

## تولید کربن فعال از لاستیک‌های مستعمل اتومبیل و حذف بنزین از آب به وسیله آن

محمد علی بقاءپور<sup>۱</sup>، بابک جاهد<sup>۲</sup>، غلام حسین جوشنی<sup>۳</sup>

دریافت: ۹۱/۰۱/۱۹

پذیرش: ۹۱/۰۴/۰۶

### چکیده:

**زمینه و هدف:** افزایش تولید لاستیک‌های مستعمل بحث بازیافت این پسماند را به امری مهم در جهان امروز تبدیل کرده است، از طرفی به نظر می‌رسد در جوامع در حال توسعه آلودگی آب‌های زیرزمینی به مواد نفتی از جمله بنزین به تهدید جدی برای سلامت انسان تبدیل شده است، هدف مطالعه حاضر تولید کربن فعال از لاستیک مستعمل و استفاده از آن برای حذف بنزین از محیط آبی است.

**روش بررسی:** در این مطالعه از نمک پتاسیم هیدرواکساید برای فعال سازی شیمیایی لاستیک مستعمل استفاده گردید. به منظور جلوگیری از اکسیداسیون پیش ماده مورد استفاده از گاز آرگون استفاده شد. برای تعیین خصوصیات بافت کربن فعال تولید شده جذب گاز  $N_2$  و ایزوترم BET به کار برده شد. همچنین جهت تعیین خصوصیات جذب بنزین بر روی جاذب تولید شده از مدل‌های ایزوترمی و سینتیکی و برای تعیین اثر دما از مطالعه ترمودینامیکی استفاده گردید.

**یافته‌ها:** نتایج نشان داد میزان  $S_{BET}$  و  $V_{TOTAL}$  به ترتیب برابر با  $111/702 \text{ g/m}^2$  و  $0/124 \text{ cc/g}$  است. مدل لانگمیر و شبه درجه دوم نیز به ترتیب بهترین مدل‌های ایزوترمی و سینتیکی جهت پیش‌بینی رفتار جاذب در جذب بنزین تعیین گردیدند. مقادیر تغییرات انرژی آزاد گیبس نیز در تمامی دماها منفی بود.

**نتیجه‌گیری:** کربن فعال تولید شده دارای مساحت سطحی مطلوب و ظرفیت جذب مناسب برای حذف بنزین در محیط‌های آبی است و به نظر می‌رسد تولید کربن فعال از لاستیک مستعمل ارزان، موثر و دوستار محیط‌زیست باشد.

واژگان کلیدی: لاستیک مستعمل، کربن فعال، حذف بنزین، ایزوترم جذب، سینتیک جذب.

[Baghapour@sums.ac.ir](mailto:Baghapour@sums.ac.ir)

۱- (نویسنده مسئول): دکترای مهندسی عمران با گرایش آب و محیط زیست، دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط،

دانشکده بهداشت و تغذیه، دانشگاه علوم پزشکی شیراز

۲- عضو هیئت علمی گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران شهر

۳- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی

مطالعات سم‌شناسی بنزین بر روی حیوانات مختلف آزمایشگاهی، اثرات تراژونیک، امبریوتوکسیک، موتاژنیک و کلاستوژنیک این ماده را نشان داده است، همچنین مطالعات اپیدمیولوژیک بر روی انسان نشان داد که بین در معرض قرار گرفتن با بنزین و شروع سرطان کلیه، کبد، لوسمی حاد مغز استخوان، تومور بدخیم مغز استخوان، بیماری قلبی، تغییرات سیستم عصبی مرکزی، تغییرات پوستی شامل ملانوما و تغییرات لایه‌های مخاطی ارتباط وجود دارد (۱). از این رو، ورود بنزین به منابع آب‌های سطحی و زیرزمینی می‌تواند مخاطرات جدی برای انسان به وجود آورد. مطالعات پیشین صورت پذیرفته در ایران نیز آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی اطراف پالایشگاه‌های اصفهان، شیراز و تهران را نشان داده است (۲). بنابراین با توجه به مخاطرات بهداشتی و زیست‌محیطی بنزین، می‌بایست روش‌های حذف آن از منابع آب مورد مطالعه و بررسی قرار گیرد. از روش‌های متداول برای حذف بنزین که جزء مواد آلی فرار (Volatile Organic Carbon) طبقه‌بندی می‌شود، می‌توان به عریان‌سازی توسط هوا (Air stripping) و روش جذب سطحی اشاره نمود (۳). روش عریان‌سازی توسط هوا روش موثری به حساب نمی‌آید، زیرا بعضی از ترکیبات موجود در بنزین به دلیل حلالیت بالا به خوبی از آب آلوده به بنزین حذف نمی‌شوند (۴). فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته نیز یکی از روش‌های متداول برای حذف ترکیبات نفتی از آب است، که در آن از ترکیب مواد  $UV$ ،  $O_3$ ،  $H_2O_2$  و نیمه رساناها مانند  $TiO_2$  استفاده می‌شود، اما این روش نیز می‌تواند باعث ایجاد محصولات جانبی نامطلوب شود (۵). استفاده از روش جذب سطحی، روشی است که می‌تواند ضمن راندمان بالا، از تولید مواد فرعی جلوگیری به عمل آورد. متداول‌ترین و پرکاربردترین ماده به منظور جذب سطحی، کربن فعال است، برخی از مطالعات موجود نیز گویای کارایی مطلوب این روش در حذف مواد نفتی موجود در محیط‌های آبی است، به طور نمونه Egwaikhide و همکاران در سال ۲۰۰۷ (۶) و Ayotamuno و همکاران در سال ۲۰۰۶ (۷)، در مطالعات جداگانه‌ای نشان دادند که کربن فعال کارایی مناسبی در حذف ترکیبات نفتی از آب دارد، همچنین Hasheminejad و همکاران در سال ۲۰۰۷ با استفاده از کربن فعال به طور موفقیت‌آمیزی آب آلوده به بنزین را تصفیه نمودند (۸)، قیمت

بالای نوع تجاری کربن فعال، علی‌رغم کارایی مناسب آن برای حذف مواد مختلف، مانع بزرگی بر سر راه استفاده از این ماده ارزشمند است (۹). از این رو طی سال‌های اخیر تلاش بسیاری برای تولید کربن فعال از مواد پیش‌ساز ارزان قیمت شده است، به عنوان مثال Stavropose و همکاران در سال ۲۰۰۵ از هسته زیتون کربن فعال تولید و رنگ متیلن بلو را از محیط آبی حذف نمودند (۱۰). Rahman و همکاران در سال ۲۰۰۰ از سبوس برنج، کربن فعال تولید کردند و به وسیله آن رنگ مالاچیت سبز را از محیط آبی حذف نمودند (۱۱). در سال ۲۰۰۳، Bansode و همکاران توانستند از پوست بادام کربن فعال تولید کنند و به وسیله آن مواد آلی فرار را حذف بنمایند (۱۲). در سال ۲۰۰۱ نیز، Kadivelu و همکاران توانستند که از الیاف نارگیل کربن فعال تولید کنند و به وسیله آن فلزات سنگین را از فاضلاب صنعتی حذف نمایند (۱۳). Rezaee و همکاران در سال ۲۰۰۷ توانستند از پوست بادام کربن فعال تولید کنند و به وسیله آن نیترات را از آب حذف بنمایند (۱۴)، Samarghandi و همکاران در سال ۲۰۰۹ از مخروط کاج کربن فعال تولید نمودند و رنگ methyl orange را از محیط حذف نمودند (۱۵).

افزایش روزافزون وسایل نقلیه موتوری باعث شده است که سالانه شاهد تولید هرچه بیشتر لاستیک‌های مستعمل در سراسر جهان باشیم. دفع نامناسب این ماده زائد منجر به ایجاد تهدیدهای جدی برای انسان و محیط زیست شده است (۱۶)، به عنوان مثال در سال ۲۰۰۵ حدود ۲۹۹ میلیون تایر فقط در ایالات متحده تولید شده که حجم زیادی از این تایرها بعد از استفاده در لندفیل‌ها دفن گردید، که این امر می‌تواند همراه با اثرات جبران ناپذیر زیست‌محیطی باشد (۱۷). به همین دلیل روش‌های گوناگونی به منظور بازیافت و جلوگیری از آلوده‌سازی محیط‌زیست توسط این مواد ارائه شده است که از آن جمله می‌توان به روکش کردن مجدد لاستیک (۱۶)، استفاده از پودر لاستیک مستعمل به عنوان یک جاذب برای بازیابی لکه‌های نفتی (۱۷ و ۱۸)، استفاده به عنوان یک مکمل سوخت در کوره‌های سیمان، استفاده به عنوان روکش در پیاده‌روها، استفاده به عنوان حفاظ برای کنار جاده‌ها و کاربرد در سواحل به عنوان موج‌شکن اشاره نمود (۱۷). با توجه به اینکه لاستیک‌های مستعمل ماده اولیه تقریباً بدون هزینه و در دسترس است، تلاش‌های زیادی شده است تا از آن

کربن فعال تولید شود. به طور نمونه Amri و همکاران (۱۹)، Troca-Torrado و همکاران (۲۰)، Tanthapanichakoon و همکاران (۲۱)، Ariyadejwanich و همکاران (۲۲)، توانسته‌اند از لاستیک‌های مستعمل کربن فعال تولید نموده و هر کدام کیفیت بالایی از محصولاتشان را در حذف مواد مختلف گزارش نمایند. در ایران نیز طبق نظر کارشناسان، میزان تولید تایر فرسوده سالانه حدود ۱۰ میلیون حلقه تخمین زده می‌شود (۲۳). مطالعه حاضر بر آن است تا با استفاده از این پیش ماده ارزان قیمت تولید کربن فعال نموده و از کربن فعال تولید شده برای حذف بنزین از محیط آبی استفاده نماید تا به این وسیله ضمن کاهش هزینه‌های مربوط به تصفیه آب‌های آلوده شده به مواد نفتی، به نحوی باعث بازیافت لاستیک‌های مستعمل شود.

