

حذف رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ از پساب نساجی با استفاده از نانولوله های کربنی :

مطالعه ایزوترم جذب

ایمان اکبرتبار

دانش آموخته کارشناسی ارشد مهندسی نساجی، گروه مهندسی نساجی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب، تهران، ایران

محمداسماعیل یزدانشناس

دانشیار، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد یزد، یزد، ایران

ابوسعید رشیدی

دانشیار، گروه مهندسی نساجی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

حبیب الله طیبی*

استادیار، گروه مهندسی نساجی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد قائمشهر، قائمشهر، ایران

رسید: ۱۳۹۰/۰۶/۲۷، پذیرش: ۱۳۹۰/۰۷/۰۷

چکیده

در این مطالعه، نانولوله های کربنی چند جداره (MWNTs) به عنوان جاذب برای جذب (رنگ زدایی) رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ (راکتیو قرمز RB) از پساب مورد استفاده قرار گرفت. از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) جهت مشاهده و اندازه گیری ابعاد و از BET برای اندازه گیری مساحت سطح نانولوله کربنی استفاده گردید. برای تعیین نوع ایزوترم های جذب نرنست، لانگمیور و فرندلیش استفاده گردید. نتایج نشان دهنده تبعیت رفتار جذب از معادله ایزوترم جذب لانگمیور می باشد. کلمات کلیدی: نانولوله های کربنی، رنگزای راکتیو، ایزوترم جذب، حذف رنگ.

* مسئول مکاتبات : tayebi.h@qaemshahriau.ac.ir

سال ششم - شماره اول - پاییز و زمستان ۸۹

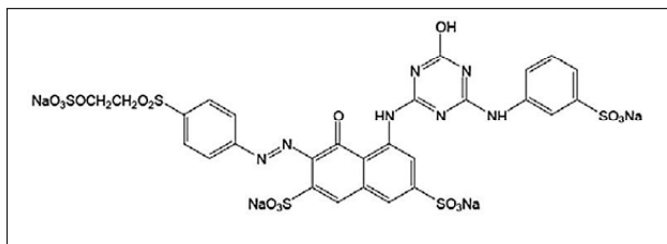
مجله علمی پژوهشی فناوری نساجی

www.tstj.ir

info@tstj.ir



www.SID.ir



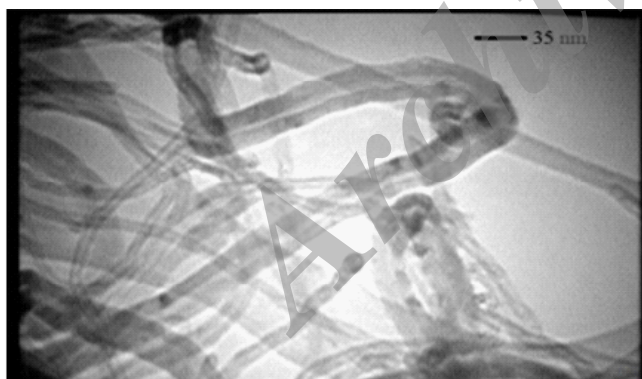
شکل ۱. ساختار ماده رنگزای Reactive red ۱۹۸

جدول ۱. خصوصیات ماده رنگزای Reactive red ۱۹۸

نام ماده رنگزا	CAS number	I . number	C . number	فرمول مولکولی	وزن مولکولی	maxλ
Reactive red 198	۱۴۵۰۱۷-۹۸-۷	۱۸۲۲۱		$C_{27}H_{18}ClN_2O_{10}S_6Na$	۲۱۱۹۶۸ g/mol	۵۱۵ nm

۲.۲. وسایل مورد استفاده

اندازه و مورفولوژی نانولوله کربنی توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری Philips, CM۱۲۰ تعیین گردید. در شکل ۲ تصویر بدست آمده از نانولوله کربن توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نشان داده شده است. سطح مخصوص نانولوله کربنی با استفاده از دستگاه Quantachrome Chem BET۳۰۰۰ TPR/TPD, USA تعیین گردید. طبق بررسی بعمل آمده با این دستگاه سطح مخصوص نانولوله های کربنی $218/5462 \text{ g/m}^2$ گزارش گردید. رنگزای موجود در حمام توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر Jenway, ۶۵۰۵, UK مورد سنجش قرار گرفت. با استفاده از دستگاه شیکر IKA, KS۴۰۰۰ i اختلاط در نمونه های حاوی جاذب و محلول رنگزا با سرعت و در مدت زمان مشخص انجام گردید. برای تفکیک محلول رنگزا از نانولوله های کربنی از دستگاه سانتریفیوژ Hermle, Z۲۰۶A استفاده گردید.



