



بورسی کارایی نانولوله های کربنی چند جداره در حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ از

محیط های آبی

نویسنده‌گان: ادریس بذرافشان^۱ فردوس کرد مصطفی پور^۲ محبوبه رضائی^۳

۱. دانشیار مرکز تحقیقات ارتقاء سلامت، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی زاهدان

۲. نویسنده مسئول: دانشیار مرکز تحقیقات ارتقاء سلامت، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی زاهدان

تلفن: ۰۹۱۱۳۵۴۴۸۶۱ Email: Ferdos_66@yahoo.com

۳. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، پردیس بندرعباس

طلوع بهداشت

چکیده

مقدمه: رنگها از جمله مهمترین آلاینده های موجود در فاضلاب صنایع نساجی و رنگریزی هستند. این ترکیبات غالباً سمی، جهش زا و غیرقابل تعزیزه بیولوژیک می باشند. رنگرهای آزو به عنوان دسته ای از رنگرهای کاربردهای گوناگونی در صنایع مختلف داشته که پتانسیل جهش زایی و سلطان زایی برخی از این نوع رنگرهای مشخص شده است. رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ یکی از رنگ های آزو بوده که در حال حاضر نیز در صنایع نساجی کاربرد دارد. این مطالعه با هدف بررسی کارایی نانولوله های کربنی چند جداره در حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ از محیط های آبی و نیز تعیین ایزو ترم های جذب انجام پذیرفت.

روش بورسی: مطالعه حاضر به صورت تجربی و در مقیاس آزمایشگاهی در یک سیستم بسته انجام پذیرفت. در این تحقیق اثر غلظت اولیه رنگ (۱۰۰-۲۰۰-۱۰۵۰ میلی گرم بر لیتر)، جرم جاذب (۰/۰۱-۰/۰۵ گرم در ۱۰۰ میلی لیتر)، زمان واکنش (۰-۲۷۰-۲۱۰-۲۴۰-۱۸۰-۲۱۰-۱۵۰-۱۲۰-۹۰-۶۰-۳۰ دقیقه) و pH (۹-۱۱-۷-۶-۵-۴-۳) بر حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ مورد بررسی قرار گرفت. غلظت رنگ در نمونه های مختلف با استفاده از اسپکتروفوتومتر در طول موج ۵۱۸ نانومتر اندازه گیری شد. ایزو ترم های جذب رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ بر روی نانولوله های کربنی چند جداره بر اساس معادلات جذب ایزو ترم لانگمویر، فروندلیچ و بت تعیین شدند.

یافته ها: حداکثر ظرفیت جذب سطحی رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ بر روی نانولوله های کربنی چند جداره معادل ۱۰۰۰ میلی گرم حاصل شد. از طرفی نتایج مطالعه نشان داد که بیشترین حذف رنگ با غلظت اولیه ۵۰ میلی گرم بر لیتر در pH = ۴ معادل $74/4 \text{ mg/g}$ درصد بوده و در عین حال مشخص گردید زمان مناسب جهت جذب رنگ ۳ ساعت می باشد. همچنین داده های حاصل از مطالعه حاضر با ایزو ترم جذب لانگمویر ($R^2 = 0/9996$) تطابق بیشتری را نسبت به ایزو ترم های فروندلیچ و بت نشان داد.

نتیجه گیری: بر اساس یافته های مطالعه حاضر مشخص گردید که نانولوله های کربنی چند جداره از توانایی مطلوبی در حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ از محلول های آبی و فاضلابهای صنعت نساجی برخوردار است.

واژه های کلیدی: رنگ راکتیو، نانولوله کربنی، پسابهای نساجی

فصلنامه علمی پژوهشی
دانشکده بهداشت یزد
سال دوازدهم
(ویژه نامه بهداشت محیط)
شماره: چهارم - ۱۳۹۲
شماره مسلسل: ۴۲

تاریخ وصول: ۱۳۹۱/۰۱/۲۶
تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۰۳/۰۱



مقدمه

سمی، سرطانزا و جهش زا هستند، لذا از نظر بهداشتی رنگها دارای خاصیت سلطان زایی و جهش زایی بوده و می توانند باعث آلرژی و مشکلات پوستی نیز شوند (۱۱). حضور آلاینده های رنگی حتی در مقادیر کمتر از یک میلی گرم در لیتر، از نظر ظاهری قابل روئیت و مهم می باشند. با توجه به حجم بالای تولید فاضلاب رنگی در کشور و اثرات سوء آنها، ارائه راهکارهای علمی مناسب برای تصفیه چنین فاضلابهایی ضروری است (۱۲). جهت حذف رنگ از محلولهای آبی می توان از روشهای و فرآیندهای فیزیکی، شیمیایی، بیولوژیکی (۱۳) و یا روشهای تلفیقی استفاده نمود. به دلیل پایداری رنگها در مقابل تجزیه بیولوژیکی اغلب از روشهای فیزیکی و شیمیایی نظری انعقاد- لخته سازی (۹)، جذب سطحی (۱۱)، اکسیداسیون پیشرفت (۱۴) و فرآیندهای غشایی جهت حذف آنها استفاده می شود.

در حال حاضر تکنولوژی جذب سطحی بطور گسترده ای به منظور حذف ریز آلاینده های آلی و غیر آلی از محلول های آبی مورد استفاده قرار می گیرد. در واقع فرایند جذب سطحی یکی از ساده ترین، سریع ترین، موثر ترین و اقتصادی ترین گزینه ها جهت حذف آلاینده ها تعیین شده است. از طرفی جذب سطحی یکی از روشهای کارآمد در حذف رنگ از فاضلابهای نساجی است که در آن از جاذب های متعدد نظری کریں فعال، الیاف خرما، خاک اره، سبوس جو، پوسته برنج (۱۲)، کیتوسان (۱۵)، پوسته تخم مرغ (۱۶)، خاکستر استخوان (۱۱) و مخروط کاج استفاده شده است (۱۷، ۱۸).

صنایع نساجی یکی از بزرگترین مصرف کنندگان آب و تولید کنندگان مقادیر قابل توجهی پساب می باشند. این پسابها حاوی مقادیر قابل توجهی پساب رنگی با کمیت و کیفیت شیمیایی متفاوت می باشند (۱). صنایع نساجی در زمینه تنوع تولید در مواد اولیه مصرفی و میزان بار آلودگی از صنایع شاخص محسوب می شوند (۲). میزان تولید رنگ در جهان در حدود ۷۰۰ هزار تا یک میلیون تن تخمین زده می شود (۳، ۴) که در صنایع متعدد نظیر تولید مواد آرایشی، چرم، کاغذ و صنایع نساجی مصرف می شود (۵). مواد رنگی بر حسب ساختار شیمیایی به دسته های مختلف آزو، آنتراکینون، زانتین، آکریدین، فلاوین، فتان سیانین و... و از لحاظ کاربردی به دسته های راکتیو، اسیدی، مستقیم، خمی، دیسپرس و... تقسیم می شوند (۶).

