مقاله پژوهشی
مجله دانشگاه علوم پزشکی رفسنجان
دوره ۱۶، اردیبهشت ۱۳۹۶، ۱۳۰-۱۱۷

مقایسه کارایی پودر سنگ مرمر خام و کلسینه شده در حذف رنگ اسید اورنج ۷ از محلول آبی

ام‌البنین سندی[۱]، روح‌اله میرزایی[۲]

دریافت مقاله: ۹۵/۱۲/۴ ارسال مقاله به نویسنده جهت اصلاح: ۹۵/۱۲/۲۲ دریافت اصلاحیه از نویسنده: ۹۶/۲/۱۳ پذیرش مقاله: ۹۶/۲/۱۶

چکیده

زمینه و هدف: همواره یافتن جاذب ارزان‌قیمت و همچنین یافتن روش اصلاح ساده جهت افزایش کارایی آن جهت حذف آلاینده‌های زیست‌محیطی اهمیت دارد. هدف این مطالعه بررسی کارایی فرآیند کلسینه کردن در افزایش کارایی پودر سنگ مرمر خام در حذف رنگ اسید اورنج ۷ از محلول آبی است.

مواد و روش‌ها: در این تحقیق آزمایشگاهی پارامترهای غلظت اولیه، زمان تماس، pH و مقدار جاذب در فرآیند حذف رنگ از محلول آبی بررسی شد. جهت تعیین مشخصات ذرات پودر سنگ مرمر خام (RPMW) و کلسینه (CPMW) از آنالیزهای FT-IR، XRD و SEM استفاده شد. داده‌ها با مدل‌های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ و مطالعات سینتیک جذب آنالیز شدند. جهت تحلیل داده‌ها از رگرسیون خطی و پارامتر R^2 استفاده گردید.

یافته‌ها: بالاترین کارایی حذف رنگ در pHهای ۱۲ و ۷ به ترتیب برای جاذب‌های RPMW و CPMW به دست آمد. با افزایش زمان تماس از ۵ به ۱۸۰ دقیقه، کارایی حذف رنگ توسط دو جاذب افزایش یافت. بیشترین مقدار حذف رنگ برای جاذب‌های RPMW و CPMW به ترتیب در غلظت‌های ابتدایی ۵ و ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به میزان ۵۳/۵۴٪ و ۹۴/۴۵٪ به دست آمد. با افزایش مقدار جاذب کارایی حذف توسط هر دو جاذب افزایش یافت. نتایج نشان داد که حذف رنگ توسط دو جاذب از مدل ایزوترمی لانگمویر (R^2 =٪۹۹) و سینتیک جذب از مدل شبه مرتبه دوم (R^2=٪۹۹) پیروی کرد.

نتیجه‌گیری: فرآیند کلسینه کردن باعث افزایش ۴۰ برابری حذف رنگ شد و ازاین‌رو، می‌توان از پودر سنگ مرمر کلسینه شده به‌عنوان جاذبی کارآمد و ارزان برای حذف رنگ از محلول آبی استفاده نمود.

واژه‌های کلیدی: جذب سطحی، پودر سنگ مرمر، رنگ اسید اورنج ۷، کلسینه شدن

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد محیط‌زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم زمین دانشگاه کاشان، کاشان، ایران
۲- (نویسنده مسئول) استادیار محیط‌زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم زمین، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران
تلفن: ۵۵۹۱۳۲۲۸-۰۳۱، دورنگار: ۰۳۱۵۵۹۱۳۲۲۲، پست الکترونیکی: rmirzaei@kashanu.ac.ir

مقدمه

پیشرفت سریع و روزافزون علم و فناوری و افزایش کمی و کیفی تولیدات صنعتی و نیز آلاینده‌های مختلف، به‌صورت یکی از عوامل مخاطره‌آمیز برای محیط‌زیست در آمده است. سالانه در جهان بیش از ده هزار نوع مختلف از رنگ‌های سنتزی تولید می‌گردد که کارکرد گسترده‌ای را در صنایع مختلف به خود اختصاص می‌دهند [۱]. صنایع مختلفی مانند نساجی، کاغذ و چرم برای رنگ‌کردن کالاهای خود از مواد رنگ‌زای سنتزی استفاده می‌کنند.

روش‌های مختلفی مانند جذب سطحی، نانوفیلتراسیون، ازوناسیون، الکتروشیمیایی و نظایر آن‌ها جهت حذف رنگ از محلول آبی وجود دارد. در مقایسه با دیگر روش‌ها، روش جذب سطحی مزایای بیشتری در تصفیه پساب‌های رنگی دارد [۲]. اگرچه برای فرآیند جذب سطحی تاکنون، جاذب‌های مختلفی ارائه شده است که کارایی برخی از آنها مانند کربن فعال نیز ثابت شده است، اما محققان همیشه به دنبال جاذب‌های ارزان‌قیمت برای کنترل آلودگی آب هستند. به این منظور تلاش‌های زیادی برای یافتن یا ساختن جاذب‌های کم‌هزینه صورت گرفته است [۵-۳].

معمولاً برای ارزان بودن یک جاذب نیاز است تا از مواد اولیه ارزان‌قیمت استفاده شود. مواد اولیه ارزان معمولاً از ضایعات کشاورزی، ضایعات معدنی و ساختمانی تهیه می‌شوند. به‌هرحال، مشکلی که این ضایعات برای جذب دارند این است که در مقابل جاذب‌های نانومقیاس ممکن است کارایی پایین‌تری داشته باشند؛ ازاین‌رو، محققان سعی می‌کنند تا با روش‌های مختلفی کارایی آن‌ها را افزایش دهند تا ضمن ارزان بودن، از نظر کارایی، قابل‌رقابت با سایر جاذب‌های موجود در بازار باشند. چنین روش‌های اصلاح بسیار متفاوت‌اند که از جمله آن‌ها می‌توان به روش‌های ترکیب نانوذرات و یا سایر گروه‌های عاملی، تیمار کردن با اتانول و شستن با اسید نیتریک، روش کلسینه کردن و ... اشاره نمود. مشخص است همانند انتخاب خود ماده اولیه، روش اصلاح ارزان نیز نسبت به سایر روش‌ها دارای اولویت است [۵-۴].

به‌هرحال تاکنون قابلیت مواد ارزان‌قیمت مختلفی مانند خاکستر استخوان [۴]، پسماند لیگنوسلولزی گیاه کانولا [۵]، پسماند سویا [۶]، گل قرمز [۷] و... برای جذب رنگ اسید اورنج ۷ از محلول آبی بررسی شده است؛ اما افزایش کارایی چنین جاذب‌هایی همیشه موضوعی جذاب برای محققان است. بنابراین یافتن روش‌هایی که بتواند با کمترین هزینه، کارایی جاذب را افزایش داد بسیار مهم است.

