Research article

Available in: http://jips.ippi.ac.ir

Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian),
Vol. 34, No. 3, 267-279
August-September 2021
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2021.1823

Effective Parameters on the Formation of Natural Zeolite-Based Granules to Remove Cationic Dyes from Contaminated Water

Maryam Noori, Maryam Tahmasebpoor*, and Leila Khazini

Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, University of Tabriz, Postal Code 5166616471, Tabriz, Iran

Received: 4 April 2021, accepted: 22 August 2021

ABSTRACT

Hypothesis: Methylene blue and crystal violet dyes are the most widely used dyes in some industries such as textiles, silk, and wood. Accumulation of cationic dyes in water resources is harmful to humans, animals, and the environment, so their removal from the effluents of the dyeing industry is essential. Among all the treatment methods, adsorption is one of the most attractive routes for the treatment of polluted water due to its low cost and simplicity of design. According to the studies, it can be seen that zeolites modified with iron nanoparticles show a high adsorption capacity in the removal of dyes. However, the use of adsorbents in the form of fine powders is still difficult and their use in continuous systems is limited due to the cracking and the pressure drop.

Methods: To solve the problems of adsorbents in powder form, the ionic gelation method was used to prepare a granular adsorbent based on natural zeolite clinoptilolite modified with Fe_3O_4 nanoparticles. In order to prepare granules with suitable appearance and high adsorption percentage, the effect of various parameters such as initial pH of the solution, type and concentration of the crosslinking solution and initial ratio of alginate to nanocomposite was investigated. The synthesized granules were investigated by XRD, SEM-EDX and BET analysis.

Findings: The results showed that the pH was ineffective and the iron (III) chloride solution was optimal with a concentration of (2 w/v%) and an initial ratio of 1:4 alginate to nanocomposite. The maximum adsorption capacity of the prepared granules towards methylene blue and crystal violet adsorption was determined as 12.484 mg/g and 11.904 mg/g by Langmuir isotherm, respectively, which indicated to a high ability of the prepared granules to remove these cationic dyes.

Keywords:
adsorption,
granulation,
ionic gelation method,
natural clinoptilolite,
dye

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: Tahmasebpoor@tabrizu.ac.ir

Please cite this article using:
Noori M., Tahmasebpoor M., and Khazini L., Effective Parameters on the Formation of Natural Zeolite-based Granules to Remove Cationic Dyes from Contaminated Water, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **34**, 267-279, 2021.

مقاله پژوهشی

عوامل مؤثر بر تشکیل دانه‌های بر پایه زئولیت طبیعی در جذب رنگینه‌های کاتیونی از آب‌های آلوده

دسترس‌پذیر در نشانی: http://jips.ippi.ac.ir

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال سی‌وچهارم، شماره ۳،
صفحه ۲۷۹-۲۶۷، ۱۴۰۰
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2021.1823

مریم نوری، مریم طهماسب‌پور*، لیلا خازینی

تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، کد پستی ۵۱۶۶۶۱۶۴۷۱

دریافت: ۱۴۰۰/۱/۱۵، پذیرش: ۱۴۰۰/۵/۳۱

چکیده

فرضیه: رنگینه‌های آبی متیلن و بلور بنفش از رنگینه‌های استفاده‌شده در برخی صنایع مانند تولید پارچه، ابریشم و چوب هستند. تجمع رنگینه‌های کاتیونی در منابع آبی برای انسان‌ها، حیوانات و محیط‌زیست مضر است. بنابراین، حذف آن‌ها از پساب‌های صنایع رنگرزی ضروری است. از میان روش‌های عمده تصفیه آب و فاضلاب روش جذب به‌دلیل سادگی طراحی و ارزانی جالب‌ترین روش در تصفیه آب آلوده است. با توجه به مطالعات انجام‌شده، زئولیت‌های اصلاح‌شده با نانوذرات آهن ظرفیت جذب زیادی در حذف رنگینه‌ها نشان می‌دهند. با وجود این، به‌دلیل مشکلاتی از قبیل کاهش فشار و مشکلات جداسازی جاذب‌های پودری از آب، آماده‌سازی و تهیه دانه روشی مؤثر و مناسب برای رفع نقاط ضعف و کارایی مناسب این جاذب‌ها در تصفیه آب و فاضلاب در مقیاس صنعتی است.

روش‌ها: برای حل مشکلات استفاده از جاذب‌ها به‌شکل پودر، از روش ژل‌شدن یونی برای تهیه جاذب دانه‌ای بر پایه زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت اصلاح‌شده با نانوذرات Fe_3O_4 استفاده شد. برای تهیه دانه‌هایی با شکل ظاهری مناسب و درصد جذب زیاد اثر عوامل مختلف از قبیل pH اولیه محلول، نوع و غلظت محلول اتصال‌دهنده عرضی و نسبت اولیه آلژینات به نانوکامپوزیت بررسی شد. همچنین، ویژگی دانه‌های سنتزشده با آزمون‌های XRD، SEM-EDX و BET بررسی شد.

یافته‌ها: نتایج حاصل بی‌اثربودن pH و بهینه‌بودن محلول آهن (III) کلرید با غلظت ۲٪ (w/v) و نسبت اولیه ۱:۴ از آلژینات به نانوکامپوزیت را نشان داد. همچنین، بیشترین ظرفیت جذب به‌دست‌آمده از هم‌دمای Langmuir، برای رنگینه‌های آبی متیلن و بلور بنفش با دانه‌های تهیه‌شده به‌ترتیب ۱۲/۴۸۴ و ۱۱/۹۰۴ mg/g تعیین شد که نشان‌دهنده قابلیت زیاد دانه‌های تهیه‌شده در حذف رنگینه‌های کاتیونی است.

واژه‌های کلیدی

جذب،
دانه‌سازی،
روش ژل‌شدن یونی،
کلینوپتیلولیت طبیعی،
رنگینه

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
Tahmasebpoor@tabrizu.ac.ir

مقدمه

آلودگی‌های محیط‌زیست به‌ویژه آلودگی آب به یکی از جدی‌ترین مشکلات زیست‌محیطی در سال‌های اخیر تبدیل شده است. آب منبع بسیار اساسی برای زندگی در زمین است. تعداد زیادی از مواد مانند فلزات سنگین، رنگینه‌ها، داروها، مواد سطح‌فعال، آفت‌کش‌ها و محصولات مراقبت شخصی منابع آبی را آلوده کرده‌اند. آلاینده‌ها (رنگینه‌های صنعتی، یون‌های فلزات سنگین و سایر مولکول‌های سمی) به‌طور مستقیم به درون رودخانه‌ها یا اقیانوس‌ها ریخته می‌شوند که اثر مستقیم یا غیرمستقیمی بر سلامت انسان دارند [۳-۱].

رنگینه‌ها معمولاً در صنایع مختلف از جمله منسوجات، چرم، کاغذ، پلاستیک، مواد غذایی، لاستیک و لوازم آرایشی استفاده می‌شوند. معمولاً ٪۳۰ تا ٪۴۰ رنگینه‌هایی را که این فرایندهای صنعتی در محیط‌زیست تخلیه می‌کنند، در فاضلاب باقی می‌مانند. مولکول‌های رنگ‌زا که موادی سمی و سرطان‌زا هستند، به‌طور شیمیایی پایدارند و در برابر تجزیه زیستی و عوامل اکسنده مقاوم هستند. رنگینه‌های سنتزی با وجود کاربردهای متعدد، به‌عنوان مواد شیمیایی با پیامدهای خطرناک برای محیط‌زیست و انسان‌ها شناخته شده‌اند [۶-۴]. همچنین، این ترکیبات آلی خطرناک با تغییر فعالیت فتوسنتزی جانوران به‌دلیل کاهش نفوذ نور از راه آب، زندگی آبزیان را تحت تأثیر قرار می‌دهند [۷]. بنابراین حذف این آلاینده‌ها از منابع آبی ضروری است.

روش‌های مختلفی مثل جذب، انعقاد، اکسایش پیشرفته، جداسازی غشایی، رسوب‌دهی، ازن‌دارشدن، تبادل یون، صاف‌کردن، استخراج حلال، الکترولیز، اکسایش شیمیایی و استخراج مایع برای حذف آلاینده‌ها از فاضلاب به‌کار گرفته می‌شوند. در میان این روش‌ها، روش جذب به‌دلیل طراحی آسان، سهولت عملیات، ظرفیت حذف زیاد، قابلیت استفاده دوباره، بازیابی آسان و هزینه نسبتاً کم کارآمدتر است [۸]. تعداد زیادی از جاذب‌ها مانند زئولیت‌ها، کربن فعال، رزین‌ها، خاکستر بادی و کیتوسان برای حذف فلزات سنگین، رنگینه‌ها و سایر آلاینده‌ها از فاضلاب استفاده می‌شوند [۲].