ترکیبات آزو بزرگترین گروه رنگزهای آلی سنتزی را تشکیل می دهند (۷). در بین رنگزهای آزو، رنگهای راکتیو بخارط حلالیت بالا در آب و تجزیه پذیری پایین بعنوان مسئله ساز ترین ترکیبات در پساب صنایع شناخته می شود (۸). رنگزهای راکتیو آبدوست بوده و بنابراین از تمايل کمی جهت جذب روی توده زیستی در روشهای تصفیه بیولوژیکی برخوردار هستند (۹).

تخلیه پسابهای حاوی مواد رنگی به محیط از قبیل دریاچه و رودخانه ها موجب کاهش انتقال نور، کاهش میزان اکسیژن محلول و افزایش اکسیژن شیمیایی مورد نیاز می شود و از این طریق زندگی آبزیان را مختل می کند (۱۰). رنگها به دلیل ساختار پیچیده اغلب پایدار و مقاوم به تجزیه بیولوژیک بوده که غالباً



بر گرم بدست آمد. فرایند دفع رنگهای کاتیونی با استفاده از استونیتریل به عنوان حلال مورد مطالعه قرار گرفت که هر دو فرایند جذب و دفع رنگها سریع بوده که دلیل آن فقدان مقاومت در برابر نفوذ داخلی است (۲۰). در مطالعه دیگری Yao و همکارانش در خصوص جذب متیلن بلو توسط نانولوله کربن نشان دادند که با افزایش دما میزان جذب بر روی نانولوله افزایش می یابد و جذب رنگ بر روی آنها جذب فیزیکی است (۲۱). همچنین قانعیان و همکارانش در مطالعه ای که بر روی جذب رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ بوسیله نانوذرات دی اکسید تیتانیوم از فاضلاب انجام دادند نشان دادند میزان جذب رنگ با افزایش pH غلظت اولیه رنگ، زمان واکنش، جرم جاذب و کاهش افزایش می یابد و با توجه به کاربرد TiO_2 به عنوان فتوکاتالیست در حذف آلاینده های زیست محیطی، جذب بیشتر آلاینده ها در شرایط اسیدی بر روی نانوذرات کارایی فرایند فتوکاتالیستی را افزایش می دهد (۲۲). در مطالعه دیگری که توسط بذرافشان و همکاران در خصوص حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۲۰ با استفاده از زائدات ساقه زیره انجام پذیرفت کارایی بالای جاذب در حذف این رنگ در pH معادل ۲ و معادل ۴۷/۸۸ میلیگرم بر گرم گزارش شد (۲۳).

در عین حال امروزه استفاده از روشهای نانو بویژه نانولوله های کربنی در حذف بسیاری از آلاینده ها از قبیل فلزات سنگین (۲۴)، سختی گیری (۲۵)، تری هالو متانها (۲۶)، تری کلرواتیلن (۲۷) و غیره مورد بررسی قرار گرفته و با موفقیت در مقیاس بزرگ بکار

در این میان کربن فعال یکی از پر کاربردترین جاذب های استفاده شده است (۱۱). اما با این حال، کربن های فعال تجاری و فرایند احیاء آنها بسیار گران قیمت بوده که باعث شده است از نظر اقتصادی گزینش آنها جهت استفاده بعنوان جاذب را تحت تاثیر قرار دهد. بدین ترتیب بدليل هزینه بالای تولید، احیاء مجدد و تصفیه آن، تحقیقات روی جاذب های جایگزین با ظرفیت جذب بالا و هزینه پایین متمرکز گردیده است. لذا در همین راستا اخیراً توجه زیادی به استفاده از روشهای نانوتکنولوژی مبذول شده است. مطالعاتی در این ارتباط در خصوص کاربرد نانوذرات بطور ویژه برای حذف رنگ صورت گرفته است که از جمله می توان به موارد زیر اشاره نمود.

QU و همکارانش در سال ۲۰۰۸، نانولوله های کربنی چندجداره را که با Fe_2O_3 پوشش داده شده بود جهت حذف دو نوع رنگ متیلن بلو و قرمز خنثی به کار بردن. نتایج نشان داد که زمان مورد نیاز جهت رسیدن به تعادل در جذب حدود ۶۰ دقیقه و نانولوله های کربنی چندجداره در حذف این رنگها بسیار کارآمد عمل کرده و ظرفیت جذب متیلن بلو و قرمز خنثی به ترتیب ۴۲/۳ میلی گرم بر گرم و ۷۷/۵ میلی گرم بر گرم بود (۱۹). همچنین Madrakian کاتیونی توسط نانولوله کربن چندجداره نشان دادند زمانی که نانوذرات اکسید آهن بر روی نانولوله جذب شود جاذب آمده است. تاثیر pH، دوز جاذب، زمان تماس مورد بررسی قرار گرفت. مقدار pH بهینه برای از بین بردن رنگهای کاتیونی (JG,TH,MB,CV) برابر ۷ حاصل گردید. حداکثر مقدار جذب



مربوط به نانولوله های کربنی چند جداره در شکل ۱ نمایش داده شده است.

انجام آزمایشات جذب

مطالعه حاضر در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت ناپیوسته با استفاده از نانولوله های کربنی چند جداره جهت حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ از فاضلاب نساجی انجام گرفت. در ابتدا نمونه های سنتیک حاوی رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ در آزمایشگاه و در غلظتهای 1 mg/l , 10 mg/l , 50 mg/l تهیه شد و در شرایط pH های معادل ۲، ۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸، ۹ و ۱۱ با میزان مشخصی از نانولوله های کربنی چند جداره با غلظت های $2/1$, $4/1$, $5/1$, $10/1$, $20/1$ گرم بر لیتر و با زمان های تماس 20 min , 30 min , 60 min , 90 min , 120 min , 150 min , 180 min و 270 min دقیقه، در تماس قرار گرفت. سپس برای ایجاد تماس بهترین آلاند و ماده جاذب از دستگاه Shaker با تعداد دور 150 دور در دقیقه (بر اساس بررسی متون در فاضلاب نساجی) استفاده گردید.

گرفته شده است (۱). نانولوله های کربنی به دلیل داشتن سطح بسیار وسیع، اندازه کوچک و ساختمان چندلایه شان در حذف آلاند ها بسیار مناسب عمل کرده اند (۸). لذا با توجه به کم بودن اطلاعات در زمینه بررسی جذب رنگ توسط نانولوله های کربنی و تعیین ایزوترم های جذب، در مطالعه حاضر فرآیند جذب رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ توسط نانولوله های کربنی چند جداره مورد بررسی قرار گرفت.

