

حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ توسط بایو-کامپوزیت کربن فعال پوست هسته زردآلو

اصلاح شده: سینتیک، تعادل و ترمودینامیک

حکیمه شریفی فرد^{۱*}، ایمان شریفی فرد^۲^۱گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه یاسوج، ایران^۲دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

Hakimeh.sharifi@gmail.com, h.sharififard@yu.ac.ir*

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۶/۰۱ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۰/۳۰

چکیده

امروزه به دلیل کاهش منابع آب شیرین و افزایش تقاضا در جهان، حذف انواع آلاینده‌ها از فاضلاب‌های صنعتی، از جمله رنگ‌ها، به‌منظور استفاده مجدد از آنها، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. در این پژوهش کربن فعال (AC) با استفاده از فعال‌سازی شیمیایی پوست هسته زردآلو سنتز شد، و سپس این جاذب به وسیله‌ی گروه‌های عاملی آهن (Fe-AC) اصلاح شد و به عنوان جاذب جهت حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ از محیط آبی استفاده شد. خواص این جاذبها با آنالیزهای BET، EDX-SEM و FT-IR شناسایی شد. نتایج داده‌های تعادلی نشان داد که فرآیند جذب به صورت تک لایه است و حداکثر ظرفیت جذب جاذبهای AC و Fe-AC به ترتیب برابر با ۱۹۲/۶ mg/g و ۲۷۷ mg/g می‌باشد که این افزایش ظرفیت جذب بعد از اصلاح به دلیل ایجاد مکانهای جذب مثبت آهن (O-Fe⁺) در سطح جاذب اصلاح شده است که با مکانیسم جذب الکترواستاتیک رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ را جذب می‌کنند. همچنین مکانیسم جذب فیزیکی به دلیل ساختار متخلخل جاذب در جذب رنگ راکتیو قرمز بر جاذب Fe-AC موثر است. تجزیه و تحلیل داده‌های سینتیکی با مدل‌های سینتیکی مختلف نشان داد که مدل سینتیک شبه مرتبه دوم با نتیجه تجربی همخوانی دارد. با تعیین پارامترهای ترمودینامیکی گرمازا و خودبخودی بودن فرآیند جذب مشخص شد. چرخه‌های متوالی جذب و واجذب بیانگر توانایی احیاء و استفاده مجدد جاذب سنتز شده می‌باشد که می‌تواند یک گزینه مناسب برای استفاده در ابعاد صنعتی باشد.

کلمات کلیدی: جذب سطحی، کربن فعال، پوست هسته زرد آلو، رنگ راکتیو قرمز، جذب الکترواستاتی

Removal of reactive red dye 198 by modified apricot kernel shell derived-activated carbon bio-composite: kinetics, equilibrium, and thermodynamics

Hakimeh Sharififard^{1,*}, Iman Sharififard²¹Chemical Engineering Department, Yasouj University, Yasouj, Iran; Zip Code: 75918-74934²Faculty of Chemical & Petroleum and Gas Engineering, Semnan University, Semnan, Iran; Zip Code: 35131-19111

Hakimeh.sharifi@gmail.com, h.sharififard@yu.ac.ir

Abstract

Nowadays, due to the reduction of fresh water resources and the increase in demand in the world, the removal of various pollutants, such as dyes, from industrial wastewaters to reuse them has received much attention. In this research, activated carbon (AC) was synthesized by the chemical activation of apricot kernel shell, and then, this adsorbent was modified by iron-containing functional groups (Fe-AC) and used as an adsorbent to remove reactive red dye 198 from the aqueous medium. The properties of these adsorbents were identified using BET, EDX-SEM, and FT-IR analyses. The results of equilibrium data showed that the adsorption process is single-layer and the maximum adsorption capacity of AC and Fe-AC adsorbents is equal to 192.6 mg/g and 277 mg/g, respectively. The increase in adsorption capacity after modification is due to the positive adsorption sites of iron (O-Fe⁺) on the surface of the modified adsorbent, which adsorb the reactive dye red 198 by electrostatic mechanism. Also, the physical adsorption due to the porous structure of the adsorbent is effective in the adsorption of reactive red dye on the Fe-AC adsorbent. The analysis of kinetic data with different kinetic models showed that the pseudo-second-order kinetic model is consistent with the experimental result. The spontaneity and exothermic nature of the adsorption process were determined by determining the thermodynamic parameters. The successive cycles of adsorption and desorption indicate the ability to regenerate and reuse the synthesized adsorbent, which can be a suitable option for use in industrial dimensions.

Keywords: Surface adsorption, Apricot kernel shell, Activated carbon, Red reactive dye, Electrostatic adsorption

۱- مقدمه

امروزه کاهش منابع آب شیرین و افزایش میزان تقاضا برای آب یکی از بحث‌های مهم دنیا می‌باشد. از جمله راه‌های موجود جهت جبران کاهش منابع آب شیرین تصفیه و استفاده مجدد از آب خروجی از صنایع مختلف می‌باشد. آب خروجی از صنایع مختلف آلوده به بسیاری از مواد شیمیایی، از جمله رنگ‌ها و فلزات سنگین است که تخلیه این آب بدون تصفیه به محیط زیست باعث مشکلات سلامتی بسیاری می‌شوند. رنگ‌های آزو در چندین صنعت از جمله منسوجات، چرم، چاپ، مواد غذایی، آرایشی و بهداشتی و داروسازی کاربردهای جهانی دارند [۱-۲]. این رنگ‌ها که از پرمصرف‌ترین رنگ‌ها هستند، بیش از ۳۰۰۰ نوع مختلف دارند و بیش از ۶۰ درصد کل رنگ‌های مورد استفاده در سراسر جهان را تشکیل می‌دهند. رنگ‌های آزو رنگ‌های مصنوعی هستند که از نظر ساختار مولکولی از گروه آزو ($-N = N-$) نام‌گذاری شده‌اند [۳]. اگرچه آنها در زمینه‌های مختلف صنعتی کاربرد فراوان دارند، اما به عنوان یک ماده مضر برای محیط زیست و موجودات زنده شناخته شده‌اند. بنابراین آلودگی آب ناشی از پساب نساجی که اثرات منفی بر اکوسیستم دارد، یک نگرانی جدی است. در فرآیندهای رنگرزی نساجی، از آنجایی که کل رنگ نمی‌تواند توسط الیاف یا پارچه جذب شود، پساب حاصل از رنگرزی و شستشوی بعدی حاوی مقادیر زیادی رنگ است. انتشار مستقیم این فاضلاب به محیط‌زیست منجر به

مشکلات زیست محیطی قابل توجهی می‌شود. رنگ‌های آزو به دلیل تماس آسان با موجودات زنده و جذب سریع از طریق پوست، خطرات قابل توجهی برای سلامتی دارند. علاوه بر اثرات آلرژیک، اثرات جهش‌زا و سرطان‌زا نیز ممکن است [۴-۶]. علاوه بر این، فاضلاب حاوی رنگ‌های آزو از صنایع مختلف از نفوذ نور خورشید به بدنه‌های آبی جلوگیری می‌کند که این امر باعث کاهش فعالیت فتوسنتزی می‌شود [۷]. رنگ‌های راکتیو^۱ حاوی گروه‌های آزو می‌توانند منجر به نگرانی‌های زیست محیطی و بهداشت عمومی مشابهی شوند. برخی از رنگ‌های راکتیو حاوی گروه‌های آزو که معمولاً در صنعت نساجی استفاده می‌شوند، به پروتئین‌ها یا آنزیم‌ها متصل می‌شوند و باعث اختلال در عملکرد بدن و مهار عملکرد آلبومین سرم انسانی می‌شوند [۸]. از این‌رو جداسازی این آلاینده‌های رنگی از فاضلاب خروجی از صنایع نساجی، قبل از تخلیه به محیط زیست امری بسیار ضروری است. روش‌های مختلف فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی شامل انعقاد-لخته‌سازی، فیلتراسیون، جذب، ازن زنی، اکسیداسیون، الکترولیز و تصفیه بیولوژیکی برای حذف و جداسازی رنگ‌ها در پساب نساجی استفاده می‌شود. هر روش با توجه به صنعتی که در آن مورد استفاده قرار می‌گیرد، مزایا و معایب خاص خود را دارد [۹-۱۰]. جذب سطحی به دلیل کارایی بالا، هزینه عملیاتی کم و انعطاف‌پذیری، به عنوان یک روش محبوب و موثر برای حذف آلاینده‌ها از فاضلاب معرفی شده‌است و با

