



Effect of surface modification of activated carbon by cold plasma on the adsorption capacity of Rhodamine B

Mahmood Roohbakhsh Bidaei, MA, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

Rasoul Yarahmadi, Professor, Air Pollution Research Center, Department of Occupational Health School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

© **Mohammad Azadfallah**, (*Corresponding author) Assistant Professor, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran. adfallah@ut.ac.ir

Abstract

Background and aims: The large amounts of the dyestuffs used in industries are toxic and whenever are released into wastewaters can lead to environmental and health problems. One of the most commonly used dyes in industries is Rhodamine B. It is widely used in printing, leather, paper and textile industries and is harmful to both human beings and animals. Thus, it is necessary to treat contaminated wastewater prior to discharging into water streams. Among all conventional physical, chemical and biological methods, adsorption is a very simple and effective method for removing dyes from wastewater even at low concentration. Activated carbons (ACs) are among the most widely used efficient absorbents which can remove these pollutants from aqueous phase and cause to prevent damages to the environments. Specific surface area, pore volume, pore-size distribution and the nature of surface are the main factors that influence AC performance. The surface modifications result in the change in the surface reactivity, chemical, physical and structural properties. Based on the type and chemical nature of the dyes, the surface of AC can be modified to enhance the affinity toward the desired contaminants. Depending on the application, there are different methods to modify AC, which can be classified as chemical, physical and biological modification. Plasma treatment is an environmental friendly method, which can introduce functional groups onto material surfaces without changing the bulk properties of the substrate.

Methods: Modification of AC surfaces by means of plasma is a well-known method to enhance its adsorption capacity. Hence, in this research AC was prepared using chemical activation method from sound (SBAC) and rotted (RBAC) beech wood (*Fagus orientalis*) as precursors. The impregnation was carried out by ZnCl_2 with the ratio of 75 percent to precursor mass and carbonization was performed at activating temperature of 400 °C. The potential of AC treatment by plasma was then examined to introduce oxygen-containing groups onto AC surfaces and to enhance its efficiency to remove a basic dye, Rhodamine B, from aqueous solution. After carbonization step, surface modification of activated carbons was then conducted by dielectric barrier discharge (DBD) plasma in a parallel- plate reactor under different conditions of voltages (2, 4, and 6 kv) and treatment time (20, 30, and 40 min). Specific surface area, average pore diameter and pore volume of ACs were characterized from the results obtained by N_2 adsorption at 77 K. In order to evaluate structure changes in plasma modified-ACs the FT-IR spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM) were also used. Then, the capability of modified-ACs in removing of Rhodamine B was assessed and was compared with untreated ones. The batch adsorption tests have been carried out in the laboratory by contacting a 100 ml of dye aqueous solution with 0.15g of AC. The adsorption capacity of Rhodamine B in aqueous solution was measured using UV-Vis spectrometer at 555 nm.

Results: The results indicated that the iodine number of ACs prepared from sound wood (SBAC) was less than RBAC that indicate more development of micropores in RBAC. Activated carbons from sound wood exhibited more specific surface area ($1538 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), total pore volume ($0.649 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) and less average diameter (1.69 nm) in comparison with RBAC. As it was expected, chemical activation of precursors by ZnCl_2 could successfully develop micropores through dehydrating reactions. It was found that adsorption capacity of untreated ACs prepared from rotted beech wood was higher in comparison with sound wood ACs. This may be attributed to differences in chemical compositions of precursors, which results in

Keywords

Activated carbon,
DBD plasma,
Surface modification,
Adsorption capacity,
Rhodamine B

Received: 23/08/2018

Published: 20/06/2020

different pore structures at the same preparing conditions. It was also revealed that the adsorption capacity of ACs for removal of Rhodamine B can be improved by the surface modification of ACs using plasma treatment. Although, voltage changes showed no significant influence on ACs adsorption capacity, but maximum gain of 20% obtained at 2 kv with plasma treatment time of 2 min. Destruction of micropores walls and probable blocking of pores due to developing new functional groups may be a main cause of adsorption capacity loss in ACs, which modified by high voltage plasma. Raising heat of plasma because of increasing treatment time up to 30 min impaired dye removal by plasma modified ACs. The results of FTIR spectroscopy showed that oxygen-containing groups on ACs surfaces increased due to cold plasma treatment and changed slightly in acidic nature. A few bands were observed at around 1250, 1570, 1750 and 3440 cm^{-1} for each spectrum which indicated qualitatively that these carbon surfaces contains a mass of phenols, carboxylic anhydrides and a small quantity of carboxylic acids. This confirms the role of surface acid oxygen containing groups in contributing adsorption of Rhodamine B from aqueous medium. The enrichment of surfaces with hydroxyl groups results in improved interaction between Rhodamine B and adsorbent surfaces via electrostatic attraction and Van der Waals forces. In addition, a comparison of spectra of treated ACs with unmodified AC showed that use of cold plasma in presence of air to modify the carbon surface could not generate new types of surface chemical groups. It is proposed that adsorption of Rhodamine B on plasma-modified ACs is based on physisorption. The results of analyzing SEM images showed significant degradation of wood microstructure during impregnation with ZnCl_2 as well as carbonization process under N_2 inert atmosphere. However, it was observed from SEM images that morphology of ACs remained unchanged during plasma treatment. Although, in some cases the deposits effect of plasma caused to smooth surface of ACs sample.

Conclusion: It is concluded from this research that both rotted and sound beech wood as a lignocellulosic materials have good potential in preparing ACs with great performance using ZnCl_2 as activation agent. The results demonstrated that any variations in structure and compositions of lignocellulosic precursors with the same sources due to biological degradation result in different adsorption behavior of activated carbons. It was also found that cold plasma treatment under optimum conditions of voltage and treatment time could be a good surface modification method to enhance the adsorption capacity of ACs without any significant morphological changes to remove dyes such as Rhodamine B from aqueous phase.

Conflicts of interest: None

Funding: None

How to cite this article:

Roohbaksh Bidai M, Yarahmadi R, Azadfallah M. Effect of surface modification of activated carbon by cold plasma on the adsorption capacity of Rhodamine B. Iran Occupational Health. 2020 (20 Jun);17:15.

