

بررسی جذب سطحی رنگزای راکتیو آبی ۱۹ توسط کربن فعال با منشأ پسماند انار

الهام ردایی^۱

سید محمدرضا علوی مقدم^۲

مختار آرامی^۳

(دریافت ۹۱/۷/۱۶ پذیرش ۹۲/۴/۱۵)

چکیده

روشهای تصفیه ساده و کارآمد فاضلابهای حاوی رنگزا با توجه به خطرات فراوان آنها مورد توجه محققان است. هدف اصلی این تحقیق، تهیه جاذب با استفاده از ضایعات و بررسی عملکرد آن در حذف رنگزا از محلول آبی بود. به این منظور، کربن فعال بر پایه پسماند انار تهیه شد و فعال سازی شیمیایی به وسیله اسید فسفریک ۳۷ درصد (PRAC37) انجام گرفت و جذب رنگ راکتیو آبی ۱۹ توسط کربن فعال مطالعه شد. همچنین، علاوه بر تعیین مشخصات کربن فعال (خصوصیات مورفولوژی و مشخصات بافتی آن)، اثر فاکتورهایی همچون زمان تماس، pH اولیه، میزان جاذب و غلظت اولیه رنگزا بر بازدهی حذف مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان دهنده سطح ویژه بالای کربن فعال تهیه شده از پسماند انار (۵۷۲/۵۳ مترمربع بر گرم) بود. بیشینه حذف رنگزا با راندمان ۹۸/۱۶ درصد از محلول در مدت زمان ۵ دقیقه، pH اولیه معادل ۱۱، میزان جاذب معادل ۳/۵ گرم در لیتر و غلظت اولیه رنگزا ۳۰۰ میلی گرم در لیتر بود. در پایان، مطالعه ایزوترم جذب (لانگمیر، فروندلیچ و تمکین) و سینتیک جذب (مرتبه شبه اول، مرتبه شبه دوم، الویچ و نفوذ بین ذره‌ای) انجام شد که نتایج، نشان دهنده مطابقت فرایند یاد شده از ایزوترم لانگمیر ($R^2=0.955$) و سینتیک مرتبه شبه دوم ($R^2=0.997$) بود.

واژه‌های کلیدی: جذب سطحی، کربن فعال، راکتیو آبی ۱۹، پسماند انار، فعال سازی شیمیایی

The Study of the Adsorption of Reactive Blue 19 Dye by Activated Carbon from Pomegranate Residue

E. Radaei¹

S.M.R Alavi Moghadam²

M. Arami³

(Received Oct. 7, 2012 Accepted July 6, 2013)

Abstract

Wastewaters containing dyes are qualitatively dangerous and toxic. Researchers have, therefore, concentrated on simple and efficient methods for their treatment. The present study investigates the preparation of adsorbents from waste materials and evaluation of their performance in removing dyes from aqueous solutions. For this purpose, activated carbon is prepared from pomegranate residuals by phosphoric acid (37%) activation and used to remove the reactive blue 19 from aqueous solutions. Furthermore, the activated carbon thus obtained is characterized in terms of its morphological and textural properties, and the effects of such operation parameters as contact time, initial pH, adsorbent dose, and initial dye concentration on dye removal efficiency are evaluated. Results indicate the high surface area (SBET) of the pomegranate-based activated carbon (572.53 m²/g) and its maximum dye removal efficiency (98.16%) for a contact time of 5 minutes, at an initial pH of 11 with 3.5 gr/L of the adsorbent in an aqueous solution with an initial dye concentration of 300 mg/L. Finally, adsorption isotherm studies (Langmuir, Freundlich, and Temkin) and kinetic studies (the pseudo first-order, pseudo-second-order, Elovich and intraparticle diffusion kinetic models) are performed to show that the adsorption process follows a Langmuir isotherm equation ($R^2=0.955$) and the pseudo-second order kinetic model ($R^2=0.997$).

Keywords: Adsorption Process, Activated Carbon, Reactive Blue 19, Pomegranate Residual, Chemical Activation.

1. MSc Student, Dept. of Civil and Environmental Eng., Amirkabir University of Tech., Tehran
2. Assoc. Prof., Dept. of Civil and Environmental Eng., Amirkabir University of Tech., Tehran (Corresponding Author) (+98 21) 64543007 alavim@yahoo.com
3. Prof., Dept. of Civil and Environmental Eng., Amirkabir University of Tech., Tehran

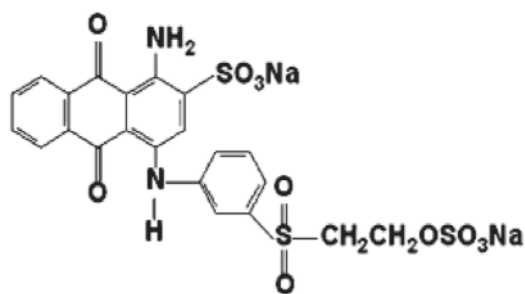
- ۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی عمران- محیط زیست، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران
- ۲- دانشیار، دانشکده مهندسی عمران- محیط زیست، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران (نویسنده مسئول) ۶۴۵۴۳۰۰۷ (۰۲۱) alavim@yahoo.com
- ۳- استاد، دانشکده مهندسی عمران- محیط زیست، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران

با توجه به اینکه ایران با تولید بیش از ۶۰۰ هزار تن انار، اولین تولیدکننده این میوه پاییزی محسوب می‌شود و همچنین تعداد صنایع مرتبط با این میوه که دارای پسماند قابل توجهی هستند، زیاد است، در این تحقیق، کاربرد این پسماند در تولید کربن فعال به روش فعال سازی شیمیایی به وسیله اسید فسفریک و حذف رنگزا در ایران مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور، کربن فعال با مصرف حداقل انرژی و اسید تهیه شد و علاوه بر تعیین ویژگی کربن فعال تهیه شده، اثر فاکتورهای مؤثر در فرایند جذب سطحی مورد مطالعه قرار گرفت و بهینه آنها به دست آمد. همچنین، ایزوترم و سینتیک فرایند جذب سطحی بررسی شد.

