

# توسعه جاذب های سطحی کامپوزیت نانو اکسید تری متال به منظور حذف REACTIVE YELLOW-15 از محلول آبی

مترجم: عباس حاجی پور

استفاده از اکسید نانو فلزی مخلوط روی، منگنز، آهن (اکسید فلزی نانو Zn-Mn-Fe) به عنوان جاذب جهت حذف، یک نمونه رنگزای آبیونیک، از محلول آبی بررسی شد. فلز اکسید نانو Zn-Mn-Fe بوسیله همگذاری تهیه شد و بوسیله XRD، FT-IR، pH zpc و بررسی شد. آزمایشات جذب به عنوان تابعی از pH، زمان تماس، غلظت رنگزا، مقدار جاذب، و دما انجام شدند. نتایج نشان داد که کامپوزیت اکسید فلزی نانو Zn-Mn-Fe به صورت خاصی جهت حذف Reactive yellow-15 موثر می باشد، و محدوده pH موثر جهت حذف رنگزا بین ۲/۰ و ۱۰/۰ بود، اما در pH های پایین تر از pH ۴، انحلال کامپوزیت فلزی نانو Zn-Mn-Fe رخ می دهد. جذب Reactive yellow-15 بر روی کامپوزیت اکسید فلزی نانو Zn-Mn-Fe در مدت ۲ ساعت به تعادل رسید. مقدار مناسب جاذب ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر بود. برهمکنش بین مکان های سطحی کامپوزیت اکسید فلزی نانو Zn-Mn-Fe و یون های رنگزا می تواند ترکیبی از مبادله یونی، و کمپلکس سازی سطحی باشد. ۳ مدل سینتیک جهت برآزش نتایج آزمایش ارزیابی شدند. نشان داده شد که مدل شبه درجه دوم، سینتیک های جذب Reactive yellow-15 را بر روی کامپوزیت اکسید فلزی نانو Zn-Mn-Fe و بهتر توصیف می کند. ایزوترم تعادل نشان داد که جذب Reactive yellow-15 بر روی کامپوزیت اکسید فلزی نانو Zn-Mn-Fe با روابط لانگمیر و فروندلیچ سازگاری دارد. و قابلیت جذب اشیاع شده Reactive yellow-15 کامپوزیت اکسید فلزی نانو Zn-Mn-Fe برای Reactive yellow-15، ۲۲/۷۳، میلی گرم بر گرم بود.

## مقدمه

پساب تخلیه شده از کارخانجات رنگرزی نساجی شامل پساب رنگزای بسیار غلیظ با انواع مختلفی از رنگزا می باشد. بیشتر رنگزاهای ساختارهای پیچیده آروماتیک می باشند، که برای تصفیه توسط تجزیه کنندگان طبیعی مشکل می باشند. حذف رنگزاهای راکتیو از پساب به دلیل پایداری زیاد آنها دشوار می باشد. همچنین این رنگزاهای سبب مشکلات زیست محیطی می شوند، برای مثال، آنها به شدت فعالیت فوتوسنتز گیاهان آبی را بوسیله کاهش نفوذ آب تحت تاثیر قرار می دهند، و آنها می توانند برای ارگانسیم های آبی سمی باشند. عموماً حدود ۱۰ تا ۱۵ درصد رنگزاهای استفاده نشده، مستقیماً در فرآیند رنگرزی به پساب وارد می شوند، اما مقدار برخی از رنگزاهای راکتیو در فرآیند رنگرزی می تواند بیش از ۵۰ درصد باشد. رنگزاهای راکتیو، حلالیت بالا و زیست تخریب پذیری کمی نشان می دهند. بدین منظور، تکنیک های متداول فیزیکی و شیمیایی قادر به حذف رنگزای راکتیو نمی باشند. بنابراین، جذب می تواند برای تصفیه پساب رنگزای راکتیو بکار برده شود. جذب مزایایی مهمی از قبیل: کاهش هزینه اجرا، انعطاف پذیری بالا، طراحی و اجرای ساده، اتوماسیون ساده، نبود حساسیت به آلاینده سمی دارد و قادر است تا در غلظت های بسیار کم عمل کند. با این حال، این روش برخی معایب نیز دارد: این روش یک تکنیک غیر مخرب می باشد و هزینه اولیه آن زیاد می باشد.

نانو تکنولوژی عموماً در زمینه های مختلفی، از قبیل محیط زیست و تصفیه پساب بکار برده می شود. تکنولوژی نانو آهن صفر ظرفیتی (NZVI) یکی از اولین نسل های تکنولوژی پاکسازی محیط زیست در مقیاس نانو را ارائه می دهد. به دلیل اندازه بسیار ریز آن، مساحت سطح مخصوص زیاد آن، و واکنش پذیری سطحی بالای آن، NZVI می تواند سرعت سینتیکی تخریب تعداد زیادی از آلاینده ها را بهبود بخشد. چندین کاربرد به منظور پاکسازی محیط زیست و تصفیه پساب بوسیله NZVI، از قبیل تصفیه TCE (تری کلرو

اتیلن) و اتان کلرینه شده، PCB ها (بی فیل های پلی کلرینه شده)، ۱، ۲، ۴-تری کلرو بنزن، p-کلروفنیل، Acid Black 24 و methyl orange، موجود آمده است. در این بررسی، کامپوزیت های اکسید نانو فلزی جدید Zn-Mn-Fe به عنوان جاذب در دمای اتاق سنتز شد، هدف ما توسعه روشی ساده جهت سنتز ذرات اکسید فلزی نانو ساختار Zn-Mn-Fe می باشد. این ماده شیمیایی به عنوان یک کنترل مورفولوژیکی جهت بدست آوردن مساحت سطح مخصوص بالا و افزایش عملکرد جذب کامپوزیت های اکسید فلزی نانو Zn-Mn-Fe سنتز شده عمل می کند. مواد بدست آمده جهت حذف رنگزاهای Reactive Yellow 15 از محلول آبی بررسی شدند. تاثیر برخی فاکتورهای کلیدی، از قبیل مقدار کامپوزیت اکسیدهای فلزی نانو Zn-Mn-Fe، pH محلول، زمان تماس و غلظت اولیه رنگزا بر روی حذف ر نیز ارزیابی شد. مکانیزم احتمالی برای تشکیل کامپوزیت های اکسید فلزی نانو Zn-Mn-Fe بوسیله نتایج XRD و FT-IR مشخص شد. قابلیت جذب بوسیله مدل های لانگمیر و فروندلیچ بررسی شد.

