مجله علمی – پژوهشی
عمران مدرس
دوره چهاردهم، شماره چهار، زمستان ۱۳۹۳

کاربرد کربن فعال حاصل از روزنامه باطله در حذف رنگ متیلن بلو از محیط آبی: مطالعه ایزوترمی، سینتیکی و ترمودینامیکی

بابک جاهد[۱]، محمدعلی بقاپور[۲]، محمد شاکر خطیبی[۳]، فریبا خلیلی ناجی[٤*]

۱. مربی گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایرانشهر

۲. دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شیراز

۳. استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تبریز

٤. دانشجوی دکترای مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران

khalilifariba@yahoo.com *

تاریخ دریافت: [۱۳۹۲/۹/۹]　　تاریخ پذیرش: [۱۳۹۳/۳/۱]

چکیده– کربن فعال به گونه‌ای گسترده در صنایع استفاده می‌شود. یکی از محدودیت‌های استفاده از کربن فعال پرهزینه بودن پیش ماده تولیدی آن است. این مطالعه با هدف ارزیابی کارایی کربن فعال تولید شده از روزنامه باطله در حذف رنگ متیلن بلو از محیط آبی انجام شده است. برای فعال‌سازی از محلول KOH و به‌منظور تعیین خصوصیات بافت کربن فعال تولیدشده، از جذب گاز N_2 در دمای ۷۷ ^oK و ایزوترم BET استفاده شده است. برای تعیین خصوصیات جذب رنگ متیلن بلو روی کربن فعال، از مدل‌های ایزوترمی لانگمیر، فروندلیچ، تمکین، ردلیچ–پترسون و همچنین مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم و انتشار داخل ذره‌ای استفاده شده است. پارامترهای ترمودینامیکی آنتالپی(ΔH°)، آنتروپی(ΔS°) و انرژی آزاد گیبس(ΔG°) محاسبه شد. بر اساس نتایج به دست آمده، مقادیر S_{BET} و V_{TOTAL} به ترتیب ٦٦/٠١ m^2/g و ۰/۰٦۳ ml/g به دست آمد. بر اساس مقادیر R^2، آنالیز خطا (SSE٪ و X^2) و همچنین نمودارهای تعیین برازش، مدل‌های فروندلیچ و شبه درجه دوم به ترتیب به عنوان مدل‌های بهینه ایزوترمی و سینتیکی تعیین شد. پارامترهای ترمودینامیکی نشان داد که جذب رنگ متیلن بلو گرماگیر و خود به خودی است. کربن فعال تولیدشده از روزنامه باطله در این مطالعه در مقایسه با نمونه‌های دیگر از سطح مخصوص مطلوب و ظرفیت جذب سطحی مناسب برای رنگ متیلن بلو برخوردار بود.

کلمات کلیدی: روزنامه باطله، کربن فعال، متیلن بلو، سینتیک، ترمودینامیک

۱– مقدمه

یکی از مهم‌ترین آلاینده‌های صنعتی رنگ‌ها است[۱]، تخمین زده می‌شود میزان تولید سالانه این ماده بالای ۷×۱۰^۵ تن باشد[۲]، رنگ متیلن بلو یکی از این مواد پرمصرف در صنعت است که برای رنگ‌کاری کتان و ابریشم استفاده قرار می‌شود[۳]. از میان روش‌های مختلف تصفیه پساب‌های حاوی رنگ، جذب سطحی به دلیل مقرون به صرفه بودن و توانایی استفاده در مقیاس وسیع از مقبولیت بیشتری برخوردار است[۱]. در این فرایند، برای حذف آلاینده‌های مختلف از فاضلاب به خصوص آلاینده‌های رنگی، از کربن فعال در مقیاس وسیعی استفاده می‌شود. مواد نفتی، زغال طبیعی و چوب اصلی‌ترین پیش

[Downloaded from mcej.modares.ac.ir on 2024-10-12]

ماده تولید کربن فعال به شمار می‌روند و با توجه به گران بودن این مواد، قیمت کربن فعال تجاری بالا است[۳, ٤]. از این رو در سال‌های اخیر تلاش‌های بسیاری شده است که از پیش ماده‌های ارزان‌تری برای تولید کربن فعال استفاده شود. در این راستا، Haimour و همکاران (۲۰۰٦) با استفاده از هسته میوه خرما [۵]، Hasar (۲۰۰۳) با استفاده از پوست بادام[٦]، رحمان و همکاران (۲۰۰۰) با استفاده از سبوس برنج[۷]، امری و همکاران (۲۰۰۹) با استفاده از لاستیک‌های مستعمل[۸] کربن فعال تولید کردند.