پساب صنعت نساجی، پیچیده و حاوی مواد شیمیایی مختلف مانند رنگ‌های مختلف است و کیفیت این فاضلاب با گذشت زمان تغییر می‌کند و ورود آن‌ها به محیط‌زیست یک تهدید جدی بر سلامت انسان و اکوسیستم تلقی می‌گردد. بر این اساس، لزوم انتخاب کارآمدترین نوع از فناوری با حداقل هزینه جهت حذف و جداسازی این ترکیبات از محلول آبی لازم به نظر می‌رسد. نتایج حاصل از بررسی‌های مختلف و آمار تولید سنگ مرمر در کشور نشان می‌دهد که سالانه حجم زیادی از ضایعات سنگ مرمر در طول شکل دادن، برش و پردازش سنگ مرمر به دست می‌آید، به‌طوری‌که حدود ۲۵ درصد از سنگ مرمر پردازش‌شده تبدیل به گردوغبار و پودر می‌شود. از جمله مزایای این جاذب می‌توان به در دسترس بودن و ارزان

بودن آن اشاره کرد. با توجه به ساختار شیمیایی این سنگ و در دسترس و ارزان بودن آن، می‌توان گفت استفاده از این مواد در مقایسه با سایر موادی که در جذب به کار برده می‌شود، مقرون‌به‌صرفه و اقتصادی خواهد بود [۸]. ازاین‌رو، در این پژوهش تلاش شده است تا تنها با اضافه کردن فرآیند کلسینه کردن، کارایی جاذب ارزان‌قیمت پودر سنگ مرمر بهبود یابد. بنابراین، هدف این پژوهش بررسی مقایسه‌ای کارایی و قابلیت پودر سنگ مرمر خام (Raw Powder Marble Waste) و پودر سنگ مرمر کلسینه شده (Calcined Powder Marble Waste) به‌عنوان جاذب‌های ارزان‌قیمت و در دسترس برای حذف رنگ اسید اورنج ۷ از محلول آبی است.

مواد و روش‌ها

آزمایش‌های جذب سطحی توسط پودر سنگ مرمر به‌طور تجربی و در مقیاس آزمایشگاهی و به‌طور ناپیوسته در آزمایشگاه محیط زیست دانشگاه کاشان در بازه زمانی مهر لغایت اسفند ۱۳۹۵ انجام شده است. پودر سنگ مرمر از کارگاه سنگ‌بری کاشان تهیه شد و جهت حذف ناخالصی‌های اولیه چندین بار توسط آب مقطر شسته شد و توسط الک استاندارد ASTM با مش ۰/۰۶۳ میلی‌متر دانه‌بندی گردید و به مدت ۲ ساعت توسط آون با دمای ۱۲۵ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد [۹].

به‌منظور آماده‌سازی جاذب پودر سنگ مرمر کلسینه‌شده، پس از انجام مراحل فوق پودر سنگ مرمر خام به مدت ۲ ساعت در دمای ۹۵۰ درجه سلسیوس توسط کوره الکتریکی (مدل V.S.Co.SANEE ساخت ایران) حرارت داده شد و سپس در دمای اتاق سرد شد و برای استفاده بعدی در جای خشک نگهداری گردید [۱۰]. رنگ اسید اورنج ۷ یک ترکیب آنیونی با فرمول شیمیایی $C_{16}H_{11}N_2Nao_4S$ و وزن مولکولی ۳۵۰/۳۲ می‌باشد و این رنگ از شرکت الوان ثابت کاشان خریداری شد. متغیرهای موردبررسی در این پژوهش شامل غلظت اولیه (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰،۶۰، ۳۰۰، ۵۰۰، ۷۰۰، ۱۰۰۰، ۱۲۰۰، ۱۵۰۰، ۲۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) و مقدار جاذب (۰/۰۵، ۰/۲۵، ۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲ گرم در لیتر)، pH (۱، ۲، ۳، ۵، ۷، ۹، ۱۱، ۱۲) و زمان تماس (۵، ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۷۵، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰، ۱۸۰ دقیقه) بوده است [۹].

تنظیم pH محلول با دستگاه pHمتر مدل Metrohem ساخت کشور سوئیس و با استفاده از محلول ۱ و ۰/۱ مولار اسیدکلریدریک و هیدروکسید سدیم انجام شد. آنالیزهای شناسایی ساختار جاذب با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (Environmental Scaning Electron Microscopy) (مدل XL30 ESEM، ساخت کشور Philips هلند) و پراش پرتو ایکس (X- Ray Diffraction) (مدل Philips Xpert prompd، ساخت کشور هلند) انجام گردید. همچنین آنالیز طیف‌سنج مادون‌قرمز (FT-IR) به‌منظور شناسایی گروه‌های عاملی سطح جاذب به‌وسیله دستگاه (Fourier transfom FT-IR infrared spectroscopy مدل Magna- IR ساخت شرکت Nicolet آمریکا انجام شد. جهت بررسی پارامترهای مختلف بر روی کارایی حذف رنگ، یکی از پارامترها تغییر داده شد و سایر پارامترها ثابت نگه داشته شد و به این صورت کارایی حذف محاسبه گردید. سنجش غلظت در نمونه‌های استاندارد و مجهول با استفاده دستگاه UV Visible اسپکتروفتومتری مدل Unico2100 ساخت

کشور آمریکا و رسم منحنی کالیبراسیون در طول موج ۴۷۷ نانومتر انجام شد. برای محاسبه درصد راندمان حذف و میزان جذب به ترتیب از روابط ۱ و ۲ استفاده شد.

$$RE=\left(\frac{C_0-C_t}{C_0}\right)*100 \quad (1)$$

$$q_t=\left(\frac{C_0-C_t}{W}\right)V \quad (2)$$

در این معادله‌ها، C_0 غلظت اولیه و C_t غلظت در زمان t برحسب میلی‌گرم بر لیتر، q_t ظرفیت جذب برحسب میلی‌گرم بر گرم، V حجم محلول برحسب لیتر و W جرم جاذب برحسب گرم است [۷]. همچنین از دو مدل ایزوترم فروندلیچ و لانگمویر برای بررسی پدیده‌های جذب استفاده شد که معادله آن‌ها به ترتیب به‌صورت زیر است.

$$C_e/q_e = \frac{1}{k_L q_m} + C_e/q_m \quad (3)$$

در این معادلات، c_e غلظت تعادلی رنگ در محلول (میلی‌گرم بر لیتر)، q_e مقدار جذب تعادلی (میلی‌گرم بر گرم)، q_m حداکثر ظرفیت جذب سطحی (میلی‌گرم بر گرم) و k_L ثابت لانگمویر و q_m نشان‌دهنده ظرفیت جذب است.

$$\log q_e = \log k_f + 1/n (\log c_e) \quad (4)$$

در این معادله k_f و n به ترتیب ثابت فروندلیچ هستند که به ترتیب بیان‌کننده مقدار جذب رنگ به ازای هر واحد غلظت تعادل است و n نحوه توزیع ذرات مواد جذب‌شونده متصل‌شده به سطح ماده جاذب است [۱۱]. همچنین به‌منظور محاسبه ثابت سرعت جذب، دو مدل سینتیک شبه‌مرتبه اول و شبه‌مرتبه دوم استفاده شد که رابطه خطی این دو مدل به ترتیب به‌صورت معادله ۵ و ۶ است.

