دسترسی آسان استفاده از این زنولیت برای حذف کامل رنگ های کاتیونی توجیه پذیر است.

واژه های کلیدی: زنولیت، رنگ نساجی، جذب سطحی

مقدمه

رنگ یکی از آلاینده های مهم در فاضلاب به شمار می رود زیرا اثرات نامطلوبی در آب ایجاد می کند، از جمله با جذب و انعکاس نور خورشید توسط رنگ ها از ورود نور به آب جلوگیری کرده که این امر سبب

E-mail: se.kavyani@gmail.com

مؤلف مسئول: سپیده کاویانی - ساری: کیلومتر ۱۷ جاده خزر آباد، مجتمع دانشگاهی پیامبر اعظم، دانشکده بهداشت

۱. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران

۲. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران

۳. استادیار، شیمی تجزیه، دانشکده علوم پایه، دانشگاه صنعتی بابل، بابل، ایران

۴. استادیار، دانشکده بهداشت گروه آمار زیستی و مرکز تحقیقات علوم بهداشتی دانشگاه علوم پزشکی مازندران ساری، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۱/۳۰ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۳/۶/۲۳ تاریخ تصویب: ۱۳۹۳/۷/۲۷

تداخل در رشد باکتری‌ها و مانع فتوسنتز گیاهان آبی می‌شود و نیز COD آب را افزایش می‌دهد (۱). سمیت ذاتی بعضی رنگ‌ها اثرات زیان باری بر روی ماهی‌ها و میکروارگانیسم‌ها داشته و حتی باعث مرگشان نیز می‌شود. دسته دیگر رنگ‌ها نیز سبب آگزمای پوستی و سرطان در انسان می‌شود (۳،۲). روش‌های مختلفی برای حذف رنگ وجود دارد از جمله تحقیقی نشان می‌دهد که در سیستم تلفیقی لجن فعال و کواگولاسیون با استفاده از ماده منعقدکننده پلی آلومینیوم کلراید برای تصفیه مخلوط فاضلاب شهری و کارخانه نساجی، تنها ۲۰ درصد حذف رنگ رخ داده است (۴). در بررسی دیگری با استفاده از روش تلفیقی کواگولاسیون با استفاده از پلی آلومینیوم کلراید و فلوئاسیون برای تصفیه فاضلاب کارخانه نساجی راندامان ۳۵ درصد در حذف رنگ به دست آمده است (۵). روش ازن زنی یک روش کارآمد برای حذف رنگ به خصوص برای جلادهی پساب رنگی صنعت نساجی که مراحل تصفیه مقدماتی و بیولوژیکی را پشت سر گذاشته است با راندامان بیش از ۹۰ درصد معرفی شده است (۶). به هر حال همه این روش‌ها یک یا چند محدودیت دارند و هیچ یک از فرایندهای ذکر شده نمی‌توانند به صورت کامل رنگ را از فاضلاب حذف کنند (۷). در این میان جذب فرآیند جداسازی موثر و جذابی برای حذف آلودگی‌های غیر قابل تجزیه بیولوژیکی از جمله رنگ‌ها از فاضلاب می‌باشد (۸). در بیش‌تر فرایندهای جذب از کربن فعال استفاده می‌گردد ولی به علت گرانی در تولید آن صرفه اقتصادی پایینی دارد (۸،۷). زئولیت‌های طبیعی بسیار زیاد و به آسانی قابل دسترس بوده و نیز ارزان می‌باشند. زئولیت‌ها برای حذف بسیاری از آلاینده‌ها از جمله رنگ، یون‌های آمونیوم و فلزات سنگین از محلول‌های آبی به کار برده شده‌اند (۹-۱۱). رنگ‌های گروه آزو از جمله ری‌اکتیو و کاتیونی به طور وسیعی در صنایع نساجی مورد استفاده قرار می‌گیرند که این به علت خصوصیات از جمله، انحلال آسان در آب، ایجاد رنگ‌های روشن، ارزانی تولید و هم چنین مناسب برای

الیاف می‌باشد (۱۲). لذا این رنگ‌ها مورد مطالعه قرار گرفت. در این مقاله، جذب رنگ‌های آزو شامل دو رنگ بازیک و یک رنگ ری‌اکتیو به وسیله کلینوپتیلولایت با انجام یک سری آزمایشات مورد مطالعه قرار گرفت و تأثیر میزان دوز جاذب، لذت اولیه رنگ، pH و زمان جذب نیز آنالیز شد. هم چنین ایزوترم جذب و سینتیک جذب برای هر دو رنگ محاسبه شد.

مواد و روش‌ها

مواد مصرفی

سه نوع رنگ آزو شامل، دو رنگ کاتیونی و یک رنگ ری‌اکتیو برای این تحقیق انتخاب شد که عبارتند از Cationic Red GRL(BR-46)، Cationic Red Reactive Red 198(RR-198) و GTL(BR-18) هر سه رنگ از شرکت الوان ثابت همدان تهیه گردید. برخی از خصوصیات این سه رنگ همراه با ساختار مولکولی‌شان و هم چنین طول موج ماکزیمم جذب هر رنگ در جدول شماره ۱ آورده شده است (۱۵-۱۳). اسید و باز مورد نیاز از شرکت مرک آلمان تهیه شد.

