

حذف رنگ زرد آزو ۶۳ از محلول‌های آبی توسط جذب سطحی بر روی نانو تیوب‌های کربنی چند جداره

مهران محمدیان فضلی^۱، ناهید عبداللهی^{۲*}

^۱استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات درمانی زنجان، زنجان ایران
^۲کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات درمانی زنجان، زنجان ایران

اطلاعات مقاله

دریافت: ۱۳۹۴/۰۲/۱۹

پذیرش: ۱۳۹۴/۰۶/۲۵

*مؤلف مسئول

ناهید عبداللهی

ایران، زنجان، دانشگاه علوم پزشکی زنجان، دانشکده بهداشت، گروه بهداشت محیط.

تلفن: ۰۹۱۲۷۸۱۵۱۵۵

پست الکترونیک:

nahidabdollahi30@yahoo.com

چکیده

مقدمه: رنگ‌زاها ترکیبات آلی با ساختار پیچیده‌ای هستند که به علت سمیت، سرطان‌زایی و عدم تجزیه‌پذیری زیستی یکی از مهم‌ترین آلاینده‌های زیست‌محیطی محسوب می‌شوند. هدف از این مطالعه بررسی کارایی نانو تیوب‌های کربنی چند جداره در حذف رنگ زرد آزو ۶۳ از محلول‌های آبی است.

روش کار: این مطالعه تجربی در سال ۱۳۹۳ در دانشکده بهداشت زنجان انجام شد. اثر متغیرهای مختلف مستقل از جمله زمان تماس، pH، غلظت اولیه رنگ و دوز نانو تیوب‌های کربنی جهت یافتن شرایط جذب مطلوب مورد بررسی قرار گرفت. ایزوترم‌های تعادل مکانیسم جذب و سینتیک حذف رنگ مورد مطالعه قرار گرفت. همه نمونه‌ها با سه بار تکرار و به صورت تصادفی با دستگاه اسپکتروفتومتر و با طول موج ۴۰۸ نانومتر مورد آزمایش قرار گرفتند.

یافته‌ها: حداکثر جذب رنگ در ۱۲۰ دقیقه و ظرفیت جذب سطحی رنگ ۱۸/۲۴ میلی‌گرم بر گرم بود. با کاهش غلظت اولیه رنگ از ۱۲۰ به ۱۰ میلی‌گرم در لیتر راندمان حذف رنگ از ۲۸/۸۴٪ به ۹۷/۴۰٪ افزایش یافت. با افزایش دوز جاذب از ۰/۱ به ۰/۷ گرم حذف رنگ از ۴۱/۴۰٪ به ۹۷/۴۰٪ افزایش یافت. ایزوترم واکنش از مدل لانگمویر با $(R^2 = 0/98)$ و واکنش از معادله درجه دوم کاذب با ضریب تعیین $(R^2 = 0/99)$ تبعیت کرد. مقادیر بهینه به دست آمده از فاکتورهای مورد مطالعه عبارت‌اند بودند از: زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، pH ۱۰، دوز جاذب ۰/۵ گرم در لیتر و غلظت رنگ ۱۰ میلی‌گرم در لیتر. در این شرایط حداکثر راندمان حذف ۸۶/۴۰ درصد کسب شد.

نتیجه‌گیری: نانو تیوب‌های کربنی چند جداره به دلیل عملکرد قابل توجه می‌توانند جهت حذف رنگ آزو ۶۳ مؤثر باشند.

کلید واژه‌ها: نانو تیوب کربنی چند جداره، رنگ زرد آزو ۶۳، جذب سطحی

Yellow Azo63 Dye Removal from Aqueous Solutions by Adsorption on Multi-Walled Carbon Nanotubes

Original Article

Mehran Mohammadian Fazli¹, Nahid Abdollahi^{2*}

¹Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Zanzan University of Medical Sciences, Zanzan, Iran

²MSc Environmental Health Engineering, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Zanzan University of Medical Sciences, Zanzan, Iran

Abstract

Introduction: The dyes are organic compounds with complex structure that due to their toxicity, carcinogenicity and no biodegradability take into account one of the most important environmental pollutants. The purpose of this study was to evaluate the efficiency of Azo yellow 63 dye removal by multi-walled carbon nanotubes from aqueous solutions.

Methods: This experimental study was conducted at health school of Zanzan in 2014. The effect of different independent variables including detention time, pH, initial dye concentration, and carbon nanotubes dosage was investigated in order to find the optimum adsorption conditions. Equilibrium isotherms were used to identify the possible mechanism of the adsorption process and kinetics of dye removal was studied. All experiments were triplicated and randomized to exclude any bias.

Results: The maximum dye adsorption occurred during 120 minutes. The adsorption capacity for the dye found at 18.24 mg/gr. The dye removal efficiency was increased from 28.84% to 86.40% by decreasing the initial concentration of dye from 120 to 10 mg/L. By increasing the adsorbent dose from 0.1 to 0.7 g/L, the dye removal was increased from 41.40% to 97.40%. It was found that the data fitted to Langmuir isotherm model ($R^2= 0.98$) and to the pseudo-second order kinetic adsorption model ($R^2= 0.99$).

Conclusion: Multi-walled carbon nanotubes can be effective for removal of Yellow Azo63 dye.

Keywords: Multi-Wall Carbon Nanotubes, Azo Yellow 63, Dye, Adsorption

Article Info

Received: May.09.2015
Accepted: Sep.16.2015

*Corresponding Author:
Fateme Najafi-Sharjabad
Department of Environmental
Health Engineering, Faculty of
Public Health, Zanzan
University of Medical
Sciences, Zanzan, Iran

Tel: 09127815155

Email:
nahidabdollahi30@yahoo.com

Vancouver referencing:

Mohammadian Fazli M, Abdollahi N. Yellow Azo63 Dye Removal from Aqueous Solutions by Adsorption on Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of Jiroft University of Medical Sciences* 2016; 2(1): 89-100.