$$q_t = q_e[1-\exp(-k_1 t)] \quad (5)$$

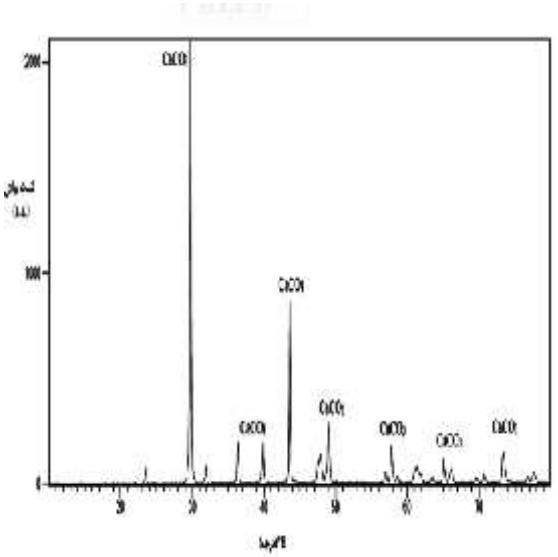
$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303}.\ t \quad (6)$$

در این معادلات، q_t و q_e به ترتیب مقدار رنگ جذب‌شده (میلی‌گرم بر گرم) در زمان t (دقیقه) و در زمان تعادل و k_1 ثابت معادله (min^{-1}) است [۱۲-۱۳].

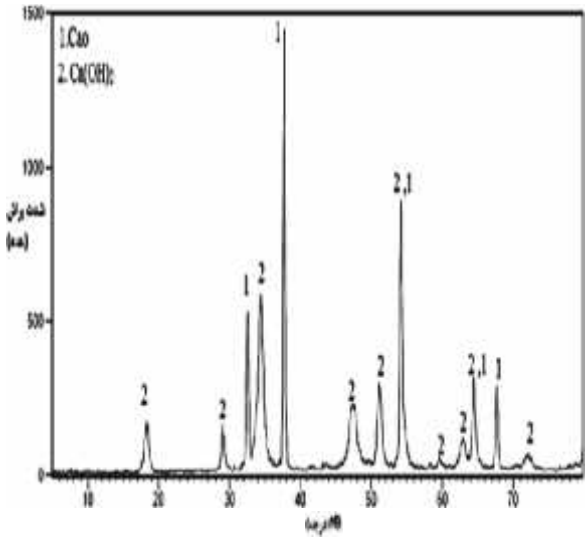
کلیه آزمایش‌های این تحقیق سه بار برای هر متغیر انجام شد و میانگین نتایج آن‌ها، در تحلیل نتایج به کار برده شد. برای تجزیه و تحلیل داده‌ها از نرم‌افزار Excel نسخه ۲۰۱۳ و آزمون رگرسیون و ضریب R^2 استفاده شد.

نتایج

شکل ۱ الگوی طیف‌سنج پراش اشعه ایکس (XRD) از ذرات پودر سنگ مرمر را نشان می‌دهد. ذرات RPMW دارای پیک‌هایی در زاویه‌های مختلف از ساختار مکعبی لوزی پهلو (Rhombohedral)، می‌باشند. پیک ۲۹/۷۷ درجه مربوط به حضور کربنات کلسیم بوده که در سنتز ذرات RPMW مورد استفاده قرار گرفته است. بنابراین، الگوی XRD، سنتز ذرات کربنات کلسیم $CaCO_3$ را تأیید می‌کند. نتایج حاصل از الگوی XRD مربوط به ذرات CWMP در شکل ۲ نشان داده شده است. ذرات CPMW دارای پیک‌هایی در زوایای مختلف از ساختار مکعبی (Cubi) ذرات CPMW می‌باشند. مطابق با این الگو، ذرات CPMW دارای اکسید کلسیم Cao، هیدروکسید کلسیم $CaOH_2$ می‌باشند و پیک ۳۷/۶۶ مربوط به حضور ترکیب اکسید کلسیم Cao بوده که در سنتز ذرات CPMW مورد استفاده قرار گرفته است.

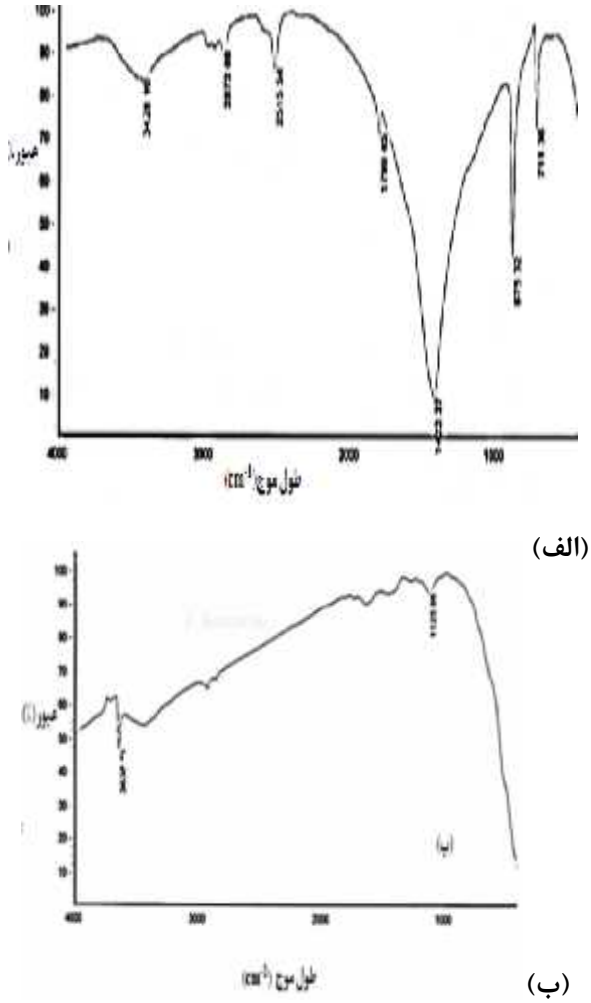


شکل ۱- الگوی طیف‌سنج پراش اشعه ایکس از ذرات پودر سنگ مرمر خام



شکل ۲- الگوی طیف‌سنج پراش اشعه ایکس از ذرات پودر سنگ مرمر کلسینه‌شده

روش FT-IR برای شناسایی گروه‌های سطحی مواد بکار می‌رود. هر نوع گروه سطحی طول موج خاصی از موج IR را جذب می‌کند. طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) مربوط به ذرات RPMW در شکل (۳، الف) نشان داده‌شده است. پیک‌های ۷۱۱ و ۸۷۵ مربوط به گروه عاملی Mg-O است [۱۴]. پیک ۱۴۲۲ مربوط به ارتعاشات خمشی C-O در گروه عاملی کربوکسیل می‌باشد. پیک ۱۷۹۹ مربوط به کشش C=O در گروه عاملی کربونیل (Carbonyl group) است. پیک ۲۵۱۵ مربوط به گروه کربنات می‌باشد [۱۶-۱۵]. طیف FT-IR مربوط به ذرات CPMW در شکل (۳، ب) نشان داده شده است که پیک ۲۸۷۲ و ۳۴۲۸ به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی متقارن در گروه‌های عاملی CH_3 و O-H و H-OH است [۱۸-۱۷]. همان‌طورکه مشخص است فرآیند کلسینه شدن باعث شده است گروه‌های عاملی سطح جاذب تغییر کند.

