

Journal of Water and Wastewater, Vol. 31, No.5, pp: 129-139

Removal of Methylene Blue Dye Using High Performance Acrylic-Based Activated Carbon Fibers

A. Rabbi¹, F. Dadashian², M. Soleimani³

1. PhD, Dept. of Textile Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran
2. Assoc. Prof., Dept. of Textile Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran
(Corresponding Author) dadashia@aut.ac.ir
3. Assoc. Prof., Dept. of Chemical Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

(Received June 21, 2019 Accepted Dec. 22, 2019)

To cite this article:

Rabbi, A., Dadashian, F., Soleimani, M. "Removal of methylene blue dye using high performance acrylic-based activated carbon fibers" Journal of Water and Wastewater, 31(5), 129-139.
Doi: 10.22093/wwj.2020.209875.2890. (In Persian)

Abstract

Nowadays, wastewater treatment is important for eliminating organic and inorganic contaminants. Among organic pollutants, colors have a great impact on environmental pollution. Physical adsorption by activated carbons is very useful in removing pollutants and wastewater treatment. In this study, an activated carbon fiber with high mechanical properties and adsorption capacity was prepared through thermal stabilization and chemical activation of acrylic fibers. Nitrogen adsorption/desorption analysis, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and measurement of mechanical properties and iodine number were used to investigate different characteristics of the obtained adsorbent. The potential of these new adsorbents for removal of methylene blue (MB) from aqueous solution was investigated in the batch experiments and the influence of main operating parameters, including pH, and the initial dye concentration was studied. Rapid and relatively complete removal (about 95%) of MB dye was achieved at the pH of 12 and initial dye concentration of 100 mg/L. Moreover, it was revealed that the experimental data could be expressed well by the Langmuir and pseudo-second-order model, such that the maximum amount of monolayer adsorption was about 324.83 mg/g. The thermodynamic parameters indicated the spontaneous nature of the adsorption process. According to all results, the mechanical properties and adsorption capacity of the fabricated activated carbon fibers in comparison with other adsorbents exhibit relatively better properties.

Keywords: Adsorption, Activated Carbon Fibers, Methylene Blue, Isotherm, Kinetics.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۱، شماره ۵، صفحه: ۱۳۹-۱۲۹

حذف رنگ‌زای متیلن‌بلو با استفاده از الیاف کربن فعال بر پایه اکریلیک با کارایی بالا

امیر ربی^۱، فاطمه داداشیان^۲، منصوره سلیمانی^۳

۱-دکتر، گروه شیمی نساجی و علوم الیاف، دانشکده مهندسی نساجی،

دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۲-دانشیار، گروه مهندسی نساجی، دانشکده مهندسی نساجی،

دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

Dadashia@aut.ac.ir (نویسنده مسئول)

۳-دانشیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی،

دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

(دریافت ۹۸/۳/۳۱ پذیرش ۹۸/۱۰/۱)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:

ربی، ا.، داداشیان، ف.، سلیمانی، م.، ۱۳۹۹، "حذف رنگ‌زای متیلن‌بلو با استفاده از الیاف کربن فعال بر پایه اکریلیک با کارایی بالا"

مجله آب و فاضلاب، ۳۱(۵)، ۱۳۹-۱۲۹. Doi: 10.22093/wwj.2020.209875.2890

چکیده

امروزه تصفیه پساب‌ها برای حذف آلودگی‌های آلی و غیرآلی بسیار حائز اهمیت است. از میان آلاینده‌های آلی، رنگ‌ها تأثیر زیادی بر آلودگی محیط‌زیست دارند. جذب فیزیکی به کمک کربن‌های فعال در حذف آلاینده‌ها و فرایند تصفیه فاضلاب‌ها بسیار مفید است. در این پژوهش الیاف کربن فعال با خواص مکانیکی و جذبی بالا از طریق پایدارسازی و فعال‌سازی شیمیایی الیاف اکریلیک تولید شد. جذب تولیدی با استفاده از آزمون جذب و واجذب نیتروژن، طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز و اندازه‌گیری جذب ید و خواص مکانیکی مشخصه‌سازی شد. توانایی الیاف کربن فعال تولیدی در جذب رنگ‌زای متیلن‌بلو از محلول آبی به‌طور کامل بررسی شد و تجزیه و تحلیل جذب با هدف تعیین تأثیر برخی از پارامترها، از جمله pH محلول و غلظت اولیه رنگ‌زا انجام شد. نتایج، نشان‌دهنده حذف سریع و نسبتاً کامل (حدود ۹۵ درصد) رنگ متیلن‌بلو در pH=۱۲ و غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر بود. در بررسی ایزوترم جذب رنگ‌زای متیلن‌بلو، مدل لانگمیر با بیشترین مقدار ضریب تعیین در مقایسه با مدل‌های دیگر به‌نحو مطلوبی فرایند جذب را توصیف کرد. بر این اساس مکانیسم جذب متیلن‌بلو بر الیاف کربن فعال، تک‌لایه و هموزن بود و بیشینه ظرفیت جذب تک‌لایه معادل ۳۲۴/۸۳ میلی‌گرم بر گرم بود. همچنین در این پژوهش داده‌های سینتیکی با استفاده از مدل‌های شبه‌مرتب اول و شبه‌مرتب دوم در غلظت‌های مختلف به‌دست آمد. پارامترهای ترمودینامیکی جذب نیز محاسبه و نتایج ماهیت خود به خودی بودن فرایند جذب را نشان دادند. با توجه به نتایج حاصل شده، خواص مکانیکی و ظرفیت جذب الیاف کربن فعال ساخته شده در این پژوهش در مقایسه با سایر جاذب‌ها خواص نسبتاً بهتری را نشان داد.

واژه‌های کلیدی: جذب سطحی، الیاف کربن فعال، رنگ‌زای متیلن‌بلو، ایزوترم، سینتیک جذب

۱- مقدمه

تصفیه پساب‌ها برای حذف آلودگی‌های آلی و غیرآلی در دهه‌های اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده است. از میان آلاینده‌های آلی، رنگ‌ها تأثیر زیادی بر آلودگی دارند. این آلاینده‌ها معمولاً از پساب صنایعی مانند غذا، لاستیک، کاغذ، لوازم آرایشی، دارو،



زیاد، محتوای خاکستر کم، چگالی مناسب، مقدار بالقوه فعال شدن و هزینه‌های نسبتاً کم، به‌عنوان یکی از بهترین مواد پیش ماده مطرح است (Carrott et al., 2018; Chen, 2017).