مشخصات و طریقه آماده سازی جاذب

کلینوپتیلولایت مورد استفاده در این تحقیق متعلق به معدن سمنان است. وزن مشخصی از کلینوپتیلولایت مورد نظر چند بار با آب مقطر شسته و در دمای ۱۰۵ درجه سانتی گراد خشک گردید. سپس اندازه (مش) ذرات کلینوپتیلولایت مورد آزمایش با استفاده از شیکر الک تعیین و اندازه مش ۱۸×۱۰ (۱ تا ۲ میلیمتر)، (اندازه ای که بیش‌ترین درصد وزنی را به خود اختصاص می‌داد). در این آزمایش انتخاب شد (۱۶، ۱۷). تعیین نقطه صفر بار (pH_{PZC}): برای تعیین مقدار pH_{PZC} جاذب کلینوپتیلولایت ابتدا محلول ۰/۰۱ نرمال نمک طبیعی تهیه شد. در ۶ ارلن به حجم ۱۰۰ سی سی به میزان ۵۰ سی سی از این محلول ریخته شد و هر یک از ارلن‌ها با استفاده از سود و اسید کلریدریک به pH‌های بین ۲ تا ۱۲ رسید. سپس مقدار ۲ گرم از جاذب به همه ارلن‌ها

جدول شماره ۱: ساختار ملکولی و خصوصیات شیمیایی رنگ های مورد استفاده (۱۵-۱۳).

نام رنگ	ساختار شیمیایی	فرمول شیمیایی	وزن مولکولی	گروه	λ_{max}
Cationic Red GRL (BR-46)		$C_{18}H_{21}BrN_6$	۴۰۱٫۳	Basic (Single azo class)	۵۳۲ nm
Cationic Red GTL (BR-18)		$C_{19}H_{25}Cl_2N_5O_2$	۴۲۶٫۳۴	Basic (Single azo class)	۴۹۰ nm
ReactiveRed198 (RR-198)		$C_{27}H_{18}ClN_7Na_4O_{16}S_5$	۹۸۴٫۲	Reactive (Single azo class)	۵۱۹ nm

اضافه شد و بر روی شیکر با سرعت ۱۵۰ دور بر دقیقه به مدت ۴۸ ساعت قرار داده شد و سپس ارلن ها از روی همزن برداشته و صاف شد، pH ارلن ها قرائت شد و نمودار pH های اولیه نسبت به pH نهایی رسم شد (۱۸).

روش آزمایش

آزمایشات جذب در سیستم ناپیوسته انجام گرفت. فاکتورهای موثر بر انجام فرآیند مورد مطالعه شامل pH، مقدار جاذب، زمان تماس، غلظت رنگ در مراحل جداگانه بررسی شد. به طوری که در هر یک از آزمایشات، غیر از فاکتور مورد آزمایش دیگر فاکتورها ثابت در نظر گرفته شد. همه آزمایشات در دو نوبت تکرار شد و میانگین آن ها به عنوان نتایج نهایی گزارش گردید. پس از تثبیت شرایط با تعیین اثر هر یک از متغیرها در هر مرحله بر فرآیند جذب، عملیات نمونه برداری صورت می گیرد. تعداد نمونه ها با استفاده از روش بهینه تعیین شد و برای تجزیه و تحلیل داده ها از نرم افزار SPSS (19) و نرم افزار Microsoft Excel 2010 استفاده شد. برای آنالیز آماری از روش رگرسیون چند متغیره استفاده شد. غلظت رنگ ها با استفاده از منحنی کالیبراسیون با اندازه گیری میزان جذب نور مربوط به هر محلول در طول موج مربوط به حداکثر جذب به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر مرئی مدل WAP انجام شد. طول موج مربوط به حداکثر جذب برای رنگ های

BR-18، RR-198 و BR-46 به ترتیب ۴۹۰، ۵۱۹ و ۵۳۲ نانومتر بود. هم چنین ضرایب همبستگی مربوط به منحنی استاندارد برای هر سه رنگ BR-18، RR-198 و BR-46 به ترتیب برابر ۰/۹۹۷، ۰/۹۹۵ و ۰/۹۹۸ بوده است. میزان pH های مختلف به وسیله HCl و NaOH یک نرمال تهیه شدند و با دستگاه pH متر اندازه گیری شد. بارگذاری فاز جامد با استفاده از معادله شماره ۱ محاسبه شد:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

که در این فرمول q_e میزان رنگ جذب شده به ازای گرم جاذب با واحد میلی گرم بر گرم است. C_i و C_e به ترتیب غلظت اولیه و غلظت نهایی رنگ با واحد میلی گرم بر لیتر هستند. V حجم محلول با واحد لیتر و m جرم جاذب بر حسب گرم است. با استفاده از معادله شماره ۲ نیز درصد حذف محاسبه می شود:

$$R(\%) = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

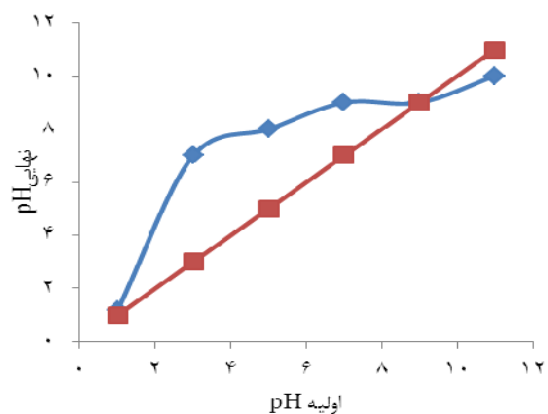
از آن جا که در مطالعات انجام شده توسط دیگر محققان، غلظت رنگ در پساب نساجی در محدوده ۱۰ تا ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر گزارش شده لذا در این تحقیق گستره غلظت اولیه رنگ ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰، ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر در نظر گرفته شد و هم چنین گستره pH بین ۳ تا ۱۱ مورد مطالعه قرار گرفت (۱۹). هم چنین زمان های تماس بنابر سایر مقالات در محدوده ۱۵،

۳۰، ۴۵، ۶۰، ۷۵، ۹۰، ۱۰۵، ۱۲۰ دقیقه و دوز جاذب در گستره ۰/۵ تا ۵۰ گرم لیتر مورد آزمایش قرار گرفت (۲۰، ۱۶). در طی زمان جذب سیستم رنگ جاذب، به وسیله دستگاه Roller Mixer با سرعت ۱۵۰ دور بر دقیقه هم زده شد و سپس با دستگاه سانتریفوژ با سرعت ۲۰۰۰ دور بر دقیقه صاف شد. تمام آزمایشات در دمای معمولی (۲۵ درجه سانتی گراد) انجام شد.

