مقاله پژوهشی
مجله دانشگاه علوم پزشکی رفسنجان
دوره ۱۶، آذر ۱۳۹۶، ۸۶۸-۸۵۷

حذف رنگ مستقیم سبز ۶ با استفاده از نشانده شدن آنزیم لاکاس بر روی نانو ذرات فریت روی از محلول های آبی

رحام آرمند[۱]، گرشاسب ریگی[۲]، رضا علیزاده[۳]

دریافت مقاله: ۹۶/۴/۱۷ ارسال مقاله به نویسنده جهت اصلاح: ۹۶/۶/۲۵ دریافت اصلاحیه از نویسنده: ۹۶/۸/۹ پذیرش مقاله: ۹۶/۹/۱

چکیده

زمینه و هدف: مدیریت پساب‌های رنگی تولیدی در کارخانجات و واحدهای صنعتی که حاوی رنگ‌های سمی آلاینده می‌باشند، برای حفظ محیط زیست ضروری است. با توجه به کاربردها و تأثیرات شگرفی که استفاده از نانو مواد و فناوری نانو در حوزه حفاظت از محیط زیست دارد از ترکیب نانوساختار $ZnFe_2O_4$ به عنوان پایه استفاده شده است. از طرفی، فرایندهای آنزیمی به دلیل هزینه‌های پائین و ارزان بودن می‌تواند. جهت رنگ‌زدایی از پساب‌ها،فرایندهای نوین و پر کاربردی باشند. هدف این مطالعه تعیین کارائی حذف رنگ سبز ۶ با استفاده از تثبیت آنزیم لاکاس بر روی نانو ذرات فریت روی از محلول‌های آبی می‌باشد.

مواد و روش‌ها: در این پژوهش که در مقیاس آزمایشگاهی انجام شده است ،ابتدا نانوذرات مغناطیسی فریت روی $ZnFe_2O_4$ به روش سل ژل سنتز گردید. سپس با نشاندن آنزیم لاکاس بر روی آن و عامل‌دار کردن آنزیمی نانوذرات از آن برای حذف رنگ مستقیم سبز ۶ از درون محلول آبی استفاده شد. در نشاندن آنزیم بر روی سطح نانو ذرات از کاتالیزگرهای دارای طول عمر بالا استفاده گردید. برای بررسی خصوصیات فیزیکی نانوذرات سنتز شده از نورسنجی فروسرخ (FTIR)، تفرق پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. شرایط مورد بررسی شامل زمان تماس (۶۰-۱۲۰دقیقه)، مقدار جاذب (۱-۰/۱ میلی‌گرم بر لیتر)، (PH۹، ۸، ۷، ۴، ۳) و غلظت رنگ اولیه (۱۰ تا۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) بوده است.

یافته‌ها: یافته‌های تحقیق نشان از ساختار کریستالی کروی و یکنواخت نانو ذرات آنزیمی و میانگین اندازه نسبتاً یکسان ۲۳ تا ۴۰ نانومتر داشت. بررسی‌های نورسنجی طیف نانوذرات فریت روی آنزیم‌دار (IZFN) در پیک‌های ۱۱۹۹ و ۱۲۸۴ و ۲۹۵۶ و ۱۷۱۴ تأییدکننده گروه CH_2 تری اتوکسی سیلان، گروه C=O مربوط به پیوند پپتیدی و همچنین S=O و C-N مربوط به گروه SO در آنزیم لاکاس است. بنابراین نانو ساختار بودن ترکیب لایه نشانی‌شده آنزیمی تأیید می‌شود. بیشترین حذف رنگ با مقدار جاذب ۰/۲ میلی‌گرم بر لیتر، غلظت اولیه رنگ ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH= ۳/۴ و زمان تماس ۱۲۰ دقیقه به میزان ۹۵ درصد است.

نتیجه‌گیری: ترکیب لایه نشانی شده آنزیمی ساخته شده در این پژوهش با عنوان نانوذره فریت روی آنزیم‌دار می‌تواند جاذب مناسبی به منظور حذف آلودگی رنگی به خصوص رنگ مستقیم سبز ۶ از پساب صنایع رنگرزی پارچه در مقایسه با دیگر مواد نانوساختار مشابه باشد.

واژه‌های کلیدی: تثبیت آنزیم لاکاس، سیستم آنزیمی، حذف رنگ، نانو ذرات فریت روی، رنگ مستقیم سبز ۶

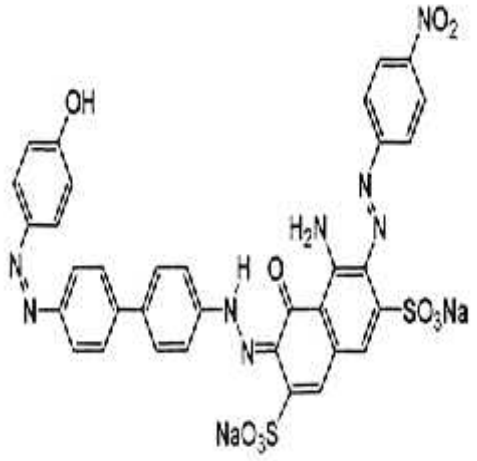
۱- گروه زیست شناسی. دانشکده علوم پایه. دانشگاه صنعتی خاتم الانبیاء(ص) بهبهان، ایران
۲- گروه ژنتیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد، ایران
۳- (نویسنده مسئول) استادیار، دانشکده علوم، دانشگاه حضرت معصومه(س)، قم، ایران
تلفن: ۵۲۷۱۳۷۲-۰۶۱ دورنگار: ۵۲۷۱۳۷۲-۰۶۱، پست الکترونیکی: alizadeh@hmu.ac.ir

[Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2026-10-31]

[DOR: 20.1001.1.17353165.1396.16.9.5.3]

مقدمه

محلول‌های رنگی آثار سمی زیادی یر اکوسیستم‌های زیست محیطی دارند.رنگ‌ها با اثرات سمی و سرطان‌زایی مشکلات زیست‌محیطی زیادی را ایجاد می‌کنند. وجود حلقه آروماتیک در ساختار رنگ باعث سمیت شده و آن را از لحاظ زیستی غیر قابل تجزیه می‌سازد. این مواد باعث جهش های ژنی در انسان و موجودات آبزی نیز می‌شوند. رنگ سبز مستقیم ۶ (Direct green 6) به عنوان یک رنگ کاتیونی آزو (Azo)، با فرمول مولکولی $C_{34}H_{22}N_8Na2O10S2$ کاربرد وسیعی در رنگرزی پنبه، پشم، ابریشم و غیره دارد. این رنگ می‌تواند سبب بروز آثار جانبی همچون سوزش چشم انسان، مت هموگلوبینمی (Methemoglobinemia)، تشنج، سیانوز (Cyanosis)، تپش قلب، تنگی نفس و سوزش پوست در انسان شود [۱]. ساختار رنگ مستقیم سبز ۶ در شکل ۱ نشان داده شده است [۳-۲].



شکل ۱- ساختار مولکول رنگ مستقیم سبز ۶

جذب سطحی یکی از روش‌های حذف رنگ مخصوصاً رنگ‌های غیر قابل تجزیه است [۴]. جاذب‌های نانو ساختار با سطح ویژه‌ی زیاد و قدرت جذب بالا ضایعات کمتری تولید می‌کنند که این ضایعات قابل جمع‌آوری است. از طرفی علاوه بر کارایی بسیار بالای فرآیندهای جذبی، امکان بازیابی و استفاده مجدد جاذب، کاربرد این فرآیند را از لحاظ اقتصادی نیز توجیه می‌کند [۵]. در میان مواد مزوپور سیلیسی، اعضای خانواده MCM (Mobil Composition of Matter) و SBA (Santa Barbara Amorphous type material) خانواده غربال‌های مولکولی به دلیل مساحت سطح بالا، تخلخل زیاد، توزیع همگن اندازه منافذ و سطح قابل کنترل مورد توجه قرار گرفته‌اند. این خواص موجب شده تا اعضای این خانواده گزینه مناسبی برای استفاده به عنوان جاذب، کاتالیزور و غیره باشند. به منظور افزایش این کاربردها می‌توان تغییراتی در داخل دیواره کانال‌ها و یا اتصال گروه‌های عاملی مختلف از طریق سنتز بر روی سطح این مواد ایجاد کرد[۵]. منافذ نسبتاً بزرگ که انتقال جرم را آسان و سطح را افزایش داده و اجازه می‌دهد تا غلظت بالایی از مکان‌های فعال در دسترس باشد و این مزیت استفاده از نانوحفره‌های منظم سیلیسی در تصفیه پساب است [۶]. در سال‌های اخیر ساختارهای جدیدتری با استفاده از سورفکتانت‌های غیریونی در محیط اسیدی ساخته شده که ترکیبات *Santa Barbara Amorphous-15* را شامل است. برخی از مطالعات اخیر در زمینه حذف رنگ در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱- مطالعات قبلی حذف رنگ بوسیله جاذب‌ها

جاذب	منبع
نانوذرات سیلیس با گروه های آمینی	[۷]
مزوپور سیلیسیSBA-15	[۸]
SBA-15 و MBS5 (Borosilica Material)	[۹]
SBA-15 عامل دار با گروه کربوکسیلی	[۱۰]

[Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2026-10-31]

[DOR: 20.1001.1.17353165.1396.16.9.5.3]

در این تحقیق روش آنزیمی با نشانده شدن آنزیم لاکاس بر روی ساختار نانو ذرات فریت روی سنتز شده با فرمول IZFN تثبیت شده است. فرمول عمومی این مواد MFe_2O_4 دسته وسیعی از اکسیدهای فلزی را تشکیل می‌دهد که به سادگی ساخته شده و دارای خواص الکتریکی و مغناطیسی شاخصی می‌باشند. در این نانوذرات مکعبی شکل نیمی از مکان‌های هشت وجهی و یک هشتم مکان‌های چهار وجهی با یون‌های دو ظرفیتی روی (Zn) و سه ظرفیتی آهن (Fe) پر شده است [۱۱]. با افزودن مقدار مشخصی از آنزیم لاکاس بر روی این نانو ذرات مواد خوشه‌ای شکل نامحدودی جهت حذف رنگ از محیط آبی تولید می‌شود و بنابراین مواد نانو ساختار فریت روی با خواص مغناطیسی و الکتریکی شاخص به موادی با پوشش آنزیمی و بر پایه مغناطیسی تبدیل می‌شوند [۱۲].