با توجه به اینکه حدود ٦/٤۳ درصد از ترکیب زباله‌های شهری ایران را کاغذ و مقوا تشکیل می‌دهد[۹]، بازیافت این ماده ارزشمند نه تنها باعث کاهش قابل‌توجهی در مقدار زباله می‌شود بلکه باعث حفاظت از منابع چوبی، صرفه‌جوئی در مصرف انرژی، حفاظت از محیط‌زیست و در نهایت سود اقتصادی فراوانی خواهد شد[۱۰]. این مطالعه باهدف ارزیابی کارایی کربن فعال تولیدشده از کاغذ باطله و امکان‌سنجی استفاده از آن به منظور حذف رنگ متیلن بلو از محیط آبی انجام شده است.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- تولید کربن فعال

برای تولید کربن فعال در مرحله اول ابتدا ۱۰gr روزنامه باطله به قطعات ۵mm خردشده و درون محلول KOH در دمای ۸۰°C به مدت ۲ ساعت به هم زده شد. نسبت وزنی (W/W) کاغذ روزنامه، نمک KOH و آب مقطر ۱:۳:٤ انتخاب گردید. دوغاب به دست آمده به مدت ٤۸ ساعت درون آون در دمای ۱۲۰°C قرار داده شد تا کاملا خشک شود. روزنامه‌های خشک‌شده، با هاون خردشده و درون یک ظرف درب دار دارای منافذ برای نفوذ هوا قرار گرفت. این ظرف به طور کامل از ماده مورد نظر پرشده و درون کوره با دمای نهایی ۵۰۰°C و سرعت گرم شدن ۱۷°C/min قرار داده شد. پس از رسیدن به دمای ۵۰۰ °C، راکتور به مدت ۲ ساعت در این دما باقی‌مانده و پس از خنک شدن با آب مقطر شستشو شد تا pH پساب شست‌وشو به ۷/۵ برسد. سپس کربن فعال به دست آمده برای ۲٤ ساعت درون آون در دمای ۱۲۰°C قرار داده شد تا کاملا خشک شود؛ کربن فعال خشک‌شده از الک مش ۱۰۰ گذرانده شده و تا زمان مصرف درون دسیکاتور نگه‌داری شد.

۲-۲- روش انجام آزمایش

خصوصیات بافت کربن فعال تولیدشده با استفاده از دستگاه آنالیز سطح (Quantachrome, NOVA 2000) به روش جذب- واجذب گاز N_2 در ۷۷K تعیین شد[۱۱و۱۲]. حجم منافذ (Micropores) از طریق تعیین ایزوترم t-plot تخمین زده شد و میزان باردهی تولید کربن فعال از ماده خام اولیه از رابطه ۱ به دست آمد.

$$\text{میزان باردهی تولید کربن فعال}\% = \frac{\text{وزن کربن فعال تولید شده}}{\text{وزن روزنامه به کاربرده شده}} \times 100 \qquad (۱)$$

غلظت متیلن بلو در طول موج ٦۲۰nm با استفاده از اسپکتروفتومتر HACH مدل DR-5000 تعیین شد. مقدار pH به وسیله pH متر Metrohm مدل ۸۲۷ اندازه‌گیری شد. مواد شیمیایی شامل NaOH، HCl، KOH و رنگ متیلن بلو از محصولات مرک آلمان مورد استفاده قرار گرفت. فرآیند کربوناسیون نیز با استفاده از کوره ATASH مدل ۱۲۰۰ انجام شد.

۲-۳- مطالعات تعادلی ناپیوسته

۵۰cc محلول متیلن بلو در غلظت‌های اولیه ۳۰، ٤۰، ۵۰ و ٦۰ میلی‌گرم در لیتر درون یک بشر حاوی ۰/۰۵ g کربن فعال توسط هم‌زن با سرعت ۱۰۰rpm تماس داده شد. در زمان‌های ۰، ۵، ۱۵، ۳۰، ٦۰، ۸۰، ۱۲۰، ۱٦۰، ۲۰۰ و ۲۵۰ دقیقه ٤cc از محلول متیلن بلوی در تماس با کربن فعال برداشت‌شده و درون لوله‌های سانتریفیوژ با دور ۳۰۰۰rpm قرار

[Downloaded from mcej.modares.ac.ir on 2024-10-12]

گرفت. ۲cc از محلول سانتریفیوژ شده برداشته و میزان جذب در طول موج ٦٢٠nm خوانده شد. برای بررسی تاثیر pH روی میزان جذب، مطالعه تعادلی در pH های ۳، ٤، ۵/۵، ۷، ۸، ۹ و ۱۰ انجام شد. پس از به تعادل رسیدن سیستم، میزان متیلن بلوی جذب‌شده در واحد وزن جاذب از طریق رابطه ۲ محاسبه شد[۱۳].

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{W} \qquad (۲)$$

که qe (mg/g) مقدار رنگ جذب‌شده در واحد وزن جاذب، C_0 (mg/l) غلظت رنگ در زمان صفر و C_e (mg/g) غلظت تعادلی رنگ متیلن بلو، V(l) حجم محلول رنگی و W (g) وزن جاذب مورد استفاده است.

۲-٤- مطالعات کینیتیکی در حالت ناپیوسته

برای انجام مطالعات کنیتیکی، میزان جذب رنگ در واحد وزن جاذب در زمان t از رابطه ۳ محاسبه شده است.

