

ارائه روشی برای تعیین مستقیم ثابت‌های ایزوترم‌های فرایندهای جذب و ارزیابی آن با نتایج تجربی

علی نعمت اله زاده^{*۱}

۱. گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

چکیده	مشخصات مقاله
<p>رفتار جذبی اغلب فرایندهای جذب ناپیوسته با مدل‌های ایزوترم غیرخطی، مثل ایزوترم ردلیش-پیترسون، رادکه-پرازنیتز، سیپس، کبله-کریگان و دیگر معادلات مشابه بیان می‌شود. برای تعیین ضرایب این مدل‌ها می‌بایست از روش‌های مرسوم بهینه‌سازی مبتنی بر سعی و خطا استفاده شود که معمولاً به لحاظ حساسیت این روش‌ها به حدس اولیه‌ی انتخاب‌شده، روش‌های زمان‌بری هستند. بنابراین در مقاله حاضر برای تعیین پارامترهای مدل‌های غیرخطی فرایندهای جذب، روشی مستقیم و بدون نیاز به سعی و خطا ارائه شده است. در این روش، نخست رابطه تفاضلی ایزوترم‌های جذب به دست آمده، و سپس پارامتر توانی مدل موردنظر مستقیماً از روی عرض از مبدأ این رابطه تعیین می‌شود. در ادامه با داشتن پارامتر توانی، سایر ضرایب این ایزوترم از روی شیب و عرض از مبدأ نمودار خطی تغییرات ظرفیت جذب و غلظت به دست می‌آید. به‌منظور ارزیابی این روش جاذب پلی‌سولفونی اصلاح‌شده با کتکول آمین برای جذب کروم (VI) ساخته‌شده و ایزوترم‌های مختلف بر روی نتایج جذب برآزش شدند. در تعیین پارامتر توانی، خطای نسبی این روش در مقایسه با روش سعی و خطا کمتر از یک درصد تعیین شد.</p>	<p>تاریخچه مقاله: دریافت: ۸ دی ۹۴ دریافت پس از اصلاح: ۱ مرداد ۹۵ پذیرش نهایی: ۱۵ شهریور ۹۵</p> <p>کلمات کلیدی: ایزوترم‌های جذب فرم دیفرانسیلی خطی سازی تعیین مستقیم پارامترها</p>

* عهده‌دار مکاتبات

Nematollahzadeha@uma.ac.ir

حقوق ناشر محفوظ است.

۱- مقدمه

خطا استفاده کرد که زمان بر بوده و همواره مستلزم نرم افزارهای خاص مثل نرم افزار Maple، Matlab، Mathematica و غیره است و از طرف دیگر در اغلب موارد نیازمند برنامه نویسی کامپیوتری بوده و شاید موردپسند اغلب محققین نباشد. علاوه بر این در برخی از مقالات به دلیل انجام نامناسب فرایند سعی و خطا، به اشتباه دقت پایینی برای این مدل‌های سه پارامتری گزارش شده است [۳]. تاکنون فقط وو و همکاران^۷ در مقاله‌ای روشی جدید برای تعیین پارامترهای مدل ردلیش-پیترسون ارائه کرده‌اند [۳]. آن‌ها با توجه به مقالات و منابع موجود، به این نتیجه رسیدند که پارامتر توانی مدل ردلیش-پیترسون مقداری بین صفر و یک است. بنابراین روشی برای تخمین پارامتر توانی ارائه داده‌اند که باز مبتنی بر روش سعی و خطا بود.

بنابراین در مقاله حاضر برای اولین بار روشی مستقیم و بدون نیاز به فرآیند سعی و خطا جهت تعیین ثوابت انواع مدل‌های غیرخطی سه پارامتری ارائه شده است. در این روش، نخست رابطه تفاضلی ایزوترم‌های جذب به دست آمده، و سپس پارامتر توانی مدل موردنظر مستقیماً از روی عرض از مبدأ این رابطه تعیین می‌شود. در ادامه با داشتن پارامتر توانی، سایر ضرایب این ایزوترم از روی شیب و عرض از مبدأ نمودار خطی تغییرات ظرفیت جذب و غلظت به دست می‌آید. در ادامه جذب پلی‌سولفونی اصلاح شده با کتکول آمین برای جذب کروم (VI) ساخته شده و نتایج جذب برای ارزیابی صحت و دقت این روش مورد استفاده قرار گرفته است.

۲- بخش نظری

۲-۱- ایزوترم‌های جذب

۲-۱-۱- مدل ایزوترم فروندلیش

اولین مدل تجربی در سال ۱۹۰۹ میلادی توسط فروندلیش ارائه شد. در این مدل، رابطه‌ی بین غلظت باقیمانده ماده‌ی جذب‌شونده و ظرفیت جذب به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (1)$$

در این رابطه q_e ظرفیت جذب تعادلی برحسب (mg/gr) ، C_e غلظت تعادلی ماده‌ی حل‌شونده در محلول برحسب (mg/L) ، k_F ثابت جذب فروندلیش برحسب (L/gr) و عدد بی بعد n فاکتور شدت جذب است.

خالص‌سازی و یا جداسازی مواد موردنظر از محلول‌های مایع و یا گاز همواره مورد توجه و اهمیت خاص بوده است. در هر فرایند جداسازی مبتنی بر جاذب‌های طبیعی و یا سنتزی، برای مطالعه‌ی مکانیسم جذب، ظرفیت جذب، خواص سطحی جاذب و مقایسه کارایی انواع جاذب‌ها جهت انتخاب مناسب‌ترین جاذب؛ همواره از ایزوترم‌های مختلف جذب مثل ایزوترم لانگمویر^۱، فروندلیش^۲، ردلیش-پیترسون^۳، رادکه-پرازنیتز^۴، سیپس^۵، کبله-کریگان^۶ و دیگر معادلات مشابه استفاده می‌شود [۱]. هریک از این مدل‌ها دارای مبانی و فرضیات مخصوص به خود می‌باشند. لذا با برازش شدن هریک از مدل‌ها بر روی داده‌های تجربی، می‌توان فرض کرد که فرایند جذب نیز بر اساس همان مبانی رخ داده است و فرضیات حاکم بر ایزوترم در فرآیند جذب موردنظر نیز صدق می‌کند. برای نمونه در صورتی که مدل ایزوترم جذب لانگمویر بر داده‌های آزمایشگاهی به خوبی برازش شود، می‌توان گفت که جذب تک لایه صورت گرفته است، چراکه مبنای این مدل بر فرض جذب تک لایه استوار است. همین‌طور، مدل جذب فروندلیش بر مبنای جذب چندلایه بوده و اگر این مدل بر داده‌های تجربی برازش شود می‌توان گفت جذب چندلایه اتفاق افتاده است.