زئولیت‌ها به‌دلیل داشتن ساختاری با موقعیت‌های فعال، جاذب‌های منحصر به‌فردی به‌شمار می‌آیند. این جاذب‌ها ساختاری سه‌بعدی با بار سطحی منفی دارند [۹]. زئولیت‌ها در دو نوع طبیعی و سنتزی وجود دارند. تاکنون بیش از ۱۵۰ نوع از زئولیت‌ها سنتز شده‌اند، در حالی که بیش از ۵۰ نوع از آن‌ها طبیعی هستند. در میان زئولیت‌های طبیعی، کلینوپتیلولیت (clinoptilolite) با فرمول شیمیایی $(Na, K)_6Si_{30}Al_6O_{72}\cdot nH_2O$ یکی از فراوان‌ترین نوع زئولیت‌ها بوده که به‌طور عمده در سنگ‌های رسوبی با منشأ آتشفشانی یافت می‌شود [۱۰،۱۱]. نسبت سیلیکون به آلومینیم در ساختار زئولیت کلینوپتیلولیت در محدوده ۵/۳-۴ است. معمولاً کلینوپتیلولیت می‌تواند با کاتیون‌هایی مانند Na^+، Ca^+، Mg^+ و K^+ تبادل کاتیونی انجام دهد. با وجود این، ظرفیت تبادل کاتیونی کلینوپتیلولیت نسبت به سایر زئولیت‌ها کمتر است. کلینوپتیلولیت به‌دلیل ارزان‌بودن، سطح ویژه زیاد، ظرفیت تبادل یونی زیاد، توزیع گسترده در جهان و پایداری شیمیایی گزینه مناسبی برای استفاده به‌عنوان جاذب در تصفیه پساب‌های رنگرزی تبدیل شده است [۱۲،۱۳].

برای افزایش ظرفیت جذب کلینوپتیلولیت می‌توان آن را با استفاده از روش‌های مختلف (شیمیایی و گرمایی) اصلاح کرد. اصلاح شیمیایی سطح زئولیت موجب بهبود خواص آن از جمله افزایش ظرفیت جذب و مقاومت مکانیکی و شیمیایی زئولیت می‌شود. یکی از رایج‌ترین روش‌های اصلاح جاذب‌ها استفاده از نانوذرات است. نانوذرات مغناطیسی به‌دلیل مزیت‌هایی مانند اندازه مناسب، جداسازی آسان و سریع از محلول و نیز سطح ویژه زیاد کاربرد شایان توجهی در اصلاح سایر جاذب‌ها دارند. در سال‌های اخیر استفاده از نانوذرات Fe_3O_4 با توجه به اندازه مناسب ذرات، نسبت سطح به حجم زیاد و خاصیت پارامغناطیسی آن کاربردهای بسیار گسترده‌ای یافته است. با وجود این، استفاده از نانوذرات Fe_3O_4 به‌طور خالص به‌عنوان محیط جاذب از نظر اقتصادی به‌صرفه نیست و جداکردن آن‌ها از محیط‌های آبی بسیار دشوار است. افزون بر این، نانوذرات نام‌برده با توجه به مغناطیسی‌بودن، به تجمع و کلوخه‌شدن تمایل زیادی دارند که به کاهش شایان توجه در مقدار جذب منجر می‌شود. اصلاح کلینوپتیلولیت با استفاده از نانوذرات مغناطیسی آهن اکسید می‌تواند جاذبی با ظرفیت جذب زیاد آلاینده‌ها از محیط‌های آبی تولید کرده و مشکلات اشاره‌شده را نیز رفع کند [۹،۱۴،۱۵].

استفاده از جاذب‌ها به‌شکل پودری با توجه به مشکلاتی از قبیل کاهش فشار، گرفتگی صافی‌ها و مشکلات جداسازی از آب، در سامانه‌های صنعتی چندان کارآمد نیست [۱۶،۱۷]. استفاده از روش مناسب برای تبدیل پودرها به دانه می‌تواند افزون بر حفظ کارایی جاذب‌ها در فرایند جذب، مشکلات ایجادشده را نیز برطرف کند. به‌طور کلی فرایند دانه‌سازی را بر اساس نوع روشی که برای تجمع ذرات پودر به‌کار می‌رود، می‌توان به دو نوع تقسیم کرد: دانه‌سازی خشک که به هیچ مایعی احتیاج ندارد و دانه‌سازی مرطوب که طی انجام فرایند از یک مایع استفاده می‌شود. بیشتر پژوهشگران دانه‌سازی مرطوب را به‌عنوان گسترده‌ترین روش دانه‌سازی به‌کار می‌گیرند [۱۸]. به‌طور عمده اکثر پژوهشگران از سدیم آلژینات و شبکه‌ای‌کننده برای تهیه دانه از جاذب‌های پودری استفاده می‌کنند [۱۹].

Hassan و همکاران [۲۰] سه دانه کامپوزیتی شامل کلسیم آلژینات،

سدیم هیدروکسید-کربن فعال استخراج‌شده از پوسته نارگیل و کلسیم آلژینات-کربن فعال را تهیه کرده و رفتار آن‌ها را برای جذب رنگینه آبی متیلن مقایسه کردند. برای سنتز دانه‌های کلسیم آلژینات، از محلول‌های سدیم آلژینات و کلسیم کلرید استفاده شد. نتایج نشان داد، سدیم هیدروکسید-کربن فعال استخراج‌شده از پوسته نارگیل ظرفیت جذب بیشتری نسبت به کلسیم آلژینات و کلسیم آلژینات-کربن فعال داشت. جذب رنگینه آبی متیلن از مدل سینتیکی شبه‌درجه دوم پیروی می‌کرد و نتایج ترمودینامیکی نشان داد، فرایند جذب خودبه‌خود و گرماگیر انجام می‌شود. Yang و همکاران [۲۱] از دانه‌های بر پایه زئولیت NAa-کیتوسان برای حذف آمونیوم استفاده کردند. در تهیه این دانه‌ها از روش سنتز متفاوت آب‌گرمایی استفاده شد. نتایج SEM نشان داد، دانه‌های تهیه‌شده دارای ساختاری متخلخل و مکعبی با اندازه ۸-۶ μm بودند. بیشترین ظرفیت جذب ۴۷/۶۲ mg/g بود که با استفاده از هم‌دمای Langmuir به‌دست آمد. آزمایش‌های جذب-واجذب نشان داد، بیش از ۹۰٪ ظرفیت جذب پس از ده چرخه متوالی حفظ می‌شود. نتایج این مطالعه نشان داد، دانه‌های تهیه‌شده می‌توانند به‌عنوان جاذب دوست‌دار محیط‌زیست و مؤثر با کارایی و سرعت جذب زیاد در حذف آمونیوم استفاده شوند. Oussalah و همکاران [۲۲] با روش اکستروژنی، دانه‌های آلژینات و بنتونیت طبیعی را با نسبت‌های آلژینات به خاک‌رس ۱:۱، ۲:۱ و ۳:۱ سنتز کردند و از جاذب‌های تهیه‌شده برای حذف رنگینه‌های آبی متیلن و قرمز کنگو (congo) استفاده کردند. برای تهیه دانه‌ها از محلول کلسیم کلرید استفاده شد. نتایج نشان داد، فرایند جذب تک‌لایه است و داده‌های تعادلی از هم‌دمای Langmuir و مدل سینتیکی شبه‌درجه دوم پیروی می‌کنند. بر اساس نتایج، جاذب تهیه‌شده می‌تواند به‌عنوان جاذبی کم‌هزینه و مؤثر برای حذف گستره‌ای از رنگینه‌ها استفاده شود [۲۲]. Pandey و همکاران [۲۳] دانه‌های بنتونیت-آلژینات را برای جذب رنگینه‌های آبی متیلن استفاده کردند. برای سنتز این دانه‌ها، از سدیم آلژینات استفاده شد. شرایط بهینه برای جذب این جاذب در دمای ۲۵°C و pH برابر ۷ به‌دست آمد که در مقیاس‌های تجاری به‌راحتی دسترس‌پذیر است. داده‌های تعادلی در این مطالعه با هم‌دمای Langmuir مطابقت داشتند و ماهیت فرایند جذب گرمازا و خودبه‌خود بود. نتایج مطالعات استفاده دوباره نشان داد، جاذب تهیه‌شده می‌تواند بارها در فرایند جذب به‌کار گرفته شود. به‌طور کلی نتایج نشان داد، جاذب تهیه‌شده در این مطالعه می‌تواند به‌طور مؤثری در حذف آلاینده‌های فاضلاب صنایع مختلف به‌کار گرفته شود.

در پژوهش حاضر، ابتدا نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4، روی کلینوپتیلولیت طبیعی نشانده شده و با روش ژل‌شدن یونی آلژینات به دانه‌های آلژینات-کلینوپتیلولیت-Fe_3O_4 تبدیل شدند. عوامل مؤثر بر ساختار دانه‌ها از قبیل نوع و غلظت محلول شبکه‌ای‌کننده، نسبت اولیه مواد و pH، در تشکیل دانه‌ها برای تهیه دانه‌هایی با شکل ظاهری مناسب و کارایی زیاد در حذف آلاینده‌ها بررسی شدند. ساختار دانه‌های تشکیل‌شده با آزمون‌های XRD، SEM-EDX و BET برای بررسی موفقیت‌آمیزبودن فرایند دانه‌سازی بررسی شد. کارایی دانه‌های تهیه‌شده برای حذف رنگینه‌های آبی متیلن و بلور بنفش بررسی و ظرفیت جذب دانه‌های تهیه‌شده با هم‌دمای Langmuir تعیین شد. در این مطالعه سعی شد، جاذب جدیدی با هزینه نسبتاً کم به روش مناسبی تهیه شود تا مشکلات استفاده از جاذب‌های پودری در صنعت را تا حدودی برطرف کند.

