



بررسی حذف رنگزاهای آلی از پساب‌های صنعتی توسط نانوجاذب‌ها

فرضعلی فرزانه کندری^۱، خشایار بدیعی^{۲*}، میراسماعیل معصومی^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران، کد پستی: ۱۹۶۹۶۳۳۶۵۱

۲- دانشیار، گروه رنگ و محیط زیست، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۳- استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران، کد پستی: ۱۹۶۹۶۳۳۶۵۱

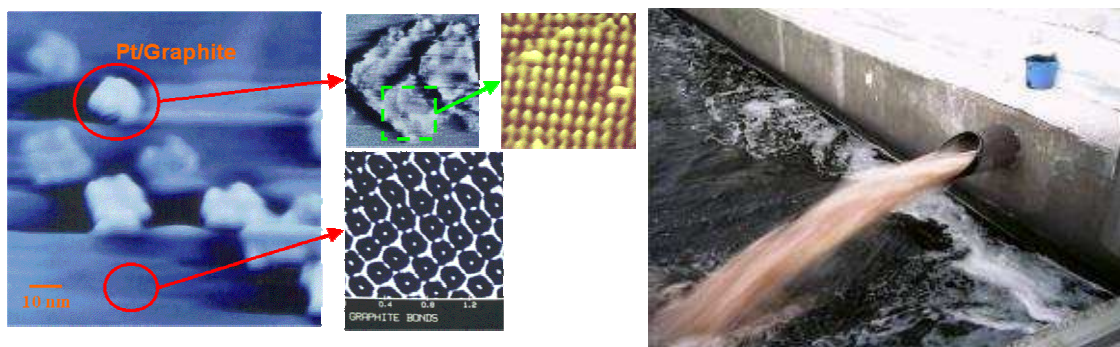
تاریخ دریافت: ۹۰/۱۲/۲۷ تاریخ بازبینی: ۱: ۹۱/۳/۸ تاریخ بازبینی: ۲: ۹۱/۳/۲۷ تاریخ پذیرش: ۹۱/۴/۴

چکیده

تاکنون روش‌های مختلفی از جمله جذب سطحی برای حذف مواد رنگزای آلی به‌کار گرفته شده است. با معرفی و گسترش فناوری نانو، علم محیط زیست نیز بی‌تأثیر از آن نمانده است. تحقیقات گسترده‌ای در استفاده از مواد در ابعاد نانو شامل نانوذرات با اصلاح سطح، نانوصفحات و نانوکامپوزیت‌ها به عنوان جاذب و نیز روش مغناطیسی کردن جهت جداسازی جاذب صورت گرفته است و کارایی بالای نانوجاذب‌ها در جذب مواد آلی از پساب‌ها به دلیل برخورداری از سطح ویژه بالا ثابت شده است. در این مقاله تأثیر عواملی چون خصوصیات نانوجاذب (ساختار و ریخت‌شناسی سطح)، مقدار نانوجاذب، pH محلول، دما، ویژگی‌های ماده جذب شونده (مقدار، ساختار، اندازه مولکول، بار الکتریکی یون) در میزان جذب مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین ایزوترم جذب، سینتیک جذب و احیای نانوجاذب‌ها مورد بحث واقع شده‌اند.

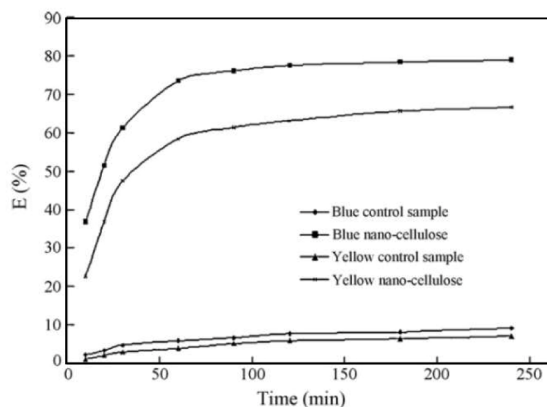
واژه‌های کلیدی

رنگزای آلی، نانوجاذب، جذب سطحی، رنگبری، تصفیه پساب.



۱- مقدمه

ذرات هم شکل و هم اندازه با توزیع اندازه ذرات ۴۰-۱۵ نانومتر می‌باشد. گروه‌های $-NH_2$ در کیتوسان مکان‌های اصلی برای جذب رنگ‌های حاوی گروه‌های $-SO_3^-$ می‌باشند. با اصلاح نانوذرات مغناطیسی کیتوسان توسط اتیلن‌دی‌آمین، غلظت گروه‌های فعال $-NH_2$ از $mmol/g$ ۲/۴ به $mmol/g$ ۳/۸ افزایش یافته و در نتیجه ظرفیت جذب بیشتر شده است. جدول ۱ مقایسه ظرفیت جذب جاذب مغناطیسی اصلاح شده کیتوسان را نمایش می‌دهد. ذرات نانو از کارایی خوبی به سبب داشتن مساحت سطح زیاد و عدم مقاومت نفوذ داخلی نسبت به ذرات میکروبی برخوردار هستند. زای و همکارانش^۵ [۱۲] با مقایسه جذب رنگ‌های راکتیو زرد B-4RFN و آبی B-RN توسط سلولز و هیبرید نانوسلولز/الیگومر چند وجهی سیلسس کوی‌آکسان^۶ نشان دادند که با کنترل سلولز، ظرفیت جذب رنگ‌ها افزایش چشمگیری نشان می‌دهد (شکل ۱).



شکل ۱- نمودار درصد جذب رنگ‌های راکتیو توسط نانوهیبرید سلولز و کنترل سلولز [۱۲]

این امر می‌تواند ناشی از خواص کاتیونی گروه عاملی آلی (-C-N-) و تعداد بیشماری هسته‌های مکعبی نانومتری در نانوهیبرید سلولز باشد. یو و فوگتسو^۷ [۱۳] با قراردادن نانولوله‌های کربنی چند دیواره دیسپرس به‌عنوان مکان‌های جاذب در حفرات دیاتومیت با اندازه متوسط $13 \mu m$ (شکل ۲) کامپوزیت نانولوله‌های کربنی چند دیواره دیسپرس/ دیاتومیت را تهیه و آن را بر روی دیواره‌های سلولی فوم پلی‌یورتان تثبیت کردند (شکل ۳). از جدول ۲ آشکار است که این اصلاح افزایش چشمگیری را در فرآیند جذب سبب می‌شود. دیاتومیت به خوبی بر روی دیواره‌های سلولی فوم پلی‌یورتان تثبیت شده است، در حالی که نانولوله‌های کربنی در حفرات آن از پوشیده شدن توسط پلیمر حفظ شده‌اند. جاذب نهایی جامدی میکرونی، انعطاف‌پذیر، فومی شکل، بادوام و آب‌دوست است که کار با آن راحت است. زای و همکارانش [۱۴] میزان جذب رنگ‌های متیلن آبی، قرمز خنثی و متیل اورانژ^۸ توسط نانولوله‌های هالوسیت^۸ (نوعی رس آلومینا سیلیکات طبیعی) و کامپوزیت مغناطیسی نانولوله‌های هالوسیت/

