

Effective Removal of Cationic Dye from Aqueous Solution by Modified Hydrochar Derived from Potato Peel Waste

Hossein Rahimzad Lamei, Reza Khoshbouy*

Green Carbon Research Center, Chemical Engineering Faculty, Sahand University of Technology, P.O. Box: 513351996, Tabriz, Iran

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 02-09-2024

Accepted: 10-12-2024

Available online: 25-01-2025

Print ISSN: 1735-8779

Online ISSN: 2383-2169

DOI: [10.30509/jcst.2024.167377.1239](https://doi.org/10.30509/jcst.2024.167377.1239)

Keywords:

Aqueous pollutant adsorption

Biomass waste

Cationic dye removal

Hydrothermal carbonization

Hydrochar

ABSTRACT

This study investigates synthesizing porous biocarbon materials derived from wet potato peel to remove cationic dyes from aqueous solutions. The influence of wet carbonization process parameters (temperature, residence time) on the synthesis of hydrochar (HC) and the effect of modification process parameters including the type of modifying agent (potassium carbonate and ammonium chloride), mass ratio (1-3), and modification temperature (400-800 °C) on the physicochemical properties of the modified hydrochar (MHC) were investigated. The adsorption performance was examined under varying conditions, including solution pH, isotherms and kinetics adsorption, and the mechanism of methylene blue removal. Results showed that K_2CO_3 significantly enhanced MHC's SBET and adsorption performance due to surface interactions with HC. Maximum adsorption capacities of HC and MHC were achieved as $17.6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ and $84.5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively, under alkaline conditions ($\text{pH} \geq 8$). Adsorption data fitted well to the Langmuir isotherm and pseudo-second-order kinetic model ($R^2 > 0.99$), indicating chemisorption as the dominant mechanism. Therefore, wet carbonization presents a valuable strategy for minimizing wet organic waste and creating nano-structured carbon adsorbents for environmental applications.

*Corresponding author: * r.khoshbouy@sut.ac.ir





حذف موثر رنگ کاتیونی از محلول آبی توسط هیدروچار اصلاح شده از ضایعات پوست سیبزمینی

حسین رحیمزاد لامعی^۱، رضا خوشبوی^{۲*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، مرکز تحقیقات کربن سبز دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران، صندوق پستی: ۵۱۳۳۵۱۹۹۶

۲- استادیار، مرکز تحقیقات کربن سبز، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران، صندوق پستی: ۵۱۳۳۵۱۹۹۶

چکیده

این پژوهش به سنتز مواد متخلخل کربن زیستی از ضایعات مرطوب زیست توده پوست سیبزمینی جهت حذف رنگزای کاتیونی از محلول آبی پرداخته است. پارامترهای موثر فرآیند کربن سازی مرطوب (دما، زمان ماند) در سنتز هیدروچار (HC) و پارامترهای موثر فرایند اصلاح شامل نوع (پتاسیم کربنات و آمونیم کلرید)، نسبت جرمی (۳:۱) و دمای اصلاح (۸۰۰-۴۰۰ درجه سانتیگراد) روی خواص فیزیکی - شیمیایی هیدروچار اصلاح شده (MHC) مطالعه شد. شرایط مختلف فرآیند جذب از جمله pH محلول، ایزوترم و سینتیک جذب و نهایتاً سازوکار جذب متیلن بلو به طور ویژه بررسی شد. نتایج نشان داد، در شرایط مشابه، پتاسیم کربنات به دلیل واکنش های سطحی با HC، منجر به توسعه چشمگیر SBET و بهبود عملکرد MHC می شود. حداکثر ظرفیت جذب برای HC و MHC در محیط قلیایی ($pH \geq 8$)، به ترتیب ۱۷٫۶ و $84.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ محاسبه شد که برای هر دو جاذب از ایزوترم لانگمویر و مدل سینتیک شبه مرتبه دوم ($R^2 > 0.99$) پیروی می کند که نشان دهنده غالب بودن جذب شیمیایی است. لذا روش کربن سازی مرطوب می تواند گامی مهم در جهت کاهش حجم ضایعات مرطوب آلی و تبدیل آنها به جاذب نانوساختار کربنی باشد.

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۶/۱۲

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۹/۲۰

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۳/۱۱/۰۶

شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۸۷۷۹

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۱۶۹

DOI: 10.30509/jstc.2024.167377.1239

واژه های کلیدی:

جذب آلاینده آبی

ضایعات زیست توده

حذف رنگزای کاتیونی

کربن سازی مرطوب

هیدروچار

*Corresponding author: * r.khoshbouy@sut.ac.ir



۱- مقدمه

امروزه رشد سریع فرایندهای مختلف صنعتی و کشاورزی منجر به افزایش چشمگیر تولید ضایعات زیست‌توده در سراسر جهان شده است. زیست‌توده، مواد ناهمگن آلی و تجدیدپذیر غنی از کربن بوده که نشان‌دهنده مواد زیستی گیاهان یا حیوانات و ضایعات و بقایای مشتق‌شده از آنها می‌باشد. ممکن است زیست‌توده به تمام مواد آلی غیرفسیلی اطلاق شود که می‌توانند در احیا و چرخه کربن نقش داشته باشند (۱). زیست‌توده‌ها به دو بخش زیست‌توده خشک با محتوای رطوبت کم (کمتر از ۳۰ درصد) و زیست‌توده مرطوب با محتوای رطوبت بالا (بیش از ۳۰ درصد) طبقه‌بندی می‌شوند (۲). علاوه بر آن زیست‌توده مرطوب و خشک را می‌توان به دو دسته زیست‌توده مطلوب و ضایعات زیست‌توده تقسیم کرد. ضایعات مرطوب زیست‌توده که از منابع مختلف تولید می‌شوند دارای محتوای رطوبت بالا و ارزش حرارتی پایین هستند. این ضایعات طیف گسترده‌ای از مواد مانند ضایعات کشاورزی، ضایعات فرآوری میوه‌ها و ضایعات حاصل از صنایع تبدیلی را شامل می‌شوند (۳). مقدار و حجم ضایعات زیست‌توده تولید شده در نتیجه رشد جمعیت و گسترش صنعتی شدن در حال افزایش است و به عنوان یک تهدید بزرگ برای محیط‌زیست به حساب می‌آید.

از طرفی، آلودگی منابع آب یک موضوع مهم در مقیاس جهانی است، زیرا پیامدهای طولانی مدت و جبران‌ناپذیری برای موجودات زنده دارد (۴). بیش از یک سوم منابع آب شیرین تجدیدپذیر جهان برای مصارف صنعتی، خانگی و کشاورزی استفاده می‌شود و اکثر این فعالیت‌ها، آب را با طیف وسیعی از مواد مصنوعی، از جمله مواد رنگزا، آفت‌کش‌ها، کودها، رادیونوکلیدها و فلزات سنگین آلوده می‌کنند. آلودگی آب ناشی از مواد رنگزا، ابتدا توسط صنعت نساجی و به دنبال آن صنایع چاپ و همچنین شرکت‌های تولید کاغذ، رنگ و چرم می‌شود (۵). این صنایع مقادیر زیادی از مواد رنگزا را مصرف نموده و پساب مملو از ترکیبات رنگی را به‌طور مستقیم در محیط‌زیست رها می‌کنند (۶). به همین دلیل خواص سمی و ناخوشایند مواد رنگزا، مشکلات زیست‌محیطی قابل توجهی ایجاد می‌کنند (۷). رنگزای متیلن‌بلو نوعی ترکیب بلوری حاوی نمک‌های کلراید به رنگ آبی است. همچنین MB رنگزای کاتیونی و تیازینی است که به‌طور گسترده در صنعت نساجی برای رنگرزی الیاف و همچنین در زمینه دارو به‌عنوان عوامل رنگ‌آمیزی و برای اهداف پیشگیرانه و درمانی استفاده می‌شود. این رنگزا با ساختار مسطح با وزن مولکولی $319.85 \text{ mol}^{-1} \text{g}^{-1}$ و فرمول شیمیایی $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$ ، در محیط‌های آبی به شدت اسیدی است (۸). خطرات سلامتی مرتبط با تماس با

رنگزای متیلن‌بلو از عوارض گوارشی، اختلال تنفسی، سیستم عصبی مرکزی، مشکلات قلبی عروقی، عوارض دستگاه تناسلی تا اثرات پوستی و غیره می‌باشد (۹). به همین دلیل، رنگزای کاتیونی متیلن‌بلو به سبب تغییر ظاهر طبیعی آب حتی در مقادیر بسیار کم، یکی از جدی‌ترین آلاینده‌ها محسوب می‌شود.

در سال‌های اخیر، راهکارهای متعددی برای مدیریت صحیح ضایعات زیست‌توده و پساب‌های صنعتی آلوده به ترکیبات رنگی توسط محققان دانشگاهی ارائه شده است. مواد متخلخل کربنی سنتز شده از ضایعات زیست‌توده به دلیل ظرفیت جذب بالایی که برای اکثر آلاینده‌ها دارند، می‌توانند به عنوان یک جاذب مطلوب در جداسازی آلاینده‌های سمی از محلول آبی به شمار آیند (۱۰). معمولاً مواد متخلخل کربنی مبتنی بر ضایعات مرطوب زیست‌توده، تحت فرایند کربن‌سازی و به دنبال آن فرایند فعال‌سازی حاصل می‌شوند. روش‌های کربن‌سازی را می‌توان براساس شرایط کربن‌سازی خشک یا مرطوب طبقه‌بندی کرد. فرایندهای کربن‌سازی خشک نیاز به یک مرحله پیش‌خشک کردن مواد اولیه مرطوب قبل از کربن‌سازی دارند. پیش‌خشک کردن ضایعات مرطوب زیست‌توده به دلیل رطوبت بالا و آب‌گیری ضعیف منجر به مصرف انرژی بالا می‌شود (۱۱). مصرف بالای انرژی، از معایب اصلی فرایند کربن‌سازی خشک برای ضایعات مرطوب زیست‌توده به حساب می‌آید. در مقابل، فرایند کربن‌سازی مرطوب (هیدروترومال)، یک فرایند امیدوارکننده برای تبدیل مواد اولیه آلی به یک محصول جامد غنی از کربن به همراه دفع مناسب ضایعات و پسماندهای مرطوب مطرح شده است. فرایند کربن‌سازی مرطوب در محدوده دمایی ۲۶۰-۱۸۰ درجه سانتی‌گراد و در یک سیستم محدود تحت فشار (۶-۲ مگاپاسکال) انجام می‌شود که در این فرایند، زیست‌توده غوطه‌ور در آب گرم می‌شود. معمولاً فشار فرایند کربن‌سازی مرطوب به صورت خودکار با فشار بخار اشباع آب در دمای فرایند کنترل می‌شود (۱۴-۱۲).

