



## حذف مواد رنگزای راکتیو با استفاده از پرتو فرابنفش / پراکسید هیدروژن / نانو لوله‌های کربنی چنددیواره

شمیسا آزادی<sup>۱</sup>، محمد خواجه‌مه‌ریزی<sup>۲\*</sup>

۱- کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه یزد، یزد، ایران، صندوق پستی: ۷۴۱-۸۹۱۹۵

۲- استادیار، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه یزد، یزد، ایران، صندوق پستی: ۷۴۱-۸۹۱۹۵

تاریخ دریافت: ۹۴/۸/۴ تاریخ پذیرش: ۹۴/۱۰/۱۹ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۵/۶/۲۰

### چکیده

در این تحقیق حذف مواد رنگزای راکتیو با ساختارهای مختلف با استفاده از نانو لوله‌های کربنی چنددیواره (MWCNTs) به همراه پراکسید هیدروژن در حضور پرتو فرابنفش مورد بررسی قرار گرفت. سرعت جذب تحت مهم‌ترین عوامل فرآیند (غلظت اولیه ماده رنگزا، نمک و pH) بررسی شد. نتایج جذب ماده رنگزا توسط دستگاه طیف‌سنج نشان داد که با افزایش غلظت ماده رنگزا با مقدار بهینه نانو لوله‌های کربنی ۰.۲ g/l و pH=۴ میزان حذف ماده رنگزا بصورت محسوسی کاهش یافته است. همچنین با افزایش مقدار نمک درصد رنگبری به تدریج کاهش یافته است. نتایج مربوط به حذف COD نشان داد حضور پراکسید هیدروژن در برابر اشعه فرابنفش باعث تخریب ماده رنگزا و تولید آلاینده می‌گردد. نتایج ثابت تصحیح R<sup>2</sup> نشان داد که داده‌های به دست آمده برای این مواد رنگزای راکتیو با مدل ایزوترم جذب لانگ می‌ور مطابقت خوبی دارد. علاوه بر این، سینتیک جذب مواد رنگزای انتخابی با توجه به ثابت تصحیح آنها از مدل شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند. واژه‌های کلیدی: حذف ماده رنگزا راکتیو، پراکسید هیدروژن / نانو لوله‌های کربنی چند دیواره، ایزوترم جذب، سینتیک جذب.

## Dye Removal of Reactive Dyes Using UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/MWCNTs

Sh. Azadi, M. Khajeh Mehrizi\*

Department of Textile Engineering, Yazd University, P. O. Box: 89195-741, Yazd, Iran  
Received: 26-10-2015 Accepted: 09-01-2016 Available online: 10-09-2016

### Abstract

In this study, decoloration of reactive dyes with different structures has been discussed by using Multiwalled Carbon Nanotubes (MWCNTs) and hydrogen peroxide under UV radiation. Adsorption rate was investigated under various parameters (initial dye concentration, salt and pH). The dye removal results has been significantly decreased by increasing of dye concentration with the optimal value of carbon nanotubes (0.2 g/l) and pH=4. Also, by raising the salt dosage, the dye removal is gradually reduced. The COD removal results indicated that the hydrogen peroxide under UV radiation causes degradation color and producing pollutant. The results of coefficient constant R<sup>2</sup> showed that the dye adsorption of this reactive dyes were correlated reasonably well by Langmuir isotherm. Moreover, the kinetic of this dyes according to their coefficient constant followed the second-order pseudo model. J. Color Sci. Tech. 10(2016), 97-106©. Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Reactive dye removing, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/multiwalled carbon nanotubes, Adsorption isotherm, Adsorption kinetic.

## ۱- مقدمه

محمودی در تحقیقی اوزوناسیون فتوکاتالیستی مواد رنگزا را با نانو لوله‌های کربنی چنددیواره MWCNTs بررسی کرده است. نتایج نشان داد اوزوناسیون فتوکاتالیستی با MWCNTs حذف بالاتری نسبت به  $UV/O_3$  و  $O_3/MWCNT$  دارد [۱۰].

خواجه مهریزی و محمودی در مطالعه‌ای اکسایش ماده رنگزای دیسپرس آبی ۵۶ را با استفاده از  $H_2O_2/MWCNTs$  در حضور تابش پرتو UV انجام دادند. نتایج حاصل از مطالعه آنها نشان داد سینتیک جذب این ماده رنگزا از مدل شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند [۱۱].

همان‌طور که مشخص است مطالعات بسیاری در رابطه با رنگبری پساب نساجی توسط پراکسید هیدروژن و جاذب‌های مختلف صورت گرفته است. هدف از این تحقیق، بررسی کارایی جاذب MWCNTs در حضور پراکسید هیدروژن و تابش پرتو فرابنفش در حذف مواد رنگزای راکتیو با ساختار مختلف تحت شرایط مختلف pH، غلظت اولیه ماده رنگزا و نمک سدیم کلراید می‌باشد.

## ۲- بخش تجربی

## ۲-۱- مواد

مواد رنگزای راکتیو Reactive Red 17، Reactive Blue 19 و Reactive Blue 21 با ساختار شیمیایی تری آزین، آنتراکینون و فتالوسیانین مورد استفاده قرار گرفتند. ساختار شیمیایی، وزن مولکولی و طول موج بیشینه مواد رنگزای راکتیو استفاده شده در جدول ۱ آمده است.

