

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^{۴*}

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

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

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

۴. دانشجوی دکتری مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران

* khalilifariba@yahoo.com

تاریخ پذیرش: [۱۳۹۳/۳/۱]

تاریخ دریافت: [۱۳۹۲/۹/۹]

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 به منظور تعیین خصوصیات بافت کربن فعال تولید شده، از جذب گاز N_2 در دمای $۷۷^\circ K$ 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 $۶۶۰۱ m^2/g$ و $۰/۰۶۳ ml/g$ به دست آمد. بر اساس مقادیر R^2 ، آنالیز خطا (SSE) و X^2 و همچنین نمودارهای تعیین برآزش، 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 تولید شده 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

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

یکی از مهم‌ترین آلاینده‌های صنعتی رنگ‌ها است [۱]. تخمین زده می‌شود میزان تولید سالانه این ماده بالای ۷×10^5 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

راکتور به مدت ۲ ساعت در این دما باقی مانده و پس از خنک شدن با آب مقطر شستشو شد تا pH پساب شست و شو به ۷/۵ برسد. سپس کربن فعال به دست آمده برای ۲۴ ساعت درون آون در دمای 120°C قرار داده شد تا کاملاً خشک شود؛ کربن فعال خشک شده از الک مش ۱۰۰ گذرانده شده و تا زمان مصرف درون دسیکاتور نگهداری شد.

۲-۲- روش انجام آزمایش

خصوصیات بافت کربن فعال تولید شده با استفاده از دستگاه آنالیز سطح (Quantachrome, NOVA 2000) به روش جذب- و اجذب گاز N_2 در 77K تعیین شد [۱۱ و ۱۲]. 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.

$$(1) \quad \text{میزان باردهی تولید کربن فعال} \% = \frac{\text{وزن کربن فعال تولید شده}}{\text{وزن روزنامه به کار برده شده}} \times 100$$

غلظت متیلن بلو در طول موج 620nm با استفاده از اسپکتروفوتومتر HACH مدل DR-5000 تعیین شد. مقدار pH به وسیله pH متر Metrohm مدل ۸۲۷ اندازه گیری 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 غلظت های اولیه ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ میلی گرم در لیتر درون یک بشر حاوی ۰/۰۵g کربن فعال توسط هم زن با سرعت ۱۰۰rpm تماس داده شد. در زمان های ۰، ۵، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۸۰، ۱۲۰، ۱۶۰، ۲۰۰ و ۲۵۰ دقیقه ۴CC از محلول متیلن بلوی در تماس با کربن فعال برداشت شده و درون لوله های سانتریفیوژ با دور ۳۰۰۰rpm قرار

ماده تولید کربن فعال به شمار می روند و با توجه به گران بودن این مواد، قیمت کربن فعال تجاری بالا است [۳، ۴]. از این رو در سال های اخیر تلاش های بسیاری شده است که از پیش ماده های ارزان تری برای تولید کربن فعال استفاده شود. در این راستا، Haimour و همکاران (۲۰۰۶) با استفاده از هسته میوه خرما [۵]، Hasar (۲۰۰۳) با استفاده از پوست بادام [۶]، رحمان و همکاران (۲۰۰۰) با استفاده از سبوس برنج [۷]، امری و همکاران (۲۰۰۹) با استفاده از لاستیک های مستعمل [۸] کربن فعال تولید کردند.

با توجه به اینکه حدود $6/43$ درصد از ترکیب زباله های شهری ایران را کاغذ و مقوا تشکیل می دهد [۹]، بازیافت این ماده ارزشمند نه تنها باعث کاهش قابل توجهی در مقدار زباله می شود بلکه باعث حفاظت از منابع چوبی، صرفه جوئی در مصرف انرژی، حفاظت از محیط زیست و در نهایت سود اقتصادی فراوانی خواهد شد [۱۰]. این مطالعه باهدف ارزیابی کارایی کربن فعال تولید شده از کاغذ باطله و امکان سنجی استفاده از آن به منظور حذف رنگ متیلن بلو از محیط آبی انجام شده است.