تجربی

مواد

زئولیت کلینوپتیلولیت ($(Na, K)_6Si_{30}Al_6O_{72}\cdot nH_2O$) از معدن میانه واقع در آذربایجان شرقی تهیه شد. رنگینه آبی متیلن ($C_{16}H_{18}N_3ClS$)، رنگینه بلور بنفش ($C_{25}H_{30}N_3Cl$)، آهن (III) کلرید ۶ آبه ($FeCl_3.6H_2O$)، آهن (II) کلرید ۴ آبه ($FeCl_2.4H_2O$)، سدیم هیدروکسید (NaOH) و هیدروکلریک اسید (HCl) همگی از شرکت Merck خریداری شدند. کلسیم کلرید از شرکت Fluka تهیه شد. سدیم آلژینات از شرکت سامان شیمی خریداری شد. در تمام مراحل این آزمایش از آب مقطر استفاده شد. گفتنی است، تمام آزمایش‌ها با سه مرتبه تکرار انجام شدند.

دستگاه‌ها و روش‌ها

تهیه نانوکامپوزیت کلینوپتیلولیت-Fe_3O_4

در این پژوهش، برای تهیه نانوکامپوزیت مغناطیسی کلینوپتیلولیت-Fe_3O_4 از روش هم‌رسوبی استفاده شد. بدین منظور، ابتدا، ۲۵۰ mL محلول دارای Fe(III) و Fe(II) با نسبت مولی ۲:۱ در آب مقطر تهیه، سپس ۱/۵ g کلینوپتیلولیت طبیعی به آن اضافه شد. مخلوط حاصل به‌مدت ۴۰ min در دمای ۹۵°C با همزن مغناطیسی مدل HM21 Fan Azma Gostar ساخت ایران همزده شد. سپس، با اضافه‌کردن محلول سدیم هیدروکسید ۳ مولار و رساندن pH محلول به ۱۰، رسوب سیاه رنگینه تشکیل شد. پس از ادامه عمل همزدن به‌مدت ۱ h دیگر، نانوکامپوزیت تولیدشده با آهنربا جدا و چند مرتبه با آب مقطر شسته شد تا خنثی شود. جامد حاصل به‌مدت ۲۴ h درون گرم‌خانه مدل Shimi Fan ساخت ایران در دمای ۱۱۰°C قرار گرفت

تا خشک شود. در نهایت، جاذب تهیه‌شده درون هاون، سابیده و در آزمایش‌های جذب به‌کار گرفته شد [۲۴].

تهیه دانه نانوکامپوزیتی آلژینات-کلینوپتیلولیت-Fe_3O_4

در این مطالعه، برای تهیه دانه‌های نانوکامپوزیتی از ژل‌شدن یونی آلژینات استفاده شد. بدین منظور، ابتدا محلول آلژینات (۴٪ w/v) در ۵۰ mL آب مقطر تهیه شد. سپس، مقدار مشخصی کلینوپتیلولیت-Fe_3O_4 به آن افزوده شد و با همزن مکانیکی مدل C5 ساخت ایران همزده شد تا مخلوطی کاملاً یکنواخت به‌دست آید. در مرحله بعدی، مخلوط همگن متشکل از نانوکامپوزیت آلژینات-کلینوپتیلولیت-Fe_3O_4 با سرنگ قطره‌قطره درون محلول آهن (III) کلرید (۲٪ w/v) ریخته شد. برای کامل‌شدن واکنش شبکه‌ای‌شدن، دانه‌های نانوکامپوزیتی آلژینات-کلینوپتیلولیت-Fe_3O_4 به‌مدت ۲۴ h درون محلول آهن (III) کلرید قرار گرفت، سپس صاف و با آب مقطر شست‌وشو داده شده و درون گرم‌خانه مدل Shimi Fan ساخت ایران در دمای ۵۵°C خشک شد. برای سنتز دانه‌هایی با شکل ظاهری مناسب و استحکام زیاد عوامل اثرگذار بر سنتز دانه‌ها بررسی شد که به‌طور خلاصه در ادامه به آن‌ها اشاره می‌شود.

اثر pH

برای بررسی اثر pH مخلوط بر تشکیل دانه‌ها، pH مخلوط در مقدارهای ۱۱-۳ با استفاده از محلول‌های سدیم هیدروکسید و هیدروکلریک اسید با غلظت ۱ مولار تنظیم شد. مقداری pH که در آن دانه‌های حاصل‌شده شکل ظاهری مناسبی داشته باشند، به‌عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

نوع و غلظت محلول شبکه‌ای‌کننده

برای بررسی نوع و غلظت محلول شبکه‌ای‌کننده از محلول‌های کلسیم کلرید، آهن (III) کلرید و ترکیب آن‌ها استفاده شد. محلولی به‌عنوان محلول شبکه‌ای‌کننده انتخاب می‌شود که افزون بر داشتن شکل ظاهری مناسب دانه‌های تشکیل‌شده در آن، درصد جذب رنگینه‌های آبی متیلن و بلور بنفش به‌وسیله دانه‌های تهیه‌شده نیز بیشتر باشد.

نسبت اولیه آلژینات به نانوکامپوزیت کلینوپتیلولیت-Fe_3O_4

دانه‌ها در پنج نسبت ۱:۱، ۲:۱، ۳:۱، ۴:۱ و ۵:۱، از آلژینات به نانوکامپوزیت کلینوپتیلولیت-Fe_3O_4 تهیه شدند و مقداری که به تولید دانه‌ای با بیشترین مقدار جذب منجر شود، به‌عنوان نسبت بهینه انتخاب می‌شود.

روش اندازه‌گیری غلظت رنگینه‌های باقی‌مانده در محلول

پس از فرایند جذب، دانه‌ها با آهنربا از محلول آبی جدا شدند و سپس غلظت رنگینه باقی‌مانده آبی متیلن و بلور بنفش به‌ترتیب در طول موج ۶۶۵ و ۵۹۲ nm با دستگاه فرابنفش-مرئی مدل Analytik Jena, Specord 250 ساخت آلمان محاسبه شد. مقدار درصد حذف ماده رنگینه و ظرفیت رنگینه جذب‌شده از معادله‌های (۱) و (۲) به‌دست آمد:

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

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{M} \quad (۲)$$

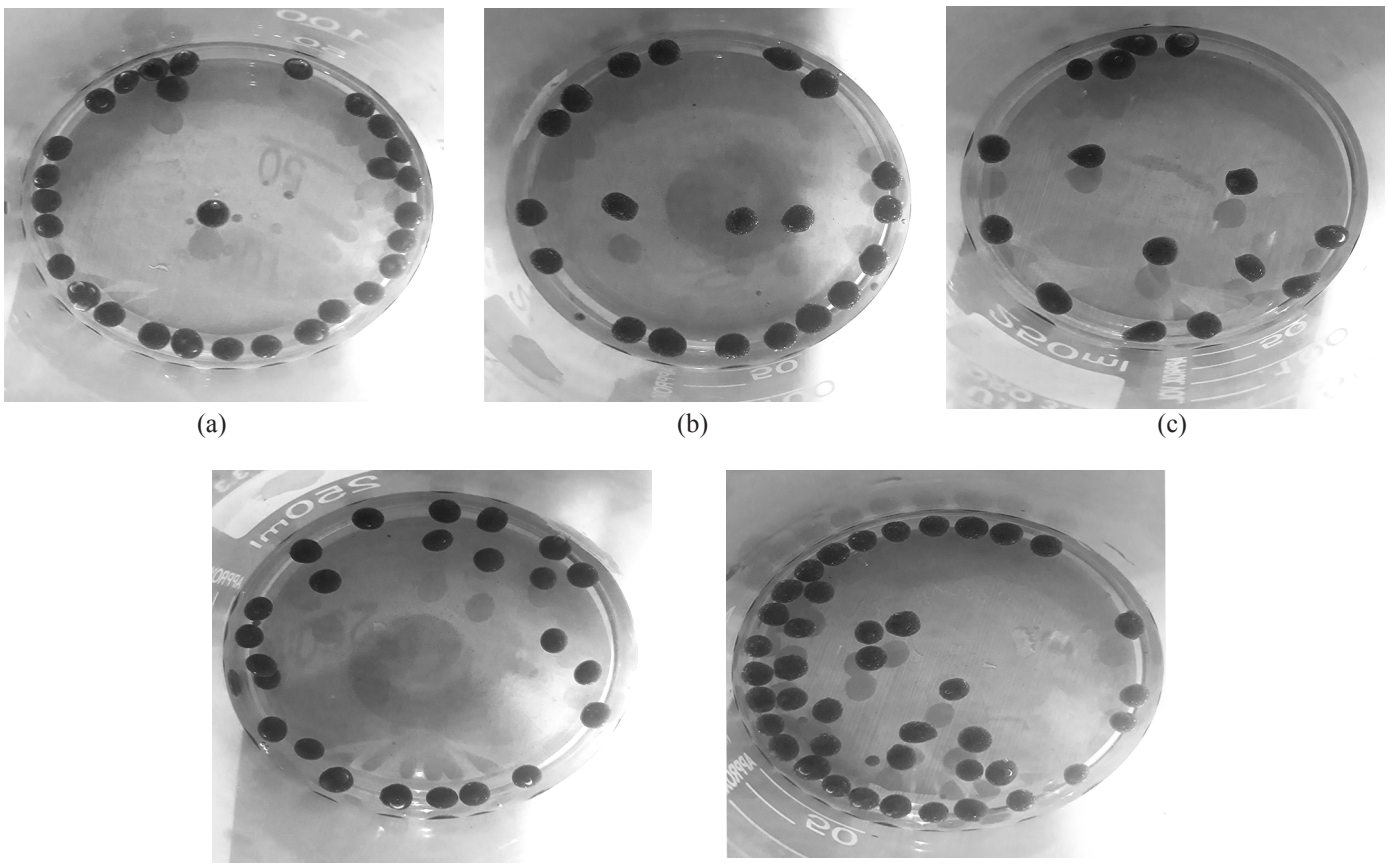
در این معادله‌ها، C_0 و C_e به‌ترتیب نشان‌دهنده غلظت اولیه و غلظت تعادلی ماده رنگینه (mg /L)، M جرم جاذب (g) و V حجم محلول رنگینه (L) هستند [۲۵].