هیدروچار محصول مورد نظر در فرایند کربن‌سازی مرطوب با بازده جرمی ۷۰-۴۰ درصد است (۱۵). هیدروچار با مساحت سطح ویژه پایین، تخلخل ضعیف و ظرفیت جذب پایین، برای افزایش عملکرد جذب، نیاز به فرایند اصلاح دارند (۱۶). شرایط عملیاتی و نوع عوامل فعال‌کننده مورد استفاده دو تفاوت عمده بین روش‌های فعال‌سازی است. اخیراً توجه زیادی به سنتز مواد متخلخل کربنی با فعال‌سازی شیمیایی به دلیل مزایای شناخته‌شده آن مانند دمای پایین فعال‌سازی، زمان عملیاتی کوتاه‌تر، تخلخل و مساحت سطح ویژه بالا شده است (۱۷). فرایند فعال‌سازی شیمیایی با استفاده از عوامل مختلف شیمیایی صورت می‌گیرد که این عوامل واکنش‌های متفاوتی با پیش‌سازها داشته و بر خصوصیات مواد متخلخل کربنی حاصله اثر می‌گذارند.

در این پژوهش، با هدف تولید جاذب‌های ارزان‌قیمت و دوست‌دار محیط‌زیست، به سنتز هیدروچار و هیدروچار اصلاح شده از ضایعات

- 1- Biomass
- 2- Methylene Blue (MB)

شیمیایی به روش اختلاط مستقیم با دو اصلاح کننده پتاسیم کربنات و آمونیم کلرید با استفاده از کوره لوله‌ای افقی تحت جریان گاز نیتروژن قرار گرفتند (۱۸). به منظور بررسی تاثیر دمای فعال‌سازی، هیدروچار و هرکدام از فعال‌سازها توسط هاون پودر شده و با نسبت جرمی یک به یک و به مدت ۱٫۵ ساعت در دماهای ۴۰۰، ۶۰۰ و ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت جریان نیتروژن (۱۴۰-۱۵۰ میلی‌لیتر بر دقیقه) حرارت دیدند. برای جلوگیری از اکسایش نمونه‌ها، دمای کوره تا ۶۰ درجه سانتی‌گراد پایین آورده و سپس جریان نیتروژن قطع شد. نمونه‌های حاصل به مدت یک ساعت به وسیله آب مقطر شسته و در طی ۲۴ ساعت در ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد خشک شدند. به منظور بررسی تاثیر نسبت فعال‌ساز به هیدروچار، ترکیب پودری هیدروچار و هرکدام از فعال‌سازها در دمای بهینه به دست آمده (۴۰۰ درجه سانتی‌گراد برای آمونیم کلرید و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد برای پتاسیم کربنات) و به مدت ۱٫۵ ساعت، با نسبت‌های متفاوت هیدروچار به فعال‌ساز یک به یک، یک به دو و یک به سه اصلاح شدند. نمونه‌های حاصل به مدت یک ساعت به وسیله آب مقطر شسته و ۲۴ ساعت در ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد خشک شدند. هیدروچار فعال‌شده در شرایط بهینه، MHC نام‌گذاری شدند.

فرایند جذب با غلظت اولیه متیلن بلو 50 mg l^{-1} با مقدار جاذب 1 mg ml^{-1} در دمای محیط و سرعت هم‌زدن 120 دور بر دقیقه به مدت ۲۴ ساعت برای هیدروچار اصلاح‌شده با پتاسیم کربنات انجام شد. همین‌طور، فرایند جذب با غلظت اولیه متیلن بلو 50 mg l^{-1} با مقدار جاذب 3 mg ml^{-1} در دمای محیط و سرعت هم‌زدن 120 دور بر دقیقه به مدت ۲۴ ساعت برای هیدروچار اصلاح‌شده با آمونیم کلرید انجام شد. لازم به ذکر است که دلیل کاهش مقدار استفاده از جاذب اصلاح شده با پتاسیم کربنات در فرایند جذب، به دلیل بازده بسیار بالای این جاذب در شرایط یکسان جذب (۱۰۰ درصد حذف رنگزا)، نسبت به جاذب اصلاح شده آمونیم کلرید می‌باشد.

۴-۲- مشخصه یابی جاذب‌ها

طیف‌سنجی فروسرخ (FT-IR) ساختار مولکول‌ها را براساس ارتعاشات مولکولی مشخص می‌کند. گروه‌های عاملی جاذب‌های سنتز شده با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فرویبه MATTASOM1000 مشخص شد. برای تهیه نمونه همگن و فشرده در این دستگاه، نمونه‌ها با پتاسیم برمید (KBr) مخلوط شدند. طیف FT-IR نمونه‌ها در دامنه $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ بررسی شد.

آنالیز BET و نمودارهای BJH از جمله روش‌هایی هستند که برای تعیین اندازه حفرات، محاسبه حجم حفرات، بررسی توزیع اندازه حفرات و تعیین سطح ویژه جاذب‌های کربنی استفاده می‌شوند.

مرطوب پوست سیب‌زمینی پرداخته و عملکرد آنها در جذب رنگزای کاتیونی متیلن بلو ارزیابی می‌شود. به طور خاص، این مطالعه به بررسی تأثیر متغیرهای مختلف در فرایند کربن‌سازی مرطوب، از جمله دما و زمان ماند، می‌پردازد. همچنین، به منظور بهبود خواص جذب سطحی هیدروچار، فرایند فعال‌سازی با استفاده از دو فعال‌ساز پتاسیم کربنات و آمونیم کلرید انجام شده و تأثیر نسبت جرمی فعال‌ساز به هیدروچار و دمای واکنش فعال‌سازی بر روی خواص جذب بررسی می‌شود. علاوه بر این، سینتیک و ایزوترم‌های جذب، به همراه اثر pH محلول آلاینده بر ظرفیت جذب برای هیدروچار و هیدروچار فعال‌شده، مورد مطالعه قرار می‌گیرد. در نهایت، سازوکار جذب رنگزای کاتیونی متیلن بلو بر روی سطح جاذب‌های سنتز شده، مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

پوست سیب زمینی از فروشگاه محلی در تبریز تهیه شد. رنگزای متیلن بلو، پتاسیم کربنات (با خلوص ۹۹٫۹ درصد) و آمونیم کلرید (با خلوص ۹۹٫۹۸ درصد) مرک آلمان خریداری شد. هیدروکلریک اسید و هیدروکسید سدیم دکتر مجللی تهیه شد.

۲-۲- سنتز هیدروچار

نمونه‌های خردشده ضایعات پوست سیب‌زمینی با ابعاد یکسان به همراه آب مقطر با نسبت وزنی یک به پنج، درون مخزن هیدروترمال اضافه گردید. برای بررسی تاثیر زمان ماند کربن‌سازی مرطوب بر روی خواص هیدروچار حاصل از ضایعات پوست سیب‌زمینی، تنظیمات کنترلی زمانی و دمایی دستگاه برای زمان‌های مختلف ۱، ۲ و ۳ ساعت با شرایط دمایی یکسان 250 درجه سانتی‌گراد و فشار خودزا در شرایط عملیاتی یکسان انجام شد. پس از اتمام فرایند، هیدروچارهای حاصله توسط کاغذ صافی فیلتر شده و در 105 درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. برای بررسی تاثیر دمای کربن‌سازی مرطوب، تنظیمات کنترلی زمانی و دمایی دستگاه برای دماهای مختلف 180 ، 200 ، 220 ، 240 و 260 درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت و فشار خودزا در شرایط عملیاتی یکسان قرار گرفتند. پس از اتمام فرایند، هیدروچارهای حاصله توسط صافی فیلتر شده و در 105 درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. هیدروچار بهینه سنتز شده، با علامت HC نام‌گذاری شد. فرایند جذب با غلظت اولیه آلاینده 50 mg l^{-1} متیلن بلو با مقدار جاذب 3 mg ml^{-1} در دمای محیط و سرعت هم‌زدن 120 دور بر دقیقه به مدت ۲۴ ساعت برای همه نمونه‌ها انجام گردید.

۲-۳- سنتز هیدروچار اصلاح‌شده

هیدروچارهای حاصل از ضایعات پوست سیب‌زمینی، تحت فعال‌سازی

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (2)$$

در روابط ۱ و ۲، Q_e (mg g⁻¹) میزان ظرفیت جذب در تعادل، Q_t (mg g⁻¹) میزان ظرفیت جذب در زمان t (min) و پارامتر k_1 (min⁻¹) و k_2 (g mg⁻¹ min⁻¹) ثابت سرعت سینتیک شبه مرتبه اول و دوم در فرایند جذب است.

ایزوترم جذب، توصیف‌کننده رابطه تعادلی میان جاذب و ماده جذب‌شونده بوده و معمولاً میان مقدار ماده جذب‌شونده و مقدار باقی‌مانده در محلول در دمای ثابت و در نقطه تعادل بیان می‌شود. در واقع ایزوترم جذب چگونگی انجام برهم‌کنش بین جاذب و گونه جذب‌شونده را بیان می‌کند به همین دلیل یکی از عوامل اساسی برای تعیین میزان ظرفیت جاذب و بهینه کردن میزان مصرف جاذب در یک سیستم جذبی است. به منظور توصیف ماهیت جذب سطحی، ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ مورد بررسی قرار گرفت. رابطه خطی مدل لانگمویر مطابق ۳ است.

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

در رابطه ۳، Q_m ، q_e (mg/g) به ترتیب بیانگر ظرفیت جذب تعادلی و ماکزیمم ظرفیت جذب، C_e (mg l⁻¹) غلظت تعادلی رنگزا در محلول و K_L (l mg⁻¹) ثابت لانگمویر که نشان‌دهنده تمایل برهم‌کنش جاذب با جذب‌شونده است. رابطه خطی مدل فروندلیچ مطابق ۴ است.

$$\ln q_e = \ln K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad (4)$$

در رابطه ۴، K_F بیانگر ثابت ظرفیت جذب نسبی انرژی پیوند است و n بیانگر ناهمگنی مکان‌های سطوح جاذب و ظرفیت جذب است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- پارامترهای موثر بر کربن‌سازی مرطوب

۳-۱-۱- زمان ماند

شکل ۱ a تاثیر تغییرات ظرفیت جذب رنگزای متیلن‌بلو براساس زمان ماند فرایند کربن‌سازی مرطوب برای ضایعات پوست سیب‌زمینی را نشان می‌دهد. با افزایش زمان ماند کربن‌سازی مرطوب در سایر شرایط عملیاتی یکسان، میزان جذب رنگ متیلن‌بلو کاهش می‌یابد. فشار خود زا در راکتور کربن‌سازی مرطوب برای ضایعات پوست سیب‌زمینی در دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد برابر ۴۲ bar مشاهده شد. نتایج حاکی از آن است که افزایش زمان ماند فرایند کربن‌سازی مرطوب، منجر به تخریب گروه‌های عاملی هیدروچارهای حاصل و در نتیجه کاهش ظرفیت جذب رنگزای کاتیونی متیلن‌بلو می‌شود.

