

جذب سطحی والرئک اسید از محیط آبی به وسیله کربن فعال

حدیثه معصومی^۱، رضا جمشیدیان^۱، حسین قنادزاده گیلانی^۲، بهروز عباسی سورکی^{۳*}

۱- دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، دانشگاه گیلان

۲- استاد گروه مهندسی شیمی، دانشگاه گیلان

۳- دانشیار مهندسی شیمی، دانشگاه گیلان

پیام‌نگار: hggilani@gmail.com

چکیده

در پژوهش حاضر، جداسازی والرئک اسید به روش جذب سطحی با کربن فعال در دماهای گوناگون ارزیابی شد. عوامل مختلفی شامل زمان، دوز جاذب، درجه حرارت، pH، اندازه ذره و غلظت اولیه مطالعه شد. زمان تعادل، دوز جاذب و دمای مطلوب به ترتیب ۱۲۰ دقیقه، ۱ گرم و ۴۵ درجه سلسیوس مشاهده شد. pH مناسب برابر ۴ تعیین شد. با بررسی روابط هم‌دمایی، الگوی لانگمویر با نتایج آزمایشگاهی تطابق مناسبی داشت. طبق این الگو، بالاترین ظرفیت جذب ۱۹۶/۰۷۸ میلی‌گرم بر گرم حساب شد. به علاوه، الگوی شبه مرتبه دوم همبستگی بیشتری را در میان سایر روابط جنبش‌شناختی از خود نشان داد. علامت‌های منفی انرژی آزاد گیبس و مثبت آنتالپی به ترتیب، بیانگر خودبه‌خودی و گرماگیر بودن فرایند است. همچنین، علامت مثبت تغییرات آنتروپی در این پژوهش گویای افزایش فعالیت ذرات در حین جذب بر روی کربن فعال تسن.

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۳/۲۵

تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۵/۲۰

شماره صفحات: ۱۹ تا ۳۲

کلیدواژه‌ها: والرئک اسید،

درصد حذف، ظرفیت جذب،

جنبش‌شناسی، هم‌دمایی،

ترمودینامیک

۱. مقدمه

نام دیگر والرئک اسید، پنتانوئیک اسید^۱ و از گروه کربوکسیلیک اسید است. فرمول شیمیایی آن $C_5H_{10}O_2$ ، دارای وزن مولکولی ۱۰۲٫۱۳ g/mol است. والرئک اسید با اینکه بوی بدی دارد، در تولید مواد معطر، به کار می‌رود و همچنین به عنوان مکملی ارزشمند در صنایع غذایی شناخته شده است [۱]. از کاربردهای مهم دیگر این اسید سوخت زیستی، توسعه عملکرد کاتالیزور آلومینیوم اکسید و تقویت باردهی سامانه‌های خورشیدی است [۲]. به دلیل اشتعال‌پذیر

بودن، در صورت برخورد با بدن، باعث ایجاد سوختگی می‌شود. به علاوه، بوی ناخوشایند و تند آن، می‌تواند به ریه‌ها آسیب جدی وارد می‌کند [۲]. از جمله مواردی که سازمان‌های جهانی به آن توجه ویژه‌ای دارند، پالایش منابع آبی از موادی مانند والرئک اسید است که دارای بوی تند و وارد کننده صدماتی جبران‌ناپذیر به محیط زیست هستند [۳]. بنابراین، یافتن روشی مطلوب برای حذف این اسید از منابع آبی، بسیار ضروری است. افزایش جمعیت و کارخانه‌ها، از عوامل مهم ورود آلودگی‌ها به محیط زیست به شمار می‌روند. مواد آلی کربوکسیلیک‌دار به فراوانی در خروجی‌های صنایع مختلف مشاهده و از این راه وارد منابع آبی و خاک می‌شود. فناوری‌های

* رشت، دانشگاه گیلان، دانشکده فنی، گروه مهندسی شیمی

1. Pentanoic Acid

گوناگونی مانند تقطیر^۱، استخراج مایع-مایع^۲، جذب سطحی^۳، فرایندهای غشایی^۴ و غیره به منظور زدایش اسیدهای کربوکسیلیک از منابع آبی به کار می‌رود. هرکدام از این فناوری‌ها دارای سود و زیان‌هایی است [۴]. برای مثال، استخراج مایع-مایع در صورت ناچیز بودن اختلاف چگالی ذرات، برای جداسازی مناسب نیست [۵]؛ به همین دلیل، لازم است روشی مقرون به صرفه و با کم‌ترین محدودیت انتخاب شود. جذب سطحی از جمله روش‌های ساده و متداول است؛ در این روش، یک یا بیش از یک ذره از فاز مایع یا گاز به سطح جامد منتقل می‌شود و در آن نفوذ می‌کند. در این روش، برای افزایش انتقال جرم و در نتیجه ظرفیت جذب، از جامد متخلخل استفاده می‌شود. براساس نحوه تماس و نیز نوع نیرویی که بین جاذب و ماده جذب‌شونده وجود دارد، این فرایند به دو بخش فیزیکی و شیمیایی تقسیم می‌شود؛ اگر بین جاذب و جذب‌شونده تنها نیروهای واندروالسی وجود داشته باشد و هیچ‌گونه پیوند شیمیایی ایجاد نشود، در آن صورت جذب سطحی از نوع فیزیکی است که به دلیل خاصیت برگشت‌پذیری در صنعت به کار می‌رود. هم‌چنین، اگر بین جاذب و جذب‌شونده برهمکنش شیمیایی مشاهده شود، جذب سطحی از نوع شیمیایی یا فعال است. گرمای تولیدی و میزان نیروی جاذبه در جذب سطحی شیمیایی بیشتر از نوع فیزیکی و نیز برگشت‌ناپذیر است. جذب فیزیکی و شیمیایی معمولاً به ترتیب در دمای پایین و بالا رخ می‌دهد [۹-۵]. دستگاه‌های فرایند جذب براساس چگونگی تماس ماده جاذب و جذب‌شونده به انواع ناپیوسته، پیوسته، بستر ثابت، بستر ضربه‌زده شده و بستر سیالی شده، دسته‌بندی می‌شوند [۱۰ و ۱۱]. هر جاذب یک سطح درونی و یک سطح بیرونی دارد. ابتدا، مواد جذب‌شونده از محلول مایع یا گازی به سطح جاذب منتقل و سپس، مواد جذب‌شونده وارد منافذ می‌شود؛ بیشترین میزان جذب سطحی به‌طور گسترده در این مرحله دیده می‌شود. در پایان، مواد جذب‌شونده به قسمت‌های درونی منافذ می‌چسبند [۱۲]. به‌تازگی، از جاذب‌های طبیعی مانند کربن فعال، سیلیکات‌ها، کوراندوم^۵، کلینوپتیلولیت^۶ و ضایعات کشاورزی به دلیل فواید متعددی از قبیل به صرفه بودن اقتصادی،

