

## اصلاح نانوزئولیت کلینوپتیلولیت با نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن برای حذف رنگ اسید سبز ۲۰ از محلول آبی

فاطمه تقی‌زاده<sup>۱</sup>، قاسم اسدپور<sup>۲</sup> و سیدحسن شریفی پاجایی<sup>۳\*</sup>

- ۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران.  
۲- دانشیار، گروه مهندسی چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران.  
۳- نویسنده مسئول، استادیار، گروه مهندسی چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران،  
پست الکترونیک: h.sharifi@sanru.ac.ir

تاریخ دریافت: مهر ۱۳۹۹ تاریخ پذیرش: اردیبهشت ۱۴۰۰

### چکیده

یکی از عمده‌ترین صنایع آلاینده محیط‌زیست پساب‌های صنعتی هستند. بسیاری از صنایع از جمله پساب حاصل از صنایع چرم، چاپ، پلاستیک، کاغذ، صنایع غذایی، آرایشی و صنایعی از این قبیل برای رنگ‌کردن محصولات خود از مواد رنگزا استفاده می‌کنند، در نتیجه پساب‌های خروجی این صنایع حاوی مواد رنگی صنعتی می‌باشد. در این مطالعه، نانوزئولیت کلینوپتیلولیت اصلاح شده با نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن برای حذف رنگ اسید سبز ۲۰ در سیستم ناپیوسته استفاده شد. در مطالعات جذب ناپیوسته رنگینه اسید سبز ۲۰ توسط (Nano zeolite-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) به منظور تعیین شرایط بهینه حذف رنگینه، تأثیر عواملی از قبیل pH، غلظت اولیه رنگینه، مقدار جاذب و زمان بر روی بازدهی جذب بررسی شدند. در این پژوهش روش پاسخ سطح (RSM) با استفاده از طرح باکس بنکن (Box Behnken design) به منظور بهینه‌سازی جذب اسید سبز ۲۰ استفاده شد. نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که Nano zeolite-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> در جذب رنگینه اسید سبز ۲۰ به طور موفقیت‌آمیزی عمل نموده و در شرایط بهینه pH=۳، زمان ۹۰ دقیقه و دوز جاذب ۸ گرم بر لیتر، قادر به حذف ۹۹/۴۷ درصد رنگینه از ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول اسید سبز ۲۰ به غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد. همچنین مدل‌های فروندلیچ و شبه مرتبه دوم بهترین تطابق را با فرایند جذب به ترتیب به عنوان مدل‌های ایزوترمی و سینتیکی داشتند. نتایج نشان داد که نانوکامپوزیت به طور قابل ملاحظه‌ای قادر به حذف رنگ اسید سبز ۲۰ در مدت زمان کم از محلول‌های آبی است. بنابراین به عنوان یک جاذب مؤثر می‌تواند برای حذف مواد رنگی مورد استفاده قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: نانوزئولیت کلینوپتیلولیت، نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن، اسید سبز ۲۰، پساب صنعتی، حذف.

### مقدمه

خود از مواد رنگزا استفاده می‌کنند، در نتیجه پساب‌های خروجی این صنایع حاوی مواد رنگی صنعتی می‌باشد (Naddafi & Gholami, 2013). صنعت تولید کاغذ جزء آن دسته از صنایعی محسوب می‌شود که برای تولید محصولات خود نیازمند آب زیادی بوده و در بیشتر

امروزه حفاظت از محیط‌زیست و به‌ویژه حفظ محیط آبی امری بسیار مهم است. بسیاری از صنایع از جمله پساب حاصل از صنایع چرم، چاپ، پلاستیک، کاغذ، صنایع غذایی، آرایشی و صنایعی از این قبیل برای رنگ کردن محصولات

حفظ خواص اولیه مورد توجه قرار گرفته‌اند (Lee *et al.*, 2006). زئولیت‌ها جامدات بلورین متخلخل با ساختارهای سه‌بعدی هستند، خواص فیزیکی و شیمیایی زئولیت در بسیاری از کاربردهای صنعتی اهمیت دارد (Majid *et al.*, 2019). کلینوپتیلولیت یک زئولیت طبیعی با فرمول شیمیایی  $(Na, K)_6Si_{30}Al_6O_{72}nH_2O$  می‌باشد. در کشور ایران معادن زئولیت کلینوپتیلولیت به فراوانی وجود دارد و امکان تهیه آن آسان و ارزان می‌باشد (Rahmani *et al.*, 2012). استفاده از فناوری‌هایی که هزینه بهره‌برداری و سرمایه‌گذاری کم با اندازه بسیار کوچک اما دارای ظرفیت بسیار بالایی می‌باشند یکی از راه‌حل‌های اساسی برای جلوگیری از نواقص روش‌های معمول برای حذف رنگ می‌باشد. ذرات نانو به دلیل داشتن سطح مقطع زیاد، اندازه کوچک، شکل کریستالی و نظم شبکه‌ای منحصر به فرد و همچنین واکنش‌پذیری بالا می‌توانند برای تصفیه استفاده شوند (Samadi *et al.*, 2010). ساختمان نانوزئولیت فضای متخلخل زیادی داشته، به همین دلیل می‌تواند به‌عنوان جاذب مورد استفاده قرار گیرد. نانو زئولیت‌ها ماده‌ای کاملاً طبیعی بوده، در نتیجه به محیط زیست آسیبی وارد نمی‌کنند (Boroghani *et al.*, 2014). به‌منظور ایجاد یا بهبود شرایط جدید، از جمله افزایش ظرفیت جذب، کلینوپتیلولیت را می‌توان با تکنیک‌های مختلف (شیمیایی و حرارتی) اصلاح کرد. امروزه اصلاح تغییر جاذب با استفاده از نانومواد انجام می‌شود. در سال‌های اخیر نانوذرات مغناطیسی به دلیل پایداری بالا، سنتز آسان، نسبت سطح به حجم بالا، سمیت پایین، قیمت کم و همچنین توانایی عامل‌دار کردن به میزان زیادی گسترش یافته است (Bodaghifard & Alimohammadi, 2017). از این رو نانوذرات مغناطیسی به جاذب‌های با کارایی بالا تبدیل می‌شوند که می‌توانند با سایر جاذب‌ها ترکیب شوند. از مدل‌های آماری مورد استفاده در طراحی آزمایش‌ها روش سطح پاسخ (Response surface) می‌باشد که روشی برای تعیین رابطه بین پارامترهای تجربی و مشاهدات است و به‌صورت مجموعه‌ای از روش‌های ریاضی و آماری برای