عملکرد آنالیز BET بر اساس جذب و دفع گاز نیتروژن روی سطح جاذب است. در این روش پس از تشکیل لایه‌ای از مولکول‌های ماده جذب‌شونده بر روی سطح، مساحت اشغال‌شده به وسیله هر مولکول براساس ضخامت متوسط یک مولکول حساب می‌شود و سپس با معلوم‌بودن مقدار ماده جذب‌شده، مساحت کل نمونه اندازه‌گیری می‌شود. دستگاه مورد استفاده Belsorp- mini II است.

۲-۵- تاثیر pH محلول بر میزان جذب

به منظور بررسی تاثیر pH محلول در فرایند جذب به وسیله HC، فرایند جذب با غلظت اولیه متیلن‌بلو ۵۰ mg l⁻¹ با مقدار جاذب مصرفی ۳ mg ml⁻¹ در دمای محیط و سرعت هم‌زدن ۱۲۰ دور بر دقیقه با pHهای مختلف ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰ و ۱۲ تا رسیدن به زمان تعادل انجام شد. همچنین برای بررسی اثر pH محلول، در فرایند جذب MB به وسیله MHC، فرایند جذب با غلظت ۵۰ mg l⁻¹ با مقدار جاذب ۱ mg ml⁻¹ در دمای محیط و سرعت هم‌زدن ۱۲۰ دور بر دقیقه با pHهای مختلف (۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰ و ۱۲) تا رسیدن به زمان تعادلی انجام شد. به منظور تنظیم pH از محلول سدیم هیدروکسید و هیدروکلریک اسید ۰.۰۵ مولار استفاده گردید و کنترل pHهای مربوطه توسط دستگاه pHسنج انجام شد.

۲-۶- مطالعه سینتیک جذب و ایزوترم‌های جذب

برای مطالعه سینتیک جذب رنگزای کاتیونی متیلن‌بلو برای HC، فرایند جذب با غلظت اولیه آلاینده ۵۰ mg l⁻¹ با مقدار جاذب اولیه ۳ mg ml⁻¹ در دمای محیط و سرعت هم‌زدن ۱۲۰ دور بر دقیقه در زمان‌های ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۷۰، ۹۰، ۱۳۰، ۲۳۰ و ۲۴۰ ساعت انجام شد. همچنین برای بررسی سینتیک جذب متیلن‌بلو برای MHC، فرایند جذب با غلظت اولیه آلاینده ۵۰ mg l⁻¹ با مقدار جاذب ۱ mg ml⁻¹ در دمای محیط و سرعت هم‌زدن ۱۲۰ دور بر دقیقه در زمان‌های ذکر شده انجام شد. برای درک بهتر فرایند جذب متیلن‌بلو از مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و دوم استفاده شد. در مدل سینتیکی شبه درجه اول فرض شده است که سرعت اشغال مکان‌های جذبی متناسب با تعداد مکان‌های اشغال نشده است (۱۹، ۲۰). همین‌طور، در مدل شبه درجه دوم فرض می‌شود که فرایند جذب شامل سازوکار جذب شیمیایی غالب است و سرعت اشغال شدن مکان‌ها با مربع مکان‌های اشغال نشده متناسب است. این مدل ارتباط جرم ماده جذب‌شونده در واحد زمان به ازای هر واحد جرم جاذب را با زمان نشان می‌دهد. شکل خطی مدل سینتیکی شبه درجه اول مطابق رابطه ۱ است.

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (1)$$

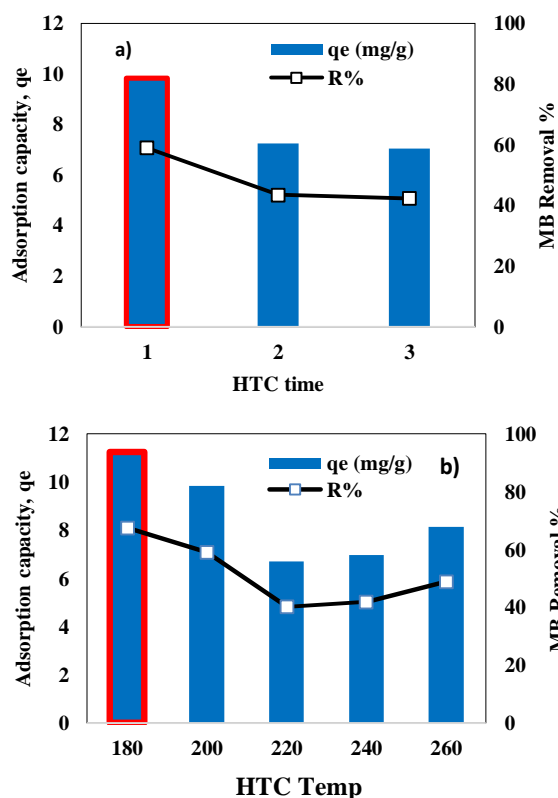
شکل خطی مدل سینتیکی شبه درجه دوم مطابق رابطه ۲ است.

۲۴۰ و ۲۶۰ درجه سانتی‌گراد برای ضایعات پوست سیب‌زمینی به ترتیب برابر ۹، ۱۷، ۲۹، ۴۲ و ۵۰ bar مشاهده شد. افزایش دمای کربن‌سازی مرطوب، باعث افزایش تبخیر اجزای فرار آلی موجود در ضایعات زیست‌توده و تبدیل آنها به موادی مانند کربن دی‌اکسید یا اصلاح محلول در آب می‌شود (۲۱). با افزایش تدریجی دمای کربن‌سازی مرطوب از ۱۸۰ تا ۲۲۰ درجه سانتی‌گراد به دلیل تخریب گروه‌های عاملی و کاهش محتوای هیدروژن، نیتروژن و اکسیژن ظرفیت جذب متیلن بلو کاهش می‌یابد و در دمای ۲۲۰ درجه سانتی‌گراد به حداقل مقدار خود می‌رسد. با افزایش تدریجی دما از ۲۲۰ تا ۲۶۰ درجه سانتی‌گراد مقدار ظرفیت جذب به سبب تشکیل حفرات، افزایش تخلخل و سطح ویژه، افزایش می‌یابد. هیدروچار حاصل از کربن‌سازی مرطوب ضایعات پوست سیب زمینی در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ماند ۱ ساعت، HC نامگذاری شد.

۲-۳-۲ متغیرهای موثر بر فعال‌سازی هیدروچار

۲-۳-۲-۱ دمای فعال‌سازی

انتخاب شرایط بهینه فعال‌سازی، کلید اصلی در ایجاد هیدروچار با سطح ویژه بالا، گروه‌های عاملی سطحی و توسعه حفرات در جاذب است. شکل ۲، تاثیر دمای فعال‌سازی در میزان جذب متیلن‌بلو برای HC با استفاده پتاسیم کربنات و آمونیم کلرید را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج به دست آمده، دمای بهینه فعال‌سازی برای HC اصلاح شده با پتاسیم کربنات ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد و برای HC اصلاح شده با آمونیم کلرید ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد است. همین‌طور، HC اصلاح‌شده با پتاسیم کربنات ظرفیت جذب خیلی بالاتری نسبت به HC اصلاح‌شده با آمونیم کلرید از خود نشان می‌دهد. برای هیدروچار اصلاح‌شده با آمونیم کلرید، افزایش دمای فعال‌سازی تاثیر چندانی در ظرفیت جذب ندارد، اما برای هیدروچار اصلاح‌شده با پتاسیم کربنات، با افزایش تدریجی دما از ۴۰۰ به ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد ظرفیت جذب افزایش یافته و سپس با افزایش دما از ۶۰۰ به ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد میزان جذب کاهش یافته است. افزایش ظرفیت جذب در ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد ممکن است به دلیل تشکیل منافذ جدید در مقیاس نانو بر سطح هیدروچار در اثر واکنش بین هیدروچار و پتاسیم کربنات باشد. با افزایش بیشتر دمای فعال‌سازی، منافذ هیدروچار بزرگ‌تر شده، تخریب ساختاری و اکسایش چارچوب‌های کربنی رخ می‌دهد. همچنین گروه‌های عاملی سطحی در دمای بالا از بین می‌روند، در نتیجه باعث پایین آمدن ظرفیت جذب برای متیلن بلو می‌شود (۲۲).



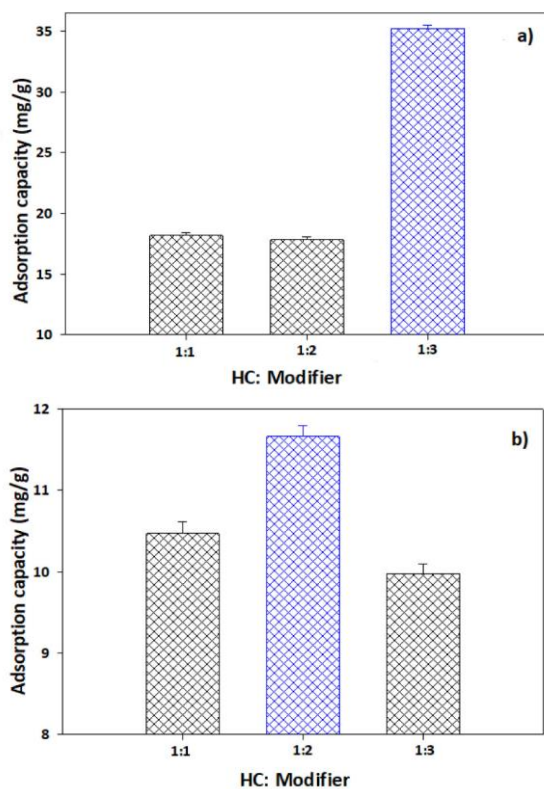
شکل ۱: (a) تاثیر پارامترهای زمان ماند و (b) دمای کربن‌سازی مرطوب در عملکرد جذب متیلن بلو.

Figure 1: Effect of a) holding time, and b) temperature of hydrothermal carbonization on MB adsorption.

