

## مطالعات ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک حذف ماده رنگزای اسید نارنجی ۷ با استفاده از پر مرغ و کربن آن

مرضیه باقری<sup>۱\*</sup>، حسین نظریور نجف‌آبادی<sup>۲</sup>

۱- استادیار، گروه مهندسی شیمی، الف) موسسه آموزش عالی غیر انتفاعی جامی، اصفهان، ایران، صندوق پستی: ۸۱۳۵/۳۵۵؛ ب) موسسه آموزش عالی

غیرانتفاعی دانش پژوهان پیشرو، اصفهان، ایران، صندوق پستی: ۸۱۶۵۵۱۴۷۵

۲- کارشناس ارشد، مهندسی شیمی، موسسه آموزش عالی غیرانتفاعی جامی، اصفهان، ایران، صندوق پستی: ۸۱۳۵/۳۵۵

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۲/۱ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۷/۲۲ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۹/۵/۱

### چکیده

در تحقیق حاضر، حذف ماده رنگزای اسید نارنجی ۷ توسط پر مرغ و کربن حاصل از آن به عنوان جاذب بررسی شد. اثر عوامل مختلفی مانند pH، دما، غلظت اولیه ماده رنگزا، مقدار جاذب و زمان تماس مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که بیشینه مقدار حذف ماده رنگزا در pH برابر با ۳، دمای محیط، غلظت مقدار ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر و زمان ماند ۹۰ دقیقه با استفاده از ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر جاذب به دست آمد. حداکثر درصد حذف ماده رنگزا برای جاذب پر مرغ و کربن حاصل از آن به ترتیب ۸۹،۳۷ و ۹۶،۴۱٪ و بیشینه ظرفیت جذب برابر با ۱۳۴،۲۳ و ۱۵۷،۱۱ میلی‌گرم/گرم محاسبه شد. نتایج آزمایش‌ها به خوبی با مدل ایزوترم فرندلیچ با مقادیر ۰،۹۶۶ و ۰،۹۶۶ به ترتیب برای پر مرغ و کربن حاصل از آن هم‌خوانی دارد. همچنین حذف اسید نارنجی ۷ از رابطه سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند و فرآیند خودبه‌خودی است. واژه‌های کلیدی: اسید نارنجی ۷، پر مرغ، جذب سطحی، ایزوترم، سینتیک، ترمودینامیک.

## Studies of Isotherm, Kinetics and Thermodynamics of Acid Orange 7 Dye Removal Using Hen Feather and its Carbon

M. Bagheri<sup>\*1,2</sup>, H. Nazarpour Najafabadi<sup>1</sup>

1- Department of Chemical Engineering, Jami Institute of Technology, P.O. Box: 84919-63395, Isfahan, Iran

2- Department of Chemical Engineering, Daneshpajooan Institute of higher education, P.O. Box: 816551475, Isfahan, Iran

Received: 20-02-2019

Accepted: 14-10-2019

Available online: 22-07-2020

### Abstract

In this research, acid orange 7 dye removal is investigated by using hen feather and its carbon as adsorbents. The effect of different parameters such as pH, temperature, initial concentration of dye adsorption dosage and contact time was studied. The results illustrated that the maximum amount of dye removal could be obtained under pH of 3, ambient temperature, dye concentration of 20 mg/L and retention time of 90 min using 30 mg/L of adsorbent. The maximum removal percentages and maximum adsorption capacity were 89.37, 96.41% and 134.23 mg/g, 157.11 mg/g, respectively for hen feather and its carbon. The experimental results have been fitted well by the Freundlich isotherm model with  $R^2=0.969$  and 0.966 for hen feather and its carbon respectively. Also acid orange 7 dye removal follows the pseudo second-order kinetic equation and it's a spontaneous process. *J. Color Sci. Tech.* 14(2020), 129-141 ©. Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Acid orange 7 dye, Adsorption, Hen feather, Isotherm, Kinetics, Thermodynamics.

## ۱- مقدمه

قبلی تمرکز کرده‌اند. از جمله مواد جاذب استفاده شده برای حذف مواد رنگزا می‌توان به خاک رس [۱۴]، کربن فعال [۱۵]، خاک اره اصلاح شده [۱۶]، رزین‌های تبادل یونی [۱۷]، بنتونیت [۱۸] و پر مرغ [۲۱-۱۹] اشاره نمود. در تحقیقات قبلی از پر مرغ برای حذف مواد رنگزای آنیونی همچون بریلیانیت زرد و حذف مواد رنگزای کاتیونی مانند متیلن آبی استفاده شده است [۲۳، ۲۲].

در این مطالعه برای اولین بار حذف ماده رنگزای اسید نارنجی ۷ از محلول‌های آبی توسط جاذب طبیعی و ارزان‌قیمت پر مرغ و کربن حاصل از آن مورد بررسی قرار گرفت. عوامل مؤثر همچون pH، دما، زمان تماس، مقدار جاذب و غلظت اولیه ماده رنگزا و همچنین شرایط تعادلی مؤثر بر روی عوامل بالا بررسی شد.

## ۲- بخش تجربی

## ۲-۱- مواد و دستگاه‌های مورد نیاز

در این پژوهش، از ماده رنگزای اسید نارنجی ۷ ( $C_6H_{11}N_2NaO_4S$ ) با وزن مولکولی ۳۵۰٫۳ خریداری شده از شرکت الوان ثابت همدان استفاده گردید. برای تنظیم pH از اسید کلریدریک ۰٫۱ مولار و هیدروکسید سدیم ۰٫۱ مولار ساخت شرکت مرک آلمان با درصد خلوص آزمایشگاهی استفاده شد. برای بررسی میزان جذب اسید نارنجی ۷ توسط جاذب مورد نظر از دستگاه تیفسنج تک‌پرتویی UV-Visible مدل EPS-202 از شرکت JENUS کشور چین در طول موج بیشینه ۴۷۸ نانومتر استفاده شد. دستگاه pH متر ساخت شرکت Jenway مدل UK3020 جهت تعیین اسیدی بودن محلول‌ها مورد استفاده قرار گرفت. ترازوی دیجیتال با دقت ۰٫۰۰۰۱ گرم ساخت کارخانه Shimadzu مدل AEL-200 جهت توزین مواد مورد استفاده قرار گرفت. برای اعمال دماهای مختلف از همزن برقی مدل LAB-LINE ساخت کشور آمریکا استفاده شد. اندازه‌گیری سطح ویژه دو جاذب پر مرغ و کربن حاصل از آن مطابق روش BET با استفاده از ایزوترم جذب  $N_2$  در دمای ۷۷٫۳۶ درجه کلوین انجام شد. ریخت‌شناسی جاذب کربن به دست آمده از پر مرغ مورد مطالعه توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی ساخت شرکت Philips مدل XLC30 مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲-۲- روش کار

## ۲-۲-۱- آماده‌سازی محلول نمونه اسید نارنجی ۷ و رسم منحنی

## کالیبراسیون

ابتدا محلول مادر با غلظت  $1000 \text{ mg/l}$  از ماده رنگزای اسید نارنجی ۷ تهیه شد. در ادامه به منظور تهیه محلول‌های مورد نیاز برای آزمایشات، از رقیق‌سازی محلول مادر استفاده شد. برای محاسبه طول موج بیشینه، محلول ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر از اسید نارنجی ۷ در دستگاه

امروزه مردم به حفظ محیط‌زیست و میزان اثرات مخرب احتمالی صنایع مختلف در انتشار آلودگی‌هایی، مانند مواد رنگزا، بیش از پیش توجه می‌کنند [۱]. بیشترین مصارف مواد رنگزا در صنایع نساجی، مواد غذایی، دارویی، وسایل آرایشی و تزئینی، وسایل پلاستیکی، عکس‌برداری و صنایع کاغذ است. سلامت انسان و سایر جانداران بطور مستقیم و غیرمستقیم توسط رها شدن فاضلاب در طبیعت تحت تاثیر قرار می‌گیرد. لازم به ذکر است بیشتر مواد رنگزا سمی و سرطان‌زا بوده و نیز باعث کاهش نفوذ نور در آب و فعالیت فوتوسنتزی می‌شود که در پی آن کاهش اکسیژن و مشکلات بعدی را به دنبال خواهد داشت [۲]. بیشترین سهم آلودگی طبیعت توسط مواد رنگزا، مربوط به صنایع نساجی به خصوص مواد رنگزای دسته آزو، می‌باشد که به صورت گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرد. مواد رنگزای آزو در آب انحلال‌پذیر و به راحتی قابلیت آبکافت شدن به شکل‌های نامحلول در آب دارند [۳، ۲]. همچنین باعث ایجاد سمیت، جهش‌زایی و سرطان‌زایی در بدن انسان می‌گردد [۴]. اسید نارنجی ۷، جز مواد رنگزای آزو می‌باشد که باعث ایجاد تومور می‌گردد [۶، ۵]. روش‌های گوناگونی برای حذف مواد رنگزا از فاضلاب صنایع نساجی وجود دارد که می‌توان آن‌ها را به روش‌های شیمیایی، زیستی و فیزیکی [۷]، تقسیم‌بندی کرد. روش‌های شیمیایی شامل انعقاد یا لخته‌سازی همراه با فلوتاسیون و فیلتراسیون، ته‌نشینی، الکتروفلوتاسیون، انعقاد الکترونیکی، با وجود ساده و اقتصادی بودن به دلیل تولید لجن تغلیظ شده مشکلاتی مانند چگونگی دفع این نوع پساب‌ها را دارد. از دیگر روش‌های شیمیایی می‌توان به روش‌های متداول اکسایش، پرتودی یا فرآیندهای الکتروشیمی اشاره کرد. مزایای این روش‌ها شامل عدم تولید پسماند، استفاده از مواد شیمیایی ناچیز و مؤثر برای حذف مواد رنگزای با ساختار مولکولی پیچیده می‌باشد که با این وجود می‌توان به مشکلاتی چون پرهزینه بودن، تولید محصولات جانبی و محدودیت‌های تخصصی در هنگام استفاده از این روش‌ها اشاره نمود [۸]. بسیاری از میکروارگانیسم‌ها از قبیل باکتری‌ها، مخمرها، جلبک‌ها، و قارچ‌ها قادر به تجمع و تخریب آلاینده‌های مختلف می‌باشند. به همین دلیل، تصفیه زیستی اغلب در مقایسه با سایر فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی از نظر اقتصادی مؤثر می‌باشد. اما فرآیند این نوع روش‌ها بسیار کند بوده و نیاز به نگهداری و تغذیه میکروارگانیسم‌ها دارد [۹، ۱۰].

