

حذف رنگزای اسید بلاک ۱ با استفاده کامپوزیت نانولوله‌های کربنی-

دندریمر: پارامترهای راهبری، ایزوترم و سینتیک

یونس حمه صادقی^۱، فرهود نجفی^۲، هیوا دارایی^۳، اسماعیل قهرمانی^۴، رئوف رحمانی^۱، فردین غریبی^۵، افشین ملکی^۶

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سنندج، ایران.
۲. استادیار، گروه پژوهشی رزین و افزودنی ها، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، صندوق پستی ۶۵۴-۱۶۷۶۵، تهران، ایران.
۳. کارشناسی ارشد، شیمی تجزیه، مرکز تحقیقات بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سنندج، ایران.
۴. کارشناسی ارشد، مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سنندج، ایران.
۵. کارشناسی ارشد، مدیریت خدمات بهداشتی، معاونت تحقیقات، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سنندج، ایران.
۶. دانشیار، مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سنندج، ایران. نویسنده مسئول، تلفن: ۰۸۷-۳۳۶۲۶۹۶۹، maleki43@yahoo.com

چکیده

زمینه و هدف: رنگزاهای آلی از جمله آلاینده‌های تولیدی در بسیاری از صنایع هستند که ورود آنها به آبهای پذیرنده اثرات سوء زیادی را در پی دارد. بنابراین هدف از این تحقیق سنتز جاذبی با ظرفیت جذب بالا و بررسی کارایی آن در حذف رنگزای آلی از محیط های آبی در سیستم ناپیوسته است.

روش کار: این تحقیق، یک مطالعه تجربی- آزمایشگاهی است که طی آن کامپوزیت نانولوله‌های کربنی- دندریمر سنتز و خصوصیات شیمیایی آن توسط تبدیل فوریه مادون قرمز ارزیابی گردید. از رنگزای اسید بلاک ۱ به عنوان مدل جهت بررسی قابلیت رنگبری جاذب استفاده گردید. تاثیر متغیرهای موثر بر فرآیند جذب مانند غلظت اولیه رنگزا، مقدار جاذب، pH و اثر نمک‌های معدنی نیز بررسی شد. جهت ارزیابی داده‌ها از مدل‌های ایزوترمی لانگمیر و فرنڈلیش و مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم استفاده گردید.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که جذب رنگزا بر روی کامپوزیت نانولوله‌های کربنی- دندریمر از مدل ایزوترمی لانگمیر و مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می‌نماید. نتایج نشان دادند که جاذب سنتز شده در غلظت ۱۰۰ میلی گرم در لیتر رنگزا، دارای حداکثر ظرفیت جذب ۶۹۰ mg/g است.

نتیجه گیری: با توجه به نتایج بدست آمده به نظر می‌رسد جاذب سنتز شده کامپوزیت نانولوله‌های کربنی- دندریمر می‌تواند به عنوان یک جاذب با ظرفیت جذب بالا جهت رنگبری پساب های رنگی مورد استفاده قرار گیرد.

کلیدواژه: رنگزای آلی، جذب سطحی، نانولوله‌های کربنی، دندریمر

وصول مقاله: ۱۹۲/۹/۲۳-اصلاحیه نهایی: ۹۳/۲/۹ پذیرش: ۹۳/۳/۷

مقدمه

حفظ محیط زیست، به خصوص سلامت محیط آبی در جامعه مدرن امروز امری مهم است. گسترش روز افزون صنایع مختلف و در پی آن تولید فاضلاب‌های حاوی غلظت‌های بالای مواد شیمیایی که عموماً از سمیت و پایداری بالایی نیز برخوردارند، اثرات زیست محیطی، اقتصادی و بهداشتی زیادی برجای می‌گذارند. رنگزاهای یکی از مهم‌ترین مواد شیمیایی مورد استفاده در بسیاری از صنایع نظیر نساجی، تولید رنگ، کاغذسازی، صنایع غذایی، مواد آرایشی، داروسازی، صنایع الکترونیکی، ماشین‌سازی و ... می‌باشند (۴-۱). تخلیه پساب حاوی مواد رنگزا به محیط زیست موجب کاهش انتقال نور، کاهش میزان اکسیژن محلول، افزایش COD و در نهایت باعث اختلال در حیات آبریان می‌گردد (۵). اکثر رنگزاهای مصرفی در صنایع مختلف به‌خصوص نساجی، منشاء آلی داشته و دارای حلقه‌های بنزنی می‌باشند. بسیاری از محصولات جانبی حاصل واکنش‌های مختلف مواد رنگزا در محیط‌های آبی، سمی و سرطانزا هستند (۶). با توجه به محدودیت‌های سختگیرانه و روبه‌افزایشی که برای تخلیه ترکیبات آلی پساب‌های صنعتی به‌خصوص صنعت نساجی وضع شده است، ضروری است که قبل از تخلیه، مولکول‌های رنگزا از آنها حذف شوند (۷). روش‌های زیادی از جمله انعقاد و لخته‌سازی، تعویض یونی، اولترافیلتراسیون، اسمز معکوس، ازن زنی، فوتوفتون، اکسیداسیون پیشرفته و جذب بر روی کربن فعال جهت حذف رنگزاهای مورد استفاده قرار گرفته است (۸ و ۹). در سالهای اخیر، از بین روش‌های متداول، فرآیندهای جذب با توجه به توانایی تصفیه غلظت‌های بالای رنگزا و عدم تولید محصولات جانبی و نیز به دلیل امکان احیا و استفاده مجدد، مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند (۱۰). نانولوله‌های کربنی جهت رفع مشکل آلایندگی‌های محیطی در سالهای اخیر مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند. در نانولوله‌های کربنی، اتم‌های کربن در ساختاری استوانه‌ای آرایش یافته‌اند. یعنی یک لوله‌ی توخالی که جنس دیواره‌اش از

