

Investigation of Effective Parameters in Adsorption of Reactive Yellow 145 from Aqueous Solution by Using Activated Carbon Prepared from Rice Straw

O. Sedaghat¹, N. Bahramifar^{2*}, H. Younesi³

1, 2, 3- M.Sc. Student, Associate Professor and Professor, Department of Environmental Science, Faculty of Natural Resources, Tarbiat Modares University, Iran.

* (Corresponding Author Email: n.bahramifar@modares.ac.ir)

Received: 01-05-2021

Revised: 04-08-2021

Accepted: 06-09-2021

Available Online: 06-12-2021

بررسی پارامترهای موثر در جذب رنگ راکتیو زرد ۱۴۵ از محلول آبی به وسیله کربن فعال تهیه شده از کاه برنج

امید صداقت^۱، نادر بهرامی فر^{۲*}، حبیب الله یونسی^۳

۱، ۲ و ۳- به ترتیب کارشناسی ارشد علوم و مهندسی محیط زیست، دانشیار و استاد، گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، ایران.

* (E-Mail: n.bahramifar@modares.ac.ir)

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۰/۰۵/۱۳

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۲/۱۱

تاریخ انتشار: ۱۴۰۰/۰۹/۱۵

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۶/۱۵

Abstract

Recently, the influx of dyes into water resources has disrupted the natural order of ecologists due to their toxicity to biodiversity. In this study, activated carbon prepared from rice straw was synthesized with potassium hydroxide solution in ratios of 1: 3 and 1: 2 at temperatures of 800 °C and 900 °C, and it was used to absorb reactive yellow 145 dye prepared in a laboratory that has similar properties to the real effluent of Tehran textile industry. Then, the effect of important variables on the adsorption process such as pH (2-8), contact time (15-120 minutes), adsorbent dose (30-60 mg), dye concentration (50-200 mg/L), and temperature (15-45 °C) Checked out. The results showed that the adsorption rate was inversely related to the pH of the solution and the initial dye concentration and was directly related to the adsorbent dose, temperature, and activator saturation ratio. Among the isothermal models, the Redlich-Peterson model ($R^2 = 0.995$) with the equilibrium adsorption capacity of 324.6 mg/g had a better agreement with the experimental adsorption results and the kinetic studies showed that the adsorption process follows the pseudo-second-order model ($R^2 = 0.995$). Thermodynamic studies also showed that the adsorption process is spontaneous and the negative slope of the Van-Hoff curve indicates that the reaction is endothermic. Due to the equilibrium time of 60 minutes in the adsorption mechanism, the synthesized adsorbent has a high rate of adsorption of reactive yellow 145 dye. The synthesized adsorbent with properties such as high specific surface area, environmentally friendly, availability of precursors, and suitable performance in dye adsorption can be used effectively in dye effluent treatment systems.

Keywords: Carbon Adsorbent, Dye Absorption, Adsorption Kinetics, Reactive Yellow Dye.

چکیده

در سال‌های اخیر، ورود مواد رنگ‌زا به منابع آبی به دلیل ایجاد سمیت برای زیست‌مندان سبب برهم زدن نظم طبیعی بوم‌سازگان شده است. در این مطالعه، کربن فعال تهیه شده از کاه برنج، سنتز و با محلول پتاسیم هیدروکسید با نسبت‌های ۱:۳ و ۱:۲ در دمای ۸۰۰°C و ۹۰۰°C فعال‌سازی و به منظور جذب رنگ راکتیو زرد ۱۴۵ تهیه شده در محیط آزمایشگاهی که خصوصیات مشابه پساب واقعی صنایع نساجی شهر تهران را دارد، استفاده گردید. سپس متغیرهای مهم بر فرآیند جذب مانند pH (۲-۸)، زمان تماس (۱۵-۱۲۰ دقیقه)، دوز جاذب (۳۰-۶۰ میلی‌گرم)، غلظت رنگ (۲۰۰-۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) و دما (۱۵-۴۵ درجه سانتی‌گراد) بررسی شد. نتایج نشان داد که میزان جذب با pH محلول و غلظت اولیه رنگ رابطه عکس و با دوز جاذب، دما، و نسبت اشباع فعال‌ساز رابطه مستقیم دارد. از میان مدل‌های هم‌دما، مدل ردلیچ-پیترسون ($R^2 = 0.995$) با ظرفیت جذب تعادلی ۳۲۴/۶ mg/g مطابقت بهتری با نتایج تجربی جذب داشته است و مطالعات سینتیکی نشان داد فرآیند جذب از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم ($R^2 = 0.998$) پیروی می‌کند. مطالعات ترمودینامیکی نیز نشان داد که فرآیند جذب خودبه‌خودی است و منفی بودن شیب منحنی وانت‌هوف، بیانگر گرماگیر بودن واکنش است. با توجه به زمان تعادلی ۶۰ دقیقه در مکانیسم جذب، جاذب سنتز شده از سرعت بالایی در جذب رنگ راکتیو زرد ۱۴۵ برخوردار است. جاذب سنتز شده با داشتن خصوصیات هم‌چون سطح ویژه بالا، دوست‌دار محیط‌زیست، دسترس بودن پیش‌ماده و عملکرد مناسب در جذب رنگ، می‌تواند به نحو موثری در سیستم‌های تصفیه پساب رنگی استفاده شود. **واژه‌های کلیدی:** جاذب کربنی، جذب رنگ، سینتیک جذب، رنگ راکتیو زرد.

و همکاران، ۲۰۱۱). فرآیند جذب سطحی یکی از معمول‌ترین فرآیندهای مورد استفاده در تصفیه فاضلاب‌های صنعتی می‌باشد. جذب سطحی یک فرآیند انتقال جرم است که در آن ماده مدنظر برای جذب، بر اساس روش‌های فیزیکی یا شیمیایی توسط جاذب از محیط جدا می‌شود (Lin و همکاران، ۲۰۰۸). هدف از پژوهش حاضر تهیه کربن فعال از زیست‌توده قابل دسترس کاه برنج، برای جذب رنگ نساجی راکتیو زرد ۱۴۵ و بررسی پارامتر موثر در فرآیند جذب از جمله؛ زمان تماس، دوز جاذب، غلظت اولیه رنگ در محلول و کارایی جاذب تهیه شده در شرایط دمایی و نسبت اشباع مختلف است. همچنین مطالعات تعادلی سینتیک و ترمودینامیک برای حذف رنگ راکتیو زرد ۱۴۵ بررسی شد.