متأسفانه ACF به‌علت کاهش وزنی که در طول فرایند فعال‌سازی متحمل می‌شوند، بسیار گران هستند. همان‌طور که اشاره شد ACF دارای سرعت جذب و واجذب زیادی هستند و بنابراین قابلیت بازیافت خوبی دارند و می‌توانند بارها مصرف شوند و به این ترتیب صرفه اقتصادی بیشتری پیدا کنند. اما استحکام کمتر ACF منجر به تکه‌تکه شدن آن حین مصرف می‌شود و خود، به منبع آلاینده ثانویه تبدیل می‌شوند (Chen, 2017). بنابراین همواره باید تعادل بین خصوصیات مکانیکی و جذبی ACF برقرار کرد.

در این پژوهش نمونه ACF تولید شده با خواص مکانیکی و جذبی زیاد برای جذب رنگ‌زای MB استفاده شد. علاوه بر این، اثرات احتمالی بعضی از پارامترهای تأثیرگذار بر جذب رنگ، از جمله pH محلول، دما و غلظت رنگ‌زای اولیه، بررسی شد و نیز تعادل، سینتیک و ترمودینامیک فرایند جذب بررسی شد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

در آزمایش حذف مواد رنگ‌زا از رنگ‌زای بازیگ MB با وزن مولکولی ۳۱۹ گرم بر مول ساخت شرکت مرک^۱ استفاده شد. همچنین از تیوسولفات سدیم ۵ آب [Na₂S₂O₃.5H₂O]، ید [I₂] خالص، پتاسیم یدید، کربنات سدیم، اسید هیدروکلریدریک غلیظ (۳۶ درصد) از شرکت مرک برای آزمون عدد یدی استفاده شد. از هیدروکسید پتاسیم (KOH) از نوع آزمایشگاهی از شرکت مرک به‌عنوان ماده شیمیایی فعال‌ساز استفاده شد.

۲-۲- تولید ACF

به‌منظور تولید ACF ابتدا الیاف اکریلیک توسط یک آون حرارتی در محیط هوا به مدت ۱۴۰ دقیقه تا دمای ۲۵۰ درجه سلسیوس پایدار شدند. الیاف پس از مرحله پایدارسازی به‌صورت مداوم وارد حمام محلول ۱/۵ مولار KOH شده و پس از ۳۰ دقیقه آغشته‌سازی در دمای ۵۰ درجه سلسیوس وارد کوره فعال‌سازی شدند. در کوره فعال‌سازی الیاف تا دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس

صنایع خودروسازی و نساجی ایجاد می‌شوند (Bonilla-Petriciolet et al., 2017).

به‌طور کلی، رنگ‌ها برای اکثر ارگانوسم‌های زنده، سمی و سرطان‌زا هستند و بنابراین فرایند حذف رنگ‌ها امروزه به یکی از مسائل مهم محیط‌زیست تبدیل شده است (Fernández et al., 2010; Foo and Hameed, 2010). متیلن بلو^۱، به‌عنوان یکی از معروف‌ترین رنگ‌های اساسی، با وجود کاربردهای فراوان، می‌تواند اثرات مخرب بسیاری بر سلامت انسان داشته باشد، بنابراین برای کاهش مشکلات محیط‌زیستی، باید آنها را تا حد امکان حذف کرد (Vadivelan and Vasanth Kumar, 2005).

روش‌های بیولوژیکی (Sharma et al., 2018)، شیمیایی (Bruzzone et al., 2018) و فیزیکی (Hassani et al., 2018) زیادی برای تصفیه فاضلاب‌های حاوی رنگ‌زای MB وجود دارد. در میان این روش‌ها، روش جذب فیزیکی با کربن فعال^۲، به‌عنوان یک جذب شناخته شده، می‌تواند در حذف آلاینده‌ها در فرایند تصفیه فاضلاب (Dos Santos et al., 2019; Mehrabi et al., 2015) و تصفیه هوا (Hu et al., 2018; Meng et al., 2019) بسیار مفید باشد. کربن فعال به اشکال مختلفی مانند گرانولی، پودری و الیاف موجود است.

الیاف کربن فعال^۳، شکل لیفی مواد کربنی متخلخل هستند که نسبت طول به قطر بیش از ۱۰ است و حاوی یک ساختار متخلخل مشخص با ظرفیت جذب زیاد هستند. فرم‌های لیفی کربن فعال، در مقایسه با شکل گرانولی و پودری، دارای سطح مخصوص بسیار زیاد، جذب سریع و دارای ساختارهای خاصی از حفرات هستند که استفاده از آنها بر شکل‌های دیگر کربن فعال مقدم کرده است. همچنین، سهولت بازیافت و امکان طراحی در اشکال مختلف مانند پارچه، نخ و نمد، آنها را به جاذب‌های منحصر به فردی تبدیل کرده است (Chen, 2017).

برای بر خورداری از یک ACF قابل‌کاربرد، لازم است که خواص مکانیکی و جذبی این مواد در نظر گرفته شود. در میان پیش ماده‌های مختلفی که برای تولید ACF استفاده می‌شود، اکریلیک به شکل پایدار شده یا کربنیزه شده به‌علت بر خورداری از محتوای کربن

¹ Methylene Blue (MB)

² Activated Carbon (AC)

³ Activated Carbon Fibers (ACFs)

⁴ Merck



حرارت داده شدند. الیاف پس از فعال‌سازی با محلول ۵ w/w درصد HCl شستشو و سپس با آب مقطر چندین بار آبکشی شدند تا هرگونه مواد فعال‌ساز باقی‌مانده بر روی آنها از بین رفت (Rabbi and Dadashian, 2019).

