

## Adsorption of Acid Black 1 Dye from Aqueous Solution by Amine-Functionalized Carbon Nanotubes

Hamesadeghi U<sup>1</sup>, Najafi F<sup>2</sup>, Gharibi F<sup>3</sup>, Maleki A\*<sup>4</sup>

1. Master of Science Student, Health Faculty, Student Research Committee, Kurdistan University of Medical Sciences, Sanandaj, Iran

2. Assistant Prof., Department of Resin and Additives, Institute for Color Science and Technology, Tehran, Iran

3. Master of Science, Deputy of Research, Kurdistan University of Medical Sciences, Sanandaj, Iran

4. Professor, Environmental Health Research Center, Kurdistan University of Medical Sciences, Sanandaj, Iran.

\* *Corresponding author.* Tel: +988733626969, Fax: +988733625131, E-mail: maleki43@yahoo.com

Received: Sep 15, 2014 Accepted: Feb 15, 2016

### ABSTRACT

**Background & objectives:** In present study modification of carbon nanotube in order to increase its absorption capacity to remove organic dyes from aqueous solutions in a batch system was investigated.

**Methods:** Carbon nanotube was modified by linear aliphatic polymers with amino groups. Its chemical properties were evaluated by Raman spectroscopy and Acid blue 1 (AB 1) dye was selected as a model. The effects of parameters on the adsorption process such as initial dye concentration, adsorbent dose, pH and the effect of inorganic salts were also studied. In order to understand the adsorption process, Langmuir and Freundlich isotherm models and pseudo first order and pseudo-second-order kinetic models were applied for data evaluation.

**Results:** Result showed that the adsorption equilibrium for AB 1 was best described by Langmuir ( $R^2=0.99$ ) and pseudo-second-order kinetic ( $R^2=0.99$ ) models. Results also showed that modified nanotube for dye concentration of 100 mg/l has a maximum adsorption capacity of 700 mg/g. The adsorbent had the maximum efficiency in pH=2. Adsorption percentage was increased with increasing adsorbent dose and decreased with increasing initial concentration of AB1. Adding mineral salts slightly decreased adsorption efficiency.

**Conclusion:** It is concluded that modified carbon nanotube can be used as an effective adsorbent for removal of dyes from colored effluents.

**Keyword:** Carbon Nano-Tube; Dye; Adsorption; Colored Wastewater.

# جذب رنگزای اسید بلاک ۱ از محلول‌های آبی به وسیله نانولوله‌های کربنی عامل دار شده توسط گروه‌های آمینی

یونس حمه صادقی<sup>۱</sup>، فرهود نجفی<sup>۲</sup>، فردین غریبی<sup>۳</sup>، افشین ملکی<sup>۴\*</sup>

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سنندج، ایران
  ۲. استادیار، گروه پژوهشی رزین و افزودنی‌ها، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، صندوق پستی ۶۵۴-۱۶۷۶۵، تهران، ایران
  ۳. کارشناسی ارشد، مدیریت خدمات بهداشتی، معاونت تحقیقات، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سنندج، ایران
  ۴. استاد، مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سنندج، ایران
- \* نویسنده مسئول. تلفن: ۰۸۷ ۳۳۶۲۶۹۶۹ فکس: ۰۸۷ ۳۳۶۲۵۱۳۱ ایمیل: maleki43@yahoo.com

## چکیده

**زمینه و هدف:** در این مطالعه اصلاح و افزایش ظرفیت جذب نانولوله‌های کربنی در حذف رنگزای آلی از محیط‌های آبی در سیستم ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت.

**روش کار:** در پژوهش حاضر، نانولوله‌ها کربنی با استفاده از پلیمرهای خطی آلیفاتیک با عاملیت گروه‌های آمینی، عامل دار و اصلاح گردید. خصوصیات شیمیایی آن توسط رامان اسپکتروسکوپی ارزیابی و قابلیت رنگبری جاذب بررسی و از رنگزای اسید بلاک ۱ (AB 1) به عنوان نمونه استفاده شد. تاثیر متغیرهای موثر بر فرایند جذب مانند غلظت اولیه رنگزا، دوز جاذب، pH و اثر نمک‌های معدنی نیز بررسی شد. جهت ارزیابی داده‌ها از مدل‌های ایزوترمی لانگمیر و فرندلیخ و مدل‌های سینتیکی مرتبه اول و مرتبه دوم استفاده گردید.

**یافته‌ها:** نتایج نشان داد که جذب رنگزا به روی نانولوله‌های کربنی اصلاح شده از مدل ایزوترمی لانگمیر ( $R^2=0/99$ ) و مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم ( $R^2=0/99$ ) پیروی می‌نماید. نتایج نشان دادند که جاذب سنتز شده در غلظت  $100 \text{ ppm}$  رنگزا، دارای حداکثر ظرفیت جذب  $700 \text{ mg/g}$  بوده است. جاذب در  $\text{pH}=2$  حداکثر کارایی را در فرایند جذب نشان داد. همچنین با افزایش دوز جاذب و غلظت اولیه رنگزا، درصد جذب به ترتیب افزایش و کاهش یافت. نتایج حاکی از آن بود که افزودن نمک‌های معدنی کارایی جاذب را اندکی کاهش داده است.

**نتیجه‌گیری:** با توجه به نتایج بدست آمده می‌تواند گفت نانولوله‌های کربنی اصلاح شده می‌تواند به عنوان یک جاذب با ظرفیت جذب بالا جهت رنگبری پساب‌های رنگی مورد استفاده قرار گیرد.

**واژه‌های کلیدی:** نانولوله کربنی، رنگزا، جذب، پساب رنگی

دریافت: ۹۳/۶/۲۴ پذیرش: ۹۴/۱۱/۲۶

## مقدمه

تصفیه پساب‌های صنعتی یکی از بحث‌های مهم در زمینه حفاظت محیط زیست است. تخلیه پساب‌های رنگی بسیاری از صنایع از جمله نساجی، چرم، کاغذسازی، پلاستیک، آرایشی و بهداشتی، الکترونیک به محیط زیست زیان‌های جبران ناپذیری را به باور می‌آورد (۱). تخلیه پساب حاوی مواد رنگزا به محیط آبی موجب کاهش انتقال نور، کاهش میزان اکسیژن

محلول، افزایش COD و در نهایت باعث اختلال در حیات آبزیان می‌گردد (۲،۳). محصولات ثانویه حاصل از تجزیه بعضی از رنگزاهای سمی و سرطانزا هستند. بنابراین حذف رنگزاهای پساب قبل از تخلیه به محیط امری ضروری است (۳). روش‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی متعددی جهت حذف رنگزاهای مورد استفاده قرار گرفته‌اند که هر کدام محاسن و معایب خاص خود را دارا هستند. انعقاد و لخته‌سازی،

