

بررسی کارایی کربن فعال اصلاح شده با نانو ذرات اکسید روی در حذف رنگ متیلن بلو از فاضلاب سنتتیک: مطالعه کینتیک و ایزوترم

حشمت الله نورمرادی^۱، زهرا نوری مطلق^۲

چکیده

مقاله پژوهشی

مقدمه: پساب‌های حاوی رنگ‌های سنتتیک برای سیستم‌های اکولوژیکی و سلامت عمومی خطرناک هستند. فرایند جذب سطحی در سال‌های اخیر توجهات زیادی را به خود جلب کرده است. لذا این مطالعه با هدف بررسی امکان استفاده از نانو ذرات اکسید روی تثبیت شده بر کربن فعال در جذب رنگ متیلن بلو از فاضلاب سنتتیک انجام شد.

روش‌ها: مطالعه حاضر به صورت آزمایشگاهی در یک راکتور منقطع انجام گرفت. تثبیت کردن نانوذرات بر روی کربن فعال به روش حرارتی صورت گرفت. اثر متغیرهایی نظیر بارگذاری نانوذرات بر سطح کربن فعال، pH، زمان تماس، غلظت رنگ و دوز جاذب مطالعه شد. کینتیک واکنش و ایزوترم جذب مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها: مقادیر ظرفیت جذب رنگ در بارگذاری‌های نانوذرات ۰/۱، ۰/۱ و ۰/۵ گرم بر یک گرم کربن فعال برای غلظت اولیه رنگ ۵۰ میلی گرم در لیتر و جرم جاذب ۰/۳ گرم در لیتر در زمان ۱۲۰ دقیقه به ترتیب ۱۶/۶، ۱۶/۴۵ و ۱۴/۵۲ میلی گرم بر گرم بوده است. میزان جذب رنگ با جاذب پوشش داده شده (با ظرفیت جذب ۱۶/۶ میلی گرم بر گرم) از قدرت رنگبری بالاتری نسبت به کربن خام (با ظرفیت جذب ۶/۴۷ میلی گرم بر گرم) برخوردار است.

نتیجه‌گیری: نتایج حاصل مشخص ساخت که می‌توان از فن‌آوری تثبیت نانوذرات بر کربن فعال به عنوان یک جاذب مؤثر، کارآمد و سریع در جهت حذف رنگ متیلن بلو از محلول‌های آبی استفاده کرد.

واژه‌های کلیدی: جذب سطحی، کربن فعال، نانو ذرات اکسید روی، متیلن بلو، فاضلاب

ارجاع: نورمرادی حشمت‌الله، نوری مطلق زهرا. بررسی کارایی کربن فعال اصلاح شده با نانو ذرات اکسید روی در حذف رنگ متیلن بلو از فاضلاب سنتتیک: مطالعه کینتیک و ایزوترم. مجله تحقیقات نظام سلامت ۱۳۹۴؛ ۱۱(۲): ۳۸۲-۳۹۷

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۳/۲۰

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۴/۰۱

۱. استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایلام، ایلام، ایران

۲. دانشجوی دکتری نانوتکنولوژی، مرکز تحقیقات فناوری های زیست محیطی، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران (نویسنده مسؤول)

Email: noorimotlagh.zahra@gmail.com

دباغی، مواد آرایشی- بهداشتی و پلاستیک برای رنگ‌آمیزی محصولات تولیدی استفاده می‌گردد. این رنگ‌ها با مقادیر مختلفی در پساب این صنایع وجود دارند و به طور پیوسته به منابع آب‌های سطحی تخلیه می‌شوند. رنگ‌ها حتی در مقادیر خیلی کم (۱mg/l) قابل تشخیص بوده و بر روی حیات

مقدمه

امروزه، آلودگی آب‌ها به دلیل تخلیه پساب‌های حاوی مواد رنگزا (رنگ‌های آلی) به محیط‌های آبی می‌باشد و در سرتاسر دنیا مشکلی جدی به شمار می‌آیند (۱). رنگ‌ها بطور گسترده در صنایعی مانند رنگرزی، نساجی، کاغذسازی، چاپ، چرم،

افزایش مقدار جاذب‌های نانویی، مساحت سطح و تعداد اتم‌های فعال سطح افزایش یافته که منجر به انتقال بیشتر ماده جذب شونده به سطح جاذب می‌شود. اضافه کردن مقدار جاذب تا $0.1/g$ باعث افزایش در مقدار جذب رنگ توسط سه تا جاذب شده ولی از این مقدار بیشتر افزایش چشمگیری در حذف رنگ مشاهده نشد (۱۱). Kikuchi و همکاران در سال ۲۰۰۶ جذب سرب را با مقادیر مختلف بارگذاری نانوذرات اکسیدروی بر روی کربن فعال انجام دادند. نتایج آن‌ها نشان داد که ایزوترم جذب فلز مطالعه شده منطبق بر ایزوترم لانگمیر بوده و همچنین در بارگذاری‌های مختلف نانوذرات بر روی کربن فعال به طور چشمگیری جذب سرب افزایش یافته است (۱۲). نزاجی و همکاران در سال ۲۰۱۳ جذب کروم را با استفاده از نانوذرات مغناطیسی تثبیت شده بر روی کربن فعال تهیه شده از چوب ذرت انجام دادند نتایج آن‌ها نشان داد که اندازه نانوذرات 50 نانومتر بوده و حداکثر جذب در $pH=2$ اسیدی اتفاق افتاد. ماکزیمم ظرفیت جذب تک لایه‌ای با استفاده از این جاذب برابر با $57/37$ میلی گرم بر گرم به دست آمد. داده‌های مطالعات سینتیک نشان دادند که ضریب تعیین (R^2) برای واکنش درجه دو کاذب بیشتر از سایر واکنش‌ها است (۱۳). ذوالفقاری و همکاران در سال ۲۰۱۲ با استفاده از نانوذرات اکسید روی تثبیت شده بر روی کربن، یون‌های سرب را با ظرفیت جذب $522/8$ میلی گرم بر گرم از آب حذف کردند که این ظرفیت جذب بالا به دلیل پیوند بین یون‌های سرب با گروه‌های عاملی اسیدی موجود بر روی جاذب می‌باشد (۱۴).

این تحقیق با هدف بررسی کارایی نانو ذرات اکسید روی تثبیت شده بر کربن فعال به عنوان جاذبی کارآمد در جذب رنگ از پساب سنتتیک انجام شد. همچنین در این مطالعه اثر پارامترهایی مانند بارگذاری نانوذرات اکسید روی بر روی کربن، pH ، زمان تماس، غلظت رنگ و دوز جاذب در حذف متیلن بلو و کینتیک و ایزوترم جذب با استفاده از کربن فعال حاوی نانو ذرات مورد بررسی قرار گرفت.

آبزیان و سلامت عمومی تأثیر می‌گذارند (۲). متیلن بلو یک رنگ کاتیونی با ساختار پیچیده آروماتیک است که برای رنگ کردن پنبه و ابریشم استفاده می‌شود (۳-۶). از آن جایی که خیلی از رنگ‌های آلی برای بشر مضر می‌باشند لذا حذف آن‌ها با فرایندهای مختلف حائز اهمیت می‌باشد. تصفیه بیولوژیکی پساب‌های رنگی به دلیل منشأ سنتتیک بودن و ساختار آروماتیکی، امکان‌پذیر نمی‌باشند (۷-۹). در میان فرایندهای فیزیکی و شیمیایی گوناگون، فرایند جذب یکی از تکنیک‌های مؤثر می‌باشد که به طور موفقیت‌آمیزی برای حذف رنگ از فاضلاب به کار می‌رود (۱۰). جاذب‌های مختلفی برای کاهش غلظت رنگ از محلول‌های آبی مورد آزمایش قرار گرفته‌اند که در بین جاذب‌های مختلف، نانوذرات به دلیل بالا بودن نسبت سطح به حجم آن‌ها، پتانسیل بالایی در جذب مواد ارگانیک به ویژه رنگ‌ها از فاضلاب‌ها و پساب‌ها را دارا می‌باشند. در کاربرد نانومواد در تکنولوژی تصفیه، جداسازی جاذب‌های نانویی پراکنده شده از محیط‌های آبی در انتهای فرایند مشکل می‌باشد لذا برای سرعت بخشیدن به جداسازی نانومواد از محیط‌های آبی به تثبیت کردن نانو ذرات بر روی موادی مانند اکسیدها، پلیمرها، فیبرها (الیاف)، کربن فعال و غیره نیاز است. همچنین به علت عدم نیاز به جداسازی جاذب بعد از فرایند، استفاده از نانوذرات تثبیت شده در مقیاس وسیع، اقتصادی‌تر و کاربردی‌تر است. مکانیسم حذف رنگ متیلن بلو با استفاده از این جاذب، فرایند جذب می‌باشد (۱۱).

