

بررسی توانایی نانوکامپوزیت نانولوله کربنی اصلاح شده با نیکل اکسید (NiO/CNT) بمنظور حذف آلاینده رنگی اسید بلو ۹ از محلول های آبی

یوسف دهقانی^۱

طاهره نوایی دیوا*^۲

taherehnavai@gmail.com

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۱۱/۱۶

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۷/۶

چکیده

زمینه و هدف: رنگ مصنوعی اسید بلو ۹ جزء آلاینده های رایج و یکی از جمله پایدارترین آلاینده های زیست محیطی است. توسعه روشی ساده و مؤثر برای از بین بردن آلاینده های تجزیه ناپذیر از مهمترین چالش های مربوط به محیط زیست است. هدف از این مطالعه، بررسی کارایی نانوکامپوزیت نیکل اکسید- نانولوله کربنی در حذف رنگ اسید بلو ۹ از محلول های آبی است.

روش بررسی: در این مطالعه که در بهار و تابستان ۱۴۰۰ انجام شد، نانوکامپوزیت نانولوله کربنی/ نیکل اکسید به روش رسوب دهی مستقیم در محلول آبی حاوی نانولوله های کربنی تهیه شد. اثر پارامترهای مختلف شامل مقدار نانوکامپوزیت، pH محلول آبی، غلظت رنگ، دما و زمان تماس بررسی شد. همچنین مطالعات سینتیکی و ترمودینامیکی انجام شده است.

یافته ها: بیشترین میزان جذب با استفاده از ۰/۱ گرم جاذب به عنوان مقدار بهینه، برابر با ۹۸٪ بود که در pH=۲ و بعد از ۶۰ دقیقه تماس محلول حاوی رنگ با جاذب حاصل شد. هم چنین نتایج نشان داد که داده ها متناسب با مدل سنتیکی شبه مرتبه دوم می باشد. ایزوترم جذب هم با مدل جذبی لانگمویر مطابقت داشت. پارامترهای ترمودینامیکی مثل ΔG° ، ΔH° و ΔS° محاسبه شدند و مقادیر به دست آمده نشان داد که فرایند جذب به صورت خودبخودی و گرماگیر است.

بحث و نتیجه گیری: در این مطالعه یک روش ساده و مؤثر برای حذف یک آلاینده مقاوم در محیط زیست با استفاده از نانوکامپوزیت نانولوله کربنی/ نیکل اکسید ارائه شده است.

واژه های کلیدی: نانولوله های کربنی، نانوکامپوزیت، آلاینده، رنگ اسید بلو ۹، حذف.

۱- کارشناسی ارشد، گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، واحد سوادکوه، دانشگاه آزاد اسلامی، سوادکوه، ایران.

۲- استادیار، گروه شیمی، واحد سوادکوه، دانشگاه آزاد اسلامی، سوادکوه، ایران. * (مسئول مکاتبات)

Investigating the Ability of the Modified Carbon Nanotube by Nickel oxide (NiO/CNT Nanocomposite) to Remove Acid blue 9 dye Pollutants from Aqueous Solutions

Yousef Dehghani¹

Tahereh navaie Diva^{2*}

taherehnavaie@gmail.com

Admission Date: February 5, 2022

Date Received: September 28, 2021

Abstract

Background and Objective: Synthetic dyes, including the dye agent acid blue 9, are common pollutants and one of the most persistent environmental pollutants. Developing a simple and effective method to eliminate non-degradable pollutants is one of the most important challenges in environmental challenges.

The aim of this study is to evaluate the efficiency of the NiO/CNT nanocomposite in the removal of acid blue 9 dyes from aqueous solutions.

Material and Methodology: In this study, which have been done during spring and summer of 2021, NiO/CNT nanocomposite was prepared using direct coprecipitation method in an aqueous media in the presence of CNTs. The effect of various parameters, including the amount of nanocomposite, aqueous solutions pH, dye concentration, temperature and contact time were studied. Further kinetic and thermodynamic studies have been carried out.

Findings: The highest absorption rate by 0.1 g of adsorbent as the optimal amount was equal to 98% at pH =2 of the solution after 1-hour contact solution containing dye with adsorbent. The results show that the kinetic pseudo-second-order model fits the data. Adsorption isotherms were adjusted with Langmuir model. Thermodynamic parameters, such as ΔG° , ΔH° and ΔS° were calculated and the obtained values showed that the adsorption was spontaneous and endothermic in nature.

Discussion and Conclusion: In this study, a simple and efficient method was presented to remove a resistant pollutant in the environment using NiO/CNT nanocomposite.

Keywords: Carbon nanotubes, Nanocomposite, Pollutant, Acid blue 9 dyes, Removal.

1- MSc., Department of Food Science and Technology, Savadkooh Branch, Islamic Azad University, Savadkooh, Iran.

2- Assistant Professor, Department of Chemistry, Savadkooh Branch, Islamic Azad University, Savadkooh, Iran.

*(Corresponding Author)

مقدمه

با پیشرفت تمدن بشری، توسعه فناوری و ازدیاد روزافزون جمعیت در حال حاضر دنیا با مشکلی به نام آلودگی روبرو شده است که زندگی ساکنان کره زمین را تهدید می کند به طوری که در هر کشور حفاظت محیط زیست مورد توجه جدی دولتمردان است. آلودگی ناشی از انباشته شدن خاک و آب از ترکیبات سمی پایدار مانند مواد شیمیایی، رنگ ها، نمک ها، فلزات سنگین و مواد رادیواکتیو عوامل ایجاد بیماری های است که تأثیرات زیان آوری بر روی رشد و سلامت جانوران و انسان ها دارد. وجود مواد رنگزای آلی که عمدتاً دارای یک یا چند حلقه بنزنی می باشند، در پساب های صنعتی به علت جلوگیری از نفوذ نور به داخل آب، اخلال در عمل فتوسنتز، شفافیت و غلظت اکسیژن محلول در آب را کاهش داده و در نتیجه حیات آبی محیط های پذیرنده را مورد تهدید قرار داده و اثرات سمی آن ها صدمات جبران ناپذیری به محیط زیست وارد می نمایند. مشکلاتی همچون سرطان زایی، جهش زایی و سمیت برای میکروارگانیسم های طبیعی و ماهی ها از دیگر اثرات آن ها در اکوسیستم های آبی می باشد. رنگ های مختلف در مقابل تجزیه بیولوژیک مقاومت ذاتی دارند و از این رو، حذف آن ها از پساب ورودی به محیط زیست مهم است (۱).

