

## ***Modeling and Optimization of Adsorption Process of Reactive Dyes on Powder Activated Carbon Modified by Magnetite Nanocrystals***

Ahmad Jonidi Jafari<sup>1</sup>,  
Roshanak Rezaei Kalantary<sup>1</sup>,  
Ali Akbar Babaei<sup>2</sup>,  
Mohammad Heydari Farsani<sup>3</sup>,  
Babak Kakavandi<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

<sup>3</sup> MSc in Environmental Health Engineering, School of Health, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

<sup>4</sup> PhD Student in Environmental Health Engineering, Student Research Committee, School of Health, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

(Received November 21, 2015 Accepted February 7, 2015)

### ***Abstract***

**Background and purpose:** Some problems such as filtration, centrifugation, and turbidity in effluent has limited the application of activated carbon and many nano-sized adsorbents. The magnetization of adsorbents using magnetic nano-crystals (MNCs) is a useful approach to overcome these problems. In the present study, magnetic activated carbon was synthesized (since it is separated fast and easily from solution) and employed as an adsorbent for removal of reactive dyes (Reactive black 5 (RB5) and Reactive red 120 (RR120)) from aqueous solutions.

**Materials and methods:** Physical, surface and magnetic properties of adsorbent were analyzed using XRD, SEM, TEM, EDX, VSM and BET techniques. The performance of adsorbent in removing dyes was investigated considering the effect of pH, contact time, adsorbent dose, initial dye concentration, and temperature in a batch system. The experimental data was analyzed by Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms, pseudo-first and second order kinetic models, and thermodynamic equations.

**Results:** In our study, by increasing temperature and adsorbent dose and decreasing the initial concentration, at pH 3 and equilibrium time of 30 min the adsorption efficiency increased. The optimum dose of the adsorbent was 1 g/L. Based on the Langmuir isotherm model the maximum adsorption capacity of 192.6 and 188.7 mg/g was obtained for RB5 and RR120 dyes, respectively. The adsorption process of both dyes obeyed the Langmuir and pseudo-second order models. The thermodynamic results showed that the adsorption process of dyes was endothermic and spontaneous in nature.

**Conclusion:** The present study showed that the magnetic activated carbon in addition to features such as rapid and easy separation from solution, has a high potential for dye adsorption too.

**Keywords:** adsorption, reactive dye, activated carbon, magnetic separation, iron nano-crystal

J Mazandaran Univ Med Sci 2016; 26(137): 171-187 (Persian).



تقاضا و مصرف رنگ در صنایع نساجی، داروسازی، لاستیک، کاغذ و پلاستیک سازی، مواد غذایی و آرایشی، چرم و رنگ سازی از یک طرف و وجود مقادیر بالایی از رنگ به همراه غلظت های بالای COD و تجزیه پذیری زیستی بسیار پایین پساب این صنایع از طرف دیگر باعث شده که تصفیه و دفع آن ها به منابع آب های پذیرنده به یک چالش زیست محیطی جدی تبدیل گردد (۱). کاهش نفوذ پذیری نور و به دنبال آن کاهش عمل فتوسنتز و کمبود اکسیژن محلول به ویژه در لایه های پایین و تهدید زندگی میکروارگانیسم ها و همچنین موجودات آبزی از دیگر مخاطرات زیست محیطی رنگ ها می باشد (۲). این رنگ ها به دلیل داشتن ساختاری پیچیده، سخت تجزیه پذیر بوده و برخی دیگر سمی، سرطان زا و حتی جهش زا هستند (۳) تولید آمین های سمی از طریق احیاء و شکستن پیوندهای AZO یکی دیگر از معضلات تخلیه رنگ ها به منابع آب های پذیرنده است که منجر به بروز اثرات شدیدی بر ارگان های حیاتی انسان نظیر مغز، کبد، کلیه ها و سیستم مرکزی عصبی می شود (۴). لذا تخلیه پساب های رنگی به منابع آبی و محیط زیست حتی در مقادیر کم می تواند موجودات آبزی و زنجیره غذایی را تحت تاثیر خود قرار دهد و از این طریق می تواند خسارات جبران ناپذیری را به اکوسیستم وارد نماید (۴). از این رو استفاده از تکنیک های موثر و کارآمد به منظور کاهش دفع خطرات این آلاینده ها و تصفیه پساب های رنگی قبل از تخلیه به محیط زیست امری ضروری به نظر می رسد. روش های مورد استفاده در این زمینه عمدتاً شامل سه دسته فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی هستند. روش شیمیایی نظیر انعقاد و لخته سازی برای رنگ های با حالیت بالا (مانند رنگ های راکتیو) مناسب نیست و اغلب حجم بالایی از لجن را تولید می کنند. از طرفی دیگر روش های بیولوژیکی نیز به دلیل زمانبر بودن فرایندهای تخمیری و هم چنین عدم توانایی آن ها در حذف مداوم رنگ ها موثر و مناسب نمی باشند (۷-۵). روش های دیگر نظیر تعویض یونی، فیلتراسیون غشایی، تخریب الکتروشیمیایی، پرتوافکنی، از ناسیون و جذب

نیز به طور گسترده ای در حذف رنگ از پساب ها استفاده می شوند، اما اکثر این روش ها هزینه بر هستند و منجر به تولید لجن و حتی محصولات جانبی خطرناک می شوند (۹،۸). در روش تعویض یونی برخی معایب نظیر محدودیت های اقتصادی و ناکارآمدی در حذف رنگ های دیسپرس گزارش شده است. فشار زیاد، هزینه بالا و کارآمدی نسبی از مهم ترین معایب فرایندهای غشایی در زمینه تصفیه پساب های رنگی هستند. برای روش های اکسیداسیون معایبی از قبیل هزینه بالای مصرف انرژی و مواد شیمیایی و تشکیل مواد جانبی وجود دارد که کاربرد آن ها را محدود کرده است (۱۰-۱۳،۱۱). فرایند جذب در میان این تکنیک ها از نظر هزینه اولیه، استفاده مجدد از پساب، سادگی و انعطاف پذیری در طراحی، بهره برداری آسان و غیر حساس بودن به آلاینده ها و ترکیبات سمی، یک روش برتر است. تولید پساب با کیفیت بالا و عدم تشکیل مواد خطرناک نظیر ازن و رادیکال های آزاد از مزایای دیگر این روش محسوب می شود (۱۶-۱۴). کربن فعال پودری به عنوان یک جاذب به دلیل ساختار ویژه و ظرفیت جذب بالا، یک گزینه مناسب برای حذف موثر آلاینده های آلی سخت تجزیه پذیر از محیط های آبی پیشنهاد شده است. اما محدودیت اصلی در زمینه استفاده از کربن فعال پودری یا جاذب های با سایز نانو و یا نانو ذرات به دلیل کوچک بودن اندازه ذرات، مشکل جداسازی و فیلتراسیون آن ها از محلول و ایجاد کدورت است (۱۷)، بنابراین ایجاد شرایطی جهت استفاده بهینه از کربن فعال و تولید پساب شفاف، می تواند مغناطیسی کردن و جداسازی آن با کمک یک آهنربای خارجی باشد. نانو ذرات مغناطیسی عمدتاً به شکل  $Fe_3O_4$  هستند که این ذرات همراه با آلاینده هدف توسط یک آهنربا جداسازی و در نهایت از محلول حذف می شوند. علاوه بر این حضور مواد اکسید آهن نظیر  $Fe_3O_4$  در ساختار جاذب منجر به پایداری شیمیایی، کاهش سمیت و قابلیت بازیافت عالی جاذب ها می گردد (۱۸، ۱۹). با این حال روش جداسازی مغناطیسی اخیراً به دلیل هزینه کم، سادگی و سرعت بالا در جداسازی و همچنین

راندمان بالا به طور گسترده در مطالعات مختلف بررسی شده است (۲۰-۲۲).

Yazdanbakhsh و همکاران (۲۰۱۱) با مطالعه حذف رنگ راکتیو بلو ۵ با استفاده از نانو ذرات perovskite و بررسی تاثیر پارامترهایی نظیر زمان تماس، غلظت‌های مختلف جاذب و رنگ و pH های مختلف بر کارایی جذب نشان دادند که در pH اسیدی برابر ۲ بالاترین راندمان را بر طبق مدل سینتیکی شبه درجه دوم و مدل ایزوترم تعادلی لانگمیر داشته است (۲۳). در مطالعه Tabak و همکاران (۲۰۰۹) پیرامون جذب رنگ راکتیو بلو ۱۵ روی Sepiolite نوع ترکی گزارش شده است که مقادیر جذب با افزایش دما و pH به ترتیب افزایش و کاهش یافته است (۲۴). Qu و همکاران در سال ۲۰۰۸، با مطالعه جذب رنگ‌های متیلن بلو و قرمز خنثی روی نانو تیوب‌های کربنی چند دیواره پوشش داده شده با نانو ذرات  $Fe_2O_3$ ، حداکثر ظرفیت جذب را برای رنگ‌های متیلن بلو و قرمز خنثی به ترتیب  $42/3$  و  $77/5$  mg/g و زمان تعادلی ۶۰ دقیقه گزارش نموده‌اند (۲۵). با توجه به مشکلات ذکر شده در زمینه استفاده از کربن فعال پودری، هدف مطالعه حاضر اصلاح کربن فعال با نانو کریستال‌های مگنتیت برای تهیه یک کامپوزیت مغناطیسی به عنوان جاذب برای جذب رنگ‌های راکتیو بلک ۵ (RB5) و راکتیو قرمز ۱۲۰ (RR120) از محیط‌های آبی بود و شرایط آزمایشگاهی جهت افزایش ظرفیت آن‌ها، بهینه سازی شد و سپس ایزوترم‌ها (به منظور بررسی واکنش بین ماده جذب شونده و جاذب)، سینتیک‌ها (به منظور بررسی سرعت جذب) و ترمودینامیک فرایند جذب مورد مطالعه قرار گرفت.