نانو ذرات مغناطیسی فریت روی در فرایندهای نورکافتی (فتوکاتالیستی) تحت تابش نور خورشید قادر به تخریب رنگ‌ها هستند. لازم به ذکر است که در تاریکی نیز این مواد قابلیت جذب رنگ را دارا هستند لیکن هزینه این عملیات رنگبری نسبتاً بالا است با استفاده از آنزیم تثبیت شده بر روی نانوذرات فریت روی می‌توان از آنزیم در پروسه‌های متوالی رنگ‌بری استفاده نمود که این نیز ناشی از جداسازی آسان آنزیم لاکاس تثبیت شده بر روی فریت روی تحت میدان مغناطیسی حاصله از آهنربا است و این نکته دارای تأثیر به سزایی در کاهش هزینه تصفیه پساب‌های صنعتی است. بنابراین هدف از این مطالعه تعیین کاربرد نانو ذرات فریت روی پوشش داده شده با آنزیم لاکاس جهت حذف رنگ سبز ۶ از محلول‌های آبی می‌باشد.

مواد و روش‌ها

این پژوهش در طول مدت نه ماه و در آزمایشگاه زیستی دانشگاه تهران به انجام رسید ،مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش عبارت است از: لاکاس آنزیم ۱۱Sبر پایه آسپرژیلوس نایچر محصول شرکت novo nordisk رنگ پودری مستقیم سبز ۶، نیترات روی شش آبه ($Zn(NO_3)_2.6H_2O$)، نیترات آهن نه آبه ($Fe(NO_3)_3.9H_2O$)، اسید سیتریک ($C_6H_8O_7$)، آب یون زدایی شده، اسید نیتریک، گلوتار آلدئید، سدیم هیدروکسید، آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان و استون که ساخت شرکت Merck آلمان بود.

برای آماده‌سازی و آنالیز نمونه‌ها از همزن مغناطیسی (IKA RH basic2) ساخت کشور استرالیا، اسپکتروفتومتر (perkin-elmer) ساخت کشور آمریکا، برای خواندن غلظت، تصویربرداری از نمونه‌ها با دستگاه پرتو ایکس Cu Kα (λ = 1.54056 Å) (Philips® PW1800) (XRD) در 40 kV , 30 mA ساخت هلند، دستگاه طیف سنج مادون قرمز انتقالی (Fourier Transfer Infrared spectroscopy) (Shimadzu 4600 spectrometer)ساخت ژاپن، دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scanning electron microscope) (Cambridge S-360) با EM 3200 ساخت آمریکا استفاده شده است.

روش پرتو ایکس(X Ray Diffraction): برای بررسی گروه‌های عاملی متصل به سطح جاذب از روش FT-IR و XRD و برای بررسی مورفولوژی نمونه‌ها از تصویر

[Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2026-10-31]

[DOR: 20.1001.1.17353165.1396.16.9.5.3]

میکروسکوپ الکترونی روبشی(Scanning Electron Microscope) استفاده شده است

ساخت ماده جاذب

در این پژوهش برای ساخت ماده نانو جاذب ZFN از روش سل-ژل استفاده شد. در این روش با افزودن استوکیومتری نیترات روی، نیترات آهن و اسید سیتریک و انحلال در آب دی یونیزه محلولی با غلظت ۰/۵ مولار تهیه شد. نسبت مولی نیترات فلزی به سیتریک اسید ۱ به ۱ در نظر گرفته شد و تا رسیدن به محلولی یکنواخت هم زدن ادامه یافت. سپس pH سل بدست آمده برای دست‌یابی به محصول خالص به ۱ رسانده شد. برای تبخیر حلال و تشکیل ماده ژلاتینی یا ژل،محصول مرحله قبل حرارت داده شد و با قرار دادن ژل در دما و حرارت کوره به مدت ۲۴ ساعت، عملیات کلسینه شدن انجام شد و پودر حاصلهZFN تحت فشارثابت $\mathbf{1\times10^{7}\ N/m^{2}}$ شکل گرفت و با استفاده از آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان در استن و در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک روز قرار گرفت تا سیلان‌دار گردد. سپس در محلول گلوتار آلدئید به مدت ۱/۵ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد در حمام گرم قرار داده شد. بعد از شستشوی محصول بدست آمده این بخش و خشک کردن آن در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت، مقدار ۷ گرم از این نانو مواد خوشه‌ای شکل در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به مدت دو روز در حمام گرم آنزیم‌دار شد [۱۵-۱۴].

در این پژوهش شرایط و فاکتورهای مختلف مؤثر بر فرآیند جذب ماده رنگزا شامل غلظت اولیه رنگ، pH، مقدار جاذب، و مدت زمان تماس مورد بررسی قرار گرفت.کلیه آزمایش‌ها با اضافه نمودن ۵۰ میلی‌لیتر از محلول رنگی مطابق با روشی به نام داده زمان تک عاملی (one factor data time) انجام شده است.

درصد حذف رنگ (٪) و مقدار رنگ جذب شده بر روی جاذب بر حسب میلی‌گرم در گرم با استفاده از روابط ریاضی۱ و ۲ محاسبه شده است.