برای رنگ زدایی فاضلاب صنایع روش های متفاوتی وجود دارد که از جمله می توان به روش های انعقاد و لخته سازی (۲)، فیلتراسیون غشایی (۳)، تعویض یون (۴) و فرآیندهای جذب سطحی (۵) اشاره نمود. از بین روش های متعدد حذف رنگ، جذب سطحی به عنوان یک روش موثر و کم هزینه مورد ملاحظه قرار می گیرد. در سال های اخیر مطالعات متعددی برای پیدا کردن جاذب های ارزان قیمت برای حذف رنگ ها انجام شده است. در بین این مطالعات تمرکز بیشتر روی استفاده از پسماندهای کشاورزی جهت حذف انواع رنگ ها از محلول های آبی به دلیل فراوانی می باشد. اکثر این جاذب های ارزان قیمت متشکل از میکرو ذرات اند و سطح تماس کوچک این ذرات، مدت زمان قابل ملاحظه ای را برای حصول حداکثر میزان حذف آلاینده ها می طلبد. از آنجایی که اکثر صنایع جهت همگامی با

سیر افزایشی ظرفیت آلاینده ها به حذف سریع آنها نیاز دارند، توسعه این جاذب ها برای کاربردهای صنعتی امکان پذیر نیست. در نتیجه، نیاز ضروری به توسعه جاذب های پایدار اقتصادی که سرعت حذف و ظرفیت جذب بالا دارند، وجود دارد. نانومواد مختلف و کربن فعال شده هر دو دارای سطح تماس قابل ملاحظه ای می باشند. اما برخی از نانومواد، از دو مزیت اصلی دیگر نیز به عنوان جاذب نسبت به کربن فعال شده برخوردارند: اولاً، به سادگی و با هزینه اندکی می توان آنها را سنتز کرد و ثانیاً، جهت حذف مؤثر آلاینده ها، مقادیر کمتری از این نانومواد مورد نیاز است. به همین دلیل، انتظار می رود که در آینده، استفاده از نانومواد در کاربردهای جذبی نسبت به کربن فعال شده صرفه اقتصادی بیشتری داشته باشد. مطالعات نشان می دهد که فلزها و اکسیدهای فلزی نانومقیاس، دارای جذب سطحی بسیار خوبی از نظر ظرفیت و انتخاب پذیری نسبت به آلودگی هایی مانند رنگ ها می باشند. تا به امروز، نانو تیتانیم دی اکسید، نانواکسید روی، نانو اکسید منیزیم، نانواکسید قلع و نانو آهن صفر ظرفیتی، در زمینه جذب سطحی رنگ ها مورد بررسی قرار گرفته اند (۶). سنتز نانو اکسید منیزیم خالص از نانوذرات و نانوصفحات به ترتیب به وسیله موسوی و محمودی، Hu و همکارانش انجام شده است. Hu و همکارانش از نانوذرات اکسید منیزیم برای حذف قرمز کنگو استفاده کردند در حالی که موسوی و محمودی، این نانوذرات را برای حذف آبی واکنشگر ۱۹ و قرمز واکنشگر ۱۹۸ به کار گرفتند (۸ و ۷). Rubab و همکارانش نانو کامپوزیت NiO/SiO₂ را سنتز و از آن برای حذف رنگ رودامین B استفاده کردند (۹). به کارگیری یک بستر مناسب در فرایند سنتز نانوذرات اکسید فلزی می تواند از تجمع و توده ای شدن آن ها جلوگیری کند و ابعاد نانوذرات را کاهش داده و مورفولوژی پودر را از حالت کلوخه ای به حالت رشته ای تغییر دهد. لذا کامپوزیت هایی با مساحت سطح بیشتر و ظرفیت جذب بالاتر می تواند به عنوان ماده موثر در فرایند جذب رنگ به کار رود. نانولوله های کربنی به سبب نسبت سطح به حجم بالای خود می توانند به عنوان

حاصل در دمای 80°C به مدت ۲ ساعت همزده شد، سپس با عبور از کاغذ صافی و شستشو با آب مقطر، مقدار pH آن به ۷ رسانده شد. در پایان نانولوله‌های عامل‌دار شده در یک آون در دمای 120°C خشک گردید.

برای تهیه پودر نانوکامپوزیت نانولوله کربنی اصلاح شده با نیکل اکسید با نسبت وزنی ۱:۱، مقدار $3/2\text{ g}$ از H_2O ۶ NiCl_2 در 50 ml آب مقطر دیونیزه حاوی ۱ گرم نانولوله کربنی عامل‌دار شده حل گردید، به مدت ۱۰ دقیقه تحت امواج آلتراسونیک قرار گرفت، سپس به مدت ۱۵ دقیقه در دمای 80°C بر روی همزن مغناطیسی تحت عمل چرخش قرار داده شد. با افزودن $1/1$ گرم سدیم هیدروکسید به محصول به مدت ۳۰ دقیقه همزده می‌شود، عمل رسوبگیری نانوکامپوزیت $\text{Ni(OH)}_2/\text{CNT}$ کامل شد. رسوب سیاه رنگ به دست آمده را صاف نموده، با استفاده از آب دیونیزه و الکل خالص شستشو داده، در ادامه به مدت ۲۴ ساعت در دمای 120°C خشک، سپس به مدت ۲ ساعت در دمای 300°C کلسینه گردید تا کامپوزیت NiO/CNT حاصل شود (۱۲).

روش کار

جهت انجام آزمایش‌های جذب رنگ به صورت ناپیوسته، ابتدا طول موج ماکزیمم ماده‌ی رنگزای اسید بلو ۹ توسط اسپکتروفوتومتر جذبی اندازه گرفته شد ($\lambda_{\text{max}} = 625\text{ nm}$). حدود $0/1$ گرم از جاذب نانوکامپوزیت به بشر حاوی 100 ml از محلول 20 میلی‌گرم بر لیتر رنگ اضافه شده و در مدت زمان مشخص بر روی همزن مغناطیسی با سرعت معین قرار داده شد. پس از حذف رنگ از محلول و جذب بر روی جاذب، محلول حاصل توسط فیلتر کاغذی صاف شده و میزان غلظت رنگ باقیمانده با استفاده از اسپکتروفوتومتر جذبی در طول موج ماکزیمم رنگزا تعیین گردید. تاثیر پارامترهای گوناگون مانند مقدار pH، غلظت رنگ اولیه، مقدار جاذب و زمان تماس بر میزان جذب مورد بررسی قرار گرفت. درصد حذف رنگ نیز با استفاده از رابطه (۱) بیان می‌شود:

$$\% \text{Removal} = 100 \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \quad (1)$$

بستری مناسب برای رشد و کنترل ابعاد نانوذرات مورد استفاده قرار گیرند. در پژوهشی که توسط صفا و همکاران انجام شد از نانوکامپوزیت مغناطیسی نانولوله کربنی چند دیواره به عنوان جاذب جهت حذف رنگ سبز مستقیم ۶۲ استفاده شد (۱۰). در مطالعه‌ای دیگر نانوکامپوزیت کبالت-نانولوله‌های کربنی سنتز شد و از آن برای حذف رنگ متیلن بلو استفاده شد (۱۱). هدف از انجام این تحقیق، بررسی کارایی نانوکامپوزیت نانولوله‌های کربنی اصلاح شده با نیکل اکسید در حذف رنگ اسید بلو ۹ از محلول‌های آبی است. این رنگ در صنایع مختلفی از جمله صنایع غذایی استفاده می‌شود که فاضلاب حاصل از آن بدلیل اثرات مخرب بر محیط زیست نیاز به تصفیه دارد.

