

# بررسی سینتیک جذب رنگدانه اسید آبی ۲۶۰ روی نانولوله‌های کربنی چند دیواره با استفاده از برازش خطی و غیر خطی و تعیین انرژی فعال سازی

محسن شعبانی\*

دانشکده علوم پایه، واحد ورامین- پیشوا، دانشگاه آزاد اسلامی، ورامین، ایران

**چکیده:** در این پژوهش، سینتیک حذف رنگدانه اسید آبی ۲۶۰ که یک رنگدانه اسیدی است، از محلول آبی با استفاده از نانولوله کربنی چند دیواره در شرایط بهینه pH که برابر ۶٫۵ است و در دمای ۲۹۸K مورد بررسی قرار گرفت. شش مدل سینتیکی که شامل مدل شبه درجه اول، شبه درجه دوم، نفوذ درون ذره‌ای، الویج، بنگهام و فروندلیچ اصلاح شده استفاده شد. داده‌های سینتیکی با استفاده از مدل‌های یاد شده و روش برازش خطی و برازش غیرخطی مورد برازش قرار گرفتند. نتیجه‌های آنالیز داده‌ها نشان داد که مدل سینتیکی شبه درجه دوم در هر دو روش برازش خطی و غیرخطی، بیش‌ترین سازگاری را داشت. این نتیجه نشان داد که مرحله کنترل کننده سرعت، جذب روی سطح است. مقدار ظرفیت جذب تعادلی محاسبه شده در مدل شبه درجه دوم در برازش خطی و غیرخطی بین ۷۳ تا ۷۵ میلی گرم جذب شونده بر گرم جاذب، به مقدار تجربی (۹۹mg/g) نزدیک است. ترتیب تطابق داده‌ها با مدل‌های دیگر در برازش غیرخطی به ترتیب مدل شبه درجه اول، بنگهام، فروندلیچ اصلاح شده، الویج و مدل نفوذ درون ذره‌ای و در برازش خطی، بنگهام، الویج، فروندلیچ اصلاح شده، نفوذ درون ذره‌ای و مدل شبه درجه اول است. انرژی فعال‌سازی آرنیوسی دیده شده از داده‌های تجربی برابر  $61,62 \text{ kJ/mol}$  - محاسبه شد که نشان‌دهنده این واقعیت است که سد انرژی در فرایند جذب وجود ندارد و واکنش گرمازا است.

**واژه‌های کلیدی:** سینتیک، جذب سطحی، رنگدانه اسید آبی ۲۰۶، نانولوله کربنی چند دیواره، انرژی فعال‌سازی، برازش خطی، برازش غیر خطی.

**KEYWORDS:** Kinetics; Surface adsorption; Acidic blue 206 dye; Multi-wall carbon nanotube; Activation energy; Linear regression; Nonlinear regression.

## مقدمه

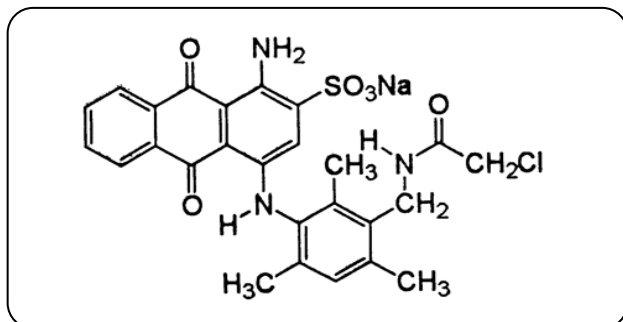
رنگدانه‌ها از ترکیب‌های شیمیایی سمی هستند که در پساب‌های صنعتی به دست آمده از صنایعی مانند کارخانه‌های نساجی، تولید رنگ، شرکت‌های غذایی، کارگاه‌های رنگرزی و کارخانه‌های

تهیه کاغذ یافت می‌شوند. وجود رنگدانه‌ها در آب باعث کاهش نفوذ نور و کاهش کارایی فرایند فتوسنتز در گیاهان آبی می‌شود [۱]. افزون بر آن، برخی رنگدانه‌ها سمی هستند. بیش‌تر رنگدانه‌ها

\*عاهده دار مکاتبات

+E-mail: mshabani45@yahoo.com





شکل ۱- ساختار شیمیایی رنگدانه اسید آبی ۲۶۰.

### جذب رنگدانه اسید آبی ۲۶۰

فرایند جذب در ارلن‌های ۱۰۰ میلی‌لیتری و در دمای ۲۵ درجه سلسیوس انجام شد، بدین ترتیب که تعداد ۶ ارلن با ۱۰ میلی‌گرم جذب آماده شد. به طور همزمان مقدار ۲۵ میلی‌لیتر محلول با غلظت ۵۰ ppm از جذب شونده که pH این محلول‌ها به pH بهینه رسیده است، درون ارلن‌ها ریخته شد تا عمل جذب آغاز شود و در زمان‌های مشخص حدود ۱۰ میلی‌لیتر از محلول بالای ارلن برداشته شد و به مدت ۵ تا ۱۰ دقیقه با سرعت متوسط سانتریفوژ انجام شد. سپس با استفاده از دستگاه طیف نگار مرئی - اپتیما اس پی ۳۰۰۰<sup>(۱)</sup> جذب محلول در طول موج بیشینه (۶۲۸ نانومتر) اندازه‌گیری شد و غلظت رنگدانه با استفاده از یک منحنی استاندارد براساس قانون بیر - لامبرت محاسبه شد. سپس با استفاده از معادله (۱) مقدار میلی‌گرم جذب شونده به ازای گرم جذب اندازه‌گیری شد.

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

که در این رابطه  $C_0$  و  $C_t$  به ترتیب غلظت اولیه و غلظت در زمان  $t$  برحسب  $\text{mg/L}$ ،  $V$  حجم محلول برحسب لیتر و  $w$  جرم جذب برحسب گرم است.

