



حذف جذبی ماده رنگزای کنگو قرمز با نانوکامپوزیت اکسید مس/خاک اره در سیستم ستونی

رضا انصاری^{۱*}، نوشین الوان پور^۲، فریبا استوار^۳

۱- استاد، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان، رشت، ایران، صندوق پستی: ۴۱۶۳۵-۱۹۱۴

۲- کارشناس ارشد شیمی، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان، رشت، ایران، صندوق پستی: ۴۱۶۳۵-۱۹۱۴

۳- دانشجوی دکتری شیمی، کارشناس پژوهشی، پژوهشکده محیط زیست جهاد دانشگاهی، مهندسی محیط زیست، رشت، ایران، صندوق پستی: ۴۱۶۳۵-۳۱۱۴

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۴/۱۳ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۱۱/۵ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۶/۶/۲۰

چکیده

در این پژوهش، ابتدا کامپوزیت نانو ذرات CuO با خاک اره (CuO/SD) به عنوان بستر سلولزی، از طریق رسوب‌دهی شیمیایی تهیه و سپس برای حذف ماده رنگزای کنگو قرمز (CR) به عنوان نمونه‌ای از مواد رنگزای آنیونی استفاده شد. برای تعیین ساختار نانو جاذب تهیه شده، از روش‌هایی نظیر پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. مطالعات جذب در سیستم غیرتعادلی یا ستونی انجام گرفت. برای تعیین کارایی نانوکامپوزیت تهیه شده در سیستم ستونی، تاثیر چندین عامل مانند pH غلظت اولیه، سرعت جریان و عمق بستر (ارتفاع ستون) بر روی جذب مطالعه شد. کاهش pH خوراک اولیه، سبب افزایش حجم نقطه شکست منحنی شده و pH طبیعی محلول ماده رنگزای کنگو قرمز با مقدار ۵ به عنوان pH بهینه انتخاب گردید. با کاهش سرعت جریان و افزایش ارتفاع بستر، به دلیل افزایش زمان تماس و سطح جاذب در دسترس، نقطه شکست منحنی در حجم بیشتر و ظرفیت جذب بالاتر اتفاق می افتد. با کاهش غلظت اولیه ماده رنگزا نیز، حجم نقطه شکست افزایش و ظرفیت جذب آن کاهش یافت. از مدل‌های سینتیکی مختلف نظیر مدل ریاضی توماس، آدامس-بوهارت و BDST برای ارزیابی سیستم جذبی در ستون استفاده شد. تطابق خوب مدل توماس در طراحی ستون نشان می دهد که فرآیند جذب از سینتیک لانگمویر پیروی می کند، جذب صورت گرفته تک لایه بوده و جاذب دارای حداکثر ظرفیت جذب برابر ۲۸٫۴ mg/g می باشد. در خاتمه برای تعیین امکان کاربرد نانوکامپوزیت برای استفاده‌های مکرر، مطالعات واجذب و احیای ستون انجام شد.

واژه‌های کلیدی: نانو کامپوزیت CuO/SD، جذب سطحی، کنگو قرمز، سیستم ستونی.

Adsorption Removal of Congo Red Using Copper Oxide / Sawdust Nanocomposite in Column System

R. Ansari^{1*}, N. Alvanpour¹, F. Ostovar²

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Guilan university, P.O. Box:41635-1914, Rasht, Iran

² Environmental research institute, Academic Center Culture & Research, Environmental Engineering, P.O. Box:41635-3114, Rasht, Iran

Received: 03-07-2016

Accepted: 24-01-2017

Available online: 11-09-2017

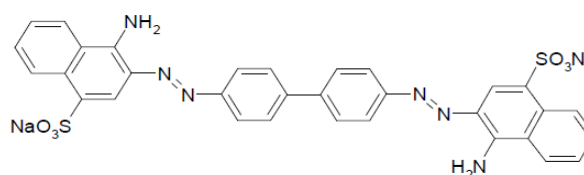
Abstract

In this research, CuO nano-particles composite with sawdust as a cellulose bed (termed as CuO/SD NC) were prepared via chemical precipitation and then were used for removal of Congo red dye as a typical anionic dye (termed as CR) from aqueous solutions. Surface characterisation of the nanomaterial adsorbents was carried out by X-ray Diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) techniques. Adsorption studies were conducted by CuO/SD nanocomposite in a fixed-bed column system. In order to find out removal optimisation conditions in column adsorption experiments, the effects of several parameters, such as pH, initial dye concentration, flow rate, and bed depth on the sorption of Congo red dye were studied. When the feedstock pH reduction, the volume of breakthrough curves increased and Congo red dye natural pH value equal 5 was chosen as the optimal pH. By reducing the solution dye flow rate and increasing adsorbent bed height, due to increased contact time and adsorbent surface available, the breakthrough curves volume increased and higher absorption capacity occurs. Various kinetic models such as Thomas, Adams-Bohart and BDST kinetic model were applied in order to obtain column adsorption performance. Thomas model shows good agreement in the column design that indicates the process follows the Langmuir adsorption kinetics, adsorption process was one layer and the maximum absorption capacity of the adsorbent was obtained 28.4 mg/g. At the end in order to find out the possible frequent use of adsorbent in column system, desorption and regeneration investigation was also studied. J. Color Sci. Tech. 11(2017), 99-111©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: CuO/SD nanocomposite, Adsorption, Congo red, Column system.

۱- مقدمه

مواد رنگزا اولین آلاینده‌های شناخته شده در فاضلاب به شمار می‌آیند. بیشتر از صد هزار نوع ماده رنگزا در جهان وجود دارد، به طوری که 7×10^5 تن از این مواد رنگزا در هر سال توسط صنایع نساجی تولید می‌گردد [۱]. مواد رنگزا به طور وسیع در صنایع مختلف مانند نساجی، کاغذ، رنگ، چرم، لاستیک، پلاستیک، وسایل آرایشی، غذا، دارو و غیره استفاده می‌شود. در بین صنایع نامبرده شده، صنایع نساجی بیشتر از ۶۰٪ مواد رنگزای کل جهان را تولید می‌کنند، به طوری که ۲۰-۱۰ درصد مواد رنگزای تولید شده، طی مراحل رنگرزی وارد محیط زیست شده و باعث آلودگی می‌شود [۲]. کنگو قرمز یک ماده رنگزای دی‌آزو از نوع مواد رنگزای مستقیم است که از دو گروه آزو تشکیل شده و از جفت شدن بنزیدین تترا آزودار شده با سدیم نفتیونات در حضور یک ماده بافر مانند سدیم استات تهیه می‌گردد [۳]. شکل ۱ ساختار شیمیایی این ماده رنگزای آنیونی را نشان می‌دهد.



شکل ۱: ساختار شیمیایی کنگو قرمز [۳].

کنگو قرمز به دلیل تغییر رنگ در محدوده pH ۲,۵-۳,۰ می‌تواند به عنوان شناساگر pH به کار رود [۴]. همچنین به دلیل تمایل زیاد برای اتصال به آمیلوئیدها از سال ۱۸۸۶ به بعد برای رنگ‌آمیزی بافت‌های زیستی به کار برده شده است. این ماده رنگزا به دلیل دارا بودن عامل بنزیدین، می‌تواند باعث ایجاد واکنش‌های حساسیتی و شوک‌های آنافیلاکسی در افرادی باشد که با این ماده رنگزا در تماس هستند. همچنین می‌تواند باعث سرطان و جهش‌های ژنتیکی در موجودات زنده شود [۵]. روش‌های مختلف زیستی، فیزیکی شیمیایی و شیمیایی [۶] برای حذف ماه رنگزا از پساب‌های صنعتی وجود دارد. از جمله این روش‌ها انعقاد و لخته‌سازی [۷]، تجزیه زیستی [۸]، تعویض یونی [۹]، اکسایش شیمیایی [۱۰]، ازن‌زنی [۱۱، ۱۲]، اسمز معکوس [۱۳]، فیلتراسیون غشایی [۱۴]، روش‌های الکتروشیمیایی و جذب [۱۵ و ۱۶] می‌باشد. از میان روش‌های ذکر شده برای حذف مواد رنگزا، فرآیند جذب به دلیل روش به کار گرفته شده ساده‌تر و قیمت مناسب، ترجیح داده می‌شود، همچنین پس از استفاده از فرآیند جذب، فاضلاب ثانویه تولید نمی‌گردد و از این جهت، تاثیرگذاری بالایی داشته و در محدوده وسیع می‌توان از آن استفاده

کرد [۱۷، ۱۸]. جاذب‌های بسیاری شامل ترکیبات طبیعی، پلیمری و یا جاذب‌های سنتزی برای جذب مواد رنگزا استفاده شده است که به عنوان مثال می‌توان به زئولیت، سیلیکاژل، دانه‌های کیتوزان، کربن و رس فعال شده، پوسته برنج اصلاح شده، گل قرمز و غیره اشاره کرد [۱۹-۲۷]. فرآیندهای جداسازی مواد به روش جذب سطحی، در بسیاری از روش‌های تصفیه مکانیکی، شیمیایی و زیستی، دارای اهمیت ویژه‌ای هستند. جذب مواد، مبتنی بر این واقعیت است که ماده آلاینده موجود در محلول‌های آبی، در سطح ماده جاذب تغلیظ می‌شود و سپس می‌توان آن را همراه با ماده جاذب به روش‌هایی مانند صاف کردن، از آب جدا کرد. ماده جاذبی که از آلاینده اشباع شده، را می‌توان با روش‌هایی بازسازی کرده و برای مصرف مجدد آماده ساخت.