توانایی بازیافت، در اختیار بودن و درصد حذف مناسب برای زدایش اسیدهای دارای گروه کربوکسیلیک از پساب صنایع، استفاده می‌شود [۱۵-۱۳]. جذب سطحی فایده‌های گسترده‌ای چون ایجاد نکردن آلودگی زیستی و درصد استخراج بالا دارد [۱۷ و ۱۶]. پژوهش‌های اندکی در حوزه جداسازی والریک‌اسید به روش جذب سطحی انجام شده است. در سال ۲۰۱۱، دیوید میجیس الگوسل^۷ و همکاران، جذب سطحی کربوکسیلیک اسیدها را با استفاده از اکسید آلومینیوم بررسی کردند [۱۸]. ابراهیم‌خانی و قنادزاده گیلانی در سال ۲۰۱۹ به مطالعه استخراج مایع-مایع والریک‌اسید به وسیله دو حلال متیل اتیل کتون و متیل ایزوبوتیل کتون در سه‌دمای ۲۹۸/۲، ۳۰۸/۲ و ۳۱۸/۲ کلونین پرداختند. بیشترین درصد استخراج، معادل ۹۶/۷٪ در دمای ۳۰۸/۲ کلونین و به وسیله حلال متیل ایزوبوتیل کتون، به دست آمد [۱۹]. یوسفی و اشرف تالش در سال ۲۰۱۹ به بررسی جذب والریک‌اسید در یک ستون بستر ثابت با استفاده از دانه‌های کربن فعال پرداختند. بیشترین ظرفیت جذب ۷۵۰/۹۳ میلی‌گرم بر گرم مشاهده شد [۲۰]. جنگجوی شالدهی و قنادزاده گیلانی در سال ۲۰۱۸ به بررسی استخراج والریک‌اسید به کمک سامانه‌های دوفازی آبی از نوع بسپار-نمک پرداختند. در این آزمایش، از بسپار پلی‌اتیلن گلاکول ۴۰۰۰ و ۸۰۰۰ گرم بر مول و سه نمک سدیم دی‌هیدروژن، دی‌پتاسیوم هیدروژن و دی‌آمونیم هیدروژن فسفات استفاده شد. بیشترین درصد استخراج والریک‌اسید معادل ۵۰٪ به وسیله نمک سدیم دی‌هیدروژن فسفات تعیین شد [۲۱]. در تحقیق حاضر، از کربن فعال به عنوان جاذب برای حذف والریک‌اسید از پساب مصنوعی استفاده و عوامل تأثیرگذار شامل دما، pH، دوز جاذب، زمان، غلظت اولیه و اندازه ذرات ارزیابی شد. به علاوه، معادلات هم‌دما از جمله لانگمویر^۸، تمکین^۹ و روابط مختلف تعیین‌کننده سرعت واکنش بررسی و سپس، مؤلفه‌های ترمودینامیک برای بررسی ماهیت و میزان انرژی فرایند سنجش شد.

۲. بخش تجربی

۲-۱ مواد شیمیایی

مواد مورد نیاز در این تحقیق شامل والریک‌اسید با خلوص ۹۹ درصد

1. Distillation
2. Liquid-Liquid Extraction
3. Adsorption
4. Membrane Processes
5. Corundum
6. Clinoptilolite

7. David Megias-Alguacil
8. Langmuir
9. Temkin

مصرفی از روی بورت خوانده و غلظت نهایی اسید از رابطه (۱) حساب می‌شود.

$$C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} = C_{\text{acid}} \cdot V_{\text{acid}} \quad (1)$$

۳-۲ چگونگی انجام آزمایش‌ها

در آزمایش ناپیوسته تحقیق حاضر، ۴۰ سی‌سی اسید در درجه حرارت و مولاریته معلوم با استفاده از پیپت و نیز کربن فعال با دوز معین وارد بشر و قسمت بالایی بشر با پنبه پوشانیده شد. آنگاه بشر دارای اسید و جاذب درون حمام آب با درجه حرارت معلوم، بر روی همزن مغناطیسی با سرعت دورانی ثابت ۴۵۰ دور بر دقیقه و برای مدت زمانی مشخص گذاشته شد. هنگامی که زمان تعادل سپری شد، برای جداسازی جاذب از اسید، کاغذ صافی به کار رفت. سپس، ۲ سی‌سی از نمونه محلول نهایی با سمپلر^۵ برداشته و غلظت نهایی آن با استفاده از روش تیتراسیون^۶ اسید- باز تعیین شد. درصد و ظرفیت جذب اسید به ترتیب با معادلات (۲) و (۳) حساب می‌شوند:

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

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (3)$$

در روابط (۲) و (۳)، V حجم محلول برحسب (L)، m مقدار جاذب برحسب گرم، C_0 و C_e به ترتیب غلظت والرئیک اسید در حالت اولیه و در حالت تعادل است ($\frac{\text{mg}}{\text{L}}$).

۳. نتایج و بحث

۳-۱ نتایج تجزیه‌ها

۳-۱-۱ تجزیه SEM

شکل (۲-الف) و (۲-ب) نتایج SEM را با بزرگنمایی ۵ میکرومتر مربوط به کربن فعال، به ترتیب قبل و بعد از فرایند جذب نشان می‌دهد. ناهمواری‌ها و منافذ بعد از فرایند جذب کاهش یافته است. به عبارت دیگر، سطح کربن فعال قبل از فرایند جذب،

وزنی، کربن فعال به عنوان جاذب که به طور عمده از کربن تشکیل شده است (سایر ترکیبات موجود در آن، در جدول (۱) آورده شده است) و از نوع گرانولی^۱ (شکل (۱)) با اندازه ذرات کمتر از ۱/۵ میلی‌متر، سدیم هیدروکسید، فنل فتالئین و KHP^۲ است. هم‌چنین، از کلریدریک اسید برای تنظیم pH خنثی استفاده شد. تمامی مواد شیمیایی و کربن فعال مورد استفاده از شرکت مرک^۳ آلمان تهیه و برای کلیه محلول‌ها از آب دیونیزه^۴ استفاده شد.



شکل ۱. کربن فعال گرانولی.

جدول ۱. مقادیر عناصر و ذرات موجود در جاذب [۲۲].

مقدار (ppm)	عنصر
< ۱۰۰۰	Cl
بسیار اندک که برای سلامتی خطرناک نیست.	CN
< ۵	As
< ۱۰۰	Zn
< ۲۰	Pb

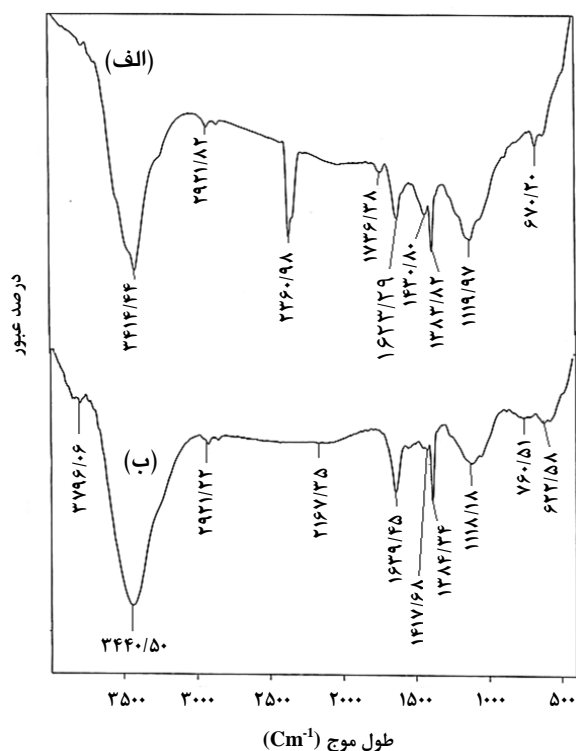
۲-۲ تجزیه والرئیک اسید

برای تعیین میزان والرئیک اسید پس از فرایند جذب از روش تیتراسیون اسید- باز استفاده شد. در این روش، سود ۰/۱ مولار درون بورت ریخته می‌شود، سپس، ۱۰ میلی‌لیتر محلول حاوی والرئیک اسید پس از جذب در ارلن ریخته و با سود درون بورت تا زمانی که تمام اسید خنثی شود، تیترا می‌شود. در پایان، حجم سود

1. Granular
2. Potassium Hydrogen Phthalate
3. Merck Company
4. Deionized Water

5. Sampler
6. Titration

کربوکسیلیک اسید است. قله در 1430 cm^{-1} به نوسانات $\text{C}=\text{O}$ در پلی سیکلوآروماتیک مربوط است. قله‌های دیده شده در دامنه 1400 cm^{-1} - 1000 cm^{-1} به نوسانات امتدادی (C-O) و نوسانات خمشی (O-H) در اثر، استر و کربوکسیلیک اسید است [۲۳ و ۲۴]. تغییرات دیده شده در ساختار جاذب که بعد از فرایند به وجود آمده، شامل انتقال طول موج قله است از 3414 cm^{-1} به 3440 cm^{-1} که مربوط به کربن فعال در محلول است، و نیز انتقال طول موج قله از 1623 cm^{-1} به 1639 cm^{-1} که بیانگر از دید کربوکسیلیک اسید است.