بنابراین مدت زمان یک ساعت به‌عنوان زمان ماند مطلوب کربن‌سازی مرطوب برای ضایعات زیست‌توده انتخاب گردید. با این حال، فرایند کربن‌سازی مرطوب در زمان‌های پایین‌تر منجر به کربن‌سازی ناقص و کم‌تر شدن بازده فرایند تولید هیدروچار می‌شود. همین‌طور، زمان ماند کوتاه‌تر ممکن است اجازه حذف کافی ترکیبات فرار و ناخالصی‌ها را ندهد که در این صورت هیدروچارهای سنتز شده دارای خواص نامطلوب و سطح ویژه پایین خواهند بود.

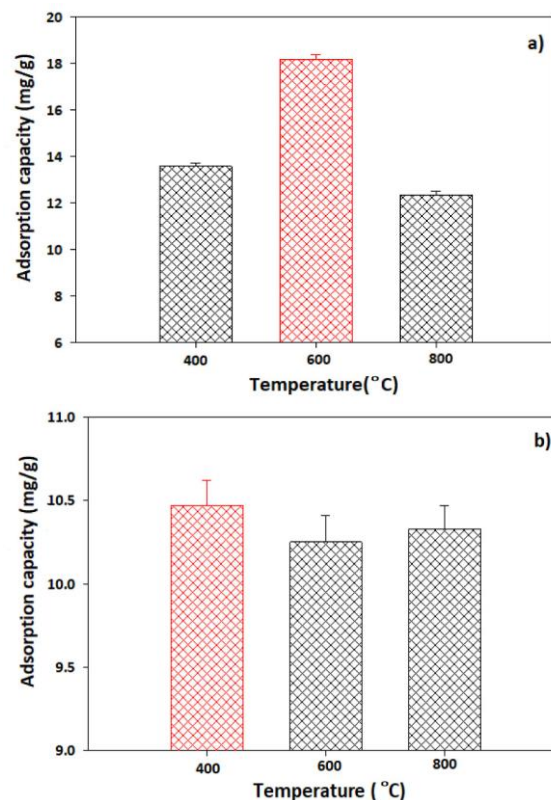
۲-۳-۲-۱ دما

دما به‌عنوان یک عامل اساسی و موثر در فرایند کربن‌سازی مرطوب به‌شمار می‌آید، زیرا تعیین‌کننده اصلی خواص آب‌بده و باعث ایجاد واکنش‌های یونی در ناحیه زیر بحرانی می‌شود. شکل ۱ b اثر دمای کربن‌سازی مرطوب برای زمان ماند یک ساعت در جذب رنگ متیلن‌بلو را نشان می‌دهد. مطابق نتایج حاصل شده، هیدروچار ضایعات پوست سیب زمینی کربن‌سازی شده در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد دارای بالاترین میزان جذب برای متیلن بلو بودند. فشار خودزا در راکتور کربن‌سازی مرطوب در دماهای ۱۸۰، ۲۰۰، ۲۲۰،



شکل ۳: تاثیر نسبت جرمی اصلاح‌کننده به هیدروچار در جذب MB توسط MHC اصلاح شده با (a) پتاسیم کربنات و (b) آمونیم کلرید.

Figure 3: Effect of mass ratio (Modifier: hydrochar) on MB adsorption by MHC a) K₂CO₃, and b) NH₄Cl.



شکل ۲: تاثیر دمای فرایند اصلاح در جذب متیلن بلو توسط MHC اصلاح‌شده با (a) پتاسیم کربنات و (b) آمونیم کلرید.

Figure 2: Effect of modification temperature on MB adsorption by MHCs a) K₂CO₃, and b) NH₄Cl.

۳-۳-۳- مشخصه‌یابی هیدروچار و هیدروچار اصلاح‌شده

۳-۳-۱- طیف‌سنجی فروسرخ (FT-IR)

گروه‌های عاملی سطحی هیدروچار (HC) و هیدروچار فعال‌شده (MHC) توسط آنالیز طیف‌سنجی فروسرخ (FT-IR) مورد بررسی قرار گرفتند. شکل ۴ نتایج به‌دست آمده برای HC و MHC را نشان می‌دهد. قله گسترده جذب در 3400 cm^{-1} را می‌توان به گروه‌های هیدروکسیل ($-OH$) از کربوکسیل‌ها، فنل‌ها یا الکل‌ها و یا آب جذب‌شده اختصاص داد. قله جذب در 3700 cm^{-1} مربوط به گروه‌های عاملی فنل همی سلولز، سلولز و لیگنین و یا قله کششی $N-H$ نسبت داده می‌شود (۲۴). کاهش قله جذب گسترده در محدوده $3200-3600 \text{ cm}^{-1}$ در MHC نسبت به HC می‌تواند به دلیل کاهش گروه‌های هیدروکسیل توسط واکنش هیدروکسیل‌زدایی در طول فرایند اصلاح HC باشد. قله موجود در محدوده 2800 تا 3000 cm^{-1} ، به‌عنوان معرف گروه‌های آلیفاتیکی سلولز، همی‌سلولز و لیگنین شناخته می‌شود که به دلیل تجزیه پیرولیتیک هیدروژن این گروه‌های عاملی ظاهر می‌شوند. قله ظاهر شده در محدوده 1700 تا

۲-۲-۲- نسبت اصلاح‌کننده به هیدروچار

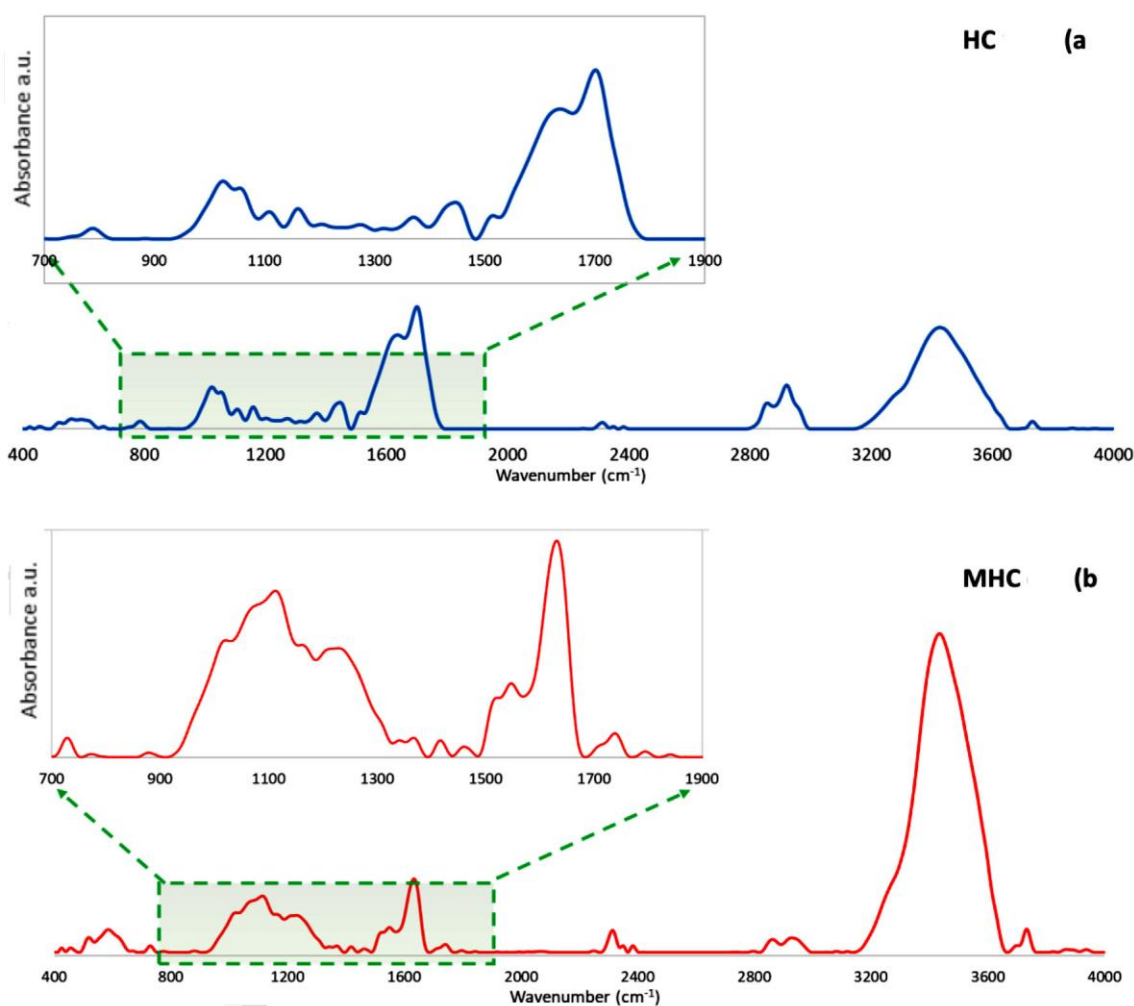
فعال‌سازی شیمیایی تا حد زیادی تحت تأثیر نسبت اشباع فعال‌کننده به پیش‌ساز کربنی است. شکل ۳ تاثیر نسبت اصلاح‌کننده به هیدروچار حاصل از ضایعات پوست سیب زمینی با اصلاح‌کننده‌های پتاسیم کربنات و آمونیم کلرید را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۳، نسبت ۱:۳ (فعال‌ساز: هیدروچار) برای هیدروچار اصلاح‌شده با پتاسیم کربنات و نسبت ۱:۲ برای هیدروچار اصلاح‌شده با آمونیم کلرید دارای بیشترین ظرفیت جذب برای متیلن‌بلو می‌باشند. افزایش نسبت فعال‌ساز: هیدروچار، به طور کلی مساحت سطح را افزایش می‌دهد. با این حال افزایش بیش از حد این نسبت می‌تواند منجر به تخریب حفرات و کاهش سطح ویژه هیدروچار شود (۲۳). با مقایسه نتایج جذب حاصل در شرایط مختلف فرایند فعال‌سازی، هیدروچارهای اصلاح‌شده با پتاسیم کربنات نتایج مطلوب‌تری نسبت به هیدروچارهای فعال‌شده با آمونیم کلرید از خود نشان دادند. بنابراین هیدروچار اصلاح‌شده با پتاسیم کربنات حاصل از ضایعات سیب زمینی در شرایط دمایی 600 درجه سانتی‌گراد، با زمان ماند 1.5 ساعت و نسبت ۱:۳ فعال‌ساز: هیدروچار به‌عنوان بهترین هیدروچار اصلاح‌شده انتخاب و MHC نامگذاری شد.

