

جذب رنگ رودامین B توسط کربن فعال تهیه شده از چوب راش

محمود روح بخش بیدی^۱، محمد آزادفلاح^{۲*} و رسول یاراحمدی^۳

۱- کارشناس ارشد، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

۲* - مسئول مکاتبات، استادیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران، پست الکترونیکی: adfallah@ut.ac.ir

۳- دانشیار، گروه بهداشت حرفه‌ای، عضو مرکز تحقیقات بهداشت کار، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران

تاریخ دریافت: دی ۱۳۹۶ تاریخ پذیرش: اردیبهشت ۱۳۹۷

چکیده

رها سازی رنگ‌ها در پساب به دلیل سمیت برای بسیاری از موجودات زنده، باعث ایجاد مشکلات اساسی مرتبط با آلودگی محیط زیست می‌شود. کربن فعال جاذب کارآمدی برای حذف این نوع آلاینده‌ها از فاز آبی است؛ بنابراین در این تحقیق، کربن فعال به روش فعال سازی شیمیایی از چوب سالم و پوسیده راش تهیه و ظرفیت جذب آن در حذف رنگ رودامین B بررسی شد. مرحله کربونیزاسیون و فعال سازی به صورت تک مرحله‌ای با آغشته سازی توسط ماده فعال ساز کلرید روی در سه سطح ۷۵، ۱۰۰ و ۱۲۵ درصد نسبت به جرم پیش ترکیب و در دمای ۴۰۰ و ۵۰۰ درجه سانتی گراد انجام شد. نتایج نشان داد که عدد یدی بیشتر کربن فعال‌های تهیه شده از دو نوع چوب با افزایش میزان ماده آغشته سازی افزایش پیدا می‌کند. بازده محصول به دست آمده از چوب سالم با افزایش ماده آغشته سازی دچار افت شد، در حالی که بازده کربن فعال چوب پوسیده غیر قابل پیش بینی بود. مطالعه نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، تغییرات ریخت شناسایی گسترده تری را در سطح کربن فعال مشتق از چوب پوسیده در مقایسه با چوب سالم در اثر تیمار با ماده فعال ساز نشان داد. همچنین افزایش دمای فعال سازی از ۴۰۰ درجه سانتی گراد به ۵۰۰ درجه سانتی گراد باعث افزایش عدد یدی شد. کربن فعال‌های تولید شده در حذف رنگ رودامین B از محیط آبی بسیار کار آمد عمل کردند. بیشترین مقدار جذب رنگ در تیمارهایی با نسبت آغشته سازی ۱۲۵ درصد و دمای فعال سازی ۵۰۰ درجه سانتی گراد به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: کربن فعال، رنگ رودامین B، چوب پوسیده، راش، جذب سطحی.

مقدمه

کربن فعال ماده‌ای با سطح ویژه بسیار زیاد است که دارای قابلیت جذب مواد در فاز مایع و گاز می‌باشد. این ماده با ارزش، به نسبت گران قیمت است و به طور گسترده در صنایع مختلف مانند صنایع دارویی، مواد غذایی، معدن، صنایع شیمیایی و پتروشیمی و برای تجهیزات حفاظت فردی و جمعی در صنایع نظامی و صنعتی و همچنین برای تصفیه آب‌های سطحی و آب‌های زیرزمینی استفاده می‌شود.

هر ماده‌ای که دارای مقداری کربن باشد می‌تواند به عنوان ماده اولیه در ساخت کربن فعال مورد استفاده قرار گیرد (Yuan et al., 2004). پسماندهای مواد لیگنوسلولزی مانند پوست نارگیل، پوست گردو، پوست فندق و هسته زیتون، خرما و چوب ماده اولیه مناسبی برای ساخت کربن فعال هستند (Bansode et al., 2003). چوب‌های پوسیده که به طور کلی در جنگل‌ها و یا به عنوان سوخت استفاده می‌شوند، می‌توانند منبع مناسبی برای تولید کربن فعال باشند.

به عنوان یکی از پرکاربردترین و کاراترین فناوری‌های حذف آلودگی از پساب می‌باشد که مزیت‌های زیادی از قبیل جذب بالا و ساده بودن بخش عملیاتی دارد.

از میان این رنگ‌ها، رودامین B در فاضلاب صنایع مختلف مانند صنایع نساجی، چاپ و تحریر، چرم سازی و به عنوان ردیاب آب در صنایع سدسازی مورد استفاده قرار می‌گیرد (Hamdi et al., 2009). این ماده رنگ‌زا به رنگ قرمز و با فرمول شیمیایی $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$ بسیار محلول در آب است و در گروه رنگ‌های بازی از نوع زانتان طبقه‌بندی می‌شود. سمیت این رنگ برای انسان و حیوانات به اثبات رسیده و اگر بلعیده شود باعث تحریک پوست، چشم و دستگاه تنفسی می‌شود. همچنین سرطان‌زا بودن و ایجاد اختلالات جنسی ناشی از آن به اثبات رسیده است (Rochat et al., 1978).