صنایع نساجی، کاغذسازی، پلاستیک‌سازی و رنگ‌رزی حجم قابل توجهی از آب و مواد شیمیایی را در طی ساخت محصولات خود برای رنگ‌کردن آنها مصرف می‌کنند و در نتیجه، مقدار زیادی فاضلاب آلوده تولید می‌کنند. جریان‌های خروجی سمی آنان منبع اصلی آلودگی آبریان است و اگر بدون تصفیه تخلیه شوند، موجب زیان قابل ملاحظه‌ای به آب‌های دریافت‌کننده خواهند شد، به‌خصوص که کمترین آلودگی رنگی به‌دلایل روان‌شناختی، حتی در صورت بی‌خطر بودن ماده رنگی، در عمل، آب را برای مصرف‌کننده غیرقابل قبول می‌نماید. مشخصه‌های عمده این نوع خاص از آلودگی میزان اکسیژن مورد نیاز بیوشیمیایی^۱، اکسیژن مورد نیاز شیمیایی^۲، جامدات معلق (به‌طور عمده الیاف)، بوی بد، سمیت (غلظت بالای مواد مغذی، حضور ترکیبات فنلی کلردار، مشتقات گوگرد و لیگنین) و خصوصاً رنگ می‌باشند [۱]. رها کردن این جریان‌ها موجب رنگی شدن غیر معمول آب‌های سطحی شده و این جریان‌ها مانع رسیدن نور خورشید به باکتری‌های فوتوسنتزکننده و گیاهان آبرزی می‌شوند و در اکولوژی آب دریافت‌کننده رنگ اختلال بوجود می‌آورند [۲]. به‌علاوه رنگ‌ها در پساب دستخوش تغییرات شیمیایی شده و اکسیژن محلول را مصرف می‌کنند [۳]. اکثر رنگ‌ها دارای حلقه‌های آروماتیک هستند که آنها را سرطان‌زا و جهش‌زا می‌سازد [۴]. خطرات و مشکلات یاد شده باعث گردید که برای حذف این مواد از پساب‌ها اقداماتی صورت گیرد. در میان روش‌های مختلف تصفیه، جذب سطحی به سبب هزینه اولیه کم، انعطاف‌پذیری، طراحی آسان، سادگی عملیات و حساس نبودن به آلاینده‌های سمی نسبت به دیگر روش‌ها از برتری بیشتری برخوردار است [۵]. در این فرآیند یک ماده جامد با توانایی بالا در جذب مواد محلول موجود در آب (یا گاز) بر روی سطح بیرونی (شامل سطوح موجود در خلل و فرج) مورد استفاده قرار می‌گیرد. این فرآیند می‌تواند به‌طور کامل برگشت‌پذیر باشد و یا به‌دلیل وجود واکنش شیمیایی میان مواد محلول و سطح جامد غیرقابل بازگشت باشد. در این شرایط حالت اول را جذب سطحی فیزیکی و حالت دوم را جذب سطحی شیمیایی نامیده‌اند [۶]. تاکنون جاذب‌های گوناگونی جهت حذف رنگ‌ها از پساب‌های رنگی به‌کار برده شده‌اند و در مقالات مروری و تحقیقی متعددی به بررسی آنان پرداخته شده است [۱ و ۵-۱۰]. استفاده از نانومواد به‌عنوان جاذب به دلیل دارا بودن مساحت سطح زیاد، نسبت سطح به حجم بالاتر و عدم وجود و یا پایین بودن مقاومت نفوذ داخلی، توجه بسیاری از محققین را به خود جلب کرده است، اما در مقالات تحقیقی و به‌خصوص مروری کمتر به آن پرداخته شده است. هدف از تحقیق حاضر، بررسی قابلیت نانو مواد در جذب رنگ‌های آلی و نیز عوامل مؤثر در میزان جذب است.

۲- نانو جاذب‌ها

ژو و همکارانش^۳ [۱۱] جذب رنگ‌های اسیدی بر نانوذرات کیتوسان مغناطیسی اصلاح شده با اتیلن‌دی‌آمین^۴ را بررسی کردند. جاذب دارای

⁵ Xie

⁶ Silsesquioxane (R-POSS)

⁷ Yu and Fugetsu

⁸ Halloysite nanotubes (HNT)

¹ Biological Oxygen Demands (BOD)

² Chemical Oxygen Demands (COD)

³ Zhou

⁴ Ethylenediamine-modified magnetic chitosan nanoparticles

(EMCN)

هالوسیت تغییر محسوسی را نشان نمی‌دهد و این در شرایطی است که نانولوله‌های هالوسیت به دلیل دارا بودن سطوح آبدوست می‌تواند در آب پراکنده شوند و بخش مغناطیسی برای جداسازی به‌جای فرآیندهای صاف کردن و سانتریفیوژ کردن کاربرد دارد. شریعتی و همکارانش [۱۵] نانوذرات مگنتیت با قطر کمتر از ۴۰ nm را به روش هم‌رسوبی سنتز و کارایی آن را در جذب رنگزای سفرائین^۱ بررسی کردند.

مگنتیت^۹ را مقایسه و بررسی کردند. از شکل ۴-الف مشخص است که نانو هالوسیت‌ها دارای سطوح صاف، دو انتهای باز و قطر حفرات حدوداً ۲۰ nm هستند. نانوذرات Fe₃O₄ با اندازه ۱۰ nm به یکدیگر چسبیده و به صورت توده‌هایی بر روی نانولوله‌ها قرار می‌گیرند (شکل ۴-ب). زمان رسیدن به تعادل برای نانو هالوسیت/مگنتیت در مقایسه با نانولوله‌های هالوسیت بیشتر است، ولی میزان جذب بر مبنای مقدار نانولوله‌های

^۱ Safranin

^۹ magnetite

جدول ۱- مقایسه ظرفیت حذف جاذب مغناطیسی اصلاح شده کیتوسان با سایر جاذب‌های بر پایه کیتوسان [۱۱].

ظرفیت جذب mg/g	رنگزا	جاذب
۱۲۱۵	اسید نارنجی ۷	نانوذرات کیتوسان مغناطیسی اصلاح شده با اتیلن دی آمین
۱۰۱۷	اسید نارنجی ۱۰	نانوذرات کیتوسان مغناطیسی اصلاح شده با اتیلن دی آمین
۱۶۷	اسید قرمز ۳۷	کیتوسان- گلو تار آلدهید ^۱
۱۲۷	اسید آبی ۲۵	کیتوسان- گلو تار آلدهید
۶۴۵	اسید سبز ۲۵	ذرات کیتوسان
۹۲۳	اسید نارنجی ۱۰	ذرات کیتوسان
۹۷۳	اسید نارنجی ۱۲	ذرات کیتوسان
۱۳۳۴	متانیل زرد	کیتوسان- اپی کلروهیدرین ^۲
۷۲۲	راکتیو آبی ۱۵	کیتوسان- اپی کلروهیدرین
۹۳	قرمز کنگو	هیدرو دانه‌های کیتوسان
۵۹۵	زرد بازی ۳۷	کیتوسان دارای پیوند عرضی گروه های کربوکسیل
۲۷۷	پروسیون زرد MX 8G	کیتوسان دارای پیوند عرضی پلی متیل متاکریلات ^۳
۳۸۴	بنفش رمازول brilliant	کیتوسان دارای پیوند عرضی پلی متیل متاکریلات

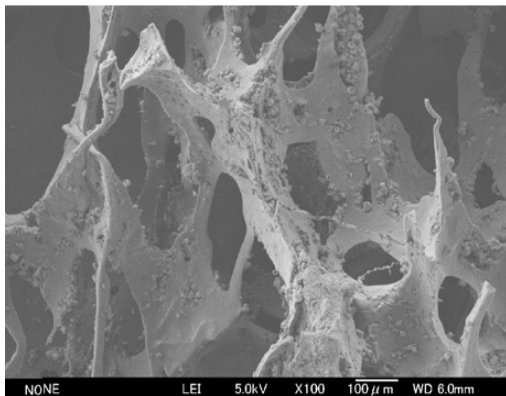
جدول ۲- مقایسه جاذب نانولوله‌های کربن چند جداره دیسپرس/ دیاتومیت/ فوم پلی یورتان با جاذب‌های هم‌خانواده (mg/g) [۱۳].

