

مقاله پذیرفته شده

عنوان مقاله: حذف موثر رنگ کاتیونی از محلول آبی توسط هیدروچار اصلاح شده از ضایعات زیست توده

نویسندگان: حسین رحیمزاد لامعی، رضا خوشبوی

JCST-2409-1239

شماره مقاله:

۱۴۰۳-۶-۱۲

تاریخ دریافت:

۱۴۰۳-۹-۳

تاریخ اصلاح:

۱۴۰۳-۹-۱۸

تاریخ پذیرش:

این فایل pdf مقاله ویرایش نشده است که برای چاپ پذیرفته شده است. مکت مقاله توسط دفتر نشریه علوم و فناوری رنگ تهیه شده و قبل از چاپ برای ویرایش نهایی به نویسنده مسئول مقاله ارسال می شود.

Accepted Manuscript

Title: Effective removal of cationic dye from aqueous solution by modified hydrochar derived from biomass waste

Authors: Rezvan Soltani, Ali Asghar Katbab

To appear in: Journal of Color Science and Technology

Receives date: 02-09-2024

Revises date: 23-11-2024

Accepted date: 08-12-2024

Please cite this article as:

Rahimzad Lamei H, Khoshbouy R. Effective removal of cationic dye from aqueous solution by modified hydrochar derived from biomass waste. J Color Sci Tech. (2024): JCST-2409-1239.

This is a PDF file of an unedited manuscript that has been accepted for publication. The manuscript will undergo copyediting, typesetting, and review of the resulting proof before it is published in its final form.



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

زیست توده

حسین رحیمزاد لامعی^۱، رضا خوشبوی^{۲*}

^۱ دانشجوی مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات کربن سبز دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

^۲ استادیار، مرکز تحقیقات کربن سبز، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: r.khoshbouy@sut.ac.ir

چکیده

این پژوهش به سنتز مواد متخلخل بیوکربنی از ضایعات مرطوب زیست توده پوست سیبزمینی جهت حذف رنگ کاتیونی از محلول آبی پرداخته است. پارامترهای موثر فرآیند کربن سازی مرطوب (دما، زمان ماند) در سنتز هیدروچار (HC) و پارامترهای موثر فرآیند اصلاح شامل نوع (پتاسیم کربنات و کلرید آمونیوم)، نسبت جرمی (۱-۳) و دمای اصلاح (۴۰۰-۸۰۰°C) روی خواص فیزیکوشیمیایی هیدروچار اصلاح شده (MHC) مطالعه شد. شرایط مختلف فرآیند جذب از جمله pH محلول، ایزوترم و سینتیک جذب و نهایتاً مکانیسم جذب متیلن بلو به طور ویژه بررسی شد. نتایج نشان داد، در شرایط مشابه، کربنات پتاسیم به دلیل واکنش های سطحی با HC، منجر به توسعه چشمگیر S_{BET} 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 نانو ساختار کربنی باشد.

کلیدواژه ها: جذب آلاینده آبی، حذف رنگ کاتیونی، ضایعات زیست توده، هیدروچار، کربن سازی مرطوب.

Effective removal of cationic dye from aqueous solution by modified hydrochar derived from biomass waste

Hossein Rahimzad Lamei¹, Reza Khoshbouy^{2*}

¹ Master Student, Green Carbon Research Center, Chemical Engineering Faculty, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

² Assistant Professor, Green Carbon Research Center, Chemical Engineering Faculty, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

Abstract

This study investigates the synthesis of porous biocarbon materials derived from wet potato peel for the removal of cationic dyes from aqueous solutions. The temperature and residence time of hydrothermal carbonization (HTC) was investigated on hydrochar (HC) production. Additionally, modification parameters, including the type of modifier (K_2CO_3 or NH_4Cl), mass ratio (1-3), and modification temperature (400-800°C), were systematically evaluated to study their effects on the physicochemical properties of modified hydrochar (MHC). 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 the S_{BET} and adsorption performance of MHC 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 ($pH \geq 8$). Adsorption data fitted well to the Langmuir isotherm and pseudo-second-order kinetic model ($R^2 > 0.99$), indicating chemisorption as the dominant mechanism. These findings demonstrate the potential of HTC in reducing wet organic waste and producing carbon-based nanostructured adsorbents.

Keywords: Aqueous pollutant adsorption, Biomass waste, Cationic dye removal, Hydrothermal carbonization, Hydrochar.

مقدمه

امروزه رشد سریع فرآیندهای مختلف صنعتی و کشاورزی منجر به افزایش چشمگیر تولید ضایعات زیست توده در سراسر جهان شده است. زیست توده، مواد ناهمگن آلی و تجدید پذیر غنی از کربن بوده که نشان دهنده مواد بیولوژیکی گیاهان یا حیوانات و ضایعات و

مقاله پذیرفته شده

بقیای مشتق شده از آنها می‌باشد. ممکن است زیست توده به تمام مواد آلی غیرفسیلی اطلاق شود که می‌توانند در احیا و چرخه کربن نقش داشته باشند (۱). زیست توده‌ها به دو بخش زیست توده خشک با محتوای رطوبت کم (کمتر از ۳۰٪) و زیست توده مرطوب با محتوای رطوبت بالا (بیش از ۳۰٪) طبقه بندی می‌شوند (۲). علاوه بر آن زیست توده مرطوب و خشک را می‌توان به دو دسته زیست توده مطلوب و ضایعات زیست توده تقسیم کرد. ضایعات مرطوب زیست توده 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 زیست توده تولید شده در نتیجه رشد جمعیت و گسترش صنعتی شدن در حال افزایش است و به عنوان یک تهدید بزرگ برای محیط زیست به حساب می‌آید.

از طرفی، آلودگی منابع آب یک موضوع مهم در مقیاس جهانی است، زیرا پیامدهای طولانی مدت و جبران ناپذیری برای موجودات زنده دارد (۴). بیش از یک سوم منابع آب شیرین تجدید پذیر جهان برای مصارف صنعتی، خانگی و کشاورزی استفاده می‌شود و اکثر این فعالیت‌ها، آب را با طیف وسیعی از مواد مصنوعی، از جمله رنگ‌ها، آفت‌کش‌ها، کودها، رادیونوکلیدها و فلزات سنگین آلوده می‌کنند. آلودگی آب ناشی از رنگ‌ها، 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 رنگ‌ها را مصرف نموده و پساب مملو از ترکیبات رنگی را مستقیماً در محیط زیست رها می‌کنند (۶). به همین دلیل خواص سمی و ناخوشایند رنگ‌ها، مشکلات زیست‌محیطی قابل توجهی ایجاد می‌کنند (۷). رنگ متیلن بلو نوعی ترکیب کریستالی که حاوی نمک‌های کلراید به رنگ آبی می‌باشد. همچنین MB رنگ کاتیونی و تیازینی است که به طور گسترده در صنعت نساجی به عنوان عامل رنگ آمیزی الیاف و همچنین در زمینه دارو به عنوان عوامل رنگ‌آمیزی و برای اهداف پیشگیرانه و درمانی استفاده می‌شود. این رنگ با ساختار مسطح با وزن مولکولی $319/85 \text{ mol g}^{-1}$ و فرمول شیمیایی $C_{16}H_{18}ClN_3S$ ، در محیط‌های آبی به شدت اسیدی می‌باشد (۸). خطرات سلامتی مرتبط با تماس با رنگ متیلن بلو از عوارض گوارشی، اختلال تنفسی، سیستم عصبی مرکزی، مشکلات قلبی عروقی، عوارض دستگاه تناسلی تا اثرات پوستی و غیره می‌باشد (۹). به همین دلیل، رنگ کاتیونی متیلن بلو به سبب تغییر ظاهر طبیعی آب حتی در مقادیر بسیار کم، یکی از جدی ترین آلاینده‌ها محسوب می‌شود.