یافته ها

نقطه صفر بار (pH_{PZC}) جاذب کلینوپتیلولایت

مقادیر pH های اولیه نسب به pH نهایی در نمودار شماره ۱ آورده شده است. نقطه تلاقی این خط با خط صاف نقطه صفر بار جاذب کلینوپتیلولایت می باشد که با توجه به نمودار مربوط، مقدار pH_{PZC} برابر ۹ می باشد که این مقدار با مطالعه Uttapan و همکاران مطابقت دارد (۲۱). البته لازم به ذکر است که بسته به این که کاتیون غالب متصل به زئولیت کلینوپتیلولایت چه باشد، میزان pH_{PZC} نیز با هم متفاوت می باشد (۲۲).

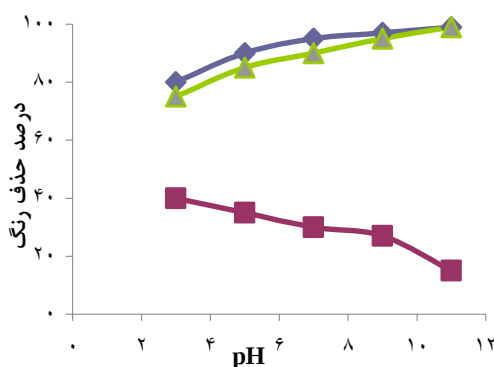


نمودار شماره ۱: تعیین pH_{PZC} برای جاذب کلینوپتیلولایت

تأثیر pH

در نمودار شماره ۲ میزان جذب رنگ با غلظت اولیه ۲۰ میلی گرم بر لیتر توسط زئولیت طبیعی در ۵ مقدار متفاوت از pH (۳، ۵، ۷، ۹، ۱۱) در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه و میزان دوز جاذب ۲۰ گرم بر لیتر، برای هر سه رنگ نشان داده شده است. برای رنگ های کاتیونی

(BR-18 و BR-46)، میزان جذب توسط زئولیت طبیعی در pH های اسیدی کم تر است ولی pH های اسیدی باعث جذب بالاتری برای رنگ ری اکتیو (RR-198) شد. آنالیز داده ها با استفاده از رگرسیون خطی ارتباط معنی دار بین تغییر pH با درصد حذف را نشان داد. به ازای یک واحد انحراف معیار در متغیر مستقل (pH)، درصد حذف رنگ BR-18 و BR-46 به ترتیب ۰/۹۳ و ۰/۹۷ افزایش یافت و برای رنگ RR-198، به میزان ۰/۹۶ کاهش نشان داد.

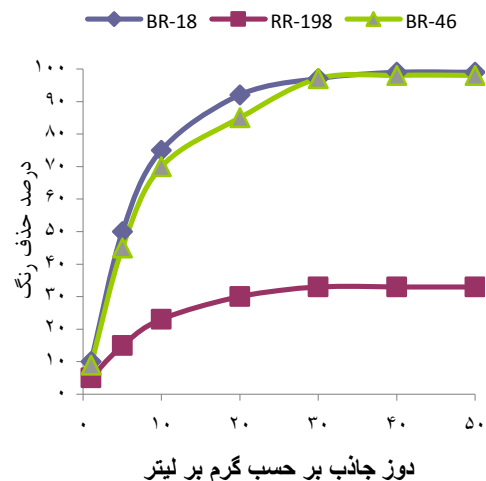


نمودار شماره ۲: درصد حذف رنگ های BR-18 و BR-46 در pH های مختلف در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه و دوز جاذب ۲۰ گرم بر لیتر و غلظت اولیه رنگ ۲۰ میلی گرم بر لیتر

تأثیر دوز جاذب

آزمایشات جذب در سیستم مورد مطالعه با تغییر در غلظت اولیه جاذب (۱، ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ گرم بر لیتر) در $pH=7$ و غلظت اولیه ۲۰ میلی گرم بر لیتر رنگ برای هر سه رنگ در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه بررسی شد. نمودار شماره ۳ اثر دوز جاذب بر روی کارایی حذف رنگ را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود با افزایش دوز جاذب از ۱ به ۳۰ گرم بر لیتر، درصد حذف برای رنگ های RR-198، BR-18 و BR-46 به ترتیب از ۵، ۱۰ و ۹ درصد به ۳۳، ۹۷ و ۹۷ درصد افزایش نشان داد. حداکثر دوز جاذب برای دو رنگ بازیک (BR-18 و BR-46)، ۴۰ گرم بر لیتر و برای رنگ ری اکتیو (RR-46)، ۳۰ گرم بر لیتر به دست آمد. آزمون رگرسیون برای داده های آزمایش ارتباط

معنی‌دار بین افزایش دوز جاذب و درصد حذف رنگ را برای هر سه رنگ نشان داد ($p < 0.006$).