مواد و روش‌ها

در مطالعه حاضر از کربن فعال تهیه شده از کاه برنج برای جذب ماده رنگ‌زای راکتیو زرد ۱۴۵ استفاده شد و تمامی آزمایش‌های جذب به صورت ناپیوسته انجام شد. همچنین مواد شیمیایی مورد استفاده در روند انجام تحقیق در جدول (۱) آورده شده است.

جدول ۱- مواد شیمیایی به کار رفته در مطالعه حاضر

نام فارسی	درجه خلوص	نام شیمیایی
پتاسیم هیدروکسید	٪۹۶	KOH
اسید سولفوریک	٪۹۸	H ₂ SO ₄
اسید هیدروکلریک	٪۳۷	HCl
اسید نیتریک	٪۶۲	HNO ₃

۱- تهیه جاذب

جهت تهیه کربن فعال، ابتدا کاه برنج به عنوان پیش‌ماده به قطعات ۱ تا ۳ سانتی‌متری خرد و درون آون با دمای ۷۰°C قرار گرفت تا کاملاً خشک شود، سپس مقداری از نمونه آسیاب شده در کوره پیرولیز با دمای ۶۰۰°C در حضور گاز آرگون به مدت ۲ ساعت کربونیزه شد. نمونه کربونیزه شده، پس از سرد شدن کوره تا دمای اتاق، از راکتور خارج شد. سپس با پتاسیم هیدروکسید با نسبت‌های ۱:۲ و ۱:۳ مخلوط شد. بعد از این مرحله، نمونه در آون با دمای ۱۱۰°C قرارگرفت تا کاملاً خشک شود. در ادامه نمونه در کوره با دمای ۹۰۰°C به مدت ۲ ساعت در حضور گاز آرگون قرارگرفت. در نهایت نمونه تا دمای اتاق در حضور جریان گاز آرگون سرد شده و به منظور حذف پتاس و خاکستر، کربن را با استفاده محلول ۰/۱ نرمال هیدروکلریک اسید و آب مقطر شستشو داده شد و نمونه در آون تحت دمای ۱۱۰°C به مدت ۲۴ ساعت نگهداری شد تا خشک گردد. تصویری از جاذب تهیه شده در شکل (۱) آورده شده است.

تخلیه پساب صنایع نساجی، کاغذ و چرم که حاوی انواع رنگ‌ها با ساختارهای شیمیایی پیچیده و ورود گسترده این آلاینده‌ها به محیط‌زیست که دارای پتانسیل بیماری‌زایی و سمیت هستند، نگرانی‌های بسیاری را در سال‌های اخیر به وجود آورده است. رنگ‌های راکتیو نساجی به دلیل پایداری بالا و کاربرد آسان به طور گسترده‌ای در این صنایع استفاده می‌گردند و نیمی از کل رنگ‌های مورد استفاده در صنعت نساجی را به خود اختصاص می‌دهند. در فرآیند رنگ‌رزی به طور متوسط ۵۰ لیتر آب برای رنگ کردن هر کیلو پارچه به کار می‌رود که پس از فرآیند رنگ‌رزی، بخش قابل توجهی از آن حاوی مواد سمی و رنگی خطرناک هستند که به محیط‌زیست وارد می‌شود (Kannan و همکاران، ۲۰۱۳). رنگ‌های راکتیو به دلیل حلالیت بالا در آب، دارای غلظت‌های بیشتری نسبت به سایر رنگ‌های مورد استفاده در پساب صنایع نساجی است. این رنگ‌ها به راحتی توسط سیستم‌های تصفیه، حذف و پاکسازی نمی‌شود (Tunc و همکاران، ۲۰۰۹). رنگ‌های مصنوعی تهدیدی جدی برای موجودات زنده و به طور کلی برای منبع‌نهایی زندگی همه گونه‌های زنده است (Alnuaimi و همکاران، ۲۰۰۸). از این رو جلوگیری از ورود یا کاهش غلظت این آلاینده‌ها به محیط‌زیست امری حیاتی است که باید مورد توجه قرار گیرد. از آنجایی که مواد رنگی در برابر فرآیند هضم هوازی مقاومت بالایی از خود نشان می‌دهند، بنابراین لازم است که این مواد رنگی با استفاده از روش‌های کارآمد و کم‌هزینه‌تر و با در نظر گرفتن نوع آلاینده و شرایط محیطی، فرآیند حذف بر روی آن‌ها انجام پذیرد. برای تحقق این امر پژوهشگران راه‌حل‌های بسیاری از جمله؛ انعقاد، لخته‌سازی، اسمز معکوس و روش‌های بیولوژیکی را ارائه کرده‌اند (Dos Santos و همکاران، ۲۰۰۷). که به دلیل مواردی همچون هزینه بالا، پیچیدگی طراحی و اجرا و عدم کارایی مناسب برای جذب رنگ، چندان مورد توجه قرار نگرفته‌اند. در این میان، استفاده از روش جذب سطحی به وسیله جاذب‌های تهیه شده از مواد زیست‌توده، هیچکدام از مشکلات بالا را ندارد. جذب سطحی فرآیندی است که در طی آن غلظت مولکول‌های ماده جذب شونده در اثر تماس با سطح جاذب در محلول کاهش می‌یابد که این جذب به دلیل نیروی جاذبه موجود بر روی سطح جامد آن است. عوامل فیزیکی و شیمیایی مختلفی در فرآیند جذب سطحی تأثیرگذار هستند و مقدار آن به ماهیت جاذب و ماده جذب شونده دارد (Pang و Gong، ۲۰۰۸). کربن فعال سنتز شده دارای خصوصیات منحصر به فردی از جمله ساختار متخلخل، اندازه ذرات ریز، مساحت و سطح ویژه بالا و در دسترس بودن پیش ماده و مقاومت مکانیکی بالا است. خصوصیات جاذب سنتز شده باعث گردیده که استفاده از آن در حذف آلاینده‌ها به خصوص محتوای رنگی پساب نساجی مورد توجه قرار گیرد (Ren



شکل ۱- کربن فعال تهیه شده از کاه برنج

کربن فعال با استفاده از رابطه (۱) و راندمان حذف با استفاده از رابطه (۲) محاسبه گردید. لازم به ذکر است برای اطمینان از دقت مطالعه، آزمایشات دو مرتبه تکرار شد.

$$q_e = (C_0 - C_e)V/W \quad (1)$$

$$R = (C_0 - C_e) \times 100 / C_0 \quad (2)$$

در این رابطه‌ها، C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه و غلظت تعادلی رنگ (mg/L)، V حجم محلول رنگ (ml) و W مقدار جاذب (g) است (Birjandi و همکاران، ۲۰۱۴).