قائدی و همکاران در سال ۲۰۱۳ با بررسی مقایسه کارایی نانو ذرات پالادیوم، نقره و اکسیدروی تثبیت شده بر روی کربن فعال به عنوان جاذب جهت حذف رنگ گزارش کردند که در سیستم‌های جذب از نوع ناپیوسته، جذب ماده جذب‌شونده بر سطح جاذب جذب تک لایه‌ای می‌باشد و با افزایش pH از ۱ به ۹ میزان جذب رنگ برمو فنل رد از $250 mg/g$ به $142/8 mg/g$ کاهش یافت. با افزایش pH ، کاهش در میزان حذف رنگ به دلیل تأثیر pH_{zpc} جاذب‌ها بوده است. که در این تحقیق pH_{zpc} جاذب‌ها تقریباً $pH=3$ می‌باشد. با

روش‌ها

۱-۲ مواد و تجهیزات:

رنگ کاتیونی متیلن بلو از شرکت مرک آلمان خریداری شد و مشخصات رنگ متیلن بلو در جدول ۱ نشان داده شده است (۱۶-۱۵). نانوذرات اکسید روی مورد استفاده در این تحقیق از شرکت نانو آمور (ایالات متحده) خریداری شد و با استفاده از طیف پراکنش اشعه X (X-ray Diffraction) (Philips PNA-analytical diffractometer) (دستگاه) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (Transmission Electron Microscopy) (دستگاه FEG Philips-CM) (2000) مشخصات فیزیکی نانوذرات تعیین شد (شکل ۱).

۲-۲ آماده‌سازی جاذب:

ابتدا گرانوله‌های درشت کربن فعال تجاری توسط آسیاب خانگی خرد شده و سپس به منظور مش‌بندی، از الک‌های ۱۲۵-۵۰۰ میکرومتر استفاده شد بعد از مش‌بندی، ذرات به مدت ۲ ساعت به همراه آب مقطر بر روی شیکر قرار گرفتند. بعد از این مرحله، به منظور حذف ناخالصی‌ها و رنگ سیاه، ذرات کربن فعال با آب مقطر شستشو داده شده (تا زلال شدن محلول خروجی) و در نهایت ذرات به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد در فور خشک شدند (۱۷).

به منظور تثبیت کردن نانوذرات اکسید روی بر روی کربن فعال مش‌بندی شده، نانوذرات با مقادیر مختلف (۰/۵، ۰/۴، ۰/۳، ۰/۲، ۰/۱، ۰/۰۸، ۰/۰۵، ۰/۰۳، ۰/۰۱ و ۰/۰۱ گرم) با یک گرم کربن فعال به همراه ۵۰ سی سی آب مقطر به مدت ۳ ساعت بر روی شیکر با دور ۳۵۰ مخلوط شدند. سپس نانوذرات به همراه کربن فعال از کاغذ صافی واتمن عبور داده شده و به مدت یک ساعت در کوره با دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد (۱۷). آزمایش Scanning Electron Microscopy (میکروسکوپ الکترونی روبشی) (Leo 1455 VP) بر روی کربن فعال به تنهایی و نانوذرات تثبیت شده بر روی کربن فعال صورت گرفت (شکل ۳).

۳-۲ آزمایشات:

این مطالعه در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت ناپیوسته انجام شد. ابتدا محلول ذخیره ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر رنگ متیلن بلو تهیه گردید. سنجش غلظت رنگ در نمونه‌های مورد آزمایش با استفاده از اسپکتروفوتومتر ماوراءبنفش مرئی (مدل VIS-۲۱۰۰ یونیکو آمریکا) در طول موج ۶۶۵ نانومتر انجام شد. HCL و NaOH، ۰/۱N جهت تنظیم pH نمونه‌ها به کار رفت. در هر بار آزمایش جذب، مقدار مشخصی جاذب و محلول رنگی به ارلن اضافه شده و بر روی شیکر اختلاط داده شد و بعد از زمان تماس لازم، از ارلن نمونه‌برداری شده و غلظت رنگ توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر اندازه‌گیری شد و سپس درصد کاهش رنگ و مقدار جذب به ترتیب از معادلات ۱ و ۲ محاسبه شد. در این معادله‌ها، R راندمان حذف رنگ (%)، q ظرفیت جذب رنگ در آن غلظت اولیه رنگ C_0 (mg/g)، C_t غلظت رنگ در زمان t پس از جذب (mg/l)، C_e غلظت تعادلی رنگ (mg/l)، V حجم نمونه (L) و m جرم جاذب (g) است (۱۳-۱۲). همه آزمایشات به صورت ۳ بار تکرار انجام شد و میانگین داده‌های به دست آمده جهت آنالیز مورد استفاده قرار گرفت. تجزیه و تحلیل اطلاعات با استفاده از نرم‌افزار اکسل انجام شد.

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

$$q = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad [2]$$

تعیین ایزوترم:

پس از انجام آزمایشات، رفتار سیستم جذب مورد مطالعه بر اساس سه مدل لانگمیر (Langmuir)، فروندلیچ (Freundlich) و دابینین-رادوشکویچ (Dubinin-Radushkevich (D-R)) تحلیل شد (۱۸-۲۰). آزمایشات تعیین ایزوترم در شرایط آزمایشگاهی pH برابر ۱۱، مقدار جاذب ۰/۱۵ گرم در ۰/۱ لیتر، با مقدار ۰/۰۱ گرم بارگذاری نانوذرات اکسید روی بر یک گرم کربن فعال، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه و با غلظت‌های رنگ ۰/۲۵، ۰/۱، ۰/۰۵، ۰/۰۲۵، ۰/۰۱، ۰/۰۰۵، ۰/۰۰۲۵، ۰/۰۰۱، ۰/۰۰۰۵، ۰/۰۰۰۲۵ میلی‌گرم در لیتر انجام گرفت.

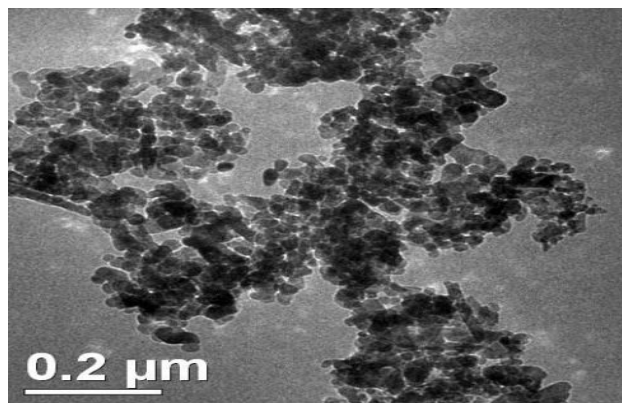
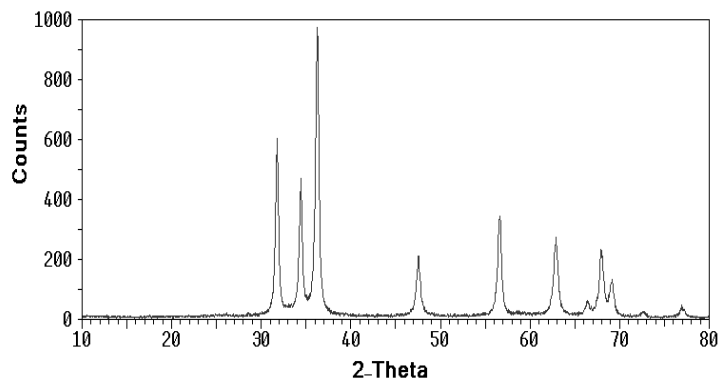
تعیین کینتیک واکنش:

pH برابر ۱۱، مقدار جاذب ۰/۱۵ گرم در ۰/۱ لیتر، با مقدار ۰/۰۱ گرم بارگذاری نانوذرات اکسید روی بر یک گرم کربن فعال، غلظت اولیه رنگ ۵۰ میلی‌گرم در لیتر و زمان واکنش در یازده سطح ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۷۵، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰، ۱۸۰، ۲۱۰ و ۲۴۰ دقیقه انجام گرفت.

