



دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال سوم، شماره‌ی ۱۱
تابستان ۱۳۹۱، صفحات ۵-۱

جذب سطحی آبی متیلن از محلول‌های آبی بر روی Nano-TiO₂ عامل‌دار: مطالعه پارامترهای عملیاتی*

آی‌نور الهقلیان

گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، اهر، ایران
a.allahgholian@yahoo.com

علی مهریزاد

گروه شیمی، واحد علوم و تحقیقات آذربایجان شرقی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تبریز، تبریز، ایران
mehrizad@iauasrb.ac.ir

پروین غربانی

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، عضو هیأت علمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، اهر، ایران
p-gharbani@iau-ahar.ac.ir

چکیده

در این تحقیق، ظرفیت جذب سطحی آبی متیلن بر روی نانو ذرات تیتانیم دی‌اکسید عامل‌دار شده با سالیسیلیک اسید از محلول‌های آبی با در نظر گرفتن اثر پارامترهای مختلف نظیر مدت زمان تماس، دوز جاذب، pH و غلظت اولیه رنگ در یک سیستم ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت. شرایط بهینه جذب آبی متیلن در pH ۷، ۰/۴ گرم از Nano-TiO₂ عامل‌دار و مدت زمان تعادلی ۵۰ دقیقه حاصل شد. نتایج نشان داد که افزایش غلظت اولیه آبی متیلن، منجر به افزایش تدریجی میزان جذب سطحی می‌شود.

کلید واژه: آبی متیلن، تیتانیم دی‌اکسید عامل‌دار، سالیسیلیک اسید، جذب سطحی.

* این مقاله مستخرج از پایان‌نامه کارشناسی ارشد می‌باشد.

مقدمه

حذف آلودگی‌های آلی نامطلوب از آب در چندین سال اخیر جزء نگرانی‌های مهم بشری بوده است. این آلودگی‌های آلی ممکن است از منابع مختلفی از جمله تخلیه نادرست پساب خروجی صنایع شیمیایی مانند صنعت پتروشیمی و پالایشگاه‌های نفت خام، صنعت نساجی، صنعت کاغذ سازی، صنعت رنگ سازی، و غیره وارد آب شوند. از جمله این آلاینده‌ها می‌توان به پساب خروجی از صنایع رنگ سازی و نساجی اشاره کرد. بر اساس ساختار شیمیایی، رنگ‌ها به گروه‌های مختلفی نظیر رنگ‌های کاتیونی، رنگ‌های آنیونی تقسیم می‌شوند. رنگ آبی متیلن از جمله رنگ‌های کاتیونی است که به طور وسیعی در صنایع نساجی، جهت رنگ‌رزی پارچه‌های پشمی، کتان و ابریشمی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۶ و ۱]. با توجه به مقادیر بالای مصرف آب در صنایع نساجی و به تبع آن تولید مقدار قابل توجهی پساب‌های حاوی رنگ‌های مختلف، لزوم تصفیه چنین آلاینده‌هایی امری اجتناب ناپذیر است. برای حذف آلاینده‌های رنگی از روش‌های متفاوتی استفاده شده است که از آن جمله می‌توان به روش‌های فیلتراسیون غشائی، اکسیداسیون پیشرفته، انعقاد و ته‌نشینی، بیولوژیکی و جذب سطحی اشاره کرد [۷ و ۱۱]. در بین روش‌های مختلف، انتخاب فناوری‌های ساده و کم‌هزینه که ضمن بالا بودن کارائی، پیاده‌سازی آن‌ها در مقیاس صنعتی نیز امکان‌پذیر باشد حائز اهمیت است که در این میان، فرآیند جذب سطحی با توجه به عملکرد ساده، راندمان بالا، هزینه پایین و قابلیت حذف گستره وسیعی از ترکیبات شیمیایی، به عنوان یک روش اقتصادی و کارآمد محسوب می‌شود [۱۴ و ۱۲].

به همین دلیل در تحقیق حاضر در نظر است جذب سطحی رنگ آبی متیلن بر روی نانو ذرات تیتانیم دی‌اکسید عامل دار با در نظر گرفتن پارامترهای مؤثر بر این فرآیند مورد مطالعه قرار گیرد.