تعویض یونی، اولترافیلتراسیون، اسمز معکوس، ازن زنی، اکسیداسیون پیشرفته و جذب بروی کربن فعال از جمله این موارد هستند (۶-۸). تکنیک‌های جذبی با توجه به توانایی حذف غلظت‌های بالای رنگزا و امکان احیاء و استفاده مجدد از جاذب‌ها و نیز به دلیل عدم تولید محصولات جانبی مورد توجه زیادی قرار گرفته اند (۷). نانولوله‌های کربنی<sup>۱</sup> یکی از موادی است که امروزه جهت رفع آلودگی‌های زیست محیطی مورد استفاده قرار می‌گیرد (۸). در نانولوله‌های کربنی، اتم‌های کربن در ساختاری استوانه‌ای آرایش یافته‌اند. آرایش اتم‌های کربن در دیواره این ساختار استوانه‌ای، دقیقاً مشابه آرایش کربن در صفحات گرافیت است. هنگامی که صفحات گرافیت در هم پیچیده می‌شوند، نانولوله‌های کربنی را تشکیل می‌دهند (۹). نانولوله‌های کربنی به دو دسته کلی نانولوله‌های کربنی تک جداره و نانولوله‌های کربنی چند جداره تقسیم می‌شوند (۹). علی‌رغم سطح مخصوص بسیار بالای نانولوله‌های تک جداره نسبت به نوع چند جداره، در دسترس بودن و تجاری بودن نانولوله‌های کربنی چند جداره باعث شده در اکثر مطالعات مربوط به فرایند جذب مورد توجه قرار گیرند (۱۰). داشتن ساختاری توخالی و پر منفذ، سطح ویژه بالا، چگالی پایین، رسانایی الکتریکی و گرمایی بالا، استحکام بالا و توانایی برهمکنش قوی با مولکول‌های آلاینده از جمله ویژگی‌های نانولوله‌های کربنی می‌باشند (۱۱). ویژگی‌های جذبی نانولوله‌های کربنی به فاکتورهایی چون درجه خلوص، ناحیه سطح جذب، بسته و یا باز بودن انتهای آنها، ساختار منافذ و گروه‌های عاملی موجود در سطح آنها بستگی دارد؛ که در این میان ویژگی‌های جذبی بیشتر به ناحیه سطح جذب و گروه‌های عاملی موجود بستگی دارد (۱۲-۱۵).

با توجه به نقش گروه‌های عاملی فعال در فرایند جذب، روش‌های مختلفی جهت اصلاح نانولوله‌های

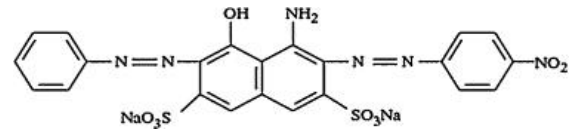
کربنی و عامل‌دار کردن آنها با هدف افزایش قدرت جذب و بالابردن قابلیت‌های آن بکار گرفته شده است. بدین منظور از مواد مختلفی جهت اصلاح نانولوله‌های کربنی استفاده شده است که می‌توان به انواع مختلف سورفکتانت‌های آنیونی و کاتیونی، نانو ذرات مختلف، بیوماکرومولکول‌ها، پلیمرها و انواع گروه‌های عاملی اشاره کرد (۱۷-۱۳). در این میان مواد دارای گروه‌های هیدروکسیدی، کربوکسیلی و آمینی بیشترین استفاده را داشته‌اند و باعث افزایش ظرفیت جذب و بهبود فرایند شده‌اند (۱۹، ۱۸). در این تحقیق با اصلاح نانولوله‌های کربنی و عامل‌دار کردن آن با استفاده از پلیمرهای خطی آلیفاتیک با عاملیت گروه‌های آمینی از آن به عنوان یک جاذب جهت حذف رنگزای اسید بلاک ۱ (AB 1) استفاده و عوامل موثر بر فرایند جذب رنگزا مثل غلظت جاذب، غلظت رنگزا، pH و نیز ایزوترم و سینتیک جذب جهت ارزیابی ظرفیت جذب جاذب بررسی گردید.

### روش کار

این تحقیق، یک مطالعه کاربردی- توسعه‌ای بود که به بررسی کارایی جذبی نانولوله‌های کربنی اصلاح شده توسط پلیمرهای خطی آلیفاتیک با عاملیت گروه‌های آمینی در حذف مواد رنگزا، بر روی نمونه‌های سنتتیک حاوی غلظت‌های مختلفی از رنگزا که به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر و به تعداد مورد نیاز آزمایشات تهیه گردید، پرداخت. رنگزای مورد استفاده در این مطالعه، رنگزای اسید بلاک ۱ بود که از شرکت سیبا تهیه شد و بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفت. ساختار شیمیایی این رنگزا در شکل ۱ نشان داده شده است. سایر مواد مورد استفاده مربوط به شرکت مرک آلمان بود.

<sup>1</sup> Carbon Nano Tube (CNT)

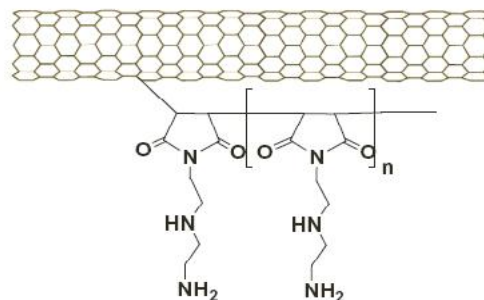
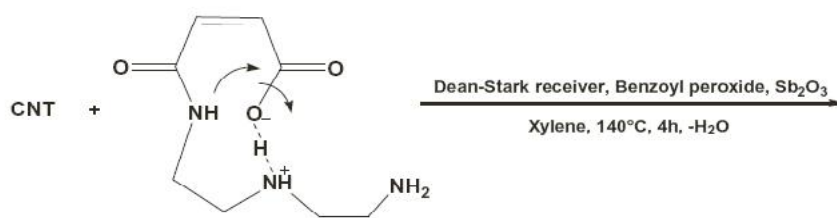
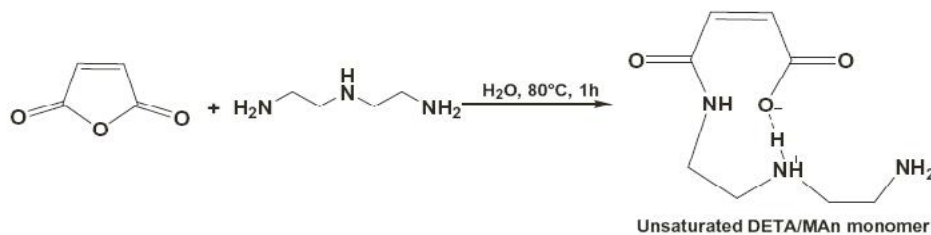
و  $NH_2$  از واکنش مالئیک انیدرید و دی اتیلن تری آمین سنتز شد. سپس منومر غیر اشباع به همراه CNT و حلال زایلن و بنزوئیل پراکسید به عنوان عامل ایجاد رادیکال در راکتور قرار گرفت و طی پلیمریزاسیون رادیکالی، منومر عامل دار روی سطح CNT متصل شد. طی فرآیند عامل دار کردن CNT، آب حاصل از تشکیل پیوندهای ایمیدی از داخل راکتور خارج شد. تشکیل پیوندهای ایمیدی در حضور کاتالیست  $Sb_2O_3$  صورت گرفت. در مرحله بعدی CNT عامل دار شده صاف و خشک و برای خارج نمودن منومرهای واکنش نداده ۳ مرتبه با آب مقطر دوبار تقطیر شستشو داده شد. سپس CNT عامل دار شده در آون خلاء در دمای ۹۰ درجه سلسیوس برای ۴ ساعت کاملاً خشک شد (۲۰). شکل ۲ شماتیک فرآیند اصلاح و عامل دار نمودن نانولوله کربنی را نمایش می‌دهد.



