



دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر  
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال پنجم، شماره‌ی ۱۹  
تابستان ۱۳۹۳، صفحات ۱۲-۵

## حذف رنگ تارترازین به وسیله کربن فعال اصلاح شده با نانو ذرات اکسید مس ۲

آزاده جعفری راد

دانشگاه آزاد اسلامی واحد امیدیه، گروه شیمی، امیدیه، ایران

asal.jafaryrad@gmail.com

رؤیا میرزا جانی

استادیار گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید چمران اهواز

Rmirzajani@scu.ac.ir

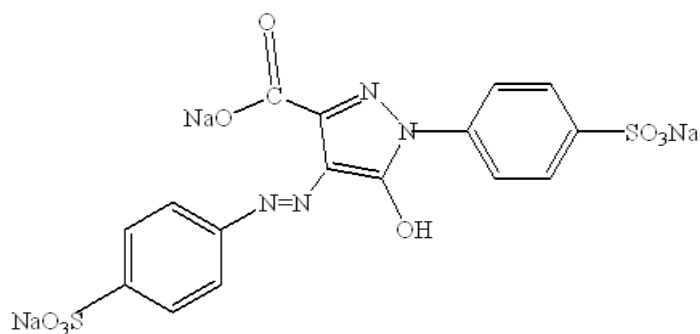
### چکیده

آلودگی ناشی از پساب‌های صنعتی آلوده به رنگ، یکی از جدی‌ترین مشکلات محیط زیست می‌باشد. هدف از این پژوهش بررسی کارایی کربن فعال اصلاح شده با نانو ذرات اکسید مس ۲ در حذف رنگ تارترازین از محلول‌های آبی و تعیین پارامترهای سینتیکی می‌باشد. جهت دست‌یابی به ماکزیمم حذف رنگ توسط کربن فعال اصلاح شده، پارامترهای مختلفی از جمله اثر pH، حجم بافر، مقدار جاذب، دما، زمان تماس جاذب با نمونه، برای غلظت ۱۰ mg/L رنگ بررسی شد. غلظت رنگ تارترازین در فاز آبی، به وسیله اندازه‌گیری جذب در طول موج ۴۲۳ nm تعیین شد. نتایج حاصله نشان می‌دهد که ماکزیمم حذف در pH = ۷ و استفاده از ۰/۰۵ گرم جاذب به دست می‌آید. میزان R<sup>2</sup> حاصله از نمودار لانگمویر مبین تبعیت فرآیند حذف رنگ از معادله لانگمویر می‌باشد و ظرفیت کربن فعال اصلاح شده با نانو ذرات ۳۵/۶۱ mg.g<sup>-1</sup> می‌باشد. مطالعه مدل‌های سینتیکی به دست آمده نشان داد که مدل سینتیکی شبه درجه دوم به بهترین وجه با داده‌های تجربی هم‌خوانی دارد. نتایج حاصله از این بررسی‌ها نشان‌دهنده مناسب بودن این نانو جاذب به عنوان یک جاذب مؤثر برای حذف تارترازین از محیط‌های آبی می‌باشد.

**کلید واژه:** کربن فعال اصلاح شده، حذف تارترازین، ایزوترم‌های جذب، مطالعات سینتی

## مقدمه

تارترازین با غلظت ۱۰۰ mg/L تهیه شد. غلظت‌های مورد نیاز از این رنگ، با رقیق سازی از محلول مادر ساخته شدند. جهت تنظیم pH از بافر فسفات با pH=۷ استفاده شد.



شکل ۱: ساختار تارترازین

## روش کار

اصلاح جاذب: بدین منظور نخست ۰/۰۲۴ گرم نیترات مس دو آبه را در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری و با آب مقطر به حجم رسانده سپس محتویات بالن را به یک بشر ۲۵۰ میلی لیتری که حاوی ۱ گرم کربن فعال بود افزوده، یک مگنت درون بشر قرار داده روی استیرر به مدت ۳۰ دقیقه چرخید. ۱/۸۵ گرم سدیم بور هیدرات را به یک بالن ۵۰ میلی لیتری افزوده و با آب مقطر به حجم رسانده، پس از به پایان رسیدن زمان به هم خوردن مرحله اول، با پی پت از محلول سدیم بور هیدرات ۱۰ میلی لیتر برداشته، به صورت قطره قطره به بشر مرحله اول افزوده و به مدت ۲ ساعت در دمای اتاق به هم خورد، سپس رسوب صاف شده و با آب شسته شد. پس از آن در آون در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به