***This work is published under CC BY-NC-SA 3.0 licence**



تأثیر اصلاح سطح کربن فعال توسط پلاسمای سرد بر ظرفیت جذب رنگ رودامین بی

محمود روح بخش پیدیی: کارشناس ارشد، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران
رسول یاراحمدی: استاد، مرکز تحقیقات آلودگی هوا، گروه بهداشت حرفه‌ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
محمد آزادفلاح: (✉ نویسنده مسئول) استادیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران. adfallah@ut.ac.ir

چکیده

کلیدواژه‌ها

کربن فعال،
پلاسمای تخلیه سد دی
الکتریک (DBD)،
اصلاح سطح،
ظرفیت جذب،
رودامین B

زمینه و هدف: بسیاری از رنگ‌های مورد استفاده در صنایع مختلف سمی و مضر هستند و هنگامی که در پساب رها می‌شوند باعث بروز مشکلات زیست‌محیطی و سلامتی می‌شوند. رودامین B یکی از رنگ‌های پر کاربرد در صنعت نساجی، چاپ و چرم است که برای انسان و سایر جانوران مضر می‌باشد. از بین روش‌های مرسوم فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی حذف رنگ، جذب یکی از روش‌های ساده و موثر برای حذف رنگ از پساب می‌باشد. کربن فعال جاذب مناسبی برای حذف این نوع آلاینده‌ها از فاز مایع بوده و از خدمات زیست‌محیطی حاصل جلوگیری می‌کند. بسته به نوع آلاینده می‌توان میل ترکیبی کربن فعال را با روش‌های اصلاح بهبود بخشید. یکی از روش‌های بهبود ظرفیت جذب کربن فعال، اصلاح آن با پلاسما می‌باشد. بنابراین در این تحقیق سطح کربن فعال به منظور افزایش ظرفیت جذب نسبت به رنگ رودامین B توسط پلاسمای سرد اصلاح شد.

روش بررسی: کربن فعال از چوب سالم و پوسیده راش با روش فعال‌سازی شیمیایی توسط $ZnCl_2$ در دمای کربونیزاسیون $400^\circ C$ و نسبت آغشته‌سازی ۷۰ درصد تهیه شد. با استفاده از روش BET و جذب N_2 در دمای $77 K$ سطح ویژه، حجم و میانگین قطر حفرات اندازه‌گیری شد. اصلاح سطح کربن فعال‌ها توسط پلاسمای تخلیه سد دی الکتریک (DBD) در یک راکتور صفحه به صفحه در سه سطح زمان و در سه سطح ولتاژ انجام گرفت. به منظور ارزیابی تغییرات ایجاد شده در ساختار کربن فعال از طیف بینی FT-IR و میکروسکوپ روبشی الکترونی (SEM) استفاده شد. سپس قابلیت حذف رنگ رودامین B از محلول آبی توسط کربن فعال اصلاح شده بررسی و نتایج با کربن فعال اصلاح نشده مقایسه شد.

یافته‌ها: فعال‌سازی شیمیایی پیش‌ترکیب‌ها منجر به ساخت کربن‌های فعال با منافذ میکرو شد. سطح ویژه و حجم حفرات کل کربن فعال حاصل از چوب سالم بیشتر از چوب پوسیده به دست آمد. بالعکس ظرفیت جذب رنگ رودامین کربن فعال تهیه شده از چوب پوسیده بیشتر بود. تغییر ولتاژ تأثیر شگرفی بر ظرفیت جذب رنگ کربن‌های اصلاح شده با پلاسما نداشت، با این وجود بهبود ۲۰ درصدی در شرایط اعمال ولتاژ ۲ kv برای مدت زمان اصلاح دو دقیقه حاصل شد. با افزایش زمان اصلاح از ظرفیت جذب نمونه‌ها کاسته شد. نتایج طیف بینی FTIR نشان داد که در اثر اصلاح کربن فعال با استفاده از روش پلاسمای سرد، گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن در سطح افزایش یافته و سطوح کربن فعال اندکی اسیدی شد. بهبود ظرفیت جذب کربن‌های فعال اصلاح شده با پلاسما را به می‌توان به غنی شدن سطح با همین گروه‌ها و در نتیجه افزایش جاذبه‌های الکترو استاتیکی و برهم‌کنش‌های واندروالسی با رنگ کاتیونی رودامین B نسبت داد. با توجه به تصاویر میکروسکوپ روبشی تهیه شده مشاهده شد که مرفولوژی سطوح کربن فعال در اثر تیمار با پلاسمای سرد تغییر نکرده است.

نتیجه‌گیری: کربن فعال‌های تهیه شده از پیش‌ترکیب‌های لیگنوسلولوزی با منبع یکسان در صورتی که در معرض تخریب‌های بیولوژیکی مثل پوسیدگی چارچی قرار گرفته باشند رفتار جذب متفاوتی در برابر رنگ‌ها خواهند داشت. علاوه بر این، عمل‌آوری با پلاسمای سرد در شرایط بهینه ولتاژ و زمان تیمار می‌تواند روش اصلاح مناسبی به منظور افزایش ظرفیت جذب کربن فعال برای حذف آلاینده‌های رنگی مانند رودامین B در فاز مایع بدون ایجاد تغییرات قابل توجه در ساختار مورفولوژیکی آن باشد.

تعارض منافع: گزارش نشده است.

منبع حمایت کننده: حامی مالی نداشته است.

شیوه استناد به این مقاله:

Roohbaksh Bidaei M, Yarahmadi R, Azadfallah M. Effect of surface modification of activated carbon by cold plasma on the adsorption capacity of Rhodamine B. Iran Occupational Health. 2020 (20 Jun);17:15.

*انتشار این مقاله به صورت دسترسی آزاد مطابق با CC BY-NC-SA 3.0 صورت گرفته است

مقدمه

امروزه در دنیا بیش از یکصد هزار نوع رنگ صنعتی با تولید سالیانه حدود هفتصد هزار تن در بازار عرضه می شود (۱). وجود این رنگ ها در پساب کارخانجات موجب صدمات زیست محیطی می شود زیرا رنگ نامطبوعی به آب داده (۲) و از نفوذ نور خورشید به داخل آب می کاهند و در نتیجه از فتوسنتز جلوگیری می کنند (۳). همچنین بعضی از این رنگ ها سرطان زا هستند (۴ و ۵).

روش های مختلفی برای تصفیه پساب های رنگی و کاهش ورود فاضلاب های رنگی به آب های سطحی وجود دارد. یکی از این روش های ساده، متداول و دارای پتانسیل بالا برای حذف انواع رنگ ها روش جذب سطحی می باشد (۶). کربن فعال یکی از جاذب های مهم در جذب سطحی است و از متداول ترین جاذب ها برای جذب رنگ از فاضلاب به شمار می رود. عملکرد نهایی کربن فعال در کنترل آلودگی بستگی به خواص فیزیکی سطحی و گروه های عاملی سطحی آن دارد.

