



بررسی کارایی نانولوله‌های کربنی چند دیواره در حذف رنگ اسید بلاک ۱ از محلول‌های

آبی

نویسندگان: سودابه پورفداکاری^۱، امیر حسین محوی^۲

۱. کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی شیراز

۲. نویسنده مسئول: استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی تهران

Email: ahmahvi@yahoo.com

تلفن تماس: ۰۹۱۷۳۱۹۱۲۹۸

چکیده

مقدمه: پساب رنگی برخی صنایع شامل تعدادی ترکیبات سرطان زا، سمی و یا جهش زا می باشد، بنابراین آلاینده های رنگی فاضلاب این نوع صنایع، باید قبل از تخلیه به محیط زیست با روش مناسب تصفیه گردند. هدف از انجام این پژوهش بررسی کارایی نانو تیوب کربن چند دیواره، در حذف رنگ اسید بلاک ۱ از فاضلاب رنگی بوده است.

روش بررسی: این پژوهش یک مطالعه آزمایشگاهی بود که در سیستم ناپیوسته انجام گردید و از نانو تیوب کربن چند دیواره، به عنوان جاذب برای حذف رنگ استفاده شد. در این مطالعه عوامل مختلف تاثیر گذار روی میزان حذف رنگ مانند دوز جاذب، غلظت اولیه رنگ، زمان تماس و pH بررسی شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد مناسب ترین pH برای حذف رنگ، ۳ می باشد و زمان تعادل برای جذب رنگ اسید بلاک ۱ (روی جاذب برابر ۶۰ دقیقه بود). با افزایش غلظت رنگ، سرعت حذف رنگ کاهش یافت. افزایش مقدار جاذب باعث افزایش راندمان حذف رنگ شد بطوریکه در دوز ۶۰۰ میلی گرم بر لیتر، راندمان حذف رنگ با غلظت ۳۰ و ۵۰ میلی گرم بر لیتر به ترتیب برابر ۹۸/۸۶ و ۹۴/۶۲ درصد به دست آمد. همچنین حذف رنگ اسید بلاک ۱، از مدل ایزوترمی لانگمویر و سینتیک درجه دوم تبعیت کرد.

نتیجه گیری: نتایج مطالعات جذب، نشان داد که با افزایش زمان تماس و دوز جاذب و کاهش pH، راندمان حذف رنگ افزایش یافته و نانو لوله‌های کربنی چند جداره به عنوان یک جاذب موثر برای حذف رنگ های آزو از فاضلاب می توانند استفاده شوند.

واژه های کلیدی: جذب، لانگمویر، ایزوترم، نانو تیوب های کربن چند دیواره

طلوع بهداشت

دو ماهنامه علمی پژوهشی

دانشکده بهداشت یزد

سال چهاردهم

شماره: ششم

ویژه نامه ۱۳۹۴

شماره مسلسل: ۵۴

تاریخ وصول: ۱۳۹۳/۲/۲۱

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۵/۱۲



مقدمه

آلاینده‌های محیط به‌عنوان یک تهدید جدی برای موجودات زنده و محیط‌زیست محسوب می‌شوند. یکی از مهم‌ترین عوامل آلوده‌کننده آب‌ها تخلیه پساب‌های رنگی از صنایع نساجی، چرم‌سازی، کاغذ و چاپ، دارویی و صنایع دیگر است (۱). صنایع نساجی یکی از مهم‌ترین صنایع در دهه اخیر محسوب می‌شود. متأسفانه مقدار زیادی از رنگ‌های تولیدشده در جهان ناشناخته‌اند و تخمین زده می‌شود که سالیانه بالای ۱۰۴ تن رنگ تولید می‌شود و اطلاعات کافی در مورد مقدار رنگ‌هایی که به محیط تخلیه می‌شوند، در دسترس نیست (۲). از خصوصیات مهم صنایع نساجی مصرف بالای آب و در نتیجه تولید زیاد فاضلاب است (۳). دسته‌بندی رنگ‌ها اغلب به‌صورت رنگ‌های آزو (Azo Dye)، رنگ‌های اسیدی (Acid Dye)، رنگ‌های مستقیم (Direct Dye) و سولفور (sulphur Dye) است (۴). بیشتر از دو هزار رنگ آزو در دنیا شناخته‌شده و بیش از نیمی از رنگ‌های مورد استفاده آزو می‌باشند (۵). رنگ‌های راکتیو آزو بزرگ‌ترین دسته از رنگ‌های مصنوعی محلول در آب هستند که به‌طور وسیع در صنایع نساجی مورد استفاده قرار می‌گیرند (۶). رنگ‌های آزو به علت ساختار الکترونی پیچیده به روش‌های تجزیه بیولوژیکی هوازی و متداول (مثل لجن فعال) مقاوم‌اند و به‌طور مؤثری از فاضلاب حذف نمی‌شوند و در نتیجه پساب رنگی شامل تعداد زیادی ترکیبات سرطان‌زا، سمی و یا جهش‌زا است که یک تهدید جدی برای اکوسیستم و سلامت انسان محسوب می‌شود. بنابراین آلاینده‌های رنگی فاضلاب این نوع صنایع باید قبل از تخلیه به محیط‌زیست به نحو مطلوبی تصفیه گردند (۷، ۶، ۵). روش‌های اصلی در جداسازی