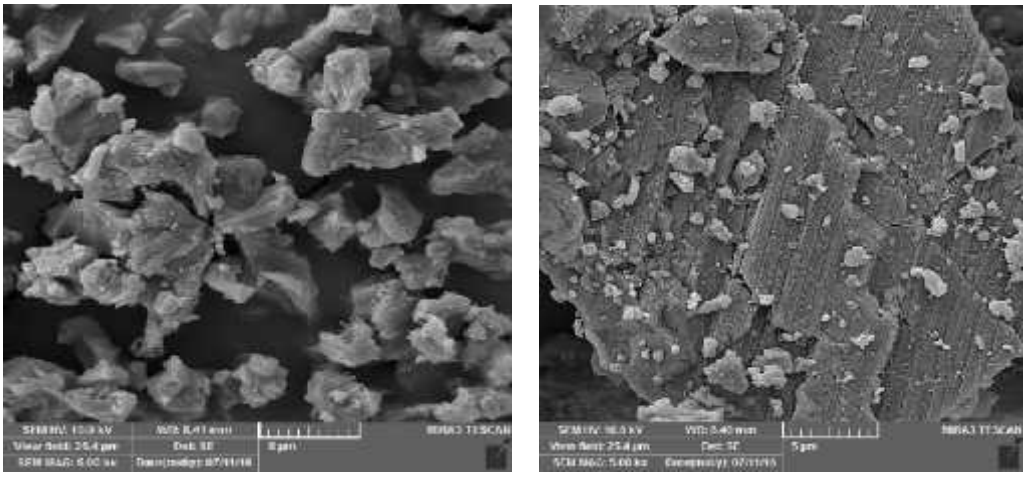


(الف)

(ب)

شکل ۳- طیف FT- IR جاذب‌های (الف) RPMW (ب) CPMW

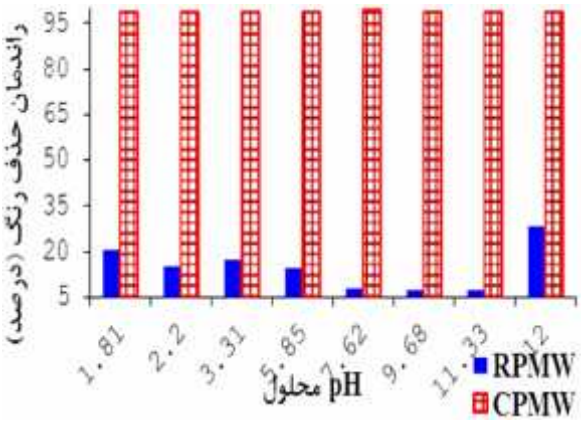
تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) در ابعاد ۵ میکرومتر مربوط به ذرات RPMW و CPMW در شکل ۴ آورده شده است. بر اساس این تصاویر، جاذب CPMW دارای سطحی متخلخل و ناهمگن و پرمنفذی نسبت به RPMW است که این عامل می‌تواند سطح تماس زیادی برای حذف رنگ ایجاد کند. همچنین فرآیند جذب رنگ در اندازه حفرات اثرگذار بوده است. اندازه جاذب پارامتری مهم و تأثیرگذار بر روند جذب سطحی است



(الف) (ب)

شکل ۴- تصاویر میکروسکوپی (SEM) جاذب‌های موردمطالعه: (الف) RPMW (ب) CPMW

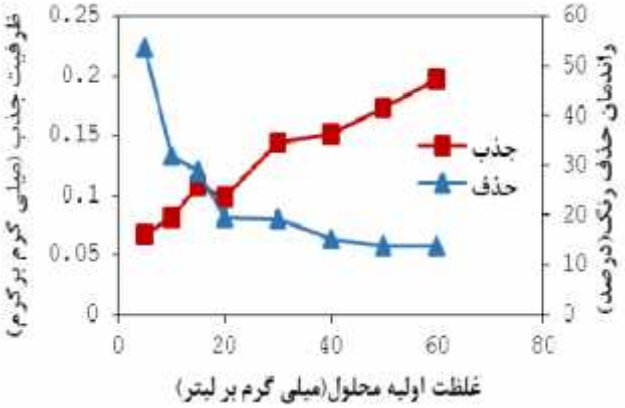
نتایج حاصل از تأثیر pH در حذف مولکول‌های رنگ اسید اورنج ۷ توسط جاذب‌های RPMW و CPMW در نمودار ۱ نشان داده شده است. با توجه به نمودار ۱ مشخص است که حداکثر درصد حذف برای جاذب RPMW در pH برابر با ۱۲ به دست آمد که این مقدار برابر با ۲۸/۵۳٪ بود؛ درحالی‌که مقدار حداکثر درصد حذف رنگ توسط جاذب CPMW در pH های مختلف تقریباً برابر است و افزایش pH هیچ تأثیری در حذف مولکول‌های رنگ اسید اورنج نداشته است و در تمام pHها، درصد حذف بیش از ۹۵٪ بوده است که این موضوع نشان‌دهنده افزایش چشمگیر کارایی جاذب در اثر فرآیند کلسینه کردن است.



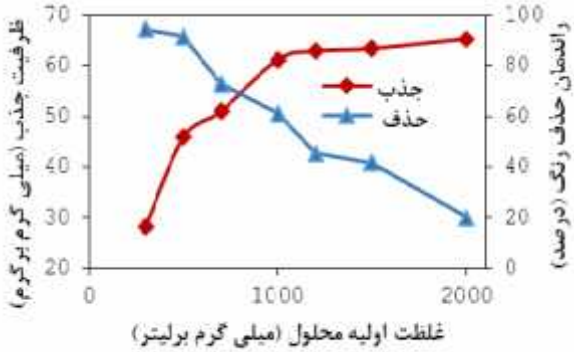
نمودار ۱- تأثیر مقادیر pH بر حذف رنگ اسید اورنج ۷ به‌وسیله جاذب معدنی RPMW و CPMW (غلظت اولیه ۵ میلی‌گرم بر لیتر برای جاذب RPMW و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر برای جاذب CPMW، مقدار جاذب ۱ گرم، زمان ۹۰ دقیقه)

طبق نتایج تأثیر غلظت اولیه رنگ اسید اورنج ۷ بر میزان حذف که در نمودار ۲ و ۳ نشان داده شده است، بیشترین مقدار حذف رنگ برای جاذب‌های RPMW و CPMW به

ترتیب در غلظت‌های ابتدایی ۵ میلی‌گرم بر لیتر و ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به میزان ۵۳/۵۴٪ و ۹۴/۴۵٪ به دست آمد. همان‌طور که در نمودار ۲ و ۳ مشخص است، با افزایش غلظت اولیه رنگ راندمان حذف رنگ کاهش می‌یابد.