در این پژوهش، با هدف حذف آلاینده آلی کنگو قرمز که یکی از مشکلات محیط زیست به شمار می‌رود، نانوکامپوزیت CuO/SD به روش هم‌رسوبی تهیه شد و برای حذف ماده رنگزای آنیونی کنگو قرمز مورد آزمایش قرار گرفت. از آنجایی که خاک اره با توجه به مقالات مورد بررسی قرار گرفته، جاذب مناسبی برای حذف مواد رنگزای آنیونی از قبیل کنگو قرمز نمی‌باشد (خاک اره دارای ظرفیت جذب ۴,۸ mg/g بوده است [۲۸])؛ از نانوذرات اکسید مس جهت تهیه نانوکامپوزیت و افزایش کارایی جاذب سنتزی برای حذف ماده رنگزای آنیونی استفاده شد. در سیستم پیوسته عواملی مانند اثر pH، غلظت اولیه، سرعت جریان و ارتفاع بستر مطالعه شد. همچنین برای بررسی کارایی ستون از مدل‌های دینامیکی آدامس-بوهارت، توماس و BDST استفاده شد. مطالعات واجذب انجام گردید و توانایی بازیافت مجدد جاذب نیز مورد بررسی قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

مواد شیمیایی مورد نیاز شامل: مس (II) سولفات پنج آبه، سدیم هیدروکسید، هیدروکلریدریک اسید و ترکیب رنگی کنگو قرمز از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. خاک اره از یک کارگاه نجاری چوب نراد تهیه شد و با مش ۵۰-۳۵ الک شد. همچنین در تمام آزمایشات از آب دوبار تقطیر استفاده گردید.

۲-۲- محلول‌سازی و اندازه‌گیری ماده رنگزای کنگو قرمز

ابتدا محلول کنگو قرمز با غلظت ۱۰۰۰ mg/l به عنوان محلول مادر تهیه شد. سایر محلول‌های مورد استفاده برای مطالعات جذب با رقیق‌سازی محلول مادر تهیه گردید. برای اندازه‌گیری ماده رنگزای کنگو قرمز از دستگاه طیف‌سنجی در طول موج بیشینه برابر ۴۹۵ nm مقدار جذب استفاده شد.

استفاده شد. ابتدا خاک اره اصلاح نشده به عنوان جاذب در سیستم ستونی مورد بررسی قرار گرفت و بازده جذب ماده رنگزا توسط خاک اره اصلاح نشده در مقایسه با نانوکامپوزیت حاصله، چندان قابل توجه نبود؛ لذا از نانوکامپوزیت مس (II) اکسید /خاک اره در سیستم ستونی استفاده شد و فاکتورهای مهم موثر بر منحنی شکست شامل اثر pH اولیه محلول ورودی (۱۰-۵)، اثر غلظت اولیه ماده رنگزا (سه غلظت ۲۵ mg/l، ۵۰ و ۱۰۰)، سرعت جریان (سه سرعت ۱ ml/min، ۲ و ۵) و اثر ارتفاع بستر (مقدار جاذب) (۵ cm، ۱۰ cm و ۱۵ cm) مورد بررسی قرار گرفتند. محلول خروجی تا زمانی که کاملاً بی‌رنگ بود جمع‌آوری و غلظت آن خوانده شد و در نهایت منحنی شکست به صورت نمودار C_t/C_0 (نسبت غلظت جذب نشده ماده رنگزا به غلظت اولیه آن) بر حسب حجم خروجی محلول ماده رنگزا رسم گردید.

برای محاسبه ظرفیت جذب در سیستم ستونی، مقدار ماده رنگزای جذب شده در سطح جاذب، مقدار ماده رنگزای واجذب شده، درصد واجذب و بازده بازیافت [۳۰] نیز به ترتیب از رابطه‌های ۱ الی ۴ استفاده گردید.

$$q_{b\&C} = \frac{\sum C_0 - C_t V_{eff}}{w} \quad (1)$$

$$\% \text{Desorption} = \frac{m}{m_0} \times 100 \quad (2)$$

$$m_0 = \sum C_0 - C_t V_{eff} \quad (3)$$

$$m = C_d \times V_{elu} \quad (4)$$

که در این رابطه m میلی‌گرم‌های ماده رنگزای واجذب شده پس از شستشو با محلول واجذب کننده یا شوینده، C_d غلظت ماده رنگزای واجذب شده از ستون (mg/L)، V_{elu} حجم محلول شوینده (واجذب کننده) (L)، m_0 میلی‌گرم‌های ماده رنگزای جذب شده توسط جاذب، C_0 غلظت اولیه ماده رنگزای کنگو قرمز (mg/L)، C_t غلظت آلاینده پس از عبور از ستون (mg/L)، V_{eff} حجم نقطه شکست مربوط به محلول رنگینه خروجی از ستون (L) و q_b و q_c نیز به ترتیب ظرفیت جذب در نقطه شکست، ظرفیت جذب کلی ستون (mg/g) است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی

گروه‌های عاملی در جاذب اکسیدمس/خاک اره، یون‌های مس و اکسیژن موجود در نانوکامپوزیت مذکور و با توجه به ساختار ماده رنگزای کنگو قرمز، گروه‌های عاملی ازت که عامل پیوند هیدروژنی

۳-۲- آماده‌سازی نانو کامپوزیت مس (II) اکسید/خاک اره (CuO/SD)

نخست خاک اره (SD تهیه شده از یک کارگاه نجاری)، جهت خارج کردن ذرات گرد و غبار و ناخالصی‌ها با آب مقطر شست و شو داده و پس از آن در خشک‌کن و در دمای 60°C برای مدت ۵ ساعت خشک شد. به منظور دستیابی به یک اصلاح یکنواخت و تکرارپذیر، خاک اره قبل از اصلاح در اندازه ۵۰-۳۵ الی گردید. سپس ۴ g از خاک اره با محلول آبی مس (II) سولفات توام با هم‌زدن روی هم‌زن مغناطیسی تماس داده شد و با استفاده از بورت، ۱۰۰ ml محلول سود ۰.۵ مولار به آرامی و قطره قطره به داخل محلول در حال هم خوردن، اضافه گردید. در این مرحله، رسوب هیدروکسید مس تولید می‌شود. سپس مخلوط تهیه شده به مدت ۲ ساعت در دمای 90°C روی هیتر مجهز به هم‌زن مغناطیسی حرارت داده شد. پس از اینکه ۱۰ دقیقه حرارت دید، رنگ محلول از آبی روشن به قهوه‌ای تیره تغییر کرد که تغییر رنگ نشان‌دهنده تبدیل رسوب مس (II) هیدروکسید به مس (II) اکسید می‌باشد. در مرحله بعد، مخلوط حاصل در دمای اتاق خنک و با استفاده از کاغذ صافی صاف شد. رسوب تولید شده چند بار با آب دو بار تقطیر شده شسته و در مرحله نهایی، جاذب تهیه شده در داخل خشک‌کن با دمای 90°C خشک شد و سپس مورد استفاده قرار گرفت [۲۹].

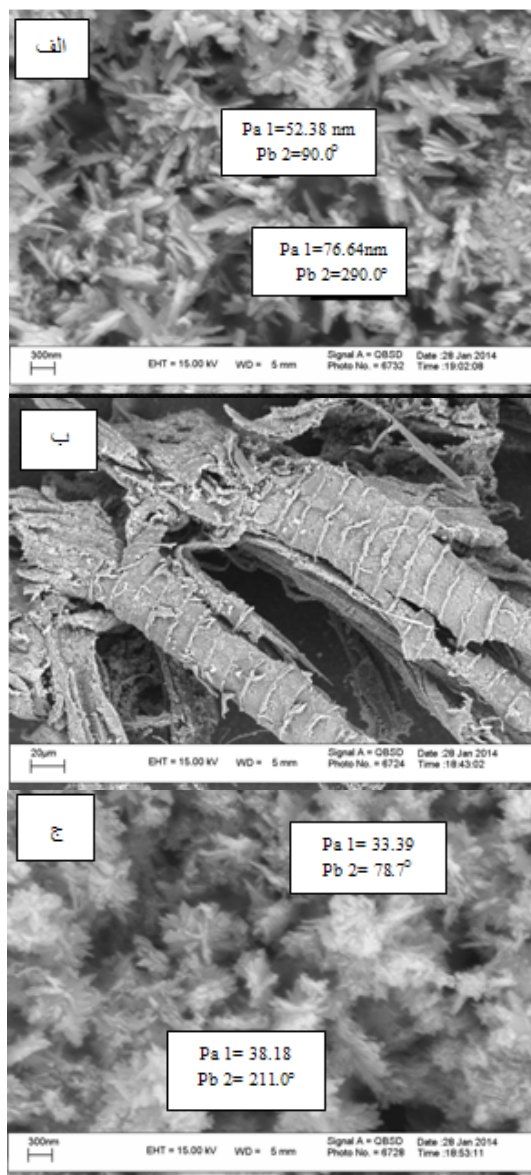
۴-۲- شناسایی نانوکامپوزیت

برای شناسایی نانوکامپوزیت سنتز شده، روش الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) با استفاده از دستگاه Philips PW مدل ۱۸۴۰ مدولتاژ ۴۰ kV، سرعت اسکن $2^\circ/\text{min}$ و زاویه تابش 2θ برابر $70^\circ-0^\circ$ درجه سانتی‌گراد مورد استفاده قرار گرفت. همچنین جهت بررسی ریخت سطحی، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل LEO 1430VP استفاده شد.

۵-۲- مطالعات جذب برای رنگبری کنگو قرمز در سیستم ستونی

ابتدا جهت بررسی بازده حذف ماده رنگزای کنگو قرمز در سیستم ناپیوسته، از نانوذره مس (II) اکسید و خاک اره به صورت جداگانه استفاده شد. نتایج حاصل از سیستم ناپیوسته برای مطالعات ستونی مورد استفاده قرار گرفت. بررسی‌ها نشان داد که خاک اره به تنهایی جاذب مناسبی جهت حذف ماده رنگزای آنیونی کنگو قرمز نمی‌باشد [۲۸]، در نتیجه جهت استفاده از نانوذرات اکسید مس در سیستم ستونی و عدم توانایی کاربرد نانوذرات به تنهایی در ستون، همچنین جت افزایش کارایی خاک اره در حذف ماده رنگزای آنیونی، از خاک اره به عنوان بستری جهت تهیه نانوکامپوزیت اکسید مس / خاک اره استفاده شد. از ستون‌های شیشه‌ای به قطر ۱ cm و ارتفاع ۵۰ cm

پیک‌های شاخص و استاندارد ساختار مونوکلنیک نانو ذرات سنتز شده می باشد (JCPDS 80-1268) و با طیف‌های مرجع، مطابقت خوبی دارد [۳۲]. شکل ۳ مربوط به نانو کامپوزیت مس اکسید/خاک اره (CuO/SD) می باشد. با توجه به شکل، مشخص می‌شود که الگوی XRD نانو کامپوزیت CuO/SD سنتز شده دارای پیک‌های شاخص مربوط به نانو ذرات CuO و خاک اره بوده و ساختار مونوکلنیک نانو ذرات اکسید مس در نانو کامپوزیت CuO/SD به خوبی قابل مشاهده می باشد [۲۸].



