



ORIGINAL ARTICLE

Received: 2017/08/08

Accepted: 2017/11/08

Efficiency of Carbon Ceramic Nanocomposite Modified with Multi-Walled Carbon Nano Tubes for Removal of Acid Red 37 from Wastewaters

Mohammad Ali Shirgholami (Ph.D)¹, Navid Nasirizadeh (Ph.D)², Mohammad Mirjalili (Ph.D)³

1.Ph.D Student in Textile, Department of Textile and Polymer Engineering, Yazd Branch, Islamic Azad University, Yazd. Iran.

2.Corresponding Author: Associate Professor, Department of Textile and Polymer Engineering, Yazd Branch, Islamic Azad University, Yazd. Iran. Email:nasirizadeh@iauyazd.ac.ir Tel: 09132504106

3.Associate Professor, Department of Textile and Polymer Engineering, Yazd Branch, Islamic Azad University, Yazd. Iran.

Abstract

Introduction: Today, contamination of surface and underground water sources with textile dyes is one of the most serious environmental problems facing humans. Nanocomposites are a new generation of superabsorbents that have been proposed by many researchers as a promising strategy to reduce water pollution. In this study, a ceramic carbon nanocomposite containing multi-wall carbon nanotubes was synthesized and used as an adsorbent for removal of anionic acid red 37 from aqueous.

Methods: This experimental study was carried out at the laboratory level. The statistical population included synthetic aqueous solutions of acidic red dye 37 containing different amounts of synthesized nanocomposite. In absorption experiments, the effect of different factors such as pH, contact time, initial concentration of the dye, and the amount of ceramic carbon nanocomposite on the color absorption from solution was investigated. The adsorption conditions were optimized by response surface method. In addition, we investigated the dye absorption on ceramic carbon adsorbent based on Langmuir and Freundlich models.

Results: The optimal conditions were obtained at pH =4.2, contact time = 90 min, initial concentration of 24 mg / L, and 1.6g of ceramic carbon nanocomposite. In this condition, the maximum absorption efficiency of 97 percent was obtained. The maximum absorption capacity of the proposed nanocomposite was determined as 45.6 mg / g, which is comparable to similar carbon absorptions.

Conclusion: Based on the results, we found that the best model for justifying the dye absorption behavior on composite is the Freundlich model and the pseudo-second order equation can be used to study the kinetic behavior of AR37 absorption.

Keywords: Ceramic Carbon Nanocomposite, Isotherms Studies, Adsorption, Kinetic, Modeling

Conflict of interest: The authors declared that there is no Conflict interest



This Paper Should be Cited as:

Authors: Mohammad Ali Shirgholami, Navid Nasirizadeh, Mohammad Mirjalili
Efficiency of Carbon Ceramic Nanocomposite Modified with Multi-Walled Carbon Nano Tubes.....Tolooebehdasht Journal.2018; (4):94-108.[Persian]



کارایی نانوکامپوزیت کربن سرامیکی اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چنددیواره در جذب رنگ اسیدی قرمز ۳۷ از پساب‌های آبی

نویسندگان: محمدعلی شیرغلامی^۱، نوید نصیری زاده^۲، محمد میر جلیلی^۳

۱. دانشجوی دکترا نساجی، دانشکده مهندسی نساجی و پلیمر، دانشگاه آزاد اسلامی یزد، یزد، ایران.

۲. دانشیار گروه نساجی، دانشکده مهندسی نساجی و پلیمر، دانشگاه آزاد اسلامی یزد، یزد، ایران.

تلفن تماس: ۰۹۱۳۲۵۰۴۱۰۶ Email: nasirizadeh@iauyazd.ac.ir

۳. دانشیار گروه نساجی، دانشکده مهندسی نساجی و پلیمر، دانشگاه آزاد اسلامی یزد، یزد، ایران.

طلوع بهداشت

دو ماهنامه علمی پژوهشی

دانشکده بهداشت یزد

سال هفدهم

شماره: چهارم

مهر و آبان ۱۳۹۷

شماره مسلسل: ۷۰

تاریخ وصول: ۱۳۹۶/۵/۱۷

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۸/۱۷



مقدمه

روش موثری می‌باشد. در سال‌های اخیر، جاذب‌های مختلفی مانند سیلیس، سپیولیت، زئولیت، بنتونیت، کیتوزان، کربن فعال، خاک رس و پسماندهای کشاورزی (پنبه و تفاله نیشکر، چوب بلال ذرت، سبوس برنج و نارگیل) برای حذف رنگ به کار رفته است. در این میان مواد مبتنی بر کربن مانند کربن فعال، نانولوله‌های کربنی به دلیل کارایی حذف و ظرفیت جذب بالا محبوبیت بیشتری دارند (۱۵). کربن فعال به‌طور گسترده به عنوان یک جاذب برای حذف رنگ از محلول آبی استفاده می‌شود. با توجه به معایب کربن فعال به دلیل دسترسی محدود و ظرفیت جذب پایین از مواد نانو ساختار به عنوان جاذب برای حذف مواد آلی سمی و مضر از فاضلاب استفاده شده است (۱۶). به تازگی، نانولوله‌های کربنی در مقایسه با کربن فعال به دلیل ظرفیت جذب بالای رنگ‌های آلی مورد توجه قرار گرفته‌اند. انواع مختلف مواد به شکل کامپوزیت کارایی بهتری نسبت به مواد سازنده اولیه از خود نشان می‌دهند. به طور مثال، کامپوزیت‌های حاوی نانولوله‌های کربنی خصوصیات فیزیکی، مکانیکی، شیمیایی و حرارتی بسیار مطلوبی را از خود نشان داده‌اند (۱۷).

مطالعات متعددی در خصوص کامپوزیت‌های کربنی یا اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی برای حذف فلزات سنگین یا مولکول‌های رنگزا از محیط آبی صورت گرفته است که می‌توان به چند مورد اشاره داشت. Esfandiyari و همکاران از کامپوزیت‌های کربن سرامیکی اصلاح شده با گرافن اکسید برای حذف یون‌های جیوه از محیط آبی استفاده نمودند. نتایج نشان داد که زمان مورد نیاز جهت رسیدن به تعادل در جذب حدود ۹۵ دقیقه و کامپوزیت تهیه شده در حذف جیوه بسیار کار آمد

ذخیره آب پاک و تمیز به عنوان یک منبع تجدید پذیر به دلیل رشد سریع جمعیت و افزایش در تعداد صنایع در حال کاهش است (۱). در این میان صنعت نساجی در بخش‌های تکمیل، چاپ و رنگ‌رزی دارای بیشترین تولید فاضلاب در میان تمام صنایع می‌باشد و بار آلودگی محیط زیست را افزایش می‌دهند (۲).