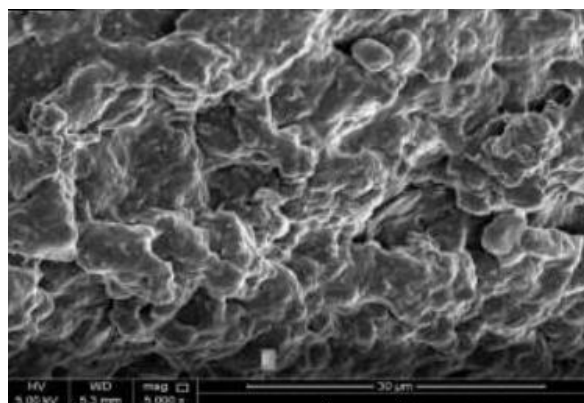


شکل ۳. تجزیه IR گرفته شده از جاذب (الف) قبل و (ب) بعد از فرایند جذب.

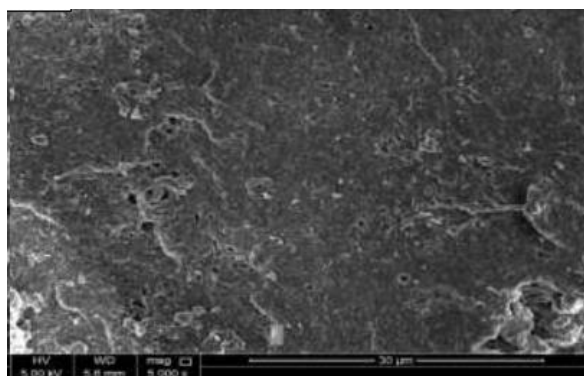
۳-۲ بررسی اثر زمان تماس

در شکل (۴) نتایج مربوط به اثر زمان تماس برای جاذب کربن فعال نشان داده شده است. همان گونه که در شکل (۳) نشان داده شد، در دقایق نخست، سرعت جداسازی تند است و به تدریج نزول پیدا می کند و سرانجام پس از گذشت ۱۲۰ دقیقه که زمان تعادل نامیده می شود، بدون تغییر باقی می ماند. در ابتدای فرایند، تخلخل و منافذ فراوانی در سطح جاذب وجود دارد که منجر به افزایش سرعت

ناهمواری و تخلخل های فراوانی دارد که مساحت سطح مورد نیاز برای انتقال جرم را بالا می برد که به همین دلیل، ظرفیت جذب اسید افزایش می یابد. شکل (۲-ب) در مقایسه با شکل (۲-الف) دارای نواحی هموارتر و بخش های متخلخل کاملاً صاف است که گویای احاطه شدن منافذ کربن فعال به وسیله ذرات والریک اسید است.



(الف)

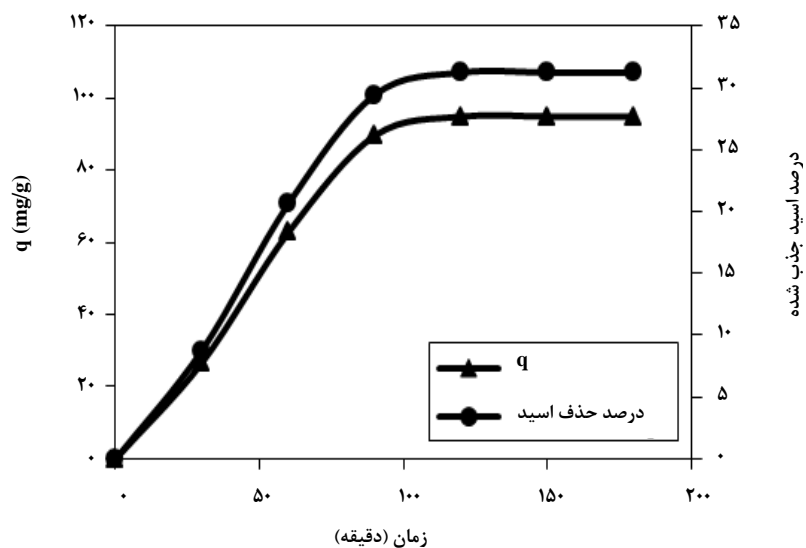


(ب)

شکل ۲. تصویر ریزبین الکترونی (SEM) کربن فعال قبل (الف) و بعد از فرایند جذب (ب) با بزرگنمایی ۵ میکرومتر.

۳-۱-۲ تجزیه مادون قرمز FTIR

تجزیه FTIR در محدوده طول موج 4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1} از کربن فعال به منظور شناسایی تغییرات ایجاد شده در ساختار آن، در هنگام برهمکنش شیمیایی با اسید، گرفته شده است. تجزیه IR در قبل و بعد از فرایند، در شکل (۳) آورده شده است. با توجه به شکل (۳-الف)، قله مشاهده شده در 3414 cm^{-1} به نوسانات امتدادی هیدروکسیل (-OH) برمی گردد. نوسانات امتدادی (C-H) وابسته به کربوکسیلیک اسید در 2921 cm^{-1} است. قله به وجود آمده در 1736 cm^{-1} برای نوسانات (C=O) در کربونیل، استر و

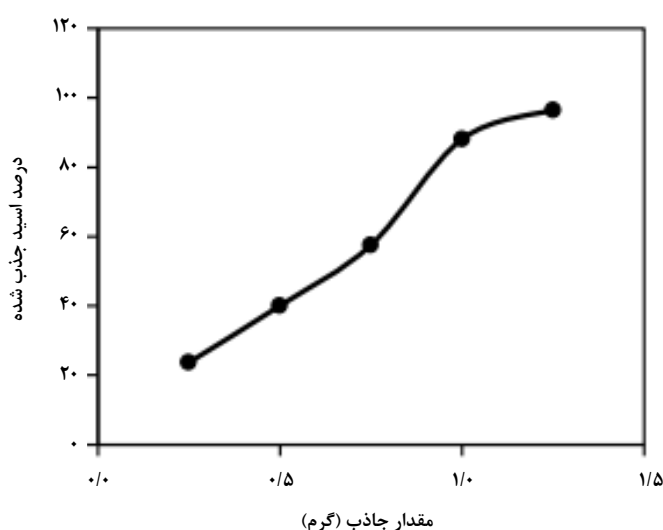


شکل ۴. اثر زمان تماس بر درصد و ظرفیت جذب تعادلی والریک اسید.

۳-۳ بررسی دوز کربن فعال

دوز کربن فعال در این آزمایش در محدوده ۰٫۲۵ تا ۱٫۲۵ گرم برای تعیین مقدار مناسب دوز، تنظیم، نمودار ظرفیت جذب- دوز کربن فعال در شکل (۵) آورده و دوز بهینه ۱ گرم مشاهده شد. با توجه به شکل (۵)، افزایش دوز کربن فعال به دلیل گسترش مکان‌های فعال باعث تقویت درصد حذف اسید می‌شود و با اضافه کردن بیشتر دوز، به دلیل جمع شدن اجزا و تهی باقی ماندن حفره‌های فعال، تغییری در درصد حذف دیده نمی‌شود [۲۷].

