



Available online: <https://ijhe.tums.ac.ir>

مقاله پژوهشی

سنتز نانو کامپوزیت کربن فعال/اکسید روی از ضایعات گیاه کلزا به روش شیمی سبز، بررسی عملکرد آن در حذف رنگدانه متیلن‌بلو و بهینه‌سازی پارامترهای موثر به کمک طراحی آزمایش

مریم رضوی‌مهر، محمدحسین فکری*، فاطمه محمدی شاد

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آیت الله بروجردی، بروجرد، ایران

اطلاعات مقاله:	چکیده
تاریخ دریافت:	۱۴۰۰/۰۴/۰۸
تاریخ ویرایش:	۱۴۰۰/۰۶/۲۰
تاریخ پذیرش:	۱۴۰۰/۰۶/۲۴
تاریخ انتشار:	۱۴۰۰/۰۶/۳۱
وازگان کلیدی:	نانو کامپوزیت کربن فعال/اکسید روی، متیلن‌بلو، گیاه کلزا، روش سبز، بهینه‌سازی
پست الکترونیکی نویسنده مسئول:	m.h.fekri@abru.ac.ir

زمینه و هدف: با توجه به بحران کمبود آب و حضور آلاینده‌های صنعتی در منابع آبی، تصفیه فاضلاب‌ها، به ویژه فاضلاب‌های رنگی یک امر ضروری است. هدف از این مطالعه تصفیه فاضلاب حاوی رنگ متیلن‌بلو با استفاده از نانوکامپوزیت کربن فعال/اکسید روی (ZnO/AC) حاصل از ضایعات روغن‌کشی گیاه کلزا به روش سبز است.

روش بررسی: در مطالعه حاضر، اثر پارامترهای مختلف (pH، غلظت متیلن‌بلو، مقدار جاذب، دما و زمان تماس) در جذب متیلن‌بلو توسط نانوکامپوزیت تهیه شده به کمک نرمافزار طراحی آزمایش (Design of Experiment 7) (RSM)، به روش سطح پاسخ (Response Surface Method) بررسی شد.

یافته‌ها: نتایج حاصل از آزمایش‌های پیش‌بینی شده نشان داد که بالاترین جذب متیلن‌بلو در شرایط pH برابر با ۱۰، دمای ۷۰ °C، زمان تماس ۵۰ min، غلظت اولیه جذب شونده ZnO/AC ۱۰ mg/L و مقدار جاذب ۰/۰۵ g دیده می‌شود. در شرایط بهینه جاذب ۹۸/۲۲ درصد متیلن‌بلو را از محیط آبی حذف کند.

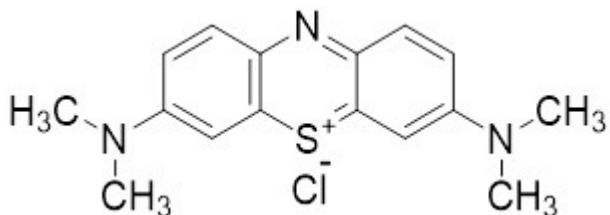
نتیجه‌گیری: با توجه به پتانسیل بالای نانوکامپوزیت ZnO/AC در حذف رنگدانه متیلن‌بلو، می‌تواند کاندیدای مناسبی در حذف آلودگی‌های رنگی و تصفیه فاضلاب‌های کارخانجات نساجی محسوب شود.

Please cite this article as: Razavi Mehr M, Fekri MH, Mohammadi Shad F. Synthesis of activated carbon/zinc oxide nanocomposite from rapeseed plant waste by green chemistry method, evaluation of its performance in Methylene Blue pigment removal and optimization of influencing parameters using design expert. Iranian Journal of Health and Environment. 2021;14(2):191-204.

مقدمه

(۱). لذا به کارگیری روش‌های کارآمد و مقرن به صرفه جهت تصفیه و بازیابی فاضلاب‌های صنعتی به منظور استفاده مجدد آنها در چرخه مصرف امری اجتناب‌ناپذیر است (۲). یک دسته از آلاینده‌ها در صنایع شیمیایی و نساجی رنگدانه‌ها هستند. بیشتر رنگ‌ها خاصیت سرطان‌زاوی دارند که این امر بیانگر اهمیت تصفیه موثر فاضلاب‌های رنگی در کارخانه‌های تولید رنگ است. در میان انواع رنگدانه‌ها متیلن بلو (شکل ۱) یکی از آلاینده‌های مهم است.

امروزه در بسیاری از صنایع از جمله نساجی و رنگرزی، حجم قابل توجهی پساب شامل گستره وسیعی از آلاینده‌ها مانند میکروارگانیسم‌ها، فلزات سنگین، مواد آلی فلزی، رنگدانه‌های آلی و ... در حین فرایندهای مختلف تولید می‌شوند. بهره‌وری پایین روش‌های معمول تصفیه پساب و هزینه‌های بالای ناشی از آن باعث شده است که قسمتی از آب‌های آلوده به طور کامل تصفیه نشده و با برخی از آلاینده‌ها وارد چرخه مصرف شوند



شکل ۱- فرمول شیمیایی رنگدانه متیلن بلو

زیستی متداول تنها ۱۰-۲۰ درصد راندمان حذف دارند. لذا تکنیک‌های فیزیکی مناسب‌ترین گزینه‌های تصفیه این مواد هستند و روش جذب بیشترین راندمان را در بین روش‌های فیزیکی جهت حذف ترکیبات آلی از فاضلاب‌های صنعتی دارد (۸). فرایند جذب سطحی به دلیل کارایی بسیار بالا، طراحی و اجرای آسان سیستم، عدم تولید محصولات جانبی و صرفه اقتصادی مناسب‌ترین گزینه برای حذف آلاینده‌های شیمیایی و ترکیبات دارویی به حساب می‌آید (۱۱-۹). فرایند جذب در مقایسه با تکنیک‌های دیگر تصفیه از نظر هزینه اولیه، استفاده مجدد از پساب، سادگی و انعطاف‌پذیری در طراحی، بهره‌برداری آسان و غیرحساس بودن به آلاینده‌ها و ترکیب سمی، مورد توجه بیشتری قرار گرفته است. تولید پساب با کیفیت بالا و عدم تشکیل رادیکال‌های آزاد و مواد خطرناک از مزایای دیگر این روش به حساب می‌آید (۱۲). در میان جاذب‌های مورد استفاده در این فرایند، کربن فعال به دلیل سطح و حجم بالای منافذ و ظرفیت بالای جذب متدالوئر است. Sivaprakasam و همکاران (۱۳) در سال ۲۰۱۹، پژوهشی تحت عنوان مدلسازی حذف سرب از

امروزه استفاده از مواد جاذب ارزان قیمت با ظرفیت جذبی بالا جهت کاهش غلظت آلاینده‌های آلی موجود در پساب و به حداقل رساندن مشکلات مربوط به ضایعات، نظر محققان را به خود جلب کرده است. از جمله مواد جاذب مورد استفاده می‌توان به کربن فعال، زیست‌پلیمرهای کیتین و کیتوسان، رزین‌های تبادل یونی، خاک رس، اکسید فلزات معدنی کم خطر اشاره کرد. در دهه‌های اخیر، پژوهشگران زیادی توجه و تحقیقات خود را برای استفاده از نانوذرات اکسید فلزات مانند TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 و ... معطوف داشته‌اند (۶-۳). نانوذرات اکسید روی به دلیل کاربردهای چندگانه یکی از پرکاربردترین اکسیدهای فلزی است که دارای خواص ضدباکتریایی، ضدقارچی، ضدسرطانی، فتوکاتالیستی، دارورسانی و ... است و خاصیت جذب بالایی دارد (۷). از روش‌های اکسیداسیون شیمیایی و روش‌های زیستی می‌توان برای حذف آلاینده‌ها استفاده کرد که هر کدام به دلایی کارایی لازم را ندارند. روش‌های اکسیداسیون شیمیایی سبب تجزیه و شکستن آلاینده‌ها می‌گردد اما این مسئله مستلزم پروسه‌های بسیار پیچیده و پرهزینه است. همچنین روش‌های

می‌شود و در خوشبینانه‌ترین حالت به عنوان خوارک دام و طیور استفاده می‌شود. بدین ترتیب یک سرمایه عظیم در این گونه محصولات جانبی نهفته است که می‌توان از آن به بهترین شکل ممکن در صنعت تصفیه آب بهره برد.

