

Research Paper

Synthesis and characterization of bio-nanocomposite of FeOOH-AC and its application in the removal of methyl orange anionic dye

Hakimeh Sharififard^{1*}, Raziye Hayati²

1-Assistant Professor-Chemical Engineering Department- Yasouj University- Yasouj, Iran.

2-Assistant Professor-Materials Engineering Department-Yasouj University, Yasouj, Iran

Received: 2024/01/03

Revised: 2024/04/26

Accepted: 2024/04/27

Use your device to scan and read the article online



DOI:

[10.30495/jnm.2024.32931.2024](https://doi.org/10.30495/jnm.2024.32931.2024)

Keywords:

Surface adsorption, Apricot kernel shell, Activated carbon, Methyl orange, Electrostatic adsorption.

Abstract

Introduction: Nowadays, due to the reduction of fresh water resources and the increase in demand in the world, the removal of various pollutants, such as dyes, from industrial wastewaters to reuse them has received much attention.

Methods: In this research, activated carbon (AC) was synthesized by the chemical activation of apricot kernel shell, and then, this adsorbent was modified by iron-containing functional groups (FeOOH-AC) and used as an adsorbent in the removal of methyl orange from the aqueous solution. The properties of these adsorbents were characterized using BET, SEM, XRD, and FT-IR analyses.

Findings: The matching of the equilibrium data with the Langmuir model showed that the adsorption process is single-layer and the maximum adsorption capacity of AC and FeOOH-AC adsorbents equal 174.6 mg/g and 249 mg/g, respectively. The increase in adsorption capacity after modification is due to the positive adsorption sites of iron (Fe-O-H₂⁺) on the surface of the modified adsorbent, which adsorb the methyl orange by electrostatic mechanism. Also, the physical adsorption due to the porous structure of the adsorbent and π - π interaction are the effective mechanisms in the adsorption of methyl orange on the FeOOH-AC adsorbent. The analysis of kinetic data with different models showed that the pseudo-second-order kinetic model is consistent with the experimental result. The spontaneity and exothermic nature of the adsorption process were determined by determining the thermodynamic parameters.

Conclusion: The successive cycles of adsorption and desorption indicate the ability to regenerate and reuse the synthesized adsorbent, which can be a suitable option for use on the industrial scale.

Citation: Hakimeh Sharififard¹, Raziye Hayati, Synthesis and characterization of bio-nanocomposite of FeOOH-AC and its application in the removal of methyl orange anionic dye, Quarterly Journal of New Materials. 2023; 14 (53): 69-90.

***Corresponding author:** Hakimeh Sharififard

Address: Assistant Professor-Chemical Engineering Department- Yasouj University- Yasouj, Iran.

Tell: +987431005067

Email: h.sharififard@yu.ac.ir; hakimeh.sharifi@gmail.com

Extended Abstract

Introduction

Today, the reduction of freshwater resources and the increase in water demand is one of the most important discussions in the world. One of the available ways to compensate for the reduction of freshwater resources is the purification and reuse of wastewater from various industries contaminated with many chemicals, including dyes and heavy metals. Dyes including azo dyes have universal applications in several industries including textiles, leather, printing, food, cosmetics and pharmaceuticals [1-2]. Azo dyes are synthetic dyes named for the molecular structure of the azo group (-N = N-) [3]. One of the azo dyes is methyl orange (MO) dye, which is a water-soluble azo dye and is used in various industries such as textile, paper and chemical. This paint is very dangerous due to its toxicity, deep color, oxygen depletion and biodegradability [2]. Azo dyes have significant health risks due to easy contact with living organisms and rapid absorption through the skin. In addition to allergic effects, mutagenic and carcinogenic effects are also possible [4-8]. Therefore, it is essential to remove these dye pollutants from the wastewater from the various industries before evacuating to the environment. Different chemical, physical, and biological separation methods including coagulation-flocculation, filtration and membrane technology, adsorption, ozonation, oxidation, electrolysis, and biological purification are used to remove dyes in textile wastewater [1, 9-10]. Due to its low operating cost, flexibility, and high efficiency (especially when the pollutant amount is low), the adsorption separation process has been introduced as a useful and effective separation process for separating and removing pollutants from wastewater. One of the most important and effective issues in the performance of the adsorption process is adsorbent. One of the famous adsorbents is activated carbon which has a high specific surface area. Nowadays, activated carbon has received much attention due to the availability and cheap raw materials for synthesis such as agricultural or industrial waste. The process

of activated carbon production from these wastes consists of two stages: carbonization and activation. Activation is done in two ways of physical and chemical activation or a combination of the two [11]. Another advantage of activated carbon is the ability to modify and improve its adsorption capacity. Various methods including the use of biopolymers and nanostructures are suggested in articles [12-13]. The process of adsorption around the solid particle (adsorbent) involves various stages, which is important to determine the controller stage [14]. In this study, the adsorption ability of activated carbon synthesized from the shells of apricot kernel and its modified with iron functional groups were investigated for the removal of azo and anionic dye methyl orange.