اتم‌های کربن است. آرایش اتم‌های کربن در دیواره‌ی این ساختار استوانه‌ای، دقیقاً مشابه آرایش کربن در صفحات گرافیت است. هنگامی که صفحات گرافیت در هم پیچیده می‌شوند، نانولوله‌های کربنی را تشکیل می‌دهند. در واقع، نانولوله‌ی کربنی، گرافیتی است که به شکل لوله در آمده باشد (۱۱). نانولوله‌های کربنی به دو دسته نانولوله‌های کربنی تک دیواره و نانولوله‌های کربنی چند دیواره تقسیم می‌شوند. علی‌رغم سطح مخصوص بسیار بالای نانولوله‌های تک دیواره نسبت به نوع چند دیواره، در دسترس بودن و تجاری بودن نانولوله‌های کربنی چند جداره باعث شده در اکثر مطالعات مربوط به فرآیند جذب مورد توجه قرار گیرند. انتهای نانولوله‌های کربنی با توجه به روش سنتز آن ممکن است باز و یا بسته باشد (۱۲). نانولوله‌های کربنی به دلیل دارا بودن خواص منحصر به فردی چون 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 پتانسیل بالایی جهت کاربردهای زیست محیطی برخوردارند (۱۳). گزارش‌های مستند بی‌شماری از محققان، کاربرد این نانو مواد را برای حذف و پاکسازی آلایندگی‌هایی چون رنگزاهای ریزآلاینده‌ها، فلزات سنگین، رادیونوکلئوتیدها، ترکیبات آلی شیمیایی و مواد خطرناک، مثبت ارزیابی کرده‌اند. 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 چه در حذف آلایندگی‌های آلی و چه غیرآلی بیشتر به ناحیه سطح جذب و گروه‌های عاملی موجود بستگی دارد (۱۴).

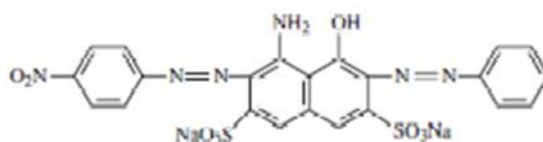
دندریمرها ماکرومولکول‌های دارای ساختار سه بعدی، منظم و پرشاخه‌اند. ساختار خاص این ترکیبات، آنها را دارای خواص فیزیکی و شیمیایی ویژه نموده و از پلیمرهای خطی معمولی متمایز می‌سازد. این خواص شامل دارا بودن شکل فشرده و تعداد زیادی گروه‌های انتهایی فعال و فضای خالی

حذف رنگزای اسید بلاک ۱ مورد استفاده قرار گرفت. عوامل موثر بر فرآیند جذب رنگزا مثل غلظت جاذب، غلظت رنگزا، pH و نیز ایزوترم و سینتیک جذب جهت ارزیابی ظرفیت جذب جاذب بررسی گردید.

روش بررسی

این تحقیق، یک مطالعه تجربی-آزمایشگاهی است که به بررسی کارایی جذبی کامپوزیت نانولوله‌های کربنی-دندریمر سنتز شده 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، پرداخته است. رنگزای مورد استفاده در این مطالعه، رنگزای اسید بلاک ۱ است 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 است.

آزاد جهت جذب مولکولهای میزبان بین شاخه‌ها می‌شود (۱۵). در حال حاضر بیش از ۵۰ خانواده از دندریمرها وجود دارند. سطوح چند عاملی آنها و حضور حفره‌های داخلی باعث شده که دندریمرها در موارد مختلف مانند استخراج مایع-مایع، نگهداری و انتقال فوتون‌های نور، صنعت کاغذ، علوم پزشکی و بهداشت، پتروشیمی، فناوری اطلاعات، جوهرهای چاپ لیزری، کروماتوگرافی، سنسورهای نوری، کاتالیست‌های مؤثر و صنایع نساجی به کار گرفته شوند (۱۶). اصلاح خواص سطحی الیاف پلی‌پروپیلن و پلی‌استر (۱۷)، بهبود خواص مواد رنگزای آلی (۱۸)، استخراج مواد رنگزا (۱۹)، اصلاح رفتار رنگرزی کالای پنبه‌ای با مواد رنگزای راکتیو (۲۰) و در نهایت با توجه به ویژگی‌های خاص دندریمرها، بهره‌گیری از آنها به عنوان یک جاذب با کارایی بالا جهت حذف مواد رنگی، از جمله کاربردهای انواع دندریمر در صنایع نساجی محسوب می‌شوند (۲۱). در این تحقیق کامپوزیت نانولوله‌های کربنی-دندریمر (CNT-PAMAM) سنتز و به عنوان یک جاذب جهت