## مواد و روش‌ها

### مواد و تجهیزات

مواد شیمیایی مورد نیاز برای سنتز کامپوزیت مغناطیسی، شامل نیترات آهن  $(Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O)$ ، کربن فعال پودری (PAC) و اسید نیتریک (۶۵ درصد  $HNO_3$ )

از شرکت مرک آلمان تهیه گردید. رنگ‌های RB5 و RR120 هر دو از شرکت الوان ثابت خریداری شدند. ساختار شیمیایی و برخی مشخصات فیزیکی و شیمیایی آن‌ها در جدول شماره ۱ نشان داده شده است. محلول استوک  $300$  mg/L با اضافه کردن مقدار مشخصی از رنگ‌ها به آب دوبار تقطیر تهیه شد و سپس برای رسم منحنی کالیبراسیون آن‌ها، محلول‌های مذکور رقیق شده و محلول‌های استاندارد با غلظت‌های ۱۰ تا ۱۰۰ میلی گرم در لیتر تهیه گردید. برای جداسازی مغناطیسی جاذب از محلول نیز از یک آهنربا مکعبی شکل با شدت مغناطیسی  $1/3$  تسلا و ابعاد  $4 \times 4 \times 5$  سانتی متر استفاده شد. برای تعیین غلظت‌های باقی مانده رنگ‌ها از اسپکتروفتومتری UV-Visible مدل (CE CECILY400) استفاده شد. برای تنظیم دمای محلول و سرعت همزن از شیکر انکوباتور استفاده شد.

### اصلاح کربن فعال با نانو کریستال‌های مگنتیت و ویژگی‌های آن

در مطالعه حاضر کامپوزیت مغناطیسی کربن فعال و نانو کریستال‌های مگنتیت (PAC/MNCs) مطابق روش ارائه شده توسط Yang و همکاران (۲۶)، با اندکی تغییرات سنتز گردید. در این روش، ابتدا مقدار مشخصی از PAC در  $200$  cc اسید نیتریک ۶۵ درصد اشباع و به مدت ۳ ساعت تحت دمای  $80^\circ C$  توسط دستگاه حمام التراسونیک هموژن شد. سپس نمونه با پمپ خلاء فیلتر و پودر حاصله به محلول نیترات آهن اضافه گردید و پس از هموژن سازی مجدد، نمونه به کمک فیلتر کاغذی (واتمن) صاف شد. پس از فیلتراسیون، نمونه در داخل کوره الکتریکی طی مدت زمان ۳ ساعت و دمای  $750^\circ C$  در تماس گاز نیتروژن قرار داده شد. جاذب سنتز شده بعد از چندین بار شستشو با آب مقطر و جداسازی آن در مجاورت آهنربا، نهایتاً تحت دمای  $105^\circ C$  خشک و به منظور استفاده در داخل دسیکاتور نگهداری شد. در مطالعه حاضر از دستگاه تفرق اشعه ایکس (X-ray Diffraction XRD) مدل

آن‌ها سنجش شد. تمام آزمایش‌های جذب سه بار تکرار و میانگین مقادیر آن‌ها به صورت نتایج نهایی در محاسبات مورد استفاده قرار گرفت. در مطالعه فرایند جذب، تاثیر پارامترهایی نظیر pH، زمان تماس، غلظت اولیه رنگ، مقدار جاذب و دما بررسی شد و به منظور بهینه سازی پارامترهای فوق، در کلیه مراحل آزمایش، ۴ پارامتر ثابت و با تغییر پارامتر مورد نظر، تاثیر آن بررسی شد. در این روش ابتدا تاثیر pH محلول بر روی کارایی جذب بررسی و بهینه آن تعیین شد. سپس زمان تعادل جذب در pH بهینه تعیین و به دنبال آن پارامترهای معادلات سینتیک محاسبه گردید. در مرحله بعد به منظور تعیین پارامترهای ایزوترم‌های تعادلی تاثیر غلظت‌های مختلف جاذب و رنگ در مقادیر بهینه شده pH و زمان تماس مورد بررسی قرار گرفت و در پایان تاثیر دما بر میزان جذب در شرایط بهینه جهت بررسی پارامترهای ترمودینامیکی مطالعه شد. بازدهی حذف و ظرفیت جذب RB5 و RR120 در هر زمان با استفاده از روابط زیر محاسبه گردید.

$$\%Re = \left(1 - \frac{C_e}{C_0}\right) \times 100$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{w} \quad (2)$$

در این اینجا  $C_0$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت اولیه و تعادلی رنگ بعد از جذب سطحی (mg/L) و  $w$  جرم جاذب (g) و  $V$  حجم محلول (L) می‌باشند.

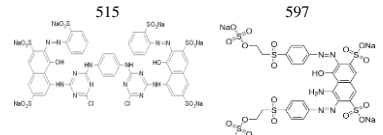
## یافته‌ها

### ویژگی‌های جاذب

ویژگی‌های سطحی PAC/MNCs و هم‌چنین شکل و اندازه ذرات  $Fe_3O_4$  به ترتیب توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و انتقالی (TEM) مورد آنالیز قرار گرفتند. تصویر شماره ۱(الف) تصویر SEM مربوط به جاذب سنتز شده را در ۲۵ keV و نمودار شماره ۱(ب) تصویر TEM مربوط به ذرات اکسید آهن (III) را در ۱۰۰ keV نشان می‌دهد. نتایج حاصل از آنالیز XRD با

(Quantachrome, NOVA۲۰۰۰) به منظور تعیین الگوی پراش اشعه ایکس و هم‌چنین تعیین خلوص ذرات  $Fe_3O_4$  استفاده شد. از آنالیز BET مدل (۲۰۰۰) (Quantachrome, NOVA, نیز برای تعیین مساحت سطحی جاذب سنتز شده استفاده گردید. مورفولوژی سطح جاذب، شکل و اندازه ذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4$  روی کربن فعال به ترتیب توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل (PHILIPS, XL-۳۰) و میکروسکوپ الکترونی انتقالی (TEM) مدل (PHILIPS, EM, ۲۰۸) تعیین گردیدند. هم‌چنین برای آنالیز عنصری و تعیین حضور عناصر موجود در ساختار کامپوزیت از تکنیک EDX مدل (EDX, PHILIPS, XL-30) استفاده شد.

جدول شماره ۱: ویژگی‌ها مشخصات فیزیکوشیمیایی رنگ‌های RR120 و RB5

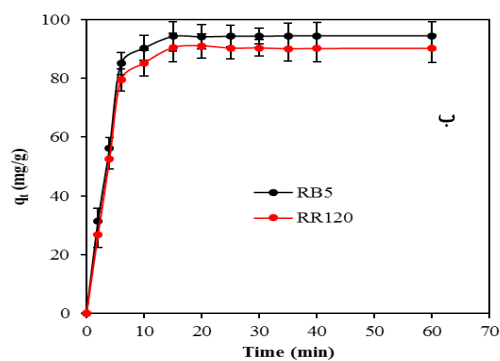
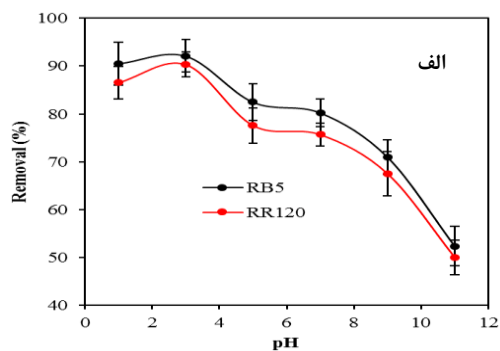
| رنگ  |                                | مشخصات               |
|--|--------------------------------|----------------------|
| راکتیو قرمز ۱۲۰  | راکتیو بلک ۵                   |                      |
| $C_{14}H_{21}Cl_2N_{14}Na_6O_{20}S_6$  | $C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$ | فرمول شیمیایی        |
| Reactive Red 120   | Reactive Black 5               | نام تجاری            |
| RR120  | RB5                            | نماد                 |
| Di-azo   | Di-azo                         | کلاس                 |
| 292775   | 20,505                         | C.I. number          |
| 1469.98  | 991.82                         | جرم مولکولی (g/mol)  |
| 515  | 597                            | $\lambda_{max}$ (nm) |
|  |                                | ساختار مولکولی       |

### - آزمایشات جذب در سیستم ناپیوسته

آزمایشات جذب رنگ‌های RB5 و RR120 روی PAC/MNCs در یک محیط بسته انجام شد. آزمایشات جذب در داخل ارلن‌های با حجم ۱۰۰ mL حاوی ۵۰ mL از غلظت‌های مختلفی از رنگ‌ها به همراه مقادیر مشخصی از جاذب در pH، دما و زمان‌های مختلف انجام شد. به منظور اختلاط مناسب ماده جذب شونده و جاذب، نمونه‌ها به داخل شیکر با دور ۲۵۰ rpm منتقل شدند و پس از زمان ۱۸۰ دقیقه، با کمک آهنربا، کامپوزیت به روش مغناطیسی در زمان کمتر از یک دقیقه از محلول جدا گردید. غلظت‌های باقی‌مانده رنگ‌ها در محلول با استفاده از روش رنگ سنجی در ماکزیمم پیک جذب

