

عملکرد اکسید منیزیم مزو متخلخل حاصل از فرآورده‌های مختلف در تصفیه پساب

های آلوده به مواد رنگزای راکتیو

امین سالم، شیوا سالم

مقاله پژوهشی

JSCW-2508-1255

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴-۰۵-۲۱

تاریخ اصلاح: ۱۴۰۴-۰۶-۲۶

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴-۰۷-۰۶

خواهشمند است این مقاله به صورت زیر در مراجع قید شود:

ا. سالم، ش. سالم، "عملکرد اکسید منیزیم مزو متخلخل حاصل از فرآورده‌های مختلف در تصفیه پساب های آلوده به مواد رنگزای راکتیو بررسی فرایند جذب رنگزای راکتیو"، نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ JSCW-2508-1255، 1404. این فایل PDF مقاله ویرایش نشده است که برای چاپ پذیرفته شده است. ماکت مقاله توسط دفتر نشریه مطالعات در دنیای رنگ تهیه شده و قبل از چاپ ویرایش نهایی به نویسنده مسئول مقاله ارسال می‌شود.

## عملکرد اکسید منیزیم مزو متخلخل حاصل از فرآیندهای مختلف در تصفیه پساب های آلوده به مواد رنگزای راکتیو

امین سالم<sup>۱\*</sup>، شیوا سالم<sup>۲</sup>

۱- دانشیار، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی تبریز، تبریز، ایران، صندوق پستی: ۵۱۳۳۵-۱۹۹۶.

۲- استاد، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی ارومیه، ارومیه، ایران، صندوق پستی: ۵۷۱۵۵-۴۱۹.

\*[salem@sut.ac.ir](mailto:salem@sut.ac.ir)

### چکیده:

آلودگی گسترده منابع آب توسط مواد رنگزای راکتیو به یک نگرانی جهانی تبدیل شده است که عمدتاً به دلیل ایجاد سمیت پایدار، تجمع در اکوسیستم و اثرات نامطلوب بر سلامت انسان و محیط زیست است. باید توجه شود که پساب های تخلیه شده از صنایع نساجی اغلب به مواد رنگزای راکتیو آلوده هستند، که ناشی از استفاده گسترده از این مواد تجاری در فرآیندهای رنگرزی است. در نتیجه، حذف ترکیبات مذکور از پساب های صنعتی قبل از تخلیه و یا استفاده مجدد، ضروری است. نانوذرات اکسید منیزیم مزومتخلخل (MgO) تمایل بالایی به جذب مواد رنگزای راکتیو در محلول های آبی از خود نشان می دهند که عمدتاً به دلیل جاذبه الکترواستاتیک ناشی از بار مثبت سطح نانوذرات است. هدف تحقیق حاضر، ارائه یک دیدگاه جامع از فرآیندهای عملی تولید اکسید منیزیم مزومتخلخل است. برجسته ترین فرآیندهای تولید شامل روش های هیدروترمال، سل-ژل، هم رسوبی، خود احتراقی و سنتز سبز با استفاده از مواد بیولوژیکی است. با این حال، بسیاری از این روش ها با محدودیت هایی از نظر قابلیت اجرا در مقیاس صنعتی و اقتصادی مواجه هستند. برای رفع این چالش ها، پیشرفت های اخیر بر توسعه راهبردهای ساده، سازگار با محیط زیست و مقرون به صرفه برای تولید اکسید منیزیم مزومتخلخل متمرکز شده اند. این تحقیق تولید سریع، درجا و سازگار با محیط زیست نانوذرات اکسید منیزیم مزومتخلخل را با در نظر گرفتن ظرفیت جذب، پارامترهای عملیاتی و سرعت، برای تصفیه مؤثر پساب های آلوده به مواد رنگزای راکتیو را مورد توجه قرار داده است.

**واژه های کلیدی:** مواد رنگزای راکتیو، اکسید منیزیم مزو متخلخل، فرآیند تولید نانوذرات، جذب سطحی.

## Performance of mesoporous magnesium oxide derived from various processes in treatment of wastewater contaminated with reactive dyes

Amin Salem<sup>1\*</sup>, Shiva Salem<sup>2</sup>

1- Faculty of Chemical Engineering, Tabriz University of Technology, P. O. Box: 51335-1996, Tabriz, Iran

2- Faculty of Chemical Engineering, Urmia University of Technology, P. O. Box: 57155-419, Urmia, Iran

\*[salem@sut.ac.ir](mailto:salem@sut.ac.ir)

### Abstract

The widespread contamination of water resources by reactive dyes has emerged as a critical environmental concern, primarily due to the persistent toxicity, bioaccumulation in ecosystems, and adverse impacts on human health. The effluents discharged from textile industries are frequently contaminated with reactive dyes, owing to the extensive employment of these commercial materials in dyeing processes. Consequently, there is a critical need to remove reactive dyes from industrial wastewater before the discharge into the environment. Mesoporous magnesium oxide (MgO) nanoparticles exhibit a high affinity for reactive dyes in aqueous solutions, primarily due to electrostatic attraction facilitated by the positively charged surface. The current investigation aims to provide a comprehensive overview of practical methods for fabrication of mesoporous MgO. The most prominent production techniques include hydrothermal, sol-gel, precipitation, autoignition, and green synthesis using biological substrates. The study highlights in-situ, eco-friendly, and rapid production of mesoporous MgO nanoparticles by considering the adsorption capacity, operational parameters, and kinetics for the effective treatment of reactive dye-contaminated wastewater.

**Keywords:** Reactive dyes, Mesoporous magnesium oxide, Nanoparticle fabrication processes, Adsorption.

## ۱- مقدمه

آلودگی منابع آب توسط مواد رنگزای راکتیو به دلیل ماهیت سمی آلاینده‌ها و تجمع آنها در موجودات زنده، یک چالش جهانی محسوب می‌شود که تأثیرات نامطلوبی بر سلامت انسان و ایمنی محیط زیست برجای می‌گذارد. متاسفانه پساب‌های تخلیه‌شده از صنایع نساجی عموماً به دلیل تقاضای گسترده برای استفاده از مواد تجاری مذکور در فرآیند رنگرزی، با مخلوطی از آنها آلوده شده‌اند. از این‌رو، ضروری است این پساب‌ها قبل از رهاسازی در محیط، به طور موثر تصفیه گردند. اگرچه مواد رنگزای راکتیو ترکیباتی ضروری برای رنگرزی الیاف و پارچه محسوب می‌شوند، اما حداکثر سطح مجاز آنها در آب آشامیدنی نزدیک به صفر است، زیرا تجمع این مواد سمی در بدن انسان می‌تواند منجر به بروز انواع سرطان‌ها به‌ویژه سرطان روده و بیماری‌های ژنتیکی گردد.

در متون علمی، روش‌های متعارف و پیشرفته مختلفی برای حذف مواد رنگزای راکتیو ارائه شده‌اند که از جمله می‌توان به فرآیندهای هوازی-بی‌هوازی (۱)، انعقاد-لخته‌سازی با مواد آلی و معدنی (۲)، روش الکتروکواگولاسیون (۳)، جداسازی غشایی (۴)، تخریب فوتوکاتالیستی تحت تابش نور خورشید (۵) و جذب سطحی (۶) اشاره کرد. اگرچه برخی از روش‌های پیشرفته ممکن است کارایی بهتری در تصفیه پساب‌های مذکور داشته باشند، اما جذب سطحی به دلیل سادگی و هزینه کم، مورد توجه گسترده‌ای است. بنابراین، برای طراحی بهتر فرآیند تصفیه، آگاهی از تولید جاذب‌ها و مکانیسم جذب سطحی ضروری است. موادی مانند آلومینا (۷)، کامپوزیت تیتانیا-سیلیکا (۸)، کامپوزیت سه‌گانه نانولوله‌های کربنی-پلی‌انیلین- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (۹)، کیتوزان اصلاح‌شده با ملامین (۱۰)، رزین کیتوزان/گلوتارآلدئید اصلاح‌شده با هیدروکسید آمونیوم (۱۱)، مواد چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی (۱۲)، نانوکامپوزیت نقره-دوپه‌شده روی PANI/CNT (۱۳)، کربن فعال (۱۵، ۱۶)، ژلان گام/PVA-بیوجار (۱۶)، پنی‌ستوم گلاکوم (۱۷)، نانوذرات ZnO (۱۸) و MgO مزومتخلخل (۱۹) با روش‌های مختلفی برای جذب مواد رنگزای راکتیو تولید شده‌اند.

اکسید منیزیم مزومتخلخل یک ماده با اهمیت برای حذف مؤثر آلاینده‌ها از پساب‌های صنعتی است (۲۰) که به صورت تجاری در حذف فلوراید از آب (۲۱)، جذب آرسنیت (۲۲)، جذب کادمیوم و سرب (۲۳)، حذف ۲-کلرواتیل اتیل سولفید (۲۴)، تثبیت فسفات (۲۵، ۲۶)، تخریب فوتوکاتالیستی (۲۷)، حذف آنتراسن (۲۸) و جذب دی‌اکسید کربن (۲۹، ۳۰) استفاده می‌شود. علاوه بر موارد مذکور، اکسید منیزیم به عنوان پایه کاتالیست (۳۱) و نیز در حذف میکروبی به دلیل فعالیت مناسب مورد توجه است (۳۲).

مطالعه حاضر، عملکرد نانو ذرات اکسید منیزیم تولید شده توسط فرآیند‌های مختلف را برای حذف عوامل رنگزای راکتیو از پساب‌های صنعت نساجی را مد نظر قرار می‌دهد. نکته حائز اهمیت، یافتن روش سازگار با محیط زیست، سریع و درجا برای تولید نانوذرات اکسید منیزیم مزو متخلخل با ظرفیت جذب مناسب در فرآیند تصفیه پساب‌های آلوده ترکیبات رنگزای راکتیو است. ساختار فیزیکی و بلوری نانوذرات تهیه شده مورد بررسی قرار گرفته و مکانیسم جذب مواد رنگزای مذکور نیز ارزیابی شده است. روش‌های ارائه شده نه تنها پتانسیل بالایی برای تولید جاذب‌های بر پایه منیزیم با هزینه کم دارند، بلکه راهکاری عملی برای حذف ترکیبات رنگزای راکتیو از پساب صنعت نساجی محسوب می‌شوند.

## ۲- ساختار شیمیایی و بلوری اکسید منیزیم و خواص آن

اکسید منیزیم با فرمول شیمیایی MgO، یک اکسید فلزی متعلق به گروه فلزات قلیایی خاکی است که از طریق کلسینه کردن پیش‌سازهایی از جمله هیدروکسید منیزیم و کربنات منیزیم تهیه می‌شود. این ذرات، مورفولوژی متنوعی مانند شش ضلعی، لوله‌ای، سوزنی و میله‌ای دارند که منجر به خواص و کاربردهای متفاوتی می‌شود (۳۳). اکسید منیزیم دارای ساختاری منظم از نوع مکعبی است که علت این امر وجود پیوندهای به شدت یونی است. همچنین ماهیت الکترواستاتیکی نیروهای اتصال دهنده و تقارن کروی توزیع بار باعث می‌شود تا یون‌های منفرد در شبکه بلوری تا حد ممکن توسط تعداد زیادی یون با بار مخالف احاطه شوند. بنابراین این نانوذرات متخلخل می‌توانند جاذب‌های مناسبی برای حذف انواع آنیون‌ها از جمله عوامل رنگزای راکتیو با مکانیسم جذب الکترواستاتیکی باشند (۳۴).

## ۳- فرآیندهای تولید اکسید منیزیم مزو متخلخل

با توجه به اینکه مشخصات بافتی تأثیر قابل توجهی بر عملکرد نانوذرات اکسید منیزیم در کاربردهای مورد اشاره دارند، فرآیندهای مختلفی برای افزایش سطح ویژه و حجم حفرات از طریق تغییر توزیع اندازه خلل به کار گرفته شده‌اند. نانوذرات اکسید منیزیم با روش‌های متنوعی از جمله سل-ژل (۳۵)، هیدروترمال (۳۶)، هم رسوبی (۱۹)، خوداحتراقی (۳۷) و سنتز سبز تولید شده‌اند که کیفیت محصولات بدست آمده به شرح زیر توضیح داده می‌شود.

### ۳-۱- سل-ژل

سل-ژل یکی از متداول‌ترین روش‌های مورد استفاده برای سنتز نانوذرات اکسید منیزیم است که در آن مورفولوژی و اندازه ذرات تحت تأثیر حذف حلال، خشک کردن محصول، ماهیت اسیدی و عملیات حرارت دهی قرار دارد. این روش ساده و اقتصادی بوده و همچنین می‌تواند به راحتی در دماهای پایین استفاده شود و محصولاتی با سطح ویژه مناسب ایجاد کند (۳۸). ماستولی و همکاران از استات منیزیم ۴

# مقاله پذیرفته شده

آبه در حضور ستیل تری متیل آمونیوم برومید (CTAB) برای تهیه اکسید منیزیم به کمک اسید اگزالیک استفاده کردند. ژل بدست آمده در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲۴ ساعت خشک و محصول بدست آمده در دمای  $600^{\circ}\text{C}$  کلسینه شد تا  $\text{MgO}$  با بلورک های کوچکتر از ۱۰۰ نانومتر و با مورفولوژی کروی ایجاد شود (۳۹). تجمع نانوذرات و عدم قابلیت استفاده در مقیاس صنعتی از معایب روش سل-ژل به شمار می آید.

