

## مدلسازی و بهینه‌سازی جذب رنگزای کاتیونی کریستال بنفش در راکتور ناپیوسته

حبيب کولیوند، افسانه شهبازی\*

پژوهشکده علوم محیطی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران

## تاریخچه داوری:

دریافت: ۲۸ شهریور ۱۳۹۶  
 بازنگری: ۴ بهمن ۱۳۹۶  
 پذیرش: ۱۹ بهمن ۱۳۹۶  
 ارائه آنلاین: ۲۸ بهمن ۱۳۹۶

## کلمات کلیدی:

گرافن اکساید  
 جذب ناپیوسته  
 رنگزای کاتیونی کریستال بنفش  
 بهینه‌سازی  
 RSM

**چکیده:** نانوصفحات گرافن اکساید به روش اصلاح شده هامر سنتز و با استفاده از آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف سنجی پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف سنجی تبدیل فوری مادون قرمز (FTIR) شناسایی شد. روش آماری پاسخ سطحی (RSM) برای بهینه‌سازی فاکتورهای موثر بر فرآیند جذب رنگزای کاتیونی کریستال بنفش بوسیله نانوصفحات گرافن اکساید استفاده شد. فاکتورهای موثر بر فرآیند جذب شامل pH (۴-۹)، دوز جاذب (۰/۴-۰/۵۵) گرم بر لیتر، غلظت اولیه رنگزا (۴۰۰-۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) و دما (۴۰-۱۰۰ درجه سلسیوس) در راکتور جذب ناپیوسته مطالعه شدند. براساس پیش‌بینی مدل رگرسیون چندجمله‌ای، ظرفیت جذب گرافن اکساید و راندمان حذف کریستال بنفش در شرایط بهینه (۷pH/۴) = دوز جاذب ۰/۱۹ گرم بر لیتر، غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و دمای ۳۰/۴ درجه سلسیوس) به ترتیب ۴۷۴ میلی‌گرم بر گرم و ۹۰ درصد به دست آمد. از بین عوامل موثر، غلظت اولیه رنگزا و دوز جاذب به ترتیب با ۵۱/۶ و ۴۷/۷ درصد، بیشترین اثرگذاری را بر فرآیند جذب نشان دادند. سینتیک فرآیند جذب با استفاده از مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره‌ای و ایزوترم جذب با استفاده از مدل‌های ایزوترمی لانگمیر و فرنرندلیچ مدلسازی و تحلیل شد. نتایج به دست آمده همبستگی بسیار بالای سینتیک جذب با مدل شبه مرتبه دوم و ایزوترم جذب با مدل لانگمیر را نشان داد. مطالعات ترمودینامیکی نشان داد که فرآیند جذب گرماگیر و خودبه‌خودی فرآیند جذب بود.

## ۱- مقدمه

ترکیبات رنگزای مصنوعی به دلیل خواص سمی و اثرات زیانبار مختلف از جمله آسیب به سلول‌ها، اختلال در فتوسنتز، جهش‌زا بودن، ایجاد شکستگی کروموزومی، سرطان‌زایی و مسمومیت تنفسی به عنوان یک مشکل بزرگ برای انسان و محیط‌زیست به شمار می‌آیند [۱ و ۲]. حضور حلقه‌های آروماتیک در ساختار بسیاری از این رنگزاهای، باعث سمیت بیشتر آن‌ها شده و آن‌ها را از لحاظ زیستی غیر قابل تجزیه می‌کند [۳]. کریستال بنفش<sup>۱</sup> به عنوان یک رنگزای بازی با فرمول مولکولی (C<sub>25</sub>N<sub>3</sub>H<sub>30</sub>Cl) و جرم مولی ۴۰۷/۹۸ گرم بر مول [۴]، با رنگ بنفش ارغوانی، به طور گسترده‌ای در صنعت نساجی مورد استفاده قرار می‌گیرد. استفاده به عنوان نشانگر زیستی، عامل ضدباکتری در دامپزشکی و همچنین شناساگر pH از دیگر کاربردهای این رنگزای کاتیونی است [۴]. سوزش چشم، حساسیت به نور و آسیب به قرنیه از جمله عوارض تماس با کریستال بنفش است [۵]. از طرفی استنشاق این ماده سمی ممکن است باعث ناراحتی‌های تنفسی، اسهال، استفراغ، سردرد و سرگیجه شده و قرار گرفتن طولانی

مدت در معرض آن باعث آسیب به غشاء مخاطی دستگاه گوارش شود [۶].

از میان روش‌های مختلف حذف آلاینده‌ها، جذب سطحی یکی از پرکاربردترین و کارآمدترین روش‌های حذف رنگزا مخصوصاً برای رنگزاهای غیرقابل تجزیه محسوب می‌شود [۷]. در این بین جاذب‌های نانوساختار به دلیل دارا بودن سطح ویژه، کارایی و قدرت جذب بسیار بالا، ضایعات کم‌تر و امکان بازیابی و استفاده مجدد، از قابلیت بسیار بالایی برای حذف آلاینده‌های سمی از محیط‌های آبی برخوردارند. گرافن اکساید که نوع جدیدی از نانومواد کربنی به شمار می‌آید با داشتن مساحت سطحی معادل ۱۶۳۰ مترمربع به ازای گرم و وجود گروه‌های عاملی اکسیژن دار مختلف، از قابلیت بسیار بالایی برای حذف یون‌ها و ترکیبات رنگزای برخوردار است [۸].

در مطالعه حاضر از جاذب گرافن اکساید برای حذف رنگزای کاتیونی کریستال بنفش استفاده شده است. برای این منظور پس از سنتز و شناسایی گرافن اکساید، آزمایشات جذب در سیستم جذب ناپیوسته با استفاده از روش پاسخ سطحی (RSM) طراحی و فرآیند جذب بهینه‌سازی شده است. همچنین برای شناخت بهتر فرآیند جذب، سینتیک، ایزوترم و ترمودینامیک جذب مدلسازی شده است.

1 Crystal violet

نویسنده عهده‌دار مکاتبات: a\_shahbazi@sbu.ac.ir

محوری و  $x_0$  اجرای مرکزی می باشد [۱۲]. بنابراین تعداد آزمایش ها را می توان از طریق رابطه ی زیر حساب کرد [۱۰]:

$$N = 2^k + 2k + x_0 = 2^4 + 2(4) + 6 = 30 \quad (1)$$

در این رابطه  $N$  تعداد اجراهای آزمایشی،  $k$  تعداد فاکتورهای مستقل و  $x_0$  تعداد آزمایش ها در نقاط مرکزی پارامترها است (تکرارها). محدوده و کد هر یک از پارامترهای مورد بررسی در جدول ۱ ارائه شده است.

