

Investigating the Efficiency of Zero-Valent Iron Nanoparticles (nZVI) Produced by Green Synthesis in Removing the Acid Black 1 from Aqueous Solution: A Kinetic and Isotherm Study

Rashtbari Y^{1,2}, Afshin Sh^{1,2}, Pourali P^{1,2}, Vahdat M^{1,2}, Poureshgh Y^{*2}, Fazlzadeh M^{*2,3}

1. Students Research Committee, Faculty of Health, Ardabil University of Medical Sciences, Ardabil, Iran

2. Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Ardabil University of Medical Sciences, Ardabil, Iran

3. Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

*Corresponding author. Tel: +989148092356, Fax: +984533512004, E-mail: Yusef.poureshgh@gmail.com, M.Fazlzadeh@gmail.com

Received: Sep 8, 2017 Accepted: Jan 13, 2018

ABSTRACT

Background & objectives: Acid black 1 dye is one of the major dangers for human health and environment due to its benzene rings, poisonousness, mutagenicity, carcinogenicity and late degradability. The current research was aimed at determining optimum conditions for removing AB-1 from aqueous solutions through synthesized nZVI nanoparticles using green method.

Methods: The structure and morphology of nanocomposites was investigated using FTIR and SEM techniques. The dye density was determined using spectrophotometer in the wavelength of 618nm. The reaction time of the variables, pH of the solution, absorption amount and the dye's density were all evaluated in this study. To determine the isotherm and absorption kinetic, two isotherm models of Langmuir and Freundlich as well as pseudo-first and second order kinetic models were utilized.

Results: Having synthesized nZVI nanoparticles through green method, the correctness of the produced nanoparticles' structure was evaluated using physical-chemical analyses. During optimum conditions, the removal efficiency for AB-1 with the density of 50 mg/L, the dose of nanoparticle of 1g/L, the pH equal to 3 and the time of reaction as 60 min, was 96.3%. The results of investigating isotherm and absorption kinetic for AB-1 indicated that absorption process followed Freundlich's isotherm and pseudo-second order kinetic. The maximum absorption capacity of the nanoparticles determined to be 76.34mg/g using Langmuir model.

Conclusion: The present research showed that nZVI nanoparticles could be used as an effective absorbent for the removal of AB-1 dye from aqueous solutions.

Keywords: Surface Absorption; Green Synthesis; Acid Black 1; Zero Valent Iron Nanoparticle

بررسی کارایی نانو ذرات آهن صفر (nZVI) تهیه شده به روش سنتز سبز در حذف رنگ اسید بلک ۱ از محلول‌های آبی: مطالعه سینتیک و ایزوترم

یوسف رشتبری^{۱*}، شیرین افشین^۲، پیمان پورعلی^۱، میلاد وحدت^۱، یوسف پورعشق^۲، مهدی فضل زاده^{۳*}

۱. کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اردبیل، ایران

۲. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اردبیل، ایران

۳. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، ایران

* نویسنده مسئول. تلفن: ۰۹۱۴۸۰۹۲۳۵۶. فکس: ۰۴۵۳۳۵۱۲۰۰۴. ایمیل: M.Fazlzadeh@gmail.com, Yusefpoureshg@gmail.com

چکیده

زمینه و هدف: رنگ اسید بلک ۱ به دلیل داشتن حلقه های بنزنی، سمیت، جهش زا، سرطان زا و دیر تجزیه پذیری، یکی از خطرات عمده برای سلامت انسان و محیط زیست به شمار می رود. این مطالعه با هدف تعیین شرایط بهینه حذف AB-1 توسط نانو ذرات nZVI سنتز شده به روش سبز، از محلول‌های آبی انجام گرفت.

روش کار: ساختار و مرفولوژی نانوذره با استفاده از تکنیک‌های FT-IR و SEM بررسی شد. غلظت رنگ با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۶۱۸nm تعیین گردید. در این مطالعه متغیرهای زمان واکنش، pH محلول، مقدار جاذب و غلظت رنگ مورد ارزیابی قرار گرفت. برای تعیین ایزوترم و سینتیک جذب از دو مدل ایزوترمی لانگمویر و فروندلیچ و مدل های سینتیکی شبه درجه اول و دوم استفاده گردید.

یافته‌ها: پس از سنتز نانوذرات nZVI به روش سبز، صحت ساختار نانوذره تولیدی با استفاده از آنالیزهای فیزیکی-شیمیایی مورد بررسی قرار گرفت. راندمان حذف در شرایط بهینه برای AB-1 با غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر، دوز نانوذره ۱ گرم بر لیتر، pH برابر ۳ و زمان واکنش ۶۰ دقیقه ۹۶/۳ درصد حاصل شد. نتایج حاصل از مطالعه ایزوترم و سینتیک جذب برای AB-1 نشان داد که فرآیند جذب از ایزوترم فروندلیچ و سینتیک شبه درجه دوم تبعیت می کند. ظرفیت جذب بیشینه نانوذره با استفاده از مدل لانگمویر برابر ۷۶/۳۴ میلی گرم بر گرم تعیین شد.

نتیجه گیری: مطالعه حاضر نشان داد که نانو ذرات nZVI می تواند به عنوان یک جاذب مؤثر جهت حذف رنگ AB-1 از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: جذب سطحی، سنتز سبز، رنگ اسید بلک ۱، نانوذره آهن صفر ظرفیتی

پذیرش: ۱۳۹۶/۱۰/۲۳

دریافت: ۱۳۹۶/۶/۱۷

مقدمه

میلی گرم در لیتر به همراه دیگر اجزای سمی یک تهدید برای سلامتی انسان و اکوسیستم به شمار می روند (۳). رنگ‌ها ترکیبات آلی آروماتیکی هستند که نور را در طول موج ۷۰۰-۳۵۰ نانومتر (نور مرئی) جذب نموده و به عنوان یکی از مشکلات اساسی زیست محیطی محسوب می گردند (۴). سالانه حدود ۷۰۰ هزار تن رنگ در سراسر جهان تولید می شود که

امروزه رنگ‌ها به طور گسترده در زمینه‌های مختلف صنعتی از جمله: صنایع نساجی، صنایع غذایی، چرم سازی، صنایع داروئی و غیره تولید می شوند. از این رو، رنگ‌ها می توانند عامل عمده آلودگی و نگرانی در محیط زیست تلقی شوند و بر اهمیت کنترل آلودگی محیط زیست بیافزایند (۱،۲). رنگ‌ها تا غلظت ۲۵۰

از این مقدار ۱۵ درصد از آن بدون هیچ فرایند تصفیه‌ای وارد محیط‌زیست شده و حدود ۷۰ درصد از کل آن‌ها، رنگ‌های گروه آزو می‌باشند (۵). از طرفی، رنگ‌های گروه آزو به‌عنوان یک عامل سرطان‌زا و جهش‌زا که دارای متابولیت‌های سمی هستند، شناخته شده‌اند. همچنین، در محیط‌های آبی نه تنها مانع نفوذ نور و کاهش فتوسنتز در گیاهان آبی می‌شوند بلکه تهدیدی برای سلامتی انسان و اکوسیستم‌ها به شمار می‌روند (۶،۷). از این رو با توجه به مقررات موجود در سراسر جهان، کاهش و حذف عوامل رنگی از پساب صنایع نساجی و صنایع مرتبط به آن قبل از وارد شدن به اکوسیستم، دارای اهمیت قابل‌ملاحظه‌ای می‌باشند (۸). روش‌های مختلفی برای تصفیه فاضلاب‌های رنگی پیشنهاد شده و مورد استفاده قرار گرفته است. از روش‌های موجود برای حذف رنگ می‌توان به روش‌های تصفیه بیولوژیکی (۹)، سونوشیمیایی (۱۰)، الکتروشیمیایی (۱۱)، فتوفتوتون (۱۲) و فتوکاتالیستی (۱۳) اشاره کرد. با این حال، این تکنیک‌ها به دلیل مشکلات اجرایی و هزینه‌های عملیاتی بالا کمتر مورد استفاده قرار می‌گیرند (۱۴). یکی از رایج‌ترین، اقتصادی‌ترین و مؤثرترین تکنیک برای حذف رنگ از فاضلاب فرایند جذب می‌باشد (۱۵). معمولاً فرایند جذب سطحی روی کربن فعال انجام می‌گیرد که دارای ظرفیت و سطح جذب بالا می‌باشد ولی گرانیقیمت می‌باشد (۱۶). از دلایل کاربرد وسیع نانوذرات در جذب سطحی می‌توان به سطح ویژه بالا، مکان‌های فعال بیشتر، راندمان جذب بالا، واکنش پذیری زیاد و توانایی نانوذرات در پراکنده شدن در محلول‌های آبی اشاره کرد (۱۷). در بین نانوذرات، نانوذرات آهن به دلیل فراوانی، غیرسمی بودن، ارزان قیمت بودن، واکنش سریع و توانایی و بازده بالا در تجزیه آلاینده‌ها بیشتر مورد توجه بوده است (۱۸). امروزه به نظر می‌رسد فناوری نانو گزینه‌ای مورد توجه، مناسب و امیدوارکننده برای حل مسائل زیست‌محیطی ناشی از تأثیرات صنعتی مختلف باشد.