انتقال جرم می‌شود. پس از سپری شدن مدت زمان مشخصی، منافذ و سوراخ‌های موجود به وسیله والریک اسید اشغال می‌شود که باعث کاهش سرعت و نیروی پیشران انتقال جرم می‌شود. هم‌چنین، با افزایش ذرات اسید بر روی کربن فعال، نیروهای دافعه بین اسید در فاز سیال و اسیدی که بر روی جاذب تجمع یافته، افزایش می‌یابد و میزان جداسازی کم می‌شود [۲۶ و ۲۵].



شکل ۵. اثر دوز کربن فعال بر درصد حذف اسید.

۳-۴ بررسی غلظت اولیه اسید

غلظت‌های متفاوت اسید برای بررسی هم‌دماهای جذب ساخته‌شد. شکل (۶)، نمودار ظرفیت جذب- غلظت اولیه را در دوز مناسب کربن فعال نشان می‌دهد. طبق شکل (۶)، افزایش غلظت اولیه بر ظرفیت جذب اثر مثبت و بر درصد حذف اسید اثر منفی دارد؛ زیرا در دوز ثابت کربن فعال و غلظت‌های کم جذب‌شونده، مقدار اسید کمتری به‌داخل منافذ و حفره‌ها نفوذ می‌کند. هم‌چنین، در غلظت‌های بالا، مکان‌های مؤثر جذب از ذرات جذب‌شونده پر و اشباع شده، باعث تقلیل درصد جذب ذره می‌شود. افزون بر این، با افزایش غلظت جذب‌شونده در دوز ثابت کربن فعال، امکان قرارگیری اجزای جذب‌شونده بر روی کربن فعال افزایش می‌یابد که منجر به رشد ظرفیت جذب می‌شود [۲۸].

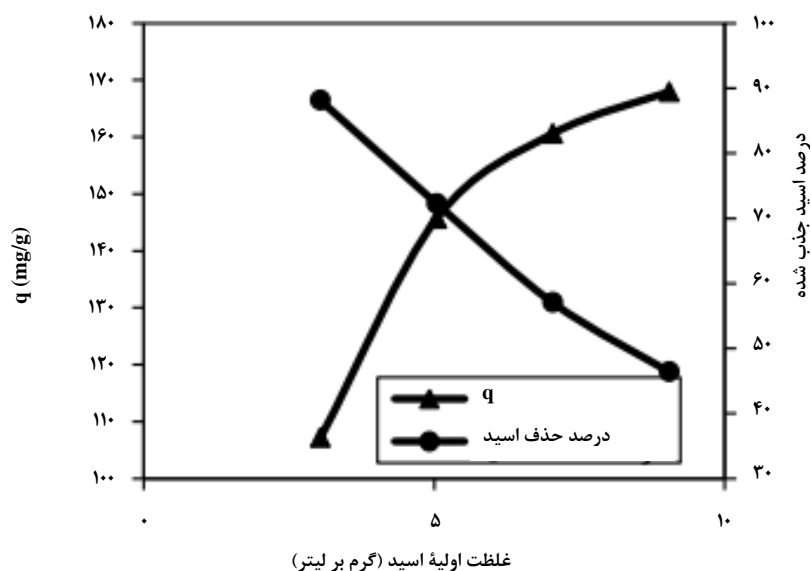
۳-۵ بررسی درجه حرارت بر جذب اسید

برای مطالعه اثر درجه حرارت بر میزان جداسازی، درجه حرارت در گستره ۲۵ الی ۴۵ درجه سلسیوس تنظیم شد. براساس شکل (۷)، افزایش درجه حرارت باعث رشد درصد جذب و ظرفیت جذب می‌شود که گویای گرماگیر بودن فرایند است؛ زیرا میزان تماس میان اسید و کربن فعال افزایش می‌یابد (افزایش درجه حرارت باعث

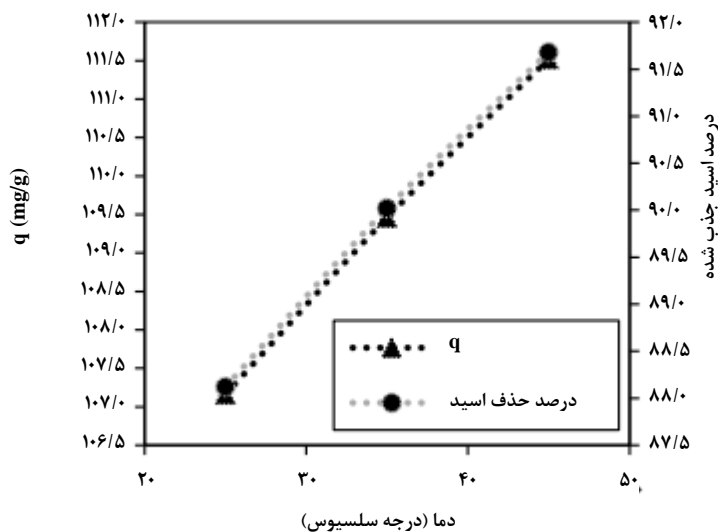
از دست‌دادن آب مولکول‌های جذب‌شونده می‌شود، بنابراین مولکول‌های جذب‌شونده به‌آسانی قادر هستند که اتصال با اجزای آب را از بین ببرند و جذب سطح کربن فعال شوند) و در نهایت مقدار جداسازی افزایش پیدا می‌کند. لازم به ذکر است که بالاتر رفتن درجه حرارت از محدوده مورد نظر مطلوب نیست، به‌این دلیل که باعث رشد تصاعدی هزینه‌های عملیاتی می‌شود و مراکز مؤثر جذب را تخریب می‌کند [۲۹].

۳-۶ بررسی اثر pH

در این آزمایش، pH در محدوده ۴ الی ۸ به کمک سود و کلریدریک اسید ۰/۰۷ مولار تنظیم شد. محلول در pH بیشتر از ۸ رسوب تشکیل می‌دهد. برای آنکه تنها مقدار والریدریک اسید در محلول نهایی اندازه‌گیری شود، از تجزیه HPLC در این بخش از تحقیق استفاده‌شد. نتایج اثر pH در شکل (۸) نشان داده شده‌است. با توجه به شکل (۹)، با افزایش pH، والریدریک اسید کمتری به سطح کربن فعال جذب می‌شود؛ زیرا با کاهش pH که در واقع همان افزایش غلظت یون هیدرونیوم است، طبق اصل لوشاتلیه با توجه به شکل (۸)، واکنش به سمت چپ پیش می‌رود که افزایش غلظت والریدریک اسید و در نتیجه افزایش ظرفیت جذب را در پی دارد [۳۰].



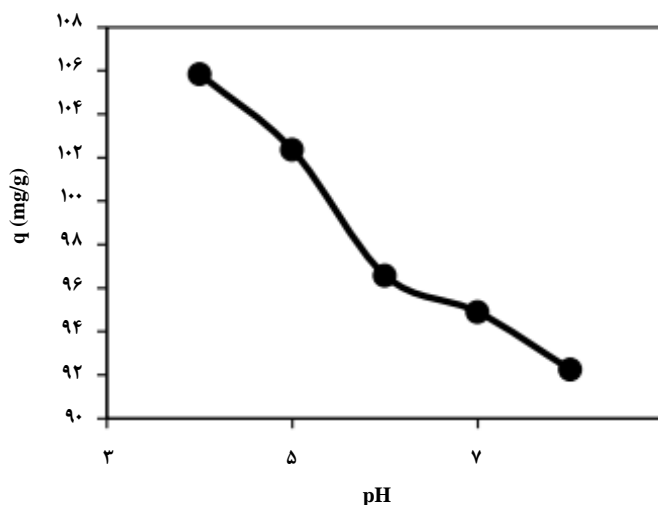
شکل ۶. بررسی غلظت اولیه بر ظرفیت و درصد جذب اسید (مقدار کربن فعال ۱ گرم، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، سرعت همزن ۴۵۰ دور بر دقیقه و دما ۲۵ درجه سلسیوس).