روش بررسی

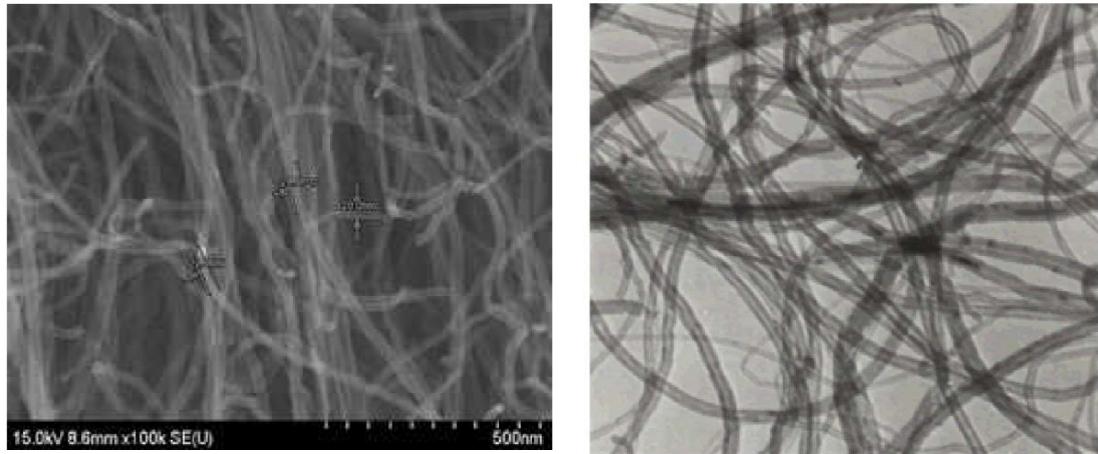
مشخصات جاذب و جذب شونده:

در مطالعه حاضر رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ از شرکت الوان ثابت (همدان) تهیه شد که مشخصات و ساختار شیمیایی آن در جدول ۱ ارائه شده است.

نانولوله های کربنی چند جداره (MWCNTs) از پژوهشگاه صنعت نفت ایران خریداری شد. قطر خارجی و داخلی نانولوله ها به ترتیب $30-20$ و $10-5$ نانومتر بود. تصاویر SEM و TEM

جدول ۱: مشخصات رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸

ساختار شیمیایی	
	نمودار شیمیایی
	نمودار شیمیایی
منو آزو $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{ClN}_7\text{Na}_4\text{O}_{15}\text{S}_5$	نوع رنگ
۹۶۸/۲۱ گرم بر مول	فرمول شیمیایی
۵۳۰ نانومتر	وزن مولکولی
	طول موج



Scanning Electron Microscopy(SEM)

Transmission Electron Microscopy(TEM)

شکل ۱: تصاویر SEM و TEM نانو لوله های کربنی چند جداره مورد استفاده در تحقیق حاضر

از نرم افزار Excel نتایج تجزیه و تحلیل گردید و با نتایج مطالعات و بررسیهای مشابه مقایسه شد.

یافته ها

بررسی اثر pH_۰ اولیه محلول بر راندمان حذف رنگ مقدار pH محلول از پارامترهای مهم تاثیر گذار بر واکنش های شیمیایی و بیولوژیکی فاضلاب محسوب می شود. نتایج تحقیقات انجام شده توسط بسیاری از محققان تائید کننده این موضوع است که pH عامل بسیار مؤثری در فرآیند جذب محسوب می شود. شکل ۱ نشان می دهد که درصد حذف رنگ با استفاده از جاذب چند جداره در pH های ۲ الی ۴، حدود ۱۸ درصد افزایش داشته است و حداکثر راندمان حذف در pH برابر ۴ معادل ۷۴/۴ درصد حاصل شده است. در این شرایط ظرفیت جذب نیز روندی مشابه را طی نموده و در pH برابر ۴ حداکثر ظرفیت جذب معادل ۳۷۲/۰۲ میلیگرم حاصل گردید. با این وجود با افزایش بیشتر pH از

در نهایت محلولهای حاوی جاذب را پس از سانتریفیوز نمودن در ۴۰۰۰ rpm، از کاغذ صافی عبور داده (جهت حذف کدورت) و غلظت نهایی رنگ در محلول توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج ۵۳۰ nm مطابق با کتاب استاندارد متد (روش شماره ۲120B) قرائت گردید (۲۸). برای تعیین درصد حذف رنگ از محلولهای آبی با استفاده از نانو لوله های کربنی از فرمول زیراستفاده شد:

$$R(\%) = [1 - (C_p - C_o)] \times 100$$

درصد حذف، C_p غلظت اولیه رنگ در محیط های آبی بعد از صاف نمودن و C_o غلظت اولیه رنگ در محیط های آبی است. همچنین در این مطالعه ظرفیت جذب و همچنین میزان کاهش رنگ را کتیو قرمز توسط نانو لوله هادر شرایط بهینه محاسبه گردید. همه آزمایشات در دمای آزمایشگاه ۲۵± 2°C و جهت بررسی صحت و دقیقت و تائید نتایج ۲ بار تکرار گردید. در پایان با استفاده

