

## بررسی کارایی نانولوله کربنی چند دیواره در حذف رنگ ژانوس گرین از محلول‌های آبی: مطالعه موردی رودخانه گنج‌نامه همدان

سهیل سبحان اردکانی<sup>۱</sup>، راضیه زندی پاک<sup>۲</sup>

### چکیده

**مقدمه:** رنگ‌ها در صنایع نساجی، کاغذسازی، چرم‌سازی، لوازم آرایشی و تولید رنگ کاربردهای فراوانی دارند. با توجه به این که بسیاری از این رنگ‌ها سمی و سرطان‌زا می‌باشند، بنابراین حذف آن‌ها از فاضلاب این صنایع امری اجتناب‌ناپذیر جهت حفظ محیط زیست است. هدف از انجام این مطالعه، بررسی کارایی حذف رنگ ژانوس گرین توسط نانولوله کربنی چند دیواره از نمونه حقیقی آب رودخانه گنج‌نامه همدان بود.

**روش‌ها:** این مطالعه در مقیاس میدانی-آزمایشگاهی، در بهار ۱۳۹۱ بر روی نمونه آب رودخانه گنج‌نامه همدان انجام شد. تمام مراحل آزمایش تحت شرایط بهینه انجام و به صورت ناپیوسته از نانولوله‌های کربنی چند دیواره استفاده گردید. اثر متغیرهای pH، مقدار جاذب، غلظت اولیه رنگ و زمان تماس بر راندمان حذف رنگ ژانوس گرین بررسی گردید. در نهایت ایزوترم‌های جذب رنگ بر روی جاذب براساس مدل‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین بررسی شد. رسم نمودارها توسط نرم افزار Sigma Plot نسخه ۱۰ و محاسبه انحراف معیار داده‌ها با آزمون آماری توصیفی توسط نسخه ۱۸ نرم افزار آماري SPSS انجام شد.

**نتایج:** نتایج به دست آمده نشان داد که با افزایش زمان تماس تا ۷۵ دقیقه و مقدار جاذب به میزان ۰/۰۲ گرم کارایی حذف رنگ افزایش یافته است. بهترین pH برای حذف رنگ ۷ بود. همچنین در بررسی ایزوترم جذب مشخص گردید که جذب رنگ ژانوس گرین بر روی نانولوله کربنی چند دیواره از ایزوترم جذب لانگمویر تبعیت می‌کند.

**بحث و نتیجه‌گیری:** نانولوله کربنی چند دیواره می‌تواند به عنوان یک جاذب مؤثر و در دسترس جهت حذف رنگ ژانوس گرین از پساب‌های صنعتی مورد استفاده قرار گیرد.

**واژگان کلیدی:** نانولوله کربنی، رنگ ژانوس گرین، ایزوترم جذب، رودخانه گنج‌نامه، همدان

### مقدمه

جهان در بخش‌های گوناگون زندگی روزمره انسان‌ها تولید می‌شوند (۱). رنگ‌ها ترکیبات آلی آروماتیکی هستند که نور را در طول موج ۷۰۰-۳۵۰ نانومتر (نور مرئی) جذب نموده و به عنوان یکی از مشکلات اساسی زیست محیطی محسوب می‌گردند. رنگ‌ها براساس ساختار شیمیایی، به ۲۰-۳۰ گروه عمده همچون اسیدی، قلیایی، فعال، دیسپرس، آزو، دی

با توجه به محدودیت منابع آبی و گسترش روز افزون واحدهای صنعتی، افزایش تولید فاضلاب‌های صنعتی و آلوده شدن منابع آب از معضلات محیط زیست محسوب می‌شوند. در میان آلاینده‌های متفاوت، رنگ‌ها در زمره ترکیبات معدنی و به ویژه آلی بوده که سالیانه حدود یک میلیون تن در سراسر

۱- استادیار، گروه محیط زیست، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد همدان، همدان، ایران

۲- کارشناس ارشد محیط زیست، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد همدان، همدان، ایران

Email: raziye.zandi@yahoo.com

تلفنکس: ۰۸۱-۳۴۴۹۴۱۴۳

نویسنده‌ی مسئول: راضیه زندی پاک

آدرس: همدان، شهرک شهید مدنی، دانشگاه آزاد اسلامی، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان

آزو، و رنگ‌های فلزی تقسیم می‌شوند (۲).

از جمله مواد رنگزای مختلفی که در صنایع مورد استفاده قرار می‌گیرد، می‌توان به رنگ‌های گروه آزو اشاره نمود. این رنگ‌ها یکی از بزرگ‌ترین گروه رنگ‌های مصنوعی را به خود اختصاص داده، دارای یک یا تعداد بیشتری باند آزو (-N-N-) بوده و معمولاً با وجود یک یا چند پیوند آزو (-N-N-N-) قابل شناسایی می‌باشند (۳). رنگ‌های گروه آزو عمدتاً دارای یک یا چند حلقه بنزنی می‌باشند که به دلیل سمیت و تجزیه ناپذیری، چنانچه بدون تصفیه وارد محیط زیست شوند، می‌توانند صدمات جبران ناپذیری به محیط و زیست‌مندان وارد نمایند (۴).

تخلیه پساب‌های حاوی مواد رنگی به محیط زیست از قبیل دریاچه‌ها و رودخانه‌ها، موجب کاهش انتقال نور، کاهش میزان اکسیژن محلول و افزایش اکسیژن خواهی شیمیایی شده و از این طریق زندگی آبزیان را مختل می‌نماید. به علاوه محققان دریافته‌اند که برخی از ترکیبات رنگزا می‌توانند در طی فرآیند تجزیه احیایی، آمین‌های آروماتیک سرطان‌زا تولید کنند. لذا بدون تصفیه کافی و مناسب، این ترکیبات قادرند برای مدت زمان بسیار طولانی و به صورت پایدار در محیط باقی بمانند (۵، ۶).

