



Available online: <http://ijhe.tums.ac.ir>

مقاله پژوهشی

## بهینه‌سازی تولید کربن فعال در دماهای مختلف با استفاده از فعال‌ساز $K_2CO_3$ برای حذف رنگ‌زای راکتیو بلک ۵ از محلول آبی

مهران بیجاری، حبیب‌الله یونسی\*، نادر بهرامی فر  
گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران

### چکیده

### اطلاعات مقاله:

زمینه و هدف: رنگ‌های راکتیو، جدیدترین نوع رنگ‌های تولید شده در صنایع نساجی هستند. این رنگ‌ها دارای ساختار مقاوم‌تر از سایر رنگ‌ها در برابر تجزیه بوده و می‌توانند صدمات جبران‌ناپذیری به محیط‌زیست وارد کنند. هدف از این مطالعه حذف رنگ‌زای راکتیو بلک ۵ با استفاده از کربن فعال تهیه شده از پسماند حاصل از هرس درختچه انگور در سیستم ناپیوسته است.

۹۶/۰۷/۲۵

تاریخ دریافت:

۹۶/۱۰/۱۳

تاریخ ویرایش:

۹۶/۱۰/۲۰

تاریخ پذیرش:

۹۶/۱۲/۱۶

تاریخ انتشار:

روش بررسی: در این مطالعه کربن فعال با استفاده از چوب انگور به‌عنوان پیش‌ماده و فعال‌ساز کربنات پتاسیم در نسبت اشباع ۱۰۰/۲۵ در دماهای مختلف ۶۰۰، ۶۵۰، ۷۰۰، ۷۵۰، ۸۰۰، ۸۵۰ °C سنتز شد. سپس آزمایش جذب رنگ برای همه نمونه‌ها در شرایط یکسان: pH برابر با ۲، دوز جاذب ۰/۰۲۵ g/L، غلظت اولیه رنگ ۲۵۰ mg/L، دما ۲۵ °C، حجم محلول ۱۰۰ mL و زمان تماس ۱۲۰ min انجام شد تا کربن فعال بهینه از بین نمونه‌های سنتز شده انتخاب شود، سپس مطالعات جذب ناپیوسته رنگ‌زای راکتیو بلک ۵ بر روی کربن فعال بهینه انجام گرفت و روند پارامترهای pH، دوز جاذب، غلظت اولیه رنگ، دما و زمان تماس در طول فرایند جذب بررسی شد. همچنین آنالیزهای BET و SEM برای تعیین مشخصات کربن فعال بهینه انجام شد. در پایان مطالعات تعادلی، سینتیک و ترمودینامیک برای رنگ‌زای راکتیو بلک ۵ انجام گرفت.

واژگان کلیدی: رنگ‌زای راکتیو بلک ۵، کربن فعال، کربنات پتاسیم، چوب انگور

یافته‌ها: نتایج نشان داد که نمونه کربن فعال با سطح ویژه ۱۶۷۰ m<sup>2</sup>/g و حجم کلی حفرات ۱/۴۳۴ cm<sup>3</sup>/g و توزیع ۶۸ درصد حفرات در محدوده مزوحفره، دارای حداکثر ظرفیت جذب رنگ‌زای راکتیو بلک ۵ به مقدار ۷۰۴ mg/g در شرایط معین است. این حداکثر ظرفیت جذب در شرایط معین: pH برابر با ۲، دوز جاذب ۰/۰۳۵ g/L، غلظت اولیه رنگ ۲۵۰ mg/L، دما ۴۵ °C، حجم محلول ۱۰۰ mL و زمان تماس ۱۲۰ min به‌دست آمد. نتایج داده‌های تعادلی جذب رنگ‌زای راکتیو بلک ۵ تطابق بیشتری با مدل فروندلیچ دارد. همچنین مطالعات سینتیکی نشان داد که رفتار جذب رنگ بر روی کربن فعال از مدل شبه درجه دوم پیروی می‌کند. مطالعات ترمودینامیک نیز بیانگر غیرخودبخودی، گرماگیر و فیزیکی بودن فرایند جذب رنگ‌زای راکتیو بلک ۵ است. نتیجه‌گیری: این مطالعه نشان داد کربن فعال تهیه شده از چوب انگور از پتانسیل بالایی در حذف رنگ‌زای راکتیو بلک ۵ از محلول آبی برخوردار است.

پست الکترونیکی نویسنده مسئول:  
hunesi@modares.ac.ir

## مقدمه

فاضلاب رنگی در کارخانه‌ها و یا صنایع مصرف‌کننده رنگ مانند صنایع نساجی، کاغذسازی و چرم‌سازی ایجاد می‌شود (۱). رنگ‌ها از نفوذ نور به محیط‌های آبی جلوگیری کرده و باعث اختلال در فتوسنتز گیاهان آبرزی می‌شوند (۲). بسیاری از این رنگ‌ها دارای آثار سرطان‌زایی بوده و باعث بروز جهش‌های ژنتیکی در موجودات زنده می‌شوند. وجود مقدار ناچیز رنگ در آب، شفافیت و غلظت اکسیژن محلول در آب را کاهش داده و حیات محیط‌های آبی را تهدید می‌کند (۳). وجود رنگ‌ها در آب آشامیدنی باعث تحریکات پوستی، اختلال در عملکرد کلیه‌ها، دستگاه تناسلی، کبد، مغز و سیستم اعصاب مرکزی انسان می‌شود (۴). از طرفی وجود رنگ‌ها در آب باعث ایجاد مشکلاتی همچون بالا رفتن اکسیژن‌خواهی زیستی، اکسیژن‌خواهی شیمیایی و همچنین بالا رفتن سمیت به دلیل وجود غلظت بالایی از مواد غذایی و ترکیبات حاوی گوگرد می‌شود (۵). وجود  $1 \text{ mg/L}$  رنگ در آب آشامیدنی می‌تواند آن را برای مصرف انسان نامناسب کند (۶). فاضلاب صنعت نساجی حاوی مقادیر زیادی از رنگ‌های آلی مورد استفاده در رنگرزی است (۷). سالانه بیش از  $7 \times 10^5 \text{ ton}$  از رنگ‌های مختلف تجاری در سراسر جهان تولید می‌شود و تخمین زده شده است که ۱۰-۱۵ درصد از این رنگ‌ها در پساب طی فرایند رنگرزی از دست می‌روند (۷). مطالعات اخیر نشان می‌دهد که تقریباً ۲۰ درصد از رنگ‌های از دست رفته وارد فاضلاب صنایع می‌شوند (۸). رنگ‌های مورد استفاده در صنایع نساجی شامل رنگ‌های اسیدی، قلیایی، دیسپرس، مستقیم، گوگردی، خمی، آزو، دندانه‌ای، راکتیو و پیگمنت‌ها می‌شوند (۹). رنگ راکتیو، جدیدترین نوع رنگ تولید شده است. این رنگ‌ها واکنش پذیرتر بوده و تکنیک‌های کاربردی آسان دارند و به میزان زیادی در صنایع نساجی مصرف می‌شوند (۱۰). این رنگ‌ها دارای ساختار مقاوم‌تر از سایر رنگ‌ها در برابر تجزیه هستند. لذا حذف این ترکیبات از پساب با استفاده از روش‌های مؤثر و کم هزینه ضرورت دارد (۵). از جمله روش‌های حذف رنگ‌ها از محیط‌های آبی می‌توان به منعقد کننده‌ها، عوامل

اکسیدکننده، فیلتراسیون غشایی، فرایندهای الکتروشیمیایی، فرایندهای فتوکاتالیستی، روش‌های بیولوژیکی و تکنیک‌های جذب سطحی نام برد (۳). روش جذب سطحی به دلیل هزینه کم، سهولت طراحی و بهره‌برداری به‌عنوان مناسب‌ترین تکنیک در حذف آلاینده‌های رنگی شناخته می‌شود (۱۱). کربن فعال به دلیل خواص ویژه آن مانند سطح جذب بالا و اندازه مطلوب منافذ، یک جاذب ایده‌آل محسوب می‌شود. کربن فعال به دو روش فعال‌سازی فیزیکی یا شیمیایی تولید می‌شود (۱۲). مزیت فعال‌سازی شیمیایی بر فعال‌سازی فیزیکی این است که فقط در یک گام و همچنین در دمای پایین‌تر انجام می‌گیرد، بنابراین توسعه خلل و فرج در ساختار کربن به دلیل اثر شیمیایی بهبود می‌یابد. علاوه بر این فعال‌سازی شیمیایی میزان کربن بیشتری را نسبت به فعال‌سازی فیزیکی تولید می‌کند. بنابراین استفاده از فعال‌سازهای شیمیایی باعث صرفه‌جویی در زمان و انرژی می‌شود (۱۳). با این حال فعال‌سازی شیمیایی معایبی نیز، مانند خوردگی و مراحل شستشو را به همراه دارد (۱۴). در فعال‌سازی شیمیایی، ترکیبات شیمیایی ماده فعال‌ساز در مرحله اشباع‌سازی باعث هیدرولیز مواد لیگنوسولوزی می‌شود. همچنین مواد فعال‌ساز در ساختار پیش ماده نفوذ کرده و فضاهایی را اشغال می‌کند که این عمل موجب عدم بسته شدن حفرات در طی فرایند کربونیزاسیون می‌شود. بعد از مرحله کربونیزاسیون مواد حاصله به‌وسیله آب و اسید و یا باز شسته می‌شود و ترکیبات شیمیایی ماده فعال‌ساز از ساختار آنها حذف می‌گردد، که منجر به متخلخل شدن بیشتر کربن فعال می‌شود و در نتیجه حفرات و فضاهای بسیاری در ساختار آن برجای می‌ماند. به‌عبارتی مرحله شستن با آب و اسید، ساختار منافذ را با حذف عنصر اشباع‌کننده و نمک آن، پاک‌سازی می‌نماید که این عامل باعث بهتر شدن کیفیت کربن فعال در روش شیمیایی نسبت به روش فیزیکی می‌شود. عوامل مهم در کیفیت و راندمان کربن فعال تولید شده در فرایند جذب سطحی شامل: نوع فعال‌ساز شیمیایی، نسبت اشباع‌سازی، دمای فعال‌سازی، زمان فعال‌سازی، و زمان مخلوط کردن پیش ماده با عامل فعال‌ساز هستند که بر خواص جذبی و راندمان تولید کربن

