

مقاله پژوهشی

مجله دانشگاه علوم پزشکی رفسنجان

دوره ۱۵، فروردین ۱۳۹۵، ۵۰-۳۷

بررسی کارایی جاذب نانوحفره سیلیکایی MCM-41 عامل دار شده با گروه‌های آلی دی‌آمینی جهت حذف رنگ اسید اورانژ ۷ از محلول‌های آبی و فاضلاب کارخانه نساجی

محمد ملکوتیان^۱، مریم مکی^۲

دریافت مقاله: ۹۴/۴/۲۰ ارسال مقاله به نویسنده جهت اصلاح: ۹۴/۷/۱۷ دریافت اصلاحیه از نویسنده: ۹۴/۱۱/۲۱ پذیرش مقاله: ۹۴/۱۲/۱

چکیده

زمینه و هدف: صنایع تولید رنگ و نساجی حجم زیادی از پساب‌های حاوی مواد خطرناک و سمی تولید می‌نمایند. فرایند جذب، یکی از روش‌های مناسب جهت حذف رنگ از صنایع آلوده می‌باشد. این پژوهش با هدف حذف رنگ اسید اورانژ ۷ از محلول‌های آبی با استفاده از نانوحفره سیلیکایی MCM-41 (Mobile Composition of Matter NO.41) اصلاح شده با گروه‌های آلی دی‌آمینی (NH₂-MCM-41) انجام شد.

مواد و روش‌ها: این مطالعه آزمایشگاهی در بازه زمانی ۶ ماه بر روی نمونه سینتتیک و نمونه واقعی صنعت بافندگی سریرباف کویر کرمان انجام شد. ابتدا جاذب نانوحفره سیلیکایی MCM-41 سنتز گردید و با گروه‌های آلی دی‌آمینی عامل‌دار شد. عوامل pH، مقدار جاذب، زمان تماس، غلظت‌های متفاوت رنگ اسید اورانژ ۷ بر روی نمونه سینتتیک بررسی و بهینه شد. آزمایش‌ها در شرایط بهینه بر روی نمونه واقعی نیز انجام گرفت. به منظور درک بهتر فرایند جذب سینتتیک جذب و ایزوترم‌های تعادل بررسی شد. برای تجزیه تحلیل داده‌ها از آزمون‌های رگرسیون، و ضریب پیرسون استفاده شد.

یافته‌ها: بیشترین درصد حذف رنگ اسید اورانژ ۷ در pH=۴، مقدار جاذب ۱۰ گرم بر لیتر، زمان تماس ۶۰ دقیقه برای محلول‌های سینتتیک و نمونه واقعی به ترتیب با راندمان ۰/۸۲٪ و ۰/۷۹٪ گزارش شد. غلظت ۶۰ میلی گرم بر لیتر رنگ اسید اورانژ، حداکثر میزان حذف (۰/۷۸٪) را در محلول واقعی نتیجه داد. همچنین، جذب رنگ اسید اورانژ ۷ از ایزوترم لانگمیر با $R^2 = 0/99$ و سینتتیک واکنش درجه دوم کاذب با $R^2 = 0/98$ پیروی نمود.

نتیجه‌گیری: نانوحفره سیلیکایی MCM-41 عامل‌دار شده با گروه‌های آلی دی‌آمینی می‌تواند جاذبی مناسب برای حذف آلاینده‌های رنگی به ویژه اسید اورانژ ۷ از فاضلاب صنایع نساجی باشد.

واژه‌های کلیدی: حذف رنگ اسید اورانژ ۷، نانو حفره سیلیکایی NH₂-MCM-41

۱- (نویسنده مسئول) استاد مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط و گروه بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران

تلفن: ۰۳۴-۳۱۳۲۵۱۲۸، دورنگار: ۰۳۴-۳۱۳۲۵۱۲۸، پست الکترونیکی: m.malakootian@yahoo.com

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط گروه بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران

مقدمه

در سال‌های اخیر، توسعه صنایع باعث افزایش تولید فاضلاب‌های صنعتی و آلودگی محیط زیست شده است. رنگ‌های یکی از مهم‌ترین آلاینده‌های موجود در فاضلاب‌های صنعتی می‌باشند [۱]. رنگ‌ها، ترکیبات آلی می‌باشند که شامل دو گروه اصلی auxochromes و chromopore هستند. رنگ‌های سنتتیک به طور وسیعی در صنایع نساجی مورد استفاده قرار می‌گیرند. برآوردها نشان می‌دهد که ۱۵٪ تا ۲۰٪ از رنگ مصرفی در صنایع نساجی وارد پساب خروجی می‌شود [۲]. تخلیه فاضلاب‌های رنگی حاصل از صنایع نساجی نه تنها جنبه زیبا شناختی آب‌های پذیرنده را تحت تأثیر قرار می‌دهد بلکه منجر به کاهش فرآیند فتوسنتز نیز می‌گردد [۳]. گزارش‌ها حاکی از سرطان‌زایی و جهش‌زایی رنگ‌ها در انسان می‌باشد. رنگ‌های آزو بزرگترین دسته از رنگ‌های مصنوعی محلول در آب هستند که از نظر نوع و ساختار دارای بیشترین تنوع می‌باشند [۴]. رنگ اسیدی نارنجی ۷ از جمله رنگ‌های منوآزو مورد استفاده در صنایع دباغی، تولید کاغذ و صنعت نساجی است. این رنگ حاوی ترکیبات سمی همچون فنولیک و فلزات بوده و همچنین، دارای ترکیبات آلی همانند فرمالین می‌باشد [۵]. با توجه به موارد مذکور، لازم است که پساب‌های صنایع نساجی قبل از تخلیه به محیط زیست با استفاده از روش‌های مناسب مورد تصفیه قرار گیرند. جهت رنگ‌زدایی فاضلاب‌های رنگی روش‌های متفاوتی مورد بررسی قرار گرفته است که از جمله می‌توان به روش‌های انعقاد و لخته‌سازی، اکسیداسیون شیمیایی، تصفیه الکتروشیمیایی، تعویض یون، اکسیداسیون

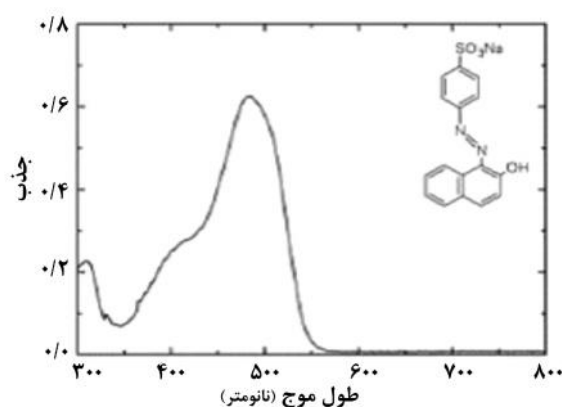
پیشرفته، تجزیه آنزیمی، جذب سطحی و استفاده از فوتوکاتالیست‌ها اشاره کرد [۶].

