

## بررسی کارایی کربن فعال به دست آمده از هسته‌ی خرما در حذف رنگ متیلن بلو از محلول‌های مائی

مصطفی لیلی<sup>۱</sup>، بهمن راموندی<sup>۲\*</sup>

<sup>۱</sup> دکتری بهداشت محیط، استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، ایران  
<sup>۲</sup> دکتری بهداشت محیط، استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بوشهر، ایران

نشانی نویسنده مسئول: بوشهر، دانشگاه علوم پزشکی بوشهر، بهمن راموندی

E-mail: ramavandi\_b@yahoo.com

وصول: ۹۲/۱۱/۱۸، اصلاح: ۹۳/۲/۳، پذیرش: ۹۳/۳/۸

### چکیده

**زمینه و هدف:** رنگ‌ها در بسیاری از صنایع استفاده می‌شوند. تخلیه‌ی فاضلاب‌ها و پساب‌های رنگی این صنایع به آب‌های پذیرنده، می‌تواند باعث ایجاد مشکلات قابل توجهی از جمله افزایش سمیت و افزایش COD در این محیط‌ها شود. بنابراین باید این فاضلاب‌ها به‌نحو مقتضی تصفیه‌شوند. در این مطالعه، کارایی کربن فعال به دست آمده از هسته‌ی خرما گونه‌ی *Phoenixdactylifera* برای حذف رنگ متیلن بلو از محلول‌های مائی مورد بررسی قرار گرفت.

**مواد و روش‌ها:** در این پژوهش که از نوع تجربی بوده و در مقیاس آزمایشگاهی انجام گرفته، اثر پارامترهای مختلف شامل pH اولیه‌ی محلول (۱۲-۲)، دوز جاذب (۵-۲۵ mg/L)، غلظت رنگ (۴۰۰-۵۰۰ mg/L) و زمان تماس (۴۳۰-۲۰ min) بر کارایی جذب رنگ متیلن بلو توسط کربن فعال به دست آمده از هسته‌ی خرما مورد بررسی قرار گرفت. ایزوترم واکنش نیز با استفاده از معادلات مربوط بررسی شد.

**یافته‌ها:** نتایج نشان داد که جذب رنگ در pH برابر ۸ با راندمان‌های خوبی انجام می‌گیرد. همچنین بررسی ایزوترم‌های جذب مشخص کرد که داده‌های آزمایشگاهی با مدل لانگمویر ( $R^2 = 0/998$ ) مطابقت داشته و حداکثر ظرفیت جذب نیز، برابر  $478/3 \text{ mg/g}$  تعیین شد.

**نتیجه‌گیری:** با توجه به راندمان‌های به دست آمده بر روی غلظت‌های استفاده شده در این مطالعه، می‌توان بیان داشت که کربن فعال به دست آمده از هسته‌ی خرما، به‌عنوان یک جاذب کارآمد و ارزان می‌تواند در حذف رنگ از فاضلاب‌ها مورد استفاده قرار گیرد.

**واژه‌های کلیدی:** ایزوترم جذب، سینتیک، کربن فعال، متیلن بلو، هسته‌ی خرما

### مقدمه

می‌شود که خود حاوی انواع رنگ‌ها و مواد شیمیایی مصنوعی دیگر می‌باشد (۱). حدود بیش از ۱۰۰۰۰۰ نوع رنگ تجاری در جهان وجود دارد و تخمین زده می‌شود که سالیانه، حدود ۷۰۰۰۰ تُن رنگ در خروجی صنایع نساجی و سایر صنایع مرتبط وارد محیط زیست گردد که

امروزه در بسیاری از صنایع مثل صنایع غذایی، نساجی، کاغذسازی و ... از رنگ‌ها جهت اهداف مختلف استفاده می‌شود. صنایع نساجی، یکی از صنایعی است که باعث تولید فاضلاب‌های رنگی با حجم‌های نسبتاً بالا

شدن کاربرد آن شده است (۳). این محدودیت‌ها، سبب-گردیده تا در زمینه‌ی استفاده از جاذب‌ها و پیش‌سازهای تجدیدپذیر و ارزان قیمت‌تر، مطالعاتی انجام بگیرد. از جمله جاذب‌هایی که در این زمینه مورد بررسی قرار گرفته، می‌توان به زغال‌سنگ، خاکستر فرار، سیلیکاژل، زائادات چوبی، زائادات کشاورزی و خاک‌های رسی اشاره کرد (۳، ۸، ۹).

HalukAydin و YaseminBulut در سال ۲۰۰۵ مطالعات ترمودینامیکی و سینتیکی را در زمینه‌ی حذف رنگ متیلن بلو با استفاده از پوسته‌ی گندم انجام دادند. زمان تعادل در این مطالعه، ۶۰ دقیقه تعیین شد. ضمن این-که مقدار رنگ حذف شده با افزایش دوز جاذب، کاهش پیدا کرده و همچنین با افزایش غلظت رنگ، زمان تماس و pH مقدار جذب رنگ افزایش نشان داد (۳). Almeida و همکاران در سال ۲۰۰۸ حذف رنگ از پساب‌های رنگی با استفاده از جذب بر خاک مونت موریلونیت را مورد مطالعه قراردادند. داده‌های این تحقیق با ایزوترم لانگمویر بهتر توصیف شده و همچنین نتایج مطالعه نشان داد که می‌توان از این جاذب ارزان قیمت، به‌طور مؤثری برای حذف رنگ‌های کاتیونی از فاضلاب استفاده کرد (۱۰). Tan و همکاران در سال ۲۰۰۶ مطالعه‌ای را در زمینه‌ی حذف رنگ‌های بازی با استفاده از کربن فعال تهیه شده از فیبرهای روغن خرما در مالزی انجام دادند. ظرفیت جذب کربن فعال سنتز شده در این مطالعه، برابر  $278/8 \text{ mg/g}$  تعیین شده و داده‌ها از ایزوترم لانگمویر پیروی نمود (۱۱). Gouamid و همکاران در سال ۲۰۱۳ طی مطالعه‌ای با استفاده از کربن فعال تهیه شده از برگ‌های درخت خرما، جذب رنگ متیلن بلو از محلول‌های آبی را مورد بررسی قراردادند. واکنش‌های انجام گرفته در این تحقیق از نوع درجه‌ی دوم کاذب بوده و همچنین نوع جذب نیز فیزیکی بود (۴).