## ۳-۲- روش هیدروترمال

فرآیند هیدروترمال یکی از روش های مدرن برای تهیه نانوذرات اکسید منیزیم است. به کمک این روش، تشکیل نانو ذرات می تواند در محدوده دمایی وسیعی از دمای اتاق تا دماهای بسیار بالا رخ دهد. به همین منظور واکنش های شیمیایی در محلول های آبی تحت فشار و دمای بالاتر از نقطه جوش انجام می شوند. آب در این واکنش ها دو نقش اصلی حل کردن مواد و انتقال فشار را بر عهده دارد. محلول های آبی بسیاری وجود دارند که می توانند به عنوان حلال و محیط واکنش عمل کنند. به منظور کنترل مورفولوژی، می توان از شرایط فشار پایین و یا بالا استفاده کرد (۴۰). ژو و همکاران از کلرید منیزیم ۶ آبه برای تهیه اکسید منیزیم با مورفولوژی متفاوت به کمک روش هیدروترمال استفاده کردند. در این روش اوره به عنوان عامل رسوب دهنده و پلی اتیلن گلیکول ۴۰۰ (PEG400) برای فعال کردن سطح به کار برده شده اند. محلول حاصله در دمای  $180^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲۴ ساعت تحت شرایط هیدروترمال حرارت داده شد. در نهایت رسوب جامد بدست آمده پس از خشک شدن، در دمای  $450^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳ ساعت کلسینه شد (۴۱). فرآیند هیدروترمال نسبت به روش های دیگر مزایای قابل توجهی از جمله تجمع کم ذرات و کنترل مناسب اندازه بلورک ها را دارا است. علیرغم این مزایا، این روش به دلیل انجام در دماهای بالا دارای محدودیت است (۳۸). همچنین فعالگرهای مورد استفاده در فرآیند هیدروترمال برای تولید در مقیاس بزرگ در دسترس نیستند. با توجه به اثرات زیست محیطی فعالگرهای سطح، به کارگیری این افزودنی ها به دلیل ماهیت سمی آنها توصیه نمی شود.

## ۳-۳- هم رسوبی

روش هم رسوبی به دلیل صرفه اقتصادی و انجام در دماهای پایین یکی از مهم ترین و پرکاربردترین روش های سنتز نانوذرات اکسید منیزیم است. در این روش ابتدا نمک های معدنی و یا آلی مانند کلرید، نیترات، سولفات و استات منیزیم در آب حل و سپس باز قوی، نظیر آمونیاک به عنوان عامل رسوب دهنده به محلول افزوده می شود تا رسوب هیدروکسید منیزیم تشکیل شود (۴۲). پارامتر های فرآیندی، تاثیر قابل توجهی بر مورفولوژی و تخلخل محصول دارند. براساس آخرین گزارشات، خواص نهایی محصول بدست آمده توسط این روش به نوع ماده پیش ساز، عامل رسوب دهنده، دمای تکلیس و حضور فعالگر سطح بستگی دارد (۳۸). اسرپوستاوا و همکاران برای سنتز نانو ذرات اکسید منیزیم از کلرید منیزیم ۶ آبه استفاده کرده و سپس محلول هیدروکسید سدیم به منظور ایجاد رسوب به محلول اضافه شد. در این فرآیند از صمغ عربی به عنوان فعالگر سطح استفاده شده است. رسوب هیدروکسید منیزیم خشک شده در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳ ساعت کلسینه شد (۴۳). وانگ و همکاران پودر اکسید منیزیم را به روش هم رسوبی با استفاده از نیترات منیزیم ۶ آبه، هیدروکسید آمونیوم و اسید استیک با انحلال در اتانول تهیه کردند. نشان داده شد که اسید استیک می تواند به رشد بلورک های پیش ساز  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  کمک کرده و موجب کاهش دمای تبدیل شود (۴۴). ونکاتشا و همکاران از پلی وینیل پیرولیدون (PVP) به منظور سنتز اکسید منیزیم به روش هم رسوبی استفاده کردند. نقش PVP، جلوگیری از رشد بلورک های هیدروکسید منیزیم در طول فرآیند هم رسوبی است (۴۵). اکسید منیزیم تولید شده از طریق روش هم رسوبی در حضور سدیم دودسیل سولفات (SDS) و تریتون (TX100) کارایی بسیار بالایی در جذب سطحی دارد (۱۹). با این وجود فعالگرهای سطح مانند ستیل تری متیل آمونیوم برمید (CTAB) (۴۶)، پلی وینیل پیرولیدون (۴۵) و کوپلیمر پلورونیک P123 (۴۷) که به عنوان مواد افزودنی سمی شناخته می شوند، نیز مورد استفاده قرار گرفته اند. عیب اصلی روش هم رسوبی در غیاب فعالگرهای سطح، تجمع نانوذرات است که تاثیر چشمگیری بر عملکرد فرآیندهایی مانند جذب سطحی دارد. بنابراین، نیاز به یک روش نوین برای تهیه نانوذرات اکسید منیزیم بدون استفاده از فعالگرهای سطح احساس می شود. نانوذرات اکسید منیزیم با سطح ویژه بالا را میتوان تحت تابش امواج فراصوت و بدون استفاده از فعالگرهای سطح به کمک روش هم رسوبی تهیه کرد (۴۸). امواج فراصوت باعث ایجاد پدیده کاویتاسیون در فاز مایع و تشکیل حباب های ریز می شود. با ایجاد اختلاط شدید در مقیاس میکرو، سرعت واکنش افزایش می یابد. بنابراین، تابش امواج فراصوت باعث کنترل سرعت واکنش، هسته زایی و رشد بلورک ها شده که بر بلورینگی ذرات اکسید منیزیم تاثیر می گذارد لذا ظرفیت جذب تحت تاثیر قرار می گیرد.

## ۳-۴- روش خود احتراقی

تولید اکسید منیزیم بر اساس روش های ذکر شده، مستلزم استفاده از مواد شیمیایی بالقوه سمی است. از سوی دیگر، فرآیندهایی مانند سل-ژل و هیدروترمال و هم رسوبی پرهزینه هستند. در میان تمامی روش ها، فرآیند خود احتراقی (Autoignition) یک فناوری مؤثر برای تولید سهل نانوذرات مختلف است که در تهیه اکسید منیزیم مزو متخلخل نیز به کار گرفته شده است. روش خود احتراقی مبتنی بر اشتعال یک ژل همگن از اکسید کننده ها است که معمولاً شامل نیترات های فلزی و سوخت های آلی بوده و منجر به تولید نانومواد اکسید فلزی می شود.

تولید سریع، آسان و مقرون به صرفه بلورک های ریز، از مزایای اصلی این روش است که در مدت زمان چند دقیقه انجام می پذیرد. شرط ضروری برای دستیابی به یک ماده نسبتاً بلورین، انتخاب سوخت مناسب است. خود احتراقی یک فرآیند شدیداً اکسید کننده است که می تواند مواد متخلخل و شکننده را به صورت درجا (In-situ) تولید کند (۴۹). بنابراین، با ترکیب سوخت و یون های فلزی، می توان در زمان کوتاهی نانوذرات متخلخل را از یک پیش ماده ایجاد کرد. نانوذرات اکسید منیزیم با روش خود احتراقی و با استفاده از سوخت هایی مانند پلی وینیل الکل (۵۰)، اتیلن گلیکول (۵۱)، اوره (۵۲)، اسید سیتریک (۵۳)، اسید اگزالیک (۵۴) و نشاسته (۵۵) تهیه شده اند.

### ۳-۵- روش سنتز سبز

سنتز سبز که به عنوان یک روش مدرن در تولید نانوذرات شناخته می شود، رویکردی است که در آن نیاز به شرایط واکنش در فشار و دمای بالا به حداقل رسیده و از مواد شیمیایی سمی استفاده نمی گردد. هدف از بکارگیری این روش، کاهش ضایعات تولیدی و دستیابی به توسعه پایدار در حوزه تولید نانوذرات است چرا که در این فرآیند می توان از مواد غیرسمی استفاده کرد. این مواد می توانند طیف گسترده ای از عصاره های گیاهی، باکتریها، آنزیمها و ویتامینها را شامل شوند. عصاره های *Nepheium lappaceum* L (۵۶)، *Trigonella foenum-graecum* (۵۷)، *Rosa floribunda* (۵۸)، *Rosmarinus officinalis* L (۵۹) و *Dalbergia sissoo* (۶۰) بدین منظور استفاده شده اند. به رغم انجام تحقیقات گسترده در زمینه تولید اکسید منیزیم به روش سبز، استفاده از روش مذکور در مقیاس صنعتی دارای محدودیت است. اکسید منیزیم حاصل دارای ظرفیت جذب مناسب نبوده و در حجم بالا قابل تولید نیست.

### ۳-۶- مقایسه مشخصات بافتی ذرات اکسید منیزیم تولید شده با فرآیندهای مختلف

داده های ارائه شده در جدول ۱، بیانگر اثربخشی روش های مختلف در تولید اکسید منیزیم مزو متخلخل از منابع گوناگون است. مشخصات بافتی پودر اکسید منیزیم شامل سطح ویژه، حجم خلل و اندازه متوسط آنها با توجه به داده های گزارش شده در منابع با هم مقایسه شده اند. پودر اکسید منیزیم بدست آمده در حضور فعالگر CTAB از طریق روش هیدروترمال، در مقایسه با روش های دیگر، سطح ویژه گسترده تری را نشان می دهد (۶۱، ۶۲). علاوه بر این، مشخصات پودر تهیه شده به روش هیدروترمال، قابل قیاس با اکسید منیزیم تولید شده به روش سل-ژل و هم رسوبی در حضور CTAB است که نشان دهنده تأثیر مؤثر شرایط هیدروترمال بر بهبود مشخصات بافتی است (۶۳-۶۵). از طرف دیگر، سطح ویژه پودر بدست آمده به روش هیدروترمال، ۱/۶ برابر بزرگتر از نمونه تهیه شده به روش سل-ژل است. با این حال، تولید اکسید منیزیم مزو متخلخل به روش های هیدروترمال و سل-ژل از منابع خالص در حضور فعالگری مانند CTAB، فرآیندی پرهزینه ای است که منجر به انتشار مواد سمی می شود. اگرچه روش هم رسوبی در غیاب فعالگرهای سطح یک راه حل سازگار با محیط زیست است (۴۸)، اما استفاده از فعالگرهایی مانند PVA و کوپلیمر Pluronic P123 می تواند مشخصات سطحی را از طریق مسیری ساده و سریع بهبود بخشد (۴۶). با در نظر گرفتن ملاحظات زیست محیطی، مهندسی و اقتصاد سیستم، می توان نتیجه گرفت که تولید اکسید منیزیم مزو متخلخل توسط روش هم رسوبی به ویژه تحت تابش امواج فراصوت در بهبود مشخصات بافتی کارآمد است (۴۸).

### ۴- تصفیه پساب های آلوده به مواد رنگزای راکتیو

داده های ارائه شده در جدول ۲، بیانگر کارایی پودر اکسید منیزیم تولید شده به روش های مختلف در جذب مواد رنگزای راکتیو هستند. لازم به ذکر است که داده های مذکور به کمک ایزوترم لانگمویر محاسبه شده و نشان دهنده حداکثر ظرفیت جذب تک لایه ای یکنواخت است (۱۹). اگرچه روش تولید می تواند بر ویژگی های فیزیکی و شیمیایی جاذب مؤثر باشد، اما ساختار شیمیایی مواد رنگزا نیز نقش تأثیرگذاری بر فرآیند جذب دارد. اکسید منیزیم تهیه شده به روش هیدروترمال منجر به جذب مناسب رنگزای کنگو رد می شود (۶۶، ۶۷). همچنین جاذب بدست آمده از طریق روش هیدروترمال قابلیت مناسبی در جذب رنگزای های متیل قرمز و Sudan III دارد (۶۷). ظرفیت جذب ترکیبات رنگزای راکتیو توسط اکسید منیزیم تهیه شده به روش سل-ژل قابل توجه بوده (۶۸) اما این جاذب ظرفیت مناسبی در جذب ترکیب R Red RB-133 ندارد (۶۳). هر چند روش هم رسوبی موجب نیل به جاذب مؤثر در حذف ترکیبات رنگزای LFR و IB نمی شود اما می تواند در تهیه جاذب های مناسب برای جذب مواد رنگزای راکتیو مانند R Blue RS150 فرآیندی مطلوب در نظر گرفته شود (۴۸). اکسید منیزیم تولید شده به روش خود احتراقی نیز می تواند به طور مؤثر در تصفیه پساب های آلوده به عوامل رنگزای راکتیو مورد استفاده قرار گیرد (۳۷). با توجه به آنچه که ذکر شد، هر چند روش هیدروترمال در بهبود مشخصات بافتی و ظرفیت جذب اکسید منیزیم بسیار مؤثر است اما این فناوری نمی تواند به سادگی در مقیاس صنعتی مورد استفاده قرار گیرد. از دیدگاه محیط زیست نیز تولید جاذب اکسید منیزیم به روش هیدروترمال نیازمند استفاده از افزودنیهای شیمیایی سمی است. می توان چنین نتیجه گرفت که جاذب های بدست آمده از طریق دو روش هم رسوبی و خود احتراقی در جذب مواد رنگزای راکتیو از پساب دارای کارایی مناسب هستند لذا در ادامه به طور مفصل به اثر پارامترهای فرآیندی بر بازده و ظرفیت جذب محصولات حاصل از این دو روش پرداخته می شود.