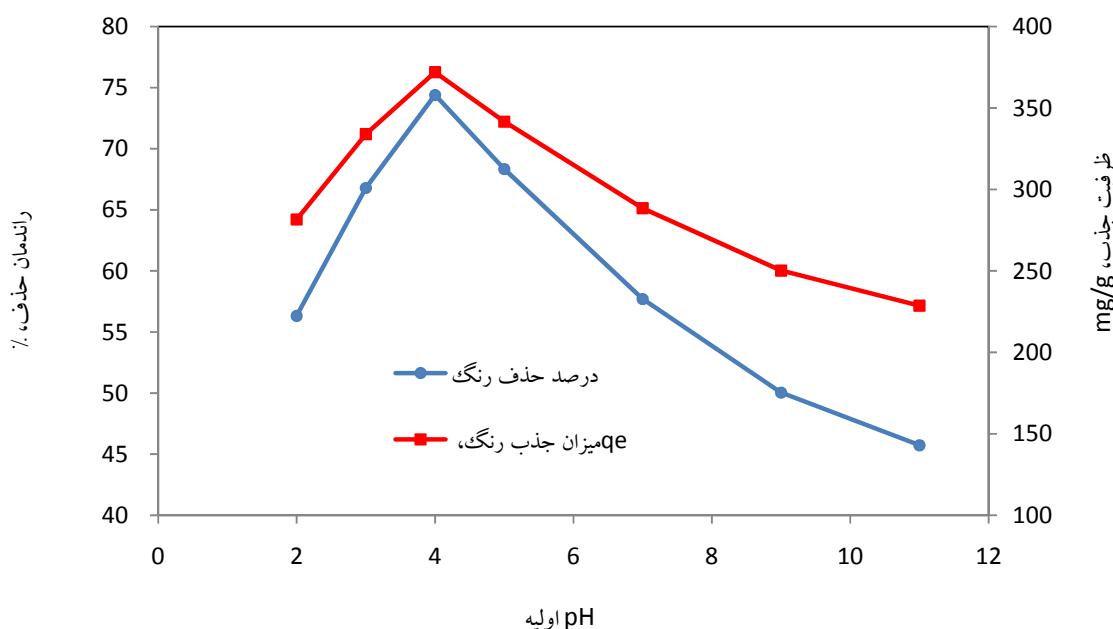


در غایضت ۱۰ کرم در لیتر، ۴۶ درصد حذف رنگ راکتیو قرمز صورت گرفته و در غلظت ۰/۵ کرم در لیتر راندمان حذف به بیش از ۸۴ درصد افزایش یافته است. افزایش بیشتر دوز جاذب تاثیر چندانی بر راندمان حذف رنگ نداشت لذا غلظت جاذب ۰/۴ کرم در لیتر بعنوان دوز بهینه فرایند جهت انجام آزمایشات بعدی مورد استفاده قرار گرفت. نکته دیگری که می باشد مقدار نظر قرار گیرد آن است که مطابق شکل ۳، ظرفیت جذب رنگ با افزایش دوز جاذب روندی نزولی را طی نموده به نحویکه این مقدار از ۴۶/۸۴ میلی کرم بر گرم در دوز جاذب ۱/۰ کرم در لیتر به میلی گرم بر گرم در دوز جاذب ۰/۵ کرم در لیتر کاهش یافت.

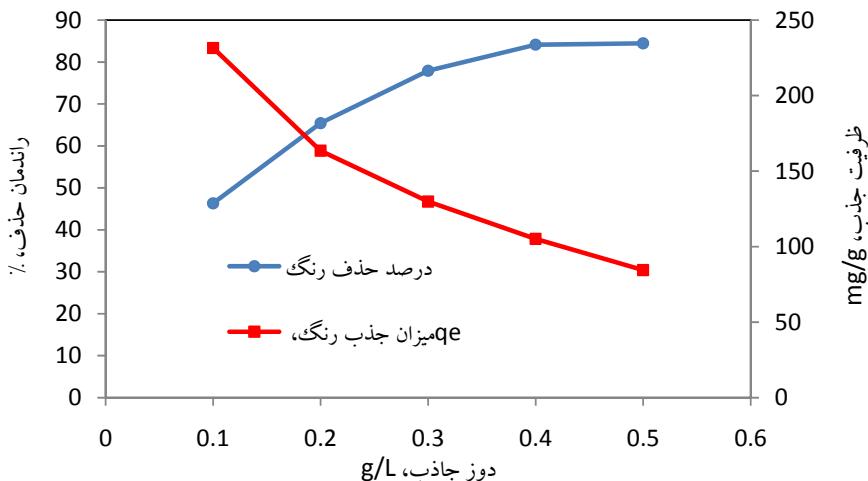
در pH ۱۱ به $45/73$ درصد رسیده است.

بررسی اثر دوز جاذب بر حذف رنگ:

در مطالعات جذب تعیین دوز مناسب جاذب یکی از مهمترین مسائلی است که باید مورد توجه قرار گیرد. در شکل شماره ۳ اثر غلظت اولیه جاذب بر روی حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ توسط نانو لوله های کربنی چند جداره (زمان تماس ۱۸۰ دقیقه، غلظت رنگ ۵۰ میلی گرم در لیتر، pH بهینه برابر ۴) نمایش داده شده است. همانطور که در این شکل مشاهده می شود درصد حذف رنگ با افزایش دوز جاذب، افزایش یافته است بطوری که



شکل ۲: اثر pH اولیه محلول بر حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ (غلظت اولیه رنگ = ۵۰ میلیگرم بر لیتر، غلظت جاذب = ۱/۰ میلیگرم، زمان تماس = ۴ ساعت)



شکل ۳: اثر دوز جاذب بر میزان حذف رنگ راکتیو قرمz ۱۹۸ (غلظت اولیه رنگ = ۵۰ میلیگرم بر لیتر، pH محلول معادل ۴، زمان تماس = ۳ ساعت)

معادل ۷۹/۴۶٪ و ۷۹/۸۸٪ بوده است. بر این اساس جهت بررسی

سایر پارامترهای مورد نظر زمان تماس ۳ ساعت انتخاب شد.

بررسی اثر غلظت اولیه رنگ بر حذف رنگ

غلظت اولیه رنگ یکی دیگر از عواملی است که بر بازده فرایند

جذب تاثیر گذار است. در این تحقیق، تاثیر غلظت اولیه رنگزا

(۱۰، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی گرم در لیتر) بر کارایی فرایند جذب

موردن بررسی قرار گرفت (شکل ۵). در بررسی اثر غلظت اولیه

رنگ بر روی حذف رنگ راکتیو قرمz ۱۹۸ توسط نانولوله های

کربنی چند جداره (زمان تماس ۱۸۰ دقیقه، غلظت جاذب ۰/۴ گرم

در لیتر، pH=۴)، نتایج حاکی از آن است که با افزایش غلظت

اولیه رنگ، درصد حذف رنگزا کاهش یافته است بطوری که در

غلظت اولیه رنگ ۱۰ میلی گرم در لیتر، کارایی حذف رنگ

درصد، در غلظت ۵۰ میلی گرم در لیتر ۷۹/۵۶ درصد، در

بررسی اثر زمان تماس بر حذف رنگ

بررسی تاثیر زمان تماس در حذف رنگ راکتیو قرمz توسط نانو

لوله های کربنی چند جداره نشان داد، هر چند با افزایش زمان

تماس میزان جذب افزایش می یابد اما جذب رنگ مورد نظر بر

روی نانولوله های کربنی چند جداره بعد از مدت ۳ ساعت به

تعادل می رسد (شکل ۴). بعد از این زمان میزان جذب توسط

جادب تقریبا ثابت می ماند. همانطور که در شکل شماره ۴ نمایش

داده شده است با افزایش زمان تماس میزان جذب رنگ از ۴۱/۵۳

به ۷۷/۹ میلی گرم بر گرم افزایش یافته و بعد از مدت ۳ ساعت

تعادل برقرار می گردد. در این شرایط راندمان حذف معادل ۷۸/۲۹

درصد حاصل شد. با این وجود افزایش بیشتر زمان تماس بین

جادب و رنگ تاثیری بر افزایش راندمان حذف نداشته است، به

نحویکه در زمان تماس ۲۴۰ و ۲۷۰ دقیقه راندمان حذف به ترتیب



$$\frac{c_e}{(c_0 - c_e)q} = \frac{1}{A(X_m)} + \frac{A - 1}{AX_m}$$

q: میزان رنگ جذب شده در واحد جرم جاذب mg/mg

C_e : غلظت رنگ باقیمانده در محلول بعد از رسیدن به حالت

تعادل / l mg

b: حداقل ظرفیت جذب mg/mg

a: ثابت لانگمویر

n و k: ثابت فروندلیچ

Xm: میزان رنگ مورد نیاز برای تشکیل یک لایه (mg/g)

A: ثابت معادله بت که نشان دهنده انرژی های پیوندی میان رنگ و سطح جاذب است.