شکل ۱. ساختار شیمیایی رنگزای اسید بلاک ۱

اندازه‌گیری pH توسط pH متر مدل WTW-340I صورت گرفت. اسپکتروفوتومتر مدل CE2021 ساخت شرکت CECIL جهت اندازه‌گیری تغییرات غلظت رنگزا در طول موج ۶۱۸ نانومتر مورد استفاده قرار گرفت. از دستگاه میکروسکوپ رامان مدل Alpha 300R ساخت شرکت WITec جهت تصویر برداری و ارزیابی خواص سطحی و تایید گروه‌های عاملی جاذب در محدوده  $10^1 - 10^4 m^{-1}$  استفاده گردید.

جهت اصلاح نانولوله کربنی، ابتدا در راکتوری بسته به حجم ۵۰۰ میلی لیتر در دمای اتاق (۲۵ درجه سانتی‌گراد) منومر غیر اشباع با گروه‌های عاملی NH



شکل ۲. شماتیک روش عامل دار کردن نانولوله کربنی

که  $K_F$  بر حسب میلی گرم در گرم و عبارت است از ثابت فروندلیچ که ظرفیت جذب را تشریح می کند و  $b_F$  بر حسب لیتر بر گرم عبارت از درجه غیرخطی بین غلظت ماده جذب شونده در محلول و مقدار ماده جذب شده در شرایط تعادل است. معادله خطی سینتیک شبه درجه اول به صورت زیر قابل ارائه است (۲۲،۱۷،۲۱):

$$\ln(Q_e - Q_t) = -K_1 t + \ln Q_e$$

که  $Q_e$  و  $Q_t$  به ترتیب عبارت از مقدار رنگزای جذب شده روی جاذب در زمان  $t$  و در زمان تعادل بر حسب میلی گرم در گرم و  $K$  ثابت تعادلی سرعت جذب در سینتیک شبه درجه اول بر حسب یک بر دقیقه می باشد. به همین صورت معادله سینتیک شبه درجه دوم بشرح زیر است (۲۲،۱۷،۲۱):

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{t}{Q_e} + \frac{1}{K_{II} Q_e^2}$$

که  $Q_e$  و  $Q_t$  مشابه رابطه سینتیک شبه درجه اول بوده و  $K_{II}$  ثابت تعادلی سرعت جذب در سینتیک شبه درجه دوم می باشد.

### یافته ها

شکل ۳ طیف رامان نانولوله های کربنی خام و عامل دار شده با گروه آمین را نمایش می دهد. شکل ۴ اثر pH بر فرایند رنگبری را نشان می دهد. برای این منظور اثر pH های ۲ تا ۱۰ بر کارایی فرایند جذب بررسی گردید و مقدار pH بهینه ۲ برای انجام آزمایشات در نظر گرفته شد. شکل ۴ نمودار درصد حذف رنگزای اسید بلاک ۱ را در مقابل زمان برای مقادیر متفاوت نانولوله نمایش می دهد. شکل ۵ اثر مقدار نانولوله کربنی اصلاح شده را بر میزان رنگبری نمایش می دهد. نتایج بیانگر این است که مقدار قابل توجهی از رنگزا توسط ۰/۱ میلیگرم در لیتر نانو لوله کربنی اصلاح شده حذف شد. در نتیجه این مقدار برای ادامه بررسی های فرآیند رنگبری در نظر گرفته شد. شکل ۶ اثر غلظت

آزمایشات جذب در بشرهای ۲۵۰ میلی لیتری حاوی محلول رنگزا با غلظت ۵۰ میلی گرم در لیتر انجام شد. در هر مرحله مقادیر متفاوتی از نانولوله کربنی اصلاح شده (۰/۲ تا ۰/۱۵ گرم در لیتر) در مقادیر مختلف pH (۲ تا ۱۰) به بشرهای حاوی محلول رنگزا اضافه شد و فرایند جذب با ایجاد اختلاط ۲۰۰ دور در دقیقه بررسی گردید. به منظور تعیین اثر پارامترهای موثر بر جذب و تعیین ایزوترم های جذب، در فواصل زمانی مشخص نمونه های لازم به حجم ۱۰ میلی لیتر از هر یک از بشرها برداشت و جمع آوری شد و نهایتاً بعد از سانتریفیوژ نمونه ها، غلظت رنگزای موجود در هر یک نمونه ها توسط اسپکتروفتومتر تعیین گردید. کلیه آزمایشات در دمای ۲۵ درجه سلسیوس انجام پذیرفت.

به منظور تحلیل داده های حاصل، از ایزوترم های لانگمویر و فروندلیخ استفاده شد و به منظور بررسی سینتیک فرایند از روابط شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم استفاده گردید و ثابت های سرعت واکنش و ثابت های ایزوترم های مختلف جهت تفسیر فرآیندهای جذب، ظرفیت جذب، نوع جذب و انرژی آن استخراج شد.

مدل جذب لانگمویر به صورت معادله زیر بیان می شود (۲۲،۱۷،۲۱):

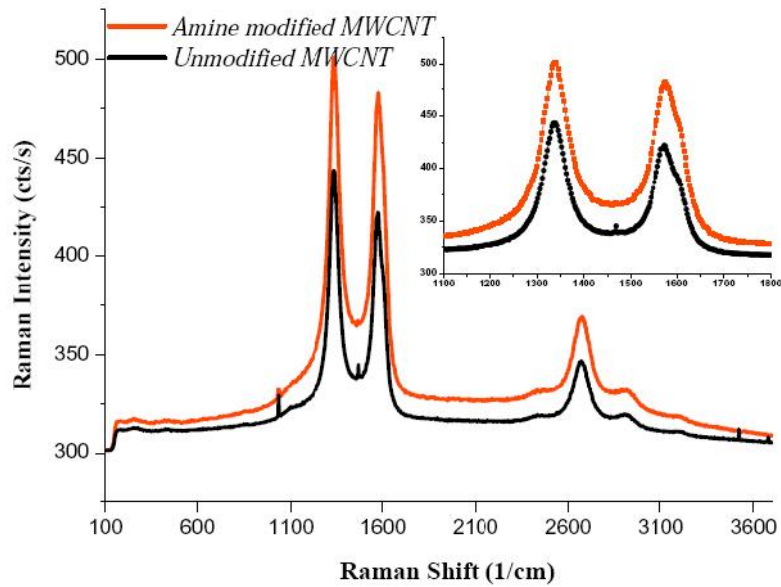
$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_L} + \frac{1}{Q_L K_L}$$

