

جداسازی آلاینده آلی (رنگزا) با استفاده از نولیت سدیم اصلاح سطح شده: ایزوترم و سینتیک رنگبری

امید مرادی، ایمان دانشمند

گروه شیمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرقدس، تهران، ایران

چکیده

در این تحقیق، زئولیت سنتز و با ۳-آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان اصلاح شد. مواد سنتز شده به وسیله آنالیزهای SEM، FT-IR، و XRD شناسایی و برای جداسازی آلاینده آلی رنگزای قرمز مستقیم ۸۰ (DR۸۰) استفاده گردید. اثر عوامل مهم و مختلف مانند مقدار جاذب، غلظت ابتدایی آلاینده و pH مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که جاذب اصلاح شده نسبت به جاذب خام ظرفیت جذب بیشتری دارد. مقدار جذب رنگزا در مقادیر pH پایین تر زیاد است. درصد حذف رنگزای DR۸۰ در شرایط بهینه به صورت کامل بود. افزایش مقدار جاذب و کاهش pH موجب افزایش درصد رنگبری می شود و افزایش غلظت آلاینده، موجب کاهش درصد حذف رنگزا در فرآیند است. مدل های ایزوترم لانگمویر، فروندلیش و تمپکین برای داده های آزمایشگاهی استفاده شد. داده های ایزوترم نشان داد که فرآیند جذب با مدل ایزوترم لانگمویر مطابقت دارد. ظرفیت جذب رنگزا توسط زئولیت خام 526 mg/g و با زئولیت اصلاح شده 1111 mg/g می باشد. همچنین، مدل های سینتیک شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره ای برای بررسی سینتیک جذب استفاده شد. جذب رنگزا از سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی کرد. نتایج نشان داد که جاذب اصلاح شده می تواند به عنوان یک جاذب مناسب با ظرفیت جذب بالا برای رنگبری از محلول های آبی رنگی باشد.

تاریخ دریافت:

۱۴۰۱/۰۳/۰۵

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۱/۰۴/۱۲

جداسازی آلاینده، رنگزا، زئولیت اصلاح شده، محیط آبی، رنگزای قرمز مستقیم ۸۰

واژگان کلیدی

Removal of organic pollutant (dye) using surface modified Na zeolite: Isotherm and kinetic of dye removal

Omid Moradi* and Iman Daneshmand Sharabaf

Department of Chemistry, Shahr-e-Qods Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Abstract

In this study, zeolite was synthesized and modified using 3-aminopropyl trimethoxy silane. The synthesized materials were identified by FT-IR, SEM, and XRD analyzes and used to separate direct red 80 (DR80) as an organic contaminant from water. The effect of various important factors such as the amount of adsorbent, initial concentration of contaminants and pH was investigated. The results showed that the modified adsorbent had a higher adsorption capacity than the row adsorbent. The amount of dye adsorption is high at lower pH values. The percentage of DR80 dye removal was complete under optimal conditions. Increasing the amount of adsorbent and decreasing the pH increases the percentage of dye removal and increasing the concentration of contaminant reduces the dye removal in the process. The Langmuir, Freundlich and Tempkin isotherm models were used. Isotherm data showed that the adsorption process followed the Langmuir isotherm model. Dye adsorption capacity by the Row and modified zeolites were 526 mg/g and 1111 mg/g, respectively. In addition, pseodu-first-order, pseodu-second-order and intraparticle diffusion kinetics models were used to investigate the adsorption kinetics. Dye adsorption followed pseodu-second-order kinetics. The results showed that the modified adsorbent could be used as a suitable adsorbent with high adsorption capacity for dye removal from aqueous media.

Keywords

Pollutant separation, Dye, Modified zeolite, Aqueous medium, Direct red 80

۱- مقدمه

حذف آلاینده های آلی از جمله رنگزها از پساب معضل صنایع مختلف بوده است. رنگزها گروه مهمی از ترکیبات آلی هستند که در صنایع گوناگون به ویژه در صنایع نساجی استفاده می شود. صنعت نساجی و صنایع وابسته مقادیر زیادی آب مصرف و مقدار قابل توجهی از پساب را تولید می کنند و وجود مواد رنگی سبب نگرانی های زیست محیطی می شوند. روزانه صدها تن رنگزا از طریق پساب بدون هیچ پیش تصفیه ای وارد محیط زیست می گردد و بو، طعم و رنگ بدی را ایجاد می کنند که نامطلوب هستند. در نتیجه، برای حفظ کیفیت آب در سطح قابل قبول برای کاربردهای مختلف، همه پساب های تخلیه شده به رودخانه ها باید تصفیه شوند [۱-۶].

روش های فیزیکی، شیمیایی و زیستی متفاوتی نیز به طور وسیع برای تصفیه پساب کارخانجات نساجی، مانند فرآیندهای فیلتراسیون- غشایی و اکسیداسیون پیشرفته، تخریب زیست شناختی، انعقاد/لخته سازی، الکتروشیمیایی و فناوری های جذب در حال استفاده هستند [۷-۱۲].

فرآیند الکتروشیمیایی یک فناوری پیشرفته برای حذف رنگزهای مختلف است. اکسیداسیون مستقیم ممکن است به معدنی شدن کامل رنگزها منجر شود. فرآیند الکتروشیمیایی یک روش سازگار با محیط زیست است که میتواند با دیگر روش های تصفیه آب به علت قیمت پایین آن رقابت کند. انعقاد الکتریکی یک انتخاب بهینه برای حذف رنگ های نساجی است. این فرآیند یک روش ساده، قابل اعتماد و اقتصادی برای تصفیه پساب است. همچنین این روش برای زدایش آلاینده ها از پساب شامل حجم بالا از مواد آلی انتخاب موثری است. فرآیند الکتروشیمیایی به علت مطلوبیت آن و سازش با محیط زیست بسیار جالب توجه است. اما به هرحال مشکلاتی در تنظیم شفافیت پساب و رسوب گذاری در فرآیندهای انعقاد الکتریکی وجود دارد. این فرآیند مقدار زیادی از واکنشگرهای شیمیایی مصرف میکند و در نتیجه مقدار زیادی لجن سمی تولید میکند که مشکلاتی از قبیل نگرانی و دفع به بار می آورد. به علاوه، این روش برای واحد تصفیه با حجم بالا مناسب نمی باشد [۱۳، ۱۴].

فناوری غشایی جداسازی رنگزها و نمکها از پساب نساجی برای استفاده مجدد از آنها را ممکن می سازد. غشاها میتوانند به طور موثر رنگزا را نگه دارند اما اجازه عبور جزئی نمک را بر اساس محدودیت اندازه می دهند. به هرحال مهم ترین اشکال این فرآیند مسدود شدن مکرر حفرات توسط مولکول های رنگی است. به علاوه، فشار مورد استفاده بالایی برای زدایش آلاینده ها بوسیله

این فرآیند مورد نیاز است. همچنین فرآیند به سرمایه گذاری اولیه بالا و هزینه عملیاتی و مصرف انرژی قابل توجهی نیاز دارد. عیب اصلی فرآیندهای غشایی این است که قبل از اینکه رسوب غشایی اتفاق بیافتد، عمر محدودی دارند و قیمت متناوب تعویض غشا باید از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه باشد. بیشترین تجهیزات تصفیه شامل فرآیندهای زیست شناختی متداول با فرآیندهای فیلتراسیون غشایی و اسمز معکوس تکمیل شده اند. به هرحال، سینتیک پایین تبدیل رنگزها و تولید آمین های آروماتیک سمی در پساب در طول مرحله تخریب زیستی اشکالات مهم این روش هستند. به علاوه طول عمر کوتاه غشاها به علت جرم گرفتگی، کاربرد آنها را در فرآیندهای فیلتراسیون و اسمز معکوس سست می کند [۱۵-۲۱].

رنگبری با فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته فرآیندهای مناسبی هستند که نسبت اجزای سازنده شیمیایی ماده جذب شده را تغییر میدهند و آلاینده ها را به وسیله اکسایش با عوامل اکسید کننده تخریب می نمایند. برمات، هیدروژن پراکسید، ازن، اکسیژن مولکولی، پرمنگنات و سدیم هیپوکلریت چند نمونه از عوامل اکسید کننده هستند که بارها مورد استفاده قرار گرفته اند. در این فرآیندها، مقدار زیادی از رادیکال های فعال تولید می شوند و آلاینده ها را تخریب می کنند. گرچه فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته در تخریب رنگزها موثر هستند اما آنها همچنین محدودیت های گوناگونی مانند انرژی مصرفی بالا و عمر بسیار کوتاه رادیکال های تولید شده دارند و به علت تنوع انواع اجزای موجود در پساب نساجی، ایجاد محدودیت های فنی می کنند که مانع کاربرد وسیع آن در تصفیه پساب می شود [۲۲-۲۵].

روش های زیستی به عنوان فرآیندهای دوست دار محیط زیست برای پساب خروجی نساجی مورد استفاده قرار می گیرند که مبنای آن بر پایه جذب زیستی و بازده تخریب زیستی است. تخریب زیستی هوازی رنگ ها با فرآیندهای لجن فعال به عنوان یک فناوری کارآمد و اقتصادی شناخته شده است. به هرحال، این فرآیند مخصوصاً به علت اینکه حجم زیادی از لجن را شامل باقی مانده ترکیبات مقاوم تخریب زیستی، تولید می کند زنگ خطر جدی برای محیط زیست شده است [۲۶-۲۹].

پساب نساجی شامل مقدار زیادی از انواع رنگزها، مواد جامد معلق، نمک های معدنی، فلزات سنگین مانند مس، روی، نیکل، کرم، کادمیوم و سرب (که بسیار برای محیط زیست سمی هستند) می باشد. پساب با چنین خصوصیات دارای تغییرات ناگهانی و سرطان زا می باشد، که میتواند درجه بالایی از سمیت را برای حیوانات آبی داشته و غیر قابل تجزیه زیستی باشد [۳۰، ۳۱].

