



اصلاح نانولوله‌های کربنی و بررسی کاربرد آن در حذف رنگزای مستقیم آبی ۸۶

جلیل قبادی^۱، مختار آرامی^{۲*}، هژیر بهرامی^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

۲- استاد، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

۳- دانشیار، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

تاریخ دریافت: ۹۱/۳/۶ تاریخ پذیرش: ۹۱/۸/۱۰ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۲/۶/۲۰

چکیده

در این تحقیق، اصلاح نانولوله‌های کربنی چند دیواره با یک سطح فعال کاتیونی (ستیل تری متیل آمونیوم برماید: CTAB) و کاربرد آن برای حذف رنگزای مستقیم آبی ۸۶ (DB86) بررسی گردید. نمونه‌های اصلاح نشده و اصلاح شده توسط طیف‌گیری زیر قرمز (FTIR) و میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مطالعه شد. تأثیر متغیرهای فرآیندی مانند مقدار جاذب، غلظت اولیه محلول رنگزا و pH در دمای ۲۵ °C بررسی گردید. سازوکار فرآیند جذب، توسط ایزوترم‌های حالت تعادل لانگمیر و فروندلیش بررسی شد. نتایج نشان داد که جذب رنگزای آبی ۸۶ بر روی نانولوله‌های کربنی خام و اصلاح شده از ایزوترم لانگمیر تبعیت می‌کند. حداکثر ظرفیت جذب لانگمیر توسط نانولوله‌های کربنی خام و اصلاح شده برای رنگزای مستقیم آبی ۸۶ به ترتیب مقدار ۶۹٫۹۳ و ۱۴۹٫۲۵ mg/g به دست آمد. از مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای بررسی سینتیک فرآیند جذب استفاده شد. مشخص شد که فرآیند جذب با یک تقریب خوب از مدل سینتیک مرتبه دوم تبعیت می‌کند. مطالعات فرآیند جذب نشان داد که ظرفیت جذب نانولوله‌های کربنی اصلاح شده در مقابل نانولوله‌های کربنی خام بسیار بالاتر می‌باشد. بنابراین می‌توان این جاذب را به عنوان یک جاذب موثر و کارآمد برای حذف رنگزاهای آنیونی از پساب‌های نساجی به کار برد. واژه‌های کلیدی: نانولوله‌های کربنی اصلاح شده، سطح فعال کاتیونی، حذف رنگزا، ایزوترم، سینتیک.

Modification of Multi-walled Carbon Nanotubes and Its Application for Removal of Direct Blue 86

J. Ghobadi¹, M. Arami^{2*}, H. Bahrami

Department of Textile Engineering, Amirkabir University of Technology, Amirkabir University of Technology, P.O.Box: 15875-4413, Tehran, Iran

Received: 26-05-2012

Accepted: 31-10-2012

Available online: 11-09-2013

Abstract

In this study, the modification of multi-walled carbon nanotube (MWCNT) with a cationic surfactant (cetyl trimethyl ammonium bromide, CTAB) and its application for removal of Direct Blue 86 (DB86) was investigated. The raw and functionalized samples were characterized by Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM). The influence of operational parameters such as adsorbent dosage, initial dye concentration and pH were studied at 25°C. Understanding the mechanism of the adsorption, Langmuir and Freundlich models were used. The results indicate that the data for adsorption of DB86 onto raw and modified carbon nanotubes fitted well to Langmuir isotherm. The Langmuir adsorption capacities of raw and modified carbon nanotube for DB86 were established as 69.93 and 149.25 mg/g, respectively. Pseudo first and second-order models were adopted to evaluate data and elucidate the kinetic adsorption process. The rates of sorption were found to conform to pseudo-second order kinetic with good correlation. The adsorption experiments indicated that the capacity of modified carbon nanotubes is more significant than raw carbon nanotubes, thus it could be used as an effective adsorbent for removing anionic dyes from textile waste waters. *J. Color Sci. Tech.* 7(2013), 103-112©. Institute for Color Science and Technology.

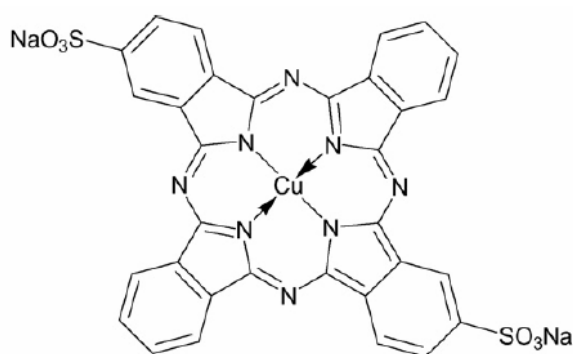
Keywords: Modified carbon nanotubes, Cationic surfactant, Dye removal, Isotherm, Kinetic.

بررسی خصوصیات نانولوله‌های کربنی اصلاح شده با سطح فعال کاتیونیک CTAB مورد ارزیابی قرار گرفت. بدین منظور، خواص سطحی این نانولوله‌های اصلاح شده با استفاده از طیف‌سنجی زیر قرمز (FTIR) و میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مطالعه شد. علاوه بر این، سینتیک و ایزوترم حذف رنگزای مستقیم آبی ۸۶ از پساب‌های رنگی نساجی بررسی و تأثیر مقدار جاذب، غلظت اولیه رنگزا و pH روی این فرآیند رنگبری مورد مطالعه قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

نانولوله‌های استفاده شده در این پژوهش از نوع چند دیواره (خلوص ۹۵٪، طول ۱۰-۳۰ μm و قطر ۵۰-۳۰ nm) بود، که از شرکت صنایع شیمیایی پلاسما GmbH آلمان خریداری شد. رنگزای مورد استفاده، رنگزای مستقیم آبی ۸۶ (DB86) بوده و از شرکت هوخست^۱ آلمان تهیه شد و بدون خالص‌سازی استفاده شد. ساختار شیمیایی رنگزا در شکل ۱ نشان داده شده است. سطح فعال کاتیونی استفاده شده، ستیل تری متیل آمونیوم برماید (CTAB) بود که از شرکت سیگما آمریکا تهیه شد. ساختار شیمیایی این ماده نیز در شکل ۲ نشان داده شده است. مواد شیمیایی دیگر از شرکت مرک آلمان تهیه شد.



شکل ۱: ساختار شیمیایی رنگزا.



شکل ۲: ساختار شیمیایی مولکول سطح فعال کاتیونی.

۱- مقدمه

امروزه صنایع بسیاری همچون نساجی، جوهر، چوب و کاغذ، مواد آرایشی-بهداشتی و غیره حجم وسیعی از پساب‌های رنگی را وارد محیط زیست می‌نمایند. حضور این رنگزاها به واسطه سمیت آنها و تحت تأثیر قرار دادن زیبایی‌های طبیعی به یک مساله چالش برانگیز در میان جوامع تبدیل شده است [۱،۲]. به منظور کاهش خطرات دفع این آلاینده‌های رنگی به محیط زیست، تصفیه پساب‌های رنگی قبل از تخلیه لازم و ضروری به نظر می‌رسد [۳]. روش‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی بسیاری همچون جذب، تجزیه نوری و تجزیه بیولوژیکی برای حذف رنگزاها از پساب‌ها معرفی گردیده‌اند [۴-۶].

