

بررسی روشهای خطی و غیرخطی مدل سینتیک شبه درجه دوم در جذب سطحی کبالت (II) از محلولهای آبی

پیمان سالاریان^۱ فانوس مکاری^۲ مریم صالح محمدنیا^۳ مؤژگان خلیل پور^۴

(دریافت ۹۰/۶/۲۷ آخرین اصلاحات دریافتی ۹۱/۱۱/۲۰ پذیرش ۹۱/۱۲/۱۵)

چکیده

مدل سینتیک شبه درجه دوم برای ارزیابی مکانیسم جذب سطحی در محلولهای آبی، مدل مفیدی است. این مدل توسط دو روش خطی و غیرخطی بیان می‌شود. روش خطی با استفاده از رگرسیون خطی به چهار فرم نوشته می‌شود و روش غیرخطی با استفاده از روش آزمون و خطا توسط Solver add-In در محیط Excel به دست می‌آید. ارزیابی و مقایسه مقادیر ضریب همبستگی (r^2) بهترین تطابق داده‌ها را با مدل پیش‌بینی می‌کند. در مطالعه حاضر، سینتیک شبه درجه دوم جذب سطحی کبالت (II) از محلولهای آبی توسط دو روش خطی و غیرخطی بررسی شد. نتایج نشان داد که مقادیر متفاوتی از ضریب همبستگی برای چهار فرم روش خطی به دست می‌آید. در بین چهار فرم روش خطی، مدل سینتیکی شبه درجه دوم خطی نوع اول (مدل هو)، دارای بالاترین مقدار ضریب همبستگی بود. نتایج حاکی از این است که روش غیرخطی نسبت به روش خطی، نتیجه بهتری از تطابق داده‌های تجربی با مدل شبه درجه دوم را نشان می‌دهند.

واژه‌های کلیدی: سینتیک، جذب سطحی، رگرسیون خطی، ضریب همبستگی، کبالت (II)

The Survey of Linear and non-Linear Methods of Pseudo-Second Order Kinetic in Adsorption of Co(II) from Aqueous Solutions

P. Salaryan¹ F. Mokari² M. Saleh Mohammadnia³ M. Khalilpour⁴

(Received Sep. 18, 2011 Revised Feb. 8, 2013 Accepted March 5, 2013)

Abstract

The kinetic model of the pseudo-second order is a useful model for assessing the mechanism of the adsorption. This model is stated by linear and non-linear methods. The linear method is written by linear regression as four forms and non-linear method is done by trial and error method using Solver add-In in Microsoft Excel. The comparison and assessment of the correlation coefficient (r^2) show the best accordance with kinetic model. In current work, the kinetic of pseudo-second order for the adsorption of Co (II) from aqueous solutions was studied by linear and non-linear methods. The results showed that the different values of the correlation coefficient were achieved for four forms. First type of the pseudo-second order kinetic (Ho model) showed the most value of the correlation coefficient. The results showed that non-linear method has the better accordance with experimental data than linear method.

Keywords: Kinetic, Adsorption, Linear Regression, Correlation Coefficient, Cobalt (II).

1. M.Sc. of Applied Chemistry, Young Researchers Club, Islamic Azad University, Kazeroun (Corresponding Author) (+98 722) 4472397 Peyman_salaryan@yahoo.com
2. B.S. of Chemical Eng., Young Researchers Club, Islamic Azad University, Kazeroun
3. M.Sc. of Applied Chemistry, Islamic Azad University, Tabriz
4. B.S. of Chemistry, Faculty of Sciences, Zanjan University, Zanjan

- ۱- کارشناس ارشد شیمی کاربردی، باشگاه پژوهشگران جوان، دانشگاه آزاد اسلامی کازرون (نویسنده مسئول) ۴۴۷۲۳۹۷ (+۹۸۷۲۲) Peyman_salaryan@yahoo.com
- ۲- کارشناس مهندسی شیمی، باشگاه پژوهشگران جوان، دانشگاه آزاد اسلامی کازرون
- ۳- کارشناس ارشد شیمی کاربردی، دانشگاه آزاد اسلامی تبریز
- ۴- کارشناس شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان

هدف از مطالعه حاضر، بررسی روشهای خطی و غیرخطی سینتیک شبه درجه دوم در فرایند جذب سطحی کبالت (II) بر روی کربن سیاه بود.