مواد و روش‌ها

مواد اولیه نیکل کلرید شش آبه، سدیم هیدروکسید، اسیدهای سولفوریک، نیتریک و کلریدریک از شرکت مرک و رنگ اسید بلو ۹ از شرکت Qingdao چین خریداری شد. نانولوله‌های کربنی با مشخصات $30\text{ nm} < d < 20\text{ nm}$ و $\text{purity} > 95\%$ US ۴۳۰۹ تهیه شد. مورفولوژی پودر کامپوزیت با استفاده از دستگاه میکروسکوب الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل Mira3-XMU محصول شرکت Tescan کشور جمهوری چک، تعیین ساختمان شیمیایی جاذب با کمک دستگاه طیف‌سنج تبدیل فوریه مادون قرمز میدانی (FTIR) مدل Avata ساخت شرکت Thermo Scientific و اندازه‌گیری جذب رنگ در طول موج بیشینه توسط طیف‌سنج فرابنفش مرئی (UV-VIS) مدل Lambda 25 از شرکت Perkin Elmer انجام شد.

تهیه جاذب:

این مطالعه که در بهار و تابستان ۱۴۰۰ انجام شد، جهت تهیه پودر نانوکامپوزیت نانولوله کربنی/ نیکل اکسید، ابتدا سطح نانولوله‌های کربنی عامل‌دار گردید. برای این منظور، مقدار مورد نیاز از نانولوله‌های کربنی را در یک محلولی ترکیبی از اسیدهای سولفوریک/ نیتریک/ کلریدریک (6 mol/L) ریخته و به مدت ۳۰ دقیقه تحت امواج آلتراسونیک قرار گرفت. محلول

مطالعات تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM)

شکل های ۱d و ۱e به ترتیب تصاویر میکروسکوپ الکترونی نیکل اکسید و نانوکامپوزیت NiO/CNT را نمایش می دهند. همانگونه که از شکل ۱c پیداست، ذرات NiO دارای ساختاری کروی، هموزن، یکنواخت و دارای اندازه حدود ۲۰ نانومتر می باشند. از شکل ۱d نیز مشاهده می شود نانوذرات نیکل اکسید بر روی نانولوله های کربنی قرار گرفته است و سنتز NiO/CNT با موفقیت انجام شده است همچنین نانولوله های کربنی دارای پهنای نانومتری و طول چند میکرون می باشند. با حضور بستر نانولوله های کربنی در نانوکامپوزیت، از میزان بهم چسبیدن و کلوخه ای شدن نانوذرات NiO بطور قابل ملاحظه ای کاسته شده است. کاهش میزان توده ای شدن نانوذرات و تشکیل رشته هایی مستقل از هم می تواند تاثیر قابل ملاحظه ای بر رفتار فیزیکی و شیمیایی نانوذرات داشته باشد.

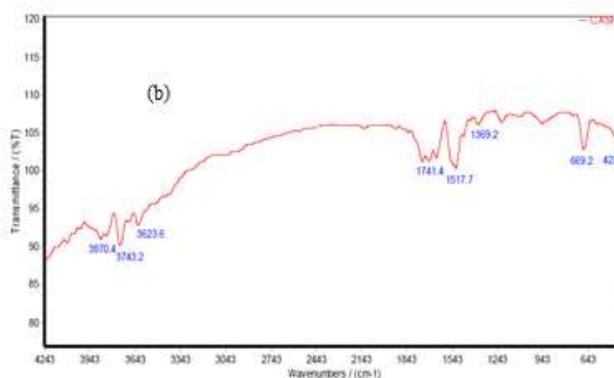
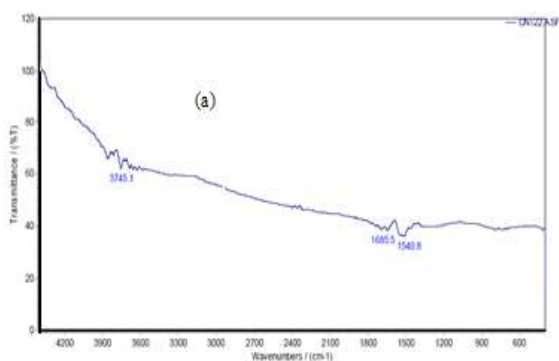
C₀: غلظت اولیه رنگ در محلول (mg/L)

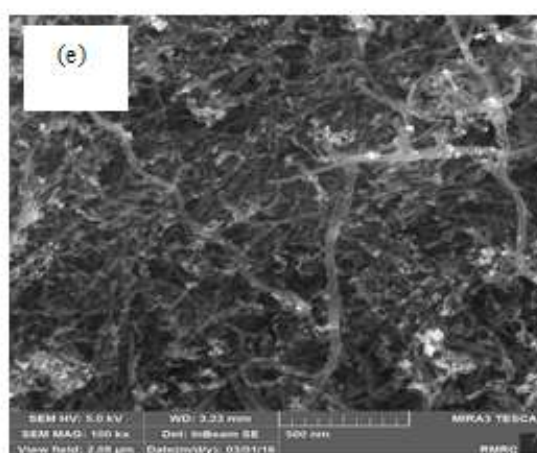
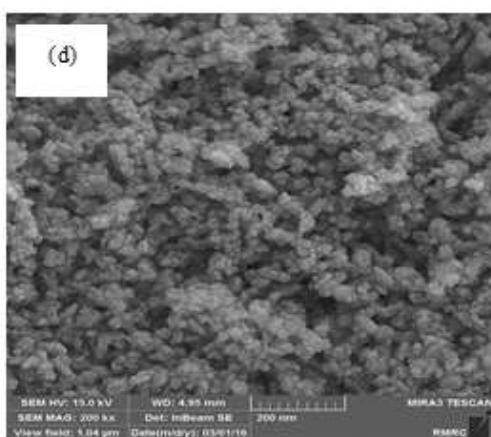
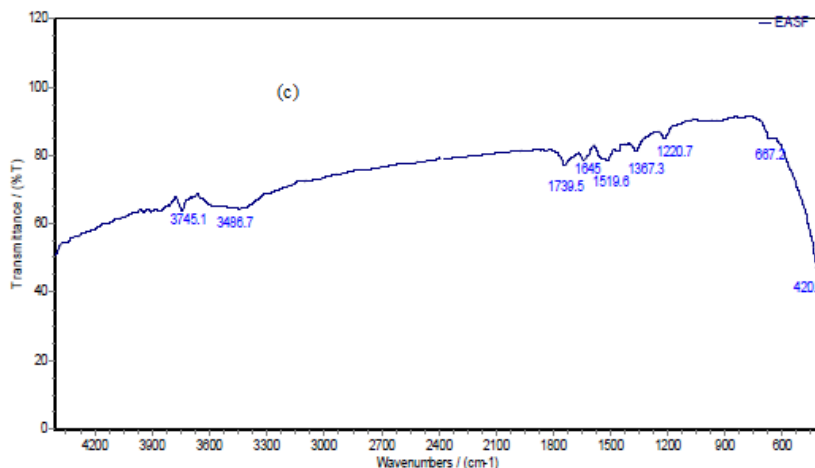
C_e: غلظت تعادلی یا غلظت نهایی رنگ در محلول (mg/L)

یافته ها

مطالعات طیفسنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)

به منظور بررسی تشکیل نوع گروه های عاملی بر سطح نانولوله های کربنی، آنالیز FTIR انجام شد. شکل ۱ طیف FT-IR حاصل از نانولوله های کربنی قبل از عاملدار شدن (۱a)، بعد از عاملدار شدن (۱b) و نانوکامپوزیت NiO/CNT (۱c) را نشان می دهد. با توجه به طیف ۱b و ۱c، قله های واقع در cm^{-1} 420 به ارتعاش پیوند Ni-O، 1220 به حضور گروه C-O، 1519 به ارتعاشات کششی پیوند C=C، 1739 به پیوند C=O و 3446 به گروه O-H مربوط می باشند. این گروه های عاملی نقش مهمی در هسته بندی و تشکیل پیوند میان نانوذرات نیکل اکسید و نانولوله ها ایفا می کنند و نانوکامپوزیت نیکل اکسید-نانولوله کربنی به واسطه پیوندهای شیمیایی تشکیل می گردد. همانطور که در طیف ۱a می بینیم، قله های مربوط به اکثر این گروه های عاملی دیده نمی شود.