در فرایندهای تصفیه فاضلاب برپایه روش‌های جذبی، مقدار جاذب مصرفی حائز اهمیت است. هرچقدر یک جاذب توانایی جذب بالاتری از آلاینده را داشته باشد، بیشتر مورد توجه قرار خواهد گرفت. به دلیل وجود رنگدانه‌های بسیار به ویژه متیلن بلو که در پساب‌های صنعتی یافت می‌شود، تاکنون تحقیقات بسیاری در زمینه حذف متیلن بلو توسط جاذب‌های مختلف صورت گرفته است. در این تحقیقات عوامل موثر بر جذب و درصد جذب در شرایط بهینه به دست آمده است. اما در اکثر این تحقیقات از کربن فعال به تنها یی در جذب استفاده شده است. همچنین روش تحقیق به صورت بررسی همزمان انجام نشده است (۱۷). تاکنون از نانوکامپوزیت‌های بسیار کمی در جذب آلاینده‌ها بر پایه کربن فعال سیز که فاکتورهای موثر را به روش طراحی آزمایش و بررسی همزمان متغیرها انجام شده باشد، استفاده شده است.

در این پژوهش، از کربن فعال حاصل از ضایعات روغن‌کشی کلزا به عنوان پایه کامپوزیت و نانوذرات اکسید روی به دلیل ظرفیت جذب بالا در کنار کربن فعال به عنوان بهبود دهنده خواص نانوکامپوزیت در حذف آلاینده متیلن بلو استفاده شد. اثر ۵ فاکتور موثر در جذب متیلن بلو و شرایط بهینه جذب، توسط نرمافزار طراحی آزمایش به روش سطح پاسخ بررسی شد.

مواد و روش‌ها

مواد و تجهیزات

ساقه گیاه کلزا (از فروشگاه‌های روغن‌کشی کرمانشاه تهیه گردید)، ترکیبات شامل رنگدانه متیلن بلو، آب دو بار تقطیر شده، سولفات روی هفت آبه، کلریدریک اسید، سدیم هیدروکسید، نیتریک اسید، n-هگزان، اکسید روی با درصد خلوص مناسب تهیه گردیدند.

Tehيه کربن فعال از گیاه کلزا

برای تهیه کربن فعال ابتدا گیاه خشک شده کلزا را با آب مقطر

آب آلوده مصنوعی با کربن فعال تهیه شده از ضایعات کشاورزی به روش RSM را گزارش دادند. در این تحقیق از کربن فعال تهیه شده از ضایعات کشاورزی جهت حذف سرب (II) از فاضلاب مصنوعی استفاده شده است. مطالعات سینتیکی نشان داد که جذب یون سرب سازوکار شبه درجه دوم را دنبال می‌کند و مدل ایزوترم لانگمویر برای این مطالعه مناسب‌تر بوده است. مطالعه ترمودینامیکی مقدار منفی برای ΔG نشان می‌دهد که فرایند به صورت خودبه خودی است. با استفاده از طراحی آزمایش روش سطح پاسخ RSM و مدل Box-Behnken کارایی حذف با R^2 بزرگ‌تر از ۰/۹۵ به دست آمد. Fekri و همکاران (۱۴) در سال ۲۰۲۱ از کربن فعال مغناطیسی برای حذف آنتی‌بیوتیک سفکسیم استفاده کردند و با بهینه‌سازی عوامل موثر بر حذف دارو بر روی جاذب به کمک روش‌های تاگوجی و بکس-بنکن موفق به جذب دارو با بازده ۹۵/۳۳ درصد شدند. همچنین در سال ۲۰۲۱ Chegeni و همکاران (۱۵) از کامپوزیت کلسیم آژینات-پرلیت-کربن فعال برای حذف رنگدانه‌های متیلن بلو و متیل نارنجی استفاده کردند و به نتایج مطلوبی دست یافتند. کربن فعال یک جامد کاملاً آمورف با تخلخل بسیار بالا است. این ماده دارای خاصیت جذب بسیار بالایی بوده و قابلیت احیاء بسیار خوبی از خود نشان می‌دهد. جذب در سطح کربن فعال عمدتاً به صورت فیزیکی انجام می‌شود، اما در دماهای بالا جذب شیمیایی نیز امکان‌پذیر است. کربن فعال عمدتاً به مواد غیرقطبی تمایل نشان می‌دهد. در حین فرایند فعال‌سازی کربن، گروه‌های عاملی توسط اکسیژن و نیتروژن روی سطح ایجاد می‌شوند و خواص شیمیایی آن را تغییر می‌دهند. سطوح کربن فعال عموماً آب‌گریز و دارای اندکی بار منفی است و با فرایند اسیدشوسی می‌توان آن را آبدوست کرد (۱۶). کربن فعال حاصل از ضایعات کشاورزی به عنوان جاذب در حذف آلودگی‌ها به دلیل ارزان بودن و در دسترس بودن به لحاظ اقتصادی به صرفه است. در کشور ایران که مانند بسیاری از کشورهای در حال توسعه با بحران کمبود آب مواجه است، توجه به مساله تصفیه فاضلاب‌های صنعتی و آلوده امری اجتناب‌ناپذیر و ضروری است و از اولویت‌های تحقیقاتی در مدیریت منابع آبی به شمار می‌آید. سالیانه ضایعات کشاورزی بسیاری بالاخص در صنایع روغن‌کشی تولید و به دور ریخته

به مدت ۱۰ min در دستگاه اولتراسونیک قرار گرفتند. سپس بشر محتوى اکسید روی به آرامى به بشر حاوی کربن فعال اضافه شد. مخلوط به دست آمده به مدت ۲۴ h در دمای ۵۰ °C همزده شد. سپس نمونه صاف و در دمای ۱۱۰ °C خشک گردید. رسوب به دست آمده ZnO/AC است.