که  $C_e$  عبارتست از غلظت رنگزا در محلول در شرایط تعادل بر حسب میلی گرم در لیتر،  $Q_e$  عبارتست از مقدار رنگزای جذب شده روی جاذب در شرایط تعادل بر حسب میلی گرم در گرم،  $Q_L$  عبارتست از ظرفیت جذب تک لایه ای جاذب بر حسب میلی گرم در گرم و  $K_L$  عبارتست از ثابت جذب لانگمویر بر حسب لیتر بر میلی گرم. به همین ترتیب شکل ریاضی مدل فروندلیخ به قرار زیر است (۲۲،۱۷،۲۱):

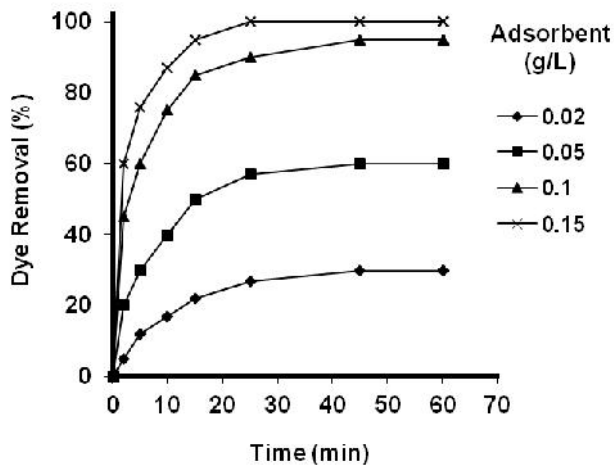
$$\ln Q_e = b_F \ln C_e + \ln K_F$$

نانولوله‌های کربنی اصلاح شده را نمایش می‌دهد.

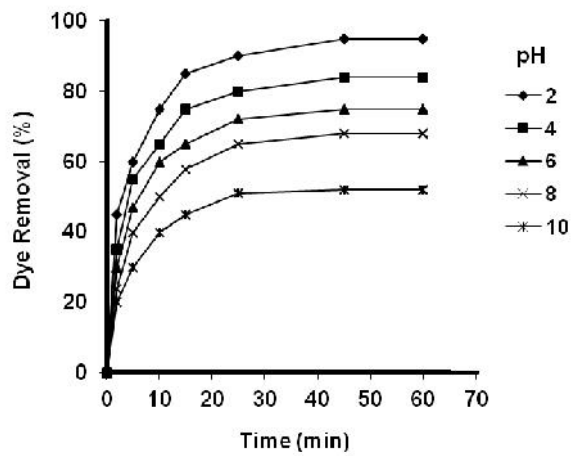
رنگزای اسید بلاک ۱ بر میزان رنگبری توسط



شکل ۳. طیف رامان نانولوله‌های کربنی خام و عمل دار شده با گروه آمین

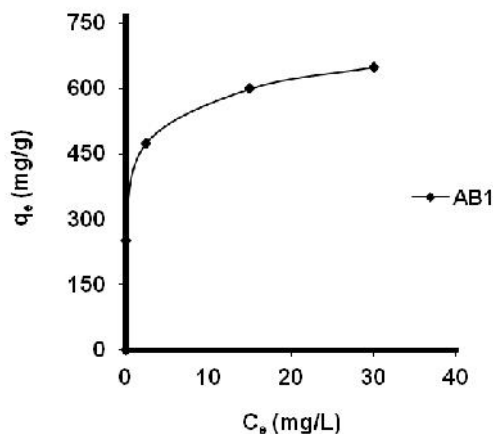


شکل ۵. اثر مقدار جاذب و زمان تماس بر حذف اسید بلاک ۱ توسط نانولوله‌های کربنی اصلاح شده (سرعت همزن ۲۰۰ دور در دقیقه و pH=۲)

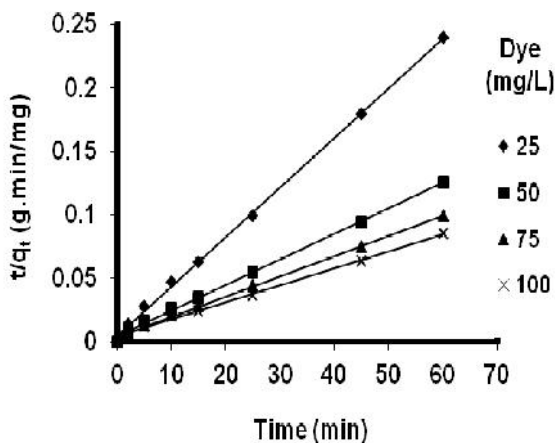


شکل ۴. اثر pH بر حذف رنگزای اسید بلاک ۱ توسط نانولوله‌های کربنی اصلاح شده (مقدار جاذب ۰/۱ گرم در لیتر و سرعت همزن ۲۰۰ دور در دقیقه)

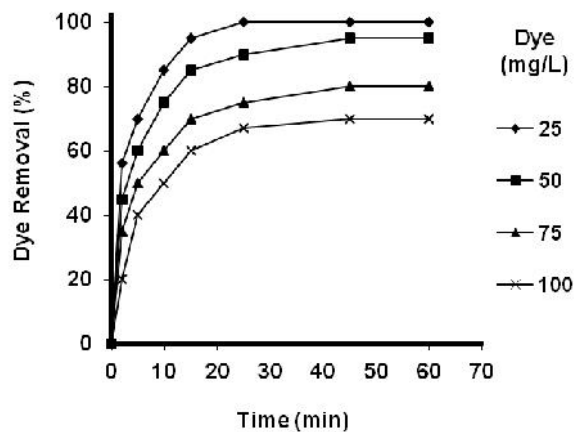
شکل ۸ نمودار  $Q_e$  بر حسب  $C_e$  را نشان داده شده است و ضرایب همبستگی ایزوترم‌های جذب رنگزای اسید بلاک ۱ توسط نانولوله‌های کربنی اصلاح شده در جدول ۱ ارائه شده است. شکل ۹ نمودار سینتیک شبه درجه دوم جذب رنگزای اسید بلاک ۱ توسط نانولوله‌های کربنی اصلاح شده را نمایش می‌دهد. ثابت‌های سینتیکی مربوطه نیز در جدول ۲ ارائه شده است.



