

Experimental Study on the Crystal Violet Dye Removal from Water Using Activated Carbon Prepared from Oleaster Seed and Peel

Mir Jamaledin Athari, Maryam Tahmasebpoor*

Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, University of Tabriz, P.O. Box: 51666-16471, Tabriz, Iran

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 07-02-2022

Accepted: 11-05-2022

Available online: 21-02-2023

Print ISSN: 1735-8779

Online ISSN: 2383-2169

DOR: 20.1001.1.17358779.1401.16.4.4.2

Keywords:

Crystal violet removal

Activated carbon

Adsorption

Oleaster seed

Oleaster peel

ABSTRACT

Crystal violet dye removal was investigated using activated carbon adsorbent prepared from oleaster peel and seed. The effects of the various parameters were examined, including the adsorbent dosage, the contact time, the initial dye concentration, pH, and temperature. The results showed that the maximum dye removal capacity occurred at a contact time of 45 minutes, pH=8, ambient temperature, the dose of 1 g/L, and initial dye concentration of 50 ppm for the adsorbent prepared from oleaster seed and the dose of 1.5 g/L and initial dye concentration of 30 ppm for the adsorbent prepared from oleaster peel. Under optimal conditions, the crystal violet dye removal efficiencies were obtained as 98.67 % and 96.22 % for adsorbents prepared from seed and peel, respectively. The maximum adsorption capacity for adsorbents prepared from oleaster seed and peel was 89.2 and 44.8 mg/g, respectively. The experimental results were in good agreement with the Langmuir isotherm. Moreover, it was found that the crystal violet dye removal followed the pseudo-second-order kinetic model as a spontaneous process.

*Corresponding author: tahmasebpoor@tabrizu.ac.ir



بررسی آزمایشگاهی حذف ماده رنگزای کاتیونی بلور بنفش از آب با استفاده از کربن فعال تهیه شده از هسته و پوسته سنجد

میرجمال الدین اطهاری^۱، مریم طهماسب پور^{۲*}

۱- کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران، صندوق پستی: ۱۶۴۷۱-۵۱۶۶۶

۲- دانشیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران، صندوق پستی: ۱۶۴۷۱-۵۱۶۶۶

چکیده

حذف رنگزای بلور بنفش به کمک جاذب کربن فعال تهیه شده از هسته و پوسته سنجد مورد بررسی قرار گرفت. تأثیر پارامترهایی از قبیل دوز جاذب، زمان تماس، غلظت اولیه رنگزا، pH محلول و دما بررسی شد. نتایج نشان داد که بیشترین مقدار حذف ماده رنگزا در pH=۸، دمای محیط، زمان تماس ۴۵ دقیقه و دوز ۱ g/l کربن فعال تهیه شده از هسته سنجد در محلول با غلظت اولیه رنگزا برابر با ۵۰ ppm و دوز ۱,۵ g/l کربن فعال تهیه شده از پوسته سنجد در محلول با غلظت اولیه رنگزا برابر با ۳۰ ppm اتفاق می افتد. تحت شرایط بهینه، بازدهی حذف بلور بنفش توسط جاذب های تهیه شده از هسته و پوسته سنجد، به ترتیب ۹۸,۶۷ و ۹۶,۲۲ درصد به دست آمد. حداکثر ظرفیت جذب برای جاذب های تهیه شده از هسته و پوسته سنجد نیز به ترتیب ۸۹,۲ و ۴۴,۸ mg/g به دست آمد. نتایج آزمایش ها به خوبی با مدل لانگمویر مطابقت داشت. همچنین مشخص گردید که فرآیند حذف رنگزای بلور بنفش از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی کرده و فرآیند خودبخودی می باشد.

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۱۱/۱۸

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۲/۲۱

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۱/۱۲/۲

شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۸۷۷۹

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۱۶۹

DOR: 20.1001.1.17358779.1401.16.4.4.2

واژه های کلیدی:

حذف بلور بنفش

کربن فعال

فرآیند جذب

هسته سنجد

پوسته سنجد

*Corresponding author: tahmasebpoor@tabrizu.ac.ir



۱- مقدمه

امروزه صنعت نساجی به عنوان یکی از صنایع مهم در توسعه اقتصادی کشورهای جهان شناخته می‌شود. انواع مختلفی از رنگ‌های آلی در پساب فاضلاب صنایع مختلفی همچون رنگ‌سازی، نساجی، چرم‌سازی، پلاستیک و غیره وارد می‌شوند. بیش‌تر پساب‌های رنگی تولید شده از شاخه‌های مختلف صنعتی به رودخانه‌ها ریخته می‌شوند و این امر موجب می‌شود که زندگی آبیان و انسان‌ها به خطر بیفتد. بنابراین حذف رنگ از فاضلاب صنایع از جمله موارد مهم از لحاظ زیست‌محیطی می‌باشد [۱، ۲]. در سال‌های اخیر روش‌های مختلف زیستی و فیزیکی/شیمیایی برای فرآیند تصفیه فاضلاب‌های حاوی رنگ استفاده شده است [۳]. نمونه‌ای از این روش‌ها روش تخریب نوری [۴]، اکسید شدن شیمیایی [۵] و غیره می‌باشند که علی‌رغم توانایی خوب در حذف رنگ‌های مختلف از فاضلاب صنایع، اغلب گران قیمت بوده و موجب تولید محصولات زائد ثانویه می‌گردند [۶، ۵]. از میان روش‌های مختلف، روش جذب سطحی به دلیل سادگی فرآیند، هزینه کم و عدم تشکیل لجن بعد از جذب، به عنوان یکی از مؤثرترین و اقتصادی‌ترین روش‌ها برای فرآیند حذف رنگ از فاضلاب‌های صنعتی شناخته می‌شوند. در سال‌های اخیر جذب انواع رنگ‌ها از پساب با استفاده از جاذب‌های مختلف گزارش شده است [۷-۹]، اما کربن فعال به دلیل مساحت سطح وسیع، واکنش‌پذیری سطحی بالا، ساختار متخلخل و ظرفیت جذب بالا، به عنوان یکی از پرکاربردترین جاذب‌ها برای حذف رنگ در نظر گرفته می‌شود. محققین از زیست‌توده‌ها و ضایعات کشاورزی مختلفی مانند پوسته برنج [۱۰]، پوسته بادام زمینی [۱۱]، سویا [۱۲]، پوسته تخم مرغ [۱۳]، انواع هسته میوه‌ها و غیره برای سنتز کربن فعال استفاده می‌کنند. ال‌جسوری و همکارانش [۱۴] کربن فعال تهیه شده از پوسته نارگیل را در حذف رنگزای بلور بنفش به کار برده و عوامل مختلفی نظیر دوز جاذب، دما، غلظت ماده رنگزا، pH و زمان تماس را مورد بررسی قرار دادند و داده‌های به دست آمده را با مدل‌های ایزوترمی و سینتیکی مطابقت دادند. نتایج نشان داد که میزان جذب ماده رنگزا بر حسب (mg/g) با افزایش میزان مقدار جاذب، دما، غلظت رنگ، pH و زمان تماس، افزایش پیدا کرده و مدل ایزوترم فرندلیچ و مدل سینتیکی شبه‌مرتب دوم بیش‌ترین تطابق را با داده‌های تعادلی به دست آمده دارد. موهانتی و همکارانش [۲] برای تهیه کربن فعال از پوسته برنج فعال شده با اسید سولفوریک و کلرید روی استفاده کرده و از جاذب به دست آمده برای حذف رنگزای بلور بنفش استفاده کردند و اثرات عوامل مختلف همچون دوز جاذب، غلظت اولیه ماده رنگزا، pH، زمان تماس و دما را مورد بررسی قرار داده و داده‌های تعادلی به دست آمده را با انواع مدل‌های ایزوترمی و سینتیکی مطابقت دادند. نتایج نشان داد که داده‌های تعادلی با

مدل‌های سینتیکی لاگرگرن^۱ و شبه‌مرتب دوم تطابق خوبی داشته و نفوذ درون ذره‌ای نقش مهمی در سازوکار جذب دارد. همچنین مشخص شد که داده‌های تعادلی با مدل لانگمویر و فرندلیچ به خوبی توصیف می‌شود. بیشینه ظرفیت جذب رنگزای بلور بنفش توسط جاذب فعال شده با اسید سولفوریک و کلرید روی به ترتیب برابر $64,875 \text{ mg/g}$ و $61,575 \text{ mg/g}$ به دست آمد. سنتیلکومار^۲ و همکارانش [۱۵] مطالعه‌ای را بر روی حذف رنگزای بلور بنفش توسط جاذب کربن فعال تهیه شده با گل درخت نارگیل فعال شده با اسید فسفریک (PAAC) و اسید سولفوریک (SAAC) انجام دادند. نتایج حاکی از آن بود که داده‌های تعادلی به دست آمده با مدل ایزوترم لانگمویر تطابق بیش‌تری داشته و همچنین رفتار سینتیکی این داده‌ها با مدل شبه‌مرتب دوم بهتر توصیف می‌گردد. مطالعات ترمودینامیکی نیز حاکی از آن بود که فرآیند جذب ماده رنگزا توسط این جاذب‌ها فرآیندی گرماگیر است. ظرفیت جذب جاذب‌های PAAC و SAAC به ترتیب $60,42$ و $85,84 \text{ mg/g}$ به دست آمد.

در مطالعه حاضر، ابتدا جاذب کربن فعال از زیست‌توده سنجد و از بخش‌های هسته و پوسته آن سنتز شده و سپس کارایی آنها در حذف رنگزای بلور بنفش مورد بررسی قرار گرفت. ساختار و ریخت جاذب‌های تهیه شده برای بررسی موفقیت‌آمیز بودن فرآیند سنتز به کمک آنالیزهای SEM^۳، EDS^۴ و FTIR^۵ مورد بررسی قرار گرفت. عوامل مختلف تأثیرگذار بر روی میزان حذف ماده رنگزا از قبیل مقدار جاذب، زمان تماس، pH، غلظت اولیه رنگزا و همچنین دما بررسی گردید. همچنین داده‌های تعادلی به دست آمده با مدل‌های لانگمویر، فرندلیچ و دوبینین-رادشکوویچ مطابقت داده شده و مطالعات سینتیکی به کمک مدل‌های شبه‌مرتب اول، شبه‌مرتب دوم، نفوذ درون ذره‌ای و الوویچ انجام گرفت. همچنین به منظور بررسی گرماگیر یا گرمازا بودن فرآیند جذب و همچنین مطالعه خودبخودی بودن یا نبودن آن، مطالعات ترمودینامیکی بر روی هر دو جاذب صورت گرفت. با در نظر گرفتن اینکه در هیچ یک از مطالعات اخیر از زیست‌توده سنجد به عنوان ماده اولیه جهت سنتز کربن فعال استفاده نشده است، لذا در این تحقیق برای اولین بار از پوسته و هسته سنجد برای حذف رنگزای بلور بنفش استفاده شده و با توجه به دسترسی آسان و راحت به این زیست‌توده در کشور ایران به عنوان جاذبی با هزینه کم و در عین حال کاربردی برای استفاده در تصفیه آب معرفی شد.

