



دانشگاه گوار، دانش و منابع محیط زیست

نشریه حفاظت و بهره‌برداری از منابع طبیعی

جلد ششم، شماره دوم، ۱۳۹۶

<http://ejang.gau.ac.ir>

DOI: 10.22069/ejang.2019.11834.1330

## حذف رنگزای آنیونی کنگورد از پساب‌های صنعتی با استفاده از نانومواد

\*حسن رضائی<sup>۱</sup> و آسیه رضوی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup>استادیار گروه محیط‌زیست، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، آکاشناس ارشد محیط‌زیست

تاریخ دریافت: ۹۵/۶/۲۸؛ تاریخ پذیرش: ۹۶/۲/۱

### چکیده

**سابقه و هدف:** رنگ‌های پایدار آلی از آلاینده‌هایی هستند که به‌رغم ماهیت سمی و پایداری بسیار زیاد در پساب‌های صنعتی، به‌طور گسترده در صنایع مختلف استفاده می‌شوند. از این‌رو، حذف این گونه ترکیبات سمی از پساب صنایع قبل از ورود به منابع آب پذیرنده امری مهم به‌نظر می‌رسد. بین روش‌های مختلف برای تصفیه، جذب سطحی روشی مؤثر برای تصفیه آب و پساب است. این فرآیند به‌دلیل سادگی و سهولت در طراحی برای رنگبری پساب‌های رنگی به‌طور گسترده استفاده می‌شود. کاربرد نانومواد در تصفیه پساب‌های رنگی توجه زیادی را در سال‌های اخیر به خود جلب کرده است. در این مطالعه هدف بررسی قابلیت نانومواد در جذب رنگزای آنیونی کنگورد است.

**مواد و روش‌ها:** این پژوهش از نوع مروری بوده که به روش کتابخانه‌ای و با استفاده از مدارک و سوابق موجود است، که پیشرفت‌های اخیر در استفاده از نانومواد جهت حذف کنگورد از پساب‌ها را بیان می‌کند؛ علاوه بر این، مکانیسم‌های جذب خاص، پیشرفت‌ها به‌خصوص برای افزایش ظرفیت جذب، ایزوترم‌ها و سنتیک‌های جذب برای هر یک از نانومواد بحث شده است.

**یافته‌ها:** اگرچه نانومواد و کربن فعال هر دو به شکل قابل‌ملاحظه‌ای مساحت سطح بالا دارند، برخی از نانوموادها دو مزیت عمده بر کربن فعال به‌عنوان جاذب دارا می‌باشند: آن‌ها می‌توانند به آسانی با یک هزینه کمتر و مقادیر کوچک‌تر مورد نیاز برای حذف مؤثر آلاینده‌ها سنتز شوند.

**نتیجه‌گیری:** بررسی‌ها نشان داد که نانومواد می‌توانند به شکل مؤثر برای تصفیه پساب‌های حاوی رنگ آزوی آنیونی کنگورد استفاده شوند.

**واژه‌های کلیدی:** پساب‌های رنگی، جذب، کنگورد، نانومواد

\* مسئول مکاتبه: hassanrezaei1979@gmail.com

## مقدمه

امروزه حفظ منابع آب، یعنی حیاتی‌ترین ماده‌ای که بشر به آن نیاز دارد به‌طور فزاینده‌ای مورد توجه مجامع مختلف بین‌المللی قرار گرفته است. رشد روزافزون جمعیت و در نتیجه بهره‌برداری بیش از حد از منابع محدود آب از یک طرف و آلوده شدن آن‌ها به سبب فعالیت‌های گوناگون زیستی، کشاورزی و صنعتی بشر از طرف دیگر، همگی دست‌به‌دست همدیگر داده و زنگ خطر بحران آب را در سال‌های آینده به صدا در آورده است (۲۹).

رنگ‌ها یکی از اصلی‌ترین و مهم‌ترین آلاینده‌ها هستند که در صنایع مختلف به‌منظور رنگ‌آمیزی محصولات مرتبط استفاده می‌شوند. بنابراین مقدار قابل‌توجهی آلودگی ناشی از مواد رنگی حاصل از رهائش وسیع آن‌ها در پساب‌ها تولید می‌شود. حضور این رنگ‌ها در آب حتی در غلظت‌های بسیار پایین نامناسب است و آلودگی‌های وسیع محیط زیستی را سبب می‌شود (۵). کنگورد یک رنگ آزیونی بر پایه بنزیدین، با یک ساختار شیمیایی پیچیده، توانایی تجزیه پذیری محدود، پایدار در برابر نور و دارای حلالیت بالا در محلول‌های آبی است که به‌طور گسترده در پساب صنایع مختلف از جمله نساجی، چاپ، رنگرزی، کاغذ، پلاستیک، لاستیک و غیره تولید می‌شود (۱۲). کنگورد در پزشکی و در تشخیص آمیلوئیدز به‌عنوان یک معرف استفاده می‌شود؛ زیرا این رنگ از قرمز-قهوه‌ای در یک محیط بازی به آبی در یک محیط اسیدی تبدیل می‌شود. این رنگ همچنین برای اندازه‌گیری اشعه گاما استفاده می‌شود به‌طوری‌که رنگ آن با شدت تابش کاهش می‌یابد. علاوه بر این، از آن به‌عنوان یک رنگدانه برای رنگ آمیزی پنبه استفاده می‌شود. علی‌رغم مصارف گوناگون آن کنگورد محرک پوست و چشم است و

باعث مشکلات تنفسی، تهوع، استفراغ، اسهال، لخته‌شدن خون و خواب آلودگی می‌شود. این رنگ همچنین سبب واکنش‌های آلرژیکی، متابولیزه شدن بنزن و سرطان‌زایی آشکار در انسان می‌شود. از این‌رو، حذف کنگورد پیش از مخلوط کردن آن با هر منبع آبی بسیار مهم است (۳۱).

روش‌های متعددی از جمله اکسایش، انعقاد، تصفیه بیولوژیکی و فرآیندهای غشایی برای کنترل آلودگی رنگ به‌کار گرفته می‌شود. روش‌های مزبور دارای نقاط ضعفی مانند هزینه‌های زیاد، تولید لجن و پیچیدگی فرآیند تصفیه هستند که از لحاظ زیست‌محیطی و اقتصادی توجیه‌پذیر نیستند (۵). از میان این روش‌ها، جذب سطحی به‌دلیل سادگی، راندمان بالا، قیمت پایین‌تر و در دسترس بودن شمار زیادی از جاذب‌ها توجه زیادی را به خود جلب کرده است (۱۵). جذب سطحی فرآیند تجمع مواد در فصل مشترک بین دو فاز است. موادی که ترکیبات شیمیایی روی آن‌ها جذب می‌شوند، جاذب و ترکیباتی که جذب می‌شوند (مانند مواد آلاینده) جذب‌شونده نامیده می‌شوند (۲۵). در طول فرآیند جذب سطحی، مولکول‌های حل‌شونده از محلول خارج شده و به‌وسیله جاذب، جذب می‌شوند. بخش زیادی از مولکول‌ها روی سطح تخلخل‌های جاذب، جذب شده و به مقدار نسبتاً کم‌تری روی سطح بیرونی ذره، جذب می‌شوند. انتقال جذب‌شونده از محلول روی جاذب تا زمانی ادامه می‌یابد که غلظت حل‌شونده باقی‌مانده در محلول با غلظت حل‌شونده جذب شده به‌وسیله جاذب در حال تعادل باشد. زمانی که تعادل برقرار شود، انتقال جذب‌شونده متوقف می‌شود. تعادل جذب سطحی به مفهوم دینامیکی زمانی برقرار می‌شود که سرعت جذب جزء جذب شده روی سطح، برابر با سرعت واجذب آن باشد (۱۸).