## مواد و روش ها

تمام مواد شیمیایی از درجه آزمایشگاهی بودند و همانطور که تهیه شده بودند و بدون خالص سازی بیشتر استفاده شدند. سولفات روی ( $ZnSO_4$ )، سولفات آهن ( $FeSO_4$ )، منگنز دی اکسید، هیدروکسید سدیم (NaOH)، Reactive yellow-15 (فرمول مولکولی:  $C_{20}H_{20}N_4Na_2O_{11}S_3$ ، وزن مولکولی: ۵۷/۳۴،  $\lambda=420\text{nm}$ ، به صورت RY-15 مشخص می شود) از Sigma-Aldrich تهیه شدند. آب مقطر برای تهیه تمام محلول ها و مواد شیمیایی استفاده شد. تمام مواد شیمیایی استفاده شده در تمام این مطالعه از درجه آزمایشگاهی بودند. تمام آزمایشات جذب در دمای اتاق (۲۷ ± ۲) درجه سانتیگراد انجام شدند. محلول های با غلظت های مختلف بوسیله حجم مناسب رقیق سازی محلول اصلی تهیه شدند.



استفاده از رابطه تعادلی جرم زیر بدست آورده شدند.

$$qe = \frac{(C_0 - C_e)V}{w} \quad (1)$$

بطوریکه  $C_0$  و  $C_e$  غلظت های اولیه و تعادلی رنگزا در محلول می باشند،  $V$  حجم محلول (بر حسب لیتر) می باشد و  $w$  وزن (بر حسب گرم) جاذب خشک استفاده شده می باشد.

### تکنیک تحلیلی

منحنی کالیبراسیون برای RY-15 بوسیله ثبت مقادیر جذب محلول رنگزا در محدوده غلظت مشخص در طول موج ماکزیمم جذب (طول موج ۴۲۰ نانومتر) بدست آورده شد. اندازه گیری های جذب در یک فوتو کالریمتر دیجیتال (مدل ۳۱۳) انجام شدند.

### نتایج و بحث

#### بررسی کامپوزیت های فلزی نانو Zn-Mn-Fe

ارزیابی های FTIR به منظور تأیید تشکیل اکسید فلزی نانو استفاده شد. طیف های FTIR، شکل ۲، سنتز کردن اکسید نانو فلزی Zn-Mn-Fe جهت بهتر ساختار و ترکیب این مواد انجام شد. باند جذبی نشان دهنده خاصیت ارتعاشی اتصال Fe، در محدوده  $3300-2500 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده شد که مربوط به گروه 3400.50-OH می باشد، که وجود گروه هیدروکسیل بر روی سطح ترکیبات را نشان میدهد یا می تواند به جذب برخی آب های اتمسفری در طول ارزیابی های FTIR نسبت داده شود. پیک های موجود در  $1625/99 \text{ cm}^{-1}$  به حالت کششی C-O گروه های عاملی بر روی ساختار اکسید نانو فلزی Zn-Mn-Fe مربوط می باشد. ۲ پیک در  $2351/23 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی می باشد، که از سطح کامپوزیت نانو ذرات ناشی می شود. شکل ۳ تصاویر XRD کامپوزیت اکسید نانو Zn-Mn-Fe را نشان می دهد. پیک های بدست آمده در موقعیت و شدت نسبی اختلاف مشهودی نداشتند. تمام آنها برای کامپوزیت اکسید نانو Zn-Mn-Fe بودند ( $2\theta = 35.68^\circ$ ). بنابراین این نتایج نشان می دهند که تغییر نانو ذرات اکسید نانو Zn-Mn-Fe ساختار نانو ذرات را تغییر نداده است، آنالیز الگوهای پودری XRD در دمای اتاق نشان می دهد که نمونه تشکیل شده در فاز واحد با تقارن ۶ وجهی قرار دارد. نبود پیک اضافی، خلوص ماده و همچنین تبدیل کامل نیترات روی را نشان می دهد. اندازه بلور نمونه از فرمول شرر بدست آورده شد.

$$d = \frac{0.9\lambda}{\rho \cos\theta} \quad (2)$$

بطوریکه  $D$  قطر متوسط بلوری می باشد،  $k$  یک عدد ثابت می باشد ( $0.9$  برای  $Cu-k$ )،  $\lambda$  طول موج اشعه  $X$  می باشد ( $0.15405$  نانومتر برای  $Cu-k$ )،  $\beta$  عرض پیک در نصف ماکزیمم خط های پراش XRD می باشد و  $\theta$  زاویه پراش براگ بر حسب درجه می باشد. مقادیر  $D$  ۳۲/۱۲ نانومتر بدست آورده شدند.

#### سنتز و بررسی کامپوزیت اکسید نانو Zn-Mn-Fe

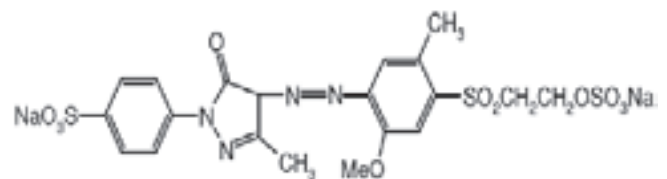
در روش کلی سنتز، اکسید های نانو فلزی تهیه شده از اکسید های فلزی Zn، Mn، Fe و اسید سولفوریک در آب مقطر با نسبت مولی ۱:۱ حل شدند. محلول ها با استفاده از همزن مغناطیسی در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد هم زده شدند. هم زدن تا تشکیل ژل برای تقریباً حدود ۲ ساعت ادامه یافت، تا ژل تشکیل شد، سپس در دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد قرار داده شد. جرم باد کرده سبک در نتیجه سوختن بدست آورده شد. این ماده سپس در دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد برای مدت ۲ ساعت جهت دستیابی به نانو ذرت اکسید فلزی بلوری مربوطه قرار داده شد. سپس نانو ذرات اکسید فلزی بدست آمده توسط پراش اشعه  $X$  (XRD)، اسپکتروسکوپی مادون قرمز انتقال فوریه (FTIR)، بررسی شدند. ساختار بلوری و اندازه بلور نانو ذرات بوسیله XRD تعیین شد.