با توجه به داده ها، مدل های جذب لانگمویر و فروندلیچ و بت مورد بررسی قرار گرفت (جدول ۲). نتایج حاصل از مطالعات ایزوترمی نشان داد که جذب رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ بر روی نانولوله های کربنی چند جداره تطابق بیشتری را با مدل جذب لانگمویر ($R^2 = 0.9996$) در مقایسه با مدل های جذب بت

($R^2 = 0.9941$) و فروندلیچ ($R^2 = 0.9532$) دارد.

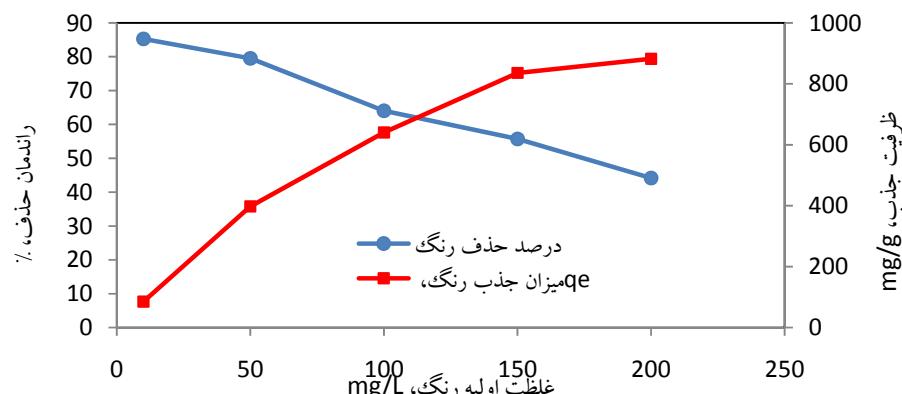
غلظت ۱۰۰ میلی گرم در لیتر ۶۴/۰۶ درصد، در غلظت ۱۵۰ میلی گرم در لیتر ۵۵/۷۲ درصد و در غلظت ۲۰۰ میلی گرم در لیتر ۴۴/۱۹ درصد بود. از طرفی بر اساس آنچه در شکل ۵ مشاهده می شود ظرفیت روندی صعودی داشته و با افزایش غلظت اولیه رنگ افزایش یافته است به نحویکه در غلظت اولیه رنگ معادل ۲۰۰ میلی گرم در لیتر، این مقدار به ۸۸۲/۲۳ میلی گرم بر گرم رسیده است.

ایزوترم های جذب

در مطالعات مربوط به جذب آلاینده ها بر روی جاذب های مختلف تعیین ایزوترم جذب و ظرفیت جاذب مورد استفاده از مهم ترین مشخصه هایی است که باید مورد توجه قرار گیرد. برای بررسی تطابق داده ها با این مدل های جذب از معادلات ایزوترم جذب لانگمویر، فروندلیچ و بت استفاده گردید. معادلات این مدلها به ترتیب به صورت ذیر است.

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{b} + \frac{1}{abc_e}$$

$$\log q = \log k + \frac{1}{n} \log c_e$$



شکل ۵: اثر غلظت اولیه رنگ بر حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ (غلظت جاذب = ۱/۰ میلیگرم، pH محلول معادل ۴، زمان تماس = ۳ ساعت)



جدول ۲: پارامترها و ضرایب مدل های ایزوتروم جذب رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ بر روی نانو لوله های کربنی چند جداره

ایزوتروم جذب لانگمویر		
q_m (mg/g)	k_L (L/mg)	R^2
۱۰۰	۰/۰۶۴	۰/۹۹۹۶
ایزوتروم جذب فروندلیچ		
K_f	n	R^2
۸۳/۴۴	۱/۸۳	۰/۹۵۳۲
ایزوتروم جذب بت		
A	X_m	R^2
۱۱۶/۲	۰/۰۰۱	۰/۹۹۴۱

این گونه به نظر می رسد که گروههای عاملی اکسیژنی بر روی سطوح نانو ذرات نقش مهمی ایفا می کنند به طوری که در pH بیشتر از ۴ باعث افزایش پیوند میان گروههای OH روی سطوح نانو ذرات می گردد و به آن بار منفی می دهد و در pH کمتر از ۴، جذب گروههای H⁺ روی نانو لوله ها را تقویت کرده و به آن بار مثبت می دهد که هر دو پدیده های ذکر شده باعث کاهش کارایی حذف رنگ در pH های بالاتر یا پایین تر از ۴ می گردد (۸). نتایج بدست آمده در این مطالعه با تحقیقات ساقی و همکاران در سال ۲۰۰۹ مطابقت دارد. Dutta و همکارانش در سال ۱۳۹۰ گزارش کرده اند که درصد جذب رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ بوسیله نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم با افزایش pH کاهش می یابد (۲۹،۳۰). همچنین نتایج مطالعه بذرافشان در خصوص حذف رنگ راکتیو قمز ۱۲۰ با استفاده از جاذب حاکستر زائدات ساقه گیاه حداقل راندمان حذف را در pH اسیدی معادل ۲ نشان داد (۲۳). علاوه بر این نتایج مطالعه بذرافشان و همکاران در خصوص حذف

بحث و نتیجه گیری

اثر pH اولیه محلول بر راندمان حذف رنگ مقدار pH محلول از پارامترهای مهم تاثیرگذار بر واکنش های شیمیایی و بیولوژیکی فاضلاب محسوب می شود. نتایج تحقیقات انجام شده توسط بسیاری از محققان تائید کننده این موضوع است که pH محلول عامل بسیار مؤثری در فرآیند جذب محسوب می شود. pH محلول رنگزا در کل فرآیند و ظرفیت جذب نقش مهمی دارد و نه تنها بار سطحی جاذب را تحت تاثیر قرار می دهد بلکه درجه یونیزاسیون مواد موجود در محلول و تفکیک گروههای عاملی روی مکان های جذب را هم تحت تاثیر قرار داده ضمن آنکه شیمی محلول را هم تحت تاثیر قرار می دهد (۸،۱۱). همانطور که از شکل ۲ مشاهده می شود، جذب سطحی راکتیو قرمز ۱۹۸ توسط جاذب مورد نظر کاملاً متأثر از مقدار pH محلول است به نحویکه حداقل جذب معادل ۰/۷۴۴ mg/g (۳۷۲/۰۲) pH معادل ۴ حاصل گردیده و افزایش یا کاهش pH برای راندمان حذف را به دنبال داشته است.