### سینتیک جذب

داده‌های جذب با استفاده از شش مدل سینتیکی مورد بررسی قرار گرفت تا میزان تطابق داده‌ها با هر مدل تعیین شود. همچنین پارامترهای سینتیکی هر مدل به دست آمد. جذب در دمای اتاق و در یک سامانه بسته انجام شد. غلظت اولیه جذب شونده  $50 \text{ mg/L}$  و جرم جذب  $10 \text{ mg}$  مورد استفاده قرار گرفت. جدول ۱، شکل‌های خطی و غیرخطی مدل‌های سینتیکی مورد استفاده را نشان می‌دهد. در جدول ۲، نتیجه‌های به دست آمده از برازش خطی و غیرخطی

دارای حلقه بنزنی هستند و در نتیجه می‌توانند سرطان‌زا باشد [۲،۳]. بنابراین حذف رنگدانه‌ها از پساب‌ها ضروری است. روش‌های زیادی برای حذف رنگدانه‌ها از پساب‌ها وجود دارد. این روش‌ها به سه دسته روش‌های فیزیکی، شیمیایی و شیمیایی زیستی تقسیم بندی می‌شود. این روش‌ها شامل جذب سطحی، فرایندهای انعقاد، تخریب کاتالیستی نوری و اوزونه کردن رنگدانه‌ها می‌باشد [۴-۶]. از میان همه روش‌ها، جذب سطحی به خاطر بازدهی بالا، آسان بودن انجام فرایند، قیمت پایین جاذب، بسیار مورد استفاده قرار گرفته است. نانولوله‌های کربنی یکی از جاذب‌های نوین است که به خاطر ویژگی‌های یگانه اش بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۷-۱۱]. نانولوله‌های کربنی به دو دسته تک دیواره و چند دیواره تقسیم‌بندی می‌شوند. این مواد به خاطر مساحت سطح بالا و دارا بودن روزنه‌های فراوان و در نتیجه زیاد بودن تعداد مکان‌های جذب، برای جذب جذب‌شونده‌ها بسیار مناسب هستند. بررسی سینتیک جذب روی یک جاذب، برای طراحی راکتور و پایلوت جذب بسیار اهمیت دارد. افزون بر این، سینتیک جذب، سرعت جذب شونده را بیان می‌دارد که به نوبه خود، زمان اقامت جذب شونده را روی سطح جاذب کنترل می‌کند. بنابراین مهم است که بتوانیم پیش‌بینی کنیم که با چه سرعتی، جذب شونده از محلول آبی حذف می‌شود تا بتوان روش مناسب برای فرایند جذب طراحی کرد [۱۲]. در این مطالعه، سینتیک جذب رنگدانه اسید آبی ۲۶۰ روی نانولوله‌های کربنی چند دیواره در شرایط بهینه pH که در مقاله پیشین توسط نگارنده گزارش شده بود [۱۳] مورد بررسی قرار گرفت. همچنین با بررسی سینتیک در چند دما، انرژی فعال‌سازی آرنیوسی و ضریب پیش‌نمایی آرنیوس محاسبه شد.

### بخش تجربی

#### مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

پودر نانولوله کربنی چند دیواره با مساحت  $500 \text{ m}^2$  بر مربع بر گرم، با قطر داخلی ۲ تا ۵ نانومتر و قطر خارجی بیش‌تر از ۸ نانومتر و طول بیش‌تر از ۱۰ میکرومتر با رسانایی بیش‌تر از ۱۰۰ زیمنس بر سانتی‌متر از شرکت ایرانی نوترینو خریداری شد. رنگدانه آبی اسید آبی ۲۶۰، قابل حل در آب با جرم مولکولی ۵۶۳،۹۹ که ساختار مولکولی آن در شکل ۱ آمده است از مرکز تحقیقات رنگ تهیه شد.

(۱) Optima SP 3000+



جدول ۱- شکل‌های خطی و غیرخطی مدل‌های سینتیکی.

| شکل خطی  | شکل غیرخطی  | مدل سینتیکی        |
|--|---|--------------------|
| $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$   | $q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$  | شبه درجه اول       |
| $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_1 q_e} + \frac{t}{q_e}$  | $q_t = \frac{k_1 t q_e^2}{1 + k_1 t q_e}$                                   | شبه درجه دوم       |
| $q_t = k_1 t^\tau + C$   | $q_t = k_1 t^{\frac{1}{\tau}} + C$  | نفوذ ذره‌ای        |
| $q_t = a \ln(t) + b; \beta = \frac{1}{a}, \frac{\ln(\beta \cdot \alpha)}{\beta} = b$   | $q_t = a \ln(t) + b$  | الوویچ             |
| $\text{Log}(\text{Log}(\frac{C_0}{C_0 - q_{t,m}})) = \text{Log}(\frac{k_1 m}{\gamma \cdot \gamma \cdot \gamma \cdot \gamma}) + \alpha \log(t)$ | $q_t = \frac{C_0}{m} \left( 1 - e^{-\frac{k_1 m t^\alpha}{\gamma}} \right)$ | بنگهام             |
| $\ln(q_t) = \ln(k_1 C_0) + \alpha \ln(t)$  | $q_t = k_1 C_0 \cdot t^\alpha$  | فروندلیچ اصلاح شده |