جذب از مهم‌ترین تکنیک‌های قابل قبول جهت کاهش غلظت رنگ‌های حل شده از محلول‌های آبی است [۷]. جاذب‌های بسیاری برای حذف فلزات سنگین، مواد آلی، رنگ‌ها و داروها از سیستم‌های آبی مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند. با این حال نیاز به تولید جاذب‌های ارزان قیمت، قابل بازیافت و دارای ظرفیت جذب و انتخاب‌پذیری بالا موجب شده است که تحقیقات در زمینه تولید جاذب‌های جدید، همچنان انجام شود. معرفی جاذب‌های اصلاح شده در دهه اخیر حاصل تلاش‌های مؤثر پژوهشگران برای پاسخگویی به این نیاز است. جاذب‌های اصلاح شده در بعضی از موارد بسیار ساده تهیه می‌شوند و خواص بسیار خوبی از نظر میزان جذب و انتخاب‌پذیری نسبت به جاذب‌های معمولی نشان می‌دهند. جاذب‌های اصلاح شده شامل طیف وسیعی از مواد متشکل از ساختارهای آلی، معدنی، بسیار طبیعی و زیست بسپار می‌باشند [۸]. جاذب‌های اصلاح شده حاصل از عامل‌دار کردن سیلیس مزوحفره (mesoporous) به دلیل داشتن سطح ویژه بالا، تخلخل زیاد، کنترل‌پذیری و اندازه حفرات یکنواخت، بسیار مورد توجه محققین می‌باشد. اندازه بزرگ حفرات سیلیس مزوحفره (mesoporous) علاوه بر فراهم آوردن شرایط عامل‌دار شدن این مواد توسط گروه‌های عاملی بزرگ، امکان رسیدن راحت جذب شونده به دیواره حفرات و در نتیجه سینتیک سریع جذب فیزیکی و شیمیایی را مهیا می‌سازد [۹].

عامل‌دار کردن دیواره حفرات سیلیس مزوحفره به عنوان مسیری ساده و پربازده به منظور افزایش سرعت و

مواد و روش‌ها

این تحقیق آزمایشگاهی بر روی نمونه سینتتیک و فاضلاب واقعی صنعت بافندگی سریرباف کویر کرمان در بازه زمانی مهر لغایت اسفند ۱۳۹۳ در مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی کرمان انجام گردید. برای سنتز جاذب نانوحفره سیلیکایی- NH_2 MCM-41، اکسید سیلیس، ستیل تری متیل آمونیوم برمید (CTMAB)، نرمال هگزان، سدیم هیدروکسید، هیدروکلریک اسید ۳۷ درصد از شرکت مرک آلمان و ۳-آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان از شرکت پنتا جمهوری چک خریداری شد. نمونه واقعی از فاضلاب کارخانه بافندگی سریرباف کویر در شهرک صنعتی خضرا شهر کرمان برداشت و تحت شرایط استاندارد به آزمایشگاه منتقل شد. رنگ اسیدی مورد استفاده با نام تجاری رنگ اسید اورانژ ۷ است که در صنایع نساجی و کاغذسازی استفاده می‌شود. ساختار شیمیایی این رنگ و طیف ماورای بنفش آن در شکل ۱ نشان داده شده است. حداکثر جذب این رنگ در طول موج ۴۹۷ نانومتر است. این رنگ از شرکت الوان ثابت همدان خریداری شد.



شکل ۱- ساختار شیمیایی و طیف UV-Visible رنگ اسید اورانژ ۷

ظرفیت جذب و همچنین افزایش انتخاب‌پذیری این جاذب‌ها، مطرح است. در بین گروه‌های عاملی مختلف، گروه‌های آمینی به دلیل واکنش آسان با گروه‌های سیانول که روی دیواره حفرات وجود دارند و همچنین خواص خوبی که در جذب فلزات سنگین و ترکیبات آلی نشان می‌دهند، بسیار مورد استفاده قرار می‌گیرند. همچنین جاذب‌های SBA-15 و MCM-41 دو جاذب سیلیکایی مزوحفره هستند که به دلیل خواص ساختاریشان برای عامل‌دار شدن و استفاده به عنوان جاذب و کاتالیست مناسب می‌باشند [۱۰].

حذف اسید اورانژ ۷ در راکتورهای کوچک و بزرگ به شیوه الکتروشیمیایی در ایتالیا بررسی شده است که نتایج مطلوبی حاصل گردیده است [۱۱]. جذب اسید اورانژ ۷ توسط ماکروفیت بیومس (Salvinianatans) در ایتالیا انجام شده است و روشی اقتصادی و مناسب در حذف رنگ فاضلاب صنایع نساجی می‌باشد [۱۲]. حذف رنگ اسید اورنج ۳ از محیط‌های آبی با روش بیوجذب در سبزواری توسط Saghi و همکاران انجام شد [۱۳]. Malakootian و همکاران در کرمان عملکرد فرایند الکتروفتون در حذف رنگ راکتیوبلو ۱۹ از محلول‌های آبی را بررسی نمودند [۱۴]. Shahbazi و همکاران در مازندران از نانوحفره سیلیکایی برای حذف یون نیترا ت بهره جسته‌اند [۱۵].

با توجه به اهمیت موضوع بیان شده، هدف از این تحقیق مطالعه کارایی نانوحفره سیلیکایی MCM-41 اصلاح شده با گروه‌های آلی دی‌آمینی در جذب رنگ اسید اورانژ ۷ می‌باشد.

جاذب نانوحفره سیلیکایی MCM-41 به روش Mehraban و همکاران تهیه شد. به این منظور مقدار ۰/۶۴ گرم سدیم هیدروکسید در ۲۷ میلی‌لیتر آب عاری از یون حل شد. سپس مقدار ۱/۸ گرم سیلیسیوم اکسید (Fumed Silica) در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت به آن اضافه گردید تا کاملاً حل شود. بعد از سرد شدن در دمای محیط مقدار ۵/۴۶ گرم از ستیل‌تری متیل امونیوم برومید (Cetil Three Methyl Ammonium Bromide) همراه با همزدن شدید در دمای محیط به آن اضافه شد تا محلولی کاملاً یکنواخت با ویسکوزیته بالا بدست آمد [۱۶]. بعد از یک ساعت، مقدار ۰/۳ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید به آن اضافه شد. بعد از ده دقیقه ۲۴ میلی‌لیتر آب دیونیزه اضافه گردید. ژل شیری رنگی حاصل شد که به مدت دو ساعت با شدت ۳۰۰ دور در دقیقه همزده شد. سپس مخلوط حاصل به ظرف پلی‌پروپیلنی منتقل و به مدت ۳ روز در آونی با دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. در نهایت محلول پس از رسیدن به دمای محیط توسط صافی معمولی صاف شد و ماده جامد حاصله بعد از چندین بار شستشو با آب مقطر به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید. پودر سفید رنگ حاصل در دو مرحله یعنی ۲ ساعت در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد و ۶ ساعت در دمای ۵۴۰ درجه سانتی‌گراد تکلisis (Calcination) شد. برای آمین‌دار نمودن جاذب از روش Ho و همکاران استفاده شد [۱۷]. به این ترتیب مقدار ۲/۵ گرم از MCM-41 تکلisis شده در بالنی ته گرد به همراه ۵۰ میلی‌لیتر نرمال هگزان قرار گرفت. مقدار ۲/۵ گرم معرف ۳ - آمینو پروپیل تری‌متوکسی سیلان به آن اضافه شد. مخلوط حاصل به