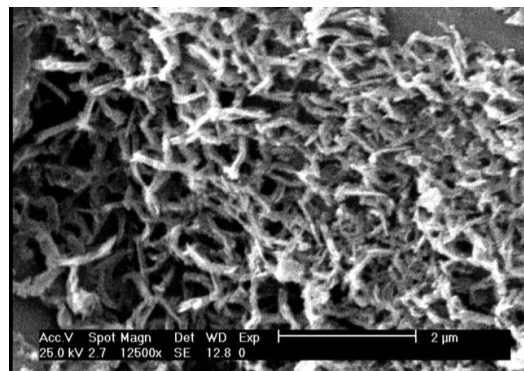
### بهینه سازی جذب تاثیر pH

در این مطالعه به منظور بررسی تاثیر H بر فرایند جذب رنگ‌های RB5 و RR120 روی PAC/MNCs، محلول 100 mg/L رنگ‌ها با pHهای مختلف 1-3-5-7-9 و 11 و مقادیر 1 g/L از جاذب در زمان 60 دقیقه با سرعت همزن 240 rpm مورد بررسی قرار گرفت. pH محلول‌ها، نیز با استفاده از اسید کلریدریک 0/1 مولار (HCl) و هیدروکسید سدیم 0/1 مولار (NaOH) تنظیم و با استفاده از pH متر مدل (HACH-HQ-USA) سنجش شدند. نمودار شماره 2 (الف) تاثیر pH را بر ظرفیت جذب و همچنین راندمان جذب نشان می‌دهد. در این تصویر مشاهده می‌شود که فرایند جذب برای هر دو رنگ در pHهای پایین و اسیدی کارایی بهتری در مقایسه با pHهای بالاتر و قلیایی دارد به طوری که با افزایش pH از 3 به 11، بازدهی حذف از 92/1 به 52/3 درصد برای RB5 و از 90/3 به 50 درصد برای RR120 کاهش یافته است.

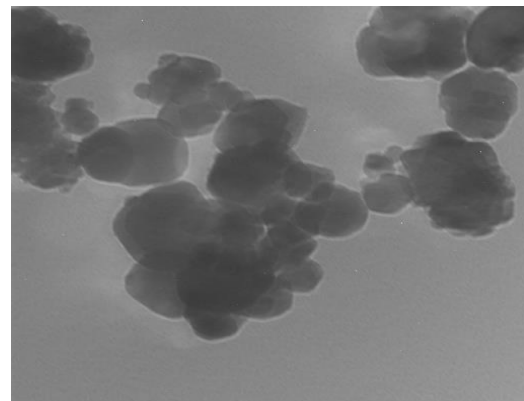


نمودار شماره 2: تاثیر pH محلول بر کارایی جذب (الف)، تاثیر زمان تماس بر ظرفیت جذب (ب)

استفاده از پرتو Cu K $\alpha$  تحت دمای 25°C، در نمودار شماره 1 نشان داده شده است. در این مطالعه سطح ویژه کامپوزیت مغناطیسی PAC/MNCs سنتز شده طی آنالیز BET محاسبه و برابر با 671/2 m<sup>2</sup>/g تعیین گردید. نتایج آنالیز عنصری با استفاده از تکنیک EDX حضور اکسیژن، کربن و آهن را در مقادیر بالا و همچنین سرب و روی را در مقادیر بسیار جزئی تایید کرد.

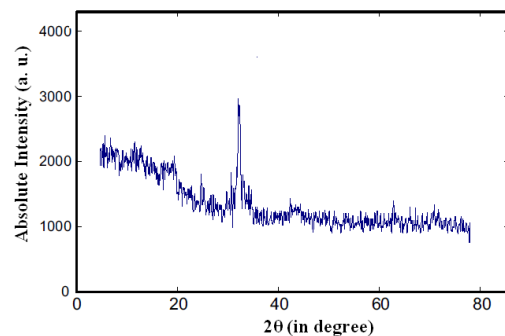


الف



ب

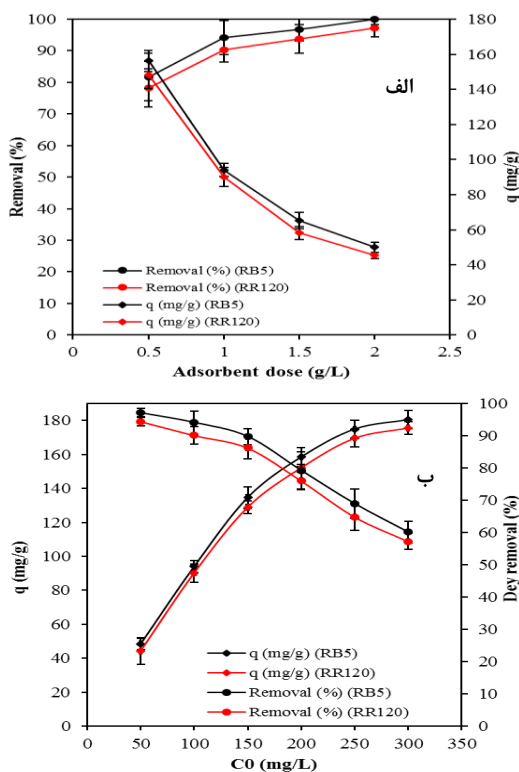
تصویر شماره 1: (الف) تصویر SEM و (ب) تصویر TEM برای PAC/MNCs



نمودار شماره 1: آنالیز XRD برای PAC/MNCs

## تاثیر زمان تماس

مورد مطالعه قرار گرفت. نمودار شماره ۳ (ب) تاثیر غلظت اولیه رنگ‌ها را بر درصد حذف و میزان جذب آنها توسط کامپوزیت سنتز شده نشان می‌دهد. در شکل مذکور واضح است که با افزایش غلظت اولیه هر دو رنگزا از ۵۰ به ۳۰۰ mg/L مقادیر حذف از ۹۷/۱ به ۶۰/۲ درصد برای RB5 و از ۹۴/۵ به ۵۷/۳ درصد برای RR120 کاهش یافته است. در نمودار شماره ۳ (ب) هم‌چنین مشاهده می‌شود که مقادیر ظرفیت جذب برای هر دو ماده رنگزا با افزایش غلظت اولیه آنها، افزایش یافته است.



نمودار شماره ۳: تاثیر مقدار جاذب (الف) و غلظت اولیه رنگزا (ب) بر روی بازدهی جذب و ظرفیت جذب

## تاثیر دمای محلول

تاثیر دماهای مختلف (۲۰، ۳۰، ۴۰، و ۵۰°C) بر فرایند جذب نیز در pH، زمان تماس و مقدار بهینه جاذب و غلظت ۱۰۰ mg/L رنگزاها مطالعه و در نمودار شماره ۴ نمایش داده شده است. همان‌طوری که از نمودار پیداست وقتی که دمای محلول از ۲۰ به ۵۰°C افزایش می‌یابد، ظرفیت جذب نیز برای هر دو رنگزا افزایش می‌یابد.

زمان تماس از دیگر فاکتورهای مهم و تاثیرگذار فرایند جذب است. در این مطالعه تاثیر زمان تماس بر ظرفیت جذب رنگزاهای RB5 و RR120 بر روی PAC/MNCs در pH بهینه ۳ طی زمان ۶۰ دقیقه با غلظت اولیه ۱۰۰ mg/L و مقدار ۱ g/L جاذب، بررسی و نتایج در نمودار شماره ۲ (ب) نشان داده شده است. نتایج نشان داد که با افزایش زمان تماس، ظرفیت جذب برای هر دو ماده رنگزا افزایش یافته است. اما همان‌طوری که مشاهده می‌شود تغییرات ظرفیت جذب برای زمان‌های بعد از ۲۰ دقیقه، بسیار ناچیز بوده است. بنابراین می‌توان گفت زمان ۲۰ دقیقه نقطه تعادل فرایند جذب دو ماده رنگزا بر روی PAC/MNCs بوده است.

## تاثیر مقادیر جاذب

تاثیر مقادیر مختلف کامپوزیت بر فرایند جذب رنگ‌های RB5 و RR120 با استفاده از PAC/MNCs در محدوده ۰/۵ تا ۲ گرم در لیتر از جاذب در زمان تعادل ۲۰ دقیقه و pH بهینه برابر ۳ برای غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر رنگ‌ها مورد مطالعه قرار گرفت. نمودار شماره ۳ (الف) نتایج حاصل از تاثیر این پارامتر را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار جاذب از ۰/۵ به ۲ g/L بازدهی جذب از ۸۱/۲ به ۱۰۰ درصد برای RB5 و از ۷۸/۷ به ۹۷/۲ درصد برای RR120 افزایش می‌یابد. در حالیکه مشاهده شد مقادیر ظرفیت جذب با افزایش دز جاذب کاهش می‌یابد.