مقدمه

رنگ‌زها به‌طور گسترده‌ای از طریق صنایع نساجی، چرم‌سازی، کاغذسازی، پلاستیک و صنایع دیگر به محیط تخلیه می‌شوند (۱). به‌طور مثال ۲۰-۱۰ درصد از رنگ‌زها طی فرآیندهای رنگ‌کاری در نساجی از دست می‌روند و در صورت عدم تصفیه و یا تصفیه ناکافی می‌توانند وارد محیط‌زیست شوند (۲). توانایی رنگ‌ها برای جذب و بازتابش نور خورشید مانع ورود نور خورشید به داخل آب و باعث اختلال در پدیده فتوسنتز می‌شود (۳-۶). به همین دلیل پساب‌های رنگی باید قبل از تخلیه، تصفیه شوند تا تهدید زیست‌محیطی را کاهش دهند. رنگ‌زها به‌طور معمول شامل راکتیو، دیسپرس، اسیدی و مستقیم هستند (۷). طبق گزارش‌ها، در صنایع نساجی، بیش از ۱۰۰۰۰۰۰ رنگ‌زا کاربرد دارند و بیش از ۷۰۰۰۰۰ تن در سال تولید می‌شوند که در حدود ۵۰٪ آن‌ها آزو هستند (۸ و ۹).

رنگ‌زهای آزو از مهم‌ترین انواع رنگ‌های سنتتیک هستند. بیش از ۳۰۰۰ نوع از انواع مختلف رنگ آزو به‌صورت گسترده در صنایع مختلف استفاده می‌شوند. رنگ‌های آزو دارای یک یا چند پیوند دوگانه $N=N$ می‌باشند که حتی در غلظت‌های کم هم باعث ایجاد رنگ زیاد در آب می‌گردند. رنگ آزوی زرد ۶۳ یک رنگ مونو آزو با فرمول شیمیایی $C_{18}H_{10}N_7NaO_{10}S$ و وزن مولکولی ۵۳۹/۳۷ گرم بر مول است (۱۰ و ۱۱).

برای حذف این ترکیبات از پساب‌های رنگی روش‌های متعددی توسعه یافته‌اند مانند فرآیندهای بیولوژیکی، انعقاد و لخته‌سازی، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، رسوب‌دهی شیمیایی، فیلتراسیون غشایی، تبادل یون و جذب سطحی (۱۳) و (۱۲).

اگرچه تصفیه بیولوژیکی نسبت به سایر روش‌ها، هزینه کمتری دارد ولی در رنگ‌بری کاربرد زیادی ندارد، زیرا

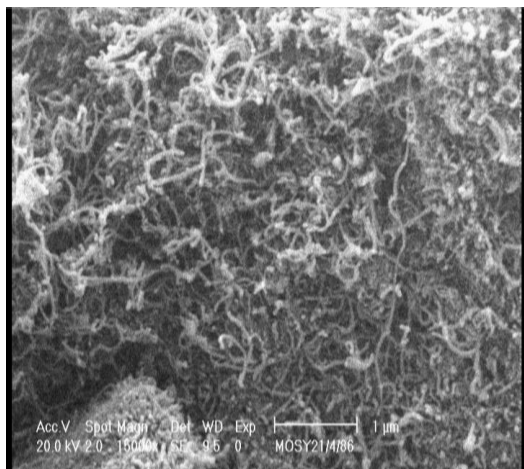
رنگ‌ها سمی هستند و کارایی حذف این روش در حضور ترکیبات سمی، کاهش قابل ملاحظه‌ای می‌یابد (۱۴ و ۱۵). اکثر مطالعات انجام شده در زمینه حذف رنگ‌ها، بر پایه فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته است که علی‌رغم میزان بالای حذف رنگ، تشکیل محصولات جانبی، هزینه بالا، احتمال آلودگی ثانویه در صورت استفاده بیش از حد از مواد شیمیایی و انباشت لجن و مشکل دفع، از معایب این روش محسوب می‌شود. در مقابل فرآیند جذب روشی ساده، مؤثر و با بهره‌برداری آسان است (۱۶-۱۸).

تاکنون جاذب‌های مختلفی مانند بنتونیت، کربن فعال، کیتوزان، خاکستر فرار، نانو مواد و سایر جاذب‌ها برای حذف رنگ از محلول‌های آبی

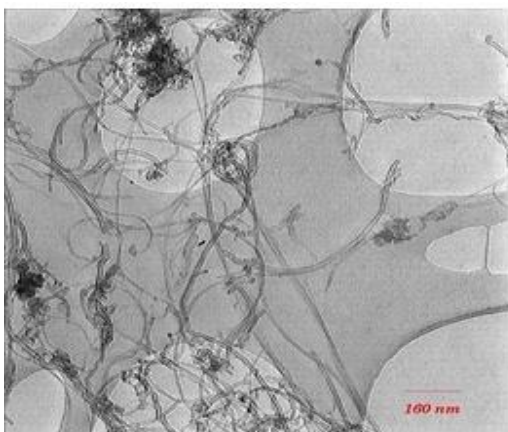
مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در این میان نانو تیوب‌های کربنی^۱ برای حذف موفقیت آمیز رنگ از محلول‌های آبی پیشنهاد شده‌اند (۱۹-۲۰). به‌عنوان مثال کو و همکارانش در سال ۲۰۰۸ نانو تیوب‌های کربنی چند جداره را برای حذف دو نوع رنگ (متیلن بلو و قرمز خنثی) به کار بردند که بسیار مؤثر عمل کرده و ظرفیت جذب به‌دست آمده به ترتیب ۴۲/۳ و ۷۷/۵ میلی گرم بر گرم بود (۲۱). جیا و همکاران در سال ۲۰۰۹ برای حذف رنگ اسید قرمز B از نانو تیوب کربنی چند جداره استفاده کردند و ظرفیت جذب ۵۸۵ میلی گرم بر گرم به دست آمد (۲۲). در مطالعه‌ای که توسط فرناندو و همکارانش در سال ۲۰۱۱ جهت حذف رنگ راکتیو قرمز M-2BE از محلول‌های آبی توسط نانو تیوب کربنی چند جداره انجام گرفت ظرفیت جذبی معادل ۳۳۵ میلی گرم بر گرم به دست آمد (۲۳). نانو تیوب‌های کربنی در سال ۱۹۹۱ توسط سومیو ایجیما^۲ کشف شدند و شامل نانو تیوب‌های کربنی تک

