

ساخت جاذب کامپوزیتی جدید بر پایه دیاتومیت به منظور استفاده در تصفیه پساب رنگی

ریحانه چپر دار^۱، نگار نیکخو^۱، مریم احمدزاده توفیقی^{۳*}

^۱ دانشجوی مقطع کارشناسی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران

^۲ استادیار، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران

نوع مقاله: پژوهشی

دریافت: ۱۴۰۰/۰۵/۰۴ پذیرش: ۱۴۰۰/۱۰/۱۱

چکیده

در این پژوهش، یک جاذب کامپوزیتی جدید بر پایه دیاتومیت، پوشش دهی شده با کیتوسان و نانولوله های کربنی عامل دار شده ساخته شد و به منظور حذف رنگ متیلن بلو از آب مورد استفاده قرار گرفت. تأثیر غلظت اولیه رنگ، pH و دما بر میزان ظرفیت جذب جاذب های ساخته شده در حذف رنگ کاتیونی متیلن بلو بررسی شد. نتایج به دست آمده به وسیله همدمای فرندلیچ و لانگمویر و همچنین مدل های سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم مورد تحلیل و بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از آزمایش های جذب سطحی نشان داد جاذب کامپوزیتی برای حذف رنگ کاتیونی متیلن بلو، از هر دو همدمای جذب لانگمویر و فرندلیچ و مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم به خوبی تبعیت می کند و مقدار حداکثر ظرفیت جذب تک لایه آن بر اساس همدمای لانگمویر، ۴۰/۳۲۲۵ میلی گرم بر گرم به دست آمد. این جاذب در دماهای بالا و pH های قلیایی، ظرفیت جذب بالاتری نشان داد.

کلمات کلیدی: جذب سطحی، دیاتومیت، تصفیه پساب رنگی، کیتوسان، نانولوله کربنی

* ahmadzadehtofighi@iust.ac.ir

۱- مقدمه

در دهه‌های اخیر، با افزایش جمعیت و توسعه سریع شهرنشینی و صنایع، بحران کمبود آب آشامیدنی روز به روز بیش‌تر و حادث‌تر شده است [۱]. وجود آلاینده‌های گوناگون از جمله انواع رنگ‌ها، یون‌های فلزی سنگین، مواد آلی، باکتری‌ها و... در آب، تهدیدی جدی برای محیط‌زیست و سلامتی انسان محسوب می‌شود [۲]. از این‌رو، تلاش‌های بسیاری جهت تأمین آب آشامیدنی و آب مورد نیاز صنایع از طریق تصفیه پساب‌ها با به‌کارگیری فرآیندهای جداسازی گوناگون در حال انجام است [۳-۴].

رنگ‌ها از منابع اصلی آلوده‌کننده آب هستند. سالانه ۱/۶ میلیون تن رنگ مصرف می‌شود. از این مقدار ۱۰ تا ۱۵ درصد در حین استفاده، به شکل پساب رنگی هدر می‌رود. مواجهه‌ی بیش‌از حد با رنگ، سبب بیماری‌های پوستی و مشکلات تنفسی شده و در برخی موارد خطر ابتلا به سرطان را در انسان افزایش می‌دهد. صنایع گوناگونی مانند صنایع نساجی، چرم، کاغذ، مواد غذایی و آرایشی و بهداشتی مقادیر زیادی از مواد رنگ‌زا را مصرف می‌کنند که پساب‌های حاصل در سیستم آب رها می‌شوند و در نتیجه کیفیت این منبع ارزشمند را کاهش می‌دهند [۵-۶]. تصفیه پساب به روش‌های مختلفی مانند تصفیه زیستی، اکسایش، انعقاد، فرآیندهای غشایی و جذب سطحی و... انجام می‌شود [۷]. در این‌بین، فرآیند جذب سطحی با داشتن مزایای گوناگون مانند سادگی و بازدهی زیاد بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۸]. در فرآیند جذب سطحی، انتخاب نوع جاذب، از اهمیت بسیاری برخوردار است. امروزه، توسعه جاذب‌های جدید با ظرفیت جذب بالا از کانی‌های معدنی توجه بسیاری از محققین را به خود جلب کرده است [۹-۱۰].

به تجمع رسوبات حاصل از اسکلت موجودات ریزی به نام دیاتومه، دیاتومیت اطلاق می‌شود. دیاتومه‌ها موجوداتی تک‌سلولی متعلق به خانواده جلبک‌های دریایی هستند که در اطراف دریاها و دریاچه‌ها انباشته شده‌اند. از مهم‌ترین ویژگی‌های دیاتومیت می‌توان به نفوذپذیری بالا، تخلخل بالا، کوچک بودن ابعاد، رسانایی گرمایی کم و بالا بودن سطح تماس آن اشاره کرد. ساختار پوسته دیاتومه‌ها متخلخل است. دیاتومیت به صورت طبیعی (خام) و یا اصلاح شده (به صورت شیمیایی یا حرارتی) برای جذب مواد آلاینده مختلف از آب و فاضلاب استفاده شده است که نتایج بسیار امیدوارکننده و مثبتی را ارائه داده است [۱۱]. اگرچه ظرفیت جذب دیاتومیت خالص به منشأ آن بستگی دارد اما به‌وسیله عملیات حرارتی و یا استفاده از عوامل شیمیایی می‌توان ظرفیت جذب آن را بهبود بخشید [۱۲-۱۳].

نانولوله‌های کربنی با داشتن خواص ویژه و منحصر به فرد مانند سطح تماس بالا، توزیع یکنواخت حفرات، ابعاد نانومتری، ظرفیت جذب بالا و قابلیت پذیرش گروه‌های عاملی گوناگون می‌توانند به‌عنوان یک جاذب ایده‌آل در فرآیند تصفیه آب و پساب مورد استفاده قرار گیرند [۱۴]. سطح نانولوله‌های کربنی به‌طور طبیعی آب‌گریز است. طبیعت سطح نانولوله‌های کربنی را می‌توان توسط گروه‌های عاملی اسیدی مانند کربوکسیل، هیدروکسیل و... اصلاح کرد و به سمت آب‌دوستی تغییر داد [۱۵-۱۶]. همچنین با اصلاح و عامل‌دار کردن سطح نانولوله‌های کربنی می‌توان ظرفیت جذب سطحی نانولوله‌های کربنی را تا حد زیادی افزایش داد [۱۷-۱۸]. روش‌های متنوعی جهت اصلاح سطح نانولوله‌های کربنی وجود دارد از قبیل خالص‌سازی (اسیدشویی)، عامل‌دار کردن غیر کووالانسی و کووالانسی [۱۹]. عامل‌دار کردن غیر کووالانسی عمدتاً به‌وسیله سورفکتانت‌ها، بیوماکرومولکول‌ها و یا پیچش پلیمرها حول نانولوله‌های کربنی انجام می‌شود. عامل‌دار کردن کووالانسی به دو صورت اصلاح گروه‌های کربوکسیلیک اسید متصل بر سطح نانولوله‌های

کربنی و یا اتصال مستقیم گروه‌های عاملی به دیوار جانبی نانولوله‌های کربنی انجام می‌شود [۲۰]. نانولوله‌های کربنی حاوی ناخالصی‌هایی از قبیل ذرات فلزی کاتالیست، فولرین‌ها، کربن آمورف و ناخالصی‌های دیگر است. بنابراین خالص‌سازی نانولوله‌های کربنی قبل از کاربرد، لازم و ضروری است. اکسایش یکی از مهم‌ترین روش‌های خالص‌سازی نانولوله‌های کربنی است که به دو صورت حرارتی و شیمیایی انجام می‌شود [۲۱]. غیرخوراکی بودن و همچنین ابعاد بسیار کوچک نانولوله‌های کربنی، کاربردهای عملی این جاذب را در مقیاس صنعتی و نیمه‌صنعتی محدود ساخته است. از این‌رو، ارائه راهکارهایی برای حل این مشکل لازم و ضروری به نظر می‌رسد. یکی از این راهکارها، ساخت جاذب کامپوزیتی با استفاده از نانولوله‌های کربنی است [۲۲-۲۳].

