



## بررسی مطالعات سنتیکی جذب بر روی فرآیند جذب رنگ متیل اورانژ از آب با استفاده از نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت ساخته شده از ضایعات ماهی

ندا پروینی<sup>۱\*</sup>، احمد دادوند کوهی<sup>۲</sup>، معصومه میرزایی<sup>۳</sup>

۱-دانشگاه آزاداسلامی واحد ماهشهر، گروه مهندسی شیمی

۲-عضو هیئت علمی دانشگاه گیلان، گروه مهندسی شیمی

۳-عضو هیئت علمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد ماهشهر، گروه مهندسی شیمی

\*nasim.safarian@yahoo.com

ارسال: تیر ماه ۱۴۰۲ پذیرش: مهر ماه ۱۴۰۲

### چکیده

جذب یکی از موثرترین فرایندهای تصفیه پساب است، که صنعت برای کاهش مواد آلی/غیرآلی خطرناک موجود در پساب بکار می برد. بسیاری از صنایع نساجی برای جداسازی رنگ زائد از کربن فعال تجاری استفاده می کنند. گرچه کربن فعال جاذبی بالقوه است اما به دلیل بالا بودن هزینه و محدودیت منابع آن، پژوهش حاضر بر جایگزینی آن با جاذبی دیگر متمرکز شده است. این مطالعه باهدف کلی بررسی اثر سنتیکی جذب و اثر پارامترهای pH، زمان تماس و مقدار جاذب و با استفاده از آزمایش جذب ناپیوسته بر روی فرآیند حذف رنگ متیل اورانژ از آب با استفاده از نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت ساخته شده از ضایعات ماهی صورت گرفت. بدین منظور ابتدا نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت توسط عملیات اسید شویی و شست و شو باز تولید و سپس به عنوان جاذب مورد استفاده قرار گرفت ساختار و ریخت شناسی نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت سنتز شده توسط آنالیز FTIR مورد ارزیابی قرار گرفت. در ادامه اثر پارامترهای PH، زمان تماس و مقدار جاذب بر روی فرآیند جذب مورد ارزیابی قرار گرفت. بررسی سنتیکی جذب متیل اورانژ توسط جاذب هیدروکسی آپاتیت انجام گرفت که نتایج بدست آمده از مدل سنتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می کند. حداکثر جذب در PH=2 و زمان تماس 5 ساعت مشاهده شد.

واژگان کلیدی: آلایند، جذب سطحی، متیل اورانژ، هیدروکسی آپاتیت، جاذب طبیعی.

### ۱- مقدمه

سالانه در جهان بیش از ده هزار نوع مختلف از رنگهای سنتزی تولید میگردد که کارکرد گسترده ای را در صنایع مختلف به خود اختصاص میدهند. تخلیه پساب های رنگی صنایع مختلف مانند نساجی و رنگرزی، کاغذ، چوب، آرایشی و بهداشتی، داروسازی، کشاورزی، کارخانه های تولید رنگ، پلاستیک و چرم معضلات محیط زیستی شدیدی را به وجود می آورند. این رنگها با نفوذ به آبهای سطحی و زیرزمینی باعث رنگی شدن منابع آبی می شوند. صنایع نساجی و رنگرزی یکی از عمده ترین صنایع آلاینده محیط زیست پسابهای صنعتی می باشد که یکی از شاخص های توسعه هر کشوری محسوب می شود. در حدود ۱۵% از کل رنگ تولید شده در هنگام رنگرزی در صنایع نساجی از بین میرود و به عنوان پساب منتشر می شود [۱]. فرآیند جذب سطحی را می توان به عنوان یک فرآیند ساده و موثر برای حذف فلزات سنگین و رنگها از آب در نظر گرفت. در جذب سطحی می توان به منظور جایگزین کردن جاذب های تجاری گران قیمت، از جاذب های ارزان متنوع کم هزینه با قابلیت دسترسی زیاد و

بازده بالا استفاده کرد [۲]. استفاده از روش جذب سطحی شامل مزایای دیگری نیز می شود از جمله: استفاده مجدد از آب پس از تصفیه، انعطاف پذیری و سادگی طراحی، سهولت بهره برداری، عدم حساسیت به آلاینده های سمی، عدم تولید مواد مضر و سمی، مقرون به صرفه بودن، قابلیت احیا و بازیابی فلزات، عدم تولید لجن، قابلیت جذب انتخابی و سرعت نسبتاً بالای فرایند [۳]. عامل اساسی در سیستم جذب، جذب است. در گذشته استفاده از جاذب ها بر مبنای سعی و خطا استوار بوده که با انجام آزمایش کیفیت آن ها اندازه گیری می شد، اما امروزه در بررسی های انجام شده از لحاظ علمی ساختار منافذ، تخلخل، انرژی های سطحی و دیگر مشخصه های یک جاذب را از پیش تعیین می کنند و بر مبنای آن جاذب مورد نظر را استفاده می کنند [۴]. امروزه در صنایع شایلات مقادیر زیادی از ضایعات ماهی دور ریخته می شود در حالی که میتوان با استفاده از روشهای گوناگون ساده مواد جاذب و موثری از آن ها استخراج نمود. هیدروکسی آپاتیت یکی از این مواد می باشد. هیدروکسی آپاتیت از توانایی قابل توجهی برای جذب یون های دو ظرفیتی و همچنین رنگ ها بر خوردار است که این به دلیل وجود مناطق فعال سطحی و اکسید پذیر گوناگون بر روی سطح آن است [۵]. در تحقیقی که توسط هوانگ و همکاران در سال ۲۰۱۱ بر روی هیدروکسی آپاتیت حاصله از فرآیند آنزیمی بر روی ضایعات ماهی انجام شد، نتایج نشان داد که نانو ذرات بدست آمده به خوبی می توانند برای فرآیند تولید استخوان های مصنوعی مورد استفاده قرار گیرند و از نظر بیولوژیکی مشکلی برای بدن ایجاد نمی کنند [۶]. بارکا و همکارانش در سال ۲۰۱۱ بر روی جذب رنگ زرد از محلول های آبی با استفاده از نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت مطالعه کردند. آن ها نانو ذرات را با استفاده از روش رسوب گذاری سنتز کردند. نتایج آنها نشان داد که حداکثر جذب در  $\text{pH}=5$  و  $52/05$  میلی گرم بر گرم بدست آمد. مقدار جذب با افزایش دما افزایش یافت [۷].