رنگ‌های مصنوعی به عنوان آلاینده‌های اصلی، سلامت انسان و اکوسیستم‌های آبی را تحت تاثیر قرار می‌دهند. حضور مقادیر بسیار کمی از رنگ (1 mg/L) در آب قابل مشاهده بوده و بر کیفیت زیبایی شناختی و شفافیت آب تاثیر می‌گذارند (۳). در نهایت منجر به تغییر در شوری و کاهش نفوذ نور خورشید و مانع فرآیند فتوسنتز می‌گردند. بسیاری از رنگ‌ها غیر قابل تجزیه بوده و رهاسازی آن‌ها به محیط، تهدیدی جدی برای محیط زیست می‌باشد (۴). از این رو برای به حداقل رساندن خطرات آلودگی و اثرات مضر این نوع مواد، مقررات زیست محیطی خواستار حذف آن‌ها با یک روش مناسب قبل از تخلیه به محیط زیست می‌باشند (۵). روش‌های مرسوم برای حذف رنگ به سه دسته فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی تقسیم‌بندی می‌شوند (۶). شناورسازی (۷)، انعقاد (۸)، تبادل یون (۹)، فیلتراسیون غشایی و جذب سطحی (۱۰) از جمله روش‌های فیزیکی هستند. تکنیک‌های الکتروشیمیایی (۱۱)، ازن‌زنی (۱۲)، فتوکاتالیست (۱۳) و الکتروفنتون (۱۴) عمده روش‌های شیمیایی می‌باشند. و از تصفیه بیولوژیکی می‌توان به تجزیه هوازی و بی‌هوازی اشاره کرد. در این میان جذب سطحی به دلیل سادگی آن، راندمان بالا، سهولت استفاده و پیاده سازی حتی در مقیاس کوچک



اسیدی قرمز ۳۷ (AR37) تهیه شده از شرکت دای استاف Classic Dyestuffs Inc صورت گرفته است. نانولوله‌های کربنی چنددیواره (از شرکت (نانولب آمریکا)، پتاسیم تری‌متوکسی سیلان (PTMS)، اتانول و کلریدریک اسید همگی از شرکت (Merck) آلمان تهیه شد. تجهیزات مورد استفاده در این مطالعه شامل دستگاه اسپکتروفتومتر جذبی UV-Visible Cray 100 از شرکت Varian استرالیا، دستگاه pH متر مدل ۸۷۶ ساخت شرکت متراهم سوییس می‌باشند.

نانوکامپوزیت کربن‌سرامیکی مطابق با روش شرح داده شده توسط Esfandiyari و همکاران در طی دو مرحله و به روش سل ژل ساخته شد (۱۸).

ابتدا محلولی حاوی ۰/۶ mL PTMS و ۱/۲ mL متانول و ۴۰ کلریدریک اسید و ۲۰ μL آب مقطر آماده شد. مخلوط حاصل به مدت ۹۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی با سرعت ملایم قرار داده شد. بعد از گذشت این زمان محلول به دلیل تشکیل ساختار شبکه سیلانی به تدریج شیری رنگ گردید. در مرحله بعد چند قطره از این محلول به مخلوط همگن حاوی ۰/۳ نانولوله‌های کربنی و ۰/۱ گرافیت اضافه گردید، به این ترتیب یک دوغاب همگن بدست آمد. سپس این مخلوط به مدت نیم ساعت در دمای اتاق قرار داده شد. بعد از تبخیر حلال، پودر نانوکامپوزیت کربن‌سرامیکی به دست آمد، که به عنوان جاذب رنگ در مراحل بعدی استفاده گردید.

بهینه‌سازی شرایط جاذب رنگ بر روی کامپوزیت تهیه شده براساس طراحی آزمون و با کمک روش طراحی مرکب مرکزی انجام شده است. در این مطالعه، تأثیر زمان تماس جاذب (min ۱-۱۲)، pH محلول (۱-۱۲)، مقدار نانو جاذب کامپوزیت

عمل کرده است و حداکثر ظرفیت جذب ۶۸ میلی‌گرم بر گرم بود (۱۸). هم چنین Esfandiyari و همکارانش به بررسی قابلیت حذف رنگ کاتیونی زرد بازیک ۲۸ با استفاده از نانوکامپوزیت‌های کربنی اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره پرداختند. آن‌ها بیان داشتند که حداکثر راندمان حذف رنگ ۸۵ درصد در pH برابر ۸ با استفاده از ۱/۵ گرم بر لیتر جاذب در طی مدت ۸۰ دقیقه حاصل گردید (۱۹). صادقی و همکارانش از کامپوزیت‌های نانولوله کربنی - دندریمر برای حذف رنگزای اسید بلک ۱ از محیط آبی بهره بردند. نتایج نشان داد که جذب رنگزا بر روی کامپوزیت نانولوله‌های کربنی - دندریمر از مدل ایزوترمی لانگمیر و مدل سینتیکی شبه درجه دوم پیروی می‌نماید و جاذب سنتز شده در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر رنگزا، دارای حداکثر ظرفیت جذب ۶۹۰ میلی‌گرم بر گرم است (۲۰).

در این تحقیق، یک نانوکامپوزیت کربن‌سرامیکی حاوی نانولوله‌های کربنی در محیط آزمایشگاه و به روش سل ژل تهیه گردید و رفتار جذب رنگ اسیدی قرمز ۳۷ بر روی آن مورد بررسی قرار گرفت. عوامل موثر بر فرآیند جذب رنگزا مانند مقدار جاذب، pH، غلظت رنگزا و نیز ایزوترم و سینتیک جذب جهت ارزیابی ظرفیت جذب جاذب بررسی گردید.

روش بررسی

مطالعه حاضر به صورت تجربی و در مقیاس آزمایشگاهی انجام شده است. شرایط حذف رنگ اسیدی قرمز ۳۷ به صورت ناپیوسته و تحت تأثیر ۴ متغیر موثر بر فرآیند حذف با روش سطح پاسخ و با حداقل تعداد آزمایش‌ها (۳۰ آزمایش) بهینه‌سازی شد. آزمایش‌های جذب رنگ با استفاده از رنگ



برازش می‌کند، استفاده گردید و مدل‌های مختلف ایزوترم و سینتیک جذب از طریق مقایسه ضریب تعیین (R^2) کل تعداد نمونه‌ها به وسیله نرم‌افزار Excel مورد تحلیل قرار گرفتند. به منظور رعایت اصول اخلاق در پژوهش، انجام مطالعه پس از کسب تاییدیه از کمیته اخلاق دانشکده پزشکی علی‌ابن‌ابیطالب (ع) دانشگاه آزاد اسلامی یزد با کد (IR.IAU.Yazd.REC.1396,7) صورت گرفت.