کیتوسان یک پلیمر آمینوساکارید طبیعی است [۲۴]. کیتوسان با داشتن خواص عالی و منحصر به فردی مانند خاصیت آب‌دوستی بالا، مقاومت شیمیایی مطلوب، خاصیت فیلم‌پذیری، در دسترس بودن، زیست‌سازگاری و همچنین داشتن گروه‌های عاملی هیدرکسیل و آمین فراوان در ساختار خود می‌تواند به‌عنوان یک پلیمر مناسب در ساخت جاذب کامپوزیتی مورد استفاده قرار گیرد [۲۵-۲۶].

در این پژوهش، یک جاذب کامپوزیتی جدید بر پایه کانی دیاتومیت، پوشش‌دهی شده با کیتوسان و نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده ساخته شد و به‌منظور حذف رنگ متیلن بلو از آب مورد استفاده قرار گرفت. تأثیر غلظت اولیه رنگ، pH و دما بر میزان ظرفیت جذب جاذب ساخته شده در حذف رنگ کاتیونی متیلن بلو بررسی شد. نتایج به دست آمده به‌وسیله هم‌دماهای فرن‌دلیچ و لانگمویر و همچنین مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم مورد تحلیل و بررسی قرار گرفت.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد مورد استفاده

دیاتومیت مورد استفاده در این پژوهش، از معدن تربت حیدریه تهیه شد. نانولوله کربنی مورد استفاده در این پژوهش، به روش رسوب‌دهی شیمیایی بخار ساخته شد. به‌منظور ساخت نانولوله‌های کربنی، سیکلوهگزانول و فروسن به ترتیب به‌عنوان منبع کربنی و کاتالیزور مورد استفاده قرار گرفت [۲۷-۱۵]. اسید کلریدریک (۳۷٪)، اسید نیتریک (۶۵٪)، هیدروکسید سدیم (سود سوزآور) (۱۰۰٪) و اسید استیک (۱۰۰٪)، متیلن بلو و کیتوسان از شرکت مرک آلمان تهیه شد.

۲-۲- آماده‌سازی کانی دیاتومیت

دیاتومیت تهیه شده به صورت پودر، بدون نیاز به خردایش، توسط الک با مش ۶۰ غربال شد. نمونه دیاتومیت ۶ بار و هر بار به مدت ۱۵ دقیقه به‌وسیله آب مقطر شسته شد تا نمک‌های معدنی انحلال‌پذیر موجود در ساختار دیاتومیت حذف شوند و سپس در دمای 100°C به مدت ۲۴ ساعت خشک شد تا به وزن ثابت برسد. در مرحله بعد، دیاتومیت شسته شده به مدت ۴ ساعت در محلول ۱۰ درصد حجمی اسید کلریدریک در دمای 100°C در سیستم رفلکس بر روی هم‌زن مغناطیسی حرارت‌دهی شد تا ناخالصی‌های فلزی موجود در آن حذف شود. سپس دیاتومیت اسیدشویی شده با محلول پراکسید هیدروژن شستشو داده شد تا مواد آلی که حفرات دیاتومیت را پر کرده‌اند نیز حذف شوند. در نهایت، دیاتومیت خالص‌سازی شده در دمای 100°C به مدت ۲۴ ساعت خشک شد تا به وزن ثابت برسد.

۲-۳- عامل دار کردن نانوله‌های کربنی

نانوله‌های کربنی دارای خاصیت آب‌گریزی است. به منظور افزایش خواص آب‌دوستی و افزایش ظرفیت جذب سطحی نانوله‌های کربنی، فرآیند عامل‌دار کردن نانوله‌های کربنی با اسید نیتریک انجام شد. در اثر اسیدشویی گروه‌های عاملی هیدروکسیل و کربوکسیلیک اسید بر سطح نانوله‌های کربنی ایجاد می‌شود. به منظور عامل‌دار کردن نانوله کربنی، ابتدا ۱ گرم نانوله کربنی درون ۲۰۰ سی‌سی اسید نیتریک ریخته شد و در سیستم رفلاکس بر روی هم‌زن مغناطیسی به مدت ۳ ساعت در دمای 120°C حرارت‌دهی شد. پس از ته‌نشینی، نانوله‌های کربنی چندین مرتبه با آب مقطر شستشو داده شد تا آب حاصل از شستشو به pH آب مقطر برسد. سپس نانوله‌های کربنی درون آون، در دمای 90°C خشک شد.

۲-۴- ساخت جاذب کامپوزیتی بر پایه دیاتومیت

ابتدا ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول ۱ درصد حجمی از استیک اسید در آب مقطر تهیه شد و سپس ۰/۱ گرم نانوله کربنی عامل‌دار شده به‌وسیله دستگاه آلتراسونیک^۱ پروب دار درون محلول استیک اسید به مدت ۱۵ دقیقه پراکنده شد. سپس ۱ درصد وزنی از پلیمر کیتوسان به محلول استیک اسید و نانوله کربنی اضافه شد و مخلوط حاصل به مدت ۲۴ ساعت بر روی هم‌زن مغناطیسی با دور ۴۰۰ دور بر دقیقه قرار گرفت تا کیتوسان کاملاً حل شود. سپس دیاتومیت درون محلول حاصل به مدت ۱ ساعت غوطه‌ور شد. سپس ذرات دیاتومیت از محلول جدا شد و در دمای محیط به مدت یک روز خشک شد. در نهایت جاذب کامپوزیتی آماده شده در دمای 90°C به مدت ۱ ساعت حرارت‌دهی شد. ارزیابی ساختاری جاذب کامپوزیتی ساخته شده به‌وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (A VEGA FESEM, Tescan) مورد مطالعه قرار گرفت. گروه‌های عاملی موجود بر سطح جاذب، توسط طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR, IR-solution 8400S Shimadzu) مورد مطالعه قرار گرفت.