Materials and Methods

Activated carbon was synthesized from the shells of apricot kernel via chemical activation by H_3PO_4 according to the method described in the previous paper [15]. To modify activated carbon with iron groups, first, 5 grams of activated carbon were added to 100 ml of 2 M $FeCl_3$ solution, and the resulting mixture was then sonicated for 60 minutes at room temperature. Then, the activated carbon impregnated with iron was separated with filter paper and washed several times with distilled water so that the pH of the water obtained from washing was fixed. Then the FeOOH-AC adsorbent was placed in an oven to dry [13, 16]. The production yield of the activated carbon production process was determined. The ash content of prepared AC was determined. The apparent density and pH_{zpc} of prepared AC and FeOOH-AC were determined [17-19]. The surface morphology and porosity of the synthesized adsorbents were investigated by scanning electron microscope (SEM) model TESCAN-Vega3. In order to determine the type of ferrous structure present on the surface of activated carbon, XRD analysis was used by Rigaku Ultima IV, Japan. The adsorption ability of AC and FeOOH-AC for MO removal from aqueous solution was investigated at various pH [16]. The kinetics and equilibrium experiments were performed to investigate the effect of contact

time and the determination of the maximum adsorption capacity [15-16].

Results and Discussion

The production yield, apparent density, ash content, and pH_{ZPC} for AC and FeOOH-AC are presented in Table (1). The production yield of the activated carbon production process is within an acceptable range [21]. The ash content of prepared AC is also low, which indicates the high purity of the synthesized activated carbon.

Table (1). Physical properties of adsorbents

Production yield (%)	46.6
Ash content (%)	7
Apparent density (kg/m ³)	AC: 229 FeOOH-AC: 233
pH_{ZPC}	AC: 5 FeOOH-AC: 4.1

Figure (1, a) presents the porous structure of prepared AC. The presence of a cover of nanoparticles on the modified AC surface is shown in Figure (1, b). This SEM image also indicates the reduction of the porosity because of the presence of nanoparticles [22]. The XRD patterns for prepared AC and FeOOH -AC are presented in Figure (1, c) and Figure (1, d)), respectively. There is no sharp peak in the diffraction pattern of AC and this indicates the amorphous structure of synthesized AC. In the FeOOH -AC diffraction pattern, there are peaks at diffraction angles of 33.6°, 36°, and 40.5°, which can indicate the formation of FeOOH on the activated carbon surface [23]. Figure (2) presents the effect of initial pH on the methyl orange removal ability of AC and FeOOH-AC. According to this figure, the optimum pH value for MO removal using AC and FeOOH -AC is 4 and 3, respectively. Methyl orange is an anionic dye.

In acidic pH ($pH < pH_{ZPC}$), the charge of the adsorbent surface is positive because of the protonation of the functional groups and can adsorb the MO anions by electrostatic interaction ($-R-OH_2^+$, $-COOH_2^+$, $-Fe-OH_2^+$)[30]. In $pH > pH_{ZPC}$, the functional groups of the adsorbent surface have the negative charge (de-protonation) and the MO adsorption amount is low because of the

electrostatic repulsion. The results of kinetics experiments are shown in Figure (3). Based on these graphs, the effect of time on the adsorption capacity is quite evident, and the process has reached a complete equilibrium after 100 minutes, and after 100 minutes, there is no change in the amount of adsorption with time.

The results of equilibrium experiments are shown in Figures (3 a) and (3 b) for MO adsorption using AC and FeOOH-AC, respectively. These data were matched with Langmuir, Freundlich, and Dubinin-Radoshkevich (D-R) isotherms and the results showed that the Langmuir model can match well the equilibrium data.