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{W} \qquad (۳)$$

در این مطالعه از سه مدل شبه درجه اول، شبه درجه دوم و انتشار داخل ذره‌ای استفاده شده است. مدل های استفاده شده به همراه شکل خطی مربوط به آن‌ها در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱- معادلات سینتیکی و روابط خطی آن‌ها[۵, ۱۸]

نام مدل	فرم غیرخطی	فرم خطی
شبه درجه ۱	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$
شبه درجه ۲	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$
انتشار خارج ذره	$q_t = k_p t^{1/2} + C$	-

در جدول ۱، qe (mg/g) و qt (mg/g) به ترتیب مقدار رنگ جذب‌شده در حالت تعادل و مقدار رنگ جذب‌شده در زمان t; K1 (۱/min) و K2 (g/mg.min) به ترتیب ثوابت معادلات شبه درجه اول و شبه درجه دوم و KP (mg/g.min) و C (mg/g) ثوابت انتشار داخل ذره‌ای است.

۲-۵- ایزوترم جذب سطحی

به منظور تعیین ایزوترم جذب رنگ متیلن بلو از مدل های لانگمیر، فروندلیچ، ردلیچ- پترسون و تمکین استفاده شده است. روابط مربوط به این مدل‌ها به همراه فرم خطی آن‌ها در جدول ۲ ارائه شده است.

در مدل لانگمیر q_e (mg/g) میزان رنگ جذب شده در واحد وزن جاذب، q_{max} (mg/g) بیشینه مقدار رنگ جذب‌شده در واحد وزن جاذب، Ce (mg/L) غلظت رنگ متیلن بلو باقی‌مانده در محلول در زمان تعادل و K_L (L/mg) ثابت معادله لانگمیر، در مدل فروندلیچ، n و KF (mg/g(L/mg)n) ثوابت معادله فروندلیچ و ar، Kr و β ثوابت مدل ردلیچ پترسون هستند که از روش سعی و خطا تعیین می‌شوند. در مدل تمکین، R (۸/۳۱۴ 1/mol.K) ثابت عمومی گازها، T (K) دمای مطلق، A (lnat (RT/bt)) و B (RT/bt) نیز ثوابت ایزوترم تمکین می‌باشند[۳, ٤, ١٤, ١٥].

جدول۲- معادلات ایزوترمی و روابط خطی مربوطه[۳, ۵, ۱۵, ١٦]

نام مدل	فرم غیرخطی	فرم خطی
لانگمیر	$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = (\frac{1}{b q_{max}}) + \frac{1}{q_{max}} C_e$
فروندلیچ	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$\log q_e = \log K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e$
ردلیچ- پترسون	$q_e = \frac{K_r C_e}{1 + a_r C_e^{\beta}}$	$\ln(K_r(C_e/q_e) - 1) = \beta \ln C_e + \ln a_r$
تمکین	$q_e = \frac{RT}{b_t} \ln(a_t C_e)$	$q_e = A + B \ln C_e$

همچنین به منظور بررسی مناسب بودن جاذب تولید شده برای جذب رنگ متیلن بلو، از ثابت R_L که به صورت رابطه ٤ بیان می‌شود استفاده شده است.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \qquad (٤)$$

[Downloaded from mcej.modares.ac.ir on 2024-10-12]

که R_L فاکتور تفکیک بدون بعد و b (l/mg) ثابتی است که از مدل لانگمیر به دست می‌آید. اگر مقدار R_L>۱ باشد، جاذب مورد استفاده به منظور جذب ماده محلول مورد نظر مناسب نیست، اگر R_L=۰ باشد، جذب روی جاذب معکوس است، اگر R_L= ۱ باشد، نوع ایزوترم خطی و اگر ۰<R_L<۱ باشد، جاذب مورد استفاده مطلوب است[۱۳, ۱٦].

۲-٦- مطالعه ترمودینامیکی

ثوابت ترمودینامیکی جذب سطحی شامل انرژی آزاد گیبس (ΔG°)، تغییر آنتروپی (ΔS°) و تغییر آنتالپی (ΔH°) در دماهای ۲۹۱، ۲۹۸، ۳۰۳ و ۳۰۸ درجه کلوین استخراج شد. معادلات ۵، ٦ و ۷ برای استخراج ثوابت ترمودینامیکی مورد استفاده قرار گرفت.

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln Kc \quad (۵)$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (٦)$$

$$\ln Kc = -\Delta H^{\circ}/RT + \Delta S^{\circ}/R \quad (۷)$$

ΔG° (kJ/mol) تغییر انرژی آزاد گیبس، R (J/mol.K) ۸/۳۱۴) ثابت جهانی گازها، Kc ثابت تعادلی ترمودینامیکی و T (K) دمای مطلق می‌باشد. مقادیر Kc از رابطه lnqe/Ce در برابر q_e به دست می‌آید [۱۹, ۲۰].