از جمله زائادات کشاورزی که می‌تواند با قیمت پایین تهیه شده و جهت حذف آلاینده‌های مختلف از

حدود ۱۰ تا ۵۰ درصد از این رنگ‌ها در پساب صنایع ظاهر خواهد شد (۲). تخلیه‌ی این حجم از فاضلاب‌های حاوی رنگ، باعث ایجاد مشکلات عدیده‌ای در محیط زیست خواهد شد. برخی از مشکلات ناشی از تخلیه‌ی این فاضلاب‌ها و پساب‌های رنگی در محیط عبارت هستند از: افزایش سمیت و اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) فاضلاب؛ کاهش میزان عبور نور و اثر نامطلوب بر فتوسنتز، خطرات ناشی از ورود ترکیبات سرطان‌زا در آب‌های سطحی و زیرزمینی و... (۳، ۴). به‌توجه به این موارد، اخیراً در بسیاری از کشورها و سازمان‌های مسؤول در این زمینه، الزاماتی در جهت تصفیه‌ی این نوع فاضلاب‌ها قبل از تخلیه به محیط زیست تعیین شده است. مطالعات زیادی در مورد روش‌های حذف رنگ‌ها از فاضلاب‌ها انجام گرفته است. به‌طور کلی، روش‌های مختلفی مانند فرایندهای تصفیه‌ی بیولوژیکی، شیمیایی و فیزیکی برای حذف رنگ از فاضلاب‌ها ارائه شده است (۵). استفاده از روش‌های متداول بیولوژیکی جهت حذف رنگ‌ها در تصفیه‌خانه‌های فاضلاب، نمی‌تواند کارآمدی مورد نظر را داشته باشد که علت آن نیز مربوط به حلالیت بالا و تجزیه‌پذیری کم بیولوژیکی رنگ‌هاست (۶). همچنین اگرچه فرایندهای مختلف شیمیایی پتانسیل تجزیه‌ی برخی از گروه‌های رنگ را دارند، ولی این فرایندها گران قیمت بوده و از لحاظ اقتصادی مقرون به‌صرفه نمی‌باشند (۷). در بین انواع روش‌های استفاده شده، جذب یکی از تکنیک‌های امیدبخشی است که در مقایسه با روش‌های دیگر دارای مزایایی از جمله هزینه‌ی پایین مورد نیاز، در دسترس بودن انواع جاذب‌ها، سادگی طراحی، کارایی بالا، سادگی راهبری، قابلیت تجزیه‌ی بیولوژیکی پساب حاصل شده و همچنین انعطاف‌پذیری در تصفیه‌ی رنگ‌های تغلیظ شده می‌باشد. در بین انواع جاذب‌ها، کربن فعال استفاده‌ی گسترده‌ای دارد. زیرا قابلیت جذب تعداد زیادی از ترکیبات آلی را دارد. هرچند، هزینه‌های بالای تأمین کربن فعال، باعث محدود

جمله رنگ مورد استفاده قرار بگیرد، هسته‌ی خرماست. میزان تولید سالیانه‌ی خرما در جهان در سال ۲۰۰۴ بیش از ۵ میلیون تن بوده است (۴، ۱۲). از آنجا که آمار تولید سالیانه‌ی خرما در ایران نیز بیش از ۹۰۰۰۰۰ تن می‌باشد (۱۳) و با توجه به آن که حدود ۱۰٪ وزن خرما را هسته‌ی آن تشکیل می‌دهد، بنابراین سالیانه مقادیر فراوانی هسته‌ی خرما به‌عنوان مواد زائد دفع می‌گردد. هسته‌ی خرما در بسیاری از شیرینی پزی‌های محلی و محل‌های بسته‌بندی خرما به‌صورت متمرکز وجود دارد. هرگونه تلاش جهت استفاده‌ی مجدد از هسته‌ی خرما از نظر زیست‌محیطی و مدیریت مواد زائد، قابل توجه خواهد بود. کربن فعال به-دست‌آمده از هسته‌ی خرما، جهت جذب بسیاری از آلاینده‌ها مانند آفت‌کش‌ها (۱۴)، فنل (۱۵)، مس (۱۶) و کروم (۱۷) قبلاً به‌صورت موفقیت‌آمیزی استفاده‌شده است.

با توجه به بررسی متون انجام‌گرفته، تحقیقی که در آن از کربن فعال سنتز شده از هسته‌ی خرما جهت حذف رنگ متیلن‌بلو استفاده شده‌باشد، مشاهده‌نشده. از طرفی با توجه به وجود زائدات هسته‌ی خرما در کشور ما و امکان سنتز کربن فعال از آن و کاربرد آن به‌عنوان یک روش ارزان‌قیمت جهت حذف آلاینده‌ها از فاضلاب‌ها، هدف این تحقیق ارزیابی پتانسیل جذب کربن فعال به-دست آمده از هسته‌ی خرما در حذف رنگ می‌باشد. در این مطالعه، پارامترهای مختلف بهره‌برداری، وضعیت تعادل و ایزوترم فرایند جذب به‌منظور درک درست مکانیسم‌های تأثیرگذار در فرایند جذب مورد بررسی قرارگرفت.

## مواد و روش‌ها

### ۱) مشخصات رنگ متیلن‌بلو

در این مطالعه از رنگ متیلن‌بلو با فرمول مولکولی  $C_{16}H_{18}N_3SCl$  و وزن مولکولی  $319/85 \text{ g/mol}$  ساخت شرکت مرک استفاده شد. یکی از قابلیت‌های رنگ

متیلن‌بلو، تمایل آن به جذب بر روی جاذب‌های جامدی مثل کربن فعال است. غلظت‌های مورد نظر از رنگ متیلن‌بلو با استفاده از محلول استوک  $1 \text{ g/L}$  و با استفاده از آب مقطر دوبار تقطیر ساخته شد. همچنین سایر مواد شیمیایی مثل اسیدهای مورد استفاده با درجه‌ی آنالیتیکی و محصول شرکت مرک بود.

### ۲) آماده‌سازی کربن فعال

کربن فعال از هسته‌ی خرما درخت‌های نوع *Phoenix dactylifera* به‌دست‌آمد. هسته‌های خرما از یک شیرینی فروشی محلی در شهرستان بوشهر تهیه‌گردید. برای آماده‌سازی هسته‌های خرما جهت استفاده به‌عنوان جاذب، ابتدا فیبرهای موجود بر سطح هسته‌های خرما با چاقو و به‌صورت دستی جداسازی و پس از آن، هسته‌های خرما شسته‌شد. سپس، هسته‌ها در  $70^\circ\text{C}$  به مدت ۴۸ ساعت خشک و در نهایت، آسیاب و الک (با مش ۲۰۰) گردید. به‌منظور فعال‌سازی جاذب، هسته‌های الک‌شده در یک راکتور لوله‌ای از جنس فولاد و در کوره‌ی با حرارت  $700^\circ\text{C}$  تحت جریان گاز نیتروژن به مدت ۲ ساعت قراردادده‌شد. میزان گرمادهی  $10^\circ\text{C/min}$  بود. ذغال به-دست‌آمده در محلول  $NH_4Cl$  (با نسبت ۳٪ وزنی  $NH_4Cl$  به ذغال) خیسانده‌شد. سپس این مخلوط در  $105^\circ\text{C}$  به مدت یک شبانه‌روز خشک و مجدداً در کوره‌ی با دمای  $850^\circ\text{C}$  تحت اتمسفر نیتروژن قراردادده‌شد. به محض این‌که دما به نقطه‌ی پایانی رسید، جریان گاز به دی‌اکسید کربن تغییر داده و فعال‌سازی به مدت ۲ ساعت انجام‌شد. سپس، کربن فعال در دمای اتاق و تحت حضور گاز نیتروژن خنک‌شد. در مرحله‌ی بعد، کربن فعال با آب مقطر شستشو داده‌شد تا کلریدهای اضافی موجود بر سطح آن زدوده شوند (۳، ۴، ۱۱، ۱۲).

