

## بهینه‌سازی فرایند حذف رنگزای اسیدی آبی-۷۴ از پساب نساجی با نانوذولیت اصلاح‌شده

لیلا قنوانی

گروه مهندسی نساجی، دانشکده فنی و مهندسی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران. ghanavatil@yahoo.com

امیر هوشنگ حکمتی\*

گروه مهندسی نساجی، دانشکده فنی و مهندسی، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران. ah\_hekmati@azad.ac.ir

ابوسعید رشیدی

گروه مهندسی نساجی، دانشکده فنی و مهندسی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران. rashidi@srbiau.ac.ir

عزیز اله شفیعی‌خانی

گروه فیزیک، دانشکده فیزیک، دانشگاه الزهراء، تهران، ایران. ashafie@alzahra.ac.ir

**چکیده:** در این پژوهش، برای تعیین شرایط بهینه حذف رنگزای اسیدی آبی-۷۴ با جاذب نانوذولیت در ابعاد کوچک‌تر از ۱۰۰ نانومتر، از طراحی آزمایش‌هایی به روش سطح پاسخ (RSM) مدل باکس-بنکن (BBD) توسط نسخه ۱۹ نرم‌افزار Mini Tab استفاده شد. پارامترهای تاثیرگذار در فرآیند جذب از قبیل pH، دما، غلظت رنگزا، دور همزن (سرعت برخورد) و مقدار جاذب، در سیستم تحلی آماری ANOVA برای مطالعه‌ی فرآیند جذب رنگزا، مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج این تحقیق نشان داد که کاهش pH، دما و غلظت رنگزا، تاثیر قابل توجهی در بهبود فرآیند جذب دارد. برای حذف آلاینده‌ها توسط جاذب نانوذولیت، سطح نانوذولیت با استفاده از سطح فعال توپین-۶۰ اصلاح شد. برای اطمینان از انجام اصلاح سطح و مطالعه ویژگی‌های ساختاری، آزمون‌های BET و DLS انجام شد. در نتیجه با افزودن سطح فعال با غلظت ۱۵٪ به نانوذولیت به دلیل اصلاح سطح، میزان جذب رنگزا افزایش و فرآیند بهبود یافت. همچنین مدل سینتیکی و ایزوترم فرآیند جذب بررسی شد.

**واژگان کلیدی:** بهبود فرآیند جذب رنگزا، پساب، نانوذولیت، رنگزای اسیدی آبی-۷۴، سطح فعال توپین-۶۰

### ۱- مقدمه

می‌شود. یکی از رنگزاهایی که در این زمینه مورد توجه قرار گرفته است، رنگزای اسیدی آبی-۷۴<sup>۳</sup> می‌باشد. که در این پژوهش به آن پرداخته شده است [۲] و [۳]. این رنگزا، اسیدی است و از این رو برای رنگرزی الیاف پروتئینی (پشم و ابریشم) مورد استفاده قرار می‌گیرد، رنگزاهای اسیدی از جمله رنگزاهای محلول در آب هستند [۲] و [۴]. روش‌های زیادی برای حذف رنگزا مورد استفاده قرار می‌گیرند از جمله تضعیف میکروبی هوازی و غیر هوازی، انعقاد، اکسایش شیمیایی، فرآیند جداسازی غشائی، اسمز معکوس، نانو فیلتراسیون، الکترولیز، اوزوناسیون، تخریب میکروارگانیزم و ... که تمامی این روش‌ها دارای محدودیت‌ها و معایبی هستند،

امروزه در بسیاری از صنایع از جمله صنعت نساجی، چاپ، کاغذسازی، صنایع غذایی، آرایشی و بهداشتی، از رنگزاها و رنگدانه‌ها استفاده می‌شود. در طول این فرآیندها، رنگزا وارد پساب شده که این موضوع علاوه بر این که سلامت زندگی انسان را به خطر می‌اندازد، زندگی آبزیان را نیز تهدید می‌کند [۱]. در صنعت نساجی از رنگزاهای مختلفی از قبیل، رنگزاهای اسیدی، بازی، ری‌اکتیو<sup>۱</sup> و دیسپرس<sup>۲</sup> و غیره برای رنگرزی استفاده

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۵/۱۹ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۹/۱۶

دوره ۱۱/ شماره ۲

صفحات ۱۷۶-۱۵۵

\*Corresponding author (ah\_hekmati@azad.ac.ir)

<sup>3</sup> Acid Blue 74 (Indigo Carmine)

<sup>1</sup> Reactive

<sup>2</sup> Disperse

در این مقاله، بهبود میزان جذب رنگزای اسیدی آبی-۷۴ با اصلاح سطح جاذب نانوذرات با استفاده از سطح فعال توپین-۶۰ مورد مطالعه قرار گرفته است. طراحی آزمایش آماری با روش سطح پاسخ (RSM)، یک روش موثر برای یافتن نقاط بهینه پارامترهای مقدار جاذب، غلظت رنگزا، دما، pH و دور همزن در فرآیند جذب، می‌باشد، با استفاده از نقاط بهینه، روند جذب رنگزا توسط نانوذرات اصلاح‌شده مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- مواد

ذرات مورد استفاده در این تحقیق با فرمول مولکولی  $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ ، چگالی  $2.3-2.4 \text{ g/cm}^3$  و درصد خلوص بالای ۹۹٪ از شرکت فاین نانو تهیه گردید. ماده رنگزای مورد استفاده رنگزای اسیدی آبی-۷۴ با فرمول شیمیایی  $C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$  با درجه خلوص آزمایشگاهی از شرکت مرک آلمان خریداری شد. این رنگزا دارای وزن مولکولی  $446/36 \text{ g/mol}$  و بیشینه جذب آن  $610 \text{ nm}$  است. برای اصلاح سطح نانوذرات از سطح فعال<sup>۴</sup> (توپین-۶۰)<sup>۵</sup> پلی‌اکسی‌اتیلن (۲۰) سوربیتان مونواسترات<sup>۶</sup>، خریداری شده از شرکت مرک آلمان با فرمول شیمیایی  $C_{32}H_{62}O_{10}$  و وزن مولکولی  $606/80 \text{ g/mol}$  استفاده شد.

### ۲-۲- روش کار

#### ۲-۲-۱- طراحی آزمایش

برای بررسی میزان جذب رنگزا، پارامترهای موثر بر جذب از قبیل مقدار جاذب، غلظت رنگزا، دما، pH و دور همزن، مورد بررسی قرار گرفتند [۱۷]. در روند آزمایش‌ها، سعی بر این بود که هر یک از موارد بالا بهینه‌سازی شده و فرآیند جذب انجام شود. مقدار چهار پارامتر برای رسیدن به حداکثر میزان جذب با طراحی آزمایش تعیین شدند (جدول ۱).

مقدار جاذب، غلظت رنگزا، دما، pH و دور همزن، به‌عنوان متغیر انتخاب شدند و زمان ماند جاذب در محلول رنگزا ۱۲۰ دقیقه تعیین شد. به‌منظور بررسی تاثیر پارامترها، به کمک نسخه ۱۹

به‌عنوان مثال بعضی از روش‌ها دارای هزینه راه‌اندازی و نگهداری بالایی هستند و استفاده از آن‌ها در صنعت با پیچیدگی‌هایی همراه است، که امکان استفاده از این روش‌ها را محدود می‌کند [۵]. از میان تمام روش‌های حذف آلاینده، جذب سطحی به‌دلیل مقرون به‌صرفه بودن، سادگی فرآیند، ضایعات کم‌تر، کیفیت بالا و مقاوم بودن نسبت به فرآیندهای زیست‌محیطی به‌عنوان یک فرآیند موثر پیشنهاد شده است [۶] و [۷]. در این میان استفاده از مواد معدنی که جاذب رطوبت هستند، به‌عنوان جاذب می‌توانند موثر باشند و توجه محققین به‌سمت استفاده از پلیمرهای طبیعی مواد معدنی مانند نشاسته، سلولز، لکتین، ژئولیت و ... معطوف شده است.

ژئولیت طبیعی یک منبع فراوانی از آلومینوسیلیکات است، که در سراسر جهان در دسترس می‌باشد. ژئولیت همچنین دارای ساختار کریستالی بوده و به‌طور گسترده‌ای به‌عنوان جاذب مورد استفاده قرار می‌گیرد [۸]. یکی از مهم‌ترین کاربردهای تجاری ژئولیت طبیعی حذف آلاینده‌های آلی و یون‌های فلزات سنگین از پساب می‌باشد [۹]. میزان بازده جذب رنگزا بستگی به میزان و نوع ژئولیت استفاده شده، توزیع اندازه ذرات ژئولیت، غلظت اولیه آلاینده‌ها (کاتیون-آنیون)، مقدار pH محلول، قدرت یونی محلول، فشار، دما، زمان تماس ژئولیت با محلول، حضور سایر ترکیبات آلی و آنیون‌ها دارد [۱۰]. از جمله مزایایی که به استفاده از ژئولیت در فرآیند جذب می‌توان اشاره کرد حذف ناخالصی در غلظت‌های کم است [۱۱] و [۱۲]. ژئولیت طبیعی بهترین گزینه برای کاتیون‌های متفاوت در دماهای پایین است، که فرآیند جذب همراه با آزادسازی کاتیون‌های غیر سمی مانند  $K^+$ ،  $Na^+$ ،  $Ca^{2+}$  و  $Mg^{2+}$  درون محیط‌زیست انجام می‌شود [۱۳] و [۱۴].

به‌منظور ایجاد خواص جدید یا بهبود برخی خواص ژئولیت‌ها، می‌توان آن‌ها را به روش‌های مختلف تحت عمل فعال‌سازی (شیمیایی و حرارتی) قرار داد و اصلاح کرد [۱۵]. فعال‌سازی شیمیایی با سطح فعال از عمده فرآیندهایی است که امروزه برای افزایش خواص جذبی مطلوب ژئولیت‌ها، استفاده می‌شود. شکل‌گیری این تغییرات منجر به ایجاد ساختاری یکنواخت و افزایش قابلیت جذب می‌شود [۱۶].

نانوذرات اصلاح‌شده نه تنها از پتانسیل زیادی برای کاربردهای مختلف در صنعت جذب رنگزا برخوردار هستند، بلکه نتایج امیدوارکننده‌ای نیز، در زمینه بهبود فرآیند جذب ارائه می‌دهند و فرصتی مناسب برای غلبه بر چالش‌های موجود است.