۲- مواد و روشها

۲-۱- تهیه محلول رنگزا

رنگزای راکتیو آبی ۱۹ با فرمول مولکولی $C_{22}H_{16}N_2Na_2O_{11}S_3$ و طول موج ۵۹۴ نانومتر از شرکت الوان ثابت تهیه شد. ساختار شیمیایی این رنگ در شکل ۱ مشخص شده است. برای تهیه محلول رنگی، ابتدا محلول رنگی اولیه با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر با استفاده از آب مقطر تهیه شد، سپس با توجه به غلظت واقعی فاضلاب‌های صنایع نساجی، این غلظت‌ها بین ۱۰۰ تا ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر رقیق شد. اندازه‌گیری pH توسط یک دستگاه (WTW-Germany) 340i انجام شد و pH محلول‌های رنگی به وسیله محلول‌های یک مولار اسید کلریدریک و یک مولار هیدروکسید سدیم بین ۳ تا ۱۱ تنظیم شد. میزان جذب مصرفی بین ۱ تا ۴ گرم در لیتر بود و آزمایش‌های جذب رنگ توسط جارتست ساخت شرکت Zag-Chemi ایران با سرعت ۱۵۰ rpm در دمای محیط و با زمان تماس حداکثر ۲۰ دقیقه انجام شد. سپس نمونه‌ها از فیلتر با منافذ ۴ میکرومتر (فیلتر فایبرگلس^۳) ساخت آلمان عبور داده شد و میزان رنگ باقیمانده توسط دستگاه اسپکتروفتومتر DR4000 UV-Vis محصول شرکت هچ^۴ اندازه‌گیری شد.



شکل ۱- ساختار شیمیایی رنگ RB19

اغلب کارخانه‌ها مانند کارخانه‌های نساجی، کاغذسازی، پلاستیک، چرم، غذا و لوازم بهداشتی برای رنگ کردن محصولات خود از رنگزاهای استفاده می‌کنند. مقدار اضافی به کار برده شده رنگزاهای به فاضلاب وارد می‌شود و در صورت عدم تصفیه مناسب، به منابع آب راه پیدا می‌کنند. آلودگی رنگی محیط‌های آبی علاوه بر ظاهر نامطلوب آب، آن را برای مصارف تفریحی از قبیل شنا، قایقرانی، ماهیگیری، کشاورزی و مصارف شهری نامناسب می‌سازد. برخی از رنگها و محصولات حاصل از تجزیه آنها به دلیل وجود ترکیبات حلقوی، کلریدها و فلزات ممکن است سرطانزا و سمی باشند که می‌توانند روی اعضای بدن انسان نظیر کلیه، کبد، مغز و سیستم عصبی اثر گذار باشند [۱]. اکثر رنگزاهای تجاری مصرفی در مقابل تجزیه بیولوژیکی، تجزیه نوری و عوامل اکسند مقاوم هستند.

امروزه روشهای متداولی برای حذف رنگزاهای فاضلاب وجود دارد که می‌توان به فرایند انعقاد و لخته‌سازی، جذب سطحی، فرایندهای غشایی، اکسیداسیون پیشرفته و تبادل یونی اشاره نمود که هر یک، مزایا و معایب مخصوص به خود را دارند [۲]. از میان روشهای متداول حذف رنگ، فرایند جذب سطحی به دلیل سادگی، بازدهی بالا و ارزان بودن، مورد توجه محققان قرار دارد [۳]. متداول‌ترین جاذب، به دلیل سطح ویژه بالا و گروه‌های عاملی سطحی آن، کربن فعال است. با توجه به گران بودن این جاذب و هزینه‌بر بودن روشهای احیای آن، محققان برای ساخت آن از ضایعات کشاورزی، به دلیل بی استفاده بودن این ضایعات، مانند پوست بادام زمینی، پوست انار، دانه انار و غیره استفاده می‌نمایند [۱، ۴، ۵، ۶]. انار که یکی از پر مصرف‌ترین میوه‌ها در کشورهای استوایی است نیز به روشهای مختلف برای ساخت کربن فعال به کار گرفته شده است [۱، ۵، ۶، ۷].

امین برای حذف رنگزای آبی دایرکت-۱۰۶ از کربن فعال بر پایه پوست انار استفاده کرد و تأثیر انواع پارامترها در بازدهی حذف و سینتیک و ایزوترم جذب را بررسی نمود [۱]. این تحقیق نشان داد که بیشترین بازدهی در شرایط pH اولیه ۲، زمان تماس ۲ ساعت، میزان جاذب ۲/۵ گرم در لیتر، غلظت اولیه رنگزا ۲۰ میلی‌گرم در لیتر و همچنین دمای ۲۵ درجه سلسیوس بوده است. فرایند جذب این تحقیق از سینتیک شبه مرتبه دوم و ایزوترم فروندلیچ پیروی می‌کند. یوکار و همکاران، کربن فعال بر پایه دانه انار در شرایط مختلف را تهیه کردند و ویژگی‌های آن را مورد بررسی و مقایسه قرار دادند [۵].