راندمان رنگزدایی $(R\%) = \frac{(C_0 - C_e) \times 100}{C_0}$ (۱)

مقدارجذب شده $(q_e) = \frac{(C_0 - C_e)}{M}$ (۲)

در کلیه آزمایش‌ها بمنظور تعیین اثر پی اچ بر حذف ماده رنگزای مورد بررسی از ماده قلیایی سدیم هیدروکسید (NaOH) و همچنین اسید کلریدریک (HCL) استفاده گردیده است. در انتها شرایط بهینه مشخص و مقادیر بهینه پارامترهای مختلف مورد بررسی تعیین گردید. مقدار ماده جاذب IZFN در محدوده ۰/۰۳ تا ۰/۳میلی‌گرم در لیتر ، غلظت رنگزا در محدوده ۱۰ تا ۷۰ میلی‌گرم در لیتر و محدوده مقدار pH ۱۱-۲ بود.

با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر، مقدار طول موج حداکثر یا مقدار λmax برابر با ۶۳۳ نانومتر برای رنگ به دست آمد [۱۶].

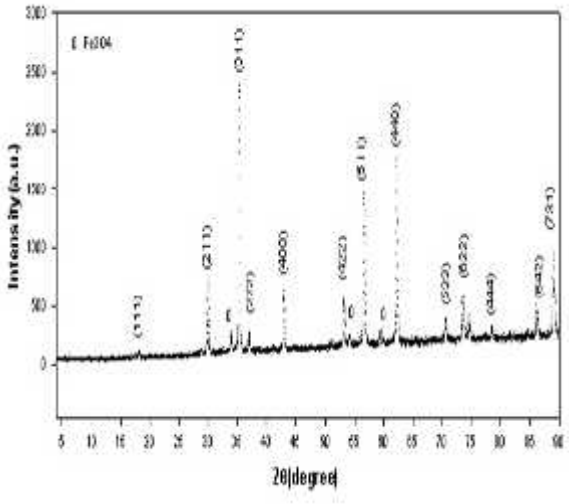
نتایج

شکل شماره ۲ تصویر الگوی پراش پرتو ایکس(X Ray Diffraction _XRD)مربوط به نانو جاذب IZFN را نشان می‌دهد که مقدار میانگین اندازه کریستالی D از پیک مربوط به ۳۱۱ و با استفاده از فرمول اسچرز و مقدار ۴۱/۴ نانومتر بدست آمد. طیف فوریه(Fourier-transform FTIR-infrared spectroscopy) در محدوده طیف جذبی

[Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2026-10-31]

[DOR: 20.1001.1.17353165.1396.16.9.5.3]

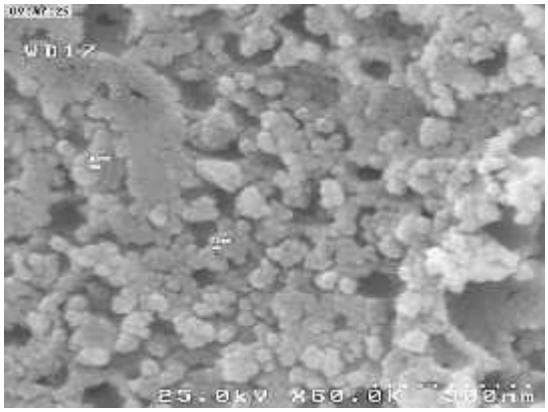
در محدوده ناحیه cm^{-1} ۳۰۰۰-۱۱۹۹ بررسی شده است که پیک ظاهر شده در ۱۱۹۹ مربوط به CH2، پیک ظاهر شده در ۱۲۸۴ مربوط به C=O، پیک ظاهر شده در ۲۹۵۶ مربوط به S=O و پیک ظاهر شده در ۱۷۱۴ مربوط به C-N و پیوند SO در آنزیم لاکاس است [۱۷].



θ ۲(درجه)

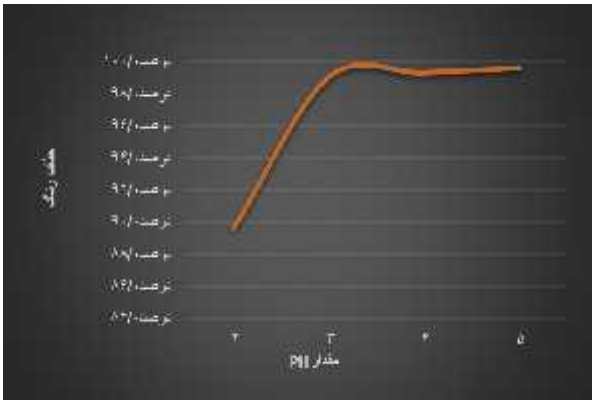
شکل ۲- طیف اشعه ایکس XRD

روش میکروسکوپ الکترونی Scanning electron microscope : تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی یا **Scanning electron microscope**(SEM) در بزرگنمایی ۱ میکرومتر در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به نتایج بدست آمده از روش SEM، از نظر ریخت‌شناسی و مورفولوژی نمونه از تعداد زیادی واحدهای خوشه‌ای (طنابی) شکل با اندازه‌های نسبتاً یکسان و با متوسط اندازه نانومتری و تجمعات ریسمانی شکل زیادی تشکیل شده است. هم‌چنین ذرات هشت وجهی و یکنواخت نشان دهند نمونه مورفولوژی داخلی است.