شکل ۱- نتیجه حاصل از تست FTIR (a) نانولوله های کربنی قبل از عاملدار شدن، (b) نانولوله های کربنی بعد از عاملدار شدن، (c) نانوکامپوزیت

(d) FESEM و NiO/CNT نیکل اکسید، بزرگنمایی ۲۰۰kx، (e) نانوکامپوزیت NiO/CNT، بزرگنمایی ۱۰۰kx

Figure 1. FTIR (a, b, c) and FESEM (d, e) result of achieved sample from experiment

بررسی تاثیر pH در فرایند حذف رنگ

در این پژوهش تاثیر تغییرات pH بر روی میزان جذب رنگ با تغییر در pH اولیه محلول تحت شرایط ثابت غلظت اولیه و جذب و در زمان معین بررسی شد. در این مطالعه pH بین ۲ تا ۱۲ متغیر بود. با توجه به نمودار ۲a با افزایش pH میزان حذف کاهش یافته و بیشترین درصد حذف رنگ در pH برابر ۲ به دست آمد. افزایش درصد حذف رنگ در pH های پایین به دلیل حضور بار مثبت در سطح جاذب و ایجاد جاذبه الکتروستاتیکی بین جاذب با بار مثبت و مولکول های آنیونی رنگ است. کاهش چشمگیر حذف رنگ در شرایط بالای بازی می تواند

مربوط به دفع الکتروستاتیکی بین جاذب با بار منفی و مولکول های آنیونی رنگ باشد.

بررسی تاثیر غلظت اولیه در فرایند جذب

جهت بررسی تاثیر تغییرات غلظت اولیه رنگ، محلول هایی با غلظت های ۱۰ تا ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر رنگ به حجم های ml ۱۰۰ تهیه شد. همان طور که در شکل ۲b مشاهده می شود با افزایش غلظت اولیه رنگ ظرفیت جذب جاذب افزایش می یابد، اما درصد حذف این یون ها کاهش می یابد. با افزایش غلظت رنگ در محلول ورودی به دلیل افزایش تعداد برخورد های بین رنگ و جاذب، ظرفیت جذب افزایش می یابد. اما با توجه به این که در غلظت های بیشتر، تعداد یون های

نانوکامپوزیت NiO/CNT افزایش یافته است. اما با افزایش بیشتر جاذب، جذب افزایش نمی‌یابد که این امر بدلیل تجمع ذرات جاذب با یکدیگر است. بنابراین میزان بهینه مصرفی جاذب ۰/۱ گرم تعیین گردید. در ضمن- نانوکامپوزیت نانولوله کربنی/ نیکل اکسید دارای جذب رنگ بیشتر نسبت به نانولوله های کربنی می‌باشد که این امر به دلیل وجود گروه‌های عاملی موجود در نانوکامپوزیت است که در محیط‌های اسیدی پروتونه شده و تمایل جذب آن به رنگزای اسید بلو ۹ که یک رنگزای آنیونیک است، افزایش می‌یابد.

بررسی تأثیر دما در فرایند جذب

دما می‌تواند بر روی میزان جذب بسیار موثر باشد. فرایند جذب می‌تواند به دو صورت جذب فیزیکی و جذب شیمیایی صورت پذیرد. افزایش دما به طور معمول منجر به کاهش فرایند جذب فیزیکی شده لیکن سرعت فرایند جذب شیمیایی را افزایش می‌دهد (۱۴). همان طور که در شکل ۲e مشاهده می‌شود، همزمان با افزایش دمای محلول از ۲۵ به ۶۵ درجه سانتی گراد، راندمان جذب رنگ اسید بلو ۹ افزایش می‌یابد. این پدیده را می‌توان به عواملی از جمله افزایش نفوذ مولکولی رنگ به درون نانوکامپوزیت با افزایش دما، ارتباط داد. از آنجایی که نانولوله‌های کربنی چند دیواره، دارای چندین لایه اتمی می‌باشند، مولکول‌های رنگ برای نفوذ مولکولی به لایه‌های درونی نیازمند انرژی بیشتری می‌باشد. با افزایش دما، سرعت مولکول‌های رنگ افزایش می‌یابد و ممکن است حفره‌های جاذب هم عریض تر شوند. بنابراین مولکول‌های رنگ به سرعت به دیواره‌های داخلی حمله می‌کنند که این موضوع منجر به بهبود فرایند نفوذ مولکولی و در نتیجه آن تسهیل فرایند حذف رنگ از محلول می‌گردد.