شکل ۲. تصویر TEM از نانولوله کربن

۳. روش آزمایش جذب

همه آزمایش ها در ظرف های بشر ۲۵۰ ml انجام شد و از آمونیاک (NH_3)، استات آمونیوم ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) و اسید سولفوریک (H_2SO_4) برای تنظیم pH (۳-۸) استفاده گردید. 0.25 g نانولوله کربنی (CNTs) و 100 ml از محلول رنگ، در یک بشر ۲۵۰ ml قرار داده و در دستگاه شیکر در 180 rpm و به مدت 240 min تکان داد شد. در آزمایش به منظور تعیین اثرات غلظت مواد رنگزا، از دمای 298 درجه کلین، pH بهینه، به مدت 180 min ، و میزان CNTs (0.25 g) و

۱. مقدمه

صنعت نساجی با مصرف بالای آب شناسایی می شود و یکی از بزرگترین تولیدکنندگان آب های آلوده صنعتی می باشد. رنگ ها یکی از گروه های اصلی آلاینده های موجود در این پساب ها می باشند. این مواد دارای ترکیبات پیچیده آلی هستند که آنها را در برابر نور، شستشو و حملات میکروبی مقاوم می سازد. بنابراین، نمی توان آنها را به راحتی تجزیه کرد. تخلیه مستقیم پساب های حاوی رنگ به آب ها و اقیانوس های کره زمین به طور معمول منجر به آسیب های زیست محیطی می شود و ممکن است به محصولات سمی سرطان زا تجزیه شوند که برای میکروارگانیسم ها خطرناک می باشند. به همین دلیل حذف مواد رنگی از پساب ها توجهات زیادی به خود جلب کرده است. بنابراین برای به حداقل رساندن خطر آلودگی تولید شده توسط پساب باید قبل از تخلیه مورد تصفیه قرار گیرد [۱-۴].

روش های مختلف فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی برای حذف پساب حاوی مواد رنگزا پیشنهاد شده است. اگر چه روش های شیمیایی و بیولوژیکی برای از بین بردن مواد رنگزا موثر هستند اما آنها نیاز به تجهیزات خاص و انرژی زیاد دارند. علاوه بر این، این فرآیندها اغلب مقدار زیادی از محصولات جانبی تولید می کنند. در میان تمام روش های موجود جذب ارجحیت بیشتری دارد که این امر به دلیل کارآمد بودن، طراحی ساده، کارکرد ساده و هزینه کم آن می باشد [۵ و ۴].

جاذب های متعددی مانند جلبک، پوسته گندم، پوسته برنج، پوسته بادام زمینی، الیاف شیشه، کنجاله پوست سویا، پوست پرتقال و کیتوسان برای حذف رنگ از پساب مورد استفاده قرار گرفته است. نانولوله های کربنی نسبتاً جدید هستند که می توانند موجب جذب مواد آلاینده در پساب باشند. نانولوله های کربنی به عنوان استوانه توخالی، میکرو کریستال های گرافیت می باشد. آنها دارای خواص مکانیکی استثنایی، خواص الکتریکی منحصر به فرد، ثبات شیمیایی بالا و سطح ویژه بالا می باشند. به همین دلیل نانولوله های کربنی به عنوان جاذبی کارآمد علاقه محققان را به خود جذب کرده است. این ماده گزینه ای مناسب برای حذف مواد آلی و معدنی مانند Zn^{2+} ، Pd^{2+} ، Cd^{2+} ، Cu^{2+} ، فلوراید، آرسنات، دیوکسین، تولوئن و رنگ از پساب می باشد [۲-۷].

