

## حذف رنگ اسیدی نارنجی ۷ از فاضلاب سنتتیک نساجی توسط نانوتیوب‌های کربنی تک‌جداره: مطالعات جذب، ایزوترم و سینتیک

سیده پروین موسوی<sup>۱</sup>، محمدمهدی امام‌جمعه<sup>۲</sup>، محمد حسن احرامپوش<sup>۳</sup>، محبوبه دهواری<sup>۴</sup>، سارا جمشیدی<sup>۴</sup>

دریافت مقاله: ۹۱/۰۶/۲۶ ارسال مقاله به نویسنده جهت اصلاح: ۹۱/۱۰/۲۴ دریافت اصلاحیه از نویسنده: ۹۱/۱۲/۰۹ پذیرش مقاله: ۹۱/۱۲/۲۷

### چکیده

زمینه و هدف: رنگ‌ها از مهم‌ترین آلودگی‌های زیست محیطی محسوب می‌شوند که دارای خطراتی از جمله سرطان‌زایی و جهش‌زایی می‌باشند. این مطالعه به منظور تعیین کارایی نانوتیوب‌های کربنی تک‌جداره در حذف رنگ اسیدی نارنجی ۷ (AO7) از فاضلاب سنتتیک نساجی انجام شده است.

مواد و روش‌ها: این مطالعه آزمایشگاهی به صورت جریان ناپیوسته انجام شده و با استفاده از اسپکتروفتومتر max رنگ مورد نظر ۴۸۴ نانومتر تعیین شد. دوز جاذب (۰/۰۵ تا ۰/۴ گرم در لیتر)، زمان تماس (۳۰ تا ۱۸۰ دقیقه)، غلظت اولیه رنگ (۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر)، pH (۳ تا ۱۱) و شدت اختلاط (۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰ و ۱۲۰ دور در دقیقه) از جمله متغیرهای مورد بررسی در این مطالعه بودند. در ابتدا نمونه‌ها با سه بار تکرار مورد آزمون قرار گرفته و سپس داده‌ها، به منظور مقایسه میانگین نتایج حاصله جهت تأثیر پارامترهای مختلف، توسط آزمون آماری آنالیز واریانس یک طرفه مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که کارایی حذف رنگ با دوز جاذب، زمان تماس و شدت اختلاط رابطه مستقیم و با غلظت اولیه رنگ و pH رابطه معکوس دارد. حداکثر راندمان حذف رنگ در pH=۳ و دوز جاذب ۰/۳ گرم به دست آمد. زمان مناسب جهت حذف رنگ در حالت تعادل ۱۸۰ دقیقه بود. همچنین، حداکثر راندمان حذف رنگ در غلظت اولیه رنگ ۲۵ میلی‌گرم در لیتر و با شدت اختلاط ۱۲۰ دور در دقیقه بود. جذب رنگ AO7 از مدل ایزوترمی لانگمویر ( $R^2=0.99/4$ ) و از سینتیک درجه دوم کاذب تبعیت می‌کند.

نتیجه‌گیری: نانوتیوب‌های کربنی تک‌جداره جاذب مناسبی برای حذف آلاینده‌های رنگی به ویژه رنگ AO7 از فاضلاب نساجی است.

واژه‌های کلیدی: جذب، اسیدی نارنجی ۷، نانوتیوب‌های کربنی تک‌جداره، ایزوترم، سینتیک، نساجی

۱- کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، پردیس بین‌الملل، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی شهید صدوقی یزد، یزد، ایران  
۲- (نویسنده مسئول) استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات تعیین‌کننده‌های اجتماعی سلامت، دانشگاه علوم پزشکی قزوین، قزوین، ایران

تلفن: ۰۲۸۱-۳۳۴۵۸۶۲، دورنگار: ۰۲۸۱-۲۲۳۷۲۶۹، پست الکترونیکی: m\_emamjomeh@yahoo.com

۳- استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی شهید صدوقی یزد، یزد، ایران

۴- دانشجوی کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی شهید صدوقی یزد، یزد، ایران

## مقدمه

به دلیل رشد فزاینده جمعیت و گسترش صنعت و کشاورزی در سال‌های اخیر و کمبود آب سالم، ضرورت تصفیه و بازیابی مجدد آب‌های مصرفی اهمیت زیادی پیدا کرده است. از میان صنایع مختلف، صنعت نساجی در سال‌های اخیر گسترش روزافزونی داشته است [۱]. تحقیقات نشان می‌دهد که سالانه حدود ۴۰ میلیون تن منسوجات در جهان تولید می‌شود که پساب تولیدی این صنایع حدود ۴ تا ۸ میلیون متر مکعب در سال می‌باشد [۲]. اصلی‌ترین مشخصه پساب صنایع نساجی رنگی بودن آن است [۳].

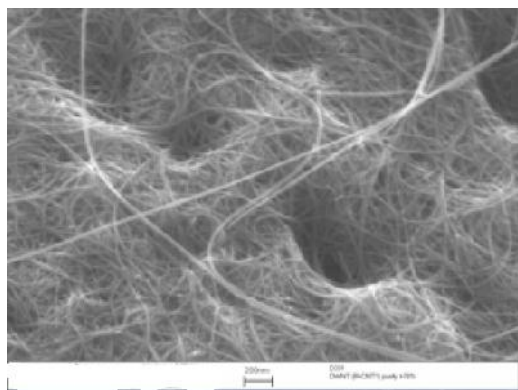
رنگ‌ها، ترکیبات آلی می‌باشند که شامل دو گروه اصلی chromopore و auxochromes هستند [۴]. رنگ‌های سنتتیک به طور وسیعی در صنایع نساجی مورد استفاده قرار می‌گیرند. برآوردها نشان می‌دهد که ۱۵ تا ۲۰٪ از رنگ مصرفی در صنایع نساجی وارد پساب خروجی می‌شود [۵]. فاضلاب‌های رنگی به عنوان یکی از مهم‌ترین عوامل تهدیدکننده سلامت عمومی و محیط زیست در سراسر جهان مورد توجه قرار می‌گیرند [۶-۸]. عمدتاً مواد رنگزا دارای یک یا چند حلقه بنزنی می‌باشند که به دلیل سمی بودن و دیر تجزیه شدنشان، چنانچه بدون تصفیه وارد محیط شوند، می‌توانند صدمات جبران‌ناپذیری به محیط زیست وارد کنند [۹]. تخلیه فاضلاب‌های رنگی حاصل از صنایع نساجی نه تنها جنبه زیباشناختی آب‌های پذیرنده را تحت تأثیر قرار می‌دهد بلکه منجر به کاهش فرآیند فتوسنتز نیز می‌گردد [۱۰]. گزارش‌ها حاکی از سرطانزایی و جهش‌زایی رنگ‌ها در انسان می‌باشد [۱۱].

