

بررسی جذب سطحی فسفریک اسید از محیط آبی توسط سبوس گندم و پوست موز

حدیثه معصومی، ثمین حقیقی پور، حسین قنادزاده گیلانی**

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی، دانشگاه گیلان، رشت

چکیده: در این پژوهش، جذب سطحی فسفریک اسید از محیط آبی در سامانه ناپیوسته توسط جاذب‌های گوناگونی مانند پوست گندم و پوست موز، در دماهای گوناگون (۲۹۸، ۳۰۸ و ۳۱۸ کلوین) مورد بررسی قرار گرفت. از آنالیزهای FT-IR و SEM به ترتیب به منظور تعیین گروه‌های عاملی موجود در ساختار جاذب‌ها و جزئیات سطح جاذب‌ها استفاده شد. در آزمایش‌های جذب، اثر پارامترهای مهم مانند زمان تماس، مقدار جاذب، دما و غلظت اولیه اسید بر کارایی فرایند جذب مورد بررسی قرار گرفت. زمان تعادل برای پوست گندم و پوست موز ۵۰ دقیقه تعیین شد. مقدار بهینه جاذب برای پوست موز و پوست گندم ۳ گرم (به ازای ۵۰ میلی‌لیتر از محلول) تعیین شد. بررسی اثر دما نشان داد، که با افزایش دما برای هر دو جاذب، درصد جذب فسفریک اسید کاهش یافته است. مدل‌های گوناگون هم‌دمای جذب، مانند لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوینین-رادوشکویچ برای تحلیل داده‌های تعادلی در دماهای گوناگون به کار گرفته شد که برای پوست موز هم‌دمای لانگمویر و فروندلیچ و برای پوست گندم، هم‌دمای فروندلیچ بیش‌ترین مطابقت با داده‌های تجربی دارا می‌باشد. برای توصیف سینتیک جذب، مدل‌های سینتیکی گوناگون (شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، الوویچ و مدل نفوذ درون‌ذره‌ای) انتخاب شد و مدل شبه مرتبه دوم برای هر دو جاذب بیش‌ترین سازگاری را با داده‌های تجربی داشت. پارامترهای ترمودینامیکی مانند تغییرات انرژی آزاد گیبس استاندارد جذب (ΔG_{ads})، تغییرات آنتالپی استاندارد جذب (ΔH_{ads}) و تغییر آنتروپی استاندارد جذب (ΔS_{ads}) با استفاده از ثابت‌های تعادل در دماهای گوناگون محاسبه شدند. مقدارهای منفی ΔG_{ads} در همه دماها نشان‌دهنده خودبه‌خودی بودن جذب فسفریک اسید توسط جاذب‌ها می‌باشد و مقدارهای منفی ΔH_{ads} نشان داد که جذب فسفریک اسید روی جاذب‌ها گرمازا است. بیشترین درصد جذب به دست آمده در دمای ۲۹۸ کلوین معادل ۷۲ درصد به دست آمد. ظرفیت جذب به دست آمده برای پوست موز و پوست گندم به ترتیب ۲۰ و ۱۱ میلی‌گرم بر گرم تعیین شد. که در نتیجه، پوست موز جاذب بهینه شد.

واژگان کلیدی: فسفریک اسید، سبوس گندم، پوست موز، جذب سطحی، هم‌دمای جذب.

KEYWORDS: Phosphoric acid, Wheat Bran, Banana Peel, Adsorption, Isotherm, Capacity of sorption.

مقدمه

فسفریک اسید مایعی بی‌رنگ، شفاف، بدون بو و دارای طعمی تند است. ویژگی‌های فیزیکی فسفریک اسید در جدول ۱ آمده است. فسفریک اسید، اسید ضعیفی بوده و این ماده جزء مواد معدنی و متعلق به گروه اسیدها است و در صورت خالص بودن در شرایط عادی دما و فشار جامد می‌باشد. همچنین، در آب محلول است. فسفریک اسید صنعتی و خوراکی دو نوع گوناگون از این ماده می‌باشد. در حالت تجاری با خلوص ۸۵٪ و به صورت محلول تولید می‌شود. اسید در این حالت به صورت مایعی بی‌رنگ، بی بو و غیر فرار است. اگرچه فسفریک را نمی‌توان اسید قوی دانست ولی با این وجود در خلوص ۸۵٪ خاصیت خوردگی دارد [۱].

فسفریک اسید از جمله پرمصرف‌ترین مواد شیمیایی در صنعت است. به عنوان ماده افزودنی در نوشابه‌های گازدار کاربرد دارد و در تولید کودهای شیمیایی فسفات، پاک‌کننده‌های صابونی و غیرصابونی، تصفیه آب، خوراک دام و داروسازی، مکمل‌های غذایی دام و طیور (دی و منو کلسیم فسفات)، مواد فسفات شونده‌ها، تصفیه پساب‌ها، ضد حریق کردن برخی سطوح و عامل‌های بازدارنده اشتعال، و نیز برای تمیز کردن و جرم‌گیری سطوح فلزی به کار می‌رود. از اثرهای محیط‌زیستی فسفریک اسید، می‌توان گفت زمانی که این ماده وارد خاک می‌شود می‌تواند وارد آب‌های زیرزمینی شود که ممکن است اسیدیته آب را توسط مواد معدنی سخت کاهش دهد، و فسفات در آب به مدت نامعلوم در دما و فشار محیط پایدار می‌ماند. فسفریک اسید خورنده است و تماس مستقیم با آن باعث سوختگی، درد و التهاب، تار شدن دید چشم و آسیب‌های ماندگار چشمی و همچنین باعث سوزش گلو، درد شکم، حالت تهوع، سوختگی شدید دهان، حلق و شکم می‌شود. در مقدار زیاد احتمال شوک، از کار افتادن گردش جریان خون و مرگ وجود دارد. بلعیدن و تنفس فسفریک اسید می‌تواند خطر محتمل نیست مگر این‌که تا دماهای بالا گرم و تبخیر شود. تنفس بخارها یا مه اسید می‌تواند باعث تحریک بینی، گلو و مجاری بالایی دستگاه تنفسی شود. با توجه به مطالب عنوان‌شده، جداسازی و بازیابی این اسید از محیط آبی بسیار لازم و ضروری به نظر می‌رسد. همچنین، میزان مجاز فسفریک اسید برابر با ۰/۰۵ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد [۱].

روش‌های بسیاری برای جداسازی و بازیابی اسیدها از محلول‌های آبی وجود دارد که از جمله آن‌ها می‌توان به فرایندهای

تقطیر، استخراج مایع-مایع، جذب سطحی و فرایندهای غشایی اشاره نمود. هریک از این روش‌ها به نوبه خود دارای برتری‌ها و معایبی می‌باشند. اغلب این روش‌ها مرحله‌های دشوار دارند و به مقدار زیادی آب و حلال‌های گوناگونی نیازمندند که به‌طور عموم سمی و سرطان‌زا هستند. در نتیجه‌ی محدودیت‌های هر یک از این روش‌ها، یافتن روشی کارآمدتر، که هم محدودیت کم‌تری داشته باشد و هم مقرون‌به‌صرفه باشد لازم به نظر می‌رسد [۲-۷]. امروزه روش جذب سطحی، به‌طور گسترده برای حذف آلاینده‌های آلی و معدنی از فاز آبی استفاده می‌شود، چرا که افزون بر به‌صرفه بودن، طراحی آسان و کارایی بالایی نیز دارا می‌باشد [۶]. در این روش ذره‌های جذب‌شونده در سطح روزه‌های جاذب‌هایی که در حلال غیرقابل حل می‌باشد، جذب سطحی می‌شوند. امروزه مطالعه‌های گسترده‌ای در راستای استفاده از انواع جاذب‌ها برای حذف اسیدهای معدنی از محیط آبی به دلیل برتری‌هایی مانند، در دسترس بودن، ارزانی، قابلیت احیاء و استفاده دوباره، جذب سریع و ظرفیت بالای جذب و نیز افزایش بهره‌وری آن‌ها به دلیل ویژگی جذب سطحی در حال انجام و رو به افزایش است. جاذب‌هایی مانند کربن فعال، سیلیکاژل، آلومینا، زئولیت‌ها و دورریزهای کشاورزی مانند تفاله چای، پوسته بادام زمینی، شلتوک برنج، پوست پرتقال، سبوس برنج، سبوس گندم، پوست موز، خاک اره و ... توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۷،۸].

تاکنون مطالعه‌های محدودی در زمینه جداسازی فسفریک اسید از محیط آبی انجام گرفته است. سومیا و میناکشی در سال ۲۰۱۳ میلادی به حذف آنیون‌های نیترات و فسفات از محلول آبی با استفاده از کیتوزان کراس‌لینک پروتون‌دار شده (PCB) و نیز کیتوزان کراس‌لینک کربوکسیل‌دار شده (CCB) در سامانه ناپیوسته پرداختند. عامل‌های گوناگون مانند، زمان تماس، مقدار جاذب، pH محلول و دما را نیز بررسی شد. همچنین، سه مدل هم‌دمای لانگمویر، فروندلیچ و دوبنین-رادشکوویچ را بررسی شد. و برای پیش‌بینی سرعت واکنش، از مدل شبه مرتبه دوم استفاده شد. مقدار به دست آمده برای ثابت E در مدل دوبنین-رادشکوویچ در ۳۰۳ کلون برای جذب سطحی نیترات و فسفات توسط جاذب (PCB) به ترتیب ۰/۰۳۶ و ۰/۱۰۷ (برحسب کیلوژول بر مول) و با استفاده از جاذب (CCB) ۰/۰۲۹ و ۰/۱۱۴ (برحسب کیلوژول بر مول) به دست آمد

(۱) Protonated chitosan cross-linked beads

(۲) Carboxylates chitosan cross-linked beads

جدول ۱ - ویژگی‌های فیزیکی فسفریک اسید [۷]

H ₃ PO ₄	فرمول مولکولی
۹۸ g/mol	عدد جرمی
۴۳۱٫۱۵ °C	نقطه جوش
۱٫۶۸۵ g/cm ^۳	چگالی در ۲۰ °C
۷٫۱۹۸ - ۲٫۱۴۸	اسیدیته

میلاادی به بررسی حذف فسفر از محلول آبی توسط بنتونیت^۱، کلسیت^۲، کائولینیت^۳ و زئولیت^۴ پرداختند. بیشترین ظرفیت جذب برابر با ۱٫۸۲، ۰٫۳۷، ۰٫۳۲ و ۰٫۲۸ میلی گرم بر گرم به ترتیب برای کلسیت، زئولیت، کائولینیت و بنتونیت تعیین شد [۱۲]. الکل‌ها با دارا بودن گروه OH الکلی به عنوان مناسب‌ترین جذب‌کننده‌های فسفریک اسید و هیدروکربن‌ها به دلیل نداشتن هیچ گروه عاملی در ساختار خود، ضعیف‌ترین جذب‌کننده‌های این اسید هستند و به عنوان دو حد بالا و پایین برای استخراج اسید فسفریک به شمار می‌روند. برای بررسی کیفیت داده‌های تجربی و اطمینان از دقت این داده‌ها از معادله اوتر-تویاسو و هند استفاده شد این محاسبه‌ها به کمک نرم افزار UNIQUAC و NRTL دقت نتیجه‌ها و کیفیت آن‌ها، مدل‌سازی داده‌ها با دو مدل انجام پذیرفت که برهمکنش خوبی داشتند. مطالعه‌ها و پژوهش‌های انجام شده در زمینه حذف و احیای فسفریک اسید از محیط آبی، حاکی از این است که تاکنون روش جذب سطحی برای حذف فسفریک اسید از محیط آبی بسیار به ندرت صورت گرفته است، به همین منظور در این پژوهش، جاذب طبیعی پوست موز و پوست گندم که بسیار ارزان بوده و در بیش‌تر مناطق کشور در دسترس است، مورد بررسی قرار گرفت.