رنگ کاتیونی ژانوس گرین در زمره این رنگ‌ها می‌باشد، که کاربردهای متنوع علمی و صنعتی دارد، در مقابل نور، شستشو و حمله میکروبی بسیار پایدار و مقاوم بوده و به آسانی قابل تجزیه نمی‌باشد (۱).

ترکیبات رنگی ساختارهای مقاوم و پیچیده‌ای دارند، به همین دلیل حذف آن‌ها با استفاده از روش‌های زیستی مشکل است و به زمان طولانی و شرایط کنترل شده نیاز دارد. متداول‌ترین روش‌ها جهت

حذف رنگ از پساب‌های صنعتی شامل روش‌های فیزیکی (جذب، فیلترهای غشایی و تبادل یونی) روش‌های شیمیایی (اکسیداسیون، اکسیداسیون پیشرفته و الکتروشیمیایی) می‌باشند، که بیشتر آن‌ها هزینه بهره‌برداری و نگهداری بالایی دارند. به همین دلیل استفاده از آن‌ها برای تصفیه پساب‌های رنگی برای بسیاری از کشورها مناسب و مقرون به صرفه نمی‌باشد (۷، ۸).

با توجه به ارزان‌تر بودن و سهولت در اجرا، فرآیند جذب سطحی نسبت به سایر روش‌ها در اولویت قرار دارد (۹). در میان جاذب‌های متفاوت نانو لوله‌های کربنی به دلیل سطح بسیار وسیع، اندازه کوچک و ساختمان چند لایه در حذف آلاینده‌ها بسیار مناسب عمل می‌نمایند (۱۰، ۱۱). نانو لوله‌های کربنی به دو شکل تک دیواره و چند دیواره ساخته می‌شوند. در سال‌های اخیر محققین از نانو لوله‌های کربنی در حذف رنگ‌ها استفاده نموده‌اند، که از جمله می‌توان به پژوهش‌های Wang و همکاران در سال ۲۰۱۲ به منظور حذف رنگ‌های اسیدی، Machado و همکاران در سال ۲۰۱۱ در حذف رنگ Reactive Yao, Red M-2BE و همکاران در سال ۲۰۱۱ به منظور حذف رنگ متیل اورانژ و Mishra و همکاران در سال ۲۰۱۰ در حذف رنگ آزو اشاره نمود (۱۵-۱۲).

هدف اصلی از انجام این پژوهش ارزیابی کارایی حذف رنگ ژانوس گرین از نمونه آب رودخانه گنج-نامه همدان طی فصل بهار ۱۳۹۱ با استفاده از جاذب نانو لوله کربنی چند دیواره بود. همچنین متغیرهای مختلف مانند زمان تماس، pH، مقدار جاذب و غلظت رنگ مورد بررسی قرار گرفت و در نهایت نیز

ایزوترم‌های جذب رنگ ژانوس گرین بر روی جاذب براساس مدل‌های ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و تمکین بررسی شد.

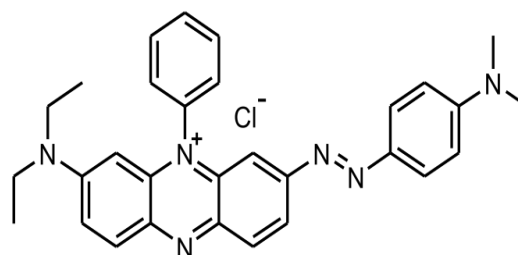
### مواد و روش‌ها

این مطالعه در مقیاس میدانی - آزمایشگاهی، در بهار ۱۳۹۱ بر روی نمونه آب رودخانه گنج‌نامه همدان انجام شد. در مطالعه حاضر از نانولوله کربنی چند دیواره سیگما آلدریچ (خلوص ۹۵ درصد، طول ۱۵-۵ میکرومتر، قطر خارجی و داخلی به ترتیب ۸۰-۵۰ و ۱۰-۵ نانو متر و مساحت ویژه ۱۱۵ متر مربع بر گرم)، رنگ دانه ژانوس گرین (شکل ۱)، آب دوبار تقطیر، آب رودخانه گنج‌نامه همدان به عنوان نمونه حقیقی استفاده شد. سایر مواد شیمیایی مورد استفاده دارای خلوص آزمایشگاهی و ساخت شرکت مرک آلمان بودند.

شد. بدین ترتیب که از هر ایستگاه ۳ نمونه آب برداشت شد. تعداد کل نمونه‌ها ۱۲ عدد بود. نگهداری نمونه‌ها در ظروف پلی اتیلنی که به ترتیب با شوینده، آب، اسید نیتریک ۱۰ درصد و آب مقطر شستشو داده شده بود، انجام شد. همچنین برخی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آب نیز توسط دستگاه قابل حمل WTW مدل Multiline/Set3 ساخت کشور آلمان در محل نمونه‌برداری قرائت گردید (جدول ۱) (۱۶). پس از اتمام مراحل نمونه برداری، نمونه‌ها را در اسرع وقت به آزمایشگاه انتقال داده و با عبور دادن آن‌ها از کاغذ صافی واتمن ۴۱، بلافاصله نسبت به انجام آزمایشات مربوط به ارزیابی کارایی حذف رنگ توسط جاذب اقدام گردید.