نمک سدیم کلراید، پراکسید هیدروژن ۱۰٪، اسید استیک ۱۰٪ و سود ۱۰٪ از شرکت مرک برای تنظیم pH محلول، نانو لوله‌های کربنی چنددیواره MWCNTs با خلوص ۹۹٫۶٪ شرکت نوترینو، دستگاه طیف‌سنج UV-mini ۱۲۴۰ ساخت شرکت Shimadzu برای اندازه‌گیری جذب ماده رنگزا، لامپ UV-A با توان ۲۰ W و طول موج ۳۶۸ nm از شرکت سیلوانیا آلمان و گرم‌کن با هم‌زن مغناطیسی برای هم‌گن‌سازی محلول تهیه شده مورد استفاده قرار گرفتند. فرآیند رنگ‌زدایی توسط جاذب MWCNTs تحت پرتو UV برای ارزیابی بازده آن انجام شد. محلول پساب رنگی با غلظت ۰٫۱ g/l برای بررسی اثر اسیدی بودن و ۰٫۰۵ g/l برای بررسی اثر نمک تهیه شد. در تمام آزمون‌ها حجم محلول ۵۰ ml، فاصله سطح نمونه‌ها از لامپ UV به‌طور ثابت ۶ cm و میزان دور هم‌زن ۲۵۰ rpm در نظر گرفته شد. مقادیر بهینه نانو لوله‌های کربنی ۰٫۲ g/l و پراکسید هیدروژن ۲ g/l در pH اسیدی به‌دست آمد. نمونه‌برداری از محلول در مدت زمان ۱۲۰-۰ دقیقه پس از هم‌گن‌شدن محلول انجام و جذب ماده رنگزا در طول موج بیشینه مواد رنگزا مورد استفاده اندازه‌گیری شد. اسیدیته محلول در تمامی نمونه‌ها بجز بررسی اثر pH، مقدار ۴ در نظر گرفته شد. در بررسی اثر حضور نمک مقدار ۵، ۱۰ و ۲۰ g/l نمک به ۵۰ ml از پساب رنگی اضافه و میزان حذف ماده رنگزای آنها اندازه‌گیری شد.

صنعت نساجی یک صنعت مهم در بیشتر کشورهاست که حدود ۴۵-۶۰ لیتر آب برای هر کیلوگرم پارچه مصرف کرده و اثر مخربی بر آن دارد [۱، ۲]. پساب رنگرزی بسیار پیچیده و حاوی طیف وسیعی از مواد رنگزا و سایر مواد کمکی مثل انواع پراکنش‌کننده‌ها، یکنواخت‌کننده‌ها، کپرها، نمک‌ها، اسیدها، قلیایی‌ها و گاهی فلزات سنگین می‌باشد. برجسته‌ترین این مواد شیمیایی مواد رنگزا هستند که علاوه بر تأثیر شیمیایی بر محیط‌زیست با رنگین نمودن پساب ضمن کاهش زیبایی، با کم کردن انتقال نور و کاهش اکسیژن محلول در آب با جلوگیری از عمل فوتوسنتز مانعی جهت رشد ارگانیزم‌ها شده‌اند [۲]. روش‌های رنگبری پساب به سه دسته اصلی تقسیم می‌شوند:

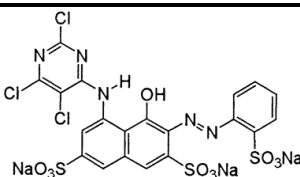
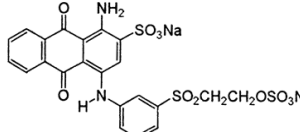
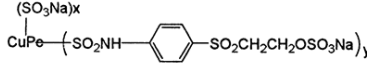
فیزیکی، شیمیایی و زیستی. در بین این روش‌ها فرآیند جذب به عنوان یک روش ساده و با هزینه پایین می‌تواند برای رنگبری پساب بجای روش‌های شیمیایی و فیزیکی رایج مورد استفاده قرار گیرد [۴، ۱]. نانو لوله‌های کربنی (CNTs)، ساختارهای حلقوی تو خالی متشکل از اتم‌های کربن هستند که می‌توانند به شکل تک یا چند جداره آرایش یابند و دارای سطح ویژه بسیار بالا، خواص فلزی یا شبه رسانایی، نفوذپذیری زیاد و پایداری حرارتی و مکانیکی خوبی هستند. CNT می‌تواند تقریباً همه انواع آلودگی‌های آب شامل باکتری، ویروس، ترکیبات آلی و کدورت را حذف کند [۵، ۶]. به‌طور کلی، CNT شامل گروه‌های عاملی  $-OH$ ،  $-C=O$  و  $-COOH$  است که سبب طبیعت آبدوست آن شده و می‌توانند به عنوان مکان‌های جاذب مولکول‌های ماده رنگزا عمل کنند [۷].

کربن فعال به عنوان یک جاذب موثر به‌طور گسترده برای حذف مواد رنگزا از دسته‌های مختلف اسیدی، مستقیم، بازی، راکتیو و دیسپرس استفاده شده است. ترکیب کربن فعال به همراه پراکسید هیدروژن به‌طور قابل توجهی فرآیند رنگبری را بهبود بخشیده است [۸، ۹]. سانتوز<sup>۱</sup> و همکارانش رنگبری پساب رنگی توسط اکسیداسیون با پراکسید هیدروژن، در حضور کربن فعال به عنوان کاتالیزور را مطالعه کردند. در این مطالعه ترکیب کربن فعال با پراکسید هیدروژن فرآیند رنگبری را به‌طور قابل توجهی بهبود بخشیده است، چون کربن فعال باعث تجزیه پراکسید هیدروژن به رادیکال هیدروکسیل بسیار فعال می‌شود [۹].

ونگ<sup>۲</sup> و همکارانش جذب مواد رنگزای کاتیونی (آبی متیلن MB) و اسیدی (Acid Red 83) توسط MWCNTs را بررسی کردند. نتایج حاصله نشان داد در غلظت اولیه یکسان ۱۰ mg/l از هر دو ماده رنگزا حدود ۵۵ درصد حذف ماده رنگزای AR83 و ۷۵ درصد حذف ماده رنگزای MB صورت گرفت که به ساختار شیمیایی این ترکیبات مربوط است [۷].

1- Santus  
2- Wang

جدول ۱: ساختار شیمیایی و مشخصات سه ماده رنگزای راکتیو.

نام تجاری	نام کالرایندکس	وزن ملکولی	طول موج بیشینه	ساختار شیمیایی
Drimaren Red z-2B	Reactive Red 17	۷۵۰	۵۳۶	
Remazol Brilliant Blue R	Reactive Blue 19	۶۲۶	۵۹۳	
Remazol Turquoise Blue G	Reactive Blue 21	۵۷۶,۱	۶۶۵	

$C_e$  غلظت ماده رنگزا در محلول در تعادل (mg/l)

$q_e$  مقدار جذب روی جاذب در تعادل (mg/g)

$C_{sat}$  غلظت اشباع (mg/l)

$K_L$  ثابت تعادل جذب (l/mg)

ایزوترم فرندلیش (رابطه ۳، ۲) با فرض یک سطح ناهمگن با

توزیع نایکنواختی از گرمای جذب در روی سطح به دست می‌آید

[۱، ۵، ۱۲، ۱۳].