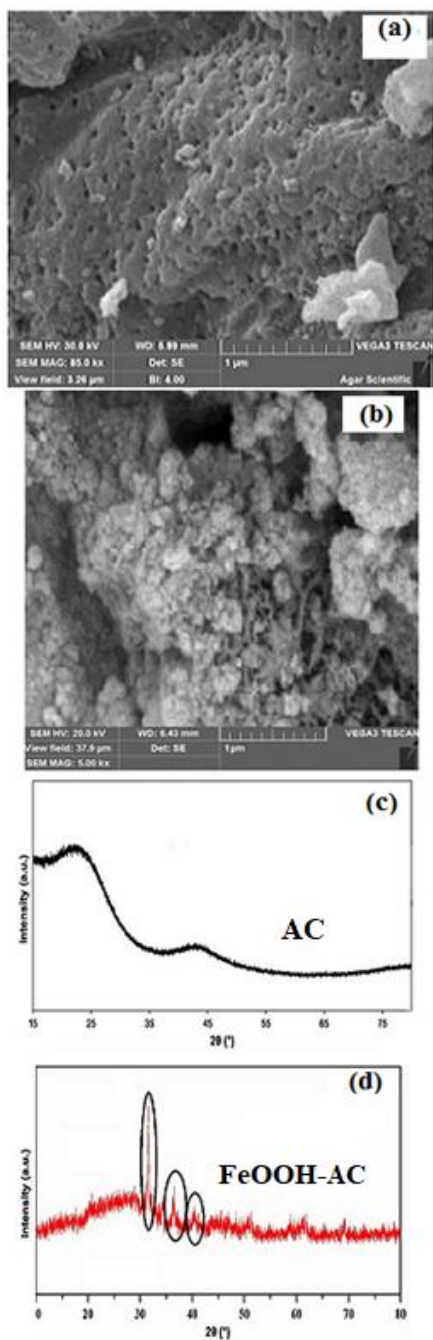


Figure (1): The SEM images of (a): AC, (b): FeOOH-AC; XRD patterns of (c): AC, (d): FeOOH-AC

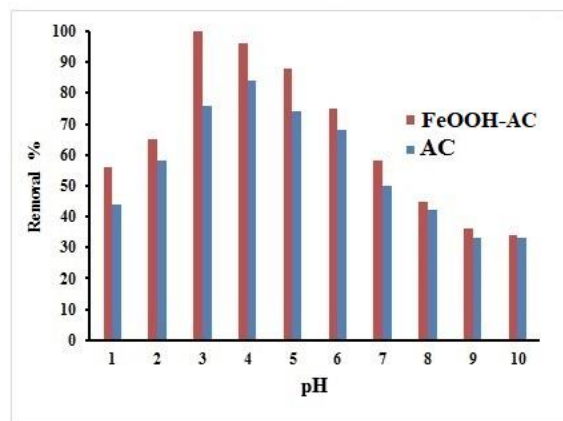


Figure (2): The effect of initial pH on the MO removal

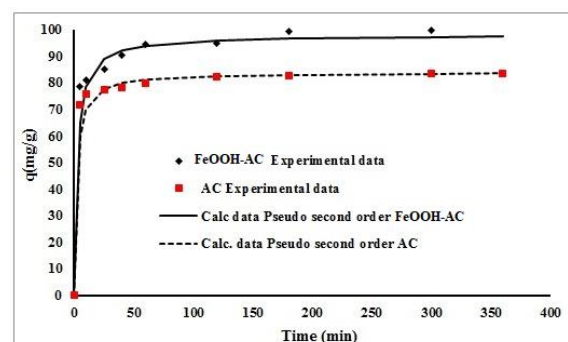


Figure (3): The effect of contact time on the adsorption capacity of AC and FeOOH-AC

Ethical Considerations compliance with ethical guidelines

The coauthors and the participants in the present study were voluntary and accompanied by their consent.

Funding

No funding.

Authors' contributions

Design, conceptualization, conducting the experiments, and writing: Hakimeh Sharififard; Methodology and data analysis: Raziye Hayati.

Conflicts of interest

The authors declared no conflict of interest.

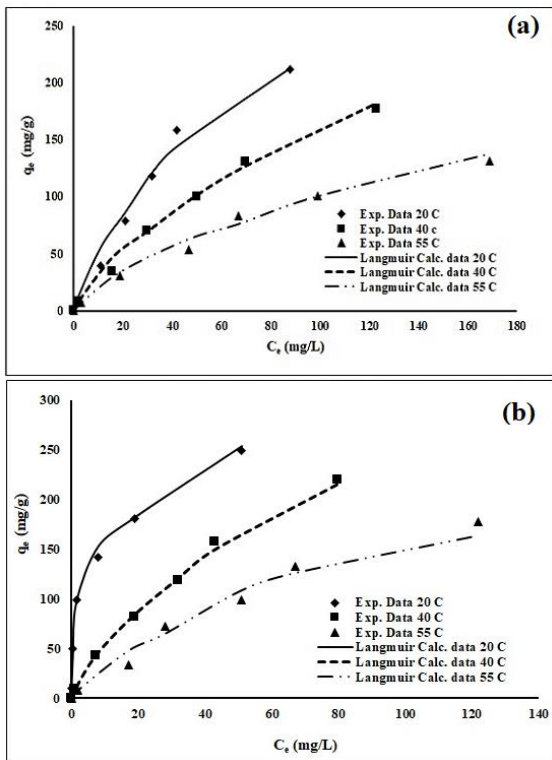


Figure (3): The equilibrium isotherms for MO adsorption using (a): AC, (b): FeOOH-AC

