



تولید کربن فعال شده از بطری‌های PET دورریز و استفاده از آن جهت جذب سطحی آهن (III) از آب

فرخنده اوشال^۱، سعید جامه بزرگی^{۲*}، مژده لیاقتی دلشاد^۳

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

^۲گروه شیمی، واحد همدان، دانشگاه آزاد اسلامی، همدان، ایران

^۳گروه شیمی، واحد تویسرکان، دانشگاه آزاد اسلامی، تویسرکان، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۴۰۲/۰۱/۲۸، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۲/۰۴/۰۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۲/۰۴/۱۵

چکیده

در این پژوهش ابتدا کربن فعال با استفاده از بطری‌های PET دورریز تهیه شد و کربن فعال تهیه شده با استفاده از آنالیزهای FTIR، BET و SEM شناسایی شد و در ادامه جذب سطحی یون‌های فلزی آهن (III) بر روی کربن فعال بررسی شد. اثر متغیرهایی از جمله غلظت اولیه آهن، pH، مقدار جاذب و زمان بررسی شد و نتیجه‌ها نشان داد بهینه مقدار جذب یون آهن در محلول ۱۰۰ ppm با pH برابر ۵ و مدت تماس ۶۰ دقیقه و میزان جاذب ۰/۲ گرم اتفاق می‌افتد. ایزوترم‌ها با استفاده از مدل‌های ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و تمکین و سینتیک‌های جذب با استفاده از مدل‌های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم مورد مطالعه قرار گرفت و مشاهده شد رفتار فرایند مورد نظر از ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌کند و سینتیک آن بر واکنش شبه مرتبه اول منطبق می‌شود.

واژه‌های کلیدی: آهن (III)، ترمودینامیک، کربن فعال، PET دورریز.

۱. مقدمه

فلزات سنگین یکی از گسترده‌ترین آلاینده‌ها در آب و زمین هستند و مقادیر رو به رشد آنها در محیط زیست باعث ایجاد مشکلات سلامتی و زیست محیطی می‌شود. فلزات سنگین مانند سرب، مس، آهن، روی و نیکل متداول‌ترین آلاینده‌ها در پساب‌های

*معهده دار مکاتبات: سعید جامه بزرگی

نشانی: گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه آزاد اسلامی، همدان، ایران

پست الکترونیک: sjamehbozorgi@gmail.com

تلفن: ۰۸۱۳۴۴۸۱۶۷۶

صنعتی هستند. در سال‌های اخیر، حذف این فلزات سنگین از محیط آبی مورد توجه محققان زیادی قرار گرفته است، زیرا سمیت و سرطان‌زایی آنها به سیستم‌های مختلف بدن انسان آسیب می‌رساند [۲۰۱]. آهن یک عنصر ضروری برای بدن است اما اگر آهن بیش از مقدار مورد نیاز بدن در کبد، پانکراس، طحال و قلب تجمع یابد، منجر به آسیب به این اندام‌های حیاتی بدن می‌شود. علاوه بر این یون‌های آهن (II) و یون‌های آهن (III) همانند بسیاری از ترکیبات آهن با اکسیژن هوا واکنش می‌دهند و رادیکال‌های اکسیژن و پراکسید را ایجاد می‌کنند که این گروه از مواد شیمیایی ممکن است به شدت به DNA آسیب جدی وارد کنند [۳].

روش‌های مختلفی برای حذف فلزات سنگین و خارج نمودن آنها از محیط از جمله پساب‌های صنعتی وجود دارد. در این میان روش‌های فیزیکی و شیمیایی، روش‌های رسوب‌دهی شیمیایی، تصفیه، تبادل یونی، روش الکتروشیمیایی، اسمز معکوس، جذب سطحی و تبخیر از متداول‌ترین روش‌های حذف یون فلزات سنگین از محیط‌های آبی می‌باشند. از طرفی رسوب‌دهی شیمیایی و روش الکتروشیمیایی در غلظت‌های پایین یون فلزی بی‌اثر بوده و باعث تولید مقدار بسیار زیاد لجن می‌شوند که مشکلات بسیاری به همراه خواهد داشت. همچنین تبادل یونی و اسمز معکوس نیز در غلظت‌های بسیار پایین یون فلزی پرخرج هستند و صرفه اقتصادی ندارند [۵۰۴]. از این رو در سال‌های اخیر جذب سطحی در کنترل و حذف فلزات سنگین بسیار مورد توجه بوده است. جذب سطحی بخاطر توانایی در کاهش غلظت آلاینده‌ها در گازها و مایعات به عنوان یکی از تکنولوژی‌های جدید پیشنهادی بکار می‌رود. این روش در مقایسه با انواع متداول روش‌های حذف از مزایایی همچون مقرون به صرفه بودن، قابلیت جذب انتخابی، قابلیت احیا و بازیابی فلزات، بالا بودن نسبی سرعت فرآیند و عدم تولید لجن برخوردار است. کربن فعال شده، رزین‌ها، زئولیت‌ها و خاکستراستخوان و ... از انواع جاذب‌ها می‌باشند و استفاده از سایر روش‌های گفته شده به دلیل هزینه بالا، ظرفیت پایین و مشکلات عملیاتی مقرون به صرفه نیست. تاکنون کارهای زیادی در رابطه با جداسازی و حذف آلاینده‌ها از پساب با استفاده از کربن فعال انجام شده است و نتایج و آزمایش‌های متعدد نشان می‌دهد که کربن فعال یکی از پرکاربردترین جاذب‌ها در حذف آلاینده‌های محیط زیست می‌باشد [۸-۶].