### ۳) طراحی آزمایش‌های جذب

تمام آزمایش‌های جذب به‌صورت منقطع و در ارلن‌های  $250 \text{ mL}$  و نیز در یک شیکر انکوباتور (شرکت پارس آزما، ایران) انجام‌شد. تأثیر پارامترهای مختلف

۵) مشخصات جاذب و روش‌های آنالیز  
 غلظت رنگ متیلن‌بلو در محلول با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر (Varian Cary 50 UV/Vis) و با حداکثر طول موج ۶۶۰ nm تعیین گردید (۳، ۱۱). غلظت رنگ متیلن‌بلو با مقایسه‌ی جاذب با منحنی کالیبراسیونی که قبلاً ساخته شده بود، تعیین شد. در ابتدای آزمایش‌ها، مشخصات جاذب مانند pHzpc، سطح ویژه، حجم و اندازه‌ی حفره‌ها و مورفولوژی سطح جاذب مشخص شد. سطح ویژه (BET) و حجم سوراخ‌ها با آنالیزور جذب گاز نیتروژن (Micromeritics/Gemini-2372) تعیین-گردید. میانگین قطر حفره‌ها، توسط روش BET و حجم کل حفره‌ها براساس معادله‌ی ارائه‌شده توسط آلتنور و همکاران محاسبه‌شد (۱۱، ۱۸). ساختار سطحی جاذب توسط اسکن میکروسکوپی الکترون (Philips XL-30) با بزرگ‌نمایی یکسان آنالیزگردید. pH نقطه‌ی بار الکتریکی صفر (pHZPC) جاذب نیز اندازه‌گیری شد. برای انجام این کار، از روش رانش pH (pH drift method) استفاده‌شد (۱۹، ۲۰).

### یافته‌ها

۱- مورفولوژی سطح جاذب (SEM) و BET: از اسکن میکروسکوپی الکترون (SEM) برای نمایش مورفولوژی کربن فعال (۴) اصلاح شده با NH<sub>4</sub>Cl و بدون اصلاح با NH<sub>4</sub>Cl استفاده‌شد که تصویر آن در شکل‌های ۱- الف و ب نشان‌داده‌شده‌است.

مشخصات فیزیکی کربن فعال تهیه‌شده قبل و بعد از اصلاح در جدول ۱ ارائه شده‌است. همانطوری که در این جدول مشاهده می‌شود، بالا بودن حجم حفره‌ها و سطح ویژه‌ی جاذب بعد از اصلاح، می‌تواند قابلیت و شانس این جاذب را در حذف آلاینده‌ها افزایش دهد.

۲- تأثیر pH: از آنجا که pH محلول بر بار سطحی جاذب و درجه‌ی یونیزاسیون تأثیرگذاراست (۲۱)، تأثیر pH محلول در گستره‌ی ۱۲-۲ بر حذف رنگ متیلن‌بلو با

شامل pH اولیه‌ی محلول، غلظت‌های اولیه‌ی رنگ، زمان تماس و دوز جاذب بر میزان جذب رنگ توسط کربن فعال مورد آزمایش قرارگرفت. برای هر آزمایش، mL ۱۵۰ محلول رنگ در ارلن‌ها ریخته و شرایط آزمایش به مقادیر طراحی‌شده تنظیم‌شد. سپس مقدار مشخصی جاذب به محلول‌ها افزوده و فوراً با دور rpm ۱۲۰ هم زده‌شد. بعد از سپری شدن زمان تماس، سوسپانسیون با استفاده از کاغذ صافی واتمن با قطر سوراخ‌های ۰/۲ μm فیلتر و محلول فیلترشده برای اندازه‌گیری باقیمانده‌ی رنگ مورد آنالیز قرارگرفت (۱۱). برای تعیین تأثیر کاغذ صافی به‌کار رفته در حذف رنگ، نمونه‌ی شاهد از کاغذ صافی عبور داده شد تا جذب رنگ توسط کاغذ صافی و درصد خطا مشخص شود.

۴) مطالعات ایزوترم جذب

راندمان جذب رنگ و ظرفیت جذب تعادلی (q<sub>e</sub>) به‌ترتیب از طریق معادلات ۱ و ۲ محاسبه‌شد (۱۱). pH فاضلاب با استفاده از محلول ۰/۱ نرمال HCl/NaOH تنظیم‌گردید. آزمایش‌ها در دمای ۲۴°C انجام‌شد. همه‌ی آزمایش‌ها، سه بار تکرار و میانگین آن‌ها گزارش شده-است. حداکثر انحراف معیار مشاهده شده ۴/۷٪ بود.

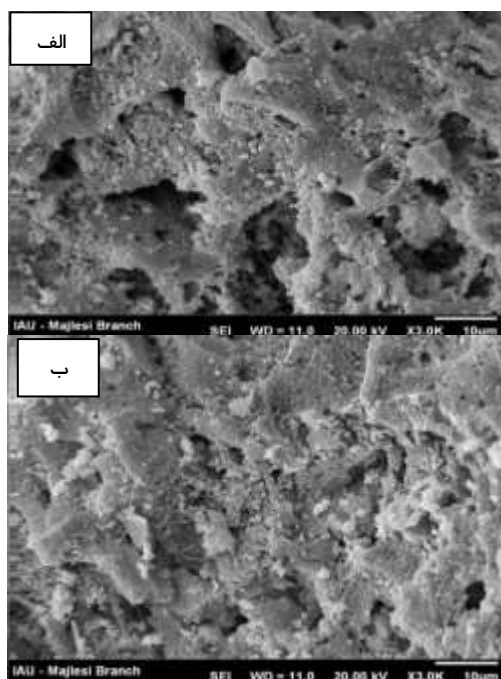
$$\text{Eff. (\%)} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{V(C_i - C_e)}{m} \quad (2)$$

در فرمول‌های بالا، C<sub>0</sub>: غلظت اولیه، C<sub>t</sub>: غلظت در زمان t؛ q<sub>e</sub>: ظرفیت جذب در تعادل، V: حجم محلول، m: جرم کربن فعال و C<sub>e</sub>: غلظت متیلن‌بلو در حال تعادل می‌باشد. برای ارزیابی راندمان انتقال رنگ به جاذب، ایزوترم، سینتیک و مکانیسم جذب تحت شرایط مقدار جاذب ۱ g/L، غلظت رنگ ۴۰۰-۵۰ mg/L و زمان تماس ۶۵۰ دقیقه مورد مطالعه قرارگرفت. سرعت هم‌زدن محلول‌ها، rpm ۱۲۰ بود. در زمان‌های از پیش تعیین‌شده غلظت نهایی رنگ آنالیز شد.

