

## تعیین پارامترهای هم‌دمای جذب لانگمویر با استفاده از روش بهینه‌سازی غیر خطی

آرزو مریخی، امیر حیدری\*<sup>+</sup>

گروه مهندسی شیمی، دانشکده‌ی فنی و مهندسی، دانشگاه محقق اردبیلی، ایران

**چکیده:** تعیین دقیق پارامترهای مدل‌های ریاضی غیرخطی، یکی از مهم‌ترین محاسبات در علوم و مهندسی می‌باشد. روش‌های بسیاری بر پایه‌ی خطی‌سازی و یا بهینه‌سازی برای بررسی پارامترهای این معادله‌ها به کار گرفته شده است. در این مطالعه، روشی نوین جهت تعیین پارامترهای معادله‌ی هم‌دمای جذب لانگمویر ارائه شده است. در این روش، ساختار معادله‌ی یاد شده همانند روش برازش خطی مورد بررسی قرار گرفته و یک مسأله‌ی بهینه‌سازی غیرخطی یک متغیره به دست آمده است. داده‌های تجربی جذب متیلن‌بلو بر بنتونیت، به عنوان داده‌های آزمایشگاهی به کار رفته‌اند. در ادامه، روش ارائه شده با سایر روش‌های خطی‌سازی مقایسه شده است. این مقایسه بر مبنای سه روش آماری شامل ضریب همبستگی، جذر میانگین مربعات خطا و انحراف استاندارد نرمال شده انجام شده و مقادیر پارامترهای هم‌دمای جذب نیز مد نظر قرار گرفته‌اند. در مقایسه با ماهیت خطی‌سازی که منجر به ایجاد خطا در محاسبات ریاضی می‌شود، روش غیرخطی ارائه شده نتیجه‌های بهتری ارائه می‌دهد و می‌تواند در سایر معادله‌های همانند نیز مورد استفاده قرار گیرد.

**واژه‌های کلیدی:** هم‌دمای جذب لانگمویر، متیلن‌بلو، بنتونیت، بهینه‌سازی.

**KEYWORDS:** Langmuir adsorption isotherm, Methylene Blue, Bentonite, Optimization.

### مقدمه

سنگین را به صورت انتخابی به خود جذب کند [۶]. جذب سطحی یک فرآیند انتقال فاز می‌باشد که جهت جداسازی ترکیب‌ها از فاز گاز یا مایع مورد استفاده قرار می‌گیرد. طی فرآیند جذب سطحی، جذب شونده با مکانیزم‌های گوناگونی بر سطح جاذب قرار می‌گیرد [۷]. به منظور تعیین رفتار جاذب، آزمایش‌هایی در شرایط گوناگون صورت می‌گیرد که مهم‌ترین هدف این امر به دست آوردن بیش‌ترین مقدار ظرفیت جذب جاذب در شرایط بهینه می‌باشد [۸]. تعادل در جذب سطحی زمانی رخ می‌دهد که جاذب و جذب‌شونده مدت زمان کافی (زمان تعادل) در تماس با یک‌دیگر قرار داشته باشند [۹، ۱۰]. در فرآیند جذب، مقداری از ماده‌ی حل شده از محلول به سمت فاز جامد رفته (عمل جذب) و مقداری هم از فاز جامد به سمت محلول (عمل دفع)

بنتونیت ماده‌ای معدنی از خانواده‌ی خاک‌های رس می‌باشد [۱]. قیمت ارزان و سادگی دسترسی محلی به خاک رس و کانی‌های رسی باعث شده که این مواد به ترکیب‌هایی با ارزش و کاربردی در بازه گسترده‌ای از صنایع تبدیل شوند. خاک‌های رنگبر که در مورد‌های بسیاری مورد استفاده قرار می‌گیرند به طور عمده از نوع مونت‌موریلونیت فعال شده می‌باشند [۲]. بنتونیت دارای کاربردهای بسیاری در صنایع کاتالیست، سرامیک، سیالات حفاری، ریخته‌گری، رنگبری، کاغذسازی، کشاورزی، صنعت ساختمان، حفاظت محیط زیست، صنایع غذایی و غیره می‌باشد [۳-۵]. با رویکرد جذب، مهم‌ترین ویژگی جاذب، قدرت جذب آن می‌باشد به طوری که بتواند آلاینده‌های گوناگون مانند رنگ‌ها و فلزهای

