

کاربرد کربن فعال پوسته‌های گردو و بادام در حذف رنگزای آبی مستقیم ۷۱: سینتیک و ایزوترم جذب

سیده ناعمه لاریمی^۱، بیبا آیتی^{۲*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس

۲- دانشیار دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس

ayati_bi@modares.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۹۲/۰۹/۱۱

تاریخ دریافت: ۹۲/۰۷/۳

چکیده - رنگزاهای موجود در پساب خروجی از صنعت نساجی شامل طیف وسیعی از آلاینده‌ها و ترکیب سمی و سخت تجزیه‌پذیر بوده که سبب اختلال در محیط زیست می‌شود. استفاده از جاذب‌هایی مانند پوسته‌های گردو و بادام که سالانه قسمت وسیعی از ضایعات کشاورزی را شامل می‌شود، روشی مناسب برای تصفیه فاضلاب این صنعت است. در این پژوهش از پوسته‌های گردو و بادام دانه‌ای (۲/۳۸ - ۰/۴) به عنوان جاذب در حذف رنگزای Direct Blue 71 استفاده شد و اثر عوامل pH، زمان تماس و دوز جاذب بر میزان راندمان حذف بررسی شد. بیشینه راندمان حذف رنگزای مورد نظر به وسیله‌ی جاذب پوسته گردو در pH معادل ۹ با دوز جاذب ۰/۷۵ گرم بر لیتر با غلظت اولیه رنگزا برابر ۵۰ mg/L در مدت زمان ۴۵ دقیقه و در حضور جاذب پوسته بادام در pH معادل ۹ با دوز جاذب ۱ گرم بر لیتر با غلظت اولیه رنگزا برابر ۵۰ mg/L در مدت زمان ۶۰ دقیقه به ترتیب برابر ۵۵ و ۶۰ درصد به دست آمد. در پایان شرایط بهینه حذف رنگزا بر روی هر کدام از جاذب‌های تهیه شده در آزمایشگاه و جاذب‌های پودری پوسته‌های گردو و بادام انجام شد و نتایج حاصل با کربن فعال دانه‌ای تجاری خریداری شده مقایسه شد. با بررسی نتایج حاصل در زمان تعادل با مدل‌های ایزوترم لانگمایر، فرنللیچ، تمکین و دوبینین - رادوشکوویچ و با توجه به بیشترین ضریب همبستگی مشخص شد که دو جاذب پوسته‌های گردو و بادام از مدل ایزوترم فرنللیچ و تمکین تبعیت می‌کنند که نشان‌دهنده ناهمگن بودن سطح جاذب است. حداکثر ظرفیت جذب سطحی تک لایه کربن فعال حاصل از پوسته‌های گردو و بادام به ترتیب در حدود ۲۶ mg/gr و ۲۸ mg/gr به دست آمد. سینتیک جذب سطحی دو جاذب نیز از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم تبعیت نمود.

واژگان کلیدی: pH، غلظت رنگزا، غلظت جاذب، فعال‌سازی.

۱ - مقدمه

(۱ و ۲). تولید جهانی و استفاده از این ترکیب‌های شیمیایی در چند دهه اخیر به طور زیادی افزایش پیدا کرده از این رو تصفیه فاضلاب این صنایع یکی از ضروریات است که سبب استفاده دوباره از آب به عنوان یک منبع تأمین کننده آب در کشاورزی و صنایع دیگر نیز می‌شود (۳ و ۴).

هر سال میلیون‌ها متر مکعب فاضلاب در صنایع نساجی و رنگرزی تولید می‌شود که حاوی مقادیر زیادی رنگ با ساختار پیچیده به خصوص انواع آزو است و به سبب سمیت و سخت تجزیه‌پذیر قابل رهاسازی در محیط زیست نیست

در پژوهشی دیگر Bibek (۲۰۱۰) حذف سه رنگ متیلن بلو، گرین مالاچیت و کنگو رد را به وسیله‌ی فرایند جذب کربن فعال حاصل از پوسته نارگیل بررسی شد. در pH بهینه معادل ۹ و میزان غلظت اولیه رنگزا برابر ۵۰ mg/L میزان دوز بهینه کربن فعال برابر ۶ gr/۱۵۰mL به دست آمد. راندمان حذف رنگزا برای هر ۳ رنگ متیلن بلو، گرین مالاچیت و کنگو رد به ترتیب برابر ۷۲، ۸۲ و ۸۵ درصد به دست آمد (۱۴). برای حذف رنگزای آبی مستقیم ۷۱ نیز Bulut و همکاران (۲۰۰۷) با استفاده از جاذب پوسته گندم در شرایط بهینه pH بین ۶ و ۷ در مدت زمان تماس ۳۶ ساعت، دوز جاذب ۰/۲۵ گرم و غلظت اولیه ۵۰ mg/L رنگزا به راندمان حذف ۹۸/۹۵ درصد رسیدند (۱۵). همچنین Saien و Soleymani (۲۰۰۷) موفق به حذف ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر رنگزای آبی مستقیم ۷۱ در حضور ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر TiO_2 و pH طبیعی ۶/۸ طی مدت زمان ۱۲۰ دقیقه به میزان ۹۷ درصد شدند (۱۶).

از آنجا که سالانه مقادیر قابل توجهی مواد ضایع کشاورزی در کشور تولید می‌شود، پژوهش حاضر با هدف تعیین شرایط بهینه رنگبری رنگزای آبی مستقیم ۷۱ به وسیله‌ی دو جاذب تهیه شده از پوسته‌های گردو و بادام انجام شد. بدین منظور ضمن بررسی اثر عوامل pH، زمان تماس، میزان جاذب و غلظت اولیه رنگزا و نیز اندازه ذرات، مقایسه بین کربن فعال تجاری و تهیه شده در آزمایشگاه بر راندمان حذف بررسی شد. آخر کار نیز با توجه به داده‌های تعادلی، ایزوترم‌های جذب و سینتیک حاکم بر واکنش تعیین شد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- روش انجام آزمایش