در بین روش‌های فیزیکوشیمیایی، فرآیند جذب سطحی یک روش مؤثر و اقتصادی برای حذف مواد رنگزا از فاضلاب صنایع نساجی شناخته می‌شود [۱۱، ۱۲]. از مزایای این روش می‌توان به طراحی ساده، کنترل آسان، سرعت عمل مناسب، بازدهی بالا و اقتصادی بودن اشاره کرد [۱۳]. در سال‌های اخیر، تعداد قابل توجهی از مطالعات بر روی مواد جاذب کم هزینه به عنوان جایگزین مواد

اندازه‌گیری شد و با مقدار جذب اولیه (قبل از اضافه نمودن جاذب به محلول ماده رنگزا) مقایسه گردید. آنگاه نمودار درصد حذف به عنوان تابعی از pH در محدوده ۹-۲ رسم گردید.

#### ۲-۲-۵- تأثیر غلظت اولیه محلول ماده رنگزا

غلظت ماده رنگزا یکی دیگر از عوامل موثر بر میزان رنگبری توسط جذب سطحی می‌باشد. برای رسیدن به غلظت اولیه بهینه آزمایش‌های مربوط به مراحل قبل با همان شرایط این بار با تغییر غلظت محلول ماده رنگزا انجام شد. به این صورت که ۵۰ میلی‌لیتر از محلول ماده رنگزای اسید نارنجی ۷ با غلظت‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر، جاذب ۳۰ mg/l با دور هم‌زن ثابت، در دمای آزمایشگاه و pH برابر ۳ تهیه گردید و برای هر کدام از آزمایشات به مدت ۹۰ دقیقه زمان داده شد. پس از جداسازی جاذب، میزان جذب محلول‌ها با دستگاه طیف‌سنج اندازه‌گیری شد.

#### ۲-۲-۶- تأثیر مقدار جاذب

در این آزمایش جهت تعیین مقدار بهینه جاذب در فرآیند جذب، در نمونه‌های ۵۰ میلی‌لیتری از محلول ماده رنگزا با غلظت بهینه ۲۰ mg/l در هر مرحله مقادیر ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر از هر یک از جاذب‌ها به طور جداگانه در بالن‌های حجمی ریخته شد. لازم به ذکر است که pH هر کدام از محلول‌ها برابر ۳، دما برابر با دمای محیط آزمایشگاه و زمان ۹۰ دقیقه در نظر گرفته شد. همچنین دور هم‌زن در تمام نمونه‌ها مقداری یکسان در نظر گرفته شد و در نهایت برای هر محلول عدد جذب توسط دستگاه طیف‌سنج خوانده شد.

#### ۲-۲-۷- تأثیر زمان تماس

برای بررسی اثر زمان تماس بر فرآیند رنگبری توسط جاذب‌های مورد نظر در دمای محیط آزمایشگاه، محلول‌هایی با غلظت اولیه ۲۰ mg/l و حجم نمونه ۵۰ ml از محلول ماده رنگزای اسید نارنجی ۷ با pH برابر ۳ تهیه شد سپس مقدار ۳۰ mg/l از هر جاذب به طور جداگانه به هر محلول اضافه شد و در زمان‌های ۱۰ تا ۱۲۰ دقیقه بر روی هم‌زن مغناطیسی با دور ثابت قرار گرفت.

#### ۲-۲-۸- تأثیر دما

برای بررسی اثر دما بر فرآیند جذب در نمونه‌های مورد نظر با مقادیر بهینه بدست آمده در مراحل قبل (pH برابر ۳، زمان ۹۰ دقیقه، مقدار برای هر جاذب ۳۰ mg/l و غلظت اولیه ۲۰ mg/l) دماهای مختلفی مانند ۳۰، ۴۰ و ۵۰ درجه سانتی‌گراد انتخاب شد. در پایان هر محلول را صاف کرده و با دستگاه طیف‌سنج عدد جذب برای محلول‌های مورد آزمایش خوانده شد. به این ترتیب دمای بهینه فرآیند به دست آمد.

طیف‌سنج UV-Vis قرار داده شد و جذب محلول مورد آزمایش در محدوده طول موجی ۳۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر خوانده شد. نتایج نشان داد که طول موج بیشینه محلول اسید نارنجی ۷ برابر با ۴۷۸ nm است، سپس منحنی کالیبراسیون این ماده رنگزا در محدوده مورد نظر رسم شد. بر اساس منحنی کالیبراسیون مقدار  $R^2 = 0.9995$  به دست آمد. در کلیه آزمایش‌ها برای محاسبه درصد حذف ماده رنگزا توسط جاذب‌های پر مرغ و زغال حاصل از آن از رابطه ۱ استفاده شد.

$$\text{Decolourization}(\%) = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

در این رابطه  $A_0$  عدد جذب اولیه محلول ماده رنگزا بدون حضور جاذب و  $A$  عدد جذب نهایی محلول ماده رنگزا بعد از اضافه کردن جاذب می‌باشد.

#### ۲-۲-۲- آماده‌سازی جاذب پر مرغ

پر مرغ از کشتارگاه واقع در شهر اصفهان تهیه گردید. سپس پر مرغ توسط آب مقطر از هرگونه آلودگی ظاهری تمیز شد و به قطعات ریز خرد شد. آنگاه در کوره با دمای ۱۱۰-۱۰۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت کاملاً خشک شد و تا زمان مصرف در دسیکاتور نگهداری شد [۲۱]. این جاذب HF-S نامگذاری گردید.

#### ۲-۲-۳- آماده‌سازی جاذب زغال پر مرغ

برای تهیه این نوع زغال، ابتدا پر مرغ توضیحات بخش ۲-۲-۲ آماده شد. سپس فرآیند زغالی‌شدن به وسیله کوره لوله‌ای شکل تحت جریان گاز بی اثر نیتروژن تا دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد با نرخ  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  انجام گرفت و پس از سرد شدن تحت جریان نیتروژن به اندازه‌های ریز تبدیل و تا زمان مصرف در دسیکاتور نگهداری شد [۲۴]. این جاذب CHF-S نامگذاری گردید.

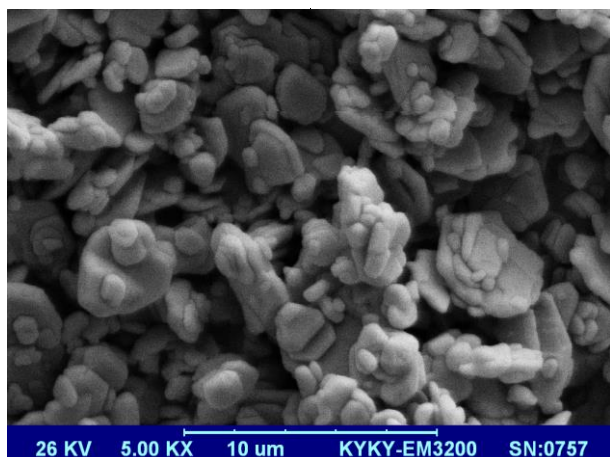
#### ۲-۲-۴- تأثیر pH

یکی از تاثیرگذارترین عامل بر روی حذف ماده رنگزا، عامل pH می‌باشد که نه تنها بر روی بار سطحی جاذب، بلکه بر میزان یونش گروه‌های عاملی مواد رنگزا و نیز روی مکان‌های فعال جاذب تأثیر می‌گذارد. برای بررسی اثر pH روی میزان حذف ماده رنگزا، تعداد ۵ بالن حجمی ۵۰ میلی‌لیتری آماده شد که هر بالن حجمی حاوی ۵۰ میلی‌لیتر محلول ۲۰ mg/l از محلول اسید نارنجی ۷ بود. سپس با اضافه کردن مقادیر مناسبی از محلول HCl و NaOH ۰.۱ مولار، مقدار pH محلول‌ها در محدوده ۳ تا ۹ تنظیم شد. مقدار استفاده شده برای هر جاذب ۳۰ mg/l انتخاب شد. به مدت ۹۰ دقیقه در دمای آزمایشگاه بر روی هم‌زن مغناطیسی قرار داده شد. آنگاه در کلیه نمونه‌ها، جاذب مورد استفاده توسط سانتی‌فیوژ از محلول مورد آزمایش جداسازی گردید و در نهایت جذب تمام محلول‌ها توسط دستگاه طیف‌سنج