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (۲)$$

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (۳)$$

$K_F$  برای سیستم باتوجه به انرژی زنجیره‌ای ثابت است که می‌تواند به عنوان عامل توزیع یا جذب توصیف شود و به مقدار ماده رنگزای جذب شده روی کربن جاذب برای هر واحد غلظت تعادلی نسبت داده شود. شیب  $1/n$  در محدوده ۰-۱ که اندازه شدت جذب یا ناهمگنی سطحی، ناهمگن‌تر می‌شود وقتی مقدار آن به صفر نزدیک شود. وقتی مقدار  $1/n$  زیر یک باشد از ایزوترم فرندلیش نرمال پیروی می‌کند و وقتی  $1/n$  بالای یک باشد اشاره به جذب کمکی دارد.

ایزوترم جذب نرنست (رابطه ۴)، ساده‌ترین ایزوترم جذب و دارای

یک نقطه اشباع بوده که بعد از آن جذبی انجام نمی‌شود [۱، ۵، ۱۲، ۱۳].

$$q_e = K C_e \quad (۴)$$

اما ایزوترم جذب تمکین (رابطه ۵)، یکی از ایزوترم‌های جذب است. در این ایزوترم مقدار ماده جذب شده با لگاریتم فشار جذب‌شونده متناسب است.

$$q_e = B_1 \ln K_T + B_1 \ln C_e \quad (۵)$$

اندازه‌گیری میزان COD نمونه‌های پساب مواد رنگزای راکتیو با غلظت ۰,۰۵ g/l براساس روش تقطیر برگشتی<sup>۱</sup> باز انجام شد. بدین صورت که ابتدا به محلول مورد آزمون سولفات جیوه و دی کرومات پتاسیم اضافه گردید. سپس به آرامی اسید سولفوریک به محلول فوق افزوده و به مدت ۲ ساعت محلول تقطیر برگشتی شد. پس از سرد شدن ۲ یا ۳ قطره معرف فرئون به آن افزوده و با محلول فروآمونیم تیترا (تغییر فام سبز آبی به قرمز قهوه‌ای) و سپس مقدار میلی‌لیتر سولفات فروآمونیم مصرفی محاسبه شد.

## ۲-۲- ایزوترم جذب

ایزوترم‌های جذب، خواص جذبی و داده‌های تعادلی هستند که به توصیف چگونگی واکنش آلاینده‌ها با مواد جاذب می‌پردازند و در بهینه‌سازی مصرف جاذب نقش اساسی دارند. تعادل جذبی وقتی رخ می‌دهد که مقدار ماده رنگزای جذب شده روی سطح جاذب برابر با مقدار ماده رنگزای واجذب شده باشد. ایزوترم‌های تعادلی جذب سطحی با رسم غلظت ماده رنگزا در فاز جامد در مقابل غلظت ماده رنگزا در فاز مایع ارائه می‌گردد. مدل‌های ایزوترم زیادی برای تحلیل داده‌های تجربی و توصیف تعادل در جذب مانند لانگ میسور، فرندلیش، نرنست، تمکین، ردلیش-پیترسون، فرامکین و غیره وجود دارد که در این تحقیق مدل‌های لانگ میسور، فرندلیش، نرنست و تمکین با روابط ۱-۵ استفاده شد [۱، ۵، ۱۲، ۱۳].

در تئوری لانگمیور (رابطه ۱)، فرض اساسی این است که جذب در یک سری مکان‌های همگن خاصی در داخل جاذب اتفاق می‌افتد [۱، ۵، ۱۲، ۱۳].

$$1/q_e = 1/(K_L C_e C_{sat}) + 1/C_{sat} \quad (۱)$$

1- Reflux



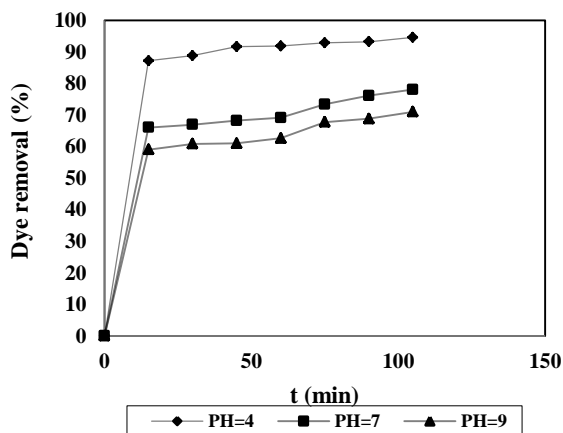
### ۲-۲- تاثیر حضور لامپ UV

ملکولهای  $H_2O_2$  انرژی پرتو UV را جذب کرده، پیوند O-O شکسته و باعث تشکیل  $OH \cdot$  فعال و اکسیژن اتمی می‌شود (واکنش ۱۳). رادیکال هیدروکسیل تولید شده قادر به تجزیه ماده رنگزا است که میزان حذف ماده رنگزا را افزایش می‌دهد. لازم به ذکر است برای بالا بودن بازده حذف ماده رنگزا انتخاب غلظت بهینه‌ای از پراکسید هیدروژن بسیار مهم بوده که در این مطالعه  $2 \text{ g/l}$  به دست آمد [۱۵، ۱۶].



