

## بررسی کارایی کربن فعال تولیدی از چوب گون در حذف متیلن بلو از محلول آبی

رضا درویشی چشمه سلطانی<sup>۱</sup>، زهرا نوری مطلق<sup>۲\*</sup>، سیمین شهریار<sup>۳</sup>، حشمت الله نورمرادی<sup>۴</sup>، زینب رحمتی<sup>۵</sup>، شکوفه نظری<sup>۶</sup>

۱) گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اراک، اراک، ایران

۲) مرکز تحقیقات فناوری های زیست محیطی، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران

۳) گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایلام، ایلام، ایران

۴) گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی لرستان، نهم آباد، ایران

تاریخ دریافت: ۹۳/۱/۱۹

تاریخ پذیرش: ۹۴/۹/۴

### چکیده

**مقدمه:** صنایع تولید رنگ مانند صنایع نساجی مصرف آب زیادی دارند و حجم زیادی از پساب های حاوی مواد رنگی خطرناک و سمی تولید می کنند. این مطالعه به منظور بررسی امکان استفاده از کربن فعال تهیه شده از چوب گون در حذف رنگ متیلن بلو از فاضلاب سنتتیک انجام شد.

**مواد و روش ها:** این مطالعه در مقیاس آزمایشگاهی و در آزمایشگاه شیمی دانشگاه علوم پزشکی ایلام (تابستان ۱۳۹۲) به صورت ناپیوسته با استفاده از راکتورهایی با حجم ۱۰۰ میلی لیتر انجام گرفت. تهیه کربن فعال به روش شیمیایی-حرارتی صورت گرفت. اثر pH، زمان تماس، غلظت رنگ و دز جاذب در جذب رنگ متیلن بلو به عنوان مدل رنگ های آلی مطالعه شد و سینتیک و ایزوترم فرآیندهای جذب مورد بررسی قرار گرفت. غلظت رنگ در نمونه های مختلف با استفاده از اسپکتروفتومتر در طول موج ۶۶۵ نانومتر اندازه گیری شد.

**یافته های پژوهش:** نتایج آزمایشات نشان داد که تهیه کربن فعال از چوب گون از پتانسیل بالایی جهت حذف ملکول های رنگ زا برخوردار است. مقادیر ظرفیت جذب رنگ در pH های ۳، ۷ و ۱۱ برای غلظت اولیه رنگ ۵۰ میلی گرم در لیتر و جرم جاذب ۰/۱ گرم در ۰/۱ لیتر در زمان ۳۰ دقیقه به ترتیب ۳۸/۶۶، ۴۰ و ۴۸/۵ میلی گرم در گرم بوده و میزان جذب رنگ در غلظت های ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی گرم در لیتر در pH ۷، جرم جاذب ۰/۱ گرم در ۰/۱ لیتر و زمان ۳۰ دقیقه به ترتیب ۶۹/۶۶ و ۷۸/۰۴ میلی گرم در گرم جاذب بوده است. داده های جذب از مدل ایزوترم جذب لانگمویر ( $R^2=0.99$ ) تبعیت می کنند.

**بحث و نتیجه گیری:** بر اساس نتایج به دست آمده، کربن فعال تهیه شده از چوب گون می تواند به عنوان جاذبی کارآمد برای حذف رنگ از فاز آبی مورد توجه قرار گیرد.

**واژه های کلیدی:** جذب، کربن فعال، متیلن بلو، ایزوترم

\*نویسنده مسئول: مرکز تحقیقات فناوری های زیست محیطی، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران

Email: noorimotlagh.zahra@gmail.com

## مقدمه

در صنایعی مانند رنگ رزی، نساجی، کاغذسازی، چاپ، چرم، دباغی، مواد آرایشی-بهداشتی و پلاستیک از مواد رنگ زا برای رنگ آمیزی محصولات تولیدی استفاده می گردد. استفاده از مواد رنگی در طی پروسه منجر به تولید فاضلاب های حاوی این مواد می شود(۱). حدود هفت صد هزار تن و تقریباً ده هزار نوع رنگ و پیگمانت در سال در دنیا تولید می شود که شامل دسته بندی های مختلف مواد رنگی از لحاظ ساختار شیمیایی و کاربردی است، که چیزی حدود ۱۵-۱ درصد از آن در طول فرآیند رنگ رزی وارد پساب حمام رنگ رزی می گردد(۲). تخلیه فاضلاب های رنگی حاصل از صنایع نساجی به آب های پذیرنده، منجر به کاهش نفوذ نور خورشید و نامطلوب شدن وضعیت دید، بروز پدیده اوتروفیکاسیون و تداخل در اکولوژی آب های پذیرنده می شود و با کاهش شدت فتوسنتز گیاهان آبی و جلبک ها در محیط های آبی، باعث آسیب رساندن به محیط زیست می شود و از دیدگاه بهداشتی رنگ ها دارای پتانسیل سرطان زایی و جهش زایی بوده و می توانند باعث آلرژی و مشکلات پوستی نیز شوند. به دلیل مضرات ناشی از مواد رنگزا در محیط های آبی، تصفیه موثر و کارآمد پساب های رنگی ضروری می باشد(۳،۱). روش های تصفیه مختلفی از قبیل روش های فیزیکی(جذب)، روش های بیولوژیکی، روش های اکسیداسیون شیمیایی(نظیر ازن زنی)، روش های اکسیداسیون پیشرفته(نظیر تجزیه فتوکاتالستی)، الکتروکواگولاسیون و غیره به منظور حذف رنگ از پساب های صنایع وجود دارد(۲). یکی از این رنگ های پر کاربرد و مهم در صنایع رنگ رزی و نساجی، متیلن بلو می باشد. متیلن بلو با ساختار پیچیده آروماتیک در برابر مواد شیمیایی، گرما، نور و حتی تجزیه بیولوژیکی مقاوم می باشد(۱). یکی از معمول ترین روش های حذف رنگ، استفاده از فرآیندهای جذب سطحی می باشد که در آن از جاذب های گوناگونی مانند پودر/گرانول کربن فعال، زغال، پیت(مواد آلی پوسیده شده یا کود گیاهی)، تراشه های چوب، سیلیکاژل، الیاف خرما، خاک اره، بنتونیت، بیومس، پوسته برنج، کیتوزان و غیره استفاده می شود.