#### تعیین بارهای نقطه صفر (pH<sub>ZPC</sub>)

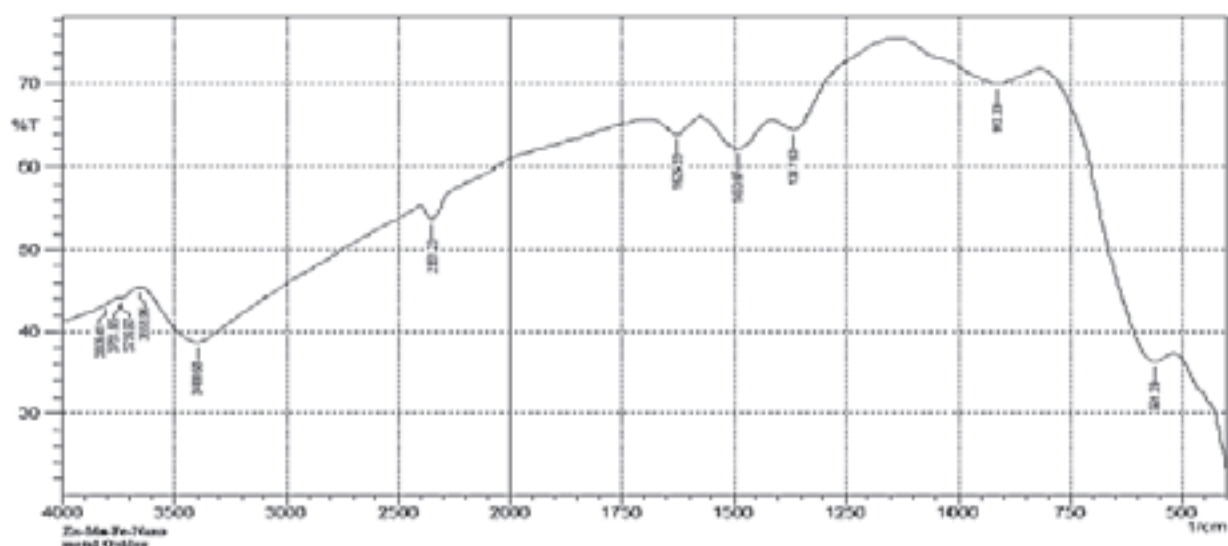
تعیین بارهای نقطه صفر (pH<sub>ZPC</sub>) جهت بررسی بار سطحی جاذب ها برای pH های مختلف محلول انجام شد. حدود ۱ گرم از مواد در ۵۰ میلی لیتر از الکترولیت نیترات سدیم با غلظت  $10^{-2} M$  تهیه شد. مقدار مساوی از سوسپانسیون در مقادیر مختلف pH با استفاده از محلول رقیق NaOH و HNO<sub>3</sub> تنظیم شدند. پس از ۶۰ دقیقه تعادل، مقدار pH اولیه اندازه گیری شد. سپس ۱ گرم از NaNO<sub>3</sub> به هر یک از محلول ها اضافه شد تا غلظت نهایی الکترولیت به حدود  $0.45 M$  برسد. پس از ۶۰ دقیقه هم زدن دیگر، pH نهایی اندازه گیری شد. نتایج pH (pH<sub>ZPC</sub> - pH اولیه) بر حسب pH نهایی رسم شدند. pH در pH ای که برابر با صفر می باشد، بار نقطه صفر pH را بدست می دهد (pH<sub>ZPC</sub>).

#### بررسی حالت ناپیوسته

آزمایشات جذب به صورت تست های ناپیوسته در یک تکان دهنده محفظه به صورت مجزا برای هر رنگزای راکتیو انجام شدند. در تست ناپیوسته، ۵۰ میلی لیتر محلول رنگزا با غلظت مطلوب بوسیله رقیق سازی مناسب محلول پایه تهیه شد و آن با استفاده از محلول های 1/0 M HCl یا NaOH تنظیم شد. سپس مقدار مشخصی از کامپوزیت اکسید نانو Zn-Mn-Fe خشک اضافه شد و سوسپانسیون حاصل تحت هم زدن با سرعت ثابت (۱۵۰ دور بر دقیقه) برای مدت ۲ ساعت در دستگاه تکان دهنده (Shaker) نگهداری شده در دما مشخص حفظ شد. پس از هم زدن، محلول ها در ۴۰۰ دور بر دقیقه برای مدت دقیقه سانتریفیوژ شدند و جذب محلول شناور با استفاده از کالریمتر عکس دیجیتال (مدل ۳۱۳) ثبت شد. غلظت مشابه در محلول شناور با استفاده از گراف کالیبراسیون ساخته شده قبلی بدست آورده شد. سپس ظرفیت های جذب با