طی پژوهشی نانوکامپوزیت نانولوله‌ها کربن/ اکسیدهای فلزی ترکیبی (Mg (Al) O) برای حذف کنگورد بررسی شدند. بررسی‌های FTIR نشان داد که سطح نانوتیوپ‌های کربن (CNT) آماده شده با گروه‌های حاوی اکسیژن فراوان بدون اصلاح بیش‌تر عامل‌دار شدند. نتایج نشان داد که pH ابتدایی محلول و مقدار جاذب اثر مهمی روی خاصیت جاذب نانوکامپوزیت‌های نانولوله‌های کربن/ اکسیدهای فلزی ترکیبی دارند. ایزوترم جاذب در این فرآیند از مدل لانگمویر پیروی می‌کند (۳۴). میسرا و همکاران (۲۰۱۰) در پژوهشی نانولوله‌های چند دیواره را به روش نشست شیمیایی بخار، سنتز و پس از خالص‌سازی به روش اکسیداسیون و اسیدشویی آن را توسط اسید نیتریک غلیظ عامل‌دار کردند و قابلیت جاذب رنگزاهای کنگورد، زرد طلایی MR و راکتیو سبز HE4BD را مورد بررسی قرار دادند. نتایج طیف‌سنجی فوریه زیر قرمز (FTIR) نمونه، وجود گروه‌های عاملی  $C=C$ ،  $C=O$ ،  $CH_2$  و  $OH$  بر سطح نانولوله‌های کربنی را اثبات کرد. گروه‌های عاملی مذکور موجب آب‌دوستی نانولوله‌های کربن شده و ممکن است به‌عنوان مکان‌هایی برای جاذب رنگزاهای عمل کنند. قطر داخلی و خارجی نانولوله‌ها به‌ترتیب، در محدوده ۵-۱۰ nm و ۴۰-۵۰ nm قرار دارد. مساحت سطح جاذب  $91/96 \text{ m}^2/\text{g}$  و حجم حفرات برابر با  $0/22 \text{ cm}^3/\text{g}$  گزارش شد (۲۳). در (جدول ۱) ظرفیت جاذب نانولوله‌های کربن در مقایسه با دیگر جاذب‌ها نمایش داده شده که همه دلایلی بر کارآمد بودن این جاذب در حذف رنگزاهای مذکور است.

یکی از مؤثرترین مواد برای جذب رنگ، کربن فعال است. از آنجایی که احیای آن هزینه‌بر و گران است همواره پژوهشگران را بر آن داشته که به دنبال جاذب‌های ارزان‌قیمت با پتانسیل جذب بالا باشند (۳۲). اخیراً نانوذرات به‌دلیل داشتن مساحت سطحی زیاد و خواصی هم‌چون استحکام یا افزایش مقاومت حرارتی یا شیمیایی و نیز افزایش جذب توجه زیادی را در حذف آلاینده‌ها در محلول‌های آبی به خود جلب کرده‌اند. هدف از پژوهش حاضر بررسی قابلیت نانوموادهای مختلف در حذف رنگ آنیونی کنگورد از محلول‌های آبی به‌عنوان جایگزینی برای کربن فعال است.

**نانومواد:** نانومواد به ذراتی گفته می‌شود که در محدوده اندازه بین ۱-۱۰۰ nm قرار گرفته باشند. اهمیت نانومواد به جهت قدرت، وجود مکان‌های فعال و تراکم پایین آن‌ها است. نانومواد کاربردهای گسترده‌ای در ذخیره‌سازی داده‌های نوری، سنسورها، مصالح ساختمانی روشن و بادوام و تصفیه پساب‌ها دارند (۳۲). نانوموادها به‌عنوان جاذب به‌دلیل دارا بودن مزیت‌هایی از جمله دارا بودن مساحت سطح زیاد، نسبت سطح به حجم بالاتر و عدم وجود و یا پایین بودن مقاومت نفوذ داخلی توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده‌اند (۲۲).

**نانومواد کربنی:** گرافیت جزء اصلی نانومواد کربنی است. این نانومواد دارای پیوندهای کوالانسی قوی بین مولکول‌های کربن خالص هستند و به‌طور معمول ویژگی‌های مکانیکی و حرارتی قوی را از خود نشان می‌دهند. نانومواد کربنی از مواد خام هیدروکربنی آلی از جمله متان و استیلن سنتز می‌شوند (۳۲). در ادامه نانولوله‌های کربن به‌عنوان نمونه بررسی می‌شوند.

جدول ۱- مقایسه ظرفیت جذب‌های مختلف با نانولوله‌های کربنی چند دیواره عامل‌دار شده (۲۳).

**Table 1. Comparison of different adsorbent capacity with functionalized multi-walled carbon nanotubes (23).**

ظرفیت جذب (mg/g) Absorption capacity (mg/g)	رنگزا Colorful	جاذب Adsorbent
44	کنگورد Congo red	ضایعات هیدروکسید Fe (III)/Cr(III) hydroxide losses (Fe (III) / Cr (III))
12	کنگورد Congo red	خاکستر بادی باگاس Bagasse fly ash
7	کنگورد Congo red	گل قرمز فعال Active red flower
153	اسید قرمز ۱۱۴ Red acid 114	پوست دانه کتان فعال Active cotton linseed skin
148	کنگورد Congo red	نانولوله‌های کربنی چند دیواره Multiwall carbon nanotubes
116	راکتیو زرد ۱۵ Yellow Reactive 15	کربن فعال Activated carbon
86.9	راکتیو قرمز ۳۶ Yellow Reactive 15	کربن فعال شلتوک برنج Activated carbon Rice Husk
56.5	اسید زرد ۲۳ Yellow acid 23	کربن فعال تجاری Commercial activated carbon
151.5	اسید زرد ۱۷ Yellow acid 23	آلونیت کلسینه Alunite Calcinea
141	زرد طلایی MR Golden golden MR	نانولوله‌های کربنی چند دیواره Multiwall carbon nanotubes
75.1	سبز بازی ۴ Green Game 4	مواد کربنی Carbon materials
4	سبز بازی ۴ Green Game 4	گرد نیشکر Round Sugarcane
149.4	سبز بازی ۴ Green Game 4	فیبر تنه درخت روغن پالم Palm oil tree trunk fiber
152	راکتیو سبز HE <sub>4</sub> BD reactive green HE <sub>4</sub> BD	نانولوله‌های کربنی چند دیواره Multiwall carbon nanotubes

فیزیکی اصلی برای حذف رنگ می‌شود (۳۲). امروزه، نانواکسید تیتانیوم، نانواکسید روی، نانواکسید منیزیم و غیره برای حذف رنگ بررسی شدند.

هو و همکاران (۲۰۱۰) کارایی جذب رنگزای کنگورد را در مدت ۳۰ دقیقه بر نانواکسید MgO دارای صفحه قطبی (۱۱۱) به ضخامت ۳ تا ۵ nm با سطح ویژه  $198 \text{ m}^2/\text{g}$  را با پودر MgO تهیه شده به

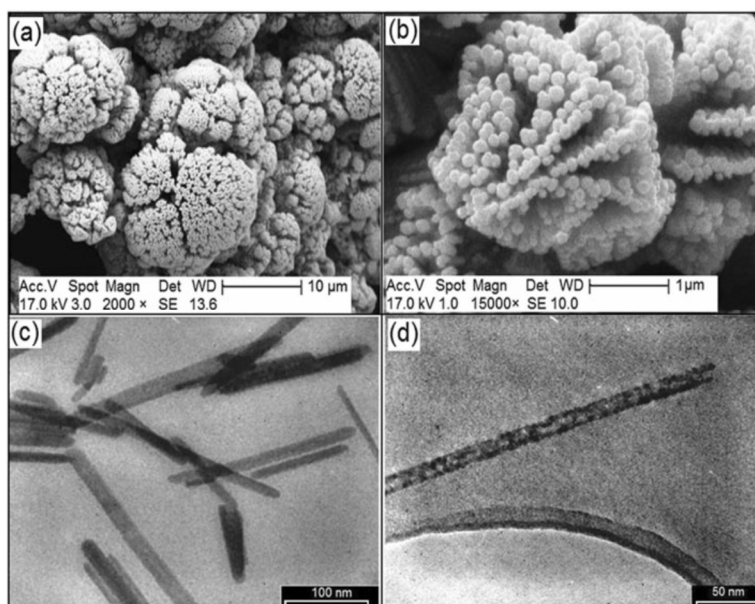
نانو مواد فلزی: نانو مواد فلزی یک عنصر فلزی را به‌عنوان یکی از ترکیبات در ساختار خود دارند. این فلزات متعلق به گروه‌های متفاوتی در جدول تناوبی هستند و دارای خصوصیات فیزیکی و شیمیایی و همچنین مکانیسم‌های جذب متفاوتی هستند. برخی از آن‌ها از جمله نانواکسید تیتانیوم دارای ساختارهای مورفولوژیکی و فیزیکی است که سبب مکانیسم