جدول ۱: برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نمونه آب رودخانه گنج‌نامه همدان بر مبنای سه بار تکرار

متغیر	انحراف معیار $\pm$ میانگین
۹/۰ $\pm$ ۰/۲۱	دما (درجه سانتی‌گراد)
۱۴۸/۰ $\pm$ ۱۲/۰	هدایت الکتریکی (میکروزیمنس بر ثانیه)
۶/۹ $\pm$ ۰/۱۴	pH

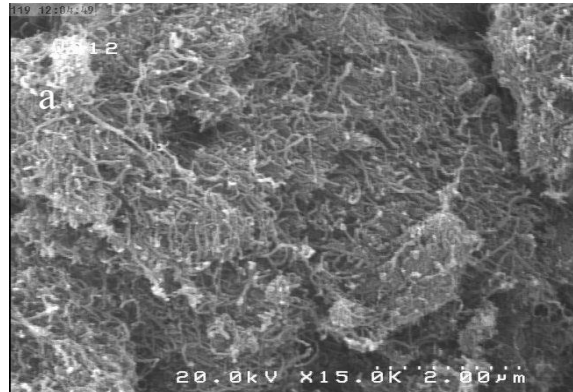


شکل ۱: ساختار مولکولی رنگ ژانوس گرین (۱)

به منظور آماده سازی نانو لوله‌های کربنی، پس از شستشوی آن‌ها با اسید نیتریک ۲۰ درصد، نانولوله‌ها در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت در آون خشک شدند. سپس مساحت ویژه جاذب با استفاده از روش جذب گاز نیتروژن و مدل ایزوترمی BET (SBET) در آزمایشگاه تحقیقات کاتالیست پژوهشگاه صنعت نفت تهران تعیین گردید. همچنین مشخصات ساختاری نانو لوله کربنی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scanning SEM Electron Microscope مدل XL30 مورد

دستگاه اسپکتروفوتومتر Perkin Elmer مدل CT 06484، دستگاه pH متر Jenway مدل ۳۵۱۰ و ترازوی دیجیتال آزمایشگاهی با دقت  $\pm 0.0001$  گرم مدل Sartorius ED124S مورد استفاده قرار گرفت. به واسطه دبی مناسب رودخانه گنج‌نامه همدان در فصل بهار، نمونه‌برداری از عمق ۳۰ سانتی متری چهار ایستگاه نمونه‌برداری منتخب در طول رودخانه انجام

سنجش قرار گرفت که در شکل ۲ قابل مشاهده است.



شکل ۲: تصویر SEM از نانولوله‌های کربنی چند دیواره

به منظور بررسی اثر pH بر جذب سطحی رنگ ژانوس گرین توسط نانولوله کربنی چند دیواره، محلول‌هایی با غلظت اولیه ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر از ماده جذب شونده تهیه شد و pH آن‌ها با استفاده از محلول‌های اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم ۰/۰۱ مولار در دامنه ۱۱-۲ تنظیم گردید. سپس با اضافه نمودن ۰/۰۳ میلی‌گرم نانولوله کربنی به هر محلول، نمونه‌ها به مدت ۱۵ دقیقه توسط همزن مغناطیسی با سرعت ۱۸۰ دور در دقیقه و دمای محیط به هم زده شدند. پس از اتمام فرآیند همزدن و جدا کردن جاذب توسط دستگاه سانتریفیوژ، طیف جذبی از هر محلول توسط دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۶۱۷ نانومتر قرائت و در نهایت نرخ جذب ژانوس گرین توسط جاذب با استفاده از رابطه ۱ محاسبه گردید. لازم به ذکر است که به منظور افزایش دقت مطالعه آزمایشات برای هر متغیر سه بار تکرار و میانگین حاصل در نظر گرفته شد.

پس از تعیین pH بهینه، محلول‌هایی با غلظت ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر از ماده جذب شونده و با وزن‌های مختلف از نمونه جاذب در دامنه ۰/۰۰۵ - ۰/۰۳

میلی‌گرم بر لیتر (۰/۰۰۵، ۰/۰۱، ۰/۰۱۵، ۰/۰۲، ۰/۰۲۵، ۰/۰۳) در دمای محیط تهیه شد.

با تعیین مقدار بهینه pH و مقدار جاذب، محلول‌هایی با غلظت ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر از ماده جذب شونده و مقادیر بهینه از جاذب بر حسب میلی‌گرم در دامنه زمانی ۱۲۰-۱۵ دقیقه (۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۷۵، ۹۰، ۱۰۵ و ۱۲۰) تهیه شد.

برای ارزیابی کارایی این روش در حذف رنگ ژانوس گرین از نمونه حقیقی آب، از روش افزایش استاندارد استفاده شد. بدین ترتیب که در زمان، غلظت جاذب و pH بهینه، مقدار ۰/۰۲ میلی‌گرم از جاذب و مقادیر متفاوتی از رنگ ژانوس گرین در دامنه ۴۰، ۵۰، ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر به همراه نمونه آب رودخانه گنج‌نامه همدان به عنوان نمونه حقیقی مورد آزمایش قرار گرفت (۲۰-۱۷).

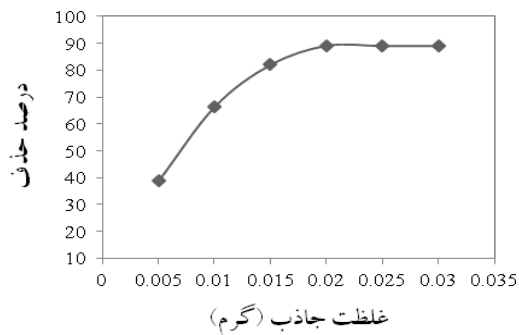
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{M} \times V \quad \text{رابطه ۱}$$

در رابطه ۱،  $q_e$  نرخ جذب ماده جذب شونده،  $C_0$  غلظت اولیه رنگ ژانوس گرین بر حسب میلی‌گرم بر لیتر،  $C_e$  غلظت تعادلی رنگ ژانوس گرین بر حسب میلی‌گرم بر لیتر،  $M$  میزان جاذب مصرف شده بر حسب گرم و  $V$  حجم نمونه بر حسب لیتر است.

