



## آنالیز رگرسیون خطی و غیرخطی برای سینتیک جذب سطحی رنگزای راکتیو روی کربن فعال مغناطیسی

مهساسادات میرعلینقی<sup>۱\*</sup>، الهام منیری<sup>۲</sup>، مریم فرزنان<sup>۳</sup>

۱- استادیار، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ورامین- پیشوا، ورامین، ایران، صندوق پستی: ۳۳۸۱۷-۷۴۸۹

۲- دانشیار، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ورامین- پیشوا، ورامین، ایران، صندوق پستی: ۳۳۸۱۷-۷۴۸۹

۳- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ورامین- پیشوا، ورامین، ایران، صندوق پستی: ۳۳۸۱۷-۷۴۸۹

تاریخ دریافت: ۹۳/۹/۱۱ تاریخ پذیرش: ۹۴/۴/۲۱ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۴/۹/۲۰

### چکیده

در این تحقیق، آزمایش‌های سینتیکی در یک سیستم ناپیوسته برای جذب راکتیو قرمز ۱۹۸ روی کربن فعال مغناطیسی انجام شد. اثر pH و زمان تماس بر فرآیند جذب سطحی مورد مطالعه قرار گرفت. با هم‌زدن محلول، زمان رسیدن به تعادل کاهش یافت. داده‌های تجربی سینتیکی با مدل‌های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، و نفوذ درون‌ذره‌ای به دو روش خطی و غیرخطی، با استفاده از نرم‌افزار Mathematica برآزش شدند. نتایج نشان داد که روش غیرخطی، روش مناسب‌تری برای پیش‌بینی مشخصه‌های سینتیکی سرعت جذب است. همچنین، سینتیک جذب سطحی رنگزا از معادلات شبه مرتبه دوم و نفوذ درون‌ذره‌ای پیروی می‌کند.

واژه‌های کلیدی: جذب سطحی، مدل سینتیکی، رگرسیون غیرخطی.

## Linear and Non-Linear Regression Analysis for the Adsorption Kinetics of Reactive Dye onto Magnetic Activated Carbon

M. Miralinaghi\*, E. Moniri, M. Farzan

Department of Chemistry, Faculty of Science, Islamic Azad University, Varamin-Pishva Branch, P.O.Box: 33817-7489, Varamin, Iran

Received: 02-12-2014

Accepted: 12-07-2015

Available online: 11-12-2015

### Abstract

In this research, batch kinetic experiments were carried out for the sorption of Reactive Red 198 onto magnetic activated carbon. Effect of pH and contact time on the adsorption process was studied. The equilibrium time decreased with agitation of solution. The experimental kinetic data were fitted to the pseudo-first order, pseudo-second order, and intra-particle diffusion models by linear and non-linear methods using Mathematica software. The results showed that non-linear method is the most appropriate method to predict the rate kinetic parameters. Also, dye adsorption kinetics followed both pseudo-second order and intra-particle diffusion models. *J. Color Sci. Tech.* 9(2015), 225-238©. Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Adsorption, Kinetic model, Non-linear regression.

## ۱- مقدمه

جاذب نامیده می‌شوند.

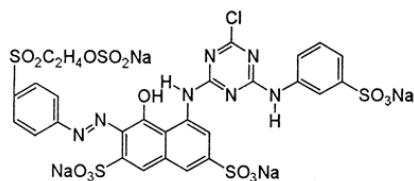
راکتیو قرمز ۱۹۸ یک رنگزای مونوازوی آنیونی است که جذب سطحی آن با جاذب‌های متفاوتی مانند پسماند پوست پسته فعال شده با  $ZnCl_2$  [۶] نانولوله‌های کربنی چنددیواره [۷] خاکستر گیاه مورینگا پرگرین [۸] و گیاه آزولافیلیکولئوئید [۹] مورد بررسی قرار گرفته است. اما، تاکنون مطالعه‌ای در خصوص حذف مغناطیسی آن از محلول‌های آبی با استفاده از نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی انجام نشده است. روش جداسازی مغناطیسی، روشی کم‌هزینه، ساده، کارآمد، و با قابلیت بازیافت عالی جاذب است که به طور گسترده توسط پژوهشگران برای حذف آلاینده‌ها از محیط‌های آبی استفاده می‌شود [۱۰-۱۳].

در این پژوهش، نانوکامپوزیت مغناطیسی کربن فعال آرایش یافته با نانوذرات  $Fe_3O_4$  به روش هم‌رسوبی سنتز می‌شود و به عنوان جاذبی سازگار با محیط زیست و با قابلیت بازیابی مغناطیسی برای حذف رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ از محلول آبی به کار می‌رود. داده‌های تجربی سینتیکی با مدل‌های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، و نفوذ درون‌ذره‌ای به دو روش رگرسیون خطی و غیرخطی برازش می‌شوند. مشخصه‌های سینتیکی، ثابت‌های سرعت، و ضرایب همبستگی برای هر مدل محاسبه، و سازوکار جذب سطحی تجزیه و تحلیل می‌شود. روش‌های خطی و غیرخطی برای انتخاب بهترین مدل سینتیکی که انطباق مطلوب‌تری با داده‌های تجربی دارد، مقایسه می‌شوند.

## ۲- بخش تجربی

## ۲-۱- مواد

راکتیو قرمز ۱۹۸ با فرمول بسته  $C_{27}H_{18}ClN_7Na_4O_{15}S_5$  وزن مولکولی  $968,21 \text{ gmol}^{-1}$  از شرکت رنگ الوان ثابت تهیه شد. ساختار شیمیایی آن در شکل ۱ نشان داده شده است. سایر مواد شیمیایی شامل پودر کربن فعال، کلرید آهن II چهار (آبه) کلرید آهن III شش آب، نیتریک اسید (۶۵٪)، آمونیاک (۳۲٪)، اتانل (۹۶٪)، سدیم هیدروکسید، استیک اسید، فسفریک اسید، و بوریک اسید همگی با درجه خلوص آزمایشگاهی از شرکت مرک آلمان خریداری شدند.



شکل ۱: ساختار شیمیایی رنگزای آنیونی راکتیو قرمز ۱۹۸.

حفظ آب و منابع طبیعی آن برای محافظت از زمین و ایمن نگهداشتن آینده بشریت حیاتی است. با رشد فزاینده جمعیت و گسترش علم و فناوری، دنیای ما به افق‌های جدیدی دست‌یافته است. اما هزینه‌ای که در مقابل این توسعه باید بپردازیم، بسیار سنگین و جبران‌ناپذیر است. از پیامدهای چنین رشد سریعی، بروز مشکلات جدی زیست‌محیطی به دلیل تولید حجم انبوهی از پساب‌های صنعتی و خانگی است. این پساب‌ها دارای مقادیر زیادی از انواع آلاینده‌های سمی و خطرناک هستند. یکی از مهم‌ترین این آلاینده‌ها رنگزاهای می‌باشند که حتی با چشم غیرمسلح انسان نیز دیده می‌شوند. هنگامی که رنگزاهای به منابع آبی وارد می‌شوند، آب کیفیت و سلامت خود را از دست می‌دهد. تصفیه آب به ویژه در مواردی که رنگزاهای ساختار مولکولی پیچیده‌ای دارند که آنها را پایدار و مقاوم در برابر تجزیه زیستی می‌سازد، بسیار دشوار است [۱، ۲].

مولکول‌های رنگزای شامل دو جز اصلی می‌باشد: کروموفورها که عامل جذب نور در ناحیه مرئی و ایجاد رنگ هستند، و اکسوکروم‌ها که علاوه بر شدت بخشیدن رنگ، به رنگزای قابلیت انحلال در آب و توانایی اتصال به الیاف می‌دهند. رنگزاهای تنوع ساختاری فراوانی دارند و می‌توانند بر اساس نوع گروه‌های عاملی، میزان انحلال‌پذیری، و کاربردشان در نوع الیاف مورد رنگرزی طبقه‌بندی شوند.

رنگزاهای راکتیو معمولاً برای رنگ کردن نخ و سایر مواد سلولزی و به میزان کمتر، برای پشم و نایلون به کار می‌روند. این رنگزاهای شامل گروه‌های کروموفوری آزو، انتراکونینون، اکسازین، فتالوسیانین، فرمازان، و تری آریل متان هستند و در دمای بالا و pH معین از طریق این گروه‌های عاملی به صورت کووالانسی با الیاف پیوند می‌دهند. این گروه از رنگزاهای ساختار شیمیایی ساده‌تری دارند، طیف‌های جذبی آنها نوارهای باریک‌تری نشان می‌دهند، و در مقایسه با رنگزاهای مستقیم رنگ‌های براق‌تر و با ثبات‌تری در الیاف ایجاد می‌کنند. این ویژگی‌ها همراه با روش‌های تولید سریع و آسان و مصرف پایین انرژی موجب شده است که به طور گسترده در صنایع رنگرزی، نساجی، چاپ، آرایشی، و پلاستیک، و غیره مورد استفاده قرار گیرند [۳].