نتایج و بحث

بررسی عوامل مؤثر بر تشکیل دانه‌ها

اثر pH مخلوط

pH مخلوط یکی از عوامل مؤثر بر شکل‌گیری دانه‌هاست که در مطالعات پیشین پژوهشگران بررسی کرده‌اند. در همین راستا، اثر pH در محدوده ۱۱-۳ بر سنتز دانه‌ها در این مطالعه نیز بررسی شده و تصویرهای مربوط به شکل ظاهری دانه‌های حاصل در شکل ۱ آمده است. همان‌طور که دیده می‌شود، در pHهای متفاوت شکل ظاهری دانه‌ها تغییر چندانی نداشته و شکل کروی به‌خوبی در همه pHها ایجاد شده است. بنابراین به‌نظر می‌رسد، pH محلول در تشکیل دانه‌ها موثر نبوده است و در نتیجه دانه‌های مدنظر در پژوهش حاضر بدون تنظیم pH تهیه شدند. گفتنی است، این نتیجه با نتایج پژوهشگران پیشین درباره اثر pH مخلوط بر تشکیل دانه‌های کلینوپتیلولیت-آهن هیدروکسید مغایر است. ثنایی و طهماسب‌پور [۲۶] دانه‌های کلینوپتیلولیت-آهن هیدروکسید را تهیه کرده و از آن‌ها در حذف آرسنیک استفاده کردند. در این مطالعه، اثر pH در محدوده ۱۴-۱ بر تشکیل دانه‌ها بررسی شد و نتایج نشان داد، دانه‌های تهیه‌شده فقط در بازه ۱۲ تا ۱۳ شکل ظاهری مناسبی دارند، در حالی که در مطالعه حاضر دانه‌ها در تمام pHها دارای شکل ظاهری مناسبی نبودند. به‌نظر می‌رسد، دانه‌های تهیه‌شده در مطالعه حاضر (کلینوپتیلولیت-



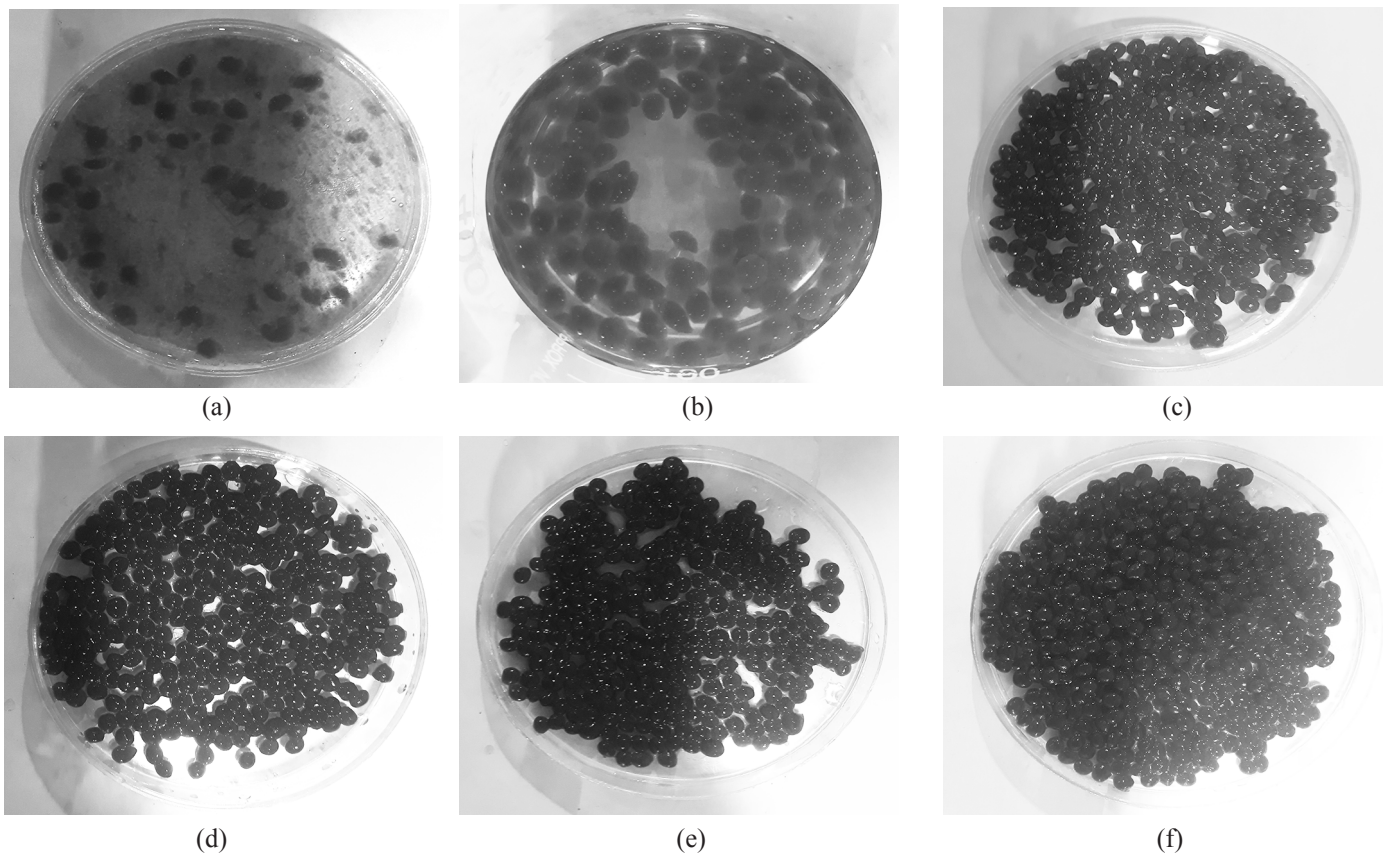
شکل ۱- اثر pH اولیه محلول بر تشکیل دانه‌ها.

Fig. 1. The effect of the initial pH of the solution on the formation of granules.

آهن اکسید) نشت کمتری نسبت به دانه‌های کلینوپتیلولیت-آهن هیدروکسید دارند. برای تأیید این فرضیه، نشت دانه‌های تهیه‌شده با اندازه‌گیری رسانندگی الکتریکی تعیین شد. بدین منظور، جاذب‌های دانه‌ای به‌مدت ۶۰ min در آب یون‌زدوده قرار گرفتند، سپس رسانندگی الکتریکی اندازه‌گیری شد. رسانندگی الکتریکی دانه نانوکامپوزیتی در آب یون‌زدوده ۵۰/۱ µs/cm به‌دست آمد، در حالی رسانندگی الکتریکی خود محلول آهن(III) کلرید حدود ۲۰۰۰ µs/cm است. در واقع، نبود حساسیت به pH مخلوط اولیه حین سنتز دانه‌ها یکی از ویژگی‌های مثبت جاذب کلینوپتیلولیت-اکسید آهن است.

اثر نوع و غلظت محلول شبکه‌ای‌کننده

برای بررسی اثر نوع و غلظت محلول شبکه‌ای‌کننده بر نحوه تشکیل دانه‌ها از محلول‌های کلسیم کلرید و آهن(III) کلرید و نیز ترکیبی از آن‌ها استفاده شد. شکل ظاهری دانه‌های سنتزشده در این محلول‌ها در شکل ۲ قابل مشاهده است. دیده می‌شود، دانه‌ها در محلول شبکه‌ای‌کننده کلسیم کلرید (۲ و ۴٪ w/v) استحکام و شکل ظاهری مناسبی نداشته‌اند، اما شکل ظاهری دانه‌ها در محلول آهن کلرید (۲٪ w/v) مناسب بوده است. با توجه به اینکه با افزایش غلظت محلول شبکه‌ای‌کننده، دانه تهیه‌شده ساختار مستحکمی پیدا کرده و نفوذ آب به درون آن سخت‌تر شده است، در نتیجه جذب کمتری دارد، غلظت‌های بیشتر این محلول دیگر بررسی نشد. با توجه به همین مشاهدات، محلول‌های دیگری به‌طور ترکیبی شامل محلول‌های آهن کلرید (۲٪ w/v) + کلسیم کلرید (۲٪ w/v)، آهن کلرید (۲٪ w/v) + کلسیم کلرید (۴٪ w/v)، آهن کلرید (۲٪ w/v) + کلسیم کلرید (۵٪ w/v) به‌عنوان شبکه‌ای‌کننده انتخاب شدند. با توجه به اینکه شکل ظاهری دانه‌ها در همه محلول‌های ترکیبی بیان‌شده مناسب بود، به‌نظر می‌رسد، شکل ظاهری نمی‌تواند به‌تنهایی معیار ارزیابی اصلی انتخاب محلول شبکه‌ای‌کننده باشد. بدین دلیل برای بررسی بیشتر، دانه‌های تهیه‌شده با نسبت ۱:۴ (بهینه‌شده در بخش بعدی مقاله) از آلژینات به نانوکامپوزیت کلینوپتیلولیت-Fe_3O_4 در حذف



شکل ۲- ظاهر دانه‌ها در محلول‌های شبکه‌ای‌کننده مختلف: (a) کلسیم کلرید (۲٪ w/v)، (b) کلسیم کلرید (۴٪ w/v)، (c) آهن کلرید (۲٪ w/v)، (d) آهن کلرید (۲٪ w/v) + کلسیم کلرید (۲٪ w/v)، (e) آهن کلرید (۲٪ w/v) + کلسیم کلرید (۴٪ w/v) و (f) آهن کلرید (۲٪ w/v) + کلسیم کلرید (۵٪ w/v).

