



Production of Biosorbent Based on Walnut Shell and Polystyrene Waste for Iodine Adsorption from Aqueous Solution

A. R. Chackoshian Khorasani^{1*}, S. Zamiri Akbarzadeh²

1- Assistant Professor of Chemical Engineering, Ferdowsi University of Mashhad

2- B. Sc. in Chemical Engineering, Ferdowsi University of Mashhad

Email: chakoshian@um.ac.ir

Abstract

Water contamination is one of the biggest problems threatening human life and environment by the growth of various industries. For this reason, it is necessary to remove pollutants such as iodine from contaminated water. The aim of this study is to adsorb iodine from aqueous solution using adsorbents prepared from walnut shell (WS) and polystyrene waste (PS). In this study, simultaneous utilization of WS and PS resulted in the production of biosorbents such as WS, WS biochar (WAC), and WAC co-pyrolyzed with polystyrene waste (WACPS). Adsorption capacity, adsorption percentage, and the effect of initial concentration of iodine aqueous solution were investigated. WAC and WACPS showed a better performance as compared to WS with the adsorption percentage of 80 and 65%, and the adsorption capacity of 508 and 413 mg/g, respectively, in the initial concentration of 12700 mg/L. The reusability of WAC was demonstrated by a performance reduction of about 15% after five regeneration cycles. Freundlich and Langmuir isotherms were able to accurately predict iodine adsorption. Adsorption thermodynamics proved that the iodine adsorption was spontaneous and endothermic. SEM showed that the more the porous surface and holes of adsorbent, the higher the adsorption percentage. As BET, the diameter of pores and adsorption surface of WAC were obtained as 36.06 nm and 2.99 m²/g, respectively. FTIR proved adsorbent production and iodine adsorption on it as changes in bonds. The use of agricultural and plastic waste to produce porous carbon adsorbents leads to solid waste management, and environmental health by wastewaters treatment.

Received: 16 December 2023

Accepted: 14 February 2024

Page Number: 117-132

Keywords:

Adsorption,
Biosorbent,
Iodine,
Walnut shell,
Polystyrene Waste,
Co-Pyrolysis

Please Cite this Article Using:

Chackoshian Khorasani, A. R., & Zamiri Akbarzadeh, S. (2025). Production of Biosorbent Based on Walnut Shell and Polystyrene Waste for Iodine Adsorption from Aqueous Solution. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 23(137), 117-132, [In Persian].



تولید زیست جاذب بر پایه پوست گردو و ضایعات پلی استایرن برای جذب ید از محلول آبی

علیرضا چکشیان خراسانی^{۱*}، سحر ضمیری اکبرزاده^۲

۱- استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد

۲- دانشجوی کارشناسی مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد

پیام نگار: chakoshian@um.ac.ir

چکیده

آلودگی آب از بزرگترین معضلاتی است که با رشد صنایع مختلف، زندگی انسان و محیط زیست را تحت تأثیر قرار داده است. بنابراین، حذف آلاینده‌هایی مانند ید از آب‌های آلوده ضروری است. هدف از این مطالعه، جذب ید از محلول آبی با استفاده از جاذب‌های تولیدشده بر پایه پوست گردو (WS) و ضایعات پلی استایرن (PS) است. در این مطالعه، استفاده هم‌زمان از WS و PS منجر به تولید زیست جاذب‌های WS، زغال زیستی پوست گردو (WAC) و WAC پیرولیز شده با PS (WACPS) شد. ظرفیت جذب، درصد جذب و تأثیر غلظت اولیه محلول آبی ید بررسی شد. با توجه به نتایج، WAC و WACPS به ترتیب با میزان جذب ۸۰ و ۶۵٪ و ظرفیت جذب ۵۰۸ و ۴۱۳ mg/g در غلظت اولیه ۱۲۷۰ mg/L از محلول آبی ید، عملکرد بهتری در مقایسه با WS از خود نشان دادند. قابلیت استفاده مجدد WAC با کاهش عملکرد حدوداً ۱۵٪ پس از پنج چرخه بازیابی اثبات شد. ایزوترم فروندلیچ و لانگموئر توانستند با دقت بالایی جذب ید را پیش‌بینی کنند. ترمودینامیک جذب اثبات کرد که جذب ید خودبه‌خودی و گرماگیر است. تصاویر SEM نشان داد که هرچه سطح جاذب متخلخل‌تر و حفره‌های آن بیشتر باشد، میزان جذب بیشتر است. بر اساس آنالیز BET، قطر حفره‌ها و سطح جذب WAC به ترتیب ۳۶/۰۶ nm و ۲/۹۹ m²/g به دست آمد. همچنین، آنالیز FTIR تولید جاذب و جذب ید را بر روی آن براساس تغییرات رخ داده در پیوندها اثبات کرد. استفاده از ضایعات کشاورزی و پلاستیکی برای تولید جاذب‌های کربنی متخلخل نه تنها باعث مدیریت زباله‌های جامد می‌شود، بلکه می‌تواند در زمینه تصفیه آب‌های آلوده نقش مهمی در سلامت محیط زیست ایفا کند.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۹/۲۵

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۱/۲۵

شماره صفحات: ۱۱۷ تا ۱۳۲

کلیدواژه‌ها:

جذب سطحی،
زیست جاذب،
ید،
پوست گردو،
ضایعات پلی استایرن،
پیرولیز هم‌زمان

* مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی

استناد به مقاله:

چکشیان خراسانی، علیرضا، و ضمیری اکبرزاده، سحر. (۱۴۰۳). تولید زیست جاذب بر پایه پوست گردو و ضایعات پلی استایرن برای جذب ید از محلول آبی، نشریه مهندسی شیمی ایران، ۲۳(۱۳۷)، ۱۱۷-۱۳۲.

در بسیاری از منابع آبی مانند آب دریا و دریاچه‌های نمک، ید وجود دارد که غنی‌سازی یا حذف آن، موضوع مهمی است؛ زیرا مقدار بیش از حد آن در آب آشامیدنی ممکن است سبب بیماری‌های تیروئید، اختلالات متابولیکی و حتی سرطان تیروئید شود که به‌طور جدی تهدیدکننده سلامتی است. هم‌چنین، آب‌های آلوده به ید رادیواکتیو از معضلات جدی حاصل از فرایندهای کنترل‌نشده اتمی است که امروزه دنیا با آن مواجه شده‌است. از این‌رو، یافتن روش‌های تصفیه کارآمد برای حذف ید از محیط آبی حاوی آن، ضروری است [۱]. استفاده از روش جذب سطحی با کمک مواد زیستی به‌عنوان زیست‌جاذب، به دلیل در دسترس بودن، زیست‌سازگار بودن، مقرون به‌صرفه بودن، کارایی مناسب و فراوانی نسبی در مقایسه با جاذب‌های دیگر، بیشتر محل توجه است [۲-۴]. از نظر دسته‌بندی، می‌توان جاذب‌های ید را در گروه‌های غیرزیستی، زیستی و ترکیبی از آن‌ها تقسیم‌بندی کرد. برای جاذب‌های غیرزیستی می‌توان به دانه‌های پلی‌استایرنی بارگذاری شده با شبکه‌های فلزی-آلی آهن [۵] و پلیمرهای متخلخل آلی بر پایه تری‌آزین [۶] اشاره کرد. برای جاذب‌های ترکیبی، می‌توان به جاذب آئروژل سلولزی هیبرید شده با شبکه فلزی [۷]، الیاف کتان هیبرید شده با شبکه آلی [۸]، کامپوزیت سیلیکون-کربن حاصل از لجن کارخانه کاغذسازی [۹] و غشاهای سلولز استات حاوی نانوذرات نقره و طلا [۱۰-۱۲] اشاره کرد. زیست‌جاذب‌های استفاده شده در جذب ید از محلول آبی که بررسی شدند، عبارت است از: زیست‌آئروژل کربنی اصلاح شده با آمین [۱]، زیست‌توده باکتریایی غیرفعال شده [۳]، فیبرهای کلاژن فعال متصل به کاتچین [۱۳]، نانوالیاف الکتروزیستی شده بر پایه لیگنین [۱۴] و اسفنج حاصل از ترکیب آلژینات و کپک موکور [۱۵]. هم‌چنین، برای زیست‌جاذب‌های کربنی شده مواردی مانند اسفنج کربنی حاصل از نهنج و ساقه آفتاب‌گردان [۱۶]، زغال‌های زیستی نانومتخلخل حاصل از سلولز تجاری، برگ درخت خرما و هسته خرما [۱۷]، نانورقه‌های کربنی متخلخل حاصل از لیگنین [۱۸] و ساختارهای کربنی ریزمتخلخل غنی از اکسیژن حاصل از سلولز دی‌استات [۱۹] مطالعه شدند.

در حال حاضر، جاذب‌های مبتنی بر ضایعات کشاورزی گزینه‌ای ارزان‌تر و پایدارتر در مقایسه با جاذب‌های تجدیدناپذیر و گران قیمتی

هستند که از پلیمرها و پسماندهای نفتی به دست می‌آید. در میان ضایعات مختلف کشاورزی، پوست گردو پتانسیل زیادی را برای حذف آلاینده‌های هدف از محلول‌های آبی نشان می‌دهد؛ زیرا جاذب‌های حاصل از آن دارای پایداری شیمیایی، سطح بالا و محتوای خاکستر کم هستند. پوست قهوه‌ای گردو ۶۷ درصد از وزن کل میوه را تشکیل می‌دهد و از سلولز، همی سلولز و لیگنین تشکیل شده‌است. پوست گردو برای فعالیت‌های صنعتی مختلف، از جمله صنعت تصفیه آب به کار گرفته شده و با توجه به خواص منحصر به فرد و گروه‌های عاملی، با موفقیت برای حذف ترکیب‌های آلی و یون‌های فلزهای سنگین نیز استفاده شده‌است [۲۰].