۲- مواد و روشها

کربن سیاه کاه برنج به عنوان جاذب برای آزمایشها استفاده شد [۸]. عکس میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ با استفاده از مدل Leo VP 1455 جاذب گرفته شد. برای تهیه محلولهای شامل کبالت (II) از نمک CoCl_2 استفاده شد. ابتدا مقادیر بهینه سه پارامتر شامل pH، مقدار جاذب و زمان تماس برای جذب محلول 100 ppm کبالت طبق روش استفاده شده در مقاله سالاریان و همکاران به دست آمد [۸]. برای این کار هر پارامتر در شرایط معینی از پارامترهای دیگر مطالعه شد.

برای بررسی سینتیک جذب سطحی، پنج محلول شامل کبالت (II) با غلظت 100 ppm در pH ثابت ۵ آماده شد. به هر محلول 0.6 گرم جاذب اضافه و در سرعت 400 rpm در فاصله‌های زمانی متفاوت به هم زده شد. مقدار Co(II) با استفاده از دستگاه جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد.

برای تعیین تطابق داده‌های تجربی با مدل سینتیک شبه درجه دوم از ضریب همبستگی r^2 استفاده می‌شود [۹]. بیان ریاضی ضریب همبستگی r^2 به صورت زیر است

$$r^2 = \frac{\sum (q_m - q_{t,a})^2}{\sum (q_m - q_{t,a})^2 + \sum (q_m - q_t)^2} \quad (1)$$

که در آن

q_m مقدار فلز بر روی جاذب در زمان t بر حسب میلی‌گرم بر گرم به دست آمده از مدل، q_t مقدار فلز بر روی جاذب در زمان t بر حسب میلی‌گرم بر گرم به دست آمده از داده‌های آزمایشگاهی و $q_{t,a}$ میانگین q_t است. فرم غیر خطی مدل سینتیک شبه درجه دوم به صورت زیر است [۱۰]

$$q_t = \frac{q_g^2 + k_t}{1 + q_e k t} \quad (2)$$

که در آن

k ثابت سرعت سینتیک شبه درجه دوم (g/mg min) و q_e مقدار فلز جذب شده در تعادل بر حسب میلی‌گرم بر گرم و q_t مقدار فلز جذب شده در سطح جاذب در زمان t بر حسب میلی‌گرم بر گرم است.

جذب آلودگی فلزات سنگین از فاضلاب در سالهای اخیر بسیار مورد مطالعه قرار گرفته است. قیمت بالای کربن فعال و اتلاف آن در فرایند احیا، کاربرد آن را در فرایند جذب محدود می‌کند. به علاوه کربن فعال بیشتر برای جذب ترکیبات آلی استفاده می‌شود. جذب سطحی با استفاده از مواد زائد ارزان قیمت یک روش مفید و اقتصادی برای حذف فلزات سنگین است [۴-۱]. از سوختن ناقص ترکیبات تشکیل شده از مواد آلی، کربن سیاه به دست می‌آید [۵]. کربن سیاه می‌تواند به عنوان جاذب در حذف فلزات سنگین استفاده شود. کاه برنج در جنوب کشور هیچ استفاده‌ای ندارد و در زمین‌های کشاورزی سوزانده می‌شود که باعث آلودگی خاک و هوا می‌شود. بنابراین می‌توان از کربن سیاه کاه برنج به عنوان جاذب برای حذف فلزات سنگین استفاده کرد.

کبالت در تولید فولادهای گرید بالا، آلیاژها، رنگدانه‌ها، رنگزدای شیشه و عامل خشک کننده در رنگها و میناکاری استفاده می‌شود [۶]. غلظت بالای کبالت در آب باعث رعشه، اسهال و فشار خون بالا می‌شود. بالاترین مقدار مجاز کبالت در آب شرب 2 میلی‌گرم در لیتر است. بنابراین لزوم اهمیت حذف کبالت نمایان می‌شود. احمدپور و همکاران با استفاده از پوسته سبز بادام نتایج جالبی در مورد حذف کبالت از محلول آبی به دست آوردند [۶]. یکی از عوامل مؤثر بر جذب سطحی زمان تماس است که تعیین کننده سرعت واکنش جذب سطحی است. سرعت در طراحی سیستم‌های جذب سطحی ناپوسته یک عامل مهم و کلیدی است. چندین مدل سینتیک برای توضیح فرایند جذب سطحی وجود دارد. یکی از مدل‌های مهم و پر کاربرد، مدل سینتیک شبه درجه دوم است که بسیاری از مکانیسم‌های جذب سطحی فلزات سنگین بر روی جاذبهای مختلف را توضیح می‌دهد. هو در سال ۱۹۹۵ یک فرایند جذب سطحی را توضیح داد که شامل جذب شیمیایی بود و یک معادله درجه دوم به نام مدل سینتیک شبه درجه دوم را معرفی کرد [۷]. مزیت‌های سینتیک شبه درجه دوم شامل موارد زیر است:

۱- مشکل تعیین ظرفیت جذب مؤثر وجود ندارد؛

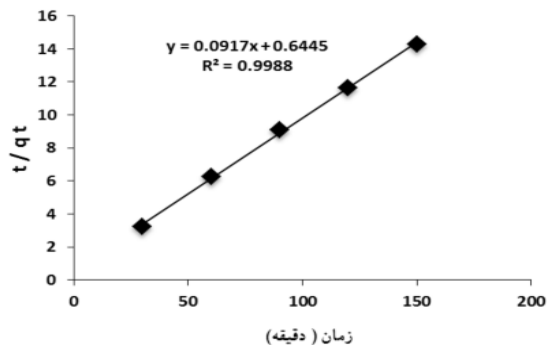
۲- ظرفیت جذب سطحی، ثابت سرعت شبه درجه دوم و سرعت جذب اولیه از طریق معادله سینتیک شبه درجه دوم بدون دانستن هر پارامتری تعیین می‌شوند؛

۳- مدل سینتیک شبه درجه دوم به صورت غیرخطی است که می‌تواند به فرم خطی نوشته شود. روش کمترین مربعات خطی به طور گسترده می‌تواند برای مطابقت داده‌های تجربی با مدل سینتیک استفاده شود. در فرم غیر خطی، یک روش آزمون و خطا با استفاده از Solver add-In در محیط Excel استفاده می‌شود.

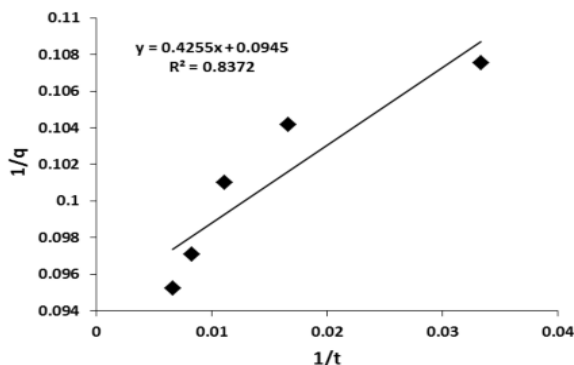
¹ Scanning Electronic Microscope (SEM)

فرم غیر خطی در رابطه ۲ می تواند به صورت چهار فرم خطی تبدیل شود که در جدول ۱ آورده شده، بیان می شوند [۱۱ و ۱۲].

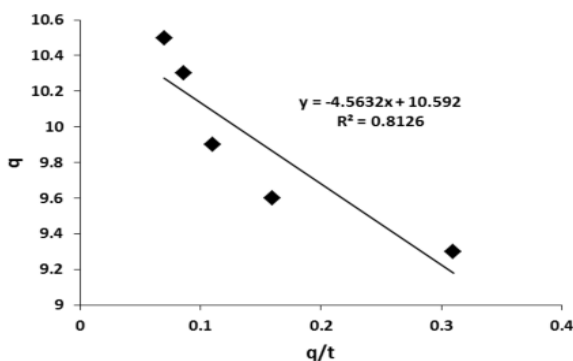
فرم غیر خطی رابطه ۲ با استفاده از روش آزمون و خطا با استفاده از برنامه Solver add-In در محیط Excel برای تطابق داده های تجربی با مدل استفاده می شود و فرم های خطی جدول ۱ با استفاده از روش رگرسیون خطی کمترین مربعات حل می شوند. شکل های ۲ تا ۵، نمودار خطی سینتیک شبه درجه دوم را برای فرم های خطی (I) تا (IV) در جذب سطحی کبالت (II) نشان می دهند. مقادیر ثابت های k و q_0 و مقادیر t^2 برای هر فرم خطی در جدول ۳ ارائه شده است.