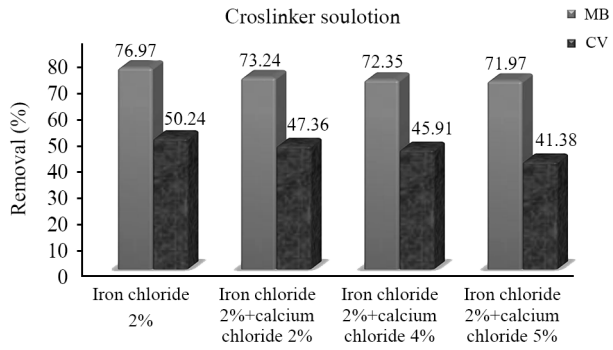
Fig. 2. Appearance of granules in different crosslinking solutions (a) calcium chloride (2 w/v%), (b) calcium chloride (4 w/v%), (c) iron chloride (2 w/v%), (d) iron chloride (2 w/v%) + calcium chloride (2 w/v%), (e) iron chloride (2 w/v%) + calcium chloride (4 w/v%), and (f) iron chloride (2 w/v%) + calcium chloride (5 w/v%).

رنگینه‌های آبی متیلن و بلور بنفش در شرایط آزمایشگاهی غلظت رنگینه ۱۰ ppm، زمان تماس ۶۰ min، مقدار جاذب ۱ g/L، دمای ۲۵°C و بدون تنظیم pH به‌کار گرفته شدند. نتایج حاصل از جذب رنگینه‌ها در شکل ۳ نشان داده شده است.

همان‌طور که در شکل ۳ دیده می‌شود، در محلول‌های ترکیبی از اتصال‌دهنده‌های عرضی آهن کلرید (۲٪ w/v) + کلسیم کلرید (۲، ۴ و ۵٪ w/v) درصد جذب رنگینه‌های آبی متیلن و بلور بنفش به‌وسیله دانه‌های حاصل کمتر است. در واقع به‌نظر می‌رسد، با افزایش غلظت محلول شبکه‌ای‌کننده، مقدار یون موجود در محلول در واحد حجم افزایش می‌یابد که موجب اتصال عرضی مناسب و استحکام بیشتر دانه‌ها می‌شود. اما، این موضوع موجب کاهش فضای خالی شبکه و تخلخل موجود در بافت آن شده و سبب ورود آب کمتری به دانه می‌شود که کاهش بازده جذب دانه نهایی را در پی دارد. بنابراین، در نهایت محلول آهن کلرید (۲٪ w/v) به‌عنوان محلول شبکه‌ای‌کننده بهینه انتخاب شد. زیرا، در این محلول درصد جذب و نیز استحکام دانه‌ها مناسب است و استفاده از محلول کلسیم کلرید به افزایش هزینه‌های تهیه دانه‌ها منجر می‌شود.

اثر نسبت اولیه آلژینات به نانوکامپوزیت کلینوتپلیولیت Fe_3O_4

برای بررسی نقش ماده آلژینات در تهیه دانه‌ها در این مطالعه ابتدا دانه‌هایی فقط بر پایه ماده سدیم آلژینات با استفاده از هر دو ماده اتصال‌دهنده آهن (III) کلرید تهیه شدند و از آن‌ها در آزمایش جذب رنگینه‌های آبی متیلن و بلور بنفش استفاده شد. مقدار جذب هر یک از رنگینه‌ها به‌ترتیب ۲۰/۰۴٪ و ۱۶/۷۷٪به‌دست آمد که نشان می‌دهد، وجود ماده سدیم آلژینات نقش چندانی در جذب رنگینه ندارد و از آن به‌عنوان ماده کمکی در تهیه دانه‌ها استفاده می‌شود.



شکل ۳- اثر محلول‌های شبکه‌ای‌کننده مختلف در سنتز دانه‌های نانوکامپوزیتی بر جذب رنگینه‌های آبی متیلن و بلور بنفش.

Fig. 3. The effect of different crosslinking solutions used in the synthesis of nanocomposite beads on the adsorption of methylene blue and crystal violet dyes.

بدین دلیل حین مطالعه این عوامل نسبت آلژینات ثابت و نسبت نانوکامپوزیت تهیه‌شده تغییر داده شد تا نسبت بهینه برای تهیه دانه‌ها به‌دست آید. برای بررسی اثر نسبت اولیه آلژینات به نانوکامپوزیت در سنتز دانه‌های نانوکامپوزیتی، دانه‌ها با نسبت‌های ۱:۱، ۲:۱، ۳:۱، ۴:۱ و ۵:۱ از آلژینات به نانوکامپوزیت مغناطیسی تهیه شده و در شرایط آزمایشگاهی غلظت رنگزا ۱۰ ppm، زمان تماس ۶۰ min، مقدار جاذب ۱ g/L، دمای ۲۵°C و بدون تنظیم pH برای حذف رنگینه‌های آبی متیلن و بلور بنفش به‌کار گرفته شدند. در نسبت‌های ۱:۱، ۲:۱، ۳:۱، ۴:۱ و ۵:۱ مقدار جذب رنگینه آبی متیلن به‌ترتیب ۳۰/۲۴، ۴۱/۳۷، ۵۵/۲۶، ۷۶/۹۷ و ۷۸/۱۴٪ و مقدار جذب رنگینه بلور بنفش به‌ترتیب ۲۶/۳۴، ۳۰/۸۷، ۳۷/۸۴، ۵۰/۲۴ و ۵۲/۳۹٪ به‌دست آمد. نتایج نشان داد، افزایش نسبت اولیه آلژینات به نانوکامپوزیت به افزایش بازده جذب هر دو ماده رنگینه منجر می‌شود. واضح است، با افزایش مقدار نانوکامپوزیت در مقایسه با مقدار آلژینات مقدار موقعیت‌های جذب بیشتری در اختیار مولکول‌های رنگینه قرار می‌گیرد و درنتیجه درصد جذب افزایش می‌یابد. افزایش مقدار نسبت آلژینات به نانوکامپوزیت از ۴:۱ به ۵:۱ به افزایش شایان توجه حذف رنگینه منجر نمی‌شود. بدین دلیل مقدار آلژینات به نانوکامپوزیت با نسبت ۴:۱ به‌عنوان حالت بهینه انتخاب شد.

مشخصه‌یابی

برای تعیین فاز بلوری و خواص ساختاری جاذب‌ها، الگوی پراش پرتو X، کلینوپتیلولیت طبیعی و نانوکامپوزیت کلینوپتیلولیت-Fe_3O_4 بررسی شد. برای کلینوپتیلولیت طبیعی پیک‌هایی در زاویه‌های 2θ برابر ۲۲/۳۸، ۲۶/۶۳، ۲۸/۱۱، ۲۹/۹۵° دیده شد که به‌خوبی با داده‌های XRD مرجع کلینوپتیلولیت مطابقت دارد (JCPDS # ۳۹-۱۳۸۳) [۲۷]. در الگوی پراش پرتو X مربوط به نانوکامپوزیت کلینوپتیلولیت-Fe_3O_4 پیک‌هایی در زوایه‌های 2θ برابر ۳۰/۱۴، ۳۵/۴۳، ۴۳/۱، ۵۶/۹۸ و ۶۳/۰۴° دیده شد که نشان‌دهنده فازهای بلوری (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۵۱۱) و (۴۴۰) هستند [۲۴]. برای محاسبه اندازه متوسط بلورها از معادله Scherrer استفاده شد (معادله (۳)):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \qquad (۳)$$

در این معادله، D اندازه متوسط بلورها (nm)، K ضریب شکل بلور (معمولاً ۰/۹ درنظر گرفته می‌شود)، λ طول موج دستگاه XRD (اگر از تابش مس استفاده شود Kα برابر با ۰/۱۵۴ nm درنظر گرفته می‌شود)، β پهنای پیک در نیمه ارتفاع که باید برحسب رادیان در معادله قرار داده شود و θ زاویه پراش برحسب درجه است. نتایج نشان داد، اندازه نانوذارت مغناطیسی جاذب پودری حدود ۲۷ nm است. نتایج SEM-EDX و نقشه عنصری نانوکامپوزیت کلینوپتیلولیت-Fe_3O_4، سنتز موفقیت‌آمیز نانوکامپوزیت کلینوپتیلولیت-Fe_3O_4 و توزیع مناسب Fe_3O_4 را در ساختار آن تأیید کرد. نتایج EDX نشان داد، عناصر O، Al، Si، Cl، K، Ca، Fe به‌ترتیب با مقدارهای وزنی ۲۶/۰۶، ۴/۷۴، ۷/۷۶، ۰/۸۲، ۱/۰۱ و ۴۴/۱۸٪ عناصر موجود در جاذب نانوکامپوزیتی هستند و تجزیه عنصری نیز پخش مناسب ذرات آهن را تأیید کرد.