۲-۳- مشخصه سازی ACF تولیدی

مساحت سطح و توزیع حفرات در نمونه ACF به وسیله ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن در دمای ۱۹۶ درجه سلسیوس به وسیله دستگاه Belsorp mini اندازه‌گیری شد. نمونه‌ها قبل از انجام آزمون در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۸ ساعت تحت خروج گاز قرار گرفتند. مساحت سطح نمونه‌ها توسط دستگاه BET^۱ محاسبه شد. خواص مکانیکی ACF تولیدی توسط دستگاه کشش Instron 5565 و بر اساس استاندارد BS ISO 11566 اندازه‌گیری شد. عدد یدی بر اساس مقدار میلی‌گرم ید جذب شده توسط یک گرم از ACF تعریف شده و شاخصی برای ظرفیت جذب کربن فعال و همچنین تخلخل میکروحفره‌ها است (Mianowski et al., 2007).

اندازه‌گیری عدد یدی بر اساس روش آزمون استاندارد ملی ایران به شماره ۸۹۳۸ انجام شد. آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز به وسیله دستگاه طیف‌سنج (FTIR, PerkinElmer Spectrum-65) روی قرص KBr (۰/۵ میلی‌گرم نمونه مخلوط با ۲۰۰ میلی‌گرم قرص KBr) برای بررسی ساختار شیمیایی و گروه‌های عاملی موجود در الیاف به کار گرفته شد. طیف‌سنجی در محدوده طیفی $500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ و در دمای محیط انجام شد.

آزمایش‌های تعادلی جذب با افزودن مقدار ۰/۱ گرم از ACF در فلاسک‌های ارلن‌مایر ۲۵۰ میلی‌لیتری محتوی ۲۰۰ میلی‌لیتر از غلظت‌های مختلف محلول‌های رنگ‌زا انجام شد. نمونه‌های رنگ‌زا با استفاده از یک همزن مغناطیسی با سرعت ۱۴۰ دور بر دقیقه و تا زمان رسیدن به تعادل به هم زده شدند. غلظت رنگ‌زا در زمان شروع آزمایش و زمان تعادل با استفاده از اسپکتروفوتومتر جذبی در طول موج Uv-vis (Shimadzu Model UV 1601 Japan) در طول موج حداکثر جذب اندازه‌گیری و ثبت شد. مقدار جذب تعادلی q_e بر حسب میلی‌گرم بر گرم بر اساس معادله ۱ محاسبه شد

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (1)$$

¹ Brunauer Emmett Teller (BET)

که در آن C_0 و C_e بر حسب میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب غلظت‌های رنگ‌زا در شروع و زمان تعادل هستند. V حجم محلول بر حسب لیتر و W وزن جاذب خشک بر حسب گرم است. تمامی آزمون‌های مشخصه‌سازی و جذب رنگ‌زا برای حداقل ۳ نمونه تکرار و میانگین نتایج آنها گزارش شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- خواص ACF تولیدی

استحکام کششی، خواص جذبی گاز نیتروژن همراه با کارایی کربنی نمونه تولیدی در جدول ۱ دیده می‌شود. تجزیه و تحلیل BET نشان داد که مساحت سطح $561 \text{ m}^2/\text{g}$ ، حجم کل میکروحفرات (V_{micro}) $0.542 \text{ cm}^3/\text{g}$ و حجم مزوحفرات (V_{meso}) $0.2512 \text{ cm}^3/\text{g}$ است. همچنین بخش بزرگی از اندازه حفرات در محدوده بین ۱/۲ تا ۴/۶ نانومتر و قطر متوسط آن ۲/۷ نانومتر است.

بنابراین همان‌طور که در جدول ۱ ملاحظه می‌شود ACF حاصله علاوه بر خواص مکانیکی قابل قبول 431 MPa ساختار متخلخل مناسبی برای جذب مولکول‌های رنگ‌زا دارد. علاوه بر این، مقدار بالای عدد ید 874 میلی‌گرم بر گرم ظرفیت جذب زیاد در نمونه تولید شده را تأیید می‌کند.

جدول ۱- خصوصیات نمونه ACF تولید شده

Table 1. Characteristics of the produced activated carbon fibers

BET specific surface area (m^2/g)	561
Iodine number (mg/g)	874
V_{meso} (cm^3/g)	0.0542
V_{mic} (cm^3/g)	0.2512
Average pore diameter (nm)	2.7
Tensile strength (MPa)	431

ساختار شیمیایی ACF بهینه شده توسط طیف FTIR در شکل ۱ نشان داده شده است. پیک‌های 2920 و 2851 cm^{-1} به ترتیب نشان‌دهنده پیوندهای نامتقارن و متقارن CH هستند (Spagnoli et al., 2017). پیک شدید و پهن در 3436 cm^{-1} مربوط به کشش گروه عاملی OH است (Jiang et al., 2017) که نشان‌دهنده وجود هیدروکسیل پیوند شده در نمونه ACF است. علاوه بر این، باند در منطقه 1560 cm^{-1} به حالت کشش حلقه آروماتیک نسبت داده شد (Spagnoli et al., 2017). بنابراین نتیجه گرفته می‌شود که



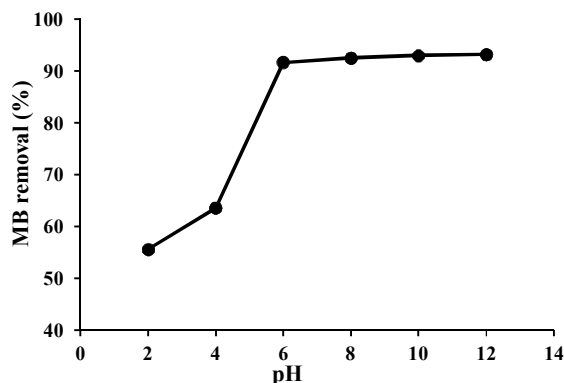


Fig. 2. Effect of initial solution pH on the removal of MB on the ACFs (initial concentration = 150 mg/g)

شکل ۲- تأثیر فاکتور pH بر حذف رنگ‌زای MB (غلظت اولیه = ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر)