رنگ از فاضلاب شامل تصفیه بیولوژیکی، تصفیه فیزیکی و تصفیه شیمیایی می (۱۰-۸). روش‌های تصفیه بیولوژیکی به دلیل سمیت زیاد رنگ‌ها برای میکروارگانیسم‌های موجود در فرایند و مقاوم بودن بسیاری از رنگ‌ها در برابر تجزیه بیولوژیکی راندمان پایینی در حذف رنگ دارند و برای رنگ‌دایی از فاضلاب صنایع نساجی قابل کاربرد نیستند (۱۲، ۱۱). به همین دلیل معمولاً از فرایندها و روش‌های متداول فیزیکی و شیمیایی نظیر انعقاد و لخته‌سازی، تصفیه با ازن، فیلتراسیون غشایی، اکسیداسیون شیمیایی، تجزیه فتوکاتالیستی، تعویض یون جهت حذف رنگ از فاضلاب صنعت نساجی استفاده می‌شود. این روش‌ها دارای معایبی چون نیاز به مصرف انرژی بالا، تولید لجن سمی و یا تولید مواد زائدی که نیاز به دفن دارند می‌باشند (۱۴، ۱۳، ۸). از میان این روش‌ها، جذب سطحی به‌عنوان یک روش مؤثر برای حذف رنگ از فاضلاب‌های رنگی محسوب می‌شود و بیشترین کاربرد را در حذف رنگ آلی از فاضلاب دارد و باعث افزایش و بهبود کیفیت آب گردیده و به علت هزینه اولیه پایین، طراحی آسان، به‌عنوان یک فرآیند اقتصادی مطرح است (۳). از جاذب‌های مختلفی چون کربن فعال، سیلیکات، خاک رس معدنی، بنتونیت و خاکستر لجن برای حذف رنگ استفاده می‌شود (۱۵، ۱۶). کربن فعال به‌عنوان متداول‌ترین جاذب مورد استفاده برای حذف رنگ از محلول آبی است اما به علت دارا بودن خاصیت هیدروفوبیک ضعیف میل ترکیبی کمتری برای جذب کردن رنگ‌های آنیونی و کاتیونی از محلول آبی دارد. (۳، ۱۷). زمانی که نانو تیوب‌های کربن چند دیواره در سال ۱۹۹۱ توسط ایچیماسنتز شد، این مواد به‌عنوان جاذب‌های جدید توجه بسیاری از محققین را به خود



این تحقیق یک مطالعه بنیادی-کاربردی است که در مقیاس آزمایشگاهی انجام گرفته است. تمامی آزمایش‌های در دمای آزمایشگاه، سیستم ناپیوسته و در بشرهایی به حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر انجام گردید. برای تنظیم pH از اسید هیدروکلریدریک و سودیک نرمال استفاده شد. از طریق وزن کردن و حل نمودن مقادیر مورد نیاز رنگ اسید بلاک ۱ در آب مقطر دو بار تقطیر، محلول ذخیره (۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر رنگ) تهیه شد. برای ساخت سایر محلول‌های رنگی با غلظت‌های متفاوت از محلول ذخیره استفاده شد. بعد از به دست آوردن حداکثر طول موج جذب در طیف ۶۲۲ نانومتر اقدام به رسم منحنی کالیبراسیون شد. برای این کار غلظت‌های مختلفی از محلول رنگ تهیه و مقدار جذب آن‌ها در طول موج ۶۲۲ نانومتر با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر (Hatch-DR₅₀₀₀ UV/Vis) ثبت گردید و منحنی کالیبراسیون تهیه گردید. در این مطالعه تأثیر زمان تماس، pH محلول، دوز جذب، و غلظت اولیه رنگ مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش‌های با استفاده از دستگاه لرزان با دور ۱۵۰ rpm انجام گرفت. قبل از آنالیز، جهت جداسازی محلول رنگ از جاذب از سانتریفوژ با دور rpm ۴۰۰۰ و مدت زمان ۱۰ دقیقه استفاده شد، و در نهایت غلظت باقیمانده رنگ برای هر متغیر توسط دستگاه اسپکتروفتومتر Hatch-DR₅₀₀₀ UV/Vis آنالیز و راندمان فرایند تعیین گردید. تحلیل داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار Excel انجام گرفت.

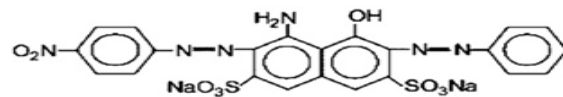
در این مطالعه، مقدار رنگ جذب شده در زمان تعادل (q_t (mg/g)) و کارایی حذف رنگ (E) به ترتیب با استفاده از

معادلات (۱) و (۲) تعیین شد (۲۱).

