

Application of Iron Oxide and Hydroxyapatite Nanoparticles in the Removal of Black B Dye from Water

Shahriar Mahdavi*, Samin Faraji, Mahboubeh Zarabi, Firouzeh Norouzi Galdareh

Department of Soil Science and Engineering, Faculty of Agriculture, Malayer University, P. O. Code: 84621-65741, Malayer, Iran.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 08-06-2025

Accepted: 27-07-2025

Available online: 05-01-2025

Print ISSN: 2251-7278

Online ISSN: 2383-2223

DOI: 10.30509/jscw.2025.167564.1244

Keywords:

Adsorption

Remazol Black B dye

Iron oxide nanoparticles

Hydroxyapatite nanoparticles

ABSTRACT

This study investigated the adsorption efficiency of iron oxide and hydroxyapatite nanoparticles for the removal of the industrial dye Remazol Black B from aqueous solutions. Experiments were conducted under varying conditions of pH, temperature, contact time, and adsorbent dosage. Iron oxide nanoparticles achieved 78.50% removal efficiency at pH 3, 35 °C, and 180 minutes, while nano-hydroxyapatite showed 53.75% efficiency at 15 °C and 20 minutes. The adsorption processes for both followed the pseudo-second-order kinetic model and the Freundlich isotherm, indicating chemical adsorption and heterogeneous surface interactions. Thermodynamic analysis revealed spontaneous adsorption in both cases: endothermic for iron oxide and exothermic for hydroxyapatite. The adsorption capacities were 22.46 and 25.36 mg/g, respectively. These results confirmed the potential of these nano-adsorbents for dye removal and provided insights into their thermodynamic behavior and relative performance. Each adsorbent, depending on operational conditions, offers specific advantages and can serve as an effective material for removing anionic dyes from industrial wastewater, supporting the development of sustainable and efficient treatment systems.



وزارت علوم، تحقیقات و فناوری
پژوهشگاه رنگ

دسترسی آنلاین: www.jscw.icrc.ac.ir

نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ / ۱۵، ۴ (۱۴۰۴)، ۵۳۱-۵۱۳

نوع مقاله: پژوهشی

دسترسی آزاد

مطالعات در دنیای رنگ

Journal of Studies in Color World
www.jscw.icrc.ac.ir

کاربرد نانوذرات اکسید آهن و هیدروکسی آپاتیت در حذف رنگزای ریمازول بلک B از آب

شهریار مهدوی^{۱*}، ثمین فرجی^۲، محبوبه ضرابی^۲، فیروزه نوروزی گلدره^۴

۱- دانشیار، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران، کدپستی: ۶۵۷۴۱-۸۴۶۲۱

۲- کارشناسی ارشد، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران، کدپستی: ۶۵۷۴۱-۸۴۶۲۱

۳- استادیار، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران، کدپستی: ۶۵۷۴۱-۸۴۶۲۱

۴- دانشجوی پسا دکتري، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران، کدپستی: ۶۵۷۴۱-۸۴۶۲۱

چکیده

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۳/۱۸

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۵/۰۵

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۴/۰۱/۰۵

شاپا چاپی: ۲۲۷۸-۲۲۵۱

شاپا الکترونیکی: ۲۲۲۳-۲۳۸۳

DOI: 10.30509/jscw.2025.167564.1244

واژه‌های کلیدی:

جذب سطحی

رنگزا ریمازول بلک B

نانوذرات اکسید آهن

نانوذرات هیدروکسی آپاتیت

در این پژوهش، کارایی نانوذرات اکسید آهن و نانوذرات هیدروکسی آپاتیت در حذف رنگزای صنعتی ریمازول بلک B از محلول‌های آبی با استفاده از فرایند جذب سطحی بررسی شد. آزمایش‌ها تحت شرایط مختلفی شامل pH، دما، زمان تماس و مقدار جاذب انجام گرفت. نانوذره اکسید آهن در pH برابر ۳ دمای ۳۵۰ °C و زمان تماس ۱۸۰ min، بازده جذب ۷۸/۵ درصد داشت. در حالی که نانوذره هیدروکسی آپاتیت در شرایط مشابه با دمای ۱۵ °C و زمان تماس ۲۰ min، بازده ۵۳/۷۵ درصد را نشان داد. مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم و مدل فروندلیچ برای هر دو جاذب برازش مناسبی داشتند که به ترتیب بیانگر جذب شیمیایی و ناهمگن بودن سطوح جذب است. مطالعات ترمودینامیکی نیز نشان داد فرایند جذب برای هر دو جاذب خودبه‌خودی است، اما به ترتیب در اکسید آهن گرماگیر و در هیدروکسی آپاتیت گرمازا است. ظرفیت جذب این نانوذرات به ترتیب ۲۲/۴۶ mg/g و ۲۵/۳۶ تعیین شد. این مطالعه نه تنها اثربخشی این نانوذرات را در حذف رنگزا به خوبی نشان داد، بلکه با تحلیل جامع رفتار ترمودینامیکی و مقایسه عملکرد آن‌ها، بینش‌های جدیدی را برای طراحی سیستم‌های تصفیه بهینه و پایدار فراهم کرد. به‌طور کلی، هر جاذب با توجه به شرایط عملیاتی، مزایای خاص خود را دارد و می‌تواند به عنوان گزینه‌ای مؤثر برای حذف رنگزاهای آنیونی از پساب‌های صنعتی مورد استفاده قرار گیرد.

Corresponding author: sh.mahdavi@malayeru.ac.ir



This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

۱- مقدمه

صنعتی شدن و شهرنشینی سریع، باعث افزایش مصرف آب و کاهش کیفیت منابع آبی شده است. تخلیه مستقیم پساب صنعتی، به ویژه پساب صنایع نساجی، به منابع آب سطحی در کشورهای در حال توسعه، یکی از چالش‌های مهم زیست‌محیطی به شمار می‌رود، زیرا که رنگارهای موجود در این پساب‌ها، حتی در مقادیر بسیار کم، قادرند سلامت انسان و تعادل اکوسیستم‌های آبی را به طور جدی به خطر اندازند (۱-۳).

وجود رنگرها در منابع آب، از جمله آب شرب، می‌تواند موجب عوارضی مانند تحریکات پوستی، اختلال در عملکرد کلیه‌ها، کبد، دستگاه تناسلی، مغز و سیستم عصبی مرکزی شود (۴). از این‌رو، تصفیه این آب‌ها پیش از ورود به محیط‌زیست، از طریق فرایندهای مؤثر تصفیه ضروری است. رنگزای ریمازول بلک B (RB-B) یکی از پر مصرف‌ترین رنگرها در صنایع نساجی، با فرمول شیمیایی $C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$ و وزن مولکولی $991/82 \text{ g/mol}$ است. این رنگزها به دلیل پایداری بالا، سهولت استفاده و مصرف پایین انرژی، به‌طور گسترده در صنایع نساجی و چرم‌سازی کاربرد دارد. به‌طوری‌که تقریباً ۴۵ درصد از کل رنگارهای تولیدی در صنعت نساجی متعلق به این دسته از رنگزها هستند. به دلیل حلالیت بالای این رنگزا در مقایسه با سایر رنگزها، غلظت آن در پساب‌های نساجی معمولاً بیشتر است و به آسانی با فرایندهای متعارف تصفیه قابل حذف نمی‌باشد (۵). روش‌های فیزیکی، شیمیایی و زیستی متعددی برای حذف رنگزها از پساب‌ها وجود دارد، اما سمیت بالا و تجزیه‌ناپذیری زیستی برخی رنگزها موجب کاهش کارایی این روش‌ها، به ویژه در پساب‌های صنعتی شده است. مشکلاتی مانند هزینه‌های بالا، بازده پایین و تولید لجن نیز کارایی آن‌ها را محدود می‌کند (۶، ۷). در این میان، جذب سطحی به عنوان روشی ساده، ارزان، با بازده بالا و قابلیت احیای جاذب‌ها، یکی از گزینه‌های پرکاربرد برای حذف آلاینده‌هایی نظیر فلزات سنگین و رنگزها محسوب می‌شود (۸، ۹).

در سال‌های اخیر، نانو جاذب‌ها به دلیل سطح ویژه بالا و تعداد زیاد مکان‌های فعال، عملکرد بسیار خوبی در حذف آلاینده‌ها از خود نشان داده‌اند (۱۰، ۱۱). از جمله این نانو جاذب‌ها، نانو ذرات اکسید آهن است که به دلیل ساختار پایدار و توانایی جذب نور و خاصیت مغناطیسی در کاربردهای زیست‌محیطی نظیر حذف فلزات سنگین و رنگزها مؤثر شناخته شده است (۱۲، ۱۳). همچنین نانو هیدروکسی آپاتیت با ویژگی‌هایی نظیر زیست‌سازگاری، پایداری شیمیایی و ظرفیت جذب بالا، در تصفیه آب و خاک کاربرد فزاینده‌ای یافته است (۱۴). مطالعه‌ای نشان داد با افزایش مقدار این نانو جاذب، میزان جذب رنگزا راکتیو زرد ۸۴ افزایش یافته، اما در pH کمتر از ۳ و بیشتر از ۷ جذب کاهش می‌یابد (۱۵). در مطالعه‌ای دیگر، نانوذرات مغناطیسی

برای جذب رنگارهای متیلن بلو و کنگو رد مورد بررسی قرار گرفتند و ظرفیت جذب به ترتیب $172/4 \text{ mg/g}$ و $40/70$ گزارش شد (۱۶). بر خلاف مطالعات پیشین که اغلب بر روی یک نوع جاذب یا شرایط محدود متمرکز بوده‌اند، تازگی این پژوهش در بررسی جامع دو نانو جاذب با خصوصیات فیزیکی- شیمیایی متفاوت (اکسید آهن و هیدروکسی آپاتیت) برای حذف رنگزای صنعتی ریمازول بلک B در شرایط آزمایشگاهی (شامل اثر pH، دما، زمان تماس و مقدار جاذب) است. در این تحقیق، علاوه بر بهینه‌سازی عملکرد هر جاذب، به درک بهتر سازوکارهای جذب و رفتار ترمودینامیکی متفاوت آنها پرداخته شده تا بتوان راهکارهای مؤثرتر و پایدارتر برای تصفیه پساب آلوده به مواد رنگزا طراحی کرد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و دستگاه‌ها مورد استفاده

رنگزا ریمازول بلک B از شرکت Sang Choo (کره جنوبی) تهیه گردید. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی رنگ در جدول ۱ آورده شده است (۱۷). جاذب‌ها شامل نانو ذرات اکسید آهن (Fe_3O_4) و هیدروکسی آپاتیت که به ترتیب از شرکت Nubond (چین) و شرکت دانش بنیان نانو ساختار آویژه (ایران) با درجه خلوص $99/9$ درصد تهیه شدند. در این مطالعه، برای نشان دادن ویژگی‌های اصلی گروه‌های عاملی موجود بر روی سطح جاذب از طیف‌سنج فرو سرخ تبدیل فوریه (FT-IR) (مدل Spectrum RXI) استفاده شد. جهت تحلیل دقیق‌تر ریخت و ویژگی‌های سطحی جاذب، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف‌سنج پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) (مدل Mira 3-XMU) استفاده شد. از طیف سنجی پراش پرتو ایکس (XRD) (PHILIPS مدل PW1730-هلمند) جهت بررسی خصوصیات بلوری جاذب استفاده گردید. از آزمون BET با مشخصات MicrotracBEL BELSORP Mini II (ساخت ژاپن) برای اندازه‌گیری سطح ویژه جاذب‌ها استفاده شد. آزمایشات پتانسیل زتا جهت تعیین بار سطحی نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت و اکسید آهن (در pHهای ۴، ۷ و ۱۰) انجام شد. pH محلول با استفاده از دستگاه pH متر (۱۲ PPM) تعیین گردید. غلظت رنگزا به کمک دستگاه طیف‌سنج (Analytik jena 205 model) تعیین گردید. به منظور تأمین شرایط بهینه دما و اختلاط یکنواخت محلول‌ها، از دستگاه شیکر انکوباتور (GFL 30303) استفاده شد. جداسازی ذرات معلق در محلول، توسط دستگاه گریزانه (model 5702R) صورت گرفت. جهت تنظیم pH از $0/1$ مولار کلریدریک اسید (HCl) و $0/1$ مولار هیدروکسید سدیم (NaOH, Merck Millipore) 37 % استفاده شد. در این مطالعه، جهت تحلیل دقیق‌تر ریخت و ویژگی‌های سطحی جاذب، از میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف‌سنج پراش انرژی پرتو ایکس (SEM-EDX) (Mira 3-XMU model) استفاده شد.

جدول ۱: مشخصات فیزیکی، شیمیایی و ساختار مولکولی رنگزای ریمازول بلک B.