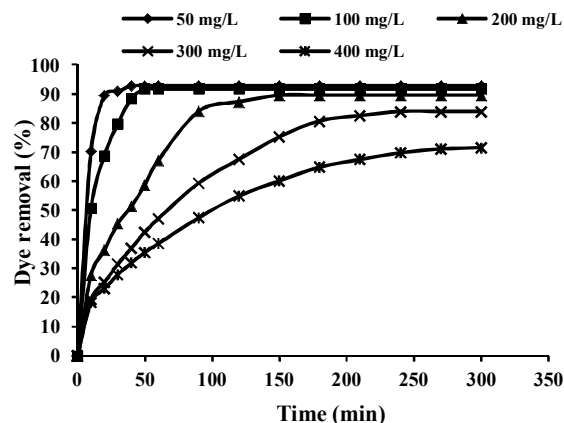


Fig. 3. The variation of MB removal percentage with time at various initial MB concentrations at 30 °C and pH 6

شکل ۳- تأثیر غلظت اولیه بر حذف رنگ‌زای MB توسط ACF (دما: ۳۰ درجه سلسیوس، pH=۶)

درصد حذف رنگ‌زا بیشتر است به طوری که در غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر بیش از ۹۰ درصد رنگ در ۲۰ دقیقه ابتدایی کاملاً حذف شده است. با افزایش غلظت اولیه رنگ‌زا از ۵۰ تا ۴۰۰ میلی‌گرم در لیتر برای حذف، زمان‌های بیشتری لازم است (Aljeboree et al., 2017)

بنابراین رسیدن به تعادل در حذف MB تدریجی است و به‌ویژه در غلظت‌های اولیه بالاتر نیازمند زمان بیشتری است. بنابراین نتیجه گرفته می‌شود که ACF تولیدی در حذف رنگ‌زای MB کارا است و به صورت تدریجی به تعادل می‌رسد.

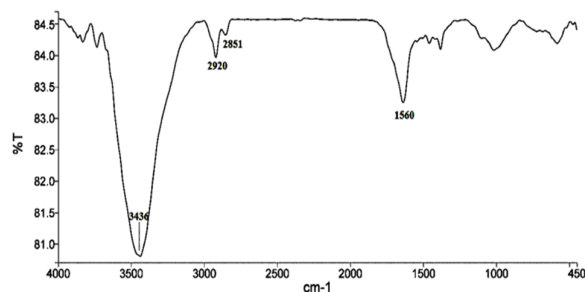


Fig. 1. The FTIR spectrum of the optimized sample

شکل ۱- طیف FTIR نمونه بهینه شده

ساختارهای آروماتیکی در شبکه گرافیتی در ساختار ACFs شکل گرفته است.

۲-۳- بررسی تأثیر pH محلول بر جذب رنگ‌زای MB

در شکل ۲ تأثیر pH در محدوده ۲ تا ۱۲ بر حذف رنگ‌زای MB توسط ACF نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود درصد حذف MB با افزایش pH بیشتر شده و در pH=۱۲ به بیشینه مقدار خود می‌رسد. در شرایط اسیدی پروتون‌های بیشتری در محیط وجود دارند که می‌توانند با مولکول‌های رنگ‌زای بازیکی در جذب بر سطح جاذب رقابت کرده و سبب کاهش مقدار جذب شوند. همچنین در pH‌های بالاتر تعداد سایت‌های بارهای منفی در سطح جاذب افزایش می‌یابد و به‌علت افزایش نیروی جاذبه الکترواستاتیکی جذب رنگ‌زای کاتیونیک MB افزایش می‌یابد. شکل ۲ نشان می‌دهد که حذف MB در pH=۶ معادل ۹۰ درصد بوده است که با افزایش یافتن در pH=۱۲ به ۹۵ درصد می‌رسد. با توجه به اینکه در محدوده pH اشاره شده از ۶ تا ۱۲ جذب رنگ‌زا به مقدار قابل توجهی تحت تأثیر pH محیط نیست، بنابراین pH=۶ که تقریباً معادل pH طبیعی محلول MB در شرایط آزمایشگاهی بود، برای انجام سایر آزمایش‌های جذب استفاده شد.

۳-۳- تأثیر غلظت اولیه رنگ‌زا

به‌منظور بررسی تأثیر غلظت اولیه رنگ‌زا بر حذف رنگ‌زای MB توسط ACF غلظت‌های مختلف ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ میلی‌گرم در لیتر از رنگ‌زا تهیه شد و با اندازه‌گیری مقدار حذف در فواصل زمانی معین آزمایش‌ها تا رسیدن به شرایط تعادل ادامه داده شد. همان‌گونه که در شکل ۳ مشاهده می‌شود در غلظت‌های کمتر،