برای تعیین ثوابت مدل‌های جذب لانگمویر و فروندلیش، معمولاً آن‌ها را به معادلات خطی تبدیل کرده و پارامترهای این معادلات را با استفاده از روش حداقل مربعات خطا تعیین می‌کنند [۲]. اما در اغلب موارد دیده شده است که هیچ‌یک از این مدل‌ها (مدل لانگمویر و فروندلیش) بر داده‌های تجربی برازش نمی‌شوند لذا لاجرم باید از مدل‌های اصلاح شده و یا تعمیم یافته مثل مدل‌های ردلیش-پیترسون، رادکه-پرازنیتز، سیپس و کبله-کریگان استفاده کرد. این مدل‌ها در واقع ترکیبی از دو مدل لانگمویر و فروندلیش هستند که جذب مختلط تک لایه و چندلایه را مدل می‌کنند. اما با توجه به ماهیت غیرخطی و عبارت توانی که در این معادلات وجود دارد نمی‌توان آن‌ها را خطی سازی کرده و به تعیین پارامترها یا ثوابت آن‌ها مبادرت ورزید. برای تعیین پارامترهای این معادلات لازم است از روش‌های بهینه‌سازی مبتنی بر سعی و

¹Langmuir isotherm

²Freundlich

³Redlich-Peterson

⁴Radke-Prausnitz

⁵Sips

⁶Koble-Corrigan

تصویر می‌کشد و سه پارامتر را وارد معادله تجربی می‌کند. این معادله دارای وابستگی مستقیم خطی با غلظت بوده و دارای یک تابع نمایی در مخرج کسر است که قادر است فرآیند جذب تعادلی را در محدوده وسیعی از غلظت‌ها نشان دهد. این مدل به دلیل خاصیت تطبیق‌پذیری خوب، در سیستم‌های همگن و ناهمگن مورد استفاده قرار می‌گیرد. در غلظت‌های پایین، پاسخی شبیه مدل لانگمویر داشته و در غلظت‌های بالا نیز به پاسخ فروندلیش نزدیک می‌شود. رابطه زیر معادله به دست آمده برای این مدل است [۵]:

$$q_e = \frac{q_m b_R C_e}{1 + b_R C_e} \quad (5)$$

در این رابطه q_e غلظت تعادلی برحسب (mg/gr) ، C_e غلظت تعادلی برحسب (mg/L) ، و b_R و q_m به ترتیب برحسب $(mL/mg)^\alpha$ و $(mg/mL)^\alpha (mL/g)$ ثوابت مدل ردلیش-پیترسون می‌باشند. این ثوابت تجربی بوده و دارای معنای فیزیکی نمی‌باشند. در ادامه نشان داده خواهد شد که پارامتر α در بازه‌ی محدود [۱ و ۰] تغییر می‌کند.

۲-۱-۴- مدل ایزوترم سیپس

ایزوترم سیپس نیز، ادغام روابط مربوط به ایزوترم‌های فروندلیش و لانگمویر است که برای پیش‌بینی فرایندهای جذب ناهمگن بکار گرفته می‌شود و محدودیت افزایش غلظت جذب‌شونده در مدل فروندلیش را ندارد. این مدل در غلظت‌های پایین جذب‌شونده مدل فروندلیش و در غلظت‌های بالا، ظرفیت جذب تک لایه مدل ایزوترم لانگمویر را پیش‌بینی می‌کند. پارامترهای این مدل به کمک تغییر شرایط آزمایش مانند تغییر غلظت اولیه به دست می‌آید. رابطه‌ی زیر معادله‌ی به دست آمده برای این ایزوترم است [۵]:

$$q_e = \frac{k_s C_e^{\beta_s}}{1 + a_s C_e^{\beta_s}} \quad (6)$$

در این رابطه، q_e ظرفیت جذب تعادلی برحسب (mg/g) و C_e غلظت تعادلی برحسب (g/mL) است. k_s برحسب $(mL/mg)^{\beta_s} mg/g$ ، a_s برحسب $(mL/mg)^{\beta_s}$ و β_s نیز ثابت سیپس است. این پارامترها، به روش بهینه‌سازی مبتنی بر سعی و خطا تعیین می‌شوند.

مدل‌های هیل^۸ و کبله-کریگان هم از نظر شکل ریاضی مشابه مدل سیپس می‌باشند، با این تفاوت که در آن‌ها از پارامترهای دیگر و با مفاهیم دیگر برای نشان دادن فرآیند جذب استفاده شده است.

ایزوترم فروندلیش رابطه‌ای برای جذب غیر ایدئال و برگشت‌پذیر عنوان می‌کند. این مدل تجربی قابلیت استفاده برای جذب چندلایه با توزیع ناهمگن گرما و جذب بر سطح ناهمگن را دارد [۴].

با گرفتن لگاریتم از طرفین رابطه (۱)، می‌توان آن را به فرم خطی تبدیل کرد و با ترسیم $\ln(q_e)$ برحسب $\ln(C_e)$ پارامترهای k_F و n را با توجه به شیب و عرض از مبدأ خط مستقیم با معادله داده‌شده در رابطه (۲) به دست آورد:

$$\ln(q_e) = \ln(k_F) + (1/n) \ln(C_e) \quad (2)$$

۲-۱-۲- مدل ایزوترم لانگمویر

در ایزوترم لانگمویر جذب فقط در تعداد محدودی از سایت‌های معین و همسان اتفاق می‌افتد. در هر یک از این سایت‌های فعال، هیچ واکنش بعدی و هیچ ممانعت فضایی میان جاذب و جذب‌شونده وجود ندارد. بنابراین ایزوترم لانگمویر بر اساس جذب همگن یا یکنواخت است که در آن مولکول‌های جاذب دارای آنتالپی و انرژی فعال‌سازی ثابت بوده و هیچ جابجایی جذب‌شونده در سطح جاذب رخ نمی‌دهد. در این مدل بخشی از سطح موردبررسی قرار می‌گیرد که در هنگام اشباع تعادلی قادر به جذب مولکول دیگری نباشد [۵]. در این مدل، جذب به‌صورت تک لایه فرض شده و به‌صورت رابطه‌ی زیر بیان می‌شود [۶]:

$$q_e = q_{\max} \frac{k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (3)$$

که می‌توان آن را به فرم خطی زیر نوشت:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} k_L} + \frac{1}{q_{\max}} C_e \quad (4)$$

که در آن C_e غلظت تعادلی ماده‌ی حل‌شونده در محلول برحسب (mg/L) ، q_e و q_{\max} به ترتیب ظرفیت تعادلی جذب و حداکثر ظرفیت جذب برحسب (mg/g) می‌باشند. مقدار ثابت k_L در این روابط تمایل جزء حل‌شونده به سمت جاذب برحسب (L/mg) و $q_{\max} k_L$ ثابت توزیع و برحسب (L/g) است [۷]. با رسم نمودار C_e/q_e برحسب C_e و با توجه به شیب خط و عرض از مبدأ آن، پارامترهای ایزوترم لانگمویر به دست می‌آیند. در غلظت‌های پایین، این مدل به یک مدل خطی تبدیل‌شده و شبیه قانون هنری عمل می‌کند [۸].