در سالیان اخیر، روش‌های متنوعی برای حذف آلاینده‌های رنگی از محیط‌های آبی ارائه شده است که از جمله می‌توان به انعقاد، اکسایش شیمیایی، جداسازی غشایی، تجزیه میکروبی هوازی و بی‌هوازی، و جذب سطحی اشاره کرد [۴، ۵]. جذب سطحی، روشی اقتصادی برای جداسازی رنگ‌ها از آب‌های آلوده با کارایی بالا و سرعت مطلوب است. در این فرآیند فیزیکی یا فیزیکی- شیمیایی ماده در سطح یا فصل مشترک دو فاز جمع و تغلیظ می‌شود. این فاز می‌تواند جامد- مایع یا جامد-گاز باشد. ماده‌ای که روی سطح جمع می‌شود، جذب شونده و ماده‌ای که جذب در سطح آن انجام می‌گیرد،

مخلوط حاصل در دمای اتاق با تکاننده با دور ۳۰۰ rpm هم‌زده شد تا جاذب و جذب‌شونده به طور مناسب با یکدیگر مخلوط شوند. در فواصل زمانی معین جاذب مغناطیسی با آهن‌ربا جدا و از محلول نمونه برداری شد. غلظت رنگ باقی‌مانده در محلول در طول موج بیشینه ۵۲۰ nm با اندازه‌گیری میزان جذب و استفاده از نمودار کالیبراسیون تعیین شد. ظرفیت جذب  $q$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) و درصد حذف رنگ (%) توسط  $R$  توسط جاذب در هر لحظه به ترتیب، با استفاده از رابطه‌های ۱ و ۲ به دست آمد.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{M} \quad (1)$$

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

در این رابطه‌ها  $C_0$  و  $C_t$ ، به ترتیب غلظت اولیه رنگ و غلظت آن در لحظه  $t$  پس از جذب سطحی ( $\text{mg l}^{-1}$ )،  $V$  حجم محلول (l) و  $M$  جرم جاذب (g) می‌باشد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- تعیین ساختار شیمیایی جاذب

طیف‌های IR کربن فعال عامل‌دار قبل و بعد از اصلاح مغناطیسی آن با نانوذرات اکسید آهن در ناحیه  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب، در شکل‌های ۲ الف و ۲ ب نمایش داده شده است. پیک جذبی بسیار قوی در  $3433 \text{ cm}^{-1}$  متعلق به گروه OH و در  $3426 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه OH روی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  است [۱۵]. نوارهای مشاهده شده در  $2840-2930 \text{ cm}^{-1}$  به گروه CH آلیفاتیک نسبت داده می‌شود. پیک‌های موجود در اعداد موجی  $1614-1729 \text{ cm}^{-1}$  و  $1200 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب، نشان دهنده ارتعاشات کششی نامتقارن و کششی متقارن C=O هستند. از مقایسه شکل‌های ۲ الف و ۲ ب درمی‌یابیم که تقریباً تمام گروه‌های عاملی مشاهده شده در کربن فعال عامل‌دار، در کربن فعال آرایش‌یافته با نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  نیز ظاهر شده است. به علاوه، یک پیک جدید و بسیار قوی در  $594 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود که مربوط به ارتعاشات پیوند Fe-O در مواضع تتراهدرال می‌باشد.

پروفایل‌های XRD کربن فعال عامل‌دار شده و کربن فعال آرایش‌یافته با  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  به ترتیب، در شکل‌های ۳ الف و ۳ ب نشان داده شده‌اند. پیک‌های مشاهده شده در  $35.6^\circ$ ،  $43.3^\circ$ ،  $57.3^\circ$ ،  $30.2^\circ = 2\theta$  متعلق به بلورهای  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  می‌باشند [۱۵، ۱۴]. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  به خوبی روی کربن فعال نشانده شده است.

اندازه‌گیری جذب با استفاده از طیف‌سنج فرابنفش- مرئی تک پرتوی (مدل DR 2800 شرکت H.ACK، آمریکا)) انجام شد. ساختار شیمیایی جاذب و نوع گروه‌های عاملی آن با دستگاه طیف‌سنج تبدیل فوریه زیر قرمز (مدل NEXUS 870 شرکت Thermo Nicolet، آمریکا) تعیین شد. دستگاه پراش پرتو ایکس (مدل Philips PW1800، آمریکا) برای شناسایی ساختار بلوری جاذب به کار برده شد. pH متر (Metrohm، آمریکا) برای اندازه‌گیری و تنظیم محلول‌ها استفاده شد. اختلاط مناسب و یکنواخت مواد اولیه برای سنتز جاذب، با کمک هم‌زن فراصوت (مدل Dr. Hiescher Up200S، آلمان) انجام گرفت.

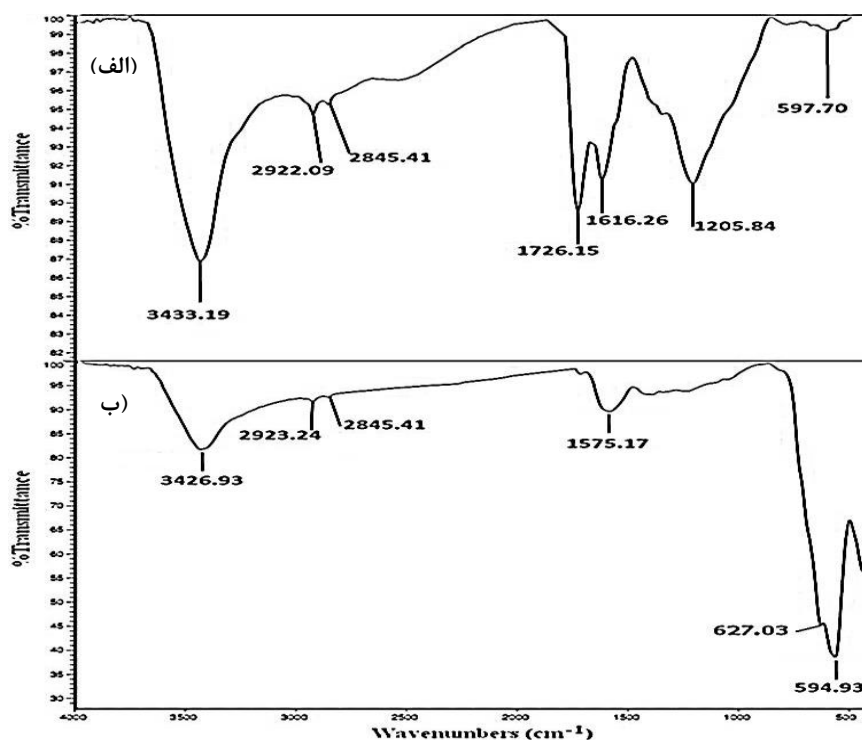
#### ۲-۲- روش کار

۵۰،۰ ml محلول ذخیره اولیه از رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ با غلظت  $50.0 \text{ mg l}^{-1}$  با انحلال مقدار ۲۵ mg از پودر رنگ در آب مقطر تهیه شد. با رقیق‌سازی مقادیر معینی از محلول مادر می‌توان غلظت‌های مختلف مورد نیاز از رنگ را آماده کرد.

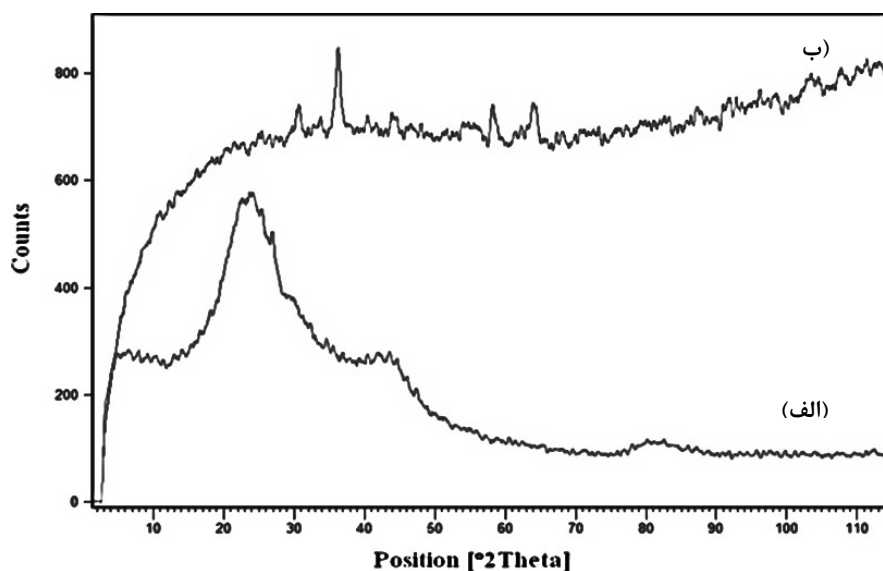
برای تهیه بافر ۱،۴۳۸ ml اسید استیک، ۱،۶۵۷ ml فسفریک اسید، و ۱،۲۳۶۶ g اسید بوریک مخلوط و با آب مقطر به حجم ۵۰۰،۰ ml رسانده شد. pH محلول حاصل ۲،۱۸ بود که با افزودن قطره قطره سود ۲،۰ M به آن، بافرهایی با pH‌های در محدوده ۲،۵ - ۹ ساخته شد.

۱،۵ g کربن فعال تجاری به ۳۰،۰ ml اسید نیتریک غلیظ اضافه شد و محلول به مدت ۳۰ دقیقه در حمام پارافین با دمای  $130^\circ \text{C}$  هم‌زده شد تا کربن فعال دارای گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار مانند کربوکسیل و هیدروکسیل شود. کربن فعال عامل‌دار چندین مرتبه با آب مقطر شستشو و به وسیله سانتریفوژ جداسازی، و در  $80^\circ \text{C}$  در آون خشک شد. برای جانشینی نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  روی کربن فعال عامل‌دار، ۱،۰ g از کربن فعال، ۵،۶ g از  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  و ۲،۵ g از  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  در ۲۵۰،۰ ml آب مقطر در  $80^\circ \text{C}$  به مدت ۳۰ دقیقه در دستگاه فراصوت هم‌زن زده شد [۱۴]. سوسپانسیون حاصل سپس به یک بالن ته‌گرد دو دهانه منتقل شد و مقدار ۱۰،۰ ml آمونیاک ۳۲٪ به صورت قطره قطره در شرایط تقطیر برگشتی با  $80^\circ \text{C}$  و با هم‌زدن مداوم و سریع به محتویات بالن اضافه شد. با اتمام آمونیاک تقطیر برگشتی ۶۰ دقیقه دیگر در همان دما ادامه یافت. سپس دهانه‌های بالن کاملاً بسته و محلول ۲۴ ساعت در دمای اتاق هم‌زده شد. نانوکامپوزیت تولید شده پس از چندین بار شستشو با آب مقطر و اتانل با آهن‌ربای مکعبی شکل با شدت مغناطیسی ۱،۴ تسلا جداسازی و در نهایت در آون تحت دمای  $50^\circ \text{C}$  خشک و برای استفاده‌های بعدی داخل دسیکاتور نگهداری شد.

