

مطالعه جذب همزمان رنگزاهای متیلن بلو و کریستال ویولت از آب با استفاده از

جاذب‌های فیلمی و گرانولی مغناطیسی بر پایه هسته سنجد

معصومه چهارکام، مریم طهماسب پور

مقاله پژوهشی

JSCW-2605-1288

تاریخ دریافت: ۱۴۰۵-۰۲-۱۷

تاریخ اصلاح: ۱۴۰۵-۰۴-۰۸

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۵-۰۴-۱۰

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

م. چهارکام ، م. طهماسب پور " مطالعه جذب همزمان رنگزاهای متیلن بلو و کریستال ویولت از آب با استفاده از

جاذب‌های فیلمی و گرانولی مغناطیسی بر پایه هسته سنجد"، نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ JSCW-2605-1288

این فایل PDF مقاله ویرایش نشده است که برای چاپ پذیرفته شده است. مکتب مقاله توسط دفتر نشریه مطالعات در دنیای

رنگ تهیه شده و قبل از چاپ ویرایش نهایی به نویسنده مسئول مقاله ارسال می‌شود.

مطالعه جذب همزمان رنگزاهای متیلن بلو و کریستال ویولت از آب با استفاده از

جاذب‌های فیلمی و گرانولی مغناطیسی بر پایه هسته سنج

معصومه چهارکام^۱، مریم طهماسب پور^{۲*}

۱- دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران، صندوق پستی: ۱۶۴۷۱۵۱۶۶۶.

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران، صندوق پستی: ۱۶۴۷۱۵۱۶۶۶.

*tahmasebpoor@tabrizu.ac.ir

چکیده

در مطالعه حاضر، جاذب‌های مغناطیسی بر پایه هسته سنج، به دو شکل فیلم و گرانول با استفاده از روش بهینه شده ژلاسیون آلزیناتی سنتز و در حذف همزمان رنگزاهای کریستال ویولت و متیلن بلو به کار گرفته شدند. تاثیر پارامترهای عملیاتی شامل pH محلول، دوز جاذب، زمان تماس، دما و غلظت اولیه رنگزا بر راندمان جذب مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز BET و SEM نشان دادند که جاذب فیلمی شکل (Film Activated Carbon) FAC دارای سطح ویژه بالاتر و توزیع یکنواخت‌تر حفرات است، به همین دلیل ظرفیت جذب بیشتری نسبت به جاذب گرانولی شکل (Granular Activated Carbon) GAC ارائه داد. داده‌های تجربی با مدل‌های ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ، دوبینین-رادوشکویچ و تمکین، و همچنین سینتیک‌های مرتبه اول، مرتبه دوم و مدل الویچ مطابقت داده شدند. بیشترین ظرفیت جذب توسط جاذب FAC در جذب کریستال ویولت و متیلن بلو به ترتیب 11.49 و 13.69 mg/g و توسط جاذب GAC به ترتیب 9.73 و 10.20 mg/g محاسبه شدند. نتایج ترمودینامیکی نیز برای هر دو جاذب نشان‌دهنده خودبه‌خودی و گرمازا بودن فرآیند جذب بود. یافته‌ها بیانگر پتانسیل بالای جاذب‌های زیست‌پایه و مغناطیسی در حذف همزمان آلاینده‌های آلی از آب هستند و امکان استفاده عملی و اقتصادی آن‌ها در تصفیه سبب را فراهم می‌کنند.

کلمات کلیدی: گرانول، جاذب فیلمی، کربن فعال مغناطیسی، جذب همزمان، رنگزای کاتیونی

Simultaneous Adsorption of Methylene Blue and Crystal Violet Dyes from Water Using Oleaster Seed-Based Magnetic Film and Granular Adsorbents

Masoomeh Chaharkam¹, Maryam Tahmasebpour^{2*}

- 1- Ph.D. Student, Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, University of Tabriz, P.O.Box: 1647151666
- 2- Associate Professor, Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, University of Tabriz, P.O.Box:1647151666

Abstract

Magnetic adsorbents based on oleaster seed were synthesized in two forms, film and granular, using an optimized alginate gelation method, and employed for the simultaneous removal of crystal violet and methylene blue dyes. The effects of operational parameters, including solution pH, adsorbent dose, contact time, temperature, and initial dye concentration on adsorption efficiency, were investigated. BET and SEM analyses revealed that the Film Activated Carbon (FAC) had a higher specific surface area and a more uniform pore distribution, thus offering a higher adsorption capacity compared to the Granular Activated Carbon (GAC). Experimental data were fitted to the Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, and Temkin isotherm models, as well as first-order, second-order, and Elovich kinetic models. The highest adsorption capacities for crystal violet and methylene blue were 11.49 and 13.69 mg/g, for the FAC, and 9.73 and 10.20 mg/g for the GAC. Thermodynamic results indicated that the adsorption process for both adsorbents was spontaneous and exothermic. The findings highlight high potential of bio-based adsorbents for the simultaneous removal of organic pollutants from water.

Keywords: Granule, Film adsorbent, Magnetic activated carbon, Simultaneous adsorption, Cationic dye.

آلودگی منابع آبی به عنوان یکی از بحران‌های جهانی، تهدیدی جدی برای محیط زیست، سلامت انسان‌ها و اکوسیستم‌های آبی به شمار می‌رود (۱). رشد سریع جمعیت، توسعه صنعتی و افزایش مصرف مواد شیمیایی در تولید محصولات مختلف، منجر به انتشار آلودگی‌های متعدد در منابع آب شده است (۲). آلودگی منابع آبی ناشی از ترکیبات شیمیایی و رنگزهای صنعتی، یکی از مشکلات اساسی در مدیریت منابع آب در دهه‌های اخیر است. رنگزهای مصنوعی به دلیل ویژگی‌هایی نظیر رنگی بودن، جذب نور، پایداری شیمیایی و مقاومت در برابر تخریب بیولوژیکی، می‌توانند به سرعت بر کیفیت آب تأثیر بگذارند (۳). علاوه بر تغییر رنگ و کاهش شفافیت آب، این ترکیبات به مرور زمان می‌توانند به موجودات زنده آسیب زده و حتی وارد زنجیره غذایی شوند. به‌ویژه در جوامع در حال توسعه که منابع آب شیرین محدود است، این آلودگی‌ها تهدیدی جدی برای تأمین آب شرب به حساب می‌آیند. از جمله این رنگزها می‌توان به کریستال ویولت^۱ (CV) و متیلن بلو^۲ (MB) اشاره کرد که در صنایع مختلف از جمله نساجی، رنگرزی، پلاستیک و داروسازی به وفور استفاده می‌شوند، به دلیل ویژگی‌های خاص ذکر شده، به راحتی از آب حذف نمی‌شوند. این امر سبب می‌شود که حذف این رنگزها از محیط زیست، به ویژه منابع آبی، ضروری و در عین حال چالش‌برانگیز باشد (۴، ۵). با توجه به اهمیت حفاظت از منابع آبی و نیاز به تصفیه مؤثر منابع آلوده به رنگزها، محققان در تلاشند تا روش‌های جدید و کارآمدتری برای حذف این آلاینده‌ها ابداع کنند. در این راستا، توسعه روش‌های نوین و کارآمد برای حذف این رنگزها از منابع آبی ضرورت دارد. یکی از راهکارهای پیشرفته در این زمینه، استفاده از جاذب‌های مبتنی بر کربن است که به دلیل سطح ویژه بالا، قابلیت جذب و توانایی بالا در حذف آلاینده‌ها، به گزینه‌ای مناسب برای تصفیه آب تبدیل شده‌اند (۶، ۷). اما استفاده از جاذب‌های کربنی پودری در تصفیه رنگزها با وجود داشتن سطح ویژه بالا، با محدودیت‌هایی همراه است که عمده‌ترین آن‌ها شامل کلوخه شدن، دشواری در بازیابی و افت فشار بالا در سیستم‌های پیوسته می‌باشد. این چالش‌ها محققان را بر آن داشته است تا به دنبال مواد و روش‌های نوآورانه برای بهبود ویژگی‌های جذب و جداسازی رنگزها باشند. در این راستا، توجه ویژه‌ای به تغییر شکل فیزیکی جاذب‌ها از حالت پودری به حالت گرانولی و فیلمی جلب شده است (۸). جاذب‌های گرانولی و فیلمی به دلیل ساختار منسجم‌تر، سهولت در جمع‌آوری، پایداری مکانیکی بالاتر و قابلیت استفاده در ستون‌ها و سیستم‌های بستر ثابت، به‌طور چشم‌گیری مزیت‌هایی نسبت به جاذب‌های پودری دارند (۹، ۱۰). همچنین، این جاذب‌ها به دلیل داشتن سطح ویژه مناسب، توسعه و بهینه‌سازی فرآیندهای جذب را تسهیل کرده و در مقایسه با جاذب‌های پودری، عملکرد بالاتری در حذف همزمان چندین رنگزا نشان می‌دهند. ترکیب این ساختارها با نانو ذرات مغناطیسی و مواد زیستی مانند آلژینات، علاوه بر زیست‌سازگاری بالا، به جاذب‌ها پایداری بیشتر و قابلیت احیا و استفاده مجدد می‌بخشد (۱۱، ۱۲). چنین ویژگی‌هایی باعث می‌شود تا جاذب‌های گرانولی و فیلمی نه تنها در حذف مؤثر رنگزهای آلی، بلکه در کاربردهای صنعتی و زیست‌محیطی نیز از اهمیت ویژه‌ای برخوردار باشند.

¹ Crystal violet

² methylene blue

مقاله پذیرفته شده

از طرفی، در اغلب پساب‌های صنعتی، ترکیب پیچیده‌ای از چندین رنگزا و آلاینده‌های آلی وجود دارد که می‌توانند به‌صورت هم‌زمان در محیط تخلیه شوند و اثرات زیست‌محیطی شدیدی ایجاد کنند. بررسی جداگانه هر رنگزا اگرچه اطلاعات پایه‌ای فراهم می‌کند، اما نمی‌تواند رفتار واقعی سیستم‌های چندجزئی را که در آن میان مولکول‌های رنگزا، رقابت یا هم‌افزایی رخ می‌دهد، به‌درستی منعکس کند. از این‌رو، مطالعه جذب هم‌زمان رنگزاهای نه‌تنها از دیدگاه علمی بلکه از نظر کاربردی نیز حائز اهمیت فراوان است. زیرا در شرایط واقعی تصفیه پساب، جاذب باید توانایی حذف کارآمد چندین ترکیب را به‌صورت هم‌زمان داشته باشد. در چنین شرایطی، عواملی مانند اندازه و بار مولکولی، برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی، و اشغال سایت‌های فعال توسط یک رنگزا می‌تواند به‌طور مستقیم بر جذب رنگزای دیگر تأثیر بگذارد (۱۳-۱۵). از سوی دیگر، انتخاب نوع ساختار جاذب، نقشی کلیدی در بهبود عملکرد سیستم دارد. جاذب‌های گرانولی معمولاً از ویژگی‌هایی نظیر پایداری مکانیکی بالا، قابلیت بازیافت و جداسازی آسان برخوردارند، در حالی که جاذب‌های فیلمی با دارا بودن سطح تماس بیشتر و انتشار سریع‌تر گونه‌ها در لایه نازک، سینتیک جذب بهتری ارائه می‌دهند. بنابراین، بررسی تطبیقی عملکرد جاذب‌های گرانولی و فیلمی در حذف هم‌زمان رنگزاهای CV و MB می‌تواند درک عمیق‌تری از رفتار جذب رقابتی و نقش ساختار جاذب در کنترل کارایی فرآیند جذب را فراهم سازد و مسیر توسعه جاذب‌های کارآمدتر برای تصفیه واقعی پساب‌های رنگی را هموار کند.

در این مطالعه، از هسته‌سنگد به‌عنوان منبعی ارزان و پایدار برای تولید کربن فعال استفاده شده که به‌دلیل ویژگی‌های ساختاری و شیمیایی خاص خود، می‌تواند گزینه‌ای مناسب برای تولید جاذب‌های کربنی با کارایی بالا باشد. به‌علاوه، با اصلاح سطح کربن فعال با نانو ذرات آهن مغناطیسی، نه تنها کارایی جذب این جاذب‌ها ارتقاء یافته بلکه امکان بازیابی آسان‌تر از محلول‌های آبی به‌ویژه در فرآیندهای صنعتی فراهم می‌شود. سپس کربن فعال مغناطیسی حاصل، به دو فرم گرانولی و فیلمی تبدیل شده است. استفاده از آلژینات به‌عنوان اتصال‌دهنده طبیعی، علاوه بر این که ساختارهای جاذب را پایدار و انعطاف‌پذیر می‌کند، مزایای زیست‌تخریب‌پذیری را نیز به همراه دارد و از این رو برای کاربردهای زیست‌محیطی مناسب‌تر است. از آنالیزهای BET، SEM و FTIR برای بررسی ویژگی‌های ساختاری و سطحی جاذب‌های سنتز شده استفاده شده است. بررسی توانایی جاذب‌های گرانولی و فیلمی شکل در حذف هم‌زمان دو رنگزا CV و MB از محلول‌های آبی به‌عنوان محور اصلی مطالعه حاضر در نظر گرفته شده است. همچنین تأثیر پارامترهای مختلفی همچون pH، دوز جاذب، دما، غلظت رنگزاهای و زمان تماس بر میزان جذب ارزیابی شده است. به‌علاوه، تحلیل‌های دقیق ایزوترمی، سینتیک و ترمودینامیکی نیز انجام شده است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

برای تهیه جاذب کربنی، از هسته‌های سنگد تهیه شده از بازار محلی تبریز استفاده گردید. در مرحله فعال‌سازی شیمیایی، محلول اسید سولفوریک ($\text{Merck, H}_2\text{SO}_4$) به کار گرفته شد. جهت القای خاصیت مغناطیسی به بستر کربنی، از ترکیب نمک‌های آهن شامل کلرید فریک شش آبه ($\text{Merck, FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) و فرو سولفات هفت آبه ($\text{Merck, FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) استفاده شد. تنظیم

مقاله پذیرفته شده

شرایط اسیدی - بازی در طول فرآیند با کمک هیدروکسید سدیم (Merck, NaOH) و اسید کلریدریک (Merck, HCl) انجام شد. علاوه بر این، جهت شکل دهی کربن فعال مغناطیسی به شکل گرانول و فیلم از آلژینات سدیم (saman shimi, NaAlg) استفاده گردید. به عنوان آلاینده مدل در تست‌های جذب، رنگزای کریستال ویولت (Merck, $C_{25}H_{30}ClN_3$) و متیلن بلو (Merck, $C_{16}H_{18}ClN_3S$) انتخاب شدند. تمامی مراحل آزمایش با استفاده از آب مقطر صورت پذیرفت.

۲-۲- تجهیزات و دستگاه‌ها

در فرآیند سنتز و آماده‌سازی جاذب‌ها از تجهیزات آزمایشگاهی متنوعی استفاده شد. از قبیل کوره الکتریکی مدل (FM4-P) و آون (Fan Shimi) (ایران) برای عملیات حرارتی و خشک کردن مورد استفاده قرار گرفتند. وزن‌کشی نمونه‌ها توسط ترازوی دیجیتال (PFB 300-3, KERN) (آلمان) انجام شد. همزن مغناطیسی مجهز به سیستم گرمایش مدل (HM21Fan, Azma) (ایران) برای تهیه سوسپانسیون‌ها به کار گرفته شد. سنجش pH با دستگاه pH متر دیجیتالی (Adwa, AD1020) (رومانی) و جداسازی جاذب‌ها توسط آهنربا انجام گردید. همچنین از فیلم‌کش دستی (MODERN) (چین) جهت تهیه جاذب فیلمی استفاده شده است. برای شناسایی و بررسی ویژگی‌های سطحی جاذب‌ها، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل (MIRA3 FEG- SEM, Tescan) (جمهوری چک) استفاده شد. تعیین سطح ویژه و تخلخل‌ها با دستگاه (BELSORP-mini II) (ژاپن) صورت گرفت. همچنین، غلظت باقیمانده رنگزا در محلول‌ها توسط اسپکتروفتومتر (Analytik Jena, Specord 250) (آلمان) اندازه‌گیری شد.