۲-۱-۳- مدل ایزوترم ردلیش-پیترسون

ایزوترم ردلیش-پیترسون یک ایزوترم هیبریدی است که هر دو مدل فروندلیش و لانگمویر را به‌طور همزمان به

⁸ Hill

۲-۱-۵- مدل ایزوترم رادکه-پرازنیتز

مدل رادکه-پرازنیتز با رابطه ریاضی زیر بیان می شود [۹]:

$$q_e = \frac{a_R r_R C_e^{\beta_R}}{a_R + r_R C_e^{\beta_R - 1}} \quad (7)$$

که در آن پارامترهای a_R ، r_R و β_R ثوابت مدل رادکه-پرازنیتز می باشند و به روش حداقل سازی ریشه متوسط خطاها و مقدار مربع کای (χ^2) به دست می آیند. این مدل با داشتن چندین ویژگی منحصر به فرد، برای مدل کردن اغلب سیستم های جذب مناسب است. در غلظت های پایین به یک مدل خطی و در غلظت های بالا به ایزوترم فروندلیش و در حالت خاص، $\beta_R = 0$ ، به ایزوترم لانگمویر تبدیل می شود [۹]. بنابراین این مدل با پوشش دادن بازه وسیعی از غلظت ها، نسبت به ایزوترم های لانگمویر و فروندلیش برتری دارد.

۲-۲- تعیین پارامترهای ایزوترم ها

در مقاله حاضر برای تعیین پارامترهای مدل های غیرخطی سه پارامتری به جای استفاده از روش های مبتنی بر سعی و خطا، ابتدا از معادله های ظرفیت جذب برحسب غلظت مشتق گرفته می شود. برای نمونه برای مدل ردلیش-پیترسون می توان نوشت:

$$\frac{dq_e}{dC_e} = \frac{q_m b_R}{1 + b_R C_e} - \frac{\alpha q_m b_R^2 C_e^\alpha}{(1 + b_R C_e)^2} \quad (8)$$

با استفاده از معادله (۵) و با جای گذاری $1 + b_R C_e$ با

عبارت $\frac{q_m b_R C_e}{q_e}$ معادله (۸) به شکل زیر ساده می شود:

$$\frac{C_e}{q_e} \frac{dq_e}{dC_e} = 1 - \alpha + \frac{\alpha}{q_m b_R} \frac{q_e}{C_e} \quad (9)$$

این معادله را می توان به فرم زیر نوشت:

$$\frac{d \ln(q_e)}{d \ln(C_e)} = 1 - \alpha + \frac{\alpha}{q_m b_R} \frac{q_e}{C_e} \quad (10)$$

همان طور که دیده می شود $d \ln(q_e) / d \ln(C_e)$ برحسب q_e / C_e خطی است. بنابراین رسم این دو برحسب همدیگر باید منجر به خط مستقیم شود که عرض از مبدأ این خط مقدار $1 - \alpha$ را خواهد داد. با توجه به اینکه در عمل، داده های تجربی به صورت اعداد گسسته هستند بجای مشتق معمولی، می توان از فرم تفاضل محدود^۹ (معادله ۱۱) استفاده کرد.

$$\frac{dy}{dx} \cong \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} \quad (11)$$

بنابراین در عمل برای رسم منحنی ها می توان از رابطه زیر استفاده کرد:

$$\frac{d \ln(q_e)}{d \ln(C_e)} \cong \frac{\Delta \ln(q_e)}{\Delta \ln(C_e)} = \frac{\ln(q_{e(i+1)}) - \ln(q_{e(i)})}{\ln(C_{e(i+1)}) - \ln(C_{e(i)})} \quad (12)$$

با تعیین شدن مقدار α ، اگر C_e / q_e برحسب C_e^α رسم شود یک خط مستقیم (معادله ۱۳) حاصل خواهد شد که شیب آن مقدار $1 / q_m$ و عرض از مبدأ آن مقدار $1 / q_m b_R$ را خواهند داد.

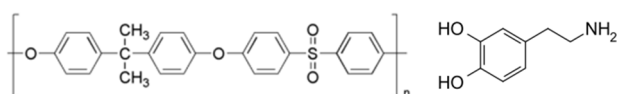
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b_R} + \frac{1}{q_m} C_e^\alpha \quad (13)$$

دیفرانسیل خطی سازی شده مدل های مختلف غیرخطی به همراه معادلات نمودارهایی که برای تعیین پارامترهای هر یک از این مدل ها باید رسم شوند در جدول ۱ ارائه شده است.

۳- بخش تجربی

۳-۱- مواد و روش

پلی سولفون (Polysulfone, PSf) از شرکت BASF آلمان تهیه شد. دی کرومات پتاسیم ($K_2Cr_2O_7$)، اسید کلریک (HCl)، دی متیل فرم آمید (Dimethyleformamide, DMF) و بافر تریس (Tris(hydroxymethyl)-aminomethane) از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. منومر (Dihydroxyphenyl)ethylamine یا همان ترکیب کتکول-آمینی (Catecholamine)، با عنوان اختصاری DPA از شرکت سیگما-آلد ریچ آمریکا خریداری شد. ساختار شیمیایی پلیمر و منومر در شکل ۱ داده شده است:



شکل (۱) ساختار شیمیایی PSf (چپ) و DPA (راست).

۳-۲- سنتز جاذب پلی سولفون اصلاح شده با ترکیب

کتکول آمینی

جهت ساخت فیلم پلیمری از جنس پلی سولفون، محلول پلیمری با ترکیب درصد ۱۶٪ وزنی از پلیمر و ۸۴٪ وزنی از حلال DMF تهیه شد و در دمای اتاق (۳۰-۲۵ °C) و به مدت ۶ ساعت به هم زده شد. محلول شفاف و همگن به دست آمده، به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق قرار داده شد تا حباب های موجود در آن خارج شوند. سپس این مخلوط پلیمری بر روی صفحه شیشه ای تخت ریخته شده و با اپلیکاتور (فیلم کش) صاف شد. سپس قالب شیشه ای در ظرف حاوی آب بدون یون

⁹ Finite difference

جدول ۱- مدل‌های جذب و فرم دیفرانسیلی هریک از آن‌ها برای تعیین پارامترهای آن‌ها.