کربن فعال جاذبی مناسب با پتانسیل بالا جهت جذب رنگ می باشد اما به دلیل هزینه زیاد بهره برداری از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه نمی باشد(۲).

کربن فعال به عنوان معمول ترین به علت خصوصیات مثبت یکی از پر مصرف ترین جاذب در جذب مواد ارگانیک به ویژه رنگ ها از فاضلاب ها و پساب ها به شمار می آید. فناوری جذب با کربن فعال به عنوان یکی از فناوری های کنترلی موجود پذیرفته شده است. کربن فعال(با توجه به ساختار) می تواند به عنوان یک جاذب خوب در حذف عوامل مزاحم در آب و فاضلاب از جمله رنگ شناخته شود(داشتن نیروی جاذبه به سمت ملکول های آلی)(۳،۴).

کربن فعال به عنوان معمول ترین و کارآمدترین ماده جاذب شناخته شده، به دلیل هزینه بالای تولید و احیای فرم تجاری آن، در کشورهای در حال توسعه نمی تواند به عنوان گزینه مناسب و مطلوب مطرح باشد. از این رو تولید آن از مواد اولیه ارزان قیمت و در دسترس، در این کشورها می تواند توجیه اقتصادی داشته باشد. تولید کربن فعال از مواد آلی مختلف در بسیاری از مطالعات مورد بررسی قرار گرفته است. از این قبیل مطالعات می توان به تولید کربن فعال از بادام زمینی، مواد زائد صنعتی، مغز میوه نارگیل و زواید نی هندی(بامبو) اشاره کرد. در تمامی این مطالعات کربن فعال توانسته است به نحوه مطلوبی و با توانایی جذب چشمگیری در حذف آلاینده های مورد مطالعه استفاده شود(۵،۶). در مطالعه ای که توسط جایلاکشیمی و همکاران(۲۰۱۳) بر روی حذف رنگ اسید اورنژ-۷ با استفاده از کربن فعال ساخته شده از بنتونیت انجام گرفت، به این نتیجه رسیدند که بیشترین میزان حذف رنگ(۹۸-۸۸ درصد) در pH برابر ۲-۴ رخ داد و حداکثر ظرفیت جذب جاذب برای این نوع رنگ برابر ۲۳۸ میلی گرم بر گرم بوده است(۷). اوزر و همکاران در سال ۲۰۱۳ جذب رنگ متیلن بلو را بر روی کربن فعال تهیه شده از پوست فندق انجام دادند. نتایج آن ها نشان داد که حداکثر جذب با افزایش pH و دما اتفاق افتاد. داده های جذب از مدل ایزوترم جذب لانگمویر تبعیت کرده و ماکزیمم ظرفیت جذب تک لایه ای با استفاده از این جاذب برابر با ۲۰۴ گرم بر کیلوگرم به

دست آمد. داده های مطالعات سینتیک نشان دادند که ضریب تعیین ( $R^2$ ) برای واکنش درجه دو کاذب بیشتر از سایر واکنش ها است (۸). حجازی فر و همکاران در سال ۲۰۱۲ با بررسی کربن فعال تولید شده از پوست درخت انگور به عنوان جاذب جهت حذف رنگ های متیلن بلو و متیلن اورانژ و مقایسه با کربن فعال تجاری گزارش کردند که جذب رنگ متیلن بلو در pH بازی بالاترین راندمان حذف را داشته و کارایی کربن فعال تهیه شده از پوست درخت انگور خیلی بیشتر از کربن فعال تجاری بوده است (۹). سمرقندی و همکاران در سال ۲۰۰۹ با بررسی کربن فعال تولید شده از مخروط کاج به عنوان جاذب جهت حذف رنگ های اسید بلک ۱ و اسید بلو ۱۱۳ گزارش کردند که مقدار حداکثر ظرفیت جذب تک لایه ای رنگ های اسید بلک ۱ و اسید بلو ۱۱۳ بر اساس مدل لانگمویر به ترتیب برابر با ۴۵۸ و ۲۸۶ میلی گرم بر گرم است. هم چنین جذب هر دو رنگ در حالت جریان پیوسته با استفاده از ستون بستر ثابت از کربن فعال مطالعه شده است. به دلیل ساختار بزرگ ملکول رنگ، فرصت لازم به منظور انتشار ملکول های رنگ به ریز منافذ ماده جاذب به آسانی فراهم نمی شود و از این رو ملکول های رنگ به جایگاه های جذب جدید در ارتفاع بالاتر از ستون پمپ می شوند. پایین بودن مقدار مشخصه ظرفیت کسری ناحیه انتقال جرم باعث افزایش طول ناحیه انتقال جرم در مورد هر دو رنگ شد. بنا بر این افزایش دادن ظرفیت کسری ناحیه انتقال جرم در جذب رنگ با استفاده از کربن فعال از اهمیت ویژه ای برخوردار است (۱۰). در مطالعه ای که محوی و هیبتی در سال ۲۰۱۰ بر روی حذف رنگ های آزو با استفاده از کربن فعال تهیه شده از چوب درخت گردو انجام گرفت، گزارش کردند که کارایی حذف با افزایش زمان تماس افزایش و با افزایش غلظت اولیه رنگ و pH کاهش می یابد و ضریب همبستگی معادله ایزوترمی فروندولیچ در حد بالایی قرار دارد (۱۱). در مطالعه ای که توسط شکوهی و همکاران بر روی حذف رنگ اسید رد ۱۸ با استفاده از کربن فعال ساخته شده از درخت کاج انجام گردیده است، نشان داده شده است که با افزایش غلظت اولیه رنگ، کارایی حذف کاهش می یابد، که

دلیل این امر نیز تعداد جایگاه های ثابت بر روی یک مقدار مشخص از جاذب ذکر شده است (۱۲). درختچه گون با نام علمی *Astragalus gummifer* از جمله گونه های رایج در ایران می باشد که به وفور در اغلب نواحی کوهستانی جنوب غربی ایران، خوزستان، ایلام و لرستان یافت می شود بنا بر این چنان چه بتوان از چوب این درختچه استفاده بهینه کرد، این کار می تواند از لحاظ اقتصادی ارزشمند باشد. برای این منظور هدف اصلی از این مطالعه بررسی کارایی کربن فعال تهیه شده از چوب گون در جذب ماده رنگ زای متیلن بلو به عنوان یک شاخص رنگی می باشد.