۲- مواد و روش ها

۲-۱- تولید کربن فعال

برای تولید کربن فعال در مرحله اول ابتدا 10gr روزنامه باطله به قطعات 5mm خرد شده و درون محلول KOH در دمای 80°C به مدت ۲ ساعت به هم زده شد. نسبت وزنی (W/W) کاغذ روزنامه، نمک KOH و آب مقطر ۴:۳:۱ انتخاب گردید. دوغاب به دست آمده به مدت ۴۸ ساعت درون آون در دمای 120°C قرار داده شد تا کاملاً خشک شود. روزنامه های خشک شده، با هاون خرد شده و درون یک ظرف درب دار دارای منافذ برای نفوذ هوا قرار گرفت. این ظرف به طور کامل از ماده مورد نظر پر شده و درون کوره با دمای نهایی 500°C و سرعت گرم شدن $17^{\circ}\text{C}/\text{min}$ قرار داده شد. پس از رسیدن به دمای 500°C ،

معادلات شبه درجه اول و شبه درجه دوم و KP و (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 جذب شده در واحد وزن جاذب، C_e (mg/L) غلظت رنگ متیلن بلو باقی مانده در محلول در زمان تعادل و K_L (L/mg) ثابت معادله لانگمیر، در مدل فروندلیچ، n و K_F (mg/g(L/mg)n) ثوابت معادله فروندلیچ و β ، αr و K_r ثوابت مدل ردلیچ پترسون هستند که از روش سعی و خطا تعیین می‌شوند. در مدل تمکین، R (1/mol.K) $1/314$ ثابت عمومی گازها، T (K) دمای مطلق، A و $(RT/bt) \ln at$ و B (RT/bt) نیز ثوابت ایزوترم تمکین می‌باشند [۳، ۴، ۱۴، ۱۵].

جدول ۲- معادلات ایزوترمی و روابط خطی مربوطه [۳، ۴، ۱۵، ۱۶]

نام مدل	فرم غیرخطی	فرم خطی
لانگمیر	$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{b q_{max}}\right) + \frac{1}{q_{max}} C_e$
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 ۴ بیان می‌شود استفاده شده است.

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_0} \quad (4)$$

گرفت. ۲cc از محلول سانتریفیوژ شده برداشته و میزان جذب در طول موج ۶۲۰nm خوانده شد. برای بررسی تاثیر pH روی میزان جذب، مطالعه تعادلی در pH های ۳، ۴، ۵/۵، ۷، ۸ و ۹ انجام شد. پس از به تعادل رسیدن سیستم، میزان متیلن بلوی جذب شده در واحد وزن جاذب از طریق رابطه ۲ محاسبه شد [۱۳].

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

که q_e (mg/g) مقدار رنگ جذب شده 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.

۲-۴- مطالعات کینتیکی در حالت ناپیوسته

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

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{W} \quad (3)$$

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، q_e (mg/g) و q_t (mg/g) به ترتیب مقدار رنگ جذب شده در حالت تعادل و مقدار رنگ جذب شده در زمان t ; K_1 (1/min) و K_2 (g/mg.min) به ترتیب ثوابت

که $q_{e,exp}$ مقادیر q_e های اندازه‌گیری شده به صورت عملی، $q_{e,cal}$ مقادیر q_e های پیش‌بینی شده 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 $66.01 \text{ m}^2/\text{g}$ و 0.63 ml/g به دست آمد. همچنین با استفاده از ایزوترم t-plot حجم ریز حفرات (V_{mic}) 0.15 ml/g محاسبه شد و با تفریق V_{TOTAL} از V_{mic} حجم حفرات با اندازه متوسط 0.48 ml/g به دست آمد. بنابراین حدود ۷۶ 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 20 nm و کوچک‌تر مناسب خواهد بود [۲۳].

۳-۲- تاثیر تغییر pH بر روی راندمان حذف

مطابق با شکل ۱، 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 [۲۴]، 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].