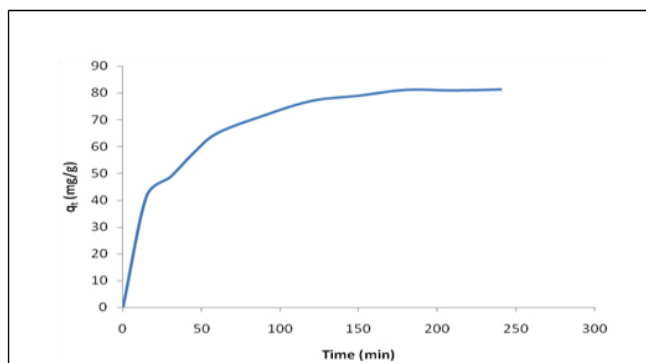
هدف اصلی از این پژوهش، ارزیابی استعداد جذب نانولوله های کربنی برای حذف رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ به عنوان ماده جذب شونده و همچنین نوع ایزوترم حاکم بر این فرآیند جذب، می باشد.

۲. مواد و آزمایشات

۱.۱.۲. مواد

نانولوله کربنی مورد استفاده در این پروژه از نوع نانولوله کربنی چند دیواره می باشد. تعداد دیواره ۱۵-۳، قطر بیرونی ۲۰-۵۰ nm، قطر داخلی ۲-۶ nm، طول $1-10 \mu\text{m}$ و خلوص کربن ۹۵٪ است که از شرکت PlasmaChem خریداری گردید. رنگزای (Reactive red ۱۹۸) Reactive red RB در این پروژه استفاده شده که از شرکت DyStar تهیه گردید. که در شکل ۱ ساختار ماده رنگزا و جدول ۱ خصوصیات ماده رنگزا مشهود است.

تعداد جذب رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ با نانولوله های کربنی باشد. چرا که در این زمان بیشترین مقدار جذب رنگزا مشاهده شده است. بنابراین زمان تعادل جذب رنگزا در ۱۸۰ min تعیین شده است.



شکل ۴. اثر زمان در جذب رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ توسط نانولوله های کربنی

۳.۴. بررسی تاثیر غلظت بر جذب رنگزا

به طور کلی، ظرفیت یک جاذب برای یک ماده جذب شده خاص شامل تعامل سه خاصیت: غلظت C_e ، از ماده جذب شده در فاز مایع، غلظت q_e ، از ماده جذب شده در فاز جامد و دما T ، از سیستم می باشد. اگر T ثابت نگه داشته شود، با C_e و q_e می تواند نمودار تعادل را رسم کرد، که یک طرح ایزوترم جذب بدست می آید. ایزوترم جذب رابطه تعادل در دمای ثابت، غلظت در مایع و مقدار جذب را نشان می دهد. تعادل ایزوترم جذب اساساً در طراحی سیستم های جذب مهم می باشد. در این تحقیق، برای توصیف رابطه میان مقدار جذب رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ بر نانولوله های کربنی و میزان رنگزای باقی مانده در حمام در دماهای مختلف (۲۹۸، ۳۰۸ و ۳۱۸) درجه کلون، از مدل های لانگمیر، فرندلیش و نرنست استفاده شد.

۴.۴. ایزوترم های جذب

۴.۴.۱. ایزوترم جذب لانگمیر

این ایزوترم، در حالتی که تعداد موقعیت های جذب در ماده جاذب محدود و در هر موقعیت جذب نیز تنها یک مولکول جذب شود کاربرد دارد [۳ و ۲]. پس بر اساس این تئوری، مقدار مشخصی از ماده می تواند جذب شود و پس از رسیدن به نقطه اشباع (نقطه ای که پس از آن امکان جذب وجود ندارد) افزایش ماده جذب شونده باعث افزایش جذب نخواهد شد. رابطه ایزوترم جذب لانگمیر را می توان بصورت رابطه (۲) نشان داد [۸].

$$q_e = \frac{QbC_e}{1+bC_e} \quad (2)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q} + \frac{1}{QbC_e} \quad (3)$$

در این رابطه Q (میلی گرم بر گرم) حداکثر مقدار رنگزای جذب شده در واحد وزن جاذب، C_e (میلی گرم بر لیتر) غلظت رنگزا در حمام در نقطه تعادل، q_e (میلی گرم بر گرم) مقدار رنگزای جذب شده در هر گرم از کالادر نقطه تعادل و b (میلی لیتر بر میلی گرم) ثابت لانگمیر است که مربوط به تمایل جذب در مواد جاذب می باشد.