1- Dehydroxylation

مربوط به گروه عاملی کربنات (CO_3^{2-}) (معمولاً در محدوده $1400 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ و $850 - 900 \text{ cm}^{-1}$) به دلیل وجود پتانسیم کربنات اضافی در MHC باشد (۲۷). همین‌طور، قله ایجاد شده در 1273 cm^{-1} در MHC نسبت به HC می‌تواند به دلیل ایجاد و توسعه پیوندهای C-O در سطح MHC باشد. قله مهم دیگر در 1057 cm^{-1} ممکن است نشان‌دهنده گروه اترهای آلیفاتیکی و الکل‌ها (C-O-R) باشد. قله موجود در 800 cm^{-1} را می‌توان به گروه عاملی آلکن (C-H) و در 550 cm^{-1} به ارتعاشات خمشی درون صفحه گروه هیدروکسیل (-OH) نسبت داد (۲۸، ۲۹).

1- Decarboxylation

1750 cm^{-1} ، مربوط به گروه‌های عاملی کربوکسیل (C=O) است. این قله ممکن است طی فرایند کربن‌سازی مرطوب در دمای 120°C درجه سانتی‌گراد و فشار ۱۵ بار منجر به تخریب برخی گروه‌های کربوکسیل و سایر گروه‌های عاملی همی سلولز شود (۲۵). قله ایجاد شده دیگری که در MHC نسبت به HC در طول موج 1744 cm^{-1} قابل رویت است که می‌تواند منتسب به گروه عاملی کربونیل (C=O) باشد. قله جذب تیز در 1650 cm^{-1} مربوط به وجود پیوند دوگانه C=C است و ممکن است به حلقه‌های آروماتیک یا بنزنی نسبت داده شود که به دلیل واکنش‌های کم آبی و کربوکسیل‌زدایی طی فرایند کربن‌سازی مرطوب ایجاد می‌شوند (۲۶). قله‌های ضعیف در طول موج‌های ۸۸۸، 1420 و 1467 cm^{-1} که در MHC دیده می‌شوند، ممکن است



شکل ۴: نتایج FT-IR برای (a) HC و (b) MHC برای شناسایی گروه‌های عاملی سطحی.

Figure 4: FT-IR results for a) HC, and b) MHC to identify surface functional groups.

ترتیب برابر با ۲۶,۹۹ و ۲,۲۱ نانومتر است. همچنین حجم کل حفرات برای HC و MHC به ترتیب برابر $0.03 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ و $0.19 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ است.

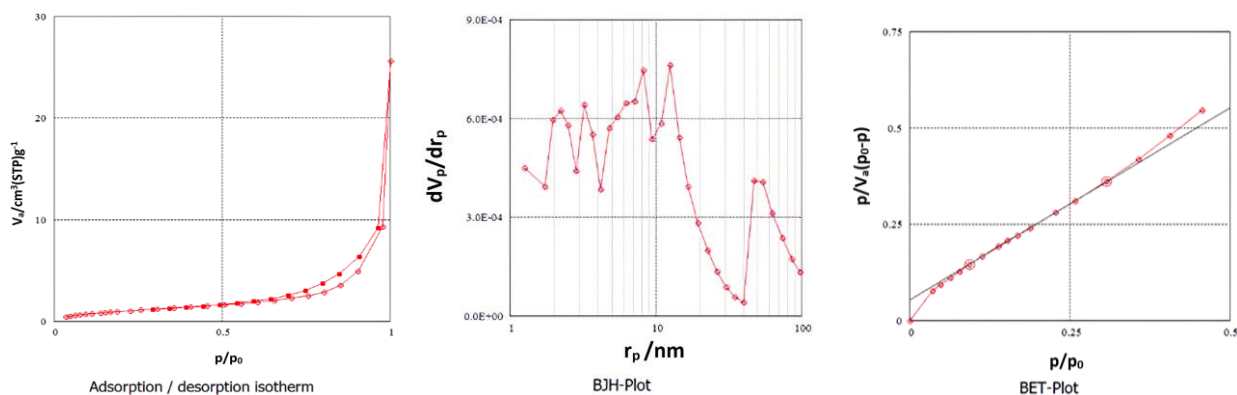
جدول ۱: مشخصه‌یابی BET برای HC و MHC.

Table 1: BET characterization for HC and MHC.

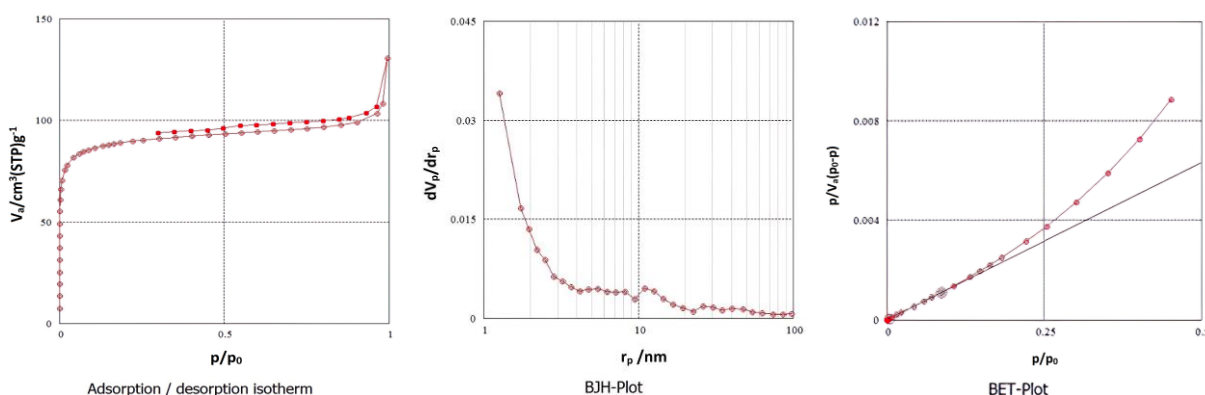
Sample	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Total pore volume ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Average pore diameter (nm)
HC	4.15	0.03	26.99
MHC	344.58	0.19	2.21

۲-۳-۲- تجزیه و تحلیل خواص فیزیکی سطحی (BET-BJH) آنالیز BET-BJH برای تعیین سطح ویژه، حجم کل منافذ و میانگین قطر حفرات برای HC و MHC انجام شد. جدول ۱ خلاصه‌ای از نتایج این آنالیز را نشان می‌دهد. همین‌طور نمودارهای جذب - واجذب برای HC و MHC در شکل ۵ قابل مشاهده هستند. مطابق نتایج به دست آمده، HC و MHC به ترتیب دارای سطح ویژه $4.15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ و $344.58 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ هستند. MHC، دارای مساحت سطح ویژه بالاتری در مقایسه با HC است که به دلیل واکنش بین پتاسیم کربنات و هیدروچار برای افزایش تخلخل و سطح ویژه است. با توجه به نمودارهای BJH، HC و MHC دارای حجم مزوحفرات (mesopore volume) بالاتر هستند. میانگین قطر حفرات برای HC و MHC به

(a)



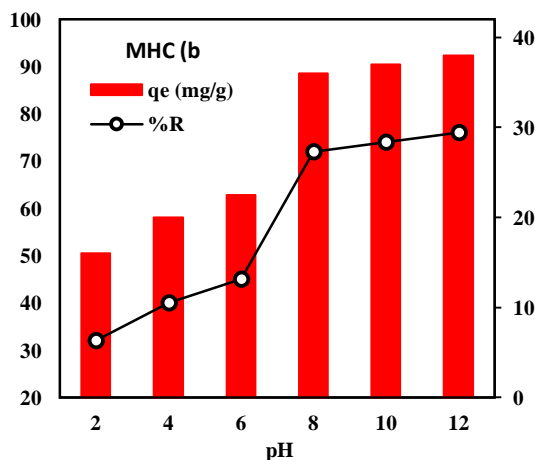
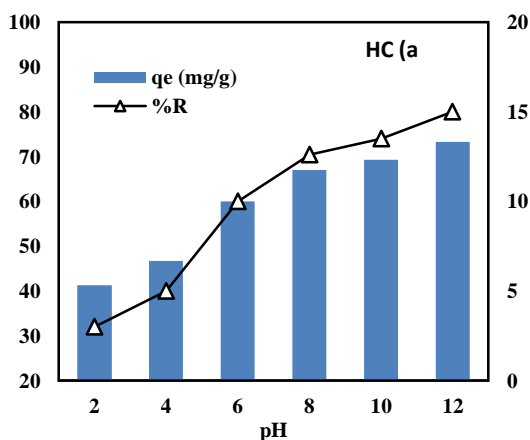
(b)



شکل ۵: نتایج آنالیز BET، نمودارهای جذب-واجذب نیتروژن و BJH برای (a) HC و (b) MHC.

Figure 5: BET plot, N_2 adsorption-desorption isotherm, and BJH hysteresis for a) HC, and b) MHC.

درجه دوم تطابق بیشتری با داده‌های تجربی بر اساس مقدار ضریب رگرسیون نسبت به مدل سینتیکی شبه درجه اول دارد. بنابراین فرایند جذب رنگزای کاتیونی متیلن‌بلو برای HC و MHC شامل هر دو سازوکار جذب شیمیایی و فیزیکی می‌باشد، ولی جذب شیمیایی قابل ترجیح است (۳۰). سینتیک شبه درجه دوم اغلب زمانی مشاهده می‌شود که مرحله محدود کننده سرعت فرایند جذب شامل جذب شیمیایی یا واکنش شیمیایی بین ماده جاذب و مکان‌های فعال سطح جاذب است (۳۱، ۳۲).



شکل ۶: تاثیر pH محلول بر میزان جذب MB توسط (a) HC و (b) MHC.

Figure 6: Effect of solution pH on adsorption capacity of MB by a) HC, and b) MHC.

۳-۳-۳- تاثیر pH محلول جذب‌شونده

اثر تغییرات pH بر ظرفیت جذب متیلن‌بلو در شکل ۶ برای HC و MHC نشان داده شده است. pH محلول متیلن‌بلو در آب معمولاً در محدوده ۷ تا ۹ است. با توجه به شکل ۶، بیشترین ظرفیت جذب متیلن‌بلو در محیط‌های قلیایی ($pH > 7$) اتفاق می‌افتد. با افزایش pH، بار آنیونی سطح جاذب افزایش می‌یابد و باعث افزایش گروه‌های عاملی هیدروکسیل روی آن می‌شود. در این حالت نیروی جاذبه بین سطح جاذب (بار منفی) و مولکول رنگی متیلن‌بلو (بار مثبت) به وجود می‌آید و این نیرو محرکه الکترواستاتیکی باعث جذب مناسب آلاینده بر سطح جاذب می‌شود (۳۰). شایان ذکر است که همه آزمایشات در دمای کنترل شده (۲۴ الی ۲۵ درجه سانتی‌گراد) آزمایشگاه انجام شده است. در مورد متغیر pH همان‌طور که در شکل ۶ ارائه شده است، نتایج نشان می‌دهد که فرایند جذب در pH های بازی تر بازده حذف بهتری دارد. از طرفی pH طبیعی محلول‌های حاوی MB تقریباً در حوالی عدد ۸ (۷٫۹ الی ۸٫۵) اندازه‌گیری شد. لذا برای بررسی عملکرد سینتیک جذب و ایزوترم جذب در شرایط بهینه، در دمای کنترل شده ۲۵ درجه سانتی‌گراد آزمایشگاه و pH محلول در محدوده ۸ تنظیم شده است.