مدت ۶ ساعت رفلکس گردید. بعد از خنک شدن مخلوط تا دمای محیط نمونه صاف شده توسط ۲۰ میلی‌لیتر نرمال هگزان شسته شد و تا زمان مصرف در دسیکاتور جاذب رطوبت قرار گرفت. آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR) به منظور شناسایی گروه‌های آلی دی‌آمینی قرار گرفته روی سطح جاذب، به وسیله دستگاه FTIR (Fourier transform infrared) مدل TENSOR27 ساخت کشور آلمان در دانشگاه باهنر کرمان انجام شد. همچنین شناسایی ساختار کریستالی نمونه، آنالیز پراش پرتو ایکس با استفاده از تشعشع CuK α دستگاه XRD مدل (X'Pert Pro MPD) ساخت شرکت (PANalytical) با طول موج ۱/۵۴ آنکستروم در شرکت کارآفرینی و فناوری ایران انجام گردید. مساحت سطح، اندازه، حجم حفره جاذب سنتز شده از طریق آنالیز جذب و واجذب گاز نیتروژن (BET) (Brunauer, Emmett and teller) به وسیله دستگاه (Belsorp mini II) ساخت شرکت ژاپنی BelJapan در دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شریف اندازه‌گیری شد. آزمایشات در زمان تماس، pH، در جاذب و غلظت‌های متفاوت رنگ اسید اورانژ ۷ برای به دست آوردن شرایط بهینه انجام گرفت. ابتدا محلول یک گرم بر لیتر رنگ اسید اورانژ ۷ تهیه شد. سپس رقت‌های مختلف رنگ اسید اورانژ ۷ از این محلول به دست آمد. آزمایشات به صورت ناپیوسته و با تغییر فاکتورهای pH در مقادیر ۲-۴-۶-۸-۱۰-۱۲ بررسی شد. مدت زمان تماس به ترتیب ۱۵-۳۰-۴۵-۶۰-۷۵-۹۰-۱۰۵-۱۲۰ دقیقه انتخاب گردید [۱۶]. غلظت اسید اورانژ ۷ بر حسب میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب برابر با ۳۰-۶۰-۹۰-۱۲۰-۱۵۰ و مقدار جاذب

اضافه شده به میزان (۲-۴-۶-۸-۱۰-۱۲) گرم بر لیتر بود. اثر پارامترهای ذکر شده با ثابت نگه داشتن تمامی پارامترها و تغییر دادن یکی از آنها بررسی شد. آزمایش‌ها در ارلن ۲۵۰ میلی‌لیتری شامل ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول اسیداورانژ ۷ در سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه در دمای محیط انجام گردید. بعد از ۱ ساعت که فرایند جذب به مرحله تعادلی رسید، ۵ میلی‌لیتر از مخلوط برداشته شد و فاز جامد و مایع با استفاده از سانتریفیوژ با سرعت ۳۰۰۰ دور در دقیقه برای ده دقیقه از یکدیگر جدا گردید. به منظور جداسازی ذرات ریز جاذب از فیلتر غشایی با روزنه ۰/۴۵ میکرومتر عبور داده شد و غلظت اسید اورانژ ۷ با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر جذب اتمی در طول موج ۴۹۷ نانومتر اندازه‌گیری شد [۱۶].

به منظور اطمینان از نتایج، کلیه آزمایشات سه بار تکرار گردید و نتایج به صورت میانگین گزارش شد. کلیه آزمایشات تحت شرایط یکسان بر روی نمونه واقعی فاضلاب کارخانه بافندگی سریرباف کویر کرمان انجام گرفت.

در پایان هر آزمایش جذب، ظرفیت جذب تعادلی عبارت از میلی‌گرم اسید اورانژ ۷ جذب شده به ازای هر گرم جاذب از رابطه (۱) محاسبه گردید. همچنین درصد حذف (R%) اسید اورانژ ۷ از رابطه (۲) محاسبه شد [۱۸].

$$q_e = (C_0 - C_e)V/M \quad (1)$$

$$R\% = (C_0 - C_e)100 / C_0 \quad (2)$$

q_e ظرفیت جذب تعادلی بر حسب میلی‌گرم بر گرم، V حجم محلول بر حسب لیتر، C_0 غلظت اولیه بر حسب

میلی‌گرم در لیتر، C_e غلظت تعادلی بر حسب میلی‌گرم در لیتر، M وزن جاذب بر حسب گرم است. کلیه نمونه‌برداری و آزمایشات بر اساس روش‌های مندرج در کتاب روش‌های استاندارد آب و فاضلاب چاپ بیستم انجام گردید. فاضلاب واقعی از مخزن متعادل‌کننده فاضلاب بافندگی سریرباف کویر نمونه‌برداری و سپس کیفیت شیمیایی آن از نظر pH، میزان کدورت، BOD (Biochemical oxygen demand)، COD (Chemical oxygen demand) اندازه‌گیری شد. برای تجزیه و تحلیل داده‌ها از نرم‌افزار SPSS نسخه ۱۶ و آزمون رگرسیون و ضریب پیرسون استفاده شد.

نتایج

کیفیت فیزیکی و شیمیایی فاضلاب کارخانه بافندگی سریرباف کویر کرمان در جدول ۱ ذکر شده است.

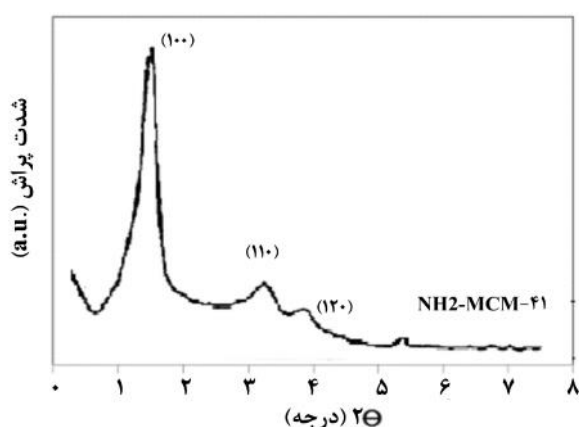
جدول ۱- مشخصات کیفیت فیزیکی و شیمیایی فاضلاب خام کارخانه بافندگی سریرباف کویر کرمان در سال ۱۳۹۳

پارامتر	انحراف معیار $\pm$ میانگین
pH	5.9 ± 2.2
BOD (mg/L)	240 ± 20.11
COD (mg/L)	580 ± 56.7
LTSS (mg)	90 ± 16.4
TDS (mg/L)	3800 ± 519.5
EC ($\mu\text{mohs/cm}$)	1500 ± 260.6
کدورت (NTU)	480 ± 69.3
غلظت رنگ اسید اورانژ ۷ (mg/L)	110 ± 19.7

در شکل ۲، طیف FTIR از جاذب MCM-41 و NH_2 در MCM-41 نشان داده شده است.