فرآیند جذب به واسطه سادگی کاربرد و بازیابی جاذب به یک فرآیند جداسازی بسیار مشهور و موثر تبدیل شده است [۷]. تاکنون جاذب‌های مختلفی همچون پوسته گندم [۸]، بنتونیت [۹]، پوست پرتقال [۱۰]، پوسته سویا [۱۱] و پوسته بادام [۱۲] برای حذف رنگزاهای مستقیم از پساب‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

نانولوله‌های کربنی به واسطه دارا بودن خصوصیات حرارتی، الکتریکی و مکانیکی منحصر بفردشان بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. سطح مقطع وسیع، خلل و فرج بالا و ساختار لایه‌ای این نانو لوله‌های کربنی آن را به جاذبی مؤثر و کارا برای حذف انواع گونه‌های خطرناک همچون ناخالصی‌های کاتیونی، آنیونی، آلی و معدنی تبدیل نموده است [۱۳].

سطح نانو لوله‌های کربنی اصلاح نشده دارای مکان‌های آبرگیز فراوانی برای جذب انواع ترکیبات آلی است. مطالعات نشان داده‌اند این فعل و انفعالات آبرگیز به تنهایی قادر به توضیح تمام واکنش‌های میان ترکیبات شیمیایی آلی و نانولوله‌های کربنی نمی‌باشد. سایر سازوکارها همچون فعل و انفعالات $\pi-\pi$ بین سیستم‌های بالکی π روی سطح نانولوله‌های کربنی و گروه‌های $C=C$ یا حلقه‌های بنزنی مولکول‌های آلی، پیوندهای هیدروژنی و جاذبه‌های الکتروستاتیک از دیگر نیروهای توضیح دهنده اتصال مولکول‌های آلی به سطح نانو لوله‌های کربنی هستند [۱۴،۱۵]. اصلاح یا عامل‌دار کردن سطح نانولوله‌های کربنی از طریق افزایش فعل و انفعالات بین سطحی شامل پیوندهای شیمیایی، فیزیکی یا مکانیکی سطح نانولوله‌های کربنی اصلاح شده و زمینه اتفاق می‌افتد. با این کار تجمع نانو لوله‌های کربنی در محلول کاهش و پایداری محلول دیسپرسیون افزایش می‌یابد. لذا اتصال این نانو لوله‌ها به زمینه بهبود می‌یابد [۲۰-۱۶].

مرور مقالات اخیر نشان می‌دهد نانولوله‌های کربنی با روش‌های متعددی همچون اکسیداسیون با HNO_3 [۲۱]، مغناطیس کردن با $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ [۲۲] و همچنین عمل نمودن با سطح فعال [۲۳] اصلاح گردیده‌اند، اما بررسی منابع علمی نشان داد که کاربرد نانولوله‌های کربنی اصلاح شده با سطح فعال برای حذف آلاینده‌ها مورد ارزیابی قرار نگرفته است. در مطالعه حاضر، تهیه و

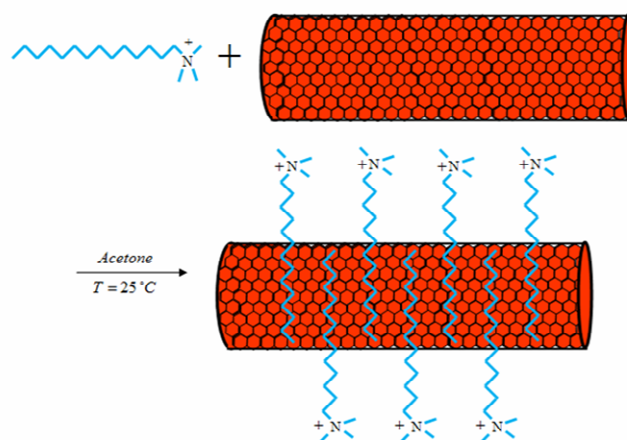
1- Hoechst

۲-۲- روش کار

۲-۲-۱- آماده‌سازی نانولوله‌های کربنی اصلاح شده

روش اصلاح سطح نانولوله‌های کربنی با سطح فعال CTAB از قرار زیر است:

مقدار ۰.۵ g از نانولوله‌های کربنی با ۲۵۰ ml استون مخلوط شد. سپس مقدار مشخصی محلول CTAB با غلظت ۰.۰۵ M به این مخلوط افزوده شد. مخلوط حاصله به مدت ۵ دقیقه توسط امواج فراصوت هم‌زده شد. هم‌زن فراصوت مورد استفاده تحت بسامد ۲۴ KHz عمل می‌کرد. سوسپانسیون بدست آمده تحت دور rpm ۵۵۰۰ و به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ شد. در نهایت مواد ته‌نشین شده جدا و چندین مرتبه با آب دوبار تقطیر شستشو شده، در آون و تحت دمای ۷۰ °C خشک می‌شوند (شکل ۳).



شکل ۳: روش آماده‌سازی نانولوله‌های کربنی اصلاح شده.

همه آزمایشات در دمای 25 ± 1 °C و به مدت ۶۰ دقیقه و تحت دستگاه جارتست انجام شد. اندازه‌گیری‌های جذب، با افزودن مقادیر مختلفی جاذب (۰.۰۵-۰.۱ g) برای رنگزای مستقیم آبی ۸۶ و در غلظت‌های متفاوت (۸۰ mg/l و ۲۰، ۴۰، ۶۰) و در مقادیر pH مختلف (۱۰، ۵، ۲) انجام شد. pH محلول با افزودن مقدار کمی از NaOH یا HCl تنظیم شد.

۲-۲-۲- بررسی داده‌های تجربی

ایزوترم‌های جذب، خواص جذبی و داده‌های تعادلی هستند که به توصیف چگونگی واکنش آلاینده‌ها با مواد جاذب می‌پردازند و در بهینه‌سازی مصرف جاذب نقش اساسی دارند. ایجاد ارتباط مناسب برای منحنی تعادل و بهینه نمودن طراحی یک سیستم جذب سطحی برای حذف رنگزا بسیار مهم می‌باشد. مدل‌های ایزوترم زیادی مانند لانگمیر، فروندلیش، تمیکین، ردلیش-پیترسون و ... برای تحلیل

داده‌های تجربی و توصیف تعادل در جذب وجود دارد. این مدل‌ها برای ارائه دیدگاهی راجع به سازوکار جذب، خواص سطحی، تمایل جذب و توصیف داده‌های تجربی جذب به کار می‌روند. بنابراین، ایجاد یک ارتباط مناسب بین منحنی‌های تعادل برای بهینه نمودن شرایط و طراحی سیستم‌های جذب بسیار حائز اهمیت می‌باشد. دو معادله‌ای که کاربرد زیادی برای توصیف ایزوترم‌های جذب در سیستم‌های جامد/مایع دارند، معادلات لانگمیر و فروندلیش هستند [۲۴، ۲۵]. در این تحقیق نیز مدل‌های لانگمیر و فروندلیش استفاده شدند.

به منظور تهیه اطلاعاتی در مورد عوامل موثر بر سرعت واکنش، ارزیابی سینتیک ضروری می‌باشد. دو مدل سینتیکی که به صورت گسترده در منابع برای فرآیندهای جذب به کار می‌روند شامل مدل‌های سینتیک مرتبه اول و دوم می‌باشند. معادله سینتیک مرتبه اول که بر مبنای ظرفیت جاذب می‌باشد، زمانی کاربرد دارد که جذب سطحی توسط نفوذ از داخل یک مرز اتفاق می‌افتد. معادله سینتیک مرتبه دوم که بر مبنای جذب فاز جامد می‌باشد، نشان می‌دهد که جذب شیمیایی مرحله کند کننده سرعت است و فرآیندهای جذب سطحی را کنترل می‌کند [۲۶، ۲۷].