رنگ‌های راکتیو، یکی از پرکاربردترین رنگ‌های نساجی بوده و می‌توانند با سیستم ایمنی بدن واکنش دهند [۱۲]. رنگ‌های راکتیو آزو بزرگ‌ترین دسته از رنگ‌های مصنوعی محلول در آب هستند که از نظر نوع و ساختار دارای بیشترین تنوع می‌باشند [۱۳]. سالانه در حدود ۵۰٪ از رنگ‌های تولیدی در جهان از نوع آزو می‌باشد [۱۴-۱۵]. مواد رنگزای گروه آزو دارای یک یا چند پیوند آزو (-N-N-) می‌باشند. ارزان بودن و سمیت کمتر از جمله مزایایی است که باعث می‌شود تا رنگ‌های گروه آزو به طور گسترده‌ای برای رنگرزی الیاف مورد استفاده قرار گیرد [۱۶-۱۷]. رنگ اسیدی نارنجی ۷ [Acid Orange (AO7)] از جمله رنگ‌های من‌آزو مورد استفاده در صنایع دباغی، تولید کاغذ و صنعت نساجی است. این رنگ حاوی ترکیبات سمی همچون فنولیک و فلزات بوده و همچنین، دارای ترکیبات آلی همانند فرمالین می‌باشد [۱۸-۱۹]. با توجه به موارد مذکور، لازم است که پساب‌های صنایع نساجی قبل از تخلیه به محیط زیست با استفاده از روش‌های مناسب مورد تصفیه قرار گیرند. جذب رنگ‌های سنتتیک بر روی توده‌های بیولوژیکی ضعیف است و تحت شرایط هوازی تجزیه نمی‌شوند [۱۰]. روش‌های فیزیکی-شیمیایی متعددی همچون فلوکولاسیون، انعقاد، فیلتراسیون غشایی و جذب سطحی برای رنگزدایی پساب‌های نساجی مورد استفاده قرار گرفته است [۲۰]. رنگ‌ها دارای ماهیت غیرقابل تجزیه بیولوژیک و مقاوم هستند، بنابراین سیستم‌های متداول تصفیه بیولوژیک فاضلاب دارای کارایی مناسبی در حذف رنگ نمی‌باشند [۲۱]. جذب از مهم‌ترین تکنیک‌های قابل قبول جهت کاهش غلظت رنگ‌های حل شده از محلول‌های آبی است

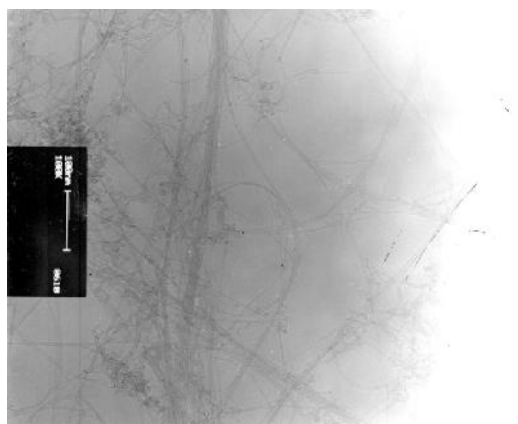
بود. همچنین، طول آن ۱۰ میکرومتر و سطح مخصوص آن ۷۰۰ مترمربع بر گرم بوده و خلوص نانوتیوب‌های مصرفی ۹۵٪ بوده است.

رنگ AO7 مورد استفاده محصول شرکت دای‌استار (Dye Star) آلمان بود. فرمول، وزن مولکولی و طول موج حداکثر جذب AO7 خریداری شده بر طبق اطلاعات روی محصول به ترتیب  $(C_{16}H_{11}N_2NaO_4S)$ ، ۳۵۰/۳۳ گرم بر مول و ۴۸۴ نانومتر درج شده بود. سایر مواد شیمیایی مورد استفاده متعلق به شرکت Merck بود.

تصاویر میکروسکوپ الکترونیکی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبور دهنده (TEM) نانوتیوب‌های کربنی تک جداره در شکل‌های ۱ و ۲ نشان داده شده است.



شکل ۱- SEM نانوتیوب‌های کربنی تک جداره



شکل ۲- TEM نانوتیوب‌های کربنی تک جداره

[۲۲-۲۳]. مزایای این فرآیند در مقایسه با دیگر فرآیندهای جداسازی، سادگی در بهره‌برداری و ارزان بودن آن‌ها است [۲۴].

تاکنون مواد طبیعی خامی همچون پوسته بادام و فندق، غلات آبجوسازی، خاک اره، چوب‌های ذرت جهت تهیه کربن و حذف رنگ AO7 بررسی شده است [۲۶-۲۵، ۱۸]. کارایی نانوتیوب‌ها نیز برای حذف به تأیید رسیده است. با توجه به مطالعات گذشته، نانوتیوب‌های کربنی، پتانسیل خوبی را در حذف آلاینده‌های آلی و معدنی از خود نشان داده‌اند [۲۷-۲۹]. نانوتیوب‌های کربنی به دلیل داشتن سطح بسیار وسیع، اندازه کوچک و ساختمان لایه‌ای‌شان در حذف آلاینده‌ها بسیار مناسب عمل کرده‌اند. نانوتیوب‌های کربنی تک جداره دارای سطح مخصوص بالاتری نسبت به نانوتیوب‌های کربنی چندجداره هستند [۳۰-۳۲]. لذا در این تحقیق، کارایی نانوتیوب‌های کربنی تک جداره در حذف رنگ AO7 از فاضلاب سنتتیک نساجی مورد بررسی قرار گرفته است.