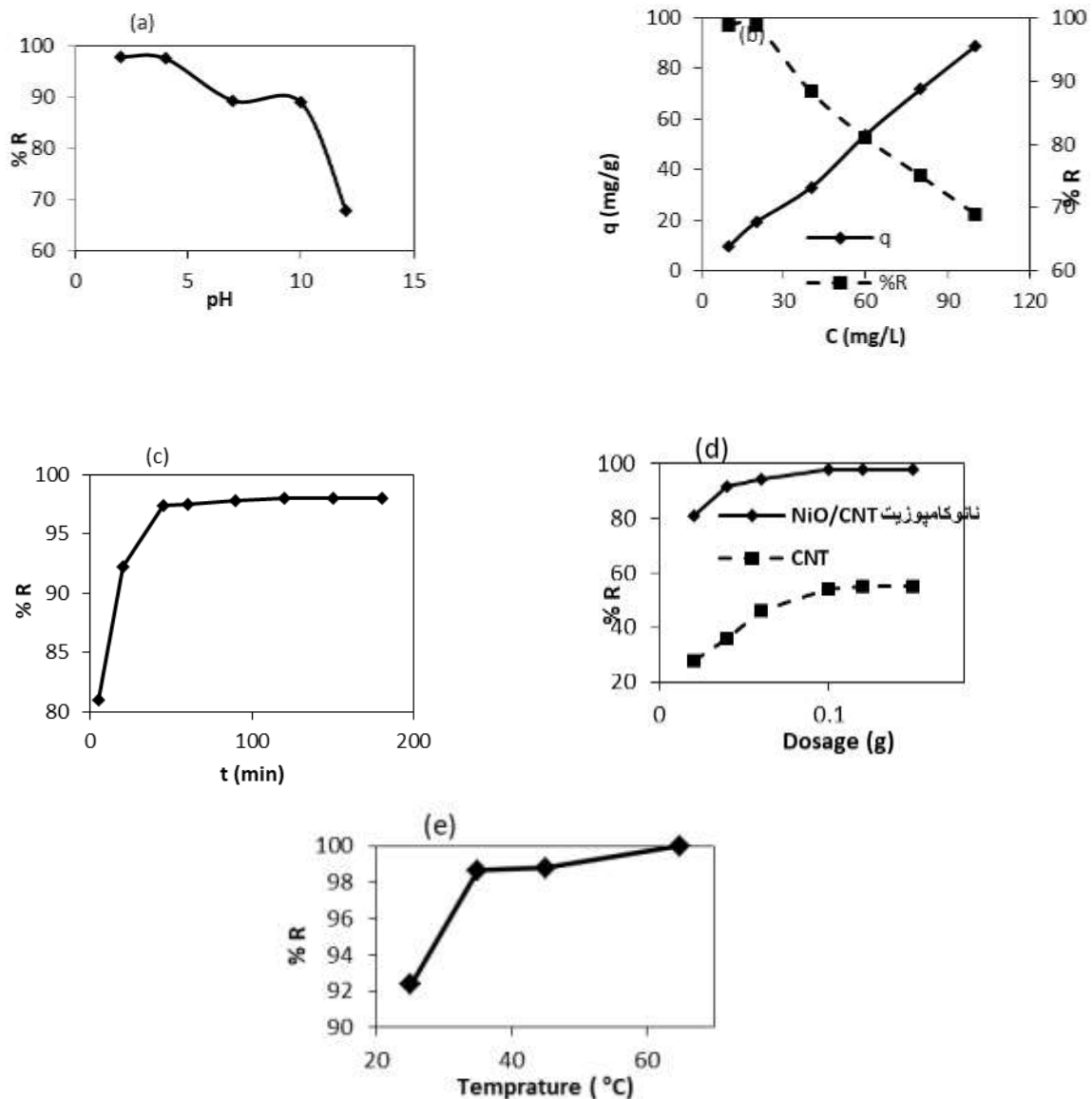
در حال رقابت برای واکنش با گروه‌های فعال سطح جاذب بیش‌تر می‌شود و در نتیجه مکان‌های فعال جاذب اشباع می‌گردد، درصد حذف کاهش می‌یابد (۱۲). غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر رنگ به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد.

بررسی تأثیر زمان تماس در فرایند جذب

زمان تماس نقش اساسی در مدل‌سازی و طراحی فرایند جذب دارد. در فرایندهای جذب، با افزایش زمان، ظرفیت جذب افزایش یافته و سپس با اشغال تمامی سایت‌های فعال روی جاذب، سرعت جذب کاهش یافته تا نهایتاً به تعادل برسد. زمانی را که فرایند جذب به تعادل و اشباع رسیده و میزان جذب با زمان دیگر تغییر چندانی نمی‌یابد را زمان تعادل گویند (۱۳). برای تعیین مدت زمان تماس بر میزان جذب رنگ توسط کامپوزیت، زمان‌های ۵ تا ۱۸۰ دقیقه استفاده گردید. نتایج آزمایش‌های بررسی اثر زمان بر جذب نشان داد که در زمان‌های اولیه سرعت جذب بالاست، به طوری که در ۵ دقیقه اول ۸۱ درصد رنگ از محلول حذف گردید. این ویژگی را می‌توان به بالا بودن مساحت سطح نمونه و زیاد بودن گروه‌های عاملی فعال برای کمپلکس نمودن رنگ نسبت داد که به سهولت در دسترس رنگ قرار می‌گیرند. پس از آن مقدار جذب بسیار کاهش یافت و میزان آن تقریباً ثابت ماند. به عبارت دیگر یک تعادل بین فاز جامد و محلول به وجود می‌آید. حداکثر زمان رسیدن به تعادل ۶۰ دقیقه اندازه گیری شد.

بررسی تأثیر مقدار جاذب در فرایند جذب

به منظور بهینه‌کردن میزان جاذب مصرفی در مطالعات، از جاذب نانوکامپوزیت NiO/CNT به میزان ۰/۱۵ - ۰/۰۲ گرم بر لیتر استفاده شد. نتایج حاصل از بررسی تأثیر میزان جاذب روی جذب در شکل ۲d نشان داده شده است. مطابق با نمودار، کارایی حذف با افزایش میزان جاذب افزایش یافت و نشان می‌دهد با افزایش میزان جاذب، تعداد سایت‌های فعال جاذب زیاد شده و درصد حذف یون‌های رنگ توسط



شکل ۲- اثر (a) pH، (b) غلظت اولیه، (c) زمان تماس، (d) مقدار جاذب، جذب رنگ اسید بلو ۹ توسط جاذب NiO/CNT (غلظت اولیه جذب شونده: ۲۰ mg/L، حجم محلول: ۱۰۰ ml، وزن جاذب: ۰/۱ g، زمان تماس: ۶۰ دقیقه، pH = ۲ و درجه دما ۲۹۸ درجه کلون، (e) دما (زمان تماس: ۲۰ دقیقه)

Figure 2. (a) Effect of pH, (b) initial concentration, (c) contact time and (d) dosage for Acid blue 9 removal by 2, contact time 60 min, temp 298 initial concentration 20 mg/L, initial pH of solution (nanocomposite NiO/CNT K) (e) temperature (contact time 20 min).

بررسی سینتیک جذب

سینتیک جذب بیانگر تخمینی از میزان جذب در طول زمان است و از این رو اهمیت دارد که نشان دهنده نوع مکانیسم جذب سیستم می‌باشد (۱۵). در این جا دو نوع سینتیک مرتبه اول و شبه مرتبه دوم مورد بررسی قرار گرفتند. با توجه به شکل های ۳a و ۳b و نتایج جدول ۱، از آنجائیکه برای مدل

سینتیک شبه مرتبه دوم ضریب همبستگی (R^2) بزرگتری از مدل سینتیک مرتبه اول بدست آمد، همچنین مقادیر محاسبه شده ظرفیت جذب ($q_{e, cal}$) مربوط به مدل شبه درجه دو نسبت به درجه اول نزدیکی و همخوانی بیشتری با ظرفیت جذب حاصل از آزمایش‌های تجربی ($q_{e, exp}$) داشته است.

NiO/CNT انتخاب شده است.

بنابراین مدل سینتیکی شبه درجه دو به عنوان مدل برتر در

توصیف سینتیک جذب رنگ اسید بلو ۹ توسط نانوکامپوزیت

جدول ۱- پارامترهای سینتیکی جذب رنگ اسید بلو ۹ توسط جاذب NiO/CNT

Table 1. Kinetic Parameters of Adsorption Acid blue 9 onto NiO/CNT

مدل مرتبه یک			مدل شبه مرتبه دو			داده تجربی
$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$			$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$			
$K_1(\text{min}^{-1})$	$q_{e \text{ cal}}(\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$	R^2	$K_2(\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$	$q_{e \text{ cal}}(\text{mg g}^{-1})$	R^2	$q_{e \text{ exp}}(\text{mg g}^{-1})$
۰/۰۱۳۳	۱/۸۵	۰/۶۵۱۳	۱	۱۹/۷۶	۰/۰۵۴	۲۰

