

حذف فلز سنگین کروم از محیط های آبی با استفاده از کربن فعال تولید

شده از فیلترهای سیگار مصرف شده

بهاره کوچکی چنانی^۱؛ رامین خواجوی^{۲*}؛ ابوسعید رشیدی^۳؛ نبی الله منصوری^۴ و محمد اسمعیل یزدان شناس^۵

۱- دانشجوی دوره دکتری مهندسی نساجی دانشکده فنی دانشگاه علوم تحقیقات تهران

۲- استاد گروه پلیمر و نساجی دانشکده تحصیلات تکمیلی دانشگاه تهران جنوب

۳- استاد گروه نساجی دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه علوم تحقیقات تهران

۴- استاد گروه مهندسی محیط زیست دانشکده محیط زیست و منابع طبیعی دانشگاه علوم تحقیقات تهران

۵- استاد گروه نساجی دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه یزد

(تاریخ دریافت ۹۹/۰۳/۲۷-تاریخ پذیرش ۹۹/۰۵/۲۰)

چکیده:

امروزه به علت مصرف انبوه سیگار و وجود فیلترهای سیگار به عنوان پسماندی آلوده و غیر قابل تخریب در محیط زیست، اهمیت جمع آوری و تبدیل آنها به یک ماده قابل مصرف، امری ضروری است. بنابر این تبدیل ته سیگارها به کربن فعال می تواند به صورت دوگانه برای محیط زیست موثر باشد. از آنجا که آب آشامیدنی سالم، فاکتوری حیاتی برای بقا جوامع است، وجود فلز سنگین کروم در آب می تواند بسیار خطرناک باشد. امروزه استفاده از کربن فعال یکی از روشهای متداول برای حذف فلز سنگین کروم از آب است. هدف از این مطالعه کارایی کربن فعال تولید شده از ته سیگارها در حذف کروم شش ظرفیتی از محلول های آبی بود. در این تحقیق از فعال سازی شیمیایی توسط NaOH استفاده و برای تعیین میزان سطح مخصوص از آزمون BET و SEM استفاده شد. اثر pH، مقدار جاذب، زمان واکنش، غلظت اولیه کروم و دما جهت حذف کروم بررسی و میزان جذب با استفاده از دستگاه جذب اتمی انجام شد. نتایج نشان داد که پیش عملیات با NaOH و افزایش غلظت آن منجر به افزایش سطح مخصوص کربن های فعال شد. آزمایشات جذب نشان داد که بالاترین راندمان جذب در pH ۲، میزان جاذب ۷ g/l، زمان ۶۰ min، غلظت اولیه کروم ۵۰ mg/l و دمای ۲۵ °C مشاهده شد. نتایج نشان داد که جذب از ایزوترم لانگمویر تبعیت می کنند و معادله شبه مرتبه اول مناسب برای داده های آزمایش می باشد. بررسی ترمودینامیک جذب نشان داد که واکنش خود به خودی و گرمازا است. این تحقیق نشان داد که الیاف استات سلولز در فیلتر سیگار می تواند ماده ای مناسب در عملیات کربونیزاسیون جهت تهیه کربن فعال با سطح مخصوص در حدود ۱۰۰۰ m²/g شود که می تواند جهت حذف کروم از آب مصرف شود.

کلید واژگان: فیلتر سیگار مصرف شده، کربن فعال، کروم شش ظرفیتی، جذب سطحی

۱. مقدمه

امروزه سیگار در سطح جهانی به عنوان دشمن سلامتی انسان معرفی می شود. معمولاً ته سیگارها در محیط زیست رها می شوند. به علت مصرف انبوه سیگار، باعث آلودگی شهرها و جوامع صنعتی شده است. بنابر برآوردهای انجام شده در سراسر جهان، در حدود ۷۶۶/۵۷۱ تن فیلتر سیگار در جهان به عنوان زباله شناخته می شود. این نوع زباله برای محیط زیست بسیار سمی است (Novotny *et al.*, 2009). مواد شیمیایی مانند آرسنیک، نیکوتین و سرب می توانند به نمک و آب شیرین نفوذ کرده و بر همین اساس می تواند بسیار خطرناک باشد. الیاف ته سیگار اکثراً از پسماندهای سلولزی محسوب می شوند (Marah & Novotny, 2011). فیلترهای سیگار در حدود ۹۵٪ از الیاف استات سلولز هستند. امروزه تلاش های بسیاری برای جمع آوری این زباله ها از محیط زیست انجام شده است (Robertson *et al.*, 2011). بنابراین این نکته مهم است که چگونه می توان این پسماندهای سلولزی را تبدیل به ماده ای نمود که قابلیت استفاده مجدد را داشته باشد و از طرفی معضل انباشتگی این پسماندها را تا حدودی برطرف نمود (Hasnat & Rahman., 2018). از آنجا که آب آشامیدنی سالم از جمله فاکتورهای حیاتی برای بقاء جوامع است، وجود هر نوع ماده آلاینده بیش از استانداردهای تعیین شده حیات انسان را به خطر می اندازد. فلزات سنگین از جمله این آلاینده ها می باشند. مشکل اصلی این فلزات سمیت و پایداری آنها در محیط بوده و از طرفی هنگامی که وارد ارگانیسم های جانوری می شود،

انباشته می گردد (Hua *et al.*, 2018) و در نتیجه باعث بروز بیماری ها و عوارض متعدد می شود. فلزات سنگین باعث بهم خوردن تعادل در موجودات زنده به ویژه انسان می شوند و طیف گسترده ای از عوارض را در تمامی ارگانها بوجود می آورند (Zhao *et al.*, 2012). از مهمترین اختلالات آنها می توان به سرطان زائی، اثر بر سیستم اعصاب مرکزی، اثر بر روی پوست، اثر بر روی سیستم خون سازی، اثر بر سیستم قلبی و آسیب بر کلیه ها اشاره کرد (Wongsasuluk *et al.*, 2014). لذا استفاده از روشی مناسب برای شناسایی و حذف آنها از محیط نکته بسیار مهمی می باشد. یکی از فلزات سنگین بسیار سمی، کروم می باشد (Budinova *et al.*, 1994). کروم در سیستم های آبی به صورت Cr^{3+} و Cr^{6+} وجود دارد که نوع شش ظرفیتی دارای سمیت بالاتری است. روش های متعددی برای حذف فلزات سنگین وجود دارد (Zou *et al.*, 2016). جذب سطحی یکی از روش های موثر جهت حذف کروم از محلول های آبی می باشد. در حال حاضر استفاده از کربن فعال یکی از روشهای متداول برای حذف فلزات سنگین از آب است. کربن فعال به عنوان یک جاذب با ظرفیت جذب بالا در فرایند جذب از فاز مایع و گاز کاربرد فراوانی دارد (Inyang *et al.*, 2016). امروزه تحقیقات بسیاری جهت حذف فلزات سنگین از طریق جاذب های ارزان قیمت انجام شده است. جاذب های طبیعی به علت هزینه تولید پایین و کارایی بهتر از اهمیت خاصی برخوردار هستند. محصولات مرحله کربونیزاسیون دارای ظرفیت جذب خیلی کمی می باشند. این مسئله می تواند به دلیل کربونیزاسیون در دمای پایین و وجود