آزمایش‌های جذب با افزودن مقادیر معینی از جاذب به ۱۰،۰ ml محلول رنگ با غلظت  $20.0 \text{ mg l}^{-1}$  در pH‌های معین انجام شد.



شکل ۲: طیف IR (الف) کربن فعال عامل دار (ب) کربن فعال عامل دار آرایش یافته با نانوذرات  $Fe_3O_4$ .



شکل ۳: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) (الف) کربن فعال عامل دار (ب) کربن فعال عامل دار آرایش یافته با نانوذرات  $Fe_3O_4$ .

### ۲-۳-۲ اثر مقدار pH

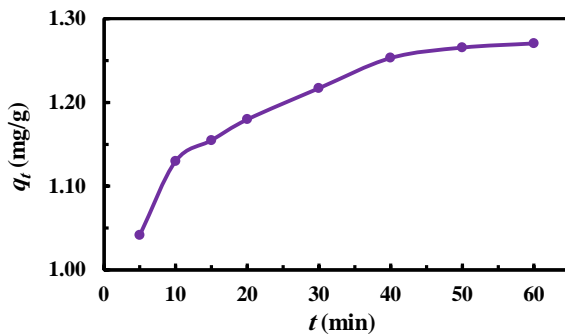
بار سطحی جاذب و گروه‌های عاملی موجود در آن و همچنین بار جزء جاذب‌شونده در محیط‌های اسیدی و بازی تغییر می‌کند. بنابراین برهم‌کنش‌های جاذب و جذب‌شونده به شدت تحت تاثیر pH محلول می‌باشد. در شکل ۴ تاثیر pH بر ظرفیت جذب و درصد حذف رنگزا در

pHهای مختلف (۵-۹) نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، فرآیند جذب در pHهای پایین و اسیدی بازده بهتری در مقایسه با pHهای بالاتر و قلیایی دارد. این روند را می‌توان با توجه به pH نقطه بار صفر جاذب ( $pH_{pzc}$ )، مقدار  $pK_a$  جذب‌شونده، و برهم‌کنش‌های الکتروستاتیکی میان جاذب و جذب‌شونده توضیح داد.

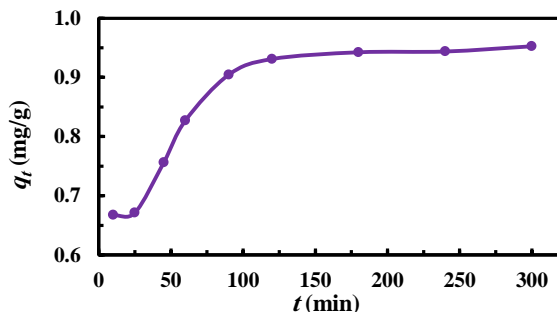
$ZnFe_2O_4$  [۱۸]، pH اسیدی برابر ۳ را به عنوان بهترین pH در فرآیند رنگبری گزارش کردند. در پژوهش حاضر  $pH=3$  به عنوان مقدار بهینه برای آزمایش‌های سینتیکی جذب سطحی انتخاب شد.

### ۳-۴- اثر زمان تماس

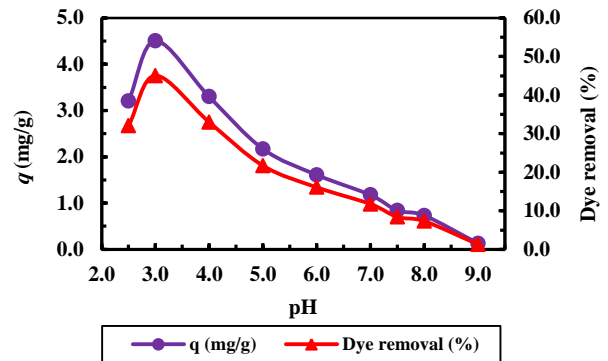
تأثیر زمان تماس بر فرآیند رنگبری در شرایط (الف) هم‌زدن با دور ثابت و (ب) ساکن (بدون استفاده از تکاننده)، به ترتیب در شکل‌های ۵ و ۶ مشاهده می‌شود. همان‌گونه که از این دو شکل پیداست، در هر دو مورد، ابتدا ظرفیت جذب با شیب زیاد افزایش یافته است. با گذشت زمان، به تدریج شیب کاهش می‌یابد و در نهایت پس از ۵۰ دقیقه در شرایط هم‌زدن (شکل ۵) و ۱۲۰ دقیقه در شرایط ساکن (شکل ۶) تغییر محسوسی در میزان جذب صورت نمی‌گیرد. ثابت ماندن ظرفیت جذب پس از دستیابی به تعادل ناشی از پر شدن جایگاه‌های فعال روی سطح جاذب و تکمیل ظرفیت آن است [۱۹، ۲۰]. از این رو، زمان تعادل ۵۰ دقیقه در شرایط الف (هم‌زدن با سرعت ثابت) و ۱۲۰ دقیقه در شرایط ب (حالت ساکن) به عنوان زمان بهینه لازم برای حذف رنگ در ۲۹۸ K انتخاب می‌شود.



شکل ۵: تأثیر زمان هم‌زدن بر ظرفیت جذب راکتیو قرمز ۱۹۸ روی کربن فعال آرایش‌یافته با نانوذرات  $Fe_3O_4$ . شرایط:  $pH=3$ ، دمای اتاق، ۱۰ ml محلول رنگزا با غلظت  $20.0 \text{ mg l}^{-1}$ ، نانوکامپوزیت، و دور هم‌زدن  $300 \text{ rpm}$ .



شکل ۶: ظرفیت جذب رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ روی کربن فعال آرایش‌یافته با نانوذرات  $Fe_3O_4$  بر حسب تابعی از زمان در حالت ساکن. شرایط:  $pH=3$ ، دمای اتاق، ۱۰ ml محلول رنگزا با غلظت  $20.0 \text{ mg l}^{-1}$ ، نانوکامپوزیت، و بدون هم‌زدن.



شکل ۴: تأثیر pH بر ظرفیت جذب و درصد حذف رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ روی کربن فعال آرایش‌یافته با نانوذرات  $Fe_3O_4$ . شرایط: دمای اتاق،  $20.0 \text{ g}$  نانوجاذب،  $10 \text{ mL}$  محلول رنگزا با غلظت  $20.0 \text{ mg l}^{-1}$ ، و زمان هم‌زدن  $60 \text{ min}$ .

در  $pH_{pzc}$  که برای نانوکامپوزیت مغناطیسی کربن فعال - مگنتیت  $6.4 \sim$  است [۱۴]، سطح جاذب خنثی و بدون بار الکتریکی است. در  $pH < pH_{pzc}$  سطح کربن فعال و نانوذرات  $Fe_3O_4$ ، هردو پروتونه و دارای بار مثبت می‌شوند. گروه‌های پروتون‌دار کربن فعال عمدتاً شامل گروه‌های کربوکسیلیک اسید ( $-CO-OH^+$ ) و فنلی ( $pH-OH^+$ ) هستند. نانوذرات پروتون‌دار به صورت  $(Fe(OH)_4^+)$  و حاصل از آبکافت  $Fe_3O_4$  در محلول آبی می‌باشند. این گروه‌ها در  $pH > pH_{pzc}$  دپروتونه و یا دارای بار الکتریکی منفی می‌شوند. مقدار  $pK_a$  برای رنگزاهای راکتیو بسته به نوع آنها کمتر از ۵ گزارش شده است [۱۶]. در  $pH < pK_a$  مولکول‌های رنگزا یا به فرم خنثی در می‌آیند و یا دارای اندکی بار مثبت هستند. در این محدوده بسیار اسیدی، علاوه بر گروه‌های سولفونات که غالباً پروتونه و به صورت  $-SO_3H$  هستند، اتم‌های نیتروژن رنگزا، به ویژه اتم‌هایی که در خارج از سیستم آروماتیک و به صورت گروه‌های آمینی هستند، نیز پروتونه می‌شوند. بنابراین، می‌توان انتظار داشت که در  $pH_{pzc} < pK_a < pH$  به دلیل برقراری نیروی دافعه الکتروستاتیکی میان سطح با بار مثبت جاذب و گروه‌های آمین جزئی پروتونه شده رنگزا، بازده حذف رنگ اندکی کاهش یابد. در  $pH > pK_a$  گروه‌های سولفونات دپروتونه و به صورت  $-SO_3^-$  در محلول یافت می‌شوند. بالا بودن بازدهی جذب در pH های اسیدی به ویژه در  $pK_a < pH < pH_{pzc}$  می‌تواند به دلیل جاذبه الکتروستاتیکی میان مولکول‌های با بار منفی رنگزا و سطح دارای بار مثبت جاذب باشد [۱۷]. در pH های بالاتر از  $pH_{pzc}$ ، سطح جاذب دارای بار منفی می‌شود. نیروی دافعه الکتروستاتیکی میان یون‌های منفی ماده جذب‌شونده و سطح منفی جاذب، مقدار جذب رنگزا را کاهش می‌دهد. ماهوی و همکارانش در مطالعه حذف راکتیو قرمز ۱۹۸ با استفاده از نانو لوله‌های کربنی چند دیواره [۷] و کونیک و دیگران در مطالعه سینتیکی و تعادلی جذب سطحی رنگزای مونوآزوی اسید قرمز ۸۸ با نانوذرات مغناطیسی

$$\frac{dq}{(q_e - q)^2} = k_2 dt \quad (5)$$

انتگرال گیری از رابطه ۵ و اعمال شرایط مرزی (در  $t \rightarrow 0$  آن گاه  $q \rightarrow 0$  و در  $t \rightarrow t$  آن گاه  $q \rightarrow q_t$ ) می‌دهد.