شکل ۲: تصاویر SEM (الف) نانو ذرات CuO، (ب) خاک اره و (ج) نانو کامپوزیت CuO/SD (بزرگنمایی ۳۰۰۰ برابر).

هستند؛ می‌باشند. سازوکار جذب را می‌توان امکان تشکیل کمپلکس بین ماده رنگزای دی آزو از طریق ازت در ساختار ماده رنگزای کنگو قرمز با یون‌های مس موجود در نانو کامپوزیت اکسید مس / خاک اره و تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های آمینی در ماده رنگزا و اکسیژن در نانوذرات CuO دانست. جهت بررسی ریخت سطح و تایید سنتز نانو کامپوزیت CuO/SD از آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی و پراش پرتو x استفاده گردید که در ادامه، تفسیر می‌گردد.

۳-۱-۱- بررسی ریخت سطح جاذب با استفاده از تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

ریخت سطح جاذب، با استفاده از تصاویر میکروسکوپ روبشی (SEM) مشخص گردید. تصاویر SEM مربوط به نانو ذرات CuO، خاک اره (SD) و نانو کامپوزیت CuO/SD به ترتیب در شکل ۲ الف - ج نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۲ الف نمایان است؛ نانوذرات مس اکسید به شکل گل بوده و اندازه آنها کمتر از ۱۰۰ نانومتر می‌باشد. ساختار جاذب، نشان دهنده مساحت سطح وسیع برای واکنش با ماده رنگزا و ظرفیت بالا برای به دام انداختن آن است. طبق شکل ۲ الف، میانگین قطر نانو ذرات حاصل بین ۵۲ تا ۷۶ nm می باشد. شکل ۲ ب تصویر SEM خاک اره را نشان می‌دهد که سطح هموار و متخلخل آن قابل مشاهده است. تصاویر SEM شکل ۲ ج، که مربوط به نانو کامپوزیت CuO/SD می باشد؛ نشان‌دهنده این است که مس اکسید به خوبی بر روی خاک اره نشسته است. با توجه به شکل می‌توان فهمید که بعد از قرار گرفتن CuO ناهمواری‌ها و خلل و فرج در سطح خاک اره افزایش یافته که همین امر سبب افزایش سطح موثر جذب ماده رنگزا می‌شود. با توجه به ابعاد نانوذره مس اکسید نشاندهنده روی بستر خاک اره که در ابعاد نانو (۳۳ تا ۳۸ nm) می‌باشد؛ می‌توان دریافت که جاذب سنتز شده به صورت نانو کامپوزیت می‌باشد.

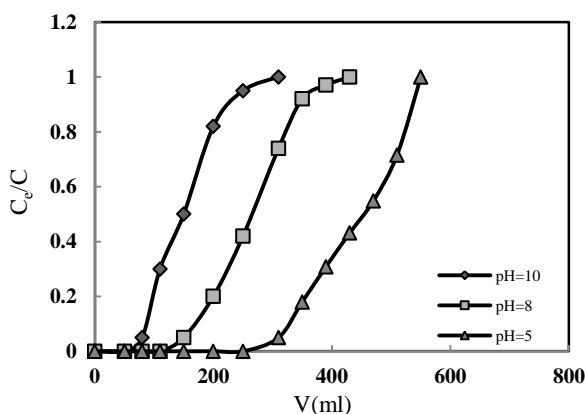
۳-۱-۲- بررسی الگوی پراش پرتو X (XRD) نانوذرات و نانو کامپوزیت سنتز شده

شکل ۳ الف الگوی XRD مربوط به خاک اره می باشد. در خاک اره به علت ساختار سلولزی بی‌شکل، پیک زیادی مشاهده نشد و فقط یک پیک مشخص در ناحیه حدود $2\theta = 23^\circ$ ظاهر شده است که بخوبی با داده‌های مرجع تطابق دارد [۳۱]. در شکل ۳ ب الگوی پراش اشعه X مربوط به نانو ذرات مس (II) اکسید (CuO) که به روش هم‌رسوبی تهیه شده‌اند، نمایش داده شده است. پیک‌های با 2θ برابر $32^\circ, 35^\circ, 38^\circ, 48^\circ, 54^\circ, 58^\circ, 61^\circ, 66^\circ, 68^\circ, 110^\circ, 111^\circ, (200), (202), (020), (202), (113), (220)$ و (311) نشان داده شد و طیف مشاهده شده؛ بیانگر بازتاب براگ از

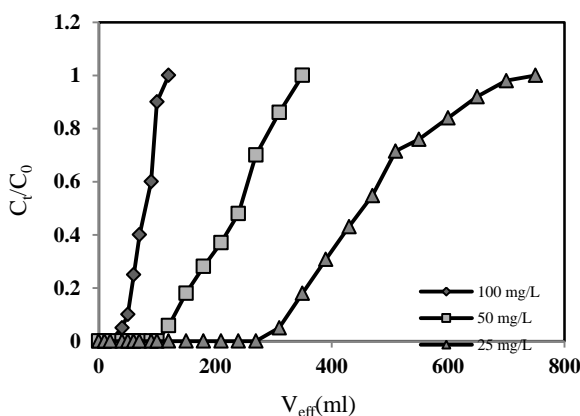
یون‌های هیدروکسید و یون‌های ماده رنگزا که دارای بار منفی می‌باشند، برای نفوذ در سطح جاذب رقابت ایجاد می‌شود، بنابراین میزان جذب ماده رنگزا بسیار کاهش می‌یابد. در نتیجه با توجه به شرایط جاذب که در محیط خیلی اسیدی پایدار نیست، سایر آزمایش‌های مربوط به منحنی شکست در pH بهینه ۵ که در واقع pH طبیعی خود محلول ماده رنگزای کنگو قرمز می‌باشد، انجام شد.

۳-۲-۲- اثر غلظت اولیه ماده رنگزای کنگو قرمز بر منحنی‌های شکست

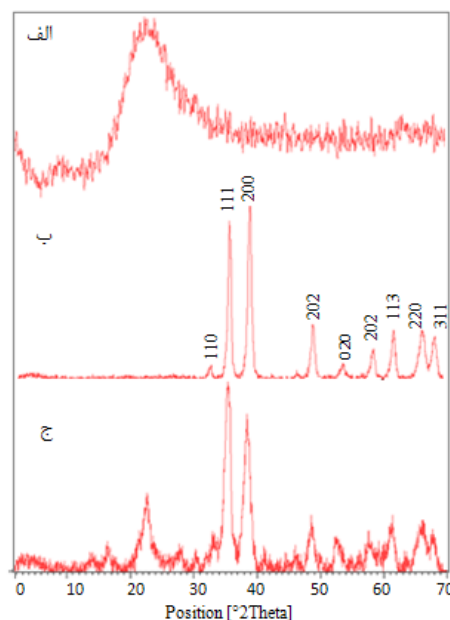
برای بررسی اثر غلظت اولیه کنگو قرمز بر منحنی‌های شکست، محلول‌هایی از کنگو قرمز با غلظت اولیه ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ mg/l در pH ۵ تهیه گردید. سپس با سرعت جریان ۲ ml/min از ستون‌های حاوی ۰.۵ g جاذب نانوکامپوزیت CuO/SD (ارتفاع بستر ۵ cm) عبور داده شد. منحنی‌های شکست حاصل در شکل ۵ نشان داده شده‌اند.



شکل ۴: منحنی شکست اثر pH بر میزان جذب کنگو قرمز توسط نانوکامپوزیت CuO/SD (غلظت اولیه = ۲۵ mg/L، مقدار جاذب = ۰.۵ g، ارتفاع بستر = ۵ cm، سرعت جریان = ۲ ml/min، pH = ۵-۱۰).



شکل ۵: منحنی شکست اثر غلظت اولیه بر میزان جذب کنگو قرمز توسط نانوکامپوزیت CuO/SD (غلظت اولیه = ۲۵ mg/L تا ۱۰۰ mg/L، مقدار جاذب = ۰.۵ g، ارتفاع بستر = ۵ cm، سرعت جریان = ۲ ml/min، pH = ۵).



شکل ۳: الگوی XRD (الف) خاک اره، (ب) نانو ذرات CuO و (ج) نانوکامپوزیت CuO/SD.

۳-۲-۳- بررسی عوامل موثر در میزان جذب کنگو قرمز توسط نانوکامپوزیت CuO/SD در سیستم ستونی و رسم منحنی شکست

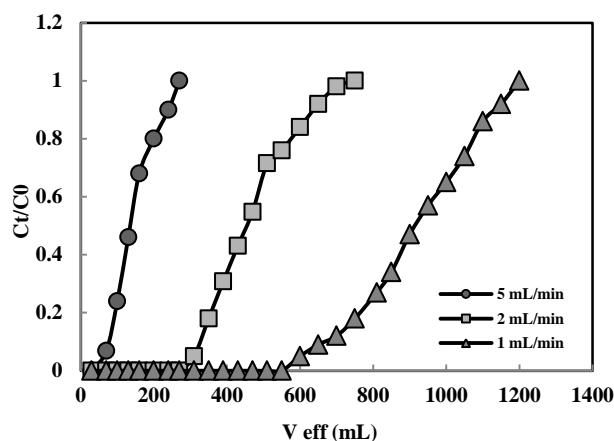
۳-۲-۳-۱- اثر pH بر منحنی شکست

جهت بررسی اثر pH اولیه بر میزان جذب کنگو قرمز در سیستم ستونی، آزمایشات جذب در مقادیر بین pH ۵ تا ۱۰ انجام شد. برای این کار ۰.۵ g از جاذب CuO/SD در ستون‌های شیشه‌ای ریخته شد (ارتفاع بستر ۵ cm). در مرحله بعد، محلولی از کنگو قرمز با غلظت اولیه ۲۵ mg/l و با سرعت جریان ۲ ml/min از داخل ستون با pH های مختلف ۵ تا ۱۰ عبور داده شد. سپس منحنی شکست یعنی منحنی مربوط به نسبت غلظت ماده رنگزای باقی‌مانده (جذب نشده) به غلظت اولیه (C_t/C_0) به صورت تابعی از حجم خروجی (V_{eff}) رسم گردید (شکل ۴).