انگور يکى از محصولات مهم در دنيا به شمار مى آيد. کشورهاى ايتاليا، فرانسه و آمريکا در رتبه‌هاى اول تا سوم توليد انگور دنيا قرار دارند. ايران با توليد  $2500000 \text{ ton}$  در رتبه هفتم قرار دارد. بيش از  $300000 \text{ ha}$  از اراضى کشور را باغات انگور تشکيل مى‌دهد. هرس سالانه اين باغات پتانسيل توليد  $150000 \text{ ton}$  پسماند ليگنوسلولوزى در سال را فراهم مى‌کند (۲۳). بنا بر اين استفاده از اين پسماند به‌عنوان ماده اوليه براى توليد کربن فعال توجيه اقتصادى مناسبى دارد. مطالعات بسيارى بر روى تاثير فعال‌سازى کربن فعال با مواد شيميايى مختلف جهت ارتقاء کارايى جاذب به منظور حذف آلاينده‌ها انجام شده است. در اين مطالعات براى فعال‌سازى شيميايى از انواع فعال‌سازها از قبيل هيدروکسيدهاى فلزات قليايى ( $\text{NaOH}$  و  $\text{KOH}$ )، کربنات فلزات قليايى ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ،  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ،  $\text{Li}_2\text{O}_3$ )،  $\text{Rb}_2\text{O}_3$  و  $\text{Cs}_2\text{O}_3$  و نمک‌هاى فلزى ( $\text{ZnCl}_2$ ) استفاده شده است (۲۴). در اين ميان فعال‌ساز کربنات پتاسيم نسبت به فعال‌سازهاى ديگر مانند فسفريك اسيد يا کلريد روى سازگارى بهتري با محيط زيست دارد. همچنين اين فعال‌ساز پتانسيل بهتري براى توليد کربن فعال با حفرات مزو به منظور جذب رنگ‌هاى راکتيو که داراى مولکول‌هاى بزرگ هستند، است (۲۵). هدف اين مطالعه بررسى حداکثر ميزان جذب سطحى رنگ‌زاي راکتيو بلسک ۵ به ازاي واحد وزن کربن فعال است. کربن فعال‌هاى تجارى اغلب داراي حفرات ميکرو بوده و از کارکرد پايينى در جذب رنگ‌هاى با وزن مولکولى بالا برخوردار هستند. بنا بر اين نياز است جاذبى با حداکثر حجم حفرات مزو براى جذب آنها توليد شود. فرايند توليد کربن فعال با هزينه بالا همراه است. بخشى از اين هزينه مربوط به استفاده از ماده فعال‌ساز است. از طرفى در مطالعات پيشين توسط محققان ديگر نسبت فعال‌سازى کمتر از ۱:۱ بررسى نشده است، لذا در اين مطالعه براى اولين بار شرايط توليد کربن فعال با دوز پايين ماده فعال‌ساز کربنات پتاسيم (۱:۰/۲۵) به منظور کاهش هزينه‌هاى توليد، بررسى شد. همچنين تاثير دماهاى مختلف فعال‌سازى کربن فعال به منظور رسيدن به بالاترين درصد حجم حفرات مزو در ساختار کربن فعال و در نتيجه افزايش ظرفيت

فعال اثرگذار است (۱۵). در اين مطالعه تاثير پارامتر دماى فعال‌سازى بر کيفيت کربن فعال توليدى بررسى شده است. مطالعاتى زيادى بر روى توليد کربن فعال از پيش ماده‌هاى مختلف براى حذف رنگ‌هاى راکتيو صورت گرفته است. به‌طور مثال Thitame و همکار (۲۰۱۶) با استفاده از پوست بادام و فعال‌ساز اسيد فسفريك کربن فعالى با مساحت سطح ويژه  $1218 \text{ m}^2/\text{g}$  در دماى  $50^\circ\text{C}$  توليد کردند. اين محققان با استفاده از اين کربن فعال، رنگ‌هاى راکتيو قرمز ۲ و راکتيو زرد ۱۴۵ را به ترتيب با  $2022 \text{ mg/g}$  و  $1694 \text{ mg/g}$  در دماى  $60^\circ\text{C}$  و غلظت اوليه  $1000 \text{ mg/L}$  جذب کردند (۱۶). همچنين در مطالعه ديگرى Dos Santos و همکاران (۲۰۱۶) با استفاده از خاک اره بعنوان پيش ماده و فعال‌ساز  $\text{ZnCl}_2$  در دماى  $60^\circ\text{C}$  کربن فعال توليد کردند. اين محققان موفق شدند با استفاده از اين نمونه کربن فعال، رنگزاي نارنجى ۱۰۷ را با ظرفيت جذب  $445 \text{ mg/g}$  از محلول آبى جذب کنند (۱۷). در مطالعه ديگر Ahmad و همکاران (۲۰۱۴) پوست انار را با استفاده از فعال‌ساز  $\text{KOH}$  در دماى  $70^\circ\text{C}$  فعال کردند. نمونه توليد شده با مساحت سطح ويژه  $941 \text{ m}^2/\text{g}$  رنگ زاي راکتيو بلو ۱۹ را با حداکثر ظرفيت جذب  $370 \text{ mg/g}$  از محلول آبى جذب کرد (۱۸). در مطالعه ديگر Gerçel و همکاران (۲۰۰۹) با استفاده از هسته هلو به‌عنوان پيش ماده و بهره‌گيرى از فعال‌ساز  $\text{K}_2\text{CO}_3$  کربن فعالى با مساحت سطح ويژه  $902 \text{ m}^2/\text{g}$  توليد کردند. اين محققان موفق شدند رنگ‌زاي راکتيو نارنجى ۱۶ را با حداکثر ظرفيت جذب  $667 \text{ mg/g}$  از محلول آبى جذب کنند (۱۹). با توجه به مطالعات صورت گرفته تاکنون به نظر مى‌رسد استفاده از فعال‌سازهاى  $\text{K}_2\text{CO}_3$  و  $\text{H}_3\text{PO}_4$  منجر به توليد کربن فعال با ساختار مزوحفره مى‌شود همچنين فعال‌سازهاى مانند  $\text{ZnCl}_2$  و  $\text{KOH}$  معمولاً ساختار حفرات کربن فعال را به سمت حفرات ميکرو سوق مى‌دهند (۲۰، ۲۱). بنا بر اين فعال‌سازهاى مانند  $\text{K}_2\text{CO}_3$  و  $\text{H}_3\text{PO}_4$  که توانايى توليد کربن فعال با قطر حفرات بزرگتر را دارند، گزينه‌هاى بهتري براى توليد کربن فعال مزوحفره براى جذب مولکول‌هاى درشت رنگ هستند (۲۲).

حاضر را همراه با مقدار ۱۰۰ g پیش ماده توزین شده به یک ارلن با حجم مناسب منتقل شد و به مدت ۱ h با استفاده از همزن شیشه‌ای ترکیب گردید. این ترکیب در دمای  $110^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲۴ h در آون خشک شد. این ترکیب بعد از خشک شدن در آون به ۷ قسمت با وزن برابر تقسیم شد و هر قسمت بصورت جداگانه در کوره با راکتور لوله‌ای استیل تحت جریان نیتروژن با خلوص ۹۹/۹ درصد به ترتیب در دماهای ۶۰۰، ۶۵۰، ۷۰۰، ۷۵۰، ۸۰۰، ۸۵۰ و  $900^{\circ}\text{C}$  با نرخ  $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$  حرارت داده و ۱ h در آن دما نگهداشته شد. پس از تمام شدن فرایند پیرولیز و خنک‌سازی، کربن فعال‌های حاصله به‌طور متوالی با آب داغ شسته و سپس با آب مقطر شستشو شد تا pH آنها در محدوده خنثی (۷-۸) قرار بگیرد (۲۶). نمونه‌های شسته شده، در دمای  $110^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲۴ h در آون خشک گردید. در این مرحله از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای تعیین مورفولوژی منافذ کربن فعال استفاده شد. همچنین برای تعیین سطح و حجم کربن فعال از آنالیز BET استفاده شد.

#### د) روش آزمایش

برای انتخاب بهترین کربن فعال سنتز شده از نظر ظرفیت جذب، آزمایش جذب رنگ در شرایط یکسان: pH برابر با ۲، دوز جاذب  $0.25\text{ g/L}$ ، غلظت رنگ  $250\text{ mg/L}$ ، دما  $25^{\circ}\text{C}$ ، حجم محلول  $100\text{ mL}$  و زمان تماس  $120\text{ min}$  بر روی تمام کربن فعال سنتز شده انجام شد. سپس غلظت رنگ با دستگاه اسپکتروفتومتر (spectroscopy UV-visible) در طول موج  $599\text{ nm}$  برای رنگ‌زای راکتیو بلک ۵ قرائت شد. درصد حذف رنگ‌زای راکتیو بلک ۵ با استفاده از معادله ۱ به‌دست آمد:

جذب رنگ بررسی شد. اثر پارامترهای pH، دوز جاذب، غلظت اولیه رنگ و دما بر روی جذب رنگ‌زای راکتیو بلک ۵ بررسی و مطالعات تعادلی برای این رنگ انجام شد.

#### مواد و روش‌ها

##### الف) آماده‌سازی پیش ماده

پسماند چوبی درختچه انگور از باغات شهرستان کرمانشاه جمع‌آوری شد. ماده اولیه به روش مکانیکی خرد شده و به اندازه‌های  $3\text{--}2.5\text{ mm}$  تبدیل شد. سپس با آب دیونیزه شسته شده و در آون تحت دمای  $110^{\circ}\text{C}$  خشک شد. مواد حاصله در آسیاب دورانی پودر شد. سپس برای به‌دست آوردن اندازه‌های یکسان با الک با مش ۶۰ جداسازی شد.