ایزوترم	معادله	پارامتر توانی	سایر پارامترها	فرم دیفرانسیلی	رسم Y برحسب X برای تعیین پارامتر توانی	رسم Y برحسب X برای تعیین سایر پارامترها
Langmuir	$q_e = q_{\max} \frac{k_L C_e}{1 + k_L C_e}$	۱	$\frac{q_{\max}}{k_L}$	$\frac{d \ln(q_e)}{d \ln(C_e)} = 1 - q_e$	-	برحسب C_e / q_e C_e
Freundlich	$q_e = k_F C_e^{1/n}$	n	k_F	$\frac{d \ln(q_e)}{d \ln(C_e)} = \frac{1}{n}$	$d \ln(q_e) / d \ln(C_e)$ برحسب C_e یا q_e	$\ln(q_e)$ $\ln(C_e)$
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{q_m b_R C_e}{1 + b_R C_e^\alpha}$	α	$\frac{q_m}{b_R}$	$\frac{d \ln(q_e)}{d \ln(C_e)} = 1 - \alpha + \frac{\alpha}{q_m b_R} \frac{q_e}{C_e}$	$d \ln(q_e) / d \ln(C_e)$ برحسب q_e / C_e	برحسب C_e / q_e C_e^α
Sips	$q_e = \frac{k_s C_e^{\beta_s}}{1 + a_s C_e^{\beta_s}}$	β_s	k_s, a_s	$\frac{d \ln(q_e)}{d \ln(C_e)} = \beta_s - \frac{a_s \beta_s}{k_s} q_e$	$d \ln(q_e) / d \ln(C_e)$ برحسب q_e	$C_e^{\beta_s} / q_e$ برحسب $C_e^{\beta_s}$
Radke-Prausnitz	$q_e = \frac{a_R r_R C_e^{\beta_R}}{a_R + r_R C_e^{\beta_R - 1}}$	β_R	$\frac{a_R}{r_R}$	$\frac{d \ln(q_e)}{d \ln(C_e)} = \beta_R - \frac{(\beta_R - 1) q_e}{a_R C_e}$	$d \ln(q_e) / d \ln(C_e)$ برحسب q_e / C_e	برحسب $C_e^{\beta_R} / q_e$ $C_e^{\beta_R - 1}$

به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد تا فرایند جذب به تعادل برسد. پس اتمام فرایند جذب، غلظت کروم (VI) باقیمانده در محیط (C_e) با دستگاه اسپکتروفوتومتر (UV/Vis, PG-Instrument,) (T80+) در طول موج ۳۵۰ نانومتر اندازه‌گیری شد.

ظرفیت جذب جاذب پلیمری از رابطه زیر تعیین شد:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (14)$$

که در آن q_e ظرفیت جذب برحسب (mg/g)، V حجم محلول کروم برحسب (mL)، m جرم جاذب برحسب (g) و C₀ غلظت اولیه محلول کروم با واحد ppm است.

۴- بحث و نتیجه‌گیری

همان‌طور که اشاره شد برای مطالعه انواع جاذب‌ها، جهت تعیین مکانیسم و نوع جذب، تعیین مشخصات سطح جاذب، بهینه‌سازی فرایند جذب و جداسازی، لازم است از انواع مختلف مدل‌های جذب مثل مدل‌های لانگمویر، فروندلیش، ردلیش-پیترسون، رادکه-پرازنیتز، سیپس، کبله-کریگان و دیگر معادلات مشابه استفاده شود. در این میان، به‌غیر از مدل‌های لانگمویر و فروندلیش که دو پارامتری هستند، سایر مدل‌ها سه پارامتری بوده و پارامتر سوم به‌صورت توانی از غلظت جاذب در معادله ظاهر می‌شود. در این مقاله با ارائه فرم دیفرانسیلی یا تفاضل محدود مدل‌های جذب و رسم

در دمای اتاق فروروده شد تا فرایند لخته شدن فیلم صورت گیرد. پس از آن، فیلم پلیمری به مدت ۲۴ ساعت در آب بدون یون نگهداری شد و در طی این مدت چندین بار آب بدون یون تعویض شد تا حلال DMF باقی‌مانده در حفرات فیلم پلیمری، از آن خارج شود.

برای اصلاح سطح فیلم پلیمری، حدود ۱۵۰ سانتی‌متر مربع از آن در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول آبی حاوی ۲ mg/mL از منومر DPA در pH ۸/۵ از بافر تریس (pH محلول با HCl تنظیم شد) و به مدت ۲۴ ساعت غوطه‌ور شد. در طی این مدت، محلول به هم زده شده و به‌طور مداوم در تماس با اکسیژن هوا قرار داده شد تا DPA بر سطح فیلم پلیمری تثبیت شود. پس از اصلاح سطح، فیلم پلیمری با آب بدون یون شسته شده و در مرحله بعد از آن برای انجام عمل جذب کروم (VI) استفاده شد.

۳-۳- جذب کروم (VI) با فیلم پلیمری اصلاح‌شده

برای بررسی فرایند جذب بر روی جاذب، ابتدا محلول کروم مادر با غلظت ۵۰۰ ppm از انحلال مقدار مشخص از نمک دی‌کرومات پتاسیم در آب دی‌یونیزه تهیه شد. سایر غلظت‌های بررسی‌شده (شامل ۱۰، ۵۰، ۱۰۰، ۲۵۰ و ۴۵۰ ppm) از رقیق‌سازی محلول مادر در آب با pH=۳ تهیه شد. جاذب در محلول کروم در غلظت‌های مختلف غوطه‌ور شده و

۲- با داشتن مقدار پارامتر توانی به دست آمده از مرحله قبل و رسم نمودار فرم خطی ایزوترم جذب، و سپس استفاده از شیب و عرض از مبدأ این خط، سایر پارامترهای مدل جذب به دست می‌آیند.

۴-۱- ارزیابی فرم دیفرانسیلی مدل‌های جذب

۴-۱-۱- ارزیابی بر اساس داده‌های تئوری

به منظور ارزیابی اولیه و صحت سنجی فرم دیفرانسیلی مدل‌های جذب در تعیین پارامترهای آن‌ها، اعداد ارائه شده در جدول ۲ با ازای مقادیر از پیش انتخاب شده برای C_e و پارامترهای مدل ردلیش-پیترسون بوده است که در آن مقادیر q_e از روی معادله این مدل به دست آمده، و سپس مقادیر q_e/C_e و $\ln(q_e)/\ln(C_e)$ محاسبه شدند.