در سال‌های اخیر، راهکارهای متعددی برای مدیریت صحیح ضایعات زیست توده و پساب‌های صنعتی آلوده به ترکیبات رنگی توسط محققان دانشگاهی ارائه شده‌است. مواد متخلخل کربنی سنتز شده از ضایعات زیست توده 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 زیست توده، تحت فرایند کربن‌سازی و به دنبال آن فرآیند فعال‌سازی حاصل می‌شود. روش‌های کربن‌سازی را می‌توان بر اساس شرایط کربن‌سازی خشک یا مرطوب طبقه‌بندی کرد. فرآیندهای کربن‌سازی خشک نیاز به یک مرحله پیش خشک کردن مواد اولیه مرطوب قبل از کربن‌سازی دارند. پیش خشک کردن ضایعات مرطوب زیست توده به دلیل رطوبت بالا و آبیگری ضعیف منجر به مصرف انرژی بالا می‌شود (۱۱). مصرف بالای انرژی، از معایب اصلی فرآیند کربن‌سازی خشک برای ضایعات مرطوب زیست توده به حساب می‌آید. در مقابل، فرآیند کربن‌سازی مرطوب (هیدروترمال)، یک فرآیند امیدوارکننده برای تبدیل مواد اولیه آلی به یک محصول جامد غنی از کربن به همراه دفع مناسب ضایعات و پسماندهای مرطوب مطرح شده است. فرآیند کربن‌سازی مرطوب در محدوده دمایی 260°C - 180°C و در یک سیستم محدود تحت فشار (۲-۶ مگاپاسکال) انجام می‌شود که در این فرآیند، زیست توده غوطه ور در آب گرم می‌شود. معمولاً فشار فرآیند کربن‌سازی مرطوب به صورت خودکار با فشار بخار اشباع آب در دمای فرآیند کنترل می‌شود (۱۲-۱۴).

هیدروچار محصول مورد نظر در فرآیند کربن‌سازی مرطوب با بازده جرمی ۷۰٪-۴۰ است (۱۵). هیدروچار با مساحت سطح ویژه پایین، تخلخل ضعیف و ظرفیت جذب پایین، به جهت افزایش عملکرد جذب، نیاز به فرآیند اصلاح دارند (۱۶). شرایط عملیاتی و نوع عوامل فعال‌کننده مورد استفاده دو تفاوت عمده بین روش‌های فعال‌سازی می‌باشد. اخیراً توجه زیادی به سنتز مواد متخلخل کربنی با فعال‌سازی شیمیایی به دلیل مزایای شناخته شده آن مانند دمای پایین فعال‌سازی، زمان عملیاتی کوتاه‌تر، تخلخل و مساحت سطح

مقاله پذیرفته شده

ویژه بالا شده است (۱۷). فرآیند فعال سازی شیمیایی با استفاده از عوامل مختلف شیمیایی صورت می گیرد که این عوامل واکنش های متفاوتی با پیش سازها داشته و بر خصوصیات مواد متخلخل کربنی حاصله اثر می گذارند.

در این پژوهش، با هدف تولید جاذب های ارزان قیمت و دوستدار محیط زیست، به سنتز هیدروچار و هیدروچار اصلاح شده از ضایعات مرطوب پوست سیب زمینی پرداخته و عملکرد آنها در جذب رنگ کاتیونی متیلن بلو ارزیابی می شود. به طور خاص، این مطالعه به بررسی تأثیر پارامترهای مختلف در فرآیند کربن سازی مرطوب، از جمله دما و زمان ماند، می پردازد. همچنین، به منظور بهبود خواص جذب سطحی هیدروچار، فرآیند فعال سازی با استفاده از دو فعال ساز پتاسیم کربنات و کلرید آمونیوم انجام شده و تأثیر نسبت جرمی فعال ساز به هیدروچار و دمای واکنش فعال سازی بر روی خواص جذب بررسی می شود. علاوه بر این، سینتیک و ایزوترم های جذب، به همراه اثر pH محلول آلاینده بر ظرفیت جذب برای هیدروچار و هیدروچار فعال شده، مورد مطالعه قرار می گیرد. در نهایت، مکانیزم جذب رنگ کاتیونی متیلن بلو بر روی سطح جاذب های سنتز شده، مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

روش تحقیق

مواد

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

سنتز هیدروچار

نمونه های خرد شده ضایعات پوست سیب زمینی با ابعاد یکسان به همراه آب مقطر با نسبت وزنی یک به پنج، درون مخزن هیدروترومال اضافه گردید. برای بررسی تاثیر زمان ماند کربن سازی مرطوب بر روی خواص هیدروچار حاصل از ضایعات پوست سیب زمینی، تنظیمات کنترلی زمانی و دمایی دستگاه برای زمان های مختلف ۱، ۲ و ۳ ساعت با شرایط دمایی یکسان 25°C و فشار خودزا در شرایط عملیاتی یکسان انجام شد. پس از اتمام فرآیند، هیدروچارهای حاصله توسط کاغذ صافی فیلتر شده و در 105°C به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. برای بررسی تاثیر دمای کربن سازی مرطوب، تنظیمات کنترلی زمانی و دمایی دستگاه برای دماهای مختلف ۱۸۰، ۲۰۰، ۲۲۰، ۲۴۰ و 260°C به مدت ۱ ساعت و فشار خودزا در شرایط عملیاتی یکسان قرار گرفتند. پس از اتمام فرآیند، هیدروچارهای حاصله توسط صافی فیلتر شده و در 105°C به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. هیدروچار بهینه سنتز شده، با علامت HC نامگذاری شد. فرآیند جذب با غلظت اولیه آلاینده 50 mg l^{-1} متیلن بلو با مقدار جاذب 3 mg ml^{-1} در دمای محیط و سرعت همزدن ۱۲۰ دور بر دقیقه به مدت ۲۴ ساعت برای همه نمونه ها انجام گردید.

سنتز هیدروچار اصلاح شده

هیدروچارهای حاصل از ضایعات پوست سیب زمینی، تحت فعال سازی شیمیایی به روش اختلاط مستقیم با دو اصلاح کننده پتاسیم کربنات و کلرید آمونیوم با استفاده از کوره لوله ای افقی تحت جریان گاز نیتروژن قرار گرفتند (۱۸). به منظور بررسی تاثیر دمای فعال سازی، هیدروچار و هر کدام از فعال سازها توسط هاون پودر شده و با نسبت جرمی یک به یک و به مدت ۱/۵ ساعت در دماهای ۴۰۰، ۶۰۰ و 800°C تحت جریان نیتروژن ($140-150$ میلی لیتر بر دقیقه) حرارت دیدند. برای جلوگیری از اکسید شدن نمونه ها، دمای کوره تا 600°C پایین آورده و سپس جریان نیتروژن قطع شد. نمونه های حاصله به مدت یک ساعت به وسیله آب مقطر شسته و ۲۴ ساعت در 105°C خشک شدند. به منظور بررسی تاثیر نسبت فعال ساز به هیدروچار، ترکیب پودری هیدروچار و هر کدام از فعال سازها در دمای بهینه بدست آمده (400°C برای کلرید آمونیوم و 600°C برای پتاسیم کربنات) و به مدت ۱/۵ ساعت، با نسبت های متفاوت هیدروچار به فعال ساز یک به یک، یک به دو و یک به سه اصلاح شدند. نمونه های حاصله به مدت یک ساعت به وسیله آب مقطر شسته و ۲۴ ساعت در 105°C خشک شدند. هیدروچار فعال شده در شرایط بهینه، MHC نامگذاری شدند.

مقاله پذیرفته شده

فرآیند 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 24 ساعت برای هیدروچار اصلاح شده با پتاسیم کربنات انجام شد. همینطور، فرآیند 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 24 ساعت برای هیدروچار اصلاح شده با آمونیوم کلرید انجام شد. لازم به ذکر است که دلیل کاهش مقدار استفاده از جاذب اصلاح شده با پتاسیم کربنات در فرآیند جذب، به دلیل بازده بسیار بالای این جاذب در شرایط یکسان جذب (100 درصد حذف رنگ)، نسبت به جاذب اصلاح شده آمونیوم کلراید می باشد.