Table 1: Physical, Chemical Properties, and Molecular Structure of Remazol Black B Dye.

Characteristic	Value/Description
Common Name	Remazol Black B
IUPAC Name	Tetrasodium 4-amino-5-hydroxy-3,6-bis[[4-[[2 (sulfoxide)ethyl]sulfonyl]phenyl]azo]naphthalene-2,7-disulfonate
Synonym	Reactive Black 5 (RB5)
CAS Number	17095-24-8
Molecular Formula	C ₂₆ H ₂₁ N ₅ Na ₄ O ₁₉ S ₆
Molecular Weight	991.82 g/mol
Dye Type	Azo dye, anionic, reactive dye
Physical State	Powder, granules, or large crystals (typically black to dark brown)
Solubility in Water	Highly soluble in water (due to sulfonate groups)
Molecular Structure (General Description)	Contains two azo (-N=N-) bonds and six sulfonate (-SO ₃ ⁻) groups contributing to its strong anionic character. Features a naphthalene core with amino and hydroxyl groups.
λ _{max} (Maximum Absorption)	Approximately 597 nm (in water)
Stability	Stable aromatic structure, relatively resistant to biodegradation
Primary Application	Textile industry (dyeing of cellulosic fibers like cotton)

۱۸۰ انجام شد. پس از اعمال گریزانه و جداسازی جاذب، غلظت تعادلی رنگزا با استفاده از طیفسنج اندازه گیری شد.

۲-۲-۳-۳- اثر دما

به منظور بررسی اثر دما، آزمایش‌ها در دماهای ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵، ۴۰ و ۴۵ °C انجام شد. پس از پایان زمان تماس و انجام گریزانه، غلظت تعادلی رنگزا توسط طیفسنج اندازه گیری شد. همچنین، عوامل ترمودینامیکی شامل آنتالپی (ΔH^0)، انتروپی (ΔS^0) و انرژی آزاد گیبس (ΔG^0) برای بررسی ماهیت و خودبه‌خودی بودن فرایند از طریق رابطه‌های ۳-۵ محاسبه شد.

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (3)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (5)$$

K_d نشان دهنده ضریب توزیع ماده جاذب و C_e نشان‌دهنده غلظت تعادل در محلول (mg/g) و q_e نشان‌دهنده ظرفیت جاذب (mg/l) می‌باشد. R نشان‌دهنده ثابت گاز (J mol/K) و T دما (K) است.

۲-۲-۲- آزمایشات جذب رنگزا ریمازول بلک B

۲-۲-۲-۱- اثر مقدار جاذب

برای بررسی اثر مقدار جاذب، محلول‌هایی با غلظت ثابت رنگزای ۵۰ ppm تهیه و مقادیر مختلفی از جاذب در محدوده ۱ تا ۵ g/l به آن افزوده شد. جذب در دمای محیط و به مدت ۱۸۰ min در شرایط هم‌زدن ثابت انجام شد. پس از صاف کردن با گریزانه (۱۰ min، ۴۵۰۰ rpm)، غلظت تعادلی رنگزا با طیفسنج در طول موج ۵۹۰ nm اندازه‌گیری و بر این اساس، ظرفیت جذب (رابطه ۱) و بازده حذف (رابطه ۲) رنگزا محاسبه گردید.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{V} \times W \quad (1)$$

$$\% \text{ بازده} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

در این روابط C_0 غلظت اولیه رنگزا در محلول و C_e غلظت نهایی آن در محلول بعد از تماس با جاذب (mg/l)، W وزن جاذب (g)، V حجم محلول (l) و q_e ظرفیت جذب (mg/g) می‌باشد که بیانگر مقدار رنگزا جذب‌شده به ازای واحد وزن جاذب در حالت تعادل می‌باشد.

۲-۲-۲-۲- اثر pH

برای ارزیابی تأثیر pH بر فرایند جذب سطحی، جاذب در مقدار بهینه به محلول رنگزا (۵۰ ppm) با pHهای تنظیم‌شده بین ۳ تا ۸ اضافه شد. آزمایش‌ها در دمای محیط، زمان تماس ۱۸۰ min و هم‌زدن rpm

۲-۴- اثر زمان تماس

برای تعیین زمان تعادلی جذب، آزمایش‌ها با زمان‌های تماس مختلف (۱۰ تا ۱۸۰ min) انجام شد. مقدار بهینه جذب به محلول رنگزا ۵۰ ppm اضافه گردید. سایر شرایط (pH و دما) مطابق با شرایط بهینه تعیین شده از مراحل قبل تنظیم شد. پس از هر زمان تماس، نمونه‌ها با گریزنه صاف و غلظت تعادلی رنگزا با طیف‌سنج اندازه‌گیری شد.

۲-۵- مطالعه سینتیک و ایزوترم جذب

آزمایش‌های مربوط به ایزوترم جذب برای جاذب‌ها، در شرایط بهینه‌ای که در مراحل پیشین تعیین شده بودند، انجام گرفت. شرایط بهینه برای جاذب اکسید آهن شامل pH برابر با ۳، زمان تماس ۱۸۰ دقیقه، دمای °C ۳۵، و غلظت جاذب ۰/۰۷۵ گرم (معادل ۳ گرم بر لیتر) و برای هیدروکسی آپاتیت نیز شامل pH برابر با ۳، زمان تماس ۲۰ دقیقه، دمای °C ۱۵، و غلظت جاذب ۰/۰۷۵ گرم بودند. آزمایش‌های ایزوترم در پنج غلظت اولیه مختلف از محلول رنگزای ریمازول بلک B (۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر) انجام شدند. برای تحلیل داده‌های حاصل از این آزمایش‌ها، از دو مدل ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ استفاده شد. شکل خطی این مدل‌ها در روابط ۶ و ۷ ارائه شده است. این مدل‌ها برای تبیین و برازش داده‌های تجربی با نظریه‌های مختلف جذب سطحی مورد استفاده قرار گرفتند (۱۸، ۱۹).

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (6)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (7)$$

در رابطه لانگمویر فرض می‌شود که جذب سطحی به صورت تک‌لایه‌ای و روی سطوح یکنواخت انجام می‌گیرد. مقدار q_e نشان‌دهنده ظرفیت جذب تعادلی برحسب mg/g و C_e غلظت تعادلی ماده جذب‌شونده در فاز مایع برحسب mg/l می‌باشد. همچنین، q_m معرف حداکثر ظرفیت جذب سطح جاذب است که در واحد mg/g بیان می‌شود. K_L ثابت لانگمویر نشان‌دهنده تمایل جاذب به جذب مولکول هدف است و واحد آن l/mg است. مقادیر q_m و K_L معمولاً از طریق برازش خطی رابطه لانگمویر به دست می‌آیند که در آن محور C_e/q_e در برابر C_e رسم می‌شود. شیب این خط برابر با $1/q_m$ و عرض از مبدأ آن برابر با $1/q_m \cdot K_L$ است. در رابطه فروندلیچ ثابت K_F معرف ظرفیت جذب بوده و برحسب $((\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n})$ تعریف می‌شود، در حالی که ضریب n شاخصی از غیریکنواختی سطح جاذب و میزان انرژی جذب در سطوح مختلف است. این عوامل با رسم نمودار خطی $\ln(q_e)$ در برابر $\ln(C_e)$ تعیین می‌شوند. در این نمودار، شیب برابر با $1/n$ و عرض از مبدأ برابر با $\ln K_F$ است.

مطالعات سینتیکی جهت تحلیل رفتار جذب رنگزا در طول زمان و بررسی سرعت واکنش استفاده شد. برای این منظور، شرایط بهینه

pH، دما و مقدار ۰/۰۷۵ گرم جاذب تعیین گردید و به محلول حاوی ۵۰ ppm از رنگزا ریمازول بلک B اضافه شد. نمونه‌ها در زمان‌های مختلف (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه) در آنکوباتور شیکردار قرار گرفتند تا تغییرات غلظت رنگزا با گذشت زمان بررسی شود. مقدار جذب (یا حذف) بر پایه روابط تجربی (۸ و ۹) محاسبه گردید. در این مرحله، برای بررسی سینتیک جذب، از مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم استفاده شد که به ترتیب با روابط ۸ و ۹ قابل توصیف هستند. هدف از این تحلیل‌ها، شناخت دقیق‌تر از رفتار دینامیکی فرایند جذب و ارزیابی عوامل مربوط به سرعت واکنش بود.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (8)$$

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

در روابط فوق q_e و q_t به ترتیب نشان دهنده مقدار رنگزای جذب‌شده در یک زمان معین و در زمان تعادل برحسب mg/g k_1 ثابت سرعت در مدل سینتیکی شبه مرتبه اول برحسب $1/\text{min}$ و k_2 ثابت سرعت در مدل شبه مرتبه دوم برحسب g/mg min می‌باشد (۲۷، ۲۸). مدل سینتیکی شبه مرتبه اغلب برای توصیف جذب فیزیکی مناسب است. عوامل کلیدی آن شامل q_e و k_1 هستند که معمولاً با رسم نمودار خطی $\ln(q_e - q_t)$ در برابر t تعیین می‌شوند (۲۰). مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم معمولاً برای فرایندهای جذب شیمیایی کاربرد دارد. در این مدل نیز عوامل q_e و k_2 از عوامل کلیدی مدل هستند که از طریق رسم t/q در برابر t محاسبه می‌شوند (۲۰).

لازم به ذکر است که به منظور بررسی دقت مدل‌ها علاوه بر ضریب تعیین (R_2) سایر توابع خطای ریاضی مانند مجموع مربعات خطاها (SSE) و میانگین مربعات خطا (RMSE) به کار گرفته شدند. فرمول آنها به ترتیب در روابط ۱۰ و ۱۱ آورده شده است. q_{obs} و q_{pre} به ترتیب ظرفیت جذب اندازه‌گیری شده و محاسبه شده، N تعداد مقادیر مشاهداتی است (۲۱).

$$SSE = \frac{\sum_{i=1}^n (q_{\text{obs}} - q_{\text{pre}})_i^2}{N} \quad (10)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (q_{\text{obs}} - q_{\text{pre}})^2}{N}} \quad (11)$$

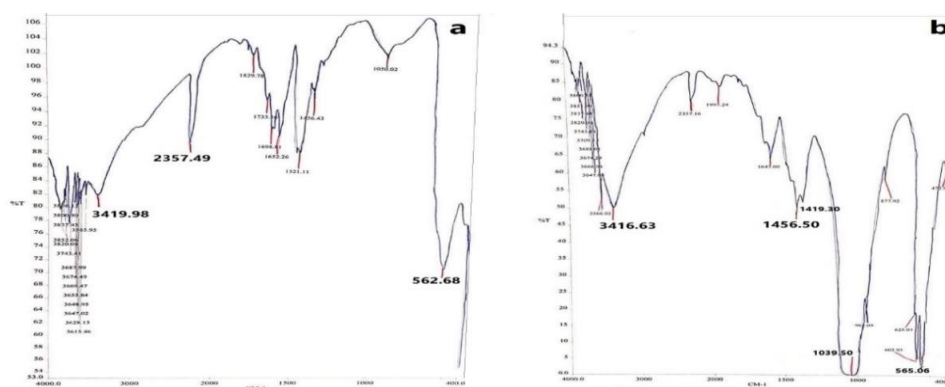
۳- نتایج و بحث

۳-۱- ویژگی‌های ساختاری و شیمیایی جاذب‌ها

نتایج آزمون طیف‌سنجی فرو سرخ (FTIR) بر روی نانو ذرات اکسید آهن و هیدروکسی آپاتیت در شکل ۱ نشان داده شده است. بر اساس نتایج شکل ۱ (الف)، قله‌های مشاهده‌شده در نواحی حدود ۳۴۱۹،

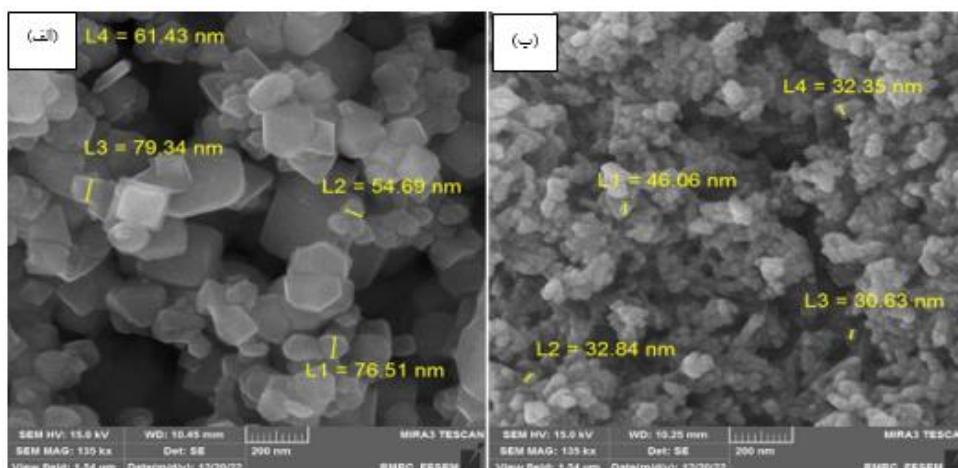
میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) قبل از جذب رنگزا نشان دادند که نانو ذرات اکسید آهن دارای اندازه تقریبی ۶۸ نانومتر بوده و هیدروکسی آپاتیت نیز دارای ابعاد ۳۵ نانومتری می‌باشد (شکل ۲). ابعاد کوچک و نانومتری ذرات اکسید آهن و هیدروکسی آپاتیت نشان‌دهنده توانایی بالا در جذب رنگدانه و ظرفیت بالای آن برای حذف رنگزا از محلول آبی می‌باشد. آزمون پراش انرژی پرتو ایکس برای تعیین عناصر تشکیل دهنده اکسید آهن و هیدروکسی آپاتیت انجام شد. شکل ۳ تصویر EDX مربوط به اکسید آهن و هیدروکسی آپاتیت را نشان می‌دهد. وجود عناصر اکسیژن (O) و آهن (Fe) در نتایج آزمون اکسید آهن و عناصر فسفر (P)، کلسیم (Ca) و O در آزمون هیدروکسی آپاتیت و عدم وجود عناصر دیگر گواه بر خالص بودن این دو جاذب می‌باشد (شکل ۳ الف و ب). در شکل ۴، الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) مربوط به نانوجاذب‌ها نمایش داده شده است.