در مورد قابلیت حذف رنگ رودامین B توسط کربن فعال مطالعات متعددی گزارش شده است. به‌طور مثال Mohammadi و همکاران (۲۰۱۰)، اقدام به تهیه کربن فعال از پوسته میوه پالم طی فرایند فعال‌سازی فیزیکی - شیمیایی کردند. سپس قابلیت جذب رنگ رودامین B توسط این کربن فعال در شرایط مختلف غلظت اولیه رنگ، pH محلول و دما بررسی شد. نتایج یافته‌های این پژوهشگران نشان داد که جذب این رنگ بر روی کربن فعال از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند. بعلاوه، حداکثر حذف رنگ به‌دست آمده به میزان ۹۵ درصد و در شرایط غلظت اولیه رنگ $62/6 \mu\text{mol/L}$ ، دمای 50°C و $\text{pH}=3$ گزارش شد. همچنین da Silva Lacerda و همکاران (۲۰۱۵)، با استفاده از برگ نخل کارنابا و مخروط کاج توسط فعال‌سازی شیمیایی با H_3PO_4 و CaCl_2 کربن فعال تهیه کردند. پس از شناسایی کربن‌های فعال، این پژوهشگران ظرفیت جذب محصول به‌دست آمده را در حذف رنگ رودامین B از محلول‌های آبی در شرایط مختلف زمان تماس، pH، دوز ماده جاذب، غلظت اولیه رنگ و دمای محلول بررسی کردند. نتایج مطالعات آنان نشان داد که جذب این رنگ در همه موارد از مدل فروندلیچ تبعیت می‌کند. بعلاوه مطالعات

استفاده از این منابع، علاوه بر تولید ارزان قیمت این فراورده و تأمین بسیاری از نیازهای صنعتی و محیط زیستی باعث کاهش حجم مواد زائد جامد نیز می‌شود. از این رو در این تحقیق در راستای کمک به توسعه پایدار، قابلیت استفاده از این منابع در ساخت کربن فعال بررسی شده است.

در حال حاضر دو روش فیزیکی و شیمیایی برای فعال‌سازی کربن وجود دارد. فعال‌سازی فیزیکی، مستلزم کربونیزاسیون پیش ماده و فعال‌سازی آن در حضور عوامل فعال‌ساز مثل بخار آب و دی‌اکسید کربن است. این گازها مقدار زیادی از توده کربن را از بین برده، در نتیجه باعث ایجاد تخلخل و سطح ویژه زیاد می‌شوند (Gergova et al., 2011; Poinern et al., 1994); اما فعال‌سازی شیمیایی پیش ماده در حضور یک ماده فعال‌ساز شیمیایی مانند کلرید روی، اسیدسولفوریک، اسید فسفریک و سدیم هیدروکسید انجام می‌شود. این عوامل فعال‌ساز موادی آنگیر هستند که از تشکیل قطران نیز جلوگیری می‌کنند. روش فعال‌سازی شیمیایی نسبت به روش فعال‌سازی فیزیکی مزیت‌های فراوانی از جمله بازده بیشتر، سطح ویژه زیادتر و مصرف انرژی کمتر دارد (Lillo-Rodenas et al., 2003).

یکی از کاربردهای کربن فعال تصفیه آب‌های حاوی مواد رنگی می‌باشد (Hamdi et al., 2009). امروزه تخلیه پساب‌های رنگی صنایع مختلف مانند نساجی، آرایشی و بهداشتی و چرم از چالش‌های مهم زیست محیطی می‌باشد، زیرا سمی بودن بیشتر این مواد رنگ‌زا به اثبات رسیده است (Malik et al., 2007). رنگ‌ها نفوذ نور در آب و به تبع آن فعالیت فتوسنتزی را مختل کرده و از رشد و گسترش زیستگاه‌ها جلوگیری می‌کنند (Garg et al., 2004). در حال حاضر چندین روش فیزیکی و شیمیایی برای تصفیه آب فاضلاب حاوی رنگ مورد استفاده قرار می‌گیرد که بسیاری از این فرایندها هزینه بر هستند و نمی‌توانند برای طیف گسترده‌ای از انواع رنگ‌ها مورد استفاده قرار بگیرند؛ زیرا بسیاری از این رنگ‌ها در مقابل نور و اکسیداسیون پایدار هستند و نسبت به اکسیداسیون‌های هوازی نیز مقاوم می‌باشند (Robinson et al., 2001). فرایند جذب سطحی

دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۷۲ ساعت قرار گرفت تا آب آن تبخیر شود. این ذرات خشک توسط بوته‌های چینی داخل کوره با دمای فعال‌سازی ۴۰۰ یا ۵۰۰ درجه سانتی گراد تحت جریان ثابت نیتروژن (۲۰۰ میلی‌لیتر بر دقیقه) به مدت ۱ ساعت قرار داده شدند. دمای کوره به میزان ۸ درجه سانتی گراد بر دقیقه افزایش یافت. کربن فعال حاصل ابتدا با محلول اسید هیدروکلریدریک ۰/۱ نرمال و بعد با آب گرم و آب سرد شسته شد تا pH آب زیر صافی به ۷ برسد. پس از آن کربن فعال شسته شده در داخل آون با دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد خشک شد.

در این مقاله، کربن فعال‌های تهیه شده با علائم S برای چوب سالم و R برای چوب پوسیده مشخص خواهند شد. همچنین نسبت آغشته سازی (درصد) با عامل فعال‌ساز و همین‌طور دمای فعال‌سازی نیز به ترتیب برای مشخص کردن هر تیمار ذکر خواهد شد؛ به‌عنوان مثال منظور از تیمار ۴۰۰-۷۵-S، کربن فعال تهیه شده از چوب سالم با نسبت آغشته سازی ۷۵ درصد با کلرید روی و فعال‌سازی در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد است.