رنگزا	کلوخه نانولوله‌های کربنی چند دیواره	کلوخه نانولوله‌های کربنی چند دیواره / فوم پلی یورتان	نانولوله‌های کربنی چند دیواره دیسپرس / فوم پلی یورتان	نانولوله‌های کربنی چند دیواره دیاتومیت / فوم پلی یورتان	دیاتومیت	فوم پلی یورتان
آکریدین اورنج	۳۹۴/۴۱	۲۷۶/۱۳	۲۵۲/۶۵	۴۲۱/۷۳	۸/۴۵	۳/۷۵
متیلن آبی	۳۴۶/۸۸	۲۴۹/۳۸	۱۷۷/۱۹	۳۷۸/۳۸	۱۲/۱	۴/۹۸
اتیدیم بروماید	۱۸۸/۴	۱۴۵/۰۹	۱۱۰	۲۹۶/۱۱	۲/۷۸	۱/۶۵
اوسین Y	۱۵۸/۷۸	۱۰۲/۴۳	۵۷/۷۵	۲۳۴/۲	۱۲/۳	۳/۲۹
اوسین B	۱۳۷/۶۹	۹۷/۹۳	۴۸/۳	۲۰۲/۷۱	۱۳/۷	۲/۶۸

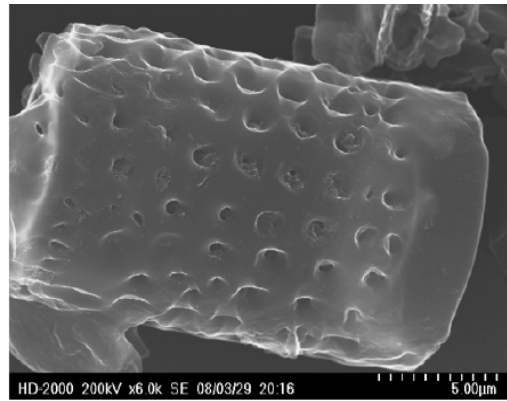
^۱ Glutaraldehyde (GLA)

^۲ Epichlorohydrin (ECH)

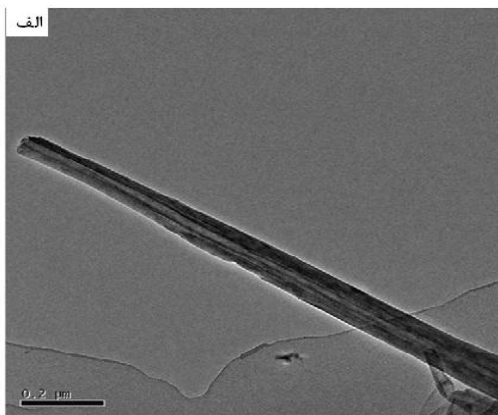
^۳ Polymethylmethacrylate (PMMA)



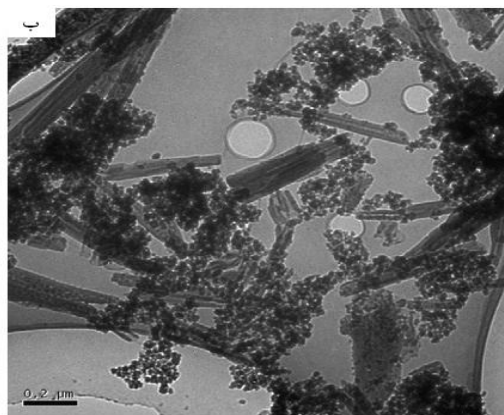
شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانولوله‌های کربنی دیسپرس/دیاتومیت تثبیت شده بر سطوح فوم پلی‌یورتان [۱۳].



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانولوله‌های کربنی دیسپرس بعد از قرار گرفتن در حرارت دیاتومیت [۱۳].



شکل ۴- تصاویر TEM از نانولوله‌های هالوسیت (الف) و نانولوله‌های هالوسیت/مگنتیت (ب) [۱۴].



TiO₂ استفاده کردند. اندازه ذرات در این تحقیق در محدوده ۵ تا ۱۵ nm متغیر و اندازه متوسط آنان ۸/۸ nm تعیین شد. مساحت سطح ویژه ذرات ۱۵۵ m²/g بود. از شکل ۵ واضح است که نمونه دارای ساختار مزوپور گسترده‌ای با حجم کل حفره تقریبی (۰/۵۴ mL/g) (STP)/g ۳۵۰ cm³ می‌باشد که این حجم حفره عمدتاً توسط فضاهای درون شبکه بین نانوذرات TiO₂ مجاور ایجاد شده است. افزایش ایزوترم با شیب تند در فشار نسبی پایین (P/P₀ < ۰/۰۱) گویای وجود میزان قابل توجهی میکروپور (STP)/g ۲۵ cm³ در نمونه است که نتیجه فضاهای خالی بین، کریستالیت در هر نانوذره است.

اندازه متوسط مزوپور حدود ۹ nm محاسبه شد. نانو جاذب سنتز شده در ظاهر دارای ظرفیت جذب کمتری در مقایسه با کربن خاک اره، کربن متخلخل و کربن متخلخل همراه با نمک کیتوسان چهارتایی با پیوند عرضی است، اما اگر میزان جذب در واحد مساحت سطح سنجیده شود، مقدار آن نسبت به نمونه‌های دیگر کربن متخلخل به‌طور چشمگیری بیشتر است. به‌علاوه، مقدار جذب نانوذرات TiO₂ نسبت به دیگر سیستم‌های اکسیدتیتانیوم افزایش یافته است که مبین کارایی بالای آن است. چنگ و همکارانش^۵ [۱۸] با انجام اصلاحاتی بر نانولوله‌های کربن

انان برای رفع مشکل عدم جذب در pH اسیدی از ماده فعال سطح آنیونی سدیم دودسیل سولفات^۱ جهت اصلاح سطح نانوذرات، استفاده کردند. گروه‌های منفی ماده فعال سطح پس از اندرکنش^۲ با سطح نانوذرات تشکیل دو لایه بر روی سطح ذرات را داده که این مسأله از طریق اندرکنش الکتروستاتیکی به افزایش ظرفیت جذب و همچنین جمع‌آوری آسان‌تر ذرات مغناطیسی به‌وسیله آهنربا منجر گردید.

افخمی و موسوی [۱۶] نانوذرات مگهمیت^۳ γ-Fe₂O₃ با قطر میانگین ۴۵ nm، مساحت سطح ویژه ۸۱/۶۱ m²/g، قطر میانگین حفرات ۱۰/۳۷ nm و حجم کل حفرات ۰/۲۱۱۶ cm³/g را به روش هم رسوبی سنتز کردند. بیشینه ظرفیت جذب این نانو ذره برای رنگزای قرمز کنگو ۲۰۸/۳۳ mg/g به دست آمد. طبق جدول ۳ نانو ذرات مگهمیت در مقایسه با سایر جاذب‌ها، در بیشتر موارد، دارای بالاترین میزان جذب می‌باشد. سادگی روش تهیه و نیز جداسازی راحت از دیگر برتری‌های این جاذب نسبت به بقیه شمرده شده است. در تحقیقی به منظور جذب رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۵ از محلول آبی، بلسی و همکارانش^۴ [۱۷] از نانوذرات

¹ Sodium dodecyl sulfate

² interaction

³ Maghemite nanoparticles

⁴ Belessi

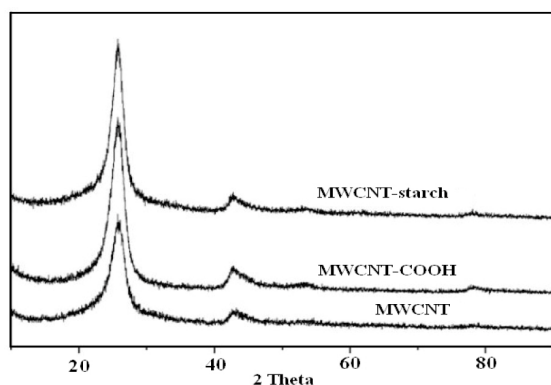
⁵ Chang

نانوکامپوزیت‌های Fe_3O_4 - نانولوله‌های کربن- نشاسته و Fe_3O_4 - نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده را سنتز کردند. مساحت سطح هر کدام از نانوجاذب‌های سنتز شده، به ترتیب، $124/86$ و $132/59$ m^2/g اندازه‌گیری شد. مقدار جذب تعادلی رنگزاهای متیل نارنجی و متیلن آبی برای Fe_3O_4 - نانولوله‌های کربن- نشاسته به ترتیب $135/6$ و $93/7$ mg/g و برای Fe_3O_4 - نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده به ترتیب $74/9$ و $52/1$ mg/g حاصل شد. آنان پیش‌بینی کردند که پراکندگی و جذب بهتر جاذب سنتز شده در محلول رنگزا، ممکن است به خاطر ویژگی آبدوستی نشاسته باشد.

