



بررسی آزمایشگاهی جذب سطحی مس (II) محلول در آب بر روی کربن فعال تولیدشده از بطری های PET دورریز

حسین انارکی اردکانی^{۱*}، علی مقیمی^۲، امیرحسین شهبازی کوتنایی^۳

^۱ گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ماهشهر، ماهشهر، ایران

^۲ دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ورامین-پیشوا، ایران

^۳ گروه مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ماهشهر، ماهشهر، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۷/۰۱/۱۶، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۷/۰۲/۱۹، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۷/۰۲/۲۶

چکیده

در روش حاضر جذب سطحی یون های فلزی مس (II) بر روی کربن فعال تهیه شده با استفاده از بطری های PET دورریز بررسی شد. ابتدا کربن فعال با استفاده از بطری های PET دورریز تهیه شد و کربن فعال تهیه شده با استفاده از آنالیزهای XRD، FTIR، BET و SEM شناسایی شد. در ادامه، جذب یون های فلزی مس (II) بر روی کربن فعال سنتز شده به صورت ناپیوسته انجام شد. اثر متغیرهایی از جمله غلظت اولیه مس، دما، pH و زمان بررسی شد و نتیجه ها نشان داد بهینه مقدار جذب یون مس در محلول ppm ۵۰ با pH برابر ۵ و مدت تماس ۹۰ دقیقه و میزان جذب ۰/۱ گرم اتفاق می افتد. ایزوترم ها با استفاده از مدل های ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و تمکین و سینتیک های جذب با استفاده از مدل های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم مورد مطالعه قرار گرفت و مشاهده شد. رفتار فرایند مورد نظر از ایزوترم فروندلیچ تبعیت می کند و سینتیک آن بر واکنش شبه مرتبه دوم منطبق می شود.

واژه های کلیدی: جذب سطحی، بررسی های سینتیکی، کربن فعال، PET دورریز.

۱. مقدمه

یکی از آلودگی های محیط زیستی که همواره بشر و دیگر موجودات زنده را تهدید می کند، آلودگی ناشی از عناصر سنگین در فاز مایع است [۱-۳]. حتی مقدار ناچیز این عناصر، به عنوان یکی از اصلی ترین منابع آلودگی محیط زیست مطرح شده است. یون های

*عهده دار مکاتبات: حسین انارکی اردکانی

نشانی: دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ماهشهر، دانشکده علوم پایه، گروه مهندسی شیمی

پست الکترونیک: hosseinanaraki@yahoo.com E-mail:

تلفن: ۰۹۱۲۲۱۳۰۱۲۴

فلزات سنگین اثرات مهلک و مرگباری بر همه اشکال حیات دارند و از طریق دفع پسماندها در کانال‌های آب وارد زنجیره غذایی می‌گردند. از این رو لازم است پسماندها قبل از تخلیه در محیط زیست، کنترل و تصفیه شوند. با توسعه روزافزون و سریع صنایعی نظیر کارخانجات پوشش‌دهی فلزی، عملیات استخراج معادن و آفت‌کش‌ها، صنایع تولید کود شیمیایی، پیل‌های سوختی، صنایع تولید کاغذ و غیره، فاضلاب و پسماندهای فلزات سنگین به طور مستقیم و غیرمستقیم به درون محیط به خصوص در کشورهای در حال توسعه تخلیه می‌شوند. برخلاف آلاینده‌های آلی، فلزات سنگین تجزیه‌پذیر زیستی نیستند و در بدن و بافت‌های موجودات زنده انباشته شده و بسیاری از یون‌های فلزات سنگین سمی و سرطان‌زا می‌باشند. قرارگیری مزمن در معرض کادمیوم منجر به عدم کارکرد کلیه و قرارگیری طولانی مدت، موجب مرگ نیز خواهد شد. سرب می‌تواند منجر به آسیب به سیستم عصبی مرکزی شود. همچنین سرب موجب اختلال در سیستم کلیه، جگر و دستگاه تولیدمثل، فرایندهای سلولی و مغز می‌شود. علائم مسمومیت شامل کم‌خونی، سردرد، سرگیجه، خارش، ضعف ماهیچه‌ای، توهم و اختلال در کلیه می‌باشد. در محیط‌های آبی کروم بر فیزیولوژی انسان تاثیر گذاشته و در زنجیره غذایی انباشته شده و ایجاد خطرات جدی از خارش ساده پوست گرفته تا سرطان شش می‌شود. امروز فلزات سنگین که با برخی قوانین محیط زیستی در آستانه مقررات سفت و سخت روبرو شده‌اند از آلاینده‌های اصلی زیست‌محیطی به شمار رفته و یکی از مسائل اصلی در این زمینه به شمار می‌روند [۱۲-۴].

پلی اتیلن ترفتالات (PET) یکی از پرکاربردترین پلیمرها در صنایع غذایی است. به دلیل خواص بسیار خوب آن، مصرف PET در سال‌های اخیر رشد روزافزونی داشته است. نتیجتاً مقادیر زیادی از PET دورریز در دنیا تولید می‌شود. به دلیل خنثی بودن نسبی این مواد، به طور متوسط تخریب آن‌ها در طبیعت ۱۸۰ سال طول می‌کشد. لذا مقدار این مواد دورریز در طبیعت افزایش یافته است. بنابراین به ویژه در مکان‌هایی که مصرف این مواد زیاد است، چالشی بزرگ در مدیریت مواد دورریز ایجاد شده است. برای سالیان متمادی سوزاندن PET در مکان‌های مخصوص نگهداری زباله‌ها اعمال شده است اما این عمل همراه با عیوب دیگری مانند آلودگی هوا و نشر گازهای آلی فرار است. به علاوه به دلیل سوختن برخی افزودنی‌های موجود در فرمولاسیون PET، خاکستری تولید می‌شود که منجر به تغییر ترکیب و pH خاک می‌شود. بنابراین جستجو برای یافتن فرایندهای جدید به منظور افزایش ارزش PET های دور ریخته شده به منظور کاستن از تولید مواد مضر مورد توجه است. تولید کربن فعال می‌تواند یکی از موارد مصرف این مواد دورریز باشد [۲۲-۱۳].