که R_L فاکتور تفکیک بدون بعد و b ثابتی است که از مدل لانگمیر به دست می‌آید. اگر مقدار $R_L > 1$ باشد، جاذب مورد استفاده به منظور جذب ماده محلول مورد نظر مناسب نیست، اگر $R_L = 0$ باشد، جذب روی جاذب معکوس است، اگر $R_L = 1$ باشد، نوع ایزوترم خطی و اگر $0 < R_L < 1$ باشد، جاذب مورد استفاده مطلوب است [۱۳، ۱۶].

۲-۶- 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، ۶ و ۷ برای استخراج ثوابت ترمودینامیکی مورد استفاده قرار گرفت.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln Kc \quad (5)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (6)$$

$$\ln Kc = -\Delta H^\circ/RT + \Delta S^\circ/R \quad (7)$$

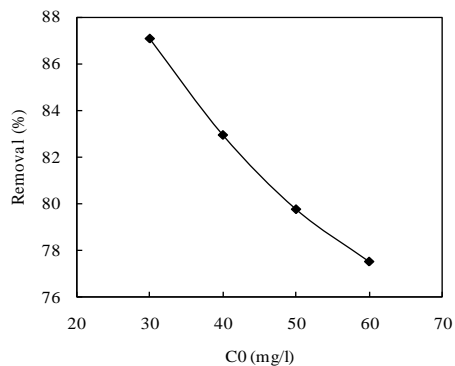
ΔG° (kJ/mol) تغییر انرژی آزاد گیبس، R (J/mol.K) ثابت جهانی گازها، Kc ثابت تعادلی ترمودینامیکی و T (K) دمای مطلق می‌باشد. مقادیر Kc از رابطه $\ln q_e/C_e$ در برابر q_e به دست می‌آید [۱۹، ۲۰].

۲-۷- آنالیز خطا

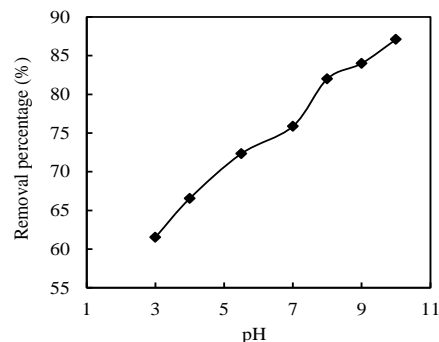
به منظور تعیین بهترین مدل های ایزوترمی و کینتیکی و مطابقت نتایج این مدل‌ها با نتایج به دست آمده از مطالعات آزمایشگاهی، علاوه بر به‌کارگیری R^2 از روش جمع مربعات خطا (SSE%) (رابطه ۸) و همچنین X^2 (رابطه ۹) استفاده شده است [۲۱، ۲۲].

$$X^2 = \sum \frac{(q_{e,exp} - q_{e,cal})^2}{q_{e,cal}} \quad (8)$$

$$SSE\% = \sqrt{\frac{\sum (q_{e,exp} - q_{e,cal})^2}{N}} \quad (9)$$



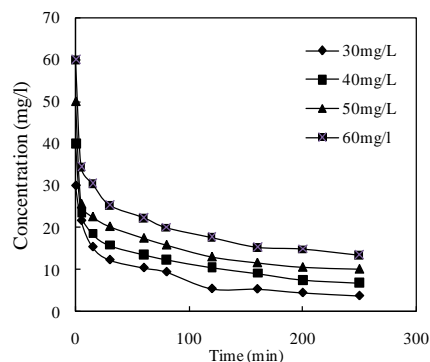
شکل ۳- تاثیر غلظت اولیه رنگ متیلن بلو بر روی درصد حذف آن



شکل ۱- 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].



شکل ۲- 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 $87/1$ به $77/5$ 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].