۲-۵- آزمایش‌های جذب سطحی

به منظور بررسی اثر غلظت اولیه متیلن بلو، ابتدا محلول‌هایی به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر با غلظت‌های ۵ و ۱۰ و ۲۰ و ۳۰ و ۴۰ و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر از پودر جامد متیلن بلو و آب مقطر ساخته شد و نمونه‌گیری اولیه انجام شد. سپس ۰/۱ گرم از جاذب دیاتومیت کامپوزیتی به صورت جداگانه به محلول‌های متیلن بلو اضافه شد و محلول‌ها به مدت ۵ ساعت بر روی شیکر با دور ۱۰۰ دور بر دقیقه در دمای 25°C قرار گرفتند. در یک ساعت اول هر ۱۵ دقیقه و پس از آن، هر نیم ساعت با استفاده از سرنگ نمونه‌گیری انجام شد. به منظور بررسی تأثیر pH محلول، ابتدا محلول‌هایی به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر و غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر آماده شد. سپس pH محلول‌ها با استفاده از محلول‌های رقیق هیدروکسید سدیم و اسید کلریدریک (۰/۱ مولار) بر روی ۳ و ۵ و ۷ و ۹ و ۱۱ تنظیم شد. سپس ۰/۱ گرم از جاذب به هر یک از محلول‌ها افزوده شد و در دمای محیط بر روی شیکر با دور ۱۰۰ دور بر دقیقه قرار گرفت و در نهایت نمونه‌گیری انجام شد. به منظور بررسی تأثیر دما، آزمایش‌های جذب محلول متیلن بلو به غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر در دماهای ۲۵، ۴۵ و 65°C انجام شد. ابتدا محلول‌هایی به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر و غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر آماده شد و داخل آون‌های

¹ -Ultrasonic

مجزا با دماهای ۲۵، ۴۵ و ۶۵ درجه سانتی گراد قرار داده شد. بعد از هم‌دما شدن محلول با محیط آون، ۰/۱ گرم جاذب به محلول‌ها اضافه شد و در نهایت نمونه‌گیری انجام شد. غلظت متیلن بلو نمونه‌ها، با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر (UV Metertech: SP8001) در طول موج ۶۶۵ نانومتر، اندازه‌گیری شد.

۲-۶- هم‌دماها

هم‌دماهای لانگمویر و فرندلیچ به منظور بررسی رفتار جذب سطحی جاذب کامپوزیتی ساخته شده مورد استفاده قرار گرفت [۲۸-۲۹].

هم‌دمای لانگمویر، حداکثر ظرفیت جاذب با فرض پوشش تک‌لایه سطح جاذب به وسیله مولکول‌های جذب شونده را محاسبه می‌کند. شکل خطی هم‌دمای لانگمویر به صورت زیر است:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1)$$

که در این رابطه، C_e غلظت تعادلی جذب شونده (میلی گرم بر لیتر)، q_m حداکثر ظرفیت جذب تک‌لایه (میلی گرم بر گرم) و K_L ثابت معادله لانگمویر است. پارامتر تعادلی هم‌دمای لانگمویر به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (2)$$

که در این رابطه K_L ثابت معادله لانگمویر و C_0 بالاترین غلظت اولیه متیلن بلو (۵۰ میلی گرم بر لیتر) است. اگر $R_L > 1$ به دست آید نشان می‌دهد که هم‌دمای لانگمویر نامطلوب و اگر $0 < R_L < 1$ به دست آید نشان می‌دهد که هم‌دمای لانگمویر برای توصیف رفتار جذب سطحی مطلوب است.

هم‌دمای فرندلیچ برای توصیف فرآیندهای جذبی که در سطوح ناهمگن رخ می‌دهند قابل استفاده است. شکل خطی هم‌دمای فرندلیچ به صورت زیر است:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3)$$

که در این رابطه، C_e غلظت تعادلی جذب شونده (میلی گرم بر لیتر)، q_e ظرفیت جذب تعادلی (میلی گرم بر گرم) و K_F و n ثوابت معادله فرندلیچ است.

۲-۷- مدل‌های سینتیکی

برای تعیین مکانیسم جذب سطحی متیلن بلو بر سطح جاذب دیاتومیت کامپوزیتی، از نظر شیمیایی و فیزیکی بودن، مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و مرتبه دوم مورد استفاده قرار گرفت [۲۸].

شکل خطی مدل سینتیکی شبه مرتبه اول به صورت زیر است که در این رابطه q_e و q_t به ترتیب ظرفیت جذب تعادلی و ظرفیت جذب در زمان‌های مختلف است و K_1 ثابت سرعت مدل سینتیکی شبه مرتبه اول است [۳۰]. با رسم $\log(q_e - q_t)$ بر حسب t ، می‌توان مقادیر q و K_1 را به دست آورد.

$$\log(q_e - q_t) = \log q - \frac{K_1 t}{2.303} \quad (4)$$

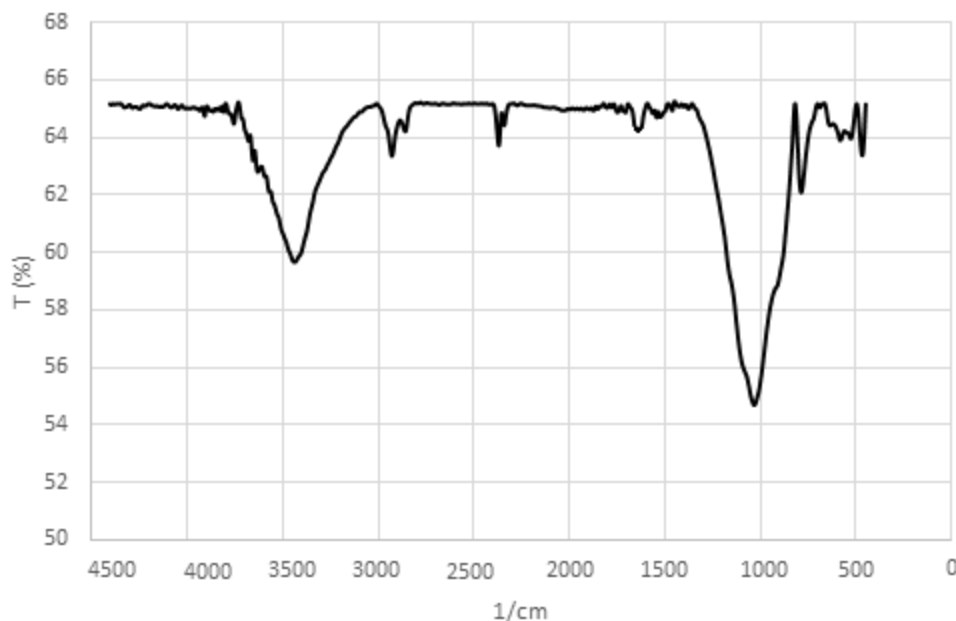
شکل خطی مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم به صورت زیر است که در این رابطه q_e و q_t به ترتیب ظرفیت جذب تعادلی و ظرفیت جذب در زمان‌های مختلف است و K_2 ثابت سرعت مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم است [۳۱]. با رسم t/q_t بر حسب t ، می‌توان مقادیر q و K_2 را به دست آورد.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q^2} + \frac{t}{q} \quad (5)$$