اندازه‌گیری عدد یدی

به مقدار ید جذب شده در هر گرم از کربن فعال عدد یدی گفته می‌شود. در واقع عدد یدی یک شاخص نسبی از تخلخل کربن فعال می‌باشد. اندازه‌گیری عدد یدی بر اساس استاندارد ۹۴ - ASTM D 6407 انجام شد. طبق این استاندارد سه میزان مشخص از کربن فعال با مقدار ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول ید ۰/۱ نرمال تیمار شده و محلول زیر صافی با تیوسولفات سدیم تیترا گردید.

تعیین بازده کربن فعال

برای به‌دست آوردن میزان بازده تولید کربن فعال، مقدار ۷ گرم از نمونه چوب (برابر وزن خشک) مطابق با شرایط تیمار به کربن فعال تبدیل شد. سپس بازده از رابطه ۱ به‌دست آمد.

سینتتیک انجام شده نشان داد که از مدل شبه مرتبه دوم می‌توان برای تشریح دینامیک فرایند جذب این رنگ استفاده کرد. همچنین با ارزیابی پارامترهای ترمودینامیکی مشخص شد که ماهیت جذب گرماگیر و خود به خودی است. بنابراین، هدف از این تحقیق ارزیابی امکان استفاده از چوب پوسیده راش در ساخت کربن فعال و مقایسه عملکرد آن با کربن فعال حاصل از چوب سالم در جذب رنگ رودامین B از محلول‌های آبی می‌باشد. از این‌رو، تأثیر پارامترهای میزان ماده فعال‌ساز و دمای فعال‌سازی بر خواص کربن فعال حاصل و کارایی جذب این رنگ مطالعه شده است.

مواد و روش‌ها

چوب راش (*Fagus orientalis*) سالم و پوسیده شده توسط قارچ رنگین‌کمان (*Trametes versicolor*) از جنگل آموزشی خیرود کنار تهیه شد. این چوب‌ها پس از پوست کنی و برش توسط خردکن و آسیاب به آرد چوب تبدیل شدند. سپس آرد چوب‌ها توسط الک ارتعاشی با مش ۶۰ به مدت ۲۰ دقیقه الک شد و از ذرات کوچک‌تر از مش ۶۰ برای ساخت کربن فعال استفاده شد. عامل فعال‌ساز مورد استفاده کلرید روی با خلوص ۹۸٪، ساخت شرکت شارلو اسپانیا و رنگ رودامین B ساخت چین از شرکت سپکا تهیه شد.

تهیه کربن فعال

به‌منظور آغشته سازی ماده اولیه با عامل فعال‌ساز، ۲۰ گرم آرد چوب (بر اساس وزن خشک) به ۱۵۰ میلی‌لیتر محلول کلرید روی اضافه شد. این محلول‌ها طوری تهیه شدند تا نسبت جرمی معینی از کلرید روی (۷۵٪، ۱۰۰٪ و ۱۲۵٪) را نسبت به ماده اولیه تأمین کنند.

مخلوط کلرید روی و آرد چوب به مدت ۳ ساعت بر روی گرم‌کن با دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد و سرعت ۷۰۰ rpm هم زده شد. برای جلوگیری از تبخیر آب، بالن با کندانسور تجهیز شد. سپس مخلوط خیس، داخل آون با

بررسی مورفولوژی سطح کربن فعال با SEM
برای بررسی مورفولوژی کربن‌های فعال ساخته‌شده، از میکروسکوپ الکترونی Philips XL30 E-SEM ساخت کشور هلند استفاده شد.

طیف‌بینی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)
طیف‌بینی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS یا EDX^۲)
نمونه‌های کربن فعال توسط دستگاه Mira 3-XMU کوپل شده با میکروسکوپ الکترونی انجام شد.

نتایج

عدد یدی

ید مولکولی کوچک است که مقدار جذب آن شاخصی از قابلیت کربن فعال در جذب مولکول‌های کوچک تر می‌باشد. نتایج تعیین عدد یدی کربن‌های فعال ساخته شده در جدول ۱ ارائه شده است.

در تمامی کربن‌های فعال حاصل از چوب‌های سالم با افزایش میزان ماده آغشته سازی، عدد یدی افزایش پیدا کرده است. بیشترین عدد یدی مربوط به استفاده از ۱۲۵ درصد ماده فعال‌ساز بوده و به ترتیب در دماهای فعال‌سازی ۴۰۰ و ۵۰۰ mg/g ۱۳۳۸ و ۱۱۹۴ mg/g به میزان ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به میزان ۱۱۹۴ و ۱۳۳۸ mg/g اندازه‌گیری شده است. در کربن فعال حاصل از چوب‌های پوسیده‌ای که در دمای ۵۰۰ درجه فعال‌سازی شده‌اند نیز با افزایش میزان ZnCl_۲ مقدار عدد یدی افزایش پیدا کرده است. با وجود این در سه نمونه کربن فعال حاصل از چوب پوسیده‌ای که در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد فعال‌سازی شده‌اند، با افزایش مقدار ماده فعال‌ساز عدد یدی کاهش یافته است. با توجه به نتایج در کربن‌های فعال تهیه شده از چوب سالم، با افزایش دمای فعال‌سازی از ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد عدد یدی افزایش یافته است. در حالی که این روند در مورد چوب‌های پوسیده معکوس است.

$$\text{بازده} = \left(\frac{M_{ac}}{M_w} \right) \times 100 \quad (1)$$

در این رابطه M_{ac} جرم کربن فعال و M_w جرم خشک چوب است.