اندازه گیری و تعیین مقادیر رنگ‌ها و یا حذف آن‌ها از نمونه‌های زیست محیطی به دلیل گسترش این آلاینده‌ها در محیط زیست، امری حیاتی است. رنگ‌های سنتزی دسته مهمی از افزودنی‌های غذایی هستند. این امر در حالی است که رنگ‌های آزو گسترده ترین کاربرد را در صنعت غذا دارند و مهم ترین دسته از رنگ‌های شیمیایی سنتزی به شمار می‌روند [۷]. این رنگ‌ها در روده به آمین‌های آروماتیک تبدیل می‌شوند که موجب سردردهای مکرر در بزرگسالان و حواس پرتی و بیش‌فعالی در کودکان می‌گردد [۶].

با این اوصاف کنترل تجزیه ای این رنگ‌ها به خاطر سمیت و پتانسیل سرطان‌زایی آن‌ها از اهمیت قابل توجهی در صنایع غذایی برخوردار است. از جمله رنگ‌های آزو می‌توان به رنگ تارترازین اشاره کرد [۵]. هدف از این تحقیق اصلاح کربن فعال به کمک نانو ذرات اکسید مس و تهیه جاذبی مناسب برای حذف رنگ تارترازین و در نهایت بررسی مکانیسم جذب سطحی و محاسبه پارامترهای سینتیکی می‌باشد.

## مواد و روش

در این مطالعه از کربن فعال با خلوص ۹۹٪ استفاده شد. به منظور توانمندسازی کربن فعال در استخراج رنگ تارترازین از نانو ذرات اکسید مس ۲ استفاده شد. ساختار گسترده تارترازین در شکل ۱ نشان داده شده است. محلول مادر

مقطر به حجم رسانده شد. سپس ۰/۰۵ گرم از جاذب اصلاح شده با نانو ذرات اکسید مس را در بشری ریخته و محلول تارترازین مذکور را به آن اضافه کرده و به مدت ۳۰ دقیقه روی استایرر قرار داده شد. بدین ترتیب در اثر تماس رنگ با جاذب، رنگ روی سطح نانو ذرات بازدار می شود. محلول به مدت ۱۰ دقیقه در دستگاه سانتریفیوژ قرار داده شد. سپس جذب محلول در طول موج ۴۲۳ نانومتر با دستگاه اسپکتروفتومتر پرکین المرد مدل Lambda 25 خوانده شد.

#### تعیین نقطه PZC

یکی از خصوصیات مهم برای سطح جامدات دارای گروه هیدروکسیل تعیین نقطه PZC است که برابر است با مقدار pH محیط مایع اطراف، که در آن نقطه مجموع بارهای مثبت سطح در تعادل با مجموع بارهای منفی سطح می باشد و چگالی بار سطح صفر می باشد.

تعیین نقطه PZC برای ساختارهای با ابعاد نانو به دلیل افزایش نسبت سطح به جرم در این ذرات و متعاقباً افزایش بار سطحی آنها از اهمیت بیش تری برخوردار است.

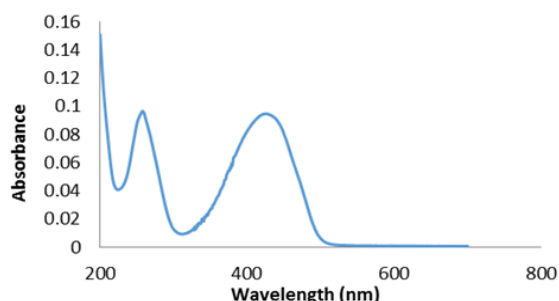
برای تعیین نقطه PZC، محلول‌هایی از جاذب مورد نظر در pH های مختلف با درصد وزنی- حجمی ۱ به ۱۰۰۰ تهیه شد و هر محلول به مدت ۲۴ ساعت روی هم‌زن مغناطیسی هم‌زده شد. سپس pH ثانویه این محلول‌ها اندازه گیری شد. نمودار تغییرات pH نسبت به pH اولیه نیز در شکل (۳) رسم شده است. مشاهده می‌شود که در pH=۷/۱، تغییرات pH

مدت ۱۰ ساعت خشک شد، جاذب به یک بشر منتقل شد و برای یکنواخت شدن در همان بشر با هاون ساییده شد.