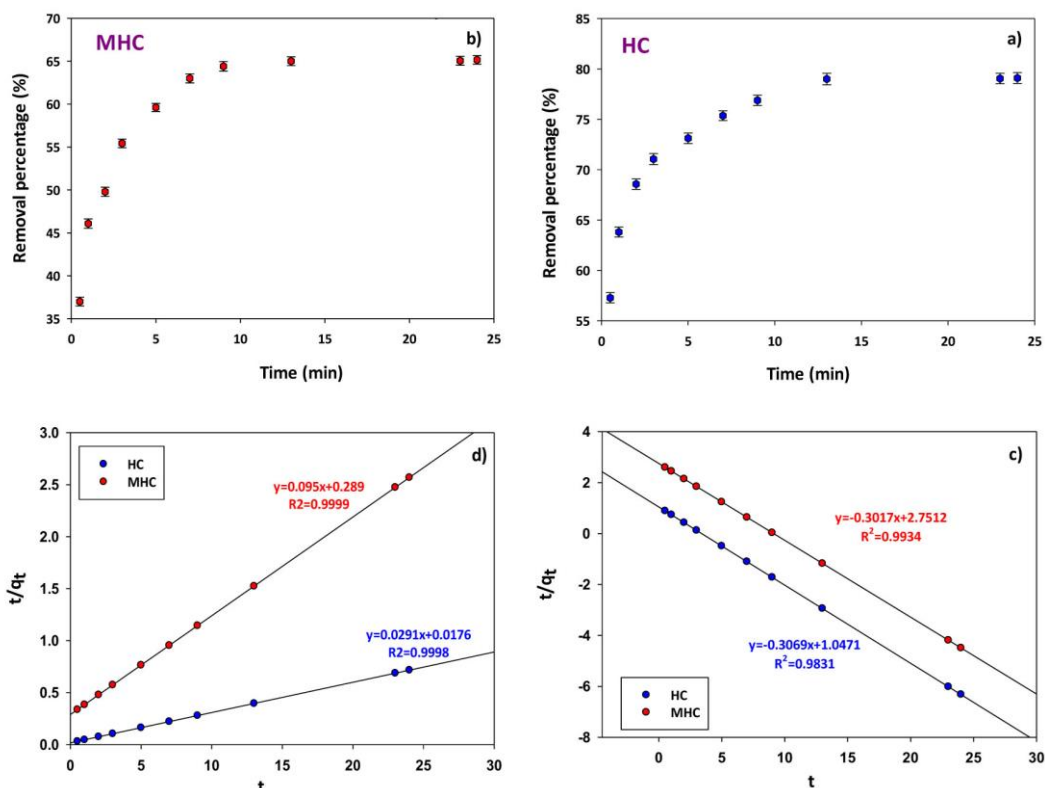
۳-۳-۴- سینتیک جذب رنگزای کاتیونی متیلن‌بلو

درصد حذف متیلن‌بلو به صورت تابعی از زمان برای HC و MHC در شکل ۷ a و b نشان داده شده است. مشاهده می‌شود تا زمان ۱۳ ساعت، درصد حذف متیلن‌بلو یک روند صعودی با شیب تند داشته دارد. پس از ۱۳ ساعت تغییر محسوسی در درصد حذف مشاهده نمی‌شود و به نظر می‌رسد که زمان تعادل جذب و اشباع شدن برای هر دو جاذب ۱۳ ساعت باشد. به منظور درک بهتر فرایند جذب متیلن‌بلو از دو مدل سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم برای تجزیه و تحلیل داده‌های تجربی استفاده شد. نمودارهای خطی مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و دوم در شکل ۷ c و ۷ d نشان داده شده است. عوامل سینتیکی (Q_e , K_1 , K_2) و ضریب رگرسیون (R^2) مدل‌های شبه درجه اول و دوم برای HC و MHC در جدول ۲ نمایش داده شده است. برای HC و MHC، مدل سینتیکی شبه

جدول ۲: عوامل سینتیکی مدل‌های شبه درجه اول و دوم برای HC و MHC.

Table 2: Pseudo-first and -second order kinetic parameters for HC and MHC.

Kinetic model	Parameters	HC	MHC
Pseudo-first-order	Q_e (mg/g)	2.849	21.01
	R^2	0.9789	0.9853
	K_1	0.3069	0.3301
Pseudo-second-order	Q_e (mg/g)	10.952	34.978
	R^2	0.9990	0.9998
	K_2	0.313	0.05



شکل ۷: (a)، (b) تاثیر زمان در فرایند جذب MB توسط HC و MHC، (c) نمودار خطی مدل شبه درجه اول و (d) نمودار خطی مدل شبه درجه دوم.

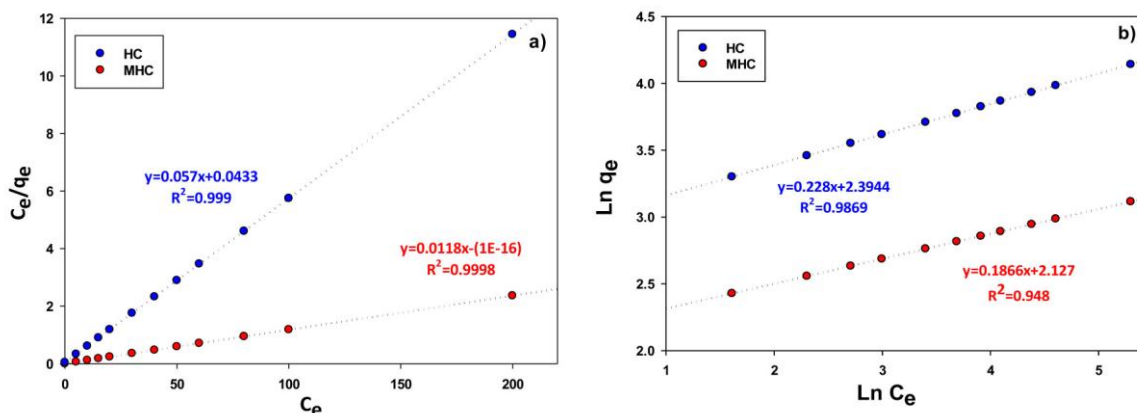
Figure 7: a), b) the effect of adsorption time on MB removal by HC and MHC, c) linear plots of pseudo-first-order model, and d) linear plots of pseudo-second-order model.

معنی سطح جاذب همگن و جذب تک‌لایه‌ای است.

۳-۳-۵- ایزوترم‌های جذب

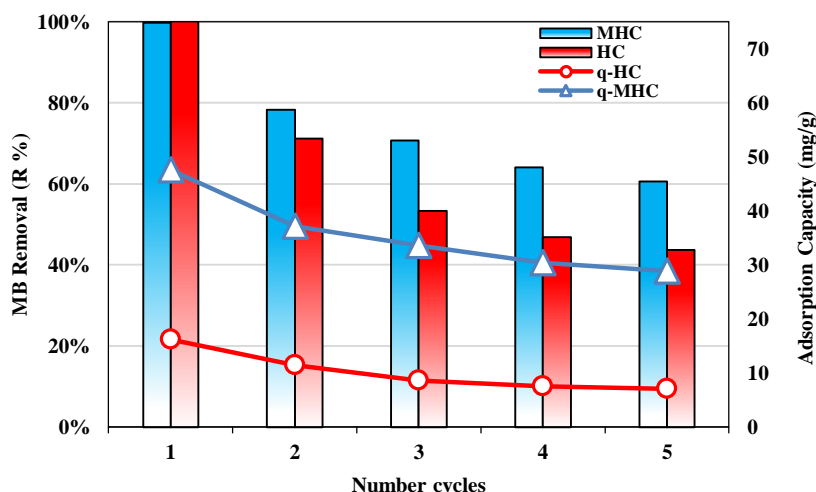
به منظور توصیف ماهیت جذب سطحی و توجیه رابطه بین HC و MHC، ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ مورد بررسی قرار گرفت. ضریب رگرسیون R^2 معیاری برای تطابق داده‌های تجربی و تحلیلی با ایزوترم‌های مورد نظر است. منحنی‌های خطی برای هر دو مدل ایزوترم در شکل ۸ قابل مشاهده است. برای ایزوترم لانگمویر، حداکثر ظرفیت جذب برای HC ۱۷,۶۶ میلی‌گرم بر گرم بوده که پس از انجام فرایند فعال‌سازی با پتاسیم کربنات (MHC)، ظرفیت جذب به ۸۴,۵۴ میلی‌گرم بر گرم افزایش یافته است. مقادیر k_L برای HC و MHC به ترتیب برابر ۱,۳۸۵ و ۰,۲۹۷ لیتر بر میلی‌گرم می‌باشد. برای ایزوترم فروندلیچ، مقدار $\frac{1}{n_f}$ تعیین‌کننده مطلوبیت جذب است به طوری که اگر $0 < \frac{1}{n_f} < 1$ باشد، جذب مطلوب و اگر $\frac{1}{n_f} < 1$ باشد، جذب مشارکتی و نامطلوب است (۳۳). با توجه به مقادیر $\frac{1}{n_f}$ برای HC (۰,۱۸۶۶) و MHC (۰,۲۲۸)، جذب سطحی برای هر دو جاذب از نوع مطلوب می‌باشد. مقادیر k_f برای HC و MHC به ترتیب برابر ۹,۱۴۰ و ۱۸,۸۱۰ لیتر بر گرم است. برای هر دو نمونه HC و MHC مقدار R^2 در ایزوترم لانگمویر نسبت به ایزوترم فروندلیچ بیشتر است که نشان‌دهنده تطابق داده‌های تجربی با مدل ایزوترم لانگمویر و به

شکل ۹، کارایی و ظرفیت جذب مجدد دو جاذب HC و MHC را در طول پنج چرخه جذب-واجذب برای MB مقایسه می‌کند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، هر دو جاذب در چرخه اول جذب بالایی از MB را نشان می‌دهند، اما با افزایش تعداد چرخه‌ها ظرفیت جذب هر دو به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد. با این حال، MHC در مقایسه با HC، کاهش ظرفیت جذب کمتری را در چرخه‌های بعدی تجربه می‌کند. این نشان می‌دهد که MHC پایداری ساختاری و قابلیت استفاده مجدد بهتری نسبت به HC دارد. کاهش ظرفیت جذب در هر دو جاذب می‌تواند به دلایل مختلفی از جمله مسدود شدن منافذ جاذب توسط مولکول‌های رنگزا، تغییرات در سطح جاذب و یا تخریب ساختار جاذب در طول چرخه‌های جذب و واجذب باشد. به طور کلی، نتایج این نمودار نشان می‌دهد که هر دو جاذب HC و MHC پتانسیل خوبی برای حذف MB از محلول‌های آبی دارند، اما MHC به دلیل پایداری بیشتر و کاهش ظرفیت جذب کمتر، گزینه بهتری برای کاربردهای تصفیه آب است.