مقاله پژوهشی

سنتز و شناسایی بایو-نانوکامپوزیت FeOOH-AC و کاربرد آن برای حذف رنگ
آنیونی متیل اورنژحکیمه شریفی فرد^{۱*}، راضیه حیاتی^۲

۱- استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران

۲- استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران

چکیده

مقدمه: امروزه به دلیل کاهش منابع آب شیرین و افزایش تقاضا در جهان، حذف انواع آلاینده‌ها از فاضلاب-های صنعتی، از جمله رنگ‌ها، به‌منظور استفاده مجدد از آنها، توجه زیادی را به خود جلب کرده است.

روش: در این پژوهش کربن فعال (AC) با استفاده از فعال‌سازی شیمیایی پوست هسته زردآلو سنتز شد، و سپس این جاذب به وسیله‌ی گروه‌های عاملی آهن (FeOOH-AC) اصلاح شد و به عنوان جاذب جهت حذف رنگ متیل اورنژ از محیط آبی استفاده شد. خواص این جاذب‌ها با آنالیزهای BET، SEM، XRD و FT-IR شناسایی شد.

یافته‌ها: تطبیق داده‌های تعادلی با مدل لانگمویر نشان داد که فرآیند جذب به صورت تک لایه است و حداکثر ظرفیت جذب جاذب‌های AC و FeOOH-AC به ترتیب برابر با ۱۷۴/۶ mg/g و ۲۴۹ mg/g می‌باشد که این افزایش ظرفیت جذب بعد از اصلاح به دلیل ایجاد مکان‌های جذب مثبت آهن (Fe-O-H₂⁺) در سطح جاذب اصلاح شده است که با مکانیسم جذب الکترواستاتیک رنگ متیل اورنژ را جذب می‌کند. همچنین مکانیسم-های جذب فیزیکی به دلیل ساختار متخلخل جاذب و برهم‌کنش π-π در جذب رنگ متیل اورنژ بر جاذب FeOOH-AC موثر هستند. تجزیه و تحلیل داده‌های سینتیکی با مدل‌های سینتیکی مختلف نشان داد که مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم با نتیجه تجربی همخوانی دارد. با تعیین پارامترهای ترمودینامیکی گرمازا و خودبخودی بودن فرآیند جذب مشخص شد.

نتیجه‌گیری: چرخه‌های متوالی جذب و واجد بیانگر توانایی احیاء و استفاده مجدد جاذب سنتز شده می‌باشد که می‌تواند یک گزینه مناسب برای استفاده در ابعاد صنعتی باشد.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱۰/۱۳

تاریخ داوری: ۱۴۰۳/۰۲/۰۷

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۲/۰۸

از دستگاه خود برای اسکن و خواندن مقاله به صورت آنلاین استفاده کنید



DOI:

[10.30495/jnm.2024.32931.2024](https://doi.org/10.30495/jnm.2024.32931.2024)

واژه‌های کلیدی:

جذب سطحی، کربن فعال، پوست هسته زرد آلو، رنگ متیل اورنژ، جذب الکترواستاتیک.