در این پژوهش ابتدا کربن فعال به روش فعال‌سازی فیزیکی و شیمیایی تهیه شد و سپس کربن فعال ساخته شده با استفاده از آنالیزهای XRD، FTIR، BET و SEM شناسایی شد. برای آزمایش‌های جذب سطحی توسط جاذب کربن فعال در یک سیستم جذب آزمایشگاهی، آنالیز مس در غلظت‌ها و زمان‌ها و شرایط معین انجام شده و کارایی جاذب مورد بررسی قرار گرفت. در این تحقیق اثر تغییرات پارامترهایی نظیر غلظت، pH، زمان و مقدار جاذب بر مقدار و راندمان حذف مس مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت.

همچنین مطالعات ترمودینامیکی شامل بررسی ایزوترم‌های فروندلیچ، لانگمویر و تمکین و بررسی‌های سینتیکی شامل روابط سینتیکی شبه‌درجه اول و شبه‌درجه دوم مورد بررسی قرار گرفت.

۲. مواد و روش‌ها

۱-۲. تهیه کربن اکتیو از پلی اتیلن ترفتالات

ابتدا مخلوط یکنواخت پلی اتیلن ترفتالات و پتاسیم هیدروکساید به نسبت ۱ به ۲ (بعد از اینکه کامل پودر شد) باهم به خوبی ترکیب شد. پس از حصول مخلوطی کاملاً یکدست، مخلوط در ظرف سرامیکی ریخته و به مدت ۳۰ دقیقه درون آون با دمای ۸۰ تا ۹۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. سپس نمونه درون کوره استوانه‌ای (با طول ۲۵۰ میلی‌متر و شعاع ۵۰ میلی‌متر) تحت جریان نیتروژن (با دبی ۷۰ سی‌سی بر دقیقه) با یک برنامه ریزی دمایی با سرعت ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه تا دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه شد. پس از رسیدن به دمای مورد نظر، کلسیناسیون به مدت یک ساعت ادامه یافت. سپس کوره خاموش شده و اجازه داده شد سیستم تا دمای محیط تحت جریان نیتروژن سرد شود. سپس محصولات بدست آمده از راکتور خارج شده و به طور کامل با اسید نیتریک شستشو داده شد تا پتاسیم هیدروکساید واکنش نداده حذف شود. سپس، نمونه چندین بار با آب مقطر شستشو داده شد. سپس به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد تا خشک شود.

۲-۲. مواد شیمیایی

مواد شیمیایی از جمله تمامی اسیدهای مورد استفاده (اسید نیتریک، اسید کلریدریک) و همچنین پتاسیم هیدروکسید و سولفات مس از شرکت مرک بوده و دارای درجه خلوص تجزیه‌ای می‌باشند.

۳-۲. دستگاه‌ها

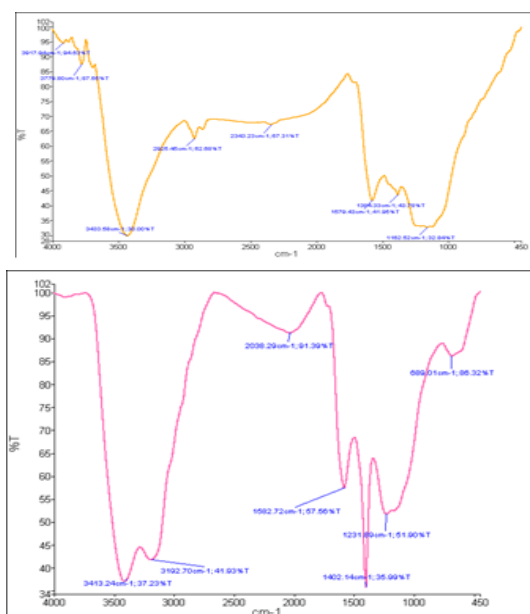
- دستگاه FE-SEM شرکت ZEISS مدل SIGMA VP-500 ساخت کشور آلمان
- دستگاه BET شرکت Microtrace Bel Corp مدل BEISORP Mini ساخت کشور ژاپن
- اسپکتروفتومتر FT-IR مدل Broker Tensor دستگاه طیف سنجی جذب مرئی و فرابنفش مارک Shinadza

۳. نتایج و بحث

۱-۳. تعیین مشخصات کربن فعال ساخته شده

۱-۱-۳. FTIR کربن اکتیو قبل و بعد از جذب

از تست FTIR برای شناسایی انواع گروه‌های عاملی موجود در مواد استفاده می‌کنند. در این طیف فرکانس مربوط به پیک‌های قوی مواد مورد تفسیر قرار می‌گیرد. این تست بر روی جاذب قبل و بعد از جذب مس انجام شده است.



شکل ۱. آنالیز FTIR جاذب (الف) قبل و (ب) بعد از جذب

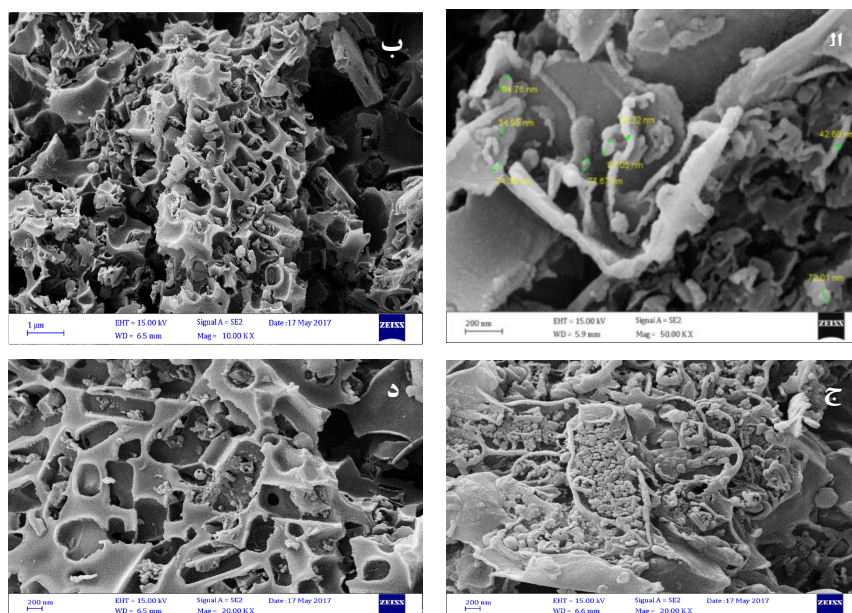
در طیف FTIR کربن اکتیو سنتز شده قبل از جذب مس (شکل ۱ الف) پیک مشاهده شده در ناحیه 3413 cm^{-1} به سبب ارتعاش کششی گروه‌های O-H گروه‌های کربوکسیلات می‌باشد. ارتعاش کششی پیوندهای C-H آروماتیک در 3192 cm^{-1} و ارتعاش کششی پیوند C=O در 1582 cm^{-1} ، ارتعاش کششی پیوند C-O در 1402 cm^{-1} مشاهده می‌شوند. طیف FTIR کربن اکتیو بعد از فرآیند جذب در (شکل ۱ ب) نشان داده شده است. از آنجایی که مس با گروه عاملی OH و CO از جاذب پیوند برقرار می‌کند (اکسیژن زوج الکترون به عنوان باز لوئیس و مس اوربیتال خالی به عنوان اسید لوئیس در اختیار می‌گذارند). بنابراین پیک مربوط به گروه‌های شرکت کننده در فرآیند جذب شیمیایی با کاهش و یا جابجایی همراه است. پیک ارتعاش کششی O-H (در ناحیه 3443 cm^{-1})، C-H (در ناحیه 2925 cm^{-1}) و C=O (در ناحیه 1579 cm^{-1})، C-O در 1384 cm^{-1} جابجا شده است که نشان‌دهنده شرکت گروه‌های عاملی با بار منفی در جذب می‌باشد. همچنین سایر ارتعاشات نیز به دلیل شرکت در فرآیند جذب از طریق پیوندهای هیدروژنی ضعیف شده‌اند یا پیوندهای درون مولکولی تشکیل داده‌اند.

