

تولید کربن فعال مزوحفره از پسماند لیگنوسلولزی برای حذف رنگ‌های راکتیو بلو ۱۹ و بلو ۲۱ از محلول آبی

مهران بیجاری^۱، حبیب‌الله یونسی^{۲*}، نادر بهرامی فر^۳

- ۱- کارشناس ارشد محیط زیست، گرایش آلودگی، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس
۲- استاد گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس
۳- استادیار گروه محیط‌زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس

hunesi@modares.ac.ir

تاریخ پذیرش: [۹۷/۳/۲۱]

تاریخ دریافت: [۹۶/۱۱/۲۹]

چکیده

تخلیه پساب تصفیه نشده صنایع نساجی به دلیل استفاده از ترکیبات سمی در آن‌ها باعث آلودگی در محیط‌های آبی و مشکلات بزرگ زیست محیطی و بهداشتی می‌شود. هدف از این مطالعه بررسی پتانسیل جذب کربن فعال تولید شده از پسماند چوب انگور (*Vitis Vinifera*) به منظور حذف رنگ‌های راکتیو بلو ۱۹ (RB19) و بلو ۲۱ (RB21) از محلول آبی است. کربن فعال از چوب انگور و با استفاده از فعال‌ساز اسید فسفریک (H_3PO_4) با نسبت‌های اشباع ۱:۱، ۱:۲، ۱:۳، ۱:۴ و ۱:۵ سنتز شد. آنالیزهای BET، FTIR و SEM برای تعیین مشخصات کربن فعال انجام شد. همچنین آزمایش جذب رنگ برای همه نمونه‌ها در شرایط یکسان: pH برابر ۲، دوز جاذب ۰/۰۱ g/l، غلظت اولیه رنگ ۲۵۰ mg/l، دما ۲۰ °C، حجم محلول ۱۰۰ ml و زمان تماس ۱۲۰ دقیقه انجام شد. نتایج نشان داد نمونه کربن فعال‌سازی شده در نسبت اشباع ۱:۴ در دمای ۶۰۰ °C با سطح ویژه ۱۸۵۰ m²/g و حجم کلی حفرات ۲/۴۰ cm³/g و توزیع حفرات ۸۶ درصد در محدوده مزوحفره با ۱۹۳۲ mg/g برای رنگ بلو ۱۹ و ۹۰۸ mg/g برای رنگ بلو ۲۱ دارای حداکثر مقدار ظرفیت جذب است. این مطالعه نشان داد کربن فعال تهیه‌شده از پسماند حاصل از هرس سالیانه سرشاخه‌های درختچه مو از پتانسیل بالایی در تصفیه پساب صنایع نساجی برخوردار است.

واژه‌های کلیدی: کربن فعال، ساختار مزوحفره، چوب انگور، بلو ۱۹، بلو ۲۱

۱- مقدمه

آلودگی‌ها در مراحل مختلف تولید مانند شست‌وشو، آهارزنی، آهارزدایی، سفیدگری، رنگرزی، چاپ و عملیات تکمیلی به وجود می‌آیند [1]. مواد رنگ‌زا عمدتاً دارای یک یا چند حلقه بنزنی هستند که به

صنعت نساجی یکی از بزرگ‌ترین صنایع مصرف‌کننده آب در جهان است. فاضلاب این صنعت آلودگی‌های گوناگون مانند مواد آلی، رنگ‌ها و مواد مغذی را به محیط تخلیه می‌کند. این

میکرو بوده و از کارکرد پایینی در جذب رنگ‌هایی با وزن مولکولی بالا برخوردار هستند. در این مطالعه شرایط تولید کربن فعال با فعال‌سازی شیمیایی پسماند حاصل از هرس سالیانه سرشاخه‌های درختچه مو به‌عنوان ماده خام توسط فعال‌ساز اسید فسفریک در نسبت‌های اشباع‌سازی مختلف به منظور رسیدن به بالاترین درصد حجم حفرات مزو در ساختار کربن فعال و در نتیجه افزایش ظرفیت جذب رنگ توسط کربن فعال بررسی شد. سپس اثر پارامترهای pH، دوز جاذب غلظت اولیه رنگ، دما و زمان تماس بر روی جذب رنگ‌های راکتیو بلو ۱۹ و بلو ۲۱ بررسی و مطالعات تعادلی و سینتیکی برای این رنگ‌ها انجام شد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- آماده‌سازی پیش ماده

در این مطالعه از سرشاخه‌های حاصل از هرس سالیانه درختچه مو جمع‌آوری شده از باغات انگور استان کرمانشاه به‌عنوان ماده خام استفاده شد. ماده خام ابتدا مورد شستشو قرار گرفته و بعد از خشک شدن به ذرات با اندازه ۱-۳ میلی‌متر تبدیل شد. سپس با استفاده از آسیاب، پودر شده و از الک با مش ۶۰ میکرون عبور داده شد. در نهایت ماده خام پودر شده در آون تحت دمای 110°C خشک شد [8]. سپس برای تعیین درصد خاکستر، رطوبت، مواد فرار و کربن ثابت از روش انجمن تست مواد آمریکا استفاده شد. برای تعیین درصد سلولز، همی سلولز، مواد استخراجی و لیگنین ماده خام از استاندارد انجمن فنی صنایع خمیر و کاغذ استفاده شد. در نهایت ترکیب عنصری ماده خام با استفاده از دستگاه آنالیزر ترکیبات عنصری (Costech ECS 4010, USA) به دست آمد. همچنین همه نمونه‌های استفاده‌شده در آزمایش‌ها با استفاده از ترازوی ۴ رقم اعشار ADAM_England مدل AAA 250 L توزین شدند.

۲-۲- مواد شیمیایی

رنگ‌های راکتیو بلو ۱۹ و بلو ۲۱ با مشخصاتی که در جدول (۱) آمده است از واحد رنگرزی کارخانه نساجی آمل تهیه شد. فسفریک اسید (H_3PO_4)، سدیم هیدروکسید (NaOH)،

دلیل سمی بودن و تجزیه‌پذیری پایین، چنانچه بدون تصفیه وارد محیط شوند، می‌توانند صدمات جبران‌ناپذیری به محیط‌زیست وارد کنند [2].

روش‌های تصفیه فاضلاب شامل استفاده از انعقاد شیمیایی، عوامل اکسیدکننده، اسمز معکوس، فرایندهای الکتروشیمیایی، فرایندهای فوتوکاتالیستی، روش‌های بیولوژیکی و تکنیک‌های جذب سطحی است [3].

مولکول‌های رنگ در برابر تجزیه مقاوم هستند و نسبت به عوامل اکسیدکننده پایدارند. بنابراین روش‌های معمول برای تصفیه فاضلاب حاوی رنگ‌های راکتیو کارایی چندانی ندارد. در نتیجه لازم است برای جلوگیری از ورود این آلاینده‌ها به محیط زیست از جاذب‌های مخصوص برای جذب یا بازیافت این رنگ‌ها که معمولاً گرانتیتم هستند استفاده کرد [4]. بین گزینه‌های موجود، فرایند جذب با پتانسیل بالایی که در حذف مواد ریز مولکولی، رنگ و مواد آلی دارد، یکی از بهترین راهکارها برای حذف مواد رنگ‌زا از پساب صنایع نساجی است [5].

کربن فعال می‌تواند از دامنه وسیعی از مواد خام حاوی کربن تولید شود. انگور یکی از محصولات باغی مهم ایران است هر ساله در هر هکتار حدود ۵۰۰ کیلوگرم پسماند چوبی از هرس این باغات به وجود می‌آید [6]. در نتیجه استفاده از این پسماند که هر ساله پس از عملیات هرس سوزانده می‌شوند به‌عنوان ماده اولیه برای تولید مواد باارزش اقتصادی بالا از توجیه اقتصادی برخوردار است. کربن فعال به‌عنوان معمول‌ترین جاذب شناخته شده است از این رو تولید آن از مواد اولیه ارزان قیمت و در دسترس توجیه اقتصادی دارد. ساختار منافذ کربن فعال به طبقات میکروحفره (قطر منافذ کمتر از ۲ نانومتر)، مزوحفره (قطر منافذ بین ۲ تا ۵۰ نانومتر)، ماکروحفره (قطر منافذ بیش از ۵۰ نانومتر) تقسیم بندی می‌شود [7].

هدف این مطالعه ارزیابی بیشینه میزان جذب سطحی رنگ به ازای واحد وزن کربن فعال است. به دلیل اینکه رنگ‌ها از وزن مولکولی بسیار بالایی برخوردارند نیاز است که جاذبی با بیشینه حجم حفرات مزو و بزرگتر برای جذب آن‌ها تولید شود. زیرا کربن فعال‌های تجاری موجود اغلب دارای حفرات

رنگ بلو ۱۹ و در طول موج ۶۲۰ nm و برای رنگ بلو ۲۱ قرائت شد. سپس درصد حذف رنگ بلو ۱۹ و بلو ۲۱ با رابطه (۱) به دست آمد:

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

که R درصد حذف رنگ، C_0 (mg/l) غلظت اولیه و C_t (mg/l) غلظت محلول تعادلی در زمان t (min) است. همچنین ظرفیت جذب جاذب (qe) برحسب (mg/g) برای دو رنگ بلو ۱۹ و بلو ۲۱ از رابطه (۲) به دست آمد:

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

که qe ظرفیت جذب جاذب (mg/g)، C_0 غلظت اولیه (mg/l)، C_e غلظت در شرایط موازنه (mg/l)، V حجم محلول اولیه (L) و W وزن جاذب (g) است [9]. مقادیر R و qe با استفاده از نرم افزار اکسل ۲۰۱۶ محاسبه شد. برای رسم نمودارها و تعیین درجه هماهنگی داده های جذب با معادلات همدمای جذب و معادلات سینتیکی از نرم افزار سیگماپلات ۱۳ استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تعیین ویژگی های کربن فعال و پیش ماده

برای شناسایی ویژگی های پیش ماده آنالیزهای مختلفی انجام شد که نتایج آن در جدول (۲) نشان داده شده است. محتوای بالای مواد فرار و محتوای پایین خاکستر دو شرط مهم در تولید جاذب هستند [10]. خاکستر زیاد نشان دهنده مقادیر زیادی از مواد معدنی در ترکیب پیش ماده است که سبب کاهش تخلخل پیش ماده در حین فرآیند فعال سازی می شود.