بررسی ایزوترمهای جذب

مدل فرندلیچ و تمکین از خود نشان می‌دهد. انطباق داده‌های آزمایشگاهی فرایند جذب سطحی رنگ اسید بلو ۹ توسط نانوکامپوزیت NiO/CNT با مدل ایزوترم فرندلیچ نشان می‌دهد که داده‌های تجربی از تطابق پایین‌تری نسبت به معادله جذب لانگمویر برخوردار می‌باشند. در مدل ایزوترم فرندلیچ $1/n$ شاخصی از مطلوب بودن جذب می‌باشد. اگر $1/n$ برابر صفر باشد، جذب برگشت‌پذیر، $1/n$ اگر بین صفر و یک باشد، جذب مطلوب و اگر $1/n$ بزرگتر از یک باشد، نامطلوب است. در این پژوهش میزان $1/n$ به دست آمده از ایزوترم فرندلیچ برای جذب رنگ اسید بلو ۹ توسط نانوکامپوزیت NiO/CNT دارای مقدار ۰/۵۴ می‌باشد که نشان می‌دهد جذب مطلوب بوده است. به منظور بررسی کارایی جاذب سنتز شده، ظرفیت بیشینه جذب به دست آمده در این پژوهش با مطالعات پیشین مورد مقایسه قرار گرفت. همانطور که در جدول ۳ مشاهده می‌شود، ظرفیت بیشینه جذب در این مطالعه نسبت به سایر جاذب‌ها قابل توجه می‌باشد، که این امر نشان دهنده کارایی جاذب سنتز شده می‌باشد.

ظرفیت جذب توسط یک جاذب با استفاده از ایزوترمهای جذب محاسبه می‌شود. از جمله این ایزوترم‌ها می‌توان به لانگمویر و فرندلیچ اشاره کرد. پارامترهای این مدل‌های تعادلی معمولاً اطلاعاتی در مورد نوع مکانیزم جذب، خواص سطح و تمایل جاذب به جذب را مطرح می‌کنند (۱۶). میزان رنگ جداسازی شده با استفاده از موازنه جرم محاسبه می‌شود. این مقدار با استفاده از رابطه (۲) محاسبه می‌گردد (۱۷):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

q_e : غلظت رنگ جذب شده بر سطح جاذب در زمان تعادل (mg/g)

V : حجم محلول حاوی رنگ که در تماس با جاذب قرار گرفته است (L)

m : جرم جاذب (g)

نمودارهای شکل های ۳c، ۳d و ۳e به ترتیب ایزوترمهای لانگمویر، فرندلیچ و تمکین مربوط به نانوکامپوزیت نانولوله کربنی/ نیکل اکسید و جدول ۲ پارامترهای به دست آمده از این سه مدل را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که مدل لانگمویر با داشتن ضریب همبستگی (R^2) بزرگتر، تابعیت بهتری نسبت به

جدول ۲- پارامترهای ایزوترمهای لانگمویر، فرندلیچ و تمکین برای جذب رنگ اسید بلو ۹ توسط جاذب NiO/CNT

Table 2. Langmuir, Freunlich, Temkin parameters and correlation coefficients of Acid blue 9 onto NiO/CNT

لانگمویر			فرندلیچ		
$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m K_L}\right) \left(\frac{1}{C_e}\right) + \frac{1}{q_m}$			$\text{Log } q_e = \text{log } K_F + \frac{1}{n} \text{Log } C_e$		
$q_m(\text{mg g}^{-1})$	$K_L(\text{L.mg}^{-1})$	R^2	$K_F(\text{L.mg}^{-1})$	$1/n$	R^2
۷۱/۴۳	۰/۴۸	۰/۹۶۲۳	۱۹/۴۶	۰/۵۳۵۹	۰/۸۸۳۲

تمکین $q = B \ln(K) + B \ln(C)$		
B	K	R ²
۱۷/۷۴	۴/۳۱	۰/۷۳۲۰

جدول ۳- مقایسه ظرفیت بیشینه جذب جاذب‌های مختلف برای حذف رنگ

Table 3. Comparison of maximum adsorption capacity (qm) of different adsorbents for dyes

منبع	ظرفیت جذب (mg.g ⁻¹)	جاذب
(۱۸)	۳۸/۶۲	اکسید نیکل تجاری
(۱۹)	۴۸/۱	نانولوله‌های کربنی اصلاح سطح شده
(۲۰)	۸۹/۳	کربن فعال تجاری
(۲۱)	۱۱/۵	ساقه گندم
(۲۲)	۳/۹	کربن فعال درخت صنوبر
(۲۳)	۵/۶	پوسته بادام
(۲۴)	۶۳/۳۶	نانو ذرات اکسید مس- کربن فعال اصلاح سطح شده
(۲۵)	۴۱/۴۵	نانو هسته های اکسید منگنز
-	۷۱/۴۳	کار حاضر

بررسی ترمودینامیک جذب

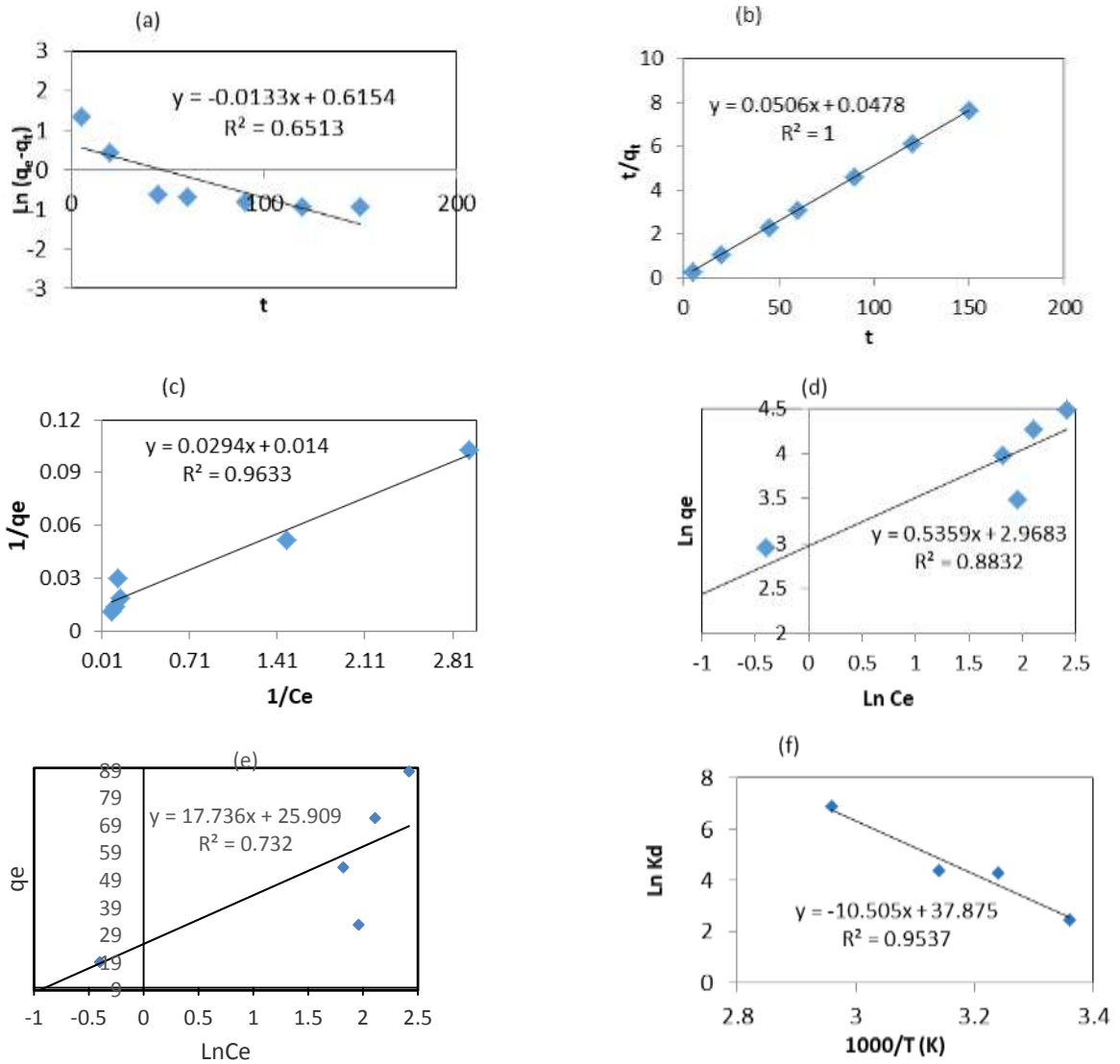
ترمودینامیک جذب در دماهای مختلف (۳۱۸ و ۳۳۸ °K) معیار دیگری که در توصیف فرایند جذب اهمیت ویژه ای دارد، تعیین پارامترهای ترمودینامیکی جذب است. پارامترهای ترمودینامیکی شامل تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG°)، آنتالپی (ΔH°) و آنتروپی (ΔS°) می‌باشند. در شکل ۳f و جدول ۴ آورده شده است.