مواد نانو دارای ویژگی‌های خاصی نظیر اندازه بسیار کوچک، نسبت سطح به نسبت حجم بالا که باعث افزایش جذب آلاینده‌ها از محیط‌های آبی می‌شود (۱۹). سنتز نانوذرات یک فرآیند گرانیقیمت است و نیاز به تکنیک جداسازی خاصی از محلول‌های آبی دارد (۲۰). روش‌های بسیاری برای سنتز نانو ذرات وجود دارد. بسیاری از تکنیک‌ها از نظر مصرف مواد و انرژی ناکارآمد هستند. در اکثر روش‌های شیمیایی، از یک عامل کاهنده شیمیایی بعنوان تثبیت‌کننده (پلی وینیل پیرولیدون) برای کنترل رشد ذرات و جلوگیری از تجمع استفاده می‌شود. به همین دلیل، امروزه سنتز نانو ذرات سازگار با محیط‌زیست رو به افزایش می‌باشد. یک روش جایگزین، سنتز نانو ذرات با استفاده از روش‌های بیولوژیک است. در این روش، عصاره‌های گیاهان مختلف و مشتقات آنها، میکروارگانیسم‌هایی مانند باکتری، قارچ، جلبک، مخمر می‌تواند به‌عنوان جایگزین برای سنتز نانوذرات مورد استفاده قرار گیرد. اخیراً، عصاره گیاهان از جمله عصاره چای سیاه و سبزی، برگ انگور و برگ‌های اوکالیپتوس برای سنتز nZVI و دیگر نانو ذرات استفاده می‌شود (۲۲-۲۰).

از آنجایی که در مطالعات مختلف گزارشی مبنی بر عملکرد نانوذرات سنتز شده با استفاده از عصاره گیاهی به منظور حذف رنگ AB-1^۱ ارائه نشده است، ارزیابی کارایی آن در حذف رنگ AB-1 تحت تاثیر متغیرهای مختلف بر روی فرآیند از جمله pH، زمان واکنش، دوز جاذب و غلظت اولیه رنگ در محلول‌های سنتتیک مورد مطالعه قرار گرفت. در نهایت سینتیک واکنش و ایزوترم جذب برای حذف رنگ تعیین شد.

روش کار

مواد شیمیایی موردنیاز

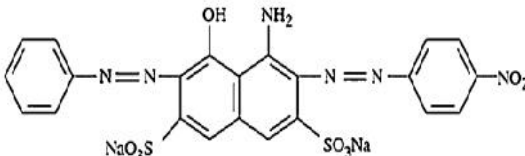
رنگ AB-1 به عنوان یک رنگ دی آزو، از شرکت الوان ثابت همدان تهیه شد همچنین، $\text{NaOH.H}_2\text{SO}_4$

^۱ Acid Black 1

دوبار تقطیر استفاده شد. مشخصات کلی رنگ AB-1 در جدول ۱ ارائه شده است (۲۳).

به منظور تنظیم pH محلول حاوی رنگ از شرکت مِرک با درجه خلوص آزمایشگاهی تهیه شدند. لازم به ذکر می‌باشد در تمامی مراحل آزمایش‌ها از آب

جدول ۱. مشخصات فیزیکوشیمیایی رنگ AB-1

ساختار مولکولی	ساختار شیمیایی	جرم مولکولی	نوع رنگ
	$C_{22}H_{14}N_6Na_2O_9S_2$	۶۱۶/۵۰ g/mol	AB-1

متغیرها بر عملکرد جذب رنگ‌زا توسط نانوذره آهن صفر ظرفیتی بررسی شد. برای مشخص نمودن تاثیر pH اولیه محلول در کارایی فرایند آزمایش در pHهای ۱۱-۹-۷-۵-۳ با افزودن ۰/۵ گرم در لیتر نانوذره ادامه یافت. مقدار pH محلول با استفاده از محلول‌های سولفوریک اسید و سدیم هیدروکسید ۰/۱ نرمال تنظیم شدند. برای به دست آوردن زمان تعادل مقدار دوز جذب ثابت به هر یک از ارلن‌های ۱۰۰ لیتری با غلظت رنگ ۵۰ میلی گرم در لیتر اضافه و pH بهینه تنظیم شد و در فواصل زمانی مشخص نمونه‌ها برداشته شدند. در تمام مراحل میزان اختلاط ۲۵۰ rpm و تمام آزمایشات در دمای محیط صورت پذیرفت. پس از اتمام زمان واکنش تعیین شده محلول توسط دستگاه سانتیفریوژ ۳۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۵ دقیقه سانتیفریوژ شد و برای اندازه‌گیری غلظت رنگ باقیمانده آماده گردید. جهت حصول اطمینان از تکرار نتایج، هر مرحله از آزمایش سه بار تکرار و میانگین نتایج گزارش گردید. راندمان حذف و مقدار جذب در واحد جرم جذب برای رنگ AB-1 پس از فرایند به ترتیب از طریق روابط (۲۵) و (۲۶) شدند.

$$\text{معادله (۱)} \quad \text{راندمان حذف (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

$$\text{معادله (۲)} \quad \text{ظرفیت جذب (mg/g)} = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{M}$$

روش‌های آنالیز

برای سنجش مقدار رنگ AB-1 از روش رنگ سنجی با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر دو پرتویی ۲۵λ ساخت شرکت پرکین المر در طول موج ماکزیمم ۶۱۸ نانومتر بر اساس روش‌های ارائه شده در کتاب آزمایش‌های آب و فاضلاب استفاده شد (۲۴). همچنین برای بررسی خصوصیات نانوذره مورد استفاده از آنالیزهای FT-IR و SEM استفاده گردید.

تهیه نانو ذرات nZVI به روش سنتز سبز

برای سنتز سبز نانوذرات nZVI از عصاره برگ انگور استفاده شد. ابتدا مقدار ۲۰ گرم برگ انگور را در ۵۰۰ میلی لیتر آب مقطر در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت با ۳۰۰ دور در دقیقه تحت اختلاط فیزیکی قرار گرفت. پس از صاف کردن عصاره، با نسبت ۲ به ۳ کلرید آهن ۱ نرمال به محلول اضافه گردید. سپس نانوذرات سنتز شده در هوای آزاد خشک شدند (۲۰).