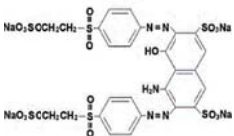
##### ب) مواد شیمیایی

رنگ‌زای راکتیو بلک ۵ از دسته رنگ‌های دی‌آزو از واحد رنگرزی کارخانه نساجی آمل تهیه شد. مشخصات فیزیکی و شیمیایی این رنگ در جدول ۱ آمده است. کربنات پتاسیم ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ )، سدیم هیدروکسید (NaOH)، نیتریک اسید ( $\text{HNO}_3$ ) و کربن فعال تجاری از شرکت مرک (Merck Germany) خریداری شدند.

##### ج) سنتز جاذب

مقدار ۱۰۰ g از ماده خام با استفاده از ترازو توزین شد. این مقدار پیش ماده باید با نسبت ۱:۰/۲۵ از فعال‌ساز کربنات پتاسیم ترکیب شود. برای این منظور ابتدا مقدار ۲۵g از پودر کربنات پتاسیم خشک را توزین کرده و با استفاده از بالن ژوژه  $250\text{ mL}$  و آب دیونیزه به حجم رسانده شد تا پودر کربنات پتاسیم بصورت کامل در آب دیونیزه حل شود. سپس محلول

جدول ۱- مشخصات فیزیکی و شیمیایی رنگ‌زای راکتیو بلک ۵

نوع رنگ	رنگ ظاهری	شماره رنگ	وزن مولکولی (g/mol)	طول موج (nm)	فرمول و ساختار مولکولی
راکتیو بلک ۵	مشکی	۲۰۵۰۵	۹۹۱	۵۹۹	 $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{Na}_4\text{O}_{19}\text{S}_6$

که در آن  $K_f$  ظرفیت جذب در غلظت واحد،  $1/n$  شدت جذب سطحی،  $C_{eq}$  غلظت تعادلی بر حسب  $mg/L$  و  $q_{eq}$  مقدار رنگ جذب شده در حالت تعادل بر حسب  $mg/g$  است (۲۹).

#### مدل لانگمویر:

این مدل شامل فرضیاتی است که از آن جمله جذب به صورت تک لایه‌ای، یکنواختی سطح و حذف اثرات متقابل مولکول‌های جذب شده را می‌توان نام برد. معادله مدل لانگمویر فرایند جذب تک لایه‌ای به صورت زیر است (معادله ۴):

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{Q^0 b} + \frac{C_{eq}}{Q^0} \quad (4)$$

که در آن:  $q_{eq}$  (mg/g) مقدار رنگ جذب شده به ازای هر گرم جاذب و  $C_{eq}$  (mg/L) غلظت تعادلی رنگ در حالت تعادل است.  $Q^0$  و  $b$  پارامترهای لانگمویر هستند که به ترتیب مربوط به حداکثر ظرفیت جذب و انرژی همبستگی جذب هستند (۳۰). برای رسم نمودارها و تعیین درجه تطابق داده‌های فرایند جذب با معادلات هم‌دمای (ایزوترم) جذب و معادلات سینتیکی از نرم‌افزار سیگماپلات ۱۳ (SigmaPlot 13) استفاده شد.

#### یافته‌ها

##### - آزمایش جذب رنگ

برای بررسی اثر دماهای مختلف فعال‌سازی بر روی ظرفیت جذب نمونه‌های تولید شده، آزمایش جذب رنگ برای همه کربن فعال‌های سنتز شده در شرایط یکسان انجام شده و در نمودار ۱ نشان داده شده است. مطابق نمودار ۱ میزان ظرفیت جذب ( $q_e$ ) برای همه نمونه‌های تولیدی بیش از کربن فعال تجاری به‌دست آمد. در بین کربن‌های فعال تولید شده بیشترین ظرفیت جذب مربوط به نمونه فعال شده در نسبت اشباع  $1:0/25$  و دمای  $90^\circ C$  به مقدار  $518 mg/g$  است. لازم به ذکر است مقدار ظرفیت جذب کربن فعال تجاری برای این رنگ  $126 mg/g$  بود. نتایج نشان داد با افزایش دمای فعال‌سازی از  $60^\circ C$  تا  $90^\circ C$  ظرفیت جذب کربن فعال از  $99 mg/g$  در دمای  $60^\circ C$  به  $518 mg/g$  در دمای

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

که در آن:  $R$  درصد حذف رنگ،  $C_0$  (mg/L) غلظت اولیه و  $C_t$  (mg/L) غلظت محلول تعادلی در زمان  $t$  (min) است. همچنین ظرفیت جذب جاذب ( $q_e$ ) بر حسب (mg/g) برای رنگ زای راکتیو بلک ۵ از معادله ۲ به‌دست آمد:

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

که در آن:  $q_e$  (mg/g) ظرفیت جذب جاذب،  $C_0$  (mg/L) غلظت اولیه،  $C_e$  (mg/L) غلظت تعادلی،  $V$  (L) حجم محلول اولیه و  $W$  (g) وزن جاذب است (۲۷). مقادیر  $R$  و  $q_e$  با استفاده از معادلات محاسبه شدند.

#### ه) ایزوترم‌های جذب

ایزوترم‌های جذب، خواص جذبی و داده‌های تعادلی هستند که به توصیف چگونگی واکنش آلاینده‌ها با مواد جاذب می‌پردازند و در بهینه‌سازی مصرف جاذب نقش اساسی دارند. مدل‌های ایزوترم زیادی برای تحلیل داده‌های تجربی و توصیف تعادل در جذب وجود دارد. این مدل‌ها برای ارائه دیدگاهی راجع به مکانیسم جذب، خواص سطحی، تمایل جاذب و توصیف داده‌های تجربی جذب به‌کار می‌روند. بنابراین، ایجاد یک ارتباط مناسب بین نمودارهای تعادل برای بهینه نمودن شرایط و طراحی سیستم‌های جذب بسیار حائز اهمیت است (۲۸). در این مطالعه برای بررسی رفتار جذب رنگ بر روی کربن فعال بهینه شده از ایزوترم‌های جذب لانگمویر و فروندلیچ استفاده شد.

#### مدل فروندلیچ:

ایزوترم فروندلیچ با فرض یک سطح ناهمگن با توزیع غیر یکنواختی از گرمای جذب در روی سطح به‌دست می‌آید. طبق مدل فروندلیچ فرایند جذب توسط معادله ۳ تعریف می‌شود:

$$\log(q_{eq}) = \log(K_f) + \frac{1}{n} \log(C_{eq}) \quad (3)$$

نتایج نشان داد نمونه کربن فعال تهیه شده از فعال‌ساز کربنات پتاسیم در نسبت اشباع ۱:۰/۲۵ در دمای  $900^{\circ}\text{C}$  دارای سطح ویژه  $1670 \text{ m}^2/\text{g}$  و حجم کلی حفرات  $1/434 \text{ cm}^3/\text{g}$  است. همچنین قطر متوسط منافذ کربن فعال  $3/43 \text{ nm}$  است که نشان می‌دهد حدود ۶۸ درصد از حفرات این نمونه در محدوده مزوحفره قرار دارد. همانطور که در نمودار ۱ نشان داده شده است با افزایش دمای فعال‌سازی ظرفیت جذب کربن فعال افزایش پیدا می‌کند. این مساله بیانگر این است که با افزایش دمای فعال‌سازی تا  $900^{\circ}\text{C}$  درصد حفرات مزو افزایش پیدا می‌کند.

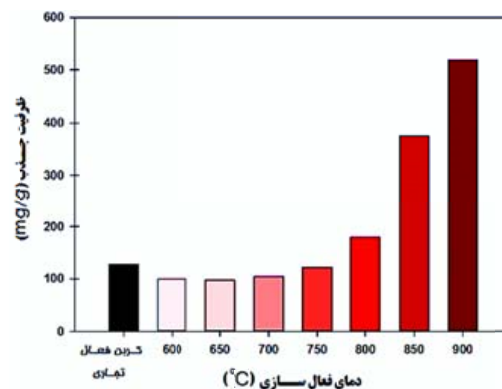
#### – میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه کربن فعال تولید شده و پیش ماده بدون حضور فعال‌ساز در شکل ۱ نشان داده شده است. شکل ۱ (الف) ساختار سلولزی پیش ماده قبل از هرگونه اشباع‌سازی یا فعال‌سازی را نشان می‌دهد. همانطور که مشخص است سطح پیش ماده قبل از فعال‌سازی کاملاً صاف و بدون حفره است. شکل ۱ (ب) کربن فعال بهینه را نشان می‌دهد. مطابق شکل با انجام عمل اشباع‌سازی و فعال‌سازی با فعال‌ساز کربنات پتاسیم ساختار پیش ماده به کلی دچار تغییر شده و درصد تخلخل آن افزایش پیدا کرده است. منافذ ایجاد شده بر روی سطح کربن فعال نشان دهنده تاثیر کربنات پتاسیم و تبخیر عامل فعال‌ساز در طول فرایند کربنی شدن در دمای  $900^{\circ}\text{C}$  است.

#### بحث

تولید کربن فعال با استفاده از پیش ماده‌ها و فعال‌سازهای مختلف رواج دارد. حال آنکه در این مطالعه برای اولین بار تولید کربن فعال با استفاده از پسماند لیگنوسلولزی حاصل از هرس سالانه درختچه انگور با استفاده از کمترین دوز فعال‌ساز کربنات پتاسیم به منظور کاهش هزینه تولید کربن فعال بررسی شد. همچنین در این مطالعه بررسی اثر دماهای مختلف فعال‌سازی به منظور افزایش درصد حفرات مزو در ساختار جاذب برای جذب حداکثری رنگ‌های راکتیو با وزن مولکولی

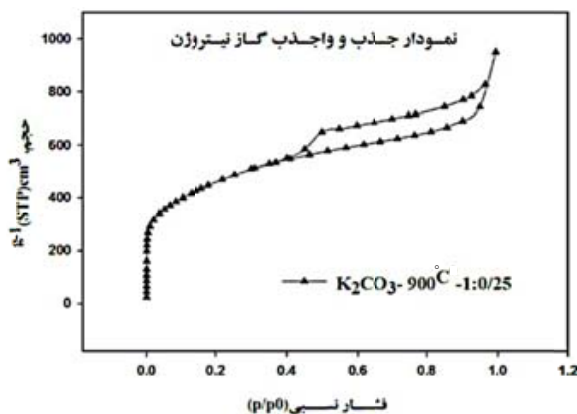
$900^{\circ}\text{C}$  می‌رسد. در این مرحله کربن فعال سنتز شده در نسبت اشباع ۱:۰/۲۵ و دمای  $900^{\circ}\text{C}$  به عنوان کربن فعال بهینه تعیین شد.