#### مواد و روش‌ها

##### نحوه تولید کربن فعال

به منظور تولید کربن فعال از لاستیک‌های مستعمل ابتدا تایرهای مورد نظر به قطعات ۰/۲ تا ۰/۳ خرد شدند. فرآیند فعال‌سازی قطعات لاستیکی در یک بشر ۵۰۰ mL با مخلوط کردن ۵۰ g از نمونه‌های حاصل از تایرهای مستعمل با محلول پتاسیم هیدرواکساید که حاوی ۳۰ mL اتانول به عنوان حلال بود، صورت پذیرفت. نسبت جرمی (w/w) واکنش گر شیمیایی (پتاسیم هیدرواکساید) به آب و تایر مستعمل، ۴:۴:۱ در نظر گرفته شد. ظرف شیشه‌ای حاوی قطعات لاستیکی و محلول پتاسیم هیدرواکساید بر روی یک همزن (Jenway مدل ۱۰۰۲) با سرعت ۱۰۰ rpm قرار داده شد و عمل اختلاط در دمای ۸۵ °C به مدت ۳ h ادامه پیدا کرد. بعد از اختلاط، دوغاب پتاسیم هیدرواکساید و تایر به منظور خشک شدن به مدت ۲۴ h درون آون و در دمای ۱۱۰ °C قرار داده شد. سپس نمونه حاصله به منظور کربوناسیون به مدت ۲ h در دمای ۷۰۰ °C در کوره (MTI مدل ۱۱۰۰X-KSL) قرار گرفت، پس از پایان ۲ h، کوره خاموش و به نمونه‌ها اجازه داده شد تا درون کوره به دمای محیط برسند. شایان ذکر است که به منظور جلوگیری از اکسیداسیون نمونه‌های لاستیک، گاز آرگون با سرعت جریان ۸۰۰ min/cm<sup>3</sup> در طول فرآیند کربوناسیون از روی نمونه مورد نظر گذرانده شد. فرآورده به

دست آمده از فرآیند کربوناسیون با ۲۵۰ mL از محلول اسید هیدروکلریک ۰/۵ N در دمای ۸۵ °C به مدت زمان ۳۰ min شستشو و سپس فیلتر شد، پس از آن کربن فعال به دست آمده آنقدر با آب مقطر شسته شد تا pH پساب شستشو به بالای ۶ برسد. محصول نهایی به دست آمده به منظور خشک شدن، مجدداً در آون در دمای ۱۱۰ °C و به مدت زمان ۲۴ h قرار گرفت. جاذب به دست آمده برای انجام آزمایشات از الک سیمی استاندارد مش ۱۰۰ گذرانده شد و نهایتاً تا زمان مصرف، در دسیکاتور قرار گرفت (۱۹، ۲۴ و ۲۵).

##### تعیین خصوصیت بافت کربن فعال تولیدی

به منظور تعیین خصوصیت بافت کربن فعال تولید شده، از روش جذب سطحی گاز N<sub>۲</sub> در دمای ۷۷ K استفاده شد. از این رو با استفاده از آنالیز کننده سطحی (ساخت شرکت Quantachrome مدل NOVA ۲۰۰۰) و قابلیت نرم افزار NOVWin ver ۲،۱۱ و ایزوترم BET، مساحت سطحی، متوسط اقطار منافذ و حجم منافذ موجود در سطح کربن فعال تولید شده اندازه‌گیری شد (۲۲-۲۰). همچنین با استفاده از ایزوترم plot-t حجم ریز حفرات موجود بر روی جاذب تولید شده تعیین گردید. لازم به ذکر است آزمایشات و محاسبات مربوط به جذب سطحی گاز N<sub>۲</sub> توسط پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای انجام پذیرفت. همچنین میزان باردهی تولید کربن فعال از ماده خام اولیه نیز از رابطه ۱ به دست آورده شد.

$$\text{وزن کربن فعال تولید شده} \times 100 = \frac{\text{میزان باردهی تولید کربن فعال}}{\text{وزن لاستیک به استفاده شده}} \quad (1)$$

##### مطالعات تعادلی ناپیوسته

به منظور انجام مطالعات تعادلی، آزمایشات به صورت ناپیوسته و با تغییر فاکتورهای pH (۶، ۷ و ۸)، دما (۱۰ °C، ۱۵ و ۲۵) و غلظت اولیه بنزین (۰/۱، ۰/۱۵، ۰/۲، ۰/۲۵ و ۰/۳ درصد حجمی) انجام پذیرفت. تمام آزمایشات در بالنی حاوی ۵۰۰ mL از محلول بنزین و آب مقطر و در حضور مقدار ثابتی از جاذب تولید شده (۳ g/۰) که به وسیله همزن با سرعت

به تعادل رسیدن سیستم در زمان ۲۲۵ min، میزان وزن بنزین جذب شده به ازای هر گرم از جاذب تولید شده از رابطه ۲ به دست می‌آید.

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{W} \quad (2)$$

در معادله بالا  $C_e$  (L/mg) مقدار غلظت اولیه بنزین در محلول و  $C_0$  (L/mg) غلظت بنزین در لحظه تعادل سیستم،  $W$  (g) نیز وزن جاذب خشک مورد استفاده و  $V$  (L) حجم محلول است.

#### مطالعات سینتیکی در حالت ناپیوسته

به منظور بررسی سینتیک جذب بنزین بر روی جاذب تولید شده، از همان روشی که در مطالعات تعادلی به کار برده شد استفاده گردید. به همین منظور در فواصل زمانی از پیش تعیین شده (۰ min، ۵، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۸۰ و ۲۲۵)، غلظت COD اندازه‌گیری شد و مقدار COD جذب شده در واحد وزن جاذب در زمان  $t$ ، از رابطه ۳ مورد محاسبه قرار گرفت:

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{W} \quad (3)$$

در معادله بالا  $q_t$  (g/mg) مقدار بنزین جذب شده در واحد وزن جاذب و  $C_t$  (g/mg) مقدار غلظت بنزین در زمان  $t$  است، سایر پارامترها نیز مشابه با پارامترهای توضیح داده شده در رابطه ۲ است. به منظور بررسی سرعت واکنش جذب بنزین بر روی جاذب تولید شده نیز از فرم خطی سه مدل سینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم و مدل انتشار داخل ذره‌ای استفاده گردید که مدل‌های مذکور و فرم خطی آن‌ها در جدول ۱ قابل ملاحظه هستند.

جدول ۱: معادلات سینتیکی و روابط خطی آنها (۲۷ و ۲۸)

	نام مدل	فرم غیر خطی معادله	فرم خطی معادله	
۱	شبه درجه اول	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	(۴)
۲	شبه درجه دوم	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	(۵)
۳	انتشار داخل ذره‌ای	$q_t = k_3 t^{1/2} + C$	-	(۶)

۱۰۰ rpm هم زده می‌شد صورت پذیرفت. برای تعیین روند کاهش بنزین در طول آزمایش، در زمان‌های ۰، ۵، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۸۰ و ۲۲۵ به وسیله پیت از درون محلول موجود در بالن ۲mL نمونه برداشت شد. به منظور تعیین میزان بنزین موجود در نمونه‌های گرفته شده از شاخص COD استفاده گردید (۸۰۶)، به همین منظور نمونه‌های گرفته شده توسط دستگاه UV Digester (ساخت شرکت Metrohm مدل ۷۰۵) و در حضور پتاسیم دی کرومات هضم گردیده و سپس به روش تیتراسیون با فرو-آمینوم سولفات و در حضور شناساگر فناترولین مطابق با روش استاندارد متد شماره ۵۲۲۰ میزان COD آنها تعیین گردید (۲۶). جهت حل نمودن کامل بنزین درون آب مقطر از اتانول ۹۰ درصد استفاده گردید که توسط یک نمونه شاهد حاوی آب مقطر و اتانول تاثیر COD حاصل از این ماده نیز از غلظت تعادلی نهایی حذف گردید. در طول زمان آزمایش به منظور جلوگیری از تبخیر بنزین و ایجاد خطا در نتایج، درب تمامی بالن‌ها بسته نگاه داشته شد. به منظور اطمینان بیشتر و حذف خطاهای احتمالی ناشی از تبخیر و جذب بنزین به دیواره ظرف در هر بار آزمایش یک نمونه شاهد که فقط حاوی آب، بنزین و اتانول بود در نظر گرفته شد و میزان COD کاهش یافته در نمونه شاهد به مقدار غلظت تعادلی به دست آمده از نمونه اصلی اضافه گردید. به منظور تنظیم دمای محلول مورد نظر، آزمایشات درون یک انکوباتور یخچال‌دار (ساخت شرکت فن آزماگستر مدل CIM۵۵) صورت گرفت. برای تنظیم pH محلول‌های تهیه شده، از محلول ۰/۱ N NaOH و HCl استفاده گردید، در این مطالعه تمام مواد شیمیایی از شرکت Merck انتخاب و مورد استفاده قرار گرفت. بنزین مورد استفاده در این مطالعه نیز از یکی از پمپ بنزین‌های تهران تهیه گردید. پس از اطمینان از