* نویسنده مسئول: حکیمه شریفی فرد

نشانی: استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران

تلفن: ۰۷۴۳۱۰۰۵۰۶۷

پست الکترونیکی: h.sharififard@yu.ac.ir, hakimeh.sharifi@gmail.com

مقدمه

امروزه کاهش منابع آب شیرین و افزایش میزان تقاضا برای آب یکی از بحث‌های مهم دنیا می‌باشد. از جمله راه‌های موجود جهت جبران کاهش منابع آب شیرین تصفیه و استفاده مجدد از آب خروجی از صنایع مختلف می‌باشد. آب خروجی از صنایع مختلف آلوده به بسیاری از مواد شیمیایی، از جمله رنگ‌ها و فلزات سنگین است که تخلیه این آب بدون تصفیه به محیط زیست باعث مشکلات سلامتی بسیاری می‌شوند. رنگ‌های آزو در چندین صنعت از جمله منسوجات، چرم، چاپ، مواد غذایی، آرایشی و بهداشتی و داروسازی کاربردهای جهانی دارند [۱-۲]. این رنگ‌ها که از پرمصرف‌ترین رنگ‌ها هستند، بیش از ۳۰۰۰ نوع مختلف دارند و بیش از ۶۰ درصد کل رنگ‌های مورد استفاده در سراسر جهان را تشکیل می‌دهند. رنگ‌های آزو رنگ‌های مصنوعی هستند که از نظر ساختار مولکولی از گروه آزو ($-N=N-$) نام‌گذاری شده‌اند [۳]. یکی از رنگ‌های آزو، رنگ متیل اورانژ (MO) است که از رنگ‌های آزو محلول در آب است و در صنایع مختلف از جمله نساجی، کاغذ و شیمیایی کاربرد دارد. این رنگ به دلیل سمیت، رنگ عمیق، کاهش اکسیژن و زیست تخریب پذیری بسیار خطرناک است [۲]. اگرچه رنگ‌های آزو در زمینه‌های مختلف صنعتی کاربرد فراوان دارند، اما به عنوان یک ماده مضر برای محیط زیست و موجودات زنده شناخته شده‌اند. بنابراین آلودگی آب ناشی از پساب نساجی که اثرات منفی بر اکوسیستم دارد، یک نگرانی جدی است. در فرآیندهای رنگ‌رزی نساجی، از آنجایی که کل رنگ نمی‌تواند توسط الیاف یا پارچه جذب شود، پساب حاصل از رنگ‌رزی و شستشوی بعدی حاوی مقادیر زیادی رنگ است. انتشار مستقیم این فاضلاب به محیط‌زیست منجر به مشکلات زیست محیطی قابل توجهی می‌شود. رنگ‌های آزو به دلیل تماس آسان با موجودات زنده و جذب سریع از طریق پوست، خطرات قابل توجهی برای سلامتی دارند. علاوه بر اثرات آلرژیک، اثرات جهش‌زا و سرطان‌زا نیز ممکن است [۴-۶]. علاوه بر این، فاضلاب حاوی رنگ‌های آزو از صنایع مختلف از نفوذ نور خورشید به بدنه‌های آبی جلوگیری می‌کند که این امر باعث کاهش فعالیت فتوسنتزی می‌شود [۷]. رنگ‌های راکتیو^۲ حاوی گروه‌های آزو می‌توانند منجر به نگرانی‌های زیست محیطی و بهداشت عمومی مشابهی شوند. برخی از رنگ‌های راکتیو حاوی گروه‌های آزو که معمولاً در صنعت نساجی استفاده می‌شوند، به پروتئین‌ها یا آنزیم‌ها متصل می‌شوند و باعث اختلال در عملکرد بدن و مهار عملکرد آلبومین سرم انسانی می‌شوند [۸]. از این‌رو جداسازی این آلاینده‌های رنگی از فاضلاب خروجی از صنایع نساجی، قبل از تخلیه به محیط زیست امری بسیار ضروری است. روش‌های مختلف فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی شامل انعقاد-لخته‌سازی، فیلتراسیون، جذب، ازن‌زنی، اکسیداسیون، الکترولیز و تصفیه بیولوژیکی برای حذف و جداسازی رنگ‌ها در پساب نساجی استفاده می‌شود. هر روش با توجه به صنعتی که در آن مورد استفاده قرار می‌گیرد، مزایا و معایب خاص خود را دارد [۹-۱۰]. جذب سطحی به دلیل کارایی بالا، هزینه عملیاتی کم و انعطاف‌پذیری، به عنوان یک روش محبوب و موثر برای حذف آلاینده‌ها

