

مقایسه مدل‌های خطی و غیرخطی سینتیک و هم‌دمای جذب روی از محلول آبی به وسیله زغال زیستی

رضوان ترکی هرچگانی*، نوراله میرغفاری و محسن سلیمانی امین‌آبادی^۱

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۲/۲۰؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۵/۸)

چکیده

پسماندهای پوست میوه و مرکبات در کارخانه‌های صنایع غذایی به‌طور روزانه در حجم زیادی تولید می‌شود که مدیریت آن در ایران به‌عنوان یکی از قطب‌های مهم تولید میوه و مرکبات از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در این مطالعه، پسماندهای پوست انار، پرتقال و لیمو از کارخانه‌های آبمیوه‌گیری جمع‌آوری و پس از پیرولیز در دمای ۴۰۰-۵۰۰ درجه سانتی‌گراد، کارایی آنها برای جذب فلز روی از محلول‌های آبی بررسی شد. داده‌های سینتیک و هم‌دمای جذب فلز روی از محلول آبی با شکل‌های خطی و غیرخطی دو مدل هم‌دمای لانگمویر و فرن‌دلیچ و مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برازش داده شد. نتایج نشان داد در شرایط آزمایش شده، بیشینه مقدار جذب برای زغال‌های زیستی تولید شده از پوست‌های انار، پرتقال و لیمو به ترتیب ۲/۴۲، ۱/۸۳ و ۳/۱۷ میلی‌گرم روی بر گرم زغال زیستی بود. مطالعه مدل‌های هم‌دمای جذب نشان داد استفاده از شکل خطی می‌تواند منجر به نتیجه و تفسیری کاملاً متفاوت از شکل اصلی مدل شود؛ به‌طوری که بر اساس شکل‌های خطی، مدل لانگمویر و بر اساس شکل‌های غیرخطی، مدل فرن‌دلیچ بهترین مدل برای تفسیر داده‌های آزمایش‌های هم‌دما بود. همچنین بررسی سینتیک واکنش حاکی از آن بود که هر دو شکل اصلی و خطی شده منجر به یک نتیجه و تبعیت داده‌های سینتیک از مدل شبه مرتبه دوم شد.

واژه‌های کلیدی: مدل‌های سینتیک، جذب سطحی، زغال زیستی، پسماند میوه

۱. گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه صنعتی اصفهان

*: مسئول مکاتبات: پست الکترونیکی: fatorki110@gmail.com

مقدمه

در سال‌های اخیر مطالعات زیادی درباره جذب فلزات سنگین از محلول‌های آبی انجام شده است. اگر چه همچنان کربن فعال به‌عنوان یک جاذب ایده‌آل شناخته می‌شود، اما قیمت بالا و نیاز به فرایند احیا موجب محدود شدن کاربرد آن در مطالعات جذب فلزات سنگین شده است. از این‌رو کربن فعال بیشتر به‌منظور جذب ترکیبات آلی از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار می‌گیرد (۲، ۷، ۹ و ۱۶).

امروزه جذب سطحی فلزات سنگین با استفاده از زغال زیستی یا بیوجار به‌عنوان یک روش کارآمد و ارزان به‌منظور حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است (۱۴) این پتانسیل بالقوه تا حدی است که در برخی مطالعات ظرفیت جذب فلزات سنگین برای برخی از زغال‌های زیستی قابل مقایسه و یا حتی بالاتر از با کربن فعال تجاری گزارش شده است (۲۹ و ۳۰). زغال زیستی نسبت به کربن فعال معمولاً در دمای کمتر (کمتر از ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد) و تحت شرایط تقریباً بدون اکسیژن کربونیزه می‌شود و هیدروژن و اکسیژن بیشتری در ساختار آن باقی می‌ماند (۱۷). به این منظور زیست‌توده‌هایی مانند پسماندهای گیاهی، لجن فاضلاب، ضایعات حیوانی، جلبک‌ها، پسماندهای کشاورزی و چوب درختان به‌عنوان ماده خام مورد استفاده برای تولید زغال زیستی مورد مطالعه قرار گرفته است (۱۴) اما مطالعات کمی به‌طور خاص روی پسماند صنایع آبمیوه‌گیری تمرکز کرده‌اند.

روزانه مقدار زیادی پسماند میوه ناشی از پردازش محصولات کشاورزی تولید می‌شود که دفن این حجم پسماند در لندفیل موجب بروز مشکلات زیست‌محیطی فراوانی می‌شود. به همین دلیل مطالعات زیادی درباره روش‌های بالقوه مدیریت این پسماندها انجام شده است که هر یک مزایا و معایب خاص خود را دارد. روش‌های سنتی مدیریت این پسماندها مانند استفاده به‌عنوان خوراک دام یا تبدیل به کمپوست نه از نظر کمی و نه کیفی پاسخگوی مدیریت پسماند

تولید شده نیست (۵). از آنجایی که این ضایعات ارزان، تجدیدپذیر، در دسترس، ایمن و قابل تولید در مقادیر بالا هستند و از طرف دیگر کشور ایران یکی از قطب‌های مهم تولید میوه و مرکبات در خاورمیانه و جهان است، تبدیل آنها به بیوجار و استفاده به‌عنوان جاذب فلزات سنگین از پساب، از لحاظ محیط‌زیستی و اقتصادی حائز اهمیت است.