آزمایشات جذب

محلول استوک رنگ با حل کردن پودر ماده رنگی AB-1 در آب دو بار تقطیر با غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر آماده شد. سپس غلظت‌های موردنظر برحسب میلی گرم در لیتر به حجم ۱۰۰ میلی لیتر از محلول استوک تهیه شد. مهم‌ترین متغیرهای مؤثر بر جذب سطحی، pH محلول، دوز جذب، زمان تماس و غلظت اولیه رنگ می‌باشد که در این مطالعه اثر این

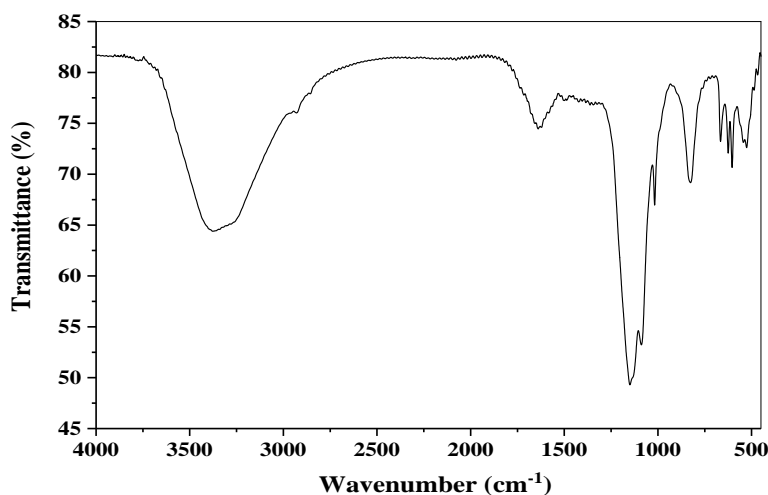
700 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات پیوندهای Fe-O می‌باشد. حضور نانوذرات nZVI را می‌توان با ظهور باند جذب قوی در 626 cm^{-1} ثابت کرد. باندهای وسیع که به ترتیب $3444\text{--}3427\text{ cm}^{-1}$ ظاهر می‌شود می‌تواند به ارتعاش O-H در مولکول H_2O مربوط باشد. وجود پیک در محدوده $2921\text{--}2948\text{ cm}^{-1}$ نشان‌دهنده تاثیر C-H و O-H (با منشاء اسید) در عصاره برگ جهت شکل‌گیری نانوذرات می‌باشد. پلی‌فنول‌ها به عنوان عامل اصلی تثبیت‌کننده برای نانوذره‌ها عمل می‌کنند که در محدوده $3200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ دیده می‌شوند (۲۷).

که در آن C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه و نهایی رنگ در محلول برحسب میلی‌گرم بر لیتر، V حجم محلول برحسب لیتر و M جرم جاذب برحسب گرم می‌باشد.

یافته‌ها

بررسی ماهیت ساختاری جاذب

یکی از روش‌های متداولی که جهت شناسایی و تجزیه مواد مورد استفاده قرار می‌گیرد، طیف سنجی مادون قرمز است. نتایج حاصل از FT-IR نانوذره nZVI در فرکانس $4000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ همانگونه که شکل ۱ مشخص می‌باشد نشانگر حضور تعدادی از گروه‌های عاملی فعال در سطوح جاذب می‌باشد. پیک‌های زیر



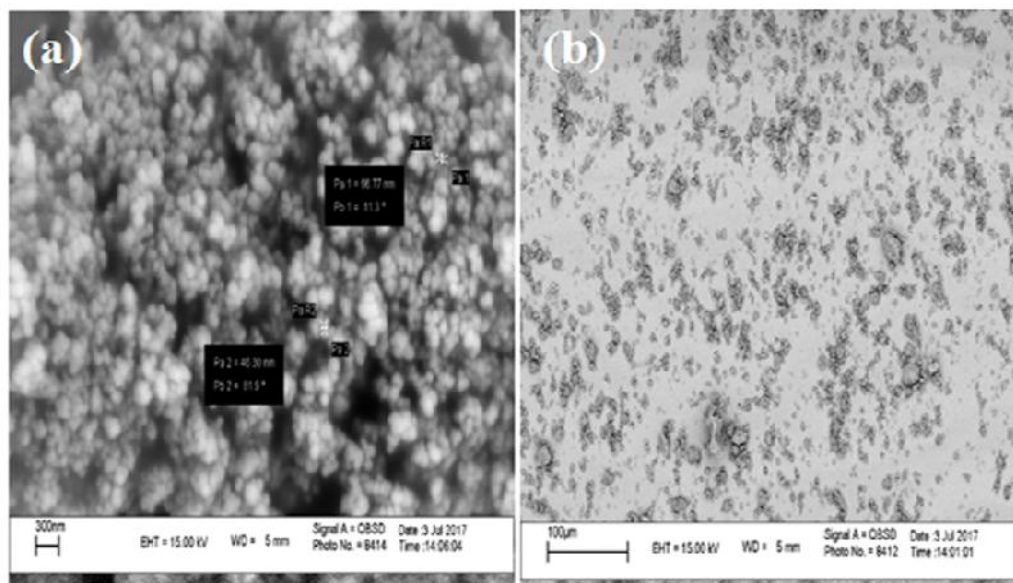
شکل ۱. طیف FTIR نمونه nZVI

به پراکنده شدن برای ایجاد خوشه‌های نامنظم در مقابل، شکل ۱ (۱۱) نشان می‌دهد که اندازه نانوذره آهن تا حدودی افزایش یافته است و سطح آن پس از واکنش با رنگ AB-1، مشاهده می‌شود که سطوح تیز جاذب با رنگ AB-1 پوشیده شده و سطوح ملایمی را ایجاد کرده است (۲۸).

بررسی مرفولوژی نانوکامپوزیت با استفاده از آنالیز

SEM

تصاویر آنالیز SEM مربوط به نانوذره آهن صفر ظرفیتی قبل و بعد از واکنش با رنگ AB-1 در شکل ۲ ارائه شده است که در آن نانوذرات آهن در محدوده اندازه از ۷۰-۴۰ نانومتر نشان داده شده است (شکل ۲ الف)). برخی از نانوذرات تمایل دارند

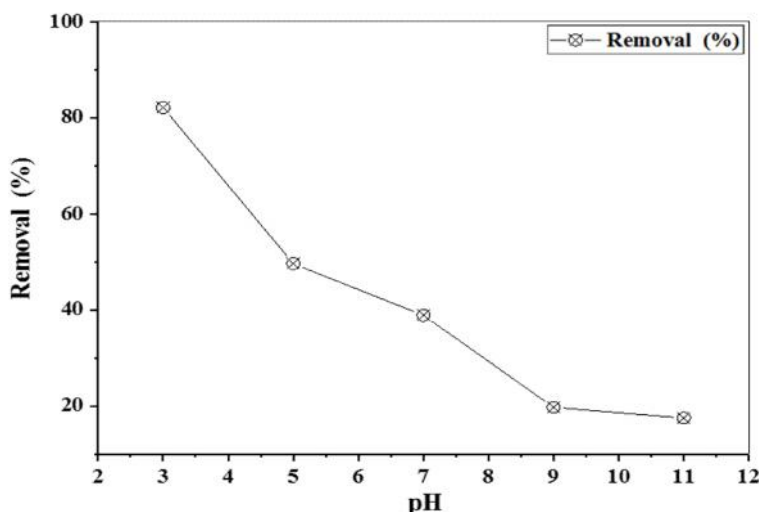


شکل ۲. آنالیز SEM نانوذره nZVI قبل فرایند (a)، بعد فرایند (b)

تأثیر pH بر روی کارایی جذب رنگ AB-1

شکل ۳ نشان‌دهنده تأثیر pH بر روی فرایند جذب رنگ AB-1 می‌باشد که این آزمایش‌ها در pH های ۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱ انجام شده است. با توجه به نتایج حاصل از آزمایشات مشاهده شد که با افزایش pH از مقدار ۳ تا ۱۱ با مقدار ۰/۵ گرم در لیتر نانوذره و زمان تماس

۶۰ دقیقه، راندمان حذف رنگ AB-1 از ۸۲/۰۶ به ۱۷/۴۸ درصد رسیده است؛ بنابراین کمترین و بیشترین مقادیر بازده به ترتیب مربوط به pH های ۱۱ و ۳ بوده است. در این مرحله pH ۳ به‌عنوان pH بهینه برای ادامه آزمایشات جذب انتخاب شد.



