

## حذف رنگزای آنیونی آبی اسیدی ۲۵ از آب آلوده با استفاده از تکه‌های سخت شده سیمان پرتلند

محمد حسین رسولی فرد<sup>۱</sup>، معصومه خانمحمدی<sup>۲</sup>، هدیه هاتفی<sup>۳</sup>، سیدمحمد مهدی دوست محمدی<sup>۴</sup> و اعظم حیدری<sup>۵\*</sup>

- ۱- استادیار شیمی کاربردی، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران
- ۲- دانشجوی کارشناسی شیمی کاربردی، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران
- ۳- دانشجوی کارشناسی شیمی کاربردی، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران
- ۴- کارشناس ارشد شیمی کاربردی، باشگاه پژوهشگران جوان، واحد زنجان، دانشگاه آزاد اسلامی، زنجان، ایران
- ۵- کارشناس ارشد شیمی کاربردی، دانشکده پزشکی، دانشگاه علوم پزشکی زنجان، زنجان، ایران

دریافت: آبان ۱۳۹۰، بازنگری: بهمن ۱۳۹۰، پذیرش: اردیبهشت ۱۳۹۱

**چکیده:** در مقاله حاضر، مقدار حذف رنگزای آنیونی آبی اسیدی ۲۵ (Acid Blue 25) از آب آلوده به وسیله تکه‌های سخت شده به دست آمده از ماده ساختمانی و ارزان قیمت سیمان پرتلند (Hardened Paste of Portland Cement, HPPC) مورد مطالعه قرار گرفته است. تصویرهای SEM تهیه شده از جاذب، سطح متخلخلی را نشان می‌دهد که برای به دام انداختن مولکول‌های رنگزا می‌تواند مناسب باشد. این جاذب با توجه به برتری‌هایی همچون فراوانی، ارزانی، کارایی مطلوب، سهولت به کارگیری و جداسازی آسان آن در پایان فرایند برای مطالعه انتخاب شده است. افزون بر آن، بررسی تأثیر عواملی مانند زمان تماس، غلظت اولیه رنگزا، مقدار جاذب و دما نیز انجام شد. نتیجه‌ها نشان دادند که با افزایش مقدار جاذب مصرفی، دما، زمان تماس و کاهش غلظت اولیه رنگزا، مقدار حذف رنگزا نیز افزایش می‌یابد. تکه‌های سخت شده سیمان می‌تواند به عنوان یک جاذب ارزان قیمت با کارایی مطلوب برای حذف رنگزای آبی اسیدی ۲۵ مورد استفاده قرار گیرد.

**واژه‌های کلیدی:** حذف رنگزای آبی اسیدی ۲۵، تکه‌های سخت شده سیمان پرتلند، تصفیه آب

### مقدمه

کاربرد آن، سهولت حلالت آن در آب به طور گسترده در صنایع نساجی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱ و ۲]. مقدارهای قابل توجهی از مواد رنگزای موجود در پساب‌های به دست آمده از صنایع چرم، رنگرزی، رنگ سازی، صنایع غذایی، آرایشی و غیره که به محیط زیست وارد می‌شوند، قابلیت تجزیه پذیری زیستی ندارند، دارای ذرات معلق و pH بالا بوده و به طور معمول دارای COD بالایی نیز هستند. از این رو، به آسانی با اعمال روش‌های رایج تصفیه پساب از بین نمی‌روند [۳ و ۴]. با توجه به وجود گوناگونی رنگزاهای مورد استفاده در صنایع، یافتن روشی که قادر به حذف کامل انواع

استفاده از انواع متفاوت مواد رنگزای سنتزی در کارخانه‌های نساجی منجر به تولید حجم بالایی از مواد سمی در طبیعت و به‌ویژه منابع آبی می‌شود. از چند دهه گذشته توجه و علاقه پژوهشگران نسبت به از بین بردن این مواد افزایش یافته است. رنگزاهای مورد استفاده در صنایع نساجی شامل انواع رنگزاهای آنیونی (اسیدی، مستقیم و راکتیو)، رنگزاهای کاتیونی (همه رنگزاهای بازی) و رنگزاهای غیرونی (پراکنده) است. رنگزاهای بازی و راکتیو به دلیل دارا بودن ویژگی‌های مناسبی همچون روشنی رنگ، فن ساده