روش انجام فرایند ناپیوسته جذب رنگ ابتدا از رنگ رودامین B محلولی با غلظت ۱۰۰ ppm ساخته شد. پس از آن، مقدار ۱۵۰ میلی‌گرم از هریک از ۱۲ نوع کربن فعال با مقدار ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول رودامین B در تماس قرار گرفت. این مخلوط به مدت ۱ ساعت در دمای محیط و توسط شیکر با سرعت ۲۰۰ rpm هم زده شد. سپس مخلوط فوق به وسیله کاغذ صافی، صاف شده و کربن فعال درون محلول جداسازی شد.

طبق نتایج طیف‌بینی فرابنفش-مرئی (UV-Vis)، رنگ رودامین B دارای حداکثر جذب در طول موج ۵۵۵ nm است. پس از تهیه محلول‌های استاندارد و منحنی کالیبراسیون، میزان غلظت رنگ رودامین قبل و بعد از جذب توسط کربن فعال با استفاده از اسپکتروفوتومتر UV-Vis ساخت شرکت Biochrom (ساخت انگلستان) اندازه‌گیری شد. درصد حذف رنگ از رابطه ۲ محاسبه شد.

$$\text{درصد حذف رنگ} = \left(\frac{C_o - C_e}{C_o} \right) \times 100 \quad (2)$$

در این رابطه، C_o و C_e غلظت رنگ (ppm) قبل و بعد از جذب است.

همچنین ظرفیت جذب^۱ کربن فعال‌های ساخته شده در مورد رنگ رودامین، Q_t ، در زمان تماس مورد مطالعه نیز از رابطه ۳ محاسبه شد:

$$Q_t = \frac{(C_o - C_t)V}{W} \quad (3)$$

در این رابطه، C_t غلظت رنگ (ppm) در فاز مایع در زمان یک ساعت، V حجم محلول و W جرم کربن فعال است.

2- Energy-dispersive X-ray spectroscopy

1- Adsorption capacity

جدول ۱- بازده و مقادیر متوسط عدد یدی کربن‌های فعال ساخته شده

عدد یدی (mg/g)	بازده (%)	تیمار
۱۰۵۰	۴۴/۱	S-۷۵-۴۰۰
۱۰۵۰	۴۱/۴	S-۱۰۰-۴۰۰
۱۱۹۴	۳۸/۵	S-۱۲۵-۴۰۰
۹۷۱	۴۲/۲	S-۷۵-۵۰۰
۱۱۰۴	۴۰/۰	S-۱۰۰-۵۰۰
۱۳۳۸	۳۸/۱	S-۱۲۵-۵۰۰
۱۱۴۵	۳۷/۷	R-۷۵-۴۰۰
۹۱۵	۴۶/۷	R-۱۰۰-۴۰۰
۸۱۷	۳۵/۷	R-۱۲۵-۴۰۰
۸۶۲	۴۳/۵	R-۷۵-۵۰۰
۹۴۳	۳۱/۷	R-۱۰۰-۵۰۰
۱۰۵۸	۳۷/۷	R-۱۲۵-۵۰۰

جدول ۲- ظرفیت جذب و درصد حذف رنگ رودامین کربن‌های فعال ساخته شده

Qt(mg/g)	حذف رنگ (%)	تیمار
۰/۵۷	۰/۸۵	S-۷۵-۴۰۰
۳۵/۸۷	۵۳/۸	S-۱۰۰-۴۰۰
۵۵/۱	۸۲/۶۵	S-۱۲۵-۴۰۰
۴۴/۸۳	۶۷/۲۵	R-۷۵-۴۰۰
۵۷/۴۵	۸۶/۱۷۵	R-۱۰۰-۴۰۰
۴۹/۱۷	۷۳/۷۵	R-۱۲۵-۴۰۰
۲/۵۳	۳/۸	S-۷۵-۵۰۰
۱۰/۰۳	۱۵/۰۵	S-۱۰۰-۵۰۰
۶۶/۵۸	۹۹/۶۵	S-۱۲۵-۵۰۰
۱۴/۷۷	۲۲/۱۵	R-۷۵-۵۰۰
۱۹/۲۷	۲۸/۹	R-۱۰۰-۵۰۰
۶۶/۳۷	۹۹/۵۵	R-۱۲۵-۵۰۰

بازده

فعال‌ساز، میزان بازده کربن فعال تهیه شده از چوب سالم راش کاهش یافته است اما در کربن فعال تهیه شده از چوب پوسیده، مقدار بازده رفتار مشخصی از خود نشان نداده

نتایج تعیین بازده کربن‌های فعال تهیه شده نیز در جدول ۱ ارائه شده است. مطابق انتظار با افزایش مقدار عامل

فعال ساخته شده به خوبی قابل مشاهده است. در این تصاویر به وضوح مشخص است که عملیات فعال سازی باعث ایجاد یک ساختار متخلخل با حفره های ریز در سطح کربن شده است. حفره ها و سطوح زبر و خشن در سطح کربن فعال تولید شده از چوب راش نیز دیده می شود. این مسئله نشان می دهد که عامل آغشته سازی بر ویژگی های توپوگرافی سطح کربن اثر گذاشته است.