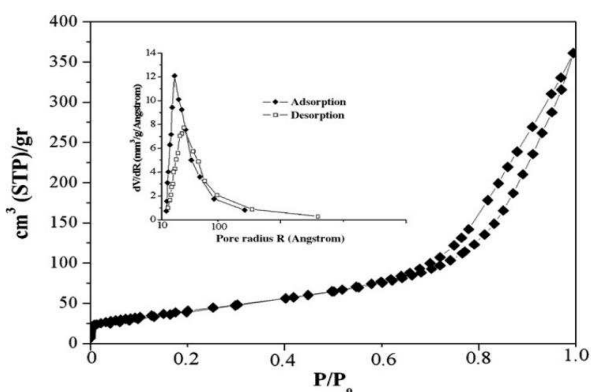
به مطالعه جذب رنگزاهای متیل نارنجی و متیلن آبی پرداختند. ایشان ابتدا نانولوله‌های کربنی چند دیواره را با اسیدهای هیدروکلریک و نیتریک عامل‌دار کرده و سپس نشاسته قابل حل را به سطح آن به منظور بهبود آبدوستی پیوند زدند که در این حین نانولوله‌های کربنی با نشاسته پوشیده شد. از الگوهای پراش پرتو ایکس در شکل ۶ مشخص است که دو پیک مربوط به ساختار نانولوله‌های کربنی است و در نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده و نانولوله‌های کربن- نشاسته نیز قابل مشاهده است و این امر اثباتی بر عدم تخریب ساختار نانولوله‌های کربنی است. آنها برای جداسازی جاذب از محلول به روش مغناطیسی،

جدول ۳- مقایسه ظرفیت جذب رنگزای قرمز کنگوی بر جاذب‌های مختلف [۱۶].

بیشینه ظرفیت جذب mg/g	جاذب رنگزای قرمز کنگو
۳۵۲/۵	دانه‌های کیتوسان اصلاح شده با ستیل تری متیل آمونیوم بروماید ^۱
۵۴/۵۲	نانوکامپوزیت کیتوسان/ مونتموریلونیت
۱۲/۷۰	مونتموریلونیت
۱۰۷/۴۱	بنتونیت- کلسیم
۱۵۸/۷	بنتونیت
۴۱/۲۰	پودر برگ چریش
۱۱/۸۹	خاکستر بادی باگاس
۱/۸۸	کربن فعال (نوع آزمایشگاهی)
۷/۰۸	گل قرمز فعال شده با اسید
۸/۱۹	زیست توده <i>Aspergillus niger</i> اصلاح شده با $NaHCO_3$
۶/۷۰	کربن فعال تهیه شده از لیف نارگیل
۱۸۹	کربن فعال مزوپور
۲۲/۶۲	Anilinepropylsilica xerogel
۹۳/۷۱	دانه‌های کیتوسان
۵۳	Fe_2O_3 مزوپور
۳۳۰/۶۲	O_2N -کربوکسی متیل کیتوسان
۱۸/۱	پلی الیاف‌های (اتیلن ترفتالات) دارای پیوند عرضی با ۴- وینیل پیریدین



شکل ۶- الگوهای پراش پرتو ایکس از نانولوله‌های کربن (MWCNT)، نانولوله‌های کربن عامل‌دار شده (MWCNT-COOH) و نانولوله‌های کربن- نشاسته (MWCNT-starch) [۱۸].



شکل ۵- نمودارهای ایزوترم جذب/ واجذب نیتروژن و توزیع اندازه حفرات متناظر (نمودار داخل) برای TiO_2 [۱۷].

¹ Cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB)

جدول ۴- مقایسه ظرفیت جاذب‌های مختلف با نانولوله‌های کربنی چند دیواره عامل‌دار شده [۴].

ظرفیت جذب mg/g	رنگزا	جاذب
۴۴	کنگو قرمز	ضایعات هیدروکسید Fe(III)/Cr(III)
۱۲	کنگو قرمز	خاکستر بادی باگاس
۷	کنگو قرمز	گل قرمز فعال
۱۵۳	اسید قرمز ۱۱۴	پوست دانه کتان فعال
۱۴۸	کنگو قرمز	نانولوله‌های کربنی چند دیواره
۱۱۶	راکتیو زرد ۱۵	کربن فعال
۸۶/۹	راکتیو قرمز ۳۶	کربن فعال شلتوک برنج
۵۶/۵	اسید زرد ۲۳	کربن فعال تجاری
۱۵۱/۵	اسید زرد ۱۷	آلونیت کلسینه
۱۴۱	زرد طلایی MR	نانولوله‌های کربنی چند دیواره
۷۵/۱	سبز بازی ۴	مواد کربنی
۴	سبز بازی ۴	گرد نیشکر
۱۴۹/۴	سبز بازی ۴	فیبر تنه درخت روغن پالم
۱۵۲	راکتیو سبز HE4BD	نانولوله‌های کربنی چند دیواره

چند دیواره را در محلول ماده فعال سطح ستیل تری متیل آمونیوم بروماید^۶ پراکنده و به محلول کیتوسان اضافه کردند و در نهایت دانه‌های کیتوسان/ نانولوله‌های کربنی چند دیواره را به‌وسیله ژله‌ای کردن قلبایی دیسپرس پایدار کیتوسان- نانولوله‌های کربن تهیه کردند. قطر دانه‌های کیتوسان- نانولوله کربنی (۲/۶۶ mm) کمتر از دانه‌های کیتوسان- (۲/۸۷ mm) بودند. در حالی که تخلخل در دانه‌های کیتوسان- نانولوله‌های کربنی از ۸۴/۹۹٪ به ۹۵/۱۵٪ پس از افزودن نانولوله‌های کربنی به دانه‌های کیتوسان افزایش یافت. مقدار بهینه نانولوله‌های کربنی برابر با ۰/۰۱٪ بدست آمد. افزایش ظرفیت جذب به‌طور عمده به دلیل افزودن ماده فعال سطح است. بخشی از این افزایش به علت اندرکنش بخش آب‌گریز ماده فعال سطح و نیمه آبریز رنگزا و بخشی به علت اندرکنش یونی بین بار کاتیونی بر روی ماده فعال سطح و بار آنیونی بر رنگزا است. با افزایش مقدار نانولوله‌های کربنی، به‌دلیل ایجاد توده‌های بزرگتر نانولوله‌های کربنی و نیز جلوگیری از دسترسی رنگزا به مکان‌های فعال، میزان جذب کاهش نشان داد. هاشمیان [۲۱] از نانوکامپوزیت MnFe₂O₄/کائولن جهت بررسی جذب رنگزای اسیدی قرمز ۱۵۱ استفاده کرد. مساحت سطح ویژه BET^۷ کائولن، MnFe₂O₄ و کامپوزیت تهیه شده، به ترتیب، ۳۵، ۰/۴۴ و ۶۸ m²/g می‌باشند. نسبت بهینه Mn:Fe برابر با ۱:۲ تعیین شد. آزمایش‌ها نشان دادند، بعد از گذشت ۲ ساعت درصد جذب برای کائولن و MnFe₂O₄، به ترتیب، ۱۵٪ و ۷۰٪ بود. در حالی که درصد جذب برای کامپوزیت در مدت ۱۰ دقیقه به نزدیک ۹۸٪ رسید. تاکنون تحقیقات محدودی بر روی نانوجاذب‌های تهیه شده از مواد طبیعی به روش‌های صرفاً فیزیکی انجام پذیرفته است که از این بین