شکل ۸: منحنی‌های خطی ایزوترم (a) بر اساس مدل لانگمویر، (b) بر اساس مدل فروندلیچ برای HC و MHC.

Figure 8: Linear isotherm plots a) Langmuir, and b) Freundlich for HC and MHC.



شکل ۹: قابلیت استفاده مجدد از HC و MHC در جذب MB.

Figure 9: Reusability of HC and MHC in MB adsorption.

هیدروچار در محیط‌های مرطوب و دماهای نسبتاً پایین انجام می‌شود، امکان ایجاد تخلخل را کاهش می‌یابد. بنابراین، هیدروچار اصلاح‌شده با سطح ویژه و تخلخل بالا می‌تواند ظرفیت جذب بیشتری برای متیلن‌بلو نشان دهد (۳۶).

۳-۳-۸- مقایسه با سایر جاذب‌ها

در جدول ۳ مقایسه‌ای از روش‌های سنتز و نتایج جذب متیلن‌بلو توسط سایر جاذب‌ها با HC و MHC سنتز شده در این مطالعه آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، هیدروچارهای سنتز شده در سایر مقالات ظرفیت جذب رنگزای بالاتری نسبت به HC و MHC سنتز شده در این مطالعه دارند، ولی این هیدروچارها تحت شرایط عملیاتی دمای بالا و زمان ماند زیاد، مصرف انرژی بیشتری خواهند داشت.

۳-۳-۷- سازوکار پیشنهادی جذب MB

سازوکارهای مختلفی به جذب مولکول‌های آلی/غیر آلی بر روی سطح جاذب مرتبط با گروه‌های عاملی سطح کمک می‌کنند. مولکول‌های متیلن‌بلو را می‌توان به وسیله پیوند هیدروژنی بین اتم‌های نیتروژن و اکسیژن سطح جاذب و اتم‌های هیدروژن آزاد در ساختار مولکول متیلن‌بلو روی سطح جاذب جذب کرد. وجود برهمکنش‌های $\pi-\pi$ به دلیل وجود ترکیبات آروماتیکی در ساختار متیلن‌بلو و هیدروچار می‌تواند از سازوکارهای جذب متیلن‌بلو باشد (۳۴، ۳۵). همچنین، پیوند کووالانسی بین آلاینده رنگزا و گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیلیک می‌تواند ظرفیت جذب متیلن‌بلو را افزایش دهد. از طرفی، سازوکار جذب ارتباط نزدیکی با خواص فیزیکی هیدروچار و ساختار متخلخل آن دارد. از آنجایی که کربن‌سازی برای سنتز

جدول ۳: مقایسه HC و MHC با سایر هیدروچارها برای جذب رنگزا.

Table 3: HC and MHC comparison with other hydrochars for dye adsorption.

Ref.	Sorption capacity (mg/g)	Pollutant	Modification condition	Hydrothermal process	Biomass source
(37)	21.8 37.5 32.4	Methylene blue	---	200 °C, 2 hr	Watermelon peel Kiwi peel Dragon fruit peel
(38)	415.8	Methylene blue	KOH 2M, Pyrolyze	180 °C, 6 hr	Coffea canephora*
(39)	30.7	Rhodamine B	---	230 °C, 0.5 hr	Corn stover
(40)	420.0	Malachite green	FeCl ₂ , FeCl ₃	200 °C, 6 hr	Watermelon seed
(41)	86.7	Methylene blue	Oxane** 0.05M	300 °C, 4hr	Pine wood
This study	17.6 (HC)	Methylene blue	---	180 °C, 1hr	Potato peel
This study	19.2 (MHC)	Methylene blue	NH ₄ Cl	180 °C, 1hr	Potato peel
This study	84.5 (MHC)	Methylene blue	K ₂ CO ₃	180 °C, 1hr	Potato peel

* پوست دانه نوعی قهوه

** Potassium peroxymonosulfate

مشابه، آمونیم کلرید نسبت به پتاسیم کربنات، تاثیر چندانی در بهبود عملکرد HC سنتز شده نداشت. درعین حال، هیدروچار اصلاح شده (MHC) با پتاسیم کربنات در ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد و نسبت ۱:۳ فعال‌ساز به هیدروچار، دارای بهترین عملکرد در جذب MB در مقایسه با نمونه‌های تهیه شده می‌باشد. این عملکرد می‌تواند به دلیل تشکیل و توسعه منافذ جدید در مقیاس نانو بر سطح هیدروچار در اثر واکنش بین ساختار کربنی موجود در هیدروچار و پتاسیم کربنات باشد. از طرفی با افزایش بیشتر دمای فعال‌سازی به دلیل تخریب ساختاری و اکسایش در چارچوب‌های کربنی باعث کاهش ظرفیت جذب MB می‌شود. هر دو نمونه HC و MHC در محدود pH= ۸ (بالتر از pH_{pzc})، افزایش ظرفیت جذب چشم‌گیری نسبت به pH های اسیدی از خود نشان داده‌اند. مطابق نتایج آنالیز FT-IR، برخلاف وجود گروه‌های عاملی متعدد بر روی سطح HC، بعد از فرایند اصلاح توسط K₂CO₃، قله‌های جدیدی روی MHC که نشان‌دهنده گروه‌های عاملی نظیر (CO₃²⁻) و (C-O) بوده ایجاد شده است. با توجه به نتایج آنالیز BET، اصلاح هیدروچار توسط پتاسیم کربنات موجب افزایش سطح ویژه از ۴۰۱۵ به ۳۴۴٫۵۸ m² g⁻¹ شده است. این افزایش سطح ویژه و تخلخل، می‌تواند به دلیل تخریب پتاسیم کربنات و واکنش آن با کربن هیدروچار و در نتیجه آزاد شدن گاز دی اکسید کربن و سایر ترکیبات فرار در دمای فعال‌سازی باشد. مطابق نتایج مطالعات سینتیکی، فرایند جذب رنگزای کاتیونی MB توسط HC و MHC از مدل شبه درجه دوم پیروی می‌کند که نشان‌دهنده غالب بودن جذب شیمیایی در فرایند جذب است. لذا می‌توان نتیجه گرفت که سرعت فرایند جذب به وسیله قابلیت

درحالی که در این مطالعه هیدروچار در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد با زمان ماند ۱ ساعت ساخته می‌شود. علاوه بر موارد گفته شده، موادی که برای اصلاح سطح جاذب‌های سنتز شده در سایر مقالات استفاده شده‌اند، گران‌قیمت و آلاینده برای محیط‌زیست هستند. در صورتی که پتاسیم کربنات استفاده شده برای اصلاح هیدروچار در مطالعه حاضر، دوست‌دار محیط‌زیست بوده و از نظر اقتصادی به صرفه است. با همه این تفاسیر HC و MHC سنتز شده در این مطالعه از ظرفیت جذب قابل قبولی نسبت به جاذب‌های سنتز شده در مراجع برخوردار است.

۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه فرایند تهیه هیدروچار و هیدروچارهای اصلاح شده، از ضایعات مرطوب پوست سیب زمینی برای جذب رنگزای کاتیونی متیلن‌بلو (MB) از محلول آبی مورد بررسی قرار گرفت. در مرحله اول، ابتدا هیدروچارهای مختلف توسط فناوری کربن‌سازی مرطوب (HTC) در شرایط مختلف دمای فرایند و زمان ماند متفاوت سنتز شد. نتایج نشان داد با افزایش دما و زمان ماند HTC به دلیل امکان تخریب برخی گروه‌های عاملی سطحی در طول فرایند، باعث کاهش عملکرد جاذب‌ها در جذب MB می‌شود. بهترین عملکرد جذب، برای هیدروچار (HC) به دست آمده در شرایط مطلوب عملیاتی HTC در زمان ماند ۱ ساعت و دمای بهینه ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد به دست آمد. در مرحله دوم، بهترین HC مرحله قبلی، تحت فرایند فعال‌سازی شیمیایی توسط دو نوع فعال‌ساز دوست‌دار محیط‌زیست، پتاسیم کربنات و آمونیم کلرید، در شرایط مختلف دمایی و نسبت‌های مختلف فعال‌ساز به هیدروچار قرار گرفت. نتایج نشان داد، در شرایط

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله، از مرکز تحقیقات کربن سبز دانشگاه صنعتی سهند تبریز جهت حمایت مادی و معنوی در انجام این پژوهش کمال قدردانی و تشکر را دارند.

تعارض منافع

هیچ‌گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

دسترسی آلاینده به مکان‌های فعال سطحی جاذب‌ها کنترل می‌شود. حداکثر ظرفیت جذب MB توسط HC و MHC به دلیل تطابق بهتر داده‌های آزمایشگاهی با مدل ایزوترم لانگمویر، به ترتیب مقادیر 17.6 و 84.5 mg g^{-1} محاسبه شد که به معنی تک‌لایه بودن جذب است. نهایتاً می‌توان بیان کرد، استفاده از فرایند کربن‌سازی مرطوب علاوه بر کاهش اثرات منفی زیست‌محیطی ضایعات مرطوب پوست سیب‌زمینی، منجر به سنتز و دستیابی به جاذب متخلخل کربنی کارآمد و مقرون به صرفه برای حذف آلاینده رنگی می‌شود.