جدول ۲. آنالیز ویژگی ها و ترکیبات پیش ماده

| Compounds analyze, (%) | Elemental analysis, (%) | Proximate analysis, (%) | | |
|------------------------|-------------------------|-------------------------|------|-----------------|
| Cellulose | 34.1 | Carbon | 51.8 | Moisture 7 |
| Hemicellulose | 32.2 | Hydrogen | 2.5 | Volatilize 75 |
| Lignin | 29 | Nitrogen | 0.2 | Ash 2 |
| Extractives | 4.8 | Sulfur | 4.7 | Fixed carbon 16 |
| | | Oxygen | 40.8 | |

Table 2. Analysis of characteristics and precursor substances

نیتریک اسید (HNO_3)، از شرکت Merck آلمان خریداری شد. همچنین کربن فعال تجاری از شرکت Loba chemie، India خریداری شد.

جدول ۱. مشخصات رنگ های راکتیو بلو ۱۹ و بلو ۲۱ سنتز جاذب

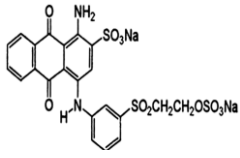
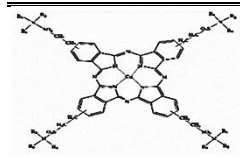
| Molecular structure | Wave Length (nm) | Molecular weigh (g/mol) | Dyes |
|--|------------------|-------------------------|---------|
|  | 591 | 625 | Blue 19 |
|  | 620 | 1079 | Blue 21 |

Table 1. Specifications of reactive dyes Blue 19 and Blue 21

ماده خام آماده سازی شده با نسبت های حجمی ۱:۱، ۱:۲، ۱:۳ و ۱:۴ با اسید فسفریک به مدت ۱ ساعت ترکیب شد. این ترکیب در دمای $110^\circ C$ در راکتور لوله ای استیل با نیتروژن و با نرخ $8^\circ C/min$ حرارت داده شد تا به دمای $600^\circ C$ برسد و ۱ ساعت در آن دما نگه داشته شد. بعد از خنک سازی نمونه با آب مقطر شستشو شد تا pH آن در محدوده خنثی (۶-۷) قرار بگیرد. سپس نمونه شسته شده در آون تحت دمای $110^\circ C$ به مدت ۲۴ ساعت خشک شد [8].

۳-۲- روش آزمایش

برای انتخاب بهترین کربن فعال سنتز شده از نظر ظرفیت جذب، آزمایش جذب رنگ برای دو رنگ بلو ۱۹ و بلو ۲۱ در شرایط کاملاً یکسان: pH برابر ۲، دوز جاذب ۰/۰۱ g/l، غلظت اولیه رنگ ۲۵۰ mg/l، دما $20^\circ C$ ، حجم محلول ۱۰۰ ml و زمان تماس ۱۲۰ دقیقه روی نمونه های کربن فعال سنتز شده انجام شد. همه پارامترهای آزمایش جذب برای همه نمونه ها ثابت در نظر گرفته شد تا کربن فعالی که قادر است بیشترین مقدار رنگ را جذب کند شناسایی شود. بعد از اینکه همه نمونه های سنتز شده به مدت ۱۲۰ دقیقه در تماس با محلول رنگ قرار گرفتند میزان رنگ موجود در نمونه ها با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۵۹۱ nm برای

سازی افزایش پیدا کند ایزوترم‌ها به سمت ایزوترم‌هایی از نوع H4 که دارای حلقه هیستریس H3 هستند میل پیدا می‌کنند. در نتیجه درصد حفره‌های مزو در این نمونه‌ها بیشتر می‌شود. شکل (۲) نمودار توزیع اندازه حفرات نمونه‌های کربن فعال را با مدل BJH نشان می‌دهد. مدل BJH چگونگی توزیع حفرات مزو در ساختارهای حفره‌دار را نشان می‌دهد [14]. طبق شکل (۲) نمونه‌های کربن فعال تولید شده در نسبت اشباع پایین (۱:۲) دارای کمترین حجم حفرات مزو هستند و بالعکس نمونه‌های تولیدی در نسبت اشباع سازی بالا (۱:۴) بیشترین حجم حفرات مزو را دارا هستند. شکل (۳) نمودار توزیع اندازه حفرات میکرو نمونه‌های کربن فعال سنتز شده را با مدل MP^۴ نشان می‌دهد [15]. مدل MP توزیع حفرات میکرو را در ساختارهای حفره‌دار بیان می‌کند. طبق شکل (۳) نمونه سنتز شده در نسبت اشباع پایین (۱:۲) دارای بیشترین حجم حفرات در محدوده میکرو است و نمونه‌های سنتز شده در نسبت اشباع بالاتر دارای حجم حفرات کمتری در محدوده میکرو هستند.

شکل ۲. نمودار توزیع اندازه حفرات نمونه‌های کربن فعال با مدل BJH

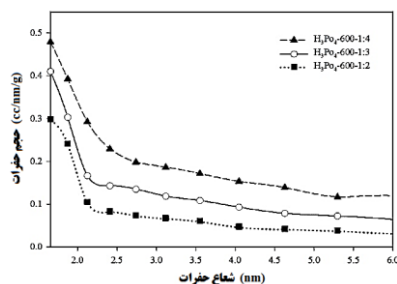


Fig. 2. Diagram pore size distribution of activated carbon samples by BJH model

شکل ۳. نمودار توزیع اندازه حفرات نمونه‌های کربن فعال با مدل MP

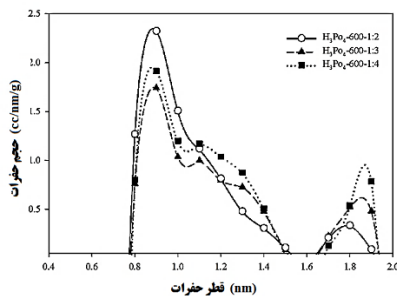


Fig. 3. The Diagram of pore size distribution of activated carbon samples by MP model

بنابراین محتوای خاکستر کم و کربن ثابت بالا و میزان لیگنین و درصد کربن عنصری بالا، از چوب انگور پیش‌ماده مناسبی برای سنتز کربن فعال ساخته است [11].

۳-۲- آنالیز سطح ویژه (BET)

یکی از مهم‌ترین روش‌ها برای اندازه‌گیری تخلخل مواد، آنالیز سطح ویژه^۱ است. بر اساس دسته‌بندی آیوپاک^۲ ایزوترم‌های جذب و واجذب به ۶ دسته تقسیم می‌شوند. در مواردی ایزوترم‌های نیتروژن مطابق با ۶ کلاسه آیوپاک نیست. در نتیجه آیوپاک طبقه‌بندی ۴ گانه جدیدی ارائه داد که در آن حلقه‌های هیستریس نشان داده شده‌اند. حلقه هیستریس نشان‌دهنده حضور مزوحفره در ساختار جاذب است [12]. ایزوترم‌های که از مدل H1 پیروی می‌کنند اغلب دارای توزیع اندازه حفرات منظم و یکسان هستند. در حالی که ایزوترم‌هایی که از مدل‌های H2 و H3 پیروی می‌کنند معمولاً گستره‌ای وسیع از حفرات میکرو تا مزو و بزرگ‌تر را شامل می‌شوند. می‌توان بیان کرد ایزوترم‌های که از مدل H3 پیروی می‌کنند غالباً دارای حفرات مزو هستند و شکل هندسی آن‌ها لایه‌ای یا شکافدار است. همچنین ایزوترم‌های که از مدل H4 پیروی کنند دارای حفرات مزو بسیاری هستند اما این حفرات توسط حفره‌های میکرو محدود شده است [13]. شکل (۱) نمودار ایزوترم‌های جذب و واجذب کربن‌های فعال را نشان می‌دهد.

شکل ۱. نمودار ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن برای کربن‌های فعال تولید شده

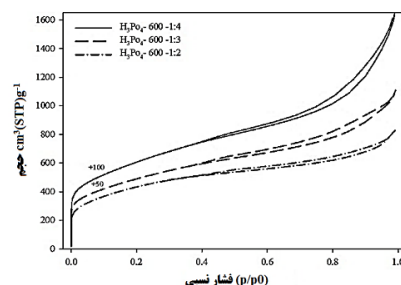


Fig. 1. Diagram of nitrogen adsorption isotherm and desorption for active carbon produced

مطابق شکل (۱) ایزوترم‌های کربن‌های فعال تولید شده از نوع IV هستند. این نتایج نشان می‌دهد هرچقدر نسبت اشباع

3 Barrett-Joyner-Halenda
2 Micropore Analysis

1 Brunauer-Emmett-Teller
2 International Union of Pure and Applied Chemistry

جدول ۳- ویژگی های ساختاری کربن فعال های سنتز شده

| Meso percent (%) | Micro percent (%) | DP (nm) | V _{meso} (cm ³ /g) | V _{micro} (cm ³ /g) | V _{total} (cm ³ /g) | S _{BET} (m ² /g) | Activation temperature | Impregnation ratio | Activator |
|------------------|-------------------|---------|--|---|---|--------------------------------------|------------------------|--------------------|--------------------------------|
| 51 | 49 | 3.27 | 0.655 | 0.630 | 1.258 | 1580 | 600 | 1:2 | H ₃ PO ₄ |
| 78.4 | 21.6 | 4.01 | 1.270 | 0/350 | 1.620 | 1600 | 600 | 1:3 | H ₃ PO ₄ |
| 85.8 | 14.2 | 5.20 | 2.06 | 0/340 | 2.400 | 1850 | 600 | 1:4 | H ₃ PO ₄ |
| 13.3 | 86.7 | 1.20 | 0.064 | 0/416 | 0.480 | 906 | - | - | Comersial Activated Carbon |