\* عهده دار مکاتبات

+E-mail: Heydari@uma.ac.ir

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_m} C_e + \frac{1}{Q_m K_L} \quad (۳)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_m} \quad (۴)$$

$$q_e = -\frac{1}{K_L} \frac{q_e}{C_e} + Q_m \quad (۵)$$

که در معادله‌های بالا، پارامترهای  $Q_m$  ( $mg/g^1$ ) و  $K_L$  ( $L/mg^1$ ) به ترتیب بیانگر بیشینه ظرفیت جذب و ثابت تعادلی لانگمویر می‌باشند، که با استفاده از محاسبه‌های ریاضی قابل محاسبه هستند. تاکنون روش‌های بسیاری برای تعیین ثابت‌های معادله‌های غیر خطی ارایه شده است. این روش‌ها به دو دسته خطی سازی و غیر خطی تقسیم می‌شوند. در روش خطی سازی، ساختارهای گوناگون ریاضی تعیین می‌شوند و به صورت ترسیمی بر اساس شیب و عرض از مبدا خط به دست آمده، پارامترها تعیین می‌شوند. شایان ذکر است این روش به طور معمول برای سیستم‌های دو پارامتری استفاده می‌شود و برای بیش‌تر از دو پارامتری، روش خطی سازی غیر ترسیمی به کار گرفته می‌شود. برای روش‌های غیر خطی نیز انواع روش‌های بهینه سازی مانند الگوریتم ژنتیک و ازدحام ذره‌ها قابل استفاده می‌باشند [۱۸، ۱۹]. در این مطالعه، ثوابت معادله‌ی لانگمویر با استفاده از روشی که پیش‌تر در مقاله‌ی چاپ شده توسط نویسندگان ارایه شده است [۱۹]، محاسبه شده‌اند. مقاله‌ی یاد شده در مورد یک روش بهینه‌سازی غیرخطی برای تعیین پارامترهای سینتیک آنزیمی بر مبنای معادله‌ی میکائلیس - متن می‌باشد. معادله‌ی میکائلیس - متن در حالت نبود بازدارنده از نظر ساختاری همانند هم‌دمای لانگمویر است. با این حال در این مطالعه با استفاده از یک فایل نرم افزاری متلب، تعیین ثابت‌های هم‌دمای لانگمویر با استفاده از الگوریتم ژنتیک صورت گرفته است. به این منظور، داده‌های آزمایشگاهی جذب رنگ متیلن‌بلو بر جاذب بنتونیت، مورد استفاده قرار گرفته‌اند. پارامترهای موثر بر فرآیند جذب متیلن‌بلو شامل pH، زمان جذب، دوز جاذب و غلظت اولیه‌ی متیلن‌بلو پیش‌تر در آزمایش‌هایی مورد بررسی قرار گرفته و شرایط بهینه جذب به دست آمده‌اند که نتیجه‌های این مطالعه‌ها در مقاله‌ی اخیر نویسندگان به چاپ رسیده است و داده‌های منتشر شده در مقاله‌ی یاد شده و نتیجه‌های به دست آمده از آن که بیانگر پیروی داده‌ها از هم‌دمای جذب لانگمویر است، در این مقاله به کار رفته‌اند [۲۰].

می‌رود. زمانی که مقدار جذب شونده‌ی جذب شده با جذب شونده‌ی دفع شده برابر شود، سامانه در حالت تعادل قرار می‌گیرد. برای طراحی یک سامانه ایده‌آل جذب، نیاز به تعیین مناسب‌ترین رابطه‌ی بیانگر تعادل سامانه می‌باشد که بتواند به خوبی رفتار سامانه و به ویژه جاذب را در حالت تعادل پیش‌بینی نماید. به طور کلی چنین رابطه‌هایی «هم‌دمای جذب» نامیده می‌شوند [۱۱، ۱۲]. هم‌دمای جذب به صورت یک معادله‌ی ریاضی بیان می‌شود که در آن مقدار ماده‌ی جذب شده توسط جرم مشخصی از جاذب به صورت تابعی از غلظت ماده‌ی جذب‌شونده در محلول در حالت تعادل و دمای ثابت می‌باشد (معادله‌ی (۱)).

