



بررسی رفتار جذب هیدروکسید لایه‌ای دوگانه روی کبالت آلومینیم در حذف ماده آلی رنگزا: مدل‌سازی، بهینه‌سازی و مطالعات سینتیک و ایزوترم

هدا دانشورا^۱، میرسعید سیددراجی^{۲*}، علیرضا امانی قدیم^۲، محمدحسین رسولی‌فرد^۴

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، آزمایشگاه پژوهشی شیمی کاربردی، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران، ۳۸۷۹۱-۴۵۳۷۱

۲- استادیار، آزمایشگاه پژوهشی شیمی کاربردی، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران، صندوق پستی: ۳۸۷۹۱-۴۵۳۷۱

۳- استادیار، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، کد پستی: ۵۳۷۵۱۷۱۳۷۹

۴- دانشیار، آزمایشگاه پژوهشی شیمی کاربردی، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران، صندوق پستی: ۳۸۷۹۱-۴۵۳۷۱

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۹/۲۹ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۵/۱۶ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۶/۷/۲۳

چکیده

در این پژوهش هیدروکسید لایه‌ای دوگانه (LDH) روی کبالت آلومینیم به عنوان جاذب برای حذف ماده رنگزای راکتیو آبی ۱۹ به روش هم‌رسوبی سنتز شد. به منظور بررسی ریخت و تعیین ساختار بلوری LDH سنتز شده از روش‌های SEM و XRD استفاده گردید. اثر عوامل مختلف از جمله مقدار جاذب، غلظت آلاینده، pH و زمان بر روی ظرفیت جذب به روش سطح پاسخ مدل و بهینه گردید. مقادیر بهینه به منظور دستیابی به بیشترین مقدار ظرفیت جذب سطحی برابر با $pH = 4.8$ ، زمان تماس = ۶۶ دقیقه، $[LDH] = 0.4 \text{ g l}^{-1}$ و $[Dye] = 112 \text{ mg l}^{-1}$ تعیین شد. بیشترین مقدار پیش‌بینی شده برای ظرفیت جذب سطحی با استفاده از مقادیر بهینه برای متغیرها معادل 195 mg g^{-1} به دست آمد. مقدار R^2 برابر ۹۸٫۹٪ و $adj-R^2$ برابر ۷۹٫۹٪ نشانگر هم‌بستگی مناسب داده‌های تجربی و مدل پیشنهادی بود. نتایج بررسی ایزوترم جذب سطحی ماده رنگزا نشان داد که این فرآیند از مدل ایزوترم فروندلیچ با $K_f = 14.74$ تبعیت می‌کند که بیانگر جذب چندلایه ماده رنگزا بر روی LDH می‌باشد. مطالعات سینتیکی نشان داد فرآیند جذب سطحی ماده رنگزای RB19 بر روی LDH از مدل سینتیکی شبه‌درجه دوم پیروی می‌کند.

واژه‌های کلیدی: هیدروکسید لایه‌ای دوگانه، جذب سطحی، روش سطح پاسخ، بهینه‌سازی.

Adsorption of Organic Dye on ZnCoAl-LDH: Modeling, Optimization and Kinetic and Isotherm Studies

H. Daneshvar¹, M. S. Seyed Dorraji^{*1}, A.R. Amani-ghadim², M. H. Rasoulifard¹

1- Applied Chemistry Research Laboratory, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zanjan, P.O.Box: 45371-38791, Zanjan, Iran

2- Department of Chemistry, Faculty of Science, Azarbaijan Shahid Madani University

Received: 19-12-2016

Accepted: 07-08-2017

Available online: 15-10-2017

Abstract

The ZnCoAl layered double hydroxide (LDH) was synthesized by coprecipitation method. The as-prepared sample were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and powder X-ray diffraction (XRD). Response surface methodology (RSM) was used to optimize, model and investigate the effect of operational parameters, namely LDH dosage, initial dye concentration, pH and time. Optimal experimental conditions for highest removal efficiency were found as $[LDH] = 0.4 \text{ g/L}$, $[Dye] = 112 \text{ mg/L}$, $pH = 4.8$ and Time = 66 min. The predicted degradation efficiency under the optimal conditions was 195 mg g^{-1} . The proposed model was in accordance with the experimental results with R^2 of 98.9% and $adj-R^2$ of 97.9%. Equilibrium data were well-represented by the Freundlich isotherm model with $K_f = 14.74$ which confirms multi-layer adsorption. Kinetic studies showed that pseudo second order model describes the adsorption kinetic behavior well. J. Color Sci. Tech. 11(2017), 225-237©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Layered double hydroxide, Surface adsorption, Response surface methodology, Optimization.

۱- مقدمه

جمله pH، غلظت جاذب، غلظت ماده رنگزا و زمان برای میزان کارایی و ظرفیت جذب این جاذبها و بررسی اثر متقابل این عوامل و همچنین بهینه‌سازی آنها ضروری به نظر می‌رسد.

در بیشتر کارهای پژوهشی صورت گرفته، انجام آزمایش‌ها به منظور بررسی تاثیر عوامل موثر در فرآیند به صورت یکتا در یک زمان انجام می‌گیرد. در این حالت یک عامل مؤثر در یک بازه‌ای از سطوح مشخص تغییر داده شده و سایر عوامل ثابت در نظر گرفته می‌شوند. برای دستیابی به شرایط بهینه در این حالت بایستی آزمایش‌ها برای تمام عوامل تکرار شود که منجر به افزایش بسیار زیاد تعداد آزمایش‌ها می‌گردد. از سوی دیگر در این حالت اثرات متقابل بین عامل‌ها نیز نادیده گرفته می‌شود [۱۲]. برای فائق آمدن بر محدودیت‌های ذکر شده، روش‌های طراحی آزمایش مختلفی بر مبنای روش‌های آماری ابداع شده است که از جمله آنها می‌توان به روش سطح پاسخ اشاره نمود. روش سطح پاسخ (RSM) متشکل از روش‌های ریاضی و آماری برای بهینه‌سازی و مدل‌سازی یک فرآیند می‌باشد که در آن پاسخ مورد نظر توسط چندین متغیر تحت تاثیر قرار می‌گیرد. به عبارت دیگر این روش بین پاسخ و متغیرهایی که خروجی فرآیند را تحت تاثیر قرار می‌دهند، ارتباط برقرار می‌کند. در طراحی آزمایش‌ها توسط سطح پاسخ با استفاده از مجموعه‌ای از روش‌های آماری و ریاضی می‌توان به اهداف زیر نایل گشت [۱۳]:

الف) ارائه مدل ریاضی چند جمله‌ای درجه n ام (معمولا دو یا سه جهت توصیف فرآیند

ب) بررسی تاثیر عوامل مختلف موثر بر فرآیند به طور هم‌زمان و اثرات متقابل آنها از طریق رسم نمودارهای دوبعدی و سه‌بعدی

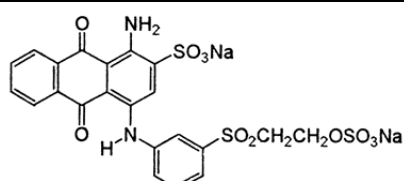
ج) تعیین عوامل موثر بر فرآیند و بهینه‌سازی آنها

در نتیجه هدف از پژوهش حاضر، سنتز ZnCoAl-LDH در مرحله اول و بررسی کارایی آن در فرآیند جذب سطحی ماده رنگزای آلی Reactive Blue 19 (RB19) (جدول ۱) بر روی LDH و در مرحله دوم مدل‌سازی و بهینه‌سازی فرآیند جذب و مطالعه تاثیر عوامل موثر شامل pH، غلظت آلاینده، دوز جاذب، زمان و برهم‌کنش آنها در فرآیند جذب سطحی می‌باشد. همچنین به منظور ارائه سازوکار جذب، بررسی ایزوترم و سینتیک جذب انجام گرفت.