جذب کرد (۱۸). نانوتیوب‌های کربن گروه جدید از خانواده کربن محسوب می‌شوند که به علت اندازه کوچک، سطح ویژه بالا، ساختار لوله‌ای و توخالی، در سراسر جهان به طور وسیع مورد استفاده قرار می‌گیرند و به عنوان یک جاذب مؤثر با توانایی جذب بالا نسبت به کربن فعال می‌باشند که باعث شده است که از این مواد برای حذف بسیاری از آلاینده‌هایی آلی و معدنی از فاضلاب استفاده می‌شوند (۱۹، ۲۰). هدف از انجام این مطالعه، بررسی کارایی نانولوله‌های کربنی چند دیواره به عنوان یک جاذب برای حذف رنگ اسید بلاک ۱ از محیط‌های آبی بوده است.

روش بررسی

در این پژوهش نانو تیوب کربن چند دیواره خریداری شده از پژوهشگاه صنعت نفت با خلوص بالای ۹۵ درصد با قطر ۱-۳۰ نانومتر، مساحت سطح ویژه و هدایت الکتریکی به ترتیب $270 \text{ m}^2/\text{g}$ و 1500 S/m به عنوان جاذب مورد استفاده قرار گرفت. رنگ مورد استفاده در این تحقیق اسید بلاک ۱ بوده که از شرکت الوان ثابت همدان خریداری شده و بدون تصفیه بعدی مورد استفاده قرار گرفت. فرمول شیمیایی، وزن مولکولی و حداکثر طول موج جذب برای رنگ اسید بلاک ۱ به ترتیب عبارتند از $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_{60}\text{O}_9\text{S}_{22}\text{Na}$ ، $618/54 \text{ (g/mol)}$ و 622 (nm) می‌باشند. همچنین ساختار شیمیایی رنگ در زیر نشان داده شده است. سایر مواد شیمیایی مورد استفاده در این مطالعه دارای خلوص آزمایشگاهی بوده و از شرکت مرک آلمان تهیه شد.





تغییر pH محیط در بازده حذف رنگ اثر قابل ملاحظه ای دارد. نتایج نشان داد که با کاهش pH و اسیدی شدن محیط راندمان جذب افزایش یافت. به نحوی که حذف رنگ برای دو غلظت ۳۰ و ۵۰ میلی گرم بر لیتر رنگ در $\text{pH} = 3$ به ترتیب ۹۸/۹ درصد و ۹۴/۷ درصد بود.

در مرحله بعد تأثیر مقدار مصرفی نانو تیوب کربن چند دیواره روی حذف رنگ‌زای اسید بلاک ۱ و همچنین اثر غلظت اولیه رنگ روی راندمان جذب مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور در مرحله اول جهت بررسی تأثیر میزان دوز جذب روی میزان حذف رنگ، دو غلظت رنگ ۵۰ و ۳۰ میلی گرم بر لیتر، pH بهینه ۳ و زمان تعادل ۶۰ دقیقه و میزان دوز مختلف جذب (۱۰۰-۶۰۰ میلی گرم بر لیتر) استفاده شد. همچنین در مرحله بعد با استفاده از دوز جذب ۶۰۰ گرم در لیتر، pH برابر ۳، زمان تعادل ۶۰ دقیقه، غلظت‌های مختلف از رنگ (۲۰ تا ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر) مورد ارزیابی قرار گرفت. در نهایت پس از جداسازی فاز جامد از مایع، میزان رنگ حذف شده تعیین گردید. همان‌گونه که از نتایج مشخص است افزایش مقدار جذب از ۱۰۰ تا ۶۰۰ میلی گرم بر لیتر باعث افزایش راندمان حذف رنگ شده و در دوز ۶۰۰ میلی گرم بر لیتر راندمان حذف برای رنگ با غلظت ۳۰ و ۵۰ به ترتیب ۹۸/۸۶ درصد و ۹۴/۶۲ درصد به دست آمد. با افزایش غلظت اولیه رنگ راندمان حذف کاهش می‌یابد، به طوری که برای غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر رنگ راندمان ۹۸/۹۲ درصد و برای غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر رنگ راندمان ۶۲/۰۳ درصد به دست آمد. نتایج حاصل در نمودار ۳ نشان داده شده است.

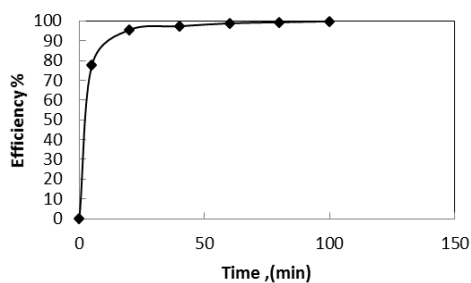
$$q_t = \frac{V}{M} \times (C_0 - C_e) \quad (1)$$

$$E = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

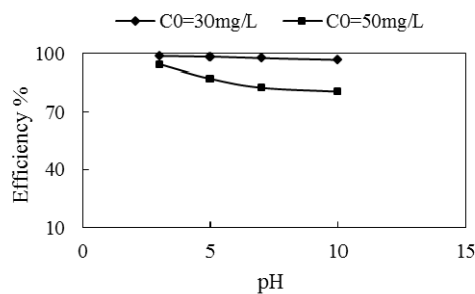
در این روابط، C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه و نهایی رنگ در محلول (mg/L)، V حجم محلول (L)، M جرم جاذب (g)، q_t ظرفیت جذب در زمان تعادل (mg/g) و E راندمان حذف است.