از طرفی، سالانه میلیون‌ها تن زباله پلاستیکی در جهان تولید می‌شود که نگرانی زیست‌محیطی بزرگی ایجاد می‌کند؛ زیرا تخریب زباله در محل دفن، یک فرایند بسیار کند است و قرن‌ها ادامه می‌یابد. در نتیجه، استفاده از آن‌ها برای تولید محصولات با ارزش افزوده مانند سوخت، نانولوله‌های کربنی و کربن‌های جاذب متخلخل سبب کاهش اثرات منفی، هزینه‌های دفع و تصفیه زباله می‌شود [۲۱]. در میان طیف گسترده‌ای از زباله‌های پلاستیکی، پلی‌استایرن و شکل فوم آن به نام پلی‌استایرن منبسط شده کاربردهای گسترده‌ای از بخش بسته‌بندی گرفته تا ساخت وسازهای عمرانی دارد که به‌عنوان یک ماده نسبتاً تخریب‌ناپذیر، میکروپلاستیک‌هایی تولید می‌کند که اقیانوس‌ها و رودخانه‌ها را آلوده کرده‌است [۲۲]. از جمله جاذب‌های تولید شده از آن، می‌توان به کربن فعال با عملکرد بالا [۲۱]، جاذب بخار کلروبنزن و بنزن [۲۳، ۲۴]، جاذب یون نیکل [۲۱]، جاذب هگزان و سیکلو هگزان [۲۵] و ورقه‌های کربنی متخلخل جاذب متیلن بلو [۲۶]، اشاره کرد.

بر اساس مطالعات پیشین، استفاده از مواد زیستی و ضایعات پلاستیکی نسبت به سایر مواد، برای تولید جاذب‌ها بسیار جلب توجه کرده‌است؛ زیرا هم از نظر زیست‌محیطی و هم صرفه اقتصادی، توجیه‌پذیر است. همان‌طور که اشاره شد، جاذب‌های زیادی بر پایه مواد زیستی و پلاستیکی برای جذب بسیاری از آلاینده‌ها مطالعه شد؛ اما طبق تحقیقات انجام شده تا به امروز، زیست‌جاذب‌هایی مبتنی بر پوست قهوه‌ای گردو و ضایعات پلی‌استایرن برای جذب ید، تولید نشده‌است. بنابراین، در این مطالعه به بررسی جاذب‌های حاصل از پیرولیز پوست گردو و ضایعات پلی‌استایرن با هدف جذب

ید از محلول آبی آن پرداخته شد. محلول‌های آبی ید با غلظت‌های مختلف بررسی شد. رفتار جذب ید با ایزوترم و ترمودینامیک جذب مطالعه شد. همچنین، قابلیت استفاده مجدد جاذب بررسی شد. در پایان، از آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM^۱)، طیف‌سنجی فرورسرخ با تبدیل فوریه (FTIR^۲)، و برونویر-امت-تلا (BET^۳) برای تحلیل مواد و فرایند جذب استفاده شد.

۲. مواد و روش‌ها

۲-۱ مواد

پوست قهوه‌ای گردو (WS) از گردوهای موجود در بازار ایران تهیه و به اندازه‌های کم‌تر از ۵ mm خرد شد. ضایعات پلاستیکی پلی‌استایرن (PS) از بسته‌بندی‌های مواد غذایی لبنی به‌دست آمد که به قطعات کوچک ۵-۱ mm بریده شد. تمام مواد شیمیایی از شرکت دکتر مجللی خریداری و بدون خالص‌سازی بیشتر استفاده شد.

۲-۲ تهیه جاذب‌ها

WS تهیه‌شده به‌عنوان جاذب استفاده شد. برای تهیه زغال زیستی پوست گردو (WAC)، ۱۰ g پوست گردو در ۱۰۰ mL از محلول فعال‌ساز KOH با غلظت ۲/۵ مولار خیسانده شد تا اشیاع شود. پوست گردوهای اشیاع‌شده، فیلتر و در حالت بی‌هواری در دمای ۵۰۰ °C پیرولیز شد. پیرولیز براساس نرخ حرارت‌دهی ۴۰ °C/min از دمای محیط تا دمای تعیین‌شده انجام شد. پس‌از رسیدن دمای کوره به دمای تعیین‌شده، کوره خاموش شد و به‌مدت ۲ h از راه تبادل حرارت با محیط، سرد و سپس، نمونه از کوره خارج شد. محصول به‌دست‌آمده در محلول HCl با غلظت ۰/۱ مولار ریخته شد تا ناخالصی‌های معدنی آن برطرف و آماده استفاده شود. جاذب WACPS از پیرولیز هم‌زمان PS با WAC به‌دست آمد. برای تهیه آن، WAC با PS به نسبت وزنی ۷۰ به ۳۰ در دمای ۳۵۰ °C مطابق با شرایط توضیح داده‌شده در بالا، پیرولیز و آماده استفاده شد.

۲-۳ آزمایش‌های جذب

محلول ید ۰/۱ N با افزودن ۱۲/۷ g از I₂ و ۲۵/۵ g KI از یک

1. Scanning Electron Microscopy
2. Fourier-Transform Infrared Spectroscopy
3. Brunauer-Emmett-Teller

لیتر آب تهیه شد. ۰/۲ g از جاذب به ۱۰ mL محلول ید اضافه و به‌مدت ۴۸ h در دمای اتاق (۳۰ °C) نگهداری شد. سپس، محلول ید به‌همراه جاذب از صافی کاغذی عبور داده‌شد تا جاذب از محلول جدا شود. سپس، برای محاسبه میزان ید جذب‌شده، از محلول تیوسولفات سدیم (۰/۱ N) برای تیتراسیون محلول ید باقی‌مانده در محیط استفاده شد. با استفاده از معادله (۱) مقدار ید جذب‌شده با جاذب حساب می‌شود:

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

که در آن C₀ (mg/L) و C_e (mg/L) به‌ترتیب غلظت اولیه ید و غلظت تعادلی ید در رومانند (جذب‌نشده) هستند.

ظرفیت جذب (وزن ید جذب‌شده بر وزن جاذب) (q_e) با استفاده از معادله (۲) حساب می‌شود:

$$q_e \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right) = \frac{V \times (C_0 - C_e)}{m} \times 100 \quad (2)$$

که در آن V (L) و m (g) به‌ترتیب حجم اولیه و میزان جاذب است. برای بررسی اثر غلظت اولیه محلول ید، ۰/۲ g از جاذب به ۱۰ mL محلول ید با غلظت‌های مختلف (۰، ۱۲۷۰، ۲۵۴۰، ۵۰۸۰، ۷۶۲۰، ۱۰۱۶۰ mg/L) اضافه شد و به‌مدت ۴۸ h در دمای اتاق (۳۰ °C) نگهداری شد.

۲-۴ ایزوترم‌های جذب

در این مطالعه، از معادلات ایزوترم جذب لانگمویر (۳) و فروندلیچ (۴) برای توصیف جذب ید، استفاده می‌شود:

$$q_e = \frac{q_m \times C_e}{K_e + C_e} \quad (3)$$

$$q_e = K_f C_e^n \quad (4)$$

که در آن، q_m (mg/g) حداکثر ظرفیت جذب است، K_e و K_f به‌ترتیب ثابت لانگمویر و فروندلیچ هستند و n شدت جذب است.

بهترین مدل ایزوترم براساس بالاترین ضریب رگرسیون (R²) و مشخصه X^۲ حاصل تقسیم کم‌ترین مجموع مربعات خطا (ERRSQ) بر ظرفیت جذب به‌دست‌آمده از مدل تعیین می‌شود که با استفاده از روش حل غیرخطی GRG در نرم‌افزار Excel به‌دست آمد.

۲-۵ ترمودینامیک جذب

در این مطالعه، از تغییر انرژی آزاد گیبس (ΔG)، انتالپی (ΔH) و انتروپی (ΔS) برای توصیف ترمودینامیک جذب یو روی WAC در سه دمای ۲۰، ۳۰، و ۴۰ درجه سلسیوس استفاده شد که با معادله ۵ بیان می شود:

$$\Delta G = -RT \ln K_D = \Delta H - T\Delta S \quad (5)$$

که در آن، R ثابت گاز است. T (K) دما و $K_D = C_{ea}/C_e$ ضریب توزیع است. همچنین، C_e (mg/L) و C_{ea} (mg/L) به ترتیب غلظت تعادلی یو جذب شده ($C_{ea} = C_0 - C_e$) و غلظت تعادلی یو در روماند (جذب نشده) هستند.

۲-۶ بازیابی جاذب

به منظور بررسی قابلیت استفاده مجدد WAC، WAC استفاده شده در دمای ۵۵۰ °C به مدت ۱ min در شرایط بی هوای پیرولیز شد. سپس، با محلول هیدروکلراید (۰.۱ N) شسته و برای جذب بعدی ($C_0 = 5000 \text{ mg/L}$) خشک شد.

۲-۷ مشخصه یابی

در آنالیز SEM ریختمان (مورفولوژی) و ساختار سطح نمونه ها با استفاده از میکروسکوپ الکترون روبشی (XL30، فیلیپس، هلند) بررسی شد. برای آن، نمونه های خشک شده با استفاده از روش کندوپاش با طلا پوشانده و در انرژی پرتو ۲۰ kV مشاهده شد.

در آنالیز FTIR گروه های عاملی نمونه ها با استفاده از طیفسنجی FTIR (Spectrum 100, prkin Emer, USA) با استفاده از KBr آنالیز شد. برای هر نمونه ناحیه اسکن در محدوده $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ثبت شد.

در آنالیز BET، سطح ویژه نمونه ها با کمک دستگاه مربوطه (ASAP 2020, Micromeritics, USA) بر اساس ایزوترم جذب N_2 در محدوده فشار نسبی ۰/۰۱ - ۱ اتمسفر و دمای ۷۷ K تعیین شد.