۳-۱-۲. نتایج BET کربن اکتیو تولید شده از PET

مساحت سطح ویژه برابر $130/8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ، حجم کل حفرات $1/70 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ و میانگین قطر حفرات $5/19 \text{ nm}$ به دست آمده است.

۳-۱-۳. SEM جاذب قبل از جذب و بعد از جذب

شکل ۲ تصاویر SEM جاذب قبل از جذب و بعد از جذب آلودگی را نشان می‌دهد.

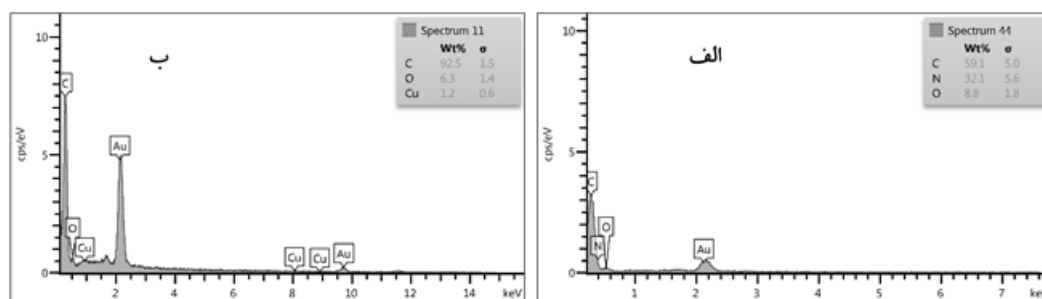


شکل ۲. تصاویر SEM جاذب (الف و ب) قبل و (ج و د) بعد از جذب

۳-۱-۴. EDS مربوط به کربن اکتیو قبل و بعد از تماس با مس

در شکل ۳ نتایج آنالیز EDS جاذب قبل از جذب و بعد از جذب آلودگی نشان داده شده است که می توان درصد وزنی عناصر

موجود را مشاهده نمود.



شکل ۳. آنالیز EDS (الف) قبل و (ب) بعد از تماس جاذب با آلودگی

۳-۲. نتایج جذب مس

۳-۲-۱. بررسی اثر pH بر میزان جذب

برای به دست آوردن pH بهینه به ترتیب درون چهار بشر حاوی ۲۵ ml محلول مس با غلظت ۵۰ ppm و ۰/۱ گرم جاذب کربن فعال که pH محلولها توسط اسید کلریدریک نرمال به ترتیب در حدود ۲، ۳، ۴ و ۵ تثبیت شد سپس نمونهها به مدت ۹۰ دقیقه در دمای محیط بر روی دستگاه لرزاننده با سرعت ۲۰۰ rpm قرار گرفتند تا واکنش جذب کامل شود در ادامه با استفاده از کاغذ صافی نمونهها صاف شد و با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر میزان جذب اندازه گیری گردید. سپس با استفاده از معادله (۱) و (۲) میزان جذب

یون فلز مس q_e و درصد حذف یون فلز مس از محلول آبی ($R\%$) توسط جاذب به دست آمد. نتایج به دست آمده در جدول ۱ آورده شده است.

$$q_e = \left(\frac{C_0 - C_e}{m} \right) \times V \quad (1)$$

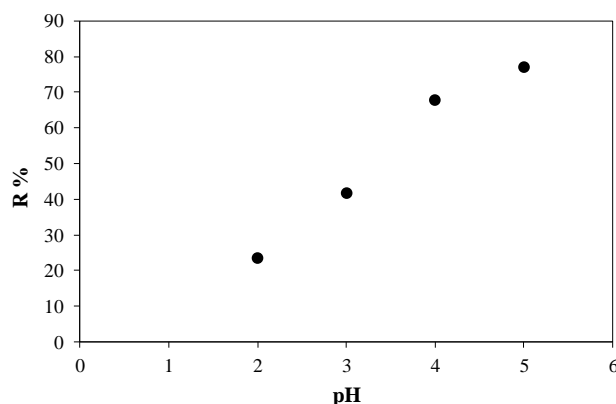
$$R\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

که در این معادلات C_0 غلظت اولیه محلول (ppm)، C_e غلظت نهایی محلول (ppm)، m جرم جاذب (g) و V حجم محلول (lit) می باشد.

