

بررسی رفتار جذب سطحی رنگزای قرمز بازی ۴۶ با نانو لوله کربنی چنددیواره عامل دار

فرشید شوشتریان^۱، سید محمدرضا علوی مقدم^{۲*} و الهه کوثری^۳

چکیده

هدف اصلی در این مقاله، مطالعه حذف رنگزای قرمز بازی ۴۶ از محلول آبی با استفاده از جاذب نانولوله کربنی چنددیواره عامل دار (کربوکسیل) است. در این زمینه، اثر پارامترهای زمان تماس، pH، غلظت جاذب و غلظت اولیه رنگزا از طریق آزمایش‌های کلاسیک جذب بررسی شد. براساس نتایج به دست آمده، شرایط بهینه عملکرد در زمان تعادل جذب ۸۰ دقیقه، pH بهینه جذب ۹، غلظت جاذب بهینه ۰/۰۵ گرم بر لیتر و غلظت اولیه رنگزا ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر به دست آمد. بیشترین ظرفیت جاذب منتخب برای جذب رنگزای قرمز بازی ۴۶، ۲۶۵ میلی گرم بر هر گرم جاذب با درصد حذف قابل قبول (۹۵٪) به دست آمد. برای فرایند جذب، مدل ایزوترم فروندلیچ ($R^2=0/9533$ و $RMSE=2/33$) در مقایسه با سایر مدل‌های ایزوترم نتایج بهتری نشان داد. همچنین نتایج بررسی‌ها نشان‌دهنده این است که سینتیک جذب با مدل سینتیکی مرتبه شبه‌دوم ($R^2=0/9260$ و $RMSE=2/23$) هماهنگی دارد.

واژه‌های کلیدی: ایزوترم، جاذب پایه کربنی، رنگزای صنعتی، سینتیک، نانو جاذب‌ها.

ارجاع: شوشتریان ف.، علوی مقدم س. م.، و کوثری ا. ۱۳۹۶. بررسی رفتار جذب سطحی رنگزای قرمز بازی ۴۶ با نانو لوله کربنی چنددیواره عامل دار. مجله پژوهش آب ایران. ۲۷: ۲۳-۳۱.

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی عمران و محیط‌زیست، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران.

۲- استاد، دانشکده مهندسی عمران و محیط‌زیست، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران.

۳- دانشیار گروه مستقل شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران.

* نویسنده مسئول: alavim@yahoo.com

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۸/۲۰

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۶/۰۳

مقدمه

کوچک دارای توانایی قابل توجه برای استفاده به عنوان جاذب در حذف آلاینده‌های آلی و معدنی هستند (کریمی فرد و علوی مقدم، ۲۰۱۶ و ونگ و همکاران، ۲۰۱۲). مطابق با تعداد لایه‌های موجود، نانولوله‌های کربنی به دو دسته کلی نانولوله‌های کربنی تک دیواره^۴ و نانولوله‌های کربنی چند دیواره^۵ تقسیم‌بندی می‌شوند (چن و همکاران، ۲۰۰۹ و گنگ و همکاران، ۲۰۰۹).

به منظور حذف رنگزای BR46 تاکنون از جاذب‌های زیادی استفاده شده (مرادی، ۲۰۱۳؛ دنیز و کارامن، ۲۰۱۱؛ دنیز و سایگیدگر، ۲۰۱۱؛ دنیز و سایگیدگر، ۲۰۱۰؛ بنانی کریم و همکاران، ۲۰۰۹ و اولگون و عطار، ۲۰۰۹) که از میان آن‌ها، تنها در یک مورد (مرادی، ۲۰۱۳) با استفاده از نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره و نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره عامل‌دار^۶ روی جذب این رنگزا پژوهش انجام داده است. باتوجه به این که تاکنون روی جذب رنگزای BR46 با استفاده از نانولوله‌های کربنی چنددیواره عامل‌دار پژوهشی انجام نشده است و همچنین براساس اطلاعات موجود، کمتر به مقایسه بین این نانوجاذب‌ها با سایر جاذب‌ها برای جذب رنگزای مذکور پرداخته شده؛ لذا در این پژوهش، بررسی کاملی روی این موارد انجام شده است.

هدف از انجام این پژوهش، حذف رنگزای قرمز بازی ۴۶ از محیط‌های آبی با نانولوله‌های چند دیواره کربنی عامل‌دار (کربوکسیل)^۷ است. در این پژوهش، تأثیر متغیرهای مختلفی مانند زمان تماس^۸، pH محلول، غلظت جاذب^۹ و غلظت اولیه رنگزا^{۱۰} ارزیابی شده است. در ادامه ایزوترمها^{۱۱} و سینتیک‌های^{۱۲} جذب نیز در این پژوهش بررسی شده است.

مواد و روش‌ها

نانولوله کربنی مورد استفاده در این پژوهش از نوع نانولوله کربنی چند دیواره عامل‌دار (کربوکسیل) است. این نانولوله کربنی، از شرکت نوترینو (تهران) خریداری شده است.