از رسم نمودار $\Delta \ln(q_e)/\Delta \ln(C_e)$ برحسب q_e/C_e برای غلظت‌های زیاد (مثلاً بین ۴۰۰ تا ۶۰۰ mg/L) و برازش خط مستقیم بر روی این اعداد، شکل ۲ حاصل شد. بر اساس معادله (۱۵) در غلظت‌های زیاد با دقت بیشتر می‌توان ضریب α را به دست آورد. همان‌طور که در شکل ۲ ملاحظه می‌شود، $\Delta \ln(q_e)/\Delta \ln(C_e)$ برحسب q_e/C_e یک خط مستقیم با عرض از مبدأ برابر ۰/۱۴۰۱ است، که مطابق معادله (۱۰) این مقدار برابر است با $1-\alpha$ و در نتیجه مقدار α برابر با ۰/۸۵۹۹ است که به عدد انتخاب شده (۰/۸۶) در جدول ۲) با خطای نسبی حدود ۰/۰۱ درصد بسیار نزدیک است.

جدول ۲- مقادیر دلخواه برای غلظت تعادلی (C_e) و پارامترهای مدل

ردلیش-پیترسون. مقادیر q_e از روی معادله ردلیش-پیترسون

(معادله ۵) تولید شده‌اند.

$q_m=100, b_R=1/15, \alpha=0/86$				
C_e	q_e	q_e/C_e	$\Delta \ln(q_e)/\Delta \ln(C_e)$	C_e/q_e
۱۰	۱۲۳/۲۴	۱۲/۳۲۴۵	۰/۱۹۲۰	۰/۰۸۱۱
۵۰	۱۶۷/۸۸	۳/۳۵۷۵	۰/۱۵۹۰	۰/۲۹۷۸
۱۰۰	۱۸۷/۴۴	۱/۸۷۴۴	۰/۱۵۱۹	۰/۵۳۳۵
۱۵۰	۱۹۹/۳۴	۱/۳۲۹۰	۰/۱۴۸۸	۰/۷۵۲۵
۲۰۰	۲۰۸/۰۶	۱/۰۴۰۳	۰/۱۴۷۱	۰/۹۶۱۲
۲۵۰	۲۱۵/۰۱	۰/۸۶۰۰	۰/۱۴۶۰	۱/۱۶۲۸
۳۰۰	۲۲۰/۸۰	۰/۷۳۶۰	۰/۱۴۵۲	۱/۳۵۸۷
۳۵۰	۲۲۵/۸۰	۰/۶۴۵۱	۰/۱۴۴۶	۱/۵۵۰۰
۴۰۰	۲۳۰/۲۰	۰/۵۷۵۵	۰/۱۴۴۱	۱/۷۳۷۶
۴۵۰	۲۳۴/۱۴	۰/۵۲۰۳	۰/۱۴۳۷	۱/۹۲۱۹
۵۰۰	۲۳۷/۷۲	۰/۴۷۵۴	۰/۱۴۳۴	۲/۱۰۳۴
۵۵۰	۲۴۰/۹۹	۰/۴۳۸۲	۰/۱۴۳۲	۲/۲۸۲۳
۶۰۰	۲۴۴/۰۱	۰/۴۰۶۶		

معادلات در محورهای مختصات کارترین، روشی آسان و کاربردی برای تعیین یا تخمین این پارامترها ارائه شده است. با مشتق‌گیری از مدل‌های غیرخطی اشاره شده در بالا و جایگذاری پارامتر توانی برحسب سایر پارامترها؛ معادلات مربوط به تغییرات شیب منحنی $\ln(q_e)/\ln(C_e)$ برحسب q_e/C_e یا q_e حاصل می‌شود. با این کار در واقع پارامتر توانی به صورت یک ضریب ثابت در معادله دیفرانسیل ظاهر می‌شود و با استفاده از روش برازش منحنی مقدار آن به دست می‌آید. در عمل برای استفاده از این معادلات دیفرانسیلی می‌بایست از مشتق تفاضل محدود استفاده شود که باعث بروز خطای زیادی در محاسبات می‌شود. بنابراین در این روش، از روی این معادلات و خط مستقیم رسم شده، فقط مقدار عددی عرض از مبدأ معادله مورد استفاده قرار می‌گیرد. چراکه شیب منحنی به دلیل استفاده از روش تفاضل محدود بجای دیفرانسیل معمولی، دارای خطا است. همچنین در معادلات دیفرانسیلی، می‌توان مقدار پارامتر توانی را به راحتی از روی مقدار حدی فرم دیفرانسیلی مدل‌های جذب تخمین زد. برای نمونه برای معادله ردلیش-پیترسون می‌توان نوشت:

$$\left. \frac{d \ln(q_e)}{d \ln(C_e)} \right|_{C_e \rightarrow \infty} = 1 - \alpha \quad (15)$$

به عبارت دیگر اگر داده‌های تجربی در یک محور مختصات لگاریتمی رسم شود، شیب منحنی در غلظت‌های زیاد (در قسمت انتهایی ایزوترم جذب) مقدار $1-\alpha$ را خواهد داد.

از طرف دیگر در معادله (۱۰) با جایگذاری عبارت q_e از معادله (۵)، می‌توان نوشت:

$$\frac{d \ln(q_e)}{d \ln(C_e)} = 1 - \alpha + \frac{\alpha}{1 + b_R C_e^\alpha} \quad (16)$$

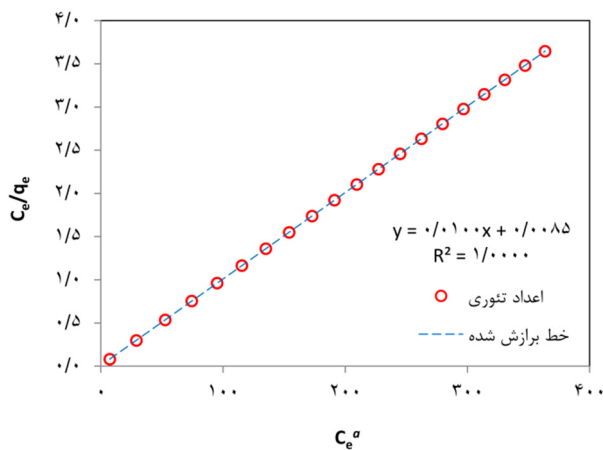
که در غلظت‌های پایین و در حالت حدی به سمت واحد میل می‌کند:

$$\left. \frac{d \ln(q_e)}{d \ln(C_e)} \right|_{C_e \rightarrow 0} = 1 \quad (17)$$

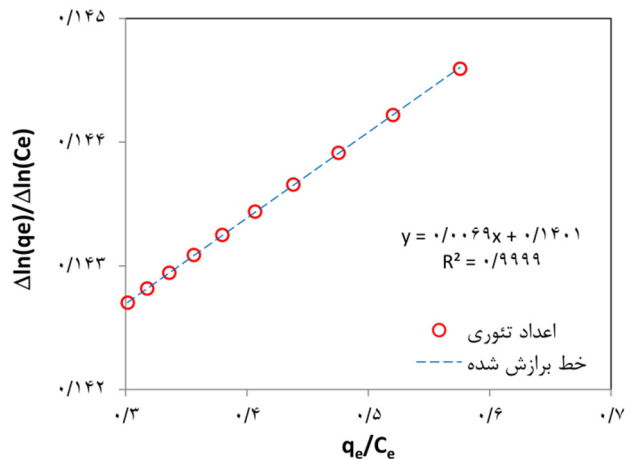
با توجه به اینکه ماهیت فرآیندهای جذب به گونه‌ای است که نمودار ظرفیت جذب برحسب غلظت روند افزایشی دارد، مقدار $d \ln(q_e)/d \ln(C_e)$ همواره مثبت بوده و در بازه مثبت $[1-\alpha, 1]$ تغییر می‌کند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت مقدار عددی α بین صفر و یک است.