## مواد و روش‌ها

این تحقیق، مطالعه‌ای آزمایشگاهی به صورت جریان ناپیوسته است که در آن از نانوتیوب‌های کربنی تک جداره به عنوان جاذب استفاده گردید. این مطالعه در سال ۱۳۹۰ در آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی شهید صدوقی یزد انجام گردیده است. در این تحقیق، نانوتیوب‌های کربنی تک جداره از پژوهشگاه صنعت نفت ایران خریداری گردید. قطر خارجی نانوتیوب‌های کربنی تک جداره، ۱-۲ نانومتر و قطر داخلی آن ۰/۸-۱/۱ نانومتر

غلظت اولیه رنگ)، سینتیک‌های شبه درجه اول و دوم مورد بررسی قرار گرفت.

با تهیه طیف جذب رنگ AO7 توسط اسپکتروفتومتر UV/Visible (مدل Optima SP-3000 Plus، کشور ژاپن) و بر اساس طیف جذبی به دست آمده، طول موج حداکثر جذب رنگ مورد نظر ( $\lambda_{max}$ )، ۴۸۴ nm نانومتر تعیین شد. در همه مراحل، بعد از فیلتراسیون نمونه‌ها، غلظت باقی‌مانده رنگ توسط اسپکتروفتومتر UV/Visible در طول موج تعیین شده، قرائت گردید. مقدار رنگ جذب شده در زمان تعادل و کارایی حذف رنگ به ترتیب توسط معادلات (۱) و (۲) تعیین شد [۲۲-۲۳]:

$$[1] \quad q_e = \frac{V}{M} \times (C_0 - C_e)$$

$$[2] \quad R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$$

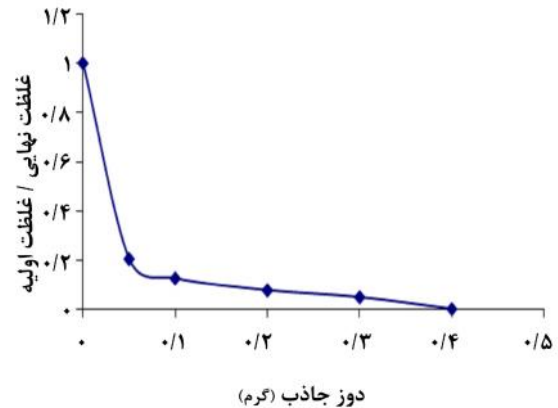
در این روابط،  $q_e$  مقدار رنگ جذب شده در زمان تعادل (mg/g)،  $C_0$  و  $C_e$  (میلی‌گرم بر گرم) به ترتیب غلظت اولیه و نهایی رنگ در محلول میلی‌گرم بر لیتر،  $V$  حجم محلول (لیتر)،  $M$  جرم جاذب (گرم) و  $E$  راندمان حذف می‌باشد. در این تحقیق، نمونه‌های انتخابی جهت آنالیز رنگ و بررسی تأثیر سایر فاکتورهای مورد نظر با سه بار تکرار، آزمون شده است. به منظور بررسی تأثیر پارامترهای مختلف، مقایسه میانگین نتایج حاصله توسط تست آماری آنالیز واریانس یک طرفه، مورد بررسی قرار گرفتند. مدل‌های مختلف ایزوترم و سینتیک جذب نیز از طریق مقایسه ضریب تعیین ( $R^2$ ) مورد تحلیل قرار گرفتند و کلیه آزمون‌ها و آنالیزهای آماری و نمودارها توسط نرم‌افزار Excel نسخه ۲۰۰۷ و همچنین، نرم‌افزار SPSS نسخه ۱۵ انجام شد.

در تمام مراحل آزمایش، از آب مقطر برای تهیه محلول‌ها استفاده گردید. آزمایشات به صورت ناپیوسته (ارلن‌های حاوی ۱۰۰ میلی‌لیتر نمونه) انجام شد. محلول استوک با حل کردن مقدار معینی از رنگ در ۱ لیتر آب مقطر به دست آمد. سپس غلظت‌های ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر رنگ AO7 با استفاده از محلول استوک تهیه شد. از شیکر اربیتال (GFL 137 innova England) با شدت‌های مختلف (دور در دقیقه) جهت اختلاط و تماس مناسب جاذب و رنگ استفاده گردید. آزمایشات در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد انجام شد. محلول‌های NaOH و HCl، ۰/۱ N جهت تنظیم pH توسط pH متر مدل Mi151 مورد استفاده قرار گرفت. جداسازی ذرات جاذب از محلول فاضلاب سنتتیک توسط پمپ خلأ، کیف بوختر و فیلتر استات سلولز با منافذ ۰/۲ میکرون صورت گرفت.