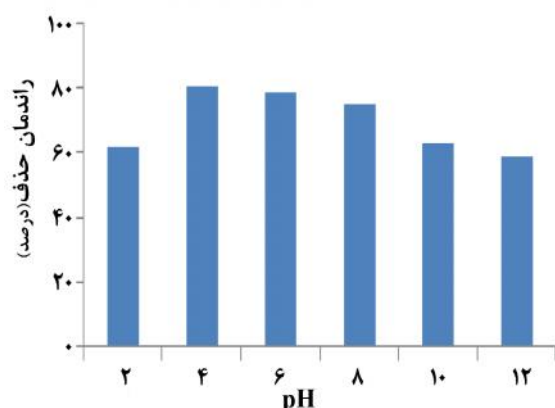
در طیف FTIR نمونه MCM-41 شکل ۲- (الف) باند پهن و گسترده در ناحیه $3700 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به واکنش ساختار گروه‌های Si-OH با مولکول آب جذب

ترتیب در زاویه 2θ معادل با $3/2$ و $3/9$ مشاهده می‌شوند. حضور این پیک‌ها در زوایای 2θ مؤید تشکیل حفرات با ساختار شش وجهی منظم است. اندازه‌گیری مساحت سطح با جذب گاز نیتروژن و محاسبه به روش BET انجام شد. نتایج نشان داد که نمونه NH_2 -MCM-41 دارای مساحت 343 مترمربع، حجم حفره معادل $17/5$ سانتی‌متر مکعب بر گرم و میانگین قطر منافذ $5/3$ نانومتر می‌باشد.



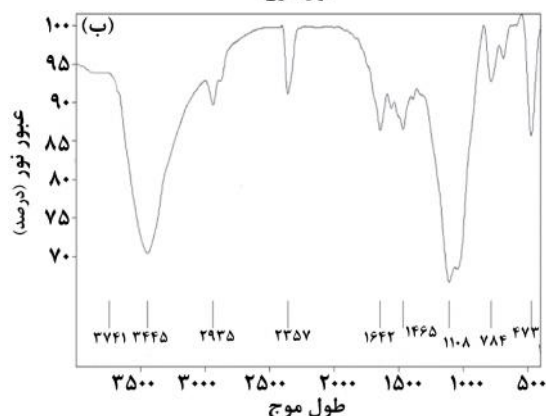
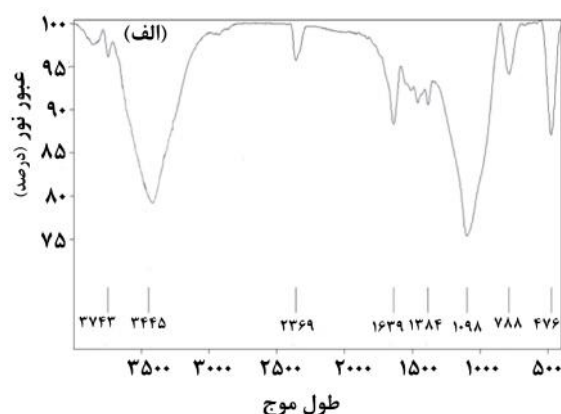
شکل ۳- الگوی XRD میان حفره NH_2 -MCM-41

نتایج حاصل از تأثیر pH بر میزان جذب رنگ اسید اورانژ ۷ در نمونه سینتتیک و واقعی در نمودارهای ۱ و ۲ نشان داده شده است.



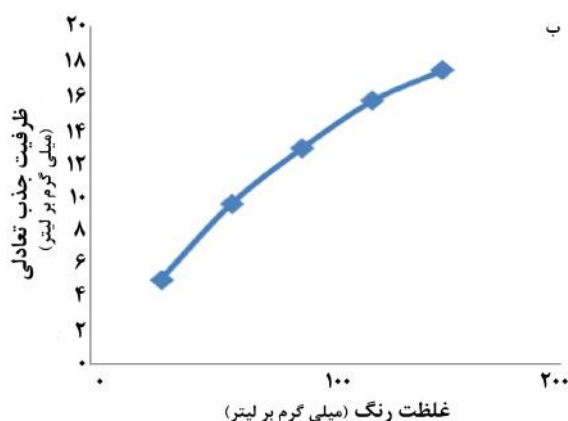
نمودار ۱ - تأثیر pH اولیه محلول بر میزان جذب رنگ اسید اورانژ ۷ با جاذب NH_2 -MCM-41 در نمونه سینتتیک (غلظت رنگ 60 میلی‌گرم در لیتر، $pH=4$ و مقدار جاذب 10 گرم در لیتر)

شده و مکان‌های تخریب شده است. برای ارتعاشات Si-O-Si در ناحیه 1099 cm^{-1} کشش غیر متقارن، در ناحیه 800 cm^{-1} کشش متقارن و در ناحیه 476 cm^{-1} ارتعاشات خمشی دیده می‌شود. در طیف FTIR نمونه NH_2 -MCM-41 در شکل ۲- (ب) نشان داده شده است. باندهای پهن مشاهده شده در نواحی 1642 – 1465 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی گروه N-H می‌باشد. کشش N-H در ناحیه 3300 – 3750 cm^{-1} و کشش C-N در ناحیه 1108 cm^{-1} با باند گسترده گروه Si-OH هم‌پوشانی دارد.

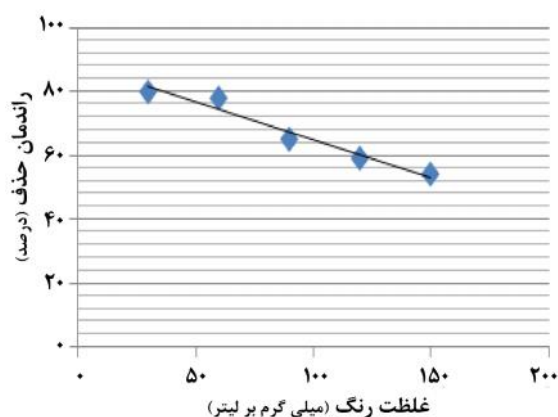


شکل ۲- FTIR (الف) MCM-41 و (ب) نانوحفره NH_2 -MCM-41

در شکل ۳ طیف XRD (X-Ray powder diffraction) از جاذب NH_2 -MCM-41 نشان داده شده است. الگوهای پراش پرتو X جاذب پیک با شدت بالا در $2\theta=1/5$ را نشان می‌دهد که در کنار آن دو پیک با شدت پایین به