#### تعیین طول موج ماکزیم

جهت تعیین طول موج ماکزیم طیف جذب رنگی تارترازین در غلظت ۱۰ mg/L در محیط آبی از ۲۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر رسم شد. با بررسی طیف جذبی به دست آمد مشخص شد که طول موج برای رنگ تارترازین ۴۲۳ nm می باشد. بنابراین در مرحله بعدی اندازه گیری میزان جذب در محلول در طول موج ۴۲۳ نانومتر انجام شد، سپس درصد حذف رنگ با استفاده از معادله ۱ محاسبه شد. در شکل ۲ طیف جذبی مربوط به غلظت ۱۰ mg/L آمده است.

$$R\% = (C_i - C_f / C_i) \times 100 \quad (1)$$



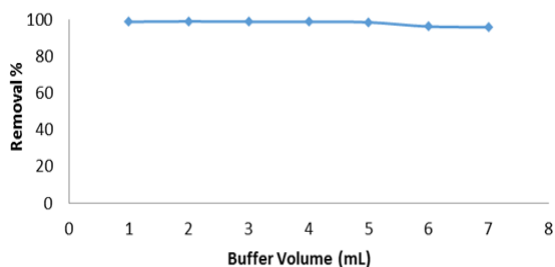
شکل ۲: طیف جذبی تارترازین برای غلظت ۱۰ mg/L

#### روش انجام آزمایش ها

در این کار تحقیقاتی آزمایش های جذب به صورت سیستم ناپیوسته انجام شد. ابتدا ۱۰ میلی لیتر از محلول ۱۰۰ mg/L تارترازین به همراه ۲ میلی لیتر از محلول بافر فسفات با pH=۷ به بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری منتقل شده و با آب

### تأثیر حجم بافر

بعد از تعیین pH بهینه به خاطر تثبیت pH محلول رنگ، از بافر فسفات با pH=۷ استفاده شد. به منظور افزایش راندمان رنگ‌زدایی، در هر مرحله مقادیر متفاوتی از بافر فسفات به محلول رنگ اضافه شد. نتایج حاصله در شکل ۵ نشان داده است. مشاهده شد که بالاترین درصد حذف برای زمانی است که ۲ میلی لیتر بافر استفاده شود.

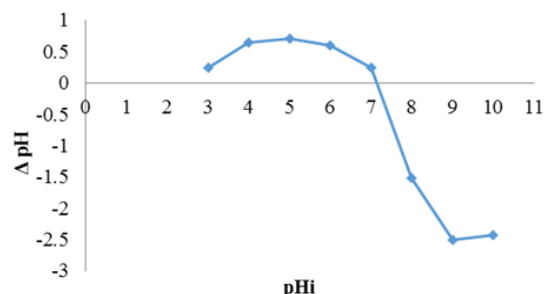


شکل ۵- نمودار تأثیر حجم بافر بر روی حذف رنگ تارترازین (در حضور ۰/۰۵ گرم جاذب در ۱۰۰ سی سی نمونه با pH=۷ و غلظت ۱۰ mg/L و زمان تماس ۳۰ دقیقه)

### تأثیر مقدار جاذب

بهینه مقدار جاذب به لحاظ صرفه‌جویی در هزینه ضمن رسیدن به راندمان بالای حذف جزو الزامات است. به‌منظور دستیابی به این مقدار بهینه، در هر مرحله از مقادیر متفاوتی (۰/۱۵- ۰/۰۱ گرم) از جاذب اصلاح شده استفاده گردید. نتایج در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش مقدار جاذب، تعداد جایگاه‌های جذب قابل دسترس افزایش می‌یابد، لذا کارایی حذف رنگ از محلول توسط جاذب بیش‌تر می‌شود تا به ماکزیمم مقدار

صفر بوده که نشان‌دهنده این است که بار جاذب در این نقطه صفر است.