۲-۱. آماده سازی الیاف استات سلولز موجود در

فیلترهای سیگار

ابتدا فیلترهای سیگار مصرف شده جمع آوری و در مرحله بعد کاغذ آنها جدا شد. ۱۵ g از فیلترها در محلول های NaOH با نسبت ۱۲٪، ۲۴٪ و ۴۸٪ (وزنی/وزنی) قرار داده شد. محلول ها به مدت ۲ h توسط یک همزن مکانیکی مخلوط شدند. سپس فیلترها از محلول های فوق خارج و NaOH اضافی آنها توسط فرایند فشرده سازی خارج گردید و فیلترهای آغشته شده به NaOH آماده مرحله کربونیزاسیون شدند (Koochaki *et al.*, 2019).

۲-۲. تولید کربن فعال از الیاف استات سلولز

موجود در فیلترهای سیگار

جهت فرایند کربونیزاسیون شیمیایی، نمونه ها به کوره الکتریکی (ساخت ایران) شرکت آبتین انتقال یافت. قبل از فرایند کربونیزاسیون، گاز نیتروژن با حجم $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ به مدت ۴۵ min به داخل کوره دمیده شد. عملیات کربونیزاسیون در دمای 400°C برای مدت دو ساعت با نرخ حرارت دهی $5^\circ \text{C}/\text{min}$ انجام گردید. جهت کربونیزاسیون کامل نمونه ها، گاز نیتروژن تا کوره به دمای محیط برسد با همان نرخ دمیده شد و سپس نمونه ها از کوره خارج شدند. مراحل به طور کامل در تحقیقی که قبلا صورت گرفته توضیح داده شده است (Koochaki *et al.*, 2019). جهت اندازه گیری سطح مخصوص تمامی نمونه ها از دستگاه BET مدل Belsorop min II (ساخت ژاپن) استفاده شد. همچنین جهت بررسی مورفولوژی کربن فعال از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی

قطران^۱ در منافذ بین بلورها و روی سطح آنها باشد (Dias *et al.*, 2007). محصولات کربونیزه شده را می توان با روش فیزیکی و شیمیایی فعال کرد. با فعال سازی می توان یک ساختار متخلخل با سطح مخصوص بالا تولید کرد. بنابر این می توان از ته سیگارها به عنوان یک منبع سلولزی جهت تهیه کربن فعال استفاده نمود (Soltani *et al.*, 2014). با توجه به اینکه تاکنون مطالعه ای در مورد جذب کربن فعال از الیاف استات سلولز موجود در ته سیگارها جهت حذف کروم انجام نشده است و با توجه به آلودگی ته سیگارها در محیط زیست و همچنین آلودگی آب و پساب ها توسط فلز سنگین کروم، این تحقیق می تواند جهت بازیافت ته سیگارها و مدیریت حذف آلاینده کروم در محیط های آبی به صورت دوگانه مفید باشد.

۲. مواد و روش ها

این تحقیق، یک مطالعه تجربی در مقیاس آزمایشگاهی است. جهت فعال سازی شیمیایی و تنظیم pH از سدیم هیدروکسید و جهت تهیه محلول های کروم از پتاسیم دی کرومات، همچنین برای تنظیم pH از هیدروکلریک اسید استفاده شد. کلیه مواد شیمیایی در این پژوهش از شرکت مرک کشور آلمان تهیه شد. در این تحقیق الیاف استات سلولز موجود در فیلترهای سیگار مصرف شده به عنوان ماده سلولزی اولیه در تهیه کربن فعال به عنوان جاذب جدید مورد استفاده قرار گرفت.

1- قطران یا تار صمغ سیاه و چسبناک ترکیب های آلی حاصل از مواد مختلف مانند زغال سنگ، نفت خام و ... هستند.

شدند. عبارت Ch.OAC، اختصار Chemically Obtained Activated Carbon میباشد.

Te- Scan (Scanning Electron microscope) مدل Miraii II (ساخت فرانسه) استفاده شد. تمامی نمونه های کربن فعال به صورت جدول ۱ کدگذاری

جدول ۱- کدهای تخصیص داده شده به نمونه ها نمونه ها

NaOH/۴۸w/w	NaOH ۲۴/w/w	NaOH ۱۲/w/w	نوع کربن فعال
۴۸/Ch.OAC	۲۴/Ch.OAC	۱۲/Ch.OAC	کد نمونه

که q_e (mg/g) مقدار یون های فلزی جذب شده به ازای واحد جرم جاذب، C_0 و C_e (mg/l) به ترتیب غلظت های اولیه و غلظت نهایی در فاز مایع می باشند. V (l) حجم محلول و W (g) جرم جاذب می باشد. در تمامی آزمایشات سرعت همزن 200 rpm نگه داشته شد. تمامی محلول ها پس از رسیدن به غلظت نهایی کروم، مورد بررسی قرار گرفتند. میزان جذب محلول قبل و بعد از افزودن جاذب در طی زمان مشخص برای رسیدن به تعادل و با در نظر گرفتن کلیه شرایط، اندازه گیری و بازده حذف کروم با استفاده از معادله ۲ محاسبه گردید.

رابطه (۲)

$$R\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$$

که در آن R (٪) راندمان حذف کروم، C_e (mg/l) غلظت کروم در زمان تعادل، C_0 (mg/l) غلظت اولیه کروم می باشد (Dada *et al.*, 2012).