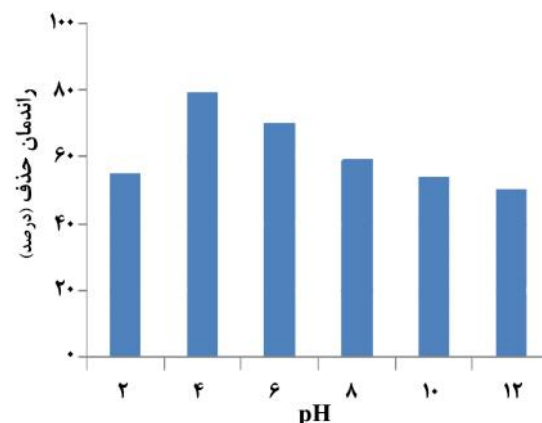
نمودار ۳ (الف) - تأثیر غلظت اولیه محلول بر میزان جذب رنگ اسید اورانژ ۷ با جاذب $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ در نمونه سینتتیک ($\text{pH}=4$) و مقدار جاذب ۱۰ گرم در لیتر، (ب) تأثیر غلظت اولیه محلول بر میزان ظرفیت جذب جاذب $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ ($\text{pH}=4$) و مقدار جاذب ۱۰ گرم در لیتر)



نمودار ۴ - تأثیر غلظت اولیه محلول بر میزان جذب رنگ اسید اورانژ ۷ با جاذب $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ در نمونه واقعی ($\text{pH}=4$) و مقدار جاذب ۱۰ گرم در لیتر)

با افزایش غلظت، راندمان حذف رنگ مورد مطالعه کاهش یافت. غلظت بهینه ۶۰ میلی گرم در لیتر تعیین شد که راندمان حذف در این غلظت ۷۹٪ و ظرفیت جذب برابر ۹/۴۸ می باشد. بیشترین راندمان حذف در نمونه واقعی ۷۸٪ مشاهده گردید.

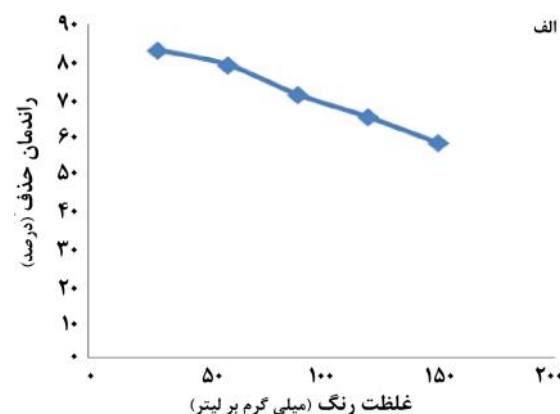
نتایج حاصل از تأثیر در جاذب نانو حفره سیلیکایی بر میزان جذب در نمونه سینتتیک و واقعی در نمودارهای ۵ و ۶ نشان داده شده است.



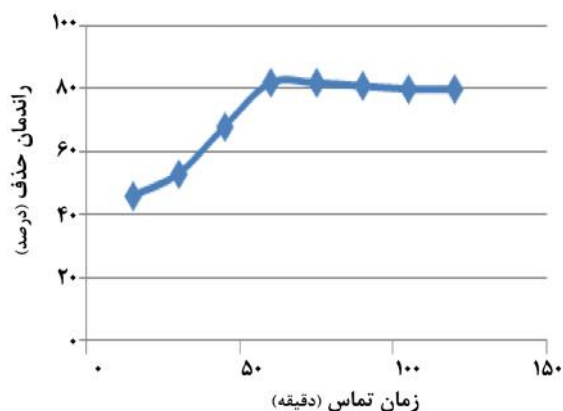
نمودار ۲ - تأثیر pH اولیه محلول بر میزان جذب رنگ اسید اورانژ ۷ با جاذب $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ در نمونه واقعی (غلظت رنگ ۶۰ میلی گرم در لیتر، $\text{pH}=4$ و مقدار جاذب ۱۰ گرم در لیتر)

با توجه به نتایج بررسی pH، حذف رنگ اسید اورانژ ۷ در pH برابر ۴ با راندمان ۸۱٪ از بالاترین و در pH برابر ۱۲ از کمترین راندمان حذف برخوردار است. در حالی که بالاترین راندمان حذف در نمونه واقعی در این مرحله از آزمایش ۷۹٪ مشاهده گردید.

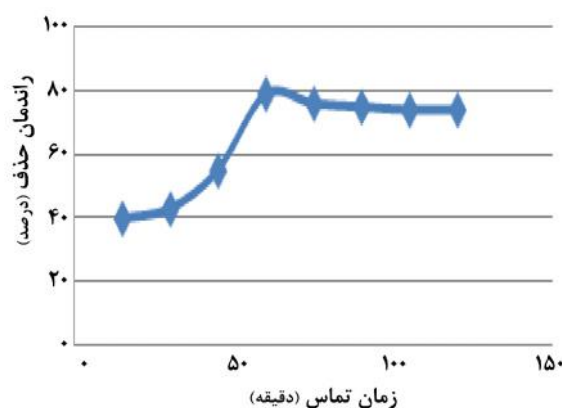
نتایج حاصل از تأثیر غلظت اولیه رنگ اسید اورانژ ۷ بر میزان جذب در نمونه سینتتیک و واقعی در نمودارهای ۳ و ۴ نشان داده شده است.



نتایج حاصل از تأثیر زمان تماس بر میزان جذب در نمونه سینتتیک و واقعی در نمودارهای ۷ و ۸ نشان داده شده است.

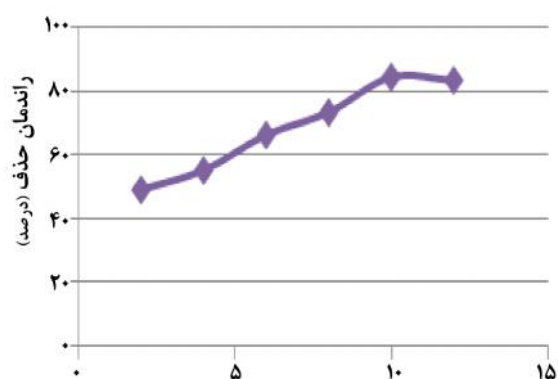


نمودار ۷ - تأثیر زمان تماس بر میزان جذب رنگ اسید اورانژ ۷ با جاذب NH_2 -MCM-41 در نمونه سینتتیک ($pH=4$) و مقدار جاذب ۱۰ گرم در لیتر