۲-۷- آنالیز خطا

به منظور تعیین بهترین مدل های ایزوترمی و کینتیکی و مطابقت نتایج این مدل‌ها با نتایج به دست آمده از مطالعات آزمایشگاهی، علاوه بر به‌کارگیری R^2 از روش جمع مربعات خطـا(SSE%) (رابطه ۸) و همچنین X^2 (رابطه ۹) استفاده شده است[۲۱, ۲۲].

$$x^2 = \sum \frac{(q_{e,exp} - q_{e,cal})^2}{q_{e,cal}} \quad (۸)$$

$$SSE\% = \sqrt{\frac{\Sigma(q_{e,exp} - q_{e,cal})^2}{N}} \quad (۹)$$

که q_e,exp مقادیر q_e های اندازه‌گیری شده به صورت عملی، q_e,cal مقادیر q_e های پیش‌بینی‌شده توسط مدل ها و N تعداد نقاط داده‌های اندازه‌گیری شده می‌باشد.

۳- نتایج و بحث

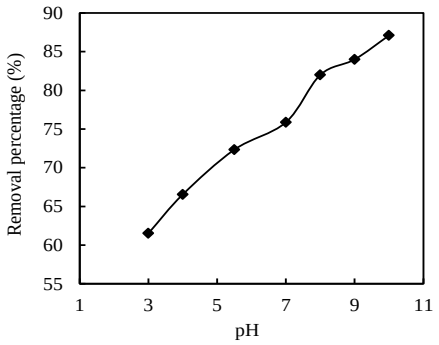
۳-۱- خصوصیات بافت کربن فعال تولیدشده

با استفاده از رابطه ۱ میزان باردهی تولید کربن فعال در مطالعه حاضر ۳۷ درصد تعیین شد. با استفاده از روش جذب و واجذب گاز N_2 در دمای ۷۷K و ایزوترم BET، S_{BET} و V_{TOTAL} به ترتیب ٦٦/۰۱ m^2/g و ۰/۰٦۳ ml/g به دست آمد. همچنین با استفاده از ایزوترم t-plot حجم ریز حفرات (V_{mic}) ۰/۰۱۵ ml/g محاسبه شد و با تفریق V_{TOTAL} از V_{mic} حجم حفرات با اندازه متوسط ۰/۰٤۸ ml/g به دست آمد. بنابراین حدود ۷٦ درصد از حجم کل حفرات موجود در کربن فعال تولیدشده مربوط به حفرات با حجم متوسط است، بنابراین می‌توان گفت کربن فعال تولیدشده برای جذب مولکول‌هایی با ابعاد ۲۰nm و کوچک‌تر مناسب خواهد بود[۲۳].

۳-۲- تاثیر تغییر pH بر روی راندمان حذف

مطابق با شکل۱، با افزایش pH محلول میزان حذف نیز افزایش یافته است که این امر با یافته‌های مطالعات صورت گرفته به وسیله‌ی Qada و همکاران [۲]، Chen و همکاران [۲٤]، Karagoz و همکاران [۲۵] هماهنگ است. با افزایش pH، میزان یون‌های هیدروکسیل در محلول بالا رفته و این امر باعث می‌شود که سطح کربن فعال، پروتون از دست داده و بار منفی سطح جاذب مورد استفاده تقویت شده و میزان نیروی جذب الکترواستاتیکی بین رنگ متیلن بلو که دارای بار مثبت است، و سطح جاذب افزایش و به دنبال آن جذب رنگ نیز افزایش خواهد یافت[۲۲].

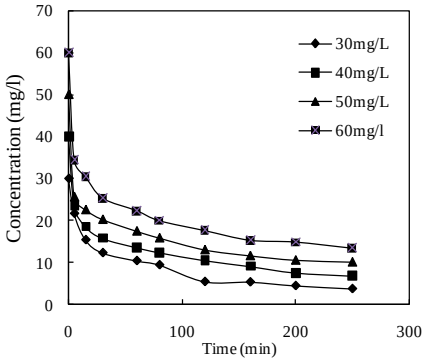
[Downloaded from mcej.modares.ac.ir on 2024-10-12]



شکل۱- تاثیر تغییر pH بر روی میزان حذف رنگ متیلن بلو

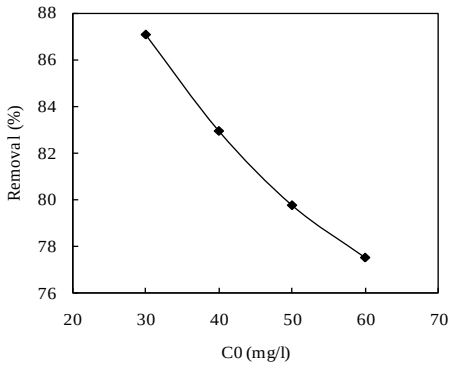
۳-۳- تاثیر زمان تماس و غلظت اولیه بر روی جذب رنگ متیلن بلو

مطابق شکل ۲، با گذشت زمان، در تمامی غلظت‌های مورد مطالعه، میزان جذب افزایش پیدا می‌کند. بیش‌ترین سرعت حذف ماده جذب‌شونده در ۱۵ دقیقه اول جذب صورت گرفت، که این امر به دلیل مقادیر بالای سایت‌های در دسترس در مراحل اولیه جذب است[۲۶].