در این پژوهش، جذب سطحی فسفریک اسید از محیط آبی با استفاده از جاذب‌های پوست موز و پوست گندم مورد بررسی قرار گرفت. روش انجام آزمایش‌ها، ناپیوسته^۵ بوده و اثرهای زمان تماس، مقدار جاذب، غلظت اولیه اسید و دما روی فرایند جذب بررسی شد. همچنین، مدل‌های گوناگون همدمای جذب مانند لانگمویر^۶، فروندلیچ^۷، تمکین^۸ و دوبینین-رادوشکویچ^۹ و مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول^{۱۰}، شبه مرتبه دوم^{۱۱}، الوویچ^{۱۲} و مدل سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای^{۱۳} مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند و سرانجام پارامترهای ترمودینامیکی مانند ΔG_{ads}^0 (تغییر انرژی گیبس استاندارد جذب)، ΔH_{ads}^0 (تغییرات آنتالپی استاندارد جذب) و ΔS_{ads}^0 (تغییر آنتروپی استاندارد جذب) برای بررسی سازوکار جذب از نظر خودبه خودی بودن و گرماگیر یا گرمازا بودن فرایند محاسبه شدند.

که بیانگر جذب فیزیکی آنیون‌ها است. افزون بر این، تغییر آنتالپی به دست آمده برای نیترات و فسفات بیان می‌کند که به ترتیب فرایند گرماده و گرماگیر است. ظرفیت‌های جذب تعیین شده برای نیترات و فسفات توسط جاذب (PCB) به ترتیب ۱۱۳٫۱ و ۵۸٫۵ (برحسب میلی گرم بر گرم) به دست آمد. همچنین، ظرفیت جذب برای نیترات و فسفات توسط جاذب (CCB) به ترتیب ۹۰٫۶ و ۴۸٫۸ (برحسب میلی گرم بر گرم) به دست آمد [۸]. *پاوان و همکاران* در سال ۲۰۰۵ میلاادی به مطالعه جذب سطحی فسفریک اسید توسط نیوبیوم اکسید پوشانده شده با سلولز پرداختند. آزمایش در دمای ۲۹۸ کلون انجام شد. بیشترین ظرفیت جذب به دست آمده در غلظت اولیه ۵ میلی مول بر لیتر که برابر با ۰٫۳ میلی مول بر گرم است، تعیین شد [۹]. *کریمیان و همکاران* در سال ۲۰۱۳ میلاادی به بررسی جذب سطحی یون‌های فسفر توسط سنگ‌پا خام و اصلاح شده پرداختند. شرایط بهینه در زمان تعادل ۳۰ دقیقه، غلظت اولیه ۱۵ میلی گرم بر لیتر، pH برابر با ۶ به دست آمد. در این شرایط ۶۹ و ۹۷ درصد فسفر به ترتیب توسط سنگ‌پا خام و اصلاح شده حذف شد. همچنین، بیشترین ظرفیت جذب در این شرایط توسط سنگ‌پا خام و اصلاح شده به ترتیب ۱۱٫۸۸ و ۱۷٫۷۱ (بر حسب میلی گرم بر گرم) به دست آمد. همچنین مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم به خوبی توانست سینتیک واکنش را بیان نماید [۱۰]. *تی‌ویو و همکاران* در سال ۲۰۱۹ میلاادی به بررسی فسفر توسط پسماند لجن آهک تولید شده در کارخانه کاغذسازی پرداختند. بیشترین درصد حذف به دست آمده که معادل با ۱۰۰ درصد است، در زمان تعادل ۱۰ دقیقه، دمای ۲۹۸ کلون، pH برابر با ۷ و نسبت آهک به فسفر برابر با ۶٫۲ تعیین شد [۱۱]. *محررمی و جلیلی* در سال ۲۰۱۳

(۱) Bentonite

(۳) Kaolinite

(۵) Batch

(۷) Freundlich

(۹) Dubinin-Radushkevich

(۱۱) Pseudo-second order

(۱۳) Intra particle diffusion

(۲) Calcite

(۴) Zeolite

(۶) Langmuir

(۸) Temkin

(۱۰) Pseudo-first order

(۱۲) Elovich

بخش تجربی**مواد شیمیایی**

فسفریک اسید مورد نیاز از شرکت ایرانی دکتر جلیلی با درصد خلوص ۸۵٪ تهیه شده است. پوست موز مورد استفاده که از موز موجود در بازار خریداری شده و سبوس گندم نیز از کارخانه آرد در شهرستان رشت تهیه شده که به منظور یکسان سازی اندازه ذره‌ها، از دستگاه الک دانه‌بندی استفاده شد.

محلول‌های مورد استفاده در آنالیز تیتراسیون**محلول سدیم هیدروکسید**

به منظور انجام مرحله‌های آنالیز تیتراسیون، از محلول ۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید استفاده و سدیم هیدروکسید جامد مورد نیاز برای تهیه محلول‌های بالا از شرکت مرک آلمان تهیه شد.

محلول استاندارد KHP

به منظور استانداردسازی و تعیین دقیق غلظت محلول‌های سدیم هیدروکسید مورد استفاده، از محلول ۰/۰۷۳ مولار KHP^۱ استفاده شد.

شناساگر فنل فتالین

از محلول ۱ درصد وزنی فنل فتالین به عنوان شناساگر در آنالیز تیتراسیون استفاده شد. به منظور تهیه محلول ۱ درصد وزنی فنل فتالین، ۱ گرم فنل فتالین جامد در ۵۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر شده^۲ و ۵۰ میلی لیتر اتانول حل شد.

تعیین مشخصه‌های جاذب

در این پژوهش، برای شناسایی گروه‌های عاملی موجود در پیش و پس از فرایند جذب از آزمون FT-IR^۳، بررسی ریخت شناسی سطح جاذب از آزمون SEM^۴ و نیز آزمون BET^۵ به منظور اندازه مساحت سطح استفاده شد.

تهیه و آماده‌سازی جاذب‌ها

پوست موز و سبوس گندم سه مرحله با آب و سه مرحله با آب مقطر یون‌زدایی شده شستشو داده شد تا مواد اضافی چسبیده به ذره‌های آن جدا شوند. پس از شستشوی جاذب‌ها، در آون با دمای ۷۰ تا ۹۰ درجه سلسیوس قرار داده شد. دمای بالا باعث آسیب

رسیدن به سطح جاذب می‌شود، بنابراین سعی شده دمای خشک کردن کاهش و زمان افزایش داده شود. برای اطمینان از خشک شدن جاذب‌ها با حداقل میزان درصد رطوبت، در چندین نوبت از آون خارج شده و وزن شد. پس از چند نوبت دیده شد که، وزن پوست موز و سبوس گندم تغییری نمی‌کند که نشان‌دهنده خشک شدن آن‌ها با کم‌ترین میزان رطوبت می‌باشد. سپس پوست موز و سبوس گندم خشک شده با آسیاب پودر و از الک دانه‌بندی شماره ۱۶ تا ۲۰ عبور داده شدند تا ذره‌هایی با دامنه قطر (اندازه ذره‌ها) تقریبی کم‌تر از ۱ میلی‌متر به دست آید. مش ۱۶ تا ۲۰ برای این منظور انتخاب شدند که هرچه جاذب ریزتر باشد، سطح تماس آن بیش‌تر، در نتیجه دارای سرعت جذب بالاتری می‌باشد. از سویی اگر مش بسیار ریز برای جداسازی جاذب استفاده شود، جمع‌آوری جاذب از پساب بسیار مشکل می‌شود، بنابراین مش‌های ۱۶ تا ۲۰ مورد استفاده قرار گرفته شده‌اند. سپس پوست موز و سبوس گندم الک شده درون ظرف‌های سربسته ریخته شده و درون دسیکاتور نگهداری شد.

روش انجام آزمایش‌ها

برای انجام هر مرحله از آزمایش‌های جذب سطحی فسفریک اسید در یک سامانه ناپیوسته، درون یک بشر دارای ۵۰ میلی لیتر از محلول فسفریک اسید با غلظت اولیه مشخص، مقدار مشخصی از جاذب به آن افزوده شد. برای جلوگیری از تبخیر نمونه، دهانه بشر به طور کامل بسته شد. سپس نمونه درون حمام آب با دمای مشخص روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. سرعت همزن روی ۴۵۰ دور بر دقیقه تنظیم شد. پس از طی شدن زمان تعادل، نمونه از روی همزن مغناطیسی برداشته شد و از کاغذ صافی عبور داده شد. به منظور مشخص نمودن غلظت فسفریک اسید در محلول پس از جذب، مقدار مشخصی از محلول (۲ میلی لیتر) برداشته شد و با محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ نرمال به کمک شناساگر فنل فتالین تیتراژ شد. درصد حذف فسفریک اسید از محیط آبی (درصد جذب) و ظرفیت جذب تعادلی به ترتیب با معادله‌های (۱) و (۲) بیان می‌شوند.

$$\frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 = \text{درصد جذب تعادلی} \quad (۱)$$

$$q_e = \frac{C_o - C_e}{m} \times V \quad (۲)$$

$$q_t = \frac{C_o - C_t}{m} \times V \quad (۳)$$

(۱) Potassium Hydrogen Phthalate

(۳) Scanning Electron Microscope

(۵) Brunauer Emmett Teller

(۲) Deionized water

(۴) Scanning Electron Microscope

جدول ۲ - تعریف پارامترهای به کار گرفته شده در معادلات درصد حذف و ظرفیت جذب

C_0 (میلی گرم بر لیتر)	غلظت اولیه فسفریک اسید
C_e (میلی گرم بر لیتر)	غلظت تعادلی فسفریک اسید
C_t (میلی گرم بر لیتر)	غلظت فسفریک اسید در زمان t
V (لیتر)	حجم محلول فسفریک اسید
m (گرم)	جرم خشک جاذب
Q_e (میلی گرم بر گرم)	ظرفیت جذب تعادلی
Q_t (میلی گرم بر گرم)	ظرفیت جذب در زمان t

در جدول ۲، هر یک از پارامترهای به کار گرفته شده، در معادله‌های (۱) تا (۳) تعریف شده است.

نتیجه‌ها و بحث

نتیجه‌های آنالیزها

آنالیز SEM

در میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) الکترون‌ها به سطح نمونه تابیده و بازتاب آن توسط حسگرها جمع‌آوری می‌شود و تبدیل به فوتون‌های نوری می‌شوند تا تصویرهای مرئی ایجاد شود. اطلاعاتی از جمله توپوگرافی نمونه شامل ویژگی‌های سطح، ریخت شناسی شامل شکل، اندازه و چگونگی قرارگیری ذره‌ها در سطح نمونه را در اختیار ما می‌گذارد. بیش‌ترین ولتاژی که توسط این نوع میکروسکوپ‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد حدود ۳۰ kV می‌باشد. این ولتاژ برای شتاب دادن الکترون استفاده می‌شود. برای به دست آوردن بزرگنمایی‌های بالاتر و روشنی بیش‌تر از ولتاژ بیش‌تری استفاده می‌شود تا الکترون شتاب و انرژی بیش‌تری داشته باشد [۱۳]. در این پژوهش از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل LEO ۱۴۳۰ VP GERMANY & UK استفاده شده است. ریخت‌شناسی سطح جاذب با بزرگ‌نمایی ۲ میکرومتر در شکل ۱ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۱-الف و شکل ۱-ج سطح جاذب دارای ساختار متخلخل، فرورفتگی‌ها و خلل و فرج‌های ریز و درشت می‌باشد، که این ساختار متخلخل باعث افزایش میزان جذب می‌شود و در نتیجه افزایش سطح تماس مورد نیاز برای انتقال جرم جزء جذب شونده، روی سطح جاذب و به دنبال آن، افزایش کارایی و ظرفیت جذب جاذب‌ها می‌شود (شکل ۱-ب و شکل ۱-د). همچنین، با بررسی تصویرهای شکل ۱-الف و شکل ۱-ج دیده می‌شود که سطح پوست موز نسبت به سطح پوست گندم تخلخل و روزنه‌های بیش‌تری دارد، در نتیجه پوست موز نسبت به پوست گندم جایگاه‌های فعال بیش‌تری برای

جدول ۳ - نتیجه‌های آنالیز BET سبوس گندم و پوست موز

جاذب	مساحت سطح (m^2/g)		حجم روزنه (cm^3/g)	اندازه متوسط روزنه (nm)	زاویه تماس (درجه)
	S _{BET}	S _{micro}			
سبوس گندم	۲۰/۱۵	۲/۴۵	۰/۰۹۴	۰/۶۶	۱۲۸
پوست موز	۸۰/۷۵	۲۰/۶۸	۰/۵۳۶۳	۴۰/۳۲	۱۳۵

جذب فسفریک اسید دارد. همچنین، با توجه به شکل‌های ۱-ب و ۱-د به این نتیجه می‌رسیم که جاذب پوست موز نسبت به جاذب پوست گندم دارای سطح هموارتری است که نشان از اشغال شدن بیش‌تر سطح جاذب پوست موز از اسید نسبت به پوست گندم می‌باشد. به عبارت دیگر، آنالیز SEM بیانگر برتری پوست موز نسبت به پوست گندم است.