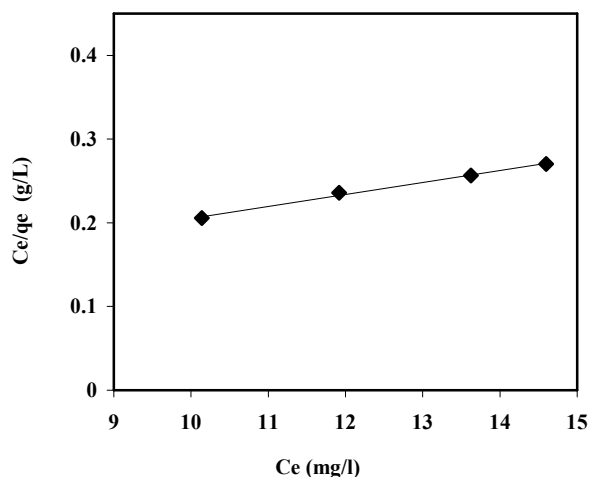
اندازه‌گیری pH توسط pH متر (Metrohm) ساخت آمریکا انجام گرفت. اسپکتروفوتومتر فرابنفش- مرئی CECIL 9200 انگلستان برای اندازه‌گیری میزان رنگبری استفاده گردید. آزمایشات جذب رنگزای مستقیم آبی ۸۶ در طول موج بیشینه ۶۶۰ nm انجام گردید. برای فرآیند اختلاط بهتر نانولوله‌های کربنی در محلول سطح فعال و استون از هم‌زن فراصوت مدل Dr. Hiescher UP200S ساخت کشور آلمان استفاده شد. ذرات جاذب پس از فرآیند رنگبری با استفاده از سانتریفیوژ Hettich EBA20 ساخت آلمان از پساب جداسازی شدند. برای هم‌زدن ذرات جاذب در پساب از دستگاه جارتست (FC65-VELP) ساخت کشور ایتالیا استفاده شد. برای ارزیابی خصوصیات سطحی نانولوله‌های کربنی اصلاح نشده و اصلاح شده، از دستگاه طیف‌سنجی زیر قرمز Perkin Elmer (FTIR) مدل Spectrum One ساخت آمریکا در محدوده $4000-500$ cm^{-1} استفاده شد. برای ریخت شناسی سطح نانولوله‌های کربنی اصلاح نشده و اصلاح شده، از دستگاه میکروسکوپ الکترونی پویشی LEO 1455VP ساخت آمریکا استفاده گردید.

۳- نتایج و بحث

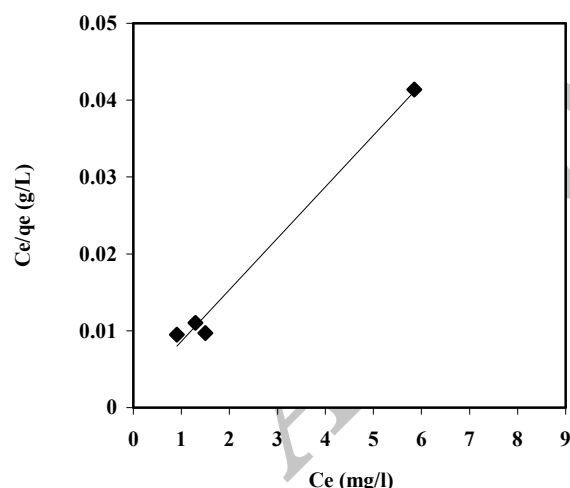
۳-۱- ایزوترم جذب

استفاده از اطلاعات واکنش‌های تعادلی برای بررسی بهتر نسبت به فرآیندهای جذب بسیار سودمند می‌باشد. در این تحقیق برای درک صحیح تری نسبت به سازوکار جذب، خواص سطحی جاذب و افضیته جاذب نسبت به مواد جذب شونده متفاوت، مدل‌های متفاوتی از جمله

اصلاح نشده و اصلاح شده) و بدون هیچ واکنشی بین مولکول های جذب شونده و جاذب اتفاق می افتد [۲۸]. علاوه بر این تمامی مکان ها دارای افنیتته یکسانی نسبت به مولکول های رنگزا می باشند و هیچگونه فرآیند انتقالی از مواد جذب شونده در سطح نانولوله های کربنی اتفاق نمی افتد. به همین دلیل این مدل به نام ایزوترم تعادلی جذب همگن نیز شناخته می شود [۲۹].



الف



ب

شکل ۴: نمودار مقدار رنگزای جذب شده (الف) توسط نانولوله های کربنی اصلاح نشده، (ب) نانولوله های کربنی اصلاح شده (۲۰ mg/l) غلظت اولیه رنگزا، ۵، pH=۶ و T=۲۵ °C.

ایزوترم تعادلی لانگمیر و فروندلیش به کار گرفته شده است. تئوری لانگمیر بر مبنای این فرض که جذب در یک سری مکان های همگن خاص در داخل جاذب اتفاق می افتد، استوار است (رابطه ۱):

$$q_e = \frac{Q_o K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

که q_e مقدار رنگزای جذب شده بر روی جاذب در حالت تعادل، C_e غلظت تعادلی محلول رنگزا، Q_o حداکثر ظرفیت جذب و k_L ثابت تعادل لانگمیر می باشد.

فرم خطی رابطه ۱ به صورت زیر می باشد:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L Q_o} + \frac{C_e}{Q_o} \quad (2)$$

مشخصه اساسی ایزوترم لانگمیر بر مبنای ثابت بی بعدی به نام پارامتر تعادل (R_L) بیان می شود:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (3)$$

که C_o غلظت اولیه رنگزا (mg/L) و k_L ثابت لانگمیر می باشد. R_L بیان کننده نوع ایزوترم می باشد، که چنانچه $R_L = 0$ باشد برگشت ناپذیر، $1 < R_L < 0$ مطلوب، $R_L = 1$ خطی و اگر $R_L > 1$ باشد نامطلوب است.

ایزوترم فروندلیش با فرض یک سطح ناهمگن با توزیع نایکناختی از گرمای جذب بر روی سطح بدست می آید و می توان آن را توسط رابطه ۴ بیان نمود [۲۵]:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

که K_F ظرفیت جذب در غلظت واحد و $1/n$ شدت جذب سطحی می باشد. $1/n$ بیانگر نوع ایزوترم است که اگر $1/n = 0$ باشد برگشت ناپذیر، $1 < 1/n < 0$ مطلوب و $1/n > 1$ نامطلوب است. رابطه ۴ را می توان به فرم خطی زیر نوشت:

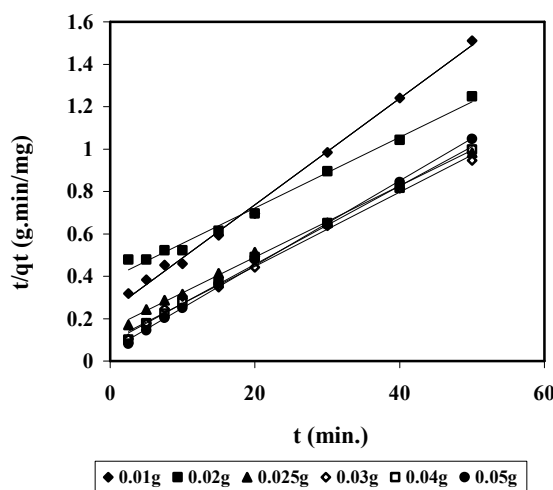
$$\log q_e = \log K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \quad (5)$$

منحنی q_e بر حسب C_e در شکل ۴ نشان داده شده است. مقادیر Q_o ، k_L ، k_F ، R_L و $1/n$ و ضرایب برازش ایزوترم های جذب رنگزا با استفاده از نانولوله های کربنی اصلاح نشده و اصلاح شده، در جدول ۱ ارائه شده است. نتایج نشان دادند که فرآیند جذب سطحی رنگزای مستقیم آبی ۸۶ برای نانولوله های کربنی اصلاح نشده و اصلاح شده از ایزوترم لانگمیر پیروی می نماید.