۳. نتایج و بحث

۳-۱ بررسی میزان جذب یو با جاذبها

در جدول (۱)، درصد جذب یو با چهار جاذب تهیه شده، ارائه

شده است. چنان که پیدا است، جاذب WAC بعد از کربن فعال تجاری (AC) بهترین عملکرد را دارد. نتایج نشان می دهد که جذب یو با جاذب WACPS در مقایسه با WAC ۱۵٪ کم تر است. با توجه به این که تهیه کردن WACPS به حذف ضایعات PS از طبیعت کمک شایانی می کند، نمی توان از اهمیت این جاذب چشم پوشی کرد. ویژگی های شیمیایی جاذبها تنها عامل مؤثر بر عملکرد جذب نیست. ویژگی های ساختاری مانند سطح جاذب و تخلخل آن بسیار مؤثر است. ساختار WAC به دلیل سطح ویژه بالاتر نسبت به دیگر جاذب های تهیه شده، قادر است یو بیشتری را جذب کند. در مقابل، WACPS به دلیل حضور PS پیرولیز شده در ساختار خود، تخلخل کمتری دارد؛ زیرا PS ذوب شده درون حفره های WAC را پر می کند و در نتیجه، همین موضوع باعث کم شدن ظرفیت جذب می شود. در هنگام پیرولیز هم زمان ماهیت PS تغییر می کند و به دلیل حضور اتم های کربن در PS کربنه شده و WAC، پیوندهای واندروالسی ایجاد می شود که با توجه به نوع ساختار هر دو ماده بدیهی است.

جدول ۱. جذب یو از محلول آبی با غلظت اولیه ۱۲۷۰۰ mg/L با زیست جاذب های تهیه شده.

Table 1. Iodine adsorption from aqueous solution with the initial concentration of 12700 mg/L using the biosorbents.

Biosorbent	q_e (mg/g)	Iodine adsorption (%)
WS	285.75	45
WAC	508	80
WACPS	412.75	65
AC	603.25	95

با توجه به جاذب های تهیه شده در مطالعات دیگران که در جدول (۲) ارائه شده است، ساختارهای کربنی ریزمتخلخل غنی از اکسیژن حاصل از سلولز دی استات با ظرفیت جذب ۶۴۴۰ mg/g [۱۹] و نانورقه های کربنی گل مانند حاصل از لیگنین با ظرفیت جذب ۱۲۹۵ mg/g [۱۸] بیشترین مقدار جذب را در میان جاذب های ذکر شده به خود اختصاص دادند که این عدد با مقادیر به دست آمده برای جاذب های تهیه شده در این مطالعه اختلاف زیادی دارد. اگرچه جاذب های گزارش شده در شرایط متفاوتی از نظر مشخصه های فرایندی مانند دما، زمان، pH و غلظت اولیه یو ارزیابی شد، ولیکن ظرفیت های گزارش شده برای هر جاذب در حالت بهینه فرایند جذب به دست آمده است. در نتیجه، حداکثر ظرفیت ممکن برای هر جاذب

نسبت داد؛ زیرا عملاً شرایط فرایندی متفاوت بوده‌است. از طرفی، استاندارد مذکور، برای مواد کربنی به‌خصوص کربن فعال تدوین شده و عملاً نمی‌توان برای جاذب WS به‌کار برد، زیرا گروه‌های عاملی موجود در WS بیشتر و متفاوت از یک کربن فعال است و می‌تواند در جذب ید عملکرد بهتری از خود نشان دهد. هم‌چنین، نتایج جدول (۱) نشان می‌دهد که جذب ید با جاذب‌های حاصل از پوست گردو قابل رقابت با یک کربن فعال تجاری است. با وجود این‌که AC در دمای حدوداً 90°C تولید می‌شود، ولی جاذب‌های مورد مطالعه در این پژوهش به‌صورت خام (WS) و یا در دمای 350°C و 500°C تهیه شد. دمای تولید 900°C ، سبب افزایش سطح جذب و میزان تخلخل AC درمقایسه با جاذب‌های مورد مطالعه می‌شود. بنابراین، انتظار می‌رود اختلاف چشم‌گیری بین ظرفیت جذب AC با دیگر جاذب‌ها دیده شود (جدول (۱)). اما نبود اختلاف فاحش بین ظرفیت‌های جذب در جدول (۱) بدین علت است که صرفاً سطح جذب عامل افزایش ظرفیت جذب نیست. گروه‌های عاملی حاضر در سطح جذب نیز نقش اساسی در جذب ید ایفا می‌کنند. از همین‌رو است که WS اگرچه تحت فرایند کربنه‌کردن قرار نگرفته؛ ولی میزان جذب خوبی نسبت به AC از خود نشان داده‌است. هم‌چنین، جاذب‌های WAC و WACPS نیز با توجه به این‌که دمای تولید بالایی را نسبت به AC تجربه نکردند، گروه‌های عاملی آن‌ها کمتر از بین رفته‌است. از طرفی، دمای کربنه‌کردن 500°C دمای بهینه‌ای است که هم سبب افزایش سطح و تخلخل شده و هم میزان تخریب گروه‌های عاملی در آن کمتر اتفاق افتاده‌است. در نتیجه، جاذب‌های WAC و WACPS عملکرد مناسبی درمقایسه با AC ارائه کردند.

۳-۲ تأثیر غلظت‌های اولیه ید بر جذب آن

همان‌طور که در شکل (۱) مشاهده می‌شود، ید در غلظت‌های پایین‌تر بهتر جذب می‌شود و با افزایش غلظت‌های اولیه، جذب ید نیز کاهش می‌یابد؛ اما برای q_e این موضوع برعکس است. با افزایش غلظت اولیه محلول ید، q_e نیز افزایش می‌یابد. بیشترین مقدار q_e در بین سه جاذب تهیه‌شده متعلق به WAC به‌میزان 508 mg/g است که در غلظت اولیه 12700 mg/L به‌دست آمده‌است. هم‌چنین، بیشترین درصد جذب نیز با 80% به‌همین جاذب تعلق دارد (شکل (۱-b)). در مقابل، کم‌ترین مقدار q_e و درصد جذب متعلق به

در جدول (۲) ارائه شده‌است که مقایسه منطقی بین جاذب‌ها را ممکن می‌سازد. در بین جاذب‌های تولیدشده در این مطالعه، WAC با ظرفیت جذب 508 mg/g بهترین جاذب محسوب می‌شود. با توجه به فراوانی ماده اولیه آن (WS) و سهولت و کم‌هزینه‌بودن فرایند تولید، استفاده از این جاذب توجیه اقتصادی خواهد داشت. از طرفی، جاذب WACPS علاوه بر جاذب‌بودن، در کاهش حجم ضایعات پلاستیکی نقش مؤثری دارد که می‌تواند به‌لحاظ زیست‌محیطی محل توجه قرار گیرد. در نتیجه، روی‌کرد تولید جاذب با استفاده هم‌زمان از ضایعات پلاستیکی و کشاورزی می‌تواند ایده‌ای کاربردی برای آینده به‌شمار رود.

جدول ۲. مقایسه زیست‌جاذب‌های تولیدشده برای جذب ید از محلول آبی آن.

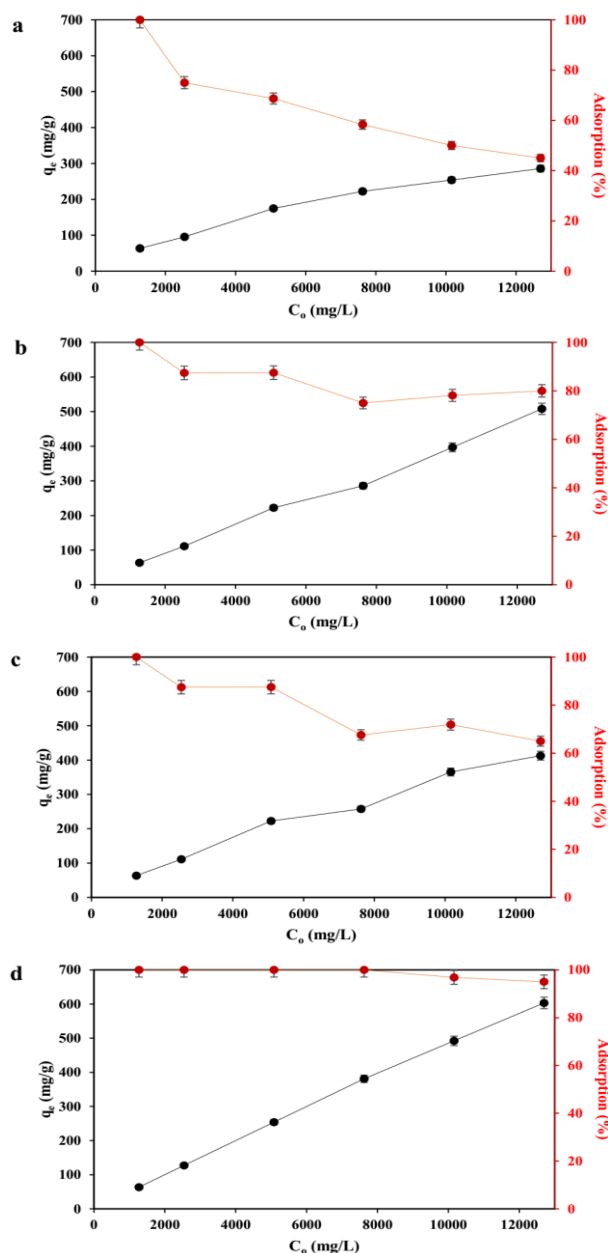
Table 2. Comparison of biosorbents for iodine adsorption from its aqueous solution.