آب، مهم‌ترین عامل برای ادامه حیات موجودات زنده بر روی کره زمین می‌باشد. در چند دهه اخیر، افزایش میزان آلاینده‌ها باعث بروز نگرانی‌های زیست‌محیطی شده است. پساب‌های رها شده از واحدهای صنعتی حاوی مقادیر زیادی از آلاینده‌های سمی مانند فلزات سنگین، آلاینده‌های نفتی و مواد رنگزای آلی می‌باشند که از میان این آلاینده‌ها، مواد رنگزای آلی که به طور گسترده در صنایع نساجی، رنگرزی و چاپ مورد استفاده قرار می‌گیرند به علت سمیت زیاد و سرطان‌زا بودن، از نظر زیست‌محیطی حائز اهمیت هستند. در نتیجه ارائه راه‌کارهایی برای حذف این مواد از پساب‌های صنعتی از اهمیت بسیاری برخوردار است [۱]. از میان روش‌های مختلف تصفیه پساب، جذب؛ به دلیل سادگی، قیمت مناسب، کارایی بالا و امکان استفاده مجدد از جاذب، شیوه‌ای مناسب و مقرون به صرفه برای حذف مواد رنگزا از پساب‌های صنعتی به شمار می‌رود [۲]. هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه (LDHs)، دسته‌ای از ترکیبات معدنی با ساختاری لایه لایه بوده که به دلیل انعطاف‌پذیری در برابر تغییر ساختار لایه‌ها، پتانسیل بالایی را در حوضه‌های مختلف کاربردی از جمله به عنوان کاتالیزور در واکنش‌های شیمیایی [۳]، فوتوکاتالیست‌ها [۴]، پوشش‌های ضد خوردگی [۵]، ابر خازن‌ها [۶]، افزودنی‌های پلیمری [۷] و رهایش دارو [۸] از خود نشان داده‌اند. LDHها با فرمول کلی $M^{II}_x M^{III}_x (OH)_2^{x+} (A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$ معرفی می‌شوند که در آن M^{II} و M^{III} به ترتیب نشان‌دهنده فلز دو و سه ظرفیتی، A^{n-} آنیون بین لایه‌ای و x معرف نسبت $M^{III}/M^{II} + M^{III}$ می‌باشد [۹].

این مواد به دلیل ویژگی‌هایی مانند مساحت سطح بالا، قابلیت تبادل آنیونی بالا، سهولت سنتز، ارزان قیمت بودن، تخلخل بالا و غیرسمی بودن در سال‌های اخیر به عنوان جاذبی موثر برای آلاینده‌های آنیونی از جمله CrO_4^{2-} ، SeO_3^{2-} و مواد فعال سطح آنیونی در آب مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱۰]. در مقایسه با سایر جاذب‌های آنیون، در LDHها علاوه بر سطح خارجی صفحات هیدروکسیدی، سطح داخلی هر کدام از این صفحات نیز توانایی ایجاد سایت‌های جذبی با آلاینده را داشته، در نتیجه این مواد دارای ظرفیت جذب بسیار بالایی می‌باشند [۱۱]، بنابراین بررسی تاثیر عوامل مختلف از

جدول ۱: مشخصات ماده رنگزای راکتیو آبی ۱۹.



ساختار شیمیایی

$C_{22}H_{16}N_2Na_2O_{11}S_3$

فرمول مولکولی

۶۲۶٫۵۵ گرم بر مول

وزن مولکولی

۶۱۲۰۰

C.I number

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

برای سنتز LDH نمک‌های $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ، $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ از شرکت مرک تهیه شدند. در تمامی مراحل سنتز و آماده‌سازی نمونه از آب دیونیزه استفاده شد.

۲-۲- سنتز ZnCoAl-LDH

سنتز هیدروکسید دوگانه لایه‌ای روی کبالت آلومینیم به روش هم رسوبی انجام شد. ابتدا مقادیر ۲,۹۰ گرم نمک کبالت، ۲,۹۸ گرم نمک روی و ۱,۳۲ گرم نمک آلومینیم در ۱۰۰ ml آب دیونیزه حل شد. پس از حل شدن کامل نمک‌ها pH محلول فوق توسط مقدار کافی از محلول ۱ مولار سدیم کربنات، در ۱۰ تثبیت گردید و مخلوط حاصل به مدت یک ساعت در دمای محیط هم‌زده شد. سپس برای مدت ۲۴ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد تقطیر برگشتی شد. در نهایت LDH سنتز شده توسط صاف کردن جداسازی گشته و برای خارج شدن ناخالصی‌ها چندین بار با آب دیونیزه شستشو داده شد و در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد در آون خشک گردید.

۲-۳- مطالعات جذب و طراحی آزمایش

آزمایش‌های مربوط به بررسی تاثیر عوامل موثر از قبیل مدت زمان تماس، غلظت آلاینده، مقدار جاذب، pH، بهینه‌سازی عوامل موثر، مدل‌سازی فرآیند و همچنین مطالعات ایزوترم فرآیند در سیستم ناپیوسته انجام گرفت. بررسی ایزوترم حاکم بر فرآیند جذب در شرایط $pH=4$ ، غلظت‌های ۰,۶، ۰,۸، ۱,۰ و 120 mg l^{-1} ماده رنگزا و $0,4 \text{ g l}^{-1}$ LDH انجام گرفت.

به منظور طراحی آزمایش‌ها جهت دستیابی به مدل و بهینه‌سازی فرآیند جذب RB19 توسط ZnCoAl-LDH از روش

CCD استفاده شد. با توجه به اهمیت ظرفیت جذب سطحی در مواد جاذب و تأثیر پذیری قابل ملاحظه آن از pH محلول، مدت زمان تماس، غلظت آلاینده و مقدار جاذب، بهینه‌سازی شرایط براساس ظرفیت جذب سطحی و با چهار عامل ذکر شده انجام گرفت. با در نظر گرفتن تعداد متغیرها (جدول ۲) بر اساس روش ترکیب مرکزی (CCD) سی و یک آزمایش طراحی (جدول ۳) و در شرایط پیشنهادی انجام شدند. از نرم‌افزار Minitab 14 به منظور طراحی آزمایش و آنالیز داده‌ها استفاده شد.

برای تعیین ظرفیت جذب سطحی ذرات LDH سنتز شده در شرایط مختلف از رابطه ۱ استفاده گردید.

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

در این رابطه C_0 غلظت اولیه آلاینده (mg l^{-1})، C غلظت آلاینده در هر لحظه از فرآیند (mg l^{-1})، V حجم محلول بر حسب لیتر، m مقدار جاذب (g) و q_t ظرفیت جذب سطحی LDH (mg g^{-1}) می‌باشد.

۳- نتایج و بحث

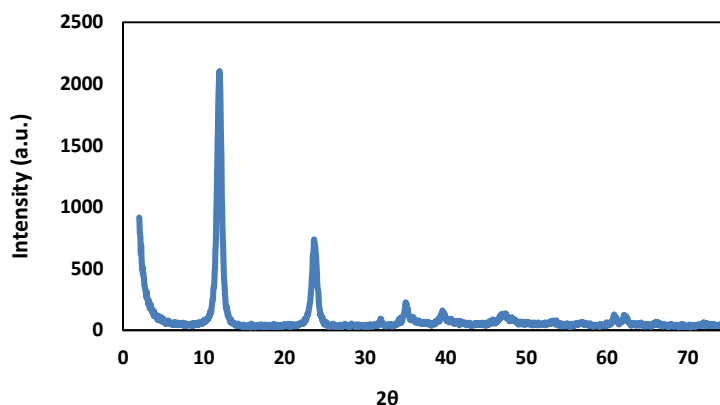
طیف XRD نمونه سنتز شده در شکل ۱ مشاهده می‌شود. با توجه به الگوی پراش پرتو X ملاحظه می‌گردد که الگوی XRD شامل پیک‌هایی شاخص در زاویه‌های $11,9$ ، $23,67$ و $61,5$ می‌باشد که مربوط به پراش پرتو X از صفحات بلوری (۰۰۳)، (۰۰۶) و (۱۱۰) هستند و بیان کننده سنتز صحیح و بلورینگی LDH تهیه شده می‌باشد [۱۶-۱۴]. علاوه بر این وجود پیک‌های شاخص در زاویه‌های $35,1$ ، $39,5$ و $46,9$ مربوط به پراش پرتو X از صفحات بلوری (۰۱۲)، (۰۱۵) و (۰۱۸) ساختار شبکه‌ای شش ضلعی با تقارن رمبوهدرال می‌باشد. وجود این ساختار بلوری نشان‌دهنده حضور CO_3^{2-} به عنوان آنیون بین لایه‌ای در ساختار LDH سنتز شده می‌باشد [۱۷].

