

Activation of Red Clay for Adsorption of Dye and its Regeneration by Photo-Fenton Process

S. Fooladivanda¹, M. Ghorbanpour², M. B. Moghimi³

1. Former Graduate Student, Dept. of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran
2. Assoc. Prof., Dept. of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran
(Corresponding Author) ghorbanpour@tabrizu.ac.ir
3. Assoc. Prof., Dept. of Mathematics, Faculty of Sciences, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran

(Received Feb. 16, 2022 Accepted May 25, 2022)

To cite this article:

Fooladivanda, S., Ghorbanpour, M., Moghimi, M. B. 2022. "Activation of red clay for adsorption of dye and its regeneration by photo-fenton process" Journal of Water and Wastewater, 33(3), 115-125.
Doi:10.22093/wwj.2022.329960.3238. (In Persian)

Abstract

Today, industrial and sanitation wastewater production and their penetration into water resources have caused numerous challenges. Moreover, limitations on water resources used in industry, agriculture, drinking water, and wastewater have led human societies to make optimal use of available resources and treat the polluted water. This study investigated the effect of the acid and alkaline activation methods on dye adsorption by red clay. Each activated soil was used to remove methylene blue paint by adsorption method to determine the activated soil with the highest efficiency. The influential factors on adsorption, including the effects of solution pH (5-11), dye concentration (100-100 mg/L), and the amount of adsorbent (0.3-0.2 g) in adsorption of methylene blue dye, were examined on the optimal adsorbent, and the optimal conditions were investigated and determined. Then, X-Ray diffraction, measurement of porosity and effective surfaces, and Fourier transform infrared analysis were used to study the physical, chemical, and morphological properties. The results of chemical analysis showed that the soil activated with 3 M acid has the highest adsorption capacity among other activation methods. According to the detection analyses, the surface area of the clay increased after the acid activation operation due to some of the bonds in the structure of the clay breaking (results of Fourier transform infrared) and the opening of the plates (scanning electron microscope images). These factors increased the uptake of activated soil significantly (27 to 81%) compared to raw soil. The adsorption behavior of the adsorbent showed that the adsorption isotherm is consistent with the Langmuir equation model. The results of the reusability study showed that the adsorbent is reusable. Results also showed that the modified soil is an effective adsorbent to remove methylene blue from aqueous solutions.

Keywords: Activation, Red Clay, Adsorption, Dye.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۳، شماره ۳، صفحه: ۱۲۵-۱۱۵

فعال سازی خاک رس قرمز برای جذب رنگ و احیای آن با فرایند فتوفتون

ساسان فولادوند^۱، محمد قربان پور^۲، محمد باقر مقیمی^۳

۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران
 ۲- دانشیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران
 (نویسنده مسئول) ghorbanpour@tabrizu.ac.ir
 ۳- دانشیار، گروه ریاضی، دانشکده علوم، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

(دریافت ۱۴۰۰/۱۱/۲۷ پذیرش ۱۴۰۱/۳/۴)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

فولادوند، س.، قربان پور، م.، مقیمی، م. ب.، ۱۴۰۱، "فعال سازی خاک رس قرمز برای جذب رنگ و احیای آن با فرایند فتوفتون" مجله آب و فاضلاب، ۳۳(۳)، ۱۱۵-۱۲۵. Doi:10.22093/wwj.2022.329960.3238

چکیده

امروزه تولید فاضلاب‌های صنعتی، بهداشتی و نفوذ آنها به منابع آبی مشکلات زیادی به بار آورده است. به علاوه محدودیت در منابع آب قابل استفاده در صنعت، کشاورزی و شرب و همچنین فاضلاب‌ها، جوامع بشری را به استفاده بهینه از منابع موجود و بازیابی (استفاده مجدد) آبهای آلوده هدایت کرده است. در این پژوهش، اثر هر یک از روش‌های فعال سازی اسیدی و قلیایی بر فعالیت جذب سطحی رنگ توسط خاک رس قرمز انجام شد. هر یک از خاک‌های فعال شده برای حذف رنگ متیلن‌بلو با روش جذب سطحی استفاده شد تا خاک فعال شده با بیشترین کارایی مشخص شود. عوامل مؤثر بر جذب شامل اثرات pH محلول (معادل ۵ تا ۱۱)، غلظت ماده رنگزا (۱۰۰ تا ۴۰۰ میلی گرم در لیتر) و مقدار جاذب (۲/۰ تا ۳/۰ گرم) در جذب رنگ متیلن‌بلو بر روی جاذب بهینه بررسی شد و شرایط بهینه تعیین شد. در ادامه برای بررسی خواص فیزیکی، شیمیایی و مورفولوژیکی از آنالیزهای پراش اشعه ایکس و اندازه گیری میزان تخلخل و سطوح مؤثر و آنالیز تبدیل فوریه مادون قرمز استفاده شد. نتایج آنالیزهای شیمیایی نشان داد خاک فعال شده با اسید ۳ مولار، بیشترین ظرفیت جذب در بین روش‌های فعال سازی را دارد. بر اساس آنالیزهای شناسایی انجام شده، مساحت سطح خاک رس پس از عملیات فعال سازی اسیدی در نتیجه شکست برخی پیوندهای موجود در ساختار خاک رس (نتایج تبدیل فوریه مادون قرمز) و باز شدن صفحات (تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی) افزایش یافت. عوامل بیان شده منجر به افزایش قابل توجه جذب خاک فعال شده در مقایسه با خاک خام از ۲۷ به ۸۱ درصد شد. رفتار جذبی جاذب نشان داد که ایزوترم جذب با مدل معادله لانگمیر تطابق خوبی دارد. نتایج بررسی مشخص کرد که امکان استفاده مجدد از جاذب وجود دارد. همچنین می توان از خاک اصلاح شده به عنوان یک جاذب کارآمد برای حذف رنگ متیلن‌بلو از محلول‌های آبی استفاده کرد.

واژه‌های کلیدی: فعال سازی، خاک رس قرمز، جذب، رنگ



۱- مقدمه

امروزه تولید پساب‌های صنعتی و ورود آنها به منابع آب زیرزمینی، مشکلات زیادی را ایجاد کرده است. کمبود منابع آب موجود، انسان‌ها را به استفاده بهینه از منابع موجود و استفاده مجدد از آبهای آلوده سوق داده است. علاوه بر این، رشد جمعیت و گسترش صنعت و کشاورزی، منجر به کمبود آب سالم در جهان شده است. بنابراین، نیاز به تصفیه و استفاده مجدد از فاضلاب اهمیت ویژه‌ای دارد (Sivashankar et al., 2014).