۲-۴. مطالعه ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک

جذب

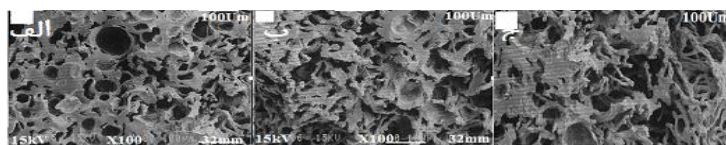
با استفاده از نتایج بدست آمده از آزمایشات، شرایط تعادلی جذب تعیین و سپس ایزوترم جذب تعادلی با استفاده از مدل های جذب لانگمویر (۱۹۳۲)، Freundlich (۱۹۲۶) و Temkin (۱۹۷۶) بررسی شد. همچنین نتایج بدست آمده با استفاده از مدل های

۲-۳. آزمایشات جذب

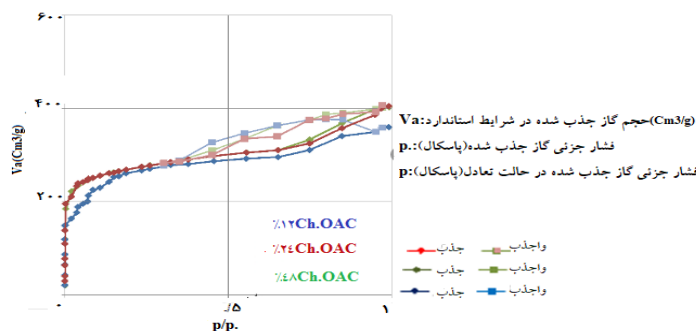
جهت تهیه محلول کروم از نمک پتاسیم دی کرومات ($K_2Cr_2O_7$) استفاده شد. 50 mg نمک پتاسیم دی کرومات در ۱ لیتر آب مقطر حل شد. محلول های لازم آماده شدند و برای تنظیم pH محلول از $NaOH$ ، M و 0.1 M HCl استفاده شد. اندازه گیری های جذب کروم با g (۹۷،۵،۳،۱) از کربن فعال در داخل ارلن هایی حاوی 100 ml از محلول کروم با غلظت های $(10, 30, 50, 70, 90)$ در pH مختلف (۲-۴-۶-۸-۱۰-۱۲) و در زمان های مختلف ($10-20-30-40-50-60-70-80$) و در دماهای $(25-30-35-40-45-50-60-70-80)$ جهت جداسازی کربن فعال از محلول های آبی از روش فیلتراسیون استفاده شد و سپس غلظت کروم باقی مانده با استفاده از دستگاه طیف سنجی اتمی (Varian مدل Espectra200 ساخت کشور استرالیا) محاسبه شد. جهت اطمینان از نتایج، در هر مرحله از آزمایش دوبار تکرار و میانگین نتایج بیان شد. مقدار تعادلی جذب با استفاده از معادله ۱ مشخص شد.

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

مختلف NaOH در محدوده نسبت فشار ۱-۰/۰۵ در شکل ۲ نشان داده شده است. مطابق طبقه بندی آیوپاک ایزوترم های بدست آمده از نمونه ها، ایزوترم نوع IV را نشان می دهد. حلقه هیستریزس در محدوده $0.5 < P/P_0 < 1$ قابل مشاهده می باشد که وابسته به تراکم (مویرگی) باریکی است که در حفرات مزو اتفاق می افتد که نشان دهنده منافذ بسیار باریک و به صورت مویین است. همچنین مساحت سطح مخصوص همه نمونه های کربن فعال تولیدی در جدول ۲ آورده شده است. با توجه به مقادیر سطح مخصوص برای ۳ نوع کربن های فعال بدست آمده در جدول می توان نتیجه گرفت که با فعال سازی شیمیایی و افزایش غلظت ماده فعال ساز سطح مخصوص افزایش یافته است. همچنین قطر کلیه حفرات تقریباً ۲ nm می باشد. سایر خصوصیات کربن فعال بصورت مفصل و با جزئیات در تحقیقی که قبلاً صورت گرفته توضیح داده شده است (Koochaki *et al.*, 2019).



شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی کربن های فعال (الف) ۱۲٪ Ch.OAC، (ب) ۲۴٪ Ch.OAC، (ج) ۴۸٪ Ch.OAC، با بزرگنمایی ۱۰۰x



شکل ۲- ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن نمونه های ۱۲٪ Ch.OAC، ۲۴٪ Ch.OAC، ۴۸٪ Ch.OAC

سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و Eluvich ارزیابی شد. پارامترهای ترمودینامیکی مانند تغییرات آنتالپی و آنتروپی و تغییرات انرژی آزاد گیبس جذب سطحی محاسبه شد که جهت (خود بخودی و غیرخود بخودی) و نوع (گرماگیر یا گرمازا) واکنش جذب تعیین گردد (Dada *et al.*, 2012).

۳. نتایج

۳-۱. مشخصات سطحی کربن فعال

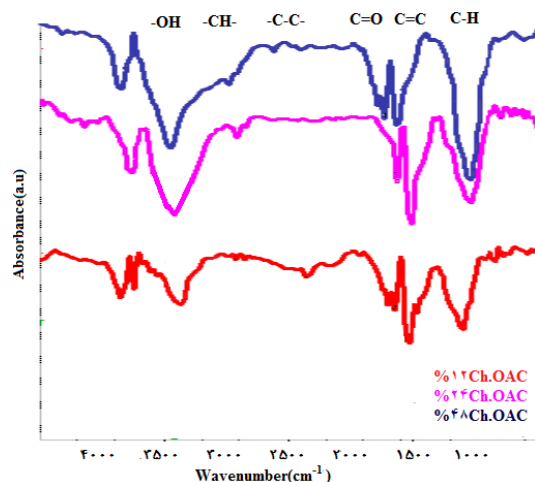
شکل ۱، مورفولوژی سطح کربن های فعال به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) را نشان می دهد. این تصاویر مشخص می سازد که کربن های تولیدی دارای ساختاری متخلخل با حجم تخلخل و سطح مخصوص بالا می باشند. این موضوع توسط آنالیز جذب و واجذب نیتروژن به طور دقیق تر نشان داده و اثبات شد. ایزوترم های جذب و واجذب نیتروژن مربوط به نمونه های کربن فعال متورم شده با درصدهای