جدول ۲: تعریف متغیرهای مختلف و سطوح آنها برای طراحی آزمایش به روش CCD برای جذب ماده رنگزای RB19 توسط LDH.

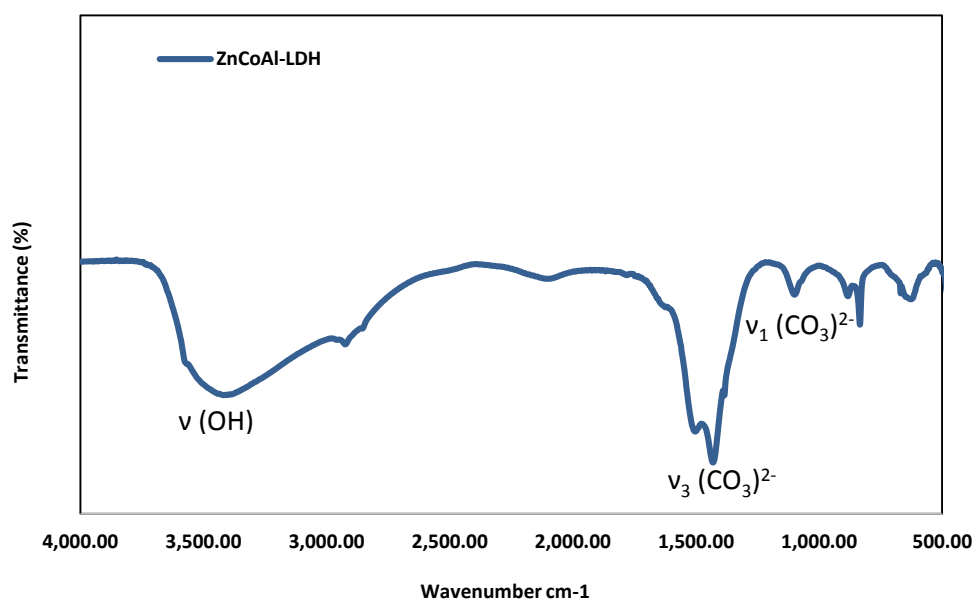
سطوح متغیرها					متغیر مستقل (فاکتور)
$+\alpha$	+۱	صفر	-۱	$-\alpha$	
۱	۰,۸	۰,۶	۰,۴	۰,۲	x_1 : مقدار جاذب (g l^{-1})
۱۲۰	۱۰۰	۸۰	۶۰	۴۰	x_2 : غلظت آلاینده (mg l^{-1})
۸,۵	۷,۵	۶,۵	۵,۵	۴,۵	x_3 : pH
۱۰۰	۸۰	۶۰	۴۰	۲۰	x_4 : زمان

جدول ۳: شرایط آزمایش‌های پیشنهاد شده توسط CCD جهت بهینه‌سازی و مدل‌سازی فرآیند جذب ماده رنگزای RB۱۹ همراه با ظرفیت جذب سطحی تجربی و پیش‌بینی شده توسط مدل RSM.

ظرفیت جذب سطحی (mg g^{-1})		شرایط آزمایش				شماره آزمایش
پیش‌بینی شده	تجربی	Time (min)	pH	[RB19] (mg l^{-1})	[LDH] (g l^{-1})	
۳۰	۲۷,۵	۴۰	۷,۵	۱۰۰	۰,۴	۱
۵۲,۳۶	۵۹,۲۵	۴۰	۵,۵	۶۰	۰,۸	۲
۹۱,۷۹	۹۳,۷۵	۸۰	۵,۵	۱۰۰	۰,۸	۳
۳۹,۵۹	۳۸	۶۰	۶,۵	۴۰	۰,۶	۴
۵۱,۴۳	۵۳,۳۳	۶۰	۶,۵	۸۰	۰,۶	۵
۵۱,۴۳	۴۶,۶۶	۶۰	۶,۵	۸۰	۰,۶	۶
۳۵,۷۹	۳۴,۶۶	۲۰	۶,۵	۸۰	۰,۶	۷
۵۱,۴۳	۵۶	۶۰	۷,۵	۸۰	۰,۶	۸
۳۰,۱۳	۳۲,۵	۸۰	۸,۵	۱۰۰	۰,۸	۹
۱۰۳,۵۵	۱۰۳,۵	۸۰	۶,۵	۶۰	۰,۴	۱۰
۵۸,۸۵	۵۶	۱۰۰	۷,۵	۸۰	۰,۶	۱۱
۴۲,۹۴	۳۷,۵	۶۰	۷,۵	۱۰۰	۰,۴	۱۲
۲۴,۰۷	۲۰,۲۵	۴۰	۶,۵	۶۰	۰,۸	۱۳
۵۱,۴۳	۵۳,۳۳	۶۰	۵,۵	۸۰	۰,۶	۱۴
۴۲,۴۹	۴۷,۵	۸۰	۶,۵	۶۰	۰,۸	۱۵
۸۰,۳۸	۷۸	۶۰	۶,۵	۱۲۰	۰,۶	۱۶
۵۱,۴۳	۵۲	۶۰	۶,۵	۸۰	۰,۶	۱۷
۴۹,۱۸	۴۳,۲	۶۰	۶,۵	۸۰	۱	۱۸
۸۸,۰۶	۸۸,۵	۴۰	۵,۵	۶۰	۰,۴	۱۹
۲۹,۰۱	۲۸,۵	۸۰	۷,۵	۶۰	۰,۸	۲۰
۱۴۶,۱۶	۱۵۲,۵	۸۰	۵,۵	۱۰۰	۰,۴	۲۱
۵۱,۴۳	۵۰,۶۶	۶۰	۶,۵	۸۰	۰,۶	۲۲
۲۲,۲۵	۲۳,۷۵	۴۰	۷,۵	۱۰۰	۰,۸	۲۳
۵۱,۴۳	۴۶	۶۰	۶,۵	۸۰	۰,۶	۲۴
۱۲۹,۰۸	۱۱۸,۶۶	۶۰	۴,۵	۸۰	۰,۶	۲۵
۲۸,۸۱	۲۸,۵	۸۰	۷,۵	۶۰	۰,۴	۲۶
۱۸,۵۱	۱۶	۴۰	۷,۵	۶۰	۰,۴	۲۷
۹۷,۹۹	۱۰۰	۶۰	۶,۵	۸۰	۰,۲	۲۸
۷۸,۷۲	۸۱,۲۵	۴۰	۵,۵	۱۰۰	۰,۸	۲۹
۱۲۸,۰۳	۱۳۰	۴۰	۵,۵	۱۰۰	۰,۴	۳۰
۰	۴	۶۰	۸,۵	۸۰	۰,۶	۳۱



شکل ۱: الگوی پراش پرتو X هیدروکسید لایه‌ای دوگانه روی کبالت آلومینیم.



شکل ۲: طیف FT-IR هیدروکسید لایه‌ای دوگانه (LDH) روی کبالت آلومینیم.