یافته‌ها

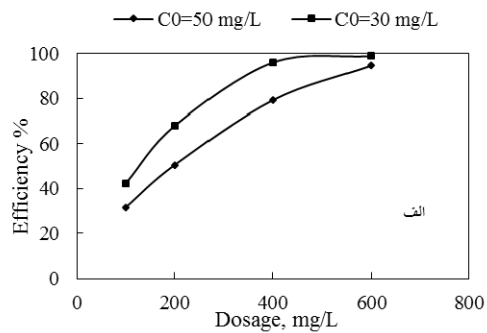
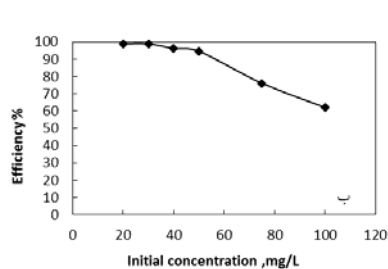
جهت تعیین تأثیر زمان تماس روی راندمان حذف رنگ توسط نانولوله‌های کربنی چند دیواره در غلظت اولیه رنگ ۳۰ میلی گرم بر لیتر پس از تنظیم pH روی ۳ با استفاده از میزان جذب ۶۰۰ میلی گرم در لیتر مورد بررسی قرار گرفت. تأثیر زمان تماس در حذف رنگ توسط نانولوله‌های کربنی چند دیواره در نمودار ۱ نشان داده شده است. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که با افزایش زمان تماس تا رسیدن به زمان تعادل راندمان حذف رنگ افزایش یافته و بیشترین میزان جذب رنگ در زمان تماس ۳۰ دقیقه اول رخ داد و در زمان ۶۰ دقیقه به تعادل رسید. وقتی زمان تماس از ۵ به ۶۰ دقیقه افزایش یافت، راندمان حذف رنگ نیز از ۷۷/۶۶ درصد به ۹۸/۸۳ درصد افزایش پیدا کرد. جهت تعیین اثر pH روی جذب رنگ توسط نانولوله‌های کربنی چند دیواره، دو غلظت رنگ ۳۰ و ۵۰ میلی گرم بر لیتر انتخاب و pH آن در محدوده (۳ تا ۱۰) تنظیم و دوز جذب برابر ۶۰۰ میلی گرم در لیتر استفاده شد. پس از طی زمان ۶۰ دقیقه (زمان تعادل) از محلول‌ها نمونه برداری و پس از آنالیز راندمان حاصله به دست آمد. نمودار ۲ میزان حذف رنگ را نسبت به تغییرات pH نشان می‌دهد. بر اساس نتایج حاصله



نمودار ۱: اثر زمان تماس روی جذب رنگ اسید بلاک ۱ توسط نانولوله کربنی (غلظت رنگ ۳۰ mg/L، pH=۳ و دوز جاذب ۶۰۰ mg/L)



نمودار ۲: اثر pH روی جذب رنگ اسید بلاک ۱ توسط نانولوله کربنی (غلظت رنگ ۵۰ و ۳۰ mg/L، زمان تماس ۶۰ دقیقه و دوز جاذب ۶۰۰ mg/L)



نمودار ۳: الف) اثر دوز جاذب روی جذب رنگ اسید بلاک ۱ توسط نانولوله کربنی (غلظت رنگ ۵۰ و ۳۰ mg/L، pH=۳ و زمان تماس ۶۰ دقیقه) ب) اثر غلظت اولیه رنگ روی جذب رنگ اسید بلاک ۱ توسط نانولوله کربنی (دوز جاذب ۶۰۰ mg/L، pH=۳ و زمان تماس ۶۰ دقیقه)



بررسی ایزوترم و سینتیک جذب

در این مطالعه از مدل‌های فروندلیچ، لانگمویر و تمکین برای توصیف معادله جذب رنگ روی نانولوله‌های چند دیواره استفاده گردید. در مدل فروندلیچ میزان جذب سطحی جسم حل شده با افزایش غلظت به‌طور نامحدود افزایش می‌یابد، در مدل لانگمویر فرض بر این است که فقط یک لایه جذب روی سطحی که دارای تعداد زیادی سایت جذب است اتفاق می‌افتد. معادلات و نتایج این ایزوترم‌ها به ترتیب در جدول ۱ نشان داده شده است. نتایج حاصل از مطالعات ایزوترمی و ضرایب همبستگی نشان می‌دهد که جذب رنگ اسید بلاک ۱ از ایزوترم

لانگمویر ($R^2=0.999$). تبعیت می‌کند. همچنین در این مطالعه از سه نوع معادله سینتیک درجه اول، دوم و نفوذ بین ذره‌ای برای ارزیابی نوع واکنش استفاده شد. فرم کلی معادلات و نتایج در جدول ۲ نشان داده شده است. با توجه به ضرایب ثابت سینتیکی برای دو غلظت رنگ ۳۰ و ۵۰ میلی گرم بر لیتر با $R^2=0.999, R^2=0.995$ واضح است که داده‌های سینتیکی از سینتیک درجه دوم نسبت به دو نوع سینتیک دیگر تبعیت بیشتری داشته است. در نمودار ۴ ایزوترم جذب لانگمویر و نمودار سینتیک درجه دو در حذف رنگ اسید بلاک ۱ دیده می‌شود.