رنگ‌زاهای^۱ به طور گسترده در صنایع مختلفی مانند نساجی، کاغذ، چرم، چاپ و لوازم آرایشی استفاده می‌شوند (تونک و همکاران، ۲۰۰۹). سالانه بیش از ۷۰ هزار تن رنگزا را صنایع مرتبط تولید می‌کنند (کرینی، ۲۰۰۶ و تانگامانی و همکاران، ۲۰۰۷). پژوهش‌گران بر این باورند که در این صنایع، حدود ۱۰ الی ۱۵٪ این مقدار به فاضلاب تخلیه می‌شود (وفوموجا و هو، ۲۰۰۷ و تن و همکاران، ۲۰۱۵). تخلیه فاضلاب‌های حاوی رنگزا به دلیل سمی بودن بالای این فاضلاب‌ها و تجمع احتمالی در محیط زیست، مشکلات جدی پدید می‌آورد (یاو و همکاران، ۲۰۱۰ و میشر و همکاران، ۲۰۱۰). یکی از رنگ‌زاهای پرکاربرد، رنگزای قرمز بازی ۴۶ (BR46) است که از آن در صنایع نساجی، کاغذ و چاپ استفاده می‌شود. بنابراین ضروری است فاضلاب‌های دارای این رنگزا قبل از تخلیه به محیط با یک روش مناسب تصفیه شوند.

روش‌های مختلفی برای حذف رنگ‌زاهای فاضلاب وجود دارد که یکی از مؤثرترین آن‌ها، روش جذب سطحی است (تن و همکاران، ۲۰۱۵). روش جذب سطحی، به دلیل کم بودن هزینه‌های اولیه، سادگی طراحی، عملکرد آسان و حساس نبودن به مواد سمی، یک فرآیند مؤثر برای تصفیه فاضلاب‌های دارای رنگزا محسوب می‌شود (سعد و همکاران، ۲۰۰۷). کارایی جاذب‌های متعددی از قبیل کربن فعال با منشأ پسماند انار (ردایی و همکاران، ۱۳۹۳)، خاکستر لجن چوب و کاغذ (عزیزی و همکاران، ۲۰۱۲)، ضایعات چوب (عزیزی و همکاران، ۲۰۱۱)، نانو گرافن (سانگ و همکاران، ۲۰۱۵)، پوست نارگیل (ویرا و همکاران، ۲۰۱۱)، رس (ایرایس و همکاران، ۲۰۱۱) و کیتوزان (مؤمن‌زاده و همکاران، ۲۰۱۱) برای حذف رنگ‌زاهای فاضلاب مورد آزمایش قرار گرفته است.

پایین بودن ظرفیت جذب در مقابل آلاینده‌های مختلف از جمله رنگ‌زاهای، باعث ادامه پژوهش‌های دانشمندان برای دستیابی به جاذب‌های جدید با ظرفیت جذب مطلوب شده است. نانولوله‌های کربنی^۳ (CNTs) به علت دارا بودن سطح ویژه بالا، ساختار متخلخل/ لایه‌ای و اندازه بسیار

4- Single-Walled Carbon Nanotubes (SWCNT)

5- Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNT)

6- Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes (SWCNT-COOH)

7- MWCNT-COOH

8- Contact Time

9- Adsorbent Dose

10- Initial Dye Concentration

11- Isotherm

12- Kinetics

1- Dyes

2- Basic Red 46

3- Carbon Nanotubes

حذف BR46 و ظرفیت جذب MWCNT-COOH به ازای واحد جرم جاذب‌ها از روابط (۱) و (۲) محاسبه شد:

$$R (\%) = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_f)V}{W} \quad (2)$$

که در آن R درصد حذف رنگ‌زا؛ C_0 و C_f غلظت اولیه و ثانویه رنگ‌زا بر حسب میلی‌گرم بر لیتر؛ V حجم محلول بر حسب لیتر؛ W وزن جاذب بر حسب گرم و q_e مقدار رنگ‌زای جذب شده به ازای یک گرم از جاذب انتخاب شده بر حسب میلی‌گرم بر گرم است. همچنین آنالیز بررسی سطح معنی‌داری داده‌های جذب ($p < 0.05$) با ۹۵٪ سطح اطمینان، با استفاده از نرم‌افزار SPSS انجام شد.

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. در این پژوهش از سه مدل ایزوترم لانگمیر^۵، فروندلیچ^۶ و تمپکین^۷ استفاده شد که معادلات آن در جدول ۱ آورده شده است. مطالعات ایزوترم در این پژوهش با غلظت جاذب برابر ۰/۰۵ تا ۰/۳۵ گرم بر لیتر در pH برابر ۹ و غلظت اولیه رنگ‌زای ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر انجام شد. همچنین در ادامه انحراف جذر میانگین مربعات داده‌ها (RMSE) نیز که تفاوت میان مقدار پیش‌بینی شده و مقدار واقعی است، براساس رابطه (۳) انجام شده است.

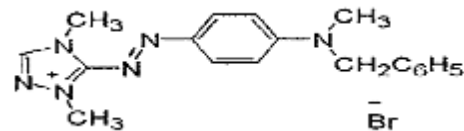
$$RMSE = \left(\frac{1}{n} \sum (q_p - q_o)^2 \right)^{0.5} \quad (3)$$

که در آن q_p برابر مقدار پیش‌بینی شده مقدار رنگ‌زای جذب شده به ازای واحد جرم جاذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم و q_o برابر مقدار تجربی مقدار رنگ‌زای جذب شده به ازای واحد جرم جاذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم است.