در غلظت مواد رنگزا (۵۰، ۴۰، ۳۰، ۲۰، ۱۰، ۵) استفاده گردید. در آزمایش برای شناسایی اثر درجه حرارت، مواد رنگزا به میزان ۲۰ mg/L، pH بهینه، به مدت ۱۸۰ min، و میزان CNTs (۰/۰۲۵) و در دمای (۳۱۸، ۳۰۸، ۲۹۸) درجه کلون استفاده گردید. به منظور جداسازی ذرات جاذب، از دستگاه شیکردر ۴۰۰۰ rpm و مدت ۱۰ دقیقه استفاده شد. هر آزمایش دو بار انجام شد و نتایج آزمایش مقدار میانگین آنهاست. میزان رنگزای جذب شده طی رابطه (۱) تعیین گردید.

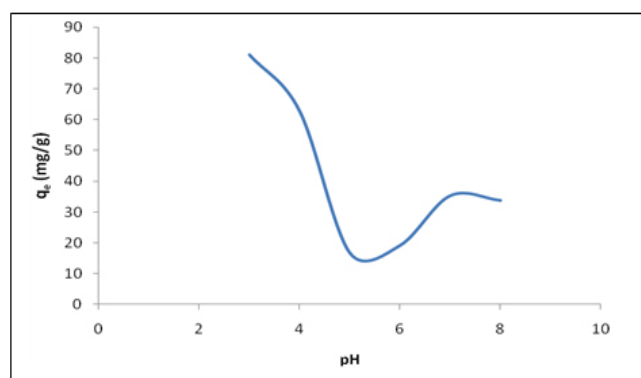
$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (1)$$

که در این رابطه Q_e میزان رنگزای جذب شده توسط نانولوله های کربنی در لحظه تعادل (میلی گرم بر گرم)، C_e میزان رنگزای موجود در حمام در لحظه تعادل (میلی گرم بر لیتر)، C_0 غلظت اولیه رنگزا (میلی گرم بر لیتر)، V حجم حمام (L) و W وزن جاذب (نانولوله های کربنی) بر حسب گرم می باشد.

۴. نتایج و مباحث

۴.۱. بررسی تاثیر pH در جذب رنگزا

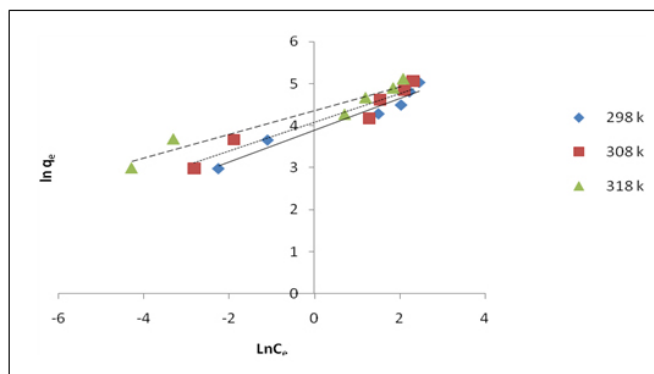
بطور کلی pH نقش اساسی در فرایند جذب رنگزای راکتیو قرمز RB از محلول، توسط نانولوله های کربنی دارد. بنابراین اثر pH در جذب رنگ در محدوده ۳-۸ به دلیل جذب رنگ نرمال توسط نانولوله های کربنی در این محدوده، مورد مطالعه قرار گرفت. شکل ۳ نشان می دهد که pH اثر قابل ملاحظه ای بر روی جذب رنگزا توسط نانولوله های کربنی دارد. مشاهده می شود که بیشترین مقدار جذب رنگزا در pH=۳ به دست آمده است. بنابراین این مقدار pH برای بررسی های بعدی مورد استفاده قرار گرفت.



شکل ۳. اثر pH در جذب رنگ توسط نانولوله های کربنی

۴.۲. بررسی تاثیر زمان در جذب رنگزا

تعیین زمان تعادل یکی از مهم ترین ویژگی هایی است که نشان دهنده جذب رنگزا بر روی نانولوله های کربنی می باشد. در شکل ۴ تاثیر زمان جذب رنگزا توسط نانولوله های کربنی نشان داده شده است. با توجه به شکل، جذب رنگزا با افزایش زمان تا ۱۸۰ min افزایش می یابد و تا ۶۰ min ابتدایی سرعت جذب بالا بوده و پس از آن تا ۱۸۰ min افزایش جذب، کند می شود و افزایش بیشتر زمان باعث افزایش بیشتر جذب نشده است. به نظر می رسد که زمان ۱۸۰ min می تواند نقطه



شکل ۶. ایزوترم جذب فرندلیش برای جذب رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ توسط نانولوله های کربنی