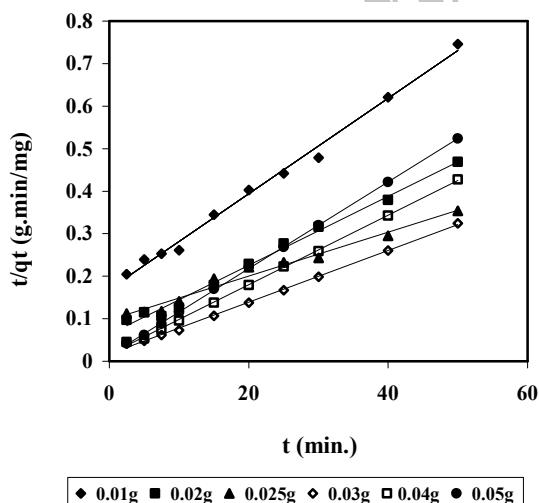
بر مبنای ایزوترم لانگمیر، فرآیند جذب فقط در مکان های مشخص و همگن خاصی از سایت های جاذب (نانولوله های کربنی

جدول ۱: ثابت‌های ایزوترم جذب رنگزای مستقیم آبی ۸۶ توسط نانولوله‌های کربنی اصلاح نشده و اصلاح شده (۲۰ mg/l) غلظت اولیه رنگزا، pH=۶,۵ و (T=۲۵ °C).

فروندلش			لانگمیر			جاذب
R ²	k _F [(mg/g)(l/mg)]	1/n	R ²	k _L (l/mg)	Q _{max} (mg/g)	
۰,۹۶۵	۲۶,۸۲۹	۰,۲۶۰	۰,۹۹۴	۰,۲۲۸	۶۹,۹۳۰	نانولوله‌های کربنی اصلاح نشده
۰,۸۶۲	۱۱۴,۰۳۴	۰,۱۵۷	۰,۹۹۰	۳,۵۲۶	۱۴۹,۲۵۴	نانولوله‌های کربنی اصلاح شده



الف



ب

شکل ۵: نمودار سینتیک مرتبه دوم برای جذب رنگزا (الف) توسط نانولوله‌های کربنی اصلاح نشده (ب) نانولوله‌های کربنی اصلاح شده (T=۲۵°C و pH=۶,۵، غلظت اولیه رنگزا، ۲۰ mg/l).

۲-۳- سینتیک جذب

جذب یک فرآیند فیزیکی- شیمیایی می‌باشد که شامل انتقال جرم ماده جذب شونده از فاز محلول به سطح جاذب می‌باشد. این واکنش و همچنین رفتار انتقالی مولکول‌های جذب شونده (مولکول‌های ماده رنگزا) توسط استفاده از مدل‌های سینتیکی متفاوتی تجزیه و تحلیل می‌شود. مدل سینتیکی مرتبه اول و مرتبه دوم از جمله مدل‌های واکنش جذب می‌باشند. مدل‌های واکنش جذب از بررسی سینتیک واکنش‌های شیمیایی حاصل می‌گردند [۲۷].
فرم خطی معادله مرتبه اول به صورت زیر است:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303}t \quad (۶)$$

که q_e مقدار رنگزای جذب شده در حالت تعادل (mg/g)، q_t مقدار رنگزای جذب شده در زمان t (mg/g) و k_1 ثابت تعادلی سرعت سینتیک مرتبه اول (1/min) می‌باشد.

فرم خطی مدل سینتیک مرتبه دوم (معادله ۷) برای جذب رنگزای مستقیم آبی ۸۶ روی نانولوله‌های کربنی به صورت زیر است:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}t \quad (۷)$$

که k_2 ثابت سرعت تعادلی معادله سینتیک مرتبه دوم (g/mg.min) است.

مقادیر k_1 ، k_2 ، R^2 (ضرایب برازش) و q_e برآورده شده و در جدول ۲ ذکر شده و شکل ۵ نیز منحنی t/q_t برحسب t را نشان می‌دهد. نتایج حاصل بیان می‌کند که در مقادیر مختلف جاذب (۰,۰۱-۰,۰۵ g)، مدل سینتیک مرتبه دوم از اعتبار بیشتری برای توصیف رفتار جذبی مولکول‌های رنگزا بر روی هر دو حالت استفاده از نانولوله‌های کربنی اصلاح نشده و اصلاح شده برخوردار می‌باشد.

جدول ۲: ثابت‌های سرعت معادلات سینتیک مرتبه اول و دوم برای جذب رنگزا توسط نانولوله‌های کربنی اصلاح نشده و اصلاح شده (۲۰ mg/l) غلظت اولیه رنگزا، (T=۲۵ °C و pH=۶,۵).

سینتیک مرتبه دوم			سینتیک مرتبه اول			(q _e) _{Exp}	مقدار جاذب (g)	جاذب
R ²	K ₂ (g/mg.min)	(q _e) _{Cal} (mg/g)	R ²	k ₁ (1/min)	(q _e) _{Cal} (mg/g)			
۰,۹۹۶	۰,۰۰۳	۳۹,۸۴۱	۰,۹۸۸	۰,۰۷۱	۲۸,۶۲۹	۳۳,۹۷۲	۰,۰۱	نانولوله‌های کربنی اصلاح نشده
۰,۹۹۱	۰,۰۰۱	۵۹,۸۸۰	۰,۹۸۶	۰,۰۵۳	۴۳,۶۲۱	۴۱,۳۷۶	۰,۰۲	
۰,۹۹۸	۰,۰۰۲	۵۹,۵۲۴	۰,۹۸۶	۰,۰۵۳	۴۳,۶۲۱	۵۴,۰۰۷	۰,۰۲۵	
۰,۹۹۴	۰,۰۰۳	۵۷,۱۴۳	۰,۸۹۵	۰,۰۸۲	۴۴,۲۳۸	۵۳,۱۳۶	۰,۰۳	
۰,۹۹۷	۰,۰۰۴	۵۴,۰۵۴	۰,۹۷۳	۰,۰۸۳	۳۸,۲۹۱	۵۰,۵۲۳	۰,۰۴	
۰,۹۹۸	۰,۰۰۸	۵۰,۰۰۰	۰,۹۰۵	۰,۰۶۱	۲۳,۱۱۵	۴۹,۳۰۳	۰,۰۵	
۰,۹۹۳	۰,۰۰۱	۸۹,۲۸۶	۰,۹۸۰	۰,۰۸۲	۷۰,۷۶۲	۶۷,۰۷۳	۰,۰۱	نانولوله‌های کربنی اصلاح شده
۰,۹۹۱	۰,۰۰۱	۱۲۳,۴۵۷	۰,۹۰۲	۰,۰۹۱	۹۷,۵۴۴	۱۰۶,۷۰۷	۰,۰۲	
۰,۹۷۶	۰,۰۰۱	۱۹۲,۳۰۸	۰,۹۴۹	۰,۰۷۲	۱۵۴,۳۱۲	۱۴۱,۴۶۴	۰,۰۲۵	
۰,۹۹۹	۰,۰۰۲	۱۶۳,۹۳۴	۰,۹۷۲	۰,۱۲۷	۱۰۳,۸۲۵	۱۵۴,۱۸۱	۰,۰۳	
۰,۹۹۹	۰,۰۰۴	۱۲۱,۹۵۱	۰,۹۵۴	۰,۱۳۸	۷۱,۶۳۱	۱۱۶,۹۴۳	۰,۰۴	
۱,۰۰۰	۰,۰۰۸	۹۸,۰۳۹	۰,۹۲۴	۰,۱۱۱	۳۹,۳۳۷	۹۵,۴۷۰	۰,۰۵	