مشخصه‌یابی جاذب‌ها

طیف سنجی فروسرخ (FT-IR) ساختار مولکول‌ها را بر اساس ارتعاشات مولکولی مشخص می‌کند. گروه‌های عاملی جاذب‌های سنتز شده با استفاده از دستگاه طیف سنجی فروسرخ تبدیل فرویه MATTASOM1000 مشخص شد. برای تهیه نمونه همگن و فشرده در این دستگاه، نمونه‌ها با پتاسیم برماید (KBr) مخلوط شدند. طیف FT-IR نمونه‌ها در دامنه $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ بررسی شد. آنالیز BET و نمودارهای BJH² از جمله روش‌هایی هستند که برای تعیین اندازه حفرات، محاسبه حجم حفرات، بررسی توزیع اندازه حفرات و تعیین سطح ویژه جاذب‌های کربنی استفاده می‌شوند. عملکرد آنالیز BET بر اساس جذب و دفع گاز نیتروژن روی سطح جاذب است. در این روش پس از تشکیل لایه‌ای از مولکول‌های ماده جذب شونده بر روی سطح، مساحت اشغال شده به وسیله هر مولکول بر اساس ضخامت متوسط یک مولکول حساب می‌شود و سپس با معلوم بودن مقدار ماده جذب شده، مساحت کل نمونه اندازه‌گیری می‌شود. دستگاه مورد استفاده Belsorp- mini II است.

تاثیر pH محلول بر میزان جذب

به منظور بررسی تاثیر pH محلول در فرآیند جذب به وسیله HC، فرآیند جذب با غلظت اولیه متیلن بلو 50 mg l^{-1} با مقدار جاذب مصرفی 3 mg ml^{-1} در دمای محیط و سرعت همزدن 120 دور بر دقیقه با pH های مختلف (۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰ و ۱۲) تا رسیدن به زمان تعادلی انجام شد. همچنین جهت بررسی اثر pH محلول، در فرآیند جذب MB به وسیله MHC، فرآیند جذب با غلظت 1 mg l^{-1} با مقدار جاذب 1 mg ml^{-1} در دمای محیط و سرعت همزدن 120 دور بر دقیقه با pH های مختلف (۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰ و ۱۲) تا رسیدن به زمان تعادلی انجام شد. به منظور تنظیم pH از محلول سدیم هیدروکسید و اسید هیدروکلریک 0.05 مولار استفاده گردید و کنترل pH های مربوطه توسط دستگاه pH سنج انجام شد.

مطالعه سینتیک جذب و ایزوترم‌های جذب

برای مطالعه سینتیک جذب رنگ کاتیونی متیلن بلو برای HC، فرآیند جذب با غلظت اولیه آلاینده 50 mg l^{-1} با مقدار جاذب اولیه 3 mg ml^{-1} در دمای محیط و سرعت همزدن 120 دور بر دقیقه در زمان های (۵/۰، ۱، ۲، ۳، ۵، ۷، ۹، ۱۳، ۲۳ و ۲۴) ساعت انجام شد. همچنین جهت بررسی سینتیک جذب متیلن بلو برای MHC، فرآیند جذب با غلظت اولیه آلاینده 50 mg l^{-1} با مقدار جاذب 1 mg ml^{-1} در دمای محیط و سرعت همزدن 120 دور بر دقیقه در زمان های ذکر شده انجام شد. برای درک بهتر فرآیند جذب متیلن بلو از مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و دوم استفاده شد. در مدل سینتیکی شبه درجه اول فرض شده است که سرعت اشغال سایت‌های جذبی متناسب با تعداد سایت‌های اشغال نشده است (۱۹، ۲۰). همینطور، در مدل شبه درجه دوم فرض می‌شود که فرآیند جذب شامل مکانیسم جذب شیمیایی غالب است و سرعت اشغال شدن سایت‌ها با مربع سایت‌های اشغال نشده متناسب است. این مدل ارتباط جرم ماده جذب شونده در واحد زمان به ازای هر واحد جرم جاذب را با زمان نشان می‌دهد.

مقاله پذیرفته شده

فرم خطی مدل سینتیکی شبه درجه اول :

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

فرم خطی مدل سینتیکی شبه درجه دوم :

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

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

ایزوترم جذب، توصیف کننده رابطه تعادلی میان جاذب و ماده جذب شونده بوده و معمولاً میان مقدار ماده جذب شونده و مقدار باقی مانده در محلول در دمای ثابت و در نقطه تعادل بیان می شود. در واقع ایزوترم جذب چگونگی انجام برهمکنش بین جاذب و گونه جذب شونده را بیان می کند به همین دلیل یکی از پارامترهای 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. معادله خطی مدل لانگمویر :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{C_e}{Q_m}$$

در رابطه فوق، Q_m ، q_e (mg/g) به ترتیب بیانگر ظرفیت جذب تعادلی و ماکزیمم ظرفیت جذب، C_e (mg l⁻¹) غلظت تعادلی رنگ در محلول و K_L (l mg⁻¹) ثابت لانگمویر که نشان دهنده تمایل بر هم کنش جاذب با جذب شونده است. معادله خطی مدل فروندلیچ :

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

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

نتایج و بحث

پارامترهای موثر بر کربن سازی مرطوب

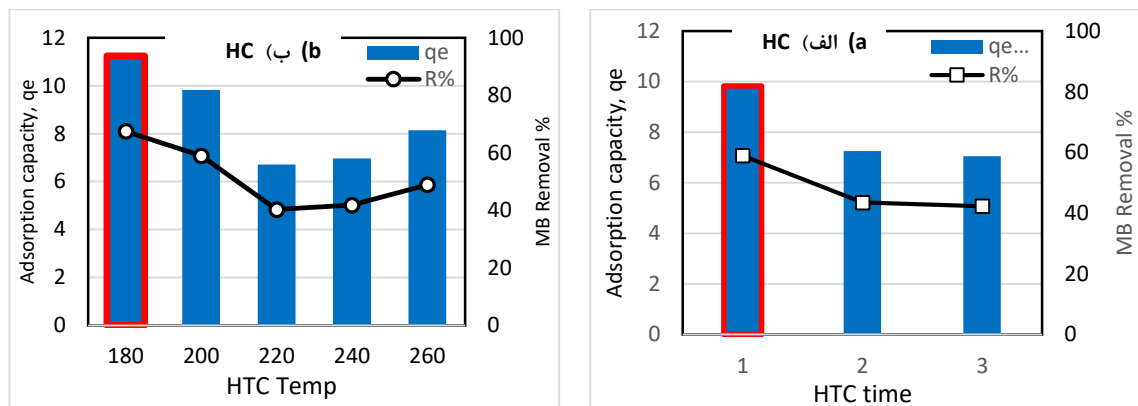
زمان ماند

شکل ۱ الف) تاثیر تغییرات ظرفیت جذب رنگ متیلن بلو بر اساس زمان ماند فرآیند کربن سازی مرطوب برای ضایعات پوست سیب زمینی را نشان می دهد. با افزایش زمان ماند کربن سازی مرطوب در سایر شرایط عملیاتی یکسان، میزان جذب رنگ متیلن بلو کاهش می یابد. فشار خود زا در راکتور کربن سازی مرطوب برای ضایعات پوست سیب زمینی در دمای ۲۵۰°C برابر ۴۲bar مشاهده شد. نتایج حاکی از آن است که افزایش زمان ماند فرایند کربن سازی مرطوب، منجر به تخریب گروه های عاملی هیدروچارهای حاصله و در نتیجه کاهش ظرفیت جذب رنگ کاتیونی متیلن بلو می شود. بنابراین مدت زمان یک ساعت به عنوان زمان ماند مطلوب کربن سازی مرطوب برای ضایعات زیست توده انتخاب گردید. با این حال، فرآیند کربن سازی مرطوب در زمان های پایین تر منجر به کربن سازی ناقص و کمتر شدن بازده فرآیند تولید هیدروچار می شود. همچنین، زمان ماند کوتاه تر ممکن است اجازه حذف کافی ترکیبات فرار و ناخالصی ها را ندهد که در این صورت هیدروچارهای سنتز شده دارای خواص نامطلوب و سطح ویژه پایین خواهند بود.