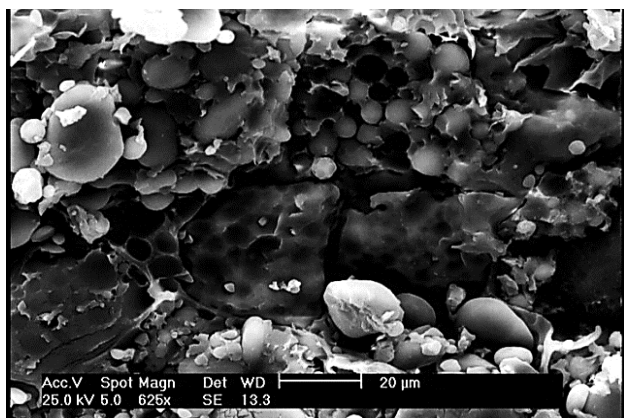
آنالیز BET

با توجه به جدول ۳، مساحت سطح و حجم روزنه جاذب سبوس گندم به ترتیب $40.25 m^2/g$ و $0.07012 cm^3/g$ در حالی که، مساحت سطح و حجم روزنه برای پوست موز به ترتیب $80.75 m^2/g$ و $0.5363 cm^3/g$ تعیین شد. به عبارت دیگر، پوست موز مساحت سطح و حجم روزنه بیش‌تری نسبت به سبوس گندم دارد. بنابراین، پوست موز جایگاه‌های فعال بیش‌تری بر سطح خود دارد و مقدار بیش‌تری از فسفریک اسید جذب می‌شود [۱۴].

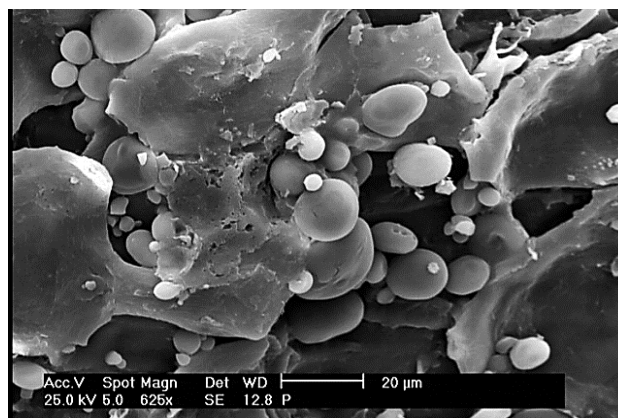
آنالیز مادون‌قرمز FT-IR

برای شناسایی گروه‌های عاملی موجود در سطح جاذب، آنالیز FT-IR جاذب برای پوست گندم و پوست موز پیش و پس از فرایند جذب به وسیله دستگاه FT-IR مدل Shimadzu-Japan، FT-IR-84۰۰ انجام شده و در شکل ۲ نشان داده شده است. طیف FT-IR ابزار مناسبی برای شناسایی انواع پیوندهای شیمیایی، گروه‌های عاملی (مولکول آلی یا غیر آلی) با استفاده از یک طیف جذبی فرورسرخ می‌باشد که از روی طول موج نوری جذب شده، پیوندها شناسایی می‌شوند تا درک کلی نسبت به ساختار شیمیایی جاذب‌ها پیش و پس از جذب و قابلیت واکنش آن‌ها با آلاینده موجود در محلول مشخص شود. به همین منظور این آنالیز در گستره طول موج $4000-400 cm^{-1}$ انجام شده است [۱۵].

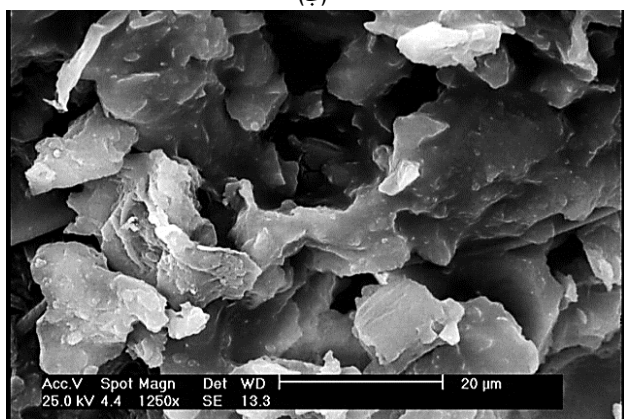
بیک ایجاد شده در طول موج $3400-3000 cm^{-1}$ ، مربوط به ویژگی آب درون شبکه‌ای و ارتعاش‌های کششی گروه عاملی هیدروکسیل (OH^-) به علت پیوند هیدروژنی بین مولکولی ترکیب‌هایی مانند الکل‌ها، فنل‌ها و کربوکسیلیک اسیدهای موجود در ساختار سلولز و لیگنین است که نشان‌دهنده حضور آزاد گروه‌های هیدروکسیل روی



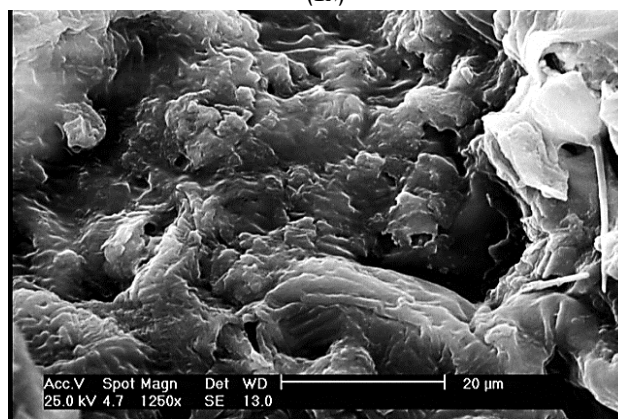
(ب)



(الف)



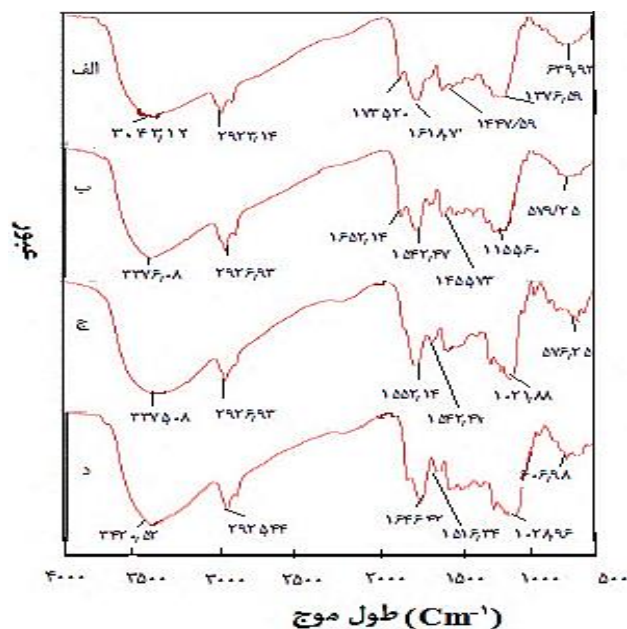
(د)



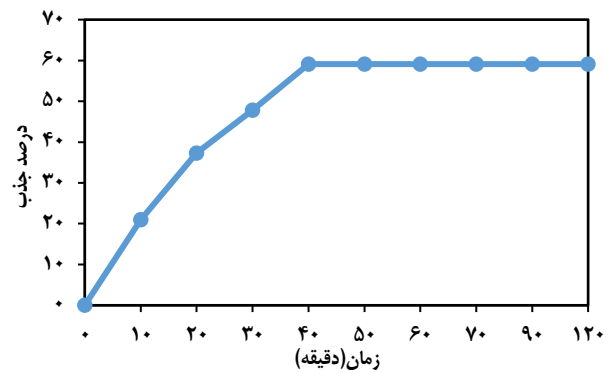
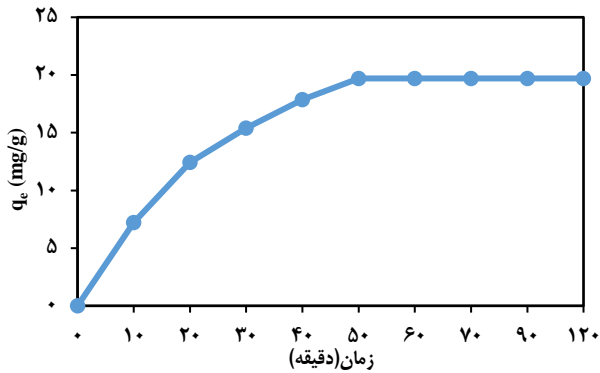
(ج)

شکل ۱ - تصویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) پوست موز و سیوس گندم پیش (الف و ج) و پس از فرایند جذب (ب و د) با بزرگنمایی ۲۰ میکرومتر

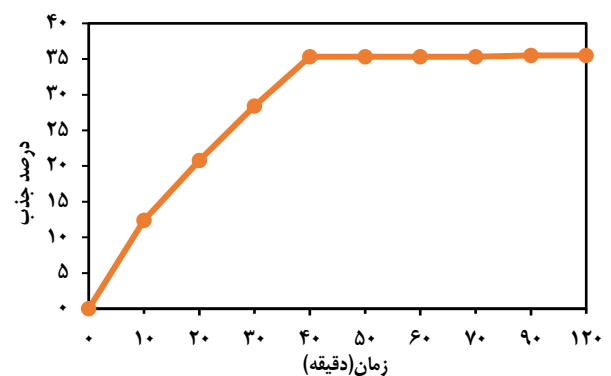
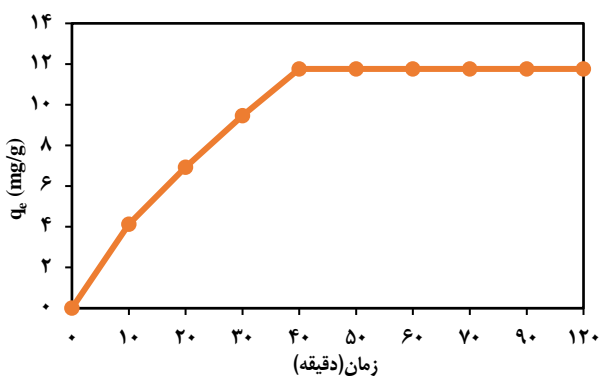
سطح جاذب است. پیک در بازه طول موج $3000-2850 \text{ Cm}^{-1}$ به ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن (C-H) اسیدهای آلیفاتیک در لیگنین مربوط می‌باشد. پیک ایجاد شده در $1750-1600 \text{ Cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش‌های کششی نامتقارن (C=O) گروه‌های کربونیل، کربوکسیلیک اسید یا استر می‌باشد. پیک در طول موج $1600-1500 \text{ Cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش‌های کششی (C=C) و ارتعاش‌های کششی (C=O) گروه کربونیل، کتون، آلدهید، آلکن، استر و گروه‌های آروماتیک می‌باشد. پیک ایجاد شده در $1400-1350 \text{ Cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش‌های خمشی (C-H) می‌باشد. در طول موج $1200-1000 \text{ Cm}^{-1}$ ارتعاش‌های کششی (C-O) و ارتعاش‌های خمشی (O-H) گروه‌های کربوکسیلیک اسید، اتر، استر و الکل‌ها می‌باشند. در طول موج $1250-1200 \text{ Cm}^{-1}$ پیک ایجاد شده مربوط به (P-O) که بسیار دارای اهمیت است مربوط به ساختار فسفریک اسید است که در حالت پس از جذب در نمودار نمایان شده که دلیل خوبی برای اثبات جذب فسفریک اسید توسط هر دو جاذب پوست موز و پوست گندم می‌باشد. در طول موج