جدول ۱: مشخصات فیزیکی کربن فعال قبل و بعد از اصلاح با  $\text{NH}_4\text{Cl}$

واحد	مقدار بعد از اصلاح	مقدار قبل از اصلاح
$\text{m}^2/\text{g}$	۸۲۲	۸۰۹
-	۵/۳	۶/۶
$\text{cm}^3/\text{g}$	۰/۰۰۱۳	۰/۰۰۰۹
nm	۰/۶۷	۰/۶۶
%	۱/۶۳	۱/۶۲



شکل ۱: تصاویر SEM جذب کربن فعال، الف) اصلاح شده با  $\text{NH}_4\text{Cl}$  و ب) بدون اصلاح با  $\text{NH}_4\text{Cl}$

جاذب در آزمایش‌ها استفاده شد که منحنی‌های مربوط در شکل ۵ نشان داده شده است.

## بحث

### ۱) مشخصات جاذب

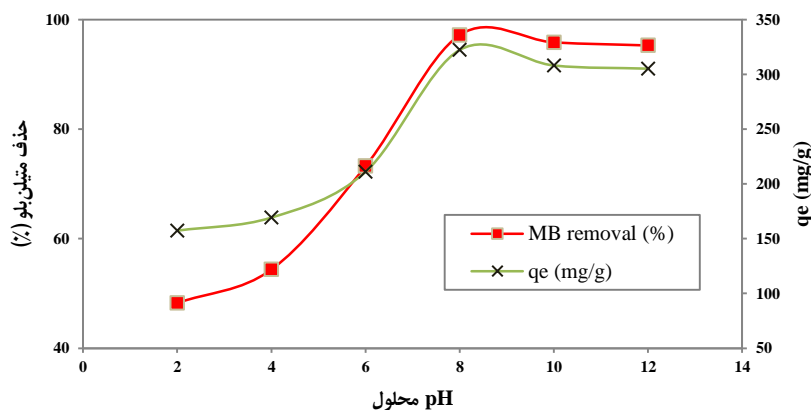
جدول ۱ اطلاعات مربوط به اندازه‌ی حفره‌ها، حجم حفره‌ها و سطح ویژه‌ی کربن فعال به دست آمده از هسته‌ی خرما که به صورت ساده و با  $\text{NH}_4\text{Cl}$  فعال شده را نشان می‌دهد. همانگونه که در جدول ۱ مشخص شده، سطح ویژه‌ی کربن فعال به دست آمده از هسته‌ی خرما که با  $\text{NH}_4\text{Cl}$  فعال شده،  $1089 \text{ m}^2/\text{g}$  است. سطح ویژه‌ی

کربن فعال تهیه شده از هسته‌ی خرما مورد مطالعه قرار گرفت. نتیجه‌ی اثر pH بر حذف رنگ متیلن‌بلو در شکل ۲ نشان داده شده است. با افزایش pH، مقدار جذب متیلن‌بلو نیز افزایش یافت. در  $\text{pH}=2$  جذب متیلن‌بلو  $157/34 \text{ mg/g}$  و  $48/25\%$  می‌باشد. در  $\text{pH}=8$  حداکثر مقدار جذب متیلن‌بلو  $322/4 \text{ mg/g}$  و  $97/2\%$  حاصل شد.

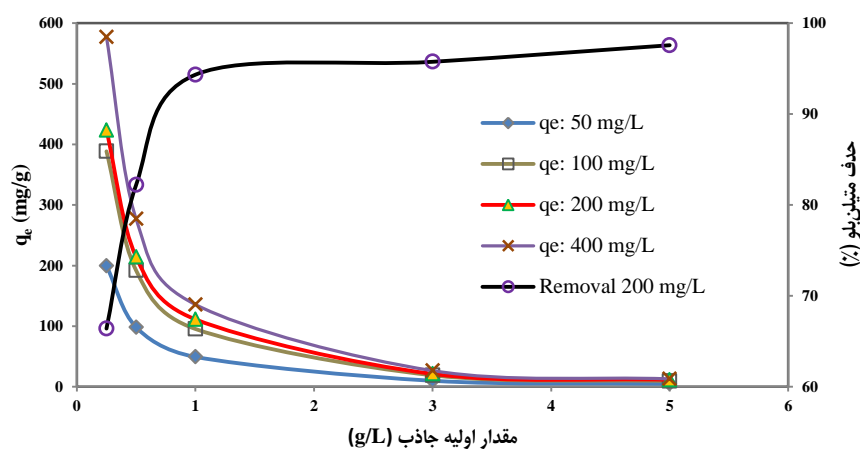
۳- بررسی تأثیر غلظت: با وجود این که فرایند جذب در تصفیه‌ی آب و فاضلاب، یک فرایند امیدبخش می‌باشد، اما در بعضی مواقع هزینه‌ی بالای تهیه‌ی جاذب، ممکن است مانع بسیار بزرگی برای عملیاتی کردن این فرایند تلقی شود (۳، ۱۸، ۲۲). بنابراین از دیدگاه اقتصادی، بهینه نمودن دوز جاذب ضروری است. با توجه به این موضوع، وابستگی جذب متیلن‌بلو به غلظت‌های مختلف جاذب در pH برابر ۸ مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج این مطالعه در شکل ۳ ارائه شده است. مطابق شکل ۳، افزایش دوز جاذب از  $0/25$  به  $1 \text{ g/L}$  منجر به افزایش درصد جذب متیلن‌بلو شد.

با توجه به این که صنایع مختلف دارای غلظت‌های متفاوتی از آلاینده‌های رنگی می‌باشند، بنابراین دانستن این که چگونه غلظت‌های مختلف رنگ متیلن‌بلو بر عملکرد کربن فعال مؤثر است، حائز اهمیت می‌باشد. نتایج تأثیر غلظت‌های مختلف رنگ متیلن‌بلو ( $\text{mg/L}$ ) ۴۰۰-۵۰۰ بر راندمان و ظرفیت جذب کربن فعال تهیه شده از هسته‌ی خرما در مقابل زمان در شکل ۴- الف و ب ارائه شده است.