جدول ۱: مشخصات بافتی پودر MgO تولید شده با روشهای مختلف

Table 1: Textural properties of MgO powder fabricated by different methods

| Production method                 | Starting materials                                                                | Specific surface area ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) | Pore volume ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ) | Average pore size (nm) | Ref. |
|-----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|---------------------------------------------|------------------------|------|
| Hydrothermal                      | MgCl <sub>2</sub> (CTAB)                                                          | 332.0                                                | 0.590                                       |                        | (61) |
| Solvothermal                      | Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CTAB)                                          | 208.9                                                | 0.410                                       | 8.1                    | (62) |
| Sol-gel                           | Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) | 124.6                                                | 0.300                                       | 3.6                    | (63) |
| Autoignition                      | Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Starch)                                        | 60.5                                                 |                                             | 27.7                   | (64) |
| Precipitation                     | MgSO <sub>4</sub> (NH <sub>3</sub> )                                              | 121.0                                                |                                             |                        | (53) |
| Precipitation                     | MgCl <sub>2</sub> (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )                              | 194.0                                                | 0.390                                       | 2.6                    | (55) |
| Precipitation                     | Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CTAB)                                          | 105.6                                                |                                             |                        | (65) |
| Precipitation                     | Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (P123)                                          | 106.9                                                | 0.514                                       | 16.6                   | (46) |
| Precipitation                     | Solid waste                                                                       | 50.5                                                 | 0.492                                       | 39.0                   | (48) |
| Ultrasound-assisted precipitation | Solid waste                                                                       | 105.8                                                | 0.765                                       | 28.7                   | (48) |
| Autoignition                      | Solid waste                                                                       | 6.8                                                  | 0.132                                       | 78.2                   | (48) |

جدول ۲: مقایسه عملکرد پودر اکسید منیزیم تولید شده به روش های مختلف در حذف انواع ترکیبات رنگزا

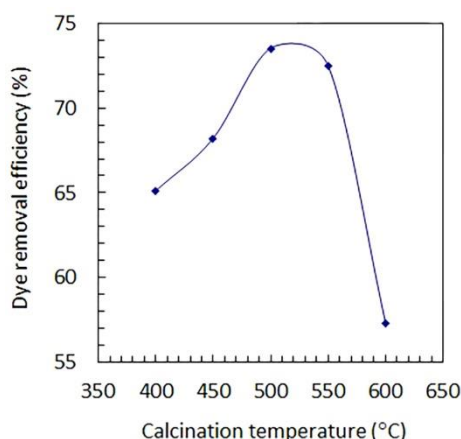
Table 2: Performance of fabricated MgO powders for removal of dyes

| Dye           | Production method | Adsorption capacity ( $\text{mg g}^{-1}$ ) | Ref. |
|---------------|-------------------|--------------------------------------------|------|
| Congo red     | Hydrothermal      | 131.3                                      | (66) |
| Congo red     | Hydrothermal      | 588.0                                      | (67) |
| Methyl orange |                   | 377.0                                      |      |
| Sudan III     |                   | 184.0                                      |      |
| R Blue 19     | Sol-gel           | 166.7                                      | (68) |
| R Red 198     |                   | 123.5                                      |      |
| R Red RB-133  | Sol-gel           | 77.2                                       | (63) |
| LFR           | Precipitation     | 92.2                                       | (45) |
| IB            |                   | 86.5                                       |      |
| R Blue RS150  | Precipitation     | 1000.0                                     | (48) |
| R Blue 222    | Autoignition      | 238.1                                      | (37) |
| R Red 195     |                   | 277.8                                      |      |
| R Yellow 160  |                   | 555.6                                      |      |

## ۱-۴- نقش پارامترهای فرآیندی بر ظرفیت جذب اکسید منیزیم تولید شده به روش هم رسوبی

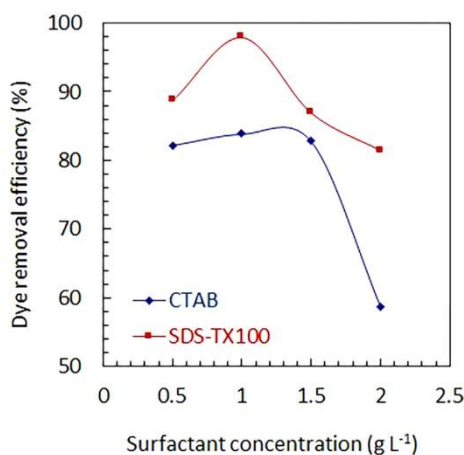
یکی از مهمترین پارامترهای تاثیرگذار بر ظرفیت جذب اکسید منیزیم، دمای تکلیس است که ساختار بلوری و مشخصات بافتی آن را تحت تاثیر قرار می دهد. تأثیر دمای تکلیس بر بازدهی جذب اکسید منیزیم تولید شده به روش هم رسوبی در شکل ۱ نشان داده شده است که در آن ذرات حاصل از ترسیب و خشک کردن هیدروکسید منیزیم در غیاب فعالگر سطح در محدوده دمایی ۴۰۰ تا ۶۰۰°C حرارت داده شده اند. مشاهده می شود که افزایش چشمگیر بازده جذب با تکلیس در محدوده دمایی ۴۰۰ تا ۵۰۰°C رخ می دهد. اگر چه پودر تکلیس شده در محدوده ۵۰۰ تا ۵۵۰°C، کارایی بالاتری در حذف رنگزای راکتیو R Blue RS150 از خود نشان می دهد و دارای پایداری حرارتی مناسب است، افزایش دما از ۵۵۰ به ۶۰۰°C منجر به کاهش بازده از ۷۳ به ۵۷ درصد شده که این امر مانع تشکیل سایت های فعال مؤثر برای جذب آلاینده می شود. بنابراین بهترین شرایط تکلیس هیدروکسید منیزیم جهت نیل به اکسید منیزیم مزومتخلخل ۵۰۰ تا ۵۵۰°C است (۴۸).

از آنجایی که استفاده از فعالگرهای سطح می تواند مشخصات بافتی و بلوری اکسید منیزیم را تحت تاثیر قرار دهد لذا ضروری است تا غلظت فعالگر و ترکیب آن به دقت مشخص شود. شکل ۲ اثر غلظت فعالگر CTAB را بر بازده جذب اکسید منیزیم تهیه شده به روش هم رسوبی را نشان می دهد. به وضوح دیده می شود که استفاده از CTAB به تنهایی نمی تواند موجب بهبود بازده جذب شود. به عبارت دیگر، CTAB فعالگر کارآمدی برای بهبود مشخصات بافتی اکسید منیزیم نیست. اگرچه تغییرات ناچیزی در بازده با افزایش غلظت CTAB در محدوده ۰/۵ تا ۱/۵ گرم بر لیتر مشاهده می شود، اما کاهش چشمگیر در آن زمانی رخ می دهد که غلظت فعالگر از حد معینی فراتر رود که در این صورت ذرات به صورت تجمع یافته در می آیند. برای غلبه بر این مشکل و بهبود بازده جذب پیشنهاد می شود فعالگر سطح CTAB با مقادیر معادل از فعالگر ترکیبی شامل SDS-TX100 با نسبت ۱:۱ جایگزین شود (۴۸).



شکل ۱: بازده جذب اکسید منیزیم تولید شده به روش هم رسوبی برای جذب R Blue RS150 در برابر دمای تکلیر (۴۸)

**Figure 1:** Adsorption efficiency of magnesium oxide produced via co-precipitation method in removal of R Blue RS150 versus calcination temperature (48)



شکل ۲: بازده جذب اکسید منیزیم تولید شده به روش هم رسوبی برای جذب R Blue RS150 در برابر غلظت فعالگر (۴۸)

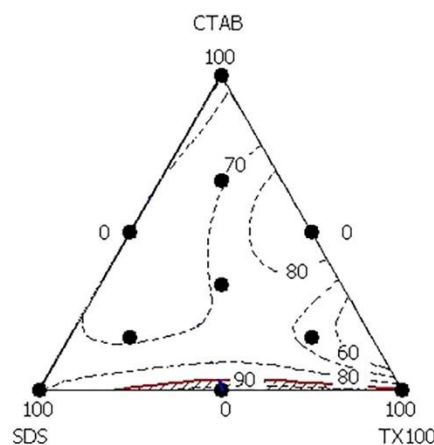
**Figure 2:** Adsorption efficiency of magnesium oxide produced via co-precipitation method for removal of R Blue RS150 versus surfactant concentration (48)

باید توجه شود که استفاده ترکیبی از فعالگرهای سطح در افزایش بازدهی جذب اکسید منیزیم تهیه شده به روش هم رسوبی بسیار موثر است. شکل ۳ اثر ترکیب سه نوع فعالگر CTAB، SDS و TX100 را بر بازده جذب اکسید منیزیم نشان می دهد که در آن راندمان فرآیند بین ۶۷ تا ۹۸ درصد متغیر است. ناحیه نشان داده شده با خط چین، ترکیب مطلوب فعالگرها را ارائه می دهد که در آن بازده جذب R Blue RS150 به حداکثر می رسد. با این حال، استفاده از مقادیر بالای SDS (بیش از ۵۰ درصد) موجب کاهش راندمان می شود. بنابراین مقدار SDS باید در سطح ۵۰ درصد کنترل شود. همچنین شکل ۳ نشان می دهد که بازده جذب به صورت غیرخطی با کاهش جزء CTAB و SDS به دلیل ایجاد ساختار متخلخل مطلوب افزایش می یابد. در صورت افزودن مقادیر مساوی از SDS و TX100 به محلول حاوی یون منیزیم، بازده جذب تا ۹۸ درصد قابل افزایش است.

#### ۴-۲- نقش پارامترهای فرآیندی بر ظرفیت جذب اکسید منیزیم تولید شده به روش خود احتراقی

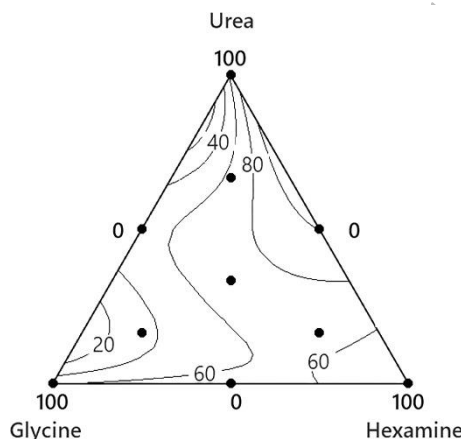
به منظور تهیه اکسید منیزیم با ظرفیت جذب بالا از طریق روش خود احتراقی، در قدم اول لازم است تا سوخت مناسب شناسایی شود. برای نیل به این هدف عموماً از سوخت های پاک و یا ترکیبی از آنها استفاده می شود. مطابق شکل ۴، سه سوخت اوره، گلیسن و هگزامین با هم ترکیب و به محلول حاوی یون منیزیم افزوده شده تا اکسید منیزیم به روش خود احتراقی تهیه شود. یکی از پارامترهای کنترل کننده جذب رنگزا توسط اکسید منیزیم اندازه بلورک ها است. تغییر ترکیب سوخت به طور قابل توجهی می تواند موجب تغییر در اندازه بلورک ها شود. با افزایش جزء جرمی هگزامین تا ۵۰ درصد در غیاب گلیسن، اندازه بلورک ها افزایش می یابد. با افزایش جزء گلیسن به ۶۶/۶ درصد، اندازه بلورک ها کوچکتر می شود. باید توجه شود که پودرهای تهیه شده با مقادیر بالایی از اوره، دارای بلورک های بزرگتری هستند، در حالیکه پودر تولیدشده با جزء یکسان از هر سه سوخت، بلورک هایی با اندازه متوسط ۷۰ نانومتر دارند. به طور کلی اندازه بلورک ها در سه محدوده توزیع شده اند: در صورتیکه جزء جرمی گلیسن بیش از ۶۶/۶ درصد باشد، اندازه بلورک ها کمتر از ۴۰ نانومتر خواهد بود. اگر جزء

هگزامین در محدوده ۱۶/۷ تا ۶۶/۶ درصد تغییر کند، اندازه بلورک ها بین ۴۰ تا ۸۰ نانومتر متغیر است. همچنین ترکیب اوره و هگزامین منجر به رشد بلورک ها تا ۱۰۰ نانومتر می شود (۶۹).