از فاضلاب معرفی شده‌است و با توجه به اهمیت و نقش جاذب در بازدهی و عملکرد این فرآیند، جاذب‌های طبیعی و مصنوعی مختلفی برای حذف آلاینده‌های مختلف از جمله رنگ‌های نساجی ساخته و استفاده شده‌اند. از آنجایی که جذب روی سطح ذرات جاذب انجام می‌شود، جاذب‌های با مساحت سطح ویژه بالا منجر به ظرفیت جذب بالا و همچنین سرعت بالای جذب می‌شوند. از جمله جاذب‌های بسیار مطرح، کربن فعال می‌باشد. کربن فعال به علت سطح متخلخل و مساحت سطح ویژه بالا توانایی ویژه‌ای در جذب انواع جذب‌شونده‌ها از مایعات و گازها دارد. امروزه کربن فعال به علت در دسترس بودن و ارزان بودن مواد اولیه جهت سنتز، که از پسماند کشاورزی و یا صنعتی تهیه می‌شوند، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. فرآیند تولید کربن فعال از این پسماندها شامل دو مرحله است: کربونیزاسیون و فعالسازی. در مرحله کربونیزاسیون با حرارت دهی ماده اولیه (در شرایط دمایی بین ۴۰۰ تا ۸۰۰ و گاهی ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد) و در حضور گاز بی‌اثر، مواد غیر کربنی مانند اکسیژن و هیدروژن از بین می‌روند. این کار جهت رسیدن به جرم ثابتی از کربن و همچنین به وجود آمدن یک ساختار ابتدایی و متخلخل صورت می‌گیرد. به منظور افزایش تخلخل ماده کربنی بدست آمده از مرحله کربونیزاسیون، مرحله فعالسازی انجام می‌شود. فعالسازی به دو روش فعالسازی فیزیکی و شیمیایی یا ترکیبی از این دو انجام می‌شود [۱۱]. در روش فعالسازی فیزیکی، فعالسازی در حضور گازهای اکسیدکننده مانند CO₂، بخار آب و یا هوا در دمای در محدوده ۸۰۰ تا ۱۱۰۰ درجه سلسیوس انجام می‌شود. در فعالسازی فیزیکی، مراحل کربونیزاسیون و فعالسازی جداگانه صورت می‌گیرند و به همین دلیل مصرف انرژی بالا است. در فعالسازی شیمیایی ابتدا ماده اولیه (پسماند) با نسبت جرمی مشخص با ماده فعال-کننده تماس داده می‌شود و سپس ماده اولیه آغشته به ماده فعال‌کننده در کوره در حضور یک گاز بی‌اثر (محدوده دمایی ۳۰۰-۷۰۰ درجه سلسیوس) قرار می‌گیرد و هر دو مرحله کربونیزاسیون و فعالسازی همزمان انجام می‌شود. از جمله موادی که به‌عنوان فعال‌کننده استفاده می‌شود می‌توان به اسیدها (اسید فسفریک، اسید کلریدریک، اسید سولفوریک)، بازها (پتاسیم هیدروکسید، سدیم هیدروکسید) و نمک‌های فلزی از جمله کلرید روی، کلرید آلومینیوم و نمک‌های آهن اشاره کرد. با توجه به خلوص بالای کربن فعال تهیه شده به روش فعالسازی فیزیکی، در مواردی که خلوص محصول نهایی مد نظر باشد، از این روش، علاوه بر مصرف انرژی بالا، استفاده می‌شود.

کربن فعال دارای گروه‌های عاملی مختلفی از جمله گروه‌های اسیدی شامل گروه‌های کربوکسیل، گروه لاکتون‌ها، گروه‌های فنولیک و گروه‌های بازی می‌باشد که این گروه‌ها در کنار تخلخل و مساحت سطح ویژه بالا یکی دیگر از عوامل ظرفیت جذب بالای کربن فعال می‌باشد. یکی دیگر از مزیت‌های کربن فعال امکان اصلاح و بهبود ظرفیت جذب آن است که روش‌های مختلفی از جمله استفاده از بایوپلیمرها و

1- Methyl orange

2- Reactive dyes

آهن سه ظرفیتی (III)، اسید کلریدریک ۳۷٪، هیدروکسید سدیم و اتانول نیز استفاده شدند که همگی از شرکت مرک (Merck) تهیه شدند. رنگ متیل اورنژ ($C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$) از شرکت مرک تهیه شد.

تهیه کربن فعال با روش فعال سازی شیمیایی:

پوست هسته زردآلو پس از شستشو با آب مقطر، به مدت ۷۲ ساعت در دمای اتاق خشک و سپس آسیاب شد و جهت تهیه پودر با اندازه ذرات با مش ۲۵-۳۰ در شیکر الکدار قرار گرفت. پودر تهیه شده را جهت فعال سازی با فسفریک اسید با نسبت جرمی ۶ (جرم اسید فسفریک استفاده شده ۶ برابر جرم پودر) آغشته کرده و مخلوط حاصل به مدت ۴ ساعت روی هیتر استیرر در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد هم زده شد. بعد از فیلتراسیون، پودر آغشته به اسید (ماده اولیه) به مدت ۷۲ ساعت جهت خشک شدن در آون تحت شرایط دمایی ۱۰۵ درجه سانتی گراد قرار گرفت. ماده اولیه خشک شده (۴۰ گرم) در ظرف اتوکلاو فولادی ضد زنگ (۲۵۰ mL) ریخته شد و به مدت ۱ ساعت در تماس با گاز نیتروژن، جهت خروج هوا قرار گرفت. سپس فرآیند کربونیزاسیون با قرار دادن اتوکلاو در کوره الکتریکی در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت انجام شد. بعد از خاموش شدن کوره و خنک شدن اتوکلاو، کربن فعال تولید شده (AC) از اتوکلاو خارج شد و با آب مقطر با دمای نزدیک به جوش مورد شستشو قرار داده شد تا زمانی که pH آب حاصل از شستشو به یک مقدار ثابت برسد و سپس در آون با دمای ۱۰۵ درجه سانتی گراد خشک شد [۱۹].