### جدول ۱. محدوده مورد بررسی و کد پارامترهای اثرگذار در فرآیند جذب

Table 1. Investigated levels and related codes of the effective adsorption parameters

معادله ی چند جمله ای درجه دوم زیر برای بررسی اثرات مهم و

کد	متغیر		
	۰	-۱	
۹	۶/۵	۴	pH
۰/۴۰	۰/۲۳	۰/۰۵	D (دوز جذب، گرم بر لیتر)
۴۰۰	۲۲۵	۵۰	C <sub>0</sub> (غلظت اولیه رنگزا، میلی گرم بر لیتر)
۴۰	۲۵	۱۰	T (دما، درجه سلسیوس)

روابط متقابل بین فاکتورها ارائه شد:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (2)$$

در این معادله  $Y$  پاسخ فرآیند یا خروجی مدل (فاکتور وابسته) است. ظرفیت جذب جاذب ( $q_e$ ) به عنوان فاکتور وابسته در نظر گرفته شده است.  $k$  تعداد الگوها،  $X_1, X_2, \dots, X_k$  و  $\beta_0, \beta_i, \beta_{ii}, \beta_{ij}$  به ترتیب ضرایب رگرسیون یا کدگذاری شده،  $\beta_0, \beta_i, \beta_{ii}, \beta_{ij}$  به ترتیب ضرایب رگرسیون ثابت، خطی، درجه دوم و ضریب تعامل و  $\varepsilon$  خطای تصادفی و یا عدم قطعیت بین مقادیر اندازه گیری شده و پیش بینی شده توسط مدل است. صحت مدل استفاده شده و سطح معنی داری ضرایب رگرسیون با استفاده از آزمون آنالیز واریانس (ANOVA) مورد سنجش قرار گرفت. برای تخمین معنی داری آماری در تمام آنالیزها، سطح معنی داری با ضریب  $\alpha$  برابر با ۰/۰۵ در نظر گرفته شد.

### ۲-۴- آزمایشات جذب

محللول اولیه با غلظت ۸۰۰ میلی گرم بر لیتر درون بالن ژوژه ساخته شده و با رقیق سازی آن غلظت های اولیه مورد نیاز برای هر آزمایش تهیه شد. کلیه ی آزمایشات با افزودن ۵۰ میلی لیتر از محللول رنگزا و دوز معین از جاذب به درون ارلن ۱۰۰ میلی لیتری درون انکوباتور شیکردار و در دمای مشخص صورت گرفت. با انجام آزمایشات و بررسی های اولیه، دور بهینه ۱۵۰ دور در دقیقه برای هم زدن نمونه ها توسط انکوباتور انتخاب شد. pH نمونه ها پیش از انجام هر آزمایش با افزودن سود و

## ۲- مواد و روش

### ۲-۱- مواد

مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش عبارتند از: پودر گرافیت (Merck)، پودر کریستال بنفش (Schar-)  $KMnO_4$  (Merck)،  $P_2O_5$  (Merck)،  $NaOH$  (Chem-Lab)،  $K_2S_2O_8$  (Chem-Lab)،  $HCl$  (Merck)،  $H_2SO_4$  (Merck) و آب اکسیژنه (Merck).

### ۲-۲- سنتز و شناسایی نانوجاذب

در این پژوهش برای ساخت گرافن اکساید از روش اصلاح شده ی هامر<sup>۱</sup> استفاده شد [۹]. مبنای این روش اکسیداسیون چند مرحله ای گرافیت در حضور اکسیدکننده های قوی است. برای این منظور گرافیت،  $P_2O_5$  و  $K_2S_2O_8$  با نسبت ۱:۱:۱ درون یک ارلن ریخته شد. سپس اسید سولفوریک به آن اضافه شده و به مدت ۶ ساعت و در دمای ۸۰ درجه سلسیوس روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. پس از اینکه دمای محللول پایین آمد، آب مقطر به آن اضافه شده و به مدت ۲۴ ساعت روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. در ادامه ۱۰۰ میلی لیتر اسید سولفوریک و ۶ گرم  $KMnO_4$  به نمونه اضافه شده و به مدت ۴ ساعت روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. مرحله آخر اکسیداسیون با افزودن ۸ میلی لیتر آب اکسیژنه به نمونه انجام گرفت. در پایان نمونه بدست آمده با اسید هیدروکریک ۰/۰۱ نرمال و آب مقطر به ترتیب برای حذف ناخالصی ها و شستن اسید، شسته شده و نهایتاً در دمای محیط خشک گردید.

برای شناسایی ویژگی های جاذب سنتز شده از دستگاه پراش اشعه ایکس (Philips-PW 17C diffractometer)، دستگاه طیف سنج مادون قرمز انتقالی (Shimadzu 4600 spectrometer) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (LEO 1455VP, Cambridge, U.K.) استفاده گردید.

### ۲-۳- طراحی آزمایش و بهینه سازی

برای طراحی آزمایش های جذب در سیستم ناپیوسته از روش RSM و نرم افزار Design Expert استفاده شد. RSM مجموعه ای از روابط ریاضی و تکنیک های آماری برای بهینه سازی فرآیند جذب است و می تواند اهمیت چند فاکتور موثر را به طور همزمان در فرآیند جذب بررسی کند [۱۰ و ۱۱]. در این مطالعه از روش استاندارد RSM که CCD نامیده می شود برای بررسی فاکتورهای موثر در فرآیند جذب شامل pH، غلظت اولیه رنگزا، دوز جاذب و دما استفاده شد. این مدل با به دست آوردن مقادیر بهینه برای هر کدام از فاکتورهای تاثیرگذار به توصیف اثر فاکتورهای موثر و روابط متقابل بین آن ها با کمترین تعداد آزمایش کمک می کند. به طور معمول CCD شامل ۲k اجرای عاملی، ۲k اجرای

1 Hummer

2 Central Composite Design

بنفش در شرایط بهینه و با استفاده از مدل های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره ای مورد بررسی قرار گرفت. ایزوترم جذب در دمای ۴۰ درجه سلسیوس و محدوده غلظت ۵۰ تا ۴۰۰ میلی گرم بر لیتر بررسی شد و نتایج آزمایش ها با دو مدل لانگمیر و فرندلیچ مطابقت داده شد. همچنین برای محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی شامل انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G$ )، آنتالپی ( $\Delta H$ ) و آنتروپی ( $\Delta S$ )، ترمودینامیک جذب در محدوده دمایی ۲۸۳ تا ۳۱۳ کلوین و با استفاده از روش نمودار ونت هوف بررسی شد.

### ۲-۶- آزمایش نمونه پساب واقعی

جهت بررسی اثر رقابتی سایر یون ها و کارایی جاذب برای حذف رنگزا از نمونه پساب واقعی، اقدام به تهیه نمونه پساب صنعت نساجی از شرکت اکريل تاب نوشهر شده و کارایی حذف رنگزا در شرایط بهینه و با اضافه نمودن غلظت مشخص از کریستال بنفش بررسی شد. غلظت برخی از عناصر در این نمونه پساب به شرح جدول ۲ است.