۵- مراجع

- García A, Gandini A, Labidi J, Belgacem N, Bras J. Industrial and crop wastes: A new source for nanocellulose biorefinery. *Ind Crops Prod.* 2016;93:26-38. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.06.004>.
- Knezevic D, van Swaaij W, Kersten S. Hydrothermal conversion of biomass. II. Conversion of wood, pyrolysis oil, and glucose in hot compressed water. *Ind Eng Chem Res.* 2010;49(1):104-112. <http://dx.doi.org/10.1021/ie900964u>.
- Alatzas S, Moustakas K, Malamis D, Vakalis S. Biomass potential from agricultural waste for energetic utilization in Greece. *Energ.* 2019;12(6):1095. <https://doi.org/10.3390/en12061095>.
- Abdi J. Prediction of the adsorption amount of azo dyes pollutants from wastewater using porous metal-organic framework adsorbents. *J Color Sci Tech.* 2022;16(3):267-280. <https://dorl.net/dor/20.1001.1.17358779.1401.16.3.7.3> [In Persian].
- Katheresan V, Kansedo J, Lau SY. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *J Environ Chem Eng.* 2018;6(4):4676-4697. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.060>
- Eyvazi S, Shabani M, Moghimi A. The modification of carboxylated multi-walled carbon nanotube using titanium dioxide for surface adsorption of indigo carmine dye from aqueous environment (thermodynamics and kinetics study). *J Color Sci Tech.* 2021;15(1):13-28. <https://dorl.net/dor/20.1001.1.17358779.1400.15.1.2.7> [In Persian].
- Ahmed M, Mashkoor F, Nasar A. Development, characterization, and utilization of magnetized orange peel waste as a novel adsorbent for the confiscation of crystal violet dye from aqueous solution. *Groundwater Sustainable Dev.* 2020;10:100322. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2019.100322>.
- Patel H, Vashi R. Characterization and treatment of textile wastewater: Elsevier; 2015.
- Oladoye PO, Ajiboye TO, Omotola EO, Oyewola OJ. Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater. *Results Eng.* 2022;16:100678. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100678>.
- Khoshbouy R, Takahashi F, Yoshikawa K. Preparation of high surface area sludge-based activated hydrochar via hydrothermal carbonization and application in the removal of basic dye. *Environ Res.* 2019;175:457-467. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.04.002>.
- Peng C, Zhai Y, Zhu Y, Xu B, Wang T, Li C, et al. Production of char from sewage sludge employing hydrothermal carbonization: char properties, combustion behavior and thermal characteristics. *Fuel.* 2016;176:110-118. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.02.068>.
- Libra JA, Ro KS, Kammann C, Funke A, Berge ND, Neubauer Y, et al. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels.* 2011;2(1):71-106. <http://dx.doi.org/10.4155/bfs.10.81>.
- Mumme J, Eckervogt L, Pielert J, Diakité M, Rupp F, Kern J. Hydrothermal carbonization of anaerobically digested maize silage. *Bioresour Technol.* 2011;102(19):9255-60. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.06.099>.
- Hoekman SK, Broch A, Robbins C, Zielinska B, Felix L. Hydrothermal carbonization (HTC) of selected woody and herbaceous biomass feedstocks. *Biomass Convers Biorefin.* 2013;3:113-26. <https://doi.org/10.1007/s13399-012-0066-y>.
- Yan W, Hastings JT, Acharjee TC, Coronella CJ, Vásquez VR. Mass and energy balances of wet torrefaction of lignocellulosic biomass. *Energy Fuels.* 2010;24(9):4738-42. <http://dx.doi.org/10.1021/ef901273n>.
- Sevilla M, Fuertes AB, Mokaya R. High density hydrogen storage in superactivated carbons from hydrothermally carbonized renewable organic materials. *Energy Environ Sci.* 2011;4(4):1400-1410. <http://dx.doi.org/10.1039/C0EE00347F>.
- Monsalvo VM, Mohedano AF, Rodriguez JJ. Activated carbons from sewage sludge: application to aqueous-phase adsorption of 4-chlorophenol. *Desalin.* 2011;277(1-3):377-382. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.04.059>.
- Zhang J-W, Mariska S, Pap S, Tran HN, Chao H-P. Enhanced separation capacity of carbonaceous materials (hydrochar, biochar, and activated carbon) toward potential toxic metals through grafting copolymerization. *Sep Purif Technol.* 2023;320:124229. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.124229>.
- Nayebi R, Fallah Shojaei A, Pourjamal M. Kinetic and isotherm investigations of methylene blue adsorption from aqueous solution using PVA/AG/CuFe₂O₄ magnetic nanocomposite. *J Color Sci Tech.* 2024;17(4):365-380. <https://dorl.net/dor/20.1001.1.17358779.1402.17.4.6.1> [In Persian].
- Othman NH, Alias NH, Shahrudin MZ, Bakar NFA, Him NRN, Lau WJ. Adsorption kinetics of methylene blue dyes onto magnetic graphene oxide. *J Environ Chem Eng.* 2018;6(2):2803-2811. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.04.024>.
- Berge ND, Ro KS, Mao J, Flora JR, Chappell MA, Bae S.

- Hydrothermal carbonization of municipal waste streams. *Environ Sci Tech.* 2011;45(13):5696-703. <http://dx.doi.org/10.1021/es2004528>.
22. Lee JH, Heo YJ, Park SJ. Effect of silica removal and steam activation on extra-porous activated carbons from rice husks for methane storage. *Int J Hydrogen Energy.* 2018; 43(49):22377-84. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.039>.
 23. Ideta K, Kim D-W, Kim T, Nakabayashi K, Miyawaki J, Park J-I, et al. 19F ex situ solid-state NMR study on structural differences in pores of activated carbon series derived from chemical and physical activation processes for EDLCs. *J Phys Chem C.* 2020;124(23):12457-12465. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c02106>.
 24. Ronix A, Pezoti O, Souza LS, Souza IP, Bedin KC, Souza PS, et al. Hydrothermal carbonization of coffee husk: Optimization of experimental parameters and adsorption of methylene blue dye. *J Environ Chem Eng.* 2017;5(5):4841-4849. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.08.035>.
 25. Tawatbundit K, Mopoung S. Activated carbon preparation from sugarcane leaf via a low temperature hydrothermal process for aquaponic treatment. *Mater.* 2022;15(6):2133. <https://doi.org/10.3390/ma15062133>.
 26. Benstoem F, Becker G, Firk J, Kaless M, Wuest D, Pinnekamp J, et al. Elimination of micropollutants by activated carbon produced from fibers taken from wastewater screenings using hydrothermal carbonization. *J Environ Manage.* 2018;211:278-86. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.01.065>.
 27. Md Salim R, Asik J, Sarjadi MS. Chemical functional groups of extractives, cellulose and lignin extracted from native *Leucaena leucocephala* bark. *Wood Sci Technol.* 2021; 55:295-313. <https://doi.org/10.1007/s00226-020-01258-2>.
 28. Yakaboylu GA, Jiang C, Yumak T, Zondlo JW, Wang J, Sabolsky EM. Engineered hierarchical porous carbons for supercapacitor applications through chemical pretreatment and activation of biomass precursors. *Renewable Energy.* 2021;163:276-87. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.08.092>.
 29. Huang C, Yu C, Wang G, Zhang J, Ning X, Wang C. Comparison of structural characteristics and combustibility analysis about hydrochar and pyrochar. *J Therm Anal Calorim.* 2022;147(19):10509-10523. <https://doi.org/10.1007/s10973-022-11221-x>.
 30. Ghorbani F, Younesi H. Biosorption of cadmium (II) ions by *Saccharomyces cerevisiae* biomass from aqueous solutions. *J Water Wastewater.* 2008;68(4):33-9.
 31. Cheu SC, Kong H, Song ST, Saman N, Johari K, Mat H. High removal performance of dissolved oil from aqueous solution by sorption using fatty acid esterified pineapple leaves as novel sorbents. *RSC Adv.* 2016;6(17):13710-22. <http://dx.doi.org/10.1039/C5RA22929D>.
 32. Fan S, Wang Y, Wang Z, Tang J, Tang J, Li X. Removal of methylene blue from aqueous solution by sewage sludge-derived biochar: Adsorption kinetics, equilibrium, thermodynamics and mechanism. *J Environ Chem Eng.* 2017;5(1):601-11. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.12.019>.
 33. Shikuku VO, Mishra T. Adsorption isotherm modeling for methylene blue removal onto magnetic kaolinite clay: a comparison of two-parameter isotherms. *Appl Water Sci.* 2021;11(6):103. <https://doi.org/10.1007/s13201-021-01440-2>.
 34. Akbari A, Abbasi H, Shafiee M, Baniyasi H. Synergistic adsorption of methylene blue with carrageenan/hydrochar-derived activated carbon hydrogel composites: insights and optimization strategies. *Int J Biol Macromol.* 2024; 265:130750. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.130750>.
 35. Tu W, Liu Y, Xie Z, Chen M, Ma L, Du G, et al. A novel activation-hydrochar via hydrothermal carbonization and KOH activation of sewage sludge and coconut shell for biomass wastes: Preparation, characterization and adsorption properties. *J Colloid Interface Sci.* 2021;593:390-407. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.02.133>.
 36. Li H, Hou R, Chen Y, Chen H. Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions using sulfonated peat. *Water.* 2019;11(10):1980. <https://doi.org/10.3390/w11101980>.
 37. Kousar S, Fan M, Javed K, Rashid M, Zhang S, Hu X. Hydrothermal carbonization of fruit peels of varied origin forms hydrochar of distinct capability for adsorption of methylene blue. *J Water Process Eng.* 2024;65:105799. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.105799>.
 38. Tran TH, Le AH, Pham TH, Nguyen DT, Chang SW, Chung WJ, et al. Adsorption isotherms and kinetic modeling of methylene blue dye onto a carbonaceous hydrochar adsorbent derived from coffee husk waste. *Sci Total Environ.* 2020;725:138325. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138325>.
 39. Islam MT, Chambers C, Reza MT. Effects of process liquid recirculation on material properties of hydrochar and corresponding adsorption of cationic dye. *J Anal Appl Pyrolysis.* 2022;161:105418. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105418>.
 40. Algethami JS, Alhamami MA, Alqadami AA, Melhi S, Seliem AF. Magnetic hydrochar grafted-chitosan for enhanced efficient adsorption of malachite green dye from aqueous solutions: Modeling, adsorption behavior, and mechanism analysis. *Int J Biol Macromol.* 2024;254:127767. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.127767>.
 41. Madduri S, Elsayed I. Novel oxone treated hydrochar for the removal of Pb (II) and methylene blue (MB) dye from aqueous solutions. *Chemosphere.* 2020;260:127683. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127683>.

How to cite this article:

Rahimzad Lamei H, Khoshbouy R. Effective removal of cationic dye from aqueous solution by modified hydrochar derived from potato peel waste. *J Color Sci Tech.* 2024;18(3):205-219. <https://doi.org/10.30509/jcst.2024.167377.1239> [In Persian].