Biosorbent	q_e (mg/g)	Ref.
Carbonaceous spongy from receptacle and stalk of sunflowers	450	[16]
Tri (octyl-decyl) amine-modified biomass carbonaceous aerogel	215.73	[1]
Nonporous biochar from commercial cellulose	95.4	[17]
Lignin-based hierarchically porous flower-like carbon nanosheets	1295	[18]
Oxygen-rich microporous carbons from cellulose diacetate	6440	[19]
WAC	508	This study
WACPS	413	This study

اگرچه نتایج گزارش‌شده در جدول (۱) و (۲) نشان‌دهنده جذب ید با جاذب‌های مختلفی است، ولی این نتایج ارتباطی با عدد یدی جاذب‌ها ندارد. عدد یدی شاخصی است که می‌توان برای هر جاذب کربنی ارائه کرد که براساس استاندارد ASTM D4607 تعیین می‌شود. روش تعیین عدد یدی در استاندارد مذکور براساس زمان جذب ۳۰ ثانیه به‌دست می‌آید که این زمان الزاماً زمان تعادل نیست. درحالی‌که، نتایج حاصل در جدول (۱) براساس زمان جذب تعادلی (۴۸ ساعت) به‌دست آمد. هرچه زمان به‌سمت زمان تعادل پیش برود، انتظار می‌رود که جذب بیشتری انجام شود. بنابراین، ظرفیت‌های گزارش‌شده در جدول (۱) را نمی‌توان به عدد یدی

محلول، افزایش جذب رخ می دهد. بنابراین، اگرچه جاذب WACPS به دلیل کمتر بودن سطح جذب و کاهش حفره ها نسبت به WAC پتانسیل کمتری برای جذب از خود نشان داد، ولی نسبت به WS هم چنان عملکرد بهتری داشته است. از طرفی، هدف مند بودن تهیه این جاذب برای مدیریت ضایعات پلاستیکی هم چنان استفاده از آن را به عنوان یک محصول مفید با دو هدف جذب ید و کاهش ضایعات PS توجیه می کند.

WS با 286 mg/g و 45% است که در غلظت 12700 mg/L به دست آمد (شکل (۱-a)). جذب ید تحت تأثیر عوامل مختلفی مانند دما و فشار، غلظت و نوع جاذب و بسیاری از عوامل محیطی دیگر قرار دارد. در فرایند جذب ید، با افزایش فشار (بخار ید) یا غلظت (ید محلول) جذب بیشتری رخ می دهد و با افزایش دما، میزان جذب بسته به نوع جاذب می تواند کاهش یا افزایش پیدا کند. هم چنین، اگر در فرایند جذب، جاذب مناسب انتخاب شود و میل حلال و حل شونده برای عملیات جذب یکسان نباشد، با افزایش غلظت ید در



شکل ۱. تأثیر غلظت های اولیه محلول ید بر میزان جذب آن با زیست جاذب (a) WS، (b) WAC، (c) WACPS، و (d) AC.

Figure 1. Effect of initial concentrations of iodine solution on its adsorption using biosorbent of (a) WS, (b) WAC, (c) WACPS, and (d) AC.

در شکل (۱)، اولین غلظت مورد بررسی برای هر چهار جاذب، غلظت 1270 mg/L است. باتوجه به ظرفیت جذب هر چهار جاذب، نتیجه به دست آمده نشان می دهد که تمام ید موجود در محیط آبی به وسیله جاذبها جذب شده است (میزان جذب 100% است). و هم چنان سطح جاذبها اشباع نشده است. بنابراین، می توان غلظت های بیشتری از ید را نیز به وسیله جاذبها جذب کرد. باتوجه به این که میزان دوز جاذب استفاده شده برای هر چهار جاذب مقدار یکسانی بوده و مقدار ید جذب شده با هر چهار جاذب نیز یکسان بوده است؛ در نتیجه، ظرفیت جذب هر چهار جاذب در این غلظت (1270 mg/L) یکسان به دست آمد ($q_e = 63.5 \text{ mg/g}$).

۳-۳ ایزوترم های جذب

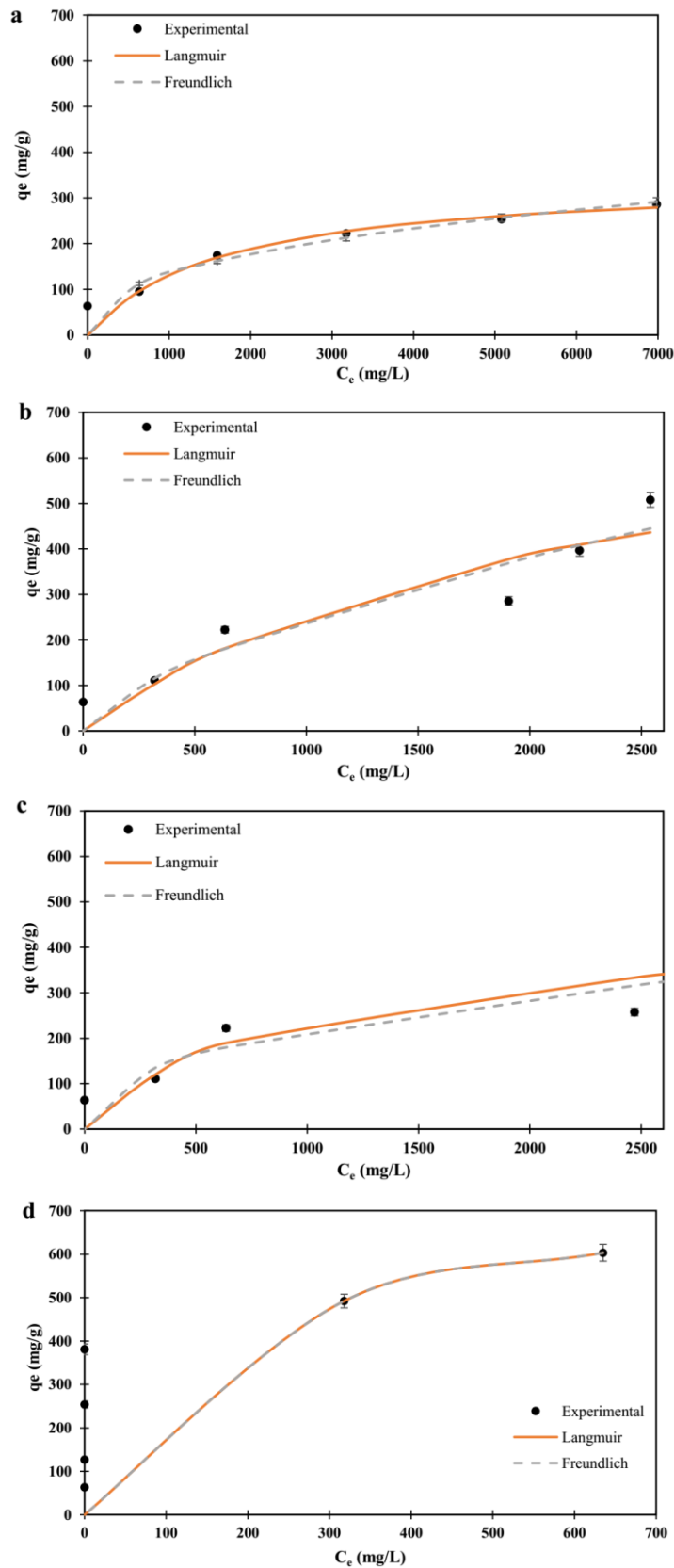
باتوجه به نتایج به دست آمده در شکل (۲) و جدول (۳)، هر چه R^2 به ۱ نزدیک تر باشد و هر چه مشخصه X^2 کوچک تر باشد، مدل آن دقیق تر می تواند رفتار جذب جاذب را پیش بینی کند. باتوجه به نزدیک بودن مشخصه های این دو مدل به یکدیگر، مدل های لانگموئر و فرندلیچ تقریباً روی هم منطبق شدند یا خیلی به هم نزدیک هستند؛ لذا، هر دو مدل توانایی پیش بینی پدیده جذب ید با هر سه جاذب تهیه شده را دارند. در شرایط فرایندی طراحی شده بر اساس زمان تعادل و دوز جاذب، جذب ید با AC به خوبی سه جاذب دیگر قابل پیش بینی با این مدل ها نیست؛ زیرا دوز AC برای غلظت های

موجود زیاد است و این جاذب در شرایط تعیین شده به حد اشباع نرسیده است. ولیکن، کاهش میزان دوز AC برای رسیدن به نقاط قابل پیش بینی به وسیله ایزوترمها نیز طبیعتاً امکان پذیر نیست؛ زیرا شرایط همه جاذبها باید یکسان لحاظ شود. یکسان بودن شرایط فرایندی برای مقایسه جاذبها شرط اساسی است، لذا ارزیابی AC به تنهایی منطقی نیست. کمتر از ۱ بودن کمیت n در مدل فروندلیچ نشان دهنده جذب فیزیکی و کوچک تر بودن آن نشان دهنده جذب شیمیایی است. بنابراین، جذب ید موجود در محلول آبی می تواند بر اساس برهم کنش های یونی بین یون های منفی ید و گروه های عاملی موجود در جاذبها با بارهای مثبت رخ داده باشد [۲۷]. مدل های ایزوترم لانگموئر و فروندلیچ به ترتیب جذب تک لایه با سطح همگن و جذب چند لایه با سطح ناهمگن را نشان می دهد. فرایند جذب، یک فرایند پیچیده است که تنها با یک یا دو مدل ایزوترم قابل تجزیه و تحلیل نیست. در این مطالعه، جذب ید می تواند به طور هم زمان با یک جذب سطحی تک لایه همگن و جذب سطحی چند لایه ناهمگن انجام شود. این پدیده، به دلیل سطوح و منافذ متفاوت در جاذبها بود که با شواهد حاصل از تصاویر SEM مطابقت داشت (شکل (۳)). در نتیجه، جذب ید بر اساس هر دو سازوکار به طور هم زمان رخ داد و هر دو مدل می توانند آن را به خوبی پیش بینی کنند [۲۸].

جدول ۳. مشخصه های ایزوترم جذب برای جذب ید با زیست جاذب های تهیه شده.

Table 3. Parameters of adsorption isotherm for iodine adsorption using the biosorbents.

Biosorbent	Freundlich				Langmuir			
	R^2	X^2	n	K_f	R^2	X^2	$K_e \text{ (mg/L)}$	$q_m \text{ (mg/g)}$
WS	0.97	4.11	0.39	8.56	0.98	0.85	1649.15	344.84
WAC	0.95	37.88	0.65	2.70	0.94	44.25	2237.02	820.55
WACPS	0.94	27.90	0.41	12.37	0.95	28.02	881.62	452.29
AC	0.85	0	0.29	90.19	0.85	0	186.02	779.97



شکل ۲. ایزوترم‌های فرندلیچ و لانگموئر برای زیست‌جاذب (a) WS، (b) WAC، (c) WACPS، و (d) AC.
Figure 2. Isotherm of Freundlich and Langmuir for biosorbent of (a) WS, (b) WAC, (c) WACPS, and (d) AC.