شکل ۳-تصویر میکروسکوپ الکترونی نگهدارنده کلسینه شده (بزرگنمایی × ۱۵۰۰۰)

برای تنظیم pH محلول رنگی، از اسید هیدروکلریک ۰/۱ نرمال و سود ۰,۱نرمال استفاده شد. نتایج نشان دهنده درصد حذف بیشتر رنگ توسط IZFN در۳/۴ =pH بود افزایش بیشتر pH تأثیری بر درصد حذف رنگ مستقیم سبز ۶ نداشت (نمودار ۱).

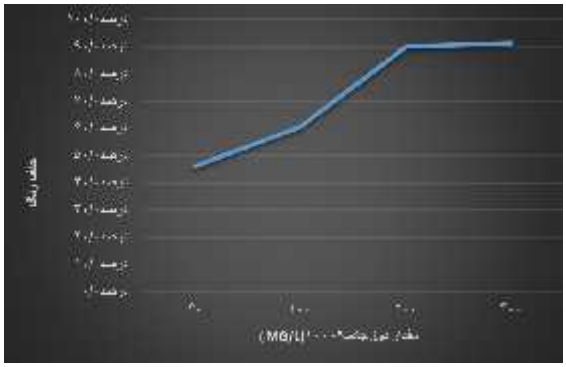


نمودار ۱- اثر pH بر روی درصد حذف رنگ با استفاده از IZFN

برای بررسی تأثیر مقدار جاذب، مقادیر مختلف از جاذب آنزیم دار IZFN در شرایط غلظت اولیه ۱۰میلی‌گرم بر لیتر و pH=۲ به کار گرفته شد. نتایج نشان داد بیشترین حذف رنگ با مقدار جاذب ۰/۲ میلی‌گرم بر لیتر، غلظت اولیه رنگ ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH= ۳/۴ و زمان تماس ۱۲۰ دقیقه به میزان ۹۵ درصد بود. با افزایش مقدار جاذب از ۰/۰۳میلی‌گرم بر لیتر به ۰/۲میلی‌گرم برلیتر

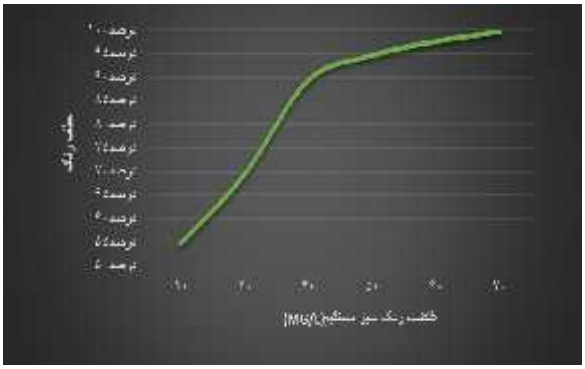
[Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2026-10-31]
[DOR: 20.1001.1.17353165.1396.16.9.5.3]

درصد حذف از ۴۶ به ۹۵ درصد افزایش یافت و با افزایش مقدار بیشتر درصد حذف تغییری نیافت (نمودار ۲).



نمودار ۲- تأثیر مقدار جاذب آنزیمی IZFN بر حذف رنگ

همبستگی بسیار بالایی میان مقدار حذف رنگ و غلظت اولیه رنگ وجود داشت. اثر مقدار حذف رنگ با غلظت اولیه رنگ با تعداد مکان‌های آنزیم‌دار موجود بر سطح جاذب برای حذف رنگ در ارتباط بود و با افزایش غلظت اولیه رنگ، درصد حذف افزایش یافت. (نمودار ۳)



نمودار ۳- تأثیر غلظت رنگ بر راندمان حذف به کمک IZFN

نتایج بدست آمده با استفاده از روش آماری Response Surface Method آنالیز شد. کلیه آزمایشات بر اساس طراحی آزمایش RSM با ۵ سطح و ۴ متغیر انجام شد و نوع طراحی بصورت Central Composite Design بود. برای این منظور جهت بررسی کارایی نانو ساختار آنزیمی تأثیر پارامترهایی همچون pH، زمان تماس (دقیقه)، غلظت نانوذرات (میلی‌گرم بر لیتر) و غلظت اولیه رنگ محلول (میلی‌گرم بر لیتر) به‌صورت مجزا برای هر یک از این ذرات بررسی گردید.

جدول ۲- محدوده متغیرها برای روش Central Composite Design

متغیرهای مستقل	سطوح				
	-α	-۱	۰	۱	+α
pH	۳	۴	۷	۸	۹
غلظت رنگ سبز ۶ (mg/L)	۱۰	۱۵	۲۵	۳۵	۱۰۰
زمان (دقیقه)	۶۰	۷۰	۸۰	۹۰	۱۲۰
نانو مواد ((mg/L)	۰/۰۳	۰/۱	۰/۲	۰/۴	۱

در نهایت از نرم‌افزار مینی تب Minitab Software Package برای طراحی و ارزیابی ۴ متغیر وابسته در ۵ سطح استفاده گردید و جواب نهایی با استفاده از معادله زیر محاسبه گردید. با توجه به جدول ۲ تعداد نمونه‌ها برآورد شدند.

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_j \cdot X_i + \sum \beta_{jj} \cdot X_j^2 + \sum \beta_{jk} \cdot X_j \cdot X_k$$

که در آن: Y: راندمان، β_0: نقطه تقاطع، β_j: ضریب خطی، β_{jj}: مجذور ضریب، β_{jk}: ضریب برهم کنش، $X_i, X_j^2,$ X_j, X_k: سطح متغیرهای مستقل است.