اصلاح کربن فعال با گروه های آهنی:

به منظور اصلاح کربن فعال با گروه های آهنی در ابتدا ۵ گرم کربن-فعال را وزن کرده و به ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۲ مولار کلرید آهن سه-ظرفیتی (III) اضافه نموده، و مخلوط حاصل سپس به مدت ۶۰ دقیقه در دمای محیط تحت امواج التراسونیک قرار گرفت (در بازه های ۱۵ دقیقه ای). سپس کربن فعال آغشته به آهن را با کاغذ صافی جدا نموده و چندین بار با آب مقطر مورد شستشو قرار داده تا pH آب حاصل از شستشو ثابت شود. سپس جاذب $FeOOH-AC^1$ به منظور خشک کردن در آون قرار داده شد [۱۳،۲۰].

آنالیزهای شناسایی جاذبها:

بازدهی تولید کربن فعال از طریق نسبت وزنی کربن فعال تولید شده به وزن ماده اولیه (پودر پوست هسته) محاسبه می شود [۲۱]. به منظور تعیین جرم حجمی توده ای یک استوانه مدرج ۱۰ میلی لیتری با وزن معین به کار گرفته شد. این استوانه با جاذب (کربن فعال و کربن فعال اصلاح شده) مورد نظر پر شده و آنگاه استوانه ای حاوی جاذب وزن شده و چگالی توده ای با واحد گرم بر مترمکعب از معادله ی زیر محاسبه می گردد [۲۲]:

$$(۱) \text{حجم پر شده} / \text{وزن جاذب} = \text{چگالی توده ای}$$

نانوساختارها در مقالات پیشنهاد شده است [۱۷-۱۲]. فرآیند جذب سطحی در اطراف ذره جامد (جاذب) شامل مراحل زیر می باشد:

- مرحله اول نفوذ بالک یا توده ای: در این مرحله مولکول-ها/یونهای جذب شونده خود را از فاز محلول به فیلم اطراف ذره جاذب رسانده که به طور معمول با سرعت بسیار بالایی انجام می شود.
- مرحله دوم نفوذ فیلمی یا خارجی: در نفوذ خارجی یا فیلمی مولکول/ها/یونهای جذب شونده به وسیله ی نفوذ از درون فیلم مایع احاطه کننده ذرات جاذب خود را به سطح خارجی ذره می رسانند.
- مرحله سوم نفوذ درون ذره ای: مولکولها/یونهای جذب شونده به سمت مراکز جذب موجود در سطح خارجی و دیواره حفرات و خود حفرات حرکت می کنند. نفوذ درون ذره ای شامل دو نوع مکانیسم نفوذ حفره ای و سطحی است که در ادامه به آنها پرداخته می شود. در ذرات با ساختار حفره ای متنوع مثل کربن فعال، ماکرو حفرات و مزو حفره ها معمولاً به عنوان مسیری برای عبور مولکولهای جذب شونده و رسیدن آنها به قسمت های درونی ذرات جاذب عمل می کنند. در این شرایط، نفوذی از نوع مولکولی و نودسن در حفرات (ماکرو و مزو حفره ها) رخ می دهد، که تحت عنوان نفوذ حفره ای شناخته می شود. زمانی که مولکولهای جذب شونده روی سطح جاذب متحرک باشند، نفوذ ناشی از حرکت و جایجایی مولکولهای جذب شونده روی دیواره حفره ها اتفاق می افتد که به عنوان نفوذ سطحی شناخته می شود.
- مرحله چهارم جذب سطحی است که شامل برهم کنش مولکولها/یونهای جذب شونده با مراکز جذب فعال موجود در سطح خارجی و یا داخلی (حفرات) جاذب می باشد. این برهم کنشها می توانند فیزیکی، شیمیایی، تبادل یونی، رسوب دهی و یا تشکیل کمپلکس باشند [۱۸].