1- Lagergren

2- Senthilkumar

3- Scanning Electron Microscopy

4- Energy Dispersive X-Ray Analysis

5- Fourier-transform infrared spectroscopy

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

سنجد مورد استفاده در این تحقیق از بازار تبریز خریداری شده و سپس اجزای مختلف (پوسته، گوشته و هسته) آن از یکدیگر جدا شد. هیدروکسید پتاسیم از شرکت مجللی و اسید هیدروکلریک و رنگزای بلور بنفش (C₂₅H₃₀N₃Cl) از شرکت Merck تهیه گردید. در تمامی مراحل از آب مقطر استفاده شد. لازم به ذکر است که تمامی آزمایش‌ها با دو بار تکرار انجام شدند. شکل ۱ ساختار شیمیایی رنگزای بلور بنفش را نشان می‌دهد.

۲-۲- روش کار

۲-۲-۱- تهیه جاذب کربن فعال از هسته و پوسته سنجد

در مرحله اول هسته و پوسته سنجد از یکدیگر تفکیک شده و برای حذف ناخالصی‌های آنها، از آب مقطر برای شستشو استفاده شد. هسته‌ها و پوسته‌های شسته شده در آن در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید روش فعال‌سازی دو مرحله‌ای (فرآیند کربنی‌شدن و فعال‌سازی) برای سنتز کربن فعال به کار برده شد. برای انجام فرآیند کربنی‌شدن، هر دو زیست‌توده به مدت ۲ ساعت در کوره تحت دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد تا فرآیند کربنی‌شدن به طور کامل صورت گیرد. سپس ماده بدست آمده توسط هاون خرد شد و در نهایت برای دستیابی به اندازه ذرات ۲۰۰ میکرونی الک گردید و زیست‌توده پیرولیز شده هسته و پوسته سنجد به ترتیب PS و PP نامگذاری شد. برای انجام فرآیند فعال‌سازی، ۵ گرم از زیست‌توده‌های پیرولیز شده با ۱۰ گرم عامل فعال‌ساز KOH (نسبت جرمی عامل فعال‌ساز به زیست‌توده پیرولیز شده برابر با ۲ به ۱) مخلوط شده و سپس در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد توسط هم‌زن مغناطیسی به مدت ۳ ساعت هم‌زده شد. محلول تهیه شده به مدت ۲۱ ساعت در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد داخل آن قرار گرفت تا کل آب موجود در آن تبخیر گردد.

در مرحله بعد ماده جامد به دست آمده به مدت ۱ ساعت داخل کوره در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت تا فرآیند کربنیزاسیون به طور کامل صورت گیرد. پس از سرد شدن تا دمای اتاق، جهت حذف عامل فعال‌ساز اضافی و خنثی‌سازی، کربن فعال تهیه شده، با محلول ۳ HCl مولار و آب مقطر شسته شد. در نهایت محصول به دست آمده در دمای ۹۵ درجه سانتی‌گراد به مدت یک روز خشک شده و سپس الک گردید تا کربن فعال با اندازه ذرات ۲۰۰ میکرونی به دست آید. کربن فعال به دست آمده از زیست‌توده هسته و پوسته سنجد به ترتیب ACS و ACP نامگذاری گردید.

۲-۲-۲- تهیه محلول رنگی

جهت تهیه محلول مادر (استوک) مقدار ۱ گرم از رنگزای بلور بنفش در ۱ لیتر آب مقطر حل شد تا محلولی با غلظت ۱۰۰۰ ppm به دست آید. سپس محلول‌های کاربردی مورد نظر با غلظت‌های مختلف (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۷۰ و ۱۲۰ ppm) بر حسب نیاز از محلول مادر تهیه گردید. همچنین جهت دستیابی به بیشینه طول موج جذب، رنگزای بلور بنفش توسط دستگاه طیف‌سنج UV/VIS (مدل Analytic Jena, Specord250) در محدوده طول موج بین ۱۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر اسکن شد و طول موج ۵۹۰ به عنوان حداکثر طول موج جذب تعیین گردید.

۲-۲-۳- روش اندازه‌گیری غلظت رنگزاهای باقی‌مانده در محلول

پس از جذب ماده رنگزا، جاذب کربنی توسط دستگاه سانتریفیوژ از محلول رنگی حذف شد و سپس غلظت رنگزای باقی‌مانده در طول موج تعریف شده توسط دستگاه طیف‌سنج UV/VIS اندازه‌گیری شد و درصد حذف ماده رنگزا (R %) و ظرفیت جذب تعادلی (q_e) توسط رابطه‌های ۱ و ۲ به دست آمد:

$$R\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

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

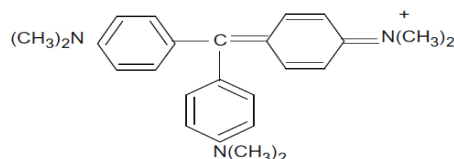
در این رابطه‌ها C₀ و C_e به ترتیب نشانگر غلظت اولیه و غلظت تعادلی رنگزا (mg/l)، V حجم محلول و W وزن جاذب می‌باشند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی جاذب‌ها

۳-۱-۱- آنالیز FTIR

برای بررسی گروه‌های عاملی موجود بر روی سطح جاذب‌ها، از آنالیز

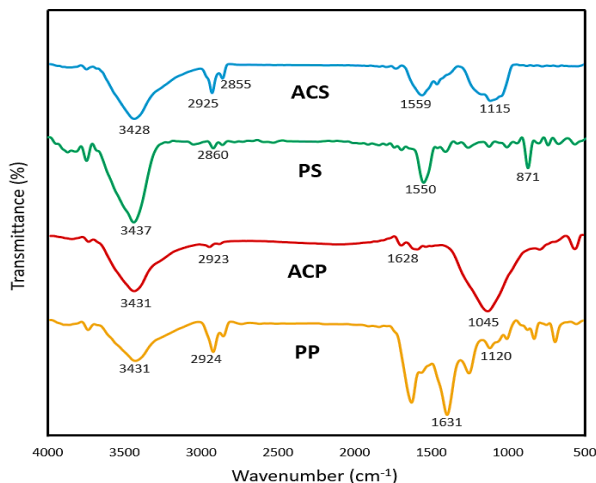


شکل ۱: ساختار شیمیایی رنگزای بلور بنفش.

Figure 1: Chemical structure of crystal violet dye.

۳-۱-۳- آنالیز EDS

برای بررسی و تجزیه و تحلیل عناصر موجود در نمونه‌های پیرولیز شده و فعال شده، از آنالیز EDS استفاده شد و جدول ۱ نتایج حاصل از این آنالیز را نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌گردد عنصر کربن بالاترین درصد را داشته و در واقع نشان می‌دهد که این زیست‌توده‌ها از قابلیت خوبی برای تبدیل شدن به جاذب کربن فعال برخوردار هستند. بعد از عنصر کربن، عناصر نیتروژن و اکسیژن بالاترین فراوانی را از نظر درصد وزنی در بین عناصر موجود در نمونه‌ها دارند. نتایج حاصل از این آنالیز نشان داد که با فعال‌سازی پوسته و هسته پیرولیز شده، میزان کربن در نمونه‌ها افزایش پیدا می‌کند؛ این در حالی است که با انجام فرآیند فعال‌سازی تغییرات محسوسی در میزان نیتروژن موجود در نمونه‌ها دیده نمی‌شود. درصد وزنی اکسیژن نیز پس از فرآیند فعال‌سازی به میزان قابل توجهی کاهش پیدا کرده است که این نشان می‌دهد در طی فرآیند فعال‌سازی، حرارت‌دهی باعث حذف ترکیبات فرار حاوی این عنصر می‌گردد [۲۱].



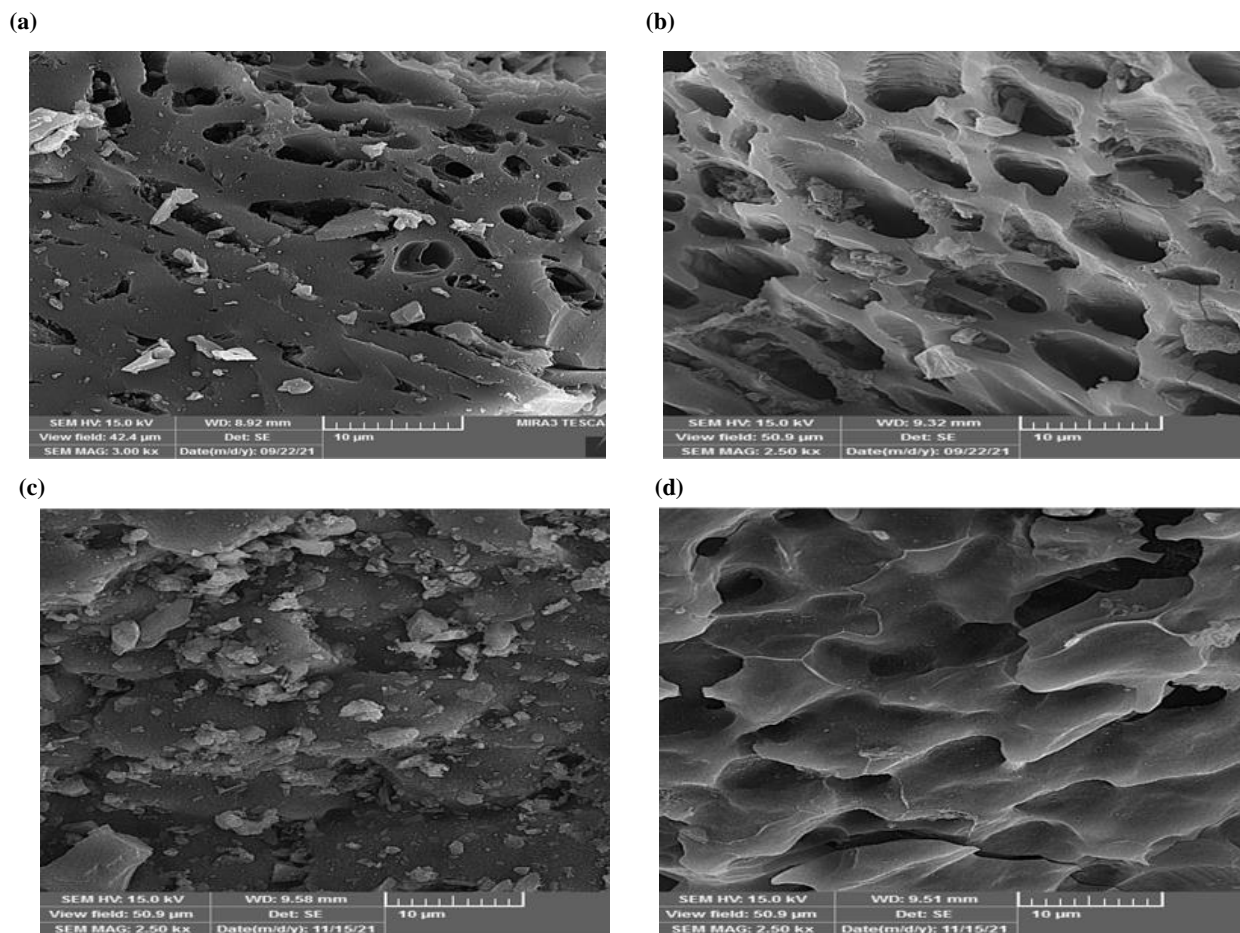
شکل ۲: طیف FTIR نمونه‌های پوسته پیرولیز شده (PP)، پوسته فعال‌سازی شده (ACP)، هسته پیرولیز شده (PS) و هسته فعال‌سازی شده (ACS).