در میان آلاینده‌های مختلف، رنگ‌ها یکی از آلاینده‌های اصلی محیط‌زیست محسوب می‌شوند. این آلاینده‌ها باعث کاهش نفوذ نور در آب و کاهش فتوسنتز گیاهان آبی می‌شود. علاوه بر این، به دلیل سمی بودن، این نوع آلاینده‌ها موجب مرگ و میر آبیان نیز می‌شود (Rahman et al., 2013). در این زمینه، تصفیه این فاضلاب‌ها برای جلوگیری از آسیب‌های محیط‌زیستی ضروری است (Rehman et al., 2013).

فرایندهای مختلف تصفیه‌ای مانند فرایندهای بیولوژیکی، فیزیکوشیمیایی، فیلتراسیون غشایی، فوتوفنتون و فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته توسعه یافته‌اند (Mirza et al., 2020, Rashid et al., 2021, Seow et al., Hajipour et al., 2021, 2016).

با این حال، این فرایندها اغلب گران بوده و تولید لجن می‌کنند. در بین این فرایندهای تصفیه‌ای، جذب سطحی به دلیل کارایی زیاد، انتخاب‌پذیری مناسب، هزینه عملیاتی کم، قابلیت احیای جاذب و به حداقل رساندن تولید لجن شیمیایی یا بیولوژیکی، یک روش جداسازی مقرون‌به‌صرفه و قدرتمند است (Gładysz-Płaska et al., 2012). با این حال، ظرفیت جذب و ویژگی‌های سطحی جاذب تا حد زیادی بر عملکرد فرایند جذب تأثیر می‌گذارد. بنابراین، پژوهش‌های زیادی بر روی جاذب‌های مختلف مانند کربن فعال، سیلیکاژل و خاک رس انجام شده است (Riaz et al., 2021, Manyangadze et al., 2020, Ghorbanpour, 2018, Wang et al., 2022).

در این میان، خاک رس به دلیل قیمت کم، در دسترس بودن زیاد و سازگاری با محیط‌زیست به عنوان یک جاذب امیدوارکننده برای تصفیه فاضلاب ظاهر شده است. امروزه انواع مختلفی از مواد رسی

برای تصفیه فاضلاب بررسی شده است (Kausar et al., 2018). Khan, (2020) در این پژوهش، انتخاب خاک رس قرمز به عنوان جاذب، توجیه اقتصادی و عملی دارد، زیرا ایران منابع عظیمی از این ماده معدنی داشته و در عین حال با مشکل یافتن جاذب‌های جدید نیز مواجه است (Gładysz-Płaska et al., 2014).

فعال‌سازی خاک رس، به منظور افزایش ظرفیت جذب مواد رنگی و سایر ناخالصی‌های موجود در آب است. یک فعال‌سازی مناسب می‌تواند وسعت و ماهیت سطح خارجی را تغییر دهد و اصلاح کند. اصلاح شیمیایی عبارت است از تغییر ساختار و گروه‌های عاملی سطح (Valenzuela Díaz and Souza Santos, 2001).

رایج‌ترین روش‌های بهبود شیمیایی خاک رس، اصلاح اسیدی و بازی است. به طور کلی، فرایند فعال‌سازی شیمیایی شامل دو مرحله است: ۱- جایگزینی کاتیون‌های قابل تبادل با پروتون، ۲) تجزیه یون‌های فلزی ساختار رس، به وسیله در هم شکستن ورق‌های ۸ وجهی (Chan et al., 2017). در احیای اسیدی، انواع گوناگونی از اسیدها، از جمله اسیدهای معدنی مانند هیدروکلریک، سولفوریک و نیتریک اسید و اسیدهای آلی مانند استیک، سیتریک، اگزالیک و لاکتیک اسید به کار گرفته شده است (Han et al., 2019). در بین تمامی این اسیدها، اسید سولفوریک بیشتر از سایر اسیدها استفاده می‌شود. علت این امر تأثیر زیاد و مناسب حاصل از فرایند اسیدیته کردن، نتایج درخور در سطح مخصوص، تخلخل و ظرفیت جذب سطحی آنها است. در مقایسه با اصلاحی بازی، اصلاحی اسیدی میزان جذب بسیار بیشتری نشان می‌دهد، ولی به دلیل هزینه اصلاح بازی، نسبت به اسیدهای معدنی از جمله اسید کلریدریک و اسید سولفوریک بسیار کمتر است.

از سوی دیگر، قابلیت احیای جاذب برای استفاده مجدد، یک پارامتر کلیدی در انتخاب جاذب است. آهن موجود در ساختار این خاک می‌تواند به احیای خاک پس از عملیات جذب با استفاده از فرایند فتوفنتون کمک کند. در واقع در بسیاری از پژوهش‌های خاک با روش‌های مختلفی با آهن پیلاز می‌شود تا قابلیت کاتالیستی فتون را به دست آورد (Isalou and Ghorbanpour, 2021). Najafi et al., (2019) این فرایند سنتز، مستلزم صرف هزینه و تجهیزات مختلف است. در خاک رس قرمز، آهن به شکلی طبیعی



متیلن بلو انجام شد. به مجموعه‌ای از بشرهای شیشه‌ای، ۴۰ میلی‌لیتر محلول متیلن بلو با غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر و ۵۰ میلی‌گرم از هر جاذب اضافه شد. مخلوط‌های حاصل با استفاده از همزن مکانیکی با دور ۲۵۰ در دقیقه هم زده شدند. مقدار ۲ میلی‌لیتر از مخلوط‌ها در یک دوره زمانی ۲ ساعته در فواصل زمانی معین نمونه برداری شد. سپس، این نمونه‌ها همگن و سانتیفریوژ شده و جذب آنها با استفاده از یک اسپکتروفتومتر Varian Cary 50 (Bio UV-Vis spectrophotometer ایالات متحده آمریکا) در طول موج ۶۶۴ نانومتر اندازه‌گیری شد. بازدهی حذف در هر آزمایش با استفاده از معادله ۱ تعیین شد

$$\text{Removal efficiency} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

که در آن

C_i و C_f غلظت اولیه و نهایی رنگ در محلول است. اثر عوامل مختلف pH معادل ۵ تا ۱۱، دوز خاک رس قرمز ۰/۰۵ تا ۰/۲ گرم در ۴۰ میلی‌لیتر و غلظت رنگ ۱۰۰ تا ۴۰۰ میلی‌گرم در لیتر، بررسی شد (Shayegh and Ghorbanpour, 2020). ایزوترم‌های لانگمیر و فروندلیچ در جدول ۱ نشان داده شده‌اند. در این معادلات، k_f (L/mg) و q_m (mg/g) ثابت لانگمیر و K_f (mg/g) و n ثابت فروندلیچ هستند.