یافته‌ها

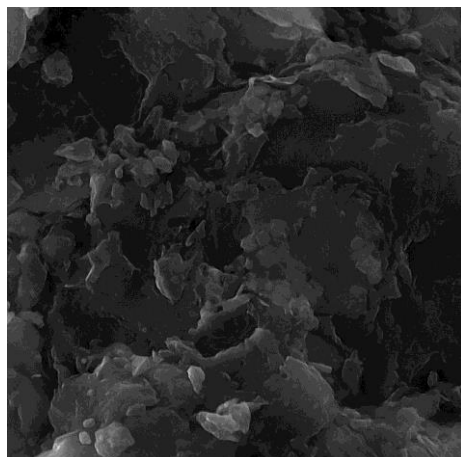
تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانولوله‌های کربنی، کامپوزیت کربن سرامیکی (پودر گرافیت آغشته شده به سل ژل) و کامپوزیت کربن سرامیک اصلاح شده با نانولوله کربنی چنددیواره در شکل (۱) آورده شده‌اند. در شکل (الف) می‌توان تجمع نانولوله‌های کربنی را مشاهده نمود که در هم‌بافته شده‌اند، همچنین اندازه قطر بیرونی آن‌ها نیز به تصویر کشیده شده است. اندازه قطر بیرونی نانولوله‌های کربنی بین ۳۰ الی ۵۵ nm می‌باشد. همانطور که در شکل (ب) نشان داده شده می‌توان به وضوح ساختار متخلخل کامپوزیت کربن سرامیکی را مشاهده نمود. در شکل (ج) شکل ظاهری کامپوزیت کربن سرامیکی اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چنددیواره قابل مشاهده است.

خصوصیات بافت‌شناسی نانولوله‌های کربنی و کامپوزیت کربن سرامیکی اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی به روش جذب و اجذب گاز نیتروژن تعیین و مورد مقایسه قرار گرفت. مساحت سطحی ویژه، حجم کلی منافذ و ابعاد منافذ در نانولوله‌های کربنی به ترتیب برابر با $۷۰/۹۴ \text{ cm}^2/\text{g}$ ، $۱۶/۲۹ \text{ cm}^3/\text{g}$ و $۲۶/۱۷$ محاسبه شد.

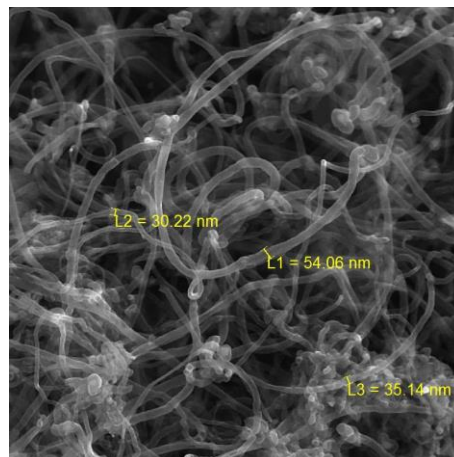
کربن سرامیکی ($۲-۰/۱ \text{ g/L}$) و غلظت اولیه رنگ (mg/L) ۳۰-۱) بر میزان جذب رنگ AR37 بر حسب (%) مورد بررسی قرار گرفت. در شرایط بهینه، $۱/۵ \text{ mL}$ از محلول رنگی g/L ۱/۰ به یک بالن ژوژه ۱۰۰ mL منتقل و $۵/۰ \text{ mL}$ محلول بافر فسفات با pH برابر با ۴/۲ برای تثبیت pH اضافه گردید و با آب مقطر به حجم رسانده شد و سپس $۰/۱۵۹ \text{ g}$ جاذب به محلول رنگی اضافه گردید. این مخلوط به مدت ۹۰ min بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد، و در نهایت غلظت اولیه AR37 و باقیمانده در محلول (که از طریق معادله کالبراسیون رنگ محاسبه شده) با یکدیگر مقایسه، و درصد جذب رنگ از محلول طبق معادله $۱۰۰ * (1 - C/C_0) = \%$ جذب رنگ محاسبه گردید. در این معادله C_0 و C به ترتیب غلظت اولیه رنگ و باقیمانده در محلول می‌باشد.

مدل‌های جذب فروندلیچ و لانگمویر برای آنالیز معادله جذب استفاده شدند. جهت تعیین مدل‌های ایزوترمی، غلظت‌های مختلف رنگ ($۰/۰۷-۰/۰۳ \text{ g/L}$) در شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفت. محلول‌های تهیه شده بر روی هم‌زن مغناطیسی قرار گرفت (شدت اختلاط ۱۸۰ دور در دقیقه و دمای ۲۵°C) و بعد از گذشت ۱۸۰ دقیقه، غلظت باقیمانده رنگ به روش اسپکتروفتومتری تعیین مقدار گردید.

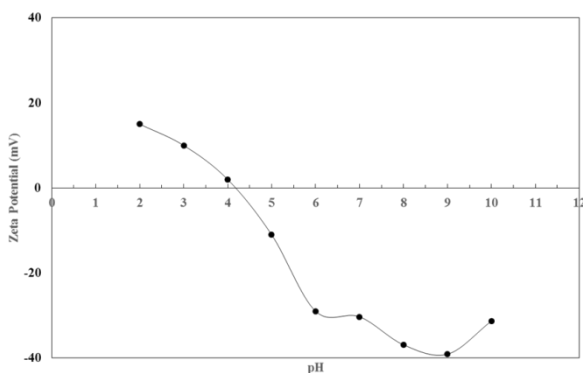
در این مطالعه، دو مدل سینتیک درجه اول کاذب و درجه دوم کاذب نیز مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش‌های سینتیک با تغییر زمان تماس (۱۰ ، ۲۰ ، ۴۰ ، ۶۰ ، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه) و غلظت اولیه AR37 ($۰/۰۶ \text{ g/L}$) در مقادیر بهینه شده میزان جاذب و pH محلول انجام شد. ضریب تعیین برای نشان دادن این موضوع که تا چه اندازه معادله رگرسیونی نمونه‌ها، داده‌ها را به نیکویی