۳- نتایج و بحث

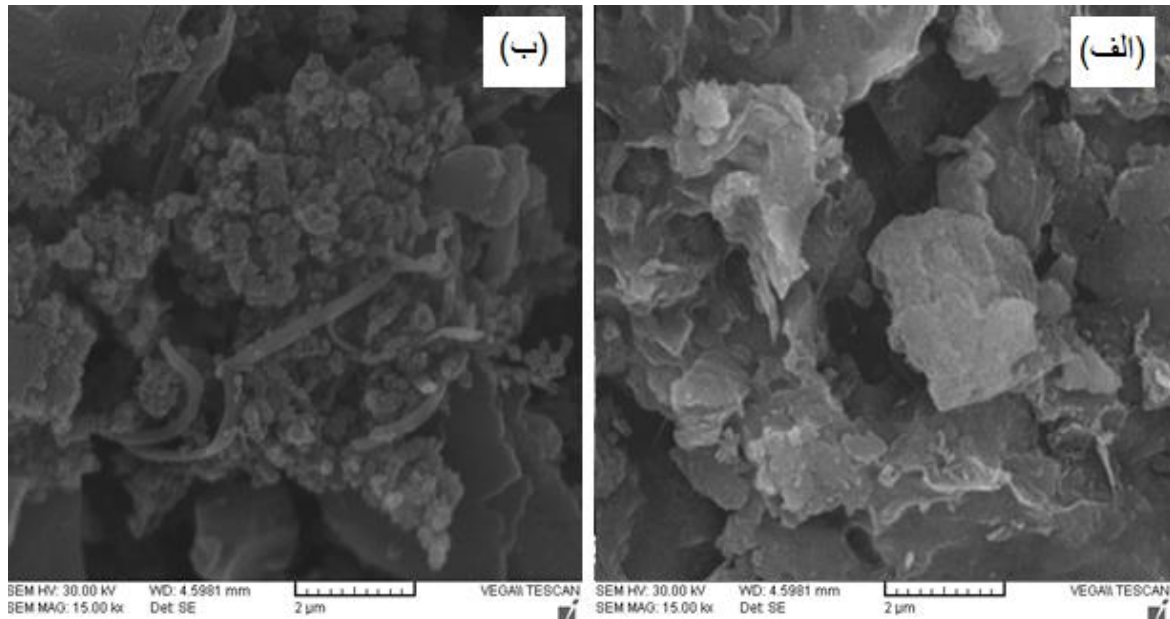
۳-۱- ارزیابی ساختاری جاذب کامپوزیتی

نتیجه آنالیز FTIR جاذب دیاتومیت کامپوزیتی در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طوری که مشاهده می‌شود پیک‌های موجود در عدد موج 467 و 789 و 1045 cm^{-1} هر سه مربوط به پیوندهای Si-O-Si موجود در ساختار دیاتومیت است [۳۲]. پیک پهن موجود در ناحیه $3000-3700$ cm^{-1} مربوط به پیوند O-H در گروه‌های عاملی هیدروکسیل موجود در ساختار دیاتومیت، کیتوسان و نانولوله‌های کربنی عامل‌دار است. همچنین پیک موجود در عدد موج 1723 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی کربوکسیل موجود در ساختار نانولوله‌های کربنی عامل‌دار است. این گروه‌های عاملی اسیدی هیدروکسیل و کربوکسیل (با بار منفی) مکان‌های مناسبی برای جذب رنگ کاتیونی متیلن بلو (با بار مثبت) را بر سطح دیاتومیت فراهم می‌کند [۳۳].



شکل ۱- نتایج FTIR جاذب دیاتومیت کامپوزیتی

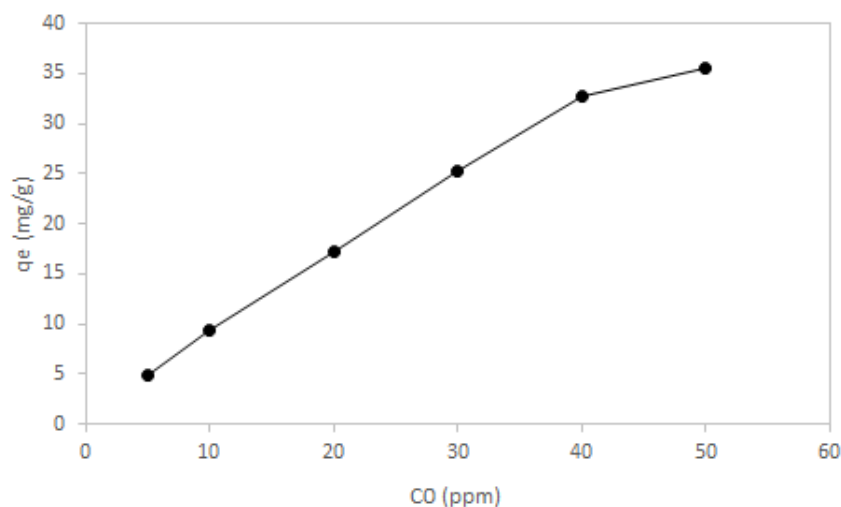
تصاویر FESEM دیاتومیت خالص و جاذب دیاتومیت کامپوزیتی در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طوری که در شکل ۲-الف مشاهده می‌شود دیاتومیت اولیه ساختاری کاملاً متخلخل دارد. حضور نانولوله‌های کربنی و ذرات کیتوسان بر سطح و درون حفرات جاذب دیاتومیت کامپوزیتی به وضوح در شکل ۲-ب قابل مشاهده است.