² Reactive Blue 19(RB19)

³ MS Glass Fiber Filter

⁴ Hach

¹ Direct blue-106 dye

جدول ۱- معادلات ایزوترم های جذب [۱]

محدوده مقادیر ایزوترم	پارامترها	معادله ایزوترم	ایزوترم
با رسم نمودار C_e/q_e در مقابل C_e ، خط راستی با شیب $1/Q_m$ و عرض از مبدا $1/K_L Q_m$ محاسبه می شود.	q_e = مقدار ماده جذب شونده به ازای ماده جاذب در حالت تعادل (mg/g) C_e = غلظت تعادلی ماده جذب شونده (mg/L) K_L = ثابت لانگمیر (L/mg) Q_m = ماکزیم ظرفیت جذب (mg/g)	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L Q_m} + \frac{C_e}{Q_m}$ (۱)	لانگمیر
با رسم نمودار $\ln q_e$ در مقابل $\ln C_e$ ، خط راستی با شیب $1/n$ و عرض از مبدا $\ln K_F$ محاسبه می شود.	K_F = ظرفیت جذب (L/mg) n = شدت جذب	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$ (۲)	فروندلیچ
با رسم نمودار q_e در مقابل $\ln C_e$ ، خط راستی با شیب B_1 و عرض از مبدا $B_1 \ln K_T$ محاسبه می شود.	K_T = ثابت تعادل (L/mg) B_1 = گرمای جذب	$q_e = B_1 \ln K_T + B_1 \ln C_e$ (۳)	تمکین

اهمیت دارند [۸]. در این تحقیق از سه ایزوترم مهم و متداول لانگمیر^۳، فروندلیچ^۴ و تمکین^۵ استفاده شد که معادلات آنها را در جدول ۱ ارائه شده است. برای تعیین معادله ایزوترم جذب در این تحقیق، آزمایش های جذب برای غلظت اولیه رنگزا در بازه ۱۰۰ تا ۵۰۰ میلی گرم در لیتر، میزان ثابت جاذب (۳/۵ گرم در لیتر) و در pH اولیه ۱۱، تا رسیدن به زمان تعادلی انجام شد.

۲-۴- مطالعه سینتیک فرایند جذب

پیش بینی سرعت سیستمی مشخص که جذب رخ می دهد، احتمالاً مهم ترین عامل در طراحی سیستم جذب با زمان اقامت ماده جذب شونده و ابعاد راکتور تنظیم شده توسط سینتیک سیستم است. اکثریت مدل های سینتیک، مرتبه واکنش سیستم های جذب را بر پایه غلظت محلول توصیف کرده اند [۹]. در این تحقیق از چهار سینتیک مهم و متداول مرتبه شبه اول^۶، مرتبه شبه دوم^۷، معادله الوویچ^۸ و نفوذ داخل ذره^۹ استفاده شد که معادلات آنها در جدول ۲ ارائه شده است. برای تعیین معادله سینتیک این مطالعه، آزمایش های جذب برای زمان تماس مختلف تا رسیدن به زمان تعادلی (بازه ۱ تا ۲۰ دقیقه) در غلظت اولیه رنگزای ثابت ۳۰۰ میلی گرم در لیتر، میزان ثابت جاذب (۳/۵ گرم در لیتر) و pH اولیه ۱۱ انجام شد.

۲-۲- ساخت کربن فعال و خصوصیات آن

در این تحقیق، پسماند انار شامل پوست و دانه های انار خشک و آبیگری شده، از کارخانه آبمیوه و رب سازی واقع در شهر یزد جمع آوری شد و پس از قرار دادن در آون با دمای 2 ± 100 درجه سلسیوس به مدت یک ساعت و خرد کردن، از الک شماره ۳۰ عبور داده شد. به منظور کربنه کردن، نمونه های عبوری با نسبت ۱:۱ وزنی به مدت ۲۴ ساعت در اسید فسفریک ۳۷ درصد قرار داده شدند. برای فعال سازی پس از سرریز نمودن اسید، نمونه به مدت ۱ ساعت در دمای 5 ± 50 درجه سلسیوس قرار گرفت. پس از آن برای حذف اسید اضافه باقیمانده بر روی نمونه ها، تا رساندن pH به محدوده خنثی، از آب مقطر گرم برای شستشو استفاده شد. نمونه نهایی پس از خشک شدن و پودر کردن، از الک شماره ۱۰۰ عبور داده شد و پودر عبوری از الک در آزمایش ها به عنوان جاذب^۱ (PRAC37) انتخاب شد.

خصوصیات مورفولوژیکی و مشخصات بافتی نمونه (سطح ویژه) به ترتیب توسط آنالیزهای SEM (مدل XL-30، ساخت کارخانه فیلیپس هلند) و BET (دستگاه آنالیز Autosorb 1، ساخت شرکت کوانتاکروم^۲ آمریکا) به دست آمد.

۲-۳- مطالعه ایزوترم فرایند جذب

عموماً مقدار ماده جذب شده را به منزله تابعی از غلظت در دمایی ثابت به دست می آورند، و تابع نتیجه را ایزوترم جذب سطحی گویند. ایزوترم های جذب به منظور بهینه سازی استفاده از جاذب ها

^۱ Pomegranate Residual Activated Carbon by phosphoric acid 37% activation (PRAC37)

^۲ Quantachrome

^۳Langmuir

^۴Freundlich

^۵Temkin

^۶Pseudo-first-order

^۷Pseudo-second-order

^۸Elovich

^۹Intraparticle diffusion (IPD)

جدول ۲- معادلات سینتیک های جذب [۱]