### مواد و روش ها

این مطالعه یک مطالعه تجربی (آزمایشگاهی) بود. خصوصیات ملکول رنگ متیلن بلو (ساخت شرکت مرک آلمان) در جدول شماره ۱ نشان داده شده و به طور کلی مراحل انجام این تحقیق به صورت زیر است:

تهیه کربن فعال به روش شیمیایی-حرارتی: برای تهیه کربن فعال ابتدا شاخه های زاید درختچه گون از کوه های ایلام جمع آوری و به مدت ۳ هفته در هوای آزاد خشک شد. قطعات خشک شده چوب در مرحله بعد برای حذف مواد زائد و گردوغبار به خوبی مورد شست و شو قرار گرفتند و به مدت یک ساعت در دمای ۱۰۰ تا ۱۱۰ درجه سانتی گراد در داخل آون (DSL60) قرار داده شدند.

مقدار ۵۰ گرم از چوب های خشک شده با حجم مشخصی از اسید فسفریک با غلظت ۹۵ درصد و با نسبت جرمی ۱ به ۱۰ مخلوط شد به نحوی که سطح چوب ها به خوبی به اسید آغشته شدند. تیکه های چوب بعد از گذشت زمان نیم ساعت از اسید جدا شده و در بوتله های چینی قرار گرفتند و سپس به داخل کوره (Electric Furnace FT 1200) با دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد انتقال داده شد. کربن تولید شده شست و شو داده شد تا جایی که مقدار pH آن به بالاتر از ۶/۵ رسید. محصول نهایی، مجدداً به مدت یک ساعت در داخل آون در دمای ۱۲۰ درجه قرار داده شد و سپس با استفاده از هاون آزمایشگاهی خرد و به دنبال آن از الک هایی با مش ۶۰ و ۱۲۰ عبور داده شد کربن های الک شده باقی مانده بر روی الک شماره

۱۲۰ جمع آوری و به منظور حذف کک و ذرات سیاه کننده مجدداً با آب مقطر تا حدی مورد شست و شو قرار گرفتند تا محلول خروجی زلال شود سپس به مدت یک ساعت در داخل آون در دمای ۱۲۰ درجه قرار داده شد و در آخر جهت جلوگیری از جذب رطوبت در داخل بطری شیشه ای در بسته نگهداری شدند (۱۵-۱۳). برای تعیین مقدار مساحت ویژه جاذب با استفاده از روش جذب گاز نیتروژن از مدل ایزوترمی BET (SBET) توسط آزمایشگاه تحقیقات دانشگاه تبریز تعیین گردید.

*آزمایشات:* این مطالعه در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت ناپیوسته (Batch) انجام شد. ابتدا محلول ذخیره ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر رنگ متیلن بلو تهیه گردید. سنجش غلظت رنگ در نمونه های مورد آزمایش با استفاده از اسپکتروفتومتر ماوراءبنفش-مرئی (مدل vis-۲۱۰۰ یونیکو آمریکا) در طول موج ۶۶۵ نانومتر انجام شد. اسیدکلریدریک و هیدروکسید سدیم یک دهم نرمال جهت تنظیم pH نمونه ها به کار رفت. در هر بار آزمایش جذب، به جز در مرحله بررسی تاثیر دز جاذب، ۰/۱ گرم جاذب و محلول رنگی به ارلن اضافه شده و بر روی شیکر اختلاط داده شد و بعد از زمان تماس لازم، از ارلن نمونه برداری شده و غلظت رنگ توسط دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه گیری شد و سپس درصد کاهش رنگ و مقدار جذب به ترتیب از معادلات ۱ و ۲ محاسبه شد. در این معادله ها، R راندمان حذف رنگ (درصد)، q ظرفیت جذب (میلی گرم بر گرم)، C<sub>0</sub> در آن غلظت اولیه رنگ (میلی گرم بر لیتر)، C<sub>t</sub> غلظت رنگ در زمان t پس از جذب (میلی گرم بر لیتر)، C<sub>e</sub> غلظت تعادلی رنگ (میلی گرم بر لیتر)، V حجم نمونه (لیتر) و m جرم جاذب (گرم) است (۱۶، ۱۷). همه آزمایشات به صورت ۳ بار تکرار انجام شد و از میانگین داده ها جهت آنالیز استفاده شده و تجزیه و تحلیل اطلاعات با استفاده از نرم افزار اکسل انجام شد.

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \quad (1)$$

$$q = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (2)$$

تعیین ایزوترم: پس از انجام آزمایشات، رفتار سیستم جذب مورد مطالعه بر اساس سه مدل لانگمیر،

فروندلیچ و دابینین-رادوشکوویچ تحلیل شد. شکل خطی لانگمیر که برای بررسی پدیده های جذب کاربرد دارد در معادله ۳ نشان داده شده است که در آن q<sub>e</sub> مقدار جز جذب شده در واحد جرم جسم جاذب (میلی گرم بر گرم)، C<sub>e</sub> غلظت تعادلی ماده جذب شدنی در محلول بعد از جذب سطحی (میلی گرم بر لیتر)، q<sub>m</sub> ظرفیت جذب و k ثابت لانگمیر است که از رسم نمودار C<sub>e</sub>/q<sub>e</sub> در مقابل C<sub>e</sub> به دست می آیند (۱۸). شکل خطی فروندلیچ در معادله ۴ نشان داده شده است که در آن C<sub>e</sub> غلظت تعادل (میلی گرم بر لیتر)، q<sub>e</sub> ظرفیت جذب در زمان تعادل (میلی گرم بر گرم)، k و n ثابت های فروندلیچ هستند که از رسم نمودار Log q<sub>e</sub> در مقابل Log C<sub>e</sub> به دست می آیند (۱۹). شکل خطی دابینین-رادوشکوویچ در معادله ۵ نشان داده شده است که در آن E (پتانسیل پولانی) = RT ln(1+1/C<sub>e</sub>)، R ثابت عمومی گازها (kJ/K.mol)، T دما (K)، q<sub>m</sub> ظرفیت جذب (میلی گرم بر گرم) و β انرژی جذب (کیلوژول بر مول) است که از رسم نمودار ln q<sub>e</sub> در مقابل C<sub>e</sub><sup>-۲</sup> به دست می آید (۲۰).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bQ_m} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (3)$$