برای توصیف سینتیک جذب اگزالیک اسید و مالونیک اسید روی زغال فعال ارایه داد. هو و مک کی [۱۶] به این نتیجه رسیدند که معادله سرعت عمل جرم برای سینتیک جذب به عنوان یک پدیده شیمیایی و معادله نفوذ ذره برای نفوذ از میان یک فیلم مرزی مایع، هر دو از معادله سرعت شبه درجه اول لاگرگرین پیروی می‌کنند. اگر نفوذ از فیلم مایع، کنترل کننده سرعت باشد، ثابت معادله سرعت به صورت وارونه با اندازه ذره و ضخامت فیلم مایع بستگی دارد. اگر جابه‌جایی، مرحله کنترل کننده سرعت باشد، ثابت سرعت واکنش مستقل از اندازه سرعت و سرعت جریان مایع است و تنها به غلظت حل شونده در محلول و دما بستگی دارد. معادله سرعت در جدول ۱ آورده شده است. در این معادله  $q_e$  و  $q_t$  (mg/g) ظرفیت جذب به ترتیب در زمان تعادل و زمان  $t$  (min) است و  $k_1$  ثابت سرعت برحسب  $\text{min}^{-1}$  می‌باشد. نتیجه‌های برازش خطی و غیر خطی در جدول ۲ آورده شده است و نمودار تغییرهای  $\ln(q_e - q_t)$  بر حسب زمان در شکل ۲ آمده است. نتیجه‌های برازش غیرخطی در شکل ۳ آمده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که با توجه به مقدار کم ضریب همبستگی برازش خطی (۰٫۵۶)، داده‌ها تطابق خوبی با این مدل ندارند. البته در برازش غیر خطی مقدار ضریب همبستگی بهبود یافته و به عدد ۰٫۹۱۶ می‌رسد. مقدار ظرفیت جذب تعادلی ( $q_e$ ) محاسبه شده به روش غیرخطی نسبت به روش خطی به مقدار تجربی (۹۹٫۳) نزدیک‌تر است. نکته‌ای که در تعیین ظرفیت تعادلی جذب وجود دارد این است که ظرفیت تعادلی جذب باید از

مدل‌های سینتیکی به همراه پارامترهای مربوط به معادله‌ها نشان داده شده است. در روش برازش غیرخطی مقدار  $R^2$  (توان دوم ضریب همبستگی) برای بهینه‌سازی و برازش داده‌ها استفاده شد. همچنین میزان نزدیکی داده‌ها با مدل سینتیکی براساس نزدیکی  $R^2$  به عدد ۱ در هر دو روش برازش خطی و غیرخطی تعیین شد. محاسبه‌ها با استفاده از نرم افزار سولور<sup>(۱)</sup> در اکسل ۰۷ انجام شد. محاسبه‌های مربوط به برازش غیر خطی با استفاده از روش عمومی کاهش گرادیان [۱۴] (GRG)<sup>(۲)</sup> انجام شد، بدین ترتیب که نرم افزار اکسل پارامترهای تغییر را که در اینجا پارامترهای موجود در مدل‌های سینتیکی هستند، آنقدر تغییر می‌دهد تا مقدار توان دوم ضریب همبستگی ( $R^2$ ) نزدیک به عدد یک شود. برای تعیین انرژی فعال‌سازی آرنیوسی، فرایند جذب افزون بر دمای محیط در دو دمای ۳۰۸ و ۳۱۸ کلوین نیز انجام شد.

### نتیجه‌ها و بحث

با توجه به این که کلیه پارامترهای مربوط به جذب مانند تعیین pH، زمان اقامت، غلظت اولیه رنگدانه، میزان جرم جاذب در مقاله پیشین نگارنده [۱۳] گزارش شده است، در این مطالعه آنالیز سینتیکی جذب مورد بررسی قرار گرفت.

### مدل شبه درجه اول

لاگرگرین [۱۵] برای اولین بار یک معادله سرعت شبه درجه یک

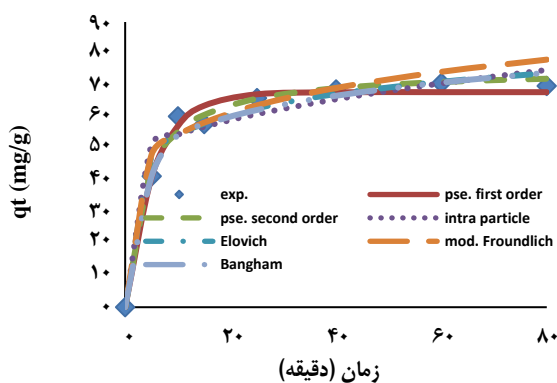
(۱) Solver

(۲) Generalized reduced gradient method

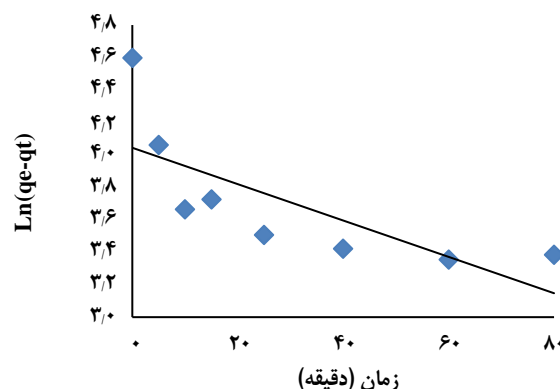


جدول ۲- نتیجه‌های به دست آمده از برازش خطی و غیر خطی مدل‌های سینتیکی برای جذب رنگدانه‌ی AB260 روی MWCNT در دمای ۲۵ درجه سلسیوس