فائدی و همکاران (۲۰۱۲) با مقایسه کارایی جذب کنگورد توسط سه جاذب جدید شامل نانوذرات پالادیم، نقره و نانومیله‌های اکسید روی بارگیری شده روی کربن فعال نشان دادند که تعادل جذب بعد سپری شدن ۲۰ دقیقه از زمان تماس برای نانوذرات پالادیم بارگیری شده روی کربن فعال، ۱۵ دقیقه از زمان تماس برای نانوذرات نقره بارگیری شده روی کربن فعال و ۱۰ دقیقه برای نانومیله‌های اکسید روی بارگیری شده روی کربن فعال به دست آمد. علاوه بر این، تمام جاذب‌ها در فرآیند جذب از ایزوترم جذب لانگمویر پیروی می‌کنند. که این نشان‌دهنده تک‌لایه‌ای بودن فرآیند جذب است. توانایی و اهمیت این جاذب‌های جدید به دلیل توانایی بالاتر و رسیدن به تعادل در مدت زمان کمتر است (۱۰). تجردی و همکاران (۲۰۱۳) جذب رنگزای کنگورد را توسط نانو ساختارهای گل کلم مانند CdO که با استفاده از روش‌های مکانیکی و شیمیایی سنتز شده بودند را بررسی کردند و نشان دادند که این ساختارهای تشکیل شده از نانولوله‌ها و نانو تیوپ‌ها با داشتن محل تماس و مساحت سطح زیاد به‌عنوان یک جاذب قابل قبول کارایی بالایی در حذف این رنگ سمی دارند. این امر می‌تواند ناشی از سایت‌های سطحی زیاد و واکنش‌های قوی باشد. بررسی‌های سنتیکی و ایزوترمی نشان داد که این فرآیند مطابقت خوبی با مدل سنتیک شبه‌مرتبه دوم و ایزوترم جذب لانگمویر دارد. حداکثر جذب با استفاده از مدل جذب لانگمویر در دمای اتاق و pH خنثی  $588/24 \text{ mg/g}^{-1}$  به دست آمد (۳۱). (شکل ۱) تصاویر SEM<sup>۱</sup> و TEM<sup>۲</sup> ساختار گل کلم مانند CdO را نشان می‌دهد.

روش مرسوم تجزیه نیترات منیزیم و نیز کربن فعال با مساحت سطح ویژه به ترتیب ۳۰ و  $1500 \text{ m}^2/\text{g}$  مورد مقایسه و بررسی قرار دادند. نتایج بیانگر جذب مطلوب‌تر نانو صفحات بودند. به طوری که حداکثر توانایی جذب کنگورد در مدت مذکور به  $\text{mg/g}$   $131/3$  رسید در صورتی که برای MgO تهیه شده به روش مرسوم و کربن فعال به ترتیب، به  $61/9$  و  $17/7$  میلی‌گرم بر گرم رسید (۲۰). فرآیند جذب کنگورد از محلول‌های آبی بر روی نانوذرات اکسید مس چندوجهی با سطوح زبر که با استفاده از روش رسوب‌گذاری شیمیایی سنتز شده بودند توسط شو و همکاران (۲۰۱۵) بررسی شد. بررسی‌های تعادل و سنتیک نشان داد که فرآیند جذب به ترتیب از ایزوترم جذب فروندلیچ و مدل سنتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند. حداکثر ظرفیت جذب در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد  $399.04 \text{ mg/g}^{-1}$  بود. علاوه بر این، ارزیابی پارامترهای ترمودینامیکی از جمله انرژی آزاد گیبس، آنتالپی و آنتروپی نشان داد که فرآیند جذب روی اکسیدمس ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) فرآیندی شیمیایی، خود به خودی و گرماگیر است. جاذب  $\text{Cu}_2\text{O}$  بدون این که ظرفیت جذب آن کاهش قابل ملاحظه‌ای پیدا کند قابلیت احیا و استفاده مجدد را دارد (۳۰). نتایج مطالعه پال و دب (۲۰۱۴) در حذف رنگزای کنگورد بر روی نانوذرات سکه (نانوذرات نقره و طلا) پوشیده شده با کربن فعال، نشان داد زمان تعادل مستقل از غلظت اولیه کنگورد است و درصد حذف با افزایش زمان تماس افزایش می‌یابد. تعادل جذب بعد سپری شدن ۲۷۰ دقیقه از زمان واکنش به دست آمد. بررسی‌های ایزوترمی و سنتیکی نشان داد که فرآیند جذب از ایزوترم جذب فروندلیچ و سنتیک شبه‌مرتبه اول پیروی می‌کند. بررسی‌های واجذب هم قابلیت احیا و استفاده مجدد و مؤثر از جاذب را تأیید می‌کند (۲۶).

1- Scanning electron microscopy

2- Transmission Electron Microscopy



شکل ۱- ساختار گل کلم مانند CdO. (a و b) تصاویر SEM، (c و d) تصاویر TEM (۳۱).

Figure 1. Structure of Cauliflower like CdO (a and b) SEM images, (c and d) TEM images (31).

نشان داد. به لحاظ سنتیکی پدیده جذب از معادله شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند همچنین نتایج بررسی‌های تعادل نشان داد که هر دو مدل لانگمویر و رادلیچ-پیترسون داده‌های آزمایش را توضیح می‌دهند. بررسی پارامترهای ترمودینامیکی از جمله انرژی آزاد گیس ( $1 \text{ kg/mol}^{-1}$  تا  $-20.78$ ) و آنترپی ( $1 \text{ kg/mol}^{-1}$  تا  $-105.59$ ) گویای این مطلب است که فرآیند جذب فرآیندی خود به خودی و گرمازا است. از این‌رو، هر دو مخلوط اکسید کلسیم و آهن (CaIMO)، مخلوط اکسید آهن و کلسیم (ICaMO) به لحاظ اقتصادی مواد مقرون به صرفه‌ای برای حذف رنگزای کنگورد از محلول‌های آبی هستند (جدول ۲) مقایسه ظرفیت جذب این دو جاذب را با جاذب‌های دیگر نشان می‌دهد. طبق (جدول ۲) نانوذرات (CaIMO) و (ICaMO) در مقایسه با سایر جاذب‌ها دارای بالاترین میزان جذب هستند (۸).

در پژوهشی بهومیک و همکاران (۲۰۱۵) از نانوفیبرهای کامپوزیت پلی‌آنیلین/ آهن برای حذف رنگ کنگورد استفاده کردند. نتایج آزمایش‌ها تجزیه کامل  $50 \text{ mg/l}$  کنگورد را بعد از سپری شدن ۵ دقیقه از زمان واکنش نشان داد. علاوه بر این، کارایی تجزیه کنگورد با کاهش غلظت اولیه و pH، افزایش یافت در حالی که، کارایی تجزیه با کاهش مقدار کامپوزیت نانوفیبرها کاهش یافت. به لحاظ سنتیکی واکنش از مدل سنتیک شبه مرتبه اول پیروی می‌کند (۴). دبناس و همکاران (۲۰۱۴) با بررسی حذف کنگورد توسط آگلومره‌های نانوکریستالی مخلوط اکسید کلسیم- آهن و اکسید آهن- کلسیم نشان دادند که کارایی حذف کنگورد وابسته به دما است به طوری که با افزایش دما کارایی جذب کاهش می‌یابد. علاوه بر این قدرت یونی روی حذف کنگورد از محلول‌های آبی تأثیرگذار است؛ این در حالی است که NaCl یک تأثیر مثبت و  $\text{NaHCO}_3$  یک اثر مثبت را روی کارایی حذف

جدول ۲- مقایسه ظرفیت جذب (CaIMO) و (ICaMO) با جاذب‌های دیگر (۸).

