

## بررسی ایزوترم و سینتیک جذب رنگزای متیلن آبی به روش غیرخطی با استفاده از نانوکامپوزیت TRAC/ZnO در سیستم ناپیوسته

### چکیده

پساب‌های صنعتی معمولاً، یکی از عمده‌ترین صنایع آلاینده محیط‌زیست به شمار می‌روند. تخلیه فاضلاب‌های رنگی صنایع در آب‌های پذیرنده منجر به بروز پدیده اتریفیکاسیون یون و از نظر بهداشتی دارای خاصیت سرطان‌زایی و جهش‌زایی می‌باشد. لذا هدف از این تحقیق بررسی حذف رنگ متیلن آبی از محیط‌های آبی با استفاده از نانوکامپوزیت کربن فعال حاصل از پسماند توتون و نانو اکسید روی (TRAC/ZnO) می‌باشد. این تحقیق یک نوع مطالعه تجربی-آزمایشگاهی بود. در این مطالعه تأثیر پارامترهای مختلف بر عملکرد جذب بررسی شد و ایزوترم‌ها و سینتیک‌های جذب به صورت غیرخطی تعیین شد و غلظت رنگ به روش اسپکتروفوتومتری در طول موج ۶۶۴ نانومتر اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد که با افزایش زمان تماس، دوز جذب و pH، میزان حذف افزایش خواهد یافت ولی با افزایش غلظت رنگ میزان حذف کاهش می‌یابد. بالاترین کارایی حذف برای غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH برابر با ۱۰، زمان فراصوت دهی ۸ دقیقه و دوز جذب ۰/۰۵ گرم بر لیتر به دست آمد. حذف رنگ با استفاده از نانوکامپوزیت TRAC/ZnO از ایزوترم فروندلیچ ( $R^2=0/99$ ) و سینتیک شبه مرتبه دوم ( $R^2=0/92$ ) تبعیت می‌کند. نتایج نشان داد که نانوکامپوزیت TRAC/ZnO به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای قادر به حذف رنگ‌زای متیلن آبی در مدت‌زمان کم از محلول‌های آبی می‌باشد؛ بنابراین به‌عنوان یک جاذب مؤثر می‌تواند جهت حذف مواد رنگی مورد استفاده قرار گیرد.

**واژگان کلیدی:** متیلن آبی، کربن فعال، نانوذرات اکسید روی، نانوکامپوزیت، جذب سطحی.

سلطنت آرچین دیالمه<sup>۱</sup>  
سید حسن شریفی پاچایی<sup>۲\*</sup>  
قاسم اسدیپور اتوئی<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی، گروه مهندسی چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران

<sup>۲</sup> استادیار، گروه مهندسی چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران

<sup>۳</sup> دانشیار، گروه مهندسی چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران

مسئول مکاتبات:

[h.sharifi@sanru.ac.ir](mailto:h.sharifi@sanru.ac.ir)

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۳/۲۵

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۵/۱۲

### مقدمه

در سال‌های اخیر، توسعه صنایع باعث افزایش تولید فاضلاب‌های صنعتی و بعضاً آلودگی محیط‌زیست شده است. رنگ‌ها یکی از مهم‌ترین آلاینده‌های موجود در فاضلاب‌های صنعتی هست [۱]. بسیاری از صنایع از جمله صنایع نساجی و رنگرزی، صنایع داروسازی، صنایع غذایی،

تولید مواد آرایشی و بهداشتی، کاغذسازی، چرم‌سازی و صنایعی از این قبیل برای رنگ کردن محصولات خود از مواد رنگ‌زا استفاده می‌کنند و در نتیجه پساب‌های خروجی این صنایع حاوی مواد رنگی صنعتی می‌باشند. اکثر این مواد رنگ‌زا در مقابل فرآیندهای تجزیه زیستی مقاوم می‌باشند و در نهایت سبب آسیب جدی به انسان

معدنی پرکاربرد می‌باشد که به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی مناسب مورد توجه صنعتگران قرار گرفته است. از جمله خواص ویژه نانو ذرات ZnO می‌توان به پایداری شیمیایی بالا، ثابت دی‌الکتریک پایین، فعالیت کاتالیزوری بالا، جذب نور فرورسرخ و فرابنفش و از همه مهم‌تر خاصیت ضد باکتری اشاره کرد. اکسید روی در دمای ۱۹۷۵ °C به اکسیژن و بخار روی تجزیه می‌شود که این نشان‌دهنده پایداری نسبتاً بالای آن است. این ماده یک اکسید آفوتر است و می‌تواند هم به‌عنوان یک باز و هم به‌عنوان اسید عمل کند و در آب و الکل تقریباً نامحلول است [۷ و ۸].

Mosavi و همکاران (۲۰۱۶)، بر روی مطالعه ایزوترم و عوامل مؤثر بر رنگ‌بری متیلن آبی با استفاده از پودر کربن فعال تهیه‌شده از برگ درخت انگور تحقیق کردند. بر اساس نتایج کربن فعال تهیه‌شده از برگ درخت انگور از ظرفیت بالایی در جذب رنگ متیلن آبی از محلول‌های آبی برخوردار است [۹]. Nourmoradi و Noorimotlagh (۲۰۱۵)، حذف متیلن آبی از فاضلاب سینتیک را با استفاده از جذب کربن فعال اصلاح‌شده با ZnO بررسی کردند. نتایج نشان داد میزان جذب رنگ با جذب پوشش داده‌شده از قدرت رنگ‌بری بالاتری نسبت به کربن فعال خام برخوردار است [۱۰]. Daoud و همکاران (۲۰۱۷)، حذف رنگ واکنشی رادیواکتیو قرمز از محلول آبی توسط کربن فعال تولید شده از ساقه نخل و هسته عناب را بررسی کردند. نتایج نشان داد که جذب تولیدشده از ساقه نخل نقش مؤثری در حذف رنگ از محلول آبی دارد [۱۱]. اگرچه تحقیقات بسیاری در مورد حذف رنگ با استفاده از کربن فعال‌های حاصل از ضایعات کشاورزی مختلف برای فرآیندهای جذب انجام شده است، اما تا به حال گزارشی در مورد استفاده از نانوکامپوزیت حاصل از ضایعات برگ توتون/ اکسیدروی برای حذف رنگ متیلن آبی استفاده نشده است؛ بنابراین در این پژوهش بررسی قابلیت کربن فعال (TRAC) پوشش داده‌شده با ZnO به‌عنوان جاذبی کارآمد در سیستم ناپیوسته در حذف رنگ‌زای متیلن آبی (MB) از پساب سینتیک مورد بررسی قرار

از جمله اختلال در عملکرد کلیه‌ها، دستگاه تناسلی، کبد، مغز و سیستم عصبی مرکزی خواهد شد [۲].