1. Carbon Nanotubes

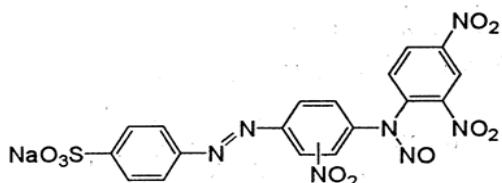
2. Soumio Iijima



شکل ۱: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانو تیوب کربنی چند جداره



شکل ۲: تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانو تیوب کربنی چند جداره



شکل ۳: ساختار شیمیایی رنگ زرد آزو

برای تهیه محلول‌هایی با غلظت مورد نیاز از محلول ذخیره ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر رنگ‌زا استفاده شد. با توجه به مطالعات مشابه، متغیرهای مختلف مؤثر در حذف رنگ شامل

جداره^۳ و نانو تیوب‌های کربنی چند جداره^۴ می‌باشند (۲۵-۲۴).

نانو تیوب‌های کربنی به علت ساختار لوله‌ای توخالی منحصربه‌فرد، خصوصیات الکترونیکی ویژه و همچنین دارا بودن خصوصیات فیزیکی و شیمیایی منحصربه‌فرد مانند اندازه کوچک، سطح مقطع زیاد، شکل کریستالی و نظم شبکه‌ای منحصربه‌فرد، واکنش‌پذیری بسیار زیاد، هدایت الکتریکی قابل توجه (۲ برابر الماس)، مساحت سطح ویژه بالا، ظرفیت جذب بالا و جرم اتمی کم، پایداری حرارتی بالا (تا ۲۸۰۰ درجه سانتی‌گراد در خلأ)، مورد توجه زیادی هستند و می‌توانند جاذب ایده آلی برای حذف رنگ از فاضلاب باشند (۲۶-۲۷). هدف از انجام این مطالعه، تعیین میزان حذف رنگ زرد آزو ۶۳ از محلول‌های آبی توسط جذب سطحی بر روی نانو تیوب‌های کربنی چند جداره است.

روش کار

این مطالعه تجربی در سال ۱۳۹۳ در آزمایشگاه دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی زنجان انجام شد. نانو تیوب کربنی چند جداره، محصول پژوهشگاه صنعت نفت ایران و دارای مشخصات: قطر داخلی ۳/۸ نانومتر، قطر خارجی ۱۰ نانومتر، طول ۱۰ میکرومتر، خلوص ۹۵ درصد، مساحت سطح ویژه ۲۷۰ گرم بر مترمربع و هدایت حرارتی ۱۵۰۰ وات بر متر درجه کلوین بود. (شکل‌های شماره ۱ و ۲).

برای تهیه نمونه‌ها از رنگ زرد آزو ۶۳ با فرمول شیمیایی $C_{18}H_{10}N_7NaO_{10}S$ و محصول شرکت الوان ثابت همدان و وزن مولکولی ۵۳۹/۳۷ گرم بر مول با طول موج حداکثر جذب ۴۰۸ نانومتر استفاده شد. ساختار شیمیایی رنگ زرد آزو با مشخصات ذکر شده در فوق، در شکل شماره ۳ ارائه شده است.

³. Single Wall Carbon Nanotubes

⁴. Multi- Wall Carbon Nanotubes

نتایج آنالیز واریانس برای داده‌های حذف رنگ و هر یک از متغیرهای مورد مطالعه در جدول ۱ آورده شده است. به منظور بررسی اثر هر فاکتور بر پاسخ فرایند، آنالیز واریانس یک طرفه و آزمون توکی در سطح اطمینان ۹۵ درصد انجام شد، همچنین میزان ظرفیت جذب رنگ و درصد حذف رنگ به ترتیب از معادلات زیر محاسبه گردید:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times V \quad (1)$$

$$R.E. = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

C_0 : غلظت اولیه رنگ (mg/L)

C_e : غلظت باقیمانده رنگ (mg/L)

RE: درصد حذف رنگ (%)

q_e : ظرفیت جذب (mg/g)

V: حجم نمونه (L)

M: جرم جاذب (g)

سپس داده‌های تجربی تعادل جذب با مدل‌های ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوینین-رادوشکویچ که بیانگر ارتباط تعادلی غلظت ماده حذف شونده بین ماده جاذب و محلول است با کمک آماره ضریب تعیین (R^2) بررسی شد.

$$q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

C_e : غلظت ماده حل‌شدنی در حالت تعادل (mg/L)

q_e : ظرفیت جذب در حالت تعادل (mg/g)

Q_m : حداکثر ظرفیت جذب (mg/g)

K_L : ثابت معادله لانگمویر (L/mg)

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (4)$$

k_f : ظرفیت جذب در واحد غلظت

$1/n$: شدت جذب سطحی

زمان تماس، pH، غلظت اولیه رنگ و دوز نانو تیوب‌های کربنی برای حذف رنگ مطالعه شدند. از هیدروکسید سدیم و اسید سولفوریک نرمال جهت تنظیم pH نمونه‌ها استفاده شد. اختلاط در کلیه نمونه‌ها با ۱۵۰ دور در دقیقه بر روی شیکر انکوباتور صورت گرفت (۲۸).