یک واحد صنعتی در محدوده دمای ۴۰-۲۰ درجه سلسیوس برای تصفیه آب آلوده به ید، با WAC طراحی کرد.

جدول ۴. کمیت‌های ترمودینامیکی برای جذب ید روی WAC.

Table 4. Thermodynamic parameters for the iodine adsorption on WAC.

Temperature (K)	Thermodynamic parameters		
	ΔG (kJ/mol)	ΔH (J/mol)	ΔS (J/mol.K)
293	-3.71	95.7	13.00
303	-3.85		
313	-3.97		

۳-۵ استفاده مجدد از جاذب

قابلیت بازاستفاده جاذب و جذب برگشت پذیر از ویژگی‌های ضروری در ارزیابی جاذب‌ها است. ظرفیت جذب و کارایی WAC بازیابی شده در شکل (۳) نشان داده شده است. قابلیت استفاده مجدد WAC طی پنج چرخه بازیابی بررسی شد. نتایج نشان داد که عملکرد جاذب برای سه چرخه اول ثابت می‌ماند، در حالی که پس از چرخه چهارم کاهش می‌یابد. عملکرد جاذب پس از پنج چرخه در حدود ۱۵٪ کاهش یافت. بازیابی حرارتی باعث تبخیر مولکول‌های ید از سطح جاذب می‌شود که طبیعتاً می‌توان با طراحی سیستمی دمای ید تبخیر شده را کاهش داد و ید را نیز بازیابی کرد. کاهش عملکرد جاذب طی بازیابی حرارتی می‌تواند به دلیل کاهش گروه‌های عاملی هیدروکسیل (OH) باشد که نقش اساسی در جذب ید ایفا می‌کند. در نتیجه، WAC به عنوان یک جاذب با قابلیت بازاستفاده و کارآمد برای جذب ید از محلول‌های آبی معرفی می‌شود.

۳-۶ مشخصه یابی

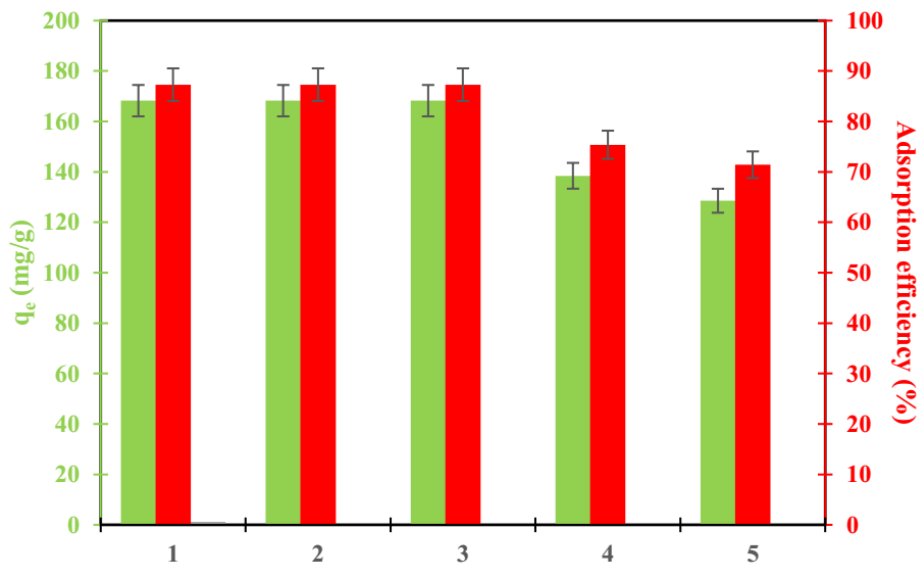
۳-۶-۱ آنالیز SEM

جاذب‌ها پس از تولید به صورت پودر با اندازه ذرات کمتر از ۰/۳ mm (مش ۵۰) استفاده شد. یکی از مهم‌ترین شاخص‌ها در فرایند جذب سطحی، ریختمان (مورفولوژی) و میزان سطح جاذب به ازای وزن جاذب است که تأثیر بسیار زیادی بر عملکرد جذب می‌گذارد. آزمون‌های مشخصه‌یابی در این مرحله، آنالیزهای SEM و BET هستند. بررسی سطح جذب و منافذ یک جاذب باید بر اساس تحلیل هم‌زمان نتایج این دو آزمون انجام شود، زیرا به دلیل محدودیت‌هایی که آنالیز SEM دارد نمی‌توان داخل جاذب را بررسی کرد و تصاویر

به منظور مقایسه صحیح بین جاذب‌ها، شرایط فرایندی طراحی شده برای همه آزمایش‌های جذب بر اساس یک دوز مشخص از جاذب و زمان یکسان انجام شد. زمان (۴۸ ساعت) و دوز انتخاب شده (۰/۲ g) بر اساس بیشترین غلظت مورد بررسی و کندترین جذب تعیین شد. باتوجه به میزان دوز استفاده شده از جاذب‌ها، غلظت اولیه ۱۲۷۰ mg/L به وسیله جاذب‌ها به طور کامل جذب شده است (میزان جذب ۱۰۰٪ است). بنابراین، غلظت تعادلی ید در محیط آبی صفر است و باتوجه به معادله (۲)، ظرفیت جذب برای هر ۴ جاذب برابر با ۶۳.۵ mg/g حساب شد. همچنین، به دلیل ظرفیت بالاتر AC، در چهار غلظت اولیه بررسی شده (۱۲۷۰، ۲۵۴۰، ۵۰۸۰، ۷۶۲۰ mg/L)، جاذب AC موفق به جذب تمام ید از محلول آبی شده است ($C_e = 0$ mg/L)، در حالی که سه جاذب دیگر نتوانست در این غلظت‌ها، همه ید را از محلول آبی جذب کند. علت صفر شدن غلظت تعادلی، دوز بالای جاذب AC است (شکل (۲)-d). بنابراین، جاذب AC می‌تواند عملکرد مشابه جاذب‌های دیگر داشته باشد به شرط آن که مقدار دوز آن کمتر شود.

۳-۴ ترمودینامیک جذب

مقادیر ΔG برای جذب ید در محدوده (۳/۷۱-) تا (۳/۹۷-) کیلوژول بر مول (جدول (۴)) به دست آمد. ΔG در محدوده ۰ تا (-۲۰) کیلوژول بر مول نشان می‌دهد که جذب رخ داده، یک فرایند خودبه‌خودی و مطلوب است و به دلیل تعامل بین مولکول‌های ید و محل‌های اتصال فعال سطح WAC رخ می‌دهد [۲۹]. انرژی جذب می‌تواند نشان دهد که برهم‌کنش‌ها ضعیف نبود [۱۹]. اگرچه ΔG برای تعیین خودبه‌خودی واکنش ضروری است، اما تابعی از ΔH ، ΔS و دما است که این کمیت‌ها نقش مهمی در تعیین آن بر اساس معادله ۵ دارد. بر اساس سه دمای ۲۰، ۳۰، و ۴۰ درجه سلسیوس، ΔH و ΔS به ترتیب ۱۳.۰۰ J/mol.K و ۹۵.۷ J/mol به دست آمد (جدول (۴)). مقدار مثبت ΔH نشان داد که جذب ید گرماگیر است که بر این اساس، می‌توان ظرفیت جذب را با افزایش دما افزایش داد. مقدار مثبت ΔS نشان داد که فرایند جذب به صورت برگشت‌ناپذیر و با افزایش بی‌نظمی همراه است [۳۰]. دما به عنوان یک عامل مهم در فرایندهای جذب، تأثیر معنی‌داری بر جذب ید در محدوده انتخاب شده نداشت [۱]. محدوده دما در این مطالعه بر اساس امکان‌سنجی فرایند در مقیاس بزرگ انتخاب شد. بنابراین، می‌توان



شکل ۳. تأثیر چرخه‌های بازیابی بر جذب ید با WAC از محلول آبی با غلظت ۵۰۰۰ mg/L.

Figure 3. The effect of regeneration cycles on the iodine adsorption by WAC from 5000 mg/L aqueous solution.