| نفوذ درون ذره‌ای   |        | پارامتر | شبه درجه دوم |        | پارامتر  | شبه درجه اول |        | پارامتر  |
|--------------------|--------|---------|--------------|--------|----------|--------------|--------|----------|
| غیرخطی             | خطی    |         | غیرخطی       | خطی    |          | غیرخطی       | خطی    |          |
| ۴,۶۷۸۱             | ۶,۸۲۶۲ | $k_i$   | ۷۵,۳۵۸       | ۷۳,۲۸۳ | $q_e$    | ۶۷,۸۶        | ۵۷,۰۳۳ | $q_e$    |
| ۳۹,۵۰۸             | ۲۲,۵۰۹ | C       | ۰,۰۰۳۷       | ۰,۰۰۴۴ | $k_2$    | ۰,۱۸۴۶       | ۰,۰۱۱۲ | $k_1$    |
| ۰,۸۱۷۸             | ۰,۷۰۹۷ | $R^2$   | ۰,۹۳۸۹       | ۰,۹۹۹۱ | $R^2$    | ۰,۹۱۶۵       | ۰,۵۵۹۸ | $R^2$    |
| فروندلیج اصلاح شده |        | پارامتر | بنگهام       |        | پارامتر  | الووچ        |        | پارامتر  |
| غیرخطی             | خطی    |         | غیرخطی       | خطی    |          | غیرخطی       | خطی    |          |
| ۰,۷۲۴۶             | ۰,۷۲۰۵ | $k_f$   | ۱۹,۲۸۴       | ۲۲,۷۳۴ | $k_0$    | ۲۸۱,۳۵       | ۲۸۱,۴  | $\alpha$ |
| ۰,۱۷۵۳             | ۰,۱۶۸۶ | a       | ۰,۰۴۰۷       | ۰,۲۰۳۵ | $\alpha$ | ۰,۱۵۲        | ۰,۱۰۵۲ | $\beta$  |
| ۰,۸۶۲۳             | ۰,۷۹۰۶ | $R^2$   | ۰,۹۰۲۴       | ۰,۸۶۴۵ | $R^2$    | ۰,۸۵۹۸       | ۰,۸۳۶۹ | $R^2$    |



شکل ۳- منحنی تغییر  $q_t$  محاسبه شده براساس مدل‌های سینتیکی نسبت به زمان برای جذب AB260 روی MWCNT.



شکل ۲- نمودار مدل خطی شده شبه درجه اول برای جذب رنگدانه‌ی AB260 روی MWCNT.

### مدل شبه درجه دوم

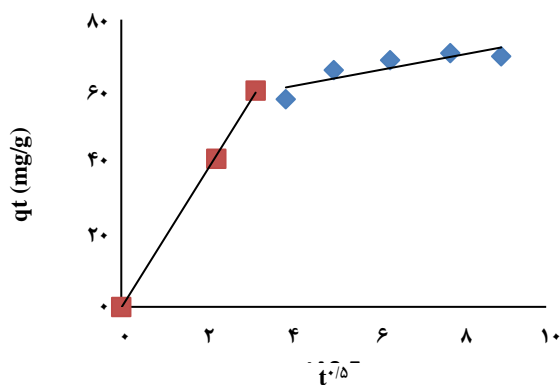
سینتیک شبه درجه دوم اولین بار توسط هو<sup>(۱)</sup> و همکاران مطرح شد [۱۷]. بر اساس این مدل، مرحله کنترل کننده سرعت، جذب جذب شونده روی سطح است که شامل جذب شیمیایی است، جایی که خروج جذب شونده از محلول و جذب روی سطح به خاطر برهم‌کنش‌های فیزیکی شیمیایی بین دو فاز است [۱۵]. همچنین در به دست آوردن معادله سرعت، سرعت جذب به تعداد مکان‌های جذب در دسترس بستگی دارد. معادله سرعت خطی شده و غیرخطی

عرض از مبدا نمودار خطی شده معادله شبه درجه اول محاسبه شود، یعنی رسم تغییرهای  $\ln(q_e - q_t)$  نسبت به زمان، درحالی که مقدار  $q_e$  هنوز تعیین نشده است. برای حل این مشکل، می‌توان آزمایش را برای زمان‌های طولانی انجام داد و هنگامی که مقدار جذب ثابت ماند، یعنی به ظرفیت جذب تعادلی رسید و آنگاه آن عدد را در معادله قرار داد و سپس نتیجه‌های تجربی و نظری را با هم مقایسه کرد. البته در برازش غیر خطی، با استفاده از الگوریتم‌های ریاضی مقدار بهینه  $q_e$  توسط نرم‌افزار محاسبه می‌شود.