شکل ۲ - طیف FT-IR پوست موز (الف) پیش از فرایند جذب (ب) پس از فرایند جذب (ج) و سیوس گندم (د) پیش از فرایند جذب (ب) پس از فرایند جذب



شکل ۳ - اثر زمان تماس بر درصد جذب و ظرفیت جذب تعادلی فسفریک اسید توسط پوست موز (غلظت اولیه ۱ گرم بر لیتر، ۱/۵ گرم جاذب، دور همزن ۴۵۰ دور بر دقیقه، دما ۲۹۸ کلین)



شکل ۴ - اثر زمان تماس بر درصد جذب و ظرفیت جذب تعادلی فسفریک اسید توسط سیوس گندم (غلظت اولیه ۱ گرم بر لیتر، ۱/۵ گرم جاذب، دور همزن ۴۵۰ دور بر دقیقه، دما ۲۹۸ کلین)

به دلیل داده‌های یکسان در نمودار آورده نشده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش زمان تماس، میزان جذب اسید پوست موز و پوست گندم افزایش یافته است. به طوری که با افزایش زمان تماس از ۵ تا ۱۲۰ دقیقه، برای پوست موز، درصد جذب اسید از صفر به ۶۰ درصد و برای پوست گندم به ۳۵ درصد رسیده و به ترتیب پس از مدت ۵۰ و دقیقه ۴۰ به دلیل انباشتگی اسید در مکان‌های جذب، میزان جذب تقریباً ثابت باقی‌مانده و به حالت تعادل رسیده است؛ بنابراین زمان ۵۰ دقیقه برای پوست موز و ۴۰ دقیقه برای پوست گندم به‌عنوان زمان تعادل در نظر گرفته شده است. زمان تعادل، زمانی است که غلظت اسید در فاز جامد و فاز مایع به تعادل رسیده و نیرو محرکه انتقال جرم بین دو فاز کاهش می‌یابد و دیگر افزایش زمان تماس اثری بر میزان جذب ندارد و درصد جذب ثابت باقی می‌ماند.

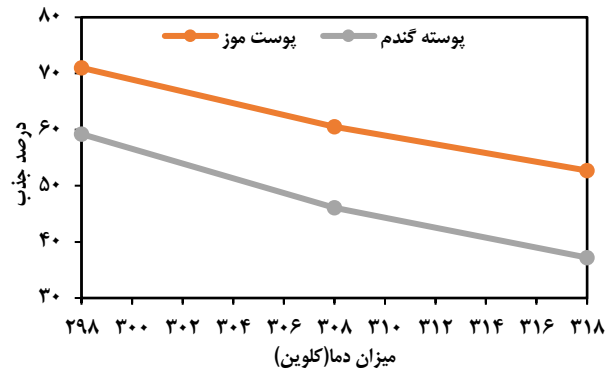
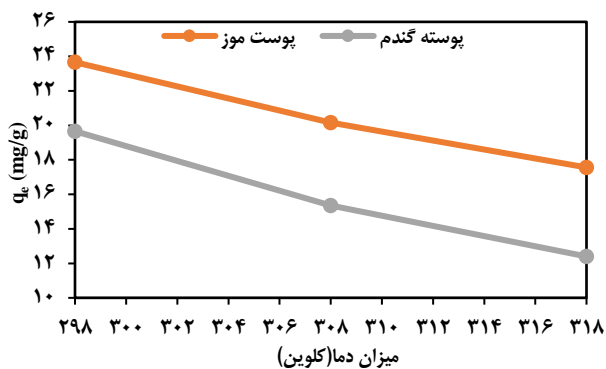
بررسی اثر دما

به منظور تعیین اثر دما روی جذب سطحی فسفریک اسید توسط

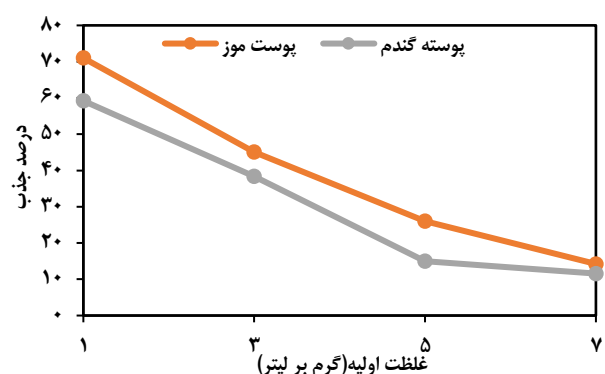
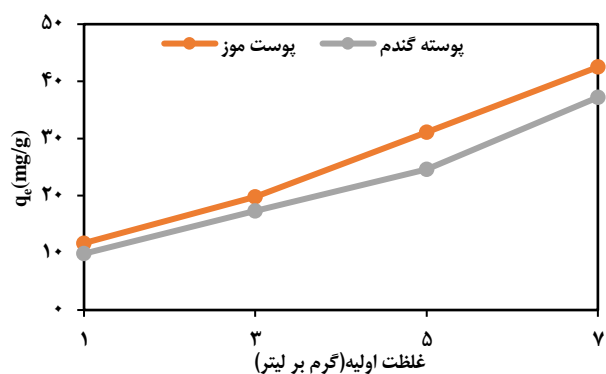
$1000-850 \text{ Cm}^{-1}$ پیک ایجاد شده مربوط به ارتعاش‌های کششی (C-H) می‌باشد. در طول موج $750-650 \text{ Cm}^{-1}$ پیک ایجاد شده مربوط به (P-O) فسفریک اسید است که در پوست گندم پس از جذب ایجاد شده که نشان خوب دیگری از جذب فسفریک اسید می‌باشد. آخرین پیک در طول موج $650-500 \text{ Cm}^{-1}$ می‌باشد که مربوط به ارتعاش‌های کششی (-CN) می‌باشد [۱۵-۱۸].

بررسی اثر زمان تماس

برای بررسی اثر زمان تماس در میزان جذب، آزمایش‌ها در ۵۰ میلی‌لیتر محلول فسفریک اسید با غلظت اولیه ۱ گرم بر لیتر و مقدار ۱/۵ گرم پوست موز و ۱/۵ گرم پوست گندم بر روی همزن مغناطیسی با ۴۵۰ دور بر دقیقه و در دمای ۲۹۸ کلین قرار داده شد. در شکل‌های ۳ و ۴ نتیجه‌های به دست آمده از این آزمون برای جاذب‌ها نشان داده شده است. همچنین، برای اطمینان از نبود جاذب اسید برای جاذب‌ها، آزمایش به مدت ۱۲۰ دقیقه انجام شده که



شکل ۵ - اثر دما بر درصد جذب و ظرفیت جذب تعادلی فسفریک اسید (غلظت اولیه ۱ گرم بر لیتر، ۱/۵ گرم جاذب، دور همزن ۴۵۰ دور بر دقیقه)



شکل ۶ - اثر غلظت اولیه بر درصد جذب و ظرفیت جذب فسفریک اسید (۱/۵ گرم جاذب، دور همزن ۴۵۰ دور بر دقیقه، دما ۲۹۸ کلوین)

جذب شده کاهش ولی ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. کاهش درصد اسید جذب شده با افزایش غلظت اولیه اسید را می‌توان این گونه توجیه کرد که در مقدار ثابت جاذب، با افزایش غلظت فسفریک اسید نسبت تعداد مولکول‌های جذب‌شونده به مراکز و جایگاه‌های فعال جذب افزایش می‌یابد و سبب اشباع این مراکز و جایگاه‌های فعال جذب شده و بنابراین نسبت مولکول‌های جذب‌شونده در محیط آبی به مولکول‌های جذب‌شده روی سطح جاذب افزایش می‌یابد، در نتیجه سبب کاهش درصد اسید جذب شده می‌شود. از سوی دیگر با افزایش غلظت اسید در محیط آبی، در مقدار ثابت جاذب، احتمال انباشتگی مولکول‌های جذب‌شونده روی سطح جاذب و پر شدن مراکز و جایگاه‌های جذب نسبت به غلظت‌های پایین افزایش می‌یابد که همین امر سبب افزایش ظرفیت جذب می‌شود.

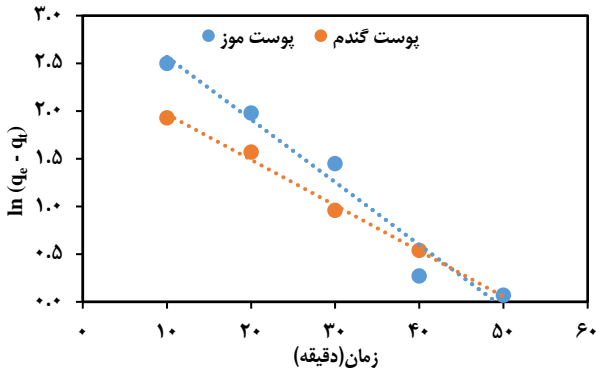
بررسی اثر مقدار جاذب

به منظور بررسی اثر مقدار جاذب بر جذب فسفریک اسید و تعیین میزان بهینه جاذب، مقدارهای گوناگون ۱/۵ تا ۳ گرم جاذب به ازای ۵۰ میلی‌لیتر از غلظت‌های اولیه ۱، ۳، ۵ و ۷ گرم بر لیتر

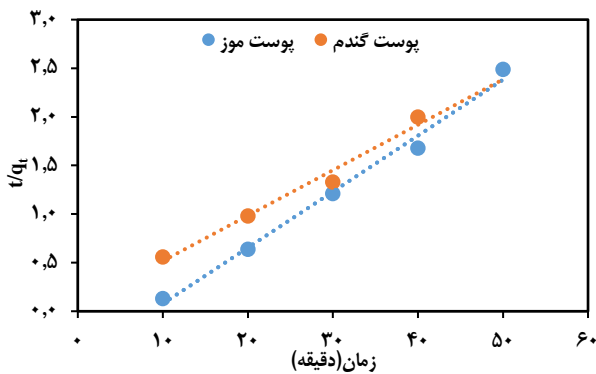
جاذب، دما در بازه ۲۹۸، ۳۰۸ و ۳۱۸ کلوین تغییر داده شد. شکل ۵ اثر دما روی درصد جذب و ظرفیت جذب فسفریک اسید را نشان می‌دهد. همان‌گونه که از این شکل دیده می‌شود، با افزایش دما، درصد جذب اسید و ظرفیت جذب برای جاذب کاهش می‌یابد که نشان‌دهنده گرما زا بودن فرایند جذب در فسفریک اسید است که به دلیل افزایش دما منجر به تضعیف و سست شدن پیوندهای میان مولکول‌های جذب‌شونده و سطح جاذب شده و در نتیجه میزان جذب سطحی و ظرفیت جذب کاهش می‌یابد.

بررسی اثر غلظت اولیه

یکی از پارامترهای مهم و تأثیرگذار در بازده جذب سطحی، غلظت اولیه اسید می‌باشد. به منظور مطالعه هم‌دماهای جذب، غلظت‌های گوناگونی از فسفریک اسید در دماهای گوناگون و مقدارهای بهینه جاذب‌ها مورد آزمایش قرار گرفته شدند. نتیجه‌های اثر غلظت اولیه فسفریک اسید روی جذب و ظرفیت جذب فسفریک اسید در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌گونه که در این شکل‌ها دیده می‌شود، با افزایش غلظت اولیه، درصد اسید



شکل ۸ - نمودار خطی سینتیک شبه درجه اول پوست موز و سیبوس گندم (غلظت اولیه ۱ گرم بر لیتر، ۱/۵ گرم جاذب، دور همزن ۴۵۰ دور بر دقیقه، دما ۲۹۸ کلوین)



شکل ۹ - نمودار خطی سینتیک شبه درجه دوم پوست موز و سیبوس گندم (غلظت اولیه ۱ گرم بر لیتر، ۱/۵ گرم جاذب، دور همزن ۴۵۰ دور بر دقیقه، دما ۲۹۸ کلوین)

است. مقدار k_1 و q_e به ترتیب از شیب و عرض از مبدا نمودار $\ln(q_e - q_t)$ بر حسب t به دست می‌آیند (شکل ۸).