¹ Reactive dyes

- مرحله اول نفوذ بالک یا توده‌ای: در این مرحله مولکول‌ها/یونهای جذب‌شونده خود را از فاز محلول به فیلم اطراف ذره جذب رسانده که به طور معمول با سرعت بسیار بالایی انجام می‌شود.
 - مرحله دوم نفوذ فیلمی یا خارجی: در نفوذ خارجی یا فیلمی مولکول‌ها/یونهای جذب‌شونده به وسیله‌ی نفوذ از درون فیلم مایع احاطه کننده ذرات جذب خود را به سطح خارجی ذره می‌رسانند.
 - مرحله سوم نفوذ درون ذره‌ای: مولکولها/یونهای جذب شونده به سمت مراکز جذب موجود در سطح خارجی و دیواره حفرات و خود حفرات حرکت می‌کنند. نفوذ درون ذره‌ای شامل دو نوع مکانیسم نفوذ حفره‌ای و سطحی است که در ادامه به پرداخته می‌شود.
 - مرحله چهارم جذب سطحی است که شامل برهم‌کنش مولکولها/یونهای جذب شونده با مراکز جذب فعال موجود در سطح خارجی و یا داخلی (حفرات) جذب می‌باشد. این برهم‌کنش‌ها می‌توانند فیزیکی، شیمیایی، تبادل یونی، رسوب-دهی و یا تشکیل کمپلکس باشند [۱۴].
- به‌منظور تعیین مرحله یا مراحل کنترل کننده سرعت فرآیند جذب لازم است مطالعات سینتیکی انجام شود و با استفاده از مدل‌های سینتیکی مطرح مرحله و/یا مراحل کننده مشخص شوند.

توجه به اهمیت و نقش جذب در بازدهی و عملکرد این فرآیند، جاذب‌های طبیعی و مصنوعی مختلفی برای حذف آلاینده‌های مختلف از جمله رنگ‌های نساجی ساخته و استفاده شده‌اند. از آنجایی که جذب روی سطح ذرات جذب انجام می‌شود، جاذب‌های با مساحت سطح ویژه بالا منجر به ظرفیت جذب بالا و هم‌چنین سرعت بالای جذب می‌شوند. از جمله جاذب‌های بسیار مطرح، کربن فعال می‌باشد. کربن فعال به علت سطح متخلخل و مساحت سطح ویژه بالا توانایی ویژه‌ای در جذب انواع جذب‌شونده‌ها از مایعات و گازها دارد. امروزه کربن‌فعال به علت در دسترس بودن و ارزان بودن مواد اولیه جهت سنتز، که از پسماند کشاورزی و یا صنعتی تهیه می‌شوند، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. جهت تهیه کربن فعال از پسماندهای کشاورزی و یا صنعتی با میزان کربن بالا از روش فعال‌سازی فیزیکی، شیمیایی یا ترکیبی از این دو استفاده می‌شود [۱۱-۱۲].

کربن‌فعال دارای گروه‌های عاملی مختلفی از جمله گروه‌های اسیدی شامل گروه‌های کربوکسیل، گروه لاکتون‌ها، گروه‌های فنولیک و گروه‌های بازی می‌باشد که این گروه‌ها در کنار تخلخل و مساحت سطح ویژه بالا یکی دیگر از عوامل ظرفیت جذب بالای کربن فعال می‌باشد. یکی دیگر از مزیت‌های کربن‌فعال امکان اصلاح و بهبود ظرفیت جذب آن است که روش‌های مختلفی از جمله استفاده از بایوپلیمرها و نانوساختارها در مقالات پیشنهاد شده است [۱۳].

فرآیند جذب سطحی در اطراف ذره جامد (جاذب) شامل مراحل زیر می‌باشد:

در این پژوهش توانایی کربن فعال سنتز شده از پوست هسته زردآلو و اصلاح شده آن با گروه‌های عاملی آهن‌دار جهت حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ از محلول آبی بررسی شده است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

پوست هسته زردآلو از فروشگاه‌های میوه و تره‌بار یاسوج جمع آوری شد. ماده‌ی فعال‌ساز فسفریک اسید (درجه خلوص ۸۵ درصد)، کلرید آهن سه‌ظرفیتی (III)، اسید کلریدریک ۳۷٪، هیدروکسید سدیم و اتانول نیز استفاده شدند که همگی از شرکت مرک (Merck) تهیه شدند. رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ ($C_{27}H_{18}ClN_7Na_4O_{16}S_5$) از شرکت الوان ثابت تهیه شد.

۲-۲- تولید کربن فعال

پوست هسته زردآلو پس از شستشو با آب مقطر، به مدت ۷۲ ساعت در دمای اتاق خشک و سپس آسیاب شد و جهت تهیه پودر با اندازه ذرات با مش ۲۵-۳۰ در شیکر الک‌دار قرار گرفت. پودر تهیه شده را جهت فعال‌سازی با فسفریک-اسید با نسبت جرمی ۶ (جرم اسیدفسفریک استفاده شده ۶ برابر جرم پودر) آغشته کرده و مخلوط حاصل به مدت ۴ ساعت روی هیتر استیرر در دمای ۴۰ درجه‌ی سانتی‌گراد هم زده شد. بعد از فیلتراسیون، پودر آغشته به اسید (ماده اولیه) به مدت ۷۲ ساعت جهت خشک شدن در آون تحت شرایط دمایی ۱۰۵ درجه‌ی سانتی‌گراد قرار گرفت. ماده

اولیه خشک شده در ظرف اتوکلاو فولادی ضد زنگ ریخته شد و به مدت ۱ ساعت در تماس با گاز نیتروژن، جهت خروج هوا قرار گرفت. سپس فرآیند کربونیزاسیون با قرار دادن اتوکلاو در کوره الکتریکی در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت انجام شد. بعد از خاموش شدن کوره و خنک شدن اتوکلاو، کربن‌فعال تولید شده (AC) از اتوکلاو خارج شد و با آب مقطر با دمای نزدیک به جوش مورد شستشو قرار داده شد تا زمانی که pH آب حاصل از شستشو به یک مقدار ثابت برسد و سپس در آون با دمای ۱۰۵ درجه‌ی سانتی‌گراد خشک شد [۱۵].

۲-۳- اصلاح کربن‌فعال با گروه‌های آهنی

به منظور اصلاح کربن‌فعال با گروه‌های آهنی در ابتدا ۵ گرم کربن‌فعال را وزن کرده و به ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول ۲ مولار کلرید آهن سه‌ظرفیتی (III) اضافه نموده، و مخلوط حاصل سپس به مدت ۶۰ دقیقه در دمای محیط تحت امواج التراسونیک قرار گرفت (در بازه‌های ۱۵ دقیقه‌ای). سپس کربن‌فعال آغشته به آهن را با کاغذ صافی جدا نموده و چندین بار با آب مقطر مورد شستشو قرار داده تا pH آب حاصل از شستشو ثابت شود. سپس جاذب $Fe-AC^1$ به منظور خشک کردن در آون قرار داده شد.

۲-۴- آنالیزهای شناسایی جاذب‌ها

بازدهی تولید کربن‌فعال از طریق نسبت وزنی کربن‌فعال تولید شده به وزن ماده‌ی اولیه (پودر پوست هسته) محاسبه می‌شود [۱۶]. به منظور تعیین جرم حجمی توده‌ای یک

¹ Fe-Activated Carbon

حفرات کربن فعال تولید شده و اصلاح شده با استفاده از هم‌دماهای جذب و دفع نیتروژن در دمای ۷۲ کلوین با تئوری BET^۱ محاسبه شدند (دستگاه مورد استفاده: BELSORP miniII, Japan). به منظور شناسایی گروه‌های عاملی سطح کربن فعال تولید شده و اصلاح شده از آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR^۲) با دستگاه مدل Spectroum 2 شرکت PerkinElmer استفاده شد. هم‌چنین مورفولوژی سطح و تخلخل جاذب‌های سنتز شده توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM^۳) مدل TESCAN-Vega3 که مجهز به آنالیز EDX می‌باشد، مورد بررسی گرفت.

۵-۲- آزمایش‌های جذب سطحی رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸

به منظور بررسی اثر pH محلول بر میزان جذب رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ توسط جاذب AC و Fe-AC، مقدار ۰.۰۵ گرم از جاذب به ۵۰ میلی‌لیتر محلول رنگ با غلظت ۱۰۰ mg/l با pH مشخص (در محدوده ۱ تا ۱۲ و تنظیم شده با محلول‌های اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم) در ارلن-مایر ۱۰۰ میلی‌لیتر اضافه شد. سپس ارلن‌ها به مدت ۴ ساعت با سرعت ۱۸۰ دور بر دقیقه در شیکر انکوباتور هم زده شدند. در ادامه محتوی داخل ارلن‌ها به وسیله‌ی کاغذ صافی فیلتر شده و محلول زیر کاغذ صافی جهت تعیین غلظت رنگ باقیمانده در محلول (C_b (mg/l)) توسط دستگاه UV (z-2000, Hitachi) آنالیز شد و برای محاسبه درصد حذف استفاده شد.