شکل ۳: بازده جذب اکسید منیزیم تولید شده به روش هم رسوبی برای جذب R Blue RS150 در برابر ترکیب فعالگر (۴۸)

**Figure 3:** Adsorption efficiency of magnesium oxide powder produced via co-precipitation method in removal of R Blue RS150 versus surfactant composition (48)

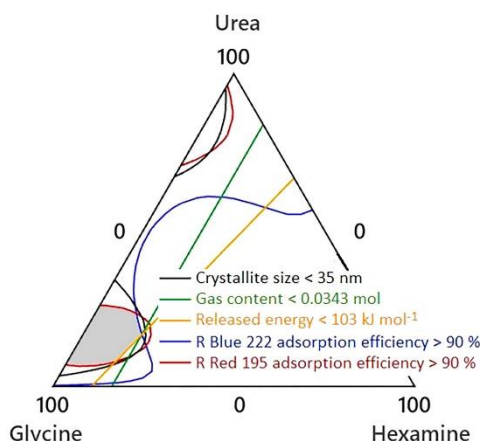


شکل ۴: اندازه متوسط بلورک های اکسید منیزیم تولید شده به روش خود احتراقی در برابر ترکیب سوخت های اوره، گلیسین و هگزامین (۶۹)

**Figure 4:** Average crystallite size of magnesium oxide powder produced via autoignition versus fuel composition (69)

سازگاری بین روش تولید اکسید منیزیم و بازده جذب، یک پیش نیاز اساسی در جهت نیل به یک جاذب موثر محسوب شده لذا تعیین ترکیب مناسب سوخت به همراه پارامترهای احتراق با هدف افزایش ظرفیت جذب انجام می شود. با بررسی بازده جذب، میتوان رابطه بین این ویژگی، اندازه بلورک ها و عوامل مرتبط با احتراق را شناسایی کرد. پودر تهیه شده با ترکیب سه گانه سوخت ها، متشکل از ۶۶/۶ درصد گلیسین و مقادیر مساوی اوره و هگزامین (هر کدام ۱۶/۷ درصد) مطابق شکل ۵، می تواند منجر به نیل به حداکثر بازده جذب شود. دیده می شود که بیشترین بازده جذب با حداقل اندازه بلورک ها (۳۴ نانومتر) مطابقت دارد. اگرچه احتراق گلیسین انرژی قابل توجهی را آزاد می کند، اما مقدار این انرژی در مجموع باید در محدوده ۱۰۳ کیلوژول بر مول باشد تا جاذبی با عملکرد مطلوب در جذب هر دو نوع رنگزای راکتیو R Red 195 و R Blue 222 حاصل گردد. در صورت افزودن ترکیب مذکور به محلول حاوی یون منیزیم، مقدار گاز آزاد شده ناشی از احتراق ۰/۰۳۴۳ مول بر مول MgO خواهد بود. بازده مطلوب در جذب مواد رنگزای راکتیو عمدتاً ناشی از تشکیل بلورک های با اندازه کوچک است که نقش حیاتی در جذب ایفا می کنند (۶۹).

تأثیر نسبت سوخت بر جذب ترکیبات رنگزای راکتیو توسط نانوذرات MgO تهیه شده با استفاده از سوخت ترکیبی مذکور، در جدول ۳ ارائه شده است. دیده می شود که پودر MgO تهیه شده با نسبت سوخت ۲/۹، بازده به مراتب بالاتری در جذب R Blue 222، R Red 195 و R Yellow 160 از خود نشان می دهد. با افزایش نسبت سوخت تا ۵/۸ کاهش قابل توجهی در بازده جذب مشاهده می شود. شایان ذکر است که پودر MgO حاصل از روش خود احتراقی ظرفیت جذب بسیار بالایی برای حذف R Yellow 160 از خود نشان می دهد (۳۷).



شکل ۵: تعیین ترکیب سوخت مناسب برای نیل به حداکثر بازده جذب عوامل رنگزای R Blue 222 و R Red 195 توسط پودر اکسید منیزیم تولید شده به روش خود احتراقی (۶۹)

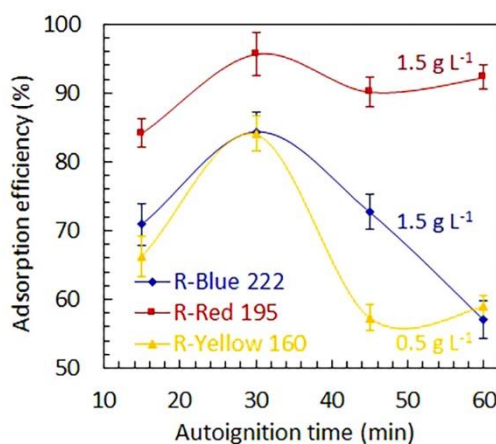
**Figure 5:** Assessment of fuel composition for maximizing absorption of R Blue 222 and R Red 195 by magnesium oxide produced by autoignition (69)

جدول ۳: نسبت سوخت مناسب برای تولید MgO با بیشترین بازده جذب عوامل رنگزای R Blue 222، R Red 195 و R Yellow 160 (۳۷)

**Table 3:** Fuel ratio to produce MgO with maximal adsorption of R Blue 222, R Red 195, and R Yellow 160 (37)

| Fuel ratio | R Blue 222 | R Red 195 | R Yellow 160 |
|------------|------------|-----------|--------------|
| 1.9        | 53.4±1.9   | 75.8±2.1  | 45.9±1.5     |
| 3.9        | 84.4±2.8   | 95.7±3.1  | 95.3±2.6     |
| 5.8        | 72.0±2.2   | 85.6±2.4  | 65.4±2.9     |

اگرچه ساختار رنگزا در فرآیند تصفیه از اهمیت بالایی برخوردار است، اما تخلخل اکسید منیزیم نقش مهمی در جذب آلاینده ایفا می کند که تحت تأثیر مدت زمان احتراق قرار می گیرد. بنابراین، تعیین زمان مطلوب احتراق که در آن جذب مواد رنگزای راکتیو از پساب به حداکثر مقدار خود می رسد، حائز اهمیت است. بر اساس نمودارهای ارائه شده در شکل ۶، افزایش واضحی در بازده جذب با افزایش مدت زمان تا ۳۰ دقیقه مشاهده می شود. پس از این زمان، کاهش در بازده جذب ناشی از تغییر در مشخصات بافتی اکسید منیزیم به دلیل عملیات حرارتی در زمان های طولانی است. در زمان احتراق کوتاه (۱۵ دقیقه)، تبدیل ذرات  $Mg(OH)_2$  به  $MgO$  رخ می دهد که منجر به تشکیل ساختار متخلخل می شود. در بازه ۱۵ تا ۳۰ دقیقه، تخلخل ذرات از طریق احتراق ژل کنترل می شود، در حالیکه رشد سریع ذرات همراه با کاهش تخلخل در زمان های طولانی رخ می دهد. این امر موجب کاهش قابل توجه کارایی، به ویژه در جذب R Blue 222 و R Yellow 160، به دلیل تغییر در تعداد سایت های فعال می شود (۳۷).

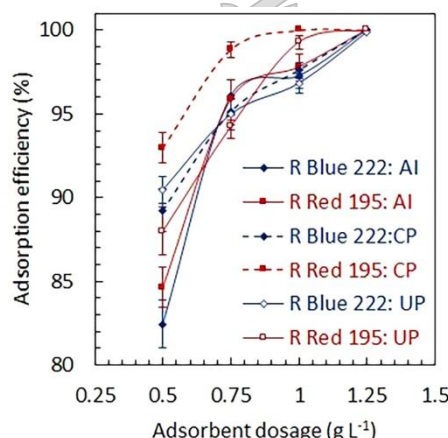


شکل ۶: بازده جذب نانوذرات اکسید منیزیم بر حسب زمان خوداحتراقی برای حذف عوامل رنگزای R Blue 222، R Red 195 و R Yellow 160 (۳۷)

**Figure 6:** Adsorption efficiency of MgO nanoparticles versus autoignition time for removal of R Blue 222, R Red 195 and R Yellow 160 (37)

۳-۴- مقایسه عملکرد جاذب اکسید منیزیم تولید شده به روش های هم رسوبی و خود احتراقی در تصفیه پساب های صنعتی پیش از ارزیابی اثر روش تهیه اکسید منیزیم بر عملکرد جذب، تعیین دقیق محدوده pH از اهمیت بالایی برخوردار است. در واقع، pH یک پارامتر کلیدی مؤثر بر بازده جذب است. ذرات MgO در محلول هایی با pH کمتر از ۳ به طور کامل حل می شوند. علاوه بر این، در محدوده pH بین ۳ تا ۵، ذرات MgO در پساب به طور جزئی در مدت زمان طولانی حل می شوند. جالب توجه است که افزایش pH به بالاتر از ۷ موجب القای بار منفی به سطح ذرات اکسید منیزیم شده که منجر به دفع الکترواستاتیک ترکیبات رنگزای راکتیو می شود لذا pH مناسب برای تصفیه پساب های آلوده به مواد مذکور بین ۶ تا ۷ خواهد بود.

اثر مقدار MgO تولید شده به روش های مختلف بر بازده جذب ترکیبات رنگزای راکتیو از پساب های صنعتی در شکل ۷ نشان داده شده است. اگرچه غلظت R Blue 222 (۹۱/۸ میلی گرم بر لیتر) بیشتر از R Red 195 (۴۳/۱ میلی گرم بر لیتر) است، هر دو آلاینده به راحتی بر روی ذرات تولید شده از طریق خود احتراقی جذب می شوند. بازده جذب ابتدا به سرعت از حدود ۸۳ به ۹۶ درصد افزایش می یابد و پس از آن تقریباً ثابت باقی می ماند. با افزایش مقدار MgO، سایت های فعال بیشتری برای جذب فراهم می شود. بنابراین، مقدار مناسب جاذب برای حذف کامل هر دو رنگزا ۱/۲۵ گرم بر لیتر است. مشخص است که اگر مقدار جاذب حاصل از هم رسوبی متعارف، ۱/۲۵ گرم بر لیتر در نظر گرفته شود، تمام R Blue 222 بر روی ذرات MgO جذب می شود. مقدار اکسید منیزیم مورد نیاز برای جذب تقریباً کامل R Red 195 حدود ۰/۷۵ گرم بر لیتر برآورد می شود. به عبارت دیگر، اگر جاذب به روش هم رسوبی متعارف تهیه شود، ۴۰ درصد صرفه جویی در مصرف جاذب در مقایسه با عملکرد MgO تولید شده از طریق خود احتراقی، حاصل می شود. پودر MgO تهیه شده تحت تابش امواج فراصوت موجب تغییر ناچیز در بازده هنگام استفاده در تصفیه پساب آلوده به R Blue 222 می شود. از سوی دیگر، تولید جاذب به روش مذکور منجر به کاهش بازده جذب R Red 195 می شود. با این حال، برای تصفیه مؤثر پساب حاوی R Red 195، مقدار جاذب باید به ۱/۰ گرم بر لیتر افزایش یابد. بنابراین، پودر MgO تولید شده از طریق هم رسوبی به کمک امواج فراصوت، جاذب نامناسبی برای تصفیه پساب های حاوی رنگزای راکتیو شناخته می شود. این نتایج به وضوح نشان می دهند که اختلاط مکانیکی در ایجاد سایت های فعال برای جذب R Red 195 از کلوئاسیون عملکرد بهتری دارد.



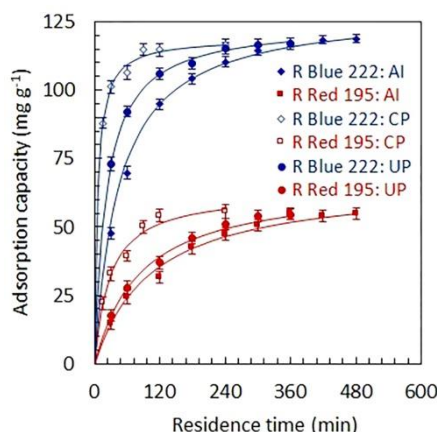
شکل ۷: بازده جذب در برابر مقدار MgO جهت تصفیه پساب های صنعتی آلوده به رنگزای R Blue 222 و R Red 195 برای پودرهای

تولید شده به روش خود احتراقی (AI)، هم رسوبی متعارف (CP) و هم رسوبی تحت تابش امواج فراصوت (UP) (۶۹)

**Figure 7:** Adsorption efficiency versus MgO dosage for treatment of industrial wastewater contaminated with R Blue 222 and R Red 195 dyes, using powders produced via autoignition (AI), conventional co-precipitation (CP), and ultrasound-assisted co-precipitation (UP) methods (69)

علاوه بر ظرفیت جذب اکسید منیزیم تهیه شده به روش های مورد بحث، باید سرعت جذب نیز مورد مطالعه قرار گیرد تا بینشی درباره نرخ انتقال از پساب به سطح ذرات و زمان ماند مورد نیاز برای دستیابی به تعادل حاصل شود. تغییرات ظرفیت جذب بر حسب زمان ماند در شکل ۸ برای تمام پودرهای تولید شده به سه روش مذکور نشان داده شده است. صرف نظر از فرآیند تهیه جاذب، جذب در دو مرحله صورت می پذیرد. در ۶۰ دقیقه اول، مواد رنگزای مورد مطالعه به سرعت جذب می شوند و تعادل در زمانهای ماند طولانی، به ویژه برای پودر MgO تولید شده به روش خوداحتراقی، حاصل می شود. جذب رنگزا بر روی ذرات MgO تهیه شده با روش خوداحتراقی، بعد از ۳۰۰ دقیقه به تعادل می رسد. با این حال، افزایش بیشتر زمان ماند، تغییری در ظرفیت جذب ایجاد نمی کند. در مرحله اول، سرعت بالای جذب ناشی از وجود سایت های فعال فراوان بر سطح ذرات MgO است. پس از رسیدن به تعادل، سطح ذرات جاذب اشباع شده و ظرفیت جذب در مقادیر ۱۱۷ و ۵۵ میلی گرم بر گرم به ترتیب برای R Red 195 و R Blue 222 ثابت باقی می ماند. زمان رسیدن به تعادل بسته به روش تولید جاذب متفاوت است. نرخ سریع جذب مربوط به پودر MgO تهیه شده به روش هم رسوبی متعارف است. همچنین، R Red 195 بر روی ذرات MgO تهیه شده تحت تابش امواج فراصوت، سریعتر جذب می شود. این پدیده احتمالاً ناشی از مشخصات بافتی و ماهیت گروه های عاملی

موجود بر روی مولکول های رنگزا است (۶۹).