فلز روی یکی از فلزات سنگین نسبتاً پرکاربرد در صنعت است که اگر چه به‌عنوان یکی از عناصر کمیاب در مقدار کم برای سوخت و ساز بدن ضروری است، اما در غلظت‌های زیاد می‌تواند سمی باشد. قرار گرفتن در معرض مقادیر زیاد روی می‌تواند منجر به انقباضات معده، کم‌خونی و تغییر در سطح کلسترول شود. مقادیر زیاد روی که در از طریق دهان در یک زمان کوتاه وارد بدن شود می‌تواند باعث انقباض معده، شکل تهوع و استفراغ و در شکل‌های طولانی‌تر موجب کم‌خونی شود. همچنین مقادیر زیاد این فلز موجب ناباروری در برخی جانوران می‌شود. با توجه به کاربرد گسترده این فلز در ساخت سلول‌های باتری خشک، آلیاژهای برنج و برنز، رنگ، لاستیک و مواد نگه‌دارنده چوب و حضور آن در پساب‌های صنعتی، انجام مطالعات جذب روی از محلول‌های آبی ضروری به‌نظر می‌رسد (۸ و ۲۵).

بررسی سینتیک و هم‌دما، اغلب جزء جدایی‌ناپذیر مطالعات جذب است. منحنی‌های هم‌دما به‌عنوان توصیف‌کننده فرایند جذب در غلظت‌های مختلف به‌کار می‌رود که این فرایند به‌شدت تحت تأثیر سینتیک است (۱۸). سینتیک جذب به‌منظور تعیین مرحله محدود‌کننده سرعت مورد بررسی قرار می‌گیرد (۲۱). به‌طورکلی شکل اصلی مدل‌های سینتیک و هم‌دما به‌صورت غیرخطی است اما به‌منظور سهولت استفاده، شکل‌های خطی متعددی از آن استخراج شده است. اگر چه به‌منظور فهم مکانیسم جذب می‌توان از مدل‌های هم‌دمای تجربی دو، سه و یا حتی چهار پارامتری استفاده کرد، اما مدل‌های دو پارامتری به‌دلیل سادگی نسبت به بقیه ترجیح داده می‌شوند. در صورتی که داده‌ها با مدل‌های دو پارامتری به‌خوبی تطابق داشته باشند،

جدول ۱. شکل‌های اصلی و خطی مدل‌های سینتیکی استفاده شده (۱۳ و ۱۹)

مدل سینتیک	شکل اصلی	شکل‌های خطی شده
شبه مرتبه اول	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$ $\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2.303}\right)t$
شبه مرتبه دوم	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t$ $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$ $\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} t$ $q_t = q_e - \frac{1}{k_2 q_e} \frac{q_t}{t}$ $\frac{q_t}{t} = k_2 q_e^2 - k_2 q_e q_t$

منافذ نیم میلی‌متر عبور داده شد. نمونه‌های آماده شده در کوره الکتریکی تحت جو نیتروژن با دبی ۱۰ میلی‌لیتر بر دقیقه در با نرخ افزایش ۲۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه تا دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد و زمان‌ماند یک ساعت در این دما پیرولیز شدند.

آزمایش‌های ناپیوسته سینتیک جذب

به منظور تعیین مکانیسم کنترل فرایندهای جذب سطحی مانند جذب در سطح، واکنش شیمیایی و یا مکانیسم‌های نفوذ سینتیک جذب مورد مطالعه قرار گرفت. آزمایش‌های سینتیک در شکل ناپیوسته و در زمان‌های مانند ۱، ۵، ۱۰، ۱۵، ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه انجام شد. در همه این آزمایش‌ها دوز زغال زیستی ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، غلظت روی یک میلی‌گرم بر لیتر و $\text{pH} = 3$ بود. در مدل سینتیک مرتبه اول فرض بر این است که سرعت تغییرات جذب شونده به‌طور مستقیم متناسب با تغییرات غلظت اشباع و مقدار برداشت جاذب با زمان است. شکل‌های اصلی و خطی شده سینتیک شبه مرتبه اول و دوم در جدول (۱) آمده است. در این روابط q و q_e معادل مقدار ماده جذب شده به‌ازای هر گرم جاذب در زمان t و در شکل تعادل برحسب k_1 , mg/g ثابت تعادل سینتیک مرتبه اول برحسب min^{-1} است. در مدل

ضرورتی به استفاده از مدل‌های پیچیده‌تر وجود ندارد (۲۴). در میان مدل‌های هم‌دمای، مدل لانگمویر و مدل فرندلیچ از مدل‌های دو پارامتری متداول و با کاربرد گسترده هستند (۲۰). تاکنون مطالعاتی درباره مقایسه شکل‌های خطی و غیرخطی سینتیک جذب (۱۱)، مقایسه شکل‌های خطی و غیرخطی هم‌دمای جذب (۱۲) و یا مقایسه شکل‌های خطی و غیرخطی سینتیک و هم‌دمای جذب (۱۰) انجام شده است.

هدف اصلی از مطالعه حاضر تبدیل پسماند پوست میوه انار، پرتقال و لیمو به زغال زیستی و بررسی کاربرد آن در حذف روی با تأکید بر مقایسه شکل‌های خطی و غیرخطی مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول و دوم و هم‌دمای جذب لانگمویر و فرندلیچ است.

مواد و روش‌ها

تولید زغال زیستی

پوست‌های انار، پرتقال و لیمو از به‌ترتیب از کارخانه‌های آبمیوه‌گیری «اروم سان کک» شهرضا، «افشره» تنکابن و «گل‌افشان» کوهپایه تهیه شد. پس از جمع‌آوری و هواخشک شدن به‌منظور همسان‌سازی اندازه ذرات نمونه‌ها از الک با قطر

جدول ۲. شکل‌های اصلی و خطی مدل‌های تعادلی جذب استفاده شده (۲۰ و ۲۳)

مدل هم‌دما	شکل اصلی	شکل‌های خطی شده
لانگمویر	$q_e = \frac{q_s k_L C_e}{1 + k_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_a q_m} + \frac{1}{q_m} C_e$ $\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{k_a q_m}\right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m}$ $q_e = q_m - \left(\frac{1}{k_a}\right) \frac{q_e}{C_e}$ $\frac{C_e}{q_e} = k_a q_m - q_e k_a$
فرن‌دلیچ	$q_e = k_f C_e^{1/n}$	$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e$