استوانه مدرج ۱۰ میلی‌لیتری با وزن معین به کار گرفته شد. این استوانه با جاذب (کربن فعال و کربن فعال اصلاح شده) مورد نظر پر شده و آنگاه استوانه‌ی حاوی جاذب وزن شده و چگالی توده‌ای با واحد گرم بر مترمکعب از معادله‌ی زیر محاسبه می‌گردد [۱۷]:

$$(1) \quad \text{حجم پر شده} / \text{وزن جاذب} = \text{چگالی توده ای}$$

میزان خاکستر نمونه کربن‌فعال سنتز شده مطابق با استاندارد (ASTM Standard, Designation D2866-94) [۱۸] تعیین شد. pH_{ZPC} یکی از مشخصات جاذب است که در این pH، بار سطحی جاذب صفر است. در pH < pH_{ZPC} سطح جاذب، بار مثبت و در pH > pH_{ZPC} سطح جاذب، بار منفی دارد. برای اندازه‌گیری این پارامتر به شیوه‌ی زیر عمل شد: مقدار ۰/۲ گرم جاذب به ۵۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۱ مولار سدیم کلرید که pH اولیه‌ی آن مشخص است اضافه شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط همزده شد (با استفاده از شیکر انکوباتور). با اضافه کردن جاذب، pH محلول به دلیل باردار شدن سطح جاذب تغییر می‌کند. در واقع گروه‌های عاملی جاذب در این محیط باردار می‌شوند و باعث تغییر pH محلول می‌گردند. پس از گذشت ۲۴ ساعت فیلتراسیون انجام شد و pH محلول‌های باقیمانده تعیین شد. pH نمونه‌ای که بعد از ۲۴ ساعت تماس با جاذب تغییر نکرده است به عنوان pH_{ZPC} بیان می‌شود [۱۹]. مساحت سطح ویژه، حجم کل حفرات و قطر متوسط

³ Scanning electron microscope

¹ Brunauer-Emmett-Teller

² Fourier-transform infrared spectroscopy

به منظور بررسی احیاء و استفاده مجدد جاذبها، چهار چرخه متوالی جذب/دفع انجام شد. ابتدا فرآیند جذب با میزان جاذب ۰/۰۵ گرم و ۵۰ میلی لیتر محلول رنگ با غلظت ۱۰۰ mg/l با pH بهینه انجام شد. سپس جاذب اشباع شده با فیلتراسیون از محلول جدا شد و پس از خشک شدن جهت انجام فرآیند دفع در تماس با ۵۰ میلی لیتر اتانول [۲۰] به مدت ۳ ساعت قرار گرفت. بعد از انجام فیلتراسیون، جاذب احیاء شده چندین بار با آب مقطر شستشو داده شد و پس از خشک شدن دوباره در فرآیند جذب رنگ استفاده شد. این چرخه جذب/دفع ۴ بار انجام شد.

۳- نتیجه‌ها و بحث

۳-۱- شناسایی مشخصات کربن فعال سنتز شده و

اصلاح شده

در جدول (۱) بازده فرآیند تولید کربن فعال، درصد خاکستر، جرم حجمی توده‌ای جاذب و pH_{ZPC} برای کربن فعال سنتز شده از پوست هسته زردآلو و اصلاح شده آن ارائه شده است. بازدهی فرآیند تولید کربن فعال در محدوده قابل قبولی می‌باشد [۲۱]. میزان خاکستر کربن فعال تولید شده نیز پایین است که می‌تواند بیانگر خلوص قابل قبول آن باشد. خاکستر زیاد نشان دهنده‌ی مقادیر زیادی از مواد معدنی در ترکیب ماده‌ی اولیه است، که سبب کاهش تخلخل ماده-ی اولیه در زمان فرآیند فعال‌سازی می‌شود، که خود عاملی بر کاهش ظرفیت جذب و کاهش استحکام مکانیکی است [۱۲]. با توجه به داده‌های تخلخل سنجی حاصل از آنالیز BET (ارائه شده در جدول ۲) مشاهده می‌شود که

آزمایش‌های سینتیکی جهت بررسی اثر زمان بر ظرفیت جذب جاذب‌ها و تعیین سینتیک واکنش به شرح زیر انجام شد: ۰/۰۵ گرم جاذب (m) به ۰/۰۵ لیتر (V) محلول رنگ راکتیو قرمز (با غلظت ۱۰۰ mg/l) با pH بهینه برای هر جاذب در ۹ ارلن به صورت جداگانه اضافه شد. سپس این ارلن‌ها برای مدت زمان‌های ۵ تا ۳۶۰ دقیقه در شیکر انکوباتور با سرعت ۱۸۰ دور بر دقیقه قرار داده شدند. بعد از سپری شدن این زمان‌ها، محتوی ارلن‌ها فیلتر شدند و غلظت باقیمانده رنگ در محلول بالک (C_b (mg/l)) با استفاده از دستگاه UV-vis تعیین شد. مقدار رنگ جذب شده توسط جاذب (q (mg/g)) به وسیله‌ی معادله‌ی (۲) تعیین و مورد بررسی قرار گرفت.

$$q = \frac{V(C_{ini} - C_b)}{m} \quad (2)$$

جهت انجام آزمایش‌های تعادلی ۰/۰۵ لیتر (V) محلول رنگ در غلظت‌های اولیه (C_{ini}(mg/l)) ۱۰ mg/l، ۵۰ mg/l، ۱۰۰ mg/l، ۱۵۰ mg/l، ۲۰۰ mg/l و ۳۰۰ mg/l تهیه شد. سپس ۰/۰۵ گرم (m) از جاذب‌های AC و Fe-AC را به هر کدام از این محلول‌ها با pH بهینه برای جاذب اضافه نموده و به مدت ۲۴ ساعت در شیکر با سرعت ۱۸۰ دور بر دقیقه هم زده شدند. پس از گذشت زمان تعیین شده محلول‌ها با کاغذ صافی فیلتر شده و محلول باقی مانده جهت تعیین غلظت نهایی توسط دستگاه UV-vis بررسی شد که این غلظت باقیمانده (C_b (mg/l)) برای محاسبه q (مقدار رنگ جذب شده بر روی سطح جاذب) استفاده شد. آزمایش‌های تعادلی در سه دمای ۲۰°C، ۳۵°C و ۴۵°C انجام شد.

نانوساختارهای آهن تشکیل شده بر روی سطح آن دانست [۲۲-۲۳].

البته همان طور که نمودار BJH نشان می‌دهد کربن فعال اصلاح شده نیز مزوحفره می‌باشند. تصویر (ب) که از طریق میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تهیه شده‌اند، بیانگر سطح متخلخ جاذب سنتز شده می‌باشند. در تصاویر جاذب اصلاح شده (تصاویر ج و د) حضور یک پوشش و ساختارهای نانو که احتمالاً نانوذرات آهن می‌باشند، واضح است [۱۵، ۲۲-۲۳]. طیف‌های EDX جاذبهای AC، Fe-AC در شکل (۲) ارائه شده‌است که بیانگر حضور آهن در ساختار Fe-AC می‌باشد.

کربن فعال سنتز شده دارای تخلخل بسیار بالای است و نمودار BJH (شکل ۱، الف) بیانگر ساختار مزوحفره کربن-فعال سنتز شده‌است.

جدول (۱). ویژگی‌های فیزیکی جاذب AC

ویژگی فیزیکی جاذب AC	
جرم حجمی (kg/m ³)	کربن فعال: 229
بازده (%)	کربن فعال اصلاح شده: 233
خاکستر (%)	46.6
pH _{ZPC}	7
	کربن فعال: 5.1
	کربن فعال اصلاح شده: 4.2

طبق داده‌های جدول (۲)، فرآیند اصلاح توسط کلرید آهن سه‌ظرفیتی باعث کاهش مساحت سطح ویژه کربن-فعال شده‌است که علت این عامل را می‌توان انسداده منافذ توسط

جدول (۲). ویژگی‌های تخلخلی جاذب‌ها با استفاده از روش BET

ویژگی			نام جاذب
قطر متوسط حفرات (nm)	حجم کل حفرات (cm ³ /g)	مساحت سطح ویژه (m ² /g)	
2.883	0.8819	1223.6	AC
2.588	0.615	950.41	Fe-AC