به همین منظور تغییرات انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G^\circ$ )، تغییرات آنتالپی ( $\Delta H^\circ$ ) و تغییرات آنتروپی ( $\Delta S^\circ$ ) بوسیله معادلات زیر مورد محاسبه قرار گرفت (۳۳-۳۵).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_a \quad (10)$$

$$K_a = C_a / C_b \quad (11)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (12)$$

جدول ۲: معادلات ایزوترمی و روابط خطی مربوط به آن‌ها (۲۹-۳۱)

نام مدل	فرم غیر خطی معادله	فرم خطی معادله	
۱ لانگمیر	$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{K_L q_{max}}\right) + \frac{1}{q_{max}} C_e$	(۷)
۲ فروندلیچ	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$\log q_e = \log K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e$	(۸)
۳ تمکین	$q_e = \frac{RT}{b_e} \ln(a_e C_e)$	$q_e = A + B \ln C_e$	(۹)

در معادله بالا  $R(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ k}^{-1})$  ثابت جهانی گازها (K) دمای مطلق،  $C_a$  (mg/l) و  $C_b$  (mg/l) به ترتیب غلظت تعادلی در محلول و غلظت فاز جامد به کار برده شده هستند.

#### بررسی میزان اثرگذاری پارامترهای مختلف بر روی درصد حذف بنزین

برای بررسی اثرگذاری پارامترهای مختلف بر روی درصد میزان حذف بنزین توسط کربن فعال تولید شده از روش ترسیمی استفاده گردید به همین منظور نمودار درصد تغییرات پارامترهای pH، دما، زمان و غلظت اولیه بنزین در برابر درصد میزان حذف بنزین رسم و نمودار پارامتری که دارای بیشترین شیب بود به عنوان تاثیر گذارترین پارامتر معرفی گردید.

#### یافته‌ها

##### تعیین خصوصیت بافت کربن فعال تولید شده

با استفاده از رابطه ۱ میزان باردهی کربن فعال تولید شده ۳۷٪ برآورد گردید. در استفاده از روش جذب سطحی گاز  $N_2$  در K BET، استانداردترین ایزوترم برای تعیین خصوصیات سطح کربن فعال است (۲۷)، بنابراین در این مطالعه نیز از این تکنیک برای تعیین مساحت سطحی و کل حجم منافذ کربن فعال تولید شده استفاده گردید که این مقادیر به ترتیب  $111/70.2 \text{ (m}^2/\text{g)}$  و  $0.124 \text{ (mL/g)}$  برآورد گردیدند، شکل ۱ نمودار جذب و

در معادلات جدول ۱ ( $K_1 \text{ (min}^{-1})$ ،  $K_2 \text{ (g mg}^{-1} \text{ min}^{-1})$ ،  $K_p \text{ (g mg}^{-1} \text{ min}^{-1})$  به ترتیب ثابت سرعت واکنش جذب بنزین در معادله سینتیکی شبه درجه اول، دوم و انتشار داخل ذره‌ای است، همچنین C یک ثابت بدون بعد است، سایر پارامترها مشابه روابط ۲ و ۳ هستند.

#### ایزوترم جذب سطحی

تمکین استفاده گردید، مدل‌های مذکور و فرم خطی آن‌ها در جدول ۲ قابل ملاحظه است.

در روابط جدول ۲، حداکثر مقدار بنزین جذب شده در واحد وزن جاذب،  $K_L$  (L/mg) ثابت معادله لانگمیر،  $n$  و  $K_F$  (L mg<sup>-1</sup>)n) ثابت معادله فروندلیچ،  $R$  ( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ k}^{-1}$ ) ثابت عمومی گازها، T (K) دمای مطلق،  $A \ln(a_e)$  و  $B(RT/b_e)$  نیز ثابت ایزوترم تمکین هستند.

برای تعیین وضعیت کیفیت جذب بنزین بر روی کربن فعال تولید شده از فاکتور بدون بعد  $R_L$  (رابطه ۱۰) استفاده گردید.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (10)$$

$R_L$  فاکتور تفکیک بدون بعد و  $b$  (L/mg) ثابت لانگمیر است. اگر مقدار  $R_L > 1$  باشد، جاذب مورد استفاده به منظور جذب ماده محلول مورد نظر مناسب نیست، اگر  $R_L = 0$  جذب بر روی جاذب معکوس است، اگر  $R_L = 1$  باشد نوع ایزوترم خطی و اگر  $0 < R_L < 1$  باشد، جاذب مورد استفاده مطلوب است (۳۲).

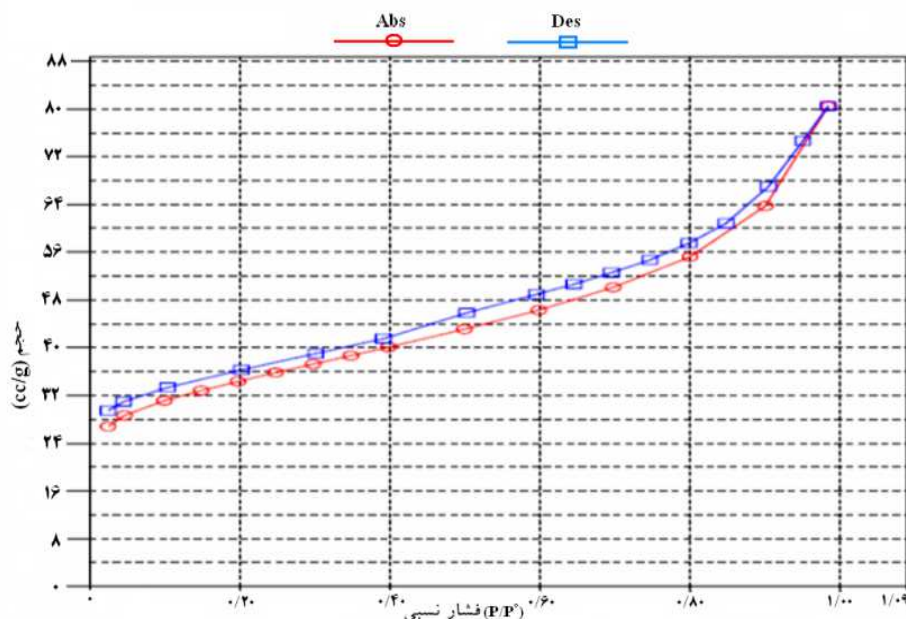
#### ترمودینامیک واکنش جذب

به منظور بررسی اثر دما بر روی فرایند جذب بنزین توسط کربن فعال تولید شده از مطالعات ترمودینامیکی استفاده گردید

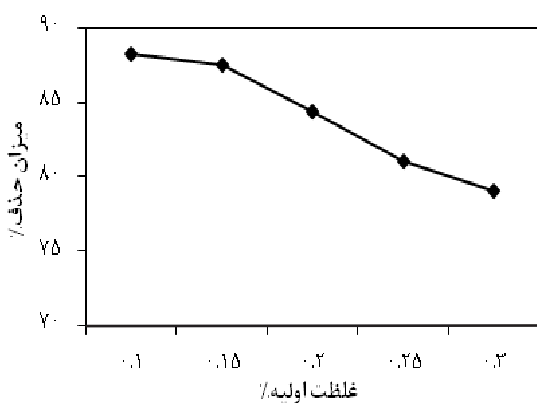
### تأثیر pH بر حذف بنزین

سیستم‌هایی که از مکانیسم جذب سطحی استفاده می‌نمایند، به میزان چشمگیری تحت تأثیر تغییرات pH هستند (۳۶)، از این رو در این مطالعه تأثیر این پارامتر بر روی کارایی حذف در pH های اولیه ۶، ۷ و ۸ و در غلظت اولیه ۰/۱٪ حجمی از بنزین و دمای ۱۰°C مورد بررسی قرار گرفت، نتایج به دست آمده در نمودار شکل ۲ قابل ملاحظه است.