شکل ۲- تصاویر FESEM (الف) دیاتومیت خالص و (ب) جاذب دیاتومیت کامپوزیتی

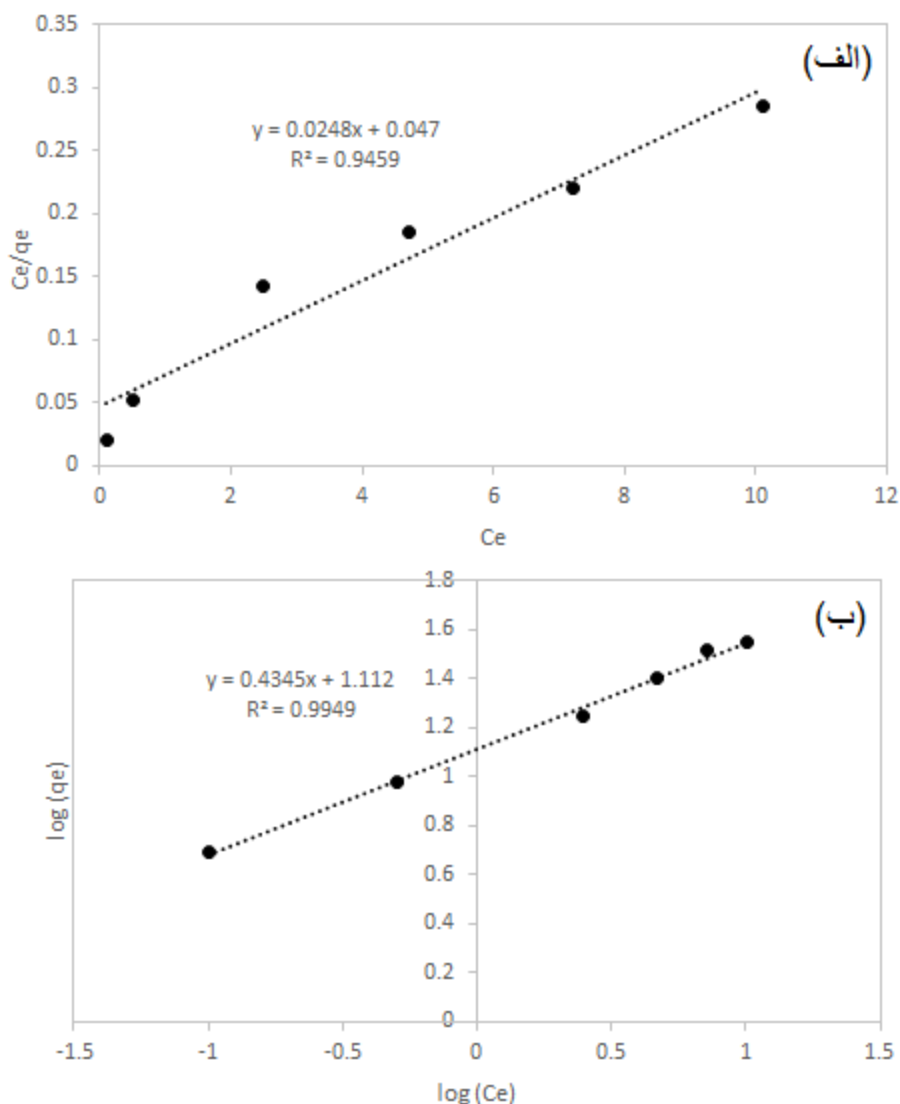
۲-۳- ارزیابی عملکرد جاذب کامپوزیتی

تأثیر غلظت اولیه محلول بر ظرفیت جذب سطحی جاذب دیاتومیت کامپوزیتی در شکل ۳ نشان داده شده است. همان طوری که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت اولیه محلول‌ها، میزان ظرفیت جذب تعادلی افزایش یافته است که این افزایش می‌تواند به دلیل افزایش امکان برخورد و جذب رنگ بر مکان‌های فعال موجود بر سطح جاذب کامپوزیتی در غلظت‌های بالاتر باشد [۳۴]. همچنین با افزایش غلظت رنگ، نیرو محرکه نفوذ رنگ به درون ساختار متخلخل جاذب کامپوزیتی افزایش می‌یابد و در نتیجه میزان ظرفیت جذب تعادلی افزایش یافته است. نتایج حاصل از آزمایش‌ها نشان داد با افزایش غلظت اولیه محلول‌ها، زمان رسیدن به تعادل افزایش می‌یابد زیرا اثر لایه مرزی غلظتی در غلظت‌های بالاتر از اهمیت بیش‌تری برخوردار است. در غلظت‌های مختلف متیلن بلو (۵-۵۰ میلی‌گرم بر لیتر)، زمان رسیدن به تعادل در محدوده ۲۲۰-۶۰ دقیقه و میزان ظرفیت جذب تعادلی در محدوده ۴/۷۶-۳۵/۵۱ میلی‌گرم بر گرم است [۲۸].



شکل ۳- تأثیر غلظت اولیه محلول بر ظرفیت جذب سطحی جاذب دیاتومیت کامپوزیتی

نمودار هم‌دماهای لانگمویر و فرن‌دلیچ در شکل ۴ نشان داده شده است. پارامترهای هم‌دماهای لانگمویر و فرن‌دلیچ نیز محاسبه شده و در جدول ۱ ارائه شده است. همان‌طوری که مشاهده می‌شود بر اساس ضرایب همبستگی (R^2) به دست آمده، هر دو هم‌دماهای فرن‌دلیچ و لانگمویر با داده‌های جذب سطحی به خوبی مطابقت دارند. بر اساس هم‌دماهای لانگمویر، حداکثر ظرفیت جذب تک لایه متیلن بلو بر سطح جاذب کامپوزیتی برابر با $40/3225$ میلی‌گرم بر گرم است. مقدار پارامتر تعادلی (R_L) به دست آمده ($0/0365$)، نشان می‌دهد که هم‌دماهای لانگمویر برای توصیف رفتار جذب سطحی متیلن بلو بر سطح جاذب کامپوزیتی مطلوب است. بر اساس هم‌دماهای فرن‌دلیچ، مقدار (K_F) به دست آمده ($12/9419$) بزرگ است که نشان می‌دهد جذب سطحی متیلن بلو بر سطح جاذب دیاتومیت کامپوزیتی در شرایط مورد مطالعه مطلوب است. از طرفی مقدار n بزرگ‌تر از یک به دست آمده است ($2/3014$) که نشان می‌دهد متیلن‌بلو تمایل زیادی به جذب بر سطح جاذب دیاتومیت کامپوزیتی دارد [۳۵-۳۶].

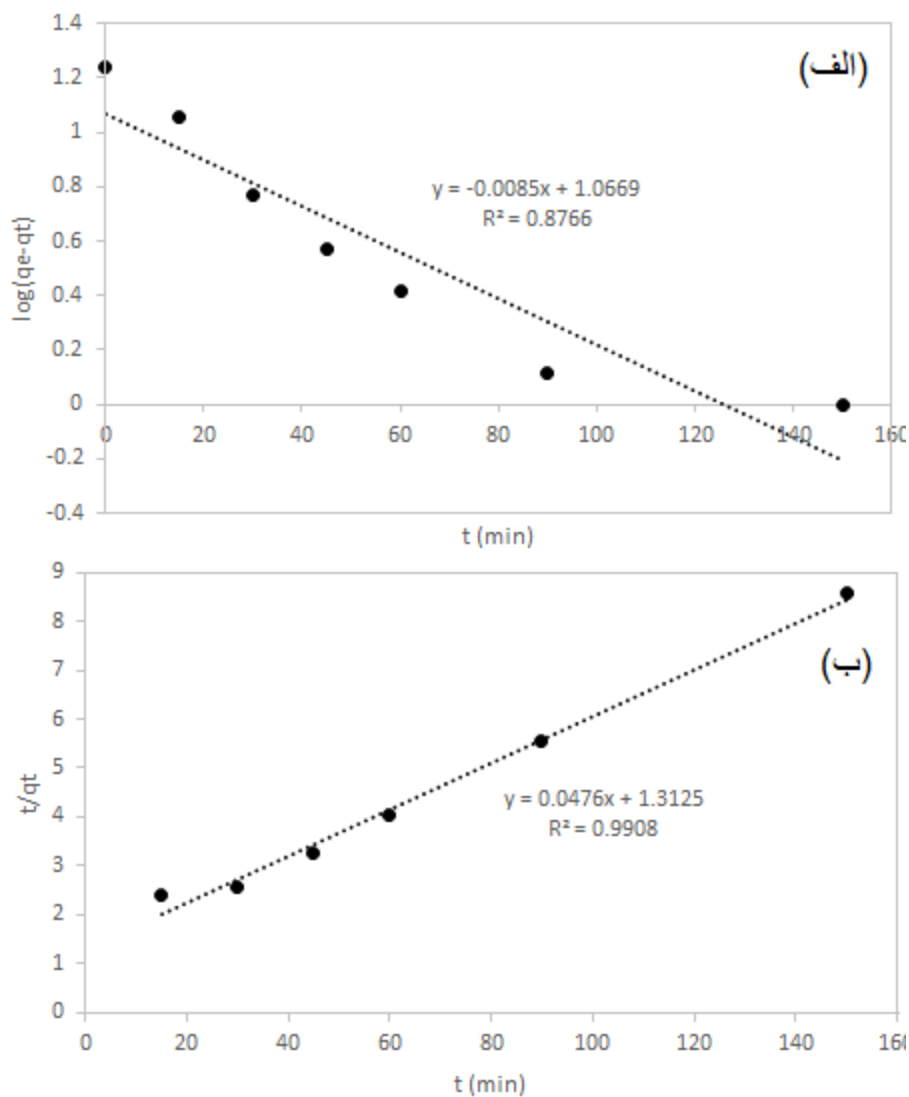


شکل ۴- نمودار هم‌دماهای (الف) لانگمویر و (ب) فرن‌دلیچ

جدول ۱- پارامترهای هم‌دماهای لانگمویر و فرن‌دلیج برای جذب متیلن‌بلو بر سطح جاذب دیاتومیت کامپوزیتی

فرن‌دلیج			لانگمویر				جاذب
R^2	n	K_F	R^2	R_L	K_L	q_{max}	
۰/۹۹۴۹	۲/۳۰۱۴	۱۲/۹۴۱۹	۰/۹۴۵۹	۰/۰۳۶۵	۰/۵۲۷۶	۴۰/۳۲۲۵	کامپوزیتی

نمودار مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم (در غلظت اولیه متیلن‌بلو برابر با ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر) در شکل ۵ نشان داده است. پارامترهای مدل‌های سینتیکی نیز محاسبه شده و در جدول ۲ ارائه شده است. همان‌طوری که مشاهده می‌شود ضریب همبستگی (R^2) مربوط به مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم بیشتر از ضریب همبستگی مدل سینتیکی شبه مرتبه اول است که نشان دهنده این است که جذب متیلن‌بلو بر سطح جاذب دیاتومیت کامپوزیتی به صورت جذب شیمیایی انجام شده است [۳۷-۳۸].