نمودار شماره ۳: درصد حذف رنگ های BR-18 و RR-198 و BR-46 در دوزهای مختلف جاذب، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، در pH=۷ و غلظت اولیه رنگ ۲۰ میلی گرم بر لیتر

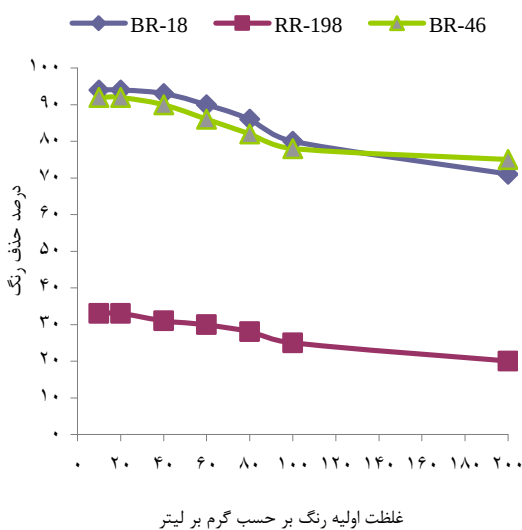
تأثیر غلظت اولیه رنگ

تأثیر غلظت اولیه رنگ بر روی کارایی حذف در سیستم مورد مطالعه با تغییر در غلظت اولیه رنگ (۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰، ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر) در pH خنثی و غلظت جاذب ۴۰ گرم بر لیتر برای دو رنگ بازیگ و ۳۰ گرم بر لیتر برای رنگ ری‌اکتیو تا زمان تعادل هر سه رنگ بررسی شد. با توجه به این که در این سری از آزمایشات غلظت رنگ تا ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر افزایش داده شد، لذا حداکثر دوز جاذب یعنی ۴۰ گرم بر لیتر مورد آزمایش قرار گرفت. در نمودار شماره ۴ نتایج حاصل از آزمایشات آورده شده است. توجه به شکل با افزایش غلظت اولیه رنگ کارایی حذف کاهش می‌یابد.

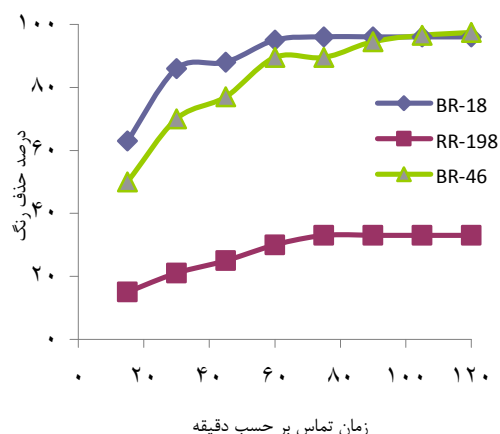
تأثیر زمان جذب

در نمودار شماره ۵ تأثیر زمان تماس بر روی کارایی حذف با تغییر زمان‌های تماس (۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۷۵، ۹۰، ۱۰۵ و ۱۲۰ دقیقه) در pH=۷ غلظت اولیه

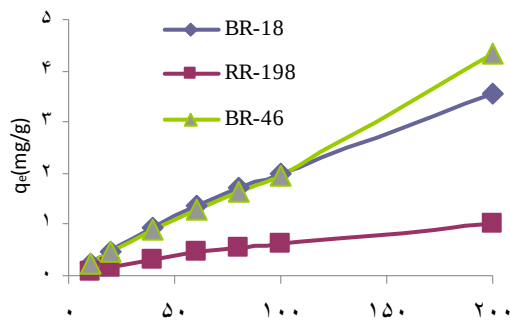
رنگ ۲۰ میلی گرم بر لیتر و دوز جاذب ۴۰ گرم بر لیتر برای هر سه رنگ نشان داده شده است. به طور کلی با افزایش زمان جذب، میزان جذب رنگ توسط ژئولیت طبیعی به صورت کاملاً مشخصی افزایش می‌یابد. برای رنگ‌های BR-18 و RR-198 زمان تماس بهینه ۹۰ دقیقه به دست آمد و برای رنگ BR-46 تا زمان ۱۲۰ دقیقه افزایش میزان جذب ادامه داشت.



نمودار شماره ۴: درصد حذف رنگ های BR-18، RR-198 و BR-46 در غلظت‌های اولیه مختلف در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه و دوز جاذب ۴۰ گرم بر لیتر در pH خنثی



نمودار شماره ۵: درصد حذف رنگ های BR-18، RR-198 و BR-46 در زمان تماس‌های مختلف در pH=۷ و غلظت اولیه رنگ ۲۰ میلی گرم بر لیتر و دوز جاذب ۴۰ گرم بر لیتر



غلظت اولیه رنگ بر حسب گرم بر لیتر

نمودار شماره ۶: میزان رنگ جذب شده به ازای یک گرم جاذب در غلظت‌های اولیه مختلف رنگ (pH=7)، در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه و دوز جاذب ۴۰ گرم بر لیتر).

سینتیک جذب

سینتیک جذب با مدل‌های سینتیک شبه درجه یک و شبه درجه دو مورد بررسی قرار گرفت. معادله سینتیک شبه درجه یک به صورت معادله شماره ۴ بیان می‌شود که با یک انتگرال گیری معادله ۵ حاصل می‌گردد.

$$\frac{dq_e}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (4)$$

$$\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = -k_1 t \quad (5)$$

که در این معادلات q_t و q_e به ترتیب ظرفیت جذب در حالت تعادل و در زمان t بوده و k_1 ضریب سرعت می‌باشد که از رسم نمودار $\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right)$ در مقابل t به دست می‌آید.