## تاثیر غلظت اولیه رنگ

غلظت اولیه ماده جذب شونده یکی دیگر از فاکتورهای مهم و تاثیرگذار در فرایند جذب است. تاثیر غلظت اولیه دو ماده رنگزا بر بازدهی حذف آنها توسط PAC/MNCs در محدوده غلظت‌های اولیه ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰، ۲۵۰ و ۳۰۰ mg/L تحت شرایط بهینه (pH=۳، زمان تماس ۲۰ دقیقه، مقدار جاذب ۱ g/L)

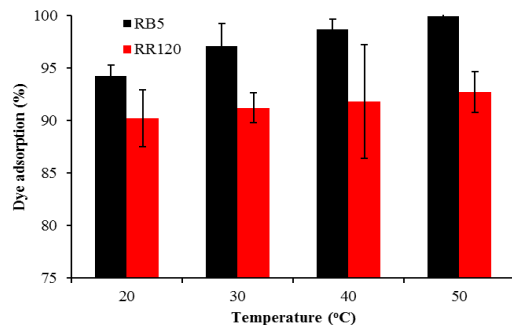
نشان داده شده است. مقادیر پارامترهای سینتیکی فرایند جذب نیز در جدول شماره ۲ نمایش داده شده است. در این جدول مشاهده می شود که ضرایب همبستگی برای مدل سینتیکی شبه درجه دوم به ترتیب برای RB5 و RR120 برابر با ۰/۹۹۸ و ۰/۹۹۹ بوده است.

جدول شماره ۲: پارامترهای مدل های سینتیک و ایزوترم جذب RB5 و RR120 بر روی PAC/MNCs

| مدل                 | رنگر  | پارامترها  |
|---------------------|-------|--|
| سینتیک شبه درجه اول | RB5   | $k_1(\text{min}^{-1})$ : ۰/۱۷<br>$q_{e,cal}(\text{mg/g})$ : ۸۲/۶<br>$r^2$ : ۰/۹۵۲                      |
|                     | RR120 | $k_1(\text{min}^{-1})$ : ۰/۱۴۷<br>$q_{e,cal}(\text{mg/g})$ : ۷۸/۳۲<br>$r^2$ : ۰/۹۶۵                    |
| شبه درجه دوم        | RB5   | $k_2(\text{min}^{-1})$ : ۰/۰۰۴<br>$q_{e,cal}(\text{mg/g})$ : ۹۶/۴<br>$r^2$ : ۰/۹۹۸                     |
|                     | RR120 | $k_2(\text{min}^{-1})$ : ۰/۰۰۴<br>$q_{e,cal}(\text{mg/g})$ : ۸۹/۳<br>$r^2$ : ۰/۹۹۹                     |
| نفوذ درون ذره ای    | RB5   | $C_1(\text{mg/g})$ : ۴۴/۳۲<br>$k(\text{mg/gmin}^{0.5})$ : ۷/۲<br>$r^2$ : 0.657                         |
|                     | RR120 | $C_1(\text{mg/g})$ : ۴۲/۸<br>$k(\text{mg/gmin}^{0.5})$ : ۶/۵۷<br>$r^2$ : ۰/۷۱                          |
| ایزوترم فروندلیچ    | RB5   | $q_{e,exp}(\text{mg/g})$ : ۹۴.۲<br>$n$ : ۳/۱۴<br>$k_F(\text{mg/g(Lmg)}^{1/n})$ : ۴۸/۱<br>$r^2$ : ۰/۹۵۱ |
|                     | RR120 | $q_{e,exp}(\text{mg/g})$ : ۹۰.۶<br>$n$ : ۳/۲<br>$k_F(\text{mg/g(Lmg)}^{1/n})$ : ۴۵/۳<br>$r^2$ : ۰/۹۴۸  |
| لانگمیر             | RB5   | $k_L(\text{L/mg})$ : ۱۹۲/۶<br>$q_0(\text{mg/g})$ : ۱۸۸/۷<br>$r^2$ : ۰/۹۹۹                              |
|                     | RR120 | $k_L(\text{L/mg})$ : ۰/۱۴<br>$q_0(\text{mg/g})$ : ۱۸۸/۷<br>$r^2$ : ۰/۹۹۲                               |
| تمکین               | RB5   | $K_T$ : 3.04<br>$q_m(\text{mg/g})$ : 30.45<br>$r^2$ : ۰/۹۴۱  |
|                     | RR120 | $K_T$ : ۳/۱۵<br>$q_m(\text{mg/g})$ : ۳۱/۶۲<br>$r^2$ : ۰/۹۴۷  |

#### ایزوترم جذب

ایزوترم های تعادلی جذب برای توصیف خواص سطحی جاذب و همچنین تشریح داده های تجربی به کار برده می شوند. علاوه بر این ایزوترم ها به عنوان یک پارامتر مهم در طراحی سیستم های جذب و توصیف کننده رابطه بین غلظت ماده جذب شونده و ظرفیت جذب یک جاذب به حساب می آیند. در مطالعه حاضر به منظور تشریح رابطه بین غلظت ماده جذب شونده و ظرفیت جذب از مدل های ایزوترم تعادلی لانگمیر، فروندلیچ و تمکین استفاده شد. مدل ایزوترم لانگمیر بر مبنای جذب یک لایه ای و یکنواخت (همگن) ماده جذب شونده با انرژی یکسان بر تمام سطوح روی جاذب است و به



نمودار شماره ۴: تاثیر دمای محلول بر ظرفیت جذب رنگرهای RB5 و RR120 روی کامپوزیت مغناطیسی PAC/MNCs

#### مدل سازی جذب سینتیک جذب

معادلات سینتیکی به منظور تشریح رفتار انتقال مولکول های ماده جذب شونده در واحد زمان و یا برای بررسی فاکتورهای موثر بر سرعت واکنش مورد استفاده قرار می گیرند. در این مطالعه از مدل های سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم برای تشریح رفتار انتقال مولکول های ماده جذب شونده در واحد زمان و هم چنین برای بررسی عوامل موثر بر سرعت واکنش فرایند جذب رنگرهای RB5 و RR120 بر روی کامپوزیت PAC/MNCs استفاده شدند. معادلات سینتیکی خطی شبه درجه اول و دوم به ترتیب به صورت معادله (۳) و (۴) بیان می شوند:

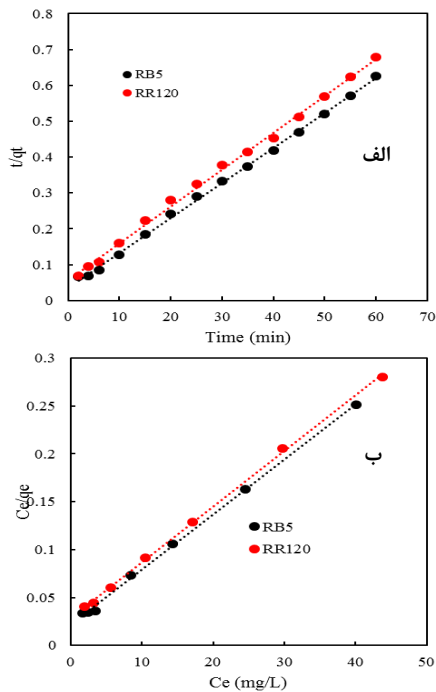
$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

در معادلات (۳) و (۴)  $k_1$  و  $k_2$  به ترتیب ضریب سرعت ( $\text{min}^{-1}$ ) و ثابت واکنش شبه درجه دوم بر حسب  $(\text{mg}/(\text{g min}))$ ،  $q_e$  و  $q_t$  نیز به ترتیب ظرفیت جذب در زمان تعادل و زمان  $t$  بر حسب  $(\text{mg/g})$  بوده که مقادیر  $q_e$  و  $k_1$  به ترتیب عرض از مبدا و شیب نمودار خطی  $\ln(q_e - q_t)$  در مقابل  $t$  هستند. در معادله (۴) مقادیر  $q_e$  و  $k_2$  می توانند از طریق شیب و عرض از مبدا نمودار خطی  $t/q_t$  در مقابل  $t$  تعیین شوند. در نمودار شماره ۵ (الف) به ترتیب نمودارهای مربوط به مدل سینتیکی شبه درجه دوم برای جذب RB5 و RR120 بر روی PAC/MNCs



جهانی گازها (K)  $8.314 \text{ J/mol}$  و  $T$  درجه حرارت مطلق ( $^{\circ}\text{K}$ ) هستند. مقادیر  $B$  و  $k_T$  از شیب و عرض از مبدا نمودار خطی  $q_e$  در مقابل  $\ln C_e$  به دست می آیند. مقادیر پارامترهای مربوط به مدل های ایزوترم لانگمیر، فروندلیچ و تمکین هم چنین در جدول شماره ۲ ارائه شده اند. همان طور که مشاهده می شود حداکثر ظرفیت جذب در مدل لانگمیر برای RB5 و RR120 به ترتیب برابر با  $192/6$  و  $188/7 \text{ mg/g}$  بوده است. نمودارهای مربوط به ایزوترم های تعادلی لانگمیر و همبستگی آن با داده های حاصل از جذب هر دو ماده رنگزا در نمودار شماره ۵ (ب) نمایش داده شده است.