برای انجام پژوهش ابتدا بیشینه‌ی طول موج رنگزای آبی

تاکنون روش‌های مختلفی برای تصفیه فاضلاب‌های رنگی صورت پذیرفته که شامل تصفیه بیولوژیکی (۵)، شیمیایی مانند اکسیداسیون شیمیایی (۶) و همچنین فیزیکی مانند فرایندهای غشایی (۷) است که هر کدام دارای مزایا و معایبی است. روش‌های شیمیایی به سبب استفاده از مواد ترکیبات، آثار نامطلوبی را می‌گذارند ولی در مقابل دارای نتیجه بالایی است. هزینه راه‌اندازی روش‌های بیولوژیکی نیز بالا بوده و به شدت تحت تأثیر محیط است (۸). از این رو فرایند فیزیکی جذب سطحی روشی مناسب برای تصفیه فاضلاب‌های حاوی رنگ است (۹). تاکنون از مواد طبیعی فراوانی مانند چوب، زغال، ضایعات پوسته برنج، باقی‌مانده نفت، خاک اره، پوسته نارگیل برای تهیه کربن فعال استفاده شده است. در سال‌های اخیر نیز تولیدات کربن فعال از مواد زائد کشاورزی به دلیل کم‌هزینه بودن و در دسترس بودن برای تصفیه فاضلاب‌های رنگی رونق پیدا کرده است (۱۰ و ۱۱). در ادامه چند پژوهش در ارتباط با حذف رنگزا به وسیله‌ی فرایند جذب کربن فعال ارائه شده است.

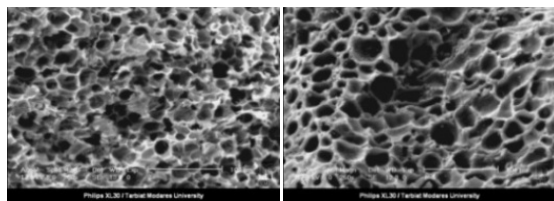
در پژوهشی کافی (۱۳۸۸) کاربرد خاک رس و خاک اره را در حذف رنگزای Astrazon Blue (F2RL) بررسی کردند. بیشترین راندمان حذف رنگزا در محلول‌های حاوی غلظت‌های اولیه ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ mg/L برای خاک اره به ترتیب برابر ۹۶/۷۵، ۹۱/۱۱ و ۷۹/۲۶ درصد و برای رس بنتونیت برابر ۹۷/۳۲، ۹۶/۷۸ و ۹۴/۶۹ درصد دیده شد. مدت زمان تماس بهینه برای خاک اره و رس بنتونیت به ترتیب برابر ۲۴۰ و ۱۲۰ دقیقه تعیین شد (۱۲).

Wang (۲۰۱۲) در پژوهشی حذف رنگزای دیسپرس رد ۱۶۷ توسط کربن فعال حاصل از مواد زائد گیاه بامبو را بررسی کرد. میزان غلظت اولیه رنگ ۱۵ mg/L بود و در مدت زمان تماس بهینه ۲۶ ساعت در pH اسیدی برابر ۱ راندمان حذف ۹۷ درصد مشاهده شد (۱۳).

تحت شرایط بهینه برابر ۱/۸۴ به دست آمد که نشان‌دهنده تکرارپذیری بالای داده‌ها بود.

۲-۲- جذب‌ها

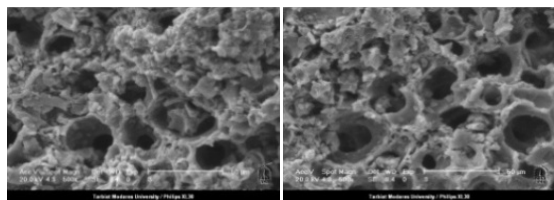
برای تعیین امکان‌پذیری تهیه جاذب با راندمان مناسب در حذف رنگزا در آزمایشگاه جاذب پوسته‌های گردو و بادام تجاری و تهیه شده در آزمایشگاه استفاده شد که برای تهیه کربن فعال از پوسته‌های گردو و بادام پس از جمع‌آوری و شستشو با آب شهر در هوای محیط خشک شدند. سپس با نسبت وزنی ۱ به ۱ در محلول فعال‌ساز کلرید روی به مدت ۲ ساعت آغشته و اشباع شد. مخلوط حاصل پس از خشک شدن در دمای محیط درون یک راکتور با حجم ۲۰۰ میلی‌لیتر ریخته و به طور کامل درب آن بسته شد تا هیچ‌گونه جریان هوایی ایجاد نشود و احتراق در عدم حضور اکسیژن صورت گیرد. سپس راکتور مورد نظر درون کوره به مدت ۲ ساعت در دمای ۶۰۰ °C حرارت داده شد.



ب

الف

شکل (۲) میکروگراف SEM کربن فعال دانه‌ای تجاری (الف) پوسته گردو (ب) پوسته بادام (بزرگنمایی: ۲۵۰×)

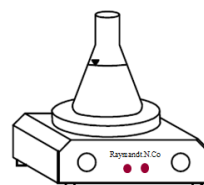


ب

الف

شکل (۳) میکروگراف SEM کربن فعال دانه‌ای تهیه شده (الف) پوسته گردو (ب) پوسته بادام (بزرگنمایی: ۵۰۰×)

مستقیم ۷۱ در محدوده ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر تعیین و برابر ۵۸۶ نانومتر به دست آمد. در هر مرحله از انجام آزمایش‌ها، ۲۵۰ میلی‌لیتر محلول رنگزا درون یک ارلن بر روی استیرر مورد استفاده قرار می‌گرفت. شماتیک پایلوت مورد استفاده در پژوهش در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل (۱) تصویری از شماتیک پایلوت مورد استفاده

هر کدام از پارامترهای pH (در محدوده ۱۱-۳)، دوز جاذب (در محدوده ۸-۰/۵ gr/L) و غلظت اولیه رنگزا (۱۰۰-۲۰ mg/L) برای تعیین شرایط بهینه بررسی شدند و در هر مرحله یکی از پارامترها متغیر و مابقی ثابت در نظر گرفته شدند. در هر مرحله از انجام آزمایش‌ها تعیین مقدار بهینه هر کدام از پارامترها، براساس میزان راندمان حذف رنگزا و ظرفیت جذب کربن فعال (qe) که طبق رابطه ۱ محاسبه می‌شود صورت پذیرفت (۱۰).

$$q_e = \frac{V(C_{in} - C_e)}{W} \quad (1)$$

در این رابطه qe (mg/gr) ظرفیت جذب کربن فعال در حالت تعادل، V (L) حجم محلول حاوی رنگزا، C_{in} و C_e (mg/L) به ترتیب غلظت رنگزای اولیه و غلظت خروجی در حالت تعادل و W (gr) میزان دوز جاذب است ضمن اینکه برای تعیین غلظت آلاینده هر نمونه به وسیله‌ی دستگاه اسپکتروفتومتر، میزان جذب آن اندازه‌گیری و با جایگذاری در معادله استاندارد (Abs=۰/۰۲۴۳ [Dye])، غلظت مورد نظر به دست می‌آید. برای تعیین صحت داده‌ها و میزان خطای موجود در روش انجام آزمایش‌ها تمامی آزمایش‌ها ۴ بار تکرار شد و میزان انحراف نسبی داده‌ها

به ترتیب پارامترهای مربوط به سینتیک شبه مرتبه اول و دوم را تعیین کرد.