اثر زمان تماس بر حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸

زمان تماس بین جاذب و جذب شونده یکی از مهمترین پارامترهای تاثیر گذار برای کاربردهای عملی فرایند جذب است. بر اساس نتایج حاصل از انجام مطالعه حاضر (شکل ۴)، با افزایش زمان تماس، میزان جذب رنگ نیز افزایش یافته است. در واقع جذب رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ در دقایق اولیه با سرعت زیاد صورت گرفته ($41/5\%$ در زمان تماس 30 دقیقه و $77/29\%$ در زمان تماس 180 دقیقه) و با گذشت زمان، کاهش می یابد که این امر می تواند به دلیل کاهش غلظت رنگ محلول و کاهش نقاط فعال در سطح جاذب باشد. در این زمان مقدار رنگ جذب شده با مقدار واجذب در تعادل قرار دارد که در این مطالعه زمان رسیدن به تعادل بین جاذب و جذب شونده (رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸) حدود 180 دقیقه بود. همچنین حداکثر ظرفیت جذب در زمان تماس 180 دقیقه معادل $391/44 \text{ mg/g}$ حاصل شد. قانعیان و همکارانش در سال 1390 نتایج کاملا مشابهی ارائه داده و بیان نمودند تغیرات در میزان جذب در زمانهای مختلف احتمالاً بدین دلیل است که در زمانهای تماس اولیه اغلب نقاط موجود در سطح جاذب خالی است و غلظت آلاینده در فاز مایع بیشتر می باشد ولی با گذشت زمان، غلظت آلاینده کاهش یافته که منجر به کاهش سرعت جذب می گردد (۲۲). اساساً نرخ حذف آلاینده (جذب شونده) در ابتدا سریع بوده اما به تدریج با گذشت زمان کاهش یافته تا اینکه به حالت تعادل می رسد. این پدیده ناشی از این حقیقت است که در ابتدا و مراحل اولیه جذب شمار زیادی از سایت های سطحی خالی برای انجام

رنگ راکتیو فرمز 120 با استفاده از نانولوله های کربنی تک جداره نیز با نتایج مطالعه حاضر مطابقت دارد.

اثر دوز جاذب بر حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸

غلظت جاذب از جمله پارامترهای مهم و تاثیر گذار در فرایند جذب بوده و از این رو تعیین کننده ظرفیت جاذب (نانولوله های کربنی چند جداره) برای یک غلظت اولیه معین از رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ است. همانطور که در شکل ۳ نمایش داده شده است، درصد حذف رنگ راکتیو قرمز 198 تابع دوز جاذب مصرفی بوده و با افزایش دوز جاذب تا یک مقدار مشخص شدیداً افزایش می یابد. به عبارتی دیگر نتایج مطالعه حاضر نشان داد که با افزایش جرم جاذب میزان حذف آلاینده افزایش می یابد اما میزان رنگ جذب شده در واحد جرم جاذب کاهش می یابد. در واقع افزایش جرم جاذب باعث بیشتر شدن مکانهای جذب شده و ظرفیت کل نقاط فعال موجود در سطح جاذب (عدم اشباع شدن نقاط فعال در جذب آلاینده) به طور کامل مورد استفاده قرار نمی گیرد (۲۲). در این راستا نتایج مشابهی توسط قانعیان و همکاران (۱۳۸۹)، کافی و همکاران (۱۳۹۰) و Sulak و همکاران در سال 2007 حاصل شده است (۱۶،۳۲). با افزایش غلظت نانولوله های کربنی چند جداره در شرایط ثابت راندمان حذف افزایش یافته و مناسب ترین دوز جاذب $0/4$ گرم انتخاب گردید زیرا تا این مقدار درصد حذف رنگ افزایش پیدا کرد، اما بعد از آن درصد حذف رنگ افزایش چشمگیری نداشت. باید مذکور شد تا اندازه ای افزایش جاذب می تواند مفید باشد اما بیشتر از آن افزایش هزینه ها را به دنبال خواهد داشت.



قابل دسترس ثابت می باشد لذا در فرآیند جذب ابتدا سطح جاذب با غلظت مشخصی از رنگزا اشغال شده و پس از آن امکان جذب بیشتر آلاینده وجود نخواهد داشت. به عبارتی دیگر جاذب ها دارای یک تعداد سایت فعال محدود می باشند که در غلظت های بالا اشباع می شوند. نتایج حاصله توسط مطالعات غنی زاده و عسگری تایید شده است (۱۱).

در این مطالعه علت کاهش راندمان جذب با افزایش غلظت اولیه رنگ این است که در یک جرم ثابت با افزایش غلظت اولیه رنگ، میزان سطح فعال در دسترس برای جذب ثابت مانده اما تعداد مولهای آلاینده موجود در محیط واکنش افزایش یافته است. جدول ۳ حداکثر ظرفیت جذب برخی جاذب های طبیعی استفاده شده برای رنگهای مختلف را نشان می دهد.

جذب در دسترس بوده اما با گذشت زمان سایت های سطحی خالی باقی مانده در جذب آلاینده ها با مشکل موواجه می شوند که این امر می تواند به نیروهای بازدارنده بین مولکول های جذب شونده بر سطح جاذب جامد و توده مایع باشد. نتایج مشابه توسط Cengiz و Cavas گزارش شده است (۳۳).

بررسی اثر غلظت اولیه رنگ بر حذف رنگ غلظت اولیه رنگ فراهم کننده یک نیروی محرکه قابل ملاحظه جهت غلبه بر کل مقاومت حاصل از انتقال جرم رنگ بین فازهای مایع و جامد است (۳۴). همانطور که در شکل ۵ نمایش داده شده است با افزایش غلظت رنگ راندمان حذف کاهش یافته است. دلایل آن را می توان این گونه تفسیر نمود که اولاً با افزایش غلظت رنگزا، بین مولکولهای رنگزا دافعه ایجاد شده و از جذب شدن آنها توسط جاذب جلوگیری می گردد و ثانیاً سطح جاذب

جدول ۳: حداکثر ظرفیت جذب برخی جاذب های طبیعی استفاده شده برای رنگهای مختلف

جاذب	جذب شونده	حداکثر ظرفیت جذب، mg/g	منبع مورد استفاده
MWCNTs	اسید قرمز ۱۸	۱۶۶/۶۷	۳۵
کربن فعال (چوب درخت صنوبر)	اسید قرمز ۱۸	۳/۹	۳۶
کربن فعال سبوس برنج	اسید زرد ۱۸	۸۶/۹	۳۷
کربن بامبو	راکتیو بلاک ۵	۴۴۷	۳۸
لحن فعال خشک شده	قرمز بازی ۲۹	۲۲۴/۷۲	۳۹
پوسته میوه کاج برزیلی	راکتیو قرمز ۱۹۴		۴۰
زاندات ساقه زیره	راکتیو قرمز ۱۲۰	۴۷/۸۸	۴۱
خاکستر ساقه پرسیکا	متیلن بلو	۲۲/۷۸	۴۲
خاکستر استخوان	راکتیو بلاک ۵	۱۶۰	۴۳



۱۹۸ بر روی نانولوله های کربنی چند جداره توسط ایزوتروم های جذب لانگمویر، فروندلیچ و بت توصیف شد که بیانگر کارایی بهتر ایزوتروم جذب لانگمویر با داده های حاصل از مطالعه حاضر است.