امروزه، دانشمندان روی توسعه مواد جدید با ظرفیت جذب بالا

پایین دارای انعطاف پذیری بالاتر و آسان و موثر است. در زدایش رنگ ها از پساب بیشتر روش های فیزیکی، شیمیایی و زیست شناختی مانند انعقاد، لخته سازی، رسوب کردن، جذب، فیلتراسیون غشایی، فناوری های الکتروشیمیایی، ازوناسیون و رنگ زدایی اسفنجی استفاده شده است. به هر حال هیچ کدام از روش های توضیح داده شده بالا به طور کامل در زدایش رنگ از پساب موفق نبوده اند. به علت قیمت به نسبت پایین، طراحی ساده، عملیات آسان، میزان کم مضرات محصولات جانبی، میزان دسترسی بالا از جذب و بازیابی آسان آنها، فرآیند جذب سطحی یکی از فرآیندهای موثر برای تصفیه پساب است. به علاوه، روش جذب سطحی می تواند برای زدایش مواد آلاینده محلول و نامحلول آلی، معدنی و زیست شناختی در آب برای مصارف خانگی، صنعتی و دیگر اهداف مورد استفاده قرار بگیرد [۳۲، ۳۳].

مرور منابع نشان داد ژئولیت اصلاح سطح شده با آمینوسیلان برای رنگبری رنگزای قرمز مستقیم ۸۰ استفاده نشده است. در این تحقیق، ژئولیت برای جداسازی رنگزای قرمز مستقیم ۸۰ (DR۸۰) از محیط آبی سنتز و شناسایی شد. برای افزایش ظرفیت جذب جذب، سطح آن با آمینو سیلان اصلاح گردید. اثر عوامل مختلف بر روی جذب سطحی رنگزای آبیونی به کمک هر دو جذب، پارامترهای مختلفی مانند pH، مقدار جذب و غلظت ابتدایی رنگزا مورد آزمایش قرار خواهد گرفت. مدل های ایزوترم لانگمویر، فروندلیش و تمپکین مدل های سینتیک شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره ای برای بررسی داده های تجربی نیز استفاده شد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی

رنگزای قرمز مستقیم ۸۰ (Direct Red ۸۰: DR۸۰) از شرکت سیبا تهیه شد و بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفت. ۳- آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان به عنوان اصلاح کننده سطح از شرکت سیگما - آلدريج خریداری شد. هیدروکسید سدیم و اسید کلریدریک برای تنظیم مقدار pH برای آزمایشات مورد استفاده قرار گرفت. سایر مواد از شرکت سیگما - آلدريج خریداری شد. ساختار شیمیایی رنگزا در شکل ۱ نشان داده شده است.

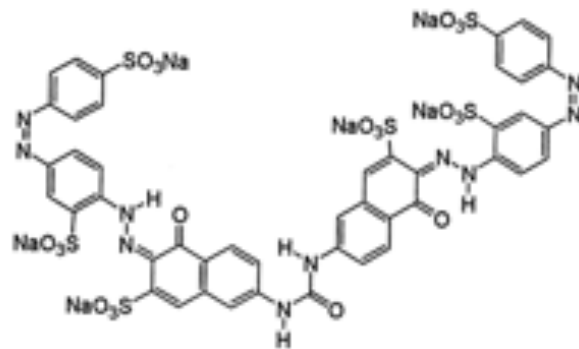
۲-۲- سنتز ژئولیت و اصلاح سطح آن

۲-۲-۱- سنتز ژئولیت

ژئولیت به شکل سدیمی آن سنتز شد. نسبت مولی هیدروژل به دست آمده $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 1.926 \text{ SiO}_2 : 128.3.165$

و قابلیت بازیابی به عنوان جاذب برای زدایش آلاینده ها از آب و پساب متمرکز شده اند. جذب برای تمیز کردن، رنگ زدایی، سم زدایی، ضدعفونی کردن، جداسازی و غنی سازی برای حذف و بازیابی محصولات مضر از محلول های مایع و مخلوط های گاز استفاده می شود. کربن فعال یک جاذب گران قیمت است که به خاطر سطح وسیع و تخلخل بالای آن، دارای میل جذبی زیادی برای بسیاری از مواد شیمیایی آلی است. قیمت بالا و احتیاج به بازیابی کربن فعال موجب شد تا محققان برای پیدا کردن جایگزین های طبیعی موثر و ارزان قیمت یا جاذب های مصنوعی ترغیب شوند. در حال حاضر آلومینوسیلیکات ها، خاک رس، بنتونیت و ژئولیت به عنوان جاذب های کم هزینه برای حذف رنگ ها استفاده می شوند. قیمت به صورت عملی یک پارامتر مهم برای مقایسه مواد جاذب می باشد. در طبیعت به مقدار فراوان موجود یا یک محصول جانبی یا مواد زائد در صنعت دیگری باشد، میتواند ارزان قیمت در نظر گرفته شود. برخی مواد زائد تولیدی از عملیات صنعتی و کشاورزی، مواد طبیعی و بیوجاذب ها ارزان قیمت و جاذب های اقتصادی هستند. بسیاری از آنها مورد آزمایش قرار گرفته و برای حذف رنگ پیشنهاد شده اند [۳۲].

جهت بررسی کارایی جاذب ها، آخرین گزارشات مقالات در مورد ظرفیت های جاذب مورد مطالعه قرار گرفتند. ظرفیت جذب جاذب متغیر است و به مشخصات مواد، شرایط آزمایشگاهی، و همچنین مقدار مواد شیمیایی اصلاح شده بستگی دارد. بر طبق داده های مقالات بسیار زیاد، جذب سطحی فاز مایع به علت راندمان بالا، یکی از محبوب ترین روش ها برای زدایش آلاینده ها از پساب است لذا اگر جاذب ارزان باشد و نیاز به مرحله پیش تصفیه اضافی قبل از استفاده از آن نداشته باشد، فرآیندی جذاب و مورد توجهی است. جذب سطحی یک فرآیند جداسازی تعادلی است و نسبت به دیگر فناوری ها برای دوباره استفاده کردن از پساب برحسب قیمت اولیه، انعطاف پذیری و سادگی طراحی، آسانی عملیات و عدم حساسیت به آلاینده های سمی ممتاز می باشد. جذب سطحی همچنین منجر به تشکیل مواد مضر نمی شود. نتیجه آنکه، جذب سطحی نسبت به تصفیه پساب های بسیاری از بخش ها و واحدهای اقتصادی، مانند صنایع شیمیایی، غذایی و دارویی و تصفیه آب آشامیدنی و پساب های صنعتی مورد توجه است. در حقیقت، جذب سطحی مانند تخریب زیستی یکی از دو روشهای اصلی تصفیه برای ضد عفونی کردن آب است و توانایی آن را دارد که میزان زیادی آب با غلظت آلاینده زیر محدودیت های قانونی برای تخلیه آب تولید کند. جذب یک فناوری اقتصادی مطلوب برای زدایش رنگ ها از طریق برهم کنش فیزیکی و شیمیایی است. فرآیند جذب در محلول غلظت



شکل ۱. ساختار شیمیایی رنگزای DR۸۰.

محلول با غلظت مشخص رنگزا اضافه شد. نمونه هایی در فواصل زمانی مختلف از محلول در حال رنگبری گرفته شد و ذرات جاذب موجود در محلول با استفاده از سانتریفوژ از محلول جدا شدند. سپس محلول باقی مانده به سل اسپکتروفتومتر منتقل شد و با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر مقدار رنگزای موجود در محلول تعیین شد.

درصد رنگبری ($\%R$) و ظرفیت جذب جاذب (q_e) با استفاده از معادلات زیر تعیین می شود:

$$R\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \quad (1)$$

$$q_e \left(\frac{mg}{g} \right) = \frac{[C_0 - C_t]V}{m} \quad (2)$$

که C_0 و C_t به ترتیب غلظت رنگزا در لحظه اولیه و زمان t در محلول هستند. m جرم جاذب (گرم) و V حجم محلول (لیتر) می باشند [۳۵]. مقدار ظرفیت جذب جاذب به صورت جرم رنگزای جذب شده بر واحد جرم جاذب می باشد [۳۶].

در یک سیستم جذب سطحی، مقدار رنگزای حذف شده از یک پساب به پارامترهای مختلف از جمله مقدار جاذب، غلظت اولیه رنگزا و pH وابسته است.

برای تعیین مقدار بهینه از جاذب در حذف رنگزا توسط زئولیت و زئولیت اصلاح شده، ۱۰۰ mL محلول با $mg/L50$ به عنوان غلظت اولیه رنگزا استفاده گردید. از همزن با سرعت ثابت و دمای محیط و $pH=2.1$ برای انجام آزمایشات استفاده شد. پس از تعادل، ذرات جاذب از محلول جدا و غلظت ماده رنگزا در محلول تعیین شد.

در مطالعه اثر pH بر میزان حذف رنگزا با زئولیت و زئولیت اصلاح شده، چهار نمونه با غلظت یکسان از رنگزا برابر 50 mg/L و مقادیر مختلف pH شامل ۲، ۴، ۶، ۸، ۱ تهیه شد. آزمایش روی مقدار بهینه جاذب برابر 0.03 گرم و سرعت همزن مشخص انجام و میزان pH بهینه برای بدست آوردن بیشترین مقدار

H_2O بود [۳۴]. 0.723 گرم NaOH در 80 میلی لیتر آب دیونیزه حل شد. سپس محلول به دو محلول جداگانه تقسیم شد. متاسلیکات سدیم ($15/480 \text{ گرم}$) و آلومینات سدیم ($8/258 \text{ گرم}$) به هر محلول اضافه و هم زده شد. در مرحله بعد، حرارت داده شد (۳ ساعت در 333 کلوین). در نهایت به داخل اتوکلاو با پوشش تفلون منتقل شد و حرارت داده شد (423 کلوین به مدت 12 ساعت). محصول شسته و خشک شد.