جدول ۱- معادلات ایزوترم جذب (ردایی و همکاران، ۱۳۹۳)

ایزوترم	معادله ایزوترم
لانگمیر	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L Q_m} + \frac{C_e}{Q_m}$
فروندلیچ	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$
تمپکین	$q_e = B_1 \ln K_T + B_1 \ln C_e$

مشخصات این جاذب عبارتند از: قطر خارجی برابر ۱۰-۲۰ نانومتر، قطر داخلی برابر ۵-۱۰ نانومتر، حداکثر طول برابر ۳۰ میکرومتر، درصد وزنی عامل کربوکسیل برابر ۲٪، خلوص بیشتر از ۹۵٪، درصد وزنی دوده کمتر از ۱/۵٪ و سطح ویژه برابر ۲۰۰ مترمربع بر گرم. رنگ‌زای مورد استفاده از نوع قرمز بازی ۴۶ است که از شرکت الوان ثابت (تهران) تهیه شده است. مشخصات این رنگ‌زا عبارتند از: فرمول شیمیایی = $C_{18}H_{21}BrN_6$ ، طول موج ماکزیمم = ۵۳۰ نانومتر، نوع = بازی و تعداد گروه آزو = ۱. همچنین ساختار شیمیایی آن در شکل ۱ ارائه و از رنگ‌زای استفاده شده در آزمایش‌ها بدون هیچگونه پالایشی استفاده شده است.



شکل ۱- ساختار شیمیایی رنگ‌زای قرمز بازی ۴۶

به منظور تهیه محلول‌های دارای رنگ‌زا با غلظت‌های مختلف، ابتدا محلول رنگ‌زای اصلی با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر با حل شدن یک گرم رنگ‌زا در یک لیتر آب مقطر دوبار تقطیر شده تهیه و سپس برای رسیدن به غلظت‌های مورد نظر، محلول اصلی رنگ‌زا با استفاده از آب مقطر دوبار تقطیر، رقیق شد. برای آزمایش‌های جذب، ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول رنگ‌زا با غلظت‌های مختلف و غلظت‌های جاذب متفاوت، در ارلن‌های ۲۵۰ میلی‌لیتری ریخته شده و سپس برای پخش مناسب نانو جاذب‌ها، ارلن‌های دارای محلول رنگ‌زا به مدت ۲ دقیقه درون دستگاه اولتراسونیک^۱ (مدل SW1H) قرار گرفتند و سرانجام برای تکمیل فرایند جذب، روی شیکر^۲ استاندارد با سرعت چرخش ۱۵۰ دور بر دقیقه قرار گرفتند.

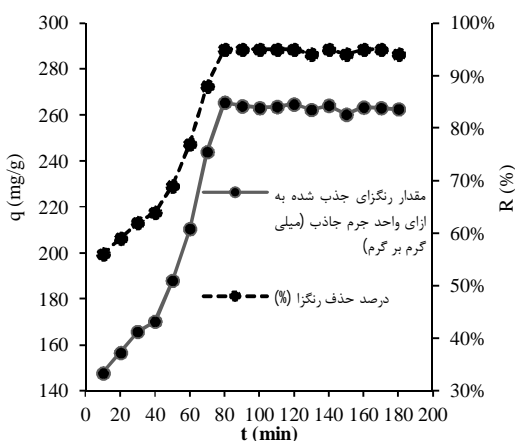
برای رفع کدورت ناشی از مواد معلق موجود در نمونه‌های نهایی، این نمونه‌ها در دستگاه سانتریفیوژ^۳ (مدل EBA21) با سرعت ۶۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه قرار گرفتند. غلظت BR46 پیش و پس از فرایند جذب با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر^۴ (شرکت Hach آمریکا، مدل DR4000) اندازه‌گیری شد. تمامی آزمایش‌های جذب در دمای اتاق (۲۵ درجه سانتی‌گراد) انجام گرفت. درصد

5- Langmuir
6- Freundlich
7- Tempinkin

1- Ultrasonic
2- Shaker
3- Centrifuge
4- Spectrophotometer

غلظت جاذب و غلظت اولیه رنگزا بر فرایند جذب رنگزای قرمز بازی ۴۶ با نانولوله‌های کربنی چنددیواره عامل‌دار بررسی شده است. در ادامه، ظرفیت جذب منتخب این پژوهش برای جذب رنگزای BR46 با سایر جاذب‌های استفاده شده برای جذب این رنگزا مقایسه می‌شود.

زمان تماس رنگزای BR46 و جاذب منتخب مهم‌ترین عاملی است که بر فرایند جذب تأثیر می‌گذارد. در این بخش pH محلول (pH=۹)، غلظت جاذب (۰/۰۵ گرم بر لیتر) و غلظت ابتدایی رنگزا در محلول (۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر) انتخاب شدند. شکل ۲ نمودار تغییرات جذب رنگزای BR46 را با زمان (بین ۱۰ تا ۱۸۰ دقیقه) نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود، زمان تماس بهینه (حداکثر) جذب برای جاذب MWCNT-COOH و رنگزای BR46، ۸۰ دقیقه است.