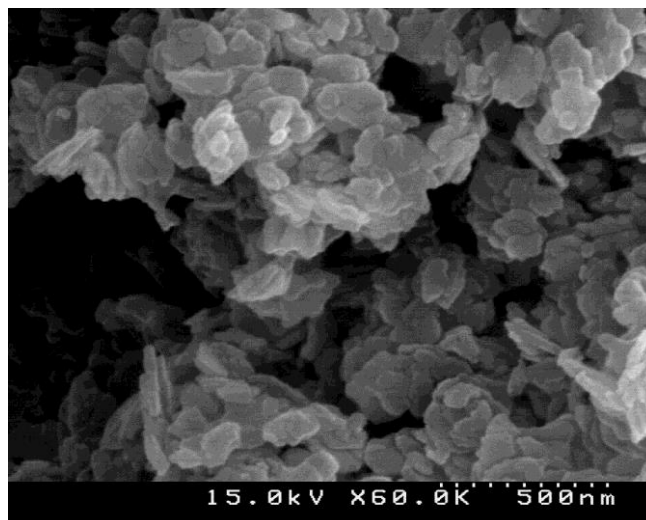
مانند بوده و ساختار لایه لایه دارند. مساحت سطح نمونه LDH سنتز شده توسط آزمون BET اندازه‌گیری و نتایج آن در جدول ۴ ارائه شده است. طبق جدول مساحت سطح نمونه برابر $36.66 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ، حجم کل حفرات برابر $0.274 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ و میانگین قطر حفرات برابر 29.88 nm می‌باشد.

جدول ۴: نتایج آنالیز BET نمونه.

نمونه	مساحت سطح m^2g^{-1}	حجم حفرات cm^3g^{-1}	قطر حفرات nm
ZnCoAl LDH	۳۶،۶۶	۰،۲۷۴	۲۹،۸۸

شکل ۲ نشان‌دهنده طیف FT-IR مربوط به LDH سنتز شده می‌باشد. پیک پهن مشاهده شده در 3420 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی O-H در سطح لایه‌ها و یا مولکول‌های آب درون لایه‌ای می‌باشد. پیک مربوط به ارتعاش کششی گروه هیدروکسید در 2900 cm^{-1} قابل رویت است. پیک شدید موجود در ناحیه 1400 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات گروه کربنات در بین لایه‌ها می‌باشد. پیک‌های موجود در ناحیه زیر 1000 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات گروه‌های $\text{M}^{\text{II}}\text{-O-M}^{\text{III}}$ ، M-O و M-OH هستند [۱۶].

شکل ۳ نشان‌دهنده تصویر SEM نمونه سنتز شده می‌باشد. ذرات هیدروکسید لایه‌ای دوگانه سنتز شده اکثراً شامل ذرات صفحه



شکل ۳: تصویر SEM هیدروکسید لایه‌ای دوگانه (LDH) روی کبات آلومینیم.

در این رابطه q ظرفیت جذب سطحی؛ x_1, x_2, x_3 و x_4 به ترتیب مقادیر کدبندی شده غلظت جاذب ($g \cdot l^{-1}$)، غلظت ماده رنگزا ($mg \cdot l^{-1}$)، pH و زمان می‌باشند. مقادیر پیش‌بینی شده ظرفیت جذب سطحی با مدل در جدول ۳ ارائه شده است.

قابلیت مدل برای توجیه داده‌های تجربی، با استفاده از نتایج بدست آمده از تحلیل واریانس (ANOVA) در سطح اطمینان ۹۵٪ مورد مطالعه قرار گرفت (جدول ۶). اهمیت و معنی‌دار بودن مدل درجه دوم با چهار معیار آزمون نسبت‌های فیشر (آزمون F)، آزمون میزان دقت مدل (LOF)، ضرایب R^2 و R^2 (Adj.) مورد ارزیابی قرار گرفت. به طور کلی مقادیر F تجربی کوچک‌تر از F بحرانی و یا مقدار P مربوطه بزرگ‌تر از عدد ۰,۰۵، موید معنی‌دار بودن مدل پیشنهادی می‌باشند.

در مدل پیشنهاد شده برای جذب RB19 توسط هیدروکسید لایه‌ای دوگانه مقدار F تجربی محاسبه شده برای رگرسیون مدل (۹۳,۳۶) بسیار بزرگ‌تر از مقدار بحرانی آن (۲,۳۵۲) در سطح اطمینان ۹۵٪ [۱۸] می‌باشد، که نشان‌دهنده معنی‌دار بودن مدل است. مقدار P مربوط به مدل کوچک‌تر از ۰,۰۵ می‌باشد که بیانگر مناسب بودن مدل برای پیش‌بینی نتایج تجربی است.

معیار بعدی جهت ارزیابی معنی‌دار بودن و دقت مدل، آزمون LOF (عدم برازش) می‌باشد. بر اساس نتایج حاصل از آنالیز ANOVA مقدار F تجربی برای فرآیند جذب برابر با ۳,۷۰ بود که کوچک‌تر از مقدار بحرانی آن (۴,۰۶) در سطح اطمینان ۹۵٪ می‌باشد. این نتایج بیانگر معنی‌دار نبودن LOF می‌باشد. به عبارت دیگر مدل دارای ترم‌های کافی بوده و متغیرهای موثر مناسب در نظر گرفته شده‌اند. بر اساس نتایج ارائه شده در جدول ۶ مقادیر آزمون LOF برای مدل پیشنهادی فرآیند جذب برابر ۰,۰۶۲ می‌باشد.

۳-۱- مدل‌سازی و بهینه‌سازی توسط روش سطح پاسخ

به منظور بررسی کارایی نمونه سنتز شده در حذف ماده رنگزا تعیین شرایط بهینه و مدل‌سازی از طراحی آزمایش استفاده شد. به طور معمول از مدل سطح پاسخ چندجمله‌ای درجه دوم (رابطه ۲) به منظور پردازش نتایج تجربی حاصل از طرح CCD و مدل‌سازی فرآیند استفاده می‌شود. مدل مذکور به عنوان معادله رگرسیون نیز شناخته می‌شود.

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^n (b_i x_i) + \sum_{i=1}^n (b_{ii} x_i^2) + \sum_{i,j=1}^n (b_{ij} x_i x_j) \quad (2)$$

در این رابطه y پاسخ پیش‌بینی شده توسط مدل، x_i مقدار کدبندی شده سطوح متغیرها و b_0, b_i, b_{ii} و b_{ij} ضرایب مدل می‌باشند. ضرایب مدل توسط رابطه ۳ محاسبه می‌شوند.

$$b = (X^T X)^{-1} X^T Y \quad (3)$$

که در رابطه ۳، b بردار ضرایب مدل، X ماتریس طراحی آزمایش‌ها براساس سطوح کدگذاری شده متغیرها و Y بردار پاسخ‌هاست که بصورت تجربی و براساس طرح CCD به دست می‌آید [۱۲].

بر این اساس، داده‌های به دست آمده از تعیین ظرفیت جذب سطحی LDH مطابق جدول ۵ در یک معادله چند جمله‌ای درجه دوم انطباق داده شد. رابطه ۴، مدل کلی برای پیشگویی ظرفیت جذب سطحی برحسب متغیرهای واقعی بیان می‌کند.

$$Q = 51.43 - 12.20x_1 + 10.20x_2 - 32.88x_3 + 5.77x_4 + 5.54x_1^2 + 2.14x_2^2 + 2.94x_3^2 - 1.03x_4^2 - 3.33x_1x_2 + 10.39x_1x_3 - 1.27x_1x_4 - 7.05x_2x_3 + 0.73x_2x_4 - 1.03x_3x_4 \quad (4)$$

مناسب بودن پیش‌بینی مدل می‌باشد [۱۸]. همچنین با ترسیم منحنی تغییرات مقادیر پیش‌بینی شده با مدل بر حسب مقادیر واقعی (شکل ۴)، خطی با ضریب همبستگی بالا (۰٫۹۸۸) بدست آمد که نشان‌دهنده رضایت‌بخش بودن مدل می‌باشد.