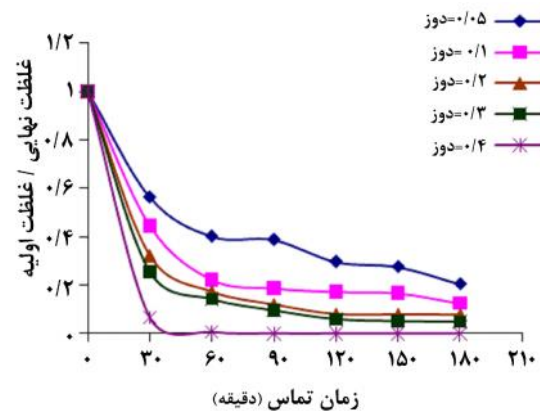
تأثیر پارامترهای جرم جاذب (۰/۴، ۰/۳، ۰/۲، ۰/۱، ۰/۰۵ گرم در لیتر)، غلظت اولیه رنگ (۱۰۰، ۷۵، ۵۰، ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر)، pH (۱۱، ۹، ۷، ۵، ۳)، شدت اختلاط (۱۲۰، ۱۰۰، ۸۰، ۶۰، ۴۰ دور در دقیقه) و زمان واکنش (۱۸۰، ۱۵۰، ۱۲۰، ۹۰، ۶۰، ۳۰ دقیقه) بر راندمان حذف رنگ مورد نظر، بررسی گردید. آزمایشات در مرحله اول با تغییر فاکتورهای زمان تماس، pH و غلظت اولیه رنگ انجام شد. داده‌های حاصل از این مرحله (تأثیر جرم جاذب) جهت محاسبه ایزوترم‌های جذب لانگمیر، فروندلیچ مورد استفاده قرار گرفت. آزمایش pH، با تغییر فاکتور مورد اندازه‌گیری و ثابت نگه داشتن دیگر فاکتورها انجام شد. در بررسی تأثیر زمان تماس و غلظت اولیه رنگ AO7، مقدار غلظت اولیه رنگ ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، pH=۳ و مقدار نانوتیوب ۰/۳ گرم بود. با توجه به نتایج حاصل از این مرحله (تأثیر زمان تماس و

## نتایج

**بررسی تأثیر مقدار جاذب مصرفی بر فرآیند جذب سطحی:** تأثیر مقدار جاذب بر حذف رنگ AO7 با غلظت ثابت ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر به عنوان آلاینده و در pH اسیدی در نمودار ۱ و ۲ نشان داده شده است.



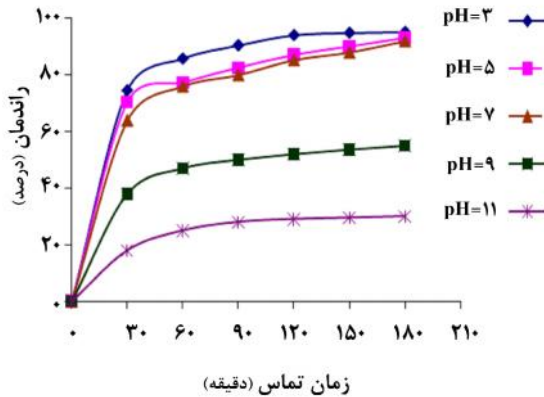
**نمودار ۱- تغییرات غلظت رنگ AO7 نسبت به دوزهای مختلف نانوتیوب کربنی تک‌جداره (۰/۵، ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴ گرم در لیتر (pH=۳) و غلظت اولیه رنگ ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر و زمان تماس ۱۸۰ دقیقه)**



**نمودار ۲- تغییرات غلظت رنگ AO7 نسبت به زمان در غلظت ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر رنگ (pH=۳) و دوزهای جاذب (۰/۵، ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴ گرم در لیتر نانوتیوب کربنی تک‌جداره)**

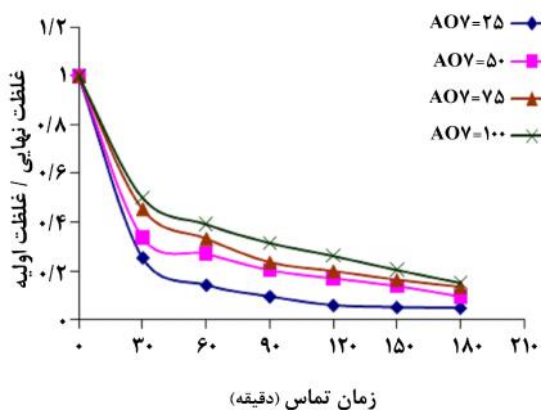
**بررسی تأثیر pH در فرآیند جذب:** تأثیر pH اولیه محلول در کارایی فرآیند جذب با تغییر در pH اولیه محلول تحت شرایط ثابت غلظت اولیه رنگ ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر و مقدار نانوتیوب کربنی تک‌جداره ۰/۳ گرم بر

لیتر در زمان‌های مختلف بررسی شد. در نمودار ۳ نتایج حاصل از تأثیر pH بر کارایی حذف رنگ AO7 نشان داده شده است.



**نمودار ۳- راندمان حذف رنگ AO7 نسبت به زمان با دوز ۰/۳ گرم در لیتر نانوتیوب کربنی تک‌جداره (۱۱، ۹، ۷، ۵، ۳ pH و غلظت اولیه رنگ ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر)**

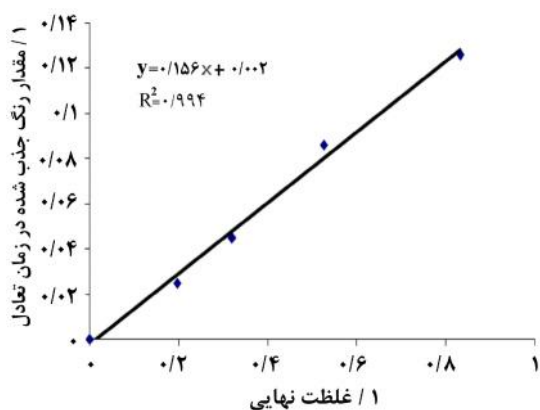
**بررسی تأثیر تغییرات غلظت اولیه رنگ و زمان تماس در فرآیند جذب:** تأثیر تغییرات غلظت اولیه رنگ بر کارایی حذف آن در pH=۳ و غلظت‌های ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر نانوتیوب کربنی تک‌جداره در نمودار ۴ نشان داده شده است.



**نمودار ۴- تغییرات غلظت رنگ AO7 نسبت به زمان با دوز ۰/۳ گرم در لیتر نانوتیوب کربنی تک‌جداره (pH=۳) و غلظت‌های اولیه رنگ (۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر)**

**بررسی تأثیر شدت اختلاط در فرآیند جذب:** تأثیر شدت اختلاط در کارایی فرآیند جذب با تغییر در شدت

بررسی ایزوترم جذب: جهت تعیین مدل‌های ایزوترمی، دوزهای مختلف جاذب به محلول‌های رنگی با غلظت ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر و  $\text{pH}=3$  اضافه شد. محلول‌های مورد نظر به مدت ۲۴ ساعت بر روی شیکر با شدت ۱۲۰ دور در دقیقه قرار داده شد و بعد از آن غلظت‌های باقی‌مانده رنگ به روش اسپکتروفوتومتری ارزیابی گردید. با توجه به نتایج حاصل از معادلات ایزوترمی که در نمودار ۶ نشان داده شده است، ایزوترم جذب AO7 روی نانوتیوب کربنی تک‌جداره از ایزوترم لانگمویر ( $R^2=0.994$ ) تبعیت می‌کند.