شکل ۱. ساختار رنگزای راکتیو Yellow-15



شکل ۲. نتایج FT-IR حاصل از Zn-Mn-Fe-NMOC

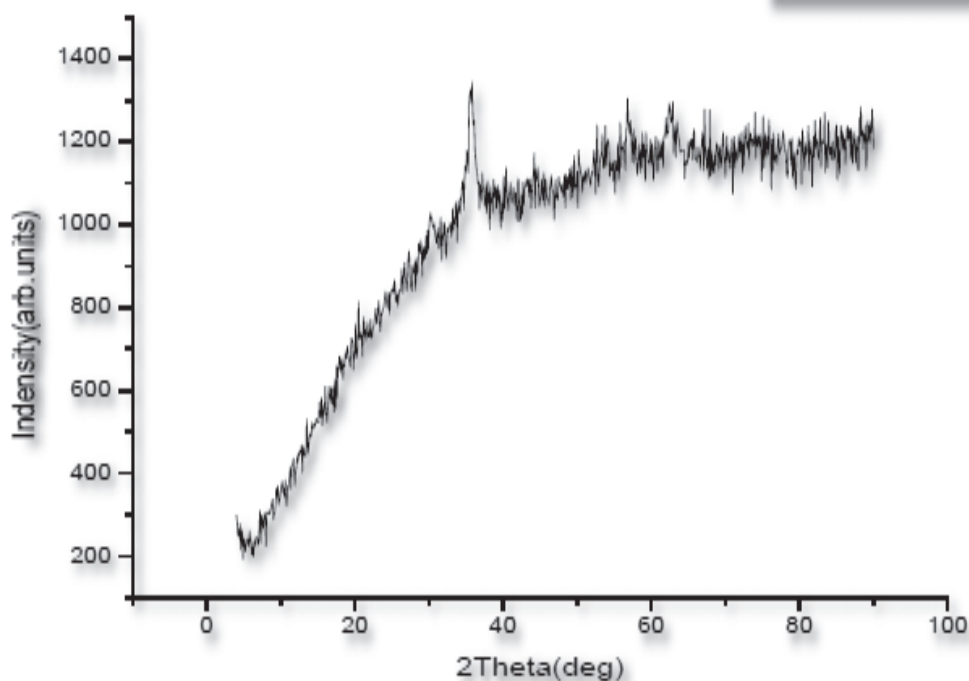
#### بررسی ناپیوسته

#### تأثیر pH بر روی کامپوزیت اکسید فلزی

pH محلول رنگزای Reactive yellow-15 به ۲ تا ۱۰ افزایش داده شد. چندین فاکتور می توانند این روند را توضیح دهند. pH کم می تواند لایه های خنثی را از RY-15 بر روی کامپوزیت های اکسید نانو فلزی Zn-Mn-Fe حذف کند، و آنها را برای واکنش با اتصالات آزو در مولکول های رنگزا آزاد کند. همچنین این نتایج می توانند با pH<sub>zpc</sub> (بار نقطه صفر) RY-15 بر روی کامپوزیت های اکسید نانو فلزی Zn-Mn-Fe توضیح داده شود

آزمایشات ناپیوسته دیگر با استفاده از ۲/۰ گرم بر لیتر از کامپوزیت های اکسید نانو فلزی Zn-Mn-Fe، جهت بررسی تأثیر pH بر روی بی رنگسازی Reactive Yellow-15 انجام شد. تجزیه رنگزا بوسیله pH های مختلف در شکل ۴ نشان داده شده است. در بالای pH اصلی (۴ pH) بی رنگسازی به بیش از ۵۲/۵۶٪ افزایش یافت.

#### Zn-Mn-Fe metal oxide



شکل ۳. نتایج XRD حاصل از Zn-Mn-Fe-NMOC



پس از حدود ۱۱۰ دقیقه، تقریباً تمام RY-15 جذب شده است. زمان همزدن ۱۵۰ دقیقه جهت بررسی های بعدی انتخاب شد.

#### تاثیر دوز بر روی کامپوزیت اکسید فلزی

این بررسی جهت حذف Reactive yellow-15 با مقادیر ۱/۰-۵/۰ گرم بر لیتر در پارامترهای نشان داده شده انجام شد (شکل را مشاهده کنید). همانطور که مشاهده می شود، مقدار حذف RY-15 با افزایش مقدار، زمانیکه تنها کامپوزیت اکسید فلزی نانو Zn-Mn-Fe استفاده شد، افزایش یافت. مقدار حذف از ۵۶/۸۹٪ تا ۷۴/۱۴٪ افزایش یافت، زمانیکه مقدار کامپوزیت اکسید فلزی نانو را از ۰/۲۰ تا ۰/۸ گرم بر لیتر افزایش یافت. این افزایش می تواند به دلیل افزایش مکان های فعال کامپوزیت اکسید فلزی نانو Zn-Mn-Fe باشد که مولکول های رنگزای راکتیو از طریق کاهش، عموماً از طریق فرآیند انتقال الکترونی حذف می شوند. بنابراین، تراکم کامپوزیت های اکسید فلزی نانو Zn-Mn-Fe به دلیل افزایش دوز می باشد.

#### تاثیر غلظت بر روی اکسید فلزی

نتایج وابستگی غلظت در شکل ۷ به صورت غلظت اولیه RY-15 بر حسب درصد حذف این رنگزا، نشان داده شده است. افزایش غلظت رنگزا ظاهراً سبب کاهش مقدار حذف RY-15 یا کاهش غلظت مطلوب برای درصد برداشت حذف رنگزا می شود. این کاهش می تواند به دلیل غلظت های کم جذب، مکان های فعال بسیار زیاد باشد که برای تعداد نسبتاً کمی از مواد جذب کننده در دسترس می باشند. از اینرو، افزایش درصد جذب در غلظت ماده جذب شده مشاهده شد. افزایش غلظت RY-15 از ۲۵ ppm تا ۲۰۰ ppm، سبب کاهش درصد برداشت، به ترتیب از ۷۴/۵۷ تا ۳۷/۲۹٪ برای RY-15 شد.

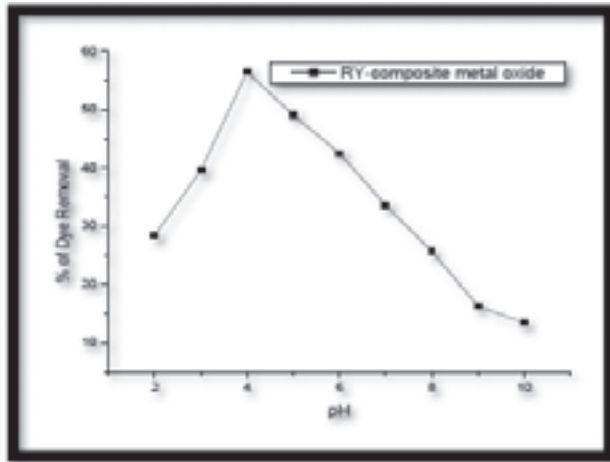
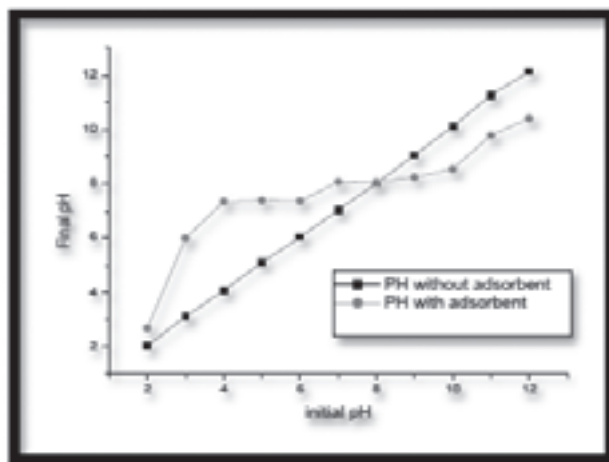
#### مدل های ایزوترم