امروزه به دلیل قیمت نسبتاً زیاد کربن فعال از روش های مختلف اصلاح برای بهبود خواص فیزیکی و شیمیایی سطح استفاده می شود تا ظرفیت جذب آلودگی و به دنبال آن طول عمر کربن فعال مورد استفاده افزایش یابد. اصلاح با ماکروویو (۷)، اصلاح اسیدی (۸)، اصلاح قلیایی (۹)، اصلاح با اوزون (۱۰)، اصلاح با روش اشباع (۱۱) و اصلاح با پلاسما از روش های شناخته شده برای ایجاد تغییرات در خواص فیزیکی و به طور عمده شیمی سطح کربن فعال هستند.

در روش اصلاح با پلاسما، هوا، اکسیژن و یا دیگر گازها به صورت رادیکال های آزاد، یون و الکترون روی سطح کربن فعال تاثیر می گذارند (۱۲). اصلاح پلاسما فرایندی است که در آن گروه های عاملی اکسیژن دار در سطح کربن فعال افزایش می یابد و گروه های عاملی اسیدی ضعیفی در سطح کربن فعال به وجود می آید که این حالت باعث افزایش جذب مواد کاتیونی می شود (۱۳). در ارتباط با تاثیر اصلاح انواع پلاسما بر ظرفیت جذب انواع آلاینده ها توسط کربن فعال مطالعات بسیار زیادی انجام شده است. به طور مثال دونگ سو لی و همکاران در سال ۲۰۰۵ مطالعه ای با عنوان افزایش

جذب کربن فعال توسط اصلاح پلاسمای تخلیه سد دی الکتریک (DBD) انجام دادند. در این تحقیق پلاسما با فرکانس ۱۰ کیلوهرتز و ولتاژ ۵ کیلو ولت تحت گاز هلیوم و گاز اکسیژن بر روی کربن فعال اعمال شد. نتایج این تحقیق نشان داد که جذب کاتیون آهن توسط کربن فعال اصلاح شده $3/8$ برابر جذب آن در مقایسه با کربن فعال اصلاح نشده می باشد (۱۲). وی ژانگ و همکاران در سال ۲۰۱۲ مطالعه ای تحت عنوان افزایش جذب دی بنزوتیوفن توسط کربن فعال اصلاح شده با پلاسمای اکسیژن داشتند. در این تحقیق کربن فعال تحت تاثیر پلاسمای با فرکانس $13/56$ مگاهرتز و حداکثر توان ۱۰۰۰ وات در ۳ زمان ۳۰، ۶۰، ۱۲۰ دقیقه به صورت جداگانه مورد بررسی قرار گرفت. طیف بینی FTIR و تیتراسیون بوهم نشان داد که گروه های کربوکسیلیک و گروه های فنولی در سطح AC افزایش پیدا کردند ولی اکسیداسیون حرارتی باعث کاهش وزن AC شد. اما با این حال باعث افزایش جذب دی بنزوتیوفن توسط کربن فعال شد (۱۳). در این تحقیق از رنگ رودامین B به عنوان آلاینده استفاده شد که یک رنگ کاتیونی و دارای گروه های عاملی مثبت در ساختار خود می باشد. رنگ رودامین B در صنایع مختلف نظیر چاپ و نساجی کاربرد دارد و اگر توسط انسان یا حیوان بلعیده شود سرطان زا بوده و مشکلات گوارشی و تنفسی را نیز به همراه خواهد داشت (۱۴). در خصوص قابلیت حذف رنگ رودامین B توسط کربن فعال مطالعات متعددی گزارش شده است. به طور مثال محمدی و همکاران (۲۰۱۰)، اقدام به تهیه کربن فعال از پوسته میوه پالم طی فرایند فعال سازی فیزیکی- شیمیایی کردند. سپس قابلیت جذب رنگ رودامین B توسط این کربن فعال در شرایط مختلف غلظت اولیه رنگ و دما بررسی شد. نتایج یافته های این پژوهشگران نشان داد که حداکثر حذف رنگ به میزان ۹۵ درصد و در شرایط غلظت اولیه رنگ $62/6 \mu\text{mol/L}$ و دمای 50°C به دست می آید (۱۵).

انتظار ما در این تحقیق این است که اصلاح پلاسما با ایجاد خواص آنیونی در سطح کربن فعال بتواند کارایی آن را برای جذب رنگ هایی مانند رودامین B با خواص کاتیونی افزایش دهد.

روش بررسی

ماده اولیه استفاده شده در این تحقیق کربن فعال پودری با مش ۱۵۰ است که مشخصات و شرایط ساخت آن در جدول ۱ ارائه شده است. پیش از انجام هر گونه آزمایش، کربن های فعال چندین مرحله با استفاده از آب مقطر شسته شدند تا ناخالصی های آلی و معدنی آن حذف شود. سپس کربن فعال در آون با دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد.

اصلاح کربن فعال با پلاسمای سرد: برای اصلاح کربن های فعال با پلاسمای سرد از نوع DBD (Dielectric Barrier Discharge)، از یک منبع ولتاژ بالا با مشخصات ورودی برق شهری و خروجی حداکثر ۱۲ کیلو ولت، فرکانس ۲۰ کیلو هرتز و حداکثر جریان ۳۰ میلی آمپر استفاده شد. راکتور مورد استفاده برای اصلاح کربن فعال شامل دو الکترود از جنس استیل زنگ نزن می باشد.

فاصله بین این دو الکترود ۱۲ میلی متر و لایه عایق از

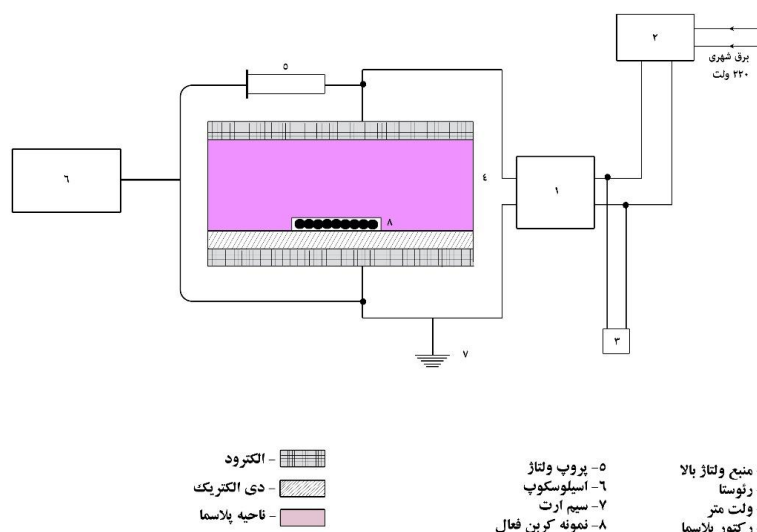
جنس شیشه با ضخامت ۴ میلی متر انتخاب شد (شکل ۱). اصلاح کربن های فعال توسط پلاسمای سرد در سه سطح زمانی ۲۰، ۳۰ و ۴۰ دقیقه و سه سطح ولتاژ ۲، ۴ و ۶ کیلو ولت در شرایط دمای آزمایشگاه و در حضور هوا انجام شد.