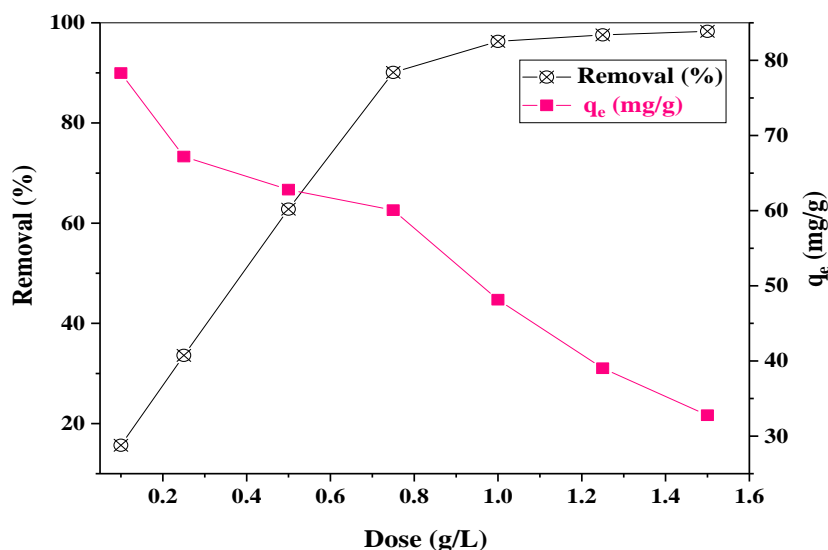
شکل ۳. تأثیر تغییرات pH بر کارایی جذب رنگ AB-1 با استفاده از نانوذره nZVI

تأثیر دوز جاذب بر روی کارایی جذب رنگ AB-1

برای تعیین دوز بهینه نانوذره آزمایش‌هایی با غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر رنگ AB-1، زمان تماس ۶۰ دقیقه، با اعمال pH بهینه برابر ۳ و با دوزهای ۰/۱،

۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵، ۱، ۱/۲۵ و ۱/۵ گرم در لیتر انجام شد. تاثیر دوز جاذب بر کارایی حذف و ظرفیت جذب رنگ AB-1 در شکل ۴ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که با افزایش دوز جاذب، کارایی حذف رنگزا

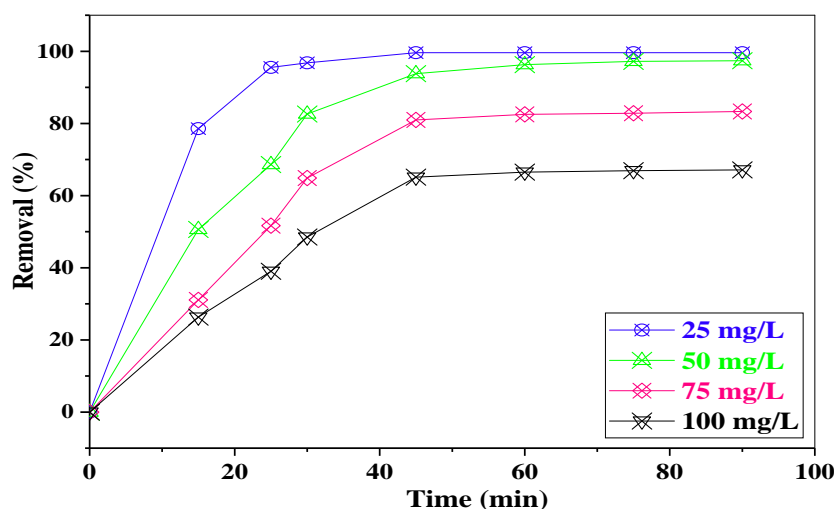
افزایش و ظرفیت جذب کاهش می‌یابد. به عبارتی دیگر، در دوز ۰/۱ گرم بر لیتر میزان حذف از ۱۵/۶۶ درصد به ۹۸/۳ درصد در دوز ۱/۵ گرم بر لیتر رسید.



شکل ۴. تأثیر تغییرات دوز جاذب بر کارایی جذب رنگ AB-1 با استفاده از نانوذره nZVI

با ۲۵۰ دور در دقیقه و آزمایشات در دمای برابر با ۲۵ درجه سانتی‌گراد انجام گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش زمان تماس میزان حذف افزایش می‌یابد، بنابراین زمان تماس بهینه برای جاذب ۶۰ دقیقه انتخاب گردید.

تأثیر زمان تماس بروی کارایی جذب رنگ AB-1
شکل ۵ اثر زمان تماس بر روی راندمان حذف رنگ AB-1 را نشان می‌دهد. به منظور بررسی زمان تماس بهینه برای نانوذره آهن صفر ظرفیتی آزمایشات در محدوده ۲۵-۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر در شرایط بهینه pH ۳ و مقدار جاذب ۱ گرم در لیتر، در زمان‌های ۰ تا ۹۰ دقیقه بررسی شد. دور همزن برابر

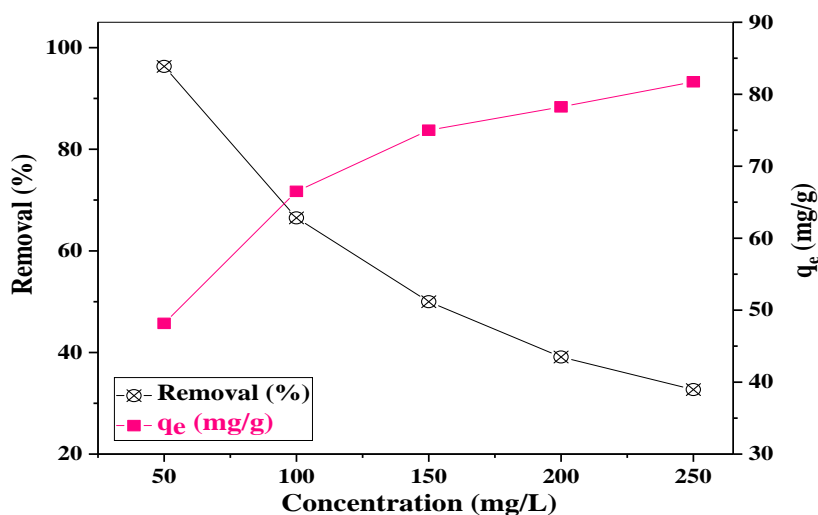


شکل ۵. تأثیر زمان تماس بر کارایی جذب رنگ AB-1 با استفاده از نانوذره nZVI

غلظت اولیه رنگ AB-1 از ۵۰ به ۲۵۰ میلی گرم در لیتر کارایی حذف رنگ AB-1 توسط نانوذره آهن صفر ظرفیتی از ۹۶/۳ به ۳۲/۶۹ درصد کاهش یافته است.

تأثیر غلظت اولیه رنگ AB-1 در زمان تعادل بر روی کارایی فرایند

تأثیر غلظت اولیه بر کارایی حذف رنگ AB-1 در شکل ۶ نشان داده شده است. مشاهده می‌گردد با افزایش غلظت اولیه رنگ در زمان تعادل کارایی حذف کاهش یافته است. به صورتی که با افزایش مقدار



شکل ۶. تأثیر تغییرات غلظت اولیه رنگ AB-1 بر کارایی جذب با استفاده از نانوذره nZVI