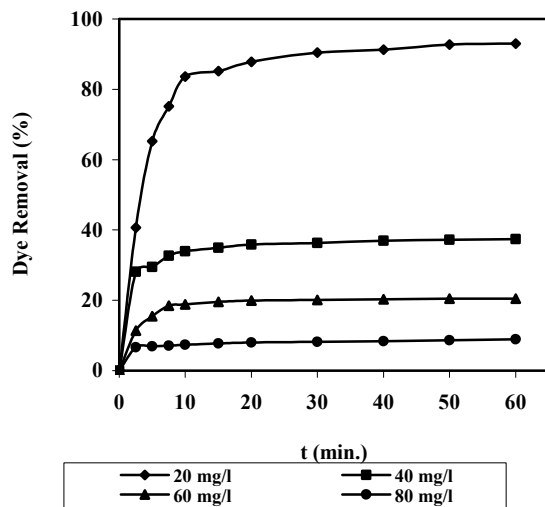
مقادیر جاذب استفاده شده پایین می‌باشد. اما با به‌کارگیری نانولوله‌های کربنی اصلاح شده، رشد چشم‌گیری در بازده رنگبری مشاهده می‌گردد. به صورت کلی، رنگزاهای آنیونی به دلیل برهم‌کنش‌های آب‌گریز می‌توانند بر روی سطح نانولوله‌های کربنی جذب شوند. علاوه بر این، با اعمال یک فرآیند اصلاحی توسط سطح فعال کاتیونی CTAB و نشان دادن مولکول‌های آن بر روی سطح نانولوله‌های کربنی، می‌توان تعدادی سایت مثبت (R-N⁺) به سطح نانولوله‌های کربنی افزود. به دلیل ایجاد شدن برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی، ظرفیت جذب افزایش می‌یابد [۳۰]. با افزایش در مقدار جاذب، بازده حذف رنگزا افزایش می‌یابد. افزایش در مقدار جاذب با مقدار جاذب می‌تواند به خاطر افزایش سطح جاذب و میزان دسترسی بیشتر به مکان‌های جذب باشد [۳۱]. با توجه به شکل ۶، مقدار بهینه نانولوله‌های کربنی اصلاح شده برای حذف رنگزای مستقیم آبی ۸۶ برابر ۰,۰۳ g می‌باشد. با مقایسه این مقدار بهینه برای نانولوله‌های کربنی اصلاح نشده و اصلاح شده، بازده رنگبری به ترتیب از ۳۸ به ۹۳٪ افزایش می‌یابد.

۳-۳- تأثیر متغیرهای فرآیندی

در یک سیستم ناپیوسته، بازده رنگبری توسط نانولوله‌های کربنی از یک پساب به متغیرهای فرآیند مانند مقدار جاذب، غلظت اولیه رنگزا، pH و نمک‌های معدنی بستگی دارد، که تأثیر هر یک در ادامه بررسی شده است.

۳-۳-۱- تأثیر مقدار جاذب

تأثیر مقدار نانولوله‌های کربنی اصلاح نشده و اصلاح شده برای حذف رنگزای مستقیم آبی ۸۶ مورد قرار گرفته است. مقادیر متفاوتی از جاذب در محدوده ۰,۰۵-۰,۱ g به حجم ۲۵۰ ml محلول رنگزا با غلظت اولیه ۲۰ mg/l، در دمای محیط (۲۵ °C)، به مدت ۶۰ دقیقه و با سرعت ثابت ۲۰۰ rpm افزوده شد. پس از تعادل، نمونه‌ها سانتریفیوژ شده و غلظت رنگزا در محلول ارزیابی گردید. نتایج برای مقادیر مختلف جاذب (نانولوله‌های کربنی اصلاح نشده و اصلاح شده) در شکل ۶ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که میزان رنگبری نانولوله‌های کربنی خام در

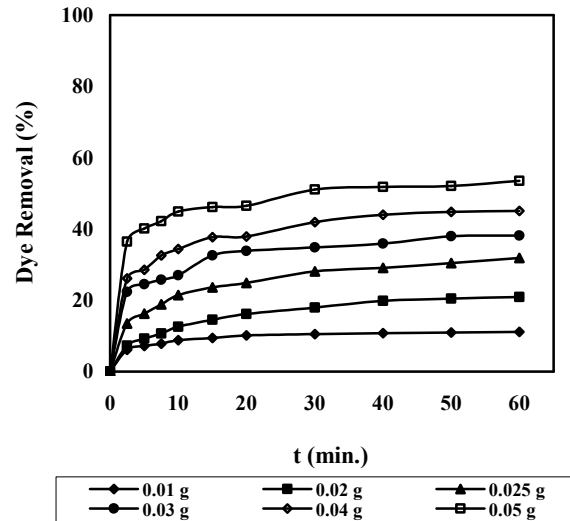


شکل ۷: تأثیر غلظت اولیه رنگزا بر حذف رنگزا توسط نانولوله‌های کربنی اصلاح شده (۰,۰۳ g مقدار جاذب، pH=۶,۵ و T=۲۵ °C).

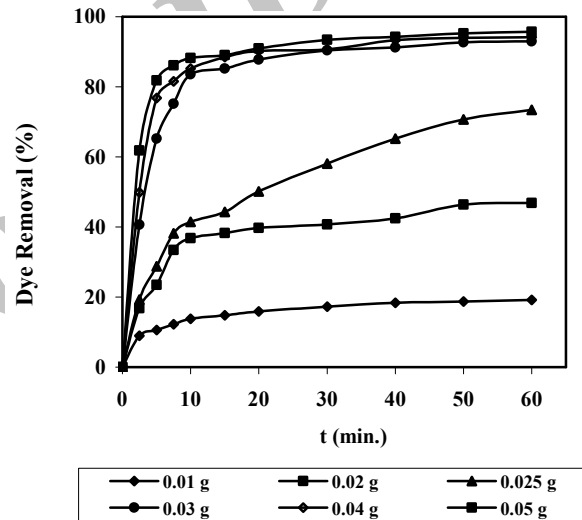
می‌توان نتیجه گرفت که اگر مقدار جاذب بدون تغییر باقی بماند، مقدار رنگزای جذب شده روی جاذب با افزایش غلظت اولیه رنگزای موجود در محلول افزایش می‌یابد. این امر بخاطر افزایش نیرو محرکه گرادیان غلظت با غلظت اولیه بالاتری از رنگزا است. در غلظت اولیه پایین، جذب رنگزا روی جاذب بسیار شدید است و به سرعت به تعادل 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 [۳۲، ۳۳]. در غلظت‌های بالاتر، تعداد مکان‌های در دسترس جذب کمتر و در نتیجه حذف رنگزا به غلظت اولیه بستگی دارد. در غلظت‌های بالا، به نظر نمی‌رسد که مولکول‌های رنگزا در سطح خارجی جاذب به صورت تک لایه جذب شوند [۳۴].