معیار دیگری که در توصیف فرایند جذب اهمیت ویژه ای دارد، تعیین پارامترهای ترمودینامیکی جذب است. پارامترهای ترمودینامیکی شامل تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG°)، آنتالپی (ΔH°) و آنتروپی (ΔS°) می‌باشند.

جدول ۴- پارامترهای ترمودینامیکی جذب رنگ اسید بلو ۹ توسط جاذب NiO/CNT

Table 4. Values of Thermodynamic Parameters of Acid blue 9 onto NiO/CNT

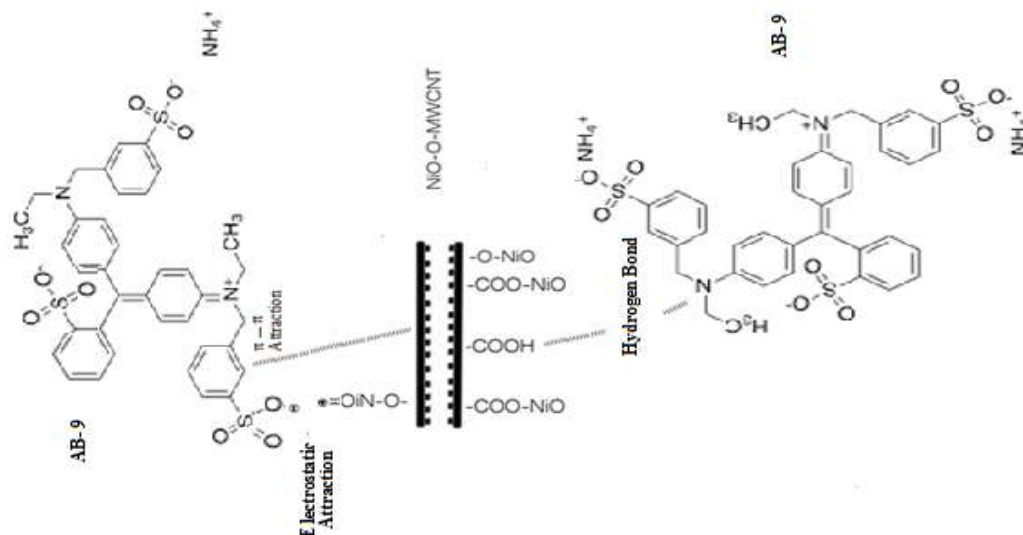
ΔS°	ΔH°	ΔG° (دما, K)			
		$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_d$		$K_d = \frac{q_e}{c_e}$	
۳۱۴/۸۹	۸۷/۳۴	-۶/۱۴(۲۹۸)	-۱۰/۹۸(۳۰۸)	-۱۲/۳۹(۳۱۸)	-۱۹/۴۲(۳۳۸)



شکل ۳- نمودارهای مربوط به مدل‌های سینتیکی (a) مرتبه اول، (b) شبه مرتبه دو و مدل‌های جذبی (c) لانگمویر، (d)

فرندلیچ، (e) تمکین و (f) مدل ترمودینامیکی وانت- هوف جذب رنگ اسید بلو ۹ توسط جاذب NiO/CNT

Figure3. (a) pseudo-first-order (b) pseudo-second-order kinetic models (c) Langmuir, (d) Freundlich (e) Temkin adsorption isotherm and (f) Van't Hoff plot for Acid blue 9 removal by NiO/CNT



شکل ۴- مکانیسم جذب رنگ اسیدبلو ۹ توسط جاذب NiO/CNT

Figure 4. Adsorption Mechanism of Acid blue 9 onto NiO/CNT

مکانیسم جذب

نانوکامپوزیت نشان داد نانوکامپوزیت به درستی تشکیل شد. تصاویر FESEM به دست آمده برای نیکل اکسید خالص نشان داد، ذرات نیکل اکسید دارای ساختاری کروی، هموزن، یکنواخت و نانومتری می‌باشند و همچنین تصاویر به دست آمده برای نانوکامپوزیت نیز، اتصال ذرات نیکل اکسید بر روی سطح نانولوله‌های کربنی را مورد تایید قرار داد. نتایج به دست آمده از بهینه سازی پارامترهای موثر بر فرایند جذب نشان می‌دهد که حذف بهینه رنگ در شرایط محیطی $\text{pH}=2$ ، زمان تماس ۶۰ دقیقه، غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر رنگ و جرم جاذب ۰/۱ گرم بوده است. نتایج به دست آمده نشان دهنده برآزش مناسب داده ها با ایزوترم جذب لانگمیر می‌باشد که این امر بیانگر جذب رنگ در مکان‌های خاص سطح جاذب و پدیده جذب تک لایه‌ای است. داده‌های به دست آمده از سینتیک و ترمودینامیک جذب نشان‌دهنده تبعیت داده‌ها از معادله سینتیک شبه مرتبه دوم، گرماگیر و خودبخودی بودن فرآیند جذب دارد.

تشکر و قدردانی

این مقاله از پایان نامه کارشناسی ارشد انجام شده در گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی و شیمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد سوادکوه استخراج شده است.

همان طور که در شکل ۴ نشان داده شده است، در محیط اسیدی سطح جاذب به واسطه وجود یک جفت الکترون تنها روی اکسیژن نانوکامپوزیت پروتونه، دارای بار مثبت شده و رنگ اسید بلو ۹ با داشتن گروه آنیونی سولفونیک با جاذبه الکترواستاتیکی جذب جاذب می‌گردد. همچنین بر همکنش π - π بین نانولوله‌های کربنی و حلقه‌های آروماتیک مولکول‌های رنگ و پیوند هیدروژنی از دلایل عمده در مکانیسم جذب رنگ اسید بلو ۹ توسط جاذب نانوکامپوزیت NiO/CNT می‌باشد.