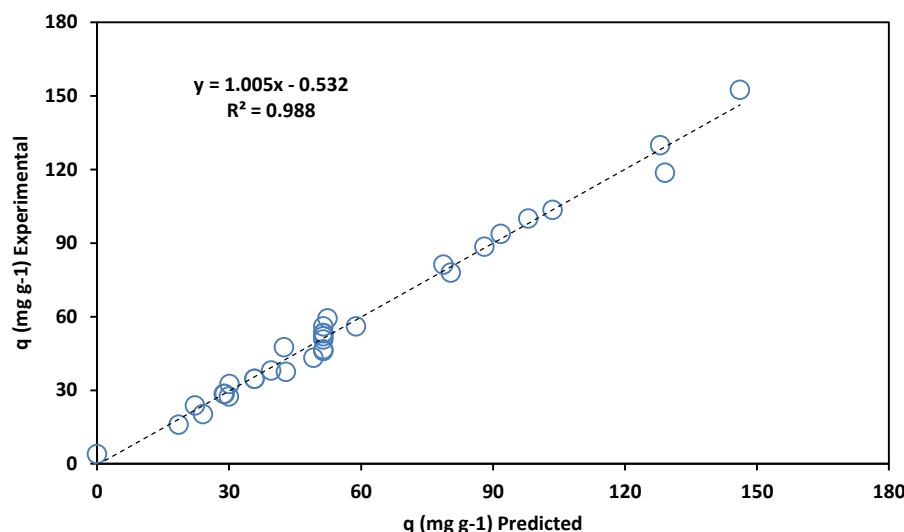
بنابراین در مدل ارائه شده برای فرآیند جذب LOF بی‌معنی بوده و مدل از دقت مناسب در پیش‌بینی نتایج برخوردار می‌باشد. ضرایب تعیین R^2 و R^2 (Adj.) برای مدل پیشنهادی به ترتیب برابر ۹۷٫۹٪ و ۹۸٫۸٪ بود. مقادیر R^2 بزرگ‌تر از ۰٫۸۰ عمدتاً موید

جدول ۵: ضرایب مدل و اهمیت عبارات مربوط به تأثیرات مستقیم و برهم‌کنش متغیرها در مدل کلی.

P-value	F-value	ضریب محاسبه شده	ترم
		۵۱٫۴۳	b_0
<۰٫۰۰۰۱	۱۲۵٫۲۶	-۱۲٫۲۰	X_1
<۰٫۰۰۰۱	۸۷٫۴۹	۱۰٫۲۰	X_2
<۰٫۰۰۰۱	۹۰۹٫۴۲	-۳۲٫۸۸	X_3
<۰٫۰۰۰۱	۲۷٫۹۸	۵٫۷۷	X_4
۰٫۰۲۴۰	۶٫۲۱	-۳٫۳۳	X_1X_2
<۰٫۰۰۰۱	۶۰٫۵۵	۱۰٫۳۹	X_1X_3
۰٫۳۵۷۳	۲٫۹۰	-۱٫۲۷	X_1X_4
<۰٫۰۰۰۱	۲۷٫۸۵	-۷٫۰۵	X_2X_3
۰٫۵۸۹۹	۰٫۳۰	۰٫۷۳	X_2X_4
۰٫۳۴۵۹	۰٫۹۴	-۱٫۳۰	X_3X_4
<۰٫۰۰۰۱	۳۰٫۷۶	۵٫۵۴	X_1^2
۰٫۰۴۷۰	۴٫۵۹	۲٫۱۴	X_2^2
۰٫۰۰۸۹	۸٫۸۶	۲٫۹۴	X_3^2
۰٫۳۱۹۱	۱٫۰۶	-۱٫۰۳	X_4^2

جدول ۶: تحلیل واریانس جهت ارزیابی مدل پیشنهاد شده توسط RSM.

ANOVA برای مدل توصیف‌کننده فرآیند جذب توسط ZnCoAl-LDH				درجه آزادی	منبع
P-value	F-value	Adj-MS	SS		
۰٫۰۰۰	۹۳٫۳۶	۲۶۲۷٫۴۴	۳۶۷۸۴٫۱	۱۴	رگرسیون
۰٫۰۰۰	۲۹۴٫۲۳	۸۲۸۰٫۹۵	۳۲۶۵۶٫۳	۴	خطی
۰٫۰۰۰	۱۰٫۷۴	۳۰۲٫۱۴	۱۲۵۰٫۱	۴	مربعات
۰٫۰۰۰	۱۷٫۰۴	۴۷۹٫۶۳	۲۸۷۷٫۶	۶	برهم‌کنش
-	-	۲۸٫۱۴	۴۵۰٫۳	۱۶	خطای باقیمانده
۰٫۰۶۲	۳٫۷۰	۳۸٫۷۴	۳۸۷٫۴	۱۰	عدم برازش
-	-	۱۰٫۴۸	۶۲٫۹	۶	خطای مطلق
-	-	-	۳۷۲۳۴٫۴	۳۰	مجموع



شکل ۴: مقایسه نتایج تجربی و محاسبه شده توسط مدل جهت جذب سطحی ماده رنگزا توسط هیدروکسید لایه‌ای دوگانه روی کبات آلومینیم.

سطح ذرات LDH در مقادیر pH پایین‌تر مثبت‌تر بوده و در نتیجه افزایش برهم‌کنش الکترواستاتیک مابین ماده رنگزا آنیونی و LDH موجب افزایش ظرفیت جذب سطحی می‌شود. در مقایسه pH بالاتر سطح ذرات LDH منفی‌تر شده و کاهش جاذبه الکترواستاتیک مابین ماده رنگزا آنیونی و LDH از یک سو و افزایش رقابت بین ماده رنگزای آنیونی و آنیون هیدروکسید برای جذب از سوی دیگر، باعث کاهش ظرفیت جذب سطحی می‌شود [۱۶].

ظرفیت جذب ماده رنگزا به ازای واحد جرم LDH با افزایش غلظت RB19 از ۴۰ به $1^{-1} \text{ mg } 120$ افزایش می‌یابد (شکل ۵ a و d). نیروی محرک حاصله در نتیجه افزایش غلظت اولیه آلاینده بر تمامی مقاوت‌های انتقال جرم مولکول‌ها مابین فاز جامد (ذرات LDH) و محلول غلبه و افزایش ظرفیت جذب سطحی را در پی خواهد داشت [۲۰]. شکل ۵ (c و d) نشان می‌دهد که با افزایش مقدار جاذب ظرفیت جذب سطحی کاهش می‌یابد. با وجود اینکه تعداد مکان‌های جذبی با افزایش مقدار جاذب افزایش می‌یابد، دلیل اصلی کاهش ظرفیت جذب سطحی حالت غیراشباع مکان‌های جذبی در طول فرآیند می‌باشد [۲۱]. منحنی‌های سطح پاسخ و کانتور شکل ۵ b نشان می‌دهند که ظرفیت جذب سطحی LDH در طول زمان افزایش یافته و با گذشت زمان ظرفیت جذب سطحی با بیشینه مقدار خود می‌رسد.

مقادیر بهینه برای متغیرهای انتخاب شده با حل معادله رگرسیون تعیین شد که عبارتند از: $\text{pH} = 4.8$ ، زمان تماس = ۶۶ دقیقه، $[\text{Dye}] = 112 \text{ mg l}^{-1}$ و $[\text{LDH}] = 0.4 \text{ g l}^{-1}$. بیشترین مقدار پیش‌بینی شده برای ظرفیت جذب سطحی با استفاده از مقادیر بهینه برای متغیرها معادل 195 mg g^{-1} بدست آمد. برای بررسی اعتبار مقدار پیش‌بینی شده، آزمایشی با مقادیر بهینه متغیرها انجام و ظرفیت جذب

اهمیت تأثیرات مستقیم و برهم‌کنش‌های متغیرها در مدل پیشگویی بر اساس مقادیر آماری P-value در نظر گرفته شد. مقادیر P کمتر از ۰.۰۵ برای یک عبارت نشان می‌دهد که آن عبارت به طور مؤثری پاسخ سیستم را تحت تأثیر قرار می‌دهد. برای به دست آوردن یک رابطه ساده، عبارات غیرمهم با مقادیر P بیشتر از ۰.۰۵ از مدل نهایی حذف شدند. مقادیر P مربوط به ترم‌های مدل ارائه شده برای فرآیند جذب ماده رنگزای آلی توسط هیدروکسید لایه‌ای دوگانه در جدول ۵ ارائه گردیده است.