جدول ۱- معادلات استفاده شده در پژوهش

Table 1. Various equations utilized in study

Equation number	Parameters	Equation
1	Langmuir	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m k_f} \cdot \frac{1}{C_e}$
2	Freundlich	$\log q_e = \log k_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e$

۲-۳- شناسایی

تغییرات مورفولوژی نمونه‌ها توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی^۳ بررسی شد. طیف تبدیل فوریه مادون قرمز^۴ نمونه‌ها با

³ Scanning Electron Microscope (SEM)

⁴ Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

در ساختار خاک وارد شده است. بنابراین، خاک رس طبیعی حاوی آهن می‌تواند جایگزینی مطلوب برای جاذب قابل‌احیای مجدد باشد. بنابراین، خاک رس قرمز (رس‌های غنی از آهن طبیعی) به دلیل فراوانی، ارزانی و دوستدار محیط‌زیست بودن می‌تواند به عنوان یک جاذب جایگزین امیدوارکننده در تصفیه پساب مدنظر قرار گیرد.

هدف از این پژوهش، فعال‌سازی خاک رس موجود در طبیعت برای افزایش ظرفیت جذب رنگ متیلن بلو^۱ بود. برای تحقق این هدف، ابتدا خاک رس موجود در طبیعت با روش‌های اسیدی و قلیایی فعال شد و سپس برای بررسی خواص فیزیکی، شیمیایی و مورفولوژیکی از آنالیزهای مختلف استفاده شد. شرایط مؤثر بر جذب شامل غلظت اولیه رنگ، مقدار اولیه جاذب و pH، بررسی شد. در نهایت قابلیت استفاده مجدد از جاذب و احیای آن با فرایند فنتون بررسی شد.

۲- مواد و روش‌ها

خاک رس قرمز از مناطق اطراف مشکین‌شهر جمع‌آوری شد. آب اکسیژنه ۳۰ درصد، سود ۹۷ درصد، اسید سولفوریک ۹۸ درصد و متیلن بلو از شرکت مرک^۲ تهیه شد. بنتونیت از شرکت کانی‌ساز جم تهیه شد.

۲-۱- فعال‌سازی خاک

خاک رس با استفاده از آسیاب آزمایشگاهی خرد شد. سپس جاذب، با آب مقطر شسته و در دمای ۵۰ درجه سلسیوس در آن به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. اصلاح شیمیایی با استفاده از اسید سولفوریک و سود ۱ تا ۴ مولار انجام شد. زمان واکنش ۲ ساعت و دما ۹۰ درجه سلسیوس بود. نسبت خاک رس به مایع ۱۰ گرم جامد به ۲۵۰ میلی‌لیتر محلول بود. تمامی نمونه‌های تیمار شده شسته و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۵۰ درجه سلسیوس خشک شدند (AI-Essa, 2018, Rahman et al., 2013).

۲-۲- آزمایش جذب

پژوهش‌های جذب برای بررسی اثر فعال‌سازی بر روی جذب

¹ Methylene Blue (MB)

² Merck



که فعال‌سازی با اسید، تأثیر بیشتری بر روی افزایش میزان حذف رنگ داشته است. همان‌طور که از شکل مشاهده می‌شود روش بازی موفقیت‌آمیز نبود. در میان نمونه‌های فعال‌سازی شده با اسید نیز نمونه سنتز شده توسط اسید ۳ مولار نسبت به نمونه‌های دیگر میزان جذب بهتری (۴۸ درصد) داشت. در واقع، این فعال‌سازی درصد جذب را حدود ۵ برابر یعنی از ۱۰ به ۴۸ درصد افزایش داده است. بنابراین نمونه فعال شده با اسید ۳ مولار بیشترین درصد حذف را نسبت به نمونه‌های دیگر داشت. برای مقایسه بهتر، یک نمونه بنتونیت فعال صنعتی به‌عنوان شاهد استفاده شد تا ظرفیت رنگ‌بری نمونه‌ها با آن سنجیده شود.

همان‌طور که این شکل نشان می‌دهد میزان حذف رنگ توسط بنتونیت حدود ۵۱ درصد بود که تنها اندکی بیشتر از نمونه بهینه (۴۸ درصد) بود. از آنجا که منابع بنتونیت بسیار محدودتر از خاک قرمز است این نتیجه حائز اهمیت است. از سوی دیگر خاک قرمز به دلیل داشتن اکسید آهن در ساختار خود قابلیت احیای فتوفتونی دارد، ولی بنتونیت این قابلیت را ندارد.

۲-۳- شناسایی

در بخش شناسایی نمونه بهینه به دست آمده در مرحله قبل (نمونه فعال شده با اسید ۳ مولار) با خاک رس قرمز خام مقایسه شد. شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی این نمونه‌ها را نمایش می‌دهد. به وضوح مشاهده می‌شود که شکل خاک رس قرمز (شکل ۲-a) با خاک رس فعال شده متفاوت است (شکل ۲-b). نمونه خاک رس اولیه، ساختاری کلوخه‌ای حاوی ذرات بزرگ با سطحی صاف دارد، اما پس از فعال‌سازی، شکلی لایه‌ای، مجزا از هم تشکیل شده است.