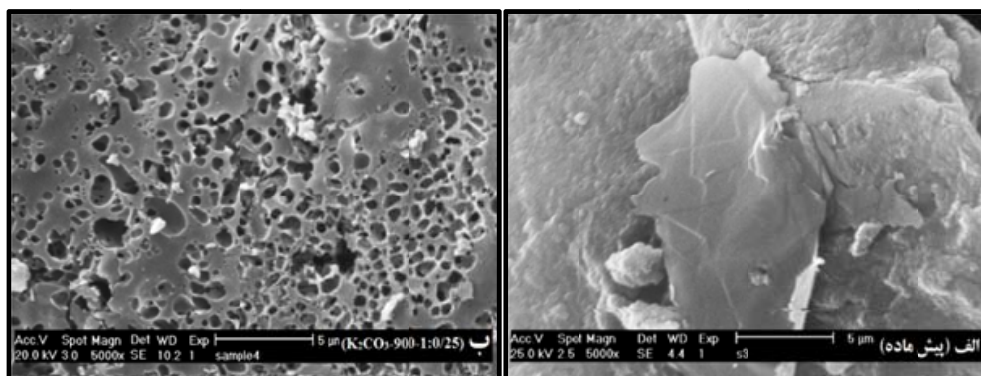
نمودار ۱- اثر دماهای مختلف فعال‌سازی بر روی ظرفیت جذب کربن فعال‌های تولید شده

#### – آنالیز سطح ویژه (BET)

مساحت سطح کربن فعال و اندازه و حجم حفره‌ها از آنالیز سطح ویژه به دست می‌آید. نمودار ۲ ایزوترم جذب و واجذب گاز نیتروژن بر روی کربن فعال بهینه را نشان می‌دهد. براساس طبقه‌بندی IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) and Applied Chemistry) ایزوترم جذب و واجذب این کربن فعال الگوی مطابق با نوع IV دارد.



نمودار ۲- نمودار ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن بر روی کربن فعال تولید شده

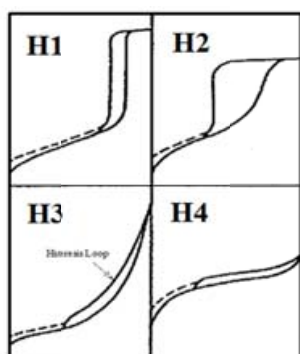


شکل ۱- تصاویر SEM پیش ماده (الف) و کربن فعال سنتز شده با فعال ساز  $K_2CO_3$  (ب)

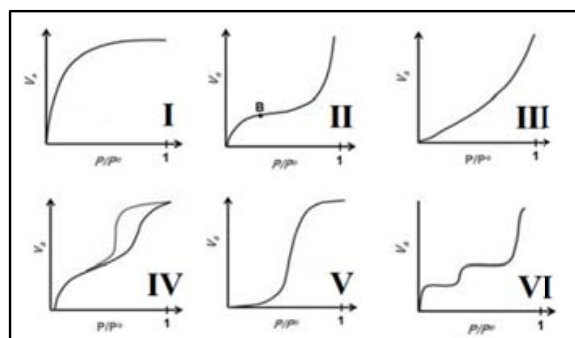
هیستریس نشان دهنده حضور مزوحفره در ساختار جاذب است. ایزوترم‌های که از مدل H1 پیروی می‌کنند اغلب دارای توزیع اندازه حفرات منظم و یکسان هستند. در حالی که ایزوترم‌هایی که از مدل های H2 و H3 پیروی می‌کنند معمولاً گستره‌ای وسیع از حفرات مزو تا میکرو و بزرگتر را شامل می‌شوند. با این حال می‌توان بیان کرد ایزوترم‌های که از مدل H3 پیروی می‌کنند غالباً دارای حفرات مزو هستند و شکل هندسی آنها لایه‌ای یا شکافدار است. همچنین ایزوترم‌های که از مدل H4 پیروی می‌کنند دارای حفرات مزو بسیاری هستند اما این حفرات توسط حفره‌های میکرو محدود شده است (۳۲). نتایج آنالیز BET نشان داد که براساس طبقه‌بندی IUPAC

بالا انجام شد. نتایج نشان داد با افزایش دمای فعال سازی از  $600^\circ C$  تا  $900^\circ C$  درصد جذب رنگ زای راکتیو بلک ۵ بصورت چشمگیری افزایش پیدا می‌کند. این بیانگر افزایش کیفیت کربن فعال با افزایش دمای فعال سازی است. یکی از مهمترین روش‌ها جهت اندازه‌گیری تخلخل مواد، آنالیز سطح ویژه ((Brunauer-Emmett-Teller (BET) است. براساس دسته‌بندی IUPAC ایزوترم‌های جذب و واجذب به ۶ دسته زیر تقسیم می‌شوند (شکل ۲) (۳۱).

در مواردی ایزوترم‌های نیتروژن مطابق با ۶ کلاس بندی آیوپاک نیست. در نتیجه آیوپاک طبقه بندی ۴ گانه جدیدی ارائه داد که در آن حلقه‌های هیستریس نیز نشان داده شده‌اند (شکل ۳) (۳۱).



شکل ۳- طبقه‌بندی ۴ گانه ایزوترم‌های جذب توسط آیوپاک (۳۱)



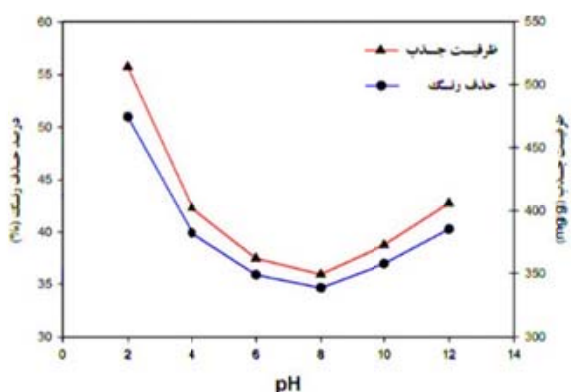
شکل ۲- طبقه‌بندی ۶ کلاس ایزوترم‌های جذب و واجذب آیوپاک (۳۱)

محدوده مزو بود (۳۴). Ruiz و همکاران، (۲۰۱۱) چوب انگور را با ۲ فعال‌ساز  $\text{H}_3\text{PO}_4$  و  $\text{ZnCl}_2$  در نسبت اشباع ۱:۵ و دمای  $500^\circ\text{C}$  و فعال‌ساز  $\text{KOH}$  در نسبت اشباع ۱:۲ و دمای  $800^\circ\text{C}$  به کربن فعال تبدیل کردند و به این نتیجه رسیدند که بالاترین مساحت سطح با فعال‌ساز  $\text{ZnCl}_2$  به مقدار  $1726 \text{ m}^2/\text{g}$  به دست می‌آید. همچنین مساحت سطح برای فعال‌سازهای  $\text{KOH}$  و  $\text{H}_3\text{PO}_4$  به ترتیب  $791$  و  $1363 \text{ m}^2/\text{g}$  به دست آمد. در این مطالعه بیشترین درصد مزو حفرات متعلق به نمونه سنتز شده با فعال‌ساز  $\text{ZnCl}_2$  به مقدار ۵۶ درصد بود (۳۵). Nabais و همکاران (۲۰۱۰) با استفاده از چوب انگور و فعال‌سازی فیزیکی با گاز  $\text{CO}_2$  در دمای  $870^\circ\text{C}$  کربن فعال با مساحت سطح  $1173 \text{ m}^2/\text{g}$  تولید کردند (۳۶). همان‌طور که از مطالعات صورت گرفته تاکنون می‌توان نتیجه گرفت بیشترین میزان مساحت به دست آمده مربوط به چوب انگور با مقدار  $1726 \text{ m}^2/\text{g}$  و با استفاده از فعال‌ساز  $\text{ZnCl}_2$  در نسبت اشباع ۱:۵ و دمای  $500^\circ\text{C}$  است. این در حالی است که استفاده از فعال‌ساز  $\text{ZnCl}_2$  از نظر محیط زیستی مشکل‌ساز است. همچنین نسبت اشباع ۱:۵ بسیار بالا بوده و صرفه اقتصادی ندارد. نویسندگان در مطالعه حاضر از فعال‌ساز  $\text{K}_2\text{CO}_3$  که سازگار با محیط زیست بوده، در نسبت اشباع بسیار پایین ۱:۲۵ به منظور کاهش هزینه‌های تولید استفاده کردند. همچنین مطالعات بسیاری برای حذف رنگ‌زای راکتیو بلک ۵ از محلول آبی با جاذب‌های مختلف انجام شده است. برای مثال Ip و همکاران (۲۰۱۰) از چوب بامبو با فعال‌ساز  $\text{H}_3\text{PO}_4$  در نسبت‌های ۱:۲ و ۱:۶ کربن فعال سنتز کرده و به ترتیب به ظرفیت جذب‌های ۲۸۶ و  $473 \text{ mg/g}$  برای رنگ‌زای راکتیو بلک ۵ دست پیدا کردند. در این مطالعه ظرفیت جذب کربن فعال تجاری برای رنگ‌زای راکتیو بلک ۵ مقدار  $198 \text{ mg/g}$  به دست آمد (۳۷). همچنین Galán و همکاران (۲۰۱۳) در مطالعه‌ای با استفاده از سیلیکاژل و فعال‌ساز  $\text{H}_2\text{SO}_4$  در دمای  $1000^\circ\text{C}$  کربن فعال مزوحفره تولید کردند و به حداکثر ظرفیت جذب  $293 \text{ mg/g}$  برای رنگ‌زای راکتیو بلک ۵ دست پیدا کردند (۳۸). همان‌طور که از مطالعات پیشین