بنابراین حذف مواد رنگی از پساب‌های صنایع نساجی و سایر صنایع مصرف‌کننده رنگ‌ها بسیار مورد توجه قرار گرفته است و روش‌های متعددی از جمله تصفیه بیولوژیکی، انعقاد و شناورسازی، انعقاد الکتریکی، الکتروفتون، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، فرآیندهای غشایی، تبادل یونی، تخریب فتوکاتالیستی و جذب سطحی برای حذف مواد رنگ‌زا از پساب مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در بین این روش‌ها فرآیند جذب سطحی با توجه به دارا بودن ویژگی‌هایی از قبیل هزینه سرمایه‌گذاری پایین، سهولت عملیات، انعطاف‌پذیری، سادگی طراحی و عدم تولید محصولات جانبی به‌عنوان روشی جذاب معرفی می‌شود [۳]. استفاده از جاذب‌های طبیعی به‌عنوان یک فرآیند دوستدار زیست‌محیطی و کارآمد در دستیابی به راندمان مناسب مطرح گردیده است [۴]. فناوری جذب با کربن فعال به‌عنوان یکی از بهترین فناوری‌های کنترلی در دسترس به‌وسیله سازمان محیط‌زیست آمریکا پذیرفته شده است. تولید کربن فعال با استفاده از مواد آلی مختلف در بسیاری از مطالعات مورد بررسی قرار گرفته است، از جمله این مطالعات می‌توان به تولید کربن فعال با استفاده از پوسته بادام‌زمینی [۵] و مواد زائد صنعت [۶] اشاره کرد. نانو ذرات به دلیل بالا بودن نسبت سطح به حجم آن‌ها، پتانسیل بالایی در جذب مواد ارگانیک به‌ویژه رنگ‌ها از فاضلاب‌ها پساب‌ها را دارا می‌باشند. در کاربرد نانومواد در تکنولوژی تصفیه، جداسازی جاذب‌های نانویی پراکنده‌شده از محیط‌های آبی در انتهای فرآیند مشکل می‌باشد لذا برای سرعت بخشیدن به جداسازی نانومواد از پساب به تثبیت کردن آن‌ها بر روی موادی مانند اکسیدها، پلیمرها، فیبرها، کربن فعال و غیره نیاز است. همچنین به علت عدم نیاز به جداسازی جاذب بعد از فرآیند استفاده از نانوذرات تثبیت‌شده در مقیاس وسیع، اقتصادی‌تر و کاربردی‌تر است [۷]. یکی از این نانومواد که می‌تواند به‌طور گسترده به‌منظور حذف مواد رنگی از پساب به کار رود، نانو ذرات اکسید روی (ZnO) است. این نانومواد یکی از ذرات

<sup>2</sup> Tobacco residues activated carbon

<sup>3</sup> Methylene Blue

<sup>1</sup> Zinc Oxide nanoparticle

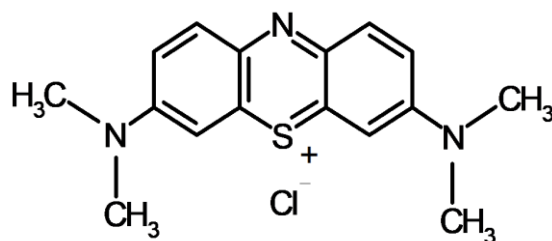
از ضایعات کارخانه دخانیات سورک (ایران، ساری) تهیه گردید. ZnO نیز به روش هم‌رسوبی سنتز و مورد استفاده قرار گرفت. رنگ MB با فرمول شیمیایی  $(C_{16}H_{18}N_3ClS)$  و جرم مولی ۳۱۹/۸۵ گرم بر مول ساخت شرکت مرک آلمان به‌عنوان عامل رنگ‌زا استفاده شد. طیف جذبی رنگ‌زای MB دارای باند اصلی در طول موج ۶۶۴ نانومتر است. ساختار رنگ‌زا در شکل ۱ نشان داده شده است. هیدروکلریک اسید و سدیم هیدروکسید مورد استفاده در این کار نیز از شرکت مرک آلمان تهیه و استفاده شد که همگی با درجه تجزیه‌ای می‌باشند.

گرفت. همچنین فاکتورهای مختلف نظیر زمان فراصوت، pH اولیه، غلظت اولیه آلاینده و دوز جاذب روی میزان جذب مطالعه گردید و از آزمون‌های FESEM و BET برای تعیین مشخصات نانوکامپوزیت سنتز شده استفاده گردید. در این مطالعه سینتیک جذب با استفاده از شکل غیرخطی معادلات شبه مرتبه اول و دوم تحلیل گردید. همچنین ایزوترم جذب با استفاده از شکل غیرخطی جذب لانگمویر و فروندلیچ برای آنالیز معادله جذب استفاده شد.

## مواد و روش‌ها

### مواد

این تحقیق در مقیاس آزمایشگاهی به صورت ناپیوسته انجام شد. ماده اولیه به کار گرفته شده برای تولید TRAC



شکل ۱- ساختار شیمیایی MB

شستشو، پوسته‌ها درون آون با دمای  $115^{\circ}C$  به مدت ۴۸ ساعت قرار داده شدند تا کاملاً خشک شوند. جهت فعال-سازی شیمیایی، مقدار معینی از توتون با نسبت وزنی ۲:۱ با ماده فعال‌ساز (NaOH)، به همراه مقدار معینی از آب مقطر که باعث اختلاط مناسب شود، مخلوط شده و بر روی همزن مغناطیسی با دور ۴۰۰ rpm در دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد. پس از اتمام آغشته سازی، مخلوط حاصل درون آون با دمای  $110^{\circ}C$  به مدت ۲۴ ساعت تا کاملاً خشک شود. برای کربونیزاسیون، ماده آغشته سازی شده از دمای محیط تا دمای  $600^{\circ}C$  با شدت حرارتی  $10^{\circ}C/min$  تحت خلاء حرارت داده و به مدت ۱ ساعت در این دما نگه‌داشته شد. پس از اتمام فرایند پیرولیز و خنک‌سازی کوره، نمونه به دست آمده برای اسید شویی درون بشر ریخته شد. در مرحله اسید شویی، با استفاده از محلول اسید رقیق، کربن فعال شستشو داده می‌شود تا پیوندهای شکسته شده از ساختار جاذب شسته و ناخالصی‌ها از درون حفره‌ها خارج شوند. نمونه با مقدار

### تجهیزات مورد استفاده

از دستگاه طیف‌سنج فرابنفش - مرئی دو پرتوی (UV-Vis) مدل PG+T92 جهت اندازه‌گیری غلظت MB استفاده گردید. pH محلول‌ها با استفاده از دستگاه pH متر مدل Trans instrument hp3040 اندازه‌گیری شد. جهت بهبود ته‌نشینی محلول حاوی جاذب از دستگاه فراصوت مدل Parsonic 2600s ساخت شرکت مهندسی پارس نهند ایران و دستگاه مرکز‌گریز Z206A ساخت آلمان استفاده گردید.

### تولید کربن فعال از ضایعات توتون

برای آماده‌سازی کربن فعال ابتدا ضایعات کارخانه دخانیات را با آب مقطر چندین بار شستشو داده تا گردو خاک و ناخالصی‌های درون آن خارج شود. پس از

<sup>4</sup> Ultraviolet visible spectroscopy

همچنین برای خواص سطحی و میزان تخلخل کربن فعال از آنالیز اندازه‌گیری سطح ویژه<sup>۲</sup> (BET) (Belsorp mini II) استفاده شد.

### مطالعات جذب ناپیوسته توسط فراصوت

فاکتورهای مهم مورد بررسی در این مطالعه شامل pH، زمان تماس، غلظت اولیه رنگ و دوز جاذب بوده است. آزمایش‌ها در چهار سطح جاذب با دوزهای مختلف جاذب (۰/۰۰۵، ۰/۰۱، ۰/۰۲، ۰/۰۳، ۰/۰۴ و ۰/۰۵)، غلظت‌های مختلف رنگ‌زای MB (۳۰۰-۵۰ میلی‌گرم بر لیتر)، زمان‌های فراصوت مختلف (۱۰-۱ دقیقه) و pH‌های مختلف (۱۲-۲) انجام گرفت. غلظت نهایی رنگ در محلول نهایی حاصل توسط دستگاه طیف‌سنج فرابنفش مرئی در طول موج ۶۶۴ نانومتر قرائت و با استفاده از منحنی استاندارد، مجهول را به دست آمده آورده و درصد حذف MB و ظرفیت جذب تعادلی از آب به ترتیب از طریق معادلات ۱ و ۲ به دست آمده آمده که در آن  $C_0$  و  $C_e$  غلظت اولیه و تعادلی رنگ می‌باشند [۱۲].

$$R\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

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

### مطالعات ایزوترم جذب، سینتیک و

#### ترمودینامیک

ایزوترم جذب و حداکثر ظرفیت جذب رنگ MB توسط نانوکامپوزیت TRAC/ZnO با استفاده از مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ و سینتیک‌های جذب توسط مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول و دوم بررسی گردید. علاوه بر این مطالعه ترمودینامیکی فرآیند جذب MB توسط نانوکامپوزیت TRAC/ZnO نیز مورد ارزیابی قرار گرفت.