با توجه به تصاویر به دست آمده از چوب سالم (شکل ۱. الف-د) و پوسیده (شکل ۱. ه-ک) مشخص است که سطح کربن فعال حاصل از چوب پوسیده غیر یکنواخت بوده و منافذ شانه عسلی در آن دیده می شود. به بیان دیگر، در کربن فعال حاصل از چوب پوسیده، ساختار دچار فروپاشی بیشتری شده و ساختار فیبری پیش ماده کاملاً از بین رفته است. بنابراین به نظر می رسد دلیل این موضوع تخریب دیواره سلولی و یا از بین رفتن ریزساختار اصلی در اثر تخریب قارچی پیش ماده باشد. این در حالی است که کربن فعال ساخته شده از چوب سالم شکل ساختار فیبری خود را حفظ کرده و بیوستگی و انسجام بیشتری در ساختار آن دیده می شود.

آنالیز EDX

از طیف بینی EDX برای شناسایی عناصر معدنی موجود در کربن فعال استفاده شد. بررسی طیف ها حضور عناصری مانند Zn, Cl, Si, Fe و Ca را تقریباً صرف نظر از نوع تیمار در کلیه کربن های فعال تهیه شده تأیید می کند (شکل ۲). منشأ این عناصر را می توان به پیش ترکیب و مواد شیمیایی به کار رفته در فرایند ساخت کربن فعال مانند ماده فعال ساز و مواد معدنی آب نسبت داد. در این بین در محصول به دست آمده مقدار عناصر روی و کربن با توجه به شدت پیک ها نسبت به سایر عناصر بیشتر است.

است. همچنین با افزایش مقدار دما از ۴۰۰ درجه سانتی گراد به ۵۰۰ درجه سانتی گراد میزان بازده کاهش یافته است.

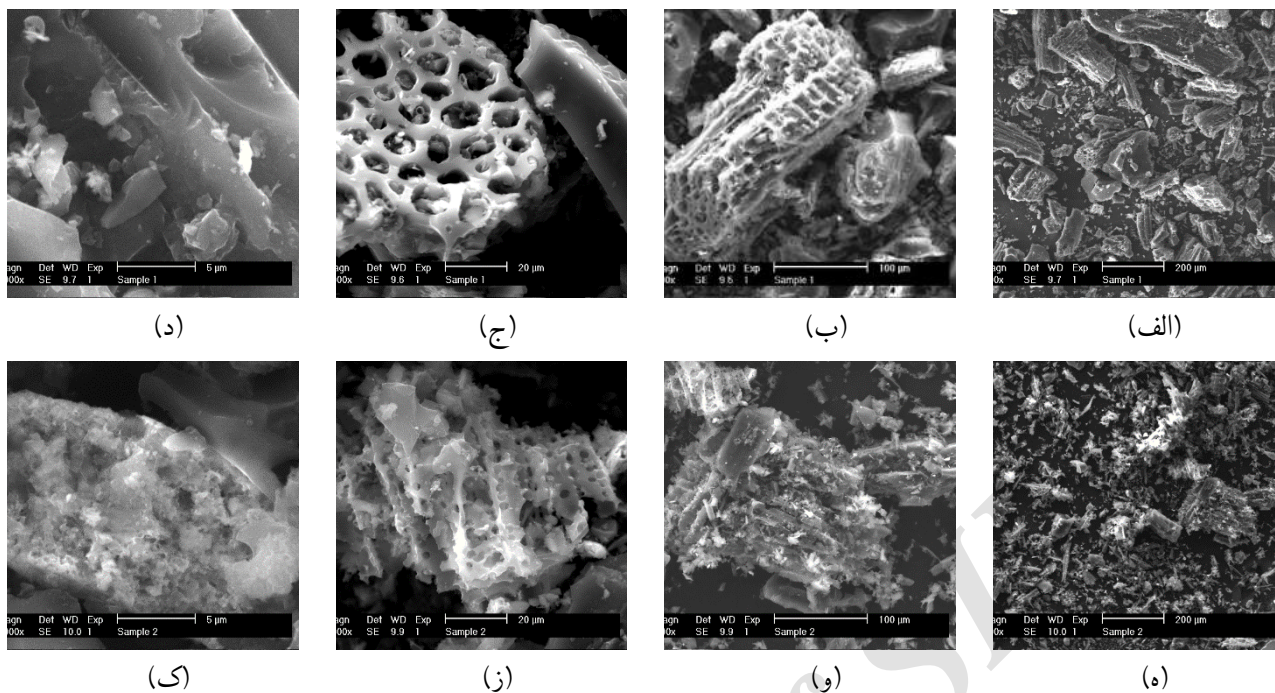
جذب رنگ

قابلیت جذب رنگ رودامین B توسط ۱۲ نمونه کربن فعال تهیه شده با سه بار تکرار اندازه گیری شد. نتایج ارزیابی به صورت درصد حذف رنگ و میزان ظرفیت جذب رنگ (Q_t) در جدول ۲ آمده است.