به منظور بررسی ایزوترم‌های جذب تعادلی، سه مدل لانگمویر، فروندلیچ و تمکین مورد مطالعه قرار گرفت. رسم نمودارها توسط نرم افزار Sigma Plot نسخه ۱۰ و محاسبه انحراف معیار داده‌ها با آزمون آماری توصیفی توسط نسخه ۱۸ نرم افزار آماری SPSS انجام شد.

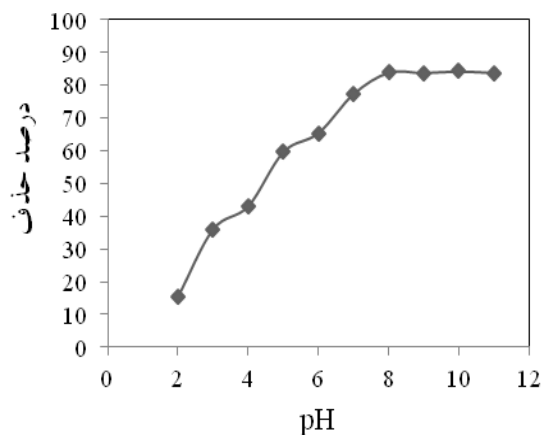
## نتایج

نتایج بررسی تأثیر pH بر فرآیند جذب سطحی رنگ ژانوس گرین توسط نانولوله کربنی چند دیواره بیانگر این است که کارایی جذب با افزایش pH محلول تا ۷ افزایش و در pHهای بالاتر ثابت می ماند. لذا، pH=۷ که خنثی است به عنوان pH بهینه برای ادامه مطالعه انتخاب گردید (نمودار ۱).

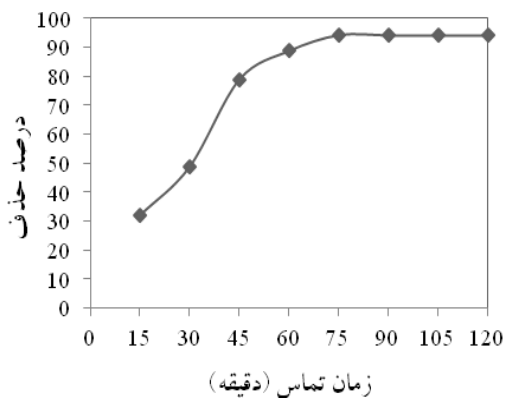


نمودار ۲: تأثیر مقدار جاذب بر جذب رنگ ژانوس گرین (غلظت اولیه ژانوس گرین ۴۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۷، دمای محیط ۲۵ درجه سانتی گراد)

نتایج بررسی تأثیر زمان تماس بر فرآیند جذب سطحی رنگ ژانوس گرین توسط نانولوله کربنی چند دیواره بیانگر این بود که میزان جذب رنگ ژانوس گرین توسط جاذب تا زمان ۷۵ دقیقه افزایش یافته و از زمان ۱۲۰ - ۷۵ دقیقه ثابت می شود. بنابراین زمان ۷۵ دقیقه برای زمان تعادل در نظر گرفته شد (نمودار ۳).



نمودار ۱: تأثیر pH اولیه محلول بر میزان جذب رنگ ژانوس گرین توسط جاذب (غلظت اولیه ژانوس گرین ۴۰ میلی گرم بر لیتر، میزان جاذب ۰/۰۳ میلی گرم، دمای محیط ۲۵ درجه سانتی گراد)

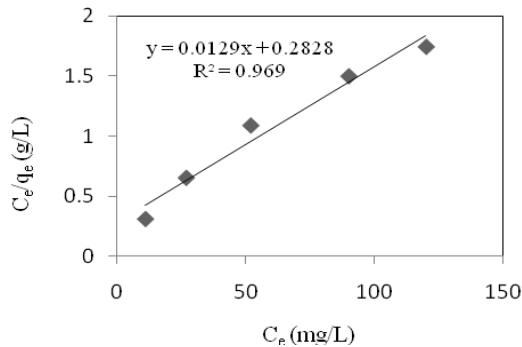


نمودار ۳: تأثیر مدت زمان تماس جاذب بر میزان جذب رنگ ژانوس گرین (غلظت اولیه ژانوس گرین ۴۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۷، دمای محیط ۲۵ درجه سانتی گراد)

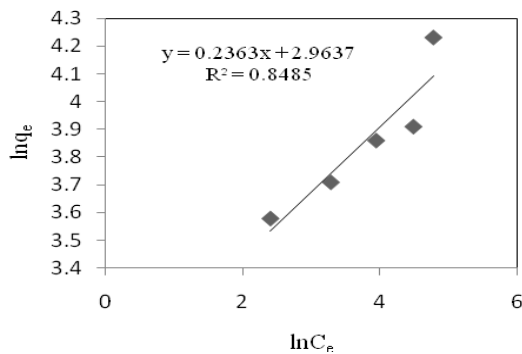
نتایج بررسی کارایی روش در حذف رنگ ژانوس گرین از نمونه حقیقی توسط جاذب نانولوله کربنی

نتایج بررسی تأثیر مقدار جاذب بر فرآیند جذب سطحی رنگ ژانوس گرین توسط نانولوله کربنی چند دیواره بیانگر این بود که با افزایش میزان جاذب، نرخ جذب رنگ افزایش می یابد. نتایج نشان داد که ۰/۰۲ میلی گرم از جاذب برای حذف رنگ ژانوس گرین منجر به دستیابی به حداکثر نرخ جذب می شود (نمودار ۲).