۲-۳- روش‌ها

در این مطالعه کربن فعال اولیه از هسته سنجد تهیه شده و سپس بوسیله نانوذرات آهن به شیوه مذکور در مطالعه (۱۶) اصلاح گردید. به طور خلاصه، پس از شستشو و خشک کردن هسته‌ها، ابتدا نمونه در کوره به مدت ۲ ساعت در دمای $600^{\circ}C$ به منظور تهیه زغال کربن پیرولیز شد. از فعال‌ساز H_2SO_4 برای ایجاد تخلخل در کربن پیرولیز شده استفاده گردید. بدین منظور، مخلوط حاوی H_2SO_4 ۳ مولار و ۵ g از ماده پیرولیز شده به مدت ۳ ساعت در دمای $80-100^{\circ}C$ همزده شد. در ادامه ماده در آون قرار گرفت تا تمام آب موجود تبخیر شود. سپس ماده‌ی جامد حاصل بار دیگر به مدت ۲ ساعت در کوره در دمای $600^{\circ}C$ قرار داده شد. پس از تکمیل این مرحله از محلول ۳ مولار NaOH جهت خنثی‌سازی استفاده شد و نهایتاً با چندین بار شستشو با آب مقطر، pH خنثی تنظیم شد. در پایان، ماده حاصل در آون خشک شد. کربن فعال تهیه شده با روش هم‌رسوبی اصلاح شد. برای این منظور، محلول حاوی $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ و $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ با نسبت مولی ۲ به ۱ و ۵ g کربن فعال به مدت یک ساعت همزده شد. با اضافه کردن محلول ۳ مولار NaOH به صورت قطره قطره و رساندن محلول به pH بالاتر از ۱۰، محلول شروع به تشکیل رسوب کرد. سپس ماده حاصل توسط آهنربا از محلول جدا شده و جهت خنثی‌سازی چندین مرتبه با آب مقطر شستشو داده شد. ماده جامد حاصل در آون در دمای $90^{\circ}C$ خشک شد. کربن فعال مغناطیسی حاصل جهت تهیه جاذب گرانولی GAC و جاذب فیلمی FAC مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۳-۱- تهیه جاذب کربن فعال مغناطیسی گرانولی (GAC)

برای تولید جاذب گرانولی، از فرآیند ژلاسیون یونی بهره گرفته شد. بدین منظور ابتدا محلولی از آلژینات سدیم با غلظت ۴ درصد وزنی-حجمی در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر آماده گردید (۱۷). محلول حاصل تا رسیدن به یکنواختی کامل توسط همزن مکانیکی همزده شد. سپس مقدار معینی از کربن فعال مغناطیسی در حجم کمی آب مقطر پراکنده و به محلول آلژینات افزوده شد تا سوسپانسیونی پایدار ایجاد گردد. ترکیب به دست آمده به کمک سرنگ، قطره قطره به محلول حاوی یون های کلرید آهن (III) در غلظت ۲ درصد تحت همزدن ملایم اضافه گردید. قطرات در اثر واکنش تبادل یونی و ایجاد اتصالات عرضی به شکل گرانول های پایدار درآمدند. برای تکمیل شبکه سه بعدی ایجاد شده، گرانول ها به مدت ۲۴ ساعت در همان محلول نگهداری شدند. در ادامه، نمونه ها با استفاده از میدان مغناطیسی جمع آوری، چندین بار با آب مقطر شستشو و نهایتاً در شرایط محیطی خشک شدند.

۲-۳-۲- تهیه جاذب کربن فعال مغناطیسی فیلمی (FAC)

سنتز جاذب فیلمی نیز با روش ژلاسیون یونی انجام شد، اما به جای شکل دهی قطره ای، از قالب گیری لایه ای استفاده گردید. پس از آماده سازی مخلوط یکنواخت آلژینات و کربن فعال مغناطیسی، دوغاب حاصل با کمک فیلم کش دستی روی سطح صاف پهن شد. ضخامت لایه در این فرآیند حدود ۶۰۰ میکرون در نظر گرفته شد. برای استحکام بخشی و تشکیل اتصالات عرضی پایدار، فیلم های شکل گرفته به مدت ۲۴ ساعت در محلول ۲ درصد وزنی-حجمی کلرید آهن (III) غوطه ور گردیدند. پس از پایان این مرحله، نمونه ها چندین مرتبه با آب مقطر شسته شده و سپس در دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفتند تا رطوبت باقی مانده تبخیر و فیلم های خشک و مقاوم حاصل شوند.

۲-۳-۳- روش انجام آزمایش جذب

ابتدا محلول رنگی ۱۰۰۰ mg/L از CV و MB با حل کردن ۱g از هر رنگزا در یک لیتر آب مقطر بعنوان محلول پایه، برای دستیابی به محلول هایی با غلظت های مشخص تهیه شد. در این تحقیق از جاذب های تهیه شده به صورت گرانولی و فیلمی برای حذف مواد رنگزای کاتیونی CV و MB از آب آلوده بصورت همزمان استفاده شد. در جذب همزمان رنگزاها، ابتدا غلظت یکسانی از هر رنگزا تهیه شده و با نسبت حجمی مشخص باهم ترکیب شدند تا محلول اولیه با غلظت موردنظر حاصل شود. همچنین برای انجام آزمایش های جذب، pH محلول ها با استفاده از محلول های ۰.۱ M HCl و NaOH تنظیم شد. وزن مشخصی از هر جاذب به محلول های آزمایشی اضافه شد تا اثر دوز جاذب بر کارایی حذف رنگزا بررسی گردد. محلول ها در مدت زمان های مختلف در همزن مغناطیسی قرار گرفتند تا تماس کامل بین سطح جاذب و مولکول های رنگزا برقرار شود. با تنظیم دماهای مختلف محلول ها اثر دما نیز بررسی شد. پس از گذشت زمان های مشخص، جاذب ها بوسیله آهن ربا از محلول حذف شدند. شکل ۱ نمایی کلی از روش سنتز و فرایند جذب جاذب ها را نشان می دهد. نمونه هایی از محلول حاصل برداشته و غلظت رنگزاهای باقیمانده در آن ها با سنجش اسپکتروفتومتری تعیین شد. با استفاده از روابط ۱ و ۲ به ترتیب درصد حذف و مقدار ماده رنگزای

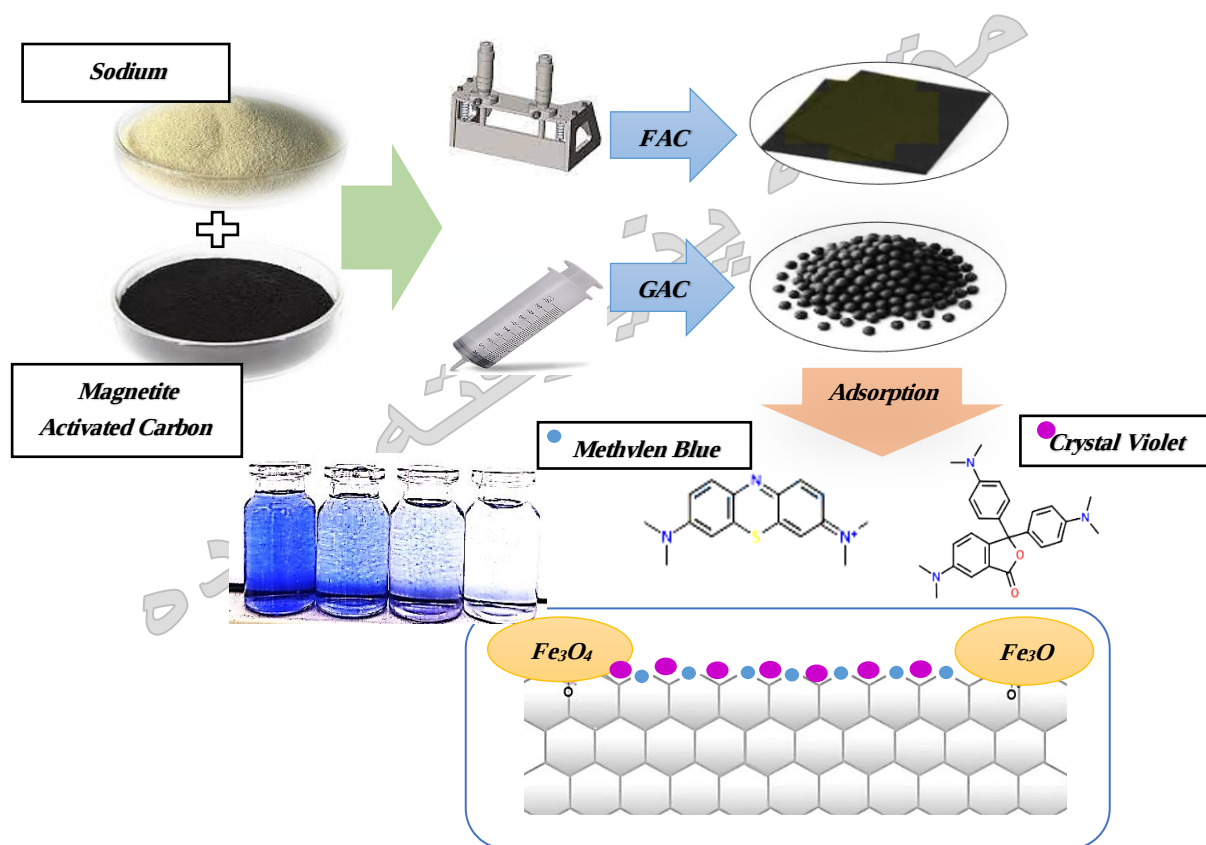
مقاله پذیرفته شده

حذف شده (mg/g) محاسبه گردید. پس از بررسی تاثیر پارامترها و رسیدن به شرایط بهینه، داده‌های جذب با مدل‌های ایزوترم (لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و (D-R)) و مدل‌های سینتیکی مرتبه اول و دوم و الوویچ برازش شدند. ترمودینامیک جذب نیز مورد مطالعه قرار گرفت. هر آزمایش حداقل در سه تکرار مستقل انجام شد و مقدار میانگین همراه با انحراف معیار گزارش گردید تا دقت و قابلیت تکرار نتایج تضمین شود.

$$R\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

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

C_e (mg/L) غلظت تعادلی ماده رنگزا، C_0 (mg/L) غلظت اولیه، M (g) جرم جاذب و V (L) حجم محلول رنگزا می‌باشد.



شکل ۱: نمایی کلی از روش سنتز جاذب‌ها و فرایند جذب

Figure 1: Overview of the method of synthesis of adsorbents and the adsorption process

۲-۳-۴- مبانی نظری جذب: ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک

ایزوترم‌های جذب، مدل‌های سینتیکی و پارامترهای ترمودینامیکی ابزارهای کلیدی برای درک مکانیزم جذب و تحلیل کارایی جاذب‌ها به شمار می‌آیند، که با توصیف توزیع تعادلی مولکول‌های رنگزا بین فاز مایع و سطح جاذب، نقش مهمی در شناخت ظرفیت جذب و نوع برهم‌کنش‌ها ایفا می‌کنند. به‌طور معمول، مدل‌های متنوعی برای برازش داده‌های تعادلی به‌کار می‌روند؛ از

مقاله پذیرفته شده

جمله ایزوترم لانگمویر^۱ که جذب تک لایه ای روی سطوح یکنواخت را بیان می کند، ایزوترم فروندلیچ^۲ که نشان دهنده جذب بر روی سطوح ناهمگن است، ایزوترم تمکین^۳ که اثر برهم کنش های مولکولی و تغییر انرژی جذب را لحاظ می کند و ایزوترم دوبینین-رادوشکوویچ^۴ (D-R) که ماهیت فیزیکی یا شیمیایی جذب را آشکار می سازد (۱۸).

معادلات این ایزوترم ها به صورت زیر تعریف می شوند:

$$\text{لانگمویر: } q_e = \frac{q_m k_l C_e}{1 + k_l C_e}, \quad R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (۳)$$

$$\text{فروندلیچ: } q_e = k_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (۴)$$

$$\text{رادوشکوویچ-دوبینین: } q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2), \quad \varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e}\right), \quad E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (۵)$$

$$\text{تمکین: } q_e = B \ln K_T + B \ln C_e, \quad B = \frac{RT}{b} \quad (۶)$$

C_e (mg/L) غلظت تعادلی رنگزها، q_e (mg/g) ظرفیت جذب در حالت تعادل، q_m (mg/g) حداکثر ظرفیت جذب تک لایه و C_0 (mg/L) غلظت اولیه رنگزا است. K_L (L/mg) ثابت لانگمویر، n و K_f ثابت های فروندلیچ هستند، β (mol²/J²) ضریب فعالیت است که انرژی آزاد جذب را نشان می دهد، ε پتانسیل پولانی، R (8.314 J/mol.K) ثابت جهانی گاز، R_L ضریب جداسازی، T (K) دمای مطلق، E (kJ/mol) میانگین انرژی جذب و b (kJ/mol) ثابت ایزوترم تمکین است.

علاوه بر این، بررسی سینتیک جذب برای شناخت سرعت و مراحل کنترل کننده فرآیند ضروری است. مدل سینتیک مرتبه اول^۵ که معمولاً برای جذب های فیزیکی مناسب است که در آن، جذب به دلیل نیروهای واندروالسی و بین مولکولی صورت می گیرد، و مدل سینتیک مرتبه دوم^۶ که معمولاً برای جذب های شیمیایی مناسب است که در آن، جذب از طریق پیوندهای کووالانسی یا یونی بین مولکول های جذب شونده و سطح جاذب رخ می دهد، از متداول ترین ابزارها در این زمینه هستند که به ترتیب رفتار جذب بر پایه غلظت باقی مانده و ظرفیت جذب در تعادل را توصیف می کنند. ارزیابی این مدل ها می تواند اطلاعات ارزشمندی در مورد مکانیزم غالب (فیزیکی یا شیمیایی بودن فرآیند) ارائه دهد (۱۹، ۲۰). برای تعیین سینتیک جذب، داده های تعادلی به دست آمده از جذب با سه مدل سینتیک پر کاربرد و مهم شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و الوویچ^۷ مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

روابط خطی معادلات جنبشی به شرح زیر است:

$$\text{سینتیک مرتبه اول: } q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (۷)$$

¹ Langmuir

² Freundlich

³ Temkin

⁴ Dubinin-Radushkevich

⁵ Pseudo-first-order Kinetics

⁶ Pseudo-second-order Kinetics

⁷ Elovich

$$q_t = \frac{k^2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad \text{سینتیک مرتبه دوم} \quad (8)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad \text{الوویچ} \quad (9)$$

q_t (mg/g) مقدار MB و CV جذب شده به ازای هر گرم جاذب در زمانهای مشخص، q_e (mg/g) مقدار رنگزهای جذب شده در هر گرم جاذب در شرایط تعادل، k_1 (1/min) ثابت مدل شبه مرتبه اول و k_2 (1/min) ثابت مدل شبه مرتبه دوم است. همچنین α (mg.g/min) مقدار اولیه جذب و β (g/mg) ثابت دفع است.

از سوی دیگر، ترمودینامیک جذب، فرآیندهایی را که در آنها ماده‌ای (مثلاً یک آلاینده یا رنگزا) از یک فاز (معمولاً محلول) به فاز دیگر (معمولاً سطح جاذب) منتقل می‌شود، بررسی می‌کند. این تحلیل شامل تعیین و ارزیابی آنتالپی، آنتروپی و انرژی آزاد گیبس است. این پارامترها کمک می‌کنند تا اطلاعاتی در مورد توانمندی جاذب، دما و تغییرات انرژی در فرآیند جذب به دست آیند و به پژوهشگر امکان می‌دهد تا خودبه‌خودی بودن، ماهیت فیزیکی یا شیمیایی و اثرات دمایی فرآیند جذب را بررسی کند (۲۱). معادلات مورد استفاده برای تعیین این پارامترها به شرح زیر است:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d, \quad K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (10)$$

$$\ln K_d = \left(\frac{\Delta S^\circ}{T} \right) - \left(\frac{\Delta H^\circ}{RT} \right) \quad (11)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (12)$$

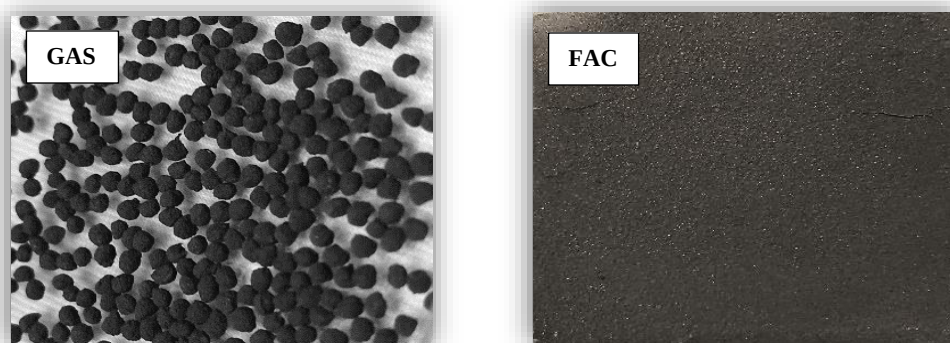
K_d نشان دهنده ثابت تعادل، q_e (mg/g) ظرفیت جذب تعادلی و C_e (mg/L) بیانگر غلظت تعادلی، R (8.314 J/mol.K) ثابت گاز جهانی و T (K) دمای مطلق است.