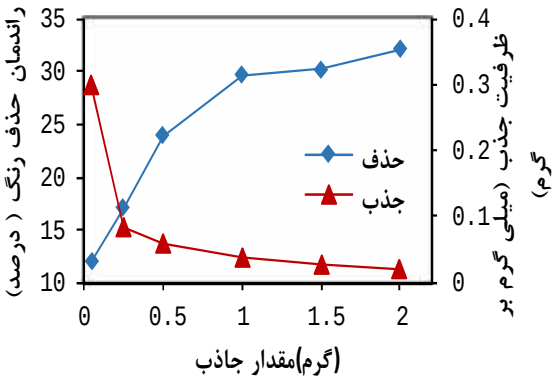


نمودار ۲- تأثیر غلظت اولیه رنگ آنیونی اسید اورنج ۷ بر میزان جذب سطحی به‌وسیله جاذب RPMW (pH محلول ۱۲، مقدار جاذب ۱ گرم زمان تماس ۹۰ دقیقه)

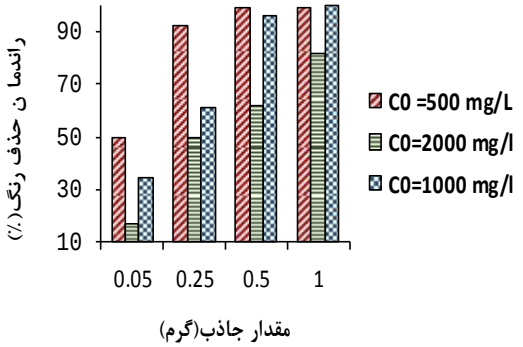


نمودار ۳- تأثیر غلظت اولیه رنگ آنیونی اسید اورنج ۷ بر میزان جذب سطحی به‌وسیله جاذب CPMW (pH محلول۷، مقدار جاذب ۱ گرم، زمان تماس ۹۰ دقیقه)

نتایج بررسی تأثیر مقدار جاذب بر میزان حذف رنگ آنیونی در نمودار ۴ و ۵ نشان داده شده است. طبق نتایج نمودار ۴ با افزایش مقدار جاذب RPMW به ۲ گرم، راندمان حذف رنگ به ۳۲/۱۹ درصد رسیده است. با توجه به نمودار ۵، روند حذف رنگ توسط جاذب CPMW متفاوت از جاذب پیشین است. مقدار حذف رنگ توسط این جاذب در غلظت‌های ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر با افزایش مقدار جاذب از ۰/۰۵ گرم به ۱ گرم به ۹۹/۸۳٪ رسیده است. حداکثر و حداقل ظرفیت جذب تعادلی رنگ برای جاذب RPMW در غلظت‌های ۰/۰۵ گرم و ۲ گرم به دست آمد که به ترتیب برابر با میزان ۰/۳ و ۰/۰۲ میلی‌گرم بر گرم است.

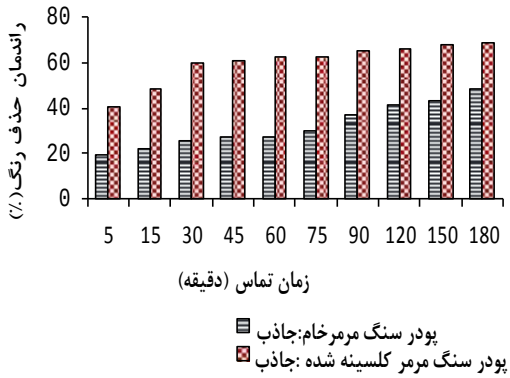


نمودار ۴- تأثیر مقدار جاذب بر جذب سطحی رنگ اسید اورنج ۷ به‌وسیله جاذب RPMW (غلظت اولیه ۵ میلی‌گرم بر لیتر، pH محلول ۱۲، زمان ۹۰ دقیقه)



نمودار ۵- تأثیر مقدار جاذب بر جذب سطحی رنگ اسید اورنج ۷ به‌وسیله جاذب CPMW (غلظت اولیه ۵۰۰، ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH محلول ۷، زمان ۹۰ دقیقه)

نمودار ۶ تأثیر زمان تماس بر میزان حذف رنگ آنیونی اسید اورنج را نشان می‌دهد. نتایج نشان داد که با افزایش زمان تماس، راندمان حذف رنگ نیز افزایش یافته است و سرعت حذف رنگ آنیونی، توسط جاذب CPMW در غلظت اولیه ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر سریع بوده و در زمان ۱۸۰ دقیقه به ۶۸/۵۷٪ می‌رسد این مقدار برای جاذب RPMW ۴۸/۶۳٪ است.



نمودار ۶- اثر زمان تماس بر میزان حذف رنگ اسید اورنج ۷ به‌وسیله جاذب‌های RPMW و CPMW (غلظت اولیه ۵ و ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب برای جاذب‌های RPMW و CPMW، pH محلول ۱۲)

نتایج پارامترهای محاسبه‌شده معادلات ایزوترمی در جدول ۱ نشان داده شده است. نتایج حاصل از مطالعات ایزوترمی نشان داد که جذب رنگ توسط جاذب CPMW تطابق بیشتری با مدل لانگمویر (R^2=۰/۹۹) در مقایسه با مدل فروندلیچ (R^2=۰/۹۷) دارد؛ که این موضوع به همگنی سطح جاذب اشاره دارد. لازم به ذکر است این محاسبات تنها برای جاذب CPMW انجام شده است.

نتایج حاصل از بررسی معادلات سینتیک جذب رنگ اسید اورنج ۷ نشان داد که جذب رنگ اسید اورنج ۷ از معادله سینتیک شبه مرتبه دوم با (R^2=۰/۹۹) تبعیت می‌کند. نتایج نشان داد که مقدار محاسبه‌شده q_e برای جاذب‌های RPMW و CPMW برابر با ۰/۳۰۹ و ۶۶/۲۲ میلی‌گرم برگرم است و ثابت سرعت آن k_2 به ترتیب برای جاذب‌های RPMW و CPMW به ترتیب برابر با ۱/۶۹ و ۰/۰۰۳۸ می‌باشد.

همچنین در مدل شبه‌مرتبه دوم ضریب رگرسیون خطی (R^2=۰/۹۹) به دست آمده است که نشان‌دهنده این است که جذب از نوع شیمیایی است.