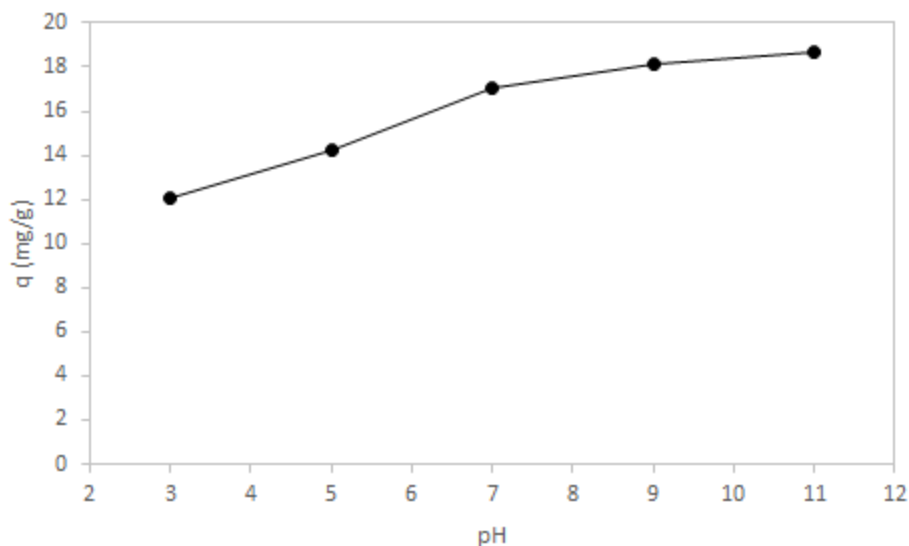


شکل ۵- نمودار مدل‌های سینتیکی شبه (الف) مرتبه اول و (ب) مرتبه دوم

جدول ۲- پارامترهای مدل‌های سینتیکی، برای جذب متیلن‌بلو بر سطح جاذب کامپوزیتی (غلظت اولیه متیلن‌بلو: ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر)

مرتبه دوم			مرتبه اول			جاذب
R^2	K_2	q	R^2	K_1	q	
۰/۹۹۰۸	۰/۰۰۱۷	۲۱/۰۰۸۴	۰/۸۷۶۶	۰/۰۱۹۵	۱۱/۶۶۵۴	کامپوزیتی

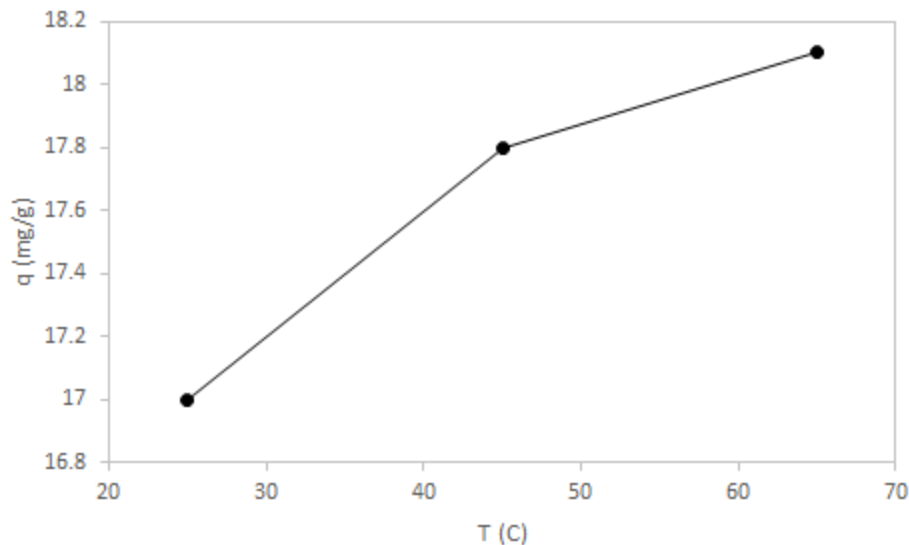
تأثیر pH بر ظرفیت جذب سطحی جاذب دیاتومیت کامپوزیتی در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌طوری که مشاهده می‌شود با افزایش pH و قلیایی شدن محلول، ظرفیت جذب متیلن‌بلو به‌عنوان یک رنگ کاتیونی توسط جاذب دیاتومیت کامپوزیتی افزایش پیدا کرده است. مکانیسم جذب متیلن‌بلو بر سطح جاذب دیاتومیت کامپوزیتی به‌صورت برقراری پیوند بین گروه‌های عاملی هیدروکسیل و کربوکسیل موجود در ساختار کیتوسان و نانولوله کربنی عامل‌دار با بار منفی با بخش کاتیونی رنگ متیلن‌بلو با بار مثبت است. از طرفی ساختار مولکولی کیتوسان دارای گروه‌های عاملی آمینی NH_2 است که این گروه‌ها در محیط اسیدی با گرفتن H^+ به یون NH_3^+ با بار مثبت تبدیل می‌شود و باعث ایجاد دافعه با بخش کاتیونی رنگ متیلن‌بلو می‌شود. بنابراین هرچه pH محلول افزایش پیدا می‌کند و محیط قلیایی‌تر می‌شود، یون NH_3^+ کمتری تولید می‌شود و جذب متیلن‌بلو بر سطح جاذب دیاتومیت کامپوزیتی بهتر صورت می‌گیرد. از طرفی در pHهای اسیدی، یون‌های H^+ و بخش کاتیونی مولکول متیلن‌بلو برای جذب بر مکان فعال موجود بر سطح جاذب کامپوزیتی رقابت می‌کنند و میزان جذب کاهش می‌یابد. در نتیجه هر چه pH پایین‌تر باشد، میزان جذب متیلن‌بلو کاهش می‌یابد. از این‌رو، با افزایش pH و قلیایی شدن محلول، میزان جذب متیلن‌بلو بر سطح جاذب کامپوزیتی افزایش می‌یابد [۳۹].



شکل ۶- تأثیر pH بر ظرفیت جذب سطحی جاذب دیاتومیت کامپوزیتی (غلظت اولیه متیلن‌بلو: ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر)

تأثیر دما بر ظرفیت جذب سطحی جاذب دیاتومیت کامپوزیتی در شکل ۷ نشان داده شده است. همان‌طوری که مشاهده می‌شود با افزایش دما، میزان ظرفیت جذب افزایش یافته است که این افزایش می‌تواند به دلیل کاهش ضخامت لایه مرزی و همچنین کاهش مقاومت انتقال جرم اطراف جاذب، با افزایش دما باشد. از طرفی ویسکوزیته محلول با افزایش دما کمتر می‌شود در نتیجه ضریب نفوذ متیلن‌بلو برای ورود به حفرات جاذب و برهم‌کنش با

مکان‌های فعال جاذب (گروه‌های عاملی اسیدی هیدروکسیل و کربوکسیل) افزایش می‌یابد و در نتیجه جاذب در دمای بالاتر عملکرد بهتری دارد. همچنین، در دمای بالاتر، مولکول‌های متیلن بلو بیشتری می‌توانند انرژی کافی برای تعامل با مکان‌های فعال جاذب را به دست آورند [۳۸ و ۴۰].