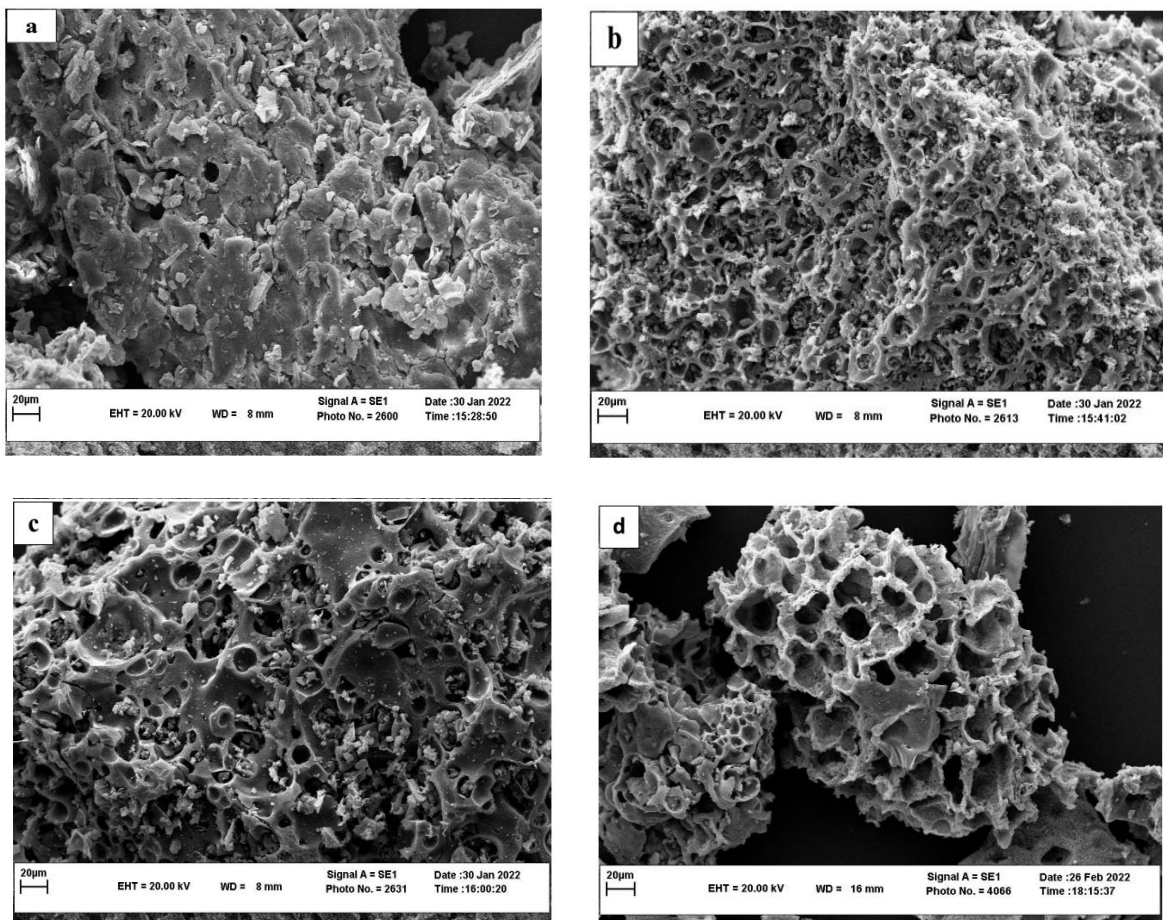
می‌تواند ناشی از آزاد شدن مواد آلی فرار و ایجاد تخریب در طول فرایند پیرولیز باشد [۳۱،۳۲] که به دلیل تجزیه همی سلولز و مواد آلی سبک موجود در زیست توده و آب‌زدایی رخ داده است. شکل (۴-د) نشان‌دهنده سطح جاذب AC است که سطحی نامنظم و ناهموار همراه با ترک‌های آشکار است. شواهد نشان می‌دهد که به دلیل ترک‌های حرارتی، میزان تخلخل و حفره‌ها در نمونه AC نسبت به ماده اولیه WS بیشتر است؛ زیرا ماکرومولکول‌های موجود در زیست توده در اثر حرارت با تجزیه و شکستن پیوندها تغییر می‌کنند که با از بین رفتن حلقه‌های آروماتیک و آزاد شدن مواد فرار و در نهایت ایجاد تخلخل و ترک، باعث تشکیل ساختار متخلخل کربنی در AC می‌شوند [۳۳،۳۴]. تعداد و اندازه منافذ در AC بسیار زیاد است و در مقایسه با جاذب‌های تهیه شده در این مطالعه می‌توان اختلاف اندازه و تعداد منافذ را به راحتی مشاهده کرد (شکل ۴). عمق زیاد و اندازه درشت منافذ باعث می‌شود تا مولکول‌های ید بهتر درون آن‌ها جای گیرد که این امر به آسانی سبب ایجاد پیوندهای واندروالسی میان سطح جاذب و ید می‌شود. سطوح ناهموار، به‌طور چشم‌گیری سطح ویژه جذب را بالا می‌برد و در نتیجه منجر به جذب بیشتر روی آن می‌شود. با جذب ید، برخی از منافذ پر می‌شود که نشان‌دهنده جذب ید روی جاذب است [۹]. اگرچه ساختارهای کربنی متخلخل با سطح بزرگ و حجم منافذ بالا برای جذب مولکول‌های ید مناسب است، ولی تعامل بسین سطح ید و محیط

آن صرفاً ریختمان و منافذ روی سطح جاذب را نشان می‌دهد؛ لذا، برای آگاهی کامل از کل منافذ و سطح جذب باید داخل جاذب نیز بررسی شود که آنالیز BET می‌تواند نتایج مربوط به آن را به دست دهد. شکل (۴) نشان‌دهنده تصاویر SEM مربوط به جاذب‌های تهیه شده است. شکل (۴-ا) نشان‌دهنده سطح جاذب WS است که در این جاذب منافذ کم‌تری نسبت به دو جاذب WAC و WACPS مشاهده می‌شود. سطحی تقریباً چروکیده با شیارهای نامنظم و بدون تخلخل باعث ایجاد کم‌ترین ظرفیت جذب در مقایسه با جاذب‌های دیگر شد. برای جذب ید با جاذب‌های متخلخل کربنی، پیوندهای واندروالسی به وسیله گروه‌های عاملی اکسیژن دار حائز اهمیت است؛ به همین دلیل جذب سطحی ید در جاذب‌های غنی از اکسیژن توصیه می‌شود و هرچه اندازه تخلخل‌ها بزرگ‌تر باشد، جذب آن بهتر انجام می‌شود [۱۹]. بر همین اساس، انتظار می‌رود که WAC به دلیل وجود بیشترین تخلخل، جذب بهتری داشته باشد (شکل ۴-ب) که داده‌ها نیز این نتایج را اثبات کرد. پس از آن، WACPS بیشترین جذب را دارد. همان‌طور که در شکل (۴-ج) دیده می‌شود، WACPS تخلخل‌های کم‌تری نسبت به WAC دارد، زیرا پیرولیز هم‌زمان WAC با PS موجب حضور PS مذاب در داخل منافذ آن شده است که این امر سبب پر شدن و از بین رفتن حجم زیادی از تخلخل‌های WAC شده است. ترک‌ها و حفره‌های عمیقی که در WAC و WACSP مشاهده می‌شود،

غنی از اکسیژن نیز نقش مهمی ایفا می‌کند. سطح کربنی متخلخل با محتوای اکسیژن کم، ممکن است باعث خروج ید از منافذ جاذب شود و در نتیجه، سبب کاهش ظرفیت جذب شود [۱۹]. باتوجه به این که تصاویر SEM نتوانست تمام منافذ و اندازه‌های آن‌ها را بررسی کند، آزمون BET به‌طور دقیق این ضعف را جبران می‌کند. لذا، این تصاویر دید کلی و کیفی از ساختار سطح خارجی جاذب‌ها را نشان دادند و اندازه تمام منافذ و میزان کل سطح جذب‌کننده به‌وسیله BET، به‌دست می‌آید. به‌طور کلی، سطح خارجی جاذب‌های تهیه‌شده، نشان‌دهنده تولید جاذب‌های ماکرومتخلخل (اندازه حفره‌های بیشتر از ۵۰ nm) است، اگرچه با بررسی دقیق‌تر به‌وسیله BET می‌توان نتیجه‌گیری صحیح‌تری از ساختار جاذب‌ها داشت.

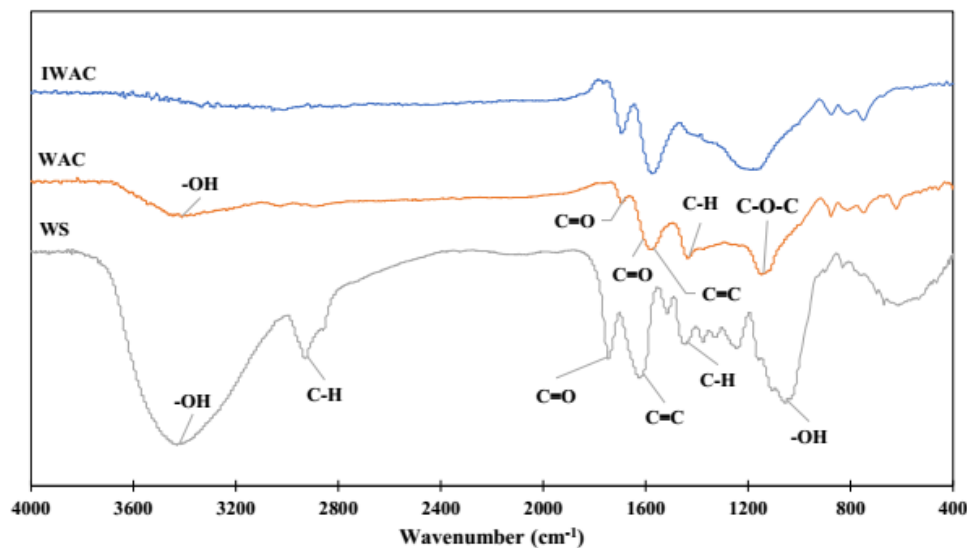
۳-۶-۲ آنالیز FTIR

شکل (۵) طیف‌های FTIR به‌دست‌آمده برای WAC، WS و جاذب WAC را- که ید را به خود جذب کرده‌است- (IWAC) نشان می‌دهد. جاذب‌های WAC و WS به‌ترتیب دارای پیک‌های ۳۴۱۰ و 3427 cm^{-1} است، که بیانگر ارتعاشات کششی OH- است که به‌دلیل فرایند پیرولیز و کربنه‌کردن، گروه‌های OH- از بین می‌رود و در نتیجه از WS به WAC از شدت این پیک کاسته می‌شود. همچنین، پیک 1053 cm^{-1} در نمونه WS نشان‌دهنده گروه‌های OH- است که در نمونه WAC دیده نمی‌شود. پیک 1147 cm^{-1} در نمونه‌های WAC حضور پیوند C-O-C را آشکار می‌سازد که می‌توان گفت در طی پیرولیز و فرایند کربنه‌کردن گروه‌های OH- در WS به



شکل ۴. تصاویر SEM مربوط به زیست‌جاذب (a) WS، (b) WAC، (c) WACPS [37]، و (d) AC.

Figure 4. SEM images of biosorbent of (a) WS, (b) WAC, (c) WACPS [37], and (d) AC.



شکل ۵. طیف‌های FTIR مربوط به زیست جاذب‌های تهیه شده.

Figure 5. FTIR spectra of the biosorbents.