۴- ایزوترم جذب: ایزوترم جذب دارای مقادیر ثابت معینی است که مشخصات سطح و وابستگی جاذب و ظرفیت جذب آلاینده‌های مختلف را مشخص می‌کنند. بنابراین، ایزوترم می‌تواند اطلاعاتی در خصوص حداکثر ظرفیت کربن فعال تهیه شده از هسته‌ی خرما برای جذب متیلن‌بلو ارائه نماید که این امر، به نوبه‌ی خود برای طراحی فرایندهای جذب مفید است. لذا، سه ایزوترم (لانگمویر، فروندلیخ و تمکین) برای توصیف قابلیت



شکل ۲: تأثیر pH اولیه‌ی محلول بر حذف رنگ توسط کربن فعال تهیه شده از هسته‌ی خرما (غلظت رنگ: ۸۰۰ mg/L، غلظت جاذب: ۱ g/L، میزان و زمان همزدن: ۱۲۰ rpm و ۱۸۰ min، دما: ۲۴°C).



شکل ۳: حذف رنگ متیلن بلو در مقابل غلظت جاذب (غلظت رنگ: ۵۰۰-۵۰ mg/L، pH = ۸، سرعت و زمان همزدن: ۱۲۰ rpm و ۱۸۰ min، دما: ۲۴°C).

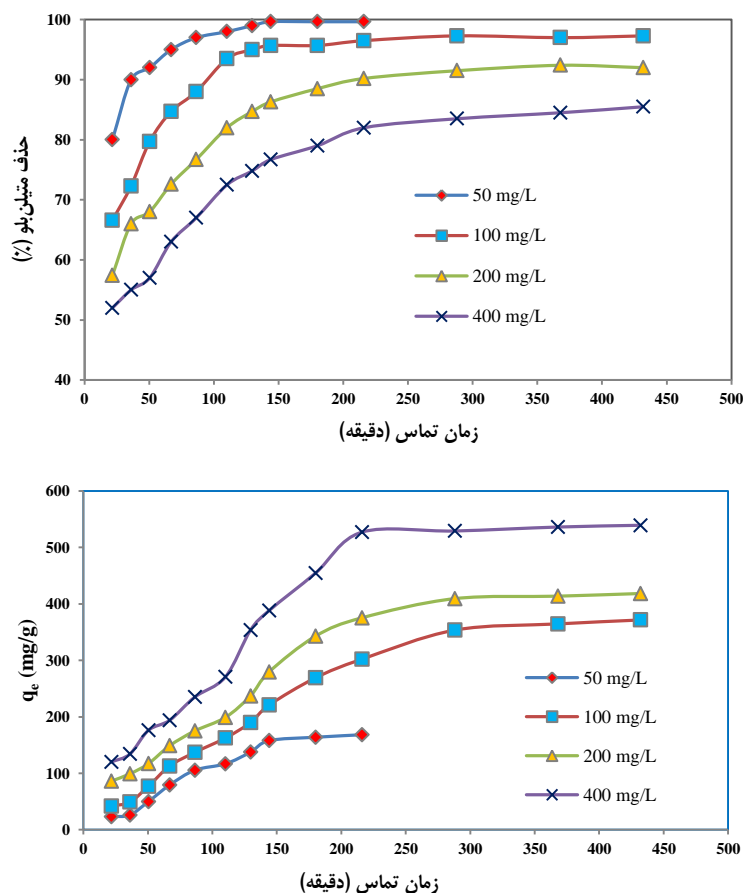
آمین نوع دوم، -COOH، -C-O و -C-C- نشان دهنده‌ی نقش فعال این گروه‌ها در جذب رنگ متیلن بلو است. محققان دیگر نیز در این ارتباط گزارش‌های مشابهی را ارائه‌نموده‌اند (۱۸، ۲۳).

#### ۲) تأثیر pH محلول

در شکل ۲ واضح است که جذب متیلن بلو وابستگی زیادی به pH محلول دارد. درصد حذف رنگ متیلن بلو با افزایش pH تا pH=۸ تا pH=۸ افزایش یافته و بعد از آن تقریباً ثابت مانده‌است. این پدیده می‌تواند با تأثیر pH محلول بر بار سطحی ذرات کربن فعال تهیه شده از هسته‌ی خرما و ماهیت مولکول متیلن بلو (مولکول کاتیونی) در محلول توضیح داده‌شود. در بخش دیگری از کار، pH<sub>zpc</sub> جاذب برابر ۵/۳ تعیین گردید. بنابراین در pHهای محلول کمتر از ۵/۳ (یعنی pHs < pH<sub>zpc</sub>) سطح

بالای کربن فعال اصلاح‌شده با NH<sub>4</sub>Cl، این جاذب را گزینه‌ی مناسبی برای جذب آلاینده‌ها نموده‌است. مقدار SBET به‌دست‌آمده قابل مقایسه با مقادیری است که توسط سایر محققان در استفاده از جاذب کربن فعال برای حذف رنگ گزارش‌شده‌است (۶، ۱۱).

تصاویر اسکن میکروسکوپی الکترون (SEM) نشان می‌دهد که سطح کربن فعال متخلخل بوده و دارای زبری زیاد و سوراخ‌های هتروژن است (شکل ۱-ب). همچنین، سوراخ‌های موجود بر سطح کربن فعال بعد از اصلاح به‌خوبی توسعه داده‌شده‌اند. از این‌رو، به‌راحتی می‌تواند رنگ را در حفره‌های خود به دام‌اندازد (شکل ۱-ب). در جدول ۱، پیک‌های جذب نشان دهنده‌ی حضور گروه‌های عاملی فعال بر سطح کربن فعال است. تغییرات در پیک ایجادشده گروه‌های عاملی مانند -OH، C=O،

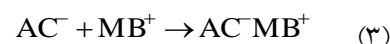


شکل ۴: تأثیر غلظت اولیه‌ی رنگ متیلن‌بلو؛ الف) بر میزان حذف رنگ متیلن‌بلو، و ب) بر ظرفیت جذب جذب جاذب در مقابل زمان واکنش (غلظت رنگ: ۴۰۰-۵۰ mg/L، pH = ۸، غلظت جاذب: ۱ g/L، سرعت و زمان همزدن: ۱۲۰ rpm و ۴۳۰-۲۰ min، دما: ۲۴°C)