از جذب و غلظت اولیه اندازه‌گیری شده به وسیله دستگاه جذب اتمی مدل پرکین المر ۷۰۰ Analyst A محاسبه شد. در مطالعه حاضر داده‌های آزمایشگاهی معادله‌های این دو مدل در شکل خطی و غیرخطی برآزش داده شدند. شکل‌های اصلی و خطی شده مدل لانگمویر و فرن‌دلیچ در جدول (۲) آمده است. لازم به ذکر است از بین شکل‌های خطی شده تنها ضرایب یافته‌های مربوط به شکل دارای بزرگ‌ترین ضریب تبیین محاسبه شده است. در مدل‌های هم‌دما، C_e و C_0 به ترتیب غلظت اولیه و غلظت تعادلی یون فلز (میلی‌گرم بر لیتر)، q_e مقدار جذب (میلی‌گرم بر گرم)، v حجم محلول (لیتر) و w مقدار جاذب (گرم) است.

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

از جمله فرضیات مدل لانگمویر می‌توان به تک‌لایه‌ای در نظر گرفتن فرایند جذب، یکنواخت فرض کردن سطح جاذب و حذف اثرات متقابل بین مولکول‌های جذب شونده اشاره کرد (۲۸). مطلوبیت هم‌دمای لانگمویر به کمک یک ثابت بدون واحد به نام پارامتر تعادلی نشان داده می‌شود (۲۲).

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (2)$$

در این رابطه b یا k ثابت لانگمویر و نشان‌دهنده مناسب بودن جاذب برای جذب شونده مورد بررسی است؛ به طوری که مقادیر بالاتر b نمایانگر ظرفیت جذب بیشتر در غلظت‌های کم

سینتیکی مرتبه دوم فرض بر این است که فرایند جذب قابل کنترل به وسیله جذب شیمیایی است. k_2 ثابت سینتیکی مرتبه دوم برحسب $g/mg.min$ است (۲۳).

آزمایش‌های ناپیوسته تعادلی

جذب در یک سیستم جامد-مایع شامل حذف ماده حل شونده از محلول و جمع شدن آن روی سطح جاذب است. در این شکل بین غلظت ماده حل شونده در محلول و غلظت آن روی سطح جاذب یک تعادل پویا برقرار است. بهترین روش بیان نسبت توزیع جذب شونده بین دو فاز جامد و مایع تعیین مقدار q_e به عنوان تابعی از C_e در دمای ثابت است. q_e مقدار ماده جذب شده در واحد جرم جاذب و C_e غلظت جذب شونده در محلول در شکل تعادل است. به این بیان هم‌دما جذب گفته می‌شود (۲۳). هم‌دماهای جذب، چگونگی واکنش آلاینده با ماده جاذب را توصیف کرده و در بهینه‌سازی مصرف جاذب نقش مهمی دارد (۶). این آزمایش‌ها به منظور تعیین حداکثر ظرفیت جذب و انتخاب بهترین مدل تعادلی انجام می‌شوند (۲۳). برای رسم هم‌دماهای جذب از غلظت‌های روی ۱، ۵، ۱۰، ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر استفاده شد. آزمایش‌های هم‌دمای جذب در زمان‌ماند یک ساعت و مقدار زغال زیستی ۱۰ گرم بر لیتر و $pH = 3$ گرفت. مقدار روی جذب شده روی زغال زیستی از طریق تفاضل غلظت روی پس

جدول ۳. ضرایب و ثابت‌های مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول و دوم در شکل غیرخطی

زغال‌های زیستی به‌دست آمده از			پارامتر	سینتیک
پوست لیمو	پوست انار	پوست پرتقال		
۰/۹۲	۰/۳۳	۰/۳۶	R^2	
۵/۶	۱/۱۰	۰/۰۰	X^2	
۲/۴۹	۳/۷۰	۱/۶۵	$K_1 (1/min)$	شبه مرتبه اول
۰/۱۰۶	۰/۱۰۴	۰/۰۹۳	$q_{e,calc.} (mg/g)$	
۰/۱۰۷	۰/۱۰۶	۰/۱۰۴	$q_{e,exp.} (mg/g)$	
۰/۹۹	۰/۵۱	۰/۵۷	R^2	
۵/۹۵	۸/۰۵	۰/۰۰	X^2	
۹۴/۵۲	۲۸۷/۶۲	۲۹/۵۶	$K_2 (g/mg \min)$	شبه مرتبه دوم
۰/۱۰۶	۰/۱۰۴	۰/۰۹۶	$q_{e,calc.} (mg/g)$	
۰/۱۰۷	۰/۱۰۶	۰/۱۰۴	$q_{e,exp.} (mg/g)$	

به ترتیب در نرم‌افزارهای Excel و SciDAVis انجام شد.

نتایج و بحث

سینتیک جذب

پارامترهای به‌دست‌آمده از برازش داده‌های آزمایش سینتیک با مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم در شکل غیرخطی در جدول (۳) و در شکل خطی در جدول (۴) آمده است. نتایج این مطالعه نشان داد که برای هر سه زغال زیستی در هر دو شکل خطی و غیرخطی ضریب همبستگی برازش داده‌ها با مدل سینتیک شبه مرتبه دوم بیشتر از مدل شبه مرتبه اول بود.

مقایسه برازش داده‌های آزمایش سینتیک با شکل‌های اصلی و خطی شده مدل سینتیک شبه مرتبه دوم زغال‌های زیستی پوست انار، پرتقال و لیمو به ترتیب در شکل‌های (۱)، (۲) و (۳) آمده است. در این مطالعه بر اساس هر دو روش خطی و غیرخطی، مدل شبه مرتبه دوم به‌عنوان توصیف‌کننده سینتیک واکنش به‌دست آمد. تبعیت داده‌های سینتیک از مدل شبه مرتبه دوم نشان می‌دهد مکانیسم کنترل‌کننده فرایند جذب، جذب شیمیایی است (۲۳).