۲۳۵۷ و 562 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های عاملی C-H، O-H و پیوند Fe-O در ساختار نانوذرات اکسید آهن هستند. این نتایج با گزارش‌های اخیر مربوط به نانوذرات Fe_3O_4 سنتز شده با عصاره گیاهی مطابقت دارد (۲۲). حضور این گروه‌های عاملی می‌تواند نقش مؤثری در برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی و پیوندهای هیدروژنی با گروه‌های آنیونی رنگزاهای سولفات‌شده داشته باشد که در نتیجه موجب افزایش بازده جذب سطحی می‌گردد (۲۳). همچنین با توجه به نتایج مربوط به هیدروکسی آپاتیت (شکل ۱ b)، قله موجود در طول موج 3416 cm^{-1} حضور پیوند O-H، طول موج‌های 1456 cm^{-1} پیوند C-O و 1039 cm^{-1} پیوند P-O و Ca-O در این نانو ذره را نشان می‌دهند که با نتایج مطالعات انجام شده توسط مبارک و همکارانش (۲۰۲۴) مطابقت دارد (۲۴). این پیوندها به‌ویژه در محیط‌های اسیدی، می‌توانند از طریق پیوند یونی یا هیدروژنی با گروه‌های رنگزا تعامل داشته باشند (۲۵). تصاویر



شکل ۱: طیف FTIR. (a) اکسید آهن و (b) هیدروکسی آپاتیت.

Figure 1: FTIR spectrum a) iron oxide, b) hydroxyapatite.

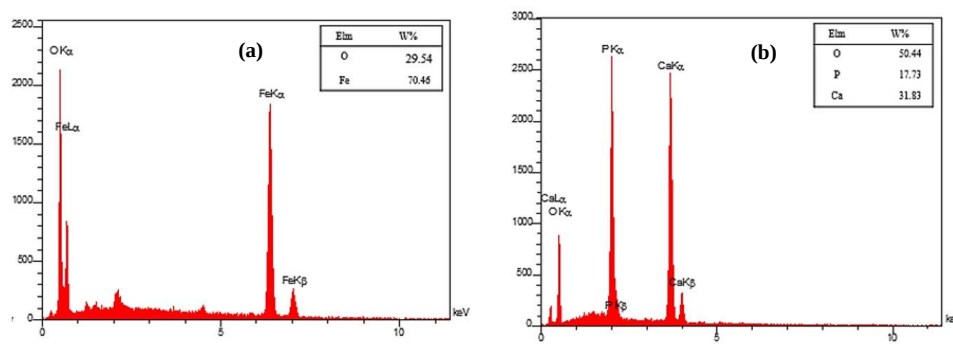


شکل ۲: تصاویر SEM. (a) اکسید آهن و (b) هیدروکسی آپاتیت.

Figure 2: SEM images: a) iron oxide, and b) hydroxyapatite.

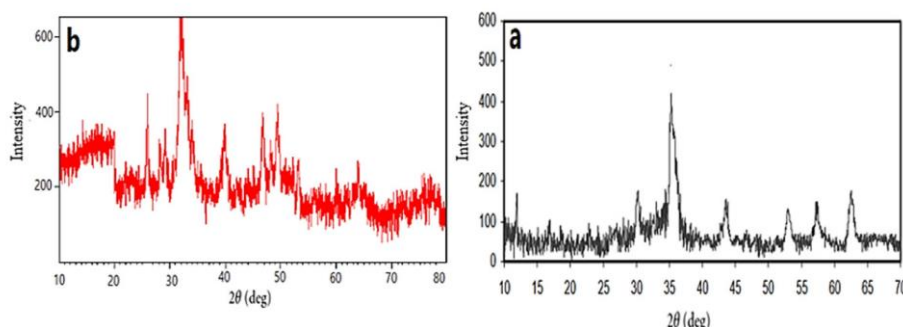
همکارانش (۲۸) و همچنین لارا اوچاو و همکارانش (۲۹) مطابقت دارد. سطح ویژه هیدروکسی آپاتیت ($50/67 \text{ m}^2/\text{g}$) تقریباً دو برابر سطح ویژه اکسید آهن ($24/80 \text{ m}^2/\text{g}$) است، که نشان دهنده دسترسی بیشتر به مکان‌های فعال سطحی برای جذب رنگزا می‌باشد. همچنین، حجم کل حفرات در هیدروکسی آپاتیت ($0/52 \text{ cm}^3/\text{g}$) در مقایسه با اکسید آهن ($0/09 \text{ m}^3/\text{g}$) بسیار بیشتر است که بیانگر ساختار متخلخل‌تر آن است. در مقابل، میانگین قطر حفرات در اکسید آهن ($25/71 \text{ nm}$) کوچک‌تر از هیدروکسی آپاتیت ($36/36 \text{ nm}$) است. این ویژگی ممکن است نفوذ اولیه رنگزا را در حفرات کندتر کند، همچنین به دلیل تعداد کمتر حفرات و سطح ویژه پایین‌تر، ظرفیت نهایی جذب محدودتر خواهد بود. این تفاوت‌ها می‌تواند نقش کلیدی در تفاوت رفتار جذب، زمان تعادل و ظرفیت نهایی جذب دو جاذب ایفا کند. به‌ویژه، سطح ویژه بالای هیدروکسی آپاتیت ممکن است دلیل جذب سریع‌تر در زمان‌های تماس کوتاه‌تر باشد، در حالی که بازده نهایی بالاتر اکسید آهن بیشتر ناشی از برهم‌کنش‌های سطحی قوی‌تر (بار سطحی مثبت در pH پایین) با گروه‌های آنیونی رنگزا باشد. شکل ۵ پتانسیل زتای اکسید آهن و نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، افزایش pH منجر به کاهش پتانسیل زتا می‌گردد.

قله‌های پراش مربوط به نانو ذرات اکسید آهن در زوایای 30° ، $35/5^\circ$ ، $43/1^\circ$ و $57/2^\circ$ درجه مشاهده می‌شوند که با الگوی ساختاری اکسید آهن منطبق بر کارت JCPDS شماره $06-0629$ مطابقت دارند (شکل a ۴). همچنین، قله‌های پراش مربوط به هیدروکسی آپاتیت در زوایای 26° ، 32° تا 34° و 40° تا 54° درجه ظاهر شده‌اند که با الگوی ساختاری هیدروکسی آپاتیت مطابق با کارت JCPDS شماره $09-0432$ تطابق دارند (شکل b ۴). بررسی الگوهای XRD نشان می‌دهد که نتایج به دست آمده با یافته‌های مطالعات پیشین در زمینه سنتز و شناسایی نانو ذرات اکسید آهن (۲۶) و هیدروکسی آپاتیت (۲۷) هم‌خوانی دارد و قله‌های شاخص مشاهده شده تأییدکننده ساختار متفاوت این دو نانو جاذب هستند. نتایج حاصل از آزمون BET برای دو جاذب اکسید آهن و هیدروکسی آپاتیت در جدول ۲ ارائه شده است. علیرغم ابعاد نانومتری ذرات (مشاهده شده با SEM)، نتایج BET نشان‌دهنده سطح ویژه نسبتاً پایین جاذب‌ها به ویژه اکسید آهن است. این تناقض به دلیل تجمع ذرات، انسداد حفرات و عدم توسعه ریزحفرات رخ می‌دهد و حاکی از آن است که ابعاد نانومتری لزوماً به معنای سطح ویژه بالا نیست و تفسیر دقیق ویژگی‌های سطحی ضروری است. این نتایج با یافته‌های گزارش شده توسط وانگ و



شکل ۳: نتایج EDAX. (a) اکسید آهن و (b) هیدروکسی آپاتیت.

Figure 3: EDAX (a) iron oxide, and (b) hydroxyapatite.



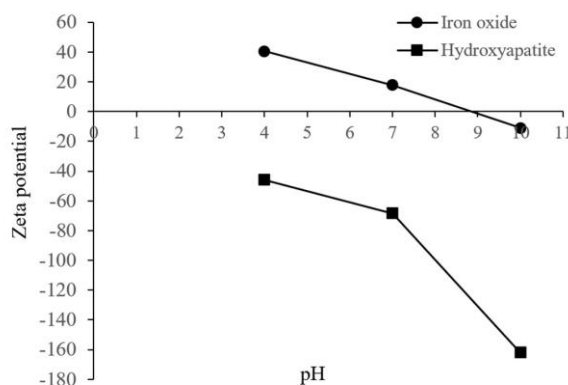
شکل ۴: نتایج XRD. (a) اکسید آهن، (b) هیدروکسی آپاتیت.

Figure 4: XRD results, (a) iron oxide, and (b) hydroxyapatite.

جدول ۲: نتایج آزمون BET جاذب‌ها.

Table 2: BET analysis results of the adsorbents.

Adsorbents	Total pore volume (cm ³ (g ⁻¹))	Average pore diameter (nm)	specific surface area (m ² g ⁻¹)
Iron oxide (Fe ₃ O ₄)	0.09	25.71	24.80
Hydroxyapatite	0.52	36.36	56.72



شکل ۵: تاثیر pH بر مقدار پتانسیل زتا.

Figure 5: Effect of pH on zeta potential.

۲-۳- آزمایشات جذب

۲-۳-۱- اثر مقدار جاذب

بررسی اثر مقدار جاذب بر حذف رنگزا ریمازول بلک B با استفاده از جاذب‌های اکسید آهن و هیدروکسی آپاتیت در غلظت ثابت ۵۰ ppm نشان داد که با افزایش مقدار جاذب از ۱ تا ۵ گرم بر لیتر، بازده جذب هر دو جاذب افزایش یافت (شکل a ۶). از سوی دیگر، با افزایش مقدار جاذب، ظرفیت جذب کاهش یافت. این کاهش به دلیل غیراشباع ماندن برخی از جایگاه‌های فعال در فرایند جذب سطحی است که می‌تواند ناشی از هم‌پوشانی جایگاه‌ها و کلوخه شدن ذرات جاذب باشد (شکل b ۶). افزایش مقدار جاذب با فراهم کردن تعداد بیشتری از مکان‌های فعال و افزایش سطح تماس، موجب تسریع در دستیابی به تعادل و افزایش بازده جذب رنگزا می‌شود (۳۱، ۳۲). با این حال، پس از اشباع نسبی این مکان‌ها، بازده جذب به دلیل محدودیت مکان‌های فعال یا پدیده‌هایی نظیر هم‌پوشانی و کلوخه شدن ذرات، کاهش یافته یا در سطح ثابتی باقی می‌ماند (۳۳). بیشینه بازده حذف برای اکسید آهن و هیدروکسی آپاتیت به ترتیب ۴۵/۴۰ درصد (ظرفیت جذب mg/g) و ۷/۵۷ درصد (ظرفیت جذب mg/g) در غلظت ۳ گرم بر لیتر به دست آمد که به عنوان مقدار بهینه برای مراحل بعدی انتخاب شد. این نتایج با یافته‌های لیو^۱ و همکارانش (۲۰۱۵) و ویمونسز^۲ و همکارانش (۲۰۰۹) هم‌خوانی دارد (۳۴، ۳۵).