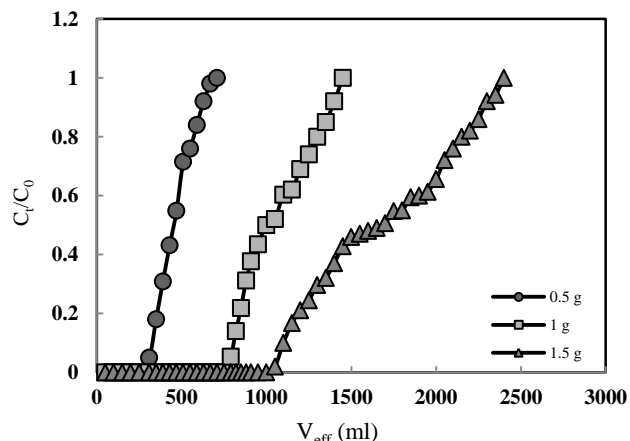
با توجه به نتایج بدست آمده در شکل ۴، هنگامی که pH محلول از ۵ تا ۱۰ افزایش پیدا می‌کند، نقطه شکست منحنی‌ها از راست به چپ جابه‌جا می‌شود. در واقع زمانی که pH محلول‌ها کاهش پیدا می‌یابد؛ کارایی ستون برای جذب کنگو قرمز افزایش پیدا می‌کند. با در نظر گرفتن اینکه CuO در pH های خیلی اسیدی پایدار نیست، در pH های کمتر از ۵، توانایی جاذب مورد بررسی قرار نگرفت. در واقع می‌توان اینگونه توجیه کرد که در pH های پایین‌تر، جاذبه الکترواستاتیک بین رنگینه کنگو قرمز که آنیونی و دارای بار منفی است؛ با سطح جاذب که بخاطر وجود یون‌های H^+ فراوان‌تر در سطح جاذب، به صورت کاتیونی درآمده است، افزایش پیدا می‌کند. ولی در pH های بازی سطح جاذب به خاطر وجود یون‌های هیدروکسید منفی‌تر شده و میزان جذب ماده رنگزا کاهش پیدا می‌یابد [۳۳]. از طرف دیگر در pH های بازی بین

قرمز با غلظت ۲۵ mg/l دارای سرعت جریان ۲ ml/min در pH=۵ از داخل ستون‌ها عبور داده شد. منحنی‌های شکست حاصل و عوامل مربوط به منحنی شکست در شکل ۷ نشان داده شده است.

همان‌طور که نشان داده شد، می‌توان فهمید که حجم نقطه شکست با افزایش ارتفاع بستر افزایش قابل ملاحظه‌ای پیدا می‌کند. زمانی که ارتفاع بستر جذب افزایش پیدا می‌کند، ماده رنگزای کنگو قرمز، مدت زمان بیشتری در تماس با جاذب‌ها قرار می‌گیرد که موجب افزایش کارایی جذب ماده رنگزا در ستون می‌گردد. چون هر چه ارتفاع بستر بیشتر می‌شود غلظت خروجی محلول ماده رنگزا در یک حجم معین کمتر می‌شود. همچنین با افزایش ارتفاع بستر، ظرفیت جذب نیز افزایش پیدا می‌کند که به دلیل افزایش مساحت سطح جاذب (افزایش تعداد مکان‌های جذبی) می‌باشد [۳۶].



شکل ۶: اثر سرعت جریان بر منحنی شکست جذب کنگو قرمز توسط نانوکامپوزیت CuO/SD (غلظت اولیه = ۲۵ mg/l، مقدار جاذب = ۰.۵ g، ارتفاع بستر = ۵ cm)، سرعت جریان = ۱ تا ۵ ml/min، pH = ۵.



شکل ۷: منحنی شکست اثر مقدار جاذب بر میزان جذب کنگو قرمز توسط نانوکامپوزیت CuO/SD (غلظت اولیه = ۲۵ mg/l، مقدار جاذب = ۰.۵ g تا ۱.۵ g، ارتفاع بستر = ۵ تا ۱۵ cm)، سرعت جریان = ۲ ml/min، pH = ۵.

همان‌طور که ملاحظه می‌شود حجم شکست منحنی با افزایش غلظت اولیه ماده رنگزا کاهش می‌یابد. در غلظت‌های اولیه پایین، منحنی شکست خوابیده‌تر شده و شکست منحنی به آهستگی رخ می‌دهد؛ اما با افزایش غلظت اولیه، منحنی‌های شکست با شیب تندی به دست می‌آید. این نتایج نشان‌دهنده آن است که تغییر گرادیان غلظت بر روی سرعت اشباع ستون و نقطه شکست تأثیر می‌گذارد. این امر را بدین صورت می‌توان توجیه نمود که با افزایش غلظت اولیه محلول، مکان‌های جذبی بیشتری اشغال می‌شوند و در واقع فرآیند نفوذ وابسته به غلظت می‌باشد. با افزایش غلظت اولیه، سرعت جذب کنگو قرمز نیز افزایش می‌یابد و موجب افزایش نیروهای بازدارنده انتقال جرم می‌شود [۳۴].

۳-۲-۳- اثر سرعت جریان بر منحنی‌های شکست

عامل سرعت جریان یکی از عوامل بسیار مهم در سیستم‌های ستونی محسوب می‌شود. بنابراین برای بررسی اثر سرعت جریان محلول بر روی میزان جذب ماده رنگزا از محلول با غلظت اولیه ۲۵ mg/l کنگو قرمز در pH بهینه ۵ استفاده گردید و با سرعت جریان‌های ۱ تا ۵ ml/min از بستر حاوی جاذب به میزان ۰.۵ g، (ارتفاع ۵ cm) عبور داده شد. منحنی‌های شکست حاصل در شکل ۶ آورده شده است.

با توجه به نتایج ارائه شده در شکل ۶، می‌توان دریافت که شکست منحنی با افزایش سرعت جریان سریع‌تر اتفاق می‌افتد و در واقع نقطه شکست منحنی با کاهش سرعت جریان در حجم‌های بالاتری از محلول ماده رنگزا ظاهر می‌شود. بنابراین ظرفیت جذب جاذب برای جذب ماده رنگزای کنگو قرمز افزایش پیدا می‌کند. در واقع زمانی که سرعت جریان کنگو قرمز کاهش پیدا می‌کند، زمان بیشتری برای تماس با مکان‌های فعال جاذب دارد. بنابراین بیشتر می‌تواند در سطح جاذب جذب شود. کاهش ظرفیت جذب جاذب با افزایش سرعت جریان و فرآیند انتقال جرم قابل توجیه است. در سرعت جریان‌های بالاتر محلول ماده رنگزای کنگو قرمز، سرعت انتقال جرم افزایش می‌یابد و به دنبال آن مولکول‌های ماده رنگزا بیشتری در تماس با واحد ارتفاع بستر (یا ناحیه انتقال جرم) قرار می‌گیرند که این موجب اشباع سریع‌تر ستون و کاهش ظرفیت جذب می‌گردد [۳۵].

۳-۲-۴- اثر ارتفاع بستر جاذب (مقدار جاذب) روی منحنی‌های شکست

روشن است که مقدار جذب ماده رنگزا بر روی جاذب، تا حد خیلی زیادی به مقدار جاذبی که داخل ستون قرار دارد، بستگی دارد. برای بررسی اثر ارتفاع بستر بر روی جذب کنگو قرمز ۰.۵، ۱، و ۱.۵ g نانوکامپوزیت CuO/SD داخل ستون‌ها ریخته شد که به ترتیب ارتفاع بستر ۵، ۱۰ و ۱۵ cm به دست آمد. سپس محلول ماده رنگزای کنگو

شرایط مختلف رسم می‌گردد، مقادیر مربوط به N_0 و K_{AB} به همراه ضرایب همبستگی برای جاذب CuO/SD در جدول ۱ و نمودارهای مربوط به سه مقدار متفاوت جاذب در شکل ۸ آورده شده است.

با توجه به داده‌های جدول ۱، میزان ظرفیت جذب جاذب به ترتیب با افزایش غلظت ماده رنگزای کنگو قرمز و کاهش سرعت جریان ورودی، کاهش می‌یابد؛ در حالی که با افزایش ارتفاع بستر، غلظت بیشتری از ماده رنگزا روی جاذب نشسته و ظرفیت افزایش می‌یابد. همچنین با توجه به نتایج، مشخص است که جاذب مذکور دارای مقادیر N_0 بالایی است و نشان‌دهنده توانایی بالای آن در حذف کنگو قرمز از محلول‌های آبی می‌باشد. بیشترین مقدار N_0 مربوط به ارتفاع بستر ۱۵ cm (۱،۵ g) می‌باشد و همچنین کمترین مقدار K_{AB} برای این جاذب نیز در همان ارتفاع بستر ذکر شده به دست آمد. داده‌های جدول فوق نشان می‌دهند که در کل با افزایش مقدار K_{AB} مقدار N_0 کاهش می‌یابد. از سوی دیگر مقدار K_{AB} با افزایش سرعت جریان و کاهش ارتفاع بستر افزایش می‌یابد که منجر به کاهش کارایی ستون می‌گردد. در صورتی که در غلظت‌های اولیه مختلف روند منظمی در عوامل مؤثر رابطه آدامس-بوهارت مشاهده نمی‌شود [۳۸].