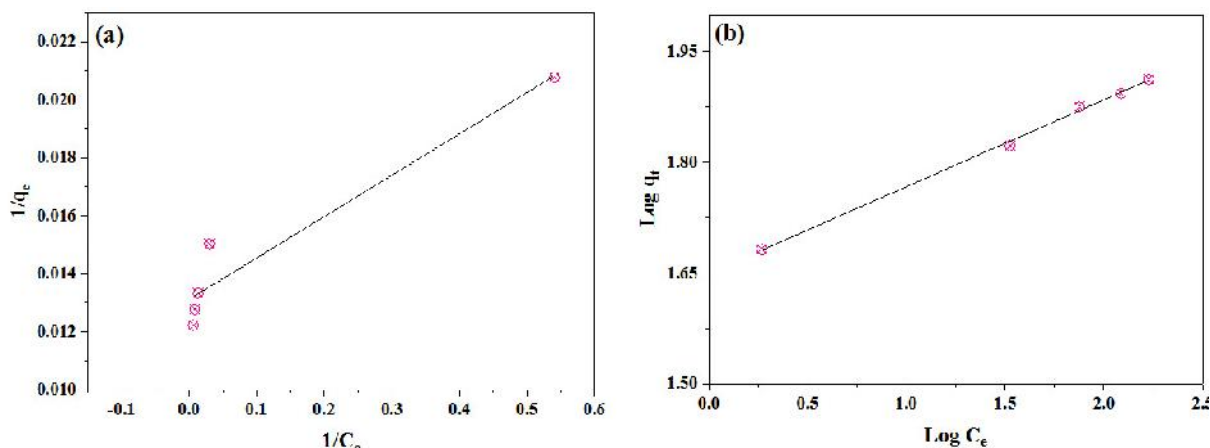
در این معادلات C_e غلظت تعادلی رنگ برحسب $q_e, \text{mg/g}$ مقدار رنگ جذب شده در زمان تعادل و برحسب $q_{\text{max}}, \text{mg/g}$ حداکثر ظرفیت جذب بر حسب mg/g و K_L ثابت لانگمیر L/mg هستند. K_f و n نیز ثابت‌های فروندلیچ وابسته به ظرفیت و شدت جذب هستند که مقادیر n کمتر از یک، نشان‌دهنده جذب ضعیف و مقادیر ۱-۲ و ۲-۱۰ نیز به ترتیب بیانگر جذب متوسط و مطلوب هستند. در مطالعه لانگمیر نوع مطلوبیت نیز می‌تواند با استفاده از مقادیر فاکتور بدون بعد R_L نیز مشخص شود به طوریکه نامناسب ($R_L > 1$)، خطی ($R_L = 1$)، مناسب ($0 < R_L < 1$) و یا برگشت پذیر ($R_L = 0$) است (۳۰، ۳۱). همان‌گونه که از نتایج شکل ۷ و جدول ۲ قابل مشاهده است، جذب رنگ AB-1 با استفاده از نانوذره nZVI با ضریب رگرسیون ۰/۹۹۸ از مدل ایزوترم فروندلیچ پیروی می‌نماید.

بررسی ایزوترم فرآیند

ایزوترم‌ها بیان‌کننده ظرفیت جذب یک جاذب هستند. در مطالعه حاضر به منظور بررسی تحلیل داده‌های تجربی و توصیف حالت تعادل در جذب بین فاز جامد و مایع از مدل‌های ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ استفاده شد. مدل ایزوترم لانگمیر بیانگر جذب یک لایه ای و یکنواخت ماده جذب شونده با انرژی یکسان بر روی تمام سطوح جاذب است. در حالی که معادله فروندلیچ بر مبنای جذب چند لایه ای، غیریکنواخت و ناهمگن ماده جذب شونده بر روی جاذب است (۲۹). معادلات ۳ و ۴ به ترتیب معادلات ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ را نشان می‌دهند:

$$(۳) \quad \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_1} + \frac{1}{q_0} C_e$$

$$(۴) \quad \ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$$



شکل ۷. مدل ایزوترم لانگمویر (a) و فروندلیچ (b) در جذب رنگ AB-1 بر روی نانوذره nZVI

جدول ۲. پارامترهای مدل ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ در غلظت‌های مختلف

ایزوترم لانگمویر			ایزوترم فروندلیچ			آلاینده
q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R_L	R^2	$K_f [(mg/g) (mg/L)^{1/n}]$	n	
۷۶/۳۴	۰/۹۱۶۱	۰/۰۱۰۸	۰/۹۳۰۳	۴۴/۶۵	۸/۵۱	۰/۹۹۸

جدول ۳. مقایسه حداکثر ظرفیت جذب (q_{max}) جاذب‌های مختلف برای جذب رنگ AB-1

نوع جاذب	pH	q_{max} (mg/g)	رفرنس
Fe_3O_4	۳	۶/۵۳	(۳۲)
خاکستر	۶-۵	۱۸/۹۳	(۳۳)
کربن فعال	۳	۱۴/۵۱	(۳۴)
Cerastoderma lamarcki shell	۲	۱۵/۸۷	(۳۵)
آهن صفر ظرفیتی (nZVI)	۳	۷۶/۳۴	مطالعه حاضر

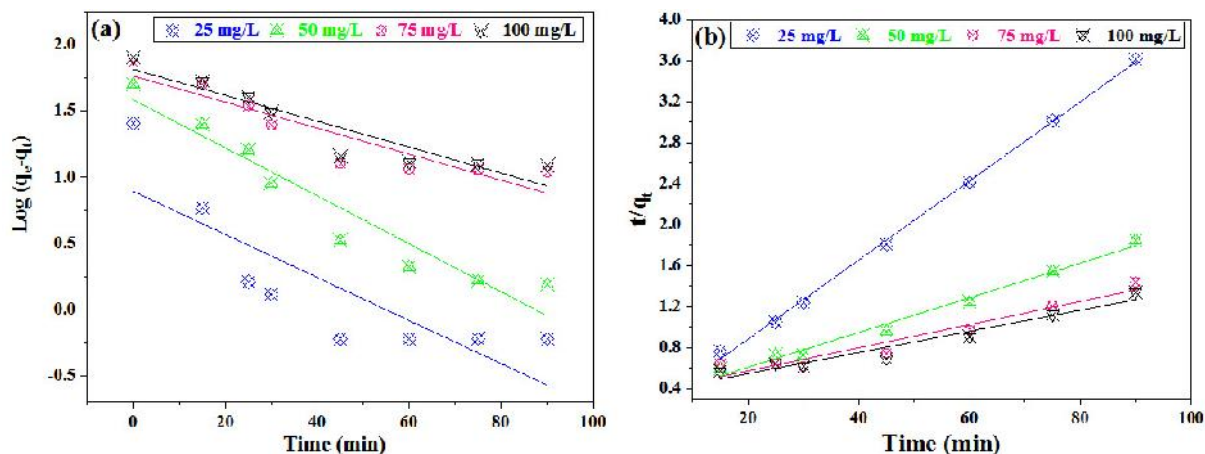
بررسی سینتیک فرآیند

معادلات سینتیک به منظور تشریح رفتار انتقال مولکول‌های ماده جذب شونده در واحد زمان و بررسی سرعت واکنش به کار می‌رود. سینتیک‌های جذب یکی از اطلاعات مهم به منظور فهم مکانیسم‌های جذب و ارزیابی عملکرد جاذب‌ها می‌باشند. مدل‌های مختلفی از جمله شبه درجه اول، شبه درجه دوم برای اطلاعات تجربی و جهت پیش‌بینی سینتیک‌های جذب بکار گرفته شده است (۳۶، ۳۷). رابطه ۶ و ۷ به ترتیب معادلات شبه درجه اول و دوم را نشان می‌دهند:

$$(۶) \ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

$$(۷) \frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

در اینجا q_e و q_t به ترتیب ظرفیت جذب در زمان تعادل و زمان t و بر حسب mg/g ، و k_1 ضریب سرعت و بر حسب min^{-1} هستند. مقادیر q_e و k_1 به ترتیب عرض از مبدا و شیب نمودار خطی $q_e - q_t$ در مقابل هستند. در معادله ۷ k_2 ثابت واکنش شبه درجه دوم بر حسب $mg/g \min$ است. شکل ۸ به ترتیب مدل‌های سینتیک شبه درجه اول و دوم را نشان می‌دهند. پارامترهای مدل‌های سینتیک شبه درجه اول و دوم در جدول ۵ نشان داده شده است. با توجه به نتایج به‌دست آمده برای رنگ AB-1، مدل شبه درجه دوم با ضریب رگرسیون (R^2) بهتر از مدل شبه درجه اول با داده‌های تجربی برازش یافته است.