نشریه مهندسی و مدیریت کیفیت

<sup>۴</sup> Surfactant

<sup>۵</sup> Tween-60

<sup>۶</sup> Polyoxyethylene (20) sorbitan monostearate

## ۲-۲-۴- آزمایش های جذب

آزمایش های جذب در یک سیستم ناپیوسته با نمونه هایی به حجم ۱۰۰ ml محتوی رنگزا با غلظت ۲۰ ppm و نانوزئولیت با مقدار ۰/۰۶ g انجام گرفت. فرآیند جذب برای تعیین pH بهینه، اثر غلظت رنگزا، تعیین ضرایب سینتیک و ثابت های ایزوترم انجام شد. بسته به نوع آزمایش از اسید کلریدریک و سدیم هیدروکسید به منظور تنظیم pH استفاده شد. در زمان های مشخص بین ۱۰-۱۲۰ دقیقه نمونه برداری انجام شد. برای تعیین بازدهی فرآیند، ابتدا نمونه ها سانتریفیوژ و سپس طیف جذبی نمونه ها در طول ۶۱۰ nm با دستگاه اسپکتروفتومتر (Agilent Technologies) Cary 100 UV-Vis of United States بررسی و با اندازه گیری جذب اولیه و زمان های مختلف و تبدیل مقادیر جذب به غلظت با استفاده از نمودار کالیبراسیون، می توان بازده حذف رنگزا را به دست آورد. در هر مورد ظرفیت جذب و درصد حذف رنگزا طبق معادلات (۱)، (۲) و (۳) به دست آمد [۲۰]:

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

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} v \quad (2)$$

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} v \quad (3)$$

که در آن  $q_t$  و  $q_e$  به ترتیب میزان رنگزا جذب شده (mg/g) در واحد زمان  $t$  و در زمان تعادل است.  $C_0$ ،  $C_t$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت اولیه رنگزا (mg/L)، غلظت رنگزا جذب شده (mg/L) در واحد زمان  $t$  و غلظت جذب شده (mg/L) در حالت تعادل است.  $v$  حجم محلول (L)،  $m$  مقدار جاذب (g) و  $R$  راندمان جذب می باشد.

## ۲-۲-۵- بررسی سینتیک و ایزوترم جذب

برای تعیین ضرایب سینتیک جذب و ثابت های ایزوترم، بالاترین راندمان حذف رنگزا در طول ۲ ساعت بررسی گردید. داده های حاصل با استفاده از معادلات ایزوترم های لانگمویر<sup>۷</sup>، فروندلیچ<sup>۸</sup>، دوینین-رادشکوویچ<sup>۹</sup> و تمکین<sup>۱۰</sup> و هم چنین معادلات سینتیک

نرم افزار Mini Tab و روش سطح پاسخ (RSM) و طرح باکس-بنکن (BBD) آزمایش ها طراحی و به کمک تحلیل آماری (ANOVA) مقایسه بین پارامترهای مختلف صورت گرفت. حدود معنی دار  $p\text{-value} < 0/05$  در نظر گرفته شد.

جدول ۱= طراحی آزمایش جذب رنگزای اسیدی آبی-۲۴

فاکتورهای اصلی	نام گذاری فاکتورها	سطح فاکتور		
		پایین (-۱)	مرکز (۰)	بالا (+۱)
جاذب	Adsorbent (g)	۰/۰۲	۰/۰۶	۰/۱۰
غلظت	Conc (mg/L)	۲۰	۳۰	۴۰
دما	Temp (°C)	۲۵	۳۵	۴۵
pH	pH	۳/۵	۷/۰	۱۰/۵
دور همزن	Stirrer (rpm)	۲۵۰	۵۰۰	۷۵۰

## ۲-۲-۲- آماده سازی نانوزئولیت

برای تهیه جاذب، ابتدا زئولیت به مدت ۱۲ ساعت آسیاب ماهواره ای (Retsch of Germany) شد و سپس به وسیله الک های درجه بندی شده در محدوده اندازه ۰/۱ mm جداسازی گردید. به منظور جداسازی ناخالصی های زئولیت، به مدت ۲ ساعت در آب دیونیزه هم زده شد. سپس فاز مایع توسط سانتریفیوژ (Sigma of Germany) به مدت ۱۵ دقیقه با دور ۸۰۰۰ rpm جدا شد و بعد از چند بار شستشو با آب دیونیزه در دمای ۷۰°C خشک و در داخل دسیکاتور نگهداری شد [۱۸].

## ۲-۲-۳- اصلاح نانوزئولیت با سطح فعال توپین-۶۰

برای اصلاح سطح نانوزئولیت و تغییر سطح مخصوص آن، مقدار ۷ ml سطح فعال با غلظت های ۷٪، ۱۱٪ و ۱۵٪ به ۱۰ گرم نانوزئولیت اضافه شد و به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۷۰°C بر روی همزن مغناطیسی (Heidolph of Germany) با دور ۲۵۰ rpm قرار گرفت. سپس فاز جامد توسط سانتریفیوژ به مدت ۱۵ دقیقه با دور ۸۰۰۰ rpm جداسازی و با آب مقطر تا زمانی که pH به مقدار ۷ برسد، شستشو داده شد. سپس نانوزئولیت اصلاح شده به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۷۰°C درون آون (Memmert of Germany) خشک شد و در داخل دسیکاتور نگهداری شد [۱۹].

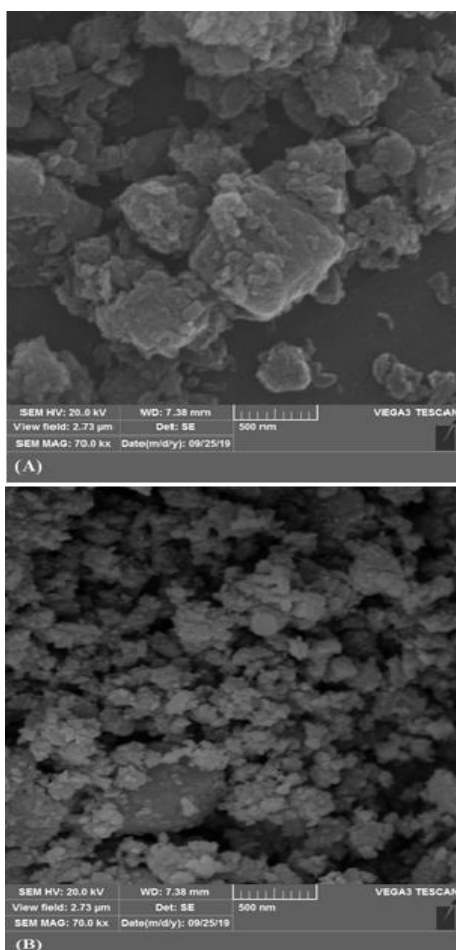
<sup>7</sup> Langmuir

<sup>8</sup> Freundlich

<sup>9</sup> Dubinin-Rudushkevich

<sup>10</sup> Temkin

قطر یکنواخت نانوذرات اصلاح‌شده، حاکی از پراکندگی همگن سطح فعال در نانوذرات زئولیت است و منجر به شکل‌گیری سطح درشت روی نانوذرات می‌شود. با افزایش غلظت سطح فعال، جذب سطح فعال توسط نانوذرات زئولیت افزایش می‌یابد و ساختار مزوپور با نسبت سطح به حجم بالا، توانایی جذب قوی، ساختار به هم پیوسته و نفوذپذیری بالا ایجاد می‌شود.



شکل ۱: تصاویر SEM (A) نانوذرات زئولیت خالص، (B) نانوذرات اصلاح‌شده با ۱۵٪ سطح فعال

درجه اول<sup>۱۱</sup> و درجه دوم<sup>۱۲</sup> مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت و ثابت‌های سرعت واکنش و ثابت‌های ایزوترم‌های مختلف فوق برای تفسیر فرآیندهای جذب، ظرفیت جذب، نوع جذب و انرژی آن استخراج شد.

### ۲-۲-۶- بررسی ساختار

برای بررسی ساختار و مورفولوژی نانوذرات زئولیت و نانوذرات اصلاح‌شده از آنالیز SEM (TESCAN of Czech Republic) استفاده شد. برای اندازه‌گیری سطح ویژه نانوذرات و نانوذرات اصلاح‌شده از آزمون BET (Belsorp of Japan) استفاده شد. همچنین در تعیین توزیع ذرات و تعیین اندازه ذرات زئولیت و زئولیت اصلاح‌شده در محدوده چند نانومتر تا میکرون از آنالیز DLS (Malvern of UK) استفاده شد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- بررسی تصاویر SEM

برای حذف آلاینده‌ها توسط زئولیت بهتر است که سطح زئولیت به وسیله یک سطح فعال اصلاح گردد، جذب سطح فعال‌ها بر روی سطح خارجی نانوذرات به وسیله تبادلات یونی و برهم‌کنش هیدروفوبیک کنترل می‌شود [۲۱].

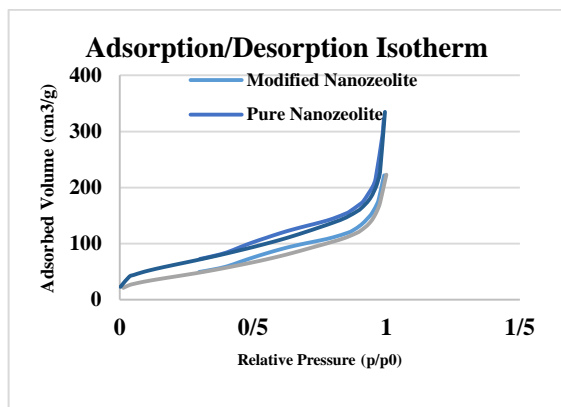
سطح زئولیت طبیعی و اصلاح‌شده با استفاده از SEM مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به (شکل ۱-۱-A)، سطح زئولیت طبیعی دارای بافت کریستالی با ظاهری بسیار متخلخل، اندازه ذرات آن‌ها از ۴۰ نانومتر تا حدود ۱۵۰ نانومتر متفاوت است و نانوذرات زئولیت از نظر ظاهری متفاوت از نانوذرات اصلاح‌شده هستند.

می‌توان درک کرد که برای هر دو نسبت ۷٪ (شکل ۱-۱-C) و ۱۱٪ (شکل ۱-۱-D)، سطح نانوذرات زئولیت اصلاح‌شده از کیفیت مطلوبی برخوردار نیست. دلیل این اختلاف ساختاری را می‌توان به این واقعیت نسبت داد که غلظت کم‌تر سطح فعال ممکن است مربوط به پراکندگی غیر یکنواخت در نانوذرات زئولیت باشد، در حالی که غلظت ۱۵٪ (شکل ۱-۱-B)، سطح فعال، نانوذرات زئولیت را محاصره کرده و باعث اصلاح سطح می‌شود.

<sup>11</sup> pseudo-first-order

<sup>12</sup> Pseudo-second-order

کرد. دلیل این پدیده تراکم مویرگی است. به دلیل نیروی میدانی که توسط دیواره‌های منافذ، اعمال شده، مولکول‌ها بر روی یک سطح جذب می‌شوند. در مواد مزوپور مولکول‌ها لایه به لایه جذب سطحی می‌شوند (سایت‌های انرژی بالاتر را در نزدیکی دیواره منافذ و سایت‌های کم انرژی دور از دیواره). هنگامی که مولکول‌های جمع شده روی دو دیواره متضاد به اندازه کافی نزدیک به یکدیگر می‌شوند، در یک حالت انرژی ترمودینامیکی پایین‌تر فرو می‌روند. این فرآیند را تراکم مویرگی می‌نامند.