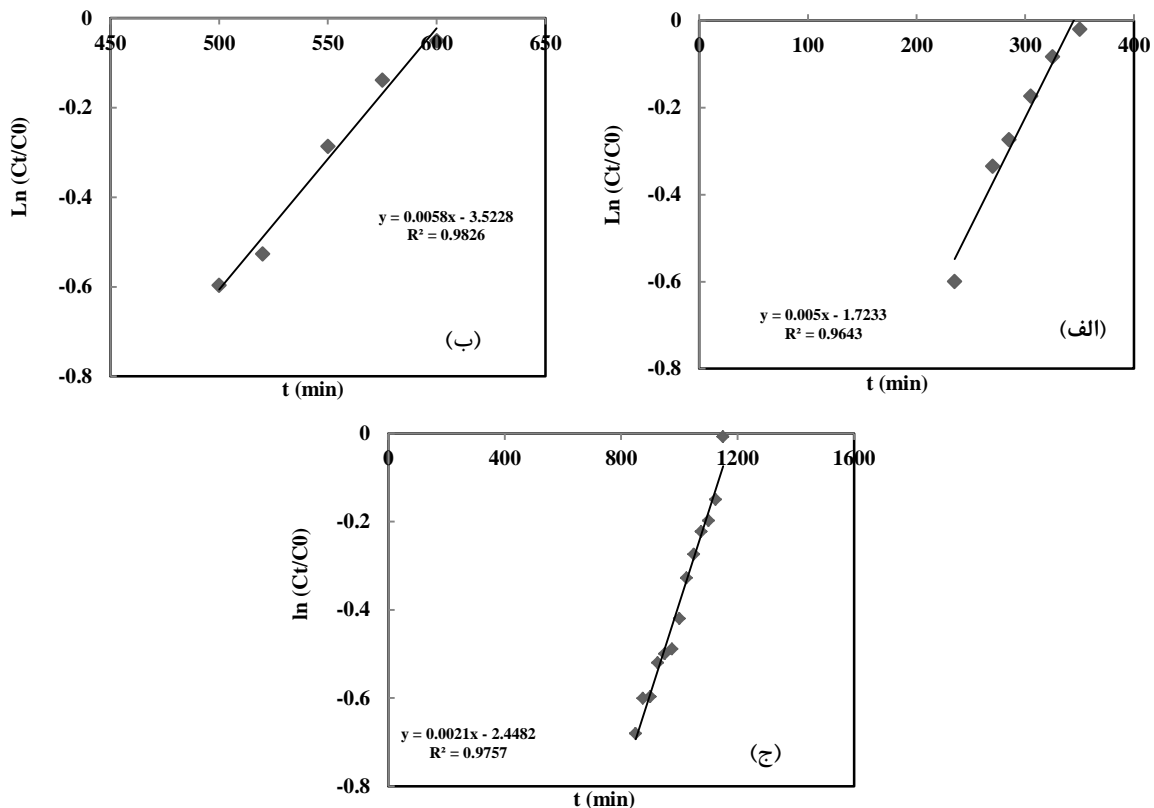
۳-۳- بررسی مدل‌های دینامیکی جذب کنگو قرمز توسط نانوکامپوزیت مس (II) اکسید/خاک اره (CuO/SD) در سیستم ستونی

۳-۳-۱- مدل آدامس - بوهارت

از مدل جذبی آدامس-بوهارت که برای توصیف قسمت‌های اولیه منحنی شکست به کار می‌رود. برای محاسبه عوامل مربوطه یعنی ثابت سینتیکی (K_{AB}) و ظرفیت حجمی جذب (N_0) استفاده شد [۳۷]. شکل خطی رابطه آدامس-بوهارت به صورت رابطه ۵ می‌باشد.

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = K_{AB} C_0 t - K_{AB} N_0 \frac{Z}{F} \quad (5)$$

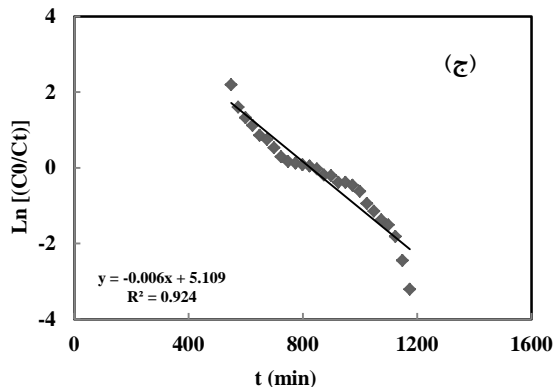
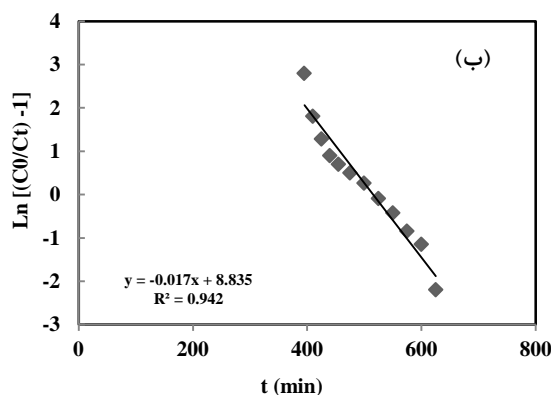
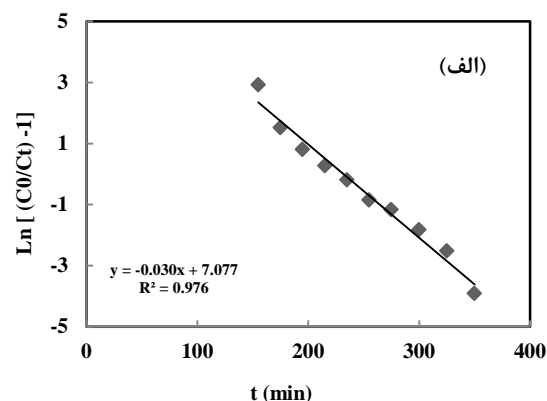
که در این رابطه C_t و C_0 به ترتیب غلظت اولیه و غلظت محلول خروجی (mg/l)، K_{AB} ثابت سینتیکی (l/mg.min)، t زمان (s)، F سرعت جریان خطی (cm/min) که از تقسیم سرعت جریان بر مقطع عرضی ستون به دست می‌آید، Z ارتفاع بستر ستون (cm) و N_0 غلظت اشباعی یا بیشینه ظرفیت جذب حجمی بستر (mg/l) می‌باشد. با استفاده از معادله فوق، منحنی خطی $\ln(C_t/C_0)$ در برابر زمان (t) در نسبت غلظتی بالاتر از ۰،۵، $(C_t/C_0 > 0,5)$ یا ۵۰٪ اشباع‌شدگی در



شکل ۸: منحنی‌های مربوط به مدل آدامس بوهارت برای جذب کنگو قرمز توسط CuO/SD (غلظت اولیه ۲۵ mg/l، در مقدار جاذب‌های: (الف) ۰،۵۰ g (ب) ۱ g (ج) ۱،۵ g) به ترتیب ۵، ۱۰ و ۱۵ cm، سرعت جریان ۲ ml/min، pH=۵.

جدول ۱: عوامل مؤثر در مدل آدامس-بوهارت در شرایط مختلف برای CuO/SD.

C ₀ (mg/L)	Z (cm)	v (mL/min)	K _{AB} (L/mg.min) / 10 ⁻⁵	N ₀ (mg/L) / 10 ³	R ²
۲۵	۵	۲	۲۰	۳,۴۴	۰,۹۶۴
۵۰	۵	۲	۳۲	۳,۱۹	۰,۹۶۵
۱۰۰	۵	۲	۳۱	۲,۴۳	۰,۹۵۲
۲۵	۱۰	۲	۲۰	۳,۵۲	۰,۹۸۲
۲۵	۱۵	۲	۸	۴,۰۸	۰,۹۷۵
۲۵	۵	۱	۲۰	۲,۹۵	۰,۹۹۳
۲۵	۵	۵	۴۴	۳,۰۸	۰,۹۶۵



شکل ۹: منحنی‌های مربوط به مدل توماس برای جذب کنگو قرمز توسط CuO/SD غلظت اولیه ۲۵ mg/l، در مقدار جاذب های: (الف) ۰,۵ g، (ب) ۱ g (ج) ۱,۵ g به ترتیب ۵، ۱۰ و ۱۵ cm، سرعت جریان ۲ ml/min، pH= ۵

۳-۲-۳- مدل توماس

مدل توماس یکی از عمومی‌ترین مدل‌هاست و بطور گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد. فرض‌های اساسی مدل توماس عبارتند از [۲۳]:
 ۱. پراکندگی محوری و شعاعی در ستون با بستر ثابت ناچیز در نظر گرفته می‌شود.

۲. جذب سطحی با سینتیک شبه مرتبه دوم و در حالت تعادل با ایزوترم لانگمویر توصیف می‌شود.

۳. کسر خالی ستون ثابت است.

۴. خواص فیزیکی جاذب (فاز جامد) و فاز مایع ثابت است.

۵. فرآیند در شرایط هم‌دما و هم‌فشار قرار دارد.

۶. نفوذ بین مولکولی و مقاومت خارجی در طول فرآیند انتقال جرم ناچیز در نظر گرفته می‌شود.