Table 3. Structural properties of the synthesized activated carbon

است. شکل (۴) تصویر الف ساختار سلولزی پیش ماده قبل از هرگونه اشباع سازی یا فعال سازی در دمای بالا را نشان می دهد. مطابق شکل (۴) در تصاویر ب، ج و د با انجام عمل اشباع سازی و فعال سازی ساختار پیش ماده به کلی دچار تغییر شده و درصد تخلخل آن افزایش پیدا کرده است. کربن فعال های تولید شده با نسبت اشباع ۱:۲ (ب) ساختار خود را بیشتر حفظ کرده اند که دلیل آن، مقدار کم فسفریک اسید و تخریب کمتر بافت پیش ماده است. نسبت اشباع ۱:۳ (ج) باعث تخریب بیشتر ساختار پیش ماده و ایجاد تخلخل شده است. در نرخ اشباع ۱:۴ (د) افزایش درصد اشباع سازی باعث افزایش درصد تخلخل کربن فعال و افزایش تخریب بافت کربن و در نتیجه افزایش سطح ویژه و حجم کلی حفرات در جاذب شده است. اشباع سازی و فعال سازی در تصاویر ب، ج و د باعث پیدایش ترتیبی از کانال های موازی شده است که نشان از شکل لایه ای در ساختار کربن های سنتز شده دارد.

۳-۴- آنالیز طیف سنجی مادون قرمز (FTIR)

شکل (۵) طیف های مادون قرمز پیش ماده و نمونه های کربن فعال سنتز شده را نشان می دهد. طیف های نمونه های کربن فعال در نسبت های اشباع مختلف تقریباً شبیه هم بودند. باند قرار گرفته در محدوده ۳۴۱۷-۳۴۴۱ در همه نمونه های کربن فعال و پیش ماده مربوط به ارتعاش کششی گروه های عاملی هیدروکسیل یا مولکول آب است. وجود این باند نشان دهنده

مشخصات کربن فعال های تولید شده در جدول (۳) نشان داده شده است. نتایج موجود در جدول (۳) رابطه مستقیمی بین افزایش نسبت اشباع سازی با افزایش درصد حفرات مزو و همچنین افزایش سطح ویژه نشان داد. به این ترتیب که با افزایش نسبت اشباع سازی از ۱:۲ به ۱:۴ درصد حفرات مزو از ۵۱ درصد به ۸۵ درصد و سطح ویژه از ۱۵۸۰ m²/g به ۱۸۵۰ m²/g افزایش می یابد. با افزایش میزان فعال ساز انتشار اسید فسفریک در ساختار پیش ماده افزایش یافته که به دنبال آن خروج مواد فرار از پیش ماده بیشتر صورت گرفته و در نتیجه تخلخل کربن فعال افزایش می یابد [8]. با افزایش نسبت اشباع میزان حجم کل حفره ها نیز افزایش می یابد؛ اما این افزایش به صورت خطی نیست. دلیل عدم افزایش خطی میزان سطح ویژه کربن فعال متناسب با افزایش نسبت های اشباع سازی، این است که ماده فعال ساز، از تشکیل قیر و هر مایع دیگر که باعث مسدود شدن حفرات شود جلوگیری می کند؛ اما در نسبت های بالای اشباع سازی فسفات ایجاد شده ناشی از استفاده از اسید فسفریک زیاد باعث مسدود شدن حفرات میکرو می شود. این عامل باعث افزایش درصد حفرات مزو در مقابل میکرو می شود اما در مقابل میزان حجم کلی و سطح ویژه را تعدیل می نماید و از افزایش خطی آن متناسب با افزایش نسبت فعال سازی جلوگیری می کند [16].

۳-۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از پیش ماده و نمونه های کربن فعال در شکل (۴) الف تا د نشان داده شده

باند موجود در ناحیه ۲۹۲۲-۲۹۱۶ در همه نمونه‌ها و پیش ماده وجود دارند که نشان دهنده ارتعاش کششی C-H در گروه‌های متیل و متیلن است که در پیش ماده وجود دارد ولی در نمونه‌های کربن فعال ضعیف شده است که بیانگر عناصر هیدروژنی است که در فرآیند اشباع سازی حذف شده‌اند. باند محدوده ۱۶۱۹-۱۶۳۱ در همه نمونه‌ها و پیش ماده وجود دارد که ارتعاش کششی C-C در حلقه آروماتیک را نشان می‌دهد. باند موجود در محدوده ۲۳۱۹-۲۳۴۲ فقط در نمونه‌های کربن فعال ظاهر شده است. این باند ارتعاشات کششی $C\equiv C$ در گروه‌های آلکین را نشان می‌دهد که به دلیل خروج مواد فرار در فرآیند پیرولیز ظاهر می‌شود [18]. دو باند مشخص با عددهای موجی ۱۵۰۷ و ۱۷۳۹ فقط در پیش ماده وجود دارند که مربوط به ارتعاشات کششی $C=O$ در گروه‌های کربونیل است. فعال‌سازی با اسید فسفریک ترکیبات زیادی از گونه‌های آلیفاتیک و آروماتیک موجود در ماده خام را می‌شکند که منجر به آزادسازی ترکیبات سازنده آنها می‌شود [19]. باند پهن در محدوده ۱۰۴۹-۱۰۹۵ بیانگر حضور پیوند کششی C-O در کربوکسیلیک اسید، الکل، فنول یا گروه‌های اتری و استری است. این باند به دلیل نقش ترکیبات موجود در اسید فسفریک استفاده‌شده به عنوان فعال‌ساز است [20]. آزمایش جذب رنگ برای همه نمونه‌ها در شرایط یکسان: pH برابر ۲، دوز جاذب ۰/۰۱ g/l، غلظت اولیه رنگ ۲۵۰ mg/l، دما ۲۰ °C، حجم محلول ۱۰۰ ml، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه انجام شد.

شکل ۵. طیف‌های FTIR از پیش ماده و نمونه‌های کربن فعال

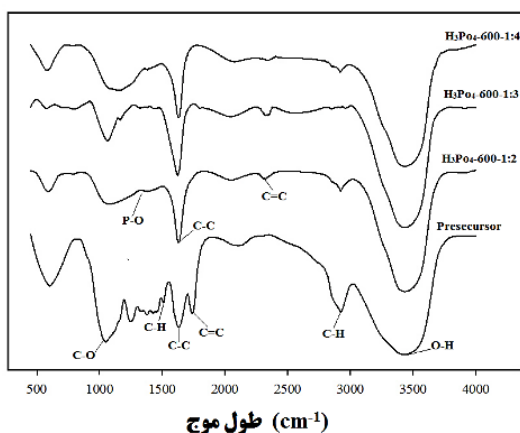


Fig. 5. FTIR spectra of the precursors and activated carbon samples

وجود پیوندهای هیدروژنی قوی همچون فنول، الکل و اسید کربوکسیلیک است [17].

شکل ۴. تصاویر SEM گرفته‌شده از کربن فعال و پیش ماده

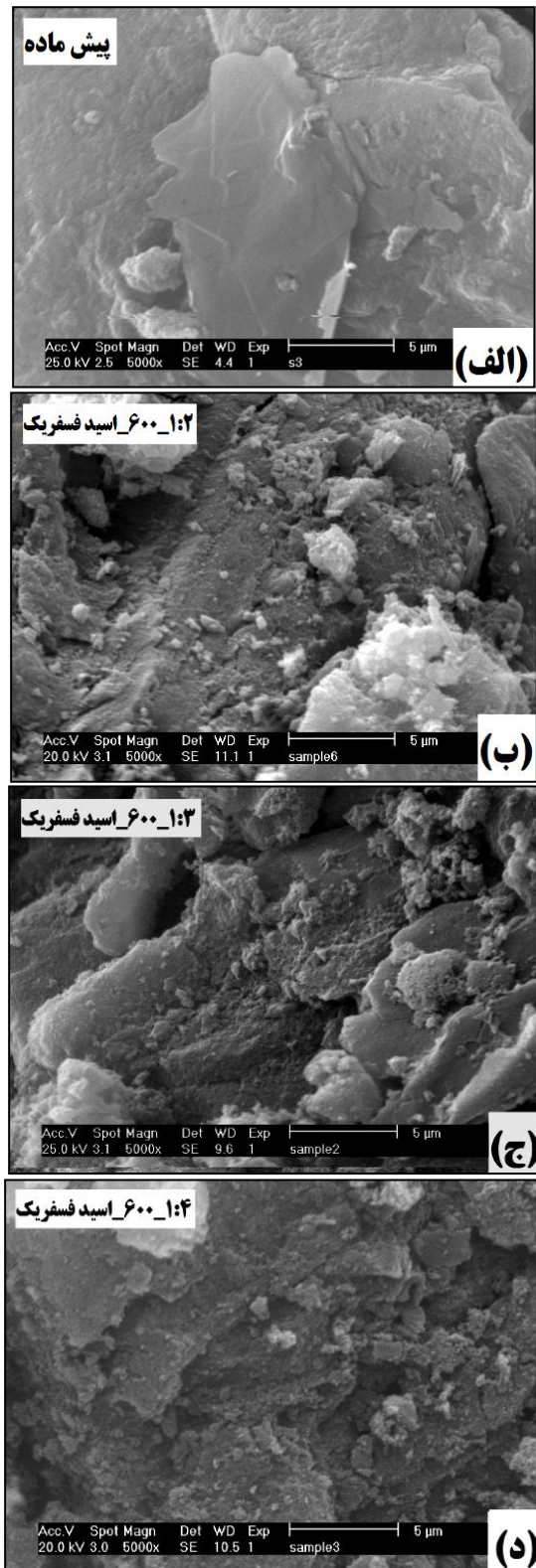


Fig. 4. SEM image of activated carbon and precursor

۳-۵- آزمایش جذب رنگ

در دسترس بیشتری را در اختیار مولکول‌های رنگ قرار دهد. همچنین دلیل ظرفیت جذب اندک کربن فعال تجاری را نیز می‌توان در این نکته یافت که طبق جدول (۳) تنها ۱۳/۳ درصد از حفرات موجود در کربن فعال تجاری از نوع مزو حفره است.