متخلخل WAC و WACPS در جدول (۵) قابل مشاهده است. پیرولیز و کربنه کردن WS به طور قابل توجهی خواص تخلخلی WAC را بهبود بخشید و باعث افزایش سطح ویژه آن شد. SBET در نمونه WACPS نسبت به WAC کم شده است که نشان دهنده کاهش سطح جذب و کاهش تخلخل است که به دلیل جذب PS مذاب در سطح WAC و پر شدن حفره‌ها طی فرایند پیرولیز هم‌زمان WAC و PS رخ داده است. هم‌چنین، مقادیر V_{total} و میانگین قطر حفره‌ها در نمونه WACPS نسبت به WAC کاهش داشته که این موضوع نیز به دلیل جذب PS در سطح WAC بوده است. جذب ید به شدت تحت تأثیر تعامل بین اتم‌ها و مولکول‌های جاذب و مولکول‌های ید است که با افزایش سطح جاذب و حجم منافذ، تشدید می‌شود. در طول فرایند جذب، تخلخل جاذب‌های کربنی باعث ایجاد فضای خالی کافی برای مولکول‌های ید می‌شود و عامل مهمی در ظرفیت جذب است [۱۶]. برخلاف نتایج SEM که نشان می‌دهد ساختار خارجی جاذب‌ها به صورت ماکرومتخلخل است، BET مشخص می‌کند که ساختار کلی جاذب‌ها از حفره‌هایی با اندازه حدودی ۲۶ تا ۳۶ نانومتر است که نشان دهنده ساختاری مزومتخلخل (اندازه حفره‌های بین ۲ تا ۵۰ nm) است. بنابراین، این نتایج نشان دادند که حفره‌های نانومتری روی ساختار خارجی جاذب‌ها نیز وجود داشته است که تصاویر SEM قادر به نشان دادن آن‌ها نبودند و برای تحلیل صحیح سطوح و منافذ جاذب‌ها باید از

گروه‌های C-O-C در WAC تبدیل شد [۳۱،۳۵]. پیک‌های ۱۷۴۳ و 1694 cm^{-1} به ترتیب در نمونه‌های WS و WAC مشاهده می‌شود که بیانگر کشش ارتعاشی C=O در همی سلولز است و حضور استر را تأیید می‌کند که به دلیل پیرولیز و تخریب ساختارهای همی سلولزی، در نمونه WS پیک عمیق و در نمونه WAC بسیار خفیف است. پیک‌های ۱۶۲۱ و 1577 cm^{-1} به ترتیب در نمونه‌های WS و WAC نشانه ارتعاشات کششی C=C است که بیانگر وجود گروه آروماتیک است که البته با توجه به تخریب این پیوندها طی فرایند پیرولیز، عمق این پیک در WAC نسبت به WS کم شد [۳۱]. پیک‌های ۱۴۵۰ و 2925 cm^{-1} در WS و پیک 1432 cm^{-1} در WAC بیانگر ارتعاشات کششی C-H است که به دلیل تخریب پیوند C-H طی فرایند پیرولیز، عمق این پیک‌ها در WAC نسبت به WS کم شده یا از بین رفته است [۳۱،۳۵،۳۶]. ارتعاش کششی C-H در جاذب WAC پس از جذب ید، در IWAC دیده نمی‌شود. هم‌چنین، شدت ارتعاش پیک در محدوده 3410 cm^{-1} پس از جذب ید (IWAC) ضعیف و تقریباً از بین رفته است که نشان دهنده مشارکت اساسی گروه‌های هیدروکسیل در جذب ید است [۱۳].

۳-۶-۳ آنالیز BET

برای تکمیل نتایج کیفی حاصل از SEM، به اندازه‌های دقیق کمی برای منافذ و سطح جذب جاذب‌ها نیاز است. مشخصات ساختار

BET نیز استفاده شود. در مجموع، جاذب‌های تهیه‌شده در این مطالعه، عملکرد قابل قبولی در جذب ید از خود نشان دادند؛ زیرا ساختار کربنی حاصل از زیست‌توده آن‌ها علاوه بر داشتن اتم‌های اکسیژن، از منافذ و سطح جذب قابل قبولی برخوردار بود.

جدول ۵. مشخصات ساختار حفره‌های WAC و WACPS.

Table 5. Structure characterizations of WAC and WACPS pores.

Biosorbent	$S_{BET, total}$ (m^2/g)	V_{total} ($cm^3 g^{-1}$)	میانگین قطر حفره‌ها (nm)
WAC	2.99	0.68	36.06
WACPS	0.82	0.18	26.89

عاملی و ید، و در نهایت افزایش میزان جذب شده‌است. شایان یادآوری است که دو جاذب از جنس‌های مختلف با BET یکسان، الزاماً ظرفیت جذب یکسانی در جذب یک ماده نخواهد داشت و به‌طور مشابه، یک جاذب با BET مشخص، الزاماً نتایج یکسانی در جذب مواد مختلف ندارد. به‌طور کلی، جنس جاذب، جذب‌شونده، شرایط جذب و سطح BET در کنار هم می‌تواند نتیجه جذب یک ماده را در نهایت تعیین کند. بنابراین، ظرفیت جذب رابطه مستقیم با تمام مشخصه‌های بیان‌شده دارد، نه صرفاً با BET و متأثر از همه آن‌ها است.

۴. نتیجه‌گیری

در این مطالعه، به بررسی سه جاذب WAC، WACPS و WACPS بر پایه پوست قهوه‌ای گردو به‌منظور جذب سطحی ید از محلول آبی آن پرداخته شد. نتایج نشان داد که بیشترین درصد جذب و ظرفیت جذب در بین سه جاذب تهیه‌شده متعلق به WAC به‌میزان ۸۰٪ و 50.8 mg/g است که در غلظت اولیه 12700 mg/L از محلول آبی ید به‌دست آمد و بعد از آن، جاذب‌های WACPS و WS به‌ترتیب بیشترین میزان جذب را از خود نشان داد. بررسی ایزوترم‌های جذب نشان داد که هر دو مدل فرندلیچ و لانگموئر قابلیت پیش‌بینی رفتار جذب ید با جاذب‌های تهیه‌شده را با دقت خوبی دارد. قابلیت استفاده مجدد WAC با کاهش عملکرد حدوداً ۱۵٪ پس از پنج چرخه بازیابی اثبات شد. ترمودینامیک جذب اثبات کرد که جذب ید با ΔG منفی به‌صورت خودبه‌خودی، با انتالپی مثبت به‌صورت گرماگیر و با انتروپی مثبت با افزایش بی‌نظمی رخ می‌دهد. آنالیزهای SEM، FTIR و BET به‌ترتیب تهیه جاذب و جذب سطحی ید روی جاذب را براساس تغییرات در تخلخل و حفره‌های موجود در سطح، تغییر در پیوندها و میزان سطح جذب توجیه کردند. اگرچه جاذب تهیه‌شده (WACPS) باروش پیرولیز هم‌زمان PS و WAC در مقایسه با دیگر جاذب‌ها، بیشترین ظرفیت جذب را از خود نشان نداد؛ ولی با توجه به ملاحظات زیست‌محیطی، تولید این جاذب می‌تواند دوستدار محیط زیست باشد، زیرا نه تنها در کاهش ضایعات پلاستیکی نقش مؤثری ایفا می‌کند، بلکه می‌تواند به‌عنوان یک جاذب کربنی متخلخل با قابلیت جذب و حذف آلاینده‌های مختلف استفاده شود.

نتایج حاصل از BET صرفاً ساختار هندسی یک سطح را بیان می‌کند و به‌صورت کلی نمی‌توان ارتباط معنی‌داری بین این نتایج با میزان جذب ید در نظر گرفت، زیرا گروه‌های عاملی موجود در سطح جاذب و تمایل آن به جذب یک ماده خاص، شرایط حاکم بر فرایند جذب (مانند دما، فشار و زمان) و توزیع حفره‌ها تأثیرگذار است. آنالیز BET براساس جذب گاز نیتروژن در محدوده فشار نسبی ۰.۱-۰.۰۱ اتمسفر و دمای ۷۷ K انجام می‌شود. بنابراین، نتایج حاصل از این آنالیز را صرفاً می‌توان شاخصی برای تعیین سطح، حجم و اندازه قطر حفره‌های WAC و WACPS براساس جذب نیتروژن در نظر گرفت و بدون انجام آزمایش جذب برای ید در شرایط فرایندی طراحی‌شده، نمی‌توان ظرفیت جذب آن‌ها را نسبت به ید براساس BET تعیین کرد. بر همین اساس، در این مطالعه ظرفیت جذب تعیین شده برای جاذب‌ها براساس انجام آزمایش‌ها تحقق یافته‌است و BET نمی‌تواند این نتایج را پیش‌بینی کند. در جاذب‌های کربنی، دو عامل سطح جذب و گروه‌های عاملی در زمان تهیه جاذب، برخلاف یکدیگر کم و زیاد می‌شوند. هرچه دمای کربنه‌کردن بالاتر رود، سطح جذب بیشتر ولی گروه‌های عاملی حاوی اتم‌های اکسیژن، نیتروژن و هیدروژن کمتر می‌شود. افزایش دمای کربنه‌کردن، سطح جذب و در پی آن، ظرفیت جذب را افزایش می‌دهد؛ اگرچه با کاهش گروه‌های عاملی ظرفیت جذب را کاهش می‌دهد. با آن‌که جذب ید در این مطالعه به‌وسیله جاذب‌هایی انجام شده که سطح BET آن‌ها کم است، ولی سطح جذب ایجادشده با گروه‌های عاملی مناسب در دمای نسبتاً پایین (50°C) موجب افزایش تداخل بین گروه‌های