شکل ۸. نمودار مقدار رنگزای جذب شده توسط نانولوله‌های کربنی اصلاح شده ( $Q_e$ ) و مقدار رنگزای باقیمانده ( $C_e$ ) در محلول تعادلی

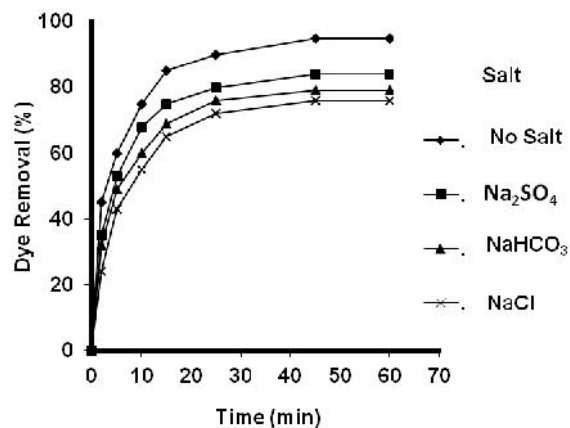


شکل ۹. نمودار سینتیک شبه مرتبه دوم جذب رنگزای اسید بلاک ۱ توسط نانولوله‌های کربنی اصلاح شده (مقدار جاذب ۰/۱ گرم در لیتر و سرعت همزن ۲۰۰ دور در دقیقه)



شکل ۶. اثر غلظت رنگزا بر راندمان حذف رنگزای اسید بلاک ۱ توسط نانولوله‌های کربنی اصلاح شده (مقدار جاذب ۰/۱ گرم در لیتر و سرعت همزن ۲۰۰ دور در دقیقه)

جهت بررسی اثر نمک‌های معدنی بر فرایند رنگبری، از نمک‌های سدیم سولفات، سدیم بی‌کربنات و سدیم کلراید با غلظت ۰/۱ مول استفاده شد و نتایج آن در شکل ۷ ارائه شده است. نتایج حاکی از آن است که با افزودن نمک، به مقدار قابل ملاحظه‌ای از بازده رنگبری نانولوله کربنی کاسته می‌شود.



شکل ۷. اثر نمک‌های معدنی بر حذف رنگزای اسید بلاک ۱ توسط نانولوله‌های کربنی اصلاح شده (مقدار جاذب ۰/۱ گرم در لیتر و سرعت همزن ۲۰۰ دور در دقیقه)

جدول ۱. ثابت‌های ایزوترمی جذب رنگزای اسید بلاک ۱ توسط نانولوله‌های کربنی اصلاح شده

رنگزا	ایزوترم لانگمویر				ایزوترم فروندلیخ		
	$Q_L$	$K_L$	$R_L$	$R^2$	$K_F$	$b_F$	$R^2$
اسید بلاک ۱	۷۱۴	۰/۷۸۸	۰/۰۲	۰/۹۹۴	۲۹۵	۰/۲۶۸	۰/۹۵۲

جدول ۲. ثابت‌های سینتیکی جذب رنگزای اسید بلاک ۱ توسط نانولوله‌های کربنی اصلاح شده

رنگزا	$C_0$ (mg/l)	$(qe)_{Exp}$	شبه مرتبه اول			شبه مرتبه دوم		
			$(qe)_{Cal}$	$K_I$	$R^2$	$(qe)_{Cal}$	$K_{II}$	$R^2$
اسید بلاک ۱	۲۵	۲۵۰	۴۵۰	۰/۰۳۶	۰/۹۸۲	۲۹۰	$۱۰^{-۴} \times ۸$	۰/۹۹۹
	۵۰	۴۷۵	۴۸۰	۰/۰۲۹	۰/۹۷۷	۴۸۰	$۱۰^{-۴} \times ۵$	۰/۹۹۹
	۷۵	۶۰۰	۹۳۰	۰/۰۳۸	۰/۹۷۳	۶۳۰	$۱۰^{-۵} \times ۶$	۰/۹۹۹
	۱۰۰	۷۰۰	۱۰۴۰	۰/۰۳۱	۰/۹۷۱	۷۱۰	$۱۰^{-۵} \times ۵$	۰/۹۹۹

### بحث

سایت‌های با بار مثبت نانولوله‌های کربنی و جاذبه الکترواستاتیکی آنها با گروه‌های منفی رنگزای آنیونی بیشتر است. همچنین گروه‌های آمینی قرار گرفته به روی نانولوله‌های کربنی در pH‌های اسیدی برهمکنش قوی تری با گروه‌های منفی رنگزای آنیونی دارند (۲۳). محمودی و همکاران افزایش راندمان فرایند رنگبری با استفاده از دندریمر واجد گروه‌های عاملی آمینی را با کاهش pH گزارش نمودند و مشاهده کردند که حداکثر راندمان در pH برابر با ۲ اتفاق افتاد (۲۳). در مقادیر pH بازی سطح جاذب به علت یونیزاسیون گروه‌های عاملی آمینی منفی می‌شود و یک دافعه الکترواستاتیکی قابل توجهی بین سطح با بار منفی جاذب و مولکول‌های رنگزای آنیونی با بار منفی به وجود می‌آید که باعث کاهش میزان جذب رنگزا می‌گردد (۲۴). در همین راستا می‌شود و همکاران pH پهنه در حذف رنگزای آلی توسط نانولوله‌های کربنی عامل دار را ۳ گزارش کردند؛ نتایج آن‌ها نیز نشان داد که با افزایش pH راندمان جذب توسط نانولوله‌ها کربنی عامل دار کاهش می‌یابد (۲۴).

در خصوص اثر مقدار جاذب بر حذف رنگزای اسید بلاک ۱ نتایج نشان داد (شکل ۵) که با افزایش مقدار جاذب از ۰/۰۲ گرم در لیتر به ۰/۱۵ گرم در لیتر، درصد حذف رنگزا از ۳۰ درصد به ۱۰۰ درصد افزایش یافته است و ظرفیت جذب برای این مقدار

شکل ۳ طیف رامان نانولوله‌های کربنی اصلاح نشده و اصلاح شده را نمایش می‌دهد. با توجه به شکل مذکور، صرف نظر از نوع نانولوله سه پیک قوی در منحنی مشخص است. این سه پیک در محدوده  $cm^{-1}$  ۱۳۳۸،  $1577 cm^{-1}$  و  $2970 cm^{-1}$  می‌باشند و مربوط به باندهای G، D، G' و نانولوله هستند. باندهای مذکور به طور اختصاصی نشان دهنده نانولوله کربنی هستند. منحنی الحاقی در شکل مذکور درک عمیق تری از نقش عملکردی مونومر بکار رفته در توپولوژی نانولوله کربنی را نشان می‌دهد. به طوری که به دلیل اصلاح شانه پیک در  $1604 cm^{-1}$  ناپدید شده است (۲۰).