۲-۵- ایزوترم جذب

برای بررسی سیستم‌هایی که به روش جذب سطحی عمل می‌نمایند، از ایزوترم جذب استفاده می‌شود که از این طریق ظرفیت جذب جذب در حالت تعادل با کمک ثابت‌های ویژه‌ای که بیانگر خصوصیات سطح و همچنین تمایل جذب برای جذب آلاینده است، مشخص می‌شود (۱۳). چهار نمونه از پرکاربردترین ایزوترم‌ها که شامل لانگمایر^۱، فرنللیچ^۲، تمکین^۳ و دوبینین-رادوشکویچ^۴ می‌باشند که معادله مربوط به هر کدام در رابطه ۴ تا ۷ نشان داده شده است (۱۰ و ۱۸ و ۱۹ و ۲۰).

$$q_e = \frac{q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (۴) \text{ ایزوترم لانگمایر}$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (۵) \text{ ایزوترم فرنللیچ}$$

$$q_e = B \ln(A_T C_e) \quad (۶) \text{ ایزوترم تمکین}$$

$$q_e = q_s \exp(-K_{ad} \varepsilon^2) \quad (۷) \text{ ایزوترم دوبینین-رادوشکویچ}$$

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right)$$

در این روابط C_e غلظت رنگزا در حالت تعادل (mg/L) و q_e مقدار ماده جذب شده در هر گرم جاذب در حالت تعادل (mg/gr) می‌باشد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تعیین pH

تعیین pH هر کدام از کربن‌های فعال استفاده شده طبق روش ASTM 3838 انجام شد (۲۱). در این روش ۱۰ گرم از هر یک از کربن‌های فعال با ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر

آخر مخلوط حاصل در دمای محیط خنک شد و به منظور خارج ساختن مواد فعال کننده، تحت عملیات شستشو قرار گرفت، سپس خرد شده و در گروه دانه‌بندی ۲/۳۸ - ۰/۴ قرار گرفتند. در شکل ۲ و ۳ تصاویر SEM دو جاذب مورد استفاده تجاری و تهیه شده در آزمایشگاه در پژوهش نشان داده شده است.

۲-۳- مواد و تجهیزات

در این پژوهش رنگزای Direct Blue 71 استفاده شده از کارخانه الوان ثابت خریداری شد. همچنین کربن فعال دانه‌ای پوسته‌های گردو و بادام محصول شرکت پالنده (فعالسازی شده با $ZnCl_2$)، کلرید روی محصول شرکت Merck آلمان برای فعالسازی کربن فعال، هیدروکسید سدیم و اسید سولفوریک محصول شرکت دکتر مجللی برای تنظیم pH استفاده شد. بیشترین دستگاه‌های استفاده شده در این پژوهش شامل اسپکتروفتومتر DR400 مدل Carry50 برای اندازه‌گیری رنگ، استیرر RHB 2 برای هم‌زدن، دستگاه SEM ساخت شرکت Philips مدل XL30، pH متر دیجیتالی مدل ۶۹۱ ساخت Metrohm برای اندازه‌گیری pH محلول، ترازوی دیجیتالی مدل PLS360-3 ساخت شرکت Kern با دقت ۰/۰۰۱ گرم برای توزین مواد بودند.

۲-۴- سینتیک جذب

با استفاده از داده‌های تعادلی جذب، سینتیک واکنش و میزان تطابق آن با معادلات سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم بررسی شد. رابطه ۲ و ۳ معادلات خطی‌سازی شده شبه مرتبه اول و دوم را بیان می‌کند (۱۷).

$$\ln(q_e - q) = -K_1 t + \ln q_e \quad (۲)$$

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{K_2 q_e^2} \quad (۳)$$

با استفاده از نمودارهای $\ln(q_e - q)$ و t/q برحسب t می‌توان

1- Langmuir Isotherm

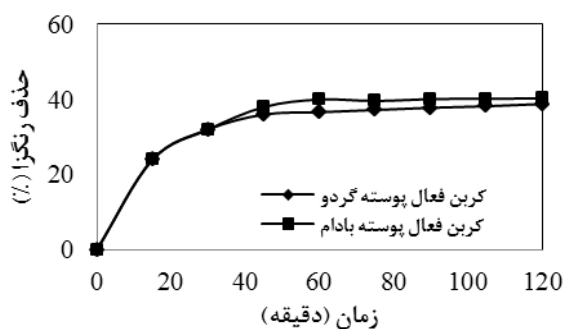
2- Freundlich Isotherm

3- Temkin Isotherm

4- Dubinin- Radushkevich Isotherm

۳-۴- بررسی اثر زمان تماس

با توجه به نتایج به دست آمده در شکل ۵ می‌توان نتیجه گرفت که بیشترین میزان رنگبری در حضور پوسته گردو در ۴۵ دقیقه اول اتفاق می‌افتد که با گذشت زمان، فرایند جذب به حالت تعادل رسیده و تغییری در راندمان حذف دیده نمی‌شود. همین امر در حضور کربن فعال پوسته بادام در ۶۰ دقیقه اول دیده مشاهده شد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که زمان تماس بهینه جذب رنگزای آبی مستقیم ۷۱ در حضور کربن فعال پوسته‌های گردو و بادام به ترتیب در حدود ۴۵ و ۶۰ دقیقه است.