جدول ۱. نتایج جذب مس (II) توسط جاذب کربن اکتیو در pHهای مختلف

$C_0 = 50 \text{ ppm}$				
pH	۲	۳	۴	۵
C_e (ppm)	۳۸/۳۰	۲۹/۱۰	۱۶/۰۶	۱۱/۴۹

برای بررسی اثر pH بر آلایندگی مس فقط محیط‌های اسیدی بررسی می‌گردد زیرا با اضافه کردن سود به محلول مس، مس با OH واکنش داده و تشکیل رسوب نامحلول آبی رنگ می‌دهد. نمودار زیر نشان دهنده اثر pH بر درصد حذف یون‌های فلزی است:



شکل ۴. تأثیر pH بر میزان جذب یون مس توسط جاذب کربن اکتیو

با توجه به نمودار pH بهینه برای انجام آزمایشات ۵ است. با کاهش pH درصد حذف کم می‌شود که یک علت آن می‌تواند رقابت H^+ های محیط با Cu^{2+} باشد زیرا کربن اکتیو ساخته شده دارای ساختار منفی است و تمایل دارد یون‌های مثبت را جذب کند با اضافه کردن اسید کلریدریک تعداد H^+ در محیط زیاد می‌شود که این H^+ بار منفی کربن اکتیو را خنثی می‌کند و باعث کاهش

تمایل نشستن مس بر روی کربن اکتیو می‌شود و جذب کاهش پیدا می‌کند بنابراین بهترین حالت ممکن برای این سیستم این است که آزمایشات در محیط اسیدی انجام نشوند.

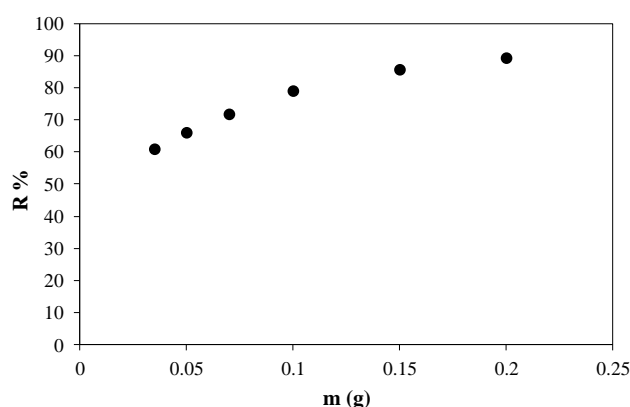
۳-۲-۲. بررسی اثر مقدار جاذب بر میزان جذب

با توجه به اینکه pH بهینه برای جذب یون فلزی مس برابر با ۵ به دست آمد بنابراین برای به دست آوردن میزان جاذب بهینه به ترتیب ۰/۰۲۵، ۰/۰۵۰، ۰/۰۷۵، ۰/۱، ۰/۱۵ و ۰/۲ گرم از جاذب به درون ۲۵ ml محلول مس با غلظت ۵۰ ppm افزوده شده و pH محلول‌ها به کمک اسید کلریدریک نرمال در حدود ۵ تثبیت شد. سپس نمونه‌ها به مدت ۹۰ دقیقه در دمای محیط بر روی دستگاه لرزاننده با سرعت ۲۰۰ rpm قرار گرفتند تا واکنش جذب کامل شود در ادامه با استفاده از کاغذ صافی نمونه‌ها صاف شد و با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر میزان جذب اندازه‌گیری گردید. نتایج به دست آمده در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۲. نتایج جذب مس (II) توسط مقادیر مختلف جاذب کربن اکتیو

$C_0 = 50 \text{ ppm}$						
m (gr)	۰/۰۳۵	۰/۰۵	۰/۰۷	۰/۱	۰/۱۵	۰/۲
C_e (ppm)	۱۹/۵۸	۱۷	۱۴/۱۴	۱۰/۴۸	۷/۲۱	۵/۳۸

با توجه به داده‌های بدست آمده از آزمایشات و رابطه ۲ درصد حذف یون مس توسط مقادیر مختلف جاذب محاسبه شد. نمودار اثر مقدار جاذب بر حذف یون‌های مس توسط جاذب کربن اکتیو به صورت زیر می‌باشد:



شکل ۵. تأثیر مقدار جاذب بر میزان جذب یون مس توسط جاذب کربن اکتیو

همانطور که در نمودار مشاهده می‌شود مقدار بهینه جاذب برابر ۰/۱ گرم می‌باشد. در ابتدا با افزایش میزان جاذب تا ۰/۱ گرم بدلیل افزایش سایت‌های فعال مقدار جاذب افزایش پیدا می‌کند ولی به تدریج افزایش بیشتر مقدار جاذب تأثیری در فرآیند جذب ندارد.

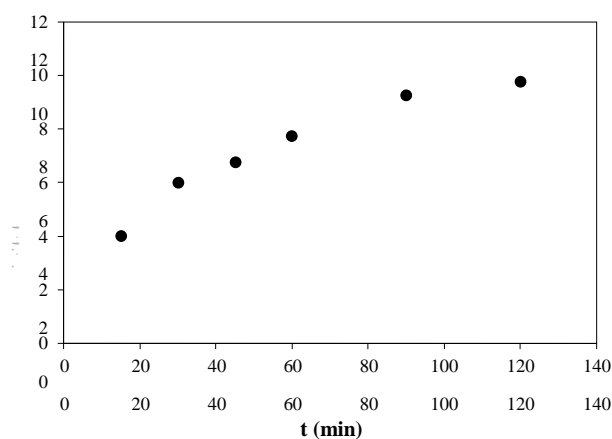
۳-۲-۳. بررسی اثر زمان تماس بر میزان جذب

برای به دست آوردن زمان تماس بهینه برای جذب یون مس بدین صورت عمل شد که میزان ۰/۱ گرم جاذب به شش بشر که هر کدام حاوی ۲۵ ml محلول مس ۵۰ ppm و دارای pH برابر ۵ بود افزوده شد. سپس نمونه‌ها در دمای محیط بر روی دستگاه لرزاننده با سرعت ۲۰۰ rpm قرار گرفتند. برای به دست آوردن زمان تماس بهینه آزمایش‌ها در بازه‌های زمانی ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه صورت گرفت. در ادامه با استفاده از کاغذ صافی نمونه‌ها صاف شد و با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر میزان جذب اندازه‌گیری گردید. نتایج به دست آمده در جدول ۳ آورده شده است.