Figure 2: FTIR spectra of pyrolyzed peel (PP), activated peel (ACP), pyrolyzed seed (PS) and activated seed (ACS) samples.

FTIR بهره گرفته شد. نتایج حاصل برای نمونه‌های پیرولیز شده PS و PP و همچنین نمونه‌های فعال شده ACS و ACP در شکل ۲ ارائه شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، نمونه‌های پیرولیز شده نسبت به نمونه‌های فعال شده از پیک‌های بیش‌تری برخوردار می‌باشند زیرا در طی فرآیند فعال‌سازی برخی از مواد فرار موجود در نمونه‌ها تجزیه می‌گردند [۱۳]. نوار جذبی گسترده در محدوده $3600-3200 \text{ cm}^{-1}$ موجود در هر چهار نمونه، نشان‌دهنده وجود رطوبت و وجود گروه هیدروکسیل (OH) در نمونه‌ها می‌باشد. برای نمونه‌های PS و ACS، سه قله 2855 ، 2860 و 2925 cm^{-1} مربوط به کشش آلیفاتیک C-H می‌باشد. قله کششی موجود در ناحیه 1115 cm^{-1} در نمونه ACS نشان‌دهنده پیوند C-O می‌باشد. همچنین قله‌های نسبتاً وسیع و بلند در نواحی 1550 ، 1559 و 1559 cm^{-1} نمایشگر پیوند C=C می‌باشند [۱۸، ۱۷]. در مورد نمونه‌های PP و ACP، قله‌های موجود در نواحی 1120 و 1045 cm^{-1} را می‌توان به کشش S=O نسبت داد. همچنین قله‌های کششی 1628 و 1631 cm^{-1} نشانگر وجود پیوند C=C است. علاوه بر این‌ها قله‌های ظاهر شده در طول موج‌های 2924 و 2923 cm^{-1} در نمونه‌های PP و ACP را نیز می‌توان به پیوند کششی C-H نسبت داد [۱۹، ۲۰].

۳-۱-۲- آنالیز SEM

برای بررسی ریخت‌شناسی جاذب‌های تهیه شده، تصاویر SEM از نمونه‌ها در شرایط قبل و بعد از فعال‌سازی تهیه شده و در شکل ۳ ارائه شده‌اند. اشکال (a) و (b) و (c) تصاویر تهیه شده از جاذب‌ها را در شرایط قبل از فعال‌سازی نشان می‌دهند و همان‌طور که ملاحظه می‌گردد، سطح جاذب‌های پیرولیز شده از شکل نامنظمی برخوردار بوده و میزان تخلخل کم‌تری داشته و به نظر می‌رسد که سطح کافی برای فرآیند جذب در این حالت وجود ندارد. اشکال (b) و (d) و (c) به ترتیب تصاویری از سطح جاذب‌های ACS و ACP را در شرایط بعد از فعال‌سازی با KOH نشان می‌دهند. همان‌طور که دیده می‌شود، با فعال‌سازی سطح، ساختار هر دو جاذب شکل منظم‌تری به خود گرفته و ساختاری با تخلخل بیش‌تر و حفره‌هایی در اندازه‌های میکرونی ایجاد شده است که می‌تواند پتانسیل خوبی در فرآیند جذب ماده رنگزا ایجاد نماید. با مقایسه اشکال (b) و (d) و (c) ملاحظه می‌گردد که جاذب تهیه شده از هسته سنجید از حفره‌هایی با اندازه میکرونی تشکیل شده و تخلخل بالایی دارد؛ این درحالی است که با فعال‌سازی سطح پوسته سنجید، ترک‌خوردگی‌هایی در ساختار این ماده به وجود آمده و حفره‌های کم‌تری بر روی سطح جاذب تشکیل شده است.



شکل ۳: تصاویر آنالیز SEM نمونه‌های (a) هسته پیرولیز شده (PS) (b) هسته فعال شده (ACS) (c) پوسته پیرولیز شده (PP) (d) پوسته فعال شده (ACP).
Figure 3: SEM images of a) Pyrolyzed seed (PS) b) Activated seed (ACS) c) Pyrolyzed peel (PP) d) Activated peel (ACP).

جدول ۱: نتایج حاصل از آزمون EDS بر روی نمونه‌های مختلف سنتز شده.

Table 1: Results of EDS analysis on different synthesized samples.

Element Adsorbent	C	N	O	Si	K	Ca	Zr
Pyrolyzed seed (PS)	79.08	3.27	14.21	0.32	1.22	0.98	0.92
Pyrolyzed peel (PP)	70.19	5.40	19.03	0.40	3.01	1.02	0.95
Activated seed (ACS)	86.8	3.81	7.11	0.29	0.53	0.69	0.59
Activated peel (ACP)	85.10	5.41	7.21	0.37	0.64	0.67	0.60

از محلول رنگی جدا شد و سپس غلظت رنگزای موجود در محلول به کمک دستگاه طیف‌سنج تعیین شد و با استفاده از رابطه ۱، درصد حذف ماده رنگزا توسط جاذب کربن فعال تهیه شده به دست آمد. شکل ۴ درصد حذف ماده رنگزا را برحسب مقدار جاذب نشان می‌دهد. همان‌طور که از نتایج ملاحظه می‌گردد، با تغییر دوز جاذب از ۰.۵ به ۳ g/l در مورد جاذب‌های ACS و ACP میزان حذف ماده رنگزا به ترتیب از ۷۷،۵۱ و ۶۲،۲۵ درصد به ۹۳،۸۱ و ۸۸،۶۹ درصد افزایش می‌یابد. این افزایش درصد جذب می‌تواند ناشی از در

۲-۳- بررسی عوامل تأثیرگذار بر فرآیند جذب رنگزای بلور بنفش

۱-۲-۳- تأثیر مقدار جاذب

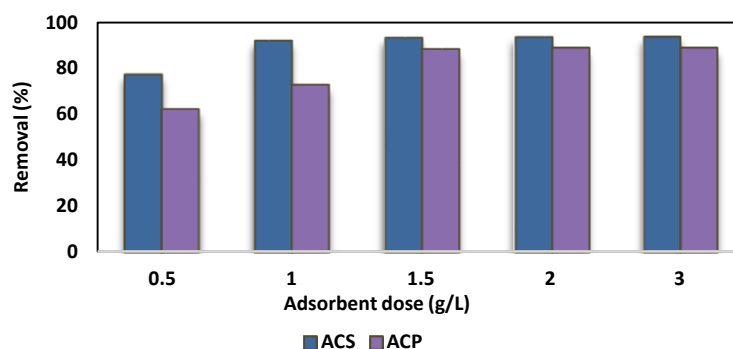
برای بررسی تأثیر دوز جاذب بر میزان جذب رنگزای بلور بنفش، مقدار این عامل در محدوده ۰.۳-۵ g/l متغیر در نظر گرفته شده و دیگر شرایط بصورت زمان جذب ۴۵ دقیقه، غلظت اولیه رنگزای ۲۰ ppm، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و مقدار pH برابر با ۶ تنظیم شد. پس از مدت زمان تعیین شده، جاذب توسط دستگاه سانتریفیوژ

با گذشت زمان نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود با افزایش زمان تماس از ۵ تا ۴۵ دقیقه، میزان جذب برای جاذب‌های ACS و ACP به ترتیب از ۳۰،۲۶ و ۲۹،۲۷ درصد به مقادیر ۹۵،۵۰ و ۹۰،۲۱ درصد افزایش پیدا کرده و پس از مدت زمان ۴۵ دقیقه، تغییرات محسوسی در میزان جذب ماده رنگزا برای هر دو جاذب ملاحظه نمی‌گردد. علت این روند می‌تواند به این صورت توجیه گردد که ابتدا به دلیل دسترس بودن مکان‌های خالی در مدت زمان‌های کم، فرآیند جذب ماده رنگزا سرعت بیشتری داشته است ولی در زمان‌های بیشتر از ۴۵ دقیقه، اشباع شدن مکان‌های جذب به دلیل اشغال آنها توسط یون‌های ماده رنگزا و همچنین تشکیل نیروهای دافعه بین یون‌های ماده رنگزا و یون‌های قبلاً جذب شده، باعث کندی در پر شدن مکان‌های خالی باقی‌مانده شده و سرعت جذب ماده رنگزا پایین می‌آید [۲۴، ۲۵]. بنابراین مدت زمان ۴۵ دقیقه به عنوان زمان بهینه برای هر دو جاذب انتخاب گردید.

دسترس بودن مکان‌های جذب به دلیل سطح بیشتر جاذب باشد. اما همان‌طور که از شکل ۴ نیز مشاهده می‌شود، از یک مقدار مشخص به بعد با افزایش جاذب، میزان جذب تقریباً ثابت می‌ماند که این امر می‌تواند به دلیل اشغال مکان‌های جذب توسط مولکول‌های ماده رنگزا باشد [۲۲، ۲۳]. بنابراین با در نظر گرفتن صرفه اقتصادی، مقدار ۱ g/l برای جاذب ACS و مقدار ۱،۵ g/l برای جاذب ACP به عنوان دوز بهینه جاذب، در نظر گرفته شد.