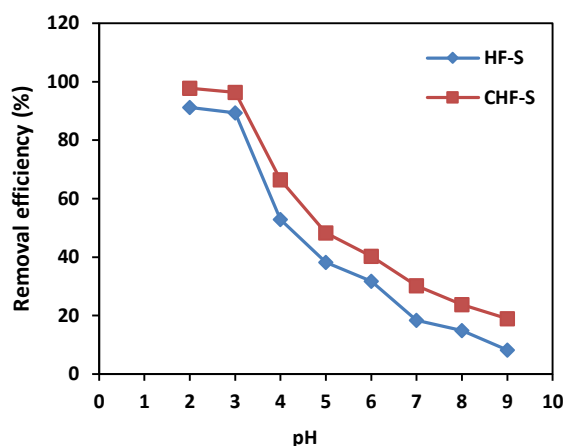
از طرف دیگر افزایش pH محلول باعث افزایش مکان های منفی بر روی جاذب می‌شود. سطح جاذب با بار الکتریکی منفی به دلیل دافعه ایجاد شده بین آنیون‌های اسید نارنجی ۷ و سطح جاذب نسبت به جذب ماده رنگزای آنیونی تمایلی نشان نمی‌دهد که همین امر باعث جذب کمینه ماده رنگزا می‌شود [۲۵]. با توجه به نتیجه آزمایشات pH برابر با ۳ با بیشترین حذف ماده رنگزا، به عنوان pH بهینه برای جذب اسید نارنجی ۷ توسط جاذب HF-S و CHF-S انتخاب شد.

جدول ۱: مقایسه سطح ویژه، حجم و قطر میانگین تخلخل HF-S و CHF-S.

نمونه	سطح ویژه (m <sup>2</sup> /g)	میانگین قطر تخلخل (nm)	میانگین حجم تخلخل (cm <sup>3</sup> /g)
HF-S	۱۴,۹۰	۲,۱۸	۰,۳۵
CHF-S	۱۶,۲۱	۱,۹۳	۰,۳۵



شکل ۱: تصویر SEM کربن به دست آمده از پر مرغ (CHF-S).



شکل ۲: تاثیر pH محلول بر روی میزان حذف ماده رنگزا با غلظت ۲۰ mg/l، ۳۰ mg/l جاذب، در ۹۰ دقیقه و دمای آزمایشگاه.

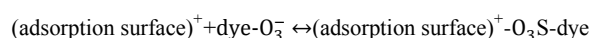
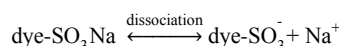
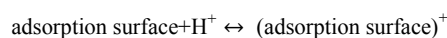
### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- مشخصه‌یابی جاذب

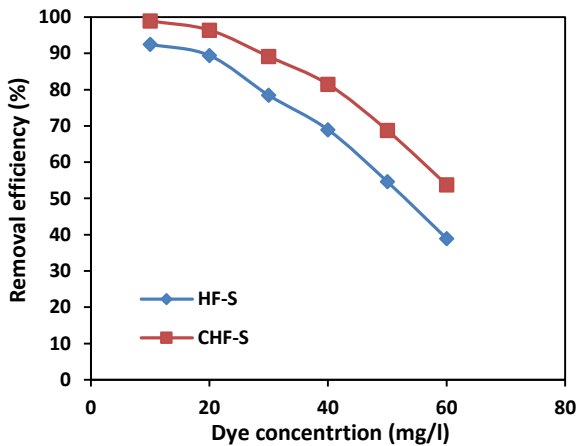
پر مرغ در کشور به راحتی و با قیمت بسیار پایین در دسترس است. بر اساس تحقیقات انجام شده مواد شیمیایی سازنده پر مرغ شامل ۸۲ درصد پروتئین، ۶ درصد چربی، ۴ درصد خاکستر، ۶ درصد فیبر، ۱,۸ درصد لیزین، ۴,۹ درصد متیونین + سیستئین و ۰,۵ درصد فلزاتی مانند کلسیم، منیزیم، سزیم، روی و غیره می‌باشد [۲۰]. برای مقایسه سطح ویژه دو جاذب آزمون BET از جاذب‌های HF-S و CHF-S گرفته شد. نتایج حاصل از آزمون BET شامل سطح ویژه، حجم کلی تخلخل‌ها و میانگین قطر ذرات در جدول ۱ خلاصه شد. همچنین آزمون SEM برای جاذب کربن حاصل از پر مرغ انجام شد. نتایج حاصل از شکل ۱ نشان داده شد که متوسط اندازه ذرات در محدوده میکرو قرار دارد و نیز شکل ذرات به صورت تقریباً کروی، نامتقارن و یکنواخت می‌باشد.

#### ۳-۲- تاثیر pH

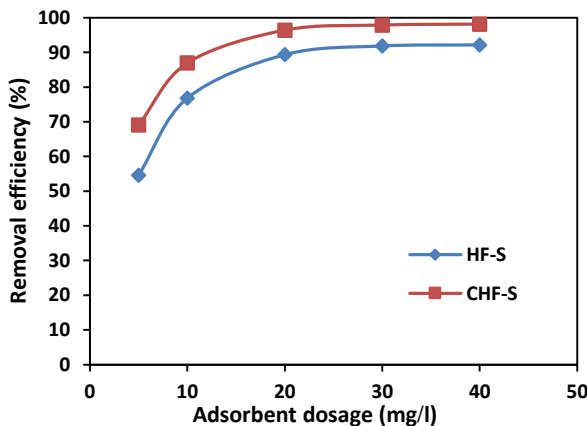
مقدار pH محلول بار الکتریکی سطح جاذب را تعیین می‌کند که برهم‌کنش بین ماده جاذب و ماده جذب شونده را تحت تاثیر قرار می‌دهد. تغییر pH محلول برای پی بردن به میزان اثرگذاری بر روی میزان جذب ماده رنگزا انجام می‌پذیرد. تاثیر pH محلول بر روی سطحی جاذب و یونیزه کردن و یا شکسته شدن مولکول‌های ماده جذب شونده می‌باشد [۲۵]. با توجه به نتایج حاصل از شکل ۲، با افزایش pH از ۲ به ۹، درصد حذف ماده رنگزا برای جاذب HF-S از مقدار ۸۹,۳۷٪ به ۲۱,۸٪ و برای جاذب CHF-S از مقدار ۹۶,۴۱٪ به ۱۸,۹۲٪ می‌یابد. این نتایج نشان می‌دهد که pH اسیدی برای جذب ماده رنگزا توسط جاذب زیستی مناسب‌تر است. این حقیقت به این دلیل می‌تواند باشد که در pH های پایین‌تر غلظت یون‌های H<sup>+</sup> محلول بیشتر است و سطح جاذب با جذب یون H<sup>+</sup> بار الکتریکی مثبت پیدا می‌کند و چون ماده رنگزا مورد نظر یک ترکیب آنیونی می‌باشد، به خاطر ایجاد بار الکتریکی مثبت روی سطح جاذب یک جاذبه الکترواستاتیک قوی بین آنیون‌های اسید نارنجی ۷ و جاذب به‌وجود می‌آید که همین امر باعث جذب بیشینه ماده رنگزا می‌شود. می‌توان تاثیر pH را در حذف ماده رنگزا به صورت زیر نیز نشان داد:



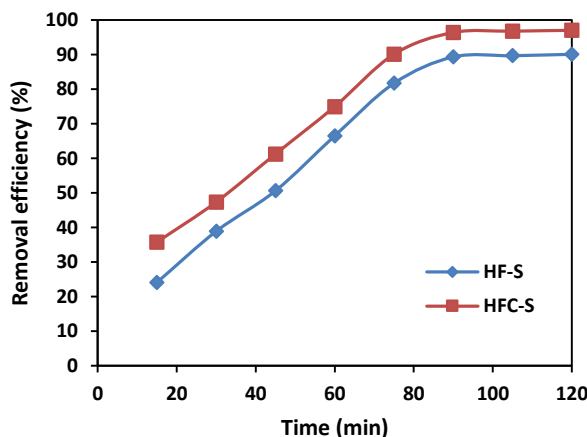
جاذب باشد. پس از گذشت زمان مشخص به دلیل اشباع شدن مکان‌های فعال در دسترس مولکول‌های ماده رنگزا در سطح جاذب، میزان حذف ماده رنگزا تقریباً ثابت می‌ماند [۲۸]. براساس نتایج حاصل بهترین زمان تماس در این تحقیق ۹۰ دقیقه به دست آمد.