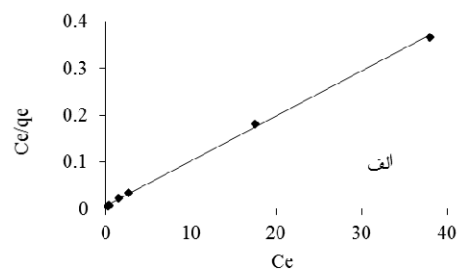
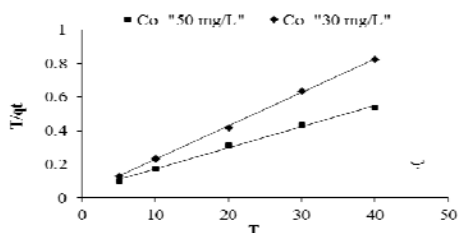
جدول ۱: معادلات و نتایج حاصل از محاسبات ایزوترم‌های مورد بررسی (۲۱)

نوع ایزوترم	معادله اصلی	فرم خطی	پارامتر	دما (کلوین)
ایزوترم			ایزوترم	۳۰۳
فروندلیچ	$q_e = K_f C_e^{1/n}$	$\log q_e = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e$	n	۵/۰۵۰
			K_F	۵۵/۲۰۷
			R^2	۰/۸۹۹
لانگمویر	$q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{K_L Q_m}\right) + \left(\frac{1}{Q_m}\right) C_e$	Q_m	۱۱۱/۱۱۱
یر			K_L	۱/۲۸۵
			R^2	۰/۹۹۹
تمکین	$q_e = B_1 \ln(k_T C_e)$	$q_e = B_1 \ln k_T + B_1 \ln C_e$	B_T	۹۹/۶۲۱
			R^2	۱۲/۹۱۲
			n	۰/۹۶۹



جدول ۲: معادلات فرم خطی و نتایج حاصل از محاسبات سینتیک‌های مورد بررسی (۲۲)

نوع سینتیک	معادله	فرم خطی	پارامتر سینتیک	مقدار در غلظت $C_0 = 50 \text{ mg/L}$	مقدار در غلظت $C_0 = 30 \text{ mg/L}$
درجه اول	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303}t$	k_1	۰/۰۴۸۳	۰/۰۶۹
			$q_e(\text{calc}_0)$	۳۷/۵۸۱	۱۲/۳۸۷
			R^2	۰/۹۷۵	۰/۸۸۵
درجه دوم	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{k_2 q_e^2}\right) + \left(\frac{1}{q_e}\right)t$	k_2	۰/۰۰۳	۰/۰۱۲
			$q_e(\text{calc}_0)$	۸۳/۳۳۳	۵۲/۶۳۱
			h	۲۱/۲۷۶	۳۳/۳۳۳
			R^2	۰/۹۹۵	۰/۹۹۹
پخش بین ذره‌ای	-	$q_t = K_{dif}t^{0.5} + C$	K_{dif}	۵/۶۵۳	۲/۳۳
			C	۳۸/۴۴۳	۳۴/۹۷
			R^2	۰/۹۹۲	۰/۸۷۱



نمودار ۴: مدل‌سازی ایزوترم جذب لانگمویر و سینتیک درجه دو جذب رنگ اسید بلاک ۱ با استفاده از MWCNT_S (زمان تماس برابر ۶۰ دقیقه و $\text{pH}=3$ و 600 mg/L = دوز جاذب الف) در دماهای مختلف ب) غلظت رنگ اولیه ۳۰ و ۵۰ mg/L



بحث و نتیجه‌گیری

همانطور که در نمودار ۱ نشان داده شده است مشخص است که با افزایش زمان تماس میزان حذف رنگ افزایش قابل ملاحظه ای یافت و حداکثر میزان حذف شده در ۳۰ دقیقه اول اتفاق افتاد. دلیل آن افزایش احتمال برخورد مولکول‌های رنگ با سطح جاذب در مراحل اولیه از زمان واکنش به علت وجود سایت‌های فعال اشباع نشده است. در مطالعه انجام شده توسط ناطقی و همکاران بر حذف رنگ توسط نانو ذرات اکسید نیکل نیز نتایج نشان دادند که با افزایش زمان میزان حذف رنگ افزایش یافته و بعد از ۳۰ دقیقه زمان راندمان حذف رنگ به ۸۱ درصد رسید (۲۳). در تحقیقی که خاطعی و همکارانش انجام شد نتایج نشان داد که میزان حذف رنگ در ۶۰ اولیه از زمان واکنش در فرایند PEF/oxalate به حداکثر مقدار خود رسید و راندمان حذف رنگ ۹۳/۸ درصد به دست آمد. (۲۴). با توجه به نمودار ۲ نتایج این تحقیق نشان داد که در pH اسیدی حداکثر حذف رنگ صورت می‌گیرد و علت جذب شدن رنگ در pH پایین این است که جاذبه الکترواستاتیک بین مولکول رنگ (بار منفی) و سطح جاذب (بار مثبت) افزایش یافته و میزان جذب رنگ روی سطوح جاذب افزایش می‌یابد، به عبارتی درجه یونیزاسیون آلاینده‌ها به گروه‌های عامل روی سایت‌های فعال جاذب و همچنین ساختار مولکول‌های رنگ بستگی دارد (۲۵، ۲۶). در مطالعه انجام شده توسط محوی و همکاران نتایج به دست آمده نشان داد که در (PH < ۶/۸) سطح ذرات TiO₂ دارای بار روی مثبت شده طوری که یک جذب الکترواستاتیک بین بار منفی سطح جاذب و آنیون‌های رنگ به وجود آمد (۲۷). در مطالعه