۴- هم‌دمای جذب

هم‌دمای جذب نقش مهمی در بهینه‌سازی مصرف مواد جاذب دارند. در این پژوهش به سه مورد از مهم‌ترین این مدل‌ها یعنی هم‌دمای لانگمویر، فرندلیخ و ردلیچ-پیتسون پرداخته شده است. این مدل‌ها به منظور بررسی مکانیسم جذب، خواص سطحی و توصیف داده‌های تجربی مورد استفاده قرار می‌گیرند. به همین دلیل تشکیل ارتباطی مناسب بین نمودارهای تعادل جهت بهینه‌سازی شرایط و طراحی سیستم‌های جذب، بسیار ضروری است (Birjandi و همکاران، ۲۰۱۴).

• مدل هم‌دمای لانگمویر

مدل هم‌دمای جذب لانگمویر مربوط به جذب تک‌لایه‌ای است و فرض بر این است که جذب در جایگاه‌های ویژه، یکسان رخ می‌دهند (El Nemr, ۲۰۰۹). رابطه غیرخطی آن به صورت زیر تعریف گردید.

$$q_e = (q_m - bC_e) / (1 + bC_e) \quad (3)$$

در این رابطه q_e مقدار یون‌های ماده جذب شده بر حسب mg/g، C_e غلظت تعادلی یون‌های ماده در محلول بر حسب mg/l، q_m مقدار حداکثر q_e در جذب تک‌لایه بر حسب mg/g و b ثابت تعادل است و بر اساس L.mg/g است (Sun و همکاران، ۲۰۱۵).

• مدل هم‌دمای فرندلیخ

فرندلیخ در سال ۱۹۰۹ مدل هم‌دمایی را تعریف کرد که بر اساس جذب چند لایه روی سطح ناهمگن جاذب است که برهمکنش مولکول‌های جذب شده را نشان می‌دهد و با افزایش غلظت آلاینده، ظرفیت جذب نیز افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر با پیوستن یک یون فلزی بر سطح جاذب، اثرات متقابل بین جاذب و یون فلزی، نیروی محرکه‌ای برای جذب یون‌های دیگر بر روی این مکان است. این مدل به صورت رابطه (۴) بیان می‌گردد.

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad (4)$$

که در آن q_e و C_e همان پارامترهای لانگمویر هستند. مقدار k_f ثابت ایزوترم فرندلیخ در ارتباط با مقدار جذب بر حسب لیتر بر گرم و $1/n$ شدت جذب است که با غیر یکنواختی مواد تغییر می‌کند. n بزرگتر از یک و بدون واحد است (Freundlich, ۱۹۰۶).

۲- آماده‌سازی محلول رنگی استاندارد در محیط آزمایشگاهی

به منظور تهیه محلول رنگی در محیط آزمایشگاهی، ابتدا ۱۰۰ میلی‌گرم از ماده رنگ‌زا را در یک لیتر آب مقطر حل نموده تا استاندارد ۱۰۰ mg/l تهیه شود. سپس جهت رسم منحنی کالیبراسیون غلظت‌های ۱۰ تا ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر از آن تهیه شد و جذب محلول‌ها با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۴۱۸ نانومتر قرائت و منحنی کالیبراسیون ($R^2 = 0.999$) رسم شد. ضمن اینکه برخی پارامترهای محلول رنگی سنتز شده از جمله $pH = 7.3$ ، $DM = 26^\circ C$ ، هدایت اکتريکی = ۱۶۵۹ میکروزیمنس بر سانتی‌متر و شوری = 0.903 mg/L تنظیم گردید که تا حد ممکن به خصوصیات کیفی پساب واقعی مربوط به صنایع نساجی منتخب شهر تهران که در جدول (۲) آورده شده، نزدیک باشد.

جدول ۲- میانگین پارامترهای پساب صنایع نساجی منتخب شهر تهران

Salinity (mg/L)	Temperature ($^\circ C$)	EC (Ms/cm)	pH
۰/۹۵۸	۲۶	۱۷۶۹/۶	۷

۳- جذب رنگ در سیستم جذب ناپیوسته

در مطالعه حاضر فرآیند جذب به صورت سیستم جذب ناپیوسته انجام گرفت. در این نوع سیستم تمام پارامترهای مورد مطالعه برای بررسی هر یک از پارامترها ثابت نگه داشته می‌شود و اثر هر پارامتر بطور جداگانه بررسی می‌شود. ابتدا محلول استاندارد رنگ‌زای راکتیو زرد ۱۴۵ (۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) با حل کردن ۱ گرم از ماده رنگ‌زا در ۱ لیتر آب مقطر تهیه گردید. سپس آزمایش در pHهای ۲، ۳، ۴، ۶ و ۸، دوزهای جاذب ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ میلی‌گرم در ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول رنگی با غلظت‌های اولیه ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر با استفاده از جاذب‌های سنتز شده در نسبت‌های ۱:۳ و ۱:۲ از فعال‌ساز و شرایط دمایی $80^\circ C$ و $90^\circ C$ فعال‌سازی شده انجام گرفت. جهت تنظیم pH از محلول‌های ۰/۱ نرمال HCl و NaOH استفاده شد و در ادامه کربن باقی‌مانده در محلول با استفاده از دستگاه سانتی‌فیوژ Universal مدل ۳۲۰R به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۵۰۰۰ دور بر دقیقه جداسازی شد. غلظت رنگ باقی‌مانده در محلول جداسازی شده با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۴۱۸ نانومتر اندازه‌گیری و میزان رنگ جذب شده بر روی

• مدل هم‌دمای ردلیچ-پیترسون

با در نظر گرفتن محدودیت‌های مدل‌های قبلی در سال ۱۹۵۹، مدل ایزوترم ردلیچ-پیترسون ارائه شد. این مدل، متغیرها را در یک ایزوترم تجربی ترکیب می‌کند و از رابطه (۵) محاسبه می‌گردد.