شکل ۳: تاثیر غلظت محلول ماده رنگزای اسید نارنجی ۷ محلول بر روی میزان حذف ماده رنگزا در pH برابر ۳، ۳۰ mg/l جاذب، در ۹۰ دقیقه و در دمای آزمایشگاه.



شکل ۴: تاثیر مقدار جاذب بر روی میزان حذف ماده رنگزا با غلظت ۲۰ mg/l، در pH برابر ۳، در ۹۰ دقیقه و در دمای آزمایشگاه.



شکل ۵: تاثیر زمان تماس بر روی میزان حذف ماده رنگزا با غلظت ۲۰ mg/l، در pH برابر ۳ و در دمای آزمایشگاه.

### ۳-۲- تاثیر غلظت محلول ماده رنگزا بر فرآیند رنگبری

همان‌گونه که در شکل ۳ قابل مشاهده است، با افزایش غلظت محلول میزان حذف کاهش می‌یابد. این موضوع احتمالاً به خاطر اشباع شدن مکان‌های فعال جذب ماده رنگزا روی سطح جاذب، در اثر افزایش غلظت ماده رنگزا از یک حد مشخص باشد. برای یک مقدار مشخص از جاذب برای غلظت‌های پایین ماده رنگزا، جذب یون‌های رنگی در محلول توسط جاذب با سرعت بیشتری انجام می‌پذیرد. با افزایش غلظت محلول تعداد یون‌های رنگی محلول از تعداد مکان‌های فعال موجود در سطح جاذب که ثابت می‌باشند فراتر می‌رود که همین امر کاهش درصد حذف ماده رنگزا در اثر افزایش غلظت محلول را در پی خواهد داشت. در واقع با افزایش غلظت ماده رنگزا در محلول منافذ جاذب از مولکول‌های ماده رنگزا اشباع شده و به مرور از میزان جذب آن کاسته می‌شود. [۲۶]. با توجه به نتایج به دست آمده غلظت بهینه محلول اسید نارنجی ۷، معادل ۲۰ mg/l است.

### ۳-۴- تاثیر مقدار جاذب بر روی میزان رنگبری

مقدار جاذب یکی دیگر از عوامل تاثیرگذار بر روی فرآیند جذب می‌باشد. نتایج در شکل ۴ نشان می‌دهد با افزایش مقدار جاذب، میزان حذف ماده رنگزا نیز افزایش می‌یابد. این موضوع به دلیل افزایش تعداد مکان‌های فعال سطح جاذب با افزایش مقدار جاذب می‌باشد که افزایش میزان حذف ماده رنگزا را در پی دارد. معمولاً در سیستم‌های جامد - مایع، به دلیل کاهش نسبت آلودگی جذب شده به واحد جرم با افزایش مقدار جاذب، ظرفیت حذف افزایش می‌یابد [۲۷]. با افزایش مقدار جاذب از ۰٫۱ تا ۰٫۵ گرم، درصد حذف ماده رنگزا از ۵۴٫۶۱ به ۹۲٫۱۹ برای جاذب HF-S افزایش یافت. همچنین ظرفیت جذب از ۲٫۷۳ به ۰٫۹۲ میلی‌گرم بر گرم برای جاذب HF-S کاهش می‌یابد. با توجه به شکل ۲ مقدار بهینه جاذب ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر انتخاب شد. کاهش ظرفیت جذب با افزایش مقدار جاذب HF-S را می‌توان به اثر هم‌پوشانی یا تجمع ماده رنگزا بر روی سطح جاذب نسبت داد که باعث کاهش سطح در دسترس مولکول‌های ماده رنگزا می‌شود [۲۷]. نرخ بالای میزان حذف ماده رنگزا در شروع واکنش را می‌توان به خاطر سطح تماس زیاد جاذب زیستی برای آن دانست. پس از گذشت زمان مشخص به دلیل کاهش مکان‌های فعال در دسترس مولکول‌های ماده رنگزا در سطح جاذب این نرخ کاهش می‌یابد.

### ۳-۵- تاثیر زمان تماس بر روی میزان رنگبری

براساس نتایج (شکل ۵) تا زمان ۹۰ دقیقه میزان افزایش حذف ماده رنگزا به سرعت انجام می‌گیرد و پس از آن با گذشت زمان افزایش درصد حذف ماده رنگزا با نرخ کمتری ادامه پیدا می‌کند و در نهایت ثابت می‌ماند. در زمان تماس اولیه، حذف سریع ماده رنگزا توسط جاذب می‌تواند به دلیل فراوانی و نیز در دسترس بودن مکان‌های فعال بیشتر در سطح

که در این رابطه  $C_e$  غلظت ماده حل‌شده در حالت تعادل،  $q_e$  ظرفیت جذب در حالت تعادل،  $q_m$  حداکثر ظرفیت جذب (mg/g) و  $b$  ثابت جذب لانگمویر می‌باشد [۳۱].

– **مدل فرندلیچ:** این رابطه فرآیند جذب را از نظر انرژی در یک سطح ناهمگون بیان می‌کند و به صورت رابطه ۳ تعریف می‌شود.

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (3)$$

در رابطه ۲،  $K_f$  و  $n$  ثابت‌های فرندلیچ هستند.  $\log K_f$  عرض از مبدا و  $1/n$  شیب نمودار فرندلیچ است. این مدل برای غلظت‌های پایین کاربرد بیشتری دارد [۳۲].

– **مدل تمکین:** با استفاده از مدل ایزوترم تمکین اثرات برهم‌کنش‌های غیرمستقیم جاذب/جذب‌شونده در فرآیند جذب تخمین زده می‌شود. البته لازم به ذکر است که این ایزوترم تنها در محدوده متوسطی از غلظت یون‌ها معتبر است. رابطه ایزوترم تمکین به صورت رابطه ۴ نشان داده می‌شود.

$$q_e = B_1 \ln(K_T) + B_1 \ln(C_e) \quad (4)$$

در این رابطه  $K_T$  ثابت تمکین برحسب  $l/mg$  می‌باشد. با رسم نمودار  $q_e$  برحسب  $\ln(C_e)$  می‌توان ثابت‌های  $K_T$  و  $B_1$  را محاسبه کرد [۳۳].

– **مدل ایزوترم جوانوویک:** این مدل برای توصیف تعادل جذب در سطوح ناهمگن استفاده می‌شود. شکل خطی مدل جوانوویک در رابطه ۵ نشان داده شده است.

$$\ln q_e = \ln q_{max} - K_J C_e \quad (5)$$

که در این رابطه  $K_J$  ثابت جوانوویک می‌باشد که  $q_{max}$  بیشینه ماده جذب شده می‌باشد که از رسم نمودار  $\ln q_e$  در مقابل  $C_e$  به دست می‌آید [۳۴].

– **مدل D-R:** در این مدل سازوکار جذب با استفاده از توزیع انرژی گوسین برای سطوح ناهمگن توضیح داده می‌شود. مدل D-R، مانند مدل تمکین، تنها برای محدوده متوسط از غلظت یون معتبر است. ایزوترم D-R در رابطه ۶ نشان داده شده است [۳۵].

$$\ln(q_e) = \ln(q_{max}) - B\varepsilon^2 \quad (6)$$

که در این رابطه،  $\varepsilon$  ثابت ایزوترم D-R می‌باشد و از طریق رابطه ۷ به دست می‌آید.

$$\varepsilon = \left[ RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \right]^2 \quad (7)$$

که در این رابطه،  $R$  ثابت گازها ( $8.314 \text{ J/mol.K}$ ) و  $T$  دما

### ۳-۶- تاثیر دما بر روی میزان رنگبری

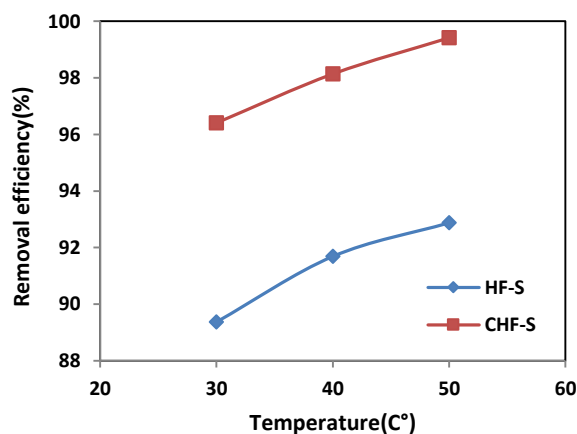
با توجه به شکل ۶ می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش دما میزان حذف ماده رنگزا نیز بیشتر می‌شود. این پدیده را می‌توان به افزایش نرخ نفوذ مولکول‌های ماده جذب‌شونده در لایه مرزی بیرونی و ورود به حفره‌های داخلی ذرات جاذب و یا افزایش اندازه حفره‌ها مربوط دانست [۲۹]. همچنین افزایش دما می‌تواند باعث افزایش سرعت حرکت مولکول‌های ماده رنگزا گردد. با توجه به نتایج به دست آمده هرچند با افزایش دما، میزان حذف ماده رنگزا بیشتر گردید، اما چون این افزایش چندان شدید نیست دمای بهینه، دمای محیط آزمایشگاه انتخاب شد.