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_f + \frac{1}{n} \text{Log } C_e \quad (4)$$

$$\text{Log } q_e = \text{Log } Q_m - B E^2 \quad (5)$$

$$\ln(q_e - qt) = \ln q_e - k_1 t \quad (6)$$

تعیین کینتیک واکنش: جهت تعیین کینتیک واکنش جذب رنگ متیلن بلو بر روی کربن فعال تهیه شده از چوب گون از معادله های کینتیکی درجه اول و درجه دوم استفاده گردید. معادله کینتیکی درجه اول به صورت زیر می باشد (۲۱):

در این معادله، q<sub>e</sub> و qt (mg/g) به ترتیب نشان دهنده میزان رنگ جذب شده بر روی جاذب در زمان تعادل و در زمان t می باشند. K<sub>1</sub> نشان دهنده ثابت سرعت واکنش شبه درجه یک بر حسب (1/min) می باشد. معادله کینتیکی درجه دوم به صورت زیر می باشد (۲۲):

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (7)$$

در این رابطه k<sub>2</sub> نشان دهنده ثابت سرعت واکنش شبه درجه دوم بر حسب (g/mg.min) می باشد.

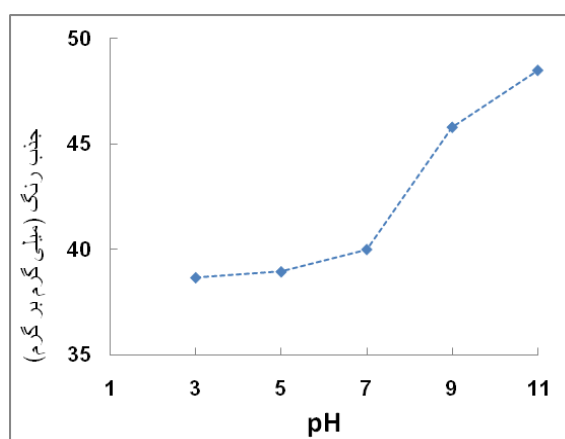
## یافته های پژوهش

pH محیط واکنش از مهم ترین فاکتورهای موثر بر یونیزاسیون آلاینده ها و بار سطحی جاذب ها است. جهت بررسی تاثیر این عامل با استفاده از ۰/۱ گرم در ۱۰۰ سی سی جاذب، غلظت رنگ ۵۰ میلی گرم در لیتر و زمان تماس ۳۰ دقیقه، pH محیط در محدود ۱۱-۳ تغییر داده شد (شکل شماره ۱). یکی از متغیرهایی که در طراحی و بهره برداری فرآیند جذب تاثیر می گذارد زمان واکنش می باشد. جهت تعیین زمان مناسب جذب نمونه برداری و تعیین راندمان جذب با تناوب های زمانی ۵ دقیقه در زمان های ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵، ۴۰، ۴۵، ۵۰، ۵۵ و ۶۰ دقیقه انجام شد (شکل شماره ۲). در مطالعات جذب، تعیین جر مناسب جاذب یکی از مسائلی است که باید مورد توجه قرار گیرد. جذب رنگ متیلن بلو بر روی کربن فعال تهیه شده از چوب گون به عنوان تابعی از جرم جاذب

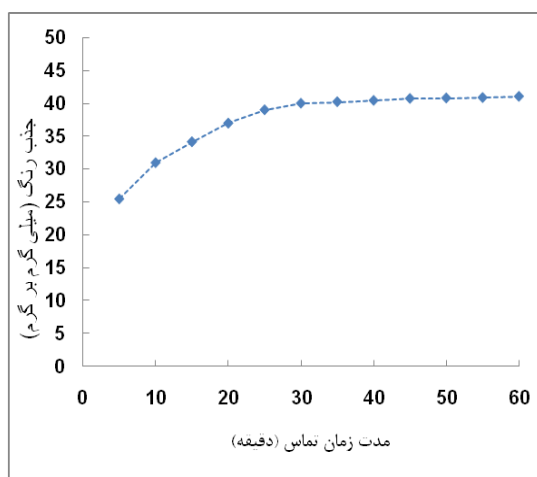
در دز جاذب ۰/۰۵، ۰/۰۸، ۰/۱، ۰/۱۲ و ۰/۱۵ گرم در ۱۰۰ میلی لیتر در زمان ۳۰ دقیقه، pH برابر ۷ (بهینه) و غلظت اولیه رنگ ۵۰ میلی گرم در لیتر (بهینه) در شکل شماره ۳ ارائه شده است. جهت بررسی غلظت اولیه رنگ در راندمان جذب رنگ، تاثیر غلظت های مختلف ۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۱۲۵ و ۱۵۰ میلی گرم در لیتر در زمان تماس ۳۰ دقیقه و pH برابر ۷ (بهینه) مورد بررسی قرار گرفت نتایج حاصل از این آنالیزها در شکل شماره ۴ ارائه شده است. از مهم ترین مشخصه های مورد توجه در زمینه جذب با جاذب های گوناگون، بررسی ایزوترم های جذب می باشد که در جدول شماره ۲ اطلاعات مدل سازی جذب رنگ بر اساس مدل های لانگمیر، فروندلیچ و D-R داده شده است. بررسی مدل های کینتیکی واکنش جذب در جدول شماره ۳ نشان داده شده است.

جدول شماره ۱. خصوصیات ملکول متیلن بلو

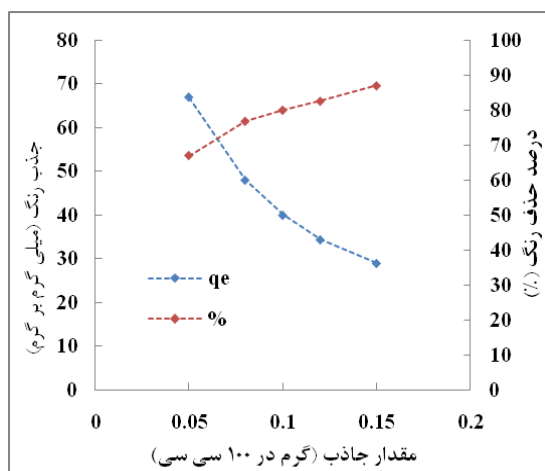
نام علمی	فرمول شیمیایی	وزن ملکولی	طول موج حداکثر جذب (nm)	نوع رنگ	علامت اختصاری	مساحت مخصوص (SBET)	حالات
Methylene blue	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> CLS	۳۱۹/۸۵ گرم بر مول	۶۶۵	کاتیونی	MB	۵۶۵ مترمربع بر گرم	محلول در آب