نمودار شماره ۵: الف) مدل سینتیک شبه درجه دوم و ب) مدل ایزوترم تعادلی لانگمیر برای جذب RB5 و RR120 بر روی PAC/MNCs

#### ترمودینامیک جذب

در مطالعات ترمودینامیک فرایند جذب تعیین سه پارامتر، آنتالپی استاندارد ( $\Delta H^{\circ}$ )، انرژی آزاد استاندارد ( $\Delta G^{\circ}$ ) و آنتروپی استاندارد ( $\Delta S^{\circ}$ ) ضروری است. مقادیر  $\Delta H^{\circ}$  و  $\Delta S^{\circ}$  با استفاده از روابط زیر به دست می آیند:

$$\ln k_d = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT}$$

$$K_d = \frac{q_e}{C_e}$$

عبارتی دیگر بیان می کند که جذب فقط در مکان های خاص و همگن و بدون هیچ واکنشی بین مولکول های ماده جذب شونده و جاذب اتفاق می افتد (۲۷). معادله خطی آن به صورت زیر می باشد:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_0} + \frac{1}{k_L q_0} \quad (5)$$

در اینجا  $k_L$  ثابت لانگمیر ( $\text{L/mg}$ ) و  $q_0$  حداکثر ظرفیت جذب رنگزا بر روی PAC/MNCs ( $\text{mg/g}$ )،  $C_e$  غلظت تعادلی ماده جذب شونده ( $\text{mg/L}$ ) و  $q_e$  مقدار ماده رنگزای جذب شده در زمان تعادل ( $\text{mg/g}$ ) می باشند. مقادیر پارامترهای  $q_0$  و  $k_L$  به ترتیب از طریق عرض از مبدا و شیب نمودار خطی  $C_e/q_e$  در مقابل  $C_e$  محاسبه می گردند. معادله تجربی ایزوترم فروندلیچ بر خلاف مدل لانگمیر، بر مبنای جذب چند لایه ای و ناهمگن ماده جذب شونده روی جاذب بوده که معادله خطی آن به صورت زیر نوشته می شود.

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

در معادله فوق  $k_F$  و  $n$  نیز ثابت های فروندلیچ هستند که  $n$  شاخص میزان مطلوبیت فرایند جذب (شدت جذب) و  $k_F$  ظرفیت جذب جاذب بر حسب  $(\text{mg/g}(\text{L/mg})^{1/n})$  است. در این مدل مقادیر  $n$  کم تر از یک نشان دهنده جذب ضعیف و مقادیر ۱-۲ و ۱۰-۲ به ترتیب بیانگر جذب به طور متوسط مشکل و مطلوب است (۶). مقادیر پارامترهای  $n$  و  $k_L$  به ترتیب از طریق شیب و عرض از مبدا نمودار خطی  $\ln q_e$  در مقابل  $\ln C_e$  تعیین می شوند. ایزوترم تعادلی تمکین به بررسی اثرات برخی از برهم کنش های غیر مستقیم بین ماده جذب شونده و جاذب (برای مثال کاهش خطی گرمای جذب سطحی تمام مولکول ها در لایه جذب با افزایش مقدار پوشش) می پردازد (۲۸). معادله خطی مدل ایزوترم تمکین در معادله (۷) نشان داده شده است.

$$q_e = B \ln k_T + B \ln(C_e)$$

در این معادله  $k_T$  ثابت پیوند تعادلی متناظر با حداکثر انرژی پیوند ( $\text{L/g}$ ) و  $B$  ( $B = RT/b_T$ ) ثابت تمکین وابسته به گرمای جذب است که در آن  $R$  ثابت

اکسیژن و ۲۰/۱ درصد آهن را در ساختار کامپوزیت نشان داد. این بیان می‌کند که آهن و اکسیژن عناصر عمده حاصل از اصلاح کربن فعال با نانو کریستال‌های مگنتیت بوده و بنابراین آهن به‌طور موفقیت‌آمیزی روی کربن فعال نشانداده شده است. حضور مقادیر جزئی برخی عناصر نظیر سرب و روی (کم‌تر از ۱ درصد) در ساختار کامپوزیت بیانگر وجود ناخالصی بسیار جزئی در کربن فعال است. نتایج حاصل از آنالیز XRD با استفاده از پرتو Cu K $\alpha$  تحت دمای ۲۵°C، در نمودار شماره ۱ نشان می‌دهد که ماکزیمم پیک ۳۵/۵° با توجه به استاندارد (JCPDS NO. ۰۱-۰۸۸-۰۸۶۶) مربوط به کریستال‌های مکعبی شکل ذرات اکسید آهن یا Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> بوده، که شدت آن در زاویه مذکور برابر با ۵۱۱ و خلوص آن نیز در این زاویه برابر با ۱۰۰ درصد است.

pH محلول بواسطه تغییر بار سطحی جاذب و گروه‌های عاملی روی جایگاه‌های فعال و هم‌چنین شیمی محلول نقش مهم و کلیدی را بر ظرفیت جذب دارد. در نمودار شماره ۲ (الف) مشاهده می‌شود که بیش‌ترین و کم‌ترین بازدهی جذب برای هر دو رنگزا به ترتیب مربوط به pHهای ۳ و ۱۱ بوده است. بالا بودن بازدهی جذب در pHهای اسیدی و به خصوص pH=۳ می‌تواند به دلیل جاذبه الکترواستاتیکی بین مولکول‌های با بار منفی رنگ و سطح با بار مثبت جاذب باشد که این امر ممکن است به‌عنوان یک مکانیسم غالب تاثیرگذار باشد (۲۹،۱). اما در pHهای بالاتر سطح جاذب دارای بار منفی شده و بنابراین نیروی دافعه الکترواستاتیکی بین یون‌های با بار منفی ماده جذب شونده و سطح با بار منفی جاذب سبب کاهش مقدار جذب ماده رنگزا شده است. بنابراین در مطالعه حاضر pH=۳ به‌عنوان مقدار بهینه برای آزمایشات بعدی فرایند جذب انتخاب شد. نتایج مشابه مبنی بر بازدهی بالای حذف رنگ‌های راکتیو توسط جاذب‌های مختلف در شرایط اسیدی در مطالعات قبلی گزارش شده است (۳۱،۳۰،۲۳،۷).

در اینجا R ثابت جهانی گازها (۸/۳۱۴ J/mol K) و (L/g)K<sub>d</sub> نسبت مقدار رنگ جذب شده بر روی جاذب (mg/g) به مقدار باقیمانده آن در محلول (mg/L) هستند. مقادیر  $\Delta H^{\circ}$  و  $\Delta S^{\circ}$  از رسم نمودار خطی  $\ln k_d$  در مقابل  $1/T$  به دست می‌آیند، که به ترتیب شیب و عرض از مبدا معادله خطی نمودار مذکور می‌باشند. مقادیر  $\Delta G^{\circ}$  نیز از معادله زیر محاسبه می‌گردد.

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln k_d$$

مقادیر محاسبه شده پارامترهای ترمودینامیکی جذب رنگزاهای RB5 و RR120 بر روی PAC/MNCs در جدول شماره ۳ ارائه شده است. مشاهده می‌شود که برای هر دو ماده رنگزا مقادیر پارامترهای  $\Delta H^{\circ}$  و  $\Delta S^{\circ}$  مثبت و مقادیر پارامتر  $\Delta G^{\circ}$  منفی حاصل شده است.

جدول شماره ۳: مقادیر پارامترهای ترمودینامیک جذب RB5 و RR120 بر روی PAC/MNCs

| رنگزا | دمای (°C) | پارامترها                     |                             |                             |
|-------|-----------|-------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
|       |           | $\Delta S^{\circ}$ (kJ/mol.K) | $\Delta H^{\circ}$ (kJ/mol) | $\Delta G^{\circ}$ (kJ/mol) |
| RB5   | ۲۵        | ۰/۱۲۵                         | ۲۲/۷                        | -۸/۹۲                       |
|       | ۳۵        |                               |                             | -۹/۵۲                       |
|       | ۴۵        |                               |                             | -۱۰/۶۸                      |
| RR120 | ۲۵        | ۰/۰۸۷                         | ۲۰/۶۷                       | -۸/۱                        |
|       | ۳۵        |                               |                             | -۹/۳۴                       |
|       | ۴۵        |                               |                             | ۱۰/۵۲                       |

## بحث

تصویر SEM (تصویر شماره ۱-الف) حضور منافذ و خلل و فرج روی کربن فعال را با توزیع یکنواخت نشان می‌دهد و بیانگر این مطلب است که جاذب سنتز شده از تخلخل خوبی برخوردار است. در تصویر مذکور نقاط با رنگ روشن بیانگر وجود ذرات اکسید آهن روی سطح و داخل منافذ کربن فعال می‌باشد. تصویر TEM (تصویر شماره ۱-ب) نه تنها مکعبی بودن شکل ذرات Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> بلکه نانو سائز بودن آن‌ها را نیز اثبات می‌نماید. نتایج آنالیز TEM نشان داد که ذرات Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> دارای اندازه‌های کم‌تر از ۸۰ نانومتر و تقریباً بین ۳۰-۵۰ نانومتر بوده‌اند. نتایج آنالیز EDX حضور ۷۰/۸ درصد کربن، ۸/۳ درصد