هم چنین سینتیک جذب شبه درجه دو به صورت معادله شماره ۶ بیان می‌شود که با انتگرال گیری معادله ۷ حاصل می‌شود که برای تعیین مقدار k_2 از رسم نمودار $\frac{t}{q_e}$ در مقابل t استفاده می‌شود. با توجه به محاسبات انجام شده سینتیک جذب از نوع شبه درجه دو بوده که ضرایب ثابت و ضریب همبستگی سینتیک شبه درجه یک و دو به ترتیب در جداول شماره ۴ و ۵ آمده است.

$$\frac{dq_e}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (6)$$

$$\frac{t}{q_e} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (7)$$

داده‌های جذب معمولاً با مدل‌های مختلفی مطابقت می‌کند اما بیش تر جذب‌ها با ایزوترم لانگموئر مطابقت دارند. معادله ایزوترم لانگموئر به صورت معادله شماره ۳ بیان می‌شود:

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{b_1 c_e}{1 + b_1 c_e} \quad (3)$$

که در این معادله q_e غلظت بهینه فاز جامد با واحد میلی گرم بر گرم است. q_m نیز غلظت جذب ماکزیمم با واحد میلی گرم بر گرم می‌باشد. b_1 محتوای جذب با واحد لیتر بر میلی گرم و هم چنین c_e غلظت فاز مایع بهینه است که واحد آن میلی گرم بر لیتر می‌باشد. برای رنگ BR-46 زمان تعادل ۱۲۰ دقیقه در نظر گرفته شد و برای رنگ BR-18 و RR-198 زمان تعادل ۹۰ دقیقه به دست آمد زیرا بعد از این زمان تغییرات میزان جذب بسیار اندک و ناچیز بود. با استفاده از معادله شماره ۳ و هم چنین داده‌های نمودار شماره ۶، پارامترهای لازم در معادله ایزوترم لانگموئر برای هر سه سیستم رنگ، کلینوپتیلولایت محاسبه شد. سپس با استفاده از نرم افزار Excel 2010 (جدول شماره ۲) میزان R^2 برای هر سه رنگ محاسبه شد. بر طبق نتایج حاصل از R^2 می‌توان مشاهده کرد که برای هر سه سیستم رنگ - ژئولیت طبیعی (در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد، pH=7 و غلظت جاذب ۴۰ گرم بر لیتر) بین داده‌های آزمایشات و داده‌های تئوریک مطابقت بسیار خوبی وجود دارد. برای رنگ BR-46 مقدار q_m و b_1 به ترتیب برابر است با ۳/۱۲ و ۰/۱۱ و برای رنگ BR-18 این مقادیر به ترتیب ۲/۷۷ و ۰/۱۸ و نیز برای رنگ RR-198 مقادیر به ترتیب ۲/۱۲ و ۰/۰۰۶ به دست آمد. در جدول شماره ۳ مقادیر محاسبه شده از داده‌های جذب برای مدل ایزوترمی فروندلیچ آورده شده است که با مقایسه ضرایب رگرسیون دو ایزوترم مربوط مشخص شد که ایزوترم جذب برای هر سه رنگ، با ایزوترم لانگموئر مطابقت دارد.

ساختار کاتیونی این دو رنگ و pH_{PZC} کلینوپتیلولایت است. با توجه به نمودار شماره ۱ نقطه صفر بار کلینوپتیلولایت ۹ است یعنی در pH های کوچک تر از این مقدار، میزان بار مثبت بیش تر است (محیط اسیدی است). در نتیجه برای رنگ‌هایی مانند BR-18 و BR-46 که بار الکتریکی آن‌ها مثبت است، دفع الکتروستاتیکی افزایش می‌یابد و راندمان جذب کاهش می‌یابد ولی با افزایش pH بالاتر از نقطه صفر بار نه تنها بار الکتریکی مثبت نیست بلکه برآیند بار الکتریکی در این نقاط منفی است (محیط قلیایی است). در نتیجه رنگ‌های بازیک به آسانی جذب می‌شوند (۲۳). مطالعات Karadag و همکاران در سال ۲۰۰۷ نیز نشان داد که مقدار جذب رنگ کاتیونی BR-46 توسط جاذب ژئولیت طبیعی با افزایش pH افزایش یافت (۲۴).

هم‌چنین Wang و همکاران در سال ۲۰۰۶ تأثیر pH بر روی جذب رنگ متیلن بلو توسط کلینوپتیلولایت را بررسی کرد که نتایج تحقیق با داده‌های به دست آمده از این مقاله مطابقت دارد (۲۵). اما در مورد رنگ ری اکتیو RR-198 با افزایش pH میزان جذب رنگ کاهش می‌یابد. این پدیده نیز به وسیله ساختار آنیونی این رنگ و نقطه صفر بار کلینوپتیلولایت توجیه می‌شود. یعنی در pH های پایین‌تر از نقطه صفر بار میزان H^+ در محیط افزایش می‌یابد و در نتیجه دفع الکتروستاتیکی بین جاذب و رنگ کاهش می‌یابد و راندمان جذب رنگ افزایش می‌یابد و در نقاط بالاتر از نقطه صفر بار عکس این قضیه رخ می‌دهد. این یافته‌ها با مطالعه Armagan و همکاران (۲۰۰۴) که بر روی جذب سه رنگ ری اکتیو آزو به وسیله کلینوپتیلولایت بود، کاملاً مطابقت داشت (۹). در مجموع می‌توان این گونه توجیه کرد که کلینوپتیلولایت و ژئولیت‌ها و رزین‌های مشابه دارای بار سطحی منفی هستند و در نتیجه در pH های بالاتر رنگ‌های بازیک و آلانده‌های که بار سطحی مثبت دارند را به خوبی جذب می‌کنند و در pH های اسیدی رنگ ری اکتیو (آنیونی است) را بهتر جذب می‌کند (۲۶، ۲۷). هم‌چنین با افزایش دوز جاذب راندمان جذب افزایش

جدول شماره ۲: پارامترهای محاسبه شده برای مدل ایزوترمی لانگموئر برای جذب سه رنگ BR-18، BR-46 و RR-198 به وسیله کلینوپتیلولایت