بنابراین، ترکیب سه مفهوم ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک چارچوبی جامع برای ارزیابی عملکرد جاذب‌های سنتز شده فراهم می‌سازد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی جاذب‌ها

به‌منظور ارائه نمایی کلی از جاذب‌های سنتز شده، تصویر ظاهری جاذب‌های گرانولی و فیلمی در حالت خشک در شکل ۲ ارائه شده است. این تصاویر بیانگر تشکیل موفق هر دو نوع جاذب پس از فرآیند سنتز می‌باشد. به‌منظور بررسی دقیق‌تر ویژگی‌های مورفولوژیکی، ساختاری و شیمی سطح، جاذب‌های سنتز شده با استفاده از آنالیزهای SEM، FTIR و BET مورد شناسایی قرار گرفتند که نتایج آن در ادامه ارائه و بحث شده است.



شکل ۲: تصویری از جاذب‌های FAC و GAS در حالت خشک.

Figure 2: Image of FAC and GAC adsorbents in dry state

۳-۱-۱- آنالیز BET

آنالیز BET^۱ یکی از روش‌های مهم برای تعیین ویژگی‌های سطحی جاذب‌های سنتز شده است. این آنالیز، اطلاعاتی در مورد سطح ویژه، حجم حفرات و توزیع اندازه حفرات جاذب‌ها ارائه می‌دهد که برای درک رفتار جذب رنگزهای کاتیونی ضروری است. سطح ویژه بالاتر به معنی تعداد بیشتری از سایت‌های فعال برای جذب است که می‌تواند ظرفیت جذب را افزایش دهد. اندازه حفرات براساس مدل BJH^۲ قابل بررسی است. اگر قطر حفرات در محدوده میکروپورها (کمتر از ۲ نانومتر) باشد، جذب فیزیکی و شیمیایی در این نواحی قوی‌تر خواهد بود. اگر قطر حفرات در محدوده مزوپورها (۲ تا ۵۰ نانومتر) باشد، ظرفیت جذب بیشتر خواهد شد، زیرا مولکول‌های رنگزا راحت‌تر می‌توانند درون این حفرات نفوذ کنند. در صورتی که جاذب دارای ماکروپورها (بیشتر از ۵۰ نانومتر) باشد، ممکن است ظرفیت جذب کاهش یابد زیرا رنگزها به جای گیر افتادن در سایت‌های فعال، از درون ساختار جاذب عبور کنند (۲۲، ۲۳).

مساحت سطح ویژه بالاتر در جاذب‌های فیلمی ($138.83 \text{ m}^2/\text{g}$) در مقایسه با جاذب‌های گرانولی ($47.306 \text{ m}^2/\text{g}$) نشان می‌دهد که این ساختار امکان جذب رنگزهای بیشتری را فراهم کرده و باعث می‌شود فرآیند جذب سریع‌تر و کارآمدتر باشد. نتایج BET نشان داد که قطر میانگین حفرات در جاذب FAC (473 nm) و در جاذب GAS (893 nm) است. اندازه حفرات در هر دو جاذب در محدوده مزوپورها (۲ تا ۵۰ نانومتر) می‌باشد که نشان می‌دهد رنگزهای کاتیونی می‌توانند به راحتی درون ساختار نفوذ کرده و جذب شوند (۲۴). حفرات ریزتر در جاذب‌های فیلمی، برخورد مولکول‌های رنگزا با سطح فعال را افزایش داده و منجر به راندمان جذب بالاتر می‌شود. از نظر سینتیکی و تعادلی نیز، حفرات کوچک‌تر باعث می‌شود زمان رسیدن به تعادل جذب کوتاه‌تر شود، زیرا سطح بیشتری در دسترس رنگزها است. این حفرات ریزتر باعث افزایش سطح فعال در واحد جرم و بهبود تماس مولکول‌های رنگزا با سطح جاذب شده و در نتیجه راندمان جذب جاذب فیلمی بالاتر از جاذب گرانولی مشاهده شد. حجم کل

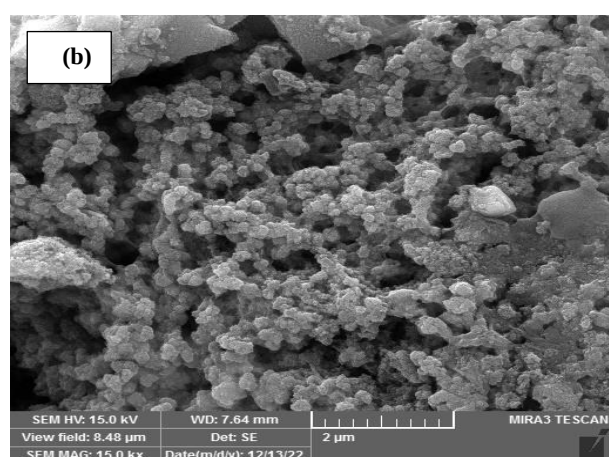
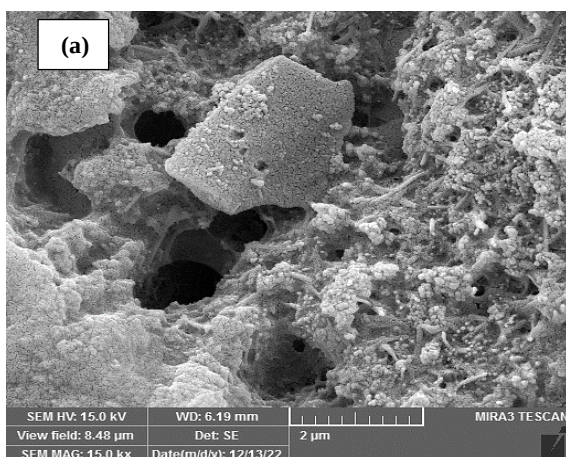
¹ Brunauer-Emmett-Teller

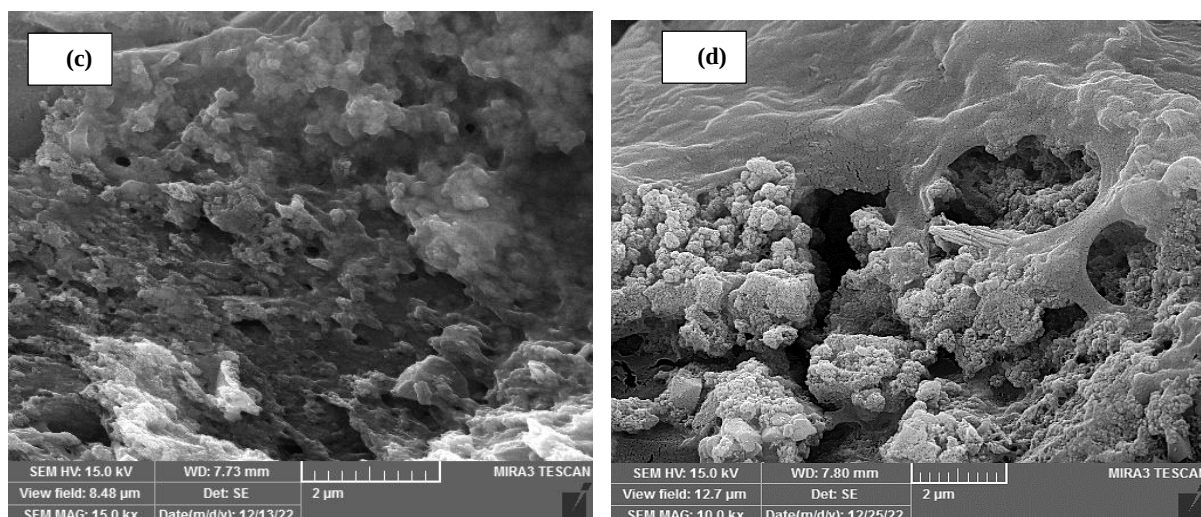
² Barrett-Joyner-Halenda

حفرات در جاذب فیلمی $31/896 \text{ cm}^3/\text{g}$ و در جاذب گرانولی $10/869 \text{ cm}^3/\text{g}$ می باشد (۲۵). مشاهده می شود که مقدار این پارامتر در جاذب فیلمی نسبت به جاذب گرانولی بیشتر است که بیانگر ظرفیت بیشتر برای نگه داشتن مولکول های رنگزا است که در فرآیندهای جذب همزمان اهمیت زیادی دارد. جاذب فیلمی به دلیل سطح ویژه بالاتر، حجم حفرات مناسب و اندازه حفرات بهینه، راندمان جذب بالاتری نسبت به جاذب های گرانولی ارائه کرد. افزایش سطح ویژه و ساختار مزوپورها در جاذب های فیلمی، امکان تعامل بهتر رنگزاها با سایت های جذب را فراهم می کند. در مقابل، جاذب های گرانولی به دلیل حفرات بزرگتر و سطح فعال کمتر، ظرفیت جذب پایین تری دارند. بنابراین، نتایج BET تأیید می کند که جاذب فیلمی، انتخاب بهتری برای حذف همزمان رنگزاهای کاتیونی مانند CV و MB در مقایسه با جاذب گرانولی است.

۳-۱-۲- آنالیز SEM

تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ (SEM) یکی از روش های کلیدی برای بررسی ساختار سطحی و مورفولوژی جاذب ها قبل و بعد از فرآیند جذب است. این آنالیز می تواند تغییرات ایجاد شده در سطح جاذب پس از جذب رنگزاهای کاتیونی را مشخص کند و اطلاعات مهمی درباره مکانیزم جذب ارائه دهد. تصاویر SEM قبل از فرآیند جذب در شکل ۳، a و c نشان دهنده ساختار متخلخل، سطح ناهموار و حفرات باز در جاذب های گرانولی و فیلمی هستند. ویژگی های اصلی در این مرحله شامل موارد زیر است: سطحی با چین خوردگی های زیاد و حفرات با اندازه های مختلف وجود حفرات مزو که برای جذب مولکول های رنگزا مفید هستند، توزیع یکنواخت نانوذرات مغناطیسی آهن در سطح، که می تواند باعث افزایش ظرفیت جذب شود. سطح صافتر و یکنواخت تر جاذب فیلمی نسبت به جاذب گرانولی وجود حفرات ریز و مزوپورهای توزیع شده که نفوذپذیری خوبی را برای جذب رنگزا فراهم می کند. ساختار پیوسته که نشان دهنده پتانسیل بالا برای تماس مؤثرتر با رنگزاها است (۱۵).





شکل ۳) تصاویر SEM، (b, a) قبل و بعد از جذب همزمان CV و MB توسط جاذب FAC و (c, d) به ترتیب قبل و بعد از جذب CV و MB توسط جاذب GAC.

Figure 3: SEM images, a and b) before and after simultaneous adsorption of CV and MB by FAC adsorbent and c and d) before and after adsorption of CV and MB by GAC adsorbent, respectively.

پس از انجام فرآیند جذب، تصاویر SEM در شکل ۳، b و d تغییرات واضحی را در ساختار سطحی جاذب‌ها نشان می‌دهند. مهم‌ترین تغییرات عبارتند از: مسدود شدن برخی از حفرات سطحی به دلیل تجمع مولکول‌های رنگزا، کاهش وضوح چین‌خوردگی‌ها و ناهمواری‌های سطحی، مشاهده لایه‌ای از مولکول‌های رنگزا که به سطح جاذب متصل شده‌اند، پوشش یکنواخت رنگزاها روی سطح جاذب که نشان‌دهنده جذب مؤثرتر است و کاهش تعداد و اندازه حفرات قابل مشاهده، که نشان‌دهنده پر شدن مزوپورها با مولکول‌های رنگزا است (۲۶). جاذب فیلمی پس از فرآیند جذب، سطحی یکنواخت‌تر با توزیع بهتری از رنگزاها نشان می‌دهد، که تأییدی بر کارایی بالاتر آن در مقایسه با جاذب گرانولی است. در جاذب‌های گرانولی، رنگزاها در برخی نواحی تجمع بیشتری دارند و ممکن است همه حفرات به‌طور یکنواخت درگیر فرآیند جذب نشوند. در هر دو نوع جاذب، مسدود شدن حفرات پس از جذب مشاهده می‌شود، که نشانه‌ای از وقوع فرآیند جذب سطحی است (۲۷). آنالیز SEM نشان می‌دهد که جاذب فیلمی به دلیل توزیع یکنواخت‌تر حفرات و ساختار منظم‌تر، جذب مؤثرتری را برای رنگزاهای کاتیونی فراهم می‌کند.

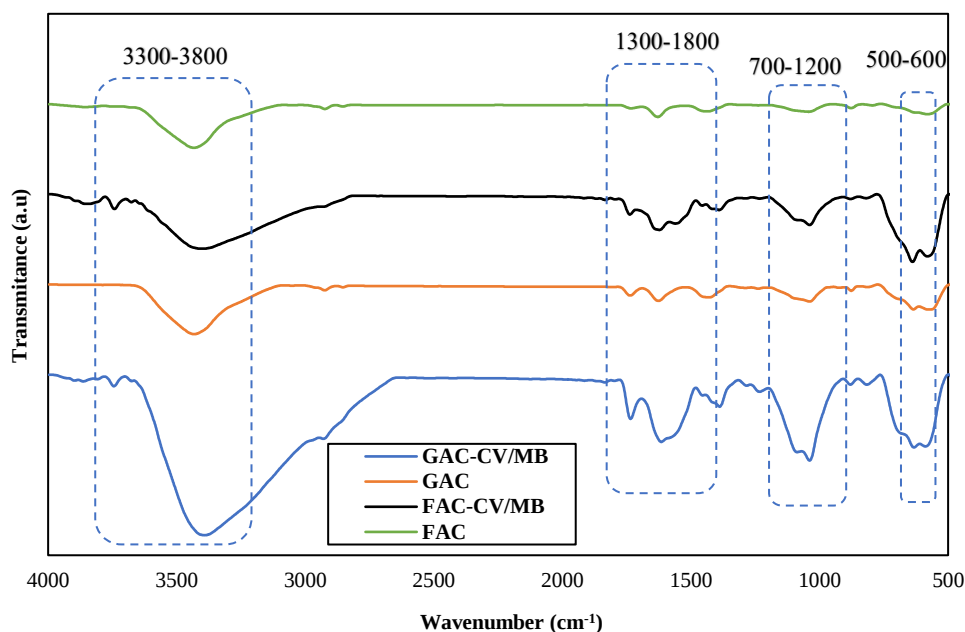
۳-۱-۳- آنالیز FTIR

به منظور شناسایی گروه‌های عاملی موجود در نمونه و بررسی تغییرات سطحی ایجاد شده روی سطح جاذب‌ها پس از فرآیند جذب همزمان رنگزاهای CV و MB، از آنالیز طیف سنجی مادون قرمز^۱ (FTIR) استفاده شده است. نتایج حاصل در شکل ۴ ارائه شده است. همانطور که مشاهده می‌شود جاذب گرانولی حضور گروه‌های عاملی متنوع روی سطح کربن فعال را نشان می‌دهد. باند پهن $3431/80 \text{ cm}^{-1}$ در طیف GAC و باند پهن در $3433/47$ و $3856/04 \text{ cm}^{-1}$ در طیف FAC مربوط به کشش گروه OH- است که نشان‌دهنده وجود گروه‌های هیدروکسیل سطحی و توانایی ایجاد پیوند هیدروژنی و مولکول‌های آب