## ۲- روش تجربی

### ۲-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده

مواد مورد استفاده در این مطالعه شامل سدیم هیدروکسید با فرمول شیمیایی  $\text{NaOH}$  و وزن مولکولی  $M=39/9\text{g/mol}$  عملکرد آن به عنوان باز هیدروکلریک اسید با فرمول شیمیایی  $\text{HCl}$  و وزن مولکولی  $M=36/46\text{g/mol}$  عملکرد آن به عنوان اسید متیل اورانژ با فرمول شیمیایی  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{SO}_3\text{Na}$  و وزن مولکولی  $M=327/33\text{g/mol}$  عملکرد آن به عنوان آلاینده مورد استفاده قرار می گیرند. همه مواد از محصولات شرکت مرک آلمان استفاده شده است.

### ۲-۲- دستگاه ها

ترازوی AND مدل FX300GD ساخت کشور ژاپن با دقت اندازه گیری تا سه رقم اعشار، هیتر مکنک مدل IKA ساخت کشور آلمان، دستگاه جذب UV ساخت کشور آمریکا و دستگاه سانتریفیوژ ساخت آلمان در این مطالعه مورد استفاده قرار گرفت.

### ۲-۳- سنتز هیدروکسی آپاتیت

ابتدا ۱ کیلوگرم پولک ماهی در ظرف قرار داده شد و ۴ لیتر آب مقطر به آن ها اضافه شد. به مدت سه روز توسط همزن مغناطیسی در دور همزن ۵ rpm همزده شد و هر روز آب آن تعویض گردید. بعد از گذشت سه روز پولک ماهی در هوای آزاد خشک شد، سپس پولک های خشک شده در بشر قرار داده شد و  $\text{HCl}(0+1\text{M})$  به آن اضافه شد و به مدت ۵ ساعت توسط همزن مغناطیسی همزده شد و سپس با آب مقطر پولک ماهی شسته شده تا زمانی که PH آب تغییر نکند و خنثی باشد. باقیمانده پروتئین ها توسط  $\text{NaOH}(5\% \text{W/g})$  در دمای  $70$  درجه سانتی گراد به مدت ۵ ساعت توسط همزن مغناطیسی همزده شد. سپس رسوبات سفیدرنگ باقی مانده در ظرف درون سانتریفیوژ قرار داده شد. سپس رسوبات جدا شده از سانتریفیوژ توسط آب مقطر شسته و در دمای  $60$  درجه سانتیگراد خشک شد. در ادامه رسوبات مجدداً توسط  $\text{NaOH}(5\% \text{W/g})$  به مدت یک ساعت + دمای  $100$  درجه سانتیگراد قرار داده شد تا این که نانو ذرات حاصل شوند نانو ذرات حاصل شده در دمای  $60$  درجه سانتیگراد توسط هیتر خشک شد.

## ۲-۴-آزمایشات ناپیوسته جذب

آزمایشات درون بشرهای شیشه ای صورت گرفتند. همچنین کلیه نمونه ها باحجم 20cc مورد آزمایش قرار گرفته شد. این آزمایشات جذب به منظور بررسی تعیین زمان تماس، مقدار جذب و PH صورت گرفته است.

## ۲-۴-۱-آزمایش تعیین زمان تماس

برای بررسی اثر زمان تماس در جذب متیل اورانژ به پنج بشر حاوی 10cc محلول 50ppm متیل اورانژ مقدار 0/15 گرم جاذب اضافه و درب بشرها پوشانده شد. هر کدام از بشرها در دمای محیط و دور 5rpm همزن در مدت زمان های مختلف ۱۰، ۲۰، ۳۰ دقیقه و ۱، ۲، ۳، ۴ ساعت همزده شدند، تا عمل جذب انجام شود. سپس پس از گذشت مدت زمان های تعیین شده محلول درون بشرها توسط کاغذ صافی صاف گردید و عدد جذب آن ها توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج ۵۰۸ نانومتر خوانده شد و نتایج در جدول ۱ نشان داده شد.

جدول ۱- نتایج جذب متیل اورانژ توسط جاذب در زمان های مختلف

T(min)	10	20	30	60	120	180	240	300
C <sub>t</sub> (ppm)	25.018	22.701	18.765	14.115	10.973	10.385	10.258	10.258

## ۲-۴-۲-آزمایش مقدار جاذب

به منظور بررسی تعیین میزان مقدار جاذب در حذف متیل اورانژ، به پنج بشر حاوی 20 cc محلول 50 ppm متیل اورانژ به ترتیب مقادیر ۰/۰۵، ۰/۱۵، ۰/۲۵، ۰/۳۵، ۰/۴۵ گرم از جاذب استفاده شد. سپس درب بشرها پوشانده و به مدت ۴ ساعت در دمای محیط و تحت دور 5rpm همزن قرار گرفتند تا عمل جذب انجام شود. پس از گذشت این مدت زمان محلول ها صاف شدند و میزان جذب آن ها توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر خوانده شد و نتایج در جدول ۲ نشان داده شد.

جدول ۲- نتایج جذب متیل اورانژ توسط مقادیر مختلف جاذب

m(gr)	0.05	0.1	0.15	0.2	0.25
C <sub>e</sub> (ppm)	16.654	13.766	12.179	10.639	10.592

## ۲-۴-۳-آزمایش تعیین PH

برای PH ابتدا پنج بشر برداشته و درون هر کدام 20 CC محلول متیل اورانژ 50 ppm و مقدار 0/25 گرم جاذب ریخته شد. به اولین و دومین بشر به ترتیب مقدار 0.5 و 1 سی سی اسید کلریدریک اضافه گردید. به سومین و چهارمین بشر نیز به ترتیب مقدار 0.5 و 1 سی سی NaOH اضافه شد. پنجمین بشر هیچ معرفتی اضافه نگردید. سپس مقادیر PH هر یک از این محلول ها اندازه گیری شد. درب بشرها پوشانده شد و به مدت ۴ ساعت در دما محیط به وسیله همزن در دور 5rpm همزده شدند بعد از گذشت این مدت زمان نمونه ها بوسیله کاغذ صافی، صاف شده و توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر میزان جذب اندازه گیری شد و نتایج در جدول ۳ نشان داده شد.