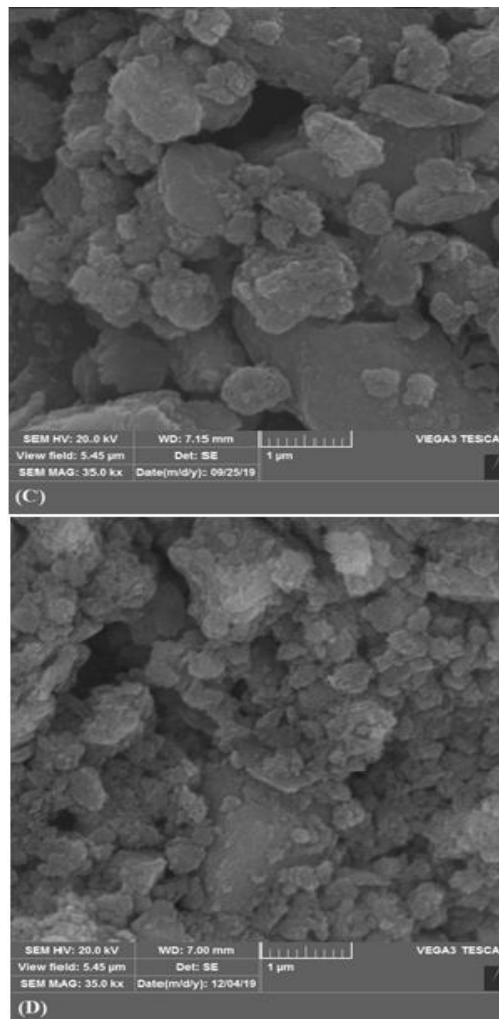


نمودار ۱: ایزوترم دفع و جذب نانوزئولیت خالص و نانوزئولیت اصلاح‌شده

وقتی فشار را در هنگام دفع کاهش می‌دهیم، مولکول‌های با انرژی کم تمایل به ترک جای خود ندارند، بنابراین ما نیاز به شیب بالاتری از پتانسیل شیمیایی (یا افت فشار به‌طور معادل) داریم تا بتوانیم مولکول‌های جذب شده را از سایت‌های خود بیرون آوریم. بنابراین مشاهده می‌شود که این مولکول‌ها در فشار کم‌تری دفع می‌شوند. این فاصله بین جذب تعادل و فشارهای دفع، هیستریزیس است.

با توجه به (نمودار ۱)، نانوزئولیت اصلاح‌شده نسبت به نانوزئولیت خالص از ارزش هیستریزیس کم‌تری برخوردار است بدین معنی که خلل و فرج درون سطح نانوزئولیت اصلاح‌شده کم‌تر شده و سطح آن از یکنواختی بیشتری برخوردار است [۲۲].

با افزایش شیب نیتروژن جذب شده در مرحله نسبی  $P/P_0 = 0.45-0.9$  بیان‌گر ساختار مزوپور در نمونه سنتز شده است [۲۳]. در (جدول ۲)، سطح ویژه (BET)، حجم منافذ و قطر متوسط (BJH) برای نانوزئولیت خالص و نانوزئولیت اصلاح‌شده از طریق ایزوترم دفع-جذب نیتروژن و روش BJH به‌طور خلاصه گزارش شده است.

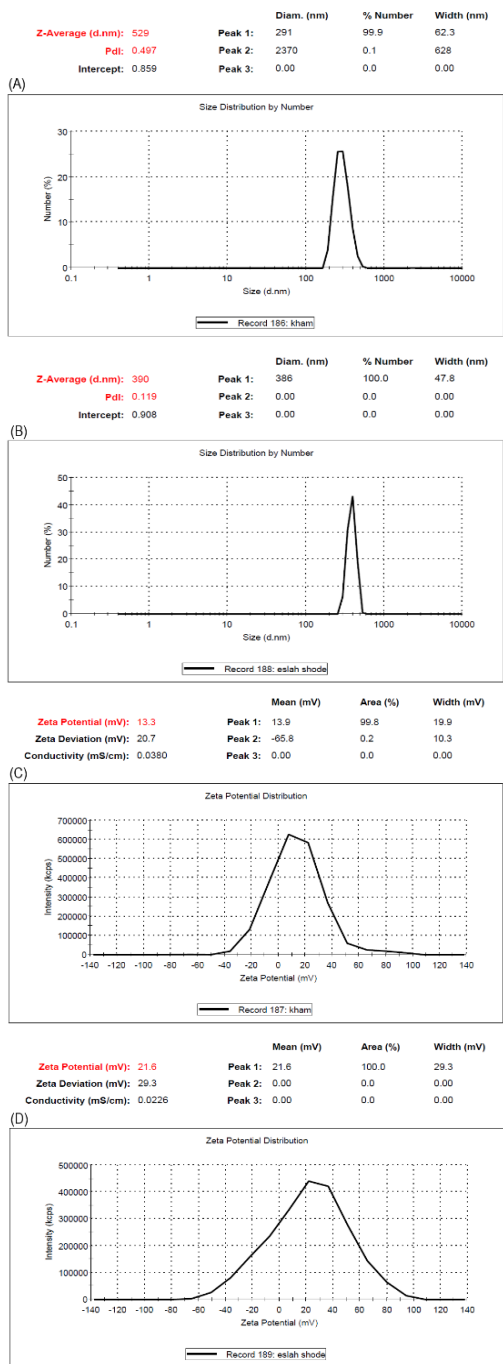


شکل ۱: تصاویر SEM (C) نانوزئولیت اصلاح‌شده با ۷٪ سطح فعال، (D) نانوزئولیت اصلاح‌شده با ۱۷٪ سطح فعال

### ۲-۳- بررسی آزمون BET

جذب فیزیکی مولکول‌های گازی در سطح جامد با استفاده از ایزوترم دفع-جذب نیتروژن مورد بررسی قرار گرفت، که این روش به‌عنوان یک روش تجزیه و تحلیل مهم برای ارزیابی میزان تخلخل و سطح خاص مواد در نظر گرفته می‌شود. نتایج تجزیه و تحلیل BET به‌عنوان یک ایزوترم جذب-دفع نیتروژن برای نانوزئولیت خالص و نانوزئولیت اصلاح‌شده در (نمودار ۱)، آورده شده است.

بر اساس (نمودار ۱)، هیستریزیس را می‌توان در ایزوترم دفع-جذب برای نانوزئولیت خالص و نانوزئولیت اصلاح‌شده مشاهده



شکل ۲: تست (A) DLIS نانوذرات اصلاح‌شده، (B) نانوذرات اصلاح‌شده، (C) زتا پتانسیل نانوذرات اصلاح‌شده و (D) زتا پتانسیل نانوذرات اصلاح‌شده

پس از اضافه کردن سطح فعال توپین-۶۰، حلقه هیستریزس (فاصله بین جذب تعادلی و فشارهای دفع، هیستریزس است) نانوذرات خالص گسترده‌تر می‌شود و بخش انحنای ایزوترم به فشار کم‌تری در نزدیکی انتهای حلقه هیستریزس  $P/P_0 = 0.45$  منتقل می‌شود، که نشان می‌دهد سطح فعال توپین-۶۰ بر روی نانوذرات خالص بارگذاری شده است [۲۴]. علاوه بر این، کاهش سطح ویژه BET و حجم و اندازه حفره‌های نانوذرات اصلاح‌شده به‌وضوح نشان می‌دهد که سطح فعال به‌خوبی در کانال‌های نانوذرات خالص جای گرفته‌اند.

جدول ۲: نتایج BET و BJH

جاذب		
حجم منافذ (cm <sup>3</sup> /g)	میانگین قطر منافذ (BJH) (nm)	سطح ویژه (BET) (m <sup>2</sup> /g)
<u>نانوذرات خالص</u>		
۰/۴۸	۸/۵۵	۲۲۴/۵۷
<u>نانوذرات اصلاح‌شده</u>		
۰/۳۱	۸/۱۱	۱۵۴/۶۸

### ۳-۳- بررسی آزمون DLS

میزان اندازه ذرات زئولیت و زئولیت اصلاح‌شده به‌وسیله آزمون DLS مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به (شکل ۲-۱A)، اندازه ذرات در نمونه زئولیت خام ۲۹۱ نانومتر و در (شکل ۲-۱B)، ابعاد نمونه زئولیت اصلاح‌شده ۳۸۶ نانومتر می‌باشد، که این افزایش سطح از طریق انجام اصلاح سطح و قرار گرفتن سطح فعال بر روی زئولیت، ایجاد شده است که برای تأیید این ادعا از نمونه زتا پتانسیل گرفته شد که افزایش زتا پتانسیل از ۱۳/۳ در (شکل ۲-۱C)، به ۲۱ در (شکل ۲-۱D)، گواهی بر انجام اصلاح سطح توسط سطح فعال و افزایش بارالکتریکی بر روی ذره می‌باشد.

## ۳-۴- آنالیز واریانس

انحراف معیار استوارند. حال اگر توزیع جامعه نرمال نباشد، نمی‌توان استنباط درست از نتایج داشت. نرمالیتی داده‌ها با روش Kolmogorov-Smirnov (شکل ۳-C) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داده توزیع داده‌ها نزدیک به خط توزیع نرمال است. در آزمون نرمال بودن، معنی‌داری بیش‌تر از ۰/۰۵ بود و نرمال بودن توزیع نتیجه گرفته شد.

جدول ۴: نتایج سطح اطمینان

سطح اطمینان	ضرایب	مدل
۰/۰۰۰	-۲/۲۸۱	دور همزن
۰/۰۰۰	-۳/۸۱۳	pH
۰/۰۱۹	-۱/۳۱۳	جاذب
۰/۰۰۰	-۳/۰۶۲	دما
۰/۰۰۰	-۴/۱۵۶	غلظت
۰/۰۰۰	-۵/۷۲۹	دور همزن*دورهمزن
۰/۰۱۷	۱/۸۱۳	pH*pH
۰/۰۰۰	-۵/۸۵۴	جاذب*جاذب
۰/۰۷۵	۱/۳۱۲	دما*دما
۰/۰۰۶	۲/۱۰۴	غلظت*غلظت
۰/۹۰۶	-۰/۱۳	pH دور همزن*
۱/۰۰۰	۰/۰۰	دور همزن*جاذب
۰/۶۳۶	-۰/۵۰	دور همزن*دما
۰/۱۰۶	-۱/۷۵	دور همزن*غلظت
۰/۳۴۸	-۱/۰۰	pH*غلظت
۰/۶۳۶	-۰/۵۰	pH*دما
۰/۹۰۶	-۰/۱۳	pH*غلظت
۰/۴۸۰	-۰/۷۵	جاذب*دما
۰/۶۳۶	۰/۵۰	جاذب*غلظت
۰/۳۴۸	-۱/۰۰	دما*غلظت

برای دست‌یابی به شرایط بهینه برای حذف رنگزای اسیدی آبی-۷۴ با استفاده از نانوذولیت و نانوذولیت اصلاح‌شده با سطح فعال، طراحی آزمایش به‌عنوان تابعی از پارامترهای اصلی انجام شد. برای بررسی مدل، اهمیت و دقت آن، آنالیز واریانس (ANOVA) انجام شد. نتایج ارائه شده در (جدول ۳)، نشان می‌دهد، مقدار سطح اطمینان (p-value) برای مدل ارائه شده کم‌تر از ۰/۰۵ می‌باشد که بیان‌گر تایید (significant) مدل ارائه شده است. مقدار Lack-of-Fit برای مدل ارائه شده برابر با ۰/۱۶۶ بوده، مقادیر  $R^2$  و  $R^2_{adj}$  به ترتیب ۹۳/۸۰٪ و ۸۸/۸۳٪ می‌باشند، مقادیر بالا و نزدیک ضریب تعیین و ضریب تعدیل، نشان‌دهنده انطباق با نتایج آزمایشگاهی است. نقاط بهینه هر پارامتر در (جدول ۳)، ارائه شده است.