حذف رنگ از محلول های آبی در غلظت های پائین رنگ تحت تاثیر جذب بر سایت های سطحی جاذب جامد بوده و حال آنکه در غلظت های رنگ بالا جذب در سطح و تبادل داخلی هر دو بوقوع می پیوندد.

تصفیه و پالایش انواع پسابهای حاوی ترکیبات رنگی بدليل اثرات بهداشتی و زیبائی شناختی بر منابع آبی و بطور کلی محیط زیست پذیرنده از اهمیت قابل ملاحظه ای برخوردار است. از یافته های مطالعه حاضر چنین نتیجه گیری می شود که نانولوله های کربنی چند جداره می تواند به نحوی موثر و کارامد جهت حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ از محلول های آبی مورد استفاده قرار گیرد. درصد حذف رنگ تابع مقدار جاذب، pH، غلظت اولیه رنگ و زمان تماس بین رنگ و جاذب است. جذب رنگ راکتیو قرمز

References

- 1- Couto SR. Dye removal by immobilized fungi. *Biotechnol Adv* 2009; 27: 227-35.
- 2- Wu CH. Photodegradation of C.I. Reactive Red 2 in UV/TiO₂-based systems: Effects of ultrasound irradiation. *J Hazard Mater* 2009; 167: 434-39.
- 3- Mahmoodi N, Arami M, Yousefi N. Photocatalytic degradation of triazinic ring-containing azo dye (reactive Red 198) by using immobilized TiO₂ photoreactor: Bench scale study. *J Hazard Mater* 2006; B133: 113-1198.
- 4- Hameed BH, Ahmad A. Adsorption of reactive dye on palm-oil industry wastes: equilibrium, Kinetic and thermodynamic studies, *Desalination* 2009; 247: 551-260.
- 5- Mostafavi ST, Mehrnia MR, Rashidi AM. Preparation of nanofilter from carbon nanotubes for application in Virus removal from water, *Desalination* 2009; 238: 271-80.
- 6- Emami F, Tehrani-Bagha AR ,Gharanjig K. Influence of Operational Parameters on the Decolorization of an Azo (C.L.Reactive Red 120) by Fenton Process. *Journal of color Science and Technology* 2010; 4:105-114. [persian]
- 7- Soares GMB, Amorim MTP, Hrdina R, Costa-Ferreira M, Studies on the biotransformation of novel diazo dyes by laccase, *Process Biochem* 2002; 37: 581-87.
- 8- Nilsson R, Nordlinder R, Wass U, Asthma, rhinitis, and dermatitis in workers exposed to reactive dyes, *Br J Ind Med* 1993; 50: 65-70.



- 9- Mezohegyi G, Kolodkin A, Castro UI, Bengoa C, Stuber F, Font J, Fabregat A, Fortuny A, Effective anaerobic decolorization of azo dye acid orange 7 in continuous upflow packed-bed reactor using biological activated carbon system, *Ind Eng Chem Res* 2007; 46: 6788-92.
- 10- Chungsing Lu,Yao-Lei Chung.Kuan-foo Chang. Adsorption thermodynamic and kinetic studies of trihalomethanes on multiwalled carbon nanotubes, *J Hazard Mater* 2006; B138:304-10.
- 11- Ghanizadeh Gh, Asgari G. Removal of Methylene Blue Dye from Synthetic Wastewater with Bone Char. *Iran J health Environ* 2009; 2: 103-13. [persian]
- 12- Lima EC, Royer B, Vaghetti JCP, Simon NM, Cunha BM, Pavan FA, Benvenutti EV, Cataluna-Veses R, Airolidi C. Application of Brazilian pine-fruit shell as a biosorbent to removal of reactive red 194 textile dye from aqueous solution Kinetics and equilibrium study. *J Hazard Mater* 2008; 155: 536-50.
- 13- Royer B, Cardoso NF, Lima EC, Vaghetti JCP, Simon NM, Calvete T, Veses RC. Applications of Brazilian-pine fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions-kinetic and equilibrium study. *J Hazard Mater* 2009; 164: 1213-22.
- 14- Yu S, Liu M, Ma M, Qi M, Gao ZLC, Impacts of membrane properties on reactive dye removal from dye/salt mixtures by asymmetric cellulose acetate and composite polyamide nanofiltration membranes, *J Membr Sci* 2010; 350: 83-91.
- 15- Zonoozi MH, Alavi Moghaddam MR, Arami M. Study on the removal of acid dyes using chitosan as a natural coagulant/coagulant aid. *Water Sci Technol* 2011; 63(3):403-9.
- 16- Ehrampoush MH, Ghanizadeh Gh, Ghaneian MT. Equilibrium and kinethics study of reactive red 123 dye removal from aqueous solution by adsorption on eggshell. *Iran J Environ Health Sci Eng* 2011; 8(2): 101-108.
- 17- Ozkan Al, Handan U. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of the biosorption of textile dye reactive red 195 into pinus sylvestris l. *J Hazard Mater* 2010; 181: 666-72.
- 18-Lima EC, Royer B, Vaghetti JCP, Simon NM, Cunha BM, Pavan FA, Benvenutti EV, Cataluna-Veses R, Application of Brazilian pine-fruit shell as a biosorbent to removal of reactive red 194 textile dye from aqueous solution kinetics and equilibrium study. *J Hazard Mater* 2008; 155: 536-50
- 19- Song Qu, Fei Huang S, Yu K. Magnetic removal of dyes from aqueous solution using multi-walled carbon nanotubes filled with Fe₂O₃ particles , *J Hazard Mater* 2008; 160: 643-347.