### جدول ۲. غلظت عناصر مشاهده شده در نمونه پساب واقعی

Table 2. Concentration of the heavy metals in the real wastewater sample

Zn	Si	S	Pb	Na	Mg	Fe	Cu	Al	عنصر
۲۹/۱۱	۸/۸۶	۳۹	۰/۱۹	۳۹۶	۱/۰۸	۳/۰۶	۰/۲	۰/۲۶	غلظت (mg/L)

۳۴۲۰ و همچنین پیدایش پیک ۱۵۲۰ نشان دهنده وجود پیوندهای هیدروکسیل و آمین و تاییدی بر جذب کریستال بنفش بر روی گرافن اکساید است [۱۵]. پیک جدید دیگری که در محدوده ۲۸۵۶ و نیز ۲۹۲۲ به وجود آمده است، نشان دهنده پیوند C-H و گروه های متیلن است [۱۶]. همچنین پیدایش پیک ۱۵۹۴ توصیف کننده پیوند C-N و تایید کننده جذب رنگزا است [۱۵].

### ۲-۳- بهینه سازی فرآیند جذب

اثرات جداگانه و متقابل فاکتورهای اثرگذار شامل غلظت اولیه رنگزا، pH محلول، دوز جاذب و دما در فرآیند جذب کریستال بنفش بر روی گرافن اکساید مورد بررسی قرار گرفت. مدل سازی رگرسیونی بین فاکتورهای اثرگذار (مستقل) و متغیر پاسخ (درصد حذف) صورت گرفته و مدل رگرسیونی بهینه به صورت زیر ارائه گردید.

$$R(\%) = 351.380X_D - 0.287X_{C_0} - 0.210X_{pH} - 0.386X_T + 0.132X_{C_0}X_D - 0.350X_DX_T - 0.001X_{C_0}X_{pH} - 2.986X_DX_{pH} - 0.0002X_{C_0}X_T - 0.0003X_{pH}X_T + 0.0003X_{C_0}^2 - 478.912X_D^2 + 0.178X_{pH}^2 + 0.013X_T^2 + 51.216$$

اسید هیدروکلریک ۰/۱ نرمال و با استفاده از دستگاه pH سنج (Sar-torius Basic Meter PB-11) تنظیم گردید. در پایان هر آزمایش جاذب با استفاده از سانتریفیوژ جداسازی شده و غلظت رنگزا در محدوده طول موج بیشینه (۵۸۱ نانومتر) با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر (Spectrophotometer Hack DR 2800) اندازه گیری شده و درصد حذف رنگزا (R%) و مقدار جذب آن ( $q_e, mg/g$ ) به ترتیب با استفاده از روابط ۳ و ۴ به صورت زیر محاسبه گردید:

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (3)$$

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{M} \quad (4)$$

در این روابط  $C_0$  بیانگر غلظت اولیه رنگزا (mg/L)،  $C_e$  غلظت رنگزا در نقطه تعادل (mg/L) و M دوز جاذب استفاده شده (g/L) است.

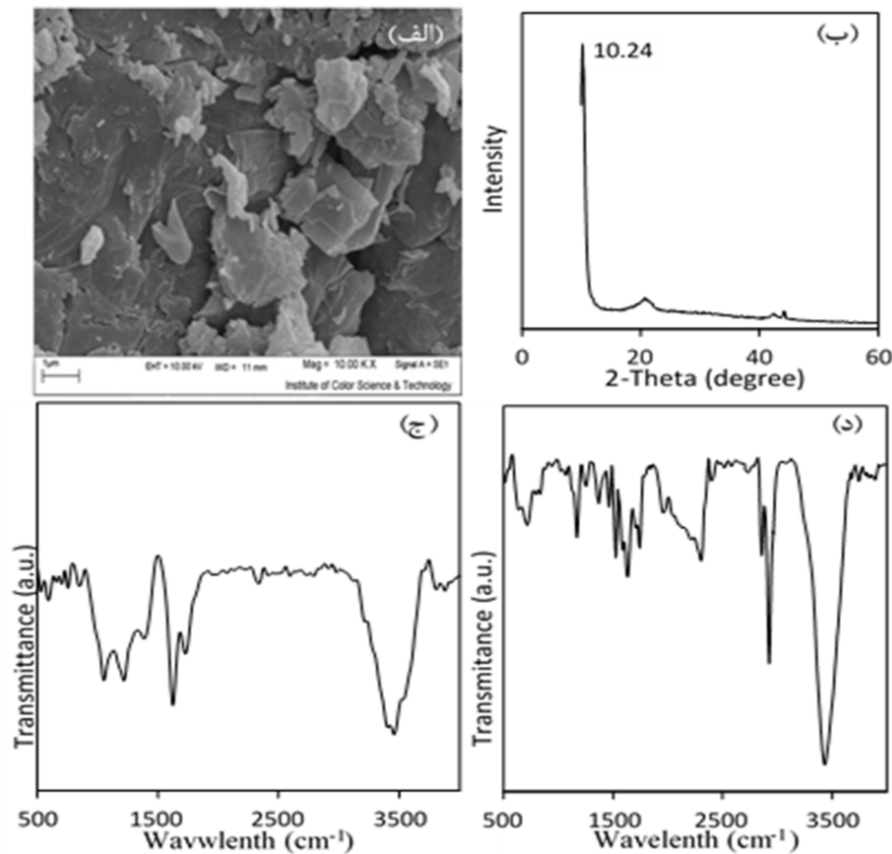
### ۲-۵- مدل سازی فرآیند جذب

برای بررسی سینتیک جذب، مدل سازی سینتیک جذب کریستال

## ۱- نتایج و بحث

### ۱-۳- شناسایی نانوجاذب

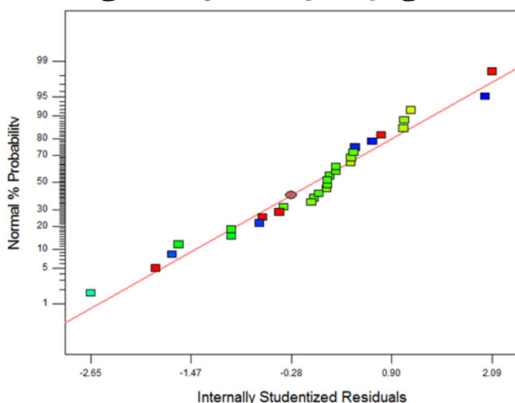
تصویر SEM گرفته شده از مورفولوژی سطحی گرافن اکساید (شکل ۱-الف) تایید کننده ساختار ورقه ای و نازک همراه با یک سطح صاف و حاشیه های چین خورده است. الگوی پراش ایکس (شکل ۱-ب) یک پیک بزرگ را در محدوده  $2\theta = 10.24^\circ$  نشان می دهد که مربوط به بازتاب (۱۰۰) آن می باشد. این بازتاب، تایید کننده ی ساختار گرافن به همراه گروه های عاملی اکسیژن دار بوده و نشان دهنده ی اکسیداسیون قوی گرافیت و سنتز موثر گرافن اکساید است [۱۳]. ضمن اینکه در این شکل هیچکدام از پیک های مربوط به گرافیت ( $2\theta = 26.2^\circ, 44.8^\circ, 55^\circ$ ) مشاهده نمی شوند [۱۴]. همچنین آنالیز طیف مادون قرمز گرافن اکساید قبل و بعد از جذب کریستال بنفش به ترتیب در شکل های ۱-ج و ۱-د نشان داده شده است. وجود پیوندهای مربوط به C-O (اپوکسی)، C-OH (کربوکسیل)، C=O، C=C (کربونیل)، OH (هیدروکسیل) برای گرافن اکساید به ترتیب در محدوده های ۱۰۷۰، ۱۳۷۰، ۱۶۲۰، ۱۷۳۰ و  $3420 \text{ cm}^{-1}$  قابل تشخیص است. افزایش شدت پیک محدوده