انجام شده توسط چانگ و همکاران در حذف رنگ اسید بلاک ۱ نتایج نشان داد که در pH=۳ بالاترین راندمان حذف رنگ رخ می‌دهد و با افزایش pH به ۴ یون‌های اکسید روی سطح آهن صفر تجمع کرده و از حذف رنگ توسط جاذب جلوگیری می‌کنند (۲۸). با توجه به نتایج به دست آمده در نمودار ۳ (الف) نشان می‌دهد که با افزایش دوز جاذب، میزان حذف رنگ نیز افزایش یافت. بهترین حالت برای حذف رنگ در دوز بالای نانو تیوب کربن چند دیواره و غلظت پایین رنگ است. افزایش درصد حذف رنگ با افزایش دوز جاذب به دلیل افزایش سایت‌های فعال جذب اشباع نشده است که توسط مولکول‌های رنگ اشغال می‌شوند (۲۹). در پژوهش انجام شده توسط لیو و همکارانش بر حذف رنگ Neutral Red با نانو تیوب کربن هالوسیت نتایج به دست آمده نشان داد که با افزایش دوز جاذب از ۰/۰۵ به ۰/۴ گرم برای غلظت رنگ ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر راندمان حذف رنگ از ۵۳/۷ به ۹۹/۷ درصد افزایش یافت (۳۰). تغییرات غلظت اولیه آلاینده جذب شونده از عوامل دیگری است که میزان جذب را تحت تأثیر قرار می‌دهد همچنین طبق نمودار ۳ (ب) نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اولیه رنگ راندمان حذف رنگ کاهش یافت، کاهش حذف رنگ با افزایش غلظت اولیه رنگ به این دلیل است که در غلظت‌های پایین رنگ بیشتر مولکول‌های رنگ روی سطح جاذب جذب شده و در مقدار ثابت از جاذب، بیشتر سایت‌های فعال اشباع شده و ظرفیت آن‌ها سریع‌تر اشباع شده بنابراین با افزایش غلظت اولیه رنگ راندمان حذف رنگ کاهش می‌یابد همچنین مقدار رنگ جذب شده بر روی جاذب



نتایج و محاسبات حاصل از معادلات سینتیکی مشخص می‌کند که سینتیک حذف رنگ توسط نانولوله کربنی چند دیواره از معادله سینتیک درجه دوم پیروی می‌کند ($R^2=0/99$). در تحقیقی که توسط کیو و همکاران روی حذف رنگ‌های کاتیونی انجام گرفت نتایج نشان داد جذب رنگ روی نانو تیوب‌های دیواره مغناطیسی شده از مدل سینتیک درجه دو پیروی می‌کند (۳۵).

نتایج مطالعه حاضر نشان داد که یک رابطه خطی بین pH و مقدار نانو تیوب کربن مصرفی وجود دارد (در pH بالاتر به نانو تیوب کربن بیشتری نیاز است) همچنین بهترین شرایط به دست آمده در حذف رنگ مورد مطالعه شامل زمان واکنش ۶۰ دقیقه و $pH=3$ و دوز نانو تیوب کربن چند دیواره ۶۰۰ میلی‌گرم بر لیتر است. اگرچه همه پارامترهای مطالعه شده مهم و تأثیرگذار هستند اما می‌توان گفت از بین این پارامترها pH محلول نقش مهم‌تری در این مطالعه دارد و با افزایش دوز جاذب و کاهش غلظت ماده جذب‌شونده راندمان حذف رنگ افزایش می‌یابد.