شکل ۲- مدل سینتیک شبه درجه دوم خطی نوع I



شکل ۳- مدل سینتیک شبه درجه دوم خطی نوع II



شکل ۴- مدل سینتیک شبه درجه دوم خطی نوع III

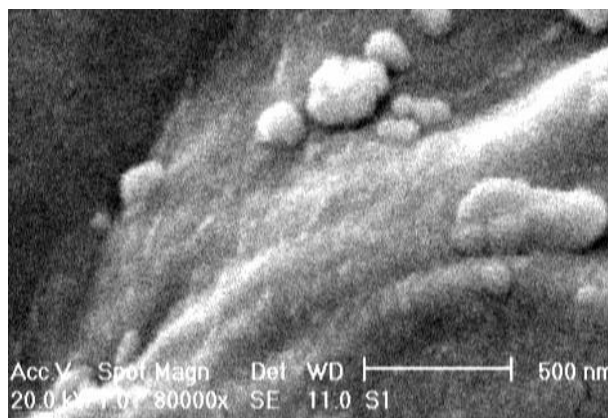
فرم غیر خطی در رابطه ۲ می تواند به صورت چهار فرم خطی تبدیل شود که در جدول ۱ آورده شده، بیان می شوند [۱۱ و ۱۲].

جدول ۱- انواع فرم های خطی مدل سینتیک شبه درجه دوم

شماره معادله	معادله
نوع (I) یا هو	$\frac{1}{qt} = \frac{1}{Kqe^2} + \frac{1}{qe^t}$
نوع (II)	$\frac{1}{qe} = \left(\frac{1}{Kqe^2}\right)\frac{1}{t} + \frac{1}{qe}$
نوع (III)	$qt = qe - \left(\frac{1}{Kqe}\right)\frac{qt}{t}$
نوع (IV)	$\frac{qt}{t} = Kqe^2 - Kqeqt$

۳- نتایج و بحث

شکل ۱ تصویر SEM جاذب مورد استفاده را نشان می دهد. همانطور که این شکل نشان می دهد، سطح جاذب، ساختاری بی شکل دارد و ظاهراً فیبری است.

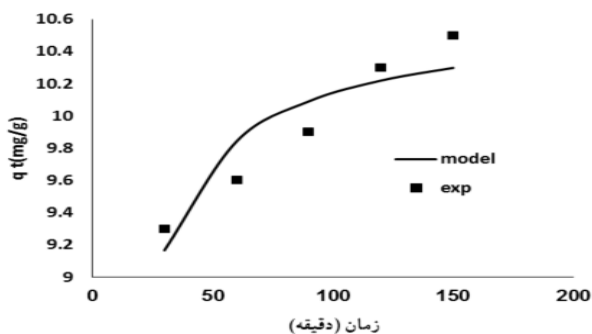


شکل ۱- عکس SEM از جاذب کربن سیاه کاه برنج

مقادیر پارامترهای بهینه در جدول ۲ آورده شده اند. این مقادیر بهینه برای بررسی سینتیک مورد استفاده قرار می گیرد.

جدول ۲- مقادیر پارامترهای بهینه

پارامتر	گستره مطالعه شده	مقدار بهینه
pH	۳-۸	۵
دز جاذب	۰/۱-۱/۵	۰/۶
مدت زمان	۳۰-۲۷۰	۱۵۰



شکل ۶- مدل سینتیک شبه درجه دوم غیر خطی

جدول ۴- مقادیر ثابت فرم غیر خطی سینتیک شبه درجه دوم

فرم غیر خطی	qe	k	r ²
	۱۰/۶۳	۰/۰۱۹۷	۰/۹۹۹۷

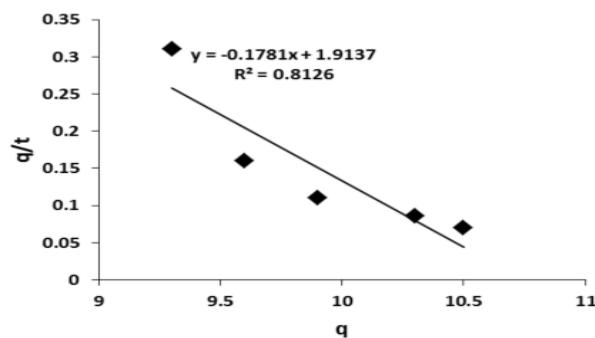
استفاده از روش غیر خطی سینتیک شبه درجه دوم نتایج بهتری را نشان می‌دهد و نتایج با مقادیر تجربی تطابق بهتری دارند.