$$q_e = f(C_e) \quad (۱)$$

که در این معادله:  $q_e$ ، ظرفیت جاذب در حالت تعادل، مقدار میلی‌گرم جذب شونده که به یک گرم از جاذب جذب می‌شود ( $mg/g$ ) و  $C_e$ ، غلظت ماده‌ی جذب شونده در محلول در حالت تعادل ( $mg/L$ ) می‌باشند. معادله‌ی (۱) به صورت‌های گوناگون با عنوان کلی مدل‌های هم‌دما جذب بیان شده است. بررسی هم‌دمای جذب، امکان مطالعه‌ی مکانیسم جذب در سطح جامد، چگونگی برهم‌کنش میان جاذب و آلاینده، ویژگی‌های سطح جاذب، اندازه‌گیری ظرفیت بیشینه جذب آلاینده توسط جاذب و مساحت سطح ویژه‌ی جاذب را فراهم می‌سازد [۹، ۱۳]. یکی از کاربردی‌ترین این معادله‌ها، هم‌دمای لانگمویر<sup>۲</sup> می‌باشد که برای توصیف جاذب‌هایی با سطح همگن کاربرد دارد. همگن بودن سطح به معنی برابری تمایل به جذب در جایگاه‌های فعال جذب سطحی می‌باشد. مدل لانگمویر نخست برای توصیف سامانه‌های گاز - جامد که در آن‌ها کربن فعال به عنوان جاذب می‌باشد ارایه شد، سپس برای توصیف حالت تعادل در سامانه‌های مایع - جامد تعمیم یافت [۱۴، ۱۵]. مفهوم اساسی مدل لانگمویر از این قرار است که مولکول‌های جذب شونده به صورت مسطح<sup>۳</sup> و عمودی روی سطح جاذب جهت‌گیری می‌کنند<sup>۴</sup>، به این دلیل سطح جدید تشکیل شده توسط جذب‌شونده بر روی جاذب، قدرت جذب مولکول‌های تازه هم نوع خود را ندارد، لذا جذب ماده‌ی جذب‌شونده بر روی جاذب به صورت تک لایه<sup>۵</sup> می‌باشد. فرم غیرخطی و فرم‌های خطی‌سازی شده‌ی مدل لانگمویر به شکل معادله‌های (۲) تا (۵) ارایه شده است [۱۶، ۱۷].

$$q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (۲)$$

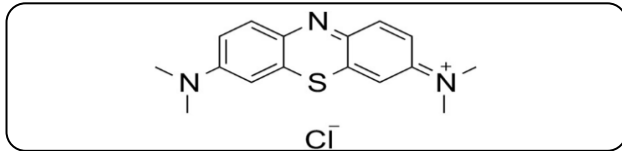
(۱) Adsorption Isotherms

(۲) Langmuir

(۳) Flat

(۴) Vertically oriented

(۵) Monolayer adsorption



شکل ۱ - ساختار شیمیایی مولکول متیلن‌بلو [۲۱].

و بدون تنظیم pH (±۱/۵)، تهیه شدند. حجم ۵۰ میلی‌لیتر از محلول‌های ساخته شده به ارلن مایر پیرکس به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر منتقل شد. مقدار ۰/۰۵ گرم از بنتونیت توزین شده و به محلول‌ها افزوده شد. محلول‌ها روی لرزاننده قرار گرفتند و در دمای محیط (۲±۲۲ درجه‌ی سلسیوس) با سرعت ۱۸۰ دور در دقیقه به مدت ۲۴۰ دقیقه (زمان تعادل) مخلوط شدند. زمان تعادل طی آزمایش‌ها زمانی به دست آمده که نتیجه‌ها آورده نشده است. سپس هر محلول به صورت جداگانه به یک فاکون ۵۰ میلی‌لیتری منتقل شد و به مدت ۳ دقیقه با سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه سانتیفریوژ شد. روش انجام آزمایش‌ها به صورت شمایی در شکل ۲ آورده شده است. عدد جذب متیلن‌بلو توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر خوانده شد و با استفاده از منحنی استاندارد از پیش تهیه شده، غلظت متیلن‌بلو در محلول محاسبه شد.