۲-۲-۲ اصلاح سطح زئولیت با استفاده از ۳-آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان

برای اصلاح سطح زئولیت، ترکیب ۳-آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان به محلول حاوی زئولیت، اضافه و در دمای محیط مخلوط حاصل هم زده شد. محلول به دست آمده، رها می گردد تا ته نشین شود، سپس مایع موجود در محلول تخلیه شده و محلول با آب مقطر شست و شو داده شد. سپس محصول واکنش در آون خشک شد و به صورت زئولیت اصلاح شده نامگذاری شد.

۲-۳ شناسایی زئولیت و زئولیت اصلاح شده

گروه های عاملی موجود در سطح مواد با دستگاه طیف سنج مادون قرمز فوریه (FTIR) مطالعه شد. مورفولوژی سطح با دستگاه میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) بررسی گردید. میزان بلورینگی ماده با دستگاه XRD تعیین شد.

۲-۴ مطالعه توانایی رنگبری دو جاذب زئولیت و زئولیت اصلاح شده

برای مطالعه توانایی حذف رنگزا، محلولهایی با غلظت های مشخص از ماده رنگزا در آب مقطر تهیه شد و سپس از اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم برای تنظیم pH استفاده گردید. سپس پارامترهای موثر بر فرآیند رنگبری از قبیل مقدار جاذب، غلظت ماده رنگزا و pH مطالعه شد. برای انجام آزمایشات، مقدار مشخصی از جاذب به 100 میلی لیتر

گروه هیدروکسیل (O-H) هستند [۳۹]. نوارهای ظاهر شده در 3545 و 3441 cm^{-1} وجود گروه های هیدروکسیل H_2O را در چارچوب ساختاری زئولیت که کاملاً خشک نشده بود تأیید کردند [۴۰].

دخالتهای گروه های سیلان در سطح زئولیت به وضوح مشهود است. پس از فرآیند سیلانیزاسیون، چند قله اضافی مشاهده شد. نوارهایی در 1490 و 1590 cm^{-1} در سطح زئولیت اصلاح شده به ارتعاشات N-H نسبت داده می شوند که نشان دهنده حضور R-NH_2 در سطح هستند. نوار در 2935 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی C-H است. همچنین، نوار جذب در 3434 cm^{-1} نشان دهنده کشش H-C-H است [۴۱، ۴۲].

۳-۱-۲- XRD

الگوی XRD نمونه ها در محدوده $2\theta=5-80$ درجه به دست آمد (شکل ۳). الگوی XRD زئولیت سنتز شده پیک های فاز سودالیت (شکل مکعبی) را در ترکیبات 3.165 $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:1.926$ $\text{SiO}_2:128$ H_2O نشان داد. قله های معمولی نوع A Linde را می توان در $2\theta=22.61$ درجه مشاهده کرد [۴۳]. قبل و بعد از سیلانیزاسیون تغییرات معنی داری وجود ندارد و هیچ اثر مخربی بر

رنگبری در این مرحله تعیین شد.

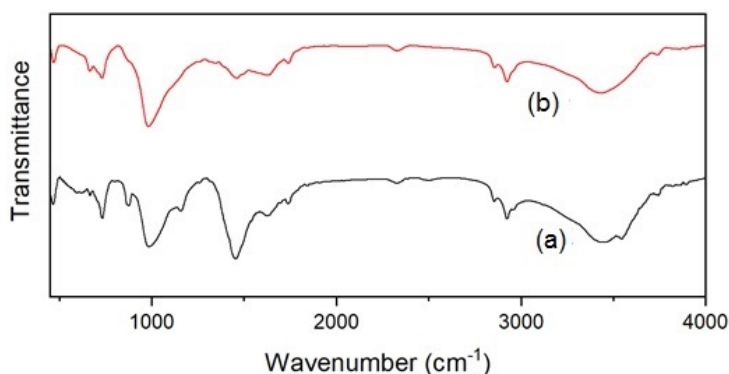
برای بررسی اثر غلظت رنگزا بر میزان رنگبری با زئولیت و زئولیت اصلاح شده، چهار غلظت مختلف رنگزا شامل ۵۰، ۷۵، ۱۰۰ و 125 mg/L تهیه و از مقادیر بهینه جذب و pH استفاده شد. ایزوترم و سینتیک جذب رنگزا روی زئولیت و زئولیت اصلاح شده با تماس ۱۰۰ میلی لیتر از محلول با غلظت اولیه رنگزای ۵۰ میلی گرم بر لیتر در دمای اتاق برای ۶۰ دقیقه در مقادیر مختلف جذب اصلاح شده (0.03 - 0.01 g) مطالعه شد.

۳- نتایج تجربی و بحث

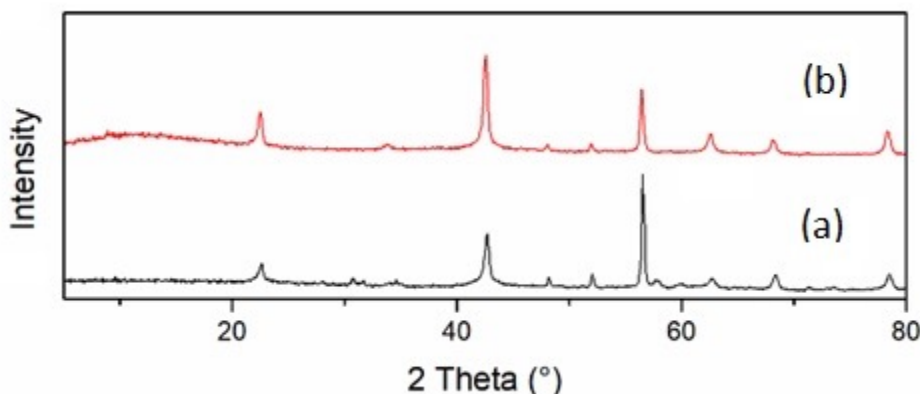
۳-۱- شناسایی مواد

۳-۱-۱- طیف FTIR

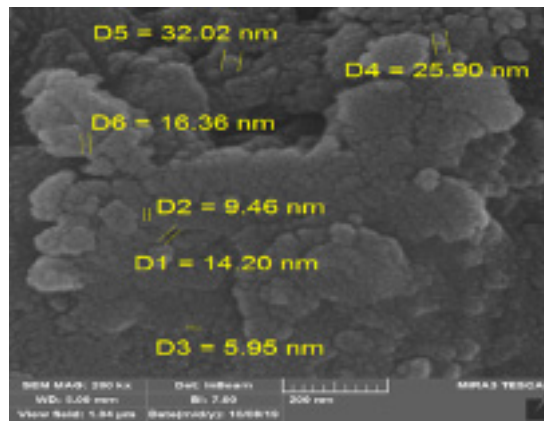
طیف FTIR زئولیت در شکل ۲ نشان داده شده است. چندین پیک مشخصه را می توان در طیف FTIR زئولیت مشاهده کرد. نوارها در 465 ، 466 ، 468 ، 470 و 666 cm^{-1} ظاهر شدند که مربوط به کشش متقارن است و نوارهای 978 ، 983 ، 985 و 990 مربوط به کشش نامتقارن ارتعاش داخلی زئولیت است [۳۷، ۳۸]. نوارهای 1640 ، 3441 و 3545 cm^{-1} مربوط به یک



شکل ۲. طیف FT-IR زئولیت (a) و زئولیت اصلاح شده (b)



شکل ۳. الگوی پراش اشعه ایکس زئولیت (a) و زئولیت اصلاح شده (b)



شکل ۴. تصویر میکروسکوپ الکترونی پویسی ذرات نولیت

ساختار نولیت ایجاد نمی کند.

SEM-۳-۱-۳

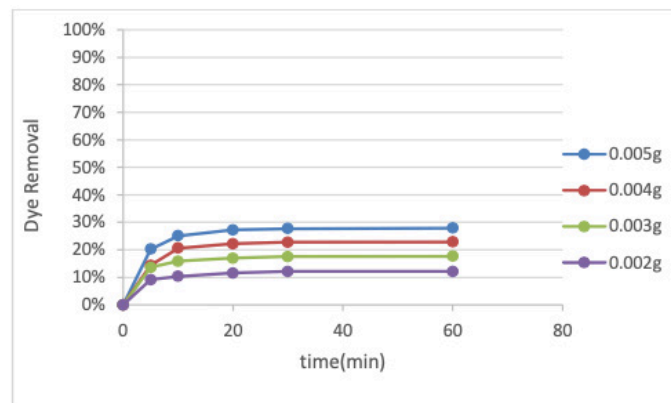
شکل ۴ مورفولوژی سطح ذرات نولیت را نشان می دهد. نتایج نشان داد که نولیت سنتز شده دارای قطر زیر ۱۰۰ نانومتر است. تصویر نانوذرات نولیت سنتز شده نشان داد که ذرات سنتز شده اندازه بسیار کوچکی دارند.