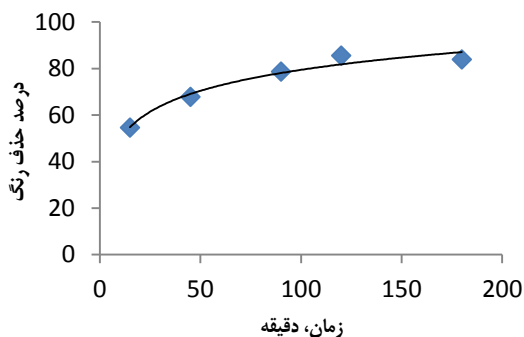
اثر زمان بر جذب رنگ روی نانو تیوب‌های کربنی چند جداره در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، غلظت اولیه رنگ ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، دوز جاذب ۰/۳ گرم در لیتر و در زمان‌های ۱۵، ۴۵، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه بررسی شد.

اثر pH محلول بر جذب رنگ روی نانو تیوب‌های کربنی چند جداره در شش سطح و در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، غلظت اولیه رنگ ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، دوز جاذب ۰/۳ گرم در لیتر و زمان تماس بهینه مطالعه شد.

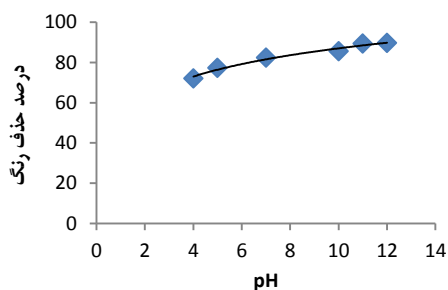
تأثیر دوزهای جاذب ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۵ و ۰/۷ گرم در لیتر نانو تیوب‌های کربنی چند جداره بر کارایی حذف رنگ زرد آزو ۶۳ بر روی نمونه‌هایی با pH و زمان بهینه و غلظت رنگ ۱۰ میلی‌گرم در لیتر بررسی گردید. سپس اثر غلظت‌های اولیه رنگ با مقادیر ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۸۰ و ۱۲۰ میلی‌گرم در لیتر در زمان تماس، pH و دوز جاذب بهینه بررسی شدند. در تمامی آزمایش‌ها، حجم نمونه ۱۰۰ میلی‌لیتر بوده و همچنین نمونه‌ها با سه بار تکرار، به صورت تصادفی و مستقل مورد آزمایش قرار گرفتند که در نهایت از میانگین داده‌های به‌دست‌آمده به‌عنوان متغیر پاسخ در آنالیز داده‌ها استفاده گردید.

در پایان هر یک از مراحل آزمایش، از فیلتر استات سلولز ۰/۲ میکرون محصول شرکت سارتریوس آلمان برای جداسازی نانو تیوب‌ها از محلول، استفاده شد و سنجش غلظت رنگ در نمونه‌های استاندارد و مجهول با استفاده از اسپکتروفتومتر UV/Visible مدل LKB و رسم منحنی کالیبراسیون در طول موج ۴۰۸ نانومتر انجام شد (۲۸).

حداکثر ۸۵/۶ درصد افزایش یافت (نمودار شماره ۱). نتایج آزمون توکی نشان داد که بین زمان‌های ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه از نظر آماری اختلاف معنادار وجود ندارد در نتیجه زمان ۱۲۰ دقیقه به عنوان زمان تماس بهینه انتخاب گردید.



نمودار ۱: تغییرات درصد حذف رنگ نسبت به زمان (دوز جاذب ۰/۳ گرم بر لیتر، pH = ۷، غلظت اولیه رنگزا ۱۰ میلی گرم بر لیتر) مقدار pH محلول نقش مهمی در فرآیند و میزان ظرفیت جذب دارد، به طوری که با افزایش pH از ۴ به ۱۲ راندمان حذف رنگ از ۷۲/۱ به ۸۹/۶۵ درصد افزایش یافت. همچنین میزان افزایش ظرفیت جذب جاذب از ۲۴/۰۴ به ۳۰/۰۷ بوده است. نتایج آزمون توکی نشان داد که از نظر آماری میان مقادیر ۱۰ و ۱۱ و ۱۲ اختلاف معنادار وجود نداشت و در نتیجه مقدار ۱۰ به عنوان pH بهینه انتخاب گردید.



نمودار ۲: تغییرات درصد حذف رنگ نسبت به pH (غلظت رنگزا ۱۰ میلی گرم بر لیتر، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، دوز جاذب ۰/۳ گرم در لیتر) با افزایش دوز جاذب از ۰/۱ به ۰/۷ گرم در لیتر، کارایی حذف از ۴۱/۳۳ به ۹۷/۳۳ درصد افزایش یافت (نمودار شماره ۳).

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(A_T C_e) \quad (30)$$

و A_T

RT/b ثابت‌های معادله هستند.

$$(31) \quad \text{معادله دوپینین-رادوشکویچ}$$

$$q_e = Q_m \cdot e^{(-K_{D-R} \cdot \varepsilon^2)}$$

در این رابطه q_e مقدار ماده حل شده‌ای است که بر روی واحد جرم جاذب نشسته است و Q_m ظرفیت جذب ماده جاذب بر واحد جرم (mg/g) است. k_{D-R} ثابت جذب سطحی داپینین-رادوشکویچ است و مرتبط با انرژی جذب و ε پتانسیل پلانی^۵ می‌باشد که از رابطه ۷ محاسبه می‌گردد:

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (7)$$

R ثابت جهانی گازها (۸/۳۱۴ j/mol k)، T دمای کلوین، C_e غلظت تعادلی حل شونده در محلول است. شیب خط نمودار $\ln q_e$ در مقابل ε^2 مقدار k_{D-R} خواهد بود.