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 با عیوب دیگری مانند آلودگی هوا و نشر گازهای آلی فرار همراه 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 [۹-۱۹]. مندوزا- کاراسکو^۱ و همکاران کربن فعال را از PET تهیه کردند و برای جذب پارانیتروفنول مورد استفاده قرار دادند [۹]. مساحت سطح ویژه کربن فعال به دست آمده با فعال سازی به روش شیمیایی (هیدروکسید پتاسیم)، $1002 \text{ m}^2/\text{g}$ به دست آمد. وجود میکرو حفرات در کنار مزو حفرات و ماکرو حفرات مورد اشاره قرار گرفت. علی اسفندیاری و همکاران [۱۰]، کربن فعال را از منبع پلی اتیلن ترفتالات به روش فعال سازی با گاز CO_2 تهیه کردند. مساحت سطح ویژه کربن فعال بهینه که با تنظیم پارامترهای سنتز به روش تاگوچی به دست آمد، $790 \text{ m}^2/\text{g}$ بود. لازلو^۲ و همکاران [۱۱]، کربن فعال تولیدی از پلی اتیلن ترفتالات را برای جذب فنول و نیز ۲ و ۳ و ۴-تری کلروفنول مورد استفاده قرار دادند. کربن فعال تولیدی صرفاً با استفاده از روش فیزیکی (بخار آب) فعال شد. مساحت سطح ویژه حاصله برابر با $1170 \text{ m}^2/\text{g}$ بود. از تحلیل منحنی جذب و دفع نیتروژن مشاهده می شود که حفرات میکرو در کنار حفرات مزو وجود دارند. بیشتر حجم حفرات به حفرات میکرو تعلق دارد. همچنین بوت^۳ و همکاران [۱۲]، کربن فعال را با استفاده از PET و سلولز تهیه کردند. فعال سازی به روش فیزیکی انجام شد. مساحت حاصله از کربن فعال به دست آمده از منبع PET دارای مساحت بالاتر بوده است. مساحت به دست آمده از این منبع برابر با $1190 \text{ m}^2/\text{g}$ بود. لذا با توجه به مطالب فوق در این پژوهش ابتدا کربن فعال به روش فعال سازی فیزیکی و شیمیایی تهیه شد و سپس کربن فعال ساخته شده با استفاده از آنالیزهای FTIR، BET و SEM شناسایی شد. برای آزمایش های جذب سطحی توسط جاذب کربن فعال در یک سیستم جذب آزمایشگاهی، آنالیز آهن تحت 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 میزان و راندمان حذف آهن مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. همچنین مطالعات ترمودینامیکی شامل بررسی ایزوترم های فروندلیچ، لانگمویر و تمکین و بررسی های سینتیکی شامل روابط سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم مورد بررسی قرار گرفت.

۲. بخش تجربی

۲-۱. مواد شیمیایی

مواد شیمیایی از جمله اسیدهای مورد استفاده (اسید نیتریک، اسید کلریدریک) و همچنین پتاسیم هیدروکسید، تیوسیانات پتاسیم و کلرید آهن از شرکت مرک بوده و دارای درجه خلوص تجزیه ای می باشند.

۲-۲. دستگاه ها

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

¹ Mendoza-Carrasco

² Laszlo

³ Bo'ta

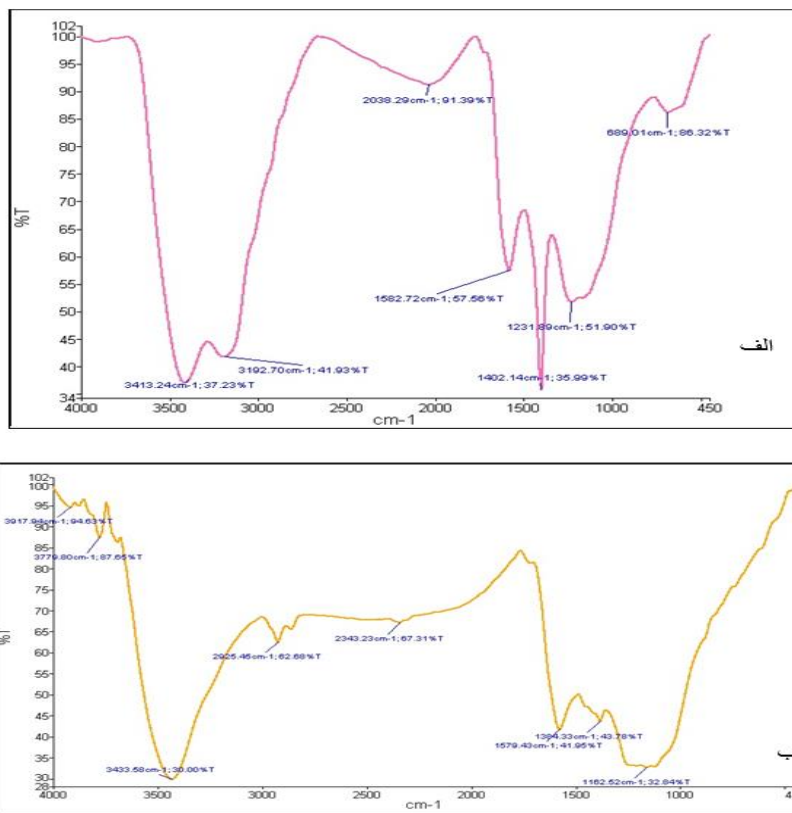
۲-۳. تهیه کربن فعال از پلی اتیلن ترفتالات

ابتدا مخلوط یکنواخت پلی اتیلن ترفتالات و پتاسیم هیدروکساید به نسبت ۱ به ۲ (بعد از اینکه کامل پودر شد) با هم 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 سانتی گراد قرار داده شد. سپس نمونه درون کوره استوانه‌ای (با طول ۲۵۰ میلی متر و شعاع ۵۰ میلی متر) تحت جریان نیتروژن (با دبی ۷۰ سی سی بر دقیقه) با یک برنامه ریزی دمایی با سرعت ۱۰ درجه سانتی گراد بر دقیقه تا دمای ۷۰۰ درجه سانتی گراد 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 هیدروکسید 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 سانتی گراد قرار داده شد تا خشک شود.