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (6)$$

که قانون سرعت کلی برای واکنش‌های شبه مرتبه دوم است [۲۲]. رابطه ۶ می‌تواند به پنج شکل خطی که در جدول ۱ نشان داده شده است، نوشته شود. شکل غیر خطی آن نیز در جدول آمده است. عبارت نوع ۱ در جدول ۱، توسط هو در سال ۱۹۹۵ برای مطالعه سینتیکی جذب سطحی یون‌های فلزات دو ظرفیتی روی زغال خام گزارش شد. در این فرآیند پیوندهای شیمیایی میان یون‌های فلزات دو ظرفیتی و گروه‌های قطبی زغال مانند عوامل آلوئیدی، کتونی، اسیدی و فنولی برقرار می‌شود و واکنش با تبادل یون همراه است. عبارت نوع ۵ در جدول ۱ توسط بلانچارد و همکاران وی برای واکنش تبادل یون‌های فلزات دو ظرفیتی با یون‌های  $\text{NH}_4^+$  تثبیت شده روی ذرات زئولیت ارائه شد.

### ۳-۱-۵-۳-۲ مدل سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای

وبر و موریس دریافتند که در بسیاری موارد، جذب حل شونده تقریباً با ریشه دوم زمان ( $t^{1/2}$ ) تماس متناسب است و نه خود  $t$  [۲۳]. شکل خطی این مدل در جدول ۱ آمده است.  $k_t$  (mg g<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) ثابت سرعت نفوذ درون ذره‌ای با تعیین شیب خط در نمودار  $q_t$  بر حسب  $t^{1/2}$  به دست می‌آید. چنانچه عرض از مبدا نمودار  $C$  (mg g<sup>-1</sup>) برابر صفر باشد، خط حاصل از مبدا مختصات عبور می‌کند، در این شرایط، مدل نفوذ درون ذره‌ای تنها مرحله محدودکننده سرعت خواهد بود.

### ۳-۵-۲-۲ آنالیز رگرسیون خطی

شکل ۷ نمودار خطی مدل سینتیکی شبه مرتبه اول، شکل‌های ۸-۱۲ نمودارهای خطی مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم نوع ۱ تا ۵، و شکل ۱۳ نمودار خطی مدل نفوذ درون ذره‌ای را برای فرآیند جذب رنگزا راکتیو قرمز در بهترین pH و در شرایط الف (هم‌زدن با دور ثابت ۳۰۰ rpm) و ب (حالت ساکن) نشان می‌دهد. مقدار رنگ جذب شده روی جاذب در زمان تعادل به صورت نظری ( $q_{e,cal}$ ) (mg g<sup>-1</sup>) و ثابت سینتیکی شکل خطی مدل شبه مرتبه اول ( $k_1$ ) (min<sup>-1</sup>) با رسم نمودار  $\log(q_e - q_t)$  بر حسب زمان  $t$  (min) مطابق شکل ۷ تعیین شده‌اند. به طور مشابه،  $q_e$  نظری و ثابت‌های سینتیکی شکل‌های خطی مدل شبه مرتبه دوم ( $k_2$ ) (g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) نوع ۱، نوع ۲، نوع ۳، نوع ۴، و نوع ۵ به ترتیب، با رسم نمودارهای  $t/q_t$  بر حسب  $t$ ،  $1/q_t$

### ۳-۵-۳ سینتیک جذب سطحی

در فرآیند جذب سطحی، مولکول‌های ماده جذب شونده از فاز محلول به سطح جامد انتقال می‌یابند. سرعت این فرآیند با استفاده از مدل‌های سینتیکی متفاوتی تجزیه و تحلیل می‌شود. در تحقیق حاضر، داده‌های تجربی سینتیکی برای فرآیند جذب رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ با غلظت  $20.0 \text{ mg l}^{-1}$  روی  $0.14 \text{ g}$  جاذب مغناطیسی کربن فعال آرایش‌یافته با نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  در شرایط الف (هم‌زدن با دور ثابت و ب) ساکن (بدون استفاده از تکاننده) با مدل‌های مختلف سینتیکی که روابط ریاضی آن‌ها در جدول ۱ داده شده است، برآزش می‌شوند. همچنین مقایسه‌ای میان روش‌های رگرسیون خطی و غیرخطی برای انتخاب بهترین مدل سینتیکی که انطباق بیشتری با داده‌های تجربی دارد، صورت می‌گیرد.

### ۳-۵-۳-۱ مدل‌های سینتیکی جذب سطحی

#### ۳-۵-۳-۱-۱ مدل سینتیکی شبه مرتبه اول

معادله سرعت شبه مرتبه اول ارائه شده توسط لاگرگن در سال ۱۸۹۷ برای توصیف سینتیک فرآیند اسید اگزالیک و مالونیک روی سطح زغال حیوانی، قدیمی‌ترین مدل سینتیکی است که بر مبنای ظرفیت جاذب فرمول بندی شده است [۲۱]. شکل کلی این رابطه به صورت رابطه ۳ نوشته می‌شود.

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (3)$$

رابطه ۳ پس از انتگرال گیری و اعمال شرایط مرزی  $t \rightarrow 0$ ، آن گاه  $q \rightarrow 0$  و  $t \rightarrow t$ ، آن گاه  $q \rightarrow q_t$  به صورت معادله سرعت شبه مرتبه اول ذکر شده در جدول ۱ در می‌آید. در این رابطه  $q_e$  (mg g<sup>-1</sup>) و  $q_t$  (mg g<sup>-1</sup>) به ترتیب، ظرفیت جذب در زمان تعادل و زمان  $t$  (min) و  $k_1$  (min<sup>-1</sup>) ثابت سرعت است. برای ایجاد تمایز میان رابطه‌های سینتیکی مبتنی بر ظرفیت جاذب با معادلات سینتیکی به دست آمده بر اساس غلظت محلول‌ها، معادله سرعت مرتبه اول لاگرگن اصطلاحاً شبه مرتبه اول نامیده می‌شود. در دهه‌های اخیر، این مدل به طور گسترده برای مطالعه جذب سطحی آلاینده‌های رنگی از پساب‌های صنعتی در شاخه‌های مختلف مانند جذب متیلن آبی از محلول آبی به وسیله پوست دانه‌ها و حذف مالاویت گرین از محلول آبی با الیاف تنه نخل به کار برده شده است [۲۱].

#### ۳-۵-۳-۲ مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم

شکل عمومی رابطه سرعت شبه مرتبه دوم به صورت رابطه ۴ بیان می‌شود.

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad (4)$$

که در آن  $k_2$  (g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) ثابت سرعت است. با جداسازی متغیرها در رابطه ۴، رابطه ۵ به دست می‌آید.

سینتیکی برای فرآیند جذب راکتیو قرمز ۱۹۸ به وسیله کربن فعال آرایش یافته با نانوذرات  $Fe_3O_4$  به خوبی با عبارت شبه مرتبه دوم نوع ۱ توصیف می‌شود، در صورتی که عبارت نوع ۵ قادر به توصیف رفتار جذبی مولکول‌های رنگزا نمی‌باشد. از سوی دیگر، مقدار  $q_e$  با عبارت سینتیکی شبه مرتبه دوم نوع ۱ به طور منطقی پیش‌بینی می‌شود، در حالی که عبارت نوع ۵ با ارائه مقدار منفی برای  $q_e$  (که از نظر عملی و تجربی غیرممکن است)، اعتبار خود را از دست می‌دهد. این دو نتیجه متفاوت برای عبارت‌های نوع ۱ و نوع ۵ مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم مؤید آن است که روش خطی به جای تأیید نظریه سینتیک جذب سطحی تنها فرضیات رگرسیون خطی را تأیید می‌کند. به علاوه، تفاوت مقادیر مشخصه‌های سینتیکی تخمین زده شده با شکل‌های خطی مختلف به دلیل تغییر ساختار خطا<sup>۱</sup> هنگام خطی سازی رابطه غیرخطی است.

## 1- Error structure

برحسب  $1/t, 1/t, 1/q_t$  برحسب  $1/q_t, 1/q_t, 1/q_t$  و برحسب  $1/(q_e - q_t)$  به دست می‌آیند [۲۴]. سینتیک پیش‌بینی شده از پنج شکل خطی متفاوت مدل شبه مرتبه دوم در شکل‌های ۸ تا ۱۲ نمایش داده شده است. ثابت سرعت نفوذ درون ذره‌ای  $k_i (mg g^{-1} min^{-1})$  با رسم نمودار  $q_t$  برحسب  $t^{1/2}$  شکل ۱۳ به دست می‌آید.

از بررسی ثابت‌های سینتیکی که در جدول ۲ در هر دو مورد الف (هم‌زدن) و ب (ساکن) ارائه شده است، در می‌یابیم که مقادیر  $k_2$  حاصل از پنج شکل خطی متفاوت عبارت شبه مرتبه دوم با یکدیگر برابر نیستند. همچنین، این مقادیر به ویژه برای عبارت‌های خطی شبه مرتبه دوم نوع ۱، ۴ و ۵ تفاوت قابل ملاحظه‌ای با مقادیر  $k_2$  محاسبه شده به روش غیرخطی در جدول ۳ دارند. موارد مشابهی در سایر مقالات، با مقایسه نتایج حاصل از رگرسیون خطی و رگرسیون غیرخطی گزارش شده است [۲۴]. مقدار پایین ضریب همبستگی برای عبارت شبه مرتبه دوم نوع ۵ و مقدار بالای ضریب همبستگی  $(R^2 > 0.999)$  برای عبارت نوع ۱ بیانگر آن است که داده‌های تجربی

جدول ۱: فهرست مدل‌های سینتیکی جذب سطحی.