روش انجام فرآیند جذب: فرایند جذب رنگ به صورت ناپیوسته انجام شد. برای این منظور از رنگ رودامین B محلولی با غلظت ۱۵۰ ppm ساخته شد. پس از آن مقدار ۱۵۰ میلی گرم از هریک از کربن های فعال با مقدار ۱۰۰ میلی لیتر از محلول رودامین B در تماس قرار گرفت. این مخلوط به مدت ۱ ساعت در دمای ۲۵ °C و pH=7 توسط شیکر با سرعت ۲۰۰ rpm هم زده شد. سپس مخلوط فوق صاف شده و کربن فعال درون محلول جداسازی شد. طبق نتایج طیف بینی فرابنفش-مرئی (UV-Vis)، رنگ رودامین B دارای حداکثر جذب در طول موج ۵۵۵ nm است.

پس از تهیه محلول های استاندارد و منحنی

جدول ۱- شرایط ساخت و مشخصات کربن فعال استفاده شده (۱۳)

کد کربن فعال	نوع ماده اولیه	شرایط ساخت	عدد یدی (mg/g)	مساحت ویژه (m ² /g) BET	متوسط قطر منافذ (nm)	متوسط حجم کل منافذ (cm ³ /g)
R	چوب پوسیده راش	فعال سازی شیمیایی با ZnCl ₂	۱۱۴۵	۹۰۸	۱/۸۵	۰/۴۲۰
S	چوب سالم راش	فعال سازی شیمیایی با ZnCl ₂	۱۰۵۰	۱۵۳۸	۱/۶۹	۰/۶۴۹



شکل ۱- طرح شماتیک از چیدمان تجهیزات تولید پلاسمای سرد و راکتور DBD به منظور اصلاح کربن فعال

XL30 Philips تهیه شد.

یافته‌ها

شکل‌های ۲ و ۳ طیف FT-IR کربن فعال های اصلاح نشده و اصلاح شده با پلاسمای سرد برای چوب سالم (S) و پوسیده (R) را تحت شرایط مختلف نشان می‌دهد. اکثر نواحی طیف‌های FTIR به لحاظ کیفی مشابه هم هستند و پیک جدیدی در اثر تیمار پلاسمای سرد ظاهر نشده است به استثنای اینکه باندهای جذبی در عدد موجی حدود 1250 cm^{-1} ، 1570 cm^{-1} و 1750 cm^{-1} به لحاظ شدت پیک ها با هم تفاوت دارند.

باند جذبی در حدود 1200 cm^{-1} متناسب به ارتعاش C-O در ترکیبات فنولی، اترها، و لاکتونیک اسیدها می‌باشد. باند جذبی در حدود 1570 cm^{-1} می‌تواند به ارتعاشات کششی مربوط به حلقه های آروماتیک همراه با گروههای کربونیل C=O- در گروه‌های فنولی یا اتری نسبت داده شود. همین‌طور این پیک می‌تواند مربوط به کینونها نیز باشد. پیک 1690 cm^{-1} که مربوط به گروه کربونیل C=O- است متعلق به گروه‌های عاملی مختلف مانند انیدرید و کربوکسیل می‌باشد. پیک 1750 cm^{-1} به گروه‌های هیدروکسیل نسبت داده می‌شود و معمولاً از گروه‌های کربوکسیلی، فنولی و آب جذب شده ناشی می‌شوند.

با توجه به شکل‌های ۲ و ۳ با اعمال تیمار پلاسمای

کالیبراسیون، میزان غلظت رنگ رودامین قبل و بعد از جذب توسط کربن فعال با استفاده از اسپکتروفتومتر UV-Vis ساخت شرکت Biochrom اندازه‌گیری و درصد حذف رنگ از رابطه ۱ محاسبه شد.

(۱)

$$\text{درصد حذف رنگ} = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \times 100$$

در این رابطه C_0 و C_e غلظت رنگ (ppm) قبل و بعد از جذب است.

ظرفیت جذب رنگ نمونه‌ها، Q_t (mg/g)، در زمان ۶۰ دقیقه از رابطه زیر محاسبه شد:

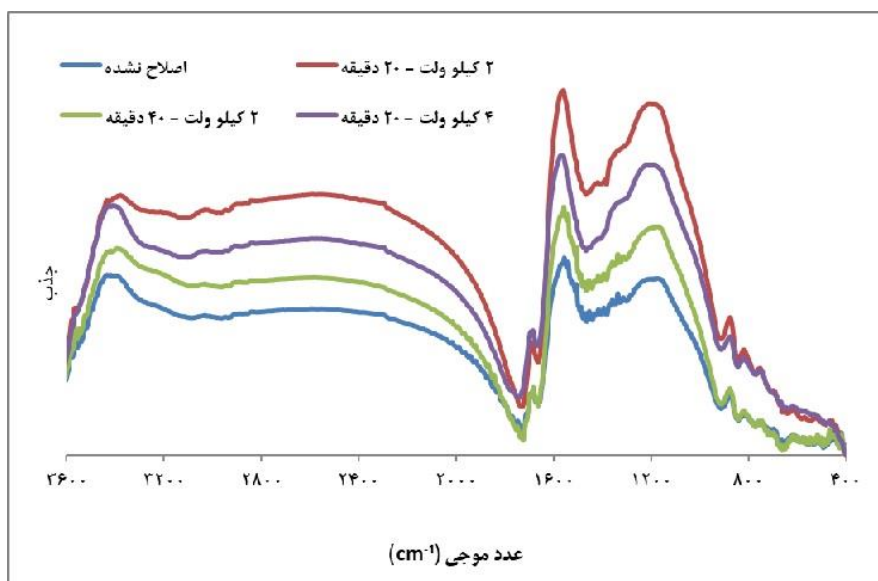
(۲)

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{W}$$

در این رابطه C_t غلظت رنگ (ppm) در فاز مایع در زمان t (۶۰ دقیقه)، V حجم محلول (۱۰۰ میلی‌لیتر) و W جرم کربن فعال (۰/۱۵ گرم) است.

طیف سنجی FT-IR: برای بررسی تغییرات ایجاد شده در گروه‌های عاملی سطح کربن فعال اصلاح شده و نشده از طیف‌بینی FT-IR استفاده شد. طیف‌ها با تهیه قرص‌های KBr با استفاده از اسپکتروفتومتر Biochrom با تعداد ۳۶ اسکن و قدرت تفکیک 2 cm^{-1} تهیه شدند.