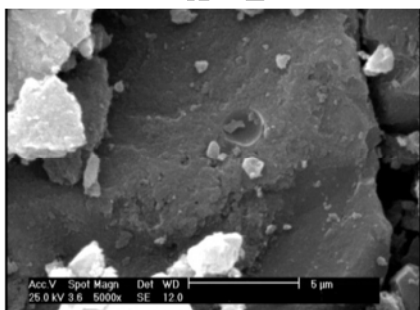
سینتیک	معادله سینتیک	پارامترها	محاسبه مقادیر سینتیک
معادله مرتبه شبه اول	$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_1}{2.303} \cdot t$ (۴)	q_e = مقدار ماده جذب شونده به ازای ماده جاذب در حالت تعادل (mg/g) q_t = مقدار ماده جذب شونده به ازای ماده جاذب در حالت زمان t به دقیقه (mg/g) K_1 = ثابت سرعت مرتبه شبه اول (1/min)	رسم نمودار $\log(q_e - q_t)$ در مقابل t ، خط راستی با شیب $-K_1/2.303$ و عرض از مبدا $\log(q_e)$ محاسبه می شود.
معادله مرتبه شبه دوم	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e} + \frac{1}{q_e} t$ (۵)	K_2 = ثابت سرعت مرتبه شبه دوم (g/mg.min)	رسم نمودار t/q_t در مقابل t ، خط راستی با شیب $1/q_e$ و عرض از مبدا $1/(K_2 q_e^2)$ محاسبه می شود.
الوویچ	$q_t = a + b \ln t$ (۶)	a, b = ثوابت الویچ	رسم نمودار q_t در مقابل $\ln t$ ، خط راستی با شیب b و عرض از مبدا a محاسبه می شود.
نفوذ بین ذره‌ای	$q_t = K_i t^{0.5} + I$ (۷)	K_i = ثابت سرعت نفوذ بین ذره‌ای (mg/g.min ^{0.5}) I = عرض از مبدا	رسم نمودار q_t در مقابل $t^{0.5}$ ، خط راستی با شیب K_i و عرض از مبدا I محاسبه می شود.

۳- نتایج و بحث

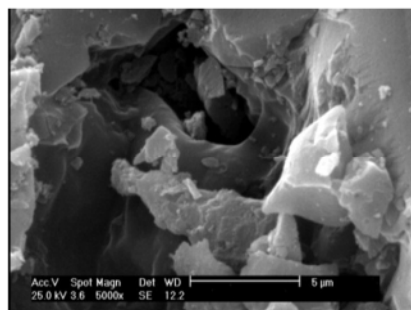
۳-۱- ویژگی‌های جاذب

پوست بادام زمینی و فعال‌سازی به روش اشعه ماکروویو و اسید فسفریک، به کربن فعالی با سطح ویژه ۹۵۲/۶۰ متر مربع بر گرم دست یافتند [۴]. دولاس و همکاران نیز کربن فعال بر پایه پوست پسته و با استفاده از انواع مواد شیمیایی و دماهای مختلف فعال‌سازی تهیه نمودند. در تحقیق ایشان سطح ویژه بین ۱۲/۴۹ تا ۷۰۳/۳ متر مربع بر گرم گزارش شده است [۱۰]. با مقایسه نتایج گزارش شده برای دیگر ضایعات کشاورزی با مطالعه حاضر و تحقیق یوکار، می‌توان به این نتیجه رسید که انار قابلیت مناسبی در تولید کربن فعال دارد. همچنین، با مقایسه مطالعه حاضر و تحقیق قانندی با تحقیق یوکار شاید بتوان به این نتیجه رسید که دانه انار ظرفیت مناسب‌تری در تهیه کربن فعال دارد. مزیت تحقیق حاضر نسبت به مطالعه یوکار دمای پایین‌تر فعال‌سازی، با توجه به اهمیت فراوان انرژی و همچنین استفاده از اسید فسفریک به جای $ZnCl_2$ از جنبه مسائل محیط زیستی بود.

خصوصیات مورفولوژی نمونه‌های PRAC37 قبل و بعد از آزمایش در شکل ۲ و مشخصات بافتی در جدول ۳ ارائه شده است. همانطور که در جدول ۳ مشاهده می‌شود، کربن فعال به دست آمده دارای سطح ویژه بالایی است. نمونه‌های کربن فعال صنعتی دارای سطح ویژه بین ۴۰۰ تا ۱۵۰۰ متر مربع بر گرم هستند [۷]. در تحقیق یوکار و همکاران که تهیه انواع کربن فعال بر پایه دانه انار مورد بررسی قرار گرفت، سطح ویژه بین ۲/۶۳۱ تا ۹۷۸/۸ متر مربع بر گرم گزارش شده است. در تحقیق آنها، دمای فعال‌سازی ۶۰۰ و ۸۰۰ درجه سلسیوس و برای کربن‌زاسیون گزارش شده است [۵]. همچنین، قانندی و همکاران کربن فعال بر پایه پوست انار با روش فیزیکی تهیه کردند و به سطح ویژه ۴۰/۶۹ متر مربع بر گرم دست یافتند [۶]. ژونگ و همکاران با استفاده از



(ب)



(الف)

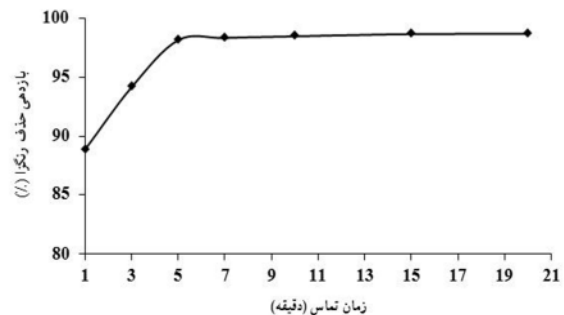
شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه PRAC37 (الف) قبل و (ب) بعد از انجام آزمایش