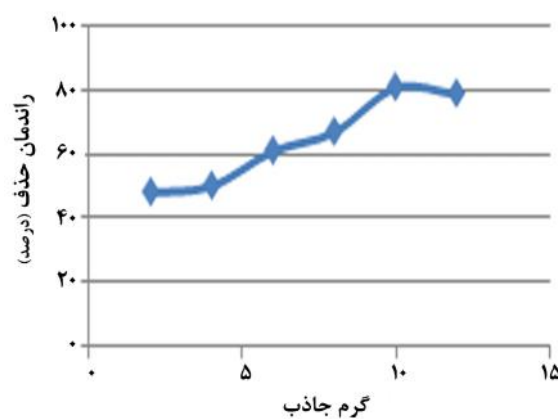


نمودار ۸ - تأثیر زمان تماس بر میزان جذب رنگ اسید اورانژ ۷ با جاذب NH_2 -MCM-41 در نمونه واقعی ($pH=4$) و مقدار جاذب ۱۰ گرم در لیتر

با افزایش زمان تماس آلاینده با جاذب راندمان حذف رنگ افزایش یافت. بهترین زمان تماس ۶۰ دقیقه انتخاب گردید که بازدهی حذف به ۸۲٪ رسید و با افزایش زمان تماس تا ۱۲۰ دقیقه درصد راندمان حذف تقریباً ثابت بوده



نمودار ۵ - تأثیر مقدار جاذب بر میزان جذب رنگ اسید اورانژ ۷ با جاذب NH_2 -MCM-41 در نمونه سینتتیک ($pH=4$) و مقدار جاذب ۱۰ گرم در لیتر



نمودار ۶ - تأثیر مقدار جاذب بر میزان جذب رنگ اسید اورانژ ۷ با جاذب NH_2 -MCM-41 در نمونه واقعی ($pH=4$) و مقدار جاذب ۱۰ گرم در لیتر

آزمایش جذب در مقادیر مختلف در جاذب شامل ۲-۴-۶-۸-۱۰-۱۲ گرم بر لیتر و در غلظت اولیه ۶۰ میلی گرم بر لیتر و pH برابر با ۴ انجام شد. مقدار بهینه جاذب ۱۰ گرم در لیتر تعیین گردید که با ۸۴٪ از بالاترین راندمان حذف و در ۲ گرم در لیتر از کمترین راندمان حذف برخوردار است. با اعمال شرایط بهینه تعیین شده بر روی نمونه واقعی راندمان حذف ۸۱٪ تعیین گردید.

است. با اعمال شرایط بهینه بر روی نمونه واقعی راندمان حذف ۷۹٪ تعیین شد.

پارامترهای مدل فروندلیچ و لانگمیر برای جذب رنگ اسید اورانژ ۷ توسط نانو حفره سیلیکایی NH₂-MCM-41 در جدول ۲ آورده شده‌اند.

نتایج حاصل از بررسی ایزوترم‌های جذب نشان داد که جذب رنگ اسید اورانژ ۷ با نانو حفره سیلیکایی از ایزوترم لانگمیر با توجه به ضریب همبستگی بالا ($R^2 = 0.99$) تبعیت می‌نماید.

جدول ۲- پارامترهای مدل فروندلیچ و لانگمیر برای جذب رنگ اسید اورانژ ۷

پارامترهای مدل لانگمیر			پارامترهای مدل فروندلیچ		
R^2	b	$q_m(\text{mg/g})$	R^2	N	$K_f(1/\text{mg})$
۰/۹۹	۰/۰۵	۲۲/۷۲	۰/۹۷	۲/۰۲	۲/۴۲

نتایج حاصل از بررسی سینتتیک فرایند نشان داد که جذب رنگ اسید اورانژ ۷ از سینتتیک درجه دوم کاذب با ضریب همبستگی ($R^2 = 0.98$) تبعیت می‌نماید. نتایج نشان داد مقدار بدست آمده برای $q_e = 11/2 (\text{mg/g})$ و ثابت سرعت آن (k_2) برابر با ۰/۰۵ شد.

بحث

بیشترین میزان حذف در pH اسیدی انجام شد. افزایش راندمان حذف رنگ در pH پایین را می‌توان به دلیل حضور یون H_3O^+ دانست. یون H^+ با دادن پروتون با کاتیون‌های رنگ پیوند ایجاد کرده که این پیوند باعث می‌شود میزان حذف کاتیون‌های رنگ بهتر انجام گیرد. طی مطالعه‌ای که در ایران توسط Hamzeh و همکارانش انجام گرفت از پسماند کانولا برای حذف رنگ استفاده شد. در این مطالعه حذف رنگ با افزایش pH کاهش یافت که با نتایج تحقیق

حاضر مطابقت دارد [۱۹]. در تحقیق دیگری که Moussavi و همکارانش در ایران در حذف رنگ اسید اورانژ ۷ توسط نانو لوله‌های کربنی تک جداره انجام دادند، با افزایش pH راندمان حذف کاهش یافت که با نتایج این مطالعه مطابقت دارد [۲۰]. بین pH و راندمان حذف با $r = -0.1$ رابطه معکوس وجود داشت، همچنین داده‌های آماری رابطه معنی‌داری بین pH و راندمان حذف نشان نداد ($p = 0.53$).

میزان بهینه جاذب ۱۰ گرم در لیتر تعیین شد که با ۸۴٪ از بالاترین راندمان حذف برخوردار می‌باشد. با افزایش در جاذب، به دلیل زیاد بودن مساحت سطح جاذب و در نتیجه ازدیاد تعداد مکان‌های فعال برای جذب رنگ اسید اورانژ ۷، درصد حذف آلاینده افزایش یافته است. نتایج این مطالعه با نتایج تحقیق Hamzeh و همکاران در استفاده از پسماند کانولا که با افزایش میزان جاذب مقدار جذب افزایش نشان داده است، همخوانی دارد [۱۹].

Sheshmani و همکاران حذف رنگ اسید اورانژ ۷ را با کیتوزان سنجیدند. با افزایش مقدار جاذب میزان حذف رنگ افزایش یافت که با نتایج این مطالعه همخوانی دارد [۲۱].

حذف رنگ اسید اورانژ ۷ با نانو لوله‌های کربنی تک جداره توسط Moussavi و همکارانش بررسی شد، نتایج نشان داد با افزایش در جاذب، درصد حذف افزایش یافت که با نتایج این مطالعه همخوانی دارد [۲۰]. بین مقادیر مختلف جاذب و راندمان حذف با ضریب پیرسون $r = 0.98$ رابطه مستقیم وجود داشت. تجزیه و تحلیل آماری رابطه معنی‌داری بین مقادیر مختلف جاذب و راندمان حذف نشان نداد ($p = 0.68$).

نتایج تحقیق نشان داد با افزایش غلظت اولیه رنگ اسید اورانژ ۷ از ۳۰ تا ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر راندمان حذف کاهش یافت. افزایش راندمان حذف در غلظت‌های پایین به این دلیل است که هر چه غلظت ماده آلاینده اولیه کمتری در برخورد با جاذب قرار گیرد، احتمال جذب بیشتر می‌شود. غلظت بهینه ۶۰ میلی گرم در لیتر بود. تحقیقی که Moussavi و همکاران در حذف رنگ اسید اورانژ ۷ توسط نانو لوله‌های کربنی تک جداره انجام دادند، نشان داد با افزایش غلظت رنگ اسید اورانژ ۷، درصد حذف کاهش یافت که با نتایج این مطالعه همخوانی دارد [۲۰]. در مطالعه Hamzeh و همکاران، با افزایش غلظت اولیه رنگ، میزان حذف کاهش یافت که با یافته‌های این مطالعه همخوانی دارد [۱۹].