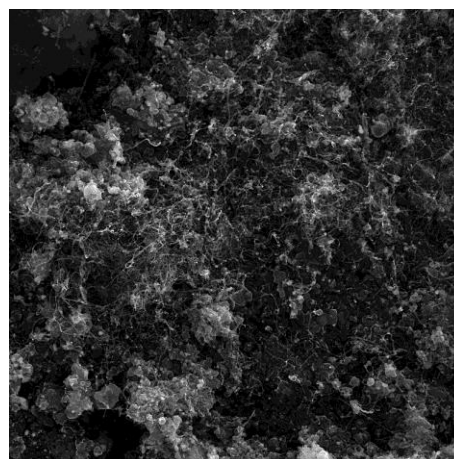
ب



الف



د

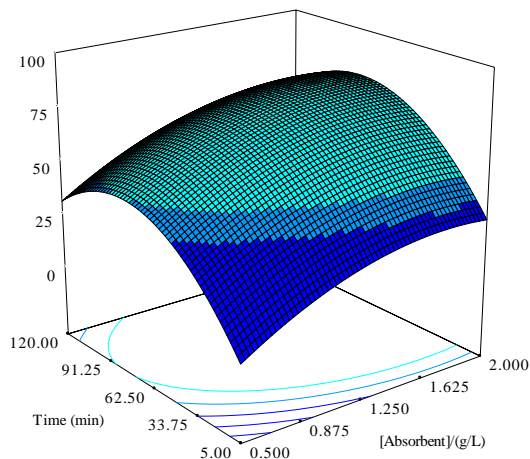


ج

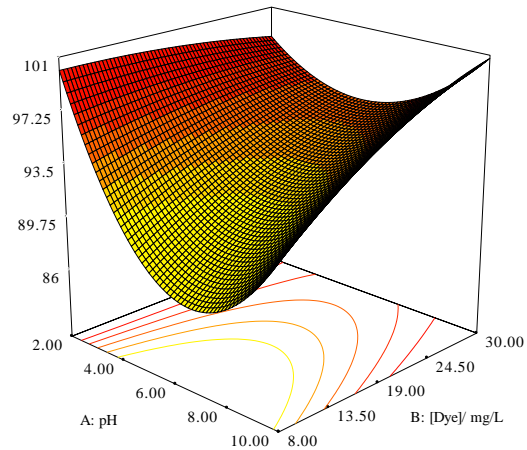
شکل ۱: تصویر میکروسکوپی از الف) نانولوله‌های کربنی چنددیواره، ب) کامپوزیت کربن سرامیک و ج) کامپوزیت کربن سرامیکی اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چنددیواره، د) نمودار زتا پتانسیل ذرات جاذب در pHهای مختلف

برجسته به افزایش راندمان حذف رنگ از محلول کمک می‌نماید. برای تعیین بار سطحی کامپوزیت کربن سرامیکی اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی، آزمون تعیین نقطه ایزوالکتریک (مقدار مشخصی از pH که در آن نقطه بار الکتریکی خالص برابر صفر شود) یا آزمون پتانسیل زتا در محدوده pH بین ۱۰-۲ انجام شد.

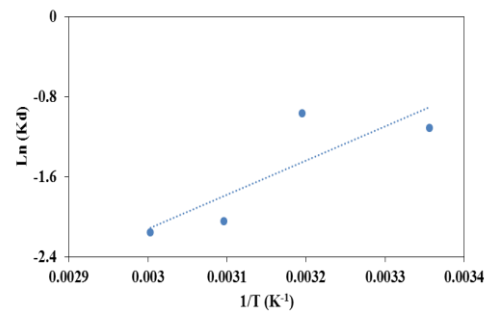
درحالی است که خصوصیات بافت کامپوزیت کربن سرامیکی اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی نظیر مساحت سطحی ویژه، حجم کلی منافذ و ابعاد منافذ به ترتیب برابر با $603/43 \text{ cm}^2/\text{g}$ ، $138/64 \text{ cm}^3/\text{g}$ و $1/99 \text{ nm}$ می‌باشد. به عبارتی گرچه ابعاد منافذ کاهش چشم‌گیری یافته است، اما مساحت سطحی ویژه و حجم کلی منافذ بسیار افزایش یافته است. این خصوصیات



ب



الف



ج

شکل ۲: نمودار سه بعدی سطح پاسخ مربوط به تاثیر هم زمان الف) غلظت رنگ 8 mg L^{-1} تا 30 mg L^{-1} و pH $2/00$ تا $10/00$ در شرایط ثابت بودن میزان جاذب در مقادیر $1/361 \text{ mg}$ و زمان تماس $60/95 \text{ min}$ و ب) میزان جاذب مورد استفاده در بازه $0/50$ الی g و زمان تماس $2/00$ و زمان تماس $(120 \text{ min} - 0/5)$ در شرایط ثابت بودن $\text{pH}=7/8$ و $13/9 \text{ mg L}^{-1}$ = غلظت رنگ بر جذب رنگ AR37 روی جاذب تهیه شده. ج) نمودار جذب وانت-هوف برای جذب رنگ AR37 بر روی کامپوزیت کربن سرامیکی (pH محلول $=4/2$ ، غلظت اولیه رنگ $=24 \text{ mg/L}$ و مقدار جاذب $=1/6 \text{ g/L}$)

صورت شکل سه بعدی نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود در محیط بازی $\text{pH}=10$ با افزایش غلظت رنگ از 8 mg L^{-1} تا 30 mg L^{-1} مقدار رنگبری با روند ثابت افزایش می‌یابد. این در حالی است که بعد از این مرحله و با افزایش تدریجی غلظت رنگ تا 30 mg L^{-1} میزان رنگبری ثابت و

نتایج این آزمون در شکل ۱(د) نشان داده شده است.