شکل۲- تاثیر زمان تماس بر روی درصد حذف رنگ متیلن بلو

همچنین مطابق شکل ۳ با افزایش غلظت اولیه رنگ از mg/l ۳۰ به mg/l ۶۰، میزان درصد حذف رنگ از ۸۷/۱ به ۷۷/۵ درصد کاهش یافت. با کاهش غلظت آلاینده در محیط، مولکول‌های ماده جذب‌شونده شانس بیشتری برای واکنش با سایت‌های جذب‌کننده موجود بر روی کربن فعال دارند و به این ترتیب میزان جذب در این شرایط افزایش می‌یابد، از این رو می‌توان گفت که یکی از روش‌های افزایش درصد حذف رنگ در فاضلاب‌های آلوده، رقیق نمودن آن‌ها است[۱۶].



شکل۳- تاثیر غلظت اولیه رنگ متیلن بلو بر روی درصد حذف آن

۳-٤- ایزوترم جذب رنگ به وسیله‌ی کربن فعال تولیدشده

مطابق جدول ۳، میزان q_{max} به دست آمده از مدل لانگمیر mg/g ۶۸/۰۳ می‌باشد که این مقدار در مقایسه با سایر مطالعات از حد قابل قبولی برخوردار است. در مطالعه‌ای که Aygun و همکاران انجام دادند، میزان جذب رنگ متیلن بلو را بر روی کربن فعال تولیدشده از پوست فندق، پوست گردو و هسته زردآلو، در زمان تماس ۱٤٤۰ دقیقه، به ترتیب ۸/۸۲، ۳/۵۳ و ٤/۱۱ میلی‌گرم بر گرم گزارش کردند[۱۷]. همچنین karagoz و همکاران از کیک گل آفتاب‌گردان کربن فعال تولید نمودند و در زمان تماس ۱٤٤۰ دقیقه، میزان جذب رنگ متیلن بلو به وسیله آن را mg/g ۱۵/۷۹۸ گزارش کردند[۲۵]. در مطالعه‌ای دیگر Otero و همکاران میزان جذب متیلن بلو بر روی کربن فعال تولید شده از لجن فاضلاب را در زمان تماس ٤۰ دقیقه mg/g ۱۱٤/۹٤ گزارش کردند[۱۸]. به علاوه مقادیر R_L به دست آمده برای تمامی غلظت‌ها بین ۰ و ۱ قرار گرفت (برای غلظت‌های اولیه ۳۰، ٤۰، ۵۰ و ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب ۰/۱۸، ۰/۱٤، ۰/۱۱ و ۰/۱) که این امر نشان می‌دهد جاذب مورد استفاده برای حذف رنگ متیلن بلو مناسب است.

همان گونه که در جدول۳ مشاهده می‌شود، جذب رنگ متیلن بلو بر روی جاذب تولیدشده از روزنامه باطله با R^2 برابر با ۰/۹۹۷ تا حد بسیار بالایی از مدل فروندلیچ پیروی

[Downloaded from mcej.modares.ac.ir on 2024-10-12]

می‌نماید که این امر نشان می‌دهد سطح جاذب هتروژن بوده و جذب رنگ متیلن بلو روی آن به صورت چند لایه است[۲, ٤, ۱۳, ۲٤].

جدول ۳- ضرایب به دست آمده از مدل های ایزوترمی

نام مدل	پارامتر	مقادیر	نام مدل	پارامتر	مقادیر
لانگمیر	q_{max}	٦٨/٠٣	تمکین	A	٣/٥٩١
	b	٠/١٤٩		B	١٦/٠٣
	R^2	٠/٩٨٤		R^2	٠/٩٨٢
	SSE%	١/١١٦		SSE%	١/٠٢٦
	x^2	٠/١٤٣		x^2	٠/١١٧
فروندلیچ	1/n	٠/٤٥٨	ردلیچ - پترسون	β	٠/٦١٧
	n	٢/١٨٢		a_r	١/٠٧٨
	K_f	١٣/٩٣		K_r	٢٢
	R^2	٠/٩٩٧٤		R^2	٠/٩٩٥٢
	SSE%	٠/٤١٤		SSE%	٠/٩٠٨
	x^2	٠/٠١٧		x^2	٠/١٢٧

مقدار R^2 به دست آمده برای مدل ردلیچ- پترسون به خوبی نشان می‌دهد که این مدل احتمالا با خطای بسیار کمی رفتار جذب جاذب تولیدشده را پیش‌بینی کند، همچنین مقدار پایین ضریب β به دست آمده در این مدل نشان می‌دهد که جذب رنگ یاد شده به احتمال فراوان از مدل فروندلیچ پیروی کرده و در نتیجه سطح جاذب تولیدشده هتروژن است[۱۳]. آخرین مدل ایزوترمی به کار رفته در این مطالعه مدل تمکین است که فرض آن بر پایه جذب شیمیایی استوار است[۱۳]، مقدار R^2 به دست آمده برای این مدل نشان می‌دهد جذب رنگ روی کربن تولیدشده احتمالا تا حدودی دارای سازوکار شیمیایی است.