شکل ۸. مدل سینتیکی شبه درجه اول (a) و شبه درجه دوم (b) در جذب رنگ AB-1 بر روی نانو ذره nZVI

جدول ۵. متغیرهای محاسبه شده برای مدل های سینتیک

شبه درجه دوم			شبه درجه اول				
R^2_2	K_2 (g mg ⁻¹ min)	$q_{2,cal}$ (mg/g)	R^2_1	k_1 (1/min)	$q_{1,cal}$ (mg/g)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	غلظت (mg/L)
۰/۹۹۸۳	۰/۰۲۳	۲۵/۴۴	۰/۷۰۴۵	۰/۰۳۷	۷/۸۰	۲۵/۵	۲۵
۰/۹۷۳۷	۰/۰۰۲	۵۳/۷۶	۰/۹۲۳۹	۰/۰۴۱	۳۸/۳۷	۵۰/۲۵	۵۰
۰/۹۱۲۷	۰/۰۰۰۸	۷۴/۰۷	۰/۸۵۴۶	۰/۰۲۲	۵۸/۰۰	۷۳/۴۵	۷۵
۰/۹۱۲۵	۰/۰۰۰۷	۸۰/۰	۰/۸۶۶۳	۰/۰۲۲	۶۵/۰۸	۷۹/۴۵	۱۰۰

بحث

ممکن است به دلیل فراوانی یون های OH⁻ و ایجاد نیروی دافعه بین سطح دارای بار منفی و مولکول های آنیونی رنگ باشد (۴۱). در بعضی موارد کاهش pH سبب افزایش و تجمع یون H⁺ در اطراف جاذب می شود، این یون ها با ایجاد اثر حائل سبب خنثی سازی لحظه ای بارهای منفی سطح جاذب می شوند و بنابراین آلاینده های دارای بار منفی می توانند روی جاذب جذب شوند (۴۲). با توجه به ساختار رنگ مورد مطالعه، در محیط های آبی، رنگ اسید بلک ۱ حل شده و گروه سولفونات منفی تشکیل می گردد. بنابراین جذب رنگ با استفاده از باند شدن گروه های سولفونات منفی با گروه های عاملی مثبت صورت می گیرد. مطالعات مشابه دیگری توسط سایر محققین انجام شده که نتایج آنها همسو با یافته های حاصل از این مطالعه می باشد (۴۳). تعیین دوز جاذب به دلیل ملاحظات اقتصادی از مهمترین مسائل مورد توجه در سیستم های جذب می باشد (۱۷). در بررسی اثر دوز

pH یکی از پارامترهای مهم کیفی فاضلاب است که از طریق اثر بر درجه یونیزاسیون ویژگی های سطح جاذب، می تواند بر ظرفیت جذب تاثیر بگذارد (۳۸). در خصوص اثر pH مشخص شد که در pH برابر ۳ کارایی جذب در بیشترین حد خود بوده است. در pH های مختلف ویژگی های شیمیایی محلول و میزان یونیزاسیون مواد موجود متفاوت است. علاوه بر این بار سطحی جاذب و تفکیک گروه های عاملی روی مکان های فعال جذب و در نتیجه میزان برهم کنش الکترواستاتیک بین مولکول های رنگزا و سطح جاذب تحت تاثیر pH قرار می گیرد (۳۹). وجود گروه های آکسو کروم در رنگ اسید بلک ۱، مانند گروه های عاملی هیدروکسیل، آمینو و نیترو، بسته به مقدار pH خاصیت الکترون گاتیو خواهند داشت. بنابراین، اثر pH در راندمان حذف با این خاصیت رنگ قابل توجیه می باشد (۴۰). در pH های بالاتر، جذب کمتر رنگ

جاذب بر کارایی حذف رنگ مشاهده شد که افزایش میزان دوز جاذب در زمان تماس و غلظت رنگ مشخص، باعث افزایش کارایی حذف رنگ می‌شود. افزایش درصد حذف رنگ به دلیل دسترسی به سایت‌های جذب بیشتر است. همچنین این افزایش می‌تواند به دلیل افزایش مکان‌های تبادل یونی بر روی سطح جاذب است که منجر به اتصال بیشتر رنگ به سطح جاذب می‌شود (۴۴). هرچند افزایش دوز جاذب باعث افزایش حذف رنگ می‌شود، اما منجر به کاهش ظرفیت جذب می‌گردد. ممکن است این کاهش ظرفیت دو دلیل داشته باشد: یک مورد، افزایش دوز جاذب در حجم و غلظت ثابت محلول باعث اشباع شدن سایت‌های فعال جاذب در طول فرایند جذب خواهد شد و دیگری، ممکن است به دلیل کنش بین ذرات مثل ذرات ناشی از غلظت بالای جاذب باشد. نتایج مطالعه حاضر با نتایج مطالعه هانگ^۱ و همکاران مطابقت دارد (۴۵). در مطالعه افخمی و همکاران نیز نتایج مشابهی به دست آمده است (۴۶). به طور کلی از آنجا که در طراحی سیستم‌های جذب سطحی، زمان رسیدن به تعادل مواد جاذب حائز اهمیت است، لازم است که زمان تعادل تعیین شود. مطالعه بررسی اثر زمان تماس بر روی جذب رنگ نشان می‌دهد که با گذشت زمان تماس، راندمان حذف رنگ نیز افزایش می‌یابد. فرایند جذب رنگ در همان دقایق ابتدایی سرعت بسیار زیادی دارد و با ادامه داشتن زمان تماس باعث می‌شود که میزان حذف کاهش و در ۶۰ دقیقه تقریباً به تعادل برسد. دلیل این رفتار را می‌توان به کاهش غلظت رنگ در محلول با گذشت زمان و همچنین کاهش جایگاه‌های فعال در سطح جاذب نسبت داد (۴۷). این نتیجه در مطالعات مشابه نیز دیده شده است (۴۷). در بررسی اثر غلظت اولیه رنگ، درصد حذف با افزایش غلظت رنگ کاهش یافت. علت این پدیده به نسبت تعداد مول‌های آلاینده در دسترس و سطح فعالی که جذب در آنها اتفاق می‌افتد بستگی

دارد. به طوری که در یک جرم ثابت از جاذب با افزایش غلظت اولیه، میزان سطح فعال در دسترس برای جاذب ثابت مانده اما تعداد مول‌های آلاینده موجود در محیط، افزایش می‌یابد که این امر باعث کاهش راندمان فرایند می‌گردد (۴۴). نتایج حاصل با مطالعات اسریلاتا^۲ و همکاران که بر روی حذف رنگ راکتیو با استفاده از کیتوزان انجام دادند کاملاً مطابقت دارد (۴۸). همچنین افشین و همکاران نیز طی مطالعه‌ای که به منظور حذف رنگ Basic Blue 41 با کربن انجام دادند به نتایج مشابهی دست یافتند (۲۶). همان‌گونه که از نتایج شکل ۷ و جدول ۲ قابل مشاهده است، جذب رنگ AB-1 با استفاده از نانوذره nZVI حاضر از مدل ایزوترم فروندلیچ پیروی می‌نماید. نتایج حاصله با گزارشات ارائه شده توسط سایر مطالعات کاملاً مطابقت داشت (۱۷، ۳۳). در برازش نتایج جذب با ایزوترم لانگمویر، یکی از پارامترهای مهم، ضریب جداسازی می‌باشد که توانایی جاذب در جداسازی و حذف جذب شونده‌ها را مشخص می‌سازد (۴۹). داده‌های حاصل از ایزوترم لانگمویر در این مطالعه حاکی از این است که RL توسط جاذب در محدوده مطلوب (۰-۱) قرار دارد. همچنین در این مطالعه n برای جاذب بین ۱ و ۱۰ می‌باشد که نشان‌دهنده مناسب بودن فرایند جذب توسط نانوذره nZVI می‌باشد. مقدار n معادله فروندلیچ بزرگتر از ۱ نشان‌دهنده جذب شیمیایی است. ایزوترم‌های بزرگتر از یک جزو ایزوترم‌های نوع L طبقه‌بندی می‌شوند و نشانه جذب شیمیایی است (۲۸). میزان حداکثر ظرفیت جذب برای جاذب در شرایط بهینه در مدل لانگمویر ۷۶/۳۴ میلی گرم بر گرم به دست آمده است. جدول ۳ مقایسه ظرفیت جذب انواع مختلف جاذب برای رنگ AB-1 را نشان می‌دهد. می‌توان نتیجه گرفت که حداکثر ظرفیت جذب رنگ AB-1 روی نانوذره nZVI که در این مطالعه به دست آمده است توسط سایر جاذب‌هایی که مورد آزمایش قرار