شکل ۲ الف درصد رنگبری پیش‌بینی شده را به‌عنوان تابعی از pH و غلظت رنگ در محدوده 8 mg L^{-1} تا 30 mg L^{-1} در هنگام استفاده از مقدار ثابت نانو کامپوزیت کربن سرامیکی به عنوان جاذب در مقادیر $1/361 \text{ mg}$ و زمان $60/95 \text{ min}$ را به



آنالیز واریانس نتایج درصد جذب رنگ AR37 در جدول ۱ آورده شده است. مقدار F value محاسبه شده (۱۸/۰۳) نشان می‌دهد که مدل ارائه شده برای پیش بینی رفتار جذب رنگ با $P > F$ کوچکتر ۰/۰۰۰۱ معنادار می‌باشد. هم‌چنین نتایج این جدول نشان می‌دهد که تمامی عوامل مورد بررسی به صورت کد بندی شده A، B، C و D، که در این معادله مقادیر کدگذاری شده‌ی به ترتیب متغیرهای pH، غلظت محلول رنگی، مقدار جاذب نانو کامپوزیت کربن سرامیکی و مدت زمان تماس می‌باشد؛ هم‌چنین برهم کنش میان عوامل مختلف نظیر A B، AC، AD، BC، BD و CD از نظر آماری در بازه های معرفی شده تاثیر معناداری بر میزان جذب رنگ دارد. در میان عوامل یاد شده عامل مقدار جاذب نانو کامپوزیت کربن سرامیکی بیشترین تاثیر بر راندمان جذب دارد PH و زمان تماس به ترتیب از عوامل تاثیر گذار بعدی می‌باشد. براساس نتایج آزمون مشخص گردید که، مدل F با مقدار $P < 0/0001$ گواهی می‌دهد مدل ارائه شده قابل قبول می‌باشد. سازگاری مدل به وسیله ضریب رگرسیون $R^2 = 0/9849$ تعیین شده است، که اشاره دارد بر اینکه تغییرات راندمان جذب بیش از ۹۸/۴۹٪ به متغیر نسبت داده شده است و تنها ۱/۵۱٪ از مجموع تغییرات به وسیله مدل نمی‌تواند توضیح داده شود.

داده‌های تجربی به دست آمده از این مطالعه برای طراحی مدل چند جمله‌ای درجه دو جهت پیش بینی جذب رنگ بیشتر با استفاده از فاکتورهای موثر بر جذب به کار گرفته شده‌اند. مدل چند جمله‌ای در زیر آورده شده است:

$$pH + 23/8262 + 183/259D = -8/92936^*$$

$$pH \ 0/0075^* \text{ Time} - 1/252842^* \text{ Abs} + 84/08991 \text{ Dye} +$$

تحدود یکاهش می‌یابد. از سوی دیگر با افزایش از $pH=2$ به سمت $pH=8/0$ روند رنگبری با شیب ثابت کاهش یافته، و سپس با افزایش از $pH=8/2$ تا $pH=10$ افزایش می‌یابد.

در شکل ۲ ب نمودار سه بعدی سطح پاسخ تاثیر همزمان مقدار جاذب مورد استفاده در بازه $0/5 \text{ g}$ الی $2/0 \text{ g}$ و زمان تماس جاذب با محلول رنگی در محدوده $5/0 \text{ min}$ الی 120 min با فرض ثابت ماندن مقدار pH محلول و غلظت اولیه رنگ به ترتیب در مقادیر $7/8$ و $13/9 \text{ mgL}^{-1}$ بر میزان جذب رنگ AR37 و در نتیجه رنگزدایی از محلول رنگی نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل مشخص است در شرایطی که مقدار $0/5 \text{ g}$ جاذب نانو کامپوزیت کربن سرامیکی استفاده شود، با افزایش زمان از 5 min الی $81/7 \text{ min}$ جذب رنگ بر روی جاذب و در نتیجه حذف رنگ از محلول افزایش می‌یابد. با افزایش زمان از $81/7 \text{ min}$ تا 120 min مقدار رنگبری با شیب ملایم کاهش می‌یابد. واضح و مشخص است که هرچه زمان تماس جاذب در محلول بیشتر باشد، مقدار رنگ بیشتری بر روی جاذب گیر افتاده، و مقدار رنگ کمتری در محلول باقی می‌ماند. با افزایش مقدار جاذب نانو کامپوزیت کربن سرامیکی در محدوده بازه $0/5 \text{ g}$ الی $1/50 \text{ g}$ ، جذب رنگ بر روی جاذب و در نتیجه حذف رنگ از محلول افزایش می‌یابد. این در حالی است که با افزایش مقدار جاذب نانو کامپوزیت کربن سرامیکی تا میزان $2/0 \text{ g/L}$ روند رنگبری ثابت است. می‌توان این‌طور بیان کرد که به دلیل ثابت بودن تعداد مولکول‌های رنگ در محلول، و در اثر افزایش تعداد جایگاه‌های فعال برای جذب مولکول‌های رنگ، می‌توان با افزایش مقدار جاذب به بهبود فرآیند جذب رنگ کمک نمود.



مقدار پیش بینی شده مدل می‌باشد.

پارامترهای مدل‌های ایزوترم و سینتیک جذب رنگ AR37 بر روی جاذب نانو کامپوزیتی کربن سرامیکی حاوی نانولوله کربنی در جدول ۲ آورده شده است. با توجه به ضرایب همبستگی ارائه شده در جدول ۲ می‌توان نتیجه گرفت که داده‌های تعادلی فرآیند جذب رنگ AR37 بر روی جاذب کربن سرامیکی از ایزوترم فروندلیچ بهتر پیروی می‌کند. نتایج بررسی سینتیک جذب نشان داد که سینتیک جذب رنگ AR37 توسط نانو کامپوزیت کربن سرامیکی در تمامی غلظت‌های اولیه رنگ طابق با مدل شبه درجه دوم کاذب می‌باشد.

$\text{pH} * \text{Time} - 0.1117 * \text{pH} * \text{Abs} + 0.0833 * \text{Dye} * \text{Dye} * 0.0197 \text{ Dye} * \text{Abs} - 1/16909$
 $+ 2 * \text{pH} / 81693 * \text{Abs} * \text{Time} - 0.09971 \text{Time} + 2 * \text{Time} 0.0857 - 2 * \text{Abs} 19/5037 - 2 * \text{Dye} 0/22013$
 براساس مدل ارائه شده و شرایط بهینه ارائه شده، پیش‌بینی شد که حداکثر راندمان جذب رنگ ۹۹٪ در شرایطی که $\text{pH}=4/2$ و زمان ۹۰ min، مقدار غلظت اولیه رنگ ۲۴ mg/L و مقدار جاذب نانو کامپوزیت کربن سرامیکی ۱/۶ g به دست آید. آزمایشی براساس شرایط بهینه طراحی و سه مرتبه نیز تکرار گردید و راندمان جذب رنگ ۹۷٪ حاصل شد، که نزدیک به

جدول ۱: آنالیز ANOVA جهت بررسی پاسخ سطح تغییرات عوامل مورد مطالعه بر میزان جذب رنگ

Source	Sum of squares	Df	Mean squares	F-value	P-value Prob>F	
model	۶۳۸۱/۳۷	۱۴	۴۵۵/۸۱	۱۸/۰۳	<۰/۰۰۰۱	Significant
Residual	۳۷۹/۱۵	۱۵	۲۵/۲۷			
lack of fit	۳۱۱/۴۷	۱۰	۳۱/۱۴	۳۱/۱۴	۲/۳۰	not significant
Pure Error	۶۷/۶۷	۵	۱۳/۵۳			
cor Total	۶۷۶۰/۵۳	۲۹				