شکل ۱: ساختار شیمیایی رنگزای اسید بلاک ۱

جهت ارزیابی خواص سطحی و تایید گروه‌های عاملی جاذب در محدوده $4000 - 450 \text{ m}^{-1}$ استفاده گردید. جهت سنتز جاذب، از ۳۵ گرم دندریمر پلی‌آمیدوآمین با هسته اتیلن دی آمین و ۴۰ میلی‌لیتر متانول (۱۰ درصد) در بالن متصل به سیستم تقطیر و جو ازت استفاده شد. سپس آهسته آهسته به محلول در حال هم خوردن، ۷ گرم از

اندازه‌گیری pH توسط pH متر مدل WTW-340I صورت گرفت. اسپکتروفوتومتر CECIL 2021 جهت اندازه‌گیری تغییرات غلظت رنگزا در طول موج ۶۱۸ نانومتر مورد استفاده قرار گرفت. از دستگاه تبدیل فوریه مادون قرمز ساخت شرکت پرکین‌المر مدل Spectrum one

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 لانگمیر بر حسب لیتر بر میلی گرم. به همین ترتیب شکل ریاضی مدل فروندلیخ به قرار زیر است (۹):

$$\ln Q_e = b_f \ln C_e + \ln K_f$$

که k_f بر حسب میلی گرم در گرم و عبارتست از ثابت فروندلیخ که ظرفیت جذب را تشریح می کند و b_f بر حسب لیتر بر گرم عبارت از درجه غیر خطی 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 (۹):

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

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_1 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 (۹):

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

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.

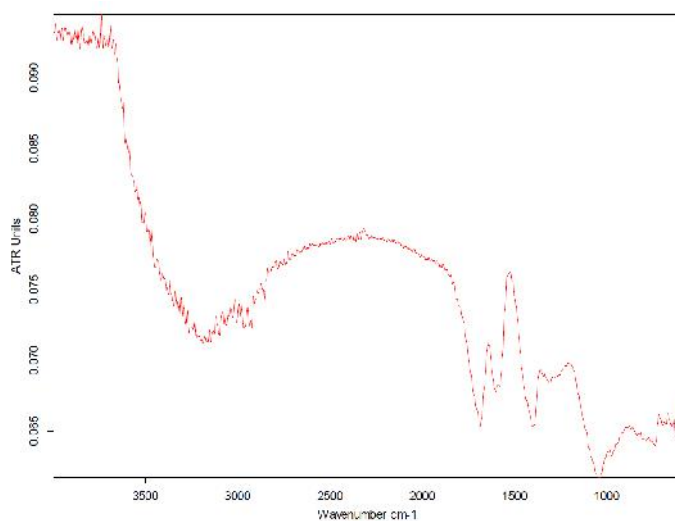
یافته ها

شکل ۲، طیف تبدیل فوریه مادون قرمز جاذب سنتز شده را نمایش می دهد که بر اساس قرارگیری دندریمر بر روی سطح نانولوله های کربنی مشخص می شود.

نانولوله کربنی افزوده شد و سپس ۰/۳۵ گرم مالئیک انیدرید به محتویات بشر افزوده شد و به مدت ۲ ساعت در دمای ۲۵ درجه سلسیوس هم زده شد. سپس مقدار ۰/۸ گرم بنزوئیل پراکسید به بالن افزوده شد و محتویات واکنش تحت حرارت ۷۵ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت هم زده شد تا محتویات داخل بالن عاری از متانول گردد. سپس محتویات بالن تحت حرارت ۱۲۰ درجه سلسیوس و به مدت ۳ ساعت متصل به سیستم خلاء قرار گرفت. سپس محتویات داخل بالن خارج شد و با آب شسته شد و در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس در آون خلاء خشک و آسیاب گردید (۲۱). وزن محصول حدود ۱۰ گرم و بازده حدود ۹۲٪ بود.

پس از سنتز جاذب کامپوزیت نانولوله های کربنی- دندریمر، آزمایشات جذب با مخلوط کردن مقادیر متفاوتی از جاذب (۰/۰۲، ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۲ گرم در لیتر) در بشرهای محتوی ۲۵۰ میلی لیتر محلول رنگزا با غلظت ۵۰ میلی گرم در لیتر در مقادیر مختلف pH ۲ تا ۱۰ و در دمای ۲۵ درجه سلسیوس انجام پذیرفت. در تمام آزمایشات سرعت همزن ۲۰۰ دور در دقیقه بود. 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 برداشت و جمع آوری شد و نهایتاً بعد از سانتریفیوژ نمونه ها، غلظت رنگزای موجود در هر یک نمونه ها توسط اسپکتروفوتومتر تعیین گردید. به منظور تحلیل داده های حاصل از ایزوترم های لانگمیر و فروندلیخ استفاده شد و به منظور بررسی سینتیک فرآیند از روابط شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم استفاده گردید و ثابتهای سرعت واکنش و ثابتهای ایزوترمهای مختلف فوق الذکر جهت تفسیر فرآیندهای جذب، ظرفیت جذب، نوع جذب و انرژی آن استخراج شد. مدل جذب لانگمیر به صورت معادله زیر بیان می شود:

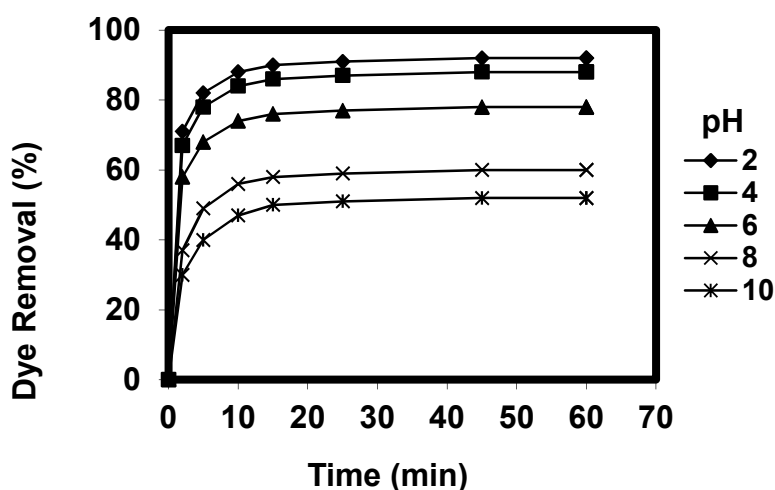
$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_L} + \frac{1}{Q_L K_L}$$



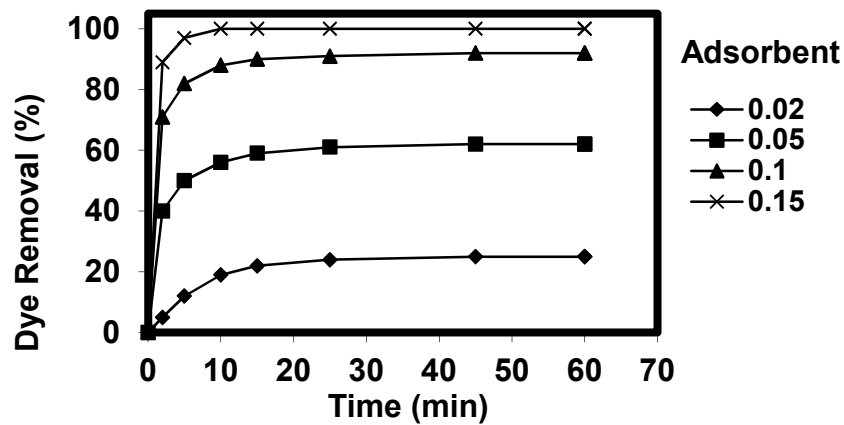
شکل ۲: طیف تبدیل فوریه مادون قرمز جاذب کامپوزیت نانولوله‌های کربنی- دندریمر

نمایش می‌دهد. همانطور که از شکل پیداست، مقدار قابل ملاحظه‌ای از رنگزا توسط مقدار ۰/۱ گرم در لیتر جاذب حذف شده است. بنابراین مقدار مذکور به عنوان دوز جاذب بهینه انتخاب و جهت ادامه فرآیند رنگبری مورد استفاده قرار گرفت.

نمودار ۳، اثر pH بر فرآیند رنگبری را نشان می‌دهد. برای این منظور اثر pH های ۲ تا ۱۰ بر کارایی فرآیند جذب بررسی گردید و مقدار pH بهینه ۲ برای انجام آزمایشات در نظر گرفته شد. نمودار ۴، درصد حذف رنگزای اسید بلاک ۱ را در مقابل زمان برای مقادیر متفاوت جاذب



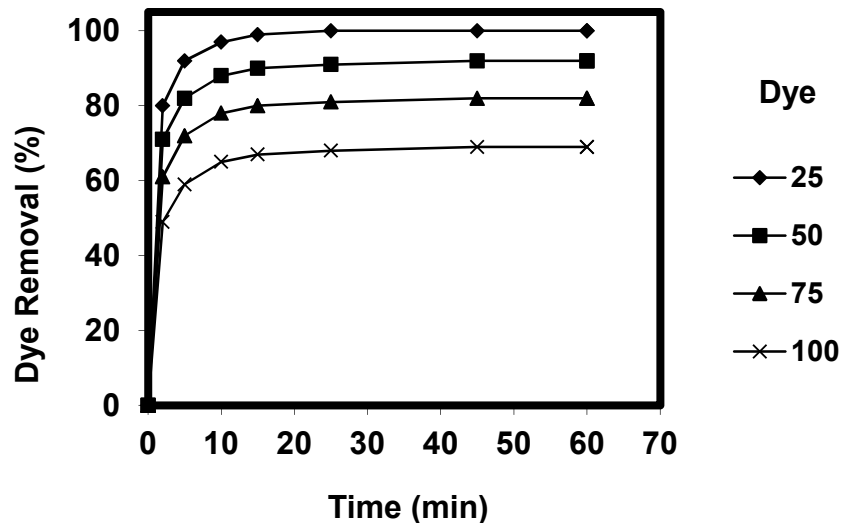
شکل ۳: اثر pH بر حذف رنگزای اسید بلاک ۱ توسط جاذب کامپوزیت نانولوله‌های کربنی- دندریمر (مقدار جاذب ۰/۱ گرم در لیتر و سرعت همزن ۲۰۰ دور در دقیقه).