جدول ۴- مقایسه‌ای بر مطالعات صورت گرفته بر روی جذب رنگ

| Reference | Adsorbtion Capacity,(mg/g) | | Absorbent |
|------------|----------------------------|--------|--|
| | Blue21 | Blue19 | |
| [21] | - | 370 | Activated Carbon (pomegranate skin) |
| [22] | - | 280 | Activated Carbon (Silica gel) |
| [23] | - | 149 | Activated Carbon (Almond skin) |
| [24] | | 33 | Activated Carbon (Sewage sludge) |
| [25] | 236 | - | TiO ₂ + Ce nanoparticles |
| [26] | 556 | - | Fe ₃ O ₄ NPs nanoparticles |
| [27] | 555 | - | Modified Chitosan |
| [28] | 9.6 | - | Zeolite |
| [29] | 490 | - | Chitosan+Clay nanoparticles |
| This Study | 92 | 371 | Comercial Activated Carbon |
| This Study | 908 | 1932 | Activated Carbon |

Table 4. Comparison Based on previous studies on dye adsorption

۳-۶- تأثیر پارامترهای مختلف بر جذب رنگ

۳-۶-۱- تأثیر pH

pH محلول، مهم‌ترین پارامتر در روند جذب رنگ است. زیرا بر بار سطحی جاذب، درجه یونیزاسیون، تفکیک گروه‌های عاملی روی سایت‌های فعال جاذب و همچنین ساختار مولکول رنگ تأثیر دارد [30]. نتایج شکل (۷) نشان داد برای رنگ بلو ۲۱ بیشترین جذب رنگ در pH معادل ۲ و برای رنگ بلو ۱۹ بیشترین جذب رنگ در pH معادل ۱۲ رخ داده است. همچنین در هر دو رنگ در pH های خنثی میزان جذب رنگ به شدت کاهش می‌یابد. افزایش درصد حذف رنگ‌ها در pH اسیدی به دلیل ایجاد بار مثبت در سطح کربن فعال است [31]. رنگ‌های راکتیو عموماً دارای بار سطحی منفی هستند

مطابق شکل (۶) میزان ظرفیت جذب (q_e) برای همه نمونه‌های تولیدی بیش از کربن فعال تجاری به دست آمد. در بین کربن‌های فعال تولید شده بیشترین ظرفیت جذب مربوط به نمونه فعال شده در نسبت اشباع ۱:۴ و دمای ۶۰۰ °C به مقدار ۹۰۸ mg/g برای رنگ بلو ۲۱ و مقدار ۱۹۳۲ mg/g برای رنگ بلو ۱۹ است. به این ترتیب مقدار ظرفیت جذب کربن فعال سنتز شده در این مطالعه حدود ۹ برابر بیشتر از ظرفیت جذب کربن فعال تجاری برای رنگ بلو ۲۱ (۹۲/۴۰) و حدود ۵ برابر بیشتر از ظرفیت جذب کربن فعال تجاری برای رنگ بلو ۱۹ (۳۷۱ mg/g) گزارش شد. مطالعات دیگری نیز بر روی جذب رنگ های بلو ۱۹ و بلو ۲۱ صورت گرفته که در جدول (۴) به آن‌ها اشاره شده است. لازم به ذکر است جذب رنگ بلو ۲۱ با کربن فعال تاکنون در هیچ مطالعه ای بررسی نشده است.

شکل ۶- اثر نسبت‌های اشباع مختلف بر ظرفیت جذب کربن فعال

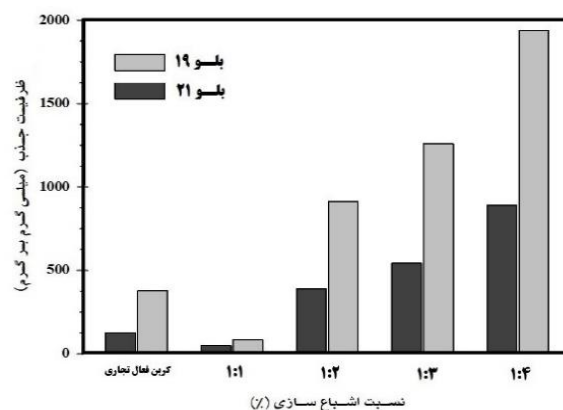


Fig. 6. The effect of different ratios of Impregnation on activated carbon adsorption capacity

با توجه به وزن مولکولی بسیار بالاتر رنگ بلو ۲۱ (۲۱۰ g/mol) نسبت به وزن مولکولی رنگ بلو ۱۹ (۱۰۷۹ g/mol) ظرفیت جذب بیش از ۲ برابری رنگ بلو ۱۹ نسبت به رنگ بلو ۲۱ قابل توجیه است. زیرا هر چه وزن مولکولی رنگ بالاتر باشد به همان میزان اندازه مولکول‌های آن رنگ بزرگ‌تر بوده و در نتیجه به حجم بیشتری برای جذب درون حفرات کربن فعال نیاز دارد. برای جذب بهینه رنگ نیاز به سنتز جاذبی با غلبیت مزو حفرات بر میکرو حفرات است که فضای

در pH های بالاتر از ۱۰ جذب رنگ افزایش می‌یابد. دلیل این امر را می‌توان در این دانست که در ساختار رنگ راکتیو بلو ۲۱ گروه‌های سولفانات وینیل سولفون وجود دارند این گروه‌ها به شرایط قلیایی بسیار حساس‌اند و در pH بالا به گروه‌های سولفون وینیل فعال تبدیل می‌شوند. این گروه‌ها می‌توانند با گروه‌های هیدروکسیل (OH^-) سطح جاذب پیوند برقرار کنند. در نتیجه به این ترتیب همان‌طور که در شکل (۷) نشان داده شد با افزایش pH، جذب رنگ نیز افزایش می‌یابد.

پژوهشگران دیگر نیز نتایج مشابهی گزارش کرده‌اند به‌طور نمونه ما و ونگ با استفاده از الیاف سلولزی رنگ بلو ۲۱ را جذب کردند در این مطالعه بیشترین میزان جذب در pH های ۲ و ۱۱ اتفاق افتاد. این پژوهشگران نیز دلیل افزایش جذب رنگ در pH های بالاتر از ۱۰ را تبدیل گروه‌های سولفانات وینیل سولفون به گروه‌های سولفون وینیل فعال که مستعد جذب توسط گروه‌های هیدروکسیل (OH^-) سطح جاذب هستند عنوان کردند [27].

۲-۶-۳- اثر دوز جاذب

با توجه به شکل (۸) با افزایش جرم جاذب از ۰/۰۰۵ g/l به ۰/۰۲۵ g/l درصد حذف رنگ‌ها افزایش یافته است. افزایش درصد حذف رنگ به دلیل دسترسی به سایت‌های جذب بیشتر است. همچنین این افزایش می‌تواند به دلیل افزایش مکان‌های تبادل یونی بر روی سطح کربن فعال است که منجر به اتصال بیشتر رنگ به سطح جاذب می‌شود. در مقابل با افزایش جرم جاذب ظرفیت جذب رنگ‌ها کاهش یافته است. این کاهش ظرفیت جذب را می‌توان به تجمع و انباشتگی جاذب و تراکم پذیری گروه‌های عاملی روی سطح جاذب مربوط دانست که موجب دافعه می‌شود [33]. بنابراین با افزایش جرم جاذب، میزان رنگ جذب شده روی هر واحد وزن جاذب کاهش می‌یابد که کاهش در مقدار q_e را با افزایش جرم جاذب سبب می‌شود [34]. در نتیجه با افزایش جرم جاذب، میزان رنگ جذب شده روی واحد وزن کم شده و باعث کاهش ظرفیت جذب می‌شود [35]. در مطالعه‌ای که توسط سستی کومار و همکاران روی جذب رنگ راکتیو قرمز ۱۲۰ توسط دو کربن فعال متفاوت انجام شد نیز نتایج مشابهی

در این حالت است که گروه‌های پروتونه کربن فعال گروه‌های عاملی با بار منفی در رنگ‌های راکتیو را جذب می‌کند. گروه‌های پروتونه عمدتاً گروه کربوکسیلیک، فنلیک و کرومیک هستند.