### ۳-۷- مطالعه ایزوترم‌های جذب سطحی

ایزوترم‌های جذب در واقع رابطه بین مقدار ماده جذب‌شده بر روی جاذب و غلظت ماده جذب‌شده در محلول در حال تعادل را نشان می‌دهد. امروزه برای بیان ارتباط بین جذب و غلظت ماده رنگزای باقی‌مانده در محلول، مدل‌های زیادی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این مطالعه از مدل‌های لانگمویر، فرندلیچ، تمکین، جنرالایز، D-R و مدل جوانوویک استفاده شد [۳۰].

– **مدل ایزوترم لانگمویر:** مدل ایزوترم جذب لانگمویر مربوط به جذب تک لایه‌ای بوده که فرض می‌شود که جذب زیستی در جایگاه‌های ویژه یکسان (یکنواخت) رخ می‌دهد. براساس این مدل هیچ‌گونه نیروی برهم‌کنشی بین مولکول‌های جذب‌شونده وجود ندارد. همچنین فقط مونولایه‌ها برای تشکیل محل‌های جذب تشکیل می‌شوند. یعنی مولکول‌های جذب‌شونده به مولکول‌های دیگری که قبلاً جذب شده‌اند، آسیب نمی‌رسانند. رابطه لانگمویر به صورت رابطه ۲ بیان می‌شود.

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (2)$$



شکل ۶: تاثیر دما بر روی میزان حذف ماده رنگزا با غلظت ۲۰ mg/l، در pH برابر ۳ و در زمان ۹۰ دقیقه.

(کلوین) می‌باشد.

– مدل جنرالایز: رابطه مدل جنرالایز به صورت رابطه ۸ می‌باشد.

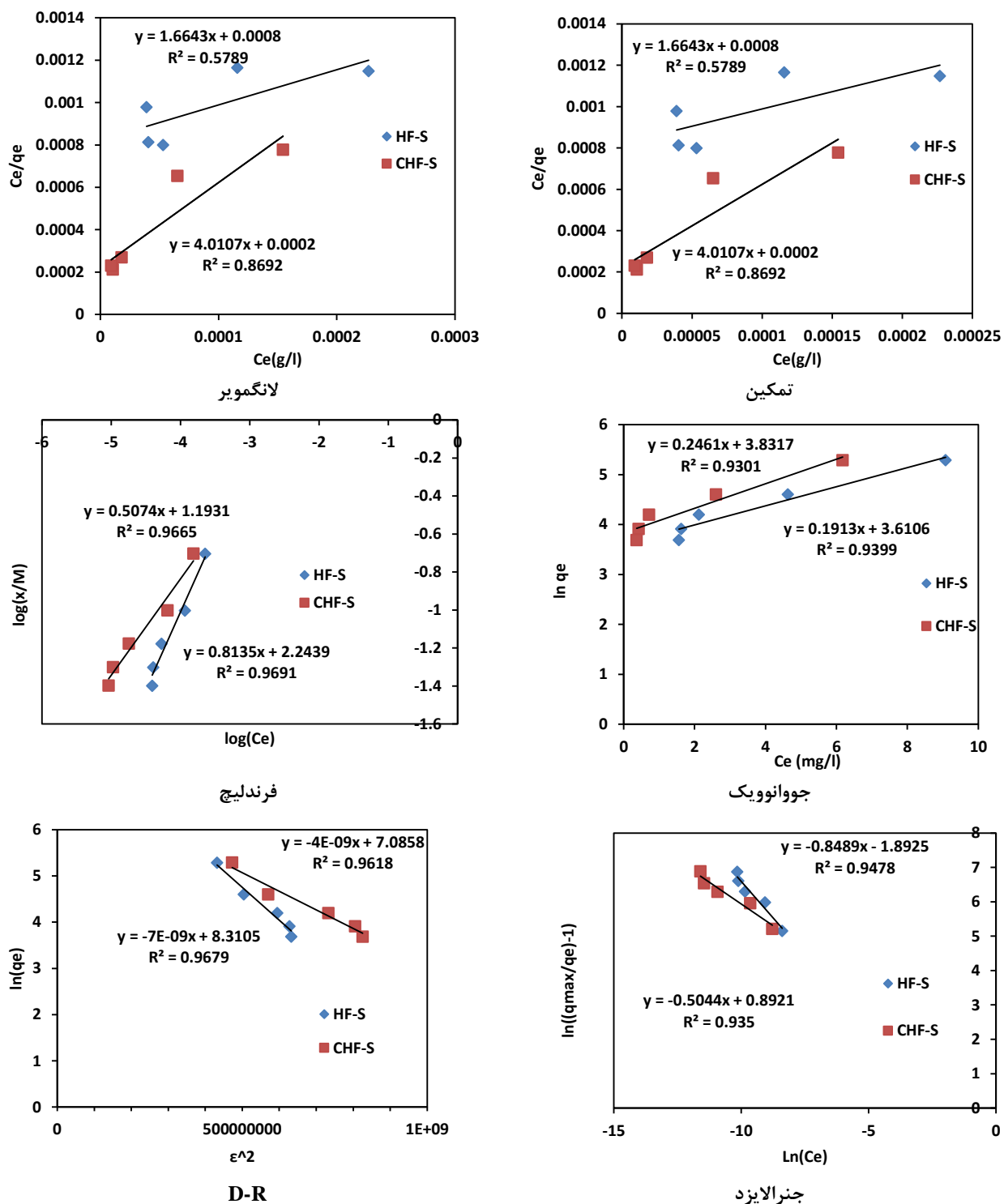
$$\ln \left[ \left( \frac{q_{max}}{q_e} \right) - 1 \right] = \ln(K_G) - N \ln(C_e) \quad (8)$$

که در این رابطه  $K_G$  ثابت اشباع (mg/l)،  $N$  ثابت اتصال گروهی،  $q_{max}$  بیشترین ظرفیت جذب ماده جاذب (mg/g)،  $C_e$  و  $q_e$  به ترتیب غلظت تعادلی ماده رنگزا در محلول و جاذب می‌باشد. از رسم نمودار  $\ln \left[ \left( \frac{q_{max}}{q_e} \right) - 1 \right]$  بر حسب  $\ln(C_e)$  و یافتن شیب و عرض از مبدا آن،  $K_G$  و  $N$  به دست می‌آید [۳۴].

در این مطالعه از همه مدل‌های ذکر شده برای ارزیابی و بررسی داده‌های به دست آمده از آزمایشات استفاده شد. مشخصه‌های به دست آمده از مدل‌های مختلف اطلاعات مهمی در مورد سازوکار جذب زیستی و خواص سطح و تمایل جاذب در اختیار می‌گذارد. رگرسیون خطی معمولاً برای تعیین بهترین ایزوترم جذب به کار می‌رود و کاربردی بودن رابطه جذب توسط بحث در مورد ضرایب رابطه انجام می‌گیرد. نتایج به دست آمده در شکل ۷ نشان داده شد. همچنین مقادیر ثابت‌های مهم مربوط به شش ایزوترم مورد بررسی محاسبه شد که در جدول ۲ این نتایج ارائه گردید.

جدول ۲: مقادیر ثابت‌های مهم مربوط به ایزوترم‌های مختلف فرآیند جذب اسید نارنجی ۷ توسط HF-S و CHF-S.

ایزوترم لانگمویر							
$q_{max}(mg/g)$		$K_L (L/mg)$		$R_L$		$R^2$	
HF-S	CHF-S	HF-S	CHF-S	HF-S	CHF-S	HF-S	CHF-S
۱۳۴,۲۳	۱۵۷,۱۱	۲,۵۸	۳,۲۹	۰,۹۵۰۹	۰,۹۳۸۲	۰,۵۷۸	۰,۸۶۹
ایزوترم تمکین							
$K_T (L/mg)$		$B$		$R^2$			
HF-S	CHF-S	HF-S	CHF-S	HF-S	CHF-S		
۴۱۵۶۴,۴۳	۲۲۱۲۵,۹۸	۸۰,۸۳	۴۹,۶۴	۰,۵۷۸		۰,۸۹۷	
ایزوترم جنرالایزد							
$N$		$K_G$		$R^2$			
HF-S	CHF-S	HF-S	CHF-S	HF-S	CHF-S		
۰,۸۵	۰,۵	۰,۱۵	۲,۴۴	۰,۹۴۷		۰,۹۳۵	
ایزوترم فرنرندلیچ							
$1/n$		$n$		$K_f (mg/g)$		$R^2$	
HF-S	CHF-S	HF-S	CHF-S	HF-S	CHF-S	HF-S	CHF-S
۰,۸۱۳	۰,۵۰۸	۱,۲۳	۱,۹۷	۱۷۴,۹۸	۱۵,۵۹	۰,۹۶۹	۰,۹۶۶
ایزوترم D-R							
$q_s (mg/g)$		$B$		$R^2$			
HF-S	CHF-S	HF-S	CHF-S	HF-S	CHF-S		
۴۰۶۴,۳۱	۱۱۹۳,۹۲	۹e۴	۹e۷	۰,۹۶۷		۰,۹۶۱	
ایزوترم جووانوویک							
$q_{max}(mg/g)$		$K_f$		$R^2$			
HF-S	CHF-S	HF-S	CHF-S	HF-S	CHF-S		
۹,۸۱	۱۰,۴۱	۰,۱۹۱۳	۰,۲۴۶۱	۰,۹۳۹۹		۰,۹۳۰۱	



شکل ۷: نتایج مدل‌های ایزوترم مختلف برای حذف اسید نارنجی ۷.