نتایج سطح اطمینان مدل در (جدول ۴) ارائه شده است. بررسی مدل خطی نشان می‌دهد که همه پارامترها در نظر گرفته شده موثر می‌باشند. اما در مدل مربع پارامترها، ترم دما\*دما بیش‌تر از سطح اطمینان می‌باشد و موثر نمی‌باشد. در مدل اثر متقابل پارامترها، همه ترم‌های مورد نظر بیش‌تر از سطح اطمینان می‌باشند در نتیجه تائیری در مدل نخواهند داشت.

جدول ۳: نتایج آنالیز واریانس (ANOVA)

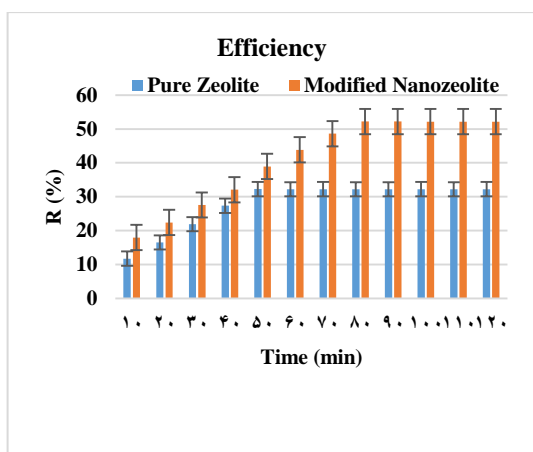
فاکتورهای اصلی	بهینه‌سازی	$R^2$	$R^2_{adj}$	$R^2_{pred}$
جاذب	۰/۰۶ g			
غلظت	۲۰ mg/L			
دما	۲۵ °C	۹۳/۸۰٪	۸۸/۸۳٪	۷۶/۶۷٪
pH	۳/۵			
دور همزن	۵۰۲ rpm			

نمودار Residual برای ارزیابی توزیع نرمال باقی‌مانده‌ها در (شکل ۳-A)، آورده شده است. نقاط در نمودار نرمال باقی‌مانده‌ها خطی و به‌صورت نرمال توزیع شده‌اند. همان‌گونه که در (شکل ۳-B)، مشاهده می‌شود، با کاهش مقدار pH، دما و غلظت رنگزا، میزان حذف رنگزا افزایش می‌یابد. پیش‌نیاز گرفتن آزمون‌های پارامتری، نرمال بودن توزیع آماری متغیرهاست. به‌طور کلی می‌توان گفت که آزمون‌های پارامتری، عموماً بر میانگین و

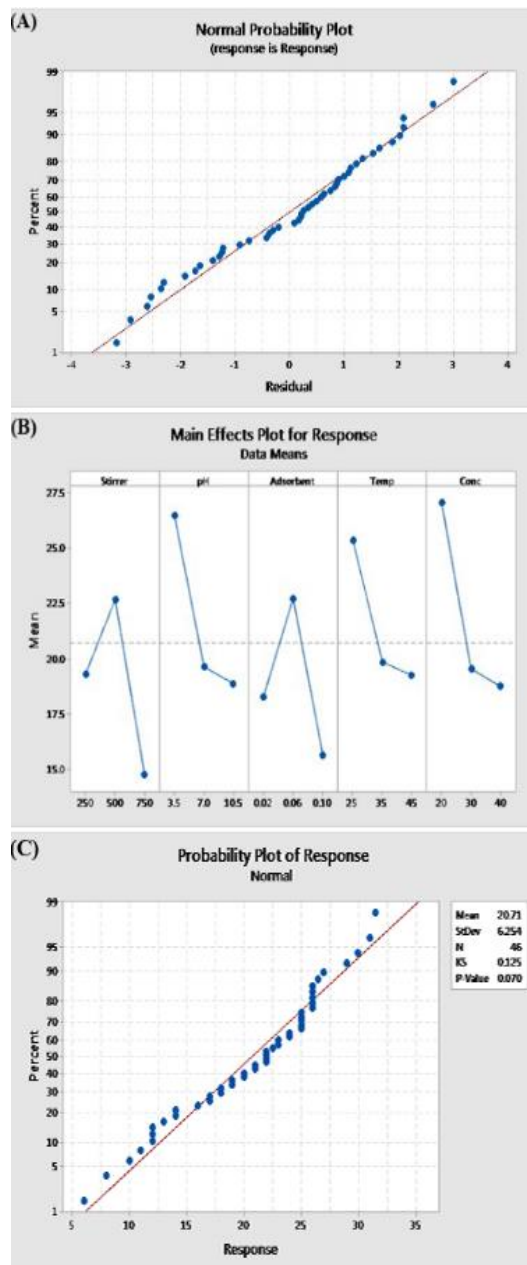
### ۳-۵- تاثیر pH و زمان بر فرآیند جذب رنگزا با نانوزئولیت

مقدار pH از طریق تاثیر بر ساختار رنگزا و بار سطحی جاذب، در فرآیند جذب اثر گذار است. همان‌طور که در (شکل ۴-۴A)، مشخص است، با کاهش pH از ۱۰/۵ به ۳/۵ میزان جذب به‌طور قابل توجهی افزایش یافت. در مقادیر pH بالا، رنگزای اسیدی آبی-۷۴ به فرم آنیونی بوده و بار منفی مولکول زیاد است. به همین دلیل با توجه به منفی بودن سطح جاذب در pH های بالا و گروه‌های هیدروکسیل ( $\text{OH}^-$ ) در سطح جاذب سبب دفع مولکول‌های آنیونی رنگزا می‌شوند و احتمال جذب رنگزا روی سطح زئولیت کاهش می‌یابد. با کاهش مقدار pH به دلیل افزایش جاذبه الکترواستاتیک بین بارهای مثبت در pH های پایین و بارهای منفی سایت‌های جذب، میزان جذب افزایش یافته و درصد حذف افزایش می‌یابد. مطابق نتایج (نمودار ۲)، نانوزئولیت اصلاح شده از جذب رنگزا بالاتری نسبت به نانوزئولیت برخوردار است که این امر به دلیل تغییر سطح ساختار نانوزئولیت اصلاح شده با سطح فعال است [۲۵].

برای بررسی تأثیر زمان بر جذب رنگزا از یک بازه زمانی ۱۰ تا ۱۲۰ دقیقه استفاده شد. زمان تعادل یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های مورد استفاده در مطالعات جذب است. مطابق (نمودار ۲)، زمان تعادل برای نانوزئولیت، ۵۰ دقیقه و نانوزئولیت اصلاح‌شده، ۸۰ دقیقه می‌باشد.



نمودار ۲: راندمان بر حسب زمان



شکل ۳: (A) نمودار Residual، (B) تاثیر گذاری پارامترهای اصلی، (C) نرمالیتی داده‌ها با روش Kolmogorov-Smirnov

نتایج حال از بررسی نرمالیتی داده‌ها با روش Kolmogorov-Smirnov در جدول ۵ ارائه شده است.

جدول ۵: نتایج نرمالیتی تست Kolmogorov-Smirnov

Mean	StDev	N	KS	p-value
۲۰/۷۱	۶/۲۵۴	۴۶	۰/۱۲۵	۰/۰۷۰



### ۳-۶- تأثیر دما بر فرآیند جذب رنگزا با نانوزئولیت

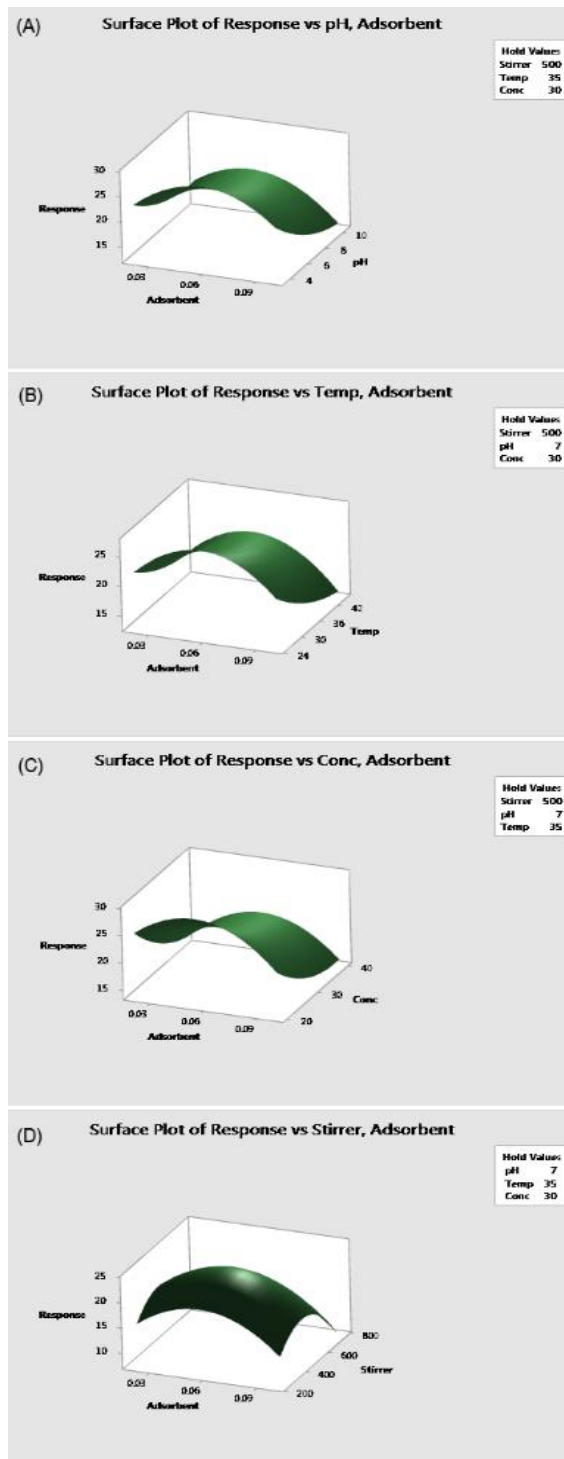
برای بررسی تأثیر دما بر جذب رنگزا، دامنه ۲۵ تا ۴۵ درجه سانتی‌گراد استفاده شد. مطابق (شکل ۴-۲B)، با افزایش دما از ۲۵ به ۴۵ درجه سانتی‌گراد، میزان جذب رنگزا توسط نانوجاذب کاهش می‌یابد که نشان‌دهنده ماهیت گرم‌زدایی واکنش جذب رنگزا است. با افزایش دما سطح جاذب افزایش یافته و میزان تخلخل بیشتر خواهد شد و باعث کاهش جایگاه‌های فعال در سطح جاذب می‌شود. از طرف دیگر، افزایش دما باعث ضعف شدن پیوند فیزیکی بین رنگزا و نانوجاذب شده و افزایش حلالیت رنگزاها در محلول به همراه دارد. در نتیجه، پیوندهای فیزیکی بین مولکول‌های رنگزا و آب از پیوندهای آن‌ها با سطح جاذب قوی‌تر است و بنابراین با افزایش دما، میزان جذب رنگزا کاهش می‌یابد.