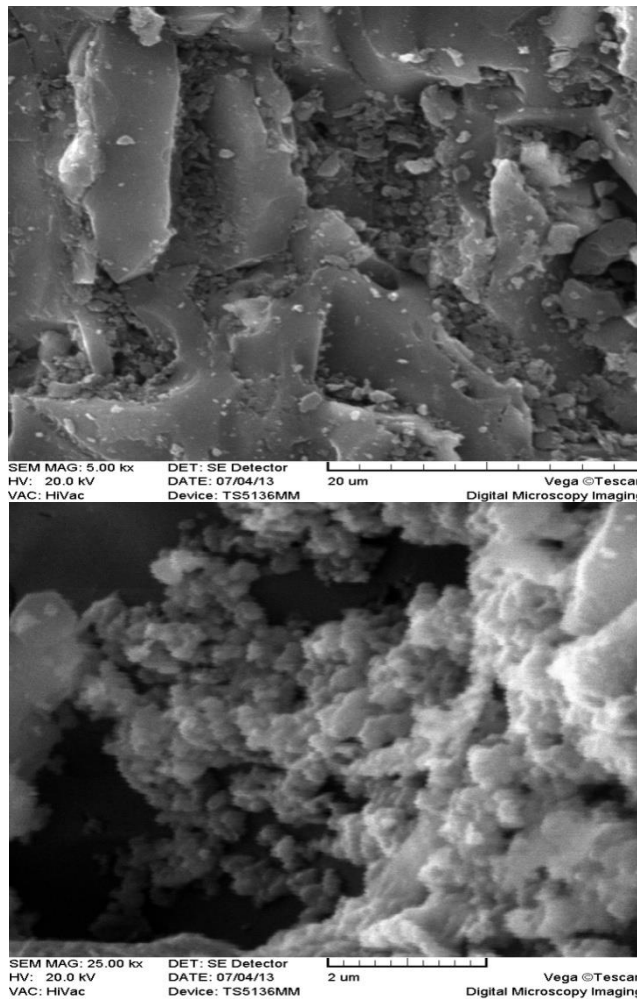
جهت تعیین کینتیک واکنش جذب رنگ متیلن بلو بر روی کربن فعال اصلاح شده با نانو ذرات اکسید روی از معادله‌های کینتیکی درجه اول کاذب و درجه دوم کاذب استفاده گردید (۲۱-۲۲). آزمایشات تعیین کینتیک در شرایط آزمایشگاهی

جدول ۱. خصوصیات ملکول متیلن بلو

نام علمی	فرمول شیمیایی	وزن ملکولی	طول موج حداکثر جذب	نوع رنگ	علامت اختصاری	حالاتیت	رنگ در آب	p_{ka}
Methylene blue	$C_{16}H_{18}N_3$ CLS	۳۷۲/۹۰ گرم بر مول	۶۶۵	کاتیونی	MB	محلول در آب	آبی	۳/۵



شکل ۱. الف) تکنیک های پرتو ایکس (XRD) نانوذرات اکسید روی، ب) عکس میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نانوذرات اکسید روی



شکل ۲. عکس میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) الف) از کربن فعال به تنهایی، ب) از نانو ذرات اکسید روی تثبیت شده روی کربن فعال

۳-۲ اثر بارگذاری نانو ذرات بر میزان جذب:

جهت انجام این تحقیق ابتدا تأثیر مقادیر مختلف نانو ذرات اکسید روی (۰/۵، ۰/۴، ۰/۳، ۰/۲، ۰/۱، ۰/۰۸، ۰/۰۵، ۰/۰۳ و ۰/۰۱ گرم بر یگ گرم کربن فعال) برای غلظت اولیه رنگ ۵۰ میلی گرم در لیتر و جرم جاذب ۰/۳ گرم و ۰/۱ لیتر محلول در زمان ۱۲۰ دقیقه با pH برابر ۷ بررسی شد (نمودار ۱) (۲۳-۲۵).

۳-۳ تأثیر pH بر روی کارایی حذف رنگ:

تأثیر pH بر جذب رنگ متیلن بلو در ۵ سطح ۱۱ و ۹ و ۷ و ۵ (در زمان ۱۲۰ دقیقه و غلظت رنگ ۵۰ میلی گرم بر لیتر با

یافته‌ها

این تحقیق به منظور ارزیابی کاربرد نانو ذرات اکسید روی بر پایه کربن فعال در جذب رنگ متیلن بلو انجام گرفت.

۳-۱ مشخصات نانو ذرات و جاذب:

شکل ۱ نشان دهنده طیف پراکنش اشعه X (XRD) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نانو ذرات اکسید روی و شکل ۲ نشان دهنده میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) کربن فعال به تنهایی و نانو ذرات اکسید روی تثبیت شده بر روی کربن فعال می باشد.

۳-۶ تأثیر غلظت اولیه رنگ بر کارایی حذف و بررسی ایزوترم جذب:

برای تعیین اثر غلظت اولیه رنگ متیلن بلو در کارایی فرایند، غلظت‌های مختلف ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۱۲۵ و ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، pH برابر ۱۱ (بهینه) و جرم جاذب ۰/۱۵ گرم در ۰/۱ لیتر محلول بررسی شد (نمودار ۵). از مهم‌ترین مشخصه‌های مورد توجه در زمینه جذب با جاذب‌های گوناگون، بررسی ایزوترم‌های جذب می‌باشد که نمودارهای ایزوترم با سه مدل نشان داده شده است (نمودار ۶).

نتایج نشان داد که افزایش pH، زمان تماس، مقدار جاذب و کاهش غلظت اولیه رنگ تا یک مقدار معین، راندمان حذف را افزایش می‌دهد.

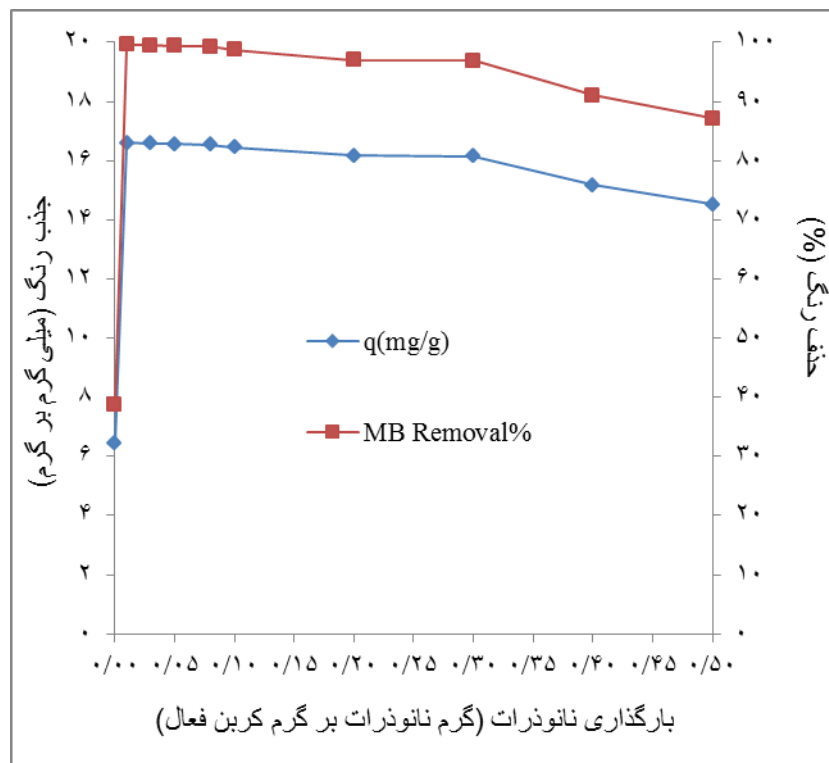
دز جاذب ۰/۱۵ گرم بر ۰/۱ لیتر) بررسی شد که در نمودار ۲ نشان داده شده است.