شکل ۷. بررسی درجه حرارت بر ظرفیت و درصد جذب اسید (دوز جاذب ۱ گرم، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، سرعت همزن ۴۵۰ دور بر دقیقه).



شکل ۸. واکنش تعادلی تجزیه والریک اسید.

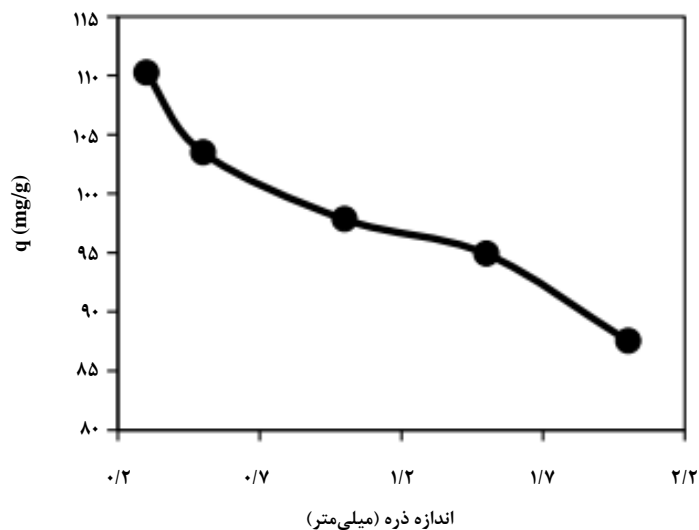


شکل ۹. اثر pH بر ظرفیت جذب تعادلی.

این گونه می توان تفسیر کرد که هر چقدر اندازه مولکول های جذب شونده کوچک تر باشد، نیروی محرکه انتقال جرم و ظرفیت جذب بالاتر می رود [۴].

۷-۳ بررسی اثر اندازه ذره

شکل (۱۰) اثر اندازه ذرات را بر ظرفیت جذب تعادلی والریک اسید نشان می دهد؛ با توجه به شکل، با افزایش قطر ذرات کربن فعال، ظرفیت جذب تعادلی والریک اسید کاهش می یابد. این پدیده را

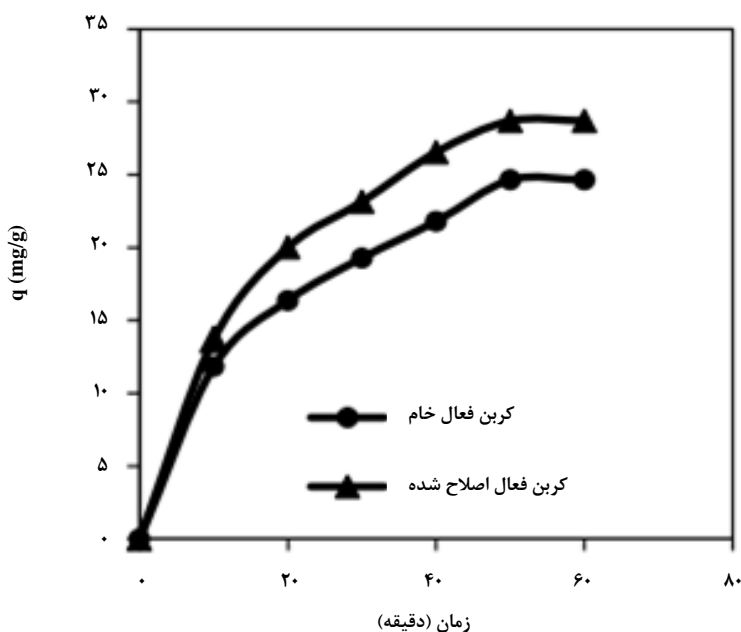


شکل ۱۰. اثر اندازه ذره بر ظرفیت جذب تعادلی.

۳-۸ بررسی اصلاح جاذب

به مجموعه عملی مانند برخورد جاذب با مواد با خاصیت اسیدی یا بازی یا اضافه کردن فلز که منجر به وارد شدن گروه‌های عاملی به جاذب و افزایش جداسازی و عملکرد آن می‌شود، اصلاح جاذب می‌گویند [۳۱]. در این تحقیق، کربن فعال با سود ۱ مولار اصلاح شد.

نتایج مقایسه جاذب خام با جاذب اصلاح‌شده در شکل (۱۱) آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، جاذب اصلاح‌شده ظرفیت جذب بیشتری نسبت به حالت خام دارد؛ بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که، سدیم هیدروکسید باعث ایجاد مراکز فعال جذب بیشتری بر سطح جاذب ایجاد شده است.



شکل ۱۱. مقایسه ظرفیت جذب کربن فعال با کربن فعال اصلاح‌شده.

۹-۳ بررسی همدماهای جذب

روابط هم‌دما به بیان چگونگی برهمکنش جاذب و ذرات جذب‌شونده می‌پردازد. در پژوهش حاضر، معادلات هم‌دمای جذب شامل فروندلیچ، لانگمویر و تمکین، به‌منظور تحلیل داده‌های تعادلی در دمای ۲۵ درجه سلسیوس استفاده شدند. نتایج این مطالعه در جدول (۲) آورده شده‌است.

با بررسی جدول (۲)، تمام روابط توافق تقریباً مناسبی با نتایج آزمایشگاهی دارند. با مقایسه نتایج R^2 هر یک از روابط هم‌دما، معادله لانگمویر (شکل (۱۲)) در مقایسه با بقیه معادلات، دارای توافق بیشتری با نتایج آزمایشگاهی است. در رابطه لانگمویر این دیدگاه برقرار است که فرایند جداسازی بر جاذب به شکل یک لایه و تمایل تمام مکان‌های جذب برای ماده جذب‌شونده به یک‌اندازه‌است. ثابت بعدی، ضریب جداسازی^۱ است که مناسب‌بودن روش جذب را مطالعه می‌کند. ثابت مورد نظر با معادله (۴) نمایش داده می‌شود:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4)$$

اگر اندازه R_L از یک بزرگتر باشد، فرایند نامناسب است و اگر کوچکتر از یک و بزرگتر از صفر باشد، جداسازی مناسب است. در صورتی که R_L مساوی یک باشد، جذب خطی و در صورتی که صفر باشد، جداسازی بازگشت‌پذیر است [۳۲]. مقدار مؤلفه R_L در این تحقیق ۰/۰۷۹ به دست آمد، که نشان‌دهنده مطلوب بودن جداسازی است. در معادله فروندلیچ، ثابت‌های K_f و n به ترتیب اندازه و قدرت جذب را بیان می‌کند و هر اندازه میزان n از یک بالاتر باشد، بیان‌گر جداسازی بهتری است.

به‌منظور تعیین دقت داده‌های آزمایشگاهی با الگوهای هم‌دما، خطای نسبی میانگین^۲ طبق رابطه (۵) حساب و نتایج در جدول (۳) آورده شد.

$$ARE = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{q_{e,i}^{exp} - q_{e,i}^{calc}}{q_{e,i}^{exp}} \right| \quad (5)$$

جدول ۲. ثابت‌های معادلات هم‌دمای اسید روی جاذب در دمای ۲۵ درجه سلسیوس.

هم‌دمای تمکین			هم‌دمای فروندلیچ			هم‌دمای لانگمویر			
$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e)$			$q_e = K_f C_e^n$			$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$			
b_T (J/mol)	A_T (L/g)	\bar{r}_R	n	k_f ((mg/g).(L/mg) ⁿ)	\bar{r}_R	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R_L	\bar{r}_R
۲۳/۶۹۱	۲۷/۹۵۵	۰/۹۸۵۳	۵/۶۹۱	۱۳۱/۱۸۹	۰/۹۷۰۵	۱۷۵/۴۳۸	۳/۸	۰/۰۷۹	۰/۹۹۹

جدول ۳. درصد خطای نسبی داده‌های آزمایشگاهی با الگوهای هم‌دما.