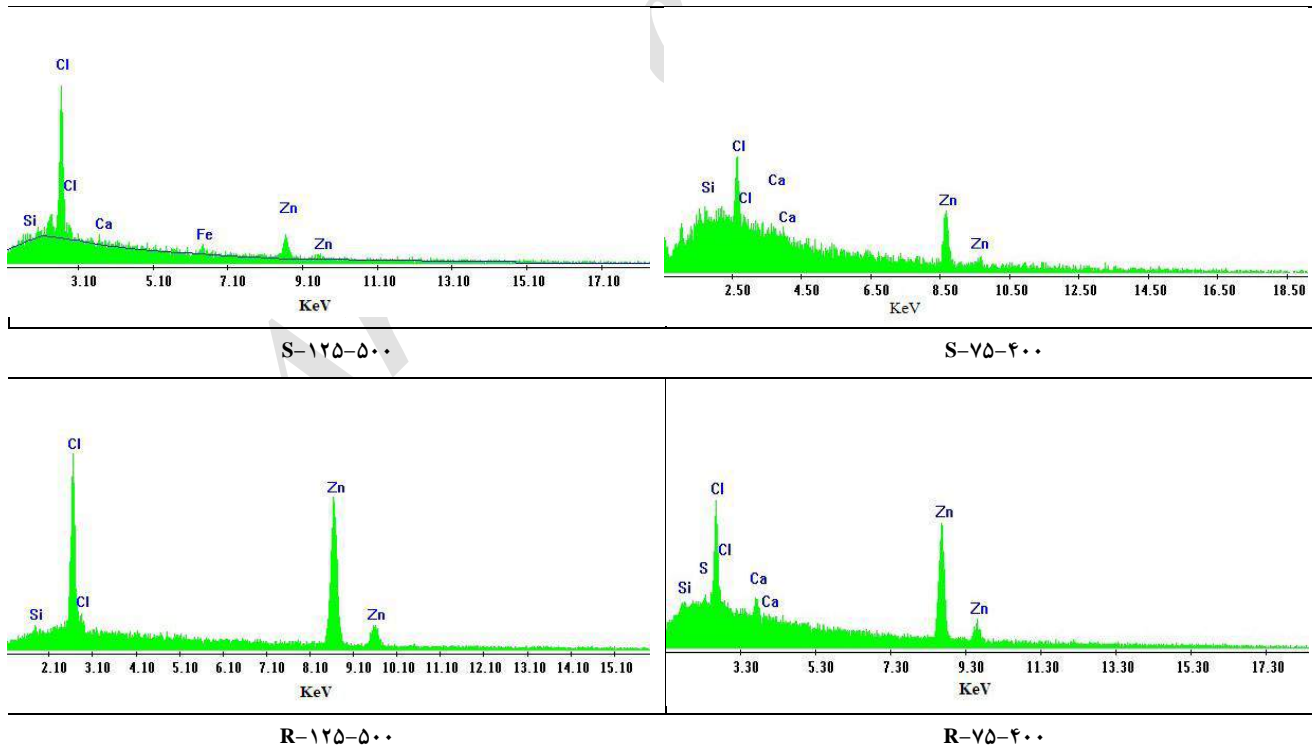
کربن های فعال حاصل از چوب سالم در درصدهای بالای ماده فعال ساز از خود رفتار بهتری نشان داده و جذب بهتری دارند. ولی در درصدهای کم ماده فعال ساز، کربن های فعال حاصل از چوب پوسیده جذب بهتری داشته است؛ به طور نمونه، کربن فعال تهیه شده با تیمار ۴۰۰-۷۵-R در مقایسه با ۴۰۰-۷۵-S حدود ۳ برابر ظرفیت جذب بیشتری داشته است. به طور کلی نتایج نشان می دهد که با افزایش میزان ماده فعال ساز ($ZnCl_2$)، میزان جذب رنگ رودامین بهبود یافته است. این نتایج با تغییرات عدد یدی نیز تطبیق دارد. بیشترین مقدار جذب رنگ رودامین در میزان ۱۲۵٪ ماده فعال ساز نسبت به ماده اولیه (چوب) به دست آمده است. در هر دو نوع کربن فعال حاصل از چوب سالم و پوسیده، با افزایش دما از ۴۰۰ درجه سانتی گراد به ۵۰۰ درجه سانتی گراد در درصدهای آغشته گی ۷۵٪ و ۱۰۰٪ میزان جذب رنگ کاهش یافته است اما در درصد آغشته گی ۱۲۵٪ با افزایش دما میزان جذب رنگ افزایش یافته است.

مطالعات مورفولوژی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی (شکل ۱)، ساختار متخلخل مناسب برای جذب آلاینده در کربن های -



شکل ۱- تصاویر SEM کربن‌های فعال ساخته شده از چوب سالم تیمار ۴۰۰-۷۵-S (الف-د) و چوب پوسیده تیمار ۴۰۰-۷۵-R (ه-ک)



شکل ۲- طیف‌های EDX از کربن فعال‌های تهیه شده پس از شستشو

بحث

با توجه به نتایج به دست آمده با افزایش ماده فعال ساز کلرید روی، مقدار عدد یدی که شاخصی است برای اندازه گیری میزان سطح ویژه کربن فعال افزایش یافته است. نسبت مواد شیمیایی به عنوان مهمترین پارامتر در کربونیزاسیون پیش ماده با استفاده از روش فعال سازی شیمیایی شناخته شده است (Caturla et al., 1991). توزیع اندازه حفره ها و مساحت سطح در فرایند فعال سازی توسط میزان آغشته سازی تعیین می شود که نسبت بین جرم ماده شیمیایی به ماده خام است. ترکیبات شیمیایی فعال ساز در واقع عوامل آب گیری هستند که در هنگام حرارت دهی ماده اولیه آغشته شده به این ترکیبات در واکنش آب گیری شرکت نموده و مانع از تشکیل قطران می شوند؛ بنابراین باعث ایجاد منافذ و خلل و فرج در ساختار کربنی ماده و توسعه آن می شوند (Ahmadpour & Do., 1997).