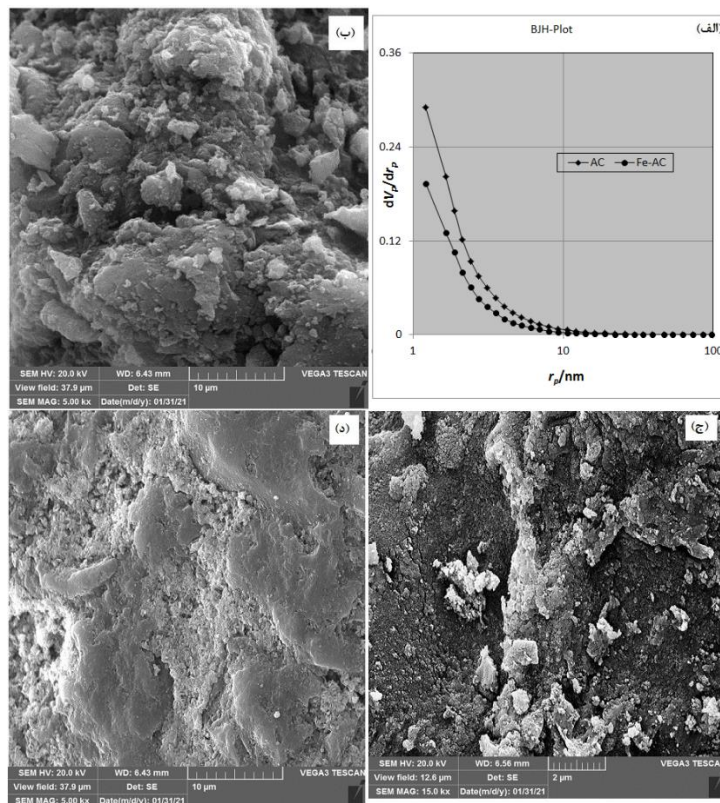
فسفریک اختصاص دارد. پیک در ناحیه ۱۱۸۰ را می‌توان به ارتعاشات کششی P=O در پلی‌فسفات‌ها و ارتعاشات کششی O-C در یک اتصال P-O-C و به ارتعاش کششی P=OOH اختصاص داد. پیک در ناحیه ۱۰۸۰ را می‌توان به پیوند یونیزه P⁺-O⁻ در استرهای فسفات و در ارتعاشات کششی P-O-P (پلی‌فسفات) نسبت داد [۲۴]. پیک در ناحیه ۵۰۰-۸۰۰ مربوط به ارتعاشات کششی C-C می‌باشد [۲۵-۲۶].

در شکل (۳-ب) در تجزیه تحلیلی طیفی جاذب کربن فعال-نانوساختار آهن پیک در ناحیه ۳۲۰۰ به ارتعاشات کششی

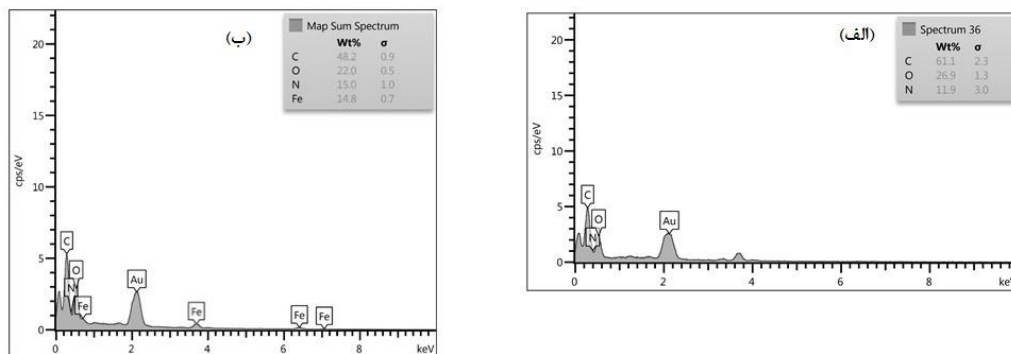
طیف حاصل از آنالیز FT-IR کربن فعال سنتز شده و نمونه اصلاح شده در شکل (۳) نشان داده شده‌است. در شکل (۳ الف) که طیف کربن فعال سنتز شده را نشان می‌دهد، پیک در ناحیه ۳۳۰۰ مربوط به گروه هیدروکسید (O-H) است که می‌تواند مربوط به O-H ترکیبات فنولی و کربوکسیلیک اسید باشد. پیک در ناحیه ۲۶۰۰ مربوط به ارتعاشات کششی C-H آلیفاتیک است. پیک در ناحیه ۱۶۹۰ مربوط به ارتعاشات کششی C=O است که به گروه‌های کربوکسیلیک اختصاص داده شده است. پیک در ناحیه ۱۱۸۰-۱۰۸۰ به فسفات‌های ناشی از فعال شدن اسید

همچنین پیک در ناحیهی ۴۷۰-۸۰۰ را می‌توان به پیوند-های C-O-Fe و Fe-O اختصاص داد [۲۸-۲۹]. به دلیل اثر اصلاح شده با یونهای آهن (Fe^{3+}) با افزایش بارهای مثبت روی سطح جاذب بهبود جذب رنگ راکتیو قرمز انتظار می‌رود. بارهای مثبت آهن تمایل به یون‌های رنگ راکتیو قرمز با بار منفی دارند، بنابراین مقدار حذف ناخالصی افزایش می‌یابد.

O-H مرتبط است. پیک در ناحیهی ۱۶۹۰ مربوط به ارتعاشات کششی C=O است که بیانگر پیوند دوگانه کربونیل در ساختار کربوکسیلیک اسید است. پیک در نزدیکی ناحیهی ۱۵۸۰ مربوط به ارتعاشات کششی C=C می‌باشد. پیک در ناحیهی ۱۱۹۰ مرتبط با فسفات‌های ناشی از فعال شدن اسید فسفریک است [۲۴، ۲۷].

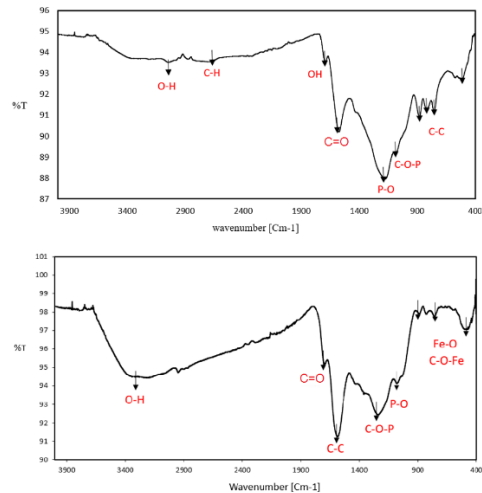


شکل (۱). الف: نمودار BJH جاذبه‌های سنتز شده؛ تصاویر SEM جاذبه‌های: ب: AC؛ ج و د: Fe-AC



شکل (۲). طیف EDX برای جاذبه‌های (الف) AC، (ب) Fe-AC

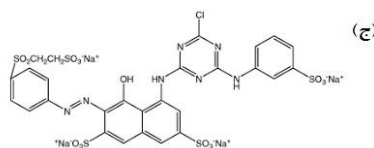
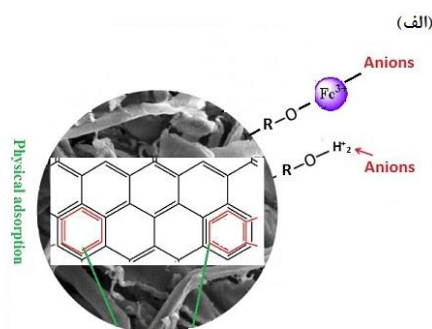
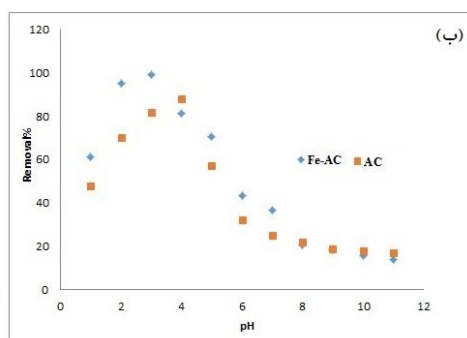
در شکل ۴ ج ساختار رنگ راکتیو قرمز نشان داده شده است که دارای گروه سولفونیک با بار منفی است. در $\text{pH} < \text{pH}_{\text{ZPC}}$ سطح کربن فعال به دلیل پروتونه شده گروه های اکسیژندار مثبت است. هم چنین هنگام اصلاح با گروه های عاملی آهن دار، یونهای آهن با بار مثبت بر روی سطح جاذب اصلاح شده ایجاد می شود (شکل ۴ الف). این گروه های اکسیژندار پروتونه شده و یونهای آهن موجود در سطح $(\text{O}-\text{Fe}^+)$ با مکانیسم جذب الکترواستاتیک آنیونهای رنگ راکتیو قرمز را جذب می کنند. در $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ZPC}}$ به دلیل دپروتونه شدن گروه های اکسیژندار سطح جاذب منفی میشود و این امر باعث دافعه الکترواستاتیک بین آنیون های رنگ راکتیو قرمز و سطح با بار منفی جاذب و کاهش میزان جذب می شود. میزان جذب کم مشاهده شده در مقادیر بالای pH میتواند به دلیل جذب مولکولهای رنگ در ساختار حفره ای جاذب (جذب فیزیکی) باشد.