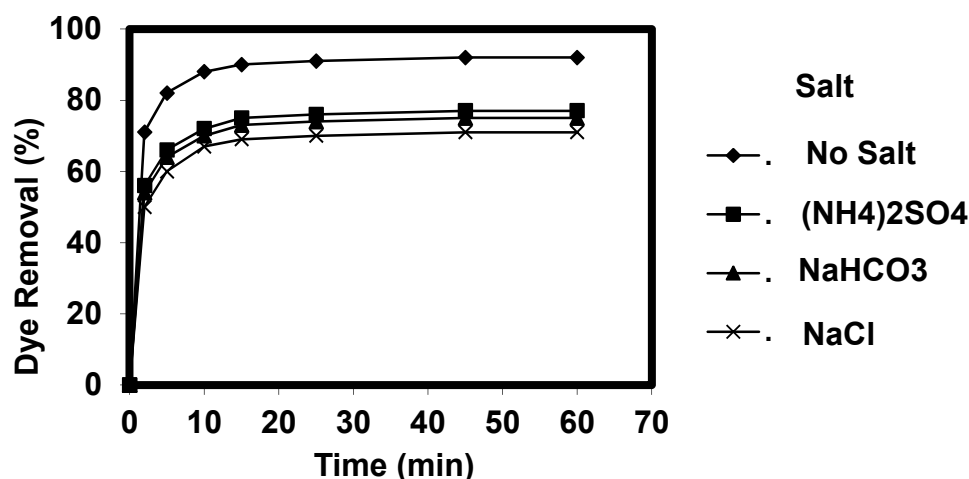
شکل ۴: اثر مقدار جاذب و زمان تماس بر حذف اسید بلاک ۱ توسط جاذب کامپوزیت نانولوله‌های کربنی- دندریمر (سرعت همزن ۲۰۰ دور در دقیقه و ۲ = pH).

بیکربنات و سدیم کلراید با غلظت ۰/۰۱ مول استفاده شد و نتایج آن در نمودار ۶ نشان داده شده است.

نمودار ۵، اثر غلظت رنگزای اسید بلاک ۱ بر میزان رنگبری توسط جاذب مذکور را نمایش می‌دهد. جهت بررسی اثر نمک‌های معدنی بر فرآیند رنگبری، از نمک‌های سدیم



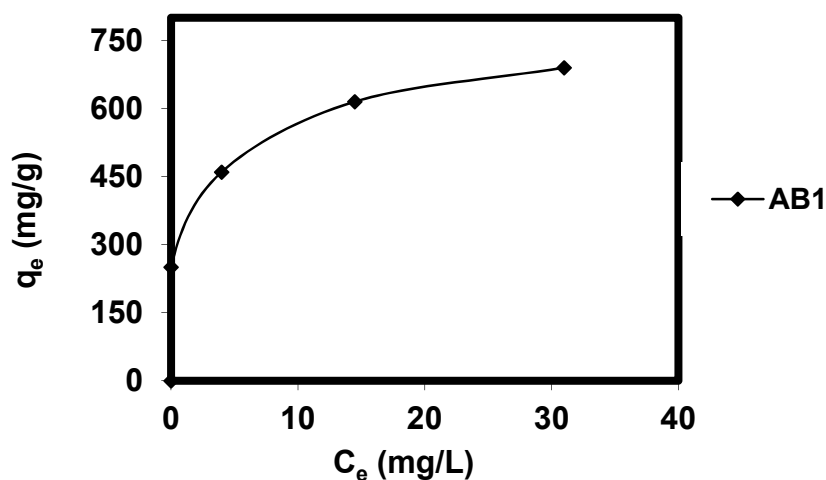
شکل ۵: اثر غلظت رنگزا بر راندمان حذف رنگزای اسید بلاک ۱ توسط جاذب کامپوزیت نانولوله‌های کربنی- دندریمر (مقدار جاذب ۰/۱ گرم در لیتر و سرعت همزن ۲۰۰ دور در دقیقه).



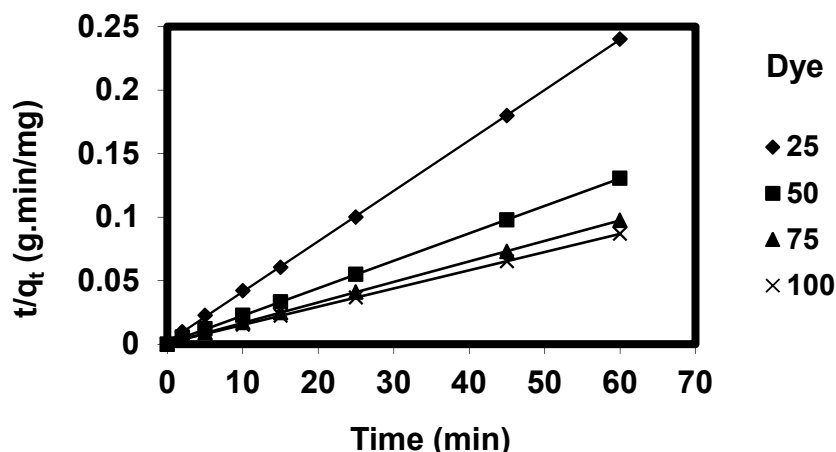
شکل ۶: اثر نمک‌های معدنی بر حذف رنگزای اسید بلاک ۱ توسط جاذب کامپوزیت نانولوله‌های کربنی- دندریمر (مقدار جاذب ۰/۱ گرم در لیتر و سرعت همزن ۲۰۰ دور در دقیقه).