۳-۲- حذف رنگزا توسط نولیت و نولیت اصلاح شده و اثر عوامل موثر بر فرآیند

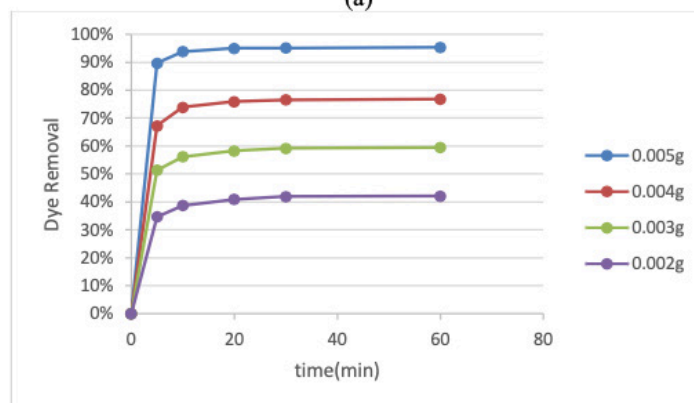
عوامل زیادی از قبیل مقدار جاذب، pH محلول و غلظت اولیه

رنگزا بر میزان رنگبری موثر هستند. در نتیجه تاثیر این عوامل باید مطالعه گردد. تعیین مقدار بهینه این پارامترها به مقدار زیادی در توسعه فرآیند رنگبری کمک خواهد نمود [۴۴]. آزمایشات مختلفی مانند مقدار جاذب، غلظت رنگزا، pH محلول بر حذف رنگزا توسط جاذب نولیت و نولیت اصلاح شده، انجام و نتایج آنها مورد مطالعه قرار گرفته است.

ایزوترم و سینتیک حذف رنگزا توسط نولیت و نولیت اصلاح شده در شرایط گوناگون مطالعه شد که با جزئیات بررسی شده است.

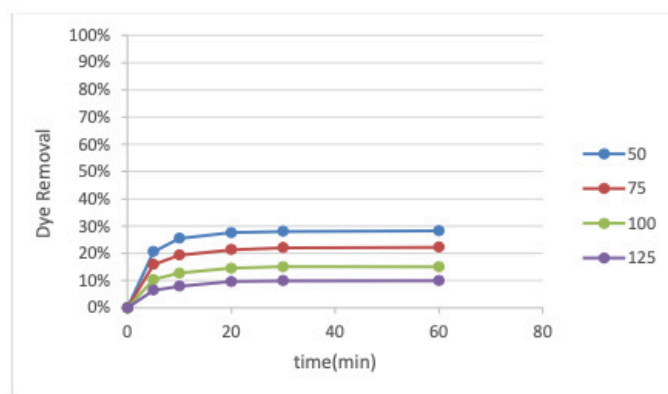


(a)

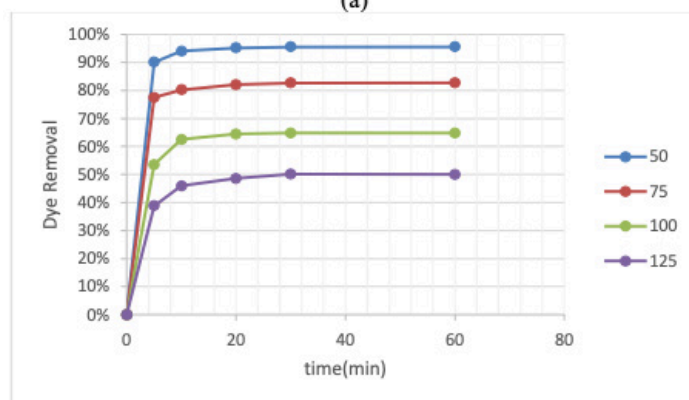


(b)

شکل ۵. تاثیر مقدار جاذب روی حذف رنگزای DR۸۰ با جاذب (a) نولیت خام و (b) نولیت اصلاح شده



(a)



(b)

شکل ۶. تاثیر غلظت رنگزا بر حذف DR80+ با جاذب (a) زئولیت خام و (b) زئولیت اصلاح شده

رنگزای DR80+ مطالعه و پارامترهای موثر دیگر مانند جرم جاذب ثابت نگه داشته شد. همانطور که در شکل ۶ مشاهده می شود، درصد رنگبری با افزایش غلظت اولیه رنگزا بوسیله زئولیت و زئولیت اصلاح شده کاهش یافته است. کاهش در درصد حذف آلاینده به این دلیل است که جاذب ها به طور کلی تعداد مکان های فعال محدودی دارند، که در نهایت بالاتر از غلظت معین رنگزای جذب شده اشغال یا اشباع می شوند [۴۵]. جذب رنگزا با زئولیت و زئولیت اصلاح شده در غلظت اولیه کم خیلی سریع به تعادل می رسد. در مقدار ثابت جاذب اصلاح شده، مقدار رنگزای جذب شده با افزایش غلظت اولیه آلاینده زیاد می شود، اما درصد جذب سطحی کاهش می یابد که به علت اشباع شدن مکان های جذب سطحی روی سطح جاذب است. به عبارت دیگر، غلظت رنگزای باقی مانده برای غلظت های اولیه رنگزای بالاتر، زیاد خواهد بود. در غلظت های پایین تر، نسبت تعداد اولیه مولکولهای رنگزا به مکان های جذب در دسترس پایین است و سپس جذب کسری مستقل از غلظت اولیه می شود [۴۶، ۴۵]. از شکل ۶ مشهود است که رنگبری در مدت زمان ده دقیقه اول خیلی سریع است. این به علت آن است که نیروی محرکه غلظت به طور پیوسته کاهش می یابد [۴۷].

۳-۲-۱- اثر مقدار جاذب

اثر مقدار جاذب بر حذف رنگزا با استفاده از زئولیت و زئولیت اصلاح شده در سیستم های یک جزئی در شکل ۵ ارائه شده است. برای این منظور، دامنه ۰،۰۰۱ تا ۰،۰۰۳ گرم مقدار جاذب با ثابت نگه داشتن غلظت اولیه رنگزا در ۵۰ mg/L برای بررسی تاثیر مقدار جاذب روی جذب آلاینده استفاده شد. جذب رنگزای DR80+ در سطح زئولیت و گروه آمین زئولیت اصلاح شده اتفاق می افتد. نتایج نشان می دهند که بازده جذب به مقدار جاذبی که در فرآیند جذب استفاده می شود بستگی دارد.

شکل ۵ نشان می دهد که با افزایش مقدار جاذب درصد رنگبری نیز زیاد می شود. افزایش درصد رنگبری با افزایش مقدار جاذب به دلیل افزایش مساحت سطح جاذب و در نتیجه دسترسی به مساحت سطح بزرگتر جذب سطحی فعال است. با افزایش بیشتر در مقدار جاذب، جذب مولکول رنگزای باقی مانده به علت میزان دسترسی کمتر رنگزا بعد از حداکثر جذب تقریباً ثابت می ماند [۳۶].

۳-۲-۲. تاثیر غلظت رنگزا بر میزان رنگبری

سرعت جذب وابسته به غلظت اولیه آلاینده است در نتیجه عامل مهمی در مطالعه فرآیند رنگبری می باشد. اثر غلظت اولیه رنگزا با گرفتن چهار غلظت اولیه در محدوده ۵۰ و ۱۲۵ mg/L برای

۳-۲-۳- تاثیر pH بر حذف رنگزا

در این تحقیق، تاثیر pH محلول بر جذب رنگزای DR۸۰ روی زئولیت و زئولیت اصلاح شده در محدوده بین ۲٫۱ تا ۸٫۱ بررسی شد در حالیکه آزمایشات در غلظت اولیه ثابت (۵۰ mg/L) و دمای محیط انجام شد. نتایج در شکل ۷ ارائه شده است. بر طبق شکل ۷ تغییرات pH در مقادیر مختلف ۲٫۱، ۴٫۱، ۶٫۱ و ۸٫۱ تاثیر مهمی روی جذب رنگزا با تغییر برهم کنش میان گروه عاملی زئولیت اصلاح شده و رنگزا دارد. بازده رنگبری رنگزای آنیونی DR۸۰ در pH پایین تر بهتر بود که این به علت بار مثبت بیشتر سطح جذب در pH اسیدی است. بار سطح یک پارامتر خیلی مهم برای جذب مولکول های رنگزاهای آنیونی و کاتیونی است و این اصولاً بوسیله pH محلول تحت تاثیر قرار گرفته است. این مطلب مستند به این حقیقت است که در مقادیر پایین pH، گروه عاملی آمینی (NH_2) در جذب زئولیت اصلاح شده به NH_3^+ تبدیل می شود. متعاقباً، برهمکنش جاذبه الکتروستاتیکی زیادی میان بار مثبت سطح جذب (NH_3^+) و بار منفی مولکول های رنگی سولفونات آنیونی اتفاق می افتد. به هر حال، با افزایش مقدار pH، سایت های بار مثبت جذب به تدریج کاهش می یابد و باعث کاهش در جذب رنگزا از محلول های آبی می شوند.

۳-۲-۴- ایزوترم جذب رنگزا

ایزوترم جذب نحوه توزیع مولکول های ماده جذب شده میان فازهای مایع و جامد را در حالت تعادل در فرآیند جذب سطحی نشان می دهد [۳۵،۴۸]. همچنین برای تشریح مکانیسم جذب

برای برهمکنش مولکول های رنگزا روی سطح جذب اهمیت دارند. مدل های ایزوترم جذب مختلفی استفاده می شوند [۴۹]. ایزوترم جذب، معرف میزان جذب به عنوان تابع غلظت در یک دمای ثابت است و برهمکنش میان جاذب با ماده جذب شونده را توصیف می کند و نقش بزرگی در درک مکانیسم دارند [۳۵،۴۸]. در میان انواع ایزوترمها، سه مدل ایزوترم لانگمویر، فروندلیش و تمپکین بیشتر کاربرد دارند [۳۶،۵۰].

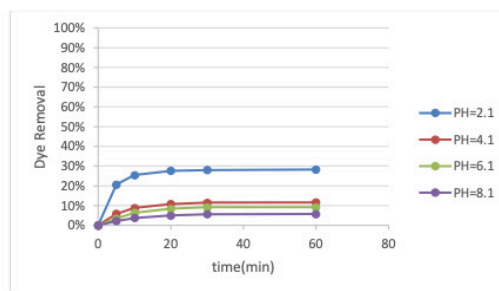
ایزوترم جذب لانگمویر تعادل میان سطح جذب و محلول را به صورت تعادل شیمیایی برگشت پذیر توضیح می دهد. در این مدل، فرآیند جذب در مکان های مخصوص و همگن روی سطح جذب رخ می دهد و هیچ گونه برهمکنشی میان مولکول های ماده جذب شده وجود ندارد و جذب به صورت تک لایه (تک مولکولی) روی محل های فعال روی جذب انجام می شود. همچنین محلهای جذب همگنی روی سطح جذب با انرژی پیوندی یکسان وجود دارد و همین تمایل نیز برای ماده جذب شده وجود دارد [۳۶،۵۰].