۳-۴ تأثیر زمان تماس بر کارایی حذف رنگ و کینتیک واکنش:

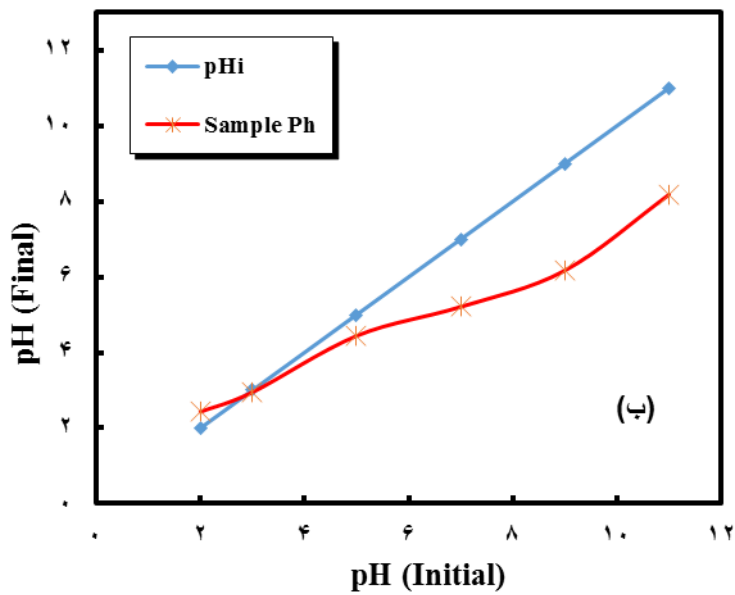
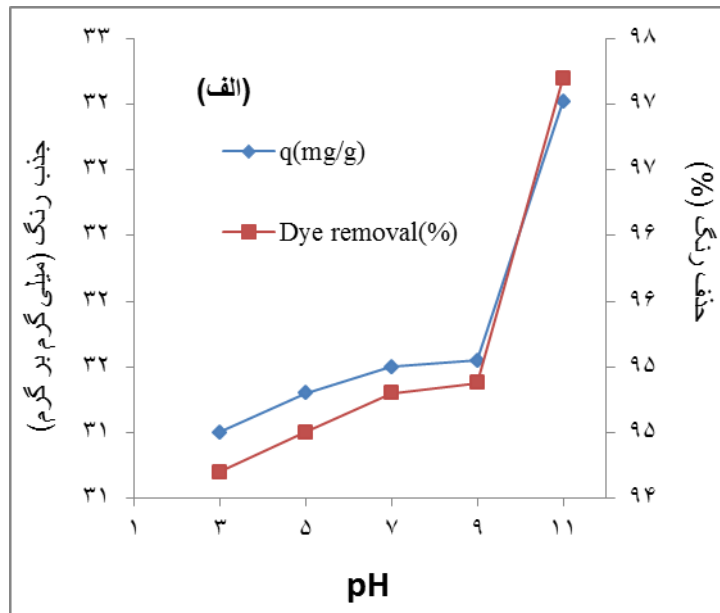
در نمودار ۳ تأثیر زمان واکنش در یازده سطح (۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۷۵، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰، ۱۸۰، ۲۱۰ و ۲۴۰ دقیقه) در pH بهینه، غلظت رنگ ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر با دز جاذب ۰/۱۵ گرم بر ۰/۱ لیتر نشان داده شده است. بررسی مدل‌های کینتیکی واکنش جذب در جدول ۲ نشان داده شده است.

۳-۵ تأثیر دز جاذب بر کارایی حذف رنگ:

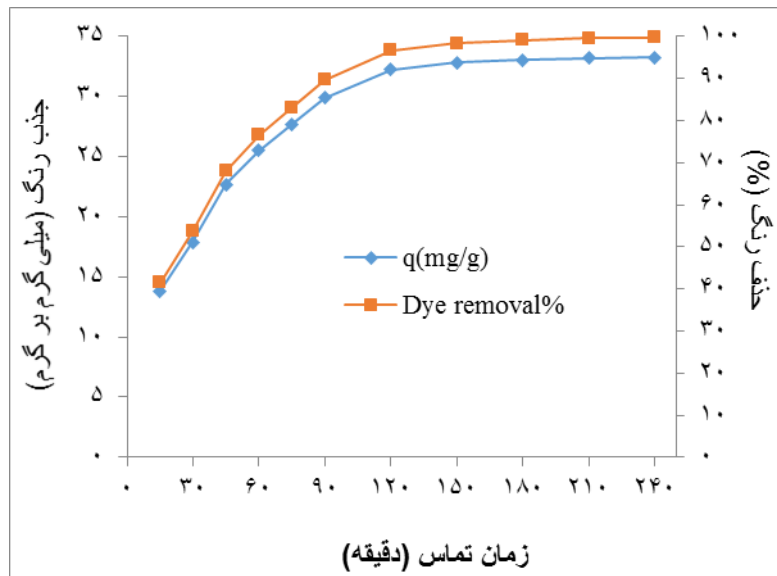
در این تحقیق به منظور بررسی تأثیر دز جاذب بر راندمان جذب، آزمایشات در ۴ سطح دز جاذب ۰/۱، ۰/۱۵، ۰/۲ و ۰/۳ گرم در ۰/۱ لیتر در زمان ۱۲۰ دقیقه، pH برابر ۱۱ (بهینه) و غلظت اولیه رنگ ۵۰ میلی‌گرم در لیتر (بهینه) انجام شد (نمودار ۴).



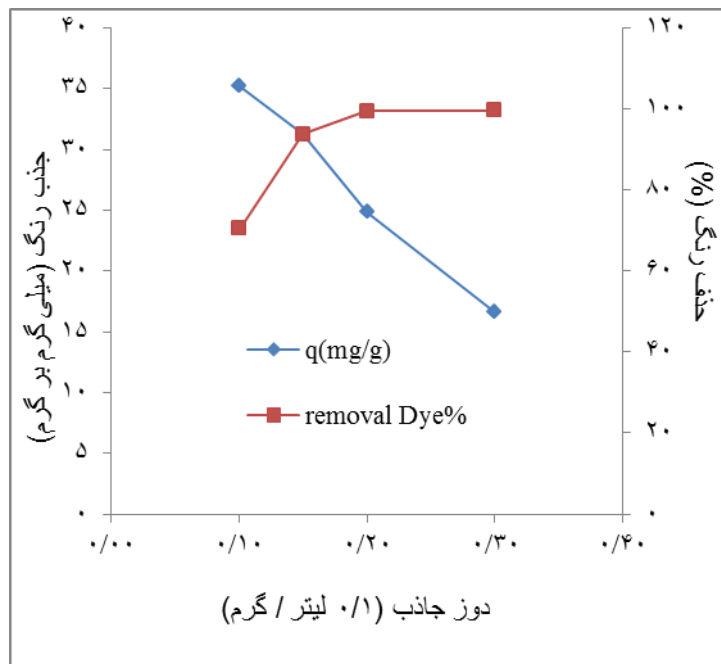
نمودار ۱. تأثیر بارگذاری نانوذرات اکسید روی تثبیت شده بر کربن فعال بر کارایی حذف رنگ (pH = ۷، غلظت اولیه رنگ ۵۰ mg/l، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه و جرم جاذب ۰/۳ گرم در ۰/۱ لیتر محلول رنگی)