ثابت‌های ایزوترم لانگموئر	Cationic Red GRL (BR-46)	Cationic Red GTL (BR-18)	ReactiveRed 198(RR-198)
q_m (mg/g)	۳۱۲	۲۷۷	۲۱۲
b_L (L/mg)	۰/۱۱	۰/۱۸	۰/۰۰۶
R^2	۰/۹۹۵	۰/۹۹۷	۰/۹۹۳

جدول شماره ۳: پارامترهای محاسبه شده برای مدل ایزوترم فروندلیچ برای جذب سه رنگ BR-18، BR-46 و RR-198 به وسیله کلینوپتیلولایت

ایزوترم فروندلیچ	Cationic Red GRL (BR-46)	Cationic Red GTL (BR-18)	ReactiveRed 198(RR-198)
q_m (mg/g)	۳۰۱	۲۵۶	۱/۹
R^2	۰/۸۴	۰/۹	۰/۷۹

جدول شماره ۴: ثابت سرعت واکنش و ضریب همبستگی سینتیک درجه یک برای جذب رنگ‌های BR-18، BR-46 و RR-198 توسط کلینوپتیلولایت.

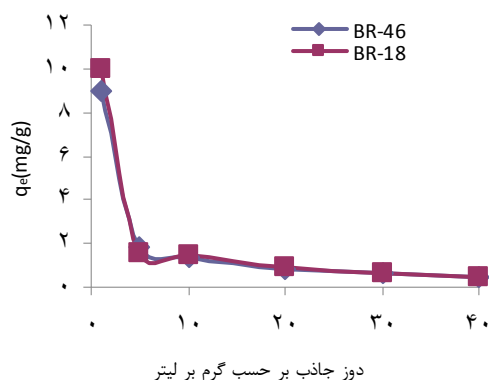
ثابت‌های سینتیک شبه درجه یک	Cationic Red GRL (BR-46)	Cationic Red GTL (BR-18)	ReactiveRed 198(RR-198)
q_m (mg/g)	۰/۷۴	۰/۷۳	۰/۲۹
K_1 (L/min)	۰/۰۴۳	۰/۰۶۱	۰/۰۹
R^2	۰/۹۱	۰/۸۶۴	۰/۸۸

جدول شماره ۵: ثابت سرعت واکنش و ضریب همبستگی سینتیک شبه درجه دو برای جذب رنگ‌های BR-18، BR-46 و RR-198 توسط کلینوپتیلولایت

ثابت‌های سینتیک شبه درجه دو	Cationic Red GRL (BR-46)	Cationic Red GTL (BR-18)	ReactiveRed 198(RR-198)
q_e (mg/g)	۰/۵۷	۰/۵۵	۰/۳
K_2 (L/mg)	۰/۰۹	۰/۱۸	۰/۱
R^2	۰/۹۹	۰/۹۹	۰/۹۹

بحث

در این مطالعه کارایی و پارامترهای مؤثر در جذب رنگ‌های کاتیونی و ری اکتیو توسط ژئولیت طبیعی کلینوپتیلولایت مورد بررسی قرار گرفت. یکی از پارامترهای مهم در حذف رنگ pH می‌باشد. همان‌گونه که در نتایج آمده است با افزایش pH میزان جذب رنگ برای دو رنگ کاتیونی افزایش داشته که این امر به دلیل



نمودار شماره ۷: میزان رنگ جذب شده به ازای یک گرم جاذب در دوزهای مختلف جاذب ($pH = 7$)، در زمان تماس بهینه و غلظت اولیه رنگ ۲۰ میلی گرم بر لیتر

با افزایش زمان تماس میزان جذب افزایش داشت. کاملاً مشهود است بیش تر جذب در ۶۰ دقیقه اول صورت گرفته و بعد از ۶۰ دقیقه، میزان افزایش جذب روندی کند داشته است. برای رنگ‌های RR-198 و BR-18 فرایند جذب در طول زمان ۹۰ دقیقه به تعادل رسیده است و بعد از این زمان میزان جذب ثابت ماند اما برای رنگ BR-46 تا زمان ۱۲۰ دقیقه در حال تغییر بود. هر چند که افزایش جذب به میزان بسیار اندکی بوده ولی با این حال زمان تعادل برای این رنگ ۱۲۰ دقیقه تعیین شد. Karadag و همکاران (۲۰۰۷) زمان بهینه برای حذف رنگ BR-46 توسط زئولیت را ۵۰ دقیقه به دست آورد ولی در مطالعه‌ای که توسط Wang و همکاران (۲۰۰۶) صورت گرفت این زمان تا ۴۰۰ دقیقه ادامه داشت که علت تفاوت در زمان تعادل این مطالعه با دیگر مقالات به تفاوت ساختاری و شرایط متفاوت در حذف رنگ بر می‌گردد و میزان خلل فرج و نیز ساختارهای متفاوت از کلینوپتیلولایت سرعت جذب را متفاوت می‌کند (۳۱، ۲۰، ۱۹). بین دو رنگ کاتیونی زمان تعادل برای رنگ BR-18 کم‌تر از رنگ BR-46 به دست آمد که می‌توان با توجه به ساختار شیمیایی رنگ‌ها که در جدول شماره ۱ آورده شده است این موضوع را به اندازه ملکول‌های این دو رنگ نسبت داد (۲۵).