مدل پیشگویی نهایی (مدل کاهش یافته) برحسب مقادیر کدبندی شده متغیرها توسط رابطه ۵ ارائه شده است.

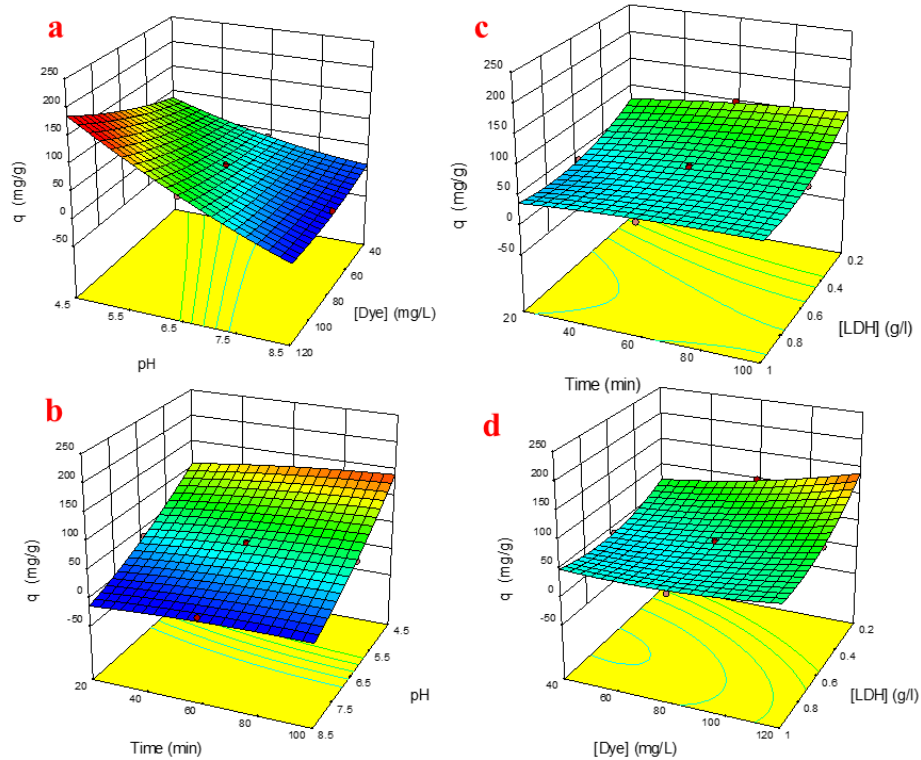
$$q = 51.43 - 12.20x_1 + 10.20x_2 - 32.88x_3 + 5.77x_4 + 5.54x_1^2 + 2.14x_2^2 + 2.94x_3^2 - 3.33x_1x_2 + 10.39x_1x_3 - 7.05x_2x_3 \quad (5)$$

با استفاده از مدل پیشنهاد شده برای توصیف فرآیند جذب توسط CCD، نمودارهای سه‌بعدی سطح پاسخ رسم شدند که جهت بررسی تأثیر عوامل مختلف بر فرآیند مورد بررسی قرار می‌گیرند.

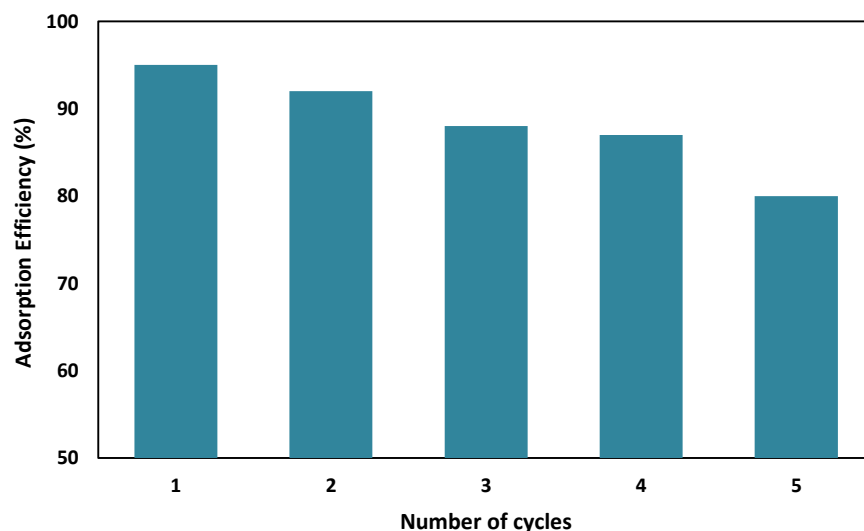
منحنی‌های سه‌بعدی رویه سطح و دو بعدی کانتور برای ظرفیت جذب سطحی LDH در شکل ۵ ارائه شده‌اند. همانطور که در شکل ۵ (a و b) مشاهده می‌شود، ظرفیت جذب سطحی LDH با کاهش pH اولیه از ۸.۵ به ۴.۵ افزایش می‌یابد. این روند با توجه به نوع برهم‌کنش مابین ماده رنگزای آلی که دارای بار منفی و LDH که دارای بار مثبت می‌باشد، قابل توجیه می‌باشد [۱۹]. تأثیر pH بر روی فرآیند جذب می‌تواند در قالب نیروهای الکترواستاتیکی مابین سطح جاذب و آلاینده شرح داده شود. با توجه به ساختار مولکولی RB19، این ماده رنگزا در نتیجه تفکیک گروه‌های سولفونات موجود در ساختار ماده رنگزا به صورت آنیونی در محلول‌های آبی حل می‌شود.

جذب ماده رنگزا بر روی LDH سنتز شده به شکل قابل توجهی وابسته به pH محیط می‌باشد، و جذب مولکول‌های ماده رنگزا با بالا بردن pH محلول تا ۹ انجام گرفت و جذب مجدداً برای حذف ماده آلی مورد استفاده قرار گرفت [۱۶]. نتایج شکل ۶ نشان می‌دهند که درصد حذف آلاینده توسط LDH سنتز شده در طی پنج چرخه جذب از ۹۵ درصد به ۸۰ درصد کاهش می‌یابد.

سطحی LDH اندازه‌گیری شد. مقدار 187 mg g^{-1} برای ظرفیت جذب سطحی در آزمایش با شرایط بهینه پیشنهادی به دست آمد. تطابق خوب مقدار ظرفیت جذب سطحی پیش‌بینی شده با مقدار اندازه‌گیری شده نشانگر مناسب بودن مدل پیشنهادی می‌باشد. به منظور بررسی قابلیت استفاده مجدد از جاذب، عملیات و جذب مولکول‌های جذب شده انجام گرفت. با توجه به اینکه فرآیند



شکل ۵: نمودارهای سه بعدی نشان‌دهنده تاثیر عوامل مختلف بر فرآیند جذب.



شکل ۶: نتایج بررسی قابلیت استفاده مجدد از LDH سنتز شده طی پنج چرخه.

۲-۳- ایزوترم‌های جذب

ایزوترم‌های جذب عمدتاً به منظور ارزیابی نحوه برهم‌کنش جذب شونده با جاذب و ارتباط مابین مقدار ماده جذب شده با مقدار تعادلی آن در محلول مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲۲]. به منظور ارزیابی ایزوترم حاکم بر فرآیند جذب سطحی و بررسی سازوکار این فرآیند، داده‌های تجربی ایزوترم جذب سطحی با استفاده از دو مدل رایج لانگمیر و فروندلیچ بررسی شدند. متغیرهای ایزوترم‌های جذب سطحی بررسی شده در جدول ۷ آورده شده است.