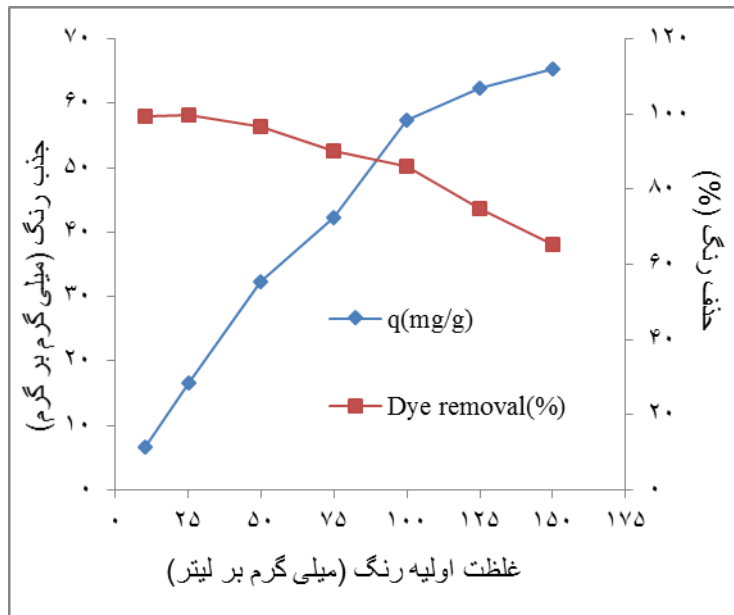
نمودار ۲. الف) تأثیر pH بر روی کارایی حذف رنگ (۰/۰۱ گرم بارگذاری نانوذرات بریک گرم کربن فعال، غلظت اولیه رنگ ۵۰ mg/l، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه و جرم جاذب ۰/۱۵ گرم در ۰/۱ لیتر محلول رنگی) ب) pH_{ZPC} جاذب



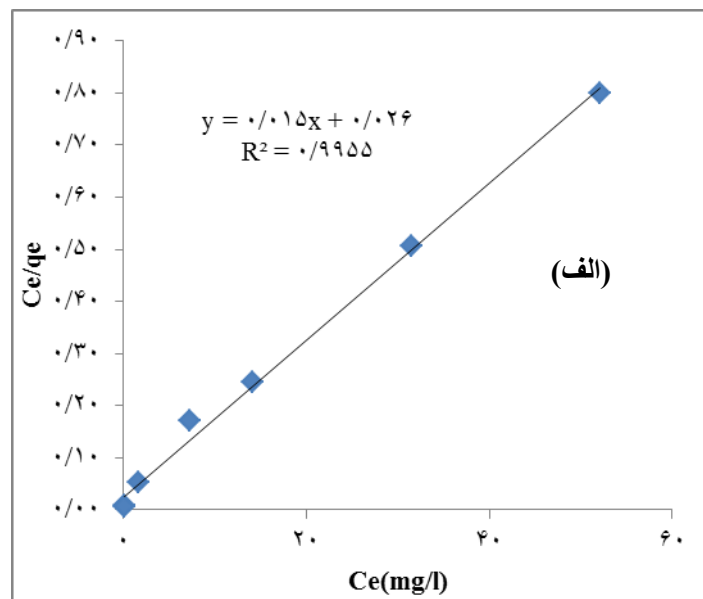
نمودار ۳. تأثیر زمان تماس بر روی کارایی حذف رنگ (۰/۰۱ گرم بارگذاری نانوذرات بریک گرم کربن فعال، $\text{pH} = 11$ ، غلظت اولیه رنگ 50 mg/l و جرم جاذب 0.15 گرم در 0.1 لیتر محلول رنگی)

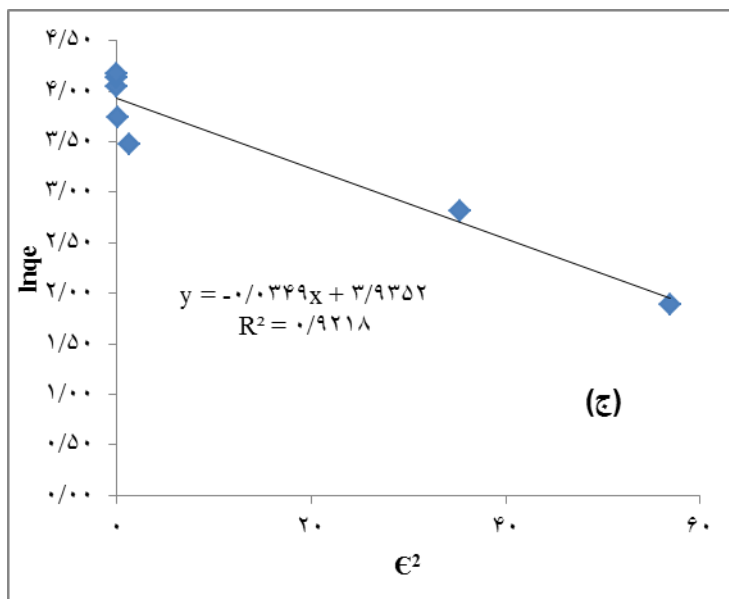
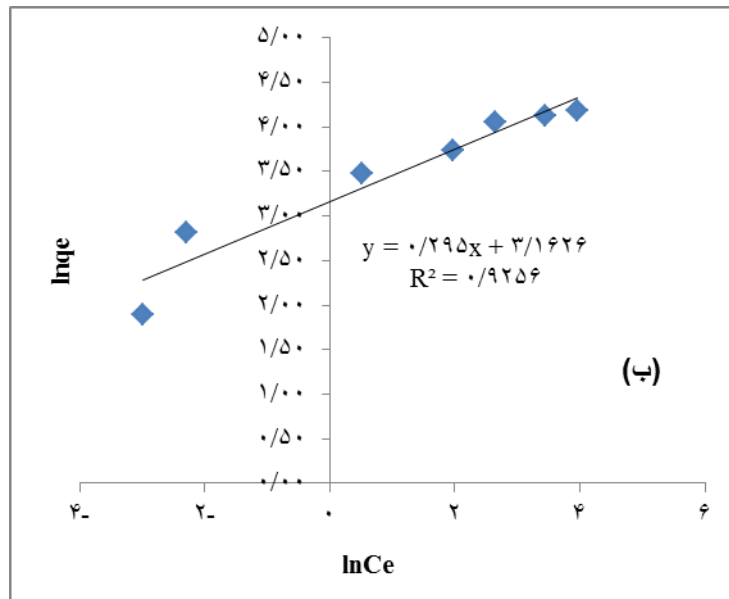


نمودار ۴. تأثیر مقدار اولیه جاذب بر روی کارایی حذف رنگ (۰/۰۱ گرم بارگذاری نانوذرات بریک گرم کربن فعال، $\text{pH} = 11$ ، غلظت اولیه رنگ 50 mg/l و زمان تماس ۱۲۰ دقیقه)



نمودار ۵. تاثیر غلظت اولیه رنگ بر روی کارایی حذف (۰/۰۱ گرم بارگذاری نانوذرات بریک گرم کربن فعال، $\text{pH} = 11$ ، جرم جاذب ۰/۱۵ گرم در ۰/۱ لیتر محلول رنگی و زمان تماس ۱۲۰ دقیقه)