جدول ۳. نتایج جذب مس (II) توسط جاذب در زمان‌های مختلف

$C_0 = 50 \text{ ppm}$						
t (min)	۱۵	۳۰	۴۵	۶۰	۹۰	۱۲۰
C_t (ppm)	۳۴	۲۶	۲۳	۱۹	۱۳	۱۱

با توجه به داده‌های حاصل از آزمایش، ظرفیت جذب یون مس توسط جاذب کربن اکتیو در زمان ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه محاسبه شد و نتایج آن در شکل ۶ آورده شده است:



شکل ۶. تأثیر زمان تماس بر میزان جذب یون مس توسط جاذب کربن اکتیو

همانطور که از نمودار مشاهده می‌شود در زمان‌های اولیه شیب منحنی زیاد است که دلیل آن این است که در لحظات اولیه غلظت مس در محیط زیاد است و جاذب دارای سایت‌های خالی زیادی است یعنی گرادیان غلظت در بیشترین حد قرار دارد که این دلتای غلظت بر سرعت انتقال جرم تأثیر می‌گذارد، پس یونها سریع توسط جاذب جذب می‌شوند. با گذشت زمان غلظت محلول کم و غلظت سطح جاذب زیاد می‌شود پس دلتای زمان کوچک می‌شود و در نتیجه سرعت انتقال جرم کاهش پیدا می‌کند تا زمانی که انتقال جرم صورت نمی‌گیرد چون جاذب به طور کامل از مس اشباع می‌شود و بعد از آن سیستم به حالت تعادل می‌رسد که به آن زمان، زمان تعادل می‌گویند. با توجه به نمودار زمان تماس بهینه ۹۰ دقیقه می‌باشد. پس از این زمان گرانول‌های جاذب از مس اشباع شده و دیگر جذبی صورت نمی‌گیرد. به عبارت دیگر بعد از رسیدن به زمان تماس بهینه ۹۰ دقیقه سرعت جذب و دفع با هم برابر می‌شوند و سیستم حالت تعادل پیدا می‌کند و ظرفیت جذب تکمیل می‌گردد.

۴-۲-۳. مطالعات سینتیکی

در این قسمت دو مدل سینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم بررسی شده است. مدل سینتیکی شبه درجه اول به صورت زیر می‌باشد:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (۳)$$

که k_1 (1/min) ثابت سرعت جذب شبه درجه اول، q_t (mg/g) نشان‌دهنده‌ی مقدار جذب در زمان t (min) و q_e (mg/g) مقدار جذب در حالت تعادل است. پس از انتگرال‌گیری معین و استفاده از شرایط $q_t=0$ در $t=0$ و $q_t=q_t$ در $t=t$ معادله‌ی فوق به صورت زیر به دست می‌آید.

$$\ln(q_e - q_t) = -k_1 t + \ln q_e \quad (۴)$$

با ترسیم $\ln(q_e - q_t)$ بر حسب t می‌توان مقادیر k_1 و q_e را با استفاده از شیب و عرض از مبدا تعیین کرد و همچنین ضریب همبستگی (R^2) را از نمودار محاسبه نمود. در مدل شبه درجه اول سرعت تغییرات برداشت جسم حل شده در زمان به طور مستقیم متناسب با تغییرات در غلظت اشباع و مقدار برداشت جاذب با زمان می‌باشد. مدل سینتیکی شبه درجه دوم را می‌توان به شکل زیر نوشت.

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (۵)$$

که k_2 (g/mg min) ثابت سرعت جذب شبه درجه دوم است. با انتگرال‌گیری معین از معادله‌ی فوق و به کار بردن شرایط $q_t=0$ در $t=0$ و $q_t=q_t$ در $t=t$ داریم:

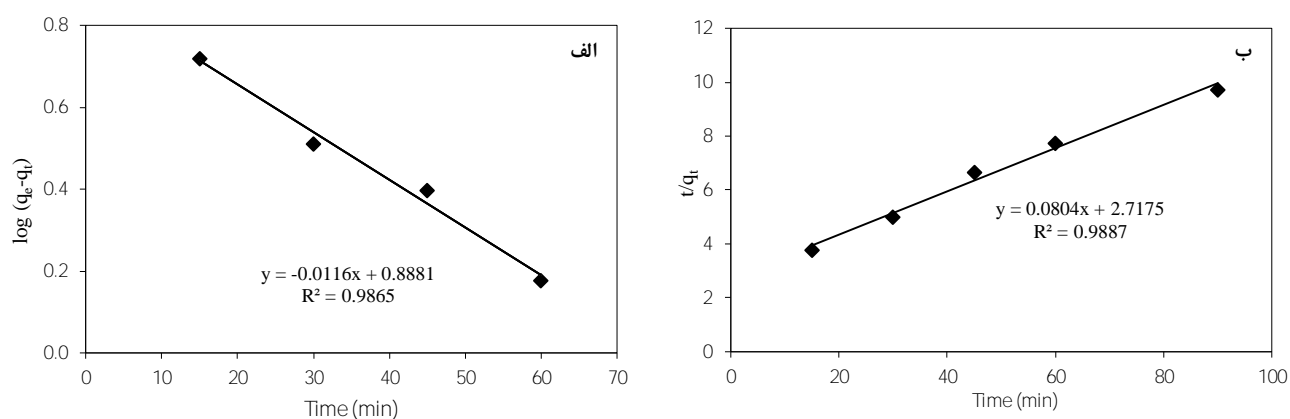
$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_t} + k_2 t \quad (۶)$$

و با تبدیل معادله‌ی بالا به فرم خطی داریم:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (۷)$$

با ترسیم نمودار t/q_t بر حسب t می‌توان مقادیر q_e و k_2 را با استفاده از شیب و عرض از مبدا تعیین کرد و همچنین ضریب همبستگی (R^2) را می‌توان به دست آورد.

با توجه به داده‌های بدست آمده از انجام آزمایشات نمودارهای زیر بدست آمده است:



شکل ۷. منحنی سینتیکی (الف) شبه درجه اول و (ب) شبه درجه دوم

همانطور که در نمودارها مشاهده می‌شود با رسم خط از نقاط نمودارهای شبه درجه اول، شبه درجه دوم، ضریب همبستگی و معادله خط به همراه شیب و عرض از مبدا به دست می‌آید. حال با توجه به شیب و عرض از مبدا معادله خطوط و روابط ۴ و ۷ می‌توان ثوابت موجود در مدل‌های شبه درجه اول، شبه درجه دوم را بدست آورد. این ثوابت در جدول ۴ نشان داده شده‌اند.

جدول ۴: پارامترهای سینتیکی برای جذب مس

مقدار	پارامترها	مدل
۷/۷۲۸۵	q_e (mg/g)	مدل سینتیکی شبه مرتبه اول
۰/۰۲۶۷	K_1 (1/min)	
۰/۹۸۶۵	R^2	
۱۲/۴	q_e (mg/g)	مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم
۰/۰۰۲۳۸	K_2 (g/mg min)	
۰/۹۸۸۷	R^2	

باتوجه به داده‌های بدست آمده از سینتیک جذب داده‌های تجربی و مقایسه ضرایب همبستگی دو مدل شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم می‌توان نتیجه گرفت که داده‌های آزمایشگاهی با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم تطابق بیشتری دارند.