مدل لانگمیر بر مبنای جذب تک‌لایه و همگن ماده جذب شونده بر روی سطح جاذب استوار بوده و بیان می‌دارد که فرآیند جذب فقط در مکان‌های خاص و بدون هیچ‌گونه واکنش مابین مولکول‌های جذب شونده و جاذب اتفاق می‌افتد [۲۳]. رابطه خطی مدل لانگمیر به صورت رابطه ۶ می‌باشد.

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m K_L} \right) \left(\frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_m} \quad (6)$$

در رابطه ۶، C_e غلظت ماده رنگزا در هنگام تعادل (mg l^{-1})، q_e مقدار ماده جذب شده بر واحد جرم ماده جاذب، q_m حداکثر ظرفیت جذب بر روی LDH و K_L ثابت لانگمیر بوده که به انرژی جذب اشاره دارد. مقادیر $K_L > 1$ ، $K_L = 1$ ، $0 < K_L < 1$ و $K_L = 0$ به ترتیب

نشان‌دهنده فرآیند نامطلوب، مطلوب، خطی و برگشت‌ناپذیر می‌باشند. کارایی جذب ماده رنگزای RB19 توسط ZnCoAl LDH بر اساس ظرفیت جذب سطحی تک لایه لانگمیر با برخی داده‌های گزارش شده برای جذب سطحی این ماده رنگزا توسط جاذب‌های دیگر در جدول ۸ مقایسه شده است. با توجه به جدول ۸ می‌توان نتیجه گرفت که ZnCoAl LDH در مقایسه با جاذب‌های دیگر از توانایی بالایی در جذب سطحی RB19 برخوردار است.

رابطه تجربی ایزوترم فروندلیچ، بر جذب چندلایه و ناهمگن ماده جذب شونده بر روی جاذب استوار بوده و با رابطه ۷ نشان داده می‌شود.

$$\ln q_e = \ln K_F + \left(\frac{1}{n_F} \right) \ln C_e \quad (7)$$

در رابطه ۷، C_e غلظت ماده رنگزا در هنگام تعادل (mg l^{-1})، q_e مقدار ماده جذب شده بر واحد جرم ماده جاذب، K_F ثابت ایزوترم فروندلیچ و $1/n$ یا عامل ناهمگنی بیانگر نوع و شدت جذب می‌باشد که می‌تواند توسط عرض از مبدا و شیب خط نمودار $\ln q_e$ بر حسب $\ln C_e$ حاصل گردد. هر چه مقدار $1/n$ به صفر نزدیک‌تر باشد نشان‌دهنده جذب ناهمگن است. مقادیر $1/n$ مابین ۰.۱ و ۱ بیانگر مطلوبیت فرآیند جذب است [۲۸، ۲۹] که مقدار $1/n$ برابر ۰.۷۵ در فرآیند جذبی مورد مطالعه موید مطلوبیت این فرآیند می‌باشد.

جدول ۷: مقادیر متغیرهای مدل‌های ایزوترمی بررسی شده برای جذب ماده رنگزای RB19 توسط LDH.

ایزوترم	متغیرها	رابطه
لانگمیر	$q_m (\text{mg g}^{-1})$	$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m K_L} \right) \left(\frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_m}$
	$K_L (1 \text{ mg}^{-1})$	
	R^2	
	χ^2	
فروندلیچ	$K_F ((\text{mg g}^{-1})(1 \text{ mg})^{1/n})$	$\ln q_e = \ln K_F + \left(\frac{1}{n_F} \right) \ln C_e$
	n_F	
	R^2	
	χ^2	

جدول ۸: مقایسه ظرفیت جذب سطحی تک لایه لانگمیر ZnCoAl LDH با تعدادی از جاذب‌های گزارش شده در منابع علمی برای ماده رنگزای RB19.

ماده جاذب	ظرفیت جذب سطحی لانگمیر (mg g^{-1})	منبع
ZnCoAl LDH	۵۵۵٫۶	کار پژوهشی حاضر
بنتونیت اصلاح‌شده	۱۳۴٫۶۸	[۲۴]
ZnO	۸۹٫۳	[۲۵]
نانوذرات اکسید منیزیم	۲۵۰	[۲۶]
خاکستر کوره بر پایه اکسیژن	۱۰۳٫۴	[۲۷]

در زمان t ، t (min) زمان می‌باشند. K_1 (min⁻¹) ثابت سرعت در مدل شبه درجه اول می‌باشد.

مدل سینتیکی شبه درجه دوم که از رابطه ۱۰ پیروی می‌کند بر مبنای جذب شیمیایی ذرات جذب شونده بر روی جاذب استوار است.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (10)$$

در رابطه ۱۰، K_2 (g mg⁻¹ min⁻¹) ثابت سرعت واکنش جذب و q_e ظرفیت جذب در زمان تعادل می‌باشد.

به منظور تعیین مرحله تعیین کننده سرعت در فرآیند جذب مدل نفوذ درون ذره‌ای رابطه ۱۱، مورد استفاده قرار می‌گیرد.

$$q_t = k_{id} t^{0.5} + C \quad (11)$$

در رابطه ۱۱، K_{id} (mg g⁻¹ min^{-0.5}) ثابت سرعت مدل نفوذ درون ذره‌ای و C (mg g⁻¹) ثابت مربوط به ضخامت لایه مرزی می‌باشد. بطور کلی سازوکار حذف ماده رنگزا طی فرآیند جذب سطحی شامل مراحل نفوذ توده‌ای، نفوذ فیلمی، نفوذ درون ذره‌ای و واکنش شیمیایی/فیزیکی می‌باشد.

متغیرهای سینتیکی فرآیند جذب سطحی ماده رنگزا توسط LDH در جدول ۹ خلاصه شده است. با توجه به بزرگتر بودن مقدار ضریب همبستگی برای مدل سینتیکی شبه درجه دوم می‌توان نتیجه گرفت که این مدل برای توصیف سینتیک فرآیند در مقایسه با مدل شبه درجه اول مناسب‌تر می‌باشد. بر اساس نتایج حاصل برای مدل نفوذ درون ذره‌ای مشخص است که نمودار حاصل از ترسیم q_e برحسب $t^{0.5}$ خطی بوده ولی از مبدا عبور نمی‌کند. عدم عبور نمودار خطی از مبدا نشان می‌دهد که نفوذ درون ذره‌ای تنها مرحله تعیین کننده سرعت نمی‌باشد [۱۶، ۱۷].

با مقایسه ضرایب همبستگی (R^2) دو مدل ایزوترم در جدول ۷ مشاهده می‌شود که هر دو مدل دارای R^2 بزرگتر از ۰٫۹۷ بوده و انتخاب یک مدل به عنوان به منظور فیت کردن داده‌های ایزوترم میسر نمی‌باشد. به منظور مشخص نمودن مدل ایزوترم مناسب برای فرآیند جذب سطحی بر روی LDH از آنالیز Chi-square مطابق رابطه ۸، استفاده شد.

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_e - q_{e,m})^2}{q_{e,m}} \quad (8)$$

در رابطه q_e و $q_{e,m}$ به ترتیب ظرفیت جذب سطحی (mg g⁻¹) تجربی و محاسبه شده از روی مدل می‌باشند [۳۰].

مقدار پایین χ^2 بیانگر همبستگی مناسب داده‌های تجربی با مدل می‌باشد. با توجه به نتایج آنالیز Chi-square ارائه شده در جدول ۶، مدل فروندلیچ بعنوان مدل ایزوترم مناسب برای فرآیند جذب RB19 توسط هیدروکسید لایه‌ای دوگانه انتخاب گردید که بیانگر جذب چندلایه ماده رنگزا بر روی LDH می‌باشد.