**Table 2. Comparison of absorption capacity (CaIMO) and (ICaMO) with other adsorbents (8).**

ظرفیت جذب لانگمویر (mgg <sup>-1</sup> ) Langmuir absorption capacity (mgg <sup>-1</sup> )	محدوده غلظت (mgL <sup>-1</sup> ) Concentration range (mgL <sup>-1</sup> )	pH	جاذب Adsorbent
31.25	30-5	7	گرده چوب اکالیپتوس Eucalyptus wood pollen
16.58	50-1	6	نانوگویی‌های توخالی Zn-Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Nanoparticles of Zn-Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> hollow balls
498	1000-100	7	نانو کامپوزیت‌های اکسید آهن و آلومینیوم Iron oxide & Aluminum oxide nanocomposites
769	400	بدون pH بهینه Without optimal pH	کامپوزیت کیتوسان / هیدروکسی آپاتیت Composite Chitosan / Hydroxyapatite
227.27	-	9-5	بتونیت اصلاح شده با CaCl <sub>2</sub> Modified bentonite CaCl <sub>2</sub>
35.7	200-2	6	پودر چوب جوت Jute wood powder
208.33	60-20	5.9	نانوذرات مگهمیت (Maghemite nanoparticles)
250.53	600-25	8	مخلوط اکسید کلسیم و آهن (CaIMO) Calcium and Iron Oxide Mix (CaIMO)
212.24	600-25	8	مخلوط اکسید آهن و کلسیم (ICaMO) Iron Oxide and Calcium Mix (ICaMO)

بارگیری شده روی کربن فعال (Ni-ZnS-NP-AC) و نانوذرات پالادیم بارگیری شده روی کربن فعال (Pd-NP-AC) را برای حذف کنگورد از محلول‌های آبی مقایسه و بررسی کردند. مقدارهای بهینه به ترتیب برابر ۰/۳ g (Ni-ZnS-NP-AC) و ۰/۴ g (Pd-NP-AC) در pH ۳ و ۲ بعد از ۲۲ و ۲۶ دقیقه اختلاط بود. داده‌های ایزوترم جذب هم به شکل مؤثری مرتبط با ایزوترم جذب لانگمویر با حداکثر ظرفیت جذب تک‌لایه‌ای ۲۸۶ و ۱۲۶/۶ میلی‌گرم بر گرم در دمای اتاق به ترتیب برای Ni-ZnS-NP-AC و Pd-NP-AC بود. بررسی‌های همبستگی بین زمان و میزان جذب نشان داد که جذب کنگورد روی هر دو جاذب همزمان از سنتتیک

به منظور جذب رنگزای کنگورد از محلول‌های آبی، گو و همکاران (۲۰۱۴) رفتار جذبی کنگورد را روی نانولوله‌های TiO<sub>2</sub> بررسی کردند. آزمایش‌های جذب نشان داد که تعادل جذب کنگورد و کاتالیست به سرعت طی ۱۰ دقیقه حاصل شد و سنتتیک جذب مطابق با مدل سنتتیک شبه‌مرتبه دوم است. به علاوه نفوذ درون ذره‌ای گام تعیین‌کننده در کل فرآیند جذب نبود و فرآیند جذب یک فرآیند شیمیایی است. معادله تمکین با ضریب همبستگی ۰/۹۹۸ متناسب با رفتار جذب از بین معادله‌های ایزوترمی بیش‌ترین رضایتمندی را نشان داد (۱۳). احمدی و همکاران (۲۰۱۵) کارایی نانوذرات دوپه شده سولفید روی نیکل

غلظت فتوکاتالیست افزایش یافت (۷). جانی‌تبار و درزی (۱۳۸۹) نانو ذرات  $TiO_2$  دوپه شده با  $La^{+3}$  با روش سل-ژل و با استفاده از ماده‌های اولیه  $TiCl_4$  و  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  به منظور استفاده در واکنش‌های فتوکاتالیکی سنتز و جهت حذف رنگ کنگورد در مقایسه با  $TiO_2$  تجاری در پرتو فرابنفش و مرئی استفاده کردند. نتایج نشان داد که  $TiO_2$  دوپه شده با  $La^{+3}$  کارایی فتوکاتالیکی بسیار بالاتری در حذف رنگ در محدوده نور مرئی دارد و ۸۸٪ رنگ با استفاده از  $TiO_2$  دوپه شده با  $La^{+3}$  در مدت زمان ۱۱۰ دقیقه حذف گردید (۲۱).

**نانومواد مغناطیسی:** به دلیل اهمیت مغناطیس در کاربرد نانومواد، نانومواد با ویژگی‌های مغناطیسی به‌طور جداگانه از دیگر نانو مواد فلزی طبقه‌بندی می‌شوند. هنگام استفاده از ستون‌های جذب برای تصفیه پساب‌های رنگی ممکن است برخی از جاذب‌ها از طریق پساب‌های تصفیه‌شده در محیط جریان یابند و این امر منجر به مشکل جدی به‌خصوص برای نانوموادها می‌شود و هدف از تصفیه پساب‌های رنگی را با شکست مواجهه می‌کند. علاوه بر این، برای حفظ کارایی جذب جاذب‌ها باید پس از استفاده دوباره احیا شوند. یکی از اقتصادی‌ترین روش‌ها برای جداسازی جاذب از پساب تصفیه‌شده ایجاد یک میدان مغناطیسی خارجی است. برای اثبات ویژگی‌های این نانومواد در تصفیه و جداسازی بررسی‌هایی روی آن‌ها در ارتباط با جذب رنگ صورت گرفته است (۳۲).

قائمی و همکاران (۲۰۱۴) رفتار جذبی تیتان زرد و کنگورد را از محلول‌های آبی روی نانوذرات مغناطیسی  $CoFe_2O_4$  به‌وسیله تعیین اثرات pH، غلظت رنگ، مقدار جاذب، زمان تماس، قدرت یونی و دما بررسی کردند. نتایج نشان داد که نانوذرات

شبه‌مرتب دوم و نفوذ درون‌ذره‌ای پیروی می‌کند (۳). نتایج مطالعه هاشمیان و فروغی‌مقدم (۲۰۱۴) روی اثر مس دوپه شده روی نانو ذرات ایلیمینت  $CoTiO_3$  در حذف کنگورد نشان داد که فرآیند جذب، فرآیندی خودبه‌خودی و گرماگیر است و از مدل سنتیکی شبه‌مرتب دوم پیروی می‌کند. تعادل جذب بهترین همخوانی را با مدل ایزوترم جذب لانگمویر دارد. علاوه بر این، بررسی‌ها نشان داد نانوذرات ایلیمینت  $CoTiO_3$  را می‌توان به آسانی با استفاده از روش‌های فیزیکی و شیمیایی پس از جذب بازسازی نمود. از این‌رو، استفاده مجدد از جاذب می‌تواند بعد از ۵ چرخه صورت پذیرد (۱۷). گو و همکاران (۲۰۱۳) کارایی جذب و تجزیه فتوکاتالیستی کنگورد روی نانوذرات NiS، که به روش هیدروترمال سنتز شده بودند را بررسی کردند و نشان دادند که نانوذرات NiS دارای توانایی بالایی در جذب سریع کنگورد از محلول‌های آبی است. نانوذرات NiS همچنین فعالیت فتوکاتالیکی کافی در تجزیه کنگورد تحت تابش نور مرئی را نشان دادند به‌طوری‌که  $30 \text{ mg/l}$  کنگورد بعد قرار گرفتن ۲۱۰ دقیقه در مقابل روشنایی تقریباً به‌طور کامل تجزیه شد (۱۳). فرآیند تجزیه نوری رنگ آزی محلول‌های آبی با استفاده از اشعه UV و نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم ( $TiO_2$ ) توسط کرکویک و همکاران (۲۰۱۰) بررسی شد. نتایج نشان داد که میزان تجزیه نوری کنگورد با افزایش مقدار فتوکاتالیست افزایش یافت و فرآیند جذب روی سطح  $TiO_2$  با مدل ایزوترم لانگمویر مطابقت بهتر دارد. مقادیر  $R_L$  برای جذب کنگورد روی سطح  $TiO_2$  نشان داد که جذب کنگورد روی جاذب مطلوب است و جذب در غلظت‌های اولیه بالای کنگورد مطلوب‌تر از غلظت‌های اولیه پایین است. سنتیک‌های تجزیه فتوکاتالیکی کنگورد از معادله شبه‌مرتب دوم پیروی می‌کند. مقادیر ثابت شبه‌مرتب دوم با افزایش در