مشخص از هیدروکلریک اسید ۰/۰۵ مولار به مدت ۱ ساعت روی همزن مغناطیسی با دور ۴۰۰ rpm شستشو داده شد. پس از اتمام اسید شویی، کربن فعال با آب گرم و سرد شسته شد تا pH نمونه خنثی شود. سپس کربن فعال درون آون در دمای ۱۱۰°C قرار گرفت تا کاملاً خشک شود.

### سنتز نانوذرات اکسید روی به روش هم‌رسوبی

به منظور تولید ZnO، مقدار ۳/۴۰۷ گرم کلرید روی ( $ZnCl_2$ ) با آب مقطر به حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر رسانیده و سپس تا دمای ۷۵°C حرارت داده شد. از سوی دیگر مقادیر ۰/۲ گرم هیدروکسید سدیم (NaOH) و ۲/۶۵ گرم کربنات سدیم ( $Na_2CO_3$ ) باهم مخلوط شده و با آب مقطر به حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر رسانیده شد. سپس این محلول به محلول کلرید روی که تحت دمای ۷۵°C قرار دارد اضافه شده و به مدت ۳۰ دقیقه تحت همزن مغناطیسی قرار گرفت. پس از رسوب کردن و خنک شدن، محلول مورد نظر از کاغذ صافی عبور داده شد و به مدت ۳ ساعت تحت دمای ۴۵۰°C قرار گرفت.

### تولید نانوکامپوزیت کربن فعال / اکسید روی

#### (TRAC/ZnO)

برای تولید نانوکامپوزیت مورد نظر، ZnO تولید شده با نسبت وزنی ۰/۰۱ با TRAC در ۵۰ سی‌سی آب مخلوط شد و ۳ دقیقه تحت تیمار فراصوت قرار گرفت [۸]. سپس به مدت ۳ ساعت درون شیکر قرار داده شد و پس از آن به منظور خشک شدن درون آون تحت دمای ۱۰۳°C به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید و نهایتاً به مدت ۱ ساعت درون کوره با دمای ۲۵۰°C قرار گرفت تا بعد از خشک شدن برای استفاده در عمل جذب آماده شود.

### آزمون‌های تعیین مشخصات

به منظور بررسی مورفولوژی و ساختار نانوکامپوزیت (TRAC/ZnO) از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی<sup>۱</sup> FESEM<sup>۱</sup> (TESCAN-Mira3) استفاده شد و

<sup>۱</sup> Field Emission Scanning Electron Microscopy

<sup>۲</sup> Brunauer Emmett Telle

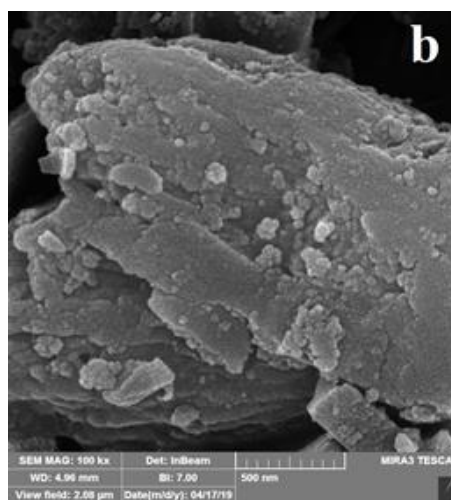
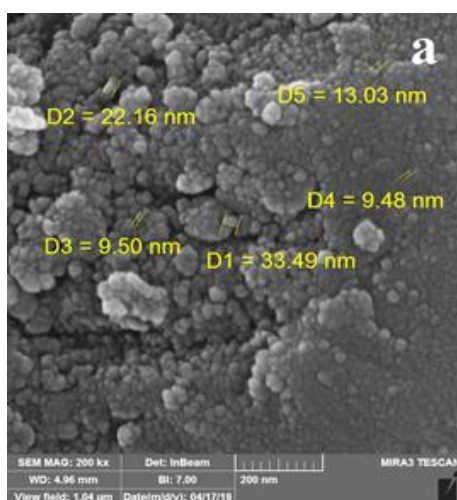
می‌باشند. شکل ۲b، تصویر FESEM نانوکامپوزیت TRAC/ZnO را نشان می‌دهد. این تصویر به وضوح پوشش دهی نانوذرات ZnO را بر روی کربن فعال نشان می‌دهد. این نوع از مورفولوژی سطح برای حذف رنگ MB از محلول آبی، به دلیل سطح ویژه زیاد و بازده خوب بسیار ایده‌آل به نظر می‌رسد.

## نتایج و بحث

### بررسی مورفولوژی و ساختار نانوکامپوزیت (TRAC/ZnO)

#### میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدان (FESEM)

شکل ۲a، ZnO در اندازه‌های بین ۱۰۰-۵ نانومتر بوده‌اند را نشان می‌دهد و به شکل گرانول‌های نامنظم

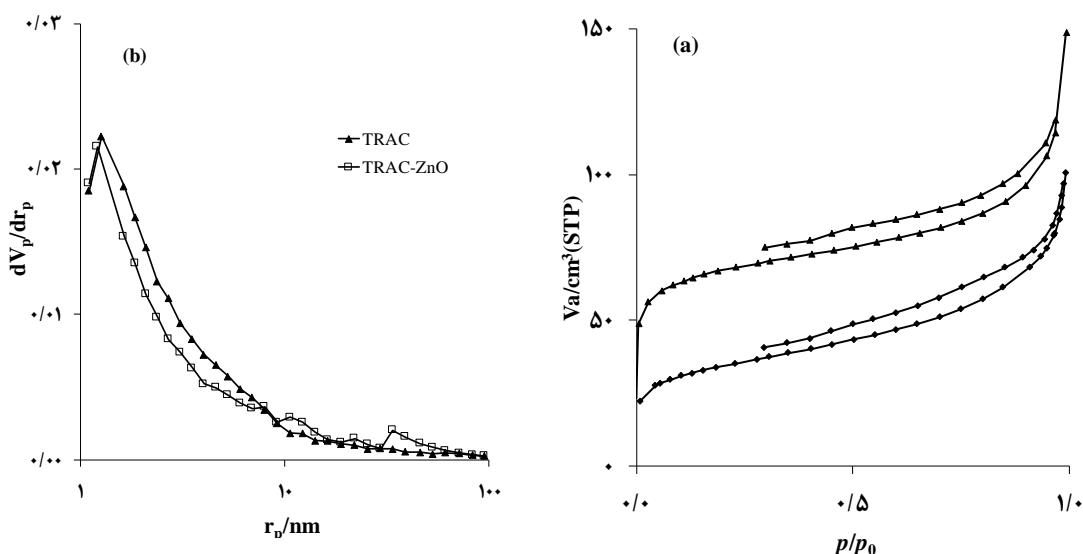


شکل ۲- تصویر FESEM از نانوذرات اکسیدروی (a) و نانوکامپوزیت TRAC/ZnO (b)

مقدار  $S_{BET}$  برای TRAC/ZnO، ۲۴۴ مترمربع بر گرم بوده است. این موضوع نشان می‌دهد (۱) فعال کردن کربن توسط روش‌های شیمیایی باعث ایجاد سطح ویژه بالا می‌شود، (۲) اگر روش‌های شیمیایی توسط اسید انجام شود باعث می‌شود که کربن فعال تولیدشده بسیار مزوپروس‌تر از دیگر مواد کربنی که توسط روش‌های فیزیکی و با استفاده از بخار  $CO_2$  تولید می‌شوند. علاوه بر این متوسط قطر حفره‌ی TRAC/ZnO، ۳/۶۶ نانومتر بوده است. این موضوع تأثیر معنی‌داری بر ویژگی جذب مواد کربنی دارد. در واقع مزوپروس بودن یک ماده می‌تواند سبب شود که یون‌ها و ماکرو مولکول‌ها بتوانند به راحتی درون حفرات نفوذ کنند [۱۴]. جدول ۱ مقایسه ویژگی‌های بافتی نانوکامپوزیت TRAC/ZnO و TRAC خالص را نشان می‌دهد.