جدول ۲: پارامترهای مطالعه ایزوترم و سینتیک جذب رنگ AR37

ایزوترم جذب						
R ²	فروندلیچ		لانگمویر			
	1/n	K _F	R ²	R _L	K _L	q _{max}
۰/۹۹۰۵	۰/۸۰۴	۱۴۶/۵	۰/۹۶۹۴	۰/۹۹۱	۶/۴۹۲	۴۵/۶
سینتیک جذب						
شبه درجه دوم			شبه درجه اول			غلظت اولیه رنگ (mg/L)
R ²	q _e	K ₂ (min ⁻¹)	R ²	q _e	K ₁ (min ⁻¹)	
۰/۹۹۳۱	۳/۸۳	۷/۶۳	۰/۹۳۲۶	۳/۰۰۶	۰/۰۳۳۴	۲۰
۰/۹۸۹۷	۴/۳۵	۵۰	۰/۸۳۱۵	۴/۹۱۴	۰/۰۲۲۸	۲۵
۰/۹۰۸۹	۷/۱۲	۷۱	۰/۸۷۰۹	۶/۵۴	۰/۰۱۲۴	۳۰
۰/۹۴۷۷	۱۱/۲۷	۱۲۵	۰/۸۱۲۵	۶/۷۴	۰/۰۱۲۲	۴۰
۰/۹۹۷۶	۱۶/۲۸	۱۱۱	۰/۹۶۷۸	۷/۲۴	۰/۰۱۱۴	۶۰



جدول ۳: مقایسه ظرفیت جذب کامپوزیت پیشنهادی با جاذب‌های کربنی مشابه

مرجع	Q _e max	جاذب	رنگ مورد مطالعه
کار حاضر	۴۵/۶	کامپوزیت کربن سرامیکی اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چنددیواره	قرمز اسیدی ۳۷
(۲۵)	۶۵/۷۹	کامپوزیت نانولوله کربنی- گرافن مغناطیسی	متیلن بلو
(۲۵)	۲۴/۸۸	گرافن مغناطیسی	متیلن بلو
(۲۶)	۱۲/۵	کامپوزیت نانولوله کربنی چنددیواره / آلزینات	متیل اورانژ
(۲۷)	۳۳/۸۸	کامپوزیت آهن صفر ظرفیتی / نانولوله کربنی چنددیواره	راکتیو قرمز ۱۹۸
(۲۸)	۴۴/۳۸	نانوذرات هسته پوسته ابرمغناطیسی کربن / آهن اکسید (III)	متیلن بلو
(۲۸)	۱۱/۲۲		کروزل رد

بحث و نتیجه‌گیری

در این مطالعه یک کامپوزیت کربن سرامیکی اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چنددیواره به روش سل ژل و در دمای محیط تهیه گردیده است. همانطور که در تصاویر میکروسکوپی مشخص است وجود نانولوله‌های کربنی می‌تواند به افزایش سطح موثر تماس جاذب و مولکول‌های رنگ کمک نماید، همانطور که از تصاویر مشخص است منافذ با قطر زیر ۱۰۰ نانومتر به مقدار زیاد در جاذب تهیه شده دیده می‌شود، که می‌تواند نشانگر تخلخل بالای این جاذب باشد.

بر اساس داده‌های حاصل از آزمایش بافت شناسی که بواسطه آزمایش جذب و واجذب گاز نیتروژن به دست آمده است، می‌توان بیان نمود که به واسطه فرآیند سل ژل و افزودن نانولوله‌های کربنی به کامپوزیت کربن سرامیکی مساحت سطحی و حجم کلی منافذ کامپوزیت افزایش یافته و میانگین ابعاد منافذ به طور چشم‌گیری کاهش یافته است. که این امر می‌تواند به متخلخل تر بودن سطح کامپوزیت تهیه شده اشاره

نمودار جذب وانت-هوف برای جذب رنگ AR37 بر روی کامپوزیت کربن سرامیکی در شکل (۲ ج) آورده شده است. ثابت‌های ترمودینامیکی جذب رنگ AR37 بر روی جاذب کامپوزیتی کربن سرامیکی بر اساس معادله شرح داده شده توسط وانت-هوف محاسبه گردید (۱۹).

مقدار مثبت برای ($\Delta H = + 28/398 \text{ KJ/mol}$) نشان دهنده این است که فرآیند جذب AR37 بر روی جاذب کامپوزیتی تهیه شده به روش سل ژل گرماگیر است. به این معنی که هرچه دمای محلول بیشتر شود، مقدار جذب و ظرفیت جذب نیز افزایش خواهد یافت (۲۱).

البته این امر تا دمای بهینه صورت می‌گیرد. (۴۵ C) تغییرات در انرژی آزاد گیبس (ΔG°) نیز منفی هستند ($- 2/74 \text{ KJ/mol}$)، $- 2/51$ ، $- 5/47$ و $- 4/48$ برای دماهای ۲۵، ۳۵، ۴۵ و 55° C ، که موید این مطلب هستند.

مقدار مثبت آنتروپی ($\Delta S^\circ = 10/89 \text{ J/mol.K}$) نیز تمایل جاذب را برای جذب رنگ AR37 در محلول‌های آبی نشان می‌دهد.



رنگزا کاتیونی زرد بازیگ ۲۸ بر روی کامپوزیت کربن سرامیکی اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی مشاهده نمودند. آن‌ها بیان داشتند که افزایش میزان حذف رنگ در اثر افزایش غلظت رنگ احتمالا به دلیل تسریع فرآیند نفوذ مولکول‌های رنگ بر روی جاذب در اثر افزایش نیروی محرکه ناشی از افزایش تدریجی غلظت رنگ می‌باشد. البته افزایش غلظت رنگ تا میزان معینی می‌تواند منجر به افزایش راندمان حذف رنگ گردد، زیرا مکان‌های فعال برای جذب در مقدار ثابت جاذب محدود می‌باشد، و با اشغال شدن مکان‌های جذب و اشباع شدن سطح جاذب توسط مولکول‌های رنگ، راندمان حذف رنگ به سطح ثابتی خواهد رسید. این روند در غلظت‌های بالاتر از ۲۴mg/L در آزمایش‌ها مشاهده شد. در این راستا نتایج مشابهی توسط پورفداکاری و محوی (۱۳۹۴)، رضایی و ملکوتیان (۱۳۹۴)، قانعیان و همکارانش (۱۳۹۳) حاصل شده است، و بیان نمودند که با افزایش غلظت رنگ، سرعت حذف رنگ کاهش یافت (۲۱-۲۳).