طیف تبدیل فوریه مادون قرمز خاک رس قرمز خام و فعال شده با اسید در شکل ۳ ارائه شده است. پیک موجود در حدود 3620 و 1660 cm^{-1} به ارتعاشات کششی و خمشی گروه هیدروکسیل رس و مولکول‌های آب جذب شده بر روی آن اختصاص داشت. علاوه بر این، پیک جذب قوی در 1040 cm^{-1} و پیک موجود در 802 cm^{-1} در نتیجه ارتعاشات کششی بودند. در حالی که، پیک‌های 520 و 474 cm^{-1} به ترتیب به ارتعاشات تغییر شکل یافته Si-O-Si و Si-O-Al مربوط شدند. همان‌طور که از

هدف تعیین گروه‌های عاملی با استفاده از دستگاه اسپکترومتر تبدیل فوریه مادون قرمز (Perkin Elmer، آمریکا) و در گستره 400 تا 4000 cm^{-1} با رزولیشن 4 cm^{-1} تعیین شد. یک آنالیزگر سطح و تخلخل (Micromeritics BET Gemini 2375)، آلمان برای ارزیابی محصولات با جذب/واجذب نیتروژن در دمای محیط در محدوده فشار نسبی $0.05/0$ تا $1/0.0$ استفاده شد.

۲-۴- احیا و استفاده مجدد

ابتدا مقدار 0.05 گرم جاذب بهینه در 40 میلی‌لیتر محلول رنگ ریخته شد و پس از طی زمان تعادلی جذب (۲ ساعت)، جاذب با استفاده از سانتریفیوژ جداسازی شد. برای احیا، جاذب به 40 میلی‌لیتر آب مقطر حاوی 10 میلی‌مولار آب اکسیژنه به آن اضافه شده و تحت تابش اشعه ماورای بنفش (فتوفتون) به مدت 90 دقیقه قرار گرفت. در ادامه، جاذب با استفاده از سانتریفیوژ، جداسازی و در آون خشک شد. در نهایت، جذب رنگ با جاذب احیا شده بررسی شد (Isalou and Ghorbanpour, 2019).

۳- نتایج و بحث

۱-۳- فعال‌سازی خاک رس

نتایج حاصل از بررسی تأثیر فرایندهای مختلف فعال‌سازی خاک بر حذف رنگ متیلن‌بلو در شکل ۱ آمده است. خاک رس قرمز خام، میزان حذفی معادل 10 درصد داشت. نتایج به دست آمده نشان داد

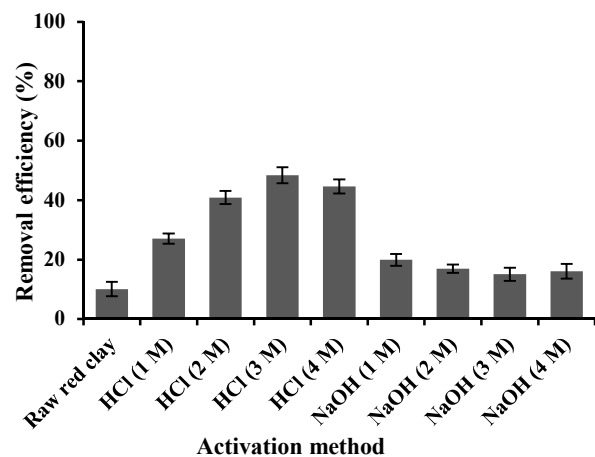


Fig. 1. Removal efficiency of activated soils by different methods

شکل ۱- درصد حذف نمونه خاک‌های فعال شده با روش‌های مختلف

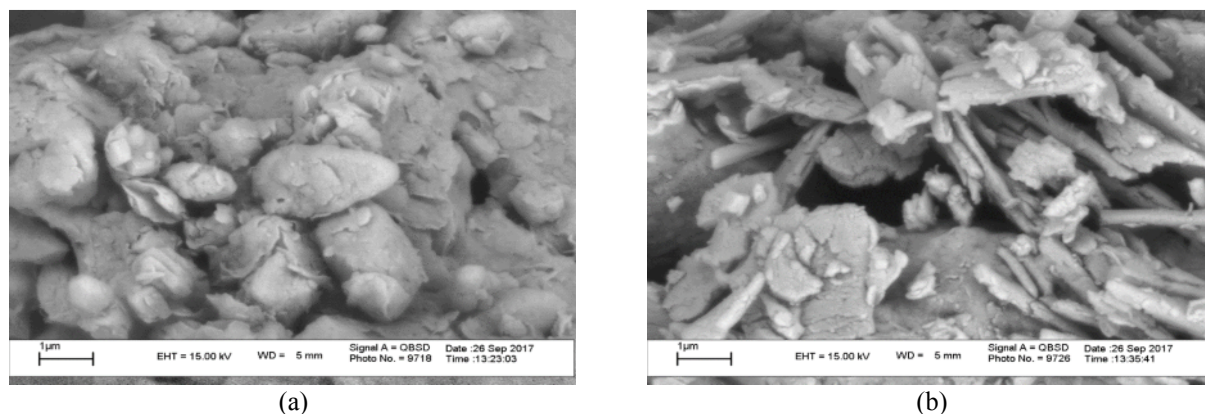


Fig. 2. SEM images of a) raw and b) optimally activated clay
شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (a) خاک رس قرمز خام و (b) نمونه بهینه فعال شده

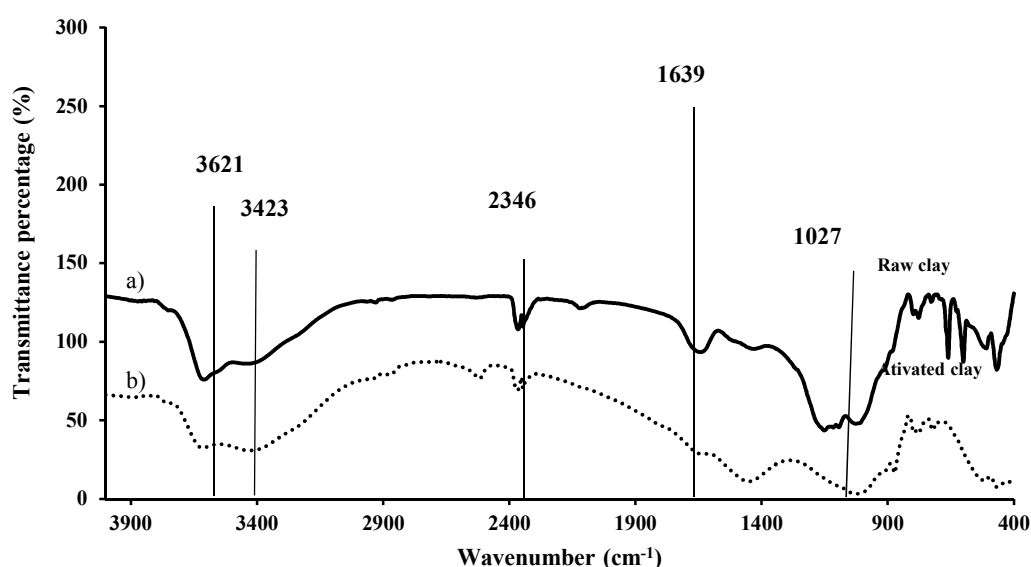


Fig. 3. FTIR spectra of a) raw and b) optimally activated clay
شکل ۳- طیف تبدیل فوریه مادون قرمز (a) خاک رس قرمز خام و (b) نمونه بهینه فعال شده