بخش‌های فرایند تولید خود آب مصرف می‌نماید و در طی تولید حجم زیادی پساب تولید می‌کند که با داشتن ترکیبات رنگزای مختلف و آلاینده‌ها یکی از آلوده‌ترین پساب‌ها می‌باشد (Birjandi *et al.*, 2015). بیشترین حجم آلاینده‌ها در این کارخانه‌ها واحدهای خمیرسازی و رنگبری می‌باشد (Ebrahimi Barisa & Tavakoli, 2013). رنگ‌ها به دلایلی از قبیل کاهش نفوذ نور، تأثیرگذاری بر کیفیت آب آشامیدنی، ایجاد حساسیت و تحریک پوست، جهش‌های ژنتیکی، اختلال در روند فتوسنتز و سرطان‌زایی از آلاینده‌های مهم پساب به‌شمار می‌آیند (Shojaei *et al.*, 2019)، همچنین می‌تواند برای گونه‌های آبی سمی باشد (Caliskan *et al.*, 2018). رنگ‌ها از نظر کاربرد به ۷ دسته اسیدی، بازی، مستقیم، دیسپرس، راکتیو، سولفور و خمره‌ای تقسیم‌بندی می‌شوند (Salmani *et al.*, 2015). رنگ‌های اسیدی ترکیبات آلی با ساختار شیمیایی پیچیده هستند که تصفیه آنها دشوار و پرهزینه است. رنگ اسید سبز ۲۰ جزء رنگ‌های آزو بوده و قابل تجزیه زیستی نمی‌باشد. این رنگ‌ها به دلیل پایداری زیاد در برابر نور، تبخیر و توانایی شستشوی دوباره به‌طور چشمگیری در صنایع مختلف مانند نساجی و چاپ استفاده می‌شود (Malakootian & Dehdari rad, 2015). روش‌های مختلفی از جمله انعقاد، فرایند جداسازی غشایی، الکتروشیمیایی، جذب سطحی و غیره برای حذف رنگ از پساب وجود دارد ولی جذب سطحی به دلیل هزینه پایین، سادگی طراحی، سهولت عمل و عدم حساسیت به ترکیبات سمی یک فرایند کارآمد و مؤثر است (Badeenezhad *et al.*, 2018). همچنین فرایند جذب با مواد طبیعی سازگار با محیط زیست می‌تواند جایگزین مناسب برای حذف رنگ باشد (Caliskan *et al.*, 2018). برای حذف رنگ از پساب جاذب‌های گوناگونی مانند کربن فعال، بسپارها، زئولیت و غیره استفاده شده است (Zarnegar & Safari, 2011). در این بین زئولیت‌های طبیعی به دلیل هزینه پایین، قابلیت دسترسی آسان و فراوان بودن (Buntic *et al.*, 2013) و امکان استفاده دوباره با

اندازه ذرات سطح تماس افزایش می‌یابد) مقداری از نمونه‌های زئولیت از صافی با مش‌های مشخص عبور داده شد. برای برطرف کردن گردوغبار و دیگر ذرات ناخالص، زئولیت با آب مقطر شستشو داده شد. سپس در دما و زمان معین درون دستگاه آون خشک گردیده و برای استفاده در مطالعات جذب در پتری‌دیش نگهداری شد.

برای خالص‌سازی زئولیت ۵۰ گرم از زئولیت با ۲۵۰ میلی‌لیتر از محلول یک مولار اسید کلریدریک و یک مولار اسیدسیتریک با نسبت حجمی ۱ به ۱۰ مخلوط شده و برای ۶ ساعت به وسیله همزن مغناطیسی جوشید. برای تبخیر نشدن تمامی اسید بخارات خارج شده را دوباره توسط یک مبرد به بالن ته‌گرد بازگردانده و در طی این مدت توسط یک دماسنج دما را اندازه‌گیری و کنترل کرده و دلیل اصلی این کار خروج ناخالصی‌های زئولیت طبیعی، شکسته شدن پیوندهای سست و خالص‌سازی زئولیت از یون‌های مزاحمی مانند  $K^+$  و  $Na^+$  است که این یون‌ها با  $H^+$  اسیدی جابه‌جا می‌شوند. همچنین کوچک‌تر شدن سایز کریستال‌های زئولیت نیز از دیگر مزایای این روش است. نمونه به دست آمده پالایه و با آب مقطر شستشو داده می‌شود. در ادامه زئولیت با ۲۰۰ میلی‌لیتر محلول دو مولار آمونیوم کلراید برای ۶ ساعت دیگر باید بجوشد. بعد از آن نمونه شستشو و فیلتر می‌شود و در دمای ۶۰ درجه به مدت ۱۲ ساعت خشک می‌شود. زئولیت به دست آمده به مدت ۱۵ ساعت در دمای ۵۰۰ درجه قرار می‌گیرد و بعد از خشک شدن باز شستشو داده می‌شود.

تهیه نانوذرات زئولیتی در پژوهشکده سرامیک شبکه آزمایشگاهی فناوری نانو با استفاده از دستگاه آسیاب سیاره‌ای گلوله‌ای انجام شد.

برای سنتز نانوزئولیت مغناطیسی اکسید آهن ۱ گرم از سولفات آهن هفت آبه ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) و ۲ گرم کلرید آهن شش آبه ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ) در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل و تا رسیدن به دمای حدود ۸۰ درجه سانتی‌گراد بر روی همزن مغناطیسی، حرارت‌دهی شده و بعد به محلول ذکر شده

بهبود، توسعه و بهینه‌سازی فرایندها با پیدا کردن رابطه صحیح بین پاسخ و مجموعه‌ای از متغیرهای مستقل است که این روش ساده، مؤثر، کم‌هزینه و اسلوب‌مند برای بهینه کردن فرایندهای مختلف می‌باشد. از دیگر مزیت‌های این روش می‌توان به قابلیت انجام آنالیز واریانس برای تعیین فرمول نهایی حذف و تعیین شرایط بهینه تئوریک اشاره کرد. این روش را می‌توان به وسیله روش طرح مرکب مرکزی (Central composite) و یا باکس بنکن (Box-Behnken) انجام داد (Zolgharnein et al., 2013; Yi et al., 2011). هدف از انجام این تحقیق حذف رنگ اسید سبز ۲۰ توسط نانوزئولیت اصلاح شده با نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن می‌باشد. بهینه‌سازی پارامترهای فرایندی (pH، غلظت اولیه رنگ و مقدار ماده) با روش باکس بنکن (BBD) توسط نرم‌افزار DesignExpert 11 انجام شده است. همچنین روابط سینتیک و ترمودینامیک جذب در ارزیابی میزان ظرفیت جذب آلاینده رنگ‌زا بررسی شد.

## مواد و روش‌ها

زئولیت کلینوپتیلولیت از شرکت نگین پودر سمنان تهیه گردید. برای تنظیم pH محلول‌ها از هیدروکلریک اسید و سدیم هیدروکسید ساخت شرکت مرک آلمان استفاده گردید. رنگ اسید سبز ۲۰ با فرمول تجربی  $C_{22}H_{16}N_6Na_2O_7S_2$  و جرم مولکولی ۵۸۶/۵۱ گرم بر مول و قابل حل در آب از شرکت الوان ثابت تهیه گردید و سایر مواد شیمیایی مورد مصرف در این تحقیق با درجه خلوص آزمایشگاهی از شرکت Merck تهیه شده است. از دستگاه طیف‌سنج فرابنفش-مرئی دو پرتوی مدل PG+T92 برای اندازه‌گیری غلظت اسید سبز ۲۰ استفاده شد. pH محلول‌ها با استفاده از دستگاه pH متر مدل Trans instrument hp3040 اندازه‌گیری شد. از دستگاه همزن مغناطیسی مدل MS300H ساخت Mtops کره جنوبی برای هم زدن نمونه‌ها و دستگاه ساترفیوژ مدل Z206A ساخت Hermel آلمان برای تسریع در ته‌نشینی محلول حاوی جاذب استفاده گردید. برای ثابت بودن اندازه ذرات (به دلیل اینکه با کاهش

میدانی (FESEM) استفاده شد. به منظور بررسی خواص سطحی و میزان تخلخل نانوزئولیت کلینوپتیلولیت اصلاح شده با نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن از آنالیز اندازه گیری سطح ویژه (BET) استفاده شد.