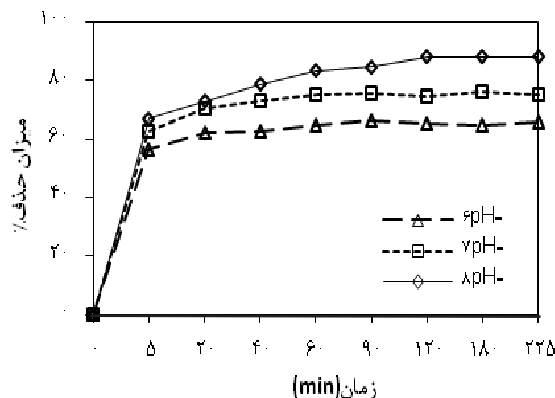
واجذب گاز نیتروژن در ۷۷ K را نشان می‌دهد. با استفاده از تکنیک t-plot حجم ریز حفره‌ها (Vmicro) مورد محاسبه قرار گرفت. حجم حفره‌های با اندازه متوسط (Vmeso) نیز از تفریق حجم کل منافذ (VTOTAL) از ریز حفره‌ها به دست آمد. بنابراین مقادیر ریز حفره‌ها و حفره‌های با اندازه متوسط به ترتیب ۰/۰۲۶ mL و ۰/۰۹۸ به ازای هر گرم از کربن فعال تولید شده برآورد گردید.



شکل ۱: نمودار جذب و واجذب گاز نیتروژن در دمای ۷۷ K



شکل ۳: تأثیر غلظت اولیه بنزین بر روی کارایی حذف بنزین



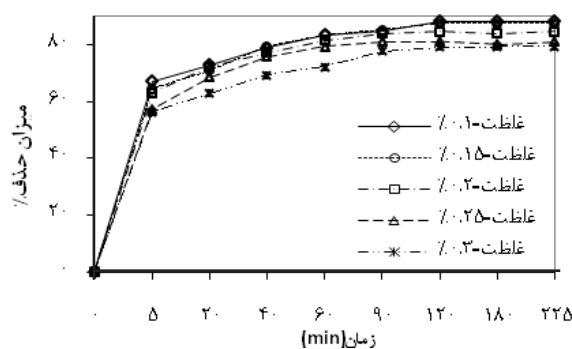
شکل ۲: تأثیر تغییرات pH بر روی کارایی حذف

### تأثیر غلظت اولیه بنزین بر روی کارایی حذف

تأثیر غلظت اولیه بنزین بر روی کارایی حذف در سیستم مورد مطالعه با تغییر در غلظت اولیه ۰/۱، ۰/۱۵، ۰/۲، ۰/۲۵ و ۰/۳ درصد حجمی از بنزین مورد بررسی قرار گرفت. لازم به ذکر است که مقادیر دما و pH به ترتیب در ۱۰ و ۸ ثابت نگاه داشته شد. نتایج در شکل ۳ نشان داده شده است.

### تأثیر زمان تماس بر روی حذف بنزین

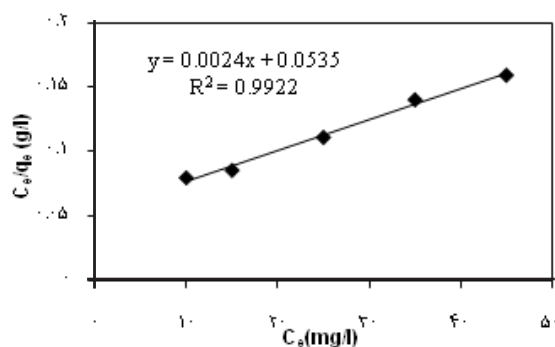
تأثیر زمان تماس بر روی کارایی حذف در سیستم مورد مطالعه در شکل ۴ نشان داده شده است. همانطور که در این شکل مشاهده می‌گردد وقتی زمان تماس از ۵ min به ۹۰ افزایش می‌یابد، کارایی حذف بنزین نیز در غلظت اولیه ۰/۱٪ از ۶۷٪ به ۸۷٪ افزایش می‌یابد، این امر برای سایر غلظت‌ها نیز صادق است.



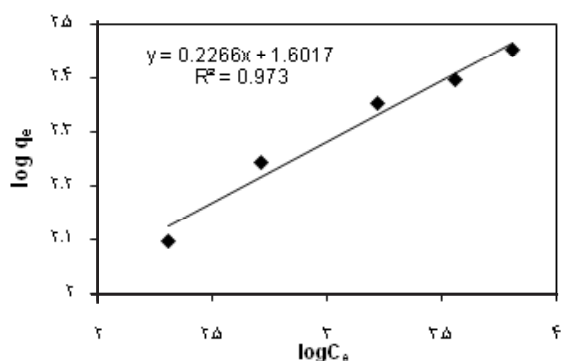
شکل ۴: تأثیر زمان تماس بر روی کارایی حذف بنزین

### مدل سازی ایزوترم جذب

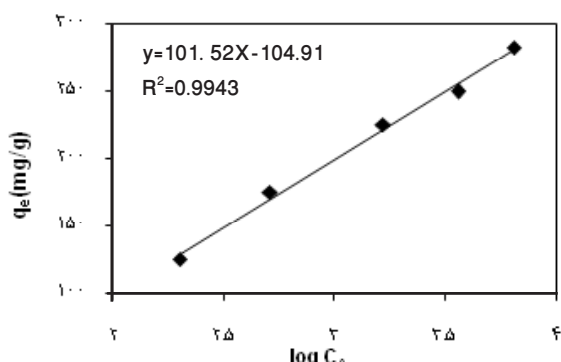
تعیین ایزوترم جذب در طراحی سیستم‌های تصفیه آلاینده که به روش جذب سطحی عمل می‌کنند دارای اهمیت ویژه‌ای است. به همین منظور در مطالعه حاضر ضمن استفاده از مدل‌های لانگمیر، فروندلیچ و تمکین با استفاده از داده‌های به دست آمده از آزمایشات تجربی، ضرائب مربوط به هر مدل مورد محاسبه قرار گرفت. نتایج حاصله در نمودارهای اشکال ۵، ۶ و ۷ قابل ملاحظه است، همچنین ضرائب استخراج شده از مدل‌های مختلف ایزوترمی در جدول ۳ ملاحظه می‌گردد. مقادیر محاسبه شده  $R_L$  به ازای غلظت‌های مختلف به کار برده شده در نمودار شکل ۸ قابل مشاهده است.



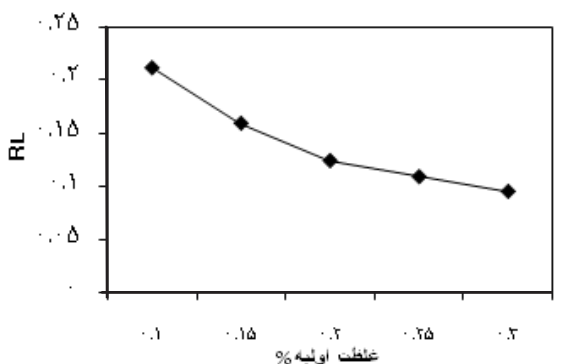
شکل ۵: نمودار تعیین ضرائب مدل لانگمیر



شکل ۶: نمودار تعیین ضرائب مدل فروندلیچ



شکل ۷: نمودار تعیین ضرائب مدل تمکین

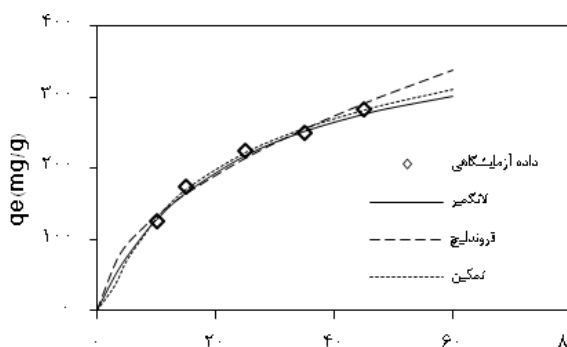


شکل ۸: رابطه بین  $R_L$  و غلظت اولیه بنزین

### سینتیک جذب سطحی

همان‌طور که در شکل ۱۰ قابل ملاحظه می‌گردد، برای به دست آوردن ثابت سرعت واکنش شبه درجه اول اقدام به رسم نمودار  $\ln(q_e - qt)$  در برابر  $t$  گردید، همچنین برای محاسبه ضرایب مدل‌های سینتیکی شبه درجه دوم و انتشار داخل ذره‌ای، از نمودارهای رسم شده در شکل‌های ۱۱ و ۱۲ استفاده شد.