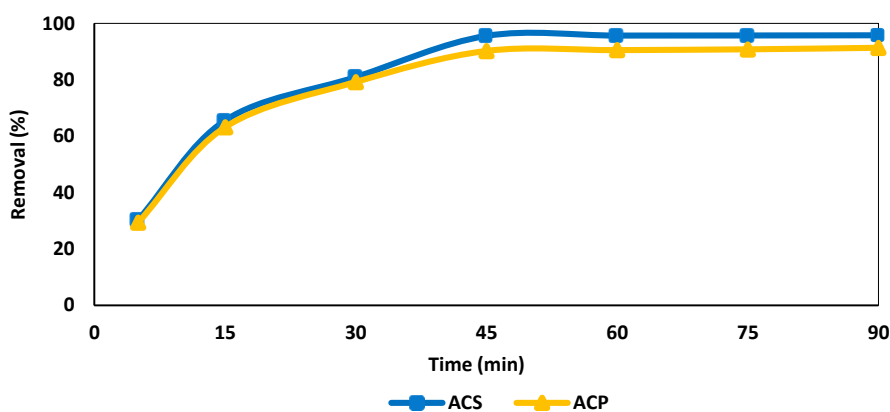
۲-۲-۳- تأثیر زمان تماس

برای بررسی تأثیر زمان تماس بر میزان جذب ماده رنگزا، بازه زمانی ۵ الی ۹۰ دقیقه، به عنوان متغیر در نظر گرفته شد. برای این منظور تست‌های جذب در شرایط غلظت اولیه رنگزای ۲۰ ppm، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، pH=۶ و مقدار بهینه ۱ g/l و ۱،۵ g/l به ترتیب برای جاذب ACS و ACP انجام شد. شکل ۵ درصد حذف ماده رنگزا را



شکل ۴: بررسی تأثیر مقدار جاذب بر بازده حذف ماده رنگزای بلور بنفش در شرایط زمان جذب ۴۵ دقیقه، غلظت اولیه رنگزای ۲۰ ppm، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و pH=۶.

Figure 4: Investigation of the effect of adsorbent dose on the removal efficiency of crystal violet dye at 45 minutes adsorption time, initial dye concentration of 20 ppm, temperature 25 °C and pH =6.



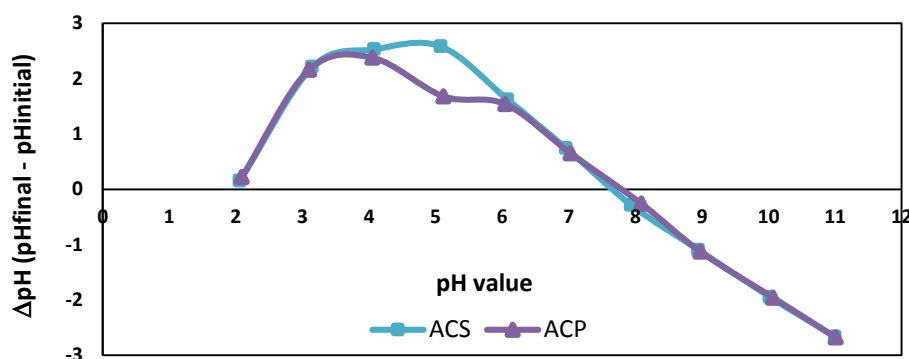
شکل ۵: بررسی تأثیر زمان تماس بر بازدهی حذف ماده رنگزای بلور بنفش در شرایط غلظت اولیه رنگزای ۲۰ ppm، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، pH=۶ و دوز ۱ g/l برای جاذب ACS و ۱،۵ g/l برای جاذب ACP.

Figure 5: Investigation of the effect of contact time on the removal efficiency of crystal violet dye at initial dye concentration of 20 ppm, temperature 25 °C, pH = 6 and dose 1 g/L for ACS adsorbent and 1.5 g/L for ACP adsorbent.

۳-۲-۳- تأثیر pH

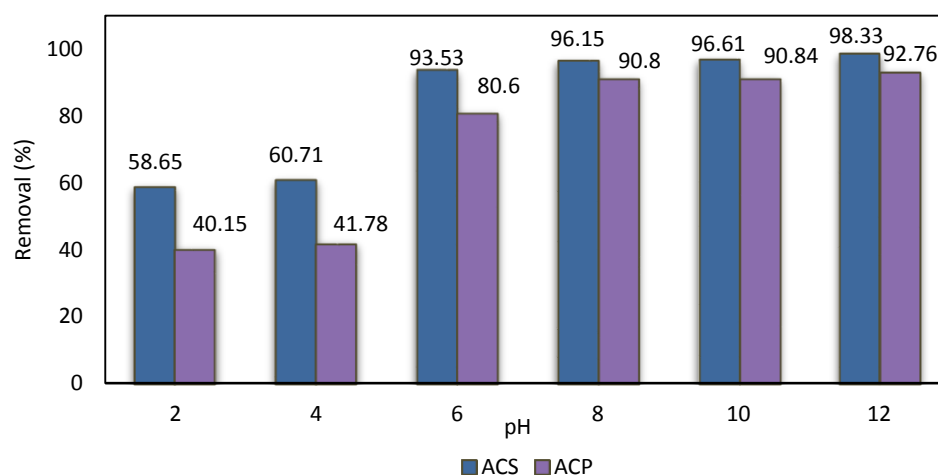
۷ ارائه شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌گردد با افزایش pH اولیه محلول رنگی از ۲ تا ۸، روندی صعودی در نمودار جذب رنگ برای هر دو جاذب ACS و ACP دیده می‌شود؛ به طوری که با افزایش pH از ۲ تا ۸، میزان جذب برای جاذب‌های ACS و ACP به ترتیب از ۵۸٫۶۵ و ۴۰٫۱۵ درصد به مقادیر ۹۶٫۱۵ و ۹۰٫۸۰ درصد افزایش پیدا کرده و در pHهای بالاتر از ۸، تغییرات محسوسی در میزان جذب ماده رنگزا برای هر دو جاذب ملاحظه نمی‌گردد. جذب کم‌تر هر دو جاذب در pHهای کم‌تر از ۸ می‌تواند به دلیل حضور بیش‌تر یون‌های H^+ باشد که با کاتیون‌های رنگزا برای مکان‌های جذب رقابت می‌کنند. در pHهای بالاتر از ۸ نیز سطح جاذب منفی‌تر شده و برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی موجب جذب بیش‌تر رنگزا می‌گردد [۲۷]. اما این افزایش جذب در pHهای بالاتر از ۸ موجب تغییرات محسوس در میزان جذب ماده رنگزا نمی‌گردد که دلیل آن پر شدن مکان‌های جذب توسط مولکول‌های رنگزا می‌باشد. بنابراین pH برابر با ۸ به عنوان pH بهینه برای هر دو جاذب تعیین گردید.

بررسی pH در غلظت اولیه ماده رنگزای ۲۰ ppm، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و شرایط بهینه به دست آمده از قبل برای هر دو جاذب (دوز ۱ g/l و ۱٫۵ g/l به ترتیب برای جاذب ACS و ACP و زمان تماس ۴۵ دقیقه) انجام گردید و محدوده ۱۰-۲ به عنوان متغیر برای pH اولیه محلول رنگی انتخاب شد. در مرحله اول بررسی اثر pH محلول، آزمون‌های مربوط به تعیین pH_{ZPC} برای پی بردن به نوع بار سطحی موجود در ساختار جاذب‌ها انجام شد. واضح است که در $pH > pH_{ZPC}$ جاذب سنتز شده بار سطحی منفی و در $pH < pH_{ZPC}$ بار سطحی مثبت خواهد داشت [۲۶]. شکل ۶ نمودار pH_{ZPC} را در حضور جاذب‌های ACS و ACP نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌گردد، مقادیر pH_{ZPC} برای جاذب‌های ACS و ACP به ترتیب ۷٫۶ و ۸ به دست می‌آید که حاکی از تغییر بار سطحی هر دو جاذب در مقدار تقریباً یکسان از pH محلول است. نتایج تأثیر pH بر بازدهی حذف ماده رنگزای بلور بنفش در شکل



شکل ۶: نمودار تعیین pH_{ZPC} برای جاذب‌های ACS و ACP.

Figure 6: Diagram of pH_{ZPC} determination for ACS and ACP adsorbents.



شکل ۷: بررسی تأثیر pH بر بازدهی حذف ماده رنگزای بلور بنفش در شرایط غلظت اولیه رنگزای ۲۰ ppm، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، مقدار ۱ g/l برای جاذب ACS و ۱٫۵ g/l برای جاذب ACP و زمان تماس ۴۵ دقیقه.

Figure 7: Investigation of the effect of pH on the removal efficiency of crystal violet dye at initial dye concentration of 20 ppm, temperature of 25 °C, dose 1 g/l for ACS adsorbent and 1.5 g/l for ACP adsorbent and contact time of 45 minutes.

۳-۲-۴- تأثیر غلظت اولیه ماده رنگزا

بررسی اثر غلظت اولیه ماده رنگزا با برقراری شرایط بهینه به دست آمده از بررسی مشخصه‌های قبلی شامل مقدار 1 g/l و 1.5 g/l به ترتیب برای جاذب ACS و ACP، زمان تماس ۴۵ دقیقه و $\text{pH}=8$ در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد در محدوده غلظت اولیه ماده رنگزا $10-120 \text{ ppm}$ صورت گرفت. نتایج حاصل در شکل ۸ ارائه شده است. همان‌طور که از نتایج مشاهده می‌شود، در صورت استفاده از جاذب ACS میزان جذب با افزایش غلظت اولیه ماده رنگزا از 10 به 50 ppm افزایش پیدا کرده و سپس کاهش می‌یابد. اما در صورت استفاده از جاذب ACP میزان جذب با افزایش غلظت اولیه ماده رنگزا از 10 به 30 ppm افزایش یافته و سپس کاهش می‌یابد. از این روند می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش غلظت ماده رنگزا تا یک حد مشخص، به دلیل در دسترس بودن یون‌های ماده رنگزای بیش‌تر و توانایی جاذب در جذب بیش‌تر این یون‌ها درصد جذب افزایش می‌یابد. اما با افزایش بیش‌تر غلظت اولیه ماده رنگزا، به دلیل اشباع شدن مکان‌های جذب، درصد جذب ماده رنگزا توسط جاذب کاهش می‌یابد [۲۸]. دلیل افت سریع‌تر میزان جذب ماده رنگزا در جاذب ACP در مقایسه با جاذب ACS، اشغال سریع‌تر سطح جاذب ACP توسط مولکول‌های رنگزا به دلیل داشتن ساختاری با تخلخل کم‌تر می‌باشد. بنابراین غلظت اولیه رنگزای 50 و 30 ppm به ترتیب برای جاذب‌های ACS و ACP به عنوان غلظت بهینه انتخاب شدند.