مطالعات دیگر قابلیت این جاذب در خارج ساختن آرسنات از آب آلوده تا مقدار ۰/۹۵٪، آرسنیت تا حدود ۰/۸۸٪ و حذف فلئورید اضافی از محلول‌های آبی در سامانه ناپیوسته گزارش شده است [۸ و ۱۱]. افزون بر آن، با توجه به مطالعات گزارش شده در مورد مقدار حذف آرسنیک با سیمان پرتلند در مقایسه با جاذب‌های دیگری همچون تکه‌های آجر و زغال چوب مقدار حذف به ترتیب ۰/۹۵٪، ۰/۴۰٪ و ۰/۵۰٪ بوده است [۱۱]. با توجه به این که در کارهای قبلی تأثیر این جاذب بر حذف رنگزای بازی [۹ و ۱۰] انجام شده بود، در کار حاضر حذف رنگزای اسیدی بررسی می‌شود.

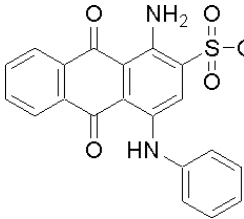
### بخش تجربی

مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

سیمان پرتلند مورد استفاده از فروشگاه‌های محلی (Urmia Cement Co) و رنگزای آبی اسیدی ۲۵ از شرکت Bezema تهیه شد. محلول‌های مورد نظر رنگزا از حل کردن آن در آب مقطر تهیه شد. ویژگی‌های رنگزای آبی اسیدی ۲۵ در جدول ۱ آمده است.

تجهیزات به کار رفته در این پژوهش عبارتند از دستگاه

جدول ۱ ویژگی‌های رنگزای آبی اسیدی ۲۵

Acid Blue 25	شاخص رنگ
1-amino-9,10-dihydro-9,10-dioxo-4-(phenylamino)-2-Anthracenesulfonic acid, monosodium salt	نام شیمیایی
	ساختار شیمیایی
602 nm	طول موج بیشینه
C <sub>20</sub> N <sub>2</sub> H <sub>13</sub> NaO <sub>5</sub> S	فرمول شیمیایی
416.39	جرم مولکولی (g.mol <sup>-1</sup> )

مواد رنگزا باشد، بسیار مشکل است، روش‌هایی که برای تصفیه پساب‌های رنگی استفاده می‌شوند شامل فرایندهای جذب سطحی، اکسایش-اوزونی‌شدن، روش‌های زیستی، انعقاد سازی-لخته سازی و روش‌های غشایی هستند. جذب سطحی روشی است که کارایی بالا و قابلیت اجرایی آسانی دارد. کربن فعال با وجود اینکه پرکاربرد بوده و از کارایی بالایی برخوردار است اما دارای معایبی همچون قیمت بالا و عدم بازیابی است. این محدودیت‌ها موجب جهت گیری پژوهش‌های فراوان بر استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت و قابل دسترس مانند مواد طبیعی شده است که باعث حذف فیزیکی آلاینده‌های متفاوت از پساب می‌شود و فرآورده‌های جانبی خطرناک نیز تولید نمی‌کند. مطالعاتی در مورد خاک‌های رسی، کیتین، جلبک‌های دریایی، پسماندهای کشاورزی، خاکستر آتشفشانی، لجن‌های هیدروکسید فلزی و لجن‌های فاضلابی در مقالات یافت می‌شود [۶]. در این مطالعه با استفاده از سیمان پرتلند، روشی ساده و ارزان برای حذف ماده رنگزای آبی اسیدی ۲۵ به عنوان یک رنگزای پرکاربرد در ایران به‌ویژه در صنایع نساجی ارایه شده است. سیمان پرتلند، ماده ساختمانی پودری شکل و ارزان قیمت است که دارای چهار جزء مهم، تری کلسیم سیلیکات، دی کلسیم سیلیکات، تری کلسیم آلومینات و تترا کلسیم آلومینوفریت است. به‌منظور تهیه سیمان آبیوشی شده، سیمان پرتلند به نسبتی با آب مخلوط می‌شود بلافاصله پس از مخلوط شدن سیمان با آب، تشکیل خمیری را می‌دهد که حفره‌های واقع بین ذرات سیمان مجاور یکدیگرند و به‌وسیله آب پر گشته‌اند. هنگام خشک کردن سیمان در دمای ۱۰۵ °C ذرات آب خارج شده و به این ترتیب حفره‌های بسیار ریز پراکنده‌ای در آن باقی می‌ماند که در حدود یک نهم حجم آن است. مزیت به‌کارگیری سیمان پرتلند بر جاذب‌های دیگر مربوط به عدم تولید لجن، فراوانی، دسترس پذیری و ارزانی آن است [۷ و ۸]. در مطالعات قبلی ما، جاذب سیمان پرتلند به‌عنوان یک جاذب ارزان قیمت و مؤثر برای حذف رنگزای‌های بازی مانند قرمز بازی ۴۶ تا حدود ۸۵٪ در سامانه ناپیوسته و نیز زرد بازی ۲ توسط سامانه پیوسته با بازده بیش از ۹۰ درصد به‌کار رفته است [۹ و ۱۰]. همچنین در