۳. نتایج و بحث

۳-۱. تعیین مشخصات کربن فعال ساخته شده

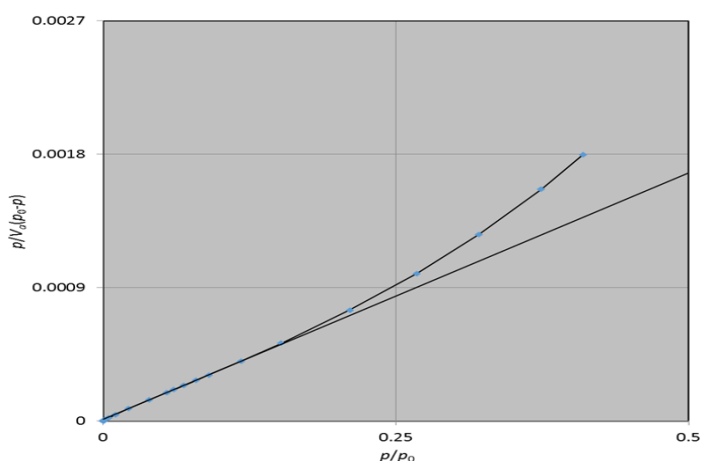
از تست FTIR برای شناسایی انواع گروه‌های عاملی موجود در مواد استفاده می‌کنند. در این طیف فرکانس مربوط به پیک‌های قوی مواد مورد تفسیر قرار می‌گیرد. این تست بر روی جاذب قبل و بعد از جذب آهن انجام شده که نتایج آن در شکل ۱ نشان داده است. در طیف FTIR کربن فعال سنتز شده قبل از جذب آهن (شکل ۱ الف) پیک مشاهده 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} ، ارتعاش کششی پیوند C=O در 1582 cm^{-1} و ارتعاش کششی پیوند C-O در 1402 cm^{-1} مشاهده می‌شوند. طیف FTIR کربن فعال بعد از فرآیند جذب در شکل ۱ ب نشان داده شده است. از آنجایی که آهن با گروه عاملی OH و CO از جاذب پیوند برقرار می‌کند فرآیند جذب شیمیایی می‌باشد پیک ارتعاش کششی O-H در ناحیه 3432 cm^{-1} و پیک ارتعاشی C-O در ناحیه 1147 cm^{-1} و پیک ارتعاشی C=O در ناحیه (1650 تا 1755 cm^{-1}) می‌باشد. همانطور که در طیف دیده می‌شود در اثر شرکت در واکنش جذب محل پیک‌ها تغییر کرده است. همچنین سایر ارتعاشات نیز به دلیل شرکت در فرآیند جذب از طریق پیوندهای هیدروژنی ضعیف شده‌اند یا پیوندهای درون مولکولی تشکیل داده‌اند.



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

۲-۳. نتایج BET کربن فعال تولید شده از PET

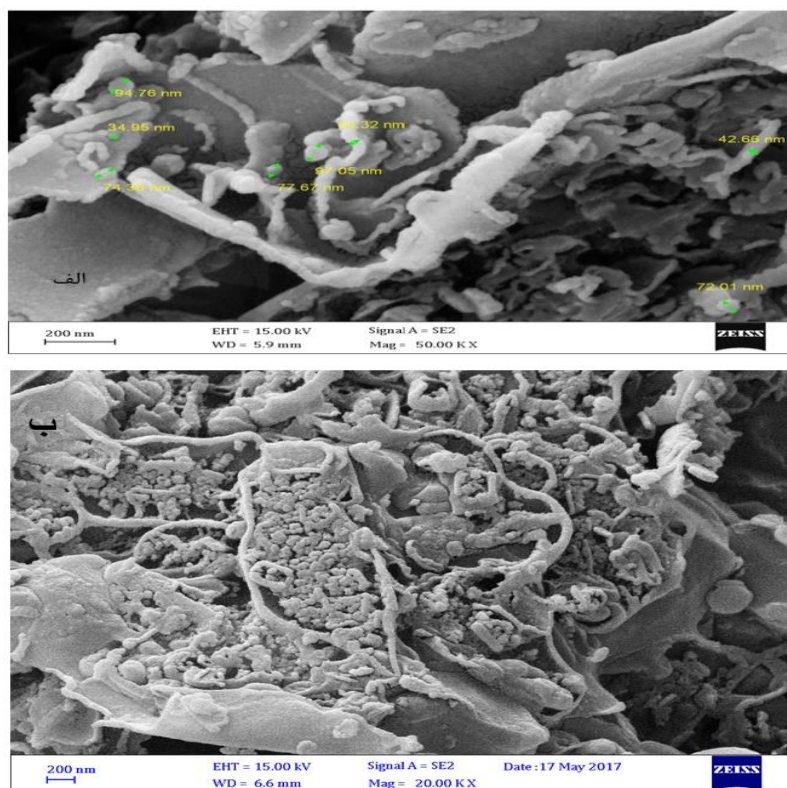
مساحت سطح ویژه کربن فعال تولید شده از PET برابر $1305/8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ، حجم کل حفرات $1/70 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ و میانگین قطر حفرات $5/19 \text{ nm}$ توسط آنالیز BET به دست آمده است. نمودار به دست آمده از روش BET در شکل (۲) داده شده است.



شکل ۲. نمودار BET برای کربن فعال تولید شده از PET

۳-۳. SEM جاذب قبل از جذب و بعد از جذب

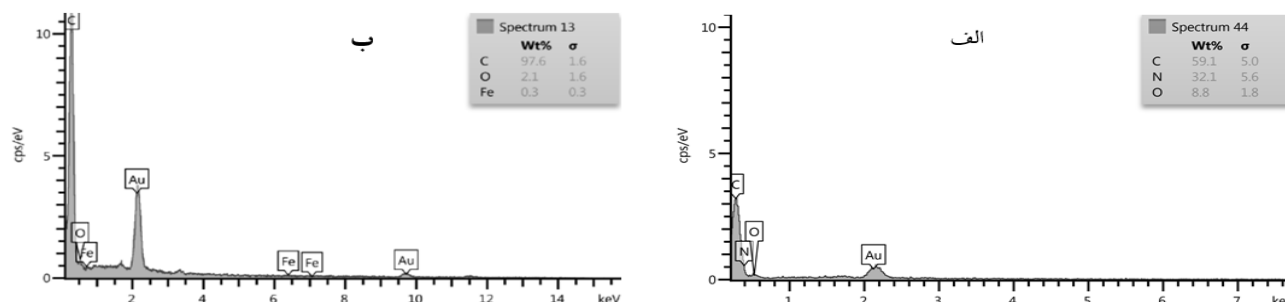
شکل ۳ تصاویر SEM جاذب قبل از جذب (شکل ۳-الف) و بعد از جذب آلودگی (شکل ۳-ب) را نشان می‌دهد. همان گونه که در تصاویر مشاهده می‌شود سطح خارجی کربن فعال دارای چین خوردگی‌های بسیار است و ساختار متخلخل کربن فعال قبل از جذب مشهود است به علاوه تصویر بعد از جذب نیز نشان می‌دهد مورفولوژی‌های مذکور پابرجا بوده و تنها برخی از قسمت‌های سطح پوشیده شده است.