نتایج حاصل از بررسی تاثیر زمان تماس (نمودار شماره ۲-ب) نشان داد که در ۱۰ دقیقه ابتدایی منحنی شیب تندی داشته و ظرفیت جذب به سرعت افزایش یافته است. این حالت ممکن است به دلیل وجود مکان‌های فعال زیاد و اشباع نشده در سطوح خارجی جذب باشد (۳۲). اما در ادامه با افزایش زمان شیب به تدریج کند شده و در نهایت مقدار جذب بعد از زمان ۲۰ دقیقه به طور تقریبی ثابت شده و به تعادل رسیده است. ثابت شدن ظرفیت جذب و رسیدن به نقطه تعادل در زمان‌های بیش تر از ۲۰ دقیقه می‌تواند ناشی از پر شدن مکان‌های فعال روی سطح جذب و یا کامل شدن ظرفیت جذب باشد (۲۸). نقطه تعادل در فرایند جذب زمانی ایجاد می‌شود که غلظت جذب شونده در محلول با آنچه که در فاز مشترک وجود دارد، در تعادل دینامیکی باشد. بنابراین در مطالعه حاضر زمان ۲۰ دقیقه به عنوان زمان تعادل برای ادامه آزمایشات فرایند جذب دو ماده رنگزا انتخاب گردید. در زمان‌های پس از تعادل ممکن است تغییرات میزان جذب خیلی کم و یا حتی در برخی موارد عمل واجذب از سطح جذب اتفاق افتد (۲۸). در مطالعه Celekli (۳۰) و Demarchi (۳۳) زمان تعادل جذب RR120 بر روی جلبک *Chara contraria* و کیتوزان لینک شده با آهن به ترتیب ۳۰ و ۵ دقیقه گزارش شده است. Tanyildizi (۲۹) و Xue (۳۱) برای جذب رنگ RB5 بر پوست بادام و سرپاره کوره اکسیژن، زمان ۳۰ دقیقه را به عنوان زمان تعادل گزارش کردند. اختلاف زمان تعادل به دست آمده در مطالعات مذکور با زمان تعادل به دست آمده در مطالعه حاضر (۲۰ دقیقه)، می‌تواند به دلیل تفاوت در غلظت‌های اولیه ماده رنگزا باشد. زیرا با افزایش غلظت اولیه ماده جذب شونده، راندمان حذف کاهش و زمان رسیدن به تعادل نیز کوتاه‌تر می‌گردد و بر عکس با کاهش غلظت اولیه، شانس برخورد ملکول‌های ماده جذب شونده با سطح جذب کم شده و در نهایت رسیدن به زمان تعادل نیازمند افزایش تماس خواهد بود (۳۴). در مطالعه‌ای که

توسط Greluk و همکاران (۳۵) پیرامون جذب RB5 بر روی رزین اکریلیک اسید انجام شد، زمان ۲۰ دقیقه برای تعادل جذب رنگزا حاصل شد که با نتایج مطالعه حاضر همبستگی دارد. با افزایش مقادیر جاذب بازدهی فرایند جذب به دلیل افزایش سطح جاذب و به دنبال آن افزایش دسترسی مولکول‌های ماده جذب شونده به مکان‌های جذب روی PAC/MNCs در مقابل مقادیر ثابت مولکول‌های RB5 و RR120 می‌تواند افزایش یابد (۱۹،۶). در نمودار شماره ۳(الف) هم چنین مشاهده می‌شود که وقتی مقدار جاذب از ۰/۵ به ۲ گرم در لیتر افزایش می‌یابد، مقادیر ظرفیت جذب برای هر دو ماده رنگزا کاهش می‌یابد. این کاهش ممکن است ناشی از اشباع نشدن جایگاه‌های فعال روی سطح جاذب در طول فرآیند جذب باشد (۲۸). Celekli و همکاران (۳۰) انباشتگی و تجمع جاذب در غلظت‌های بالای آن و به دنبال آن کاهش مساحت سطحی جاذب را دلیل اصلی کاهش ظرفیت جذب با افزایش مقادیر جاذب گزارش کردند. با توجه به این که تغییرات بازدهی حذف رنگزاها برای غلظت‌های بالاتر از ۱g/L قابل ملاحظه نبود، از این رو مقدار ۱g/L از PAC/MNCs به عنوان دز بهینه جذب در فرایند جذب رنگ‌های RB5 و RR120 انتخاب شد. Santhy و همکاران (۳۶) در مطالعه‌ای به منظور حذف ۱۰۰ درصد رنگ راکتیو بلو ۴ با استفاده از کربن فعال دز بهینه جاذب را ۴g/L گزارش نمود. غلظت اولیه رنگ یکی دیگر از فاکتورهای مهم و تاثیرگذار فرایند جذب به حساب می‌آید. بر مبنای نتایج ارائه شده در نمودار شماره ۳(ب) مشاهده شد که افزایش غلظت اولیه ماده رنگزا تاثیر مثبت روی ظرفیت جذب داشته است. دلیل کاهش بازدهی جذب با افزایش غلظت‌های اولیه رنگ می‌تواند ثابت بودن تعداد محل‌های فعال روی جاذب در برابر افزایش تعداد مولکول‌های رنگ و یا به عبارتی دیگر اشباع شدن سطح جاذب در غلظت‌های بالای رنگ باشد. مشابه این پدیده در جذب رنگ راکتیو بلو ۵ با کامپوزیت کربن

فعال و نانوذرات اکسید آهن گزارش شده است (۱). در مطالعه Tunc و همکاران (۳۷) نیز مشاهده شد که با افزایش غلظت اولیه ماده رنگزا بازدهی حذف آن طی فرایند جذب کاهش می یابد. بنابراین نتایج فوق بیان می کند که فرایند جذب در غلظت های بالای ماده جذب شونده وابسته به غلظت اولیه است. نمودار شماره ۳ (ب) هم چنین نشان می دهد که افزایش غلظت اولیه ماده رنگزا تاثیر مثبت روی ظرفیت جذب دارد به گونه ای که با افزایش غلظت اولیه رنگ از ۵۰ به ۳۰۰ mg/L، ظرفیت جذب از ۴۸/۵ به ۱۸۱/۴ mg/g برای RB5 و از ۴۴/۱ به ۱۷۵/۷ mg/g برای RR120 افزایش یافته است. افزایش ظرفیت جذب در این حالت ممکن است به دلیل افزایش نیروی ناشی از گرادیان غلظت باشد (۱۵).

Juang و همکاران در جذب رنگ های راکتیو روی جاذب کیتوزان و همچنین Ahmad و همکاران در مطالعه جذب رنگ راکتیو Azo با استفاده از کربن فعال گرانولی، بیان کردند که ظرفیت جذب با افزایش غلظت اولیه ماده رنگزا به دلیل افزایش نیروی ناشی از گرادیان غلظت، افزایش می یابد (۳۹،۳۸).

مطابق نمودار شماره ۴، مشاهده شد که وقتی دمای محلول افزایش می یابد، مقادیر ظرفیت جذب نیز افزایش پیدا می کند. در این شرایط افزایش دما از طریق: ۱- افزایش حلالیت ماده رنگزا و به دنبال آن افزایش برخوردهای موثر بین ماده جذب شونده و جاذب و ۲- افزایش اندازه منافذ روی سطح جاذب منجر به افزایش میزان جذب آلاینده می گردد (۱). تاثیر مستقیم دما روی مقدار جذب بر طبق نتایج به دست آمده بیانگر این مطلب است که ماهیت جذب شیمیایی رنگزاهای RB5 و RR120 روی کامپوزیت مغناطیسی PAC/MNCs اندوترمیک (گرماگیر) است. مشابه این نتایج در مطالعه حذف رنگ های RB5 و RR120 بر جاذب های مختلف توسط محققان دیگر گزارش شده است (۲۹،۳۵-۳۱). نتایج بررسی معادلات سینتیک جذب (جدول شماره ۲) نشان داد که ضرایب همبستگی برای مدل سینتیکی شبه

درجه دوم برای هر دو ماده رنگزا بیشتر از مقادیر مشابه برای مدل شبه درجه اول بوده است. این نتایج بیان می کند که فرایند جذب هر دو ماده رنگزا از مدل شبه درجه دوم پیروی کرده و مکانیسم غالب در آن جذب شیمیایی بوده است (۴۰). مقادیر ظرفیت جذب تجربی ( $q_{e,exp}$ ) در زمان تعادل ۲۰ دقیقه برای RB5 و RR120 برابر با ۹۴/۲ و ۹۰/۶ mg/g حاصل شد که از مقایسه آن با مقادیر به دست آمده از ظرفیت جذب محاسباتی ( $q_{e,cal}$ ) برای مدل های شبه درجه اول و دوم، نتیجه می شود که مدل درجه دوم نزدیکی بیش تری به داده های تجربی نسبت به مدل درجه اول دارد. بنابراین می توان گفت که رفتار جذب RB5 و RR120 روی جاذب سنتز شده از سینتیک درجه دوم پیروی می کند. مشابه این نتایج در مطالعه حذف مواد رنگزای راکتیو با استفاده از کربن فعال توسط محققین دیگر گزارش شده است (۳۵،۴۱). علاوه بر این همانگونه که در جدول شماره ۲ مشاهده می شود مقادیر ضریب همبستگی برای مدل شبه درجه دوم برای هر دو ماده رنگزا در مقایسه با دو مدل دیگر بالاتر و تقریباً نزدیک به یک بوده است ( $R^2 > 0.99$ )، که نشان می دهد داده های تجربی حاصل از آزمایشات جذب با مدل سینتیکی شبه درجه دوم بهتر توصیف می شوند. پیروی از این مدل بیان می کند که دو واکنش اولی سریع که به سرعت به تعادل می رسد و دومی که سرعت کم تری داشته و تا زمان طولانی تری ادامه می یابد، به صورت موازی در فرایند جذب رنگ های RB5 و RR120 بر روی PAC/MNCs نقش داشته اند (۴۲).