۳-۳-۳-۳-۳ تأثیر pH

برای بررسی دقیق‌تر فرآیند جذب، تأثیر pH بر بازده رنگبری بررسی شد. برای انجام آزمایشات و بررسی عدم تغییر ساختار رنگزا در pH‌های مختلف، طیف اسپکتروفوتومتری رنگزا در هر دو ناحیه مرئی و فرابنفش بررسی گردید. مطابق شکل ۸، ساختار این رنگزا در pH‌های مختلف و در کل طیف مرئی - فرابنفش ثابت و پایدار باقی می‌ماند و می‌توان آزمایشات مربوط به pH را در هر دو ناحیه اسیدی و بازی مورد ارزیابی قرار داد. آزمایشات در شرایط بهینه ذکر شده



الف



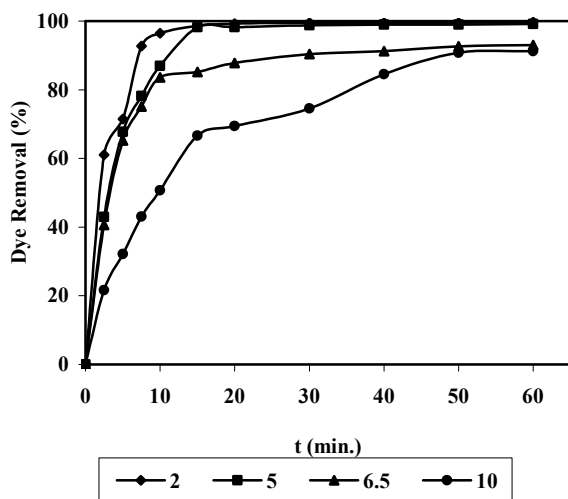
ب

شکل ۸: تأثیر مقدار جاذب بر حذف رنگزا توسط نانولوله‌های کربنی خام و اصلاح شده (۲۰ mg/l غلظت اولیه رنگزا، pH=۶,۵ و T=۲۵ °C) (الف) نانولوله‌های اصلاح نشده (ب) نانولوله‌های کربنی اصلاح شده.

۳-۳-۲ تأثیر غلظت اولیه رنگزا

تأثیر غلظت اولیه رنگزا یک عامل عملیاتی مهم دیگر می‌باشد. بنابراین، فرآیند حذف رنگزای مستقیم آبی ۸۶ در محدوده غلظت ۲۰ تا ۸۰ mg/l انتخاب شده و تحت شرایط مقدار pH ثابت ۶,۵ و مقدار بهینه جاذب (۰,۰۳ g) بررسی شده است.

بر مبنای شکل ۷، بازده فرآیند رنگبری زمانی که غلظت اولیه محلول رنگزا از ۲۰ به ۸۰ mg/l افزایش می‌یابد، از ۹۳ به ۹٪ کاهش می‌یابد. دلیل این رفتار این است که با افزایش غلظت رنگزا، بین مولکول‌های رنگزا دافعه ایجاد شده و از جذب شدن آنها توسط جاذب جلوگیری می‌گردد [۳۱].



شکل ۹: تأثیر pH بر حذف رنگزا توسط نانولوله‌های کربنی اصلاح شده (g ۰.۰۳ مقدار جاذب، ۲۰ غلظت اولیه رنگزا و $T=25^{\circ}\text{C}$).

بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که پیک موجود در محدوده $1630 - 1570 \text{ cm}^{-1}$ بدلیل کشش گروه‌های آروماتیک C=C و 1165 cm^{-1} بدلیل کشش گروه C-N می‌باشد. یک جفت پیک قوی در هر دو منحنی در محدوده 2850 و 2920 cm^{-1} دیده می‌شود که به دلیل آنکه وجود ۲ یا ۳ پیک در ناحیه $2850 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ بیانگر کشش‌های متقارن و نامتقارن گروه‌های $\text{-CH}_2\text{-}$ می‌باشد این پیک‌ها نیز به این گروه‌ها نسبت داده می‌شوند [۳۵]. بعد از اصلاح نانولوله‌های کربنی با استفاده از سطح فعال، شدت پیک‌های 2850 و 2920 cm^{-1} افزایش می‌یابد، که نشان دهنده وارد شدن تعداد بیشتری گروه‌های C-H بر روی نانولوله‌های کربنی اصلاح نشده می‌باشد. همچنین، افزایش در شدت پیک 1165 cm^{-1} مربوط به حضور تعداد بیشتری از گروه‌های C-N بر روی سطح نانولوله‌های کربنی پس از اصلاح شدن، می‌باشد.

۳-۵- بررسی ریخت‌شناسی سطح جاذب

میکروسکوپ الکترونی پویشی وسیله‌ای مناسب برای بررسی ریخت‌شناسی و شکل ظاهری جاذب می‌باشد. این دستگاه برای تعیین شکل ذرات، تخلخل و توزیع اندازه ذرات مفید است. در این تحقیق برای بررسی ریخت‌شناسی سطح جاذب، تصاویر میکروسکوپی نانولوله‌های کربنی اصلاح نشده و اصلاح شده در شکل ۱۱ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۱۱ (a) و (b) مشخص گردید که ذرات سطح فعال بصورت پراکنده بر روی سطح نانولوله‌های کربنی قرار گرفته‌اند. همان‌طور که دیده می‌شود در شکل ۱۱ (b) نقاط سفید رنگ تصویر که بیانگر ذرات سطح فعال هستند در مقایسه با شکل ۱۱ (a) افزایش یافته است و می‌توان نتیجه گرفت که اصلاح سطح نانولوله‌های کربنی با سطح فعال کاتیونی با موفقیت انجام گرفته است.

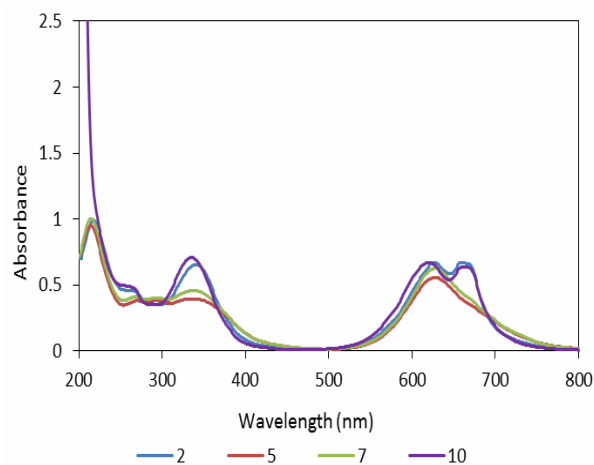
(g ۰.۰۳ مقدار جاذب و 20 mg/l غلظت اولیه رنگزا) انجام شد. شکل ۹ منحنی‌های رنگبری نانولوله‌های کربنی اصلاح شده در شرایط pH متفاوت در مقابل زمان را نشان می‌دهد.