۳-۵- سینتیک واکنش جذب

برای به دست آوردن ضرایب کینتیکی واکنش جذب رنگ متیلن بلو بر روی کربن فعال تولیدشده از فرم خطی معادلات سینتیکی که در جدول ۱ ارائه شده است، استفاده شد، نتایج مربوطه در جدول ٤ ارائه شده است.

برای به دست آوردن ثابت K_2 برای مدل شبه درجه اول از شیب خط نمودار ln(qe-qt) در برابر t استفاده شد. در بیشتر موارد معادله شبه درجه اول با داده‌های حاصل از مطالعات جذب سطحی سازگار نیست و مقدار R^2 به دست آمده از معادله شبه درجه اول (جدول ٤) نشان می‌دهد که جذب رنگ متیلن بلو بر روی کربن فعال از این مدل پیروی نمی‌کند. همچنین شیب و عرض از مبدأ نمودار t/q_t در برابر t برای محاسبه ثابت K_2 موجود در معادله شبه درجه دوم استفاده شد. مطابق جدول ٤، مقدار R^2 (٠/٩٩٦) مربوط به مدل شبه درجه دوم نشان می‌دهد که جذب رنگ متیلن بلو روی کربن فعال از این مدل پیروی می‌کند که این امر مطابق با یافته‌های Karagoz و همکاران، Hameed و همکاران و Altenor و همکاران می‌باشد[٤, ۲۱,]. نمودار q_t در برابر $t^{0.5}$ نیز برای استخراج ثوابت مربوط به مدل انتشار داخل ذره ای استفاده شد. مقدار R^2 محاسبه‌شده ۲۵ برای مدل سینتیکی انتشار داخل ذره نشان داد که سرعت فرایند جذب سطحی رنگ بر روی کربن فعال تولیدشده توسط مرحله انتشار ماده جذب‌شونده به درون ذرات جاذب کنترل نمی‌شود.

۳-٦- مطالعه ترمودینامیکی

نتایج حاصل از مطالعات ترمودینامیکی در جدول ۵ ارائه شده است، مقدار منفی ΔG و مقدار مثبت ΔH برای تمامی دماها نشان می‌دهد که جذب رنگ متیلن بلو بر روی کربن فعال فرآیندی گرماگیر و خود به خودی است[۲۷]. همچنین مقدار ΔG می‌تواند نوع جذب سطحی را نشان دهد، این مقدار برای جذب فیزیکی بین kJ/mol ۰ تا ۲۰- تغییر

[Downloaded from mcej.modares.ac.ir on 2024-10-12]

جدول٤– ضرایب مدل‌های شبه درجه اول، شبه درجه دوم و انتشار خارج ذره‌ای

غلظت (mg/l)	معادله شبه درجه اول			معادله شبه درجه دوم			معادله انتشار داخل ذره‌ای		
	K_1 (1/min)	q_e (mg/g)	R^2	K_2 (g/mg. min)	q_e (mg/g)	R^2	K_P (mg/g. min)	C (mg/g)	R^2
۳۰	۰/۰۱٦	۱۸/۰۸	۰/۹۵۹	۰/۰۰۳	۲٦/۳۲	۰/۹۹۱	۱/۲	۹/۱۸۲	۰/۹۰۳
٤۰	۰/۰۱٦	۱۹/۱٦	۰/۹۳٦	۰/۰۰٤	۳۲/٥٤	۰/۹۹٥	۱/۱۳۱	۱٦/٦۲	۰/۹٤٦
٥۰	۰/۰۱۸	۲۲/۲۷	۰/۹٥	۰/۰۰٤	۳۹/۸۳	۰/۹۹٥	۱/۱٦۹	۲۳/۰۲	۰/۹۷۳
٦۰	۰/۰۱٥	۲٤/۹۲	۰/۹٤۲	۰/۰۰۳	٤٥/۹	۰/۹۹٦	۱/٥۱۷	۲٤/٦	۰/۹٤۹

می‌کند درحالی‌که برای فرایند جذب شیمیایی این مقدار بین ۸۰- تا ٤۰۰- تغییر خواهد نمود[١٤].