آزمایشات جذب

محلول‌های با غلظت‌های مشخص (۱۰۰ - ۱۰ ppm) از محلول مادر با غلظت ۱۰۰۰ ppm متیلن بلو تهیه شد و جذب محلول‌های مورد نظر توسط دستگاه UV-Vis در طول موج ماکزیمم ۶۶۳ nm قرائت شد. با رسم نمودار جذب-غلظت، بهترین معادله خط برای به دست آوردن غلظت‌های مجھول به دست آمد. طراحی آزمایش با استفاده از نرمافزار طراحی آزمایش به منظور جذب متیلن بلو توسط نانوکامپوزیت ZnO/AC انجام شد. متغیرهای موثر بر جذب رنگدانه متیلن بلو با در نظر گرفتن مقادیر پایین و بالا در سه سطح ارائه شده است (جدول ۱). به این ترتیب ۵۰ آزمایش بهوسیله نرمافزار طراحی آزمایش (Design Experiment 7) (Response Surface Method (RSM)) و به کمک روش سطح پاسخ (RSM) (Response Surface Method (RSM)) طراحی شد (جدول ۲). آزمایش‌ها در حجم ۱۰۰ میلی‌لیتری از محلول متیلن بلو با غلظت مشخص انجام شد. در هر آزمایش، ۰/۰۱ M NaOH و HCl تنظیم pH مورد نظر با افزودن ۰/۰۱ M NaOH و HCl انجام شد. با در نظر گرفتن مقادیر متغیرها در هر آزمایش محلول مورد نظر توسط همزن مغناطیسی همزده شد. پس از گذشت مدت زمان مشخص و تهشیینی نانوکامپوزیت، مقداری از محلول روی نانوکامپوزیت برداشته سانتریفیوژ شد. جذب محلول شفاف حاصل با استفاده از دستگاه UV-Vis در طول موج ۶۶۳ nm قرائت گردید.

جهت بهینه‌سازی عوامل موثر بر جذب متیلن بلو، ابتدا همه عواملی که به نظر می‌رسید می‌توانند در جذب دارو موثر باشند (pH)، مقدار جاذب، غلظت اولیه جذب شونده، دما و زمان تماس) در نظر گرفته شد. نتایج آزمایشات پیش‌بینی شده توسط نرمافزار در جدول ۲ نشان داده شده است. آنالیز آماری برای تعیین مناسب‌ترین مدل که تطابق بیشتری با پاسخ‌های به دست آمده داشته باشد مورد استفاده قرار می‌گیرد.

چندین بار شستشو داده تا گرد و خاک و ناخالصی‌های موجود در آن پاک شود. پس از شستشو پوسته‌ها درون آون با دمای ۸۰ °C به مدت ۵ h قرار داده شد تا کاملاً خشک شود. کلرا خشک شده را آسیاب کرده و الک گردید و با هاون ساییده شد تا به ذرات ریزتر تبدیل شود. جهت خارج کردن روغن موجود در پودر به دست آمده، آن را با حلal غیرقطبی n-هگزان محلول کرده و به مدت ۲ h بر روی همزن قرار داده شد و سپس صاف گردید. پودر تهیه شده توسط آب قطره شستشو داده شد و در آون قرار گرفت تا خشک شود. پودر خشک شده را در نیتریک اسید غوطه‌ور نموده و به مدت ۲ h در دمای ۲۴ °C به آن استراحت داده شد. سپس همزن خاموش و به مدت ۵ h در آون و در دمای ۶۰ °C قرار داده شد تا کاملاً خشک شود. پودر تهیه شده به درون یک کروزه چینی منتقل و به مدت ۵ h در یک کوره الکتریکی در دمای ۵۵۰ °C قرار گرفت. پس از خنک شدن پودر تهیه شده که همان کربن فعال است از کوره خارج گردید.

- تهیه نانو اکسید روی مقدار g ZnSO₄.7H₂O ۲۵ g سود را داخل یک بالن ژوژه mL ۲۵۰ نموده و با آب به حجم رسانده شد. محلول سولفات‌روی هفت آبه تهیه شده به یک بالن ۵۰۰ mL و بر روی یک همزن قرار گرفت. محلول سود توسط بورت قطره قطره و به مدت ۱ h به محلول سولفات‌روی که در حال همزن است، اضافه شد. محلول به مدت ۱۲ h نیز در حال همزن بر روی استیرر قرار گرفت. سپس محلول مورد نظر توسط کاغذ صافی و قیف بوخر صاف گردید. رسوب به دست آمده به مدت ۲۴ h در داخل آون در دمای ۱۰۰ °C قرار گرفت. رسوب به دست آمده توسط هاون چینی پودر شد و جهت کلسینه شدن در کوره الکتریکی در دمای ۷۰۰ °C قرار گرفت. پودر به دست آمده نانو اکسید روی است.

ZnO/AC

- تهیه نانوکامپوزیت برای تهیه ZnO/AC اکسید روی بر روی کربن فعال تهیه شده بارگذاری شد. به این ترتیب که، کربن فعال و اکسید روی به نسبت جرمی ۶ به ۱ انتخاب و هر یک به طور جداگانه به یک بشر حاوی حلal آب با دمای ۵۰ °C اضافه شدند و هر دو بشر

جدول ۱- متغیرهای موثر بر جذب رنگدانه متیلن بلو

فاکتور	نام	مقدار بالا	مقدار پایین
A	pH	۱۰	۲
B	مقدار جاذب (g)	۰/۰۵	۰/۰۲
C	غلظت اولیه جذب شونده (mg/L)	۵۰	۱۰
D	دما (°C)	۷۰	۳۰
E	زمان تماس (min)	۵۰	۲۰

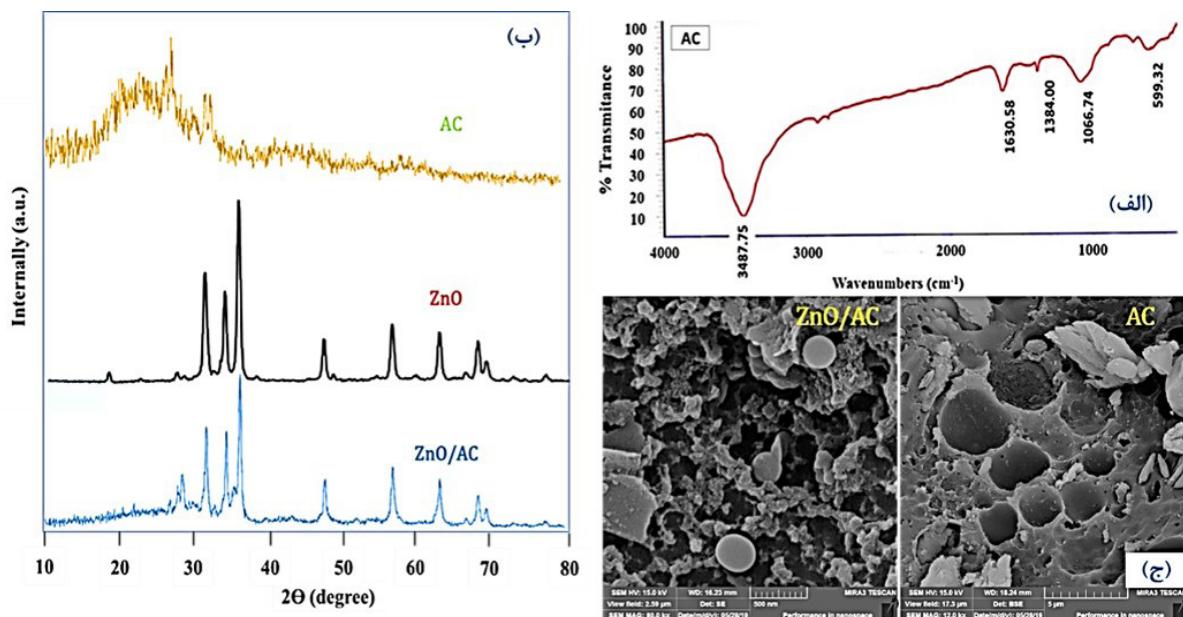
محدود $20-30^{\circ}$ دیده می‌شود که وجود کربن فعال آمورف را اثبات می‌کند. پیک‌های موجود در $69/19$, $68/09$, $68/5$, $62/99$, $56/82$, $36/4$, $47/69$ و $35/5$ و $2\theta=31/92$ ساختار هگزاگونال ورتزیت ZnO را تایید می‌کند. پیک‌های به دست آمده با پیک نمونه استاندارد (JCPDS No. 36-1451) مطابق بوده و در نتیجه حضور کربن فعال و نانوذرات ذرات ZnO تایید شد.