### ۳-۳- تاثیر میزان pH محلول

pH اولیه محلول اثر قابل توجهی روی فرآیند جذب دارد. اثر pH روی جذب ماده رنگزای راکتیو توسط نانو لوله‌های کربنی MWCNTs از مقدار ۴ تا ۹ در شکل ۱ نشان داده شده است. قابلیت جذب به تدریج با افزایش pH کاهش یافت. این نتایج به خواص سطحی جاذب و یونیزاسیون/تجزیه ملکول جذب شونده نسبت داده می‌شود. مقدار  $H^+$  به تدریج با کاهش میزان pH افزایش یافته است. از طریق جذب  $H^+$  بار مثبت روی سطح نانو لوله‌ها بیشتر شده نیروی الکترواستاتیکی بین بار کاتیونی سطح نانو لوله و مولکول ماده رنگزا منفی افزایش یافته که باعث افزایش قابلیت جذب می‌شود [۱۳]. همان‌طور که قابل مشاهده می‌باشد در محیط اسیدی بازدهی بیشتری به دست آمده و  $pH = 4$  به عنوان اسیدیته بهینه قرار گرفت.



شکل ۱: بررسی اثر pH در غلظت اولیه ماده رنگزا  $1 \text{ g/l}$  و میزان پراکسید هیدروژن  $2 \text{ g/l}$  در حذف ماده رنگ راکتیو قرمز ۱۷.

### ۳-۲- سینتیک جذب

مطالعات سینتیکی اطلاعات مورد نیاز را درباره سازوکار جذب فراهم می‌کنند. همچنین سرعت جذب حل شونده، توسط جاذب در سطح مشترک جامد-مایع به کمک این مطالعات توصیف می‌شود. سینتیک جذب شامل مدل‌های سینتیک مرتبه اول، دوم و مدل سینتیک نفوذ درون ذره‌ای می‌باشند. وقتی جذب سطحی توسط نفوذ از داخل یک لایه اتفاق می‌افتد، در اکثر مواقع سینتیک از مرتبه اول پیروی می‌نمایند. سینتیک مرتبه دوم نشان می‌دهد که جذب شیمیایی مرحله کندکننده سرعت است و فرآیندهای جذب سطحی را کنترل می‌کند. مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ ذره‌ای به ترتیب با رابطه‌های ۶، ۷ و ۸ بیان می‌شوند [۱۴].

$$\ln(C_e - C_t) = \ln C_e - k_1 t \quad (6)$$

در این رابطه  $C_t$  و  $C_e$  مقدار ماده رنگزای جذب شده توسط جاذب در تعادل و لحظه  $t$  و  $k_1$  ثابت سرعت مرتبه اول که می‌توانند از عرض از مبدا و شیب نمودار  $\ln(C_e - C_t)$  برحسب  $t$  به دست آیند.

$$t/C_t = 1/k_2 C_e^2 + t/C_e \quad (7)$$

کمیت‌های سرعت،  $k_2$  و  $C_e$  می‌توانند از عرض از مبدا و شیب منحنی  $(t/C_t)$  برحسب  $t$  به دست آیند.

$$C_t = k_1 t^{1/2} + C_e \quad (8)$$

با رسم نمودار  $C_t$  برحسب  $t^{1/2}$ ،  $k_1$  و  $C_e$  با استفاده از شیب و عرض از مبدا نمودار به دست می‌آیند.

با توجه به رابطه‌های داده شده نمودارهای ایزوترم جذب مواد رنگزای مورد استفاده رسم و ثابت تصحیح آنها با هم مقایسه شد. همچنین معادلات سینتیکی مواد رنگزا با انجام محاسبات به دست آمد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- تاثیر حضور نانو لوله‌های کربنی

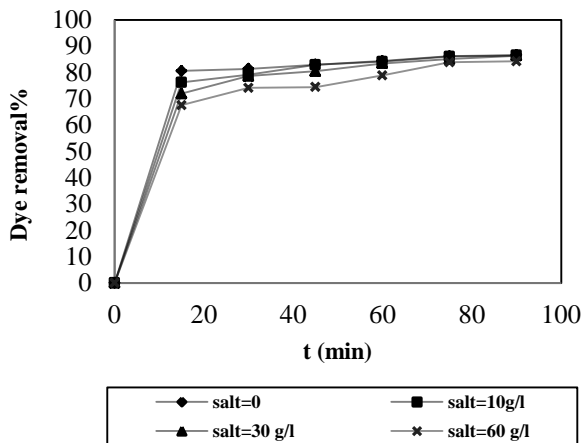
وقتی اکسایش در حضور نانو لوله‌های کربنی انجام شود یک اثر کمکی به وجود می‌آید. نانو لوله‌های کربنی تجزیه پراکسید هیدروژن به رادیکال‌های آزاد مثل هیدروکسیل فعال در واکنش‌های اکسایش را تسریع می‌بخشند. انتقال الکترون از سطح نانو لوله در یک سازوکار مشابه با کربن فعال انجام می‌شود. رادیکال هیدروکسیل تشکیل شده قادر به اکسایش آلودگی‌های آلی (RH) می‌باشد که علت تجزیه شیمیایی این ترکیبات در واکنش‌های ۹-۱۲ بیان شده است. همچنین نانو لوله می‌تواند مواد رنگزای آلی را با بی حرکت کردن آنها توسط پیوند کووالانس جذب کند [۱۱].

## ۳-۴- تاثیر غلظت اولیه ماده رنگزا

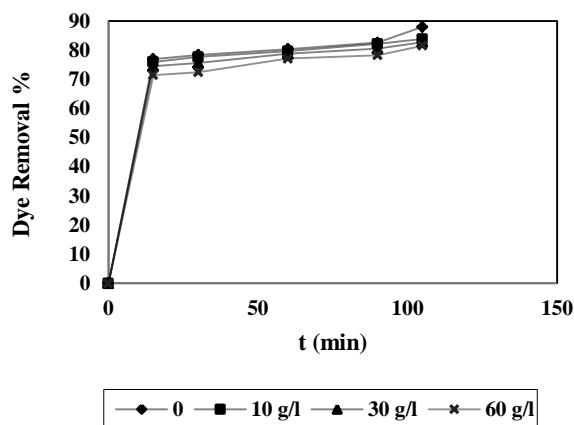
همان‌طور که در شکل ۲ نمایش داده شده است با افزایش غلظت اولیه هر سه ماده رنگزای راکتیو قرمز ۱۷، آبی ۱۹ و آبی ۲۱ از ۰٫۰۵ به ۰٫۲ g/l با میزان ثابت پراکسید هیدروژن و نانولوله‌های کربنی میزان ماده رنگزای حذف شده بر گرم جاذب افزایش یافته است. دلایل آن را می‌توان اینگونه تفسیر نمود اول آنکه: با افزایش غلظت ماده رنگزا، بین مولکول‌ها دافعه ایجاد شده و از جذب شدن آنها توسط جاذب جلوگیری می‌گردد. ثانیاً: سطح جاذب قابل دسترس ثابت می‌باشد لذا در فرآیند جذب ابتدا سطح جاذب با غلظت مشخصی از رنگزا اشغال شده و پس از آن امکان جذب بیشتر آلاینده وجود نخواهد داشت. به عبارتی دیگر جاذب‌ها دارای تعداد فضای فعال محدود می‌باشند که در غلظت‌های بالا اشباع می‌شوند. در این مطالعه علت کاهش بازده جذب با افزایش غلظت اولیه ماده رنگزا این است که در یک جرم ثابت با افزایش غلظت اولیه مول‌های آلاینده موجود در محیط واکنش افزایش یافته است [۱۳].