شکل (۳). طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR) برای جاذب های (الف) Fe-AC، (ب) AC

۲-۳- اثر pH بر روی میزان جذب راکتیو قرمز

نتایج حاصل از اثر pH محلول بر میزان جذب رنگ راکتیو قرمز توسط کربن فعال سنتز شده و اصلاح شده در شکل (۴) نشان داده شده است. همانطور که داده های روی نمودار نشان می دهد برای جذب با کربن فعال سنتز شده حداکثر میزان حذف رنگ در pH برابر با ۴ و برای جذب با کربن فعال اصلاح شده در pH برابر با ۳ بدست آمده است.



شکل (۴). الف: ساختار جاذب؛ ب: اثر pH محلول بر میزان حذف رنگ راکتیو قرمز برای جاذب های AC و Fe-AC؛ ج: ساختار رنگ راکتیو قرمز

۳-۳- سینتیک جذب سطحی رنگ راکتیو قرمز

نتایج حاصل از آزمایشات سینتیک فرآیند در شکل ۵ نمودار الف نشان داده شده است. در این قسمت ظرفیت جذب بر حسب میلی گرم جذب شونده به گرم جاذب و زمان بر حسب دقیقه می باشد. بر اساس این نمودارها، اثر زمان بر ظرفیت جذب کاملاً مشهود است، و فرآیند بعد از گذشت ۱۰۰ دقیقه به تعادل کامل رسیده است و بعد از ۱۰۰ دقیقه تغییری در میزان جذب با گذشت زمان ایجاد نشده است. با توجه به شکل ۵ در ابتدای فرآیند جذب (۱۰ دقیقه اول)، شیب تند است، این مطلب نشان دهنده سرعت جذب بالا در ابتدای فرآیند است که می تواند به دلایل زیر باشد:

- اختلاف غلظت بالا بین محلول بالک و سطح جاذب (نیرو محرکه بالا)

- مساحت سطح ویژه بالا و مکان های جذب مثبت موجود بر روی سطح که در اختیار مولکولهای رنگ راکتیو قرمز برای جذب هستند

- ساختار مزوحفره سطح جاذبها (AC و Fe-AC) که جذب مولکولهای بزرگ رنگ را آسان می کند.

بعد از گذشت مدت زمانی و افزایش در میزان و غلظت مولکولهای رنگ بر روی سطح جاذب، اختلاف غلظت بین محلول بالک و سطح جاذب (نیرو محرکه) کاهش می یابد.

همچنین مکانهای جذب مثبت موجود بر روی سطح نیز کاهش می یابند و هم چنین میزان مزوحفره موجود در سطح جاذب کاهش می یابد و مولکولهای بزرگ رنگ برای جذب باید از حفرات کوچکتر عبور کنند که خود این امر نیاز به مدت زمان بیشتری دارد. این عوامل باعث کاهش سرعت جذب بعد از ۱۰ دقیقه از شروع فرآیند می شوند و فرآیند در ۱۰۰ دقیقه به تعادل می رسد.

داده های حاصل از آزمایش سینتیکی با مدل های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و مدل نفوذ درون ذره ای برای آنالیز داده ها بکار برده شدند. معادلات ریاضی این مدل ها در رابطه های (۳-۵) ارائه شده اند.

$$q = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 q_e} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

$$q = K_{id} (t)^{0.5} \quad (5)$$

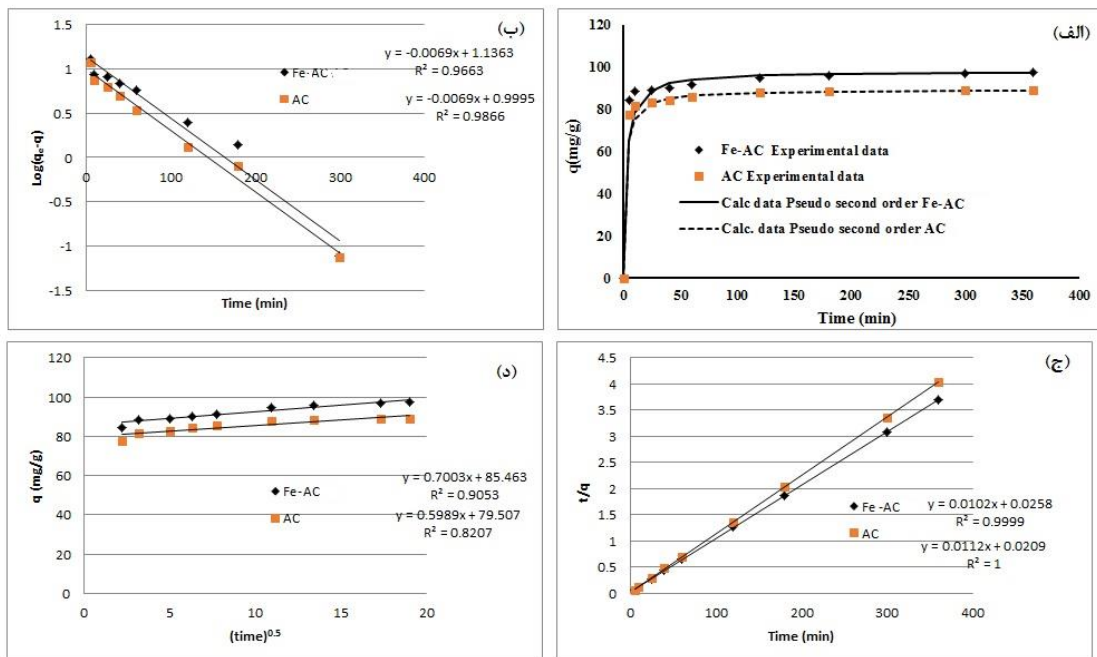
در این معادلات q و q_e به ترتیب مقدار رنگ جذب شده (mg/g) در زمان t و در زمان تعادل می باشند. k_1 ثابت سرعت جذب شبه درجه اول (min^{-1})، K_2 (g/mg.min) ثابت سرعت درجه دو و K_{id} ثابت سرعت نفوذ درون ذره ای (min^{-1}) می باشند. ثابت این مدل ها و ضریب رگرسیون (R^2) حاصل در جدول (۳) نشان داده شده است.

جدول (۳). ثوابت و ضریب رگرسیون مدل های سینتیکی بررسی شده

مدل نفوذ درون ذره ای			مدل سینتیکی مرتبه دوم			مدل سینتیکی مرتبه اول			نام جاذب
R^2	عرض از مبدا	K_{id}	R^2	q_e	K_2	R^2	q_e	k_1	
0.820	79.507	0.598	1	89.285	0.006	0.986	9.977	0.015	AC
0.905	85.463	0.700	0.999	98.039	0.004	0.966	13.686	0.015	Fe-AC

ذره‌ای از جمله مدل‌های سینتیکی بر پایه نفوذ است و اگر این مدل با داده‌های تجربی تطابق داشته باشد و عرض از مبداء آن صفر باشد، بیانگر اهمیت نفوذ فیلمی (مرحله دوم) نسبت به نفوذ درون ذره‌ای (مرحله سوم) می‌باشد. با توجه به صفر نبودن عرض از مبداء برای مدل نفوذ درون ذره‌ای می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند نفوذ شامل چند مرحله می‌باشد و هر دو مرحله نفوذ فیلمی و درون ذره‌ای از اهمیت برخوردار می‌باشند. آنالیز داده‌های سینتیکی با مدل‌های واکنشی و نفوذی نشان داد که برای جاذب‌های بکار برده شده نفوذ فیلمی و درونی هر دو مراحل مهم و تاثیرگذار می‌باشند.