نوع	شکل غیر خطی	شکل خطی	نمودار	مشخصه‌ها
شبه مرتبه اول	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1 t}{2.303}$	$\log(q_e - q_t) \text{ vs } t$	$k_1 = -2.303 \text{ slope}$
شبه مرتبه دوم نوع ۱	$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	$t/q_t \text{ vs } t$	$q_e = 1/\text{slope}, k_2 = \text{slope}^2/\text{intercept}$
شبه مرتبه دوم نوع ۲		$\frac{1}{q_t} = \left(\frac{1}{k_2 q_e^2}\right) \frac{1}{t} + \frac{1}{q_e}$	$1/q_t \text{ vs } 1/t$	$q_e = 1/\text{intercept}, k_2 = \text{intercept}^2/\text{slope}$
شبه مرتبه دوم نوع ۳		$\frac{1}{t} = \frac{k_2 q_e^2}{q_t} - \frac{k_2 q_e^2}{q_e}$	$1/t \text{ vs } 1/q_t$	$q_e = -\text{slope}/\text{intercept}, k_2 = \text{intercept}^2/\text{slope}$
شبه مرتبه دوم نوع ۴		$\frac{q_t}{t} = k_2 q_e^2 - \frac{k_2 q_e^2 q_t}{q_e}$	$q_t/t \text{ vs } q_t$	$q_e = -\text{intercept}/\text{slope}, k_2 = \text{slope}^2/\text{intercept}$
شبه مرتبه دوم نوع ۵		$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t$	$1/(q_e - q_t) \text{ vs } t$	$q_e = 1/\text{intercept}, k_2 = \text{slope}$
نفوذ درون ذره‌ای	$q_t = k_i t^{0.5} + C$		$q_t \text{ vs } t^{0.5}$	$k_i = \text{slope}, C = \text{intercept}$

جدول ۲: متغیرهای شکل‌های خطی مدل‌های سینتیکی برای فرآیند جذب رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ روی کربن فعال آرایش‌یافته با نانوذرات  $Fe_3O_4$  با هم‌زدن و بدون هم‌زدن\*.

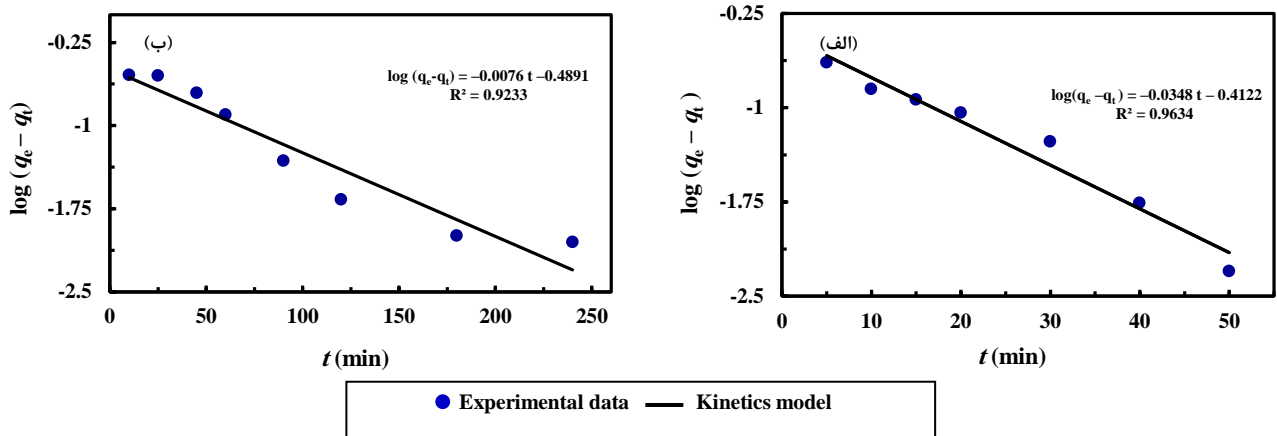
سرعت هم‌زدن (rpm)		متغیرها	مدل‌های سینتیکی
۰	۳۰۰		
۰,۰۱۷۵	۰,۰۸۰۱	$k_1$ ( $min^{-1}$ )	شبه مرتبه اول
۰,۳	۰,۴	$q_{e,cal}$ ( $mg\ g^{-1}$ )	
۰,۹۲۳۳	۰,۹۶۳۴	$R^2$	
۰,۱۰۶۷	۰,۴۵۵۱	$k_2$ ( $g\ mg^{-1}\ min^{-1}$ )	شبه مرتبه دوم نوع ۱
۰,۹	۱,۳	$q_{e,cal}$ ( $mg\ g^{-1}$ )	
۰,۹۹۹۲	۰,۹۹۹۷	$R^2$	
۰,۰۷۴۹	۰,۶۶۱۲	$k_2$ ( $g\ mg^{-1}\ min^{-1}$ )	شبه مرتبه دوم نوع ۲
۱,۰	۱,۳	$q_{e,cal}$ ( $mg\ g^{-1}$ )	
۰,۹۷۷۳	۰,۹۴۷۳	$R^2$	
۰,۰۷۲۵	۰,۶۲۱۰	$k_2$ ( $g\ mg^{-1}\ min^{-1}$ )	شبه مرتبه دوم نوع ۳
۱,۰	۱,۳	$q_{e,cal}$ ( $mg\ g^{-1}$ )	
۰,۹۷۷۳	۰,۹۴۷۳	$R^2$	
۰,۰۷۱۸	۰,۳۸۵۶	$k_2$ ( $g\ mg^{-1}\ min^{-1}$ )	شبه مرتبه دوم نوع ۴
۱,۰	۱,۳	$q_{e,cal}$ ( $mg\ g^{-1}$ )	
۰,۹۶۰۸	۰,۸۵۰۹	$R^2$	
۰,۵۴۳۸	۱,۳۵۸۹	$k_2$ ( $g\ mg^{-1}\ min^{-1}$ )	شبه مرتبه دوم نوع ۵
-۰,۱	-۰,۱	$q_{e,cal}$ ( $mg\ g^{-1}$ )	
۰,۹۴۶۲	۰,۷۸۷۳	$R^2$	
۰,۰۴۰۱	۰,۰۴۷۹	$k_i$ ( $g\ mg^{-1}\ min^{-1/2}$ )	نفوذ درون ذره‌ای
۰,۹۲۲۹	۰,۹۵۶۲	$R^2$	

\*مقادیر  $q_{e,exp}$  برای فرآیند جذب رنگزا با هم‌زدن و بدون هم‌زدن به ترتیب، ۱,۳ و  $0,9\ mg\ g^{-1}$  به دست آمده است. شرایط آزمایش: pH=۳، دمای اتاق، ۱۰ ml محلول رنگ با غلظت  $20,0\ mg\ l^{-1}$  و  $0,14\ g$  نانوکامپوزیت.

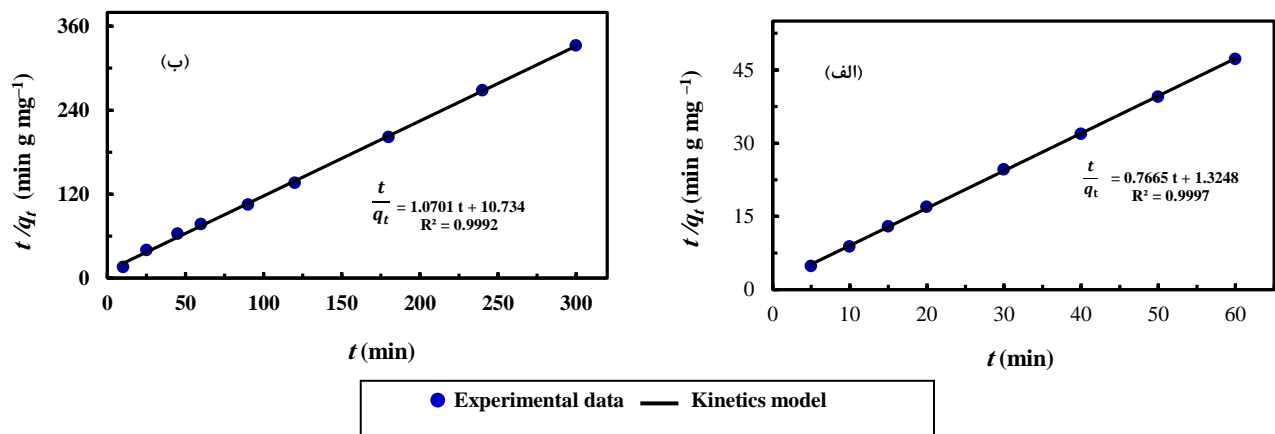
مقابل فرض می‌کند که داده‌های تجربی خطی هستند. بنابراین دلایل، استفاده از روش غیرخطی برای تخمین متغیرهای ظاهر شده در عبارت سینتیکی سرعت مناسب‌تر است. مزیت دیگر روش غیرخطی، عدم تغییر توزیع خطاست که در روش خطی رخ می‌دهد [۲۴، ۲۵]. همان‌گونه که در جدول ۲ ملاحظه می‌شود، در روش خطی مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم نوع ۱، در مقایسه با مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و نفوذ درون ذره‌ای از اعتبار بیشتری برای توصیف فرآیند حذف رنگ با جاذب مغناطیسی برخوردار است.