بخش تجربی

مواد

نانو ذرات تیتانیم دی‌اکسید (P 25) با متوسط اندازه ذرات کمتر از ۲۱ nm، مساحت سطح ویژه $50-15 \text{ m}^2/\text{g}$ و خلوص ۹۹/۵٪ از شرکت Degussa آلمان خریداری شد. ترکیب آبی متیلن (MB) با فرمول شیمیایی $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}$ و وزن مولکولی $319/85 \text{ g/mol}$ و نیز سالیسیلیک اسید با خلوص ۹۹٪ از شرکت Merck آلمان تهیه شد.

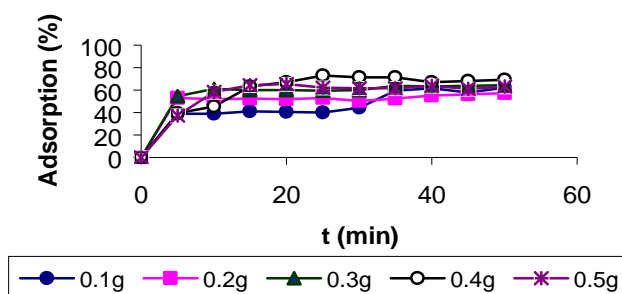
روش کار

جهت دستیابی به داده‌های تعادلی، آزمایشات جذب سطحی آبی متیلن بر روی Nano-TiO₂ عامل‌دار به روش ناپیوسته انجام شد. تغییرات غلظت آبی متیلن در طول زمان نسبت به پارامترهای مختلف نظیر دوز جاذب (۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴ و ۰/۵ گرم)، pH آغازی (۳، ۷ و ۱۰) و غلظت اولیه رنگ (۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰ میلی‌گرم در لیتر) مورد ارزیابی قرار گرفت. محلول مادر از انحلال مقدار مناسبی از ترکیب آبی متیلن در آب مقطر تهیه شد و سپس با استفاده از آب مقطر، محلول‌هایی با غلظت مورد نظر بدست آمد. جهت تنظیم pH محلول‌ها از HCl و NaOH ۰/۱ نرمال (مرکز) استفاده شد. فرآیند جذب سطحی، با افزودن مقدار مناسبی از Nano-TiO₂ عامل‌دار در ۲۵۰ میلی‌لیتر از محلول آبی متیلن با غلظت، pH و دمای معین دنبال شد و مخلوط حاصل به کمک همزن مغناطیسی هم زده شد. در طول فرآیند و در فواصل زمانی معین نمونه برداری از ظرف انجام شد و به کمک دستگاه سانتریفوژ (مدل CE.148 شرکت شیمی فان)، نمونه‌ها صاف شدند و سپس برای اطمینان از عاری شدن کامل محلول از نانو ذرات تیتانیم دی‌اکسید عامل‌دار، نمونه‌های سانتریفوژ شده از میکروفیلتر (با قطر منافذ ۲۲ میکرومتر) نیز عبور داده شدند. با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر (UV-Vis مدل DR 5000 شرکت HACH)، مقدار جذب محلول صاف شده در طول موج ماکزیمم ترکیب آبی متیلن ($\lambda_{\text{max}} = 660 \text{ nm}$) تعیین و غلظت آن با استفاده از نمودار کالیبراسیون محاسبه شد. برای تعیین

روی سطح جذب انتخاب شد. در واقع در لحظات اولیه، تعداد جایگاه‌های در دسترس Nano-TiO₂ عامل دار شده جهت جذب ذرات رنگ بر روی آن‌ها بسیار زیاد بوده، اما به تدریج و با گذشت زمان، مکان‌های جذب سطحی اشباع شده و سرعت جذب توسط پدیده انتقال از جایگاه‌های بیرونی به درونی نانو ذرات کنترل می‌شود.

اثر دوز جاذب

به منظور بررسی اثر دوز جاذب در جذب سطحی رنگ آبی متیلن، آزمایشات در حضور مقادیر مختلفی از Nano-TiO₂ عامل دار (۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴ و ۰/۵ گرم) انجام شد که نتایج حاصل در شکل (۲) نشان داده شده است.