به منظور بررسی مقدار حذف رنگزا، با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis و محاسبه تغییرات غلظت باقی مانده محلول رنگزای آبی اسیدی ۲۵ از طریق منحنی کالیبراسیون جذب در برابر غلظت در طول موج ماکزیمم ۶۰۲ nm خوانده شد. جهت بررسی تأثیر عامل‌های متفاوت همچون زمان تماس، مقدار جذب مصرفی، غلظت اولیه رنگزا و دما با انتخاب شرایط پایه (غلظت محلول = ۲۰ ppm، مقدار جذب = ۰٫۵ g، دما = ۲۵ °C و pH = ۶٫۷) در یک حجم ۵۰ میلی لیتری و در مدت ۱۵ دقیقه آزمایش‌هایی طراحی شدند (شکل ۲). این زمان به این منظور انتخاب شد که تأثیر جذب بر حذف آلاینده برای پارامترهای مورد مطالعه محسوس‌تر باشد و قبل از به تعادل رسیدن جذب و جذب شونده بررسی شود. برای محاسبه درصد جذب از رابطه (۱) استفاده شد.

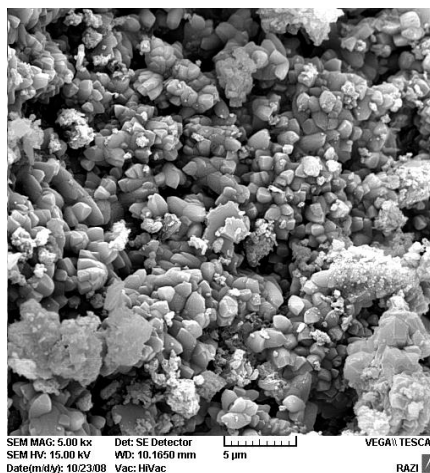
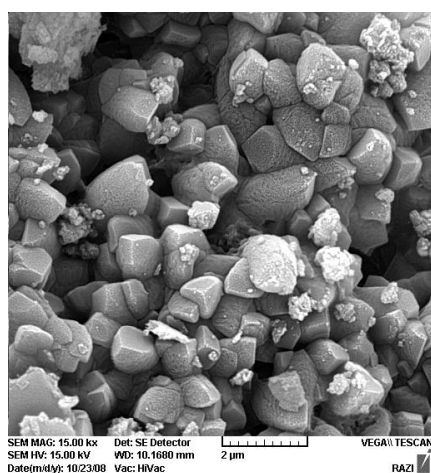
$$\text{درصد جذب} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

که در آن  $C_0$  بیانگر غلظت اولیه آلاینده (mg/l) و  $C_t$  غلظت آلاینده در لحظه  $t$  است. دور دستگاه همزن در تمام آزمایش‌ها برابر ۲۰۰ دور در دقیقه تنظیم شد.