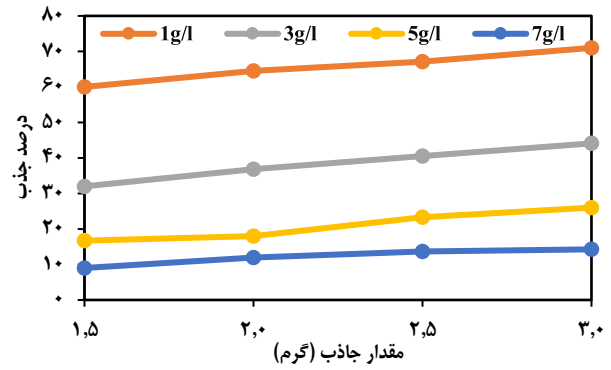
معادله سینتیک شبه درجه دوم به صورت معادله (۵) نوشته می‌شود [۲۱]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

k_2 ضریب مدل سینتیک شبه درجه دوم بر حسب $(\frac{g}{mg \cdot min})$ مقدار q_e و k_2 به ترتیب از شیب و عرض از مبدا، نمودار t/q_t بر حسب t محاسبه می‌شود. نمودار مربوط به انطباق داده‌ها با مدل شبه درجه دوم در شکل ۹ داده شده است.

مدل سینتیک نفوذ درون ذره‌ای به بررسی سازوکار نفوذ جذب‌شونده در جاذب متخلخل و تعیین مرحله کنترل‌کننده سرعت جذب می‌پردازد. معادله نفوذ درون‌ذره‌ای توسط *Weber* و *Morris* به صورت معادله (۶) بیان می‌شود [۲۲]:

$$q_t = k_p t^{\frac{1}{2}} + c \quad (6)$$



شکل ۷ - اثر مقدار جاذب بر درصد جذب و ظرفیت جذب فسفریک اسید (دور همزن ۴۵۰ دور بر دقیقه، دما ۲۹۸ کلوین)

فسفریک اسید، در دماهای گوناگون بررسی شد. نتیجه‌های بررسی اثر مقدار جاذب در شکل ۷ قابل دیدن است. با توجه به نمودار دیده می‌شود، در هر غلظت اولیه مشخص از فسفریک اسید در یک دمای ثابت با افزایش مقدار جاذب، به دلیل افزایش میزان جایگاه‌ها و مراکز فعال جذب، میزان جذب اسید افزایش می‌یابد تا این که به تدریج از شدت آن کاسته شده و تغییرات چشمگیری در میزان جذب دیده نمی‌شود. ولی با افزایش بیش از حد مقدار جاذب، تجمع ذره‌ها سبب تداخل و خالی ماندن جایگاه‌های فعال و کاهش مساحت سطح شده که باعث ثابت شدن میزان جذب و نرخ تغییرات کم آن می‌شود. میزان جاذب بهینه برای پوست موز و پوسته گندم ۳ گرم در نظر گرفته شد، زیرا با افزایش بیش از این میزان جاذب، تغییر محسوسی در جذب فسفریک اسید ایجاد نمی‌شود.

بررسی مدل‌های سینتیک جذب

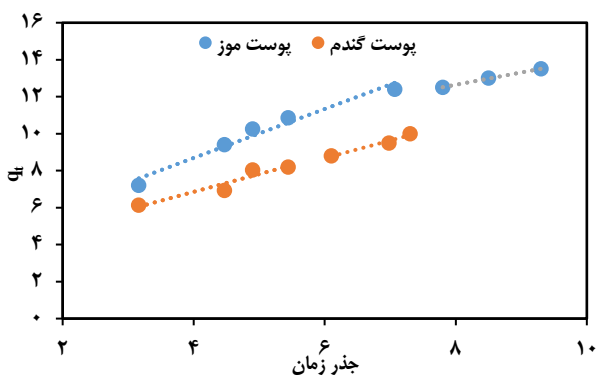
مطالعه سینتیک جذب سطحی، اطلاعاتی را در مورد سازوکار کنترل‌کننده فرایند جذب و عملکرد جاذب مورد استفاده در اختیار ما قرار می‌دهد [۱۹]. مدل سینتیک شبه درجه اول، شبه درجه دوم و سینتیک نفوذ درون‌ذره‌ای برای جذب فسفریک اسید، مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. نتیجه‌های به دست آمده از این بررسی در جدول ۴ گزارش شده است.

سینتیک شبه درجه اول

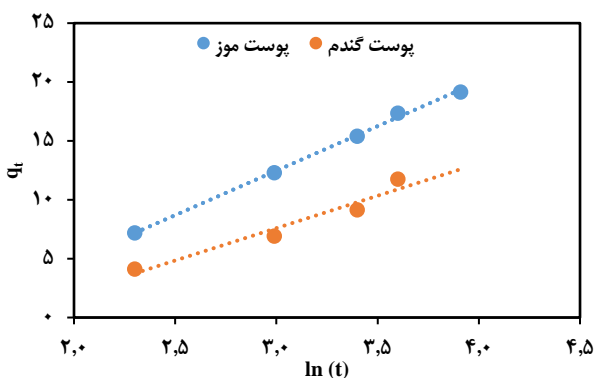
معادله سینتیک شبه درجه اول به صورت زیر نوشته می‌شود [۲۰]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - (k_1 \times t) \quad (4)$$

که در آن q_e و q_t به ترتیب، ظرفیت جذب فنل در زمان t و در حالت تعادل بر حسب $(\frac{mg}{g})$ است و k_1 ثابت مدل شبه درجه اول بر حسب



شکل ۱۰ - نمودار خطی سینتیک نفوذ درون ذره‌ای پوست موز و سبوس گندم (غلظت اولیه ۱ گرم بر لیتر، ۱/۵ گرم جاذب، دور همزن ۴۵۰ دور بر دقیقه، دما ۲۹۸ کلوین)



شکل ۱۱ - نمودار خطی الویج پوست موز و سبوس گندم (غلظت اولیه ۱ گرم بر لیتر، ۱/۵ گرم جاذب، دور همزن ۴۵۰ دور بر دقیقه، دما ۲۹۸ کلوین)

و با بررسی نمودارها مشخص می‌شود که جذب فسفریک اسید روی جاذب‌ها از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند. این به معنای آن است که شدت جذب مولکول‌های فسفریک اسید روی سطوح جاذب‌ها و پر شدن مراکز و جایگاه‌های خالی جذب به صورت خطی متناسب با مربع تعداد مراکز و جایگاه‌های فعال جذب می‌باشد و مقاومت اصلی در برابر جذب مربوط به اتصال ذره‌های جذب‌شونده به مراکز جذب می‌باشد.

با توجه به شکل ۱۰، نمودار خطی برازش شده از داده‌های تجربی در مدل نفوذ درون‌ذره‌ای از مبدا مختصات نمی‌گذرد که این امر نشان‌دهنده دو مرحله‌ای بودن فرایند جذب فسفریک اسید روی سطح جاذب‌ها می‌باشد. مرحله اول که با شیب و سرعت زیادی اتفاق می‌افتد، مربوط به نفوذ فیلمی است و مرحله دوم که با شیب و سرعت کم‌تری اتفاق می‌افتد مربوط به نفوذ ذره‌های جذب‌شونده به درون خلل و فرج جاذب‌ها می‌باشد. توجه به این نکته نیز لازم به نظر می‌رسد که نفوذ به درون روزنه‌ها از آغاز در فرایند

جدول ۴ - پارامترهای به دست آمده از معادله‌های سینتیکی برای جذب فسفریک اسید روی پوست موز و پوست گندم

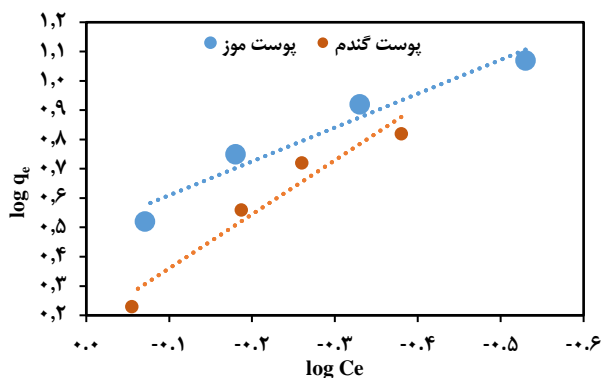
پوست موز					
مدل شبه مرتبه اول					
$q_e(\text{mg/g})$		$K_1(\text{min}^{-1})$		R^2	
۲۵۲۸		۰.۰۶۵۷		۰.۹۶۱۸	
مدل شبه مرتبه دوم					
$q_e(\text{mg/g})$		$K_2(\text{g/mg.min})$		R^2	
۱۷۳		۰.۰۶۸۲		۰.۹۹۰۸	
مدل الویج					
$\alpha(\text{mg/g.min})$		$\beta(\text{g/mg})$		R^2	
۳۶۶		۰.۱۳		۰.۹۹۸	
مدل نفوذ درون ذره‌ای					
$K_{id}(\text{mg/g.min})$		$C(\text{mg/g})$		R^2	
مرحله اول	مرحله دوم	مرحله اول	مرحله دوم	مرحله اول	مرحله دوم
۲۲۲۸۸	۰.۶۶۵۷	۱۳۲۳۲	۷۳۱۹۵	۰.۹۶۷۴	۰.۹۹۸۵
پوست گندم					
مدل شبه مرتبه اول					
$q_e(\text{mg/g})$		$K_1(\text{min}^{-1})$		R^2	
۱۱۵۳		۰.۰۴۷۸		۰.۹۹۰۸	
مدل شبه مرتبه دوم					
$q_e(\text{mg/g})$		$K_2(\text{g/mg.min})$		R^2	
۲۰		۰.۰۵۳		۰.۹۷۹۱	
مدل الویج					
$\alpha(\text{mg/g.min})$		$\beta(\text{g/mg})$		R^2	
۱۳۸		۰.۱۵		۰.۹۴۶۵	
مدل نفوذ درون ذره‌ای					
$K_{id}(\text{mg/g.min}^{1/2})$		$C(\text{mg/g})$		R^2	
مرحله اول	مرحله دوم	مرحله اول	مرحله دوم	مرحله اول	مرحله دوم
۳۶۱۷۲	۰.۹۵۶۵	۰.۹۵۹۲	۲۹۳۵۶	۰.۹۱۰۶	۰.۹۷۲

k_p ثابت سرعت نفوذ درون ذره‌ای بر حسب k_p و C ثابت معادله می‌باشد که اطلاعاتی از ضخامت لایه مرزی در اطراف جاذب را در اختیار می‌گذارد و هر چه بزرگ‌تر باشد تأثیر لایه مرزی بیش‌تر است [۲۳]. نمودار مربوط به انطباق داده‌ها با سینتیک نفوذ درون‌ذره‌ای در شکل ۱۰ داده شده است.

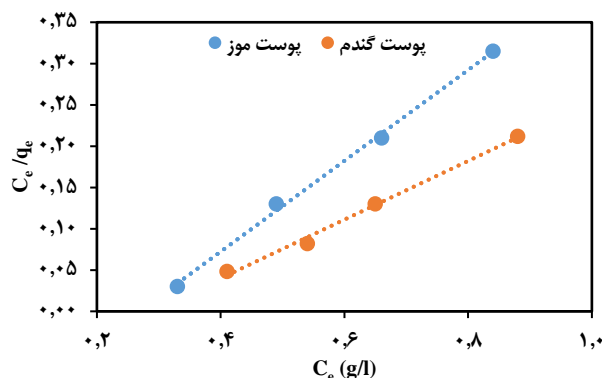
مدل سینتیکی دیگر، مدل الویج است که است که طبق معادله (۷)، با رسم نمودار خطی q_t برحسب $\ln(t)$ ، ثوابت α و β به ترتیب به عنوان شیب و عرض از مبدا محاسبه می‌شوند. شکل ۱۱ برازش خطی این مدل را نشان می‌دهد [۲۴].