شکل ۱. تصویر SEM (الف)، XRD (ب) و FTIR (ج) گرافن اکساید و FTIR گرافن اکساید بعد از جذب رنگزا (د)

Fig 1. SEM image (a), XRD, and FTIR spectra (c) of the graphene oxide and FTIR spectra of the graphene oxide after dye adsorption (d)

و  $R^2$  (۰/۹۷۰) بود. این قضیه نشان دهنده‌ی معنی داری بالای مدل و توانایی بسیار بالای مدل ارائه شده برای پیش بینی تغییرات است. از طرفی مقدار پایین انحراف معیار ( $SD = ۴/۶$ ) و ضریب تغییرات ( $CV\% = ۷/۷$ ) نشان دهنده‌ی دقت بالا و خطای کم آزمایش‌های انجام شده است. همچنین نمودار توزیع نرمال مقادیر باقی مانده (شکل ۲ تا ۸) نشان می‌دهد که تقریباً هیچ نقضی در فرضیات اساسی در نظر گرفته در این مدل مشاهده نمی‌شود و مفروضات مدل راتایید می‌کند.



شکل ۲- نمودار نرمال مقادیر باقی مانده‌ها

Fig 2. Normal plot of the residuals

مدلسازی فرآیند جذب با استفاده از مدل RSM مقادیر بهینه هر پارامتر ارائه داد. براین اساس شرایط بهینه برای جذب کریستال بنفش بر روی گرافن اکساید در  $pH = ۷/۴$ ، غلظت اولیه  $۱۰۰$  میلی‌گرم بر لیتر، دوز جذب  $۰/۱۹$  گرم بر لیتر و دمای  $۳۰/۴$  درجه سلسیوس رخ می‌دهد و راندمان حذف رنگزا و ظرفیت جذبی جذب در این شرایط به ترتیب برابر با  $۹۰$  درصد و  $۴۷۴$  میلی‌گرم بر گرم خواهد بود.

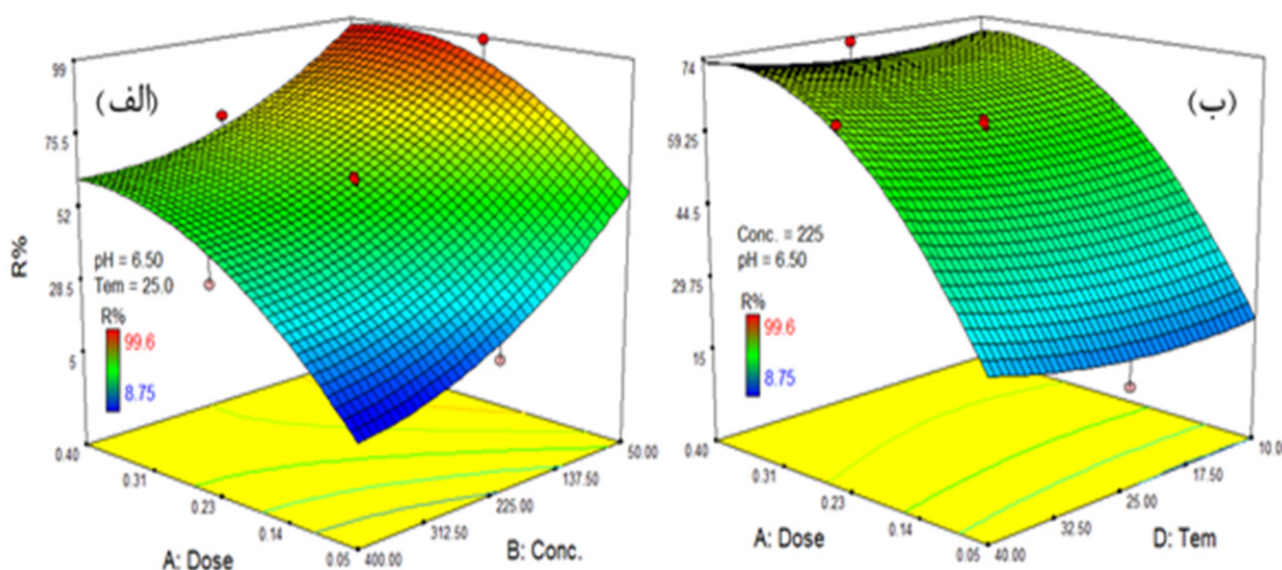
نتایج آنالیز واریانس بیانگر سطح بالای معنی داری مدل رگرسیونی ارائه شده برای جذب کریستال بنفش بر روی گرافن اکساید بود. براین اساس مقدار  $p$  مدل ارائه شده برای مدل رگرسیون چند جمله‌ای ارائه شده کمتر از  $۰/۰۵$  ( $pmodel = 0.0001$ ) و  $F$  محاسبه شده توسط مدل ( $۶۸/۱$ ) نیز بزرگتر از  $F$  بحرانی ( $F_{0.05,df, (n-df+1)}$ ) است (جایی که  $df$  برای مدل  $۱۴$  و  $n=30$  است). بنابراین مقدار  $F$  بحرانی ( $F_{0.05,14,15} = 2.46$ ) بسیار کمتر از مقدار  $F$  محاسبه شده است و این امر نشان دهنده‌ی معنی داری بالای مدل رگرسیونی ارائه شده است و مناسب بودن مدل چند جمله‌ای استفاده شده برای آزمایش‌های انجام شده راتایید می‌کند [۱۷، ۱۸]. بررسی برازش و معنی داری مدل از طریق ضریب تعیین و ضریب تعیین تعدیل شده حاکی از مقدار بسیار بالا و نزدیک به هم  $R^2$  (۰/۹۸۵)