همان‌گونه که از شکل ۹ مشاهده می‌شود، ظرفیت جذب نانولوله‌های کربنی اصلاح شده در مقابل تغییر pH از محدوده ۲ تا ۱۰، تغییر محسوسی نداشته است.

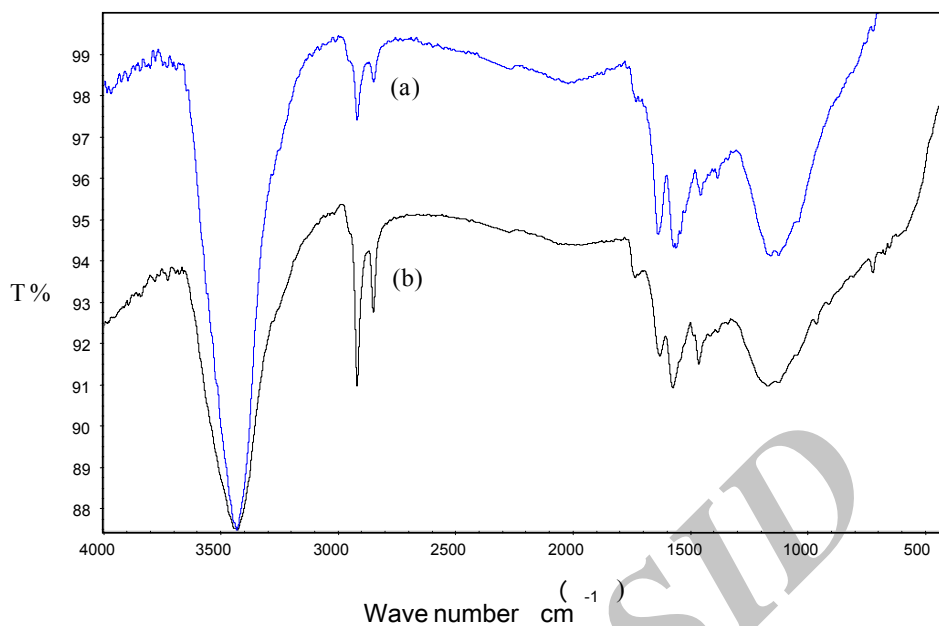
همان‌طور که در قسمت‌های قبل بیان شد، عامل اصلی در فرآیند جذب توسط نانولوله‌های کربنی اصلاح شده، نیروهای الکترواستاتیک و به عبارتی گروه‌های R-N^+ می‌باشند. مشاهده می‌شود که با تغییر در مقادیر pH، تأثیر خاصی بر روی گروه‌های R-N^+ اتفاق نمی‌افتد و در نتیجه ظرفیت جذب رنگزا توسط نانولوله‌های کربنی اصلاح شده به pH محلول وابسته نمی‌باشد. البته باید بیان کرد که در شرایط pH اسیدی به دلیل ایجاد بار سطحی مثبت، کمی بر تعداد مکان‌های مناسب جذب افزوده می‌شود و بازه رنگبری بالاتر می‌رود که این پدیده در منحنی‌های رنگبری قابل مشاهده می‌باشد.

۳-۴- برهم‌کنش جاذب و جذب‌شونده

برای بررسی خواص سطحی نانولوله‌های کربنی اصلاح نشده و اصلاح شده، طیف FTIR آنها در محدوده $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$ در نظر گرفته شد (شکل ۱۰). پیک‌های مهم و قابل توجه موجود در شکل ۱۰ که نشان‌دهنده گروه‌های عاملی مدنظر هستند، عبارتند از: 3434 cm^{-1} در شکل a. ۱۰ و 3428 cm^{-1} در شکل b. ۱۰ و از آنجایی که ناحیه $3300 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به کشش گروه‌های N-H و ناحیه $3200 - 3550 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به کشش گروه‌های O-H می‌باشد این دو پیک نیز به ترتیب به کشش گروه‌های N-H و O-H نسبت داده می‌شوند. از طرفی ناحیه $1500 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به کشش گروه‌های C=C حلقه‌های آروماتیک و $1000 - 1250 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه‌های C-N می‌باشد



شکل ۱۰: بررسی تغییرات ساختار رنگزا با تغییر pH.



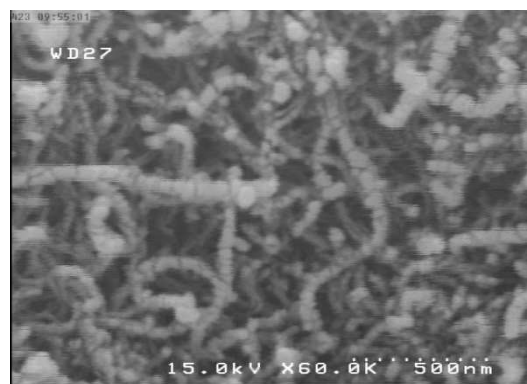
شکل ۱۰: طیف تبدیل فوریه زیر قرمز (FTIR) (a) نانولوله‌های کربنی اصلاح نشده، (b) نانولوله‌های کربنی اصلاح شده.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق اصلاح سطحی نانولوله‌های کربنی با یک سطح فعال کاتیونی (ستیل تری متیل آمونیوم برماید، CTAB) و کاربرد آن برای حذف رنگزای مستقیم آبی ۸۶ بررسی شد. خصوصیات سطحی نانولوله‌های کربنی اصلاح نشده و اصلاح شده توسط طیف‌سنجی زیر قرمز و عکس‌های میکروسکوپ الکترونی پویشی بررسی شد. در غلظت رنگزای ۲۰ mg/l، مقادیر بهینه جاذب و pH به ترتیب ۰٫۳ و ۶٫۵ بدست آمد. با افزایش مقدار جاذب، قدرت رنگبری آن به دلیل افزایش سطح جاذب و امکان دسترسی بیشتر آن به مکان‌های جذب، زیاد شد. بررسی اثر غلظت نشان داد که با افزایش غلظت رنگزا، میزان جذب توسط نانولوله‌های کربنی اصلاح شده کاهش می‌یابد. زیرا با افزایش غلظت رنگزا، بین گروه‌های آنیونی آن دافعه ایجاد شده و مانع از جذب رنگزا توسط جاذب می‌گردد. با تغییر در مقدار pH در محلول رنگزا تغییر محسوسی در بازده حذف مشاهده نشد. نتایج نشان داد که جذب رنگزای مستقیم آبی ۸۶ روی نانولوله‌های کربنی اصلاح نشده و اصلاح شده از ایزوترم لانگمیر پیروی می‌نماید. همچنین سینتیک جذب رنگزا روی نانولوله‌های کربنی اصلاح نشده و اصلاح شده از مدل سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌نماید. بررسی نتایج این تحقیق یک راه مناسب و مقرون به صرفه برای اصلاح سطحی نانولوله‌های کربنی اصلاح نشده توسط سطح فعال کاتیونی نشان داد و جاذب تهیه شده می‌تواند به عنوان یک جاذب با ظرفیت جذب بالا برای حذف رنگزای مستقیم از پساب‌های رنگی نساجی به کار رود.



الف



ب

شکل ۱۱: تصاویر میکروسکوپ الکترونی: (الف) نانولوله‌های کربنی اصلاح نشده (ب) نانولوله‌های کربنی اصلاح شده.