### روش کار

معادله‌ی (۲) را می‌توان به شکل معادله‌ی (۶) نوشت. بر این اساس ترسیم  $q_e$  بر حسب  $\frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$  یک خط راست می‌باشد که شیب آن برابر  $Q_m$  بوده و عرض از مبدا آن برابر صفر می‌باشد. بر همین اساس با استفاده از روش مجموع مربعات خطا می‌توان ثابت‌های  $a$  و  $b$  را بر حسب متغیرها و پارامترهای سامانه تعیین کرد.

$$q_e = Q_m \times \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} = a + b \times \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (9)$$

مقدارهای ثابت‌های  $a$  و  $b$  از معادله‌های زیر قابل محاسبه می‌باشد.

$$a = \frac{\sum q_e \sum \left( \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \right)}{\sum \left( \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \right) \sum \left( \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \right)^2} \quad (10)$$

$$b = \frac{\sum \left( \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \right) \sum (q_e - a)}{\sum \left( \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \right) \sum \left( \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \right)^2} \quad (11)$$

### روش بهینه‌سازی غیرخطی

روش مورد بهینه‌سازی غیرخطی مورد اشاره در این مطالعه، برای معادلات غیرخطی دو پارامتری گوناگونی مانند واکنش‌های آنزیمی میکائیلیس-منتن قابل استفاده می‌باشد. فرض شود  $y$  تابعی غیرخطی از  $x$  باشد که دارای دو پارامتر  $\alpha$  و  $\beta$  باشد.

$$y = f(x, \alpha, \beta) \quad (6)$$

اگر بتوان قسمت سمت راست معادله را به صورت حاصل ضرب دو قسمت مجزا نوشت بطوری که یک قسمت تنها شامل یکی از پارامترها و دیگری شامل تابعیت پارامتر دوم و متغیر فرایند باشد، خواهیم داشت:

$$y = g(x, \alpha) \times \beta \quad (7)$$

اگر  $y$  بر حسب  $g$  بررسی شود، در حالتی که  $\alpha$  برابر مقدار واقعی نباشد، عرض از مبدا و شیب به ترتیب برابر  $a$  و  $b$  خواهند بود:

$$y = a + b \times g(x, \alpha) \quad (8)$$

مسئله  $a$  و  $b$  تابعی از  $\alpha$  هستند. بنابراین به جای حل یک مسأله دو پارامتری، یک مسأله یک پارامتری خواهیم داشت. با توجه به این که در حالتی که  $\alpha$  برابر مقدار واقعی باشد،  $b$  به سمت  $\beta$  و  $a$  به سمت صفر میل می‌کند. با توجه به عدم شناخت از مقدار  $\beta$  می‌بایست به نزدیکی رساندن مقدار  $a$  هدف حل مسأله باشد [۱۹].