$$q_e = (K_r \times C_{eq}) / (1 + a_r \times C_{eq}^\beta) \quad (5)$$

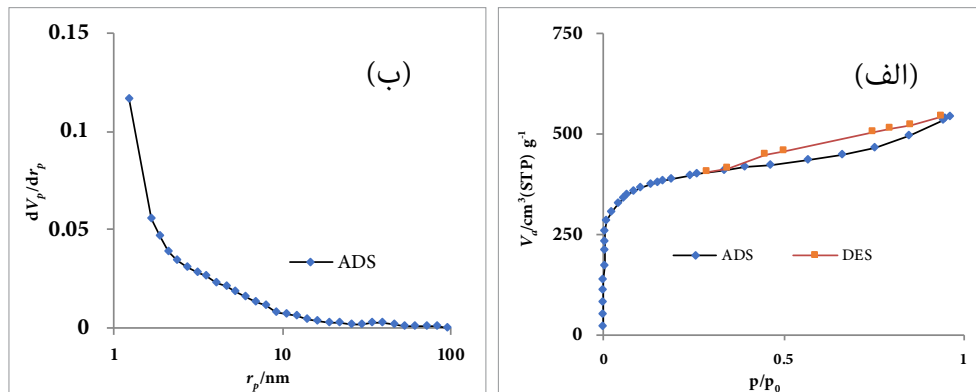
که q_e مقدار ماده جذب شده در حالت تعادل (mg/g)، K_r ثابت تعادل ردلیچ-پیترسون (l/g)، C_{eq} غلظت محلول در حالت تعادل (mg/l)، و a_r و β ثابت‌های ایزوترم ردلیچ-پیترسون هستند (Redlich و Peterson، ۱۹۵۹).

نتایج

۱- آنالیز سطح ویژه (BET)

جهت تعیین خصوصیات چگونگی سطح ویژه، حجم و قطر حفرات کربن فعال از آنالیز BET استفاده شد. نتایج مربوط به فرآیند جذب و واجذب گاز نیتروژن در شکل (۲) نشان داده شده است، جذب معمولاً از طریق هم‌دمایی بیان می‌گردد که معادل میزان ماده جذب‌شونده بر روی سطح جاذب است که تابعی از میزان غلظت ماده جذب‌شونده در شرایط ثابت دما است. بالعکس، هم‌دمای واجذب به وسیله اندازه‌گیری مقدار گاز واجذب‌شده حاصل می‌شود. در نمونه کربن فعال تهیه شده، هم‌دمای جذب

و واجذب گاز نیتروژن از هم‌دمای نوع I طبقه‌بندی IUPAC^۴ تبعیت می‌کنند که این نوع هم‌دما که اغلب با نام لانگمویر خوانده می‌شود به ندرت در مواد غیر متخلخل دیده می‌شود و برای ترکیباتی که دارای حفره‌های بسیار ریزی که قطر آن‌ها کمتر از ۲ نانومتر هستند، مناسب است (sing، ۱۹۸۵). چنین جاذب‌هایی حد مشخص اشباع دارند که منجر به پر شدن کامل حفرات توسط ذرات جذب‌شونده می‌گردد. ماده دارای منافذ بسیار باریک است که در این حالت میزان جذب به مقدار قابل توجهی افزایش می‌یابد و ماده جذب‌شونده روی سطح متراکم می‌شود. پس از فرآیند گاززدایی کربن فعال، سلول حاوی نمونه در مخزن نیتروژن مایع، با افزایش تدریجی فشار گاز نیتروژن در دمای ثابت نیتروژن مایع (۷۷ کلوین) در هر مرحله میزان حجم گاز جذب شده توسط ماده، محاسبه می‌شود. سپس با کاهش تدریجی فشار گاز، میزان واجذب ماده، اندازه‌گیری و در نهایت نمودار حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده توسط کربن فعال در دمای ثابت رسم می‌گردد. نمودار مربوط به آنالیز BJH نشان می‌دهد که اندازه حفرات موجود در کربن فعال سنتز شده عمدتاً دربرگیرنده ساختارهای میکروحفره هستند. هم‌چنین خصوصیات ساختاری نمونه کربن فعال سنتز شده از جمله سطح ویژه (S_{BET})، حجم میکروحفره (V_{mic})، حجم مزوحفره (V_{mes})، و حجم کلی حفره (V_{total}) و قطر حفره (R) بدست آمده از آنالیز BET در جدول (۳) آمده است.



شکل ۲- (الف) هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن کربن فعال، (ب) توزیع اندازه حفرات نمونه کربن فعال با مدل BJH

جدول ۳- ویژگی‌های ساختاری نمونه کربن فعال سنتز شده

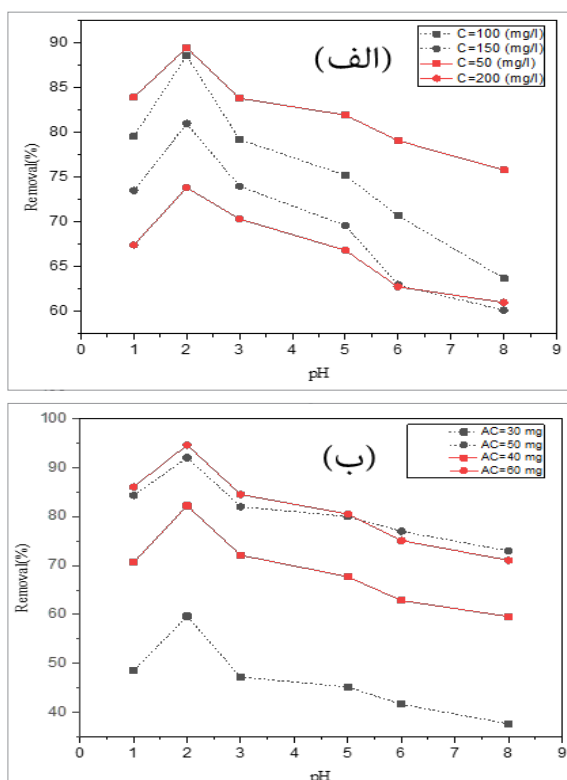
پارامترهای ساختاری					نمونه
R(nm)	V_{total} (cm ³ /g)	V_{mes} (m ³ /g)	V_{mic} (m ³ /g)	S_{BET} (m ² /g)	
۲/۴۰۷	۰/۸۴۳	۰/۳۱	۱/۰۲	۱۴۹۰	کربن فعال

SEM بررسی شد. در مطالعه حاضر ابتدا ذرات کربن فعال سنتز شده در یک میدان مغناطیسی مناسب با لایه‌ای نازک از طلا پوشانده شد و سپس تصویر SEM به وسیله میکروسکوپ SEM.LEO 1455 VP, Cambridge, U.K تهیه گردید که نتایج

۲- آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

آنالیز SEM از روش‌های پرکاربرد میکروسکوپی محسوب می‌شود. شکل ساختاری و اندازه حفرات و به طور کلی سطح نمونه کربن فعال و کربن فعال سنتز شده با استفاده از تصاویر

۲۲۱/۴ میلی‌گرم بر گرم و ۸۸/۶ درصد، به دست آمد. بر این اساس نتیجه‌گیری شد که با کاهش pH میزان ظرفیت جذب تعادلی و درصد حذف رنگ مورد مطالعه نیز افزایش می‌یابد. نتایج بدست آمده توسط محققان دیگر نیز این پدیده را تایید می‌نماید. در پژوهشی دیگر که توسط Aksu و Akın (۲۰۱۰) برای حذف رنگ نساجی با استفاده از لجن فعال انجام شد، مشخص گردید که درصد حذف رنگ در pHهای پایین بسیار بیشتر است.