### ۳-۷- تأثیر دور همزن و غلظت بر فرآیند جذب رنگزا با نانوزئولیت

همان‌گونه که در (شکل ۴-۲C)، نشان داده شده است، در غلظت کم‌تر، نسبت سطح قابل دسترسی به مقدار ذرات رنگزا بیش‌تر است و در نتیجه جذب وابسته به غلظت رنگزا در محلول آبی می‌شود. با افزایش غلظت اولیه رنگزا، نسبت سایت‌های فعال جاذب به مولکول‌های ماده رنگزا افزایش یافته و منجر به کاهش راندمان حذف می‌گردد. با توجه به نتایج به‌دست آمده (شکل ۴-۲D)، به دلیل برخورد نامناسب نانوذرات جاذب و رنگزا در دورهای ۲۵۰ و ۷۵۰ دور بر دقیقه میزان جذب کاهش یافت. به عبارت دیگر در ۷۵۰ دور بر دقیقه به دلیل وقوع پدیده فراجذب می‌توان جذب کاهش می‌یابد. بنابراین غلظت ۲۰ میلی‌گرم در لیتر و دور ۵۰۲ rpm، به‌عنوان مقدار بهینه برای مراحل بعدی فرآیندهای جذب انتخاب شدند.

### ۳-۸- تأثیر مقدار جاذب بر فرآیند جذب رنگزا با نانوزئولیت

برای بهینه‌سازی میزان جذب از جاذب‌های نانوزئولیت و نانوزئولیت اصلاح‌شده استفاده شد. (شکل ۴-۲B)، اثر مقدار جاذب را بر روی حذف در غلظت‌های مختلف رنگزا نشان می‌دهد.



شکل ۴: (A) تأثیر pH بر میزان جذب رنگزا، (B) تأثیر دما بر میزان جذب رنگزا، (C) تأثیر غلظت بر میزان جذب رنگزا و (D) تأثیر سرعت دور همزن بر میزان جذب رنگزا

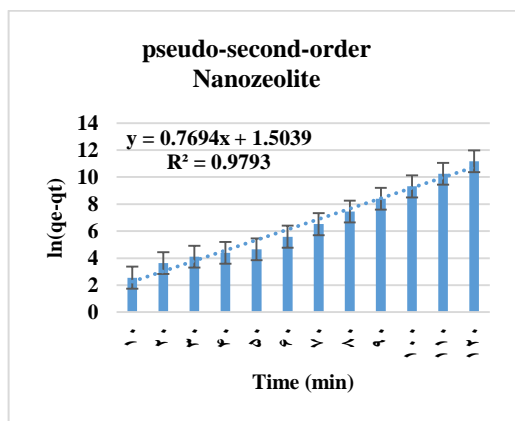
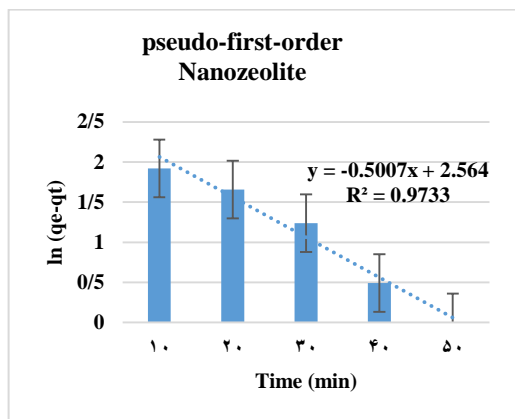
جدول ۶: نتایج حاصل از سینتیک فرآیند جذب

مدل سینتیک فرآیند جذب	
نانوزئولیت خالص	نانوزئولیت اصلاح‌شده
شبه مرتبه اول	شبه مرتبه اول
$\ln(q_{e1} - q_t) = \ln q_e - K_1 t$	$\ln(q_{e1} - q_t) = \ln q_e - K_1 t$
$q_{e1} = 12.99 \text{ mg/g}$	$q_{e1} = 16.95 \text{ mg/g}$
$K_1 = 0.0501 \text{ min}^{-1}$	$K_1 = 0.0444 \text{ min}^{-1}$
$R^2 = 97$	$R^2 = 94$
شبه مرتبه دوم	شبه مرتبه دوم
$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_{e2}^2} + \frac{1}{q_{e2}} t$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_{e2}^2} + \frac{1}{q_{e2}} t$
$q_{e2} = 13.00 \text{ mg/g}$	$q_{e2} = 24.31 \text{ mg/g}$
$K_2 = 0.0089 \text{ min}^{-1}$	$K_2 = 0.0001 \text{ min}^{-1}$
$R^2 = 98$	$R^2 = 96$

آزمایش‌ها نشان داد که با افزایش مقدار جاذب از ۰/۰۲ تا ۰/۰۶ گرم، کارایی جذب رنگ‌زا بر حسب درصد برای همه غلظت‌ها افزایش یافت، که این افزایش جذب به افزایش مناطق سطح جاذب و در دسترس بودن سایت‌های جذب بیش‌تر نسبت داده می‌شود. با افزایش مقدار جاذب از ۰/۰۶ تا ۰/۱ گرم به دلیل کاهش نیروی محرکه‌ی مولکول‌های آلاینده و اشباع برخی از سایت‌های جذب در طول فرآیند که متاثر از هم‌پوشانی سایت‌های جذب می‌باشد، ظرفیت جذب کاهش پیدا کرد. بنابراین مقدار ۰/۰۶ گرم جاذب به‌عنوان مقدار بهینه برای مراحل بعدی فرآیندهای جذب انتخاب شد.

### ۳-۹- بررسی سینتیک فرآیند جذب

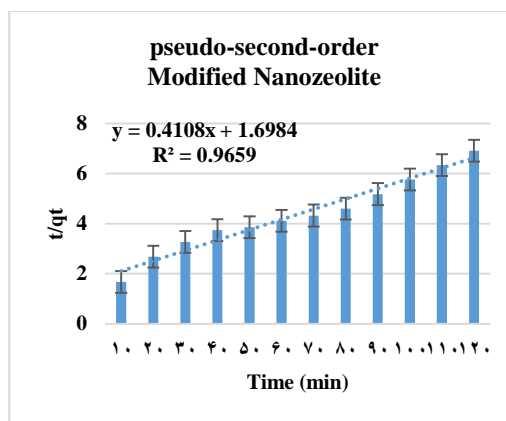
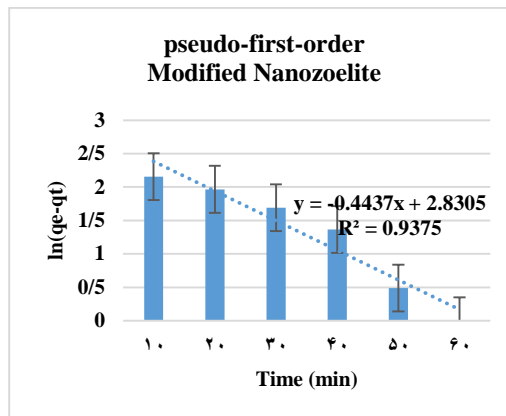
سینتیک جذب، تغییرات غلظت را در طول زمان بیان می‌کند تا سیستم به حالت تعادل برسد. سینتیک فرآیندهای جذب با انجام آزمایش‌های مختلف ناپیوسته در دمای ثابت با مقدار مشخصی از نانوجاذب و غلظت رنگ‌زا مورد مطالعه قرار می‌گیرد. از اطلاعات سینتیکی جذب برای مطالعه میزان جذب واکنش استفاده می‌شود. سینتیک جذب رنگ‌زای اسیدی آبی-۷۴ در جاذب نانوزئولیت و نانوزئولیت اصلاح‌شده به‌طور عمده در قالب مدل شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم مورد بررسی قرار گرفته است. به‌منظور بررسی سینتیک فرآیند جذب رنگ‌زا بر جاذب، نمودارهای  $\ln(q_e - q_t)$  و  $t/q_t$  نسبت به زمان رسم شدند (نمودار ۳ و ۴). با توجه به نتایج (جدول ۶)، مشاهده می‌شود که مدل شبه مرتبه اول از ضریب همبستگی کم‌تر در مقایسه با مدل شبه مرتبه دوم برخوردار است. اگر عامل کنترل جذب در لایه مرزی پخش شود، سینتیک جذب معمولاً از مدل شبه مرتبه اول پیروی می‌کند که در آن تغییرات سرعت جذب با گذشت زمان متناسب با تعداد مراکز موجود در سطح جاذب است. مدل سینتیک شبه مرتبه دوم مبتنی بر جذب فاز جامد است که در آن میزان اشغال مراکز جذب متناسب با تعداد فضاهای موجود درون جاذب است [۲۶] و [۲۷].



نمودار ۳: سینتیک فرآیند جذب برای جاذب نانوزئولیت خالص

جدول ۷: نتایج حاصل از ایزوترم فرآیند جذب

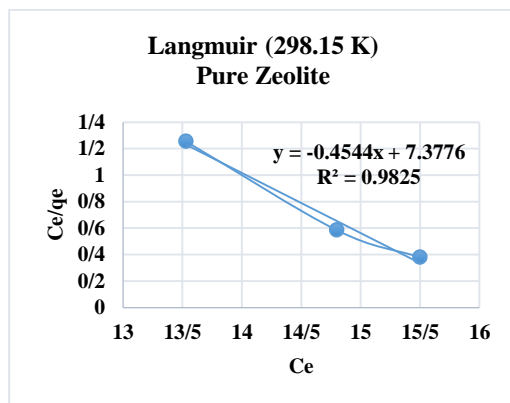
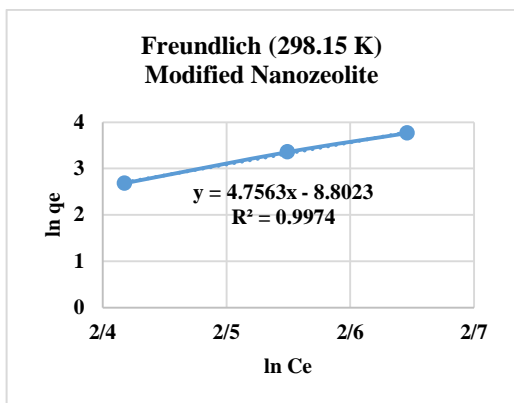
مدل ایزوترم فرآیند جذب	
نانوزئولیت اصلاح شده	نانوزئولیت خالص
$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_L q_m}$	<u>لانگمویر</u>
$q_m=6.468 \text{ mg/g}$	$q_m=2.2007 \text{ mg/L}$
$K_L=0.062 \text{ mg/L}$	$K_L=0.063 \text{ mg/L}$
$R_L=0.444$	$R_L=0.442$
$R^2=96.02$	$R^2=98.25$
$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	<u>فروندلیچ</u>
$K_F=9.80052E-11 \text{ L/g}$	$K_F=0.00015 \text{ L/g}$
$1/n=9.75$	$1/n=4.75$
$R^2=99.96$	$R^2=99.74$
$q_e = \left(\frac{RT}{b}\right) \ln K_T + \left(\frac{RT}{b}\right) \ln C_e$	<u>تمکین</u>
$K_T=0.077 \text{ L/mg}$	$K_T=0.099 \text{ L/mg}$
$b=11.63 \text{ J/mol}$	$b=20.02 \text{ J/mol}$
$R^2=96.02$	$R^2=99.05$
$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right)$	<u>دوبینین-</u>
$e = \frac{1}{(2\beta)^{0.5}}$	<u>رودوشکوویچ</u>
$q_m=3160.23 \text{ mg/g}$	$q_m=128.445 \text{ mg/g}$
$\beta=2.00E-04 \text{ mol}^2/\text{J}^2$	$\beta=3.00E-05 \text{ mol}^2/\text{J}^2$
$e=5.00E+01$	$e=1.29E+02$
$R^2=99.72$	$R^2=99.72$