نمودار ۸، سینتیک شبه درجه دوم جذب رنگزای اسید بلاک ۱ توسط جاذب کامپوزیت نانولوله‌های کربنی- دندریمر را نمایش می‌دهد. ثابت‌های سینتیکی مربوطه نیز در جدول ۲ ارائه شده است.

نتایج حاکی از آن است که با افزودن نمک، به مقدار قابل ملاحظه‌ای از بازده جاذب کاسته می‌شود. نمودار ۷، Q_e بر حسب C_e را نشان داده شده است و ضرایب همبستگی ایزوترم‌های جذب رنگزای اسید بلاک ۱ توسط کامپوزیت نانولوله‌های کربنی- دندریمر در جدول ۱ ارائه شده است.



شکل ۷: نمودار مقدار رنگزای جذب شده توسط جاذب (q_e) و مقدار رنگزای باقیمانده (C_e) در محلول.



شکل ۸: نمودار سینتیک شبه مرتبه دوم جذب رنگزای اسید بلاک ۱ توسط کامپوزیت نانولوله‌های کربنی- دندریمر (مقدار جاذب ۰/۱ گرم در لیتر و سرعت همزن ۲۰۰ دور در دقیقه).

جدول ۱: ثابت‌های ایزوترمی جذب رنگزای اسید بلاک ۱ توسط کامپوزیت نانولوله‌های کربنی- دندریمر

رنگزا	Q ₀	ایزوترم لانگمویر			ایزوترم فروندلیخ		
		K _L	Q _L	R ²	K _F	b _f	R ²
اسید بلاک ۱	۷۱۴	۰/۷۷۸	۰/۰۲	۰/۹۹۴	۲۷۱/۳	۳/۳۷۶	۰/۹۵۲

جدول ۲: ثابت‌های سینتیکی جذب رنگزای اسید بلاک ۱ توسط کامپوزیت نانولوله‌های کربنی- دندریمر

رنگزا	C ₀ (mg/l)	(q _e) _{Exp}	شبه درجه اول			شبه درجه دوم		
			(q _e) _{Cal.}	K _I	R ²	(q _e) _{Cal.}	K _{II}	R ²
اسید بلاک ۱	۲۵	۲۵۰	۴۵۰	۰/۰۲۶	۰/۹۹۹	۳۰۰	۷×۱۰۴	۰/۹۹۹
	۵۰	۴۶۰	۴۴۸	۰/۰۲۸	۰/۹۷۹	۴۷۰	۲×۱۰۴	۰/۹۹۹
	۷۵	۶۱۵	۹۴۰	۰/۰۲۷	۰/۹۶۳	۶۹۰	۷×۱۰۵	۰/۹۹۹
	۱۰۰	۶۹۰	۱۰۳۰	۰/۰۲۳	۰/۹۷۱	۷۰۰	۴×۱۰۵	۰/۹۹۹

کششی واحدهای اتیلینی در دندریمر، پیک ۱۷۴۰ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل مالئیک انیدرید، پیک ۱۵۶۰ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش خمشی N-H، پیک ۱۴۵۰ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش خمشی واحد های متیلینی، پیک ۱۱۰۰ cm⁻¹ مربوط به C-N کششی می‌باشد.

در خصوص اثر pH مشخص شد که در pH برابر ۲ کارایی جذب در بیشترین حد خود بوده است. به نظر

بحث

شکل ۲ طیف تبدیل فوریه مادون قرمز جاذب سنتز شده را نمایش می‌دهد. با توجه به شکل مذکور می‌توان اطلاعات زیر را کسب کرد که تأیید کننده قرارگیری دندریمر بر روی سطح نانولوله‌های کربنی می‌باشد. پیک‌های ۳۳۰۰ cm⁻¹ مربوط به گروه‌های N-H کششی در دندریمر، پیک‌های ۲۸۰۰-۲۹۰۰ cm⁻¹ مربوط به C-H گروه‌های