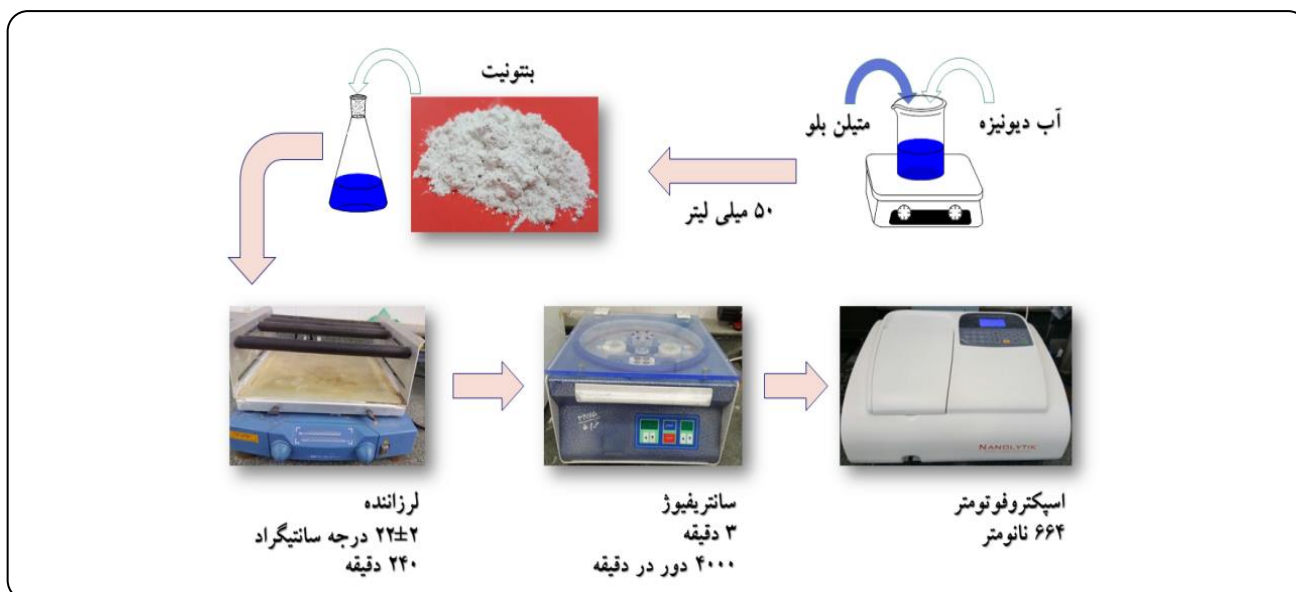
### بخش تجربی

#### مشخصات مواد

مواد مورد استفاده در این پژوهش شامل بنتونیت و متیلن‌بلو (با خلوص بالا) بوده که به ترتیب از شرکت‌های کانی‌ساز جم (ایران) و شرکت مرک (آلمان) خریداری شدند و بدون خالص‌سازی و هیچ گونه تغییری مورد استفاده قرار گرفتند. در تمامی آزمایش‌ها آب بدون یون برای انجام آزمایش‌ها و شستشو مورد استفاده قرار گرفته است. رنگ کلاسیک متیلن‌بلو به عنوان آلاینده‌ی مدل در بسیاری از پژوهش‌ها در زمینه جذب مورد استفاده قرار می‌گیرد (شکل ۱).

#### آزمایش‌های جذب در سامانه ناپیوسته

به منظور انجام آزمایش‌های جذب متیلن‌بلو از محیط آبی در سامانه ناپیوسته، محلول‌های متیلن‌بلو با غلظت‌های اولیه‌ی ۵، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۲۰، ۱۴۰، ۱۶۰، ۱۸۰، ۲۰۰ و ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر



شکل ۲- شمای روش انجام آزمایش‌های جذب متیلن بلو از محیط آبی در سامانه ناپیوسته.

$$f(K_L) = a = \sum q_e \times \sum \left( \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \right)^2 - \sum \left( \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \right) \times \sum \left( \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \right) = 0 \quad (12)$$

function [ g ] = bent( KL )

Ce=[0.005760369	0.002304147
0.0109447	0.024481567
0.032546083	0.092549923
0.157450077	1.810675883
15.95046083	34.30875576
53.41013825	73.35253456
126.1923963];	
qe=[4.656105991	7.186635945
17.33928571	38.90985023
61.48819124	77.62058372
101.3690476	124.5660522
135.2626728	140.5414747
139.2741935	143.1105991
139.6221198];	

[r,m,b] = regression (KL\*Ce./(1+KL\*Ce),qe)

g=abs(b);

end

### بررسی و مقایسه‌ی روش‌ها

برای بررسی و مقایسه‌ی بهتر روش‌ها از سه تابع ضریب همبستگی، جذر میانگین مربعات خطا و انحراف استاندارد نرمال شده استفاده شده است. معادله‌های مربوطه به شرح زیر می‌باشند:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (\text{Predicted} - \text{Experimental})^2}{\sum (\text{Predicted} - \text{Experimental})^2} \quad (13)$$

برای آن که مقدار a برابر صفر شود، می‌بایست صورت معادله (۱۰) برابر صفر شود که در نتیجه مسئله به یک معادله‌ی یک متغیره‌ی غیرخطی بر حسب  $K_L$  تبدیل می‌شود. این معادله می‌تواند با انواع روش‌های بهینه‌سازی یا حل معادله‌های غیرخطی حل شود. بدیهی است که با حل این معادله و تعیین پارامتر  $K_L$  و قرار دادن این پارامتر در معادله‌ی (۱۱)، مقدار  $Q_m$  نیز محاسبه می‌شود.

### شرح برنامه‌ی نوشته شده در محیط متلب

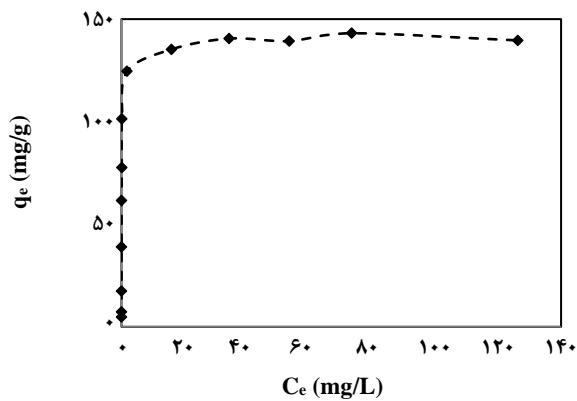
برای آشنایی بیشتر، m فایل مربوط به این روش ارائه شده است. این برنامه در قالب یک تابع هدف می‌تواند توسط ابزارهای گوناگون بهینه‌سازی اعم از چینه ابزارهای نرم افزار متلب و یا سایر m فایل‌های موجود مورد استفاده قرار گیرد. بخش اصلی این فایل دستور زیر می‌باشد:

[r,m,b] = regression (KL\*Ce./(1+KL\*Ce),qe)

که شیب و عرض از مبدا تابع را به ترتیب در m و b ذخیره می‌کند. در همین راستا، قدر مطلق عرض از مبدا به عنوان هدف این تابع می‌تواند توسط ابزارهای بهینه‌سازی کمینه شود.

جدول ۱: نتیجه‌های به دست آمده از محاسبه‌های هم‌دمای جذب

تابع‌های ارزیابی دقت			پارامترهای لانگمویر		معادله‌های هم‌دما	روش محاسبه
dq (%)	RMSE	R <sup>2</sup>	K <sub>L</sub>	Q <sub>m</sub>		
۱۵۸/۵۳۲۴	۵/۶۵۵۸	۰/۹۸۸۶	۱۶/۰۸۷۴	۱۳۸/۴۲۲۴	$q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	روش ارایه شده (معادله ۲)
۱۰۷/۶۹۰۱	۸/۹۰۷۱	۰/۹۷۱۸	۱۰/۹۷۵۸	۱۴۰/۴۴۹۵	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_m} C_e + \frac{1}{Q_m K_L}$	خطی نوع ۱ (معادله ۳)
۲۱۵/۱۲۵۵	۵۲/۶۳۶۵	۰/۰۱۳۷	۳۸/۷۹۳۱	۶۴/۰۶۱۳	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_m}$	خطی نوع ۲ (معادله ۴)
۱۹۹/۱۴۲۷	۱۰/۲۰۴۳	۰/۹۶۲۹	۲۱/۱۳۸۵	۱۲۵/۴۲۲۷	$q_e = -\frac{1}{K_L} \frac{q_e}{C_e} + Q_m$	خطی نوع ۳ (معادله ۵)
۱۶۷/۵۷۶۱	۵/۶۱۰۸	۰/۹۸۸۸	۱۶/۸۱	۱۳۸	$q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	متلب CFTool (معادله ۲)
۱۶۷/۴۲۰۸	۵/۶۱۱۰	۰/۹۸۸۸	۱۶/۷۸۹۴	۱۳۸/۰۶۸۶	$q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	الگوریتم ژنتیک (معادله ۲)
۱۶۷/۵۷۸۸	۵/۶۱۰۸	۰/۹۸۸۸	۱۶/۸۱۰۲	۱۳۸/۰۰۰۰	$q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	ازدحام ذرات (معادله ۲)



شکل ۳- ظرفیت جذب تعادلی بنتونیت (q<sub>e</sub>) بر حسب غلظت تعادلی متیلن‌بلو در محلول (C<sub>e</sub>).

خطی‌سازی شده این ایزوترم انطباق داده شد و پارامترهای مربوط به هر معادله محاسبه و نتیجه‌های به دست آمده در جدول ۱ گزارش شده است.

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum (\text{Predicted} - \text{Experimental})^2}{n}} \quad (14)$$

$$dq(\%) = 100 \times \sqrt{\sum \left(1 - \frac{\text{Experimental}}{\text{Predicted}}\right)^2} \quad (15)$$

### نتیجه‌ها و بحث

#### نتایج بررسی ایزوترم جذب

نمودار ظرفیت جذب تعادلی بنتونیت (q<sub>e</sub>) بر حسب غلظت تعادلی متیلن‌بلو در محلول (C<sub>e</sub>) در شکل ۳ ارایه شده است. داده‌های مربوط به این نتیجه‌های در m فایل یاد شده قابل دیدن می‌باشند. این نمودار از نوع منحنی‌های «L شکل ۱»، نرمال یا لانگمویر با یک دنباله‌ی بلند می‌باشد [۲۲].