¹ Fourier Transform Infrared Spectroscopy

مقاله پذیرفته شده

جذب شده می باشد (۲۸). باندهای $2924/39$ و $2853/32$ cm^{-1} در GAC و باندهای مشاهده شده در $2853/74$ و 73 cm^{-1} در 2923 FAC، به کشش C-H در گروه های آلکیلی نسبت داده می شوند. باند $1736/81$ cm^{-1} و همچنین پیک مشخص در ناحیه $1732/73$ cm^{-1} به ترتیب در جاذب های GAC و FAC، نمایانگر کشش $\text{C}=\text{O}$ در گروه های کربونیل (نظیر کربوکسیلیک اسیدها و استرها) است. باندهای $1626/54$ و $1629/51$ cm^{-1} به ترتیب در جاذب های GAC و FAC نشان دهنده کشش $\text{C}=\text{C}$ در حلقه های آروماتیک یا ارتعاش گروه های کربونیل مزدوج می باشد (۲۹). باندهای خمشی در نواحی $1435/09$ و $1042/40$ cm^{-1} در GAC و $1430/14$ و $1237/97$ cm^{-1} در FAC به ترتیب به گروه های CH_2/CH_3 و $\text{C}-\text{O}$ نسبت داده می شود که نشان دهنده حضور گروه های اکسیژنه سطحی است. باند $1039/07$ cm^{-1} در GAC مربوط به کشش $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ می باشد (۳۰). جاذب های ضعیف تر در نواحی پایین تر ($923/01$ ، $876/44$ ، $814/43$ ، $634/90$ ، $578/10$ و $447/26$ cm^{-1}) در GAC و باندهای ($877/39$ ، $795/42$ ، $581/06$ و $457/02$ cm^{-1}) در FAC نیز مربوط به خمشی های C-H آروماتیک و احتمالاً پیوندهای Fe-O ناشی از نانوذرات آهن هستند (۳۱). پس از جذب همزمان رنگزاهای CV و MB، روی جاذب ها تغییرات واضحی در طیف ها مشاهده شد. در جاذب GAC باندهای جدید در $3863/22$ و $3744/13$ cm^{-1} ظاهر شده و باند اصلی $\text{OH}-$ در $3392/16$ cm^{-1} کاهش و جابجایی جزئی دارد، همچنین در جاذب FAC باندهای جدید در $3841/16$ ، $3742/07$ و $3676/60$ cm^{-1} ظاهر شدند و باند اصلی $\text{OH}-$ در $3395/28$ cm^{-1} جابجا و کاهش یافته است، که نشان دهنده تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین گروه های هیدروکسیل سطح و گروه های آمینی رنگزاها است (۳۲، ۳۳). باندهای کربونیل در نواحی $1835/07$ و $1615/40$ cm^{-1} در جاذب GAC و در $1737/97$ و $1833/98$ cm^{-1} در طیف FAC جابجا شده و شدت آنها تغییر کرده است، که تأییدی بر تعامل گروه های $\text{C}=\text{O}$ و $\text{C}=\text{C}$ با مولکول های رنگزا می باشد. تغییرات در باندهای $1622/99$ و $1560/29$ cm^{-1} که مربوط به ارتعاشات $\text{C}=\text{C}$ و $\text{C}=\text{N}$ در ساختارهای آروماتیک و آمینی رنگزاها بوده و حضور آنها روی سطح جاذب FAC را تایید می کند. تغییرات باندهای خمشی CH_2/CH_3 و کشش $\text{C}-\text{O}$ در $1388/39$ و $1233/41$ cm^{-1} در GAC و در نواحی $1038/78$ تا $1456/37$ cm^{-1} در FAC نشان دهنده درگیر شدن گروه های اکسیژنه سطحی در فرآیند جذب است (۳۴). کاهش شدت و جابجایی اندک در نواحی پایین تر ($880/08$ ، $815/81$ ، $632/59$ ، $587/97$ و $461/57$ cm^{-1}) و ($880/02$ ، $818/81$ ، $638/42$ ، $580/83$ و $449/32$ cm^{-1}) که به ترتیب به جاذب های GAC و FAC نسبت داده می شود، بیانگر برهم کنش $\pi-\pi$ بین حلقه های آروماتیک رنگزاها و سطح کربن فعال و همچنین تعامل با نانوذرات آهن است (۳۵). این نتایج نشان دهنده کارایی بالای جاذب ها در حذف همزمان رنگزاهای CV و MB می باشد.



شکل ۴: نتایج آنالیز FTIR جاذب GAC و FAC قبل و بعد از حذف همزمان CV و MB

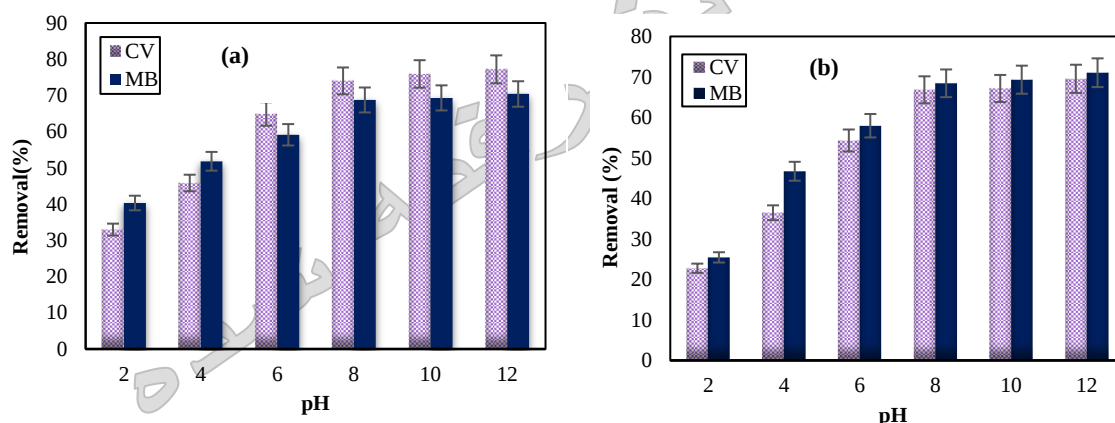
Figure 4: Results of FTIR analysis of GAC and FAC adsorbents before and after simultaneous removal of CV and MB

۴- مطالعات جاذب

۴-۱- تأثیر pH در جذب رنگزاهای کاتیونی

pH یکی از عوامل مهم و تأثیرگذار در فرآیند جذب رنگزاهای کاتیونی است. تغییرات pH محلول می‌تواند تأثیر زیادی بر ویژگی‌های سطح جاذب، نوع برهم‌کنش‌های موجود بین رنگزا و جاذب و همچنین فرآیند جذب داشته باشد. رنگزاهای کاتیونی به دلیل بار مثبت خود، تمایل به جذب بر روی سطوح منفی دارند، اما pH محلول می‌تواند تغییراتی در بار سطح جاذب و ویژگی‌های مولکولی رنگزا ایجاد کند که این موضوع می‌تواند جذب را تحت تأثیر قرار دهد. بیشتر جاذب‌ها، به‌ویژه کربن‌های فعال، در pH های مختلف دارای بار سطحی متفاوتی هستند. pH محلول می‌تواند بر وضعیت یونیزه‌شدن رنگزاها و خاصیت بار آن‌ها تأثیر بگذارد. به‌طور مثال، در pH های پایین (اسیدی)، گروه‌های عاملی مانند COOH - (گروه‌های کربوکسیل) که معمولاً بر روی سطح جاذب وجود دارند، می‌توانند پروتون‌دار شده و بار منفی خود را از دست دهند، به‌طوری که سطح جاذب بار مثبت پیدا می‌کند. در حالی که در pH های بالاتر (بازی)، این گروه‌ها می‌توانند یونیزه شوند و سطح جاذب بار منفی پیدا کند. این تغییرات می‌تواند بر تعاملات جاذب با رنگزاهای کاتیونی و همچنین میزان جذب این رنگزاها تأثیر بگذارد (۳۶). با انتخاب و تعیین pH بهینه می‌توان یک کمپلکس پایدار بین مولکول رنگزای مورد نظر و سطح جاذب تشکیل داد. برای تعیین نقش pH محلول، عملکرد جاذب‌های GAC و FAC در جذب همزمان CV و MB در محدوده pH ۱۲-۲ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج ارائه شده در شکل ۵، a و b نشان می‌دهد که افزایش pH از ۲ به ۸ باعث بهبود راندمان جذب می‌شود. با توجه به نتایج ارائه شده راندمان حذف CV و MB در محدوده‌ی pH برابر با ۲ الی ۸ برای جاذب FAC به ترتیب از ۳۲/۹۷ و ۴۰/۳۱ درصد به ۷۷/۲۱ و ۷۰/۴۱ درصد و برای جاذب GAC از ۲۲/۷۶ و ۲۵/۴۴ درصد به ۶۹/۵۴ و ۷۱/۰۴ درصد رسیده است. افزایش pH اولیه از ۸ به

۱۲ منجر به کاهش تدریجی درصد حذف شد. دلیل راندمان جذب پایین رنگزها در pH اسیدی این است که CV و MB به عنوان رنگزهای کاتیونی در شرایط اسیدی بیشتر به شکل یونهای کاتیونی باقی میمانند و جذب آنها بر روی سطوح مثبت جاذب به دلیل کم بودن نیروی جاذبه الکتروستاتیک کاهش مییابد. ولی جذب روی سطوح منفی جاذب اتفاق میافتد و همان مقدار کمی که در این شرایط جذب شده می تواند ناشی از همین امر باشد. از طرفی این یونهای کاتیونی با یونهای H^+ موجود در محلول اسیدی برای اشغال مکانهای فعال روی سطح جاذب رقابت می کند که منجر به کاهش راندمان حذف می شود (۳۷، ۳۸). در حالت کلی در این pH ها، جذب رنگزهای کاتیونی معمولاً کم است، مگر اینکه فرآیند جذب به وسیله پیوندهای شیمیایی یا تبادل یونی تقویت شود. با افزایش pH محلول، گروههای عاملی سطح جاذب بیشتر یونیزه می شوند و سطح جاذب بار منفی پیدا می کند، از طرفی غلظت یونهای OH^- در محلول افزایش یافته که نیروی جاذبه الکتروستاتیکی بین سطح جاذب و مولکولهای رنگزا را تقویت می کند (۳۹). این باعث افزایش میزان جذب می شود. بنابراین، ۸ بعنوان مقدار بهینه برای این پارامتر در مطالعات بعدی در نظر گرفته می شود.



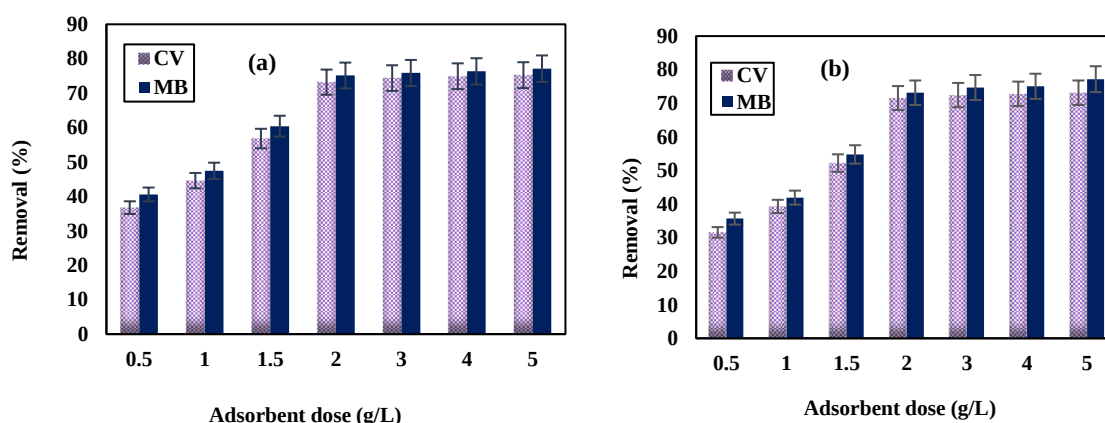
شکل ۵: تاثیر pH بر جذب همزمان رنگزهای CV و MB بر روی جاذب (a) GAC و (b) FAC در شرایط (دمای $25^{\circ}C$ ، زمان تماس min ۲۵، دوز جاذب ۲ g/L و غلظت ۱۰ mg/L از رنگزهای CV و MB)

Figure 5: Effect of pH on simultaneous adsorption of CV and MB dyes on (a) GAC and (b) FAC adsorbents under conditions of (temperature $25^{\circ}C$, contact time 60 min, adsorbent dosage 2 g/L and concentration 10 mg/L of CV and MB dyes)

۴-۲-تأثیر دوز جاذب بر جذب رنگزهای کاتیونی

دوز جاذب یکی از پارامترهای مهم در فرآیند جذب رنگزها است که تأثیر زیادی بر راندمان جذب دارد. این تأثیر به ویژه در جذب رنگزهای کاتیونی مانند CV و MB به خوبی قابل مشاهده است. افزایش یا کاهش دوز جاذب می تواند روی ظرفیت جذب، سرعت جذب و میزان حذف آلاینده ها از محلول تأثیر بگذارد. برای رسیدن به بالاترین راندمان جذب، باید دوز جاذب را بهینه کرد. به همین منظور اثر دوز جاذب بر جذب CV و MB در سیستم دوتایی بر روی جاذب های FAC و GAC در محدوده ۵-۵۰ g/L بررسی شد. شکل ۶، a و b جذب همزمان CV و MB برای جاذب های FAC و GAC را به ترتیب نشان می دهد مشاهده

می‌شود که با افزایش دوز جاذب از ۰٫۵ تا ۲ میزان بازدهی جذب CV و MB افزایش می‌یابد و برای جاذب FAC به ترتیب از ۳۶/۷۴ و ۴۰/۵۵ درصد به ۷۵/۲۲ و ۷۷/۱۰ درصد و برای جاذب GAC از ۳۱/۵۴، ۳۵/۶۵، ۷۳/۱۳، ۷۷/۱۶ درصد رسیده است. همچنین غلظت رنگزای باقیمانده با افزایش دوز جاذب کاهش می‌یابد که نشان‌دهنده جذب رنگزا توسط هر دو جاذب است. با افزایش بیشتر دوز جاذب تغییر قابل ملاحظه‌ای در راندمان جذب مشاهده نشد از این رو مقدار بهینه دوز جاذب ۲ g/L برای جذب همزمان توسط هر دو جاذب انتخاب گردید. در دوزهای کمتر جاذب، مولکول‌های رنگزا به راحتی در دسترس است و در نتیجه حذف رنگزای بیشتری در واحد جرم جاذب انجام می‌شود اما راندمان جذب به طور کلی کاهش می‌یابد. با افزایش دوز جاذب، معمولاً تعداد بیشتری از مکان‌های فعال (سایت‌های جذب) در دسترس رنگزاهای کاتیونی قرار می‌گیرد، که می‌تواند باعث افزایش ظرفیت جذب شود (۴۰). به طور کلی، وقتی دوز جاذب افزایش می‌یابد، فرصت‌های بیشتری برای برهم‌کنش‌های الکتروستاتیکی بین رنگزاهای کاتیونی و سطح جاذب فراهم می‌شود و سرعت جذب به طور چشمگیری افزایش می‌یابد. این به این دلیل است که تعداد بیشتری از مولکول‌های رنگزا با سایت‌های فعال جاذب برخورد می‌کنند (۴۱). اما این افزایش سرعت جذب معمولاً در دوزهای جاذب بالا به یک مقدار ثابت می‌رسد. در دوزهای بسیار بالا، به دلیل اشباع شدن سایت‌های فعال جاذب، افزایش بیشتر دوز جاذب می‌تواند منجر به کاهش راندمان جذب شود. این امر به این دلیل است که در این حالت جاذب ممکن است توانایی جذب بیشتر رنگزا را نداشته باشد و به جای جذب مؤثر، رنگزاها ممکن است در سطح جاذب تجمع کنند. افزایش دوز جاذب معمولاً باعث افزایش تراکم سایت‌های فعال می‌شود. از طرف دیگر با افزایش دوز جاذب، برخی از مکان‌های فعال روی سطح در طول فرآیند جذب خالی می‌مانند، زیرا مقدار بیشتری از جاذب، مکان‌های فعال بیشتری را برای فرآیند جذب آماده می‌کند. با این حال، از آنجایی که غلظت رنگزا ثابت می‌ماند، بسیاری از این مکان‌ها توسط مولکول‌های رنگزا اشغال نشده باقی می‌مانند. در دوزهای پایین، تعداد سایت‌های فعال کم‌تر است و در نتیجه، راندمان جذب کاهش می‌یابد (۴۲). پس در دوز جاذب بهینه ۲ گرم در لیتر، راندمان جذب پایدار را می‌توان به کاهش برخورد عملی بین مولکول‌های رنگزا و مکان‌های فعال جاذب و کاهش غلظت رنگزا در محلول نسبت داد.