#### طراحی آزمایش‌ها

طراحی روش پاسخ سطح (RSM) با استفاده از باکس بنکن (BBD) به منظور بررسی پارامترهای بهینه در جذب رنگ اسید سبز ۲۰ مورد استفاده قرار گرفت (جدول ۱). BBD مجموعه‌ای از تکنیک‌های آماری است که در بهینه‌سازی فرایندها بکار می‌رود، به دلیل اینکه حداکثر اطلاعات را با کمترین تعداد اجرا می‌کند، همچنین تحقیق بررسی اثرهای اصلی و مقابل متغیرهای مورد بررسی را انجام می‌دهد. با کمک این طرح آماری کلیه ضرایب مدل رگرسیون درجه دوم و اثر متقابل فاکتورها با توجه به رابطه (۱) قابل برآورد هستند.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{i < j}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad \text{رابطه (۱)}$$

می‌شود، به این صورت که برای هر عامل، حد بالا، میانی و پایین تحت عنوان مقادیر کد شده سطح +۱، سطح صفر و سطح -۱ تعریف می‌گردد. بنابراین برای هر عامل ۳ سطح انتخاب شد که در جدول (۱) نشان داده شده است.

۴۰ میلی لیتر  $\text{NH}_4\text{OH}$  ۲۵٪ به آرامی اضافه شد. سپس زمانی که سوسپانسیون سیاه‌رنگ حاوی مگنتیت به دست آمد ۱ گرم نانوزئولیت اضافه می‌شود و به مدت ۲۰ دقیقه برای اختلاط کامل روی همزن قرار می‌گیرد. در ادامه نانوزئولیت مغناطیسی اکسید آهن به دست آمده، چندین بار با آب مقطر تا دستیابی به pH خنثی، شستشو داده شد. در پایان نیز محصول به دست آمده در یک آون در دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت خشک گردید.

به منظور آماده‌سازی محلول رنگی اسید سبز ۲۰ مقادیر (۰/۰۰۲۵، ۰/۰۰۵ و ۰/۰۰۷۵ گرم) از رنگ اسید سبز ۲۰ را در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر حل کرده تا محلول‌هایی با غلظت‌های (۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر) به دست آید. برای بررسی و تأیید وجود نانوذرات کلینوپتیلولیت و بررسی ساختار نانوزئولیت کلینوپتیلولیت اصلاح شده با نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن از پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده گردید. برای تعیین مورفولوژی محصولات سنتز شده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل

که در این رابطه Y بیانگر پاسخ پیش‌بینی شده، k بیانگر تعداد متغیرهای مستقل است.  $X_i$  و  $X_j$  بیانگر متغیرها هستند.  $\beta_0$  نشان دهنده ضریب ثابت،  $\beta_j$  و  $\beta_{jj}$  و  $\beta_{ij}$  به ترتیب نشان دهنده ضرایب اثرهای خطی، اثرهای مربعی و اثرهای متقابل می‌باشند. در این روش هر متغیر در سه سطح تعریف

جدول ۱- پارامترهای مستقل و حدود تعیین شده برای آنها در روش طراحی Box-Behnken

عامل‌ها	پارامترهای مستقل	حدود متغیرها		
		حد پایین (-۱)	حد میانی (۰)	حد پایین (+۱)
A	pH	۳	۷	۱۱
B	غلظت	۵۰	۱۰۰	۱۵۰
C	دوز جاذب	۲	۵	۸

جدول ۲- طراحی آزمایش به روش Box-Behnken و پاسخ مربوط به آنها

شماره نمونه	A	B	C	پاسخ
۱	۷	۵۰	۲	۰/۴۵
۲	۳	۱۰۰	۸	۰/۹۷
۳	۷	۱۰۰	۵	۰/۳۱
۴	۱۱	۵۰	۵	۰/۵۳
۵	۱۱	۱۰۰	۸	۰/۵۱
۶	۳	۵۰	۵	۰/۷۷
۷	۷	۱۰۰	۵	۰/۳۱
۸	۱۱	۱۵۰	۵	۰/۲۸
۹	۷	۱۰۰	۵	۰/۳۱
۱۰	۱۱	۱۰۰	۲	۰/۳۶
۱۱	۷	۱۵۰	۲	۰/۴۳
۱۲	۳	۱۵۰	۵	۰/۹۰
۱۳	۳	۱۰۰	۲	۰/۸۲
۱۴	۷	۱۵۰	۸	۰/۵۶
۱۵	۷	۵۰	۸	۰/۶۵

## روش انجام آزمایش‌ها

فرایند جذب در طول آزمایش بر روی همزن مغناطیسی در دمای اتاق انجام شد. pH نمونه‌ها با استفاده از NaOH و HCl تنظیم شد. فرایند جذب برای تعیین تأثیر غلظت رنگ، دوز جاذب مناسب و pH بهینه انجام شد. در این تحقیق محلول آبی با غلظت اولیه رنگ اسید سبز ۲۰ (۵۰-۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر) تهیه و سطح مختلف pH (۳-۱۱) و جرم مختلف برای زئولیت اصلاح‌شده (۲-۸ گرم بر لیتر) طی فرایند جذب و به صورت ناپیوسته مورد آزمایش قرار گرفت. در همه آزمایش‌ها، حجم محلول‌های مورد استفاده ۱۰۰ میلی‌لیتر در نظر گرفته شد. برای تعیین زمان مناسب جذب، نمونه‌برداری و تعیین ظرفیت جذب در زمان‌های مختلف (۲۱۰-۳۰ دقیقه) انجام شد. نتایج این مرحله نشان داد که بیشترین جذب رنگ اسید سبز ۲۰ بر روی زئولیت اصلاح‌شده مربوط به ۹۰ دقیقه اول

فرایند بوده و پس از آن تقریباً ثابت بوده است؛ بنابراین برای بررسی سایر متغیرهای مورد مطالعه از این زمان استفاده گردید.

غلظت نهایی رنگ در محلول نهایی حاصل توسط دستگاه طیف‌سنج فرابنفش مرئی در طول موج ۶۱۰ نانومتر قرائت و با استفاده از منحنی استاندارد، مجهول را به دست آورده و درصد حذف اسید سبز ۲۰ و ظرفیت جذب تعادلی از آب به ترتیب از طریق معادلات ۲ و ۳ به دست آمده که در آن CO و Ce غلظت اولیه و تعادلی رنگ می‌باشند.

$$R\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad \text{رابطه (۲)}$$

بررسی ساختار نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده با نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن از پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. نمودار پراش پرتو ایکس (XRD) برای جاذب نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده با نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن در شکل (۱) نشان داده شده است.

بررسی مورفولوژی جاذب Nano zeolite-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) این بررسی توسط تکنیک میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) انجام شد. این تکنیک می‌تواند فنی مناسب برای بررسی اندازه و بررسی سطوح آنها باشد. شکل (۲) تصاویر FESEM مربوط به جاذب نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده با نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن را قبل و بعد از فرایند جذب نشان می‌دهد.