پارامترها	روش محاسبه	مقادیر
BET (m ² /g) سطح ویژه	BET ^a	۵۷۲/۵۳
^a محاسبه شده در محدوده P/P ₀ بین ۰/۰۳-۰/۰۵		

۲-۳- تأثیر پارامترهای مؤثر بر حذف رنگزا توسط فرایند جذب سطحی

۳-۲-۱- بررسی اثر زمان تماس بر میزان حذف رنگزا

در این بخش، آزمایش‌ها در شرایط pH برابر با ۱۱، غلظت اولیه رنگزا برابر با ۳۰۰ میلی گرم در لیتر و میزان جاذب برابر با ۳/۵ گرم در لیتر انجام شد. همان طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، PRAC37 در همان دقایق اولیه حداکثر جذب را داشت و سپس سرعت جذب، کندتر و سرانجام ثابت شد. دلیل این روند می‌تواند پرشدن منافذ کربن فعال باشد که پس از مدتی حذف رنگزا مشاهده نمی‌شود و در دقایق اولیه به دلیل نیروی قوی و سریع واندروالسی، فرایند جذب با سرعت رخ می‌دهد. نتایج مشابهی نیز توسط عزیزی و همکاران در سال ۲۰۱۱ برای جذب رنگزای راکتیو آبی ۱۹ توسط PPSA^۱ گزارش شده است [۱۱]. بر اساس نتایج به دست آمده، بازدهی حذف ۹۸/۱۶ درصد در زمان ۵ دقیقه برای رنگزای راکتیو آبی ۱۹ توسط PRAC37 مشاهده شده است.



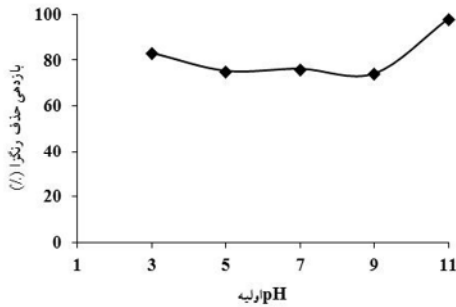
شکل ۳- اثر زمان تماس بر میزان بازدهی حذف رنگزای راکتیو آبی ۱۹ توسط PRAC37

۳-۲-۲- بررسی اثر pH اولیه بر میزان حذف رنگزا

در این مرحله، به منظور تعیین pH بهینه، میزان ۳/۵ گرم در لیتر PRAC37 به محلول‌های حاوی رنگزا با غلظت اولیه ۳۰۰ میلی گرم در لیتر در محدوده pHهای مختلف ۳ تا ۱۱ افزوده شد و بازدهی جذب با مدت زمان ۵ دقیقه به دست آمد. نتایج به دست آمده از اثر pH اولیه بر میزان بازدهی در شکل ۴ نشان داده شده است. با توجه به شکل، در هر دو محدوده pH بالا و پایین، بازدهی حذف خوبی مشاهده شده است. در محدوده pH پایین، شاید به علت وجود اثر متقابل بین بارهای منفی گروه‌های SO₃⁻ در مولکول‌های رنگزا و

¹Pulp and Paper Sludge Ash

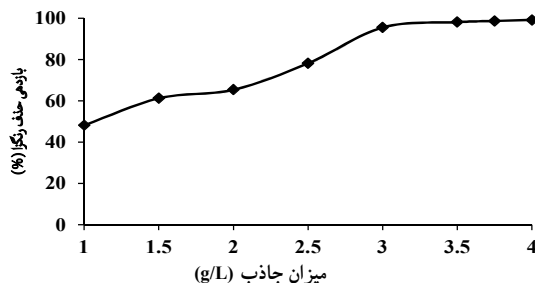
سطوح جاذب با بار مثبت، بازدهی جذب بالا مشاهده شود که زمانی که pH به سمت ۵ تا ۹ می‌رسد، این اثر متقابل کاهش می‌یابد و در نتیجه راندمان کم می‌شود [۱۲]. کمترین بازدهی در pH برابر ۹ (۷۴/۲۰ درصد) مشاهده شد که اختلاف چشمگیری با دیگر مقادیر pH نداشت و احتمالاً به دلیل اکسیداسیون ترکیبات اکسیژنی حاضر در سطح است که موجب انتقال بار مثبت به سطح کربن فعال می‌شوند [۱۳].



شکل ۴- اثر pH اولیه بر میزان بازدهی حذف رنگزای راکتیو آبی ۱۹ توسط PRAC37

۳-۲-۳- بررسی اثر میزان جاذب بر میزان حذف رنگزا

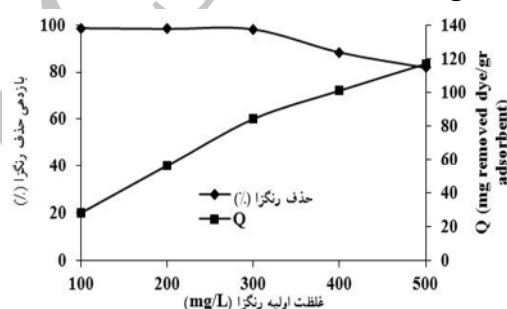
به منظور بررسی اثر میزان جاذب بر فرایند جذب رنگزای راکتیو آبی ۱۹ توسط PRAC37، مقادیر مختلف جاذب در محدوده ۱ تا ۴ گرم در لیتر در شرایط pH برابر با ۱۱، غلظت اولیه رنگزا به مقدار ۳۰۰ میلی گرم در لیتر و زمان تماس ۵ دقیقه مورد آزمایش قرار گرفت. بر اساس نتایج به دست آمده در شکل ۵ مشاهده می‌شود که میزان بازدهی حذف رنگزا با افزایش میزان جاذب افزایش می‌یابد. حداقل و حداکثر بازدهی به ترتیب در ۱ و ۴ گرم در لیتر با میزان ۴۸/۱۷ درصد و ۹۹/۲۳ درصد بود و همچنین از ۳/۵ گرم در لیتر با راندمان ۹۸/۱۶ درصد تقریباً روند ثابتی داشت. این روند نیز می‌تواند به علت افزایش سایت‌های فعال جاذب با افزایش میزان جاذب رخ دهد [۱۴]. چنین روندی نیز توسط عزیزی و همکاران در سال ۲۰۱۱ برای جذب رنگزای راکتیو آبی ۱۹ توسط پسماند چوب گزارش شده است [۱۱].