همچنین، از نمونه‌های کلینوپتیلولیت و نانوکامپوزیت کلینوپتیلولیت-Fe_3O_4 آزمون BET انجام شد. سطح ویژه برای کلینوپتیلولیت و نانوکامپوزیت به‌ترتیب ۱۱/۵۶۳۲ و ۷۰/۳۲۹۵ m^2/g به‌دست آمد که نشان‌می‌دهد، پس از افزودن نانوذرات Fe_3O_4 سطح ویژه کلینوپتیلولیت افزایش می‌یابد.

برای بررسی سطح جاذب دانه نانوکامپوزیتی آلژینات-کلینوپتیلولیت-Fe_3O_4، تصویرهای SEM این جاذب تهیه‌شده در محلول آهن (III) کلرید با غلظت ۲٪ (w/v) و نسبت اولیه ۴:۱ از آلژینات به نانوکامپوزیت در شکل ۴ آمده است. شکل‌های ۴ (a)، (b) و (c) به‌ترتیب تصویرهای تهیه‌شده از کلینوپتیلولیت و سطح‌های داخلی و خارجی دانه نانوکامپوزیتی آلژینات-کلینوپتیلولیت-Fe_3O_4 را نشان می‌دهند. همان‌طور که در شکل ۴ (a) دیده می‌شود، کلینوپتیلولیت طبیعی ساختار بلوری لایه‌لایه و نامنظم دارد و مقایسه آن با ساختار دانه نانوکامپوزیتی آلژینات-کلینوپتیلولیت-Fe_3O_4 نشان می‌دهد، نشاندن نانوذرات Fe_3O_4 موجب زبری بیشتر سطح جاذب شده است. در تصویرهای ۴ (b) و (c) به‌نظر می‌رسد، ذرات جاذب

با حفظ تخلخل به‌هم چسبیده‌اند. همچنین، منفذهای ریزی در این تصویرها دیده می‌شود که نشان‌دهنده حفظ تخلخل جاذب پس از فرایند دانه‌سازی است. به‌نظر می‌رسد، ساختار جاذب تهیه‌شده از تخلخل کافی برخوردار است و می‌تواند در فرایند جذب سطحی مواد رنگینه استفاده شود. همچنین، آزمون BET روی نمونه دانه نانوکامپوزیتی آلژینات-کلینوپتیلولیت-Fe_3O_4 انجام شد. سطح ویژه برای دانه ۲۷/۴۷۲۶ m^2/g به‌دست آمد که نشان می‌دهد، دانه‌ها سطح ویژه کمتری نسبت به جاذب نانوکامپوزیتی دارند.

بررسی هم‌دمای جذب Langmuir

پرواضح است، pH یکی از مهم‌ترین و مؤثرترین پارامترهای فرایند جذب سطحی است، زیرا بر موقعیت مکان‌های فعال شیمیایی موجود در سطح جاذب و حل‌پذیری اثرگذار است. مقدار pH_{pzc} نقش مهمی در فرایند جذب و برهم‌کنش‌های میان جاذب و ماده رنگینه دارد. زیرا، در مقادیر $pH_{pzc} > pH$ سطح جاذب به‌طور عمده مثبت و در مقادیر $pH_{pzc} < pH$ سطح جاذب دارای بار منفی می‌شود. مقدار pH_{pzc} در این مطالعه برای جاذب پودری ۶/۴ و برای جاذب دانه‌ای ۶/۲ است. با توجه به اینکه بیشتر رنگینه‌های کاتیونی در pHهای قلیایی جذب بیشتری نشان می‌دهند و سطح جاذب‌های تهیه‌شده در این مطالعه در pHهای بیشتر دارای سطح منفی است، بنابراین رنگینه‌های کاتیونی برای انجام آزمون‌های جذب انتخاب شده‌اند. مطالعه جذب رنگینه‌های آنیونی بررسی نشد و کارایی جاذب مدنظر در مطالعات بعدی بررسی شد.

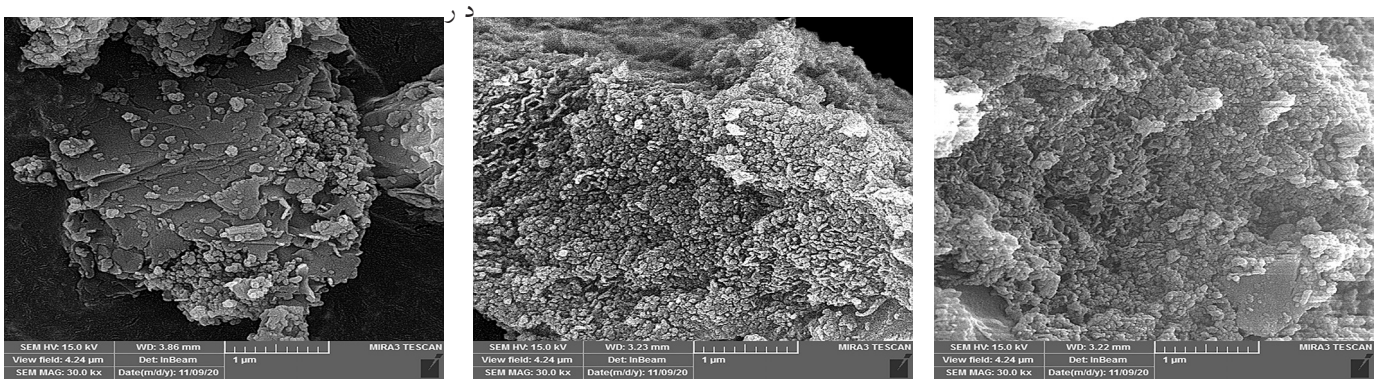
برای بررسی و مطالعه هم‌دمای جذب، اثر پارامتر غلظت اولیه بر بازده حذف رنگینه‌های آبی متیلن و بلور بنفش با دانه نانوکامپوزیتی آلژینات-کلینوپتیلولیت-Fe_3O_4 نیز بررسی شد و از نتایج بررسی این عوامل، برای مطالعه رفتار تعادلی فرایند با هم‌دمای Langmuir استفاده شد. هم‌دماهای جذب معمولاً برای محاسبه ظرفیت جذب جاذب و توصیف برهم‌کنش‌های میان جاذب‌ها استفاده می‌شوند که این موضوع برای بهینه‌سازی فرایند جذب بسیار مهم است [۲۸]. معادلات هم‌دما، توزیع ماده جذب‌شونده میان فاز مایع و جامد را با رسیدن به تعادل توصیف می‌کنند [۲۹].

هم‌دمای Langmuir برای توصیف جذب تعادلی با فرض جذب تک‌لایه روی سطحی با تعداد محدودی از مقدارهای جذب استفاده می‌شود که انرژی یکسانی دارند. تعادل نهایی جذب پویاست و هیچ برهم‌کنشی میان جاذب‌ها وجود ندارد. حالت هم‌دمای Langmuir با معادله (۱) توصیف می‌شود:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \qquad (۱)$$

در این معادله، C_e غلظت تعادلی (mg/L)، q_e ظرفیت جذب تعادلی (mg/g) و q_m حداکثر ظرفیت جذب (mg/g) است. K_L(L/mg) ثابت جذب Langmuir مربوط به جذب است. R_L نیز ضریب جداسازی مدل هم‌دمای جذب Langmuir است که با استفاده از معادله (۲) به‌صورت زیر تعریف می‌شود:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_O} \qquad (۲)$$

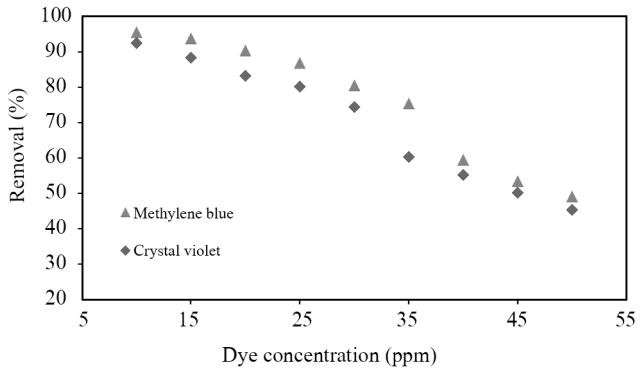


(a) (b) (c)

شکل ۴- عکس‌های SEM: (a) کلینوپتیلولیت و دانه‌های نانوکامپوزیتی آلژینات-کلینوپتیلولیت-Fe_3O_4 از (b) سطح خارجی و (c) سطح داخلی با بزرگ‌نمایی ۱ μm.

Fig. 4. SEM images of (a) clinoptilolite and alginate/clinoptilolite/Fe_3O_4 nanocomposite granules from (b) outer surface and (c) inner surface and with magnification of 1 μm.