دما

دما به عنوان یک عامل اساسی و موثر در فرآیند کربن سازی مرطوب به شمار می آید زیرا تعیین کننده اصلی خواص آب بوده و باعث ایجاد واکنش های یونی در ناحیه زیر بحرانی می شود. شکل ۱ ب) اثر دمای کربن سازی مرطوب برای زمان ماند یک ساعت در جذب رنگ متیلن بلو را نشان می دهد. مطابق نتایج حاصل شده، هیدروچار ضایعات پوست سیب زمینی کربن سازی شده در دمای ۱۸۰°C دارای بالاترین میزان جذب برای متیلن بلو بودند. فشار خود زا در راکتور کربن سازی مرطوب در دماهای ۱۸۰، ۲۰۰، ۲۲۰، ۲۴۰ و

۲۶۰ °C برای ضایعات پوست سیب زمینی به ترتیب برابر ۹ ، ۱۷ ، ۲۹ ، ۴۲ و ۵۰bar مشاهده شد. افزایش دمای کربن‌سازی مرطوب، باعث افزایش تبخیر اجزای فرار آلی موجود در ضایعات زیست توده و تبدیل آنها به موادی مانند کربن دی‌اکسید یا املاح محلول در آب شود(۲۱). با افزایش تدریجی دمای کربن‌سازی مرطوب از ۱۸۰ تا ۲۲۰°C به دلیل تخریب گروه‌های عاملی و کاهش محتوای هیدروژن، نیتروژن و اکسیژن ظرفیت جذب متیلن بلو کاهش می‌یابد و در دمای ۲۲۰°C به حداقل مقدار خود می‌رسد. با افزایش تدریجی دما از ۲۲۰ تا ۲۶۰°C 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°C و زمان ماند ۱ ساعت، HC نامگذاری شد.



شکل ۱: الف) تاثیر پارامترهای زمان ماند و ب) دمای کربن‌سازی مرطوب در عملکرد جذب متیلن بلو

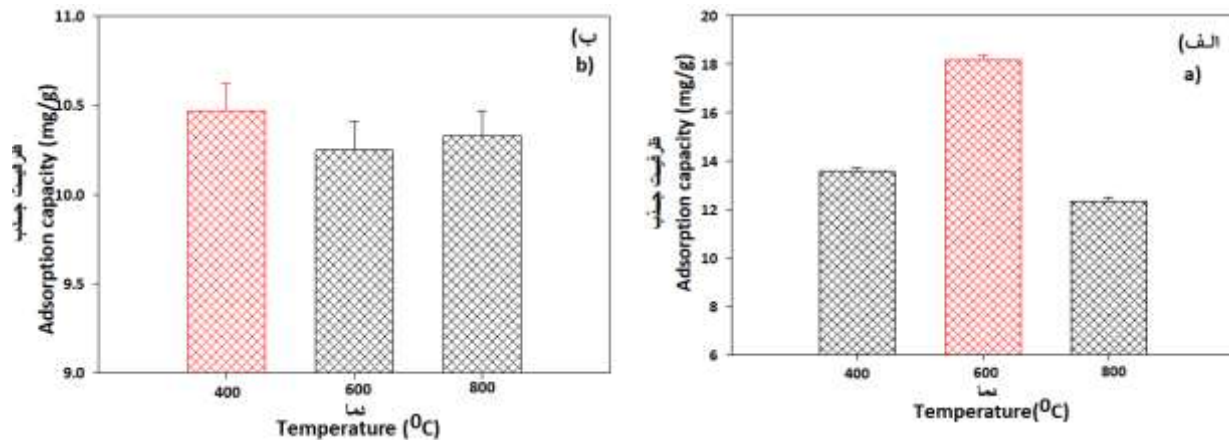
Figure 1: Effect of a) holding time and b) temperature of hydrothermal carbonization on MB adsorption

پارامترهای موثر بر فعال‌سازی هیدروچار

دمای فعال‌سازی

انتخاب شرایط بهینه فعال‌سازی، کلید اصلی در ایجاد هیدروچار با سطح ویژه بالا، گروه‌های عاملی سطحی و توسعه حفرات در جاذب می‌باشد. شکل ۲، تاثیر دمای فعال‌سازی در میزان جذب متیلن‌بلو برای HC با استفاده پتاسیم کربنات و کلرید آمونیوم را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج بدست آمده، دمای بهینه فعال‌سازی برای HC اصلاح شده با پتاسیم کربنات ۶۰۰°C و برای HC اصلاح شده با کلرید آمونیوم ۴۰۰°C می‌باشد. همچنین، HC اصلاح شده با پتاسیم کربنات ظرفیت جذب خیلی بالاتری نسبت به HC اصلاح شده با کلرید آمونیوم از خود نشان می‌دهد. برای هیدروچار اصلاح شده با کلرید آمونیوم، افزایش دمای فعال‌سازی تاثیر چندانی در ظرفیت جذب ندارد اما برای هیدروچار اصلاح شده با پتاسیم کربنات، با افزایش تدریجی دما از ۴۰۰°C به ۶۰۰°C ظرفیت جذب افزایش یافته و سپس با افزایش دما از ۶۰۰°C به ۸۰۰°C میزان جذب کاهش یافته است. افزایش ظرفیت جذب در ۶۰۰°C 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 اکسیداسیون 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).

مقاله پذیرفته شده

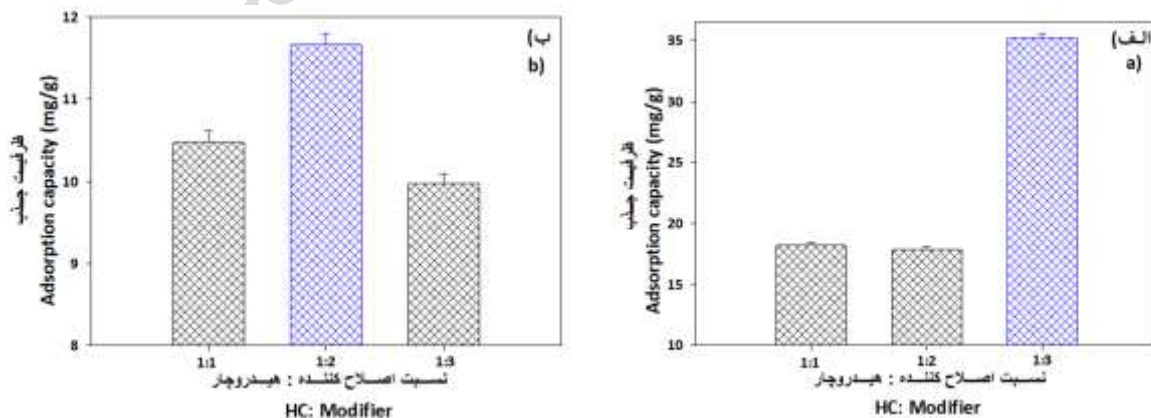


شکل ۲: تاثیر دمای فرایند اصلاح در جذب متیلن بلو توسط MHC اصلاح شده با الف) پتاسیم کربنات و ب) کلرید آمونیوم

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

نسبت اصلاح کننده به هیدروچار

فعال سازی شیمیایی تا حد زیادی تحت تأثیر نسبت اشباع فعال کننده به پیش ساز کربنی است. شکل ۳ تاثیر نسبت اصلاح کننده به هیدروچار حاصل از ضایعات پوست سیب زمینی با اصلاح کننده های پتاسیم کربنات و کلرید آمونیوم را نشان می دهد. با توجه به شکل ۳، نسبت ۱:۳ (فعال ساز: هیدروچار) برای هیدروچار اصلاح شده با پتاسیم کربنات و نسبت ۱:۲ برای هیدروچار اصلاح شده با کلرید آمونیوم دارای بیشترین ظرفیت جذب برای متیلن بلو می باشند. افزایش نسبت فعال ساز: هیدروچار، به طور کلی مساحت سطح را افزایش می دهد با این حال افزایش بیش از حد این نسبت می تواند منجر به تخریب حفرات و کاهش سطح ویژه هیدروچار شود (۲۳). با مقایسه نتایج جذب حاصله در شرایط مختلف فرایند فعال سازی، هیدروچارهای اصلاح شده با پتاسیم کربنات نتایج مطلوب تری نسبت به هیدروچارهای فعال شده با کلرید آمونیوم از خود نشان دادند. فلذا هیدروچار اصلاح شده با پتاسیم کربنات حاصل از ضایعات سیب زمینی در شرایط دمایی ۶۰°C، با زمان ماند ۱/۵ ساعت و نسبت ۱:۳ فعال ساز: هیدروچار به عنوان بهترین هیدروچار اصلاح شده انتخاب و MHC نامگذاری شد.