Daneshvar و همکاران حذف رنگ اسید اورانژ ۷ را از محلول‌های آبی توسط پرتوهای فرابنفش در حضور اکسید روی بررسی نمودند که با افزایش غلظت رنگ میزان حذف کاهش یافت و با نتایج این تحقیق همخوانی دارد [۲۲]. بین غلظت و راندمان حذف با $r = -0.99$ رابطه معکوس وجود داشت. داده‌های آماری رابطه معنی‌داری بین غلظت و راندمان حذف نشان نداد ($p = 0.71$).

با افزایش زمان تماس آلاینده با جاذب راندمان حذف رنگ افزایش یافت. این افزایش جذب می‌تواند ناشی از افزایش تعداد برخوردهای بین آلاینده و جاذب باشد که هر چه زمان ماند بیشتر شود، احتمال برخورد بین جاذب و آلاینده افزایش می‌یابد و در نتیجه راندمان حذف بیشتر می‌شود. بهترین زمان تماس ۶۰ دقیقه انتخاب گردید که بازدهی حذف به ۸۲٪ رسید و با افزایش زمان تماس تا ۱۲۰ دقیقه درصد راندمان حذف تقریباً ثابت بوده است. در

مطالعه Hamzeh و همکارانش در کرج، بیش از ۹۵٪ حذف در ۵ دقیقه اول صورت گرفت زیرا مکان‌های جذب در ۵ دقیقه اول به علت سرعت زیاد واکنش بین جاذب و جذب شونده اشغال شدند. با افزایش زمان تماس، میزان جذب کاهش یافت که با نتایج مطالعه حاضر که با افزایش زمان تماس حذف رنگ افزایش یافته است، متناقض می‌باشد [۱۹].

حذف رنگ اسید اورانژ ۷ از آب با استفاده از رزین آنیونی Amberlite توسط Greluk و همکاران انجام شد. با افزایش زمان تماس میزان حذف افزایش یافت و با نتایج این تحقیق همخوانی دارد [۲۳].

بین زمان تماس و راندمان حذف با $r = 0.83$ رابطه مستقیم وجود داشت و داده‌های آماری رابطه معنی‌داری بین غلظت و راندمان حذف نشان نداد ($p = 0.71$).

ایزوترم جذب چگونگی فعل و انفعالات بین جاذب و جسم حل شونده را تشریح می‌نماید. تحلیل ایزوترم جذب به منظور دستیابی به یک معادله جهت نمایش دقیق نتایج و طراحی سیستم‌های جذب بسیار مهم است [۲۴] به طور کلی، از مطالعه ایزوترم‌ها برمی‌آید که جذب رنگ اسید اورانژ ۷ بر روی جاذب نانو حفره سیلیکایی با انرژی و قدرت جذب بیشتری صورت می‌گیرد. سینتیک جذب به خواص فیزیکی و شیمیایی ماده جاذب بستگی دارد که مکانیزم جذب را تحت تأثیر قرار می‌دهد. نتایج نشان داد در استفاده از پسماند کانولا و نانولوله‌های کربنی برای حذف رنگ اسید اورانژ ۷، ایزوترم جذب از مدل ایزوترمی لانگمیر تبعیت می‌کند که با نتایج این مطالعه همخوانی دارد [۱۹-۲۰].

نتیجه گیری

نتایج حاصل از تحقیق حاضر نشان می دهد که جاذب نانوحفره سیلیکایی MCM-41 اصلاح شده با آمین یعنی $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ به دلیل داشتن مساحت سطح بالا و داشتن گروه های عاملی آمینی، جاذبی مؤثر و کارآمد برای حذف رنگ ها از فاضلاب صنایع نساجی است. جاذب های اصلاح شده که به تازگی معرفی شده اند امکان حذف آلاینده های آلی و معدنی را امکان پذیر نموده اند. با این حال، این نوع از جاذب ها هنوز در ابعاد آزمایشگاهی

تولید می شوند و استفاده از آنها در ابعاد وسیع در گرو مطالعات بیشتر در زمینه مکانیزم جذب آنها و همچنین وجود داده های تجربی و بهبود بیشتر مدل های جذب است.

تشکر و قدردانی

این پژوهش در مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی کرمان و با حمایت معاونت تحقیقات و فناوری این دانشگاه انجام یافته، بدین وسیله از مساعدت های آنان که هموار کننده انجام شده است. این پژوهش بوده است سپاسگزاری می نماید.

References

- [1] Santhi T, Manonmani S, Vasantha VS, Chang YT. A new alternative adsorbent for the removal of cationic dyes from aqueous solution. *Arab J Chem* 2011. In press.
- [2] Yousefi Z, Mohseni Bandpei A, Dianati Tileki R, Malaki A, Mohammadpur R, Ghahramani E. Evaluation of the Combined GAC-SBR System Performance in the Removal of Yellow 3 and Disperse Yellow 3 Reactive Dyes from the Waste. *J of Mazandaran Univ Med Sci* 2012 ; 22(1): 41-9. [Farsi]
- [3] Ghaneian MT, Dehvary M, Ehrampoush MH. Application of Cuttle Fish Bone Powder in the removal of reactive red 198 dye from textile synthetic wastewater in alkaline condition. *14th National Congress of Environmental Health Engineering Yazd*, 2011. [Farsi]
- [4] Ghaneian MT, Ehrampoosh M, Dehvary M. A Survey of the Efficacy of Cuttle Fish Bone Powder in the Removal of Reactive Red 198 dye from Aqueous Solution. *J Yazd Univ Med Sci* 2011; 23(4): 127-38. [Farsi]
- [5] Elizalde Gonzalez MP, Hernandez Montoya V. Removal of acid orange 7 by guava seed carbon: A four parameter optimization study. *J Hazard Mater* 2009; 168(1): 515-22.
- [6] Mohamed M, Mater M. Characterization, adsorption and photocatalytic activity of vanadium-doped TiO_2 and sulfated TiO_2 (rutile) catalysts: Degradation of methylene blue. *J Mol Catalysis Chemic* 2006;255(2): 53-61. [Farsi]
- [7] Ehrampoush MH, Ghanizadeh GH, Ghaneian MT. Equilibrium and Kinetics study of Reactive Red 123 dye Removal from aqueous solution by Adsorption on