نمودار ۶- ایزوترم لانگمویر جذب AO7 بر نانوتیوب کربنی تک‌جداره

### بحث

در این مطالعه، کارایی حذف رنگ AO7 از فاضلاب سنتتیک نساجی توسط نانوتیوب‌های کربنی تک‌جداره مورد بررسی قرار گرفت. دوز جاذب،  $\text{pH}$ ، زمان واکنش و غلظت اولیه رنگ در نمونه فاضلاب صنایع نساجی از جمله پارامترهای مؤثر بر ظرفیت جذب رنگ AO7 می‌باشد.

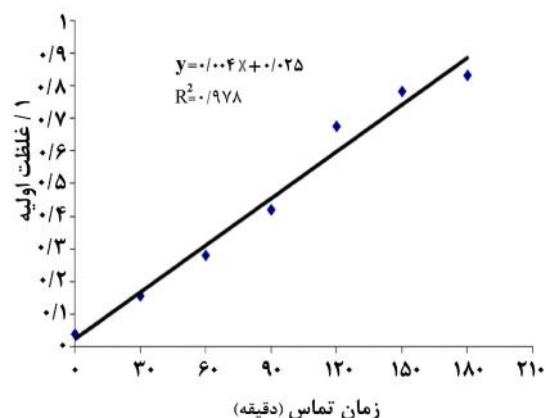
با توجه به یافته‌های حاصل از نمودارهای ۱ و ۲ با افزایش دوز نانوتیوب کربنی تک‌جداره درصد جذب سطحی رنگ AO7 افزایش می‌یابد که به دلیل افزایش محل‌های جذبی موجود در سطح نانوتیوب‌های کربنی

اختلاط تحت شرایط ثابت غلظت اولیه رنگ ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر و مقدار نانوتیوب کربنی تک‌جداره ۰/۳ گرم بر لیتر در زمان ۱۸۰ دقیقه و  $\text{pH}=3$  بررسی شد. در جدول ۱ نتایج حاصل از تأثیر شدت اختلاط بر کارایی حذف رنگ AO7 نشان داده شده است.

جدول ۱- تغییرات غلظت رنگ AO7 نسبت به شدت اختلاط

شدت اختلاط	C/C <sub>0</sub>
۰	۱
۴۰	۰/۱۹۴
۶۰	۰/۰۹۳
۸۰	۰/۰۷۱
۱۰۰	۰/۰۵۶
۱۲۰	۰/۰۴۸

بررسی سینتیک جذب: به منظور بررسی سینتیک جذب AO7 بر نانوتیوب کربنی تک‌جداره، داده‌های حاصل از مطالعه در غلظت AO7، ۲۵ میلی‌گرم در لیتر و دوز جاذب ۰/۳ گرم بررسی و میزان مطابقت نتایج با مدل‌های درجه صفر، اول و دوم کاذب بررسی شد. نتایج نشان داد که سینتیک جذب AO7 بر نانوتیوب کربنی تک‌جداره از مدل سینتیک درجه دوم کاذب پیروی می‌کند ( $R^2=0.97/8$ ) (نمودار ۵).



نمودار ۵- سینتیک درجه دوم کاذب مرتبط با جذب AO7 بر نانوتیوب کربنی تک‌جداره

همان‌طور که در نمودار ۴ نشان داده شده است با افزایش زمان تماس به دلیل افزایش احتمال برخورد مولکول‌های رنگ با سطح جاذب، میزان جذب سطحی افزایش می‌یابد. لازم به ذکر است که به دلیل ساختار شیمیایی نانوتیوب‌های کربنی تک‌جداره و سرعت بالای جذب، حداکثر میزان جذب در ۶۰ دقیقه نخست صورت می‌گیرد. مقایسه نتایج این مطالعه با یافته‌های سایر محققین در خصوص تأثیر زمان تماس جذب نتایج مشابهی را نشان می‌دهد [۳۶-۳۵].

همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌گردد با افزایش شدت اختلاط کارایی فرآیند افزایش یافت به طوری که با افزایش شدت اختلاط از ۴۰ به ۱۲۰ دور در دقیقه کارایی حذف رنگ به ترتیب از ۸۰/۶ به ۹۵/۲٪ افزایش یافت.

به منظور تهیه اطلاعاتی در مورد عوامل مؤثر بر سرعت واکنش، ارزیابی سینتیک ضروری می‌باشد. دو مدل سینتیکی که به طور گسترده در منابع برای فرآیندهای جذب به کار می‌روند شامل مدل‌های سینتیک مرتبه اول و دوم می‌باشند [۳۷-۳۸]. این مدل‌های سینتیکی برای تعیین سازوکار کنترل فرآیندهای جذب سطحی مانند جذب در سطح، واکنش شیمیایی و یا مکانیسم‌های نفوذ استفاده می‌گردند [۳۷]. با توجه به نمودار ۵، نتایج نشان داد که داده‌های حاصل از جذب رنگ AO7 توسط نانوتیوب‌های کربنی تک‌جداره از سینتیک درجه دوم کاذب تبعیت می‌کند ( $R^2=0.97/8$ ).