ایزوترم های تعادلیف چگونگی برهمکنش جاذب با ماده جذب شده را تفسیر می کنند. همبستگی نتایج آزمایش با مدل جذب می تواند به درک مکانیزم های جذب و نایکنواختی سطح جاذب کمک کند و همچنین در طراحی عملی

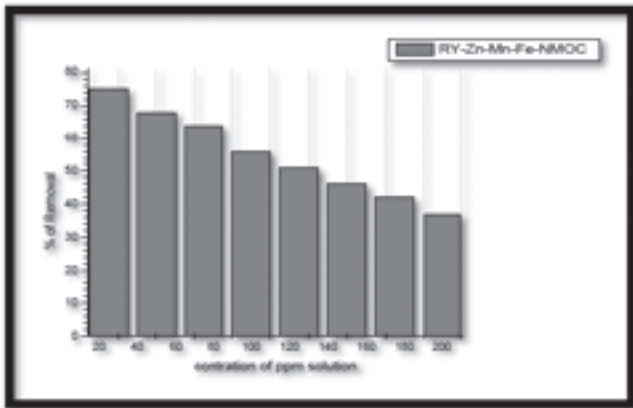
که pH کامپوزیت های اکسید نانو فلزی حدود ۰۶/۸ بود. در pH پایین (کمتر از pH<sub>zpc</sub>)، سطح کامپوزیت های اکسید نانو Zn-Mn-Fe بار مثبت دارد، و مولکول های رنگزای Reactive yellow-15 با گروه سولفوریک (SO<sub>3</sub>)، بار منفی دارند، در نتیجه ذرات کامپوزیت های اکسید نانو فلزی ر جذب می شوند. بنابراین، واکنش تجزیه ای بین مولکول های رنگزا و کامپوزیت های اکسید نانو فلزی Zn-Mn-Fe به راحتی حاصل می گردد. از طرف دیگر، در pH بالا، در pH بیشتر از pH<sub>zpc</sub>، جاذب دارای بار منفی می شود و نمونه های جذب شده دارای بار مثبت می شود. در چنین شرایطی، نیروی الکترو استاتیک بین یون های فلزی با بار مثبت و سطح جاذب با بار منفی، جذب مواد از محلول را افزایش می دهد. از طرف دیگر، در pH کمتر از pH<sub>zpc</sub>، سطح ماده جاذب به طور مثبت بار دار می شود که سبب کاهش جذب کامپوزیت اکسید فلزی نانو Zn-Mn-Fe می شود که ظاهراً به دلیل غلظت بالاتر یون های H<sup>+</sup> در محلول می باشد که با کامپوزیت اکسید فلزی باردار مثبت نانو Zn-Mn-Fe برای مکان های فعال رقابت می کند.

#### تاثیر زمان تماس بر کامپوزیت های اکسید فلزی

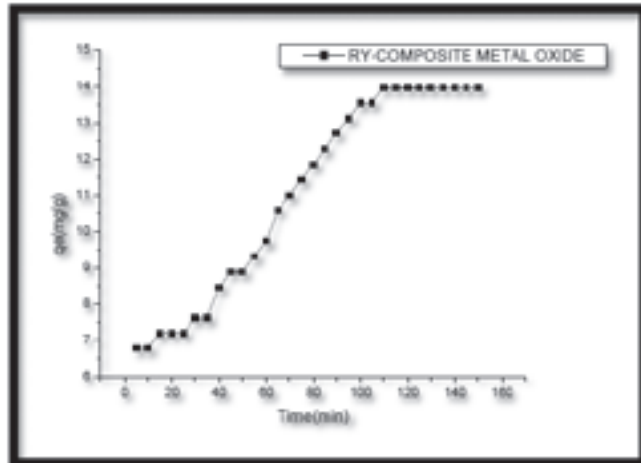
تاثیر زمان تماس بر روی جذب RY-15 جهت تعیین زمان برداشت بوسیله کامپوزیت های اکسید نانو فلزی Zn-Mn-Fe جهت حذف محلول RY-15 در pH ۴/۰ بررسی شد، ۰/۲ گرم از کامپوزیت های اکسید نانو فلزی Zn-Mn-Fe به ۵۰ میلی لیتر از محلول RY-15 اضافه شد. جذب محلول در ۴۲۰/۰۰ نانومتر با زمان جهت بررسی غلظت RY-15 تعیین شد. کاهش در غلظت RY-15 در محلول با زمان به دلیل جذب آن بر روی کامپوزیت های اکسید نانو فلزی Zn-Mn-Fe می باشد. شکل ۵ نشان می دهد که درصد جذب RY-15 از ۲۷/۱۱ تا ۵۵/۹۳٪ با افزایش زمان از ۵ تا ۱۱۰ دقیقه افزایش می یابد. تعادل در ۱۱۰ دقیقه (۲ ساعت) بدست آورده شد. جذب RY-15 در ابتدا تا ۷۵ دقیقه سریع بود، و سپس کم شد. جذب سریع اولیه احتمالاً به دلیل مبادله یونی با یون های هیدروکسیل سطحی جاذب می باشد. برداشت رنگزا پس از دوره ۱۱۰ دقیقه ای ثابت شد. با این حال، جهت اطمینان از دستیابی تعادل، در باقی آزمایشات، زمان تماس در ۲ ساعت نگه داشته شد. می توان مشاهده کرد که