نانو تیوب کربن چند دیواره با افزایش در میزان غلظت اولیه رنگ روند افزایشی داشت به طوری که ظرفیت جذب رنگ برای غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر رنگ به ۳۲/۹۷ میلی‌گرم بر گرم و برای غلظت رنگ ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به ۱۰۳/۳۸ میلی‌گرم بر گرم رسید. علت این امر افزایش در نیروی ناشی از گرادیان غلظت است (۱۴،۳۱). در مطالعه انجام شده توسط ناتاراجان و همکارانش بر حذف رنگ رودامین بلو نتایج به دست آمده نشان داد که با افزایش غلظت رنگ درصد حذف رنگ از ۹۶ درصد به ۵۱ درصد رسید (۳۲). نتایج حاصل از مطالعات ایزوترمی مطابق جدول ۱ نشان می‌دهد که جذب رنگ اسید بلاک ۱ از ایزوترم لانگمیر تبعیت می‌کند و ضریب همبستگی آن $R^2=0/999$ است، همچنین در مطالعه انجام شده توسط سمرقندی و همکارانش با جاذب پامیس نتایج حاصل از مطالعات ثابت تعادل نشان داد که حذف رنگ اسید بلاک ۱ از معادله ایزوترمی لانگمیر ($R^2>0/98$) تبعیت می‌کند (۳۳). در پژوهش انجام شده توسط چاترچو و همکارانش نیز معادله ایزوترمی از ایزوترم لانگمیر پیروی کرد و ضریب همبستگی آن برابر $R^2=0/998$ به دست آمد (۳۴).

References

- 1-Natarajan TS, Thomas M, Natarajan K, et al. Study on UV-LED/TiO₂ process for degradation of Rhodamine B dye. J Chem. Eng 2011; 169(1-3):126-34.
- 2-Forgacs E, Cserháti T, Oros G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review Environ Intern 2004; 30(7):953-71.
- 3- Mishra A. K, Arockiadoss T, Ramaprabhu S. Study of removal of azo dye by functionalized multi walled carbon nanotubes. J. Chem. Eng 2010; 162(1-3):1026-34.
- 4- Matyjas E, Rybicki E. Novel reactive red dyes autex. J Res 2003; 3(2): 93-5.



- 5- Barbusinski K.Majewski.,J .Discoloration of azo dye acid red 18 by fenton reagent in the presence of iron powder.J. Environ studies 2003 ; 12(2):151-55.
- 6-Ghaneian M.T;Ghanizadeh GH;Gholami M,etal .Applicationegg shellsas anaturalsorbentin removal Reactive Red 123 dyes from synthetic textile waste water. J of Res in Medi Science 2010;4(1): 25-34.
- 7- Hui Sun J , Sun SH , Yu Sun J , ,etal . Degradation of azodte acid black 1 using low concentration iron of fenton process facilitated by ultrasonic irradiation .Ultrason Chem 2007;14(6): 761-66.
- 8- MadrakianT ,Afkhami A, Bagheri M.A.H. Removal of some cationic dyes from aqueous solutions using magnetic –modified multi-walled carbon nanotubes . J Hazard. Mater 2011; 196(30) :109-14.
- 9- Stolz A. Basic applied aspect in the microbial degradation of azo dye :a review .A ppl. M icrobiol B iotechno 2001; 56(1-2):69-80.
- 10-Andrade L S , Ruotolo LA , Romeu C.etal. On the performance of fe and fe ,f doped ti-pt/pbo2 electrodes in the electrooxidation of the blue reactive 19 dye in simulated textile waste water. Chemosp 2007; 66(11) :2035-43.
- 11-Koby M, Bayramoglu M, Eyvaz M .Techno-economical evaluation of electrocoagulation for the textile wastewater using different electrode connections. J. Hazard. Mater 2007;148(1-2): 311–18.
- 12-Daneshvar N, Oladegaragoze A, Djafarzadeh N. Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation:An investigation of the effect of operational parameters . J.Hazard. Mater. B 2006;129(1-3) :116–22.
- 13-Gong JL , Wang B , Zeng G M ,et al.Removal of cationic dyes from aqueous solution using magnetic multi- wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent .J Hazard Mater 2009;164(2-3): 1517-22.
- 14- Nezamzadeh Ejhieh A R, Khorsandia M . Photodecolorization of Eriochrome Black T using NiS–P zeolite as aheterogeneous catalyst . J Hazard Mater 2010; 176(1-3): 629–37.
- 15- Belessi V G, Romanos N, Boukos D.etal,Removal of Reactive Red 195 from aqueous solutions by adsorptionon the surface of TiO2 nanoparticles.J Hazard Mater 2009;170(2-3) :836–44.
- 16-Hameed B.H, El-Khaiary M.I. Batch removal of malachite green from aqueous solutions by adsorption on oil palm trunk fibre: Equilibrium isotherms and kinetic studies . J Hazard Mater 2008;154(1-3): 237–44.
- 17-Ozcan A, Ozcan AS. Adsorption of acid red 57 from aqueous solutions onto surfactant-modified sepiolite. J.hazard.mater 2005;125(1-3):252-59.
- 18-Iigima S. Helical microtubules of graphitic carbon; letters to Nature 1991;354(07):56-8.