اثر مقدار جاذب آنزیمی بر میزان جذب رنگ سبز مستقیم ۶ در جدول ۳ آمده است.

[Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2026-10-31]

[DOR: 20.1001.1.17353165.1396.16.9.5.3]

جدول ۳- اثر مقدار جاذب آنزیمی بر میزان جذب رنگ سبز مستقیم ۶

راندمان رنگزدایی (درصد)	مقدار رنگ جذب شده (میلی‌گرم بر گرم)	غلظت ثانویه (میلی‌گرم بر لیتر)	مقدار جاذب (میلی‌گرم بر لیتر)
۴۵/۵	۰/۰۱۶	۰/۰۱۳	۰/۰۳
۶۰	۰/۰۴	۰/۰۶	۰/۱
۹۵	۰/۰۱	۰/۱۹	۰/۲
۹۵	۰/۰۲	۰/۳۸	۰/۴

بحث

با افزایش pH، میزان یون‌های هیدروکسیل در محلول افزایش یافت که باعث می‌شود سطح جاذب، پروتون از دست داده و بار منفی سطح جاذب مورد استفاده، تقویت گردد. بدین ترتیب، میزان نیروی جذب الکترواستاتیکی بین رنگ که دارای بار مثبت است، و سطح جاذب افزایش می‌یابد و به دنبال آن جذب رنگ نیز تا حد اشباع افزایش یافته و سپس ثابت خواهد شد.علت این امر حضور گروه‌های سطحی دارای بار منفی می‌باشد که مانع از جذب یون‌های با بار منفی شده و برای جذب یون‌های کاتیونی کاربردی‌تر است. بنابراین کارایی فرایند جذب به شدت وابسته به گروه‌های عاملی موجود روی سطح برای جذب یک نوع آلاینده خاص است [۲۰-۱۸].

افزایش حذف با افزایش مقدار جاذب به علت افزایش سطح جاذب و میزان دسترسی بیشتر به مکان‌های جذب و تجزیه آنزیمی است زیرا با افزایش سطح فعال کاتالیست، مقدار رنگبری نیز افزایش می‌یابد. دلیلی که برای این موضوع می‌توان بیان نمود، همپوشانی محل‌های جذب بر سطح جاذب و تجزیه آنزیمی در فاز نخست است و سپس این تجمیع توان‌ها منجر به ثبات در تعداد محل‌های جذب و در نتیجه ثبات در راندمان و میزان جذب شده است. با افزایش مقدار جاذب تعداد مکان‌های آزاد برای جذب افزایش می‌یابد، تا جایی که تمام مولکول‌های رنگ، جذب مکان‌های فعال آنزیمی بر روی سطح جاذب می‌شوند و افزایش بیشتر مقدار جاذب (با ثابت ماندن غلظت رنگ) و در نتیجه افزایش بیشتر سطوح آزاد، موجب خالی ماندن آن‌ها می‌شود. به همین دلیل درصد جذب، ثابت مانده و ظرفیت جذب تعادلی (Q_e) کاهش می‌یابد.

نتایج این مطالعه با نتایج تحقیق Moussavi و همکاران بر روی حذف رنگ آزو نارنجی ۷ بوسیله جاذب نانولوله‌های کربنی تک لایه یا SWN (Single Walled carbon Nanotubes) [۲۱] و همچنین نتایج تحقیق Sheshmani و همکاران بر روی حذف رنگ آزو نارنجی بوسیله جاذب کیتوزان[۲۲]همخوانی قابل ملاحظه‌ای دارد. در این مطالعه، با افزایش زمان تماس راندمان جذب رنگ زیادتر می‌شود که این ناشی از تعداد برخوردها و احتمال برخوردهای بیشتر میان رنگ و جاذب است، این نتایج با دست‌آورد مطالعات Hamzeh و همکاران در کرج جهت حذف رنگ آزو نارنجی ۷ [۲۳] و مطالعه Greluk و Hubicki جهت حذف رنگ بلک۵ همخوانی دارد [۲۴].

[Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2026-10-31]

[DOR: 20.1001.1.17353165.1396.16.9.5.3]

همبستگی بسیار بالایی میان مقدار حذف رنگ و غلظت اولیه رنگ وجود دارد. اثر مقدار حذف رنگ با غلظت اولیه رنگ، با تعداد مکان‌های آنزیم‌دار موجود بر سطح جاذب برای حذف رنگ در ارتباط است. با افزایش غلظت رنگ، درصد حذف رنگ از محیط افزایش می‌یابد که دلیل آن وجود مکان‌های در دسترس برای غلظت‌های بالاتر در فعالیت آنزیمی جاذب است. بنابراین، با افزایش غلظت رنگ، تعداد جایگاه‌های در دسترس برای اشغال همچنان وجود دارد و در نتیجه راندمان فرایند افزایش یافته است

نتیجه‌گیری

نتایج این تحقیق نشان می‌دهد نانو ساختار فریت روی (ZFN) اصلاح شده با آنزیم (IZFN) به دلیل دارا بودن مساحت سطح بالا و فرایندهای آنزیمی، جاذبی مؤثر در حذف رنگ از پساب‌های نساجی و رنگی می‌باشد و جذب رنگ بر روی این جاذب با قدرت جذب و انرژی بیشتری انجام می‌شود. بنابراین، جاذب‌های نوین اصلاح‌یافته آنزیمی در حذف رنگ‌های آلاینده مؤثرتر هستند و مدل هم‌دمای جذب مربوط به آن (چگونگی فعل و انفعالات جاذب و جذب شونده) از مدل لانگمیر پیروی می‌کند.