شکل ۴، تاثیر pH رنگزای راکتیو زرد بر روی کامپوزیت نانو اکسید فلزی Zn-Mn-Fe و نقطه صفر بار pH<sub>zpc</sub> جاذب سطحی (Zn-Mn-Fe-NMOC)



شکل ۷. اثر غلظت رنگزای Reactive Yellow-15 بر کامپوزیت های نانو اکسید فلزی Zn-Mn-Fe



شکل ۸. تاثیر زمان تماس رنگزای زرد بر کامپوزیت های نانو اکسید فلزی Zn-Mn-Fe

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

بطوریکه،  $C_e$  غلظت تعادلی می باشد (میلی گرم بر لیتر)،  $q$  مقدار جذب شده در واحد وزن کربن (میلی گرم بر گرم) می باشد،  $q_m$  مقدار رنگزای جذب شده توسط کامپوزیت اکسید فلزی نانو Zn-Mn-Fe می باشد،  $q_{im}$  جذب اشباع شده رنگزا توسط کامپوزیت اکسید فلزی نانو Zn-Mn-Fe می باشد،  $K_f$  ثابت ایزوترم لانگمیر می باشد و  $C_e$  غلظت محلول رنگزا می باشد.  $K_f$  و  $n$  پارامترهای ایزوترم فروندلیچ می باشند. تعیین روابط مناسب بین منحنی های تعادلی و بهینه سازی طراحی سیستم جذب برای حذف مواد رنگی ضروری است. ایزوترم تعادل (شکل ۸) نشان داد که جذب RY-15 بر روی کامپوزیت اکسید فلزی نانو Zn-Mn-Fe با روابط لانگمیر و فروندلیچ همخوانی دارد، و ضریب همبستگی برای مدل لانگمیر به صورت محسوسی بیشتر از مدل فروندلیچ ( $R^2 = 0.9981$  و  $R^2 = 0.9591$ ) بود. بهترین برازش پارامترهای لانگمیر،  $q_m = 73/22 \text{ mg/g}$ ،  $K_f = 4/81 \text{ L/mg}$  می باشند که فرآیند مطلوب جذب را نشان می دهد. این نتایج در جدول ۲ آورده شده است.

#### بررسی سینتیک

##### مدل شبه درجه اول

به منظور درک کامل سینتیک های جذب، دو رابطه سرعت جهت ارزیابی جذب رنگزای Reactive Yellow-15 بر روی کامپوزیت اکسید فلزی نانو Zn-Mn-Fe بکار برده شد. مدل های سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم بررسی شدند. نتایج سینتیکی جذب بوسیله مدل شبه درجه اول لاگرگین تشریح شد که جدیدترین رابطه شناخته شده می باشد که سرعت جذب را پایه قابلیت جذب تشریح می کند. رابطه دیفرانسیلی عموماً به شکل زیر بیان می شود:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (5)$$

بطوریکه  $q_e$  و  $q_t$  به ترتیب قابلیت جذب در تعادل و زمان  $t$  می باشند ( $\text{mg g}^{-1}$ )،  $k_1$  ثابت سرعت جذب شبه درجه اول می باشد ( $\text{L min}^{-1}$ ). با انتگرال گیری برای

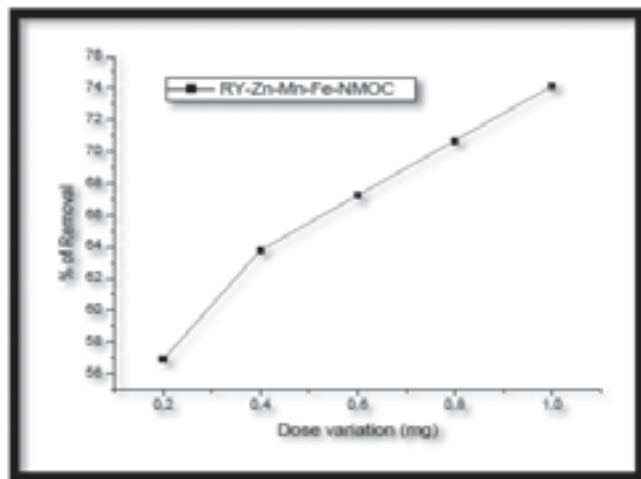
و عمل جذب مهم می باشد. ۳ مول ایزوترمی که به طور معمول استفاده می شوند، با نام های لانگمیر، فروندلیچ، تمکین جهت تشریح جذب RY-15 بکار گرفته شدند. ایزوترم جذب RY-15 بر روی کامپوزیت اکسید فلزی نانو Zn-Mn-Fe در شکل ۸ نشان داده شده است.

#### مدل های ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ

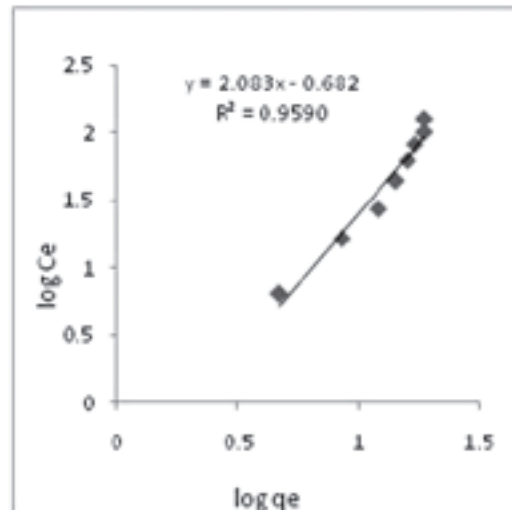
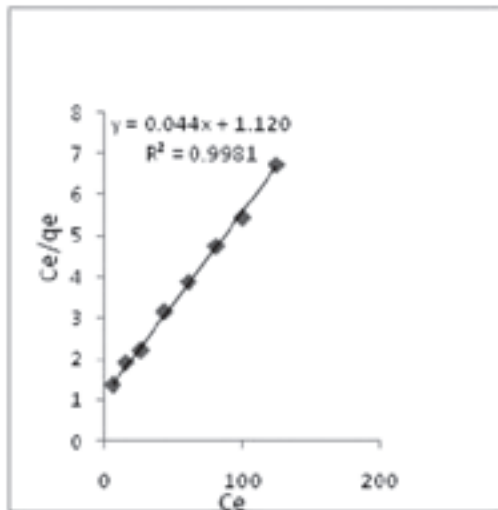
نتایج آزمایشات نا پیوسته برای مدل های ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ با استفاده از روش حداقل مربعات بر پایه یک الگوریتم بهینه برازش شدند. این مدل ها به صورت ریاضی به شکل زیر ارائه می شوند:

$$C_t/q_t = 1/K_a Q_m + (1/Q_m \times C_e) \quad (3)$$

مدل ایزوترم فروندلیچ سطح چند لایه نا همگن جاذب را تشریح می کند. این مدل بیان می کند که اشغال سایت ها با افزایش درجه اشغال سایت ها کاهش می یابد. الگوریتم شناخته شده از ایزوترم فروندلیچ بوسیله رابطه زیر تعیین می شود.



شکل ۹. اثر تغییرات دوز رنگزای زرد بر کامپوزیت های نانو اکسید فلزی Zn-Mn-Fe



شکل ۸. نمودار ایزوترم RY-15 بر Zn-Mn-Fe-NMOC - لائگمیور - فروندلیج

دیفرانسیلی معادله شبه درجه دوم عموماً به صورت زیر نشان داده می شود:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (8)$$

بطوریکه  $k_2$  (g(mg min)<sup>-1</sup>) ثابت سرعت درجه دوم جذب می باشد. با انتگرال گیری رابطه (۸) برای شرایط مرزی  $q_t=0$  در  $t=0$  ساده می شود بطوریکه می تواند منظم شود، خطی شود تا رابطه زیر بدست آید:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} (t) \quad (9)$$

ثابت های سرعت درجه دوم جهت محاسبه سرعت جذب اولیه استفاده شدند، که از رابطه زیر بدست می آید:

قابلیت جذب تعادلی ( $q_{eq}$ )، و ثابت های درجه دوم  $k_2$  (mg min/g) می تواند به صورت تجربی از شیب و عرض از مبدأ نمودار  $t/q_t$  بر حسب  $t$  تعیین شود. قابلیت اجرای مدل های شبه درجه دوم به ترتیب بوسیله نمودار خطی  $t/q_t$  بر حسب  $t$  می تواند بررسی شود که در شکل ۹ نشان داده شده است. ضریب همبستگی  $R^2$  نشان می دهد که مدل

شرایط مرزی  $t=0$  و  $q_t=0$ ، رابطه زیر را بدست می دهد:

$$\log\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = \frac{K_1}{2.303} t \quad (6)$$

رابطه (۵) می تواند مرتب شود تا شکل خطی زیر بدست آورده شود:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_1}{2.303} t \quad (7)$$

رسم  $\log(q_e - q_t)$  به عنوان تابعی از  $t$  مقادیر  $K_1$  و  $q_e$  را بدست می دهد. همانطور که در جدول ۳ و شکل ۹ نشان داده شده است، ضرایب همبستگی در ۲۷/۵ درجه ۰/۹۱۸۰ می باشند. با این حال، خطی بودن مناسب نیست و مقادیر محاسبه شده  $q_e$  بسیار کمتر از  $q_e$  تجربی می باشد. این اختلاف نشان می دهد که جذب RY-15 بر روی کامپوزیت اکسید فلزی نانو Zn-Mn-Fe مدل سینتیکی شبه درجه اول را برآزش نمی کند. (شکل ۹)

رابطه شبه درجه دوم

سینتیکی های جذب می تواند بوسیله مدل شبه درجه دوم تشریح شوند. شکل

جدول ۱: ظرفیت جذب سطحی رنگزها در جاذب های سطحی مختلف

Dyes	adsorbent	Adsorption capacity(mg/g)	References
Reactive Black 5	Surfactant-modified zeolite	15.9	[25]
Reactive Red 239	Surfactant-modified zeolite	12.9	[25]
Acid Blue 29	Fly ash	15.17	[26]
Reactive Blue	Polyurethane foam	8.31	[27]
Vat Blue 4	Smectite-rich clayey rock	17.85	[28]
Reactive Red 141	Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>	61.0	[29]
Reactive Yellow 145	Chitosan coated magnetic	47.62	[30]
Nanoparticles Biosludge	Vat Black 25	40.0	[31]
	Vat Yellow 1	49.3	[31]
Reactive yellow -15	Zn-Mn-Fe-NMOC	22.73	This work



جدول ۲: ثابت مدل تعادلی برای جذب سطحی RY-15 بر Zn-Mn-Fe-NMOC

	Langmuir	Freundlich
$Q_m$ ( $mg\ g^{-1}$ )	22.73	$1/n$ 4.81
$b$ ( $L\ mg^{-1}$ )	$5 \times 10^{-2}$	$K_f$ ( $mg\ g^{-1}$ ) 2.083
$R^2$	0.9981	$R^2$ 0.9591

پیروی می کند. روند مشابه توسط Sonawane و Shrivastava برای جذب رنگزا بر روی چوب ذرت Zea mays (ذرت)، Kumar و Ahamad برای جذب بر روی ضایعات زنجبیل مشاهده شده است. این نشان میدهد که جذب بوسیله جذب های شیمیایی کنترل شده است.

### نتیجه گیری

- در این مطالعه، حذف رنگزای Reactive Yellow-15 از محلول آبی با استفاده از جاذب کامپوزیت اکسید فلزی نانو Zn-Mn-Fe بررسی شد.  
- مطالعات بهینه سازی، پارامتری، بررسی های ایزوترم جذب و سینتیکی انجام شدند، و نتایج زیر بدست آورده شد: با استفاده از روش حالت ناپوسته، شرایط پارامتری بهینه ۱۰۰ ppm غلظت اولیه RY-15، ۲/۰ گرم جاذب و pH ۴ تعیین شدند تا حداکثر حذف ۵۶/۵۲ درصدی رنگزای RY-15 حاصل شود.  
- مشاهده شد که درصد حذف RY-15 با کاهش غلظت اولیه رنگزا و pH و افزایش مقدار جاذب، افزایش می یابد. ایزوترم لانگمیر، نتایج تعادل را با  $R^2=0.9981$  به بهترین صورت توصیف کرد، که نشان می دهد که جذب ناهمگن بین Reactive yellow-15 و جاذب کامپوزیتی اکسید فلزی نانو Zn-Mn-Fe اتفاق می افتد.