است. همچنین R_L بیانگر ماهیت جذب است به این معنا که برای جذب مطلوب $0 < R_L < 1$ ، برای جذب نامطلوب $R_L < 0$ ، و برای جذب خطی $R_L = 1$ و برای جذب غیر قابل برگشت $R_L = 0$ است (۲۳).

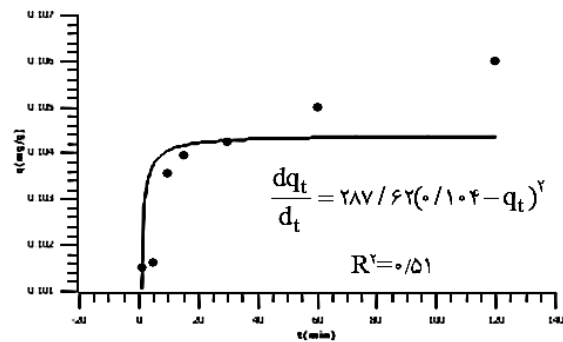
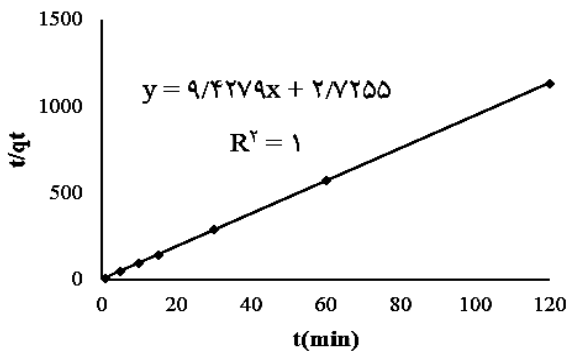
برخلاف مدل لانگمویر، هم‌دمای فرندلیچ فرایند جذب را در یک سطح ناهمگون از نظر انرژی تعریف می‌کند که گرمای جذب در روی سطح غیریکنواختی توزیع می‌شود (۱۵). اگر چه در غلظت‌های متوسط از ماده جذب شونده، مدل فرندلیچ با معادله لانگمویر همخوانی دارد اما در غلظت‌های بسیار بالا برازش داده‌های آزمایشگاهی با دو مدل تفاوت زیادی را نشان می‌دهد (۲۷). ضرایب و پارامترهای این مدل شامل K_f ظرفیت جذب در غلظت واحد، $1/n$ شدت جذب سطحی، C_{eq} غلظت تعادلی برحسب mg/L مقدار ماده جذب شده در شکل تعادل برحسب mg/g است. $1/n$ بیانگر نوع هم‌دما است؛ اگر $1/n = 0$ باشد واکنش برگشت‌ناپذیر و نامطلوب، اگر $0 < 1/n < 1$ جذب مطلوب و اگر $1/n > 1$ جذب نامطلوب است (۲۳).

آنالیز خطی و غیرخطی داده‌های سینتیک و هم‌دما

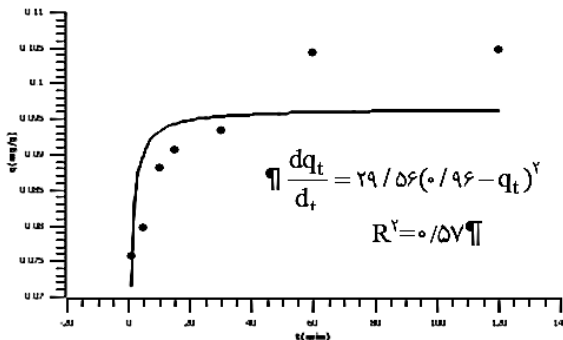
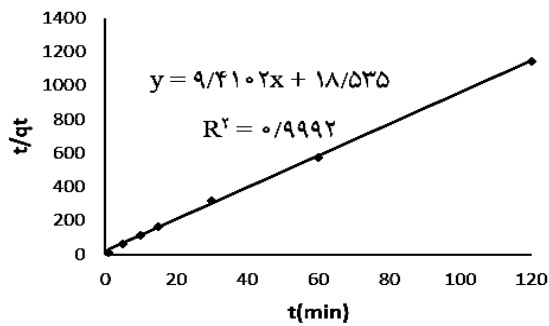
برازش داده‌های سینتیک و هم‌دما با شکل‌های خطی و غیرخطی

جدول ۴. ضرایب و ثابت‌های مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول و دوم در شکل خطی

زغال های زیستی به‌دست آمده از			پارامتر	سینتیک
پوست لیمو	پوست انار	پوست پرتقال		
۰/۸۱۷	۰/۸۶۲	۰/۹۱۹	R^2	شبه مرتبه اول
۰/۰۵۸۲	۰/۰۲۴	۰/۰۷۲	K_1 (۱/min)	
۰/۰۰۳	۰/۰۰۳	۰/۰۰۴	$q_{e,calc.}$ (mg/g)	
۰/۱۰۷	۰/۱۰۶	۰/۱۰۴	$q_{e,exp.}$ (mg/g)	
۱	۱	۰/۹۹۹	R^2	شبه مرتبه دوم
۶۵/۱۴۶	۳۲/۶۷۹	۴/۸۰۱	K_2 (g/mg min)	
۰/۱۰۷	۰/۱۰۶	۰/۱۰۶	$q_{e,calc.}$ (mg/g)	
۰/۱۰۷	۰/۱۰۶	۰/۱۰۴	$q_{e,exp.}$ (mg/g)	