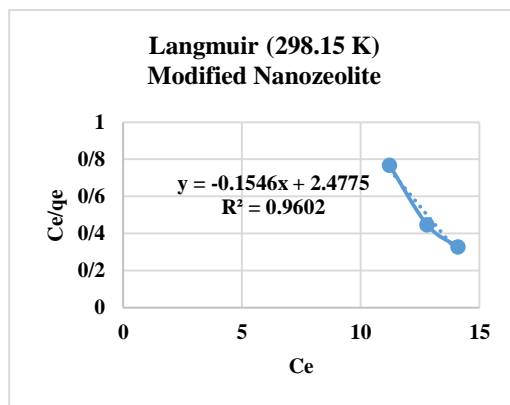
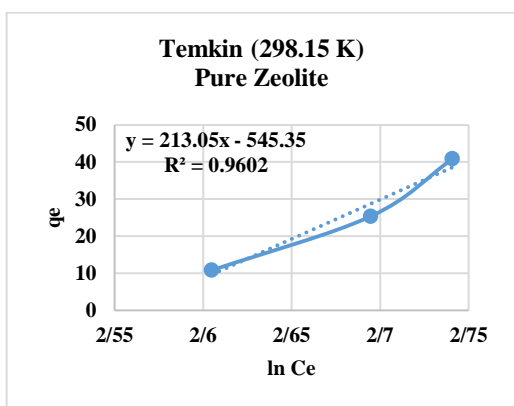
نمودار ۴: سینتیک فرآیند جذب برای جاذب نانوزئولیت اصلاح شده

### ۳-۱۰- ایزوترم جذب

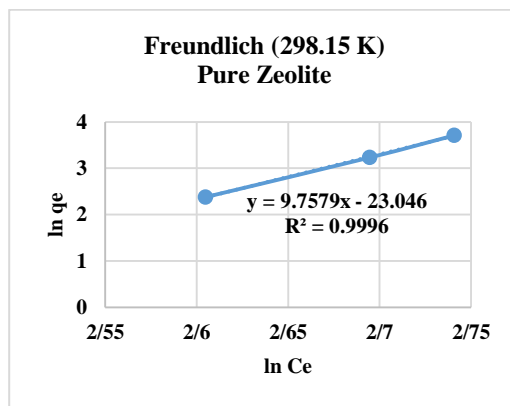
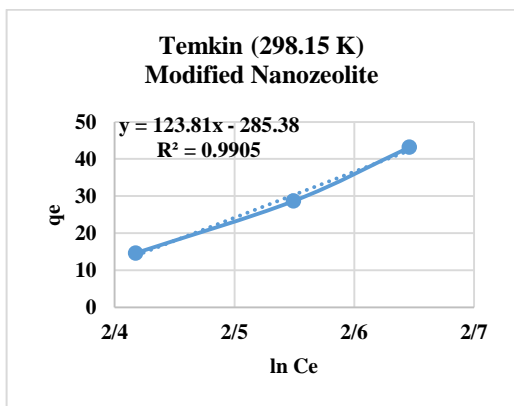
روابط تعادل بین جاذب و رنگزا با ایزوترم جذب مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور برای یافتن مدل مناسب، داده‌های ایزوترمی باید کاملاً با ایزوترم‌های مختلف هماهنگ باشند تا از این طریق بتوان آن‌ها را برای طراحی فرآیند، مورد استفاده قرار داد. برای تعیین بهترین مدل مناسب از رگرسیون خطی استفاده شد و کاربرد معادلات ایزوترم جذب با توجه به ضرایب همبستگی ( $R^2$ ) بررسی شد. با استفاده از نمودارهای ایزوترم جذب (نمودارهای ۵ الی ۸)، پارامترهای هر ایزوترم محاسبه و در (جدول ۷)، ارائه شده است.



نمودار ۶: ایزوترم جذب فروندلیچ، زئولیت و زئولیت اصلاح‌شده



نمودار ۵: ایزوترم جذب لانگمویر، زئولیت و زئولیت اصلاح‌شده

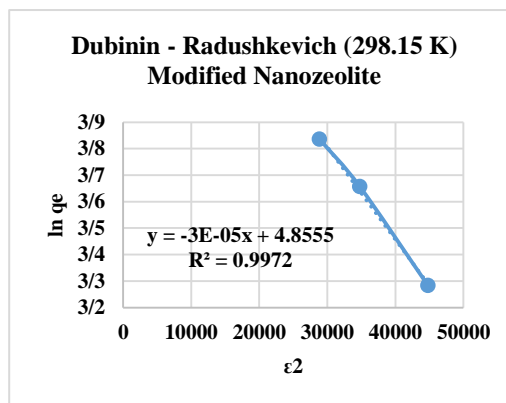
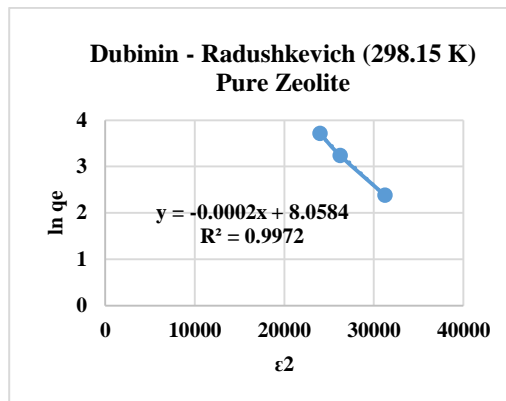


نمودار ۷: ایزوترم جذب تمکین، زئولیت و زئولیت اصلاح‌شده

در ایزوترم مدل تمکین فرض بر این است که ابتدا حرارت جذب تمام مولکول‌های موجود در سطح به دلیل تعامل بین جاذب و رنگزا به صورت خطی کاهش می‌یابد و جذب ثانویه با توزیع یکنواخت انرژی پیوندی تعیین می‌شود [۳۱]. با توجه به داده‌های به دست آمده از (نمودار ۷)، این مدل نمی‌تواند تعامل بین نمونه‌های جاذب و رنگزا را بیان کند. ایزوترم جذب دوبینین-رودوشکوویچ (نمودار ۸)، که برای محلول‌هایی با فعالیت بالا و دامنه غلظت متوسط مناسب است، مکانیسم جذب توسط توزیع انرژی گاوس (e) در سطوح ناهمگن را توصیف می‌کند. اگر در فرآیند جذب مقدار e بین ۸ تا ۱۶ کیلوژول در مول باشد، بدین معنی است که جذب از یک فرآیند شیمیایی تبادل یونی پیروی می‌کند و اگر مقدار e کم‌تر از ۸ کیلوژول در مول باشد، جذب فیزیکی است [۲۸].

#### ۴- نتیجه‌گیری

طراحی آزمایش‌ها، توسط روش آماری سطح پاسخ باکس‌بنکن صورت پذیرفت و در همین راستا مدل‌سازی فرآیند و بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی در فرآیند جذب مانند pH، دور همزن، دما، غلظت و مقدار جاذب بررسی شد. شرایط بهینه pH برابر با ۳/۵، مقدار جاذب ۰/۰۶ گرم، دور همزن ۵۰۲ دور بر دقیقه و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد بود. خواص ساختاری جاذب با تجزیه و تحلیل‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفته شد. نتایج حاصل از SEM نشان می‌دهد که نانوذرات اصلاح‌شده به شکل یکنواخت و مورفولوژی ذرات بهم پیوسته است. با بررسی نتایج آزمون BET این نتیجه حاصل شد که میزان خلل و فرج در نمونه جاذب نانوذرات اصلاح‌شده کاهش یافته در نتیجه میزان جذب رنگزا افزایش می‌یابد. از مطالعه نتایج آزمون DLS با توجه به افزایش اندازه ذرات در نمونه اصلاح‌شده و همچنین افزایش زتا پتانسیل می‌توان به انجام اصلاح سطح جاذب پی برد. استفاده از سطح فعال توپین-۶۰ با غلظت ۱۵٪ به عنوان یک اصلاح‌کننده برای نانوذرات خالص، سطح مناسب برای جذب رنگزا را فراهم کرده و مکانیزم جذب را بهبود می‌بخشد. استفاده از نانوذرات اصلاح‌شده، می‌تواند به عنوان روشی ارزان و کارآمد برای اصلاح سطح جاذب نانوذرات برای حذف رنگزای اسیدی آبی-۷۴ مورد استفاده قرار گیرد. برای تعیین نوع ایزوترم جذب از معادلات ایزوترمی جذب لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوبینین-رودوشکوویچ و برای تعیین سینتیک جذب از مدل‌های شبه مرتبه



نمودار ۸: ایزوترم جذب دوبینین-رودوشکوویچ زئولیت و زئولیت اصلاح‌شده

ضریب همبستگی به دست آمده از ایزوترم جذب فروندلیچ نشان دهنده کارایی آن و مناسب بودن برای توضیح جذب رنگزای اسیدی آبی-۷۴ توسط نانوذرات و نانوذرات اصلاح‌شده می‌باشد. معادله جذب فروندلیچ می‌تواند نشان دهد که وقتی مراکز جذب یک جاذب اشغال می‌شود، انرژی جذب به صورت تصاعدی کاهش می‌یابد [۲۸]. با توجه به (نمودار ۶)، ایزوترم مدل فروندلیچ (نانوذرات اصلاح‌شده) میزان جذب  $K_F=0.00015$  L/g می‌باشد. پارامتر  $1/n$  نمایانگر ناهمگونی سطح است، که در آن  $n$  توزیع ذرات جاذب متصل به سطح جاذب و همچنین انحراف از خط جذب را نشان می‌دهد. مقدار آن از ۰ تا ۱ متغیر است و هرچه به صفر نزدیک می‌شود، ناهمگونی سطح بیشتر است. اگر مقدار  $n$  برابر با ۱ باشد، جذب خطی است. از طرف دیگر، مقادیر بالای ۱ نشان دهنده جذب اشتراکی است. با توجه به مقدار  $1/n=4.75$  L/g، جذب رنگزای اسیدی آبی-۷۴ برای نانوذرات اصلاح‌شده به صورت اشتراکی می‌باشد [۲۹]. با توجه به داده‌های به دست آمده از (نمودار ۵)، ایزوترم مدل لانگمویر (نانوذرات اصلاح‌شده)، جذب رنگزای اسیدی آبی-۷۴ مبتنی بر سینتیک فرآیند شیمیایی (دفع و جذب) نمی‌باشد [۳۰].