بحث

pH محلول می‌تواند باعث تغییر بار سطحی جاذب، درجه یونیزاسیون ماده جذب‌شونده و یونیزاسیون گروه‌های فعال جاذب شود. ازاین‌رو، تغییرات pH می‌تواند نقش مهمی را در فرایند حذف ماده رنگ‌زا ایفا نماید. مقادیر pH در حذف رنگ در محیط قلیایی و اسیدی توسط جاذب CPMW نسبت به جاذب RPMW اثر چندانی نداشت؛ اگرچه این میزان برای pH ۷ نسبت به سایر pHها با اختلاف اندکی معنی‌دار شده است و میزان حذف رنگ به ۹۹ درصد رسیده است؛ به‌نحوی‌که سرعت حذف رنگ در تمام pHها به‌وسیله جاذب CPMW نسبت به جاذب RPMW با روندی نسبتاً ملایم انجام گرفت. احتمالاً دلیل این امر به مکانیسم جذب رنگ اسید اورنج ۷ و خصوصیات فیزیکی و شیمیایی جاذب برمی‌گردد [۱۹].

pH محلول باعث انتشار یون‌های OH^- و Ca^{+2} از جاذب‌های RPMW و CPMW می‌شود که انتشار این یون‌ها برای جاذب CPMW در مقایسه با RPMW بیشتر می‌باشد. این تغییر احتمالاً به دلیل انحلال زیاد CPMW در محلول نسبت به RPMW است؛ باوجوداین، حضور یون

Ca^{+2} می‌تواند حذف رنگ از طریق باندهای ASo_3– HCO_3–Ca را در شبکه کلسیت افزایش دهد [۱۹]. با توجه به اینکه رنگ اسید اورنج شامل یک گروه سولفونیک و یک گروه فنلی است؛ جذب رنگ تحت تأثیر pH محلول قرار نمی‌گیرد [۲]. شیمی محلول رنگ اسیدی را می‌توان به پیروی از ثابت تعادل توصیف کرد. با توجه به مقدار پروتونه شدن (Protonation Constants)، می‌توان اذعان کرد که رنگ اسید اورنج فقط به شکل از دست دادن پروتون و گونه‌های HL^- در محدوده pH ۲–۱۲ وجود داشته باشد [۲۳-۲۱]. توزیع گونه‌های اسید اورنج ۷ در -pHهای بالاتر از ۱۲ به‌صورت L^{-2} از محلول خارج می‌شود و در pH بین ۸–۱۲ گونه‌های HL^- و L^{-2} و در pHهای کمتر از ۸ به فرم HL^- وجود دارند [۲۳، ۱۹]. طی پژوهشی Heibati و همکاران کارایی حذف رنگ اسید اورنج ۷ را توسط پامیس خام و اصلاح‌شده مورد بررسی قرار دادند. ایشان دریافتند که بیشترین ظرفیت جذب رنگ توسط پامیس خام در pH برابر با ۷ و پامیس اصلاح‌شده در pH برابر با ۹ بود که علت این امر را به ساختار pH_{zpc}(pH of Zero Point Charge) سطح جاذب پامیس ارتباط دادند که تا حدودی با مطالعه حاضر مطابقت دارد [۲۴].

میزان کارایی حذف رنگ در مقدار جاذب ۱g به میزان ۸۱/۴۶ درصد رسید. این رفتار جذبی جاذب CPMW، احتمالاً به دلیل وجود سایت‌های فعال جذب در سطح جاذب است که در مقادیر کم جاذب در حذف رنگ مؤثر هستند. از طرفی دیگر، با افزایش غلظت جاذب، کل فضای فعال در جذب سطحی افزایش پیدا می‌کند. با توجه به آنالیزهای FT- IR و SEM بیشتر بودن کارایی حذف رنگ توسط جاذب CPMW نسبت به جاذب RPMW، مربوط به افزایش گروه‌های هیدروکسیل و Ca^{+2} در جاذب CPMW می‌باشد. طبق نتایج نمودار ۵، ظرفیت تعادلی جذب به ازای واحد وزن جاذب با افزایش غلظت جاذب کاهش پیدا می‌کند. این روند، احتمالاً به دلیل افزایش سطوح مؤثر جذب با افزایش بیشتر غلظت جاذب است که سایت‌های جذب مولکول‌های رنگ را فراهم می‌کند و از سویی جاذب CPMW در محلول آبی به اکسید کلسیم و هیدروکسیل تبدیل می‌شود و باعث افزایش حذف می‌شود [۱۰]. این نتایج توسط پژوهش انجام‌شده توسط Mehta و همکاران نیز تأیید شده است که با استفاده از جاذب پودر سنگ مرمر به بررسی تأثیر مقدار جاذب در حذف فلوراید پرداختند. طبق مطالعه ایشان، حداکثر جذب در مقدار جاذب ۱ گرم مشاهده شد [۲۵]. نتایج این مطالعه با نتایج تحقیق Hamzeh و همکاران نیز همخوانی دارد که دریافتند که با افزایش میزان جاذب تهیه‌شده از پسماند کانولا مقدار حذف رنگ اسید اورنج ۷ از محلول آبی افزایش یافته است [۵]. همچنین Sheshmani و همکاران نیز نتایج مشابهی در تحقیق خود گزارش کردند که با نتایج این مطالعه همخوانی دارد؛ ایشان دریافتند که با افزایش مقدار جاذب کیتوزان، میزان حذف رنگ اسید اورنج ۷ از محلول آبی افزایش یافت [۲۶].

زمان رسیدن به تعادل برای دو جاذب ۱۸۰ دقیقه بود. در آغاز زمان تماس، نرخ جذب مولکول‌های رنگ به‌طور عمده در سطح خارجی جاذب RPMW و CPMW اتفاق می‌افتد؛ اما زمانی که جذب در سطوح خارجی به حالت

اشباع می‌رسد، مولکول‌های رنگ توسط سطوح داخلی ذرات جاذب با سرعت کندتر جذب می‌شود [۱۰].