ایزوترم جذب و واجذب کربن فعال بهینه تولید شده در این مطالعه الگوی مطابق با نوع IV دارد. الگوی IV بیانگر ساختار مزوحفره است. در نتیجه افزایش دمای فعال‌سازی موجب تولید کربن فعال با حفرات مزو می‌شود. مطابق نمودار ۲ افزایش جذب گاز در فشار نسبی کمتر از ۰/۴ جذب تک لایه نیتروژن در دیواره‌های کربن را نشان می‌دهد، در قسمت بین ۰/۴ تا ۰/۹ با افزایش فشار نسبی، نمودار با شیب تند افزایش جذب را نشان می‌دهد که دلیل آن تراکم مویرگی داخل کربن مزوحفره است، قسمت بالاتر از ۰/۹ مربوط به جذب سطحی چندلایه بر روی سطح بیرونی ذره‌های جذب شده است. همچنین حلقه هیستریس موجود این کربن فعال به صورت کامل به هیچ‌کدام از مدل‌های هیستریس شباهت ندارد. اما می‌توان آن را حد واسط مدل‌های هیستریس  $\text{H}_2$  و  $\text{H}_3$  معرفی کرد. به این ترتیب احتمالاً شکل هندسی این نمونه از لایه‌های شکافدار به همراه حفره‌های با منافذ ریز در قسمت ورودی که اصطلاحاً *bottle-shaped pores* گفته می‌شود تشکیل شده‌اند (۳۳). همان‌طور که در شکل مشخص است واجذب گاز در فشارهای بالا به راحتی و با شدت انجام می‌شود که دلیل آن واجذب گاز از حفرات مزوحفره با دهانه باز است اما حفره‌هایی وجود دارند که با وجود اندازه در محدوده مزو ولی دارای منافذ ورودی و خروجی ریز هستند که واجذب گاز از این حفرات را با سختی مواجه می‌کند این پدیده را کاویتاسیون می‌گویند که در نمونه تولیدی در دمای  $900^\circ\text{C}$  دیده شد (۳۰). نمونه سنتز شده در نسبت اشباع ۱:۲۵ و دمای  $900^\circ\text{C}$  دارای سطح ویژه به مقدار  $1670 \text{ m}^2/\text{g}$  و حجم کلی حفرات  $1/434 \text{ cm}^3/\text{g}$  بود. همچنین ۶۸ درصد حجم حفرات این نمونه در محدوده مزوحفره قرار داشت. مطالعات دیگری در ارتباط با تولید کربن فعال از چوب انگور با فعال‌سازهای دیگر صورت گرفته است. برای مثال Corcho-Corral و همکاران (۲۰۰۶) از چوب انگور به روش شیمیایی با فعال‌ساز  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ، کربن فعال تولید کردند. در این تحقیق بالاترین مساحت سطح کربن فعال در دمای  $400^\circ\text{C}$  در نسبت اشباع ۱:۲ تولید شد که مساحت سطح ویژه آن  $1666 \text{ m}^2/\text{g}$  و ۳۰ درصد حفرات در



گروه‌ها می‌توانند با گروه‌های هیدروکسیل سطح جاذب پیوند برقرار کنند و باعث افزایش جذب رنگ شوند. محققان دیگر نیز نتایج مشابهی گزارش کرده‌اند. Ma و همکار (۲۰۱۵) بیشترین میزان جذب رنگ‌زای راکتیو آبی را در pH های ۲ و ۱۱ با جاذب الیاف سلولزی به دست آوردند (۴۲). در این مرحله pH معادل ۲ بدلیل دارا بودن بیشترین میزان جذب رنگ به عنوان pH بهینه برای جذب رنگ از محلول آبی تعیین شد.



نمودار ۳- نمودار اثر pH بر میزان جذب و ظرفیت جذب رنگ‌زای راکتیو بلک ۵

#### اثر دوز جاذب:

دوز جاذب تعیین‌کننده ظرفیت جاذب برای غلظت اولیه مشخصی از رنگ است. مطابق نمودار ۴ با افزایش جرم جاذب از  $0.1005 \text{ g/L}$  به  $0.055 \text{ g/L}$  درصد حذف رنگ از  $12/4$  به  $99/2$  درصد افزایش یافته است. این افزایش به دلیل افزایش سطح جاذب در دسترس است. همچنین با افزایش جرم جاذب ظرفیت جذب رنگ از  $623 \text{ mg/g}$  به  $453 \text{ mg/g}$  کاهش یافته است. این کاهش به دلیل اختلاف در جریان غلظت رنگ در محلول و غلظت رنگ در سطح جاذب است. بنابراین افزایش جرم جاذب، میزان رنگ جذب شده بر واحد وزن جاذب را کاهش می‌دهد که کاهش در مقدار  $q_e$  را سبب می‌شود (۴۳). در مطالعه‌ای که توسط Senthilkumar و همکاران (۲۰۰۶) بر روی جذب رنگ انجام شد با افزایش میزان کربن فعال درصد حذف رنگ افزایش و ظرفیت جذب رنگ کاهش یافت (۴۰). در دوز  $0.1035 \text{ g/L}$  رنگ‌زای راکتیو بلک ۵ به

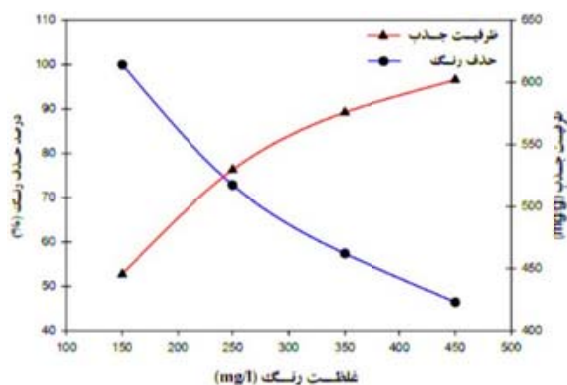
مشخص است در هیچ کدام از مطالعات گذشته از دوز پایین و اقتصادی فعال‌ساز برای تولید کربن فعال استفاده نشده است. این در حالی است که محققان در مطالعه حاضر با استفاده از دوز پایین  $1:0/25$  از فعال‌ساز کربنات پتاسیم موفق به تولید کربن فعال با درصد بالایی از حفرات مزو در دمای  $900^\circ \text{C}$  شدند که رنگ‌زای راکتیو بلک ۵ را با حداکثر ظرفیت جذب  $704 \text{ mg/g}$  از محلول آبی حذف می‌کند. رنگ‌های راکتیو به دلیل وزن مولکولی بالایی که دارند به جایگاه‌های فعال با سایز مزو و بزرگتر برای جذب بهتر در ساختار جاذب نیاز دارند.

#### تأثیر پارامترهای مختلف بر جذب رنگ‌زای راکتیو بلک ۵

##### تأثیر pH:

pH مهم‌ترین پارامتر در روند جذب رنگ است (۳۹). میزان حذف رنگ‌زای راکتیو بلک ۵ در محدوده pH برابر ۱۲-۲ در غلظت رنگ  $250 \text{ mg/L}$  و دوز جاذب  $0.025 \text{ g/L}$  در زمان تماس  $120 \text{ min}$  و دمای  $25^\circ \text{C}$  برای نمونه کربن فعال بهینه مورد بررسی قرار گرفت و در نمودار ۳ نشان داده شده است. نتایج نشان داد بیشترین ظرفیت جذب برای رنگ‌زای راکتیو بلک ۵ در pH معادل ۲ رخ داده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود بیشترین ظرفیت جذب ابتدا در pH معادل ۲ و سپس در pH معادل ۱۲ رخ داده است. افزایش درصد حذف رنگ در pH اسیدی به دلیل ایجاد بار مثبت در سطح کربن فعال است. گروه‌های پروتونه کربن فعال، عمدتاً گروه کربوکسیلیک، فنلیک و کرومیک هستند. رنگ‌های راکتیو عموماً دارای بار سطحی منفی هستند در این حالت گروه‌های پروتونه کربن فعال گروه‌های عاملی با بار منفی در رنگ‌های راکتیو را جذب می‌کنند (۴۰). نتایج مطالعه Santhy و همکاران نیز بر روی حذف رنگ‌زای راکتیو قرمز، نارنجی و آبی بیانگر این مطلب بود که بیشترین درصد حذف رنگ در pH اسیدی است (۴۱). طبق نمودار ۳ در pH های بالاتر از ۱۰ جذب رنگ افزایش می‌یابد. دلیل این امر را می‌توان در این دانست که در ساختار رنگ‌زای راکتیو بلک ۵ گروه‌های سولفونات وینیل سولفون وجود دارند. این گروه‌ها به شرایط قلیایی بسیار حساس‌اند و در pH بالا به گروه‌های سولفون وینیل فعال تبدیل می‌شوند. این

در غلظت ۴۵۰ mg/L با ۶۰۲ mg/g رخ داده است. نتایج به‌دست آمده از مطالعه Hameed و همکاران (۲۰۰۹) بر روی جذب متیلن بلو نیز نشان داد که با افزایش غلظت اولیه رنگ از ۲۵ mg/L تا ۲۰۰ mg/L ظرفیت جذب از ۷ mg/g به ۵۷ mg/g افزایش می‌یابد (۴۶).