شکل ۳. تصاویر SEM جاذب (الف) قبل و (ب) بعد از فرایند جذب

۳-۴. EDS مربوط به کربن فعال قبل و بعد از تماس با آهن

در شکل ۴ نتایج آنالیز EDS جاذب قبل از جذب و بعد از جذب آلودگی نشان داده شده است که می‌توان درصد وزنی عناصر موجود را مشاهده نمود. طبق آنالیز می‌توان بیان کرد جذب آهن بر روی سطح جاذب کربنی انجام شده است.

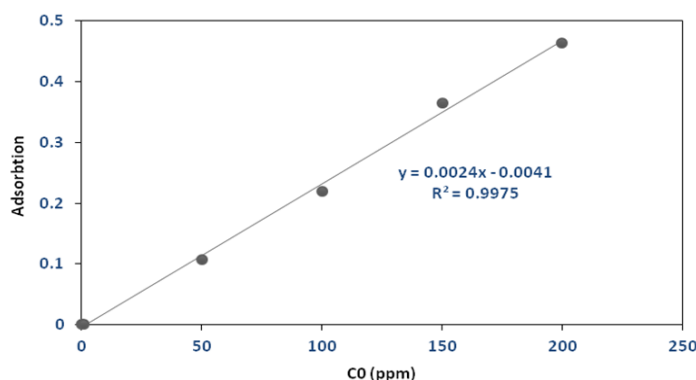


شکل ۴. آنالیز EDS (الف) قبل و (ب) بعد از تماس جاذب با آلودگی

۳-۵. مطالعه فرایند جذب آهن با استفاده از کربن فعال سنتز شده

۳-۵-۱. منحنی کالیبراسیون

برای تعیین منحنی کالیبراسیون غلظت های متفاوتی از محلول کلرید آهن با غلظت های 1، 50، 100، 150 و 200 ppm در دمای محیط تهیه و سپس جذب آنها توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج 425nm خوانده و در انتها منحنی کالیبراسیون رسم شد (شکل ۵).



شکل ۵. منحنی کالیبراسیون

۳-۵-۲. شرح آزمایش ها

در این تحقیق آزمایشها به چهار دسته تقسیم میگردند که شامل آزمایش در pH های مختلف، آزمایش با مقادیر مختلف جاذب، آزمایش اثر زمان تماس در فرایند جذب، آزمایش بررسی اثر غلظت اولیه می باشد. کلیه نمونه ها بعد از رقیق سازی با حجم های ۲۵ میلی لیتر مورد آزمایش قرار گرفتند. بعد از افزودن جاذب به محلول و بستن درب بشرها، نمونه ها با هم زدن در دمای آزمایشگاه (حدود ۲۵ درجه سانتیگراد) قرار گرفتند. بعد از گذشت زمان مورد نظر، نمونه ها با استفاده از کاغذ صافی صاف گردید و محلول صاف شده جهت اندازه گیری میزان جذب مورد استفاده قرار داده شد. بدین طریق که ۵ میلی لیتر از هر نمونه را درون کپسول شیشه ای ریخته و مقدار ۰٫۵ میلی لیتر (معادل ده قطره) معرف اسید نیتریک و سپس ۰٫۲ میلی لیتر معرف تیوسیانات پتاسیم اضافه میگردد ۵ دقیقه زمان ماند به آن میدهم سپس از این محلول غلیظ برداشته شده و درون سل دستگاه اسپکتروفوتومتر ریخته و سل را درون دستگاه گذاشته و عدد جذب خوانده می شود.

۳-۶. بررسی اثر pH بر میزان جذب

برای به دست آوردن pH بهینه به ترتیب درون چهار بشر حاوی ۲۵ ml محلول آهن با غلظت ۱۰۰ ppm و ۰٫۱۵ گرم جاذب کربن فعال که pH محلولها توسط اسید کلریدریک نرمال به ترتیب در حدود ۲، ۳، ۴ و ۵ تثبیت شد. سپس نمونه ها به مدت ۶۰ دقیقه در دمای محیط بر روی همزن مغناطیسی با سرعت ۲۰۰ rpm قرار گرفتند تا واکنش جذب کامل شود. در ادامه با استفاده از کاغذ صافی نمونه ها 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 آهن (q_e) و درصد حذف یون فلز آهن از محلول آبی ($R\%$) توسط جاذب به دست آمد. نتایج به دست آمده در جدول ۱ آورده شده است.

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

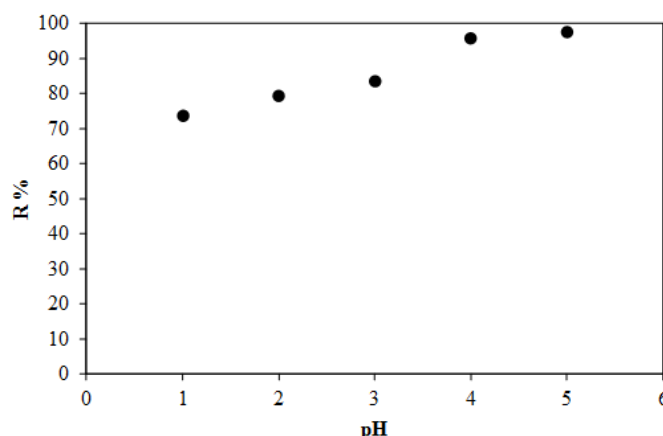
$$R\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

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 آهن (III) توسط جاذب کربن فعال در pHهای مختلف

$C_0 = 100 \text{ ppm}$					
pH	۱	۲	۳	۴	۵
C_e (ppm)	۲۶/۴۴	۲۰/۸۸	۱۶/۵۵	۴/۴۷	۲/۵۷

برای بررسی اثر pH بر آلایندة آهن فقط محیطهای اسیدی بررسی می گردد، زیرا با اضافه کردن سود به محلول آهن، آهن با OH واکنش داده و تشکیل رسوب نامحلول قرمز رنگ می دهد. نمودار نشان داده شده در شکل ۶ نشان دهنده اثر pH بر درصد حذف یونهای فلزی است.