شکل (۵) اثر زمان تماس بر راندمان حذف رنگزا

([AC]=۲gr/L, [Dye]=۵۰mg/L, pH=۷)

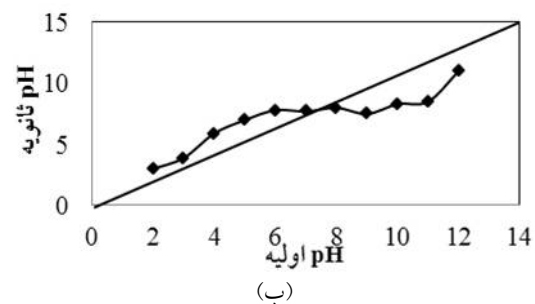
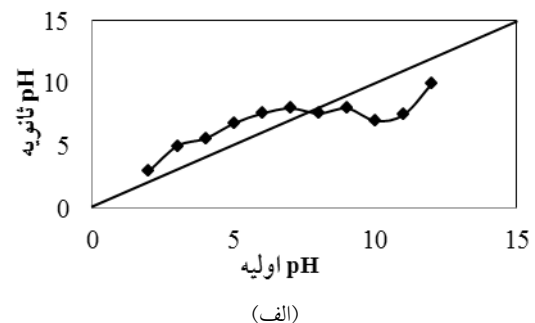
۳-۵- بررسی اثر pH

نتایج حاصل از بررسی اثر pH در میزان رنگبری رنگزای مورد نظر در حضور جاذب پوسته‌های گردو و بادام در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود، تغییرات pH اثر چندانی در راندمان حذف رنگزا نداشته است. ولی در کل در pH بازی قابلیت جذب کربن فعال بیش از pH اسیدی می‌باشد. دلیل این امر را می‌توان اینگونه بیان کرد که با کاهش pH غلظت یون هیدروژن در محیط افزایش یافته و تمایل جذب آن با گروه‌های فعال کربوکسیل موجود بر سطح جاذب که دارای بار منفی است، افزایش پیدا می‌کند و به همین سبب یون هیدروژن جذب شده بر سطح کربن فعال

مخلوط و به وسیله‌ی کاغذ صافی، ذرات ریز کربن از آن جدا شد. سپس pH محلول در دمای ۵۰ درجه سلسیوس که معرف pH کربن است، اندازه‌گیری شد که برای کربن‌های فعال پوسته‌های گردو و بادام به ترتیب ۷/۷ و ۷/۹ به دست آمد. شفیعی در استفاده از کربن فعال نیز نتایج مشابهی (pH معادل ۷/۸) گزارش کرده است (۲۲).

۳-۲- تعیین قابلیت کاتالیزوری کربن فعال دانه‌ای

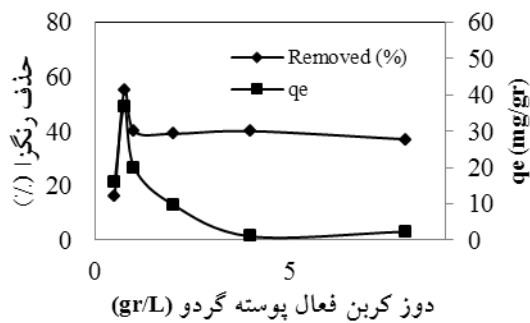
مطابق شکل ۴، pH_{pzc} کربن فعال مصرفی حاصل از پوسته‌های گردو و بادام، از تلاقی منحنی با خط نیمساز (pH اولیه - pH نهایی) به دست آمد که به ترتیب در حدود ۷/۸ و ۸ است. برای هر دو نوع کربن فعال این میزان در محدوده بازی قرار گرفته و از آن جا که گروه‌های بازی در سطح کربن، عامل اساسی در ایجاد قابلیت کاتالیزوری آن است، می‌توان نتیجه گرفت که کربن فعال مورد نظر دارای قابلیت کاتالیزوری مطلوبی است (۲۳).



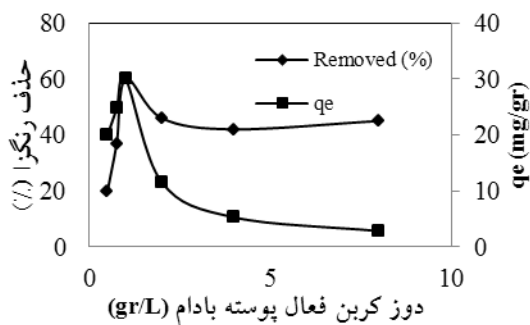
شکل (۴) منحنی آزمایش pH-drift جهت تعیین pH_{pzc} کربن فعال

(الف) پوسته گردو (ب) پوسته بادام

داده شده است. همان‌گونه که در شکل ۷-الف نشان داده شده راندمان حذف رنگزا در حضور پوسته گردو با افزایش دوز از ۰/۵ به ۰/۷۵ افزایش و سپس با افزایش دوز تا ۸ گرم بر لیتر کاهش یافت. همین امر نیز در حضور کربن فعال پوسته بادام در دوز ۱ گرم بر لیتر دیده شد که دارای بیشترین راندمان حذف بوده و با افزایش دوز تا ۸ گرم بر لیتر کاهش راندمان حذف مشاهده شد. این امر را می‌توان اینگونه گفت که با افزایش دوز جاذب تا مقدار معینی برای هر نوع کربن فعال ظرفیت جذب افزایش یافته و با افزایش هر چه بیشتر آن مکان‌های موجود برای جذب غیراشباع باقی می‌مانند و سبب افت ظرفیت جذب می‌شود همچنین تجمع ذرات جاذب در مقادیر بالا سبب ایجاد تداخل و کاهش مساحت سطحی می‌شود (۲۶).



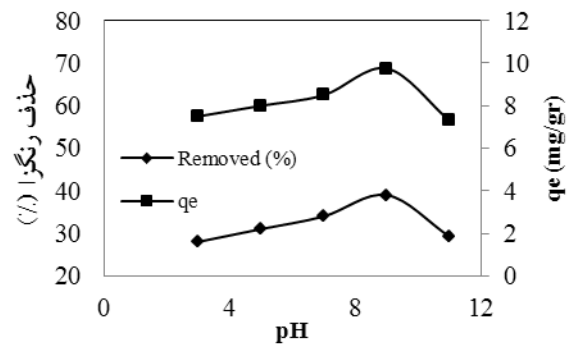
(الف)



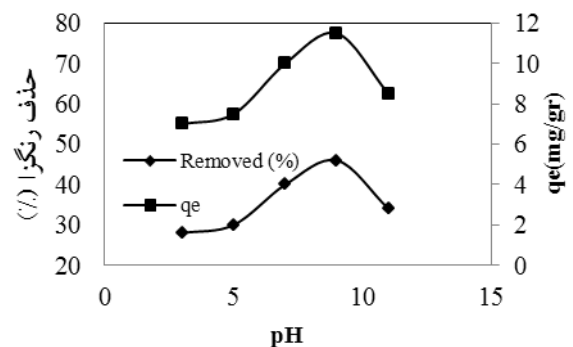
(ب)

شکل (۷) اثر دوز جاذب بر راندمان حذف رنگزا در حضور کربن فعال (الف) پوسته گردو (ب) پوسته بادام (pH=۹, [Dye]=۵۰mg/L)

از میزان مکان‌های موجود برای جذب آلاینده کاهش پیدا می‌کند. از طرفی اگر با افزایش pH میزان یون هیدروکسید در محیط از حدی بیشتر شود، سبب کاهش نرخ جذب سطحی می‌شود (۲۴ و ۲۵). با توجه به میزان راندمان حذف رنگزا و همچنین ظرفیت جذب جاذب، pH بهینه معادل ۹ انتخاب شد.