جدول ۲- نتایج آنالیز BET و BJH نمونه های کربن های فعال (الف) %۱۲ Ch.OAC، (ب) %۲۴ Ch.OAC، (ج) %۴۸ Ch.OAC

نمونه	%۱۲ Ch.OAC	%۲۴ Ch.OAC	%۴۸ Ch.OAC
سطح مخصوص (m ² /g)	۹۵۳/۵۶	۹۸۰/۰۳	۱۰۰۱/۴۰
قطر حفره (nm)	۲/۲۸	۲/۲۵۴	۲/۲۰۳
حجم حفره (cm ³ /g)	۰/۵۹۴	۰/۶۲۱	۰/۶۵۴

در ۲۵۰۰-۲۰۰۰ cm⁻¹ مربوط به C-C حلقه های آروماتیک است. وجود نوارهایی در ناحیه ۱۵۰۰-۱۷۰۰ مربوط به ارتعاشات کششی گروه اکسیژن دار گروه های C=O است. با فعال سازی شیمیایی ترکیبات زیادی از گونه های آروماتیک موجود در ماده خام می شکند که منجر به آزاد سازی ترکیبات سازنده آن می شود. پیک مشاهده شده در ۱۶۰۰ cm⁻¹ مربوط به ارتعاشات خمشی گروه های C=C است. ارتعاشات در محدوده ۱۰۰۰-۱۴۰۰ بیانگر حضور پیوند کششی گروه های C-O را تایید می کند. این باند به دلیل نقش NaOH استفاده شده به عنوان فعال ساز افزایش یافته است. گروه های عاملی اکسیژن دار مهمترین و موثرترین گروه های عاملی هستند که بر روی جذب تاثیر می گذارند.

آنالیز FTIR اطلاعات مهمی جهت تعیین حضور گروه های عاملی در ساختار شیمیایی %۱۲ Ch.OAC، %۲۴ Ch.OAC، %۴۸ Ch.OAC در اختیار قرار داد. با توجه به شکل ۳ در ناحیه عدد موج ۳۵۰۰-۳۴۰۰ cm⁻¹ پیک پهنی وجود دارد که مربوط به باندهای نوسانی کششی گروه های O-H دارد که گروه هیدروکسیل پس از فعال سازی می باشد. شدت این پیک در فعال سازی شیمیایی به علت ترکیبات سازنده هیدروکسید سدیم بیشتر شده است. همچنین احتمال می رود که نوسانات مشاهده شده در محدوده ۳۴۰۰-۳۹۰۰ cm⁻¹ مربوط به گروه های اکسیژن دار O-H کششی باشد. نوارهای ضعیف مشاهده شده در ناحیه ۲۸۵۰-۳۰۰۰ cm⁻¹ مربوط به ارتعاشات کششی گروه های C-H که بیانگر پیوند های هیدروژنی می باشد. نوارهای دیده شده



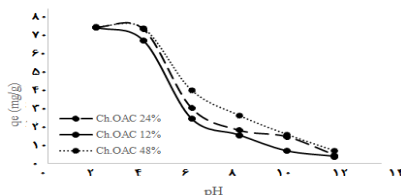
شکل ۳- طیف FTIR کربن های فعال %۱۲ Ch.OAC، %۲۴ Ch.OAC، %۴۸ Ch.OAC

۲-۳. نتایج جذب کروم

۱-۲-۳. بررسی تاثیر pH محلول

شده است. نتایج بدست آمده نشان دهنده کاهش راندمان جذب کروم با افزایش میزان pH می باشد. با توجه به شکل بالاترین میزان جذب در کلیه کربن های فعال در pH=۲ حاصل شده است.

نتایج جذب کروم شش ظرفیتی با تغییر pH محلول توسط کربن های فعال بدست آمده از الیاف استات سلولز موجود در فیلترهای سیگار در شکل ۴ آورده

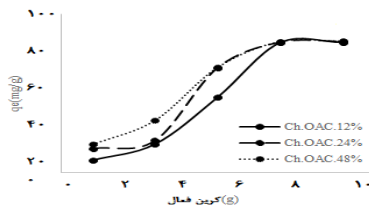


شکل ۴- تاثیر pH بر میزان جذب کروم توسط Ch.OAC ۱۲٪، Ch.OAC ۲۴٪، Ch.OAC ۴۸٪

۲-۲-۳. تاثیر مقدار جاذب

افزایش کربن فعال تا ۷ g، راندمان جذب افزایش می یابد و پس از آن دیگر جذبی اتفاق نمی افتد. بنابر این با توجه به این مقدار بهینه در مراحل بعد از این میزان کربن فعال در تمامی نمونه ها استفاده گردید.

تاثیر جرم جاذب بر مقدار تعادلی جذب کروم با مقادیر ۱،۳،۷،۹ g از هر نوع کربن فعال، کروم با غلظت ۵۰ mg/l به مدت ۶۰ min و در دمای ۲۵ °C در شکل ۵ نشان داده شده است. مطابق با نتایج بدست آمده با

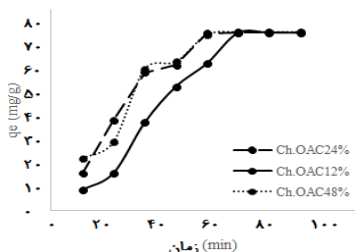


شکل ۵- تاثیر مقدار جاذب بر روی حذف کروم توسط Ch.OAC ۱۲٪، Ch.OAC ۲۴٪، Ch.OAC ۴۸٪

۳-۲-۳. اثر زمان تماس

شده است. همانطور که در شکل ۶ دیده می شود، حداکثر میزان جذب در کربن های فعال شیمیایی در ۶۰ دقیقه اول می باشد و پس از آن جذبی اتفاق نمی افتد.