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (7)$$

با دیدن مقدار پارامتر برازش در جدول ۳، مدل‌های گوناگون



شکل ۱۳ - نمودار خطی همدمای فروندلیچ برای پوست موز و پوست گندم در دمای ۲۹۸ کلوین



شکل ۱۴ - نمودار خطی همدمای لانگمویر برای پوست موز و پوست گندم در دمای ۲۹۸ کلوین

برحسب L/mg است. نمودار مربوط به انطباق داده‌های آزمایش با مدل لانگمویر در شکل ۱۲ نشان داده شده است.

یکی از پارامترهای مهمی که از هم‌دمای لانگمویر محاسبه می‌شود فاکتور جداسازی R_L نام دارد که مطلوب بودن فرایند جذب را ارزیابی می‌کند و معادله آن به صورت معادله ۹ است [۲۹]:

$$R_L = \frac{1}{1+(b_L \times C_0)} \quad (9)$$

اگر مقدار R_L برابر صفر باشد فرایند جذب بازگشت‌ناپذیر است، اگر $0 < R_L < 1$ فرایند جذب مطلوب است و در صورتی که $R_L > 1$ فرایند جذب نامطلوب است [۳۰].

هم‌دمای فروندلیچ

در مدل هم‌دمای فروندلیچ فرض بر این است که جذب روی سطوح ناهمگن و به صورت چند لایه انجام می‌شود. شکل لگاریتمی این هم‌دمای به صورت معادله (۱۰) است [۳۱]:

$$\log q_e = \log k_f + \left(\frac{1}{n_f}\right) \log C_e \quad (10)$$

k_f و n_f ثوابت هم‌دمای فروندلیچ هستند که به ترتیب نشان‌دهنده ظرفیت و شدت جذب بوده و از عرض از مبدا و شیب نمودار $\log q_e$ بر حسب $\log C_e$ محاسبه می‌گردند (شکل ۱۳). مقدار $1/n_f$ معیاری برای سنجش همگن بودن سطح است و اگر در بازه صفر تا یک قرار گرفته باشد، نشان‌دهنده مناسب بودن فرایند جذب است. هر چه این مقدار به ۱ نزدیک‌تر باشد ناهمگن بودن سطح اهمیت کم‌تری دارد [۳۲].

هم‌دمای تمکین

برهم‌کنش میان جاذب و جذب‌شونده توسط هم‌دمای تمکین بیان می‌شود. این مدل بر این فرض استوار است که گرمای جذب

در فرایند جذب فسفریک اسید حضور دارد ولی این نفوذ فیلمی است که در دقایق نخستین فرایند جذب، نقشی اساسی و مهم‌تری را بازی می‌کند. پس هر دو فرایند نفوذ فیلمی و نفوذ درون‌ذره‌ای، فرایند جذب را کنترل می‌کنند و به‌طور معمول اولین مرحله که انتقال مولکول‌های اسید از محلول به سطح جاذب می‌باشد، تندتر اتفاق می‌افتد به همین دلیل k_1 (ثابت سرعت نفوذ درون‌ذره‌ای در مرحله نخست) بزرگ‌تر از k_2 (ثابت سرعت نفوذ درون‌ذره‌ای در مرحله دوم) می‌باشد.

بررسی هم‌دمای جذب سطحی

اطلاعات در مورد ظرفیت جذب جاذب، چگونگی توزیع مولکول‌های جذب‌شده، مطلوب بودن فرایند جذب، فیزیکی یا شیمیایی بودن فرایند جذب به کمک هم‌دمای جذب سطحی توصیف می‌شوند [۲۵]. در این پژوهش چهار مدل هم‌دمای جذب لانگمویر، فروندلیچ، دوینین-رادشکویچ و تمکین برای تحلیل جذب فسفریک اسید، مورد بررسی قرار گرفته‌اند. نتیجه‌های این مطالعه در جدول‌های ۴ و ۵ آورده شده است.

هم‌دمای لانگمویر

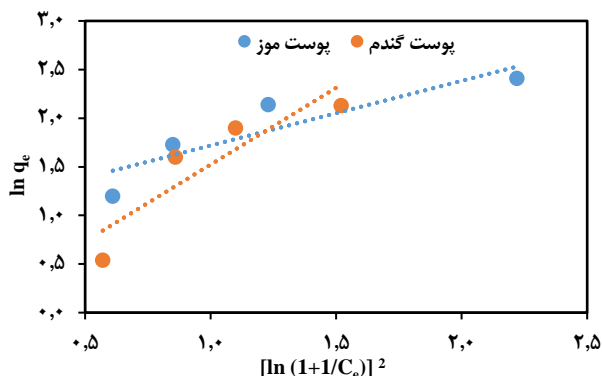
در مدل هم‌دمای لانگمویر فرض بر این است که جذب به صورت تک لایه توسط پیوندهای سطحی به علت نیروهای فیزیکی مانند واندروالسی و الکترواستاتیک انجام‌شده، میل کششی همه مکان‌های جذب یکسان بوده و آلاینده به‌طور یکنواختی روی سطح جاذب توزیع می‌شود. شکل خطی هم‌دمای لانگمویر به صورت معادله (۸) است [۲۶-۲۸]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b_L \times q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (8)$$

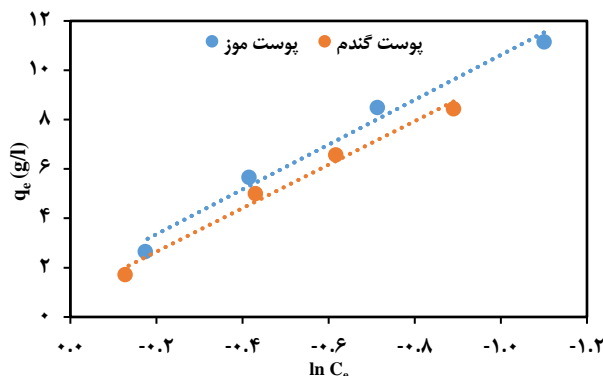
q_{max} بیش‌ترین ظرفیت جذب فسفریک اسید توسط پوست گندم و پوست موز بر حسب mg/g و b_L ثابت تعادلی لانگمویر

جدول ۵ - پارامترهای مدل‌های هم‌دمای جذب فسفریک اسید برای پوست موز در ۲۹۸ کلون

هم‌دمای دوپینین-رادشکویچ			هم‌دمای تمکین			هم‌دمای فروندلیچ			هم‌دمای لانگمویر				
E	β	q_{DR}	R^2	b_T	A_T	R^2	n	k_f	R^2	q_{max}	b_L	R_L	R^2
۷۹	$5,29 \times 10^{-5}$	۰,۲۲	۰,۸۲۵۶	۰,۹۱۷۴	91×10^{-7}	۰,۹۹۶	۶,۲۳۸	۴۵,۳	۰,۹۹۳۶	۱۲,۳۶	۰,۲۴۸	۰,۷۶۸	۰,۸۷۲۸



شکل ۱۵ - نمودار خطی هم‌دمای دوپینین-رادشکویچ برای پوست موز و پوست گندم در دمای ۲۹۸ کلون



شکل ۱۴ - نمودار خطی هم‌دمای تمکین برای پوست موز و پوست گندم در دمای ۲۹۸ کلون

$$\ln(q_e) = \ln(q_{DR}) - (\beta \times R^2 \times T^2) \left(\ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \right)^2 \quad (12)$$

در معادله (۱۲)، β با واحد $(\text{mol}^2/\text{J}^2)$ ثابت هم‌دمای دوپینین-رادشکویچ می‌باشد و به انرژی جذب مربوط می‌شود. q_{DR} نیز ظرفیت جذب اشباع تئوری بر حسب mg/g می‌باشد. ε نیز پتانسیل جذب پولانی^۱ می‌باشد و با معادله (۱۳) تعریف می‌شود:

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (13)$$

در معادله (۱۳)، R ثابت جهانی گازها $(8,314 \text{ J/mol.K})$ و T دمای مطلق بر حسب کلون می‌باشد. با رسم $\ln(q_e)$ بر حسب $(\ln(1 + \frac{1}{C_e}))^2$ نموداری خطی با شیب β و عرض از مبدا $\ln(q_{DR})$ به دست می‌آید (شکل ۱۵).

در هم‌دمای دوپینین-رادشکویچ برای تعیین سازوکار جذب پارامتر E استفاده می‌شود. این پارامتر نشان‌دهنده متوسط انرژی آزاد جذب بر حسب kJ/mol می‌باشد که برای انتقال یک مولکول از فاصله بی‌نهایت در محلول به سطح جاذب نیاز است. این پارامتر با معادله (۱۴) بیان می‌شود [۳۶]:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (14)$$

هنگامی که $E < 8$ باشد، جذب فیزیکی سازوکار غالب خواهد بود و اگر $8 < E < 16$ باشد، سازوکار جذب شیمیایی غالب خواهد بود.

برای همه مولکول‌ها، با افزایش میزان جذب و پوشش سطح توسط مولکول‌ها به صورت خطی کاهش می‌یابد. شکل خطی این هم‌دمای با معادله (۱۱) بیان می‌شود:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T) + \frac{RT}{b_T} \ln(C_e) \quad (11)$$

در این رابطه‌ها، R ثابت جهانی گازها $(8,314 \text{ J/mol.K})$ و T دمای مطلق بر حسب کلون می‌باشد. A_T بر حسب (L/g) و b_T ثابت‌های هم‌دمای تمکین می‌باشند که به ترتیب با بیش‌ترین انرژی پیوند و گرمای جذب مرتبط هستند. پارامتر ثابت $B = \frac{RT}{b_T}$ بر حسب J/mol بیان می‌شود. با رسم q_e بر حسب $\ln(C_e)$ نموداری خطی با شیب $\frac{RT}{b_T}$ و عرض از مبدا $\ln(A_T)$ به دست می‌آید (شکل ۱۴) [۳۳، ۳۴].

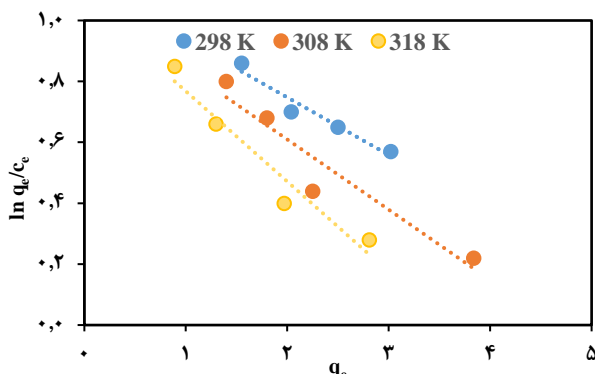
هم‌دمای دوپینین-رادشکویچ

این هم‌دمای در بازه غلظت‌های پایین معتبر می‌باشد و برای توصیف جذب روی هر دو نوع سطح همگن و غیرهمگن به کار می‌رود. از جمله برتری‌های این مدل نسبت به هم‌دمای لانگمویر و فروندلیچ آن است که قادر به تعیین بیش‌ترین ظرفیت (میزان) جذب و سازوکار جذب می‌باشد. این در حالی است که هم‌دمای لانگمویر توانایی تعیین سازوکار جذب و هم‌دمای فروندلیچ توانایی تعیین بیش‌ترین ظرفیت (میزان) جذب را ندارند. فرم خطی هم‌دمای دوپینین-رادشکویچ با معادله (۱۲) بیان می‌شود [۳۵].