۳-۳- سینتیک جذب

به طور کلی، مطالعات سینتیکی فرآیند جذب اطلاعات ارزشمندی در رابطه سازوکار فرآیند و مرحله تعیین کننده سرعت در اختیار قرار می‌دهد. به منظور تعیین بهترین مدل سینتیکی برای فیت داده‌های تجربی فرآیند جذب ماده رنگزای RB19 توسط LDH سنتز شده، مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم مورد بررسی قرار گرفتند [۱۶، ۱۷].

مدل سینتیکی شبه درجه اول با رابطه ۹ نشان داده می‌شود.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2.303}\right) t \quad (9)$$

که در آن q_e (mg g⁻¹) و q_t (mg g⁻¹) ظرفیت جذب در تعادل و

جدول ۹: مقادیر متغیرهای مدل‌های سینتیکی بررسی شده برای جذب سطحی ماده رنگزای RB19 توسط LDH در شرایط بهینه (pH=۴٫۸؛ [LDH]=۰٫۴ g l⁻¹؛ [Dye]₀=۱۱۲ mg l⁻¹).

مدل‌های سینتیکی					
شبه درجه اول		شبه درجه دوم		نفوذ درون ذره‌ای	
$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2.303}\right) t$		$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$		$q_t = k_{id} t^{0.5} + C$	
k_1 (min ⁻¹)	۰٫۰۷۳	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	۰٫۰۰۳	k_{id} (mg g ⁻¹ min ^{-0.5})	۲۲٫۶۴
R^2	۰٫۹۵	q_e (mg g ⁻¹)	۱۸۸٫۷	C (mg g ⁻¹)	۳۹٫۷
-	-	R^2	۰٫۹۹	R^2	۰٫۸

۴- نتیجه گیری

می‌باشد. طبق بررسی‌های ایزوترم انجام شده، فرآیند جذب از مدل فروندلیچ تبعیت می‌کند. هم‌چنین مقایسه ظرفیت جذب سطحی تک لایه لانگمیر با برخی داده‌های گزارش شده برای جذب سطحی این ماده رنگزا توسط جاذب‌های دیگر نشان داد که ZnCoAl LDH در مقایسه با جاذب‌های دیگر از توانایی بالایی در جذب سطحی RB19 برخوردار است. مطالعات سینتیکی نشانگر تبعیت سینتیک فرآیند جذب از مدل سینتیکی شبه درجه دوم بود.

به طور خلاصه در این پژوهش هیدروکسید لایه‌ای دوگانه روی کبالت آلومینیم سنتز و کارایی آن در رنگ‌زدایی از محلول راکتیو آبی ۱۹ بررسی شد. عوامل موثر در فرآیند جذب سطحی RB19 به منظور دستیابی به بیشترین مقدار ظرفیت جذب سطحی با استفاده از روش سطح پاسخ مدل و بهینه‌سازی شد. مقایسه بین داده‌های تجربی و پیش‌بینی شده توسط مدل نشان داد که مدل بسط داده شده توسط این روش جهت توصیف این فرآیند از دقت مناسب برخوردار

۵- مراجع

۱. م. محمدی‌زاد، ح. گنجی‌دوست، ب. آیتی، تعیین شرایط بهینه حذف ماده رنگزا توسط نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین/گرافن تحت تابش نور مرئی. نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ. (۱۳۹۵)، ۱۰، ۱۳۷-۱۴۴
13. A. I. Khuri, Response Surface methodology and related topics, World Scientific Publishing, 2005.
 14. F. Khodam, Z. Rezvani, A.R. Amani-ghadim, Fabrication of a novel ZnO / MMO / CNT nanohybrid derived from multi-cationic layered double hydroxide for photocatalytic degradation of azo dye under visible light. *RSC Adv.* 5 (2015), 19675-19685.
 15. A. Mantilla, F. Tzompantzi, J. L. Fernández, J. D. Góngora, R. Gómez, Photodegradation of phenol and cresol in aqueous medium by using Zn/Al+ Fe mixed oxides obtained from layered double hydroxides materials. *Catal. Today.* 150 (2010), 353-357.
 16. F. Khodam, Z. Rezvani, A. R. Amani-Ghadim, Enhanced adsorption of Acid Red 14 by co-assembled LDH/MWCNTs nanohybrid: Optimization, kinetic and isotherm. *J. Ind. Eng. Chem.* 21 (2015), 1286-1294.
 17. R. R. Shan, L.G. Yan, K. Yang, Y. F. Hao, B. Du, Adsorption of Cd(II) by Mg-Al-CO₃- and magnetic Fe₃O₄/Mg-Al-CO₃-layered double hydroxides: Kinetic, isothermal, thermodynamic and mechanistic studies. *J. Hazard. Mater.* 299 (2015) 42-49.
 18. J. N. Miller, J. C. Miller, Statistics and chemometrics for analytical chemistry, Prentice Hall, 2000.
 19. M. Zhu, Y. Li, M. Xie, H. Xin, Sorption of an anionic dye by uncalcined and calcined layered double hydroxides: a case study. *J. Hazard. Mater.* 120 (2005), 163-171.
 20. S. Sadri Moghaddam, M. R. Alavi Moghaddam, M. Arami, Response surface optimization of acid red 119 dye adsorption by mixtures of dried sewage sludge and sewage sludge ash. *Clean-soil, air, water.* 40 (2012), 652-660.
 21. F. Ghorbani, H. Younesi, S. M. Ghasempouri, A. A. Zinatizadeh, M. Amini, and A. Daneshi, Application of response surface methodology for optimization of cadmium biosorption in an aqueous solution by *Saccharomyces cerevisiae*. *Chem. Eng. J.* 145 (2008), 267-275.
 22. C. Duran, D. Ozdes, A. Gundogdu, H. B. Senturk, Kinetics and Isotherm Analysis of Basic Dyes Adsorption onto Almond Shell (*Prunus dulcis*) as a Low Cost Adsorbent. *J. Chem. Eng. Data.* 56 (2011), 2136-2147.
 23. N. M. Mahmoodi, S.Soltani-Gordefaramarzi, Dye removal from single and quaternary systems using surface modified nanoparticles: isotherm and kinetic studies. *Prog. Color Colorants Coat.* 9 (2016), 85-97.
۱۲. ن. نصیری زاده، محمد دهقانی احمدآبادی، س. جعفری، تخریب ماده رنگزای بازیگ قرمز ۱۳ با فرآیند ترکیبی سونوالکتروشیمی در حضور

24. O. Gök, A.S. Özcan, A. Özcan. Adsorption behavior of a textile dye of Reactive Blue 19 from aqueous solutions onto modified bentonite. *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010), 5439-5443.
25. K. Ada, A. Ergene, S. Tan, E. Yalçın. Adsorption of Remazol Brilliant Blue R using ZnO fine powder: Equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies. *J. Hazard Mater.* 165 (2009), 637-644.
26. N. K. Nga, P. T. T. Hong, T. D. Lam, T. Q. Huy, A facile synthesis of nanostructured magnesium oxide particles for enhanced adsorption performance in reactive blue 19 removal. *J. Colloid Interface Sci.* 398(2013), 210-216.
27. Y. Xue, H. Hou, S. Zhu, Adsorption removal of reactive dyes from aqueous solution by modified basic oxygen furnace slag: Isotherm and kinetic study. *Chem. Eng. J.* 147 (2009), 272-279.
28. ج. قبادی، م. آرامی، ه. بهرامی، اصلاح نانولوله‌های کربنی و بررسی کاربرد آن در حذف رنگزای مستقیم آبی ۸۶. *نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ.* ۷(۱۳۹۲)، ۱۱۲-۱۰۳.
29. R. Khalighi-sheshdeh, M. R. Khosravini, Kh. Badii, N. Yousefi Limaee, Adsorption of acid blue 19 dye on modified Diatomite by nickel oxide nanoparticles in aqueous solutions. *Prog. Color Colorants Coat.* 5 (2012), 101-116.
30. N. Viswanathan, S. Meenakshi, Selective sorption of fluoride using Fe(III) loaded carboxylated chitosan beads. *J. Fluorine Chem.* 129 (2008), 503-509.