۳-۲-۵- تأثیر دما

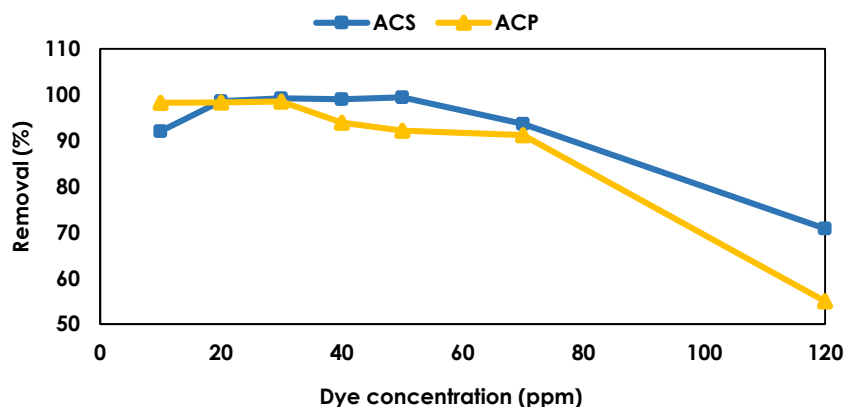
برای بررسی تأثیر دما، تمامی شرایط بهینه حاصل از نتایج مشخصه‌های قبل (شامل غلظت اولیه رنگزای 50 و 30 ppm به ترتیب برای جاذب‌های ACS و ACP، $\text{pH}=8$ و مقدار 1 g/l برای

جاذب ACS و 1.5 g/l برای جاذب ACP و زمان تماس ۴۵ دقیقه) برای انجام آزمون‌های اعمال شد و محدوده دمایی ۲۵-۶۵ درجه سانتی‌گراد به عنوان متغیر انتخاب گردید. نتایج آزمون جذب در دماهای مختلف در شکل ۹ ارائه شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌گردد با افزایش دما میزان جذب ماده رنگزا افزایش پیدا می‌کند؛ به طوری که با افزایش دما از ۲۵ تا ۶۵ درجه سانتی‌گراد برای جاذب‌های ACS و ACP، میزان جذب از 98.67 و 96.22 درصد به 99.86 و 98.42 درصد افزایش پیدا می‌کند که این نشانگر گرماگیر بودن فرآیند جذب توسط هر دو جاذب می‌باشد. با توجه به نتایج، هرچند که با افزایش دما میزان جذب ماده رنگزا افزایش پیدا می‌کند، اما چون این افزایش چندان قابل توجه نیست، بنابراین دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد (دمای محیط) به عنوان دمای بهینه تعیین گردید.

۳-۳- مطالعه ایزوترم جذب

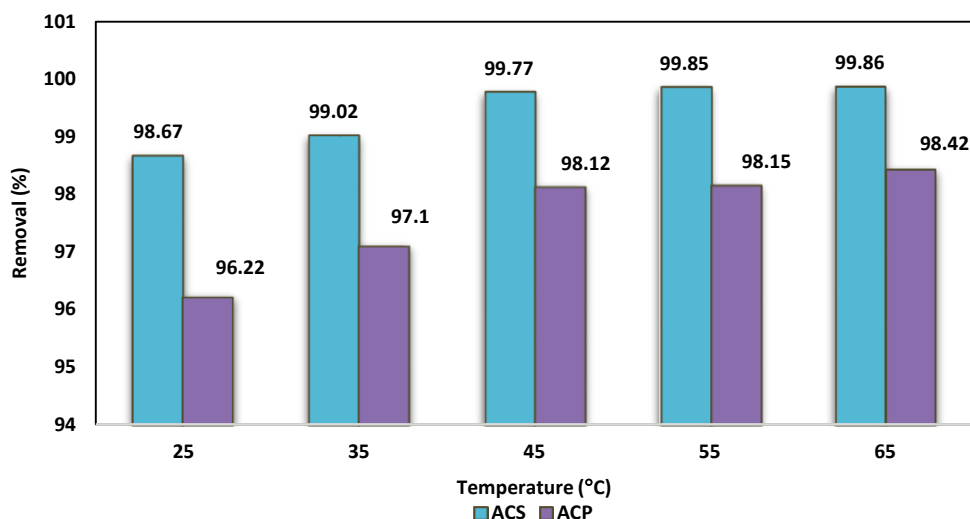
به طور کلی ایزوترم‌های جذب نمایشگر چگونگی توزیع مولکول‌های رنگ بین فازهای مایع و جامد در حالت تعادل بوده و ظرفیت جذب جاذب را توصیف می‌کنند. یکی از گام‌های اساسی برای طراحی یک فرآیند، برازش آنها با مدل‌های مختلف می‌باشد [۲۹]. در این تحقیق برای مطالعه بهتر سازوکار جذب، از ایزوترم‌های جذب لانگمویر^۱، فرنلیدج^۲ و دوبینین راشکوویچ^۳ (D-R) استفاده شد.

- 1- Langmuir
- 2- Freundlich
- 3- Dubinin-Radushkevich



شکل ۸: بررسی تأثیر غلظت اولیه ماده رنگزا بر بازدهی حذف رنگزای بلور بنفش در شرایط دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، $\text{pH}=8$ و مقدار 1 g/l برای جاذب ACS و 1.5 g/l برای جاذب ACP و زمان تماس ۴۵ دقیقه.

Figure 8: Investigation of the effect of initial dye concentration on crystal violet dye removal efficiency at temperature 25°C , $\text{pH} = 8$ and dose 1 g/l for ACS adsorbent and 1.5 g/l for ACP adsorbent and contact time of 45 minutes.



شکل ۹: بررسی تأثیر دما بر بازدهی حذف رنگزای بلور بنفش در شرایط غلظت اولیه رنگزای ۵۰ ppm و ۳۰ ppm به ترتیب برای جاذب‌های ACS و ACP، pH=۸، و مقدار ۱ g/l برای جاذب ACS و ۱.۵ g/l برای جاذب ACP و زمان تماس ۴۵ دقیقه.

Figure 9: Investigation of the effect of temperature on the removal efficiency of crystal violet dye at initial dye concentration of 50 ppm and 30 ppm for ACS and ACP adsorbents, pH = 8 and a dose of 1 g/l for ACS adsorbent and 1.5 g/l for ACP adsorbent and 45 minutes contact time.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (۶)$$

نتایج حاصل از برازش داده‌های آزمایشگاهی با مدل‌های تعریف شده، در شکل ۱۰ و مشخصه‌های مربوط به هر مدل در جدول ۲ گزارش شده است. با توجه به نتایج گزارش شده، مدل ایزوترم لانگمویر با توجه به مقدار R^2 به دست آمده برابر با ۰.۹۹۹ و ۰.۹۶۸ به ترتیب برای جاذب‌های ACS و ACP، بیش‌ترین تطابق را با داده‌های تعادلی جذب دارد که نشان می‌دهد جذب روی سطوح جاذب‌ها تک لایه بوده و هیچ برهم‌کنشی بین جاذب‌ها وجود ندارد. مقادیر q_m برای جاذب‌های ACS و ACP توسط مدل لانگمویر به ترتیب ۸۹،۲۸۹ mg/g و ۴۴،۸۴۳ mg/g به دست آمد. همچنین مقدار R_L برای جاذب ACS، ۰.۱۵۱ - ۰.۰۱۵ و برای جاذب ACP، ۰.۰۹۶ - ۰.۰۰۹ به دست آمد. نتایج بدست آمده برای R_L با توجه به قرار گرفتن در محدوده صفر و یک، گویای مطلوب بودن عمل جذب توسط هر دو جاذب است. علاوه بر این با استفاده از مدل ایزوترم فرندلیچ، مقدار n برای جاذب‌های ACS و ACP به ترتیب ۳،۹۴۵ و ۲،۲۸۳ به دست آمد که با توجه به قرارگیری مقدار $1/n$ در محدوده بین صفر و یک، نتیجه‌گیری شد که فرآیند جذب توسط هر دو جاذب مطلوب می‌باشد. با استفاده از مدل ایزوترم دوبینین-راشکویچ، بیشینه ظرفیت جذب برای جاذب‌های ACS و ACP به ترتیب ۶۶،۸۶۷ و ۳۵،۵۵۶ mg/g تعیین گردید. به علاوه مقدار E برای هر دو جاذب کم‌تر از ۸ KJ/mol به دست آمد که گویای فیزیکی بودن فرآیند جذب بود [۳۱].

حالت خطی ایزوترم لانگمویر به شکل رابطه ۳ می‌باشد که در آن C_e (mg/g) و q_e (mg/g) به ترتیب نشان‌دهنده غلظت تعادلی و ظرفیت جذب تعادلی بوده و R_L و K_L (L/mg) نیز به ترتیب نمایانگر ثابت جذب لانگمویر و فاکتور جداسازی مدل ایزوترم لانگمویر می‌باشند.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad R_L = \frac{1}{K_L C_0} \quad (۳)$$

ایزوترم فرندلیچ یک رابطه تجربی بوده که شکل کلی آن مطابق رابطه ۴ می‌باشد. در این رابطه K_F و $1/n$ ثوابت فرندلیچ بوده و به ترتیب مقدار بیشینه جذب و فاکتور همگنی را نشان می‌دهند.

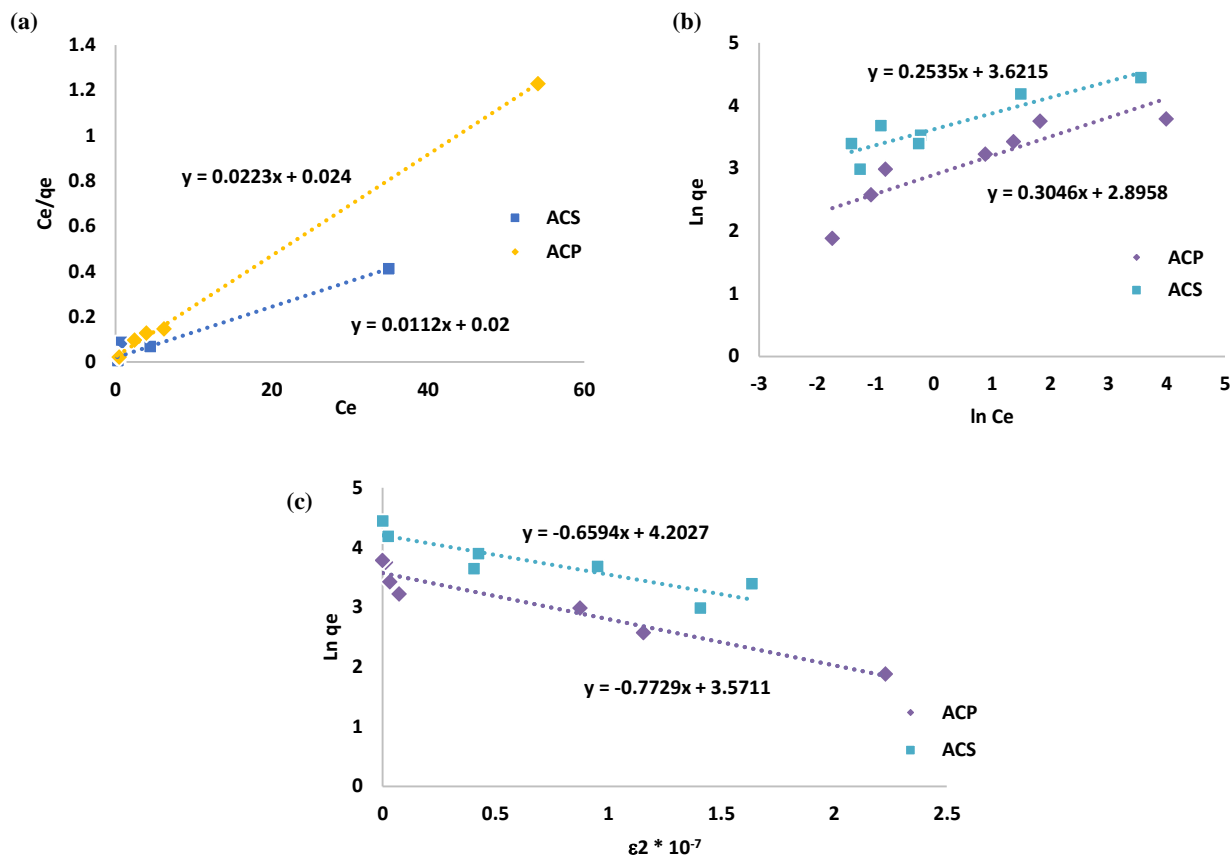
$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (۴)$$