- 20- Madrakian T, Afkhami A, Ahmadi M, Bagheri H, Removal of some cationic dyes from aqueous solutions using magnetic-modified multi-walled carbon nanotubes. *J Hazard Mater* 2011; 196: 109-14.
- 21- Yao Y, Feifei X, Chen M, Xu z, Zhu Z, Adsorption behavior of methylene blue on carbon nanotubes. *Bioresource Technology* 2010; 101: 3040-46.
- 22- Ghaneian MT, Ehrampoush MH. Adsorption of Reactive Red 198 dye on TiO_2 Nano-particle from synthetic wastewater. *Sientific quarterly Journal of Tolooa Behdasht of Yazd* 2010; 4:59-70. [persian]
- 23- Bazrafshan E, Ahmadabadi M, Mahvi A.H., Reactive Red-120 removal by activated carbon obtained from cumin herb wastes, *Fresen Environ Bullet* 2013; 22(2a): 584-90.
- 24- Ruparelia JP, Duttagupta SP, Chatterjee AK, Mukherji S. Potential of carbon nanomaterials for removal of heavy metals from water, *Desalination* 2008; 232: 145-56.
- 25- Chiang YC, Wu PY, Adsorption equilibrium of sulfur hexafluoride on multi-walled carbon nanotubes, *J Hazard Mater* 2010; 178:729-38.
- 26- Chungsying LU, Yao-Lei Chung, Kuan-Foo Chang, Adsorption of trihalometanes from water with carbon nanotubes ,*Water Res* 2005; 39: 1183-89.
- 27-Li yan-Hui, Di Z, Ding j, Wu D, Luan Z, Zhu Y. Adsorption thermodynamic ,Kinetic and desorption studies of Pb^{2+} on carbon nanotubes, *water Res* 2005; 39: 605-9
- 28-Clesceri, Lenore S, Greenberg, Arnold E, Eaton, Andrew D, Standard method for the examination of water and wastewater. 20 edition, American Public Health Association 2005;1015 fifteenth St., Washington DC.
- 29- Dutta S, Parsons SA, Bhattacharjee C, Jarvic P, Datta S, Bandyopadhyay S, Kinetic study of adsorption and photo decolorization of reactive red 198 on TiO_2 surface. *Chem Eng J* 2009; 155(3):647-79.
- 30-Saghi MH, Allahabadi A, Rahmani A.et al. Removal of Reactive Orang 3 Dye from aqueous Solution by Biosorptipn Ttechnology. *Quarterly Journal of Sabzevar University of Medical sciences*. 2012; 19:127-35
- 31- Bazrafshan E, Kord Mostafapou F, Hosseini AR, Rakhshkhoshid A, Mahvi AH, Decolorization of Reactive Red (120) dye by using single-walled carbon nanotubes in aqueous solutions, *E J Chem* 2013; 1-8.
- 32- Sulac MT, Demirbas E, Kobya M. Removal of Astrozon Yellow 7 GL from aqueous solutions by adsorption onto wheat bran. *Bioresource Technology* 2007; 98(13): 2590-98.
- 33- Cengiz S, Cavas L, Removal of methylene blue by invasive marine seaweed: *Caulerpa racemosa* var. *cylindracea*, *Bioresouce Technol* 2008; 99: 2357–63.



- 34-Aksu Z., Akın A.B., Comparison of Remazol Black B biosorptive properties of live and treated activated sludge, *Chem Eng J* 2010; 165: 184-93.
- 35- Shirmardi M, Mesdaghinia A R, Mahvi A H, Nasseri S and Nabizadeh R, Kinetics and Equilibrium Studies on Adsorption of Acid Red 18 (Azo-Dye) Using Multiwall Carbon Nanotubes (MWCNTs) from Aqueous Solution, *E-J Chem* 2012; 9: 2371-83.
- 36- Shokoohi R, Vatanpoor V, Zarabi M, Vatani A, Adsorption of Acid Red 18 (AR18) by Activated Carbon from Poplar Wood - A Kinetic and Equilibrium Study, *E J Chem* 2010; 7: 65-72.
- 37-Tor A and Cengeloglu Y, Removal of congo red from aqueous solution by adsorption onto acid activated red mud, *J Hazard Mater* 2006; 138 (2): 409-15.
- 38- Ip AWM, Barford JP, McKay G. Reactive Black dye adsorption/desorption onto different adsorbents: Effect of salt, surface chemistry, pore size and surface area, *J Colloid Interface Sci* 2009; 337: 32-38.
- 39- Chu HC, Lin LH., Liu HJ, Chen KM. Utilization of dried activated sludge for the removal of basic dye from aqueous solution, *Desal Wat Treat* 2013; 51: 7074-80.
- 40-Lima EC, Royer B, Vaghetti JCP, Simon NM, Da Cunha BM, Pavan FA, Benvenutti EV, Veses RC, Aioldi C, Application of Brazilian-pine fruit coat as a biosorbent to removal of reactive red 194 textile dye from aqueous solution: Kinetics and equilibrium study, *J Hazard Mater* 2008; 155: 536-50.
- 41- Bazrafshan E, Ahmadabadi A and Mahvi A H, Reactive Red-120 removal by activated carbon obtained from cumin herb wastes, *Fresen Environ Bull* 2013; 22: 584-90.
- 42-Bazrafshan E, Kord Mostafapour F, Zazouli M A, Methylene blue (cationic dye) adsorption into Salvadorae persica stems ash, *Afri J Biotechnol* 2012; 11: 16661-68.
- 43-Alvin WM, Barford JP, McKay G, A comparative study on the kinetics and mechanisms of removal of Reactive Black 5 by adsorption onto activated carbons and bone char, *Chem Eng J* 2010; 157: 434-42.



Survey Efficiency of Multi-Walled Carbon Nano Tubes For Removal of Reactive Red 198 From Aqueous Environments

Bazrafshan E(Ph.D)¹, Kord Mostafapour F(Ph.D)², Rezaie M(MSc)³

1-Associate Professor, Department of Environmental Health, Health Promotion Research Center, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran

2-Corresponding author: Associate Professor, Department of Environmental Health, Health Promotion Research Center, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran

3-MSc Student in Islamic Azad University of Bandar Abbas, Science and Research Branch, Bandar-Abbas, Iran

Abstract

Introduction: Dyes are one of the most important existing pollutants in textile industrial wastewater. These compounds are often toxic, carcinogenic, teratogenic, and non- biodegradable. Carcinogenic and mutagenic potential of some azo dyes as a category of common dyes in different types of industries has been reported. Reactive red 198 is one of the azo dyes that are currently used in the textile industry. This study was performed to investigation of reactive red 198 dye removal by multi-wall carbon nano tubes (MWCNTs) from synthetic textile wastewater and also determination of adsorption isotherms.

Methods: This study was performed experimentally in laboratory scale and in a batch system. In this research the effect of initial dye concentration (10, 50, 100, 200 mg/L), absorbent dosage (0.01-0.05 g/100ml) reaction time (30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270 min) and pH (2,3,4,5,7,9,11) were investigated. The dye concentrations were measured via spectrophotometer (518 nm wavelengths). Adsorption isotherms were determined and correlated with Langmuir, Freundlich and BET models.

Results: The maximum adsorption capacity of reactive red 198 onto MWCNTs was 1000 mg/g. According the results of this study, the most removal efficiency of dye equal 74.4% (372.02 mg/g) was obtained at initial dye concentration 50 mg/l at pH=4 , also, the best time for equilibrium was 3 hr. Also, the findings of this study well fitted with Langmuir isotherm ($R^2=0.9996$), towards Freundlich and BET models.

Conclusion: According to results of this study, it was concluded that the MWCNTs has high ability to remove Reactive Red 198 dye from aqueous solutions and textile industry wastewaters.

Keywords: Reactive Red, Carbon nano tubes, Textile effluents