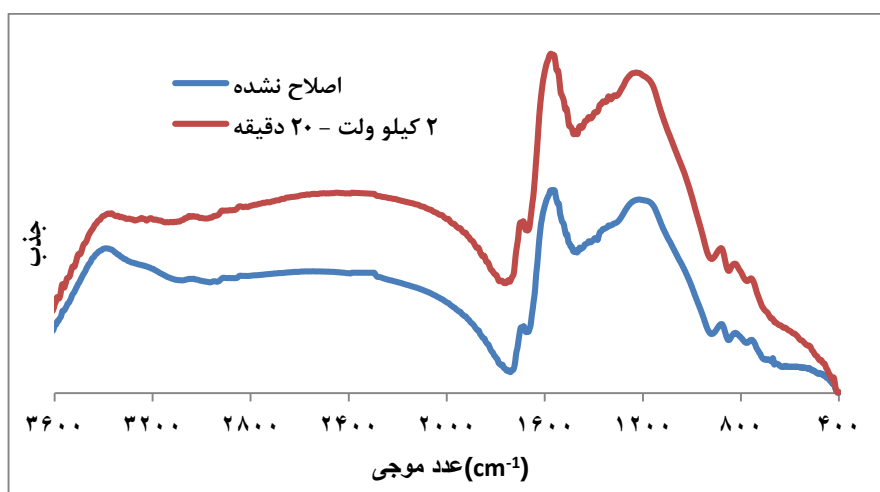
بررسی مورفولوژی سطح کربن فعال با SEM: برای بررسی تغییرات احتمالی ایجاد شده در مورفولوژی کربن‌های فعال اصلاح شده با پلاسمای سرد و اصلاح نشده، تصاویری توسط میکروسکوپ الکترونی E-SEM



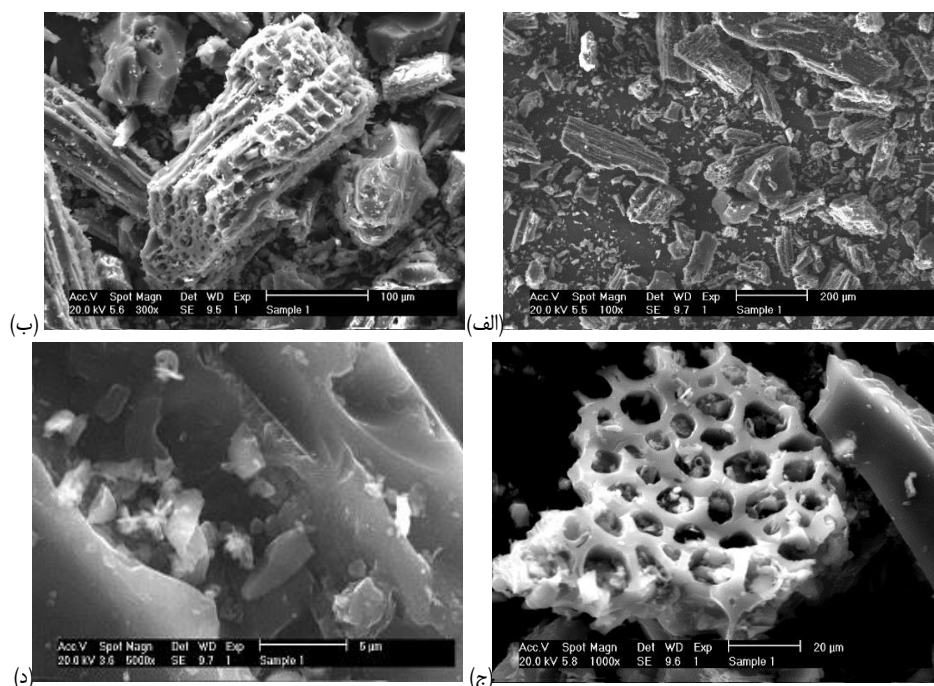
شکل ۲- طیف FTIR کربن فعال‌های اصلاح نشده و اصلاح شده با پلاسمای سرد حاصل از چوب سالم (S) تحت شرایط زمان و ولتاژ متفاوت

نیز می‌باشد. با توجه به شکل ۲ می‌توان مشاهده کرد که افزایش ولتاژ پلازما تأثیر قابل توجهی بر گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار نداشته است. این امر با نتایج جذب رنگ رودامین B توسط کربن فعال اصلاح شده و اصلاح نشده نیز تطبیق دارد. با بررسی ساختار کربن فعال اصلاح شده و اصلاح نشده چوب سالم و پوسیده توسط تصاویر میکروسکوپ

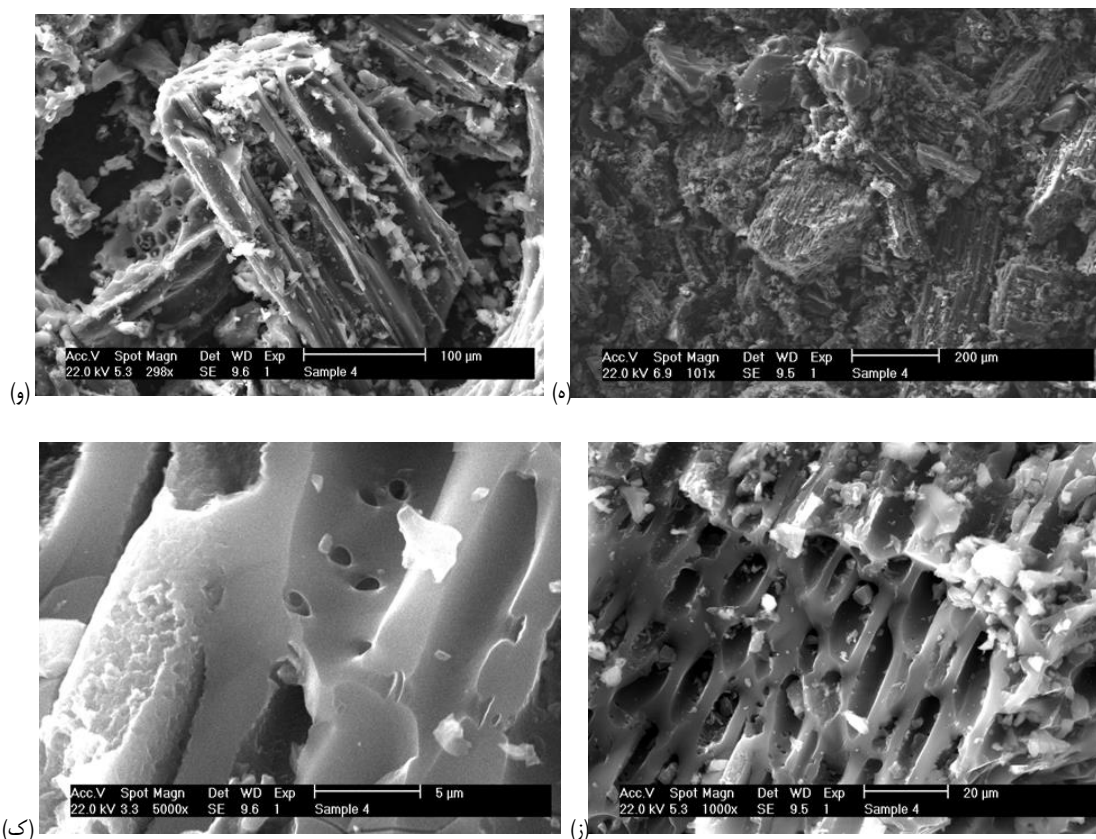
سرد شدت پیک‌ها در نواحی ذکر شده تا حدودی افزایش یافته است. که این یافته با نتایج دیگر پژوهشگران تطبیق دارد (۱۷). افزایش گروه‌های عاملی نمونه کربن فعال S که به مدت ۲۰ دقیقه با ولتاژ ۲ کیلو ولت تیمار شده است به نسبت دیگر تیمارها و نمونه اصلاح نشده بیشترین مقدار می‌باشد و همان‌طوری که در نتایج آزمون جذب رنگ ارائه شده است این تیمار دارای بهترین جذب رنگ رودامین B