بر مبنای نتایج ارایه شده در جدول شماره ۲، با مقایسه ضرایب رگرسیون به دست آمده از سه مدل ایزوترم مطالعه شده، مشاهده می شود که مدل لانگمیر نسبت به دو مدل دیگر مقادیر ضرایب رگرسیون بالاتری دارد و بیان می کند که همبستگی خوبی با داده های تجربی داشته است. این مقدار برای مدل مذکور برای هر دو رنگزای مطالعه شده ۰/۹۹ درصد بود. بنابراین نتایج مذکور بیان

در جدول شماره ۳ مقادیر مثبت  $\Delta H^\circ$  بیان می‌کند که هر دو فرایند جذب دارای طبیعتی اندوترمیک بوده‌اند که با نتایج قبلی مبنی بر افزایش مقدار جذب با افزایش دمای محلول سازگار است. مقادیر مثبت  $\Delta H^\circ$  هم‌چنین نشان‌دهنده تشکیل پیوند شیمیایی قوی بین مولکول‌های رنگ و سطح جاذب است و بنابراین پیشنهاد می‌کند که فرایند جذب یک فرایند شیمیایی بوده است (۱۵). مقادیر پارامتر دیگر ترمودینامیک یعنی  $\Delta S^\circ$  برای هر دو رنگزای مطالعه شده مثبت بوده که نشان‌دهنده افزایش راندمان با افزایش دما در فاز مشترک جامد و مایع در طول فرایند جذب است (۴۰). در جدول شماره ۳ مشاهده می‌شود که مقادیر انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G^\circ$ ) منفی است و بیان می‌کند که واکنش جذب رنگزای RB5 و RR120 بر روی PAC/MNCs خودبخودی بوده است. افزایش مقادیر منفی  $\Delta G^\circ$  با افزایش دما از ۲۰ به ۵۰°C ممکن است به دلیل تاثیر دهیدراسیون هر دو ماده جذب شونده و جاذب باشد که واکنش بین آن‌ها را تسهیل کرده و نهایتاً جذب را در دماهای بالاتر مطلوب ساخته است (۳۵). در جدول شماره ۳ هم‌چنین مشاهده می‌شود که مقادیر  $\ln k_d$  با افزایش دما، افزایش یافته و این روند بیانگر تمایل بالای جاذب به جذب ماده رنگزا در دماهای بالای محلول است (۴۷). سایر محققین در مطالعات ترمودینامیک جذب پیرامون حذف رنگ‌های RB5 و RR120 توسط جاذب‌های مختلف، نتایج مشابه را گزارش کرده‌اند (۳۱، ۳۰). در این تحقیق کربن فعال پودری با نانو کریستال‌های مگنتیت برای تهیه کامپوزیت مغناطیسی PAC/MNCs، ترکیب و از آن به عنوان جاذب برای حذف دو ماده رنگزا RB5 و RR120 از محیط‌های آبی مورد استفاده قرار گرفت. نتایج مطالعات فرایند جذب نشان داد که در pH‌های اسیدی کارایی حذف بهتر بوده و واکنش جذب هر دو رنگزا در زمان ۲۰ دقیقه به تعادل رسیده و بازدهی حذف هم‌چنین با افزایش غلظت اولیه رنگ و مقدار جاذب به ترتیب کاهش و افزایش یافته است. مطالعه ایزوترم‌ها و سینتیک‌های فرایند جذب نیز نشان

می‌کند که توزیع جایگاه‌های فعال روی سطح PAC/MNCs یکنواخت بوده و متعاقب آن جذب هر دو رنگزا در مکان‌های همگن رخ داده است. Xiao و همکاران (۲۰۱۲)، Senthilkumaar و همکاران (۲۰۰۶) و Ahmad و همکاران (۲۰۱۱) در مطالعه جذب رنگ راکتیو با استفاده از کربن فعال مدل ایزوترم مناسب را لانگمیر گزارش کردند (۴۳، ۴۱، ۳۹). علاوه بر این در نمودار شماره ۵ (ب) مشاهده می‌شود که داده‌های حاصل از جذب رنگ‌های RB5 و RR120 بر روی PAC/MNCs به خوبی از مدل تعادلی لانگمیر تبعیت می‌کنند.

حداکثر ظرفیت جذب در مدل لانگمیر مطابق نتایج ارائه شده در جدول شماره ۲ برای RB5 و RR120 به ترتیب ۱۹۲/۶ و ۱۸۸/۷ میلی گرم بر گرم حاصل شد. این ماکزیمم ظرفیت جذب در مقایسه با مقادیر ذکر شده در مطالعات قبلی بسیار بالا بوده و نشان می‌دهد که کامپوزیت سنتز شده در این مطالعه پتانسیل بسیار خوبی برای جذب رنگ‌های راکتیو داشته است. حداکثر ظرفیت جذب رنگ‌های RB5 و RR120 بر جاذب‌های مختلف در جدول شماره ۴ ارائه شده است. در جدول شماره ۲ هم‌چنین مشاهده می‌شود که مقادیر به دست آمده برای ثابت فروندلیچ ( $n$ ) شاخص میزان مطلوبیت فرایند جذب (شدت جذب) برای هر دو رنگزا بین ۲ تا ۱۰ بوده که بر مبنای تقسیم بندی مقادیر  $n$  (مقادیر  $n < 1$  جذب ضعیف،  $n = 1-2$  جذب تقریباً مشکل و  $n = 10-2$  جذب مطلوب)، نتیجه می‌شود که جذب آن‌ها بر روی کامپوزیت PAC/MNCs مطلوب بوده است (۴۰، ۴۴).

جدول شماره ۴: حداکثر ظرفیت جذب رنگزاهای RB5 و RR120

| رنگزای مختلف          | ماده رنگزا | حداکثر ظرفیت جذب (mg/g) | رفرنس      |
|-----------------------|------------|-------------------------|------------|
| زائادات ساقه گیاه کان | RB5        | ۳۵/۷                    | (۳۷)       |
| پوست بادام            | RB5        | ۵۵/۵                    | (۲۹)       |
| سرباره کوره اکسیژن    | RB5        | ۷۶                      | (۳۱)       |
| سرباره کوره اکسیژن    | RR120      | ۵۵                      | (۳۱)       |
| چلیک Chara contraria  | RR120      | ۱۱۲/۸                   | (۳۰)       |
| نانوذرات $Fe_3O_4$    | RR120      | ۱۶۶/۶۷                  | (۴۵)       |
| کیتوزان مغناطیسی      | RR120      | ۱۴۴/۹                   | (۴۶)       |
| PAC/MNCs              | RB5        | ۱۹۲/۶                   | این مطالعه |
| PAC/MNCs              | RR120      | ۱۸۸/۷                   | این مطالعه |

سطحی می تواند یک روش مناسب برای رفع مشکلات وابسته به آن به خصوص جداسازی و فیلتراسیون باشد.

## سپاسگزاری

پژوهش حاضر حاصل طرح تحقیقاتی کمیته تحقیقات دانشجویی معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز با کد ۹۲۵۶۳ است که بدین وسیله نویسندگان از حمایت مالی آن معاونت و ستاد ویژه توسعه فناوری کمال تشکر را دارند.

داد که جذب رنگزاهای RB5 و RR120 بر روی PAC/MNCs به ترتیب از مدل ایزوترم لانگمیر و سینتیک شبه درجه دوم تبعیت می کنند. نتایج حاصل از بررسی تاثیر دما و مقادیر به دست آمده برای پارامترهای ترمودینامیکی نیز نشان داد که جذب هر دو رنگزا با افزایش دما افزایش یافته و طبیعتی گرماگیر و خودبخودی داشته اند. با توجه به استفاده گسترده از پودر کربن فعال به عنوان جاذب مناسب در حذف آلاینده ها، انتظار می رود که مغناطیسی کردن آن با حفظ خصوصیات فیزیکی و

## References

1. Rezaei Kalantry R, Jonidi Jafari A, Esrafil A, Kakavandi B, Gholizadeh A, Azari A. Optimization and evaluation of reactive dye adsorption on magnetic composite of activated carbon and iron oxide. *Desalin Water Treat* 2016; 57(14): 6411-6422.
2. Singh KP, Gupta S, Singh AK, Sinha S. Optimizing adsorption of crystal violet dye from water by magnetic nanocomposite using response surface modeling approach. *J Hazard Mater*.2011; 186(2-3): 1462-1473.
3. Kakavandi B, Kalantary RR, Esrafil A, Jafari AJ, Azari A. Isotherm, Kinetic and Thermodynamic of Reactive Blue 5 (RB5) Dye Adsorption Using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles and Activated Carbon Magnetic Composite. *Journal of Color Science & Technology* 2013; 7(3): 237-248.
4. Özcan AS, Özcan A. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. *J Colloid Interf Sci* 2004; 276(1): 39-46.
5. Gong JL, Wang B, Zeng GM, Yang CP, Niu CG, Niu QY, et al. Removal of cationic dyes from aqueous solution using magnetic multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent. *J Hazard Mater* 2009; 164(2-3): 1517-1522.
6. Babaei AA, Khataee A, Ahmadpour E, Sheydaei M, Kakavandi B, Alaei Z. Optimization of cationic dye adsorption on activated spent tea: Equilibrium, kinetics, thermodynamic and artificial neural network modeling. *Korean J Chem Eng* 2015: 1-10.
7. Dianati Tilaki R, Kavyani S, Hassani Nejad-Darzi SK, Yazdani Cahraati J. Kinetics Study on Adsorption of Three Azo Dyes (Reactive Red 198, Cationic Red GTL 18 and Cationic Red GRL 46) by Zeolite Clinoptilolite. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2014; 24(118): 158-169 (Persian).
8. Hameed BH, El-Khaiary M. Equilibrium, kinetics and mechanism of malachite green adsorption on activated carbon prepared from bamboo by K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> activation and subsequent gasification with CO<sub>2</sub>. *J Hazard Mater* 2008; 157(2): 344-351.
9. Qu S, Huang F, Yu S, Chen G, Kong J. Magnetic removal of dyes from aqueous solution using multi-walled carbon nanotubes filled with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles. *J Hazard Mater* 2008; 160(2): 643-647.