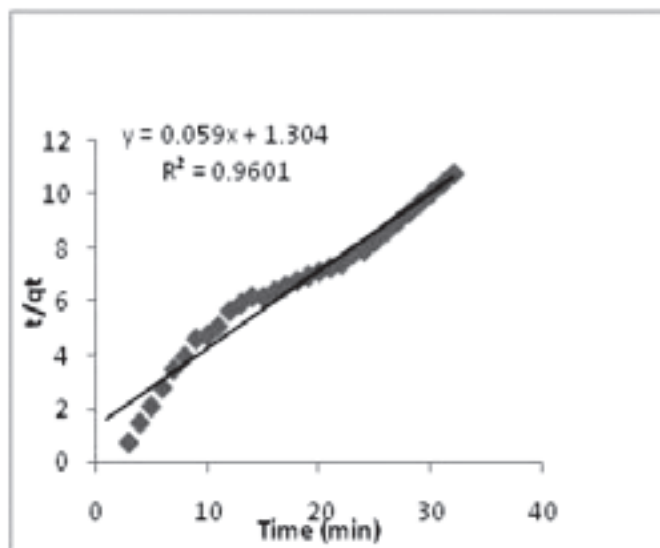
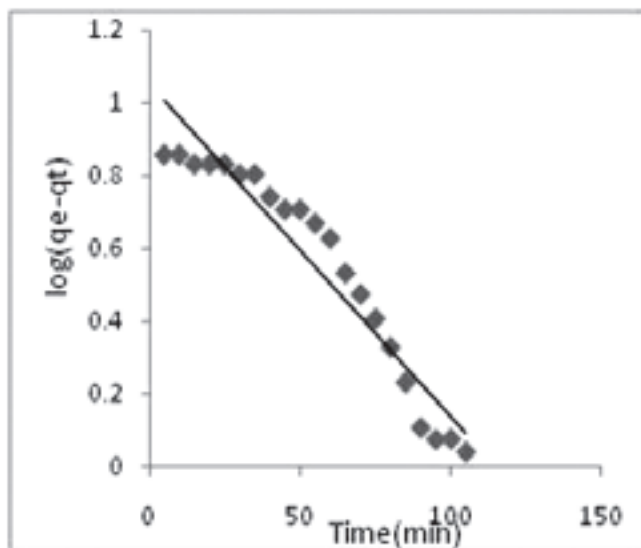
- رابطه شبه درجه دوم، سینتیک های سیستم جذب (کامپوزیت اکسید فلزی نانو Zn-Mn-Fe) را به دلیل  $R^2=0.9601$  بالای آن، به بهترین شکل توصیف می کند. بعلاوه  $q_w$  تئوری ( $12/0.79\ mg/g$ ) بدست آمده از معادله شبه درجه دوم به خوبی با مقادیر  $q_e$  تجربی ( $13/98\ mg/g$ ) همخوانی دارد. نتیجه می گیریم که مرحله محدود کننده سرعت، فرآیند جذب شیمیایی می باشد. این نشان می دهد که مرحله تعیین کننده سرعت، ترکیبی از پراکندگی منافذ و جذب شیمیایی می باشد.

- در نتیجه، جاذب کامپوزیتی اکسید فلزی نانو Zn-Mn-Fe، جاذبی موثر در حذف رنگزای RY-15 از محلول آبی می باشد، بطوریکه پارامترهای فرآیند از قبیل pH محلول، غلظت اولیه رنگزا و مقدار جاذب تاثیرات زیادی بر ۵۶/۵۲ درصدی حذف RY-15 دارند.

شبه درجه دوم نشان دهنده یک مکانیزم جذب شیمیایی می باشد، که نتایج تجربی را کمی بهتر از مدل شبه درجه اول برآزش می کند. به عبارت دیگر، جذب RY-15 (رنگزای راکتیو) بوسیله مدل شبه درجه ۲ مطلوب تر تقریب زده می شود. این مدل به خوبی برای تشریح سینتیک های تعداد زیادی از سیستم های جذب بکار برده می شود. همبستگی های محاسبه شده برای مدل سینتیک های درجه دو نزدیک تر به ۱ می باشند؛ بنابراین، سینتیک های جذب رنگزا بوسیله مدل سینتیک درجه ۲ مطلوب تر تقریب زده می شوند.

مقادیر  $k_2$  ( $g/mg\ min$ ) و  $q_e$  ( $mg/g$ ) در جدول ۴ آورده شده است. مدل های سینتیکی برای برهمکنش های RY-15 (رنگزای راکتیو) بر روی کامپوزیت اکسید فلزی نانو Zn-Mn-Fe (جاذب) بررسی شدند، و مشخص شد که مدل سینتیکی درجه اول و دوم بهترین برآزش با نتایج تجربی را بدست می دهند. ضرایب جذب به خوبی با شرایط تائید کننده جذب مطلوب همخوانی داشت.

مقادیر ضرایب همبستگی مربوطه ( $R^2$ ) برای مدل سینتیکی شبه درجه دوم بزرگتر از ۱/۹۶۰۱ برای RY-15 بر روی کامپوزیت اکسید فلزی نانو Zn-MN-Fe بود که قابلیت کاربرد مدل سینتیکی شبه درجه دو برای توصیف فرآیند جذب RY-15 بر روی کامپوزیت اکسید فلزی نانو Zn-MN-Fe را نشان می دهد. این عامل منجر به این اعتقاد می شود که مدل سینتیکی شبه درجه دوم، همبستگی خوبی برای جذب فراهم کرده است. مقادیر بالاتر  $R^2$  تائید می کنند که فرآیند جذب RY-15 بر روی کامپوزیت اکسید فلزی نانو Zn-MN-Fe از مدل سینتیکی شبه درجه دوم



شکل ۹