شکل (۲) اثر دوز Nano-TiO₂ عامل دار در میزان جذب سطحی آبی متیلن

$$([MB]_0=10 \text{ mg/L}; \text{pH}=6; T=25^\circ\text{C})$$

با توجه به شکل (۲) مشاهده می‌شود که در لحظات ابتدایی با افزایش دوز Nano-TiO₂ عامل دار، افزایش جزئی در میزان جذب سطحی آبی متیلن حاصل می‌شود ولی با گذشت زمان و رسیدن به لحظه تعادل، راندمان جذب سطحی به ازای مقادیر مختلف جاذب تقریباً یکسان خواهد بود. ولی به هر حال از مقایسه میزان درصد جذب سطحی در لحظه تعادل (۵۰ دقیقه) ملاحظه می‌شود که مناسب‌ترین دوز جاذب برابر ۰/۴ گرم می‌باشد و لذا در بقیه آزمایشات از همین مقدار جاذب استفاده شد.

درصد آبی متیلن جذب شده یعنی (Adsorption (%)) از رابطه (۱-۱) استفاده شد:

(۱-۱)

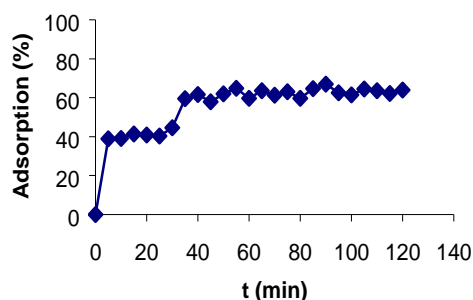
$$\text{Adsorption (\%)} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100$$

در این رابطه C_0 و C_t به ترتیب، غلظت اولیه و غلظت محلول در لحظات مختلف (mg/L) می‌باشد.

نتایج و بحث

اثر مدت زمان تماس

برای بررسی اثر مدت زمان تماس در فرآیند جذب سطحی رنگ آبی متیلن از محلول‌های آبی بر روی نانو ذرات تیتانیم دی اکسید عامل دار، ۰/۱ g از Nano-TiO₂ عامل دار شده به ۲۵۰ mL از محلول آبی متیلن با غلظت ۱۰ mg/L و pH ۶ در دمای ۲۵ °C اضافه شد. مخلوط حاصل به مدت ۱۲۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی هم زده شد و در فواصل زمانی ۵ دقیقه نمونه برداری از آن انجام گرفت که نتایج حاصل در شکل (۱) ارائه شده است.

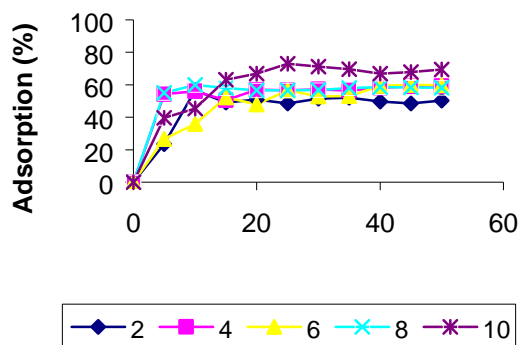


شکل (۱) اثر مدت زمان تماس در میزان جذب سطحی آبی متیلن
 $([MB]_0=10 \text{ mg/L}; [Nano-TiO_2]=0.1 \text{ g}/250 \text{ mL}; \text{pH}=6; T=25^\circ\text{C})$

از شکل (۱) مشاهده می‌شود که جذب سطحی رنگ آبی متیلن توسط نانو ذرات تیتانیم دی اکسید عامل دار در ۵۰ دقیقه نخست چشمگیر بوده و بعد از آن تغییر قابل ملاحظه-ای در راندمان جذب سطحی رخ نمی‌دهد؛ لذا زمان ۵۰ دقیقه به عنوان لحظه تعادل در آزمایشات جذب رنگ بر

اثر مقدار pH

از جمله عوامل مؤثر بر فرآیندهای جذب سطحی اثر pH محلول می‌باشد. لذا به منظور بررسی اثر pH محلول در میزان حذف رنگ، محلول‌هایی با pH برابر ۳، ۷ و ۱۰ با هیدروکلریک اسید و سدیم هیدروکسید و به کمک دستگاه pH متر تهیه شد. در این مرحله، pH محلول به عنوان تنها متغیر آزمایش بوده و آزمایشات با ثابت در نظر گرفتن سایر پارامترها (۲۵۰ mL محلول آبی متیلن با غلظت ۱۰ mg/L، ۰/۴ g Nano-TiO₂ عامل دار و دمای ۲۵ °C) انجام شد (شکل ۳).