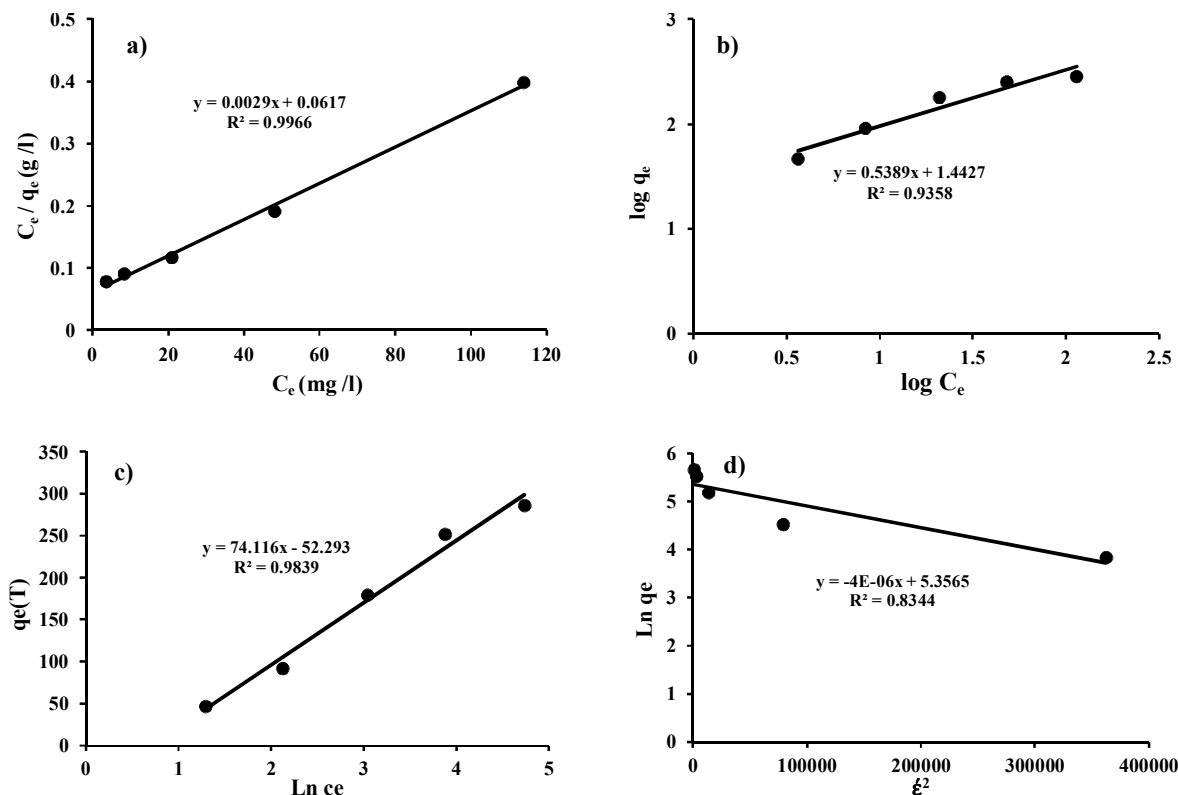


Fig. 4. Linear plots of adsorption isotherms of a) Langmuir, b) Freundlich, c) Temkin, and d) D-R for adsorption of MB onto activated carbon fibers (at 30 °C, pH=6)

شکل ۴- پلات خطی ایزوترم‌های جذب (a) لانگمیر، (b) فرندلیچ، (c) تمکین و (d) دوبینین رادوشکویچ برای جذب MB بر روی ACF تولیدی (دما: ۳۰ درجه سلسیوس، pH=۶)

۴-۳- بررسی ایزوترم‌های جذب

بیشترین مقدار ضریب تعیین $R^2 = 0.996$ و کمترین مقدار Δq_e معادل $3/078$ درصد، در مقایسه با مدل‌های دیگر به بهترین نحو فرایند جذب را توصیف می‌کند. بر این اساس مکانیسم جذب MB بر روی ACF تک‌لایه و هموژن است و بیشینه ظرفیت جذب تک‌لایه معادل $324/83$ میلی‌گرم بر گرم است. اگرچه مدل تمکین نیز ضریب تعیین نسبتاً زیادی را نشان داد ولی مقدار Δq_e آن در مقایسه با مدل لانگمیر بزرگتر بود. در بررسی ایزوترم دوبینین رادوشکویچ که به نوعی شکل عمومی مدل لانگمیر است، مقدار میانگین انرژی آزاد جذب $E < 8$ kJ/mol نشان‌دهنده فیزیکی بودن جذب تک‌لایه است. تعداد زیادی از پژوهش‌های قبلی با نتایج مشابهی ارائه شدند که نشان می‌دهند فرایند جذب رنگ‌زا توسط کربن فعال بر اساس مدل ایزوترم لانگمیر است. (Ekrami et al., 2016, Senthilkumaar et al., 2005, Tan et al., 2008)

ایزوترم جذب نحوه برهم‌کنش رنگ‌زا را با ACF تولیدی را نشان می‌دهد (Yagub et al., 2014). چهار نوع ایزوترم شناخته شده از جمله لانگمیر، فرندلیچ، تمکین و دوبینین رادوشکویچ^۱ برای بررسی ایزوترم‌های جذب استفاده شد. پارامترهای این ایزوترم‌ها با جزئیات مربوطه از روی شکل خطی ایزوترم‌ها در شکل ۴ محاسبه و در جدول ۲ نشان داده شده است.

بنابراین در نتیجه‌گیری این بخش، با توجه به شکل ۵ که منحنی‌های q_e در مقابل C_e را بر اساس برآزش مدل ایزوترم‌های لانگمیر، فرندلیچ، تمکین و دوبینین رادوشکویچ در مقابل داده‌های تجربی نمایش داده است و ثابت‌ها و پارامترهای مربوط به مدل‌های ایزوترم که در جدول ۲ ارائه شده، می‌توان گفت که مدل لانگمیر با

¹ Dubinin-Radushkevich (D-R)

همان طور که مشاهده می‌شود، ظرفیت جذب MB بر روی ACF تولیدی در این پژوهش در مقایسه با جاذب‌های دیگر نسبتاً زیاد است.

۳-۵- بررسی مدل‌های سینتیک جذب

برای مطالعه سینتیک جذب MB بر روی ACF، دو مدل سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم استفاده شد. شکل ۶ و ۷ منحنی داده‌های سینتیکی محاسبه شده با استفاده از مدل شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم را نشان می‌دهد. پارامترهای مربوطه نیز در جدول ۴ ارائه شده‌اند. بنابراین، از شکل ۶ و ۷ و همچنین جدول ۴، با توجه به مقدار زیاد R^2 ، نتیجه گرفته می‌شود که مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم می‌تواند در کل محدوده غلظت‌های اولیه، برازش بهتری را با داده‌های تجربی نشان دهد. بنابراین بهتر می‌تواند سینتیک جذب را مشخص کند (Largitte and Pasquier, 2016). در جدول ۴ مشاهده می‌شود که مقدار ثابت سرعت k_1 و k_2 برای هر دو مدل شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم با افزایش غلظت رنگ‌زا کاهش می‌یابند. کاهش مقدار ثابت سرعت به این معنی است که در غلظت‌های زیادتر رنگ‌زای MB، برای رسیدن به یک برداشت مشخص، زمان بیشتری لازم است.

۳-۶- بررسی ترمودینامیک جذب

در سیستم‌های جذب جامد مایع، از تغییرات در پارامترهای ترمودینامیکی از جمله انرژی آزاد گیبس (ΔG°)، آنتالپی (ΔH°) و آنتروپی (ΔS°) نتیجه گرفته می‌شود که آیا جذب به صورت خودبه‌خود، مطلوب، گرمازا و یا گرماگیر است (Bonilla-Petriciolet et al., 2017).