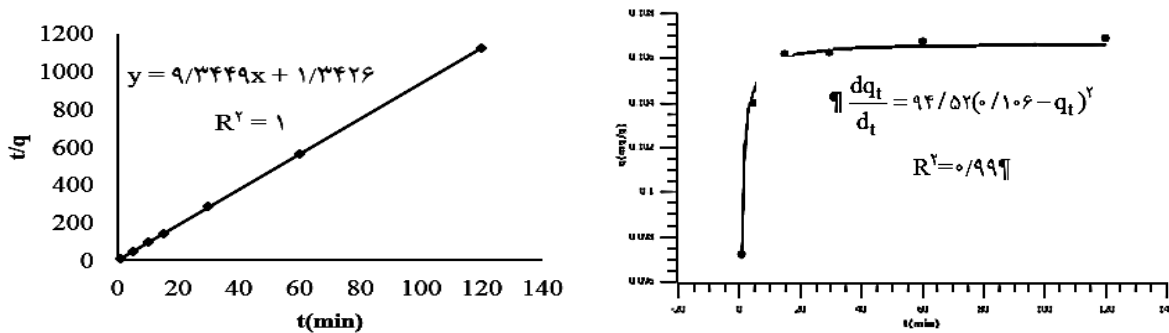
شکل ۱. شکل غیرخطی و خطی سینتیک شبه مرتبه دوم برای زغال زیستی به‌دست آمده از پوست انار



شکل ۲. شکل غیرخطی و خطی سینتیک شبه مرتبه دوم برای زغال زیستی به‌دست آمده از پوست پرتقال

شده برای انتخاب بهترین مدل سینتیکی مناسب نیست و روش غیرخطی می‌تواند راه بهتری برای تعیین بهترین مدل سینتیک باشد (۱۱).

اگر چه مقایسه شکل‌های خطی و غیرخطی سینتیک در مطالعه هو روی جذب کادمیوم به‌وسیله زیست‌توده درخت سرخس نشان داد که استفاده از ضریب تبیین رگرسیون خطی



شکل ۳. شکل غیرخطی و خطی سینتیک شبه مرتبه دوم برای زغال زیستی به‌دست آمده از پوست لیمو

جدول ۵. ضرایب و ثابت‌های مدل‌های هم‌دماهای لانگمویر و فرندلیچ در شکل غیرخطی

زغال‌های زیستی به‌دست‌آمده از			پارامتر	هم‌دما
پوست لیمو	پوست انار	پوست پرتقال		
-	-	۰/۷۷	$Q_{max}(mg/g)$	لانگمویر
-	-	۰/۰۵	$K_L(dm^3/mg)$	
۰/۱۳	۰/۳۹	۰/۷۹	R^2	
-	-	۰/۱۲۳-۰/۸۹۶	R_L	
۰/۲۴	۰/۲۹	۰/۵۳	$1/n$	فرندلیچ
۴/۱۸	۳/۴۴	۱/۸۹	n	
۰/۸۳	۰/۴۵	۰/۱	$K_f(mg/g)(dm^3/mg)^{1/n}$	
۰/۹۵	۰/۹۰	۰/۹۳	R^2	
۰/۳۳	۰/۳۰	۰/۰۹	X^2	

داده‌های حاصل از آزمایش‌های جذب با دو مدل لانگمویر و فرندلیچ برآزش داده شدند. ضریب همبستگی و ثابت‌های هر مدل برای شکل غیرخطی در جدول (۵) و برای شکل خطی جدول (۶) آمده است. لازم به‌ذکر است پارامترهای مدل برای هم‌دماهای با ضریب همبستگی کمتر از ۰/۵ محاسبه نشده است، همچنین از بین شکل‌های خطی شده، شکل خطی دارای بزرگ‌ترین ضریب همبستگی آورده شده است.

در این مطالعه بر اساس شکل‌های خطی استفاده شده زغال زیستی پوست انار و زغال زیستی پوست لیمو با مدل لانگمویر تطابق بیشتری نسبت به مدل فرندلیچ نشان دادند. اگر فقط شکل‌های غیرخطی مورد بررسی قرار گرفته بود، مدل لانگمویر

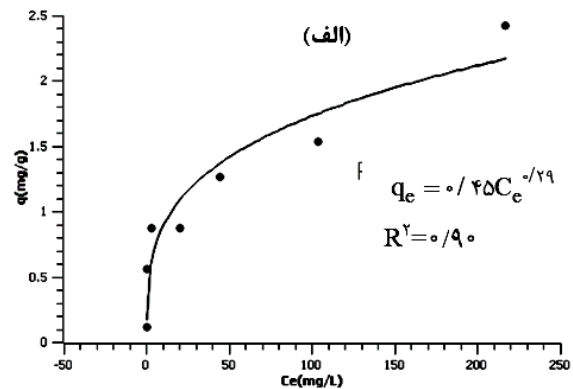
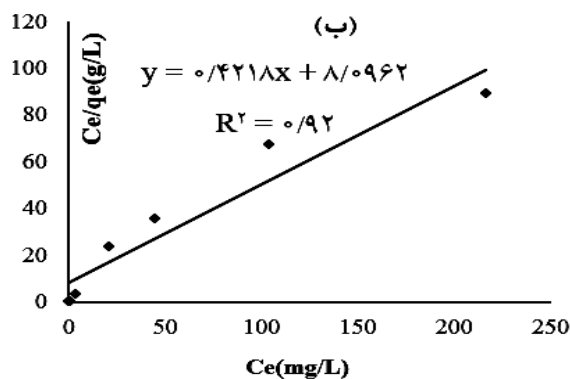
در مطالعه گوسین و همکاران (۲۰۱۶) اگر چه ضریب تبیین شکل غیرخطی سینتیک جذب کروم روی نانو ذرات اکسید/هیدروکسید آهن در تمام موارد بسیار کم بود (R ۲/۰۹)، اما برای هر دو شکل خطی و غیرخطی مدل شبه مرتبه دوم برآزش بهتری با داده‌های سینتیک نشان داد (۱۰).