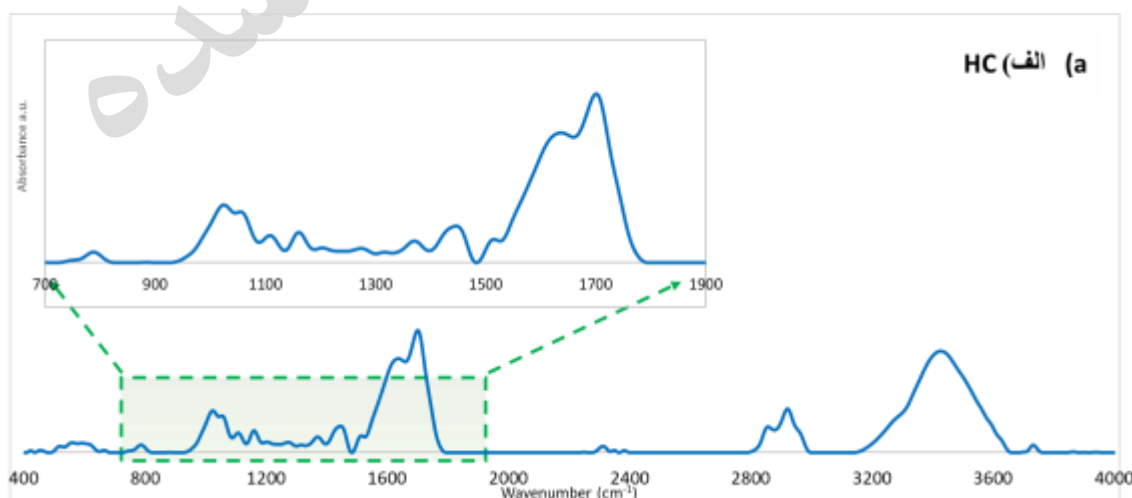


شکل ۳: تاثیر نسبت جرمی اصلاح کننده به هیدروچار در جذب MB توسط MHC اصلاح شده با: الف) پتاسیم کربنات، ب) کلرید آمونیوم

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

گروه‌های عاملی سطحی هیدروچار (HC) و هیدروچار فعال شده (MHC) توسط آنالیز طیف سنجی فرو سرخ (FT-IR) مورد بررسی قرار گرفتند. شکل ۴ نتایج بدست آمده برای HC و MHC را نشان می‌دهد. پیک گسترده جذب در 3400 cm^{-1} را می‌توان به گروه‌های هیدروکسیل ($-OH$) از کربوکسیل‌ها، فنل‌ها یا الکل‌ها و یا آب جذب شده اختصاص داد. پیک جذب در 3700 cm^{-1} مربوط به گروه‌های عاملی فنل همی سلولز، سلولز و لیگنین و یا پیک کششی $N-H$ نسبت داده می‌شود (۲۴). کاهش پیک جذب گسترده در محدوده $3200-3600\text{ cm}^{-1}$ در MHC نسبت به HC می‌تواند به دلیل کاهش گروه‌های هیدروکسیل توسط واکنش دی هیدروکسیلاسیون در طول فرآیند اصلاح HC باشد. پیک موجود در محدوده 2800 cm^{-1} تا 3000 cm^{-1} ، به عنوان معرف گروه‌های آلیفاتیکی سلولز، همی سلولز و لیگنین شناخته می‌شود که به دلیل تجزیه پیرولیتیک هیدروژن این گروه‌های عاملی ظاهر می‌شوند. پیک ظاهر شده در محدوده 1700 cm^{-1} تا 1750 cm^{-1} ، مربوط به گروه‌های عاملی کربوکسیل ($C=O$) می‌باشد. این پیک ممکن است طی فرآیند کربن‌سازی مرطوب در دمای 120°C و فشار ۱۵ بار منجر به تخریب برخی گروه‌های کربوکسیل و سایر گروه‌های عاملی همی سلولز شود (۲۵). پیک ایجاد شده دیگری که در MHC نسبت به HC در طول موج 1744 cm^{-1} قابل رویت است، می‌تواند منتسب به گروه عاملی کربونیل ($C=O$) است. پیک 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 کربن زدایی طی فرآیند کربن‌سازی مرطوب ایجاد می‌شوند (۲۶). پیک‌های ضعیف در طول موج‌های ۸۸۸، ۱۴۲۰ و 1467 cm^{-1} که در MHC دیده می‌شوند، ممکن است 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 پتاسیم کربنات اضافی در MHC باشد (۲۷). همینطور، پیک ایجاد شده در 1273 cm^{-1} در MHC نسبت به HC می‌تواند به دلیل ایجاد و توسعه پیوندهای $C-O$ در سطح MHC باشد. پیک مهم دیگر در 1057 cm^{-1} ممکن است نشان دهنده گروه اترهای آلیفاتیکی و الکل‌ها درون صفحه گروه هیدروکسیل ($-OH$) نسبت داد (۲۸، ۲۹).

(الف)

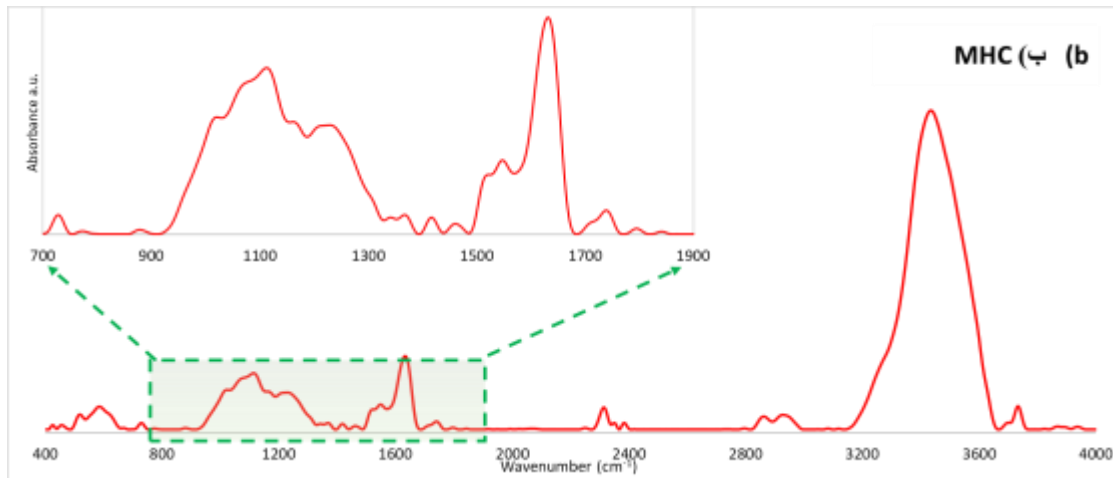


(ب)

[†]Dehydroxylation

[‡]Decarboxylation

مقاله پذیرفته شده



شکل ۴: نتایج FT-IR برای الف) HC و ب) MHC برای شناسایی گروه‌های عاملی سطحی
Figure 4: FT-IR results for a) HC b) MHC to identify surface functional groups

تجزیه و تحلیل خواص فیزیکی سطحی (BET-BJH)

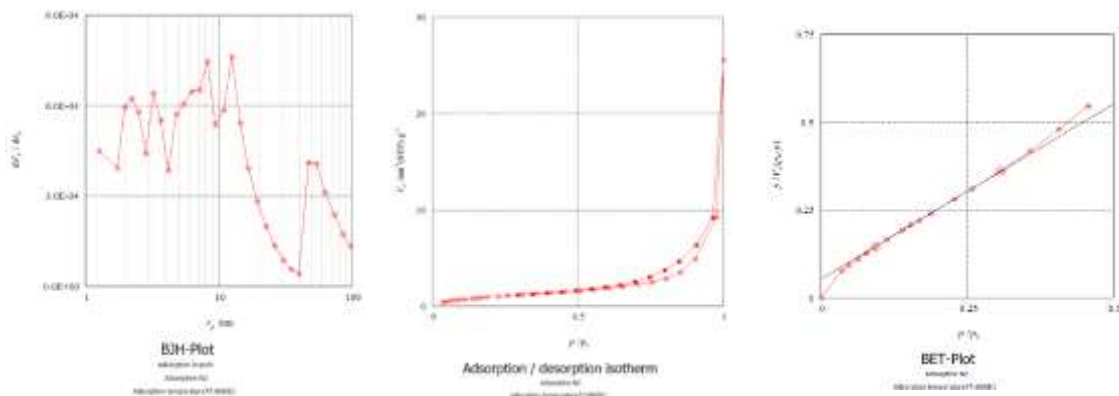
آنالیز BET-BJH برای تعیین سطح ویژه، حجم کل منافذ و میانگین قطر حفرات برای HC و MHC انجام شد. جدول ۱ خلاصه‌ای از نتایج این آنالیز را نشان می‌دهد. همینطور نمودارهای جذب-واحد برای HC و MHC در شکل ۵ قابل مشاهده‌اند. مطابق نتایج بدست آمده، HC و MHC به ترتیب دارای سطح ویژه $4/15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ و $344/58 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ هستند. MHC، دارای مساحت سطح ویژه بالاتری در مقایسه با HC است که گواهی از واکنش بین پتاسیم کربنات و هیدروچار برای افزایش تخلخل و سطح ویژه می‌باشد. با توجه به نمودارهای BJH، HC و MHC دارای حجم مزو حفرات (mesopore volume) بالاتر می‌باشند. میانگین قطر حفرات برای HC و MHC به ترتیب برابر با $26/99$ و $2/21$ نانومتر است. همچنین حجم کل حفرات برای HC و MHC به ترتیب برابر $0/280 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ و $0/1902 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ می‌باشد.