10. Mahmoodi NM, Hayati B, Arami M. Isotherm and Kinetic Studies of Dye Removal from Colored Textile Wastewater Using Date Seed. *Journal of Color Science and Technology* 2012; 5(4): 325-333 (Persian).
11. Azari A, Gholami M, Torkshavand Z, Yari AR, Ahmadi E, Kakavandi B. Evaluation of Basic Violet 16 Adsorption from Aqueous Solution by Magnetic Zero Valent Iron-activated Carbon Nanocomposite using Response Surface Method: Isotherm and Kinetic Studies. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2015; 24(121): 333-347 (Persian).
12. Seyed Mohammadi A, Asgari G, Dargahi A, Mobarakian SA. Equilibrium and Synthetic Equations for Index Removal of Methylene Blue Using Activated Carbon from Oak Fruit Bark. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2015; 24(121): 172-187 (Persian).
13. Azari A, Babaie A-A, Rezaei-Kalantary R, Esrafil A, Moazzen M, Kakavandi B. Nitrate removal from aqueous solution by carbon nanotubes magnetized with nano zero-valent iron. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2014; 23(2): 15-27 (Persian).
14. Shen S, Ren J, Chen J, Lu X, Deng C, Jiang X. Development of magnetic multiwalled carbon nanotubes combined with near-infrared radiation-assisted desorption for the determination of tissue distribution of doxorubicin liposome injects in rats. *J Chromatogr* 2011; 1218(29): 4619-4626.
15. Kakavandi B, Esrafil A, Mohseni-Bandpi A, Jafari AJ, Kalantary RR. Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C nanoparticles as adsorbents for removal of amoxicillin from aqueous solution. *Water Sci Technol* 2014; 69(1): 147-155.
16. Zazooli MA, Yazdani J, Balarak D, Ebrahimi M, Mahdavi Y. Investigating the Removal Rate of Acid Blue 113 from Aqueous Solution by Canola. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2013; 22(2): 71-78 (Persian).
17. Babaei AA, Azari A, Kalantary RR, Kakavandi B. Enhanced removal of nitrate from water using nZVI@MWCNTs composite: synthesis, kinetics and mechanism of reduction. *Water Sci Technol* 2015; 72(11): 1988-1999.
18. Kakavandi B, Jonidi Jafari A, Rezaei Kalantary R, Nasser S, Ameri A, Esrafil A. Synthesis and properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-activated carbon magnetic nanoparticles for removal of aniline from aqueous solution: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Iranian J Environ Health Sci Eng* 2013; 10(1): 1-9 (Persian).
19. Azari A, Kakavandi B, Kalantary RR, Ahmadi E, Gholami M, Torkshavand Z, et al. Rapid and efficient magnetically removal of heavy metals by magnetite-activated carbon composite: a statistical design approach. *J Porous Mat* 2015; 22(4): 1083-1096.
20. Rocher V, Siaugue J-M, Cabuil V, Bee A. Removal of organic dyes by magnetic alginate beads. *Water Res* 2008; 42(4-5): 1290-1298.
21. Ai L, Jiang J. Fast removal of organic dyes from aqueous solutions by AC/ferrospinel composite. *Desalination* 2010; 262(1-3): 134-140.
22. Chang PR, Zheng P, Liu B, Anderson DP, Yu J, Ma X. Characterization of magnetic soluble starch-functionalized carbon nanotubes and its application for the adsorption of the dyes. *J Hazard Mater* 2011; 186(2): 2144-2150.
23. Yazdanbakhsh M, Tavakkoli H, Hosseini SM. Characterization and evaluation catalytic efficiency of La<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>NiO<sub>3</sub> nanopowders in removal of reactive blue 5 from aqueous

- solution. *Desalination* 2011; 281: 388-395.
24. Tabak A, Eren E, Afsin B, Caglar B. Determination of adsorptive properties of a Turkish Sepiolite for removal of Reactive Blue 15 anionic dye from aqueous solutions. *J Hazard Mater* 2009; 161(2-3): 1087-1094.
  25. Qu S, Huang F, Yu S, Chen G, Kong J. Magnetic removal of dyes from aqueous solution using multi-walled carbon nanotubes filled with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles. *J Hazard Mater* 2008; 160(2-3): 643-647.
  26. Yang N, Zhu S, Zhang D, Xu S. Synthesis and properties of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-activated carbon nanocomposite particles for dye removal. *Mater Lett* 2008; 62(4-5): 645-647.
  27. Kakavandi B, Rezaei Kalantary R, Farzadkia M, Mahvi AH, Esrafil A, Azari A, Yari AR, Javid AB. Enhanced chromium (VI) removal using activated carbon modified by zero valent iron and silver bimetallic nanoparticles. *J Environ Health Sci Eng* 2014; 12(1): 1-10.
  28. Kakavandi B, Kalantary RR, Jafari AJ, Nasser S, Ameri A, Esrafil A, et al. Pb(II) adsorption onto a magnetic composite of activated carbon and superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: Experimental and modeling study. *CLEAN-Soil Air Water* 2015; 43(8): 1157-1166.
  29. Tanyildizi MS. Modeling of adsorption isotherms and kinetics of reactive dye from aqueous solution by peanut hull. *Chem Eng J* 2011; 168(3): 1234-1240.
  30. Çelekli A, İlğün G, Bozkurt H. Sorption equilibrium, kinetic, thermodynamic, and desorption studies of Reactive Red 120 on *Chara contraria*. *Chem Eng J* 2012; 191: 228-235.
  31. Xue Y, Hou H, Zhu S. Adsorption removal of reactive dyes from aqueous solution by modified basic oxygen furnace slag: Isotherm and kinetic study. *Chem Eng J* 2009; 147(2-3): 272-279.
  32. Massoudinejad M, Asadi A, Vosoughi M, Gholami M, Kakavandi B, Karami M. A comprehensive study (kinetic, thermodynamic and equilibrium) of arsenic (V) adsorption using KMnO<sub>4</sub> modified clinoptilolite. *Korean J Chem Eng* 2015; 32(10): 2078-2086.
  33. Demarchi CA, Campos M, Rodrigues CA. Adsorption of textile dye Reactive Red 120 by the chitosan-Fe (III)-crosslinked: Batch and fixed-bed studies. *J Environ Health Sci Eng* 2013; 1(4): 1350-1358.
  34. Kakavandi B, Rezaei Kalantary R, Jonidi Jafari A, Esrafil A, Gholizadeh A, Azari A. Efficiency of powder activated carbon magnetized by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for amoxicillin removal from aqueous solutions: Equilibrium and kinetic studies of adsorption process. *ijhe* 2014; 7(1): 21-34. (persian)
  35. Greluk M, Hubicki Z. Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of Reactive Black 5 removal by acid acrylic resins. *Chem Eng J* .2010; 162(3): 919-926.
  36. Santhy K, Selvapathy P. Removal of reactive dyes from wastewater by adsorption on coir pith activated carbon. *Bioresour Technol* 2006; 97(11): 1329-1336.
  37. Tunc Ö, Tanaci H, Aksu Z. Potential use of cotton plant wastes for the removal of Remazol Black B reactive dye. *J Hazard Mater* 2009; 163(1): 187-198.
  38. Juang RS, Tseng RL, Wu FC, Lee SH. Adsorption behavior of reactive dyes from aqueous solutions on chitosan. *J Chem Technol Biot* 1997; 70(4): 391-399.
  39. Ahmad A, Hameed B. Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. *J Hazard Mater* 2010; 175(1-3): 298-303.



40. Mohseni-Bandpi A, Kakavandi B, Kalantary RR, Azari A, Keramati A. Development of a novel magnetite-chitosan composite for the removal of fluoride from drinking water: Adsorption modeling and optimization. *RSC Adv* 2015; 4(89): 73279-73289.
41. Senthilkumaar S, Kalaamani P, Porkodi K, Varadarajan P, Subburaam C. Adsorption of dissolved reactive red dye from aqueous phase onto activated carbon prepared from agricultural waste. *Bioresour Technol* 2006; 97(14): 1618-1625.
42. Kalantary RR, Jafari AJ, Kakavandi B, Nasser S, Ameri A, Azari A. Adsorption and Magnetic Separation of Lead from Synthetic Wastewater Using Carbon/Iron Oxide Nanoparticles Composite. *J Mazandaran Univ Med Sci* 24(113): 172-183 (Persian).
43. Xiao H, Peng H, Deng S, Yang X, Zhang Y, Li Y. Preparation of activated carbon from edible fungi residue by microwave assisted K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> activation—application in reactive black 5 adsorption from aqueous solution. *Bioresour Technol* 2012; 111: 127-133.
44. Rezaei Kalantary R, Jonidi Jafari A, Kakavandi B, Nasser S, Ameri A, Esrafil A. Simultaneous removal of Lead and Aniline from industrial wastewater using magnetic composite of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PAC. *Iran Occupational Health Journal* 2015; 12(4): 95-110 (Persian).
45. Absalan G, Asadi M, Kamran S, Sheikhian L, Goltz DM. Removal of reactive red-120 and 4-(2-pyridylazo) resorcinol from aqueous samples by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles using ionic liquid as modifier. *J Hazard Mater* 2011; 192(2): 476-484.
46. Li Z, Cao M, Zhang W, Liu L, Wang J, Ge W, Yuan Y, Yue T, Li R, Yu WW. Affinity adsorption of lysozyme with Reactive Red 120 modified magnetic chitosan microspheres. *Food Chem* 2014; 145: 749-755.
47. Elwakeel KZ, Rekaby M. Efficient removal of Reactive Black 5 from aqueous media using glycidyl methacrylate resin modified with tetraethylenepentamine. *J Hazard Mater* 2011; 188(1): 10-18.