نمودار ۶. الف) نمودار جذب لانگمیر (ب) نمودار جذب فروندلیچ (ج) نمودار جذب D-R

جدول ۲. مدل های کینتیکی برای جذب رنگ متیلن بلو بر روی کربن فعال اصلاح شده

q_e (mg/g)	K	R^2	
۳۰/۵۶	۰/۰۲۶	/۹۸	مدل درجه اول کاذب
۴۱/۳۲	۰/۰۰۰۵	۰/۹۹۲	مدل درجه دوم کاذب

بحث

۴-۱ مشخصات نانوذرات و جاذب:

بررسی تکنیک پرتو ایکس (XRD) نشان دهنده‌ی عدم وجود ناخالصی در نانوذرات اکسید روی مورد استفاده در این تحقیق بود. نتایج حاصل از تصویر TEM (میکروسکوپ الکترونی عبوری) نشان می‌دهد که اندازه نانوذرات اکسید روی در این مطالعه کمتر از ۲۰ nm می‌باشد. تصویر SEM از کربن فعال خالص نشان می‌دهد که این جاذب در طبیعت متخلخل است. تثبیت کردن نانوذرات اکسید روی بر روی کربن فعال تا اندازه‌ای تخلخل کربن فعال را مسدود کرده احتمالاً به این دلیل است که نانوذرات اکسید روی نمی‌توانند وارد حفرات داخلی بافت کربن فعال شوند و در نتیجه بر سطح خارجی کربن فعال باقی می‌مانند و حفرات با سایزهای کوچک‌تر دست نخورده باقی می‌مانند. تصویر SEM از نانوذرات تثبیت شده بر روی کربن فعال نشان می‌دهد با تثبیت کردن، میزان تخلخل آن‌ها در حد مطلوبی باقی مانده و همچنین بعد از عمل تثبیت، ذرات به صورت توده‌ای تبدیل نشده و ابعاد آن‌ها هنوز در حد نانو است. تصویر SEM از نانوذرات تثبیت شده بیانگر این مطلب است که کامپوزیت دارای تخلخل با یک سطح ویژه مناسب می‌باشد و نانوذرات اکسید روی به خوبی بر روی کربن فعال تثبیت شده است.

۴-۲ اثر بارگذاری نانوذرات بر میزان جذب:

راندمان میزان جذب آلاینده بر سطح جاذب در بارگذاری میزان نانوذرات به ترتیب ۱۴/۵۲، ۱۵/۱۸، ۱۶/۱۶، ۱۶/۱۷، ۱۶/۴۵، ۱۶/۵۴، ۱۶/۵۶، ۱۶/۵۹ و ۱۶/۶ میلی گرم بر گرم بوده است. در میزان بارگذاری‌های بالای نانو ذرات بر کربن فعال، درصد حذف رنگ کاهش می‌یابد (نمودار ۱) کاهش میزان حذف رنگ در حضور مقادیر زیاد نانوذرات تثبیت شده بر سطح کربن فعال به دلیل پوشاندن جایگاه‌های فعال سطحی جهت جذب ملکول رنگزا از محیط آبی می‌باشد. از طرف دیگر همان‌طور که در نمودار ۳ نشان داده شده میزان جذب رنگ در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه با جاذب کربن فعال به تنهایی (بدون تثبیت نانوذرات بر سطح آن) برابر ۶/۴۷ میلی گرم بر گرم بوده است و

این موضوع بیانگر تأثیر تثبیت نانو ذرات بر سطح کربن فعال در بارگذاری بهینه می‌باشد. در مقادیر بهینه بارگذاری نانو ذرات بر سطح کربن فعال، سطح فعال اتم‌ها و مساحت سطح ویژه (نسبت سطح به حجم) جهت جذب افزایش می‌یابد که این مقدار بهینه در این مطالعه ۰/۱ گرم نانوذرات بر یک گرم کربن فعال به دست آمد. این نتایج با مطالعه Kikuchi و همکاران با بررسی اثرات بارگذاری نانو ذرات اکسید روی بر کربن فعال برای جذب سرب از محلول‌های آبی همخوانی دارد (۱۲).

۴-۳ تأثیر pH بر روی کارایی حذف رنگ:

با افزایش pH از ۳ به ۱۱، میزان جذب رنگ متیلن بلو توسط کربن فعال اصلاح شده با نانو ذرات اکسید روی بعد از زمان تماس ۱۲۰ دقیقه از ۳۱/۴ به ۳۲/۴۱ میلی گرم بر گرم افزایش یافت (نمودار ۲). میزان جذب در اثر افزایش pH روندی افزایشی داشته است. این افزایش جذب با افزایش میزان یون هیدروکسید محیط (pH قلبایی)، به دلیل تغییر بار سطح جاذب و میزان یونیزاسیون مواد رنگی موجود در محلول است. با توجه به آزمایشات صورت گرفته در این زمینه، pH_{ZPC} کربن فعال اصلاح شده ۳ حاصل گردید (نمودار ۲) (۲۶). این موضوع بیانگر آن است که در pH‌های پایین‌تر از ۳، سطح جاذب دارای بار مثبت بوده، در pH برابر با ۳، سطح جاذب از لحاظ بار الکتریکی خنثی و در pH‌های بالاتر از ۳، سطح جاذب دارای بار منفی می‌شود. از طرفی دیگر رنگ کاتیونی ملکول متیلن بلو دارای گروه عاملی اتم‌های N و S است که در آب یونیزه شده و موجب کاتیونی شدن ملکول آن می‌شود (دلیل کاتیونی شدن ملکول متیلن بلو را بیشتر به اتم‌های N نسبت می‌دهند). به همین دلایل افزایش pH منجر به افزایش بار آنیونی سطح جاذب شده و سطح جاذب دارای گروه‌های عاملی هیدروکسیل می‌شود در این حالت نیروی جاذبه‌ی قوی بین سطح جاذب (دارای بار منفی) و ملکول رنگی متیلن بلو (دارای بار مثبت) به وجود آمده که این حداکثر جاذبه الکتروستاتیک باعث جذب مطلوب‌تر آلاینده بر سطح ذرات جاذب نسبت به شرایط اسیدی (قوی بودن نیروی دافعه)

به دلیل افزایش مساحت سطح فعال و مؤثر در فرایند جذب می‌باشد. نتایج تحقیق نشان می‌دهد که هرچند با افزایش میزان دز جاذب در محلول رنگی، راندمان درصد حذف افزایش یافته و رنگ باقی مانده در پساب رنگی کمتر می‌شود اما نتایج مقدار جذب بر اساس نمودار ۴ نشان می‌دهند که با افزایش میزان جاذب از ۰/۱ به ۰/۳ گرم، مقدار ملکول رنگزای جذب شده در واحد جرم جاذب از ۳۵/۲۱ به ۱۶/۶ میلی‌گرم بر گرم کاهش می‌یابد. با افزایش دز جاذب به دلیل غیر اشباع ماندن بعضی از سایت‌های فعال هدف جاذب، میزان جذب آلاینده در واحد جرم جاذب کاهش می‌یابد. این موضوع باعث کاهش انتشار داخل ذره‌ای گردیده است. این نتایج توسط مطالعات Barka و همکاران در سال ۲۰۱۱ و Kumar و همکاران در سال ۲۰۰۷ (۲۹-۳۰)، براساس محاسبات انجام شده میزان بهینه جاذب ۰/۱۵ گرم در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول رنگی تعیین و این مقدار برای آزمایش‌های بعدی استفاده شد.

۴-۶ تأثیر غلظت اولیه رنگ بر کارایی حذف و بررسی ایزوترم جذب :

غلظت اولیه آلاینده یکی دیگر از عواملی است که بر بازده جذب تأثیرگذار است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت رنگ از ۱۰ به ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر میزان جذب رنگ بر واحد جرم جاذب از ۶/۶۳ به ۶۵/۲۳ میلی‌گرم بر گرم افزایش یابد (نمودار ۵). افزایش غلظت ملکول رنگزای متیلن بلو باعث می‌شود که نیروی محرکه مهمی به علت افزایش برخورد بین ملکول‌های رنگ و جاذب برای غلبه بر مقاومت انتقال جرم به وجود می‌آید (تسریع انتقال جرم). این شرایط باعث افزایش برداشت ملکول متیلن بلو توسط ذرات جاذب و در نهایت افزایش ظرفیت جذب شده است. نتایج مطالعات Asilian و همکاران در سال ۲۰۱۰ و Shokohi و همکاران در سال ۲۰۱۱ تأییدکننده همین مطلب است (۳۱-۳۲).