این نتایج در تطابق با یافته‌های Mehta و همکاران و Haddad و همکاران است که به ترتیب به بررسی حذف فلوراید و فسفر با استفاده از جاذب RPMW و CPMW از محلول آبی پرداختند. ایشان دریافتند که حداکثر جذب تعادلی در بازه زمانی ۳ ساعت برای جاذب CPMW و بازه زمانی ۸ ساعت برای RPMW اتفاق افتاده است که دلیل این امر به علت اصلاح ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی CPMW ناشی از فرآیند کلسینه شدن است. همچنین بالا بودن سرعت جذب تعادلی در جاذب CPMW نسبت به RPMW را می‌توان به افزایش گروه‌های عاملی مؤثر CPMW در جذب رنگ نسبت داد؛ به‌نحوی‌که دلیل اصلی بالا بودن سرعت جذب رنگ توسط جاذب CPMW مربوط به افزایش مقدار Cao و $CaOH_2$ جاذب پس از کلسینه شدن است و برای جاذبی که در دمای حدود ۱۰۰۰ °C کلسینه شده باشد مقدار Cao بیشتر می‌باشد و ظرفیت نگهداری مولکول‌های رنگ بیشتر می‌شود [۱۰،۲۵]؛ این موضوع توسط مطالعه Ehrampoush و همکاران و Moussavi و همکاران نیز تأیید شده است. بر اساس نتایج ایشان حداکثر جذب تعادلی توسط خاکستر استخوان در بازه زمانی ۱۸۰ دقیقه مشاهده شد [۴]. نتایج مشابه در تحقیق Moussavi و همکاران که به‌منظور حذف رنگ اسید اورنج ۷ از نانوتیوپ‌های تک‌جداره استفاده نموده بودند، گزارش گردیده است و بازه زمانی ۱۸۰ دقیقه برای رسیدن به حداکثر جذب تعادلی گزارش شد [۲۷].

با افزایش غلظت اولیه رنگ اسید اورنج ۷، میزان حذف رنگ از محلول کاهش می‌یابد؛ این امر احتمالاً به دلیل اشباع سایت‌های فعال در سطح جاذب است اما در این وضعیت، ظرفیت جذب سطحی به ازای واحد وزن جاذب افزایش می‌یابد. پژوهش‌های متعددی، تأثیر غلظت اولیه رنگ آنیونی اسید اورنج ۷ بر میزان جذب آن را مورد آزمایش قرار دادند. Zazouli و همکاران و همچنین Moussavi و همکاران به ترتیب در پژوهش خود به‌منظور بررسی تأثیر غلظت اولیه رنگ اسید اورنج ۷ بر جذب سطحی آن به‌وسیله گل قرمز فعال‌شده و نانوتیوب‌های کربنی تک‌جداره نشان دادند که با افزایش غلظت اولیه رنگ، کارایی حذف رنگ کاهش می‌یابد که تقریباً میزان کاهش نیز از شیب ملایمی برخوردار بوده است. دلیل این امر این است که جاذب دارای محل‌های جذب محدودی است که با افزایش غلظت آلاینده، ظرفیت آن‌ها سریع‌تر اشباع شده و راندمان حذف کاهش می‌یابد و با نتایج این مطالعه همخوانی دارد [۷،۲۷]. از طرفی ظرفیت جذب جاذب CPMW نسبتاً بیشتر از جاذب RPMW است که علت این مسئله احتمالاً ناشی از بهبود ساختار ترکیب CPMW پس از کلسینه شدن است که باعث افزایش سطح ویژه می‌شود [۱۵]. نتایج مشابه در تحقیق Hamzeh و همکاران که به‌منظور حذف رنگ اسید اورنج ۷ از ساقه کلزا استفاده نموده بودند نیز گزارش گردیده است [۲۸]. Haddad و همکاران نیز در پژوهش خود به‌منظور بررسی تأثیر غلظت اولیه محلول فسفر بر جذب سطحی با استفاده از پودر سنگ مرمر خام و کلسینه‌شده، نشان دادند که با افزایش غلظت اولیه محلول، درصد حذف فسفر کاهش یافته است. ایشان این امر را به دلیل دافعه میان مولکول‌های یون فسفر ناشی از افزایش غلظت یون دانستند که مانع از جذب شدن آن‌ها توسط جاذب

می‌شود که با یافته‌های این پژوهش همخوانی دارد [۱۰]. نتایج مشابهی در تحقیق Mehta و همکاران که به‌منظور حذف فلوراید از جاذب پودر سنگ مرمر استفاده نموده بودند نیز گزارش گردیده است [۲۵].

نتیجه‌گیری

به‌هرحال این مطالعه نشان داد که چگونه فرآیندی بسیار ارزان مانند کلسینه کردن می‌تواند کارایی جاذبی ارزان‌قیمت مانند پودر سنگ مرمر را افزایش دهد؛ ازاین‌رو، پیشنهاد می‌شود تمرکز بیشتری بر این فرایند برای این جاذب شود و شرایط بهینه آن برای حذف سایر آلاینده‌ها نیز بررسی بیشتر شود همچنین می‌توان نانوذرات و سایر گروه‌های عاملی را با این نوع از ضایعات معدنی جهت افزایش راندمان حذف ترکیب نمود.

تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله از حمایت مالی و معنوی دانشگاه کاشان در اجرای این پژوهش قدردانی می‌نمایند.

References

[1] Royer B, Cardoso NF, Lima EC, Ruiz VSO, Macedo TR; Airoldi C. Organofunctionalized kenyaite for dye removal from aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci* 2009; 336: 398-405.

[2] Mahmoodi NM, Afshar-Bekeshloo Z, Olya ME. Synthesis of the Modified Zinc Ferrite Nanoparticle by Silane and Its Dye Removal Ability. *J Color Sci and Tech* 2015; 9: 91-100. [Farsi]

[3] Dabrowski A, Pod koscielny P, Hubicki Z, Barczak M. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review. *Chemosphere* 2005; 58: 1049-70.

[4] Ehrampoush MH, Ghaneian MT, Moussavi SP. Application of Bone Char as a Natural Biosorbent for the Removal of Acid Orange 7 dye from Synthetic Textile Wastewater. *Tolooe Behdasht* 2013; 12(4): 74-83. [Farsi]

[5] Hamzeh Y, Izadyar S, Azadeh E, Abyaz A, Asadollahi Y. Application of Canola StalksWaste as Adsorbent of Acid Orange 7 from Aqueous Solution. *Iran J Health & Environ* 2011; 4(1): 49-56. [Farsi]

[6] Ziapour AR, Hamzeh Y, Abyaz A. Application of Soybean Waste as Adsorbent of Acid Orange 7 from Aqueous Solution. *J Separation Sci and Eng* 2012; 4(2): 29-38. [Farsi]

[7] Zazouli MA, Belarek D, Mahdavi Y. Application of Modified Red Mud for Adsorption of Acid Orange 7 (AO7) Dye from Aqueous Solution: Isotherms, Kinetics Studies. *J Health Res in Community. Summer* 2015; 1(2): 1-11. [Farsi]

[8] Ramavandi B, Ahmadi M, Faradmal J, maleki S, Asgari G. Optimization of Fluoride dsorption from Aqueous Solution by Marble owder Using Taguchi Model. *J Mazandaran univ Med Sci* 2014; 24(115): 113-21. [Farsi]

[9] Ghazy SE, Gad AHM. Lead separation by sorption onto powdered marble waste. *Arab J Chem* 2014; (7): 277–86.

[10] Haddad K, Jellali S, Jaouadi S, Benltifa M, Mlayah A, Hamzaoui AH. Raw and treated marble wastes reuse as low cost materials for phosphorus removal from aqueous solutions: Efficiencies and mechanisms. *Comptes Rendus Chem* 2015; 18: 75-87.