شکل ۲- اثر زمان تماس بر مقدار جذب رنگزای BR46 توسط MWCNT-COOH (تحت شرایط: pH=۹، غلظت جاذب=۰/۰۵ گرم بر لیتر، غلظت رنگزا=۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر)

با توجه به شکل، ظرفیت جذب رنگزای BR46 با مدت زمان ۸۰ دقیقه توسط MWCNT-COOH برابر ۲۶۵ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. این در حالی است که در پژوهش مرادی (۲۰۱۳) ظرفیت جذب جاذب‌های SWCNT و MWCNT-COOH برای جذب رنگزای BR46 در زمان تماس ۱۰۰ دقیقه به ترتیب برابر ۱۰۰ و ۱۴۰ میلی‌گرم بر گرم به دست آمده که به مراتب دارای زمان تماس بهینه بیشتر و ظرفیت جذب کمتر است. سطح معنی‌داری داده‌ها نیز با نرم‌افزار SPSS ($P_q=7/1 \times 10^{-6}$) و $P_R=6/45 \times 10^{-6}$ مورد تأیید قرار گرفت.

که در روابط بالا q_e = مقدار ماده جذب شونده به ازای ماده جاذب در حالت تعادل ($mg \cdot g^{-1}$)، C_e = غلظت تعادلی ماده جذب شونده ($mg \cdot L^{-1}$)، K_L = ثابت لانگمیر ($L \cdot mg^{-1}$)، Q_m حداکثر ظرفیت جذب ($mg \cdot g^{-1}$)، K_F ظرفیت جذب ($L \cdot mg^{-1}$)، n شدت جذب، K_T = ثابت تعادل ($L \cdot mg^{-1}$) و B_I گرمای جذب است.

برای تهیه اطلاعاتی در مورد عوامل مؤثر بر سرعت واکنش، ارزیابی سینتیک ضروری است. سه مدل سینتیکی که به طور گسترده در منابع برای فرایندهای جذب به کار برده می‌شوند شامل مدل‌های سینتیک مرتبه شبه‌اول، مرتبه شبه‌دوم و معادله الوویچ هستند (هو و مک‌کی، ۱۹۹۹). در این پژوهش از سه مدل سینتیک یاد شده استفاده شده که معادلات آن‌ها در جدول ۲ ارائه شده است. برای تعیین معادله سینتیک این مطالعه، آزمایش‌های جذب برای زمان تماس مختلف تا رسیدن به زمان تعادل ۸۰ دقیقه با غلظت اولیه رنگزای ثابت ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، میزان ثابت غلظت جاذب ۰/۰۵ گرم بر لیتر و pH اولیه ۹ انجام شد. در این مطالعه نیز مانند قبل RMSE اندازه‌گیری شده است.

جدول ۲- معادلات سینتیک جذب (ردایی و همکاران، ۱۳۹۳)

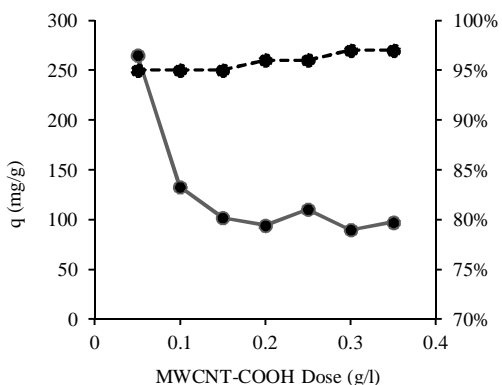
معادله سینتیک	سینتیک
$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_1}{2.303} \cdot t$	معادله مرتبه شبه‌اول
$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t$	معادله مرتبه شبه‌دوم
$q_t = a + b \ln(t)$	الوویچ

که در آن q_t مقدار ماده جذب شونده به ازای ماده جاذب در زمان t ($mg \cdot g^{-1}$)، K_1 ثابت سرعت مرتبه شبه‌اول ($1 \cdot min^{-1}$)، K_2 ثابت سرعت مرتبه شبه‌دوم ($g/mg \cdot min$)، a, b ثابت‌های الوویچ هستند.

نتایج و بحث

پارامترهای مؤثر زیادی همچون زمان تماس رنگزا با جاذب، pH محلول، غلظت جاذب، غلظت رنگزا، دما، حجم محلول و سرعت اختلاط محلول بر فرایند جذب رنگزا توسط جاذب تأثیر می‌گذارند. در این بخش با ثابت نگاه‌داشتن دما، حجم محلول و سرعت اختلاط محلول، تأثیر پارامترهای زمان تماس رنگزا با جاذب، pH محلول،

در این مرحله برای بررسی اثر غلظت جاذب بر فرایند جذب رنگزای BR46 توسط MWCNT-COOH، مقادیر مختلفی از جاذب در محدوده ۰/۰۵ تا ۰/۳۵ گرم بر لیتر در شرایط pH=۹، زمان تماس ۸۰ دقیقه (براساس مراحل قبل) و غلظت اولیه رنگزا به مقدار ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر آزمایش شد. تأثیر غلظت جاذب MWCNT-COOH بر ظرفیت جذب رنگزای BR46 در شکل ۴ نشان داده شده است.