به طور خلاصه، روش ارائه شده مقاله به شرح زیر است:

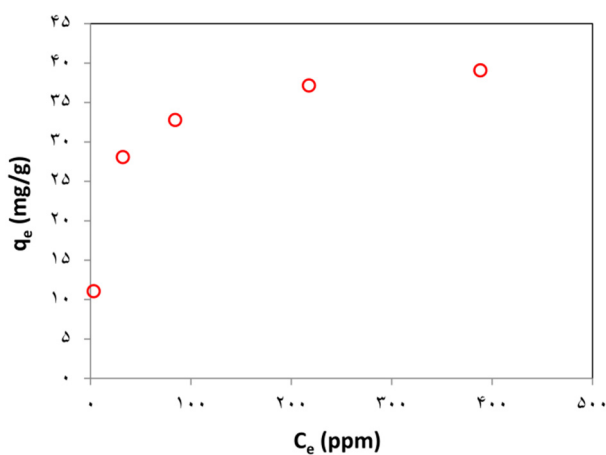
۱- تعیین عرض از مبدأ نمودار $\Delta \ln(q_e)/\Delta \ln(C_e)$ برحسب q_e/C_e (عرض از مبدأ این نمودار مقدار پارامتر توانی ایزوترم جذب را می‌دهد).



شکل (۳) تغییرات C_e/q_e برحسب C_e^α و برازش خط مستقیم.



شکل (۲) نقاط حاصل از جدول ۲ و برازش خط مستقیم.



شکل (۴) تغییرات مقدار تعادلی کروم (VI) جذب‌شده برحسب غلظت تعادلی.

جدول ۳- مقایسه نتایج حاصل از فرم دیفرانسیلی مدل جذب ردلیش-پیترسون (معادله ۱۰) با نتایج حاصل از روش سعی و خطا.

پارامتر	اعداد واقعی	اعداد حاصل از فرم دیفرانسیلی مدل جذب*	اعداد حاصل از روش سعی و خطا*
q_m	۱۰۰	۱۰۰/۰۰۰۰ (۰٪)	۹۹/۹۹۷۶ (۰/۰۰۲۴٪)
b_R	۱/۱۵	۱/۱۷۱۶ (۱/۸۸٪)	۱/۱۴۹۸ (۰/۰۱۷٪)
α	۰/۸۶	۰/۸۵۹۹ (۰/۰۱۱٪)	۰/۸۵۹۹ (۰/۰۱۱٪)

* اعداد داخل پرانتز خطای نسبی را نسبت به اعداد واقعی نشان می‌دهند.

ایزوترم جذب لانگمویر، فروندلیش، ردلیش-پیترسون، رادکه-پرازنیتز، و سیپس به فرم دیفرانسیلی مدل‌های جذب، استفاده شدند. مقدار تعادلی کروم (VI) جذب‌شده برحسب غلظت تعادلی C_e با معادله (۱۴) در شکل ۴ نشان داده شده است.

با توجه به شکل ۴، مقدار کروم جذب‌شده بر سطح جاذب به صورت نمایی برحسب غلظت کروم باقیمانده در محیط تغییر می‌کند. این تغییرات در غلظت‌های خیلی زیاد به سمت مقدار ثابت میل می‌کند.

اینک برای تعیین سایر پارامترهای معادله ردلیش-پیترسون، با داشتن مقدار α و با توجه به معادله (۱۳) باید از رسم منحنی C_e/q_e برحسب C_e^α استفاده شود. این منحنی در شکل ۳ آورده شده است. با توجه به شکل ۳، مقدار شیب منحنی ۰/۰۱ و عرض از مبدأ آن ۰/۰۰۸۵ است. در نتیجه طبق معادله (۱۳) مقدار q_m برابر است با ۱۰۰ و مقدار b_R برابر ۱/۱۷ است.

در جدول ۳، نتایج حاصل از روش سعی و خطا (با استفاده از نرم‌افزار Maple) با نتایج حاصل از روش ارائه شده در این مقاله مقایسه شده است.

با مقایسه اعداد انتخاب‌شده برای پارامترهای مدل ردلیش-پیترسون (داده شده در جدول ۲) و مقادیر حاصل از برازش خطوط مستقیم (شکل ۲ و ۳) ملاحظه شد که تفاوت چندانی بین این دو روش وجود ندارد و می‌توان به کمک روش ارائه شده در این مقاله و بدون نیاز به روش‌های سعی و خطا، مقادیر این پارامترها و به‌ویژه مقدار پارامتر توانی را تعیین کرد.

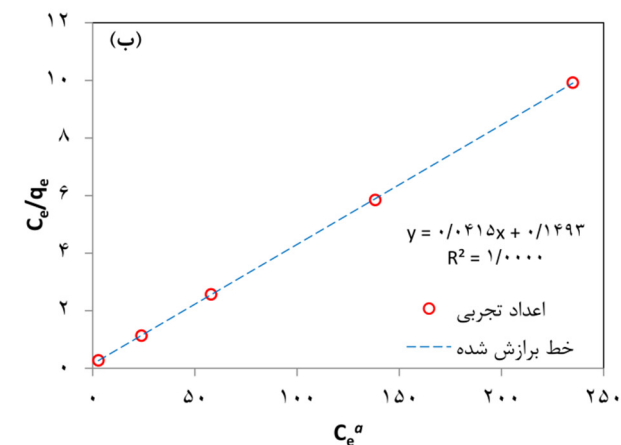
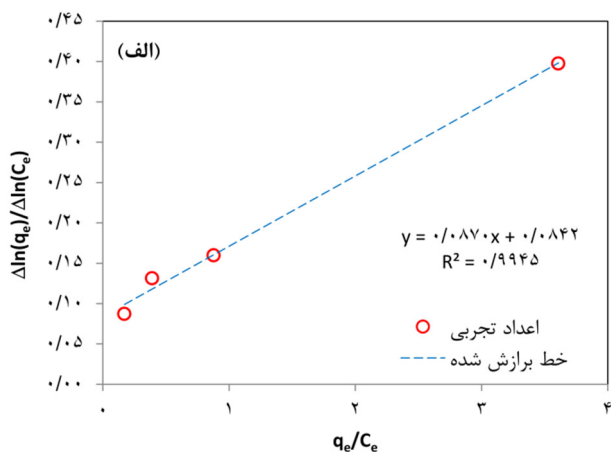
همچنین از آنجایی که انتخاب یک حدس اولیه مناسب برای روش سعی و خطا کار آسانی نیست؛ می‌توان از نتایج حاصل از روش فرم دیفرانسیلی به‌عنوان حدس اولیه در روش سعی خطا استفاده کرده و خیلی سریع به پاسخ نهایی دست یافت.