[11] Alkan M, Demirbas Ö, Çelikçapa S. Sorption of Acid Red 57 from aqueous solution onto sepiolite. *J Hazard Mater* 2004; 116(1-2): 135-45.

[12] Merzouk B, Gourich B, Sekki A, Madani K, Vial C, Barkaoui M. Studies on the decolorization of textile dye wastewater by continuous electro-coagulation process. *J chem Eng* 2009; 149(1-3): 207-14.

[13] Golkari M, Ghaneian M, Ehrampoush M. Investigation of Russian Knapweed Flower Powder Efficiency in Removal of Reactive Red 198 Dye from Textile Synthetic Wastewater. *Tolooe Behdasht* 2015; 13 (5): 92-103. [Farsi]

[14] 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. *Appl Cata B: Environ* 2009; 85: 148-54.

[15] Pei LZ, Yin WY, Wang JF, Chen J, Fan CG, Zhang QF. Low temperature synthesis of magnesium oxide and spinel powders by a sol-gel process. *Mate Res* 2010; 13: 339-43.

[16] Reig F. FTIR quantitative analysis of calcium carbonate (calcite) and silica (quartz) mixtures using the constant ratio method. *Application to geological samples, Atlanta* 2002; 58: 811-21.

[17] Vagenas N. Quantitative analysis of synthetic calcium carbonate polymorphs using FT-IR spectroscopy, *Talanta* 2003; 59: 831–36.

[18] Sujana MG, Anand S. Fluoride removal studies from contaminated ground water by using bauxite. *Desalination* 2011; 267: 222–27.

[19] Bandara J, Mielczarski JA, Kiwi J. Molecular mechanism of surface recognization, Azo dyes degradation on Fe, Ti and Al oxides through metalsulfonate complexes. *Langmuir* 1999; 15(22): 7670–9.

[20] Padhi S, Tokunaga T. Surface complexation modeling of fluoride sorption onto calcite. *J Env Chem Engi* 2015; 3: 1892–900.

[21] Greluk M, Hubicki Z. Effect of basicity of anion exchangers and Number and positions of sulfonic groups of acid dyes on dyes adsorption on macroporous anion exchangers with styrenic polymer matrix. *Chem Eng J* 2013; 215-216: 731-9.

[22] Herrera F, Lopez A, Mascolo G, Albers P, Kiwi J. Catalytic combustion of Orange II on hematite

surface species responsible for the dye degradation. *Applied Catal* B 2001; 29: 147–62.

[23] Bourikas K, Styldi M, Kondarides DI, Verykios XE. Adsorption of Acid Orange7 on the surface of titanium dioxide. *Langmuir* 1999; 20: 9222–30.

[24] Heibati B, Rodriguez-Couto S, Turan NG, Ozgonenel O, Albadarin AB Asif M, Tyagi I, Agarwal S, Gupta VK. Removal of noxious dyeAcid Orange 7 from aqueous solution using natural pumice and Fe-coated pumice stone. *J Indus Engi Chem* 2015*;* 31: 124-31.

[25] Mehta D, Mondal P, George S. Utilization of marble waste Powder as a novel dsorbent for removal of fluoride ions from aqueous solution. *J Env Chem Eng* 2016; 4: 932-42.

[26] Sheshmani S, AshoriS A, Hasanzadeh S. Removal of Acid Orange 7 from aqueous solution using magnetic graphene/chitosan: a promising nano-adsorbent. *Inter J Biolo Macro* 2014*;* 68: 218-24.

[27] Moussavi SP, Emamjomeh MM, Ehrampoush MH. Removal of Acid Orange 7 dye from synthetic textile wastewater by single-walled carbon nanotubes: adsorption studies, isotherms and kinetics. *J Rafsanjan Uni Med Sci* 2014; 12(11): 907-18. [Farsi]

[28] Hamzeh Y, Ashori A, Azadeh E, Abdulkhani A. Removal ofAcid Orange 7 and Remazol Black 5 reactive dyes from aqueous solutions using a novel Biosorbent. Materials. *Sci and Eng C Mater Biological Appl* 2012; 32: 1394-400.

Comparison of the Efficiency of Raw and Calcined Powder Marble Waste for the Removal of Acid Orang 7 Dye from Aqueous Solution

O. Sanadi[1], R. Mirzaei[2]

Received: 22/02/2017 Sent for Revision: 12/03/2017 Received Revised Manuscript: 03/05/2017 Accepted: 06/05/2017

Background and Objective: Finding a low-cost adsorbent as well as discovering a simple modification technique to increase the efficiency of adsorbent for the removal of environmental pollutants is always important. Therefore, this study aimed to evaluate the effectiveness of the calcination to increase the efficiency of raw marble powder in the removal of Acid Orange 7 dye from aqueous solution.

Materials and methods: In this laboratory study, the effects of different parameters including contact time, pH, initial dye concentration, and adsorbent dose on efficiency of dye removal were investigated. SEM, XRD, and FT-IR were used to characterize the Raw Powder Marble Waste (RPMW) and Calcined Powder Marble Waste (CPMW). The experimental data were analyzed using Langmuir and Freundlich isotherm models and kinetic studies. Liner regression and R^2 were used to analyze the data.

Results: The highest dye removal efficiency was achieved in pH= 12 for RPMW and pH= 7 for CPMW. With increasing contact time from 5 to 180 minutes, the efficiency of dye removal increased for two adsorbents. The highest amounts of dye removal for RPMW and CPMW within the initial dye concentrations of 5 and 300 mg/L were 53.54% and 94.45%, respectively. By increasing the absorbents dosage, dye removal efficiency increased. The results showed that the dye adsorption using two adsorbents followed the Freundlich isotherm model (R^2= 0.99%) and the adsorption kinetics of the dye followed pseudo-second-order model (R^2= 0.99%).

Conclusion: Calcination process increased 40-fold in dye adsorption capacity and hence, CPMW could be used as a relatively efficient and low-cost adsorbent in dye removal from aqueous solution.

Key words*:* Adsorption, Marble powder, Acid Orang 7, Calcination

Funding: This study was funded by research deputy of Kashan University of Earth Sciences.

Conflict of interest: None declared.

Ethical approval: The Ethics Committee of Kashan University of Earth Sciences approval the study.

How to cite this article. Sanadi O, Mirzaei R. Comparison of the Efficiency of Raw and Calcined Powder Marble Waste for the Removal of Acid Orang 7 Dye from Aqueous Solution. *J Rafsanjan Univ Med Sci* 2017; 16(2): 117-30. [Farsi]

1- MSc Student of Environment, Faculty of Natural Resources and Earth Sciences, University of Kashan, Kashan, Iran

2- Assistant Prof., Department of Environment, Faculty of Natural Resources and Earth Sciences, University of Kashan, Kashan, Iran (Corresponding Author) Tel: (031) 55913228, Fax: (031) 55913222, E-mail: rmirzaei@kashanu.ac.ir