¹ Hung² Sreelatha

نتیجه گیری

این پژوهش اثربخشی قابل توجه سنتز نانوذرات nZVI با استفاده از عصاره پوست انگور برای حذف رنگ AB-1 از محیط‌های آبی را در طیف وسیعی از غلظت‌ها را نشان داد. آنالیزهای FT-IR و SEM ماهیت و ساختار جاذب nZVI را تایید کردند. نتایج و آنالیزهای حاصل مشخص کرد که با افزایش زمان واکنش و مقدار جاذب راندمان فرایند افزایش و در مقابل افزایش غلظت اولیه رنگ AB-1 موجب کاهش چشمگیر راندمان جذب می‌شود. نتایج آنالیز ایزوترم و سینتیک نشان دادند که داده‌ها به ترتیب از مدل فروندلیچ و سینتیک شبه درجه دوم تبعیت می‌کنند. این جاذب دارای ظرفیت جذب بالایی بوده که طبق مدل لانگمویر ظرفیت جذب برابر ۷۶/۳۴ میلی‌گرم بر گرم می‌باشد. تحت شرایط بهینه (غلظت اولیه رنگ AB-1 ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، دوز جاذب ۱ گرم بر لیتر، زمان واکنش ۶۰ دقیقه و pH برابر ۳) راندمان فرایند حدود ۹۶/۳۰ درصد حاصل شد. در مجموع نتایج نشان داد که نانوذرات nZVI می‌تواند با بررسی دقیق شرایط عملیاتی فرایند جذب به عنوان جاذبی با اثربخشی و دسترسی بالا، سازگار با محیط زیست و مقرون به صرفه به منظور حذف رنگ AB-1 از فاضلاب صنایع نساجی بکار گرفته شود.

گرفته اند، بهتر است. نانوذره nZVI می‌تواند به عنوان جاذب مناسب و سازگار با محیط زیست به دلیل ظرفیت جذب بالا نسبت به جذب رنگ AB-1 و هزینه‌های پایین در نظر گرفته شوند. بررسی سینتیک واکنش‌های جذب بر روی نانوذره nZVI نشان داد که فرایندهای جذب برای تمام فرم‌های جاذب از معادلات سینتیک شبه درجه دوم پیروی می‌کند. نتایج این تحقیق با مطالعات دیگر محققین همخوانی دارد (۲۵،۴۹). تبعیت از معادلات درجه دوم بیانگر این نکته است که فرایند جذب به غلظت جذب شونده نیز وابسته است، زیرا معادله شبه درجه دوم در خصوص جذب عموماً بر پایه ظرفیت جذب پایه‌گذاری شده است. همان‌طور که در جدول ۵ ارائه شده است، ثابت سرعت معادله شبه درجه دوم (K_2) با افزایش در غلظت رنگ AB-1، کاهش یافته است. این تمایل به کاهش سرعت در ابتدا به دلیل وجود جایگاه‌های کافی در میزان ثابتی از جاذب برای جذب غلظت‌های پایین‌تر رنگ AB-1 است و سرعت جذب بالاتر بوده است ولی به تدریج با توجه به کاهش سایت‌های فعال مورد نیاز برای غلظت‌های بالای رنگ AB-1، سرعت جذب مواد حل شده نیز کاهش یافته است.

References

- 1- Gong J-L, Wang B, Zeng G-M, Yang C-P, Niu C-G, Niu Q-Y, et al. Removal of cationic dyes from aqueous solution using magnetic multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent. *Journal of hazardous materials*. 2009;164(2-3):1517-22.
- 2- Rahmani A. performance evaluation of advanced electrochemical oxidation process with the using persulfate in degradation of acid blue 113 from aqueous solutions. 2014.
- 3- Aguilar ZG, Brillas E, Salazar M, Nava JL, Sirés I. Evidence of Fenton-like reaction with active chlorine during the electrocatalytic oxidation of Acid Yellow 36 azo dye with Ir-Sn-Sb oxide anode in the presence of iron ion. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017;206:44-52.
- 4- Dos Santos AB, Cervantes FJ, van Lier JB. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresource technology*. 2007;98(12):2369-85.
- 5- Rahmani AR, Shabanloo A, Fazlzadeh M, Poureshgh Y. Investigation of operational parameters influencing in treatment of dye from water by electro-Fenton process. *Desalination and Water Treatment*. 2016;57(51):24387-94.

- 6- Kamaraj M UP. Preparation and characterization of Groundnut shell activated carbon as an efficient adsorbent for the removal of Methylene blue dye from aqueous solution with microbiostatic activity. *Journal of Materials and Environmental Sciences*. 2017;8(6):2019-25.
- 7- Seid-Mohammadi A SA, Fazlzadeh M, Poureshgh Y. Degradation of Acid Blue 113 by US/H₂O₂/Fe²⁺ and US/S₂O₈²⁻/Fe²⁺ processes from aqueous solutions. *Desalination and Water Treatment*. 2017;78 (2017):273–80.
- 8- M.t Samadi SA, Y Poureshgh , A Shabanloo , Z Rahmani , M Vanaei Tabar. Efficiency of Mn²⁺/h₂o₂ Process in Removal of Reactiveblue 19 Dyes from Aquatic Environments. *Occupational and Environmental Health*. 2017;2(4).
- 9- Atar N, Olgun A, Çolak F. Thermodynamic, equilibrium and kinetic study of the biosorption of basic blue 41 using *Bacillus maceran*. *Engineering in Life Sciences*. 2008;8(5):499-506.
- 10- Abbasi M, Asl NR. Sonochemical degradation of Basic Blue 41 dye assisted by nanoTiO₂ and H₂O₂. *Journal of hazardous materials*. 2008;153(3):942-7.
- 11- Rahmani AR, Shabanloo A, Fazlzadeh M, Poureshgh Y. Degradation of Acid Blue 113 in aqueous solutions by the electrochemical advanced oxidation in the presence of persulfate. *Desalination and Water Treatment*. 2017;59:202-9.
- 12- Bouafia-Chergui S, Oturan N, Khalaf H, Oturan MA. Parametric study on the effect of the ratios [H₂O₂]/[Fe³⁺] and [H₂O₂]/[substrate] on the photo-Fenton degradation of cationic azo dye Basic Blue 41. *Journal of Environmental Science and Health Part A*. 2010;45(5):622-9.
- 13- Jiang Y, Sun Y, Liu H, Zhu F, Yin H. Solar photocatalytic decolorization of CI Basic Blue 41 in an aqueous suspension of TiO₂-ZnO. *Dyes and Pigments*. 2008;78(1):77-83.
- 14- Ali I, Gupta V. Advances in water treatment by adsorption technology. *Nature protocols*. 2006;1(6):2661.
- 15- Gupta V, Carrott P, Ribeiro Carrott M, Suhas. Low-cost adsorbents: growing approach to wastewater treatment—a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2009;39(10):783-842.
- 16- Pirsahab M, Dargahi A, Hazrati S, Fazlzadehdavil M. Removal of diazinon and 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D) from aqueous solutions by granular-activated carbon. *Desalination and Water Treatment* .2014;(52)22-24:4350-5.
- 17- Fazlzadeh M, Abdoallahzadeh H, Khosravi R, Alizadeh B. Removal of acid black 1 from aqueous solutions using Fe₃O₄ magnetic nanoparticles. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*. 2016;26(143):174-86.
- 18- Crini G .Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource technology*. 2006;97(9):1061-85.
- 19- Ghaedi M, Ghayedi M, Kokhdan SN, Sahraei R, Daneshfar A. Palladium, silver, and zinc oxide nanoparticles loaded on activated carbon as adsorbent for removal of bromophenol red from aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2013;19(4):1209-17.
- 20- Fazlzadeh M, Khosravi R, Zarei A. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using *Peganum harmala* seed extract, and loaded on *Peganum harmala* seed powdered activated carbon as new adsorbent for removal of Cr (VI) from aqueous solution. *Ecological Engineering*. 2017;103:180-90.
- 21- Ramezani F, Kazemi B, Jebali A. Biosynthesis of silver nanoparticles by *Leishmania* sp. *New Cellular & Molecular Biotechnology Journal*. 2013;3(9):107-11.
- 22- Santhoshkumar J, Kumar SV, Rajeshkumar S. Synthesis of zinc oxide nanoparticles using plant leaf extract against urinary tract infection pathogen. *Resource-Efficient Technologies*. 2017;3(4):459-65.
- 23- Shu H-Y, Chang M-C, Fan H-J. Decolorization of azo dye acid black 1 by the UV/H₂O₂ process and optimization of operating parameters. *Journal of Hazardous Materials*. 2004;113(1-3):201-8.
- 24- Peng X, Hu X, Fu D, Lam FL. Adsorption removal of acid black 1 from aqueous solution using ordered mesoporous carbon. *Applied Surface Science*. 2014;294:71-80.
- 25- Rashtbari Y, Hazrati S, Afshin S, Fazlzadeh M, Vosoughi M. Data on cephalixin removal using powdered activated carbon (PPAC) derived from pomegranate peel. *Data in brief*. 2018;20:1434-9.