حذف کنگورد توسط چن و همکاران (۲۰۱۴) بررسی شد. پژوهش‌ها نشان داد که جایگزینی  $\text{Co}^{2+}$  اثر چشمگیری روی خصوصیات مغناطیسی و جذب کنگورد از نانوذرات فریت  $\text{Co-Ni}$  دارد. سریع‌ترین و بیش‌ترین ظرفیت جذب نانوذرات فریت  $\text{Co-Ni}$  به ترتیب در  $x=0/5$  و  $x=0/3$  اتفاق می‌افتد. داده‌های سنتیک جذب به خوبی از مدل سنتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند و داده‌های ایزوترمی نیز مطابقت خوبی با ایزوترم جذب لانگمویر دارد (۶). هاو و همکاران (۲۰۱۴) نانوکامپوزیت‌های کربن/اکسید آهن جداشده مغناطیسی را با روش دو فاز هیدروترمال-کلسی‌نیشن سنتز و کارایی آن را در جذب رنگزای کنگورد بررسی کردند. نانوذرات اکسید آهن به طور یکنواخت روی سطوح غشاهای کربن پراکنده شدند. نتایج نشان داد که نانوکامپوزیت  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$  و  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  به ترتیب ظرفیت جذب بهتری را نسبت به  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  و  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  دارند. علاوه بر این نتایج نشان داد که این روش مطابقت خوبی با ایزوترم جذب لانگمویر دارد (۱۵). در پژوهشی افخمی و همکاران (۲۰۱۵) نانوکامپوزیت فریت روی-نیکل ( $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) را سنتز و خصوصیات آن را توسط پراش اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) شناسایی کردند اندازه نانوکامپوزیت طبق تصاویر SEM در حدود  $27\text{ nm}$  به دست آمد (شکل ۱). ظرفیت جذب برای آلزارین  $350\text{ mg/g}^{-1}$  برای راکتیو آبی و جانوس سبز  $333/33\text{ mg/g}^{-1}$  و  $500\text{ mg/g}^{-1}$  برای کنگورد، کریستال بنفش و متیل بنفش به دست آمد. به طور کلی نتایج نشان داد که نانوکامپوزیت‌های فریت روی-نیکل می‌توانند به عنوان جاذب کارآمد برای حذف سریع رنگ‌های آنیونی و کاتیونی از محلول‌های آبی استفاده شوند (۲).

$\text{CoFe}_2\text{O}_4$  می‌توانند بیش از ۹۸٪ از هر رنگ را تحت شرایط بهینه عملیاتی حذف کنند که این امر بیانگر توانایی بالای این نانوذرات در احیای پساب فاضلاب‌های حاوی رنگ‌های آزو آنیونی با ساختارهای شیمیایی مشابه است. به طور کلی، زمان تماس کوتاه، ظرفیت جذب بالا، پایداری شیمیایی بالا و توانایی استفاده مجدد از فواید نانوذرات  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  به عنوان جاذب هستند (۱۱). توانایی نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی در حذف رنگ کنگورد از پساب با تعیین اثر پارامترهای مختلفی هم چون pH، زمان تماس، غلظت نمک و حجم نمونه با استفاده از روش تغییر یک متغیر در زمان توسط رحمانی‌پایانی و همکاران (۱۳۹۳) بررسی شد. در شرایط بهینه نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی با نمونه پساب حاوی رنگ کنگورد تماس داده شد و نشان داده شد که این نانوذره می‌تواند ۸۵٪ رنگ را از پساب آزمایشگاهی حذف نماید. همچنین نتایج نشان داد که این روش از معادله لانگمویر پیروی می‌کند (۲۸). افخمی و موسوی (۲۰۱۰) نانوذرات مگه‌میت  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  با قطر میانگین  $45\text{ nm}$ ، مساحت سطح ویژه  $81/61\text{ m}^2/\text{g}$ ، قطر میانگین حفرات  $10/37\text{ nm}$  و حجم کل حفرات  $0/216\text{ cm}^3/\text{g}$  را به روش هم‌رسوبی سنتز کردند. بیشینه ظرفیت جذب این نانوذره برای رنگزای کنگورد  $208/33\text{ mg/g}$  به دست آمد. سادگی روش تهیه و نیز جداسازی راحت و میزان جداسازی بالا از برتری‌های این جاذب نسبت به سایر جاذب‌هاست (۱). (جدول ۳) برتری این جاذب را نسبت به جاذب‌های دیگر نشان می‌دهد.

نانوذرات مغناطیسی  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  با استفاده از تکنیک هیدروترمال در  $140$  درجه سانتی‌گراد طی یک زمان کوتاه ۲ ساعت سنتز و کاربرد آن روی

جدول ۳- مقایسه ظرفیت جذب رنگزای کنگورد بر جاذب‌های مختلف (۱).

**Table 3. Comparison of Congo Dye Absorption Capacity on Different Adsorbents (1).**

بیشینه ظرفیت جذب mg/g Maximum absorption capacity mg/g	جاذب رنگزای کنگورد Colorful adsorbent Congo red
352.5	دانه‌های کیتوسان اصلاح‌شده با ستیل تری متیل آمونیوم بروماید Chitosan seeds modified with methyl ammonium bromide acetylene
54.52	نانوکامپوزیت کیتوسان / مونت‌موریلونیت Chitosan / Montmorillonite Nanocomposite
12.70	بنتونیت-کلسیم Bentonite-Calcium
107.41	بنتونیت Bentonite
158.7	پودر برگ چریش Cherry leaf powder
41.20	خاکستر باگاس Bagasse fly ash
11.89	کربن فعال (نوع آزمایشگاهی) Activated carbon (type of laboratory)
1.88	گل قرمز فعال‌شده با اسید Red rose activated with Acid
7.08	زیست‌توده <i>Aspergillus nigra</i> اصلاح‌شده با $\text{NaHCO}_3$ <i>Aspergillus nigra</i> biomass corrected with $\text{NaHCO}_3$
8.19	کربن فعال تهیه‌شده از لیف نارگیل Activated carbon made from coconut flour
6.70	کربن فعال مزوپور Activated carbon mesoporous
189	Anilinepropylsilica xerogel دانه‌های کیتوسان Anilinepropylsilica xerogel Chitosan seeds
22.62	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ مزوپور Mesoporous $\text{Fe}_2\text{O}_3$
93.71	O, N- کربوکسی متیل کیتوسان N, O-carboxymethyl chitosan
53	پلی‌الیاف‌های (اتیلن ترفتالات) دارای پیوند عرضی با ۴-وینیل پیریدین Poly (ethylene terephthalate) crosslinked with 4-vinyl pyridine



شکل ۲- تصاویر SEM برای نانوکامپوزیت  $(\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4)$  (۲).  
**Figure 2. SEM Images for Nanocomposite  $(\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4)$  (2).**

جذب کنگورد  $190/5 \text{ mg/g}$  هنگامی به دست آمد که میزان حجم اتانول به آب  $4/3$  بود که این مقدار بسیار بالاتر از جاذب‌های فریت دیگر بود. علاوه بر این، جذب کنگورد روی نانوذرات  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  با مدل سنتیکی شبه‌مرتبه دوم مطابقت خوبی دارد. به‌طور کلی این بررسی نشان داد که محلول ترکیبی اتانول/ آب اثرات خوبی روی ساختار میکروسکوپی و خصوصیات مغناطیسی و همچنین ظرفیت جذب کنگورد توسط نانوذرات فریت  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  سنتز شده دارد (۹). در پژوهشی ژو و همکاران (۲۰۱۴) نانوذرات فریت کبالت دوپه شده با گادولیم  $(\text{CoFe}_{2-x}\text{Gd}_x\text{O}_4)$  را به‌وسیله یک روش هیدروترمال پیشرفته سنتز و قابلیت جذب آن را برای رنگزای کنگورد بررسی کردند. نتایج XRD<sup>۱</sup> نشان داد که نمونه‌های به‌دست آمده دارای ساختار مورفولوژیکی یکپارچه هستند. با افزایش مقدار ماده محرک یون‌های  $\text{Gd}^{3+}$  میانگین اندازه ذرات به تدریج از ۱۳ به ۱۸ نانومتر کاهش یافت. تصاویر TEM همچنین اندازه کوچک ذرات و