pH محلول رنگزا نقش بسیار مهمی در ظرفیت جذب جاذب دارد. در خصوص اثر pH مشخص شد که در pH برابر ۲ کارایی جذب در بیشترین حد خود بوده است. همانطور که از شکل ۴ پیداست، بین ۵۲ تا ۹۵ درصد حذف رنگزا بعد از گذشت ۶۰ دقیقه برای pH بین ۱۰ تا ۲ حاصل شده است. در pH‌های مختلف ویژگی‌های شیمیایی محلول و میزان یونیزاسیون مواد موجود متفاوت است. علاوه بر این بار سطحی جاذب و تفکیک گروه‌های عاملی روی مکان‌های فعال جذب و در نتیجه میزان برهمکنش الکترواستاتیک بین مولکول‌های رنگزا و سطح جاذب تحت تاثیر pH قرار می‌گیرد. در pH‌های اسیدی



افزایش نانولوله کربنی از ۷۵۰ میلیگرم در گرم به ۳۳۰ میلیگرم در گرم کاهش یافته است. بهر حال تعیین مقدار بهینه جاذب در فرایند رنگبری عامل بسیار مهمی است، چون مقدار رنگزای حذف شده را مشخص می‌نماید. مقدار جاذب، عاملی مهمی است که مقدار رنگزای حذف شده را تعیین می‌کند. افزایش میزان جذب با افزایش مقدار جاذب به دلیل افزایش سطح جاذب و میزان دسترسی بیشتر مولکولهای رنگزا به مکان‌های جذب می‌باشد. گونگ و همکاران نیز در تحقیقی نشان دادند که با افزایش مقدار جاذب از ۰/۳ به ۰/۹ میلی گرم در لیتر راندمان حذف رنگزا توسط نانولوله‌های کربنی از ۳۰ به ۹۹ درصد افزایش یافته است و بیان داشتند با توجه به اینکه اثر پارامتر مقدار جاذب در غلظت‌های ثابت رنگزا بررسی می‌شود می‌توان گفت با توزیع مولکولهای رنگزا بین سطح بیشتری از جاذب چگالی جذب کاهش یافته است (۲۶). با توجه به اینکه اثر پارامتر مقدار جاذب در غلظت‌های ثابت رنگزا بررسی می‌شود می‌توان گفت با توزیع مولکول‌های رنگزا بین سطح بیشتری از جاذب چگالی جذب کاهش یافته است (۲۵). زمان تماس یک عامل مهم دیگر در فرآیند جذب است. ظرفیت جذب و بازده حذف رنگزا توسط جاذب با زمان تماس رابطه مستقیم دارد. در طی فرآیند جذب، سطح جاذب توسط مولکول‌های ماده جذب شده مسدود و پس از مدت زمانی پوشانیده می‌شود (۲۷). وقتی این پدیده رخ می‌دهد، جاذب نمی‌تواند مولکول‌های رنگزای بیشتری را جذب نماید. از آنجایی که هر ذره جاذب حجم مشخصی از مایع را تصفیه می‌کند، افزایش مقدار جاذب رسیدن به حالت تعادل بین جاذب و جذب شونده را تسریع می‌کند زیرا تعداد ذراتی که حجم یکسانی از مایع را تصفیه می‌کنند افزایش می‌یابد (۲۸). به‌طور کلی، ظرفیت جذب با زمان افزایش می‌یابد و در یک زمان مشخص، به مقدار ثابتی می‌رسد و هیچ مولکول رنگزایی از محلول

حذف نمی‌گردد. در این لحظه، مقدار رنگزای جذب شده با مقدار رنگزای واجذب شده در حالت تعادل دینامیکی قرار دارد. جذب رنگزا در مراحل اولیه زمان تصفیه سریع و در نزدیکی حالت تعادل کند می‌گردد. واضح است که در مراحل اولیه، تعداد زیادی از مکان‌های سطحی خالی برای جذب سطحی در دسترس می‌باشد و با گذشت زمان، اشغال مکان‌های سطحی خالی باقیمانده مشکل است زیرا بین مولکول‌های رنگزای جذب شده روی سطح جامد و مولکول‌هایی که در فاز محلول قرار دارند دافعه به وجود می‌آید (۲۷، ۲۸). ضمناً نتایج بیانگر این است که حذف مقدار قابل توجهی از رنگزاهای در ۱۵ دقیقه اول فرآیند رخ می‌دهد و پس از ۴۵ دقیقه به مقدار ثابتی می‌رسد و فرایند رنگبری متوقف و هیچ مولکول رنگزایی از محلول حذف نمی‌شود. در این لحظه مقدار رنگزای جذب شده با مقدار رنگزای واجذب شده در سیستم در حالت تعادل دینامیکی قرار دارند.

نتایج مربوط به اثر غلظت رنگزا (شکل ۶) نشان داد که با افزایش غلظت رنگزا از ۲۵ میلی‌گرم در لیتر به ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر در حضور مقدار ثابت نانولوله‌های کربنی درصد حذف از ۱۰۰ درصد به ۷۰ درصد کاهش یافته است اما مقدار رنگزای جذب شده به ازای واحد جرم جاذب از ۲۵۰ میلی‌گرم در گرم به ۷۰۰ میلی‌گرم در گرم افزایش یافته است. اگر مقدار جاذب بدون تغییر باقی بماند مقدار رنگزای جذب شده روی جاذب با افزایش غلظت اولیه رنگزای موجود در محلول افزایش می‌یابد. این امر به دلیل افزایش نیرو محرکه گرادیان غلظت با غلظت اولیه بالاتری از رنگزاست. در غلظت اولیه پایین، جذب رنگزا روی جاذب بسیار شدید است و به سرعت به تعادل می‌رسند. این امر بیانگر تشکیل پوششی تک لایه از مولکول‌ها در سطح خارجی جاذب می‌باشد. در یک مقدار مشخص از جاذب، با افزایش غلظت محلول، مقدار ماده جذب شده افزایش و

درصد جذب کاهش می‌یابد. به بیان دیگر، غلظت باقیمانده مولکول‌های رنگزا در غلظت‌های اولیه بالاتر، بیشتر است. در غلظت‌های پایین‌تر، نسبت تعداد اولیه مول‌های رنگزا به مکان‌های در دسترس جذب کم است در نتیجه مقداری از جذب، مستقل از غلظت اولیه خواهد بود. در غلظت‌های بالاتر، تعداد مکان‌های در دسترس جذب کمتر و در نتیجه میزان حذف رنگزا به غلظت اولیه بستگی دارد (۲۸-۲۵).