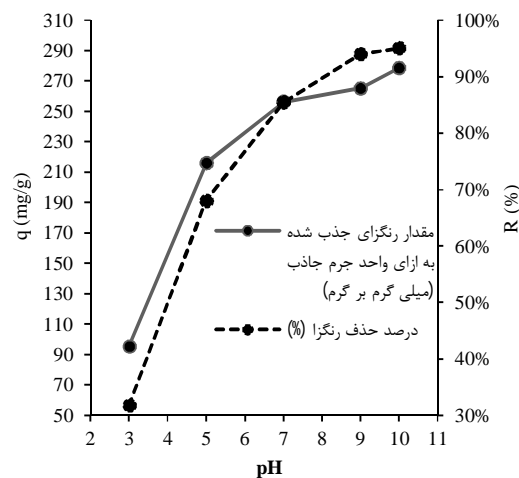
مقدار رنگزای جذب شده به ازای واحد جرم جاذب (میلی گرم بر گرم)
 درصد حذف رنگزا (%)

شکل ۴- اثر غلظت جاذب بر مقدار جذب رنگزای BR46 توسط MWCNT-COOH (در شرایط: pH=۹، زمان تماس=۸۰ دقیقه، غلظت رنگزا=۱۵۰ میلی گرم بر لیتر)

با توجه به شکل ۴، کاهش مقدار رنگزای جذب شده به ازای واحد جرم جاذب از مقدار ۲۶۵ میلی گرم بر گرم به ۹۷ میلی گرم بر گرم با افزایش غلظت جاذب از مقدار ۰/۰۵ گرم بر لیتر تا ۰/۳۵ گرم بر لیتر قابل مشاهده است. این پدیده به علت ایجاد تعداد زیادی از مراکز جذب غیراشباع در سطح جاذب است که مشابه این پدیده را پژوهشگران دیگر (دنیز و کارامن، ۲۰۱۱) برای جذب رنگزای BR46 توسط برگ درختان کاج نیز مشاهده کرده‌اند؛ بنابراین (با توجه به افزایش کم درصد حذف رنگزا با افزایش غلظت جاذب در محدوده بیان شده) مقدار بهینه غلظت جاذب برای جذب رنگزای BR46 به وسیله جاذب MWCNT-COOH مقدار ۰/۰۵ گرم بر لیتر انتخاب شد. سطح معنی داری داده‌ها نیز در این بخش بررسی شد ($p_R=0/014$ و $p_q=0/0493$).

غلظت ابتدایی رنگزای BR46 عامل مهم دیگری است که می‌تواند بر فرایند جذب رنگزا تأثیرگذار باشد. تأثیر

pH محلول یک پارامتر مهم تأثیرگذار دیگر در جذب مولکول‌های رنگزا است. در این مرحله، برای تعیین تأثیر pH بهینه، میزان ۰/۰۵ گرم بر لیتر MWCNT-COOH به محلول‌های حاوی رنگزا با غلظت اولیه رنگزا ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر در محدوده pHهای مختلف ۳ تا ۱۰ افزوده شد و ظرفیت جذب با مدت زمان بهینه تعیین شده در مرحله قبل (۸۰ دقیقه) به دست آمد. نتایج تأثیر میزان pH بر جذب رنگزای BR46 در شکل ۳ قابل مشاهده است. براساس شکل میزان جذب رنگزای BR46 با افزایش pH از مقدار ۳ تا ۱۰، از ۹۵ میلی گرم بر گرم تا ۲۷۹ میلی گرم بر گرم افزایش یافته است. در شرایط بازی، افزایش یون‌های منفی (OH) باعث افزایش جاذبه الکترواستاتیک میان جاذب با بار سطحی منفی (MWCNT-COOH) و رنگزای با بار سطحی مثبت (BR46) می‌شود (مرادی، ۲۰۱۳ و ال-دگر و همکاران، ۲۰۰۸)؛ بنابراین با افزایش pH میزان جذب رنگزای BR46 توسط MWCNT-COOH افزایش می‌یابد.



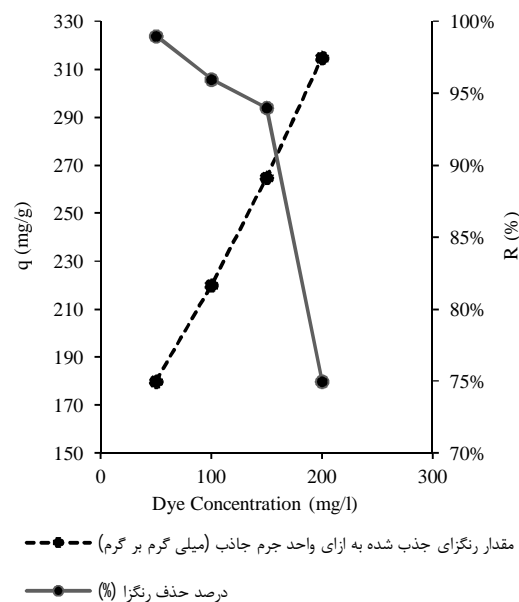
شکل ۳- اثر pH اولیه محلول بر مقدار جذب رنگزای BR46 توسط MWCNT-COOH (در شرایط: زمان تماس=۸۰ دقیقه، غلظت جاذب=۰/۰۵ گرم بر لیتر، غلظت رنگزا=۱۵۰ میلی گرم بر لیتر)

باتوجه به شکل ۳ ظرفیت جذب در pH=۹ با ظرفیت جذب در pH=۱۰ تفاوت زیادی ندارد؛ بنابراین pH=۹ به عنوان pH بهینه برای جذب رنگزای BR46 توسط جاذب MWCNT-COOH در نظر گرفته شد. سطح معنی داری داده‌ها نیز در این بخش بررسی شد ($p_q=0/0398$ و $p_R=0/0357$) که با توجه به کمتر بودن این مقادیر از مقدار ۰/۰۵ معنی داری این داده‌ها مورد تأیید قرار گرفت.