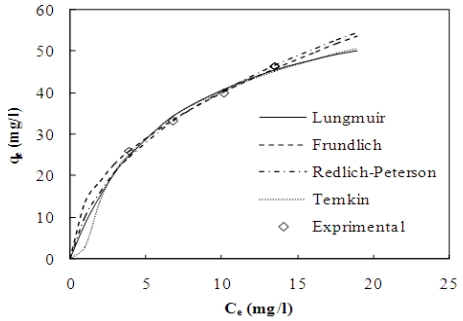
جدول ٥– پارامترهای ترمودینامیک جذب متیلن بلو به وسیله کربن فعال

T(K)	ΔG (kJ/ mol)	ΔH (kJ /mol)	ΔS (J /mol. K)	R^2
۲۹۱	-۱۹/٦۷٤	۱٤/۳٤۹	۱۱٦/۹۲۸	۰/۹۹٤
۲۹۸	-۲۰/٥۱۲			
۳۰۳	-۲۱/۰٤۱			
۳۰۸	-۲۱/٦۸٤			

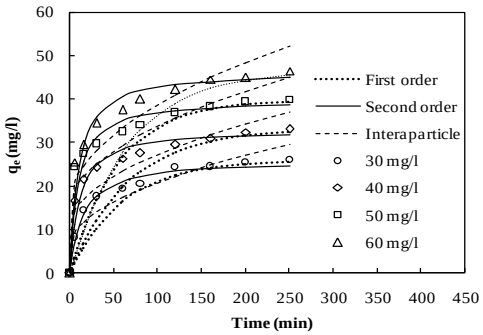
در مطالعه حاضر مقادیر ΔG بین ۱۹/٦۷- تا ۲۱/٦۸- تغییر نمود که این امر نشان‌دهنده جذب فیزیکی رنگ روی کربن فعال است. همچنین مقدار مثبت ΔS نشان داد که در طول فرایند جذب سطحی نامنظمی در سطح جاذب- محلول افزایش یافت[۱۲, ۲۸, ۲۹].

۳-۷-آنالیز خطا

در شکل ٤ برازش مدل های ایزوترمی لانگمیر، فروندلیچ، ردلیچ- پترسون و تمکین و در شکل ٥ برازش مدل های سینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم و انتشار داخل ذره‌ای نسبت به داده‌های به دست آمده از مطالعه آزمایشگاهی نشان داده شده است. با توجه به R_2، SSE% و X2 به دست آمده برای مدل‌های مورد استفاده (جداول ۳ و ٤)، و همچنین با توجه به شکل ٤ و ٥ می‌توان نتیجه گرفت که مدل ایزوترمی فروندلیچ در میان مدل های ایزوترمی و مدل شبه درجه دوم در میان مدل‌های سینتیکی دارای بهترین برازش است.



شکل٤– برازش مدل های لانگمیر، فروندلیچ، ردلیچ- پترسون



شکل٥– برازش مدل‌های شبه درجه اول، شبه درجه دوم و انتشار داخل ذره‌ای

[Downloaded from mcej.modares.ac.ir on 2024-10-12]

٤- نتیجه‌گیری

در میان جاذب‌های مختلف، کربن فعال یکی از پرمصرف‌ترین جاذب‌ها در صنایع مختلف است که به دلیل گران‌قیمت بودن پیش مواد تولیدی آن هزینه نوع تجاری آن بالا بوده و این امر مانعی برای استفاده از این ماده است. از طرفی روزنامه‌های باطله یکی از اجزا اصلی مواد دورریز را تشکیل می‌دهند و به دلیل ماهیت طبیعی این مواد که دارای درصد بالای هیدروکربن است، گزینه مناسبی برای پیش ماده تولید کربن فعال به حساب می‌آیند. از این رو در مطالعه حاضر با روش شیمیایی از این ماده ارزان‌قیمت و دورریز، کربن فعال تولید شود و توانایی آن در حذف متیلن بلو از فاضلاب مصنوعی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این مطالعه نشان داد که کربن فعال تولیدی از ظرفیت بالایی برای جذب رنگ متیلن بلو از محیط آبی برخوردار است.

٥- تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله از مرکز علوم و فنون هسته‌ای (آزمایشگاه رازی) و آزمایشگاه شیمی محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی شیراز به دلیل مساعدت‌های بی‌دریغشان صمیمانه تشکر و قدردانی می‌نمایند.

٦- منابع

[1] Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P.,2001, Remediation of dyes in textiles effluent, a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, Biresour Technol (77):247–255.

[2] El Qada, EN., Allen, SJ., Walker, GM.,2006, Adsorption of Methylene Blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal, A study of equilibrium adsorption isotherm, Chemical Engineering Journal, 124(1-3):103-110.

[3] 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,65(1):209-217.

[4] Altenor, S., Carene, B., Emmanuel, E., Lambert, J., Ehrhardt, J-J., Gaspard, S.,2009, Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation, Journal of Hazardous Materials, 165(1-3):1029–1039

[5] Haimour, NM., Emeish, S.,2006: Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid, Waste Management, 26:651–660.

[6] Hasar, H.,2003, Adsorption of nickel (II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from almond husk, Journal of Hazardous Materials, 97:49–57.

[7] Rahman, IA, Saad B, Shaidan S, Sya Rizal ES.,2005, Adsorption characteristics of malachite green on activated carbon derived from rice husks produced by chemical–thermal process, Bioresource Technology,96(14):1578-1583.

[8] Amri, N., Zakaria, R., Zailani, Abu Bakar M.,2009, Adsorption of Phenol Using Activated Carbon Adsorbent from Waste Tyres, Pertanika J Sci & Technol, 17(2):371 – 380.