۳-۴- ایزوترم جذب رنگ به وسیله کربن فعال تولیدشده

مطابق جدول ۳، میزان q_{max} به دست آمده از مدل لانگمیر $68/03 \text{ mg/g}$ 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 ۱۴۴۰ دقیقه، به ترتیب $8/82$ ، $3/53$ و $4/11$ میلی‌گرم بر گرم گزارش کردند [۱۷]. همچنین karagoz و همکاران از کیک گل آفتاب‌گردان کربن فعال تولید نمودند و در زمان تماس ۱۴۴۰ دقیقه، میزان جذب رنگ متیلن بلو به وسیله آن را $15/798 \text{ mg/g}$ 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 ۴۰ دقیقه $114/94 \text{ mg/g}$ گزارش کردند [۱۸]. به علاوه مقادیر R_L به دست آمده برای تمامی غلظت‌ها بین ۰ و ۱ قرار گرفت (برای غلظت‌های اولیه ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب $0/18$ ، $0/14$ ، $0/11$ و $0/1$) که این امر نشان می‌دهد جذب مورد استفاده برای حذف رنگ متیلن بلو مناسب است.

همان گونه که در جدول ۳ مشاهده می‌شود، جذب رنگ متیلن بلو بر روی جاذب تولیدشده از روزنامه باطله با R^2 برابر با $0/997$ تا حد بسیار بالایی از مدل فروندلیچ پیروی

می‌نماید که این امر نشان می‌دهد سطح جاذب هتروژن بوده و جذب رنگ متیلن بلو روی آن به صورت چند لایه است [۲، ۴، ۱۳، ۲۴].

جدول ۳- ضرایب به دست آمده از مدل های ایزوترمی

نام مدل	پارامتر	مقادیر	نام مدل	پارامتر	مقادیر
ایزوترمی	q_{max}	۶۷/۰۳	رنگ متیلن بلو	A	۳/۵۹۱
	b	۰/۱۴۹		B	۱۶/۰۳
	R^2	۰/۹۸۴		R^2	۰/۹۸۲
	SSE%	۱/۱۱۶		SSE%	۱/۰۲۶
	x^2	۰/۱۴۳		x^2	۰/۱۱۷
فروندلیچ	1/n	۰/۴۵۸	رنگ متیلن بلو	β	۰/۶۱۷
	n	۲/۱۸۲		a_f	۱/۰۷۸
	K_f	۱۳/۹۳		K_f	۲۲
	R^2	۰/۹۹۷۴		R^2	۰/۹۹۵۲
	SSE%	۰/۴۱۴		SSE%	۰/۹۰۸
	x^2	۰/۰۱۷		x^2	۰/۱۲۷

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 ۴ 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 ۴) 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 ۴، مقدار R^2 (۰/۹۹۶) 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 [۴، ۲۱، ۲]. نمودار qt در برابر $t^{1/5}$ نیز برای استخراج ثوابت مربوط به مدل انتشار داخل ذره ای استفاده شد. مقدار R^2 محاسبه شده 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.

۳-۶- مطالعه ترمودینامیکی

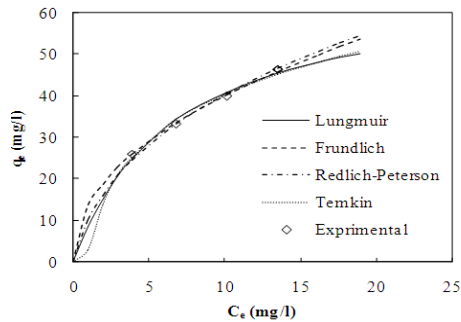
نتایج حاصل از مطالعات ترمودینامیکی در جدول ۵ ارائه شده است، مقدار منفی ΔG و مقدار مثبت ΔH برای تمامی دماها نشان می‌دهد که جذب رنگ متیلن بلو بر روی کربن فعال فرآیندی گرماگیر و خود به خودی است [۲۷]. همچنین مقدار ΔG می‌تواند نوع جذب سطحی را نشان دهد، این مقدار برای جذب فیزیکی بین ۰ تا ۲۰ kJ/mol - تغییر

مقدار R^2 به دست آمده برای مدل ردلیچ- پترسون به خوبی نشان می‌دهد که این مدل احتمالاً 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 احتمالاً تا حدودی دارای سازوکار شیمیایی است.