جدول ۳- نتایج جذب متیل اورانژ توسط جاذب در PH های مختلف

PH	2	3	7	11	12
C <sub>e</sub> (ppm)	27.463	33.827	35.446	36.493	36.636

## ۳- تئوری محاسبات

## ۳-۱- مطالعات سنتیکی جذب

یکی از عوامل موثر بر جذب سطحی زمان تماس است که تعیین کننده ی سرعت واکنش جذب سطحی است در نتیجه از مهمترین عوامل برای طراحی سیستم جذب (جهت تعیین زمان اقامت ماده جذب شونده و ابعاد راکتور) پیش بینی سرعت فرایند جذب می- باشد که توسط سینتیک سیستم کنترل می شود. سینتیک جذب به خواص فیزیکی و شیمیایی ماده جاذب بستگی دارد که مکانیسم جذب را تحت تاثیر قرار می دهد [۸]. سینتیک جذب تغییرات مقدار جذب شده روی جاذب با زمان را بیان می کند یا به عبارتی

بیانگر تخمینی از ظرفیت جذب در طول زمان است. همانطور که اشاره شد به طور کلی سینتیک جذب برای تعیین مکانیسم کنترل فرایندهای جذب سطحی استفاده می‌شود [۹]. چندین مدل سینتیکی برای توضیح فرآیند جذب سطحی وجود دارد که در این تحقیق به منظور بررسی مکانیسم جذب و به دست آوردن ثابت‌های جذب از مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم، دو مدلی که به طور گسترده برای جذب مایع-جامد به کار می‌روند، استفاده شده است.

### ۳-۱-۱- مدل سینتیکی شبه مرتبه اول

مدل سینتیکی شبه مرتبه اول به صورت زیر می‌باشد:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

که  $k_1$  (1/min) ثابت سرعت جذب شبه مرتبه اول،  $q_t$  (mg/g) نشان‌دهنده مقدار جذب در زمان  $t$  (min) و  $q_e$  (mg/g) مقدار جذب در حالت تعادل است. پس از انتگرال‌گیری معین و استفاده از شرایط  $q_t=0$  در  $t=0$  و  $q_t=q_t$  در  $t=t$  معادله فوق به صورت زیر به دست می‌آید.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (2)$$

با ترسیم  $\log(q_e - q_t)$  بر حسب  $t$  می‌توان مقادیر  $k_1$  و  $q_e$  را با استفاده از شیب و عرض از مبدا تعیین کرد و همچنین ضریب همبستگی ( $R^2$ ) را از نمودار محاسبه نمود [۱۰]. در مدل شبه مرتبه اول سرعت تغییرات جسم حل شده در زمان به طور مستقیم متناسب با تغییرات در غلظت اشباع و مقدار جذب با زمان می‌باشد [۹].

### ۳-۱-۲- مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم

مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم را می‌توان به شکل زیر نوشت:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

که  $k_2$  (g/mg min) ثابت سرعت جذب شبه مرتبه دوم است. با انتگرال‌گیری معین از معادله فوق و به کار بردن شرایط  $q_t=0$  در  $t=0$  و  $q_t=q_t$  در  $t=t$  داریم:

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_t} + k_2 t \quad (4)$$

و با تبدیل معادله بالا به فرم خطی داریم:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5)$$

با ترسیم نمودار  $t/q_t$  بر حسب  $t$  می‌توان مقادیر  $q_e$  و  $k_2$  را با استفاده از شیب و عرض از مبدا تعیین کرد و همچنین ضریب همبستگی ( $R^2$ ) را می‌توان به دست آورد [۱۰].

### ۳-۲- ضریب همبستگی ( $R^2$ )

در ریگرسیون خطی با استفاده از روش مربعات، برای تعیین تطابق داده‌های تجربی با مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم از ضریب تشخیص یا ضریب همبستگی ( $R^2$ ) استفاده می‌شود. بیان ریاضی ضریب همبستگی به صورت زیر است:

$$R^2 = \frac{\sum_1^n (q_m - q_{t,a})^2}{\sum_1^n (q_m - q_{t,a})^2 + \sum_1^n (q_m - q_t)^2} \quad (6)$$

که در آن  $q_m$  مقدار فلز بر روی جاذب در زمان  $t$  بر حسب میلی گرم بر گرم به دست آمده از مدل،  $q_t$  مقدار فلز بر روی جاذب در زمان  $t$  بر حسب میلی گرم بر گرم به دست آمده از داده های آزمایشگاهی و  $q_{t,a}$  میانگین  $q_t$  است و  $n$  تعداد نقاط داده می باشد [۹]. همبستگی بین دو متغیر تنها نشان دهنده این است که افزایش یا کاهش یک متغیر چه تاثیری بر افزایش یا کاهش متغیر دیگر دارد پارامتر  $R^2$  مقداری بین ۱ و ۰ دارد که نشان دهنده این موضوع است که مقدار مشخص شده توسط پردازش داده ها زمانی مطلوب است که این پارامتر تا حد امکان بزرگ بوده و به ۱ نزدیک باشد. اگر  $R^2=1$  بیانگر رابطه مستقیم کامل بین دو متغیر است، رابطه مستقیم یا مثبت به این معناست که اگر یکی از متغیرها افزایش (و یا کاهش) یابد، دیگری نیز افزایش (و یا کاهش) می یابد و زمانی که ضریب همبستگی برابر صفر است نشان می دهد که بین دو متغیر رابطه خطی وجود ندارد [۱۳].