در بررسی اثر pH محلول بر فرآیند جذب رنگ روی جاذب بایستی اشاره نمود که جذب رنگ AR37 بر روی نانو کامپوزیت کربن سرامیکی براساس فعل و انفعالات الکترواستاتیک میان جاذب و رنگ می‌باشد. با توجه به مطالعه زتاپتانسیل بر روی جاذب کربن سرامیکی، و تعیین نقطه صفر پتانسیل جاذب تهیه شده که ۴/۲ تعیین شد، می‌توان انتظار داشت که در محیط‌های اسیدی تا اسیدی ملایم ($pH < 4/2$) سطح جاذب کربن سرامیکی دارای گروه‌های عاملی با بار مثبت است، و شرایط برای برهم کنش با آنیون‌های موجود در محلول مطلوب است. از سوی دیگر، از آنجایی که در ساختار اصلی رنگ

داشته باشد. همانطور که نتایج جدول نشان می‌دهد سطح مخصوص جاذب تهیه شده نسبت به نانولوله‌های کربنی تنها افزایش چشم‌گیری داشته و کمی کمتر از گرافیت می‌باشد. در خصوص بررسی اثر pH مشخص شد که در برابر pH برابر ۴/۲ بیشترین کارایی جذب مشاهده می‌شود. به نظر می‌رسد که بار سطحی جاذب نقش بسیار مهمی را در فرآیند جذب و میزان جذب ماده جذب شونده بر روی جاذب ایفا می‌نماید. نقطه ایزوالکتریک جاذب کامپوزیتی تهیه شده برابر ۴/۲ به دست آمد. به این معنی که بار سطحی جاذب کامپوزیت کربن سرامیکی در مقادیر زیر ۴/۲ به دلیل پروتونه شدن گروه‌های هیدروکسیل موجود در سطح نانولوله‌های کربنی یا اکسیژن SiO_2 مثبت شده و شرایط برای جذب مولکول‌های آنیونی موجود در محلول به ویژه مولکول‌های آنیونی (به دلیل تبدیل گروه‌های سولفونیک اسید به گروه سولفونات SO_3^-) فراهم می‌شود. از سوی دیگر بار سطحی کامپوزیت در هر مقداری از pH بیش از pH_{zpc} ، به دلیل حذف پروتون از گروه‌های هیدروکسیل دارای بار خالص منفی است. و موجب ایجاد نیروی دافعه بین مولکول‌های رنگ آنیونی (دارای بار سطحی منفی) و سطح جاذب می‌گردد.

در بررسی پارامترهای موثر بر جذب رنگ بر روی کامپوزیت پیشنهادی، مشاهده گردید که با افزایش غلظت رنگ در محلول تا میزان مشخصی، راندمان حذف رنگ در ابتدا افزایش یافته و پس از رسیدن به بیشینه حذف، راندمان حذف کمی کاهش می‌یابد. برخی از محققان دلیل این امر را به افزایش تعداد تماس‌های مولکول‌های رنگ و سطح جاذب نسبت داده‌اند. اسفندیاری و همکاران (۱۸) نیز روند مشابهی را در زمینه حذف



گروه‌های سولفونیل (SO_3) حضور داشته، و در محلول دارای بار منفی هستند، انتظار می‌رود جاذبه از نوع الکترواستاتیک بین دو گونه با بار مخالف تشکیل شود. حال آن‌که در محیط خنثی، سطح جاذب دارای بار منفی بوده و دافعه میان سطح جاذب و گروه‌های عاملی رنگ مانع از ایجاد برهمکنش میان آن‌ها می‌شود. همه‌صادقی و همکارانش در سال ۱۳۹۳ گزارش دادند که درصد جذب رنگزا اسید بلک ۱ (رنگزای آنیونی) بر روی کامپوزیت نانولوله کربنی - دندریمر با افزایش pH کاهش می‌یابد (۲۰). در همین راستا همه‌صادقی و همکاران pH بهینه برای حذف رنگزای آلی توسط نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده با گروه‌های آمینی را ۲ گزارش کردند، نتایج آن‌ها نیز نشان داد که با افزایش pH راندمان جذب توسط نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده کاهش می‌یابد (۲۴).

حداکثر ظرفیت جاذب کامپوزیتی کربن‌سرامیکی اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چنددیواره $45/6 \text{ mg/g}$ تعیین شد که نسبت به ظرفیت جذب جاذب‌های مشابه کربنی بهتر و در مواردی نیز قابل مقایسه با آن‌ها می‌باشد (جدول ۳). در این مطالعه، نانو کامپوزیت کربن‌سرامیکی حاوی نانولوله‌های

کربنی چند دیواره تهیه شده و به عنوان جاذب برای حذف رنگ AR37 از محلول به کار برده شد. تاثیر عوامل مختلف نظیر pH محلول، زمان تماس، غلظت اولیه رنگ و میزان نانو کامپوزیت کربن‌سرامیکی بر میزان حذف رنگ از محلول با روش سطح پاسخ بررسی و مورد بهینه‌سازی قرار گرفت. شرایط بهینه شامل $pH=4/2$ ، زمان 90 min ، مقدار غلظت اولیه رنگ 24 mg/L و مقدار جاذب نانو کامپوزیت کربن‌سرامیکی $1/6 \text{ g}$ حاصل شد، در این شرایط حداکثر راندمان حذف رنگ از محلول برابر 97% به دست آمد. براساس نتایج به دست آمده مشخص گردید که بهترین مدل برای توجیه رفتار جذب رنگ روی جاذب نانو کامپوزیتی، مدل فروندلیچ بوده و معادله شبه درجه دوم می‌تواند برای بررسی رفتار سینتیک جذب به کار گرفته شود.

تضاد منافع

نویسندگان این مقاله اعلام می‌دارند که هیچ‌گونه تضاد منافی وجود ندارد

تشکر و قدردانی

از کلیه کسانی ما را در این انجام این تحقیق یاری کرده اند کمال تشکر و قدردانی را داریم.

References

- 1-Prasad A, Rao KVB. Physicochemical analysis of textile effluent and decolorization of textile azo dye by *Bacillus Endophyticus* strain VITABR13. The IIOAB Journal. 2011; 2:55-62.
- 2-Baghapour MA, Pourfadakari S, Mahvi AH. Investigation of Reactive Red Dye 198 removal using multiwall carbon nanotubes in aqueous solution. J Ind Eng Chem. 2014; 20: 2921-6.
- 3-Saravanana R, Karthikeyan N, Gupta VK, Thirumal E, Thangaduraid P, Narayanane V, Stephen A. ZnO/Ag nanocomposite: an efficient catalyst for degradation studies of textile effluents under visible light. Mater Sci Eng: C. 2013; 33: 2235-44.