با این حال، هر یک از نانو ذرات رفتار متفاوتی در پاسخ به تغییرات pH از خود نشان می‌دهند، که این امر امکان کنترل دقیق بار سطحی آن‌ها و در نتیجه، بهینه‌سازی بر هم‌کنش‌های الکترواستاتیکی در فرایند جذب را فراهم می‌کند. مقدار پتانسیل زتا اکسید آهن در pH پایین حدود ۴۰ mV (میلی ولت) بود و با افزایش pH به تدریج کاهش یافت تا اینکه در حدود pH برابر ۹ به صفر رسید. بنابراین در نقطه‌ای که در آن پتانسیل زتا به صفر می‌رسد و نقطه ایزوالکتریک شناخته می‌شود، که معرف نقطه بار صفر (pH_{pzc}) برای جاذب می‌باشد (۳۰). در این pH، سطح جاذب فاقد بار خالص الکتریکی است و برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی بین جاذب و جذب‌شونده در محلول به حداقل می‌رسد. بنابراین در pH‌های کمتر از pH_{pzc}، سطح جاذب دارای بار مثبت است و در نتیجه جذب گونه‌های آنیونی را تسهیل می‌کند، در حالی که در pH‌های بالاتر از pH_{pzc}، بار سطحی منفی شده و می‌تواند جذب گونه‌های کاتیونی را بهبود بخشد. برای هیدروکسی آپاتیت، پتانسیل زتا در تمامی بازه pH بررسی شده منفی باقی ماند و از حدود ۴۰ mV در pH برابر ۴ به ۱۶۰ mV در pH برابر ۱۰ کاهش یافت. این رفتار نشان می‌دهد که pH بار صفر برای هیدروکسی آپاتیت کمتر از pH برابر ۴ بوده است و سطح آن در شرایط آزمایش همواره دارای بار منفی است. چنین سطحی، جذب رنگزاهای کاتیونی را در کل بازه pH تسهیل می‌کند.

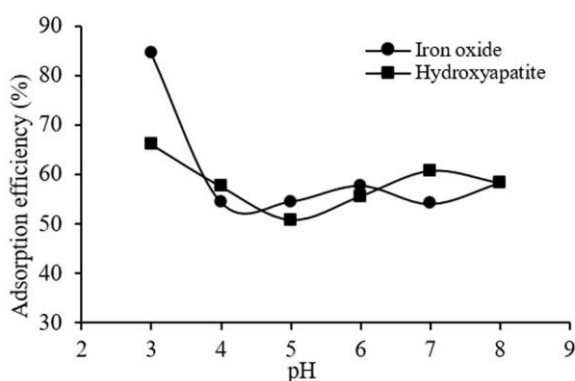
² Vimonses

¹ Liu

مطالعات آنان بازده حذف در محیط اسیدی افزایش و هنگام افزایش pH، کاهش قابل توجهی نشان می‌دهد (۳۸، ۳۷). بررسی تغییرات پتانسیل زتا جاذب‌ها در بازه pH نیز نشان داد که رفتار بار سطحی آن‌ها با افزایش pH، منفی می‌شود (شکل ۵). با توجه به نتایج پتانسیل زتا در pH پایین، تعداد بار مثبت در سطح جاذب‌ها بیشتر است بنابراین مناسب برای جذب رنگزهای آنیونی است. در حالی که در pH بالاتر، بار سطحی منفی‌تر شده و جذب رنگزهای کاتیونی را تسهیل می‌کند. در pHهای بسیار بالا، به دلیل افزایش غلظت یون‌های OH^- و رقابت آن‌ها با مولکول‌های رنگزا برای مکان‌های فعال سطح جاذب، ظرفیت جذب سطحی کاهش می‌یابد. همچنین، تغییر pH محیط می‌تواند با تأثیر بر یونی‌شدن گروه‌های عاملی سطح جاذب، سازوکارهای دخیل در جذب سطحی را نیز تحت تأثیر قرار دهد. از جمله این سازوکارها می‌توان به برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی، پیوند هیدروژنی و نیروهای واندروالس اشاره کرد که در شرایط مختلف pH می‌توانند نقش غالب داشته باشند (۳۹).

۳-۲-۳ اثر زمان تماس

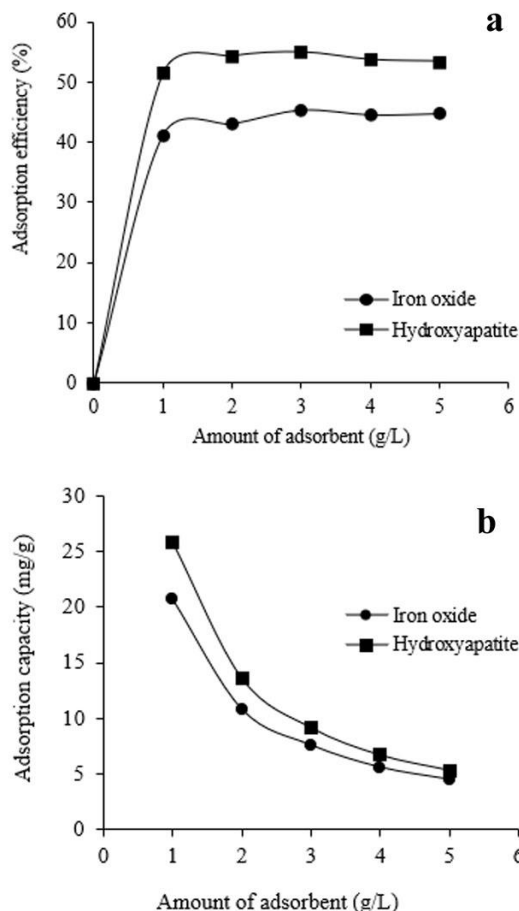
یکی از عوامل مهم در طراحی و مدل‌سازی فرایندهای جذب سطحی، زمان تماس می‌باشد. ظرفیت جذب با افزایش زمان تماس افزایش می‌یابد و بعد از اشغال شدن تمامی مکان‌های فعال جاذب سرعت جذب تا زمانی که به تعادل برسد، کاهش می‌یابد (۴۰). بررسی زمان‌های ۱۸۰ min و ۱۲۰، ۹۰، ۶۰، ۵۰، ۴۰، ۳۰، ۲۰، ۱۰ بر حذف رنگزا توسط جاذب در غلظت ۵۰ ppm رنگزا و سایر عوامل بهینه تعیین شده برای هر جاذب در حذف هر یک از رنگزاها انجام شد (شکل ۸).



شکل ۷: اثر pH بر روی بازده جذب رنگزای ریمازول بلک B.

(غلظت رنگزا: ۵۰ ppm، حجم محلول ۰/۰۲۵ لیتر، جرم جاذب ۰/۰۷۵ گرم).

Figure 7: Effect of pH on adsorption efficiency of Remazol Black B dye (dye concentration: 50 ppm, solution volume: 0.025 L, adsorbent mass: 0.075 g).



شکل ۶: اثر مقدار جاذب بر (a) بازده جذب و (b) ظرفیت جذب رنگزا (غلظت رنگزا: ۵۰ ppm در حجم ۰/۰۲۵ لیتر).

Figure 6: Effect of adsorbent dosage on (a) adsorption efficiency and (b) dye adsorption (dye concentration: 50 ppm in 0.025 L volume).

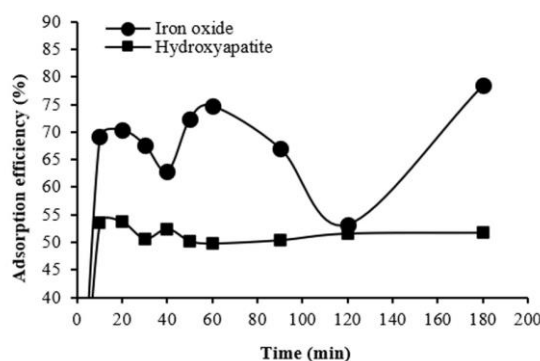
۳-۲-۲ اثر pH

pH محلول رنگزا از طریق تأثیر بر یونی‌شدن اجزای محلول، بار سطحی جاذب، شیمی محیط و تفکیک گروه‌های عاملی فعال، نقش تعیین‌کننده‌ای در ظرفیت و کارایی فرایند جذب سطحی ایفا می‌کند (۳۶). بر اساس نتایج ارائه شده در شکل ۷، با افزایش pH، کارایی حذف رنگزای ریمازول بلک B کاهش یافت. بیشترین میزان جذب برای نانو ذرات اکسید آهن و هیدروکسی آپاتیت به ترتیب برابر با ۸۴/۶۵ و ۶۶ درصد در pH برابر ۳ مشاهده شد. این رفتار را می‌توان به بار مثبت سطحی جاذب‌ها در شرایط اسیدی و در نتیجه، برهم‌کنش الکترواستاتیک مؤثر با مولکول‌های آنیونی رنگزا نسبت داد. بنابراین، مقدار بهینه pH برای هر دو جاذب برابر با ۳ تعیین گردید. این یافته‌ها همسو با نتایج گزارش‌شده توسط ال‌غنج‌اوی^۱ و همکارانش (۲۰۲۵) و همچنین کیم^۲ و همکارانش (۲۰۲۵) هم‌راستا است، به‌طوری‌که در

² Kim

¹ El Ghanjaoui

ساختاری جاذب‌ها قرار گیرد، در نتیجه تغییر در ساختار جاذب‌ها می‌تواند مکان‌های جذب و فعل و انفعالات را افزایش دهد و در نتیجه بر دما تأثیر بگذارد (۴۵). بنابراین به منظور بررسی خصوصیات ترمودینامیکی، آزمایشات جذب رنگزا ریمازول بلک B توسط اکسید آهن و هیدروکسی آپاتیت، برای تمامی دماها بررسی شد (جدول ۳). با توجه به نتایج جدول ۳، مقادیر ΔG جذب رنگزا ریمازول بلک B بر روی جاذب‌های اکسید آهن و هیدروکسی آپاتیت در تمامی دماها منفی بوده به طوری که در دمای 35°C (۳۰۸ کلوین) و 15°C (۲۸۸ کلوین) به ترتیب برابر $-17,43$ و $-13,74$ کیلوژول بر مول تخمین زده شد که نشان‌دهنده فرایند جذب خودبه‌خودی بوده است. همچنین جذب ریمازول بلک B توسط اکسید آهن و هیدروکسی آپاتیت به ترتیب فرایندی گرماگیر ($\Delta H > 0$) و گرمازا ($\Delta H < 0$) است و با افزایش بی‌نظمی ($\Delta S > 0$) همراه بوده است (جدول ۳). در فرایندهای جذب گرماگیر، افزایش دما معمولاً منجر به بهبود ظرفیت جذب می‌شود که این امر ناشی از افزایش تحرک مولکولی و سرعت انتشار ذرات جذب شونده است؛ همان‌طور که در جذب رنگزا ریمازول بلک B توسط جاذب اکسید آهن مشاهده شده است (۴۶). از طرفی نتایج ترمودینامیکی نشان داد که جذب رنگزا ریمازول بلک B توسط هیدروکسی آپاتیت فرایندی گرمازا است، که با آنتالپی منفی ($-2/08 \text{ kJ/mol}$) تأیید می‌شود (جدول ۳). گرما بودن این فرایند به دلیل برهم‌کنش‌های سطحی بین گروه‌های عاملی رنگزا مانند SO_3^- و یون‌های فعال سطح جاذب (Ca^{2+} ، PO_4^{3-}) از طریق پیوندهای الکترواستاتیکی، هیدروژنی یا دو قطبی رخ می‌دهد. همچنین، جایگزینی مولکول‌های آب یا یون‌ها از سطح جاذب با مولکول‌های رنگزا باعث کاهش انرژی سطحی و آزادسازی انرژی به صورت گرما می‌شود (۴۷). به‌طور کلی می‌توان گفت حذف رنگزا ریمازول بلک B توسط هر دو جاذب از نظر ترمودینامیکی در همه دماها فرایندی مطلوب و خودبه‌خودی می‌باشد. با این حال، روند افزایش جذب رنگزا توسط اکسید آهن در برخی دماها (۲۰، ۴۰) دارای نوسان و افت جزئی بازده است. این رفتار ممکن است به دلیل ساختار متراکم و حفرات بزرگ‌تر اکسید آهن (۶۳,۸۸ nm) باشد که در دماهای پایین‌تر، انرژی کافی برای نفوذ مؤثر رنگزا به درون حفرات را فراهم نمی‌کند. از طرفی با افزایش دما تا حدودی، برخی پیوندهای سطحی نظیر پیوندهای هیدروژنی یا برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی ممکن است به طور موقت تضعیف شده و بازده جذب کاهش یابد. همچنین احتمال تغییرات گذرا در ساختار سطحی جاذب (مانند آزاد شدن آب یا جابه‌جایی یون‌های سطحی) می‌تواند تعداد مکان‌های فعال را در این دماها کاهش دهد. پدیده‌های مشابه در مطالعات اخیر نیز گزارش شده است، نونیز^۳ و همکاران (۲۰۲۴) در بررسی فعالیت کاتالیزوری نانوذرات $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ در فرایند فنتون مشاهده کردند که فعالیت جاذب در دماهای پایین یا میانی افت می‌کند اما در دماهای بالاتر کارایی به شکل قابل‌توجهی افزایش می‌یابد (۴۸).