در بررسی هم‌دمای جذب، نتیجه‌های تجربی مربوط به جذب تعادلی متیلن‌بلو توسط بنتونیت با فرم غیرخطی معادله‌ی لانگمویر و شکل‌های

(۱) L curve

### نتیجه گیری

یک روش غیرخطی برای تعیین ثابت‌های هم‌دمای لانگمویر ارائه شده و این روش با سایر روش‌های خطی سازی مورد مقایسه قرار گرفت. برای مقایسه‌ی بهتر، سه تابع خطا و همچنین پارامترهای ایزوترم لانگمویر استفاده شدند. نتیجه‌ها نشان‌دهنده‌ی برتری روش غیرخطی ارائه شده در مقایسه با سایر روش‌های خطی‌سازی می‌باشد. روش ارائه شده قابل استفاده برای سایر معادله‌ها با ساختار ریاضی همانند می‌باشد.

### فهرست نمادها

$C_e$	غلظت تعادلی متیلن‌بلو در محلول، میلی‌گرم بر لیتر
$q_e$	ظرفیت جذب تعادلی متیلن‌بلو، میلی‌گرم بر گرم
$Q_m$	حداکثر ظرفیت جذب تعادلی، میلی‌گرم بر گرم
$K_L$	پارامتر ایزوترم لانگمویر، لیتر بر گرم
$R^2$	ضریب همبستگی
RMSE	جذر میانگین مربعات خطا
dq	انحراف استاندارد نرمال شده، %

از دیدگاه تابعه‌های بررسی خطا می‌توان دید که مدل غیرخطی ارائه شده دارای ضریب همبستگی اندکی بیش‌تر و جذر میانگین مربع‌ها خطای اندکی کم‌تر نسبت به روش‌های خطی شده می‌باشد، همچنین نتیجه‌ها نزدیکی به نتیجه‌های به دست آمده از سه روش مرسوم ارائه شده در انتهای جدول ۱، جهت بهینه‌سازی ثابت‌های معادله‌های غیر خطی دارد. روش ارائه شده با توجه به انطباق خوب نتیجه‌ها با مدل لانگمویر می‌توان سطح مواد را به تقریب همگن و جذب متیلن‌بلو را به صورت تک لایه در نظر گرفت. با توجه به مقدار  $Q_m$  تجربی (۱۳۸ الی ۱۴۰ میلی‌گرم بر گرم - شکل ۳)، روش‌های خطی دوم و سوم نتوانسته‌اند  $Q_m$  مناسبی را پیش‌بینی کنند و غیر قابل پذیرش می‌باشند. به آسانی می‌توان اثبات کرد که اگر مقدار  $C_e$  برابر عکس مقدار  $K_L$  باشد، مقدار  $q_e$  برابر نصف مقدار  $Q_m$  خواهد بود. در روش خطی مقدار  $K_L=10/9758$  بوده و لذا  $C_e=0/0911$  می‌باشد. با مراجعه به داده‌های تجربی (ارایه شده در قالب m فایل) دیده می‌شود که در این غلظت، ظرفیت جذب تعادلی برابر  $77/6206$  گزارش شده است که حدود ۱۰ درصد با مقدار مطلوب (نصف ظرفیت جذب تعادلی به تقریب معادل ۷۰) تفاوت دارد. در روش غیرخطی ارائه شده،  $K_L=16/0874$  بوده که در نتیجه  $C_e=0/0622$  است که این عدد به داده‌های تجربی نزدیک‌تر است. در نتیجه، روش غیرخطی دقت بهتری ارائه می‌دهد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۲/۲۳؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۳/۲۸

### مراجع

- [1] رفیعی، ح. و م. شیروانی. کاربرد کامپوزیت پلی‌اکریلیک اسید - بنتونیت برای جذب کروم از محلول‌های آبی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) ۳۶: ۱۲۷ تا ۱۳۹ (۱۳۹۶).
- [2] Bergaya, F. and Lagaly G., "Chapter 1 - General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science", in: "Developments in Clay Science", F. Bergaya and G. Lagaly, (Editors)., Elsevier. p. 1-19 (2013).
- [3] Ismadji, S., F.E. Soetaredjo, Ayucitra A., *Natural Clay Minerals as Environmental Cleaning Agents*, in "Clay Materials for Environmental Remediation", Springer. p. 5-37 (2015).
- [4] Hussin F., Aroua M.K., Daud W.M.A.W., *Textural Characteristics, Surface Chemistry and Activation of Bleaching Earth: A Review*, *Chemical Engineering Journal*, **170**(1): 90-106 (2011).
- [5] Moraes J.D.D., Bertolino S.R.A., Cuffini S.L., Ducart D.F., Bretzke P.E., Leonardi G.R., *Clay Minerals: Properties and Applications to Dermocosmetic Products and Perspectives of Natural Raw Materials for Therapeutic Purposes - A Review*, *International Journal of Pharmaceutics*, **534**(1): 213-219 (2017).