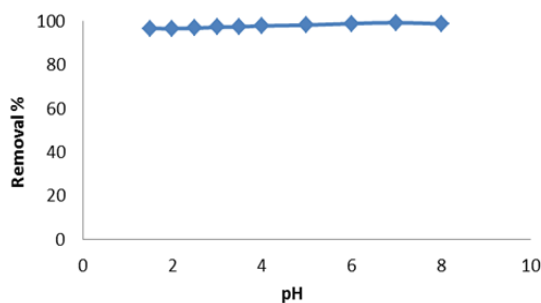


شکل ۳- نمودار تغییرات pH نسبت به pH اولیه

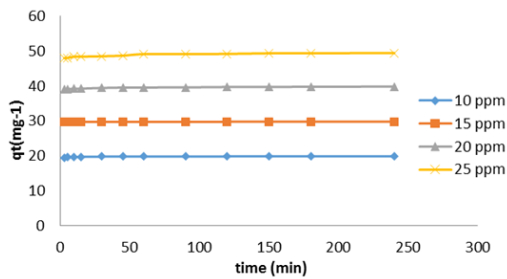
### بحث و نتایج

#### تأثیر pH

فاکتور pH به خاطر تأثیر بر بار سطحی جاذب دارای اهمیت است. نتایج حاصل از تأثیر pH در شکل ۴ آمده است. این نتایج نشان داد که میزان درصد رنگ در pH=۷ به ماکزیمم مقدار خود رسیده است. در نهایت pH=۷ به عنوان pH بهینه انتخاب شد.



شکل ۴- نمودار تأثیر pH بر روی میزان حذف رنگ تارترازین (در حضور ۰/۰۵ گرم جاذب در ۱۰۰ سی سی نمونه با غلظت ۱۰ mg/L و زمان تماس ۳۰ دقیقه)



شکل ۷- نمودار تأثیر زمان بر روی جذب تارترازین (۰/۰۵ گرم جذب، غلظت اولیه ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰ و pH=۷)

### ایزوترم های جذب

جهت توصیف عمل کرد جذب سطحی از مدل‌هایی مانند ایزوترم‌های فروندلیچ و لانگمویر استفاده می‌شود. این ایزوترم‌ها روابط ریاضی هستند که رابطه میان غلظت جذب شونده‌ای که توسط جاذب جذب شده است و غلظت تعادلی جذب شونده در فاز محلول در یک دمای ثابت را نشان می‌دهند [۲]. ایزوترم لانگمویر در سال ۱۹۱۶ توسط ایروین لانگمویر به ثبت رسید [۳]. این ایزوترم را می‌توان به صورت معادله ۲ بیان کرد:

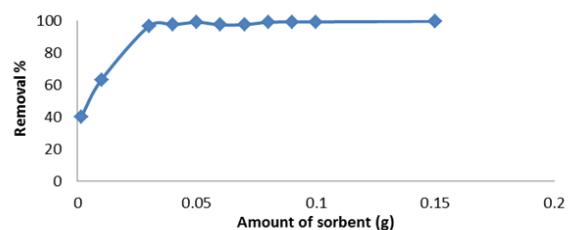
$$C_e/q_e = 1/KLq_m + C_e/q_m \quad \text{معادله (۲)}$$

و معادله ایزوترم فروندلیچ به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\log q_e = \log K_f + 1/n \log C_e \quad \text{معادله (۳)}$$

در این روابط  $C_e$  غلظت تعادلی رنگ در محلول پس از جذب سطحی بر حسب  $\text{mg/L}$ ،  $q_e$  مقدار رنگ جذب شده بر روی یک گرم جاذب بر حسب  $\text{mg/g}$ ،  $KL$  ثابت تعادلی