اسپکتروفوتومتر (Shimadzu UV-160/Japan) برای اندازه‌گیری تغییرات غلظت رنگزا، همزن مغناطیسی (Heidolph MR 3001 K/Germany) و ترموستات (Lauda-RE 104).

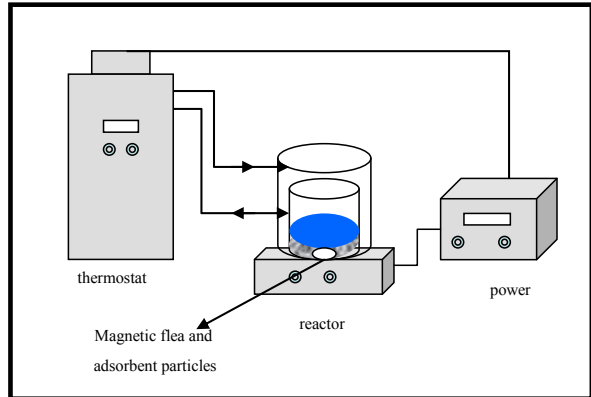
#### روش کار

مقداری از سیمان پرتلند را با آب مقطر مخلوط کرده (به نسبت ۱:۲) و خمیر به دست آمده (pH=۹) به مدت یک ماه جهت خشک شدن در مجاورت هوای محیط قرار داده شد. سپس خمیر سخت شده سیمان را خرد و ذرات دارای ابعاد تقریبی ۳ میلی‌متر جدا شد. به منظور جداسازی کلسیم هیدروکسید باقی مانده در ترکیب‌های آبدار کلوئیدی، جذب با آب مقطر شست‌وشو داده شد تا تغییرات pH به دست آمده از جذب در محلول نمونه به حداقل برسد. سپس نمونه در دمای ۱۱۰-۱۰۰ °C آون قرار داده شد تا آب موجود در حفره‌های سیمان نیز خارج و برای استفاده به عنوان جذب آماده شود. برای مشاهده سطح جذب، چگونگی و اندازه توزیع حفرات آن از نمونه‌های تهیه شده سیمان سخت شده پرتلند، تصویرهای میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) (VEGA//TESCAN (Czech Republic) تهیه شده است (شکل ۱).



شکل ۱ تصویرهای میکروسکوپی الکترونی روبشی سطح ذرات تکه‌های سخت شده سیمان پرتلند

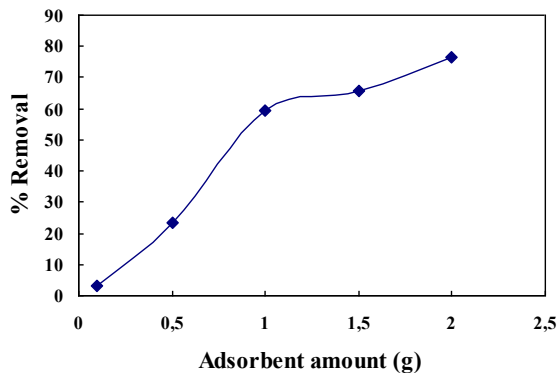
اسیدی ۲۵ در غلظت ثابت ۲۰ ppm از رنگزا،  $\text{pH} = 6.7$  و دمای اتاق در مدت ۱۵ دقیقه بررسی شد که نتیجه‌های به دست آمده در شکل ۴ آمده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش مقدار جاذب، درصد حذف رنگزا افزایش یافته است که به دلیل افزایش محل‌های جذبی موجود در سطح جاذب در مقابل مقادیر ثابت ملکول‌های رنگزاست. اما به تدریج به علت گرادپان غلظت بین جاذب و جذب شونده و عوامل‌هایی همچون طول مسیر نفوذ یا مقاومت در انتقال جرم، زمان تماس و مسدود شدن برخی از مسیرهای نفوذ و بی استفاده ماندن سطوح درونی حفره‌های موجود در جاذب، از کارایی جذب سطحی کاسته می‌شود [۱۲ و ۱۳].