در تحقیقی پیشرو و همکارانش^۱ [۴] نانولوله‌های کربن چند دیواره را به روش نشست شیمیایی بخار، سنتز و پس از خالص‌سازی به روش اکسیداسیون و اسیدشویی آن را توسط اسید نیتریک غلیظ عامل‌دار کردند و قابلیت جذب رنگزاهای قرمز کنگو، زرد طلایی MR و راکتیو سبز HE4BD را مورد بررسی قرار دادند. نتایج طیف‌سنجی تبدیل فوریه زیر قرمز^۲ نمونه، وجود گروه‌های عاملی >C=C، >C=O، >C=CH₂ و -OH- بر سطوح نانولوله‌های کربنی را اثبات کرد. گروه‌های عاملی مذکور موجب آب‌دوستی نانولوله‌های کربن شده و ممکن است به عنوان مکان‌هایی برای جذب رنگزا عمل کنند. قطر داخلی و قطر خارجی نانولوله‌ها، به ترتیب، در محدوده ۵-۱۰ nm و ۴۰-۵۰ nm قرار دارد. مساحت سطح جاذب ۹۱/۹۶ m²/g و حجم حفرات برابر با ۰/۲۲ cm³/g گزارش شد. در جدول ۴ ظرفیت جذب نانولوله‌های کربن در مقایسه با دیگر جاذب‌ها نمایش داده شده است که دلیلی بر کارآمد بودن آن می‌باشد. هو و همکارانش^۳ [۱۹] کارایی جذب رنگزای قرمز کنگو در مدت ۳۰ دقیقه بر نانو صفحات MgO دارای صفحه قطبی (۱۱۱) به ضخامت ۳ تا ۵ nm با مساحت سطح ویژه ۱۹۸ m²/g را با پودر MgO تهیه شده به روش مرسوم تجزیه نیترات منیزیم^۴ و نیز کربن فعال با مساحت سطح ویژه به ترتیب ۳۰ و ۱۵۰۰ m²/g مورد مقایسه و بررسی قرار دادند. نتایج حاکی از جذب مطلوب‌تر نانو صفحات بودند، به طوری که حداکثر توانایی جذب قرمز کنگو در مدت مذکور به ۱۳۱/۳ mg/g رسید، در صورتی که برای MgO تهیه شده به روش مرسوم و کربن فعال، به ترتیب، به ۶۱/۹ و ۱۷/۷ mg/g رسید. چاترجی و همکارانش^۵ [۲۰] ابتدا نانولوله‌های کربنی

¹ Mishra

² Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

³ Hu

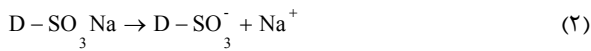
⁴ Conventionally prepared MgO (CP-MgO)

⁵ Chatterjee

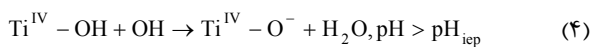
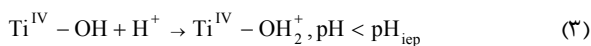
⁶ Cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB)

⁷ Braunauer, Emmett and Teller

حاصل شد. آنها نیز به همان نتایج دست یافتند که با ساختار رنگزا و یونی شدن آن در محلول، برابر با واکنش ۲، هم‌خوانی خواهد داشت.



در این سیستم‌ها بار سطحی جاذب برای $pH < 4/8$ ، مثبت است. به نظر می‌رسد که در pH حدود ۳ الی ۴ بیشتر گروه‌های $-NH_2$ پروتون‌دار می‌شوند که برای جذب رنگزاهای مطلوب است. در pH بالا تعداد گروه‌های $-NH_2$ پروتون‌دار شده کاهش می‌یابد و یون‌های OH^- بیشتری جهت رقابت با گروه‌های آنیونی موجود است. پس ظرفیت جذب رنگزاهای اسیدی در pH بالا کاهش می‌یابد. اما در نقطه مقابل، بررسی جذب رنگزای بازیگ متیلن آبی بر نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی با پوشش اسید پلی‌اکریلیک، نشان داد که ظرفیت جذب رنگزا با افزایش pH افزایش می‌یابد. علت این پدیده پروتون‌دهی گروه‌های کربونیل اسید پلی‌اکریلیک در pH بالا است [۲۵]. کو و همکارانش [۲۶] برای جذب رنگزاهای متیلن آبی و قرمز خنثی بر روی نانولوله‌های کربنی پر شده با ذرات Fe_2O_3 به هم‌مین نتیجه دست یافتند که آن را به وجود گروه‌های کربوکسیلیک ($-COOH$) و گروه‌های هیدروکسیلیک ($-OH$) نسبت دادند. ژائو و همکارانش [۲۷] این تغییرات را بر اساس پتانسیل زتای سطح جاذب دسته‌بندی کردند. ایرام و همکارانش [۲۸] تأثیر pH محلول در جذب رنگزای قرمز خنثی بر نانوکرات توخالی Fe_3O_4 را در محدوده pH از ۴ الی ۶ بررسی کردند. پتانسیل زتای جاذب در pH های مختلف اندازه‌گیری شد و نقطه ایزوالکتریک جاذب برابر با ۵ بدست آمد. بلسی و همکارانش [۱۷] میزان جذب رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۵ بر نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم در pH مختلف را بررسی نمودند و مشخص کردند که ساختار سطح، باتوجه به واکنش‌های ۴ و ۳ رابطه مستقیم با pH خنثی الکترواستاتیکی (pH_{iep}) دارد.



برای جاذب طبیعی نانوپرلیت، تغییری در میزان بهینه pH عملیاتی ($pH=6$) پس از تبدیل ذرات ماکروپی به نانویی، جهت حذف رنگزای بازی مالاشیت سبز^۷ مشاهده نگردید که این نشان از عدم تأثیر فرآیند فیزیکی بر ساختار سطحی ذرات جاذب و حفظ شرایط اصلی عملیاتی دارد [۲۲].

می‌توان به تولید نانوجاذب طبیعی پرلیت^۱ اشاره نمود حیدر طائمه و همکارانش^۲ [۲۲] با استفاده از آسیاب با انرژی بالا و روش جداسازی این نوع نانوجاذب طبیعی را تولید نمودند و تأثیر کمیت‌های متفاوتی را بر روی فرآیند جذب به‌وسیله آن را بررسی نمودند

۳- مقدار نانوجاذب

بلسی و همکارانش [۱۷] تأثیر مقدارهای متفاوت جاذب نانو TiO_2 در جذب رنگزای آزو راکتیو قرمز ۱۹۵ را مورد آزمایش قرار دادند. درصد جذب با افزایش مقدار جاذب افزایش یافت و این به‌طور مستقیم متناسب با مساحت سطح خارجی جاذب است. از سوی دیگر با افزایش مقدار جاذب، ظرفیت جذب کاهش یافت که می‌توان آن را به غیر اشباع ماندن بعضی از محل‌های فعال در حین فرآیند جذب مرتبط دانست. دلیل دیگر می‌تواند به سبب رفتار برهم‌کنشی ذرات، مانند تجمع در نتیجه مقدار زیاد جاذب باشد. این تجمع نانوذرات TiO_2 منجر به کاهش مساحت سطح کل در دسترس برای جذب و نیز افزایش طول مسیر نفوذ می‌شود. لوئو و همکارانش [۲۳] گزارش کردند که در جذب رنگزای قرمز خنثی^۳ بر نانولوله‌های هالووسیت، افزایش مقدار جاذب از ۰/۰۵ به ۰/۴ g موجب افزایش درصد حذف رنگزا از ۵۳/۷٪ به ۹۹/۷٪ و کاهش ظرفیت جذب از ۵۳/۷ mg/g به ۱۲/۵ mg/g می‌شود. علت افزایش درصد حذف رنگزا، افزایش مساحت سطح ویژه جاذب و دسترسی به مکان‌های جذب بیشتر بیان شده است. موسوی و محمودی [۲۴] نشان دادند، افزایش مقدار نانوذرات اکسید منیزیم از ۰/۰۵ به ۰/۲ g موجب افزایش جذب رنگزاهای راکتیو آبی ۱۹ و راکتیو قرمز ۱۹۸، به ترتیب، از ۳۶ و ۳۶/۴ درصد به ۹۹٪ می‌شود. افزایش بیشتر مقدار جاذب تا ۱ g تأثیری در میزان جذب هیچکدام از رنگزاهای نداشت [۲۴].