مورفولوژی و ویژگی‌های سطحی کربن فعال و نانوکامپوزیت ZnO/AC با استفاده از تصویربرداری SEM مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۲-ج). تصاویر وجود دو فاز کربن فعال و ZnO را نشان می‌دهد که ساختار متخلخل و صفحه‌ای جاذب را اثبات می‌کند. نتایج حاصل از آنالیز BET نمونه کربن فعال گیاه کلزا نشان می‌دهد اندازه نانو حفرات حدودا 26 nm است. حجم کل برابر $725 \cdot 0$ سانتی‌مترمکعب به ازای یک گرم جاذب و سطح ویژه کربن فعال تهیه شده $112/23$ مترمربع بر گرم به دست آمده است. مساحت سطح بالای نمونه نشان دهنده این است که کربن فعال حاصل می‌تواند به عنوان یک بستر مناسب برای پیوند با نانوذرات ZnO در نظر گرفته شود.

یافته‌ها

طیف FTIR کربن فعال تهیه شده از ضایعات روغنی دانه کلزا (AC) در شکل ۲-الف نشان داده شده است، طیف نمونه‌ها در دامنه $4000-40 \text{ cm}^{-1}$ مورد بررسی قرار گرفت. در طیف مربوط به کربن فعال قله ایجاد شده در 3437 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه عاملی هیدروکسیل (-OH) است. قله ایجاد شده در 1630 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوند دوگانه ($\text{C}=\text{C}$) و ارتعاشات کششی نامتقارن گروه عاملی کربوکسیلیک است. قله ایجاد شده در 1086 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C-O است. همچنین دارای جذب ضعیفی در 599 cm^{-1} است که به ارتعاش خمی پیوند C-H نسبت داده می‌شود.

ساختار و خصوصیات کریستالی نانوکامپوزیت ZnO/AC با استفاده از الگوی XRD در محدوده $0-100$ مورد تحلیل و بررسی قرار گرفت (شکل ۲-ب). اطلاعات حاصل از طیف شامل زاویه قله ماکزیمم، شدت نسبی ماکزیمم و همچنین پهنانی هر قله است که این اطلاعات اساس طیف پراش اشعه ایکس را تشکیل می‌دهند. جهت بررسی فازهای تشکیل شده از نرم افزار Xpert High Score استفاده گردید. در این طیف یک پیک پهن در



شکل ۲-الف) طیف مادون قرمز کربن فعال ب) طیف پراش اشعه ایکس کربن فعال، اکسید روی و نانوکامپوزیت ZnO / ZnO/AC و ج) تصویر میکروسکوپ الکترونی SEM نمونه AC

p کمتر از 0.05 و بیشترین مقدار رگرسیون است به عنوان مناسب‌ترین مدل پیشنهاد شده است که براساس مقادیر آن صحت مدل پیشنهادی مورد تایید است.

نتایج آنالیز واریانس (ANOVA) براساس جدول ۴ برای تعیین متغیرهای موثر اصلی مورد استفاده قرار گرفت. به کمک نتایج آماری حاصل از مدل پیشنهاد شده (مدل خطی) توسط نرم‌افزار، به بررسی اثر پارامترها پرداخته می‌شود. در جدول ۱ پارامترهای تاثیرگذار در فرایند جذب سطحی که مورد بررسی قرار گرفته، به ترتیب با حروف A تا E نشان داده شده است. براساس نتایج بهدست آمده همه پارامترها در حالت خطی معنی‌دار بوده و مقادیر احتمال (p) کمتر از 0.05 است.

به منظور بررسی اثرات پارامترهای موثر بر جذب متیلن بل توسط نانوکامپوزیت ۵ عامل (pH ، مقدار جاذب، غلظت اولیه جذب شونده، دما و زمان تماس) سه سطحی انتخاب گردید که نرم‌افزار با توجه به تعداد عوامل و سطوح انتخابی تعداد آزمایشات پیشنهادی را ارائه می‌دهد که در این تحقیق با در نظر گرفتن ۵ عامل در سه سطح تعداد 50 آزمایش (جدول ۲) پیشنهاد شد. پاسخ‌های بهدست آمده از هر آزمایش در جدول ۲ نشان داده شده است. مدل‌های خطی، برهمنشی، درجه دوم و درجه سوم توسط نرم‌افزار پیشنهاد شد. مناسب‌ترین مدل بر مبنای مقادیر احتمال p و ضرایب رگرسیونی انتخاب گردید. با توجه به نتایج جدول ۳ مدل خطی که دارای مقدار احتمال

جدول ۲-آزمایش‌های طراحی شده توسط نرم‌افزار DOE

	pH	پاسخ (درصد حذف)	مقدار جاذب (g)	غلظت اولیه جذب شونده (mg/L)	دما (°C)	زمان تماس (min)	RUN
۶۴/۳۰	۶	۰/۰۵		۳۰	۵۰	۳۵	۱
۵۱/۴۰	۶	۰/۰۳		۳۰	۵۰	۳۵	۲
۷۸/۹۰	۱۰	۰/۰۵		۵۰	۷۰	۵۰	۳
۵۹/۹۰	۱۰	۰/۰۱		۱۰	۷۰	۲۰	۴