شکل ۲ تصویر شماتیک آزمایش

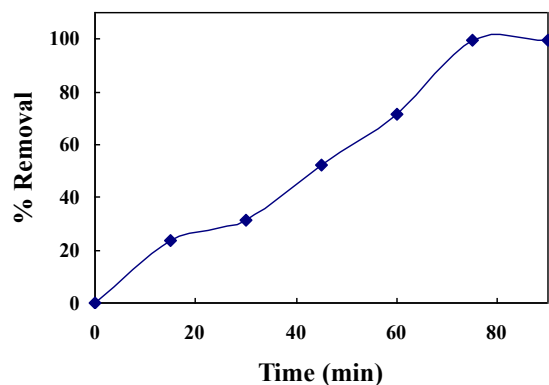
### نتیجه‌ها و بحث

بررسی تأثیر زمان تماس بر فرایند حذف رنگزای اسیدی ۲۵ تأثیر زمان تماس بر حذف آبی اسیدی ۲۵ در غلظت ثابت ۲۰ ppm از رنگزا به عنوان آلاینده، از ۰.۵ g جاذب،  $\text{pH}$  خنثی و دمای اتاق در مدت زمان‌های متفاوت در شکل ۳ نشان داده شده است. با افزایش زمان تماس، به دلیل افزایش برخورد ملکول‌های رنگزا با سطح جاذب، مقدار حذف بیشتر خواهد شد. به نظر می‌رسد که افزون بر وجود حفره‌ها و سطح تماس بیشتر، جایگاه‌های کاتیونی موجود در حفره‌ها و سطح جاذب در اثر برهمکنش‌های الکترواستاتیکی، مقدار حذف رنگزا را افزایش می‌دهد.



شکل ۴ بررسی تأثیر مقدار جاذب مصرفی بر فرایند حذف رنگزا

بررسی تأثیر غلظت اولیه رنگزا بر فرایند حذف رنگزای اسیدی ۲۵ به منظور بررسی اثر غلظت اولیه رنگزا بر مقدار حذف رنگزای آبی اسیدی ۲۵، آزمایش‌هایی در شرایطی با غلظت‌های اولیه رنگزا ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ ppm در حضور مقدار ثابتی از جاذب (۰.۵ g)،  $\text{pH} = 6.7$  خنثی و دمای  $25^\circ\text{C}$  در مدت ۱۵ دقیقه انجام شد که نتیجه‌های آن در شکل ۵ آورده شده است. همان‌طور مشاهده می‌شود با افزایش غلظت اولیه رنگزا مقدار حذف کاهش می‌یابد اگرچه مقدار جذب رنگزا به ازای واحد جرم جاذب افزایش می‌یابد. نتیجه‌های مشابهی به وسیله‌ی مال و همکاران در حذف رنگزای اورامین با خاکستر نیشکر و کربن فعال گزارش شده است. افزون بر آن، براساس گزارش کوات، تفکیک رنگزاهای اسیدی در محلول آبی منجر به تشکیل یون‌های آنیونی می‌شود که تمایل به



شکل ۳ بررسی تأثیر زمان تماس بر فرایند حذف رنگزا

بررسی تأثیر مقدار جاذب مصرفی بر فرایند حذف رنگزای اسیدی ۲۵ در این بخش تأثیر مقدار مصرفی جاذب بر حذف رنگزای آبی