## ۳-۵- تاثیر افزودن نمک

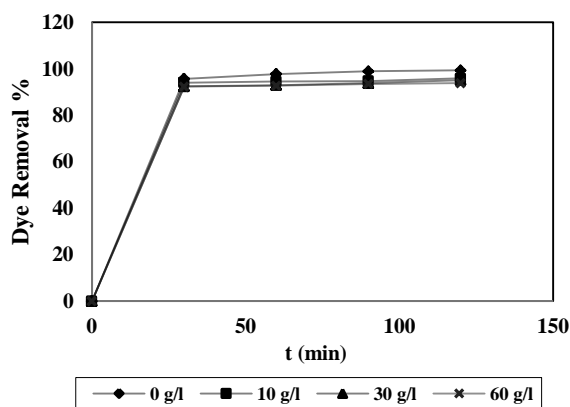
تاثیر نمک سدیم کلراید بر بازده حذف سه رنگزای راکتیو از مقدار ۱۰ تا ۶۰ g/l در شکل ۳ (الف، ب، ج) آمده است. آب طبیعی و پساب صنعتی شامل یون‌های غیر آلی حل شده مثل نمک است. این مواد ممکن است در رقابت با مکان‌های فعال سطحی کاتالیزور را غیرفعال کرده و باعث کاهش سرعت حذف ماده رنگزا گردد [۱۷]. یکی از معایب رادیکال هیدروکسیل، واکنش‌پذیری بالا و غیرانتخابی عمل نمودن آن است که به واسطه آن می‌تواند با سایر ترکیبات موجود در محیط‌های آبی به غیر از مواد رنگزای هدف، مانند مواد کمکی موجود در حمام رنگرزی نیز واکنش دهد. این امر سبب کاهش سرعت اکسایش ماده رنگزا و بازده حذف آن می‌گردد [۸].



الف

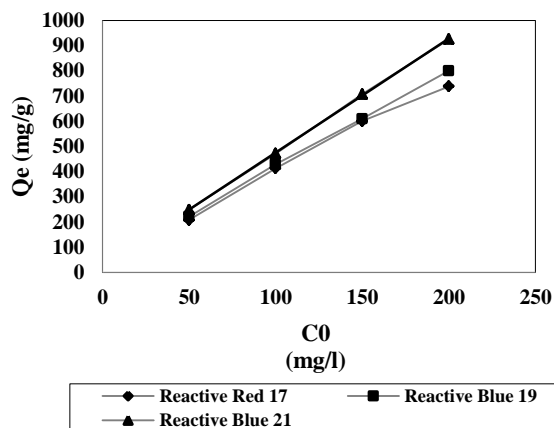


ب



ج

شکل ۳: بررسی اثر نمک با غلظت اولیه ماده رنگزا ۰٫۰۵ g/l، pH=۴، میزان جاذب MWCNTs ۰٫۲ g/l و پراکسید هیدروژن ۲ g/l در حذف ماده رنگزا (الف) راکتیو قرمز ۱۷، (ب) راکتیو آبی ۱۹ و (ج) راکتیو آبی ۲۱.



شکل ۲: بررسی اثر غلظت اولیه ماده رنگزا در pH=۴ و میزان پراکسید هیدروژن ۲ g/l در حذف ماده رنگزای راکتیو قرمز ۱۷، راکتیو آبی ۱۹ و راکتیو آبی ۲۱ در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه.

## ۳-۶- اندازه‌گیری میزان COD

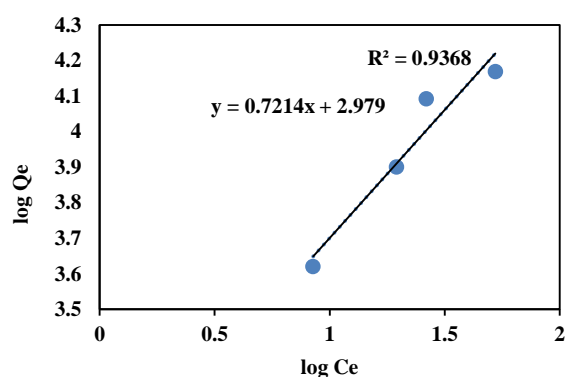
میزان COD محلول مواد رنگزای راکتیو و درصد حذف آن در جدول ۲ آمده است. نتایج نشان داد که میزان COD برای مواد رنگزای مختلف راکتیو بسته به ساختار شیمیایی آنها مانند مشتقات فنل، مشتقات آنیلین، مشتقات اسید آلی و بنزن متنوع است [۱۸]. نتایج جدول نشان داد میزان COD مواد رنگزای راکتیو قبل از عملیات مقادیر بالایی دارد که پس از عملیات رنگبری به علت حضور پراکسید هیدروژن تحت پرتو UV و سپس تخریب ماده رنگزا مقدار زیادی آلاینده در محلول تولید شده که مقداری از آن توسط جاذب نانو لوله‌های کربنی جذب می‌شود. اما چون مقدار این جاذب در محلول محدود می‌باشد فقط به اندازه ظرفیت آن این آلاینده‌ها جذب می‌گردند. بنابراین درصد حذف COD با توجه به ساختار متفاوت مواد رنگزا در محدوده ۲۰-۶ درصد می‌باشد.