شکل ۵- اثر میزان ماده جاذب بر میزان بازدهی حذف رنگزای راکتیو آبی ۱۹ توسط PRAC37

۳-۲-۴- بررسی اثر غلظت اولیه رنگزا بر میزان بازدهی حذف رنگزا

در این مرحله از پژوهش، تأثیر غلظت اولیه رنگزا بر بازدهی فرایند و همچنین بر مقدار رنگزای حذف شده به ازاء یک واحد جرم ماده جاذب (Q)، مورد بررسی قرار گرفت. بررسی پارامتر Q می تواند در استفاده بهینه از میزان ماده جاذب تأثیر بسزایی داشته باشد. با توجه به مراحل پیشین، pH برابر با ۱۱، زمان تماس برابر با ۵ دقیقه و میزان جاذب ۳/۵ گرم در لیتر انتخاب شد و آزمایشها در محدوده ۱۰۰ تا ۵۰۰ میلی گرم در لیتر برای غلظت اولیه رنگزای راکتیو آبی ۱۹ انجام شد. با توجه به شکل ۶، با افزایش غلظت اولیه رنگزا تا ۳۰۰ میلی گرم در لیتر، بازدهی حذف تقریباً ثابت بوده است و سپس با افزایش غلظت اولیه رنگزا، کاهش بازدهی حذف صورت گرفته است که دلیل این روند، اشباع شدن سطح فعال جاذب است. همچنین میزان Q پیوسته افزایش یافته، به طوری که از ۲۸/۱۹ به ۱۱۶/۹۲ میلی گرم رنگزای حذف شده بر گرم PRAC37 رسیده است. نتایج مشابه توسط کنان و سوندارام برای حذف رنگ متیل آبی توسط انواع کربن فعالها گزارش شده است [۱۵].



شکل ۶- اثر میزان غلظت اولیه رنگزا بر میزان بازدهی حذف رنگزای راکتیو آبی ۱۹ و Q توسط PRAC37

در جدول ۴ بیشترین ظرفیت جذب جاذبهای مختلف که توسط دیگر محققان برای حذف راکتیو آبی ۱۹ به کار گرفته شده، نشان داده شده است. همان طور که در جدول مشاهده می شود، PRAC37 دارای ظرفیت جذب ۱۱۶/۹۲ میلی گرم بر گرم است. ظرفیت جذب جاذب به کار گرفته شده توسط عزیز و همکاران بین ۱۸/۷۰ و ۸۵/۸۱ میلی گرم بر گرم و زو و همکاران ۶۰ میلی گرم بر گرم گزارش شده است که از PRAC37 کمتر است. ظرفیت این جاذب نزدیک به سبوس گندم بوده و تنها از روغن نخل اصلاح شده، ظرفیت کمتری دارد. بنابراین ظرفیت جذب مناسبی نسبت به تمامی جاذبهای به کار گرفته شده برای این رنگزا دارد.

۳-۳- بررسی ایزوترم های جذب

مقادیر R^2 و ثابت های مربوط به ایزوترم های جذب بر اساس نتایج به دست آمده از نمودارهای ایزوترم در جدول ۵ نشان داده شده است. از میان معادلات ارائه شده، بیشترین میزان ضریب همبستگی برای ایزوترم لانگمیر و برابر با ۰/۹۵۵ به دست آمده است. در نتیجه ایزوترم لانگمیر به عنوان ایزوترم جذب بهینه برای فرایند جذب رنگزای راکتیو آبی ۱۹ توسط PRAC37 انتخاب شد.

در ایزوترم فروندلیچ اگر $1/n$ بین صفر و یک باشد و یا این که مقدار n بین یک تا ۱۰ باشد، نشان دهنده این است که فرایند جذب مناسب است. اگر مقدار n نزدیک به یک باشد، ناهمگن بودن سطح، کم اهمیت تر و اگر نزدیک به ۱۰ باشد، مهم تر می شود [۲۲]. ضریب n به دست آمده از ایزوترم فروندلیچ برای حذف رنگزای راکتیو آبی ۱۹ توسط PRAC37 مقدار ۴/۷۶ به دست آمده است که نشان می دهد ناهمگن بودن سطح در فرایند جذب چندان قابل توجه نخواهد بود.