در پژوهشی نانوذرات فریت  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  با استفاده از یک روش هیدروترمال به کمک اتانول توسط دینگ و همکاران (۲۰۱۵) سنتز شدند. در این سنتز که مخلوط آب و اتانول به عنوان حلال است یک اختلاط سریع کاتیون‌های فلزی کاهشی با عوامل کاهنده و یک فرآیند کاهشی هم‌زمان در یک آسیاب کلونیدی اتفاق می‌افتد. بررسی اثرات مقادیر مختلف اتانول در محلول ترکیبی آب و اتانول روی ساختار ریز، اندازه ذره، شکل ظاهری ذره، توزیع کاتیونی، مساحت سطح ویژه و خصوصیات مغناطیسی نانو ذرات فریتی که به این شیوه آماده شدند، نشان داد که افزایش مقدار مناسب اتانول به محلول ترکیبی می‌تواند اندازه ذره را کاهش، خصوصیات سطح ذره را بهبود و مساحت ویژه سطح را افزایش دهد. اضافه کردن اتانول همچنین سبب توزیع مجدد کاتیون می‌شود که این مسئله روی خصوصیات مغناطیسی نانوذرات فریتی که به این شیوه آماده شدند اثر می‌گذارد و به‌طورکلی سبب بروز رفتارهای پارامغناطیسی خوبی توسط نانوذرات فریت  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  می‌شود. حداکثر ظرفیت

1- X-ray diffraction

متخلخل شدند تا منفذ کامپوزیت‌های مخلوط  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  به‌دست آید. بررسی فرآیند جذب با کنترل پارامترهای مختلف جذب از جمله اثر pH، زمان تماس، غلظت اولیه و مقدار جاذب انجام شد. pH بهینه برای حداکثر ظرفیت جذب کنگورد در کل سه فاز نانو کامپوزیت ۷ به‌دست آمد و تعادل جذب طی یک زمان کوتاه ۱۵ دقیقه حاصل شد. حداکثر ظرفیت جذب برای فاز گاما ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ )  $498 \text{ mgg}^{-1}$  به‌دست آمد که در مقایسه با نانوکامپوزیت‌های دو فاز دیگر یک جذب بسیار خوب و حذف ۱۰۰ درصدی از کنگورد را نشان داد. علاوه بر این، داده‌های تعادل جذب در این فرآیند از ایزوترم جذب فروندلیچ پیروی می‌کنند و سنتیک جذب مطابق با مدل سنتیک شبه‌مرتبه دوم است (۲۴).  
**نانومواد زیستی:** به جهت فراوانی نانومواد زیستی (مواد آلی مشتق‌شده از مواد زنده) از این مواد به‌عنوان جاذب‌های غیرسمی، فعال، کم‌هزینه و دوستدار محیط زیست استفاده می‌شود. معمولاً پلی‌ساکاریدها به جهت داشتن گروه‌های عاملی قادر به طیف وسیعی از تغییرات از جمله کیلیت‌کنندگی و پلیمریزاسیون هستند و از این طریق عملکرد مواد زیستی را به‌عنوان جاذب‌های رنگ بهبود می‌دهند و به‌عنوان امیدوارکننده‌ترین پلیمرهای طبیعی زیستی هستند (۳۲).  
 قرایی و همکاران (۲۰۱۳) از نانوکامپوزیت هیبرید سیلیکا/ صمغ زانتان اصلاح‌شده به‌عنوان جاذب جهت بررسی حذف رنگ کنگورد استفاده کردند. نتایج نشان داد که نانوکامپوزیت ظرفیت جذب بالایی در رنگ کنگورد دارد ( $Q=498 \text{ mgg}^{-1}$ ) که این ظرفیت بالای جذب به جهت مساحت سطح بالای نانوکامپوزیت و همچنین توانایی آن برای شکل‌گیری بهتر واکنش با مولکول رنگ است. داده‌های سنتیکی نشان داد که هم جذب سطحی و هم نفوذ درون‌ذره‌ای اتفاق افتاد.

توزیع اندک آن‌ها را تأیید می‌کند. به جهت حساسیت یون‌های  $\text{Gd}^{3+}$  در مقایسه با فریت غیرمتحرک، توانایی حذف کنگورد از ۱۳۱/۱ به ۱۶۱ میلی‌گرم بر گرم افزایش یافت. سنتیک جذب به خوبی با استفاده از مدل سنتیک شبه‌مرتبه دوم توصیف شد. آزمایش‌ها نشان داد که میزان جذب اولیه نمونه‌های سنتز شده برای حذف کنگورد حساسیت زیادی به مساحت سطح ویژه BET نانو ذرات دارند. به‌طورکلی، می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش یون‌های حاکی کمیاب می‌توان ظرفیت جذب نانوذرات فریت را برای رنگ‌ها افزایش داد (۳۵). هاو و همکاران (۲۰۱۴) نانوذرات اکسید آهن را به‌طور موفقیت‌آمیزی توسط یک روش ساده، کم‌هزینه و دوستدار محیط‌زیست با استفاده از یک فرآیند هیدرولیز آزاد افزایشی در دما ۷۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت سنتز کردند. نتایج XRD و جذب- واجذب  $\text{N}_2$  نشان داد که محصول آماده شده عمدتاً  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  دارای یک مساحت ویژه زیاد ( $164.01 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) است. همچنین تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نشان داد که محصول آماده شده شامل مخلوطی از نانوذرات کروی نامنظم (به قطر ۵۰ نانومتر) و نانو بلورهایی به قطر تقریباً (۵۰ نانومتر) و اندازه‌های نابرابر هستند. حداکثر ظرفیت جذب کنگورد با استفاده از معادله جذب لانگمویر  $253/8 \text{ mgg}^{-1}$  به‌دست آمد. به‌طورکلی روش سنتز سطحی و عملکرد جذب بالای به‌دست آمده از نانوذرات اکسید آهن نشان داد که این نانوذرات کاربرد بالقوه‌ای را برای حذف کنگورد از محلول‌های آبی دارند (۱۶). در پژوهشی نانوکامپوزیت‌های اکسید آهن / آلومینیوم ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) سنتز شده با روش هیدروترمال در سه فاز مختلف به‌عنوان جاذب برای حذف کنگورد از یک سیستم آبی توسط ماهاپاترا و همکاران (۲۰۱۳) استفاده شدند. نانو مواد آماده شده به این شیوه در ۵۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد

در دهه‌های اخیر نانو تکنولوژی زوش‌های جدیدی را در بهره‌گیری علم مواد در استفاده و به‌کارگیری پلیمرهای زیستی به‌خصوص کیتوسان و مشتقات آن باز کرده است. نانوکیتوسان یک ماده طبیعی با خصوصیات فیزیکیوشیمیایی عالی است که دارای فعالیت‌های بی‌ضرر برای انسان می‌باشد از این‌رو این پلیمر زیستی به یک ماده عالی دوستدار محیط‌زیست تبدیل شده است و پتانسیل بالقوه‌ای به‌عنوان یک جاذب تجاری به جهت عدم سمیت و هزینه پایین قابل‌ملاحظه در مقایسه با دیگر جاذب‌ها دارد (۳۳). از این‌رو، اخیراً پژوهشگران تلاش‌هایی را در جهت حذف رنگ‌های آنیونی از جمله کنگورد با استفاده از این نانو جاذب انجام داده‌اند.