نتیجه‌گیری نمود که مدل لانگمویر برای جذب ماده رنگزای اسید نارنجی ۷ توسط جاذب مورد نظر مدل مناسبی نمی‌باشد. در ایزوترم مدل فروندلیچ مقدار عددی  $1/n$  کمتر از یک می‌باشد. مقدار  $1/n$  بیانگر نحوه توزیع ذرات مواد جذب شونده متصل شده به سطح ماده

در ایزوترم مدل لانگمویر زمانی که مقدار  $R_L$  در بازه بین صفر تا یک باشد. بیانگر مطلوب بودن فرایند جذب می‌باشد در این مطالعه با توجه به اینکه مقدار  $R_L$  بسیار به یک نزدیک می‌باشد و نیز مقدار  $R^2$  برای هر دو جاذب از یک فاصله زیادی دارد، می‌توان



نمایش داده می‌شود.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_{eq} - k_1 t \quad (9)$$

که در این رابطه  $q_e$  و  $q_t$  به ترتیب مقدار ماده رنگزای اسید نارنجی ۷ جذب شده در تعادل و در زمان  $t$  (min) می‌باشد. همچنین  $k_1$  ثابت سرعت جذب برحسب  $(\text{min}^{-1})$  می‌باشد. با فرض خطی بودن متغیر،  $k_1$  از رسم نمودار  $(\ln q_e - q_t)$  برحسب  $t$  محاسبه می‌گردد [۳۶].

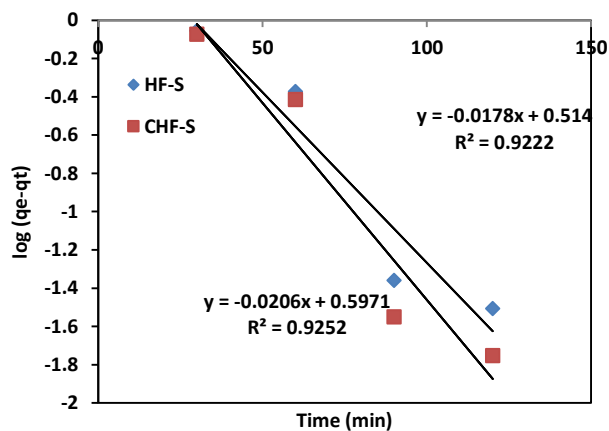
### ۳-۸-۲- رابطه شبه مرتبه دوم

در یک مدل شبه مرتبه دوم، فرض بر این است که فرآیند جذب می‌تواند از طریق جذب شیمیایی کنترل شود. فرم شبه مرتبه دوم به صورت رابطه ۱۰ می‌باشد.

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

اگر رابطه از نوع شبه مرتبه دوم پیروی کند بایستی نمودار  $t/q_t$  در مقابل  $t$  خطی باشد.  $k_2$  ثابت سرعت رابطه شبه مرتبه دوم است که از نمودار  $t/q_t$  در مقابل  $t$  محاسبه می‌گردد [۳۷].

سینتیک جذب اسید نارنجی ۷ توسط جاذب HF-S و CHF-S با استفاده از مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم بررسی شد. که نتایج حاصل از محاسبات در شکل ۷ و جدول ۳ نشان داده شده است.



رابطه سینتیک شبه مرتبه اول

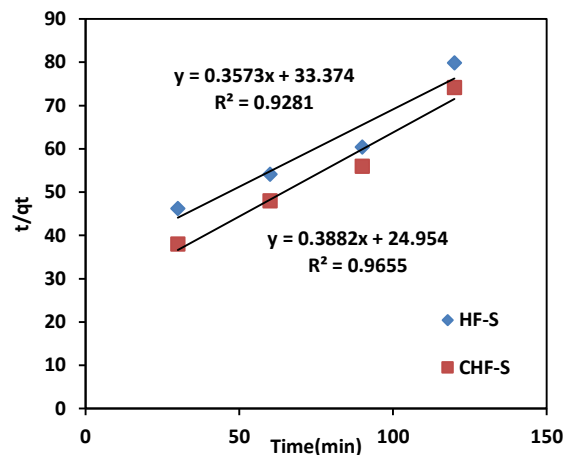
جاذب است. بنابراین می‌توان گفت که سطح جاذب حالت ناهمگنی دارد. همچنین با توجه به ثابت‌های به دست آمده بر اساس مدل ایزوترمی D-R می‌توان اینطور استنباط کرد که سطح جاذب‌های مورد استفاده یک سطح ناهمگن با پتانسیل جذب ثابت دارند. مقدار  $R^2$  یا ضریب همبستگی بهترین عامل برای تعیین مدل‌سازی ایزوترم فرآیند به شمار می‌رود [۳۲]. لذا جهت تعیین بهترین مدل‌سازی برای ایزوترم جذب در این تحقیق از فاکتور ضریب همبستگی استفاده شده است. نتایج به دست آمده از ضریب همبستگی مدل ایزوترم حاکی از این است که مدل فرندلیچ با مقادیر  $R^2$  برابر با ۰.۹۶۹ و ۰.۹۶۶ به ترتیب برای جاذب پرمرغ و کربن حاصل از آن بهترین مدل برای توصیف داده‌های جذب برای حذف اسید نارنجی ۷ توسط دو جاذب مورد استفاده در این تحقیق می‌باشند.

### ۳-۸-۳- بررسی سینتیک جذب

سینتیک جذب سطحی ارتباط ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی جاذب، ذرات ماده جذب شده و همچنین تأثیر سازوکار جذب سطحی را نشان می‌دهد. برای بررسی سازوکار فرآیند جذب سطحی از قبیل واکنش شیمیایی، کنترل نفوذ و انتقال جرم چند مدل سینتیک در شرایط آزمایشگاهی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این مطالعه از دو مدل شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم استفاده گردید.

### ۳-۸-۱- رابطه شبه مرتبه اول

رابطه سرعت شبه مرتبه اول برای بیان سرعت جذب یک ماده محلول از محیط‌های آبی استفاده می‌شود که به صورت رابطه ۹



رابطه سینتیک شبه مرتبه دوم

شکل ۸: بررسی سینتیک واکنش حذف اسید نارنجی ۷.

تجربی وجود دارد که این خود پایین بودن کمینه مربعات خطا را به دنبال دارد. با توجه به اینکه کمینه مربعات خطا خود نیز در کنار بالا بودن ضریب همبستگی دو عامل مهم برای تعیین مدل‌سازی مناسب در سینتیک جذب می‌باشند، بنابراین مدل سینتیک شبه مرتبه دوم به این دلیل که برای هر دو جاذب استفاده شده فاکتور ضریب همبستگی و حداقل مربعات خطا نسبت به مدل سینتیک شبه مرتبه اول بهتر است، می‌تواند برای بیان سینتیک جذب ماده رنگزای اسید نارنجی ۷ با دو جاذب مورد استفاده به کار رود.

در جدول ۴ مقایسه‌ای بین مطالعات قبلی و کار حاضر برای حذف مواد رنگزای مختلف با استفاده از جاذب پر مرغ صورت گرفته و عوامل مختلفی برای مقایسه بررسی شده است. لازم به ذکر است که در هیچ یک از مطالعات قبلی حذف اسید نارنجی ۷ با استفاده از پر مرغ و کربن حاصل از آن صورت نگرفته است. همچنین با توجه به نتایج حاصل از جدول ۴ مشخص شد که بیشینه ظرفیت جذب به دست آمده در کار حاضر در مقایسه با سایر مطالعات مطلوب می‌باشد.

نتایج حاصل از بررسی سینتیک فرآیند جذب با استفاده از مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم (جدول ۳) نشان داد که در مورد جاذب HF-S، ضریب همبستگی مدل سینتیک شبه مرتبه اول ( $R^2=0,922$ ) نسبت به مدل سینتیک شبه مرتبه دوم ( $R^2=0,928$ ) اختلاف کمی دارد. در حالی که مقدار  $R^2$  برای جاذب CHF-S در مدل سینتیک شبه مرتبه اول برابر با  $0,925$ ، اختلاف قابل ملاحظه‌ای با مقدار  $R^2$  ( $0,965$ ) برای مدل سینتیک شبه مرتبه دوم دارد. همینطور در مدل سینتیک شبه مرتبه اول مشاهده می‌شود که اختلاف زیادی در ظرفیت جذب در حالت تعادل حاصل از نتایج تجربی ( $q_e$  (exp) و ظرفیت جذب در حالت تعادل محاسبه شده  $q_e$  (cal) وجود دارد که این خود به دلیل بالا بودن حداقل مربعات خطا در مدل سینتیک شبه مرتبه اول می‌باشد. از طرف دیگر، در بررسی نتایج سینتیک جذب با مدل سینتیک شبه مرتبه دوم مشاهده می‌شود که برای هر دو جاذب استفاده شده، اختلاف بسیار پایینی بین ظرفیت جذب در شرایط تعادل محاسباتی و ظرفیت جذب در شرایط تعادل

جدول ۳: ثابت‌های مهم به دست آمده از رابطه‌های سینتیک شبه مرتبه اول و دوم.