جدول ۴- مقایسه بیشترین ظرفیت جذب جاذبهای مختلف مورد استفاده برای حذف رنگزای راکتیو آبی ۱۹

منبع	ظرفیت جذب (mg/g)	ساختار مورد استفاده	جاذب
[۱۱]	۳۰/۹۲	طبیعی	پسماند چوب
[۱۶]	۴۷/۷۰	اصلاح شده با $ZnCl_2$	لجن نهایی صنایع چوب و کاغذ مازندران
[۱۶]	۳۵/۶۰	اصلاح شده با H_2SO_4	لجن نهایی صنایع چوب و کاغذ مازندران
[۱۶]	۱۸/۷۰	اصلاح شده با NaOH	لجن نهایی صنایع چوب و کاغذ مازندران
[۱۷]	۳۳/۱۱	طبیعی	لجن نهایی صنایع چوب و کاغذ مازندران
[۱۸]	۸۵/۸۱	به صورت خاکستر	لجن نهایی صنایع چوب و کاغذ مازندران
[۱۹]	۲۵۰	اصلاح شده	روغن نخل خاکستر/کیتوزان
[۲۰]	۶۰	اصلاح شده با HCl	سرباره کوره
[۲۱]	۱۱۷/۶۰	طبیعی	سبوس گندم
مطالعه حاضر	۱۱۶/۹۲	کربن فعال $37\% H_3PO_4$	پسماند انار

جدول ۶- ثوابت سینتیک جذب رنگزای راکتیو آبی ۱۹ توسط

PRAC37		
R ²	ثوابت سینتیک	نوع سینتیک
۰/۹۵۲	$K_1=۰/۱۶۸(1/min)$	معادله مرتبه شبه اول
۰/۹۹۷	$K_2=۰/۰۱۸۹(g/mg.min)$	معادله مرتبه شبه دوم
۰/۹۱۳	$a=۶۲/۱۳۷, b=۵/۷۸$	الوویچ
۰/۹۷۷	$K_f=۵/۵۲(mg/g.min^{0.5}), I=۵۷/۸۶$	نفوذ بین ذره ای

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق برای حذف رنگزای راکتیو آبی ۱۹ از کربن فعال بر پایه پسماند انار شامل پوست و دانه استفاده شد. کربن فعال توسط فعال سازی با اسید فسفریک ۳۷ درصد و در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس تهیه و مشاهده شد که در مقایسه با نتایج دیگر محققان، دارای سطح ویژه نسبتاً بالای ۵۷۲/۵۳ مترمربع بر گرم بوده است که بیانگر مناسب بودن این پسماند و این روش در تولید کربن فعال است. با مطالعه اثر پارامترها در روند فرایند، بهینه پارامترهای مؤثر به ترتیب برابر ۵ دقیقه، pH اولیه ۱۱، میزان جاذب ۳/۵ گرم در لیتر و غلظت اولیه رنگزا ۳۰۰ میلی گرم در لیتر به دست آمد. همچنین، مقایسه بیشترین مقدار Q به دست آمده با دیگر جاذب های به کارگرفته شده در تحقیقات پیشین، بیانگر کارایی بالا و مناسب این جاذب در حذف رنگزا بوده است. بررسی سینتیک و ایزوترم جذب، نشان داد که فرایند یاد شده با ایزوترم لانگمیر و سینتیک شبه مرتبه دوم مطابقت دارد.

۵- قدردانی

نویسندگان این مقاله از معاونت پژوهشی دانشگاه صنعتی امیرکبیر به دلیل حمایت از این تحقیق تشکر و قدردانی می نمایند. همچنین از زحمات سرکار خانم عزالدین لوسو کارشناس محترم آزمایشگاه محیط زیست و شیمی مصالح دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست دانشگاه صنعتی امیرکبیر، کمال تقدیر و تشکر به عمل می آید.

جدول ۵- ثوابت ایزوترم جذب رنگزای راکتیو آبی ۱۹ توسط

PRAC37		
R ²	ثوابت ایزوترم	نوع ایزوترم
۰/۹۵۵	$K_L=۰/۲۷۱(L/mg)$	لانگمیر
۰/۸۷۴	$K_F=۵/۲۰(L/mg)$ و $n=۴/۷۶$	فروندلیچ
۰/۹۳۳	$K_T=۱۳/۶۳(L/mg)$ و $B_1=۱۵/۵۲$	تمکین

۳-۴- بررسی سینتیک های جذب

مقادیر R² و ثابت های مربوط به سینتیک های جذب در جدول ۶ ارائه شده است. نتایج نشان می دهد بیشترین میزان ضریب همبستگی برای سینتیک مرتبه شبه دوم با ۰/۹۹۷ به دست آمده است، بنابراین، فرایند جذب رنگزای راکتیو آبی ۱۹ توسط جاذب PRAC37، از این سینتیک پیروی می کند.

مدل های سینتیک شبه مرتبه اول و دوم نمی توانند مکانیسم نفوذ بین ذره ای را شناسایی کنند. بنابراین مدل نفوذ بین ذره ای به منظور پیش بینی مرحله کنترل کننده سرعت، استفاده می شود. به طور کلی در پدیده جذب سیال توسط جامد، انتقال سیال به دو صورت انتقال جرم خارج یا نفوذ بین ذره ای یا هر دو انجام می گیرد که می تواند با سه مرحله زیر دنبال شود [۲۳]: انتقال سیال از محلول به سطح خارجی جاذب؛ نفوذ سیال به داخل منافذ ریز جاذب در سطح خارجی جسم جامد؛ و جذب سیال بر روی سطوح داخلی از منافذ و فضاهای مویین در جاذب.

در مدل نفوذ بین ذره ای، اگر نمودارها از مبدأ مختصات عبور کنند، نفوذ بین ذره ای تنها مرحله کنترل کننده سرعت است [۲۴]. ولی با توجه به مقدار به دست آمده I (مخالص صفر)، نمودار نفوذ بین ذره ای از مبدأ عبور نکرده و نمی توان نفوذ بین ذره ای را تنها و اصلی ترین مرحله کنترل کننده سرعت ذکر نمود و احتمال می رود که انتقال خارجی تا حدودی فرایند جذب را کنترل کند. به بیان دیگر اگر I معادل صفر باشد، تنها عامل کنترل کننده، نفوذ بین ذره ای است ولی اگر I مخالف صفر باشد، نشان می دهد که فرایند جذب پیچیده تر است و بیشتر از یک عامل در آن تأثیر دارد [۱۸] و [۲۵].