ایزوترم‌های جذب معادلاتی برای توضیح چگونگی وضعیت تعادل جزء جذب‌شونده بین فاز سیال و جامد به منظور آسان کردن ارزیابی امکان‌سنجی این فرایند جهت کاربرد می‌باشد. در این مطالعه جذب رنگ متیلن بلو توسط کربن فعال اصلاح

می‌شود (۲۷). Li و همکاران با بررسی مطالعه جذب رنگ متیلن بلو با سه جاذب کربن‌دار مختلف (کربن فعال، اکسید گرافیت و نانوتیوب‌های کربنی) گزارش کردند که راندمان حذف رنگ متیلن بلو با افزایش pH از ۵ به ۹ افزایش می‌یابد (۳).

۴-۴ تأثیر زمان تماس بر کارایی حذف رنگ و کینتیک واکنش:

میزان جذب رنگ با جاذب کربن فعال پوشش داده شده با نانوذرات اکسید روی در زمان بهینه ۱۲۰ دقیقه برابر ۳۲/۲۲ میلی‌گرم بر گرم است. با توجه به نمودار ۳ در ساعات اولیه جذب، حداکثر جذب اتفاق افتاده و سپس نمودار جذب تقریباً ثابت شده است. جذب رنگزا در دقایق اولیه با سرعت زیادی انجام می‌شود و با افزایش زمان مقدار جذب کاهش می‌یابد. این موضوع به دلیل کاهش غلظت رنگزا در محیط و کاهش نقاط فعال در سطح جاذب است. ملاحظه می‌شود که مقدار جذب بعد از ۱۲۰ دقیقه به مقدار معنی‌داری افزایش نمی‌یابد، در این حالت میزان جذب تحت کنترل انتقال رنگزا جذب شده از سطح ذرات جاذب به درون ذرات جاذب است. بنابراین مدت زمان ۱۲۰ دقیقه به عنوان زمان لازم برای رسیدن به تعادل در نظر گرفته شد. که این نتایج با مطالعه Ozer و همکاران با بررسی کارایی کربن فعال تهیه شده از پوست فندق برای جذب رنگ از محلول‌های آبی مطابقت دارد (۲۸).

جدول ۲ نتایج حاصل بررسی‌های داده‌های زمان تعادل بر روی مدل‌های کینتیکی درجه اول کاذب و درجه دوم کاذب را نشان می‌دهند. بر اساس ضریب همبستگی خطی (R^2) که در جدول ۲ آمده است مشخص می‌گردد که کینتیک حذف رنگ متیلن بلو بر روی کربن فعال اصلاح شده از معادله کینتیکی درجه دوم کاذب تبعیت می‌کند (۲۸).

۴-۵ تأثیر دز جاذب بر کارایی حذف رنگ:

بررسی تأثیر میزان جاذب استفاده شده در جذب آلاینده نشان داد که با افزایش جرم جاذب از ۰/۱ گرم به ۰/۳ گرم، میزان حذف رنگ در محلول از ۷۰/۴۲ به ۹۹/۶۲٪ افزایش یافت (نمودار ۴). افزایش درصد حذف متیلن بلو با افزایش دز جاذب،

همبستگی را با مدل لانگمویر نشان داد (۲۸). که این نتایج با مطالعه حاضر همخوانی دارند.

نتیجه گیری

این مطالعه نشان داد که کربن فعال اصلاح شده با نانو ذرات اکسید روی یک جاذب مؤثر برای حذف رنگ متیلن بلو از پساب‌های رنگی نساجی و رنگرزی می‌باشد. با بارگذاری ۰/۰۱ گرم نانو ذرات بر روی یک گرم کربن فعال میزان جذب رنگ در این شرایط نسبت به کربن فعال به تنهایی تقریباً دو برابر شده است. فرایند جذب حدوداً بعد از ۱۲۰ دقیقه به حالت تعادل رسیده و در این زمان میزان جذب رنگ با کربن فعال پوشش داده شده با نانو ذرات برابر $32/22 \text{ mg/g}$ بوده است.

تشکر و قدردانی

این تحقیق حاصل طرح تحقیقاتی بوده که با پشتیبانی مالی دانشگاه علوم پزشکی ایلام به انجام رسیده و نویسندگان مقاله مراتب قدردانی خود را اعلام می‌دارند.

شده با استفاده از ایزوترم‌های مختلف در دمای ثابت (25 ± 1 سانتی‌گراد) و مقادیر مختلف غلظت رنگ در نمودار ۶ مدل شده است. تبعیت هر سیستم با رسم منحنی مربوط به هر ایزوترم و بررسی ضریب همبستگی مدل (R^2) با نتایج تجربی مشخص می‌گردد. بر اساس نتایج حاصل، مقدار R^2 مدل لانگمویر (۰/۹۹۵۵) از دو مدل دیگر بیشتر است این رقم نشان‌دهنده این است که جذب رنگ با این جاذب از مدل لانگمویر تبعیت می‌کند. در مدل لانگمویر فرض بر این است که مواد جذب شونده (ملکول رنگ) به نقاط مشخصی بر روی سطح جاذب وصل شده و فرآیند جذب تک لایه‌ای رخ می‌دهد. و هیچ‌گونه واکنشی بین ملکول‌های جذب شونده رخ نمی‌دهد. در مطالعه‌ای Ghaedi و همکاران در سال ۲۰۱۲ با بررسی حذف رنگ توسط نانوذرات اکسید روی، نقره و پالادیوم تثبیت شده بر روی کربن فعال گزارش کردند بین مدل‌های مختلف، جذب رنگ با این جاذب کربن فعال پوشش داده شده از لانگمویر با ضریب همبستگی بالاتر تبعیت می‌کند (۱۱). در مطالعه دیگر Ozer و همکاران در سال ۲۰۱۲ با بررسی حذف رنگ متیلن بلو با استفاده از کربن فعال تهیه شده از پوسته فندق گزارش کردند که نتایج مطالعه جذب بیشترین

References

- Noorimotlagh Z, Soltani RDC, Khataee A, Shahriyar S, Nourmoradi H. Adsorption of a textile dye in aqueous phase using mesoporous activated carbon prepared from Iranian milk vetch. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 2014;45(4):1783-91.
- Aksu Z, Ertuğrul S, Dönmez G. Methylene Blue biosorption by *Rhizopus arrhizus*: Effect of SDS (sodium dodecylsulfate) surfactant on biosorption properties. *Chemical Engineering Journal* 2010;158(3):474-81.
- Li Y, Du Q, Liu T, Peng X, Wang J, Sun J, et al. Comparative study of methylene blue dye adsorption onto activated carbon, graphene oxide, and carbon nanotubes. *Chemical Engineering Research and Design* 2013;91(2):361-8.
- Deng H, Lu J, Li G, Zhang G, Wang X. Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. *Chemical Engineering Journal* 2011;172(1):326-34.
- Vargas AM, Cazetta AL, Kunita MH, Silva TL, Almeida VC. Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models. *Chemical Engineering Journal* 2011;168(2):722-30.
- Senthilkumaar S, Varadarajan P, Porkodi K, Subbhuraam C. Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: kinetics and equilibrium studies. *Journal of Colloid and Interface Science* 2005;284(1):78-82.
- Forgacs E, Cserhati T, Oros G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment international* 2004;30(7):953-71.