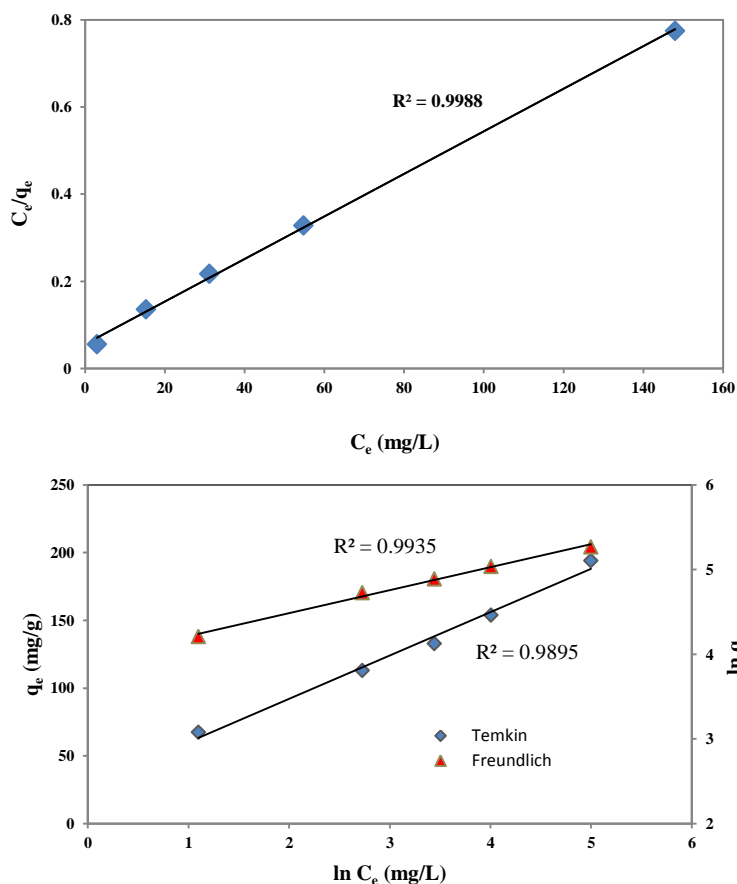
است که این امر، احتمالاً به دلیل متفاوت بودن مشخصات جاذب‌های مورد استفاده و شرایط آزمایش بوده‌است.

۳) اثر دوز کربن فعال تهیه شده از هسته‌ی خرما مطابق شکل ۳، افزایش دوز جاذب از ۰/۲۵ به ۱ g/L، منجر به افزایش درصد جذب متیلن‌بلو شد. برای مثال: جذب غلظت ۲۰۰ mg/L متیلن‌بلو از ۶۶/۴ به ۹۷/۵٪ بعد از ۱۸۰ دقیقه تماس افزایش یافت و به یک حالت تعادل بعد از افزایش ۱ g/L جاذب رسید. افزایش جذب متیلن‌بلو تا دوز جاذب ۱ g/L ناشی از افزایش تعداد سایت‌های در دسترس برای جذب است (۲۱). به علاوه همانگونه که مشاهده می‌شود میزان جذب متیلن‌بلو به کربن فعال تهیه شده از هسته‌ی خرما از ۱ به ۵ g/L، منجر به افزایش جذب نشده‌است. دلیلی که برای این موضوع می‌توان بیان نمود، همپوشانی محل‌های جذب

کربن فعال مثبت‌بوده و منجر به رقابت بین  $H^+$  و کاتیون تشکیل شده‌ی متیلن‌بلو برای دستیابی به مکان‌های جذب (۱۰، ۲۴) و همچنین دفع مولکول کاتیونی متیلن‌بلو و در نتیجه کاهش حذف رنگ می‌گردد. بنابراین، این موضوع سبب شده است که در pH های اسیدی ۲ و ۴ جذب آلاینده به میزان کمتری صورت گیرد (شکل ۲). در pH های بیش از  $pH_{zpc}$ ، حضور بار منفی بر سطح کربن فعال منجر به جذب بیشتر کاتیون متیلن‌بلو می‌شود (۲۰، ۲۵). بطور کلی پدیده‌ی جذب الکترواستاتیکی مولکول رنگ به کربن فعال مطابق فرمول (۳) صورت می‌گیرد:



در اینجا، AC: کربن فعال تهیه شده از هسته‌ی خرما و MB: رنگ متیلن‌بلو است. نتایج به دست آمده در این تحقیق، با یافته‌های دیگران (۴، ۱۵، ۱۷) در تضاد



شکل ۵: الف) ایزوترم لانگمویر، و ب) ایزوترم‌های فروندلیخ و تمکین در جذب رنگ متیلن‌بلو توسط کربن فعال به‌دست‌آمده از هسته‌ی خرما

مولکول رنگ به‌وجود می‌آید. با افزایش زمان تماس تا ۱۳۰ دقیقه، ۱۰۰، ۹۷، ۹۲ و ۸۵٪ حذف رنگ متیلن‌بلو با غلظت اولیه‌ی به‌ترتیب ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۴۰۰ mg/L به‌دست‌آمد. کاهش راندمان با افزایش غلظت اولیه‌ی رنگ، به این علت است که تعداد جایگاه‌های جذب بر سطح جذب ثابت در محلول است. بنابراین با افزایش غلظت رنگ، تعداد جایگاه‌های در دسترس کمتری برای اشغال وجود دارد و در نتیجه راندمان کاهش یافته‌است (۲۰).

شکل ۴- ب نشان می‌دهد که افزایش ظرفیت جذب تعادلی با افزایش غلظت متیلن‌بلو افزایش می‌یابد، به‌طوری که با افزایش غلظت اولیه‌ی متیلن‌بلو از ۵۰ به ۴۰۰ mg/L، ظرفیت جذب از ۱۶۸/۸ به ۵۳۹/۱ mg/g افزایش یافته‌است. به‌عبارت دیگر، با افزایش غلظت اولیه‌ی مولکول جذب‌شونده و زمان تماس ظرفیت جذب متیلن‌بلو افزایش می‌یابد. این امر، به‌خاطر افزایش تعداد

بر سطح جذب است که منجر به کاهش محل‌های جذب و در نتیجه کاهش راندمان و میزان جذب‌گردیده‌است (۲۶، ۲۷). بنابراین دوز جذب ۱ g/L به‌عنوان دوز بهینه برای انجام آزمایش‌های بعدی تعیین‌شد. دوز بهینه‌ی جذب در اکثر مطالعات گذشته (۱، ۴، ۶) بالاتر از ۱ g/L است که نشان می‌دهد جذب تهیه شده پتانسیل مناسبی برای جذب رنگ در مقیاس عملیاتی دارد.

۴) اثر غلظت اولیه‌ی متیلن‌بلو

در شکل ۴- الف، واضح است که غلظت اولیه‌ی متیلن‌بلو تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر راندمان حذف داشته‌است. میزان رنگ حذف‌شده در زمان تماس ۲۵ دقیقه برای غلظت‌های رنگ ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۴۰۰ mg/L به‌ترتیب ۹۲، ۷۹، ۶۸ و ۵۷ درصد بوده‌است. جذب سریع در مرحله‌ی اولیه، ناشی از نیروی محرکه‌ی بزرگی است که به‌علت در دسترس بودن سطوح زیاد جذب و کم بودن



یعنی برگشت پذیر ( $RL=0$ )، مناسب ( $0 < RL < 1$ )، خطی ( $RL=1$ ) یا نامناسب ( $RL > 1$ ) بودن را مشخص می‌نماید. مقادیر  $RL$  برای جذب همه‌ی غلظت‌های اولیه متیلن بلو به کربن فعال تهیه‌شده کمتر از یک بود که نشان دهنده‌ی مناسب بودن جذب است. همچنین کمتر بودن مقدار  $RL$  برای غلظت‌های بالاتر، نمایانگر مناسب‌تر بودن فرایند جذب می‌باشد.