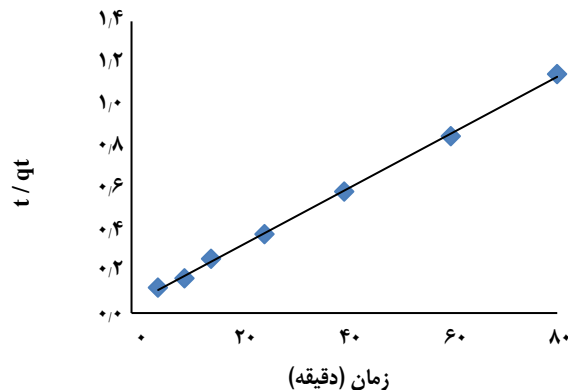
(۱) Ho







شکل ۵ - نمودار مدل نفوذ درون ذره‌ای برای جذب رنگدانه‌ی AB260 روی MWCNT



شکل ۴ - نمودار مدل خطی شده شبه درجه دوم برای جذب رنگدانه‌ی AB260 روی MWCNT

آمده است که در این معادله،  $k_1$  ثابت سرعت نفوذ برحسب  $mg \cdot min^{-0.5}/g$  و  $C$  برحسب  $mg/g$  بوده و ثابتی است که ایده‌ای در باره ضخامت لایه مرزی می‌دهد، به طوری که مقدار  $C$  بزرگ‌تر، نشان‌دهنده اثر زیاد محدود کنندگی لایه مرزی است [۲۰]. نتیجه‌های برازش خطی و غیرخطی در جدول ۲ آورده شده است. همچنین نمودار تغییر میزان جذب برحسب مجذور زمان در شکل ۵ آمده است. همان‌گونه که در شکل ۵ دیده می‌شود، داده‌ها دارای دو ناحیه خطی هستند، ناحیه اول مربوط به اثرهای نفوذ لایه مرزی یا اثرهای انتقال جرم خارجی است. این خط از مبدأ عبور نمی‌کند که نشان‌دهنده این واقعیت است که نفوذ درون - ذره‌ای تنها فرایندی نیست که می‌تواند جذب را کنترل کند [۲۱، ۲۲]. خط دوم نمودار، اثرهای نفوذ درون - ذره‌ای را نشان می‌دهد. جدول ۳ نتیجه‌های برازش خطی برای حالتی که نتیجه‌ها با دو خط برازش شده است را نشان می‌دهد. ثابت‌های سرعت  $k_{i1}$  و  $k_{i2}$  به ترتیب با استفاده از شیب خط اول و دوم نمودار شکل ۵ به دست آمد. همان‌گونه که در جدول ۳ دیده می‌شود، مقدار  $k_{i1}$  بیش‌تر از  $k_{i2}$  است. این بیان‌کننده این واقعیت است که در آغاز، تعداد روزنه‌های در دسترس خیلی زیاد است و پس از آن که جذب تا حدی پیش رفت، به علت بسته شدن روزنه‌ها و یا ممانعت فضایی ایجاد شده بین ذره‌های جذب شونده روی سطح جاذب، سرعت فرایند جذب کاهش می‌یابد و سبب می‌شود که خط دوم در نمودار با ثابت سرعت بین ذره‌ای کم‌تر دیده شود. داده‌های مربوط به جدول ۲ برای مدل ذره نفوذی برای برازش خطی و غیرخطی تمامی داده‌ها است و با توجه به کم بودن مقدار ضریب  $R^2$  برای آن‌ها، این مدل برای این داده‌ها مناسب نیست.

در جدول ۱ آمده است. در این معادله  $k_2$  ثابت سرعت جذب برحسب  $g/mg \cdot min$  است. نتیجه‌های برازش خطی و غیرخطی در جدول ۲ آمده است و نمودار تغییرهای  $t/q_t$  برحسب زمان در شکل ۴ آمده است. نتیجه‌های جدول ۲ نشان می‌دهد که با توجه به مقدار ضریب همبستگی برازش خطی و غیرخطی، داده‌های سینتیکی بیش‌ترین تطابق را نسبت به سایر مدل‌ها با مدل شبه درجه دوم دارند. مقدارهای ثابت سرعت در هر دو روش برازش به هم نزدیک هستند. همچنین مقدار ظرفیت تعادلی محاسبه شده با هر دو روش به هم نزدیک بوده و نسبت به عدد محاسبه شده با مدل سینتیکی شبه درجه اول به مقدار تجربی ظرفیت جذب نزدیک‌تر است. این نتیجه‌ها نشان می‌دهد که مرحله جذب روی سطح، کنترل‌کننده سرعت است. این نتیجه شبیه نتیجه‌ای است که پژوهشگری به نام رباتی<sup>(۱)</sup> سینتیک جذب یون سرب روی نانولوله کربنی چند دیواره را با استفاده از سه مدل سینتیکی شبه درجه اول، چهار مدل خطی شده شبه درجه دوم و مدل نفوذ درون ذره‌ای را مورد بررسی قرار داد و به این نتیجه رسید که بیش‌ترین تطابق داده‌ها با مدل شبه درجه دوم است [۱۸].

#### مدل نفوذ درون ذره‌ای

نفوذ درون ذره‌ای اغلب به عنوان مرحله محدود کننده که سینتیک را در بیش‌تر فرایندهای جذب کنترل می‌کند در نظر گرفته می‌شود. احتمال محدودیت سینتیک توسط نفوذ در روزنه‌ها با رسم مقدار جذب جذب‌شونده در برابر مجذور زمان به دست می‌آید که توسط وبر و موریس بیان شد [۱۹]. معادله سرعت در جدول ۱

(۱) Robati



جامد از نظر انرژی ناهمگن است به کار برده شد، همچنین هیچ واجذب و برهمکنشی بین جذب شونده‌ها در پوشش سطح پایین وجود ندارد [۲۴]. معادله الوویج در جدول ۱ آمده است که در این معادله،  $\alpha$  سرعت اولیه جذب برحسب  $\text{mg/g.min}$  و  $1/\beta$  برحسب  $\text{mg/g}$  مربوط به تعداد مکان‌های در دسترس برای جذب است. در این مدل، سرعت جذب به صورت نمایی با افزایش میزان جذب کاهش می‌یابد. نتیجه‌های برازش خطی و غیرخطی در جدول ۲ آمده است و نمودار مدل الوویج در شکل ۶ نشان داده شده است. نتیجه‌های به‌دست آمده از برازش خطی و غیر خطی برای محاسبه پارامترها، به طور کامل با هم منطبق هستند ولی با توجه به مقدار کم ضریب همبستگی برای هر دو نوع برازش، این مدل سینتیکی برای این داده‌ها مناسب نیست.

#### مدل بنگهام

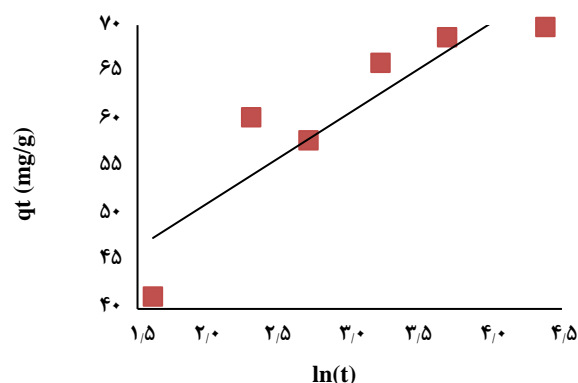
معادله بنگهام [۲۵] برای امتحان این است که آیا نفوذ روزنه تنها مرحله کنترل کننده است یا نه؟ شکل خطی و غیر خطی معادله بنگهام در جدول ۱ آمده است. در این معادله  $C_0$ ، غلظت اولیه جذب شونده برحسب  $\text{mg/L}$ ،  $M$ ، جرم جاذب به ازای یک لیتر محلول،  $V$ ،  $\text{g/L}$ ، حجم برحسب میلی‌لیتر،  $\alpha$ ، ثابت بدون بعد و  $k_0$  برحسب  $\text{L/g}$  هستند. نتیجه‌های برازش خطی و غیرخطی این مدل در جدول ۲ آمده است و نمودار مدل بنگهام در شکل ۷ آمده است. داده‌های تجربی خط خوبی را برای نمودار لگاریتم دوگانه نشان ندادند. این مسئله نشان می‌دهد که سینتیک جذب تنها توسط نفوذ روزنه محدود نمی‌شود. بر اساس این نتیجه‌ها، هم نفوذ در لایه و هم نفوذ در روزنه نقش مهمی در مرحله‌های گوناگون جذب بازی می‌کند.