- [10] Shim, H. E., Yang, J. E., Jeong, S.-W., Lee, C. H., Song, L., Mushtaq, S., Choi, D. S., Choi, Y. J., & Jeon, J. (2018). Silver nanomaterial-immobilized desalination systems for efficient removal of radioactive iodine species in water. *Nanomaterials*, 8(9), 660.
- [11] Park, J. E., Shim, H. E., Mushtaq, S., Choi, Y. J., & Jeon, J. (2020). A functionalized nanocomposite adsorbent for the sequential removal of radioactive iodine and cobalt ions in aqueous media. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 37, 2209–2215.
- [12] Mushtaq, S., Yun, S.-J., Yang, J. E., Jeong, S.-W., Shim, H. E., Choi, M. H., Park, S. H., Choi, Y. J., & Jeon, J. (2017). Efficient and selective removal of radioactive iodine anions using engineered nanocomposite membranes. *Environmental Science: Nano*, 4(11), 2157–2163.
- [13] Zhu, H., Wang, B., Zhu, W., Duan, T., He, G., Wei, Y., Sun, D., & Zhou, J. (2022). Interface assembly of specific recognition gripper wrapping on activated collagen fiber for synergistic capture effect of iodine. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 210, 112216.
- [14] Yu, M., Guo, Y., Wang, X., Zhu, H., Li, W., & Zhou, J. (2022). Lignin-based electrospinning nanofibers for reversible iodine capture and potential applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 208, 782–793.
- [15] Tang, W., Duan, J., Zhang, Y., & Luo, X. (2022). Cross-linked sponge fungal hyphae: an efficient and environmentally friendly sorbent addition of iodine. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1–9.
- [16] Sun, H., Yang, B., & Li, A. (2019). Biomass derived porous carbon for efficient capture of carbon dioxide, organic contaminants and volatile iodine with exceptionally high uptake. *Chemical Engineering Journal*, 372, 65–73.
- [17] Lawal, A. A., Hassan, M. A., Zakaria, M. R., Yusoff, M. Z. M., Norraahim, M. N. F., Mokhtar, M. N., & Shirai, Y. (2021). Effect of oil palm biomass cellulosic content on nanopore structure and adsorption capacity of biochar. *Bioresource Technology*, 332, 125070.
- [18] Ma, Z., Han, Y., Qi, J., Qu, Z., & Wang, X. (2021). High iodine adsorption by lignin-based hierarchically porous flower-like carbon nanosheets. *Industrial Crops and Products*, 169, 113649.
- [19] Xu, Z., Zhang, Q., Lin, P., Gao, Y., Wen, Y., Li, K., & Li, L. (2022). Oxygen-rich microporous carbons with exceptionally high adsorption of iodine. *Materials Chemistry and Physics*, 285, 126193.
- [20] Albatrni, H., Qiblawey, H., & Al-Marri, M. J. (2022). Walnut shell based adsorbents: A review study on preparation, mechanism, and application. *Journal of Water Process Engineering*, 45, 102527.

۵. تشکر و قدردانی

این اثر تحت حمایت مادی صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران ایران (INSF) برگرفته شده از طرح شماره ۴۰۰۲۲۶۲ انجام شده است.

مراجع

- [1] Sun, L., Li, K., Huang, J., Jiang, Z., Huang, Y., Liu, H., Wei, G., Ge, F., Ye, X., & Zhang, Y. (2019). Facile synthesis of tri (octyl-decyl) amine-modified biomass carbonaceous aerogel for rapid adsorption and removal of iodine ions. *Chemical Engineering Research and Design*, 144, 228–236.
- [2] Akhlaghian, F., & Moradi, S. (2022). Removal of chromium (VI) from synthetic wastewater by using cellulose adsorbent. *Iranian, Chemical Engineering Journal*, 21(120), 35-46, [In Persian].
- [3] Zhang, D., Lu, S. G., Song, X. Q., Zhang, J. F., Huo, Z. M., & Zhao, H. T. (2018). Synergistic and simultaneous biosorption of phenanthrene and iodine from aqueous solutions by soil indigenous bacterial biomass as a low-cost biosorbent. *RSC Advances*, 8(69), 39274–39283.
- [4] Sadeghi, M., Eghbali, H. (2022). Investigation of properties and applications of chitosan-vanillin hydrogels: a review. *Iranian, Chemical Engineering Journal*, 21(120), 47-59, [In Persian].
- [5] Nikpour, S., Ansari-Asl, Z., & Sedaghat, T. (2022). Fabrication and characterization of polystyrene/Fe-MOF composite beads for iodine uptake. *Inorganic Chemistry Communications*, 136, 109141.
- [6] Mohan, A., Al-Sayah, M. H., Ahmed, A., & El-Kadri, O. M. (2022). Triazine-based porous organic polymers for reversible capture of iodine and utilization in antibacterial application. *Scientific Reports*, 12(1), 2638.
- [7] Wu, Y., Xie, Y., Zhong, F., Gao, J., & Yao, J. (2020). Fabrication of bimetallic Hofmann-type metal-organic Frameworks@ Cellulose aerogels for efficient iodine capture. *Microporous and Mesoporous Materials*, 306, 110386.
- [8] Li, L., Chen, R., Li, Y., Xiong, T., & Li, Y. (2020). Novel cotton fiber-covalent organic framework hybrid monolith for reversible capture of iodine. *Cellulose*, 27, 5879–5892.
- [9] Qu, G., Han, Y., Qi, J., Xing, X., Hou, M., Sun, Y., Wang, X., & Sun, G. (2021). Rapid iodine capture from radioactive wastewater by green and low-cost biomass waste derived porous silicon-carbon composite. *RSC Advances*, 11(9), 5268–5275.

- [21] Gonsalvesh, L., Marinov, S. P., Gryglewicz, G., Carleer, R., & Yperman, J. (2016). Preparation, characterization and application of polystyrene based activated carbons for Ni (II) removal from aqueous solution. *Fuel Processing Technology*, 149, 75–85.
- [22] Machado, N. C. F., de Jesus, L. A. M., Pinto, P. S., de Paula, F. G. F., Alves, M. O., Mendes, K. H. A., Mambrini, R. V., Barrreda, D., Rocha, V., & Santamaría, R. (2021). Waste-polystyrene foams-derived magnetic carbon material for adsorption and redox supercapacitor applications. *Journal of Cleaner Production*, 313, 127903.
- [23] Asnin, L. D., Davankov, V. A., & Pastukhov, A. V. (2008). The adsorption of chlorobenzene on a carbon adsorbent obtained by the pyrolysis of hypercrosslinked polystyrene. *Russian Journal of Physical Chemistry A, Focus on Chemistry*, 82(13), 2313–2317.
- [24] Asnin, L. D., Davankov, V. A., Pastukhov, A. V., & Shchurov, Y. A. (2009). Vapor-phase adsorption of a mixture of benzene and chlorobenzene on the carbon adsorbent obtained by pyrolysis of hypercrosslinked polystyrene. *Russian Chemical Bulletin*, 58, 2217–2221.
- [25] Asnin, L. D., & Davankov, V. A. (2011). Adsorption of hexane, cyclohexane, and benzene on microporous carbon obtained by pyrolysis of hypercrosslinked polystyrene. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 85, 1629–1634.
- [26] Wen, Y., Liu, J., Song, J., Gong, J., Chen, H., & Tang, T. (2015). Conversion of polystyrene into porous carbon sheets and hollow carbon shells over different magnesium oxide templates for efficient removal of methylene blue. *Rsc Advances*, 5(127), 105047–105056.
- [27] Shariful, M. I., Sharif, S. Bin, Lee, J. J. L., Habiba, U., Ang, B. C., & Amalina, M. A. (2017). Adsorption of divalent heavy metal ion by mesoporous-high surface area chitosan/poly (ethylene oxide) nanofibrous membrane. *Carbohydrate Polymers*, 157, 57–64.
- [28] Khorasani, A. C., & Satvati, P. R. (2023). Reusable cellulose-based biosorbents for efficient iodine adsorption by economic microcrystalline cellulose production from walnut shell. *International Journal of Biological Macromolecules*, 128432.
- [29] Deniz, F. (2022). Green purification of heavy metal pollution from aquatic environment by biorefinery waste biomass of *Nigella sativa* L.: A novel and effective treatment agent. *Environmental Technology & Innovation*, 25, 102118.
- [30] Alver, E., Metin, A. Ü., & Brouers, F. (2020). Methylene blue adsorption on magnetic alginate/rice husk bio-composite. *International Journal of Biological Macromolecules*, 154, 104–113.
- [31] Abdullah, I., Ahmad, N., Hussain, M., Ahmed, A., Ahmed, U., & Park, Y.-K. (2022). Conversion of biomass blends (walnut shell and pearl millet) for the production of solid biofuel via torrefaction under different conditions. *Chemosphere*, 295, 133894.
- [32] Zubair, M., Mu'azu, N. D., Jarrah, N., Blaisi, N. I., Aziz, H. A., & A. Al-Harathi, M. (2020). Adsorption behavior and mechanism of methylene blue, crystal violet, eriochrome black T, and methyl orange dyes onto biochar-derived date palm fronds waste produced at different pyrolysis conditions. *Water, Air, & Soil Pollution*, 231, 1–19.
- [33] Asadullah, M., Zhang, S., & Li, C.-Z. (2010). Evaluation of structural features of chars from pyrolysis of biomass of different particle sizes. *Fuel Processing Technology*, 91(8), 877–881.
- [34] Vyas, A., Chellappa, T., & Goldfarb, J. L. (2017). Porosity development and reactivity changes of coal–biomass blends during co-pyrolysis at various temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 124, 79–88.
- [35] Yu, D., Hui, H., Ding, G., Dong, N., & Li, S. (2021). Enhancement of aromatics production from catalytic co-pyrolysis of walnut shell and LDPE via a two-step approach. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 157(April), 105216. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105216>
- [36] Diao, R., Sun, M., Huang, Y., & Zhu, X. (2021). Synergistic effect of washing pretreatment and co-pyrolysis on physicochemical property evolution of biochar derived from bio-oil distillation residue and walnut shell. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 155, 105034.
- [37] Khorasani, A. C., & Garousi, A. (2024). Biochar-plastic co-conversion as an economic strategy in energy production and enhanced plastic waste transformation from walnut and polystyrene waste. *Journal of Process Safety and Environmental Protection*, 188, 1–12.