نتایج بررسی اثر نمک‌های معدنی بر فرایند رنگبری حاکی از کاهش بازده رنگبری جذب است با افزودن نمک‌های معدنی به محلول، کاهش میزان جذب رنگزا توسط جاذب را می‌تواند به وجود بار منفی در نمکها نسبت داد که به دلیل کوچک بودن مولکول‌هایشان قبل از مولکول‌های رنگزا بخشی از سایت‌های مثبت جاذب را اشغال می‌کنند و مانع از جذب رنگزا روی جاذب می‌شوند (۲۸). حیاتی و همکاران نیز در تحقیقی دیگر نشان دادند که افزودن نمک‌های معدنی بازده رنگبری توسط جاذب را کاهش می‌دهد و بیان داشتند که برهمکنش بین گروه‌های آمین جاذب و آنیون‌های نمک باعث می‌شود که حلالیت جذب کم شود و گروه‌های آمین پروتونه کاهش یابد (۲۹).

توزیع مولکول‌های رنگزا بین فاز مایع و جاذب معیاری از موقعیت تعادل در فرایند جذب است و عموماً توسط یک یا چند مدل ایزوترمی بیان می‌گردد. در واقع ایزوترم‌های جذب، خواص جذبی و داده‌های تعادلی هستند که چگونگی واکنش آلاینده‌ها با مواد جاذب را توصیف می‌نمایند که با رسم غلظت رنگزا در فاز جامد در برابر غلظت رنگزا در فاز مایع ارائه می‌گردند (۲۹، ۳۰). جهت انجام یک پیش‌بینی قابل اعتماد از عوامل موثر بر فرایند جذب و مقایسه کمی رفتار جذب سیستم‌های جذبی متفاوت، انجام یک

توصیف ریاضی دقیق از ظرفیت جذب تعادلی ضروری است. بنابراین جهت بیهنه نمودن شرایط و طراحی سیستم‌های جذب، ایجاد یک ارتباط مناسب بین نمودارهای تعادلی بسیار حائز اهمیت است. هنگامی که غلظت رنگزا تغییر نماید عکس‌العمل متقابل بین مولکول‌های رنگزا زیاد می‌گردد و مولکول‌های رنگزا به نحوی جذب سطح جاذب می‌شوند که کمترین دافعه بین آنها وجود داشته باشد. در نتیجه رنگزاهای به صورت یک لایه و منظم جذب سطح می‌شوند و دافعه خاصی بین مولکول‌های رنگزا وجود ندارد. با توجه به ضریب همبستگی بدست آمده و قرار گرفتن ضریب ثابت ایزوترم لانگمویر در محدوده  $0 < R_L < 1$  ( $R^2 = 0.994$ ) و  $R_L = 0.02$  و تطابق بهتر ظرفیت جذب بدست آمده با مقدار محاسباتی می‌توان گفت زمانی که غلظت رنگزا افزایش یابد ایزوترم جذب رنگزا مورد استفاده در این تحقیق از ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌کند؛ بدین معنی که جذب رنگزا در مکان‌هایی همگن به صورت تک لایه به روی سطح جاذب رخ می‌دهد (۳۰). در جدول ۳ مدل‌های ایزوترمی فرایند رنگبری توسط چند جاذب آمده است. با توجه به ضرایب همبستگی بدست آمده (جدول ۲) و نزدیکی ظرفیت جذب محاسبه شده با مقدار عملی آن می‌توان نتیجه‌گیری نمود که میزان تبعیت تعادل جذب از مدل سینتیک شبه درجه دوم بیشتر است و نتیجه گرفت که واکنش شیمیایی مولکول‌های رنگزا و جاذب، مکانیسم کنترلی فرایند رنگبری در این سیستم بوده است (۳۱، ۳۲). همانطور که در جدول ۳ آمده است فرایند جذب رنگزاهای مختلف به روی جاذب‌های متفاوت به خوبی از مدل سینتیک مرتبه دوم پیروی می‌کند.

جدول ۳. نتایج مربوط به استفاده از جاذب‌های مختلف جهت حذف رنگزای آلی از محیط‌های آبی

جاذب	رنگزا	pH پهنه	مدل ایزوترمی	مدل سینتیکی	حداکثر ظرفیت جذب (mg/g)	رفرنس
نانولوله های کربنی	دایرکت بلو ۵۳	۲	سیپس	مرتبه دوم	۴۰۹/۴	(۳۳)
کربن فعال	دایرکت بلو ۵۳	۲	سیپس	مرتبه دوم	۱۳۵/۲	(۳۳)
نانولوله های کربنی	اسید رد ۱۸۳	۶	لانگمویر	مرتبه دوم	۴۵/۵	(۳۴)
نانولوله های کربنی	M-2BE راکتیو رد	۲	لیو	مرتبه دوم	۳۳۵/۷	(۳۵)
کربن فعال	M-2BE راکتیو رد	۲	لیو	مرتبه دوم	۲۶۰/۷	(۳۵)
نانولوله های کربنی- دندریمر	اسید بلاک ۱	۲	لانگمویر	مرتبه دوم	۶۹۰	(۳۶)
سدیم آلجینات	بیسیک رد۱۸	۸	لانگمویر	مرتبه دوم	۱۱/۵۳	(۳۷)

### نتیجه گیری

در این مطالعه که با هدف ارزیابی نانولوله‌های کربنی اصلاح شده در حذف رنگزای اسید بلاک ۱ انجام شد، مشخص گردید که جذب به روی نانولوله‌های کربنی اصلاح شده توسط گروه‌های آمینی از مدل ایزوترمی لانگمویر و مدل سینتیکی مرتبه دوم پیروی می‌نماید. ضمناً نتایج این تحقیق نشان داد که این جاذب ظرفیت بالایی جهت جذب رنگزای آلی دارد و می‌تواند گزینه ای مناسب جهت تصفیه پساب‌های رنگی باشد.

### تشکر و قدردانی

این مقاله مستخرج از پایان نامه کارشناسی ارشد مصوب مرکز تحقیقات بهداشت محیط کردستان با شماره ۹۱-۱۱/۱۵ است که با حمایت مالی دانشگاه علوم پزشکی کردستان انجام شده است. لذا نویسندگان این مقاله از حامیان مالی طرح و همکاران اجرایی تشکر می‌نمایند. مسئولیت صحت کلیه نتایج و مطالب به عهده دانشجو می‌باشد.

### References

- 1- Crini G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource Technol.* 2006; 97:1061-85.
- 2- Piccin J, Vieira M, Gonçalves J, Dotto G, Pinto L. Adsorption of FD&C Red No. 40 by chitosan: Isotherms analysis. *J Food Eng.* 2009; 95: 16-20.
- 3- Shi B, Li G, Wang D, Feng C, Tang H. Removal of direct dyes by coagulation: the performance of preformed polymeric aluminum species. *J Hazard Mater.* 2007; 143:567-74.
- 4- Zazouli MA, Balarak D, Mahdavi Y. Effect of *Azolla filiculoides* on removal of reactive red 198 in aqueous solution. *J Adv Environ Health Res.* 2013; 1: 44-50.
- 5- Maleki A, Daraei H, Khodaei F, Aghdam KB, Rezaee R, Naghizadeh A. Investigation of potato peel based bio-sorbent in reactive dye removal: ANN modeling and GA optimization. *J Adv Environ Health Res.* 2013; 1: 21-8.
- 6- Li YH, Wang SG, Wei JQ, Zhang XF, Xu CL, Luan ZK, Wu DH, Wei BQ. Lead adsorption on carbon nanotubes. *Chem Phys Lett.* 2002; 357: 263-6.
- 7- Wu C-H, Chao-Yin K, Wu J-Y. Adsorption of direct dyes from aqueous solutions by carbon nanotubes. *J Colloid Interf Sci.* 2008; 327: 308-15.
- 8- Hyung H, Kim J.H. Natural organic matter (NOM) adsorption to multi-walled carbon nanotubes: effect of NOM characteristics and water quality parameters. *Environ Sci Technol.* 2008; 42: 4416-21.
- 9- Chungsyng LU, Fengsheng SU. Adsorption of natural organic matter by carbon nanotubes. *J Hazard Mater.* 2007; 58: 113-21.