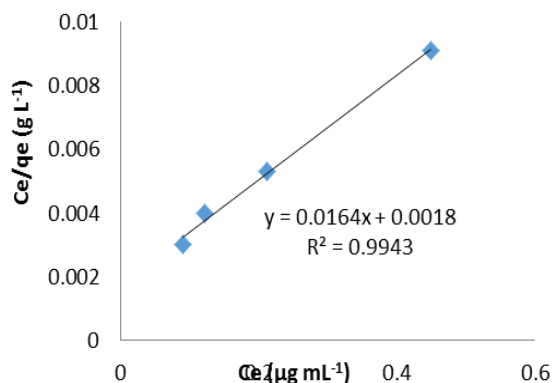
خود می‌رسد. از آن پس میزان حذف رنگ با اضافه کردن جاذب تغییری نخواهد کرد. با توجه به نتایج به دست آمده مقدار ۰/۰۵ گرم جاذب به عنوان مقدار بهینه جاذب در نظر گرفته شد. انتخاب بر اساس کم‌ترین مقدار جاذبی که بتواند به طور کاملاً تکرار پذیر رنگ تارترازین را به طور کامل حذف نماید، صورت گرفت.



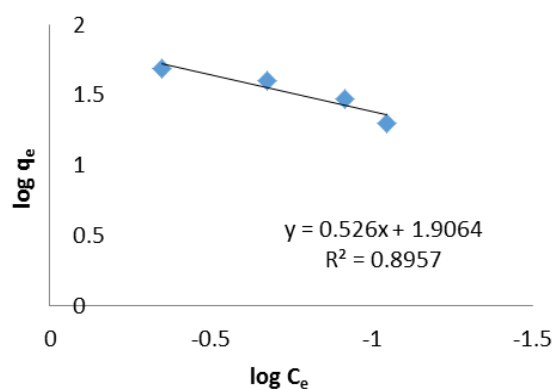
شکل ۶- نمودار تأثیر مقدار جاذب بر روی حذف رنگ تارترازین (۱۰۰ سی سی نمونه با pH=۷ و غلظت ۱۰ mg/L و زمان تماس ۳۰ دقیقه)

### تأثیر زمان تماس

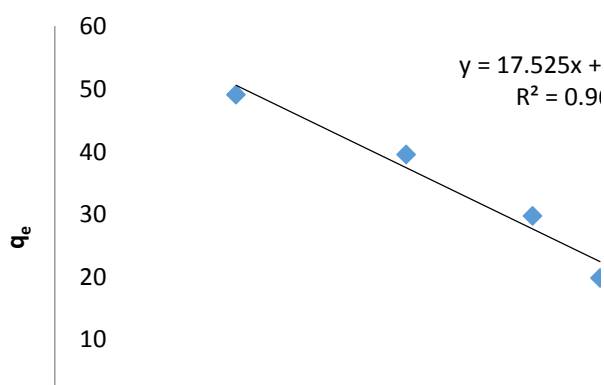
تأثیر زمان تماس در فواصل زمانی ۳ تا ۲۴۰ دقیقه با غلظت‌های اولیه ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵  $\text{mg/L}$  در شکل نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۷ مشخص است، با افزایش زمان تماس، میزان آنالیت جذب شده روی کربن فعال اصلاح شده ( $q_t$ ) افزایش می‌یابد و بیشترین مقدار جذب آنالیت در لحظات اولیه رخ می‌دهد. با توجه به شکل ۷ مشخص می‌گردد که کربن فعال اصلاح شده در زمان تماس ۶۰ دقیقه به تعادل می‌رسد که کوتاه‌ترین زمان ممکن پس از ثابت ماندن مقدار  $q_1$  است.



شکل ۸: نمودار لانگمویر جذب سطحی رنگ تارترازین



شکل ۹: نمودار فروندلیچ جذب سطحی رنگ تارترازین



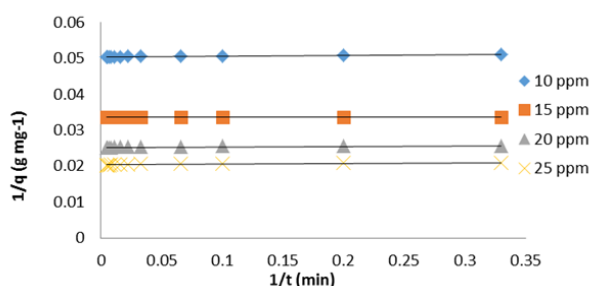
شکل ۱۰- نمودار تمکین جذب سطحی رنگ تارترازین