### نتیجه گیری

نتیجه‌های به‌دست آمده از این مطالعه نشان داد که مقدار حذف رنگزا با افزایش مقدار جاذب مصرفی، دما، زمان تماس و کاهش غلظت اولیه رنگزا افزایش یافته و در شرایط پایه در مدت زمان تماس ۷۵ دقیقه به مقدار حذف بالایی رسیده است. تکه‌های سخت شده سیمان پرتلند با توجه به آسانی جداسازی آن در پایان فرایند، کارایی مناسب و ارزانی از قابلیت مطلوبی برای حذف رنگزا از آب آلوده برخوردار است. افزون بر آن امکان استفاده مجدد از پسماند جاذب بازیافتی پس از حرارت دادن و کلسینه کردن می‌تواند در کاهش آلودگی به‌دست آمده از پسماند جاذب مؤثر باشد. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی سیمان نیز نشان می‌دهد که وجود حفره‌های متعدد در سطح جاذب، آن را به عنوان جاذب انواع آلاینده‌ها مطلوب می‌سازد. افزون بر آن، در مطالعات آتی به بررسی این نوع جاذب اصلاح شده با مقدار تخلخل بالا برای آلاینده‌های دیگر پرداخته خواهد شد.

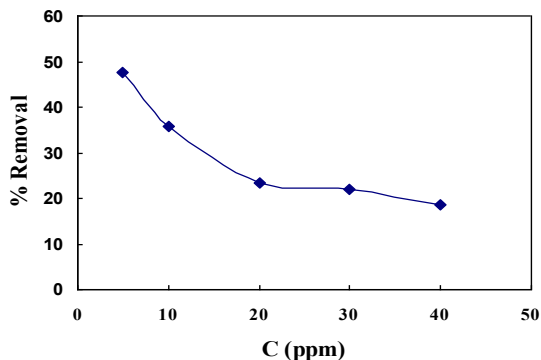
### سپاسگزاری

از مسؤولان محترم گروه شیمی به ویژه آزمایشگاه پژوهشی شیمی کاربردی دانشگاه زنجان سپاسگزاری می‌شود.

### مراجع

- [1] Karadag, D.; Akgul E.; Tok, S.; Erturk, F.; Kaya, M. A.; Turan, M.; J. Chem. Eng. Data, 52, 2436-2441, 2007.
- [2] K.Purkait, M.; Das Gupta, S.; De, S.; J. Env Manage. 76, 135-142, 2005.
- [3] Sarioglu, M.; Bali, U.; Bisgin, T.; Dyes Pigments. 74, 223-229, 2007.
- [4] Daneshvar, N.; Oladegaragoze, A.; Djafarzadeh, N.; J. Hazard. Mater. B. 129, 116-122, 2006.
- [5] Mounir, B.; Pons, M.N.; Zahraa, O.; Yaacoubi, A.; Benhammou, A.; J. Hazard. Mater. 148, 513-520, 2007.
- [6] Santos, S. C. R.; Boaventura, R. A. R.; Appl. Clay Sci. 42, 137-145, 2008.

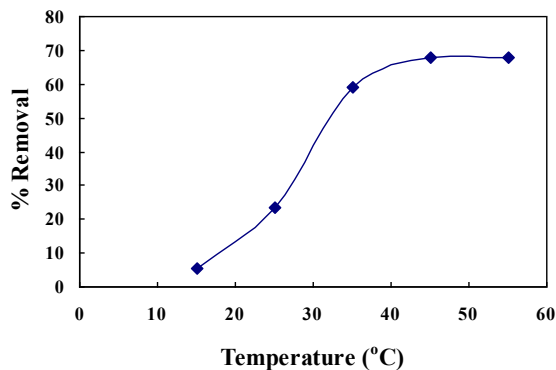
خودتجمعی دارند. بنابراین، به ذرات بزرگتری تبدیل می‌شوند که می‌توانند در حفره‌هایی در اندازه‌های مزره نفوذ کنند [۱۴ و ۱۵].



شکل ۵ بررسی تأثیر غلظت اولیه رنگزا بر فرایند حذف رنگزا

### بررسی تأثیر دما بر فرایند حذف رنگزای اسیدی ۲۵

دما یکی از پارامترهای مهم در فرایند جذب سطحی است. به منظور بررسی تأثیر افزایش دما بر حذف آبی اسیدی ۲۵ آزمایش‌هایی در دماهای ۱۵، ۲۵، ۳۵، ۴۵ و ۵۵ °C غلظت ثابت ۲۰ ppm رنگزا، ۰.۵ g از جاذب و  $\text{pH} = 6.7$  در مدت ۱۵ دقیقه انجام شد که نتیجه‌های آن در شکل ۶ نشان داده شده است. نتیجه‌های به‌دست آمده بیانگر افزایش مقدار جذب با افزایش دماست که دلالت بر گرماگیر بودن فرایند دارد. این عمل می‌تواند به علت افزایش اندازه حفرات جاذب و نیز افزایش برخوردهای مؤثر بین مولکول‌های جذب شونده و جاذب باشد [۱۶ و ۱۷].