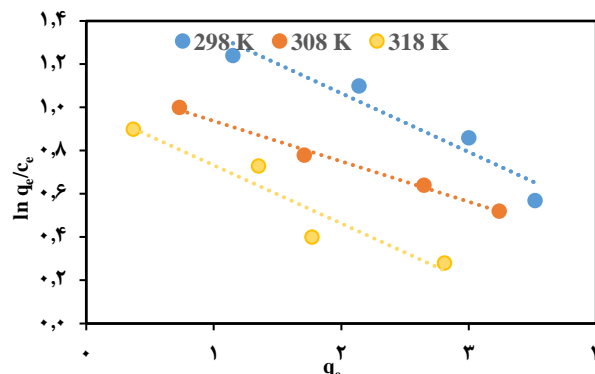
(۱) Polanyi potential

جدول ۶ - پارامترهای مدل‌های هم‌دماهای جذب فسفریک اسید برای پوست موز در ۲۹۸ کلوین

هم‌دمای دوبینین-رادشکوچ			هم‌دمای تمکین			هم‌دمای فروندلیچ			هم‌دمای لانگمویر				
E	β	q_{DR}	R^2	b_T	A_T	R^2	n	k_f	R^2	q_{max}	b_L	R_L	R^2
۲۷	$۱,۷۱ \times ۱۰^{-۷}$	۰,۰۵۱	۰,۸۳۴۳	۰,۳۹۶	$۳,۹۴ \times ۱۰^{-۷}$	۰,۹۹۴۴	۶,۲۱۱	۱,۸۸	۰,۹۶۹۷	۵,۳	۰,۳۰۲	۰,۸	۰,۸۹۵۱



شکل ۱۷ - نمودار محاسبه ثابت تعادل ترمودینامیکی جذب فسفریک اسید توسط سبوس گندم در دماهای گوناگون



شکل ۱۶ - نمودار محاسبه ثابت تعادل ترمودینامیکی جذب فسفریک اسید توسط پوست موز در دماهای گوناگون

بررسی ترمودینامیک جذب سطحی

به منظور تعیین خودبه خودی یا غیر خودبه خودی، گرمازا یا گرماگیر بودن و تغییرات آنتروپی فرایند جذب فسفریک اسید روی جذب، مطالعه‌های ترمودینامیک و بررسی پارامترهای آن بسیار دارای اهمیت می‌باشد. تغییر انرژی آزاد گیبس با معادله (۱۵) محاسبه می‌شود:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln(K_c) \quad (15)$$

در این معادله R ثابت جهانی گازها ($\frac{J}{mol.K}$)، T دمای مطلق بر حسب کلوین است.

مقدار K_c ثابت تعادل ترمودینامیکی، از رسم نمودار $\ln(\frac{q_e}{C_e})$ بر حسب q_e ، به عنوان عرض از مبدا به دست می‌آید. نمودارهای مربوط به K_c برای جاذب‌ها در شکل‌های ۱۶ و ۱۷ آورده شده است. بر اساس معادله ۱۶، برای محاسبه تغییرات آنتالپی و آنتروپی جذب، با رسم $\ln(K_c)$ بر حسب $1/T$ ، به ترتیب به عنوان شیب و عرض از مبدا به دست می‌آیند [۳۷]. نمودار مربوطه در شکل ۱۸ نشان داده شده است.

$$\ln(K_c) = \frac{\Delta S^{\circ}_{ads}}{R} - \frac{1}{T} \left(\frac{\Delta H^{\circ}_{ads}}{R} \right) \quad (16)$$

همان‌گونه که از جدول ۷ دیده می‌شود، مقدار تغییرهای انرژی آزاد گیبس استاندارد جذب برای جاذب‌ها در تمامی دماها منفی می‌باشد که نشان‌دهنده امکان‌پذیر بودن و خود به خودی بودن

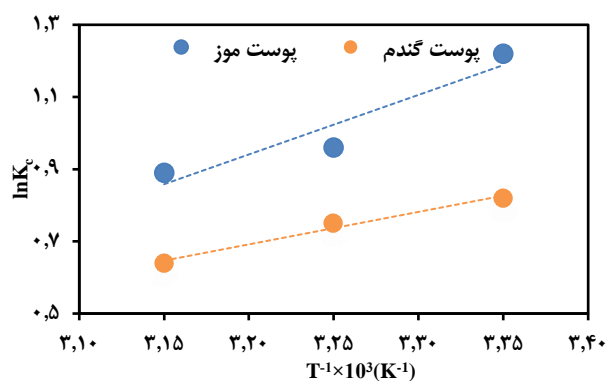
باتوجه به نمودارهای هم‌دماهای گوناگون و بررسی جدول‌های ۵ و ۶ و با مقایسه مقدارهای برآزش در مدل‌های گوناگون هم‌دما، می‌توان دید که برای جذب فسفریک اسید با استفاده از جاذب‌های پوست موز و پوست گندم، مدل لانگمویر و تمکین نسبت به سایر مدل‌ها از تطابق بسیار بهتری با داده‌های تجربی در دماهای گوناگون برخوردار است. در هم‌دمای لانگمویر پارامتر q_{max} (mg/g) که بیانگر بیش‌ترین ظرفیت جذب در جاذب است برای پوست موز بیش‌تر از پوست گندم است. پارامتر R_L با مقدار ($R_L < 1$) نشان‌دهنده دلخواه بودن فرایند جذب فسفریک اسید توسط هر دو جاذب می‌باشد که در اینجا R_L بین ۰,۷ تا ۰,۸ دلخواه بودن را اثبات می‌کند. در مدل هم‌دمای فروندلیچ، پارامترهای K_f و n به ترتیب نشان‌دهنده ظرفیت جذب و شدت جذب (با استحکام پیوند نیز ارتباط دارد) می‌باشند و هرچه مقدار n بزرگ‌تر از یک باشد، نشان‌دهنده جذب دلخواه‌تری است که جاذب پوست موز جذب بهتری داشته است. با بررسی مقدارهای پارامتر E که بیانگر متوسط انرژی آزاد جذب و معین سازوکار جذب از نظر فیزیکی یا شیمیایی بودن در هم‌دمای دوبینین-رادشکوچ می‌باشد، مشخص می‌شود که سازوکار جذب فیزیکی ($E < 8$) برای هر دو جاذب، سازوکار غالب می‌باشد. پارامتر β در هم‌دمای دوبینین-رادشکوچ که بیانگر انرژی جذب می‌باشد، که هر چه بیش‌تر باشد به انرژی بیش‌تری برای جذب نیازمند است.

جدول ۷ - ثابت‌های تعادل ترمودینامیکی جذب فسفریک اسید توسط پوست موز و پوست گندم

جاذب	K_c			$\Delta G^\circ \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right)$			$\Delta H^\circ \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right)$	$\Delta S^\circ \left(\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right)$
	T(K)			T(K)				
	۲۹۸	۳۰۸	۳۱۸	۲۹۸	۳۰۸	۳۱۸		
پوست موز	۱۶۰۹۶	۱۱۲۳۹	۱۰۰۱۳	-۳۰۴۶	-۲۶۹۴	-۲۳۴۲	-۱۳۵۴	-۰/۰۳۵
پوست گندم	۱۱۲۵۱	۱۰۷۰۵	۱۰۶۴۵	-۲/۲۲	-۲/۰۰۶	-۱/۷۹	-۸/۶۶۵	-۰/۰۲۲

نتیجه‌گیری

بر اساس نتیجه‌های به دست آمده از این پژوهش، عامل‌های گوناگونی مانند مقدار جاذب مصرفی، زمان تماس بین جاذب و محلول، غلظت اولیه اسید در محلول و دمای سامانه مورد آزمایش، بر روی میزان جذب فسفریک اسید توسط پوست گندم و پوست موز اثر دارد. طبق نتیجه‌های به دست آمده، مشخص شد که فرایند جذب به سرعت انجام شده به گونه‌ای که ۷۱ درصد اسید در ۵۰ دقیقه اول توسط پوست موز و ۶۰ درصد اسید در ۴۰ دقیقه اول توسط پوست گندم جذب شده و فرایند به تعادل می‌رسد. در مطالعه اثر مقدار جاذب، دیده شد که با افزایش مقدار جاذب و کاهش غلظت اولیه اسید، میزان جذب اسید افزایش می‌یابد. مطالعه سینتیک جذب سطحی نشان‌دهنده تطابق بهتر داده‌ها با سینتیک شبه درجه دوم و الوویچ است. همچنین دمرحله‌ای بودن فرایند جذب در مطالعه سینتیک نفوذ درون‌ذره‌ای نشان‌دهنده این موضوع است که سازوکار نفوذ درون‌ذره‌ای تنها کنترل‌کننده فرایند جذب نیست و سازوکارهای دیگری نیز در سرعت فرایند جذب تأثیر دارد. در این پژوهش، با بررسی مدل‌های گوناگون هم‌دمای جذب مانند لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دویبین-رادوشکویچ برای هر دو جاذب در دماهای گوناگون و مقایسه مقدار برازش مدل‌های گوناگون، مشخص شد که مدل هم‌دمای تمکین و لانگمویر انطباق خوبی با داده‌های تجربی داشته است. مطالعه پارامترهای ترمودینامیکی جذب سطحی، نشان‌دهنده منفی بودن ΔG° و ΔH° و واکنش بوده که بیان‌گر خودبه‌خودی و گرمازا بودن فرایند جذب است. متوسط انرژی آزاد جذب به دست آمده از مدل دویبین-رادوشکویچ برای هر دو جاذب در همه دما کم‌تر از ۸ کیلوژول بر مول می‌باشد که نشان‌دهنده جذب فیزیکی فسفریک اسید روی سطح جاذب‌ها می‌باشد. بنابراین، پوست موز در غلظت اولیه ۳ گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۳ گرم و دمای ۲۹۸ کلوین با ۷۱ درصد جذب به عنوان جاذب مناسب در نظر گرفته شد. با توجه به جدول ۸ دیده شد که پوست موز نسبت به سایر جاذب‌های طبیعی دیگر ظرفیت جذب بالاتری دارد.



شکل ۱۸ - نمودار تغییر $\ln(K_c)$ با عکس دمای مطلق T برای جذب فسفریک اسید در دماهای گوناگون

فرایند جذب در فسفریک اسید توسط جاذب‌ها می‌باشد که در دماهای پایین‌تر این خودبه‌خودی بودن افزایش می‌یابد. چنان چه مقدار ΔG_{ads} بین صفر تا -۲۰ کیلوژول بر مول باشد، جذب فیزیکی می‌باشد. از این رو با توجه به مقدارهای گزارش شده در جدول ۷، می‌توان جذب فسفریک اسید توسط جاذب‌ها را فیزیکی بیان کرد. همچنین، مقدار منفی تغییرات آنتالپی جذب برای جاذب نشان‌دهنده گرمازا بودن فرایند جذب اسید توسط جاذب‌های مورد بررسی می‌باشد. پیش‌تر نیز کاهش درصد جذب فسفریک اسید با افزایش دما بررسی شد، که این نیز تاییدکننده گرمازا بودن فرایند جذب بوده است. گرمازا بودن به معنای آن است که گرمای مرحله اتصال مولکول‌های فسفریک اسید روی سطح جاذب بیش‌تر از گرمای مرحله آب‌زدایی مولکول‌ها است و در نتیجه جذب گرمازا می‌شود. از طرفی با توجه به مقدارهای K_c به دست آمده، دیده می‌شود که مقدار آن برای جاذب‌ها، با افزایش دما کاهش می‌یابد که بیان‌کننده واقعیت گرمازا بودن فرایند جذب می‌باشد [۳۸]. افزون بر این، تغییر آنتروپی استاندارد جذب بیان‌کننده بی‌نظمی و تصادفی بودن تماس ذره‌های جذب‌شونده به سطح جاذب می‌باشد، که منفی بودن مقدار تغییرات آنتروپی، نشان‌دهنده کاهش بی‌نظمی و کاهش میزان آزادی مولکول‌های اسید جذب شده می‌باشد [۳۹].