معادله لانگمویر به صورت زیر نوشته می شود [۵۱]:

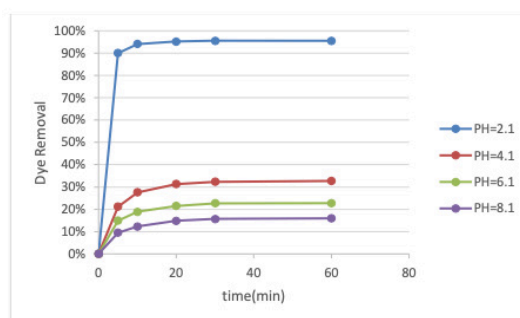
$$C_e/q_e = 1/K_L Q_0 + C_e/Q_0$$

که در معادله بالا K_L ، C_e و Q_0 به ترتیب غلظت تعادلی محلول رنگزا (mg/l)، ثابت لانگمویر (l/g) و بیشترین ظرفیت جذب (mg/g) هستند.

در ایزوترم فروندلیش، جذب بصورت تک لایه، غیر ایده آل و برگشت پذیر است و محلهای جذب موجود با انرژی جذب و میل ترکیبی مختلف هستند و میان مولکول های جذب شده برهمکنش

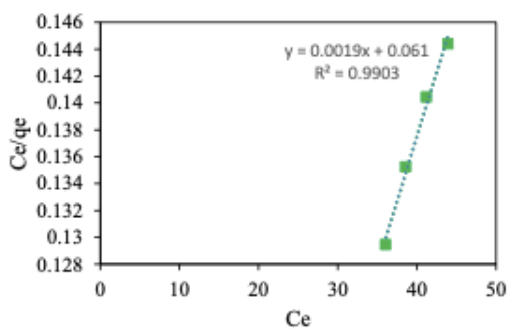


(a)

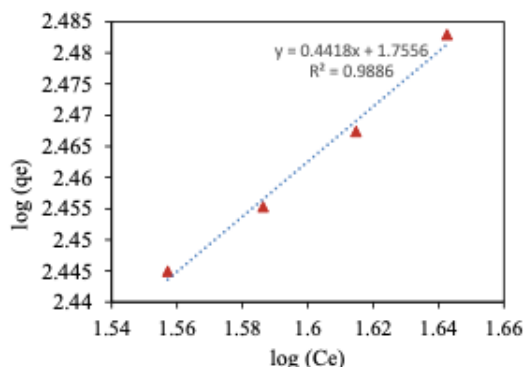


(b)

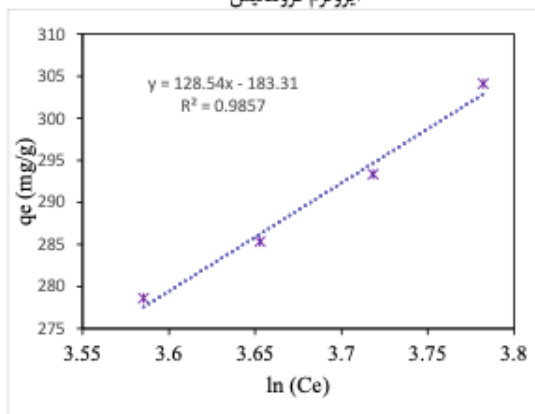
شکل ۷. تاثیر مقدار pH بر حذف رنگزای DR۸۰ با جاذب (a) زئولیت خام و (b) زئولیت اصلاح شده



ایزوترم لانگمویر



ایزوترم فروندلیش



ایزوترم تمپکین

شکل ۸. ایزوترم لانگمویر، فروندلیش و تمپکین جذب رنگزای DR۸۰ روی جاذب زئولیت

جدول ۱. ضرایب ایزوترم لانگمویر، فروندلیش و تمپکین جذب رنگزای DR۸۰ روی جاذب زئولیت

ضرایب ایزوترم لانگمویر		
Q ₀	K _L	R ²
26.3158	0.031148	0.9903
فروندلیش ضرایب ایزوترم		
K _F	n	R ²
6.96394	2.263468	0.9858
ضرایب ایزوترم تمپکین		
K _T	B1	R ²
165.5823	-25.961	0.9855

وجود دارد. ایزوترم فروندلیش به صورت زیر بیان شود [۵۱]:

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

که K_F ظرفیت جذب در غلظت واحد و $n/1$ شدت جذب است که وابسته به ناهمگنی سطح است [۴۹].

ایزوترم تمپکین بیان می کند که گرمای جذب همه مولکول ها در هر لایه به علت برهم کنش جاذب ماده جذب شده به طور خطی با افزایش پوشیده شدن کاهش می یابد و پتانسیل جذب سطحی بواسطه توزیع یکنواخت انرژی پیوندی تا حداکثر مقدار آن مشخص می گردد [۳۶]. معادله ایزوترم تمپکین به صورت زیر می باشد [۵۲]:

$$q_e = B_1 \ln K_T + B_1 \ln C_e$$

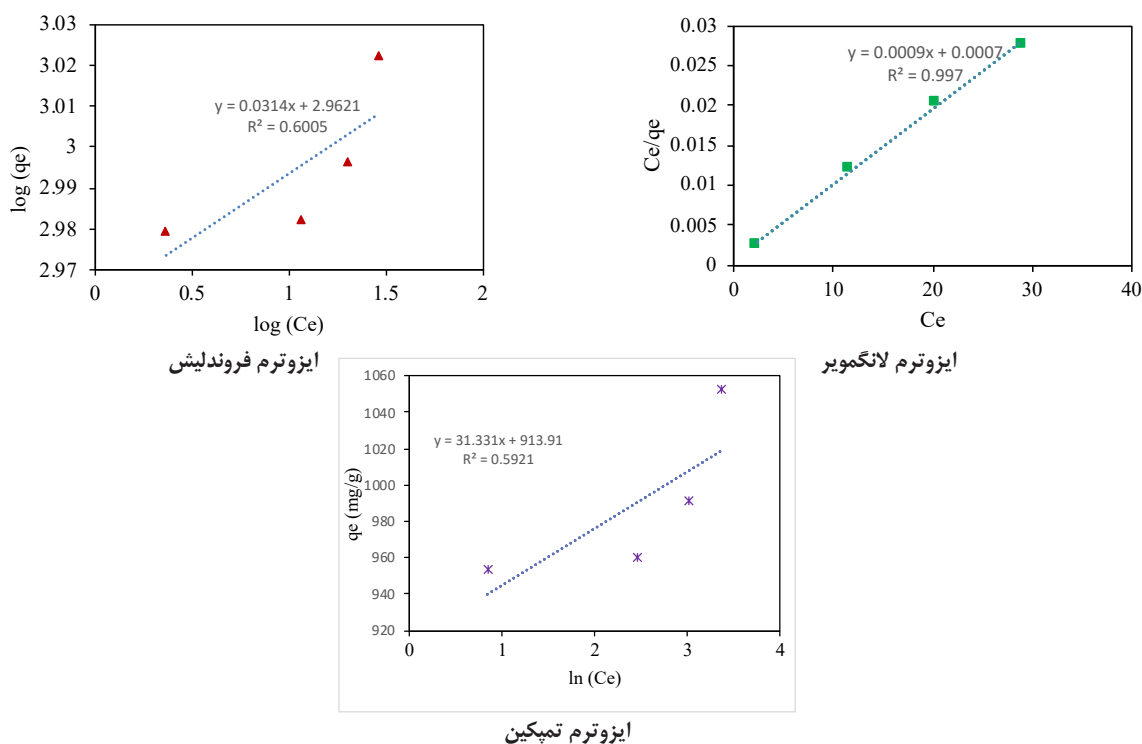
K_T ثابت اتصال تعادل (l/mg) و B_1 به گرمای جذب بستگی دارد.

در این پژوهش، ایزوترمهای لانگمویر، فروندلیش و تمپکین در جذب رنگزای DR۸۰ در مقادیر مختلف جاذب شامل ۰.۰۰۳، ۰.۰۰۲، ۰.۰۰۱۵ و ۰.۰۰۱ گرم بر روی زئولیت و زئولیت اصلاح شده مورد مطالعه قرار گرفت.

برای بررسی کاربرد ایزوترم های لانگمویر، فروندلیش و تمپکین برای جذب رنگزا روی زئولیت و زئولیت اصلاح شده در مقادیر مختلف جاذب، نمودار خطی C_e/q_e بر حسب C_e ، $\log q_e$ بر حسب C_e ، $\log q_e$ بر حسب $\ln C_e$ رسم شدند (شکل ۸ برای زئولیت و شکل ۹ برای زئولیت اصلاح شده). مقادیر بدست آمده از R_2 ، Q_0 ، K_L ، K_F ، n ، K_T ، B_1 در جدول ۱ برای زئولیت و جدول ۲ برای زئولیت اصلاح شده نشان داده شده اند.

بر حسب مقدار ضریب همبستگی R_2 در جداول ۱ و ۲ برای مشخص می شود که ایزوترم حذف رنگزای DR۸۰ با استفاده از زئولیت خام و زئولیت اصلاح شده اصلاح شده از ایزوترمهای فروندلیش و تمپکین تبعیت نمی کند. رابطه خطی میان C_e/q_e بر حسب C_e بررسی و مقدار R_2 تعیین شد. بررسی داده های ایزوترم مبنی بر مقدار R_2 از رنگزای DR۸۰ برای مدل لانگمویر مشخص می کند که آلاینده ها روی محلهای مخصوص زئولیت خام و زئولیت اصلاح شده جذب شوند. مدل ایزوترم لانگمویر فرض میکند محلهای جذب یکسان هستند و جذب سطحی، مدل جذب تک لایه را دنبال می کند. نتایج آزمایش با این واقعیت که ایزوترم لانگمویر پرکاربردترین ایزوترم برای توصیف تعادل جذب سطحی در مطالعات آب و پساب است، سازگاری دارند.

در جداول ۱ و ۲ مقدار ظرفیت جذب لانگمویر رنگزای DR۸۰ بر روی زئولیت و زئولیت اصلاح شده به ترتیب برای ۱۴۲۵ و ۲۵۰۰ میلی گرم بر گرم می باشد. این موضوع تایید می کند که زئولیت



شکل ۹. ایزوترم لانگمویر، فروندلیش و تمپکین جذب رنگزای DR۸+ روی جاذب زئولیت اصلاح شده جدول ۲. ضرایب ایزوترم لانگمویر، فروندلیش و تمپکین جذب رنگزای DR۸+ روی جاذب زئولیت اصلاح شده

ضرایب ایزوترم لانگمویر		
Q ₀	K _L	R ²
1111.111	1.285714	0.997
ضرایب ایزوترم فروندلیش		
K _F	n	R ²
916.4315	31.84713	0.6005
ضرایب ایزوترم تمپکین		
K _T	B ₁	R ²
5.146E-16	-25.961	0.5921

زمان تماس کوتاه احتیاج است. جذب یک فرآیند چند مرحله ای می باشد که به ترتیب با انتقال مولکول های آلاینده از فاز آبی به سطح ذرات جاذب و سپس نفوذ به درون حفرات (مرحله کند و تعیین کننده سرعت) وابسته است. این پدیده می تواند با یک گام یا بیشتر از قبیل نفوذ فیلمی یا خارجی، نفوذ حفره ای، نفوذ سطحی و جذب روی سطح حفره یا ترکیبی از چندین گام در میان فرآیندهای جذب کنترل گردد [۴۹]. آگاهی از سینتیک جذب رنگزا روی جاذب شرط لازم برای انتخاب بهترین شرایط عملیاتی برای فرآیند جذب سطحی می باشد. بررسی انواع سینتیک جذب چگونگی سرعت جذب آلاینده را توضیح می دهد و واضح است که این سرعت، زمان اقامت ماده جذب شده در سطح مشترک محلول را کنترل می نماید [۳۶]. سینتیک جذب برای رنگزا ها با استفاده از معادله شبه

۳-۲-۵- بررسی سینتیک جذب رنگزا
 برای طراحی یک تصفیه خانه پساب، تجزیه و تحلیل سرعت فرآیند جذب در محلی که آلاینده ها از پساب جدا می شوند، حیاتی است [۳۵]. یکی از مهم ترین عوامل در طراحی فرآیند جذب سطحی، پیش بینی سرعت جذب است که توسط سینتیک جذب کنترل می گردد. سینتیک جذب، اطلاعات اساسی را برای پیش بینی مکانیسم جذب را فراهم می نماید [۵۳].
 مدل های سینتیکی به شرایط فیزیکی و شیمیایی جاذب ها بستگی دارد و بررسی آنها برای کسب اطلاعات مفید درباره فاکتورهای موثر بر سرعت واکنش لازم است. سرعت جذب سطحی یک عامل مهم برای شرح فرآیند های جذبی می باشد. در بسیاری از کاربردها مانند تصفیه پساب رنگی و حذف رنگزا، به سرعت بالای جذب و

برای مدل های بررسی سینتیک شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره ای در جذب رنگزا توسط زئولیت خام و زئولیت اصلاح شده در مقادیر مختلف جاذب، به ترتیب نمودار $\log(q_e - q_t)$ بر حسب زمان تماس t و t/q_t برحسب زمان تماس t و q_t بر حسب $t^{1/2}$ (شکل ۱۰ برای زئولیت و شکل ۱۱ برای زئولیت اصلاح شده) رسم شده اند. مقادیر ضرایب سینتیک شامل k_1 ، k_2 ، k_p ، I و R^2 (مقادیر ضریب هم بستگی) و مقدار $(q_e)_{cal}$ محاسبه شده در جدول ۳ برای زئولیت و جدول ۴ برای زئولیت اصلاح شده ارائه شدند.

شکل های ۱۰ و ۱۱ سینتیک نفوذ درون ذره ای جذب رنگزا روی زئولیت خام و زئولیت اصلاح شده ارائه می دهند. نتایج نشان می دهد که نمودارهای q_t برحسب $t^{0.5}$ رابطه چند خطی با مراحل مختلف فرآیند جذب دارد. ضریب هم بستگی (R^2) برای نفوذ درون ذره ای نسبت به سینتیک شبه مرتبه دوم خیلی کمتر است. بنابراین، نفوذ درون ذره ای مکانیسم غالب نیست.

رابطه خطی t/q_t برحسب زمان تماس t و مقدار R^2 محاسبه شده (که بالاترین ضریب همبستگی را دارد) برای مدل شبه مرتبه دوم نشان می دهد که سینتیک رنگبری از سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می کند. ضریب همبستگی در جاذب زئولیت و در جاذب اصلاح شده زئولیت بالاتر از ۰/۹۹ بودند. نتایج نشان داد که جذب سطحی DR_{80} روی زئولیت و جاذب اصلاح شده زئولیت با جذب

مرتبه اول، معادله شبه مرتبه دوم و مدل نفوذ درون ذره ای مورد مطالعه قرار گرفت.

فرم خطی سینتیک شبه مرتبه اول به صورت زیر است [۵۴]:

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

در این معادله q_e ، q_t و k_1 به ترتیب مقدار رنگزای جذب شده در حالت تعادل (mg/g)، مقدار رنگزای جذب شده در زمان t (mg/g)، و ثابت سرعت شبه مرتبه اول (min⁻¹) هستند.

فرم خطی سینتیک شبه مرتبه دوم به صورت زیر است [۵۴]:

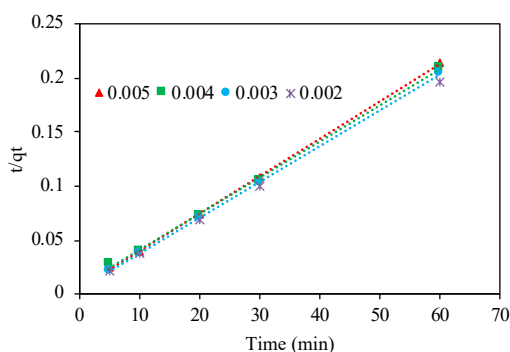
$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + (1/q_e)t$$

در این معادله k_2 ثابت سرعت شبه مرتبه دوم (g/mg min) است.

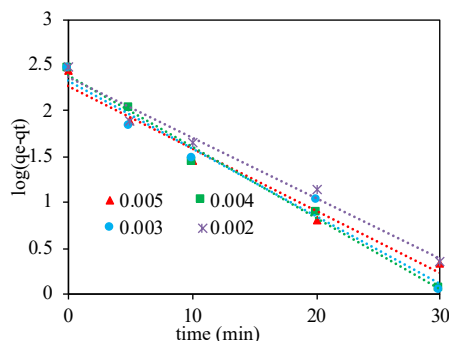
نفوذ درون رنگزا در اثر فرآیند جذب با استفاده از مدل نفوذ درون ذره ای مورد بررسی قرار گرفت که به صورت زیر می باشد [۵۴]:

$$q_t = k_p t^{1/2} + I$$

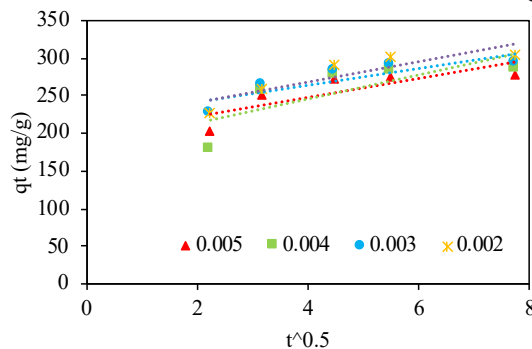
در معادله بالا، k_p ثابت سرعت نفوذ درون ذره ای و I عرض از مبدا می باشد. مقدار I در معادله بالا مقدار ثابتی است که در مورد ضخامت لایه مرزی است و هر چه بزرگتر باشد اثر لایه مرزی در جذب سطحی بیشتر است. اگر نمودار q_t برحسب $t^{0.5}$ یک خط مستقیم باشد، فرآیند جذب از مدل نفوذ درون ذره ای تبعیت می نماید. اگر داده ها نمودارهای چند خطی را نمایش دهند یعنی دو یا چندین گام بر فرآیند جذب سطحی موثر می باشند [۴۹].



سینتیک شبه مرتبه دوم

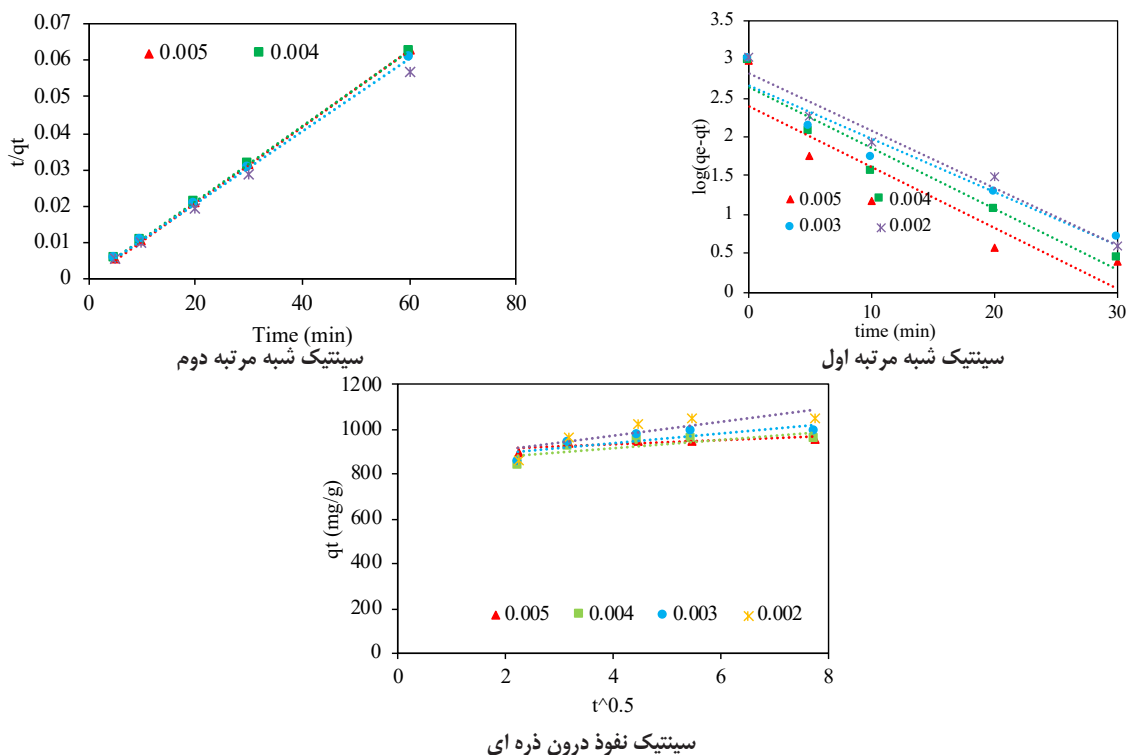


سینتیک شبه مرتبه اول



سینتیک نفوذ درون ذره ای

شکل ۱۰. سینتیک شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره ای حذف رنگزای DR_{80} با زئولیت



شکل ۱۱. سینتیک شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره ای حذف رنگزای DR۸+ با زئولیت اصلاح شده

جدول ۴. ضرایب سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره ای حذف رنگزای DR۸+ با زئولیت اصلاح شده

ضرایب سینتیکی شبه مرتبه اول			
Dosage (g)	q _e	k ₁	R ²
0.002	661.3022	31.2483	0.9638
0.003	468.5975	33.37681	0.9275
0.004	432.9124	29.52564	0.932
0.005	250.2649	29.26302	0.822
شبه مرتبه دوم ضرایب سینتیکی			
	q _e	k ₂	R ²
0.002	1111.111	0.00081	0.9999
0.003	1000	0.001429	1
0.004	1000	0.001667	1
0.005	1000	0.003333	1
ضرایب سینتیکی نفوذ درون ذره ای			
	k _p	I	R ²
0.002	32.131	847.87	0.731
0.003	21.71	848.37	0.7031
0.004	18.34	841.59	0.6204
0.005	8.5052	898.73	0.587

جدول ۳. ضرایب سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره ای حذف رنگزای DR۸+ با زئولیت

ضرایب سینتیکی شبه مرتبه اول			
Dosage (g)	q _e	k ₁	R ²
0.002	231.0468	34.84115	0.98
0.003	216.6207	31.03774	0.9734
0.004	245.7537	29.48784	0.9899
0.005	189.9328	33.57143	0.99764
ضرایب سینتیکی شبه مرتبه دوم			
	q _e	k ₂	R ²
0.002	312.5	0.001766	0.9997
0.003	303.0303	0.00242	0.9998
0.004	294.1176	0.001675	0.9985
0.005	285.7143	0.002311	0.9996
ضرایب سینتیکی نفوذ درون ذره ای			
	k _p	I	R ²
0.002	13.541	213.89	0.7519
0.003	11.149	220.03	0.7879
0.004	16.056	182.47	0.6996
0.005	12.154	199.75	0.7201

جاذبه‌های سنتز شده برای جذب رنگزای آنیونی DR۸+ از محلول آبی استفاده شدند. بررسی قابلیت رنگبری جاذبه‌های سنتز شده با مطالعه متغیرهای فرآیندی گوناگونی مانند مقدار جاذب، غلظت رنگ و pH محلول بررسی شد. جاذب اصلاح شده زئولیت دارای گروه آمین (NH₂) می باشد که در محیط اسیدی به گروه عاملی با

شیمیایی کنترل می شود.

نتیجه گیری

در این تحقیق، زئولیت سنتز و سطح آن با ۳- آمینو تری متوکسی سیلان اصلاح و به صورت زئولیت اصلاح شده نشان داده شد.

مراجع

- [1] N. Oke, S. Mohan, Development of nanoporous textile sludge based adsorbent for the dye removal from industrial textile effluent, *Journal of Hazardous Materials*, 422 (2022), 126864.
- [2] M. Adel, M.A. Ahmed, A.A. Mohamed, Effective removal of indigo carmine dye from wastewaters by adsorption onto mesoporous magnesium ferrite nanoparticles, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 16 (2021) 100550.
- [3] D.D.E. Koyuncu, M. Okur, Investigation of dye removal ability and reusability of green and sustainable silica and carbon-silica hybrid aerogels prepared from paddy waste ash. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 628 (2021) 127370.
- [4] M.A. Sidiqia, V.S. Priya, Removal of yellow dye using composite binded adsorbent developed using natural clay and activated carbon from sapindus seed, *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*. 33 (2021) 101965.
- [5] I.D. Dallabona, Á.L. Mathias, R.M.M. Jorge, A new green floating photocatalyst with Brazilian bentonite into TiO₂/alginate beads for dye removal, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 627 (2021) 127159.
- [6] M. M. S. Sanad, M. M. Farahat, M. A. Abdel Khalek, One-step processing of low-cost and superb natural magnetic adsorbent: kinetics and thermodynamics investigation for dye removal from textile wastewater, *Advanced Powder Technology*, 32 (2021) 1573-1583.
- [7] O. Icin, C. Vakifahmetoglu, Dye removal by polymer derived ceramic nanobeads, *Ceramics International*, 47 (2021) 27050-27057.
- [8] M.A. Khapre, S. Pandey, R.M. Jugade, Glutaraldehyde-cross-linked chitosan-alginate composite for organic dyes removal from aqueous solutions, *International Journal of Biological Macromolecules*, 190 (2021) 862-875.
- [9] J.B. Rial, M.L. Ferreira, Challenges of dye removal treatments based on IONzymes: Beyond heterogeneous Fenton, *Journal of Water Process Engineering*, 41 (2021) 102065.
- [10] W. Jiang, X. Zhou, Enzymatic preparation of oxidized viscose fibers-based biosorbent modified with ε-polylysine for dyes removal and microbial inactivation, *International Journal of Biological Macromolecules*. 166 (2021) 509-520.
- [11] K. Hendaoui, M. Trabelsi-Ayadi, F. Ayari, Optimization and mechanisms analysis of indigo dye removal using continuous electrocoagulation, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 29 (2021) 242-252.
- [12] L. Munguti, F. Dejene, Effects of Zn:Ti molar ratios on the morphological, optical and photocatalytic properties of ZnO-TiO₂ nanocomposites for application in dye removal, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 128 (2021) 105786.
- [13] Z. Yang, W. Shena, Q. Chen, W. Wang, Direct electrochemical reduction and dyeing properties of CI Vat Yellow 1 using carbon felt electrode, *Dyes and Pigments*, 184 (2021) 108835.

بار مثبت (NH_3^+) تبدیل می شود و با گروه های آنیونی سولفونات (NH_3^-) رنگزای DR_{80} جاذبه الکترواستاتیک برقرار می کند و ظرفیت جذب افزایش پیدا می کند. مقدار pH محلول نقش مهمی را در جذب رنگزای DR_{80} از یک محلول آبی روی ژئولیت اصلاح شده دارد. مشخص شد که ظرفیت جذب بالایی در pH پایین تر وجود دارد. افزایش مقدار جاذب و کاهش مقدار pH موجب افزایش درصد حذف رنگزا می گردد در حالی که افزایش غلظت رنگزا، موجب کاهش درصد رنگبری می شود. ژئولیت اصلاح شده به عنوان یک جاذب با ظرفیت جذب بالا می تواند به عنوان جاذب مناسب برای رنگبری پسابهای رنگی باشد. نتایج نشان میدهد که مکانیسم جذب رنگزای آنیونی DR_{80} با جاذب اصلاح شده از طریق جاذبه الکترواستاتیک می باشد. بررسی ایزوترم جذب نشان داد که داده های تجربی مطابقت خیلی خوبی با مدل ایزوترم لانگمویر دارد یعنی جذب سطحی مولکولهای رنگزا در مکان های محدود و مخصوصی روی جاذب و به صورت یک لایه اشباع پیوسته اتفاق می افتد. همچنین سطح جاذب اصلاح شده ماهیت همگنی دارد یعنی هر مولکول رنگزا/جاذب اصلاح شده انرژی جذبی یکسانی دارد. همچنین مطالعه سینتیک نشان داد جذب رنگزا از مدل سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می کند.