### ۳-۳- ظرفیت جذب و درصد حذف یون های فلزی

جهت محاسبه ظرفیت جذب و درصد حذف یون فلزی از محلول آبی توسط جاذب از روابط زیر استفاده می شود:

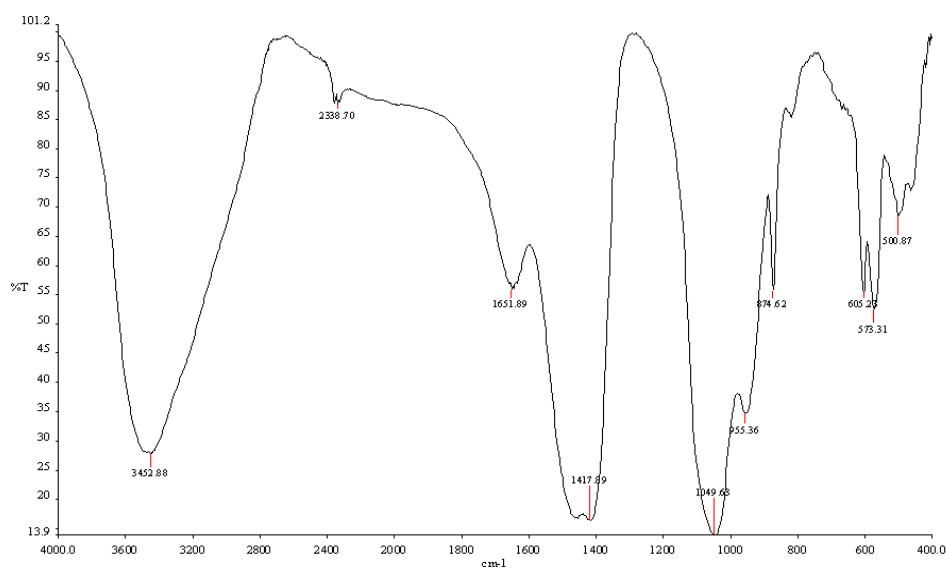
$$q = \frac{c_0 - c_e}{m} \times V \quad (7)$$

$$D_{sorption} \% = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \cdot 100 \quad (8)$$

## ۴- نتایج و بحث

### ۴-۱- FTIR هیدروکسی آپاتیت سنتز شده قبل از جذب متیل اورانژ

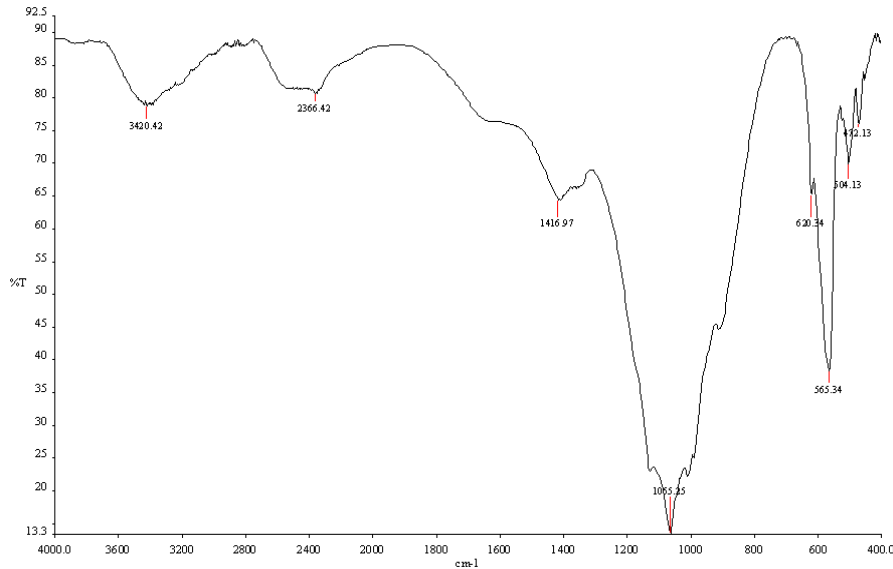
طیف FTIR هیدروکسی آپاتیت سنتز شده قبل از جذب در شکل (۱) نشان داده شده است. طیف FTIR اطلاعات شیمیایی در مورد هیدروکسی آپاتیت را در محدوده  $4000 \text{ cm}^{-1}$  تا  $450 \text{ cm}^{-1}$  نشان می دهد. پیک های کششی  $(3452/88 \text{ cm}^{-1})$  و ارتعاشی  $(573/31 \text{ cm}^{-1})$  باند های مشخصه ساختار هیدروکسی آپاتیت را نشان می دهند. پهنای باند در  $3452/88 \text{ cm}^{-1}$  متناظر با ارتعاش کششی آب جذب شده است. باند در  $1651/89 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش خمشی مولکول  $H_2O$  است. ارتعاش کششی نامتقارن مربوط به باند فسفات در  $1049/69$  دیده شده است. پیک مشخصه در  $955/36 \text{ cm}^{-1}$  از ارتعاش کششی متقارن P-O در گروه  $PO_4^{3-}$  نشات می گیرد. پیک های نوک تیز در  $605/28$  و  $573/31 \text{ cm}^{-1}$  متناظر با ارتعاشات خمشی نامتقارن از فسفات در هیدروکسی آپاتیت بوده و نشان دهنده کریستاله بودن مواد است. باند در  $874/62$  مربوط به گروه های کربنات است و باندهای کربنات بین  $1458$  و  $1412 \text{ cm}^{-1}$  از ارتعاشات کششی نشات گرفته است.



شکل ۱- هیدروکسی آپاتیت سنتز شده قبل از جذب FTIR

شکل (۲) نشان می دهد که ساختارهایی همچون فسفات آپاتیت ( $955/38\text{cm}^{-1}$ )، کربنات اپتایت ( $874/62$  و  $1416/97$  و  $1416/97$ )

ضعیف شده یا بطور کامل ناپدید شده اند که می تواند بدلیل برهمکنش های جاذب-جذب شونده در محلول رنگ باشد.