برای محاسبه مقدار پارامترهای ترمودینامیکی، از معادله Van't Hoff و ضریب توزیع K_d ($K_d = q_e/C_e$) استفاده شد. به منظور ارزیابی ترمودینامیک فرایند جذب، آزمایش‌های تعادلی با استفاده از ۰/۱ گرم ACF و محلول ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر رنگ‌زا در سه دمای ۳۰، ۴۰ و ۵۰ درجه سلسیوس انجام شد. با رسم نمودار $K_d \ln$ در مقابل $1/T$ در دماهای مختلف در شکل ۸ نشان داده شده است و محاسبه شیب و عرض از مبدأ این نمودار مقادیر ΔH° و ΔS° به دست آمد. با این شرایط پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه شده و در جدول ۵ ارائه شده‌اند.

جدول ۲- پارامترهای مدل ایزوترم لانگمیر، فرندلیچ، تمکین و دوینین رادوشکویچ

Table 2. Langmuir, Freundlich, Temkin and D-R isotherm model parameters.

Langmuir isotherm	
q_m (mg/g)	324.83
K_L (L/mg)	0.047
R_L	0.050
R^2	0.996
Δq_e	3.078
Freundlich isotherm	
$1/n$	0.538
K_f ($\text{mg}^{1-c} \text{L}^c/\text{g}$)	27.714
R^2	0.935
Δq_e	8.069
Temkin isotherm	
K_T (L/mg)	1.054
RT/b_T	74.116
R^2	0.983
Δq_e	38.627
D-R isotherm	
q_s (mg/g)	211.981
E (kJ/mol)	0.353
R^2	0.834
Δq_e	28.069

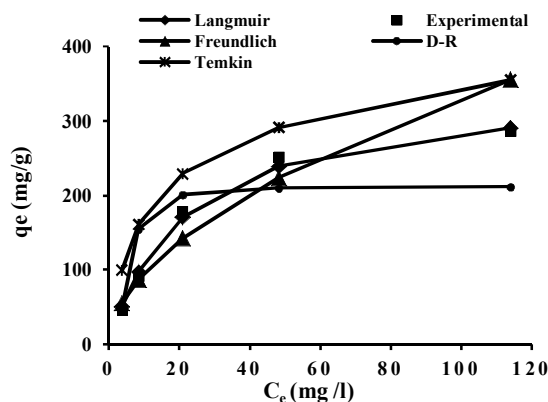


Fig. 5. Fit of the Langmuir, Freundlich, Temkin and D-R isotherms for MB adsorption on ACFs at 30 °C and pH 6

شکل ۵- منحنی ایزوترم‌های لانگمیر، فرندلیچ، تمکین و دوینین رادوشکویچ برای جذب MB بر روی ACF (دما: ۳۰ درجه سلسیوس، pH=۶)

جدول ۳ ظرفیت جذب MB توسط ACF تولید شده در این پژوهش از محلول‌های آبی به همراه شرایط عملیاتی آنها را با دیگر ACF موجود در پژوهش‌های گذشته مقایسه کرده است.



مقدار منفی به دست آمده برای تغییرات انرژی آزاد گیبس نشان می‌دهند که فرایند جذب، مطلوب و خود به خودی است و مقدار

جدول ۳- بیشینه ظرفیت جذب برخی از ACF به همراه شرایط عملیاتی آنها برای حذف رنگ‌زای MB از محلول‌های آبی

Table 3. The maximum adsorption capacity of some activated carbon fibers along with their operational conditions to eliminate MB from aqueous solutions

Adsorbent	pH	Temperature (°C)	Initial concentration	q _m (mg/g)	References
AACFs	6	30	50-400 mg/L	324.83	This study
Modified pitch-based ACFs	n.a.	27	5×10 ⁻⁹ mol/L	295	(Lei et al., 2006)
Activated carbon fiber	n.a.	27	50-100 mg/L	99.30	Yang, 2008)
Jute fiber activated carbon	6	28	50-200 mg/L	225.64	(Senthilkumaar et al., 2005)
Vegetal fiber activated carbons	6	30	20-100 mg/L	40	(Cherifi et al., 2013)
Resin coated glass fiber based ACF	n.a.	25	400 mg/L	45	(Wei et al., 2015)
Cotton-based ACF	7	RT	200-800 mg/L	597	(Chiu and Ng, 2012)
Oil palm fiber activated carbon	6.5	30	50-500 mg/L	277.78	(Tan et al., 2007)
Piassava fibers activated carbon	n.a.	25	Up to 1000 mg/L	276.40	(Avelar et al., 2010)
Cotton based activated carbon fibers	2-12	35	100-500 mg/L	476.19	(Duan et al., 2017)

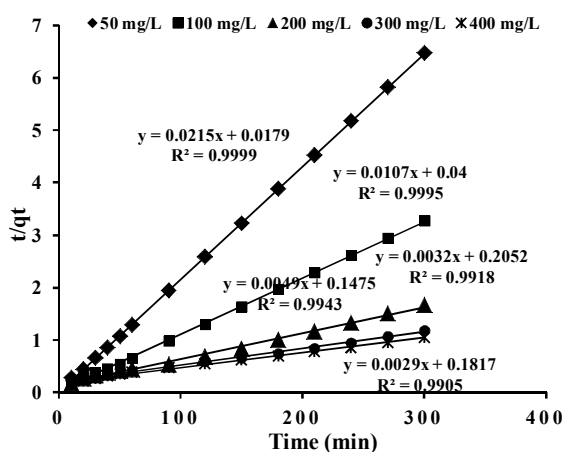


Fig. 7. Pseudo-second-order kinetics for adsorption of MB adsorption by ACFs.

شکل ۷- مدل شبه‌درجه دوم برای جذب رنگ‌زای MB بر روی ACF تولیدی

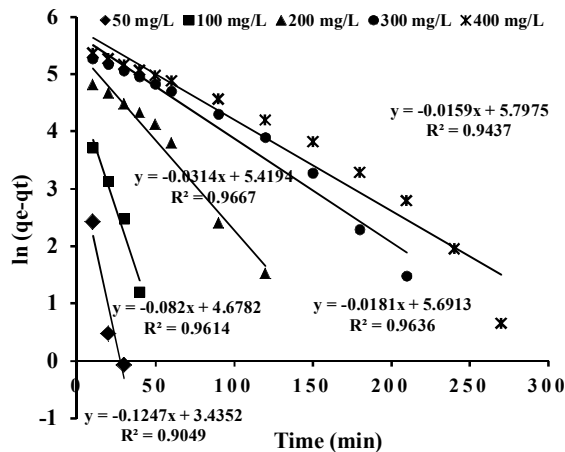


Fig. 6. Pseudo-first-order kinetics for adsorption of MB adsorption by ACFs.