شکل ۷- نمودار اثر PH بر میزان جذب و ظرفیت جذب رنگ‌های راکتیو بلو ۱۹ و بلو ۲۱ (در غلظت ۲۵۰ mg/l رنگ، دوز جاذب g/l ۰/۰۱، دمای ۲۵ °C، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه)

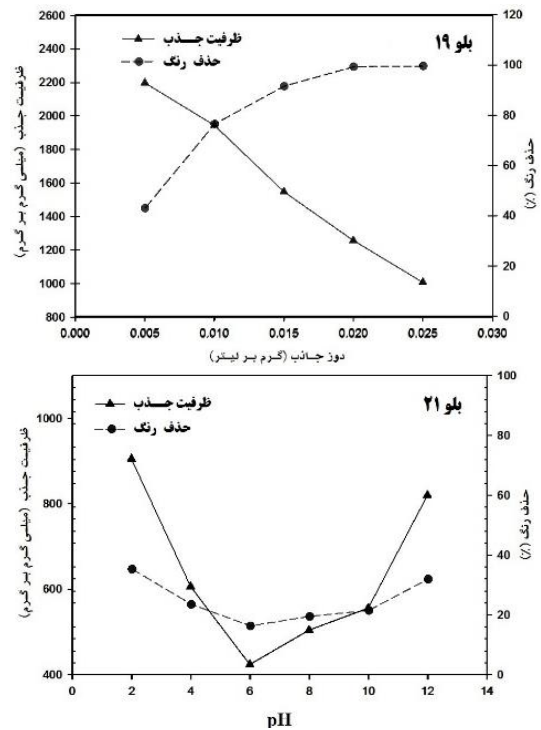


Fig. 7. Diagram the effect of PH on the uptake and absorption capacity of reactive dyes Blue 19 and Blue 21

این مطلب بیانگر نقش مهم واکنش‌های الکترواستاتیکی بین جاذب (کربن فعال) و ماده جذب شونده (رنگ) است. نتایج مشابهی توسط پژوهشگران گزارش شده است به‌طور نمونه دمیرباس و همکاران در مطالعه‌ای روی جذب رنگ بلو ۲۱ در محدوده ۲-۸ pH دریافتند که بیشترین جذب رنگ در pH معادل ۲ اتفاق می‌افتد [32]. از لحاظ تئوری در رنگ‌های راکتیو با افزایش pH باید جذب رنگ کاهش بیابد به دلیل اینکه با افزایش pH بارهای سطحی منفی (OH^-) روی سطح جاذب زیاد شده و در نتیجه دافعه الکترواستاتیکی میان بار منفی (OH^-) سطح جاذب و بار منفی گروه‌های عاملی رنگ راکتیو مانع از جذب رنگ توسط جاذب می‌شود؛ اما همان‌طور که در شکل (۷) نشان داده شده است با افزایش pH

یافته است. نتایج به دست آمده از مطالعه گریگ و همکاران نیز نشان داد که با افزایش غلظت رنگ درصد حذف رنگ متیلن بلو کاهش یافته است [37]. همچنین شکل (۹) نشان داد با افزایش غلظت اولیه رنگ ظرفیت جذب افزایش یافته است به طوری که بیشترین ظرفیت جذب در غلظت ۳۰۰ mg/l برای رنگ ۱۹ مقدار ۲۰۲۸/۳۶ mg/g، و برای رنگ ۲۱ مقدار ۹۷۶/۲ mg/g به دست آمد و کمترین ظرفیت جذب در غلظت ۱۰۰ mg/l به مقدار ۱۰۰۲/۸ mg/g برای رنگ ۱۹ و ۵۸۳/۸ mg/g برای رنگ ۲۱ است. در واقع غلظت اولیه رنگ یک محرکه قوی برای غلبه بر مقاومت انتقال جرم بین فاز آبی و جامد است. به شکلی که افزایش غلظت اولیه سبب افزایش ظرفیت جذب می‌شود. نتایج به دست آمده از مطالعات حامد و همکاران بر روی جذب متیلن بلو نیز نشان داد که با افزایش غلظت اولیه رنگ از ۲۵ mg/l تا ۲۰۰ mg/l ظرفیت جذب از ۷/۹۷ mg/g به ۵۷/۹۱ [38].

شکل ۹- نمودار اثر غلظت اولیه رنگ بر میزان جذب و ظرفیت جذب رنگ‌های راکتیو بلو ۱۹ و ۲۱ (pH برابر ۲، دوز جاذب ۰/۰۱g/l، دمای ۲۵ °C، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه)

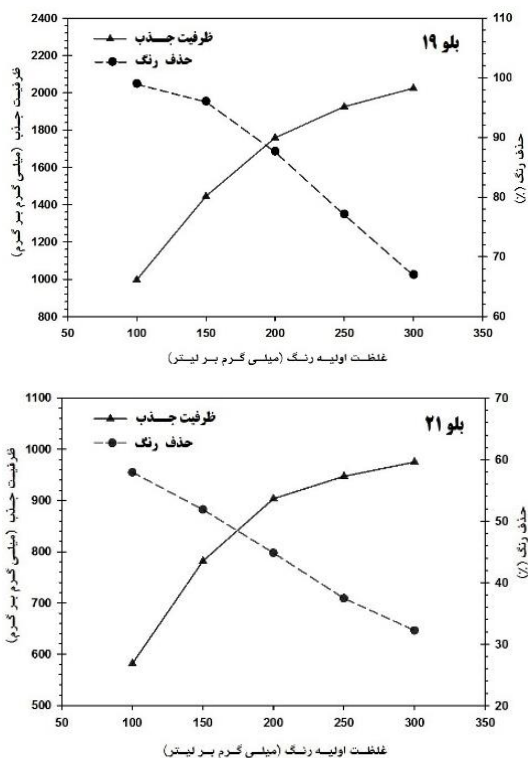


Fig. 9. Diagram the effect of Initial concentration dose on the uptake and absorption capacity of reactive dyes Blue 19 and Blue 21

گزارش شده است. به صورتی که با افزایش میزان کربن فعال درصد حذف رنگ افزایش و ظرفیت جذب رنگ توسط جاذب کاهش یافته است [31].

شکل ۸- نمودار اثر دوز جاذب بر میزان جذب و ظرفیت جذب رنگ‌های راکتیو بلو ۱۹ و ۲۱ (در غلظت ۲۵۰ mg/l رنگ، pH برابر ۲، دمای ۲۵ °C، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه)

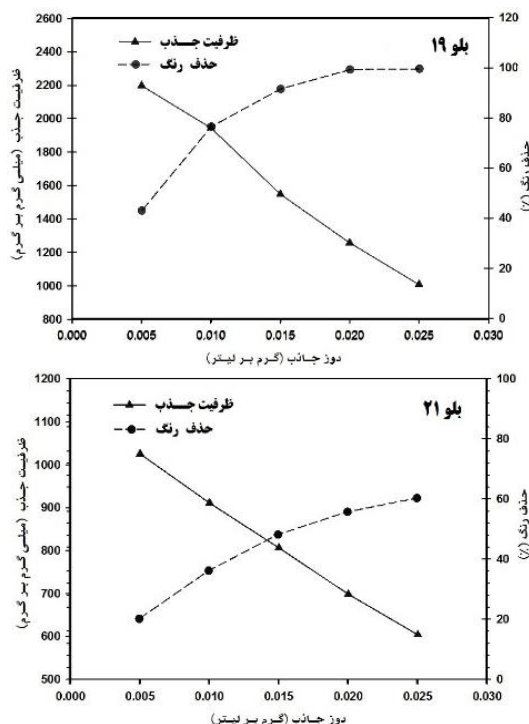


Fig. 8. Diagram the effect of Adsorbent dose on the uptake and absorption capacity of reactive dyes Blue 19 and Blue 21

۳-۶-۳- اثر غلظت اولیه رنگ

تأثیر غلظت اولیه رنگ‌های راکتیو بلو ۱۹ و ۲۱ روی حذف رنگ توسط جاذب در غلظت‌های ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰، ۲۵۰، ۳۰۰ در شکل (۹) نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل (۹) مشخص است با کاهش غلظت رنگ اولیه درصد حذف رنگ افزایش می‌یابد. در واقع با توجه به کاهش سایت‌های فعال مورد نیاز برای غلظت بالای اولیه رنگ جذب مواد حل شده نیز کاهش می‌یابد [36]. نتایج نیز بیانگر همین امر است به طوری که شکل (۹) با افزایش غلظت اولیه رنگ از ۱۰۰ mg/l به ۳۰۰ mg/l برای رنگ ۱۹ درصد حذف رنگ، از ۱۰۰ درصد به ۶۷/۰۱ درصد و برای رنگ ۲۱ درصد حذف رنگ، از ۵۸/۰۵ درصد به ۳۲/۳۹ درصد کاهش

۳-۶-۴- اثر دمای رنگ

تأثیر دمای رنگ روی حذف رنگ در دماهای ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درجه سانتی‌گراد در شکل (۱۰) نشان داده شد. افزایش درجه حرارت سرعت انتشار مولکول‌های جذب شونده در سراسر لایه‌های مرزی خارجی و داخلی منافذ را افزایش می‌دهد. علاوه بر این تغییر دما ظرفیت تعادلی جاذب برای یک جذب شونده خاص را تغییر خواهد داد [39]. با توجه به شکل (۱۰) با افزایش دما از ۱۰ تا ۴۰ درجه سانتی‌گراد ظرفیت جذب رنگ راکتیو بلو ۱۹ از $1670/2 \text{ mg/g}$ به $2490/61 \text{ mg/g}$ افزایش پیدا کرده است. همچنین با این افزایش دما ظرفیت جذب برای رنگ بلو ۲۱ از 642 mg/g به $1053/6 \text{ mg/g}$ افزایش پیدا کرده است. تأثیر مثبت دما بر جذب می‌تواند با افزایش میزان انتشار رنگ در لایه مرزی مرتبط باشد. به عبارت دیگر با توجه به غلظت ثابت رنگ و جاذب، تعداد بیشتری از مولکول‌های رنگ از محلول بر روی جاذب منتقل شدند، در نتیجه درصد حذف و ظرفیت جذب افزایش یافته است [39].