نتایج ایزوترم جذب فرندلیش در شکل ۶ و جدول ۳ ارائه شده است. نتایج نشان می دهند که مقادیر Q_f با افزایش دما افزایش می یابد و این به دلیل گرماگیر بودن فرآیند جذب می باشد. همچنین بزرگتر بودن n از ۱ نشان دهنده شرایط مناسب جذب رنگزای راکتیو توسط نانولوله های کربنی است. در ادامه و با بررسی ضرایب همگرایی خطوط بدست آمده، می توان دریافت که این ایزوترم نیز می تواند برای بررسی جذب رنگزا توسط جاذب استفاده شود، ولی با توجه به ضرایب همگرایی، تطابق بیشتر با ایزوترم جذب لانگمیور بوده است.

جدول ۳. پارامترهای مختلف ایزوترم جذب فرندلیش برای جذب رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ توسط نانولوله های کربنی

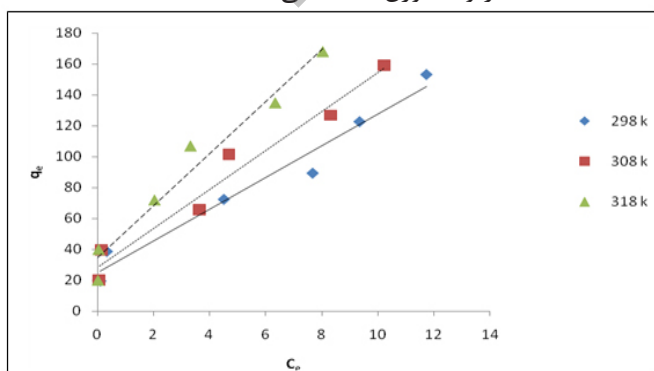
R^2	n	$Q_f(\text{mg/g})$	$T(\text{K})$
۰/۹۵۰۹	۲/۶۵۲	۴۹/۳۶۸	۲۹۸
۰/۹۲۵۷	۲/۹۱۶	۵۹/۱۹۹	۳۰۸
۰/۹۳۷۳	۳/۵۴۹	۷۸/۰۲۳	۳۱۸

۲،۴،۴. ایزوترم جذب نرنست

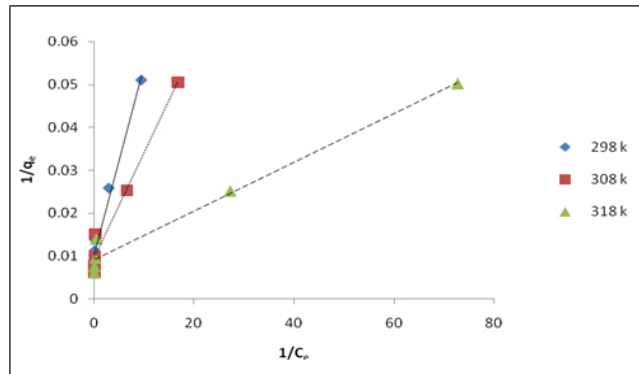
معادله ایزوترم جذب نرنست به صورت زیر می باشد [۲].

$$q_e = k_f C_e \quad (۶)$$

در این رابطه q_e (میلی گرم بر گرم) مقدار رنگزای جذب شده در هر گرم از کالادر نقطه تعادل، C_e (میلی گرم بر لیتر) غلظت رنگزا در حمام در بالاترین نقطه تعادل (اشباع) و k_f (میلی گرم بر گرم) حداکثر مقدار رنگ جذب شده در واحد وزن جاذب می باشد.



شکل ۷. ایزوترم جذب نرنست برای جذب رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ توسط نانولوله های کربنی



شکل ۵. ایزوترم جذب لانگمیور برای جذب رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ توسط نانولوله های کربنی

در شکل ۵ نمودار $1/q_e$ در مقابل $1/C_e$ برای جذب رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ بر نانولوله های کربنی ارائه شده است. مقادیر Q و b به ترتیب عرض از مبدا و ضریب زاویه خطوط بدست آمده برای دماهای مختلف محاسبه شده و در جدول ۲ ارائه شده است. نتایج نشان می دهند که ضرایب همگرایی بدست آمده برای خطوط مختلف (دماهای مختلف) با ایزوترم جذب لانگمیور همخوانی بیشتری دارند ($0.95 < R^2$). همچنین نتایج نشان می دهند که افزایش دما باعث افزایش مقادیر Q و b می شود. افزایش Q با افزایش دما دلیلی بر گرماگیر بودن فرآیند جذب می باشد. همچنین افزایش b با افزایش دما نشان می دهد که بیشترین مقدار آفینیته جذب در بیشترین دما است.