۴- تأثیر pH محلول

در تمامی تحقیقات انجام شده در زمینه جاذب‌ها، به‌طور عموم و نانو جاذب‌ها، به‌طور اخص، pH یکی از اصلی‌ترین کمیت‌ها است که تأثیر آن به‌طور معمول به گروه‌های عاملی موجود بر جاذب و آلاینده (رنگزا) باز می‌گردد. چونگ و همکارانش [۲] پروتون‌دار شدن گروه‌های آمین کیتوسان ($R-NH_2$) در pH اسیدی طی واکنش ۱ را عامل افزایش جذب دانستند:



ژو و همکارانش [۱۱] تأثیر pH در جذب رنگزاهای اسیدی نارنجی ۷ و ۱۰ بر نانو ذرات کیتوسان مغناطیسی اصلاح شده با اتیل‌دی‌آمین را بررسی کردند. بیشینه جذب این رنگزاهای، به‌ترتیب، در pH برابر با ۳ و ۴

⁴ Qu

⁵ Zhao

⁶ Iram

⁷ malachite green

¹ perlite

² Heydar Taemeh

³ Neutral Red

۵- تاثیر درجه حرارت

نارنجی ۷ بر آنان را بررسی کردند. هر دو رس مقدار جذب مشابهی را برای رنگزای اسیدی نارنجی ۷ نشان دادند. در صورتی که مقدار جذب رنگزای کاتیونی متیلن آبی بر رس حاوی زیرکنیوم بیشتر از رس حاوی آلومینیوم بود. این محققین با استناد به این نکته که حداقل بزرگی قطر حفره جهت جذب مولکول‌های محلول ۱/۸-۱/۳ برابر قطر مولکول باید باشد، این قطر را برای اسید نارنجی ۷ و متیلن آبی به ترتیب ۱/۳۱ و ۱/۱۰ nm گزارش کردند. میکروپوره‌های^{۱۰} در محدوده ۰/۸-۱/۴ nm تفاوت اصلی بین دو رس ستونی هستند. بنابراین نفوذ محدود به این قبیل حفرات می‌تواند این اختلاف جذب را توجیه کند [۳۱].

۷- ایزوترم جذب:

مطالعه تعادل جذب از اهمیت ویژه‌ای در بهینه‌سازی شرایط طراحی در هر سیستم جذب سطحی برخوردار می‌باشد و اطلاعات کافی در مورد داده‌های فیزیکی- شیمیایی و ارزیابی فرآیند جذب سطحی به عنوان یک واحد عملیاتی فراهم می‌سازد. ایزوترم‌های لانگمویر^{۱۱} و فروندلیچ^{۱۲} به‌طور گسترده در جذب سطحی آلاینده‌ها از محلول مایع به‌کار می‌روند، ولی مدل‌ها به این دو ایزوترم محدود نمی‌شوند. ایزوترم لانگمویر جذب آلاینده‌ها را به‌صورت تک لایه بر مکان‌های همگن با انرژی یکسان نمایندگی می‌کند که در نتیجه آن حداکثر ظرفیت جذب تک لایه را تخمین می‌زند [۳۲]. ایزوترم فروندلیچ در جذب بر سطوح ناهمگن با اندرکنش بین مولکول‌های جذب شده قابل کاربرد می‌باشد و گویای این است که انرژی جذب به‌صورت نمایی با تکمیل مراکز جذب، کاهش می‌یابد [۳۲]. میشرای و همکارانش [۴] سه ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و تمکین^{۱۳} را برای جذب سه رنگزای مختلف بر نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده، مطالعه و عوامل موثر بر ایزوترم‌ها و ضریب همبستگی هر یک را محاسبه کردند. نتایج نشان داد، مدل‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین جذب هر سه رنگزای آزو را به خوبی برازش می‌کنند. اما بلسی و همکارانش [۱۷] نشان دادند که ایزوترم لانگمویر جذب رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۵ بر نانوذرات TiO₂ را بهتر از ایزوترم فروندلیچ برازش می‌کند. این مورد به‌وسیله ژائو و همکارانش نیز [۲۷] تأیید شد. چن [۳۳] نشان داد که جذب سطحی رنگزای متیلن آبی بر نانوذرات ایلمنیت از ایزوترم لانگمویر بهتر از ایزوترم فروندلیچ تبعیت می‌کند. این نکته به معنی آن است که جذب رنگزا به صورت تک لایه صورت می‌گیرد. بیشینه ظرفیت جذب نیز mg/g ۷۱/۹ به‌دست آمد. ژو و همکارانش [۱۱] کاربرد سه ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و دابینین-رادوشکوویچ^{۱۴} (D-R) را در جذب رنگزاهای اسیدی نارنجی ۷ و ۱۰ بر نانوذرات کیتوسان مغناطیسی اصلاح یافته با اتیلن‌دی‌آمین بررسی کردند و ایزوترم لانگمویر از روی ضرایب همبستگی خطی مناسب‌ترین ایزوترم شناخته شد. این نشان‌دهنده همگنی مکان‌های فعال بر سطح جاذب است. شهریاری و همکارانش [۳۰] چهار مدل ایزوترم لانگمویر،

لو و همکارانش^۱ [۲۳] نیز نشان دادند که در فرآیند جذب رنگزای قرمز خنثی بر نانولوله‌های هالوسیت، با افزایش دما ظرفیت جذب نیز افزایش می‌یابد. ΔH جذب ۲/۹۴۳ KJ/mol محاسبه شد که تأییدی بر گرماگیر بودن فرآیند است. ژائو و همکارانش [۲۷] گزارش کردند که ظرفیت جذب تعادلی رنگزای متیلن آبی بر روی نانوصفحات سیلیس با افزایش دما کاهش می‌یابد. همچنین در دماهای بالا تعادل جذب به کندی بدست آمد. یزدانبخش و همکارانش [۲۹] جذب رنگزای آزو راکتیو آبی ۵ بر روی نانوذرات اسپینل^۲ ZnCr₂O₄ را مورد آزمایش قرار داده و اعلام داشتند، افزایش دما از ۱۵ تا ۲۵°C موجب افزایش درصد جذب شده و دمای بیشتر از ۲۵°C تأثیری در میزان جذب رنگزا نگذاشت. زای و همکارانش [۱۲] اثر دما بر جذب دو رنگزای راکتیو زرد B-4RFN و آبی B-RN توسط هیبرید نانوسولز/ الیگومر چند وجهی سیلیس کوی آکسان^۳ را در محدوده ۲۹۳ تا ۳۲۳ K^۴ بررسی کردند. ایشان به این نتیجه دست یافتند که با افزایش دما مقدار جذب تعادلی از ۱۴/۴ به ۱۰/۳۵ mg/g برای راکتیو آبی B-RN و از ۱۶/۶۱ به ۱۰/۵۶ mg/g برای رنگزای راکتیو زرد B-4RFN کاهش می‌یابد. همین روند در تحقیق حیدر طائمه و همکارانش [۲۲] بر روی حذف رنگزای مالاشیت سبز به‌وسیله نانوذرات جاذب طبیعی پرلیت مشاهده گردید که این نشان از فیزیکی بودن فرآیند جذب سطحی دارد. ماک و چن^۴ [۲۵] دریافتند که میزان جذب رنگزای متیلن آبی بر نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی با پوشش اسید پلی‌آکریلیک با افزایش دما افزایش می‌یابد. دو و همکارانش^۵ [۳] به همین نتیجه برای جذب رنگزای اتوسین بر نانوذرات کیتوسان دست یافتند که این مسأله اثباتی بر گرماگیر بودن فرآیند می‌باشد.