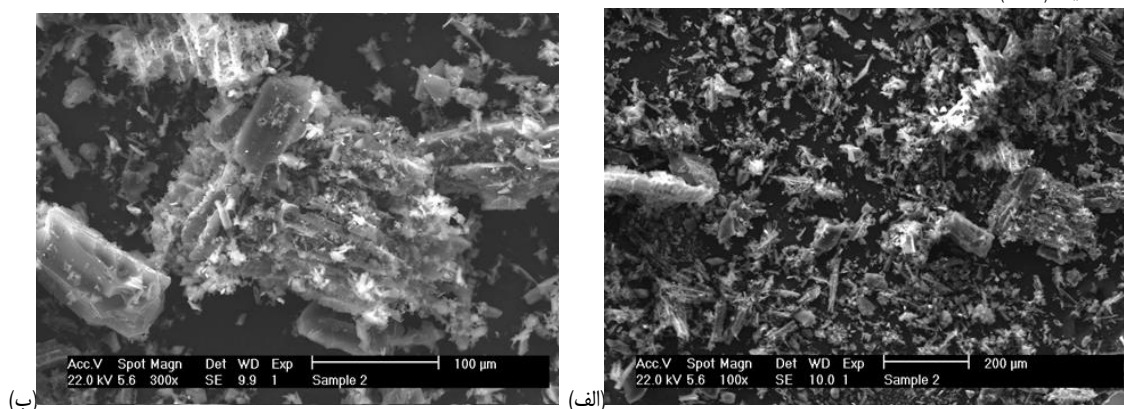
شکل ۳- طیف FTIR کربن فعال‌های اصلاح نشده و اصلاح شده حاصل از چوب پوسیده (R) تحت شرایط تیمار پلاسمای ۲۰ دقیقه و ولتاژ ۲ کیلو ولت



شکل ۴- تصاویر SEM کربن فعال‌های ساخته شده از چوب سالم (S) اصلاح نشده (الف) و اصلاح شده با پلازما تحت شرایط ولتاژ ۲ کیلو ولت و زمان ۲۰ دقیقه (د-ه)



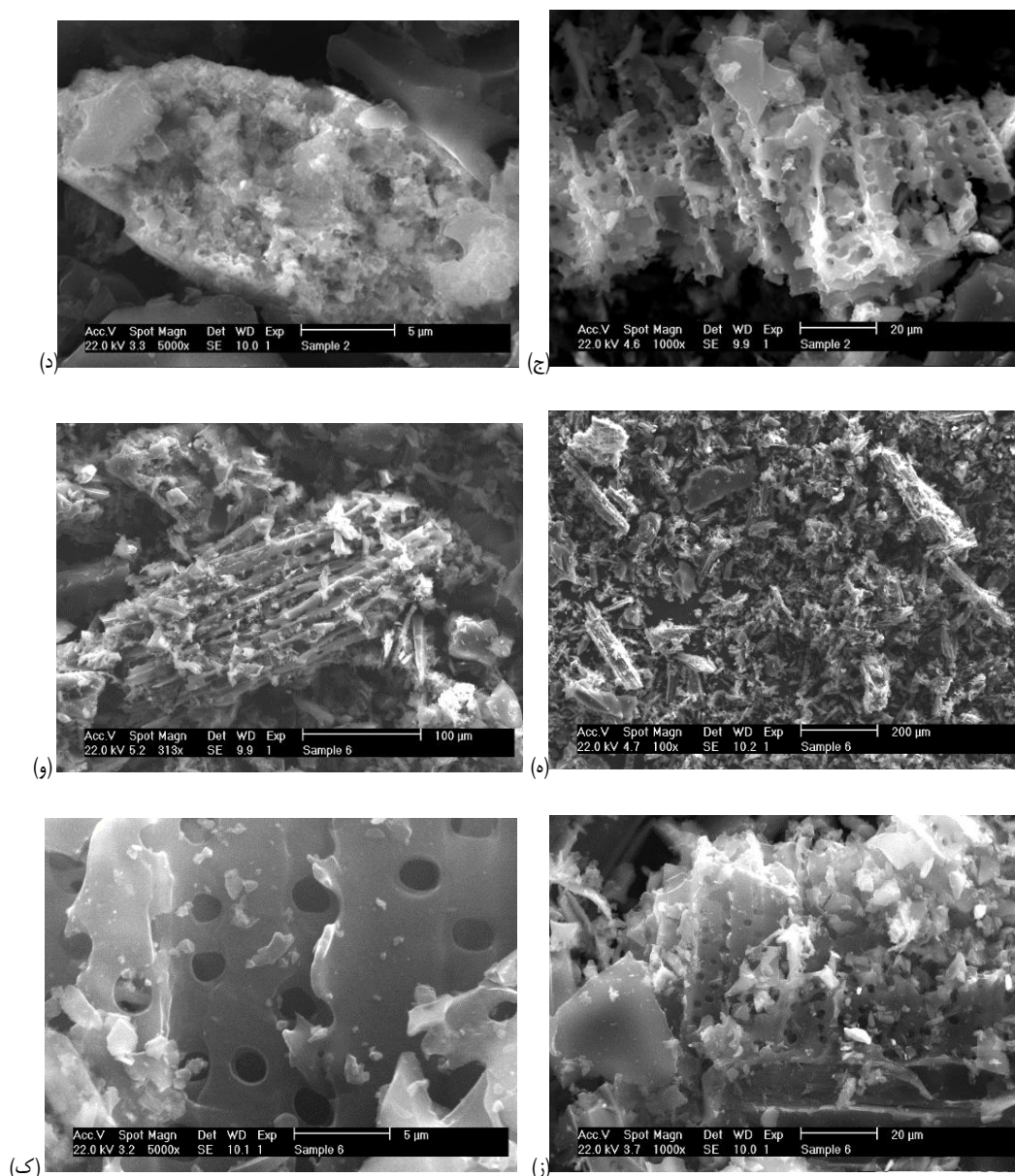
شکل ۴- ادامه- تصاویر SEM کربن فعال‌های ساخته شده از چوب سالم (S) اصلاح نشده (الف-د) و اصلاح شده با پلاسما تحت شرایط ولتاژ ۲ کیلو ولت و زمان ۲۰ دقیقه (ه-ک)