**شکل ۸:** ظرفیت جذب در برابر زمان ماند جهت تصفیه پساب های صنعتی آلوده به مواد رنگزای R Red 195 و R Blue 222 برای پودرهای تولیدشده به روش خود احتراقی (AI)، هم رسوبی متعارف (CP) و هم رسوبی تحت تابش امواج فراصوت (UP) (۶۹)

**Figure 8:** Adsorption capacity versus residence time for treatment of industrial wastewater contaminated with R Blue 222 and R Red 195 dyes, using powders produced via autoignition (AI), conventional co-precipitation (CP), and ultrasound-assisted co-precipitation (UP) methods (69)

نرخ جذب آلاینده بر روی نانوذرات اکسید منیزیم با استفاده از مدل های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، نفوذ درون ذره ای، الکوویچ و فروندلیچ اصلاح شده مورد تحلیل قرار گرفته است (۶۹).

مدل سینتیکی شبه مرتبه اول (Pseudo-first order kinetic model (PFO)):

$$q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (1)$$

مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم (Pseudo-second order kinetic model (PSO)):

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

مدل نفوذ درون ذره ای (Intra-particle diffusion model (IPD)):

$$q_t = k_d t^{0.5} + C \quad (3)$$

مدل الوویچ (Elovich kinetic model (EK)):

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (4)$$

مدل فروندلیچ اصلاح شده (Modified Freundlich kinetic model (MFK)):

$$q_t = k_f C_0 t^{\frac{1}{m}} \quad (5)$$

که در آن  $q_t$  و  $q_e$  ظرفیت جذب در زمان  $t$  و شرایط تعادل هستند.  $k_1$  و  $k_2$  به ترتیب ثوابت مدل های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم هستند.  $C$  و  $k_d$  به ترتیب ثابت های مدل نفوذ درون ذره ای می باشند.  $\alpha$  و  $\beta$  به ترتیب سرعت اولیه و انرژی فعال سازی برای جذب شیمیایی در مدل الوویچ هستند.  $k_f$  ثابت سرعت ظاهری جذب و  $m$  ثابت کوئو-لوتسه (Kuo-Lotse) می باشد. این پارامترها به ترتیب به بار سطحی و قدرت یونی در فرآیند جذب مربوط می شوند. تطابق بین داده های تجربی و نتایج حاصل از مدل های سینتیکی با استفاده از انحراف معیار (SD)، ضریب همبستگی ( $R^2$ ) و ضریب همبستگی تعدیل شده ( $R^2_{adj}$ ) ارزیابی شده است که بیانگر اختلاف بین ظرفیت جذب تجربی و ظرفیت پیش بینی شده توسط مدل سینتیکی است. بر اساس داده های گزارش شده در جدول ۴، مدل شبه مرتبه اول قادر به توصیف دقیق جذب رنگزا بر روی نانوذرات اکسید منیزیم نمی باشد، ضریب همبستگی نسبتاً پایین، همراه با اختلافات قابل توجه بین ظرفیت جذب تعادلی تجربی و مقادیر بدست آمده از مدل، منجر به چشم پوشی از این مدل برای پیش بینی سرعت جذب می شود. این یافته ها نشان می دهد که نرخ جذب مواد رنگزای راکتیو روی سطح نانوذرات اکسید منیزیم توسط نفوذ از لایه مرزی کنترل نمی شود (۶۹). بر اساس داده های گزارش شده و به دلایل مشابه، مدل های نفوذ درون ذره ای، الوویچ و فروندلیچ اصلاح شده نیز تطابق مناسبی با داده های تجربی ندارند. تطابق داده های تجربی با نتایج حاصل از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم (PSO) نیز بررسی شده و پارامترهای مربوط به این مدل در جدول ۵ ارائه شده است. مقادیر  $R^2$  بسیار نزدیک به ۱/۰ هستند که نشان دهنده تطابق مناسب مدل با داده های تجربی برای جذب هر دو R Blue 222 و R Red 195 می باشد. قابل توجه است که مدل PSO تنها مدلی است که بهترین مقادیر را برای انحراف معیار و  $R^2_{adj}$  به دست می دهد که تأیید می کند فرآیند جذب عمدتاً توسط نیروهای الکتروستاتیک کنترل می شود (۶۹).

تأثیر فرآیند تولید بر تشکیل بلورک های اکسید منیزیم بر اساس پراش پرتو ایکس ارائه شده در شکل a9 مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج حاکی از آن است که اکسید منیزیم را می توان با سه روش معرفی شده تهیه کرد اما باید توجه شود که روش خود احتراقی منجر به رشد بلورک ها تا ۳۴ نانومتر می شود. در مقایسه با روش خود احتراقی و هم رسوبی متعارف، امواج فراصوت موجب تشکیل بلورک های

کوچک‌تری در حدود ۱۴ نانومتر می‌شود. همچنین، روش هم رسوبی متعارف فرآیند مناسبی برای دستیابی به بلورک های با اندازه ۱۷ نانومتر است که تقریباً نصف اندازه بلورک های حاصل از روش خوداحتراقی است. اگرچه اندازه بلورک های اکسید منیزیم تولیدشده به روش هم رسوبی کوچکتر از بلورک های بدست آمده به روش خوداحتراقی است، اما این تغییر در اندازه آنها تأثیر محسوسی بر کارایی جذب R Red 195 ندارد (۶۹).

**جدول ۴:** پارامترهای مدل سینتیکی PFO برای تصفیه پساب های صنعتی آلوده به مواد رنگزای راکتیو (۶۹)

**Table 4:** Parameters of PFO kinetic model for treatment of industrial wastewaters contaminated with reactive dyes (69)

| Method | Dye        | $k_1$ (min <sup>-1</sup> ) | $q_{e,cal}$ (mg g <sup>-1</sup> ) | $q_{e,exp}$ (mg g <sup>-1</sup> ) | SD   | R <sup>2</sup> | R <sup>2</sup> <sub>adj</sub> |
|--------|------------|----------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------|----------------|-------------------------------|
| AI     | R Blue 222 | 0.0122                     | 116.8                             | 118.8                             | 6.5  | 0.9760         | 0.9680                        |
|        | R Red 195  | 0.0097                     | 63.5                              | 54.8                              | 9.5  | 0.9787         | 0.9716                        |
| CP     | R Blue 222 | 0.0293                     | 41.2                              | 116.5                             | 91.7 | 0.9225         | 0.8708                        |
|        | R Red 195  | 0.0278                     | 59.7                              | 55.8                              | 5.9  | 0.9528         | 0.9213                        |
| UP     | R Blue 222 | 0.0155                     | 73.6                              | 117.0                             | 52.2 | 0.9778         | 0.9667                        |
|        | R Red 195  | 0.0140                     | 73.8                              | 54.6                              | 21.8 | 0.9330         | 0.8995                        |

**جدول ۵:** پارامترهای مدل سینتیکی PSO برای تصفیه پساب های صنعتی آلوده به مواد رنگزای راکتیو (۶۹)

**Table 5:** Parameters of PSO kinetic model for treatment of industrial wastewaters contaminated with reactive dyes (69)

| Method | Dye        | $k_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ) | $q_e$ (mg L <sup>-1</sup> ) | SD  | R <sup>2</sup> | R <sup>2</sup> <sub>adj</sub> |
|--------|------------|-----------------------------------------------|-----------------------------|-----|----------------|-------------------------------|
| AI     | R Blue 222 | $1.8 \times 10^{-4}$                          | 129.9                       | 2.9 | 0.9997         | 0.9996                        |
|        | R Red 195  | $1.4 \times 10^{-4}$                          | 66.7                        | 2.0 | 0.9880         | 0.9840                        |
| CP     | R Blue 222 | $1.6 \times 10^{-3}$                          | 119.0                       | 1.9 | 0.9996         | 0.9993                        |
|        | R Red 195  | $5.8 \times 10^{-4}$                          | 69.2                        | 1.0 | 0.9919         | 0.9865                        |
| UP     | R Blue 222 | $3.7 \times 10^{-4}$                          | 125.0                       | 1.0 | 0.9996         | 0.9994                        |
|        | R Red 195  | $1.8 \times 10^{-4}$                          | 66.7                        | 1.5 | 0.9950         | 0.9925                        |

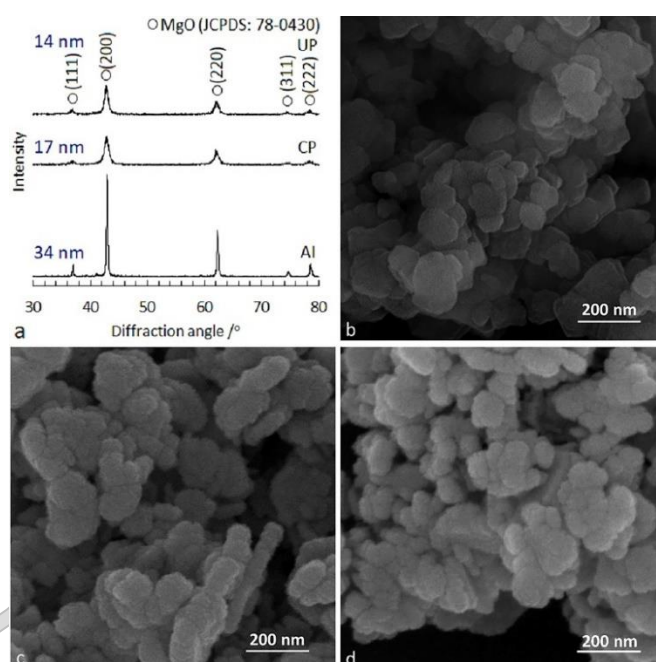
تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) پودرهای تهیه شده با روش های ذکرشده در شکل های ۹b-d نشان دهنده تشکیل ذرات تجمع یافته متعددی از جمله نانوذرات شبه کروی کوچک است. مورفولوژی ذرات حاصل از روش خوداحتراقی متفاوت به نظر می‌رسد و تجمع نانوذرات (کوچکتر از ۱۰۰ نانومتر) با لبه‌های تیز مشخص است (شکل ۹b). این تغییر می‌تواند ناشی از انرژی آزادشده در فرآیند احتراق باشد که به نوبه خود بر هسته‌زایی و رشد ذرات تأثیر می‌گذارد. ذرات تولیدشده به روش هم رسوبی متعارف نسبت به ذرات حاصل از خوداحتراقی کوچکتر و همگن‌تر بوده و اندازه آنها در محدوده ۲۰ تا ۱۰۰ نانومتر قرار دارد (شکل ۹c). از سوی دیگر، ذرات حاصل از هم رسوبی تحت تابش امواج فراصوت پس از تکلیس در دمای ۵۰۰°C، توده‌های کلم‌مانندی را تشکیل می‌دهند. مشاهده می‌شود که سطح این ذرات متخلخل بوده و دارای بافت ناهمگن است. بنابراین، فرآیند مذکور مانع از تشکیل ساختار بلوری و رشد بلورک ها می‌شود (شکل ۹d) (۶۹).

برای تبیین بهتر تأثیر فرآیند تولید اکسید منیزیم بر جذب ترکیبات رنگزای راکتیو باید تغییرات بازده جذب بر حسب اندازه متوسط خلل مد نظر قرار گیرد. مطابق شکل ۱۰، افزایش اندازه خلل از ۲۸/۷ به ۳۹ نانومتر تنها ۵/۰ درصد در بهبود بازده جذب R Red 195 نقش دارد. با این حال، تشکیل خلل بزرگتر (۷۸/۲ نانومتر) منجر به کاهش ۸/۴ درصد در راندمان جذب این رنگزا می‌شود. نکته حائز اهمیت اینکه تهیه اکسید منیزیم از طریق سه فرآیند مذکور تنها حدود ۸/۱ تا ۸/۴ درصد تغییر در بازده جذب ترکیبات مورد بحث ایجاد می‌کند. در این میان، روش هم رسوبی متعارف به‌عنوان رویکردی مطلوب برای دستیابی به جاذب مناسب است. اگر تولید پاک و درجا مد نظر باشد، روش خوداحتراقی می‌تواند گزینه برتر محسوب گردد (۶۹).