۶- ویژگی‌های ماده جذب شونده:

چونگ و همکارانش^۶ [۲] ضمن بررسی جذب رنگزاهای اسیدی نارنجی ۱۰، نارنجی ۱۲، قرمز ۱۸ و قرمز ۷۳ بر نانوذرات کیتوسان دریافتند که مقدار جذب چهار رنگزا با هم فرق دارد. این تفاوت در مقدار جذب چهار رنگزا را می‌توان ناشی از اندازه و ساختار شیمیایی مولکول رنگزا دانست. اندازه مولکولی کوچک‌تر نه تنها باعث افزایش غلظت رنگزا بر روی سطح ذره کیتوسان می‌شود، بلکه نفوذ عمیق‌تر مولکول‌های رنگزا درون ساختار حفرات نانوکیتوسان را باعث می‌گردد. از عوامل دیگر می‌توان به ظرفیت و دفع الکتروستاتیکی مولکول‌های رنگزا اشاره نمود. ژو و همکارانش [۱۱] برای رنگزاهای اسیدی نارنجی ۷ و ۱۰ به نتایج مشابه دست یافتند. گیل و همکارانش^۷ [۳۱] دو رس ستونی^۸ را با جایگیری درون لایه‌های^۹ محلول‌های آلومینیوم و زیرکنیوم سنتز و جذب رنگزاهای متیلن آبی و اسید

1 Luo
2 spinel
3 Silsesquioxane (R-POSS)
4 Mak and Chen
5 Du
6 Cheung
7 Gil
8 Pillared clay
9 Intercalation

10 micro pore
11 Langmuir
12 Freundlich
13 Temkin
14 Dubinin-Radushkevich

۹- احیای نانوجاذب

در شرایط جذب فیزیکی بهترین عامل واجذب و احیای جاذب تغییر pH است. افخمی و موسوی [۱۶] برای واجذب رنگزای قرمز کنگو از نانوذرات مگه‌میت از اتانول، دی متیل فرمامید و محلول ۰/۰۱ مولار NaOH استفاده کردند. کارایی این حلال‌ها جهت واجذب، به ترتیب، ۴، ۱۳ و ۹۵٪ به دست آمد. بنابراین رنگزا می‌تواند با تغییر pH محلول به محدوده قلیایی، از نانو ذرات جاذب جدا شود. محلول NaOH نسبت به سایر حلال‌ها دارای کارایی بالاتری می‌باشد. دو و همکارانش [۳] طی تحقیقی گزارش کردند، pH قلیایی موجب واجذب رنگزای اتوسین Y از نانوذرات کیتوسان شده و افزایش pH از ۱۰ به ۱۲ موجب افزایش درصد واجذب می‌شود. درصد واجذب در pH=۱۱ تقریباً ۶۰٪ است، در حالی که در pH=۱۲ به ۹۸/۵٪ می‌رسد. شریعتی و همکارانش [۱۵] جهت احیای نانوذرات Fe_3O_4 با پوشش ماده فعال سطح سدیم دودسیل سولفات و ژانو و همکارانش [۲۷] جهت احیای نانوصفحات سیلیس اشباع از متانول استفاده کردند.

ماک و چن^۲ [۲۵] توانستند رنگزای متیلن آبی جذب شده بر سطوح نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی با پوشش اسید پلی آکریلیک را توسط محلول اسید استیک در متانول جدا کنند. هاشمیان [۲۱] با حرارت دادن نانوکامپوزیت $MnFe_2O_4$ کائولن اشباع شده با رنگزای اسیدی قرمز ۱۵۱ در دمای حداقل $500^\circ C$ توانست جاذب را احیا کند. ظرفیت جذب نانوکامپوزیت احیا شده پس از هر مرحله چرخه احیا کاهش یافت. هو و همکارانش [۱۹] برای نانوصفحات MgO اشباع از احتراق در هوا، در دمای $500^\circ C$ استفاده کردند.

۱۰- نتیجه‌گیری

استفاده از نانوجاذب‌ها برای حذف رنگزاهای از فاز محلول نه تنها باعث افزایش ظرفیت جذب می‌شود بلکه، مولکول‌های رنگزا با مقاومت کمتری در برابر انتقال جرم روبرو هستند و در نتیجه با سرعت بیشتری جذب می‌شوند. با انجام اصلاحات مناسب بر سطح نانوجاذب‌ها می‌توان ظرفیت جذب آنان را بهبود بخشید. در مواردی نانوکامپوزیت‌ها جذب بیشتری را نسبت به نانوذرات به تنهایی نشان دادند.

ساختار، اندازه و بار الکتریکی مولکول‌های رنگزاهای در میزان جذب آنان تأثیر گذار است. بیشتر نانوجاذب‌ها از مدل ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌کنند که می‌تواند گواهی بر همگن بودن سطوح آنان باشد. مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم به خوبی برای توصیف فرآیند جذب رنگزاهای بر سطوح نانوجاذب‌ها بکار گرفته شدند. مقادیر بزرگ ثابت‌های سرعت جذب در هر دو مدل می‌تواند نشان‌دهنده جذب سریع مولکول‌های رنگزا باشد. نانوجاذب‌ها پس از واجذب، تا چندین سیکل کارایی جذب خود را به خوبی حفظ می‌کنند.

فروندلیچ، تمکین و سیپس^۱ را برای مطالعه جذب رنگزای متیلن آبی بر نانولوله‌های کربنی به کار گرفتند. با رسم منحنی‌های برازش داده‌های جذب، مدل سیپس مناسب‌ترین ایزوترم شناخته شد. ضریب n در ایزوترم مذکور بزرگتر از ۱ بدست آمد که مبین وجود مقداری ناهمگنی در این سیستم می‌باشد.

۸- سینتیک جذب

جذب و واجذب هر دو فرآیندهای وابسته به زمان هستند [۳۴]. از این‌رو پیش‌بینی سرعتی که جذب در آن رخ می‌دهد، برای یک سیستم معین احتمالاً مهم‌ترین عامل در طراحی سیستم جذب سطحی همراه با زمان اقامت ماده جذب شونده و ابعاد راکتور می‌باشد [۳۵]. برای بررسی سازوکار جذب، مدل‌های سینتیکی گوناگونی پیشنهاد شده است. انتقال ماده جذب شونده از فاز محلول به سطح ذرات جاذب ممکن است با یک مرحله یا بیشتر کنترل شود. مانند نفوذ خارجی یا فیلم، نفوذ حفره، نفوذ سطح و جذب بر سطح حفره یا ترکیب بیش از یک مرحله. چن [۳۳] با بررسی فرآیند جذب رنگزای متیلن آبی بر نانوذرات ایلمنیت دریافت که مدل شبه مرتبه اول مناسب‌تر از مدل شبه مرتبه دوم می‌باشد. ثابت سرعت جذب 0.6 h^{-1} محاسبه شد که مبین سرعت جذب متوسط در فرآیند مذکور است. زای و همکارانش [۱۲] با بررسی جذب رنگزاهای راکتیو زرد B-4RFN و آبی B-RN توسط هیبرید نانوسولوز/الیگومر چند وجهی سیلیس کوی‌آکسان در محدوده دمای بین $50^\circ C$ - $20^\circ C$ اعلام داشتند که سینتیک فرآیند جذب به وسیله مدل شبه مرتبه دوم به خوبی توصیف شد. ژانو و همکارانش [۲۷] برای جذب رنگزای متیلن آبی بر روی نانوصفحات سیلیس در سه دمای $20^\circ C$ ، $45^\circ C$ و $70^\circ C$ ، زای و همکارانش [۱۴] برای جذب رنگزاهای متیلن آبی و قرمز خنثی بر کامپوزیت نانولوله‌های هالووسیت/ Fe_3O_4 ، شریعتی و همکارانش [۱۵] برای فرآیند جذب رنگزای سفرانین بر نانوذرات Fe_3O_4 با پوشش ماده فعال سطح، هو و همکارانش [۱۹] برای جذب رنگزاهای کنگو قرمز و راکتیو قرمز brilliant X3B بر نانوصفحات MgO، ایرام و همکارانش [۲۸] برای جذب رنگزای قرمز خنثی بر نانوکرات توخالی Fe_3O_4 و شهریاری و همکارانش [۳۰] برای جذب رنگزای متیلن آبی بر نانولوله‌های کربنی به همین نتیجه رسیدند. از طرف دیگر می‌شود و همکارانش [۴] سینتیک جذب سه رنگزای آزو بر نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده با اسید نیتریک را از درجه شبه مرتبه اول تشخیص دادند. لوئو و همکارانش [۲۳] برای جذب رنگزای قرمز خنثی بر نانولوله‌های هالوویست در سه غلظت اولیه ۵۰، ۱۰۰ و 200 mg/L و چاترجی و همکارانش [۲۰] برای جذب قرمز کنگو بر نانولوله‌های تلقیح شده بر پایه کیتوسان، مانند می‌شود و همکارانش [۴]، مدل شبه مرتبه اول را مناسب یافتند. این تفاوت نشان از تأثیر جذب شیمیایی در نمونه‌هایی که از مدل شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کنند، دارد.