۰/۰۵۳ سانتی متر مکعب بر گرم و قطر منافذ ۰/۴۹۷ آنگستروم اندازه گیری شد (جدول ۲). پس از فعال سازی سطح ویژه به ۴۶ مترمربع بر گرم، حجم منافذ ۰/۰۹۹ سانتی متر مکعب بر گرم و قطر منافذ ۰/۷۱۱۷ آنگستروم افزایش یافت. همان طور که انتظار می رفت، مساحت سطح پس از عملیات فعال سازی اسیدی افزایش یافت که نتیجه شکست برخی پیوندهای موجود در ساختار خاک رس (نتایج تبدیل فوریه مادون قرمز) و باز شدن صفحات (تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی) آن بود که در مجموع باعث افزایش تخلخل شد. تمامی عوامل بیان شده منجر به افزایش قابل توجه

طیف خاک فعال شده اسیدی مشاهده می شود، ورقه های ۸ وجهی موجود در ساختار آن دچار انحلال جزئی شده اند. این امر با کاهش شدت پیک موجود در حدود ۵۲۰، ۹۱۴ و ۱۰۴۰ cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش خمشی OH- حاضر در پیوند Si-OH-Al-Al مربوط به O-Al و Si-O مشخص می شود. در نهایت، ناپدید شدن کامل پیک های موجود در حدود ۱۴۶۰ و ۸۷۲ cm^{-1} در طیف رس فعال شده به انحلال کلسیت و دولومیت موجود در ساختار رس خام مربوط است (Amari et al., 2018, Horri et al., 2020).
سطح ویژه خاک رس قرمز ۳۷ مترمربع بر گرم، حجم منافذ



جدول ۲- آنالیز سطح خاک رس قرمز خام و نمونه بهینه فعال شده

Table 2. Surface analysis of raw and optimally activated clay

Samples	Surface area (m ² /g)	Total pore volume (cm ³ /g)	Average pore diameter (nm)
Natural red clay	37.15	0.053	4.97
Optimal activated clay	46.52	0.099	7.11

جذب شونده نیز مؤثر باشد. این اثر می‌تواند منجر به تغییر خاصیت شیمیایی جسم حل شده در محلول شود. در pH های بالا، سطح یون هیدروژن (H⁺) موجود در محلول کاهش و همچنین یون هیدروکسید (OH⁻) افزایش می‌یابد. در نتیجه این رخداد میزان یون‌های مثبت بر روی سطح جاذب افزایش می‌یابد. توجیه این رخداد با در نظر گرفتن کشش الکترواستاتیکی موجود بین شارهای منفی سطح گسترده از جاذب توضیح داده می‌شود که منجر به جذب رنگ کاتیونی متیلن بلو می‌شود.

غلظت جاذب نشان‌دهنده تعداد سایت‌های قابل دسترس برای جذب محلول رنگی است. با توجه به شکل ۵ با ثابت نگه داشتن غلظت جاذب شونده و افزایش مقدار جاذب، میزان حذف افزایش می‌یابد. علت این امر، افزایش جایگاه فعال در دسترس به واسطه افزایش مقدار جاذب است، زیرا تعداد سایت‌های خالی برای جذب ماده جذب‌شونده بیشتر می‌شود. به عبارت دیگر، با افزایش مقدار جاذب، سطح تماس جاذب افزایش یافته و جذب‌شونده امکان

جذب خاک فعال شده در مقایسه با خاک خام از ۲۷ درصد به ۸۱ درصد شد.

۳-۳- اثر عوامل مختلف بر جذب سطحی

نتایج حاصل از بررسی اثر pH در محدوده ۵ تا ۱۱ برای حذف رنگ متیلن بلو، با استفاده از خاک رس خام و نمونه بهینه فعال شده در شکل ۴ آمده است. جذب رنگ‌ها به pH محلول بستگی دارد، زیرا خواص جاذب (بار سطحی) و جذب‌شونده (درجه یونیزاسیون و تفکیک گروه‌های عاملی) با تغییر در pH گروه عاملی تغییر می‌کند. افزایش pH موجب افزایش درصد جذب در خاک رس خام و نمونه بهینه شده است. هر چند در مورد نمونه بهینه، این تأثیر بیشتر بود. در محیط‌های اسیدی جذب رنگ متیلن بلو کاهش یافت. این کاهش جذب در pH های اسیدی، ممکن است به علت حضور مقدار اضافی یون‌های H⁺ موجود در مقایسه با کاتیون‌های رنگ برای جذب باشد. همچنین pH می‌تواند بر روی گونه‌های

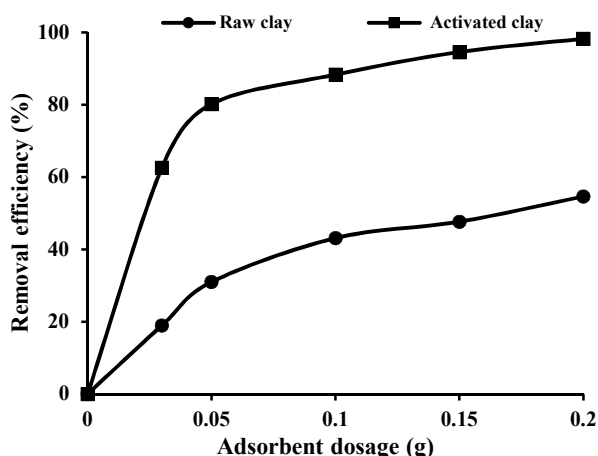


Fig. 5. Effect of adsorbent dosage on the removal of methylene blue dye using raw and optimally activated clay