شکل ۶: تاثیر دوز جاذب بر جذب همزمان رنگزاهای CV و MB بر روی جاذب (a) GAC و (b) FAC در شرایط (pH = ۸، دمای ۲۵ °C، زمان تماس ۶۰ min و غلظت ۱۰ mg/L از رنگزاهای CV و MB)

Figure 6: Effect of adsorbent dose on simultaneous adsorption of CV and MB dyes on (a) GAC and (b) FAC adsorbents under conditions of (pH = 8, temperature 25°C, contact time 60 min and concentration of 10 mg/L of CV and MB dyes)

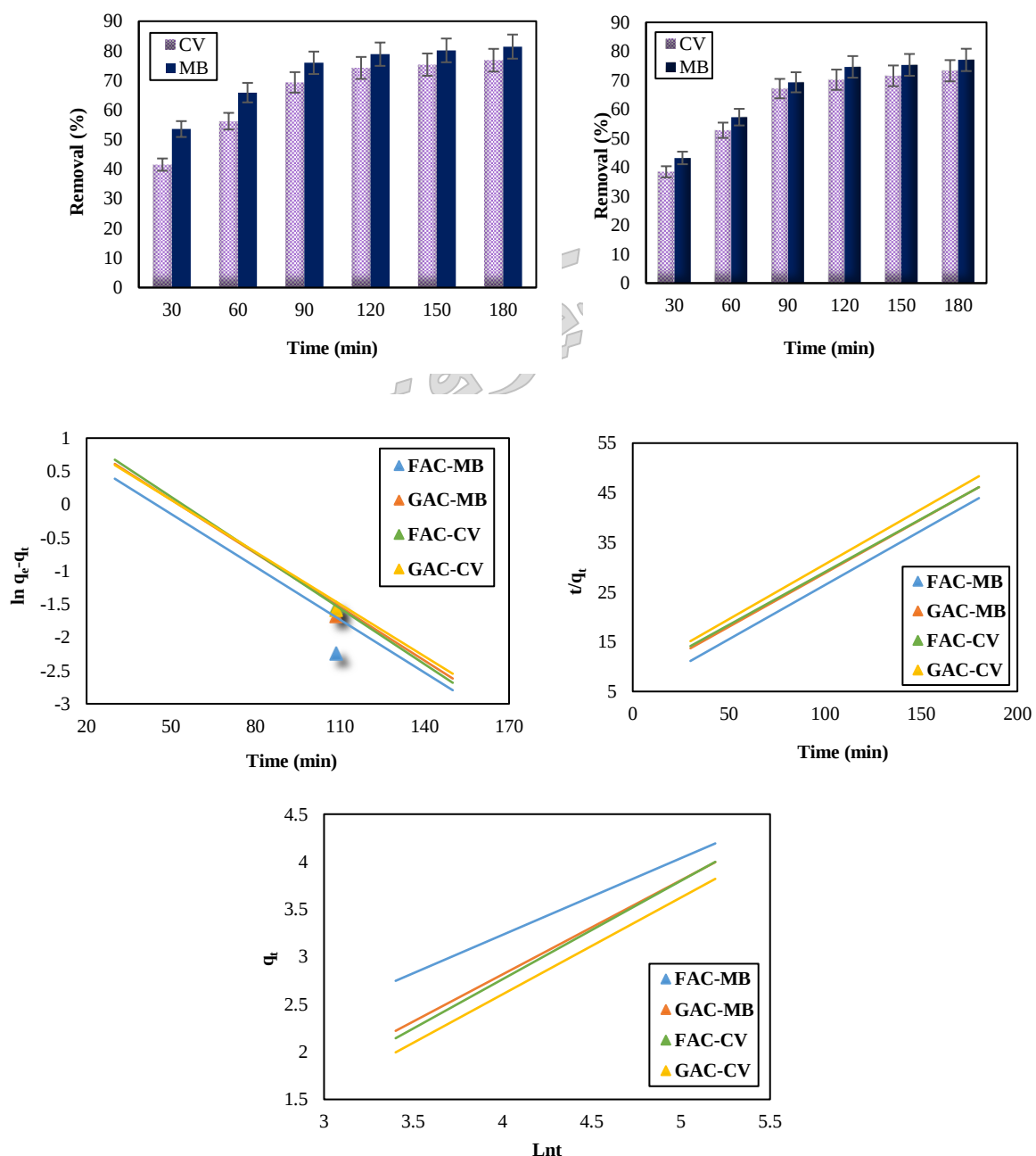
۴-۳- تاثیر زمان تماس و بررسی سینتیک جذب در جذب رنگزاهای کاتیونی

زمان یکی از عوامل کلیدی در فرآیند جذب است که می تواند تأثیر زیادی بر میزان جذب، سرعت و کارایی فرآیند جذب داشته باشد. تغییرات در زمان تماس می تواند باعث تغییرات قابل توجهی در روند جذب و همچنین بهینه سازی فرآیند جذب شود. زمان تماس مولکول های رنگزا و جاذب علاوه بر راندمان جذب، مستقیماً بر سینتیک جذب تأثیر می گذارد. برای بررسی این پارامتر، زمان تماس در محدوده ۱۸۰ - ۳۰ min در نظر گرفته شد. نتایج را می توان در شکل ۷ مشاهده کرد. نتایج نشان می دهد که ظرفیت جذب به تدریج با افزایش زمان تماس افزایش می یابد. در ابتدا، فرآیند جذب به سرعت اتفاق می افتد، سپس با نزدیک شدن به تعادل، سرعت جذب کاهش می یابد و به مقدار تقریباً ثابتی در حالت تعادل می رسد. بطوریکه درصد جذب همزمان CV و MB برای جاذب FAC به ترتیب از ۴۱/۵۴ و ۵۳/۵۶ درصد به ۷۶/۸۲ و ۸۱/۴۲ درصد و برای جاذب GAC به ترتیب از ۳۸/۴۳ و ۴۳/۲۱ درصد به ۷۳/۳۱ و ۷۷/۰۴ درصد افزایش یافت. مدت زمان بهینه در این مطالعه توسط هر دو جاذب ۱۲۰ min انتخاب شد. افزایش بیشتر زمان تماس فراتر از حد مطلوب تأثیر قابل توجهی بر راندمان جذب مولکول های رنگزا ندارد. در ابتدا، با افزایش زمان تماس، میزان جذب رنگزا به طور چشمگیری افزایش می یابد. در این مرحله، جذب سریع و مؤثر اتفاق می افتد. هرچه زمان تماس بیشتر شود، فرصت بیشتری برای مولکول های رنگزا برای جذب به سطح جاذب فراهم می شود و میزان جذب به طور عمومی افزایش می یابد. در ابتدای فرآیند، سایت های فعال روی سطح جاذب فراوان و در دسترس هستند. در این مرحله، سرعت جذب بالا است و به طور عمده جذب در اثر برهم کنش های فیزیکی (مانند نیروی واندروالسی و جاذبه الکترواستاتیکی) رخ می دهد. اما به تدریج گذشت زمان منجر به مسدود شدن این مکان ها همچنین کاهش یا عدم دسترسی محسوس به سایت های فعال می شود. تعداد سایت های فعال که قادر به جذب رنگزا هستند کاهش می یابد (۴۳). این رفتار معمولاً به صورت سینتیک دو مرحله ای دیده می شود: یک مرحله اولیه که جذب سریع است و مرحله دوم که جذب به صورت آهسته و به حالت تعادلی نزدیک می شود. در مرحله ای خاص، سطح جاذب به اشباع می رسد و همه مکان ها توسط مولکول های رنگزا اشغال می شوند، دیگر سایت های فعال برای جذب رنگزا وجود ندارد و به دلیل نیروی محرکه کمتر بین جاذب و رنگزا، جذب به سختی انجام می شود (۴۴). پس از این نقطه، افزایش بیشتر زمان تماس تأثیر زیادی بر میزان جذب نخواهد داشت. در این مرحله، فرآیند جذب به طور قابل ملاحظه ای کندتر می شود و معمولاً میزان جذب به حالت تعادلی می رسد. این تعادل نشان دهنده نقطه ای است که میزان جذب به حداکثر خود می رسد و هیچ رنگزای بیشتری نمی تواند جذب شود. در نتیجه، برای بهینه سازی فرآیند جذب رنگزاهای کاتیونی، انتخاب زمان مناسب برای تماس رنگزا و جاذب بسیار مهم است. این زمان باید طوری تنظیم شود که بیشترین میزان جذب در زمان معقول حاصل شود، بدون اینکه منابع اضافی از جاذب یا زمان هدر رود. مطالعات جنبشی مکانیسم جذب و مراحل کنترل سرعت نیز (انتقال جرم و واکنش های شیمیایی) بررسی شد.

نمودار رگرسیون خطی سینتیک جذب در شکل ۷، c تا f ارائه شده است. نتایج حاصل نشان می دهد که فرآیند جذب همزمان رنگزاهای CV و MB توسط جاذب های سنتز شده با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم مطابقت بیشتری دارند که نشان می دهد که

مقاله پذیرفته شده

جذب عمدتاً فیزیکی است اما برهمکنش‌های شیمیایی نیز در فرایند دخیل هستند (۴۵). مقدار ضریب همبستگی برای جاذب FAC و GAC به ترتیب در جذب همزمان ۰/۹۹۸۹ و ۰/۹۹۶۶ برای MB، و ۰/۹۹۵۵ و ۰/۹۹۳۴ برای CV بدست آمد. ضرایب و مقادیر به دست آمده از این مدل‌ها در جدول ۱ قابل مشاهده است. ظرفیت جذب (q_e) محاسبه شده از مدل سینتیکی مرتبه دوم با داده‌های تجربی همسوتر بوده که نشانگر صحت مدل است (۴۶). در مدل الویچ، ثابت α نسبت به β بیشتر است، که نشان دهنده سطح جذب بالاتر و همچنین نرخ اولیه جذب سریعتر و مقاومت کمتر در برابر پر شدن سطوح است. در این حالت، تجمع بیشتر مولکول‌های رنگزا در سطح جاذب نشان‌دهنده برهمکنش بیشتر بین مواد رنگزا و جاذب است (۴۷).



شکل ۷: تاثیر زمان تماس بر جذب همزمان رنگزاهای CV و MB بر روی جاذب (a) GAC و (b) FAC، نمودارهای سینتیک جذب (c) شبه مرتبه اول، (d) شبه مرتبه دوم و (e) الویچ در شرایط (pH = ۸، دمای ۲۵ °C، دوز جاذب ۲ g/L و غلظت ۱۰ mg/L از رنگزاهای CV و MB)

Figure 7 Effect of contact time on simultaneous adsorption of CV and MB dyes on (a) GAC and (b) FAC adsorbents, under conditions (pH = 8, adsorption kinetics diagrams (c) Pseudo-first order, (d) Pseudo-second-order and, (e) Elovitch temperature 25 °C, adsorbent dosage 2 g/L and concentration 10 mg/L of CV and MB dyes)

جدول ۱: مقادیر ثابت و پارامترهای بدست آمده از مدل های سینتیکی برای جذب همزمان CV و MB توسط جاذب های GAC و FAC
Table 1: Constant values and parameters obtained from kinetic models for simultaneous adsorption of CV and MB by GAC and FAC adsorbents

	FAC		GAC	
Parameter	CV	MB	CV	MB
Pseudo-first-order				
$q_{e,cal}(mg/g)$	4.5267	3.2710	3.9353	4.0959
$q_{e,exp}(mg/g)$	3.8520	4.0710	3.6655	3.8410
$K(l/min)$	0.0664	0.0613	0.0603	0.0621
R^2	0.9868	0.9936	0.9818	0.9754
Pseudo-second-order				
$q_{e,cal}(mg/g)$	4.6948	4.5766	4.5248	4.6296
$q_{e,exp}(mg/g)$	3.8520	4.0710	3.6655	3.8410
$K(l/min)$	0.0058	0.0104	0.0057	0.0064
R^2	0.9955	0.9989	0.9934	0.9966
Elovich				
$\alpha(mg/g \cdot min)$	3.9244	0.8104	4.3412	3.1513
$\beta(g/mg)$	0.9708	1.2406	0.9982	1.0101
R^2	0.9650	0.9636	0.9554	0.9676

۴-۴- تأثیر غلظت اولیه رنگزها و بررسی ایزوترم های جذب در جذب رنگزهای کاتیونی

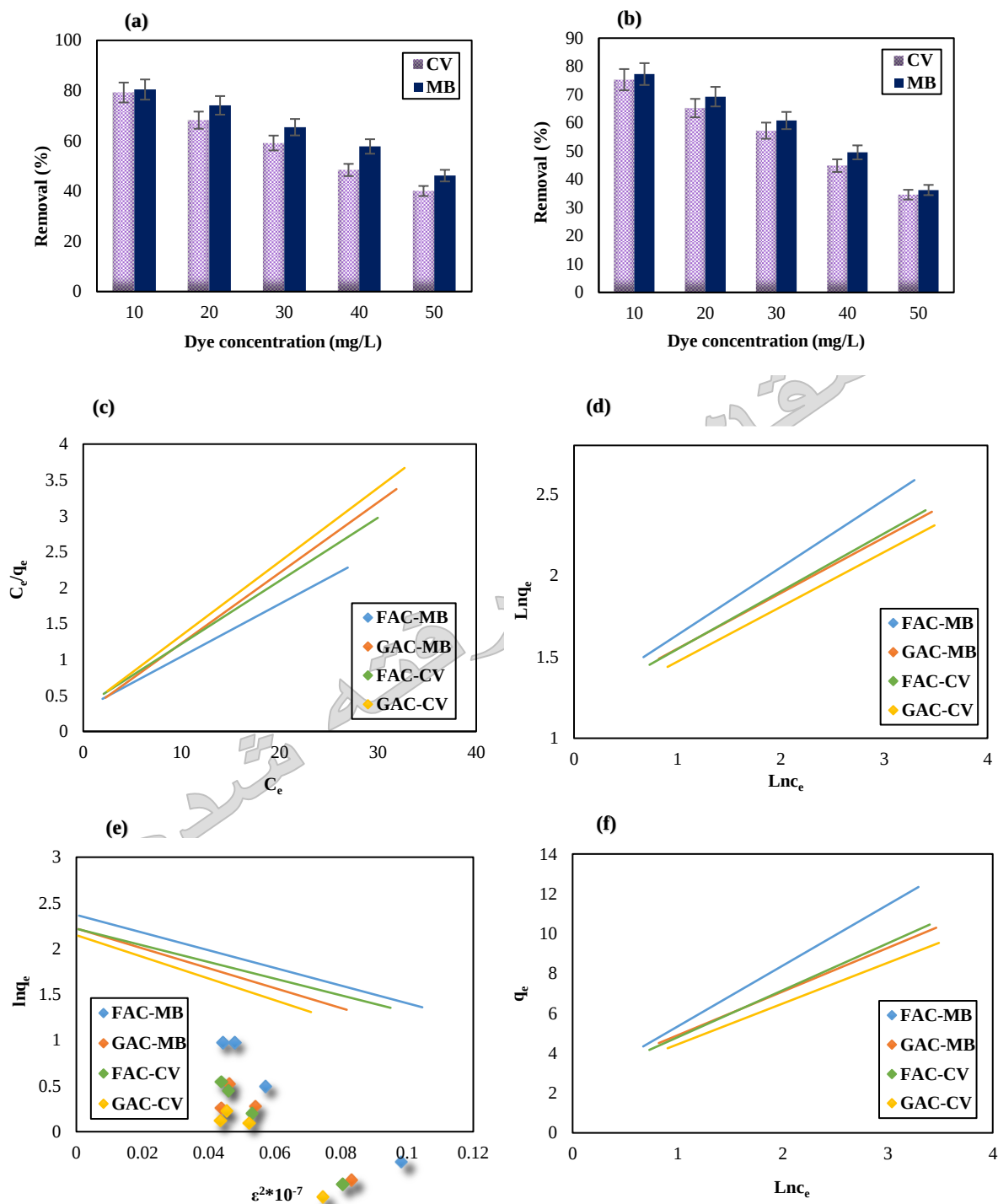
غلظت اولیه رنگزا یکی دیگر از پارامترهای مهم در فرآیند جذب است که به شدت بر میزان جذب، ظرفیت جذب و کارایی فرآیند جذب تأثیر می گذارد. کارایی جذب در غلظت های ۵۰-۱۰ mg/L از هر رنگزا بررسی شد. نتایج در شکل ۸، a و b ارائه شده است. نتایج نشان می دهد که با افزایش غلظت رنگزا، راندمان حذف رنگزها کاهش می یابد. یافته ها بیانگر آن است که با افزایش غلظت اولیه رنگزا از ۱۰ به ۵۰ mg/L، درصد حذف CV و MB برای جاذب FAC به ترتیب از ۷۹/۲۴ و ۸۰/۴۲ درصد به ۴۰/۰۴ و ۴۶/۱۵ درصد و برای جاذب GAC به ترتیب از ۷۵/۲۹ و ۷۷/۲۸ درصد به ۳۴/۵۹ و ۳۶/۲۴ درصد کاهش یافت. ظرفیت جذب جاذبها معمولاً در غلظت های پایین تر رنگزها بیشتر است، زیرا تعداد بیشتری از مولکول های رنگزا در مجاورت سطح جاذب قرار می گیرند و بیشتر سایت های فعال در این غلظت ها قادر به جذب مولکول های رنگزا هستند. اما با افزایش غلظت رنگزا، ظرفیت جذب جاذب به طور نسبی کاهش می یابد، چرا که سایت های فعال به سرعت اشباع شده و رقابت میان مولکول ها برای جذب، بیشتر می شود (۳۷). راندمان حذف با افزایش غلظت اولیه رنگزا کاهش می یابد. این به این دلیل است که مقدار مولکول های جاذب در ابتدا از مولکول های رنگزای جذب شده بیشتر است و منجر به یک سطح کارآمد می شود. در غلظت های کم، مولکول های رنگزا بر روی سطح جاذب جذب می شوند و مکان های فعال را اشغال می کنند. در مقابل، در غلظت های بالا، مولکول های رنگزای اضافی موجود