### نتیجه‌گیری

این بررسی تحولات اخیر را در استفاده از نانومواد در حذف رنگزای آنیونی کنگورد بیان می‌کند. ثابت شده که جاذب‌ها در اندازه‌های نانو به جهت مساحت سطح ویژه بالا، اندازه کوچک، عدم مقاومت نفوذ داخلی عملکرد جذب بهتری را در مقایسه با سایر مواد دارند. گسترده‌ترین مدل‌های ایزوترمی جذب سطحی برای سیستم‌های ناپیوسته مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ هستند. بیشتر نانوجاذب‌ها از مدل ایزوترم جذب لانگمویر پیروی می‌کنند که می‌تواند گواهی بر همگن بودن سطوح آن‌ها و تک‌لایه‌ای بودن فرآیند جذب باشد. مدل‌های سنتیک شبه‌مرتبه اول و شبه‌مرتبه دوم به خوبی برای توصیف فرآیند جذب رنگزا بر سطح نانوجاذب‌ها به‌کار گرفته شدند. مقادیر بزرگ ثابت‌های سرعت جذب در هر دو مدل می‌توانند نشان‌دهنده جذب سریع مولکول‌های رنگزا باشند. نانوجاذب‌ها پس از واجذب تا چندین سیکل کارایی جذب خود را حفظ می‌کنند.

داده‌های تعادل مطابقت خوبی با ایزوترم جذب لانگمویر دارد و یک جذب تک‌لایه روی سطح همگن را نشان می‌دهد. علاوه بر این، بررسی فرآیند واجذب توانایی احیای مجدد و مؤثر نانوکامپوزیت را نشان داد (۱۲). در پژوهشی پال و همکاران (۲۰۱۵) نانوکامپوزیت‌های سیلیکا و نمونه اصلاح‌شده صمغ گوار را با روش سل-ژل سنتز کردند و قابلیت حذف سمیت رنگ‌های راکتیو آبی و کنگورد را از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار دادند. نتایج جذب بالا و سریع رنگ‌های راکتیو آبی ( $579/01 \text{ mgg}^{-1}$  طی ۴۰ دقیقه) و کنگورد ( $23/24 \text{ mgg}^{-1}$  طی ۳۰ دقیقه) را نشان داد. pH در این فرآیند وابستگی شدید با قدرت یونی محلول نمک دارد. بررسی‌های ترمودینامیکی نشان داد که فرآیند جذب خود به خوی است و داده‌های تعادل دما مطابقت خوبی با ایزوترم جذب لانگمویر دارد. علاوه بر این، بررسی‌های واجذب تأیید می‌کند که نانوکامپوزیت قابلیت احیا و استفاده مجدد دارد (۲۷). هو و همکاران (۲۰۱۲) با قرار دادن هیدروکسی آپاتیت در کیتوسان، کامپوزیت کیتوسان/هیدروکسی آپاتیت تهیه کردند و به‌عنوان جاذب برای حذف کنگورد استفاده کردند. بررسی‌های سنتیکی و ایزوترمی نشان داد که مدل سنتیکی شبه‌مرتبه دوم ( $R^2 > 0/999$ ) و مدل ایزوترم جذب لانگمویر به خوبی قادر به توصیف فرآیند جذب هستند. بررسی‌های ترمودینامیکی خود به خودی بودن فرآیند جذب را تأیید کرد. مشاهدات XRD و FTIR نشان داد که راه‌های ممکن برای جذب کنگورد شامل واکنش‌های الکترواستاتیکی، کمپلکس سطح، تبادل یونی و پیوند هیدروژنی است. کامپوزیت کیتوسان/هیدروکسی آپاتیت با ۵۰ درصد وزنی کیتوسان ظرفیت جذب  $769 \text{ mg/g}$  را نشان داد که بسیار بیش‌تر از کیتوسان خالص و هیدروکسی آپاتیت است (۱۹).

### رهیافتهای ترویجی

با توجه به نتایج حاصل از این پژوهش، نانوجاذب‌ها به دلیل داشتن مساحت سطحی زیاد، اندازه کوچک و خواصی هم‌چون استحکام یا افزایش مقاومت حرارتی یا شیمیایی و نیز افزایش جذب توانایی بالایی را در حذف رنگزای آنیونی کنگورد در محلول‌های آبی به خود جلب کرده‌اند. استفاده از نانوجاذب‌ها برای حذف رنگزها از فاز محلول نه تنها باعث افزایش ظرفیت جذب می‌شود بلکه مولکول‌های رنگزا با مقاومت کم‌تری در برابر انتقال جرم روبرو هستند و در نتیجه با سرعت بیش‌تری جذب می‌شوند. علم

نانودرپچه‌های نوینی را برای حل چالش‌های موجود در صنعت تصفیه آب و فاضلاب می‌گشاید، بنابراین با توجه به توانمندی‌های فراوان نانوفناوری در حذف و کنترل آلودگی‌های محیطی و تصفیه و جلوگیری از انتشار آن‌ها می‌توان آن را به‌عنوان یک تکنولوژی سبز و ابزار مؤثری برای دستیابی به توسعه پایدار در نظر گرفت. امیدواریم که این بررسی نظرات و الهاماتی را برای توسعه سریع نانومواد برای جذب رنگ کنگورد فراهم کند که در نهایت منجر به تجاری‌سازی جاذب‌هایی بر مبنای نانو به‌عنوان جایگزینی برای کربن فعال شود.

### منابع

1. Afkhami, A., and Moosavi, R. 2010. Adsorption Removal of Congo red, a carcinogenic textile dye, from aqueous solution by maghemite nanoparticles. *J. Hazard. Mater.* 174: 398-403.
2. Afkhami, A., Sayari, SH., Moosavi, R., and Madrakian, T. 2015. Magnetic nickel zinc ferrite nanocomposite as an efficient adsorbent for the removal of organic dyes from aqueous solutions. *J. Indus. Engin. Chem.* 21: 920-924.
3. Ahmadi, K., Ghaedi, M., and Ansari, A. 2015. Comparison of nickel doped Zinc Sulfide and/or palladium nanoparticle loaded on activated carbon as efficient adsorbents for kinetic and equilibrium study of removal of Congo Red dye. *J. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Biomolecular Spectroscopy*, 136: 1441-1449.
4. Bhaumik, M., McCrindle, R.I., and Maity, A. 2015. Enhanced adsorptive degradation of Congo red in aqueous solutions using polyaniline/Fe<sup>0</sup> composite nanofiber. *J. Chem. Engin.* 260: 713-729.
5. Cho, D.W., Jeon, B.H., Chon, CH.M., Schwartz, F.W., Jeong, Y., and Song, H. 2015. Magnetic chitosan composite for adsorption of cationic and anionic dyes in aqueous solution. *J. Indus. Engin. Chem.* 28: 60-66.
6. Chen, R., Wang, W., Zhao, X., Zhang, Y., Wu, S., and Li, F. 2014. Rapid hydrothermal synthesis of magnetic Co<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and their application on removal of Congo red. *J. Chem. Engin.* 242: 226-233.
7. Curkovic, L., Ljubas, D., and Juretic, H. 2010. Photocatalytic decolorization kinetics of diazo dye Congo Red aqueous solution by UV/TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *J. Reac Kinet Mech. Cat.* 99: 201-208.
8. Debnath, S., Kitinya, J., and Onyango, M.S. 2014. Removal of Congo red from aqueous solution by two variants of calcium and iron based mixed oxide nano-particle agglomerates. *J. Indus. Engin. Chem.* 20: 2119-2129.
9. Ding, Z., Wang, W., Zhang, Y., Li, F., and Ping Liu, J. 2015. Synthesis, characterization and adsorption capability for Congo red of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrite nanoparticles. *J. Alloy. Compound.* 640: 362-370.
10. Ghaedi, M., Nejati Biyareh, M., Nasiri Kokhdan, S., Shamsaldini, S., Sahraei, R., Daneshfar, A., and Shriyar, S. 2012. Comparison of the efficiency of palladium and silver nanoparticles loaded on activated carbon and zinc oxide nanorods loaded on activated carbon as new adsorbents for removal of Congo red from aqueous solution: Kinetic and isotherm study. *J. Mater. Sci. Engin. C.* 32: 725-734.