یافت. البته بعد از افزایش در دوزی خاص راندمان حذف ثابت شد. که این مقدار برای رنگ‌های بازیکی ۴۰ گرم بر لیتر، ۴ درصد و برای رنگ ری‌اکتیو این مقدار برابر ۳۰ گرم بر لیتر، ۳ درصد بوده است. علت افزایش جذب با افزایش دوز جاذب در افزایش سطح فعال جذب در مقدار ثابتی از رنگ توجیه می‌شود. این مقادیر با مطالعات Armagan و همکاران در سال ۲۰۰۳ و ۲۰۰۴ که دوز جاذب بهینه را ۵ درصد به دست آورده بودند نسبتاً هم‌خوانی داشت (۲۸، ۹). ولی با مطالعه Han و همکاران در سال ۲۰۰۹ که مقدار بهینه کلینوپتیلولایت را ۶ گرم بر لیتر بدست آوردند فاصله دارد، که این موضوع به علت تفاوت در سطح ویژه و خصوصیات کلینوپتیلولایت بوده است (۲۹). درست است که میزان جذب با افزایش دوز جاذب افزایش می‌یابد ولی میزان جذب رنگ به ازای یک گرم جاذب کاهش می‌یابد که این موضوع در نمودار شماره ۷ کاملاً مشهود است. علت این پدیده عدم اشباع کامل جاذب در دوزهای بالاتر می‌باشد. یعنی با افزایش دوز جاذب، همه نقاط فعال موجود در سطح جاذب به طور کامل مورد استفاده قرار نمی‌گیرد که نتایج مشابهی توسط Qui و همکاران در سال ۲۰۰۹ به دست آمد (۳۰). مشاهدات از بررسی تأثیر افزایش غلظت اولیه رنگ بیانگر کاهش میزان جذب بوده است. علت این امر این است که نقاط جذب جاذب محدود است و با افزایش میزان آلاینده (رنگ) مقدار سطح قابل دسترس نسبت به مقدار آلاینده‌ای که باید جذب شود، کم‌تر می‌شود. در نتیجه میزان جذب پایین می‌آید. با توجه به نمودار شماره ۶ هر چند با افزایش غلظت اولیه راندمان جذب کاهش می‌یابد، ولی میزان رنگ جذب شده به ازای هر گرم جاذب به طور چشمگیری افزایش می‌یابد که این به علت افزایش حضور زیاد آلاینده در مقدار ثابتی از جاذب می‌باشد که باعث می‌شود جاذب در حالت کاملاً اشباع رنگ را جذب کند. این پدیده در مطالعات Han و همکاران (۲۰۰۹) و ززولی و همکاران (۱۳۹۱) مشاهده شد (۲۹، ۲۰).

با رسم منحنی‌های تعادلی مشخص شد که ایزوترم حاصل از این تحقیق با مدل ایزوترم لانگموئر مطابقت دارد (با در نظر گرفتن ضریب همبستگی بالاتر). در مطالعه Qiu و همکاران (۲۰۰۹) نتایج نشان داد که مدل ایزوترم لانگموئر ضریب همبستگی (R^2) بالاتری دارد (۲۹). هم‌چنین Karadag و همکاران (۲۰۰۷) مدل‌های ایزوترم فروندلیچ و لانگموئر محاسبه شد و نشان داد که هر دو مدل ضرایب همبستگی بالایی دارند (۲۴). علت تطابق هر سه رنگ مورد آزمایش با ضریب همبستگی بالا با مدل لانگ موئر را می‌توان به وجود حلقه‌های بنزنی در مولکول هر سه رنگ نسبت داد که موجب می‌گردد خصوصیات جذبی مشابهی از خود نشان دهند. همان‌طور که از داده‌های حاصل از بررسی سینتیک درجه یک و دو مشخص شد، داده‌های این تحقیق با سینتیک جذب شبه درجه دو مطابقت داشت (ضریب همبستگی بالاتر) که با دیگر مطالعات از جمله مطالعه Han و همکاران (۲۰۰۹) هم‌خوانی داشت (۲۹). هم‌چنین مطالعه‌ای که توسط دیانتی تیلکی و همکاران در سال ۱۳۹۱ انجام شد از مدل سینتیک درجه دو تبعیت کرد (۱۶). در پایان می‌توان نتیجه‌گیری کرد که با توجه به

مطالعه انجام شده، غلظت بهینه جاذب و زمان تعادل و دوز جاذب بهینه برای هر سه رنگ تعیین گردید. کاملاً مشخص شد که کلینوپتیلولایت یک جاذب طبیعی مؤثر برای رنگ‌های بازیک است. با افزایش pH، میزان جذب رنگ‌های بازیک توسط جاذب طبیعی کلینوپتیلولایت افزایش و برای رنگ ری‌اکتیو کاهش نشان داد. بر طبق داده‌های جذب ایزوترم جذب برای هر سه رنگ از ایزوترم لانگ موئر طبیعت کرده و سینتیک جذب از نوع شبه درجه دو است. درست است که غلظت بهینه جاذب کمی بالا بوده است ولی کلینوپتیلولایت به عنوان یک جاذب طبیعی به صورت گسترده در دسترس بوده و نیز بسیار ارزان است و می‌تواند برای حذف رنگ‌های بازیک از فاضلاب حاوی رنگ مورد استفاده قرار گیرد.

سپاسگزاری

این طرح تحقیقاتی با کد ۱۸۸-۹۲ معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی مازندران انجام گرفته است که بدین وسیله تشکر و قدردانی می‌شود.