شکل ۱۰- نمودار اثر دما بر میزان حذف و ظرفیت جذب رنگ‌های راکتیو بلو ۱۹ و بلو ۲۱ (در غلظت 250 mg/l رنگ، دوز جاذب 0.1 g/l ، pH برابر ۲، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه)

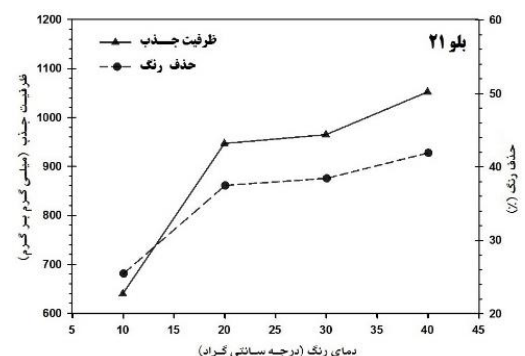
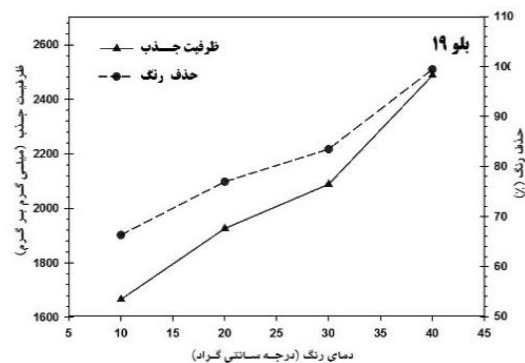


Fig. 10. Diagram the effect of Temperature on the uptake and absorption capacity of reactive dyes Blue 19 and Blue 21

در نهایت دمای 40°C به عنوان دمای بهینه انتخاب شد. این نتایج با یافته‌های دیزگ و همکاران از جذب سطحی سه رنگ راکتیو آبی، قرمز ۱۳۳ و زرد همخوانی دارد. در این مطالعه با افزایش دما از ۲۰ تا ۵۰ درجه ظرفیت جذب هر ۳ رنگ افزایش یافته است. به طوری که به طور نمونه با افزایش دما ظرفیت جذب راکتیو قرمز از $42/4 \text{ mg/g}$ به $80/1 \text{ mg/g}$ رسید [40].

۳-۶-۵- اثر زمان تماس بر جذب رنگ

زمان تماس یک پارامتر بسیار مهم در میزان جذب و دسترسی ماده جذب شونده به جایگاه‌های فعال و در دسترس جاذب به شمار می‌رود. مطابق با شکل (۱۱) فرایند جذب رنگ بلو ۲۱ بر روی کربن فعال در همان دقایق ابتدایی با سرعت بسیار زیادی انجام گرفت و بعد از ۱۰ دقیقه میزان کارایی جذب به ۳۰ درصد رسید و بعد آن با شیب ملایمی در ۱۲۰ دقیقه تا ۴۲ درصد افزایش یافت و تقریباً به تعادل رسید؛ اما کارایی جذب رنگ بلو ۱۹ در ۱۰ دقیقه اول به ۵۰ درصد رسید و فرایند جذب ادامه پیدا کرد تا اینکه در نهایت در ۱۲۰ دقیقه به ۹۹/۵۸ درصد رسید.

شکل ۱۱- نمودار اثر زمان تماس بر حذف و ظرفیت جذب رنگ‌های راکتیو بلو ۱۹ و بلو ۲۱ (در غلظت 250 mg/l ، دوز جاذب 0.1 g/l ، pH برابر ۲، دمای 40°C)

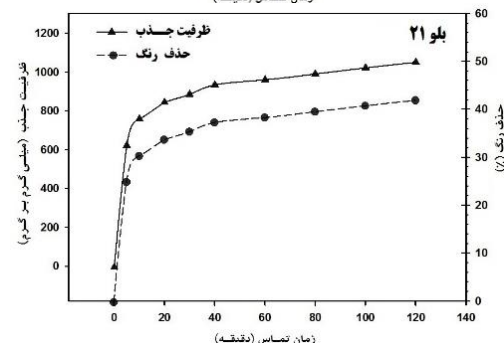
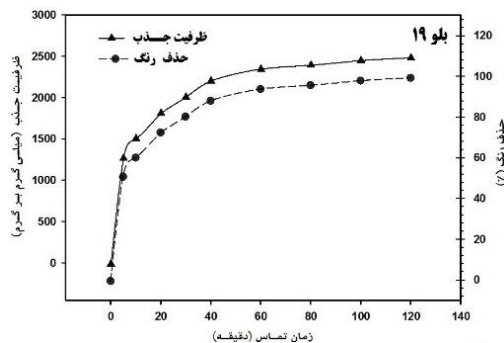


Fig. 11. Diagram the effect of Time on the uptake and absorption capacity of reactive dyes Blue 19 and Blue 21

همچنین برای رنگ بلو ۲۱ میزان q_m در مدل لانگمویر mg/g ۱۱۹۵/۸ به دست آمد که نشان می‌دهد که کربن فعال قابلیت جذب رنگ بیشتری نسبت به حالت تعادل دارد. پارامتر b در مدل لانگمویر و پارامتر $1/n$ در مدل‌های فرن‌دلیخ و سیپس میزان تمایل سطحی بین جاذب و رنگ را نشان می‌دهند. طبق جدول (۵) پارامترهای فوق برای رنگ بلو ۱۹ بیشتر از رنگ بلو ۲۱ است. در نتیجه رنگ بلو ۱۹ تمایل سطحی بیشتری برای جذب بر روی کربن فعال نسبت به رنگ بلو ۲۱ دارد.

جدول ۵- نمودار پارامترهای هم‌دمای لانگمویر، فرن‌دلیخ و سیپس

| Dyes | | | | Isotherms |
|-------------|--------|-------------|--------|------------|
| Blue 21 | | Blue 19 | | |
| R^2 | 0.9983 | R^2 | 0.8286 | Langmuir |
| $q_m(mg/g)$ | 1195.8 | $q_m(mg/g)$ | 1914.4 | |
| $b(mg/l)$ | 0.024 | $b(mg/l)$ | 0.927 | |
| R^2 | 0.9934 | R^2 | 0.9978 | Freundlich |
| K_f | 212.4 | K_f | 1075.8 | |
| $1/n$ | 3.39 | $1/n$ | 6.99 | |
| R^2 | 0.9999 | R^2 | 0.9999 | Sips |
| $q_m(mg/g)$ | 1025.7 | $q_m(mg/g)$ | 2608.2 | |
| K_s | 0.027 | $K_s(mg/l)$ | 0.291 | |
| $1/n$ | 0.5781 | $1/n$ | 2.71 | |

Table 5. Isotherm parameters of Langmuir, Freundlich and Sips

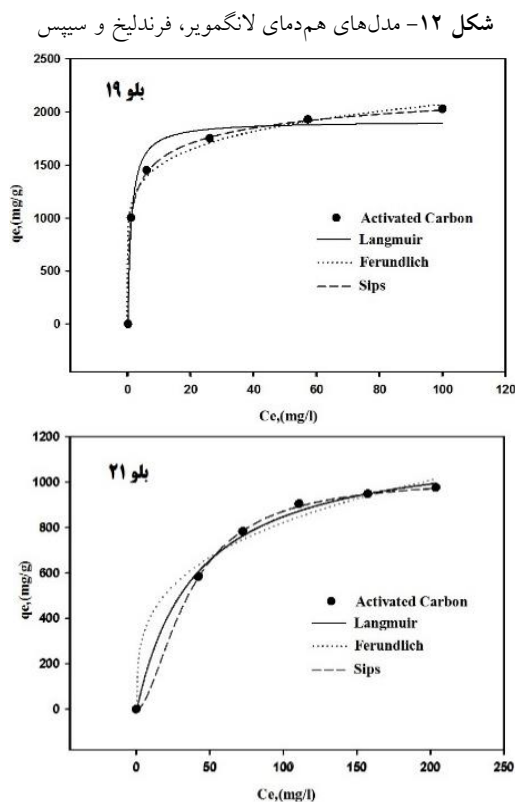


Fig. 12. Diagram isotherm models of Langmuir, Freundlich and Sips

دلیل این روند این‌گونه بیان می‌شود که در ابتدای فرایند جذب جایگاه‌های فعال و در دسترس بسیاری برای جذب رنگ بر روی جاذب وجود دارد و از طرفی میزان رنگ فراوانی نیز در محلول حضور دارد و بنابراین در لحظات ابتدایی شروع فرایند، جذب با سرعت بسیار زیادی انجام می‌پذیرد. ولی بعد از گذشت دقایق اولیه به دلیل کاهش مزوحفرات و جایگاه‌های در دسترس و نیز کاهش رنگ موجود در محلول، از سرعت فرایند جذب کاسته شده و به تدریج به یک نقطه تعادلی می‌رسد. امین نیز در مطالعه خود به نتایج مشابهی دست یافته است. در این مطالعه جذب ناپیوسته به‌منظور حذف رنگ راکتیو نارنجی توسط سه کربن فعال مختلف انجام شد و نتایج نشان داد که با افزایش زمان تماس درصد حذف افزایش یافته و بیشترین میزان حذف در زمان حدوداً یک ساعت بوده است [5].

۳-۶-۶- مطالعات تعادلی جذب

مطالعات تعادلی به‌منظور توصیف حالت تعادل ماده جذب شونده بین فاز جامد و سیال و پیش‌بینی رفتار جذب داده‌های تجربی انجام می‌گیرد. در این مطالعه از ایزوترم‌های لانگمویر (Langmuir)، فرن‌دلیخ (Freundlich) و سیپس (Sips) استفاده شد. با مطالعه نمودارهای شکل (۱۲) و همچنین مطالعه پارامترهای هم‌دمای جاذب که در جدول (۵) آمده است مشخص می‌شود که برای رنگ بلو ۱۹ ضریب همبستگی مدل هم‌دمای سیپس (۰/۹۹۹۹) بیشتر از دو مدل دیگر بوده است. البته در مورد این رنگ هم‌دمای فرن‌دلیخ نیز با ضریب همبستگی ۰/۹۹۷۸ برازش خوبی با داده‌های تجربی جذب دارد که نشان‌دهنده جذب چندلایه رنگ بلو ۱۹ روی سطح کربن فعال است. همچنین میزان q_m که بیشینه ظرفیت جذب را نشان می‌دهد. در مدل لانگمویر برای رنگ بلو ۱۹ مقدار mg/g ۱۹۱۴/۴ به دست آمد. برای رنگ بلو ۲۱ نیز هم‌دمای سیپس با ضریب همبستگی ۰/۹۹۹۹ رفتار جذبی این رنگ را به‌خوبی توجیه کرد. البته در مورد این رنگ برخلاف رنگ بلو ۱۹ هم‌دمای لانگمویر با ضریب همبستگی ۰/۹۹۸۳ برازش قابل قبولی با داده‌های تجربی جذب نشان داد که جذب تک لایه رنگ روی سطح کربن فعال نشان می‌دهد.