شکل خطی رابطه توماس را می‌توان به صورت رابطه ۶ در نظر گرفت.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{K_{Th}q_0w}{v} - K_{Th}C_0t \quad (6)$$

در این رابطه ثابت سرعت توماس K_{Th} (mL/min.mg)، q_0 بیشینه مقدار فاز جامد حل‌شونده (mg/g)، w مقدار جاذب (g) و v سرعت جریان (ml/min) می‌باشد. داده‌های جاذب ماده رنگزای کنگو قرمز توسط نانو کامپوزیت CuO/SD در سیستم ستونی با مدل توماس تطبیق داده شد و مقادیر ثابت‌های این معادله K_{Th} ثابت سرعت ستونی و q_0 ظرفیت جاذب در شرایط مختلف مختلف به دست آمد که در جدول ۲ ارائه گردیده است و همچنین نتایج به دست آمده مربوط به سه ارتفاع بستر متفاوت، در شکل ۹ نشان داده شده است.

با توجه به این جدول مشاهده می‌شود که ظرفیت جذب با افزایش ارتفاع بستر، کاهش سرعت جریان و غلظت اولیه، افزایش می‌یابد. بیشترین ظرفیت جذب، زمانی که ارتفاع ستون ۱۵ cm (۱,۵ گرم) می‌باشد، مشاهده شد. در این حالت، مقدار ظرفیت جاذب ۲۸,۳۸ mg/g می‌باشد. تطابق خوب مدل توماس در طراحی ستون نشان می‌دهد که فرآیند جذب از سینتیک لانگمویر پیروی می‌کند و جذب صورت گرفته تک‌لایه می‌باشد [۳۹، ۴۰]. ظرفیت جذب حجمی جاذب استفاده شده در این پژوهش با عملکرد جاذب‌های مختلف در حذف ماده رنگزای کنگو قرمز مقایسه و در جدول ۳ آورده شده است.

جدول ۲: مقادیر عوامل مؤثر مدل توماس در شرایط مختلف برای CuO/SD.

C ₀ (mg/l)	Z (cm)	v (ml/min)	K _{Th} (l/ mg min) / 10 ⁻⁴	q ₀ (mg/g)	q _{e(exp)} (mg/g)	R ²
۲۵	۵	۲	۱۲	۲۳,۵۹	۲۱,۰۱	۰,۹۷۶
۵۰	۵	۲	۸,۸	۲۲,۵۱	۲۰,۱۹	۰,۹۷۸
۱۰۰	۵	۲	۱۶,۷	۱۴,۷۵	۱۳,۰۷	۰,۹۶۶
۲۵	۱۰	۲	۶,۸	۲۵,۹۸	۲۳,۶۱	۰,۹۴۲
۲۵	۱۵	۲	۲,۴	۲۸,۳۸	۲۵,۰۹	۰,۹۲۴
۲۵	۵	۱	۷,۲	۲۳,۷۳	۲۳,۳۱	۰,۹۹۲
۲۵	۵	۵	۲۲	۲۰,۱۱	۱۹,۳۶	۰,۹۵۱

جدول ۳: مقایسه ظرفیت جذب بیشینه جاذب‌های مختلف در جذب ماده رنگزای کنگو قرمز.

مرجع	ظرفیت جذب (mg/g)	نام جاذب
[۴۱]	۴,۰۵	گل قرمز
[۵]	۱۱,۸۸	خاکستر باگاس
[۴۲]	۲۲,۴۴	ضایعات پوست پرتقال
[۴۳]	۱۶,۱۰	نانو کره‌های توخالی Zn-Fe ₂ O ₄
[۴۴]	۴۱,۹۹	نانوذرات MnFe ₂ O ₄
[۴۵]	۲۲,۷۳	سیوس گندم
[۴۶]	۲۳,۰۸	کربن فعال تهیه شده از هسته زردآلو
[۴۷]	۱۹,۲۳	AC-PG
[۴۸]	۱۱,۹۷	ساقه گیاه آناناس
[۴۷]	۱۰,۰۰	کربن فعال تهیه شده از انار
[۴۹]	۳۴,۵۹	ریشه Cattail
پژوهش حاضر	۲۸,۳۸	نانوکامپوزیت اکسید مس/ خاک اره

$$t = \frac{N_0}{C_0 F} Z - \frac{1}{K_a C_0} \ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) \quad (7)$$

از رسم منحنی t در برابر ارتفاع بستر (Z) در نسبت‌های C_t/C₀ مختلف خط راستی به دست می‌آید که مقادیر N₀ (ظرفیت جذب حجمی) و K_a (ثابت سرعت) به ترتیب از روی شیب و عرض از مبدأ به دست می‌آیند.

شکل ساده شده مدل BDST به صورت رابطه ۸ نوشته می‌شود.

$$t = aZ - b \quad (8)$$

که در آن:

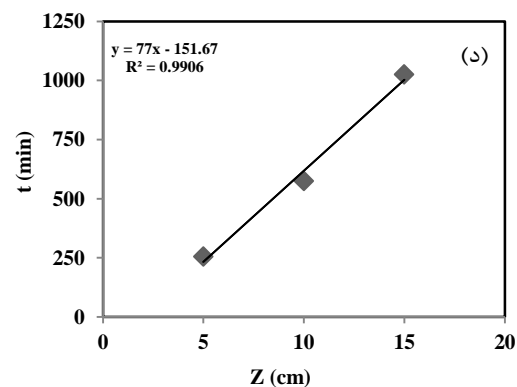
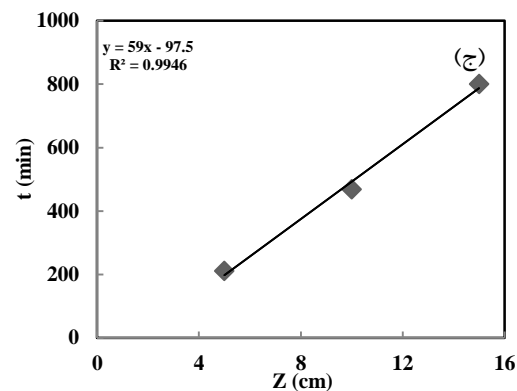
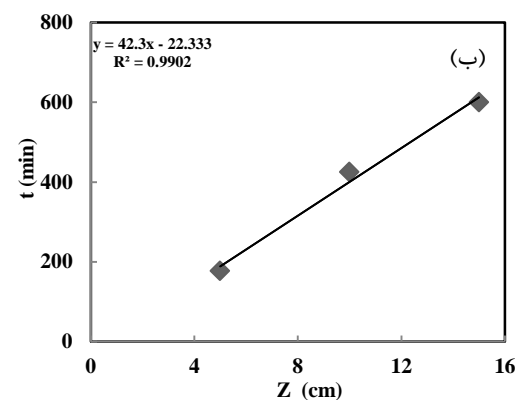
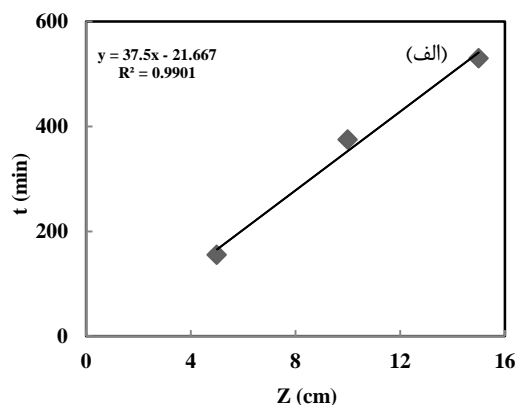
$$b = \frac{1}{K_a C_0} \ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) \text{ و } a = \frac{N_0}{C_0 F} \quad (9)$$

۳-۳-۳-۳ مدل BDST

مدل BDST شکل دیگری از رابطه آدامس- بوهارت می‌باشد که براساس اندازه‌گیری ظرفیت بستر در مقادیر مختلف شکست منحنی استوار می‌باشد. تئوری BDST در اصل برای حذف گاز کلر به وسیله ستونی از زغال چوب ارائه گردید [۵۰]. اما بعدها برای توصیف کمی بسیاری از سیستم‌های جذبی ماده رنگزا - جاذب به کار برده شد که نتایج موفقیت‌آمیزی در پی داشت [۵۱]. این مدل ساده، مقاومت انتقال جرم و مقاومت فیلم خارجی را در نظر نمی‌گیرد و فرض می‌کند که جذب شونده به طور مستقیم در سطح جاذب جذب می‌شود. براین اساس، مدل BDST اطلاعات مفیدی برای تغییرات عوامل سیستم فراهم می‌کند [۵۲].

شکل اصلاح شده رابطه آدامس- بوهارت که به رابطه BDST

منجر می‌شود به صورت رابطه ۷ می‌باشد [۵۳].



شکل ۱۰: منحنی‌های مربوط به مدل BDST برای جذب کنگو قرمز توسط CuO/SD در C_i/C_0 های (الف) ۰,۰۵، (ب) ۰,۰۲، (پ) ۰,۰۴ و (ج) ۰,۰۷، (غلظت اولیه ۲۵ mg/l، مقدار جاذب ۰,۰۵ و ۱ g) به ترتیب ۵، ۱۰ و ۱۵ cm، سرعت جریان ۲ ml/min، pH=۵.

در نتیجه منحنی خطی t (زمان) در برابر Z (ارتفاع بستر) بر اساس معادله بیان شده، در مقادیر C_i/C_0 برابر ۰,۰۵، ۰,۰۲، ۰,۰۴ و ۰,۰۷ به دست آمد که در شکل ۱۰ نشان داده شده است. مقادیر شیب و عرض از مبدأ و ثابت‌های مربوط به این مدل (N_0 و K_a) به همراه مقادیر ضرایب همبستگی برای جاذب بکار رفته، در جدول ۴ نشان داده شده است.

جدول ۴: مقادیر ضرایب محاسبه شده مدل BDST برای جذب کنگو قرمز توسط CuO/SD.