References

1. Solache RMJ, Villalva CR, Díaz NMC. Sorption and Desorption of Remazol Yellow by a Fe-Zeolitic Tuff. J Mex Chem Soc 2010; 54(1): 59-68.
2. Mahanta D, Madras G, Radhakrishnan S, Patil S. Adsorption of sulfonated dyes by polyaniline emeraldine salt and its kinetics. J Phys Chem B 2008; 112(33): 10153-10157.
3. Verma DK, Banik RM. Decolorization Of Triphenylmethane Dyes Using Immobilized Fungal Biomass. Int J Res 2013; 4: 1-12.
4. Vandevivere PC, Bianchi R, Verstraete W. Treatment and Reuse of Wastewater from the Textile Wet-Processing Industry: Review of Emerging Technologies. J Chem Technol Biotechnol 1998; 72: 289-302.
5. Churchley JH, Upton JE. Textile effluent colour removal in the UK-and the success of a full scale ozone facility designed to remove colour. Presented at W.E.F conference, October 3-6 1993, Anaheim, California.
6. Strickland AF, Perkins WS. Decolorization of continuous dyeing wastewater by ozonation. AATCC Rev 1995; 27(5): 11-15.
7. Robinson T, McMullan G, Marchant R, Nigam P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed

- alternative Bioresour Technol 2001; 77(3): 247-255.
8. Han R, Wang Y, Zou W, Shi J. Comparison of linear and nonlinear analysis in the estimating the Thomas model parameters for methylene blue adsorption onto natural zeolite in fixed-bed colum. J Hazard Mate 2007; 145(1-2): 331-335.
 9. Armagan B, Turn M, Elik MS. Equilibrium studies on the adsorption of reactive azo dyes into zeolite. Desalination 2004; 170(1): 33-39.
 10. Sarioglu M. Removal of ammonium from municipal wastewater using natural Turkish (Dogantepe) zeolite. Separation and Purification Technology 2005; 41(1): 1-11.
 11. Peric J, Trgo M, Vukojevic Medvidovic N. Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite-a comparison of adsorption isotherms. Wat Res 2004; 38: 1893-1899.
 12. Sharma P, Kaur H, Sharma M, Sahore V. A review on applicability of naturally available adsorbents for the removal of hazardous dyes from aqueous waste. Environ Monit Assess 2011; 183(1-4): 151-195.
 13. Chompuchan C, Satapanajaru T, Suntornchot P, Pengthamkeerati P. Decolorization of Reactive Black 5 and Reactive Red 198 using nanoscale zerovalent iron. International Science Index 2009; 3(1): 94-98.
 14. Opie J, Lee A, Frowen K, Fewings J, Nixon R. Foot dermatitis caused by the textile dye Basic Red 46 in acrylic blend socks. Contact Dermatitis 2003; 49(6): 297-303.
 15. Borsa J, Pak S, Iijima T. Equilibrium sorption of C.I. Basic Red 18 by carboxymethyl cellulose membranes. Colloid Polym Sci 1985; 263(10): 842-846.
 16. Dianati Tilaki RA, Kahe D, Zazouli MA. Efficiency of Zeolite Clinoptilolite in Removal of Ammoniumion from Polluted Water. J Mazandaran Univ Med Sci 2013; 22(97): 250-256 (Persian).
 17. Kazemian H. Chemical analysis, characterization and determination of Ion-Exchange properties of Iranian natural zeolites. M.Sc. thesis Chem Dep Sci Fac Isfahan UN Iran (1993).
 18. Nasiruddin Khan M, Sarwar A. Determination of points of zero charge of natural and treated adsorbents. Surface Review and Letters 2007; 14(3): 461-469.
 19. Samarghandi MR, Siben M, Maleki A, Jaffari SJ, Nazemi F. Kinetic Determination and Efficiency of Titanium Dioxide Photocatalytic Process in Removal of Reactive Black 5 (RB5) Dye and Cyanide from Aquatic Solution. J Mazandaran Univ Med Sci 2011; 21(81): 44-52 (Persian).
 20. Zazouli M, Yazdani Cherati J, Balarak D, Ebrahimi M, Mahdavi Y. Investigating the Removal Rate of Acid Blue 113 from Aqueous Solution by Canola (Brassica Napus). J Mazandaran Univ Med Sci 2013; 23(Suppl-2): 71-78 (Persian).
 21. Pimonpan U, Petchporn Ch, Wiwattanadate D. Removal of lead by using Na-zeolite synthesized from spent silica-alumina. Applied Environmental Research 2012; 34(1).
 22. Kosmulski M. PH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach. J Colloid Interface Sci 2009; 337(2): 439-448.
 23. Dong Y, Wu D, Chen X, Lin Y. Adsorption of BisPhenol A from water by surfactant-modified zeolite. J Colloid Interface Sci 2010; 348(2): 585-590.
 24. Karadag D, Akgul E, Tok S, Erturk F, Kaya M, Turan M. Basic and Reactive dye Removal Using Natural and Modified Zeolites. J Chem Eng Data 2007; 52(6): 2463-2441.

25. Wang Sh, Zhu ZH. Characterization and environmental application of an Australian natural zeolite for basic dye removal from aqueous solution. *J Hazard Mater* 2006; 136(3): 946-952.
26. Karcher S, Kornmuller A, Jekel M. Screening of commercial sorbens for the removal of reactive dyes. *Dyes pigments* 2001; 51(2-3): 111-125.
27. Huddersman K, patrino V, Blacke GJ, Dahm RH. Azo dyes encapsulated within aluminosilicate microporous materials. *J Soc Dyers Colourists* 1998; 114(5-6): 155-159.
28. Armagan B, Ozdemir O, Turan M, Celik MS. The removal of reactive azo dyes by natural and modified zeolites. *J Chem Technol Biotechnol* 2003; 78(7): 725-732.
29. Han R, Zhang J, Han P, Wang Y, Z Zhao, Tang M. Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natural zeolite. *Chem Eng J* 2009; 145(3): 496-504.
30. Qui M, Qian Q, Xu J, WU J, Wang G. Studies on the adsorption of dyes into clinoptilolite. *Desalination* 2009; 243(1-3): 286-292.
31. Wang S, Li H, Xie S, Liu S, Xu L. Physical and chemical regeneration of zeolitic adsorbents for dye removal in wastewater treatment. *Chemosphere* 2006; 65(1): 82-87.