به منظور تهیه اطلاعاتی در مورد عوامل مؤثر بر سینتیک واکنش، از دو مدل سینتیک درجه اول و دوم کاذب استفاده شد که به طور گسترده برای فرآیندهای جذب به کار می‌روند.

(۸) سینتیک واکنش درجه اول کاذب

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t)$$

(۹) سینتیک واکنش درجه دوم کاذب

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2$$

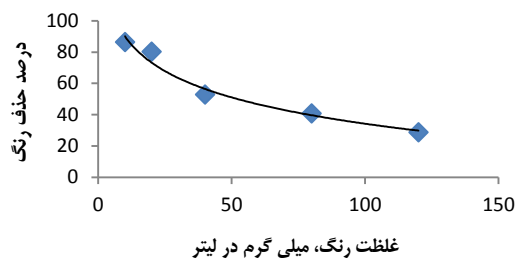
در این معادلات، q_e و q_t به ترتیب مقدار رنگزای جذب شده روی جاذب در زمان تعادل و در زمان t با واحد (mg/g) می‌باشند و k_1 ، k_2 ثابت‌های سرعت تعادلی سینتیک درجه اول و دوم کاذب می‌باشند (۳۲).

یافته‌ها

آزمایش‌های انجام شده در این مطالعه نشان داد با افزایش زمان تماس از ۱۵ به ۱۲۰ دقیقه، کارایی جذب از ۵۴/۷ به

⁵. polanyi

که بین غلظت های ۱۰ و ۲۰ و غلظت های ۸۰ و ۱۲۰ اختلاف معنادار آماری وجود ندارد.



نمودار ۴: تغییرات درصد حذف رنگ نسبت به غلظت رنگزا (دوز جاذب

۰/۵ گرم در لیتر، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، pH=۱۰)

علاوه بر نمودارهای شماره ۱ تا ۴، آنالیز واریانس نیز برای تحلیل آماری اثر هر یک از متغیرهای مستقل بر فرایند جذب انجام شد که طبق جدول شماره ۱ نشان‌دهنده اثر معنی‌دار متغیرهای یادشده بر میزان حذف رنگ است.

جدول ۱: نتایج آنالیز واریانس برای داده‌های حذف رنگ و هر یک از متغیرهای مورد مطالعه

منابع تغییر	درجه آزادی	F آماره	مجموع مربعات	میانگین جمع مربعات	P-value
زمان	۴	۲۳/۵۵	۲۰۰۷/۵	۵۰۱/۹	<۰/۰۰۱
pH	۵	۷/۱۱	۷۴۹/۷	۱۴۹/۹	۰/۰۰۳
دوز جاذب	۴	۶۴/۸۶	۵۸۵۱/۰	۱۴۶۲/۸	<۰/۰۰۱
غلظت رنگ	۴	۵۸/۳	۷۴۳۱/۳	۱۸۵۷/۸	<۰/۰۰۱

$R^2=0/99$ تبعیت کرد (نمودار شماره ۶). ضرایب ثابت و همبستگی ایزوترم های جذب مورد مطالعه در جدول ۲ آورده شده است.

ایزوترم مدل لانگمویر، نسبت به سایر مدل های ایزوترمی مطالعه شده بر نتایج آزمایش ایزوترمی انطباق بهتری داشت و ضریب تعیین آن برابر ۰/۹۸ بود (نمودار شماره ۵). سرعت واکنش نیز از مدل سینتیکی درجه دوم کاذب با ضریب تعیین

جدول ۲: ضرایب ثابت و همبستگی ایزوترم های جذب مورد مطالعه

نوع ایزوترم	لانگمیر	فروندلیچ	تمکین	دوبینین- رادوشکوویچ
	$= ۷۶/۹۲ Q_m$	$= ۳/۰۱ n$	$= ۲/۶۰ A_T$	$= ۵۲/۹۸ Q_m$
پارامتر ایزوترم	$= ۰/۱۵ K_L$	$= ۱۷/۰۲ K_f$	$= ۱۳/۰۴ B_T$	$K_{D-R} = ۶ \times ۱۰^{-۷}$
	$= ۰/۹۸ R^2$	$= ۰/۹۵ R^2$	$= ۰/۹۴ R^2$	$= ۰/۷۹ R^2$

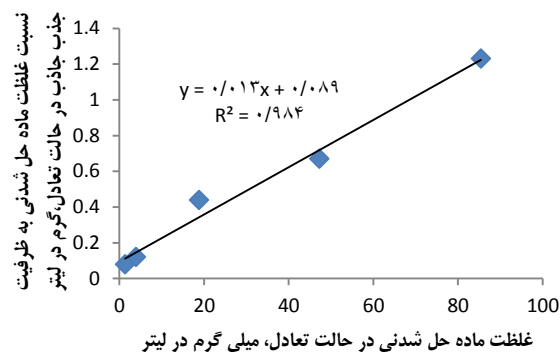
نمودار ۶: سینتیک درجه دوم کاذب برای جذب رنگ زرد آزو (محلول رنگزا با غلظت ۲۰ میلی گرم در لیتر، دوز جاذب ۰/۵ گرم در لیتر و زمان تماس ۰ تا ۳۰۰ دقیقه)

بحث

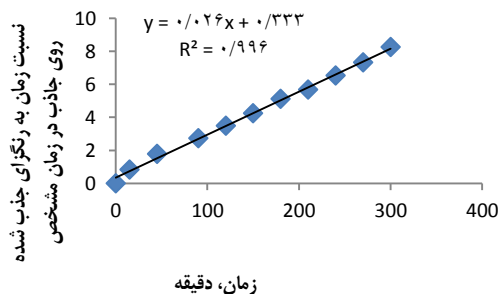
این مطالعه نشان داد که با افزایش غلظت اولیه رنگ، کارایی حذف کاهش ولی ظرفیت جذب افزایش یافت. در غلظت اولیه پایین، جذب رنگ توسط جاذب بسیار زیاد است و به سرعت به تعادل می‌رسد. در مقدار مشخصی از جاذب، با افزایش غلظت رنگ، مقدار ماده جذب شده در واحد جرم جاذب، افزایش و در نتیجه کارایی جذب کاهش می‌یابد.