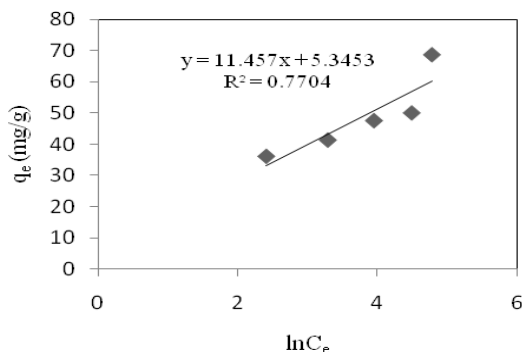
جاذب از نوع شیمیایی و با ضریب همبستگی  $R^2=0.969$  به صورت تک لایه اتفاق افتاده است.



نمودار ۴: جذب سطحی رنگ ژانوس گرین توسط نانولوله کربنی چند دیواره بر اساس مدل لانگمویر



نمودار ۵: جذب سطحی رنگ ژانوس گرین توسط نانولوله کربنی چند دیواره بر اساس مدل فروندلیچ



نمودار ۶: جذب سطحی رنگ ژانوس گرین توسط نانولوله کربنی چند دیواره بر اساس مدل جذب تمکین

چند دیواره در شرایط بهینه، بیانگر این بود که با افزایش غلظت ماده جذب شونده، به دلیل محدودیت جایگاه‌های جاذب و اشباع شدن آن‌ها کارایی حذف از ۹۷/۹ درصد به ۸۵/۷ درصد رسیده است. (جدول ۲)

جدول ۲: کارایی روش در حذف رنگ ژانوس گرین از نمونه آب رودخانه گنج‌نامه همدان توسط جاذب بر مبنای ۳ بار تکرار

نمونه	ژانوس گرین اضافه شده (میلی گرم بر لیتر)	کارایی حذف (درصد)
۱	۴۰	۹۷/۹±۰/۱۳
۲	۴۵	۹۵/۲±۰/۱۹
۳	۵۵	۹۰/۵±۰/۱۰
۴	۶۵	۸۵/۷±۰/۲۵

یک ایزوترم، برهمکنش بین ماده جذب شونده و جاذب را توصیف نموده و برای بهینه سازی فرآیند جذب بسیار سودمند است. اگرچه چندین مدل ایزوترم برای ارزیابی تعادل جذب وجود دارد، سه تا از مهم‌ترین مدل‌ها شامل لانگمویر، فروندلیچ و تمکین می باشند که در مطالعه حاضر به منظور مدل‌سازی جذب رنگ ژانوس گرین، از این سه مدل استفاده شده است. نتایج ارزیابی حذف رنگ ژانوس گرین توسط نانولوله کربنی چند دیواره مطابق ایزوترم جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین در نمودارهای ۴ - ۶ و جدول ۳ ارائه شده است. نتایج بیانگر این بود که الگوی لانگمویر، برای جذب تعادلی ژانوس گرین بر روی سطح نانولوله کربنی چند دیواره دارای فرآیند جذب صعودی بوده (نمودار ۴) و فرآیند جذب ژانوس گرین توسط

جدول ۳: پیراستجه‌های ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و تمکین

مدل ایزوترم	پارامتر	مقدار
لانگمویر	$b (L \text{ mg}^{-1})$	۰/۰۴۲
	$q_m (\text{mg g}^{-1})$	۸۳/۳۳۱
	$R^2$	۰/۹۶۹
فروندلیچ	$K_F (\text{mg}^{1-(1/n)} L^{1/n} \text{g}^{-1})$	۹۱۸/۳۳۶
	$n$	۴/۲۳۷
	$R^2$	۰/۸۴۸
تمکین	$K_I$	۱۱/۴۵۲
	$K_T (L \text{ mg}^{-1})$	-۰/۷۶۳
	$R^2$	۰/۷۷۰

### بحث

pH محلول‌های رنگی نقش مهمی در فرآیندهای جذب سطحی و به ویژه ظرفیت جذب دارد که ناشی از بار سطحی جاذب، میزان یونیزاسیون مواد موجود در محلول و همچنین تفکیک گروه‌های عاملی موجود در جایگاه‌های جذب می‌باشد. نتایج بررسی تأثیر pH بر فرآیند جذب سطحی رنگ ژانوس گرین توسط نانو لوله کربنی چند دیواره بیانگر این بود که با افزایش pH محلول تا ۷، نرخ حذف این رنگ ۷۶ درصد بوده است (نمودار ۱). لذا می‌توان نتیجه گرفت که pH محلول اثر مهمی بر ویژگی‌های سطحی جاذب و یونیزاسیون و یا تخریب مولکول ماده جاذب شونده دارد. برهمکنش الکتروستاتیک بین جاذب مورد مطالعه و رنگ کاتیونی جذب شونده از طریق برهمکنش واندروالسی و یا تشکیل پیوند هیدروژنی می‌تواند به عنوان یک سازو کار پیشنهادی برای جذب ماده جاذب شونده توسط جاذب مدنظر قرار گیرد. لذا با افزایش pH، از دست دادن پروتون گروه‌های عامل در سطح نانو لوله کربنی اتفاق افتاده و باعث منفی شدن بار الکتریکی سطح جاذب شده

است. همچنین در pHهای اسیدی، گروه‌های عاملی کربوکسیل و هیدروکسیل موجود بر روی سطح نانو لوله کربنی پروتونه شده و سطح جاذب دارای بار مثبت می‌گردد، که این امر موجب افزایش میزان جذب از طریق برهمکنش الکتروستاتیک بین جاذب و رنگ کاتیونی ژانوس گرین می‌گردد (۷).