شکل ۷- تأثیر دما بر ظرفیت جذب سطحی جاذب دیاتومیت کامپوزیتی (غلظت اولیه متیلن بلو: ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر)

مقدار حداکثر ظرفیت جذب تک لایه جاذب دیاتومیتی کامپوزیتی ساخته شده در پژوهش حاضر با سایر جاذب‌های ارائه شده در مقالات در جدول ۳ مقایسه شده است. همان‌طوری که مشاهده می‌شود عملکرد جاذب دیاتومیت کامپوزیتی برای حذف متیلن بلو از آب مطلوب است.

جدول ۳- مقایسه ظرفیت جذب جاذب دیاتومیت کامپوزیتی با سایر جاذب‌ها

مراجع	حداکثر ظرفیت جذب تعادلی (میلی‌گرم بر گرم)	نوع آلاینده رنگی	جاذب
[۴۱]	۴۲/۲	متیلن بلو	مگنتیت/نانولوله کربنی
[۴۲]	۹/۸	متیلن بلو	CoFe ₂ O ₄ /نانولوله کربنی
[۴۳]	۱۹/۵	متیلن بلو	نانولوله کربنی/گلیسین/بتا سیکلودکسترون
	۱۸/۹	متیل اوراتژ	
	۱۹/۷	آبی اسیدی	
[۴۴]	۷/۸	متیلن بلو	هیدروژل بر مبنای گرافن اکساید کاهش یافته
[۴۵]	۴۳/۸	متیلن بلو	مگنتیت/گرافن
[۴۶]	۱۳/۱	ردامین ب	مگنتیت/گرافن اکساید
	۲۲/۰	مالاشیت سبز	کاهش یافته
(پژوهش حاضر)	۴۰/۳	متیلن بلو	جاذب دیاتومیت کامپوزیتی

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، یک جاذب کامپوزیتی جدید بر پایه کانی دیاتومیت، پوشش دهی شده با کیتوسان و نانولوله‌های کربنی عامل دار شده ساخته شد و عملکرد آن در حذف رنگ متیلن بلو از آب مورد بررسی قرار گرفت. تأثیر غلظت اولیه رنگ، pH و دما بر میزان ظرفیت جذب جاذب در حذف رنگ کاتیونی متیلن بلو بررسی شد. نتایج به دست آمده به وسیله هم‌دماهای فرندلیچ و لانگمویر و همچنین مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم مورد تحلیل و بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از آزمایش‌های جذب سطحی نشان داد جاذب کامپوزیتی برای حذف رنگ کاتیونی متیلن بلو، از هر دو هم‌دمای جذب لانگمویر و فرندلیچ و مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند و مقدار حداکثر ظرفیت جذب تک لایه آن بر اساس هم‌دمای لانگمویر ۴۰/۳۲۲۵ میلی گرم بر گرم به دست آمد. این جاذب در دماهای بالا و pHهای قلیایی ظرفیت جذب بالاتری را نشان داد.

۵- منابع

- [1] E. Abdollahi, A. Heidari, T. Mohammadi, A.A. Asadi, M.A. Tofighy, Application of Mg-Al LDH nanoparticles to enhance flux, hydrophilicity and antifouling properties of PVDF ultrafiltration membrane: Experimental and modeling studies, *Separation and Purification Technology*, 257, 2021, 117931.
- [2] S. Hadadpour, I. Tavakol, Z. Shabani, T. Mohammadi, M.A. Tofighy, S. Sahebi, Synthesis and characterization of novel thin film composite forward osmosis membrane using charcoal-based carbon nanomaterials for desalination application, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 2021, 104880.
- [3] R. Al-Tohamy, S.S. Ali, F. Li, K.M. Okasha, Y.A.G. Mahmoud, T. Elsamahy, H. Jiao, Y. Fu, J. Sun, A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 231, 2022, 113160.
- [4] D. Lan, H. Zhu, J. Zhang, S. Li, Q. Chen, C. Wang, T. Wu, M. Xu, Adsorptive removal of organic dyes via porous materials for wastewater treatment in recent decades: A review on species, mechanisms and perspectives, *Chemosphere*, 293, 2022, 133464.
- [5] F. Mashkoo, A. Nasar, Magsorbents: Potential candidates in wastewater treatment technology – A review on the removal of methylene blue dye, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 500, 2020, 166408.
- [6] M.F. Chowdhury, S. Khandaker, F. Sarker, A. Islam, M.T. Rahman, M.R. Awual, Current treatment technologies and mechanisms for removal of indigo carmine dyes from wastewater: A review, *Journal of Molecular Liquids*, 318, 2020, 114061.
- [7] I. Tavakol, S. Hadadpour, Z. Shabani, M.A. Tofighy, T. Mohammadi, S. Sahebi, Synthesis of novel thin film composite (TFC) forward osmosis (FO) membranes incorporated with carboxylated carbon nanofibers (CNFs), *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8, 2020, 104614.
- [8] M. Ahmadzadeh Tofighy, T. Mohammadi, Methylene blue adsorption onto granular activated carbon prepared from Harmal seeds residue, *Desalination and Water Treatment*, 52, 2014, pp. 2643-2653.
- [9] C.X.-H. Su, L.W. Low, T.T. Teng, Y.S. Wong, Combination and hybridisation of treatments in dye wastewater treatment: A review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, 2016, pp. 3618-3631.
- [10] Z. Liu, T.A. Khan, M.A. Islam, U. Tabrez, A review on the treatment of dyes in printing and dyeing wastewater by plant biomass carbon, *Bioresource Technology*, 354, 2022, 127168.