(الف)



(ب)

شکل (۶) اثر pH بر راندمان حذف رنگزا و ظرفیت جذب در حضور کربن فعال (الف) پوسته گردو، (ب) پوسته بادام ([AC]=۲gr/L, [Dye]=۵۰mg/L)

۳-۶- بررسی اثر دوز جاذب

در این مرحله اثر دوز ماده جاذب در حذف رنگزا در pH بهینه برابر با ۹ و به ازای مقادیر مختلف جاذب ۰/۵، ۰/۷۵، ۱، ۲، ۴ و ۸ گرم بر لیتر در غلظت اولیه ۵۰ mg/L رنگزا مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل در شکل ۷ نشان

۳-۸- مقایسه کربن فعال تجاری و تهیه شده دانه‌ای

در آزمایشگاه تحت شرایط بهینه

تحت شرایط بهینه pH معادل ۹ در غلظت اولیه رنگزا ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر با دوز جذب ۰/۷۵ و ۱ گرم بر لیتر پوسته‌های گردو و بادام تجاری میزان راندمان حذف رنگزا برای دو جذب تهیه شده در آزمایشگاه در مدت زمان تماس ۴۵ و ۶۰ دقیقه به ترتیب در حدود ۴۹ و ۵۶ درصد به دست آمد. از آنجا که تفاوت زیادی در راندمان‌های حذف رنگزا توسط دو جذب تهیه شده در آزمایشگاه با خریداری شده وجود نداشت، می‌توان گفت که به سبب تولید فراوان این ضایعات در ایران می‌توان به طور مناسب این جاذب‌ها را در محیط آزمایشگاه تهیه کرده و استفاده کرد.

۳-۹- مقایسه کربن فعال تجاری و پودری تحت

شرایط بهینه

برای تعیین اثر اندازه ذرات جاذب در راندمان حذف رنگزا دو جذب پودری گردو و بادام تحت شرایط بهینه pH معادل ۹ در غلظت اولیه رنگزا ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر با مقادیر جذب ۰/۷۵ و ۱ گرم بر لیتر آزمایش شد. نتایج نشان داد که پس از گذشت مدت زمان تماس ۴۵ و ۶۰ دقیقه به ترتیب ۸۵ و ۸۳ درصد رنگزا حذف شد.

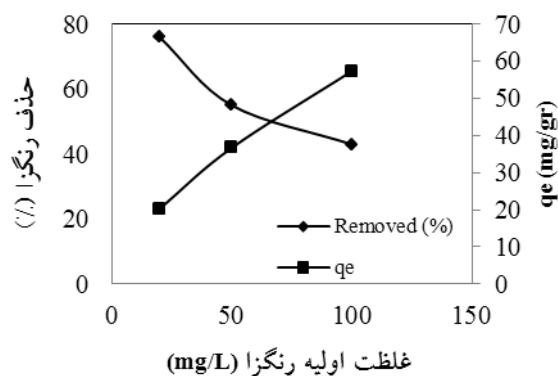
۳-۱۰- بررسی سینتیک جذب

شکل‌های ۹ و ۱۰ به ترتیب نتایج مطالعه سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم را در فرایند جذب در حضور پوسته‌های گردو و بادام نشان می‌دهد. در جدول ۱ نیز نتایج حاصل از برازش داده‌ها بر روی مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم هر کدام از جاذب‌ها ارائه شده است.

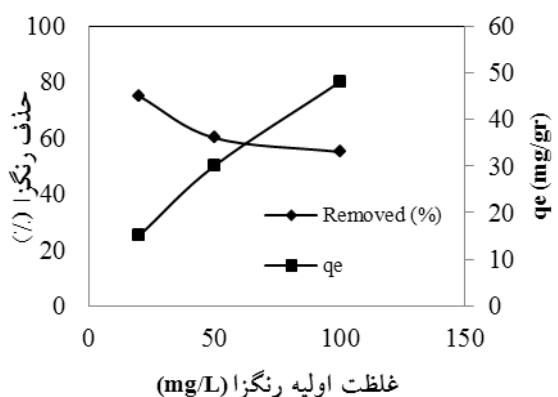
بنابر مقادیر ضریب همبستگی به دست آمده برای هر دو مدل، در حضور دو جاذب پوسته‌های گردو و بادام و با

۳-۷- بررسی اثر غلظت اولیه رنگزا

در ادامه برای بررسی اثر غلظت اولیه رنگزا بر میزان جذب غلظت‌های اولیه، ۲۰، ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر رنگزا در pH بهینه ۹ و دوز جاذب بهینه کربن فعال پوسته‌های گردو و بادام به ترتیب برابر با ۰/۷۵ gr/L و ۱ gr/L آزمایش شد. با توجه به نتایج شکل ۸ با افزایش غلظت اولیه رنگزا، راندمان حذف کاهش یافته و در مقابل ظرفیت جذب هر دو جذب زیاد می‌شود. با توجه به دو نمودار غلظت اولیه رنگزا ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد.