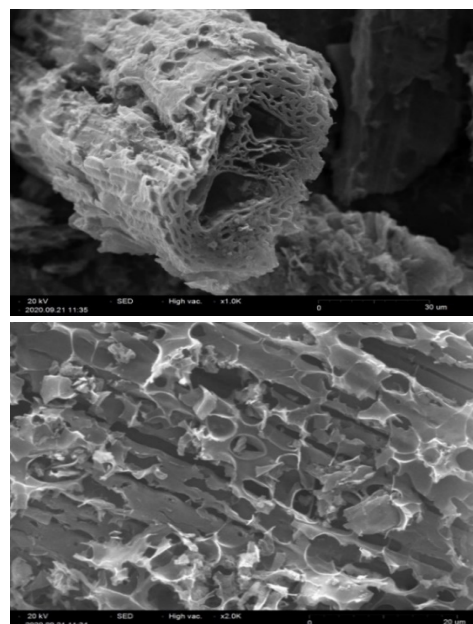


شکل ۴- اثر pH محلول بر درصد حذف رنگ توسط کربن فعال در غلظت‌های اولیه رنگ (الف)، مقادیر جاذب (ب)

۴- اثر زمان تماس بر میزان جذب

پس از مشخص شدن pH بهینه، در این مرحله به تعیین اثر زمان تماس جاذب با محلول رنگی در راندمان حذف رنگ توسط کربن فعال پرداخته شد، که ضمن ثابت نگه داشتن pH، غلظت و دوز جاذب، با تغییر در زمان تماس از ۳۰ تا ۱۲۰ دقیقه، کارایی جذب بررسی گردید. نتایج حاصل نشان داد فرآیند جذب رنگ توسط جاذب مورد مطالعه در ۳۰ دقیقه ۸ ابتدایی با سرعت و شیب بالایی انجام گرفت و پس از آن، درصد حذف به تدریج کاهش پیدا کرد و در نهایت بعد از گذشت مدت زمان ۶۰ دقیقه از شروع فرآیند، به تعادل رسید که به عنوان زمان بهینه جذب در نظر گرفته شد (شکل ۵). همچنین نتایج نشان داد که بیش از ۶۰ درصد جذب، در ۳۰ دقیقه ابتدایی انجام گرفته که نشان از سرعت بالای جاذب سنتز شده، دارد.

حاصل از آن در شکل (۳) نشان داده شده است. تصاویر گرفته شده از جاذب، ساختار فیزیکی و حفرات ایجاد شده بر روی سطح آن است. شکستگی‌ها و عدم یکپارچگی ناشی از فرآیند فعال‌سازی در سطح جاذب‌ها به وضوح قابل مشاهده است و نقاط سفید رنگ روی سطح جاذب، ممکن است در ارتباط با باقی‌مانده پتاسیم هیدروکسید در بافت جاذب‌ها در فرآیند فعال‌سازی و شستشو باشد.



شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی کربن فعال سنتز شده

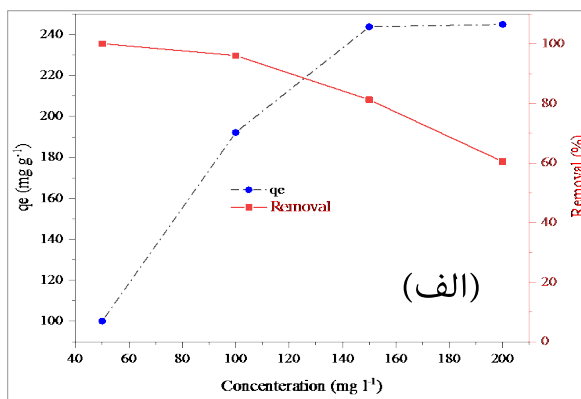
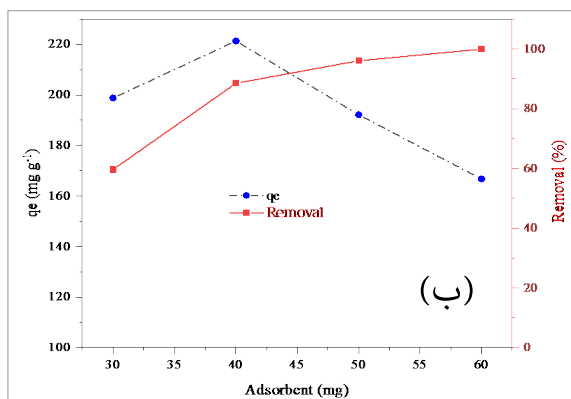
۳- اثر pH بر میزان جذب

میزان pH از جمله مهم‌ترین خصوصیات پساب است که با تغییر درجه یونیزاسیون، می‌تواند بر روی ویژگی‌های سطحی جاذب اثرگذار باشد (song و همکاران، ۲۰۰۹). نتایج بدست آمده از تأثیر pH بر میزان جذب رنگ راکتیو زرد ۱۴۵ مورد مطالعه توسط کربن فعال سنتز شده با غلظت‌های اولیه رنگ (۲۰۰-۵۰ میلی‌گرم بر لیتر) و مقادیر جاذب مورد استفاده (۳۰-۶۰ میلی‌گرم) در شکل (۴) نمایش داده شده است. نتایج نشان داد در pHهای اسیدی به دلیل پروتونه شدن سایت‌های فعال و افزایش چگالی بار موجود در سطح جاذب، راندمان حذف رنگ راکتیو زرد، بالا و در pHهای قلیایی، دافعه الکترواستاتیک بین یون‌های منفی موجود در سطح جاذب و رنگ ایجاد شده و دلیل آن را می‌توان این‌گونه بیان کرد که در pHها قلیایی سایت‌های فعال بر روی سطح جاذب به شکل هیدروکسید (OH) در می‌آیند و در نتیجه نیروی دافعه بین رنگ و جاذب افزایش یافته و راندمان حذف کاهش یافته است. مقدار بهینه pH=۲ برای جذب رنگ راکتیو زرد ۱۴۵ با استفاده از کربن فعال، در نظر گرفته شد که در این محدوده، ظرفیت جذب تعادلی و درصد حذف رنگ به ترتیب

pH، غلظت، دما و زمان تماس ثابت در شکل (۶-الف) نشان داد که با افزایش دوز جاذب مورد مطالعه در مدت زمان بهینه فرآیند، کارایی جذب افزایش می‌یابد. با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان گفت که افزایش میزان کارایی کربن فعال با افزایش میزان جاذب به دلیل افزایش سطح ویژه و منافذ داخلی جاذب است که باعث افزایش کارایی جذب رنگ می‌شود.