#### ۴-۴- مکانیسم جذب ترکیبات رنگزای راکتیو بر روی نانو ذرات اکسید منیزیم مزو متخلخل

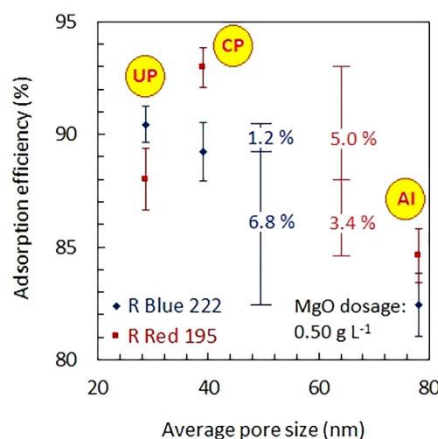
طیف FTIR پودر اکسید منیزیم مزومتخلخل در شکل ۱۱ نشان داده شده است. ارتعاشات کششی و خمشی در اعداد موج ۳۴۴۰، ۳۶۷۶، ۱۶۳۶، ۱۵۱۲، ۱۴۳۳، ۱۰۷۰، ۸۹۱، ۶۹۱ و  $478 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود. پیک ضعیف در  $3676 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی گروه Mg-OH است. سیگنال پهن در محدوده  $3440 \text{ cm}^{-1}$  ناشی از ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل است که نشان‌دهنده وجود مولکول‌های آب جذب شده بر سطح نانوذرات MgO است. همچنین، ارتعاشات ضعیف مربوط به گروه‌های C-H در اعداد موج ۲۹۲۳ و  $2848 \text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود که منشأ آنها سوخت‌های استفاده شده در تولید نانوذرات است. ارتعاش خمشی مولکول‌های آب جذب شده به صورت یک سیگنال ضعیف در عدد موج  $1636 \text{ cm}^{-1}$  قابل مشاهده است. پیک پهن در محدوده ۱۵۱۲ تا  $1433 \text{ cm}^{-1}$  شامل ارتعاش کششی Mg-O و Mg-O-Mg است. سیگنال در عدد موج  $1070 \text{ cm}^{-1}$  به پیوند Mg-OH تعلق دارد. ارتعاش کششی Mg-O در محدوده عدد موج ۶۹۱ تا  $478 \text{ cm}^{-1}$  رخ می‌دهد (۳۷).

برای تعیین مکانیسم جذب ترکیبات رنگزای راکتیو بر روی نانوذرات مزو متخلخل MgO، باید ساختار شیمیایی رنگزا نیز در نظر گرفته شود تا برهم کنش احتمالی بین آلاینده‌ها و جاذب به‌طور عمیق‌تری شناسایی شود. همان‌طور که از شکل ۱۲ مشاهده می‌شود، مولکول‌های رنگزا دارای تعداد متفاوتی از گروه‌های N-H و  $\text{NH}_2$  هستند. همچنین، بار منفی مولکول رنگزا ناشی از حضور گروه‌های  $\text{SO}_3^-$  است که عمدتاً در ساختار R Blue 222 وجود دارد. اتصال آنیون‌های رنگزا به سطح نانوذرات MgO می‌تواند از طریق گروه‌های N-H و تشکیل پیوندهای هیدروژنی ایجاد شود. از سوی دیگر، نانوذرات متخلخل MgO دارای تعداد بیشتری سایت‌های با بار مثبت هستند. در نتیجه، جذب رنگزا بین سطح با بار مثبت و گروه‌های آنیونی مانند  $\text{SO}_3^-$  اتفاق می‌افتد. بنابراین، به نظر می‌رسد گروه‌های آمین و آنیونی در ساختار رنگزا نقش حیاتی در فرآیند جذب از طریق نیروهای الکتروستاتیک ایفا می‌کنند. اگرچه تعداد گروه‌های N-H و  $\text{SO}_3^-$  در R Blue 222 بیشتر از R Yellow 160 و Red 195 است، اما سطح نانوذرات MgO به دلیل ساختار غیر مسطح این رنگزا، به‌راحتی توسط آنیونها پر نمی‌شود لذا ظرفیت جذب به شدت به ساختار شیمیایی آن وابسته است. بنابراین، نانوذرات MgO تمایل بیشتری برای جذب عوامل رنگزای راکتیو با ساختار مسطح نشان می‌دهند. جذب رنگزا بر روی نانوذرات MgO به ساختار آلاینده، غلظت، اندازه یون، pH، قدرت یونی و تعداد سایت‌های فعال بستگی دارد (۳۷).



**شکل ۹:** مشخصه‌یابی پودر اکسید منیزیم: تولید شده به سه روش، (a) الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD)، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) از ذرات سنتز شده به روش (b) خود احتراقی (AI)، (b) هم رسوبی متعارف (CP) و (d) هم رسوبی تحت تابش امواج فراصوت (UP) (۶۹)

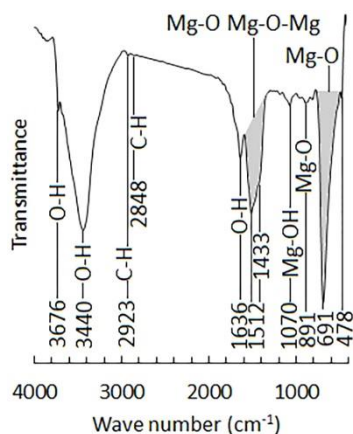
**Figure 9:** Characteristics of MgO powders, (a) XRD patterns, FESEM images of particles fabricated by (b) autoignition (AI), (c) conventional co-precipitation (CP), and (d) ultrasound-assisted co-precipitation (UP) (69)



**شکل ۱۰:** بازده جذب در برابر متوسط اندازه خلل جهت تصفیه پساب‌های صنعتی آلوده به مواد رنگزای R Red 195 و R Blue 222 پودرهای تولیدشده به روش خود احتراقی (AI)، هم رسوبی متعارف (CP) و هم رسوبی تحت تابش امواج فراصوت (UP) (۶۹)

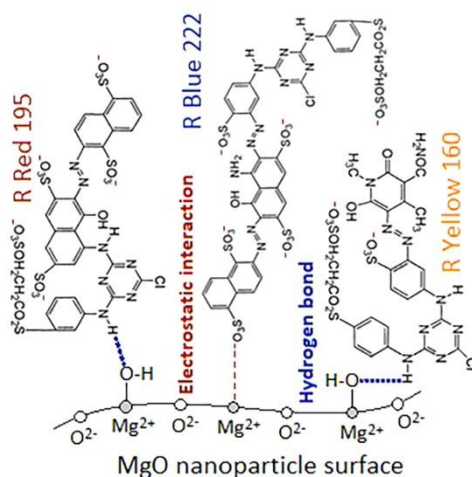
**Figure 10:** Adsorption efficiency versus average pore size for treatment of industrial wastewater contaminated with R Blue

222 and R Red 195 dyes, using powders produced via autoignition (AI), conventional co-precipitation (CP), and ultrasound-assisted co-precipitation (UP) methods (69)



شکل ۱۱: طیف FTIR نانو ذرات MgO (۳۷)

Figure 11: FTIR spectrum of MgO nanoparticles (37)



شکل ۱۲: مکانیسم جذب ترکیبات رنگزای راکتیو روی نانو ذرات اکسید منیزیم مزو متخلخل (۳۷)

Figure 12: Adsorption mechanism of reactive dyes on mesoporous magnesium oxide nanoparticles (37)

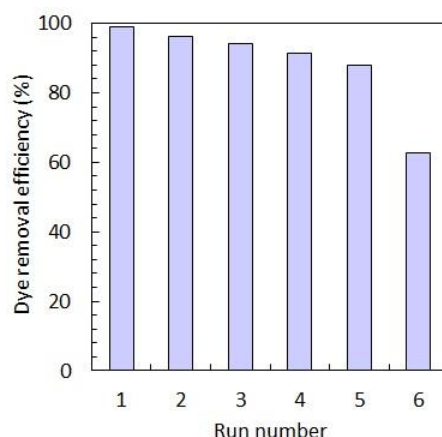
#### ۴-۵- احیای اکسید منیزیم بعد از فرآیند جذب

احیای جاذب بعد از فرآیند جذب ترکیبات رنگزای راکتیو از مهمترین بخش های فرآیند تصفیه پساب های مورد بحث است. احیای جاذب می تواند به روش های مختلفی از جمله شستشو با ترکیبات شیمیایی، تغییر pH و یا تکلیس در دمای مناسب انجام شود. از آنجایی که ترکیبات رنگزای راکتیو می توانند در دمای پایین تخریب شوند لذا احیای حرارتی روش مطلوبی برای بازیابی اکسید منیزیم مزو متخلخل است. شکل ۱۳ تغییرات بازده حذف عامل رنگزای R Blue RS150 را با تعداد چرخه های احیای حرارتی در دمای ۴۰۰°C را نشان می دهد. دیده می شود که بازده با پنج مرتبه احیا از ۹۹ به ۸۹ درصد کاهش می یابد. افت شدید در بازده تا ۶۳ درصد زمانی رخ می دهد که اکسید منیزیم برای ششمین مرتبه احیا گردد. در صورتیکه احیای جاذب با تکلیس به صورت مکرر انجام شود، در نهایت بازده جذب به حداقل رسیده و از تعداد سایت های فعال به شدت کاسته می شود. این امر ناشی از واکنش منیزیم آزاد با اکسیژن بوده که می تواند در کاهش تخلخل موثر باشد. در چنین شرایطی دیگر احیای جاذب حتی با روش های شیمیایی ممکن نبوده و پسماند حاصل می تواند دوباره به کمک روش های پیشنهادی مانند هم رسوبی و یا خود احتراقی به اکسید منیزیم مزو متخلخل تبدیل شود.

#### ۴-۶= مقایسه عملکرد اکسید منیزیم در مقایسه با سایر جاذبها در جذب ترکیبات رنگزای راکتیو

قبل از مقایسه ظرفیت جذب تک لایه ای یکنواخت انواع جاذب های مورد استفاده در جذب عوامل رنگزای راکتیو، باید توجه شود که این فرآیند تحت تاثیر ساختار ترکیب رنگزا و گروه های عاملی موجود در ساختار مولکولی آن، ممانعت فضایی، بار الکتریکی، اندازه یون، ساختار فیزیکی-شیمیایی جاذب قرار می گیرد. با لحاظ این موارد امکان مقایسه دقیق ظرفیت جذب به دلیل تفاوت مولکولی مواد رنگزای راکتیو و ساختار جاذب ها وجود نداشته و صرفا می توان کلیاتی را در ارتباط با عملکرد آنها در تصفیه پساب های آلوده به مواد مذکور ارائه کرد.

طبق داده های جدول ۶، علاوه بر اکسید منیزیم مزومتخلخل (۳۷)، جاذب های با چهارچوب آلی-فلزی (۷۰)، پلیمر های سنتزی مانند Dowex Optipore SD-2 (۷۱)، کربن فعال اصلاح شده FS400 (۷۲)، کیتوزان مغناطیسی (۷۳) و رس اصلاح شده (۷۴) از ظرفیت مناسبی برای جذب عوامل رنگزای راکتیو برخوردار هستند. به رغم ظرفیت مناسب مواد مذکور برای استفاده در تصفیه پساب های مورد بحث، تولید این مواد در مقیاس صنعتی و از دیدگاه اقتصادی با دشواری های متعددی مواجه است. در مقابل آلونیت کلسینه شده (۷۵)، پسماند جامد روغن پالم (۷۶) و سپیولیت (۷۷) از ظرفیت مناسبی برای جذب مواد رنگزای راکتیو برخوردار هستند و تولید آنها در مقیاس صنعتی نیز ممکن است. استفاده از ژئولیت های طبیعی مانند کلینوپتیلولیت (۷۳، ۷۸)، بنتونیت پوشش داده شده با هیدروکسید منیزیم (۷۹)، آتاپولزیت عامل دار شده با گروه های  $\text{NH}_2$  (۸۰) و پسماند با ساختار لیگنوسلولزی (۸۱) برای تصفیه پساب های حاوی عوامل رنگزای راکتیو مناسب نیستند.