## ۳-۷- ایزوترم جذب

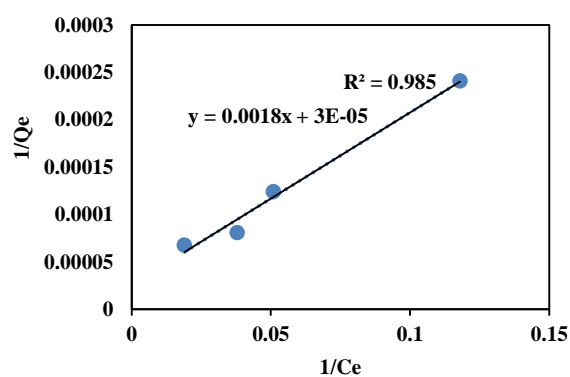
نمودارهای ایزوترم جذب سه ماده رنگزای راکتیو در شکل‌های ۴، ۵ و ۶ از الف تا د آمده است. با مقایسه ثابت تصحیح  $R^2$  آنها در جدول ۳ می‌توان نتیجه گرفت جذب این سه ماده رنگزا از مدل لانگ میور پیروی می‌کند. همچنین ایزوترم جذب تمپکین ثابت تصحیح بالایی را نشان می‌دهد.

## ۳-۸- سینتیک جذب

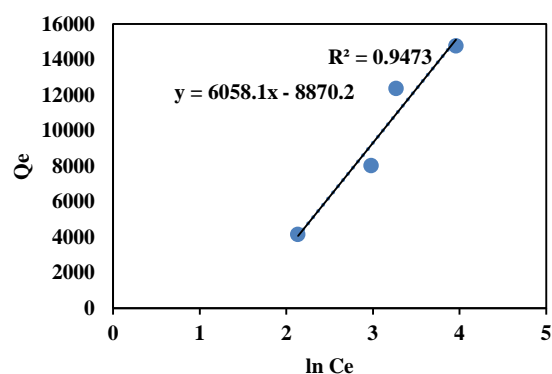
مقادیر ثابت سینتیک شبه مرتبه اول  $K_1$ ، شبه مرتبه دوم  $K_2$  و نفوذ ذره‌ای  $K_i$  در جدول ۴ آمده است. با مقایسه ثابت تصحیح  $R^2$  آنها می‌توان نتیجه گرفت سینتیک جذب هر سه ماده رنگزا از مدل شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند [۱۱]. این بدین معنی است که اکسایش مواد رنگزا هم به جاذب نانو لوله‌های کربنی و هم به پراکسید هیدروژن بستگی دارد.



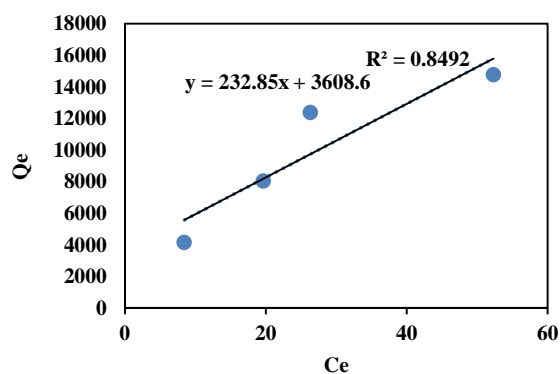
ب



الف

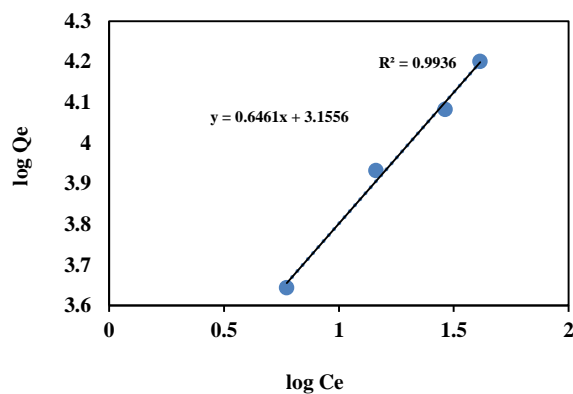


د

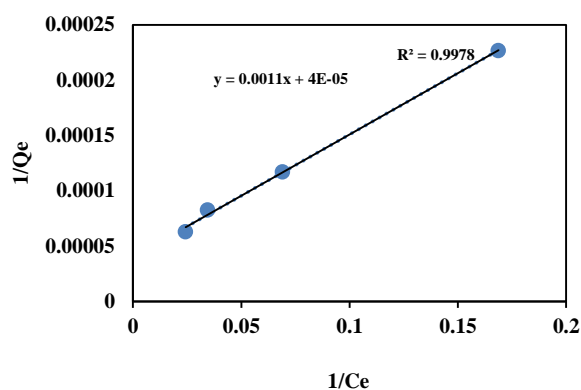


ج

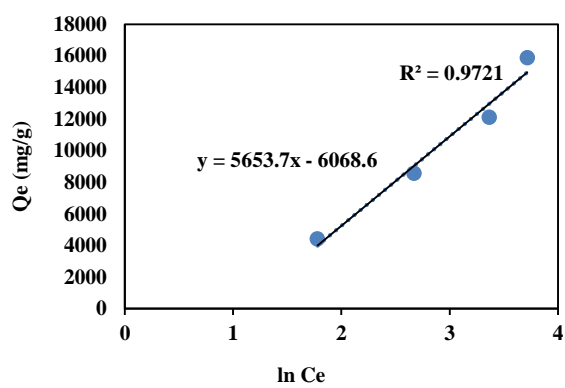
شکل ۴: نمودار ایزوترم‌های (الف) لانگ میور، (ب) فرنلیش، (ج) نرنست، (د) تمپکین، در جذب ماده رنگزای راکتیو قرمز ۱۷.