#### آنالیز اندازه‌گیری سطح ویژه (BET)

شکل ۳a، ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن نانوکامپوزیت TRAC/ZnO را نشان می‌دهد. مطابق آیوپاک [۱۳]. این ایزوترم از نوع IV پیروی می‌کند. این نوع ایزوترم‌ها، معمولاً برای موادی به کار می‌روند که دارای حفرات فراوان در محدوده‌ی وسیعی باشند. مرحله‌ی انقباض مویرگی  $p/p_0$  که مابین (۰/۰-۰۰۰۷/۹۹۲) می‌باشد توسط چرخه‌ی هیستریزس نشان داده شده است و ثابت می‌کند که ساختار مزوپرس در نانوکامپوزیت TRAC/ZnO وجود دارد. شکل ۳b، پراکنش اندازه حفرات را در شکل BJH نشان می‌دهد و محدوده‌ی کوچکی مابین ۱ تا ۱۰ نانومتر را شامل می‌شود. پس می‌توان نتیجه گرفت که در تشکیل ساختار مزوپروس در TRAC/ZnO استفاده از  $H_3PO_4$  و پیرولیز تدریجی (در دمای  $550^\circ C$ ) پسماند توتون می‌تواند کمک‌کننده باشد. مطابق نتایج



شکل ۳- ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن نانوکامپوزیت TRAC/ZnO و TRAC خالص (a) پراکنش اندازه حفرات TRAC/ZnO و TRAC خالص (b)

جدول ۱- مقایسه ویژگی‌های بافتی نانوکامپوزیت خالص TRAC و TRAC/ZnO

نمونه	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_T$ ( $cm^3/g$ )	$V_\mu$ ( $cm^3/g$ )	$V_M$ ( $cm^3/g$ )	$D_p$ (nm)
TRAC	۱۲۱/۲۸	۰/۱۵۱۴	۰/۰۸۵	۰/۰۶۵۱۴	۴/۹۹
TRAC/ZnO	۲۴۴	۰/۲۲۳۴	۰/۱۳۶۵	۰/۰۸۶۹	۳/۶۶

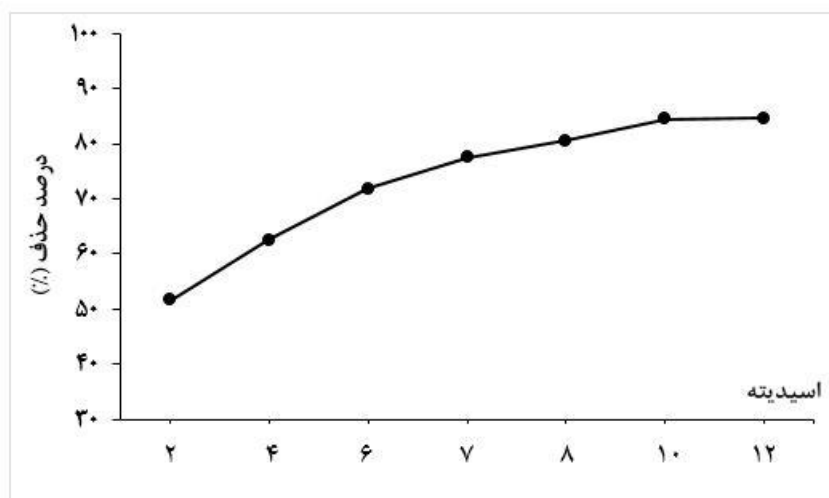
$S_{BET}$ =BET، سطح ویژه،  $V_T$ = حجم تجمعی منافذ،  $V_\mu$ = حجم میکروپروس،  $V_M$ = حجم مزوپروس  $D_p$ = میانگین قطر منافذ

الکترواستاتیکی بین جاذب و رنگزا عامل اصلی افزایش راندمان در شرایط قلیایی می‌باشد. در pH های پایین به دلیل وجود نیروهای دافعه الکترواستاتیکی بین مولکول‌های رنگ کاتیونی و جایگاه‌های دارای بار مثبت در سطح جاذب، عمل جذب مطلوب نیست زیرا در pH های اسیدی تولید گروه‌های عاملی ( $H^+$ ) در محیط افزایش خواهد یافت که این موضوع مثبت شدن بار الکتریکی سطح جاذب را به دنبال خواهد داشت؛ بنابراین برهمکنش ضعیفی و یا حتی نیروی دافعه بین رنگزا و سطح جاذب ایجاد خواهد شد که باعث کاهش میزان جذب می‌شود [۱۵]. سیوارا جاسکار و باسکار بر روی حذف رنگ بازیک بنفش ۱۰ توسط دانه فعال شده پنبه الیاف کوتاه اتازونی تحقیق کردند و دریافتند که راندمان حذف رنگ مورد مطالعه در pH قلیایی بیشترین میزان را دارا می‌باشد [۱۶].

## مطالعات ناپیوسته

### تأثیر pH

pH محلول از پارامترهای اثرگذار بر بار سطحی ذرات جاذب بوده و فاکتوری مهم در میزان جذب آلاینده‌ها می‌باشد، به همین دلیل در این مطالعه، اثر pH محلول (۱۲-۲) بر حذف رنگ MB در حضور دوز جاذب ۰/۰۲ گرم در ۵۰ میلی‌لیتر محول رنگ با غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر بررسی شد که نتایج آن در شکل ۴ ارائه شده است. بر اساس نتایج، با افزایش pH کارایی حذف افزایش می‌یابد. به طوری که با افزایش pH از ۲ تا ۱۰ راندمان حذف در غلظت‌های ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب از ۵۱/۶ به ۹۵/۹۶ درصد افزایش یافت. در این مطالعه بیشترین کارایی حذف در pH=۱۰ به دست آمده آمد. در pH قلیایی غلظت یون  $OH^-$  افزایش یافته و سطح TRAC/ZnO با جذب این یون‌ها دارای بار منفی می‌شود، از طرفی رنگ MB یک ترکیب کاتیونی است؛ بنابراین نیروی جاذب

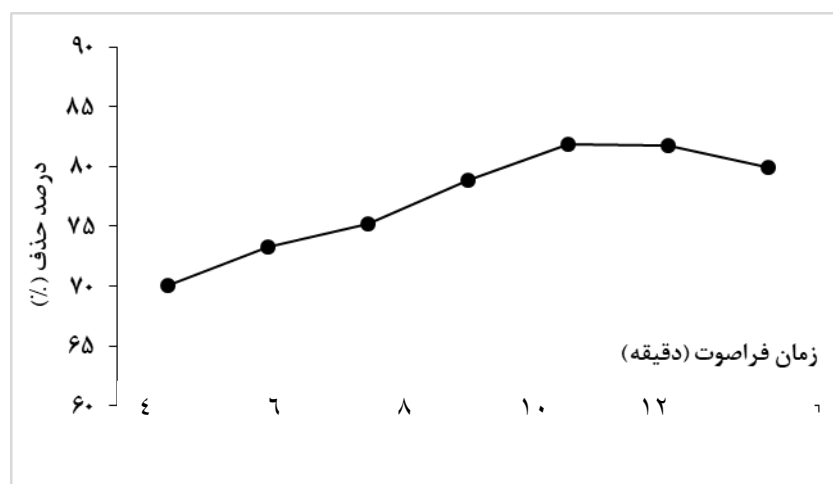


شکل ۴- تأثیر اسیدیته بر حذف رنگ متیلن آبی توسط نانوکامپوزیت TRAC/ZnO

به وجود آمدن نیروی دافعه بین مولکول‌های جذب‌شده روی سطح جامد و مولکول‌های موجود در فاز محلول سرعت جذب کاهش می‌یابد. در اثر این اتفاق جاذب موردنظر به حد اشباع رسیده و نمی‌تواند مولکول‌های رنگ‌زای بیش‌تری را جذب نماید [۱۵]؛ بنابراین به‌منظور ایجاد شرایط اقتصادی و کاهش در مصرف ماده و انرژی زمان ۸ دقیقه به‌عنوان زمان بهینه انتخاب شد. نتایج مشابه توسط Gulnaz و همکاران در جذب رنگ‌زای BV16 از محلول آبی به دست آمد. همچنین Bellir نیز در مطالعات خود بر روی جذب رنگ Gentian Violet توسط Activated Bentonite مشاهده نمود با افزایش زمان تماس راندمان جذب تا زمان تعادل افزایش می‌یابد [۱۷].