۴-۱-۲- ارزیابی بر اساس داده‌های تجربی

برای ارزیابی روش ارائه شده در این مقاله، از داده‌های تجربی C_e و q_e در جذب کروم (VI) بر روی جاذب پلی‌سولفونی اصلاح‌شده با DPA استفاده شد. نتایج تجربی این فرایند جذب در جدول ۴ ارائه شده است. این نتایج برای تعیین پارامترهای

جدول ۴- نتایج تجربی جذب کروم (VI) بر جاذب پلی سولفونی اصلاح شده با پلی دوپامین و مقادیر مورد نیاز برای روش ایزوترم جذب دیفرانسیلی.

C_e	q_e	q_e/C_e	$\Delta \ln(q_e)/\Delta \ln(C_e)$	C_e/q_e
۳/۰۷	۱۱/۰۷	۳/۶۰۸۶	۰/۳۹۷۶	۰/۲۷۷
۳۱/۹۴	۲۸/۱۰	۰/۸۷۹۸	۰/۱۵۹۹	۱/۱۳۷
۸۴/۱۹	۳۲/۸۱	۰/۳۸۹۷	۰/۱۳۱۵	۲/۵۶۶
۲۱۷/۴۷	۳۷/۱۷	۰/۱۷۰۹	۰/۰۸۷۴	۵/۸۵۱
۳۸۸/۱۷	۳۹/۱۰	۰/۱۰۰۷		



شکل (۵) نتایج تجربی جذب کروم (VI) بر جاذب اصلاح شده و نمودارهای برازش شده بر اساس (الف) معادله ۱۰ و (ب) معادله ۱۳

جدول ۵- مقایسه مقادیر پارامترهای حاصل از روش دیفرانسیلی با روش سعی و خطا برای مدل جذب ردلیش-پیترسون.

پارامتر	اعداد حاصل از روش سعی و خطا	اعداد حاصل از فرم دیفرانسیلی مدل جذب	درصد خطای نسبی دو روش
q_m	۲۴/۸۳۷۱	۲۴/۰۹۶۴	۳/۰۷
b_R	۰/۲۴۵۹	۰/۲۷۷۹	۱۱/۵۱
α	۰/۹۲۰۷	۰/۹۱۳۰	۰/۵۳

۵- جمع بندی

در این مقاله فرم دیفرانسیلی مدل‌های ایزوترم جذب فرایندهای ناپیوسته ارائه شد. فرم دیفرانسیلی مدل‌های جذب برحسب مورد به صورت تابعی از غلظت، ظرفیت جذب و یا نسبتی از این دو رسم شد. از روی عرض از مبدأ خطوط مستقیم رسم شده، مقدار ثابت توانی مدل تعیین شد. در ادامه مقادیر سایر پارامترهای مدل مورد نظر با توجه به شیب و عرض از مبدأ فرم خطی سازی شده‌ی مدل‌های جذب تعیین شدند. مقایسه پارامترهای تعیین شده با این روش برای داده‌های تجربی حاصل از جذب کروم (VI) بر روی جاذب

برای نمونه، محاسبات مربوط به مدل ردلیش-پیترسون در ادامه آورده شده است. با توجه به شکل ۵(الف) و معادله (۱۰) مقدار 0.9158 برای α به دست آمد. همچنین با توجه به معادله (۱۳) و شیب خط رسم شده در شکل ۵(ب) مقدار q_m برابر 24.096 و مقدار b_R برابر 0.2779 به دست آمد.

اختلاف نتایج حاصل از روش فرم دیفرانسیلی با روش سعی و خطا در جدول ۵ گزارش شده است. همان طور که ملاحظه می‌شود، روش فرم دیفرانسیلی کمترین خطای نسبی (به صورت اختلاف نتایج حاصل از دو روش تقسیم بر مقدار حاصل از روش فرم دیفرانسیلی ضربدر ۱۰۰) را در تعیین پارامتر توانی دارد.

برای تعیین پارامترهای سایر مدل‌ها، مشابه شکل ۵(الف) و (ب)؛ نمودارهای خطی برای هر یک از مدل‌ها رسم شده و نتایج به صورت خلاصه در جدول ۶ گزارش شده است. در جدول ۶ به منظور مقایسه مدل‌های مختلف، انحراف استاندارد نرمال شده ($\Delta q_e\%$) از فرمول (۱۸) محاسبه شد:

$$\Delta q_e \% = 100 \sqrt{\frac{\sum [(q_{e,exp.} - q_{e,cal.}) / q_{e,exp.}]^2}{p - 1}} \quad (18)$$

که در آن p تعداد نقاط تجربی، $q_{e,exp.}$ مقدار تجربی ظرفیت جذب و $q_{e,cal.}$ مقدار محاسبه شده ظرفیت جذب از روی مدل مورد نظر است.

همان طور که در جدول ۶ مشاهده می‌شود، مقدار $\Delta q_e\%$ برای مدل‌های لانگمویر و فروندلیش خیلی بیشتر از سایر مدل‌ها است. در این بین، مقدار $\Delta q_e\%$ در تعیین پارامترهای مدل رادکه-پرازنیتز با روش سعی و خطا، تقریباً برابر 0.2 درصد و با روش فرم دیفرانسیلی تقریباً برابر 0.3 درصد است. از آنجاکه مقدار انحراف استاندارد مدل رادکه-پرازنیتز بسیار کمتر از سایر مدل‌هاست، این ایزوترم به عنوان مدل مناسب برای بیان داده‌های فرایند جذب کروم (VI) انتخاب شد.

ارایه روشی برای تعیین مستقیم ثابت‌های ایزوترم‌های فرایندهای جذب و ارزیابی آن با نتایج تجربی

جدول ۶- مقایسه نتایج حاصل برای پارامترهای مدل‌های مختلف با روش سعی و خطا و روش فرم دیفرانسیلی در فرآیند جذب کروم (VI).