هم‌دمای جذب

بیشینه مقدار جذب بر اساس آزمایش‌های هم‌دمای جذب با شرایط ذکر شده در قسمت مواد و روش‌ها، برای زغال‌های زیستی تولید شده از پوست‌های انار، پرتقال و لیمو به‌ترتیب ۲/۴۲، ۱/۸۳ و ۳/۱۷ میلی‌گرم روی بر گرم زغال زیستی بود.

جدول ۶. ضرایب و ثابت‌های مدل‌های هم‌دماهای لانگمویر و فرن‌دلیچ در شکل خطی

زغال‌های زیستی به‌دست‌آمده از			پارامتر	هم‌دما
پوست لیمو	پوست انار	پوست پرتقال		
۳/۰۸	۲/۳۷	۱/۹۸	$Q_{max}(mg/g)$	
۰/۰۹۶	۰/۰۵۲	۰/۰۲۲۱۱	$K_L(dm^3/mg)$	لانگمویر
۰/۹۶	۰/۹۲	۰/۸۰۰	R^2	
۰/۰۴۱۴-۰/۸۹۷	۰/۰۷۳-۰/۹۴	۰/۱۵۸-۰/۹۷۴	R_L	
۰/۳۲۲۳	۰/۲۸۲۲	۰/۳۱۰۹	$1/n$	
۳/۱۰۵۰۵	۳/۵۴۳	۳/۲۱۶	n	فرن‌دلیچ
۰/۶۳۳۷	۰/۴۷۴۴	۰/۲۴۱۶	$K_f(mg/g)(dm^3/mg)^{1/n}$	
۰/۹۰	۰/۸۷	۰/۹۱	R^2	



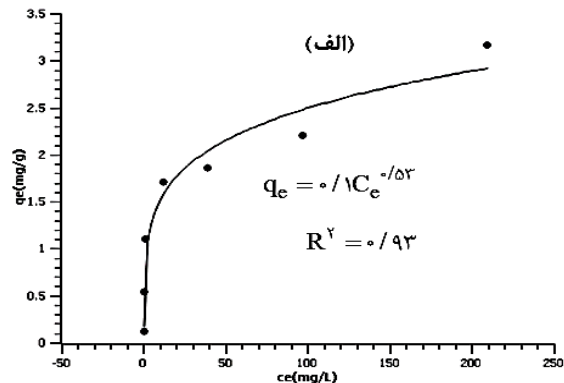
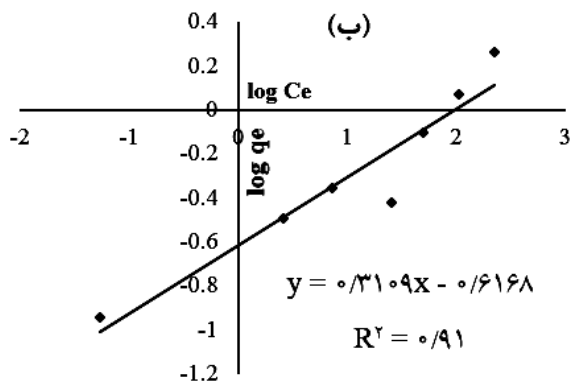
شکل ۴. هم‌دماهای با بزرگ‌ترین ضریب همبستگی برای زغال زیستی به‌دست‌آمده از پوست انار: الف) شکل غیرخطی فرن‌دلیچ و

ب) شکل خطی لانگمویر

و خطا» با استفاده از نرم‌افزارهای مخصوص این کار است. اما در اغلب مطالعات جذب از راه ساده‌تر یعنی برازش داده‌ها با معادله‌های خطی شده استفاده می‌شود که برخلاف راه اول نیازی به سعی و خطا نداشته و به‌طور مستقیم قابل محاسبه است. محدودیت روش خطی این است که انتقال داده‌ها از شکل غیرخطی به شکل خطی منجر به تغییر ساختار خطا، معرفی خطا به‌عنوان متغیر مستقل و تغییر وزن نقاط می‌شود، به‌طوری که اغلب مقادیر پارامترهای به‌دست‌آمده از مدل‌های خطی شده با پارامترهای مدل غیرخطی متفاوت است (۴). در حقیقت استفاده از روش برازش داده‌ها با مدل‌های خطی شده در اکسل منجر به

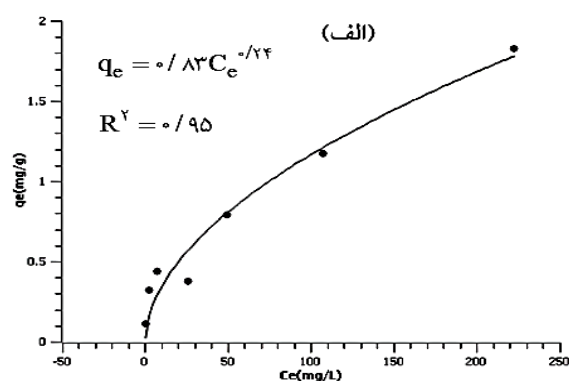
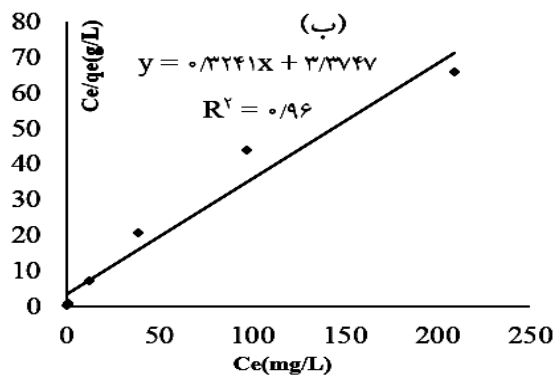
به‌عنوان مدل اصلی انتخاب می‌شود، اما بررسی شکل‌های غیرخطی نشان داد برازش داده‌ها با مدل فرن‌دلیچ بهتر از لانگمویر است که این موضوع بیانگر جذب چندلایه روی سطوح ناهمگن و توزیع ناهمگن انرژی سایت‌های فعال زغال زیستی است (۱). برازش داده‌ها با مدل دارای بیشترین ضریب همبستگی در دو شکل اصلی و خطی شده برای زغال زیستی‌های پوست انار، پرتقال و لیمو در شکل‌های (۴، ۵ و ۶) آمده است.