با توجه به بررسی‌های انجام شده در این آزمایش، مشاهده می‌شود که ضرایب (R^2) برای هر دو جاذب استفاده شده برای مدل سینتیکی درجه دوم بالاترین مقدار است. همچنین مقدار q_e پیش‌بینی شده توسط مدل مرتبه دوم ارائه شده در جدول (۳) به مقدار q_e تجربی (89 mg/g) برای جاذب با AC و $97/2 \text{ mg/g}$ برای جاذب با Fe-AC بسیار نزدیک است و بیانگر تطبیق این مدل با داده‌های حاصل از آزمایش‌های صورت گرفته است. این موضوع نشان می‌دهد که در مرحله چهارم فرآیند جذب، جذب شیمیایی و جذب فیزیکی هر دو وجود دارند، و سرعت جذب علاوه بر تخلخل سطح جاذب، به تعداد مکان‌های جذب سطحی موجود در سطح جاذب نیز بستگی دارد. مدل نفوذ درون



شکل (۵). الف: میزان رنگ جذب شده (q) بر حسب زمان برای جاذبها؛ ب: تطبیق داده‌ها با مدل شبه مرتبه اول؛ ج: تطبیق داده‌ها با مدل شبه مرتبه دوم؛ د: تطبیق داده‌ها با مدل نفوذ درون ذره‌ای

۳-۴- تعادل و ترمودینامیک جذب سطحی رنگ

از مطالعات تعادلی جهت تعیین ظرفیت جاذب استفاده می‌شود. از این رو بررسی ایزوترم جذب تعادلی در طراحی یک فرآیند جذب سطحی پر اهمیت می‌باشد. نتایج حاصل از

راکتیو قرمز

به تعادل رسیدن فرآیند جذب، مقدار مواد جذب شونده بر واحد جرم جاذب می‌تواند به اندازه‌ی مقدار q_{max} جذب شود، که این مطلب نشان دهنده‌ی پوشش یک لایه از جذب شونده بر روی سطح جاذب می‌باشد. در این قسمت با بررسی این ایزوترم بیشترین مقدار جذب مشاهده شده برای جاذب AC و Fe-AC به ترتیب ۱۹۲/۶ و ۲۷۷ میلی‌گرم بر گرم محاسبه شد که قابل مقایسه با حداکثر ظرفیت جذب دیگر جاذب‌ها از جمله نانوکامپوزیت Activated carbon/bentonite/Fe₃O₄ (۴/۸۶ میلی‌گرم بر گرم) [۳۰]، نانوذرات مغناطیسی Boehmite/Fe₃O₄/GO (۱۰۷/۵ میلی‌گرم بر گرم) [۳۱]، نانوذرات MgO (۳۸۴/۶۲ میلی‌گرم بر گرم) [۳۲]، کیتوسان (۳۵۷/۱ میلی‌گرم بر گرم) [۲۰]، نانوکامپوزیت زئولیت/سلولز/نانوذرات آهن (۱۸/۲۵ میلی‌گرم بر گرم) [۳۳]، نانو ساختار مغناطیسی سیلیکاتی SBA-۲۷۰/۲۷ (۲۷۰/۲۷ میلی‌گرم بر گرم) [۳۴]، و نانوکامپوزیت 15/ZIF-8 (۳۵۰ میلی‌گرم بر گرم) [۳۵] می‌باشد. مطابق با نتایج حاصل از مدل لانگمویر حداکثر ظرفیت جذب (q_{max}) و ثابت تعادل لانگمویر (K_L) (مربوط به انرژی آزاد جذب) جاذب اصلاح شده با آهن (Fe-AC) نسبت به کربن-فعال (AC) افزایش یافته است که این افزایش در ظرفیت-جذب و انرژی آزاد جذب می‌تواند به دلیل ایجاد مکانهای جذب مثبت آهن ($O-Fe^+$) در سطح جاذب اصلاح شده است که با مکانیسم جذب الکترواستاتیک رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ را جذب می‌کنند.

آزمایش‌های تعادلی با مدل‌های لانگمویر، فرنلیدج و دوینین-رادوشکویچ تطبیق داده شدند. معادلات ریاضی این مدل‌ها در رابطه‌های (۶)، (۷) و (۸) و (۹) ارائه شده‌اند.

$$q = q_{max} K_L C_b / (1 + K_L C_b) \quad (6)$$

$$q_e = K_F C_b^{1/n} \quad (7)$$

$$q_e = q_{max} \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{\varepsilon}{E}\right)^2\right) \quad (8)$$

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_b}\right) \quad (9)$$

در این روابط q_e مقدار رنگ جذب شده بر واحد جرم جاذب در لحظه تعادل (mg/g)، q_{max} حداکثر ظرفیت جذب جاذب متناظر با پوشش تک لایه‌ای می‌باشد، یا به عبارت دیگر ظرفیت جذب سطحی بیشینه (mg/g) می‌باشد. K_L مقدار ثابت تعادل لانگمویر و K_F مقدار ثابت تعادل فرنلیدج هستند که به ترتیب بیانگر انرژی آزاد جذب و ظرفیت نسبی جاذب می‌باشند. پارامتر ε پتانسیل پلانی است که با غلظت تعادلی C_b ارتباط دارد و پارامتر E انرژی آزاد متوسط جذب سطحی در ازای هر مولکول جذب‌شونده است. در جدول (۴) اطلاعات به دست آمده از این سه مدل، که شامل ثوابت و ضریب رگرسیون مربوط به این ایزوترم‌ها می‌باشد، ارائه شده است. با توجه به نتایج مدل لانگمویر با داده‌های تجربی تطابق بیشتری دارند (شکل ۶). ایزوترم جذب لانگمویر در حقیقت برآوردی از وجود پوشش تک لایه‌ای مواد جذب شونده بر روی سطح خارجی مواد جاذب را ارائه می‌دهد. با استفاده از این ایزوترم حداکثر ظرفیت جذب (q_{max}) را برای جاذب می‌توان محاسبه نمود. در حقیقت این مقدار نشان می‌دهد که در صورت فراهم بودن شرایطی از جمله زمان کافی جهت تماس بین جاذب و جذب شونده و در نهایت

است و ثابت لانگمویر، K_L روندی کاهشی از خود نشان می-دهد. این رفتار حاکی از گرمازا بودن فرآیند جذب سطحی عامل جذب شونده رنگ راکتیو قرمز با کربن فعال هسته زردآلو و اصلاح شده آن است که منفی بودن مقدار پارامتر ΔH^0 بیانگر این موضوع می‌باشد.

جدول (۴). پارامترهای مدل ایزوترم برای جذب راکتیو قرمز بر روی جاذب‌های AC و Fe-AC

مقادیر	جاذب	پارامتر	مدل ایزوترم	
0.177	AC	K_L (L/mg)	لانگمویر	
0.371	Fe-AC			
192.30	AC	q_{max} (mg/g)		
277.77	Fe-AC			
0.018-0.361	AC	R_L		
0.008-0.212	Fe-AC			
0.999	AC	R^2		
0.998	Fe-AC			
24.945	AC	K_F (L/g)		
54.575	Fe-AC			
1.439	AC	n	فرنرلیچ	
1.769	Fe-AC			
0.948	AC	R^2		
0.908	Fe-AC			
10.04	AC	E (kJ/Mol)		دوبینین- رادوشکوچ
10.04	Fe-AC			
0.0013	AC	q_m		
0.0041	Fe-AC			
0.974	AC	R^2		
0.950	Fe-AC			

جدول (۵). پارامترهای مدل ایزوترم لانگمویر در ۳ دمای متفاوت

برای جذب رنگ بر روی جاذب‌های AC و Fe-AC

مدل ایزوترم	جاذب	پارامتر	دما		
			20 °C	35 °C	45 °C
لانگمویر	AC	K_L (L/mg)	0.177	0.045	0.016
	Fe-AC		0.371	0.016	0.010
	AC	q_{max} (mg/g)	192.30	169.49	147.05
	Fe-AC		277.77	232.55	142.85
	AC	R^2	0.999	0.997	0.998
	Fe-AC		0.998	0.999	0.997

است، ولی برای جذب رنگ با جاذب Fe-AC مقدار آنتالپی بیشتر از ۸۰ کیلوژول بر مول (-116 kJ.mol^{-1}) است که بیانگر غالب بودن جذب شیمیایی است.

برای تعیین پارامترهای ترمودینامیکی فرآیند جذب سطحی، آزمایش تعادلی در سه دمای مختلف انجام شد و نتایج حاصل توسط ایزوترم تعادلی لانگمویر تطبیق داده شدند و پارامترهای این مدل در هر دما تعیین شدند (جدول ۵). به منظور محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی از جمله ΔG^0 (kJ mol^{-1})، ΔH^0 (kJ mol^{-1}) و ΔS^0 ($\text{kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) که به ترتیب عبارتند از تغییر انرژی آزاد گیبس، آنتالپی و آنتروپی، از رابطه‌های زیر استفاده شد.