ادامه جدول ۲- آزمایش‌های طراحی شده توسط نرم‌افزار DOE

	pH	پاسخ (درصد حذف)	مقدار جاذب (g)	غلظت اولیه جذب شونده (mg/L)	دما (°C)	زمان تماس (min)	RUN
۸۷/۱۰	۱۰	۰/۰۵		۱۰	۷۰	۲۰	۵
۳۸/۸۰	۲	۰/۰۵		۵۰	۷۰	۲۰	۶
۳۷/۲۰	۶	۰/۰۳		۳۰	۳۰	۳۵	۷
۵۱/۶۰	۲	۰/۰۵		۱۰	۳۰	۵۰	۸
۵۹/۶۰	۲	۰/۰۵		۵۰	۷۰	۵۰	۹
۴۸/۹۰	۶	۰/۰۳		۳۰	۵۰	۳۵	۱۰
۴۳/۰۰	۱۰	۰/۰۵		۵۰	۳۰	۲۰	۱۱
۵۱/۳۰	۶	۰/۰۳		۳۰	۵۰	۳۵	۱۲
۶۲/۹۰	۱۰	۰/۰۵		۵۰	۷۰	۲۰	۱۳
۲۶/۰۰	۱۰	۰/۰۱		۵۰	۳۰	۲۰	۱۴
۹۱/۶۰	۱۰	۰/۰۵		۱۰	۷۰	۵۰	۱۵
۷۶/۹۰	۱۰	۰/۰۵		۱۰	۳۰	۵۰	۱۶
۵۹/۴۰	۶	۰/۰۳		۱۰	۵۰	۳۵	۱۷
۴۳/۶۰	۲	۰/۰۱		۱۰	۷۰	۲۰	۱۸
۶۱/۰۶	۶	۰/۰۳		۳۰	۵۰	۵۰	۱۹
۴۹/۷۰	۶	۰/۰۳		۳۰	۵۰	۳۵	۲۰
۵۱/۹۰	۶	۰/۰۳		۳۰	۵۰	۳۵	۲۱
۶۰/۰۰	۶	۰/۰۳		۳۰	۷۰	۳۵	۲۲
۲۰/۶۰	۲	۰/۰۱		۵۰	۷۰	۲۰	۲۳
۶۳/۱۰	۱۰	۰/۰۵		۵۰	۳۰	۵۰	۲۴
۵۸/۸۰	۱۰	۰/۰۱		۵۰	۷۰	۵۰	۲۵
۱۸/۷۰	۲	۰/۰۱		۱۰	۳۰	۲۰	۲۶
۴۱/۸۰	۶	۰/۰۱		۳۰	۵۰	۳۵	۲۷
۳۹/۳۰	۱۰	۰/۰۱		۵۰	۷۰	۲۰	۲۸
۴۲/۱۰	۱۰	۰/۰۱		۱۰	۳۰	۲۰	۲۹
۱۹/۳۰	۲	۰/۰۵		۵۰	۳۰	۲۰	۳۰
۱۸/۶۰	۲	۰/۰۱		۵۰	۳۰	۵۰	۳۱
۶۰/۹۰	۱۰	۰/۰۳		۳۰	۵۰	۳۵	۳۲
۷۶/۳۰	۲	۰/۰۵		۱۰	۷۰	۵۰	۳۳
۴۴/۰۰	۲	۰/۰۵		۱۰	۳۰	۲۰	۳۴
۳۷/۶۰	۲	۰/۰۱		۱۰	۳۰	۵۰	۳۵
۴۶/۳۰	۶	۰/۰۳		۳۰	۵۰	۳۵	۳۶
۶۰/۵۰	۱۰	۰/۰۱		۱۰	۳۰	۵۰	۳۷
۶۲/۱۰	۲	۰/۰۱		۱۰	۷۰	۵۰	۳۸
۳۷/۹۰	۲	۰/۰۵		۵۰	۳۰	۵۰	۳۹
۳۸/۶۰	۱۰	۰/۰۱		۵۰	۳۰	۵۰	۴۰

ادامه جدول ۲- آزمایش‌های طراحی شده توسط نرم‌افزار DOE

	pH	پاسخ (درصد حذف)	مقدار جاذب (g)	غلظت اولیه جذب شونده (mg/L)	دما (°C)	زمان تماس (min)	RUN
۴۷/۳۰	۶	۰/۰۳		۳۰	۵۰	۳۵	۴۱
۵۸/۹۰	۱۰	۰/۰۵		۱۰	۳۰	۲۰	۴۲
۴۵/۸۰	۶	۰/۰۳		۳۰	۵۰	۳۵	۴۳
۵۹/۳۰	۲	۰/۰۵		۱۰	۷۰	۲۰	۴۴
۴۴/۲۰	۲	۰/۰۳		۳۰	۵۰	۳۵	۴۵
۱/۴۰	۲	۰/۰۱		۵۰	۳۰	۲۰	۴۶
۴۲/۲۰	۲	۰/۰۱		۵۰	۷۰	۵۰	۴۷
۴۱/۶۰	۶	۰/۰۳		۳۰	۵۰	۲۰	۴۸
۳۹/۵۰	۶	۰/۰۳		۵۰	۵۰	۳۵	۴۹
۸۰/۰۰	۱۰	۰/۰۱		۱۰	۷۰	۵۰	۵۰

جدول ۳- نتایج مربوط به آنالیز آماری حذف رنگدانه متیلن بلو توسط جاذب ZnO/AC

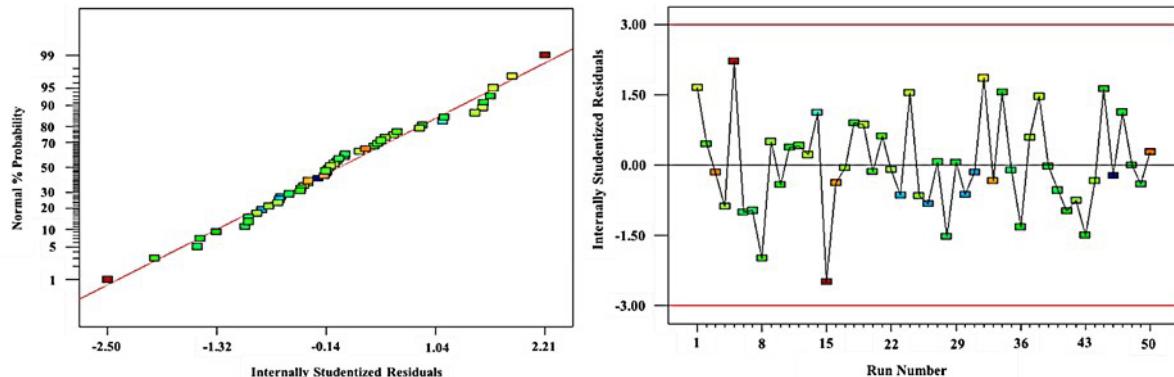
Source	Model	Sequential p	Lack of Fit p	Adjusted R ²	Predicted R ²
	Linear	<0/0001	0/2825	0/9744	0/9699
	2FI	0/4407	0/2767	0/9746	0/9567
	Quadratic	0/2821	0/2970	0/9757	0/9537
	Cubic	0/6586	0/1756	0/9730	0/6090

جدول ۴- نتایج مربوط به آنالیز واریانس (ANOVA) حذف رنگدانه متیلن بلو توسط جاذب ZnO/AC

Source	Sum of Square	df	Mean Square	F	p Prob>F
Model	۱۵۸۲۲/۸۴	۵	۳۱۶۴/۵۷	۳۷۴/۳۹	<0/0001
A-pH	۳۷۶۱/۱۱	۱	۳۷۶۱/۱۱	۴۴۴/۹۷	<0/0001
B-comp. dose	۳۰۶۰/۹۰	۱	۳۰۶۰/۹۰	۳۶۲/۱۳	<0/0001
C-init. Cons. Absorb.	۳۰۳۸/۱۸	۱	۳۰۳۸/۱۸	۳۵۹/۴۴	<0/0001
D-temp.	۳۵۰۶/۸۳	۱	۳۵۰۶/۸۳	۴۱۴/۸۹	<0/0001
E-cont. time	۲۴۵۵/۸۲	۱	۲۴۰۵/۸۲	۲۹۰/۵۴	<0/0001
Residual	۳۷۱/۹۱	۴۴	8/45	-	-
Lack of Fit	۳۳۱/۵۸	۳۷	8/96	1/06	0/2825
Pure Error	40/33	7	5/76	-	-
Cor Total	16194/75	49	-	-	-

در مقابل داده‌های مدل میزان انطباق‌پذیری آنها را نشان داد. همان‌گونه که در این شکل‌ها مشخص است مدل پیشنهادی با داده‌های آزمایشگاه انطباق بسیار بالای را دارد.