۶- اثر غلظت اولیه رنگ بر فرآیند جذب

تأثیر غلظت اولیه ماده رنگ‌زای راکتیو زرد ۱۴۵ بر کارایی حذف در فرآیند جذب سطحی، با تغییرات غلظت اولیه از ۵۰ به ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، در شرایط ثابت بودن سایر پارامترها، دو نمونه کربن فعال در دماهای ۸۰۰ °C و ۹۰۰ °C مطالعه و بررسی شد. همان‌طور که در شکل (۶-ب) مشخص است میزان کارایی حذف رنگ توسط جاذب مورد استفاده با افزایش غلظت رنگ کاهش یافته که امری طبیعی است، زیرا با افزایش غلظت اولیه رنگ، مقدار باقی‌مانده آن نیز افزایش می‌یابد و بنابراین راندمان حذف آن کاهش می‌یابد و علت دیگر آن اشباع شدن سطح جاذب در غلظت‌های بالای رنگ است.

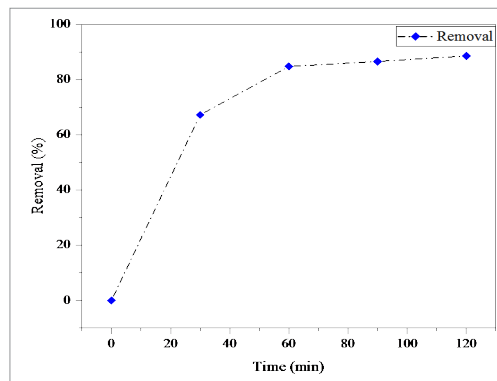


شکل ۶- اثر مقدار جاذب (الف) و غلظت اولیه رنگ (ب) بر میزان حذف (زمان تماس ۶۰ دقیقه، pH=۲، حجم محلول ۱۰۰ ml، دما ۲۵ °C)

جدول ۴- مقایسه تأثیر دمای فعال‌سازی و نسبت فعال‌ساز بر کارایی جاذب (دوز جاذب ۵۰ میلی‌گرم و غلظت رنگ ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر)

دمای فعال‌سازی (°C)	نسبت فعال‌ساز به کربن	ظرفیت جذب (mg/g)	درصد حذف
۸۰۰	۱:۲	۱۷۸	۶۷
۹۰۰	۱:۲	۲۲۱	۸۸
۸۰۰	۱:۳	۱۸۹	۷۱/۵
۹۰۰	۱:۳	۲۳۷	۹۰

همچنین مقایسه‌ای بین کارایی جذب رنگ توسط کربن فعال تهیه شده در شرایط دمای ۸۰۰ °C و ۹۰۰ °C و نسبت فعال‌ساز (۱:۲ و ۱:۳) انجام گرفت که نتایج آن در جدول (۴) آمده است. این نتایج نشان می‌دهد کربن فعال تهیه شده در شرایط دمایی ۹۰۰ °C و نسبت فعال‌ساز ۱:۳ بیشترین درصد حذف و ظرفیت جذب را دارد؛ اما با توجه به این‌که با تفاوت زیادی با همین شرایط دمایی و نسبت فعال‌ساز ۱:۲ ندارد، بنابراین شرایط دمایی ۹۰۰ °C و نسبت ۱:۲ فعال‌ساز مقرون به صرفه‌تر به نظر می‌رسد.



شکل ۵- اثر مدت زمان تماس جاذب بر حذف رنگ (مقدار جاذب=۴۰ mg، pH=۲، غلظت اولیه رنگ ۱۰۰ mg/l، حجم محلول ۱۰۰ ml، دما ۲۵ °C)

۵- اثر میزان جاذب در فرآیند جذب

میزان جاذب یک پارامتر مهم و تأثیرگذار در فرآیند جذب بوده، بنابراین تعیین‌کننده ظرفیت جاذب برای غلظت اولیه مشخصی از جذب‌شونده است (Nam و همکاران، ۲۰۱۵). در این بخش مقادیر مختلف ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ میلی‌گرم از جاذب در هر لیتر از محلول رنگی اضافه شد و پس از طی فرآیند جذب، نتایج جذب سطحی در

۷- مطالعات سینتیکی جذب

شده است. طبق نتایج به دست آمده ضریب همبستگی مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم نسبت به مدل سینتیکی شبه مرتبه اول، برای ماده جذب شونده بیشتر است. لذا سرعت فرآیند جذب رنگ راکتیو زرد ۱۴۵ بر روی کربن فعال از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می کند.

در این مطالعه از دو مدل سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای پیش بینی مکانیسم جذب رنگ راکتیو زرد ۱۴۵ بر روی کربن فعال سنتز شده، استفاده گردید. پارامترهای هر مدل به همراه ضریب همبستگی مدل در جدول (۵) آورده

جدول ۵- پارامترهای مورد مطالعه مدل های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای جذب رنگ راکتیو زرد ۱۴۵ بر روی کربن فعال

غلظت (میلی گرم بر لیتر)				پارامترها	مدل های سینتیکی
۲۰۰	۱۵۰	۱۰۰	۵۰		
۰/۰۵۵۴	۰/۰۳۸۳	۰/۰۲۵	۰/۰۳۱	$k_1 (\text{min}^{-1})$	شبه مرتبه اول
۱۹۱/۷۷	۲۷۳/۷۶	۱۵۰/۸۹	۱۲۹/۴۲	$q_e (\text{mg g}^{-1})$	
۰/۹۷۶	۰/۹۸۵	۰/۹۵۵	۰/۹۷۷	R^2	
۰/۰۰۰۹۸	۰/۰۰۰۲۱	۰/۰۰۰۴۳	۰/۰۰۰۱۸	$k_2 (\text{g mg}^{-1} \text{min})$	شبه مرتبه دوم
۲۵۰	۲۷۷/۷۷	۲۸۷/۳	۱۳۳/۱۹	$q_e (\text{mg g}^{-1})$	
۰/۹۹۸	۰/۹۹۹	۰/۹۹۸	۰/۹۹۸	R^2	

توسط جذب مورد مطالعه خود به خودی است. همچنین افزایش مقادیر منفی ΔG° با افزایش دما، بیانگر این است که با افزایش دما، تمایل اتصال مولکول های رنگ با سطح جذب بیشتر شده و در نتیجه جذب افزایش می یابد. ΔS° بیانگر بی نظمی فرآیند جذب در سطح مشترک جذب-جذب شونده است. مقادیر مثبت ΔS° نیز نشان دهنده افزایش بی نظمی در فاز مشترک جامد-مایع با افزایش دما در طول فرآیند جذب است.