رنگبری جاذب برقرار است. با توجه به آنکه در مراحل اولیه سایت‌های جذب در دسترس زیادی برای مولکولهای رنگزا وجود دارد، جذب رنگزا در مراحل ابتدایی سریع و با گذشت زمان و نزدیکی به زمان تعادل، بیشتر سایت‌های جذب اشغال شده و فرآیند رنگبری کندتر می‌گردد. در واقع پس از رسیدن به حالت تعادل سطح جاذب توسط مولکولهای رنگزا مسدود می‌شود و جاذب قادر به جذب مولکولهای بیشتر رنگزا نخواهد بود (۲۴). بنابراین بر اساس نمودار ۴ مشخص است که در ۱۰ دقیقه اول فرایند، مقدار قابل ملاحظه‌ای از رنگزا جذب شده و پس از آن تقریباً به مقدار ثابتی می‌رسد. ظرفیت جذب در تمامی مقادیر جاذب مورد استفاده با افزایش زمان رنگبری افزایش می‌یابد تا اینکه در یک زمان مشخص به مقدار ثابتی می‌رسد و فرآیند 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 در مقدار جذب نشان داد که با افزایش غلظت رنگزا از ۲۵ mg/l به ۱۰۰ mg/l، در حضور مقدار ثابت جاذب، درصد حذف از ۱۰۰ درصد به ۶۹ درصد کاهش و نیز مقدار رنگزای جذب شده به ازای واحد جرم جاذب از ۲۵۰ mg/g به ۶۹۰ mg/g افزایش یافت. بنابراین مشخص است که مقدار رنگزای جذب شده روی جاذب با افزایش غلظت رنگزا افزایش و در عین حال مقدار عددی درصد حذف رنگزا نسبت به افزایش غلظت کاهش می‌یابد. این امر را می‌توان به افزایش نیروی محرکه گرادیان غلظت در اثر افزایش غلظت اولیه رنگزا نسبت داد. در واقع غلظت باقیمانده مولکولهای رنگزا در محلول با غلظت اولیه بالاتر، بیشتر است (۲۳). نتایج بررسی اثر نمک‌های معدنی بر فرایند رنگبری حاکی از کاهش بازده رنگبری جاذب است. کاهش میزان رنگبری با افزوده شدن نمک‌های معدنی را می‌توان به وجود بار منفی در نمک‌ها نسبت داد که با توجه به کوچک بودن مولکول‌هایشان قبل

می‌رسد که در این شرایط برهمکنش الکترواستاتیکی بیشتری بین سایت‌های مثبت جاذب و رنگزای آنیونی وجود داشته است. با افزایش pH سایت‌های مثبت در دسترس جاذب کاهش یافته و راندمان حذف رنگزا نیز کاهش یافته است. تغییرات pH علاوه بر بار سطحی جاذب، بر درجه یونیزاسیون مواد موجود در محلول و تفکیک گروه‌های عاملی در مکان‌های فعال جاذب موثر بوده و در کل شیمی محلول را تحت تاثیر قرار می‌دهد. pH نقش مهمی در برقراری جاذبه الکترواستاتیکی بین جاذب و مولکول‌های رنگزا دارد. در pH های اسیدی سایت‌های با بار مثبت نانولوله‌های کربنی و جاذبه الکترواستاتیکی آنها با گروه‌های منفی رنگزای آنیونی بیشتر بوده است (۲۲). دندریمر در هر شاخه دارای گروه‌های آمینی انتهایی می‌باشد که می‌تواند تحت تاثیر pH محلول قرار گیرد، بنابراین برهمکنش الکترواستاتیکی مولکول‌های رنگزا و دندریمر نقش مهمی را در فرآیند رنگبری ایفا می‌نماید (۲۱).

در خصوص اثر مقدار جاذب بر حذف رنگزای اسید بلاک ۱ نتایج نشان داد که با افزایش مقدار جاذب از ۰/۰۲ گرم در لیتر به ۰/۱۵ گرم در لیتر، درصد حذف رنگزا از ۲۵ درصد به ۱۰۰ درصد افزایش یافته است و ظرفیت جذب برای این مقدار افزایش جاذب از ۶۲۵ mg/g به ۳۳۳ mg/g کاهش یافته است. بهر حال تعیین مقدار بهینه جاذب در فرآیند رنگبری عامل بسیار مهمی است، چون مقدار رنگزای حذف شده را مشخص می‌نماید. می‌توان گفت با افزایش مقدار جاذب، سطح جذب و میزان دسترسی مولکولهای رنگزا به مکانهای جذب افزایش می‌یابد. بنابراین میزان رنگبری نیز افزایش می‌یابد، در عین حال با توجه به اینکه اثر پارامتر جذب در غلظت‌های ثابت رنگزا بررسی می‌شود می‌توان گفت با توزیع مولکولهای رنگزا بین سطح بیشتری از جاذب مقدار رنگزای جذب شده به ازای واحد جرم جاذب کاهش می‌یابد (۲۳). زمان تماس مولکول‌های رنگزا و جاذب یکی دیگر از پارامترهای مهم موثر بر فرآیند جذب است. رابطه مستقیمی بین زمان تماس، ظرفیت جذب و بازده

واکنش شیمیایی مولکول‌های رنگزا و جاذب، مکانیسم کنترلی فرایند رنگبری در این سیستم بوده است. سایر تحقیقات نشان می‌دهد که جذب غلظت‌های مختلف رنگزا توسط نانولوله‌های کربنی و همچنین دندریمر از سینتیک شبه درجه دوم پیروی می‌نماید (۲۱ و ۱۳).

نتیجه‌گیری

در این مطالعه که با هدف سنتز کامپوزیت نانولوله‌های کربنی- دندریمر و ارزیابی آن در حذف رنگزای اسید بلاک ۱ انجام شد، مشخص گردید با افزایش غلظت جاذب، میزان رنگبری آن افزایش می‌یابد. و میزان جذب در pH های اسیدی بیشتر است. با افزایش غلظت رنگزا، هرچند درصد حذف کاهش اما مقدار رنگزای جذب شده افزایش می‌یابد. ضمناً جذب از مدل ایزوترمی لانگمویر و مدل سینتیکی شبه درجه دوم پیروی می‌نماید. در مجموع کامپوزیت نانولوله‌های کربنی- دندریمر ظرفیت بالایی جهت جذب رنگزای اسید بلاک ۱ دارد و می‌تواند به عنوان گزینه‌ای مناسب جهت تصفیه پساب‌های رنگی مطرح باشد.