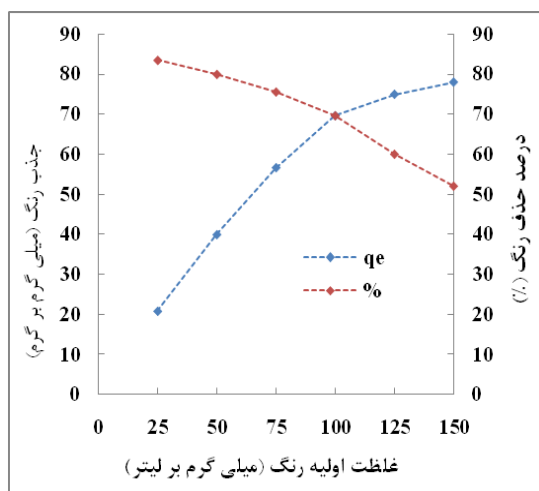
شکل شماره ۱. تاثیر pH بر روی کارایی حذف (غلظت اولیه رنگ ۵۰ mg/l و مقدار اولیه جاذب ۰/۱ گرم در ۱۰۰ سی سی و زمان تماس ۳۰ دقیقه)



شکل شماره ۲. تاثیر زمان تماس بر روی کارایی حذف ( $\text{pH}=7$ )، غلظت اولیه رنگ  $50 \text{ mg/l}$  و مقدار اولیه جاذب  $1 \text{ g}$  در  $100 \text{ ml}$  سی سی)



شکل شماره ۳. تاثیر مقدار اولیه جاذب بر روی کارایی حذف (غلظت اولیه رنگ  $50 \text{ mg/l}$ ،  $\text{pH}=7$  و زمان تماس  $30$  دقیقه)



شکل شماره ۴. تاثیر غلظت اولیه رنگ بر روی کارایی حذف ( $\text{pH}=7$ )، زمان تماس  $30$  دقیقه و مقدار اولیه جاذب  $1 \text{ g}$  در  $100 \text{ ml}$  سی سی)

جدول شماره ۲. مدل های کینتیکی برای جذب رنگ متیلن بلو بر روی کربن فعال تهیه شده از گون

رنگ	مدل درجه اول کاذب			مدل درجه دوم کاذب		
	$K_1$	$q_e(\text{mg/g})$	$R^2$	$K_2$	$q_e(\text{mg/g})$	$R^2$
متیلن بلو	۰/۱۲۹	۲۳/۴۵	۰/۹۵	۴/۷۳	۴۵/۸۷	۰/۹۹۸

جدول شماره ۳. مدل های ایزوترمی برای جذب رنگ متیلن بلو بر روی کربن فعال تهیه شده از گون

Adsorbate	ایزوترم لانگمویر			ایزوترم فروندلیچ			ایزوترم دابینین-رادوشکوچ		
	$Q_m (\text{mg/g})$	$b (\text{l/mg})$	$R^2$	$K_f (\text{l/mg})$	$n$	$R^2$	$q_m (\text{mg/g})$	$E (\text{kJ/mol})$	$R^2$
MB	۶۶/۶۶	۰/۵۷	۰/۹۹۹	۳۳/۵۷	۳/۳۸	۰/۹۲۵	۵۰/۹۰	۳/۸۳	۰/۹۲۱

## بحث و نتیجه گیری

دفاعه) می شود (۲۴). این نتایج با مطالعات انجام شده توسط سایر محققین مطابقت دارد. یان هوپی و همکاران (۲۰۱۳) با بررسی مطالعه جذب رنگ متیلن بلو با سه جاذب کربن دار مختلف (کربن فعال، اکسید گرافیت و نانو تیوب های کربنی) گزارش کردند که راندمان حذف رنگ متیلن بلو با افزایش pH از ۵ به ۹ افزایش می یابد (۲۵). pH بازی (۱۱-۱۰) بهترین pH جهت حذف رنگ متیلن بلو در مطالعات حجازی فر و همکاران در سال ۲۰۱۲ با بررسی کربن فعال تولید شده از پوست درخت انگور و اوزر و همکاران در سال ۲۰۱۳ با بررسی کربن فعال تهیه شده از پوست فندق گزارش کردند (۸،۹). غنی زاده و عسگری در سال ۲۰۰۹ با بررسی حذف رنگ متیلن بلو از فاضلاب سنتتیک با استفاده از خاکستر استخوان گزارش کردند که با افزایش pH میزان جذب رنگ افزایش یافته است به طوری که در دامنه ۱۲-۸/۵ pH جذب رنگ بر روی خاکستر استخوان با کارایی مناسبی انجام شده است. علت این پدیده به ساختار کاتیونی رنگ متیلن بلو و  $pH_{ZPC}$  خاکستر استخوان که در نقطه pH ۸/۱ است ارتباط دارد (۲۶). نتایج مشابهی توسط سولاک و همکاران در سال ۲۰۰۷ گزارش شده است. این محققین نتیجه گرفته اند که با افزایش pH در محدوده ۱۰-۴ میزان جذب رنگ از ۱۳/۹ به ۱۵/۲۸ میلی گرم بر گرم افزایش می یابد. این محققین نیز تاثیر pH را در افزایش جذب آلایندة بر سطح جاذب را به ارتباط pH و بار الکتریکی سطح جاذب نسبت داده اند (۲۷). با وجود این که در pH برابر ۱۱ مقدار جذب بیشتر بوده ولی کار کردن در pH خنثی از نقطه نظر کاربردی بودن فرآیند، سهولت بهره برداری و امکان پذیری