شکل ۵- تصاویر SEM کربن‌های فعال ساخته شده از چوب پوسیده اصلاح نشده (الف-د) و اصلاح شده با پلاسما تحت شرایط ولتاژ ۲ کیلو ولت و زمان ۲۰ دقیقه (ه-ک)

الکترونی (شکل ۴ و ۵) می‌توان دریافت که تفاوت مورفولوژیکی برجسته در اثر تیمار پلاسما با شرایط اعمال شده ایجاد نشده است. جذب رنگ رودامین: همان‌طوری که گفته شد نمونه‌های کربن فعال S و R توسط پلاسمای DBD با سه سطح ولتاژ ۲، ۴ و ۶ کیلو ولت در سه سطح زمانی

۲۰، ۳۰ و ۴۰ دقیقه اصلاح شدند. نتایج حاصل از اندازه‌گیری میزان حذف رنگ رودامین B و ظرفیت جذب کربن فعال‌های اصلاح شده و نشده در جدول ۲ ذکر شده است. همان‌طوری که مشاهده می‌شود به دلیل مقادیر کمیت‌های انتخابی اعداد مربوط به میزان حذف رنگ و ظرفیت جذب به طور تصادفی یکسان هستند.



شکل ۵- ادامه

که بیشترین تغییرات مقدار گروه‌های عاملی در این شرایط تیمار رخ داده است.

بحث و نتیجه‌گیری

از نظر شیمیایی، سطح کربن فعال به طور عمده متشکل از اکسیژن، هیدروژن و نیتروژن می‌باشد. گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار در سطح تأثیر قابل توجهی در عملکرد کربن فعال در واکنش‌های کاتالیزوری داشته و نقش مهمی در آب دوست بودن و یا آب گریز بودن

نتایج اصلاح پلاسمای کربن فعال S و R نشان می‌دهد که بیشترین مقدار حذف رنگ و ظرفیت جذب به ترتیب ۶۵/۳۴٪ و ۹۸/۳۴٪ مربوط به آزمایش شماره ۲ است که عملیات اصلاح پلازما تحت شرایط ولتاژ ۲ کیلو ولت و زمان ۲۰ دقیقه انجام شده است و کمترین میزان حذف رنگ رودامین و ظرفیت جذب مربوط به آن توسط کربن فعال اصلاح نشده به دست آمده است. در واقع در اثر اصلاح پلاسمای سرد کربن فعال‌های نوع S و R به ترتیب حدود ۲۰٪ و ۱۰٪ جذب رنگ افزایش پیدا کرده است. نتایج طیف بینی FTIR نیز نشان داد

جدول ۲- میزان حذف رنگ رودامین B و ظرفیت جذب کربن فعال های R و S پس از اصلاح با پلاسمای DBD تحت شرایط مختلف زمان و ولتاژ

شماره آزمایش	ولتاژ (Kv)	زمان اصلاح (دقیقه)	درصد حذف رنگ رودامین B	ظرفیت جذب رنگ، (mg/g)Q
			R	S
۱	۰	۰	۸۶/۵	۴۴/۹۴
۲	۲	۲۰	۹۸/۳۴	۶۵/۳۴
۳	۲	۳۰	۹۳/۵۴	۴۳/۳۴
۴	۲	۴۰	۹۲/۴۷	۵۷/۹۴
۵	۴	۲۰	۹۵/۶	۵۶/۶
۶	۴	۳۰	۹۸/۲۶	۴۸/۸۷
۷	۴	۴۰	۹۸/۲۴	۴۱/۸
۸	۶	۲۰	۹۵/۲	۵۱/۳۴
۹	۶	۳۰	۹۵/۲	۵۴/۶۷
۱۰	۶	۴۰	۸۶	۴۰/۶۷

باتوجه به مرفولوژی سطوح کربن فعال اصلاح شده و اصلاح نشده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی درمی یابیم که روش اصلاح پلاسما یک روش خفیف و بی ضرر برای اصلاح کربن فعال می باشد و تغییرات ظاهری ملموسی ایجاد نمی کند که این مسئله در تحقیقات و مطالعات قبلی نیز به اثبات رسیده است (۲۰ و ۲۱).

در تحقیقی نسبتاً مشابه چانگ مینگ و همکاران با اصلاح کربن فعال توسط پلاسما سرد تولید شده با منبع ۵۰ هرتز و تزریق و کنترل گاز ورودی افزایش ۲۰٪ در حذف رنگ اسید ارنج از محلول آبی را گزارش کردند (۲۲). در این تحقیق با استفاده از منبع ۲۰ کیلو هرتز و در شرایط محیط اتاق و بدون کنترل و تزریق گازهای رایج در اصلاح پلاسما مانند نیتروژن (۲۳)، آرگون (۱۷) و یا اکسیژن (۲۴) اصلاح سطح کربن فعال در حضور هوا انجام و باعث افزایش حذف ۲۰ درصدی حذف رنگ رودامین B شد. عدم دسترسی به دستگاه طیف بینی فوتوالکترونی (XPS) جهت مطالعه دقیق تر تغییرات ایجاد شده در گروه های عاملی سطح کربن فعال در اثر تیمار پلاسما و محدودیت در نوع منبع به منظور اعمال فرکانس های مختلف به منظور تولید پلاسمای DBD را می توان از جمله محدودیت های تحقیق حاضر برشمرد.