تعیین ایزوترم‌های جذب آلاینده توسط جاذب‌های مختلف یکی از پارامترهای اصلی مهم در مطالعات جذب می‌باشد. ایزوترم‌های جذب معادلاتی بر تشریح حالت تعادل بخش جذب‌شونده بین فاز جامد و سیال است. در این تحقیق داده‌های تجربی تعادل جذب با مدل‌های

تک‌جداره در مقابل مقادیر ثابت مولکول‌های رنگ می‌باشد [۳۳] و در واقع ظرفیت جذب توسط نانوتیوب‌های کربنی تک‌جداره کاهش می‌یابد. Xu و همکاران جذب رنگ AO7 را بر روی نانوتیوب‌های دی‌اکسید تیتانیوم مورد بررسی قرار دادند. در این مطالعه راندمان جذب رنگ بر روی نانوتیوب‌های دی‌اکسید تیتانیوم با افزایش دوز نانوتیوب افزایش یافت [۳۴]. نتایج این مطالعه با نتایج تحقیق حاضر مطابقت داشت.

همان‌طور که در نمودار ۳ مشاهده می‌گردد با افزایش pH، کارایی فرآیند کاهش یافت به طوری که با افزایش pH از ۳ به ۱۱ کارایی حذف رنگ به ترتیب از ۹۵/۲٪ به ۳۰٪ کاهش یافت. نتایج به دست آمده در این مرحله با تحقیقات Yang و همکارش در زمینه حذف اسید فولویک از آب با نانوتیوب‌های کربنی مطابقت داشت. یافته‌های آن‌ها نشان داد که حذف اسید فولویک به وسیله نانوتیوب‌های کربنی از آب با افزایش pH آب از ۲ به ۱۱، کاهش یافته است [۳۵]. نتایج این مطالعه با نتایج تحقیق حاضر مطابقت داشت.

نتایج نشان داده شده در نمودار ۴ حاکی از آن است که با افزایش غلظت اولیه رنگ از ۲۵ به ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر کارایی حذف آن از ۹۵/۲ به ۸۴/۸٪ کاهش می‌یابد و ظرفیت جذب سطحی رنگ توسط نانوتیوب‌های کربنی تک‌جداره از ۷/۹۳۳ به ۲۸/۲۶۶ میلی‌گرم بر گرم افزایش می‌یابد. Perez-Aguilar و همکاران، جذب کادمیوم توسط نانوتیوب‌های کربنی را مورد بررسی قرار دادند. در این مطالعه راندمان حذف کادمیوم توسط نانوتیوب‌های کربنی با افزایش غلظت اولیه کادمیوم کاهش یافت [۳۶] که با نتایج تحقیق حاضر مطابقت داشت.

نساجی با جاذب طبیعی پوسته تمر هندی مطابقت داشت. یافته‌های آن‌ها نشان داد که حذف رنگ به وسیله پوسته تمر هندی از پساب رنگی نساجی از ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌کند و ضریب همبستگی آن برابر ۰/۹۹۹ است [۴۰].

### نتیجه‌گیری

نتایج این مطالعه نشان داد که راندمان حذف رنگ با افزایش غلظت اولیه رنگ، کاهش و  $q_e$  با افزایش غلظت جاذب، راندمان افزایش و  $q_e$  کاهش می‌یابد. با افزایش زمان تماس از ۳۰ به ۱۸۰ دقیقه، راندمان افزایش می‌یابد. حداکثر جذب در ۶۰ دقیقه اول بوده بنابراین زمان ۶۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه جذب در نظر گرفته شد. واکنش جذب در ۱۸۰ دقیقه به تعادل می‌رسد و پس از این زمان، میزان جذب بسیار کم بود. نتایج همچنین مشخص کرد که با کاهش pH از ۱۱ به ۳ راندمان افزایش می‌یابد. چون بیشترین راندمان حذف در pH اسیدی ( $pH=3$ ) بود در نتیجه  $pH=3$  به عنوان pH بهینه در نظر گرفته شد. همچنین، با افزایش شدت اختلاط راندمان افزایش می‌یابد و بیشترین میزان حذف در شدت ۱۲۰ دور در دقیقه بوده است. سینتیک واکنش با معادله درجه دوم کاذب توصیف شد و ایزوترم جذب از مدل لانگمویر تبعیت می‌کند. در نتیجه از نانوتیوب‌های کربنی تک‌جداره می‌توان به عنوان یک نوع جاذب برای حذف رنگ از پساب‌های نساجی استفاده کرد. این مطالعه آزمایشگاهی با پایلوت انجام شده و در صورت کاربرد در مقیاس صنعتی، احتمالاً با محدودیت‌های مالی مواجه خواهد شد که نیاز به همکاری بخش‌های مختلف دارد.

ایزوترم جذب فروندلیچ و لانگمویر مورد بررسی قرار گرفت. رابطه غیر خطی معادله لانگمویر به صورت زیر است:

$$[3] \quad q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$$

با انتگرال‌گیری از رابطه بالا، شکل غیر خطی معادله لانگمویر به صورت زیر در می‌آید:

$$[4] \quad \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{1}{q_m} C_e$$

در این رابطه  $q_e$  مقدار جزء جذب‌شده در واحد جرم جسم جاذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم،  $C_e$  غلظت تعادلی ماده جذب‌شده در محلول بعد از جذب سطحی بر حسب میلی‌گرم بر لیتر،  $q_m$  نشان‌دهنده ظرفیت جذب و  $b$  ثابت لانگمویر است که از رسم نمودار  $C_e/q_e$  در مقابل  $C_e$  به دست می‌آید. معادله غیرخطی ایزوترم جذب فروندلیچ به صورت معادله ۵ است:

$$[5] \quad q_e = K_f C_e^{1/n}$$

با انتگرال‌گیری از رابطه بالا شکل خطی معادله ۵ به صورت زیر خواهد بود:

$$[6] \quad \ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} (\ln C_e)$$

در این رابطه  $C_e$  غلظت تعادل ماده جذب‌شده در محلول بعد از جذب سطحی بر حسب میلی‌گرم بر لیتر،  $q_e$  ظرفیت جذب در زمان تعادل بر حسب میلی‌گرم بر گرم و  $k_f$  و  $n$  ثابت‌های فروندلیچ است [۳۹].