11. Ghaemi, M., Absalan, G., and Sheikhian, L. 2014. Adsorption characteristics of Titan yellow and Congo red on  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  magnetic nanoparticles. *J. Iran Chem. Soc.* 11: 1759-1766.
12. Ghorai, S., Sarkar, K.A., Panda, A.B., and Pal, S. 2013. Effective removal of Congo red dye from aqueous solution using modified xanthan gum/silica hybrid nanocomposite as adsorbent. *J. Bioresour. Technol.* 144: 485-491.
13. Guo, H., Ke, K., Wang, D., Lin, K., Shen, R., Chen, G., and Weng, W. 2013. Efficient adsorption and photocatalytic degradation of Congo red onto hydrothermally synthesized NiS nanoparticles. *J. Nanopart Res.* 15: 1475-1487.
14. Guo, H., Chen, J., Weng, W., Zheng, Z., and Wang, D. 2014. Adsorption behavior of Congo red from aqueous solution on  $\text{La}_2\text{O}_3$ -doped  $\text{TiO}_2$  nanotubes. *J. Indus. Engin. Chem.* 20: 3081-3088.
15. Hao, T., Rao, X., Li, ZH., Niu, CH., Wang, J., and Su, X. 2014. Synthesis of magnetic separable iron oxide/carbon nanocomposites for efficient adsorptive removal of Congo red. *J. Alloy. Compound.* 617: 76-80.
16. Hao, T., Yang, Ch., Rao, X., Wang, J., Niu, Ch., and Su, X. 2014. Facile additive-free synthesis of iron oxide nanoparticles for efficient adsorptive removal of Congo red and Cr(VI). *J. Appl. Surface Sci.* 292: 174-180.
17. Hashemian, S., and Foroghimoqhadam, A. 2014. Effect of copper doping on  $\text{CoTiO}_3$  ilmenite type nanoparticles for removal of congo red from aqueous solution. *J. Chem. Engin.* 235: 299-306.
18. Hashemi, F., and Parham, H. 2006. Removal of heavy metals from wastewater by adsorption. *J. Chem. Engin.* 23: 46-52. (In Persian)
19. Hou, H., Zhou, R., Wu, P., and Wu, L. 2012. Removal of Congo red dye from aqueous solution with hydroxyapatite/chitosan composite. *J. Chem. Engin.* 211-212: 336-342.
20. Hu, J., Song, Z., Chen, L., Yang, H., Li, J., and Richards, R. 2010. Adsorption Properties of  $\text{MgO}$  (111) Nanoplates or the Dye Pollutants from Wastewater. *J. Chem. Engin. Data.* 55: 3742-3748.
21. Jani Tabar Darzi, S., and Mahjoob, A. 2010. Synthesis and characterization of nanoparticles doped  $\text{TiO}_2 - \text{La}_3$  + to evaluate their photocatalytic activity and energy gap. *J. Appl. Res. Chem. (JARC)*, 3: 47-54. (In Persian)
22. Kandri, F.A.F., Badii, K., and Masumi, M.A. 2012. Investigate the removal of organic dyes from industrial wastewaters by nano-adsorbents. *J. extension studies in the world of color*, 1: 33-42. (In Persian)
23. Mishra, K., Arockiadoss, T., and Ramaprabhu, S. 2010. Study of removal of azo dye by functionalized multi walled carbon nanotubes. *J. Chem. Engin.* 162: 70-80.
24. Mahapatra, A., Mishra, B.G., and Hota, G. 2013. Adsorptive removal of Congo red dye from wastewater by mixed iron oxide-alumina nanocomposites. *J. Ceramics Inter.* 39: 5443-5451.
25. Niknam, M.S., Shahbazi, A., and Farajlu, J. 2014. The use and efficiency of agricultural waste in removal of heavy metals and dyes from water and wastewater: optimal absorption studies. *J. Human. Environ.* 31: 23-38. (In Persian)
26. Pal, J., and Deb, M.K. 2014. Efficient adsorption of congo red dye from aqueous solution using green synthesized coinage nanoparticles coated activated carbon beads. *J. Appl. Nanosci.* 4: 967-978.
27. Pal, S., Patra, A.S., Ghorai, S., Sarkar, A.K., Mahato, V., Sarkar, S., and Singh, R.P. 2015. Efficient and rapid adsorption characteristics of templating modified guar gum and silica nanocomposite toward removal of toxic reactive blue and Congo red dyes. *J. Bioresour. Technol.* 191: 291-299.
28. Rahmani Baiani, S.M., Ramezani, Z., Noroozi, M., and Noroozi, F. 2014. Removal of Congo red from aqueous solutions with magnetic iron oxide nanoparticles. The first national conference on environmental health, health and environmental sustainability,

- Hamedan. Association of Environmental Assessment Hegmataneh, University of Shahid mofatteh. (In Persian)
29. Sadeghi, M., Kazemi, M., and Sadeghian, H.R. 2014. Choosing the best method of treating and restoring water from Disinfection procedures and supplementary treatment with TOPSsIS method. The second national conference on water, human and earth, Esfahan. Esfahan Company of Tourism Development. (In Persian)
30. Sho, J., Wang, Zh., Huang, Y., Huang, N., Ren, Ch., and Zhang, W. 2015. Adsorption removal of Congo red from aqueous solution by polyhedral Cu<sub>2</sub>O nanoparticles: Kinetics, isotherms, thermodynamics and mechanism analysis. *J. Alloy Compound*. 633: 338-346.
31. Tajarodi, A., Imami, M., and Kerdari, H. 2013. Adsorption kinetics, thermodynamic studies and high performance of CdO cauliflower-like nanostructure on the removal of Congo red from aqueous solution. *J. Nanostructure in Chemistry*, 3: 51-60.
32. Tan, K.B., Vakili, M.T., Amini Horri, B., Poh, P.H.E., Zuhairi Abdullah, A., and Salamatinia, B. 2015. Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms. *J. Separ. Purific. Technol.* 150: 229-242.
33. Vakili, M.T., Rafatullah, M., Salamatinia, B., Zuhairi Abdullah, A., Hakimi Ibrahim, M., Tan, K.B., Gholami, Z., and Amouzgar, P. 2014. Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review. *J. Carbohydrate Polymer*. 113: 115-130.
34. Yang, S., Wang, L., Zhang, X., Yang, W., and Song, G. 2015. Enhanced adsorption of Congo red dye by functionalized carbon nanotube/mixed metal oxides nanocomposites derived from layered double hydroxide precursor. *J. Chem. Engin.* 275: 315-321.
35. Zhao, X., Wang, W., Zhang, Y., Wu, S., Li, F., and Ping Liu, J. 2014. Synthesis and characterization of gadolinium doped cobalt ferrite nanoparticles with enhanced adsorption capability for Congo Red. *J. Chem. Engin.* 250: 164-174.





Gorgan University of Agricultural  
Sciences and Natural Resources

*J. of Conservation and Utilization of Natural Resources, Vol. 6 (2), 2017*

*<http://ejang.gau.ac.ir>*

*DOI: 10.22069/ejang.2019.11834.1330*

## **Removal of anionic Congo red dye from industrial effluent using nanomaterials**

**\*H. Rezaei<sup>1</sup> and A. Razavi<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Assistant Prof., Dept. of Environmental Science, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, <sup>2</sup>M.Sc. of Environmental Science

Received: 09.18.2016; Accepted: 04.21.2017

### **Abstract**

**Background and Objectives:** Organic stable colors are pollutants, despite their toxic nature and high stability in aqueous solution, are widely used in various industries. Therefore the elimination of these toxic compounds from industrial waste before its emission into the receiving water resources is important. Among the different methods of treatment, adsorption is an effective method for treating water and wastewater. This process is widely used in color removal of the wastewater due to its simplicity and convenience in design. Application of nanomaterials in dye wastewater treatment has received wide attention in recent years. The aim of this paper is to investigate the ability of nanomaterials in removal of anionic Congo red dye.

**Materials and Methods:** This is a reviewing research which is done by librarian method and using the existing documents. This paper, highlights the recent developments in the use of nanomaterials for the adsorption of Congo red from wastewater. Besides, specific adsorption mechanisms, improvements, particularly for increasing adsorption capacities, isotherms and kinetics of adsorption are discussed for each nanomaterial.

**Result:** Although both nanomaterials and activated carbon have considerably high surface areas, some nanomaterials have two main advantages over activated carbon as adsorbents: they can be easily synthesized at a lower cost and smaller amounts for effective removal of pollutants.

**Conclusion:** The results indicated that nanomaterials can be effectively used for treating wastewaters containing Congo red anionic azo dye.

**Keywords:** Adsorption, Congo red, Nanomaterials, Wastewater

---

\* Corresponding author: [hassanrezaei1979@gmail.com](mailto:hassanrezaei1979@gmail.com)