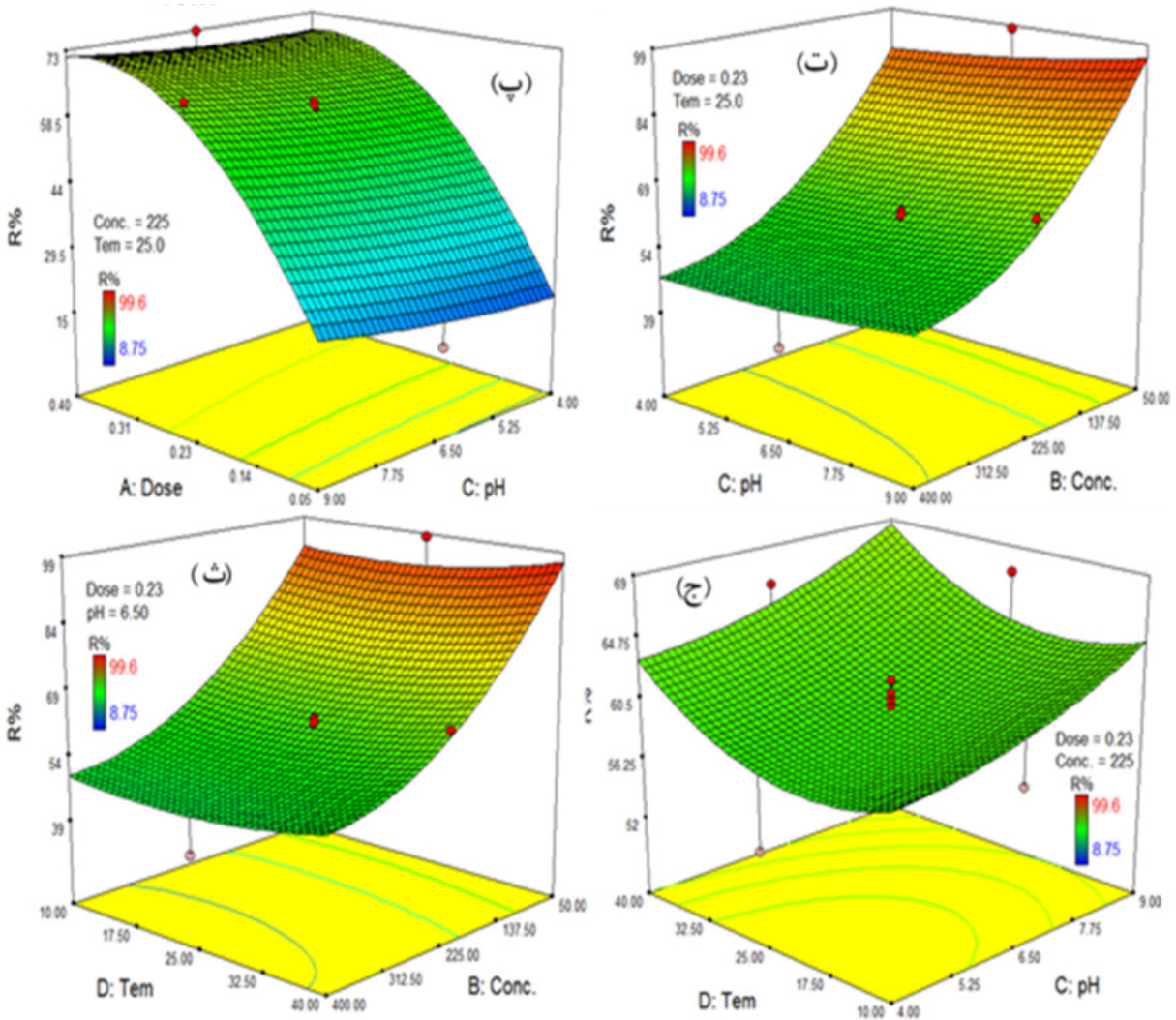
سطحی جاذب، درجه‌ی یونیزه شدن مواد حاضر در محلول، تفکیک گروه‌های عاملی در سایت‌های فعال بر روی سطح جاذب و نیز اثرگذاری بر روی خواص شیمیایی رنگزا، به عنوان یک فاکتور مهم در فرآیند جذب به شمار می‌رود [۲۱]. دلیل تغییرات جذب رنگزا با تغییر pH در این مطالعه را می‌توان از طریق تغییر و تبادل یونی بین مولکول‌های رنگزا و سطح گرافن اکساید توضیح داد. در مقادیر pH پایین یون‌های هیدروژن موجود در محلول برای قرارگیری بر روی سطح جاذب در رقابت با مولکول‌های رنگزا قرار می‌گیرند. بنابراین به دلیل اشغال تعدادی از سایت‌های موجود بر روی سطح گرافن اکساید، ظرفیت جذب برای جذب مولکول‌های رنگزا کاهش می‌یابد. هنگامی که pH محلول افزایش می‌یابد، به دلیل افزایش یون  $\text{OH}^-$  در محلول شارژ منفی بیشتری بر روی سطح گرافن اکساید القا می‌شود، همچنین کنش الکتروستاتیک میان مولکول‌های رنگزا و گرافن اکساید افزایش می‌یابد که نتیجه‌ی آن افزایش قدرت جذب کاتیون‌های موجود در محیط توسط گرافن اکساید است [۲۲].

شکل ۴ درصد اثرات پارامترها بر درصد حذف کریستال بنفش توسط گرافن اکساید را نشان می‌دهد. بر این اساس دو پارامتر غلظت اولیه رنگزا و دوز جاذب به ترتیب با ۵۱/۶ و ۴۱/۷ درصد، بیشترین تاثیر را در میان پارامترهای موثر به خود اختصاص داده‌اند و اثر pH و دما بسیار کمتر است. همچنین مجموع اثرات متقابل پارامترها و مجموع اثرات درجه دوم پارامترها به ترتیب ۱/۵ و ۴/۵ درصد است.

برای نمایش اثر فاکتورهای موثر در فرآیند جذب از نمودارهای سه‌بعدی استفاده شده است. همانطور که در شکل ۳-الف قابل مشاهده است، با افزایش دوز جاذب و کاهش غلظت اولیه، درصد حذف کریستال بنفش افزایش یافته و ظرفیت جذب کاهش می‌یابد. دلیل این امر را می‌توان به وسیله‌ی این حقیقت توضیح داد که در غلظت‌های پایین رنگزا و دوز بالای جاذب، به واسطه‌ی حضور تعداد سایت‌های فعال بیشتر، درصد بیشتری از رنگزا توسط جاذب جذب می‌شود. با افزایش غلظت رنگزا، درصد حذف رنگزا از محیط کاهش می‌یابد که دلیل این امر پرشدن سایت‌های در دسترس برای جذب رنگزا در غلظت‌های بالاتر است. از طرفی با افزایش غلظت اولیه‌ی رنگزا، ظرفیت جذب رنگزا توسط جاذب نیز افزایش می‌یابد که دلیل آن افزایش نیرو محرکه برای انتقال جرم بر روی سطح جاذب است [۱۹ و ۲۰]. به عبارتی در غلظت‌های بالای جاذب و دوزهای پایین جاذب به دلیل افزایش تعداد مولکول‌های رنگزا، ظرفیت بیشتری از جاذب مورد استفاده قرار می‌گیرد. همانطور که در شکل ۳-ب قابل مشاهده است، با افزایش دما و دوز جاذب، راندمان حذف رنگزا افزایش می‌یابد. افزایش دما تحرک بیشتر مولکول‌های رنگزا و در نتیجه افزایش امکان برخورد با سایت‌های فعال جاذب و جذب شدن را در پی دارد.