شکل ۱۳: بازده حذف عامل رنگزای R Blue RS 150 در برابر چرخه های احیای حرارتی، دمای تکلیس:  $400^\circ\text{C}$   
**Figure 13:** Dye removal efficiency versus thermal regeneration run number, calcination temperature:  $400^\circ\text{C}$

**جدول ۶:** مقایسه عملکرد اکسید منیزیم مزو متخلخل با جاذب های دیگر در جذب عوامل رنگزای راکتیو

**Table 6:** Performance of mesoporous MgO in comparison to other adsorbents for removal of dyes.

| Dye                      | Adsorbent                          | Adsorption capacity ( $\text{mg g}^{-1}$ ) | Ref. |
|--------------------------|------------------------------------|--------------------------------------------|------|
| R Blue 222               | MgO                                | 238.1                                      | (37) |
| R Red 195                |                                    | 277.8                                      |      |
| R Yellow 160             |                                    | 555.6                                      |      |
| RDBK 5                   | MIL-101 Cr MOF                     | 386.0                                      | (70) |
| RDB 2                    |                                    | 377.0                                      |      |
| RDR 24                   |                                    | 390.0                                      |      |
| RDY 15                   | Dowex Optipore SD-2                | 397.0                                      |      |
| RB5G                     |                                    | 700.0                                      | (71) |
| Remazol R Yellow         |                                    | 714.0                                      | (72) |
| Remazol R Black          | Activated carbon (FS400)           | 278.0                                      |      |
| Remazol R Red            |                                    | 213.0                                      |      |
| RR120                    |                                    | 433.0                                      | (73) |
| Remazol Violet 5R        | Porous modified clay               | 185.7                                      | (74) |
| Acid Blue 2              |                                    | 265.9                                      |      |
| RB114                    |                                    | 170.7                                      | (75) |
| RY64                     | Calcined alunite                   | 236.0                                      |      |
| RR124                    |                                    | 153.0                                      |      |
| RR120                    |                                    | 200.1                                      | (76) |
| Everzol Black B          | Sepiolite                          | 120.5                                      | (77) |
| RB21                     |                                    | 9.7                                        | (78) |
| RR195                    |                                    | 3.2                                        |      |
| Everzol Black B          | Zeolite                            | 60.6                                       | (77) |
| Procion blue HP          |                                    | 40.2                                       | (79) |
| Remazol brilliant blue R |                                    | 66.9                                       |      |
| R Red 3B                 | $\text{NH}_2$ -grafted attapulgite | 34.2                                       | (80) |
| RB19                     |                                    | 71.6                                       | (81) |
| RR218                    |                                    | 63.3                                       |      |

## ۵- نتیجه گیری

برای انتخاب جامع فرآیند تولید نانوذرات اکسید منیزیم جهت استفاده در تصفیه پساب های آلوده به مواد رنگزای راکتیو، باید تولید سریع، درجا و سازگار با محیط زیست با در نظر گرفتن ظرفیت جذب، پارامترهای عملیاتی و سرعت جذب مد نظر قرار گیرد. در صورتیکه توسعه ساختار متخلخل با سطح ویژه گسترده مورد توجه باشد روش هیدروترمال بر فرآیندهای سل-ژل، هم رسوبی و خود احتراقی ارجحیت دارد. به دلیل استفاده از افزودنی های شیمیایی سمی در فرآیند هیدروترمال، این روش سازگار با محیط زیست نبوده و نیازمند انجام فرآیند در دما و فشار بالا است. روش سل-ژل نیز توانایی مناسبی در ایجاد ساختار مزومتخلخل نداشته و محصول بدست آمده نمی تواند در جذب عوامل رنگزای راکتیو موثر باشد. از طرف دیگر روش هم رسوبی توانایی چشمگیری در تولید ذرات مزومتخلخل با ویژگی های منحصربه فرد داشته و پودر حاصل را به گزینه های مناسبی برای تصفیه پساب های آلوده به مواد رنگزای راکتیو با ساختار مسطح و غیرمسطح تبدیل می کند. باید توجه کرد که فرآیند هم رسوبی تحت تابش امواج فراصوت باعث تغییر قابل توجه در ظرفیت جذب اکسید منیزیم نمی شود. در مجموع، این مطالعه بینش جدیدی در مورد نقش روش تولید اکسید منیزیم بر سینتیک جذب ارائه می دهد. اگرچه روش خوداحتراقی، یک روش مؤثر و پایدار برای تولید نانو ذرات اکسید منیزیم است اما سرعت جذب کند بوده و تعادل در زمان طولانی حاصل می شود. مقدار جاذب مصرفی در تصفیه پساب های آلوده به ترکیبات رنگزای راکتیو به طور قابل توجهی به ساختار شیمیایی رنگزا و توزیع اندازه خلل بستگی دارد. روش هم رسوبی متعارف، ساختار متخلخل مناسبی با خلل حدود ۳۹ نانومتر ایجاد می کند که مصرف جاذب را در تصفیه پساب های آلوده به رنگزا با ساختار مسطح را تا ۴۰ درصد کاهش می دهد. شواهد تجربی مربوط به تصفیه پساب های صنعتی نشان می دهد که نانوذرات تولیدشده به روش هم رسوبی متعارف، سرعت جذب بالاتری دارند. نکته قابل توجه اینکه جذب رنگزا با ساختار غیرمسطح، وابسته به اندازه بلورک ها نیست، اما کنترل اندازه خلل در حدود ۳۹ نانومتر، ظرفیت جذب را افزایش می دهد. جذب مواد رنگزای راکتیو بر روی نانوذرات تولیدشده به روش هم رسوبی متعارف، کوتاه ترین زمان را در مقایسه با پودرهای حاصل از هم رسوبی تحت تابش امواج فراصوت و خوداحتراقی دارد. در نهایت و به طور خلاصه می توان نتیجه گرفت که روش خود احتراقی روش سریع، درجا و سازگار با محیط زیست بوده اما جذب بر روی سطح ذرات حاصل شده کند است. در عوض روش هم رسوبی متعارف باعث نیل به جاذبی با سرعت جذب بالا شده اما زمان تولید نسبتا بالا بوده و امکان حذف کامل یون ها از محیط آبی امکان پذیر نیست. بدیهی است که هزینه های تولید در روش خود احتراقی به دلیل استفاده از سوخت های آمین دار بالا باشد که حذف مرحله تکلیس و کاهش زمان تولید تا حدودی می تواند در جبران آن موثر باشد. در هر حال اکسید منیزیم تولید شده به روش های مذکور از ظرفیت جذب بسیار مناسبی در مقایسه با جاذب های تولید شده از مواد گران قیمت برخوردار است.

## تعارض منافع

نویسندگان اعلام می کنند که هیچ تعارض منافی ندارند.

## ۵- مراجع

1. Maqbool Z, Shahid M, Azeem F, Shahzad T, Mahmood F, Rehman M, Ahmed T, Imran M, Hussain S. Application of a dye-decolorizing *Pseudomonas aeruginosa* strain ZM130 for remediation of textile wastewaters in aerobic/anaerobic sequential batch bioreactor and soil columns. *Water Air Soil Pollut.* 2020;231:1-18. <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04777-7>
2. Januário EFD, Vidovix TB, Bergamasco R, Vieira AMS. Performance of a hybrid coagulation/flocculation process followed by modified microfiltration membranes for the removal of solophenyl blue dye. *Chem Eng Process.* 2021;168:108577. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2021.108577>
3. Núñez J, Yeber M, Cisternas N, Thibaut R, Medina P, Carrasco C. Application of electrocoagulation for the efficient pollutants removal to reuse the treated wastewater in the dyeing process of the textile industry. *J Hazard Mater.* 2019;371:705-711. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.03.030>
4. Ma X, Chen P, Zhou M, Zhong Z, Zhang F, Xing W. Tight ultrafiltration ceramic membrane for separation of dyes and mixed salts (both NaCl/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) in textile wastewater treatment. *Ind Eng Chem Res.* 2017;56:7070-7079. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b01440>
5. Rezaei M, Salem Sh. Optimal TiO<sub>2</sub>-graphene oxide nanocomposite for photocatalytic activity under sunlight condition: Synthesis, characterization, and kinetics. *Int J Chem Kinet.* 2016;48(10):573-583. <https://doi.org/10.1002/kin.21013>
6. Tan KB, Vakili M, Amini Horri B, Eong Poh P, Zuhairi Abdullah A, Salamatini B. Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms. *Sep Purif Technol.* 2015;150:229-242. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.07.009>
7. Razm AH, Salem A, Salem Sh. Industrial performance, reusability and mechanical reliability of mesoporous gamma alumina packed bed fabricated through boehmite extrusion for removal of reactive dyes from textile wastewaters. *J Hazard Mater.* 2022;429:128259. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128259>
8. Messina PV, Schulz PC. Adsorption of reactive dyes on titania-silica mesoporous materials. *J Colloid Interface Sci.* 2006;299(1):305-320. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.01.039>
9. Alghamdi HM, Elgarahy AM, Zoromba MS, Elwakeel KZ. A microwave-regenerable multi-walled carbon nanotube/polyaniline/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ternary nanocomposite for quantifiable sorption of cationic and anionic dyes. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* 2024;698:134438. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.134438>
10. Elwakeel KZ, El-Kousy S, El-Shorbagy HG, Abd El-Ghaffar MA. Comparison between the removal of Reactive Black 5 from aqueous solutions by 3-amino-1,2,4 triazole, 5-thiol and melamine grafted chitosan prepared through four different routes.

J Environ Chem Eng. 2016;4(1):733-745. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.12.015>

11. Elwakeel KZ, Abd El-Ghaffar MA, El-kousy SM, El-Shorbagy HG. Synthesis of new ammonium chitosan derivatives and their application for dye removal from aqueous media. Chem Eng J. 2012;203:458-468. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.001>
12. Elwakeel KZ, Shahat A, Khan ZA, Alshitari W, Guibal E. Magnetic metal oxide-organic framework material for ultrasonic-assisted sorption of titan yellow and rose bengal from aqueous solutions. Chem Eng J. 2020;392:123635. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123635>
13. Kumar V, Saharan P, Sharma AK, Kaushal I, Dhuan S. Silver embellished PANI/CNT nanocomposite for antimicrobial activity and sequestration of dye based on RSM modelling. Environ Technol. 2020;41(23):2991-3003. <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1593512>
14. Buhani, Suharto Rilyanti M, Antika FDR, Lestari LP, Ansori MS, Elwakeel KZ. Functionalization of carbon from rubber fruit shells (Hevea brasiliensis) with silane agents and its application to the adsorption of bi-component mixtures of methylene blue and crystal violet. Environ Sci Pollut Res. 2024;31(28):39994-40007. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-28031-9>
15. Mariyam A, Mittal J, Sakina F, Baker RT, Sharma AK. Fixed-bed adsorption of the dye Chrysoidine R on ordered mesoporous carbon. Desalin Water Treat. 2021;229:395-402. <https://doi.org/10.5004/dwt.2021.27382>
16. Elgarhy AM, Mostafa HY, Zaki EG, ElSaeed SM, Elwakeel SM, Akhdhar A, Guibal E. Methylene blue removal from aqueous solutions using a biochar/gellan gum hydrogel composite: Effect of agitation mode on sorption kinetics. Int J Biol Macromol. 2023;232:123355. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123355>
17. Yadav S, Yadav A, Bagotia N, Sharma N, Sharma AK, Kumar S. Simultaneous adsorption of three anionic dyes at neutral pH from their individual and multi-component systems on a CTAB modified Pennisetum glaucum based carbon nanotube green composite: Adsorption mechanism and process optimization by Box-Behnken design model. J Mol Liq. 2022;358:119223. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119223>
18. Kataria N, Garg VK, Jain M, Kadirvelu K. Preparation, characterization and potential use of flower shaped Zinc oxide nanoparticles (ZON) for the adsorption of Victoria Blue B dye from aqueous solution. Adv Powder Technol. 2016;27(4):1180–1188. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2016.04.001>
19. Pourrahim S, Salem A, Salem Sh, Tavangar R. Application of solid waste of ductile cast iron industry for treatment of wastewater contaminated by reactive blue dye via appropriate nanoporous magnesium oxide. Environ Pollut. 2020;256:113454. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113454>
20. Liu X, Liao C, Lin L, Gao H, Zhou J, Feng Z, Lin Z. Research progress in the environmental application of magnesium hydroxide nanomaterials. Surf Interfaces. 2020;21:100701. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100701>
21. Nagappa B, Chandrappa GT. Mesoporous nanocrystalline magnesium oxide for environmental remediation. Microporous Mesoporous Mater. 2007;106(1–3):212–218. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.02.052>
22. Purwajanti S, Zhang H, Huang X, Song H, Yang Y, Zhang J, Niu Y, Meka AK, Noonan O, Yu C. Mesoporous magnesium oxide hollow spheres as superior arsenite adsorbent: Synthesis and adsorption behavior. ACS Appl Mater Interfaces. 2016;8(38):25306–25312. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b08322>
23. Saod WM, Oliver IW, Thompson DF, Holborn S, Contini A, Zholobenko VL. Magnesium oxide loaded mesoporous silica: Synthesis, characterisation and use in removing lead and cadmium from water supplies. Environ Nanotechnol Monit Manag. 2023;20:100817. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2023.100817>
24. Vu AT, Jiang S, Ho K, Lee JB, Lee CH. Mesoporous magnesium oxide and its composites: Preparation, characterization, and removal of 2-chloroethyl ethyl sulfide. Chem Eng J. 2015;269:82–93. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.089>
25. Zhou J, Yang S, Yu J. Facile fabrication of mesoporous MgO microspheres and their enhanced adsorption performance for phosphate from aqueous solutions. Colloids Surf A Physicochem Eng Asp. 2011;379(1-3):102–108. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.11.050>
26. Zhu D, Chen Y, Yang H, Wang S, Wang X, Zhang S, Chen H. Synthesis and characterization of magnesium oxide nanoparticle-containing biochar composites for efficient phosphorus removal from aqueous solution. Chemosphere. 2020;247:125847. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.125847>
27. Najafi A. A novel synthesis method of hierarchical mesoporous MgO nanoflakes employing carbon nanoparticles as the hard templates for photocatalytic degradation. Ceram Int. 2017;43(7):5813–5818. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.01.135>
28. Kumar JA, Amarnath DJ, Jabasingh SA, Kumar PS, Anand KV, Narendrakumar G, Namasivayam SK, Krithiga T, Sunny S, Pushkala SP, Yuvarajan D. One pot Green Synthesis of Nano magnesium oxide-carbon composite: Preparation, characterization and application towards anthracene adsorption. J Clean Prod. 2019;237:117691. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117691>
29. Bhagiyalakshmi M, Lee JY, Jang HT. Synthesis of mesoporous magnesium oxide: Its application to CO<sub>2</sub> chemisorption. Int J Greenh Gas Control. 2010;4(1):51–56. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2009.08.001>
30. Hiremath V, Shavi R, Seo JG. Mesoporous magnesium oxide nanoparticles derived via complexation-combustion for enhanced performance in carbon dioxide capture. J Colloid Interface Sci. 2017;498:55–63. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.03.046>
31. Gulková D, Šolcová O, Zdražil M. Preparation of MgO catalytic support in shaped mesoporous high surface area form. Microporous Mesoporous Mater. 2004;76(1-3):137–149. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.07.039>
32. Purwajanti S, Zhou L, Ahmad Nor Y, Zhang J, Zhang H, Huang X, Yu C. Synthesis of magnesium oxide hierarchical microspheres: A dual-functional material for water remediation. ACS Appl Mater Interfaces. 2015;7(38):21278–21286. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b05553>
33. Hornak J. Synthesis, properties, and selected technical applications of magnesium oxide nanoparticles: a review. Int J Mol Sci. 2021;22(23):12752. <https://doi.org/10.3390/ijms222312752>
34. Ardizzzone S, Bianchi C, Vercelli B. MgO powders: interplay between adsorbed species and localisation of basic sites. Appl Surf Sci. 1998;126:169–75. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(97\)00598-9](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(97)00598-9)
35. Wahab R, Ansari SG, Dar MA, Kim YS, Shin HS. Synthesis of magnesium oxide nanoparticles by sol-gel process. Mater Sci Forum. 2007;558–559:983–6. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.558-559.983>
36. Devaraja PB, Avadhani DN, Prashantha SC, Nagabhushana H, Sharma SC, Nagabhushana BM, Nagaswarupa HP. Synthesis, structural and luminescence studies of magnesium oxide nanopowder. Spectrochim Acta Part A Mol Biomol