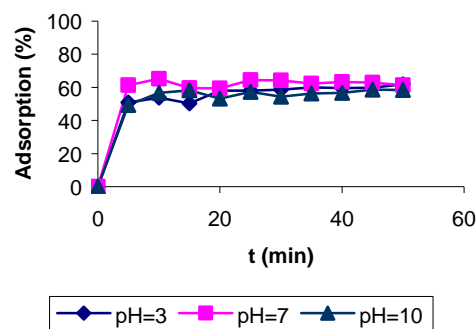


شکل (۴) اثر غلظت اولیه آبی متیلن در جذب سطحی آن
(Nano-TiO₂)=۰/۴ g/۲۵۰ mL; pH=۶; T= ۲۵°C

مطابق شکل (۴) با افزایش غلظت اولیه رنگ، میزان جذب سطحی آن بر روی جاذب رفته رفته افزایش می‌یابد. در واقع افزایش غلظت اولیه جذب شونده موجب افزایش برهم کنش‌های جاذب-جذب شونده می‌شود که این خود دلیلی بر افزایش میزان جذب سطحی با افزایش غلظت اولیه جذب شونده است.

نتیجه گیری

در مطالعه حاضر، قابلیت استفاده از نانو ذرات تیتانیم دی‌اکسید عامل دار شده با سالیسیلیک اسید در فرآیند جذب سطحی ترکیب آبی متیلن، به عنوان یکی از پساب‌های صنایع رنگ سازی و نساجی که حضور آن در پساب‌های خروجی از چنین صنایعی غیرقابل اجتناب است، مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفته است. تلاش برای بدست آوردن شرایط بهینه و مناسب جهت جذب سطحی این رنگ کاتیونی بر روی Nano-TiO₂ عامل دار انجام شد. نتایج نشان داد که زمان ۵۰ دقیقه به عنوان لحظه تعادل در آزمایشات جذب رنگ بر روی سطح جاذب می‌باشد. بررسی اثر مقدار جاذب نیز نشان داد که در لحظات ابتدایی با افزایش دوز Nano-TiO₂ عامل دار، افزایش جزئی در میزان جذب سطحی آبی متیلن حاصل می‌شود ولی با گذشت زمان و رسیدن به لحظه تعادل، راندمان جذب سطحی به ازای مقادیر مختلف جاذب تقریباً یکسان خواهد بود. از بررسی اثر pH در فرآیند جذب سطحی معلوم شد که pHهای خنثی، بهتر



شکل (۳) اثر pH در جذب سطحی آبی متیلن
([MO]₀)=۱۰ mg/L; [Nano-TiO₂]=۰/۴ g/۲۵۰ mL; T= ۲۵°C

با توجه به شکل (۳) ملاحظه می‌شود که راندمان جذب سطحی رنگ آبی متیلن توسط Nano-TiO₂ عامل دار در pHهای خنثی، قدری بیشتر از محیط‌های اسیدی و قلیایی می‌باشد که دلیل این امر را به برهم کنش‌های الکترواستاتیکی بین سطح جاذب و ذرات جذب شونده می‌توان نسبت داد.

اثر غلظت اولیه رنگ

به منظور بررسی اثر غلظت اولیه آبی متیلن در جذب سطحی آن بر روی نانو ذرات تیتانیم دی‌اکسید عامل دار، این مرحله از آزمایشات در پنج غلظت مختلف از محلول آبی متیلن (۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰ میلی‌گرم در لیتر) انجام شد. به طوری که ۰/۴ گرم از پودر Nano-TiO₂ عامل دار به ۲۵۰ میلی‌لیتر از محلول آبی متیلن با غلظت معلوم، در pH=۶ و ۲۵ درجه سانتی‌گراد افزوده شد و نتایج حاصل مورد ارزیابی قرار گرفت.