#### اثر زمان تماس

یکی دیگر از متغیرهایی که بر کارایی فرآیند جذب تأثیر می‌گذارد، زمان واکنش است. جهت تعیین اثر زمان تماس، نمونه‌برداری در زمان‌های (۱۰-۲)، دوز جاذب ۰/۰۲، غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و  $\text{pH}=10$  انجام شد. با توجه به شکل ۵ مشاهده می‌شود که با افزایش زمان تماس از ۱ به ۸ راندمان حذف افزایش می‌یابد و از ۷۰/۰۳ درصد به ۸۱/۹ درصد رسیده است ولی با افزایش زمان تماس از ۸ به ۱۲ دقیقه تغییری در میزان حذف به وجود نیامده است. این امر نشان می‌دهد که در مراحل اولیه جذب شمار زیادی از محل‌های اتصال (جایگاه‌های فعال) برای جذب سطحی رنگ موردنظر در دسترس است؛ اما با گذشت زمان به دلیل تجمع رنگ‌زا در محل‌های جذب و



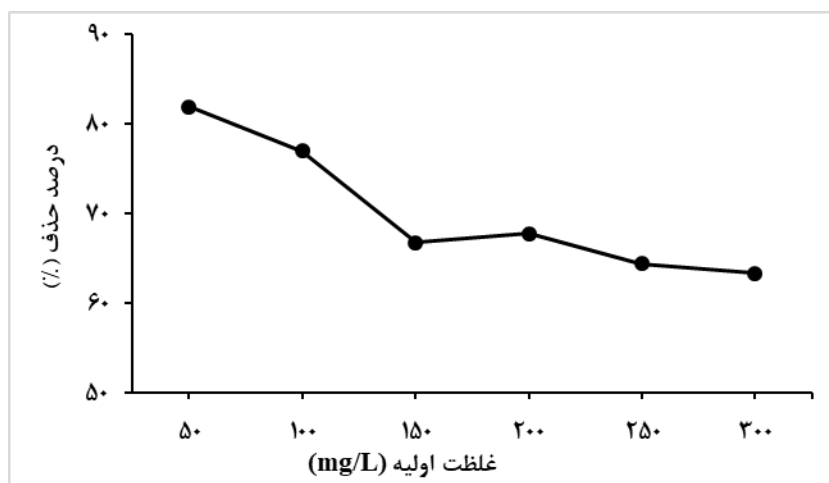
شکل ۵- اثر زمان فراصوت در راندمان حذف رنگ متیلن آبی



## تأثیر غلظت اولیه

شکل ۶ تأثیر غلظت اولیه بر جذب رنگ متیلن آبی را در محدوده‌ی (۳۰۰-۵۰) میلی‌گرم بر لیتر، زمان فراصوت ۸ دقیقه، دوز جاذب ۰/۰۲ گرم بر لیتر،  $\text{pH}=10$  و دما  $25^\circ\text{C}$  نشان می‌دهد. شکل ۶ نشان‌دهنده کاهش راندمان جذب با افزایش غلظت می‌باشد به طوری که با افزایش غلظت از ۵۰ به ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر راندمان حذف از ۸۱/۹۰ به ۶۳/۳۳ درصد کاهش یافت. علت کاهش

قابل ملاحظه میزان جذب با افزایش غلظت اولیه رنگ را می‌توان به دلیل اشباع شدن جایگاه‌های فعال جاذب و کاهش سطح جذب در دسترس با توجه به ثابت بودن میزان ماده جذب‌کننده (TRAC/ZnO) در مقابل افزایش میزان ماده رنگ‌زا دانست [۱۸]. در مطالعه‌ای که توسط Fernandes و همکارانش روی حذف MB توسط جاذب پیت و کیتوسان انجام شد، نتایج مشابهی گزارش شده است [۱۹].



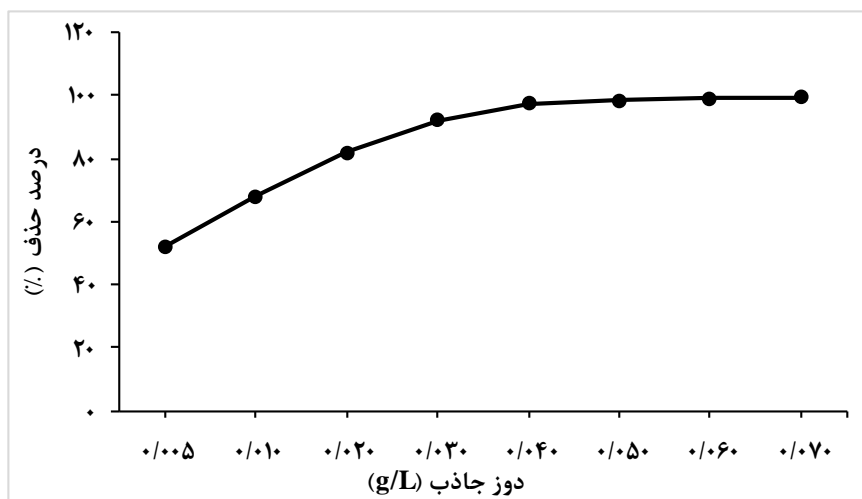
شکل ۶- اثر غلظت اولیه متیلن آبی در حذف رنگ توسط TRAC/ZnO

## اثر دوز جاذب

تعیین دوز جاذب به دلیل ملاحظات اقتصادی از مهم‌ترین مسائل مورد توجه در سیستم‌های جذب می‌باشد. افزایش دوز جاذب به دلیل اینکه منجر به در دسترس قرار گرفتن سطح بیشتر برای جذب و در نتیجه افزایش تماس بین آلاینده و جاذب می‌شود، باعث افزایش کارایی جذب رنگ‌زای MB می‌گردد. در این مطالعه اثر دوز جاذب با غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر،  $\text{pH}=10$  و زمان فراصوت ۸ دقیقه بررسی شد که نتایج آن در شکل ۷ ارائه شده است. مطابق شکل با افزایش دوز جاذب درصد حذف رنگینه MB به دلیل وجود افزایش سطح ویژه جاذب افزایش می‌یابد. به طوری که با افزایش میزان دوز جاذب از ۰/۰۱ تا ۰/۰۵ در ۵۰ میلی‌لیتر میزان حذف رنگ به ترتیب از ۵۲ به ۹۱/۳ درصد بهبود یافت.

بنابراین با افزایش دوز جاذب رنگ‌زا افزایش یافته و در نتیجه بازده جذب افزایش می‌یابد. هرچند افزایش دوز جاذب باعث افزایش حذف رنگ‌زا می‌شود، اما این افزایش منجر به کاهش ظرفیت جذب می‌گردد. این پدیده را می‌توان به استفاده از سطح در دسترس شکل غیراشباع جاذب نسبت داد [۲۰]؛ بنابراین میزان جاذب ۰/۰۵ به عنوان مقدار بهینه انتخاب گردید. مطالعه انجام شده توسط Hung و همکاران در کاهش رنگ آزو Acid Black 24 با استفاده از نانوذرات آهن سنتز شده نشان داد که با افزایش غلظت نانوذرات آهن کارایی حذف افزایش می‌یابد [۲۱]. همچنین نتایج پژوهش افخمی و همکاران نشان داد که با افزایش میزان دوز جاذب میزان کارایی حذف از محیط آبی افزایش می‌یابد [۲۲].