نتایج تاثیر زمان بر میزان جذب، با مقادیر ۷ g از هر کربن فعال تهیه شده کروم با غلظت ۵۰ mg/l در pH معادل ۲ و در دمای ۲۵ °C در فواصل زمانی ۲، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۷۰، ۸۰ در شکل ۶ نشان داده

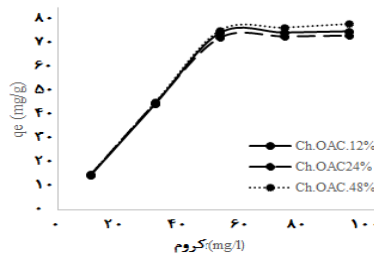


شکل ۶- تاثیر زمان بر روی حذف کروم توسط Ch.OAC ۱۲٪، Ch.OAC ۲۴٪، Ch.OAC ۴۸٪

۳-۲-۴. اثر غلظت کروم

با بررسی مقدار جذب در غلظت های مختلف کروم نشان داد که بیشترین میزان جذب کروم در غلظت ۷۰ mg/l اتفاق می افتد و پس از آن جذبی اتفاق نمی افتد.

نتایج غلظت های مختلف از کروم اولیه و در زمان تعادل، با غلظت های ۱۰، ۳۰، ۵۰، ۷۰، ۹۰ mg/l، میزان ۷ g از کربن فعال، زمان ۶۰ min، در دمای ۲۵ °C و pH ۲ در شکل ۷ نشان داده شده است. مطالعه جذب

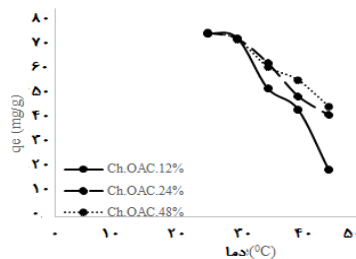


شکل ۷- تاثیر مقدار غلظت کروم بر روی حذف کروم توسط Ch.OAC.۱۲٪، Ch.OAC.۲۴٪، Ch.OAC.۴۸٪

شکل می توان گفت بیشترین میزان حذف کروم در تمامی نمونه ها در دمای ۲۵ °C اتفاق می افتد و با افزایش دما راندمان جذب کاهش می یابد.

۳-۲-۵. اثر دما

نتایج اثر دما در دماهای ۲۵، ۳۵، ۴۰، ۴۵ °C برای همه نمونه های جاذب در شکل ۸ ارائه شده است. با توجه به



شکل ۸- تاثیر دما بر روی حذف کروم توسط Ch.OAC.۱۲٪، Ch.OAC.۲۴٪، Ch.OAC.۴۸٪

با توجه به ضرایب رگرسیون در جدول برای مدل ها، جذب کروم بر روی کربن فعال از مدل ایزوترم لانگمویر تبعیت می کند و از ضریب همبستگی بالایی نسبت به دو ایزوترم دیگر برخوردار است ($R=0/9$).

۳-۲-۶. ایزوترم جذب سطحی

در این مطالعه با توجه داده های مرحله تاثیر جرم جاذب، ایزوترم جذب لانگمویر، فرندلیچ و تمکین مورد بررسی قرار گرفت. در جدول ۳ نتایج حاصل از مدل های ایزوترم لانگمویر، فرندلیچ و تمکین ارائه شده است.

جدول ۳- مقادیر پارامتر های ثابت معادلات لانگمویر، فرندلیچ و تمکین برای جاذب ها

تمکین			فرندلیچ			لانگمویر			ایزوترم	
R^2	B_t (j/mol)	K_T (l/g)	R^2	n	K_F (mg/g)	R_L	R^2	qm (mg/g)	K (l/mg)	ثابت ها
۰/۳۷۹	۲/۸۲۳	۳۳/۳۳	۰/۴۹۶	۲/۳۲	۷/۷۷۶	۰/۰۱۵	۰/۹۷۹۸	۲۹۵/۹	۲/۰۸	۱۲Ch.OAC
۰/۳۶۹	۱۴/۷۵۲	۳۱/۵۹	۰/۵۵۴	۱/۶۹	۴۷/۵۲	۰/۰۰۶	۰/۹۵۶۷	۴۶۰	۷/۱۴۲	۲۴Ch.OAC
۰/۱۰۰	۸/۲۵۳۴	۵۶/۴۸	۰/۳۲۹	۲/۳۴	۴۷/۵۷	۰/۰۰۵	۰/۸۷۲۱	۴۷۸/۵	۶/۳۳۳	۴۸Ch.OAC

حذف فلز سنگین کروم از محیط های آبی با استفاده از کربن فعال...

۳-۲-۷. نتایج سینتیک جذب

همبستگی، داده های این مطالعه با سینتیک شبه مرتبه اول تطابق بهتری دارند و دارای ضریب همبستگی بالاتری می باشند ($R=0.9$).

در جدول ۴ نتایج بررسی معادلات سینتیک جذب نشان داده شده است. نتایج نشان داد که با توجه به ضرایب

جدول ۴- مقادیر پارامترهای معادلات سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و الویج

الویج			شبه مرتبه دوم			شبه مرتبه اول			سینتیک
R^2	α (g/mg)	β (mg/gmin)	R^2	q_e (mg/g)	k_2 (1/min)	R^2	q_e (mg/g)	k_1 (1/min)	ثابت ها
۰/۷۰۷	۰/۰۱۲۵	۰/۲۲۶	۰/۵۷۴	۱۲۲/۴	۰/۰۰۰۷۲	۰/۹۱۳۱	۱۳/۸۱	۰/۰۶۳	%۱۲Ch.OAC
۰/۹۰۷۲	۱۴/۷۵۲	۰/۰۶۸۷۱	۰/۴۷۳	۱۵۹/۲	۰/۰۱۶	۰/۹۶۰۹	۱۰۴/۳	۰/۱۲۱	%۲۴Ch.OAC
۰/۸۸۹۵	۰/۲۵۳۴	۰/۰۴۶۷	۰/۵۷۷	۱۲۳/۴۵۷	۰/۰۱۰۸	۰/۹۸۰۱	۱۷۳/۲	۰/۱۰۰۲	%۴۸Ch.OAC

۳-۲-۸. نتایج ترمودینامیک جذب

در جدول ۵ آورده شده است. نتایج ترمودینامیک جذب با توجه به منفی بودن مقدار آنتالپی و انرژی آزاد گیبس نشان می دهد که جذب سطحی کروم با استفاده از کربن فعال واکنشی خودبه خودی و گرمازا می باشد.