از آنجا که این مطالعه آزمایشگاهی است، برای بهره‌گیری از آن در مقیاس صنعتی باید تحقیقات وسیع‌تری در خصوص مکانیزم جذب و وجود داده‌های تجربی در مورد این جاذب نانو ساختار آنزیمی انجام پذیرد. همچنین با توجه به مسائل تهیه مواد مصرفی و تجهیزات مورد نیاز محدودیت هایی در مقیاس گسترده وجود خواهد داشت.

تشکر و قدردانی

این پژوهش با همکاری و حمایت مالی دانشگاه حضرت معصومه(س)-قم انجام گردیده است که بدینوسیله از ریاست آن دانشگاه و معاونت محترم آموزشی و پژوهشی سپاسگزاری می گردد.

References

[1] Ata-Allah S, Yehia M. Transport properties and conduction mechanisms in CuFe 2 O 4 and Cu 1− xZnxGa 0.3 Fe 1.7 O 4 compounds. *Physica B: Condensed Matter* 2009; 404(16): 2382-8.

[2] Cristovão RO. Degradation of dye-containing textile effluents by enzymatic catalysis: Universidade do Porto (Portugal); 2010.

[3] El Hiti M. Dielectric behavior and ac electrical conductivity of Zn-substituted Ni

[Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2026-10-31]

[DOR: 20.1001.1.17353165.1396.16.9.5.3]

Mg ferrites. *J Magn Magn Mater* 1996; 164(1-2): 187-96.

[4] Mane VS. Mall ID, Srivastava VC. Use of bagasse fly ash as an adsorbent for the removal of brilliant green dye from aqueous solution. *Dyes Pigm* 2007; 73(3) 269-78

[5] Donia AM, Atia AA, Al-amrani WA, El-Nahas AM. Effect of structural properties of acid dyes on their adsorption behaviour from aqueous solutions by amine modified silica. *J Hazard Mater* 2009; 161(2) 1544-50.

[6] Asouhidou DD, Triantafyllidis KS, Lazaridis NK, Matis KA. Adsorption of Remazol Red 3BS from aqueous solutions using APTES- and cyclodextrin-modifiedHMS-type mesoporous silicas. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 2009; 346(1): 83-90.

[7] Taguchi A, Schüth F. Ordered mesoporous materials in catalysis. *Microporous Mesoporous Mater*. 2005; 77(1): 1-45

[8] Xiao X, Zhang F, Feng Z, Deng S, Wang Y. Adsorptive removal and kinetics of methylene blue from aqueous solution using NiO/MCM-41 composite. *Physica E Low Dimens Syst Nanostruct* 2015; 6(5): 4-12.

[9] Hou H, Zhou R, Wu P, Wu L. Removal of Congo red dye from aqueous solution with hydroxyapatite/chitosan composite. *Chem Eng J* 2012; 21(1): 336-34.

[10] Paul M, Pal N, Bhaumik A. Selective adsorption and release of cationic organic dye molecules on mesoporous borosilicates. *Mater Sci Eng, C* 2012; 32(6): 1461-8.

[11] Zaki HM. AC. Conductivity dependence of the dielectric properties for copper doped magnetite. *Physica B* 2005; 36(3): 232-44.

[12] Chen Z, Zhou L, Zhang F, Yu C, Wei Z. Multicarboxylic hyperbranche polyglycerol modified SBA-1 for the adsorption of cationic dyes and copper ions from aqueous media. *Appl Surf Sci* 2012

[13] Fawzi AS, Sheikh A, Mathe V. Structural, dielectric properties and AC conductivity of Ni (1− x) Zn x Fe 2 O 4 spinel ferrites. *J Alloys Compd* 2010; 502(1): 231-7.

[14] Melagiriyappa E, Jayanna H, Chougule B. Dielectric behavior and ac electrical conductivity study of Sm 3+ substituted Mg–Zn ferrites. *Mater Chem Phys* 2008; 112(1): 68-73

[Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2026-10-31]

[DOR: 20.1001.1.17353165.1396.16.9.5.3]

[15] Hashim M, Kumar S, Shirsath SE, Mohammed E, Chung H, Kumar R. Studies on the activation energy from the ac conductivity measurements of rubber ferrite composites containing manganese zinc ferrite. *Physica B: Condensed Matter* 2012; 407(21): 4097-103.

[16] Mahalakshmi S, Manja KS. Ac electrical conductivity and dielectric behavior of nanophase nickel ferrites. *J Alloys Compd* 2008; 457(1): 522-5.

[17] Michniewicz A, Ledakowicz S, Ullrich R, Hofrichter M. Kinetics of the enzymatic decolorization of textile dyes by laccase from Cerrena unicolor. *Dyes and pigments* 2008; 77(2): 295-302.

[18] Batoo KM. Study of dielectric and impedance properties of Mn ferrites. *Physica B: Condensed Matter* 2011; 406(3): 382-7.