۷-۶-۳- مطالعات سینتیک جذب

شکل ۱۳- مدل‌های سینتیکی فرایند جذب رنگ بلو ۱۹ و ۲۱

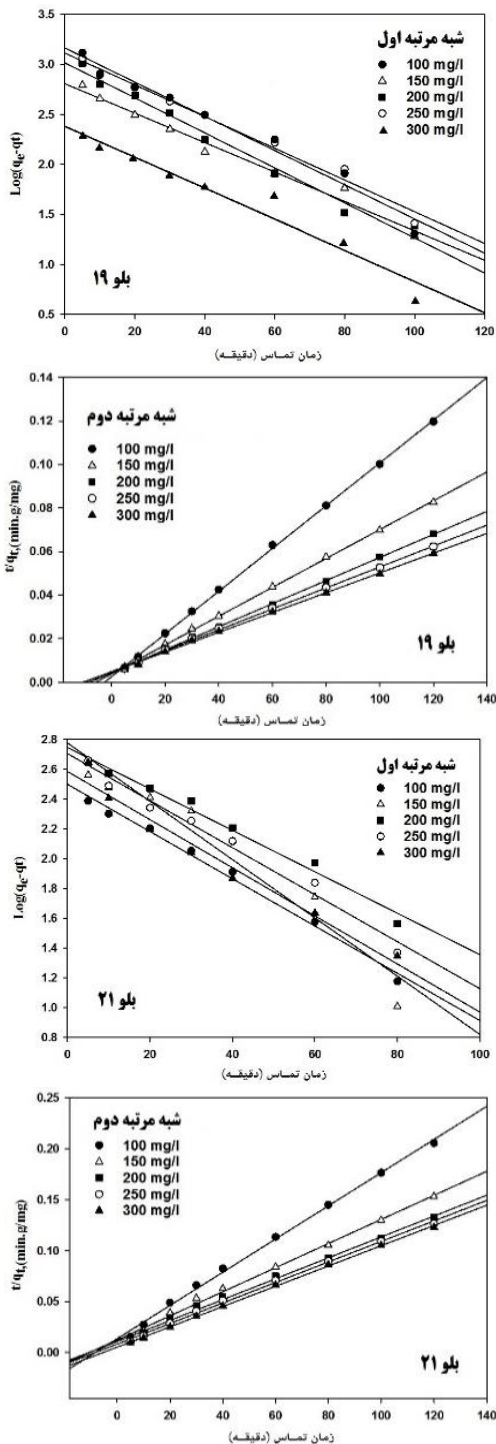


Fig. 13. Diagram absorption kinetics models for Blue 19 and Blue 21

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش کاربرد کربن فعال سنتز شده از پسماندهای لیگنوسلولزی حاصل از هرس سالیانه سرشاخه‌های درختچه مو برای حذف رنگ‌های راکتیو بلو ۱۹ و ۲۱ از محلول آبی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آنالیز سطح ویژه نشان داد

سینتیک جذب سرعت جذب ماده جذب شونده را توصیف می‌کند و اطلاعات مفیدی در ارتباط با مکانیسم واکنش و عوامل محدودکننده سرعت را در اختیار ما قرار می‌دهد. مدل سینتیک شبه مرتبه اول برای واکنش‌های برگشت‌پذیر که واکنش فیزیکی ضعیفی بین جذب شونده و سطح جاذب انجام می‌شود، کاربرد دارد. اما در مدل سینتیک شبه مرتبه دوم واکنش بین جذب شونده و سطح جاذب از نوع شیمیایی است [41]. پارامترهای جدول (۶) و شکل (۱۳) نشان می‌دهند که داده‌های جذب هر دو رنگ روی کربن فعال تولید شده با مدل شبه مرتبه دوم هماهنگی دارد زیرا طبق جدول (۶) میزان ضریب رگرسیون (R^2) مدل شبه مرتبه دوم برای هر دو رنگ بلو ۱۹ و ۲۱ بیشتر از ضریب رگرسیون مدل شبه مرتبه اول به دست آمد. همچنین نسبت به مدل شبه مرتبه اول اختلاف کمتری بین مقادیر ظرفیت جذب (q_e) محاسبه شده با استفاده از مدل شبه مرتبه دوم و مقادیر تجربی ظرفیت جذب وجود دارد؛ بنابراین مدل شبه مرتبه دوم برآزش بیشتری را با داده‌های تجربی نشان می‌دهد و جذب هر دو رنگ از مدل شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند؛ بنابراین جذب این دو رنگ به وسیله کربن فعال به واسطه فرآیندهای شیمیایی که مرتبط با اشتراک یا تبادل الکترون است، اتفاق می‌افتد. در واقع یون‌های موجود در محلول از طریق پیوند شیمیایی که معمولاً کووالانسی است به سطح جاذب متصل می‌شوند [42].

جدول ۶- پارامترهای سینتیک جذب رنگ‌های بلو ۱۹ و ۲۱

| Dyes | Construction | Pseudo Second order | | | Pseudo First order | | |
|---------|--------------|---------------------|-----------|----------------|-------------------------|-----------|----------------|
| | | K2 (g/mg.min) | qe (mg/g) | R ² | K1 (min ⁻¹) | qe (mg/g) | R ² |
| Blue 19 | 100 | 0.0002 | 1000 | 0.9997 | 0.0356 | 242 | 0.9465 |
| | 150 | 0.0001 | 1428 | 0.9997 | 0.0338 | 641 | 0.9809 |
| | 200 | 0.00007 | 2000 | 0.9998 | 0.0403 | 1038 | 0.9835 |
| | 250 | 0.00003 | 2173 | 0.9999 | 0.0366 | 1298 | 0.9833 |
| | 300 | 0.00002 | 2500 | 0.9998 | 0.0393 | 1466 | 0.9757 |
| Blue 21 | 100 | 0.0001 | 666 | 0.9998 | 0.0366 | 316 | 0.9913 |
| | 150 | 0.00007 | 909 | 0.9991 | 0.0451 | 598 | 0.9355 |
| | 200 | 0.00006 | 1000 | 0.9994 | 0.0320 | 559 | 0.9832 |
| | 250 | 0.00005 | 1111 | 0.9995 | 0.0363 | 507 | 0.9813 |
| | 300 | 0.00004 | 1250 | 0.9638 | 0.0373 | 385 | 0.9695 |

Table 6. kinetics parameters of Blue 19 and Blue 21

- [7] Hu Z., Srinivasan M.P., & Ni Y. 2001. Novel activation process for preparing highly microporous and mesoporous activated carbons. *Carbon*, 39(6), 877-886.
- [8] Nahil M.A., & Williams P.T. 2012. Pore characteristics of activated carbons from the phosphoric acid chemical activation of cotton stalks. *Biomass and Bioenergy*, 37, 142-149.
- [9] Amini M., Younesi H., & Bahramifar N. 2009. Biosorption of nickel (II) from aqueous solution by *Aspergillus niger*: response surface methodology and isotherm study. *Chemosphere*, 75(11), 1483-1491.
- [10] Kruk M., Kohlhaas K.M., Dufour B., Celer B., Jaroniec M., Matyjaszewski K., Ruoff R.S., & Kowalewski T. 2007. Partially graphitic, high-surface-area mesoporous carbons from polyacrylonitrile templated by ordered and disordered mesoporous silicas. *Microporous and Mesoporous Materials*, 102(1), 178-187.
- [11] Nieto-Delgado C., Terrones M., & Rangel-Mendez J.R., 2011. Development of highly microporous activated carbon from the alcoholic beverage industry organic by-products. *Biomass and Bioenergy*, 35(1), 103-112.
- [12] Sing K.S., 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and applied chemistry*, 57(4), 603-619.
- [13] Thommes M., 2010. Physical adsorption characterization of nanoporous materials. *Chemie Ingenieur Technik*, 82(7), 1059-1073.
- [14] Wang G., Xing W., & Zhuo S. 2009. Application of mesoporous carbon to counter electrode for dye-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, 194(1), 568-573.
- [15] Mikhail R.S., Brunauer S., & Bodo E.E. 1968. Investigations of a complete pore structure analysis: I. Analysis of micropores. *Journal of colloid and interface science*, 26(1), 45-53.
- [16] Guo J., & Lua A.C. 2000. Textural characterization of activated carbons prepared from oil-palm stones pre-treated with various impregnating agents. *Journal of Porous Materials*, 7(4), 491-497.
- [17] Yakout S.M., & El-Deen G.S. 2011. Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones. *Arabian Journal of Chemistry*, 9(2), 1155-1162.
- [18] Yang J., & Qiu K., 2010. Preparation of activated carbons from walnut shells via vacuum chemical activation and their application for methylene blue removal. *Chemical Engineering Journal*, 165(1), 209-217.
- [19] Yagmur E., Ozmak M., & Aktas Z. 2008. A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave energy. *Fuel*, 87(15), 3278-3285.