مقاله پذیرفته شده

در محلول فاقد مکان‌های فعال بر روی سطح برای اتصال هستند و برهمکنش بین مولکول‌های رنگزا و سطح جاذب را کاهش می‌دهند و در نتیجه جذب را کاهش می‌دهند (۴۸). به عبارت دیگر، به طور معمول، تعداد قابل توجهی محل خالی در غلظت‌های رنگزا پایین وجود دارد که منجر به فرآیند جذب موثر و حذف سریع می‌شود. در غلظت‌های بالای رنگزا، به دلیل کاهش مولکول‌های جاذب نسبت به مولکول‌های جذب‌شده، سطح عملکردی و فعال کمتری ایجاد می‌شود و فرآیند را محدود می‌کند (۴۹). بنابراین، برای بهینه‌سازی فرآیند جذب و جلوگیری از اشباع سطح جاذب، باید غلظت رنگزا به‌طور دقیق تنظیم شود تا بهترین عملکرد جذب حاصل گردد. به‌طور کلی، تعیین غلظت مناسب نه‌تنها به عملکرد بهتر فرآیند جذب کمک می‌کند، بلکه به‌طور اقتصادی نیز مفید است، زیرا از مصرف اضافی جاذب‌ها جلوگیری می‌کند.

به منظور توصیف تعادل بین سطح جاذب (فاز جامد) و محلول حاوی رنگزا (فاز مایع)، ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ، (D-R) و تمکین مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج در شکل ۸، C تا f ارائه شده است. علاوه بر این، مقادیر تعادلی و ثابت‌های هر ایزوترم نیز در جدول ۲ ارائه شده است. ضریب همبستگی (R^2) برای ایزوترم لانگمویر توسط جاذب FAC و GAC در سیستم دوتایی به ترتیب ۰/۹۹۴۷ و ۰/۹۸۴۴ برای MB و ۰/۹۹۹۲ و ۰/۹۹۱۳ برای CV بدست آمد. نتایج نشان دهنده تطابق خوبی در جذب همزمان CV و MB توسط هر دو جاذب، با ایزوترم لانگمویر است. این تطابق به این معنی است که جذب در سیستم مورد مطالعه محدود به تعداد مشخصی سایت است و بعد از یک سطح خاص، هیچ افزایش قابل توجهی در جذب مشاهده نمی‌شود. در مدل لانگمویر مقدار حداکثر ظرفیت جذب (q_{max}) برای جاذب‌های FAC و GAC به ترتیب، ۱۳/۶۹ و ۱۰/۲۰ mg/g برای MB و ۱۱/۴۹ و ۹/۷۳ mg/g برای CV بدست آمد. مقادیر R_L برای جاذب FAC و GAC ۰/۷۲-۰/۲۹۸۰ و ۰/۱۹۶۷-۰/۰۴۶۶ برای جذب MB و ۰/۷۲۴-۰/۲۸۰۹ و ۰/۵۶۹-۰/۲۳۱۸ برای CV می‌باشد. از آنجایی که مقدار R_L در محدوده بین (۰ و ۱) قرار دارد، نشان دهنده جذب مطلوب است (۵۰). ایزوترم لانگمویر نشان می‌دهد که جذب به صورت همگن و به صورت تک لایه اتفاق می‌افتد. این بدان معناست که با جذب مولکول‌های رنگزا بر روی سطح جاذب و پر شدن یک لایه، دیگر جذب سطحی روی همان سطح وجود نخواهد داشت (۵۱، ۵۲). مقادیر n در ایزوترم فروندلیچ ۲/۴۰ و ۲/۹۲ برای MB و ۲/۸۱ و ۲/۹۶ برای CV توسط جاذب‌های FAC و GAC تعیین شد. هر چه این مقادیر بزرگتر باشد بیانگر سطح یکنواخت تر و جذب قویتر است. از آنجایی که مقدار $1/n$ کمتر از ۱ می‌باشد، به این معنی است که جذب بیشتر در سطوح فعال با انرژی بالا رخ می‌دهد، فرآیند جذب عمدتاً فیزیکی و مطلوب است (۵۳). علاوه بر این، مقدار E محاسبه شده برای ایزوترم D-R در این فرآیند کمتر از ۸ کیلوژول بر مول بود که ماهیت فیزیکی فرآیند جذب را تایید می‌کند. از طرفی، مثبت بودن مقدار β حاصل از این ایزوترم نیز، نشان‌دهنده جذب فیزیکی است (۵۴). ایزوترم تمکین نشان می‌دهد که در غلظت‌های پایین آلاینده، افزایش غلظت باعث افزایش نسبتاً سریع جذب می‌شود. این رفتار مشابه ایزوترم لانگمویر است که جذب در این مرحله به طور مستقیم با غلظت آلاینده متناسب است. در غلظت‌های بالا، ایزوترم تمکین مشابه ایزوترم فروندلیچ عمل می‌کند و جذب به تدریج کند می‌شود. این کند شدن جذب به دلیل محدودیت‌های سطح جاذب و یا تداخل مولکولی است که باعث می‌شود جذب به‌طور نمایی کاهش یابد. در این مدل، سطح جاذب به‌طور غیر یکنواخت در نظر گرفته می‌شود، به این معنی که برخی از نقاط سطح جاذب ظرفیت جذب

بیشتری دارند و در نتیجه جذب اولیه سریع تر است (۵۵). نتایج ارائه شده در جدول ۲ نشان می دهد که هر دو جاذب با سطح فعال بالا می تواند به طور موثری به عنوان یک جاذب کارآمد برای حذف همزمان رنگزها از آب های آلوده استفاده شود.



شکل ۸: تاثیر غلظت اولیه رنگزهای CV و MB بر روی جاذب (a) GAC و (b) FAC ، نمودارهای ایزوترم های جذب (c) لانگمویر، (d)

فروندلیچ، (e) D-R و (f) تمکین در شرایط (pH = ۸، دمای ۲۵ °C، دوز جاذب ۲ g/L و زمان تماس ۱۲۰ min)

Figure 8: Effect of initial concentration of CV and MB dyes on adsorbent (a) GAC and, (b) FAC ,plots of adsorption isotherms (c) Langmuir, (d) Freundlich, (e) D-R and, (f) Tamkin under conditions (pH = 8, temperature 25 °C, adsorbent dosage 2 g/L and contact time 120 min)

جدول ۲: مقادیر و پارامترهای بدست آمده از ایزوترم برای جذب همزمان CV و MB توسط جاذب‌های GAC و FAC

Table 2: Values and parameters obtained from the isotherm for simultaneous adsorption of CV and MB by GAC and FAC adsorbents

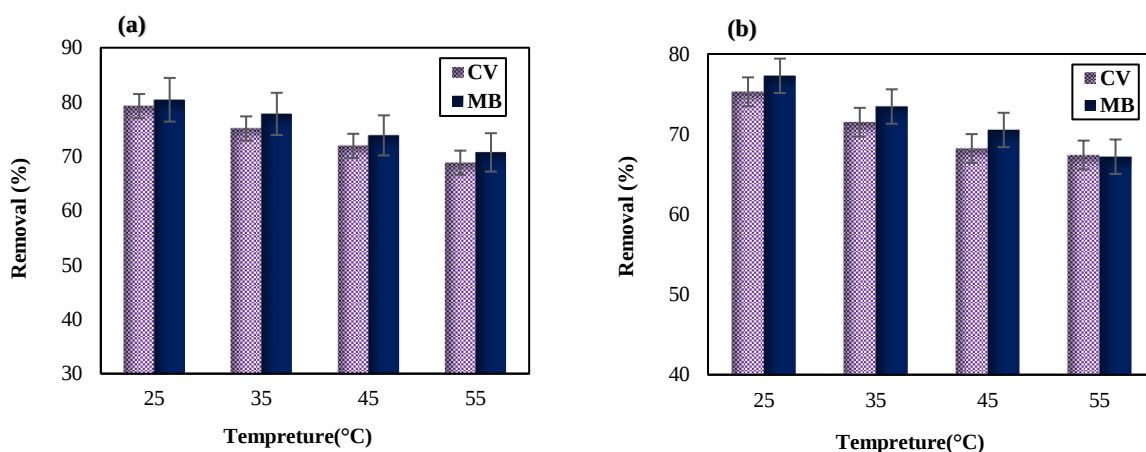
Parameter	FAC		GAC	
	CV	MB	CV	MB
Langmuir				
$q_m(\text{mg/g})$	11.4942	13.6986	9.7370	10.2040
$K(\text{L/min})$	0.2558	0.2354	0.3312	0.4083
R_L	0.0724-0.2809	0.0782-0.2980	0.0569-0.2318	0.0466-0.1967
R^2	0.9992	0.9947	0.9913	0.9844
Freundlich				
n	2.8113	2.4090	2.9682	2.9248
$K_f(\text{L/min})$	3.2870	3.3534	3.0956	3.0041
R^2	0.9492	0.9322	0.8728	0.8413
D-R				
$q_m(\text{mg/g})$	9.0250	10.5909	8.1661	9.2073
$\beta \times 10^{-7}(\text{mol}^2/\text{kJ}^2)$	10.8680	9.6493	11.8430	9.1004
$E(\text{kJ/mol})$	7.6843	6.8230	8.3742	6.4349
R^2	0.9541	0.9342	0.9516	0.9243
Temkin				
$\beta(\text{KJ/mol})$	2.3566	3.0529	2.0475	2.1923
$K_T(\text{L/g})$	2.8162	2.1160	3.2135	3.4379
R^2	0.9792	0.9680	0.8946	0.8578

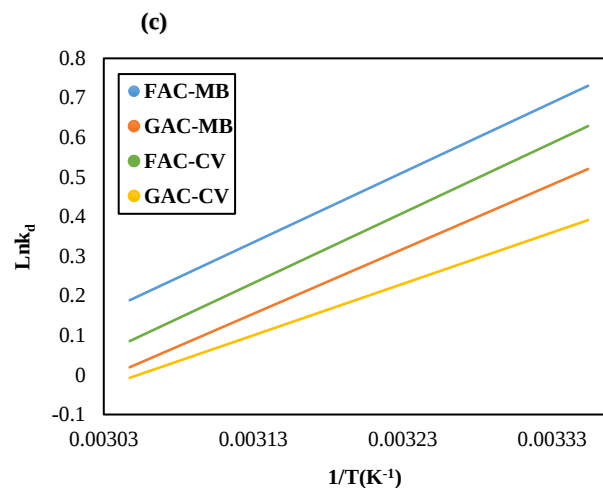
۴-۵- تاثیر دما و بررسی ترمودینامیک جذب در جذب رنگزاهای کاتیونی

یکی از پارامترهای مهم و تاثیرگذار در جذب سطحی، دما است که ترمودینامیک جذب را تحت تاثیر قرار می‌دهد. یکی از عوامل اساسی در تعیین ماهیت فرآیند جذب گرماگیر یا گرمازا بودن آن است. فرآیند جذب گرماگیر به این معنی است که جذب با دما افزایش می‌یابد. این ممکن است به دلیل در دسترس بودن مکان‌های جذب بیشتر، افزایش حرکت مولکول‌های رنگزا و امکان رسیدن به سطح جاذب در دماهای بالاتر باشد. با این حال، اگر فرآیند جذب گرمازا باشد و ماهیت آزادکننده گرما داشته باشد، ظرفیت جذب با افزایش دما کاهش می‌یابد (۵۶). برای بررسی اثر دما بر جذب CV و MB در سیستم دوتایی توسط جاذب‌های FAC و GAC، محدوده دمایی ۲۵-۵۵ °C در نظر گرفته شد. نتایج در شکل ۹، a و b ارائه شده است. با افزایش دما از ۲۵ تا ۵۵ °C، نیروهای اتصال بین جاذب و جذب شونده ضعیف شده و منجر به کاهش راندمان جذب می‌شود. میزان بازدهی جذب CV و MB در جذب همزمان برای جاذب FAC به ترتیب از ۷۹/۲۴ و ۸۰/۴۲ درصد به ۶۸/۸۳ و ۷۰/۷۳ درصد و برای جاذب GAC از ۷۵/۲۹ و ۷۷/۲۸ درصد به ۶۷/۴۰ و ۶۷/۱۹ درصد کاهش یافت. کاهش ظرفیت جذب با افزایش دما نشان‌دهنده ماهیت گرمازای فرآیند جذب است. در این حالت، گرمای آزاد شده طی فرایند جذب باعث می‌شود، افزایش دما اثر منفی بر راندمان جذب داشته باشد. فعالیت سطح جاذب یا برهمکنش مکان‌های فعال جاذب با مولکول‌های رنگزا با افزایش دما کاهش می‌یابد

(۳۹). این موضوع همچنین می‌تواند ناشی از افزایش جنبش مولکول‌های رنگزا در دماهای بالا باشد که موجب غلبه انرژی جنبشی بر نیروهای واندروالسی و الکترواستاتیکی بین جاذب و جذب شونده شده است، بدین معنی که با افزایش دما، مولکول‌های رنگزا تحرک بیشتری داشته و تمایل بیشتری به جدا شدن از سطح جاذب دارند. این به دلیل اختلال یا ضعیف شدن نیروهای است که مولکول‌های رنگزا را به سطح جاذب در دماهای بالاتر متصل می‌کنند و در نهایت این عوامل منجر به کاهش تمایل جذب می‌گردند (۵۷). علاوه بر این، افزایش حلالیت رنگزا در محلول آبی در دماهای بالا منجر به برهمکنش بین مولکول‌های رنگزا و کاهش بر همکنش بین رنگزا و سطح جاذب می‌شود و در نتیجه جذب کمتری اتفاق می‌افتد (۵۸). بالاترین راندمان حذف در دمای 25°C مشاهده شد که به عنوان دمای بهینه برای هر دو جاذب انتخاب شد.