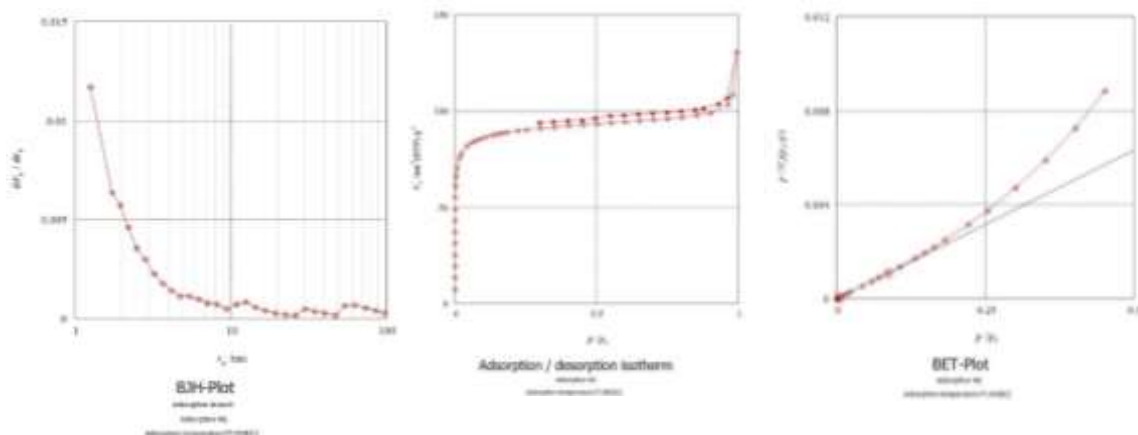
جدول ۱: مشخصه‌یابی BET برای HC و MHC

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

(الف)



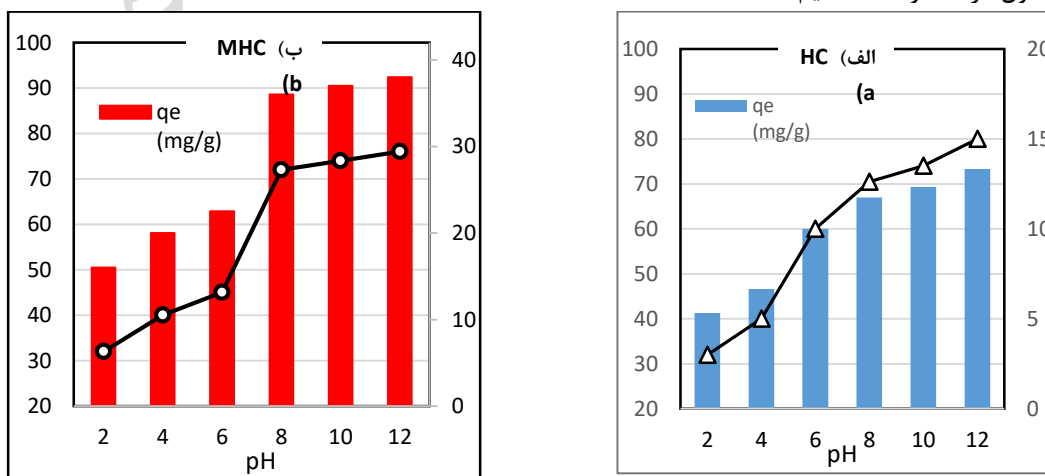


شکل ۵: نتایج آنالیز BET، نمودارهای جذب-واذب نیتروژن و BJH برای الف) HC و ب) MHC

Figure 5: BET plot, N₂ adsorption-desorption isotherm, and BJH hysteresis for a) HC and b) MHC

تأثیر pH محلول جذب شونده

اثر تغییرات pH بر ظرفیت جذب متیلن بلو در شکل ۶ برای HC و MHC نشان داده شده است. pH محلول متیلن بلو در آب معمولاً در محدوده ۷ تا ۹ می‌باشد و با توجه به شکل ۶، بیشترین ظرفیت جذب متیلن بلو 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 متیلن بلو (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 پارامتر pH همانطور که در شکل شماره ۶ ارائه شده است، نتایج نشان می‌دهد که فرایند جذب در pH های بازی تر بازده حذف بهتری دارد. از طرفی pH طبیعی محلول های حاوی MB تقریباً در حوالی عدد ۸ (۷/۹) الی ۸/۵ اندازه‌گیری شد. لذا جهت بررسی عملکرد سنیتیک جذب و ایزوترم جذب در شرایط بهینه، در دمای کنترل شده 25°C آزمایشگاه و pH محلول در محدوده ۸ تنظیم شده است.