[19] Nasir S, Asghar G, Muhammad AM, Anis-ur-Rehman M. Structural, dielectric and electrical properties of zinc doped nickel nanoferrites prepared by simplified sol-gel method. *J Sol-Gel Sci Technol* 2011; 59(1): 111-6.

[20] Baocheng QU, Jiti ZH, XIANG X, ZHENG C, Hongxia ZH, Xiaobai ZH. Adsorption behavior of Azo Dye CI Acid Red 14 in aqueous solution on surface soils. *J Environ Sci* 2008; 1; 20(6): 704-9.

[21] Moussavi SP, Emamjomeh MM, 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* 2014; 15; 12(11): 907-18.

[22] 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; 31; 68: 218-24.

[23] Hamzeh Y,Izadyar S.Azadeh E, Abyaz A,AsadollahiY.Application of Canola StalksWaste as Adsorbent of Acid Orange7fromAqueous Solution. *J Health &Environ* 2011; 4(1): 49-56. [Farsi]

[24] Greluk M, Hubicki Z .Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of reactive black 5 removal by acid acrylic resins. *Chemical Eng* 2010; 162(3): 919-26

[Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2026-10-31]

[DOR: 20.1001.1.17353165.1396.16.9.5.3]

[25] Daneshvar N, Rasoulifard MH, Khataee AR, Hosseinzadeh F. Removal of CI Acid Orange 7 from aqueous solution by UV irradiation in the presence of ZnO nanopowder. *J Hazard Mater* 2007; 8; 143(1): 95-101.

[26] 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 1; 278(1): 219-26.

[Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2026-10-31]

[DOR: 20.1001.1.17353165.1396.16.9.5.3]

Removal of Green 6 Direct Dye from Aqueous Solutions Using Immobilized Laccase Enzyme on Zinc Ferrite Nanoparticle

R. Armand[1], G. Rigi[2], R. Alizadeh[3]

Received: 08/07/2017 Sent for Revision:16/09/2017 Received Revised Manuscript: 31/10/2017 Accepted: 22/11/2017

Background and Objective: Manufactured wastewater management of industrial units containing toxic pollutants is essential for environmental protection. Considering the great applications and effects of using the nanomaterial and nanotechnology in the field of environmental protection, the nanoparticle of $ZnFe_2O_4$ has been used as a basic particle. On the other hand, enzyme processes, due to their low costs and cheapness, can be used as the new and efficient processes for decolorization from wastewater. Therefore, the aim of this study was to evaluate the efficiency of removal of green 6 direct dyes from aqueous solutions using immobilized laccase enzyme on zinc ferrite nanoparticle.

Materials and Methods: First, the magnetic zinc ferrite nanoparticles ($ZnFe_2O_4$) were synthesized using sol-gel method. Then, by immobilizing laccase enzyme onto it and enzyme activation of the nanoparticles, it was used to remove green 6 direct dye from the aqueous solution. Long-life catalytic converters have been used to immobilize the enzyme on the surface of nanoparticles. In order to study the physical properties of the synthesized nanoparticles, Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) pattern and scanning electron microscopy (SEM) were used. The investigated conditions included contact time (120-160 minutes), adsorbent dosage (0.1-1mg/l), pH (3,4,7,8,9) and initial color concentration (10 to 100 mg /l).

Results: The results of the study showed a spherical and even crystalline structure of the enzymatic nanoparticles, with an average size of approximately equal to 23 to 40 nm. Photometric studies of the immobilized enzyme on zinc nanoparticle (IZFN) spectra at 1199, 1284, 2956 and 1714 peaks confirmed the CH_2 group of triethoxymethylsilane, the peptide bond c = o group, as well as the S = O and C-N groups of the SO group in the Lacas enzyme. Therefore, the nanoscale composition of the enzyme immobilizing layers was confirmed. The maximum removal of color was 95% with the adsorbent dose of 0.2 mg/L, at the initial concentration of 10 mg /L, pH = 3.4 and the contact time of 120 minutes

Conclusion: The combination of the immobilized enzyme layers made in this study with immobilized enzyme on zinc nanoparticle can be a suitable adsorbent for the removal of dye contamination, especially the green 6 direct dyes from fabric dyeing wastewaters, as compared to the other similar nanoparticles.

Key words: Immobilized laccase, Enzymatic system, Decolorization، ZFN nanoparticle, Green 6 direct color

Funding: This study was funded by Behbahan Khatam Alanbia University of Technology

Conflict of interest: None declared.

How to cite this article: Armand R, Rigi G, Alizadeh R. Removal of Green 6 Direct Dye from Aqueous Solutions Using Immobilized Laccase Enzyme on Zinc Ferrite Nanoparticle. *J Rafsanjan Univ Med Sci* 2017; 16(9): 857-68. [Farsi]

1- ***Department of Biology, Faculty of Science, Behbahan Khatam Alanbia University of Technology, Behbahan, Iran***
2- ***Department of Genetics, Faculty of Science, University of Shahrekord, Shahrekord, Iran***
3- ***Assistant Prof., Faculty of Science, Hazrate Masomeh University, Qom, Iran***
(Corresponding Author) Tel: (061) 5271372, Fax: (061) 5271372, E-Mail: alizadeh@hmu.ac.ir

[Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2026-10-31]

[DOR: 20.1001.1.17353165.1396.16.9.5.3]