#### مدل فروندلیچ اصلاح شده

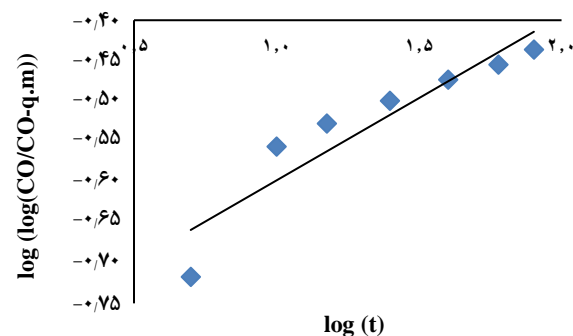
معادله فروندلیچ اصلاح شده [۲۶] برای تعیین اثر بارگذاری سطحی و تعیین اثر قدرت یونی روی سطح مورد استفاده قرار می‌گیرد. شکل خطی و غیر خطی مدل فروندلیچ اصلاح شده در جدول ۱ آمده است. در این معادله  $k_f$  ثابت سرعت جذب برحسب  $\text{L/g.min}^a$ ،  $C_0$ ، غلظت اولیه جذب شونده برحسب  $\text{mg/L}$ ،  $a$ ، ثابت بدون بعد است. نتیجه‌های برازش خطی و غیرخطی این مدل در جدول ۲ آمده است. نمودار خطی شده مدل فروندلیچ اصلاح شده در شکل ۸ آمده است. نتیجه‌های برازش غیرخطی در شکل ۳ آمده است. پارامترهای به‌دست آمده از هر دو روش برازش خطی و غیر خطی

جدول ۳- نتیجه‌های برازش خطی براساس مدل ذره نفوذی و در نظر گرفتن دو خط برای برازش جذب AB260 روی MWCNT.

| پارامتر  | مقدار   |
|----------|---------|
| $k_{i1}$ | ۱۸,۹۴۶۲ |
| $k_{i2}$ | ۲,۱۹۶۱۶ |
| $R_1^2$  | ۰,۹۹۹۴۳ |
| $R_2^2$  | ۰,۷۳۶۸۳ |



شکل ۶ - نمودار مدل الوویج برای جذب رنگدانه‌ی AB260 روی MWCNT.



شکل ۷ - نمودار خطی شده مدل بنگهام برای جذب رنگدانه‌ی AB260 روی MWCNT.

#### مدل الوویج

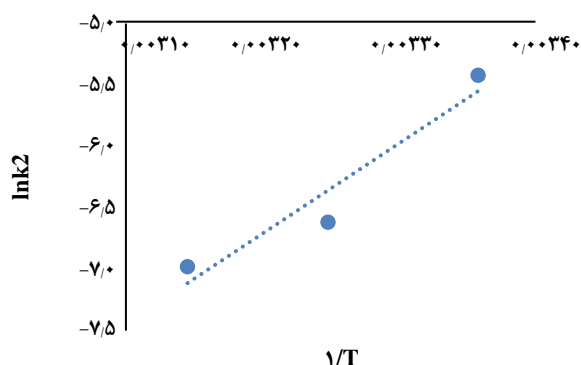
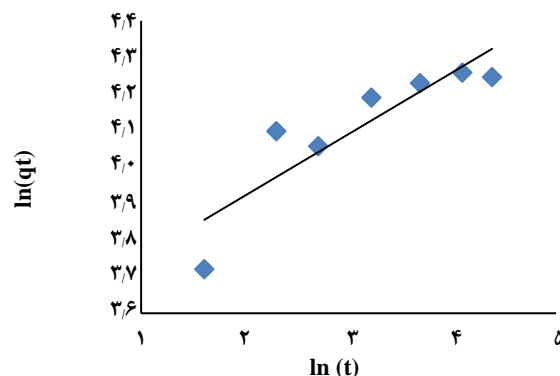
معادله الوویج توسط زلدوویچین<sup>(۱)</sup> برای جذب کربن مونوکسید روی منگنز دی اکسید بیان شد [۲۳]. معادله الوویج به طور موفقیت آمیزی برای توصیف سینتیک درجه دوم با این فرض که سطح‌های واقعی

(۱) Zeldovichin



جدول ۳- نتیجه‌های به دست آمده از برازش خطی براساس مدل شبه درجه دوم در دماهای گوناگون

| دما (K) | $q_e$ (mg/g) | $k_2$ (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ) | $R^2$   |
|---------|--------------|--|---------|
| ۲۹۸     | ۷۳,۲۸۲۸      | ۰,۰۰۴۴۱۵                                       | ۰,۹۹۹۱۱ |
| ۳۰۸     | ۷۹,۵۹۹۳      | ۰,۰۰۱۳۳۷                                       | ۰,۹۳۷۶۹ |
| ۳۱۸     | ۱۰۱,۱۴۴      | ۰,۰۰۰۹۳۱                                       | ۰,۹۷۷۳۹ |

شکل ۹ - تغییرهای  $\ln k_2$  با عکس دما برای سینتیک جذب رنگدانه‌ی MWCNT روی AB260

شکل ۸ - نمودار خطی شده مدل فروندلیچ اصلاح شده برای جذب رنگدانه‌ی MWCNT روی AB260

محاسبه شد، که نشان‌گر این واقعیت است که ثابت سرعت با افزایش دما کاهش یافته و به این مقدار حدی خواهد رسید.