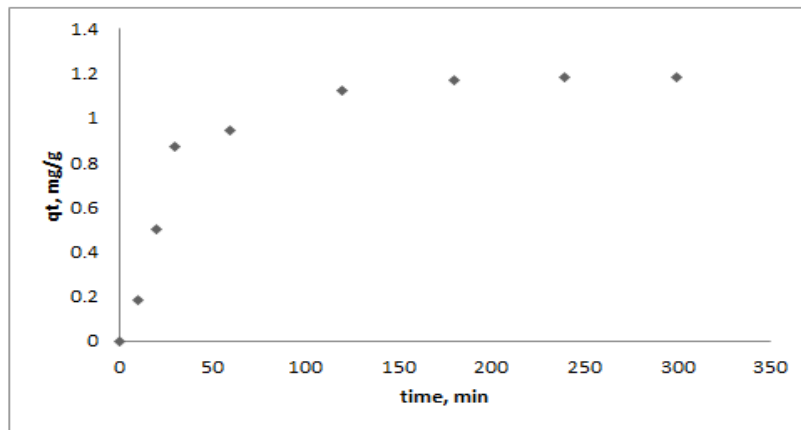
شکل ۲- FTIR هیدروکسی آپاتیت سنتز بعد از جذب

#### ۲-۴- بررسی اثر زمان تماس در جذب متیل اورانژ

ظرفیت جذب هیدروکسی آپاتیت در بازه های زمانی ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۱۸۰، ۲۴۰، ۳۰۰ دقیقه با استفاده از رابطه (۷) محاسبه شده است. همانطور که در شکل های (۳) و (۴) و جدول های (۴) و (۵) نشان داده شده است، در ابتدای فرآیند جذب جایگاه های خالی متعددی روی جاذب قرار دارند. به همین دلیل ذرات متیل اورانژ با سرعت بیشتری روی این جایگاه ها قرار می گیرند و سرعت جذب در ابتدای فرآیند بیشتر است. پس از آن با گذشت مدتی از فرآیند جذب به علت پر شدن جایگاه های موجود روی سطح جاذب توسط ذرات متیل اورانژ و کم بودن جایگاه های خالی از سرعت فرآیند جذب کاسته شده و دافعه بین ذرات متیل اورانژ موجود در محلول، و ذرات متیل اورانژ جذب شده صورت می گیرد. با توجه به نمودار زمان تماس بهینه برابر ۳۰۰ دقیقه می باشد و پس از این زمان گرانول های جاذب از متیل اورانژ اشباع شده و فرایند جذب به فرایند دفع تبدیل می گردد و بدین صورت مجدداً مقداری از متیل اورانژ جذب شده، توسط جاذب در محلول حل می شود [۱۳].

جدول ۴- نتایج اثر زمان تماس بر میزان جذب متیل اورانژ توسط جاذب

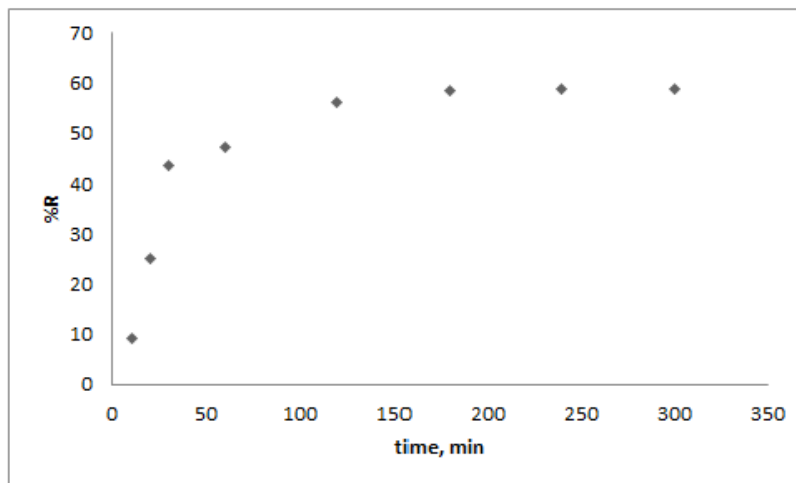
شماره آزمایش	t (min)	qt (mg/g)	C0 (ppm)
۱	10	0.185353	50
۲	20	0.500241	50
۳	30	0.872206	50
۴	60	0.947113	50
۵	120	1.123587	50
۶	180	1.170562	50
۷	240	1.180719	50
۸	300	1.180719	50



شکل ۳- تاثیر زمان تماس بر میزان جذب متیل اورانژ توسط جاذب

جدول ۵- نتایج زمان تماس بر درصد حذف متیل اورانژ

زمان (min)	۱۰	۲۰	۳۰	۶۰	۱۲۰	۱۸۰	۲۴۰	۳۰۰
Removal %	9.25	24.98	43.57	47.31	56.13	58.48	58.99	58.99



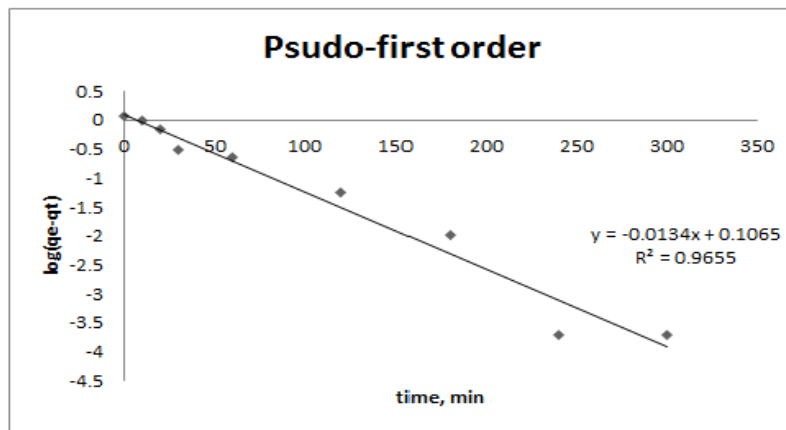
شکل ۴- نتایج زمان تماس بر درصد حذف متیل اورانژ