شکل ۷- تأثیر دوز جاذب در جذب رنگ توسط TRAC/ZnO

لانگمویر و جدول ۲ مقادیر ثابت لانگمویر را نشان می‌دهد.

#### ایزوترم فروندلیچ

این ایزوترم نشان‌دهنده ناهمگنی در سطح جاذب می‌باشد که به دلیل وجود گروه‌های مختلف می‌باشد و فرمول ریاضیاتی آن به شکل زیر می‌باشد [۲۴].

$$q_e = k_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (۴)$$

که در این معادله ظرفیت جذب جاذب و غلظت تعادلی جذب‌شونده به ترتیب با  $q_e$  (میلی‌گرم بر گرم) و  $C_e$  (میلی‌گرم بر لیتر) نشان داده می‌شود، همچنین  $K_f$  و  $n$  نشان‌دهنده ثابت‌های تعادل فروندلیچ می‌باشد. شکل ۸ ایزوترم فروندلیچ و جدول ۲ مقادیر ثابت‌های فروندلیچ را نشان می‌دهد. استفاده از TRAC/ZnO برای حذف رنگ MB با توجه به داده‌های تعادلی از ایزوترم فروندلیچ ( $R^2=0.99$ ) بهتر از ایزوترم لانگمویر ( $R^2=0.98$ ) پیروی می‌کند که با مطالعاتی که در رابطه با حذف رنگ توسط شریفی و شجاع انجام گرفته کاملاً تطابق داشته است [۲۵].

#### مدل ایزوترم‌های جذب

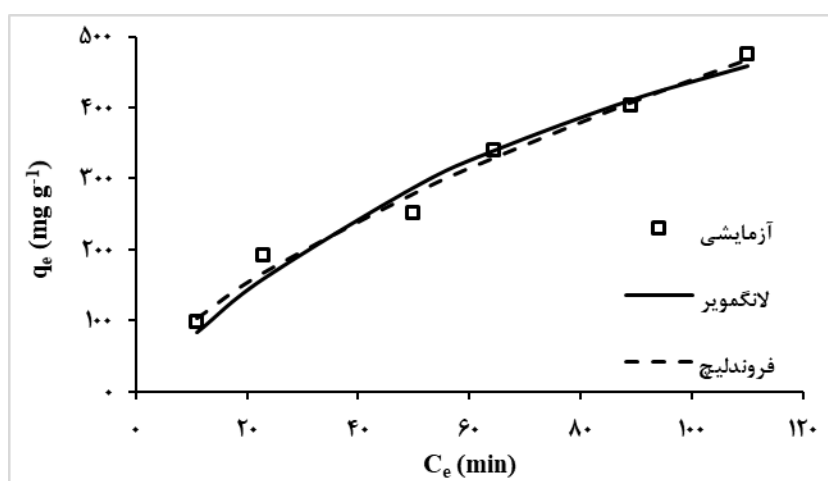
بررسی ایزوترم‌های جذب نشان می‌دهد که چگونه یک جاذب بین فازهای مایع پخش شده است. ویژگی‌های حالت تعادل در این تحقیق با مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ تعیین شد.

#### ایزوترم لانگمویر

مدل غیرخطی ایزوترم لانگمویر به صورت زیر بیان می‌شود [۲۳]:

$$q_e = \frac{q_m C_e b}{1 + b C_e} \quad (۳)$$

که  $C_e$  بیانگر غلظت متیلن آبی جذب‌شده در حالت تعادل می‌باشد.  $q_e$  نشان‌دهنده مقادیر جذب‌شده متیلن آبی در شرایط تعادل می‌باشد.  $q_m$  نشان‌دهنده ثابت لانگمویر است که ظرفیت جذب یکنواخت می‌باشد و  $b$  ثابت دیگری از لانگمویر است که نشان‌دهنده میزان وابستگی جاذب به ماده جذب‌شده می‌باشد. شکل ۸ نشان‌دهنده ایزوترم



شکل ۸- آنالیز مدل‌های مختلف ایزوترم در جذب رنگینه متیلن آبی توسط نانوکامپوزیت TRAC/ZnO به روش غیرخطی

جدول ۲- مقادیر مدل‌های ایزوترم جذب رنگ متیلن آبی توسط نانوکامپوزیت TRAC/ZnO با روش غیرخطی (میلی‌گرم بر لیتر ۳۰۰-۵۰ = غلظت اولیه، گرم بر لیتر ۰/۰۵ = دوز جاذب، pH=۱۰، دقیقه ۸ = زمان و  $25^{\circ}\text{C}$  = دما)

مقادیر	پارامترها	نوع ایزوترم
۹۰۶/۷۸	$q_m$	لانگمویر
۰/۰۰۹	$k_F$	
۰/۹۸	$R^2$	
۲۱/۵۱	$K_F$	فروندلیچ
۱/۵۳	$n$	
۰/۹۹	$R^2$	

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (۶)$$

که در آن‌ها،  $k_1$  نرخ ثابت ( $\text{min}^{-1}$ ) در سینتیک شبه مرتبه اول و  $k_2$  نرخ ثابت در سینتیک شبه مرتبه دوم می‌باشد ( $\text{mg. g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ).  $q_e$  ( $\text{mg. g}^{-1}$ ) مقدار متیلن آبی جذب شده در شرایط تعادل می‌باشد و  $q_t$  ( $\text{mg. g}^{-1}$ ) مقدار متیلن آبی جذب شده در زمان معین می‌باشد. شکل ۹ آنالیز مدل‌های سینتیک مختلف در جذب رنگ متیلن آبی توسط نانوکامپوزیت TRAC/ZnO را نشان می‌دهد. همچنین مقادیر ضریب همبستگی ( $R^2$ ) در جدول ۳ نشان داده شده است که مطابق آن مقادیر  $R^2$  برای سینتیک‌های شبه مرتبه اول و دوم به ترتیب برابر با ۰/۷۶ و ۰/۹۲ می‌باشند. پس سینتیک جذب رنگ متیلن آبی توسط نانوکامپوزیت TRAC/ZnO از مدل شبه مرتبه دوم پیروی نموده است.

### مدل‌های سینتیک در فرآیند جذب رنگ

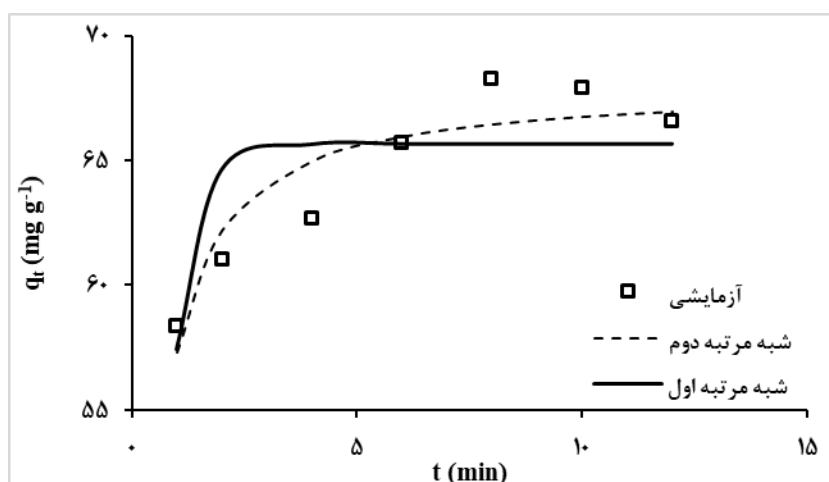
به منظور بررسی سینتیک جذب، مدل‌های زیادی وجود دارند. از متداول‌ترین آن‌ها می‌توان مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و الوویچ را نام برد که در ارزیابی داده‌های تجربی سینتیک جذب رنگ نقش بسزایی دارند. به منظور پی بردن به کاربردی بودن مدل سینتیک، ضریب همبستگی ( $R^2$ ) مورد بررسی قرار می‌گیرد.

### مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه

#### دوم

حالات غیرخطی معادله‌های سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم به صورت زیر می‌باشد [۲۶]:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (۵)$$



شکل ۹. آنالیز مدل‌های سینتیکی مختلف در جذب رنگینه متیلن آبی توسط نانوکامپوزیت TRAC/ZnO در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  و (میلی گرم / لیتر = ۵۰ غلظت اولیه) با روش غیرخطی

جدول ۳- مقادیر مدل‌های سینتیکی جذب رنگ MB توسط نانوکامپوزیت TRAC/ZnO با روش غیرخطی (میلی گرم بر لیتر = ۵۰ غلظت اولیه، گرم بر لیتر = ۰/۰۵ دوز جاذب،  $\text{pH}=10$ ، دقیقه ۲-۱۰ = زمان،  $25^{\circ}\text{C}$  = دما)

مقادیر	پارامترها	نوع سینتیک
۲/۰۷	$K_1$	شبه مرتبه اول
۰/۹۵۵	$(q_e)_{\text{Cal}}$	
۶۶/۵۷	$(q_e)_{\text{Exp}}$	
۰/۷۶	$R^2$	
۰/۰۸	$K_2$	شبه مرتبه دوم
۶۷/۹۶	$(q_e)_{\text{Cal}}$	
۶۶/۵۷	$(q_e)_{\text{Exp}}$	
۰/۹۲	$R^2$	

### مطالعه ترمودینامیکی

به منظور مطالعه ترمودینامیک جذب متیلن آبی بر روی نانوکامپوزیت TRAC/ZnO، پارامترهای ترمودینامیکی جذب اعم از آنتالپی ( $\Delta H^{\circ}$ ) انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G^{\circ}$ ) و آنتروپی ( $\Delta S^{\circ}$ ) تعیین شده است. مقادیر  $\Delta H^{\circ}$  و  $\Delta S^{\circ}$  با استفاده از روابط زیر محاسبه می‌گردند [۲۵].

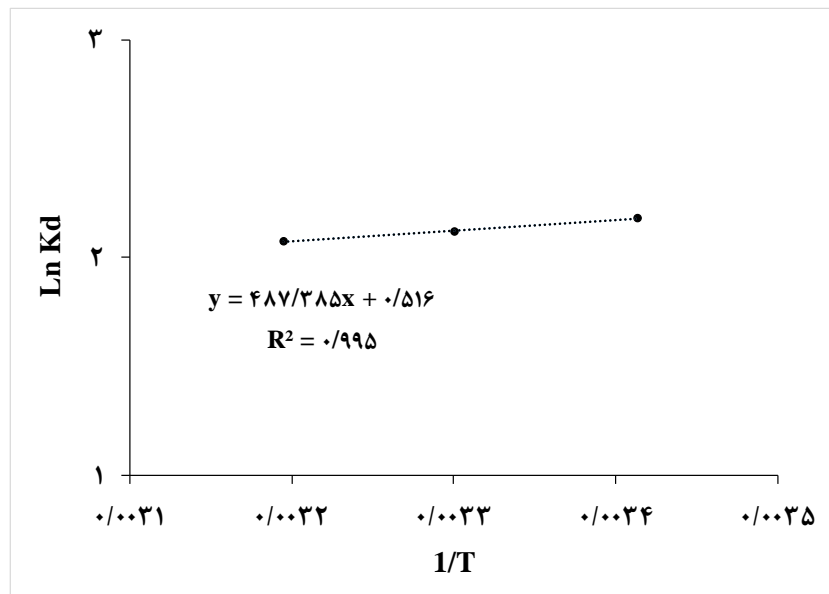
$$\ln K_c = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT} \quad (۶)$$

$$K_c = \frac{q_e}{C_e} \quad (۷)$$

در این روابط  $R$  = ثابت جهانی گازها (۸/۳۱۴ ژول بر مول کلوین)،  $T$  = درجه حرارت محلول بر حسب کلوین و  $K_c$  (لیتر بر گرم) = نسبت مقدار آنیلین جذب شده روی جاذب بر حسب میلی گرم بر گرم به مقدار باقیمانده آنیلین در محلول بر حسب میلی گرم بر لیتر است. مقادیر  $\Delta H^{\circ}$  و  $\Delta S^{\circ}$  از طریق رسم نمودار خطی  $\ln K_c$  در مقابل  $1/T$  (شکل ۱۰) که به ترتیب شیب و عرض از مبدأ معادله خطی نمودار مذکور می‌باشند، تعیین می‌شوند که در جدول ۴ گزارش شده‌اند. مقدار  $\Delta G^{\circ}$  نیز از طریق رابطه زیر محاسبه

می‌گردد:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ} \quad (۸)$$



شکل ۱۰- نمودار خطی  $\ln kd$  بر حسب  $1/T$  برای تعیین پارامترهای ترمودینامیکی

جدول ۴- ضرایب ترمودینامیک در جذب متیلن آبی بر روی نانوکامپوزیت TRAC/ZnO

$\Delta G^\circ$ (کیلوژول بر مول)	$\Delta S^\circ$ (ژول بر مول کلوین)	$\Delta H^\circ$ (کیلوژول بر مول)	دما (کلوین)
-۵۳/۰۹			۲۹۳
-۵۳/۵۲	۴/۲۹	-۴/۰۵۲	۳۰۳
-۵۳/۹۵			۳۱۳

### نتیجه‌گیری

در این مطالعه به بررسی جذب رنگ‌زای متیلن آبی توسط نانوذرات TRAC/ZnO پرداخته شد. با توجه به نتایج پژوهش مشخص گردید که با افزایش زمان تماس، دوز جذب و pH، میزان حذف افزایش خواهد یافت ولی با افزایش غلظت رنگ میزان حذف کاهش می‌یابد. بالاترین کارایی حذف برای غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH برابر با ۱۰، زمان فراصوت دهی ۸ دقیقه و دوز جذب ۰/۰۵ گرم بر لیتر به دست آمد. سینتیک این فرآیند به خوبی از مدل سینتیک شبه مرتبه دوم ( $R^2 = 0/92$ ) تبعیت می‌کند که نشان می‌دهد در فرآیند جذب رنگ‌زای متیلن آبی دو واکنش به صورت موازی در جذب جذب‌شونده بر روی جاذب مؤثرند. فرآیند جذب رنگ‌زای انتخابی روی نانوکامپوزیت TRAC/ZnO با مدل ایزوترم

فروندلیچ ( $R^2 = 0/99$ ) تناسب بیشتری دارد. این امر به دلیل توزیع غیریکنواخت یا چندلایه‌ای مکان‌های فعال روی جاذب است. نتایج نشان داد که نانوکامپوزیت TRAC/ZnO به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای قادر به حذف رنگ‌زای متیلن آبی در مدت‌زمان کم از محلول‌های آبی می‌باشد؛ بنابراین به‌عنوان یک جاذب مؤثر می‌تواند جهت حذف مواد رنگ‌زا مورد استفاده قرار گیرد. با توجه به مطالعات ترمودینامیک، مقدار منفی  $\Delta H$  نشان می‌دهد که فرآیند جذب رنگ‌زای متیلن آبی توسط نانوذرات TRAC/ZnO، گرمازا است و با افزایش درجه حرارت، میزان حذف کاهش می‌یابد.  $\Delta S$  مثبت به‌دست‌آمده آمده نیز حاکی از افزایش بی‌نظمی در واکنش و نیز در بازده در اثر افزایش دما در فاز مشترک جامد و مایع در طول فرآیند جذب می‌باشد.