پارامترهای ترمودینامیکی جذب سطحی کروم بر روی کربن فعال که شامل تغییرات انرژی آزاد گیبس، تغییرات آنتالپی و تغییرات آنتروپی می باشد، بررسی و

جدول ۵- پارامترهای ترمودینامیک جذب جهت جذب کروم با استفاده از کربن فعال %۱۲ Ch.OAC، %۲۴ Ch.OAC، %۴۸ Ch.OAC

R^2	انرژی آزاد گیبس (kJ/mol)					آنتروپی (kJ/mol)	آنتالپی (kJ/mol)	نوع کربن فعال
	۴۵	۴۰	۳۵	۳۰	۲۵			
۰/۹۶۷۵	-۱۰/۳۲	-۱۳/۷۳	-۱۴/۷۷	-۲۰/۶۴	-۲۲/۹۴	۶۴/۴	-۲۱/۵	%۱۲Ch.OAC
۰/۹۵۱۷	-۱۹/۶۸	-۲۰/۲۱	-۲۱/۹۶	-۲۵/۳۳	-۲۸/۵۱	۴۶/۰۶	-۱۶/۴۷	%۲۴Ch.OAC
۰/۹۲۲۶	-۱۴/۴۱	-۱۵/۵۸	-۱۶/۳۸	-۲۰/۲۵	-۲۴/۹۵	۵۳/۲	-۱۸/۲۱	%۴۸Ch.OAC

۴. بحث و نتیجه گیری

نشان داد که پیش عملیات با سدیم هیدروکسید منجر به افزایش سطح مخصوص کربن ها می شود که می تواند در نتیجه افزایش غلظت هیدروکسید سدیم باشد که مانع تولید قطران می گردد و باعث ایجاد حفرات بیشتر و افزایش سطح مخصوص می گردد. در نتیجه انتظار می رود که میزان جذب نمونه آخر افزایش یابد. اندازه حفرات در موارد مصرف محصول نهایی تاثیر

تخلخل در کربن فعال یکی از پارامترهای موثر در جذب می باشد. با توجه به تصاویر SEM می توان دید که با افزایش غلظت NaOH میزان حفرات نیز افزایش یافته است که این موضوع در نتایج آنالیز جذب و واجذب نیتروژن به خوبی نشان داده شده است. نتایج

زیادی دارد. با توجه به سایز حفره ها (بالای ۲nm) و با توجه به مطالعات Dada و همکاران (۲۰۱۲) که کربن های فعال با منافذ مزو مناسب در تصفیه آب می باشند، کربن های فعال تهیه شده در این تحقیق برای جذب مایعات و تصفیه آب و فاضلاب مناسب هستند (Dada *et al.*, 2012). با افزایش حجم حفره ها ورود مولکول های کروم به داخل جاذب افزایش می یابد و میزان حذف کروم از محلول بیشتر می گردد. این مطالعه نشان داد که ته سیگارها می تواند به واسطه عمل کربونیزاسیون تبدیل به کربن های فعالی با سطح مخصوص بالا، در حدود $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ بشود که در جهت تصفیه آب می تواند مصرف داشته باشد. از طرفی با انجام عملیات کربونیزاسیون در دمای بالا فیلترهای سیگار تبدیل به ماده ای مناسب برای محیط زیست شده و معضل آلودگی آن در محیط زیست از بین می رود. pH یکی از مهمترین پارامترهای موثر در فرایند جذب می باشد. همچنین بار سطحی جاذب را در طول فرایند جذب تحت تاثیر قرار می دهد. با کاهش pH به سمت اسیدی میزان جذب در هر سه جاذب افزایش می یابد. کاهش pH باعث می شود که میزان پروتونه شدن جاذب افزایش یابد. کروم در محیط های آبی به فرم HCrO_4^- وجود دارد و در نتیجه بواسطه اختلاف بار بوجود آمده بین کروم و سطح جاذب ها نیروی جاذبه الکتروستاتیک ایجاد می شود و این مسئله سبب بهبود فرایند جذب می شود. در محیط های بازی رقابت بین گروه های OH^- و مولکول های کروم در قرار گرفتن در مکان های جذب بیشتر شده و از طرف دیگر یک دافعه الکتروستاتیکی ایجاد می گردد و مانع جذب کروم بر روی سطح جاذب می شوند و با افزایش pH راندمان

جذب کاهش می یابد. نتایج آزمایش به خوبی نشان می دهد که بالاترین مقدار جذب در pH زیر ۲ بدست آمده است. مقدار جاذب پارامتری مهم در تعیین ظرفیت جذب می باشد. با افزایش مقدار کربن فعال در هر آزمایش، مقدار حذف کروم بیشتر می شود. این میزان افزایش را می توان به افزایش سایت های جذب بر روی جاذب و افزایش دسترسی به مکان های جذب نسبت داد. نتایج نشان می دهد که در کربن فعال تا مقدار g/l ۷ راندمان حذف به صورت صعودی می باشد و پس از آن تاثیری روی راندمان جذب مشاهده نمی شود که می تواند به دلیل تجمع ذرات جاذب، کاهش سطح مخصوص قابل دسترس باشد. زمان تماس یک عامل مهم در فرایند جذب می باشد. نتایج بدست آمده نشان می دهد که فرایند جذب به دو قسمت زمانی تقسیم می شود. در ابتدای فرایند جذب، حذف کروم به دلیل سایت های فعال قابل دسترس، بیشترین میزان جذب صورت می گیرد. هنگامی که فرایند جذب شروع می شود سطح کربن فعال توسط مولکولهای کروم، مسدود و پس از طی مدت زمانی پوشانده می شود. هنگامی که این اتفاق می افتد، جاذب قادر نخواهد بود مولکول بیشتری از ماده جذب شده را جذب نماید. به طور کلی می توان گفت که مقدار جذب کروم توسط کربن فعال با افزایش زمان تماس، افزایش می یابد و پس از یک زمان مشخص به مقدار ثابتی می رسد. می توان بیان کرد که در این لحظه مقدار ماده جذب شده با مقدار ماده واجذب شده در حالت تعادل دینامیکی قرار دارند. نتایج مشاهده شده بیانگر این است که حذف قابل توجهی در ۶۰ min ابتدای فرایند رخ می دهد و پس از آن به مقدار ثابتی می رسد. نتایج نشان می دهد که در