### ۳-۴- مطالعات سینتیکی

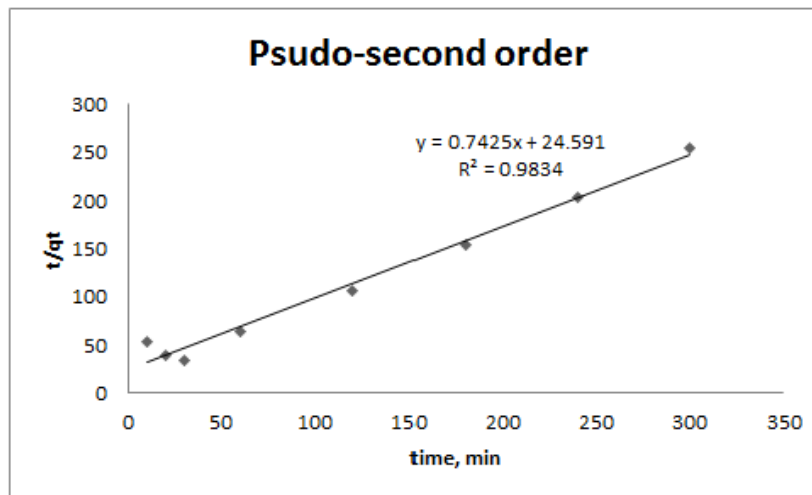
در این قسمت دو مدل سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم با استفاده از روابط ۲ و ۵ بررسی شده است و نتایج حاصل از آن در جدول ۶ و شکل های ۵ و ۶ نشان داده شده است.

جدول ۶- داده های آزمایشگاهی جهت ترسیم مدل های سینتیکی جذب متیل اورانژ توسط جاذب

Time(min)	Uv	Q(mg/g)	First Ln(qe-qt)	Second t/q
10	۱.۲۰۷	0.185224	-0.0019	53.94528
20	۰.۹۵۹	0.500105	-0.16701	39.9797
30	۰.۶۶۶	0.872121	-0.51042	34.39302
60	۰.۶۰۷	0.947032	-0.63112	63.34568
120	۰.۴۶۸	1.123518	-1.24159	106.7932
180	۰.۴۳۱	1.170496	-1.98484	153.7614
240	۰.۴۲۳	1.180653	-3.70369	203.2517
300	۰.۴۲۳	1.180653	-3.70369	254.0646



شکل ۵- منحنی سینتیکی شبه مرتبه اول



شکل ۶- منحنی سینتیکی شبه مرتبه دوم

همانطور که در شکل های ۵ و ۶ مشاهده می شود با رسم خط از نقاط نمودارهای شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم ضریب همبستگی ( $R^2$ ) و معادله خط به همراه شیب و عرض از مبدا به دست می آید. جهت بررسی تطابق مدل های سینتیکی با داده های آزمایشگاهی از روش حداقل مربعات استفاده شده است. در این روش از پارامتر  $R^2$  جهت مقایسه استفاده می گردد. (زمانیکه  $R^2 > 0.95$  باشد یعنی معادله به صورت معنادار خطی می باشد.) جدول ۷ مقادیر  $R^2$  را برای مدل های سینتیکی جذب نشان می دهد.

جدول ۷- مقادیر  $R^2$  برای مدل های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم

مدل سینتیکی	شبه مرتبه اول	شبه مرتبه دوم
$R^2$	۰.۹۶۵	۰.۹۸۳

باتوجه به اینکه ضریب همبستگی مدل شبه مرتبه دوم بزرگتر از ضریب همبستگی مربوط به مدل شبه مرتبه اول است و نزدیکتر به ۱ است بنابراین تطابق خوبی با داده های آزمایشگاهی دارد. حال با استفاده از شیب و عرض از مبدا معادله خطوط و روابط ۵ و ۲ می توان ثوابت موجود در مدل های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم را به دست آورد. این ثوابت در جدول ۸ نشان داده شده اند.

جدول ۸- ثوابت مدل های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم

مدل سینتیکی	شبه مرتبه اول	شبه مرتبه دوم
$K_1$	۰.۰۳۰۸	-
$K_2$	-	۰.۰۲۲۴
$q_e$	۱.۲۷۸	۱.۳۴۷

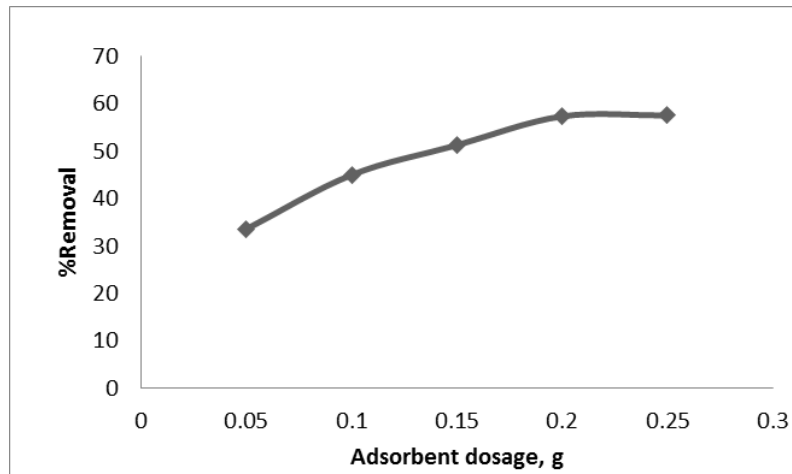


## ۴-۴- نتایج بررسی اثر مقدار جاذب بر میزان جذب متیل اورانژ

از آنجا که مقدار جاذب هزینه کلی فرآیند جذب را کاهش می دهد، یکی از فاکتورهای بسیار مهم است. یک جاذب خوب باید توانایی حذف مقدار زیادی از جاذب شونده را در مقدار پایین داشته باشد [۱۴]. با توجه به روابط ۷ و ۸ درصد حذف متیل اورانژ و مقدار جذب آن توسط مقادیر مختلف جاذب محاسبه شد و نتایج آن در شکل های ۷ و ۸ و جدول های ۹ و ۱۰ نشان داده شده است.