شکل ۵- بررسی اثر دوز جاذب بر روی حذف رنگ متیلن بلو با استفاده از خاک رس خام و نمونه بهینه فعال شده

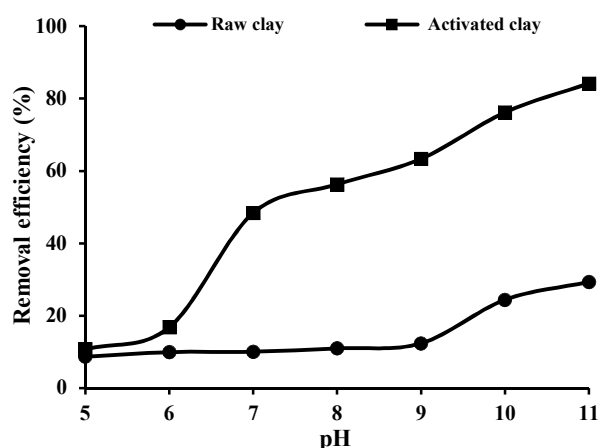


Fig. 4. Effect of pH on the removal of methylene blue dye using raw and optimally activated clay

شکل ۴- بررسی اثر pH بر روی حذف رنگ متیلن بلو با استفاده از خاک رس خام و نمونه بهینه فعال شده



درصد جذب کاهش یافته است، به دلیل تداخل فضایی (ایجاد دافعه به دلیل نزدیکی یون‌ها) است.

پژوهش‌های تعادل جذب، تعامل بین جاذب و جذب‌شونده را توصیف می‌کند که به طراحی سیستم‌های جذب کمک می‌کند. پژوهش‌های ایزوترمال اطلاعات ارزشمندی در مورد بهینه‌سازی فرایند و مقیاس‌پذیری ارائه می‌دهد. لانگمیر و فروندلیچ مدل‌های متداول برای بررسی تعادل جذب هستند. نتایج حاصل از مدل‌سازی داده‌های تعادلی نشان داد که داده‌های تعادلی با مدل ایزوترم لانگمیر (جدول ۳) نسبت به مدل فروندلیچ (جدول ۴) بهتر برازش شده است. جدول ۳ پارامترهای جذب لانگمیر متیلن‌بلو بر روی خاک خام و اصلاح شده نشان داده است. بنابراین سطح خاک اصلاح شده همگن بوده و سایت‌های قابل دسترس جاذب به‌طور یکنواخت در سطح جاذب پخش شده است. حداکثر میزان جذب برای خاک اصلاح نشده ۰/۴ میلی‌گرم بر گرم و برای خاک اصلاح شده این عدد برابر ۲۰ میلی‌گرم بر گرم بود، به عبارتی خاک اصلاح شده، قابلیت حذف را ۸۵ درصد افزایش داد.

جدول ۵ ثابت‌های ایزوترم حاصل از جاذب‌های رسی مختلف را نشان داده است. همان‌طور که از این جدول مشخص می‌شود، حداکثر میزان جذب نمونه بهینه این پژوهش نسبت به نمونه‌های موجود در جدول کمتر است. همان‌طور که جدول ۲ نشان می‌دهد سطح در دسترس نمونه بهینه ۴۶ مترمربع بر گرم است که نسبت به

جدول ۳- پارامترهای جذب لانگمیر متیلن‌بلو بر روی خاک رس قرمز خام و نمونه بهینه فعال شده

Table 3. Langmuir isotherm parameters for raw and optimally activated clay

Samples	K(L/mg)	q _m (mg/g)	R ²
Natural red clay	3.36	0.40	0.98
Optimal activated clay	6.77	20.02	0.99

جدول ۴- پارامترهای جذب فروندلیچ متیلن‌بلو بر روی خاک رس قرمز خام و نمونه بهینه فعال شده

Table 4. Freundlich isotherm parameters for raw and optimally activated clay

Samples	K(L/g)	n	R ²
Natural red clay	2.09	1.78	0.95
Optimal activated clay	5.40	5.30	0.79

بیشتری، نشست بر سطح جاذب را می‌یابد. نمودار به وضوح نشان می‌دهد که با افزایش مقدار جاذب تا ۱/۰ گرم در ۴۰ میلی‌لیتر محلول قسمت اعظم محلول متیلن‌بلو توسط جاذب، جذب شده است. بعد از این مقدار به دلیل این که بیشتر سایت‌های فعال جاذب پر شده است اشباع رخ داده و تعادل برقرار می‌شود.

فرایند جذب متناسب با غلظت اولیه رنگ است، زیرا سرعت انتقال جرم را بر اساس گرادیان غلظت بین محلول رنگ و سطح خاک رس قرمز هدایت می‌کند. اثر غلظت اولیه رنگ ۱۰۰ تا ۴۰۰ میلی‌گرم در لیتر بر کارایی جذب در شکل ۶ آمده است. با افزایش غلظت ماده رنگی، مقدار کمیت وزنی آن نیز زیاد می‌شود. همچنین با افزایش غلظت، تعداد کاتیون‌های رنگی در مقایسه با جایگاه‌های جذبی بر روی جاذب، به مراتب بیشتر شده و ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. ولی به دلیل اشباع بودن مکان‌های جذبی توسط ماده جذب‌شونده در غلظت‌های بیشتر، بازده جذب کاهش می‌یابد. در حالی که در غلظت‌های کم، جایگاه‌های جذبی مؤثر بیشتری برای جذب کاتیون‌های رنگی در دسترس بوده و یون‌های رنگی قادرند با موقعیت‌های جذب موجود بر سطح جاذب، برهم‌کنش داشته باشند، پس بازده بیشتر است. بنابراین جذب کاتیون‌ها به غلظت اولیه وابسته بوده و با افزایش غلظت، ظرفیت جذب افزایش و کارایی جذب کاهش می‌یابد. همچنین در جاهایی که با افزایش غلظت،