[7] Pham, T. D., Pham, T. T., Phan, M. N., Ngo, T. M. V., & Vu, C. M. (2020). Adsorption characteristics of anionic surfactant onto laterite soil with differently charged surfaces and application for cationic dye removal. *Journal of Molecular Liquids*, 301, 112456.

[8] Hashemi, M. S. H., Eslami, F., & Karimzadeh, R. (2019). Organic contaminants removal from industrial wastewater by CTAB treated synthetic zeolite Y. *Journal of environmental management*, 233, 785-792.

[9] Tasić, Ž. Z., Bogdanović, G. D., & Antonijević, M. M. (2019). Application of natural zeolite in wastewater treatment: A review. *Journal of Mining and Metallurgy A: Mining*, 55(1), 67-79.

[10] Atkovska, K., Lisichkov, K., Ruseska, G., Dimitrov, A. T., & Grozdanov, A. (2018). REMOVAL OF HEAVY METAL IONS FROM WASTEWATER USING CONVENTIONAL AND NANOSORBENTS: A REVIEW. *Journal of Chemical Technology & Metallurgy*, 53(2).

[11] Yuna, Z. (2016). Review of the natural, modified, and synthetic zeolites for heavy metals removal from wastewater. *Environmental Engineering Science*, 33(7), 443-454.

[12] Bahi, A., Shao, J., Mohseni, M., & Ko, F. K. (2017). Membranes based on electrospun lignin-zeolite composite nanofibers. *Separation and Purification Technology*, 187, 207-213.

[13] Nassrullah, H., Makanjuola, O., Janajreh, I., AlMarzooqi, F. A., & Hashaikeh, R. (2020). Incorporation of nanosized LTL zeolites in dual-layered PVDF-HFP/cellulose membrane for enhanced membrane distillation performance. *Journal of Membrane Science*, 611, 118298.

[14] Renew, J. E. (2017). Immobilization of heavy metals in solidified/stabilized co-disposed bituminous coal fly ash and concentrated flue gas desulfurization wastewater (Doctoral dissertation, Georgia Institute of Technology).

[15] Ebrahimi, R., Maleki, A., Shahmoradi, B., Rezaee, R., Daraei, H., Safari, M., & Harkarallah Puttaiah, S. (2018). Organic dye removal

اول و شبه مرتبه دوم استفاده شد. ایزوترم جذب واکنش از مدل فروندلیچ پیروی می‌کند. همچنین سینتیک جذب نشان می‌دهد که بهترین مدل برای توصیف میزان واکنش از مدل شبه مرتبه دوم برخوردار است. نتایج حاصل از این تحقیق نشان می‌دهد که اصلاح ساختار سطحی جاذب نانوزئولیت در بهبود میزان حذف رنگزای اسیدی آبی-۷۴ تاثیر بسزایی دارد که سبب بهبود کیفیت در فرآیند جذب رنگزا می‌شود.

## ۵-منابع

[1] Lipnizki, F., Thuvander, J., & Rudolph, G. (2020). Membrane processes and applications for biorefineries. In *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes* (pp. 283-301). Elsevier.

[2] Wang, R., Liu, S., Wang, L., Li, M., & Gao, C. (2019). Understanding of nanophase separation and hydrophilic morphology in Nafion and SPEEK membranes: A combined experimental and theoretical studies. *Nanomaterials*, 9(6), 869.

[3] Mmbaga, J. N. (2018). Synthesis & characterization of polymer-layered silicate nanocomposites and their evaluation as sorbents for lead and cadmium in water pollution remediation (Doctoral dissertation, University of Nairobi).

[4] Vijayavenkataraman, S. (2020). Nerve guide conduits for peripheral nerve injury repair: A review on design, materials and fabrication methods. *Acta biomaterialia*, 106, 54-69.

[5] Koshy, N., & Singh, D. N. (2016). Fly ash zeolites for water treatment applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(2), 1460-1472.

[6] Zhang, P., Ouyang, S., Li, P., Huang, Y., & Frost, R. L. (2019). Enhanced removal of ionic dyes by hierarchical organic three-dimensional layered double hydroxide prepared via soft-template synthesis with mechanism study. *Chemical Engineering Journal*, 360, 1137-1149.

kinetic, and thermodynamic studies. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 63(9), 3592-3605.

[23] Liu, Y., Chen, R., Yuan, D., Liu, Z., Meng, M., Wang, Y. & Guo, W. (2015). Thermal-responsive ion-imprinted polymer based on magnetic mesoporous silica SBA-15 for selective removal of Sr (II) from aqueous solution. *Colloid and Polymer Science*, 293(1), 109-123.

[24] Fiorilli, S., Rivoira, L., Calì, G., Appendini, M., Bruzzoniti, M. C., Coisson, M., & Onida, B. (2017). Iron oxide inside SBA-15 modified with amino groups as reusable adsorbent for highly efficient removal of glyphosate from water. *Applied Surface Science*, 411, 457-465.

[25] Huang, T., Yan, M., He, K., Huang, Z., Zeng, G., Chen, A., & Chen, G. (2019). Efficient removal of methylene blue from aqueous solutions using magnetic graphene oxide modified zeolite. *Journal of colloid and interface science*, 543, 43-51.

[26] Van Hoa, N., Khong, T. T., Quyen, T. T. H., & Trung, T. S. (2016). One-step facile synthesis of mesoporous graphene/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/chitosan nanocomposite and its adsorption capacity for a textile dye. *Journal of Water Process Engineering*, 9, 170-178.

[27] Salem, M. A., Elsharkawy, R. G., & Hablas, M. F. (2016). Adsorption of brilliant green dye by polyaniline/silver nanocomposite: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *European polymer journal*, 75, 577-590.

[28] Akazdam, S., Chafi, M., Yassine, W., Sebah, L., Gourich, B., & Barka, N. (2017). Decolorization of cationic and anionic dyes from aqueous solution by adsorption on NaOH treated eggshells: batch and fixed bed column study using response surface methodology. *J Mater Env. Sci*, 8, 784-800.

[29] Suflet, D. M., Popescu, I., & Pelin, I. M. (2017). Preparation and adsorption studies of phosphorylated cellulose microspheres. *Cellulose Chemistry and Technology*, 51(1-2), 23-34.

[30] Malakootian, M., Hossaini, H., Asadipour, A., & Daneshkhah, M. (2018). Preparation and

from aqueous media by using acid modified Clinoptilolite. *Journal of Advances in Environmental Health Research*, 6(2), 118-127.

[16] Mirzaei, H., Almasian, M. R., Mousavian, S. M. A., & Kalal, H. S. (2019). Plasma modification of a natural zeolite to improve its adsorption capacity of strontium ions from water samples. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(10), 6157-6166.

[17] Akbari, A., Sabouri, Z., Hosseini, H. A., Hashemzadeh, A., Khatami, M., & Darroudi, M. (2020). Effect of nickel oxide nanoparticles as a photocatalyst in dyes degradation and evaluation of effective parameters in their removal from aqueous environments. *Inorganic Chemistry Communications*, 115, 107867.

[18] Goscianska, J., Ptaszowska-Koniarz, M., Frankowski, M., Franus, M., Panek, R., & Franus, W. (2018). Removal of phosphate from water by lanthanum-modified zeolites obtained from fly ash. *Journal of colloid and interface science*, 513, 72-81.

[19] Mirbaloochzahi, M. R., Rezvani, A., Samimi, A., & Shayesteh, M. (2020). Application of a Novel Surfactant-Modified Natural Nano-Zeolite for Removal of Heavy Metals from Drinking Water. *Advanced Journal of Chemistry-Section A*, 3(5), 612-620.

[20] Mouni, L., Belkhir, L., Bollinger, J. C., Bouzaza, A., Assadi, A., Tirri, A., ... & Remini, H. (2018). Removal of Methylene Blue from aqueous solutions by adsorption on Kaolin: Kinetic and equilibrium studies. *Applied Clay Science*, 153, 38-45.

[21] Neag, E., Török, A. I., Tanaselia, C., Aschilean, I., & Senila, M. (2020). Kinetics and equilibrium studies for the removal of Mn and Fe from binary metal solution systems using a Romanian thermally activated natural zeolite. *Water*, 12(6), 1614.

[22] Ghanei, M., Rashidi, A., Tayebi, H. A., & Yazdanshenas, M. E. (2018). Removal of acid blue 25 from aqueous media by magnetic-SBA-15/CPAA super adsorbent: adsorption isotherm,

characterization of modified sepiolite for the removal of Acid green 20 from aqueous solutions: isotherm, kinetic and process optimization. Applied Water Science, 8(6), 1-12.

[31] Javadian, H., Ghorbani, F., Tayebi, H. A., & Asl, S. H. (2015). Study of the adsorption of Cd (II) from aqueous solution using zeolite-based geopolymer, synthesized from coal fly ash; kinetic, isotherm and thermodynamic studies. Arabian Journal of Chemistry, 8(6), 837-84.



# Optimization of the Process of Removal of Acid Dye Blue 74 from Textile Wastewater by Modified Nanozeolite

**Leila Ghanavati**

Department of Textile Engineering, Faculty of Engineering, Tehran Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Email: ghanavatil@yahoo.com

**Amir Houshang Hekmati<sup>\*1</sup>**

(Corresponding Author), Department of Textile Engineering, Faculty of Engineering, South Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

Email: ah\_hekmati@azad.ac.ir

**Abosaeed Rashidi**

Department of Textile Engineering, Faculty of Engineering, Tehran Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

Email: rashidi@srbiau.ac.ir

**Azizollah Shafiekhani**

Professor, Public University in Tehran, Alzahra University, Tehran, Iran.

Email: ashafie@alzahra.ac.ir

## Extended Abstract

In this study, the design experiment with Response Surface Method (RSM) of the Box-Behnken model (BBD) was used by MiniTab-19 software to determine the optimal conditions for removal of Acid Blue-74 dye from textile wastewater by using nanozeolite particles (smaller than 100 nm). One of the most important concerns regarding industrial environmental impact is related to the presence of textile dyes in wastewater. Therefore, dye removal from textile wastewater is of interest of scientific community and needs to be considered as a very important process in textile dyeing houses all around the world. Acid Blue-74 is a water-soluble acidic dye used in dyeing of wool and silk textile materials. There are different methods for removal of dyes from wastewater in textile industry such as adsorption, ion exchange, and filtration/coagulation, ozonization, Fenton reagent, aerobic degradation, anaerobic degradation, and biosorption. The present work focuses on optimization of dye (Acid Blue-74) removal process using modified nanozeolite. Zeolites are widely used as absorbent in removal of impurities like dye from wastewater and it is believed that surface modification of zeolites will improve their dye adsorption capacity. The main effective parameters involved in quality of dye removal such as pH, temperature, dye concentration, stirrer speed and adsorbent dose were investigated in an ANOVA statistical analysis system to study the dye adsorption process (Table 1).