شکل ۸: اثر زمان تماس بر بازده جذب رنگزا ریمازول بلک B (غلظت رنگزا: ۵۰ ppm، حجم محلول ۰/۰۲۵ لیتر، جرم جاذب ۰/۰۷۵ گرم، pH برابر ۳).

Figure 8: Effect of contact time on adsorption efficiency of Remazol Black B dye (dye concentration: 50 ppm, solution volume: 0.025 L, adsorbent mass: 0.075 g, pH = 3).

همان‌طور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود زمان تماس بهینه جهت حذف رنگزا ریمازول بلک B توسط اکسید آهن ۱۸۰ min (۷۸/۵۰ درصد) و توسط هیدروکسی آپاتیت ۲۰ min (۵۳/۷۵ درصد) می‌باشد که نشان‌دهنده سرعت بالای جذب ریمازول بلک B توسط هیدروکسی آپاتیت نسبت به اکسید آهن در زمان کوتاه‌تر است. بنابراین جاذب اکسید آهن، برخلاف هیدروکسی آپاتیت نیاز به زمان طولانی برای دستیابی به حداکثر بازده جذب داشت. این رفتار کند و تدریجی احتمالاً به دلیل سطح ویژه پایین‌تر، احتمال وقوع پدیده کلوخه‌شدن، و نیاز به فعال‌سازی تدریجی مکان‌های جذب در تماس بلند مدت با محلول رنگزا می‌باشد. نتایج بدست آمده توسط کامرانی‌فر^۱ و همکارانش (۲۰۱۷) برای حذف رنگزا ریمازول بلک B توسط کیتوسان نشان داد که در زمان ۶۶ min به بعد ثابت شده است (۴۱).

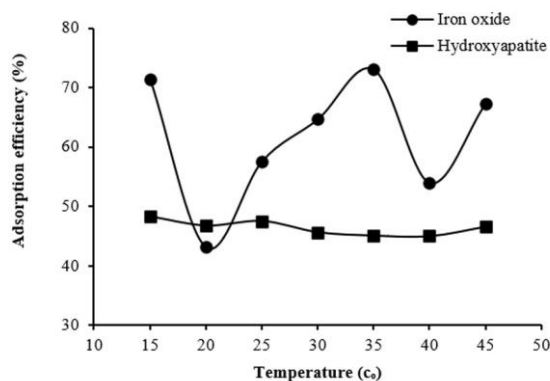
۳-۲-۴- اثر دما و ثابت‌های ترمودینامیکی جذب سطحی

دما به طور قابل توجهی بر بازده جذب رنگزا توسط جاذب‌ها تأثیر می‌گذارد و فرایند بسته به نوع رنگزا و جاذب مورد استفاده، می‌تواند گرماگیر یا گرمازا باشد (۴۲). در شکل ۹ نتایج بدست آمده از مطالعه اثر دما بر روی حذف رنگزا ریمازول بلک B با استفاده از دو جاذب اکسید آهن و هیدروکسی آپاتیت به صورت مجزا در دماهای ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵، ۴۰ و 45°C و سایر عوامل تعیین شده (pH برابر ۳، مقدار جاذب برابر ۳ گرم) در مراحل قبلی نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود دمای 35°C و ۱۵ به ترتیب دمای بهینه برای حذف رنگزا ریمازول بلک B توسط دو جاذب اکسید آهن و هیدروکسی آپاتیت می‌باشد که با تحقیقات خان^۲ و همکارانش مطابقت داشت (۴۳). به طور کلی، درک ماهیت ترمودینامیکی فرایند جذب سطحی برای بهینه‌سازی بازده جذب رنگزا در دماهای مختلف بسیار مهم است (۴۴). فرایند جذب سطحی می‌تواند تحت تأثیر تغییرات

³ Nuñez

¹ Kamranifar

² Khan



شکل ۹: اثر دما بر بازده جذب رنگزا ریمازول بلک B (غلظت رنگزا: ۵۰ ppm، حجم محلول ۰/۰۲۵ لیتر، جرم جاذب ۰/۰۷۵ گرم، pH برابر ۳).

Figure 9: Effect of temperature on adsorption efficiency of Remazol Black B dye (dye concentration: 50 ppm, solution volume: 0.025 L, adsorbent mass: 0.075 g, pH = 3)

جدول ۳: نتایج عوامل ترمودینامیکی جذب ریمازول بلک B توسط جاذب اکسید آهن و هیدروکسی آپاتیت.

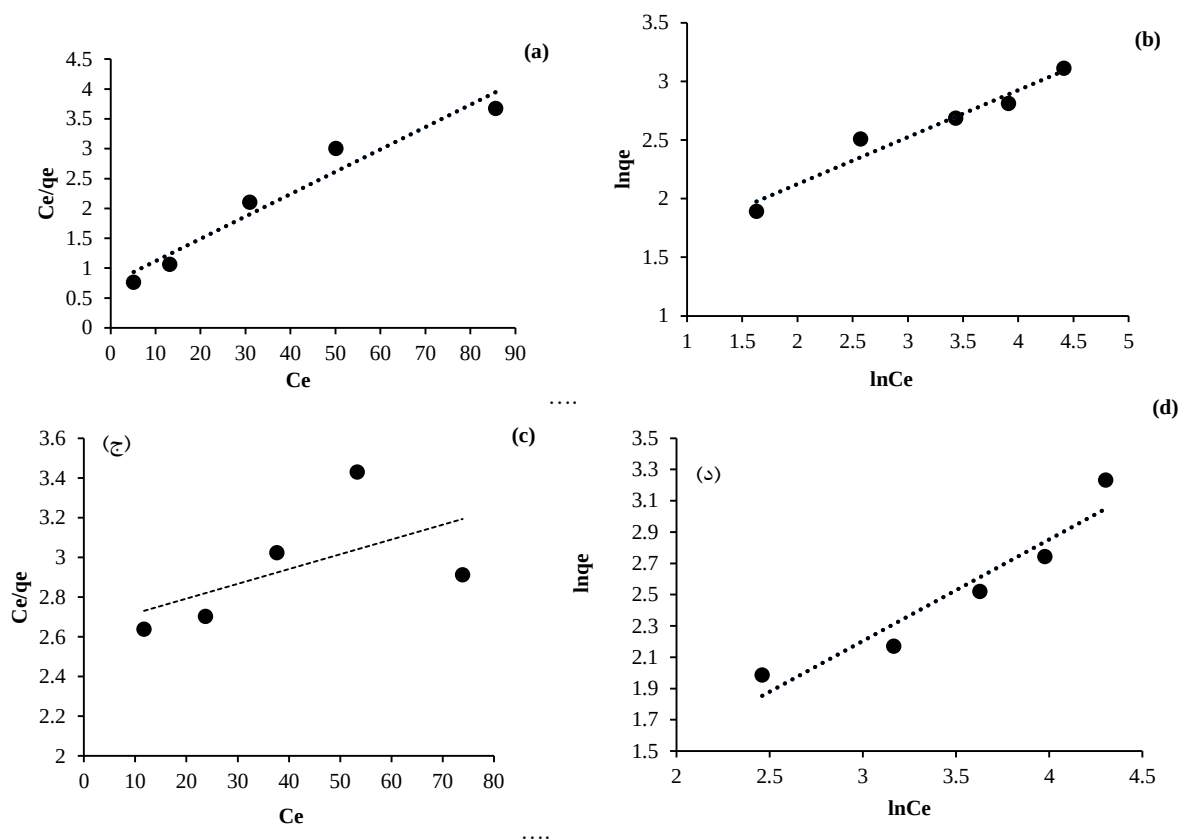
Table 3: Thermodynamic parameters of Remazol Black B adsorption by iron oxide and hydroxyapatite adsorbents.

Hydroxyapatite				Iron oxide			
ΔS (J mol ⁻¹)	ΔH (KJ mol ⁻¹)	ΔG (KJ mol ⁻¹)	T (K)	ΔS (J mol ⁻¹)	ΔH (KJ mol ⁻¹)	ΔG (KJ mol ⁻¹)	T (K)
-	-	-13.74	288	-	-	-16.11	288
-	-	-13.83	293	-	-	-13.48	293
+39	-2.08	-14.14	298	+69.37	+143.50	-15.15	298
-	-	-14.20	303	-	-	-16.16	303
-	-	-14.37	308	-	-	-17.43	308
-	-	-14.60	313	-	-	-15.53	313
-	-	-14.99	318	-	-	-17.27	318

داد که هر دو مدل لانگمویر و فروندلیچ قادر به توصیف مطلوب جذب رنگزا توسط اکسید آهن هستند، به گونه‌ای که مقدار R^2 برابر با ۰/۹۵ برای هر دو مدل محاسبه شد. همچنین مقدار RMSE و SSE برای مدل فروندلیچ (به ترتیب برابر ۰/۳۸ و ۰/۱۴) کمتر از مقدار متناظر در مدل لانگمویر (۱/۲۰ و ۱/۴۴) بود که نشان دهنده برازش بهتر مدل فروندلیچ با داده‌های ایزوترم جذب رنگزا توسط اکسید آهن است (شکل ۱۰ a و b) و جدول ۴). بر اساس عوامل محاسبه شده لانگمویر، حداکثر ظرفیت جذب (q_m) برای رنگ ریمازول بلک B توسط اکسید آهن برابر ۲۶/۷۳ mg/g است که تطابق مناسبی با مقدار تجربی جذب ۲۶/۴۶ mg/g دارد و نشان می‌دهد که فرایند جذب تا حدودی به صورت تک لایه‌ای انجام شده است.

۳-۲-۵- ایزوترم و سینتیک جذب

ایزوترم و سینتیک جذب رنگزا ریمازول بلک B روی جاذب‌های اکسید آهن و هیدروکسی آپاتیت با استفاده از روابط لانگمویر، فروندلیچ، شبه مرتبه اول و رابطه شبه مرتبه دوم با تطبیق داده‌های به دست آمده به صورت تجربی با روابط (۶-۹) ارزیابی شدند. رفتار همبستگی مدل‌های ایزوترم جذب جاذب‌ها با داده‌های تجربی در شکل ۱۰ (الف -د) نشان داده شده است. عواملی از جمله مقادیر ضریب همبستگی (R^2)، مجموع مربعات خطا (SSE) و میانگین مربعات خطا (RMSE) برای مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ برای حذف رنگزا ریمازول بلک B توسط جاذب‌های اکسید آهن و هیدروکسی آپاتیت در جدول ۴ ارائه شده است. براساس نتایج جدول ۴، بررسی مقادیر R^2 ، SSE و RMSE نشان



شکل ۱۰: نتایج برازش مدل‌های ایزوترم جذب رنگزا ریمازول بلک B (a) مدل لانگمویر اکسید آهن، (b) مدل فروندلیچ اکسید آهن، (c) مدل لانگمویر هیدروکسی آپاتیت و (d) مدل فروندلیچ هیدروکسی آپاتیت.

Figure 10: Fitting results of adsorption isotherm models for Remazol Black B dye: (a) Langmuir model for iron oxide, (b) Freundlich model for iron oxide, (c) Langmuir model for hydroxyapatite, and (d) Freundlich model for hydroxyapatite.

جدول ۴: عوامل مدل‌های ایزوترم جذب رنگزا ریمازول بلک B بر روی جاذب‌ها.

Table 4: Parameters of isotherm models for the adsorption of Remazol Black B dye on adsorbents.