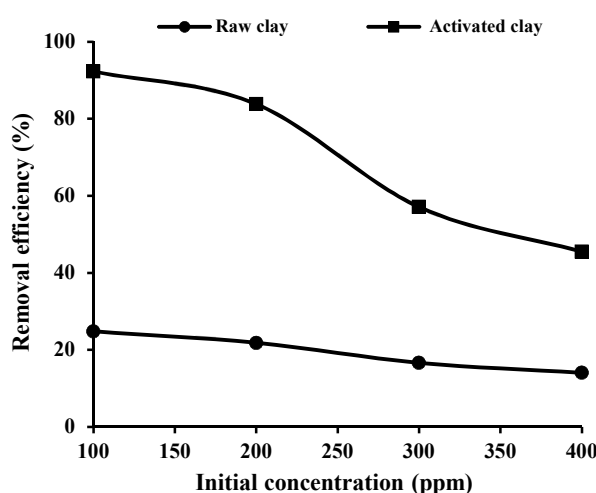


Fig. 6. Effect of initial dye concentration on the removal of methylene blue dye using raw and optimally activated clay

شکل ۶- بررسی اثر غلظت اولیه رنگ بر روی حذف رنگ متیلن‌بلو با استفاده از خاک رس خام و نمونه بهینه فعال شده



جدول ۵- پارامترهای گزارش شده ایزوترم لانگمیر برای تعدادی جاذب

Table 5. Reported parameters of Langmuir isotherm for some adsorbent

Adsorbent	Adsorbate	K (L/mg)	Q _m (mg/mg)	References
Activated clay modified by iron oxide	Alizarin Red S	0.306	32.7	(Fu et al., 2011)
Red clay	Brilliant Green dye	0.276	125	(Rehman et al., 2013)
Clay	Direct Red 243 dye	0.0064	156.25	(Kavci, 2021)
Red mud-activated Graphite composites	Methylene Blue	0.77	89.28	(Linh et al., 2019)
Modified montmorillonite	Brilliant Red	261/0	39/27	(Asrari and Izadi Navan, 2018)

که امکان استفاده مجدد از جاذب وجود دارد. میزان کاهش بازده در استفاده دوم و سوم حدود ۱۰ و ۷ درصد بود. کاهش در میزان جذب به حضور ذرات حد واسط که از تخریب مولکول‌های رنگ بر روی سطح جاذب باقی می‌ماند و مانع از رسیدن نور به سطح جاذب حین احیا با روش فتوفنتون می‌شود، نسبت داده می‌شود (Yosofi and Ghorbanpour, 2020) از سوی دیگر، نفوذ مولکول‌های رنگ به داخل حفرات خاک، جایی که امکان رسیدن نور و آب اکسیژنه به آنجا دشوار است، در مرحله اول استفاده می‌تواند در این زمینه مؤثر باشد.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، اثر هر یک از روش‌های فعال‌سازی اسیدی و قلیایی بر فعالیت جذب سطحی رنگ توسط خاک رس قرمز انجام شد. در بین روش‌های فعال‌سازی خاک رس، فعال‌سازی با استفاده از اسید بیشترین درصد حذف را نشان داد.

در روش فعال‌سازی با اسید، خاک فعال شده به وسیله اسید سولفوریک ۳ مولار درصد حذف بیشتری را نشان داد. آنالیزهای مختلف حاکی از افزایش سطح و میزان ظرفیت جذب برای خاک فعال شده بود.

با توجه به ضرایب تعیین محاسبه شده، ایزوترم لانگمیر بهترین تطابق را با داده‌های آزمایشگاهی نشان داد. بر اساس نتایج به دست آمده، از خاک رس فعال شده به عنوان یک جاذب مؤثر برای حذف رنگ متیلن بلو از محلول‌های آبی می‌توان استفاده کرد.

بسیاری از جاذب‌ها کمتر است. باید توجه شود که خاک‌های رس موجود در مناطق مختلف خواص فیزیکوشیمیایی مختلفی دارند که بر خواص جذبی آنها مؤثر است. نکته جالب تفاوت بسیار بزرگ ثابت لانگمیر این پژوهش (۶/۷۷ لیتر بر میلی‌گرم) با ثابت‌های گزارش شده در جدول ۵ با مقدار حداکثر ۰/۷۷ لیتر بر میلی‌گرم است. بزرگ بودن ثابت لانگمیر نشانگر تمایل بیشتر مابین جذب‌شونده و جاذب است. این امر منجر به جذب بیشتر آلاینده در غلظت‌های کمتر و در نتیجه تصفیه بهتر رنگ از محیط می‌شود.

۳-۴- استفاده مجدد

در شکل ۷ درصد جذب برحسب زمان برای بار اول و دوم استفاده مجدد بعدی، نشان داده شده است. نتایج بررسی نشان داد

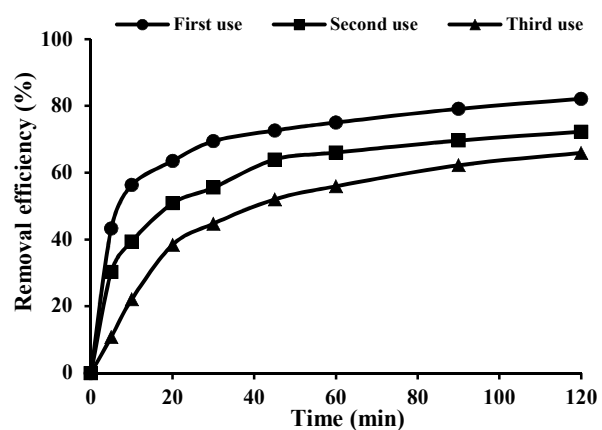


Fig. 7. Reuse of the optimally activated clay for the first, second and third use

شکل ۷- استفاده مجدد از نمونه بهینه برای استفاده

دفعه اول، دوم و سوم



۵- قدردانی

پژوهشی دانشگاه محقق اردبیلی که بخشی از هزینه‌های پژوهش را
متقبل شدند، ابراز می‌دارند.

نویسندگان پژوهش، مراتب تشکر و قدردانی خود را از معاونت

References

- Al-Essa, K. 2018. Activation of Jordanian bentonite by hydrochloric acid and its potential for olive mill wastewater enhanced treatment. *Journal of Chemistry*, 2018, 8385692.
- Amari, A., Gannouni, H., Khan, M. I., Almesfer, M. K., Elkhaleefa, A. M. & Gannouni, A. 2018. Effect of structure and chemical activation on the adsorption properties of green clay minerals for the removal of cationic dye. *Applied Sciences*, 8(11), 2302.
- Asrari, E. & Izadi Navan, E. 2018. Using modified Montmorillonite by Methylene Blue for removing Brilliant Red from textile wastewater. *Journal of Health Sciences and Surveillance System*, 6(2), 89-97.
- Chan, W., Mazlee, M., Ahmad, Z. A., Ishak, M. & Shamsul, J. 2017. The development of low cost adsorbents from clay and waste materials: a review. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 19(1), 1-14.
- Fu, F., Gao, Z., Gao, L. & Li, D. 2011. Effective adsorption of anionic dye, alizarin red S, from aqueous solutions on activated clay modified by iron oxide. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50(16), 9712-9717.
- Ghorbanpour, M. 2018. Soybean oil bleaching by adsorption onto bentonite/iron oxide nanocomposites. *Journal of Physical Science*, 29(2), 113-119.
- Gładysz-Płaska, A., Majdan, M. & Grabias, E. 2014. Adsorption of La, Eu and Lu on raw and modified red clay. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 301(1), 33-40.
- Gładysz-Płaska, A., Majdan, M., Pikus, S. & Sternik, D. 2012. Simultaneous adsorption of chromium (VI) and phenol on natural red clay modified by HDTMA. *Chemical Engineering Journal*, 179, 140-150.
- Hajipour, N., Ghorbanpour, M. & Feizi, A. 2021. Application of photo-Fenton dye removal with gamma-Fe₂O₃/bentonite nanocomposites prepared by solid-state reaction in wastewater treatment. *Desalination and Water Treatment*, 233, 311-318.
- Han, H., Rafiq, M. K., Zhou, T., Xu, R., Mašek, O. & Li, X. 2019. A critical review of clay-based composites with enhanced adsorption performance for metal and organic pollutants. *Journal of Hazardous Materials*, 396, 780-796.
- Horri, N., Sanz-Pérez, E. S., Arencibia, A., Sanz, R., Frini-Srasra, N. & Srasra, E. 2020. Effect of acid activation on the CO₂ adsorption capacity of montmorillonite. *Adsorption*, 26(5), 793-811.
- Isalou, S. K. & Ghorbanpour, M. 2019. Catalytic activity of Fe-modified bentonite in heterogeneous photo-fenton process. *Desalination and Water Treatment*, 162, 376-382.
- Kausar, A., Iqbal, M., Javed, A., Aftab, K., Bhatti, H. N. & Nouren, S. 2018. Dyes adsorption using clay and modified clay: a review. *Journal of Molecular Liquids*, 256, 395-407.
- Kavcı, E. 2021. Adsorption of Direct Red 243 dye onto clay: kinetic study and isotherm analysis. *Desalination and Water Treatment*, 212, 452-461.
- Khan, M. I. 2020. Adsorption of methylene blue onto natural Saudi Red Clay: isotherms, kinetics and thermodynamic studies. *Materials Research Express*, 7(5), 055507.
- Linh, H. X., Thu, N. T., Toan, T. Q., Huong, D. T., Giang, B. T., Ha, H. K. P., et al. 2019. Fast and effective route for removing methylene blue from aqueous solution by using red mud-activated graphite composites. *Journal of Chemistry*, 2019, 2858170.



- Manyangadze, M., Chikuruwo, N., Chakra, C., Narsaiah, T. Radhakumari, M. & Danha, G. 2020. Enhancing adsorption capacity of nano-adsorbents via surface modification: a review. *South African Journal of Chemical Engineering*, 31(1), 25-32.
- Mirza, N. R., Huang, R., Du, E., Peng, M., Pan, Z., Ding, H., et al. 2020. A review of the textile wastewater treatment technologies with special focus on advanced oxidation processes (AOPs), membrane separation and integrated AOP-membrane processes. *Desalination and Water Treatment*, 206, 83-107.
- Najafi, H., Farajfaed, S., Zolgharnian, S., Mirak, S. H. M., Asasian-Kolur, N. & Sharifian, S. 2021. A comprehensive study on modified-pillared clays as an adsorbent in wastewater treatment processes. *Process Safety and Environmental Protection*, 147, 8-36.
- Rahman, A., Urabe, T. & Kishimoto, N. 2013. Color removal of reactive procion dyes by clay adsorbents. *Procedia Environmental Sciences*, 17, 270-278.
- Rashid, R., Shafiq, I., Akhter, P., Iqbal, M. J. & Hussain, M. 2021. A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(8), 9050-9066.
- Rehman, M. S. U., Munir, M., Ashfaq, M., Rashid, N., Nazar, M. F. Danish, M., et al. 2013. Adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto red clay. *Chemical Engineering Journal*, 228, 54-62.
- Riaz, N., Sultan, M., Miyazaki, T., Shahzad, M. W., Farooq, M., Sajjad, U. et al. 2021. A review of recent advances in adsorption desalination technologies. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 128, 105594.
- Seow, T. W., Lim, C. K., Nor, M. H. M., Mubarak, M., Lam, C. Y., Yahya, A., et al. 2016. Review on wastewater treatment technologies. *International Journal of Applied Environment Science*, 11(1), 111-126.
- Shayegh, R. & Ghorbanpour, M. 2020. A new approach for the preparation of iron oxide-pillared bentonite as adsorbent of dye. *Desalination and Water Treatment*, 183, 404-412.
- Sivashankar, R., Sathya, A., Vasantharaj, K. & Sivasubramanian, V. 2014. Magnetic composite an environmental super adsorbent for dye sequestration—a review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 1, 36-49.
- Valenzuela Díaz, F. R. & Souza Santos, P. D. 2001. Studies on the acid activation of Brazilian smectitic clays. *Química Nova*, 24(3), 345-353.
- Wang, X., Cheng, H., Ye, G., Fan, J., Yao, F., Wang, Y., et al. 2022. Key factors and primary modification methods of activated carbon and their application in adsorption of carbon-based gases: a review. *Chemosphere*, 287, 131995.
- Yosofi, M. & Ghorbanpour, M. 2020. Optimum dioxide titanium nanoparticles in dioxide titanium/bentonite composite for sonophotocatalytic decolorization of methyl orange dye. *Journal of Environmental Science and Technology*, 21(12), 13-26. (In Persian)



This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