جذب لانگمویر بر حسب  $L/mg$ ،  $qm$  ماکزیمم مقدار گونه ای است که می تواند توسط یک گرم جاذب جذب شود و بر حسب  $mg/g$  است.  $n$  و  $K_f$  مقادیر ثابت تجربی هستند. با داشتن مقادیر  $C_0$ ،  $C_e$ ،  $V$ ،  $W$ ،  $q_e$  و  $q_m$  معادله ۴ وزن  $0.05$  گرم به عنوان جاذب، مقادیر  $q_e$  طبق معادله ۴ برای غلظت های  $10$ ،  $15$ ،  $20$  و  $25$  از رنگ تارترازین در زمان تعادلی  $60$  دقیقه بدست آمد:

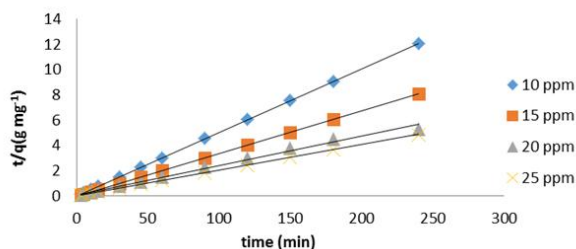
$$q_e = [(C_0 - C_e)V]/W \quad \text{معادله (۴)}$$

در رابطه فوق  $C_0$  غلظت اولیه گونه مورد نظر،  $C_e$  غلظت تعادلی گونه مورد نظر،  $V$  حجم محلول و  $W$  وزن جاذب است [۴ و ۸]. نمودارهای مربوط به ایزوترم جذب تارترازین بر کربن فعال اصلاح شده با نانو ذرات اکسید مس در شکل های ۸، ۹ و ۱۰ آورده شده است. نتایج مربوط به بررسی معادله ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و تمکین در جدول ۱ آورده شده است. مقایسه ضریب همبستگی سه ایزوترم نشان می دهد که حذف تارترازین با استفاده از کربن فعال اصلاح شده با نانو ذرات اکسید مس از هر سه معادله ایزوترمی پیروی می کند ولی با مدل ایزوترمی فروندلیچ تطابق بیش تری دارد.

شده روی جاذب در لحظه  $t$  می باشد [۱]. نمودارهای سینتیکی حذف تارترازین بواسطه کربن فعال اصلاح شده با نانو ذرات اکسید مس در شکل ۱۱ و ۱۲ مقادیر ضریب هم-بستگی در جدول ۲ نشان داده شده است. این مقادیر به وضوح نمایانگر این مطلب است که فرآیند جذب تارترازین بر روی کربن فعال اصلاح شده از سینتیک شبه درجه دوم پیروی می کند.



شکل ۱۱- نمودار معادلات شبه درجه اول واکنش جذب سطحی رنگ تارترازین



شکل ۱۲- نمودار معادلات شبه درجه دوم واکنش جذب سطحی رنگ تارترازین

جدول ۲- مقادیر ضرایب هم-بستگی برای نمودارهای سینتیکی

شبه درجه دوم	شبه درجه اول	-----
$R^2$	$R^2$	غلظت $mg/L$
۱	۰/۹۰۸۱	۱۰

جدول ۱- پارامترهای نمودارهای لانگمویر، فرندولیچ و تمکین

Langmuir	$q_m(mg g^{-1})$	$K_L(L mg^{-1})$	$R^2$
	۶۰/۹۷۵	۰/۰۰۱۸	۰/۹۹۴۳
Freundlich	$K_F(L g^{-1})$	$n$	$R^2$
	۸۰/۶۱۲	۱/۹۰۱۱	۰/۸۹۵۷
Temkin	$K_t(L mg^{-1})$	$B_t$	$R^2$
	۳۹/۹۵۶	۱۷/۵۲۳	۰/۹۶۲