نمودارهای صحت مدل برای این روش در نمودار ۱ آورده شده است. به جهت نشان دادن متناسب بودن مدل پیش‌بینی شده با داده‌های آزمایشگاهی می‌توان با رسم داده‌های آزمایشگاهی



نمودار ۱- نمودارهای صحت مدل برای حذف رنگدانه متیلن بلو توسط جاذب

مقدار خود می‌رسد. pH نقطه صفر برای نانوکامپوزیت سنتز شده اندازه‌گیری شد که برابر با $6/25$ به دست آمد. در pH های پایین‌تر از pH نقطه صفر، سطح ذرات به دلیل pH جذب یون‌های H^+ مثبت خواهند شد، بنابراین در pH های اسیدی به دلیل دافعه بین سطوح ذرات نانوکامپوزیت و متیلن بلو که از دسته رنگ‌های کاتیونی با pKa برابر با $3/8$ است، جذب کاهش نشان می‌دهد. اما با افزایش pH در محیط قلیایی، به دلیل منفی شدن بار سطحی نانوکامپوزیت، نیروی جاذبه سطحی ذرات جاذب و متیلن بلو افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر در محیط اسیدی یون‌های H^+ با رنگدانه کاتیونی بر سر جذب در مکان‌های فعال نانوکامپوزیت به رقابت می‌پردازند. سایر محققین هم در این زمینه اتفاق نظر دارند (۱۸، ۱۹).

یکی دیگر از عوامل موثر بر حذف رنگدانه متیلن بلو توسط جاذب، اثر مقدار جاذب در محلول‌های آبی است که در این تحقیق در محدوده $0/05-0/20$ g مورد بررسی قرار گرفت تا مقدار جاذب بهینه آن به دست آید، زیرا اضافه کردن بیش از حد جاذب نه تنها از لحاظ اقتصادی مقرر به صرفه نیست بلکه زمان اختلاط محلول و جاذب را نیز طولانی‌تر می‌کند. نتایج به دست آمده نقطه بهینه مقدار جاذب را g

معادله چند جمله‌ای درجه دوم (معادله ۱) مابین پاسخ‌های حاصل در آزمایش‌ها و متغیرهای مستقل برای داده‌های جذب رنگدانه متیلن بلو به دست آمد.

$$\begin{aligned} \text{Adsorption} = & +50.11 + 10.52 A + 9.49 \\ & B - 9.45 C + 10.16 D + 8.50 E \end{aligned} \quad (1)$$

معادله ۱ نشان می‌دهد پارامترهای A (pH) با سهم مشارکت $10/52$ ، B (مقدار جاذب) با سهم مشارکت $9/49$ ، D (دما) با سهم مشارکت $10/16$ و E (زمان تماس) با سهم مشارکت $8/50$ با پاسخ نسبت مستقیم دارند و فقط پارامتر C (غلظت اولیه جذب شونده) با سهم مشارکت $9/45$ با پاسخ نسبت عکس دارد.

بحث

اثر پارامترهای موثر بر جذب متیلن بلو توسط نانوجاذب تهیه شده در نمودار ۲ نشان داده شده است. به منظور بررسی اثر pH در این فرایند، مقادیر pH در بازه $2-10$ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش pH جذب افزایش می‌یابد و در pH برابر 10 جذب به بیشینه

بررسی قرار گرفت. می‌توان دریافت که با توجه به نتایج زمان تماس مطلوب برای جذب 50 min بوده و افزایش درصد جذب با زمان تماس، احتمالاً به خاطر فراهم شدن فرصت بیشتر برای انجام جذب سطحی است.

نمودار ۳ سطوح پاسخ اثرات متقابل عوامل موثر بر جذب رنگدانه متیلن بلو توسط جاذب ZnO/AC را نشان می‌دهد. در هر یک از این نمودارها اثر متقابل دو عامل بر روی درصد حذف آلاینده بررسی شده است. به عنوان نمونه در نمودار ۳-الف نتیجه می‌گیریم در pH برابر با ۲ بالاترین درصد جذب زمانی اتفاق می‌افتد که مقدار جاذب دارای مقدار g 0.05 باشد که در این صورت مقدار جذب متیلن بلو توسط جاذب حدود ۹۹ درصد است.

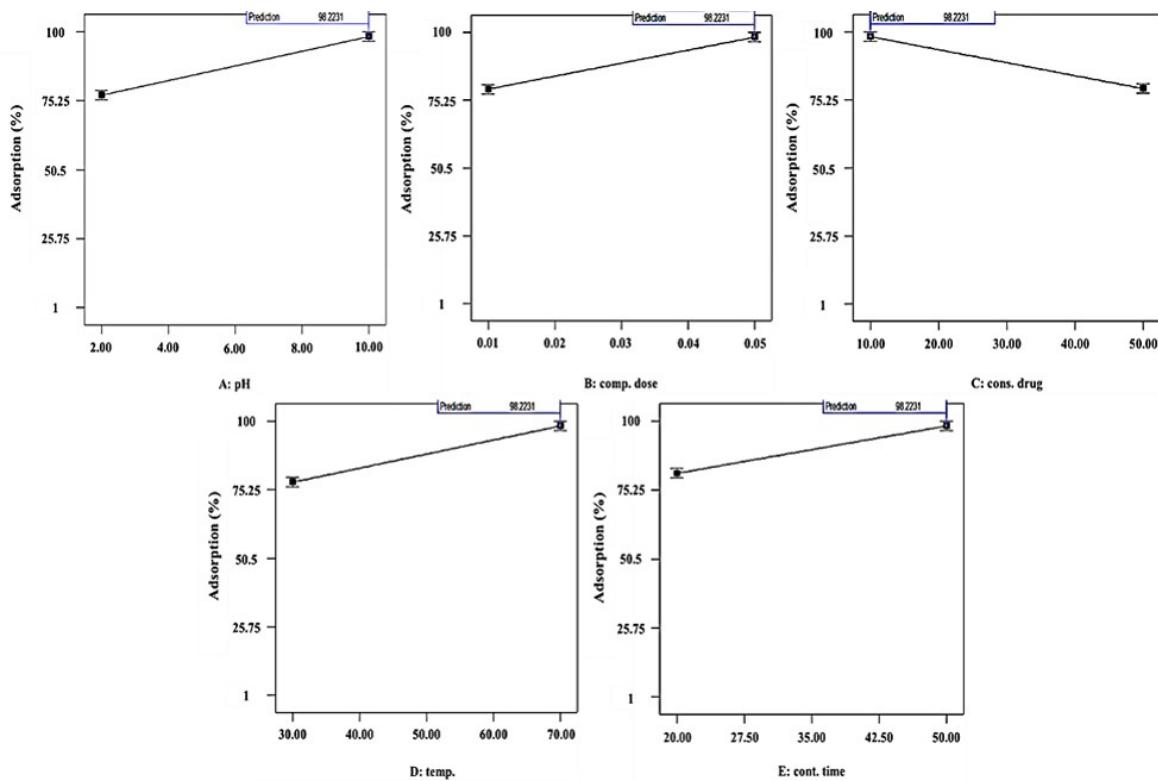
با توجه به اینکه هدف نهایی مقدار بهینه هر یک از متغیرها است، نتایج بهدست آمده از طراحی آزمایش و مدل پیش‌بینی شده، نشان داد که در pH با 10°C ، دمای 70°C ، زمان تماس 50 min ، غلظت اولیه جذب شونده 10 mg/L و مقدار جاذب g 0.05 بهترین شرایط حذف رنگدانه متیلن بلو از محیط آبی بود که در این شرایط با مطلوبیت 98.2% حذف متیلن بلو برابر 98.22 درصد بهدست آمد. نکته قابل تأمل اینکه با توجه به تاثیر افزایش دما در جذب متیلن بلو توسط نانوجاذب تهیه شده مقدار دمای 70°C توسط نرم‌افزار پیشنهاد شد اما در شرایط غیر آزمایشگاهی و صنعتی به دلیل توجه به مساله صرف‌جویی در انرژی، می‌توان شرایط بهینه را به دلیل کاهش میزان مصرف انرژی تغییر داد که در این صورت با کاهش درصد جذب آلاینده مواجه خواهیم شد. بدین ترتیب تحت چنین شرایطی، محدودیت‌هایی در اعمال شرایط بهینه به وجود خواهد آمد. مزیت روش طراحی آزمایش اینجا مشخص خواهد شد که میزان کارایی جذب تحت هر نوع شرایط مطلوب، توسط مدل پیشنهادی نرم‌افزار، قابل پیش‌بینی است. در این صورت کارفرما قادر خواهد بود با توجه به شرایط دلخواه و درصد جذب محاسبه شده، با مطلوبیت مورد نظر خود، تجهیزات لازم جهت انجام پروژه را فراهم کند.