شکل ۶. تأثیر pH بر میزان جذب یون آهن توسط جاذب کربن فعال

با توجه به نمودار pH بهینه برای انجام آزمایشات ۵ است. با کاهش pH درصد حذف کم می شود که یک علت آن می تواند رقابت H^+ های محیط با Fe^{+3} باشد زیرا کربن فعال ساخته شده دارای ساختار منفی است و تمایل دارد یونهای مثبت را جذب کند با اضافه کردن اسید کلریدریک تعداد H^+ در محیط زیاد می شود که این H^+ بار منفی کربن فعال را خنثی می کند و باعث کاهش تمایل نشستن آهن بر روی کربن فعال می شود و جذب کاهش پیدا می کند بنابراین بهترین حالت ممکن برای این سیستم این است که آزمایشات در pH حدود ۵ انجام شود.

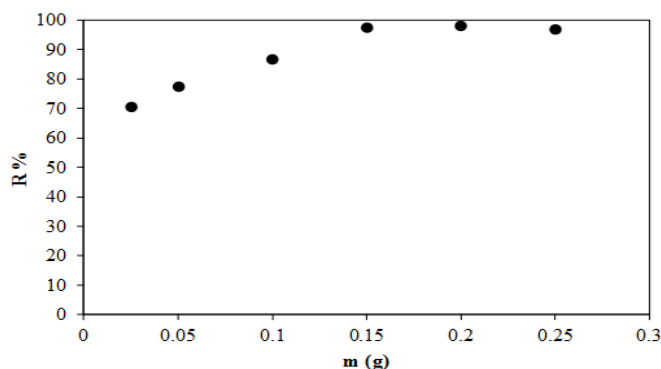
۳-۷. بررسی اثر مقدار جاذب بر میزان جذب

با توجه به اینکه pH بهینه برای جذب یون فلزی آهن برابر با ۵ به دست آمد، بنابراین برای به دست آوردن میزان جاذب بهینه به ترتیب ۰/۰۲۵، ۰/۰۵۰، ۰/۱۰۰، ۰/۱۵۰، ۰/۲۰۰ و ۰/۲۵۰ گرم از جاذب به درون ۲۵ ml محلول آهن با غلظت ۱۰۰ ppm افزوده شده و pH محلول‌ها به کمک اسید کلریدریک نرمال در حدود ۵ تثبیت شد. سپس نمونه‌ها به مدت ۶۰ دقیقه در دمای محیط بر روی همزن مغناطیسی 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 آهن (III) توسط مقادیر مختلف جاذب کربن فعال

$C_0 = 100 \text{ ppm}$						
m (gr)	۰/۰۲۵	۰/۰۵۰	۰/۱۰۰	۰/۱۵۰	۰/۲۰۰	۰/۲۵۰
C_e (ppm)	۲۹/۳۳	۲۲/۶۰	۱۳/۲۷	۲/۵۷	۱/۹۲	۳/۳۰

با توجه به داده‌های بدست آمده از آزمایشات و رابطه ۲ درصد حذف یون آهن توسط مقادیر مختلف جاذب محاسبه شد. نمودار اثر مقدار جاذب بر حذف یون‌های آهن توسط جاذب کربن فعال به صورت شکل ۷ می‌باشد.



شکل ۷. تأثیر مقدار جاذب بر میزان جذب یون آهن توسط جاذب کربن فعال

همانطور که در نمودار مشاهده می‌شود مقدار بهینه جاذب برابر ۰/۲ گرم می‌باشد. در ابتدا با افزایش میزان جاذب تا ۰/۲ گرم به دلیل افزایش سایت‌های فعال مقدار جذب افزایش پیدا می‌کند، ولی به تدریج افزایش بیشتر مقدار جاذب تأثیری در فرآیند جذب ندارد.

۳-۸. بررسی اثر زمان تماس بر میزان جذب

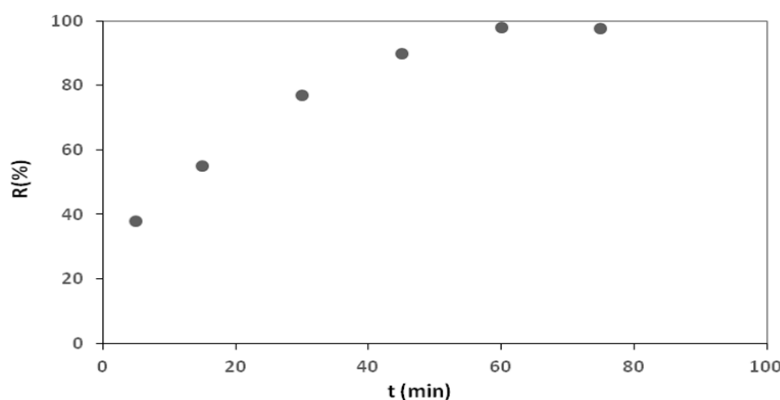
برای به دست آوردن زمان تماس بهینه برای جذب یون آهن بدین صورت عمل شد که میزان ۰/۲ گرم جاذب به شش بشر که هر کدام حاوی ۲۵ ml محلول آهن ۱۰۰ ppm و دارای pH برابر ۵ بود افزوده شد. سپس نمونه‌ها در دمای محیط بر روی همزن مغناطیسی با سرعت ۲۰۰ rpm قرار گرفتند. برای به دست آوردن زمان تماس بهینه آزمایش‌ها در بازه‌های زمانی ۵، ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰

و ۷۵ 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 آهن (III) توسط جاذب در زمان‌های مختلف

$C_0 = 100 \text{ ppm}$						
t (min)	۵	۱۵	۳۰	۴۵	۶۰	۷۵
C_t (ppm)	۶۲/۶۵	۴۵/۳۹	۲۲/۵۳	۱۰/۹۶	۱/۹۲	۲/۰۹

با توجه به داده‌های حاصل از آزمایش، ظرفیت جذب یون آهن توسط جاذب کربن فعال در در بازه‌های زمانی ۵، ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۷۵ و ۹۰ دقیقه محاسبه شد و نتایج آن در شکل ۸ آورده شده است.