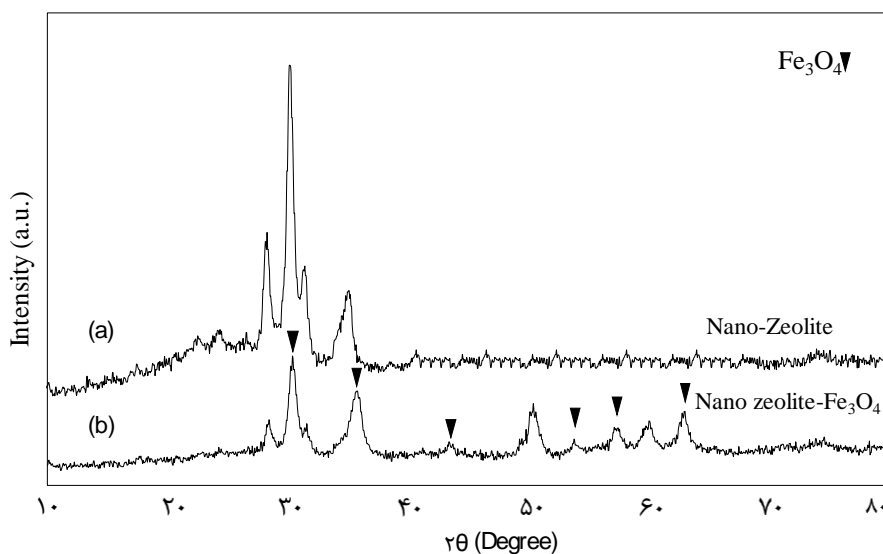
$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{W} \quad (۳)$$

مطالعات ایزوترم جذب و سینتیک ایزوترم جذب و حداکثر ظرفیت جذب رنگ اسید سبز ۲۰ توسط نانوکامپوزیت Nano zeolite-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> با استفاده از مدل‌های لانگمیر و فروندلیچ و سینتیک‌های جذب توسط مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول و دوم بررسی گردید.

## نتایج

### مطالعات ساختاری Nano zeolite-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

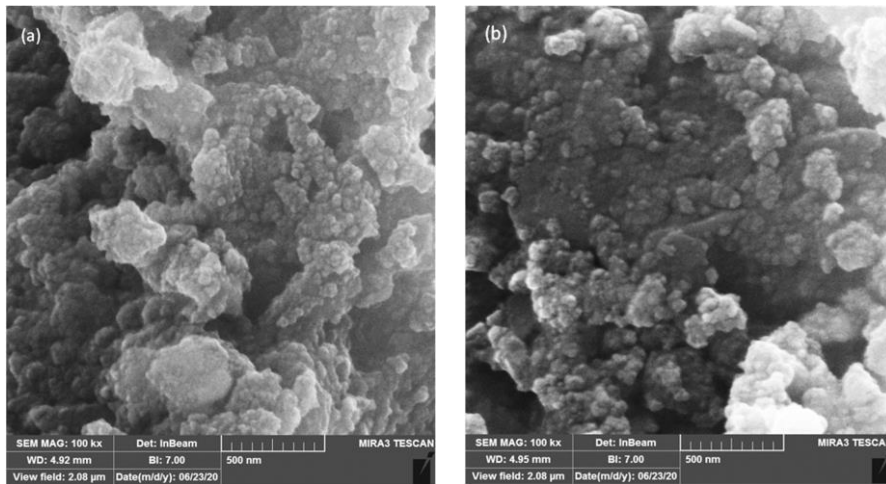
بررسی الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) جاذب Nano zeolite-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> برای بررسی و تأیید وجود نانوذرات کلینوپتیلولیت و



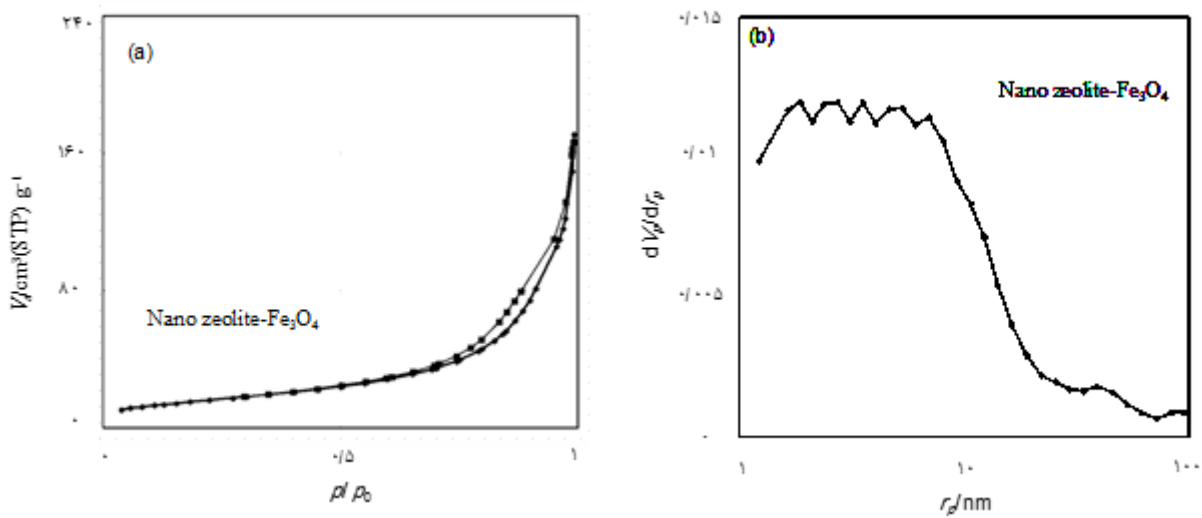
شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس جاذب Nano zeolite-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

شد. شکل (۳) ایزوترم جذب و واجذب نیتروژنی جاذب و پراکنش اندازه حفره‌های جاذب نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده با نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن را نشان می‌دهد.

بررسی ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن (BET) به‌منظور بررسی خواص سطحی و میزان تخلخل نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده با نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن از آنالیز اندازه‌گیری سطح ویژه (BET) استفاده



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روشی نشر میدانی (FESEM) Nano zeolite و Nano Zeolite-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> قبل از فرایند جذب (a) و بعد از فرایند جذب (b)



شکل ۳- ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن جاذب Nano Zeolite-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (a) و پراکنش اندازه حفره‌های جاذب Nano Zeolite-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (b) بررسی نتایج بهینه‌سازی فرایند حذف رنگ اسید سبز ۲۰ توسط جاذب با استفاده از روش Box-Behnken

ارائه‌شده نیز در جدول (۳) توسط مقادیر F و P بررسی گردیده است.

آنالیز ANOVA برای بررسی میزان تأثیر عامل‌های رنگی و تأثیر متقابل هر یک استفاده شده است. جدول (۳) نتایج این آنالیز را نشان می‌دهد. تأثیر هر یک از عامل‌های

جدول ۳- نتیجه تجزیه و تحلیل واریانس

منابع	درجه آزادی	مجموع مربعات	میانگین مربعات	مقدار F	مقدار P
مدل	۹	۰/۷۴۲۲	۰/۰۸۲۵	۶۰۰/۶۶	۰/۰۰۰۱<
A	۱	۰/۳۹۸۷	۰/۳۹۸۷	۲۹۰۴/۳۳	۰/۰۰۰۱<
B	۱	۰/۰۰۷۰	۰/۰۰۷۰	۵۰/۸۰	۰/۰۰۰۸<
C	۱	۰/۰۵۱۷	۰/۰۵۱۷	۳۷۶/۴۵	۰/۰۰۰۱<
AB	۱	۰/۰۳۶۳	۰/۰۳۶۳	۲۶۴/۳۴	۰/۰۰۰۱<
AC	۱	۲/۲۵۰×۱۰ <sup>-۶</sup>	۲/۲۵۰×۱۰ <sup>-۶</sup>	۰/۰۱۶۴	۰/۹۰۳۱
BC	۱	۰/۰۰۱۲	۰/۰۰۱۲	۸/۹۲	۰/۰۳۰۵
A <sup>2</sup>	۱	۰/۱۹۰۱	۰/۱۹۰۱	۱۳۸۴/۶۵	۰/۰۰۰۱<
B <sup>2</sup>	۱	۰/۰۲۵۸	۰/۰۲۵۸	۱۸۸/۱۹	۰/۰۰۰۱<
C <sup>2</sup>	۱	۰/۰۵۹۴	۰/۰۵۹۴	۴۳۲/۷۷	۰/۰۰۰۱<

نمایی نهایی استخراج شده از این آزمون‌ها به شرح زیر می‌باشد.