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A \quad (2)$$

### نتیجه‌گیری

در این مطالعه، سینتیک جذب رنگدانه اسید آبی ۲۶۰ روی نانولوله کربنی چند دیواره در شرایط بهینه pH و در دمای ۲۹۸ کلین با استفاده از دو روش برازش خطی و برازش غیرخطی مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان داد که از شش مدل سینتیک مورد استفاده در این پژوهش، مدل سینتیک شبه درجه دوم، بیش‌ترین مقدار توان دوم ضریب همبستگی ( $R^2$ ) را هم در روش برازش خطی و هم برازش غیر خطی دارند. این تطابق نشان‌دهنده این واقعیت است که مرحله کنترل‌کننده سرعت، مرحله جذب روی سطح است. برای پنج مدل از شش مدل سینتیک مورد بررسی، مقدار  $R^2$  در روش برازش غیر خطی از روش برازش خطی به عدد یک نزدیک‌تر است. بر اساس مقدار توان دوم ضریب همبستگی و مقایسه روش برازش غیرخطی برای همه مدل‌های سینتیک، زیر سازگاری بیش‌تری

بسیار به هم نزدیک هستند، ولی مقدار توان دوم ضریب همبستگی  $R^2$  برای این دو روش متفاوت است. مقدار  $R^2$  برای هر دو روش نشان‌دهنده این است که داده‌های تجربی با این مدل سازگاری ندارد.

### تعیین انرژی فعال‌سازی آرنیوسی

با توجه به تطابق مدل سینتیک شبه درجه دوم با داده‌های تجربی، تغییرهای ثابت سرعت این مدل با دما، در سه دما محاسبه شد و براساس معادله آرنیوس (معادله (۲)) انرژی فعال‌سازی برحسب کیلوژول برمول ( $E_a$ ) و ضریب پیش‌نمایی آرنیوس برحسب g/mg.min، به دست آمد. در این معادله،  $R$  ثابت جهانی گازها برحسب J/mol.K و  $T$  دما برحسب کلین است. نتیجه‌های به دست آمده بر اساس برازش خطی و مدل شبه درجه دوم در سه دمای گوناگون در جدول ۴ آورده شده است و نمودار تغییرهای  $\ln k_2$  نسبت به عکس دما در شکل ۹ آمده است. با توجه به شیب خط نمودار که برابر  $-E_a/R$  است، مقدار انرژی فعال‌سازی برابر  $۶۱,۶۳$  کیلوژول برمول به دست آمد. مقدار انرژی فعال‌سازی آرنیوسی منفی نشان‌دهنده این واقعیت است که سد انرژی در فرایند جذب وجود ندارد و این فرایند گرمازا است [۲۷]. ضریب پیش‌نمایی آرنیوس برابر  $۱۰^{-۱۴} * ۶,۱۲$

خطی باشد. منفی بودن انرژی فعال سازی آرنیوسی محاسبه شده، نشان داد که این جذب بدون سد انرژی است و جذب گرمازا است.

#### محدودیت پژوهش

نانولوله کربنی چند دیواره جاذب گرانی است، همچنین به علت ریز بودن پودر مورد استفاده، جاذب در آزمایشگاه با رعایت اصول ایمنی مانند استفاده از ماسک و دستکش نیاز بود.

#### قدردانی

از حمایت‌های مالی معاونت محترم پژوهشی و فناوری دانشگاه آزاد اسلامی واحد ورامین - پیشوا صمیمانه تشکر می‌نمایم.

با داده‌های تجربی دارند:

مدل شبه درجه دوم، مدل شبه درجه اول، مدل بنگهام، مدل فروندلیچ اصلاح شده، مدل الوویچ و مدل ذره نفوذی.

در روش برازش خطی، اولویت سازگاری داده‌های تجربی با مدل‌های سینتیکی به ترتیب به صورت زیر است:

مدل شبه درجه دوم، مدل بنگهام، مدل الوویچ، مدل فروندلیچ اصلاح شده، مدل ذره نفوذی و مدل شبه درجه اول.

با توجه به این که پارامتر میزان جذب ( $q_e$ ) محاسبه شده در مدل

شبه درجه دوم و مدل شبه درجه اول با استفاده از روش برازش

غیرخطی در مقایسه با روش برازش خطی به مقدار تجربی نزدیک‌تر

است، می‌توان گفت که روش برازش غیرخطی می‌تواند روش

مناسب‌تری برای بررسی مدل سینتیکی در مقایسه با روش برازش

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۱/۱۰؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۴/۱۰

#### مراجع

- [1] Royer B., Cardoso N.F., Lima E.C., Vaghetti J.C.P., Simon N.M., Calvete T., Veses R.C., [Applications of Brazilian Pine-Fruit Shell in Natural and Carbonized Forms as Adsorbents to Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions, Kinetic and Equilibrium Study](#), *J. Hazard. Mater.*, **164**(2): 1213–1222(2009).
- [2] Robinson T., McMullan G., Marchant R., Nigam P., Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies with a Proposed Alternative, *Bioresour. Technol.*, **77**(3): 247–255 (2001).
- [3] Mittal A., Mittal J., Kurup L., Adsorption Isotherms, Kinetics and Column Operations for the Removal of Hazardous Dye, Tartrazine from Aqueous Solutions Using Waste Materials--Bottom Ash and De-Oiled Soya, as Adsorbents, *J. Hazard. Mater.*, **136**(3): 567–578 (2006).
- [4] Behnajady M.A., Modirshhla N., Daneshvar N., Rabbani M., Photocatalytic Degradation of an Azo Dye in a Tubular Continuous-Flow Photo Reactor with Immobilized  $TiO_2$  on Glass Plates, *Chem. Eng. J.*, **127**(1): 167–176 (2007).
- [5] Gupta V.K., Suhas, Application of Low-Cost Adsorbents for Dye Removal--A Review, *J. Environ. Manage.*, **90**(8):2313–2342(2009).
- [6] Rauf M.A., Bukallah S.B., Hamadi A., Sulaiman A., Hammadi F., [The Effect of Operational Parameters on the Photo Induced Decoloration of Dyes Using a Hybrid Catalyst  \$V\_2O\_5//TiO\_2\$](#) , *Chem. Eng. J.*, **129**(1):167–172(2007).
- [7] Peng Luo, Yafei Zhao, Bing Zhang, Jindun Liu, Yong Yang, Junfang Liu, Study on the Adsorption of Neutral Red from Aqueous Solution onto Halo Site Nanotubes, *Water Research*, **44**(5): 1489–1497 (2010).