واقع، R_L مقدار تمایل جاذب به جذب‌شونده را نشان می‌دهد. R_L=۰ به‌معنی جذب برگشت‌ناپذیر، ۱>R_L>۰ نشان‌دهنده جذب مطلوب، R_L=۱ نشان‌دهنده جذب خطی و R_L>1 نشان‌دهنده جذب نامطلوب است. بررسی اثر غلظت اولیه رنگینه در محدوده ۵۰-۱۰ ppm بر جذب رنگینه‌های آبی متیلن و بلور بنفش در شرایط آزمایشگاهی pH=۱۰، مقدار جاذب ۲ g/L، زمان تماس ۶۰ min و دمای ۲۵°C انجام شد و نتایج حاصل در شکل ۵ آمده است. گفتنی است، دانه‌های استفاده‌شده در این بررسی در محلول آهن (III) کلرید با غلظت ۲٪ (w/v) و نسبت اولیه ۴:۱ از آلژینات به نانوکامپوزیت تهیه شدند. نتایج نشان داد، با افزایش غلظت اولیه رنگینه از ۱۰ ppm تا ۵۰ ppm، درصد جذب برای رنگینه‌های آبی متیلن و بلور بنفش به‌ترتیب از ۹۵/۳۷٪ به ۴۹/۱۴٪ و از ۹۲/۳۵٪ به ۴۵/۴۱٪ کاهش یافته است. کاهش درصد جذب رنگینه در غلظت‌های بیشتر آن می‌تواند به‌دلیل اشباع‌شدن موقعیت‌های جذب باشد [۳۰]. همچنین در غلظت اولیه بیشتر ماده رنگینه، اثر متقابل یون‌ها با موقعیت‌های اتصال ممکن است کاهش یابد که مانع از جذب یون‌های ماده رنگینه می‌شود [۳۱]. هم‌دمای Langmuir با استفاده از داده‌های شکل ۵ قابل رسم است و ضرایب و پارامترهای به‌دست‌آمده در جدول ۱ آمده است. بیشینه ظرفیت جذب با هم‌دمای Langmuir برای رنگینه‌های آبی متیلن و بلور بنفش به‌ترتیب ۱۲/۴۸۴ mg/g و ۱۱/۹۰۴ به‌دست آمد که مقدار پذیرفتنی است. مقدار پارامتر بی‌بعد R_L با استفاده از هم‌دما Langmuir



شکل ۵- اثر غلظت اولیه رنگینه بر بازده جذب رنگینه‌های آبی متیلن و بلور بنفش با دانه‌های نانوکامپوزیتی آلژینات-کلینوپتیلولیت-Fe_3O_4 در شرایط آزمایشگاهی pH=۱۰، مقدار جاذب ۲ g/L، زمان تماس ۶۰ min و دمای ۲۵°.

Fig. 5. Effect of initial dye concentration on adsorption efficiency of methylene blue and crystal violet dyes by alginate /clinoptilolite /Fe_3O_4 nanocomposite granules in vitro pH=10, adsorbent dose 2 g/L, contact time 60 min and temperature 25°.

در محدوده غلظت ۵۰-۱۰ ppm برای رنگینه آبی متیلن و بلور بنفش به‌ترتیب ۰/۶۷۳۷-۰/۰۴۸۶ و ۰/۶۰۹-۰/۰۴۹ حاصل شد که با توجه به قرارگرفتن این مقدارها بین ۰ و ۱ نتیجه می‌شود، جذب رنگینه‌های آبی متیلن و بلور بنفش با استفاده از دانه نانوکامپوزیتی آلژینات-کلینوپتیلولیت-Fe_3O_4 مطلوب است. گفتنی است، مقدار پارامتر هم‌بستگی (R^2) برای رنگینه‌های آبی متیلن و بلور بنفش به‌ترتیب ۰/۹۹۸ و ۰/۹۹۸۳ تعیین شد.

مقایسه ظرفیت جذب دانه آلژینات-کلینوپتیلولیت-Fe_3O_4 با سایر جاذب‌های بر پایه زئولیت

در جدول ۲ مقایسه ظرفیت جذب دانه استفاده‌شده در پژوهش حاضر و سایر جاذب‌های بر پایه زئولیت آمده است. همان‌طور که مشخص است، جاذب تهیه‌شده ظرفیت جذب شایان توجهی نسبت به بسیاری از جاذب‌های بر پایه زئولیت حتی به‌شکل پودر دارد. با توجه به اینکه جاذب‌های پودری سطح ویژه بیشتری نسبت به دانه‌ها دارند، معمولاً انتظار ظرفیت جذب بیشتری نیز از این جاذب‌ها وجود دارد. با وجود این، ظرفیت جذب زیاد می‌تواند یکی از ویژگی‌های مثبت دانه‌های تهیه‌شده در این پژوهش باشد. همچنین، استفاده از جاذب به‌شکل پودر در فرایند جذب معایبی دارد، زیرا بازیافت ذرات پودر از محیط آبی پس از فرایند جذب مشکل است و حتی هنگامی که جاذب برای استفاده دوباره بازیابی می‌شود، مقدار زیادی از ظرفیت جذب آن از دست می‌رود. استحکام مکانیکی نامناسب و نیز تمایل به کلوخه‌شدن این جاذب‌ها، باعث می‌شود تا آن‌ها به‌شکل پودر نتوانند به‌طور مستقیم در فرایندهای عملیاتی استفاده شوند. استحکام مکانیکی نامناسب به خوردگی و سایش ذرات منجر می‌شود و ممکن است، مقداری از پودر وارد آب شود و نشت رخ دهد که این موضوع

جدول ۱- ضرایب هم‌دمای Langmuir به‌دست‌آمده از داده‌های جذب رنگینه‌های آبی متیلن و بلور بنفش با دانه‌های نانوکامپوزیتی آلژینات-کلینوپتیلولیت-Fe_3O_4.

Table 1. Langmuir isotherm coefficients obtained from adsorption data of methylene blue and crystal violet dyes by alginate/clinoptilolite/Fe_3O_4 nanocomposite granules.

Parameters	Methylene blue dye	Crystal violet dye
q_m(mg/ g)	12.484	11.904
K_L(L/mg)	1.992	0.838
R_L	0.048-0.6737	0.049-0.609
R^2	0.998	0.9983

جدول ۲- مقایسه ظرفیت جذب دانه‌های آلژینات-کلینوپتیلولیت-Fe_3O_4 با جاذب‌های مختلف بر پایه زئولیت.

Table 2. Comparison of adsorption capacity of alginate/clinoptilolite/Fe_3O_4 granules with different adsorbents based on zeolite.

Adsorbent	Initial dye concentration rang (ppm)	Isotherm	dye	Adsorption capacity (mg/g)	Reference
Modified HY zeolite (powder)	10-40	Langmuir	Methylene blue	28.41	5
Magnetized zeolite extracted from fly ash (powder)	100-1000	Langmuir	Crystal violet	0.9711	32
Acid-treatment clinoptilolite (powder)	50-100	Langmuir	Methylene blue	0.018	6
Magnetized NaY zeolite (powder)	2.5-20	Langmuir	Methylene blue	2.046	33
Magnetized NaY zeolite (powder)	2.5-20	Langmuir	Crystal violet	2.014	33
Alginate/clinoptilolite/Fe_3O_4 (granules)	10-50	Langmuir	Methylene blue	11.904	This study
Alginate/clinoptilolite/Fe_3O_4 (granules)	10-50	Langmuir	Crystal violet	12.484	This study

به مرور موجب کاهش کارایی آن‌ها می‌شود. کاهش فشار نیز در سامانه‌های پیوسته دارای جاذب به‌شکل پودر یکی از مشکلات صنعتی است که موجب می‌شود، به پمپ‌های قوی‌تری نیاز باشد. با توجه به اینکه دانه‌های تهیه‌شده در این مطالعه ظرفیت جذب بیشتری نسبت به جاذب‌های پودری دارند و مشکلات مطرح‌شده را برطرف کرد، می‌توانند به گزینه مناسبی برای تصفیه صنعتی پساب‌های نساجی تبدیل شوند. برتری دیگر این جاذب‌ها آسانی جداسازی از محیط‌های آبی به‌کمک آهنرباست.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه، برای حل مشکلات استفاده از جاذب‌ها به‌شکل پودر، روش ژل‌شدن یونی برای تهیه جاذب دانه‌ای بر پایه زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت اصلاح‌شده با نانوذرات Fe_3O_4 به‌کار گرفته شد. برای تهیه دانه‌هایی با شکل ظاهری مناسب و درصد جذب زیاد اثر عوامل مختلف از قبیل pH اولیه محلول، نوع و غلظت محلول شبکه‌ای‌کننده و نسبت اولیه آلژینات به نانوکامپوزیت بررسی شد که نتایج حاصل بی‌اثربودن pH و بهینه‌بودن محلول آهن (III) کلرید با غلظت (۲٪ w/v) و نسبت اولیه ۴:۱ از آلژینات به نانوکامپوزیت را نشان داد. ویژگی‌های دانه تهیه‌شده با آزمون‌های XRD، SEM-EDX و BET بررسی شد. نتایج نشان داد، جاذب تهیه‌شده ساختار متخلخل و مناسبی برای استفاده در فرایند جذب دارد. همچنین، بیشترین ظرفیت جذب رنگینه آبی متیلن و بلور بنفش با استفاده از هم‌دمای Langmuir به‌ترتیب ۱۲/۴۸۴ mg/g و ۱۱/۹۰۴ mg/g تعیین شد.

قدردانی

این مطالعه با حمایت مالی شرکت شهرک‌های صنعتی آذربایجان شرقی انجام شده است.