(الف)



(ب)

شکل (۸) اثر غلظت اولیه رنگزا بر راندمان حذف رنگزا در حضور

کربن فعال (الف) پوسته گردو (ب) پوسته بادام

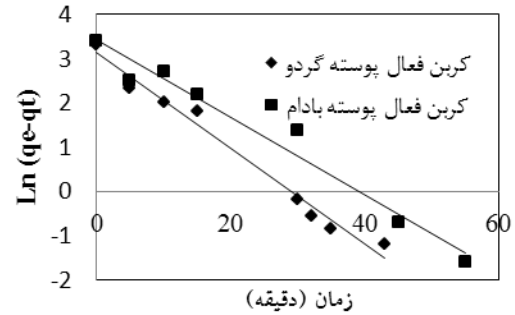
([AC]_{بادام}]=۱ gr/L, pH=۹, [AC]_{گردو}]=۰/۷۵ gr/L)

بنابر مقادیر ضریب همبستگی به دست آمده، فرایند مورد بررسی از مدل شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند.

بزرگتر بودن میزان R^2 در مدل شبه مرتبه دوم نسبت به مدل شبه مرتبه اول در حضور هر دو جاذب می‌توان بیان داشت که فرایند مورد بررسی از مدل شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند.

۳-۱۱- بررسی مدل‌های ایزوترم جذب

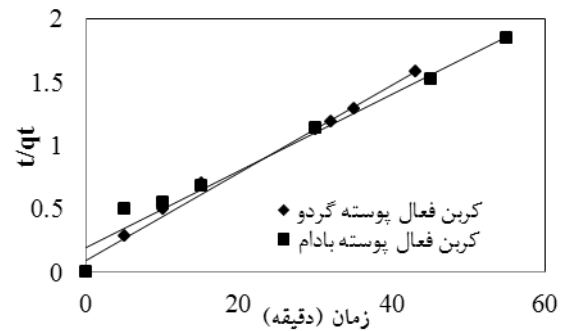
در این بخش نتایج چهار نمونه از پرکاربردترین ایزوترم‌ها که شامل فرنلیدج، لانگمایر، تمکین و دوینین رادوشکویچ در نمودارهای ۸ تا ۱۱ و خلاصه نتایج در جدول ۲ ارائه شده است. مقدار حاصل برای ضریب همبستگی هر کدام از ایزوترم‌های جاذب پوسته‌های گردو و بادام، بیانگر آن است که هر دو جاذب گردو و بادام از ایزوترم‌های فرنلیدج و تمکین تبعیت می‌کند. سیاحزاده و همکاران نیز در بررسی اثر دو جاذب پوسته‌های گردو و بادام در حذف هیدروکربن‌های نفتی به تبعیت دو جاذب از ایزوترم فرنلیدج رسیدند (۲۶).



شکل (۹) سینتیک مرتبه اول واکنش جذب در حضور

پوسته‌های گردو و بادام

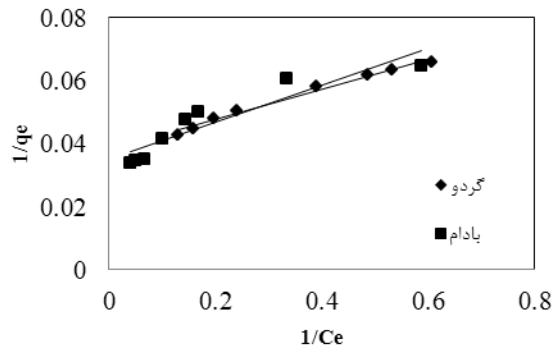
([Dye]=۵۰ mg/L, pH=۹, [AC_{گردو}]=۰/۷۵ gr/L, [AC_{بادام}]=۱ gr/L)



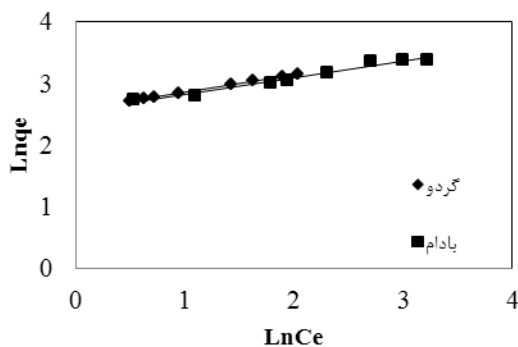
شکل (۱۰) سینتیک مرتبه دوم واکنش جذب در حضور

پوسته‌های گردو و بادام

([Dye]=۵۰ mg/L, pH=۹, [AC_{گردو}]=۰/۷۵ gr/L, [AC_{بادام}]=۱ gr/L)



شکل (۱۱) بررسی ایزوترم لانگمایر



شکل (۱۲) بررسی ایزوترم فرنلیدج

جدول (۱) نتایج حاصل از برازش داده‌ها بر روی مدل‌های سینتیکی جذب

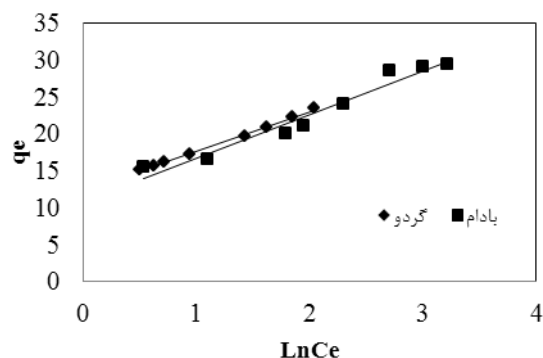
مدل سینتیکی	ضرایب ثابت مدل	کربن فعال پوسته گردو	کربن فعال پوسته بادام
شبه مرتبه اول	K_1 (min^{-1})	۰/۱۰۸۱	۰/۰۸۷۶
	q_e (mg/gr)	۲۲/۸۹۲	۳۰/۳۹۳
	R^2	۰/۹۸۰۷	۰/۹۶۷
شبه مرتبه دوم	K_2 (gr/(mg.min))	۰/۰۱۲	۰/۰۰۴۵
	q_e (mg/gr)	۲۸/۹۰۲	۳۳/۱۱۲
	R^2	۰/۹۸۹۹	۰/۹۷۲۷

بیشینه ظرفیت جذب سطحی تک لایه دو جاذب گردو و بادام با توجه به نتایج به دست آمده از ایزوترم لانگمایر به ترتیب برابر $26/38 \text{ mg/gr}$ و $28/49 \text{ mg/gr}$ مشاهده شد. در مدل فرندلیچ نیز با توجه به بیشتر از یک بودن مقادیر n در هر دو جاذب می‌توان نتیجه گرفت که فرایند جذب یک فرایند فیزیکی مطلوب است (۲۶ و ۲۷). همچنین با توجه به نتایج ایزوترم تمکین گرمای فرایند جذب دو جاذب گردو و بادام به ترتیب $5/34 \text{ J/mol}$ و $5/91 \text{ J/mol}$ به دست آمد که مبنی بر فیزیکی بودن فرایند جذب است (۲۶).