جذب سطحی آن بر روی جاذب رفته رفته افزایش می‌یابد.

از محیط‌های اسیدی و قلیایی می‌باشد. همچنین مطالعه تأثیر غلظت اولیه نشان داد که با افزایش غلظت اولیه رنگ، میزان

منابع

- [8]. Salehi, M., Hashemipour, H., Mirzaee, M., 2012, Experimental Study of Influencing Factors and Kinetics in Catalytic Removal of Methylene Blue with TiO₂ Nanopowder, American Journal of Environmental Engineering, 2(1): 1-7.
- [9]. Pauline, D., Johnson, G., Girinathannair, P., Kurt, N., Ohlinger, Ritchie, S., Teuber, L., Kirby, J., Enhanced Removal of Heavy Metals in Primary Treatment Using Coagulation and Flocculation, Water Environment Research, Volume 80, Number 5.
- [10]. Ghangrekar, M.M., Shinde, V.B., 2006, Wastewater Treatment in Microbial Fuel Cell and Electricity Generation: A Sustainable Approach, Paper presented in the 12th international sustainable development research conference. April 6-8, Hong Kong
- [11]. Bhattacharyya, K.G., Sharma, A., 2005, Kinetics and thermodynamics of Methylene blue adsorption on Neem (Azadirachta Indica) leaf powder, Dyes and Pigments, vol. 65, pp 51-59.
- [12]. Turku, I., 2010, Adsorptive removal of harmful organic compound from aqueous solutions. Lappeenranta University of Technology, Finland, 15.
- [13]. Janus, M., Kusiak, E., Morawski, A.W., 2009, Carbon Modified TiO₂ Photocatalyst with Enhanced Adsorptivity for Dyes from Water, Catal Lett, Vol.131, pp 506-511.
- [14]. Belessia, V., Romanosa, G., Boukosa, N., Lambropoulou, D., Trapalis, C., 2009, Removal of Reactive Red 195 from aqueous solutions by adsorption on the surface of TiO₂ nanoparticles, Journal of Hazardous Materials, vol 170, pp 836-844.
- [1]. Gunther, F.C., Hearne, N., Cotruve, J.A., 1999, Providing Safe Drinking Water In Small System, Technology, Operation And Economics, New York, CRC Press, pp 247-249.
- [2]. Elizabeth, B., Allen, D., 1993, Photocatalytic Oxidation in Aqueous Titanium Dioxide Suspensions: the Influence of Dissolved Transition metals, J. Photochem. Photobiol., vol. 70, pp.273-283.
- [3]. Ralph, M., 1991, Photocatalytic Degradation of Coloured Organics in Water Using Supported Catalysis TiO₂ on Sand, Wat. Res., vol 25(10), pp. 1169-1176.
- [4]. Ralph, M., 1992, Photocatalytic oxidation of Organic contaminants in Water: An Aid to Environmental Preservation, Pure & Appl. Chem., vol 64(9), 1285-1290.
- [5]. Kharub, M., 2012, Use Of Various Technologies, Methods And Adsorbents For The Removal Of Dye, Journal of Environmental Research And Development, Vol. 6 No. 3A.
- [6]. Kyung-Jun, H., Jae-Wook, L., Wang-Geun, Sh., Hee Dong, J., Se-Il, L., Seung-Joon, Y., 2012, Adsorption and photocatalysis of nanocrystalline TiO₂ particles prepared by sol-gel method for methylene blue degradation, Advanced Powder Technology, 23, 414-418.
- [7]. Zendehtdel, M., Barati, A., Alikhani, H., Hekmat, A., 2010, Removal Of Methylene Blue Dye From Wastewater By Adsorption Onto Semi-Inpenetrating Polymer Network Hydrogels Composed Of Acrylamide And Acrylic Acid Copolymer And Polyvinyl Alcohol, Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng., Vol. 7, No. 5, pp. 423-428.