- [8] Ashish Kumar Mishra, T. Arockiadoss, S. Ramaprabhu, [Study of Removal of Azo Dye by Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes](#), *Chemical Engineering Journal*, **162(3)**: 1026–1034 (2010).
- [9] Sheng G.D., Shao D.D., Ren X.M., Wang X.Q., Li J.X., Chen Y.X., Wang X.K., [Kinetics and Thermodynamics of Adsorption of Ionizable Aromatic Compounds from Aqueous Solutions by as-Prepared and Oxidized Multi-Walled Carbon Nanotubes](#), *Journal of Hazardous Materials*, **178(1)**: 505–516 (2010).
- [10] Gupta V.K., Shilpi Agarwal, Tawfik A. Saleh, [Chromium Removal by Combining the Magnetic Properties of Iron Oxide with Adsorption Properties of Carbon Nanotubes](#), *Water Research*, **45(6)**: 2207-2212(2011).
- [11] Nathan S. Lawrence, Joseph Wang, [Chemical Adsorption of Phenothiazine Dyes onto Carbon Nanotubes: Toward the Low Potential Detection of NADH](#), *Electrochemistry Communications*, **8(1)**: 71–76 (2006).
- [12] Hui Qiu., Lu L.V., Bing-Cai Pan., Qing-Jan Zhang, Wei-Ming Zhang, Quan-Xing Zhang, [Critical Review in Adsorption Kinetic Models](#), *J. Zhejiang Univ. Sci. A*, **10(5)**: 716-724(2009).
- [13] Shabani M., Azizinezhad F., [Adsorption of Acid Blue 260 from Aqueous Solutions onto Multi-Wall Carbon Nanotube: Determination of Equilibrium, Thermodynamics Parameters by Linear and Non-Linear Regression](#), *Asian Journal of Chemistry*, **28(9)**: 1933-1943(2016).
- [14] Lasdon, Leon S.; Fox, Richard L.; Ratner, Margery W., [Nonlinear Optimization Using the Generalized Reduced Gradient Method](#), *RAIRO – Operations Research – Recherche Operationnelle*, **8(3)**: 73-103 (1974).
- [15] Lagergren S., [Kungliga Svenska Vetenskapsakad, About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances](#), *Handl.* **24**: 1–39 (1898).
- [16] Ho Y.S., McKey G., [Pseudo Second-Order Model for Sorption Processes](#), *Process Biochemistry*, **34**: 451-465 (1999).
- [17] Ho Y.S., John Wase D.A., Forster C.F., [Study of the Sorption of Divalent Metal Ions on to Peat](#), *Adsorption Sci. Technol.*, **18(7)**: 639-650 (2000).
- [18] Robati D., [Pseudo Second Order Kinetic Equations for Modeling Adsorption Systems for Removal of Lead Ions Using Multi-Walled Carbon Nanotube](#), *Journal of Nanostructure in Chemistry*, **3**: 55 (2013).
- [19] Weber W.J., Morris J.C., [Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution](#), *J. Sanit. Eng. Div. AM. Soc. Civ. Eng.*, **89(2)**: 31-60 (1963).
- [20] Bohli T., Fiol N., Villaescusa I., Ouederni A., [Adsorption on Activated Carbon from Olive Stones: Kinetics and Equilibrium of Phenol Removal from Aqueous Solution](#), *J. Chem. Eng. Process Technol.*, **4**:1-5 (2013).
- [21] Srihari V., Das A., [The Kinetic and Thermodynamic Studies of Phenol-Sorption onto Three Agro-Based Carbons](#), *Desalination*, **225(1-3)**: 220-234 (2008).

- [22] Hall K.R., Eagleton L.C., Acrivos A., Vermeulen T., [Pore-and Solid-Diffusion Kinetics in Fixed-Bed Adsorption under Constant-Pattern Conditions](#), *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, **5(2)**: 212-223 (1996).
- [23] Zeldovich, Y.B., [The Oxidation of Nitrogen in Combustion and Explosions](#), *Acta Physicochim. URSS* **21**: 577-628 (1946).
- [24] Demirbas E., Kobya M., Sulak M.T., [Adsorption Kinetics of a Basic Dye from Aqueous Solutions onto Apricot Stone Activated Carbon](#), *Biores. Technol.*, **99**: 5368 (2008).
- [25] Bhatnagar A., Jain A.K., [A Comparative Adsorption Study with Different Industrial Wastes as Adsorbents for the Removal of Cationic Dyes From Water](#), *J. Colloid Interf. Sci.* **281(1)**: 49-55 (2005).
- [26] Vijayaraghavan K., Pramed T.V.N., Palanivelu K., Velan M., [Biosorption of Nickel \(II\) Ions onto \*Sargassum Wightii\*: Application of Two-Parameter and Three-Parameter Isotherm Models](#), *Journal of Hazardous Material*, **133(1-3)**: 304-308 (2006).
- [27] Kobiraj R., Gupta N., Kushwaha A.K., Chattopadhyaya M.C., [Determination of Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Parameters for the Adsorption of Brilliant Green Dye from Aqueous Solutions onto Eggshell Powder](#), *Indian Journal of Chemical Technology*, **19(1)**: 26-31 (2012).