شکل ۸. تأثیر زمان تماس بر میزان جذب یون آهن توسط جاذب کربن فعال

همانطور که از نمودار مشاهده می‌شود در زمان‌های اولیه شیب منحنی زیاد است که دلیل آن این است که در لحظات اولیه غلظت آهن در محیط زیاد است و جاذب دارای سایت‌های خالی زیادی است، یعنی گرادیان غلظت در بیشترین حد قرار دارد که این تغییرات 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 آهن 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 ۶۰ دقیقه می‌باشد. پس از این زمان گرانول‌های جاذب از آهن اشباع شده و دیگر جذبی صورت نمی‌گیرد. به عبارت دیگر بعد از رسیدن به زمان تماس بهینه ۶۰ دقیقه سرعت جذب و دفع با هم برابر می‌شوند و سیستم حالت تعادل پیدا می‌کند و ظرفیت جذب تکمیل می‌گردد.

۳-۹. مطالعات سینتیکی

در این قسمت دو مدل سینتیکی شبه درجه اول و 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 $t=t$ معادله فوق به صورت زیر به دست می‌آید [۲۰].

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

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 [۲۱].

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

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:

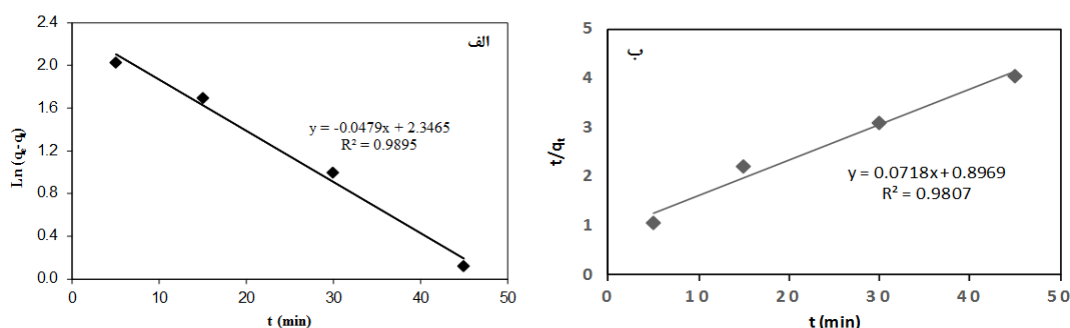
$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_t} + k_2 t \quad (۶)$$

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 نشان داده شده در شکل ۹ بدست آمده است.



شکل ۹. 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 آهن

مقدار	پارامترها	مدل
۱۰/۴۴۸۹	q_e (mg/g)	مدل سینتیکی شبه مرتبه اول
۰/۰۴۷۹	K_1 (1/min)	
۰/۹۸۹۵	R^2	
۱۳/۹۲۸	q_e (mg/g)	مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم
۰/۰۰۵۷	K_2 (g/mg min)	
۰/۹۸۰۷	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 اول تطابق بیشتری دارند.

۳-۱۰. نتایج بررسی اثر غلظت بر میزان جذب

برای بررسی اثر غلظت بر میزان جذب آزمایش در پنج غلظت ۶۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۲۰ و ۱۴۰ ppm در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد انجام شد. با توجه به داده‌های آزمایش و رابطه ظرفیت جذب یون آهن توسط جاذب محاسبه شد. در ادامه داده‌های آزمایشگاهی حاصل از مطالعات ترمودینامیکی جذب آهن روی جاذب جهت تطبیق با معادلات لانگمویر، فروندلیچ و تمکین [۲۲-۲۴] مورد بررسی قرار گرفت. لانگمویر اولین فردی بود که تئوری منسجمی با نگرش سینتیکی 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. ایزوترم لانگمویر فرض می‌شود که جذب در سایت‌های ویژه همگن در جاذب، بدون هیچ گونه برهم‌کنشی بین مواد جذب شونده 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 معکوس سازی 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 جذب شده در واحد جرم جاذب (غلظت فاز جذب شده) 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 جذب شونده با چه قدرتی روی یک سطح جذب می‌شوند. هر چه ثابت لانگمویر (k_L) بزرگ‌تر باشد، سطح بیشتری با مولکول‌های جذب شونده پوشیده می‌شود.

شود و این امر نتیجه‌ای از میل قوی تر 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 q_{max} و K_L به دست می‌آیند.

جدول ۵. نتایج جذب آهن (III) توسط جاذب در غلظت‌های مختلف

C_0 (ppm)	60	80	100	120	140
Ce	0.092	1	1.8	7.47	18
q_e	7.489	9/875	12.275	14.066	15/250

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. 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:

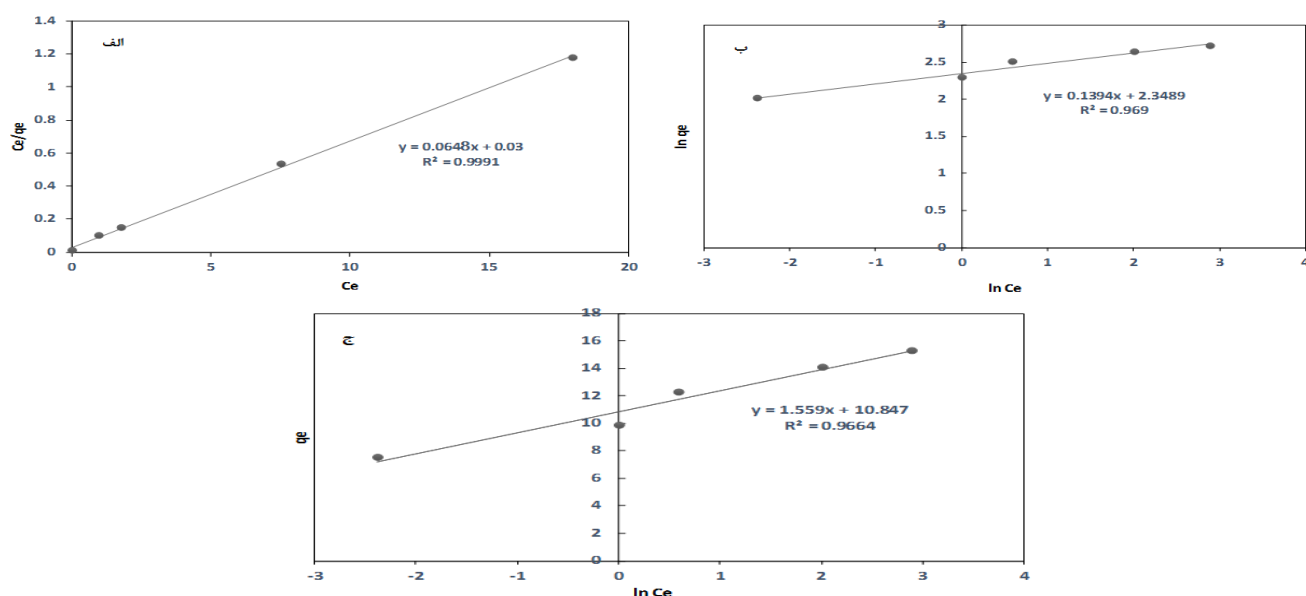
$$\ln(q_e) = \ln(K_f) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (11)$$

که در آن q_e مقدار جز جذب‌شده است و K_f و n ثوابت 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 خودبه‌خودی تر بودن فرآیند را نشان می‌دهد. همچنین مقدار n بین ۱ تا ۱۰ نشان دهنده‌ی فرآیند جذب مناسب می‌باشد. K_f نشان دهنده ظرفیت جذب توسط جاذب است، در ایزوترم فروندلیچ زمانی که K_f افزایش می‌یابد ظرفیت جذب جاذب برای جذب 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، ثوابت 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:

$$q_e = A + B \ln(C_e) \quad (12)$$

با بررسی این سه نوع ایزوترم شکل ۱۰ حاصل شده است و ضرایب محاسبه شده در جدول ۶ نشان داده شده است.



شکل ۱۰. ایزوترم‌های (الف) لانگمویر، (ب) فروندلیچ و (ج) تمکین در دمای ۲۵°C

با توجه به ضریب همبستگی نمودارها که به ترتیب برای ایزوترم لانگمویر برابر با ۰/۹۹۹۱، ایزوترم فروندلیچ برابر با ۰/۹۶۹ و ایزوترم تمکین برابر با ۰/۹۶۶۹ است، همانطور که در منابع مختلف آمده مدلی که ضریب همبستگی آن به عدد ۱ نزدیک تر باشد مدل بهتری جهت توصیف نتایج آزمایشگاهی حاصل است. بنابراین طبق نتایج به دست آمده می توان نتیجه گرفت که ایزوترم لانگمویر بهترین ایزوترم است و با نتیجه‌های تجربی به دست آمده سازگاری بیشتری دارد. بیشینه ظرفیت جذب آهن از معادله لانگمویر (q_{max}) برابر با ۱۵/۴۳۲۱ میلی گرم به ازای یک گرم جاذب می‌باشد. در حالی که ثابت لانگمویر K_L برابر با ۲/۲۳۴۵ لیتر بر میلی گرم است. ضریب‌های ثابت به دست آمده از مدل فروندلیچ برای آهن سه ظرفیتی نشان داد که ثابت فروندلیچ K_f برابر با ۱۰/۳۵۳۲ میلی گرم به ازای یک گرم جاذب و فاکتور ناهمبستگی n برابر با ۷/۰۰۲۸ است.

جدول ۶. پارامترهای همدمای آهن جذب در دمای ۲۵ °C

مقدار	پارامترها	مدل
۱۵/۴۳۲۱	q_{max} (mg/g)	لانگمویر
۲/۲۳۴۵	K_L (l/mg)	
۰/۹۹۹۱	R^2	
۱۰/۳۵۳۲	K_f	فروندلیچ
۷/۰۰۲۸	n	
۰/۹۶۹	R^2	
۱۰/۸۴۷	A	تمکین
۱/۵۵۹	B	
۰/۹۶۶۹	R^2	

۴. نتیجه گیری

در این مطالعه به بررسی حذف فلز آهن محلول از آب توسط کربن فعال تولید شده از PET های دور ریخته شده به عنوان یک جاذب کم هزینه با قابلیت جذب بسیار عالی پرداخته شد. پارامترهای pH، میزان جاذب، زمان تماس، غلظت اولیه آهن مورد بررسی قرار گرفت. در ادامه مطالعات سینتیکی و ترمودینامیکی بر روی داده‌ها انجام شد. نتایج سینتیکی نشان می‌دهد که داده‌ها متناسب با مدل سینتیکی شبه مرتبه اول بوده است و نتایج ترمودینامیکی نشان می‌دهد که معادله لانگمویر بر داده‌های آزمایشگاهی جذب آهن توسط کربن فعال در غلظت‌های مختلف تطبیق دارد. همچنین نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که بیشترین مقدار جذب در ۵ pH= و میزان ۰/۲ گرم جاذب در زمان ۶۰ دقیقه به دست آمد.