[9] Nabizadeh, R., Heidari, M., Hasanvand, MS.,2008, Municipal solid waste analysis in Iran, Iran J Health & Environ, 1:9-18.

[10] Filho, GR., Monteiro, DS., Meireles, CS., Assuncao, RMN., Cerqueira DA.,2008, Synthesis and characterization of cellulose acetate produced from recycled newspaper, Carbohydrate Polymers, 73:74-82.

[11] Troca-Torrado, C., Alexandre-Franco, M., Fernández-González, C., Alfaro-Domínguez, M., Gómez-Serrano, V.,2011, Development of adsorbents from used tire rubber,Their use in the adsorption of organic and inorganic solutes in aqueous solution. Fuel Processing Technology, 92(2):206-212.

[12] Tanthapanichakoon, W., Ariyadejwanich, P., Japthong, P., Nakagawa, K., Mukai, S., Tamon, H,.2005, Adsorption–desorption characteristics of phenol and reactive dyes from aqueous solution on mesoporous activated carbon prepared from waste tires. Water Research,39(7):1347-1353.

[13] Alagumuthu, G., Veeraputhiran, V., Venkataraman, R,.2010, Adsorption Isotherms on Fluoride Removal: Batch Techniques, Archives of Applied Science

[14] Rodrigues, LA., da Silva MLCP, Alvarez-Mendes MO., Coutinho, AdR., Thim GP.,2011, Phenol removal from aqueous solution by activated carbon produced from avocado kernel seeds, Chemical Engineering Journal, 174(1):49-57.

[15] Perez, N., Sanchez, M., Rincon, G.,2007, Study of the behavior of metat adsorption in asid solutions on lignin using a comparison of different adsorption isotherms, Latin American Applied Research, (37):157-162.

[Downloaded from mcej.modares.ac.ir on 2024-10-12]

[16] Kalyani, G., Babu Rao, G., Vijaya, Saradhi B,.2009, Equilibrium and kinetic studies on biosorption of zinc onto gallus domesticus shell powder, ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences, 4(1):39-49.

[17] Aygün, A., Yenisoy-Karakaş, S., Duman, I.,2003, Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties, Microporous and Mesoporous Materials, 66(2–3):189-195.

[18] Otero, M., Rozada, F., Calvo, LF., Garcia, AI., Moran, A.,2003, Kinetic and equilibrium modelling of the methylene blue removal from solution by adsorbent materials produced from sewage sludges, Biochem Eng J, 15:59-68.

[19] Renugadevi, N., Sangeetha, R., Lalitha, P.,2011,Kinetics of the adsorption of methylene blue from an industrial dyeing effluent onto activated carbon prepared from the fruits of Mimusops Elengi. Archives of Applied Science Research, 3(3):492-498.

[20] Abechi, ES., Gimba, CE., Uzairu, A., Kagbu, JA.,2011, Kinetics of adsorption of methylene blue onto activated carbon prepared from palm kernel shell, Archives of Applied Science Research,3(1):154-164.

[21] Hameed, B., Din, A., Ahmad, A.,2007, Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon, Kinetics and equilibrium studies, Journal of Hazardous Materials, 141(3):819-825.

[22] Han, R., Wang, Y., Han, P., Shi, J., Yang, J., Lu, Y.,2006, Removal of methylene blue from aqueous solution by chaff in batch mode, Journal of Hazardous Materials, 137(1):550-557.

[23] Bandosz, T.,2006, Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation, 1 edn. New York, USA: Elsevier Ltd

[24] Chen, H., Zhao, J., Wu, J., Dai, G,.2011, Isotherm, thermodynamic, kinetics and adsorption mechanism studies of methyl orange by surfactant modified silkworm exuviae, Journal of Hazardous Materials, 192(1):246-254.

[25] Karagoz, S., Tay, T., Ucar, S., Erdem, M,.2008, Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption, Bioresource Technology,99(14):6214-6222.

[26] Babaei, Zarch HR., Ganjidoust, H., Ayati, B.,2013, Lead Removal from Wastewater by Adsorption using Ash and Sawdust, Modares Civil Engineering Journal, 13.

[27] Mittal, A., Mittal, J., Malviya, A., Gupta, VK.,2009, Adsorptive removal of hazardous anionic dye "Congo red" from wastewater using waste materials and recovery by desorption. Journal of Colloid and Interface Science, 340(1):16-26.

[28] Kumar, S., Gunasekar, V., Ponnusami, V.,2012, Removal of Methylene Blue from Aqueous Effluent Using Fixed Bed of Groundnut Shell Powder, Journal of Chemistry,50(10):2775-2785.

[29] Theydan SK, Ahmed MJ.,2012, Adsorption of methylene blue onto biomass-based activated carbon by FeCl3 activation: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 97:116-122.

[Downloaded from mcej.modares.ac.ir on 2024-10-12]

[Downloaded from mcej.modares.ac.ir on 2024-10-12]