۳-۲-۵. نتایج بررسی اثر همزمان غلظت اولیه و دما بر میزان جذب

برای بررسی اثر همزمان غلظت اولیه و دما آزمایش در پنج غلظت ۱۰، ۳۰، ۵۰، ۷۰ و ۱۰۰ ppm و در سه دما صفر، ۲۵ و ۵۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. با توجه به داده‌های آزمایش و رابطه ظرفیت جذب یون مس توسط جاذب محاسبه شد. در ادامه داده‌های آزمایشگاهی حاصل از مطالعات ترمودینامیکی جذب مس روی جاذب جهت تطبیق با معادلات لانگمویر، فروندلیچ و تمکین مورد بررسی قرار گرفت.

لانگمویر اولین فردی بود که تئوری منسجمی با نگرش سنتیکی برای جذب سطحی روی صفحه مسطح ارائه کرد. به طور کلی مدل لانگمویر برای جذب تک لایه ای بر روی سطح ماده جاذب دارای مکان‌های جذب محدود و یکسان، معتبر است. فرضیات مدل لانگمویر عبارتند از:

- سطح همگن باشد، یعنی انرژی جذب سطحی در همه سایت‌ها ثابت و یکسان باشد.
- جذب سطحی روی سطح در مکان‌های معینی انجام شود، یعنی اتم‌ها یا مولکول‌های جذب شده در سایت‌های معین و تعریف شده‌ای جذب سطح شوند.
- هر سایت فقط می‌تواند یک مولکول یا اتم را در خود جای دهد.
- تئوری لانگمویر بر اصول سنتیکی بنا نهاده شده است و بیان می‌کند که سرعت جذب سطحی (حاصل ضرب سرعت برخورد به سطح در ضریب برخورد که گاهی ضریب جا و منزل نامیده می‌شود) با سرعت دفع از سطح برابر است.

بنابراین در ایزوترم لانگمویر فرض می‌شود که جذب در سایت‌های ویژه همگن در جاذب، بدون هیچ گونه برهم‌کنشی بین مواد جذب‌شونده رخ می‌دهد. فرم کلی ایزوترم لانگمویر به شکل زیر است:

$$q_e = q_{max} \left(\frac{k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e} \right) \quad (8)$$

معادله فوق را می‌توان با معکوس‌سازی طرفین به صورت زیر به فرم خطی تبدیل کرد:

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{q_{max} \cdot k_L} \right) \left(\frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_{max}} \quad (9)$$

که در آن q_e (mg/g) مقدار یون‌های فلزی جذب‌شده در واحد جرم جاذب (غلظت فاز جذب‌شده) و C_e (mg/l) غلظت محلول در حالت تعادل هستند. پارامتر $k_L(b)$ ثابت لانگمویر نامیده می‌شود و معیاری است از این که مولکول‌های جذب‌شونده با چه قدرتی روی یک سطح جذب می‌شوند. هر چه ثابت لانگمویر (k_L) بزرگ‌تر باشد، سطح بیشتری با مولکول‌های جذب‌شونده پوشیده می‌شود و این امر نتیجه‌ای از میل قوی‌تر مولکول‌های جذب‌شونده به سمت سطح می‌باشد. q_{max} نیز ماکزیمم غلظت جذب‌شونده متناظر با پوشش تک‌لایه است. با رسم نمودار $\left(\frac{1}{q_e} \right)$ بر حسب $\left(\frac{1}{C_e} \right)$ و مشخص کردن عرض از مبدأ و شیب خط، مقادیر k_L و q_{max} به دست می‌آیند.

مدل فروندلیچ بر اساس جذب تک‌لایه‌ای بر روی مکان‌های جذب هتروژن و دارای انرژی‌های نابرابر و غیرهمسان بنا نهاده شده است. ایزوترم فروندلیچ جزء اولین معادلات به کار رفته در توصیف داده‌های تعادلی است. فرضیات اعمال شده در به‌دست آوردن ایزوترم فروندلیچ، به صورت زیر است:

- سطح از نظر انرژی، توزیع غیر یکنواخت دارد.
- سایت‌هایی که انرژی یکسانی دارند، در کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند.
- تکه‌های مختلف سطح (که از تعداد مشخصی سایت با انرژی یکسان تشکیل شده‌اند) با یکدیگر برهم‌کنش ندارند.
- هر مولکول فقط روی یک سایت جذب می‌شود، به همین دلیل می‌توان فرض کرد که در هر تکه از سطح ایزوترم لانگمویر صادق است.

معادله‌ی ایزوترم فروندلیچ به صورت زیر بیان می‌شود:

$$q_e = k_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (10)$$

معادله‌ی فوق را می‌توان با \ln گیری طرفین به شکل زیر به فرم خطی تبدیل کرد:

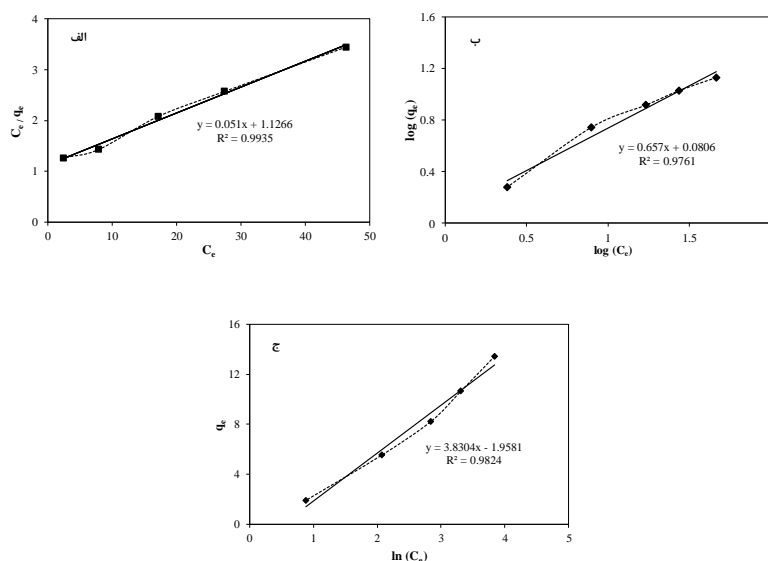
$$\ln(q_e) = \ln(K_f) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (11)$$