توزیع خطا بسته به روشی که مدل سینتیکی خطی می‌شود، ممکن است بدتر یا بهتر شود. برای مثال در مورد عبارت خطی مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم نوع ۵ توزیع خطا بدتر می‌شود. از سوی دیگر، در رگرسیون خطی فرض می‌شود که پراکندگی نقاط حول یک خط از توزیع گوسی پیروی می‌کند و انحراف استاندارد به ازای تمام مقادیر X یکسان است. این مفروضات به ندرت پس از تبدیل داده‌های تجربی به عبارت‌های خطی محفوظ می‌مانند. روش خطی بررسی نمی‌کند که فرآیند سینتیکی خطی است یا خیر، بلکه در

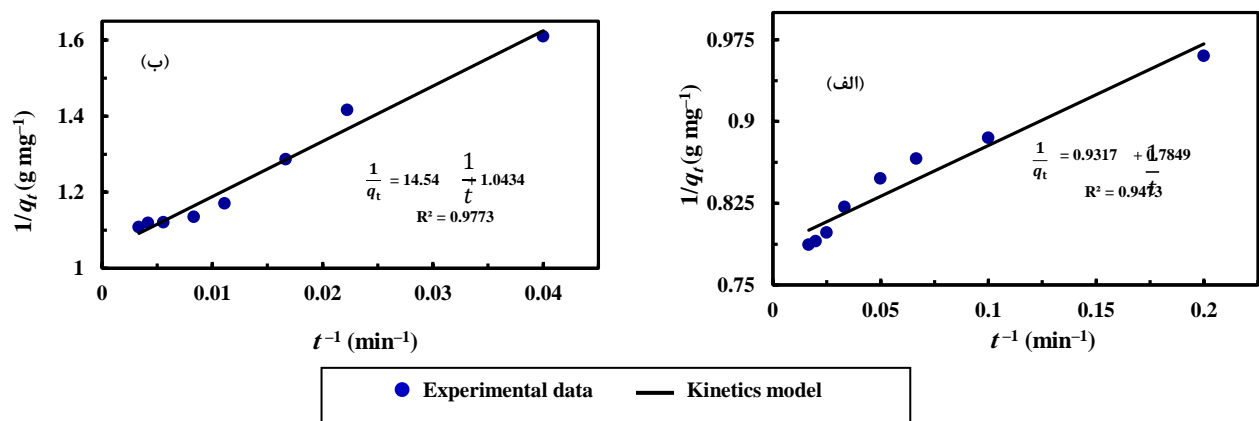




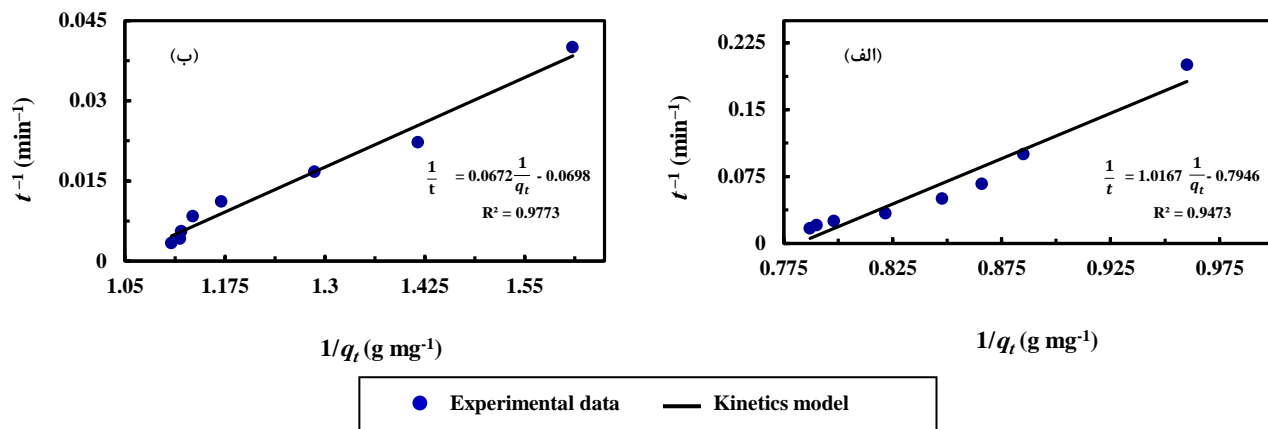
شکل ۷: نمودار خطی مدل سینتیکی شبه مرتبه اول برای فرآیند جذب رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ روی کربن فعال آرایش یافته با نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (الف) با دور همزن ۳۰۰ rpm (ب) بدون همزدن.



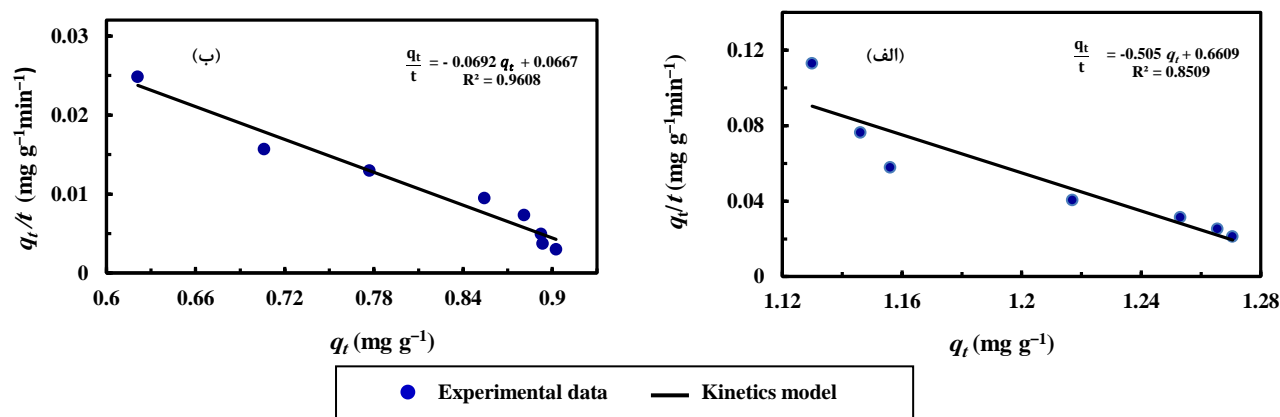
شکل ۸: نمودار خطی مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم نوع ۱ برای فرآیند جذب رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ روی کربن فعال آرایش یافته با نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (الف) با دور همزن ۳۰۰ rpm (ب) بدون همزدن.



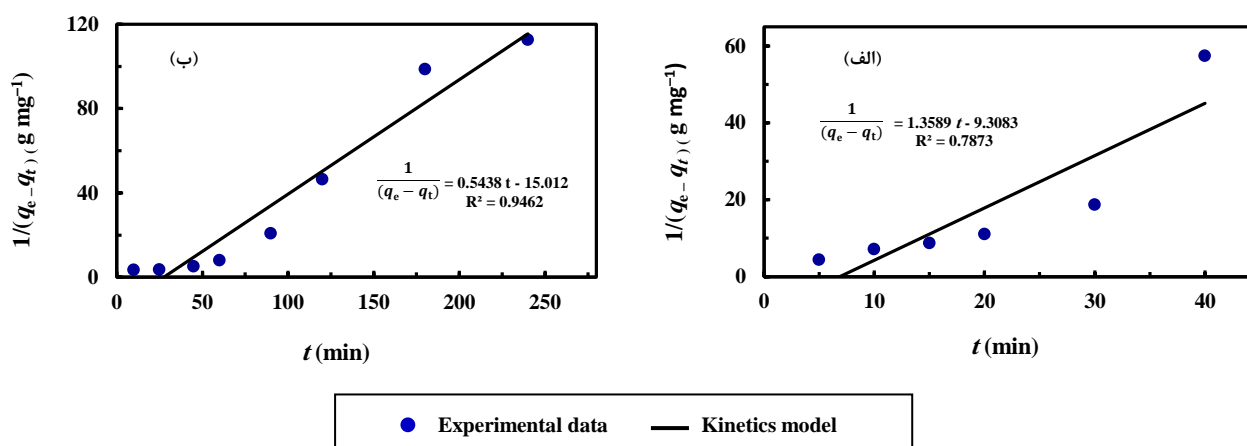
شکل ۹: نمودار خطی مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم نوع ۲ برای فرآیند جذب رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ روی کربن فعال آرایش یافته با نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (الف) با دور همزن ۳۰۰ rpm (ب) بدون همزدن.



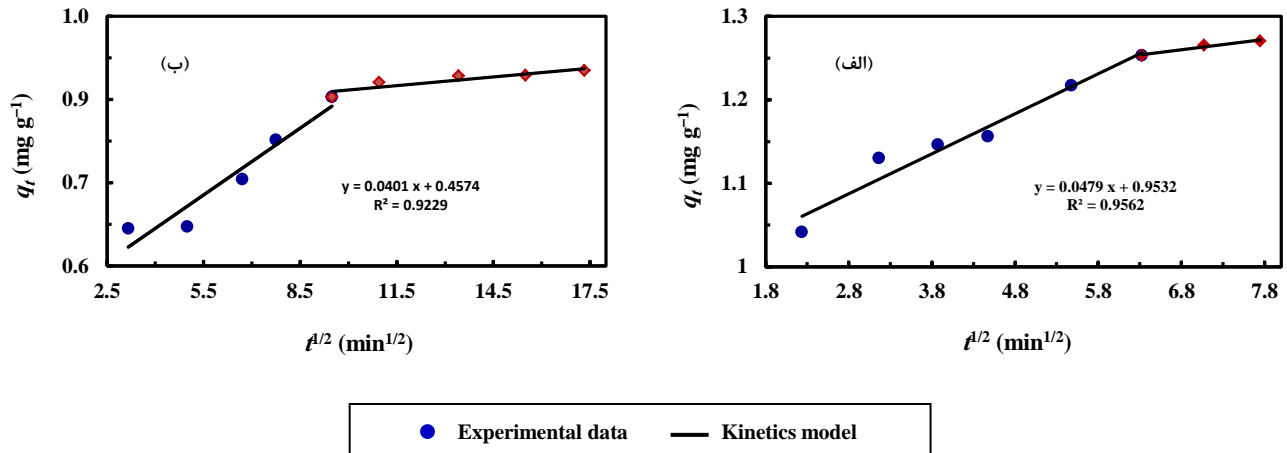
شکل ۱۰: نمودار خطی مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم نوع ۳ برای فرآیند جذب رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ روی کربن فعال آرایش‌یافته با نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (الف) با دور همزن ۳۰۰ rpm (ب) بدون همزدن.



شکل ۱۱: نمودار خطی مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم نوع ۴ برای فرآیند جذب رنگزای ری‌اکتیو قرمز ۱۹۸ روی کربن فعال آرایش‌یافته با نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (الف) با دور همزن ۳۰۰ rpm (ب) بدون همزدن.



شکل ۱۲: نمودار خطی مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم نوع ۵ برای فرآیند جذب رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ روی کربن فعال آرایش‌یافته با نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (الف) با دور همزن ۳۰۰ rpm (ب) بدون همزدن.



شکل ۱۳: نمودار مدل سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای برای فرآیند جذب رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ روی کربن فعال آرایش‌یافته با نانوذرات  $Fe_3O_4$  (الف) با دور همزن ۳۰۰ rpm (ب) بدون همزدن.