8. Crini G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource technology* 2006;97(9):1061-85.
9. Gupta V. Application of low-cost adsorbents for dye removal—A review. *Journal of environmental management* 2009;90(8):2313-42.
10. Robinson T, Chandran B, Nigam P. Removal of dyes from an artificial textile dye effluent by two agricultural waste residues, corncob and barley husk. *Environment international* 2002;28(1):29-33.
11. Ghaedi M, Ghayedi M, Kokhdan SN, Sahraei R, Daneshfar A. Palladium, silver, and zinc oxide nanoparticles loaded on activated carbon as adsorbent for removal of bromophenol red from aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2013;19(4):1209-17.
12. Kikuchi Y, Qian Q, Machida M, Tatsumoto H. Effect of ZnO loading to activated carbon on Pb (II) adsorption from aqueous solution. *Carbon*. 2006;44(2):195-202.
13. Nethaji S, Sivasamy A, Mandal A. Preparation and characterization of corn cob activated carbon coated with nano-sized magnetite particles for the removal of Cr (VI). *Bioresource technology* 2013;134:94-100.
14. Zolfaghari G, Esmaili-Sari A, Anbia M, Younesi H, Ghasemian M. A zinc oxide-coated nanoporous carbon adsorbent for lead removal from water: optimization, equilibrium modeling, and kinetics studies. *International Journal of Environmental Science and Technology* 2013;10(2):325-40.
15. Cheng G, Sun L, Jiao L, Peng L-x, Lei Z-h, Wang Y-x, et al. Adsorption of methylene blue by residue biochar from copyrolysis of dewatered sewage sludge and pine sawdust. *Desalination and Water Treatment* 2013;51(37-39): 7081-7
16. Kim JR, Santiano B, Kim H, Kan E. Heterogeneous oxidation of methylene blue with surface-modified iron-amended activated carbon. *American Journal of Analytical Chemistry* 2013; 4(7):115-22.
17. Changsuphan A, Wahab MIB, Oanh NTK. Removal of benzene by ZnO nanoparticles coated on porous adsorbents in presence of ozone and UV. *Chemical Engineering Journal* 2012;181:215-21.
18. Wibowo N, Setyadi L, Wibowo D, Setiawan J, Ismadji S. Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: influence of surface chemistry on adsorption. *Journal of hazardous materials* 2007;146(1):237-42.
19. Saha P, Datta S. Assessment on thermodynamics and kinetics parameters on reduction of methylene blue dye using flyash. *Desalination and Water Treatment*. 2009;12:219-28.
20. Ghaedi M, Ghaedi A, Abdi F, Roosta M, Vafaei A, Asghari A. Principal component analysis-adaptive neuro-fuzzy inference system modeling and genetic algorithm optimization of adsorption of methylene blue by activated carbon derived from Pistacia khinjuk. *Ecotoxicology and environmental safety* 2013;96:110-7.
21. Ashiq MN, Najam-UI-Haq M, Amanat T, Saba A, Qureshi AM, Nadeem M. Removal of methylene blue from aqueous solution using acid/base treated rice husk as an adsorbent. *Desalination and Water Treatment* 2012;49(1-3):376-83.
22. Zhang L, Zhang H, Tian Y, Chen Z, Han L. Adsorption of methylene blue from aqueous solutions onto sintering process red mud. *Desalination and Water Treatment* 2012;47(1-3):31-41.
23. Noorimotlagh Z, Darvishi Cheshmeh Soltani R, Shams Khorramabadi G, Godini H, Almasian M. Performance of wastewater sludge modified with zinc oxide nanoparticles in the removal of methylene blue from aqueous solutions. *Desalination and Water Treatment* 2014(ahead-of-print):1-9.
24. Keleşoğlu S, Kes M, Sütçü L, Polat H. Adsorption of methylene blue from aqueous solution on high lime fly ash: kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Journal of Dispersion Science and Technology* 2012;33(1):15-23.
25. Liu Y, Zhao X, Li J, Ma D, Han R. Characterization of bio-char from pyrolysis of wheat straw and its evaluation on methylene blue adsorption. *Desalination and Water Treatment* 2012;46(1-3):115-23.

26. Bessekhoud Y, Robert D, Weber J-V, Chaoui N. Effect of alkaline-doped TiO₂ on photocatalytic efficiency. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2004;167(1):49-57.
27. Saeed A, Iqbal M, Zafar SI. Immobilization of *Trichoderma viride* for enhanced methylene blue biosorption: batch and column studies. *Journal of hazardous materials* 2009;168(1):406-15.
28. Ozer C, Imamoglu M, Turhan Y, Boysan F. Removal of methylene blue from aqueous solutions using phosphoric acid activated carbon produced from hazelnut husks. *Toxicological & Environmental Chemistry*. 2012;94(7): 1283-93
29. Barka N, Abdennouri M, Makhfouk ME. Removal of Methylene Blue and Eriochrome Black T from aqueous solutions by biosorption on *Scolymus hispanicus* L.: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 2011; 42: 320-6
30. Kumar KV, Porkodi K. Mass transfer, kinetics and equilibrium studies for the biosorption of methylene blue using *Paspalum notatum*. *Journal of hazardous materials* 2007;146(1-2):214-26.
31. Asilian H, Moussavi G, Mahmoudi M. Adsorption of Reactive Red 198 Azo Dye from Aqueous Solution onto the Waste Coagulation Sludge of the Water Treatment Plants. *Iranian Journal of Health and Environment* 2010;3(1):93-102.
32. Shokohi R, Samarghandi M, Pourfarzi F, Shirzad Siboni M. Removal of Reactive Black 5 (RB5) Dye from Aquatic Solution by Using of Adsorption onto Synthesized Sodium Alginate Magnetic Beads. *Iranian Journal of Health and Environment* 2011;4(1):1-10..

Investigation on the Efficacy of Activated Carbon Modified with Zinc Oxide Nanoparticles to Remove Methylene Blue Dye from Synthetic Wastewater: Kinetic and Isotherm Study

Heshmat allah Nourmoradi ¹, Zahra Noorimotlagh ²

Original Article

Abstract

Background: Effluents containing synthetic dyes are hazardous to ecological systems and public health. Adsorption process is one of treatment methods that has been attracted much attention in recent years. The purpose of this study was to survey the feasibility of using zinc oxide (ZnO) nanoparticles stabilized on activated carbon for methylene blue dye adsorption from synthetic wastewater.

Methods: The study was conducted in a batch system. Stabilization of the nano particles on the adsorbent, in order to increase the sorption properties, was carried out by thermal procedure. The effects of various parameters on the adsorption process including the nano particles loading rate, pH, contact time, the dye concentration and adsorbent dose were studied. The reaction kinetics and adsorption isotherm were also studied.

Findings: The sorption capacity of the dye by the modified activated carbon (with dye concentration= 50 mg/l, adsorbent content=0.3 g/l and contact time= 120 min) at various loadings of the nano particles (0.01, 0.1 and 0.5 g per gram of the adsorbent) were 16.6, 16.45 and 14.52 mg/g, respectively. The sorption capacity of the modified activated carbon (16.6 mg/g) was higher than the raw (non-modified) sorbent (6.47 mg/g).

Conclusion: The study showed that activated carbon modified by ZnO nanoparticles can be used as an effective method to remove Methylene blue dye from aqueous solutions.

Key Words: Adsorption, Activated Carbon, ZnO Nanoparticles, Methylene blue, Wastewater

Citation: Nourmoradi H., Noorimotlagh Z. **Investigation on the Efficacy of Activated Carbon Modified with Zinc Oxide Nanoparticles to Remove Methylene Blue Dye from Synthetic Wastewater: Kinetic and Isotherm Study.** J Health Syst Res 2015; 11(2): 382-397

Received date: 22.06.2014

Accept date: 10.06.2015

1. Assistant Professor of Environmental Health Engineering, School of Health, Ilam University of Medical Sciences, Ilam, Iran
2. PhD Student In Nanotechnology, Environmental Technologies Research Center, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran (Corresponding Author) Email: noorimotlagh.zahra@gmail.com