- 4-Eslami A, Moradi M, Ghanbari F, Mehdipour F. Decolorization and COD removal from real textile wastewater by chemical and electrochemical Fenton processes: a comparative study. *J Environ Health Sci Eng*. 2013; 11: 31-8.
- 5-Debnath S, Ballav N, Nyoni H, Maityb A, Pillaya K. Optimization and mechanism elucidation of the catalytic photo-degradation of the dyes Eosin Yellow (EY) and Naphthol blue black (NBB) by a polyaniline-coated titanium dioxide nanocomposite. *Appl Catal B*. 2015; 163:330-42.
- 6-Maleki A, Mahvi AH, Ebrahimi R, Zandsalimi Y. Study of photochemical and Sonochemical processes efficiency for degradation of dyes in aqueous solution. *Korean J Chem Eng*. 2013; 27:1805–10.
- 7-Wang X, Wang L, Li J, Qiu J, Cai C, Zhang H. Degradation of Acid Orange 7 by persulfate activated with zero valent iron in the presence of ultrasonic irradiation. *Sep Purif Tech*. 2014;122: 41–6.
- 8-Sadri Moghaddam S, Alavi Moghaddam MR, Arami M. Coagulation/flocculation process for dye removal using sludge from water treatment plant: Optimization through response surface methodology. *J Hazard Mat*. 2013; 175: 651-7.
- 9-Wu JS, Liu C, Chu K, Suen S. Removal of cationic dye methyl violet 2B from water by cation exchange membranes. *J Membrane Sci*. 2008; 309:239-45.
- 10-Laasri L, Elamrani MK, Cherkaoui O. Removal of two cationic dyes from a textile effluent by filtration-adsorption on wood sawdust. *Environ Sci Poll Res I*. 2007; 14: 237-40.
- 11-Radi MA, Nasirizadeh N, Rohani-Moghadam M, Dehghani M. The comparison of sonochemistry, electrochemistry and sonoelectrochemistry techniques on decolorization of C.I Reactive Blue 49. *Ultrason Sonochem*. 2015; 27: 609–15.
- 12-Kasiri MB, Modirshahla N, Mansouri H. Decolorization of organic dye solution by ozonation; Optimization with response surface methodology. *Int J Ind Chem*. 2013; 4: 3-9.
- 13-Bethi SH, Sonawane GS, Rohit CR, Pinjari DV, Bhanvase BA, Pandit AB. Investigation of TiO₂ photocatalyst performance for decolorization in the presence of hydrodynamic cavitation as hybrid AOP. *Ultrason Sonochem*. 2016; 28:150-60.
- 14-Duc DY. Response surface optimization for decolorization of Basic Blue 41 by Fentons reagent. *Int J Chem Tech Res*. 2014; 6: 3943-8.



- 15-Mezohegyi G, van der Zee FP, Font J, Fortuny A, Fabregat A. Towards advanced aqueous dye removal processes: A short review on the versatile role of activated carbon. *J Environ Manag.* 2012; 102:148-64.
- 16-Mahmudov R, Huang CP. Perchlorate removal by activated carbon adsorption. *Sep Purif Technol.* 2010; 70:329-37.
- 17-Mohammed MI, Abdul Razak AA, Al-Timimi DAH. Modified Multiwalled Carbon Nanotubes for Treatment of Some Organic Dyes in Wastewater. *Adv Mat Sci Eng.* 2014; 1-10.
- 18-Esfandiyari T, Nasirizadeh N, Dehghani M, Ehrampoosh MH. Graphene oxide based carbon composite as adsorbent for Hg removal: Preparation, characterization, kinetics and isotherm studies. *Chinese J Chem Eng.* 2017; 25: 1170–5.
- 19-Esfandiyari T, Nasirizadeh N, Ehrampoosh MH, Tabatabaee M. Characterization and absorption studies of cationic dye on multi walled carbon nanotube–carbon ceramic composite. *J Ind Eng Chem.* 2017; 46: 35-43.
- 20- Hamesadeghi U, Najafi F, Daraei H, Ghahremani E, Rahmani R, Gharibi F, Maleki A. Removal of acid black 1 dye by carbon nanotube-dendrimer composite: operation parameters, isotherms and kinetic. *Scientific J Kurdistan Uni Med Sci.* 2014; 19(3): 141-52.
- 21- Pourfadakari S, Mahvi A. Investigation of Acid Black1 removal using multi wall Nano tubes Carbon in Aqueous Solution. *TB.* 2016; 14 (6) :214-226.
- 22- Rezaei S, , Malakootian M. Kinetics and Isotherm Studies of Methylene Blue Adsorption from Aqueous Solutions by Activated Fly Ash. *TB.* 2016; 14 (6) :149-166
- 23- Ghaneian M, Ehrampoush M, Safdari M, Emamjomeh M, Askarishahi M. Performance of Olive pit Ash's In Nitrate Removal from the Aqueous Solutions. *TB.* 2014; 13 (2) :168-177.
- 24- Hamesadeghi U, Najafi F, Gharibi F, Maleki A. Adsorption of Acid Black 1 Dye from Aqueous Solution by Amine-Functionalized Carbon Nanotubes. *Journal of Health.* 2016; 7 (5): 643- 55.
- 25-Wang P, Cao M, Wang C, Ao Y, Hou J, Qian J. Kinetics and thermodynamics of adsorption of methylene blue by a magnetic graphene-carbon nanotube composite. *Appl Surf Sci.* 2014; 290: 116-24.



26-Sui K, Li Y, Liu R, Zhang Y, Zhao X, Liang H, Xia Y. Biocomposite fiber of calcium alginate/multi-walled carbon nanotubes with enhanced adsorption properties for ionic dyes. *Carbohydr Polym.* 2012; 90(1): 399-406.

27-Pourfadakari S, Yousefi N, Mahvi AH. Removal of Reactive Red 198 from aqueous solution by combined method multi-walled carbon nanotubes and zero-valent iron: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic. *Chinese J Chem Eng.* 2016; 24(10): 1448-55.

28-Zhang Z and Kong J. Novel magnetic Fe₃O₄@C nanoparticles as adsorbents for removal of organic dyes from aqueous solution. *J Hazard Mater.* 2011; 193: 325-9.