این نتایج با یافته‌های پژوهش Ge و همکاران در سال ۲۰۱۲، شهریاری در سال ۲۰۱۰ و Qu و همکاران در سال ۲۰۰۸ که بر روی حذف رنگ از محیط آبی با استفاده از جاذب‌های مختلف مطالعه نموده و نتیجه گرفتند که با افزایش pH، کارایی حذف رنگ‌های کاتیونی افزایش می‌یابد، مطابقت دارد (۲۲-۲۰). همچنین Jano در سال ۲۰۰۳ در تحقیقی که به منظور جذب رنگ‌های کاتیونی و آنیونی از آب انجام داد، تأثیر pH را بررسی و نتیجه گرفت که حذف رنگ‌های کاتیونی و آنیونی به ترتیب با افزایش و کاهش pH، روند تصاعدی خواهند داشت (۲۳). افخمی نیز در سال ۲۰۱۰ در پژوهشی که بر روی جذب رنگ ژانوس گرین از محلول آبی با استفاده از نانوکامپوزیت‌ها انجام داد، نتیجه گرفت که در pH خشتی، بالاترین کارایی جذب رنگ ژانوس گرین مشاهده می‌شود (۲۴).

مقدار جاذب، عامل مهمی است که تعیین کننده ظرفیت جذب جاذب برای غلظت اولیه مشخص می‌باشد. نتایج بررسی تأثیر مقدار جاذب بر فرآیند جذب سطحی رنگ ژانوس گرین توسط نانو لوله کربنی چند دیواره، بیانگر این است که با افزایش مقدار جاذب تا ۰/۰۲ میلی‌گرم بر لیتر، کارایی حذف رنگ به دلیل افزایش سطح و محل‌های جذب قابل دسترسی جاذب برای حذف رنگ ژانوس گرین و

همچنین کاهش ملکول‌های ژانوس گرین در محلول، به ۸۹ درصد می‌رسد. این نتایج با دستاورد پژوهش Zhu و همکاران در سال ۲۰۱۱، Luo و همکاران در سال ۲۰۱۱ و Kamal و همکاران در سال ۲۰۰۸ که برای حذف رنگ از محیط آبی انجام شده و نتیجه گرفتند که حذف رنگ با افزایش میزان جاذب افزایش می‌یابد، مطابقت دارد (۲۷-۲۵).

زمان تماس یکی از متغیرهای بسیار مهم در فرآیند جذب سطحی می‌باشد. نتایج بررسی تأثیر زمان تماس بر فرآیند جذب سطحی رنگ ژانوس گرین توسط نانو لوله کربنی چند دیواره بیانگر این است که با افزایش زمان تماس تا ۷۵ دقیقه، کارایی حذف رنگ توسط جاذب به ۹۴ درصد افزایش یافته و این روند در زمان‌های بالاتر ثابت شده است. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که عملیات جذب در دو مرحله انجام می‌شود. مرحله اول که مرحله سریع جذب روی سطح جاذب و مرحله دوم، مرحله آهسته انتقال جرم داخلی است. در مرحله اول به سبب این که بیشتر سایت‌های جاذب خالی است، فرآیند جذب به سرعت روی جاذب انجام می‌شود و با گذشت زمان و پر شدن تدریجی سایت‌ها، نفوذ کاتیون رنگی از بین کاتیون‌های جذب شده و اتصال به سایت‌های خالی باعث کندتر شدن فرآیند و در نهایت ثابت شدن روند جذب می‌شود. این نتایج با دستاورد مطالعه Zhang و Kong در سال ۲۰۱۱ و Zhu و همکاران در سال ۲۰۱۱ که بر روی حذف رنگ‌های آلی از محلول‌های آبی انجام شد و نتیجه گرفتند که با افزایش زمان تماس، کارایی حذف رنگ افزایش می‌یابد، مطابقت دارد (۲۸، ۲۵).

مدل‌های ایزوترم جذب، نشان دهنده رابطه تعادلی بین ماده جذب شده در سطح نانو لوله کربنی چند دیواره و غلظت ماده جذب شونده باقی مانده در داخل محلول می‌باشند. به منظور کسب اطلاعات در مورد مدل جذب سیستم مورد مطالعه، نتایج بر روی سه ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و تمکین اعمال شد. نتایج به دست آمده بیانگر این است که فرآیند جذب از مدل لانگمویر با ضریب همبستگی برابر با ۰/۹۶۹ پیروی می‌کند. همان‌گونه که در مدل لانگمویر نشان داده شده است، نتیجه رسم  $C_e/q_e$  نسبت به  $C_e$  در دمای اتاق یک رابطه خطی می‌باشد. همچنین با اعمال داده‌های آزمایشگاهی روی مدل فروندلیچ، مقادیر  $k_f$  و  $1/n$  از طریق شیب خط و عرض از مبدا و نمودار خطی از طریق رسم  $\ln q_e$  در مقابل  $\ln C_e$  محاسبه شد. از مقایسه ضریب همبستگی بین ایزوترم‌های جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین نتیجه گرفته شد که ایزوترم مناسب برای جذب ژانوس گرین توسط نانو لوله کربنی چند دیواره، ایزوترم لانگمویر می‌باشد. مدل جذب لانگمویر برای جذب ژانوس گرین توسط جاذب مورد استفاده در این مطالعه، بیانگر این است که مولکول‌های جذب شونده با یکدیگر بر هم کنشی ندارند. همچنین مولکول‌های جذب شده بر روی جایگاه‌های مشخصی از جاذب قرار گرفته و در نهایت جذب رنگ توسط جاذب فقط به صورت تک لایه‌ای و یکنواخت اتفاق افتاده است. این نتایج با دستاورد پژوهش افخمی در سال ۲۰۱۰ که به منظور حذف رنگ ژانوس گرین از محلول‌های آبی انجام شد و نتیجه گرفت که فرآیند جذب سطحی از ایزوترم جذب لانگمویر تبعیت می‌کند، مطابقت دارد (۲۴).