مدل سینتیک شبه مرتبه اول							
$q_e$ (exp)		$q_e$ (cal)		$k_2$ ( $\text{min}^{-1}$ )		$R^2$	
HF-S	CHF-S	HF-S	CHF-S	HF-S	CHF-S	HF-S	CHF-S
۱,۴۶۲	۱,۶۳۵	۱,۵۳۲	۱,۵	۰,۰۳۹	۰,۰۳۶	۰,۹۲۲	۰,۹۲۵
مدل سینتیک شبه مرتبه دوم							
$q_e$ (exp)		$q_e$ (cal)		$k_2$ ( $\text{min}^{-1}$ )		$R^2$	
HF-S	CHF-S	HF-S	CHF-S	HF-S	CHF-S	HF-S	CHF-S
۱,۵۳۳	۱,۶۲۷	۱,۵۰۲۲	۱,۶۱۳	۰,۰۰۴	۰,۰۰۶	۰,۹۲۸	۰,۹۶۵

جدول ۴: مقایسه حذف مواد رنگزای مختلف با استفاده از جاذب پر مرغ.

مرجع	مدل سینتیک	مدل ایزوترم تعادلی	حداکثر ظرفیت جذب ( $\text{mg/g}$ )	pH	دما °C	ماده رنگزا
[۱۹]	شبه مرتبه دوم	لانگمویر	۱۳۴,۷۶	۷	۳۰	متیلن آبی
[۳۹]	شبه مرتبه دوم	فرنرلیچ و لانگمویر	۱۵,۷۱	۳	۳۰	اریترستین
[۲۲]	شبه مرتبه دوم	لانگمویر	۹۳,۶۸	۲	۳۰	زرد درخشان
[۲۰]	شبه مرتبه دوم	لانگمویر	۲۸۰,۱۶	۳	۴۰	قهوه ای بیژمارک R
[۲۳]	شبه مرتبه اول	لانگمویر	۳۱۶,۰	۲	۳۰	آبی درخشان
[۳۸]	شبه مرتبه اول	لانگمویر	۱۰,۲۹۰	۵	۳۰	سبز مالاکیت
[۲۱]	شبه مرتبه دوم	فرنرلیچ	۱۲۹,۳۶	۲	۳۰	سیاه آمیدو 10-b
کار حاضر	شبه مرتبه دوم	فرنرلیچ	۱۳۴,۲۳	۳	۳۰	اسید نارنجی ۷
کار حاضر (کربن حاصل از پر مرغ)	شبه مرتبه دوم	فرنرلیچ	۱۵۷,۱۱	۳	۳۰	اسید نارنجی ۷

## ۹-۳- مطالعات ترمودینامیک

با مطالعات ترمودینامیکی می توان به گرمازا بودن، گرماگیر بودن، خود به خودی بودن و یا غیر خود به خودی بودن یک فرآیند پی برد. مهم ترین مشخصه های مورد مطالعه در این بخش، شامل تغییرات آنتالپی ( $\Delta H$ )، تغییرات انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G^\circ$ ) و تغییرات آنتروپی ( $\Delta S$ ) می باشد.

جهت محاسبات ترمودینامیکی ابتدا ثابت تعادل ظاهری جذب ( $K_d$ ) به صورت رابطه ۱۱، تعریف می شود.

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (11)$$

که در این رابطه  $q_e$  مقدار اسید نارنجی ۷ حذف شده توسط جاذب در لحظه تعادل،  $C_e$  غلظت تعادلی ماده رنگزا در محلول بر  $mg/L$  می باشد.

تغییرات انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G^\circ$ ) میزان خود به خودی بودن فرآیند جذب را مشخص می کند. تغییرات انرژی آزاد گیبس به صورت رابطه ۱۲ تعریف می شود.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (12)$$

که در این رابطه  $R$  ثابت گازها ( $8.314 \text{ J/mol.K}$ ) و  $T$  دما (کلوین) می باشد. مهم ترین مقادیر ترمودینامیکی مانند  $\Delta H^\circ$ ،  $\Delta G^\circ$

و  $\Delta S^\circ$  توسط رابطه ۱۳ با هم مرتبط می شوند:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (13)$$

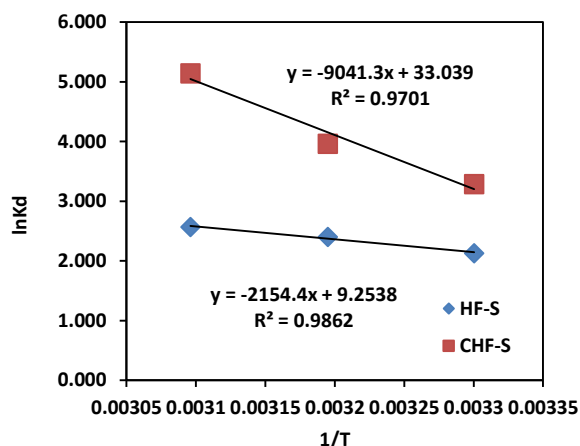
از رابطه ۱۲ و ۱۳، رابطه ۱۴ نتیجه می شود که به راحتی می توان مقادیر ترمودینامیکی را به دست آورد.

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R} \quad (14)$$

از رسم نمودار خطی  $\ln K_d$  بر حسب  $1/T$  خط مستقیمی به دست می آید که از عرض از مبدا آن تغییرات آنتروپی و از شیب نمودار تغییرات آنتالپی قابل محاسبه است [۴۰] (شکل ۸). محاسبات ترمودینامیکی مربوط به هر جاذب در جدول ۲ آورده شد. با توجه به مقدار مثبت  $\Delta H^\circ$  مشخص می شود که فرآیند جذب اسید نارنجی ۷ توسط جاذب HF-S و CHF-S یک فرآیند گرماگیر بوده و افزایش دمای محلول می تواند مکان های جذب بر روی جاذب را فعال کند. مقادیر مثبت  $\Delta S^\circ$  نیز نشان می دهد فرآیند به سمت افزایش بی نظمی پیش می رود. همچنین مقادیر منفی  $\Delta G^\circ$  نشان می دهد این فرآیند یک فرآیند خود به خودی است. همچنین منفی تر شدن مقادیر  $\Delta G^\circ$  با افزایش دما نشان می دهد تمایل جذب اسید نارنجی ۷ بر روی جاذب با افزایش دما بیشتر می شود.

جدول ۲: مشخصه های ترمودینامیکی جذب اسید نارنجی ۷ توسط جاذب HF-S و CHF-S.

T(K)	$\Delta G^\circ$ (KJ/mol)		$\Delta H^\circ$ (KJ/mol)		$\Delta S^\circ$ (J/mol.K)	
	CHF-S	HF-S	CHF-S	HF-S	CHF-S	HF-S
۳۰۳	-۲۰,۷۵۰	-۲۰,۳۱				
۳۱۳	-۲۲,۵۷۱	-۲۱,۳۰	۳۴,۴۴	۹,۵۹	۱۸۲,۱۶	۹۰,۸۷
۳۲۳	-۲۴,۳۹۳	-۲۲,۲۹				



شکل ۸: نمودار  $\ln K_d$  در مقابل  $1/T$  حذف اسید نارنجی ۷.

## ۴- نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از آزمایشات و مطالعات انجام شده نشان داد جاذب‌های HF-S و CHF-S دو جاذب موثر برای حذف ماده رنگزای اسید نارنجی ۷ از محلول‌های آبی می‌باشد. تاثیر عوامل موثر بر فرآیند مانند pH محلول، مقدار جاذب، غلظت اولیه، زمان تماس و دما مورد بررسی قرار گرفت. براساس نتایج آزمایشات، بیشترین میزان جذب در محیط اسیدی (pH=۳) اتفاق افتاد. بهینه مقدار جاذب، غلظت محلول اسید نارنجی ۷، زمان تماس و دمای اتاق، به ترتیب برابر با ۳۰ mg/l، ۲۰ mg/l، ۹۰ دقیقه و دمای محیط انتخاب شد. در این شرایط بهینه بازدهی حذف ۸۹،۳ و ۹۶،۴۱ به ترتیب برای جاذب

مشاهده گردید، جاذب CHF-S در مقایسه با جاذب HF-S عملکرد بهتری از خود نشان داد. مطالعات ایزوترم و سینتیک فرآیند جذب اسید نارنجی ۷ توسط جاذب HF-S و CHF-S نیز بررسی شد. در این مطالعه ایزوترم‌های فرندلیچ به عنوان بهترین مدل برای فرآیند رنگبری انتخاب گردید. نتایج محاسبات مربوط به سینتیک نشان داد که فرآیند جذب اسید نارنجی ۷ توسط جاذب HF-S و CHF-S از مدل شبه درجه دوم پیروی می‌کند. براساس مطالعات ترمودینامیکی صورت گرفته، مشخص شد که این فرآیند یک فرآیند خود به خودی و گرماگیر است و با افزایش دما میزان جذب بیشتر می‌شود.