نتایج حاصل از مطالعه نشان می دهد کربن فعال تهیه شده از چوب گون جاذب مناسبی برای حذف رنگ از محلول های آبی محسوب می گردد. pH یک پارامتر بسیار مهم در افزایش راندمان جذب رنگ می باشد. به طوری که بیشترین میزان جذب رنگ در pH بازی صورت گرفته است (شکل شماره ۲). میزان جذب در اثر افزایش pH روندی افزایشی داشته است. این افزایش جذب با افزایش میزان یون هیدروکسید محیط (pH قلیایی)، به دلیل تغییر بار سطح جاذب و میزان یونیزاسیون مواد رنگی موجود در محلول است. با توجه به آزمایشات صورت گرفته در این زمینه،  $pH_{ZPC}$  کربن فعال تهیه شده از چوب گون ۳ حاصل گردید (۲۳). این موضوع بیانگر آن است که در pH های پایین تر از ۳، سطح جاذب دارای بار مثبت بوده، در pH برابر با ۳، سطح جاذب از لحاظ بار الکتریکی خنثی و در pH های بالاتر از ۳، سطح جاذب دارای بار منفی می شود. از طرفی دیگر رنگ کاتیونی ملکول متیلن بلو دارای گروه عاملی اتم های N و S است که در آب یونیزه شده و موجب کاتیونی شدن ملکول آن می شود (دلیل کاتیونی شدن ملکول متیلن بلو را بیشتر به اتم های N نسبت می دهند). به همین دلایل افزایش pH منجر به افزایش بار آنیونی سطح جاذب شده و سطح جاذب دارای گروه های عاملی هیدروکسیل می شود در این حالت نیروی جاذبه قوی بین سطح جاذب (دارای بار منفی) و ملکول رنگی متیلن بلو (دارای بار مثبت) به وجود آمده که این حداکثر جاذبه الکتروستاتیک باعث جذب مطلوب تر آلایندة بر سطح ذرات جاذب نسبت به شرایط اسیدی (قوی بودن نیروی

استفاده در مقیاس کامل بهره برداری ارجحیت دارد و نظر به این که در pH برابر ۷ مقدار جذب رنگ نزدیک به pH برابر ۱۱ می باشد بنا بر این pH خنثی در مراحل بعدی آزمایشات به عنوان pH بهینه در نظر گرفته شد.

زمان تماس یکی از پارامترهای بسیار مهم در فرآیندهای جذب می باشد. اصولاً در واکنش های که بر اساس جذب آلاینده صورت می گیرد می توان یک زمان تماس بهینه و یا زمان تعادل برای واکنش مورد نظر تعریف کرد. زمان تعادل زمانی است که در آن میزان جذب آلاینده به یک مقدار ثابت می رسد و چنان چه زمان تماس بیشتر از حد تعادل باشد فرآیند از لحاظ اقتصادی به صرفه نخواهد بود چرا که مقدار جذب خیلی کم می باشد.

در این پژوهش نیز نتایج نشان داد که با افزایش زمان تماس کارایی فرآیند افزایش می یابد و در مدت زمان تماس ۳۰ دقیقه با میزان جذب ۴۰ میلی گرم بر گرم به تعادل می رسد (شکل شماره ۳). اوزر و همکاران (۲۰۱۳) زمان تعادل برای حذف رنگ متیلن بلو را با استفاده از کربن فعال تولیدی از پوسته های فندق را ۲ ساعت گزارش کردند (۸). در مطالعه ای که توسط شکوهی و همکاران بر روی کارایی کربن فعال تهیه شده از درخت سرو در حذف رنگ انجام گرفته مشخص گردیده است که با افزایش زمان تماس کارایی حذف رنگ افزایش می یابد و در زمان تماس ۹۰ دقیقه به تعادل می رسد (۲۸). در مطالعه حاضر زمان تعادل در مدت زمان ۴۵ دقیقه مشاهده گردید که این امر نشان دهنده کارایی بالاتر کربن فعال تهیه شده از چوب گون نسبت به کربن فعال تهیه شده از پوسته های فندق و خاکستر استخوان می باشد.

جدول شماره ۲ نتایج حاصل بررسی های داده های زمان تعادل بر روی مدل های کینتیکی درجه اول و درجه دوم را نشان می دهند. بر اساس ضریب همبستگی خطی ( $R^2$ ) که در جدول شماره ۲ آمده است مشخص می گردد که کینتیک حذف رنگ متیلن بلو بر روی کربن فعال تهیه شده از چوب گون از معادله کینتیکی درجه دوم تبعیت می کند (۸).

بررسی تاثیر میزان جاذب استفاده شده در جذب آلاینده نشان داد که با افزایش جرم جاذب از ۰/۰۵ به ۰/۱۵ گرم، میزان حذف رنگ در محلول از ۶۶/۹۲ به ۸۷/۰۶ درصد افزایش یافت (شکل شماره ۴). افزایش درصد حذف متیلن بلو با افزایش دز جاذب، به دلیل افزایش مساحت سطح فعال و موثر در فرآیند جذب می باشد. بر اساس شکل شماره ۴ نتایج تحقیق نشان می دهد که هر چند با افزایش میزان دز جاذب در محلول رنگی، راندمان درصد حذف افزایش یافته و رنگ باقی مانده در پساب رنگی کمتر می شود و با افزایش میزان جاذب از ۰/۰۵ به ۰/۱۵ گرم، مقدار ملکول رنگزای جذب شده در واحد جرم جاذب از ۶۶/۹۲ به ۲۹/۰۲ میلی گرم بر گرم کاهش می یابد. نتایج نشان می دهند که اگر چه میزان رنگ باقی مانده با افزایش دز جاذب کاهش یافته، اما میزان رنگ جذب شده در واحد جرم جاذب با افزایش دز جاذب کاهش یافته است. با افزایش دز جاذب به دلیل غیر اشباع ماندن بعضی از سایت های فعال هدف جاذب، میزان جذب آلاینده در واحد جرم جاذب کاهش می یابد. این موضوع باعث کاهش انتشار داخل ذره ای گردیده است. این نتایج توسط مطالعات باراکا و همکاران در سال ۲۰۱۱ و کومار و همکاران در سال ۲۰۰۷ تایید شده است (۲۹،۳۰). با وجود این که در مقدار جاذب برابر ۰/۱۵ بیشترین جذب را داریم ولی این واقعیت که کار کردن با مقدار جاذب کمتر، از نقطه نظر اقتصادی بودن فرآیند ارجحیت دارد و از طرف دیگر مقدار ۰/۱ گرم از جاذب، جذب تقریباً بالایی از رنگ را داشته است بنا بر این میزان بهینه جاذب ۰/۱ گرم در ۱۰۰ سی سی تعیین شد.