- 26- Afshin S, Mokhtari SA, Vosoughi M, Sadeghi H, Rashtbari Y. Data of adsorption of Basic Blue 41 dye from aqueous solutions by activated carbon prepared from filamentous algae. *Data in brief*. 2018;21:1008-13.
- 27- Leili M, Fazlzadeh M, Bhatnagar A. Green synthesis of nano-zero-valent iron from Nettle and Thyme leaf extracts and their application for the removal of cephalexin antibiotic from aqueous solutions. *Environmental technology*. 2018;39(9):1158-72.
- 28- Weng X, Huang L, Chen Z, Megharaj M, Naidu R. Synthesis of iron-based nanoparticles by green tea extract and their degradation of malachite. *Industrial Crops and Products*. 2013;51:342-7.
- 29- Ghodrati M, Asrari EJJoh, Environment. Comparative study of the performance of chitosan and chitosan adsorbents modified with Fe₃O₄ to eliminate erythromycin from aqueous solutions. 2018;10(4):0.-
- 30- Moradi M, Sharafi K, Rahimi S, Sharafi H, Ghayebzadeh MJJoSUoMS. The effect study of Acetic acid on the scoria performance in removing of Malachite from aquatic environments: Determination of model, isotherms and reaction kinetics. 2017;19.
- 31- Alizadeh B, Delnavaz M, Shakeri AJJoEHE. Treatment of Synthetic Wastewater Containing of Cd (II) Using Novel Magnetic EDTA/Chitosan/TiO₂ Nanocomposite. 2017;4(4):289-98.
- 32- Dareini F, Amini MA, Zarei SH, Saghi MH. Removal of Acid Black 1 dye from aqueous solution using nano-iron particles. *Journal of Sabzevar University of Medical Sciences*. 2014;20(5):782 To 90.
- 33- Sun D, Zhang X, Wu Y, Liu X. Adsorption of anionic dyes from aqueous solution on fly ash. *Journal of hazardous materials*. 2010;181(1-3):335-42.
- 34- Hoseinzadeh E, Rahmanie AR, Asgari G, McKay G, Dehghanian AR. Adsorption of Acid Black 1 by using activated carbon prepared from scrap tires: Kinetic and equilibrium studies. 2012.
- 35- Saleh HN, Dehghani MH, Nabizadeh R, Mahvi AH, Hossein F, Ghaderpoori M, et al. Data on the acid black 1 dye adsorption from aqueous solutions by low-cost adsorbent-Cerastoderma lamarcki shell collected from the northern coast of Caspian Sea. *Data in brief*. 2018;17:774-80.
- 36- Alahabadi A, Rezai Z, Hosseini-Bandegharai A, Rahmani Sani A, Rastegar AJJoh. Evaluation of Phenol Removal from Aqueous Solution by Adsorption onto Activated Rice Husk (ARH) Treated with Different Chemicals: Kinetics, Isotherms and Thermodynamics. 2016;7(2):196-210.
- 37- Shojaeyan S, Gholami M, Jonidi Jafari A, Farzadkia MJJoMUoMS. Efficiency evaluation of chitosan-graphene oxide composite in diethyl phthalate and diallyl phthalate removal from synthetic wastewater: A kinetic, isotherm, and thermodynamic analysis. 2017;27(147):108-25.
- 38- Song Z, Chen L, Hu J, Richards R. NiO (111) nanosheets as efficient and recyclable adsorbents for dye pollutant removal from wastewater. *Nanotechnology*. 2009;20(27):275707.
- 39- Hamesadeghi U, Najafi F, Gharibi F, Maleki A. Adsorption of Acid Black 1 Dye from Aqueous Solution by Amine-Functionalized Carbon Nanotubes. *Journal of Health*. 2017;7(5):643-55.
- 40- Dareini F, Amini MA, Zarei SH, Saghi MH. Removal of Acid Black 1 dye from aqueous solution using nano-iron particles. *Journal of Sabzevar University of Medical Sciences*. 2014;20(5):782-90.
- 41- Nateghi R, Bonyadinejad GR, Amin MM, Assadi A. Nickel oxide nanoparticles application as an efficient adsorbent for dye removal from synthetic wastewater treatment. *HEALTH SYSTEM RESEARCH*. 2010;6(Number SUPPLEMENT):1015 To 21.
- 42- Shahmoradi B, Maleki A, Byrappa K. Removal of Disperse Orange 25 using in situ surface-modified iron-doped TiO₂ nanoparticles. *Desalination and Water Treatment*. 2015;53(13):3615-22.
- 43- Wang W, Huang G, An C, Zhao S, Chen X, Zhang P. Adsorption of anionic azo dyes from aqueous solution on cationic gemini surfactant-modified flax shives: synchrotron infrared, optimization and modeling studies. *Journal of cleaner production*. 2018;172:1986-97.
- 44- Haghghi M, Rahmani F, Dehghani R, Tehrani AM, Miranzadeh MBDWT. Photocatalytic reduction of Cr (VI) in aqueous solution over ZnO/HZSM-5 nanocomposite: optimization of ZnO loading and process conditions. 2017;58:168-80.
- 45- Shu H-Y, Chang M-C, Yu H-H, Chen W-H. Reduction of an azo dye Acid Black 24 solution using synthesized nanoscale zerovalent iron particles. *Journal of colloid and interface science*. 2007;314(1):89-97.

- 46- Afkhami A ,Moosavi R. Adsorptive removal of Congo red, a carcinogenic textile dye, from aqueous solutions by maghemite nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;174(1-3):398-403.
- 47- Pengthamkeerati P, Satapanajaru T, Singchan O. Sorption of reactive dye from aqueous solution on biomass fly ash. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;153(3):1149-56.
- 48- Sreelatha G, Ageetha V, Parmar J, Padmaja P. Equilibrium and kinetic studies on reactive dye adsorption using palm shell powder (an agrowaste) and chitosan. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2010;56(1):35-42.
- 49- Rastgar A, Allah AA, Gholizadeh A, Rezai Z, Poreshegh U. Removal of AZO dyes from aqueous solutions by biomass of brown algae *Cystoseira indica*. *Journal of Sabzevar University of Medical Sciences*. 2013;20(1):72-83.