بررسی داده‌های آزمایشگاهی با دو مدل لانگمویر و فروندلیچ در مقایسه ضرایب تعیین آن‌ها نشان داد که جذب رنگ AO7 بر روی نانوتیوب‌های کربنی تک‌جداره از ایزوترم لانگمویر ( $R^2=0.99/4$ ) تبعیت می‌کند (نمودار ۶). نتایج به دست آمده در این مرحله با تحقیقات Khorrarnfar و همکاران در زمینه رنگبری پساب رنگی



## تشکر و قدردانی

بدینوسیله از مسئولین و همکاران محترم آزمایشگاه، گروه مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم

پزشکی یزد به دلیل همکاری صمیمانه ایشان قدردانی به عمل می‌آید.

## References

- [1] Daneshvar N. Principles of water quality control. Tabriz University Publication. 2004. [Farsi]
- [2] Wang L, Hung Y, Lo H, Yapijakis C, Li K, Dekker M. Handbook of Industrial and Hazardous Wastes Treatment. 2nd ed., New York-Basel. 2004; pp: 1345.
- [3] Muthukumar M, Karupiah MT, Raju GB. Electrochemical removal of C.I. Acid orange 10 from aqueous solutions. *Sep Purif Technol* 2007; 55(2): 198-205.
- [4] Moussavi Gh, Mahmoudi M. Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles. *J Hazardous Materials* 2009; 168 (2-3): 806-12.
- [5] Yousefi Z, Mohseni Bandpei A, dianati Tileki R, Malaki A, Mohammadpur R, Ghahramani E. Evaluation of the Combined GAC-SBR System Performance in the Removal of Yellow 3 and Disperse Yellow 3 Reactive Dyes from the Waste. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2012; 22(1): 41-9. [Farsi]
- [6] Daneshvar N, Salari D, Khataee AR. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters. *J Photochem Photobiol* 2003; 157(1): 111-6.
- [7] Arslan I, Balcio lu IA, Bahnemann DW. Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO<sub>2</sub>/UV-A processes. *Dyes Pigments* 2000; 47(3): 207-18.
- [8] Sauer T, Neto GC, José HJ. Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO<sub>2</sub> slurry reactor. *J Photochem Photobiol* 2002; 149(1-3): 147-54.
- [9] Jiratananon R, Sungpet A, Luangsowan P. Performance evaluation of nanofiltration membranes for treatment of effluents containing reactive dye and salt. *Desalination* 2000; 130(2): 177-83.
- [10] Ghaneian MT, Dehvary M, Ehrampoush MH. Application of Cuttle Fish Bone Powder in the removal of reactive red 198 dye from textile synthetic wastewater in alkaline condition. 14th National Congress of Environmental Health Engineering Yazd. 2011. [Farsi]
- [11] Lima RO, Bazo AP, Salvadori DM, Rech CM, Oliveira DP, Umbuzeiro GA. Mutagenic and

- carcinogenic potential of a textile azo dye processing plant effluent that impacts a drinking water source. *Mutation Res* 2007; 626(1-2): 53-60.
- [12] HSE, Control of substances hazardous to health, 4th. 4. Birmingham 2002.
- [13] Ghaneian MT, Ehrampoush MH, Dehvary M. A Survey of the Efficacy of Cuttle Fish Bone Powder in the Removal of Reactive Red 198 dye from Aqueous Solution. *J Yazd Univ Med Sci* 2011; 127-38. [Farsi]
- [14] Mok YS, Jo JO, Whitehead JC. Degradation of an azo dye Orange II using a gas phase dielectric barrier discharge reactor submerged in water. *Chemical Engineering J* 2008; 142(1): 56-64.
- [15] Çolak F, Atar N, Olgun A. Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by *Paenibacillus macerans*: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies. *Chemical Engineering J* 2009; 150(1): 122-30.
- [16] Aksu Z. Reactive dye bioaccumulation by *Saccharomyces cerevisiae*. *Process Biochemistry* 2003; 38(10): 1437-44.
- [17] Atia AA, Donia AM, Al-Amrani WA. Adsorption/desorption behavior of acid orange 10 on magnetic silica modified with amine groups. *Chemical Engineering J* 2009; 150(1): 55-62.
- [18] Elizalde-Gonzalez MP, Hernandez-Montoya V. Removal of acid orange 7 by guava seed carbon: A four parameter optimization study. *J Hazardous Materials* 2009; 168(1): 515-22.
- [19] Hao OJ, Kim H, Chiang P-Ch. Decolorization of wastewater. *Crit Rev Environment Sci Technol* 2000; 30(4): 449-505.
- [20] Wu CH, Kuo CY, Chang CL. Decolorization of azo dyes using catalytic ozonation. *Reaction Kinetics Mechanisms Catalysis* 2007; 91(1): 161-8.
- [21] He C, Yu Y, Hu X, Larbot A. Influence of silver doping on the photocatalytic activity of titania films. *Appl Surf Sci* 2002; 200(1-4): 239-47.
- [22] Ehrampoush MH, Ghanizadeh Gh, Ghaneian MT. Equilibrium and Kinetics study of Reactive Red 123 dye Removal from aqueous solution by Adsorption on Eggshell. *J Environment Health Sci Engineering* 2011; 8(2): 2101-8.
- [23] Riaz U, Ashraf SM. Semi-conducting poly (1-naphthylamine) nanotubes: A pH independent adsorbent of sulphonate dyes. *Chemical Engineering J* 2011; 174(2-3): 546-55.
- [24] Crini G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresour Technol* 2006; 97(9): 1061-85.
- [25] Silva JP, Sousa S, Gonc I, Porter J, Dias F. Modelling adsorption of acid orange 7 dye in aqueous solutions to spent brewery grains. *Sep Purif Technol* 2004; 40(2): 163-70.
- [26] Izadyar S, Rahimi M. Use of beech wood sawdust for adsorption of textile dyes. *Pakistan J Biol Sci* 2007; 10(2): 287-93.
- [27] Lu C, Chiu H. Adsorption of zinc (II) from water with purified carbon nanotubes. *Chemical Engineering Sci* 2006; 61(4):1138-45.