۵- مراجع

1. M. Arami, N. Yousefi Limaee, N. M. Mahmoodi. Evaluation of the adsorption kinetics and equilibrium for the potential removal of acid dyes using a biosorbent. *Chem. Eng. J.* 139(2008), 2-10.
2. M. Arami, N. Yousefi Limaee, N. M. Mahmoodi. Investigation on the adsorption capability of egg shell membrane towards model textile dyes. *Chemosphere.* 65(2006), 1999-2008.
3. F. Doulati Ardejani, Kh. Badii, N. Yousefi Limaee, S. Z. Shafaei, A. R. Mirhabib. Adsorption of Direct Red 80 dye from aqueous solution onto almond shells: Effect of pH, initial concentration and shell type. *J. Hazard. Mater.* 151(2008), 730-737.
4. S. Chatterjee, M. W. Lee, S. H. Wooa. Adsorption of congo red by chitosan hydrogel beads impregnated with multi-walled carbon nanotubes. *Bioresource Technol.* 101(2010), 1800-1806.
5. R. K. Wahi, W. W. Yu, Y. Liu, M. L. Mejia, J. C. Falkner, W. Nolte, V. L. Colvin. Photodegradation of Congo Red catalyzed by nanosized TiO₂. *J. Mol. Catal. A. Chem.* 242(2005), 48-56.
6. S. D. Kalme, G. K. Parshetti, S. U. Jadhav, S. P. Govindwar. Biodegradation of benzidine based dye Direct Blue-6 by *Pseudomonas desmolyticum* NCIM 2112. *Bioresource Technol.* 98(2007), 1405-1410.
7. Y. Yao, F. Xu, M. Chen, Z. Xu, Z. Zhu. Adsorption behavior of methylene blue on multi-walled carbon nanotubes. *Bioresource Technol.* 101(2010), 3040-3046.
8. Y. Bulut, N. Gozubenli, H. Aydin. Equilibrium and kinetics studies for adsorption of direct blue 71 from aqueous solution by wheat shells. *J. Hazard. Mater.* 144(2007), 300.
9. B. Zohra, K. Aicha, S. Fatima, B. Nourredine, D. Zoubir. Adsorption of Direct Red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide. *Chem. Eng. J.* 136(2008), 295-305.
10. M. Arami, N. Yousefi Limaee, N. M. Mahmoodi, N. S. Tabrizi. Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: Equilibrium and kinetic studies. *J. Colloid Interface Sci.* 288(2005), 371-376.
11. M. Arami, N. Yousefi Limaee, N. M. Mahmoodi, N. S. Tabrizi. Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of direct and acid dyes from aqueous solution by soy meal hull. *J. Hazard Mater.* 135(2006), 171-179.
12. F. D. Ardejani, K. Badii, N. Yousefi Limaee, S. Z. Shafaei, A. R. Mirhabibi. Adsorption of Direct Red 80 dye from aqueous solution onto almond shells: Effect of pH, initial concentration and shell type. *J. Hazard Mater.* 151(2008), 730-737.
13. S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature.* 354(1991), 56-58.
14. D. H. Lin, B. S. Xing. Adsorption of phenolic compounds by multi-walled carbon nanotubes: role of aromaticity and substitution of hydroxyl groups. *Environ. Sci. Technol.* 42(2008), 7254-7259.
15. B. Pan, B. Xing. Adsorption mechanisms of organic chemicals on multi-walled carbon nanotubes. *Environ. Sci. Technol.* 42(2008), 9005-9013.
16. S. Banerjee, T. Hemraj-Benny, S. S. Wong. Covalent surface chemistry of single-walled multi-walled carbon nanotubes. *Adv. Mater.* 17(2005), 17-29.
17. Y. Lin, B. Zhou, K. A. Shiral Fernando, P. Liu, L. F. Allard, Y. Sun. Polymeric carbon nanocomposites from multi-walled carbon nanotubes functionalized with matrix polymer. *Macromolecules.* 36(2003), 199-204.
18. J. Zhu, J. Kim, H. Peng, J. L. Margrave, V. N. Khabashesku, E.V. Barrera. Improving the dispersion and integration of singlewalled multi-walled carbon nanotubes in epoxy composites through functionalization. *Nano Lett.* 3(2003), 1107-1113.
19. M. Moniruzzaman, K. I. Winey. Polymer nanocomposites containing multi-walled carbon nanotubes. *Macromolecules.* 39(2006), 194-205.
20. F. Du, R.C. Scogna, W. Zhou, S. Brand, J. E. Fischer, K. I. Winey. Nanotube networks in polymer nanocomposites: rheology and electrical conductivity. *Macromolecules.* 37(2004), 9048-9055.
21. A. K. Mishra, T. Arockiadoss, S. Ramaprabhu. Study of removal of azo dye by functionalized multi walled multi-walled carbon nanotubes. *Chem. Eng. J.* 162(2010), 1026-1034.
22. J. L. Gonga, B. Wanga, G. M. Zenga, Ch. P. Yanga, Ch. G. Niua, et al. Removal of cationic dyes from aqueous solution using magnetic multi-wall multi-walled carbon nanotube nanocomposite as adsorbent. *J. Hazard Mater.* 164(2009), 1517-152.
23. S. W. Kim, T. Kim, Y. S. Kim, H. S. Choi, H. J. Lim, S. J. Yang, Ch. R. Park. Surface modifications for the effective dispersion of multi-walled carbon nanotubes in solvents and polymers. *Carbon* 50(2012), 3-33.
24. Y. S. Ho, G. McKay. Sorption of dye from aqueous solution by pit. *J. Chem. Eng.* 70(1998), 115-124.
25. A. S. Ozcan, B. Erdem, A. Ozcan. Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite. *J. Colloid Interf. Sci.* 280(2004), 44-54.
26. S. Lagergren, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *K. Sven. Vetenskapsakad. Handl.* 24(1898), 1-39.
27. Y. S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 34(1999), 451-465.
28. K. Vijayaraghavan, T. V. N. Padmesh, K. Palanivelu, M. Velan. Biosorption of nickel(II) ions onto Sargassum wightii: Application of two-parameter and three-parameter isotherm models. *J. Hazard Mater.* 133(2006), 304-308.
29. A. B. Perez Marin, V. M. Zapata, J. F. Ortuno, M. Aguilar, J. Saez. Llorens M. Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. *J. Hazard Mater.* 139(2007), 122-131.
30. Ch. S. Jeon, K. Baek, M. Ch. Shin, D. H. Kim, H. D. Choi. Removal characteristics of reactive black 5 using surfactant-modified activated carbon. *Desalination.* 223(2008), 290-298.
31. G. Crini, P. M. Badot. 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.* 33(2008), 399-447.
32. Y. Wong, Y. Szeto, W. Cheung, G. McKay. Adsorption of acid dyes on chitosan equilibrium isotherm analyses. *Process Biochem.* 39 (2004) 693-702.
33. N. M. Mahmoodi, F. Najafi. Preparation of surface modified zinc oxide nanoparticle with high capacity dye removal ability. *Mater. Res. Bulletin.* 47 (2012) 1800-1809.
34. B. Karagozoglu, M. Tasdemir, E. Demirbas, M. Kobya. The adsorption of basic dye (Astrazon Lue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite, fly ash and apricot shell activated carbon: Kinetic and equilibrium studies. *J. Hazard. Mater.* 147 (2007) 297-306.
35. D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kaiz, Introduction to spectroscopy: A guide for students of organic chemistry. W. B. Saunders Company, 1987.