## مطالعات سینتیکی

یکی از فاکتورهای مهم در مطالعات جذب سطحی بر روی جاذب‌ها، پیش بینی یک مدل سینتیکی مناسب برای فرآیند جذب سطحی مورد نظر می باشد. این مطالعات میزان جذب در زمان های مختلف را بررسی می کند. به منظور نشان دادن معادله سرعت که بیانگر جذب سطحی تارترازین بر روی جاذب کربن فعال اصلاح شده با نانو ذرات اکسید مس، دو مدل سینتیکی زیر با داده های تجربی حاصل امتحان شدند. مدل سینتیکی شبه درجه اول که با معادله ۵ نشان داده می شود:

$$\log(q_e - qt) = \log q_e - K_1 t \quad (5)$$

مدل سینتیکی شبه درجه دوم که از رابطه زیر پیروی می کند:

$$t/qt = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e \quad (6)$$

در روابط فوق  $K_1$  و  $K_2$  به ترتیب ثابت های سرعت جذب سطحی شبه مرتبه اول و دوم هستند و  $qt$  میزان رنگ جذب

در این پژوهش ابتدا به منظور افزایش راندمان رنگ زدایی، کربن فعال با نانو ذرات اکسید مس ۲ اصلاح گردید. سپس تأثیر عوامل مختلف از جمله pH، حجم بافر، مقدار جاذب، زمان تماس، و دما بر راندمان حذف تارترازین به واسطه کربن فعال اصلاح شده بررسی شد و شرایط بهینه جهت حذف رنگ انتخاب گردید. بیشترین مقدار حذف در pH=7 انجام گرفت. داده‌های تعادلی و تجربی فرآیند رنگ زدایی ناپیوسته نشان می‌دهد که این فرآیند از ایزوترم لانگمویر پیروی می‌کند و ظرفیت کربن فعال اصلاح شده با نانو ذرات اکسید مس ۲ به میزان ۳۵/۶۱ mg.g-1 است. مطالعه مدل‌های سینتیکی شبه درجه دوم به بهترین وجه با داده‌های تجربی هم‌خوانی دارد. با توجه به نتایج به دست آمده کربن فعال اصلاح شده توانایی بالایی در حذف رنگ تارترازین از محلول‌های آبی دارد.

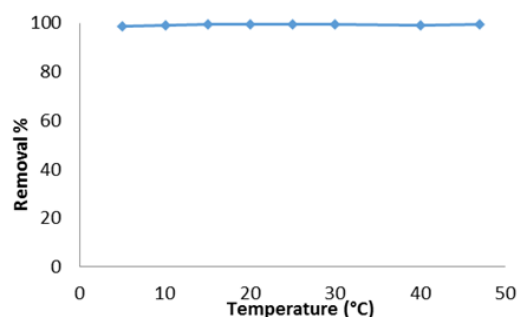
### منابع

- [1] Bhatnagara, A. and Kumarb, E and Sillanpaac, M., 2010, J. Chem. Eng., 163(3), pp317-323.
- [2] Das, A.K. and saha, S. and Pal, A. and Maji, S., J. Environ.Sci., Health A, 2009, 44, pp. 896-905.
- [3] Hameed, B.H and El-Khaiary, M.I., J. Hazard. Mater., 2008, 154, pp.639.
- [4] Ferrero, F., J. Hazard. Mater., 2007, 142, pp. 144-152.
- [5] Giovine, L.D. and Bocca, A.P., Food Control, 2003, 14, pp. 131-135.
- [6] Kucharskaa, M., J. Grabka, Talanta, 2010, 80, pp. 1045-1051.
- [7] Van Willage, R.W.G., Food Sci., 2000, 80, pp.1790.
- [8] Aiqa, W., Li, W., J. Hazard. Mater., 2008, 160, pp. 173- 180.

۱	۰/۷۱۱۵	۱۵
۰/۹۹۱۴	۰/۶۸۱۸	۲۰
۱	۰/۶۷۸۱	۲۵

### تأثیر دما

به منظور بررسی اثر دما بر فرآیند حذف تارترازین، گستره دمایی ۵ تا ۵۰ درجه سانتی‌گراد در نظر گرفته شد. نمودار مربوط به این سری از داده‌ها در شکل ۱۳ ارائه شده است. همان‌طور که از نتایج مشخص می‌باشد این سیستم مستقل از دماست.



شکل ۱۳- نمودار تأثیر دما بر روی حذف رنگ تارترازین (در حضور ۰/۰۵ گرم جاذب در ۱۰۰ سی سی نمونه با pH=7 و غلظت ۱۰ mg/L و زمان تماس ۶۰ دقیقه)

### بحث و نتیجه گیری