- [28] Gong JL, Wang B, Zeng GM, Yang CP, Niu CG, Niu QY, et al. Removal of cationic dyes from aqueous solution using magnetic multi-wall carbon nanotubes nanocomposite as adsorbent. *J Hazardous Materials* 2009;164(2-3): 1517-22.
- [29] Qu S, Huang F, Yu S. Magnetic removal of dyes from aqueous solution using multi-wall carbon nanotubes filled with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles. *J Hazardous Materials* 2008; 57: 595-600.
- [30] Naddafi K, Nabizadeh R, Jahangiri rad M. Removal of Reactive Blue 29 Dye from Water by Single-Wall Carbon Nanotubes. *J Health Environ* 2011; 3(4): 359-68. [Farsi]
- [31] Qu S, Huang F, Yu S. Magnetic removal of dyes from aqueous solution using multi-wall carbon nanotubes filled with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles. *J Hazardous Materials* 2008; 57: 595-600.
- [32] JianJun J, XianJia P, ZhaoKun L, Bin F, Jun W, Changwei Z. Removal of dyes from water by carbon nanotubes. *Fresenius Environmental Bulletin* 2009; 18(5): 615-8.
- [33] Mall ID, Srivastava VC, Agarwal NK, Mishra IM. Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Chemosphere* 2005; 61(4): 492-501.
- [34] Xu S, Ng J, Zhang X, Bai H, Sun DD. Adsorption and photocatalytic degradation of Acid Orange 7 over hydrothermally synthesized mesoporous TiO<sub>2</sub> nanotube. *Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2011; 379(1-3): 169-75.
- [35] Yang K, Xing B. Adsorption of fulvic acid by carbon nanotubes from water. *Environmental Pollution* 2009; 157(4): 1095-100.
- [36] Perez-Aguilar NV, Diaz-Flores PE, Rangel-Mendez JR. The adsorption kinetics of cadmium by three different types of carbon nanotubes. *J of Colloid Interface Sci* 2011; 364(2): 279-87.
- [37] Lagergren SY. Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe. *K. Sven. Vetenskapsakad. Handl* 24 1898; 1-39.
- [38] Ho YS, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem* 1999; 34(5): 451-65.
- [39] QU B, Zhou J, Xiang X, Zheng C, Zhao H, Zhou X. Adsorption behavior of Azo Dye C. I. Acid Red 14 in aqueous solution on surface soils. *J Env Sci* 2008; 20(6): 704-9.
- [40] Khorramfar S, Mahmoodi NM, Arami M, Gharanjig K. Dye Removal from Colored Textile Wastewater Using Tamarindus Indica Hull: Adsorption Isotherm and Kinetics Study. *J of Color Sci Technol* 2009; 3: 81-8. [Farsi]

## Removal of Acid Orange 7 Dye from Synthetic Textile Wastewater by Single-Walled Carbon Nanotubes: Adsorption Studies, Isotherms and Kinetics

S.P. Moussavi<sup>1</sup>, M.M. Emamjomeh<sup>2</sup>, M.H. Ehrampoush<sup>3</sup>, M. Dehvari<sup>4</sup>, S. Jamshidi<sup>4</sup>

Received: 16/09/2012 Sent for Revision: 13/01/2013 Received Revised Manuscript: 27/02/2013 Accepted: 17/03/2013

**Background and Objective:** Colors can cause major environmental pollutions and are responsible for the carcinogenic and mutagenic risks. In this study, single-walled carbon nanotubes have been carried out to determine the efficiency of removal of Acid Orange 7 (AO7) dye from synthetic textile wastewater.

**Materials and Methods:** In the laboratory study, the color was determined in 484 nm using spectrophotometer. Batch flow laboratory study was designed to investigate the effects of the different parameters including adsorbent dose (0.05 to 0.4 g/l), contact time (30 to 180 minutes), the initial concentration of the dye (25, 50, 75 and 100 mg/l), pH (3 to 11) and mixing intensity (40, 60, 80, 100 and 120 rpm) on the dye removal efficiency by single-walled carbon nanotubes. All sample tests were repeated three times and then, in order to compare the effect of different parameters, the collected data was analyzed by one-way ANOVA test.

**Results:** The results showed that the dye removal efficiency could be increased when the different parameters including adsorbent dose, contact time and mixing intensity are increased in this process. The results also showed that the decolorization of dye solution is inversely related to the initial dye concentration and the pH solution. The maximum dye removal efficiency was obtained while the adsorbent dose and pH were found to be 0.3 g and 3, respectively. Time of color removal was obtained by 180 min in equilibrium. AO7 adsorption isotherm follows Langmuir model ( $R^2= 99.4\%$ ), and the pseudo second-order kinetics.

**Conclusion:** The results showed that the single-walled carbon nanotubes are effective adsorbents for the dye removal from textile wastewater, especially AO7 dye.

**Key words:** Acid Orange 7 dye removal, Single-walled carbon nanotubes, Adsorption, Isotherms and kinetics, Textile

**Funding:** This study was funded by research deputy of Yazd University of Medical Sciences.

**Conflict of interest:** None declared.

**Ethical approval:** The Ethics Committee of Yazd University of Medical Sciences approval the study..

**How to cite this article:** Moussavi SP, Emamjomeh MM, Ehrampoush MH. Removal of Acid Orange 7 dye from synthetic textile wastewater by single-walled carbon nanotubes: adsorption studies, isotherms and kinetics. *J Rafsanjan Univ Med Sci* 2014; 12(11): 907-18. [Farsi]

1- MSc of Environmental Health Engineering, Yazd University of Medical Sciences, Yazd, Iran

2- Assistant Prof., Dept. of Environmental Health Engineering, Qazvin Research Center for Social Determinants of Health (SDH), Qazvin University of Medical Sciences, Qazvin, Iran

(Corresponding Author): (281) 2237269, Fax: (281) 3345862, E-mail: m\_emamjomeh@yahoo.com

3- Prof., Dept. of Environmental Health Engineering, Yazd University of Medical Sciences, Yazd, Iran

4- MSc Student Environmental Health Engineering, Yazd University of Medical Sciences, Yazd, Iran