ژو و همکاران در سال ۲۰۱۰ جذب رنگ متیل نارنجی (MO) را با استفاده از نانو تیوب کربنی چند جداره انجام و نشان دادند که ظرفیت جذب رنگ MO با افزایش غلظت اولیه رنگ، افزایش یافت (۳۳).

Baseri و همکارانش در مطالعه‌ای با عنوان جذب رنگ‌های سنتتیک از پساب نساجی به وسیله کربن فعال، دریافتند که با افزایش غلظت سه رنگ Crystal Violet، Malashit، Green، R hodamine-B از ۲۵ به ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر،



نمودار ۵: ایزوترم لانگمیر (محلول رنگ با غلظت ۱۰ تا ۱۲۰ میلی گرم در لیتر، دوز جاذب ۰/۵ گرم در لیتر، pH = ۱۰ و زمان ۱۲۰ دقیقه)



ظرفیت جذب به ترتیب از ۴۸/۶۷، ۴۹/۲۳، ۴۸/۹۱ به ۱۷۷/۳۲، ۱۷۹/۵۹، ۱۷۴/۲۳ افزایش می‌یابد (۳۴).

در این مطالعه با افزایش pH از ۴ به ۱۲ یافت کارایی حذف رنگ از ۷۲/۱ به ۸۹/۶۵ درصد افزایش یافت، همچنین میزان افزایش ظرفیت جذب جاذب از ۲۴/۰۴ به ۳۰/۰۷ بوده است. در یک مطالعه با عنوان جذب رنگ‌های مالاشیت سبز و قرمز کنگو به وسیله کربن فعال دریافت که میزان جذب در $\text{pH}=2$ حداقل بود اما با افزایش pH محلول میزان جذب افزایش یافته است. برای رنگ سبز مالاشیت حداکثر جذب در $\text{pH}=9$ دیده شد و برای رنگ قرمز کنگو هیچ تغییر قابل توجهی در میزان جذب آن پس از $\text{pH}=7$ دیده نشد. Bibek افزایش راندمان حذف را با افزایش pH این گونه بیان نموده که برای جذب این رنگ‌ها دسترسی به گروه‌های با بار منفی در سطح جاذب مورد نیاز است بنابراین با افزایش pH محلول، سطح جذب با بار منفی بیشتری در دسترس است برای حذف این رنگ‌ها و در نتیجه مشاهده شد که روند حذف با افزایش pH افزایش یافته است (۳۵).

در این مطالعه با افزایش دوز جاذب، کارایی جذب نیز زیاد شد. امام جمعه و همکاران در سال ۱۳۹۳ در مطالعه‌ای جذب رنگ ۲- نفتول نارنجی را بر روی نانو تیوب‌های کربنی چند جداره بررسی کردند و نتیجه گرفتند که با افزایش دوز جاذب، کارایی حذف افزایش و ظرفیت جذب کاهش یافت (۳۶).

در خصوص اثر زمان تماس، مطالعات نشان داده‌اند که جذب رنگ در مراحل اولیه زمان تصفیه سریع و در نزدیکی حالت تعادل، کند می‌شود. واضح است که در مراحل اولیه، تعداد زیادی از مکان‌های سطحی خالی برای جذب سطحی در دسترس است و با گذشت زمان اشغال مکان‌های سطحی خالی باقیمانده مشکل می‌شود، زیرا بین مولکول‌هایی که در حالت محلول قرار دارند دافعه به وجود می‌آید (۳۷).

در مطالعه موسوی و همکاران که در زمینه جذب اسید هیومیک از محلول‌های آبی توسط نانو تیوب‌های کربنی تک

جداره انجام شد، اثر زمان تماس در فواصل زمانی ۱ تا ۱۸۰ دقیقه با غلظت رنگ ۲۰ میلی گرم در لیتر بررسی شد و حداکثر کارایی حذف در زمان ۳۰ دقیقه اتفاق افتاد (۳۸). درحالی‌که در مطالعه حاضر، حداکثر کارایی حذف رنگ با غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم در لیتر و دوز جاذب ۰/۵ گرم در لیتر نانو تیوب‌های کربنی چند جداره، در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه اتفاق افتاد.

نتایج حاصل از محاسبات نشان می‌دهد که حذف رنگ از معادله ایزوترمی لانگمویر با ضریب تعیین $R^2=0/98$ پیروی می‌کند. تبعیت از ایزوترم لانگمویر نشان‌دهنده جذب فیزیکی و یک لایه‌ای یکنواخت ماده جذب‌شونده با انرژی یکسان بر تمام سطوح روی جاذب و فقط در مکان‌های خاص و بدون انجام هیچ واکنشی بین جاذب و ماده جذب‌شونده است.

جانجین و همکاران در سال ۲۰۱۰ در مطالعه‌ای تحت عنوان حذف رنگ متیلن بلو از محلول‌های آبی با استفاده از نانو تیوب کربنی چند جداره مگنتیک شده، داده‌های تحقیق خود را با مدل جذب لانگمویر تحلیل کردند که با نتایج مطالعه انجام شده مطابقت دارد (۳۹).

یافته‌های مطالعه نشان می‌دهد که مدل سینتیک درجه دوم برای این فرآیند بالاترین ضریب تعیین $R^2=0/99$ معتبرتر است.