مدل ایزوترم دوبینین-رادشکویچ نیز مدلی است که برای شناخت فیزیکی یا شیمیایی بودن به وسیله توزیع انرژی گوسی^۱ بر روی سطح ناهمگن کاربرد دارد. شکل کلی این مدل مطابق رابطه ۵ می‌باشد که در آن β (mol²/Kj²) و ε (Kj/mol) به ترتیب نشان‌دهنده ثابت انرژی جذب و ضریب پولانی مربوط به پتانسیل جذب می‌باشد [۳۰].

$$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad , \varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (۵)$$

مقدار متوسط انرژی آزاد E (Kj/mol) برای هر مولکول جاذب نیز به کمک رابطه ۶ محاسبه شد.

1- Gaussian



شکل ۱۰: نمودار ایزوترم‌های (a) لانگمویر (b) فرندلیچ (c) دوبینین-رادشکوویچ.

Figure 10: Diagrams of isotherms a) Langmuir and b) Freundlich c) Dubinin-Radushkevich.

جدول ۲: مقادیر به دست آمده توسط ایزوترم‌های لانگمویر، فرندلیچ و دوبینین-رادشکوویچ برای فرآیند جذب رنگزای بلور بنفش توسط جاذب‌های ACS و ACP.

Table 2: Parameters obtained by Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich isotherms for the process of adsorption of crystal violet dye by ACS and ACP adsorbents

Isotherm	Parameter	ACS	ACP
Langmuir	q_m (mg/g)	89.289	44.843
	K_L (L/mg)	0.560	0.929
	R_L	0.015-0.151	0.009-0.096
	R^2	0.999	0.968
Freundlich	n	3.945	3.283
	K_F	51.676	18.098
	R^2	0.822	0.798
Dubinin-Radushkevich	q_m (mg/g)	66.867	35.556
	$\beta * 10^{-7}$ (mol ² KJ ⁻²)	0.659	0.773
	E (KJ.mol ⁻¹)	0.086	0.804
	R^2	0.779	0.927

دارد. شکل عمومی این مدل مطابق رابطه ۹ می‌باشد.

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (9)$$

که در آن k_i (mg/g. min^{1/2}) نشان‌دهنده ثابت سرعت نفوذ درون ذره‌ای و C ثابت مربوط به ضخامت لایه مرزی می‌باشد.

رابطه الویچ توصیف‌کننده جذب شیمیایی بر روی سطح جاذب بوده و مقدار انرژی فعال‌سازی را معین می‌سازد. شکل کلی رابطه الویچ مطابق رابطه ۱۰ می‌باشد.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (10)$$

که در آن α (mg/g.min) نشان‌دهنده نرخ جذب اولیه و β (g/mg) ثابت واگذاری می‌باشد.

تمامی ثابت‌ها و مشخصه‌های مورد نیاز، با رسم نمودار و تعیین شیب و عرض از مبدأ به دست می‌آید. شکل ۱۱ نتایج حاصل از برازش داده‌های تعادلی با انواع مدل‌های سینتیکی را نشان داده و مشخصه‌های سینتیکی حاصل از این بررسی‌ها در جدول ۳ ارائه شده است. با توجه به نتایج حاصل شده، مقدار R^2 مدل سینتیکی شبه‌مرتبه دوم برای جاذب‌های ACS و ACP به ترتیب ۰,۹۹۵ و ۰,۹۹۶ تعیین گردید که در مقایسه با سایر مدل‌های سینتیکی بررسی شده، بیش‌ترین تطابق را با داده‌های تجربی دارد.

۴-۳- مطالعات سینتیکی و نفوذ درون ذره‌ای

هدف از بررسی سینتیک جذب، درک بهتر سازوکار جذب و در نتیجه بدست آوردن اطلاعات مفید برای طراحی و مدل‌سازی فرآیندها می‌باشد [۲۴]. در همین راستا مدل‌های سینتیکی شبه‌مرتبه اول، شبه‌مرتبه دوم، نفوذ درون ذره‌ای و الویچ برای ارزیابی سینتیک جذب استفاده شدند. مدل سینتیکی شبه‌مرتبه اول از رابطه ۷ تبعیت می‌کند.

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log} q_e - \left(\frac{K_1 t}{2.033}\right) \quad (7)$$

که در این رابطه q_e و q_t به ترتیب نشان‌دهنده جذب تعادلی و جذب در مدت زمان مشخص، t (min) زمان و K_1 ثابت سینتیک شبه‌مرتبه اول می‌باشد. مقادیر q_e و K_1 با رسم نمودار و محاسبه شیب و عرض از مبدأ به دست می‌آید.

یکی از معروف‌ترین مدل‌های سینتیکی، مدل شبه‌مرتبه دوم می‌باشد که در تعیین رفتار سینتیکی جذب آلاینده‌ها نقش بسزایی دارد. شکل خطی این رابطه مطابق رابطه ۸ می‌باشد.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (8)$$

که در آن K_2 ثابت سینتیک شبه‌مرتبه دوم می‌باشد. مدل نفوذ درون ذره‌ای یکی دیگر از انواع مدل‌های معروف می‌باشد که عموماً برای توصیف مرحله تعیین‌کننده سرعت کاربرد

جدول ۳: مشخصه‌های سینتیکی تعیین شده توسط مدل‌های سینتیکی شبه‌مرتبه اول و دوم، نفوذ درون ذره‌ای و الویچ برای فرآیند جذب رنگزای بلور بنفش با استفاده از جاذب‌های ACS و ACP.

Table 3: Kinetic parameters determined by pseudo-first order, pseudo-second order, intra-particle diffusion and Elovitch for the crystal violet dye adsorption process using ACS and ACP adsorbents.

Model	Parameter	ACS	ACP
Pseudo-first order	q_e (mg/g)	26.891	10.264
	$q_{e,exp}$ (mg/g)	19.144	12.179
	K_1 (1/min)	-0.111	-0.073
	R^2	0.913	0.933
Pseudo-second order	q_e (mg/g)	21.882	13.793
	$q_{e,exp}$ (mg/g)	19.144	12.179
	K_2 (1/min)	0.004	0.007
	R^2	0.995	0.996
Intra-particle diffusion	k_i (mg/g.min ^{1/2})	1.717	1.068
	C	5.141	3.437
	R^2	0.826	0.817
Elovitch	α (mg/g. min)	5.039	2.945
	β (g/mg)	0.214	0.342
	R^2	0.945	0.942

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (11)$$

$$\ln k_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (12)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k_d \quad (13)$$

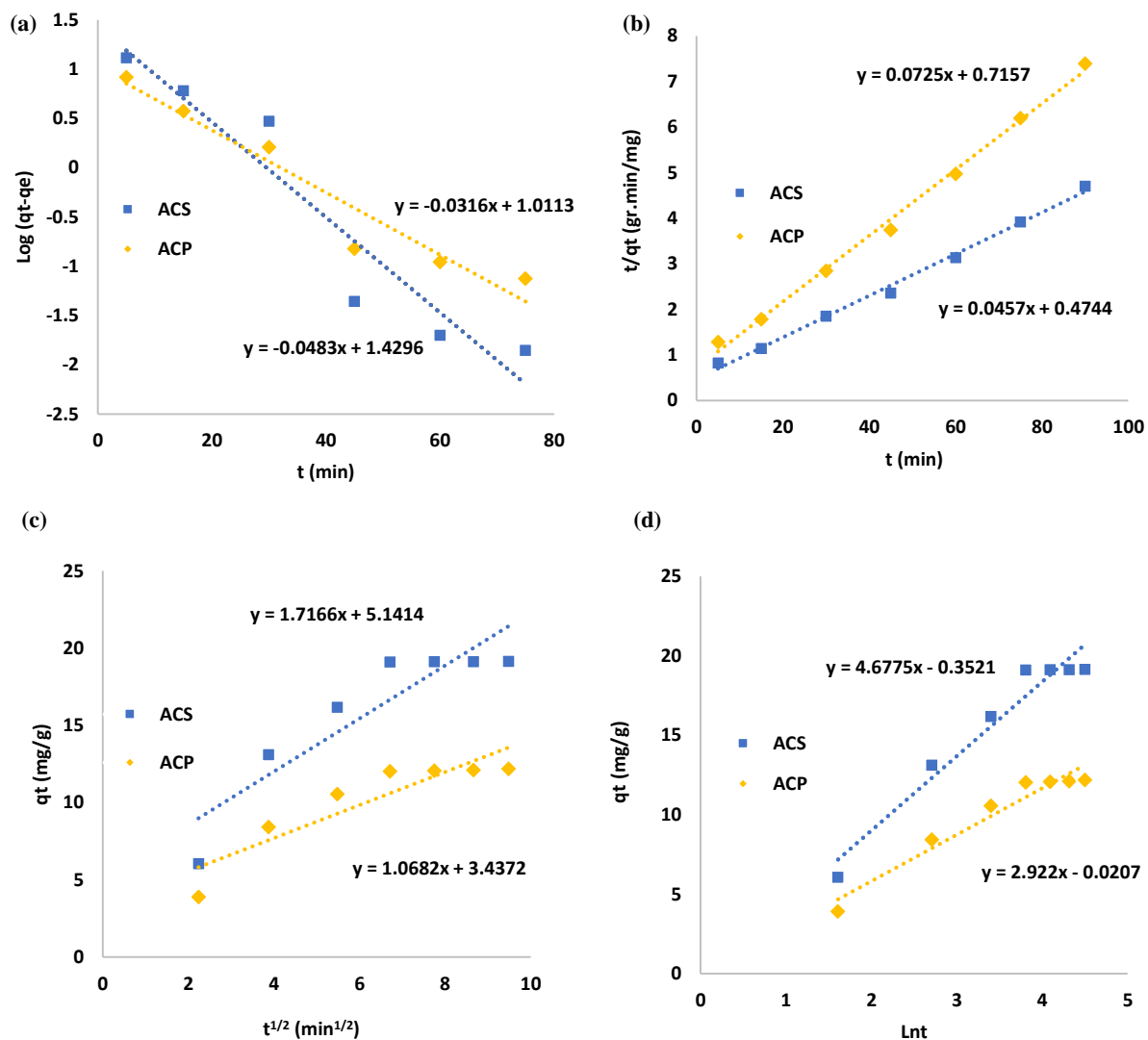
در رابطه‌های ۱۱-۱۳، فوق k_d نمایانگر ثابت تعادلی، q_e ظرفیت جذب تعادلی، C_e غلظت تعادلی و $R(8,314 \text{ J.mol}^{-1})$ می‌باشد.