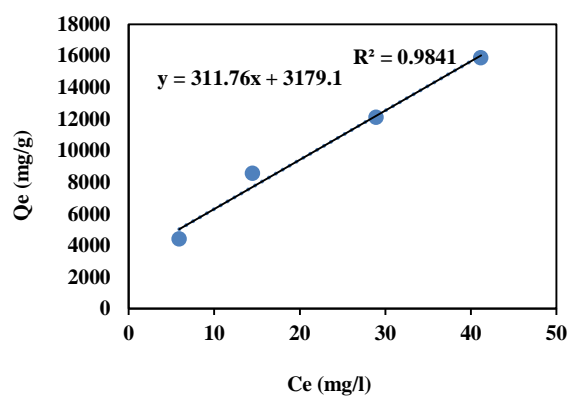
ب



الف



د

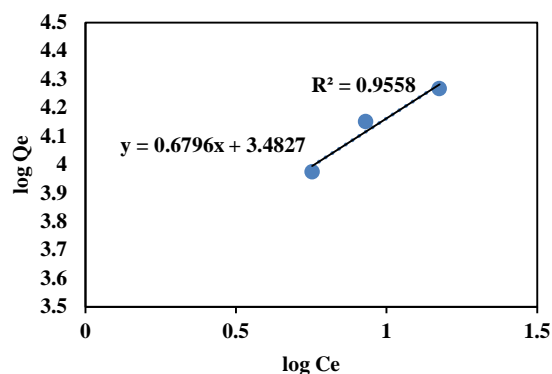


ج

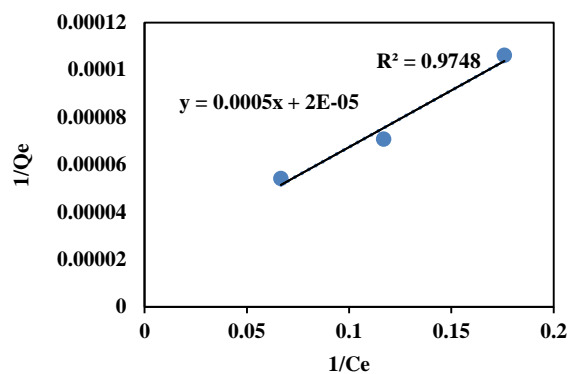
شکل ۵: نمودار ایزوترم‌های (الف) لانگ میور، (ب) فرندلیش، (ج) زرنست و (د) تمپکین در جذب ماده رنگزای راکتیو آبی ۱۹.

جدول ۲: میزان COD برحسب ppm و درصد حذف آن.

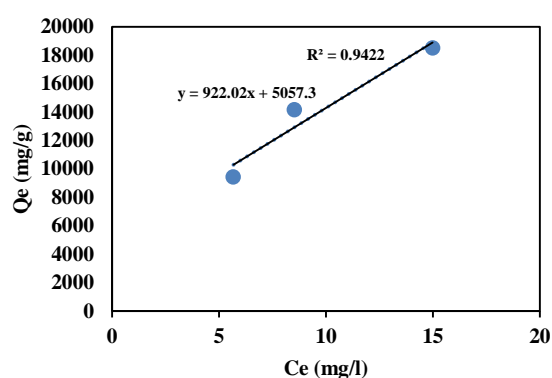
مواد رنگزای راکتیو	قبل از رنگبری	بعد از رنگبری	درصد حذف COD
قرمز راکتیو ۱۷	۴۰۰۰	۳۴۰۰	۱۵
آبی راکتیو ۱۹	۴۰۰۰	۳۲۰۰	۲۰
آبی راکتیو ۲۱	۳۴۰۰	۳۲۰۰	۶



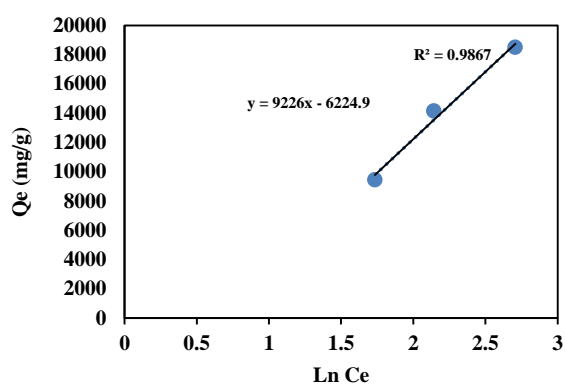
ب



الف



د



ج

شکل ۶: نمودار ایزوترم‌های (a) لانگ میور، (b) فرندلیش، (c) نرنست و (d) تمپکین در جذب ماده رنگزای راکتیو آبی ۲۱.

جدول ۳: ضرایب خطی ایزوترم برای جذب سه ماده رنگزای راکتیو توسط جاذب MWCNTs.

ایزوترم ماده رنگزا			لانگ میور		فرندلیش		نرنست		تمپکین		
R <sup>2</sup>	C <sub>sat</sub>	K <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub>	R <sup>2</sup>	1/n	R <sup>2</sup>	K	R <sup>2</sup>	B <sub>1</sub>	K <sub>T</sub>
۰٫۹۸۵	۳۳۳۳۳٫۳	۰٫۰۳	۰٫۹۳۷	۹۵۲٫۸	۰٫۸۴۹	۰٫۷۲۱	۰٫۸۴۹	۳۳۱٫۹	۰٫۹۴۷	۶۰۵۸	۰٫۲۳
۰٫۹۹۸	۲۵۰۰۰	۰٫۰۴	۰٫۹۹۴	۱۴۲۸٫۹	۰٫۹۸۴	۰٫۶۴۶	۰٫۹۸۴	۴۱۵٫۳	۰٫۹۷۲	۵۶۵۳	۰٫۳۴
۰٫۹۷۵	۵۰۰۰۰	۰٫۰۴	۰٫۹۵۶	۳۰۳۸٫۸	۰٫۹۴۲	۰٫۶۷۹	۰٫۹۴۲	۱۳۶۹	۰٫۹۸۷	۹۲۲۶	۰٫۵۱



جدول ۴: ضرایب سرعت و ثابت تصحیح سینتیک جذب مواد رنگزای راکتیو.