- 19-Yao Y,XuF,Chen M,etal .Adsorption behavior of methylen blue on carbon nanotubes.J Bioresour Techno 2010;101(9):3040-46.
- 20-Yan XM ,Shi BY, Feng JJ ,etal . Adsorption and desorption of atrazin on carbon nanotubes .J Colloid and Interface Science 2008; 321(1): 30-8.
- 21- Thinakaran N, Baskaralingam P, Pulikesi M, etal. Removal of Acid Violet 17 from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from sunflower seed hull. J Hazard Mater 2008; 151(2-3): 316–
- 22- Suted D, Zaharia C, Malutan T. Removal of Orange 16 reactive dye from aqueous solutions by waste sunflower seed shells. J Serb Chem. Soc 2011; 76 (4) :607–24.
- 23-Nateghi, R Bonyadi GH,Amin M M., et al. Nickel oxide nanoparticles application as an efficient adsorbent for dye removal from synthetic wastewater treatment. J Health Systems Research 2011; 6: 1015-21-Persian]
- 24-Khataee AL, Zarei M, Moradkhannejhad L. Application of response surface methodology for optimization of azo dye removal by oxalate catalyzed photoelectro-Fenton process using carbon nanotube-PTFE cathode. Desalination 2010; 258(1-3): 112–19.
- 25-Afkhami A, Tehrani M S, Bagheri H. Modified maghemite nanoparticles as an efficient adsorbent for removing somecationic dyes from aqueous solution, Desalin 2010 ; 263(1-3): 240–48.
- 26-Lunhong A, Zhang CH, Liaoa F, et al. Removal of methylene blue from aqueous solution with magnetite loaded multi-wall carbon nanotube: Kinetic, isotherm and mechanism analysis. J of Hazard Mater2011; 198(30): 282–90.
- 27-Mahvi AH, Ghanbarian M, Nasserri S, etal. Mineralization and discoloration of textile wastewater by TiO2 nanoparticles .Desalin 2009 ;239(1-3):309–16.
- 28-Chang SH, Chuang SH, Li H CH, etal.Comparative study on the degradation of I.C. Remazol Brilliant Blue R and I.C.Acid Black 1 by Fenton oxidation and Fe0/air process and toxicity evaluation, J. Hazard. Mater 2009;166(2-3): 1279–88.
- 29-Mosayebzadeh Z, Ansari R. Application of polyaniline as an efficient and novel adsorbentforazo dyes removal from textile wastewaters, Chem Papers 2011; 65 (1): 1–8.
- 30-Luo P, Zhao Y, Zhang B,Liu J, Yang Y. Study on the adsorption of Neutral Red from aqueous solution onto halloysite nanotubes. Water Res 2010;44(5): 1489-97.



- 31- Duan J, Liu R, Chen T, et al. Halloysite nanotube-Fe₃O₄ composite for removal of methyl violet from aqueous solutions. *Desalina* 2012;293(1) :46–2.
- 32-Natarajan T S, Thomas M, Natarajan KH , et al. Study on UV-LED/TiO₂ process for degradation of Rhodamine B dye , *J.Chem Engin* 2011 ;169(1-3) :126–34.
- 33-Samarghandi M.R, Noori Sepehr M, Zarrabi M.etal. Mechanism and Removal Efficiency of C.I. Acid Blake 1 by Pumice Stone Adsorbent, *Iran. J. Health & Environmental* 2011; 3(4):399-10.[Persian]
- 34-Chatterjee S, MW L, Woo SH. Adsorption of congo red by chitosan hydrogel beads impregnated with carbon nanotubes, *Bioreso Techno* 2010 ;101(6): 1800–06.
- 35- Qu S, Huang F, Yu SH, et al. Magnetic removal of dyes from aqueous solution using multi-walled carbon nanotubes filled with Fe₂O₃ particles . *J hazard mater* 2008;160(2-3): 643-47.



Investigation of Acid Black1 removal using multi wall Nano tubes Carbon in Aqueous Solution

Pourfadakari S(MSc)¹, Mahvi AH(PhD)²

1. MSc Student in Department of Environmental Health Engineering, Shiraz University of Medical Sciences, Shiraz, Iran
2. Corresponding Author: Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, Tehran University of Medical Sciences ,Tehran, Iran

Abstract

Introduction: Dye effluents of some industries include many toxic, carcinogenic, and mutagenic compounds; therefore, colored contaminants of such industries should be carefully treated using an appropriate method before discharging wastewater to the environment. This study aimed to evaluate the performance of Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNT_s) as an effective adsorbent in removing Acid Black 1 (AB1) from colored wastewater.

Methods: This laboratory study was conducted in the batch system and MWCNT_s was used as an adsorbent to remove AB1 dye. The effect of various factors influencing dye removal, such as adsorbent dose, initial dye concentration, contact time, and pH investigated in this study.

Results: The results showed that pH=3 was the best pH for dye removal and the equilibrium time for AB1 dye adsorption on MWCNT_s was 60 minutes. As dye concentration increased, dye removal rate decreased. Besides, increasing the amount of adsorbent increased the dye removal efficiency and at the adsorbent dose of 600 mg/L, dye removal efficiency was 98.86% and 94.62% for 30 and 50 mg/L dye concentrations, respectively. Also, AB1 dye removal followed Langmuir isotherm and Pseudo-second-order kinetic models.

Conclusion: The results of adsorption studies showed that by increasing the contact time and the adsorbent dose and reducing the pH, dye removal efficiency was also increased. In addition, MWCNT_s could be used as an efficient adsorbent for decolorization of azo dyes from wastewater.

Keywords: Adsorption, Langmuir, isotherm, MWCNT_s