خطای نسبی	الگوی هم‌دما
۰/۶۴۲	لانگمویر
۴/۵۱	فروندلیچ
۲/۲۶	تمکین

1. Separation Factor

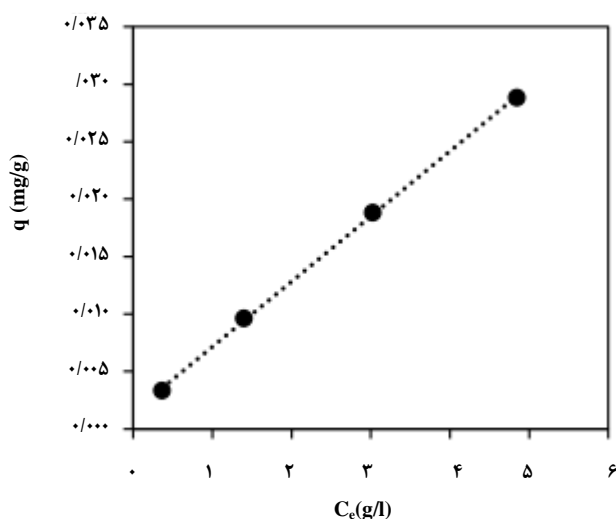
2. Average Relative Error (ARE)

کنترل کننده فرایند جذب و عملکرد جاذب مورد استفاده در اختیار ما قرار می‌دهد [۳۳]. معادلات مختلف سرعت برای جذب والریک‌اسید، مطالعه و بررسی شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۴) گزارش شده است.

براساس جدول (۳)، الگوی لانگمویر افزون بر ضریب همبستگی بالا، میانگین خطای نسبی کمتری نیز دارد؛ بنابراین، الگوی هم‌دمای لانگمویر از دقت بالایی برخوردار است.

۳-۱۰ بررسی الگوهای جنبش‌شناسی جذب

مطالعه جنبش‌شناسی جذب سطحی، اطلاعاتی را در مورد سازوکار



شکل ۱۲. نمودار خطی هم‌دمای لانگمویر برای کربن فعال در دمای ۲۵ درجه سلسیوس (سرعت هم‌زن: ۴۵۰ دور بر دقیقه، مقدار جاذب: ۱ گرم).

جدول ۴. ثابت‌های روابط سرعت واکنش

درجه دوم						درجه اول		
$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$						$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t$		
q _e (mg/g)		K ₂ (g/mg.min)		R ²		q (mg/g)	K ₁ (1/min)	R ²
۱۲۶/۵۸۲		۲/۰۱۷×۱۰ ^{-۴}		۰/۹۶۷۴		۱۱۸/۸۷۸	۰/۰۳۰۳	۰/۹۲۷۵
نفوذ درون‌ذره‌ای						الوویج		
$q_t = K_{id} t^{1/2} + C$						$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$		
K _{id} (mg/g.min ^{1/2})		C		R ²		α (mg/g.min)	β (mg/g)	R ²
دومین مرتبه	اولین مرتبه	دومین مرتبه	اولین مرتبه	دومین مرتبه	اولین مرتبه	۷/۱۰۴	۰/۰۳۶۱	۰/۹۵۲۷
۵/۵۴۸	۸/۲۰۲	۳۷/۶۶۲	۹/۲۸۳۷	۰/۹۹۱۴	۰/۹۸۷۳			

جدول ۵. درصد خطای نسبی داده‌های آزمایشگاهی با الگوهای جنبش‌شناسی.

خطای نسبی	الگوی جنبش‌شناسی
۷/۴۵	شبه مرتبه اول
۲/۵۶	شبه مرتبه دوم
۱۳/۱۲	الوویچ
۰/۱۸۶	نفوذ درون‌ذره‌ای مرحله اول
۰/۱۶۵	نفوذ درون‌ذره‌ای مرحله دوم

۱۱-۳ بررسی ترمودینامیک جذب

مقدار انرژی آزاد گیبس براساس معادله (۶) تعیین می‌شود:

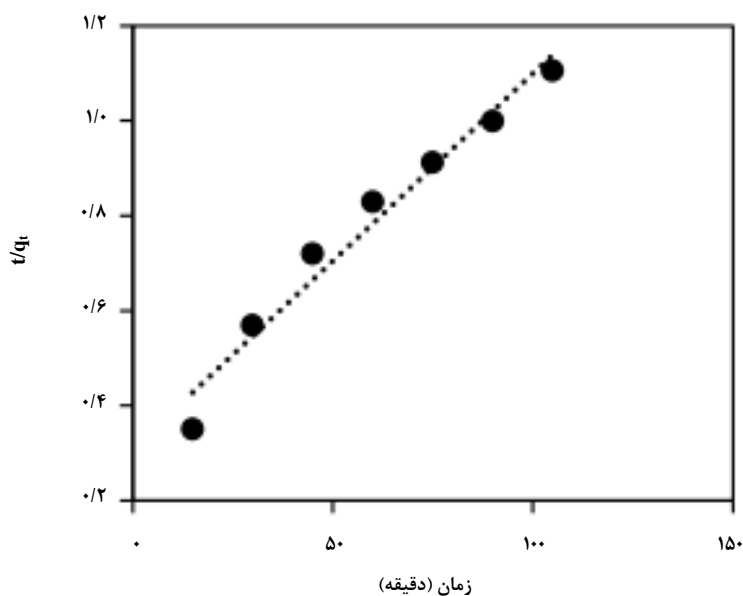
$$\Delta G_{ads}^{\circ} = -RT \ln(K_C) \quad (6)$$

K_C یا ضریب تعادل گرمای فرایند، عرض‌ازمبدأ نمودار $\ln(q_e/C_e)$ برحسب q_e است. نتایج در جدول (۳) آمده‌است.

با بررسی جدول (۴) و براساس اندازه خطی‌سازی^۱ روابط سرعت واکنش، نتیجه گرفته می‌شود که فرایند با معادله سرعت درجه دوم تطابق دارد (شکل (۱۳)). بنابراین، میزان جداسازی ذرات اسید بر روی کربن فعال به شکل خطی با مجذور مکان‌های مؤثر تناسب دارد. هم‌چنین، مقاومت عمده در پیوستن اجزای جذب‌شونده بر روی کربن فعال مشاهده می‌شود. با توجه به الگوی نفوذ درون‌ذره‌ای، جذب والرئیک اسید روی سطح جاذب دومرحله‌ای است؛ بخش نخست نفوذ فیلمی است که با نرخ بیشتری دیده می‌شود و بخش بعدی انتقال اجزای جذب‌شونده به داخل منافذ کربن فعال است که با نرخ پایین‌تری رخ می‌دهد.

به‌منظور تعیین دقت داده‌های آزمایشگاهی با الگوهای جنبش‌شناسی، درصد خطای نسبی طبق رابطه (۴) حساب و نتایج در جدول (۵) آورده شد.

براساس جدول (۵)، الگوی نفوذ درون‌ذره‌ای علاوه بر داشتن ضریب همبستگی بالا، میانگین خطای نسبی کمتری نیز دارد. بنابراین، الگوی جنبش‌شناسی نفوذ درون‌ذره‌ای از دقت بالایی برخوردار است.



شکل ۱۳. نمودار خطی الگوی شبه مرتبه دوم برای کربن فعال در غلظت اولیه ۳/۰۴ گرم بر لیتر والرئیک اسید (سرعت همزن: ۴۵۰ دور بر دقیقه، مقدار جاذب: ۱ گرم و دمای ۲۵ درجه سلسیوس).