با توجه به شکل ۵، با افزایش غلظت اولیه رنگزا تا ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، بازدهی حذف تقریباً ثابت بوده است و سپس با افزایش غلظت اولیه رنگزا، کاهش بازدهی حذف انجام شده، که دلیل این روند، اشباع شدن سطح فعال جذب است. همچنین میزان q پیوسته افزایش یافته؛ به گونه‌ای که میزان جذب رنگزای BR46 توسط جذب MWCNT-COOH از ۱۸۱ میلی‌گرم بر گرم تا ۳۱۶ میلی‌گرم بر گرم افزایش یافته است. نتایج مشابه توسط عزیزی و همکاران (عزیزی و همکاران، ۲۰۱۰) برای حذف رنگزای راکتیو آبی ۱۹ با استفاده از جذب لجن کاغذ گزارش شده است (عزیزی و همکاران، ۲۰۱۰). در انتها سطح معنی‌داری داده‌ها نیز با نرم‌افزار SPSS بررسی و تأیید شد ($p_R=0/0455$ و $p_q=0/0012$).

در جدول ۳ بیشترین ظرفیت جذب جذب‌های مختلفی که توسط دیگر پژوهش‌گران برای حذف قرمز بازی ۴۶ به کار گرفته شده، نشان داده شده است. همان‌گونه که در جدول مشاهده می‌شود، MWCNT-COOH به کار گرفته شده در این پژوهش دارای ظرفیت جذب ۲۶۵ میلی‌گرم بر گرم است؛ بنابراین ظرفیت جذب قابل توجهی نسبت به تمامی جذب‌های به کار گرفته شده برای این رنگزا دارد.

غلظت اولیه رنگزای BR46 بین غلظت‌های ۵۰ تا ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از این رنگزا برای جذب آن به وسیله جاذب MWCNT-COOH در شرایط بهینه‌ای که پیش از این به دست آمده بود (زمان تماس ۸۰ دقیقه، $pH=9$ و غلظت جاذب برابر با ۰/۰۵ گرم بر لیتر) بررسی شد. نتایج به دست آمده در شکل ۵ آمده است.



شکل ۵- اثر غلظت اولیه رنگزا بر مقدار جذب و درصد حذف رنگزای BR46 توسط MWCNT-COOH (در شرایط: $pH=9$ ، زمان تماس=۸۰ دقیقه، غلظت جاذب=۰/۰۵ گرم بر لیتر)

جدول ۳- مقایسه بیشترین ظرفیت جذب جذب‌های مختلف مورد استفاده برای حذف رنگزای قرمز بازی ۴۶

منبع	q_{opt} (mg.g ⁻¹)	جاذب
مرادی (۲۰۱۳)	۱۴۰	نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره
کاه و همکاران (۲۰۱۳)	۷۸/۲۵	کربن فعال به دست آمده از هسته زیتون وحشی
دنیز و کارامن (۲۰۱۱)	۷۱/۹۴	برگ درخت کاج
دنیز و سایگیدگر (۲۰۱۱)	۴۳/۱	برگ درخت پالونیا
دینز و سایگیدگر (۲۰۱۰)	۳۹/۱۷	گچ
بنانی کریم و همکاران (۲۰۰۹)	۵۴	رس خام مراکش
اولگون و عطر (۲۰۰۹)	۷۴/۷۳	ضایعات صنایع بور
پژوهش حاضر	۲۶۵	نانولوله‌های کربنی چند دیواره عامل‌دار

BR46 توسط MWCNT-COOH انتخاب شد. در ایزوترم فروندلیچ اگر n مابین ۱ تا ۱۰ باشد، فرایند جذب مناسب است. اگر مقدار n نزدیک به ۱ باشد، ناهمگن بودن سطح کم اهمیت‌تر و اگر نزدیک به ۱۰ باشد، مهم‌تر خواهد بود (دنیز و سایگیدگر، ۲۰۱۰). ضریب n به دست آمده از ایزوترم فروندلیچ در این پژوهش برابر با ۲/۶۱۹ به دست

مقادیر R^2 ، RMSE و ثابت‌های مربوط به ایزوترم‌های جذب براساس نتایج به دست آمده از نمودارهای ایزوترم در جدول ۴ نشان داده شده است. بیشترین مقدار R^2 و کمترین مقدار RMSE برای ایزوترم فروندلیچ و برابر با (به ترتیب) ۰/۹۵۳۳ و ۲/۳۳ است. در نتیجه ایزوترم فروندلیچ به عنوان ایزوترم جذب بهینه برای فرایند جذب رنگزای

آمده است که نشان می‌دهد در این پژوهش ناهمگن بودن سطح در فرایند جذب چندان قابل توجه نیست. با توجه به ایزوترم فروندلیچ ظرفیت جذب جاذب MWCNT-COOH برابر ۲۶۷/۵ میلی‌گرم بر گرم است.