- [۶] طهمورسی، م.؛ ا. صرافی، ع.؛ منصور، ایرج؛ لشکری، ب.؛ جذب یون‌های مس، روی و نیکل توسط بتونیت کلسیمی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱) ۳۲: ۷ تا ۱۶ (۱۳۹۲).
- [7] Alaei Shahmirzadi M.A., Hosseini S.S., Luo J., Ortiz I., **Significance, Evolution and Recent Advances in Adsorption Technology, Materials and Processes for Desalination, Water Softening and Salt Removal**, *Journal of Environmental Management*, **215**: 324-344 (2018).
- [8] Cooney D.O., “**Adsorption Design for Wastewater Treatment**”, CRC Press (1998).
- [9] Kumar, K.V., Sivanesan S., **Sorption Isotherm for Safranin onto Rice Husk: Comparison of Linear and Non-Linear Methods**, *Dyes and Pigments*, **72**(1): 130-133 (2007).
- [10] Foo K., Hameed B., **Insights into the Modeling of Adsorption Isotherm Systems**, *Chemical Engineering Journal*, **156**(1): 2-10 (2010).
- [11] Srivastava V.C., Swamy M.M., Mall I.D., Prasad B., Mishra I.M., **Adsorptive Removal of Phenol by Bagasse Fly Ash and Activated Carbon: Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics**, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **272**(1): 89-104 (2006).
- [12] Fechtner M., Kienle A., **Efficient Simulation and Equilibrium Theory for Adsorption Processes with Implicit Adsorption Isotherms – Mass Action Equilibria**, *Chemical Engineering Science*, **171**: 471-480 (2017).
- [13] El-Khaiary M.I., **Least-Squares Regression of Adsorption Equilibrium Data: Comparing the Options**, *Journal of Hazardous Materials*, **158**(1): 73-87 (2008).
- [14] Vijayaraghavan K., Padmesh T., Palanivelu K., Velan M., **Biosorption of Nickel (II) Ions onto Sargassum Wightii: Application of Two-Parameter and Three-Parameter Isotherm Models**, *Journal of Hazardous Materials*, **133**(1): 304-308 (2006).
- [15] Davis T.A., Volesky B., Mucci A., **A Review of the Biochemistry of Heavy Metal Biosorption by Brown Algae**, *Water Research*, **37**(18): 4311-4330 (2003).
- [۱۶] احمدی اسبچین، س.، ا.ع. پوربابایی، و.ا. آندره؛ بررسی فرایند جذب زیستی همزمان دو فلز روی/ نیکل به وسیله جلبک قهوه ای فوکوس سراتوس، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱) ۳۲: ۸۵ تا ۹۱ (۱۳۹۲).
- [17] Langmuir I., **The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. Part I. Solids**, *Journal of the American Chemical Society*, **38**(11): 2221-2295 (1916).
- [18] Foo K.Y., Hameed B.H., **Insights into the Modeling of Adsorption Isotherm Systems**, *Chemical Engineering Journal*, **156**(1): 2-10 (2010).
- [19] Heydari A., Fattahi M., Khorasheh F., **A New Nonlinear Optimization Method for Parameter Estimation in Enzyme Kinetics**, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, **37**(12): 1275-1281 (2015).
- [20] Merikhy A., Heydari A., Eskandari H., Nematollahzadeh A., **Revalorization of Spent Bleaching Earth a Waste from Vegetable Oil Refinery Plant by an Efficient Solvent Extraction System**, *Waste and Biomass Valorization*, 1-11 (2018).

- [21] Khdour O.M., Bandyopadhyay I., Chowdhury S.R., Visavadiya N.P., Hecht S.M., [Lipophilic Methylene Blue Analogues Enhance Mitochondrial Function and Increase Frataxin Levels in a Cellular Model of Friedreich's Ataxia](#), *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **26**(12): 3359-3369 (2018).
- [22] Giles C.H., MacEwan T., Nakhwa S., Smith D., [Studies in Adsorption. Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and Its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids](#), *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, **786**: 3973-3993 (1960)..