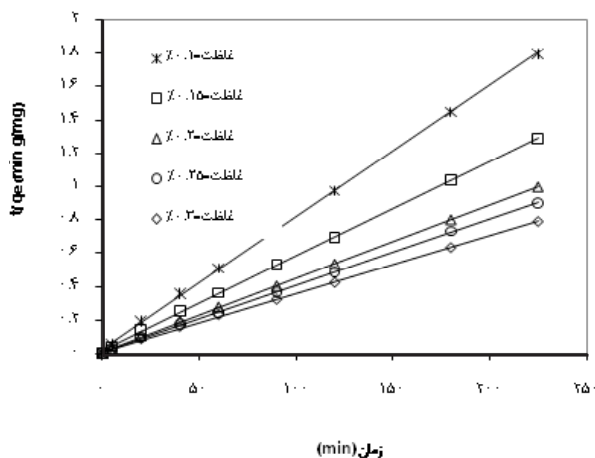
به منظور بررسی دقت مدل‌های ایزوترمی به کار رفته از نمودار برازش مدل‌های به کار برده شده به داده‌های به دست آمده از تجارب آزمایشگاهی استفاده گردید که نتایج آن در نمودار ۹ قابل مشاهده می‌گردد.



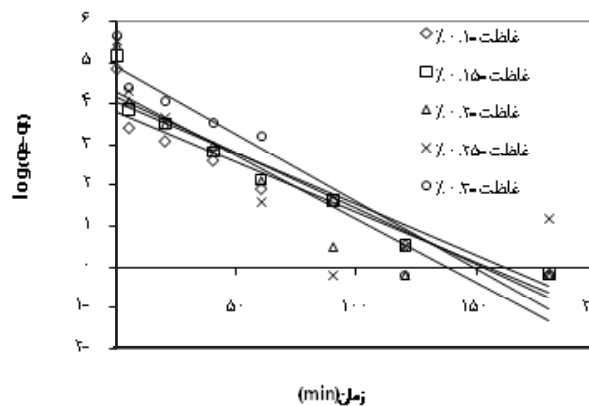
شکل ۹: برازش مدل‌های مختلف لانگمیر، فروندلیچ، تمکین

جدول ۳: ضرایب استخراج شده از مدل‌های مختلف ایزوترمی

نام مدل	لانگمیر				فروندلیچ					تمکین				
	پارامتر	$q_{max}$	$b$	$R^2$	SSE%	$1/n$	$n$	$K_F$	$R^2$	SSE%	A	B	$R^2$	SSE%
مقادیر		۴۱۶.۶۶	۰.۰۴۴	۰.۹۹۲۲	۶/۱۱۸۶	۰/۵۲۱۹	۱/۹۱۶	۳۹/۹۶	۰/۹۷۳۰	۸/۷۹۱۱	-۱۰۴/۹۱۴۵	۱۰۱/۵۲۳۵	۰/۹۹۱۳	۷/۱۶۸۵



شکل ۱۱: نمودار مدل سینتیکی شبه درجه دوم برای غلظت‌های مختلف

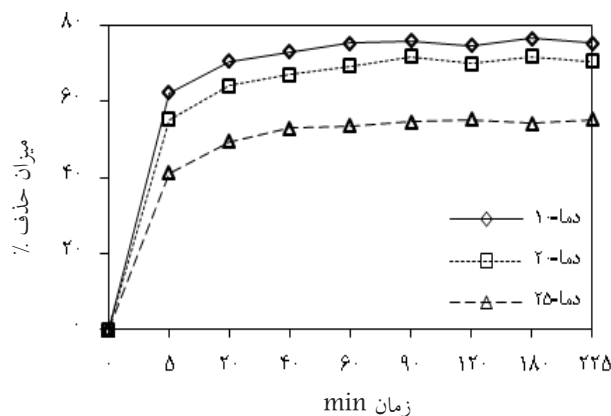


شکل ۱۰: نمودار مدل سینتیکی شبه درجه اول برای غلظت‌های مختلف

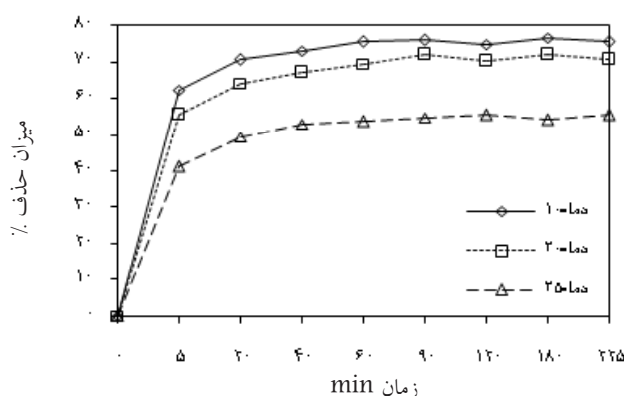
مقادیر ضرائب مدل‌های سینتیکی به دست آمده و همچنین مقادیر  $R^2$  برای هر مدل در جدول ۴ ملاحظه می‌شود.

جدول ۴: ضرائب مدل‌های شبه درجه اول، شبه درجه دوم و انتشار داخل ذره‌ای

غلظت	معادله شبه درجه اول			معادله شبه درجه دوم			معادله انتشار داخل ذره‌ای		
	$K_1(\text{min}^{-1})$	$q_e(\text{mg/g})$	$R^2$	$K_2(\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$	$q_e(\text{mg/g})$	$R^2$	$K_p(\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1})$	C	$R^2$
۰/۱	۰/۰۰۲	۴۴/۵۷	۰/۹۰۵	۰/۰۰۲۵	۱۲۶/۵۸	۰/۹۹۹۶	۲/۳۳۳	۹۴/۷۹۴	۰/۸۷۰۸
۰/۱۵	۰/۰۲۷	۶۵/۱۵	۰/۹۲۰	۰/۰۰۱۹	۱۷۵/۴۳۸	۰/۹۹۹۶	۳/۵۷۸۸	۱۲۹/۷۸۵	۰/۸۲۳۲
۰/۲	۰/۰۳۰	۷۱/۶۱	۰/۸۶۲	۰/۰۰۱۹	۲۲۷/۲۷	۰/۹۹۹۷	۴/۲۳۵۴	۱۷۲/۷۱۶	۰/۷۷۸
۰/۲۵	۰/۰۲۵	۵۶/۷۱	۰/۶۲۶	۰/۰۰۲۱	۲۵۰	۰/۹۹۹۷	۴/۹۳۸	۱۹۸/۶۲	۰/۶۸۸
۰/۳	۰/۰۳۲	۱۳۰/۸۶	۰/۹۱۰	۰/۰۰۰۹۶	۲۸۵/۷۱	۰/۹۹۹۲	۶/۵۲۰	۲۰۰/۷۴۴	۰/۸۶۰۹



شکل ۱۲: مدل سینتیکی انتشار داخل ذره‌ای برای غلظت‌های مختلف



شکل ۱۳: تاثیر تغییرات دما بر روی کارایی حذف بنزین

### تاثیر دما بر روی کارایی حذف و مطالعات ترمودینامیکی

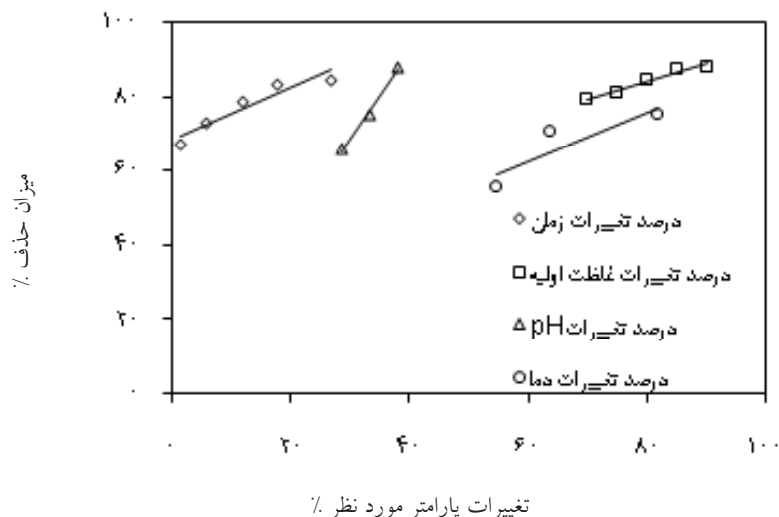
به منظور بررسی تاثیر دما بر راندمان حذف بنزین، مطالعات تعادلی در pH برابر ۷، غلظت ۰/۱٪ از بنزین و دماهای اولیه ۱۰، ۲۰، و ۲۵°C انجام پذیرفت. تاثیر دما بر روی کارایی حذف در شکل ۱۳ دیده می‌شود.

همچنین پارامترهای ترمودینامیکی تغییرات انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G^\circ$ )، تغییرات آنتالپی ( $\Delta H^\circ$ ) و تغییرات آنتروپی ( $\Delta S^\circ$ ) با استفاده از معادلات ۱۰، ۱۱ و ۱۲ و همچنین رسم نمودار  $\ln K_a$  در برابر  $1/T$  مورد محاسبه قرار گرفت که نتایج در جدول ۵ مشاهده می‌گردد.