مراجع

1. Lu T., Xiang T., Huang X.L., Li C., Zhao W.F., Zhang Q., and Zhao C.S., Post-crosslinking Towards Stimuli-Responsive Sodium Alginate Beads for the Removal of Dye and Heavy Metals, *Carbohydr. Polym.,* **133**,587-595, 2015.
2. Siyal A.A., Shamsuddin M.R., Khan M.I., Rabat N.E., Zulfiqar M., Man Z., and Azizli K.A., A Review on Geopolymers as Emerging Materials for the Adsorption of Heavy Metals and Dyes, *J. Environ. Manage.,* **224**, 327-339, 2018.
3. Ghasemzadeh Mohammadi H., Jamshidbeigi S., and Dargahi M., Nanomagnetic Hydrogels Based on Carboxymethylcellulose/ Diatomaceous Earth Grafted with Acrylamide for Adsorption of Cationic Crystal violet Dye, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian),* **31**, 171-185, 2018.
4. Liu C., Omer A.M., and Ouyang X.K., Adsorptive Removal of Cationic Methylene Blue Dye Using Carboxymethyl Cellulose/ k-Carrageenan/Activated Montmorillonite Composite Beads:

Isotherm and Kinetic Studies, *Int. J. Biol. Macromol.,* **106**, 823-833, 2018.

5. Majid Z., AbdulRazak A.A., and Noori W.A.H., Modification of Zeolite by Magnetic Nanoparticles for Organic Dye Removal, *Arab. J. Sci. En.,* **44**, 5457-5474, 2019.
6. Molla Mahmoudi M., Nadali A., Soheil Arezoomand H.R., and Mahvi A.H., Adsorption of Cationic Dye Textile Wastewater Using Clinoptilolite: Isotherm and Kinetic Study, *J. Text. Inst.,* **110**, 74-80, 2019.
7. Hosseinzadeh H. and Ahmadi A., Synthesis of Nanocomposite Hydrogels Based on Sodium Alginate for Effective Removal of Methylene Blue and Antibacterial Applications, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian),* **31**, 186-202, 2018.
8. S Afroze S. and Sen T.K., A Review on Heavy Metal Ions and Dye Adsorption from Water by Agricultural Solid Waste Adsorbents, *Water. Air. Soil. Poll.,* **229**, 225, 2018.
9. Badeenezhad A., Azhdarpoor A., Bahrami S., and Yousefinejad S., Removal of Methylene Blue Dye from Aqueous Solutions by Natural Clinoptilolite and Clinoptilolite Modified by Iron Oxide Nanoparticles, *Mol. Simulat.,* **45**, 564-571, 2019.
10. Hosseinifard S.M., Aroon, M. A., and Dahrazma B., Application of PVDF/HDTMA-Modified Clinoptilolite Nanocomposite Membranes in Removal of Reactive Dye from Aqueous Solution, *Sep. Purif. Technol.,* **251**, 117-294, 2020.
11. Charkhi A., Kazemian H., and Kazemeini M., Optimized Experimental Design for Natural Clinoptilolite Zeolite Ball Milling to Produce Nano Powders, *Powder. Technol.,* **203**, 389-39, 2010.
12. Pandey S., Fosso-Kankeu E., Spiro M.J., Waanders F., Kumar N., Ray S.S., and Kang M., Equilibrium, Kinetic, and Thermodynamic Studies of Lead ion Adsorption from Mine Wastewater onto MoS_2-Clinoptilolite Composite, *Mater. Today Chem.,* **18**, 100376, 2020.
13. Sabonian M. and Mahanpoor K., Photocatalytic Degradation of Dye Pollutant in Synthetic Wastewater by Nano-Fe_3O_4 Based on Clinoptilolite Zeolite, *Arch. Hyg. Sci.,* **10**, 1-10, 2021.
14. Salem Attia T.M., Hu X. L., and Yin D.Q., Synthesised Magnetic Nanoparticles Coated Zeolite (MNCZ) for the Removal of Arsenic (As) from Aqueous Solution, *J. Exp. Nanosci.,* **9**, 551-560, 2014.
15. Mohseni-Bandpi A., Al-Musawi T.J., Ghahramani, E., Zarrabi M., Mohebi S., and Vahed S.A., Improvement of Zeolite Adsorption Capacity for Cephalexin by Coating with Magnetic Fe_3O_4 Nanoparticles, *J. Mol. Liq.,* **218**, 615-624, 2016.
16. Kim J., Lee C., Lee S.M., and Jung J., Chemical and Toxicological Assessment of Arsenic Sorption onto Fe-Sericite Composite Powder and Beads, *Ecotox. Environ. Safe,* **147**, 80-85, 2018.
17. Dinu M.V., Lazar M.M., and Dragan E.S., Dual Ionic Cross-linked Alginate/Clinoptilolite Composite Microbeads with Improved Stability and Enhanced Sorption Properties for Methylene Blue, *React. Funct. Polym.,* **116**, 31-40, 2017.
18. Shanmugam S., Granulation Techniques and Technologies: Recent Progresses, *BioImpacts.,* **5**, 55-63, 2015.
19. Thakur S., Sharma B., Verma A., Chaudhary J., Tamulevicius S., and Thakur V.K., Recent Progress in Sodium Alginate Based Sustainable Hydrogels for Environmental Applications, *J. Clean. Prod.,* **198**, 143-159, 2018.
20. Hassan A.F., Abdel-Mohsen A.M., and Fouda M.M., Comparative Study of Calcium Alginate, Activated Carbon, and Their Composite Beads on Methylene Blue Adsorption, *Carbohydr. Polym.,* **102**, 192-198, 2014.
21. Yang K., Zhang X., Chao C., Zhang, B., and Liu J., In-situ Preparation of NaA Zeolite/Chitosan Porous Hybrid Beads for Removal of Ammonium from Aqueous Solution, *Carbohydr. Polym,* **107**, 103-109, 2014.
22. Oussalah A., Boukerroui A., Aichour, A., and Djellouli B., Cationic and Anionic Dyes Removal by Low-cost Hybrid Alginate/Natural Bentonite Composite Beads: Adsorption and Reusability Studies, *Int. J. Biol. Macromol.,* **124,** 854-862, 2019.
23. Pandey L.M., Enhanced Adsorption Capacity of Designed Bentonite and Alginate Beads for the Effective Removal of Methylene Blue, *Appl. Clay. Sci.,* **169**, 102-111, 2019.
24. Foroutan R., Ahmadlouydarab M., Ramavandi B., and Mohammadi R., Studying the Physicochemical Characteristics and Metals Adsorptive Behavior of CMC-g-HAp/Fe_3O_4 Nanobiocomposite, *J. Environ. Chem. Eng.,* **6**, 6049-6058, 2018.
25. Sahu S., Pahi S., Tripathy S., Singh S.K., Behera A., Sahu U. K., and Patel R.K., Adsorption of Methylene Blue on Chemically Modified Lychee Seed Biochar: Dynamic, Equilibrium, and Thermodynamic Study, *J. Mol. Liq.,* **315**, 113743, 2020.
26. Sanaei L. and Tahmasebpoor M., Physical Appearance and Arsenate Removal Efficiency of Fe (III)-Modified Clinoptilolite Beads Affected by Alginate-Wet-Granulation Process Parameters, *Mater. Chem. Phys.,* **259**, 124009, 2021.
27. Shen Y., Zhou P., Zhao S., Li A., Chen Y., Bai J., and Ao Y.,

Synthesis of High-Efficient TiO_2/Clinoptilolite Photocatalyst for Complete Degradation of Xanthate, *Miner. Eng.,* **159**, 106640, 2020.

28. Jiaqi Z., Yimin D., Danyang L., Shengyun W., Liling Z., and Yi Z., Synthesis of Carboxyl-Functionalized Magnetic Nanoparticle for the Removal of Methylene Blue, *Colloids Surf, A: Physicochem. Eng. Asp.,* **572**, 58-66, 2019.
29. Tran T.H., Le A.H., Pham T.H., Nguyen D.T., Chang S.W., Chung W. J., and Nguyen D.D., Adsorption Isotherms and Kinetic Modeling of Methylene Blue Dye onto a Carbonaceous Hydrochar Adsorbent Derived from Coffee Husk Waste, *Sci. Total Environ.,* **725**, 138325, 2020.
30. Muthukumaran C., Sivakumar V.M., and Thirumarimurugan M., Adsorption Isotherms and Kinetic Studies of Crystal Violet Dye Removal from Aqueous Solution Using Surfactant Modified Magnetic Nanoadsorbent, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.,* **63**, 354-362, 2016.
31. Tahir N., Bhatti H.N., IqbalM., and Noreen S., Biopolymers Composites with Peanut Hull Waste Biomass and Application for Crystal Violet Adsorption, *Int. J. Biol. Macromol.,* **94**, 210-220, 2017.
32. Amodu O.S., Ojumu T.V., Ntwampe S.K., and Ayanda O.S., Rapid Adsorption of Crystal Violet onto Magnetic Zeolite Synthesized from Fly Ash and Magnetite Nanoparticles, *J. Encapsulation Adsorpt. Sci.,* **5**, 191-203, 2015.
33. Shirani M., Semnani A., Haddadi H., Habibollahi S., Optimization of Simultaneous Removal of Methylene Blue, Crystal Violet, and Fuchsine from Aqueous Solutions by Magnetic NaY Zeolite Composite, *Water Air Soil Pollut.,* **225**, 1-15, 2014.