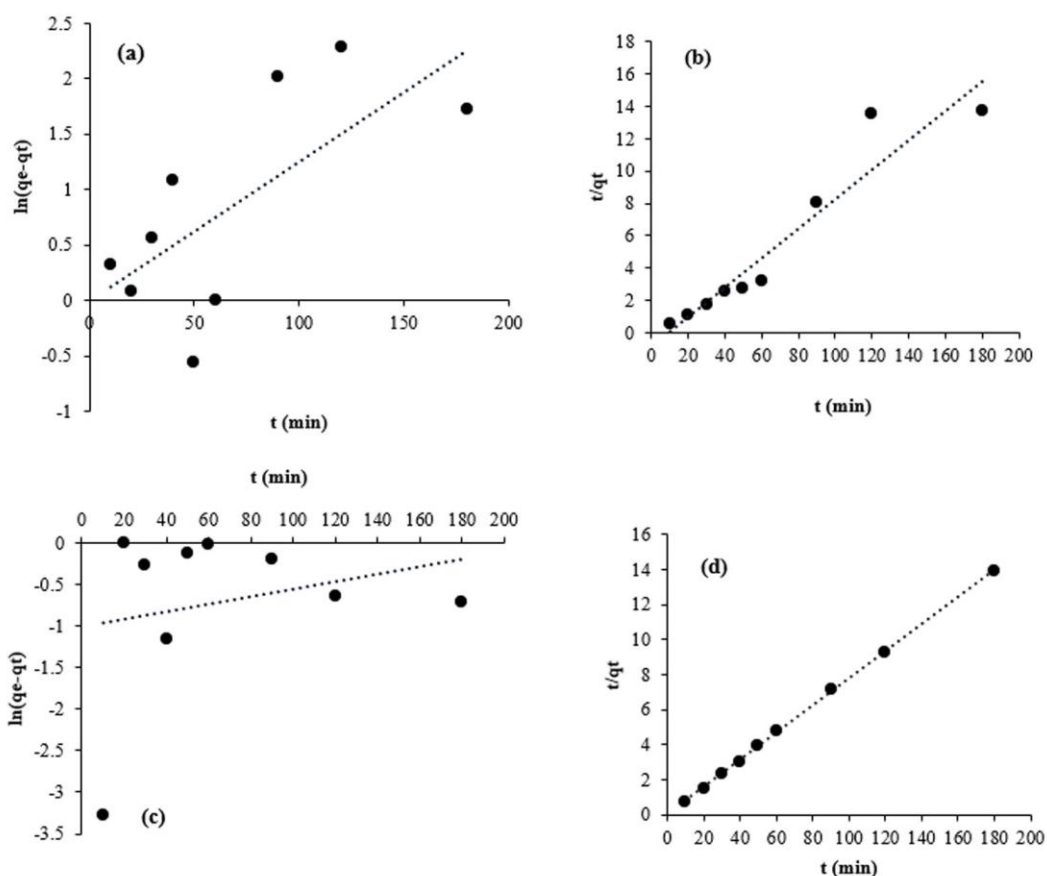
Isotherm models											
Adsorbents	Langmuir						Freundlich				
	q_{exp} (mg/g)	q_m (mg/g)	K_L (L/g)	R^2	SSE	RMSE	K_F ((mg/g) (L/mg) ^{1/n})	$1/n$	R^2	SSE	RMSE
Iron oxide	22.46	26.73	0.05	0.95	1.44	1.20	3.76	0.40	0.95	0.14	0.38
Hydroxyapatite	25.36	135.14	0.003	0.34	0.05	0.23	1.29	0.65	0.91	0.02	0.13

بیانگر قدرت جذب بالاتر جاذب می‌باشد. برای اکسید آهن این مقدار برابر ۳/۷۶ به دست آمد که نشان دهنده تمایل زیاد این جاذب برای جذب رنگزا در غلظت‌های پایین است. مقدار $1/n$ برابر ۰/۴ نیز حاکی از جذب مطلوب و فیزیکی است که بر سطحی ناهمگن رخ داده و نشان دهنده توزیع ناهمسان انرژی‌های جذب می‌باشد (۵۰). در مورد جاذب هیدروکسی آپاتیت، برازش داده‌های جذب با مدل فروندلیچ با R^2 برابر ۰/۹۱ بهتر از مدل لانگمویر (۰/۳۴ درصد) بود (شکل d ۱۰، جدول ۴).

بر اساس نتایج مطالعه‌ای که با هدف بررسی کارایی نانو کامپوزیت پوستره صدف/اکسید آهن (II) در حذف رنگزای دایرکت رد ۸۱ از محلول‌های آبی انجام شد، مشخص شد که مدل لانگمویر بهترین برازش را با داده‌های جذب ارائه می‌دهد. این نتیجه بیانگر آن است که فرایند جذب سطحی به صورت تک‌لایه‌ای و بر روی سطحی با تعداد محدودی از مکان‌های فعال انجام می‌شود (۴۹). طبق مدل فروندلیچ، پارامتر K_F نمایانگر ظرفیت جذب نسبی جاذب است. مقدار بیشتر K_F

در مجموع می‌توان گفت مدل فروندلیچ سازگاری بهتری با داده‌های تجربی برای هر دو جاذب داشته است. در این مدل، فرض بر این است که سطح جاذب دارای توزیع غیریکنواختی از مکان‌های جذب با انرژی‌های متفاوت است، که با ویژگی‌های سطحی هر دو جاذب به‌ویژه هیدروکسی آپاتیت همخوانی دارد. یافته‌های این تحقیق با نتایج مطالعه آکسو و همکارانش (۲۰۱۰) نیز هماهنگ است که در آن مدل فروندلیچ برای جذب رنگزا بر روی سطوح ناهمگن مناسب‌تر شناخته شد (۵۱). بررسی مدل‌های سینتیکی جذب رنگزای ریمازول بلک B روی جاذب‌های اکسید آهن و هیدروکسی آپاتیت نشان داد که مدل شبه مرتبه دوم توصیف دقیق‌تری از فرایند جذب ارائه می‌دهد (شکل ۱۱ و جدول ۵). برای هر دو جاذب، مقدار R_2 در مدل شبه مرتبه دوم به مراتب بالاتر و مقادیر خطا (SSE و RMSE) کمتر از مدل شبه مرتبه اول بود. به‌ویژه برای هیدروکسی آپاتیت، مقدار R_2 برابر ۱ و RMSE معادل ۰/۰۹ به دست آمد که نشان‌دهنده برازش کامل مدل به داده‌های تجربی است.

علاوه بر این، مقادیر پایین‌تر SSE و RMSE برای مدل فروندلیچ نیز بر تطابق بهتر این مدل با داده‌های تجربی جذب دلالت داشتند. عامل K_F برابر ۱/۲۹ برای هیدروکسی آپاتیت نسبت به اکسید آهن کمتر بود که نشان می‌دهد ظرفیت جذب نسبی این جاذب در غلظت‌های پایین رنگزا کمتر است. همچنین مقدار $1/n$ برابر ۰/۶۵ نیز نشان‌دهنده مطلوبیت فرایند جذب و سطح ناهمگن جاذب می‌باشد (جدول ۴). تفاوت اصلی دو جاذب در این است که اکسید آهن علاوه بر داشتن ظرفیت جذب تجربی بالا، مقدار K_F بالاتری نیز نشان داد که نشان‌دهنده تمایل بیشتر این جاذب به جذب در غلظت‌های پایین رنگزا می‌باشد. این موضوع برای کاربردهای عملی که در آن رنگزا در مقادیر کم وجود دارد، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. با توجه به این که مقدار ظرفیت جذب تئوری حاصل از مدل لانگمویر ($q_m=135/14$ mg/g) اختلاف قابل‌توجهی با مقدار تجربی جذب ($q_{exp}=25/36$ mg/g) نشان می‌دهد، می‌توان نتیجه گرفت که مدل لانگمویر برازش مناسبی برای توصیف فرایند جذب این جاذب ندارد. لذا، از تحلیل و تفسیر بیشتر عوامل این مدل برای این جاذب صرف نظر شد.



شکل ۱۱: نتایج برازش مدل‌های سینتیکی جذب رنگزا ریمازول بلک B، (a) مدل شبه مرتبه اول برای اکسید آهن، (b) مدل شبه مرتبه دوم برای اکسید آهن، (c) مدل شبه مرتبه اول برای هیدروکسی آپاتیت و (d) مدل شبه مرتبه دوم برای هیدروکسی آپاتیت.

Figure 11: Fitting results of kinetic adsorption models for Remazol Black B dye: (a) pseudo-first-order model for iron oxide, (b) pseudo-second-order model for iron oxide, (c) pseudo-first-order model for hydroxyapatite, and (d) pseudo-second-order model for hydroxyapatite.

جدول ۵: عوامل مدل‌های سینتیک جذب رنگزا ریمازول بلک B بر روی جاذب‌ها.

Table 6: Parameters of kinetic models for adsorption of Remazol Black B dye on adsorbents.

kinetic models											
Adsorbents	Pseudo-first-order					Pseudo-Second –order					
	q_e (mg/g)	K_1 (1/min)	R^2	SSE	RMSE	q_{exp} (mg/g)	q_e (mg/g)	K_2 (g /mg. min)	R^2	SSE	RMSE
Iron oxide	1	0.01	0.48	10.1	3.17	13.08	11	0.45	0.91	3.26	1.81
Hydroxyapatite	0.36	0.004	0.12	17.81	4.22	12.95	12.90	2.33	1	0.01	0.09

مطالعات پیشین مقایسه شد (جدول ۶). بر اساس نتایج به دست آمده، نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت با ظرفیت جذب ۲۵/۳۶ mg/g و نانو اکسید آهن با ظرفیت ۲۲/۴۶ mg/g به مراتب عملکرد بهتری نسبت به بسیاری از جاذب‌های طبیعی یا اصلاح‌شده مانند پومیس اصلاح‌شده با اسید سولفوریک (۱۰ mg/g)، پومیس خام (۵/۲۶ mg/g)، باگاس (۷/۵ mg/g) و اکسید روی (۰/۷۷ mg/g) نشان دادند. هرچند نانوکامپوزیت $@Fe_3O_4$ گرانیات با ظرفیت جذب ۲۹/۸۵ mg/g از عملکرد بالاتری برخوردار بود، اما هزینه ساخت و پیچیدگی ترکیب آن ممکن است محدودیت‌هایی در کاربردهای عملی ایجاد کند. همچنین، جاذب‌هایی مانند سلولز باکتریایی (۱۷/۵۱ mg/g) و ژئولیت/مس (۰/۴۳ mg/g) نیز عملکرد ضعیف‌تری نسبت به نانو جاذب‌های مورد بررسی در این پژوهش داشتند. این نتایج نشان می‌دهد که نانوذرات اکسید آهن و هیدروکسی آپاتیت، به‌ویژه به دلیل در دسترس بودن، سازگاری زیستی و بازده جذب بالا، می‌توانند به عنوان جاذب‌های مؤثر و مقرون‌به‌صرفه برای حذف رنگزاهای آنیونی مانند ریمازول بلک B مورد استفاده قرار گیرند.

مقادیر ظرفیت جذب (q_e) محاسبه‌شده توسط مدل شبه مرتبه دوم برای اکسید آهن (۱۱ mg/g) و برای هیدروکسی آپاتیت (۱۲/۹۰ mg/g) بسیار نزدیک به مقادیر تجربی (به ترتیب ۱۳/۰۸ mg/g و ۱۲/۹۵ mg/g) بودند، که دلالت بر برازش دقیق مدل و غالب بودن فرایند جذب شیمیایی دارد. همچنین، مقدار K_2 برای هیدروکسی آپاتیت (۲/۳۳ g/mg.min) بالاتر از اکسید آهن (۰/۴۵ g/mg.min) به دست آمد که بیانگر سرعت جذب بالاتر در این جاذب است. این نتایج بیانگر آن است که سازوکار جذب احتمالاً ماهیت شیمیایی یا شبه‌شیمیایی داشته و با انتقال الکترون یا تبادل یونی بین گروه‌های فعال سطح جاذب و مولکول‌های رنگزا همراه است. این یافته با نتایج مطالعه ال-ایازی و همکارانش (۲۰۱۴) در مورد جذب رنگزا لوافیکس بلو با استفاده از خاک رس مطابقت دارد، که آن‌ها نیز بهترین برازش داده‌ها را با مدل شبه مرتبه دوم گزارش کردند (۵۲). جهت مقایسه ظرفیت جذب جاذب‌های مورد آزمایش با سایر پژوهش‌ها جدول ۶ ارائه گردیده است.

برای ارزیابی عملکرد نانو ذرات اکسید آهن و هیدروکسی آپاتیت در حذف رنگزا، ظرفیت جذب آن‌ها با سایر جاذب‌های گزارش شده در

جدول ۶: مقایسه ظرفیت جذب جاذب‌های مختلف در حذف رنگزا.