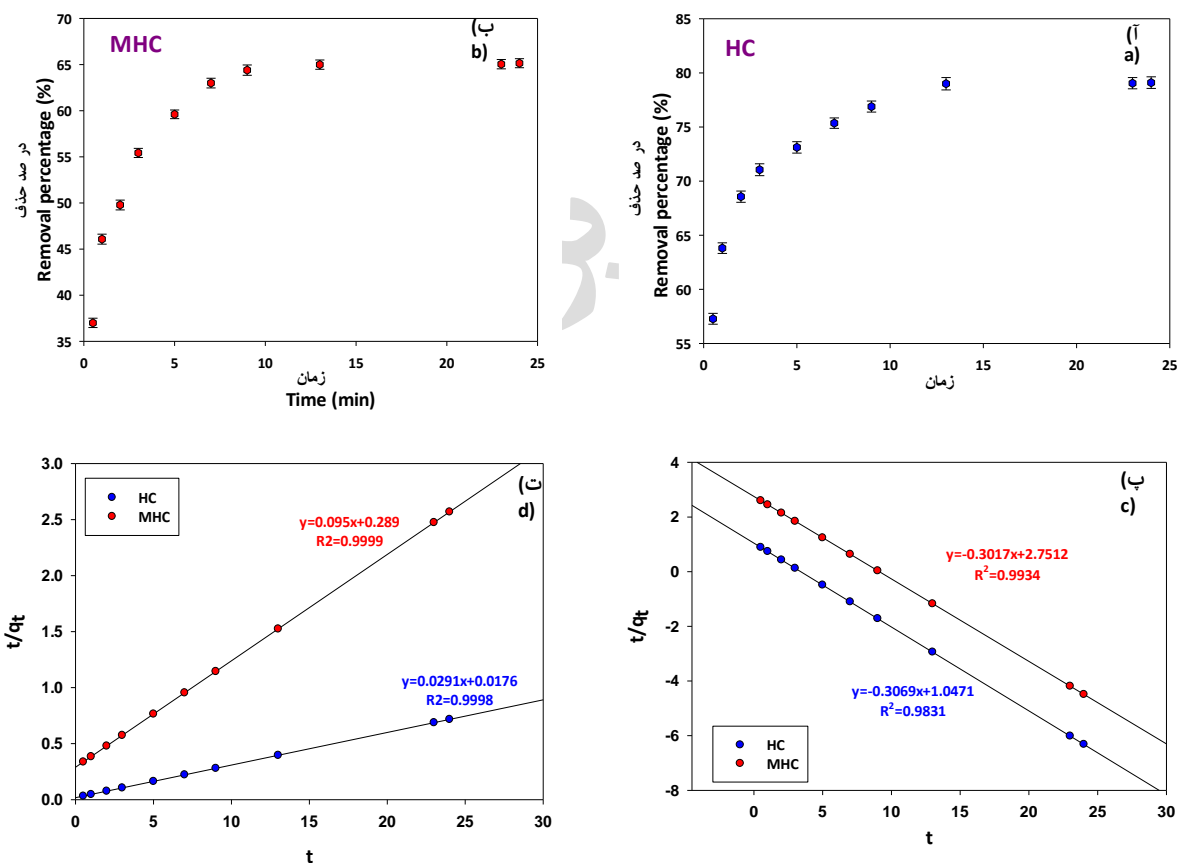


شکل ۶: تأثیر pH محلول بر میزان جذب MB توسط الف) HC و ب) MHC

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

سینتیک جذب رنگ کاتیونی متیلن بلو

درصد حذف متیلن بلو به صورت تابعی از زمان برای HC و MHC در شکل ۷ الف و ب) نشان داده شده است. مشاهده می شود تا زمان ۱۳ ساعت، درصد حذف متیلن بلو یک روند صعودی با شیب تند داشته دارد. پس از ۱۳ ساعت تغییر محسوسی در درصد حذف مشاهده نمی شود و به نظر می رسد که زمان تعادل جذب و اشباع شدن برای هر دو جاذب ۱۳ ساعت باشد. به منظور درک بهتر فرآیند جذب متیلن بلو از دو مدل سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم جهت تجزیه و تحلیل داده های تجربی استفاده شد. نمودارهای خطی مدل های سینتیکی شبه درجه اول و دوم در شکل ۷ پ) و ت) نشان داده شده است. پارامترهای سینتیکی (Q_e, K_1, K_2) و ضریب رگرسیون (R^2) مدل های شبه درجه اول و دوم برای HC و MHC در جدول ۲ نمایش داده شده است. برای HC و MHC، مدل سینتیکی شبه درجه دوم تطابق بیشتری با داده های تجربی بر اساس مقدار ضریب رگرسیون نسبت به مدل سینتیکی شبه درجه اول دارد. بنابراین فرآیند جذب رنگ کاتیونی متیلن بلو برای HC و MHC شامل هر دو مکانیسم جذب شیمیایی و فیزیکی می باشد ولی جذب شیمیایی قابل ترجیح است (۳۰). سینتیک شبه درجه دوم اغلب زمانی مشاهده می شود که مرحله محدود کننده سرعت فرآیند جذب شامل جذب شیمیایی یا واکنش شیمیایی بین ماده جاذب و سایت های فعال سطح جاذب است (۳۱، ۳۲).



شکل ۷: الف) و ب) تاثیر زمان در فرآیند جذب MB توسط HC و MHC پ) نمودار خطی مدل شبه درجه اول و ت) نمودار خطی مدل شبه درجه دوم

دوم

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

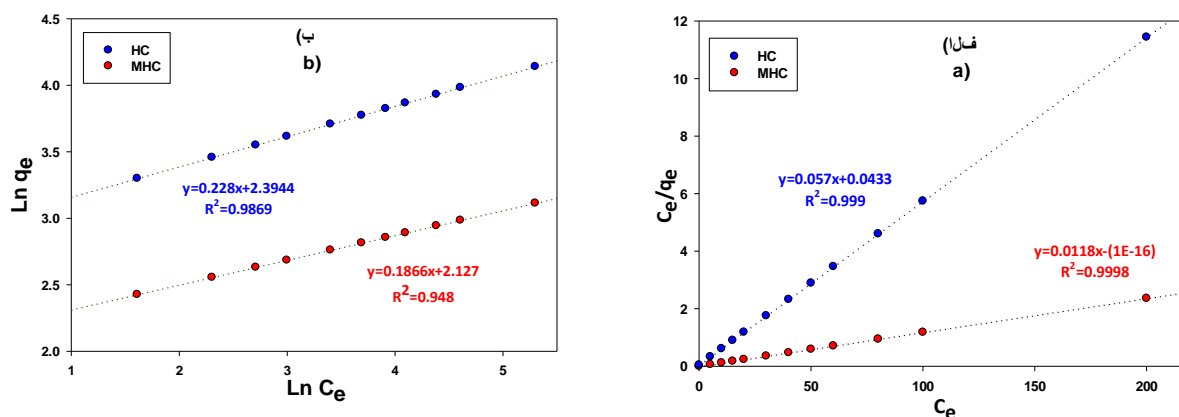
جدول ۲: پارامترهای سینتیکی مدل‌های شبه درجه اول و دوم برای HC و MHC

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

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 $\frac{1}{n_f}$ تعیین کننده مطلوبیت جذب است به طوری که اگر $0 < \frac{1}{n_f} < 1$ باشد جذب مطلوب و اگر $1 < \frac{1}{n_f}$ 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 می‌باشد. برای هر دو نمونه HC و MHC مقدار R^2 در ایزوترم لانگمویر نسبت به ایزوترم فروندلیچ بیشتر است که نشان دهنده تطابق داده‌های تجربی با مدل ایزوترم لانگمویر و به معنی سطح جاذب همگن و جذب تک لایه‌ای است.



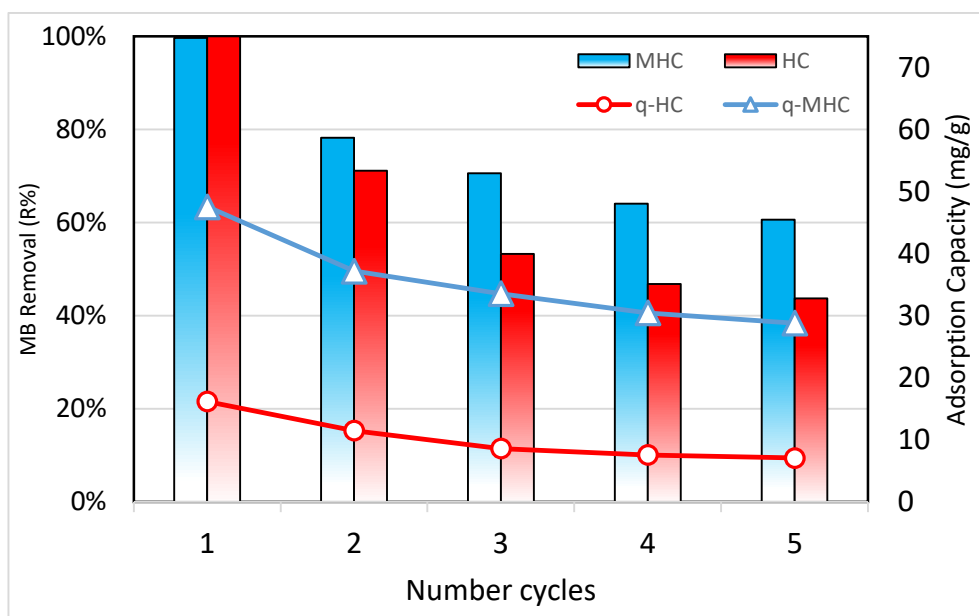
شکل ۸: منحنی‌های خطی ایزوترم الف) بر اساس مدل لانگمویر ب) بر اساس مدل فروندلیچ برای HC و MHC

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

استفاده مجدد از جاذب

شکل ۹، کارایی و ظرفیت جذب مجدد دو جاذب HC و MHC را در طول پنج چرخه جذب-جذب 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 رنگ، 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 ۹: قابلیت استفاده مجدد از HC و MHC در جذب MB
Figure 9: Reusability of HC and MHC in MB adsorption

مکانیزم پیشنهادی جذب MB

مکانیسم‌های 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 مکانیسم‌های جذب متیلن‌بلو باشد (۳۴، ۳۵). همچنین، پیوند کووالانسی بین آلایند رنگ و گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیلیک می‌تواند ظرفیت جذب متیلن‌بلو را افزایش دهد. از طرفی، مکانیسم جذب ارتباط نزدیکی با خواص فیزیکی هیدروچار و ساختار متخلخل آن دارد. از آنجایی که کرین‌سازی برای سنتز 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).

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 رنگ بالاتری نسبت به HC و MHC

مقاله پذیرفته شده

سنتز شده در این مطالعه دارند ولی این هیدروچارها تحت شرایط عملیاتی دمای بالا و زمان ماند زیاد، مصرف انرژی بیشتری خواهند داشت. درحالیکه در این مطالعه هیدروچار در دمای 180°C 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 گران قیمت و آلاینده برای محیط زیست هستند. در صورتیکه پتاسیم کربنات استفاده شده برای اصلاح هیدروچار در مطالعه حاضر، دوستدار محیط زیست 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.