که در آن q_e مقدار جزء جذب شده است و K_f و n ثابت ایزوترم فروندلیچ بوده و به دما وابسته هستند. پارامتر n نشان دهنده‌ی شدت جذب است و معمولاً از ۱ بزرگ‌تر می‌باشد و هر چه n بزرگ‌تر باشد، ایزوترم بیشتر غیرخطی شده و رفتار آن از حالت خطی بیشتر منحرف می‌شود و خودبه‌خودی‌تر بودن فرآیند را نشان می‌دهد. همچنین مقدار n بین ۱ تا ۱۰ نشان دهنده‌ی فرآیند جذب مناسب می‌باشد. اگر مقدار n نزدیک به ۱ باشد هتروژن بودن سطح کم اهمیت‌تر و اگر نزدیک به ده باشد مهم‌تر می‌شود. K_f نشان دهنده ظرفیت جذب توسط جاذب است، در ایزوترم فروندلیچ زمانی که K_f افزایش می‌یابد ظرفیت جذب جاذب برای جاذب ماده جذب‌شونده مورد نظر افزایش می‌یابد، همچنین مقدار بزرگ‌تر K_f ناهمگنی بیشتر را نشان می‌دهد. بدین ترتیب می‌توان با ترسیم نمودار $\ln(q_e)$ بر حسب $\ln(C_e)$ ، با مشخص کردن عرض از مبدأ و شیب خط، ثابت ایزوترم فروندلیچ را بدست آورد.

در ایزوترم تمکین انرژی جذب به صورت خطی از پوشش سطح جاذب می‌باشد. در این معادله A و B ضرایب ایزوترم تمکین می‌باشند، مطالعات نشان می‌دهد که توانایی ایزوترم تمکین در پیش‌بینی فرآیند جذب با افزایش غلظت ترکیبات در محلول کاهش می‌یابد. معادله تمکین معادله‌ای خطی می‌باشد که به فرم کلی زیر نوشته می‌شود:

$$qe = A + B \text{Log}Ce \quad (12)$$

با بررسی این سه نوع ایزوترم شکل ۸ حاصل شده است و ضرایب محاسبه شده در جدول ۵ نشان داده شده است.



شکل ۸. ایزوترم‌های (الف) لانگمویر، (ب) فروندلیچ و (ج) تمکین در دمای 30°C .

با توجه به جدول ۵ و مقایسه ضرایب همبستگی R^2 نشان می‌دهد که داده‌های آزمایشگاهی تطابق خوبی با ایزوترم فروندلیچ دارد. (ایزوترم جذب نوع V) بنابراین جذب بصورت چند لایه‌ای بر روی جاذب صورت می‌گیرد. جذب مس توسط کربن اکتیو به صورت فرآیند جذب شیمیایی بوده است.

جدول ۵. پارامترهای همدمها برای جذب مس

مدل	پارامترها	T=۰°C	T=۲۵°C	T=۵۰°C
لانگمویر	$q_{max} (q_m) (mg/g)$	۱۹/۶۰۷	۱۸/۶۵	۱۹/۱۲
	$b (K_L) (l/mg)$	۰/۰۴۵	۰/۰۹۷	۰/۱۳۰۸
	R^2	۰/۹۹۶۲	۰/۸۹۰۲	۰/۸۹۰۷
فروندلیچ	K_f	۱/۲۰۴	۲/۴۷۳	۳/۰۲۴
	n	۱/۵۲۲	۱/۹۴۵	۲/۰۲۳
	R^2	۰/۹۶۶۹	۰/۹۴۴۹	۰/۹۳۶۲
تمکین	A	-۱/۹۵۸	۱/۵	۲/۶۱۷
	B	۳/۸۳	۳/۵	۳/۵۹
	R^2	۰/۹۸۲۰۶	۰/۸۹۷۴	۰/۹۰۸۸

در ایزوترم فروندلیچ پارامتر n نشان دهنده‌ی شدت جذب است و معمولاً از ۱ بزرگ‌تر می‌باشد و هر چه n بزرگ‌تر باشد، ایزوترم بیشتر غیرخطی شده و رفتار آن از حالت خطی بیشتر منحرف می‌شود و خودبه‌خودی‌تر بودن فرآیند را نشان می‌دهد. همچنین مقدار n بین ۱ تا ۱۰ نشان دهنده فرآیند جذب مناسب می‌باشد. اگر مقدار n نزدیک به یک باشد هتروژن بودن سطح کم اهمیت‌تر و اگر نزدیک به ده باشد مهم‌تر می‌شود. k_f نشان‌دهنده ظرفیت جذب توسط جاذب است، در ایزوترم فروندلیچ زمانی که k_f افزایش می‌یابد ظرفیت جذب جاذب برای جذب ماده جذب شونده مورد نظر افزایش می‌یابد، همچنین مقدار بزرگتر k_f ناهمگنی بیشتر را نشان می‌دهد.

۴. نتیجه‌گیری

در سال‌های اخیر، تحولات و تحقیقات بسیار زیادی با هدف استفاده و جایگزینی جاذب‌های کم‌هزینه به جای جاذب‌های گران، انجام گرفته است. لذا در این پژوهش از PET‌های دور ریخته شده به عنوان پیش‌ماده برای ساخت و تولید کربن فعال به عنوان یک جاذب با قابلیت بسیار عالی استفاده شد. با افزایش زمان تماس تا زمان رسیدن به تعادل میزان جذب افزایش می‌یابد. زمان تعادل برای جذب در این آزمایش ۹۰ دقیقه بدست آمد. pH نقش مهمی در جذب فلزات سنگین ایفا می‌کند. بهترین مقادیر جذب برای فلزات سنگین مختلف در بازه‌ی pH بین ۵ تا ۷ اتفاق افتاد. طبق نتایج بدست آمده از آزمایش، pH بهینه برای این سیستم برابر ۵ می‌باشد پس آزمایشات در محیط خنثی صورت گرفتند. با افزایش میزان جاذب تا ۰/۱ گرم به دلیل افزایش سایت‌های فعال مقدار جذب افزایش پیدا می‌کند. ولی به تدریج افزایش بیشتر مقدار جاذب تأثیری در فرآیند جذب ندارد. با افزایش دما مقدار جذب فلزات سنگین

افزایش می‌یابد. فرآیند جذب از مدل سینتیکی مرتبه دوم پیروی می‌کند و با هر دو مدل ترمودینامیکی لانگمویر و فروندلیچ سازگار بوده است اما بسته به نوع فلز سنگین فرآیند با یکی از مدل‌های ترمودینامیکی تطابق بیشتری دارد. داده‌های آزمایشگاهی بدست آمده در فرآیند جذب مس با ایزوترم فروندلیچ تطابق بهتری دارد. جذب مس توسط کربن اکتیو به صورت فرآیند جذب شیمیایی بوده است. با محاسبه مقادیر n مشاهده شد که جذب بصورت مطلوبی صورت گرفته است به دلیل اینکه $n > 1$ می‌باشد. قدرت یونی فلزات سنگین در محلول، بر روی میزان جذب آنها توسط جاذب تأثیر می‌گذارد به طوری که با افزایش قدرت یونی میزان جذب کاهش می‌یابد.