- Eggshell. *J Envir Heal Sci Eng* 2011; 8(2): 2101-8 .
[Farsi]
- [8] Serna Guerrero R, Belmabkhout Y, Sayari A. Influence of regeneration conditions on the cyclic performance of amine-grafted mesoporous silica for CO₂ capture: An experimental and statistical study. *J Chem Eng Sci* 2010; 65(14): 4166-72.
- [9] Cytak A, Erdem B, Erdem S, Oksüzoğlu RM. Synthesis, characterization and catalytic behaviour of functionalized mesoporous SBA-15 with various organo-silanes. *J Colloid Interf Sci* 2011;45:102-9.
- [1] Yokoi T, Kubota Y, Tatsumi T. Aminofunctionalized mesoporous silica as base catalyst and adsorbent. *Appl Catal A: Gen* 2012; 24(3) :90-6.
- [11] Scialdone O, Galia A, Sabatino S. Abatement of Acid Orange 7 in macro and micro reactors.Effect of the electrocatalytic route. *Appl Catal B: Environ* 2014; 148(149): 473-83.
- [12] Pelosi B T, Lima KS, Vieira GA. Acid orange 7 dye biosorption by salvinia natans biomass. *Chem Eng- T* 2013; 32: 1051-56.
- [13] Saghi MH, Allah abadi A, Rahmani Sani A, Vazeiri T, Hekmatshoar R. Removal of Reactive Orange 3 dye from aqueous solution by biosorption technology. *Quarterly J Sabzevar Univ Med Sci* 2012; 19(2): 127-35. [Farsi]
- [14] Malakootian M, Asadi M, Mahvi AH. Evaluation of Electro-Fenton Process Performance for COD and Reactive Blue 19 Removal from Aqueous Solution. *Iran. J. Health & Environ* 2013; 5(4): 433. [Farsi]
- [15] Shahbazi A, Ebrahimi Gatkash M, Younesi H. Nitrate Removal from Aqueous Solution Using Nanoporous MCM-41 Silica Adsorbent Functionalized with Diamine Group .*J Water and Wastewater* 2011; 1: 69-76. [Farsi]
- [16] Mehraban Z, Heidari A, Younesi H. Removal of Ni(II) and Cd(II) and Pb(II) from a ternary aqueous solution by amino functionalized mesoporous and nano mesoporous silica. *J Chem Eng* 2009; 153(1-3): 70-9. [Farsi]
- [17] Ho KY, McKay G, Yeung KL. Selective adsorbents from ordered mesoporous silica. *Langmuir* 2003;19(7): 3019-24.
- [18] Riaz U, Ashraf SM. Semi-conducting poly (1-naphthylamine) nanotubes: A pH independent adsorbent of sulphonate dyes. *Chem Eng J* 2011; 174(2-3): 546-55.
- [19] Hamzeh Y, Izadyar S. Azadeh E, Abyaz A, Asadollahi Y. Application of Canola Stalks Waste as Adsorbent of Acid Orange 7 from Aqueous Solution. *J. Health & Environ* 2011; 4(1): 49-56. [Farsi]
- [20] Moussavi SP, Emamjome M M, Ehrampoush MH, Dehvari M, Jamshidi S. Removal of Acid Orange 7 Dye from Synthetic Textile Wastewater by Single-Walled Carbon Nanotubes: Adsorption Studies Isotherms and Kinetics. *J Rafsanjan Univ Med Sci* 2013; 12(11): 908-18. [Farsi]

- [21] Sheshmani S, Ashori A, Hasanzadeh S. Removal of Acid Orange 7 from aqueous solution using magnetic graphene/chitosan: a promising nano-adsorbent. *Int J Biol Macromol* 2014 ; 68: 218-24.
- [22] Daneshvar N, Rasoulifard M H, Khataee AR, Hosseinzadeh F. Removal of C.I. Acid Orange 7 from aqueous solution by UV irradiation in the presence of ZnO nanopowder. *J Hazard Mater* 2007; 143(1-2): 95-101.
- [23] Greluk M, Hubicki Z. Efficient removal of Acid Orange 7 dye from water using the strongly basic anion exchange resin Amberlite IRA-958. *Desalination* 2011; 278(1-3): 219-26.
- [24] Wan Ngah WS, Hanafiah M. Adsorption of copper on rubber (Heveabraziliensis) leaf powder: Kinetic equilibrium and thermodynamic studies. *J Biochem Eng* 2008; 39(3): 521-30.

Assessing the Performance of Removal Acid Orange 7 dye from Aqueous Solutions and Textile Waste Water by Nanoporous MCM-41 Silica Adsorbent Functionalized by Diamine Group

M. Malakootian¹, M. Macky²

Received: 11/07/2015

Sent for Revision: 29/09/2015

Received Revised Manuscript: 10/02/2016

Accepted: 20/02/2016

Background and Objectives: The dyestuff manufacturing and textile industries consume a high volume of water and produce a great amount of wastewater containing various toxic substances. Removal of dyes from water by absorption processes has received considerable attention. In the present study, removal of Acid orange 7 from aqueous solution using the mesoporous (Mobil Composition of Matter No-41) MCM-41 silica functionalized by diamine group (NH₂-MCM-41) was investigated.

Materials and Methods: This experimental study was done in samples of synthetic and real wastewater from Kerman Kavir baf Sarir factory within six months. In the first place, the nanoporous MCM-41 silica adsorbent was synthesized and then it was functionalized by diamine groups. The influence of pH, adsorbent amount and time on the removal of Acid orange 7 was evaluated. Then, the optimal conditions for each of these parameters were determined. The same experiments were done for samples of real wastewater. In order to understand the process of absorption, kinetics of absorption isotherms equilibrium was also studied. SPSS software and regression were used to analyze the data.

Results: The highest percentage of Acid orange 7 absorption was observed at pH=4, Retention time of 60 Minutes, adsorbent amount of 10g/L for synthetic solution with removal efficiency of 82% and for actual solution with the efficiency of 79%. Acid orange 7 dye with density of 60 ml/L resulted in at most 78% removal rate in the real solution. The findings revealed that the removal of Acid orange 7 followed the freundlich isotherm ($R^2=99\%$) and the second order synthetic model ($R^2=98\%$).

Conclusion: The results showed that the NH₂-MCM-41 materials are effective adsorbents for the dye removal from textile wastewater, especially AO7 dye.

Key words: Removal Acid Orange 7, Nanoporous Silica NH₂-MCM-41

Funding: This study was funded by research deputy of Kerman University of Medical Sciences.

Conflict of interest: None declared.

Ethical approval: The Ethics Committee of Kerman University of Medical Sciences approved the study.

How to cite this article: Malakootian M, Macky M. Assessing the Performance of Removal Acid Orange 7 Dye from Aqueous Solutions and Textile Waste Water by Nanoporous MCM-41 Silica Adsorbent Functionalized by Diamine Group. *J Rafsanjan Univ Med Sci* 2016; 15(1): 37-50. [Farsi]

1- Prof., of Environmental Health Engineering Research Center and Department of Environmental Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran

(Corresponding Author) Tel: (034) 31325128, Fax: (034) 31325128, E-mail: m.malakootian@yahoo.com

2- MSc student in Environmental Health Engineering, Department of Environmental Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran