

بررسی کارایی پودر سنگ مرمر به عنوان جاذب ارزان قیمت در حذف رنگ بازی
قرمز ۴۶ از محلول آبی

ام البنین سندی و روح اله میرزایی

دوره ۴، شماره ۱، بهار ۱۳۹۷، صفحات ۳۵ - ۴۶

Vol. 4(1), Spring 2018, 35 – 46

DOI: 10.22034/jewe.2018.63131

**Assessing the Efficiency of Marble Powder as
a Non-Expensive Adsorbent in the Removal
of Basic Red 46 Dye from Aqueous Solution**

Sanadi O. and Mirzaei R.



www.jewe.ir

OPEN ACCESS

ارجاع به این مقاله: سندی ا. و میرزایی ر. (۱۳۹۶). بررسی کارایی پودر سنگ مرمر به عنوان جاذب ارزان قیمت در حذف رنگ بازی قرمز ۴۶ از محلول آبی. محیط زیست و مهندسی آب، دوره ۴، شماره ۱، صفحات: ۳۵ - ۴۶

Citing this paper: Sanadi O. and Mirzaei R. (2018). Assessing the efficiency of marble powder as a non-expensive adsorbent in the removal of basic red 46 dye from aqueous solutions. J. Environ. Water Eng., 4(1), 35 – 46. DOI: 10.22034/jewe.2018.63131

بررسی کارایی پودر سنگ مرمر به عنوان جاذب ارزان قیمت در حذف رنگ بازی قرمز ۴۶ از محلول آبی

ام‌البنین سندی^{۱*} و روح‌اله میرزایی^۲

^۱ کارشناسی ارشد، گروه محیط‌زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم زمین، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

^۲ دکترای تخصصی، گروه محیط‌زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم زمین، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

* نویسنده مسئول: rmirzaei@kashanu.ac.ir

مقاله اصلی

تاریخ دریافت: [۱۳۹۶/۰۶/۰۵]

تاریخ بازنگری: [۱۳۹۶/۰۹/۲۹]

تاریخ پذیرش: [۱۳۹۶/۱۱/۱۵]

چکیده

فرآیند جذب سطحی یکی از مؤثرترین روش‌های حذف رنگ‌ها از فاضلاب است. هدف اصلی این پژوهش بررسی کارایی سنگ مرمر در حذف رنگ بازی قرمز ۴۶ از محیط آبی است. مطالعه حاضر در مقیاس آزمایشگاهی در سیستم ناپیوسته و به صورت تجربی انجام شد. در این تحقیق اثر غلظت اولیه رنگ، مقدار جاذب، زمان واکنش و pH بر روی کارایی حذف رنگ مورد بررسی قرار گرفت. برای تعیین مشخصات ذرات پودر سنگ مرمر از SEM، FT-IR و XRD استفاده شد. همچنین ایزوترم‌های جذب لانگمویر و فروندلیچ به منظور تعیین کنش بین جاذب و رنگ و مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول و دوم برای محاسبه ثابت‌های میزان جذب استفاده شدند. نتایج نشان داد که کارایی حذف رنگ با افزایش غلظت جاذب افزایش و با افزایش مقدار جاذب از ۰/۰۵ به ۲ گرم در لیتر راندمان حذف از ۳۱/۱٪ به ۹۷/۴۳٪ افزایش یافت. بیشترین راندمان حذف رنگ در pH برابر با ۹ با ۵۶/۴٪ حذف به دست آمد. همچنین با افزایش غلظت اولیه رنگ از ۳۰/۱ mg/l به ۲۵۰ mg/l راندمان حذف رنگ از ۹۰/۸۴٪ به ۵۶/۷٪ کاهش یافت. همچنین مشخص شد که زمان مناسب جهت دستیابی به حداکثر حذف رنگ، ۹۰ دقیقه است. نتایج نشان داد که حذف رنگ بازی قرمز ۴۶ از مدل ایزوترمی لانگمویر ($r^2 = 0/89$) و سینتیک جذب رنگ از مدل شبه مرتبه دوم ($r^2 = 1$) پیروی کرد. نتایج حاصل از پژوهش نشان داد که می‌توان از پودر سنگ مرمر به عنوان جاذبی ارزان قیمت در جهت حذف رنگ بازی قرمز ۴۶ استفاده کرد.

واژه‌های کلیدی: ایزوترم؛ پودر سنگ مرمر؛ جذب سطحی؛ رنگ بازی قرمز ۴۶ .

۱- مقدمه

امروزه در حدود ۳۰۰۰ نوع رنگ‌زا در جهان شناخته شده است و سالانه حدود ۷۰۰۰۰۰ تن ماده رنگ‌زا در جهان تولید می‌شود (Solpan et al. 2003; Crini 2005). رنگ‌ها می‌توانند در اکوسیستم‌های آبی از طریق کاهش نفوذ نور ورودی بر روی فتوسنتز اثرگذار باشند و یا از طریق وارد کردن ترکیبات آروماتیک و فلزات سنگین به این اکوسیستم‌ها موجب بروز سمیت شوند (Forgacs et al. 2004). این آلاینده‌ها علاوه بر ایجاد مسمومیت در آبزیان، خطرهای زیادی برای سلامتی انسان دارند. ورود ترکیب‌های شیمیایی حاوی مواد از ته و فسفات‌ها به آب‌های پذیرنده، پدیده شکوفایی جلبک در رودخانه‌ها و تالاب‌ها را به وجود می‌آورد. ترکیبات نشاسته‌ای و سایر مواد آلی به کاربرده شده عامل اصلی آلودگی آلی، کاهش اکسیژن محلول و بالا رفتن غلظت اکسیژن‌خواهی زیستی (BOD¹) آب محسوب می‌شوند. همچنین نفوذ رنگ‌های متفاوت به آب‌های سطحی و زیرزمینی باعث رنگی شدن منابع آبی می‌شود. امروزه حدود ۲۶ هزار نوع رنگ در سراسر دنیا تولید می‌شود. با توجه به تنوع و آثار سوء ناشی از آن‌ها، مقررات زیست‌محیطی در بسیاری از کشورها، رنگ‌زدایی از پساب‌های رنگی را قبل از تخلیه به محیط اجباری کرده‌اند (Hao et al. 2000). از میان بیش از یک میلیون تن رنگ تولیدی، سالانه ۲۸۰ هزار تن مواد رنگی در سراسر جهان به طور مستقیم به فاضلاب وارد می‌شود. براساس مطالعات انجام شده ۱۰ تا ۳۰ درصد رنگ استفاده شده در صنعت نساجی وارد پساب می‌شود که با فرض میانگین ۱۰ درصد، تخلیه سالانه ۷۰۰ تن مواد رنگ‌زای آلی از کلاس‌های مختلف با پایداری بالای شیمیایی و تجزیه بیولوژیکی پایین، خطر جدی برای منابع آب محسوب می‌شود (Robinson et al. 2007). صنعت نساجی یکی از بزرگ‌ترین صنایع مصرف‌کننده آب در جهان است، به طوری که میزان مصرف آب در این صنایع بین ۲۵ تا ۲۵۰ مترمکعب به ازای هر تن محصول است. به علت تنوع روش‌های تولید، رنگ و

مواد شیمیایی مصرفی، فاضلاب‌هایی با کمیت و کیفیت بسیار متفاوت تولید می‌کنند (Golkari et al. 2015). فاضلاب‌های رنگی در صنایع مختلفی از جمله صنایع نساجی و رنگرزی، صنایع داروسازی، صنایع غذایی، تولید مواد آرایشی و بهداشتی، کاغذسازی، چرم‌سازی و صنایع از این قبیل تولید می‌شوند (Niu and Hao 2013). تاکنون روش‌های مختلفی جهت تصفیه فاضلاب نساجی مورد بررسی قرار گرفته است که از جمله می‌توان به روش‌های انعقاد و لخته‌سازی، اکسیداسیون شیمیایی، تصفیه الکتروشیمیایی، تعویض یونی، تصفیه زیستی و جذب سطحی اشاره کرد (Mohamed and Mater 2006). استفاده از فرآیند جذب سطحی، یکی از معمول‌ترین روش‌های استفاده شده در جهت حذف رنگ است که به علت سادگی فرآیند، انعطاف‌پذیری در انتخاب جاذب‌های گوناگون و ارزان قیمت بودن، عدم تولید لجن و آلاینده‌های ثانویه ناشی از فرآیند جذب و قابلیت استفاده برای حذف انواع آلاینده‌های سمی، ترکیبات معدنی و رنگی در میان سایر روش‌ها مناسب‌تر است (Jain and Gupta 2013). جاذب‌های ارزان قیمت جاذب‌هایی هستند که به فراوانی یافت شده و در دسترس می‌باشند و هزینه آماده‌سازی آن‌ها بسیار پایین است. این جاذب‌ها عمدتاً از مواد زائد حاصل از فعالیت‌های صنعتی و به‌خصوص کشاورزی تهیه می‌شوند؛ و از سوی دیگر انواع مختلفی از مواد طبیعی معدنی و آلی را در برمی‌گیرند (Yu et al. 2009). در سال‌های اخیر تلاش زیادی جهت استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت صورت گرفته است که از جمله آن‌ها می‌توان به جاذب‌های معدنی نظیر کائولینیت، بنتونیت، زئولیت، ورمیکولیت (Gregorio and Pierre-Marie 2008) و همچنین جاذب‌های ارزان قیمتی مانند گیاه تلخه (Ghaneian et al. 2014a)، پودر ساقه گیاه زرشک (Ghaneian et al. 2014b)، ساقه آفتابگردان (Moussavi et al. 2016) و نانو تیوب‌های کربنی تک جدار (Amouei et al. 2014) در حذف رنگ اشاره کرد. نتایج حاصل از بررسی‌های مختلف نشان می‌دهد که سالانه حجم زیادی از ضایعات سنگ مرمر در کشور ایجاد می‌شود. از جمله مزایای جاذب پودر سنگ مرمر نسبت به جاذب‌های دیگر عدم تولید لجن، فراوانی، دسترس‌پذیری و ارزانی آن

¹ BOD: Biological oxygen demand

جاذب (۰/۰۵، ۰/۲۵، ۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲ g/l)، pH (۳، ۵، ۷، ۹) و زمان تماس (۵، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰، ۱۸۰ min) می‌باشد. جهت تعیین ساختار ذرات پودر سنگ مرمر از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. آنالیز طیف‌سنج مادون قرمز (FT-IR) به منظور شناسایی گروه‌های عاملی سطح جاذب، به وسیله دستگاه FT-IR مدل (Magna-IR) انجام شد. همچنین شناسایی ساختار مکعبی جاذب آنالیز پراش پرتو ایکس با استفاده از دستگاه XRD مدل (Xpert peomped) انجام شد. جهت انجام آزمایش‌ها محلول مورد نظر در ارلن مایر ۱۰۰ میلی‌لیتر ریخته شد. سپس مقدار مشخصی از جاذب به محلول‌های رنگ اضافه شد. پس از آن ارلن‌ها را بر روی شیکر قرار داده و با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه در زمان مورد نظر چرخانده شد. برای اندازه‌گیری میزان جذب رنگ‌ها ابتدا حداکثر طول موج جذب رنگ مورد نظر با استفاده از دستگاه UV Visible اسپکتروفتومتری مدل Unico2100 در حداکثر طول موج جذب رنگ بازی قرمز ۴۶ برابر با ۵۳۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. مقدار رنگ جذب شده در زمان تعادل (qt) و راندمان حذف رنگ (RE) با استفاده از معادلات (۱) و (۲) تعیین شد. جهت تعیین غلظت باقی‌مانده رنگ برای هر متغیر سه بار آزمایش‌های تکرار گردید و متوسط آن‌ها در محاسبات مدنظر قرار گرفت.

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

$$qt = \left(\frac{C_0 - C_t}{w} \right) v \quad (2)$$

که در این روابط، C_t ، C_0 به ترتیب غلظت اولیه و غلظت در زمان t برحسب (mg/l)، qt ظرفیت جذب برحسب (mg/g)، V حجم محلول برحسب (l) و W جرم جاذب برحسب (g) می‌باشند (Golkari et al. 2015).

۲-۲-۱ ایزوترم و سینتیک جذب

مدل‌های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم جهت کنترل مکانیسم فرآیند جذب مانند واکنش شیمیایی و انتقال جرم

می‌باشد. هدف از این تحقیق، بررسی امکان استفاده از ضایعات پودر سنگ مرمر، در تعیین ظرفیت جذب سطحی رنگ بازی قرمز ۴۶ محلول در آب است. همچنین تأثیر زمان تماس، غلظت اولیه رنگ، مقدار جاذب و pH بر روی کارایی حذف رنگ مورد مطالعه توسط پودر سنگ مرمر بررسی می‌شود. تعیین بهترین مدل‌های ایزوترمی و سینتیکی حذف رنگ بازی قرمز ۴۶ با استفاده از پودر سنگ مرمر هدف دیگر این پژوهش است.

۲- مواد و روش‌ها

این پژوهش مطالعه تجربی و در مقیاس آزمایشگاهی است. تمام آزمایشات جذب سطحی در دمای اتاق، در سیستم ناپیوسته و با استفاده از فاضلاب مصنوعی، در آزمایشگاه آب و خاک دانشکده منابع طبیعی دانشگاه کاشان انجام شد. آزمایش‌های جذب سطحی به وسیله پودر سنگ مرمر به‌عنوان جاذب ارزان قیمت در شرایط ناپیوسته انجام گرفت.

۲-۱- مواد

پودر سنگ مرمر از کارگاه سنگ‌بری در کاشان تهیه شد. نمونه چندین بار با آب مقطر شسته شد، سپس با استفاده از آسیاب پودر شد و در نهایت دانه‌بندی جاذب با استفاده از الک استاندارد ASTM در محدوده مش ۰/۰۶۳ انجام گرفت. سپس به مدت دو ساعت در دمای ۱۲۵ °C به وسیله آون حرارت داده شد. رنگ بازی قرمز ۴۶ ترکیبی کاتیونی با فرمول شیمیایی $C_{12}H_{21}BrN_6$ و خلوص ۹۹٪ با وزن مولکولی ۳۷۵/۵ g/mol می‌باشد که از شرکت الوان ثابت تهیه شده است. جهت تنظیم pH از محلول‌های اسید کلریدریک (HCl) و سود (NaOH) با غلظت‌های ۱ و ۰/۱ مولار استفاده گردید. محلول استاندارد (۴۰۰ mg/l) از رنگ بازی قرمز ۴۶ تهیه شد. محلول‌های رنگ با غلظت‌های مورد نظر از طریق رقیق کردن محلول استاندارد رنگ بازی قرمز ۴۶ به وسیله آب مقطر تهیه شد.

۲-۲- متغیرهای مورد بررسی

پارامترهای مورد بررسی در این پژوهش شامل مقدار غلظت اولیه (۳۰، ۴۰، ۶۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰، ۲۵۰ mg/l) و مقدار

شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم مورد بررسی قرار گرفت. رابطه خطی این دو مدل به ترتیب به صورت روابط (۵) و (۶) است.

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (۵)$$

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (۶)$$

در این معادلات، q_t و q_e به ترتیب مقدار رنگ جذب شده (mg/g) در زمان t (min) و در زمان تعادل و k_1 ثابت معادله (min^{-1}) است.

۳- یافته‌ها و بحث

الگوی طیف سنج پراش اشعه ایکس (XRD) از ذرات پودر سنگ مرمر نشان داد که ذرات پودر سنگ مرمر دارای پیک‌هایی در زاویه 2θ برابر ۲۳/۴۹، ۲۹/۷۷، ۳۱/۸۶، ۳۶/۳۲، ۳۹/۸۶، ۴۳/۵۴، ۴۷/۵۸، ۴۷/۹۳، ۴۸/۹۵، ۵۶/۹۸، ۵۷/۸۱، ۶۱/۲۸، ۶۳/۴۹، ۶۵/۱۳، ۶۶/۱۴، ۷۰/۷۴، ۷۳/۳۸، ۷۶/۷۶ و ۷۷/۶۶ درجه است که به ترتیب مربوط به پراش صفحات (۰۱۲)، (۱۰۴)، (۰۰۶)، (۱۱۰)، (۱۱۳)، (۲۰۲)، (۰۲۴)، (۰۱۸)، (۱۱۶)، (۲۱۱)، (۱۲۲)، (۱۰۱۰)، (۲۱۴)، (۱۱۹)، (۳۰۰)، (۰۰۱۲)، (۰۲۱۰)، (۲۱۱۰)، (۱۳۴)، (۲۲۶)، (۴۰۴) و (۳۱۸) از ساختار مکعبی لوزی پهلو^۲ ذرات پودر سنگ مرمر می‌باشد. پیک ۲۹/۷۷ درجه مربوط به حضور کربنات کلسیم بوده که در سنتز ذرات پودر سنگ مرمر مورد استفاده قرار گرفته است. بنابراین، الگوی XRD، سنتز ذرات کلسیم کربنات را تأیید می‌کند. شکل (۱) طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) مربوط به ذرات پودر سنگ مرمر را نشان می‌دهد. پیک‌های ۷۱۱ و ۸۷۵ مربوط به گروه عاملی اکسید منیزیم (Mg-O) است (Pei 2010). پیک ۱۴۲۲ مربوط به ارتعاشات خمشی C-O در گروه

استفاده گردیدند. مدل‌های سینتیک جذب رنگ در شرایط بهینه جذب و در زمان ۵، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۱۵۰، ۱۸۰ (min) رسم شدند. شکل خطی مدل شبه مرتبه اول و شکل خطی مدل شبه مرتبه دوم محاسبه گردید. معادلات سینتیکی در جدول (۱) نشان داده شده است (Merzouk et al. 2009)

جدول ۱- پارامترهای مدل‌های ایزوترم جذب برای جذب رنگ بازی قرمز ۴۶

Table 1 Isotherm models parameters for the adsorption of BR46 dye

فروندلیج			لانگمویر		
R^2	n	k_f (mg/g)	R^2	kL (l/mg)	q_{max} (mg/g)
0.83	0.65	0.25	0.89	0.084	4.38

به‌منظور تشریح ارتباط بین میزان محلول رنگی و جاذب از مدل‌های هم‌دمای جذب فروندلیج و لانگمویر به ترتیب با استفاده از روابط (۳) و (۴) محاسبه شد. به‌منظور بررسی داده‌های جذب با مدل‌های ایزوترم، جذب رنگ در غلظت ۳۰، ۴۰، ۶۰، ۱۰۰، ۱۵۰ (mg/l)، در شرایط بهینه جذب مورد بررسی قرار گرفت (Rozada et al. 2007).

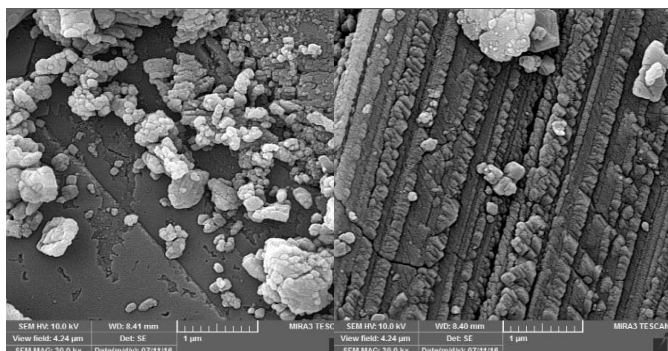
(۳)
$$c_e/q_e = 1/k_L q_m + c_e/q_m$$
 در این معادلات C_e غلظت تعادلی رنگ در محلول (mg/l)، q_e مقدار جذب تعادلی (mg/g)، q_m حداکثر ظرفیت جذب سطحی (mg/g) و k_L ثابت لانگمویر و q_m نشان‌دهنده ظرفیت جذب است که از رسم نمودار c_e/q_e در مقابل C_e به دست می‌آید که با استفاده از رابطه (۴) بیان می‌شود (Alkan et al. 2004).

$$\log q_e = \log k_f + 1/n (\log c_e) \quad (۴)$$

در این معادله k_f و n به ترتیب ثابت فروندلیج (mg/g) و توان فروندلیج است که به ترتیب نشان‌دهنده ظرفیت جذبی جاذب و شدت جذب می‌باشد. همچنین مدل‌های سینتیکی

²Rhombohedral

از این رو تغییرات pH می‌تواند نقش مهمی را در فرایند حذف ماده رنگ‌زا و به‌ویژه ظرفیت جذب ایفا نماید (Crini and Badot 2008).

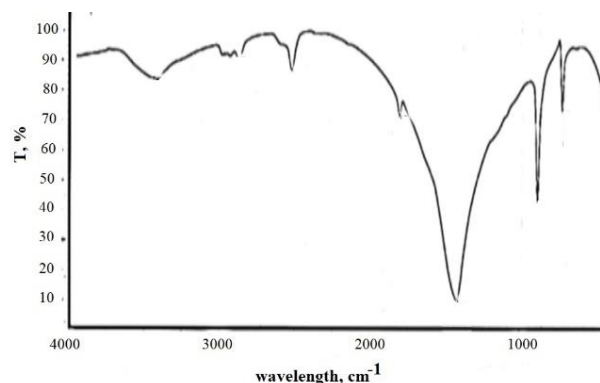


شکل ۲- تصویر SEM ذرات پودر سنگ مرمر، الف- قبل از جذب رنگ، ب- بعد از جذب

Fig. 2 SEM image of marble powder a) Before adsorption and b) After adsorption

نتایج نشان دادند که با افزایش pH ظرفیت جذب رنگ کاتیونی نیز افزایش پیدا کرده است. در مقادیر مربوط به pH اسیدی کارایی جذب پودر سنگ مرمر برای جذب رنگ پایین بود در حالی که با افزایش pH کارایی جذب افزایش یافت به نحوی که در pH برابر با ۹، حداکثر جذب رنگ و حذف آن از محلول آبی انجام شد. با توجه به اینکه رنگ بازی قرمز ۴۶ یک ترکیب کاتیونی است، با کاهش pH و افزایش یون‌های H^+ ، بین این یون‌ها و کاتیون‌های رنگ‌بر سر اتصال به جایگاه‌های فعال بر روی جاذب رقابت به وجود می‌آید و جذب رنگ کاهش می‌یابد (Karim et al. 2009). از طرفی در pH های بالا احتمالاً به دلیل وجود مقادیر کافی از یون‌های OH^- ، سطح جاذب دارای بار منفی شده و جاذبه الکترواستاتیک میان رنگ و سطح جاذب منجر به افزایش جذب خواهد شد که این موضوع با مطالعه (Karim et al. 2009) مطابقت دارد. نتایج مطالعه ایشان نشان داد که ظرفیت جذب رنگ بازی قرمز ۴۶ با افزایش pH افزایش پیدا می‌کند.

عاملی کربوکسیل می‌باشد. پیک ۱۷۹۹ مربوط به کشش $(C=O)$ در گروه عاملی کربونیل^۳ است. پیک ۲۵۱۵ مربوط به گروه کربنات است (Wang et al. 2004). پیک ۲۸۷۲ و ۳۴۲۸ به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی متقارن در گروه‌های عاملی CH_3 و $O-H$ و $H-OH$ است (Padhi and Tokunaga 2015).



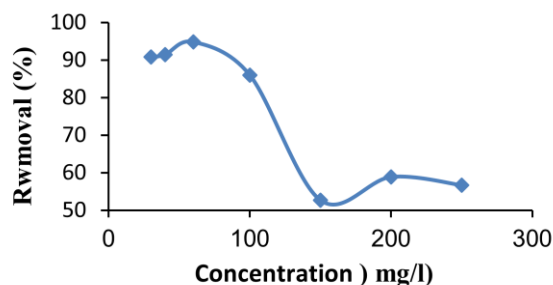
شکل ۱- طیف‌سنجی مادون‌قرمز از جاذب پودر سنگ مرمر

Fig. 1 FTIR spectra of the marble powder

تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) از ذرات پودر سنگ مرمر در شکل (۲) نشان داده شده است. نتایج آنالیز تصویر میکروسکوپ الکترونی ذرات پودر سنگ مرمر قبل از جذب نشان می‌دهد که ذرات پودر سنگ مرمر ساختار یکنواختی دارند. با توجه به تصویر پس از جذب، ذرات پودر سنگ مرمر پس از جذب رنگ دارای ساختار نامنظم شده‌اند و رنگ‌دانه‌های رنگ‌بر روی سطح جاذب قرار گرفته‌اند. نتایج تأثیر pH بر کارایی حذف رنگ بازی قرمز ۴۶ در شکل (۳) نشان داده شده است. با توجه به شکل (۳)، با افزایش pH، میزان کارایی جاذب در حذف رنگ افزایش یافته است. به طوری که برای pH معادل ۹ و ۳ به ترتیب درصد حذف برابر با ۵۶/۴٪ و ۲۳/۳۳٪ بوده است. بیشترین درصد حذف رنگ در محیط قلیایی اتفاق افتاده است. pH محلول می‌تواند باعث تغییر بار سطحی جاذب، درجه یونیزاسیون ماده جذب‌شونده و یونیزاسیون گروه‌های فعال جاذب شود؛

³ Carbonyl group

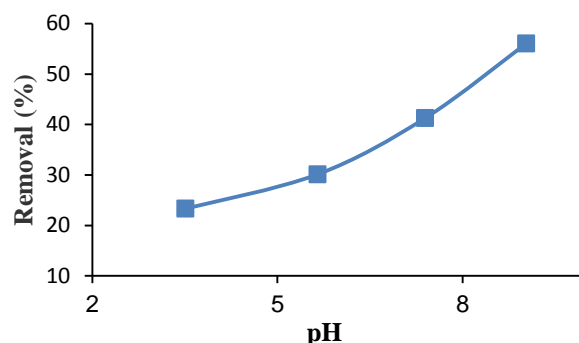
(et al. 2009) که با افزایش غلظت رنگ افزایش می‌یابد. این نتایج بامطالعه (Saadatjou et al. 2009; Almasian et al. 2013) مطابقت دارد.



شکل ۴- تأثیر غلظت اولیه رنگ‌زای روی حذف BR46 (pH=12، دوز جذب = 1g/l، زمان = 90 min)

Fig 4. Effect of initial dye concentration on the removal BR 46 (pH=12, adsorbent dosage=1g/l, time=90 min)

تأثیر مقدار جاذب بر میزان حذف رنگ بازی قرمز ۴۶ توسط پودر سنگ مرمر در مقادیر ۰/۰۵ الی ۲ (mg/l) بررسی شد و راندمان حذف در نمودار (۵) نشان داده شده است. بر اساس نتایج حاصله با افزایش مقدار جاذب، درصد حذف رنگ افزایش یافت. به طوری که با مقدار جاذب ۰/۰۵ و ۲ (g/l)، درصد حذف رنگ به ترتیب ۸۲/۹۱٪ و ۸۷/۵۵٪ بوده است. همچنین با افزایش مقدار جاذب از ۰/۰۵ به ۲ (g/l)، مقدار جذب رنگ در واحد جرم جاذب از ۱۶/۵۸ به ۴۳ (mg/g) کاهش یافته است. مقدار جاذب، فاکتور مهمی است زیرا مقدار رنگ‌زای حذف شده را تعیین می‌کند و تعیین‌کننده ظرفیت جذب سطحی جاذب در غلظت مشخصی از رنگ می‌باشد. این رفتار جذبی جاذب پودر سنگ مرمر، احتمالاً به دلیل وجود سایت‌های بسیار فعال جذب در سطح جاذب می‌باشد که در مقادیر کم جاذب در حذف رنگ مؤثر هستند؛ و سپس در غلظت‌های اندک از رنگ باقی‌مانده، افزایش جاذب نمود چندانی در حذف ندارد. از طرفی دیگر، با افزایش غلظت جاذب کل فضای فعال در جذب سطحی افزایش پیدا می‌کند و به دلیل افزایش جاذب، دافعه میان جاذب با یکدیگر بیشتر از جاذبه میان جاذب و رنگ است (Moradi Dehaghi et al. 2014). طبق این نتایج ظرفیت تعادلی جذب به ازای واحد وزن جاذب با



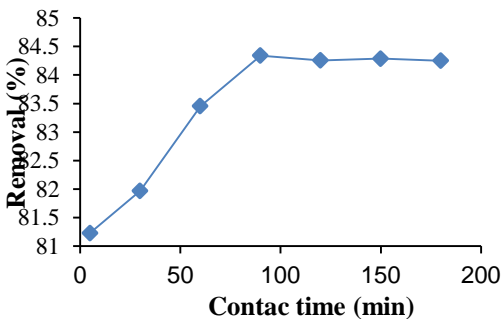
شکل ۳- تأثیر pH بر حذف رنگ بازی قرمز ۴۶ (غلظت اولیه ۲۰ (mg/l)، مقدار جاذب 1g/l، زمان تماس 90 min)

Fig. 3 Effect of pH on the removal of BR₄₆ (dye concentration: 20 mg/l, adsorbent dosage: 1g/l, time: 90 min)

به‌منظور بررسی تأثیر غلظت اولیه رنگ بر میزان حذف رنگ به‌وسیله جاذب پودر سنگ مرمر، غلظت اولیه رنگ در محدوده ۳۰ الی ۲۵۰ (mg/l) مورد بررسی قرار گرفت. با افزایش غلظت اولیه رنگ راندمان حذف رنگ مورد مطالعه کاهش یافت؛ به طوری که با افزایش غلظت اولیه رنگ از ۳۰ (mg/l) به ۲۵۰ (mg/l)، راندمان حذف از ۹۰/۸۴٪ به ۵۶/۷٪ کاهش یافته است و غلظت ۶۰ (mg/l) به‌عنوان غلظت بهینه تعیین شد که راندمان حذف رنگ در این غلظت برابر با ۹۴/۸۵٪ به‌دست‌آمد (نمودار ۴). با افزایش غلظت رنگ بازی، میزان حذف رنگ از محلول کاهش می‌یابد. این امر احتمالاً به دلیل اشباع سایت‌های فعال در سطح جاذب است (Ghaedi et al. 2013). اما در این وضعیت، ظرفیت جذب سطحی به ازای واحد وزن جاذب افزایش می‌یابد. بالاترین ظرفیت جذب برای جاذب پودر سنگ مرمر در غلظت ۲۵۰ (mg/l) می‌باشد. این مقدار برابر با ۳/۵۸ می‌باشد که این میزان نسبت به غلظت آغازین ۵ (mg/l)، به میزان ۳/۴۹ (mg/g) افزایش داشته‌است. افزایش ظرفیت جذب در واحد وزن جاذب با افزایش غلظت رنگ، احتمالاً مربوط به افزایش نیروهای جاذبه میان رنگ و جاذب مانند پیوندهای احتمالی الکترواستاتیک، هیدروژنی، کووالانسی و واکنش‌های شیمیایی بین جاذب و رنگ‌زاست (Tehrani Bagha et al. 2014).

افزایش غلظت جاذب کاهش پیدا می‌کند. این روند، احتمالاً به دلیل افزایش سطوح مؤثر جذب با افزایش بیشتر غلظت جاذب می‌باشد که در نتیجه، مناطق فراوانی از جاذب در طول فرایند جذب به صورت اشباع نشده باقی می‌مانند.

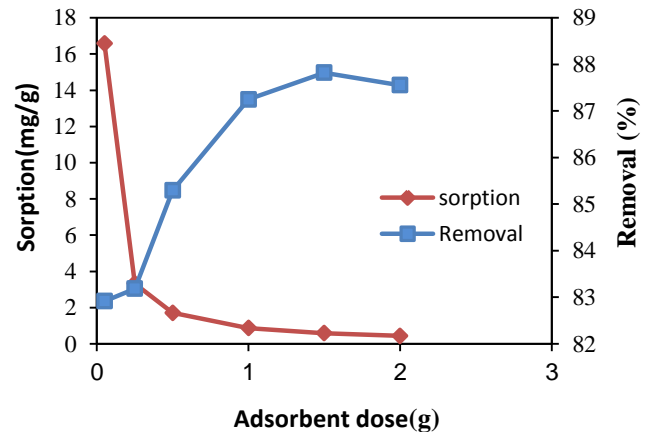
۸۴/۳۴ درصد حاصل شد. در نتیجه حذف رنگ پس از بازه زمانی ۹۰ (min) با سرعت آهسته‌تری انجام شده است. در نتیجه زمان رسیدن به تعادل به وسیله جاذب پودر سنگ مرمر، در بازه زمانی ۹۰ (min) می‌باشد و پس از این بازه زمانی حذف رنگ با سرعت آهسته‌تری انجام شد. واضح است که در مراحل اولیه، تعداد زیادی از مکان‌های سطحی خالی برای جذب سطحی در دسترس می‌باشد و با گذشت زمان، اشغال مکان‌های سطحی خالی باقیمانده مشکل است. زیرا بین مولکول‌های رنگ‌زا جذب بیشترین مقدار حذف رنگ در غلظت ۶۰ برابر با ۹۴/۸۵ به دست آمد.



شکل ۶- اثر مدت زمان تماس بر میزان حذف رنگ بازی قرمز ۴۶ (غلظت اولیه ۶۰ (mg/l)، pH محلول ۱۲، مقدار جاذب ۱ گرم در لیتر)

Fig. 6. Effect of contact time on the removal of BR 46 (Initial dye concentration=60 mg/l, pH=12, adsorbent dosage=1 g/l).

راندمان حذف رنگ بازی قرمز ۴۶ توسط پودر سنگ مرمر در زمان‌های تماس ۵-۱۸۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. تأثیر زمان تماس بر میزان حذف رنگ در شکل (۶) ارایه شده است. نتایج نشان داد که بیشترین راندمان حذف رنگ در ۹۰ (min) اولیه واکنش برابر با ۸۴/۳۴٪ به دست آمده است و پس از آن افزایش زمان تأثیری بر فرایند حذف نداشت. از این رو، این زمان به عنوان زمان تعادلی شناخته شد. زمان تماس متغیر مهم دیگری در فرایند جذب است. ظرفیت جذب و بازده جذب رنگ‌زا توسط جاذب، با زمان تماس رابطه مستقیم دارد. به طور کلی، ظرفیت جذب با زمان افزایش می‌یابد و در یک زمان مشخص، به مقدار ثابتی می‌رسد و هیچ مولکول رنگ‌زایی از محلول حذف نمی‌گردد (Crini and Badot 2008). با افزایش زمان تماس به ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰، ۱۸۰ (min) از انجام واکنش این مقدار تغییرات قابل توجهی در حذف رنگ نداشته است. به نحوی که در زمان تماس ۹۰ (min) از انجام واکنش، بازده حذف رنگ توسط جاذب پودر سنگ مرمر برابر با



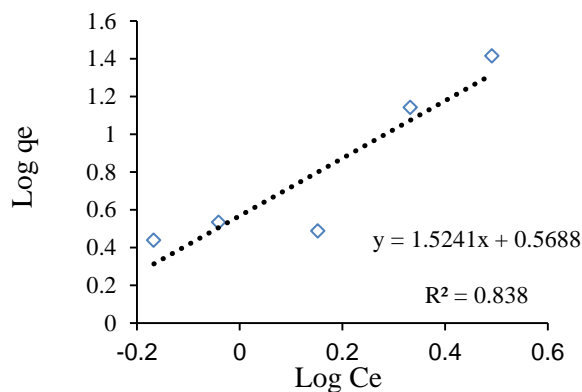
شکل ۵- تأثیر مقدار جاذب بر حذف رنگ بازی قرمز ۴۶ (غلظت اولیه ۴۰ (mg/l)، pH محلول ۱۲، زمان ۹۰ (min)

Fig. 5 Effect of adsorbent dosage on the removal BR 46 (Initial dye concentration=40 mg/l, pH=12, time=90 min)

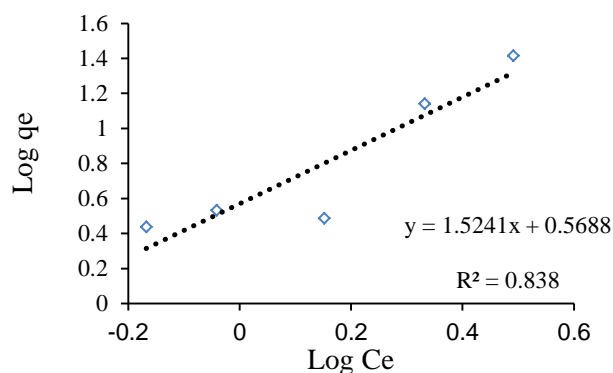
شکل ۶- اثر مدت زمان تماس بر میزان حذف رنگ بازی قرمز ۴۶ (غلظت اولیه ۶۰ (mg/l)، pH محلول ۱۲، مقدار جاذب ۱ گرم در لیتر)

فروندلیج ($r^2=0/83$) تناسب بیشتری دارد. در نتیجه، فرآیند جذب به وسیله جاذب بر روی سطوح همگن و با تشکیل پوشش تک لایه تشریح می‌شود و با مطالعه (Tehrani Bagha et al. 2009 and Almasian et al. 2013) همخوانی دارد.

بیان می‌کند. با توجه به برازش داده‌های جذب با مدل لانگمویر حداکثر ظرفیت جذب (q_{max}) برابر با $4/38$ (mg/g) و ثابت K_L که تمایل جذب را نشان می‌دهد، برابر با $0/089$ (mg/l) می‌باشد. نتیجتاً، مطابق با برازش نتایج داده‌های جذب رنگ، ضرایب همبستگی نشان می‌دهد که فرآیند جذب با مدل لانگمویر ($r^2=0/89$) نسبت به مدل



ب) مدل ایزوترم فروندلیج



الف) مدل ایزوترم لانگمویر

شکل ۷- الف) مدل ایزوترم لانگمویر و ب) مدل ایزوترم فروندلیج در حذف رنگ بازی قرمز ۴۶

Fig. 7. Adsorption isotherms for the removal of BR46 dye a) Langmuir model and b) Freundlich model

توسط مدل، در سینتیک شبه مرتبه دوم تطابق بالایی وجود دارد؛ و همچنین ضریب همبستگی برای مدل شبه مرتبه دوم بیشتر از مدل شبه مرتبه اول است. در نتیجه جذب رنگ توسط جاذب پودر سنگ مرمر از سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند و از نوع شیمیایی است.

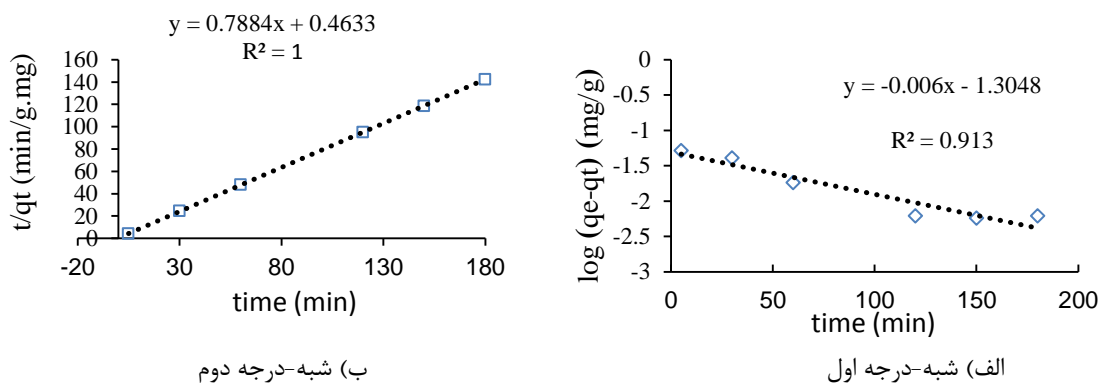
جدول ۲- نتایج پارامترهای سینتیک برای جذب رنگ بازی قرمز

۴۶

Table 1. Kinetic parameters for the adsorption of BR46 dye

مقدار	ثابت	R_2	سینتیک
0.11	q_e (cal)	0.91	درجه اول
0.0026	K_1		
1.26	q_e (cal)	1	درجه دوم
1.36	K_2		

ضریب همبستگی حاصل رگرسیون خطی و ثابت‌های سینتیک در جدول (۲) و مدل سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم در شکل (۸) نشان داده شده است. نتایج حاصل از بررسی سینتیک فرآیند جذب نشان داد که داده‌های جذب رنگ بازی قرمز ۴۶ با واکنش درجه دوم همخوانی دارد. به طوری که ضریب همبستگی برای مدل شبه مرتبه دوم ($r^2=1$) بیشتر از مدل شبه مرتبه اول ($0/91 = r^2$) به دست آمد. همچنین نتایج نشان داد که مقادیر به دست آمده برای ثابت سرعت شبه مرتبه دوم (k_2) برابر با $1/36$ و جذب تعادلی محاسباتی (q_e) $1/26$ (mg/g) بوده است. نتایج داده‌های جذب با مدل شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم نشان داد که میان داده‌های حاصل از جذب تعادلی در شرایط آزمایشگاهی با مقدار محاسبه شده آن



شکل ۸- مدل سینتیک الف) شبه درجه اول و ب) شبه درجه دوم
 Fig. 8. a) Kinetic pseudo-first order and b) Kinetic pseudo-second order

بر اساس نتایج حاصله و با توجه به عملکرد قابل قبول پودر سنگ مرمر، می‌توان اذعان نمود که پودر سنگ مرمر به‌عنوان جاذبی ارزان قیمت از پتانسیل قابل توجهی برای حذف رنگ بازی قرمز ۴۶ از پساب برخوردار است. از یافته‌های این تحقیق نتایج نشان زیر قابل استنتاج است:

- ۱- پارامترهای میزان جاذب، غلظت اولیه رنگ، pH و زمان تماس بر میزان حذف رنگ از پساب تأثیر دارند.
- ۲- در شرایط بهینه کارایی حذف رنگ بازی قرمز ۴۶ به- وسیله پودر سنگ مرمر با غلظت اولیه (mg/l) ۳۰، مقدار جاذب (g/l) ۲، زمان تماس (min) ۹۰ و pH برابر با ۹ بدست آمد.
- ۳- در شرایط تعادل برای جذب رنگ بازی قرمز ۴۶، مدل هم‌دمای جذب لانگمویر بهترین توصیف‌کننده وضعیت تعادلی جذب توسط پودر سنگ مرمر بود که نشان‌دهنده جذب روی سطوح همگن و با تشکیل پوشش تک لایه می‌باشد. همچنین سینتیک واکنش با معادله شبه مرتبه دوم توصیف شد که نشان‌دهنده جذب شیمیایی است.

۵- سپاسگزاری

این پژوهش با حمایت مالی دانشگاه کاشان انجام شده است. بدین‌وسیله به خاطر مساعدت و همکاری‌شان تشکر و قدردانی به عمل می‌آید.

جدول (۳) مقدار جاذب برای حذف رنگ‌زای بازی قرمز ۴۶ را در مقایسه با سایر جاذب‌ها نشان می‌دهد. با توجه به نتایج جدول (۳) مقدار جاذب پودر سنگ مرمر نسبت به جاذب‌های کائولن، گل مراکشی و سیمان پرتلند کمتر می‌باشد.

جدول ۳- مقایسه بین انواع جاذب‌های متفاوت و پودر سنگ مرمر
 Table 3 The efficiency comparison between different kinds of adorbants and marble powder

منبع	سال	جاذب (g/l)	رنگ‌زا	جاذب
Present study	-	1	BR ₄₆	پودر سنگ مرمر
Almasian and et al.	2012	0.1	-	سوپر جاذب زئولیت
Khalighi Sheshdeh et al.	2014	0.005	-	دیاتومیت اصلاح‌شده
Tehrani Bagha et al.	2009	2	-	کائولن
Karim et al.	2009	40	-	گل مراکشی
Saadatjou et al.	2008	40	-	سیمان پرتلند

۴- نتیجه‌گیری

References

- Amouei A., Asgharnia H. A., Karimian K. and Mahdavi Y. (2016). Optimization of Dye Reactive Orange 16 (RO₁₆) Adsorption by Modified Sunflower Stem Using Response Surface Method from Aqueous Solutions. *J. Rafsanjan. Univ. Med Sci.*, 14(10), 813-826. [In Persian]
- Alkan M., Demirbas Ö. Çelikçapa S. (2004). Sorption of Acid Red 57 from aqueous solution onto sepiolite. *J. Hazard. Mater.*; 116(1-2), 135-145.
- Almasian A., Olya M. E., Parvinzadeh M. and Chizari Fard G. H. (2013). Removal of Cationic Dye Basic Red 46 from Aqueous Solutions Using a Superabsorbent Composite of Zeolite/Acrylic Acid: Isotherm and Kinetic Study. *J. Color. Sci Tech.*, 7, 195-203. [In Persian]
- Crini G., Badot P. M. (2008). Application of chitosan, a natural amino polysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Prog. Poly. sci.*, 33, 399-447.
- Crini G. (2005). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresour Tech.*, 97(9), 1061-85.
- Forgacs E., Cserhati T. and Oros G. (2004). Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environ Inter.*, 30(7), 953-71.
- Golkari M., Ghaneian M. and Ehrampoush M. (2015). Investigation of Russian Knapweed Flower Powder Efficiency in Removal of Reactive Red 198 Dye from Textile Synthetic Wastewater. *Yazd Faculty of Public Health, Toloee Behdasht.*, 13 (5), 92-103. [In Persian]
- Gregorio C., Pierre-Marie B. (2008). Application of chitosan, a natural amino poly saccharide for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Prog. Poly. Sci.*, 33, 399-405.
- Ghaneian M. T., Dehvari M., Jourabi Yazdi N. and Mootab M. (2014a). Evaluation of Efficiency of Russian Knapweed Flower Powder in Removal of Reactive Blue 19 from Synthetic Textile Wastewater. *J. Rafsanjan, Univ, Med Sci.*, 12(10), 831-42. [In Persian]
- Ghaneian M. T., Jasemizad T., Sahlabadi F. and Miri M. (2014b). Survey the Efficiency of Barberry Stem Powder in Removal of the Reactive Blue 19 from Textile Industrial Wastewater. *J. Rafsanjan, Univ Med Sci.*, 13(7), 631-40. [In Persian]
- Ghaedi M., Sadeghian B. and Kokhdan S. N. (2013). Study of removal of Direct Yellow 12 by cadmium oxide nanowires loaded on activated carbon. *Mater Sci. Eng. C Mater Biol Appl.*, 33(4), 2258-65.
- Jain A.K., Gupta V.K. and Bhavnagar A. (2003). Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes. *J. Hazard. Mater.* 101, 31-42.
- Ji P., Zhang J. and Chen F. (2009). Anpo M Study of adsorption and degradation of acid orange 7 on the surface of CeO₂ under visible light irradiation. *Appl Cata B Environ.*, 85, 148-154.
- Hao O. J., Kim H. and Chiang P.C. (2000). Decolorization of wastewater." *Environ Sci & Tech.*, 30(4), 449-505.
- KhalighiSheshdeh R., KhosraviNikou M. R., Badii K., YousefiLimaee N. and Golkarnarenji G. (2014). Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of Basic Red 46 on nickel oxide nanoparticles-

- modified diatomite in aqueous solutions. *Taiwan Institute of Chem Eng.*, 45, 1792-1802.
- Karim A. B., Mounir B., Hachkar M., Bakasse M. and Yaacoubi A. (2009). Removal of Basic Red 46 dye from aqueous solution by adsorption onto Moroccan clay. *J. Hazard. Mater.*, 168, 304-309.
- Mohamed M., Mater M. (2006). Characterization, adsorption and photocatalytic activity of vanadium-doped TiO₂ and sulfated TiO₂ (rutile) catalysts: Degradation of methylene blue. *J. Mol Catalysis Chem.*, 255(2), 53-61.
- Moussavi S. P., Emamjomeh M. M. and Ehrampoush M. H. (2014). 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.*, 12(11), 907-18. [In Persian]
- Moradi Dehaghi S. h., Rahmanifar B., Mashinchian Moradi A. and Aberoomand Azar P. (2014). Removal of permethrin pesticide from water by chitosan-zinc oxide nanoparticles composite as an adsorbent. *J. Saudi Chem Society.*, 18, 348-355.
- Niu P., Hao J. (2013). Photocatalytic degradation of methyl orange by titanium dioxide-decatungstate nanocomposite films supported on glass slides. *Colloids and Surfaces A: Physicochem and Eng Aspects.*, 431, 127-132.
- Padhi S., Tokunaga T. (2015). Surface complexation modeling of fluoride sorption onto calcite. *J. Env. Chem. Eng.*, 3, 1892-1900.
- Pei L. Z., Yin W. Y., Wang J. F., Chen J. F., C. G. and Zhang Q. F. (2010). Low temperature synthesis of magnesium oxide and spinel powders by a sol-gel process. *Mater Res.*, 13, 339-343.
- Robinson T., McMullan G., Marchant R. and Nigam P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource tech.*, 77, 247-255.
- Rozada F., Otero M., Garcia A.I and Moran A. (2007). Application in fixed-bed systems of adsorbents obtained from sewage sludge and discarded tyres. *Dye and Pigments.*, 72, 47-56.
- Solpan D., Duran S., Saraydin D. and Guven O. (2003). Adsorption of methyl violet in aqueous solutions by poly (acrylamide-co-acrylic acid) hydrogels. *Radiat. Phys. Chem.*, 66(2), 117-127.
- Saadatjou N., Rasoulifard M. H. and Heidari A. (2009). Removal of Basic Red 46 Using Low-cost Adsorbent of Hardened Paste of Portland Cement from Contaminated Water. *J. Color. Sci. Tech.*, 2, 221-226. [In Persian]
- Tehrani Bagha A. R., Mahmoodi N. M., Markazi M. and Talaee E. (2009). Removal of a Cationic Dye from Wastewater by Low-cost Kaolin. *J. Color. Sci. Tech.*, 3, 145-155.
- Wang H., Kang J., Liu H. and Qu J. (2009). Preparation of organically functionalized silica gel as adsorbent for copper ion adsorption. *J. Env. Sci.*, 21, 1473-1479.
- Yu B., Zhang Y. and Shukla A. (2001). The removal of heavy metals from aqueous solutions by sawdust adsorption—removal of lead and comparison of its adsorption with copper. *J. Hazard. Mater.*, 84(1), 83-94.

Determining the Efficiency of Marble Powder as a Non-Expensive Adsorbent in the Removal of Basic Red 46 Dye from Aqueous Solution

Omolbanin Sanadi^{1*} and Rouhollah Mirzaei²

¹M.Sc., Department of Environmental Engineering, Faculty of Natural Resources and Earth Sciences, University of Kashan, Kashan, Iran

²Ph.D., Department of Environmental Engineering, Faculty of Natural Resources and Earth Sciences, University of Kashan, Kashan, Iran

*Corresponding author: rmirzaei@kashanu.ac.ir

Original Paper

Received: August 27, 2017

Revised: December 20, 2017

Accepted: February 4, 2018

Abstract

It is essential to remove dye products from wastewater. The main aim of the present study was to investigate the efficiency of marble powder as an adsorbent for removal of BR 46 dye from aqueous solution. This study was performed experimentally at laboratory scale and in a batch system. In this research, the effect of initial dye concentration, adsorbent dosage, contact time and pH on efficiency of dye removal were investigated. SEM, XRD and FT-IR were used to characterize the marble powder. Langmuir and Freundlich adsorption isotherms were selected to explicate the interaction of the dye and adsorbent. Two kinetic models (the pseudo-first-order and the pseudo-second-order) were used to calculate the adsorption rate constants. The results showed that the efficiency of dye removal was increased with increasing adsorbent dosage and by increasing adsorbent dose from 0.05 to 2 g/l, dye removal efficiency was increased from 82.91 to 87.55%. The highest dye removal efficiency (56.9%) was obtained in pH= 9. By decreasing initial dye concentration from 30 to 250 mg/l, dye removal efficiency was increased from 90.84 to 56.7%. The appropriate time period to get the maximum of dye adsorption and equilibrium state was 90 min. The results also showed that the adsorption of Basic Red 46 followed the Langmuir isotherm model ($r^2= 0.89$). Moreover, results indicated that the adsorption kinetics of the dye followed pseudo-second-order model. Compared to the other expensive dye removal methods, the marble powder can be considered as a non-expensive adsorbent for the removal of BR 46 from aqueous solution.

Keywords: Adsorption; Basic Red 46; Marble Powder; Isotherm.