۵. مراجع

- [1] Aitio, A., Tomatis, L., In Trace Elements In Health And Disease. *Royal Society Of Chemistry, Cambridge*, (1991) 159-168.
- [2] Banerjee, S., Dubey, S., Gautam, R. K., Chattopadhyaya, M. C., Sharma, Y. C., Adsorption characteristics of alumina nanoparticles for the removal of hazardous dye, Orange G from aqueous solutions. *Arabian Journal of Chemistry*, in press .
- [3] Bost, M., Houdart, S., Oberli, M., Kalonji, E., Huneau, J. F., & Margaritis, I., Dietary copper and human health: Current evidence and unresolved issues. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 35 (2016)107-115.
- [4] Tam, N. F. Y., Wong, Y. S., Wong, M. H., Novel technology in pollutant removal at source and bioremediation. *Ocean & coastal management*, 52(7) (2009) 368-373.
- [5] Kobielska, P. A., Howarth, A. J., Farha, O. K., & Nayak, S., Metal-organic frameworks for heavy metal removal from water. *Coordination Chemistry Reviews*358 (2018) 92-107.
- [6]Jiang, T., Liu, W., Mao, Y., Zhang, L., Cheng, J., Gong, M., Zhao, Q., Adsorption behavior of copper ions from aqueous solution onto graphene oxide-CdS composite. *Chemical Engineering Journal*, 259 (2015) 603-610.
- [7] Bost, M., Houdart, S., Oberli, M., Kalonji, E., Huneau, J. F., Margaritis, I., Dietary copper and human health: Current evidence and unresolved issues. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 35 (2016)107-115.
- [8] Rahman, N., Sato, N., Yoshioka, S., Sugiyama, M., Okabe, H., Hara, K., Selective Cu (II) adsorption from aqueous solutions including Cu (II), Co (II), and Ni (II) by modified acrylic acid grafted PET film. *ISRN Polymer Science*, (2013).
- [9] Wang, X., Zheng, Y., Wang, A., Fast removal of copper ions from aqueous solution by chitosan-g-poly (acrylic acid)/attapulgitite composites. *Journal of Hazardous Materials*, 168(2) (2009) 970-977.
- [10] El-Hendawy, A. N. A., The role of surface chemistry and solution pH on the removal of Pb²⁺ and Cd²⁺ ions via effective adsorbents from low-cost biomass. *Journal of hazardous materials*, 167(1)(2009)260-267.
- [11] Moghimi, A., Perconcentration of Mercury (II) from Natural Water by Activated Charcol-loaded Schiff's Base 2-Propylpiperidine-1-Carbodithioate (PPCD) Phases. *Journal of Chemical Health Risks*, 1(2) (2012) 101-112.
- [12] Moghimi, A., Solid phase extraction of trace amount of Cu(II) using functionalized-graphene., *Russian Journal of Physical Chemistry A*,87(11) (2013) 1851-1858.

- [13] Mendoza-Carrasco, R., Cuerda-Correa, E. M., Alexandre-Franco, M. F., Fernández-González, C., Gómez-Serrano, V., Preparation of high-quality activated carbon from polyethyleneterephthalate (PET) bottle waste. Its use in the removal of pollutants in aqueous solution. *Journal of environmental management*, 181 (2016)522-535.
- [14]Esfandiari, A., Kaghazchi, T., Soleimani, M., Preparation and evaluation of activated carbons obtained by physical activation of polyethyleneterephthalate (PET) wastes. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43(4)(2012) 631-637.
- [15]Hu, X. J., Liu, Y. G., Wang, H., Chen, A. W., Zeng, G. M., Liu, S. M., & Zhou, L. Removal of Cu (II) ions from aqueous solution using sulfonated magnetic graphene oxide composite. *Separation and Purification Technology*, 108(2013)189-195.
- [16] Bratek, W., Świątkowski, A., Pakuła, M., Biniak, S., Bystrzejewski, M., Szmigielski, R., Characteristics of activated carbon prepared from waste PET by carbon dioxide activation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 100(2013) 192-198.
- [17] Vanreppelen, K., Kuppens, T., Thewys, T., Carleer, R., Yperman, J., & Schreurs, S. Activated carbon from co-pyrolysis of particle board and melamine (urea) formaldehyde resin: A techno-economic evaluation. *Chemical engineering journal*, 172(2) (2011) 835-846.
- [18] Fernández-Morales, I., Almazán-Almazán, M. C., Pérez-Mendoza, M., Domingo-García, M., López-Garzón, F. J., PET as precursor of microporous carbons: preparation and characterization. *Microporous and mesoporous materials*, 80(1) (2005) 107-115.
- [19] Imamoglu, M., & Tekir, O. Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks. *Desalination*, 228(1-3) (2008)108-113.
- [20] Kadirvelu, K., Faur-Brasquet, C., Cloirec, P. L., Removal of Cu (II), Pb (II), and Ni (II) by adsorption onto activated carbon cloths. *Langmuir*, 16(22)(2000) 8404-8409.
- [21] Laszlo, K., & Szűcs, A. Surface characterization of polyethyleneterephthalate (PET) based activated carbon and the effect of pH on its adsorption capacity from aqueous phenol and 2, 3, 4-trichlorophenol solutions. *Carbon*, 39(13)(2001)1945-1953.
- [22] Abdelwahab, N. A., Al-Ashkar, E. A., El-Ghaffar, M. A., Preparation and characterization of eco-friendly poly (p-phenylenediamine) and its composite with chitosan for removal of copper ions from aqueous solutions. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 25(11) (2015) 3808-3819.