شکل ۶- مدل شبه‌درجه اول برای جذب رنگ‌زای MB بر روی ACF تولیدی

جدول ۴- پارامترهای سینتیکی مدل‌های شبه‌مرتبه اول و دوم برای جذب رنگ‌زای MB بر ACF

Table 4. The pseudo-first and pseudo-second-order models kinetic parameters of MB adsorption on ACFs.

Initial MB concentration (mg/L)	q _{e,exp} (mg/L)	Pseudo-first order parameters			Pseudo-second order parameters		
		q _{e,cal} (mg/L)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	q _{e,cal} (mg/L)	k ₂ ×10 ³ (g/mg min)	R ²
50	46.361	31.037	0.124	0.905	46.511	25.824	0.990

100	91.650	107.554	0.082	0.961	93.457	2.862	0.992
200	179.080	225.743	0.0314	0.967	204.081	0.163	0.994
300	251.849	296.189	0.0181	0.964	312.566	0.050	0.999
400	286.096	329.310	0.0159	0.944	344.827	0.046	0.999

جدول ۵- پارامترهای ترمودینامیکی فرایند جذب رنگ‌زای MB بر ACF فعال در دماهای مختلف

Table 5. Thermodynamic parameters for MB adsorption onto prepared ACFs at different temperatures

Standard enthalpy ΔH° (kJ/mol)	Standard entropy ΔS° (kJ/mol K)	Gibbs free energy ΔG° (kJ/mol)		
		323 (K)	313 (K)	303 (K)
26.57	0.10	-7.52	-6.35	-5.41

غلظت‌های اولیه بیشتر رنگ‌زا، مقدار جذب بیشتر بوده است. مدل لانگمیر با بیشترین مقدار ضریب تعیین $R^2 = 0.996$ و کمترین مقدار Δq_e ۳/۰۷۸ درصد در مقایسه با مدل‌های دیگر به‌خوبی بر داده‌های تجربی منطبق شد. بر این اساس مکانیسم جذب MB بر روی ACF تک‌لایه و هموزن بوده به‌طوری که حداکثر جذب تک‌لایه‌ای تقریباً ۳۲۴ میلی‌گرم بر گرم به‌دست آمد. علاوه بر این، مدل شبه‌مرتبه دوم با مقدار R^2 بیشتر نسبت به مدل شبه‌مرتبه اول به‌عنوان یک مدل مناسب برای بیان سینتیک جذب MB بر روی ACF مورد توجه قرار گرفت. مقدار منفی به‌دست آمده برای تغییرات انرژی آزاد گیبس نشان داد که فرایند جذب مطلوب و مقدار خودبه‌خودی بودن آن با افزایش درجه حرارت افزایش می‌یابد. همچنین مثبت بودن مقدار ΔS° نشان داد که تهییج و بی‌نظمی در حدفاصل جامد-مایع در حین فرایند جذب MB بر ACF افزایش یافته است. به‌طور کلی نتایج به‌دست آمده نشان داد که جاذب لیفی تولید شده در این پژوهش می‌تواند برای مصارف تصفیه و حذف پساب‌های حاوی رنگ‌زای MB بسیار مفید باشد زیرا که مهمترین نقص جاذب‌های ACF که خواص مکانیکی پایین و در نتیجه تخریب آنها حین عبور سیال است، تا حد زیادی مرتفع شد.

۵- قدردانی

نویسندگان این پژوهش از حمایت‌های همه‌جانبه گروه مهندسی شیمی نساجی و علوم الیاف دانشکده نساجی دانشگاه صنعتی امیرکبیر کمال تشکر را دارند.

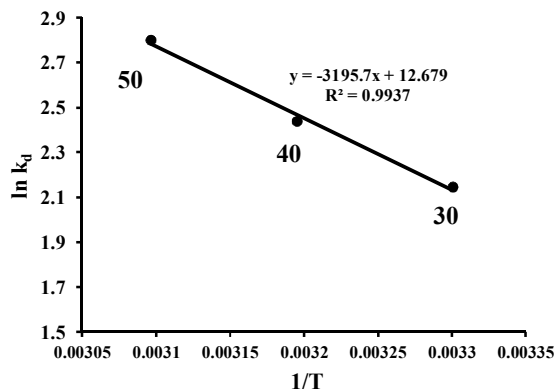


Fig. 8. Plot of $\ln K_d$ versus $1/T$ (various temperatures).

شکل ۸- نمودار $\ln K_d$ برحسب $1/T$ در دماهای مختلف

جدول ۵ همچنین نشان می‌دهد که مقدار ΔS° مثبت بوده است به این معنی که تهییج و بی‌نظمی در حدفاصل جامد-مایع در حین فرایند جذب MB بر ACF افزایش یافته است.

۴- نتیجه‌گیری

همان‌طور که نشان داده شد که نمونه ACF تولیدی با استحکام کششی ۴۳۱ MPa و مساحت سطح $561 \text{ m}^2/\text{g}$ در جذب MB از محلول آبی در محدوده غلظت مورد بررسی در این پژوهش کارا بوده است. علاوه بر این نشان داده شد که جذب MB به pH محلول و غلظت اولیه MB بستگی دارد. درصد حذف MB با افزایش pH بیشتر شده و در $\text{pH}=12$ به بیشینه مقدار خود رسید. حذف رنگ‌زای MB در pH معادل ۶ برابر ۹۰ درصد بوده که با افزایش یافتن در $\text{pH}=12$ به ۹۵ درصد رسید. همچنین مشخص شد که در

References

- Aljeboree, A. M., Alshirifi, A. N. & Alkaim, A. F. 2017. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S3381-S3393.