C_i/C_0	a (min/cm)	b (min)	K_a (1/mg min) 10^{-5}	N_0 (mg/L)	R^2
۰,۰۵	۳۷,۵	۲۱,۶۶	۴۵۳	۲۳۸۱,۲۵	۰,۹۹۰
۰,۰۲	۴۲,۳	۲۲,۳۳	۲۷۴	۲۶۸۶,۰۵	۰,۹۹۰
۰,۰۴	۵۹	۹۷,۵	۱,۶۶	۳۷۶۶,۵۰	۰,۹۹۴
۰,۰۷	۷۷	۱۵۱,۶	۰,۰۰	۴۸۸۹,۵۲	۰,۹۹۰

همان‌طور که مشاهده می‌گردد با افزایش نسبت C_i/C_0 ، ثابت سرعت K_a کاهش می‌یابد و در نهایت به صفر می‌رسد، در حالی که شیب منحنی (a) و متعاقب آن ظرفیت جذب بستر در واحد حجم بستر (N_0) افزایش پیدا می‌کند. ظرفیت جذب بالا، نشان‌دهنده توانایی جاذب در جذب ماده رنگزای کنگو قرمز می‌باشد. همچنین مقادیر بالای R^2 (>۰,۹۹۴) تطابق خوب داده‌های جذبی را با مدل سینتیکی BDST نشان می‌دهد. این مدل تأییدی بر توانایی بالای جاذب در جذب ماده رنگزای کنگو قرمز و امکان استفاده از جاذب CuO/SD در سیستم‌های ستونی می‌باشد. پارامترهای حاصل از مدل BDST، ظرفیت جذب بالای جاذب بکار رفته در این تحقیق را بیشتر تأیید می‌کند [۵۴].

۳-۴- مطالعات واجذب و بازیابی ستون

جهت بررسی امکان واجذب کنگو قرمز و استفاده مجدد از ستون حاوی جاذب، ابتدا ستون، توسط ماده رنگزا در شرایط بهینه با عمق بستر و جاذب ۰,۰۵، گرم، سرعت جریان ۲ ml/min و غلظت محلول ماده رنگزا کنگو قرمز ۲۵ mg/l در pH برابر ۵ اشباع گردید و سپس جهت اطمینان از عدم وجود کنگو قرمز جذب نشده در محلول خروجی ستون ابتدا با آب مقطر شسته شد. سپس در تماس با محلول‌های مختلف جهت بررسی میزان واجذب قرار گرفت [۵۶] ۵۵. نتایج واجذب در جدول ۵ خلاصه شده است.

از داده‌های جدول ۶ مشخص است که جاذب، کارایی بالایی خود را بعد از سه چرخه جذب-وا جذب حفظ کرده و مقادیر بالایی راندمان بازیافت، تأیید کننده این موضوع است. البته کاهش اندکی در حجم نقطه شکست و ظرفیت جذب ستون بعد از هر بار وا جذب مشاهده می‌شود که ممکن است به علت کمتر شدن مکان‌های جذبی به دلیل حضور ماده رنگزای وا جذب نشده از چرخه قبل و یا تخریب این مکان‌ها بعد از وا جذب باشد.

۴- نتیجه گیری

هدف از این پژوهش، معرفی جاذب جدید نانو کامپوزیت مس (II) اکسید/خاک اره (CuO/SD) برای حذف ماده رنگزای کنگو قرمز بود و از سیستم با جریان پیوسته (ستونی) استفاده شد. عوامل مهم در این سیستم مانند اثر pH، غلظت اولیه ماده رنگزا، اثر سرعت جریان و اثر ارتفاع بستر مورد مطالعه قرار گرفت. بررسی مدل‌های سیستم ستونی نشان داد که نانوکامپوزیت CuO/SD، دارای ظرفیت جذب بسیار خوبی ($q = 28.4 \text{ mg/g}$) بوده؛ به طوری که ستون حاوی جاذب، حجم شکستی برابر با ۱۰۵۰ ml در غلظت ۲۵ mg/l از خود نشان داد. افزایش pH باعث شد که منحنی‌های شکست از راست به چپ منتقل شود (کاهش کارایی). همچنین با کاهش غلظت اولیه و سرعت جریان و افزایش ارتفاع بستر، حجم نقطه شکست افزایش یافت. سه مدل مهم دینامیکی با نام‌های مدل آدامس-بوهارت، توماس و BDST برای بررسی منحنی‌های شکست، به کار گرفته شدند که نتایج به دست آمده از این مدل‌ها، کارایی بالایی جاذب را نشان داد. بررسی مدل‌های دینامیکی نشان بیانگر این بود که فرآیند جذب از مدل توماس تبعیت کرده، جذب بصورت تک‌لایه بوده و از مدل لانگمویر پیروی می‌کند. برای انجام وا جذب از محلول‌های شیمیایی مختلف استفاده شد و نتایج نشان داد که محلول سدیم هیدروکسید با غلظت ۰.۰۱ مولار بخوبی می‌تواند ماده رنگزای کنگو قرمز را وا جذب کند. همچنین استفاده مجدد از ستون‌های وا جذب شده نشان داد که جاذب نانوکامپوزیت CuO/SD توانایی بالایی در بازیافت و استفاده مجدد داشته و بطور موثری می‌تواند برای حذف ماده رنگزای آنیونی کنگو قرمز از پساب‌های صنایع نساجی بکار گرفته شود.

تقدیر و تشکر

مولفین از معاونت محترم پژوهشی دانشکده و دانشگاه بخاطر حمایت مالی جهت انجام پروژه، تشکر و قدردانی می‌کنند.

جدول ۵: میزان وا جذب کنگو قرمز از ستون حاوی CuO/SD حاوی ماده رنگزا توسط محلول‌های مختلف.

محلول‌های وا جذب کننده	آب مقطر		
	NaOH (0/01M)	HCl (0/01M)	NaCl (0/01M)
% وا جذب	۹۹ <	۲،۰	۲۴،۵

همان‌گونه که مشاهده می‌شود، NaOH بیشترین درصد وا جذب را برای جاذب نشان می‌دهد. محیط بازی سبب می‌شود که سطح جاذب بار منفی پیدا کرده و این امر موجب برهم‌کنش دافعه‌ای بین مولکول‌های ماده رنگزا که دارای بار منفی هستند، با سطح جاذب می‌شود و موجب می‌گردد؛ ماده رنگزای جذب شده، وا جذب شود. به طوری که ۲۵ ml از محلول NaOH با غلظت ۰.۰۱ مولار قادر است بیش از ۹۹٪ ماده رنگزای جذب شده را وا جذب نماید. به دلیل بالاتر بودن درصد وا جذب توسط NaOH و صرفه اقتصادی بیشتر آن، مطالعات بازیابی ستون با استفاده از این محلول صورت گرفت [۳۵]. بعد از هر بار وا جذب ماده رنگزای جذب شده، ستون حاوی جاذب به مقدار ۰.۵ g، ابتدا با آب مقطر شسته شد و سپس مجدداً محلول ۲۵ mg/l کنگو قرمز با همان سرعت ۲ ml/min در pH=۵ از آن عبور داده شد. مطالعات بازیابی ستون برای سه چرخه جذب-وا جذب در شرایط مشابه انجام گرفت که نتایج حاصل در جدول ۶ نشان داده شده است. در این جدول در هر چرخه استفاده از جاذب برای حذف ماده رنگزای کنگو قرمز، مقدار حجم نقطه شکست منحنی (V_b)، میزان بازیابی جاذب (Regeneration) و راندمان بازیافت (RE) برای استفاده مجدد بیان شده است.

جدول ۶: عوامل مربوط به چرخه‌های جذب-وا جذب برای کنگو قرمز توسط CuO/SD.

چرخه	$q_c \text{ exp}$ (mg/g)	V_b (mL)	% Regeneration	RE (%)
۱	۲۱،۱	۳۱۰	۹۹،۵۲	—
۲	۱۹،۸۰	۲۹۰	۹۷،۸۰	۹۸،۲۷
۳	۱۹،۱۲	۲۷۵	۹۷،۰۲	۹۷،۴۸