جدول ۵: مقادیر محاسبه شده پارامترهای ترمودینامیکی

T(K)	$\Delta G(\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta H(\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta S(\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$
۲۸۳	-۲۰/۰۷	-۱/۴۴۲	۰۱۶/۰
۲۹۳	-۲۰/۲۰		
۲۹۸	-۱۸/۹۰		

با ترسیم نمودار تغییرات پارامترهای pH، دما، زمان و غلظت اولیه بنزین در برابر درصد میزان حذف بنزین، موثرترین پارامتر در حذف بنزین از سیستم مورد مطالعه بررسی گردید، نتایج حاصل در نمودار شکل ۱۴ مشاهده می‌گردد.



شکل ۱۴: تعیین موثرترین پارامتر در میزان حذف بنزین

جدول ۶: مقایسه کربن فعال تولید شده در این مطالعه با کربن فعال تولید شده در مطالعات دیگر

پیش ماده	روش فعال سازی	ماده به کار برده شده جهت فعال سازی	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$	$V_{\text{TOTAL}}(\text{cc/g})$	مرجع
دانه گیاه آووکادو	فیزیکی	$\text{CO}_2$	۲۰۶	۰/۱	(۳۶)
پوست دانه کتان	شیمیایی	$\text{H}_2\text{SO}_4$	۱۲۴/۳۵	۰/۱۱۵	(۳۷)
کیک آفتابگردان	شیمیایی	$\text{H}_2\text{SO}_4$	۲۴۰-۸۸	۰/۱۱۶-۰/۰۰۶۳	(۲۸)
لاستیک مستعمل	شیمیایی	KOH	۴۴/۲۲۶	۰/۵۸	(۲۴)
لاستیک مستعمل (مطالعه حاضر)	شیمیایی	KOH	۱۱۱/۷۰۲	۰/۱۲۴	-

باشد، در جدول ۶ می‌توان خصوصیات بافت کربن تولید شده در این مطالعه را با مطالعات دیگر مقایسه نمود. با توجه به اینکه در حدود ۸۰ درصد حجم منافذ موجود در کربن فعال تولید شده در این مطالعه مربوط به حفره‌های متوسط (meso)

بحث  
با توجه به نتیجه حاصل از مساحت سطحی کربن فعال تولید شده و مقایسه آن با جاذب‌های تولید شده در مطالعات دیگر می‌توان گفت که کربن فعال تولید شده در این مطالعه به نسبت می‌تواند از ظرفیت بالایی برای جذب مواد مختلف برخوردار

است، بنابراین می‌توان گفت که کربن فعال تولید شده برای جذب آلایندگی‌های دارای ملکول‌هایی با اندازه ۲۰-۵۰ nm مناسب است (۲۵).

تغییرات pH در سیستم‌های جذب سطحی، به دلیل آنکه هم بر روی ویژگی‌های شیمیایی جاذب و هم بر روی ویژگی‌های شیمیایی ماده جذب شونده موثر است، می‌تواند تاثیر چشم‌گیری در مقدار ماده جذب شونده داشته باشد (۳۷)، این عمل به وسیله جدا نمودن گروه‌های فعال موجود در سطح جاذب اتفاق می‌افتد (۳۸). همانطور که در شکل ۱ مشاهده می‌گردد با افزایش pH کارایی حذف بنزین نیز افزایش می‌یابد، به نحوی که با تغییر pH از ۶ به ۸ کارایی حذف از ۶۵٪ به ۸۷٪ افزایش یافت، این امر مطابق با یافته‌های Hasheminejad و همکاران است (۸). برای توضیح این پدیده می‌توان گفت با افزایش pH در سیستم مورد مطالعه، میزان یون‌های هیدروکسیل در محلول مورد نظر بالا رفته و این امر باعث می‌شود که سطح کربن فعال، پروتون از دست دهد (Deprotonation) و بار منفی سطح جاذب مورد استفاده تقویت شود، از طرفی بنزین از ترکیبات آروماتیک و آلیفاتیک که حاوی مقادیر بالای هیدروژن در ساختار ملکولی خود هستند تشکیل یافته است که وجود مقادیر بالای هیدروژن باعث ایجاد شارژ مثبت در سطح ملکول این مواد می‌گردد، بنابراین با افزایش pH و منفی شدن سطح جاذب این امکان ایجاد می‌شود که نیروهای جذب الکترواستاتیک بین سطح کربن فعال و بنزین افزایش یافته و به این ترتیب میزان جذب در pH بالا بیشتر شود. به بیان دیگر جاذب‌ها معمولاً در pH‌های پایین‌تر آنیون‌ها را بهتر و در pH‌های بالاتر کاتیون‌ها را بهتر جذب می‌نمایند. از طرفی با کاهش pH نمونه‌ها، بر میزان غلظت یون هیدروژن در محیط مائی مورد مطالعه افزوده شده و با جذب این یون‌ها به گروه‌های کربوکسیلی فعال موجود در سطح کربن فعال، از تعداد سایت‌های فعال موجود در سطح کربن فعال کاسته شده و به این ترتیب از میزان جذب ماده مورد نظر کاسته می‌شود (۳۹). همانطور که در شکل ۳ مشاهده می‌گردد، کارایی حذف با افزایش غلظت اولیه بنزین، کاهش می‌یابد به طوری که راندمان حذف با افزایش غلظت بنزین از ۱/۰ به ۳/۰٪ میزان راندمان حذف از ۸۸/۲۳ به ۷۹/۰۳٪ کاهش می‌یابد. دلیل این امر را می‌توان این‌گونه توجیه نمود که با افزایش غلظت ماده جذب شونده، تعداد سایت‌های در دسترس برای ملکول‌های

در حال جذب بر روی سطح جاذب کاهش یافته و به دنبال آن راندمان حذف ماده جذب شونده نیز کاهش می‌یابد (۴۰). به بیان دیگر با کاهش غلظت آلایندگی در محیط، ملکول‌های ماده جذب شونده شانس بیشتری برای واکنش با سایت‌های جذب کننده موجود بر روی سطح کربن فعال را دارند و به این ترتیب میزان جذب در این شرایط افزایش می‌یابد از این رو می‌توان گفت در سیستم‌های تصفیه به روش جذب سطحی یکی از روش‌های افزایش درصد حذف آلایندگی رقیق نمودن فاضلاب است (۴۱). انتشار ماده جذب شونده بر روی جاذب مورد استفاده و در نهایت جذب آن بر روی جاذب یک فرایند زمان بر است (۲۷)، بنابراین مطابق با نمودار شکل ۳ با گذشت زمان در تمامی غلظت‌ها، میزان حذف بنزین از سیستم مورد مطالعه بیشتر می‌شود. همانطور که در نمودار شکل ۳ ملاحظه می‌شود، در مدت زمان ۰ min تا ۵ min شیب نمودارها در غلظت‌های مختلف دارای بیشترین مقدار خود است، این امر به این دلیل است که در آغاز واکنش جذب بنزین بر روی کربن فعال تولید شده، میزان سایت‌های فعال در دسترس به منظور جذب بنزین در حداکثر مقدار خود است، بنابراین دبی جرمی ملکول‌های تشکیل‌دهنده بنزین بر روی کربن فعال تولید شده نیز در حداکثر میزان ممکن است، با گذشت زمان و اشباع شدن سایت‌های در دسترس این میزان کاسته شده تا اینکه در نهایت در زمان ۱۲۰ min سیستم به حالت تعادل رسیده و میزان جذب با واجذب برابر می‌شود (۳۸). شناخته شده‌ترین و پرکاربردترین مدل برای توصیف رفتار جذب یک جاذب، مدل لانگمیر است (رابطه ۷)، این مدل بر دو پیش فرض استوار است: ۱) نیروهای اثر متقابل بین مولکول‌های ماده جذب شونده قابل چشم‌پوشی است ۲) هنگامی که یکی از ملکول‌های ماده جذب شوند بر روی یک سایت از جاذب قرار می‌گیرد، دیگر ملکول‌های ماده جذب شونده نمی‌توانند آن سایت را اشغال نمایند (۲۹ و ۳۰)، همان‌طور که در شکل ۴ قابل مشاهده است، مدل لانگمیر با  $R^2$  برابر با ۰/۹۹۲۲ از برازش بسیار خوبی با داده‌های به دست آمده برخوردار است و این امر نشان‌دهنده این است که به احتمال فراوان جاذب تولید شده از سطح همگنی برخوردار است و مکانیسم جذب بنزین بر روی جاذب تولید شده به صورت تک لایه است (۴۲). مقدار حداکثر ظرفیت جذب به دست آمده از ایزوترم لانگمیر ( $q_{max}$ ) ۴۱۶/۴۴ میلی گرم بنزین به ازای هر گرم از جاذب است که