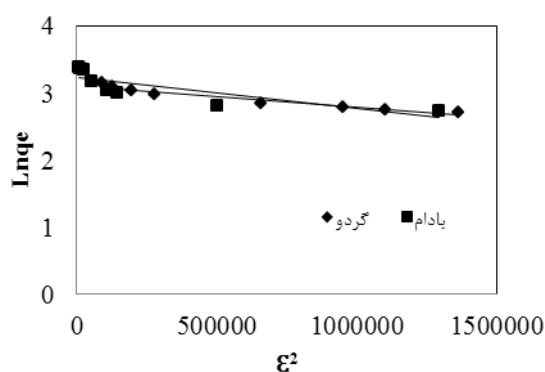
۴- نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج آزمایش‌های انجام شده می‌توان گفت کربن فعال حاصل از پوسته‌های گردو و بادام، جاذب خوبی برای رنگبری رنگزای آبی مستقیم ۷۱ می‌باشد. به گونه‌ای که می‌توان با استفاده از $0/75 \text{ gr/L}$ جاذب گردو و 1 gr/L جاذب بادام در pH معادل ۹ با غلظت اولیه رنگزا 50 mg/L طی مدت زمان به ترتیب ۴۵ و ۶۰ دقیقه به ۵۵ و ۶۰ درصد راندمان حذف دست یافت. در چنین شرایط بهینه‌ای راندمان حذف رنگزای مورد نظر به وسیله‌ی دو جاذب پوسته‌های گردو و بادام تهیه شده در آزمایشگاه و پودری به ترتیب در حدود ۴۹، ۵۶، ۸۵ و ۸۳ درصد به دست آمد.

سینتیک جذب در شرایط بهینه دو جاذب پوسته گردو و بادام دانه‌ای از شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند. در بررسی ۴ مدل ایزوترم لانگمایر، فرندلیچ، تمکین و دوبینین-رادوشکویچ مشخص شد که دو جاذب پوسته‌های گردو و بادام بیشترین تابعیت را از ایزوترم فرندلیچ و تمکین دارند که نشان دهنده ناهمگنی سطح جاذب و غیریکنواختی موقعیت‌های جذب بر روی سطح جاذب است.



شکل (۱۳) بررسی ایزوترم تمکین



شکل (۱۴) بررسی ایزوترم دوبینین-رادوشکویچ

جدول (۲) مقادیر بدست آمده برای پارامترهای چهار ایزوترم

مقدار به ازای کربن فعال	پارامترهای ایزوترم		ایزوترم
	پوست گردو	پوست بادام	
K_L (L/mg)	۰/۷۸۳	۰/۶	لانگمایر
q_0 (mg/gr)	۲۶/۳۸	۲۸/۴۹	
R^2	۰/۹۸۵	۰/۸۵۳	
K_F ((mg/gr)(L/mg) ^{1/n})	۱۳/۱۹۹	۱۲/۷۹۷	فرندلیچ
$1/n$	۰/۲۷۹	۰/۲۶۹	
R^2	۰/۹۹۹	۰/۹۷۲	
A_T (L/gr)	۰/۰۱۹	۶/۱۶۶	تمکین
B (kJ/mol)	۴۶۰/۸۵۱	۴۱۶/۵۶۵	
R^2	۰/۹۹۷۳	۰/۹۵۴۵	
q_0 (mg/gr)	۲۲/۵۹	۲۵/۳۱	دوبینین-رادوشکویچ
K_{ad} (mol ² /kJ ²)	3×10^{-7}	5×10^{-7}	
R^2	۰/۹۳۱۲	۰/۶۴۴۴	

۵- مراجع

[۱۲] کافی ذبیح‌اله، گنجی دوست حسین، آیتی بیتا، (۱۳۹۰)، "رنگبری پساب واحدهای رنگرزی نساجی با استفاده از خاک رس و خاک اره"، مجله علمی پژوهشی عمران مدرس، دوره یازدهم، شماره ۳.

- [13] Wang, L., (2012), "Application of activated carbon derived from 'waste' bamboo culms for the adsorption of azo disperse dye: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies", *Journal of Environmental Management*, 102: 79-87.
- [14] Bibek, D., (2010), "Competitive adsorption of dyes (congo red, methylene blue, malachite green) on activated carbon", National Institute of Technology, Rourkela, India.
- [15] Bulut, Y., Gozubenli, N., Aydın, H., (2007), "Equilibrium and kinetics studies for adsorption of direct blue 71 from aqueous solution by wheat shells", *Journal of Hazardous Materials*, 144: 300-306.
- [16] Saien, J., Soleymani, A., (2007), "Degradation and mineralization of Direct Blue 71 in a circulating upflow reactor by UV/TiO₂ process and employing a new method in kinetic study", *Journal of Hazardous Materials*, 144: 506-512.
- [17] Behera, S.K., Kim, J.H., Guo, X., Park, H.S., (2008), "Adsorption equilibrium and kinetics of polyvinyl alcohol from aqueous solution on powdered activated carbon", *Journal of Hazardous Materials*, 153: 1207-1214.
- [18] Kant, R., Rattan, V., (2009), "Adsorption of dye green B from a textile industry effluent using two different samples of activated carbon by static batch method and continuous process", *Indian Journal of Chemistry Technology*, 16: 240-244.
- [19] Brando, P., Souza, T., Ferreira, A., Hori, C., Romanielo, L., (2010), "Removal of petroleum hydrocarbons from aqueous solution using sugarcane bagasse as adsorbent", *Journal of Hazardous Materials*, 175: 1106-1112.
- [20] Ahmed, M., Theydan, S., (2013), "Equilibrium isotherms studies for light hydrocarbons adsorption on 4A molecular sieve zeolite", *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 112: 114-119.
- [21] ASTM D3838-05, (2011), Standard test method for pH of activated carbon, book of standards, Volume: 15.01.
- [1] Schoeberl, P., Brik, M., Braun, R., Fuchs, W., (2004), "Treatment and recycling of textile wastewater case study and development of a recycling concept", *Desalination*, 171: 173-183.
- [2] Buitron, G., Quezada, M., Moreno, G., (2004), "Aerobic degradation of the azo dye acid red 151 in a sequencing batch biofilter", *Bioresource Technology*, 92: 143-149.
- [3] Nadu, Tamil., (2007), "Modern effluent treatment methods for processors", *The Indian Journal Textile, India*.
- [4] Sathishkumar, P., Pugazhentiran, N., Mangalaraja, R., Asiri, A., Anandan, S., (2013), "ZnO supported CoFe₂O₄ nanophotocatalysts for the mineralization of Direct Blue 71 in aqueous environments", *Journal of Hazardous Materials*, 252: 171-179.
- [5] Benguella, B., Yacouta-Nour, A., (2009), "Adsorption of bezanylred and nylominegreen from aqueous solutions by natural and acid-activated bentonite", *Desalination*, 235: 276-292.
- [6] Klavarioti, M., Mantzavinos, D., Kassinos, D., (2009), "Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes", *Environment International*, 35: 402-417.
- [7] Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P., (2001), "Remediation of dyes in textile e.uent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative", *Bioresource Technology*, 77: 247-255.
- [8] Kabara K., Chaudhary R., Sawhney. R.L., (2004), "Tretment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous-phase photocatalysis: A review", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43: 7683-7696.
- [9] Bao, Y., Zhang, G., (2012), "Study of Adsorption Characteristics of Methylene Blue onto Activated Carbon Made by Salix Psammophila", *Energy Procedia*, 16: 1141-1147.
- [10] 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*, 169: 209-217.
- [11] Luna, M., Flores, E., Genuino, D., Futralan, C., Wan, M., (2013), "Adsorption of Eriochrome Black T (EBT) dye using activated carbon prepared from waste rice hulls—Optimization, isotherm and kinetic studies", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44: 646-653.