- [11] W. Liua, J. Zhanga, N. Lia, Q. Pinga, Adsorption of heavy metal ions with modified diatomite from effluent, *DESALINATION AND WATER TREATMENT*, 103, 2018, pp. 216-220.
- [12] T. Ma, Y. Wu, N. Liu, Y. Wu, Hydrolyzed polyacrylamide modified diatomite waste as a novel adsorbent for organic dye removal: Adsorption performance and mechanism studies, *Polyhedron*, 175, 2020, 114227.
- [13] W. Guo, H. Zhu, Q. Ren, S. Chen, Y. Ding, C. Xiong, J. Li, J. Chen, Y. Zhu, Multifunctional $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ /diatomite composites with antibacterial and microwave adsorption properties, *Solid State Sciences*, 128, 2022, 106882.
- [14] O.A. Shabaan, H.S. Jahin, G.G. Mohamed, Removal of anionic and cationic dyes from wastewater by adsorption using multiwall carbon nanotubes, *Arabian Journal of Chemistry*, 13, 2020, pp. 4797-4810.
- [15] T. Mohammadi, M.A. Tofighy, A. Pak, Synthesis of carbon nanotubes on macroporous kaolin substrate via a new simple CVD method, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 7, 2009.
- [16] F. Behdarvand, E. Valamohammadi, M.A. Tofighy, T. Mohammadi, Polyvinyl alcohol/polyethersulfone thin-film nanocomposite membranes with carbon nanomaterials incorporated in substrate for water treatment, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 2021, 104650.
- [17] M. Saxena, N. Sharma, R. Saxena, Highly efficient and rapid removal of a toxic dye: Adsorption kinetics, isotherm, and mechanism studies on functionalized multiwalled carbon nanotubes, *Surfaces and Interfaces*, 21, 2020, 100639.
- [18] Z. Li, L. Sellaoui, D. Franco, M.S. Netto, J. Georgin, G.L. Dotto, A. Bajahzar, H. Belmabrouk, A. Bonilla-Petriciolet, Q. Li, Adsorption of hazardous dyes on functionalized multiwalled carbon nanotubes in single and binary systems: Experimental study and physicochemical interpretation of the adsorption mechanism, *Chemical Engineering Journal*, 389, 2020, 124467.
- [19] S. Rathinavel, K. Priyadarshini, D. Panda, A review on carbon nanotube: An overview of synthesis, properties, functionalization, characterization, and the application, *Materials Science and Engineering: B*, 268, 2021, 115095.
- [20] L. Lavagna, R. Nisticò, S. Musso, M. Pavese, Functionalization as a way to enhance dispersion of carbon nanotubes in matrices: a review, *Materials Today Chemistry*, 20, 2021, 100477.
- [21] P.-C. Ma, N.A. Siddiqui, G. Marom, J.-K. Kim, Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41, 2010, pp. 1345-1367.
- [22] A. Leudjo Taka, E. Fosso-Kankeu, K. Pillay, X. Yangkou Mbianda, Descriptive data on trichloroethylene and Congo red dye adsorption from wastewater using bio nanosponge phosphorylated-carbon nanotube/nanoparticles polyurethane composite, *Data in Brief*, 36, 2021, 106940.
- [23] T. Yao, L. Qiao, K. Du, High tough and highly porous graphene/carbon nanotubes hybrid beads enhanced by carbonized polyacrylonitrile for efficient dyes adsorption, *Microporous and Mesoporous Materials*, 292, 2020, 109716.
- [24] S. Zarghami, M.A. Tofighy, T. Mohammadi, Adsorption of zinc and lead ions from aqueous solutions using chitosan/polyvinyl alcohol membrane incorporated via acid-functionalized carbon nanotubes, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 36, 2015, pp. 1793-1798.
- [25] A.C. Sadiq, A. Olasupo, W.S.W. Ngah, N.Y. Rahim, F.B.M. Suah, A decade development in the application of chitosan-based materials for dye adsorption: A short review, *International Journal of Biological Macromolecules*, 191, 2021, pp. 1151-1163.
- [26] X. Zhao, X. Wang, T. Lou, Simultaneous adsorption for cationic and anionic dyes using chitosan/electrospun sodium alginate nanofiber composite sponges, *Carbohydrate Polymers*, 276, 2022, 118728.



- [27] M.A. Tofighy, T. Mohammadi, Synthesis and characterization of ceramic/carbon nanotubes composite adsorptive membrane for copper ion removal from water, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32, 2015, pp. 292-298.
- [28] M.A. Tofighy, T. Mohammadi, Adsorption of divalent heavy metal ions from water using carbon nanotube sheets, *Journal of hazardous materials*, 185, 2011, pp. 140-147.
- [29] A. Stafiej, K. Pyrzynska, Adsorption of heavy metal ions with carbon nanotubes, *Separation and purification technology*, 58, 2007, pp. 49-52.
- [30] S. Lagergren, Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe, *Kungliga svenska vetenskapsakademiens. Handlingar*, 24, 1898, pp. 1-39.
- [31] Y.-S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process biochemistry*, 34, 1999, pp. 451-465.
- [32] X. Zhang, B. Zhang, Y. Wu, T. Wang, J. Qiu, Preparation and characterization of a diatomite hybrid microfiltration carbon membrane for oily wastewater treatment, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 89, 2018, pp. 39-48.
- [33] M.A. Tofighy, T. Mohammadi, Copper ions removal from aqueous solutions using acid-chitosan functionalized carbon nanotubes sheets, *Desalination and Water Treatment*, 57, 2016, pp. 15384-15396.
- [34] S. Senthilkumaar, P. Varadarajan, K. Porkodi, C. Subbhuraam, Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: kinetics and equilibrium studies, *Journal of colloid and interface science*, 284, 2005, pp. 78-82.
- [35] Z.-C. Di, J. Ding, X.-J. Peng, Y.-H. Li, Z.-K. Luan, J. Liang, Chromium adsorption by aligned carbon nanotubes supported ceria nanoparticles, *Chemosphere*, 62, 2006, pp. 861-865.
- [36] S. Yang, J. Li, D. Shao, J. Hu, X. Wang, Adsorption of Ni (II) on oxidized multi-walled carbon nanotubes: effect of contact time, pH, foreign ions and PAA, *Journal of hazardous materials*, 166, 2009, pp. 109-116.
- [37] M.H. Karaoğlu, M. Doğan, M. Alkan, Kinetic analysis of reactive blue 221 adsorption on kaolinite, *Desalination*, 256, 2010, pp. 154-165.
- [38] S. Figaro, J. Avril, F. Brouers, A. Ouensanga, S. Gaspard, Adsorption studies of molasse's wastewaters on activated carbon: Modelling with a new fractal kinetic equation and evaluation of kinetic models, *Journal of hazardous materials*, 161, 2009, pp. 649-656.
- [39] Y. Zhao, G. Tian, X. Duan, X. Liang, J. Meng, J. Liang, Environmental applications of diatomite minerals in removing heavy metals from water, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58, 2019, pp. 11638-11652.
- [40] I. Tan, A. Ahmad, B. Hameed, Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Journal of hazardous materials*, 154, 2008, pp. 337-346.
- [41] L. Ai, C. Zhang, F. Liao, Y. Wang, M. Li, L. Meng, J. Jiang, Removal of methylene blue from aqueous solution with magnetite loaded multi-wall carbon nanotube: kinetic, isotherm and mechanism analysis, *Journal of hazardous materials*, 198, 2011, pp. 282-290.
- [42] A. Farghali, M. Bahgat, W. El Rouby, M. Khedr, Decoration of MWCNTs with CoFe₂O₄ nanoparticles for methylene blue dye adsorption, *Journal of solution chemistry*, 41, 2012, pp. 2209-2225.
- [43] A. Mohammadi, P. Veisi, High adsorption performance of β -cyclodextrin-functionalized multi-walled carbon nanotubes for the removal of organic dyes from water and industrial wastewater, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 2018, pp. 4634-4643.
- [44] J.N. Tiwari, K. Mahesh, N.H. Le, K.C. Kemp, R. Timilsina, R.N. Tiwari, K.S. Kim, Reduced graphene oxide-based hydrogels for the efficient capture of dye pollutants from aqueous solutions, *Carbon*, 56, 2013, pp. 173-182.

- [45] L. Ai, C. Zhang, Z. Chen, Removal of methylene blue from aqueous solution by a solvothermal-synthesized graphene/magnetite composite, *Journal of hazardous materials*, 192, 2011, pp. 1515-1524.
- [46] H. SUN, CAO, L. LU, L. Nano magnetite/reduced graphene oxide nanocomposites: one step solvothermal synthesis and use as a novel platform for removal of dye, *Pollutants Res*, 4 (2011) 550-562.