تقدیر و تشکر

این مقاله مستخرج از پروژه کارشناسی ارشد است. لذا نویسندگان این مقاله از همکاران اجرایی تشکر می‌نمایند.

از مولکول‌های رنگزا بخشی از سایت‌های جذب روی جاذب را اشغال می‌کنند و مانع از جذب مولکول‌های رنگزا می‌شوند (۲۵). نتایج نشان دادند که جذب رنگزای اسید بلاک ۱ از ایزوترم لانگمویر بهتر پیروی می‌نماید. بدین معنی که جذب رنگزا در مکان‌های همگن به صورت تک لایه به روی سطح جاذب رخ می‌دهد.

جذب در سطح، واکنش شیمیایی و نفوذ از مکانیسم‌های کنترل فرایند جذب هستند. جهت تعیین مکانیسم کنترلی فرایند جذب و ارزیابی عوامل موثر بر سرعت واکنش از سینتیک جذب استفاده می‌شود. بدین منظور مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول و سینتیک شبه مرتبه دوم مورد استفاده قرار گرفتند. در اکثر مواقعی که جذب از درون یک لایه (مرز) اتفاق می‌افتد سینتیک از شبه درجه اول پیروی می‌کند و در شرایطی که جذب شیمیایی کنترل‌کننده فرایند و مرحله کندکننده سرعت است، سینتیک از درجه دوم پیروی می‌نماید. جهت ارزیابی مکانیسم غالب جذب، ثابت‌های جذب سطحی در مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم به ترتیب بر مبنای ظرفیت جامد و جذب فاز جامد تعیین می‌شوند (۲۶). با توجه به ضرایب همبستگی بدست آمده و نزدیکی ظرفیت جذب محاسبه شده با مقدار عملی آن می‌توان گفت که میزان تبعیت تعادل جذب از مدل سینتیک شبه درجه دوم بیشتر است و نتیجه گرفت که

Reference

1. 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.
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. 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.
4. Crini G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresour Technol* 2006; 97:1061-85.

5. 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.
6. Dos Santos AB, Cervantes FJ, Van Lier JB. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresource Technol.* 2007; 98:2369-85.
7. Bina B, Asgari G. Survey of dye removal by mixed magnesium chloride and alum in textile industry wastewater. *J Water Wastewater.* 2009; 20: 39-41.
8. Parvinzadeh M. Improving colorant absorption from pistachio hulls on wool fiber using protease enzyme. *Prog Color Colorants Coat* 2009; 2: 1-6.
9. Mahvi AH, Maleki A. Photosonochemical degradation of phenol in water. *Desalination Water Treat* 2010; 20: 197-202.
10. Derbyshire F, Jagtoyen M, Andrews R, Rao A, Martin-Gullon I, Grulke E. Carbon materials in environmental applications. New York: Marcel Decker, 2001: 1-66.
11. Deng J, Shao Y, Gao N, Deng Y, Tan C, Zhou S, et al. Multiwalled carbon nanotubes as adsorbents for removal of herbicide diuron from aqueous solution. *Chem Eng J* 2012; 193: 339-47.
12. Agnihotri S, Mota JP, Rostam-Abadi M, Rood MJ. Structural characterization of single-walled carbon nanotube bundles by experiment and molecular simulation. *Langmuir* 2005; 21: 896-904.
13. Upadhyayula VK, Deng S, Mitchell MC, Smith GB. Application of carbon nanotube technology for removal of contaminants in drinking water: a review. *Sci Total environ* 2009; 408:1-13.
14. Ren X, Chen C, Nagatsu M, Wang X. Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: a review. *Chem Eng J* 2011; 170: 395-410.
15. Denkewalter RG, Kolc J, Lukasavage WJ. Macromolecular highly branched homogeneous compound based on lysine units. U.S. Patents: 4289872 A, 1981.
16. Burkinshaw S, Froehling P, Mignanelli M. The effect of hyperbranched polymers on the dyeing of polypropylene fibres. *Dyes Pigments* 2002; 53: 229-35.
17. Khatibzadeh M, Mohseni M, Moradian S. Compounding fibre grade polyethylene terephthalate with a hyperbranched additive and studying its dyeability with a disperse dye. *Color Technol* 2010; 126:269-74.
18. Arunkumar E, Forbes CC, Smith BD. Improving the properties of organic dyes by molecular encapsulation. *European journal of organic chemistry* 2005; 19: 4051-9.
19. Froehling PE. Dendrimers and dyes: a review. *Dyes Pigments* 2001; 48: 187-95.
20. Burkinshaw S, Mignanelli M, Froehling P, Bide M. The use of dendrimers to modify the dyeing behaviour of reactive dyes on cotton. *Dyes Pigments* 2000; 47: 259-67.
21. 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.
22. 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.

23. 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.
24. Alley ER. *Water quality control handbook*. 2 nd ed, New York: McGraw-Hill, 2007.p. 9.61-9.81.
25. 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.
26. Ho Y-S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem* 1999; 34: 451-65.