- Avelar, F. F., Bianchi, M. L., Gonçalves, M. & da Mota, E. G. 2010. The use of piassava fibers (*Attalea funifera*) in the preparation of activated carbon. *Bioresource Technology*, 101(12), 4639-4645.
- Bonilla-Petriciolet, A., Mendoza-Castillo, D. I. & Reynel-Ávila, H. E. 2017. *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*, 1st ed., Adsorption Processes for Water Treatment and Purification. Springer International Publishing, Cham, Switzerland.
- Bruzzoniti, M. C., Appendini, M., Onida, B., Castiglioni, M., Del Bubba, M., Vanzetti, L., et al. 2018. Regenerable, innovative porous silicon-based polymer-derived ceramics for removal of methylene blue and rhodamine B from textile and environmental waters. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(11), 10619-10629.
- Carrott, P. J. M., Carrott, M. R. & Correia, P. F. M. M. 2018. Evolution of porosity of activated carbon fibres prepared from pre-oxidized acrylic fibres. *Microporous and Mesoporous Materials*, 264, 176-180.
- Chen, J. Y. 2017. *Activated Carbon Fiber and Textiles*, 1st ed., Woodhead Publishing. Elsevier.
- Cherifi, H., Fatiha, B. & Salah, H. 2013. Kinetic studies on the adsorption of methylene blue onto vegetal fiber activated carbons. *Applied Surface Science*, 282, 52-59.
- Chiu, K. L. & Ng, D. H. L. 2012. Synthesis and characterization of cotton-made activated carbon fiber and its adsorption of methylene blue in water treatment. *Biomass and Bioenergy*, 46, 102-110.
- Dos Santos, K. J. L., Dos Santos, G. E., D. S., De Sá, Í. M. G. L., De Carvalho, S. H. V., Soletti, J. I., Meili, L. et al. 2019. *Syagrus oleracea*-activated carbon prepared by vacuum pyrolysis for methylene blue adsorption. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(16), 16470-16481.
- Duan, X., Srinivasakannan, C., Wang, X., Wang, F. & Liu, X. 2017. Synthesis of activated carbon fibers from cotton by microwave induced H_3PO_4 activation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 70, 374-381.
- Ekrami, E., Dadashian, F. & Arami, M. 2016. Adsorption of methylene blue by waste cotton activated carbon: equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies. *Desalination and Water Treatment*, 57(15), 7098-7108.
- Fernández, C., Larrechi, M. S. & Callao, M. P. 2010. An analytical overview of processes for removing organic dyes from wastewater effluents. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 29(10), 1202-1211.
- Foo, K. Y. & Hameed, B. H. 2010. An overview of dye removal via activated carbon adsorption process. *Desalination and Water Treatment*, 19(1-3), 255-274.
- Hassani, A., Eghbali, P. & Metin, Ö. 2018. Sonocatalytic removal of methylene blue from water solution by cobalt ferrite/mesoporous graphitic carbon nitride ($CoFe_2O_4/mpg-C_3N_4$) nanocomposites: response surface methodology approach. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(32), 32140-32155.
- Hu, S. C., Chen, Y. C., Lin, X. Z., Shiue, A., Huang, P. H., Chen, Y. C. et al. 2018. Characterization and adsorption capacity of potassium permanganate used to modify activated carbon filter media for indoor formaldehyde removal. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(28), 28525-28545.
- Jiang, J., Yao, X., Xu, C., Su, Y., Zhou, L. & Deng, C. 2017. Influence of electrochemical oxidation of carbon fiber on the mechanical properties of carbon fiber/graphene oxide/epoxy composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 95, 248-256.
- Largitte, L. & Pasquier, R. 2016. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. *Chemical Engineering Research and Design*, 109, 495-504.
- Lei, S., Miyamoto, J. I., Kanoh, H., Nakahigashi, Y. & Kaneko, K. 2006. Enhancement of the methylene blue



- adsorption rate for ultramicroporous carbon fiber by addition of mesopores. *Carbon*, 44(10), 1884-1890.
- Mehrabi, N., Soleimani, M., Yeganeh, M. M. & Shariffard, H. 2015. Parameter optimization for nitrate removal from water using activated carbon and composite of activated carbon and Fe₂O₃ nanoparticles. *RSC Advances*, 5(64), 51470-51482.
- Meng, F., Song, M., Wei, Y. & Wang, Y. 2019. The contribution of oxygen-containing functional groups to the gas-phase adsorption of volatile organic compounds with different polarities onto lignin-derived activated carbon fibers. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(7), 7195-7204.
- Mianowski, A., Owczarek, M. & Marecka, A. 2007. Surface area of activated carbon determined by the iodine adsorption number. *Energy Sources, Part A*, 29(9), 839-850.
- Rabbi, A. & Dadashian, F. 2019. Simultaneous improvement in tensile strength and adsorption capacity of activated carbon fibers during stabilization and activation of acrylic fibers. *Diamond and Related Materials*, 95, 174-184.
- Senthilkumar, S., Varadarajan, P. R., Porkodi, K. & Subbhuraam, C. V. 2005. Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: kinetics and equilibrium studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 284(1), 78-82.
- Sharma, S., Hasan, A., Kumar, N. & Pandey, L. M. 2018. Removal of methylene blue dye from aqueous solution using immobilized *Agrobacterium fabrum* biomass along with iron oxide nanoparticles as biosorbent. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(22), 21605-21615.
- Spagnoli, A. A., Giannakoudakis, D. A. & Bashkova, S. 2017. Adsorption of methylene blue on cashew nut shell based carbons activated with zinc chloride: the role of surface and structural parameters. *Journal of Molecular Liquids*, 229, 465-471.
- Tan, I. A. W., Ahmad, A. L. & Hameed, B. H. 2008. Enhancement of basic dye adsorption uptake from aqueous solutions using chemically modified oil palm shell activated carbon. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 318(1-3), 88-96.
- Tan, I. A. W., Hameed, B. H. & Ahmad, A. L. 2007. Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 127(1-3), 111-119.
- Vadivelan, V. & Kumar, K., V. 2005. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *Journal of Colloid and Interface Science*, 286(1), 90-100.
- Wei, X. Q., Li, Q. H., Li, H. C., Li, H. J. & Chen, S. X. 2015. The use of ZnCl₂ activation to prepare low-cost porous carbons coated on glass fibers using mixtures of novolac, polyethylene glycol and furfural as carbon precursors. *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Materials*, 30(6), 579-586.
- Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S. & Ang, H. M. 2014. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 172-184.
- Yang, Z. Y. 2008. Kinetics and mechanism of the adsorption of methylene blue onto ACFs. *Journal of China University of Mining and Technology*, 18(3), 437-440.