۴- نتیجه‌گیری

آزمایش‌های سینتیکی جذب سطحی کبالت (II) با استفاده از کربن سیاه انجام شد و مدل سینتیک شبه درجه دوم برای توضیح مکانیسم جذب سطحی بررسی شد و نتایج زیر به دست آمد:

۱- در بررسی چهار فرم مدل سینتیک شبه درجه دوم با استفاده از روش کمترین مربعات، فرم خطی نوع (I) یا مدل هو، بالاترین r² را نشان داد.

۲- مقایسه مقادیر r² فرم‌های خطی و غیر خطی نشان داد که مطالعه مکانیسم سینتیک جذب شبه درجه دوم با استفاده از فرم غیر خطی نتایج بهتری را نشان می‌دهد.



شکل ۵- مدل سینتیک شبه درجه دوم خطی نوع IV

همانطور که در جدول ۳ مشاهده می‌شود، بالاترین مقدار r² مربوط به معادله فرم خطی نوع I یا هو است که نشان می‌دهد داده‌های تجربی با این فرم بهتر توضیح داده می‌شوند.

جدول ۳- مقادیر ثابت فرم‌های خطی سینتیک شبه درجه دوم

	qe	k	r ²
نوع I	۱۰/۹۹	۰/۰۱۲۹	۰/۹۹۸
نوع II	۱۰/۶۴	۰/۰۲۰۸	۰/۸۳۷
نوع III	۱۰/۵۹	۰/۰۲۰۷	۰/۸۱۲
نوع IV	۱۰/۷۵	۰/۰۱۶۶	۰/۸۱۲

شکل ۶ فرم غیر خطی رابطه ۲ را برای داده‌های تجربی جذب کبالت (II) بر روی کربن سیاه نشان می‌دهد. مقادیر ثابتهای q₀ و k و مقدار r² در جدول ۴ آورده شده است.

با مقایسه مقادیر r² در جدول‌های ۳ و ۴ مشخص می‌شود که داده‌های تجربی با مدل غیر خطی سینتیک شبه درجه دوم بهتر توضیح داده می‌شود. این موضوع می‌تواند به این دلیل باشد که یک ساختار خطا در تبدیل فرم غیر خطی به فرم خطی مدل سینتیک شبه درجه دوم وجود دارد. بنابراین برای بررسی سینتیک جذب سطحی،

۵- مراجع

- 1- Babel, S., and Kurniawan, T.A. (2003). "Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: A review." *J. Hazard.Mat.*, 97(1-3), 219-243.
- 2- Genc-Fuhrman, H., Mikkelsen, P.S., and Ledin, A. (2007). "Simultaneous removal of As, Cd, Cr, Cu, Ni and Zn from stormwater: Experimental comparison of 11 different sorbents." *Water Res.*, 41(3), 591-602.
- 3- Kurniawan, T.A., Chan, G.Y.S., Lo, W.H., and Babel, S. (2006). "Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals." *J. Chem.Eng.*, 118, 83-98.
- 4- Febrianto, J., Kosasih, A. N., Sunarso, J., Ju, Y., Indraswati, N., and Ismadji, S. (2009). "Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies." *J. Hazard. Mat.*, 162(2-3), 616-645.

- 5- Qiu, Y., Cheng, H., Xu, C., and Sheng, D. (2008). "Surface characteristics of crop-residue-derived black carbon and lead(II) adsorption." *Water Res.*, 42, 567-574.
- 6- Bardl, H.B. (2005). *Heavy metal in environment*, 1st Ed., Elsevier.
- 7- Ho, Y.S. (1995). "Adsorption of heavy metals from waste streams by peat." Ph.D. Thesis, University of Birmingham, Birmingham, UK.
- 8- Salaryan, P., Mohammadnia, M. S., Sadjadi, S. M. (2011). "Simultaneous removal of heavy metals of Mn and Co from wastewater using adsorption." *National Conference of Chemistry and Chemical Engineering*, Gachsaran, Iran. (In Persian)
- 9- Ho, Y.S. (2006). "Isotherms for the sorption of lead onto peat: Comparison of linear and non-linear methods." *Pol. J. Env. Stu.*, 15, 81-86.
- 10- Ho, Y.S., and McKay, G. (2000). "The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat." *Water Res.*, 34 (3), 735-742.
- 11- Sobkowsk, J., and Czerwin' ski, A. (1974). "Kinetics of carbon dioxide adsorption on a platinum electrode." *J. Electroanal. Chem.*, 55(3), 391-397.
- 12- Ritchie, A.G. (1977). "Alternative to the Elovich equation for the kinetics of adsorption of gases on solids." *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 73 (10), 1650-1653.