## منابع

- [1] Santhi, T., Manonmani, S., Vasantha, V.S. and Chang, Y.T., 2016. A new alternative adsorbent for the removal of cationic dyes from aqueous solution. *Arabian Journal of Chemistry*, 9: 466-474.
- [2] Malik, R., Ramteke, D.S. and Wate, S.R., 2007. Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. *Waste Management*, 27: 1129-1138.
- [3] Kasiri, M. and Khataee, A., 2012. Removal of organic dyes by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process: modelling and optimization. *Environmental Technology*, 33: 1417-1425.
- [4] Adegoke, K.A. and Bello, O.S., 2015. Dye sequestration using agricultural wastes as adsorbents. *Water Resources and Industry*, 12(2): 8-24.
- [5] Song, J., Zou, W., Bian, Y., Su, F. and Han, R., 2011. Adsorption characteristics of methylene blue by peanut husk in batch and column modes. *Desalination*, 265(1):119-125.
- [6] Kadirvelu, K., Karthika, C., Vennilamani, N. and Pattabhi, S., 2005. Activated carbon from industrial solid waste as an adsorbent for the removal of Rhodamine-B from aqueous solution: Kinetic and equilibrium studies. *Chemosphere*, 60(8): 1009-1017.
- [7] Ghaedi, M., Ghayedi, M., Kokhdan, S.N., Sahraei, R. and Daneshfar, A., 2013. Palladium, silver, and zinc oxide nanoparticles loaded on activated carbon as adsorbent for removal of bromophenol red from aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(4): 1209-1217.
- [8] Changsuphan, A., Wahab, M.I. and Kim Oanh, N.T., 2012. Removal of benzene by ZnO nanoparticles coated on porous adsorbents in presence of ozone and UV. *Chemical Engineering Journal*, 181: 215-221.
- [9] Mousavi, S.A., Khashij, M. and Shahbazi, P., 2016. Adsorption Isotherm Study and Factor Affected on Methylene Blue Decolorization using Activated Carbon Powder Prepared Grapevine Leaf. *Safety promotion and injury prevention*, 3(4): 249-256.
- [10] Nourmoradi, H. and Noorimotlagh, Z., 2015. Investigation on the Efficacy of Activated Carbon Modified with Zinc Oxide Nanoparticles to Remove Methylene Blue Dye from Synthetic Wastewater: Kinetic and Isotherm Study. *Health System Research*, 11(2): 382-397.
- [11] Daoud, M., Benturki, O., Kecira, Z., Girods, P. and Donnot, A., 2017. Removal of reactive dye (BEZAKTIV Red S-MAX) from aqueous solution by adsorption onto activated carbons prepared from date palm rachis and jujube stones. *Molecular Liquids*, 243: 799-809.
- [12] Yang, J. and Qiu, K., 2010. Preparation of activated carbons from walnut shells via vacuum chemical activation and their application for methylene blue removal. *Chemical Engineering Journal*, 169: 209-217
- [13] Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Rodrigues-Reinoso, F., Rouquerol, J. and Sing, K.S.W., 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution. *Pure and Applied Chemistry*, 87: 1051-1069.
- [14] Hu, Z., Guo, H., Srinivasan, M.P. and Yaming, N.A., 2003. A simple method for developing mesoporosity in activated carbon. *Separation and Purification Technology*, 31: 47-52.
- [15] Crini, G., 2011. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource Technology*, 97(9): 1061-1085.
- [16] Sivarajasekar, N. and Baskar, R., 2015. Biosorption of basic violet 10 onto activated Gossypium hi sutum seeds: Batch and fixed-bed column studies. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 23: 1610-1619.
- [17] Bellir, K., Bouziane, I.S., Boutamine, Z., Lehocine, M.B. and Meniai, A.H., 2012. Sorption Study of a Basic Dye "Gentian Violet" from Aqueous Solutions Using Activated Bentonite. *Energy Procedia*, 18: 924-933.

- [18] Meshko, V., Markovska, L., Mincheva, M. and Rodrigues, A.E., 2001. Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite. *Water Research*, 35(14): 3357-3366.
- [19] Fernandes, A., Almeida, C., Menezes, C., Debacher, N.A. and Sierra, M., 2007. Removal of methylene blue from aqueous solution by peat. *Hazardous Materials*, 144(1-2): 412-419.
- [20] Tang, S.C. and Lo, I.M., 2013. Magnetic nanoparticles: Essential factors for sustainable environmental applications. *Water Research*, 47(8): 2613-2632.
- [21] Rahmani, AR., Norouzi, R., Samadi, M.T. and Afkhami, A., 2009. Hexavalent Chromium Removal from Aqueous Solution by Produced Iron Nanoparticles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1(2): 67-74.
- [22] Afkhami, A. and Moosavi, R., 2010. Adsorptive removal of Congo red, a carcinogenic textile dye, from aqueous solutions by maghemite nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1-3): 398-403.
- [23] Langmuir, I., 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 38: 2221-2295.
- [24] Freundlich, H.M.F., 1906. Over the adsorption in solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 57: 385-470.
- [25] Sharifi, S.H. and Shoja., 2018. Optimization of process variables by response surface methodology for methylene blue dye removal using Spruce sawdust/MgO nanobiocomposite. *Journal of Water and Environmental Nanotechnology*, 3(2): 157-172.
- [26] Daoud, M., Benturki, O., Kecira, Z., Girods, P. and Donnot, A., 2017. Removal of reactive dye (BEZAKTIV Red S-MAX) from aqueous solution by adsorption onto activated carbons prepared from date palm rachis and jujube stones. *Journal of Molecular Liquids*, 243: 799-809.

## Investigation of isotherm and kinetic of methylene blue adsorption by Tobacco residues activated carbon/ZnO nanocomposites with non-linear method

### Abstract

Industrial wastewater is one of the major environmental pollutants. Discharge of the colorful industrial effluent into the receptive waters leads to eutrophication and has mutagenic and carcinogenic properties. Therefore, the aim of this study was to investigate the removal of methylene blue (MB) from aqueous solutions by tobacco residues activated carbon and ZnO nanocomposite (TRAC/ZnO). This is an experimental-lab study. The effect of various parameters on adsorbent performance was investigated. The non-linear isotherms and kinetics of adsorption were determined. The dye concentration was measured in wavelength of 664 nm by spectrophotometer. The results indicated that the removal rate of dye increased with increasing the contact time and dose of adsorbent pH but the removal rate decreased with increasing the initial concentration of dye. The maximum adsorption was achieved at initial concentration of 50 mg.L<sup>-1</sup>, pH=10, Ultrasonicated time of 8 min and adsorbent dosage of 0.05 g/L<sup>-1</sup>. In addition, the dye removal with TRAC/ZnO nanocomposite was best fitted to Ferundlich isotherm (R<sup>2</sup>=0.96) and pseudo second order kinetic (R<sup>2</sup>=0.92). This study showed that the TRAC/ZnO nanocomposite is highly capable of removing MB dye from aqueous solutions in low contact time. Therefore, the TRAC/ZnO nanocomposite can be considered as an effective adsorbent in dye removal.

**Keywords:** methylene blue, activated carbon, ZnO nanoparticle, nanocomposite, adsorption.

S. Archin Dialameh<sup>1</sup>  
S. H. Sharifi Pajaie<sup>2\*</sup>  
Gh. Asadpour Atoie<sup>3</sup>

<sup>1</sup> M.Sc. Student, Wood and Paper Science Department, Faculty of Natural Resources, Sari Agricultural Sciences and Natural Resource University Sari, Iran

<sup>2</sup> Assistant Prof., Wood and Paper Science Department, Faculty of Natural Resources, Sari Agricultural Sciences and Natural Resource University Sari, Iran

<sup>3</sup> Associate Prof., Wood and Paper Science Department, Faculty of Natural Resources, Sari Agricultural Sciences and Natural Resource University Sari, Iran

Corresponding author:  
[h.p.sharifi@sanru.ac.ir](mailto:h.p.sharifi@sanru.ac.ir)

Received: 2019/06/15  
Accepted: 2019/08/03