ضرایب رنگینه	$K_1$	$R^2$	$K_2$	$R^2$	$K_1$	$R^2$
قرمز راکتیو ۱۷	۰,۰۲۸۳	۰,۷۵۸	۰,۰۰۰۸۸	۰,۹۹	۳,۱۷۱	۰,۸۷
آبی راکتیو ۱۹	۰,۰۲۷۹	۰,۷۶	۰,۰۰۰۲۵	۰,۹۸	۷,۸۹۶	۰,۸۹
آبی راکتیو ۲۱	۰,۰۳۰۳	۰,۹۹۶	۰,۰۰۰۴۸	۰,۹۹۷	۱,۶۸۷	۰,۹۸

۰,۰۵ g/l تا حدودی باعث کاهش بازده حذف ماده رنگزا شده است. با توجه به نتایج حذف COD از پساب رنگی مواد رنگزای راکتیو انتخابی می‌توان نتیجه گرفت روش رنگ‌زدایی مذکور کاهش محسوسی در آلاینده‌گی پساب‌های رنگی ایجاد کرده و محدوده زیر ۲۰ درصدی را نشان می‌دهد. جذب مواد رنگزای راکتیو توسط این جاذب با مدل ایزوترم جذب لانگ میور مطابقت خوبی دارد. با توجه به نتایج مربوط به سینتیک و مقایسه ثابت تصحیح  $R^2$  آنها می‌توان گفت سینتیک جذب این مواد رنگزا از سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند.

#### ۴- نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از این پژوهش نشان می‌دهد حذف ماده رنگزا راکتیو تحت تاثیر عوامل غلظت اولیه رنگ، pH محلول و افزودن نمک می‌باشد. با کاهش اسیدیته پساب ماده رنگزا راکتیو قرمز ۱۷ از ۹ به ۴ میزان حذف ماده رنگزا از ۷۰٪ به ۹۵٪ افزایش یافته است. بنابراین pH=۴ به عنوان pH بهینه در نظر گرفته شد. با افزایش غلظت اولیه ماده رنگزا از ۰,۰۵ g/l به ۰,۲ g/l با مقدار بهینه ۰,۲ g/l نانو لوله‌های کربنی در pH=۴ تحت پرتو UV بازده حذف مواد رنگزای راکتیو انتخابی از پساب کاهش یافته است. افزودن نمک با مقادیر مختلف ۱۰، ۳۰ و ۶۰ g/l به محلول ماده رنگزای راکتیو با غلظت اولیه

#### ۵- مراجع

- G. Mezohegyi, F. P. Van der zee, J. Font, A. Fortuny, A. Fabregat, Towards advanced aqueous dye removal processes: A short review on the versatile role of activated carbon. *J. Environ. Manage.* 102(2012), 148-164.
- J. Hauser Peter, Advances in treating textile effluent. *Intech.* (2011).
- N. Daneshvar, V. Vatanpour, A. R. Khataee, M. H. Rasoulifard, M. Rastegar, Decolorization of mixture of dyes containing malachite green and orange II by Fenton-like Reagent, *J. Color. Sci. Tech.* 1(2007), 83-89.
- M. Smelcerovic, D. Dordevic, M. Novakovic, M. Mizdracovic, Decolorization of a textile vat dye by adsorption on waste ash. *J. Serb. Chem. Soc.* 75(2010), 855-872.
- H. Gao, S. Zhao, X. Cheng, X. Wang, L. Zheng, Removal of anionic azo dyes from aqueous solution using magnetic polymer multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent. *Chem. Eng. J.* 223(2013), 84-90.
- B. Bina, M. M. Amin, A. Rashidi, H. Pourzamani, Benzen and toluene removal by single wall, multi wall, and hybrid carbon nano tubes from aqueous solutions. *Water Wastewater.* 3(2012), 12-21.
- S. Wang, C. W. Ng, W. Wang, Q. Li, Z. Hao, Synergistic and competitive adsorption of organic dyes on multiwalled carbon nanotubes. *Chem. Eng. J.* 197(2012), 34-40.
- S. Khorramfar, M. Arami, H. Bahrami, Dye oxidation using activated carbon/hydrogen peroxide from textile colored wastewater. *J. Color. Sci. Tech.* 6(2012), 115-124.
- V. P. Santos, M. F. R. Pereira, P. C. C. Faria, J. J. M. Orfao, Decolourisation of dye solutions by oxidation with  $H_2O_2$  in the presence of modified activated carbons. *J. Hazard. Mater.* 162(2009), 736-742.
- N. M. Mahmoudi, Photocatalytic ozonation of dyes using multiwalled carbon nanotube. *J. Molecular Catal. A: Chem.* 366(2013), 254-260.
- M. Khajeh Mehrizi, A. Mahmudi, Decoloration of disperse blue 56 using UV/ $H_2O_2$ /MWCNTs. *Prog. Color Colorants Coat.* 8(2015), 123-133.
- N. K. Amin, Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith. *Desalination.* 223(2008), 152-161.
- A. Bazrafshan, F. Kord mostafapour, M. Rezaei, Survey Efficiency of multi-walled carbon nano tubes for removal of

- reactive Red 198 From aqueous environments. *Toloee Behdasht*. 12(2013), 215-320.
14. W. T. Tasi, C.Y. Chang, C. H. Ing, C. F. Chang, Adsorption of acid dyes from aqueous solution on activated bleaching earth. *J. Colloid Interface Sci.* 275(2004), 72-78.
15. A. Maleki, S. Nasserri, M. Hadi, M. Solaimany Aminabad, Discoloration of aqueous Direct Blue 71 solutions using UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Nano-SiO<sub>2</sub> Process. *J. Environ. Res.* 9(2015), 721-734.
16. N. Hedayati, H. Najafi, M. Khajeh Mehrizi, S. M. Bidoki, Photo-oxidation of disperse dyes wastewaters with various structures by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Process. *J. Text. Sci. Tech.* 3(2012), 167-173.
17. A. Fazilat, Kh. Farizadeh, S. Ahmadi, M. Yazdanshenas, Kh. Khazaei, Kinetic modeling for the removal of Basic Blue 41 dyes from aqueous solutions by coconut fiber nano particle. The 3th National Conf. Text. Cloth. Engin. (2011).
18. R. Babu, B. M. Reddy, F. K. M. Reddy, Removal of cod of reactive dyes by polyaluminium Chloride (Pac). *G. J. Res. Eng.* 10(2010), 76-78.