پارامتر ترمودینامیکی جذب رنگ‌زای زرد آزو ۶۳ طبق رابطه دوینین- رادوشکویچ محاسبه شد و مقدار E برابر ۰/۹۱ kJ/mol به دست آمد. حال در صورتی که در یک فرآیند جذب مقدار E ، ۱۶-۸ kJ/mol باشد چنین استنباط می‌گردد که جذب از یک فرآیند شیمیایی تبادل یونی پیروی می‌کند و در صورتی که مقدار آن کمتر از ۸ kJ/mol باشد، جذب فیزیکی فرآیند غالب در جذب محسوب می‌شود؛ بنابراین جذب رنگ‌زای مورد مطالعه تحت تأثیر مکانیسم جذب فیزیکی انجام می‌شود (۴۰).

جیانگ جی و همکاران در سال ۲۰۱۱ در مطالعه‌ای حذف رنگ متیلن آبی را با استفاده از نانو تیوب‌های کربنی چند

جذب توسط نانو تیوب‌ها، لازم است به جنبه‌های اقتصادی و مخاطرات سلامتی مرتبط به باقیمانده نانو تیوب‌ها در آب و محیط نیز توجه شود.

جداره بررسی کردند. سرعت واکنش جذب در مطالعه آن‌ها با مدل سینتیک درجه دوم کاذب توصیف شد که با نتایج مطالعه حاضر تطابق دارد (۴۱).

تقدیر و تشکر

این مقاله حاصل پایان‌نامه دانشجویی است و نویسندگان از حمایت مالی معاونت تحقیقات و فن‌آوری دانشگاه علوم پزشکی زنجان در انجام این پژوهش تشکر و قدردانی می‌نمایند.

نتیجه‌گیری

با توجه به یافته‌های به دست آمده فاکتورهای مورد مطالعه بر کارایی فرآیند جذب تأثیر داشته و مقادیر بهینه آن‌ها عبارت‌اند از: زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، pH ۱۰، دوز جاذب ۰/۵ گرم در لیتر و غلظت رنگ ۱۰ میلی‌گرم در لیتر. در این شرایط حداکثر راندمان حذف ۸۶/۴۰٪ کسب شد. همچنین مشخص شد که داده‌های تعادلی فرآیند جذب از ایزوترم لانگمیر پیروی می‌کند ($R^2 = 0/98$) و سینتیک جذب نیز از مدل سینتیکی درجه دوم کاذب پیروی می‌نماید ($R^2 = 0/99$). به نظر می‌رسد علاوه بر تمرکز بر مطالعه کارایی فرایندهای

تعارض منافع

هیچ‌گونه تعارض منافع توسط نویسندگان ذکر نشده است.

References

- 1-Yazdanbakhsh A R, Sheikh Mohammadi A, Sardar M, Mohammadi H, Zarabi M. Investigation of Iron Powder, Hydrogen Peroxide and Iron Hydrogen Peroxide for Removal of Acid Yellow – Powder 36 Dye from Aqueous Solutions. Journal Health and Environment 2010; 2(4): 296-303. (In Persian)
- 2- Ambrósio ST, Vilar Júnior JC, da Silva CA, Okada K, Nascimento AE, Longo RL, et al. A biosorption isotherm model for the removal of reactive azo dyes by inactivated mycelia of *Cunninghamella elegans* UCP542. Molecules 2012;17(1):452-62.
- 3- Kant R. Textile dyeing industry an environmental hazard. Natural science 2012;4(1):22-26.
- 4- Khan S, Malik A. Environmental and health effects of textile Industry wastewater. Environmental Deterioration and Human Health: Springer 2014: 55-71.
- 5-Dash B. Competitive adsorption of dyes (congo red, methylene blue, malachite green) on activated carbon: National Institute of Technology, Rourkela; 2010.
- 6- Gong JL, Wang B, Zeng GM, Yang CP, Niu CG, Niu QY, et al. Removal of cationic dyes from aqueous solution using magnetic multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent. Journal of Hazardous Materials 2009;164(2):1517-22.
- 7- Hunger K. Industrial Dyes Chemistry, Properties, Applications. Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim, 2003.
- 8- Vinodha S, Babithesh S, Jegathambal P. An experimental investigation on the effect of the operating parameters for the decolourisation of textile waste water by electro coagulation process. International Journal of Engineering Research and Development 2012;5:45-54.
- 9- Hameed BH, El-Khaiary MI. Sorption kinetics and isotherm studies of a cationic dye using agricultural waste: broad bean peels. Journal of Hazardous Materials 2008;154(1):639-48.
- 10- Saggiore EM, Oliveira AS, Pavesi T, Maia CG, Ferreira LF, Moreira JC. Use of titanium dioxide photocatalysis on the remediation of model textile wastewaters containing azo dyes. Molecules 2011;16(12):10370-86.
- 11- Sivakalai S, Ramanathan N. Textile wastewater following purge with *Spirulina platensis*. Romanian Journal of Biophysics 2013;23(1-2):27-34.

- 12- Ai L, Zhang C, Liao F, Wang Y, Li M, Meng L, et al. Removal of methylene blue from aqueous solution with magnetite loaded multi-wall carbon nanotube: kinetic, isotherm and mechanism analysis. *Journal of Hazardous Materials* 2011;198:282-90.
- 13- Xu S, Ng J, Zhang X, Bai H, Sun DD. Adsorption and photocatalytic degradation of Acid Orange 7 over hydrothermally synthesized mesoporous TiO₂ nanotube. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2011;379(1):169-75.
- 14- Deng D, Guo J, Zeng G, Sun G. Decolorization of anthraquinone, triphenylmethane and azo dyes by a new isolated *Bacillus cereus* strain DC11. *International Biodeterioration & Biodegradation* 2008;62(3):263-9.
- 15- Novotný Č, Dias N, Kapanen A, Malachová K, Vándrovcová M, Itävaara M, et al. Comparative use of bacterial, algal and protozoan tests to study toxicity of azo- and anthraquinone dyes. *Chemosphere* 2006;63(9):1436-42.
- 16- Adinew B. Textile effluent treatment and decolorization techniques—a review. *Chemistry* 2012;21(3):434-56.
- 17- Goi A. Advanced oxidation processes for water purification and soil remediation: Tallinn University of Technology Press; 2005.
- 18- Puls RW, Paul CJ, Powell RM. The application of in situ permeable reactive (zero-valent iron) barrier technology for the remediation of chromate-contaminated groundwater: a field test. *Applied Geochemistry* 1999;14(8):989-1000.
- 19- Durairaj S, Durairaj Sh. Colour Removal from Textile Industry Wastewater Using Low Cost Adsorbents. *International Journal of Chemical, Environmental and Pharmaceutical Research* 2012; 3(1): 52-57.
- 20- Shirmardi M, Mesdaghinia A, Mahvi AH, Nasserli S, Nabizadeh R. Kinetics and equilibrium studies on adsorption of acid red 18 (Azo-Dye) using multiwall carbon nanotubes (MWCNTs) from aqueous solution. *European Journal of Chemistry* 2012;9(4):2371-83.
- 21- Qu S, Huang F, Yu S, Chen G, Kong J. Magnetic removal of dyes from aqueous solution using multi-walled carbon nanotubes filled with Fe₂O₃ particles. *Journal of Hazardous Materials* 2008;160(2):643-7.
- 22- JianJun J, XianJia P, ZhaoKun L, Bin F, Jun W, ChangWei Z. Removal of dyes from water by carbon nanotubes. *Fresenius Environmental Bulletin* 2009;18(5):615-8.
- 23- Machado FM, Bergmann CP, Fernandes TH, Lima EC, Royer B, Calvete T, et al. Adsorption of Reactive Red M-2BE dye from water solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* 2011;192(3):1122-31.
- 24- Ayria P, Namirianian A. Spectroscopy of phonon modes of a single-wall armchair carbon nanotube using measurements of nonlinear conductance: Theory. *Scientia Iranica* 2011 ;18(6):1609-13.
- 25- Furer J. Growth of single-wall carbon nanotubes by chemical vapor deposition for electrical devices. Doctoral dissertation: University of Basel; 2006.
- 26- Perez-Aguilar NV, Diaz-Flores PE, Rangel-Mendez JR. The adsorption kinetics of cadmium by three different types of carbon nanotubes. *Journal of colloid and interface science* 2011;364(2):279-87.
- 27- Wang T. Light Scattering Study on Single Wall Carbon Nanotube (SWNT) Dispersions [dissertation]. Georgia Institute of Technology; 2004.
- 28- Clesceri LS, Association APH. Standard methods for the examination of water and wastewater, supplement: American Public Health Association Washington, DC; 1996.
- 29- Malakootian M, Yousefi N, Jafarzadeh Haghighifard N. Kinetics Modeling and Isotherms for Adsorption of Phosphate from Aqueous Solutions by Modified Clinoptilolite. *Journal of Water and Wastewater* 2011; 4(11):78-85. (In Persian)
- 30- El Nemr A. Potential of pomegranate husk carbon for Cr (VI) removal from wastewater: Kinetic and isotherm studies. *Journal of Hazardous Materials* 2009;161(1):132-41.
- 31- Dada AO, Olalekan AP, Olatunya AM, Dada O. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ onto phosphoric acid modified rice husk. *Journal of Applied Chemistry* 2012;3(1):38-45.
- 32- Al-Degs Y, Khraisheh MA, Allen SJ, Ahmad MN, Walker GM. Competitive adsorption of reactive dyes from solution: Equilibrium isotherm studies in single and multisolute systems. *Chemical Engineering Journal* 2007;128(2):163-7.
- 33- Zhu HY, Jiang R, Xiao L, Zeng GM. Preparation, characterization, adsorption kinetics and thermodynamics of novel magnetic chitosan enwrapping nanosized γ -Fe₂O₃ and multi-walled carbon nanotubes with enhanced adsorption properties for methyl orange. *Bioresource technology* 2010;101(14):5063-9.
- 34- Baseri R, Palanisamy PN, Kumar PS. Adsorption of basic dyes from synthetic textile effluent by activated carbon prepared from *Thevetia peruviana*. *Indian Journal of Chemical Technology* 2012;19(5):311-21.

- 35- Dash B. Competitive Adsorption of dyes (congo red, methylene blue, malachite green) on Activated Carbon [dissertation]. National Institute of Technology, Rourkela; 2010.
- 36-. Mousavi SP, Emamjomeh MM. Efficiency of Multi-walled Carbon Nanotubes for Removal of 2-naphthol Orange Dye from Aqueous Solutions. *Journal of Qazvin University of Medical Sciences* 2014; 18(1):37-44. (In Persian)
- 37- Ghaneian MT, Ghanizadeh G, Gholami M, Ghaderinasab F. Application of eggshell as a natural sorbent for the removal of reactive red 123 dye from synthetic textile wastewater. *Zahedan Journal of Research in Medical Sciences* 2010;11(4):25-34.
- 38- Ehrampoush MH, Mahvi AH, Fallahzadeh H, Moussavi SP. The evaluation of efficiency of multi-walled carbon nanotubes in humic acid adsorption in acidic conditions from aqueous solution. *Toloo e Behdasht* 2012; 11(3):79-90. (In Persian)
- 39- Yao Y, Xu F, Chen M, Xu Z, Zhu Z. Adsorption behavior of methylene blue on carbon nanotubes. *Bioresource Technology* 2010;101(9):3040-6.
- 40- Maleki A, Mahvi AH, Rezaee R, Davari B. Removal of reactive blue 19 using natural and modified zeolites. *Iranian Journal of Health and Environment* 2013;5(4):530-519. (In Persian)
- 41- Jiang G, Zheng X, Wang Y, Li T, Sun X. Photo-degradation of methylene blue by multi-walled carbon nanotubes/TiO₂ composites. *Powder Technology* 2011;207(1):465-9.