۵- مراجع

1. A. Abbas, S. Murtaza, M. Munir, T. Zahid, N. Abbas, Removal of Congo Red Aqueous solution with Raphanus sativus Peels and Activated Carbon: A Comparative study. *Agric. Environ.* 10 (2011), 802-809.
2. V. S. Kaushal, Removal of Congo red dye from aqueous solution by seed pods. *Int. J. Chem. Tech. Res.* 4 (2012), 1038-1043.
3. G. K. Nagda, V. S. Ghole, Biosorption of Congo Red by Hydrogen Peroxide treated tendu Wast. *Environ. Health. Sci. Eng.* 6 (2009), 195-200.
4. [http://www.Wikipedia.org/Wiki/Congo red.](http://www.Wikipedia.org/Wiki/Congo%20red)
5. I. D. Mall, V. C. Srivastava, N. K. Agarwal, I. M. Mishra, Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: Kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Chemospher.* 61 (2005), 492-501.
۶. دکتر نظام الدین دانشور، شیمی تصفیه آب و پساب های صنعتی، انتشارات عمیدی، دانشگاه زنجان، ۱۳۸۸.
7. H. Patel, R. T. Vashi. Removal of Congo Red dye from its aqueous solution using natural coagulants. *J. Saudi Chem. Soc.* 16 (2012), 131-136.
8. X. Ning, Ch. Yang, Y. Wang, Z. Yang, J. Wang, R. Li. Decolorization and biodegradation of the azo dye Congo red by an isolated *Acinetobacter baumannii* YNWH 226. *Biotechnol. Bioproc. Eng.* 19 (2014), 687-695.
9. M. Imran-Khan, Sh. Akhtar, Sh. Zafar, A. Shaheen, M. A. Khan, R. Luque and A. ur Rehman. Removal of Congo Red from Aqueous Solution by Anion Exchange Membrane (EBTAC): Adsorp. Kinetic Themo. *Mater.* 8 (2015), 4147-4161.
10. A. R. Amrin. Photocatalytic oxidation of congo red dye by using $\text{Co}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ as a Photocatalyst. *Mesop. Environ. J.* 2 (2016), 66-74.
11. T. Tapalad, A. Neramittagapong, S. Neramittagapong, M. Boonmee, Degradation of Congo Red Dye by Ozonation. *J. Sci.* 35 (2008), 63-68.
12. P. Gharbani, S. M. Tabatabaie, A. Mehrizad, Removal of Congo red from textile wastewater by ozonation. *Int. J. Environ. Sci. Tech.* 5 (2008), 495-500.
13. R. Somasekhara, K. L. Sivarama, R. A. Varada. The use of an agricultural waste material, Jujuba seeds for the removal of anionic dye (Congo red) from aqueous medium. *J. Hazard. Mater.* 203 (2012), 118-127.
14. C. A. Buckley. Membrane technology for treatment of dye house effluents. *Water Sci. Technol.* 25 (1992), 203-209.
15. O. S. Ayanda, O. Adeyi, B. Durojaiye, O. Olafisoye. Adsorption Kinetics and Intraparticulate Diffusivities of Congo Red onto Kola Nut Pod Carbon. *Pol. J. Environ. Stud.* 5 (2012), 1147-1152.
16. X. S. Wang, J. P. Chen. Removal of the azo dye congo red from aqueous solutions by the marine alga *Porphyra yezoensis* Ueda. *Clean-Soil, Air, Water.* 37 (2009), 793-798.
17. C. Yun Chen, J. Chao Chang, A. Hwang Chen, Competitive biosorption of azo dyes from aqueous solution on the template crosslinked-chitosan nanoparticles. *J. Hazard. Mater.* 185 (2011), 430-441.
18. D. Zvezdova, S. Georgieva, Kinetic and equilibrium studies on the removal of Congo red from aqueous solution by biosorption on crosslinked chitosan- ECH nanoparticles. НАУЧНИ ТРУДОВЕ НА РУСЕНСКИЯ УНИВЕРСИТЕТ. 10 (2013), 72-77.
19. G. Akkaya, F. Güzel. Application of Some Domestic Wastes as New Low-Cost Biosorbents for Removal of Methylene Blue: Kinetic and Equilibrium Studies. *Chem. Eng. Commun.* 201 (2014), 557-578.
20. V. K. Gupta, A.I. Suhas, V.K. Saini,. Removal of Rhodamine B, Fast green, Methylene blue from wastewater using red mud, an aluminium industry waste. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004), 1740-1747.
21. V. K. Gupta, A. Mittal, V. Gajbe, J. Mittal. Removal and recovery of hazardous azo dye Acid Orange 7 through adsorption over waste materials: bottom ash and de-oiled soya. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006), 1446-1453.
22. F. Ferrero. Dye removal by low cost adsorbents: hazelnut shells in comparison with wood sawdust. *J. Hazard. Mater.* 142 (2007), 144-152.
23. D. Shasha, M. Mupa, N. Muzarabani, L. Gwatidzo, C. Machingauta. Removal of Congo red from aqueous synthetic solutions using silica gel immobilized chlorophyta *Hydrodictyon africanum*. *J. Environ. Sci. Technol.* 8 (2015), 83-90.
24. L. S. Oliveira, A. S. Franca, T. M. Alves, S. D. F. Rocha. Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters. *J. Hazard. Mater.* 155 (2008), 507-512.
25. L. Wang, A. Q. Wang. Removal of Congo red from aqueous solution using a chitosan/organo montmorillonite nanocomposite. *J. Chem. Technol. Biotech.* 82 (2007), 711-720.
26. F. Güzel, H. Saygılı, G.Akkaya Saygılı, F. Koyuncu. Elimination of anionic dye by using nanoporous carbon prepared from an industrial biowaste. *J. Mol. Liq.* 194 (2014), 130-140.
27. F. Ahmad, W. M. A. W. Daud, M. A. Ahmad, R. Radzi. Cocoa shell (*Theobroma cocoa*) shell based activated carbon by CO_2 activation in removing of cationic dye from aqueous solution: Kinetics and equilibrium studies. *Chem. Eng. Res. Des.* 90 (2012), 1480-1490.
۲۸. ر. انصاری، ا. محمدخواه، س. علائی، حذف رنگزای آنیونی قرمز کنگو از محلول های آبی با استفاده از خاک اره اصلاح شده با پلی آنیلین: بررسی ایزوترم و سینتیک جذب، نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ، ۹(۱۳۹۰) ۳۳۵-۳۴۴.
29. A. Rahnama, M. Gharagozlou. Preparation and properties of semiconductor CuO nanoparticles via a simple precipitation method at different reaction temperatures. *Opt. Quant. Electron.* 44 (2012), 313-322.
30. V. K. Gupta, S. Sharma, Removal of Cadmium and Zinc from Aqueous Solutions using Red Mud. *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002), 3612-3617.
31. D. A. Nimkar, S. K. Chavan, Removal of Congo red Dye from Aqueous Solution by Using Saw Dust as an Adsorbent. *Eng. Res. Appl.* 4 (2014), 47-51.
32. S. Sabbaghi, H. Orojlu, M. R. Parvizi, R. Saboori, M. Sahooi, Effect of temperature and time on morphology of CuO nanoparticle during synthesis. *Int. J. Nano Dimens.* 3 (2012), 69-73.
33. A. Ahmad, M. Rafatullah, O. Sulaiman, M. H. Ibrahim, R. Hashim, Scavenging behaviour of meranti sawdust in the removal of methylene blue from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* 170 (2009), 357-365.

- 34.R. P. Han, Y. F. Wang, W. Yu, W. Zou, J. Shi., H. M. Liu, Biosorption of methylene blue from aqueous solution by rice husk in a fixed-bed column. *J. Hazard. Mater.* 141 (2006), 713-718.
- 35.Y. Y. Su, B.L. Zhao, W. W. Xiao, R. P. Han, Adsorption behavior of light green anionic dye using cationic surfactant modified wheat straw in batch and column mode. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20 (2013), 5558-5568.
- 36.B. Zhao, Y. Shang, W. Xiao, Ch. Dou, R. Han, Adsorption of Congo red from solution using cationic surfactant modified wheat straw in column model. *J. Environ. Chem. Eng.* 2 (2014), 40-45.
- 37.A. A. Ahmad, B. H. Hameed, N. Aziz, Adsorption of direct dye on palm ash: Kinetic and equilibrium modeling. *J. Hazard. Mater.* 141 (2006), 70-76.
38. Z. Aksu, F. Gonen, Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. *Process Biochem.* 39 (2004), 599-613.
39. H. C. Thomas, Heterogeneous ion exchange in a flowing system. *J. Am. Chem. Soc.* 66 (1944), 1466-1664.
- 40.R. Han, D. Ding, Y. Xu, W. Zou, Y. Wang, Y. Li, L. Zou, Use of rice husk for the adsorption of congo red from aqueous solution in column mode. *Biores. Technol.* 99 (2008), 2938-2946.
- 41.C. Namasivayam, D. J. S. E. Arasi, Removal of Congo Red from wastewater by adsorption onto waste red mud. *Chemosphere.* 34 (1997), 401-417.
- 42.C. Namasivayam, N. Muniasamy, K. Gayatri, Removal of dyes from aqueous solutions by cellulosic waste orange peel. *Bioresour. Technol.* 57 (1996), 37-43.
- 43.R. Rahimi, H. Kerdari, M. Rabbani, M. Shafiee, Synthesis, characterization and adsorbing properties of hollow Zn-Fe₂O₄ nanospheres on removal of Congo red from aqueous solution. *Desalination.* 280 (2011), 412-418.
- 44.X. Liu, W. Shi, Y. Zhang, S. An, L. Zhang, Adsorbing properties of magnetic nanoparticles Mn-Ferrites on Removal of Congo red From Aqueous Solution. *J. Dispersion Sci. Technol.* 36 (2015), 462-470.
- 45.X.S. Wang, J.P. Chen, Biosorption of Congo red from aqueous solution using wheat bran and rice bran: batch studies. *Sep. Sci. Technol.* 44 (2009), 1452-1466.
46. M. Abbas, M. Trari, Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Study on the Removal of Congo Red from Aqueous Solutions by Adsorption onto Apricot Stone. *Process Safety and Environment Protection.* (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2015.09.015>.
- 47.M. Ghaedi, H. Tavallali, M. Sharifi, S. N. Kokhdan, A. Asghari, Preparation of low cost activated carbon from Myrtus communis and pomegranate and their efficient application for removal of Congo red from aqueous solution. *Spectrochim Acta Part A.* 86 (2012), 107-14.
48. S. L. Chan, Y. P. Tan, A. H. Abdullah, S. T. Ong, equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of a new potential biosorbent for the removal of Basic Blue 3 and Congo Red dyes: Pine apple (*Ananas comosus*) plant stem. *J. Taiwan Institute. Chem. Eng.* 61 (2016), 306-315.
- 49.Z. Hu, H. Chen, F. Ji, S. Yuan. Removal of Congo red using activated carbon and its regeneration. *J. Hazard. Mater.* 173 (2010), 292-7.
- 50.G. S. Bohart, E.Q. Adams, Behavior of charcoal towards chlorine. *J. Chem. Soc.* 42 (1920), 523.
- 51.Y. S. Al-Degs, M.A.M. Khraisheh, S.J. Allen, M.N. Ahmad, Adsorption characteristics of reactive dyes in columns of activated carbon. *J. Hazard. Mater.* 165 (2009), 944.
- 52.D. C. K. Ko, J.F. Porter, G. McKay, Optimised correlations for the fixed-bed adsorption of metal ions on bone char. *Chem. Eng. Sci.* 55 (2000), 5819-5829.
- 53.P. T. Williams, N. Nugranad, Comparison of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husks. *Energy.* 25 (2000), 493-513.
- 54.M. S. Reddy, V. Nirmala, Bengal gram seed husk as an adsorbent for the removal of dyes from aqueous solutions-Column studies. *Arabian J. Chem.* (2014).
- 55.R. P. Han, Y. Wang, Q. Sun, L. L. Wang, J. Y. Song, X. T. He, C. C. Dou, Malachite green adsorption onto natural zeolite and reuse by microwave irradiation. *J. Hazard. Mater.* 175 (2010), 1056-1061.
- 56.Y. K. Li, B. L. Zhao, L. J. Zhang, R. P. Han, Biosorption of copper ion by natural and modified wheat straw in fixed-bed column. *Desalin. Water Treat.* 2013 (2013), 5735-5745.