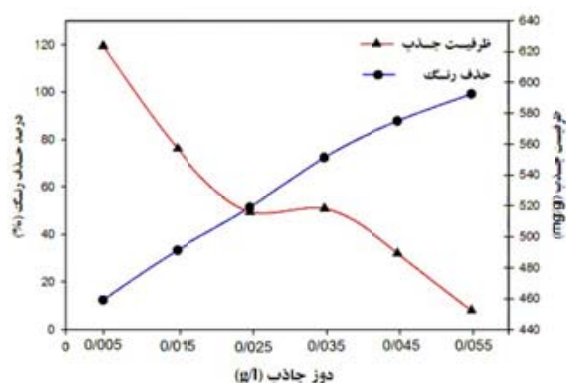


نمودار ۵- نمودار اثر غلظت اولیه رنگ بر میزان جذب و ظرفیت جذب رنگ راکتیو بلک ۵

تاثیر دما:

تاثیر دمای محلول رنگ‌زای راکتیو بلک ۵ بر روی حذف رنگ توسط جاذب در pH برابر ۲ با میزان جاذب ۰/۰۳۵ g/L در غلظت ۲۵۰ mg/L در دماهای ۱۵، ۲۵، ۳۵ و ۴۵ °C در نمودار ۶ نشان داده شده است. افزایش درجه حرارت، سرعت انتشار مولکول‌های جذب‌شونده را در لایه‌های خارجی و داخلی منافذ افزایش می‌دهد (۴۷). با توجه به نمودار ۶ با افزایش دما از ۱۵ °C تا ۴۵ °C، درصد حذف رنگ‌زای راکتیو بلک ۵ از ۵۸ به ۹۶ درصد و ظرفیت جذب نیز از ۴۱۸ mg/L به ۷۰۴ mg/L افزایش یافته است. تاثیر مثبت دما بر جذب می‌تواند با افزایش میزان انتشار رنگ در لایه مرزی و نیز حرکت مولکول‌های رنگ در خلل و فرج داخلی ذرات جاذب با افزایش دما مرتبط باشد. به‌عبارت دیگر با توجه به غلظت ثابت رنگ و جاذب، تعداد بیشتری از مولکول‌های رنگ از محلول بر روی جاذب منتقل شدند. نتایج Alimohamadi و همکاران (۲۰۱۶) نشان داد که با افزایش دما از ۱۵ °C تا ۴۵ °C ظرفیت جذب و درصد حذف افزایش می‌یابد (۴۸).

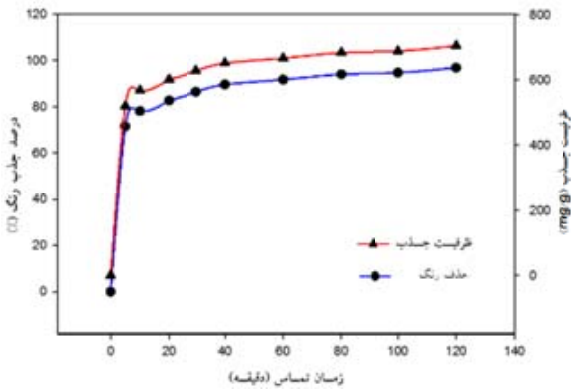
میزان ۷۲ درصد از محلول آبی جذب می‌شود، این درحالی است که در دوزهای بالاتر از ۰/۰۳۵ g/L با وجود افزایش درصد جذب رنگ، ظرفیت جذب جاذب کاهش می‌یابد. به همین دلیل دوز ۰/۰۳۵ g/L به‌عنوان دوز بهینه تعیین و بقیه پارامترها با این دوز جاذب بررسی شد.



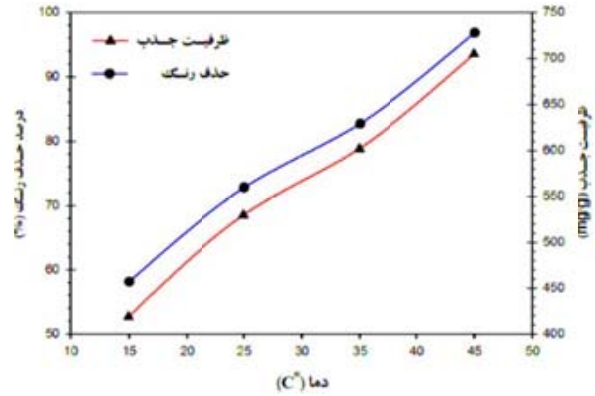
نمودار ۴- نمودار اثر دوز جاذب بر میزان جذب و ظرفیت جذب رنگ‌زای راکتیو بلک ۵

تاثیر غلظت اولیه رنگ:

تاثیر غلظت اولیه رنگ‌زای راکتیو بلک ۵ بر روی حذف رنگ توسط جاذب در pH برابر ۲ با میزان جاذب ۰/۰۳۵ g/L در غلظت‌های ۱۵۰، ۲۵۰، ۳۵۰، ۴۵۰ mg/L محاسبه و در نمودار ۵ نشان داده شده است. برای این منظور ابتدا مقدار ۱ g از پودر رنگ‌زای راکتیو بلک ۵ را با استفاده از آب دی‌یونیزه در بالن حجمی ۱۰۰۰ mL به حجم رسانده و سپس غلظت‌های ۱۵۰، ۲۵۰، ۳۵۰ و ۴۵۰ mg/L با استفاده از این محلول استوک تهیه شد. نتایج نشان داد با افزایش غلظت اولیه رنگ از ۱۵۰ mg/L به ۴۵۰ mg/L درصد حذف رنگ از ۹۹/۹ به ۴۶/۲ درصد کاهش یافته است. با توجه به کاهش سایت‌های فعال مورد نیاز برای غلظت بالای اولیه رنگ، جذب مواد حل شده نیز کاهش می‌یابد (۴۴). نتایج به‌دست آمده از مطالعه Garg و همکاران (۲۰۰۴) نیز نشان داد که با افزایش غلظت رنگ درصد حذف رنگ متیلن بلو کاهش می‌یابد (۴۵). از طرفی با توجه به نمودار ۵ با افزایش غلظت اولیه رنگ ظرفیت جذب افزایش یافته است به‌طوری که بیشترین ظرفیت جذب



نمودار ۷- نمودار اثر زمان تماس بر حذف و ظرفیت جذب رنگ‌زای راکتیو بلک ۵



نمودار ۶- نمودار اثر دما بر میزان حذف و ظرفیت جذب رنگ‌زای راکتیو بلک ۵

### مطالعات سینتیک جذب:

مطالعات سینتیک سرعت جذب ماده جذب شونده در سطح جاذب و مدت زمان ماند لازم برای تکمیل واکنش جذب را تعیین می‌کند. مدل شبه درجه اول برای واکنش برگشت پذیر با ایجاد برقراری یک تعادل بین فاز مایع و جامد استفاده می‌شود. در حالی که در مدل شبه درجه دوم فرض می‌شود که مرحله محدودکننده سرعت ممکن است، جذب شیمیایی باشد (۵۰). پارامترهای مدل‌های سینتیک شبه درجه اول و دوم در جدول ۲ نشان داده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده برای رنگ‌زای راکتیو بلک ۵ مدل شبه درجه دوم با ضریب رگرسیون ( $R^2$ ) در محدوده ۰/۹۹۴ - ۰/۹۹۹ بهتر از مدل شبه درجه اول با داده‌های تجربی برازش یافته است. همچنین ظرفیت جذب تعادلی پیش‌بینی شده به وسیله مدل سینتیک شبه درجه دوم نسبت به مدل سینتیک شبه درجه اول، با مقدار تجربی ظرفیت جذب تعادلی، اختلاف کمتری دارد. همانطور که در جدول مشخص است ثابت سرعت معادله شبه درجه دوم ( $k_2$ ) با افزایش در غلظت رنگ، کاهش یافته است. این تمایل به کاهش سرعت در ابتدا به دلیل وجود جایگاه‌های کافی در میزان ثابتی از جاذب برای جذب غلظت‌های پایین‌تر رنگ است، و سرعت جذب بالاتر بوده ولی بتدریج با توجه به کاهش سایت‌های فعال مورد نیاز برای غلظت‌های بالای رنگ، سرعت جذب مواد حل شده نیز کاهش یافته است.

### تأثیر زمان تماس:

نمودار ۷ تأثیر زمان تماس بر جذب رنگ را نشان می‌دهد. براساس نمودار ۷ فرایند جذب رنگ‌زای راکتیو بلک ۵ بر روی کربن فعال در همان دقایق ابتدایی با سرعت بسیار زیادی انجام گرفت و بعد از ۱۰ min میزان کارایی جذب به ۸۰ درصد رسید و بعد آن با شیب ملایمی در ۱۲۰ min تا ۹۷ درصد افزایش یافت و تقریباً به تعادل رسید. دلیل این روند این‌گونه بیان می‌شود که در ابتدای فرایند جذب جایگاه‌های فعال و در دسترس بسیاری برای جذب رنگ بر روی جاذب وجود دارد و از طرفی میزان رنگ فراوانی نیز در محلول حضور دارد و بنابراین در لحظات ابتدایی شروع فرایند، جذب با سرعت بسیار زیادی انجام می‌پذیرد. ولی بعد از گذشت دقایق اولیه به دلیل کاهش مزوحفرات و جایگاه‌های در دسترس و نیز کاهش رنگ موجود در محلول، از سرعت فرایند جذب کاسته شده و به تدریج به یک نقطه تعادلی می‌رسد. Amin (۲۰۰۸) نیز در مطالعه خود به نتایج مشابهی دست یافته است. در این مطالعه جذب ناپیوسته به منظور حذف رنگ‌زای راکتیو نارنجی توسط سه کربن فعال مختلف انجام شد و نتایج نشان داد که جذب این رنگ بر روی کربن فعال در دقایق ابتدایی با سرعت بسیار زیادی انجام شده و با افزایش زمان تماس درصد حذف افزایش یافته و بیشترین میزان حذف در زمان حدوداً ۱ h بوده است (۴۹).