بحث و نتیجه گیری

در این مطالعه به بررسی حذف رنگ اسید بلو ۹ توسط نانوکامپوزیت NiO/CNT پرداخته شد. اثر پارامترهای مختلف شامل مقدار جاذب، pH ، غلظت اولیه رنگ، دما و زمان تماس بر روی میزان جذب مورد بررسی قرار گرفت و بهترین مقادیر جهت افزایش کارایی حذف مشخص شد و آزمایش‌های مربوط به تعیین پارامترهای سینتیکی و ترمودینامیکی جذب انجام شد. در ابتدا نانوکامپوزیت NiO/CNT به روش رسوب دهی مستقیم در محلول آبی تهیه گردید. به منظور بررسی ساختار ترکیب سنتز شده از آنالیزهای FTIR و FESEM استفاده شد. با توجه به نتایج آنالیز FTIR وجود پیک‌های مربوط به نانولوله‌های کربنی و نانوذره نیکل اکسید در طیف مادون قرمز

6. Baysal, A., Ozbek, N., & Akman, S., 2013. Determination of trace metals in waste water and their removal processes. *Waste Water-Treatment Technologies and Recent Analytical Developments*, 145-171.
7. Moussavi, G., & Mahmoudi, M., 2009. Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles. *Journal of hazardous materials*, 168(2-3), 806-812.
8. Hu, J., Song, Z., Chen, L., Yang, H., Li, J., & Richards, R., 2010. Adsorption properties of MgO (111) nanoplates for the dye pollutants from wastewater. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(9), 3742-3748.
9. Rubab, R., Ali, S., Rehman, A. U., Khan, S. A., & Khan, A. M., 2021. Templated synthesis of NiO/SiO₂ nanocomposite for dye removal applications: Adsorption kinetics and thermodynamic properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 615, 126253.
10. Shokati, S., Safa, F., 2018. Application of magnetic nanocomposite of multi-walled carbon nanotube for removal of Direct Green 26 dye from aqueous solutions: Response surface modeling and kinetic studies, *Applied Chemistry*, 13(48), 125-136 (persian).
11. Çalimli, M. H., 2021. Magnetic nanocomposite cobalt-multiwalled carbon nanotube and adsorption kinetics of methylene blue using an ultrasonic batch. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 18(3), 723-740.
12. Diva, T.N., Zare, K., Taleshi, F. and Yousefi, M., 2017. Synthesis,

References

1. Konicki, W., Sibera, D., Mijowska, E., Lendzion-Bieluń, Z. and Narkiewicz, U., 2013. Equilibrium and kinetic studies on acid dye Acid Red 88 adsorption by magnetic ZnFe₂O₄ spinel ferrite nanoparticles. *Journal of colloid and interface science*, 398, 152-160.
2. Januário, E. F. D., Vidovix, T. B., Bergamasco, R., & Vieira, A. M. S., 2021. Performance of a hybrid coagulation/flocculation process followed by modified microfiltration membranes for the removal of solophenyl blue dye. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 168, 108577.
3. Zhao, J., Liu, H., Xue, P., Tian, S., Sun, S., & Lv, X., 2021. Highly-efficient PVDF adsorptive membrane filtration based on chitosan@ CNTs-COOH simultaneous removal of anionic and cationic dyes. *Carbohydrate Polymers*, 274, 118664.
4. Cseri, L., Topuz, F., Abdulhamid, M. A., Alammar, A., Budd, P. M., & Szekely, G., 2021. Electrospun adsorptive nanofibrous membranes from ion exchange polymers to snare textile dyes from wastewater. *Advanced Materials Technologies*, 2000955.
5. El-Sewify, I. M., Radwan, A., Shahat, A., El-Shahat, M. F., & Khalil, M. M., 2022. Superior adsorption and removal of aquaculture and bio-staining dye from industrial wastewater using microporous nanocubic Zn-MOFs. *Microporous and Mesoporous Materials*, 329, 111506.

19. Madrakian, T., Afkhami, A., Ahmadi, M. and Bagheri, H., 2011. Removal of some cationic dyes from aqueous solutions using magnetic-modified multi-walled carbon nanotubes. *Journal of hazardous materials*, 196, 109-114.
20. Al-Degs, Y.S., Abu-El-Halawa, R. and Abu-Alrub, S.S., 2012. Analyzing adsorption data of erythrosine dye using principal component analysis. *Chemical engineering journal*, 191, 185-194.
21. Gong, R., Liu, Y., Jiang, Y. and Li, C., 2009. Isothermal, kinetic and thermodynamic studies on basic dye sorption onto tartaric acid esterified wheat straw. *African Journal of Biotechnology*, 8(24).
22. Shokoohi, R., Vatanpoor, V., Zarrabi, M. and Vatani, A., 2010. Adsorption of Acid Red 18 (AR18) by activated carbon from poplar wood-A kinetic and equilibrium study. *E-Journal of Chemistry*, 7.
23. Pazoheshfar, S.P., 2009. Survey Removal of phenol from contaminated water using activated carbon and carbon skin almonds and walnuts. *Environmental Science and Technology*, 10(4), 219-33.
24. Nekouei, F., Nekouei, S., Tyagi, I. and Gupta, V.K., 2015. Kinetic, thermodynamic and isotherm studies for acid blue 129 removal from liquids using copper oxide nanoparticle-modified activated carbon as a novel adsorbent. *Journal of Molecular Liquids*, 201, 124-133.
- characterization, and application of nickel oxide/CNT nanocomposites to remove Pb^{2+} from aqueous solution. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 7(3), pp.273-281.
13. Bilal, M., Shah, J. A., Ashfaq, T., Gardazi, S. M. H., Tahir, A. A., Pervez, A., ... & Mahmood, Q. 2013. Waste biomass adsorbents for copper removal from industrial wastewater—a review. *Journal of hazardous materials*, 263, 322-333.
14. Osagie, C., Othmani, A., Ghosh, S., Malloum, A., Esfahani, Z. K., & Ahmadi, S. 2021. Dyes adsorption from aqueous media through the nanotechnology: A review. *Journal of Materials Research and Technology*, 14, 2195-2218.
15. Navaei, T., Zare, K., Taleshi, F., Yousefi, M. 2018. 'Removal of Cd^{2+} from Aqueous Solution by Nickel Oxide/CNT Nanocomposites', *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, (), pp. -.
16. Monier, M., Ayad, D.M., Wei, Y. and Sarhan, A.A., 2010. Adsorption of Cu (II), Co (II), and Ni (II) ions by modified magnetic chitosan chelating resin. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1-3), pp.962-970.
17. Ghaemi, A., Shirvani, M., 2019. Prediction of Phenol Adsorption by Sawdust from Wastewater Using Intelligent Methods. *J. Env. Sci. Tech.*, 21(2), pp.37-55. (In Persian)
18. Monsef Khoshhesab, Z. and Ahmadi, M., 2016. Removal of reactive blue 19 from aqueous solutions using NiO nanoparticles: equilibrium and kinetic studies. *Desalination and Water Treatment*, 57(42), 20037-20048.