۰/۰۵ نشان می‌دهد. افزایش مقدار جاذب تاثیر مشتبی بر عملکرد جذب دارد و افزایش آن تا حدی باعث افزایش مقدار جذب می‌شود و پس از آن به مقدار ثابتی می‌رسد که علت آن را می‌توان به جذب شدن تمام مولکول‌های جذب شونده (رنگدانه متیلن بلو) موجود در محلول یا اشباع شدن حفرات سطح جاذب Zare و همکاران (۲۰) که از کاکل ذرت به عنوان یک جاذب ارزان قیمت در حذف رنگدانه متیلن بلو استفاده کردند به این نتیجه رسیدند که با افزایش مقدار جاذب، کارایی جذب افزایش می‌یابد.

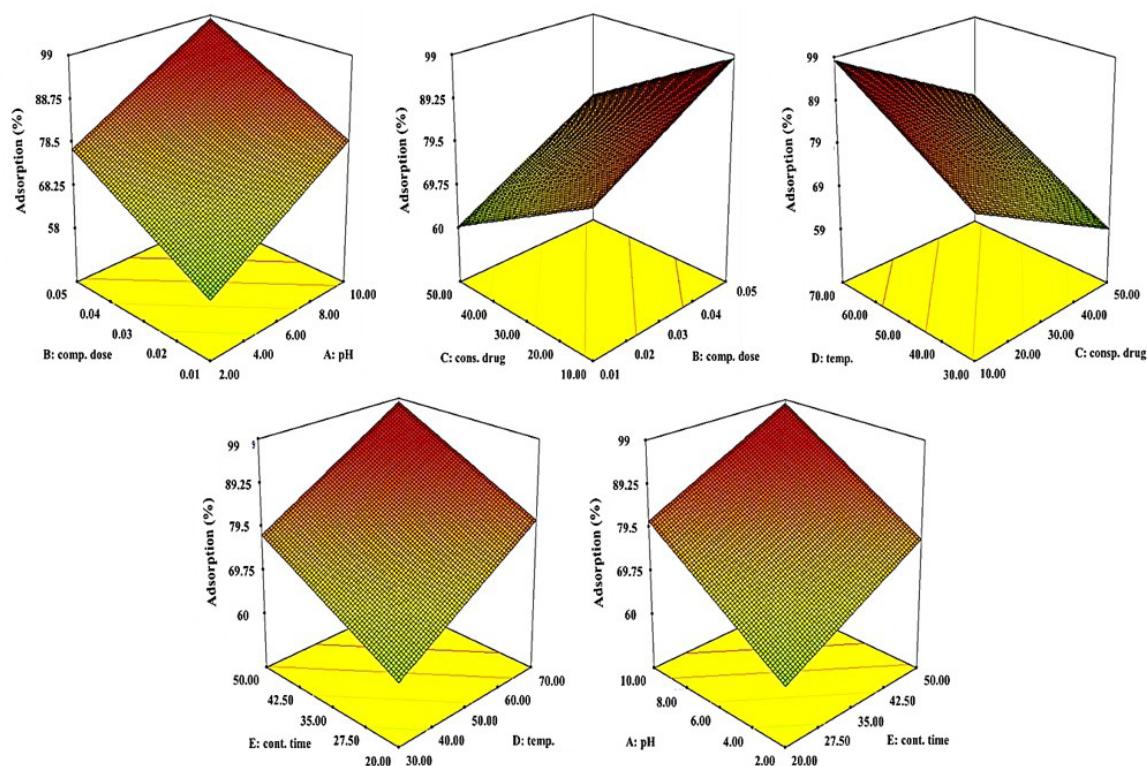
جهت بررسی اثر غلظت اولیه متیلن بلو در فرایند جذب سطحی توسط جاذب ZnO/AC و بهدست آوردن نقطه بهینه آن، غلظت‌های مختلفی از متیلن بلو در بازه L mg/L $10-50$ مورد بررسی قرار گرفت. مقدار بهینه جذب مربوط به غلظت L mg/L 100 است. علت افزایش جذب در غلظت‌های پایین‌تر می‌تواند این باشد که، در غلظت‌های کم نسبت جذب شونده (متیلن بلو) به جاذب (ZnO/AC) افزایش یافته و سایت‌های فعال بیشتری در اختیار جذب شونده قرار می‌گیرد و عملکرد فرایند جذب افزایش می‌یابد. همچنین نتایج نشان می‌دهد که برای هر مقدار جاذب، افزایش غلظت جذب شونده بر عملکرد جذب تاثیر منفی دارد. نتایج تحقیقات Muthirulan (۲۱) نیز نشان داد هر چه غلظت کامپوزیت کمتر باشد، کارایی جذب بالاتر خواهد رفت.

به منظور بررسی اثر دما بر فرایند حذف متیلن بلو از محلول‌های آبی توسط جاذب ZnO/AC و بهینه‌سازی آن، بازه $70-30^\circ\text{C}$ در نظر گرفته شده است. با توجه به نتایج بهدست آمده مشاهده شد که در دمای 70°C ، بیشینه جذب رخ داده است. با کاهش دما سرعت نفوذ ذرات متیلن بلو بر سطح جاذب ZnO/AC کاهش یافته که علت آن را می‌توان به کاهش انرژی جنبشی یون‌های متیلن بلو نسبت داد.

و در نهایت عامل دیگری که می‌تواند بر درصد جذب موثر باشد، زمان تماس است. اثر زمان تماس در بازه min $20-50$ مورد



نمودار ۲- تاثیر عوامل موثر بر جذب رنگدانه متیلن بلو توسط جاذب ZnO/AC پیش‌بینی شده توسط نرم افزار طراحی آزمایش



نمودار ۳- اثرات متقابل عوامل موثر بر حذف رنگدانه متیلن بلو توسط جاذب ZnO/AC

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، کربن فعال از ضایعات روغن‌کشی دانه گیاه کلزا تهیه و به کمک نیتریک اسید فعال‌سازی شد. تصاویر SEM و XRD نشان می‌دهد که کامپوزیت ZnO/AC در ابعاد نانو تشکیل شده است. از نانوکامپوزیت ZnO/AC برای حذف رنگدانه متیلن بلو که از آلایینده‌های زیست محیطی است، به کار گرفته شد. برای بهدست آوردن مقادیر بهینه عوامل مهم در جذب متیلن بلو بر روی جاذب ZnO/AC از طراحی آزمایش بهوسیله نرم‌افزار DOE و به کمک روش سطح پاسخ استفاده شد. نتایج حاصل نشان می‌دهد که عوامل pH، مقدار جاذب، غلظت اولیه جذب شونده، زمان تماس و دما بر روی مقدار جذب

ملاحظات اخلاقی

نویسنده‌گان همه نکات اخلاقی از جمله عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده‌ها و داده‌سازی را در این مقاله رعایت کرده‌اند.