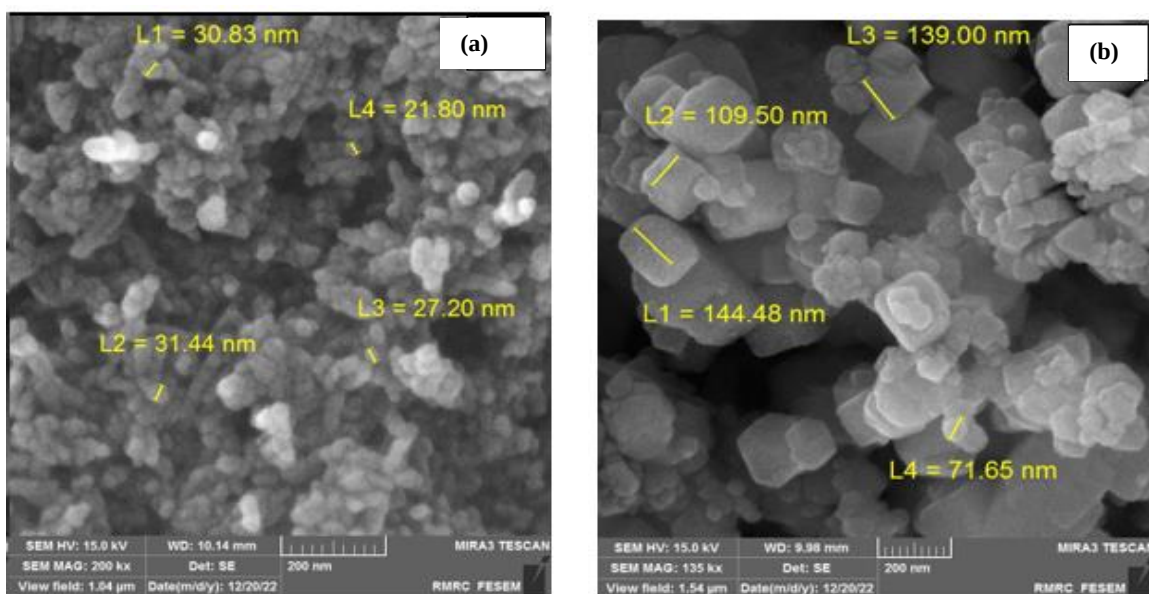
Table 5: Comparison of the adsorption capacity of different adsorbents in removing dyes.

Dye	Adsorbent	Adsorption Capacity (mg/g)	References
	Acid-modified pumice	10	(53)
	Raw pumice	5.26	(53)
	Bagasse	7.5	(54)
	Zinc oxide (Zno)	0.77	(55)
Remazol Black B	$Fe_3O_4@Granite$	29.85	(56)
	Bacterial Cellulose	17.51	(57)
	Cu/zeolite	0.43	(58)
	Iron oxide	22.46	This study
	Hydroxyapatite	25.36	This study

در اندازه نانو ذره شده است و از ۶۸ به ۱۰۰ نانومتر رسیده است. این تغییرات می‌تواند دلالت بر جذب سطحی ریمازول بلک B توسط مکان‌های فعال بر روی سطح نانو ذرات و کلوخه شدن داشته باشد. نتایج آزمون EDAX بر روی نانو جاذب‌های اکسید آهن و هیدروکسی آپاتیت بعد از انجام واکنش جذب رنگزا در مرحله همدمای جذب در شکل‌های ۱۳ آورده شده است. همان‌طور که از نتایج پیداست عناصری به جز عناصر اصلی نانو جاذب‌ها در آزمون مشاهده می‌شود که مربوط به عناصر سازنده رنگزاها می‌باشد و تاییدی بر جذب سطحی ریمازول بلک B بر روی سطوح نانو جاذب‌ها است.

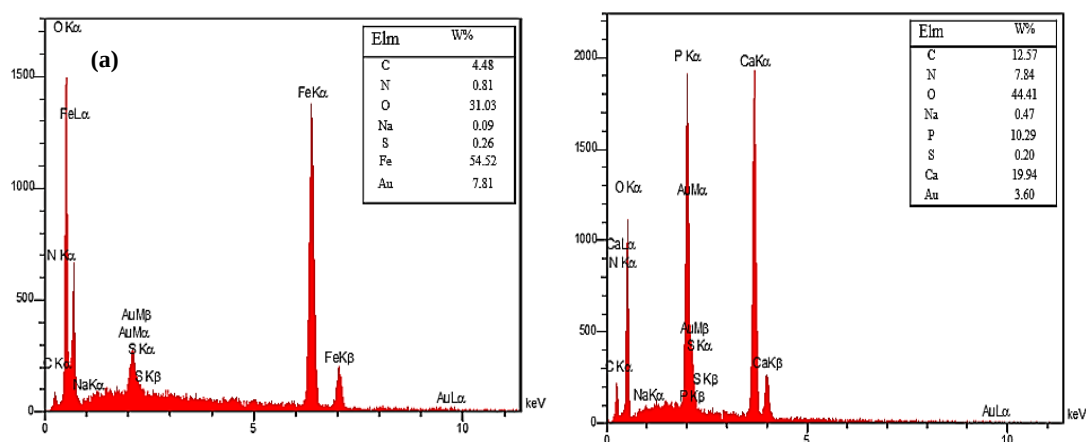
۳-۲-۶- نتایج آزمون SEM و EDAX نانو جاذب‌ها بعد از جذب رنگزا

نتایج آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی بر روی نانو جاذب‌های اکسید آهن و هیدروکسی آپاتیت بعد از انجام واکنش جذب رنگزا (مرحله همدمای جذب) در شکل ۱۲ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که بعد از اعمال واکنش جذب رنگزا ریمازول بلک B بر روی نانوجاذب‌ها تغییر چندانی در ساختار و ریخت نانوذرات ایجاد نشده اما متوسط اندازه ذرات تغییر کرده است. به عنوان نمونه اندازه متوسط ذرات در اکسید آهن بعد از جذب رنگزا باعث تغییر تقریباً دو برابری



شکل ۱۲: تصاویر (SEM) نانوجاذب‌ها در ایزوترم بعد از جذب ریمازول بلک B، (a) هیدروکسی آپاتیت و (b) اکسید آهن.

Figure 12: SEM images of nano adsorbents at isotherm stage after Remazol Black B adsorption: (a) hydroxyapatite, and (b) iron oxide.



شکل ۱۳: نتایج آزمون EDS بعد از جذب ریمازول بلک B (a) اکسید آهن و (b) هیدروکسی آپاتیت.

Figure 13: EDS analysis results after Remazol Black B adsorption: (a) iron oxide, and (b) hydroxyapatite.

۴- نتیجه گیری

نتایج این پژوهش نشان داد که نانوذرات اکسید آهن و نانو هیدروکسی آپاتیت جاذب های مؤثری برای حذف رنگزای ریمازول بلمک B از محلول های آبی هستند. در شرایط بهینه، نانو اکسید آهن در pH برابر ۳، دمای ۳۵ °C و زمان تماس ۱۸۰ دقیقه، بازده جذب ۷۸/۵۰ درصد و نانو هیدروکسی آپاتیت در دمای ۱۵ °C و زمان تماس ۲۰ دقیقه، بازده ۵۳،۷۵ درصد را نشان داد. علی رغم تفاوت در شرایط بهینه و رفتار ترمودینامیکی (گرماگیر بودن جذب بر روی اکسید آهن و گرمازا بودن جذب بر روی هیدروکسی آپاتیت)، هر دو جاذب در حذف مؤثر رنگزا عملکرد مطلوبی داشتند. برازش داده ها با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم و مدل های ایزوترم فروندلیچ برای هر دو جاذب به ترتیب، جذب شیمیایی و ناهمگنی سطوح جاذب را تأیید کرد. هدف کلی این مطالعه در ارائه بینش های جامع و کاربردی جهت توسعه راه حل های پایدار و کارآمد در تصفیه پساب های صنعتی تجلی می یابد. این تحقیق نه تنها کارایی این نانو جاذب های دوست دار محیط زیست و کم هزینه را اثبات می کند، بلکه با تحلیل تطبیقی و جامع رفتار ترمودینامیکی و سینتیکی آن ها، به درک عمیق تری از سازو کارهای جذب دست می یابد. از سوی دیگر، اگرچه استفاده از این

نانو جاذب ها در مقیاس آزمایشگاهی نتایج امیدوارکننده ای داشته است، اما پیاده سازی آن ها در مقیاس صنعتی با چالش هایی مانند هزینه تولید، جداسازی مؤثر جاذب و پایداری عملکرد در سیستم های پیوسته مواجه است. با این حال، ویژگی هایی نظیر بازده حذف بالا، سادگی فرایند و سازگاری با شرایط مختلف پساب، این مواد را به گزینه های مناسبی برای توسعه در کاربردهای صنعتی تبدیل می کند. برای تحقیقات آتی، پیشنهاد می شود مطالعاتی در زمینه بازیافت و احیای جاذب ها، ارزیابی عملکرد آن ها در مقیاس های بزرگ با نمونه های واقعی پساب و توسعه نانو کامپوزیت ها یا جاذب های هیبریدی برای بهینه سازی کارایی و کاهش هزینه ها انجام گیرد.

تشکر و قدردانی

این پژوهش در آزمایشگاه پژوهشی شیمی خاک، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ملایر انجام شده است و از پایان نامه کارشناسی ارشد استخراج گردیده است.

تعارض منافع

هیچ گونه تعارض منافی وجود ندارد.

۵- مراجع

- Alavi M, Kamarasu P, McClements DJ, Moore MD. Metal and metal oxide-based antiviral nanoparticles: Properties, mechanisms of action, and applications. *Adv Colloid Interface Sci.* 2022;306:102726. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2022.102726>.
- Lakshmi NJ, Sampathkumar V, Manoj S, Kulanthaivel P, Makhishasooravardhini G, Mahasivasri MV. Review on various technologies for treatment of textile wastewater. In: *International Conference on Eco-friendly Fibers and Polymeric Materials*. Singapore: Springer Nature Singapore; 2024. 379–405. <https://doi.org/10.1007/978-981-97-7071-7>.
- Lemessa F, Simane B, Seyoum A, Gebresenbet G. Assessment of the Impact of Industrial Wastewater on the Water Quality of Rivers around the Bole Lemi Industrial Park (BLIP), Ethiopia. *Sustainability.* 2023;15:4290. <https://doi.org/10.3390/su15054290>.
- Liu Y, Chen J, Duan D, Zhang Z, Liu C, Cai W, et al. Environmental impacts and biological technologies toward sustainable treatment of textile dyeing wastewater: a review. *Sustainability.* 2024; 16(24):10867. <https://doi.org/10.3390/su162410867>.
- Singh VK, Sett A, Karmakar S. Waste to wealth: Facile activation of red mud waste and insights into industrial reactive dye removal from wastewater. *Chem Eng J.* 2024;481:148373. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.148373>.
- Patel D, Singh A, Ambati SR, Singh RS, Sonwani RK. An overview of recent advances in treatment of complex dye-containing wastewater and its techno-economic assessment. *J Environ Manage.* 2024; 370:122804. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.122804>.
- Kayani KF, Mohammed SJ, Mustafa MS, Aziz SB. Dyes and their toxicity: removal from wastewater using carbon dots/metal oxides as hybrid materials: a review. *Mater Adv.* 2025; 6:5391–5409. <https://doi.org/10.1039/D5MA00572H>.
- Jeevanantham S, Saravanan A, Hemavathy RV, Kumar PS, Yaashikaa PR, Yuvaraj D. Removal of toxic pollutants from water environment by phytoremediation: A survey on application and future prospects. *Environ Technol Innov.* 2019; 13:264–276. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.12.003>.
- Gao X, Guo C, Hao J, Zhao Z, Long H, Li M. Adsorption of heavy metal ions by sodium alginate-based adsorbent—A review and new perspectives. *Int J Biol Macromol.* 2020; 164:4423–4434. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.09.221>.