شکل ۶ بررسی تأثیر دما بر فرایند حذف رنگزا

- [7] Czernine, W.; Cement chemistry and physics for civil engineers, Lockwood, London, 1962.
- [8] Kagne, S.; Jagtap, S.; Dhawade, P.; Kamble, S. P.; Devotta, S.; Rayalu, S. S.; J. Hazard. Mater. 154, 88-95, 2008.
- [9] Saadatjou, N.; Rasoulifard, M. H.; Heidari, A.; J. Color. Sci. Tech. 221-226, 2009 (Persian).
- [10] Rasoulifard, M. H.; Haddai Esfahlani, F.; Mehrizadeh, H.; Sehati, N.; Environ. Technol. 31, 277- 284, 2010.
- [11] Kundu, S.; Kavalakatt, S. S.; Pal, A.; Ghosh, S. K.; Mandal, M.; Water Res. 38, 3780-3790, 2004.
- [12] Garg, V. K.; Gupta, R.; Yadav, A.B.; Kumar, R.; Bioresource Technol. 89, 121–124, 2003.
- [13] Nandi, B. K.; Goswami, A.; Purkait, M. K.; J. Hazard. Mater. 161, 387-395, 2009.
- [14] Mall, I. D.; Srivastava, V.C.; Agarwal, N. K.; J. Hazard. Mater; 143, 386-395, 2007.
- [15] Coates, E.; J. Soc. Dyers Colour. 85, 355–368, 1969.
- [16] Karagozoglu, B.; Tasdemir, M.; Demirbas, E.; Kobya, M.; J. Hazard. Mater. 147, 297–306, 2007.
- [17] Namasivayam, C.; Yamuna, R. T.; Chemosphere. 30, 561–578, 1995.

## Removal of anionic dye acid blue 25 from contaminated water by hardened paste of portland cement as a low-cost adsorbent

M.H. Rasoulifard<sup>1</sup>, M. Khanmohammadi<sup>2</sup>, H. Hatefi<sup>3</sup>, S.M.M. Doust-Mohammadi<sup>4</sup> and A. Heidari<sup>5,\*</sup>

1. Assistant Prof. of Applied Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Zanjan, Zanjan, Iran
2. B.Sc. student in Applied Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Zanjan, Zanjan, Iran
3. B.Sc. student in Applied Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Zanjan, Zanjan, Iran
4. M.Sc. in Applied Chemistry, Young Researchers Club, Zanjan Branch, Islamic Azad University, Zanjan, Iran
5. M.Sc. in Applied Chemistry, School of Medicine, Zanjan University of Medical Sciences, Zanjan, Iran

Received: December 2011, Revised: February 2012, Accepted: May 2012

**Abstract:** The present study was carried out to investigate the efficiency of removal of anionic dye Acid Blue 25 (AB 25) from contaminated water by making use of hardened paste of Portland cement (HPPC) as a constitutional and low-cost material. The SEM images of the adsorbent show a porous surface that can trap the dye molecules. HPPC has been selected as the adsorbent because of its main advantages such as abundant availability, low-cost, good efficiency, technical feasibility, and simple separation of the sludge in end of the process. Investigation of the variables, such as contact time, initial dye concentration, adsorbent dosage and temperature shows that removal of AB 25 increases with increasing adsorbent dosage, temperature, contact time, and a decrease in the initial dye concentration. Based on our experimental results, it could be concluded that HPPC is an efficient and economical adsorbent for AB 25 removal.

**Keywords:** Acid Blue 25 removal, Hardened paste of Portland cement, Water treatment