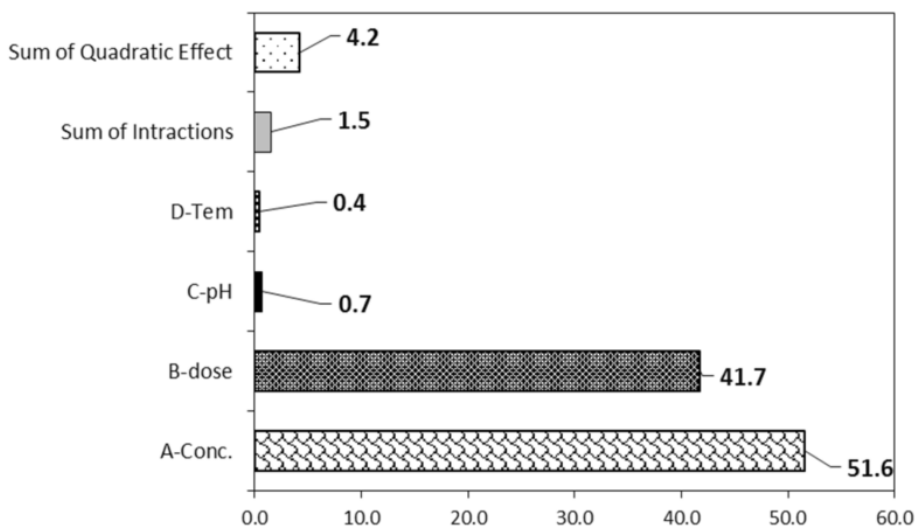
شکل ۳-پ اثر متقابل میان غلظت رنگزا و pH محلول را نمایش می‌دهد. در این جا با افزایش pH محلول رنگی درصد و مقدار حذف رنگزا توسط جاذب افزایش می‌یابد. pH محلول با اثرگذاری بر روی بار





شکل ۳. نمودارهای سه بعدی مربوط به اثرات متقابل فاکتورهای موثر در فرآیند جذب

Fig 3. 3D plots of the interactive effects of the effective adsorption parameters



شکل ۴. درصد مشارکت پارامترهای موثر در فرآیند جذب

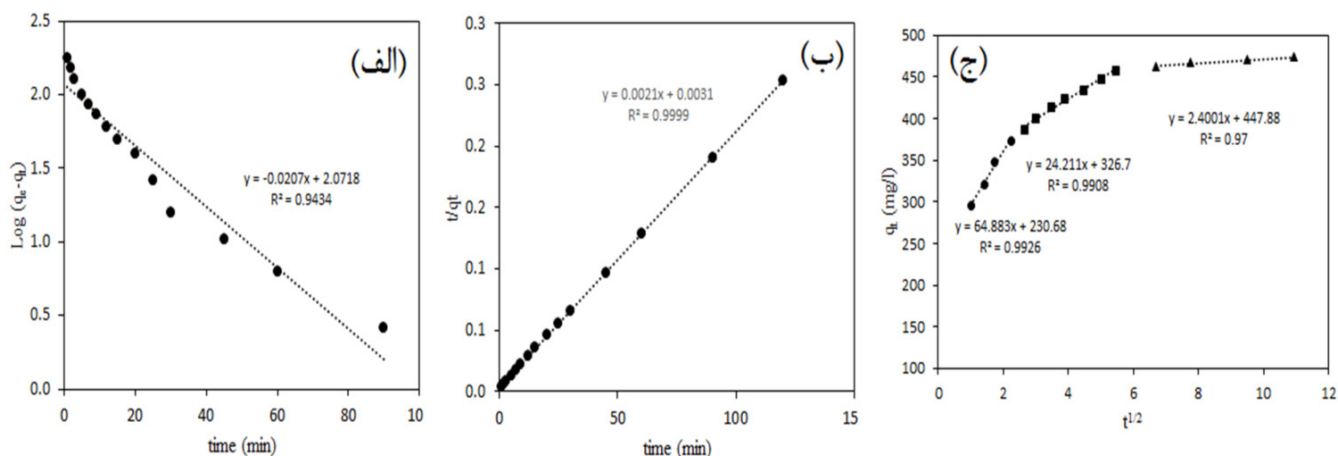
Fig 4. Contribution percentage of the effective adsorption parameters

### ۳-۳- مدلسازی فرآیند جذب

#### ۳-۳-۱- سینتیک

پیش بینی شده توسط مدل مرتبه دوم (۴۷۶ میلی گرم بر گرم) نشان داد که سینتیک فرآیند جذب از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می کند. بر اساس این مدل که بر مبنای ظرفیت جذب توسط جاذب است [۲۳]، سرعت جذب رنگزا توسط جاذب متناسب با مجذور تعداد مکان های اشغال نشده در سطح جاذب است. بنابراین سرعت جذب در ابتدای واکنش بسیار بالا بوده و در ادامه با اشغال مکان های جذب توسط جاذب، سرعت جذب بسیار کم می شود. نتایج این مدل بیان می دارد که به احتمال زیاد جذب شیمیایی عامل اصلی کنترل سرعت جذب توسط جاذب است [۲۴]. همچنین مدل نفوذ درون ذره ای با تایید مدل سینتیکی مرتبه دوم نشان داد که واکنش جذب شامل سه مرحله سریع (۶ دقیقه ابتدایی،  $k_1 = 64/9$ )، آهسته (۶ تا ۴۵ دقیقه،  $k_2 = 24/2$ ) و بسیار آهسته تا زمان تعادل (۴۵ دقیقه به بعد،  $k_3 = 2/4$ ) است.