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K_L) \quad (10)$$

$$\ln(K_L) = \frac{-\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (11)$$

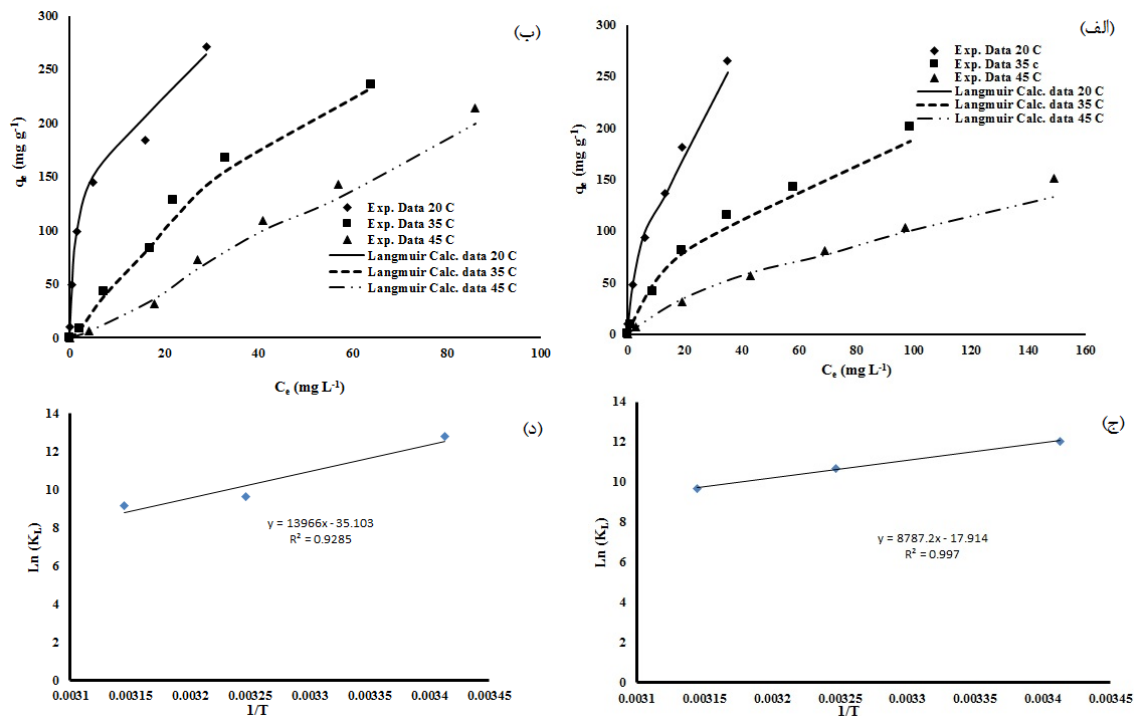
$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (12)$$

سه پارامتر مهم ترمودینامیکی فرآیند جذب که شامل ΔG^0 ، ΔH^0 و ΔS^0 ، با در نظر گرفتن ثابت K_L مدل لانگمویر (در ۳ دما) و همچنین رسم معادله‌ی van't Hoff (شکل ۶) محاسبه گردید و مقادیر آن در جدول (۶) گزارش شده است. در این رابطه‌ها، پارامتر K_L ثابت تعادل ایزوترم لانگمویر می‌باشد برای جذب با هر دو جاذب با افزایش دما، حداکثر ظرفیت جذب جاذب، q_{max} مقداری کاهش داشته

مقادیر منفی تغییرات انرژی آزاد گیبس به معنی خودبخودی بودن فرآیند جذب است. مقدار آنتالپی برای جذب با کربن فعال کمتر از ۸۰ کیلو ژول بر مول (kJ.mol^{-1}) بوده و بنابراین جذب اغلب به صورت فیزیکی بوده $^{-1} 73$ -

جدول (۶). پارامترهای ترمودینامیکی جاذب AC و Fe-AC

R^2	ΔS^0 (kJ/mol.K)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔG^0 (kJ/mol)	K_L (mol/l)	جاذب	دما(k)
0.997	0.148	-73.055	-29.358	171442.2	AC	293
			-27.353	43560		308
			-25.588	15972		318
0.928	0.291	-116.113	-31.161	359302	Fe-AC	293
			-24.689	15394		308
			-24.291	9779		318



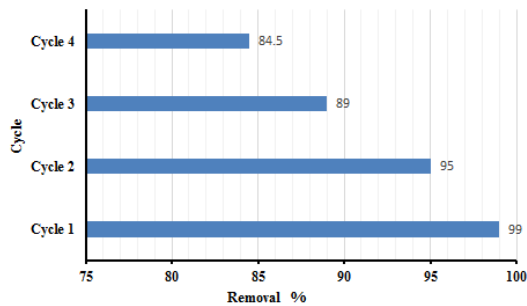
شکل (۶). داده‌های تعادلی در دماهای مختلف با ایزوترم لانگمویر برای جاذب (الف) AC و (ب) Fe-AC؛ رسم معادله‌ی van't Hoff برای جاذب

سطحی راکتیو قرمز توسط جاذب (ج) AC و (د) Fe-AC

۳-۵- احیاء جاذب در چرخه‌های متوالی جاذب

شکل (۷) درصد حذف رنگ توسط جاذب Fe-AC را در چهار چرخه نشان می‌دهد. داده‌های موجود در این شکل نشان دهنده کاهش ۱۵ درصدی توانایی حذف جاذب پس از ۴ بار استفاده است (۹۹ درصد حذف در اولین استفاده و ۸۴/۵ درصد در استفاده چهارم). این نتیجه توانایی بالای جاذب آماده شده را برای استفاده در چرخه‌های متوالی جذب/وا جذب در کاربردهای صنعتی نشان می‌دهد. این کاهش توانایی حذف می‌تواند به دلیل از بین رفتن Fe-AC در طی سیکل‌های متوالی و کاهش مقدار جاذب در سیکل‌های بعدی باشد. همچنین ممکن است به دلیل حذف ناقص مولکول‌های رنگ راکتیو قرمز از منافذ و سطح جاذب در

فرآیند دفع، برخی از منافذ سطح جاذب در سیکل بعدی در دسترس نباشد.



شکل (۷). درصد حذف رنگ راکتیو قرمز در چرخه‌های متوالی

جذب/دفع با جاذب Fe-AC

۴. نتیجه‌گیری

در این تحقیق، کربن فعال از فعال‌سازی شیمیایی پوست هسته زردآلو سنتز شد و به وسیله‌ی گروه‌های عاملی آهن-دار به منظور افزایش عملکرد اصلاح گردید. با استفاده از آنالیزهای شناسایی ساختار متخلخل (مزوحفره) و حضور

حاصل گردید. طبق محاسبات ترمودینامیکی صورت گرفته فرآیند جذب سطحی رنگ راکتیو قرمز با کربن فعال هسته زردآلو و اصلاح شده آن گرمازا و خودبخودی می‌باشد. انجام چرخه‌های متوالی جذب و واجذب نشان از قابلیت احیاء و استفاده مجدد جاذب سنتز شده دارد که این مهم یک ویژگی خیلی مهم جهت انتخاب یک جاذب برای استفاده در ابعاد صنعتی می‌باشد. از جمله محدودیت‌های جاذب-سنتز شده از پوست هسته زردآلو، بازدهی ۴۶ درصدی است که به مقدار بسیار زیادی از ضایعات پوست هسته زردآلو برای تولید آن در مقیاس صنعتی نیاز است. همچنین کربن-فعال سنتز شده دارای استحکام سایشی کمی است که بهبود استحکام سایشی آن می‌تواند به‌عنوان یک هدف برای پژوهش‌های آینده باشد.

۵- منابع

- [1] Shaikh, W.A., Islam, R.U., Eakraborty, S., Stable silver nanoparticle doped mesoporous biochar-based nanocomposite for efficient removal of toxic dyes, *J. Environ. Chem. Eng.*, 9, 104982, 2021.
- [2] Gharanjig, K., Arami, M., Bahrami, H., Movassagh, B., Mahmoodi, N.M., Rouhani, S., Synthesis, spectral properties and application of novel monoazo disperse dyes derived from N-ester-1,8-naphthalimide to polyester, *Dyes Pigment.*, 76, 684-689, 2008.
- [3] Majumdar, R., Shaikh, W.A., Chakraborty, S., Chowdhury, S.R., A review on microbial potential of toxic azo dyes bioremediation in aquatic system, S. Das, H.R. Dash. (Eds.), *Microbial Biodegradation and Bioremediation*, Elsevier, 241-261, 2022.

گروه‌های عاملی آهن‌دار موجود بر سطح جاذب سنتز شده تایید گردید. با بررسی اثر pH محلول مشخص شد که حداکثر میزان حذف رنگ برای جذب با کربن فعال سنتز شده در pH برابر با ۴ و برای جذب با کربن‌فعال اصلاح شده در pH برابر با ۳ حاصل می‌شود. با بررسی نتایج سینتیکی، مدل سینتیکی مرتبه دوم برای هر دو جاذب AC و Fe-AC با داده‌های تجربی سازگاری داشت. از انطباق داده‌های حاصل از آزمایش‌های تعادلی جذب رنگ برای جاذب‌های AC و Fe-AC، با مدل‌های لانگمویر، فرنلیچ و دوبینین رادوشکویچ، مدل لانگمویر نسبت به سایر مدل‌ها تطابق بالاتری نشان داد. بنابراین سطح جذب همگن و جذب تک لایه در نظر گرفته می‌شود. حداکثر ظرفیت جذب با استفاده از مدل لانگمویر برای جاذب AC و Fe-AC، به ترتیب ۱۹۲ و ۲۷۷ میلی‌گرم رنگ/ بر گرم جاذب، [4] Nikfar, S., Jaberidoost, M., Dyes, Colorants, J.L. Coz Encyclopedia of Toxicology, Elsevier, 252-261, 2014.