با توجه به نتایج حاصل از مدل نفوذ درون ذره‌ای، مشخص گردید که سازوکار جذب دارای سه مرحله انتقال مولکول‌های ماده رنگزا به سطح جاذب، انتشار درون ذره‌ای ماده جذب شونده و جذب روی مکان‌های جذب می‌باشد. نتایج حاصل از مدل الویچ نیز با توجه به بزرگ‌تر بودن مقادیر α در هر دو جاذب نسبت به مقادیر β ، گویای این است که رنگزای بلور بنفش بیش‌تر روی جاذب جذب شده و واجد بی کم‌تری اتفاق افتاده است [۳۲].

۵-۳- مطالعه ترمودینامیکی

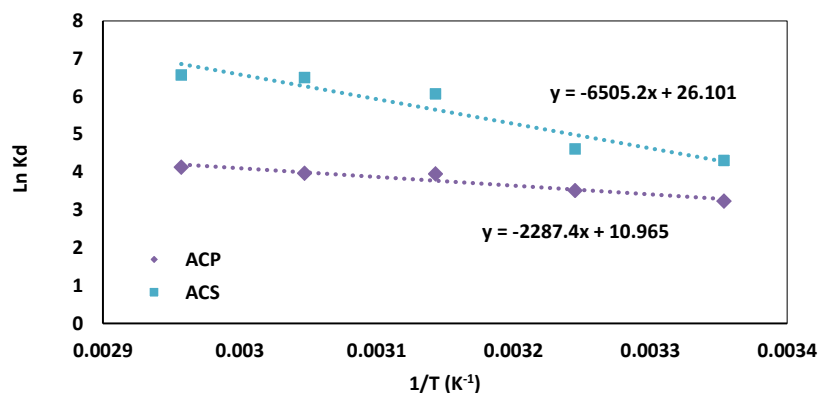
در این مطالعه برای محاسبه مشخصه‌های ترمودینامیکی از رابطه‌های ونت هوف^۱ که مطابق روابط ۱۱، ۱۲ و ۱۳ هستند بهره گرفته شد.

1- Van't Hoff equations



شکل ۱۱: بررسی مدل‌های سینتیکی (a) شبه‌مرتبه اول (b) شبه‌مرتبه دوم (c) نفوذ درون ذره‌ای (d) الویچ روی جذب رنگزای بلور بنفش با استفاده از جاذب‌های ACS و ACP.

Figure 11: Investigation of kinetic models a) pseudo-first order b) pseudo-second order c) Intra-particle diffusion d) Elovitch on crystal violet dye adsorption using ACS and ACP adsorbents.



شکل ۱۲: نمودار خطی $\ln k_d$ بر حسب $1/T$ برای تعیین مشخصه‌های ترمودینامیکی جذب رنگزای بلور بنفش.

Figure 12: Linear relationship of $\ln k_d$ in terms of $1/T$ to determine the thermodynamic parameters of crystal violet dye adsorption.

فیزیکی و شیمیایی انجام می‌شود [۳۵، ۳۶]. همچنین مقادیر منفی بدست آمده ΔS° نشان داد که برخورد تصادفی بین فازهای جامد و مایع در طول فرآیند جذب سطحی افزایشی است [۳۷].

۳-۶- مقایسه نتایج با تحقیقات دیگر

جدول ۵ مقایسه‌ای از q_{max} بدست آمده از جاذب‌های مختلف بر اساس مطالعات قبلی و تحقیق حاضر برای حذف رنگزای بلور بنفش را نشان می‌دهد. لازم به ذکر است که در هیچ یک از مطالعات قبلی از هسته و پوسته سنجید برای سنتز کربن فعال و حذف ماده رنگزای بلور بنفش استفاده نشده است.

شکل ۱۲ نتایج بدست آمده از رسم $\ln k_d$ بر حسب $1/T$ برای تعیین مشخصه‌های ترمودینامیکی جذب رنگزای بلور بنفش را نشان می‌دهد. مشخصه‌های ترمودینامیکی به دست آمده نیز در جدول ۴ گزارش شده است. با توجه به نتایج ارائه شده، مشخص شد که ΔG° منفی و فرآیند جذب توسط هر دو جاذب، فرآیندی خودبخودی می‌باشد [۳۳]. به علاوه مقدار ΔH° برای هر دو جاذب، منفی بدست آمده که نشان‌دهنده گرماگیر بودن فرآیند جذب بر روی سطح جاذب است [۳۴]. مقدار ΔH° برای جاذب ACP کم‌تر از 40 KJ/mol به دست آمد که نشان می‌دهد فرآیند جذب رنگزای بلور بنفش توسط این جاذب، به طور عمده به صورت فیزیکی اتفاق می‌افتد؛ این در حالی است که مقدار ΔH° برای جاذب ACS بیش‌تر از 40 KJ/mol بدست آمد که نشان می‌دهد، فرآیند جذب توسط این جاذب به دو صورت

جدول ۴: مشخصه‌های ترمودینامیکی تعیین شده برای فرآیند جذب رنگزای بلور بنفش با استفاده از جاذب‌های ACS و ACP.

Table 4: Thermodynamic parameters determined for the crystal violet dye adsorption process using ACS and ACP adsorbents.

Adsorbent	T (°C)	ΔG° (KJ/mol)	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (J/mol)
ACS	25	-10.675	54.084	217.004
	35	-11.825
	45	-16.062
	55	-17.736
	65	-18.470
ACP	25	-8.024	19.017	91.163
	35	-8.995
	45	-10.461
	55	-10.835
	65	-11.616

جدول ۵: مقایسه q_{max} به دست آمده از جاذب‌های مختلف برای جذب رنگزای بلور بنفش.

Table 5: Comparison of q_{max} obtained for different adsorbents to adsorb crystal violet dye.

Adsorbent	q_m	Reference
Sulphuric acid activated carbon (male flowers coconut tree)	85.8	[26]
Phosphoric acid activated carbon (male flowers coconut tree)	60.4	[26]
Magnetized zeolite extracted from fly ash (powder)	0.97	[37]
Alginate/clinoptilolite/Fe ₃ O ₄ (granules)	12.4	[39]
Nanomagnetic iron oxide	16.5	[40]
Magnetically modified spent grain	40.2	[41]
Pinus bark powder	32.8	[42]
Palm kernel fiber	78.9	[43]
Potassium hydroxide activated carbon (oleaster seed)	89.3	This study
Potassium hydroxide activated carbon (oleaster peel)	44.8	This study

جاذب ACS و ACP به دست آمدند. در شرایط بهینه، بازدهی حذف رنگزای بلور بنفش برای جاذب‌های ACS و ACP، به ترتیب ۹۸٫۶۷ و ۹۶٫۲۲ درصد بدست آمد که نشان داد، جاذب ACS عملکرد بهتری نسبت به جاذب ACP دارد. مطالعات ایزوترم و سینتیک فرآیند جذب رنگزای بلور بنفش توسط جاذب‌های ACS و ACP بررسی گردید. ایزوترم لانگمویر به عنوان بهترین مدل برای توصیف فرآیند حذف رنگزای بلور بنفش انتخاب گردید و بیشینه ظرفیت جذب رنگزای بلور بنفش به کمک این مدل، توسط جاذب‌های ACS و ACP، به ترتیب ۸۹٫۲ و ۴۴٫۸ mg/g به دست آمد. نتایج حاصل از مطالعات سینتیکی نیز نشان داد که فرآیند جذب رنگزای بلور بنفش توسط هر دو جاذب، از مدل شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند. نتایج مطالعات ترمودینامیکی نیز مشخص کرد که فرآیند جذب رنگزای بلور بنفش روی جاذب‌های ACS و ACP، یک فرآیند خودبخودی و گرماگیر است؛ به طوریکه با افزایش دما، میزان جذب ماده رنگزا افزایش پیدا می‌کند.

هیچ گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

تشکر و قدردانی

بدینوسیله مولفین مقاله از دانشگاه تبریز به جهت حمایت های مالی، تقدیر و تشکر به عمل می آورند.

همان طور که در جدول ۵ ارائه شده است، در این مطالعه مقدار q_{max} برای جاذب ACS، ۸۹٫۳ mg/g و برای جاذب ACP، ۴۴٫۸ mg/g به دست آمده است. بنابراین مشخص می‌گردد که q_{max} به دست آمده در تحقیق حاضر در مقایسه با سایر تحقیقات مطلوب تر است. بر همین اساس جاذب تهیه شده از پوسته و هسته سنجد، به عنوان جاذبی با ویژگی‌هایی نظیر ظرفیت جذب بالا، دوست‌دار طبیعت و ارزان قیمت شناخته می‌شود که می‌تواند به عنوان جاذبی پرکاربرد در صنایع مختلف مورد استفاده قرار گیرد.