جدول ۹- نتایج اثر مقدار جاذب بر میزان حذف متیل اورانژ توسط جاذب

m(gr)	0.05	0.1	0.15	0.2	0.25
Removal %	33.430	44.976	51.319	57.473	57.663

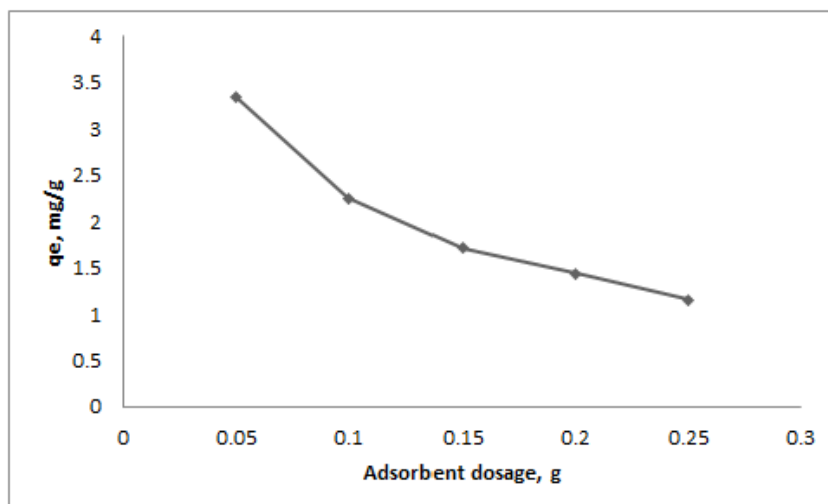


شکل ۷- تاثیر مقدار جاذب بر درصد حذف متیل اورانژ

شکل ۷ اثر مقدار جاذب در فرآیند حذف متیل اورانژ توسط جاذب نشان می دهد که با افزایش مقدار جاذب مساحت سطح افزایش یافته و به تبع آن تعداد جایگاه های جذب در دسترس برای برهمکنش جاذب-جذب شونده افزایش می یابد. اما با افزایش بیشتر مقدار جاذب به علت تراکم جایگاه های جذب و افزایش طول مسیر نفوذ ذرات کاهش کلی در مساحت سطح در دسترس و به تبع آن سرعت پایین تر برای جذب را شاهد خواهیم بود [۱۴].

جدول ۱۰- نتایج اثر مقدار جاذب بر ظرفیت جذب متیل اورانژ توسط جاذب

m(gr)	۰.۰۵	۰.۱	۰.۱۵	۰.۲	۰.۲۵
qe (mg/g)	۳.۳۴۵	۲.۲۵۰	۱.۷۱۱	۱.۴۳۷	۱.۱۵۴



شکل ۸- تاثیر مقدار جاذب بر ظرفیت جذب متیل اورانژ

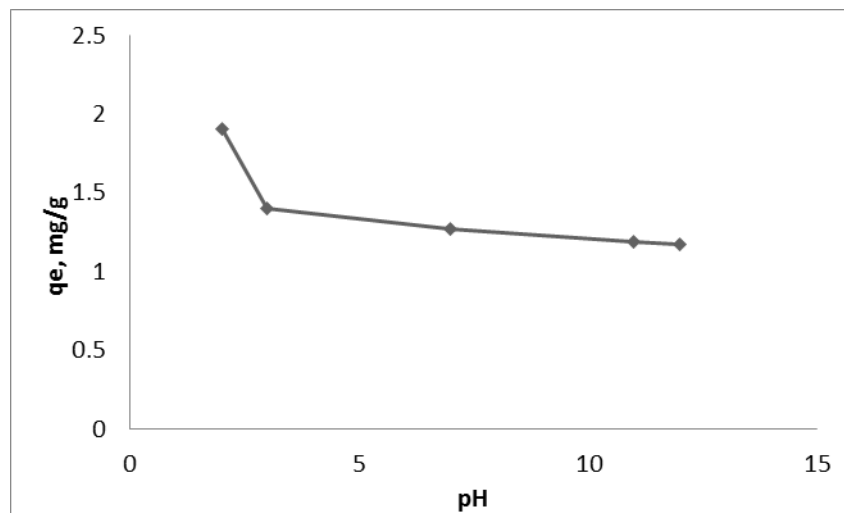
کاهش در ظرفیت جذب که در شکل ۸ نشان داده شده میتواند مربوط به دو دلیل باشد. اول اینکه افزایش در مقدار جاذب در غلظت و حجم ثابت یون های متیل اورانژ منجر به اشباع نشدن جایگاه های جذب می شود و دوم اینکه برهمکنش ذره ای مثل تراکم ناشی از مقدار بالای جاذب، سبب کاهش در ظرفیت جذب می شود [۱۵].

#### ۴-۵- نتایج بررسی اثر PH بر جذب

درصد حذف و جذب متیل اورانژ توسط PH های ۲، ۳، ۷، ۱۱، ۱۲ محاسبه شد و نتایج در شکل های ۹ و ۱۰ و جدول های ۱۱ و ۱۲ نشان داده شده است.

جدول ۱۱- نتایج اثر pH بر میزان ظرفیت جذب متیل اورانژ

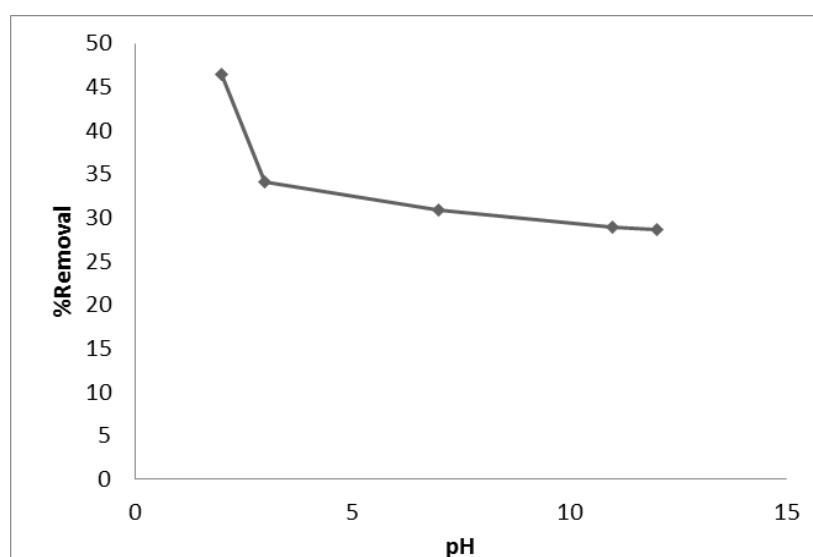
PH	۲	۳	۷	۱۱	۱۲
qe(mg/g)	1.908	1.399	1.269	1.185	1.174