بعد از آزمون ANOVA مشاهده شد که عامل‌های A و AB بیشترین تأثیر را روی بازدهی حذف دارند. مدل

$$\text{Removal} = 1.61823 - 0.206413X_A - 0.003365X_B - 0.102049X_C - 0.000476X_A X_B - 0.000062X_A X_C - 0.000117X_B X_C + 0.014181X_A^2 + 0.000033X_B^2 + 0.014094X_C^2 \quad \text{رابطه (۴)}$$

افزایش می‌یابد. در نهایت می‌توان بیان کرد که در مقادیر پایین pH و غلظت و مقادیر بالای جاذب بیشترین مقادیر حذف مشاهده می‌گردد.

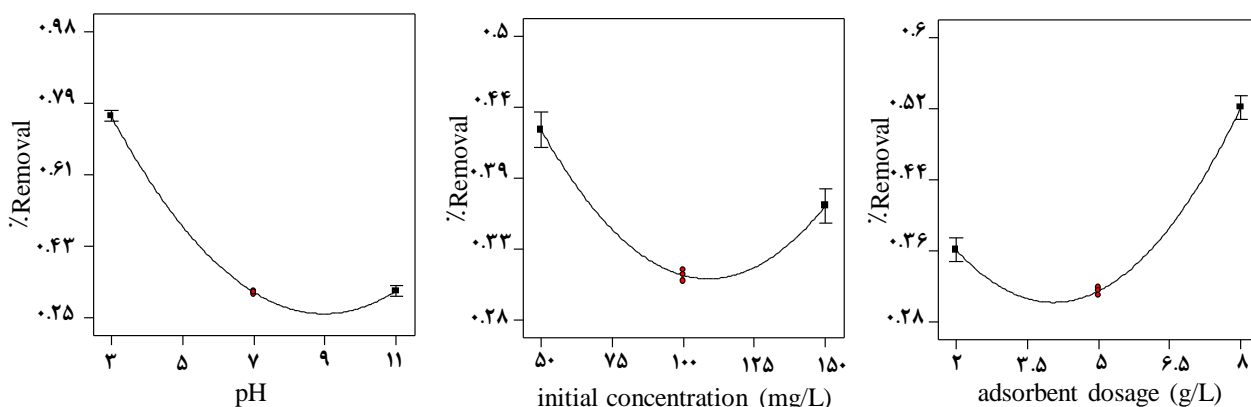
#### مدل‌های ایزوترم جذب

بررسی ایزوترم جذب توضیح می‌دهد که چگونه یک جاذب بین فاز جامد و مایع در شرایط بهینه توزیع می‌شود. این ایزوترم‌ها به مهندسان در بهینه‌سازی شرایط جذب کمک می‌کنند. ویژگی‌های شرایط تعادل در این پژوهش به کمک معادلات لانگمویر و فروندلیچ تعیین شده‌اند (جدول ۴).

که در این رابطه  $X_i$  نشان‌دهنده مقادیر واقعی برای عامل‌های A، B و C می‌باشد. علامت مثبت قبل از ترم مورد نظر نشان‌دهنده تأثیر مثبت و علامت منفی نشان‌دهنده تأثیر منفی آن ترم است. بر اساس رابطه ارائه‌شده پارامتر pH بالاترین تأثیر خطی مثبت را در بین متغیرها داشته و همچنین تقابل بین pH و غلظت اولیه بالاترین تأثیر متقابل مثبت را بر روی بازدهی حذف نمونه‌ها داشت (مطابق با مقادیر F).

با بررسی pH، مطابق با شکل (۴) با افزایش pH بازدهی حذف کاهش می‌یابد. در مطالعه غلظت، با افزایش غلظت بازدهی حذف کاهش می‌یابد. در مورد نسبت دوز جاذب، با افزایش نسبت آن بازدهی حذف





شکل ۴- بررسی تأثیر میانگین عامل‌های اصلی بر روی حذف رنگ اسید سبز ۲۰

می‌باشد که به دلیل وجود گروه‌های مختلف است و فرمول ریاضیاتی آن به شکل زیر می‌باشد.

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{رابطه (۶)}$$

که در این رابطه ظرفیت جذب جاذب و غلظت تعادلی جذب‌شونده به ترتیب با  $q_e$  (میلی گرم بر گرم) و  $C_e$  (میلی گرم بر لیتر) نشان داده می‌شود. همچنین  $K_F$  و  $n$  ثابت‌های ایزوترم فروندلیچ هستند که به ترتیب ظرفیت جذب چندلایه و شدت جذب را نشان می‌دهد. شکل ۵-b- ایزوترم فروندلیچ و جدول ۴ مقادیر ثابت‌های فروندلیچ را نشان می‌دهد.

ایزوترم لانگمویر

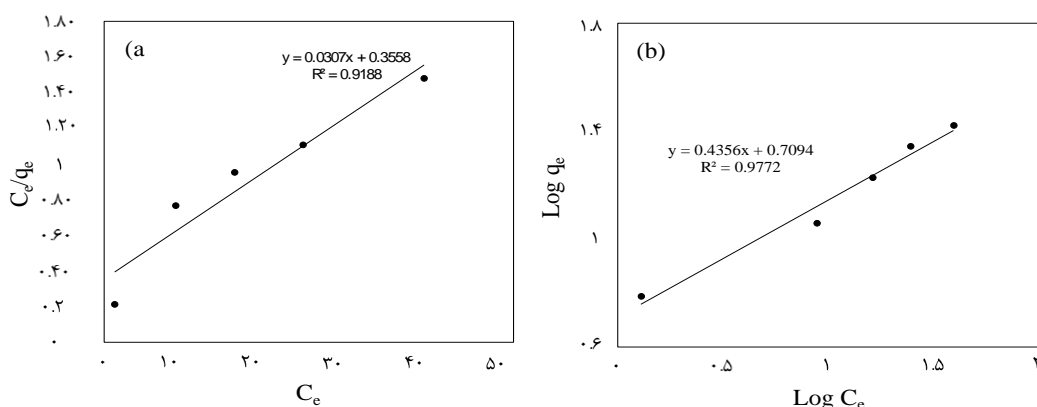
رابطه خطی جذب لانگمویر به شرح زیر بیان می‌گردد.

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_o} + \frac{1}{k_L Q_o} \quad \text{رابطه (۵)}$$

که در این رابطه،  $K_L$  بیانگر تمایل جذب ماده جذب‌شونده بر روی جاذب،  $C_e$  غلظت تعادلی محلول جذب‌شونده و  $q_e$  بیانگر ظرفیت جذب جاذب می‌باشد. شکل ۴-a- نشان‌دهنده ایزوترم لانگمویر و جدول ۴ مقادیر ثابت لانگمویر را نشان می‌دهد.

ایزوترم فروندلیچ

این ایزوترم نشان‌دهنده ناهمگنی در سطح جاذب



شکل ۵- ایزوترم‌های به دست آمده به روش خطی برای جذب اسید سبز ۲۰ ایزوترم لانگمویر (a) و ایزوترم فروندلیچ (b)

جدول ۴- پارامترهای مربوط به مدل‌های ایزوترم برای حذف رنگ اسید سبز ۲۰

مدل	پارامترها	حذف
لانگمویر	Q <sub>0</sub>	۳۲/۵۷۳
	K <sub>L</sub>	۰/۰۸۶
	R <sup>2</sup>	۰/۹۱۸۸
فروندلیچ	K <sub>F</sub>	۵/۱۲۱۵
	N	۲/۲۹۶
	R <sup>2</sup>	۰/۹۷۷۲

## مدل‌های سینتیکی در فرایند جذب رنگ

به منظور توصیف سینتیک‌های جذب مدل‌های زیادی وجود دارند، از متداول‌ترین آنها می‌توان مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم را نام برد که در ارزیابی داده‌های تجربی سینتیک جذب رنگ نقش به‌سزایی دارند. به منظور پی بردن به کاربردی بودن مدل سینتیکی ضریب همبستگی (R<sup>2</sup>) مورد بررسی قرار می‌گیرد.

## مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول

حالت خطی رابطه سینتیکی شبه مرتبه اول به صورت زیر می‌باشد.

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

که در آن q و q<sub>e</sub> ظرفیت جذب برحسب میلی‌گرم بر گرم (mg/g) به ترتیب در زمان t و زمان تعادل است. ثابت نرخ مدل دارای بعد (min<sup>-1</sup>) می‌باشد (Oubagaranadin et al., 2007). بر اساس این رابطه با

رسم نمودار  $\ln(q_e - q)$  برحسب t پارامترهای k<sub>l</sub> و q و با استفاده از شیب و عرض از مبدأ نمودار محاسبه می‌شود. شکل a-۶ نشان‌دهنده سینتیک شبه مرتبه اول و همچنین جدول ۵ مقادیر سینتیکی شبه مرتبه اول را نشان می‌دهد.

## سینتیک شبه مرتبه دوم

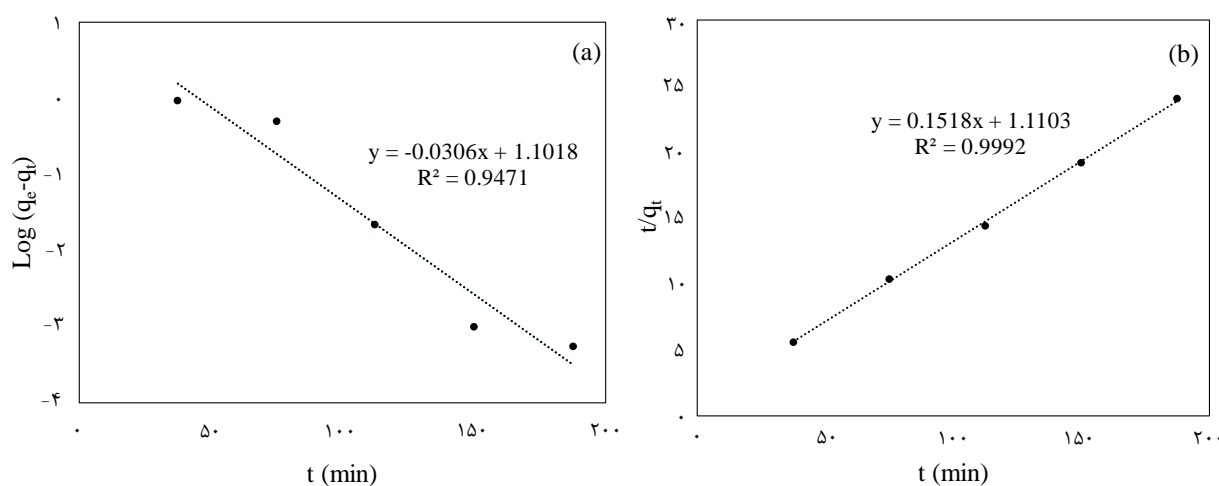
حالت خطی رابطه سینتیکی شبه مرتبه دوم به صورت زیر می‌باشد.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{رابطه (۸)}$$

در رابطه بالا، k<sub>2</sub> ثابت سرعت مدل شبه مرتبه دوم است که واحد آن g/mg.min می‌باشد. با رسم نمودار خطی 1/q استفاده از t برحسب شیب خط و عرض از مبدأ به دست آورد. شکل b-۶ نشان‌دهنده سینتیک شبه مرتبه دوم و جدول ۵ مقادیر سینتیکی شبه مرتبه دوم را نشان می‌دهد.

جدول ۵- پارامترهای مختلف مدل‌های سینتیکی برای حذف اسید سبز ۲۰

مدل	پارامترها	حذف
شبه مرتبه اول	$K_1$	۰/۰۷۰۵
	$q_e$	۱۲/۶۴
	$R^2$	۰/۹۴۷۱
شبه مرتبه دوم	$K_2$	۰/۰۲۸۸
	$q_e$	۶/۵۸۷
	$R^2$	۰/۹۹۹۲



شکل ۶- آنالیز مدل‌های سینتیکی مختلف برای حذف اسید سبز ۲۰ شبه مرتبه اول (a) و شبه مرتبه دوم

(b) توسط Nano zelite- Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> با روش خطی

نانوکامپوزیت ندارد.

## بحث

همدمای جذب و دفع نیتروژن طبق شکل (۳، a) و براساس دسته‌بندی IUPAC ایزوترم مورد نظر از نوع ۴ (IV) می‌باشد. این نوع ایزوترم در مواد دارای حفره‌های گسترده که میکروپوروس و مزوپوروس می‌باشند به چشم می‌خورد. همان‌طور که توزیع اندازه حفره‌ها در شکل (۳، b) نشان می‌دهد، توزیع اندازه حفره‌ها بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر است. این توزیع اندازه حفره‌ها، مزو تا ماکرو حفره‌ها در نانوساختار نمونه‌ها تأیید می‌شود.

در جدول (۲) A، B و C به ترتیب به‌عنوان کدهای pH، غلظت اولیه اسید سبز ۲۰ و دوز جاذب شناخته می‌شوند.

شکل (b، ۱) شامل پیک‌های (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) است که مشخصه Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> با فاز مکعبی و شماره کارت ۳۱۵-۸۸ را تأیید می‌کند. پیک در ناحیه ۵۰ درجه است که می‌تواند مربوط به ناخالصی باشد (Ghanbari *et al.*, 2014)؛ بنابراین آنالیز XRD تهیه زئولیت و نانوکامپوزیت آن با Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> را تأیید می‌کند.

همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود مورفولوژی نانوکامپوزیت قبل و بعد از جذب به‌صورت نانوذراتی هستند که این نانوذرات به هم چسبیده و کلوخه شده‌اند. در واقع می‌توان گفت جذب تأثیری زیادی بر روی مورفولوژی

غلظت‌های ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از ۷۶ به ۳۲ درصد کاهش یافت. در این مطالعه بیشترین کارایی حذف در  $pH=3$  به دست آمد.

تأثیر غلظت اولیه بر جذب رنگ اسید سبز ۲۰ را در محدوده (۱۵۰-۵۰) میلی‌گرم بر لیتر، زمان ۹۰ دقیقه، دوز جذب ۵ گرم بر لیتر  $pH=7$  نشان می‌دهد. با افزایش غلظت از ۵۰ به ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر بازدهی حذف از ۴۲ به ۳۶ درصد کاهش یافت. علت کاهش قابل‌ملاحظه میزان جذب با افزایش غلظت اولیه رنگ را می‌توان به دلیل اشباع شدن جایگاه‌های فعال جذب و کاهش سطح جذب در دسترس با توجه به ثابت بودن میزان ماده جذب‌کننده - در مقابل افزایش میزان ماده رنگزا دانست.