۴- نتیجه گیری

در این مطالعه برای اولین بار از پوسته و هسته سنجد به عنوان جاذب کربنی برای جذب رنگزای بلور بنفش، استفاده گردید. ویژگی جاذب‌های تهیه شده توسط آزمون‌های FTIR، SEM و EDS بررسی شد که نشان داد، جاذب‌های تهیه شده ساختار متخلخل و حفره‌ای داشته و از پتانسیل خوبی برای جذب ماده رنگزا، برخوردار می‌باشد. برای بهینه‌سازی فرآیند جذب ماده رنگزا، تأثیر عوامل متعدد از جمله دوز جاذب، زمان تماس، غلظت اولیه رنگزا، pH و دما مورد مطالعه قرار گرفت که نتایج حاصل شده گویای این بود که بهینه مقدار جاذب ۱ g/l برای جاذب ACS و ۱٫۵ g/l برای جاذب ACP بوده و بهینه غلظت اولیه محلول رنگی به ترتیب برای جاذب‌های ACS و ACP برابر با ۵۰ ppm و ۳۰ ppm است. همچنین زمان تماس ۴۵ دقیقه، pH=۸ و دمای محیط به عنوان مقادیر بهینه برای هر دو

۵- مراجع

- O. J. Hao, H. Kim, P. C. Chiang, Decolorization of wastewater. *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* 30(2000), 449-505.
- K. Mohanty, J. T. Naidu, B. C. Meikap, M. N. Biswas, Removal of crystal violet from wastewater by activated carbons prepared from rice husk. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45(2006), 5165-5171.
- T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour. Technol.* 77(2001), 247-255.
- A. N. Ejhieh, M. Khorsandi, Photodecolorization of Eriochrome Black T using NiS-P zeolite as a heterogeneous catalyst. *J. Hazard. Mater.* 176(2010), 629-637.
- O. Türgan, G. Ersöz, S. Atalay, J. Forss, U. Welander, The treatment of azo dyes found in textile industry wastewater by anaerobic biological method and chemical oxidation. *Sep. Purif. Technol.* 79(2011), 26-33.
- B. K. Nandi, A. Goswami, M. K. Purkait, Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: kinetic and equilibrium studies. *Appl. Clay Sci.* 42(2009), 583-590.
- Z. Karimi, A. Allahverdi, F. Oshani, Investigation on the removal of dyes from wastewater using alumina composite nano adsorbent. *J. Stud. Color world.* 2(2020), 41-59. [In Persian]
- M. Abrari, A. Tahvili, K. Mahfoozi, B. Noroozi, Adsorption of Acid Red 18 using bentonite modified by a cationic surface active agent (Hyamine). *J. Color Sci. Tech.* 1(2020), 29-37. [In Persian]
- M. Dodangeh, K. Gharanjig, M. Arami, M. Mohammadian, Synthesis, infra-red study, and application of polyamidoamine dendrimer modified with 1,8-naphthalimide derivatives as novel fluorescent disperse dye. *Prog. Color, Colorants Coat.* 15(2022), 203-211.
- V. K. Gupta, A. Mittal, R. Jain, M. Mathur, S. Sikarwar, Adsorption of Safranin-T from wastewater using waste materials—activated carbon and activated rice husks. *J. Colloid Interface Sci.* 303(2006), 80-86.
- M. Ş. Tanyildizi, Modeling of adsorption isotherms and kinetics of reactive dye from aqueous solution by peanut hull. *Chem. Eng. J.* 168(2011), 1234-1240.
- A. Mittal, D. Jhare, J. Mittal, Adsorption of hazardous dye Eosin Yellow from aqueous solution onto waste material De-Oiled Soya: Isotherm, kinetics and bulk removal. *J. Molecular Liquids.* 179(2013), 133-140.
- H. Daraei, A. Mittal, M. Noorisephr, F. Daraei, Kinetic and equilibrium studies of adsorptive removal of phenol onto eggshell waste. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20(2013), 4603-4611.
- A. M. Aljeboree, A. F. Alkaim, A. H. Al-Dujaili, Adsorption isotherm, kinetic modeling and thermodynamics of crystal violet dye on coconut husk-based activated carbon. *Desalin. Water Treat.* 53(2015), 3656-3667.
- S. Senthilkumar, P. Kalaamani, C. V. Subburaam, Liquid phase adsorption of crystal violet onto activated carbons derived from male flowers of coconut tree. *J. hazard. mater.* 136(2006), 800-808.
- H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. H. Lee, C. Zheng, Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel.* 86(2007), 1781-1788.
- A. E. Ogungbenro, D. V. Quang, K. Al-Ali, M. R. Abu-Zahra, Activated carbon from date seeds for CO₂ capture applications. *Energy Procedia.* 114(2017), 2313-2321.
- H. Demiral, İ. Demiral, Surface properties of activated carbon prepared from wastes. *Surface and Interface Analysis.* 40(2008), 612-615.
- Ö. Şahin, C. Saka, A. A. Ceyhan, O. Baytar, Preparation of high surface area activated carbon from *Elaeagnus angustifolia* seeds by chemical activation with ZnCl₂ in one-step treatment and its iodine adsorption. *Sep. Sci. Technol.* 50(2015), 886-891.
- D. Das, B. C. Meikap, Optimization of process condition for the preparation of amine-impregnated activated carbon developed for CO₂ capture and applied to methylene blue adsorption by response surface methodology. *J. Environ. Sci. Health, Part A.* 52(2017), 1164-1172.
- S. Rattanaphan, T. Rungrotmongkol, P. Kongsune, Biogas improving by adsorption of CO₂ on modified waste tea activated carbon. *Renewable Energy.* 145(2020), 622-631.
- L. Mouni, L. Belkhir, J. C. Bollinger, A. Bouzaza, A. Assadi, A. Tirri, H. Remini, Removal of Methylene Blue from aqueous solutions by adsorption on Kaolin: Kinetic and equilibrium studies. *Appl. Clay Sci.* 153(2018), 38-45.
- Y. Zhu, B. Yi, Q. Yuan, Y. Wu, M. Wang, S. Yan, Removal of methylene blue from aqueous solution by cattle manure-derived low temperature biochar. *RSC adv.* 8(2018), 19917-19929.
- G. K. Cheruiyot, W. C. Wanyonyi, J. J. Kiplimo, E. N. Maina, Adsorption of toxic crystal violet dye using coffee husks: equilibrium, kinetics and thermodynamics study. *Sci. Afr.* 5(2019), 116-119.
- S. Shoukat, H. N. Bhatti, M. Iqbal, S. Noreen, Mango stone biocomposite preparation and application for crystal violet adsorption: a mechanistic study. *Microporous Mesoporous Mater.* 239(2017), 180-189.
- S. Senthilkumar, P. Kalaamani, C. V. Subburaam, Liquid phase adsorption of crystal violet onto activated carbons derived from male flowers of coconut tree. *J. Hazard. Mater.* 136(2006), 800-808.
- N. Tahir, H. N. Bhatti, M. Iqbal, S. Noreen, Biopolymers composites with peanut hull waste biomass and application for Crystal Violet adsorption. *Int. J. Biol. Macromol.* 94(2017), 210-220.
- C. Muthukumar, V. M. Sivakumar, M. Thirumarimurugan, Adsorption isotherms and kinetic studies of crystal violet dye removal from aqueous solution using surfactant modified magnetic nanoadsorbent. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 63(2016), 354-362.
- Z. Jiaqi, D. Yimin, L. Danyang, W. Shengyun, Z. Liling, Z. Yi, Synthesis of carboxyl-functionalized magnetic nanoparticle for the removal of methylene blue. *Colloids Surf. A.* 572(2019), 58-66.
- Q. Hu, Z. Zhang, Application of Dubinin-Radushkevich isotherm model at the solid/solution interface: a theoretical analysis. *J. Mol. Liq.* 277(2019), 646-648.
- M. Y. Nassar, E. A. Abdelrahman, A. A. Aly, T. Y. Mohamed, A facile synthesis of mordenite zeolite nanostructures for efficient bleaching of crude soybean oil and removal of methylene blue dye from aqueous media. *J. Mol. Liq.* 248 (2017), 302-313.
- Y. Wang, Y. Zhang, S. Li, W. Zhong, W. Wei, Enhanced

- methylene blue adsorption onto activated reed-derived biochar by tannic acid. *J. Molecular Liquids*. 268 (2018), 658-666.
33. E. Alver, A. Ü. Metin, F. Brouers, Methylene blue adsorption on magnetic alginate/rice husk bio-composite, *Int. J. Biological Macromol.* 154(2020), 104-113.
 34. Y. Abshirini, R. Foroutan, H. Esmaeili, Cr (VI) removal from aqueous solution using activated carbon prepared from Ziziphus spina-christi leaf, *Materials Res. Express.* 6(2019), 45-60.
 35. R. Foroutan, R. Mohammadi, A. S. Adeleye, S. Farjadfard, Z. Esvandi, H. Arfaeina, G.A. Sorial, B. Ramavandi, S. Sahebi, Efficient arsenic (V) removal from contaminated water using natural clay and clay composite adsorbents, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26(2019), 29748-29762.
 36. A. Djelad, A. Mokhtar, A. Khelifa, A. Bengueddach, M. Sassi, Alginate-whey an effective and green adsorbent for crystal violet removal: Kinetic, thermodynamic and mechanism studies. *Int. J. Biol. Macromol.* 139 (2019), 944-954.
 37. H. J. Kumari, P. Krishnamoorthy, T. Arumugam, S. Radhakrishnan, D. Vasudevan, An efficient removal of crystal violet dye from waste water by adsorption onto TLAC/Chitosan composite: a novel low cost adsorbent. *Int. J. Biol. Macromol.* 96(2017), 324-333.
 38. O. S. Amodu, T. V. Ojumu, S. K. Ntwampe, O. S. Ayanda, Rapid adsorption of crystal violet onto magnetic zeolite synthesized from fly ash and magnetite nanoparticles. *J. Encapsulation and Adsorpt. Sci.* 5(2015), 191.
 39. M. Noori, M. Tahmasebpoor, Effective parameters on the formation of natural zeolite-based granules to remove cationic dyes from contaminated water, iran. *J. Polym. Sci. Technol.* 34(2021), 267-279.
 40. S. Hamidzadeh, M. Torabbeigi, S. J. Shahtaheri. Removal of crystal violet from water by magnetically modified activated carbon and nanomagnetic iron oxide. *J. Environ Health Sci Eng.* 2(2015), 8-13.
 41. I. Safarik, K. Horska, M. Safarikova, Magnetically modified spent grain for dye removal. *J. Cereal Sci.* 53(2011), 78-80.
 42. R. Ahmad, Studies on adsorption of crystal violet dye from aqueous solution onto coniferous pinus bark powder (CPBP). *J. Hazard. Mate.* 171 (2009), 767-773.
 43. G. O. El-Sayed, Removal of methylene blue and crystal violet from aqueous solutions by palm kernel fiber. *Desalin.* 272(2011), 225-232.

How to cite this article:

S M. J. Athari, M. Tahmasebpoor, Experimental Study on the Crystal violet Dye Removal from Water using Activated Carbon Prepared from Oleaster Seed and Peel. *J. Color Sci. Tech.* 16, 4(2023), 325-341.

DOR: 20.1001.1.17358779.1401.16.4.4.2