جدول ۲. پارامترهای مختلف ایزوترم جذب لانگمیور برای جذب رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ توسط نانولوله های کربنی

R^2	$Q(\text{mg/g})$	$b(\text{L/mg})$	$T(\text{K})$
۰/۹۷۴۸	۱۰۲/۰۴۱	۲/۱۷۸	۲۹۸
۰/۹۷۰۷	۱۰۶/۳۸۳	۳/۷۶۰	۳۰۸
۰/۹۷۶۰	۱۰۹/۸۹۰	۱۵/۱۶۷	۳۱۸

۲،۴،۴. ایزوترم جذب فرندلیش

ایزوترم جذب مهم دیگری که در مطالعه رفتار جذب رنگزا با جاذب اهمیت دارد، ایزوترم جذب فرندلیش است. این نوع ایزوترم برای جذب رنگزا در موقعیت های نامحدود صادق است. در واقع این نوع ایزوترم جذب، برای سطوح با انرژی سطحی نا همگن بکار می رود. در این ایزوترم جذب، ابتدا جذب رنگزا با افزایش غلظت اولیه رنگزا به سرعت افزایش یافته و پس از اشغال تعداد قابل توجهی از موقعیت های جذب در جاذب، سرعت جذب کاهش می یابد. معادله ایزوترم جذب فرندلیش به صورت رابطه (۴) می باشد [۲].

$$q_e = Q_f C_e^{1/n} \quad (۴)$$

که در آن Q_f (میلی گرم بر گرم) حداکثر مقدار رنگزای جذب شده در واحد وزن جاذب و $1/n$ نشان دهنده شدت جذب است. رابطه خطی این ایزوترم نیز به صورت رابطه (۵) می باشد.

$$\ln q_e = \ln Q_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (۵)$$

مقادیر Q_f و $1/n$ از رسم نمودار $\ln q_e$ در مقابل $\ln C_e$ بدست می آید.

شکل ۷ و جدول ۴ نشان می دهد که مقادیر K_f با افزایش دما افزایش می یابد و این به دلیل گرماگیر بودن فرآیند جذب می باشد. همچنین ایزوترم جذب نرنست برای توصیف رفتار جذب راکتیو قرمز ۱۹۸ توسط نانولوله های کربنی ضعیف تر می باشد.

جدول ۴. پارامترهای مختلف ایزوترم جذب نرنست برای جذب رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ توسط نانولوله های کربنی

R^2	KF(mg/g)	T(K)
۰/۹۶۶۹	۱۰/۲۹۶	۲۹۸
۰/۹۶۶۲	۱۲/۵۸۷	۳۰۸
۰/۹۶۴۶	۱۶/۸۲۴	۳۱۸

۵. نتیجه گیری

در این مطالعه رفتار جذب رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ توسط نانولوله های کربنی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان دهنده قابلیت بالا برای حذف رنگزا توسط نانولوله کربنی می باشد. برای تعیین نوع ایزوترم جذب حاکم بر این فرایند جذب، از ایزوترم های جذب لانگمیور، نرنست و فرندلیش استفاده گردید. نتایج نشان دهنده بهترین برازش برای ایزوترم جذب لانگمیور می باشد.

۶. منابع

- [1] C.Y.Kuo, C.H.Wu, J.Y.Wu., *Journal of Colloid and Interface Science.*, **327**: 308-315., 2008.
- [2] C.H.Wu., *Journal of Hazardous Materials.*, **144**: 93-100., 2007.
- [3] W.Zhang, S.R.P.Silva., *Scripta Materialia.*, **63**: 645-648., 2010.
- [4] Y.Yao, F.Xu, M.Chen, Z.Xu, Z.Zhu., *Bioresource Technology.*, **101**: 3040-3046., 2010.
- [5] S.Chatterjee, M.W.Lee, S.H.Woo., *Bioresource Technology.*, **101**: 1800-1806., 2010.
- [6] H.Yu, B.Fugetsu., *Journal of Hazardous Materials.*, **177**: 138-145., 2010.
- [7] W.Xu, X.Liu., *European Polymer Journal.*, **39**: 199-202., 2003.