جدول ۶- پارامترهای مدل های خطی لانگمویر، فرندلیچ و ردلیچ-پیترسون در جذب رنگ راکتیو یلو ۱۴۵ بر روی کربن فعال

همبستگی	مقدار	پارامتر	همدما
۰/۹۶۹	۲۳۰/۹۶	$q_m (\text{mg g}^{-1})$	لانگمویر
	۷/۱۵	K_L	
۰/۹۸۲	۱۵۱/۲۴	$K_f (\text{mg}^{1-(1/n)} \text{l}^{1/n} \text{g}^{-1})$	فرندلیچ
	۰/۱۲۵	n	
۰/۹۹۵	۱۸۳/۱۸	$KRP (\text{mg g}^{-1})$	ردلیچ-پیترسون
	۰/۹۲	α	

۸- مطالعات هم دماهای جذب

در مطالعه حاضر به منظور بررسی و تحلیل داده های تجربی و توصیف حالت تعادل در جذب بین فاز جامد و مایع از هم دماهای لانگمویر، فرندلیچ و ردلیچ-پتسون استفاده گردید. مطالعه ای که توسط Gulnaz و همکاران (۲۰۱۱) انجام گرفت نشان داد که جذب رنگ راکتیو با استفاده از جذب کربنی با مدل هم دمای لانگمویر مطابقت دارد که با نتایج بدست آمده از مطالعه حاضر همخوانی ندارد. ضریب همبستگی بالای به دست آمده برای این مدل تایید کننده مدل انتخابی است. جدول (۶)، ثابت های معادلات و مقادیر ضرایب همبستگی (r) را نشان می دهد.

۹- مطالعات ترمودینامیکی جذب

جهت بررسی فرآیند جذب رنگ راکتیو زرد ۱۴۵ بر روی کربن فعال سنتز شده، ویژگی های ترمودینامیکی مانند تغییر در انرژی آزاد گیبس (ΔG°)، آنتالپی (ΔH°) و آنتروپی (ΔS°) تعیین شد. پارامترهای محاسبه شده ترمودینامیک در دماهای ۱۵، ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتی گراد و ضریب همبستگی در جدول (۷) آورده شده است. مقادیر ΔG° منفی است که نشان می دهد فرآیند جذب رنگ

جدول ۷- پارامترهای ترمودینامیک برای جذب رنگ با کربن فعال

جذب	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)	ΔG (kJ/mol)			
			۳۱۸K	۳۰۸K	۳۹۸K	۲۸۸K
کربن فعال	۵۷/۰۷۸	۲۰۷/۴۷۵	-۲/۷۰۵۲	-۴/۷۸۰۰	-۶/۸۵۴۷	-۸/۹۲۹۵
			R^2			

در مطالعه حاضر اثر pH بر روی ظرفیت جذب رنگ راکتیو زرد با استفاده از کربن فعال تهیه شده از کاه برنج با pH اولیه ۷، در محدوده pH های ۱ تا ۸، غلظت رنگ ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و دوز جاذب ۴۰ میلی‌گرم در لیتر با زمان تماس ۶۰ دقیقه بررسی گردید و مطابق نتایج بدست آمده، با افزایش میزان pH، کارایی کربن فعال در حذف رنگ کاهش پیدا کرده است. رنگ راکتیو زرد ۱۴۵ به دلیل داشتن گروه‌های عاملی سولفانات، در pH های بالا دارای بار منفی است. همچنین در pH بالا بار منفی بر روی سطح کربن فعال به دلیل یونیزه شدن گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل افزایش می‌یابد که در نتیجه این دو پدیده، نیروی دافعه بین جاذب و مولکول‌های جذب‌شونده افزایش یافته و در نهایت میزان جذب کاهش می‌یابد.

نتایج بررسی تأثیر زمان تماس بر فرآیند جذب سطحی رنگ نشان داد که با افزایش زمان تماس جاذب با محلول رنگی، میزان حذف رنگ با شیب بیشتری افزایش یافته، بعد از ۳۰ دقیقه از شیب نمودار کاسته شده و در زمان ۶۰ دقیقه به تعادل می‌رسد. در ابتدای شروع فرآیند به دلیل خالی بودن سایت‌های جاذب، سرعت جذب رنگ بالا است؛ ولی در ادامه به تدریج حفرات کربن متخلخل توسط مولکول‌های رنگ پر شده و نیروی دافعه‌ای بین جاذب و جذب‌شونده ایجاد می‌شود که سبب کاهش سرعت فرآیند جذب می‌شود تا این که در زمان ۶۰ دقیقه، کل سایت‌های جاذب توسط مولکول‌های رنگ اشباع شده و به تعادل می‌رسد. نتایج حاصل از اثر مقدار جاذب استفاده شده، نشان داد که با افزایش دوز جاذب، کارایی جذب افزایش می‌یابد که به دلیل افزایش سطح ویژه و منافذ داخلی جاذب است که باعث افزایش کارایی جذب رنگ می‌شود. همچنین مشخص گردید با افزایش دوز جاذب، ظرفیت جذب کاهش می‌یابد که دلیل آن می‌تواند عدم اشغال کامل سایت‌های فعال موجود در سطح جاذب توسط مولکول‌های رنگ باشد که این امر باعث کاهش میزان جذب در واحد جرم جاذب می‌گردد.