- Spectrosc. 2014;118:847–51. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.08.050>
37. Sarani Saeb F, Salem A, Salem Sh. Spectroscopically study of competitive adsorption of planer and non-planer reactive dyes over magnesium oxide nanoparticles sustainably fabricated through autoignition. Appl Mater Today. 2025;44:102689. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2025.102689>
38. Pilarska AA, Klapiszewski Ł, Jesionowski T. Recent development in the synthesis, modification and application of  $Mg(OH)_2$  and  $MgO$ : A review. Powder Technol. 2017;319:373-407. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.07.009>
39. Mastuli MS, Ansari NS, Nawawi MA, Mahat AM. Effects of cationic surfactant in sol-gel synthesis of nano sized magnesium oxide. APCBEE Procedia. 2012;3:93-8. <https://doi.org/10.1016/j.apcbee.2012.06.042>
40. Jin D, Gu X, Yu X, Ding G, Zhu H, Yao K. Hydrothermal synthesis and characterization of hexagonal  $Mg(OH)_2$  nano-flake as a flame retardant. Mater Chem Phys. 2008;112(3):962-5. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.07.008>
41. Zhou J, Wang W, Cheng Y, Zhang Z. Facile hydrothermal synthesis and characterization of porous magnesium oxide for parachlorophenol adsorption from the water. Integr Ferroelectr. 2012;137(1):18-29. <https://doi.org/10.1080/10584587.2012.687317>
42. Alvarado E, Torres-Martinez LM, Fuentes AF, Quintana P. Preparation and characterization of  $MgO$  powders obtained from different magnesium salts and the mineral dolomite. Polyhedron. 2000;19(22-23):2345-51. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)00550-9](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)00550-9)
43. Srivastava V, Sharma YC, Sillanpää M. Green synthesis of magnesium oxide nanoflower and its application for the removal of divalent metallic species from synthetic wastewater. Ceram Int. 2015;41(5):6702-9. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.01.112>
44. Wang W, Qiao X, Chen J. The role of acetic acid in magnesium oxide preparation via chemical precipitation. J Am Ceram Soc. 2008;91(5):1697-9. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02326.x>
45. Venkatesha TG, Viswanatha R, Nayaka YA, Chethana BK. Kinetics and thermodynamics of reactive and vat dyes adsorption on  $MgO$  nanoparticles. Chem Eng J. 2012;198:1-10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.071>
46. Bhattacharya P, Swain S, Giri L, Neogi S. Fabrication of magnesium oxide nanoparticles by solvent alteration and their bactericidal applications. J Mater Chem B. 2019;7:4141–52. <https://doi.org/10.1039/C9TB00782B>
47. Rezaei M, Khajenoori M, Nematollahi B. Preparation of nanocrystalline  $MgO$  by surfactant assisted precipitation method. Mater Res Bull. 2011;46(10):1632–1637. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.06.007>
48. Hassanzadeh H, Salem A, Salem Sh. Application of ultrasound-assisted technique for production of mesoporous magnesium oxide from solid waste of ductile iron: an alternative method for elimination of surfactants from precipitation process. Mater Today Commun. 2023;37:107121. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.107121>
49. Varma A, Mukasyan AS, Rogachev AS, Manukyan KV. Solution combustion synthesis of nanoscale materials. Chem Rev. 2016;116(23):14493–486. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00279>
50. Bueno AR, Oman RF, Jardim PM, Rey NA, de Aveliz RR. Kinetics of nanocrystalline  $MgO$  growth by the sol–gel combustion method. Microporous Mesoporous Mater. 2014;185:86–91. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.10.021>
51. Li S. Combustion synthesis of porous  $MgO$  and its adsorption properties. Int J Ind Chem. 2019;10(1):89-96. <https://doi.org/10.1007/s40090-019-0174-7>
52. Selvam NCS, Kumar RT, Kennedy LJ, Vijaya JJ. Comparative study of microwave and conventional methods for the preparation and optical properties of novel  $MgO$ -micro and nano-structures. J Alloys Compd. 2011;509(41):9809-9815.
53. Tharani K, Christy AJ, Sagadevan S, Nehru LC. Fabrication of Magnesium oxide nanoparticles using combustion method for a biological and environmental cause. Chem Phys Lett. 2021;763:138216. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.138216>
54. Nassar MY, Mohamed TY, Ahmed IS, Samir I.  $MgO$  nanostructure via a sol-gel combustion synthesis method using different fuels: an efficient nano-adsorbent for the removal of some anionic textile dyes. J Mol Liq. 2017;225:730-740. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.10.135>
55. Bai J, Meng F, Wei C, Zhao Y, Tan H, Liu J. Solution combustion synthesis and characteristics of nanoscale  $MgO$  powders. Ceram Silik. 2011;55(1):20-25.
56. Suresh J, Yuvakkumar R, Sundrarajan M, Hong SI. Green synthesis of magnesium oxide nanoparticles. Adv Mater Res. 2014;952:141–4. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.952.141>
57. Vergeheese M, Vishal SK. Green Synthesis of Magnesium Oxide Nanoparticles Using Trigonella foenum-graecum Leaf Extract and Its Antibacterial Activity. J. Pharmacogn. Phytochem. 2018;7(3):1193–1200.
58. Younis IY, El-Hawary SS, Eldahshan OA, Abdel-Aziz MM, Ali ZY. Green synthesis of magnesium nanoparticles mediated from Rosa floribunda charisma extract and its antioxidant, antiaging and antibiofilm activities. Sci Rep. 2021;11:16868. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-96377-6>
59. Abdallah Y, Ogunyemi SO, Abdelazez A, Zhang M, Hong X, Ibrahim E, Hossain A, Fouad H, Li B, Chen J. The green synthesis of  $MgO$  nano-flowers using Rosmarinus officinalis L. (Rosemary) and the antibacterial activities against Xanthomonas oryzae pv. oryzae. BioMed Res Int. 2019;2019:5620989. <https://doi.org/10.1155/2019/5620989>
60. Khan MI, Akhtar MN, Ashraf N, Najeeb J, Munir H, Awan TI, Tahir MB, Kabli MR. Green synthesis of magnesium oxide nanoparticles using Dalbergia sissoo extract for photocatalytic activity and antibacterial efficacy. Appl Nanosci. 2020;10:2351–64. <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01414-x>
61. Nga NK, Chau NTT, Lam TD, Huy TQ. A facile synthesis of nanostructured magnesium oxide particles for enhanced adsorption performance in reactive blue 19 removal. J Colloid Interface Sci. 2013;398:210-6. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.02.018>
62. Ahmed S. CTAB-assisted fabrication of hierarchical flower-like magnesium oxide adsorbent for enhanced removal performance towards phosphate. J Magnes Alloy. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2022.02.007>
63. Mahmoud HR, Ibrahim SM, El-Molla SA. Textile dye removal from aqueous solutions using cheap  $MgO$  nanomaterials: Adsorption kinetics, isotherm studies and thermodynamics. Adv Powder Technol. 2016;27(1):223-231. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2015.12.006>
64. Granados-Correa F, Bonifacio-Martínez J, Lara VH, Bosch P, Bulbulian S. Cobalt sorption properties of  $MgO$  prepared by solution combustion. Appl Surf Sci. 2008;254(15):4688-94. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.01.074>
65. Ahmed S, Guo Y, Li D, Tang P, Feng Y. Superb removal capacity of hierarchically porous magnesium oxide for phosphate and methyl orange. Environ Sci Pollut Res. 2018;25(24):24907–16. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2565-2>
66. Hu J, Song Z, Chen L, Yang H, Li J, Richards R. Adsorption properties of  $MgO$  (111) nanoplates for the dye pollutants

- from wastewater. *J Chem Eng Data*. 2010;55(9):3742–3748. <https://doi.org/10.1021/je100274e>
67. Li X, Xiao W, He G, Zheng W, Yu N, Tan M. Pore size and surface area control of MgO nanostructures using a surfactant-templated hydrothermal process: high adsorption capability to azo dyes. *Colloids Surf A*. 2012;408:79-86. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.05.034>.
68. Moussavi G., Mahmoudi M. Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles. *J Hazard Mater*. 2009;168:806-812. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.097>.
69. Sarani Saeb F, Salem A, Salem Sh. Production of MgO Nanoparticles via Autoignition, Conventional and Ultrasound-Assisted Techniques for Remediation of Reactive Dyes: Process Identification and Industrial Experience. *Mater Today Commun*. 2025;46:112846. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2025>
70. Karmakar S, Roy D, Janiak C, De S. Insights into multi-component adsorption of reactive dyes on MIL-101-Cr metal organic framework: Experimental and modeling approach. *Sep Purif Technol*. 2019;215:259-275. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.01.013>
71. Blanco SPDM, Scheufele FB, Módenes AN, Espinoza-Quñones FR, Marin P, Kroumov AD, Borba CE. Kinetic, equilibrium and thermodynamic phenomenological modeling of reactive dye adsorption onto polymeric adsorbent. *Chem Eng J*. 2017;307:466-475. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.104>
72. Al-Degs Y, Khraisheh MAM, Allen SJ, Ahmad MN, Walker GM. Competitive adsorption of reactive dyes from solution: Equilibrium isotherm studies in single and multisolute systems. *Chem Eng J*. 2007;128(2-3):163-167. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.10.009>
73. Demarchi CA, Chahm T, Martins B.A, Debrassi A, Nedelko N, Slawska-Waniewska A, Dłuzewski P, Dynowska E, Greneche J-M, Rodrigues CA. Adsorption of reactive red dye (RR-120) on nanoadsorbent O- carboxymethylchitosan/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: kinetic, equilibrium and factorial design studies, *RSC Adv*. 2016;6:35058–35070. <https://doi.org/10.1039/C6RA04249J>
74. Aguiar JE, Cecilia JA, Tavares PAS, Azevedo DCS, Castellón ER, Lucena SMP, Junior IS. Adsorption study of reactive dyes onto porous clay heterostructures. *Appl Clay Sci*. 2017;135:35-44. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.09.001>
75. Özacar M, Şengil İA. Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions. *J Hazard Mater*. 2003;98(1-3):211-224. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00358-8](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00358-8)
76. Hameed BH, Ahmad AA, Aziz N. Adsorption of reactive dye on palm-oil industry waste: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Desalination*, 2009;247(1-3):551-560. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.08.005>
77. Ozdemir O, Armagan B, Turan M, Celik MS, Comparison of the adsorption characteristics of azo-reactive dyes on mezoporous minerals. *Dyes Pigments*. 2004;62(1):49-60. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2003.11.007>
78. Sismanoglu T, Kismir Y, Karakus S. Single and binary adsorption of reactive dyes from aqueous solutions onto clinoptilolite. *J Hazard Mater*. 2010;184(1-3):164-169. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.019>
79. Chinoune K, Bentaleb K, Bouberka Z, Nadim A, Maschke U. Adsorption of reactive dyes from aqueous solution by dirty bentonite. *Appl Clay Sci*. 2016;123:64-75. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.01.006>
80. Xue A, Zhou S, Zhao Y, Lu X, Han P. Effective NH<sub>2</sub>-grafting on attapulgite surfaces for adsorption of reactive dyes. *J Hazard Mater*. 2011;194:7-14. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.06.018>
81. Değermenci GD, Değermenci N, Ayvaoglu V, Durmaz E, Çakır D, Akan E. Adsorption of reactive dyes on lignocellulosic waste; characterization, equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *J Clean Prod*. 2019;225:1220-1229. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.03.260>