بالای سنتز نانولوله‌های کربنی چند دیواره به عنوان جاذب ترکیبات آلی اشاره نمود.

### نتیجه‌گیری

نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که نانولوله کربنی چند دیواره در حذف رنگ ژانوس گرین از نمونه حقیقی در شرایط بهینه متغیرها بسیار مؤثر عمل نموده و بنابراین می‌تواند به عنوان یک جاذب بسیار مؤثر جهت حذف آلاینده‌های آلی مورد استفاده قرار گیرد.

### تشکر و قدردانی

بدین وسیله از حوزه معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه آزاد اسلامی واحد همدان به دلیل فراهم ساختن امکانات اجرای این پژوهش تقدیر می‌گردد.

همچنین بیشترین ظرفیت جذب ( $Q_m$ ) به دست آمده بر اساس مدل لانگمویر برای جذب اشباع شده تک لایه ژانوس گرین در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد برابر با ۸۳ میلی‌گرم بر گرم جاذب می‌باشد.

در پایان لازم به یادآوری است که نانولوله‌های کربنی چند دیواره قابل استفاده مجدد بوده و به منظور استفاده مجدد از آن‌ها می‌توان آزمایشات باز جذب را انجام داد. بدین منظور از متانول، اتانول، هیدروکسید سدیم و اسید استیک استفاده می‌شود. افخمی در سال ۲۰۱۰ طی پژوهش خود نشان داد که با انجام آزمایشات بازجذب، نانو مواد مانند نانولوله‌های کربنی چند دیواره، بدون تغییری در کارایی جذب، چندین مرتبه قابل استفاده بوده و در چنین شرایطی استفاده از این جاذب‌ها از نظر اقتصادی قابل توجیه می‌باشد (۲۴).

از جمله محدودیت‌های این پژوهش می‌توان به هزینه

### References

1. Bagheri H, Saber Tehrani M, Shishehbore MR, Shahvazian M. Janus Green dye as a new reagent for catalytic kinetic determination of zirconium in ceramic materials. *Prog Color Colorants Coat*. 2010;3(2):58-65.
2. dos Santos AB, Cervantes FJ, van Lier JB. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresour Technol*. 2007 Sep;98(12):2369-85.
3. Robinson T, Chandran B, Nigam P. Removal of dyes from an artificial textile dye effluent by two agricultural waste residues. *Corn cob and barley husk*. *Environ Int*. 2002 Apr;28(1-2):29-33.
4. Chatterjee S, Lee DS, Lee ML, Woo SH. Congo red adsorption from aqueous solutions by using chitosan hydrogel beads impregnated with nonionic or anionic surfactant. *Bioresour Technol*. 2009 Sep;100(17):3862-8.
5. Lee JW, Choi SP, Thiruvén Katchari R, Shim WG, Moon H. Evaluation of adsorption and

- coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes. *Dyes Pigments*. 2006;69(6):196-203.
6. Venkatesha TG, Viswanatha R, Arthoba Nayaka Y, Chethana BK. Kinetics and thermodynamics of reactive and vat dyes adsorption on MgO nanoparticles. *Chem Eng J*. 2012 May;198-99:1-10.
7. Ghaedi M, Heidarpour S, Nasiri Kokhdan S, Sahraie R, Daneshfar A, Brazesh B. Comparison of silver and palladium nanoparticles loaded on activated carbon for efficient removal of methylene blue: Kinetic and isotherm study of removal process. *Powder Technol*. 2012 Sep;228:18-25.
8. Nabi Bidhendi GR, Torabian H, Ehsani H, Razmkhah N. Evaluation of industrial dyeing wastewater treatment with coagulation and polyelectrolyte as a coagulant aid. *Iran J Environ Health Sci Eng*. 2007; 4(1): 29-36.
9. Xu YY, Zhou M, Geng HJ, Hao JJ, Ou QQ, Qi SD, Chen HL, Chen XG. A simplified method for synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PAA nanoparticles and its application for the removal of basic dyes. *Appl Surface Sci*. 2012 Feb 1;258(8):3802-97.