References

- Matlubi Aghdam S, Haghghi M, Allahyari S, Yosefi L. Precipitation dispersion of various ratios of BiOI/BiOCl nanocomposite over g-C₃N₄ for promoted visible light nanophotocatalyst used in removal of acid orange from water. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2017;338(4):201-12.
- Mutasim IK, Aisha MA. Synthesis, characterization, and antitumor activity of binuclear curcumin–metal (II) hydroxo complexes. Medicinal Chemistry Research. 2017;23(4):1683-89.
- Fekri MH, Tousi F, Heydari R, Razavi Mehr M, Rashidipour M. Synthesis of magnetic novel hybrid nanocomposite (Fe₃O₄@SiO₂/activated carbon) by a green method and evaluation of its antibacterial potential. Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering. 2021. doi: 10.30492/ijcce.2021.128507.4164.
- Qu S, Huang F, Yu S, Chen G, Kong J. Magnetic removal of dyes from aqueous solution using multi-walled carbon nanotubes filled with Fe₂O₃ particles. Journal of Hazardous Materials. 2008;160:643-47.
- Saffar A, Abbastabar Ahangar H, Salehi Sh, Fekri MH, Rabbani A. Synthesis of novel ZnAl₂O₄/Al₂O₃ nanocomposite by sol-gel method and its application as adsorbent. Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2021;99(1):158-68.
- Yegane Badi M, Azari A, Pasalari H, Esrafili A, Farzadkia M. Modification of activated carbon with magnetic Fe₃O₄ nanoparticle composite for removal of ceftriaxone from aquatic solutions. Journal of Molecular Liquids. 2018;261:146-54.
- Taufiq A, Nikmah A, Hidayat A, Sunaryono S, Mufti N, Hidayat N, Susanto H. Synthesis of magnetite/silica nanocomposites from natural sand to create a drug delivery vehicle. Heliyon. 2020;6:e03784.
- Homem V, Santos L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices-A review. Journal of Environmental Management. 2011;92:2304-47.
- Dashti Khavidaki H, Fekri MH. Removing thallium (I) ion from aqueous solutions using modified ZnO nanopowder. Journal of Advances in Chemistry. 2015;11:3777-88.
- Razavi Mehr M, Fekri MH, Omidali F, Eftekhari N, Akbari-adergani B. Removal of chromium (VI) from wastewater by palm kernel shell-based a

- green method. Journal of Chemical Health Risks. 2019;9:75-86.
11. Fekri MH, Banimahd Keyvani M, Razavi Mehr M, Akbari-adergani B. Effective Parameters on removal of rhodamine B from colored wastewater by nano polyaniline/sawdust composite. Journal of Mazandaran University of Medical Sciences, 2019;29:166-79 (in Persian).
12. Iram M, Guo C, Guan Y, Ishfaq A, Liu H. Adsorption and magnetic removal of neutral red dye from aqueous solution using Fe₃O₄ hollow nanospheres. Journal of Hazardous Materials. 2010;181:1039-50.
13. Sivaprakasam A, Venugopal, T. Modelling the removal of lead from synthetic contaminated water by activated carbon from biomass of Diplocyclos Palmatus by RSM. Global NEST Journal. 2019;21(3):319-27.
14. Fekri MH, Razavi Mehr M, Isanejd Mohamareh S, Yari M. Synthesis of magnetic activated nanocarbons (Fe₃O₄/AC) using flaxseed waste as the green antibiotic adsorbent of cefixime and optimization of effective parameters by Taguchi and Bax-Beckman methods. Nanomeghyas. 2021;4:110-21.
15. Chegeni M, Etemadpour S, Fekri MH. The perlite-calcium alginate-activated carbon composite as an efficient adsorbent for the removal of dyes from aqueous solution. Physical Chemistry Research. 2021;9(1):1-16.
16. Ai L, Huang H, Chen Z, Wei X, Jiang J. Wastewater Remediation via Modified Activated Carbon: A Review. Chemical Engineering Journal. 2010;156: 243-49.
17. Song J, Zou W, Bian Y, Su F, Han R. Adsorption characteristics of methylene blue by peanut husk in batch and column modes. Desalination. 2011;265(1):119-25.
18. Anbia M, Hariri SA. Removal of methylene blue from aqueous solution using nanoporous SBA-3. Desalination. 2010;261(1-2):61-66.
19. Ertaş M, Acemoğlu B, Alma MH. Removal of methylene blue from aqueous solution using cotton stalk, cotton waste and cotton dust. 2010;183(1-3):421-27.
20. Zare M. Determination of methylene blue removal from polluted water by corn cobbler as a cheap exhaust. New Materials Magazine. 2015;4(4):81-98.
21. Muthirulan P, Meenakshisundaram M, Kannan N. Beneficial role of ZnO photocatalyst supported with porous activated carbon for the mineralization of alizarin cyanin green dye in aqueous solution. Journal of Advanced Research. 2013;4(6):479-84.



Available online: <https://ijhe.tums.ac.ir>

Original Article



Synthesis of activated carbon/zinc oxide nanocomposite from rapeseed plant waste by green chemistry method, evaluation of its performance in Methylene Blue pigment removal and optimization of influencing parameters using design expert

Maryam Razavi Mehr, Mohammad Hossein Fekri*, Fatemeh Mohammadi Shad

Department of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Ayatollah Borujerdi University, Borujerd, Iran

ARTICLE INFORMATION:

Received: 29 June 2021

Revised: 11 September 2021

Accepted: 15 September 2021

Published: 22 September 2021

ABSTRACT

Background and Objective: Due to the water shortages and the presence of industrial pollutants in water resources, wastewater treatment, especially colored wastewater, is essential. The aim of this study was to treat wastewater containing Methylene Blue dye using activated carbon nanocomposite/zinc oxide nanoparticles (ZnO/AC) obtained from canola oil waste by green method.

Materials and Methods: In the present study, the effect of different parameters (pH, Methylene Blue concentration, adsorbent amount, temperature and contact time) on the adsorption of Methylene Blue was investigated. Design of Experiment 7 software (Response Surface Method (RSM)) was used to evaluate the influence of various parameters on Methylene Blue removal.

Results: The results of the predicted experiments showed that the highest adsorption of Methylene Blue is at pH = 10, temperature 70 °C, contact time of 50 min, initial adsorption concentration of 10 mg/ L and adsorbent amount of 0.05 g. Under optimal conditions, ZnO/AC adsorbent was able to remove 98.22% of Methylene Blue from the aqueous medium.

Conclusion: Appropriate to the high potential of ZnO/AC nanocomposite in the removal of Methylene Blue pigment, it can be a good candidate for the removal of dye contaminants and wastewater treatment of textile factories.

Keywords: Activated carbon/zinc oxide nano composite, Methylene Blue, Canola plant, Green method, Optimization

***Corresponding Author:**

m.h.fekri@abru.ac.ir

Please cite this article as: Razavi Mehr M, Fekri MH, Mohammadi Shad F. Synthesis of activated carbon/zinc oxide nanocomposite from rapeseed plant waste by green chemistry method, evaluation of its performance in Methylene Blue pigment removal and optimization of influencing parameters using design expert. Iranian Journal of Health and Environment. 2021;14(2):191-204