10. Aziz K, Raza N, Kanwal N, Khairy M, Ahmadi Y, Kim KH. Recent advances in nanomaterial-based adsorbents for removal of pharmaceutical pollutants from wastewater. *Mater Horiz.* 2025; 12:6043–6068. <https://doi.org/10.1039/D5MH00627A>
11. Yang Y, Li X, Wan C, Zhang Z, Cao W, Wang G, et al. A comprehensive review of cellulose nanomaterials for adsorption of wastewater pollutants: focus on dye and heavy metal Cr adsorption and oil/water separation. *Collagen Leather.* 2024;6(1):35. <https://doi.org/10.1186/s42825-024-00179-1>
12. Khelali A, Benmahdi F, Sahnoune D, Sami K, Haciosmanoğlu GG, Akram S, et al. Removal of AG 25 dye from aqueous solutions and treatment of real tannery wastewater by reusable magnetic iron oxide nanoparticles loaded with pomegranate pomace extract. *Environ Res.* 2025;279(1):121744. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2025.121744>
13. Aly ST, Saed A, Mahmoud A, Badr M, Garas SS, Yahya S, et al. Preparation of magnetite nanoparticles and their application in the removal of methylene blue dye from wastewater. *Sci Rep.* 2024;14(1):20100. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-69790-w>
14. Bouzar B, Benzerzour M, Abriak NE. Innovative reuse of mineral waste for treatment of a contaminated soil by fluorine: synthesis of hydroxyapatite (HAP) and chemical performance assessments. *Environ Sci Pollut Res.* 2024;31(36):49267–49284. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-34452-x>
15. Feng Y, Yang J, Liu W, Yan Y, Wang Y. Hydroxyapatite as a passivator for safe wheat production and its impacts on soil microbial communities in a Cd-contaminated alkaline soil. *J Hazard Mater.* 2021;404:124005. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124005>
16. Giri SK, Das NN, Pradhan GC. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles using waste iron ore tailings for adsorptive removal of dyes from aqueous solution. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* 2011;389(1-3):43–49. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.08.042>
17. Sigma-Aldrich. Reactive Black 5 [Internet]. Darmstadt (Germany): Merck KGaA; [cited 2025 Jul 17]. Available from: <https://www.sigmaaldrich.com/US/en/product/sial/306452>
18. He C, Han FS, Zhang JH, Zhang WX. The In₂SeS/gC₃N₄ heterostructure: a new two-dimensional material for photocatalytic water splitting. *J Mater Chem C.* 2020;8(20):6923–6930. <https://doi.org/10.1039/D0TC01545H>
19. Mahdavi S, Mosavi M, Toranjian A. The Efficiency of Congo red Dye Removal Using Inorganic Nano-Adsorbent Beidellite and Organic Graphene. *J Color Sci Technol.* 2024;18(3):235–252. <https://doi.org/10.30509/jcst.2025.167405.1243> [In Persian].
20. Sangoremi A. Adsorption kinetic models and their applications: a critical review. *Int J Res Sci Innov.* 2025;XII:245–258. <https://doi.org/10.51244/IJRSI.2025.120500019>
21. Benmessaud A, Nibou D, Mekatel EH, Amokrane S. A comparative study of the linear and non-linear methods for determination of the optimum equilibrium isotherm for adsorption of Pb²⁺ ions onto Algerian treated clay. *Iran J Chem Chem Eng.* 2020;39(4):153–171. <https://doi.org/10.30492/ijcce.2019.35116>
22. Chakraborty AR, Toma FTZ, Alam K, Yousuf SB, Hossain KS. Influence of annealing temperature on Fe₂O₃ nanoparticles: synthesis optimization and structural, optical, morphological, and magnetic properties characterization for advanced technological applications. *Heliyon.* 2024;10(21):e40000. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e40000>
23. Talbot D, Queiros Campos J, Checa-Fernandez BL, Marins JA, Lomenech C, Hurel C, et al. Adsorption of organic dyes on magnetic iron oxide nanoparticles. Part I: mechanisms and adsorption-induced nanoparticle agglomeration. *ACS Omega.* 2021;6(29):19086–19098. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c02401>
24. Mobarak MB, Chowdhury F, Ahmed S. Preparation and characterization of highly crystalline hydroxyapatite (HAp) from the scales of an anadromous fish (*Tenualosa ilisha*): a comparative study with the freshwater fish scale (*Labeo rohita*) derived HAp. *RSC Adv.* 2024;14(54):39874–39889. <https://doi.org/10.1039/D4RA06662F>
25. Pai S, Kini MS, Selvaraj R. A review on adsorptive removal of dyes from wastewater by hydroxyapatite nanocomposites. *Environ Sci Pollut Res Int.* 2021;28(10):11835–11849. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07319-9>
26. Santoso UT, Abdullah A, Mujiyanti DR, Ariyani D, Waskito J. Room temperature synthesis of magnetite particles by an oil membrane layer-assisted reverse coprecipitation approach. *Adv Mater Res.* 2021;1162:41–46. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1162.41>
27. Garcia Zamarron DJ, Donohue-Cornejo A, Cuevas-González JC, Espinosa Cristobal LF, Reyes-López SY, Garibay Alvarado JA, et al. Polymer-based hydroxyapatite-silver composite resin with enhanced antibacterial activity for dental applications. *Polymers.* 2024;16(14):2017. <https://doi.org/10.3390/polym16142017>
28. Wang N, Zhu L, Wang D, Wang M, Lin Z, Tang H. Sono-assisted preparation of highly-efficient peroxidase-like Fe₃O₄ magnetic nanoparticles for catalytic removal of organic pollutants with H₂O₂. *Ultrason Sonochem.* 2010;17(3):526–533. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2009.11.010>
29. Lara-Ochoa S, Ortega-Lara W, Guerrero-Beltrán CE. Hydroxyapatite nanoparticles in drug delivery: physicochemistry and applications. *Pharmaceutics.* 2021;13(10):1642. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics13101642>
30. Zhang J, Lin S, Han M, Su Q, Xia L, Hui Z. Adsorption properties of magnetic magnetite nanoparticle for

- coexistent Cr(VI) and Cu(II) in mixed solution. *Water*. 2020;12(2):446. <https://doi.org/10.3390/w12020446>.
31. Lawtae P, Tangsathitkulchai C. The use of high surface area mesoporous-activated carbon from longan seed biomass for increasing capacity and kinetics of methylene blue adsorption from aqueous solution. *Molecules*. 2021;26(21):6521. <https://doi.org/10.3390/molecules26216521>
 32. He Q, Qi J, Liu X, Zhang H, Wang Y, Wang W, et al. Carbon-in-silicate nanohybrid constructed by in situ confined conversion of organics in rectorite for complete removal of dye from water. *Nanomaterials*. 2023;13(19):2627. <https://doi.org/10.3390/nano13192627>.
 33. Wang W, Lu T, Chen Y, Tian G, Sharma VK, Zhu Y, et al. Mesoporous silicate/carbon composites derived from dye-loaded palygorskite clay waste for efficient removal of organic contaminants. *Sci Total Environ*. 2019;696:133955. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133955>.
 34. Liu Q, Yang B, Zhang L, Huang R. Adsorption of an anionic azo dye by cross-linked chitosan/bentonite composite. *Int J Biol Macromol*. 2015;72:1129–1135. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.09.065>.
 35. Vimonses V, Jin B, Chow CW, Saint C. Enhancing removal efficiency of anionic dye by combination and calcination of clay materials and calcium hydroxide. *J Hazard Mater*. 2009;171(1–3):941–947. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.067>
 36. Samat JH, Shahri NNM, Abdullah MA, Suhaimi NAA, Padmosoedarso KM, Kusriani E, et al. Adsorption of Acid Blue 25 on agricultural wastes: Efficiency, kinetics, mechanism, and regeneration. *Air Soil Water Res*. 2021;14:11786221211057496. <https://doi.org/10.1177/11786221211057496>.
 37. El Ghanjaoui M, Soufi A, Kadmi Y, Barka N, Tounsadi H. Sustainable synthesized iron oxide nanoparticles as a highly efficient material for degradation of dyes: characterization and statistical optimization approach. *Chemosphere*. 2025;376:144266. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2025.144266>.
 38. Kim HJ, Han JW, Yu JH, Kwak J, Son C, Jun BM et al. Hydroxyapatite and magnetic hydroxyapatite biochar from pine nut husks for anionic azo dye adsorption: Performance and reusability assessment. *Appl Surf Sci*. 2025;707:163607. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2025.163607>.
 39. Celebi M, Söğüt EG. High-efficiency removal of cationic dye and heavy metal ions from aqueous solution using amino-functionalized graphene oxide. *Turk J Chem*. 2022;46(5):1577–1593. <https://doi.org/10.3906/kim-2202-13>.
 40. Magdy A, Mostafa MR, Moustafa SA, Mohamed GG, Fouad OA. Kinetics and adsorption isotherms studies for the effective removal of Evans blue dye from an aqueous solution utilizing forsterite nanoparticles. *Sci Rep*. 2024;14(1):24392. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-61710-2>.
 41. Kamranifar MO, Rezaei A, Taheri E, Mengelizadeh N, Pourzamani HR. The removal efficiency of Remazol Black B (RBB) textile dyes by chitosan adsorbent from aqueous solutions. *J Rafsanjan Univ Med Sci*. 2017;15(10):929–942.
 42. Cetina M, Mihoviločić P, Pešić A, Vojnović B. Influence of ionic strength and temperature on the adsorption of Reactive Black 5 dye by activated carbon: kinetics, mechanisms and thermodynamics. *Molecules*. 2025;30(12):2593. <https://doi.org/10.3390/molecules30122593>.
 43. Khan S, Malik A. Degradation of Reactive Black 5 dye by a newly isolated bacterium *Pseudomonas entomophila* BS1. *Can J Microbiol*. 2016;62(3):220–232. <https://doi.org/10.1139/cjm-2015-0632>.
 44. Zamri NII, Zulmajdi SLN, Daud NZA, Mahadi AH, Kusriani E, Usman A. Insight into the adsorption kinetics, mechanism, and thermodynamics of methylene blue from aqueous solution onto pectin-alginate-titania composite microparticles. *SN Appl Sci*. 2021;3:1–16. <https://doi.org/10.1007/s42452-021-04684-6>.
 45. Wang H, Liu W, Xin J, Zhao S, Jin Y, Lei H. Research progress in starch-based dye adsorbents. *Curr Anal Chem*. 2024;20(1):1–10. <https://doi.org/10.2174/1573411019666240225123456>.
 46. Khan A, Ju P, Han Z, Ni C. A comprehensive review on adsorptive removal of azo dyes using functional materials. *AQUA-Water Infrastruct Ecosyst Soc*. 2024;73(2):266–285. <https://doi.org/10.2166/aqua.2024.292>.
 47. Shao Y, Chen C, Wang X, Liu H. A novel hydroxyapatite/graphene oxide composite for efficient adsorption of Congo red dye. *Chem Eng J*. 2012;217:240–247. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.100>.
 48. Nuñez N, Lima Jr E, Mansilla MV, Goya GF, Gallo-Cordova Á, del Puerto Morales M, Winkler EL. Effect of temperature and copper doping on the heterogeneous Fenton-like activity of $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanoparticles. *Appl Surf Sci*. 2024; 656:159655. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.159655>
 49. Dadras K, Ashrafi SD, Taghavi K, Jaafari J. Evaluating the efficiency of scallop shell/iron oxide(II) nanocomposite in removal of Direct red 81 dye from aqueous solutions: kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Desalination Water Treat*. 2023; 289:238–247. <https://doi.org/10.5004/dwt.2023.29374>.
 50. Ghaedi M, editor. Adsorption: Fundamental processes and applications. London: Academic Press; 2021.
 51. Aksu Z, Akın AB. Comparison of Remazol Black B biosorptive properties of live and treated activated sludge. *Chem Eng J*. 2010;165(1):184–193. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.08.027>
 52. Elayazi L, Ellouzi I, Khairat A, El Hajjaji S, Mountacer H. Removal of blue levafix dye from aqueous solution by clays. *J Mater Environ Sci*. 2014;5:2030–2036.
 53. Soleimani H, Sharafi K, Parian JA, Jaafari J,

- Ebrahimzadeh G. Acidic modification of natural stone for Remazol Black B dye adsorption from aqueous solution—central composite design (CCD) and response surface methodology (RSM). *Heliyon*. 2023;9(4):e14743. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e14743>
54. Ziapour AR, Sefidrooh M, Moadeli MR. Adsorption of Remazol Black B dye from aqueous solution using bagasse. *Prog Color Colorants Coat*. 2016;9(2):99–108. <https://doi.org/10.30509/pccc.2016.75881>.
55. Mazumder AZM I, Bikash CR, Rahman MA, Hossain MM. A comparative study for adsorptive removal of Remazol Red R and Remazol Black B from aqueous solution by ZnO. *Dhaka Univ J Sci*. 2018;66(2):121–127. <https://doi.org/10.3329/dujs.v66i2.54555>.
56. Topal Canbaz G. Fe_3O_4 @Granite: a novel magnetic adsorbent for dye adsorption. *Processes*. 2023; 11(9):2681. <https://doi.org/10.3390/pr11092681>
57. Leal ANR, de Lima ADC, dos Anjos Azevedo MGFA, do Nascimento Santos DKD, Zaidan LEMC, de Lima VF, et al. Removal of Remazol Black B dye using bacterial cellulose as an adsorbent. *Sci Plena*. 2021;17(3):034201. <https://doi.org/10.14808/sci.plena.2021.034201>
58. Lestari DY, Laksono EW, Ikhsan J, Rohaeti E. Modified natural zeolite as adsorbent for Remazol Black B dye: kinetics and equilibrium aspects. *AIP Conf Proc*. 2023;2556(1):040011. <https://doi.org/10.1063/5.0137966>.

How to cite this article:

Mahdavi Sh, Faraji S, Zarabi M, Norouzi Galdareh F. Application of iron oxide and hydroxyapatite nanoparticles in remazol of black B dye from water. *J Stud Color World*. 2025;15(4):512-531. <https://doi.org/10.30509/jscw.2025.167564.1244> [In Persian].