جدول ۸ - ظرفیت جذب جاذب‌های طبیعی گوناگون در جذب فسفریک اسید [۱۰، ۱۲، ۴۰-۸]

نوع جاذب	ظرفیت جذب
سلولز	۴٫۵
سنگ پا	۱۱٫۸۸
سنگ پا اصلاح شده	۱۷٫۷۱
بنتونیت	۰٫۲۸
کلسیت	۱٫۸۲
کائولینیت	۰٫۳۲
زئولیت	۰٫۳۷
پوست موز	۲۰
پوست گندم	۱۱

فهرست نمادها

C_e	غلظت تعادلی فسفریک اسید در محلول آبی (g/L)
E	متوسط انرژی آزاد جذب (KJ/mol)
K_1	ثابت سرعت مدل شبه مرتبه اول (1/min)
K_2	ثابت سرعت مدل شبه مرتبه دوم (g/mg.min)
K_c	ثابت تعادل ترمودینامیکی
K_f	ثابت همدمای فروندلیچ $(L/mg) \times (mg/g)^{1/n}$
K_{id}	ثابت نرخ نفوذ درون ذره‌ای $(mg/g.min)^{0.5}$
K_L	ثابت همدمای لانگمویر (L/mg)
n	ثابت بدون بعد فروندلیچ
q_e	ظرفیت جذب تعادلی (mg/g)
q_{max}	بیشینه ظرفیت جذب همدمای لانگمویر (mg/g)
q_s	ظرفیت جذب اشباع تئوری (mg/g)
q_t	ظرفیت جذب در زمان t (mg/g)
R	ثابت جهانی گازها (J/mol.K)
R^2	ضریب خطی سازی
t	زمان (min)
T	دما (K)
V	حجم محلول (mL)
W	جرم جاذب (g)

α	نرخ جذب اولیه در مدل سینتیکی الویچ (mg/g.min)
β	ثابت دفع برای مدل سینتیکی الویچ (mg/g)
ϵ	انرژی پتانسیل پولانی (J/mol)
ΔG_{ads}^0	تغییر انرژی آزاد گیبس استاندارد جذب (kJ/mol)
ΔH_{ads}^0	تغییر آنتالپی استاندارد جذب (kJ/mol)
ΔS_{ads}^0	تغییر آنتروپی استاندارد جذب (J/mol.K)
A_T	ثابت همدمای تمکین (L/g)
B	ثابت همدمای تمکین (J/mol)
C_0	غلظت اولیه فسفریک اسید در محلول آبی (g/L)
C	ثابت مدل سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای (mg/g)

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱۱/۲۴؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۲/۰۸

مراجع

- [1] Slip T., Prevention F., "NIOSH Bibliography of Communication and Research Products 2010", (2011).
- [۲] قنادزاده گیلانی ح، جنگجوی شالدهی ط، معصومی ح، بررسی پارامترهای مؤثر بر استخراج آسکوربیک اسید به کمک نمک‌های سولفات و پلی اتیلن گلیکول در سامانه‌های دوفازی آبی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۳) ۳۹: ۱۶۳ تا ۱۷۰ (۱۳۹۹).
- [۳] قنادزاده گیلانی ح، جنگجوی شالدهی ط، بررسی پارامترهای مؤثر بر استخراج اسید والرید به کمک سامانه‌های دوفازی آبی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۳) ۳۹: ۱۵۵ تا ۱۶۲ (۱۳۹۹).
- [۴] قنادزاده گیلانی ح، معصومی ح، جنگجوی شالدهی ط، بررسی عامل‌های مؤثر بر سامانه دو فازی دارای پلی اتیلن گلیکول ۴۰۰۰ گرم بر مول و نمک‌های فسفات در استخراج اسید مالیک، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۴) ۳۹: ۱۷۷ تا ۱۸۵ (۱۳۹۹).
- [۵] معصومی ح، قنادزاده گیلانی ح، اثر نمک‌های فسفات در استخراج اسید مالیک توسط سامانه دو فازی آبی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۳) ۳۹: ۱۶۷ تا ۱۷۵ (۱۳۹۹).

- [۶] ابراهیم خانی م.ج، قنادزاده گیلانی ح، استفاده از شبکه عصبی ANFIS و MLP در پیش‌بینی استخراج ترکیب‌های آروماتیکی از ترکیب‌های آلیفاتیکی توسط مایع‌های یونی، (۳): ۳۹ تا ۱۴۱ تا ۱۵۴ (۱۳۹۹).
- [7] Zumdahl S.S., DeCoste D.J., "Chemical Principles", 6th ed, Houghton Mifflin Company (2009).
- [8] Sowmya A., Meenakshi S., Effective Removal of Nitrate and Phosphate Anions from Aqueous Solutions Using Functionalised Chitosan Beads. *Desalination and Water Treatment*, **52(13-15)**: 2583-259 (2014).
- [9] Pavan F.A., Francisco M.S.P, Landers R., Gushikem Y., Adsorption of Phosphoric Acid on Niobium Oxide Coated Cellulose Fiber: Preparation, Characterization and Ion Exchange Property, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **16(4)**: 815-820 (2005).
- [10] Karimaian K.A., Amrane A., Kazemian H., Panahi R., Zarrabi M., Retention of Phosphorous Ions on Natural and Engineered Waste Pumice: Characterization, Equilibrium, Competing Ions, Regeneration, Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Study, *Applied Surface Science*, **284**: 419-431 (2013).
- [11] Vu H.H.T., Khan M. D., Chilakala R., Lai T. Q., Thenepalli T., Ahn J. W., Utilization of Lime Mud Waste from Paper Mills for Efficient Phosphorus Removal, *Sustainability*, **11(6)**: 1524 (2019).
- [12] Moharami S., Jalali M., Removal of Phosphorus from Aqueous Solution by Iranian Natural Adsorbents, *Chemical Engineering Journal*, **223**: 328-339 (2013).
- [13] Rouessac F., Rouessac A., "Chemical Analysis: Modern Instrumentation Methods and Techniques", John Wiley & Sons, (2013).
- [14] Yang, Z., Wu G., Li Q., Ai H., Yao X., Ji H., Removal of Various Pollutants from Wastewaters Using an Efficient and Degradable Hypercrosslinked Polymer, *Separation Science and Technology*, **56(5)**: 860-869 (2019).
- [15] Khan T.A., Chaudhry S.A., Ali I., Equilibrium Uptake, Isotherm and Kinetic Studies of Cd (II) Adsorption Onto Iron Oxide Activated Red Mud from Aqueous Solution, *Journal of Molecular Liquids*, **202**: 165-175, 2015.
- [16] Amarasinghe B., Williams R.A., Tea Waste as a Low Cost Adsorbent for the Removal of Cu and Pb from Wastewater, *Chemical Engineering Journal*, **132(1-3)**: 299-309 (2007).
- [17] Miraboutalebi S.M., Nikouzad S. K., Peydayesh M., Allahgholi N., Vafajoo L., McKay G., Methylene Blue Adsorption via Maize Silk Powder: Kinetic, Equilibrium, Thermodynamic Studies and Residual Error Analysis, *Process Safety and Environmental Protection*, **106**: 191-202 (2017).
- [18] Bayazit S.S., İnci I., Uslu H., Adsorption of Glutaric Acid and Glyoxylic Acid onto Weakly Basic Ion-Exchange Resin: Equilibrium and Kinetics, *Journal of Chemical & Engineering Data*, **55(2)**: 679-684 (2009).

- [۱۹] قنادزاده گیلانی ح.، قنادزاده گیلانی ع.، پریسا آ.، بررسی جذب فنل از محلول‌های آبی با استفاده از کربن هسته انار، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۴) ۳۶: ۱۴۵ تا ۱۵۹ (۱۳۹۶).
- [20] Bohli T., Fiol Santaló N., Villaescusa Gil I., Ouederni A., Adsorption on Activated Carbon from Olive Stones: Kinetics and Equilibrium of Phenol Removal from Aqueous Solution, *Journal of Chemical Engineering and Process Technology*, **4(6)**: 165 (2013).
- [21] Ho Y.-S., McKay G., Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes, *Process Biochemistry*, **34(5)**: 451-465 (1999).
- [22] Hameed B., Rahman A., Removal of Phenol from Aqueous Solutions by Adsorption Onto Activated Carbon Prepared from Biomass Material, *Journal of Hazardous Materials*, **160(2-3)**: 576-581 (2008).
- [23] Amin N.K., Removal of Direct Blue-106 Dye from Aqueous Solution using New Activated Carbons Developed from Pomegranate Peel: Adsorption Equilibrium and Kinetics, *Journal of Hazardous Materials*, **165(1-3)**: 52-62 (2009).
- [24] Jia Z., Li Z., Ni T., Li S., Adsorption of Low-Cost Adsorption Materials based on Biomass (Cortaderia Selloana Flower Spikes) for Dye Removal: Kinetics, Isotherms and Thermodynamic Studies, *Journal of Molecular Liquids*, **229**: 285-292 (2017).
- [25] Renault F., Morin-Crini N., Gimbert F., Badot P. M., Crini G., Cationized Starch-based Material as a New Ion-Exchanger Adsorbent for the Removal of CI Acid Blue 25 from Aqueous Solutions, *Bioresource Technology*, **99(16)**: 7573-7586 (2008).
- [26] Sari A., Tuzen M., Citak D., Soylak M., Adsorption Characteristics of Cu (II) and Pb (II) Onto Expanded Perlite from Aqueous Solution, *Journal of Hazardous Materials*, **148(1-2)**: 387-394 (2007).
- [27] Sepehr M.N., Sivasankar V., Zarrabi M., Kumar M. S., Surface Modification of Pumice Enhancing its Fluoride Adsorption Capacity: An Insight into Kinetic and Thermodynamic Studies, *Chemical Engineering Journal*, **228**: 192-204 (2013).
- [28] Zhou C., Wu Q., Lei T., Negulescu I. I., Adsorption Kinetic and Equilibrium Studies for Methylene Blue Dye by Partially Hydrolyzed Polyacrylamide/Cellulose Nanocrystal Nanocomposite Hydrogels, *Chemical Engineering Journal*, **251**: 17-24 (2014).
- [29] Bouhamed F., Elouear Z., Bouzid J., Adsorptive Removal of Copper (II) from Aqueous Solutions on Activated Carbon Prepared from Tunisian Date Stones: Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **43(5)**: 741-749 (2012).
- [30] Ahmaruzzaman M., Sharma D., Adsorption of Phenols from Wastewater, *Journal of Colloid and Interface Science*, **287(1)**: 14-24 (2005).
- [31] Miao Q., Tang Y., Xu J., Liu X., Xiao L., Chen Q., Activated Carbon Prepared from Soybean Straw for Phenol Adsorption, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **44(3)**: 458-465 (2013).

- [32] Jadhav A.J., Srivastava V.C., [Adsorbed Solution Theory based Modeling of Binary Adsorption of Nitrobenzene, Aniline and Phenol Onto Granulated Activated Carbon](#), *Chemical Engineering Journal*, **229**: 450-459 (2013).
- [33] Foo K.Y., Hameed B.H., [Insights Into the Modeling of Adsorption Isotherm Systems](#), *Chemical Engineering Journal*, **156(1)**: 2-10 (2010).
- [34] Tempkin M., Pyzhev V., [Kinetics of Ammonia Synthesis on Promoted Iron Catalyst](#), *Acta Phys.*, **12(1)**: 327-356 (1940).
- [35] Dubinin M.M., Zaverina E., Radushkevich L., [Sorption and Structure of Active Carbons. I. Adsorption of Organic Vapors](#), *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, **2(3)**: 151-162 (1947).
- [36] Helfferich F.G., "Ion Exchange Kinetics-Evolution of a Theory, in Mass Transfer and Kinetics of Ion Exchange", Springer, 157-179 (1983).
- [37] Subbaiah M.V., Kim D.-S., [Adsorption of Methyl Orange from Aqueous Solution by Aminated Pumpkin Seed Powder: Kinetics, Isotherms, and Thermodynamic Studies](#), *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **128**: 109-117 (2016).
- [38] Ilyas, M., A. Ahmad, M. Saeed, [Removal of Cr \(VI\) from Aqueous Solutions using Peanut Shell as Adsorbent](#), *J. Chem. Soc. Pak.*, **35(3)**: 760-768 (2013).
- [39] Malkoc E., Nuhoglu Y., [Fixed Bed Studies for the Sorption of Chromium \(VI\) Onto Tea Factory Waste](#), *Chemical Engineering Science*, **61(13)**: 4363-4372 (2006).
- [40] Torit J., Pihusut D., [Phosphorus Removal from Wastewater using Eggshell Ash](#), *Environmental Science and Pollution Research*, **26(33)**: 34101-34109 (2019).