[5] Rafii, F., Hall, J.D., Cerniglia, C., Mutagenicity of azo dyes used in foods, drugs and cosmetics before and after reduction by Clostridium species from the human intestinal tract, *Food Chem. Toxicol.*, 35, 897-901, 1997.

[6] Shaikh, W.A., Chakraborty, S., Islam, R.U., UV-assisted photo-catalytic degradation of anionic dye (Congo red) using biosynthesized silver nanoparticles: a green catalysis, *Desalin. Water Treat.*, 130, 232-242, 2018.

[7] Shaikh, W.A., Chakraborty, S., Islam, R.U., Photocatalytic degradation of rhodamine B under UV irradiation using Shorea robusta leaf extract-

- mediated bio-synthesized silver nanoparticles, *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 17, 2059-2072, 2019.
- [8] Li, W.Y., Chen, F., Wang, S., Binding of reactive brilliant red to human serum albumin: insights into the molecular toxicity of sulfonic azo dyes, *Protein Pept. Lett.*, 17, 621-629, 2010.
- [9] Liu, S., Li, B., Qi, P., Yu, W., Zhao, J., Liu, Y., Performance of freshly generated magnesium hydroxide (FGMH) for reactive dye removal, *Colloid Interface Sci. Commun.*, 28, 34-40, 2019.
- [10] Mahmoodi, N.M., Bashiri, M., Moeen, S.H., Synthesis of nickel-zinc ferrite magnetic nanoparticle and dye degradation using photocatalytic ozonation, *Mater. Res. Bull.*, 47, 4403-4408, 2012.
- [11] Soleimani, M., Kaghazchi, T., Adsorption of gold ions from industrial wastewater using activated carbon derived from hard shell of apricot stones—An agricultural waste, *Bioresour. Technol.*, 99, 5374-5383, 2008.
- [12] Kaghazchi, T., Kolar, N.A., Soleimani, M., Licorice residue and Pistachio-nut shell mixture: A promising precursor for activated carbon, *J. Ind. Eng. Chem.*, 16(3), 368-374, 2010.
- [13] Mariana, M., Abdul Khalil, H.P.S., Mistar, E.M., Yahya, E.B., Alfatah, T., Danish, M., Amayreh, M., Recent advances in activated carbon modification techniques for enhanced heavy metal adsorption, *J. Water Process. Eng.*, 43, 102221, 2021.
- [14] Ho, Y. S., Review of second-order models for adsorption systems, *J. Hazard. Mater.*, 136, 681-689, 2006.
- [15] Sharififard, H., Rezvanpanah, E., Rad, S.H., A novel natural chitosan/activated carbon/iron bio-nanocomposite: Sonochemical synthesis, characterization, and application for cadmium removal in batch and continuous adsorption process, *Bioresour. Technol.*, 270, 562-56, 2018.
- [16] Sahu, J., Acharya, J., Meikap, B., Optimization of production conditions for activated carbons from Tamarind wood by zinc chloride using response surface methodology, *Bioresour. Technol.*, 101, 1974-1982, 2010.
- [17] Sharififard, H., Soleimani, M., Ashtiani, F.Z., Evaluation of activated carbon and bio-polymer modified activated carbon performance for palladium and platinum removal, *J. Taiwan Inst. Chem.*, 43, 696-703, 2012.
- [18] ASTM Standard, Designation D2866-94, Standard test method for total ash content of activated carbon, 2000.
- [19] Dastgheib, S.A., Rockstraw, D.A., A model for the adsorption of single metal ion solutes in aqueous solution onto activated carbon produced from pecan shells, *Carbon*, 40, 1843-1851, 2002.
- [20] Haffad, H., Zbair, M., Anfar, Z., Ait Ahsaine, H., Bouhlal, H., Khallok, H., Removal of reactive red-198 dye using chitosan as an adsorbent: optimization by Central composite design coupled with response surface methodology, *Toxin Rev.*, 40, 225-237, 2021.
- [21] Gayathiri, M., Pulingam, T., Lee, K.T., Sudesh, Kumar., Activated carbon from biomass waste precursors: Factors affecting production and adsorption mechanism, *Chemosphere*, 294, 133764, 2022.
- [22] Ramya, V., Murugan, D., Lajapathirai, C., Meenatchisundaram, S., Arumugam, S., A composite adsorbent of superparamagnetic nanoparticles with sludge biomass derived activated carbon for the removal of chromium (VI), *J. Clean. Prod.*, 366, 132853, 2022.

- [23] Mashile, G.P., Mpupa, A., Nqombolo, A., Mogolodi-Dimpe, K., Nomngongo, P.N., Recyclable magnetic waste tyre activated carbon-chitosan composite as an effective adsorbent rapid and simultaneous removal of methylparaben and propylparaben from aqueous solution and wastewater, *J. Water Process. Eng.*, 33, 101011, 2020.
- [24] Kennedy, L.J., Vijaya, J.J., Sekaran, G., Effect of two-stage process on the preparation and characterization of porous carbon composite from rice husk by phosphoric acid activation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43(8), 1832-1838, 2004.
- [25] Alsultan, A., Mijan, A., Taufiq-Yap, Y.H., Preparation of activated carbon from walnut shell doped la and Ca catalyst for biodiesel production from waste cooking oil, *Mater. Sci. Forum*, 840, 343-348, 2016.
- [26] Budinova, T., Ekinci, E., Yardim, F., Grimm, A., Björnbo, E., Minkova, V., Goranova, M., Characterization and application of activated carbon produced by H_3PO_4 and water vapor activation, *Fuel Process. Technol.*, 87, 899-905, 2006.
- [27] Luo, Y., Dong, L., Yichao, C., Xiaoying, S., Qin, C., Xiaofeng, L., The performance of phosphoric acid in the preparation of activated carbon-containing phosphorus species from rice husk residue, *J. Mater. Sci.*, 54(6), 5008-5021, 2019.
- [28] Konaganti, V.K., Kota, R., Patil, S., Madras, G., Adsorption of anionic dyes on chitosan grafted poly (alkyl methacrylate)s, *Chem. Eng. J.*, 158, 393-401, 2010.
- [29] Jawad, A.H., Abdulhameed, A.S., Mastuli, M.S., Mesoporous crosslinked chitosan-activated charcoal composite for the removal of thionine cationic dye: comprehensive adsorption and mechanism study, *J. Polym. Environ.*, 28(3), 1095-1105, 2020.
- [30] Mirzapour, P., Kamyab-Moghadas, B., Tamjidi, S., Esmaili, H., Activated carbon/bentonite/ Fe_3O_4 nanocomposite for treatment of wastewater containing Reactive Red 198, *Sep. Sci. Technol.*, 56, 2693-2707, 2021.
- [31] Shaali A, Kamyab Moghadas B, Tamjidi S., Removal of Reactive Red 198 dye from aqueous media using Boehmite/ Fe_3O_4 /GO magnetic nanoparticles as a novel & effective adsorbent, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 103, 7319-7338, 2023.
- [32] Deniz, S., Efficient and environmentally friendly removal of azo textile dye using a low-cost adsorbent: Kinetic and reuse studies with application to textile effluent, *Mater. Today Commun.*, 35, 106433, 2023.
- [33] Salari, N., Tehrani, R.M.A., Motamedi, M., Zeolite modification with cellulose nanofiber/magnetic nanoparticles for the elimination of reactive red 198, *Int. J. Biol. Macromol.*, 176, 342-351, 2021.
- [۳۴] حسین زائر ثابت؛ پیمان ولی پور؛ حبیب اله طیبی؛ جذب رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ بر روی نانو ساختار مغناطیسی سیلیکاتی: مطالعات جذب و مدل سازی، مجله علوم و فناوری نساجی و پوشاک، دوره ۱۱، شماره ۳، صفحه ۱-۱۷، پاییز ۱۴۰۱.
- [۳۵] مهدی صادقی، حبیب‌الله طیبی، مجید مرادیان، علی میرابی؛ سنتز نانو کامپوزیت SBA-15/ZIF-8 جهت حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ از فاضلاب نساجی، مجله علوم و فناوری نساجی و پوشاک، دوره ۱۰، شماره ۱، صفحه ۲۵-۳۲، فروردین ۱۴۰۰.