References

1. Robinson T, McMullan G, Marchant R, Nigam P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a

دارند (۱۸). از این رو پلاسمای غیرحرارتی با ایجاد رادیکالهای آزاد، اوزون، یون و الکترون می تواند باعث افزایش گروه های عاملی اکسیژن دار شود. با توجه به نتایج طیف بینی FTIR حضور این گروه های عاملی در سطح کربن فعال اصلاح شده به اثبات می رسد. افزایش جذب نمونه های تیمار شده با پلاسما را می توان به واکنش های شیمیایی و تعامل بین اتم های الکترون دهنده و اتم های الکترون پذیرنده و برهم کنش های الکترواستاتیکی نسبت داد (۱۹). مقایسه طیف ها نشان می دهد که در اثر اصلاح پلاسما در اتمسفر هوا گروه عاملی جدیدی در سطح کربن فعال ایجاد نشده است و فقط باعث افزایش گروه های عاملی شده که قبل از اصلاح نیز در سطح کربن فعال وجود داشته است. این یافته مشابه با نتایج تحقیقات ژانگ و همکاران (۲۰۱۲) است (۱۳). اصلاح پلاسما باعث افزایش گروه های عاملی اکسیژن دار فعال مانند C=O می شود (۱۹). بنابراین می توان نتیجه گیری کرد که سطوح کربن فعال اصلاح شده با پلاسما حاوی ترکیبات فنولی، انیدریدها، و مقداری گروه های کربوکسیلی می باشد و تیمار پلاسما مقدار اسیدیته سطح را مقدار کمی افزایش داده است (۱۳).

با افزایش زمان اصلاح و افزایش ولتاژ احتمال دارد دیواره میکرو منافذ از بین رفته باشد و علاوه بر این مسدود شدن منافذ به دلیل گروه های عاملی و اکسایش سطح ساختار کربن فعال می تواند دلیلی بر کاهش جذب رنگ رودامین B مشاهده شده در زمان ها و ولتاژهای بالاتر اصلاح پلاسمای سرد باشد (۱۲).

- proposed alternative. *Bioresources Technol.* 2001;77:247–255.
2. Gad H, El-Sayed A. Activated carbon from agricultural by-products for the removal of Rhodamine-B from aqueous solution. *J Hazard Mater.* 2009;168:1070–1081.
3. Bagheri A, Ghaedi M, Asfaram A, Hajati S, Ghaedi A, Bazrafshan A, et al. Modeling and optimization of simultaneous removal of ternary dyes onto copper sulfide nanoparticles loaded on activated carbon using second-derivative spectrophotometry. *J Taiwan Inst Chem Eng.* 2016;65:212–224.
4. Wang S, Boyjoo Y, Choueib A, Zhu ZH. Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud. *Water Res.* 2005;39(1):129–38.
5. Aljeboree A, Alshirifi A, Alkaim A. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. *Arab J Chem.* 2017;10:S3381–S3393.
6. Nevine Kamal A. Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith. *Desalination.* 2008;152:161.
7. Dehdashti A, Khavanin A, Rezaee A, Assilian H, Motalebi M. Application of microwave irradiation for the treatment of adsorbed volatile organic compounds on granular activated carbon. *Iran J Environ Health Sci Eng.* 2011;8:85–94.
8. Shen W, Li Z, Liu Y. Surface chemical functional groups modification of porous carbon. *Recent Innov Chem Eng.* 2008;1:27–40.
9. Shahrani FW, Hameed B. Ammonia-modified activated carbon for the adsorption of 2,4-dichlorophenol. *Chem Eng J.* 2011;169:180–185.
10. Jaramillo J, Alvarez PM, Gomez-Serrano V. Preparation and ozone-surface modification of activated carbon. Thermal stability of oxygen surface groups. *Appl Surf Sci.* 2010;256(17):5232–5236.
11. Miyanaga S, Hiwara A, Yasuda H. Preparation and high bacteriostatic action of the activated carbons possessing ultrafine silver particles. *Sci Technol Adv Mater.* 2002;3:103–109.
12. Lee D, Hong S.H, Paek K.H, Ju W.T. Adsorbability enhancement of activated carbon by dielectric barrier discharge plasma treatment. *Surf Coat Technol.* 2005; 200: 2277–2282.
13. Zhang W, Liu H, Xia Q, Li Z. Enhancement of dibenzothiophene adsorption on activated carbons by surface modification using low temperature oxygen plasma. *Chem Eng J.* 2012;209:597–600.
14. Rochat J, Demenge P, Rerat JC. Toxicologic study of a fluorescent tracer: rhodamine b. *Toxicol Eur Res.* 1978;1:23–26.
15. Mohammadi M, Hassani A.J, Mohamed A.R and Najafpour Gh.D. Removal of rhodamine B from aqueous solution using palm shell-based activated carbon. Adsorption and kinetic studies. *J Chem Engin Data.* 2010;55(12):5777–5785.
16. Roohbakhsh Bidaei M, Azadfallah M, Yarahmadi R. Adsorption of rhodamine B with activated carbon prepared from beech wood. *Iran J Wood PapRes.* 2018;33(2):280–289.
17. Park SJ, Kim BJ. Influence of oxygen plasma treatment on hydrogen chloride removal of activated carbon fibers. *J Colloid Interf Sci.* 2004;275:590–595.
18. Pietrowski P, Ludwiczaki I, Tyczkowski J. Activated carbons modified by Ar and CO₂ plasmas – acetone and cyclohexane adsorption. *Mater Sci.* 2012;18:2.158–162.
19. Srinivasan NR, Shankar PA, Bandyopadhyaya R. Plasma treated activated carbon impregnated with silver nanoparticles for improved antibacterial effect in water disinfection. *Carbon.* 2013;57:1–10.
20. Wu G, Zhang X, Hui H, Yan J, Zhang Q, Wan J, Dai Y. Adsorptive removal of aniline from aqueous solution by oxygen plasma irradiated bamboo based activated carbon. *Chem Eng J.* 2012;185–186:201–210.
21. Bhatnagar A, Hogland W, Marques M, Sillanpaa M. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. *Chem Eng J.* 2013;219:499–511.
22. Du CM, Huang DW, Li HX, Xiao MD, Wang K, Zhang L, et al. Adsorption of acid orange II from aqueous solution by plasma modified activated carbon fibers. *Plasma Chem Plasma P.* 2013;33:65–82.
23. Basner R, Akimalieva A, Brandenburg R. Effect of atmospheric surface plasma on the adsorption of ethanol at activated carbon filter element. *Surf Coat Tech.* 2013;234:126–131.
24. Tashima D, Yoshitama H, Sakoda T, Okazaki A, Kawaji T. Characteristic of powdered activated carbon treated with dielectric barrier discharge for electric double-layer capacitors. *Electrochim Acta.* 2012;77:198–203.