- [25] Faria, P., Orfao, J., Pereira, M., (2007), "Ozonation of aniline promoted by activated carbon", *Chemosphere*, 67: 809-815.
- [26] سیاح زاده امیر حسین، گنجی دوست حسین، آیتی بیتا، "بهینه‌سازی تولید کربن فعال از پوست بادام در جذب آلاینده‌های محلول نفتی"، *مجله علمی پژوهشی آب و فاضلاب اصفهان*، در دست چاپ.
- [27] بابایی زارچ حمیدرضا، گنجی دوست حسین، آیتی بیتا، (۱۳۹۲)، "مقایسه قابلیت جذب‌های طبیعی خاک اره و خاکستر در حذف سرب"، *مجله علمی پژوهشی عمران مدرس*، دوره سیزدهم، ویژه‌نامه بهار.
- [22] شفیع الهام نیستانک، نادر مختارانی، (۱۳۹۱)، "بررسی پالایش خاک‌های آلوده به MTBE با فرایند خاک‌شویی"، سومین همایش ملی مدیریت پساب و پسماند در صنایع نفت و انرژی، مرکز همایش‌های صدا و سیما، تهران.
- [23] Sanchez, M., Utrilla, R., (2003), "Effect of the ozone-carbon reaction on the catalytic activity of activated carbon during the degradation of 1,3,6-naphthalenetrisulphonic acid with ozone", *Carbon*, 41: 303-307.
- [24] Li, Y., Dua, Q., Liua, T., Peng, X., Wang, Junjie., Suna, J., Wanga, Y., Wua, S., Wanga, Z., Xia, Y., Xia, L., (2013), "Comparative study of methylene blue dye adsorption onto activated carbon, graphene oxide, and carbon nanotubes", *chemical engineering research and design*, 91: 361-368.

Use of Walnut and Peanut Shells Activated Carbon in Direct Blue71 Removal: Kinetic and Isotherm

S.N. Larimi¹, B. Ayati^{2*}

1- M.Sc. Student, Environmental Engineering Division, Civil & Environmental Eng. Faculty, Tarbiat Modares Univ.

2- Assoc. Prof. of Civil & Environmental Engineering Faculty, Tarbiat Modares University

ayati_bi@modares.ac.ir

Abstract:

Most of dyes used in production processes caused serious environmental pollution when discharged to the water resources. Azo dyes are the most used synthetic compounds in the industries such as textile, food, leather and cosmetic. Due to their toxicity and hard degradation, these kinds of compounds are classified as environmental hazardous materials that have to be treated before discharging to the environment.

Direct blue 71 (DB 71) is one of azo dyes that is resistant to aerobic degradation and under anaerobic condition is reduced to potential carcinogenic aromatics.

Different kinds of physical, chemical and biological methods such as adsorption, ultrafiltration, reverse osmosis, coagulation and electro coagulation are widely used for efficient dye removal but they just transport contaminants from water to sludge and generate secondary wastes which need more treatment. Adsorption with many advantages is a proper method that is applied to treat dye compounds. In recent years, use of low cost materials as adsorbent for dye removal has been highlighted.

Since natural absorbents are inexpensive and may be achieved without any cost and they are usually in abundance in nature, absorption of solute ions by these materials are a proper method to eliminate color from polluted waters and industrial wastewaters.

In this study, removal of azo dye Direct Blue 71 was evaluated with two new natural adsorbents of walnut and peanuts shells. These adsorbents are produced from agricultural wastes. The effect of pH, contact time and adsorbent dosage on the removal efficiency has been studied. According to the results, maximum removal of dyes by the two natural adsorbents (0.75 gr/L walnut shell in 50 mg/L initial dye concentration with pH of 9 in 45 minutes and 1 gr/L peanut shell in 50 mg/L initial dye concentration with pH of 9 in 60 minutes) was 55 and 60 percent, respectively.

Comparison of prepared adsorbent in the laboratory and commercial ones in optimum condition have similar dye removal efficiency that means suitable and cheap adsorbent could be prepared in the laboratory. Removal efficiency of DB71 was also obtained 85 and 83 by the two walnut and peanut shells adsorbent powder, respectively.

The results have also shown that amongst four isotherms of Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-radushkevich, Freundlich isotherm has the highest correlation coefficient which implying heterogeneous surface of adsorbent for both sorbents. It has also shown that the

maximum surface adsorbent capacity for the monolayer of activated carbon of the walnut and peanut shells were 26 and 28 mg/gr, respectively. From the n values 3.58 and 3.72 of the Freundlich isotherm for both adsorbent of walnut and peanut shells, it could be concluded that physical adsorption process has been happened. The data could also indicate that pseudo-second-order was the best adsorption kinetics model for the two adsorbents.

Keywords: pH, dye concentration, adsorbent dosage, activation