² Mak and Chen

¹ Sips

1. G. Crini, P. M. Badot, "Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature", *Prog. Polym. Sci.*, 33, 399–447, **2008**.
2. W. H. Cheung, Y. S. Szeto, G. McKay, "Enhancing the adsorption capacities of acid dyes by chitosan nano particles", *Bioresour. Technol.*, 100, 1143–1148, **2009**.
3. W. L. Du, Z. R. Xu, X. Y. Han, Y. L. Xu, Z. G. Miao, "Preparation, characterization and adsorption properties of chitosan nanoparticles for eosin Y as a model anionic dye", *J. Hazard. Mater.*, 153, 152–156, **2008**.
4. K. Mishra, T. Arockiadoss, S. Ramaprabhu, "Study of removal of azo dye by functionalized multi walled carbon nanotubes", *Chem. Eng. J.*, 162, 1026–1034, **2010**.
5. M. Rafatullaha, O. Sulaimana, R. Hashima, A. Ahmad, "Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review", *J. Hazard. Mater.*, 177, 70–80, **2010**.
6. V.K. Gupta, Suhas, "Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review", *J. Environ. Manag.*, 90, 2313–2342, **2009**.
7. W. S. Wan Ngaha, L. C. Teonga, M. A. K. M. Hanafiah, "Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review", *Carbohydr. Poly.*, 83, 1446–1456, **2011**.
8. G. Crini, "Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review", *Biores. Tech.*, 97, 1061–1085, **2006**.
9. Demirbas, "Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review", *J. Hazard. Mater.*, 167, 1–9, **2009**.
10. E. Forgacs, T. Cserhaa'ti, G. Oros, "Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review", *Environ. Inter.*, 30, 953–971, **2004**.
11. L. Zhou, J. Jina, Z. Liub, X. Lianga, C. Shang, "Adsorption of acid dyes from aqueous solutions by the ethylenediamine-modified magnetic chitosan nanoparticles", *J. Hazard. Mater.*, 185, 1045–1052, **2011**.
12. K. Xie, W. Zhao, X. He, "Adsorption properties of nano-cellulose hybrid containing polyhedral oligomeric silsesquioxane and removal of reactive dyes from aqueous solution", *Carbohydr. Poly.*, 83, 1516–1520, **2011**.
13. H. Yu, B. Fugetsu, "A novel adsorbent obtained by inserting carbon nanotubes into cavities of diatomite and applications for organic dye elimination from contaminated water", *J. Hazard. Mater.*, 177, 138–145, **2010**.
14. Y. Xie, D. Qian, D. Wu, X. Ma, "Magnetic halloysite nanotubes/iron oxide composites for the adsorption of dyes", *Chem. Eng. J.*, 168, 959–963, **2011**.
15. S. Shariati, M. Faraji, Y. Yamini, A. A. Rajabi, "Fe₃O₄ magnetic nanoparticles modified with sodium dodecyl sulfate for removal of safranin O dye from aqueous solutions", *Desalination*, 270, 160–165, **2011**.
16. A. Afkhami, R. Moosavi, "Adsorptive removal of Congo red, a carcinogenic textile dye, from aqueous solutions by maghemite nanoparticles", *J. Hazard. Mater.*, 174, 398–403, **2010**.
17. V. Belessi, G. Romanosa, N. Boukosa, D. Lambropouloud, C. Trapalis, "Removal of Reactive Red 195 from aqueous solutions by adsorption on the surface of TiO₂ nanoparticles", *J. Hazard. Mater.*, 170, 836–844, **2009**.
18. P. R. Changa, P. Zhengb, B. Liuc, D. P. Andersona, J. Yuc, "Characterization of magnetic soluble starch-functionalized carbon nanotubes and its application for the adsorption of the dyes", *J. Hazard. Mater.*, 186, 2144–2150, **2011**.
19. J. Hu, Z. Song, L. Chen, H. Yang, J. Li, R. Richards, "Adsorption Properties of MgO (111) Nanoplates for the Dye Pollutants from Wastewater", *J. Chem. Eng. Data*, 55, 3742–3748, **2010**.
20. S. Chatterjee, M. W. Lee, S. H. Woo, "Adsorption of congo red by chitosan hydrogel beads impregnated with carbon nanotubes", *Bioresour. Technol.*, 101, 1800–1806, **2010**.
21. S. Hashemian, "Removal of Acid Red 151 from water by adsorption onto nano-composite MnFe₂O₄/kaolin", *Main Group Chem.*, 10, 105–114, **2011**.
22. M. R. Heydar Taemeh, F. Doulati Ardejani, Kh. Badii, "Production of nano-Perlite for environmental purposes", 4th Intern. Color and Coatings Congress (ICCC2011), Tehran, Iran, 5pp., **2011**.
23. P. Luo, Y. Zhao, B. Zhang, J. Liu, Y. Yang, J. Liu, "Study on the adsorption of Neutral Red from aqueous solution onto halloysite nanotubes", *Water Res.*, 44, 1489–1497, **2010**.
24. G. Moussavi, M. Mahmoudi, "Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles", *J. Hazard. Mater.*, 168, 806–812, **2009**.
25. S. Y. Mak, D. H. Chen, "Fast adsorption of methylene blue on polyacrylic acid-bound iron oxide magnetic nanoparticles", *J. Dyes Pigments*, 61, 93–98, **2004**.
26. S. Qu, F. Huang, S. Yua, G. Chenc, J. Kong, "Magnetic removal of dyes from aqueous solution using multi-walled carbon nanotubes filled with Fe₂O₃ particles", *J. Hazard. Mater.*, 160, 643–647, **2008**.
27. M. Zhao, Z. Tang, P. Liu, "Removal of methylene blue from aqueous solution with silica nano-sheets derived from vermiculite", *J. Hazard. Mater.*, 158, 43–51, **2008**.
28. M. Irama, C. Guoa, Y. Guanb, A. Ishfaq, H. Liu, "Adsorption and magnetic removal of neutral red dye from aqueous solution using Fe₃O₄ hollow nanospheres", *J. Hazard. Mater.*, 181, 1039–1050, **2010**.
29. M. Yazdanbakhsha, I. Khosravi, E. K. Goharshadi, A. Youssefi, "Fabrication of nanospinel ZnCr₂O₄ using sol-gel method and its application on removal of azo dye from aqueous solution", *J. Hazard. Mater.*, 184, 684–689, **2010**.
30. Z. Shahryari, A. Soltani Goharrizi, M. Azadi, "Experimental study of methylene blue adsorption from aqueous solutions onto carbon nano tubes", *Water Resour. Environ. Eng.*, 2, 16–28, **2010**.
31. Gil, F. C. C. Assis, S. Albeniz, S. A. Korili, "Removal of dyes from wastewaters by adsorption on pillared clays", *Chem. Eng. J.*, 168, 1032–1040, **2011**.
32. Khaled, A. El Nembr, A. El-Sikaily, O. Abdelwahab, "Treatment of artificial textile dye effluent containing Direct Yellow 12 by orange peel carbon", *Desalination*, 238, 210–232, **2009**.
33. Y. H. Chen, "Synthesis, characterization and dye adsorption of ilmenite nanoparticles", *J. Non-Crystal. Solids*, 357, 136–139, **2011**.
34. S. Azizian, "Kinetic models of sorption: a theoretical analysis", *J. Colloid Interface Sci.*, 276, 47–52, **2004**.
35. Y. S. Ho, "Review of second-order models for adsorption systems", *J. Hazard. Mater.*, B136, 681–689, **2006**.