ایزوترم فروندلیخ (۲۰) معادله‌ی تجربی است که برای توصیف سیستم‌های هتروژن کاربرد دارد. شکل خطی فروندلیخ به صورت ذیل ارائه می‌شود:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6)$$

در این ارتباط مقدار  $1/n$ ، نشان‌دهنده‌ی مناسب بودن فرایند جذب است (۲۱، ۳۰). بنابراین با توجه به مقدار  $1/n = 0.053$  که در این مطالعه بدست آمد، می‌توان نتیجه گرفت که فرایند جذب رنگ متیلن بلو به کربن فعال تهیه‌شده از هسته‌ی خرما یک فرایند جذب مناسب است. مقدار  $K_f$  و  $n$  (به ترتیب  $0.6/5$  و  $1/81$ ) از عرض از مبدا و شیب خط (شکل ۵-ب) به دست آمد. شکل خطی ایزوترم تمکین (۲۲) به صورت معادله‌ی ۷ می‌باشد:

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (7)$$

برای آنالیز داده‌ها با مدل تمکین، پارامترهای معادله با رسم منحنی  $q_e$  در مقابل  $\ln C_e$  تعیین می‌گردد (شکل ۵-ب). ثابت‌های  $A$  و  $B$  و ضریب همبستگی ( $R^2$ ) به ترتیب  $2.01$ ،  $47/6$ ،  $0.982$  به دست آمد. بنابراین، جذب متیلن بلو با کربن فعال تهیه‌شده از هسته‌ی خرما با مقدار انرژی باندشونده بالایی توصیف می‌شود (۲۳). همچنین پتانسیل جذب تمکین ( $B \ln A \cdot C_e$ ) کربن فعال تهیه‌شده از هسته‌ی خرما  $42/12$  kJ/mol تعیین گردید که باند قوی بین مولکول‌های متیلن بلو و سطح جاذب است (۲۴).

نتایج نشان داد که داده‌های آزمایشگاهی با ایزوترم

مولکول‌های متیلن بلو رقابت‌کننده برای باندشدن با جایگاه‌های موجود بر سطح جاذب و کاهش نفوذ بین ذره‌ای و افزایش برخورد مؤثر مولکول متیلن بلو و ذرات جاذب است (۲۸). بنابراین، این عوامل باعث افزایش جذب متیلن بلو توسط کربن فعال تهیه‌شده از هسته‌ی خرما شده‌است. این یافته‌ها با اکثر مطالعات گذشته که جذب متیلن بلو را روی جاذب‌های مختلف آزمایش کرده‌اند سازگاری دارد. هر چند که ظرفیت جذب متیلن بلو ( $478/3$  mg/g) از بسیاری از تحقیقات انجام گرفته (۳، ۱۱، ۲۹) بالاتر است. به‌طور کلی، جذب سریع و مؤثر که نتیجه دانسیته‌ی بالای گروه‌های عاملی بر سطح جاذب است، نشان‌دهنده‌ی وابستگی بالای کربن فعال تهیه‌شده از هسته‌ی خرما به جذب متیلن بلو است. با توجه به این یافته‌ها، استفاده از کربن فعال تهیه‌شده از هسته‌ی خرما می‌تواند یک روش امیدبخش برای تصفیه‌ی آب و فاضلاب‌های حاوی رنگ باشد.

۵) مدل‌های جذب

مدل لانگمویر (۱۱) بر این فرض استوار است که جذب به صورت یک لایه‌ای و بدون واکنش بین مولکول‌های جذب‌شده صورت می‌گیرد. مدل خطی ایزوترم لانگمویر به صورت معادله‌ی ۴ می‌باشد:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_{\max} b} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad (8)$$

برای رسم منحنی مدل لانگمویر  $C_e/q_e$  را در مقابل  $C_e$  ترسیم می‌نماییم (شکل ۵). ثابت‌های  $Q_{\max}$  و  $b$  از شیب و عرض از مبدا منحنی به دست می‌آید که به ترتیب  $478/3$  mg/g و  $0.083$  به دست آمد. در معادله‌ی لانگمویر پارامتر بدون بُعد فاکتور جداسازی ( $RL$ ) که برای توصیف اطلاعات کاربرد دارد، از رابطه‌ی ۵ به دست می‌آید (۱۸):

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_e} \quad (9)$$

طبق گزارش‌های (۹، ۱۹)، مقدار  $RL$  نوع ایزوترم

بهینه تعیین گردید. داده‌های تعادلی با مدل ایزوترم لانگمویر با حداکثر جذب متیلن‌بلو  $478/32$  mg/g هم-خوانی داشت. مکانیسم غالب جذب در فرایند جذب رنگ متیلن‌بلو با کربن فعال تهیه‌شده از هسته‌ی خرما، جذب سطحی فیزیکی است. بنابراین، می‌توان نتیجه‌گرفت که کربن فعال تهیه‌شده از هسته‌ی خرما، جاذبی با منشاء زائادات باغبانی، گزینه‌ی بسیار مناسبی برای حذف رنگ از فاضلاب صنایع است.

### تشکر و قدردانی

نویسندگان از معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی بوشهر به‌خاطر حمایت مالی این پروژه قدردانی می‌نمایند.

لانگمویر با مقدار  $R^2$  بالا ( $0/998$ ) بهتر توصیف می‌شوند. ظرفیت جذب به دست‌آمده از مدل ایزوترم لانگمویر  $478/32$  mg/g بود. این که داده‌های آزمایشگاهی هم‌خوانی بیشتری با معادله‌ی لانگمویر داشت، ناشی از توزیع هموزن جایگاه‌های فعال بر سطح کربن فعال می‌باشد. چرا که معادله‌ی لانگمویر بر این فرض استوار بوده که سطح جاذب هموزن است. در این ارتباط نتایج مشابهی برای جذب رنگ‌ها از محلول‌های آبی با کربن فعال گزارش شده‌است (۲۴، ۲۶، ۳۱).