مطالعات ترمودینامیکی برای بررسی و محاسبه بیشتر پارامترهای ترمودینامیکی انجام شد و نتایج حاصل در شکل ۹c ارائه شده است. پارامترهای ترمودینامیکی به دست آمده در جدول ۳ نشان می‌دهد که مقادیر آنتالپی (ΔH°) با استفاده از جاذب FAC در جذب همزمان برای CV و MB به ترتیب، -10 و -14 kJ/mol و با استفاده از جاذب GAC در جذب CV و MB به ترتیب، -13 و -14 kJ/mol است که نشان دهنده ماهیت گرمایی فرآیند جذب است. این مقادیر کم آنتالپی برای هر دو جاذب بیانگر پیوندهای ضعیف واندروالسی بین جاذب و رنگزا می‌باشد این بدین معناست که جذب از نوع فیزیکی است (۵۹). مقدار آنتروپی برای جاذب FAC در جذب CV و MB به ترتیب، -32 و -42 J/mol و با استفاده از جاذب GAC در جذب CV و MB به ترتیب، -40 و -44 J/mol است این مقادیر منفی نشان دهنده کاهش برخوردهای تصادفی بین مولکول‌های جاذب و رنگزا، همچنین کاهش بی‌نظمی و افزایش ترتیب در سیستم است که به طور مستقیم با کاهش راندمان جذب متناسب است (۶۰-۶۲). با توجه به اینکه تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG°) برای هر دو جاذب منفی است، نشان‌دهنده این است که فرآیند جذب به صورت خودبخود و گرمازا انجام می‌شود. با افزایش دما، میزان خود به خودی فرآیند جذب کاهش می‌یابد، به این معنی که با افزایش دما، امکان انجام فرآیند جذب کاهش می‌یابد که به طور تجربی تأیید می‌کند که جذب کمتر در دماهای بالاتر اتفاق می‌افتد (۶۳، ۶۴).





شکل ۹: تاثیر دما بر راندمان جذب CV و MB روی جاذب (a) GAC و (b) FAC، (c) نمودارهای ترمودینامیکی جذب (رابطه وانت هوف) در شرایط (pH = ۸، دمای °C ۲۵، دوز جاذب ۲ g/L، زمان تماس ۱۲۰ min و غلظت ۱۰ mg/L از رنگزاهای CV و MB)

Figure 9: Effect of temperature on the adsorption efficiency of CV and MB on (a) GAC, (b) FAC adsorbents and (c) Adsorption thermodynamic diagrams (vant Hoff relationship) under conditions of (pH = 8, temperature 25 °C, adsorbent dosage 2 g/L, contact time 120 min and concentration of CV and MB dyes 10 mg/L)

جدول ۳: مقادیر و پارامترهای ترمودینامیکی برای جذب همزمان CV و MB توسط جاذب های GAC و FAC

Table 3: Thermodynamic values and parameters for simultaneous adsorption of CV and MB by GAC and FAC adsorbents

Adsorbent	Dye	T(K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol)	ΔH° (kJ/mol)
FAC	CV	298.15	-1.602	-32	-10
		308.15	-1.056		
		318.15	-0.655		
		328.15	-0.270		
	MB	298.15	-1.783	-42	-14
		308.15	-1.438		
		318.15	-0.914		
		328.15	-0.516		
GAC	CV	298.15	-1.043	-40	-13
		308.15	-0.579		
		318.15	-0.185		
		328.15	-0.090		
	MB	298.15	-1.316	-44	-14
		308.15	-0.831		
		318.15	-0.473		
		328.15	-0.064		

۴-۶- مقایسه نتایج حاصل با مطالعات دیگر

در حالی که اغلب مطالعات پیشین تنها حذف تک جزئی رنگزاها را بررسی کرده‌اند، در این پژوهش جذب همزمان رنگزاهای CV و MB مورد ارزیابی قرار گرفت. به منظور بررسی عملکرد جاذب‌های سنتز شده، نتایج حاصل از ظرفیت جذب رنگزاهای CV و MB با داده‌های گزارش شده در مطالعات پیشین مقایسه شد. نتایج ارائه شده در جدول ۴ نشان داد که جاذب‌های FAC و GAC سنتز شده در این مطالعه ظرفیت جذب بالاتری نسبت به بسیاری از جاذب‌های زیست‌پایه گزارش شده در مقالات مشابه ارائه می‌دهند. با این وجود، جاذب FAC در مقایسه با جاذب GAC عملکرد بهتری در حذف همزمان نشان داد که بیانگر توزیع یکنواخت‌تر سایت‌های فعال و سطح ویژه بالاتر آن است. لازم به ذکر است که جذب مستقل رنگزاهای CV و MB توسط جاذب‌های مذکور در مطالعه دیگر این گروه مورد بررسی قرار گرفته و حداکثر ظرفیت جذب (q_{max}) در جذب مستقل رنگزاها، توسط جاذب‌های FAC و GAC به ترتیب ۳۲/۲۵ و ۱۶/۶۶ mg/g برای جاذب MB و به ترتیب ۳۰/۳۰ و ۱۴/۲۸ mg/g برای جاذب CV گزارش شده است. همچنین مقادیر بدست آمده برای این پارامتر در جذب همزمان این رنگزاها در مطالعه حاضر بوسیله جاذب‌های FAC و GAC برای جذب CV به ترتیب ۱۱/۴۹ و ۹/۷۳ mg/g و برای جاذب MB به ترتیب ۱۳/۶۹ و ۱۰/۲۰ بدست آمده است. همانطور که مشاهده می‌شود حضور همزمان این دو رنگزا موجب رقابت برای سایت‌های فعال جاذب شده و این امر منجر به کاهش نسبی ظرفیت جذب نسبت به سیستم‌های تک جزئی یا مستقل شده است. همچنین وجود نانوذرات آهن و استفاده از ساختار گرانولی و فیلمی می‌تواند راندمان جذب را افزایش داده و قابلیت استفاده مجدد و جداسازی مغناطیسی را نیز فراهم نماید. بنابراین، جاذب‌های ارائه شده در این مطالعه، علاوه بر ظرفیت جذب بالاتر، از نظر کاربرد عملی و پایداری، برتری قابل توجهی نسبت به بسیاری از جاذب‌های پیشین دارند.

جدول ۴: مقایسه نتایج مطالعات مختلف در جذب CV و MB

Table 4: Comparison of results of different studies on CV and MB absorption

Adsorbent	q _{max}		Type	Ref.
	CV	MB		
Single system				
FAC	30.30	32.25	Film	(16, 65)
GAC	14.28	16.66	Granule	(17)
Alg/Clin/Fe ₃ O ₄	11.77	13.85	Granule	(66)
TLAC/Chitosan composite	2.37	-	Granule	(67)
Starch-g-poly (acrylic acid)/ZnSe	10.00	-	Granule	(68)
Activated Carbon/Zn/Alginate	6.69	-	Granule	(69)
Rutaceae vila Fruit Shell carbon	0.18	-	Powder	(70)
Soil-silver nanocomposite	1.91	-	Powder	(71)
Activated charcoal/β-cyclodextrin/Alg	-	2.07	Granule	(72)
Grape stalks (AC)	-	7.81	Powder	(73)
Sugarcane bagass (AC)	-	6.7	Powder	(74)
Zeolite -X	-	1.93	Powder	(75)
MZ/CS/AL biocomposite	-	0.99	Granule	(76)
Chitosan-polyglycidol complexes	-	8.37	Granule	(77)
Binary system				
Bottom ash	3.06	4.1	Powder	(78)
FAC	11.49	13.69	Film	This study
GAC	9.73	10.20	Granule	This study

۵- نتیجه گیری

جاذب‌های مغناطیسی FAC و GAC بر پایه کربن فعال (هسته سنجد) با استفاده از نانوذرات آهن و ژلاسیون آلژیناتی به طور موفقیت‌آمیز سنتز شدند. نتایج نشان دادند که جاذب FAC دارای سطح ویژه بالاتر و توزیع یکنواخت‌تر حفرات نسبت به جاذب GAC است که این ویژگی‌ها تأثیر مستقیم بر ظرفیت جذب دارند. جاذب FAC عملکرد بهتری نسبت به جاذب GAC در حذف همزمان رنگزاهای CV و MB ارائه داد. بیشترین ظرفیت جذب جاذب FAC برای CV و MB به ترتیب ۱۱/۴۹ و ۱۳/۶۹ mg/g و برای جاذب GAC، ۹/۷۳ و ۱۰/۲۰ mg/g به دست آمد. این نشان‌دهنده مزیت ساختار متخلخل و سطح فعال بالاتر جاذب FAC است. پارامترهایی نظیر pH، دوز جاذب، زمان تماس، دما و غلظت اولیه رنگزا بر راندمان جذب اثرگذار بودند. نتایج حاصل نشان داد که افزایش دوز جاذب و زمان تماس باعث بهبود جذب می‌شود، در حالی که افزایش دما در این مطالعه منجر به کاهش ظرفیت جذب گردید که نشان‌دهنده ماهیت فیزیکی و وابسته به انرژی فعال‌سازی فرایند جذب است. داده‌های جذب با مدل‌های ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ، (D-R) و تمکین و همچنین سینتیک مرتبه اول، مرتبه دوم و مدل الوویچ تحلیل شدند. این تحلیل‌ها نشان داد که جذب عمدتاً در سطح تک‌لایه و ترکیبی از جذب شیمیایی و فیزیکی رخ می‌دهد. تحلیل ترمودینامیکی نیز بیانگر خودبه‌خودی و گرمازا بودن فرایند جذب است. از طرفی نتایج جذب در سیستم دو جزیی نشان‌دهنده رقابت موثر بین رنگزها

و ترجیح آشکار هر دو جاذب برای جذب CV بود که به ساختار مولکولی حجیم تر و امکان برهمکنش‌های قوی تر آن مرتبط می‌شود. یافته‌ها حاکی از آن است که جاذب‌های زیست‌پایه و مغناطیسی، به‌ویژه جاذب FAC، توانایی بالایی در حذف همزمان آلاینده‌های آلی از پساب‌های صنعتی دارند. این جاذب‌ها علاوه بر راندمان بالا، امکان بازیابی مغناطیسی و استفاده مجدد را فراهم می‌کنند، که آن‌ها را به گزینه‌ای اقتصادی، پایدار و کارآمد برای تصفیه پساب‌های رنگی تبدیل می‌کند.

۶- مراجع

1. Farinelli G, Baldo H, Soussan L, Lefèbvre F, Sénéchal-David K, Rebilly J-N, et al. Novel Chitosan-Based Materials to Promote Water Disinfection and Degradation of Contaminants. *Water*. 2025;17(21):3077 . <https://doi.org/10.3390/w17213077>
2. Oh S, Cho Y-S. Effects of Water Management Practices on Rice Grain Quality and Pest-Disease Incidence in Environmentally Friendly Cultivation Systems. *Agriculture*. 2025;15(21):2244 . <https://doi.org/10.3390/agriculture15212244>
3. Lin J, Ye W, Xie M, Seo DH, Luo J, Wan Y, et al. Environmental impacts and remediation of dye-containing wastewater .*Nat. Rev. Earth Environ*. 2023;4(11):785-803 .<https://doi.org/10.1038/s43017-023-00489-8>
4. Onuk EB, Isik B. Adsorptive removal of toxic methylene blue and crystal violet dyes from aqueous solutions using *Prunus spinosa*: isotherm, kinetic, thermodynamic, and error analysis. *Biomass Convers. Biorefin*. 2025;15(13):19805-22 .<https://doi.org/10.1007/s13399-025-06519-3>
5. Lan D, Zhu H, Zhang J, Li S, Chen Q, Wang C, et al. Adsorptive removal of organic dyes via porous materials for wastewater treatment in recent decades: A review on species, mechanisms and perspectives. *Chemosphere*. 2022;293:133464 .<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133464>
6. Nguyen DTC, Jalil AA, Nguyen LM, Nguyen DH. A comprehensive review on the adsorption of dyes onto activated carbons derived from harmful invasive plants. *Environ. Res*. 2025;279:121807 . <https://doi.org/10.1016/j.envres.2025.121807>
7. Laskar N, Kumar U. Application of low-cost, eco-friendly adsorbents for the removal of dye contaminants from wastewater: Current developments and adsorption technology. *Environ. Qual. Manag*. 2022;32(1):209-21 . <https://doi.org/10.1002/tqem.21873>
8. Alameddine M, Liu Z, Sauvé S, Barbeau B. Comparative Assessment of Powdered versus Granular Activated Carbon for PFAS Removal in Drinking Water Treatment Plants. *ACS ES&T Water*. 2025;5 . <https://doi.org/10.1021/acsestwater.4c00901>
9. Luong HVT, Le TP, Le TLT, Dang HG, Tran TBQ. A graphene oxide based composite granule for methylene blue separation from aqueous solution: Adsorption, kinetics and thermodynamic studies. *Heliyon*. 2024;10(7):e28648 .<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e28648>
10. Larasati A, Fowler GD, Graham NJD. Chemical regeneration of granular activated carbon: preliminary evaluation of alternative regenerant solutions. *Environ. Sci.: Water Res. Technol*. 2020;6(8):2043-56 . <https://doi.org/10.1039/D0EW00328J>
11. Farsad S, Amjlef A, Chaoui A, Ben Hamou A, Hama C, Benafqir M, et al. Harnessing a carbon-based material from food waste digestate for dye adsorption: the role of hydrogel beads in enhancing the material stability and regenerative capacity. *Mater. Adv*. 2023;4(24):6599-611 .<https://doi.org/10.1039/D3MA00505D>
12. Prachakittikul P, Inthapat P, Worasuwanarak N, Sutthasupa S, Boontanon SK, Srifa A, et al. Reusable alginate-based hybrid granular activated carbon from sugarcane bagasse residues for secondary decolorization of clear liquor in sugar refining. *Results Eng*. 2025;27:105664 .<https://doi.org/10.1016/j.rineng.2025.105664>

13. Noroozi B, Sorial GA. Applicable models for multi-component adsorption of dyes: A review. *J. Environ. Sci.* 2013;25(3):(419-29) .[https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(12\)60194-6](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60194-6)
14. Yin C, Zhang Y, Tao Y, Zhu X. Competitive adsorption behavior and adsorption mechanism of limestone and activated carbon in polymetallic acid mine water treatment. *Sci. Rep.* 2024;14(1):23561 .<https://doi.org/10.1038/s41598-024-74240-8>
15. Rajabhoj R, Saravanan D, Jugade RM. Multi-component adsorption of reactive dyes using iron(III)-crosslinked alginate-chitosan composite: A statistical approach via RSM. *Int. J. Biol. Macromol.* 2025;327:147213 .<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.147213>
16. Chaharkam M, Tahmasebpour M. Preparation of a New Adsorbent Film Based on Magnetic Activated Carbon/Alginate and Evaluation of its Efficiency in Crystal Violet Removal from Water. *J. Color Sci. Technol.* 2023;17(2):169-88 .DOR: 20.1001.1.17358779.1402.17.2.6.7.[In Persian]
17. Murphy OP, Vashishtha M, Palanisamy P, Kumar KV. A Review on the Adsorption Isotherms and Design Calculations for the Optimization of Adsorbent Mass and Contact Time. *ACS Omega.* 2023;8(20):17407-30 .<https://doi.org/10.1021/acsomega.2c08155>
18. Olayiwola A, Olabisi K. Adsorption Isotherms, Kinetics and Thermodynamic Studies of the removal of Manganese from Aqueous Solutions using Activated Carbon Produced from Lantana camara stem. *Int. J. Chem. Math. Phys.* 2020;4:95-112 .<https://doi.org/10.22161/ijcmp.4.6.1>
19. Revellame E, Fortela DL, Sharp W, Hernandez R, Zappi M. Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review. *Clean. Eng. Technol.* 2020;1:100032 .<https://doi.org/10.1016/j.clet.2020.100032>
20. Girish CR. Determination of thermodynamic parameters in adsorption studies: a review. *Chem. Pap.* 2025;79(9):5687-706 .<https://doi.org/10.1007/s11696-025-04218-x>
21. Wang Y ,Liu Z, Chen X, Sun D, Sun Y, Liu L, et al. Preparation of biomass activated carbon and its adsorption performance for anionic/cationic dyes(10mg/L): A case study of coffee grounds, hemp stalks and macadamia nut shells. *Next Mater.* 2025;9:101258 .<https://doi.org/10.1016/j.nxmte.2025.101258>
22. Skic K, Adamczuk A, Gryta A, Boguta P, Tóth T, Jozefaciuk G. Surface areas and adsorption energies of biochars estimated from nitrogen and water vapour adsorption isotherms. *Sci. Rep.* 2024;14(1):30362 .<https://doi.org/10.1038/s41598-024-81030-9>
23. Ullah S, Shah SSA, Altaf M, Hossain I ,El Sayed ME, Kallel M, et al. Activated carbon derived from biomass for wastewater treatment: Synthesis, application and future challenges. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2024;179:106480 .<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2024.106480>
24. He R, Hui K, Zhang X, Yao H. Insight into the Role of the Pore Structure and Surface Functional Groups in Biochar on the Adsorption of Sulfamethoxazole from Synthetic Urine. *Appl. Sci.* 2024;14(5):1715 .<https://doi.org/10.3390/app14051715>
25. Liu J, Wang Y, Fang Y, Mwamulima T, Song S, Peng C. Removal of crystal violet and methylene blue from aqueous solutions using the fly ash-based adsorbent material-supported zero-valent iron. *J. Mol. Liq.* 2018;250:468-76 .<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.12.003>
26. Kavand M, Asasian N, Soleimani M, Kaghazchi T, Bardestani R. Film-Pore-[Concentration-Dependent] Surface Diffusion Model for Heavy Metal Ions Adsorption: Single and Multi-Component Systems. *Process Saf. Environ. Prot.* 2017;107 .<https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.03.017>
27. Panda A, Samal P, Qaiyum M, Dey B, Dey S. Think before throw: waste chili stalk powder for facile scavenging of cationic dyes from water. *Environ. Monit. Assess.* 2024;196 .<https://doi.org/10.1007/s10661-023-12243-0>
28. Thamer BM, Al-Aizari FA, Abdo HS. Enhanced Adsorption of Textile Dyes by a Novel Sulfonated Activated Carbon Derived from Pomegranate Peel Waste: Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Study. *Molecules.* 2023;28(23) .<https://doi.org/10.3390/molecules28237712>