- [14] M. Behera, J. Nayak, S. Banerjee, S. Chakraborty, S.K.Tripathy, A review on the treatment of textile industry waste effluents towards the development of efficient mitigation strategy: An integrated system design approach, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9 (2021) 105277.
- [15] C. Lavanya, J. Kusuma, R. Geetha Balakrishna, Pyrochlores: oxygen-rich moieties as ceramic fillers in uplifting the antifouling property and dye removal capacity of polymeric membranes, *Separation and Purification Technology*. 272 (2021) 118946.
- [16] G. Gnanasekaran, G. Arthanareeswaran Y.S. Mok, A high-flux metal-organic framework membrane (PSF/MIL-100 (Fe)) for the removal of microplastics adsorbing dye contaminants from textile wastewater. *Separation and Purification Technology*. 277 (2021) 119655.
- [17] S.M. Alardhi, T.M. Albayati, J.M. Alrubaye, A hybrid adsorption membrane process for removal of dye from synthetic and actual wastewater, *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 157 (2020) 108113.
- [18] I. Khouni, G. Louhichi, A. Ghrabi, Assessing the performances of an aerobic membrane bioreactor for textile wastewater treatment: Influence of dye mass loading rate and biomass concentration, *Process Safety and Environmental Protection*. 135 (2020) 364-382.
- [19] E.F. DiogoJanuário, T. BassoVidovix, N. de Camargo Lim, B.R. Paixão, L.H.B.R. daSilva, N. CândidoHomem, R. Bergamasco, A.M.S. Vieirac, Advanced graphene oxide-based membranes as a potential alternative for dyes removal: A review. *Science of The Total Environment*. 789 (2021) 147957.
- [20] A. Prasannan, J. Udomsin, H. ChihTsai, C.F. Wang, Juin-Yih Lai, Robust underwater superoleophobic membranes with bio-inspired carrageenan/laponite multilayers for the effective removal of emulsions, metal ions, and organic dyes from wastewater, *Chemical Engineering Journal*. 391 (2020) 123585.
- [21] B. Bethi, S.H. Sonawane, B.A. Bhanvase, S.S. Sonawane, Textile Industry Wastewater Treatment by Cavitation Combined with Fenton and Ceramic Nanofiltration Membrane. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*. 168 (2021) 108540.
- [22] W.A.A. Mohamed, I.A. Ibrahim, A.M. El-Sayed, H.R. Galal, H. Handal, H.A. Mousa, A.A. Labib, Zinc oxide quantum dots for textile dyes and real industrial wastewater treatment: Solar photocatalytic activity, photoluminescence properties and recycling process, *Advanced Powder Technology*. 31 (2020) 2555-2565.
- [23] O. Seifunnisha, J. Shanthi, Influence of Aloe vera and PEG on the evaluation of photocatalytic degradation of MG dye under UV light and visible light irradiation of ZnO nanomaterials. *Optik*, 248 (2021) 168064.
- [24] A.S. Yusuff, L.T. Popoola, E.I. Aderibigbe, Solar photocatalytic degradation of organic pollutants in textile industry wastewater by ZnO/pumice composite photocatalyst, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8 (2020) 103907.
- [25] A. Yadav, P. Sharma, A.B. Panda, V.K. Shahi, Photocatalytic TiO₂ incorporated PVDF-co-HFP UV-cleaning mixed matrix membranes for effective removal of dyes from synthetic wastewater system via membrane distillation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9 (2021) 105904.
- [26] K. Ramesh, B.M. Gnanamangai, R. Mohanraj, Investigating techno-economic feasibility of biologically pretreated textile wastewater treatment by electrochemical oxidation process towards zero sludge concept. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9 (2021) 106289.
- [27] R. Shoukat, S.J. Khan, Y. Jamal, Hybrid anaerobic-aerobic biological treatment for real textile wastewater, *Journal of Water Process Engineering*. 29 (2019) 100804.
- [28] H. Hayat, Q. Mahmood, A. Pervez, Z.A. Bhatti, S.A. Baig, Comparative decolorization of dyes in textile wastewater using biological and chemical treatment. *Separation and Purification Technology*, 154 (2015) 149-153.
- [29] É. Hansen, P.M. de Aquim, M. Gutterres, Current technologies for post-tanning wastewater treatment: A review, *Journal of Environmental Management*, 294 (2021) 113003.
- [30] T. Salinas, I. Durruty, L. Arciniegas, G. Pasquevich, M. Lanfranconi, I. Orsi, S. Bonanni, Design and testing of a pilot scale magnetic separator for the treatment of textile dyeing wastewater. *Journal of environmental management*, 218 (2018) 562-568.
- [31] S.M. Lam, X.Z.D. Low, K.A. Wong, J.C. Sin, Sequencing coagulation-photodegradation treatment of Malachite Green dye and textile wastewater through ZnO micro/nanoflowers. *Chemical Engineering Communications*, 205 (2018) 1-14.
- [32] G. Crini, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource technology*, 97 (2006) 1061-1085.
- [33] N. Morin-Crini, S. Loiacono, V. Placet, G. Torri, C. Bradu, M. Kostić, G. Crini, Hemp-based adsorbents for sequestration of metals: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 17 (2019) 393-408.
- [34] N.M. Mahmoodi, M.H. Saffar-Dastgerdi, Zeolite nanoparticle as a superior adsorbent with high capacity: synthesis, surface modification and pollutant adsorption ability from wastewater, *Microchem. J.* 145 (2019) 74-83.
- [35] S.L. Hailu, B.U. Nair, M. Redi-Abshiro, I. Diaz, M. Tessema, Preparation and characterization of cationic surfactant modified zeolite adsorbent material for adsorption of organic and inorganic industrial pollutants. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5 (2017) 3319-3329.
- [36] Markandeya, S. P. Shukla, N. Dhiman, D. Mohan, G.C. Kisku, S. Roy, An efficient removal of disperse dye from wastewater using zeolite synthesized from cenospheres. *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste*, 21 (2017) 04017017.
- [37] A.R. Loiola, J.C.R.A. Andrade, J.M. Sasaki, L.R.D. da Silva, Structural analysis of zeolite NaA synthesized by a cost-effective hydrothermal method using kaolin and its use as water softener, *J. Colloid Interface Sci.* 367 (2012) 502-508.
- [38] N. Sapawe, A.A. Jalil, S. Triwahyono, M.I.A. Shah, R. Jusoh, N.F.M. Salleh, B.H. Hameed, A.H. Karim, Cost-effective microwave rapid synthesis of zeolite NaA for removal of methylene

- blue, Chem. Eng. J. 229 (2013) 388–398.
- [39] B.K. Tiwari, K. Muthukumarappan, C.P.O.' Donnell, P.J. Cullen, Modelling colour degradation of orange juice by ozone treatment using response surface methodology, J. Food Eng. 88 (2008) 553–560.
- [40] Y. Zhao, B. Zhang, X. Zhang, J. Wang, J. Liu, R. Chen, Preparation of highly ordered cubic NaA zeolite from halloysite mineral for adsorption of ammonium ions, J. Hazard. Mater. 178 (2010) 658–664.
- [41] W. Konicki, I. Pelech, E. Mijowska, I. Jasińska, Adsorption of anionic dye Direct Red 23 onto magnetic multi-walled carbon nanotubes-Fe₃C nanocomposite: kinetics, equilibrium and thermodynamics, Chem. Eng. J. 210 (2012) 87–95.
- [42] P.S. Thue, A.C. Sophia, E.C. Lima, A.G.N. Wamba, W.S. de Alencar, G.S. dos Reis, F.S. Rodembusch, S.L.P. Dias, Synthesis and characterization of a novel organocinorganic hybrid clay adsorbent for the removal of acid red 1 and acid green 25 from aqueous solutions, J. Clean. Prod. 171 (2018) 30–44.
- [43] S.M. Lee, N. Xu, J.R. Grace, A. Li, C.J. Lim, S.S. Kim, F. Fotovat, A. Schaadt, R.J. White, Structure, stability and permeation properties of NaA zeolite membranes for H₂O/H₂ and CH₃OH/H₂ separations, J. Eur. Ceram. Soc. 38 (2018) 211–219.
- [44] M.T. Yagub, T.K. Sen, S. Afroze, H.M. Ang, Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. Advances in colloid and interface science, 209 (2014) 172-184.
- [45] J. He, Y. Zhang, X. Zhang, Y. Huang, Highly efficient Fenton and enzyme-mimetic activities of NH₂-MIL-88B(Fe) metal organic framework for methylene blue degradation. Sci Rep 8 (2018) 1–8.
- [46] I. Humelnicu, A. Băiceanu, M.E. Ignat, V. Dulman, The removal of Basic Blue 41 textile dye from aqueous solution by adsorption onto natural zeolitic tuff: Kinetics and thermodynamics. Process Safety and Environmental Protection, 105 (2017) 274-287.
- [47] D. Karadag, E. Akgul, S. Tok, F. Erturk, M. A. Kaya, M. Turan, Basic and reactive dye removal using natural and modified zeolites. Journal of Chemical & Engineering Data, 52 (2007) 2436-2441.
- [48] B. Armağan, O. Özdemir, M. Turan, M. S. Celik, The removal of reactive azo dyes by natural and modified zeolites. Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology, 78 (2003) 725-732.
- [49] E. Alver, A.Ü. Metin, Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: Adsorption kinetics and isotherm studies. Chemical Engineering Journal, 200 (2012) 59-67.
- [50] N.M. Mahmoodi, M. Banijamali, B. Noroozi, Surface modification and ternary system dye removal ability of manganese ferrite nanoparticle. Fibers and Polymers, 15 (2014) 1616-1626.
- [51] S., Liu, Y., Ding, P., Li, K., Diao, X., Tan, F., Lei, Z. Huang, Adsorption of the anionic dye Congo red from aqueous solution onto natural zeolites modified with N, N-dimethyl dehydroabietylamine oxide. Chemical Engineering Journal, 248 (2014) 135-144.
- [52] A. M. Aljeboree, A. N. Alshirifi, A. F. Alkaim, Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. Arabian journal of chemistry, 10 (2017) S3381-S3393.
- [53] S. Wang, H. Li, L. Xu, Application of zeolite MCM-22 for basic dye removal from wastewater. Journal of colloid and interface science, 295 (2006) 71-78.
- [54] A. Djafer, L. Djafer, B. Maimoun, A. Iddou, S. Kouadri Mostefai, A. Ayril, Reuse of waste activated sludge for textile dyeing wastewater treatment by biosorption: performance optimization and comparison. Water and Environment Journal, 31 (2017) 105-112.