افزایش دوز جذب به دلیل اینکه منجر به در دسترس قرار گرفتن سطح بیشتر برای جذب و در نتیجه افزایش تماس بین آلاینده و جذب می‌شود، بنابراین باعث افزایش کارایی جذب رنگزای اسید سبز ۲۰ می‌گردد. در این مطالعه اثر دوز جذب با غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر،  $pH=7$  و زمان ۹۰ دقیقه بررسی شد. البته با افزایش دوز جذب درصد حذف رنگینه اسید سبز ۲۰ به دلیل وجود افزایش سطح ویژه جذب افزایش می‌یابد. به طوری که با افزایش میزان دوز جذب از ۰/۲ تا ۰/۸ گرم در ۱۰۰ میلی‌لیتر میزان حذف رنگ به ترتیب از ۳۶ به ۵۲ درصد بهبود یافت؛ بنابراین با افزایش دوز جذب رنگزا افزایش یافته، در نتیجه بازده جذب افزایش می‌یابد.

برای تعیین ایزوترم جذب از معادلات لانگمویر و فروندلیچ استفاده شد که پس از بررسی مقادیر ضریب همبستگی  $R^2$  مطابق جدول (۴) و شکل (۵) مشخص شد که ایزوترم فروندلیچ بهترین سازگاری را در فرایند جذب با  $R^2=0.9772$  میلی‌گرم بر گرم برای اسید سبز ۲۰ داشته است که نشان‌دهنده میزان جذب چند لایه‌ای مولکول‌های رنگ بر روی سطح ناهمگن جذب است. به طور کلی پذیرفته شده است که در یک دمای ثابت، مقادیر  $n$  با کاهش انرژی جذب افزایش می‌یابد که بدین معنی است که مقدار  $n$  بزرگ‌تر، شدت جذب قوی‌تر دارد (Sun, 2000). مقادیر

متغیرها تأثیر مثبتی در حذف رنگ داشته‌اند. در جدول (۳) آزمون F به منظور بررسی مدل آماری و یافتن رابطه ریاضیاتی بین پاسخ‌ها و پارامترهای فرایند استفاده شد. نتایج ANOVA در جدول (۳) قابل مشاهده می‌باشد. مقادیر  $Prob > F$  زمانی که کمتر از ۰/۰۵ باشد، نشان‌دهنده قابل قبول بودن مدل در جذب رنگ‌هاست. اگر مقدار  $Prob > F$  بیشتر از ۰/۵ باشد، معنی‌دار نبوده و نشان می‌دهد که مدل چندجمله‌ای درجه دوم برای این پژوهش مناسب می‌باشد. بر اساس رابطه ارائه شده پارامتر  $pH$  با ضریب ۲۹۰۴/۳۳ بالاترین تأثیر خطی مثبت را در بین متغیرها داشته، همچنین تقابل بین غلظت و  $pH$  با ضریب ۲۶۴/۳۴ بالاترین تأثیر متقابل مثبت را بر روی حذف رنگ اسید سبز ۲۰ دارد.

با افزایش زمان تماس از ۳۰ به ۹۰ بازدهی حذف افزایش می‌یابد و از ۳۱ درصد به ۶۱ درصد رسیده است ولی با افزایش زمان تماس از ۹۰ به ۲۱۰ دقیقه تغییری در میزان حذف به وجود نیامده است. این امر نشان می‌دهد که در مراحل اولیه جذب شمار زیادی از محل‌های اتصال (جایگاه‌های فعال) برای جذب سطحی رنگ مورد نظر در دسترس است، اما با گذشت زمان به دلیل تجمع رنگزا در محل‌های جذب و به وجود آمدن نیروی دافعه بین مولکول‌های جذب شده روی سطح جامد و مولکول‌های موجود در فاز محلول سرعت جذب کاهش می‌یابد. در اثر این اتفاق جاذب مورد نظر به حد اشباع رسیده و نمی‌تواند مولکول‌های رنگزای بیشتری را جذب نماید (Crini, 2011). بنابراین به منظور ایجاد شرایط اقتصادی و کاهش در مصرف ماده و انرژی زمان ۹۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه انتخاب شد.

$pH$  محلول از پارامترهای اثرگذار بر بار سطحی ذرات جاذب بوده و فاکتوری مهم در میزان جذب آلاینده‌ها می‌باشد، در این مطالعه، اثر  $pH$  محلول بر حذف رنگ اسید سبز ۲۰ در حضور دوز جذب ۰/۵ گرم در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول رنگ با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر بررسی شد. بر اساس نتایج با افزایش  $pH$  از ۳ تا ۱۱ بازدهی حذف در

که مدل شبه مرتبه دوم بهترین سازگاری را در بین مدل‌های سینتیکی در فرایند جذب با  $R^2 = 0/999$  برای اسید سبز ۲۰ داشته است.

### منابع مورد استفاده

- Afkhani, A. and Moosavi, R., 2010. Adsorptive removal of Congo red, a carcinogenic textile dye, from aqueous solutions by maghemite nanoparticles, *J. Hazard. Mater.*, 174: 398-403.
- Badeenezhad, A., Azhdarpoor, A., Bahrami, Sh. and Yousefinejad, S., 2018. Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by natural clinoptilolite and clinoptilolite modified by iron oxide nanoparticles, *Molecular Simulation*, DOI: 10.1080/08927022.2018.1564077.
- Birjandi, N., Younesi, H. and Bahramifar, N., 2015. Comparison of the Efficiency of Alum and Polyaluminium Chloride for Removal of Paper Mill Wastewater Pollution, *Environmental Sciences*, 13(1): 67-74.
- Boroghani, M., Mirnia, S.Kh., Vahhabi, J. and Ahmadi, S.J., 2014. Investigation of Nanozeolite Effects on Soil Erosion Decreasing using FEL3 Rainfall Simulator, *Journal of Watershed Management*, 5(9): 95-106.
- Bodaghifard, M.A. and Alimohammadi, E., 2017. Synthesis of sulfamic acid functionalized-magnetic nanoparticles and application as a retrievable and efficient catalyst for the green synthesis of 1,4-dihydropyridine and 2,3-dihydroquinazoline derivatives, *Journal of Applied Research in Chemistry*, 1(12): 121-134.
- Buntic, A., Pavlovic, M., Mihajlovski, K., Randjelovic, M., Rajic, N., Antonovic, D., Siler-Marinkovic, S. and Dimitrijevic-Brankovic, S., 2013. Removal of a Cationic Dye from Aqueous Solution by Microwave Activated Clinoptilolite—Response Surface Methodology Approach, *Water Air Soil Pollut*, DOI: 10.1007/s11270-013-1816-6.
- Caliskan, Y., Harbeck, S. and Bektas, N., 2018. Adsorptive Removal of Basic Yellow Dye Using Bigadiç Zeolites: FTIR Analysis, Kinetics, and Isotherms Modeling, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 38 (S1). DOI 10.1002/ep.12969.
- Crini, G., 2011. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review, *Bioresource Technology*, 97(9): 1061-1085.
- Ebrahimi Barisa, R. and Tavakoli, H.R., 2013. environmental pollutants in pulp and paper industries and their control methods, *The Second*

$n > 1$  نشان‌دهنده شرایط جذب مطلوب است (Afkhani & Moosavi, 2010).

برای تعیین رابطه سینتیکی جذب از معادلات شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم استفاده شد که پس از بررسی مقادیر ضریب همبستگی  $R^2$  مطابق جدول (۵) و شکل (۶) مشخص شد که مدل شبه مرتبه دوم بهترین سازگاری را در فرایند جذب با  $R^2 = 0/9992$  برای اسید سبز ۲۰ داشته است. در مطالعه‌ای که توسط ندافی و غلامی روی حذف راکتیو قرمز ۱۲۰ توسط زئولیت اصلاح شده با سورفکتانت انجام شد، نتایج مشابهی گزارش شده است (Naddafi & Gholami, 2013).