از آنجایی که شکل اصلی مدل‌ها غیرخطی است، برازش آنها با داده‌های به‌دست‌آمده از آزمایش، نیازمند یک رویکرد «آزمون



شکل ۵. هم‌دماهای با بزرگ‌ترین ضریب همبستگی برای زغال زیستی به‌دست آمده از پوست پرتقال: الف) شکل غیرخطی فرندلیچ و

ب) شکل خطی فرندلیچ



شکل ۶. هم‌دماهای با بزرگ‌ترین ضریب همبستگی برای زغال زیستی به‌دست آمده از پوست لیمو: الف) شکل غیرخطی فرندلیچ و

ب) شکل خطی فرندلیچ

به نتیجه‌ای کاملاً متفاوت از شکل اصلی مدل‌ها شود به‌طوری که در این مطالعه بر اساس شکل‌های خطی مدل‌های هم‌دما، مدل لانگمویر و بر اساس شکل‌های غیرخطی، مدل فرندلیچ مدل مناسب برای توصیف مکانیسم واکنش به‌دست آمد. نتیجه برآزش داده‌های آزمایش سینتیک در هر دو شکل خطی و غیرخطی نتیجه یکسانی داشت و هر دو مدل نشان‌دهنده توصیف بهتر سینتیک واکنش به‌وسیله مدل شبه مرتبه دوم بودند. به‌طورکلی نتیجه مطالعه حاضر بیانگر اهمیت لزوم استفاده از شکل‌های اصلی مدل‌های هم‌دما به‌منظور تفسیر فرایند جذب در محیط‌های آبی است، زیرا بر اساس این مطالعه، خطای روش خطی شده غیر قابل اغماض بود و منجر به نتیجه‌ای کاملاً متفاوت از روش غیرخطی شد.

ایجاد یک همبستگی کاذب می‌شود (۲۶). اگر چه اخیراً برخی از مطالعات مانند مطالعه حاضر نشان دادند رگرسیون خطی ممکن است همیشه نتایج قابل‌اعتمادی ارائه ندهد، در برخی از مطالعات موردی مدل‌های خطی شده به‌اندازه مدل غیرخطی قابل‌استناد گزارش شد که این نکته در صورت در دسترس نبودن نرم‌افزارهای مورد نیاز برای محاسبات غیرخطی اهمیت پیدا می‌کند (۳).

نتیجه‌گیری

نتایج برآزش داده‌های جذب روی از محلول‌های آبی به‌وسیله زغال‌های زیستی تولید شده از پسماند پوست‌های انار، پرتقال و لیمو با شکل‌های خطی و غیرخطی مدل‌های هم‌دمای جذب نشان داد تصمیم‌گیری بر اساس شکل‌های خطی می‌تواند منجر