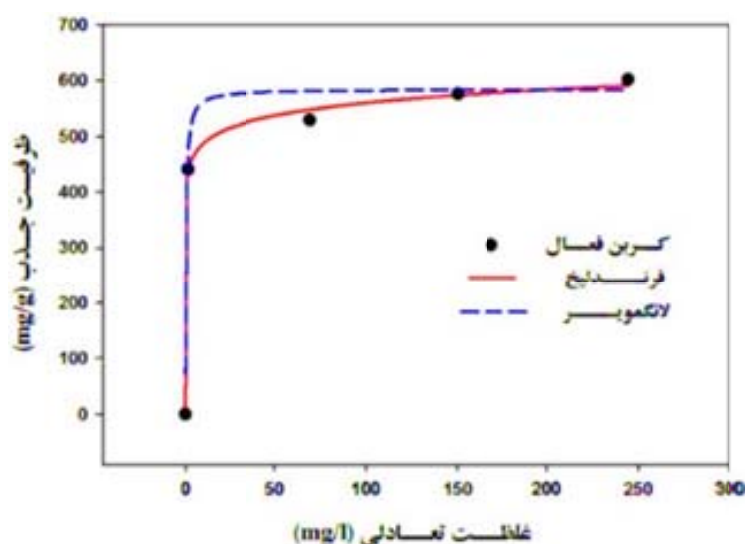
جدول ۲- پارامترهای سینتیک جذب برای رنگزای راکتیو بلک ۵

رنگزای راکتیو بلک ۵ (mg/L)				پارامتر	درجه واکنش
۴۵۰	۳۵۰	۲۵۰	۱۵۰		
۰/۹۹۶۲	۰/۹۸۰۸	۰/۹۸۷۱	۰/۹۷۳۷	$R^2$	شبه درجه اول
۳۶۷	۳۰۸	۲۷۳	۲۹۸	$q_e(\text{mg/g})$	
۰/۰۳۱۷	۰/۰۲۵۷	۰/۰۲۸۳	۰/۰۵۶۴	$k_1(\text{min}^{-1})$	
۰/۹۹۸	۰/۹۹۴۸	۰/۹۹۷۲	۰/۹۹۹۴	$R^2$	شبه درجه دوم
۶۲۵	۵۸۸	۵۵۵	۴۷۶	$q_e(\text{mg/g})$	
۰/۰۰۰۱۶۶	۰/۰۰۰۱۸۶	۰/۰۰۰۲۱۹	۰/۰۰۰۳۸	$k_2(\text{g/mg.min})$	

### مطالعات تعادلی جذب:

نمودار مدل‌های همدمای جذب و واجذب لانگمویر و فروندلیچ برای رنگزای راکتیو بلک ۵ در نمودار ۸ رسم شده است. همانطور که در نمودار ۸ نشان داده شده است نمودار مدل همدمای فروندلیچ تطابق بیشتری با داده‌های تجربی آزمایش دارد. پارامترهای مربوط به همدمای جذب محاسبه شد. با مقایسه ضرایب همبستگی این دو مدل، مشخص شد که ضریب همبستگی مدل همدمای فروندلیچ (۰/۹۹۸۰) بیشتر از

همدمای لانگمویر (۰/۹۸۹۸) بوده است. در نتیجه مدل فروندلیچ برآزش بهتری از خود نشان داده و می‌تواند رفتار جذب رنگ را به‌خوبی توصیف کند که بیانگر ناهمگن بودن سطح جاذب است. براساس فرضیات مدل فروندلیچ سطح جاذب به‌صورت غیر یکنواخت است و هر مکان اتصال ممکن است چند مولکول رنگ را بپذیرد. به‌طوری‌که مولکول‌های جذب شده به‌صورت چند لایه روی هم قرار می‌گیرند و مکان‌های جذب بر روی سطح جاذب دارای انرژی یکسانی نیستند و بین مولکول‌های



نمودار ۸- نمودار مدل‌های همدمای لانگمویر و فروندلیچ در غلظت‌های مختلف رنگزای راکتیو بلک ۵

جدول ۳- پارامترهای همدمای لانگمویر و فروندلیچ رنگزای راکتیو بلک ۵

مدل فروندلیچ			مدل لانگمویر		
$R^2$	$K_f$	$1/n$	$R^2$	$q_m(\text{mg/g})$	$b(\text{mg/L})$
۰/۹۹۸۰	۲۸۳	۰/۰۶۲	۰/۹۸۹۸	۵۷۱	۲/۲

جدول ۴- پارامترهای ترمودینامیکی جذب رنگزای راکتیو بلک ۵ بر روی کربن فعال در دماهای مختلف

$\Delta H(\text{kJ/mol})$	$\Delta S(\text{J/mol K})$	$\Delta G(\text{kJ/mol})$	دما (K)
		-۲/۳۸	۲۸۸
۸/۵۰	۰/۰۳۷۸	-۲/۷۶	۲۹۸
		-۳/۱۴	۳۰۸
		-۳/۵۲	۳۱۸

جذب شده و واکنش شیمیایی رخ می‌دهد. پارامترهای همدمای لانگمویر و فروندلیچ برای رنگزای راکتیو بلک ۵ در جدول ۳ آمده است. میزان پارامتر  $1/n$  در مدل فروندلیچ در محدوده صفر و یک میزان شدت جذب و ناهمگنی سطح را اندازه‌گیری می‌کند (۵۱). میزان  $1/n$  برای کربن فعال تولید شده در مطالعه حاضر ۰/۰۶۲ است که نشان دهنده سطح ناهمگن جاذب است. همچنین مقدار بالای پارامتر  $b$  (۲/۲ mg/L) در مدل لانگمویر میل ترکیبی بسیار بالای جاذب را برای اتصال به مولکول‌های رنگ را نشان می‌دهد. میزان حداکثر ظرفیت جذب برای کربن فعال تولید شده در شرایط بهینه در مدل لانگمویر ۵۷۱ mg/g به‌دست آمد.

جذب است. همچنین  $\Delta H^\circ$  می‌تواند فیزیکی یا شیمیایی بودن فرایند جذب را نشان دهد (۵۲). بنابراین با توجه به جدول ۴ جذب رنگزای راکتیو بلک ۵ بر روی کربن فعال گرماگیر و خودبخودی است. گرماگیر بودن فرایند جذب با نتایج قبلی مبنی بر افزایش جذب رنگ با افزایش دما کاملاً سازگار است. مقدار پایین  $\Delta H^\circ$  (۸/۵۰ kJ/mol) بیانگر فیزیکی بودن فرایند جذب رنگ بر روی کربن فعال است. همچنین مثبت بودن  $\Delta S^\circ$  بیانگر افزایش بی‌نظمی و افزایش احتمال برخورد بین مولکول‌های رنگ و سطح کربن فعال است (۵۳).

### نتیجه‌گیری

در این مطالعه جذب رنگزای راکتیو بلک ۵ با کربن فعال تهیه شده از پسماند هرس درختچه انگور فعال‌سازی شده با کربنات پتاسیم در سیستم ناپیوسته بررسی شد. نتایج نشان داد که کربن فعال حاصله با سطح ویژه  $1670 \text{ m}^2/\text{g}$  کارایی بالایی در حذف رنگزای راکتیو بلک ۵ از محلول آبی دارد. نتایج این مطالعه نشان داد با افزایش دمای فعال‌سازی کربن فعال حجم حفرات و درصد حفرات مزو و ظرفیت جذب کربن فعال افزایش پیدا می‌کند. همچنین نتایج جذب رنگ نشان داد با افزایش دمای محلول رنگ درصد جذب رنگ افزایش پیدا می‌کند.

### مطالعات ترمودینامیکی:

پارامترهای ترمودینامیکی شامل تغییرات انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G^\circ$ )، تغییرات آنتالپی ( $\Delta H^\circ$ ) و تغییرات آنتروپی ( $\Delta S^\circ$ ) در دماهای ۱۵، ۲۵، ۳۵ و ۴۵ °C در جدول ۴ نشان داده شده است. بطور کلی مقادیر منفی  $\Delta G^\circ$  بیانگر خودبخودی بودن و مقادیر مثبت آن غیرخودبخودی بودن فرایند جذب رنگ بر روی جاذب را نشان می‌دهند. مقادیر مثبت  $\Delta H^\circ$  نشان‌دهنده گرماگیر بودن و مقادیر منفی آن بیانگر گرماده بودن فرایند

دیگر کیفیت نهایی کربن فعال تولید شده بیشتر ارتقا یابد.

### تشکر و قدردانی

این مقاله بخشی از پایان‌نامه با عنوان "تولید کربن فعال از پسماند لیگنوسولولزی جهت حذف رنگ‌های راکتیو از پساب صنایع نساجی" در مقطع کارشناسی ارشد آلودگی محیط‌زیست در سال ۱۳۹۵ است که با حمایت دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی دانشگاه تربیت مدرس اجرا شده است.

### منابع

- Jiratananon R, Sungpet A, Luangsowan P. Performance evaluation of nanofiltration membranes for treatment of effluents containing reactive dye and salt. *Desalination*. 2000;130(2):177-83.
- Lourenço ND, Novais JM, Pinheiro HM. Effect of some operational parameters on textile dye biodegradation in a sequential batch reactor. *Journal of Biotechnology*. 2001;89(2):163-74.
- Yeddou N, Bensmaili A. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by clay-wood sawdust mixture. *Desalination*. 2005;185(1):499-508.
- Mohammed M, Shitu A, Ibrahim A. Removal of methylene blue using low cost adsorbent: a review. *Research Journal of Chemical Sciences*. 2014;4(1):91-102.
- Crini G, Badot P-M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature. *Progress in Polymer Science*. 2008;33(4):399-447.
- Salleh MAM, Mahmoud DK, Karim WAWA, Idris A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination*. 2011;280(1):1-13.
- Demirbas A. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;167(1):1-9.
- Essawy AA, Ali AE-H, Abdel-Mottaleb M. Application of novel copolymer-TiO<sub>2</sub> membranes for some textile dyes adsorptive removal from aqueous solution and photocatalytic decolorization. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;157(2):547-52.
- Çolak F, Atar N, Olgun A. Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by *Paenibacillus macerans*: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal*. 2009;150(1):122-30.
- Demirbas E, Nas M. Batch kinetic and equilibrium studies of adsorption of Reactive Blue 21 by fly ash and sepiolite. *Desalination*. 2009;243(1-3):8-21.
- Pavan FA, Mazzocato AC, Gushikem Y. Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by adsorption using yellow passion fruit peel as adsorbent. *Bioresource Technology*. 2008;99(8):3162-65.
- Williams PT, Reed AR. Development of activated carbon pore structure via physical and chemical activation of biomass fibre waste. *Biomass and*