نتایج مدلسازی سینتیک در جدول ۲ و شکل ۵ ارائه شده است. بررسی سینتیک جذب نشان داد که جذب کریستال بنفش بر روی گرافن اکساید بسیار سریع بوده و در ۵ دقیقه ابتدایی حدود ۶۸ درصد رنگزا توسط جاذب جذب می گردد و پس از گذشت مدت زمان ۲ ساعت در نقطه ی تعادل این مقدار به ۹۰ درصد می رسد. نتایج حاکی از همبستگی نه چندان بالای سرعت واکنش جذب با مدل سینتیکی شبه مرتبه اول بود ( $R^2 = 0.943$ ). همچنین مقدار ظرفیت جذب تعادلی به دست آمده طی آزمایش ها (۴۷۴ میلی گرم بر گرم) اختلاف زیادی با مقدار پیش بینی شده توسط مدل مرتبه اول (۱۷۸ میلی گرم بر گرم) دارد. از طرف دیگر همبستگی بالای ( $R^2 = 0.97$ ) نتایج و مقدار نسبتا دقیق ظرفیت جذب



شکل ۵. مدل های سینتیکی شبه مرتبه اول (الف)، شبه مرتبه دوم (ب) و نفوذ درون ذره ای (ج) جذب کریستال بنفش بر روی گرافن اکساید

Fig 5. Pseudo first order (a), pseudo second order (b), and intra-particle diffusion models for Crystal Violet adsorption onto graphene oxide

#### جدول ۳. پارامترها و ثابت های سینتیک جذب کریستال بنفش بر روی گرافن اکساید

Table 3. Kinetic parameters and constants for Crystal Violet adsorption onto graphene oxide

مرحله ۳	نفوذ درون ذره ای		شبه مرتبه دوم		شبه مرتبه اول		q <sub>e</sub>
	R <sup>2</sup>	k <sub>i</sub>	R <sup>2</sup>	k <sub>f</sub>	R <sup>2</sup>	k <sub>1</sub>	
				g/mg)		(q <sub>e</sub> (mg/g	پارامتر
				((mg/g		(min/1)	((mg/g
۰/۹۷۰	۲/۴	۰/۹۹۱	۲۴/۲	۰/۹۹۳	۶۴/۹	۱	۴۷۶
							۰/۰۰۱
							۰/۹۴۳
							۱۷۸
							۰/۰۴۸
							۴۷۴

حد بسیار بالایی با حداکثر مقدار ظرفیت جذب به دست آمده طی آزمایش های ایزوترم (۸۴۰ میلی گرم بر گرم) همخوانی دارد. علاوه بر این همبستگی داده های ایزوترمی با مدل لانگمیر نشان می دهد که جذب کریستال بنفش بر روی گرافن اکساید یک جذب تک لایه و همگن است که از طریق تعداد متناهی از سایت های فعال صورت می گیرد [۲۵]. مقدار پارامتر nF/1 برای مدل فروندلیچ بین ۰ و ۱ است که بر اساس گزارش اسکندریان و همکارانش [۲۶] بیانگر مطلوبیت فرآیند جذب کریستال بنفش بر روی گرافن اکساید تحت شرایط آزمایش است.

#### ۳-۳-۲- ایزوترم

ثابت ها و پارامترهای مربوط به مدل های ایزوترمی لانگمیر و فروندلیچ برای جذب کریستال بنفش بر روی گرافن اکساید در جدول ۳ خلاصه شده است. بر اساس نتایج به دست آمده داده های جذب تعادلی از همبستگی بسیار خوبی با مدل ایزوترمی لانگمیر ( $R^2 = 0.988$ ) برخوردار بوده اما همبستگی نسبتا پایینی با مدل فروندلیچ ( $R^2 = 0.896$ ) دارد. همچنین مقدار حداکثر ظرفیت جذب (qm) محاسبه شده توسط مدل لانگمیر (۸۳۳ میلی گرم بر گرم) تا

جدول ۴. پارامترها و ثابت‌های ایزوترمی مربوط به جذب کریستال بنفش بر روی گرافن اکساید  
Table 4. Isotherm parameters and constants for Crystal Violet adsorption onto graphene oxide

فردنلیچ			لانگمیر		q <sub>m</sub> (mg/g)	پارامتر
R <sup>2</sup>	K <sub>f</sub>	1/n <sub>F</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>a</sub> (l/mg)		
۰/۸۹۶	۱۹۵/۶	۰/۲۸	۰/۹۸۸	۰/۰۹	۸۳۳	مقدار

هوف محاسبه شده و نتایج آن در جدول ۴ ارائه شده است. مقدار مثبت آنتالپی نشان دهنده طبیعت گرماگیر و مقدار مثبت آنتروپی نشان دهنده برگشت پذیر بودن فرآیند جذب و افزایش بی نظمی در حد فاصل بین فاز محلول و سطح جاذب است. همچنین مقدار منفی انرژی آزاد گیبس نشان دهنده خود به خودی بودن فرآیند جذب است. علاوه بر این مقدار منفی ترانرژی آزاد گیبس در دماهای بالاتر نشان دهنده خودانگیختگی بیشتر فرآیند جذب در دماهای بالاتر است.

### ۳-۳-۳- ترمودینامیک

به دلیل تفاوت دمای فاضلاب‌های مختلف، دما به عنوان یک پارامتر مهم برای بررسی فرآیند جذب تلقی می‌شود [۱۳]. مطالعه ترمودینامیک جذب نشان داد که با افزایش دمای محلول از ۲۸۳ به ۳۱۳ کلوین، مقدار جذب بر نیز افزایش می‌یابد. افزایش جذب رنگزا در دماهای بالاتر همچنین تاییدی بر نتایج مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم است [۱۳]. مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی شامل انرژی آزاد گیبس، آنتالپی و آنتروپی با استفاده از نمودار ونت

جدول ۵. خصوصیات ترمودینامیکی جذب کریستال بنفش بر روی گرافن اکساید  
Table 5. Thermodynamic characteristics of Crystal Violet adsorption onto graphene oxide

ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol K)	ΔG (kJ/mol)		
		۲۸۳ K	۲۹۸ K	۳۱۳ K
۹/۲۳	۰/۰۵	-۴/۱۷	-۴/۸۸	-۵/۵۹

گرافن اکساید برای جذب کریستال بنفش در حضور سایر یون‌ها بود.

### قدردانی

با سپاس فراوان از ستاد ویژه توسعه فناوری نانو ایران که حمایت مالی پژوهش حاضر (۶۸۴۶۹) را متقبل شده است.

### مراجع

- [1] M.T. Yagub, T.K. Sen, S. Afroze, H.M. Ang, Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review, *Advances in colloid and interface science*, 209 (2014) 172-184.
- [2] C. Li, T. Lou, X. Yan, Y.-z. Long, G. Cui, X. Wang, Fabrication of pure chitosan nanofibrous membranes as effective absorbent for dye removal, *International Journal of Biological Macromolecules*, (2017).
- [3] X. Xiao, F. Zhang, Z. Feng, S. Deng, Y. Wang, Adsorptive removal and kinetics of methylene blue from aqueous solution using NiO/MCM-41 composite, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 65 (2015) 4-12.
- [4] A. Mittal, J. Mittal, A. Malviya, D. Kaur, V. Gupta, Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials, *Journal of Colloid and Interface Science*, 343(2) (2010) 463-473.
- [5] J.J. Jones, J.O. Falkinham, Decolorization of malachite green and crystal violet by waterborne pathogenic mycobacteria, *An-*

### ۴-۳- آزمایش نمونه پساب واقعی

بر اساس نتایج آنالیز نمونه پساب واقعی در شرایط بهینه (pH ۷/۴، غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، دوز جاذب ۰/۱۹ گرم بر لیتر و دمای ۳۰/۴ درجه سلسیوس) راندمان حذف کریستال بنفش از پساب نساجی ۸۸ درصد به دست آمد که تفاوت قابل توجهی با نمونه پساب ساختگی (۹۰ درصد) نشان نداد. بر این اساس می‌توان نتیجه گرفت که جاذب ساخته شده از قدرت بالایی برای حذف کریستال بنفش، حتی در حضور سایر یون‌ها و شرایط حاکم بر نمونه‌های پساب واقعی برخوردار است.