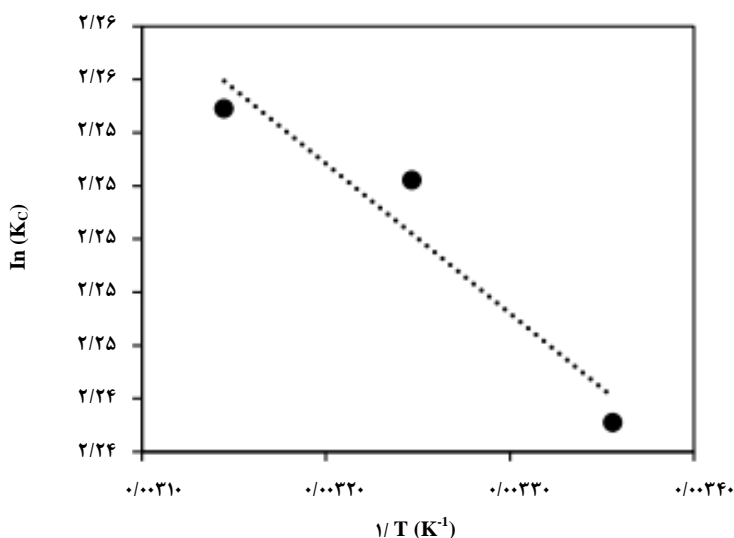
1. Regression

مقدار آنتالپی و آنتروپی فرایند طبق معادله (۷) تعیین می‌شود:

$$\ln(K_C) = \frac{\Delta S_{ads}^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H_{ads}^{\circ}}{RT} \quad (7)$$

طبق نتایج آورده‌شده در جدول (۶)، علامت انرژی آزاد گیبس فرایند در همهٔ درجهٔ حرارت‌ها منفی است که خودبه‌خودی بودن جداسازی را توصیف می‌کند و هرچه درجهٔ حرارت بالاتر رود، خودبه‌خودی بودن بیشتر می‌شود. اگر دامنهٔ انرژی آزاد گیبس میان صفر تا ۲۰- کیلوژول بر مول شود، جداسازی فیزیکی است [۳۴]. بنابراین، فرایند جداسازی براساس جدول (۴)، فیزیکی است. علامت مثبت نتایج مربوطه آنتالپی، نشان از گرماگیر بودن جداسازی است؛ زیرا، انرژی بخش از دست‌دادن آب مولکول‌های اسید، بالاتر از انرژی بخش پیوستن ذرات روی کربن فعال و بنابراین، جداسازی گرماگیر است. علامت مثبت آنتروپی فرایند، مبین بالاتر شدن فعالیت و برخورد ذرات اسید بر روی کربن فعال است.

با رسم لگاریتم ثابت تعادل براساس معکوس درجهٔ حرارت، اندازه‌های آنتالپی و آنتروپی به‌ترتیب به‌وسیلهٔ شیب و محل برخورد خط با محور عرض شکل (۱۴) به‌دست می‌آید و نتایج آن در جدول (۵) آورده شده‌است. در جدول (۶)، ثابت‌های ترمودینامیک فرایند آورده شده‌است؛ ثابت‌ها و علامت آن‌ها در مورد خودبه‌خودی، گرماگیر یا گرمازا بودن و اندازهٔ آنتروپی فرایند، اطلاعات مناسبی در اختیار می‌گذارد.



شکل ۱۴. تغییرات لگاریتم ثابت تعادل برحسب معکوس درجهٔ حرارت.

جدول ۶. ثابت‌های ترمودینامیک فرایند جداسازی.

ΔS_{ads}° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔH_{ads}° (KJ.mol ⁻¹)	ΔG_{ads}° (KJ.mol ⁻¹)			K_C		
		۴۵°C	۳۵°C	۲۵°C	۴۵°C	۳۵°C	۲۵°C
۲۰,۲۲۷	۰,۴۶۷	-۵,۹۶۴	-۵,۸۴۸	-۵,۴۳۷	۹,۵۳۴	۹,۵۰۸	۹,۴۲۲

۴. نتیجه گیری کلی

در تحقیق حاضر، جداسازی والریک اسید از محیط آبی به وسیله جذب کربن فعال تجزیه و تحلیل شد. هم چنین، اثر زمان تماس، غلظت اولیه، دما و مقدار جاذب به منظور یافتن شرایط بهینه بررسی شد. تجزیه و تحلیل نتایج زمان، نشان داد ظرفیت جذب اسید در ۶۰ دقیقه اول فرایند افزایش می یابد و پس از مدتی که برابر با ۱۲۰ دقیقه است، بدون تغییر باقی می ماند. مطالعه روابط سرعت واکنش، نشان داد که معادله سرعت درجه دوم توافق خوبی با نتایج آزمایشگاهی دارد؛ براساس رابطه سرعت نفوذ درون ذره ای، فرایند جداسازی دارای دو بخش است. مقادیر خطی سازی معادلات هم دما گویای آن است که رابطه لانگمویر در تمام درجه حرارتها سازگاری مناسبی با مقادیر آزمایشگاهی دارد که جذب تک لایه بر روی کربن فعال را تأیید می کند. بالاترین شدت جداسازی براساس رابطه لانگمویر، ۱۹۶/۰۷۸ میلی گرم بر گرم تعیین شد. هم چنین، مطالعه درجه حرارت بیان کرد که با بالا بردن درجه حرارت، میزان جداسازی به علت گسترش تماس ذرات اسید با کربن فعال، شدت پیدا کرده است. مقادیر ثابت های مربوط به گرما بیانگر اندوترمیک^۱ و اتوماتیک^۲ بودن این روش است. مقایسه ظرفیت جذب کربن فعال پژوهش حاضر با سایر جاذبها در جدول (۷) آورده شده است. همان طور که مشاهده می شود، جاذب کربن فعال در کار حاضر ظرفیت جذب مناسبی نسبت به ذغال و کربن فعال دیگر دارد. هم چنین، ظرفیت جذب کمتری نسبت به بسپار کراس لینک و سیلیکات اصلاح شده دارد که می توان نتیجه گرفت که در آینده می توان کربن فعال اصلاح کرد تا ظرفیت جذب بالا رود.

جدول ۷. مقایسه ظرفیت جذب کربن فعال با سایر جاذبها.

نویسنده	جاذب	ظرفیت جذب (mg/g)	مرجع
ادمیستون و همکاران	SOMS ^۳	۵۲۰	[۳۵]
کواپاتا و همکاران	وینیل پیریدین کراس لینک	۴۸۰	[۳۶]
ساید و همکاران	کربن فعال	۱۴۰	[۳]
لیو و همکاران	ذغال	۳۳،۳۳	[۳۷]
کار حاضر	کربن فعال	۱۹۶،۰۷	