- Bioenergy. 2006;30(2):144-52.
13. Moreno-Castilla C, Carrasco-Marín F, Lopez-Ramon MV, Alvarez-Merino MA. Chemical and physical activation of olive-mill waste water to produce activated carbons. *Carbon*. 2001;39(9):1415-20.
  14. Timur S, Kantarli IC, Onenc S, Yanik J. Characterization and application of activated carbon produced from oak cups pulp. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2010;89(1):129-36.
  15. Molina-Sabio M, Rodriguez-Reinoso F, Caturla F, Selles M. Development of porosity in combined phosphoric acid-carbon dioxide activation. *Carbon*. 1996;34(4):457-62.
  16. Thitame P, Shukla S. Adsorptive removal of reactive dyes from aqueous solution using activated carbon synthesized from waste biomass materials. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2016;13(2):561-70.
  17. Dos Santos J, Felsner M, Almeida C, Justi K. Removal of reactive orange 107 dye from aqueous solution by activated carbon from *Pinus elliottii* sawdust: a response surface methodology study. *Water, Air, & Soil Pollution*. 2016;227(9):300.
  18. Ahmad MA, Puad NAA, Bello OS. Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of synthetic dye removal using pomegranate peel activated carbon prepared by microwave-induced KOH activation. *Water Resources and Industry*. 2014;6:18-35.
  19. Gerçel Ö, Özcan A, Özcan AS, Gerçel HF. Capacity of activated carbon derived from peach stones by K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in the removal of acid, reactive, and direct dyes from aqueous solution. *Journal of Environmental Engineering*. 2009;135(5):333-40.
  20. Mańko D, Barczak M, Zdziennicka A. Synthesis and characterization of activated carbons obtained from nutshells. *Annales UMCS, Chemia*. 2014;68(1-2):51-62.
  21. Demiral H, Demiral İ. Surface properties of activated carbon prepared from wastes. *Surface and Interface Analysis*. 2008;40(3-4):612-15.
  22. Walker G, Weatherley L. Adsorption of dyes from aqueous solution—the effect of adsorbent pore size distribution and dye aggregation. *Chemical Engineering Journal*. 2001;83(3):201-06.
  23. Kargarfard A, Nourbakhsh A. Utilization of grape prunings residues in middle layer of particleboard. *Pajouhesh and Sazandegi*. 2008;78:186-191 (in Persian).
  24. Gurten II, Ozmak M, Yagmur E, Aktas Z. Preparation and characterisation of activated carbon from waste tea using K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. *Biomass and Bioenergy*. 2012;37:73-81.
  25. Hayashi Ji, Horikawa T, Takeda I, Muroyama K, Ani FN. Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. *Carbon*. 2002;40(13):2381-86.
  26. Hayashi J, Yamamoto N, Horikawa T, Muroyama K, Gomes V. Preparation and characterization of high-specific-surface-area activated carbons from K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-treated waste polyurethane. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005;281(2):437-43.
  27. Amini M, Younesi H, Bahramifar N. Biosorption of nickel (II) from aqueous solution by *Aspergillus niger*: response surface methodology and isotherm study. *Chemosphere*. 2009;75(11):1483-91.
  28. Hii S-L, Yong S-Y, Wong C-L. Removal of rhodamine B from aqueous solution by sorption on *Turbinaria conoides* (Phaeophyta). *Journal of Applied Phycology*. 2009;21(5):625-31.
  29. Khoramfar S, Mahmoudi N, Arami M, Gharanjig K. Dye removal from colored textile wastewater using *Tamarindus indica* hull: Adsorption isotherm and kinetics study. 2009;3:81-88 (in Persian).
  30. Senturk HB, Ozdes D, Gundogdu A, Duran C, Soylak M. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto organomodified Tirebolu bentonite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;172(1):353-62.
  31. Sing KS. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*. 1985;57(4):603-19.
  32. Thommes M. Physical adsorption characterization of nanoporous materials. *Chemie Ingenieur*

- Technik. 2010;82(7):1059-73.
33. Rasmussen CJ, Vishnyakov A, Thommes M, Smarsly BM, Kleitz F, Neimark AV. Cavitation in metastable liquid nitrogen confined to nanoscale pores. *Langmuir*. 2010;26(12):10147-57.
  34. Corcho-Corral B, Olivares-Marín M, Fernandez-Gonzalez C, Gomez-Serrano V, Macías-García A. Preparation and textural characterisation of activated carbon from vine shoots (*Vitis vinifera*) by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>—chemical activation. *Applied Surface Science*. 2006;252(17):5961-66.
  35. Ruiz-Fernández M, Alexandre-Franco M, Fernández-González C, Gómez-Serrano V. Development of activated carbon from vine shoots by physical and chemical activation methods. Some insight into activation mechanisms. *Adsorption*. 2011;17(3):621-29.
  36. Nabais JV, Laginhas C, Carrott P, Carrott MR. Thermal conversion of a novel biomass agricultural residue (vine shoots) into activated carbon using activation with CO<sub>2</sub>. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2010;87(1):8-13.
  37. Ip AW, Barford JP, McKay G. A comparative study on the kinetics and mechanisms of removal of Reactive Black 5 by adsorption onto activated carbons and bone char. *Chemical Engineering Journal*. 2010;157(2):434-42.
  38. Galán J, Rodríguez A, Gómez J, Allen S, Walker G. Reactive dye adsorption onto a novel mesoporous carbon. *Chemical Engineering Journal*. 2013;219:62-68.
  39. Ai L, Zhang C, Liao F, Wang Y, Li M, Meng L, et al. Removal of methylene blue from aqueous solution with magnetite loaded multi-wall carbon nanotube: kinetic, isotherm and mechanism analysis. *Journal of Hazardous Materials*. 2011;198:282-90.
  40. Senthilkumaar S, Kalaamani P, Porkodi K, Varadarajan P, Subburaam C. Adsorption of dissolved reactive red dye from aqueous phase onto activated carbon prepared from agricultural waste. *Bioresource Technology*. 2006;97(14):1618-25.
  41. Santhy K, Selvapathy P. Removal of reactive dyes from wastewater by adsorption on coir pith activated carbon. *Bioresource Technology*. 2006;97(11):1329-36.
  42. Ma Q, Wang L. Adsorption of Reactive blue 21 onto functionalized cellulose under ultrasonic pretreatment: kinetic and equilibrium study. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2015;50:229-35.
  43. Vadivelan V, Kumar KV. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005;286(1):90-100.
  44. Kannan N, Sundaram MM. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study. *Dyes and Pigments*. 2001;51(1):25-40.
  45. Garg VK, Amita M, Kumar R, Gupta R. Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste. *Dyes and Pigments*. 2004;63(3):243-50.
  46. Hameed B, Ahmad A. Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;164(2):870-75.
  47. Khezami L, Capart R. Removal of chromium (VI) from aqueous solution by activated carbons: kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*. 2005;123(1):223-31.
  48. Alimohammadi Z, Younesi H, Bahramifar N. Batch and Column Adsorption of reactive Red 198 from textile industry effluent by microporous activated carbon developed from walnut shells. *Waste and Biomass Valorization*. 2016;7(5):1255-70.
  49. Amin NK. Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith. *Desalination*. 2008;223(1-3):152-61.
  50. Ding P, Huang K-L, Li G-Y, Liu Y-F, Zeng W-W. Kinetics of adsorption of Zn (II) ion on chitosan derivatives. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2006;39(4):222-27.
  51. Haghseresht F, Lu G. Adsorption characteristics of phenolic compounds onto coal-reject-derived adsorbents. *Energy & Fuels*. 1998;12(6):1100-107.
  52. Kumar KV, Kumaran A. Removal of methylene



- blue by mango seed kernel powder. Biochemical Engineering Journal. 2005;27(1):83-93.
53. Zohre S, Ataallah SG, Mehdi A. Experimental study of methylene blue adsorption from aqueous solutions onto carbon nano tubes. International Journal of Water Resources and Environmental Engineering. 2010;2147483647(2):016-28.



Available online: <http://ijhe.tums.ac.ir>

Original Article



## Optimization of activated carbon production by using $K_2CO_3$ at different temperatures for the removal of Reactive Black 5 dye from aqueous solutions

M Bijari, H Younesi\*, N Bahramifar

Department of Environment Science, Faculty of Natural Resources and Marine Sciences, Tarbiat Modares University, Noor, Iran

### ARTICLE INFORMATION:

**Received:** 17 October 2017  
**Revised:** 3 January 2018  
**Accepted:** 10 January 2018  
**Published:** 7 March 2018

**Key words:** Reactive Black 5 dye, Activated carbon, Potassium carbonate, Grape wood

**\*Corresponding Author:**  
hunesi@modares.ac.ir

### ABSTRACT

**Background and Objective:** Reactive dyes are the newest dyes in textile industry. They may cause environmental problems. The aim of this study was to remove Reactive Black 5 (RB5) in aqueous solutions with activated carbon that was made from grape wood.

**Materials and Methods:** The activated carbon was synthesized by potassium carbonate with impregnation ratios of 1:0.25 at different temperatures (600,650,700,750,800,850,900)°C. Experiments on dye adsorption were done under the same conditions including pH of 2, adsorbent dose of 0.025 g/L, initial dye concentration of 250 mg/L, volume of 100 mL, and contact time of 120 min. Then, the absorption RB5 in a batch mode was done using the optimized activated carbon. The trends of pH, adsorbent dose, initial concentration, temperature, retention time, parameters were studied. The BET and SEM techniques were used to characterize the activated carbon. Finally, the equilibrium, synthetic and thermodynamic studies were done for RB5.

**Results:** The results showed that the activated carbon sample that was synthesized under the impregnation ratio of 1:0.25 and temperature of 900 °C had a surface area 1670 m<sup>2</sup>/g. Moreover, the total pore volume was 1.134 cm<sup>3</sup>/g and 68% of the total pore size were within mesoporous zone. The highest adsorption capacity was observed at the optimum condition. The optimum condition with the maximum adsorption capacity for RB5 was pH of 2, adsorbent dose of 0.035 g/L and temperature 45 °C. According to the equilibrium test results RB5 followed the Freundlich model. of the kinetic adsorption results showed that RB5 showed a pseudo-second-order kinetic model. According to the thermodynamic studies, it seems that RB5 adsorption process was an endothermic, non-spontaneous and physical adsorption process.

**Conclusion:** The study showed that the produced-activated carbon from grape wood had a great potential for removing RB5 from aqueous solutions.