بررسی تأثیر غلظت اولیه ماده رنگ‌زا نشان داد، کارایی حذف رنگ توسط جاذب مورد استفاده با افزایش غلظت اولیه رنگ کاهش یافته است که به دلیل اشباع شدن کامل مکان‌های فعال جاذب در غلظت‌های بالای رنگ است. در غلظت‌های اولیه پایین‌تر نسبت تعداد اولیه مولکول‌های ماده جذب‌شونده نسبت به جایگاه‌های فعال در دسترس کم است و در نتیجه مقدار جذب مستقل از غلظت اولیه خواهد بود. اما در غلظت‌های بالاتر ماده جذب‌شونده، میزان دسترسی به مکان‌های جذب کمتر و لذا حذف رنگ وابسته به غلظت اولیه خواهد بود. در پژوهش حاضر مطالعات سینتیکی و ترمودینامیکی فرآیند

جذب رنگ راکتیو زرد ۱۴۵ توسط کربن فعال تهیه شده از کاه برنج نیز مورد بررسی قرار گرفت که نتایج بدست آمده از مطالعات سینتیکی نشان داد که مکانیسم غالب در فرآیند جذب رنگ راکتیو زرد ۱۴۵ بر روی کربن فعال تهیه شده از کاه برنج فرآیندی شیمیایی است و فرآیند فوق از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم با ضریب همبستگی ۰/۹۹۸ پیروی می‌کند. مطالعه مدل‌های هم‌دمای جذب که ارتباط بین غلظت رنگ در محلول آبی و مقدار رنگ جذب شده بر روی سطح جاذب را مشخص می‌کند، نشان داد که ضریب همبستگی مدل هم‌دمای ردلیچ-پیترسون بیشتر از مدل‌های هم‌دمای لانگمویر و فرندولیچ است؛ بنابراین مکانیسم جذب در مطالعه حاضر از مدل هم‌دمای ردلیچ-پیترسون پیروی می‌کند. مقایسه بین مقادیر بدست آمده از ظرفیت جذب با مقادیر تجربی نیز تاییدکننده این موضوع است. نتایج حاصل شده از مطالعات ترمودینامیکی جذب بیان می‌کند که ΔG° واکنش منفی است و نشان دهنده خودبه‌خودی بودن جذب رنگ راکتیو زرد ۱۴۵ بر روی کربن فعال سنتز شده است. همچنین افزایش مقادیر منفی ΔG° با افزایش دما بیانگر این است که با افزایش دما، تمایل اتصال مولکول‌های رنگ با سطح جاذب بیشتر شده و در نتیجه، جذب افزایش می‌یابد. مقادیر مثبت ΔS° نیز نشان‌دهنده افزایش بی‌نظمی در فاز مشترک جامد-مایع با افزایش دما در طول فرآیند جذب است و منفی بودن شیب منحنی وانت‌هوف، بیانگر گرماگیر بودن واکنش جذب رنگ بر روی جاذب سنتز شده است.

کربن فعال سنتز شده با ظرفیت جذب ۳۲۴/۶ میلی‌گرم بر گرم در مدت زمان تعادلی ۶۰ دقیقه ظرفیت جذب بیشتری نسبت به مطالعات مشابه دارد و نیز با توجه به زمان تعادلی در مکانیسم جذب می‌توان گفت که جاذب سنتز شده از سرعت جذب بالایی در حذف رنگ راکتیو زرد ۱۴۵ برخوردار است. از دیگر مزیت‌های این جاذب، در دسترس بودن پیش ماده کربن فعال است. لذا موارد کربن فعال سنتز شده از کاه برنج، با دارا بودن خصوصیات چون سطح ویژه بالا، دوستدار محیط‌زیست و عملکرد مناسب در جذب ماده رنگ‌زا، می‌تواند به نحو موثری در سیستم‌های تصفیه پساب رنگی استفاده شود.

پی‌نوشت

- 1-Multilayer
- 2-Heterogeneous
- 3-Brunauer, Emmett and Teller method of measuring surface area
- 4-International union of pure and applied chemistry
- 5-Scanning electron microscope

- Separation and Purification Technology, 64(1): 26-30.
- Nam S.W., Jung C., Li H., Yu M., Flora J.R., Boateng L. K. and Yoon Y. 2015. Adsorption characteristics of diclofenac and sulfamethoxazole to graphene oxide in aqueous solution. *Chemosphere*, 136: 20-26.
- Pang XY., and Gong F. 2008. Study on the adsorption kinetics of acid red 3B on expanded graphite. *Journal of Chemistry*, 5(4): 802-809.
- Redlich O.J.D.L. and Peterson D.L. 1959. A useful adsorption isotherm. *Journal of physical chemistry*, 63(6): 1024-1024.
- Ren X., Chen C., Nagatsu M. and Wang X. 2011. Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: a review. *Chemical Engineering Journal*, 170(2-3): 395-410.
- Sing K.S. 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and applied chemistry*, 57(4): 603-619.
- Sun L., Hu S., Sun H., Guo H., Zhu H., Liu M. and Sun H. (2015). Malachite green adsorption onto Fe₃O₄@SiO₂-NH₂: isotherms, kinetic and process optimization. *RSC Advances*, 5(16): 11837-11844.
- Song Z., Chen L., Hu J. and Richards R. 2009. NiO (111) nanosheets as efficient and recyclable adsorbents for dye pollutant removal from wastewater. *J Nanotechnology*, 20(27): 2-10.
- Tunc O., Tanacı H., and Aksu Z. 2009. Potential use of cotton plant wastes for the removal of Remazol Black B reactive dye. *J Hazard Mater*, 163(1): 187-198.
- Zhang L., Song X., Liu X., Yang L., Pan F., and Lv J. 2011. Studies on the removal of tetracycline by multi-walled carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, 178: 26-33.
- Aksu Z. and Akin AB. 2010. Comparison of Remazol Black B biosorptive properties of live and treated activated sludge. *Chemi Engin J.*, 165(1): 93-184.
- Alnuaimi M.M., Rauf M.A. and Ashraf S. S. 2008. A comparative study of Neutral Red decoloration by photo-Fenton and photocatalytic processes. *Dyes and Pigments*, 76(2): 332-337.
- Birjandi N., Yonesi H., Bahramifar N. and Hadavifar M. 2014. Investigation of Coagulation and Clotting Process of Purge of Environmental Pollutants of Paper Mill's Wastewater. *Journal of environmental science and technology*, 16(4): 53-60.
- Dos Santos AB., Cervantes FJ., and Van Lier JB. 2007. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresource Technology*, 98(12): 2369-2385.
- El Nemr A. 2009. Potential of pomegranate husk carbon for Cr (VI) removal from wastewater: Kinetic and isotherm studies. *Journal of Hazardous Materials*, 161(1): 132-141.
- Freundlich, H. M. F. 1906. Over the adsorption in solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 57: 385-471.
- Gulnaz O, Sahmurova A, and Kama S. 2011. Removal of Reactive Red 198 from aqueous solution by Potamogeton crispus. *Chem Eng J.*, 174(1-3): 579-585.
- Kannan C., Muthuraja K. and Devi M.R. 2013. Hazardous dyes removal from aqueous solution over mesoporous aluminophosphate with textural porosity by adsorption. *Journal of hazardous materials*, 244: 10-20.
- Lin YT., Weng CH., and Chen FY. 2008. Effective removal of AB24 dye by nano/micro-size zerovalent iron.