29. Sewsynker-Sukai Y, Suinyuy TN, Gueguim Kana EB. Development of a sequential alkalic salt and dilute acid pretreatment for enhanced sugar recovery from corn cobs. *Energy Convers. Manag.* 2018;160:22-30. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.01.024>
30. Antarnusa G, Suharyadi E. A synthesis of polyethylene glycol (PEG)-coated magnetite Fe₃O₄ nanoparticles and their characteristics for enhancement of biosensor. *Mater. Res. Express.* 2020;7(5):056103. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab8bef>
31. Ouaddari H, Abbou B, Lebkitri I, Habsaoui A, Ouzzine M, Fath Allah R. Removal of Methylene Blue by adsorption onto natural and purified clays: Kinetic and thermodynamic study. *Chem. Phys. Impact.* 2024;8:100405. <https://doi.org/10.1016/j.chphi.2023.100405>
32. Zaidi NAHM, Lim LBL, Usman A. Artocarpus odoratissimus leaf-based cellulose as adsorbent for removal of methyl violet and crystal violet dyes from aqueous solution. *Cellulose.* 2018;25(5):3037-49. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1762-y>
33. salah omer A, A.El Naeem G, Abd-Elhamid AI, O.M. Farahat O, A. El-Bardan A, M.A. Soliman H, et al. Adsorption of crystal violet and methylene blue dyes using a cellulose-based adsorbent from sugarcane bagasse: characterization, kinetic and isotherm studies. *J. Mater. Res. Technol.* 2022;19:3241-54. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.06.045>
34. Tran H, Wang Y-F, You S-J, Chao H-P. Insights into the mechanism of cationic dye adsorption on activated charcoal: The importance of π - π interactions. *Process Saf. Environ. Prot.* 2017;107:168-80. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.02.010>
35. Daud M, Hai A, Banat F, Wazir MB, Habib M, Bharath G, et al. A review on the recent advances, challenges and future aspect of layered double hydroxides (LDH) – Containing hybrids as promising adsorbents for dyes removal. *J. Mol. Liq.* 2019;288:110989. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.110989>
36. Goswami R, Kumar Dey A. Synthesis and application of treated activated carbon for cationic dye removal from modelled aqueous solution. *Arab. J. Chem.* 2022;15(11):104290. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.104290>
37. Chaharkam M, Tahmasebpour M, Sari Yilmaz M. Investigating the Performance of Activated Carbon Adsorbent Modified with Iron Oxide Nanoparticles in Removing Crystal Violet From Water. *J. Color Sci. Technol.* 2024;17(4):303-24. DOR: 20.1001.1.17358779.1402.17.4.3.8. [In Persian]
38. Dalmaz A, Sivrikaya ÖZak S. Methylene blue dye efficient removal using activated carbon developed from waste cigarette butts: Adsorption, thermodynamic and kinetics. *Fuel.* 2024;372:132151. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.132151>
39. Sultana S, Islam K, Hasan MA, Khan HMJ, Khan MAR, Deb A, et al. Adsorption of crystal violet dye by coconut husk powder: Isotherm, kinetics and thermodynamics perspectives. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* 2022;17:100651. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2022.100651>
40. Serban GV, Iancu VI, Dinu C, Tenea A, Vasilache N, Cristea I, et al. Removal Efficiency and Adsorption Kinetics of Methyl Orange from Wastewater by Commercial Activated Carbon. *Sustainability.* 2023;15(17):12939. <https://doi.org/10.3390/su151712939>
41. Ouettar L, Guechi EK, Hamdaoui O, Fertikh N, Fethi S, Alghyamah A. Biosorption of Triphenyl Methane Dyes (Malachite Green and Crystal Violet) from Aqueous Media by Alfa (Stipa tenacissima L.) Leaf Powder. *Molecules.* 2023;28:3313. <https://doi.org/10.3390/molecules28083313>
42. Banerjee S, Chattopadhyaya MC. Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-product. *Arab. J. Chem.* 2017;10:S1629-S38. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.06.005>
43. Mahvi A, Vosoughi Niri M, Mohammadi M, Asadi A, Hashemzadeh B, Zahedi A, et al. Sodium Dodecyl Sulfate Modified-Zeolite as a Promising Adsorbent for the Removal of Natural Organic Matter From Aqueous Environments. *Health Scope.* 2016;5. <https://doi.org/10.17795/jhealthscope-29966>

44. Teshager FM, Habtu NG, Mequanint K. A systematic study of cellulose-reactive anionic dye removal using a sustainable bioadsorbent. *Chemosphere*. 2022;303(Pt 2):135024 .
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135024>
45. Sh. Gohr M, Abd-Elhamid AI, El-Shanshory AA, Soliman HMA. Adsorption of cationic dyes onto chemically modified activated carbon: Kinetics and thermodynamic study. *J. Mol. Liq.* 2022;346:118227 .
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.118227>
46. Wang Y, Zhang Y, Li S, Zhong W, Wei W. Enhanced methylene blue adsorption onto activated reed-derived biochar by tannic acid. *J. Mol. Liq.* 2018;268:658-66 .
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.07.085>
47. Hassaan MA, Yılmaz M, Helal M, El-Nemr MA, Ragab S, El Nemr A. Isotherm and kinetic investigations of sawdust-based biochar modified by ammonia to remove methylene blue from water. *Sci. Rep.* 2023;13(1):12724 .
<https://doi.org/10.1038/s41598-023-39971-0>
48. El Haddad M. Removal of Basic Fuchsin dye from water using mussel shell biomass waste as an adsorbent: Equilibrium, kinetics, and thermodynamics. *J. Taibah Univ. Sci.* 2016;10(5):664-74 .
<https://doi.org/10.1016/j.jtusci.2015.08.007>
49. Sevim F, Laçın Ö, Demir F, Erkiş Ö F. Adsorption Capacity, Isotherm, Kinetics, and Thermodynamics Examinations on the Removal of a Textile Azo Dye by Local Natural Adsorbent. *Glob Chall.* 2025;9(5):2500024 .
<https://doi.org/10.1002/gch2.202500024>
50. Açıkyıldız M, Gürses A, Güneş K, Şahin E. Adsorption of textile dyes from aqueous solutions onto clay: Kinetic modelling and equilibrium isotherm analysis. *Front Chem.* 2023;11:1156457 .
<https://doi.org/10.3389/fchem.2023.1156457>
51. Tahmasebpour M, Hosseini Nami S, Khatamian M, Sanaei L. Arsenate Removal from Contaminated Water using Fe₂O₃ -Clinoptilolite Powder and Granule. *Environ. Technol.* 2020;43:1-41 .
<https://doi.org/10.1080/09593330.2020.1779821>
52. Sabry NW, Naeem I, Hassanien SA, Abuzalat O, Baraka A. Alkali-treatment of Lupine peels for valorizing adsorption of organic cationic pollutants from wastewater: Kinetics, isotherm, thermodynamic, regeneration, and mechanism. *Next Materials.* 2025;8:100568 .
<https://doi.org/10.1016/j.nxmte.2025.100568>
53. Mersin G, Açıkel Ü, Levent M. Efficient adsorption of Basic Blue 41 from textile wastewaters by natural and magnetically modified Manisa-Gördes clinoptilolite. *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.* 2021;169:108632 .
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2021.108632>
54. Huang Y-T, Shih M-C. Kinetic ,Isotherm, and Thermodynamic Modeling of Methylene Blue Adsorption Using Natural Rice Husk: A Sustainable Approach. *Separations.* 2025;12(8):189 .
<https://doi.org/10.3390/separations12080189>
55. Ďuricová A, Prepilková V, Salva J, Mordáčová M, Schwarz M, Samešová D, et al. Influence of Different Conditions on the Sorption of Potentially Toxic Elements by Selected Sorbents: A Review. *Mine Water Environ.* 2024;43(4):588-622 .
<https://doi.org/10.1007/s10230-024-01013-0>
56. El-Refay HM, Goma A, Badawy N, Ghanem FAZ. Agricultural By-Products as Green Chemistry in Elimination of Reactive Red 43 From Aqueous Media- Adsorption Properties, Kinetics and Thermodynamics Study. *Egypt. J. Chem.* 2022;65(8):97-108 .
<https://doi.org/10.21608/ejchem.2022.102614.4757>
57. Budnyak TM, Błażnio M, Slabon A, Jaworski A, Tertykh VA, Deryło-Marczewska A, et al. Chitosan Deposited onto Fumed Silica Surface as Sustainable Hybrid Biosorbent for Acid Orange 8 Dye Capture: Effect of Temperature in Adsorption Equilibrium and Kinetics. *J. Phys. Chem. C.* 2020;124(28):15312-23 .
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c04205>
58. El-Refay HM, Raslan AM, Attia AME. Application of Low-Cost Adsorption Technique on Organic Pollutant Dye Removal by Bio-Waste Adsorbents. *Egypt. J. Chem.* 2022;65(131):977-91 .
<https://doi.org/10.21608/EJCHEM.2022.132441.5847>
59. Wu J, Xia A, Chen C, Feng L, Su X, Wang X. Adsorption Thermodynamics and Dynamics of Three Typical Dyes onto Bio-adsorbent Spent Substrate of *Pleurotus eryngii*. *Int J Environ Res Public Health.* 2019;16(5).
<https://doi.org/10.3390/ijerph16050679>

60. El-Bindary MA, El-Desouky MG, El-Bindary AA. Adsorption of industrial dye from aqueous solutions onto thermally treated green adsorbent: A complete batch system evaluation. *J. Mol. Liq.* 2022;346:117082 . <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117082>
61. Lakkaboyana SK, Soontarapa K, Vinaykumar, Marella RK, Kannan K. Preparation of novel chitosan polymeric nanocomposite as an efficient material for the removal of Acid Blue 25 from aqueous environment. *Int. J. Biol. Macromol.* 2021;168:760-8 .<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.11.133>
62. Ebelegi A, Ayawei N, Donbebe W. Interpretation of Adsorption Thermodynamics and Kinetics. *Open J. Phys. Chem.* 2020;10:166-82 .<https://doi.org/10.4236/ojpc.2020.103010>
63. Wang Y, Zhao L, Hou J, Peng H, Wu J, Liu Z, et al. Kinetic, isotherm, and thermodynamic studies of the adsorption of dyes from aqueous solution by cellulose-based adsorbents. *Water Sci Technol.* 2018;77(11-12):2699-708.
64. Chaharkam M, Tahmasebpour M, Yilmaz MS. Exploring the structural characteristics and dye removal capabilities of powder-, granule- and film- shaped magnetic activated carbon derived from Oleaster seed. *Environ. Sci. Pollut. Res.*2024;31(24):35283-307 .<https://doi.org/10.1007/s11356-024-33598-y>
65. Chaharkam M, Tahmasebpour M, Yilmaz MS .Systematic optimization of alginate gelation parameters in the synthesis of oleaster-based magnetic granules for enhanced binary cationic dye removal. *Chem. Phys. Impact.* 2025;11:100934 .<https://doi.org/10.1016/j.chphi.2025.100934>
66. Noori M, Tahmasebpour M. Simultaneous Removal of Methylene Blue and Crystal Violet Dyes from Aqueous Solutions Using Magnetic Granular Adsorbent Based on Clinoptilolite/Alginate. *J. Color Sci. Technol.* 2023;17(1):33-50 .DOR: 20.1001.1.17358779.1402.17.1.3.2 [In Persian]
67. Jayasantha Kumari H, Krishnamoorthy P, Arumugam TK, Radhakrishnan S, Vasudevan D. An efficient removal of crystal violet dye from waste water by adsorption onto TLAC/Chitosan composite: A novel low cost adsorbent. *Int. J. Biol. Macromol.* 2017;96:324-33 .<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.11.077>
68. Abdolahi G, Dargahi M, Ghasemzadeh H. Synthesis of starch-g-poly (acrylic acid)/ZnSe quantum dot nanocomposite hydrogel, for effective dye adsorption and photocatalytic degradation: thermodynamic and kinetic studies. *Cellulose.* 2020;27(11):6467-83.
69. Duraipandian J, Tamilarasan R, Vadivelu S .Experimental and Modeling Studies for the Removal of Crystal Violet Dye from Aqueous Solutions using Eco-friendly Gracilaria corticata Seaweed Activated Carbon/Zn/Alginate Polymeric Composite Beads. *J. Polym. Environ.* 2017;25 .<https://doi.org/10.1007/s10924-016-0879-z>
70. Priya R, Nithya R, Anuradha R, Kamachi T. Removal of colour from crystal violet dye using low cost adsorbents. *Int. J. ChemTech Res.* 2014;6:4346-51 .<https://doi.org/10.5004/dwt.2021.27538>
71. Zehra T, Priyantha N, Lim L. Removal of crystal violet dye from aqueous solution using yeast-treated peat as adsorbent: thermodynamics, kinetics, and equilibrium studies. *Environ. Earth Sci.* 2016;75 . <https://doi.org/10.1007/s12665-016-5255-8>
72. Yadav S, Asthana A, Chakraborty R, Jain B, Singh AK, Carabineiro SAC, et al. Cationic Dye Removal Using Novel Magnetic/Activated Charcoal/ β -Cyclodextrin/Alginate Polymer Nanocomposite. *Nanomaterials (Basel).* 2020;10(1) .<https://doi.org/10.3390/nano10010170>
73. Davarnejad R, Afshar S, Etehadfar P. Activated carbon blended with grape stalks powder: Properties modification and its application in a dye adsorption .*Arab. J. Chem.* 2020;13(5):5463-73 . <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.03.025>
74. Hazzaa R, Hussein M. Cationic dye removal by sugarcane bagasse activated carbon from aqueous solution. *Global NEST Int. J.* 2015;17:784-95 .<https://doi.org/10.30955/gnj.001764>
75. Mulushewa Z, Dinbore WT, Ayele Y. Removal of methylene blue from textile waste water using kaolin and zeolite-x synthesized from Ethiopian kaolin. *Environ Anal Health Toxicol.* 2021;36(1):e2021007-0 . <https://doi.org/10.5620/eaht.2021007>

76. Kazemi J, Javanbakht V. Alginate beads impregnated with magnetic Chitosan@Zeolite nanocomposite for cationic methylene blue dye removal from aqueous solution. *Int. J. Biol. Macromol.* 2020;154:1426-37. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.11.024>

77. Iovescu A, Stîngă G, Maxim ME, Gosecka M, Basinska T, Slomkowski S, et al. Chitosan-polyglycidol complexes to coating iron oxide particles for dye adsorption. *Carbohydr. Polym.* 2020;246:116571. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116571>

78. Gandhimathi R, Srikrishnaperumal R, Sindhu V, P.V N. Bottom ash adsorption of basic dyes from their binary aqueous solutions. *Songklanakarin J. Sci. Technol.* 2013;35:339-47.

مقاله پذیرفته شده