جدول ۴- ثابت‌های ایزوترم جذب رنگ‌زای BR46 توسط MWCNT-COOH

نوع ایزوترم	ثابت‌های ایزوترم	R^2	RMSE
لانگمیر	$K_L = 0.013$	۰/۹۴۲۹	۳/۳۶
فروندلیچ	$n=2/619$ و $K_F = 39/48$	۰/۹۵۳۳	۲/۳۳
تمپکین	$B_L=90/78$ و $K_T = 0.013$	۰/۹۱۰۴	۲/۹۶

مرتبه شبه‌دوم به عنوان مدل سینتیک بهینه برای فرایند جذب رنگ‌زای BR46 توسط MWCNT-COOH انتخاب شد. در جدول ۶ نتایج بررسی ایزوترم‌ها و سینتیک‌های جذب رنگ‌زای BR46 با نتایج سایر پژوهشگران بررسی شده است.

مقادیر R^2 ، RMSE و ثابت‌های مربوط به سینتیک جذب براساس نتایج به دست آمده از نمودارهای سینتیک در جدول ۵ نشان داده شده است. از میان معادلات ارائه شده، بیشترین میزان ضریب همبستگی و کمترین مقدار RMSE برای سینتیک معادله مرتبه شبه‌دوم و برابر (به ترتیب) ۰/۹۲۶ و ۲/۲۳ است. در نتیجه سینتیک معادله

جدول ۵- ثابت‌های سینتیک جذب رنگ‌زای BR46 توسط MWCNT-COOH

نوع سینتیک	ثابت‌های سینتیک	R^2	RMSE
معادله مرتبه شبه اول	$K_1 = 0.0246$	۰/۷۵	۳/۷۶
معادله مرتبه شبه دوم	$K_2 = 0.0002$	۰/۹۲۶	۲/۲۳
الوویچ	$a=34/676$ و $b=42/203$	۰/۷۲۶۵	۳/۲۸

جدول ۶- مقایسه نتایج ایزوترم و سینتیک دیگر محققین با پژوهش حاضر

منبع	سینتیک	ایزوترم	جاذب
مرادی (۲۰۱۳)	مرتبه شبه اول	لانگمیر	نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره
دنیز و کارامن (۲۰۱۱)	مرتبه شبه دوم	لانگمیر	برگ درخت کاج
اولگون و عطر (۲۰۰۹)	مرتبه شبه دوم	تمپکین	ضایعات صنایع بور
پژوهش حاضر	مرتبه شبه دوم	فروندلیچ	نانولوله‌های کربنی چند دیواره عامل‌دار

دوم ($R^2=0.926$ و $RMSE=2.23$) مطابقت دارد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش به منظور حذف رنگ‌زای قرمز بازی ۴۶ از جاذب نانولوله کربنی چند دیواره عامل‌دار (کربوکسیل) استفاده شد. با مطالعه اثر پارامترها در روند فرایند، پارامترهای مؤثر به ترتیب برابر زمان تماس ۸۰ دقیقه، pH اولیه ۹، غلظت جاذب ۰/۰۵ گرم بر لیتر و غلظت اولیه رنگ‌زا ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر به دست آمد. همچنین مقایسه بیشترین مقدار q به دست آمده (۲۶۵ میلی‌گرم بر گرم) با دیگر جاذب‌های به کار رفته توسط دیگر پژوهش‌گران بیانگر کارایی بالا و مناسب این جاذب در حذف رنگ‌زا بوده است. بررسی ایزوترم و سینتیک جذب نشان دهنده این است که فرایند فوق با ایزوترم فروندلیچ ($R^2=0.9533$ و $RMSE=2.33$) و سینتیک مرتبه شبه

سیاس‌گزاری

نویسندگان این مقاله از شرکت شهرک‌های صنعتی استان البرز و ستاد ویژه توسعه فناوری نانو به دلیل حمایت مالی از این پژوهش تشکر و قدردانی می‌کنند.

منابع

- ردایی ا. علوی مقدم م. ر. و آرامی م. ۱۳۹۳. بررسی جذب سطحی رنگ‌زای راکتیو آبی ۱۹ توسط کربن فعال با منشأ پسماند انار. مجله علمی پژوهشی آب و فاضلاب اصفهان. ۴: ۲۷-۳۴.
- Al-Degs Y. S. El-Barghouthi M. I. El-Sheikh A. H. and Walker G. M. 2008. Effect of Solution