## ۵- مراجع

۱. پ. کاظمی، ش. سالم، حذف عامل رنگزا از پساب به کمک فوتوکاتالیزور آناتاز تثبیت شده بر پایه متاکالوئن. *نشریه علمی علوم و فناوری رنگ*. ۱۲(۱۳۹۷)، ۲۸۱-۲۹۲.
2. M. B. Alqaragully, Removal of textile dyes (maxilon blue, and methyl orange) by date stones activated carbon. *IJARCS*. 1(2014), 48-59.
۳. م. سادات میری، س. ع. حسن زاده تبریزی، ع. صفار تلوری، جذب ماده رنگزای متیل نارنجی با استفاده از نانو کامپوزیت اکسید روی-اکسید منگنز بر پایه آلومینای فعال شده. *نشریه علمی علوم و فناوری رنگ*. ۱۱(۱۳۹۶)، ۲۵۵-۲۴۵.
4. S. P. Kim, M. Y. Choi, H. C. Choi, Characterization and photocatalytic performance of SnO<sub>2</sub>-CNT nanocomposites. *Appl. Surf. Sci.* 357(2015), 302-308.
5. J. H. Sun, S. H. Shi, Y. F. Lee, S. P. Sun, Fenton oxidative decolorisation of the azo dye Direct Blue 15 in aqueous solution. *Chem. Eng. J.* 155(2009), 680-683.
6. L. A. V. de Luna, T. H. G. da Silva, R. F. P. Nogueira, F. Kummrow, G. A. Umbuzeiro, Aquatic toxicity of dyes before and after photo - Fenton Treatment. *J. Hazard. Mater.* 276(2014), 332-338.
7. A. I. Adejumo, A. Folahan, A. Adekolab, A. Gabriel, Olatunji Adsorption of Rhodamine B Dye from Aqueous Solution on Irvingia gabonensis Biomass: Kinetics and Thermodynamics Studies. *S. Afr. J. Chem.* 68(2015), 115-125.
8. W. Ballo, A. Essadki, B. Gourich, A. Dassaa, H. Chenik M و Azzi; Electrocoagulation/electroflotation of reactive, disperse and mixture dyes in an external-loop airlift reactor. *J. Hazard. Mater.* 184(2010), 710-716.
9. C. Cai, H. Zhang, X. Zhong L. Hou, Ultrasound enhanced heterogeneous activation of proxymonossulfate by a bimetallic Fe-Co/SBA-15 catalyze for the degradadation of Orange II in water. *J. Hazard. Mater.* 283(2015), 70-79.
10. D. Balarak, F. Pirdadeh, Y. Mahdavi, Biosorption of acid red 88 dyes using dried Lemna minor biomass. *J. Sci. Technol. Environ. Inform.* 1(2015), 81-90.
11. G. Crini, Kinetic and Equilibrium Studies on the removal of Cationic Dyes from Aqueous Solution Adsorption onto a Cyclodextrin Polymer. *Dyes. Pigm.* 77 (2008), 415-26.
12. R. Ansari, p. Hossainzadeh, Application of spent tea leaves as an efficient low cost biosorbent for removal of anionic surfactants from aqueous solutions. *Eur. Chem. Bull.* 2(2013), 283-289.
13. F. B. A. Rahman, M. Akter, Removal of dyes form textile wastewater by adsorption using shrimp shell. *Int. J. Waste .Res.* 6(2016), 1-5.
14. H. Nadaroglu, E. Kalkan, N. Celebi, Azo dye removal from aqueous solutions using laccase-modified red mud: adsorption kinetics and isotherm studies. *Annu. Res. Rev. Biol.* 4(2014), 2730-2754.
15. G. M. Walker, L. R. Weatherley, Adsorption of acid dyes on to granular activated carbon in fixed beds. *Water. Res.* 31(1997), 2093-2101.
16. J. Singh, N. S. Mishra, S. Banerjee, Y. Sharma, Comparative studies of physical characteristics of raw and modified sawdust for their use as adsorbents for removal of acid dye. *Bio. Res.* 3(2011), 2732-2743.
17. G. McKay, M. S. Otterburn, A. G. Sweeney, Surface mass transfer processes during color removal from effluent using silica. *Water. Res.* 15(1981), 327-331.
18. L. Jayalakshmia, V. Devadoss, K. Ananthakumar, Adsorption of acid orange-7 dye onto activated carbon-produced from bentonite - a study of equilibrium adsorption isotherm. *Chem Sci. Trans.* 51(2013), 57-62.
19. S. Chowdhury, P. D. Saha, Biosorption of methylene blue from aqueous solutions by a waste biomaterial: hen feathers. *Appl. Water. Sci.* 2 (2012), 209-219.
20. J. Mittal, V. Thakur, A. Mittal. Batch removal of hazardous azo dye Bismark Brown R using waste material hen feather. *Ecol. Eng.* 60 (2013), 249-253.
21. A. Mittal, V. Thakur, V. Gajbe. Adsorptive removal of toxic azo dye Amido Black 10B by hen feather. *Environ. Sci. Pollut Res.* 20(2013), 260-269.
22. A. Mittal, V. Thakur, V. Gajbe, Evaluation of adsorption characteristics of an anionic azo dye Brilliant Yellow onto hen feathers in aqueous solutions. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 19(2012), 2438-2447.
23. A. Mittal, Use of hen feathers as potential adsorbent for the removal of a hazardous dye, Brilliant Blue FCF, from wastewater. *J. Hazard. Mater.* 128(2006), 233-239.
24. M. Dhelipan, A. Arunchander, A. K. Sahu, D. Kalpana,

- Activated carbon from orange peels as supercapacitor electrode and catalyst support for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cell. *J. Saudi. Chem. Soc.* 21(2017), 487-494.
25. T. Santhi, S. Manonmani, T. Smitha, Removal of methyl red from aqueous solution by activated carbon prepared from the *Annona squamosa* seed by adsorption. *Chem. Eng. Res. Bull.* 14 (2010), 11-18.
26. G. B. Oguntimein, T. Duwane. The potential use of acid treated dried sunflower seed hull as a biosorbent for the removal of textile effluent dye from aqueous solution. *Int. J. Eng. Sci.* 4(2014), 21-30.3]
27. G. GrégorioCrini, P. M. Badot, Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Prog. Polym. Sci.* 33(2008), 399-447.
۲۸. ز. انصاری، الوان پور، ف. استوار، حذف جذبی ماده رنگزای کنگو قرمز با نانو کامپوزیت اکسید روی/خاک اره در سیستم ستونی. نشریه علمی علوم و فناوری رنگ. (۱۳۹۶)، ۱۱، ۹۹-۱۱۱.
29. B. Gulay, B. Altintas, Y. A. Mehmet, Synthesis and characterization of magnetic beads containing aminated fibrous surfaces for removal of Reactive Green 19 dye: kinetics and thermodynamic parameters. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 87(2012), 705-713.
30. N. Ayawei, A.N. Ebelegi, D. Wankasi, Modelling and interpretation of adsorption isotherms. *Hindawi. J. Chem.* 2017(2017), 1-11.
31. I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *J. Am. Chem. Soc.* 38 (1916), 2221-2295.
32. H. Freundlich, Uber die adsorption in losungen. *Z. Phys. Chem.* 57(1906), 385-470.
33. C. Aharoni, M. Ungarish, Kinetics of activated chemisorption. Part 2. Theoretical models. *J. Chem. Soc.* 73(1971), 456-464.
34. N. Rahman, Z. Abedin, M. A. Hossain, Rapid degradation of azo dyes using nano-scale zero valent iron. *Am. J. Environ. Sci.* 10(2014), 157-163.
35. O. C. Elebi, C. Uzum, T. Shahwan, H. N. Erten, A radiotracer study of the adsorption behavior of aqueous  $Ba^{2+}$  ions on nanoparticles of zero-valent iron. *J. Hazard. Mater.* 148(2007), 761-767.
36. Y. S. Ho, W. T. Chiu, C. C. Wang, Regression analysis for the sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust. *Bioresour. Technol.* 96(2005), 1285-1291.
37. Y. S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes. *Proc. Bio. Chem.* 34(1999), 451-465.
38. A. Mittal, Adsorption kinetics of removal of a toxic dye, Malachite Green, from wastewater by using hen feathers. *J. Hazard. Mater.* 133(2006), 196-202.
39. V. K. Gupta, A. Mittal, L. Kurup, J. Mitta. Adsorption of a hazardous dye, erythrosine, over hen feathers. *J. Colloid Interface Sci.* 304(2006), 52-57.
۴۰. ر. تبارکی، ن. صادقی نژاد، هابده پور عجم، مطالعه حذف مواد رنگزا از مخلوط دوتایی پوست سبز فندق به عنوان پسماند کشاورزی با روش سطح پاسخ. نشریه علمی علوم و فناوری رنگ. (۱۳۹۹)، ۱۴، ۲۳-۱۳.