هر محلول در غلظت اولیه پایین جذب کروم به شدت اتفاق افتاده است و به سرعت به تعادل رسیده اند که نشان دهنده یک پوشش تک لایه از مولکول های کروم در سطح خارجی کربن های فعال است. با افزایش میزان کروم اولیه، روند جذب کاهش می یابد که می تواند به دلیل محدود بودن سطح مخصوص کربن های فعال و دافعه ایجاد شده در مولکول های کروم در اثر افزایش غلظت کروم باشد. به طور کلی میتوان گفت که در غلظت های بالا تعداد مکان های در دسترس جذب کمتر و میزان حذف کاهش می دهد. نتایج تاثیر دما نشان داد که افزایش درجه حرارت با توجه به ماهیت گرمازا بودن فرایند جذب سطحی، باعث کاهش میزان جذب می شود. افزایش دما باعث سست شدن پیوندهای فیزیکی بین مولکول های کروم و جاذب کربنی می شود. بنابراین پیوند فیزیکی بین مولکول کروم با آب قوی تر از پیوند آن با سطح کربن فعال می شود و میزان جذب با افزایش دما کاهش می یابد. بررسی ایزوترم های جذب نشان داد که ضریب همبستگی بالاتری در مدل ایزوترم لانگمویر وجود دارد. بنابر این می توان بیان کرد که داده های آزمایشگاهی در این پژوهش به خوبی از ایزوترم جذب لانگمویر پیروی می کنند که نشان می دهد جذب با توزیع همگن از سایت هایی با انرژی یکسان اتفاق می افتد و جذب بصورت تک لایه است. همچنین با توجه به پارامتر $0 < R_L < 1$ هر چه این میزان به صفر نزدیکتر باشد نشانه مطلوب بودن داده های حاصل از آزمایشات با این ایزوترم می باشد. نتایج سینتیک بیانگر آن است که جذب کروم از سینتیک جذب شبه مرتبه اول تبعیت می کند بنابر این می توان نتیجه گرفت سرعت جذب

با سایت های اشغال نشده رابطه مستقیم دارند. با توجه به منفی بودن انرژی آزاد گیبس مشخص گردید که واکنش جذب به صورت خود بخودی می باشد و با افزایش دما از 25°C تا 45°C درجه خودبخودی واکنش کاهش می یابد. همچنین منفی بودن آنتالپی تایید می کند که واکنش گرمازا می باشد. علاوه بر آن کم بودن مقدار آنتالپی نشانه جذب فیزیکی می باشد، زیرا در جذب سطحی فیزیکی انرژی کمی برای جذب لازم است. میزان آنتروپی مثبت نشان دهنده افزایش بی نظمی است که باعث افزایش برخورد ذرات کروم با کربن فعال شده و مقدار جذب افزایش می یابد. نتایج بدست آمده از پیشینه تحقیق با مطالعه حاضر در جدول ۶ گزارش شده است. با توجه به بررسی های انجام شده در پیشینه تحقیق، نتایج بدست آمده از سطح مخصوص کربن فعال با مواد پایه مختلف و کربن فعال تهیه شده در این پژوهش و همچنین ظرفیت جذب کروم توسط آنها مقایسه شد. نتایج نشان می دهد که جاذب های تهیه شده در مقایسه با سایر کربن های فعال، دارای سطح مخصوص بالاتر و به تبع آن دارای ظرفیت جذب بیشتری هستند. نتایج سطح مخصوص و میزان جذب تا حدودی با نتایج Kiu و همکارانش (۲۰۱۸) تطابق دارد، که می تواند به دلیل کربونیزاسیون شیمیایی و ماده اولیه باشد. Deng و همکارانش (۲۰۰۹) در مقایسه با سایر گزارشات نیز دارای سطح مخصوص بالایی در حدود $794/84 \text{ m}^2/\text{g}$ در کربن فعال از ساقه پنبه بودند. در این میان Owlad و همکارانش (۲۰۱۰) با استفاده از پوست درخت نخل کربن فعال با سطح مخصوص $228/2 \text{ m}^2/\text{g}$ را تهیه کردند. آنها توانستند به حداکثر میزان جذب $6/12 \text{ mg/g}$ دست یابند که در

مقایسه با سایر تحقیقات کمترین میزان جذب را دارد. سیگارها می توانند منبع خوبی جهت تهیه کربن فعال و با توجه به گزارشات اعلام شده در سایر تحقیقات ته جاذب مناسبی جهت حذف کروم باشند.

جدول ۶- مقادیر مربوط به جذب کروم توسط جاذب های مختلف

منبع	BET(m ² /g)	q _m (mg/g)	فلز سنگین	کربن فعال
(Kiu <i>et al.</i> , 2018)	۱۰۰۸/۶۵	۳۳۵/۲۴	کروم	برگ پلاتانوس
(Gong <i>et al.</i> , 2018)	۱۰۳/۶۵	۲۰۳	کروم	لجن فعال
(Fazlzadeh <i>et al.</i> , 2017)	۴۴۲	۷۴/۶۷	کروم	بذر پگانوم هارمال
(Garg <i>et al.</i> , 2015)	۳۳۹/۰۰۶	۱۲/۶۸	کروم	چوب ذرت
(Gupta <i>et al.</i> , 2013)	۴۶۵	۱۲/۰۸	کروم	تایر پلاستیکی
(Owlad <i>et al.</i> , 2010)	۲۲۸/۲	۶/۱۲	کروم	پوست درخت نخل
(Deng <i>et al.</i> , 2009)	۷۹۴/۸۴	۳۱۵/۴۵	کروم	ساقه پنبه
(Mohan <i>et al.</i> , 2006)	۳۰۰	۳۶/۰۵	کروم	پوسته نارگیل
مطالعه حاضر	۹۵۳/۵۶	۲۹۵/۹	کروم	۱۲٪ Ch.OAC
مطالعه حاضر	۹۸۰/۰۳	۴۶۰	کروم	۲۴٪ Ch.OAC
مطالعه حاضر	۱۰۰۱/۴۰	۴۷۸/۹	کروم	۴۸٪ Ch.OAC

لانگمویر مطابقت داشت که نشان دهنده جذب همگن و یکنواخت می باشد. همچنین سینتیک جذب با مدل سینتیک شبه مرتبه اول تطابق بهتری داشت که نشان دهنده جذب فیزیکی و برگشت پذیر می باشد. رفتار ترمودینامیکی نشان دهنده واکنش جذب سطحی خود به خودی و گرمازا بود. نتایج نشان داد که می توان از فیلتر های سیگار مصرف شده جهت تهیه کربن فعال برای زدودن فلز سنگین کروم از محلول های آبی به ظرفیت جذب بالا استفاده نمود.