شکل ۹- اثر pH بر جذب متیل اورانژ

جدول ۱۲- اثر PH بر درصد حذف متیل اورانژ

PH	۲	۳	۷	۱۱	۱۲
Removal %	46.483	34.081	30.927	28.886	28.607



شکل ۱۰- اثر PH بر درصد حذف متیل اورانژ

نتایج در شکل های ۹ و ۱۰ نشان می دهد که PH محلول بر جذب متیل اورانژ تاثیر دارد. از نتایج حاصل مشاهده شد که بیشترین درصد و ظرفیت جذب رنگ در  $PH=2$  رخ داد و در این PH ذرات متیل اورانژ مهمترین گونه در محلول هستند. در محیط های اسیدی و قلیایی گروه های  $OH^-$  و  $H^+$  با ذرات متیل اورانژ رقابت کرده و در نتیجه مقدار جذب کاهش می یابد [۱۴].

#### ۵- نتیجه گیری

به طور کلی با افزایش PH محلول از ۲ به ۳ مقدار جذب متیل اورانژ افزایش چندانی نداشته و به دلیل اسیدی بودن محلول اولیه و همچنین میزان بالای باز مصرفی جهت تغییر PH افزایش PH مقرون به صرفه نمی باشد. بالاترین مقدار جذب در محیط های اسیدی حاصل شده است. با افزایش مقدار جذب در ابتدا راندمان حذف متیل اورانژ افزایش می یابد و مقدار بهینه جذب ۲۵٪ گرم می باشد. افزودن جذب به محلول بیش از این مقدار بر فرآیند جذب تاثیری ندارد و همچنین فرآیند جذب متیل اورانژ توسط جذب هیدروکسی آپاتیت از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می کند.

#### ۶- مراجع

۱. سهام شریفیات، حسین ذوالقرنین، عبدالقادر حمیدی فلاحی، "بررسی حذف متیل اورانژ توسط کامپوزیت هیدروکسی آپاتیت/تیتانیا"، مجله علمی - پژوهشی شیمی کاربردی، سال نهم شماره ۳۳، زمستان ۹۳.
2. Md.Junedk.Ahmed, M.ahmaruzzaman, review on potential Usaga of industrial waste materials for binding heavy metal ions from Aqueous solutions, Journal of water process engineering, (2016)
3. Ahmaruzzaman, M. industrial wastes as low-cost potential Adsorbents for the treatment of waste water laden with heavy metals, Adv.colloid inter facesci. (2011)
4. Coulson, j.M., Coulson & Richardson's chemical engineering, vol 1. butter\worth-Heinemann. (1999)
۵. موسی یونسی، مهدی جاویدی، حمیدرضا فولادفر، محمدابراهیم بحر العلوم، "تولید سرامیک زیست سازگار هیدروکسی آپاتیت از خاکستر استخوان و بررسی اثر دمای فرآیند تولید بر خلوص فازی و ترکیب شیمیای آن"، فصلنامه علمی پژوهشی مهندسی مواد مجلسی / سال دوم / شماره هفتم / زمستان ۱۳۸۷.
6. Yi-cheng Huang, pei-chi Hsiao, Huey-Jine chai, Hydroxyapatite extracted from fish scale :Effects on MG63 osteoblast-like cells, Ceramics international 37, 2011.
7. Noureddine Barka, Samir Qourzal, Ali Assabbane, Abederrahman Nounah, Yhya Ait-ichou, Removal of Reactive Yellow 84 from aqueous Solutions by adsorption onto hydroxyapatite, Journal of Saudi chemical Society (2011).
8. Runtti, Hanna. Tuomikoski, Sari. Kangas, Teija. Lassi, Ulla. Kuokkanen, Toivo Rämö, Jaakko. "Chemically activated carbon residue from biomass gasification as a sorbent for iron(II), copper(II) and nickel(II) ions" J. Wat. Proc. Eng. 4 (2014) 12-24
۹. محمودچمانچی، بهزاد وافری، ایوب کریمی جشنی، پرویز منجمی "بررسی کارایی جاذب های طبیعی در حذف فلزات سنگین باتمین اثر پارامترهای فرندلیچ و لانگمیر"، دوازدهمین کنگره ملی مهندسی ایران ۱۳۹۰.
10. Mi, Xue. Huang, Guanbo. Xie, Weisong. Wang, Wei. Liu, Yu. Gao, Jianping. "Preparation Of Graphene Oxide Aerogel And Its Adsorption For  $Cu^{2+}$  Ions" Carbon, 50 (2012) 4856-4864
11. Ho, Y.S. "Isotherms for the sorption of lead onto peat: Comparison of linear and non-linear methods." pol.j.Env.stu., 15, 81-86
12. Dang, V.B.H. Doan, H.D. Dang-Vu, T. Lohi, A. "Equilibrium And Kinetics Of biosorption Of Cadmium(II) And Copper(II) Ions By Wheat Straw" Bioresource Technology, 100 (2009) 211-219
۱۳. مطالعه آزمایشگاهی حذف  $Cu^{2+}$  از پساب توسط نانو کامپوزیت پلی وینیل الکل-کتوزان-ایتاکونیک اسید-مالیک اسید، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشجو نغمه غلامی پور. دانشگاه گیلان ۱۳۹۵.

۱۴. مطالعه آزمایشگاهی جداسازی متیلن بلو از محلول آبی به روش جذب سطحی با استفاده از کامپوزیت کیتوسان/سدیم آلترینات/نانوذرات مونت موریلونیت پایان نامه کارشناسی ارشد دانشجو آرزو آزاد. دانشگاه ۱۳۹۵
۱۵. مطالعه تجربی و سینتیکی حذف یون های سنگین دو ظرفیتی با استفاده از هیدروژل های طبیعی پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشجو مرضیه افلاکی جلالی. دانشگاه گیلان