- 10- Li YH, Wang SG, Wei JQ, Zhang XF, Xu CL, Luan ZK, Wu DH, Wei BQ. Competitive adsorption of  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  ions from aqueous solutions by multi walled carbon nanotubes. *Carbon*. 2003; 41: 2787–92.
- 11- Pan B, Xing BS. Adsorption mechanisms of organic chemicals on carbon nanotubes. *Environ Sci Technol*. 2008; 42: 9005-13.
- 12- Venkata K, Shuguang, Martha C, Geoffrey B. Application of carbon nanotube technology for removal of contaminants in drinking water: A review. *J Sci Total Environ*. 2009; 408: 1–13.
- 13- Vairavapandian D, Vichchulada P, Marcus D. Preparation and modification of carbon nanotubes: Review of recent advances and applications in catalysis and sensing. *Anal Chim Acta*. 2008; 626:119–29.
- 14- Roy N, Sengupta R, Bhowmick Anil K. Modifications of carbon for polymer composites and nanocomposites. *Prog Poly Sci*. 2012; 37: 781–819.
- 15- Goran D, Vukovi C, Aleksandar D, Marinkovi C. Removal of cadmium from aqueous solutions by oxidized and ethylenediamine-functionalized multi-walled carbon nanotubes. *Chem Eng. J* 2010; 157: 238–48.
- 16- Chungsyng L, Fengsheng S, Suhkai H. Surface modification of carbon nanotubes for enhancing BTEX adsorption from aqueous solutions. *Appl Surf Sci*. 2008; 254: 7035–41
- 17- Chungsyng L, Huantsung Ch. Chemical modification of multiwalled carbon nanotubes for sorption of  $Zn^{2+}$  from aqueous solution. *Chem Eng J*. 2008; 139: 462–66.
- 18- Faraj A, Laou T, Harthi M, Muataz A. Modification and functionalization of multi walled carbon nanotube via Fischer esterification. *Arab J Sci Eng*. 2010; 35: 37-48.
- 19- Nuruzatulifah B, Tessonier J, Kutty M, Abd Hamid S B. Chemically modified carbon nanotubes (CNTs) with oxygen and sulfur containing functional groups for adsorption of mercury. 3rd International Conference on Chemical, Biological and Environmental Engineering. 2011; 20:66-70.
- 20- Saeb MR, Najafi F, Bakhshandeh E, Khonakdar HA, Mostafaiyan M, Simon F, Scheffler C, Mader E. Highly curable epoxy/MWCNTs nanocomposites: An effective approach to functionalization of carbon nanotubes. *Chem Eng J*. 2015; 259: 117–125.
- 21- Maleki A, Eslami A. Isotherm and kinetics of arsenic (V) adsorption from aqueous solution using modified wheat Straw. *Iran J Health and Environ*. 2011; 3(4): 439-450.
- 22- Maleki A, Mahvi AH, Zazouli MA, Izanloo H, Barati AH. Aqueous cadmium removal by adsorption on barley hull and barley hull ash. *Asian J Chem*. 2011; 23(3):1373-6.
- 23- Mahmoodi NM, Hayati B, Arami M, Mazaheri F. Single and binary system dye removal from colored textile wastewater by a dendrimer as a polymeric nanoarchitecture: equilibrium and kinetics. *J Chem Eng Data*. 2010; 55: 4660-8.
- 24- Mishra AK, Arockiadoss T, Ramaprabhu S. Study of removal of azo dye by functionalized multi walled carbon nanotubes. *Chem Eng J*. 2010; 162: 1026-34.
- 25- Crini G, Badot P-M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Prog Polym Sci*. 2008; 33: 399-447.
- 26- Gong J, Wang B, Zeng G, Yang Ch, Niu Ch, Niu Q, Zhou W, Liang Y. Removal of cationic dyes from aqueous solution using magnetic multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*. 2009; 164: 1517–1522.
- 27- Alley ER. *Water quality control handbook*. 2nd ed, New York: McGraw-Hill, 2007.p. 9.61-9.81.
- 28- Salehi R, Arami M, Mahmoodi NM, Bahrami H, Khorramfar S. Novel biocompatible composite (Chitosan–zinc oxide nanoparticle): Preparation, characterization and dye adsorption properties. *Colloid Surface B*. 2010; 80: 86-93.
- 29- Hayati B, Nyazmahmood M, Arami M, Mazaheri F. dye removal from colored textile waste water by PPI dendrimer. *Clean Air Soil Water*. 2011; 26: 111-7.

- 30- Ozdemir A, Keskin CS . Removal of a binary dye mixture of Congo Red and Malachite Green from aqueous solutions using a bentonite adsorbent. *Clay Miner.* 2009; 57: 695–705.
- 31- Ho YS, McKay G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Res.* 2000; 34: 735–42.
- 32- Demirbas A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. *J Hazard Mater.* 2008; 157: 220–9.
- 33- Lizie D.T. Prola, Fernando M. Machado, Carlos P. Bergmann, Felipe E. de Souza, Caline R. Gally, Eder C. Lima, Matthew A. Adebayo, Silvio L.P. Dias, Tatiana Calvete. Adsorption of Direct Blue 53 dye from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon. *Journal of Environmental Management.* 2013; 130: 166-175.
- 34- Shaobin W, Choon W, Wentai W, Qin L, Zhengping H. Synergistic and competitive adsorption of organic dyes on multiwalled carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal.* 2012; 197: 34–40 .
- 35- Fernando M. Machado, Carlos P. Bergmann, Thais H.M. Fernandes, Eder C. Lima, Betina Royer, Tatiana Calvete, Solange B. Fagan. Adsorption of Reactive Red M-2BE dye from water solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon. *Desalination.* 2011; 279: 61–68.
- 36- 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. *Journal of Kurdistan University of Medical Sciences.* 2014; 3: 141-152.
- 37- Mohammadi N.M, Hayati B, Arami M. Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of ternary system dye removal using a biopolymer. *Industrial Crops and Products.* 2012; 35: 295- 301.