منابع مورد استفاده

- Asassangabi, F., M. Sangi and B. Bagheri. 2013. Study of thermodynamic parameters of lead, copper and cadmium adsorption by herbal absorbents. *AmirKabir Journal of Science & Research Civil and Environmental Engineering* 47(3): 9-16.
- Babel, S. and T. A. Kurniawan. 2003. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: A review. *Journal of Hazardous Materials* 97(1-3): 219-243.
- Bartonova, L., L. Ruppenthalova, M. Ritz. 2017. Adsorption of Naphthol Green B on unburned carbon: 2- and 3-parameter linear and non-linear equilibrium modelling. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 25: 37-44.
- Bolster, C. H. and G. M. Hornberger. 2006. On the use of linearized Langmuir equations. *Soil Science Society of America Journal* 71: 1796-1806.
- Choi, I. S., Y. Gyo Lee, S. Kumar Khanal, B. Jae Park and H. J. Bae. 2015. A low-energy, cost-effective approach to fruit and citrus peel waste processing for bioethanol production. *Applied Energy* 140: 65-74.
- Crini, G. and P. M. Badot. 2008. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science* 33: 399-447.
- Febrianto, J., A. N. Kosasih, J. Sunarso, Y. Ju, N. Indraswati and S. Ismadji. 2009. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials* 162(2-3): 616-645.
- Forstner, U. and G. T. W. Wittmann. 1983. *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. 2th Edition Springer-Verlag GmbH, New York Tokyo, USA.
- Genc-Fuhrman, H., P. S. Mikkelsen and A. Ledin. 2007. Simultaneous removal of As, Cd, Cr, Cu, Ni and Zn from storm water: Experimental comparison of 11 different sorbents. *Water Research* 41(3): 591-602.
- Gusain, D., V. Srivastava, M. Sillanpaa and Y. Sharma. 2016. Kinetics and isotherm study on adsorption of chromium on nano crystalline iron oxide/hydroxide: linear and nonlinear analysis of isotherm and kinetic parameters. *Research on Chemical Intermediates* 42: 7133-7151.
- Ho, Y. Sh. 2006. Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non-linear methods. *Water Research* 40: 119-125.
- Ho, Y. Sh. 2006. Isotherms for the Sorption of Lead onto Peat: Comparison of Linear and Non-Linear Methods. *Polish Journal of Environmental Studies* 5: 81-86.
- Jahed, B., M. A. Khatibi, M. Bagha pour and F. Khalili Naji. 2014. Application of activated carbon derived from paper waste in removal of methylene blue from aqueous solution: isothermal, kinetic and thermodynamic study. *Modares Civil Engineering Journal* 14(4): 1-9.
- Kambo, H. and A. Dutta. 2014. Hydrothermal carbonization (HTC): an innovative process for the conversion of low quality lignocellulosic biomass to hydrochar for replacing coal. In: *Proceedings of the 9th Annual Green Energy Conference (IGEC-IX)*. Tianjin, China. PP. 25-28.
- Khorramfar, S., N. M. Mahmoodi, M. Arami and K. Gharanjig. 2009. Dye removal from colored textile wastewater using tamarindus indica hull: adsorption isotherm and kinetics study. *Journal of Color Science and Technology* 3: 81-88.
- Kurniawan, T. A., G. Y. S. Chan, W. H. Lo and S. Babel. 2006. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical Engineering Journal* 118: 83-98.
- Lehmann, J. and S. Joseph. 2009. *Biochar for environmental management*. Earthscan. Cornell University, USA.
- Limousin, G., J. P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthes and M. Krimissa. 2007. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry* 22: 249-275.
- Lin, J. and L. Wang. 2009. Comparison between linear and non-linear forms of pseudo-first-order and pseudo-second-order adsorption kinetic models for the removal of methylene blue by activated carbon. *Science China Technological Sciences* 3(3): 320-324.
- Mousavi, A., H. Asadi and M. Esfandbad. 2010. Efficiency of ion exchange process in removing nitrate from water 1- Isotherm of nitrate absorption by Purolite A-400 Resin. *Water and Soil Science* 20(1): 186-200.
- Nabizadeh, R., K. Naddafi, R. Saeedi, A. H. Mahvi, F. Vaezi, K. Yaghmaeian. 2005. Kinetic and Equilibrium Studies of Lead and Cadmium Biosorption from Aqueous Solutions by Sargassum spp. Biomass. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering* 2(3): 159-163.
- Nadavala, S. K., K. Swayampakula, V. M. Boddu and K. Abburi. 2009. Biosorption of phenol and o-chlorophenol from aqueous solutions on to chitosan-calcium alginate blended beads. *Journal of Hazardous Materials* 162(1): 482-489.
- Nikkhah, A., H. Ziluee and A. Keshavarz. 2016. Study the effect of structural adjustment of polyurethane foam by activated carbon on the absorption of oil pollutants from water. *Journal of Water & Wastewater* 2: 84-93.
- Padmesh, T. V. N., K. Vijayaraghavan., G. Sekaran and M. Velen. 2006. Application of Two- and Three-Parameter Ispterm Models: Biosorption of Acid Red 88 onto *Azolla microphylla*. *Bioremediation Journal* 10(1-2): 37-44.

25. Plaza Cazon, J., C. Bernardelli, M. Viera, E. Donati and E. Guibal. 2012. Zinc and cadmium biosorption by untreated and calcium-treated *Macrocystis pyrifera* in a batch system. *Bioresour Technology* 116: 195–203.
26. Rao Karri, R., J. N. Sahu and N. S. Jayakumar. 2017. Optimal isotherm parameters for phenol adsorption from aqueous solutions onto coconut shell based activated carbon: Error analysis of linear and non-linear methods. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 1-16.
27. Saeedi, R. 2005. Investigating the potential of brown algae dried Sargassum in removing lead and cadmium from aqueous solution. MSc. Thesis, Tehran University of Medical Sciences, Tehran.
28. Senturk, H. B., D. Ozdes, A. Gundogdu, C. Duran and M. Soylak. 2009. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto organomodified Tirebolu bentonite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *Journal of Hazardous Materials* 172(1): 353-362.
29. Tong, X. J., J. Y. Li, J. H. Yuan and R. K. Xu. 2011. Adsorption of Cu (II) by biochars generated from three crop straws. *Chemical Engineering Journal* 172(2-3): 828–834.
30. Yang, Y., Z. Wei, X. Zhang, X. Chen, D. Yue, Q. Yin, L. Yin, L. Xiao and L. Yang. 2014. Biochar from *Alternanthera philoxeroides* could remove Pb(II) efficiently. *Bioresour Technology* 171: 227-232.

Comparison of Linear and Nonlinear Kinetic Models and Adsorption Isotherms of Zinc from an Aqueous Solution by Biochar

R. Toriki Harchegani*, N. Mirghaffari and M. Soleimani Aminabadi¹

(Received: March 11-2018 ; Accepted: July 30-2018)

Abstract

Fruits and citrus wastes are generated in the food industry in large quantities. Their management in Iran, as one of the major hubs of fruits and citrus production, is of great importance. In this study, the biochar samples were prepared from pomegranate, orange and lemon peel waste produced in a juice factory using the pyrolysis process in the range of 400-500 °C; then their efficiency for zinc adsorption from an aqueous solution was investigated. The kinetic and isotherm data of zinc adsorption were fitted by the linear and nonlinear forms of the Langmuir and Freundlich isotherm models and the first-order and second-order pseudo-kinetics models. The results showed that under the experimental conditions applied, the maximum amount of zinc absorption by biochars derived from pomegranate, orange and lemon peel was 2.42, 1.83 and 3.17 mg/g, respectively. The results of adsorption isotherm models also showed that the use of the linear form could lead to a completely different interpretation, as compared to the original form of the model. Based on the linear forms, the Langmuir isotherm was the best; meanwhile, according to the non-linear forms, the Freundlich isotherm was the best model to describe the adsorption data. In addition, the reaction kinetics indicated that both original and linear models had the same results, and the data were better fitted by the pseudo-second order model.

Keywords: Kinetic models, Adsorption, Biochar, Peel waste

1. Department of Natural Resources, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.

*: Corresponding Author, Email: fatorki110@gmail.com