مطالعه‌ی حاضر در زمینه‌ی حذف رنگ متیلن‌بلو از محلول آبی با استفاده از کربن فعال تهیه‌شده از هسته‌ی خرما، به‌عنوان یک جاذب مؤثر و کم‌هزینه، انجام شد. متغیرهای مختلف شامل غلظت اولیه‌ی رنگ، دوز جاذب، pH و زمان تماس مورد آزمایش قرار گرفت و شرایط

### References

- Zheng Y, Yu S, Shuai S, Zhou Q, Cheng Q, Liu M, Gao C. Color removal and COD reduction of biologically treated textile effluent through submerged filtration using hollow fiber nanofiltration membrane. *Desalination*. 2013;314:89-95.
- Robinson T, McMullan G, Marchant R, Nigam P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour Technol*. 2001;77(3):247-55.
- Bulut Y, Aydın H. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination*. 2006;194(1-3):259-67.
- Gouamid M, Ouahrani MR, Bensaci MB. Adsorption Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics of Methylene Blue from Aqueous Solutions using Date Palm Leaves. *Energy Procedia*. 2013;36:898-907.
- Khandegar V, Saroha AK. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent – A review. *J Environ Manage*. 2013;128:949-63.
- Al-Degs Y, Khraisheh MAM, Allen SJ, Ahmad MN, Walker GM. Competitive adsorption of reactive dyes from solution: Equilibrium isotherm studies in single and multisolute systems. *Chemical Engineering Journal*. 2007;128(2-3):163-7.
- Ramavandi B, Farjadfar S. Removal of chemical oxygen demand from textile wastewater using a natural coagulant. *Korean J Chem Eng*. 2014;31(1):81-7.
- Ali I, Asim M, Khan TA. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. *Journal of Environmental Management*. 2012;113:170-83.
- Crini G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresour Technol*. 2006;97(9):1061-85.
- Almeida CA, Debacher NA, Downs AJ, Cottet L, Mello CA. Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay. *J Colloid Interface sci*. 2009;332(1):46-53.
- Tan IAW, Hameed BH, Ahmad AL. Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. *Chemical Engineering Journal*. 2007;127(1-3):111-9.
- Hameed BH, Salman JM, Ahmad AL. Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2, 4-D pesticide on activated carbon derived from date stones. *J Hazard Mater*. 2009;163(1):121-6.
- Haj kazemian AA. Lates News from AHT. 2013; Available from: [http://www.sahravi.com/news\\_dates-raisins-pistachio.htm](http://www.sahravi.com/news_dates-raisins-pistachio.htm).
- El Bakouri H, Usero J, Morillo J, Rojas R, Ouassini A. Drin pesticides removal from aqueous solutions using acid-treated date stones. *Bioresour Technol*. 2009;100(10):2676-84.
- Alhamed YA. Adsorption kinetics and performance of packed bed adsorber for phenol removal using

- activated carbon from dates' stones. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;170(2):763-70.
16. Bouhamed F, Elouear Z, Bouzid J. Adsorptive removal of copper (II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from Tunisian date stones: equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2012;43(5):741-9.
  17. Danish M, Hashim R, Ibrahim MNM, Rafatullah M, Sulaiman O. Surface characterization and comparative adsorption properties of Cr(VI) on pyrolysed adsorbents of Acacia mangium wood and Phoenix dactylifera L. stone carbon. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2012;97(0):19-28.
  18. Altenor S, Carene B, Emmanuel E, Lambert J, Ehrhardt JJ, Gaspard S. Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation. *J Hazard Mater*. 2009;165(1-3):1029-39.
  19. Calvete T, Lima EC, Cardoso NF, Dias SL, Pavan FA. Application of carbon adsorbents prepared from the Brazilian pine-fruit-shell for the removal of Procion Red MX 3B from aqueous solution-kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*. 2009;155(3):627-36.
  20. El Haddad M, Mamouni R, Saffaj N, Lazar S. Evaluation of Performance of Animal Bone Meal as a new low cost adsorbent for the removal of a cationic dye Rhodamine B from aqueous solutions. *Journal of Saudi Chemical Society*. 2012; 22 (4): 33-42.
  21. Lieli M, Mosavi SG, Nadafi K, Ghaffari M. The investigation of single ozonation process, catalytic ozonation process and single adsorption on activated carbon efficiencies for removal of furfural from aqueous solution. *Journal of Sabzevar University of Medical Sciences*. 3.2013;20(1):51-61.[Persian]
  22. Gupta VK, Suhas. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *J Environ Manage*. 2009;90(8):2313-42.
  23. Park D, Yun Y-S, Park JM. Studies on hexavalent chromium biosorption by chemically-treated biomass of *Ecklonia* sp. *Chemosphere*. 2005;60(10):1356-64.
  24. Hamdaoui O. Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick. *J Hazard Mater*. 2006;135(1):264-73.
  25. Reed BE, Vaughan R, Jiang L. As (III), As (V), Hg, and Pb removal by Fe-oxide impregnated activated carbon. *Journal of Environmental Engineering asc*. 2000;126(9):869-73.
  26. Deng H, Lu J, Li G, Zhang G, Wang X. Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. *Chemical Engineering Journal*. 2011;172(1):326-34.
  27. Kavitha D, Namasivayam C. Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. *Bioresour Technol*. 2007;98(1):14-21.
  28. Hameed BH, Ahmad AA. Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;164(2-3):870-5.
  29. Rafatullah M, Sulaiman O, Hashim R, Ahmad A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;177(1-3):70-80.
  30. Wang H-J, Wang C-F, Sun Y-Y, Cao Y. Film-form dye adsorbents of NiO: Synthesis, biological activity and application on dye sorption. *Chemical Engineering Journal*. 2012;209:442-50.
  31. Wang L, Zhang J, Wang A. Removal of methylene blue from aqueous solution using chitosan-g-poly (acrylic acid)/montmorillonite superadsorbent nanocomposite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2008;322(1):47-53.

# The efficiency evaluation of activated carbon prepared from date stones for removal of methylene blue dye from aqueous solutions

*Leili M.,*

Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran.

*Bahman Ramavandi .,*

Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Bushehr University of Medical Sciences, Bushehr, Iran

Received:07/02/2014, Revised:23/04/2014, Accepted:29/05/2014

---

## Corresponding Author:

Bahman Ramavandi,  
Bushehr University of Medical  
Sciences, Bushehr, Iran  
E-mail:ramavandi\_b@yahoo.com

## Abstract

**Background:** Dyes are used in many industries. The discharge of colored wastewater and effluents from these industries to receiving water bodies could cause many significant problems such as increasing the toxicity and chemical oxygen demand (COD). So, these types of wastewater should be appropriately treated. The efficiencies of activated carbon derived from date stone in the removal of methylene blue (MB) from aqueous solutions were assessed in this study.

**Material and Methods:** In this research that was an experimental study and was done in laboratory scale, the effects of different parameters such as initial pH (2-12), adsorbent dose (0.25-5 mg/L), initial dye concentration (50 -400 mg/L), and contact time (20-430 min) on methylene blue adsorption with activated carbon derived from date stone were evaluated. The reaction isotherm using the appropriate equations was also investigated.

**Results:** The results showed that dye adsorption with high efficiencies were obtained at pH 8. The evaluation of adsorption isotherm showed that laboratory data was best fit with Langmuir isotherm ( $R^2= 0.998$ ) and maximum adsorption capacity was obtained 478.3 mg/g.

**Conclusion:** Based on the removal efficiency of used MB-concentrations in this study, we found that activated carbon derived from date stones could be applied as an efficient and inexpensive adsorbent in the removal of dyes from wastewater.

**Key words:** Adsorption Isotherm; Kinetics; Activated Carbon; Methylene Blue; Date Stones.