2016. Enhancing the Adsorption Performance of Carbon Nanotubes with a Multistep Functionalization Method: Optimization of Reactive Blue 19 Removal through Response Surface Methodology. *Process Safety and Environmental Protection*. 99: 20–29.
16. Mishra A. K. Arockiadoss T. and Ramaprabhu S. 2010. Study of Removal of Azo Dye by Functionalized Multi Walled Carbon Nanotubes. *Chemical Engineering Journal*. 162: 1026-1034.
 17. Momenzadeh H. Tehrani-Bagha A. R. Khosravi A. Gharanjig K. and Holmberg K. 2011. Reactive Dye Removal from Wastewater using a Chitosan Nano Dispersion. *Desalination*. 271: 225-230.
 18. Moradi O. 2013. Adsorption Behavior of Basic Red 46 by Single-Walled Carbon Nanotubes Surfaces. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 21: 286-301.
 19. Ofomaja A. E. and Ho Y. S. 2007. Equilibrium Sorption of Anionic Dye from Aqueous Solution by Palm Kernel Fiber as Sorbent. *Dyes and Pigments*. 74: 60-66.
 20. Olgun A. and Atar N. 2009. Equilibrium and Kinetic Adsorption Study of Basic Yellow 28 and Basic Red 46 by a Boron Industry Waste. *Journal of Hazardous Materials*. 161: 148-156.
 21. Saad. S. A. Daud S. Kasim F. H. and Saleh M. N. 2007. Dyes Removal from Aqueous Solution by Using Chemical Treated Empty Fruit Bunch at Various pH," 1st International Conference on Sustainable Materials (ICoSM). 297-300.
 22. Song S. Ma Y. Shen H. Zhang M. and Zhang Z. 2015. Removal and Recycling of ppm Levels of Methylene Blue from an Aqueous Solution with Grapheme Oxide. *Royal Society of Chemistry*. 5: 27922-27932.
 23. Tan K. B. Vakili M. Horri B. A. Poh P. E. Abdullah A. Z. and Salamatinia B. 2015. Adsorption of Dyes by Nanomaterials: Recent Developments and Adsorption Mechanisms. *Separation and Purification Technology*. 150: 229-242.
 24. Thangamani K. S. Sathishkumar M. Sameena Y. Vennilamani N. Kadirvelu K. Pattabhi S. and Yun. S. E. 2007. Utilization of Modified Silk Cotton Hull Waste as an Adsorbent for the Removal of Textile Dye (Reactive Blue MR) from Aqueous Solution. *Bioresource Technology*. 98: 1265-1269.
 25. Tunc O. Tanaci H. and Aksu Z. 2009. Potential Use of Cotton Plant Wastes for the Removal of Remazol Black B Reactive Dye. *Journal of Hazardous Materials*. 163: 187-198.
 26. Vieira A. P. Santana S. Bezerra C. Silva H. Chaves J. and Melo J. 2011. Removal of Textile Dyes from Aqueous Solution by Babassu Coconut Epicarp (*Orbignya Speciosa*). *Chemical Engineering Journal*. 173: 334-340.
 27. Wang S. Ng C. W. Wang W. Li Q. and Hao Z. pH, Ionic Strength, and Temperature on Adsorption Behavior of Reactive Dyes on Activated Carbon. *Dyes and Pigments*. 77: 16-23.
 3. Azizi A. AlaviMoghaddam M. R. and Arami M. 2010. Performance of Pulp and Paper Sludge for Reactive Blue 19 Dye Removal from Aqueous Solutions: Isotherm and kinetic Study. *Journal of Residuals Science & Technology*. 7: 173-179.
 4. Azizi A. AlaviMoghaddam M. R. and Arami M. 2011. Wood Waste from Mazandaran Wood and the Paper Industry as a Low Cost Adsorbent for Removal of a Reactive Dye. *Journal of Residuals Science & Technology*. 8: 21-28.
 5. Azizi A. AlaviMoghaddam M. R. and Arami M. 2012. Removal of a Reactive Dye using Ash of Pulp and Paper Sludge. *Journal of Residuals Science & Technology*. 9: 159-168.
 6. BennaniKarim A. Mounir B. Hachkar M. Bakasse M. and Yaacoubi A. 2009. Removal of Basic Red 46 dye from Aqueous Solution by Adsorption onto Moroccan Clay. *Journal of Hazardous Materials*. 168: 304-309.
 7. Chen G. C. Shan X. Q. Zhou Y. Q. Shen X. E. Huang H. L. and Khan. S. U. 2009. Adsorption Kinetics, Isotherms and Thermodynamics of Atrazine on Surface Oxidized Multiwalled Carbon Nanotubes. *Journal of Hazardous Materials*. 169: 912-918.
 8. Crini G. 2006. Non-Conventional low-Cost Adsorbents for Dye Removal: A Review. *Bioresource Technology*. 97: 1061-1085.
 9. Deniz F. and Karaman S. 2011. Removal of Basic Red 46 Dye from Aqueous Solution by Pine Tree Leaves. *Chemical Engineering Journal*. 170: 67-74.
 10. Deniz F. and Saygideger S. 2010. Investigation of Adsorption Characteristics of Basic Red 46 onto Gypsum: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies. *Desalination*. 262: 161-165.
 11. Deniz F. and Saygideger S. 2011. Removal of a Hazardous Azo Dye (Basic Red 46) from Aqueous Solution by Princess Tree Leaf. *Desalination*. 268: 6-11.
 12. Errais E. Duplay J. Darragi F. M'Rabet I. Aubert A. Huber F. and Morvan G. 2011. Efficient Anionic Dye Adsorption on Natural Untreated Clay: Kinetic Study and Thermodynamic Parameters. *Desalination*. 275: 74-81 .
 13. Gong J. L. Wang B. Zeng G. M. Yang C. P. Niu C. G. and Niu Q.Y. 2009. Removal of Cationic Dyes from Aqueous Solution using Magnetic Multi-Wall Carbon Nanotube Nanocomposite as Adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*. 164: 1517-1522.
 14. Ho Y. S. and McKay G. 1999. Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes. *Process Biochemistry*. 34: 451-465.
 15. Karimifard S. and AlaviMoghaddam M. R.

-
2012. Synergistic and Competitive Adsorption of Organic Dyes on Multiwalled Carbon Nanotubes. *Chemical Engineering Journal*. 197: 34-40.
28. Yao Y. Xu F. Chen M. Xu Z. and Zhu Z. 2010. Adsorption Behavior of Methylene Blue on Carbon Nanotubes. *Bioresour. Technology*. 101: 3040-3046.