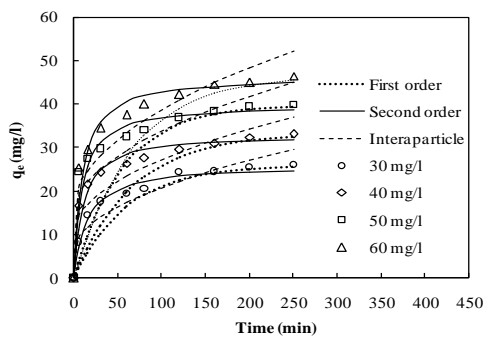
جدول ۴- ضرایب مدل‌های شبه درجه اول، شبه درجه دوم و انتشار خارج ذره‌ای

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	۰/۰۱۶	۱۸/۰۸	۰/۹۵۹	۰/۰۰۳	۲۶/۳۲	۰/۹۹۱	۱/۲	۹/۱۸۲	۰/۹۰۳
۴۰	۰/۰۱۶	۱۹/۱۶	۰/۹۳۶	۰/۰۰۴	۳۲/۵۴	۰/۹۹۵	۱/۱۳۱	۱۶/۶۲	۰/۹۴۶
۵۰	۰/۰۱۸	۲۲/۲۷	۰/۹۵	۰/۰۰۴	۳۹/۸۳	۰/۹۹۵	۱/۱۶۹	۲۳/۰۲	۰/۹۷۳
۶۰	۰/۰۱۵	۲۴/۹۲	۰/۹۴۲	۰/۰۰۳	۴۵/۹	۰/۹۹۶	۱/۵۱۷	۲۴/۶	۰/۹۴۹

X2 به دست آمده برای مدل‌های مورد استفاده (جدول ۳ و ۴)، و همچنین با توجه به شکل ۴ و ۵ می‌توان نتیجه گرفت که مدل ایزوترمی فروندلیچ در میان مدل‌های ایزوترمی و مدل شبه درجه دوم در میان مدل‌های سینتیکی دارای بهترین برازش است.



شکل ۴- برازش مدل‌های لانگمیر، فروندلیچ، ردلیچ-پیتسون



شکل ۵- برازش مدل‌های شبه درجه اول، شبه درجه دوم و انتشار داخل ذره‌ای

می‌کند درحالی‌که برای فرایند جذب شیمیایی این مقدار بین ۸۰- تا ۴۰۰- تغییر خواهد نمود [۱۴].

جدول ۵- پارامترهای ترمودینامیک جذب متیلن بلو به وسیله کربن فعال

T(K)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	R^2
۲۹۱	-۱۹/۶۷۴	۱۴/۳۴۹	۱۱۶/۹۲۸	۰/۹۹۴
۲۹۸	-۲۰/۵۱۲			
۳۰۳	-۲۱/۰۴۱			
۳۰۸	-۲۱/۶۸۴			

در مطالعه حاضر مقادیر ΔG بین -۱۹/۶۷ تا -۲۱/۶۸- 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 ۴ برازش مدل‌های ایزوترمی لانگمیر، فروندلیچ، ردلیچ-پیتسون و تمکین و در شکل ۵ برازش مدل‌های 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

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 metal adsorption in acid solutions on lignin using a comparison of different adsorption isotherms, *Latin American Applied Research*, (37):157-162.

۴- نتیجه گیری

در میان جاذب‌های مختلف، کربن فعال یکی از پرمصرف‌ترین جاذب‌ها در صنایع مختلف است که به دلیل گران‌قیمت بودن پیش‌ماده 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 پیش‌ماده 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.

۵- 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.

۶- 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, *Bioresour 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

- 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., Ganjidoost, 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.
- [16] Kalyani, G., Babu Rao, G., Vijaya, Saradhi B., 2009, Equilibrium and kinetic studies on biosorption of zinc onto gallus domesticus shell powder, *ARNP 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