هدف از تحقیق حاضر، ۱- معرفی ته سیگار به عنوان کاندیدی بالقوه جهت جذب فلزات سنگین (کروم) و ۲- ارائه روش نوین (تورم و فعال سازی قبل از کربونیزاسیون) جهت رسیدن به کربن فعال با ویژگی های ارتقا یافته نظیر سطح مخصوص بوده است. بر اساس نتایج در این مطالعه ظرفیت جذب کربن فعال از روش فعال سازی شیمیایی با افزایش غلظت ماده فعال ساز افزایش یافت. راندمان جذب با کاهش pH و دما، افزایش جرم جاذب، غلظت کروم اولیه و زمان تماس، افزایش می یابد. داده های جذب با مدل ایزوترم جذب

References

- Budinova, T.K., Petrov, N.V., Minkova, V.N. and Gergova, K.M., 1994. Removal of metal ions from aqueous solution by activated carbons obtained from different raw materials. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology*, 60-2-, pp.177-182.
- Dada, A.O., Olalekan, A.P., Olatunya, A.M. and Dada, O.J.I.J.C., 2012. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ onto phosphoric acid modified rice husk. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 3-1-, pp.38-45.
- Deng, H., Yang, L., Tao, G. and Dai, J., 2009. Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted chemical activation—application in methylene blue adsorption from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 166”2-3”, pp.1514-1521.
- Dias, J.M., Alvim-Ferraz, M.C., Almeida, M.F., Rivera-Utrilla, J. and Sánchez-Polo, M., 2007. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: a review. *Journal of environmental management*, 85-4-, pp.833-846.
- Fazlzadeh, M., Khosravi, R. and Zarei, A., 2017. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using Peganum harmala seed extract, and loaded on Peganum harmala seed powdered activated carbon as new adsorbent for removal of Cr –VI- from aqueous solution. *Ecological Engineering*, 103, pp.180-190.
- Garg, K., Rawat, P. and Prasad, B., 2015. Removal of Cr –VI- and COD from electroplating wastewater by corncob based activated carbon. *Int J Water Wastewater Treat*, 1.
- Gong, K., Hu, Q., Yao, L., Li, M., Sun, D., Shao, Q., Qiu, B. and Guo, Z., 2018. Ultrasonic pretreated sludge derived stable magnetic active carbon for Cr –VI- removal from wastewater. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6-6-, pp.7283-7291.
- Gupta, V.K., Ali, I., Saleh, T.A., Siddiqui, M.N. and Agarwal, S., 2013. Chromium removal from water by activated carbon developed from waste rubber tires. *Environmental Science and Pollution Research*, 20-3-, pp.1261-1268.
- Hasnat, M.A. and Rahman, M.A., 2018. A review paper on the hazardous effect of plastic debris on marine biodiversity with some possible remedies. *Asian Journal of Medical and Biological Research*, 4-3-, pp.233-241.
- Hua, M., Zhang, S., Pan, B., Zhang, W., Lv, L. and Zhang, Q., 2012. Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: a review. *Journal of hazardous materials*, 211, pp.317-331.
- Inyang, M.I., Gao, B., Yao, Y., Xue, Y., Zimmerman, A., Mosa, A., Pullammanappallil, P., Ok, Y.S. and Cao, X., 2016. A review of biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 46-4-, pp.406-433.
- Koochaki, C.B., Khajavi, R., Rashidi, A., Mansouri, N. and Yazdanshenas, M.E., 2019. The effect of pre-swelling on the characteristics of obtained activated carbon from cigarette butts fibers. *Biomass Conversion and Biorefinery*, pp.1-10.
- Liu, X., Huang, L., Wang, L., Wang, C., Wu, X., Dong, G. and Liu, Y., 2018. Preparation, adsorptive properties and chemical regeneration studies of high-porous activated carbon derived from *Platanus orientalis* leaves for Cr –VI- removal. *Journal of water and health*, 16-5-, pp.814-826.
- Marah, M. and Novotny, T.E., 2011. Geographic patterns of cigarette butt waste in the urban environment. *Tobacco control*, 20. Suppl 1., pp. i42-i44.
- Mohan, D., Singh, K.P. and Singh, V.K., 2006. Trivalent chromium removal from wastewater using low cost activated carbon derived from agricultural waste material and activated carbon fabric cloth. *Journal of hazardous materials*, 135”1-3”, pp.280-295.
- Novotny, T.E., Lum, K., Smith, E., Wang, V. and Barnes, R., 2009. Cigarettes butts and the case for an environmental policy on hazardous cigarette waste. *International journal of environmental research and public health*, 6-5-, pp.1691-1705.

Owlad, M., Aroua, M.K. and Daud, W.M.A.W., 2010. Hexavalent chromium adsorption on impregnated palm shell activated carbon with polyethyleneimine. *Bioresource technology*, 101-14-, pp.5098-5103.

Robertson, R.M., Thomas, W.C., Suthar, J.N. and Brown, D.M., 2012. Accelerated degradation of cellulose acetate cigarette filters using controlled-release acid catalysis. *Green Chemistry*, 14-8-, pp.2266-2272.

Soltani SM, Yazdi SK, Hosseini S., 2014. Effects of pyrolysis conditions on the porous structure construction of mesoporous charred carbon from used cigarette filters. *Applied Nanoscience* 1;4-5-:551-69.

Wongsasuluk, P., Chotpantarat, S., Siriwong, W. and Robson, M., 2014. Heavy metal contamination and human health risk assessment in drinking water from shallow groundwater wells in an agricultural area in Ubon Ratchathani province, Thailand. *Environmental geochemistry and health*, 36-1-, pp.169-182.

Zhao, H., Xia, B., Fan, C., Zhao, P. and Shen, S., 2012. Human health risk from soil heavy metal contamination under different land uses near Dabaoshan Mine, Southern China. *Science of the Total Environment*, 417, pp.45-54.

Zou, Y., Wang, X., Khan, A., Wang, P., Liu, Y., Alsaedi, A., Hayat, T. and Wang, X., 2016. Environmental remediation and application of nanoscale zero-valent iron and its composites for the removal of heavy metal ions: a review. *Environmental science & technology*, 50-14-, pp.7290-7304.