از آنجاکه عوامل اسیدی در واکنش آب گیری نقش کاتالیزوری دارند برای متخلخل نمودن مواد لیگنوسلولزی عملکرد بهتری خواهند داشت (Sayyahzadeh et al., 2015). کلرید روی یک اسید لوئیس است که باعث واکنش های تراکمی آروماتیک می شود. کلرید روی در مقایسه با مواد فعال ساز دیگر خاصیت اسیدی ضعیف تری دارد و موجب شده کربن فعال تهیه شده خواص جذبی مناسب تری داشته باشد.

در کربن فعال تهیه شده از چوب پوسیده در دمای ۵۰۰ درجه با افزایش کلرید روی عدد یدی کاهش یافته است که به نظر می رسد به دلیل تغییرات ایجاد شده در ساختار مورفولوژیکی پیش ترکیب لیگنوسلولزی ناشی از تخریب قارچی باشد. هر چند تأیید این مسئله به مطالعات بیشتری نیاز دارد. به طور کلی کربن های فعال تهیه شده از چوب سالم راش دارای عدد یدی بیشتری در مقایسه با کربن فعال حاصل از چوب پوسیده هستند. این ویژگی را می توان به تفاوت ساختاری و همین طور تفاوت در مقدار لیگنین چوب سالم در مقایسه با چوب پوسیده نسبت داد (Schwarze, 2007).

به طور کلی، با افزایش دمای فعال سازی از ۴۰۰ درجه به ۵۰۰ درجه سانتی گراد، مقدار عدد یدی افزایش یافته است. این نتایج با یافته های گزارش شده توسط دیگر پژوهشگران مطابقت

دارد (Yahya et al., 2015). به طوری که بیشتر پژوهشگران دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد را در ساخت کربن فعال با استفاده از کلرید روی به عنوان بهترین نتیجه مطرح کرده اند. دلیل این امر به افزایش خروج گازها و مواد فرار از ساختار کربنی در نتیجه افزایش تخلخل نسبت داده می شود.

به طور کلی مقدار کربن در محصولات لیگنوسلولزی در مقایسه با آنتراسیت، پیت و زغال سنگ کمتر است و به همین دلیل میزان بازده کربن فعال حاصل از این پیش ماده ها پایین است. با این حال هزینه کمتر مواد لیگنوسلولزی نسبت به بازده پایین آن مزیت و اثرات بیشتری دارد (Yahya et al., 2015). رها سازی هیدروژن مولکولی در فرایند کربونیزاسیون مواد کربنی در حضور کلرید روی، نسبت به دیگر فرآورده های گازی مثل دی اکسید کربن و مونوکسید کربن بارز تر است. گاز هیدروژن از ساختارهای هیدروآروماتیکی پیش ترکیب ناشی شده و مکان هایی را برای واکنش مهیا می کنند. در نتیجه در این مرحله در بین مولکول های مجاور واکنش های شبکه ای شدن^۱ یا آروماتیزاسیون^۲ رخ می دهد که به پایداری بعضی از مولکول ها می انجامد که در حالت عادی در این دماهای استفاده شده فرار هستند. این واکنش ها که بین هیدروکربن های آروماتیکی و ترکیبات قیر ساز^۳ اتفاق می افتند به تشکیل مولکول های بزرگ تر از ترکیبات آروماتیکی چند حلقه ای^۴ در ساختار محصولات فعال شده می انجامد. حاصل این فرایند آروماتیزاسیون خود را به صورت افزایش در بازده کربن فعال نشان داده است (Ahmadpour & Do., 1997).

کربن فعال تولید شده در مراحل نهایی طی سه مرحله، ابتدا با اسید هیدروکلریدریک ۰/۱ نرمال و بعد با آب جوش و بعد از آن با آب سرد شستشو داده شد. نمک های فلزی و اجزای محلول در آب به آسانی در این مرحله شستشو حذف می شوند و این به دلیل انحلال پذیری بالای نمک های روی ($ZnCl_2$) و ZnO باقیمانده در توده کربن است. با وجود این با توجه به نتایج آنالیز EDX یعنی حضور عناصر Zn و Cl می توان گفت