غلظت اولیه آلاینده یکی دیگر از عواملی است که بر بازده جذب تاثیر گذار است. نتایج تاثیر غلظت اولیه رنگ بر ظرفیت جذب آن در شکل شماره ۴ ارائه شده است. همان گونه که مشاهده می شود با افزایش غلظت رنگ از ۲۵ به ۱۵۰ میزان جذب رنگ بر واحد جرم جاذب از ۲۰/۸۷ به ۷۴/۰۴ میلی گرم بر گرم افزایش یابد. افزایش غلظت ملکول رنگزای متیلن بلو باعث می شود که نیروی محرکه مهمی به علت



جذب رنگ با این جاذب کربن فعال پوشش داده شده از لانگمویر با ضریب همبستگی بالاتر تبعیت می کند (۳۱). در مطالعه دیگر اوزر و همکاران در سال ۲۰۱۲ با بررسی حذف رنگ متیلن بلو ۷ با استفاده از کربن فعال تهیه شده از پوسته فندق گزارش کردند که نتایج مطالعه جذب بیشترین همبستگی را با مدل لانگمویر نشان داد (۸). که این نتایج با مطالعه حاضر هم خوانی دارند.

این مطالعه نشان داد که کربن فعال تهیه شده از چوب گون یک جاذب موثر برای حذف رنگ کاتیونی متیلن بلو از پساب های رنگی نساجی و رنگرزی می باشد. فرآیند جذب متیلن بلو با این نوع جاذب شدیداً تحت تاثیر pH محلول می باشد و در pH های بازی میزان جذب افزایش می یابد. فرآیند جذب حدوداً بعد از ۳۰ دقیقه به حالت تعادل رسیده و در این زمان میزان جذب رنگ با کربن فعال تهیه شده از چوب گون برابر ۴۰ mg/g بوده است. نتایج کلی تحقیق نشان داد که جذب رنگ متیلن بلو با استفاده از این جاذب سریع است و ظرفیت جذب آن نیز در حد مطلوبی قرار دارد. به دلیل این که در این روش تهیه کربن فعال، از روش شیمیایی-حرارتی استفاده می شود. بنا بر این استفاده از کوره حرارتی باعث تولید گازهای اسیدی شده و ممکن است برای سلامتی مضر باشد و بایستی در این مورد احتیاط و دقت لازم را به کار برد.

### سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی ایلام به دلیل حمایت مالی از این تحقیق و فراهم کردن امکانات لازم تشکر و قدردانی می کنند.

### References

1. Aksu Z, Ertugrul S, Donmez G. Methylene Blue biosorption by Rhizopus arrhizus effect of SDS (sodium dodecylsulfate) surfactant on biosorption properties. Chem Eng J 2010;158:474-81.
2. Kestioglu K, Yonar T, Azbar N. Feasibility of physico chemical treatment and advanced oxidation processes (AOPs) as a means of pretreatment of olive mill effluent (OME). Process Biochem 2005;40:2409-16.

افزایش برخورد بین ملکول های رنگ و جاذب برای غلبه بر مقاومت انتقال جرم به وجود می آید (تسریع انتقال جرم). این شرایط باعث افزایش برداشت ملکول متیلن بلو توسط ذرات جاذب و در نهایت افزایش ظرفیت جذب شده است. نتایج مطالعه قائدی و همکاران در سال ۲۰۱۲ تایید کننده همین مطلب است (۳۱). ایزوترم های جذب معادلاتی برای توضیح چگونگی وضعیت تعادل جزء جذب شونده بین فاز سیال و جامد به منظور آسان کردن ارزیابی امکان سنجی این فرآیند جهت کاربرد می باشد. در این مطالعه جذب رنگ متیلن بلو توسط کربن فعال تهیه شده از چوب گون با استفاده از ایزوترم های مختلف در دمای ثابت ( $25 \pm 1$  سانتی گراد) و مقادیر مختلف غلظت رنگ در جدول شماره ۳ مدل شده است. تبعیت هر سیستم با رسم منحنی مربوط به هر ایزوترم و بررسی ضریب همبستگی مدل ( $R^2$ ) با نتایج تجربی مشخص می گردد. بر اساس نتایج حاصل، مقدار  $R^2$  مدل لانگمویر (۰/۹۹۶۵) از دو مدل دیگر بیشتر است این رقم نشان دهنده این است که جذب رنگ با جاذب کربن فعال تهیه شده از چوب گون از مدل لانگمویر تبعیت می کند. در مدل لانگمویر فرض بر این است که مواد جذب شونده (ملکول رنگ) به نقاط مشخصی بر روی سطح جاذب وصل شده و فرآیند جذب تک لایه ای رخ می دهد و هیچ گونه واکنشی بین ملکول های جذب شونده رخ نمی دهد. در مطالعه ای قائدی و همکاران در سال ۲۰۱۲ با بررسی حذف رنگ توسط نانو ذرات اکسید روی، نقره و پالادیوم تثبیت شده بر روی کربن فعال گزارش کردند بین مدل های مختلف،

3. Fu Y, Viraraghavan T. Fungal decolorization of dye wastewaters a review. Bioresource Tech 2001;79:251-62.
4. Robinson T, Chandran B, Nigam P. Removal of dyes from an artificial textile dye effluent by two agricultural waste residues, corncob and barley husk. Environ Int 2002;28:29-33.
5. Ahmad A, Hameed B. Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular

- activated carbon prepared from waste. *J Hazard Mater* 2010;175:298-303.
6. Song J, Zou W, Bian Y, Su F, Han R. Adsorption characteristics of Methylene Blue by peanut husk in batch and column modes. *Desalination* 2011;265:119-25.
7. Jayalakshmi L, Devadoss V, Ananthakumar K. Adsorption of acid orange-7 dye onto activated carbon produced from bentonite-a study of equilibrium adsorption isotherm. *Chem Sci Trans* 2013;2:7-12.
8. Ozer C, Imamoglu M, Turhan Y, Boysan F. Removal of Methylene Blue from aqueous solutions using phosphoric acid activated carbon produced from hazelnut husks. *Toxicol Environ Chem* 2012;94:1283-93.
9. Hejazifar M, Azizian S. Adsorption of cationic and anionic dyes onto the activated carbon prepared from grapevine rhytidome. *J Dispersion Sci Tech* 2012;33:846-53.
10. Samarghandi M, Hadi M, Azizian S, Soleimani M. Parameters column of activated carbon produced from pine cones in the adsorption of aqueous solutions. *Environ Stud* 2011;37:117-28.
11. Mahvi AH, Heibati B. [Removal efficiency of Azo dyes from textile effluent using activated carbon made from walnut wood and determination of isotherms of acid red18]. *Environ Health J* 2010;1:7-15. (Persian)
12. Shokohi R, Vatanpoor V, Zarrabi M, Vatani A. Adsorption of acid red 18 by activated carbon from poplar wood. *J Chem* 2010;7:65-72.
13. Amin NK. Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith. *Desalination* 2008;3:223.
14. Arulkumar M, Sathishkumar P, Palvannan T. Optime methodology. *J Hazard Mater* 2011;186:827-34.
15. Wang L. Application of activated carbon derived from waste bamboo culms for the adsorption of azo disperse dye kinetic equilibrium and thermodynamic studies. *J Environ Manage* 2012;102:79-87.
16. Hameed B, Ahmad A, Aziz N. Isotherms kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash. *Chem Eng J* 2007;133:195-203.
17. Akyol A, Bayramoglu M. Photocatalytic degradation of Remazol Red F3B using ZnO catalyst. *J Hazard Mater* 2005;124:241-6.
18. Wibowo N, Setyadhi L, Wibowo D, Setiawan J, Ismadji S. Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms influence of surface chemistry on adsorption. *J Hazard Mater* 2007;146:237-42.
19. Saha P, Datta S. Assessment on thermodynamics and kinetics parameters on reduction of Methylene Blue dye using flyash. *Desalination Water Treat* 2009;12:219-28.
20. Ghaedi M, Ghaedi A, Abdi F, Roosta M, Vafaei A, Asghari A. Principal component analysis adaptive neuro-fuzzy inference system modeling and genetic algorithm optimization of adsorption of methylene blue by activated carbon derived from Pistacia khinjuk. *Ecotoxic Environ Safety* 2013;96:110-7.
21. Ashiq MN, Najamuhag M, Amanat T, Saba A, Qureshi AM, Nadeem M. Removal of methylene blue from aqueous solution using acid/base treated rice husk as an adsorbent. *Desalination Water Treat* 2012;49:376-83.
22. Zhang L, Zhang H, Tian Y, Chen Z, Han L. Adsorption of Methylene Blue from aqueous solutions onto sintering process red mud. *Desalination Water Treat* 2012;47:31-41.
23. Bessekhoud Y, Robert D, Weber JV, Chaoui N. Effect of alkaline-doped TiO<sub>2</sub> on photocatalytic efficiency. *J Photochem Photobiol Chem* 2004;167:49-57.
24. Saeed A, Iqbal M, Zafar SI. Immobilization of Trichoderma viride for enhanced methylene blue biosorption: batch and column studies. *J Hazard Mater* 2009;168:406-15.
25. Li Y, Du Q, Liu T, Peng X, Wang J, Sun J, et al. Comparative study of Methylene Blue dye adsorption onto activated carbon, graphene oxide, and carbon nanotubes. *Chem Eng Res Des* 2013;91:361-8.
26. Zolfaghari G, Esmailisari A, Anbia M, Younesi H, Ghasemian M. Removal of Methylene Blue dye from synthetic wastewater with bone char. *J Health Environ* 2009;2:104-13.
27. Sulak M, Demirbas E, Kobya M. Removal of Astrazon Yellow 7GL from

aqueous solutions by adsorption onto wheat bran. *Bioresource Technol* 2007;98:2590-8.

28. Ghaedi M, Heidarpoor S, Kokhdan SN, Sahraie R, Daneshfar A, Brazesh B. Comparison of silver and palladium nanoparticles loaded on activated carbon for efficient removal of Methylene Blue kinetic and isotherm study of removal process. *Powder Technol* 2012;228:18-25.

29. Shokoohi R, Vatanpoor V, Zarrabi M, Vatani A. Adsorption of Acid Red 18 (AR18) by activated carbon from poplar

wood a kinetic and equilibrium study. *J Chem* 2010;7:65-72.

30. Barka N, Abdennouri M, Makhfouk ME. Removal of Methylene Blue and eriochrome black t from aqueous solutions by biosorption on *Scolymus hispanicus* L. *J Taiwan Ins Chem Eng* 2011;42:320-6.

31. Kumar KV, Porkodi K. Mass transfer kinetics and equilibrium studies for the biosorption of Methylene Blue using *Paspalum notatum*. *J Hazard Mater* 2007;146:214-26.

## Application of Milk Vetch Wood as Adsorbent of Methylene Blue Dye from Aqueous Solution

Darvishicheshmehsoltani R<sup>1</sup>, Noorimotlagh Z<sup>2\*</sup>, Shahriyar S<sup>3</sup>, Nourmoradi H<sup>3</sup>, Rahmati Z<sup>3</sup>, Nazari S<sup>4</sup>

(Received: April 8, 2014

Accepted: November 25, 2015)

### Abstract

**Introduction:** The dyestuff manufacturing and textile industries consume a high volume of water and produce a great amount of wastewater containing various toxic substances. This study was conducted to evaluate the possibility of using activated carbon prepared from milk vetch wood for removing methylene blue dye from synthetic wastewater.

**Materials & methods:** This research was carried out in laboratory scale with using of 100 ml volume of batch photoreactor and in chemistry laboratory of Ilam university of medical sciences (summer 2013). Activated carbon was prepared using chemical-thermal method. The effect of pH, contact time, dye concentration and adsorbent dosage on the adsorption of methylene blue dye as model organic dye was studied and kinetic and isotherm of the adsorption process was investigated. The dye concentrations were measured via spectrophotometer (665 nm wavelength).

**Findings:** The results showed that activated carbon prepared from milk vetch has high potential to remove dye molecules. The MB absorption capacity rates were 38.66, 40 and 48.5 mg/g respectively at pH of 3, 7 and 11 for the initial dye concentration of 50 mg/L and 0.1 g/0.1L adsorbent mass at 30 minute. Also dye absorption rates were 40, 69.66, and 78.04 mg/g on adsorbent respectively for 50, 100, and 150 mg/l dye concentration, at pH of 7, 1 g/0.1L adsorbent mass, and 30 minutes time. Adsorption data followed Langmuir isotherm model ( $R^2=0.99$ ).

**Discussion & conclusion:** Based on the obtained results, activated carbon prepared from milk vetch can be considered as an efficient adsorbent for removing dye from aqueous phase.

**Keywords:** Adsorption, Activated carbon, Methylene blue, Isotherm

1. Dept of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Arak University of Medical Sciences, Arak, Iran

2. Dept of Environmental Technologies Research Center, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

3. Dept of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Ilam University of Medical Sciences, Ilam, Iran

4. Dept of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Lorestan University of Medical Sciences, Khoramabad, Iran

Email: noorimotlagh.zahra@gmail.com