۳ می‌توان دریافت که در صورت همزدن تحرک جاذب و جذب شونده افزایش و زمان رسیدن به تعادل کاهش می‌یابد. زیرا با همزدن محلول، ضخامت لایه مرزی کم شود و لایه نازک اطراف ذرات جاذب مقاومت کمتری در مقابل انتقال جرم خواهد داشت، به علاوه، در شرایط ساکن، اختلاط به طور موثر انجام نمی‌گیرد. نانوذرات جاذب به صورت یکسان و مناسب در محلول پخش نمی‌شوند و در نتیجه بخش‌هایی از سطوح جاذب با جذب شونده تماس پیدا نمی‌کنند، این امر با کاهش ظرفیت جذب همراه است.

مقادیر ظرفیت جذب تعادلی  $q_e$  در محلول  $20.0 \text{ mg l}^{-1}$  رنگزا، pH برابر ۳، مقدار  $0.14 \text{ g}$  جاذب، زمان تعادل  $50 \text{ min}$  در شرایط همزدن و  $120 \text{ min}$  دقیقه در شرایط ساکن به ترتیب،  $0.9$  و  $1.3 \text{ mg g}^{-1}$  به دست آمد. زارعی و همکارانش جذب سطحی رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ توسط خاکستر یک گیاه محلی<sup>۱</sup> را از دیدگاه سینتیکی و ترمودینامیکی مورد مطالعه قرار دادند و ظرفیت جذب تعادلی را در محلول  $10.0 \text{ mg l}^{-1}$  رنگزا، pH=۲، مقدار  $7 \text{ g l}^{-1}$  جاذب، و زمان تعادل  $70 \text{ min}$  برابر با  $1.39 \text{ mg g}^{-1}$  گزارش کردند. بدیهی است که با افزایش غلظت اولیه رنگزا به دلیل نیروی ناشی از گرادیان غلظت، مقدار  $q_e$  افزایش می‌یابد [۸].

نتایج جدول ۳ همچنین نشان می‌دهد که مقادیر ضریب  $C$  در مدل نفوذ درون ذره‌ای مخالف صفر است، لذا نفوذ درون ذره‌ای تنها مرحله تعیین‌کننده سرعت جذب رنگ نیست، بلکه فرآیندهای دیگری مانند تشکیل کمپلکس<sup>۲</sup> یا تبادل یون<sup>۳</sup> میان جاذب و جذب شونده می‌توانند جذب سطحی را کنترل کنند [۲۷].

### ۳-۵-۳- آنالیز رگرسیون غیرخطی

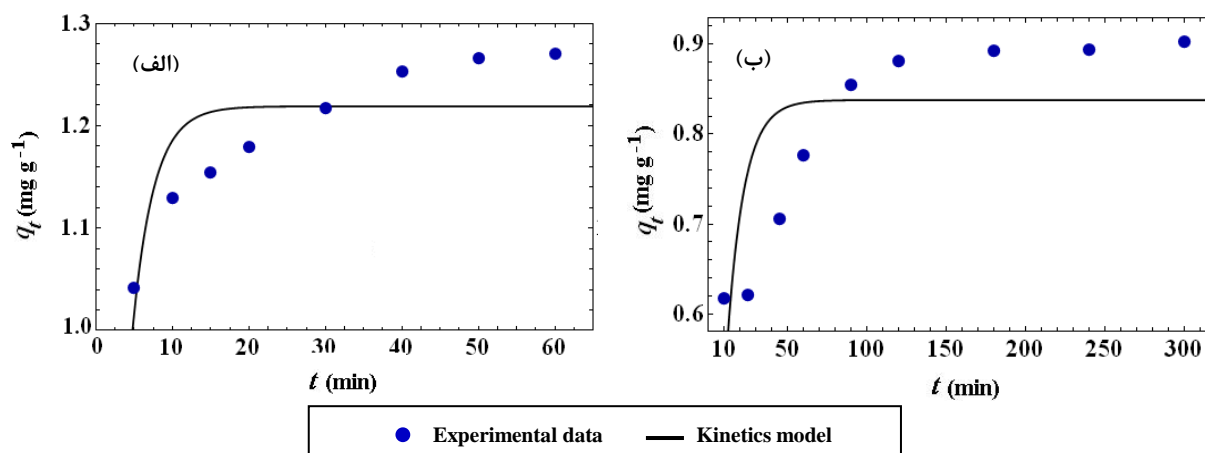
تعیین متغیرهای سینتیکی با برازش داده‌های تجربی به روش غیرخطی با استفاده از نسخه ۹.۰ نرم افزار رایانه‌ای Mathematica انجام گرفت. شکل‌های ۱۴، ۱۵ و ۱۶ به ترتیب، نمودارهای غیرخطی مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره‌ای را نشان می‌دهند. ثابت‌های سرعت شبه مرتبه اول  $k_1$ ، شبه مرتبه دوم  $k_2$ ، و نفوذ درون ذره‌ای  $k_i$ ، همچنین مقادیر سرعت اولیه جذب سطحی  $h$  و ظرفیت جذب تعادلی  $q_{e,cal}$  پیش‌بینی شده از آنالیز غیرخطی در جدول ۳ درج شده است. مقدار  $h$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) بر طبق رابطه ۳ با ثابت سرعت شبه مرتبه دوم ارتباط دارد.

$$h = k_2 q_e^2 \quad (V)$$

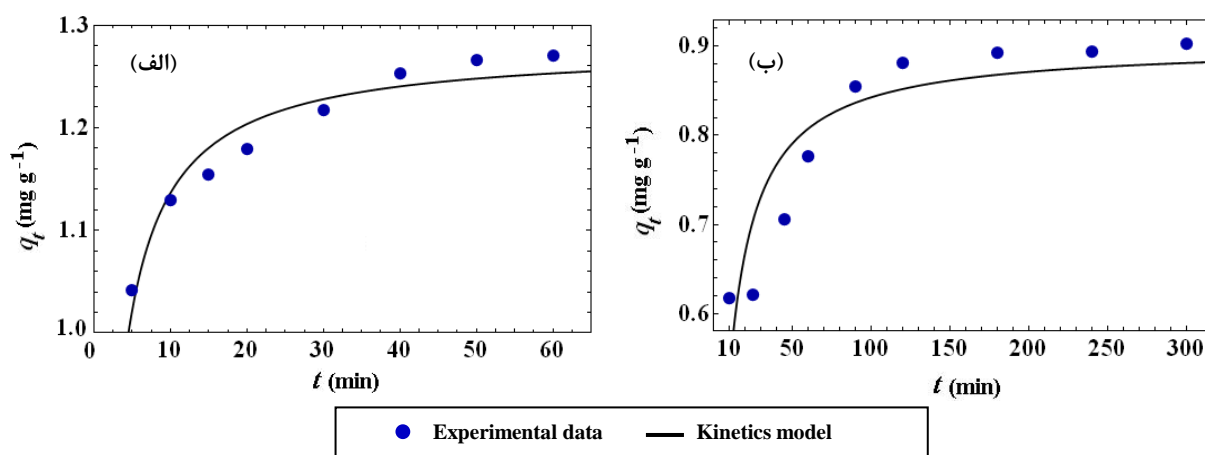
مطابق جدول ۳ ضرایب همبستگی ( $R^2$ ) برای مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره‌ای به یکدیگر نزدیک و بیش از ضریب همبستگی برای مدل سینتیکی شبه مرتبه اول است. این امر نشان می‌دهد فرآیند رنگبری با هر دو مدل مذکور به خوبی توصیف می‌شود. به علاوه، هر دو مدل در پیش‌بینی مقادیر ظرفیت جذب  $q_e$  موفق هستند. کومار و همکارانش در مقاله جذب سطحی رنگزای قرمز کنگو از محلول آبی با پوسته مغز بادام [۲۶] و مدرکیان و دیگران در مقاله مطالعات سینتیکی و جذب سطحی هفت رنگزای آلی با نانوذرات مغناطیسی نشانده شده روی تفاله چای و حذف آن‌ها از نمونه‌های پساب [۲۰] مدل سینتیکی مناسب را شبه مرتبه دوم گزارش کردند و جذب شیمیایی را مرحله محدود کننده سرعت دانستند.

از مقایسه ثابت‌های سرعت  $k$  (و سرعت‌های اولیه جذب سطحی  $h$ ) با دور همزن ۳۰۰ rpm و حالت ساکن (بدون همزدن) در جدول

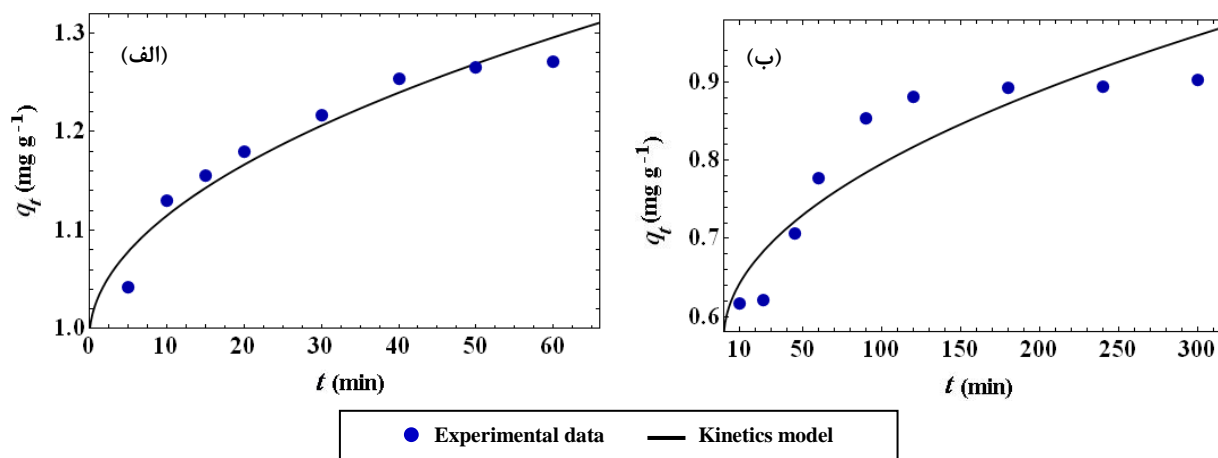
1- *Moringa Peregrina* ash  
2- Complexion  
3- Ion-exchange



شکل ۱۴: نمودار غیرخطی مدل سینتیکی شبه مرتبه اول برای فرآیند جذب رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ روی کربن فعال آرایش‌یافته با نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (الف) با دور هم‌زن ۳۰۰ rpm (ب) بدون هم‌زدن.