ایزوترم	روش سعی و خطا				روش دیفرانسیلی					
	پارامتر توانی		سایر پارامترها		$\Delta q_e\%$	پارامتر توانی		سایر پارامترها		$\Delta q_e\%$
Langmuir	-	-	q_{max} k_L	۳۸/۳۶۵۸ ۰/۱۰۳۵	۴/۵۹۸۶	-	-	q_{max} k_L	۴۰/۱۶۰۶ ۰/۰۷۲۷	۸/۵۷۳۱
Freundlich	n	۰/۲۰۵۱	k_F	۱۲/۲۲۵۲	۱۰/۴۴۷۲	n	۰/۲۸۴۱	k_F	۹/۳۵۶۷	۹/۸۵۱۴
Redlich-Peterson	α	۰/۹۲۰۷	q_m b_R	۲۴/۸۳۷۱ ۰/۲۴۵۹	۰/۲۳۴۰	α	۰/۹۱۵۸	q_m b_R	۲۴/۰۹۶۴ ۰/۲۷۷۹	۱/۵۷۹۴
Sips	β_s	۰/۷۰۴	k_s a_s	۶/۹۰۵۶ ۰/۱۶۲۸	۰/۶۹۲۶	β_s	۰/۵۲۳۴	k_s a_s	۹/۲۰۸۱ ۰/۱۸۸۷	۳/۴۴۲۸
Radke-Prusnitz	β_R	۰/۰۷۹۲	a_R r_R	۶/۱۰۸۵ ۲۴/۸۳۷۱	۰/۲۳۳۴	β_R	۰/۰۸۴۲	a_R r_R	۶/۱۸۰۵ ۲۴/۲۱۳۱	۰/۳۰۷۲

علائم یونانی

α پارامتر توانی مدل Radke-Prusnitz (-)

β پارامتر توانی مدل Sips و Radke-Prusnitz (-)

زیروندها

e حالت تعادلی

i شمارنده نقاط جدول داده‌ها

مراجع

- [۱] Malamis, S.; Katsou, E. (2013) "A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms". Journal of Hazardous Materials, 252-253: 428-461.
- [۲] ضیاپور، ع؛ همزه، ی؛ ابیض، ع. (۱۳۹۱) «استفاده از پسماند سویا به عنوان جاذب رنگ اسید اورانژ ۷ از محلول آبی». نشریه علوم و مهندسی جداسازی، ۴(۲): ۲۹-۳۸.
- [۳] Wu, F.-C.; Liu, B.-L.; Wu, K.-T.; Tseng, R.-L. (2010) "A new linear form analysis of Redlich-Peterson isotherm equation for the adsorptions of dyes". Chemical Engineering Journal, 162(1): 21-27.
- [۴] Foo, K.Y.; Hameed, B.H. (2010) "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems". Chemical Engineering Journal, 156(1): 2-10.
- [۵] K.Y. Foo, B.H.H. (2010) "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems". Chemical Engineering Journal, 156: 2-10.
- [۶] Zohre Shahryari, A.S.G.a.M.A. (2010) "Experimental study of methylene blue adsorption from aqueous solutions onto carbon nano tubes". International Journal of Water Resources and Environmental Engineering, 2(2): 16-28.

پلی‌سولفون اصلاح‌شده با ترکیب کتکول آمینی، نشان داد که استفاده از فرم دیفرانسیلی مدل‌های جذب در عین سادگی و راحتی به کارگیری، تطابق بسیار خوبی با نتایج حاصل از روش مرسوم سعی و خطا دارد.

تقدیر و تشکر

از خانم مهندس ثمین حبیبی که در تهیه داده‌های آزمایشگاهی کمک نمودند کمال تشکر و قدردانی به عمل می‌آید.

علائم اختصاری و نمادها

علائم انگلیسی

- a_R ثابت مدل Radke-Prusnitz (mL/g)
- a_s ثابت مدل Sips $(\text{mL/mg})^{\beta_s}$
- b_R ثابت مدل Redlich-Peterson $(\text{mL/mg})^\alpha$
- C_e غلظت تعادلی جذب‌شونده (mg/mL)
- k_F ثابت مدل Freundlich $(\text{mg/mL})^{1/n}$
- k_L ثابت مدل Langmuir (mg/mL)
- k_s ثابت مدل Sips $(\text{mg/g})(\text{mL/mg})^{\beta_s}$
- n ثابت توانی مدل Freundlich (-)
- q_e مقدار تعادلی ماده جذب‌شده (mg/g)
- q_m ثابت مدل Redlich-Peterson $(\text{mg/mL})^\alpha$
- q_{max} ثابت مدل Langmuir (mg/g)
- r_R ثابت مدل Radke-Prusnitz $(\text{mL/mg})^{\beta-1}$
- $\Delta q_e\%$ درصد انحراف استاندارد نرمال شده (-)

onto peat: copper, nickel and lead single component systems". Water, Air, and Soil Pollution, 141: 1-33.

- [۹] Radke, C.J.; Prausnitz, J.M. (1972) "Adsorption of Organic Solutes from Dilute Aqueous Solution of Activated Carbon". Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 11(4): 445-451.

- [۷] G. Limousin, J.-P.G., L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthe's, M. Krimiss (2007) "Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement". Applied Geochemistry. ۲۲: ۲۴۹-۲۷۵ ,

- [۸] Y. S. HO, J.F.P., G. MCKAY (2002) "equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions

An approach for the explicit determination of adsorption isotherms constants and its validation by experimental data

Ali Nematollahzadeh^{1,*}

1. Chemical Engineering Department, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran

ABSTRACT

Adsorption behavior of most of the batch mode adsorption processes are defined by non-linear isotherms models such as Redlich-Peterson, Radke-Prausnitz, Sips, Koble–Corrigan-model, *etc.* To determine the isotherms' parameters of this type of adsorption models, a trial and error based optimization methods are inevitable which are time consuming as usually are sensitive to the chosen first guess. Therefore, in the present paper an explicit method with no need to trial and error for the determination of the non-linear adsorption models' parameters was presented. In this approach, first the differential form of the adsorption isotherm is achieved and then the exponential parameter is determined through the intercept of this equation. Having the exponential parameter in hand, the other constants of the isotherm are obtained from the slope and intercept of the linear plot of the concentration and the adsorption capacity. To validate the method, catecholamine modified polysulfone was synthesized for the adsorption of chromium (VI), and different adsorption models were fitted to the resultant data. In the exponential parameter determination, in comparison with the trial and error method, the relative error was less than one percent.

ARTICLE INFO

Article history:
Received: Dec. 29, 2015
Revised from: Jul. 22, 2016
Accepted: Sep. 05, 2016

Key words:
Adsorption isotherms
Differential form
Linearization
Explicit parameter
determination

All right reserved.

* Corresponding author
Nematollahzadeha@uma.ac.ir