۵. مراجع

- [1] Aitio, A., Tomatis, L. (1991). In Trace Elements In Health And Disease *Royal Society Of Chemistry, Cambridge*. 159-168
- [2] Coen, N., Mothersill, C., Kadhim, M., Wright, E. (2001). Heavy metals of relevance to human health induce genomic instability, *The Journal of Pathology*. 195, 293-299.
- [3] Papanikolaou, G., Pantopoulos, K. (2005). Iron metabolism and toxicity, *Appl. Pharmacol.* 202, 199-211.
- [4] Ahmaruzzaman, M. (2011). Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals, *Adv. Colloid interface Sci.* 166, 36-59.
- [5] Volesky, B. (2001). Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century, *Hydrometallurgy*. 59, 203-216.
- [6] Barakat, M.A., Schmidt, E. (2010). Polymer-enhanced ultrafiltration process for heavy metals removal from industrial wastewater, *Desalination*. 256, 90-93.
- [7] Blanchard, G., Maunaye, M., Martin, G. (1984). Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites, *Water Research*. 18, 1501-1507.
- [8] Incl, I. (2004). Removal of Citric Acid by Activated Carbon Adsorption, *Asian Journal of Chemistry*, 16, 649-653.
- [9] Mendoza-Carrasco, R., M. Cuerda-Correa, E., Alexandre-Franco, M. F., Fernández-González, C., Gómez-Serrano, V. (2016). 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, 522-535.
- [10] Esfandiari, A., Kaghazchi, T., Soleimani, M. (2012). Preparation and evaluation of activated carbons obtained by physical activation of polyethyleneterephthalate (PET) wastes, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43, 631-637.
- [11] Laszlo, K., Szűcs, A. (2001). 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, 1945-1953.
- [12] Bo'ta, A., Laszlo, K., Gyorgy Nagy, L., Copitzky, T. (1997). Comparative study of active carbons from different precursors, *Langmuir*, 13, 6502-6509.
- [13] Vanreppelen, K., Kuppens, T., Thewys, T., Carleer, R., Yperman, J., Schreurs, S. (2011). Activated carbon from co-pyrolysis of particle board and melamine (urea) formaldehyde resin: A techno-economic evaluation, *Chemical engineering journal*, 172, 835-846.
- [14] Fernández-Morales, I., Almazán-Almazán, M. C., Pérez-Mendoza, M., Domingo-García, M., López-Garzón, F. J. (2005). PET as precursor of microporous carbons: preparation and characterization, *Microporous and mesoporous materials*, 80, 107-115.
- [15] Imamoglu, M., Tekir, O. (2008). Removal of Copper(II) and Lead(II) Ions from Aqueous Solutions by Adsorption on Activated Carbon from a New Precursor Hazelnut Husks, *Desalination*, 228, 108-113.

- [16] Kadirvelu, K., Faur-Brasquet, C., Cloirec, P. L. (2000). Removal of Cu(II), Pb(II), and Ni(II) by Adsorption onto Activated Carbon Cloths, *Langmuir*, 16, 8404-8409.
- [17] Hu, X. J., Liu, Y. G., Wang, Liu, H. Chen, A. W., Zeng, G. M., Liu, S. M., Zhou, L. (2013). Removal of Cu(II) ions from aqueous solution using sulfonated magnetic graphene oxide composite, *Separation and Purification Technology*, 108, 189-195.
- [18] Bratek, W., Świątkowski, A., Pakuła, M., Biniak, S., Bystrzejewski, M., Szmigielski, R. (2013). Characteristics of activated carbon prepared from waste PET by carbon dioxide activation, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 100, 192-198.
- [19] Abdelwahab, N. A., Al-Ashkar, E. A., El-Ghaffar, M. A. (2015). 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, 3808-3819.
- [20] Lagergren, S. (1989). About the Theory of so Called Adsorption of Soluble Substances, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24, 1-39.
- [21] Hoand, Y.S., McKay, G. (1999). Batch Lead(II) Removal From Aqueous Solution by Peat: Equilibrium and Kinetics, *Process Saf. Environ. Prot.*, 77, 165-173.
- [22] Langmuir, I. (1918). The Adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1361-1403.
- [23] Freundlich, H. Z. (1953). Studies of Fast Reactions which Evolve Gases. The Reaction of Sodium-Potassium Alloy with Water in the Presence and Absence of Oxygen, *Phys. Chem.*, 57, 385-390.
- [24] Temkin, M., Pyzhev, V. (1940). Adsorption Studies of Aqueous Solutions of Methyl Green for Halloysite Nanotubes: Kinetics, Isotherms, and Thermodynamic Parameters, *Acta Physicochim URS*, 12, 327-356.

The production of activated carbon from polyethyleneterephthalate (PET) bottle waste and its use to absorb iron (III) from water

Farkhondeh Oshal¹, Saeed Jamebozorgi^{*2}, Mojdeh Liaghati Delshad³

¹Department of Chemistry, Arak Branch, Islamic Azad University, Arak, Iran

²Department of Chemistry, Hamadan Branch, Islamic Azad University, Hamadan, Iran

³Department of Chemistry, Tuyserkan Branch, Islamic Azad University, Tuyserkan, Iran

Submitted: 17 April 2023, Revised: 26 June 2023, Accepted: 06 July 2023

Abstract

In this research, Initially, activated carbon was prepared using PET waste bottles and the activated carbon was detected using FTIR, BET and SEM analyzes. In the next step, the adsorption of Iron (II) metal ions on the synthesized activated carbon was performed discontinuously. The effects of variables such as initial concentration of Iron, temperature, pH and time were investigated and the results showed that the optimum amount of Iron ion adsorption in 100 ppm solution with a pH of 5 and a contact time of 60 minutes and an adsorbent amount of 0.2 g occurs. Isotherms were studied using Langmuir, Freundlich and Tamkin models and adsorption kinetics using first and second order pseudo-second order models. It was observed that the behavior of the desired process follows the Langmuir, isotherm and its kinetics corresponds to the pseudo- first order reaction.

Keywords: *Fe(III), Thermodynamics, Activated Carbon, PET bottle waste*

*Corresponding author : Saeed Jamebozorgi

Address: Department of Chemistry, Hamadan Branch, Islamic Azad University, Hamadan, Iran

Tel: 08134481676

E-mail: sjamehbozorgi@gmail.com