شکل ۱۵: نمودار غیرخطی مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم برای فرآیند جذب رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ روی کربن فعال آرایش‌یافته با نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (الف) با دور هم‌زن ۳۰۰ rpm (ب) بدون هم‌زدن.



شکل ۱۶: نمودار غیرخطی مدل سینتیکی نفوذ درون‌ذره‌ای برای فرآیند جذب رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ روی کربن فعال آرایش‌یافته با نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (الف) با دور هم‌زن ۳۰۰ rpm (ب) بدون هم‌زدن.

جدول ۳: متغیرهای شکل‌های غیرخطی مدل‌های سینتیکی برای فرآیند جذب رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ روی کربن فعال آرایش‌یافته با نانوذرات  $Fe_3O_4$  با هم‌زدن و بدون هم‌زدن\*.

سرعت هم‌زدن (rpm)		متغیرها	مدل‌های سینتیکی
.	۳۰۰		
۰,۰۹۴۰	۰,۳۶۰۳	$k_1$ ( $min^{-1}$ )	شبه مرتبه اول
۰,۸	۱,۲	$q_{e,cal}$ ( $mg\ g^{-1}$ )	
۰,۹۸۹۶	۰,۹۹۸۷	$R^2$	
۰,۹	۱,۳	$q_{e,exp}$ ( $mg\ g^{-1}$ )	
-----			
۰,۱۵۷۹	۰,۶۲۲۳	$k_2$ ( $g\ mg^{-1}\ min^{-1}$ )	شبه مرتبه دوم
۱,۰	۱,۳	$q_{e,cal}$ ( $mg\ g^{-1}$ )	
۰,۱۵۷۹	۱,۰۵۱۶	$h$ ( $mg\ g^{-1}\ min^{-1}$ )	
۰,۹۹۵۹	۰,۹۹۹۸	$R^2$	
۰,۹	۱,۳	$q_{e,exp}$ ( $mg\ g^{-1}$ )	
-----			
۰,۰۲۲۴	۰,۰۳۹۵	$k_i$ ( $mg\ g^{-1}\ min^{-1/2}$ )	نفوذ درون‌ذره‌ای
۰,۵۷۱۵	۰,۹۸۹۹	$C$ ( $mg\ g^{-1}$ )	
۰,۹۹۶۷	۰,۹۹۹۸	$R^2$	

\*شرایط آزمایش: pH=۳، دمای اتاق، ۱۰ mL محلول رنگزا با غلظت  $20.0\ mg\ L^{-1}$ ، و  $0.14\ g$  نانوکامپوزیت

عامل‌دار شده با اسید نیتریک تایید کرد. هم‌زدن محلول موجب کاهش زمان رسیدن به تعادل در فرآیند جذب سطحی شد. مدل‌های سینتیکی نفوذ درون‌ذره‌ای و شبه مرتبه دوم برازش بهتری با داده‌های تجربی داشتند. مقایسه دو روش رگرسیون خطی و غیرخطی نشان داد که روش غیرخطی برای تعیین متغیرهای سینتیکی مناسب‌تر و دارای دقت بالاتری است.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش نانوکامپوزیت کربن فعال -  $Fe_3O_4$  تهیه شد و به عنوان جاذبی سازگار با محیط‌زیست با قابلیت جداسازی مغناطیسی برای حذف رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ از محلول آبی مورد استفاده قرار گرفت. طیف تبدیل فوریه زیرقرمز و الگوی پراش پرتو ایکس، جانشینی نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن را روی کربن فعال

#### ۵- مراجع

1. V. K. Gupta, Suhas, Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *J. Environ. Manage.* 90(2009), 2313-2342.
2. M. Asgher, H. N. Bhatti, Evaluation of thermodynamics and effect of chemical treatments on sorption potential of (Citrus) waste biomass for removal of anionic dyes from aqueous solutions. *Ecol. Eng.* 38(2012), 79-85.
3. M. T. Yagub, T. K. Sen, S. Afroze, H. M. Ang. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 209(2014), 172-184.
4. M. A. M. Salleh, D. K. Mahmouda, W. A. W. A. Karima, A. Idris, Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review. *Desalination.* 280(2011), 1-13.

5. A. Allahgholian, A. Mehrzad, P. Gharbani, Adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions onto modified nano-TiO<sub>2</sub>. *J. Color. Sci. Tech.* 9(2015), 35-43.
6. E. Bazrafshan, F. K. Mostafapour, A. H. Mahvi, Decolorization of reactive red 198 by adsorption onto ZnCl<sub>2</sub> activated pistachio hull wastes. *Int. J. Env. Health Eng.* 2(2014), 38-45.
7. M. A. Baghapour, A. H. Mahvi, S. Pourfadakari, Thermodynamic analysis of Reactive Red 198 removal from synthetic wastewater by using multiwall carbon nanotubes. *Health Scope.* 2(2013), 149-155.
8. E. Bazrafshan, A. Zarei, H. Nadi, M. A. Zazouli, Adsorptive removal of methyl orange and reactive red 198 dyes by *Moringa Peringa* ash. *Ind. J. Chem. Technol.* 21(2014), 105-113.
9. M. A. Zazouli, D. Balarak, Y. Mahdavi, Effect of Azolla filiculoides on removal of reactive red 198 in aqueous solution. *J. Adv. Environ. Health Res.* 1(2013), 44-50.
10. M. Iram, C. Guo, Y. Guan, A. Ishfaq, H. Liu, Adsorption and magnetic removal of neutral red dye from aqueous solution using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hollow nanospheres. *J. Hazard. Mater.* 181(2010), 1039-1050.
11. H. Wang, A. A. Keller, K. K. Clark, Natural organic matter removal by adsorption onto magnetic permanently confined micelle arrays. *J. Hazard. Mater.* 194(2011), 156-161.
12. G. Yang, L. Tang, Y. Cai, G. Zeng, P. Guo, G. Chen, Y. Zhou, J. Tang, J. Chen, W. Xiong, Effective removal of Cr(VI) through adsorption and reduction by magnetic mesoporous carbon incorporated with polyaniline. *RSC Adv.* 4(2014), 58362-58371.
13. J. Saiz, E. Bringas, I. Ortiz, Functionalized magnetic nanoparticles as new adsorption materials for arsenic removal from polluted waters. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 89(2014), 909-918.
14. T. Madrakian, A. Afkhami, H. Mahmood-Kashani, M. Ahmadi, Adsorption of some cationic and anionic dyes on magnetite nanoparticles-modified activated carbon from aqueous solutions: equilibrium and kinetics study. *J. Iranian Chem. Soc.* 10(2013), 481-489.
15. P. Panneerselvam, N. Morad, K.A. Tan, Magnetic nanoparticle (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) impregnated onto tea waste for the removal of nickel(II) from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* 186(2011), 160-168.
16. Y. S. Al-Degs, M. I. El-Barghouthi, A. H. El-Sheikh, G. M. Walker, Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes Pigm.* 77(2008), 16-23.
17. A. Kakavandi, R. Rezaei Kalantary, A. Esrafilly, A. Jonidi Jafari, A. Azari, Isotherm, Kinetic and thermodynamic of reactive blue 5 (RB5) dye adsorption using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and activated carbon magnetic composite. *J. Col. Sci. Tech.* 7(2013), 238-247.
18. W. Konicki, D. Sibera, E. Mijowska, Z. Lendzion-Bielun, U. Narkiewicz, Equilibrium and kinetic studies on acid dye Acid Red 88 adsorption by magnetic ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel ferrite nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* 398(2013), 152-160.
19. A. Almasian, M. E. Olya, M. Parvinezadeh, Gh. Chizari Fard, Removal of cationic dye Basic Red 46 from aqueous solutions using a superabsorbent composite of zeolite/acrylic acid: isotherm and kinetic study. *J. Col. Sci. Tech.* 7(2013), 195-203.
20. T. Madrakian, A. Afkhami, M. Ahmadi, Adsorption and kinetic studies of seven different organic dyes onto magnetite nanoparticles loaded tea waste and removal of them from wastewater samples. *Spectrochim. Acta A*, 99(2012), 102-109.
21. Q. Hui, b. Pan, Q. Zhang, W. Zharg, Q. Zharg, Critical Review in Adsorption Kinetic Models. *J. Zhegang Univ. Sci. A.* 10(2009) 716-214.
22. Y-S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 34 (1999) 451-65.
23. W. Weber, J. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.* 89(1963), 31-60.
24. K. V. Kumar, Linear and non-linear regression analysis for the sorption kinetics of methylene blue onto activated carbon. *J. Hazard. Mater. B* 137(2006), 1538-1544.
25. K. V. Kumar, K. Porkodi, F. Rocha, Isotherms and thermodynamics by linear and non-linear regression analysis for the sorption of methylene blue onto activated carbon: Comparison of various error functions. *J. Hazard. Mater.* 151(2008), 794-804.
26. P. S. Kumar, S. Ramalingam, C. Senthamarai, M. Niranjanaa, P. Vijayalakshmi, S. Sivanesan, Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. *Desalination.* 261(2010), 52-60.
27. W. Konicki, I. Pelechb, E. Mijowskab, I. Jasińskab, Adsorption of anionic dye Direct Red 23 onto magnetic multi-walled carbon nanotubes-Fe<sub>3</sub>C nanocomposite: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Chem. Eng. J.* 210(2012), 87-95.