که با افزایش نسبت اشباع سازی از ۱:۲ تا ۱:۴ درصد حفرات مزو از ۵۱ درصد به ۸۵/۸ درصد در ساختار جاذب افزایش می یابد. همچنین نتایج جذب ناپیوسته ثابت کرد که هر چقدر درصد حفرات مزو در ساختار جاذب بیشتر باشد به همان میزان قابلیت آن جاذب برای جذب مولکول های درشت رنگ های راکتیو افزایش می یابد. نتایج بررسی پارامترهای جذب نیز نشان داد دو رنگ بلو ۱۹ و بلو ۲۱ در pH های ۲ و ۱۲ دارای بیشینه مقدار جذب توسط جاذب هستند و همچنین با افزایش دما و غلظت اولیه رنگ ظرفیت جذب این رنگ ها روی جاذب افزایش می یابد. بررسی کلی نتایج این مطالعه نشان داد که فرایند جذب سطحی با استفاده از کربن فعال تولید شده در این مطالعه، فناوری مناسبی برای حذف رنگ های راکتیو از پساب صنایع نساجی به شمار می رود.

۵- تشکر و قدردانی

این مطالعه با حمایت مالی و علمی دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی دانشگاه تربیت مدرس انجام شد.

References

۶- منابع

- [1] Somasiri W., Li X.F., Ruan W.Q. & Jian, C. 2008. Evaluation of the efficacy of upflow anaerobic sludge blanket reactor in removal of colour and reduction of COD in real textile wastewater. *Bioresource Technology*, 99(9), 3692-3699.
- [2] Jiratananon R., Sungpet A. & Luangsowan, P. 2000. Performance evaluation of nanofiltration membranes for treatment of effluents containing reactive dye and salt. *Desalination*, 130(2), 177-183.
- [3] Yeddou N., & Bensmaili A., 2005. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by clay-wood sawdust mixture. *Desalination*, 185(1), 499-508.
- [4] Crini G., & Badot P.M. 2008. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature. *Progress in polymer science*, 33(4), 399-447.
- [5] Amin N.K. 2008. Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith. *Desalination*, 223(1) 152-161.
- [6] Kargarfard A., & Nourbakhsh A. 2008. Utilization of grape prunings residues in middle layer of particleboard. *Pajouhesh and Sazandegi jurnal*, 78(1), 186-191

- aqueous solution with magnetite loaded multi-wall carbon nanotube: kinetic, isotherm and mechanism analysis. *Journal of hazardous materials*, 198, 282-290.
- [31] Senthilkumar S., Kalaamani P., Porkodi K., Varadarajan P.R., & Subburaam C.V. 2006. Adsorption of dissolved reactive red dye from aqueous phase onto activated carbon prepared from agricultural waste. *Bioresource Technology*, 97(14), 1618-1625.
- [32] Demirbas E., & Nas M.Z. 2009. Batch kinetic and equilibrium studies of adsorption of Reactive Blue 21 by fly ash and sepiolite. *Desalination*, 243(1), 8-21.
- [33] Acharya J., Sahu J.N., Sahoo B.K., Mohanty C.R. & Meikap B.C. 2009. Removal of chromium (VI) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood activated with zinc chloride. *Chemical Engineering Journal*, 150(1), 25-39.
- [34] Vadivelan V. & Kumar K.V. 2005. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *Journal of colloid and interface science*, 286(1), 90-100.
- [35] Kumar K.V., & Kumaran A. 2005. Removal of methylene blue by mango seed kernel powder. *Biochemical Engineering Journal*, 27(1), 83-93.
- [36] Kannan N., & Sundaram M.M. 2001. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study. *Dyes and pigments*, 51(1), 25-40.
- [37] Garg V.K., Amita M., Kumar R. & Gupta R. 2004. Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste. *Dyes and pigments*, 63(3), 243-250.
- [38] Hameed B.H., & Ahmad A.A. 2009. Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2), 870-875.
- [39] Khezami L., & Capart R. 2005. Removal of chromium (VI) from aqueous solution by activated carbons: kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, 123(1), 223-231.
- [40] Dizge N., Aydiner C., Demirbas E., Kobya M., & Kara S. 2008. Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by fly ash: kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, 150(3), 737-746.
- [41] Low K.S., Lee C.K., & Liew S.C., 2000. Sorption of cadmium and lead from aqueous solutions by spent grain. *Process Biochemistry*, 36(1), 59-64.
- [42] Ho Y.S., & McKay G. 2003. Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents. *Process Biochemistry*, 38(7), 1047-1061.
- [20] Zawadzki J., 1989. Infrared-spectroscopy in surface-chemistry of carbons. *Chemistry and physics of carbon*, 21, 147-380.
- [21] Ahmad M.A., Puad N.A.A., & Bello O.S. 2014. Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of synthetic dye removal using pomegranate peel activated carbon prepared by microwave-induced KOH activation. *Water Resources and industry*, 6, 18-35.
- [22] Galán J., Rodríguez A., Gómez J.M., Allen S.J. & Walker G.M. 2013. Reactive dye adsorption onto a novel mesoporous carbon. *Chemical engineering journal*, 219, 62-68.
- [23] Zhong Z.Y., Yang Q., Li X.M., Luo K., Liu Y., & Zeng, G.M. 2012. Preparation of peanut hull-based activated carbon by microwave-induced phosphoric acid activation and its application in Remazol Brilliant Blue R adsorption. *Industrial Crops and Products*, 37(1), 178-185.
- [24] Silva T.L., Ronix A., Pezoti O., Souza L.S., Leandro P.K., Bedin K.C., Beltrame K.K., Cazetta A.L., & Almeida V.C. 2016. Mesoporous activated carbon from industrial laundry sewage sludge: adsorption studies of reactive dye Remazol Brilliant Blue R. *Chemical Engineering Journal*, 303, 467-476
- [25] Srivastava P., Goyal S., & Tayade R. 2014. Ultrasound- assisted adsorption of reactive blue 21 dye on TiO₂ in the presence of some rare earths (La, Ce, Pr & Gd). *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 92(1), 41-51.
- [26] Faraji M., Yamini Y., Tahmasebi E., Saleh A., & Nourmohammadian F. 2010. Cetyltrimethylammonium bromide-coated magnetite nanoparticles as highly efficient adsorbent for rapid removal of reactive dyes from the textile companies' wastewaters. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 7(2), S130-S144.
- [27] Wang P., Ma Q., Hu D., & Wang L. 2016. Removal of Reactive Blue 21 onto magnetic chitosan microparticles functionalized with polyamidoamine dendrimers. *Reactive and Functional Polymers*, 91, 43-50.
- [28] Sismanoglu T., Kismir Y., & Karakus, S. 2010. Single and binary adsorption of reactive dyes from aqueous solutions onto clinoptilolite. *Journal of hazardous materials*, 184(1), 164-169.
- [29] Vanaamudan A. & Sudhakar P.P. 2015. Equilibrium, kinetics and thermodynamic study on adsorption of reactive blue-21 and reactive red-141 by chitosan-organically modified nanoclay (Cloisite 30B) nano-bio composite. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 55, 145-151.
- [30] Ai L., Zhang C., Liao F., Wang Y., Li M., Meng L., & Jiang J. 2011. Removal of methylene blue from

Mesoporous activated carbon production from lignocellulose waste for removing reactive dyes Blue 19 and Blue 21 from aqueous solution

Mehran Bijari¹, Habibollah Younesi^{2*}, Nader Bahramifar³

1- Msc graduated of Environmental Pollution, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

2- Profesor of Environmental Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

3- Assist Prof. of Environmental Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

*hunesi@modares.ac.ir

Abstract

Introduction. Reactive dyes have been increasing in textile industries for dyeing natural and synthetic fibers. Discharge of dye-bearing waste-water makes an adverse effect on aquatic environment because the dyes give water undesirable color. The major environmental and health problems associated with water pollution caused by the discharge of untreated textile effluent are due to disorders in the aquatic environment because of use of toxic chemicals. The aim of this study was to investigate the adsorption potential of as-produced activated carbon from grape wood residue (*Vitis Vinifera*) in order to remove Reactive Blue 19 (RB19) and Reactive Blue 21 (RB21) dyes from aqueous solution. Activated carbon is the most common adsorbent for the removal of many dyes. Activated carbons are made from various agricultural wastes by physical and chemical activation. The preparation of activated carbon from agricultural waste could increase economic return and also provides an excellent method for the solid waste disposal thereby reduce pollution.

Method: The adsorbates in this study included three reactive dyes, Reactive Red 23 (RR23), Reactive Blue 19 and Reactive Blue 21. All dyes were commercial grade and employed without further purification. The activated carbon was synthesized from grape wood biomass by activation of phosphoric acid (H_3PO_4) with impregnation ratios of 1:1 1:2, 1:3, 1:4. The FTIR, BET, and SEM techniques were used to characterize the as-prepared carbon materials. In addition, dye adsorption experiments were carried out, which measurements are taken for all of the samples under in the same condition, at pH of 2, adsorbent dose of 0.01 g/l, initial dye concentration of 250 mg/l, sworling volume of 100 ml, and contact time of 120 min.

Results and discussion: The results showed that the carbon sample activated under impregnation ratio of 1:4 and temperature of 600°C, that obtained a special surface area of 1850 m²/g, and total pore volume of 2.40 cm³/g, and pore size distribution of mesoporous at 86%, had maximum adsorption capacity of 1932 and 908 mg/g for RB19 and RB21 dyes, respectively. The adsorption behaviors of three reactive dyes (Reactive Blue 19 23, Reactive Blue 21) onto this biomass activated carbon were investigated in batch systems. The experimental data were analysed by the Langmuir, Freundlich and Sips models of adsorption. Equilibrium data of dyse fitted well with the Sips model. The rates of adsorption were found to conform to the pseudo-second-order kinetics with good correlation. The equilibrium adsorption capacity of the Activated carbon was determined with the Langmuir equation found to be 1914 mg/g for Reactive Blue 19 and 1195 mg/g for Reactive Blue 21.

Conclusion: This study showed that activated carbon produced from annual pruning vineyards waste has a high potential in the treatment of textile wastewater. Also results indicate that Activated carbon from grape wood could be employed as low-cost alternative to commercial activated carbon in wastewater treatment for the removal of acid dyes.

Keywords: Activated carbon, lignocellulose waste, Grape wood, Blue 19, Blue 21