---

<sup>1</sup> \*Corresponding author (ah\_hekmati@azad.ac.ir)

Table 1. Design of Experiments

Factors	Surface of factors		
	Low	Central	High
Zeolite (adsorbent) (g)	0.02	0.06	0.10
Dye Concentration (ppm)	20	30	40
Temperature (°C)	25	35	45
pH	3.5	7.0	10.5
Stirrer (rpm)	250	500	750

On the other hand, in order to remove anionic contaminants and increase the negative ion exchange capacity by nanozeolite, the nanozeolite surface was modified using Tween-60 surfactant. SEM, BET and DLS analysis were performed to evaluate the surface modification and study structural features. SEM micrographs showed that surface modification of nanozeolite is performed using Tween-60 but the performance of the treatment has been largely depended on Tween-60 concentration. The experimental results revealed that decrease of pH, temperature and dye concentration significantly affect dye removal performance and absorption process. Optimal pH condition, adsorbent value, stirrer speed and temperature were found 3.5, 0.06 g, 502 rpm and 25 °C, respectively. The SEM observation shows that the modified nanozeolite is uniformly treated by Tween-60 and morphology of the particles is interconnected. The use of the surfactant of Tween-60 with a concentration of 15% as a modifier for pure nanozeolite provides a suitable surface for dye adsorption and improves the adsorption mechanism (Figure 1).

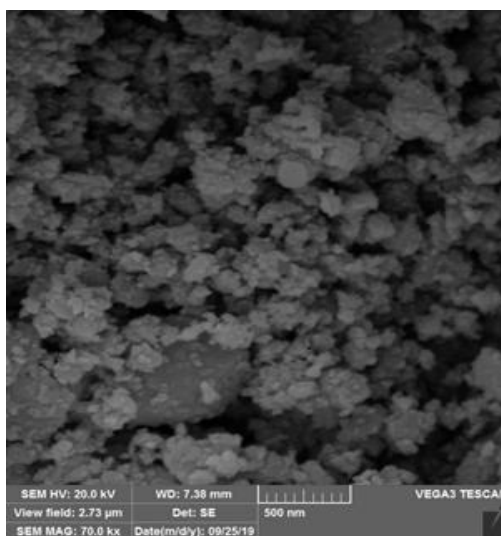


Figure 1. SEM Micrograph of modified zeolite nanocomposite 15%.

From DLS analysis data, it can be understood that due to the increase in particle size of modified sample and also the increase in zeta potential, the adsorbent surface is modified. The results of BET analysis revealed that surface modification caused a decrease of the amount of pores in modified nanozeo-

lite adsorbent sample and as a result, dye adsorption was significantly improved. Adsorption isotherms equation such as Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkovic were investigated to determine the type of adsorption process isotherm and pseudo-first-order and pseudo-second-order models were used to determine the adsorption process kinetics. The adsorption isotherm follows the Freundlich model. In addition, adsorption kinetics show that the best model for describing the reaction rate is the pseudo-second-order model. Overall conclusion of this study presents that the use of modified nanozeolite can be used as an affordable and efficient method to modify the adsorbent surface of nanozeolite to remove the Acid Blue-74 dye and improves the quality of the dye adsorption process.

#### References:

- [1] Lipnizki, F., Thuvander, J., & Rudolph, G. (2020). Membrane processes and applications for biorefineries. In *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes* (pp. 283-301). Elsevier.
- [2] Wang, R., Liu, S., Wang, L., Li, M., & Gao, C. (2019). Understanding of nanophase separation and hydrophilic morphology in Nafion and SPEEK membranes: A combined experimental and theoretical studies. *Nanomaterials*, 9(6), 869.
- [3] Mmbaga, J. N. (2018). Synthesis & characterization of polymer-layered silicate nanocomposites and their evaluation as sorbents for lead and cadmium in water pollution remediation (Doctoral dissertation, University of Nairobi).
- [4] Vijayavenkataraman, S. (2020). Nerve guide conduits for peripheral nerve injury repair: A review on design, materials and fabrication methods. *Acta biomaterialia*, 106, 54-69.
- [5] Koshy, N., & Singh, D. N. (2016). Fly ash zeolites for water treatment applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(2), 1460-1472.
- [6] Zhang, P., Ouyang, S., Li, P., Huang, Y., & Frost, R. L. (2019). Enhanced removal of ionic dyes by hierarchical organic three-dimensional layered double hydroxide prepared via soft-template synthesis with mechanism study. *Chemical Engineering Journal*, 360, 1137-1149.
- [7] Pham, T. D., Pham, T. T., Phan, M. N., Ngo, T. M. V., & Vu, C. M. (2020). Adsorption characteristics of anionic surfactant onto laterite soil with differently charged surfaces and application for cationic dye removal. *Journal of Molecular Liquids*, 301, 112456.
- [8] Hashemi, M. S. H., Eslami, F., & Karimzadeh, R. (2019). Organic contaminants removal from industrial wastewater by CTAB treated synthetic zeolite Y. *Journal of environmental management*, 233, 785-792.
- [9] Tasić, Ž. Z., Bogdanović, G. D., & Antonijević, M. M. (2019). Application of natural zeolite in wastewater treatment: A review. *Journal of Mining and Metallurgy A: Mining*, 55(1), 67-79.
- [10] Atkovska, K., Lisichkov, K., Ruseska, G., Dimitrov, A. T., & Grozdanov, A. (2018). REMOVAL OF HEAVY METAL IONS FROM WASTEWATER USING CONVENTIONAL AND NANOSORBENTS: A REVIEW. *Journal of Chemical Technology & Metallurgy*, 53(2).
- [11] Yuna, Z. (2016). Review of the natural, modified, and synthetic zeolites for heavy metals removal from wastewater. *Environmental Engineering Science*, 33(7), 443-454.
- [12] Bahi, A., Shao, J., Mohseni, M., & Ko, F. K. (2017). Membranes based on electrospun lignin-zeolite composite nanofibers. *Separation and Purification Technology*, 187, 207-213.

- [13] Nassrullah, H., Makanjuola, O., Janajreh, I., AlMarzooqi, F. A., & Hashaikeh, R. (2020). Incorporation of nanosized LTL zeolites in dual-layered PVDF-HFP/cellulose membrane for enhanced membrane distillation performance. *Journal of Membrane Science*, 611, 118298.
- [14] Renew, J. E. (2017). Immobilization of heavy metals in solidified/stabilized co-disposed bituminous coal fly ash and concentrated flue gas desulfurization wastewater (Doctoral dissertation, Georgia Institute of Technology).
- [15] Ebrahimi, R., Maleki, A., Shahmoradi, B., Rezaee, R., Daraei, H., Safari, M., ... & Harkaranahalli Puttaiah, S. (2018). Organic dye removal from aqueous media by using acid modified Clinoptilolite. *Journal of Advances in Environmental Health Research*, 6(2), 118-127.
- [16] Mirzaei, H., Almasian, M. R., Mousavian, S. M. A., & Kalal, H. S. (2019). Plasma modification of a natural zeolite to improve its adsorption capacity of strontium ions from water samples. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(10), 6157-6166.
- [17] Akbari, A., Sabouri, Z., Hosseini, H. A., Hashemzadeh, A., Khatami, M., & Darroudi, M. (2020). Effect of nickel oxide nanoparticles as a photocatalyst in dyes degradation and evaluation of effective parameters in their removal from aqueous environments. *Inorganic Chemistry Communications*, 115, 107867.
- [18] Goscianska, J., Ptaszkowska-Koniarz, M., Frankowski, M., Franus, M., Panek, R., & Franus, W. (2018). Removal of phosphate from water by lanthanum-modified zeolites obtained from fly ash. *Journal of colloid and interface science*, 513, 72-81.
- [19] Mirbaloochzehi, M. R., Rezvani, A., Samimi, A., & Shayesteh, M. (2020). Application of a Novel Surfactant-Modified Natural Nano-Zeolite for Removal of Heavy Metals from Drinking Water. *Advanced Journal of Chemistry-Section A*, 3(5), 612-620.
- [20] Mouni, L., Belkhir, L., Bollinger, J. C., Bouzaza, A., Assadi, A., Tirri, A., ... & Remini, H. (2018). Removal of Methylene Blue from aqueous solutions by adsorption on Kaolin: Kinetic and equilibrium studies. *Applied Clay Science*, 153, 38-45.
- [21] Neag, E., Török, A. I., Tanaselia, C., Aschilean, I., & Senila, M. (2020). Kinetics and equilibrium studies for the removal of Mn and Fe from binary metal solution systems using a Romanian thermally activated natural zeolite. *Water*, 12(6), 1614.
- [22] Ghanei, M., Rashidi, A., Tayebi, H. A., & Yazdanshenas, M. E. (2018). Removal of acid blue 25 from aqueous media by magnetic-SBA-15/CPAA super adsorbent: adsorption isotherm, kinetic, and thermodynamic studies. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 63(9), 3592-3605.
- [23] Liu, Y., Chen, R., Yuan, D., Liu, Z., Meng, M., Wang, Y., ... & Guo, W. (2015). Thermal-responsive ion-imprinted polymer based on magnetic mesoporous silica SBA-15 for selective removal of Sr (II) from aqueous solution. *Colloid and Polymer Science*, 293(1), 109-123.
- [24] Fiorilli, S., Rivoira, L., Calì, G., Appendini, M., Bruzzoniti, M. C., Coisson, M., & Onida, B. (2017). Iron oxide inside SBA-15 modified with amino groups as reusable adsorbent for highly efficient removal of glyphosate from water. *Applied Surface Science*, 411, 457-465.
- [25] Huang, T., Yan, M., He, K., Huang, Z., Zeng, G., Chen, A., ... & Chen, G. (2019). Efficient removal of methylene blue from aqueous solutions using magnetic graphene oxide modified zeolite. *Journal of colloid and interface science*, 543, 43-51.
- [26] Van Hoa, N., Khong, T. T., Quyen, T. T. H., & Trung, T. S. (2016). One-step facile synthesis of mesoporous graphene/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/chitosan nanocomposite and its adsorption capacity for a textile dye. *Journal of Water Process Engineering*, 9, 170-178.

- [27] Salem, M. A., Elsharkawy, R. G., & Hablas, M. F. (2016). Adsorption of brilliant green dye by polyaniline/silver nanocomposite: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *European polymer journal*, 75, 577-590.
- [28] Akazdam, S., Chafi, M., Yassine, W., Sebbahi, L., Gourich, B., & Barka, N. (2017). Decolourization of cationic and anionic dyes from aqueous solution by adsorption on NaOH treated eggshells: batch and fixed bed column study using response surface methodology. *J Mater Env. Sci*, 8, 784-800.
- [29] Suflet, D. M., Popescu, I., & Pelin, I. M. (2017). Preparation and adsorption studies of phosphorylated cellulose microspheres. *Cellulose Chemistry and Technology*, 51(1-2), 23-34.
- [30] Malakootian, M., Hossaini, H., Asadipour, A., & Daneshkhah, M. (2018). Preparation and characterization of modified sepiolite for the removal of Acid green 20 from aqueous solutions: isotherm, kinetic and process optimization. *Applied Water Science*, 8(6), 1-12.
- [31] Javadian, H., Ghorbani, F., Tayebi, H. A., & Asl, S. H. (2015). Study of the adsorption of Cd (II) from aqueous solution using zeolite-based geopolymer, synthesized from coal fly ash; kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Arabian Journal of Chemistry*, 8(6), 837-84.