### نتیجه‌گیری

در این مطالعه، نانوزئولیت کلینوپتیلولیت اصلاح شده با نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن برای حذف رنگ اسید سبز ۲۰ در سیستم ناپیوسته مورد استفاده قرار گرفت. نتایج پراش پرتو ایکس (XRD) تهیه نانوزئولیت و نانوکامپوزیت آن با  $Fe_3O_4$  را تأیید می‌کند. مطالعات FESEM نیز نشان داد که سطح جاذب Nano zeolite- $Fe_3O_4$  زبر و ناهموار می‌باشد و می‌تواند به‌عنوان عاملی برای جذب رنگ اسید سبز ۲۰ در نظر گرفته شود. نتایج BET نشان داد که توزیع اندازه حفره‌ها بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر است. این توزیع اندازه حفره‌ها، مزو تا ماکرو حفره‌ها را در نانوساختار نمونه‌ها تأیید می‌کند. نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که Nano zeolite- $Fe_3O_4$  در جذب رنگینه اسید سبز ۲۰ به‌طور موفقیت‌آمیزی عمل نموده و در شرایط بهینه  $pH=3$ ، زمان ۹۰ دقیقه و دوز جاذب ۸ گرم بر لیتر، قادر به حذف ۹۹/۴۷٪ رنگینه از ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول اسید سبز ۲۰ به غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد. همچنین پس از بررسی مقادیر ضریب همبستگی  $R^2$  مشخص شد که ایزوترم فروندلیچ بهترین سازگاری را در بین مدل‌های ایزوترمی در فرایند جذب با  $R^2 = 0/977$  برای اسید سبز ۲۰ داشته است؛ به‌طوری‌که پس از بررسی مقادیر ضریب همبستگی  $R^2$  مشخص شد

- From Aqueous Solutions, *Scientific Journal of Ilam University of Medical Sciences*, 21: 215-225.
- Salmani, M.H., Rahmanian, R., Danaie, S. and Soltanzad, Z., 2015. Evaluation of Adsorption Process in Dye Removal from Industrial Wastewater, *TB*, 14 (3): 60-72.
- Samadi, M.T., Saghi, M.H., Ghadiri, K., Hadi, M. and Beikmohammadi, M., 2010. Performance of Simple NanoZeolite Y and Modified NanoZeolite Y in Phosphor Removal from Aqueous Solutions, *Iran. J. Health & Environ*, 3(1): 27-36.
- Shojaei, S., Ahmadi, J., Davoodabadi, M., Mehdizadeh, B. and Pirkamali, M., 2019. Removal of crystal violet using nanozeolite-x from aqueous solution: Central composite design optimization study, *J. Water Environ. Nanotechnol*, 4(1): 40-47.
- Sun, S., Murry, C.B., Weller, D., Folks, L. and Moser A., 2000. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices, *Science*, 287:1989-1992.
- Yi, X.S., Shi, W.X., Yu, S.L., Li, X.H., Sun, N. and He, C., 2011. Factorial design applied to flux decline of anionic polyacrylamide removal from water by modified polyvinylidene fluoride ultrafiltration membranes, *Desalination*, 274(1-3): 7-12.
- Zarnegar, Z. and Safari, J., 2011. Application of magnetic nanoparticles in the removal of chemical dye contaminants, *Quarterly Journal of Iranian Nanotechnology Association*, 7(24): 63-65.
- Zolgharnein, J., Shahmoradi, A. and Ghasemi, JB., 2013. Comparative study of Box- Behnken, central composite, and Doehlert matrix for multivariate optimization of Pb (II) adsorption onto Robinia tree leaves, *J Chemometrics*; 27(1): 12-20.
- National Conference on Planning and Environmental Protection, <https://civilica.com/doc/232177>.
- Ghanbari, D., Salavati-Niasari, M. and Ghasemi-kooch, M., 2014. A sonochemical method for synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and thermal stable PVA-based magnetic nanocomposite, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 20(6): 3970-3974.
- Lee, J.W., Choi, S.P., Thiruvank, R., Shim, W.G. and Moon, H., 2006. Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes, *Dyes and pigment*, 69: 196-203.
- Majid, Z., AbdulRazak, A. and Noori, W., 2019. Modification of Zeolite by Magnetic Nanoparticles for Organic Dye Removal. *Arabian Journal for Science and Engineering*, doi:10.1007/s 13369-019-03788-9.
- Malakootian, M. and Dehdari rad A., 2015. Performance Evaluation of Photo-Fenton Process in Removal of Acid Green 20 Dye from Wastewater of Textile Industries, *Journal of Rafsanjan University of Medical Sciences*, 10(14): 827-840.
- Naddafi, K. and Gholami, M., 2013. Removal of Reactive Red 120 from aqueous solutions using surface modified natural zeolite, *Iran. J. Health & Environ*, 7(3): 277-288.
- Oubagaranadin, J.U.K., Sathyamurthy, N. and Murthy, Z., 2007. Evaluation of Fuller's earth for the adsorption of mercury from aqueous solutions: A comparative study with activated carbon. *Journal of hazardous materials*, 142: 165-174.
- Rahmani, A.R., Asgari, Gh., Barjasteh Askari, F., Samadi, M.T. and Godini, K., 2012. Investigation of the Catalytic Ozonation Performance Using Copper Coated Zeolite in the Removal of Reactive Red 198

## Modification of Nano-zeolite Clinoptilolite by iron oxide Magnetic Nanoparticles for green acid 20 Dye Removal from Aqueous Solution

F. Taghizadeh<sup>1</sup>, Gh. Asadpour<sup>2</sup> and S.H. Sharifi Pajaie<sup>3\*</sup>

1-M.S., Student, Wood and Paper Science Department, Faculty of Natural Resources, Sari Agricultural Sciences and Natural Resource University Sari, Iran.

2-Assoc. Prof., Wood and Paper Science Department, Faculty of Natural Resources, Sari Agricultural Sciences and Natural Resource University Sari, Iran.

3\*-Corresponding author, Assist. Prof., Wood and Paper Science Department, Faculty of Natural Resources, Sari Agricultural Sciences and Natural Resource University Sari, Iran, Email: h.p.sharifi@sanru.ac.ir

Received: Oct., 2020 Accepted: May, 2021

### Abstract:

Industrial wastewater is one of the major environmental pollutants. Many industrial effluents, such as leather, printing, plastics, paper, food industry, cosmetics and industries as such use dyes for dyeing their products and consequently the discharged effluents contain industrial dyes. In this study, Nano zeolite Clinoptilolite modified by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles was used to remove acid green 20 dye in a batch system. In batch absorption studies of acid green 20 dye with Nano zeolite-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, the effect of factors such as pH, initial dye concentration, the amount of absorbent and sorption time on absorption efficiency was investigated to determine the optimal conditions for dye removal. In this study, the surface response method (RSM) using Box-Behnken design (BBD) was used to optimize the absorption of acid green 20 dye. The results indicated that Nano zeolite-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> was successfully absorbed the acid green 20 dye and has the ability to remove 99.47% of dye from the solution acid green 20 with the concentration of 50 mg/l applying optimal conditions of pH=3, time;90 minutes and absorbent dose of 0.8 g/l. Also, Freundlich and pseudo -second order models had the best fitting with the absorption process as isothermal and kinetic models, respectively. The results showed that the nanocomposite was significantly able to remove the acid green 20 dye from aqueous solutions in a short time. Therefore, it can be used as an effective absorbent to remove dye.

**Keywords:** Nanozeolite clinoptilolite, iron oxide Magnetic nanoparticles, Acid green 20, Industrial wastewater, Dye.