این میزان در مقایسه با مقدار به دست آمده (۱۰۰۰ mg/g) در مطالعه مشابه‌ای که Hasheminejad و همکاران توسط کربن فعال تجاری انجام نموده‌اند نسبتاً مطلوب به نظر می‌رسد (۸). با استفاده از ضرایب استخراج شده از مدل لانگمیر، مقادیر فاکتور  $R_L$  در غلظت‌های مختلف مورد محاسبه قرار گرفت که مطابق با شکل ۷ تمامی این مقادیر بین ۰ و ۱ قرار دارد، این امر نشان می‌دهد که جاذب تولید شده برای جذب بنزین مطلوب است. مدل فروندلیچ یک مدل تجربی است که برای توصیف رفتار سیستم‌های هتروژن به کار می‌رود، در این مدل مقدار ماده جذب شده، جمع جذب بر روی تمامی سایت‌های موجود در سطح جاذب است (۳۰). مقدار  $R^2$  به دست آمده برای مدل فروندلیچ ۰/۹۷۳ است که این امر نشان می‌دهد سازوکار جذب بنزین بر روی کربن فعال تولید شده به احتمال کمتری از جذب چند لایه پیروی می‌نماید و سازوکار غالب جذب تک لایه است. مقدار  $n$  در مدل فروندلیچ شدت جذب ماده آلاینده به جاذب مورد استفاده را نشان می‌دهد (۳۰) مقدار  $n$  به دست آمده برای مطالعه حاضر ۱/۹۱۶ است، این امر تمایل زیاد بنزین برای جذب بر روی جاذب تولید شده را نشان می‌دهد، که این موضوع را بیشتر فاکتور  $R_L$  نیز تایید نموده بود. آخرین مدل ایزوترمی به کار رفته در این مطالعه مدل تمکین است که سازوکار آن با توجه به جذب شیمیایی یک ماده محلول جذب‌شونده بر روی یک ماده جاذب تعریف شده است (۳۱). مطابق شکل ۵، مدل تمکین نیز با  $R^2$  برابر ۰/۹۹۱۳ از قابلیت پیشبینی بالایی برای تعیین رفتار جاذب تولید شده در جذب بنزین برخوردار است و همچنین می‌توان گفت که جذب بنزین بر روی کربن فعال تولید شده تا حدود زیادی دارای ساز و کار شیمیایی است. در نهایت با توجه به مقادیر  $R^2$  و جمع مربعات خطا (SSE) به دست آمده برای مدل‌های مختلف می‌توان به این نتیجه رسید که بهترین و دقیق‌ترین مدل استفاده شده به ترتیب مدل لانگمیر، تمکین و فروندلیچ است. این امر را برازش مدل‌های مختلف به کاربرده شده در شکل ۸ نیز نشان می‌دهد. سینتیک واکنش از لحظه‌ای که سیستم مورد مطالعه در حالت آغازین واکنش قرار دارد تا لحظه‌ای که سیستم به مرحله نهایی واکنش می‌رسد و همچنین مدت زمان لازم برای این تغییر را مورد مطالعه قرار می‌دهد (۴۳)، بنابراین در طراحی سیستم‌هایی که بر پایه جذب سطحی عمل می‌نمایند تعیین سینتیک واکنش نیز از اهمیت

ویژه‌ای برخوردار است (۴۱)، از این رو در مطالعه حاضر با هدف بررسی سینتیک واکنش جذب رنگ متیلن بلو بر روی کربن فعال تولید شده از سه مدل سینتیک شبه درجه اول، شبه درجه دوم و انتشار داخل ذره‌ای استفاده گردید، همان‌طور که در جدول ۴ و نمودار ۹ مشاهده می‌گردد مدل شبه درجه اول با  $R^2$  برابر ۰/۶۲۶ تا ۰/۹۲۰ برای غلظت‌های متفاوت دارای برازش مطلوبی نیست اما همان‌طور که در نمودار ۱۰ مشاهده می‌گردد مدل شبه درجه دوم با  $R^2$  نزدیک به ۱ دارای بهترین برازش در میان مدل‌های به کار رفته است، این امر در توافق با مطالعات پیشین که بر روی جذب ترکیبات نفتی توسط کربن فعال صورت گرفته بود است (۳۶ و ۳۸). لازم به ذکر است مقدار پایین  $R^2$  به دست آمده از مدل انتشار داخل ذره‌ای نشان‌دهنده این نکته است که مرحله انتشار به داخل ذره جاذب به کار برده شده محدودکننده سرعت واکنش جذب نیست (۳۶). تغییرات دما می‌تواند نقش بسزایی در راندمان حذف ماده جذب‌شونده توسط جاذب ایفا کند، این امر را می‌توان در نمودار شکل ۱۲ به خوبی ملاحظه نمود، تغییرات انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G^\circ$ ) درجه خود به خودی بودن فرایند جذب را نشان می‌دهد، به منظور جذب بهتر ماده مورد نظر انرژی آزاد گیبس می‌بایستی منفی باشد (۲۸)، همان‌طور که در جدول ۵ ملاحظه می‌شود در مطالعه حاضر میزان انرژی آزاد گیبس در تمامی دماهای مورد آزمایش منفی است که این امر نشان‌دهنده مطلوب بودن فرایند جذب در دماهای اندازه‌گیری شده است. منفی بودن پارامتر  $\Delta H^\circ$  نشان‌دهنده گرمازا بودن فرایند جذب است (۳۶). به طور عمومی فرایند جذب یک فرایند گرمازا است (۳۸)، که این امر تایید کننده منفی بودن  $\Delta H^\circ$  در این مطالعه است. بنابراین با افزایش دمای محیط می‌توان انتظار داشت که از میزان جذب بنزین توسط جاذب تولید شده کاسته شود که با توجه به نمودار شکل ۱۲ این امر کاملاً مشهود است، از طرف دیگر افزایش مقدار  $\Delta G^\circ$  با افزایش دما نیز خود مؤید این امر است. همچنین میزان مثبت  $\Delta S^\circ$  به دست آمده در این مطالعه بی‌نظمی در سطح فاز مایع-جامد را نشان می‌دهد (۳۶). همچنین نمودار شکل ۳ به خوبی نشان داد که پارامتر pH دارای بیشترین تاثیر در حذف بنزین از آب به وسیله کربن فعال تولید شده از لاستیک مستعمل است.

## نتیجه‌گیری

در مطالعه حاضر به روش فعال‌سازی شیمیایی و استفاده از لاستیک‌های مستعمل کربن فعالی با حفره‌های متوسط (mesoporous) تولید گردید که به نظر می‌رسد با سطح مخصوص  $111/702 \text{ m}^2/\text{g}$  توانایی مطلوبی برای جذب سطحی داشته باشد. برای بررسی ظرفیت کربن تولید شده به منظور حذف بنزین از آب مطالعات تعادلی انجام پذیرفت که  $q_{\text{max}}$  حاصل از مدل لانگمیر به خوبی نشان داد که محصول تولید شده قابلیت چشمگیری در جذب و حذف بنزین از محیط آبی دارد. همچنین این مطالعه نشان داد در محیط قلیایی، زمان تماس بالاتر، دمای پایین‌تر و غلظت‌های پایین‌تر از بنزین، ظرفیت جذب کربن تولید شده به حداکثر مقدار خود نزدیک‌تر می‌شود. در پایان می‌توان گفت از آنجایی که در ایران سالانه مقدار بسیار زیادی از تیره‌های مستعمل بدون استفاده به محیط زیست دفع می‌شود، تولید کربن فعال از این ماده ارزان قیمت می‌تواند از جنبه زیست محیطی و اقتصادی سودمند باشد.

## تشکر و قدردانی

به این وسیله نویسندگان این مقاله از حمایت‌های فنی و مالی آزمایشگاه‌های دانشکده‌های بهداشت دانشگاه علوم پزشکی شیراز و شهید بهشتی، و همچنین از همکاری ارزشمند پرسنل آزمایشگاه رازی پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای و سرکار خانم سیمین میرشفیعیان تشکر و قدردانی را می‌نمایند.