### ۴- نتیجه‌گیری

نتایج این تحقیق کارایی بالای گرافن اکساید به عنوان یک جاذب نانو ساختار برای حذف آلاینده‌های کاتیونی از محیط آبی را نشان داد. ظرفیت جذب جاذب و راندمان حذف کریستال بنفش در شرایط بهینه (در pH ۷/۴، C=۱۰۰ mg/L، D=۰/۱۹ g/L و T=۳۰/۴ °C) به ترتیب ۴۷۴ mg/g و ۹۰٪ به دست آمد. مدلسازی فرآیند جذب نشان داد که سینتیک و ایزوترم جذب به ترتیب از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم و مدل ایزوترمی لانگمیر پیروی می‌کنند. مطالعات ترمودینامیکی طبیعت گرماگیر و خود به خودی فرآیند جذب کریستال بنفش بر روی گرافن اکساید را نشان داد. همچنین بررسی کارایی جاذب برای حذف رنگزای کریستال بنفش از نمونه پساب واقعی نشان دهنده کارایی بالای



- salination, 265(1) (2011) 112-118.
- [16] P.D. Saha, S. Chakraborty, S. Chowdhury, Batch and continuous (fixed-bed column) biosorption of crystal violet by *Artocarpus heterophyllus* (jackfruit) leaf powder, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 92 (2012) 262-270.
- [17] R. Sen, T. Swaminathan, Response surface modeling and optimization to elucidate and analyze the effects of inoculum age and size on surfactin production, *Biochemical Engineering Journal*, 21(2) (2004) 141-148.
- [18] H.-L. Liu, Y.-W. Lan, Y.-C. Cheng, Optimal production of sulphuric acid by *Thiobacillus thiooxidans* using response surface methodology, *Process Biochemistry*, 39(12) (2004) 1953-1961.
- [19] Y. Bulut, H. Aydın, A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells, *Desalination*, 194(1) (2006) 259-267.
- [20] M.A.M. Salleh, D.K. Mahmoud, W.A.W.A. Karim, A. Idris, Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review, *Desalination*, 280(1) (2011) 1-13.
- [21] S. Chowdhury, R. Mishra, P. Saha, P. Kushwaha, Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk, *Desalination*, 265(1) (2011) 159-168.
- [22] P. Wang, M. Cao, C. Wang, Y. Ao, J. Hou, J. Qian, Kinetics and thermodynamics of adsorption of methylene blue by a magnetic graphene-carbon nanotube composite, *Applied Surface Science*, 290 (2014) 116-124.
- [23] R.-S. Juang, F.-C. Wu, R.-L. Tseng, Mechanism of adsorption of dyes and phenols from water using activated carbons prepared from plum kernels, *Journal of colloid and interface science*, 227(2) (2000) 437-444.
- [24] K. Vijayaraghavan, T. Padmesh, K. Palanivelu, M. Velan, Biosorption of nickel (II) ions onto *Sargassum wightii*: application of two-parameter and three-parameter isotherm models, *Journal of Hazardous Materials*, 133(1) (2006) 304-308.
- [25] L. Eskandarian, M. Arami, E. Pajootan, Evaluation of adsorption characteristics of multiwalled carbon nanotubes modified by a poly (propylene imine) dendrimer in single and multiple dye solutions: Isotherms, kinetics, and thermodynamics, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 59(2) (2014) 444-454.
- timicrobial agents and chemotherapy, 47(7) (2003) 2323-2326.
- [6] K.P. Singh, S. Gupta, A.K. Singh, S. Sinha, Optimizing adsorption of crystal violet dye from water by magnetic nanocomposite using response surface modeling approach, *Journal of Hazardous Materials*, 186(2) (2011) 1462-1473.
- [7] A.M. Donia, A.A. Atia, W.A. Al-amrani, A.M. El-Nahas, Effect of structural properties of acid dyes on their adsorption behaviour from aqueous solutions by amine modified silica, *Journal of hazardous materials*, 161(2) (2009) 1544-1550.
- [8] J.-H. Deng, X.-R. Zhang, G.-M. Zeng, J.-L. Gong, Q.-Y. Niu, J. Liang, Simultaneous removal of Cd (II) and ionic dyes from aqueous solution using magnetic graphene oxide nanocomposite as an adsorbent, *Chemical Engineering Journal*, 226 (2013) 189-200.
- [9] A. Elsagh, O. Moradi, A. Fakhri, F. Najafi, R. Alizadeh, V. Haddadi, Evaluation of the potential cationic dye removal using adsorption on graphene and carbon nanotubes, *Arabian Journal of Chemistry*, (2013).
- [10] B. Hameed, I. Tan, A. Ahmad, Optimization of basic dye removal by oil palm fibre-based activated carbon using response surface methodology, *Journal of hazardous materials*, 158(2) (2008) 324-332.
- [11] K. Ravikumar, S. Ramalingam, S. Krishnan, K. Balu, Application of response surface methodology to optimize the process variables for reactive red and acid brown dye removal using a novel adsorbent, *Dyes and pigments*, 70(1) (2006) 18-26.
- [12] M. Arulkumar, P. Sathishkumar, T. Palvannan, Optimization of Orange G dye adsorption by activated carbon of *Thespesia populnea* pods using response surface methodology, *Journal of hazardous materials*, 186(1) (2011) 827-834.
- [13] A. Fakhri, Adsorption characteristics of graphene oxide as a solid adsorbent for aniline removal from aqueous solutions: Kinetics, thermodynamics and mechanism studies, *Journal of Saudi Chemical Society*, (2013).
- [14] S. Debnath, A. Maity, K. Pillay, Impact of process parameters on removal of Congo red by graphene oxide from aqueous solution, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1) (2014) 260-272.
- [15] R. Kumar, R. Ahmad, Biosorption of hazardous crystal violet dye from aqueous solution onto treated ginger waste (TGW), De-

برای ارجاع به این مقاله از عبارت زیر استفاده کنید:

Please cite this article using:

H. Koulivand, A. Shahbazi, Adsorption modeling and optimization of crystal violet a cationic dye in batch reactor, *Amirkabir J. Civil Eng.*, 51(3)(2019)185-195.

DOI: 10.22060/ceej.2018.13445.5410