1- Crosslinking
2- Aromatization
3 -Tar- forming
4 -Polycyclic aromatics

- Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian rosewood saw dust: a timber industry waste. *Dyes and Pigments*, 63: 243–250.
- Gergova, K., Petrov, N. and Eser, S., 1994. Adsorption properties and microstructure of activated carbons produced from agricultural by-products by steam pyrolysis. *Carbon*, 32(4): 693-702.
- Lillo-Rodenas, M.A., Carzrola-Ameros, D. and Linares-Solano, A., 2003. Chemical reactions between carbons and NaOH and KOH- an insight into chemical activation mechanisms, *Carbon*, 41: 265–267.
- 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 (9): 1129–1138.
- Mohammadi, M., Hassani, A.J., Mohamed, A.R. and Najafpour, Gh.D., 2010. Removal of rhodamine B from aqueous solution using palm shell-based activated carbon: Adsorption and kinetic studies. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55 (12):5777–5785.
- Poinern, G.E.J., Senanayake, G., Shah, N., Thi-Le, X.N., Parkinson, G.M. and Fawcett, D., 2011. Adsorption of the aurocyanide, AuCN₂ complex on granular activated carbons derived from macadamia nut shells – A preliminary study. *Minerals Engineering*, 24: 1694-1702.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. and Nigam, P., 2001. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresources Technology*, 77: 247–255.
- Rochat, J., Demenge, P. and Rerat, J.C., 1978. Toxicologic study of a fluorescent tracer: rhodamine B. *Toxicological European Research*, 1: 23–26.
- Sayyahzadeh, A.H., Ganjidoost, H. and Ayati, B., 2015. Optimization of activated carbon production from almond shell for adsorption of soluble oil contaminants. *Water and Wastewater*, 93(5): 108-117.
- Schwarze, F.W.M.R., 2007. Wood decay under the microscope. *Fungal Biology Reviews*, 21: 133 – 170.
- Yahya, M., Al-Qodah, Z. and Zanariah Ngah, C.W., 2015. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 46: 218–235.
- Yuan, C.S., Lin, H.Y., Wu, C.H., Liu, M.H. and Hung, C.H., 2004. Preparation of sulfurized powdered activated carbon from waste tires using an innovative compositive impregnation process. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 54(7): 862-70.
- که مقداری از ماده کلرید روی در کربن فعال شسته شده باقی مانده است و به همین دلیل استفاده از کربن فعال تولیدشده با کلرید روی در صنایع مرتبط با غذا و دارو توصیه نمی شود (Al-Qodah & Shawabkah, 2009).
- با توجه به آزمون جذب رنگ بیشترین مقدار جذب رنگ مربوط به نمونه S-۱۲۵-۵۰۰ و نمونه R-۱۲۵-۵۰۰ می باشد. دلیل این امر توسعه ریزحفره ها^۱ در کربن فعال تهیه شده با افزایش حضور کلرید روی است (Ahmadpour & Do., 1997). علاوه بر این وجود گروه های کاتیونی در مولکول رودامین B به جذب آن از طریق برقراری پیوند با گروه های عاملی سطح کربن فعال کمک می کند (Ding *et al.*, 2014).

منابع مورد استفاده

- Ahmadpour, A. and Do, D.D., 1997. The preparation of activated carbon from Macadamia nutshell by chemical activation. *Carbon*, 35(12): 1723-1732.
- Al-Qodah, Z. and Shawabkah, R., 2009. Production and characterization of granular activated carbon from activated sludge. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 26(1):127–36.
- Bansode, R.R., Losso, J.N., Marshall, W.E., Rao, R.M. and Portier, R.J., 2003. Adsorption of metal ions by pecan shell based granular activated carbons, *Bioresource Technology*, 89: 115–119.
- Caturla, F., Molina-sabio, M. and Rodriguez-Reinoso, F., 1991. Preparation of activated carbon by chemical activation with ZnCl₂. *Carbon*, 29(7): 999-1007.
- Da Silva Lacerda, V., Lopez-Sotelo, J.B., Correa-Guimaraes, A., Hernandez-Navarro, S., Sanchez-Bascones, M., Navas-Gracia, L. M., Martín-Ramos, P. and Martín-Gil, J., 2015. Rhodamine B removal with activated carbons obtained from lignocellulosic waste. *Journal of Environmental Management*, 155: 67-76.
- Ding, L., Zou, B., Gao, W., Liu, Q., Wang, Z., Guo, Y., Wang, X. and Liu, Y., 2014. Adsorption of Rhodamine-B from aqueous solution using treated rice husk-based activated carbon. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 446: 1–7.
- Gad, El-Sayed, A., 2009. Activated carbon from agricultural by-products for the removal of Rhodamine-B from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 168: 1070–1081.
- Garg, V.K., Amita, M., Kumar, R. and Gupta, R., 2004.

1- Micropores

Adsorption of rhodamine B dye with activated carbon prepared from beech wood

M. Roohbakhsh Bidaei¹, M. Azadfallah^{2*} and R. Yarahmadi³

1-M.Sc., Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

2*-Corresponding author, Assistant Prof., Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran, Email: adfallah@ut.ac.ir

3-Associate Prof., Department of Occupational Health, Member of Occupational Health Research Center, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

Received: Dec., 2017

Accepted: May, 2018

Abstract

Dyes released into waste water due to its toxicity for some organisms results in major environmental pollution problems. The activated carbon (AC) is an efficient adsorbent to remove this kind of pollutants from aqueous phase. Hence, in this research activated carbon was prepared from sound and rotted beech wood by chemical activation method and its adsorption capacity for removal of Rhodamine B dye was assessed. The carbonization and activation steps were performed at single stage with impregnating the substrate by zinc chloride as activating agent and with the ratio of 75, 100 and 125 percent to raw material mass at 400 and 500 °C. The results showed that with increasing the impregnating agent content, the iodine number of ACs from both woods enhanced. The yield of AC from sound wood decreased with increasing impregnating agent while it was not predictable for AC resulted from rotted wood. Scanning electron microscopic (SEM) studies revealed much morphological changes in the surface of rotted wood-AC in comparison with sound wood -AC after treatment with activating agent. Also, raising the activating temperature from 400 to 500 °C enhanced the iodine number. All prepared ACs performed much efficient in removal of Rhodamine B dye from aqueous solution. The maximum adsorption of the dye was obtained for ACs prepared under impregnating ratio of 125 and activating temperature of 500 °C.

Keywords: Activated carbon, rhodamine B, rotted wood, beech, adsorption.