۶- مراجع

1. Amin, N.K. (2009). "Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: Adsorption equilibrium and kinetics." *J. of Hazardous Materials*, 165, 52-62.
2. Jamalnejad, M., Taebi, A., and Mortazavi, S. M. (2011). "Removal of color from aqueous solutions containing textile dyes by dolomite waste." *J. of Water and Wastewater*, 80, 30-36. (In Persian)
3. Meshko, V., Markovska, L., Mincheva, M., and Rodrigues, A.E. (2001), "Adsorption of basic dyes on ranular activated carbon and natural zeolite." *Water Research*, 35, 3357-3366.
4. Zhong, Z., Yang, Q., Li, X., Luo, K., Liu, Y., and Zeng, G. (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, 178-185.

5. Uçar, S., Erdem, M., Tay, T., and Karagöz, S. (2009). "Preparation and characterization of activated carbon produced from pomegranate seeds by ZnCl₂ activation." *Applied Surface Science*, 255, 8890-8896.
6. Ghaedi, M., Tavallali, H., Sharifi, M., Kokhdan, S. N., and Asghari, A. (2012). "Preparation of low cost activated carbon from Myrtus communis and pomegranate and their efficient application for removal of Congo red from aqueous solution." *Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 86, 107-114.
- 7- Dinçer, A. R., Güneş, Y., Karakaya, N., and Güneş, E. (2007). "Comparison of activated carbon and bottom ash for removal of reactive dye from aqueous solution." *Bioresource Technology*, 98, 834-839.
8. Shafaei, A., Zokaie, F., and Kaghazchi, T. (2004). "Equilibrium adsorption of mercury ions." 9th National Seminar of Iranian Chemical Eng., Iran University of Science and Tech., Tehran. (In Persian)
9. Ho, Y. (2006). "Review of second-order models for adsorption systems." *J. of Hazardous Materials*, 136, 681-689.
10. Dolas, H., Sahin, O., Saka, C., and Demir, H. (2011). "A new method on producing high surface area activated carbon: The effect of salt on the surface area and the pore size distribution of activated carbon prepared from pistachio shell." *Chemical Engineering Journal*, 166, 191-197.
11. Azizi, A., Alavi Moghaddam, M.R., and Arami, M. (2011). "Wood waste from mazandaran wood and the paper industry as a low cost adsorbent for removal of a reactive dye." *J. of Residuals Science and Technology*, 8, 21-28.
12. Gök, Ö., Özcan, A.S., and Özcan, A. (2010). "Adsorption behavior of a textile dye of Reactive Blue 19 from aqueous solutions onto modified bentonite." *Applied Surface Science*, 256, 5439-5443.
13. Mohan, S.V., Chandrasekhar Rao, N., and Karthikeyan, J. (2002). "Adsorptive removal of direct azo dye from aqueous phase on to coal based sorbents: A kinetic and mechanistic study." *J. of Hazardous Materials*, 90, 189-204.
14. Calvete, T., Lima, E.C., Cardoso, N.F., Vagheti, J.C.P., Dias, S.L.P., and Pavan, F.A. (2010). "Application of carbon adsorbents prepared from Brazilian-pine fruit shell for the removal of reactive orange 16 from aqueous solution: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies." *J. of Environmental Management*, 91, 1695-1706.
15. Kannan, N., and Sundaram, M.M. (2001), "Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons e a comparative study." *Dyes and Pigments*, 51, 25-40.
16. Azizi, A., Alavi Moghaddam, M.R., and Arami, M. (2011). "Comparison of three treated pulp and paper sludges as adsorbents for RB19 dye removal." *J. of Residuals Science and Technology*, 8, 117-124.
17. Azizi, A., Alavi Moghaddam, M.R., and Arami, M. (2010), "Performance of pulp and paper sludge for reactive blue 19 dye removal from aqueous solutions: Isotherm and kinetic study." *J. of Residuals Science and Technology*, 7, 173-170.
18. Azizi, A. (2010). "Optimization of color removal using indigenous adsorbent." M.Sc. Thesis, Dept. of Civil and Environmental Eng., Amirkabir University of Tech., Tehran. (In Persian)
19. Hasan, M., Ahmad, A.L., and Hameed, B.H. (2008). "Adsorption of reactive dye onto cross-linked chitosan/oil palm ash composite beads." *Chemical Engineering Journal*, 136, 164-172.
20. Xue, Y., Hou, H., and Zhu, S. (2009), "Adsorption removal of reactive dyes from aqueous solution by modified basic oxygen furnace slag: Isotherm and kinetic study." *Chemical Engineering Journal*, 147, 272-279.
21. Cicek, F., Ozer, D., Ozer, A., and Ozer A. (2007). "Low cost removal of reactive dyes using wheat bran." *J. of Hazardous Materials*, 146, 408-416.
22. Jimenez, M.M.D., Gonzalez, M.P.E, and Cid, A.A.P. (2005). "Adsorption interaction between natural adsorbents and textile dyes in aqueous solution." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 254, 107-114.
23. Nethaji, S., Sivasamy, A., Thennarasu, G., and Saravanan, S. (2010), "Adsorption of malachite green dye onto activated carbon derived from borassus aethiopicum flower biomass." *J. of Hazardous Materials*, 181, 271-280.
24. Hameed, B.H., Ahmad, A.A., and Aziz, N. (2009), "Adsorption of reactive dye on palm-oil industry waste: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies." *Desalination*, 247, 551-560.
25. Rodríguez, A., García, J., Ovejero, G., and Mestanza, M. (2009). "Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbon from aqueous solutions: Equilibrium and kinetics." *J. of Hazardous Materials*, 172, 1311-1320.