1. Endothermic
2. Automatic
3. Swallable Organically Modified Silica

مراجع

- [1] Badawi, H. M., Förner, W., Ali, S. A., "A study of the experimental and theoretical infrared, Raman, 1H and 13C NMR spectra of the biochemicals valeric and valproic acids", Journal of Molecular Structure, 1075: pp. 494-503, (2014).
- [2] Hansen, O. C., Pedersen, E., "Migration and health assessment of chemical substances in surface treated wooden toys", Danish Environmental Protection Agency, 60: pp. 37-47, (2005).
- [3] El-Sayed, Y., Bandosz, T. J., "Adsorption of valeric acid from aqueous solution onto activated carbons: role of surface basic sites", Journal of colloid and interface science, 273: pp. 64-72, (2004).
- [4] Seader, J. D., Henley, E. J., Roper, D. K., "Separation process principles", 1st ed., Wiley, New York, (1998).
- [5] Treybal, R. E., "Mass transfer operations", 2nd ed., McGraw-Hill, New York, (1980).
- [6] Ruthven, D. M., "Principles of adsorption and adsorption processes", 1st ed., John Wiley & Sons, New York, (1984).
- [7] Giles, C. H., "Studies in adsorption", 1st ed., McGraw-Hill, New York, (1961).
- [8] Ruthven, D. M., Pressure, F., "Swing Adsorption", 1st ed., VCH Publishers, New York, (1994).
- [9] Bansal, R. C., Goyal, M., "Activated carbon adsorption", 1st ed., CRC press, New York, (2005).
- [10] Crittenden, J. C., Weber, W. J., "Model for design of multicomponent adsorption systems", Journal of the Environmental Engineering Division, 104: pp. 1175-1195, (1978).
- [11] Ho, Y. S., "Review of second-order models for adsorption systems", Journal of hazardous materials, 136: pp. 681-689, (2006).
- [12] Jaafar, S. N., "Adsorption study-dye removal using clay", 1st ed., KUKTEM, Malaysia, (2006).
- [13] Akrou, H., Jellali, S., Bousselmi, L., "Enhancement of methylene blue removal by anodic oxidation using BDD electrode combined with adsorption onto sawdust", Comptes Rendus Chimie, 18: pp. 110-120, (2015).
- [14] Pérez, R., Utrilla, J., Pacheco, C., Polo, M., Peñalver, J., "Kinetic study of tetracycline adsorption on sludge-derived adsorbents in aqueous phase", Chemical engineering journal, 213: pp. 88-96, (2012).
- [15] Asgari, G., Mortazavi, S. B., Hashemian, S. J., Mosavi, S. G., "Evaluation of Performance Catalytic Ozonation Process with Activated Carbon in the Removal of Humic Acids from Aqueous Solutions", Avicenna Journal of Clinical Medicine, 17: pp. 25-33, (2011).
- [16] Bailey, S. E., Olin, T. J., Bricka, R. M., Adrian, D. D., "A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals", Water research, 33: pp. 2469-2479, (1999).

- [17] Mahmoud, M. E., Nabil, G. M., El-Mallah, N. M., Bassiouny, H. I., Kumar, S., Fattah, T. M., "Kinetics, isotherm, and thermodynamic studies of the adsorption of reactive red 195 A dye from water by modified Switchgrass Biochar adsorbent", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 37: pp. 156-167, (2016).
- [18] Alguacil, D., Tervoort, E., Cattin, C., Gauckler, L. J., "Contact angle and adsorption behavior of carboxylic acids on α -Al₂O₃ surfaces", *Journal of colloid and interface science*, 353: pp. 512-518, (2011).
- [19] Ebrahimkhani, M. J., Ghanadzadeh Gilani, H., "Experimental Data and Thermodynamic Modeling of Liquid-Liquid Equilibrium for Valeric Acid Extraction from Aqueous Solutions with Methyl Ethyl Ketone and Methyl Isobutyl Ketone at Several Temperatures", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 65: pp. 2422-2434, (2020).
- [20] Ashraf Talesh, S. S., Yousefi Jolandan, H., "Fixed bed adsorption/desorption of Valeric acid from aqueous solution using granular activated charcoal", *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, in press, (2019).
- [۲۱] قنادزاده گیلانی، ح.، جنگجوی شالدهی، ط.، "بررسی پارامترهای مؤثر بر استخراج اسید والریک به کمک سیستم های دوفازی آبی"، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳۷(۳)، (۱۳۹۷).
- [22] Liu, Z., Li, Y., Han, L., Li, J., Liu, J., Zhao, Z., Nie, W., Liu, Y., Wang, R., "PDB-wide collection of binding data: current status of the PDBbind database", *Bioinformatics*, 31: pp. 405-412, (2015).
- [23] El-Shafey, E., Ali, S. N., Al-Busafi, S., Al-Lawati, H. A., "Preparation and characterization of surface functionalized activated carbons from date palm leaflets and application for methylene blue removal", *Journal of environmental chemical engineering*, 4: pp. 2713-2724, (2016).
- [24] Luo, J., Lu, J., Niu, Q., Chen, X., Wang, Z., Zhang, J., "Preparation and characterization of benzoic acid-modified activated carbon for removal of gaseous mercury chloride", *Fuel*, 160: pp. 440-445, (2015).
- [25] Uslu, H., "Adsorption equilibria of formic acid by weakly basic adsorbent Amberlite IRA-67: Equilibrium, kinetics, thermodynamic", *Chemical Engineering Journal*, 155: pp. 320-325, (2009).
- [26] Pimentel, P. M., Melo, M. A. F., Melo, D. M. A., Assunção, A. L. C., Henrique, D. M., Silva, C. N., González, G., "Kinetics and thermodynamics of Cu (II) adsorption on oil shale wastes", *Fuel processing technology*, 89: pp. 62-67, (2008).
- [27] Mostaedi, M., Asadollahzadeh, M., Hemmati, A., Khosravi, A., "Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies for biosorption of cadmium and nickel on grapefruit peel", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44: pp. 295-302, 2013.
- [28] Ebrahimi, A., Ehteshami, M., Dahrzama, B., "Isotherm and kinetic studies for the biosorption of cadmium from aqueous solution by Alhaji maurorum seed", *Process Safety and Environmental Protection*, 98: pp. 374-382, (2015).
- [29] Gök, A., Gök, M. K., Aşçı, Y. S., Lalikoglu, M., "Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for separation of malic acid on layered double hydroxide (LDH)", *Fluid Phase Equilibria*, 372: pp. 15-20, (2014).
- [30] Ashokkumar, M., Mulvaney, P., Grieser, F., "The effect of pH on multibubble sonoluminescence from aqueous solutions containing simple organic weak acids and bases", *Journal of the American Chemical Society*, 121: pp. 7355-7359, (1999).
- [31] Nguyen, T., Ngo, H. H., Guo, W. S., Zhang, J., Liang, S., Yue, Q. Y., Li, Q., Nguyen, T. V., "Applicability of agricultural waste and by-products for adsorptive removal of heavy metals from wastewater", *Bioresource technology*, 148: pp. 574-585, (2013).
- [32] Dada, A., Olalekan, A., Olatunya, A., Dada, O., "Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ onto phosphoric acid modified rice husk", *Journal of Applied Chemistry*, 3: pp. 38-45, (2012).
- [۳۳] حسین، ق. گ.، علی، ق. گ.، پریسا، آ.، "بررسی جذب فنل از محلول های آبی با استفاده از کربن هسته انار"، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳۷(۳)، (۱۳۹۷).
- [34] Al-Anber, Z. A., Al-Anber, M. A., Matouq, M., Al-Ayed, O., Omari, N. M., "Defatted Jojoba for the removal of methylene blue from aqueous solution: Thermodynamic and kinetic studies", *Desalination*, 276: pp. 169-174, (2011).
- [35] Edmiston, P. L., Gilbert, A. R., Harvey, Z., Mellor, N., "Adsorption of short chain carboxylic acids from aqueous solution by swellable organically modified silica materials", *Adsorption*, 24: pp. 53-63, (2018).
- [36] Kawabata, N., Yoshida, J. I., Tanigawa, Y., "Removal and recovery of organic pollutants from aquatic environment. 4. Separation of carboxylic acids from aqueous solution using crosslinked poly (4-vinylpyridine)", *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 20: pp. 386-390, (1981).
- [37] Liu, Z., Xia, Y., Lai, Q., An, M., Liao, Y., Wang, Y., "Adsorption behavior of mixed dodecane/n-valeric acid collectors on low-rank coal surface: Experimental and molecular dynamics simulation study", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 583: p. 123840, (2019).