10. Konicki W, Pelech I, Mijowska E, Jasinska I. Adsorption of anionic dye Direct Red 23 onto magnetic multi-walled carbon nanotubes-Fe<sub>3</sub>C nanocomposite: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Chem Eng J.* 2012 Nov 1; 210: 87-95.
11. Lu C, Chiu H. Adsorption of zinc (II) from water with purified carbon nanotubes. *Chem Eng J.* 2006 Feb;61(4):1138-45.
12. Wang YF, Gao BY, Yue QY, Wang Y, Yang ZL. Removal of acid and direct dye by epichlorohydrin-dimethyl amine: Flocculation performance and floc aggregation properties. *Bioresour Technol.* 2012 Jun; 113: 265-71.
13. Machado FM, Bergmann CP, Fernandes TH, Lima EC, Royer B, Calvete T, et al. Adsorption of Reactive Red M-2BE dye from water solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon. *J Hazard Mater.* 2011 Sep 15; 192(3):1122-31.
14. Yao Y, Bing H, Feifei, X, Xiaofeng C. Equilibrium and kinetic studies of methyl orange adsorption on multiwalled carbon nanotubes. *Chem Eng J.* 2011 May 15;170(1):82-9.
15. Mishra AK, Arockiadoss T, Ramaprabhu S. Study of removal of azo dye by functionalized multi walled carbon nanotubes. *Chem Eng J.* 2010 Sep 1;162:1026-34.
16. Iranian National Standards Organization (INSO). The method for daily water sampling, Standard No 2348, 2006. [Online, cited July 4, 2013]; Available from: <http://www.isiri.org>.
17. Bhaumik M, Maity A, Srinivasu VV, Onyango MS. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using polypyrrole-polyaniline nanofibers. *Chem Eng J.* 2012 Feb 1; 181-182: 323-33.
18. Ai L, Jiang J. Removal of methylene blue from aqueous solution with self-assembled cylindrical graphene-carbon nanotube hybrid. *Chem Eng J.* 2012 Jun 1;192:156-63.
19. Noreen S, Nawaz Bhatti H. Fitting of equilibrium and kinetic data for the removal of Novacron Orange P-2R by sugarcane bagasse. *J Indust Eng Chem.* 2014 Jul 25; 20: 1684-92.
20. Qu S, Huang F, Yu S, Chen G, Kong J. Magnetic removal of dyes from aqueous solution using multi-walled carbon nanotubes filled with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles. *J Hazard Mater.* 2008 Dec 30; 160(2-3): 643-7.
21. Ge F, Ye H, Li MM, Zhao BX. Efficient removal of cationic dyes from aqueous solution by polymer-modified magnetic nanoparticles. *Chem Eng J.* 2012 Aug 1; 198-199: 11-17.
22. Shahryari Z, Soltani Goharrizi A, Azadi M. Experimental study of methylene blue adsorption from aqueous solutions onto carbon nano tubes. *International Journal of Water Resources and Environmental Engineering.* 2010;2(2):16-28. Persian.
23. Jano P, Buchtova H, Ryznarova M. Sorption of dyes from aqueous solution onto fly ash. *Water Res.* 2003 Dec;37(20):4938-44.
24. Afkhami A, SaberTehrani M, Bagheri H. Modified maghemite nanoparticles as an efficient adsorbent for removing some cationic dyes from aqueous solution. *Desalination.* 2010 Nov 30; 263(1-3):240-8.
25. Zhu HY, Fu QY, Jiang R, Jiang JH, Xiao L, Zeng GM, Zhao SL, Wang Y. Adsorption removal of congo red onto magnetic cellulose/ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> activated carbon composite: Equilibrium, kinetic thermodynamic studies. *Chem Eng J.* 2011; 173(2): 494-502.
26. Luo P, Bing Z, Yafei Z, Jinhua W, Haoqin Z, Jindun L. Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto chemically activated halloysite nanotubes. *Chem Eng J.* 2011 Mar; 28(3): 800-7.
27. Kamal A. Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith. *Desalination.* 2008 Mar1;223(1-3):152-61.
28. Zhang Z, Kong J. Novel Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C nanoparticles as adsorbents for removal of organic dyes from aqueous solution. *J Hazard Mater.* 2011 Oct 15;193:325-9.

## Evaluation of Carbon Nanotubes Efficiency for Removal of Janus Green Dye from Ganjnameh River Water Sample

Soheil Sobhanardakani<sup>1</sup>, Raziyeh Zandipak<sup>2</sup>

### Abstract

**Background:** Dyes are widely applied in the textile, paper, plastic, leather, food and cosmetic industry and color manufacture. Many of these dyes are toxic and carcinogenic. Therefore, removal of dyes from the effluents is essential for environmental protection. The aim of this research is evaluation of the removal efficacy of Janus Green dye from real samples of Ganjnameh River water using multi-walled carbon nanotube.

**Methods:** This study was performed at field-lab scale in the spring of 2012 on a sample from the Ganjnameh River. All of the experiments were done under optimum conditions and multi-wall carbon nanotubes were used in batch. The effect of variables such as pH, amount of adsorbent initial dye concentration and contact time on the efficacy of dye removal was studied. Finally, the adsorption isotherm of Janus Green dye onto the multiwalled carbon nanotubes were investigated based on Langmuir, Freundlich and Temkin models. The diagrams were created by Sigma Plot 10 and descriptive statistics was performed by SPSS 18.

**Results:** The results showed that removal efficiency increased until 0.02 gr adsorbent and 75 min contact time. The optimum pH for Janus Green removal was 7. Also the isotherm equations revealed that Janus Green dye adsorption onto multiwalled carbon nanotubes best fitted the Langmuir adsorption isotherm.

**Conclusions:** The MWCNTs are effective and available adsorbents for removal of Janus Green from industrial wastewater.

**Keywords:** Multi walled carbon nanotubes, Janus Green dye, Adsorption isotherm, Ganjnameh River, Hamadan

1- Assistant Professor, Department of the Environment, College of Basic Sciences, Islamic Azad University, Hamedan Branch, Hamedan, Iran

2- MSc, Young Researchers and Elite Club, Islamic Azad University, Hamedan Branch, Hamedan, Iran

**Corresponding Author:** Raziyeh Zandipak **Email:** raziyeh.zandi@yahoo.com

**Address:** Young Researchers and Elite Club, Islamic Azad University, Hamedan Branch, Hamedan, Iran

**Tel/Fax:** 081-34494143