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

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

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

نتیجه‌گیری

در این مطالعه فرآیند تهیه هیدروچار و هیدروچارهای اصلاح شده، از ضایعات مرطوب پوست سیب زمینی برای جذب رنگ کاتیونی متیلن‌بلو (MB) از محلول آبی مورد بررسی قرار گرفت. در مرحله اول، ابتدا هیدروچارهای مختلف توسط فناوری کربن سازی 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) بدست آمده در شرایط مطلوب عملیاتی HTC در زمان ماند ۱ ساعت و دمای بهینه 180°C بدست آمد. در مرحله دوم، بهترین HC مرحله قبلی، تحت فرآیند فعال‌سازی شیمیایی توسط دو نوع فعال‌ساز دوستدار محیط زیست، پتاسیم کربنات و کلرید آمونیوم، در شرایط مختلف دمایی و نسبت‌های مختلف فعال‌ساز به هیدروچار قرار گرفت. نتایج نشان داد، در شرایط مشابه، کلرید آمونیوم نسبت به کربنات پتاسیم، تاثیر چندانی در بهبود عملکرد HC سنتز شده نداشت. درعین حال، هیدروچار اصلاح‌شده (MHC) با پتاسیم کربنات در 60°C 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 اکسیداسیون در چارچوب‌های کربنی باعث کاهش ظرفیت جذب MB می‌شود. هر دو نمونه HC و MHC در محدوده $\text{pH}=8$ (بالاتر از pHpzc)، افزایش ظرفیت جذب چشمگیری نسبت به pH های اسیدی از خود نشان داده‌اند. مطابق نتایج آنالیز FT-IR، علارغم وجود گروه‌های عاملی متعدد بر روی سطح HC، بعد از فرایند اصلاح توسط K_2CO_3 ، پیک‌های جدیدی روی MHC که نشان‌دهنده گروه‌های عاملی نظیر (CO_3^{2-}) و (C-O) بوده ایجاد شده است. با توجه به نتایج آنالیز BET، اصلاح هیدروچار

^a پوست دانه نوعی قهوه

^c Potassium peroxymonosulfate

توسط پتاسیم کربنات موجب افزایش سطح ویژه از $4/15$ به $344/58 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ شده است. این افزایش سطح ویژه و تخلخل، می تواند 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، فرآیند جذب رنگ کاتیونی MB توسط HC و MHC از مدل شبه درجه دوم پیروی می کند که نشان دهنده غالب بودن جذب شیمیایی در فرآیند جذب می باشد. لذا می توان نتیجه گرفت که سرعت فرآیند جذب به وسیله قابلیت دسترسی آلاینده به سایت های فعال سطحی جاذب ها کنترل می شود. حداکثر ظرفیت جذب MB توسط HC و MHC به دلیل تطابق بهتری داده های آزمایشگاهی با مدل ایزوترم لانگمویر، به ترتیب مقادیر $17/6$ و $84/5 \text{ mg g}^{-1}$ محاسبه شد که به معنی تک لایه بودن جذب می باشد. نهایتاً می توان بیان کرد، استفاده از فرآیند کربن سازی مرطوب علاوه بر کاهش اثرات منفی زیست محیطی ضایعات مرطوب پوست سیب زمینی، منجر به سنتز و دستیابی به جاذب متخلخل کربنی کارآمد و مقرون به صرفه برای حذف آلاینده رنگی می شود.

مراجع

1. García A, Gandini A, Labidi J, Belgacem N, Bras J. Industrial and crop wastes: A new source for nanocellulose biorefinery. *Industrial Crops and Products*. 2016;93:26-38. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.06.004>
2. Knezevic D, van Swaaij W, Kersten S. Hydrothermal conversion of biomass. II. Conversion of wood, pyrolysis oil, and glucose in hot compressed water. *Industrial & engineering chemistry research*. 2010;49(1):104-12. <http://dx.doi.org/10.1021/ie900964u>
3. Alatzas S, Moustakas K, Malamis D, Vakalis S. Biomass potential from agricultural waste for energetic utilization in Greece. *Energies*. 2019;12(6):1095. <https://doi.org/10.3390/en12061095>
4. Abdi J. Prediction of the adsorption amount of azo dyes pollutants from wastewater using porous metal-organic framework adsorbents. *Journal of Color Science and Technology*. 2022;16(3):267-80. <https://dorl.net/dor/20.1001.1.17358779.1401.16.3.7.3>
5. Katheresan V, Kansedo J, Lau SY. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *Journal of environmental chemical engineering*. 2018;6(4):4676-97. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.060>
6. 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). *Journal of Color Science and Technology*. 2021;15(1):13-28. <https://dorl.net/dor/20.1001.1.17358779.1400.15.1.2.7>
7. Ahmed M, Mashkoo 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 for sustainable development*. 2020;10:100322. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2019.100322>
8. Patel H, Vashi R. *Characterization and treatment of textile wastewater*: Elsevier; 2015.
9. Oladoye PO, Ajiboye TO, Omotola EO, Oyewola OJ. Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater. *Results in Engineering*. 2022;16:100678. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100678>
10. 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. *Environmental research*. 2019;175:457-67. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.04.002>
11. 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;176:110-8. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.02.068>
12. 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>

13. Mumme J, Eckervogt L, Pielert J, Diakité M, Rupp F, Kern J. Hydrothermal carbonization of anaerobically digested maize silage. *Bioresource technology*. 2011;102(19):9255-60. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.06.099>
14. Hoekman SK, Broch A, Robbins C, Zielinska B, Felix L. Hydrothermal carbonization (HTC) of selected woody and herbaceous biomass feedstocks. *Biomass Conversion and Biorefinery*. 2013;3:113-26. <https://doi.org/10.1007/s13399-012-0066-y>
15. 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>
16. Sevilla M, Fuertes AB, Mokaya R. High density hydrogen storage in superactivated carbons from hydrothermally carbonized renewable organic materials. *Energy & Environmental Science*. 2011;4(4):1400-10. <http://dx.doi.org/10.1039/C0EE00347F>
17. Monsalvo VM, Mohedano AF, Rodriguez JJ. Activated carbons from sewage sludge: application to aqueous-phase adsorption of 4-chlorophenol. *Desalination*. 2011;277(1-3):377-82. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.04.059>
18. 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. *Separation and Purification Technology*. 2023;320:124229. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.124229>
19. Nayebi R, Fallah Shojaei A, Pourjamal M. Kinetic and Isotherm Investigations of Methylene Blue Adsorption from Aqueous Solution Using PVA/AG/CuFe₂O₄ Magnetic Nanocomposite. *Journal of Color Science and Technology*. 2024;17(4):365-80. <https://doi.org/10.17358/79.1402.17.4.6.1>
20. Othman NH, Alias NH, Shahrudin MZ, Bakar NFA, Him NRN, Lau WJ. Adsorption kinetics of methylene blue dyes onto magnetic graphene oxide. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2018;6(2):2803-11. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.04.024>
21. Berge ND, Ro KS, Mao J, Flora JR, Chappell MA, Bae S. Hydrothermal carbonization of municipal waste streams. *Environmental science & technology*. 2011;45(13):5696-703. <http://dx.doi.org/10.1021/es2004528>
22. Lee J-H, Heo Y-J, Park S-J. Effect of silica removal and steam activation on extra-porous activated carbons from rice husks for methane storage. *International Journal of 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. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2020;124(23):12457-65. <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. *Journal of environmental chemical engineering*. 2017;5(5):4841-9. <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. *Materials*. 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. *Journal of environmental management*. 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 Science and Technology*. 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. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2022;147(19):10509-23. <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 of Water and 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 advances*. 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. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 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. *Applied water science*. 2021;11(6):103. <https://doi.org/10.1007/s13201-021-01440-2>
34. Akbari A, Abbasi H, Shafiee M, Baniasadi H. Synergistic adsorption of methylene blue with carrageenan/hydrochar-derived activated carbon hydrogel composites: Insights and optimization strategies. *International Journal of Biological Macromolecules*. 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. *Journal of colloid and interface science*. 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. *Journal of Water Process Engineering*. 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. *Science of the Total Environment*. 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. *Journal of Analytical and Applied 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. *International Journal of Biological Macromolecules*. 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>