## منابع

1. L. Caprino, Togni G.L. Potential health effects of gasoline and its constituents: A review of current literature (1990-1997) on toxicological data. *Environmental Health Perspectives*. 1998;106(13):115-25.
2. Ahmadi M. Theoretical and experimental study of biological treatment of hydrocarbon polluted waters (dissertation). Shiraz: Shiraz University; 2005 (in Persian).
3. Kawamura S. *Integrated Design and Operation of Water Treatment Facilities*. 2nd ed. New York: John Wiley and Sons; 2000.
4. Chang PBL, Young TM. Kinetics of methyl tert-butyl ether degradation and by-product formation during UV/hydrogen peroxide water treatment. *Water Research*. 2000;34(8):2233-40.
5. Garoma T, Gurol MD, Osibodu O, Thotakura L. Treatment of groundwater contaminated with gasoline components by an ozone/UV process. *Chemosphere*. 2008;73(5):825-31.
6. Egwaikhide PA, Akporhonor EE, Okieimen FE. Utilization of coconut fiber carbon in the removal of soluble petroleum fraction polluted water. *International Journal of Physical Sciences*. 2007;2(2):047-049.
7. Ayotamuno MJ, Kogbara RB, Ogaji SOT, Probert SD. Petroleum contaminated ground-water: Remediation using activated carbon. *Applied Energy*. 2006;83(11):1258-64.
8. Hasheminejad H, Karimi-Jashni A, Taleb Beydokhty N, Monajemi P. Experimental study of effects of pH, temperature and  $H_2O_2$  on gasoline removal from contaminated water using granular activated carbon. *Journal of Water and Wastewater*. 2008;72:43-53 (in Persian).
9. Dias JM, Alvim-Ferraz MCM, Almeida MF, Rivera-Utrilla J, Sánchez-Polo M. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. *Journal of Environmental Management*. 2007;85(4):833-46.
10. Stavropoulos GG, Zabaniotou AA. Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2005;82(1-2):79-85.
11. Rahman IA, Saad B, Shaidan S, Sya Rizal ES. Adsorption characteristics of malachite green on activated carbon derived from rice husks produced by chemical-thermal process. *Bioresource Technology*. 2005;96:1578-83.
12. Bansode RR, Losso JN, Marshall WE, Rao RM, Portier RJ. Adsorption of volatile organic compounds by pecan shell- and almond shell-based granular activated carbons. *Bioresource Technology*. 2003;90(2):175-84.
13. Kadirvelu K, Thamaraiselvi K, Namasivayam C. Removal of heavy metals from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste. *Bioresource Technology*. 2001;76(1):63-65.
14. Rezaee A, Godini H, Dehestani S, Khavanin A. Application of impregnated almond shell activated carbon by zinc and sulfate for nitrate removal. *Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering*. 2008;5(2):125-30.
15. Samarghandi MR, Hadi M, Moayedi S, Barjasteh Askari F. Two-parameter isotherms of methyl orange sorption by pinecone derived activated carbon. *Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering*. 2009;6(4):285-94.
16. Yang G. Recycling of discarded tires in Taiwan. *Resources, Conservation and Recycling*. 1993;9(3):191-99.
17. Lin C, Huang CL, Shern CC. Recycling waste tire powder for the recovery of oil spills. *Resources, Conservation and Recycling*. 2008;52(10):1162-66.
18. Aiello MA, Leuzzi F. Waste tyre rubberized concrete: Properties at fresh and hardened state. *Waste Management*. 2010;30(8-9):1696-704.
19. Amri N, Zakaria R, Abu Bakar M. Adsorption of Phenol Using Activated Carbon Adsorbent from Waste Tyres. *Pertanika Journal of Science & Technology*. 2009;17(2):371-80.
20. Troca-Torrado C, Alexandre-Franco M, Fernández-González C, Alfaro-Domínguez M, Gómez-Serrano V. Development of adsorbents from used tire rubber their use in the adsorption of organic and inorganic solutes in aqueous solution. *Fuel Processing Technology*. 2011;92(2):206-12.
21. Tanthapanichakoon W, Ariyadejwanich P, Japthong P, Nakagawa K, Mukai SR, Tamon H. Adsorption-desorption characteristics of phenol and reactive dyes from aqueous solution on mesoporous activated carbon prepared from waste tires. *Water Research*. 2005;39(7):1347-53.
22. Ariyadejwanich P, Tanthapanichakoon W, Nakagawa K, Mukai SR. Preparation and characterization of mesoporous activated carbon from waste tires. *Carbon*. 2003;41(1):157-64.
23. Behfarnia K, Hasanzadeh M, Etemadi M, Bozorgpour H. Mechanical Properties of Waste Crumb Tire Rubberized Concrete. *Journal of Concrete Research*. 2011;3(2):39-47 (in Persian).
24. Hoseinzadeh E, Rahmani AR. Producing activated carbon from scrap tires by thermo-chemical method

- and evaluation its efficiency at removal Racid Black1 Dye. Iranian Journal of Health and Environment. 2012;4(4):427-38 (in Persian).
25. Bandosz T. Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation. New York: Elsevier; 2006.
  26. APHA, AWWA, WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th ed. Washington DC: American Public Health Association; 1998.
  27. Hameed B, Din A, Ahmad A. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies. Journal of Hazardous Materials. 2007;141(3):819-25.
  28. Karagoz S, Tay T, Ucar S, Erdem M. Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. Bioresource Technology. 2008;99(14):6214-22.
  29. Raposo F, De La Rubia MA, Borja R. Methylene blue number as useful indicator to evaluate the adsorptive capacity of granular activated carbon in batch mode: Influence of adsorbate/adsorbent mass ratio and particle size. Journal of Hazardous Materials. 2009;165(1-3):291-99.
  30. Altenor S, Carene B, Emmanuel E, Lambert J, Ehrhardt J-J, Gaspard S. Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation. Journal of Hazardous Materials. 2009;165(1-3):1029-39.
  31. Alagumuthu G, Veeraputhiran V, Venkataraman R. Adsorption. Isotherms on fluoride removal: Batch techniques. Archives of Applied Science Research. 2010;4(2):170-85.
  32. Perez N, Sanchez M, Rincon G. Study of the behavior of metal adsorption in acid solutions on lignin using a comparison of different adsorption isotherms. Latin American Applied Research. 2007;37(2):157-62.
  33. Maji SK, Pal A, Pal T, Adak A. Adsorption thermodynamics of arsenic on laterite soil. Journal of Surface Science and Technology. 2007;22(3-4):161-76.
  34. He J, Hong S, Zhang L, Gan F. Equilibrium and thermodynamic parameter of adsorption of methylene blue onto rectorite. Fresenius Environmental Bulletin. 2010;19(11a):2651-56.
  35. Chen H, Zhao J, Dai G. Silkworm exuviae—A new non-conventional and low-cost adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions. Journal of Hazardous Materials. 2011;186(2-3):1320-27.
  36. Rodrigues LA, da Silva MLCP, Alvarez-Mendes MO, CoutinhoAdR, Thim GP. Phenol removal from aqueous solution by activated carbon produced from avocado kernel seeds. Chemical Engineering Journal. 2011;174(1):49-57.
  37. Thinakaran N, Panneerselvam P, Baskaralingam P, Elango D, Sivanesan S. Equilibrium and kinetic studies on the removal of Acid Red 114 from aqueous solutions using activated carbons prepared from seed shells. Journal of Hazardous Materials. 2008;158(1):142-50.
  38. Srivastava VC, Swamy MM, Mall ID, Prasad B, Mishra IM. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2006;272(1-2):89-104.
  39. Shukla SS, Yu LJ, Dorris KL, Shukla A. Removal of nickel from aqueous solutions by sawdust. Journal of Hazardous Materials. 2005;121(1-3):243-46.
  40. Yang J, Qiu K. Preparation of activated carbons from walnut shells via vacuum chemical activation and their application for methylene blue removal. Chemical Engineering Journal. 2010;165(1):209-17.
  41. Kalyani G, Babu Rao G, Vijaya Saradhi B. Equilibrium and kinetic studies on biosorption of zinc onto gallusdomesticus shell powder. ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. 2009;4(1):39-49.
  42. El Qada EN, Allen SJ, Walker GM. Adsorption of Methylene Blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: A study of equilibrium adsorption isotherm. Chemical Engineering Journal. 2006;124(1-3):103-10.

# Preparation of Activated Carbon from Waste Tires and its application in Gasoline Removal from Water

\*Baghapour M.A.<sup>1</sup>, Djahed B.<sup>2</sup>, Joshani G.H.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Department of Environmental Health Engineering, School of Health and Nutrition, Shiraz University of Medical Sciences, Shiraz, Iran.

<sup>2</sup> Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Iranshahr University of Medical Sciences.

<sup>3</sup>Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

Received; 7 April 2012 Accepted; 26 June 2012

## Abstract

**Background and Objectives:** Increasing waste tires production has made the recycling of this solid waste a critical issue in the world. On the other hand, it seems contamination of groundwater to the petroleum pollutant like gasoline is a great threat to the health of societies in developing countries. The main objective of this study was gasoline removal from aquatic environment by waste tire derived activated carbon.

**Materials and Methods:** In this study for preparation of activated carbon from waste tires, KOH was used for chemical activation process. We used argon gas to prevent precursor oxidation. We applied  $N_2$  gas and BET isotherm for characterization of the prepared activated carbon texture. Isothermal and kinetic models were used for defining gasoline adsorption characteristic to adsorbent, and thermodynamic studies were used to determine the effect of temperature.

**Results:** Characterization results revealed that  $S_{BET}$  and  $V_{TOTAL}$  were 111.702  $m^2/g$  and 0.124  $cc/g$  respectively. Langmuir and pseudo-second order models were the best isotherm and kinetic models for prediction of the adsorbent behaviors to adsorb gasoline. The Gibbs free energy changes were negative at all temperatures applied.

**Conclusion:** Produced activated carbon has desired surface area and adsorptive capacity for gasoline adsorption in aquatic environments and it seems preparation activated carbon from waste tires is cheap, effective and environment friendly.

**Keywords:** Waste tires, Activated carbon, Gasoline removal, Adsorption isotherm, Adsorption kinetic, Adsorption thermodynamic.

---

\*Corresponding Author: [Baghapour@sums.ac.ir](mailto:Baghapour@sums.ac.ir)  
Tel: +98 711-7251001 Fax: +98 711-7260225