به منظور تعیین مرحله یا مراحل کنترل کننده سرعت فرآیند جذب لازم است مطالعات سینتیکی انجام شود و با استفاده از مدل های سینتیکی مطرح، مرحله و/یا مراحل کنترل کننده مشخص شوند. در این پژوهش توانایی کربن فعال سنتز شده از پوست هسته زردآلو و اصلاح شده آن با گروه های عاملی آهندار جهت حذف رنگ آزو و آنیونی متیل اورنژ از محلول آبی بررسی شده است.

مواد و روش آزمایش

پوست هسته زردآلو از فروشگاه های میوه و تره بار یاسوج جمع آوری شد. ماده ی فعال ساز فسفریک اسید (درجه خلوص ۸۵ درصد)، کلرید

سرعت ۱۸۰ دور بر دقیقه قرار داده شدند. بعد از سپری شدن این زمان-ها، محتوی ارلن‌ها فیلتر شدند و غلظت باقیمانده رنگ در محلول بالک (Cb (mg/L)) با استفاده از دستگاه UV-vis تعیین شد. مقدار رنگ جذب شده توسط جاذب (q (mg/g)) به وسیله‌ی معادله‌ی (۲) تعیین و مورد بررسی قرار گرفت.

$$q = \frac{V(C_{ini} - C_b)}{m} \quad (2)$$

جهت انجام آزمایش‌های تعادلی ۰/۰۵ لیتر (V) محلول رنگ در غلظت‌های ۱۰، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ (Cini(mg/L)) تهیه شد. سپس ۰/۰۵ گرم (m) از جاذب‌های AC و FeOOH-AC را به هر کدام از این محلول‌ها با pH بهینه برای جاذب اضافه نموده و به مدت ۲۴ ساعت در شیکر با سرعت ۱۸۰ دور بر دقیقه هم زده شدند. پس از گذشت زمان تعیین شده محلول‌ها با کاغذ صافی فیلتر شده و محلول باقی مانده جهت تعیین غلظت نهایی توسط دستگاه UV-vis بررسی شد که این غلظت باقیمانده (Cb (mg/L)) برای محاسبه q (مقدار رنگ جذب شده بر روی سطح جاذب) استفاده شد. آزمایش‌های تعادلی در سه دمای ۲۰، ۴۰، ۵۵ °C انجام شد. به منظور بررسی احیاء و استفاده مجدد جاذب FeOOH-AC، چهار چرخه متوالی جذب/دفع انجام شد. ابتدا فرآیند جذب با میزان جاذب ۰/۰۵ گرم و ۵۰ میلی لیتر محلول رنگ با غلظت ۱۰۰ mg/L با pH برابر ۳ انجام شد. سپس جاذب اشباع شده با فیلتراسیون از محلول جدا شد و پس از خشک شدن جهت انجام فرآیند دفع در تماس با محلول ۰.۵ مولار اسید نیتریک [۲۴] به مدت ۳ ساعت قرار گرفت. بعد از انجام فیلتراسیون، جاذب احیاء شده چندین بار با آب مقطر شستشو داده شد و پس از خشک شدن دوباره در فرآیند جذب رنگ استفاده شد. این چرخه جذب/دفع ۴ بار انجام شد.

نتایج و بحث

مشخصات کربن فعال سنتز شده و اصلاح شده

در جدول (۱) بازده فرآیند تولید کربن فعال، درصد خاکستر، جرم حجمی توده‌ای جاذب و pH_{ZPC} برای کربن فعال سنتز شده از پوست هسته زردآلو و اصلاح شده آن ارائه شده است. بازدهی فرآیند تولید کربن فعال در محدوده قابل قبولی می‌باشند [۲۵]. میزان خاکستر کربن فعال تولید شده نیز پایین است که می‌تواند بیانگر خلوص قابل قبول آن باشد. خاکستر زیاد نشان دهنده‌ی مقادیر زیادی از مواد معدنی در ترکیب ماده‌ی اولیه است، که سبب کاهش تخلخل ماده‌ی اولیه در زمان فرآیند فعال سازی می‌شود، که خود عاملی بر کاهش ظرفیت جذب و کاهش استحکام مکانیکی است [۱۲]. با توجه به داده‌های تخلخل سنجی حاصل از آنالیز BET (ارائه شده در جدول ۲) مشاهده می‌شود که کربن-فعال سنتز شده دارای تخلخل بسیار بالای است و نمودار BJH (شکل ۱، الف) بیانگر ساختار مزوحفره کربن فعال سنتز شده است. طبق داده‌های جدول (۲)، فرآیند اصلاح توسط کلرید آهن سه ظرفیتی باعث کاهش مساحت سطح ویژه کربن-فعال شده است که علت این عامل را

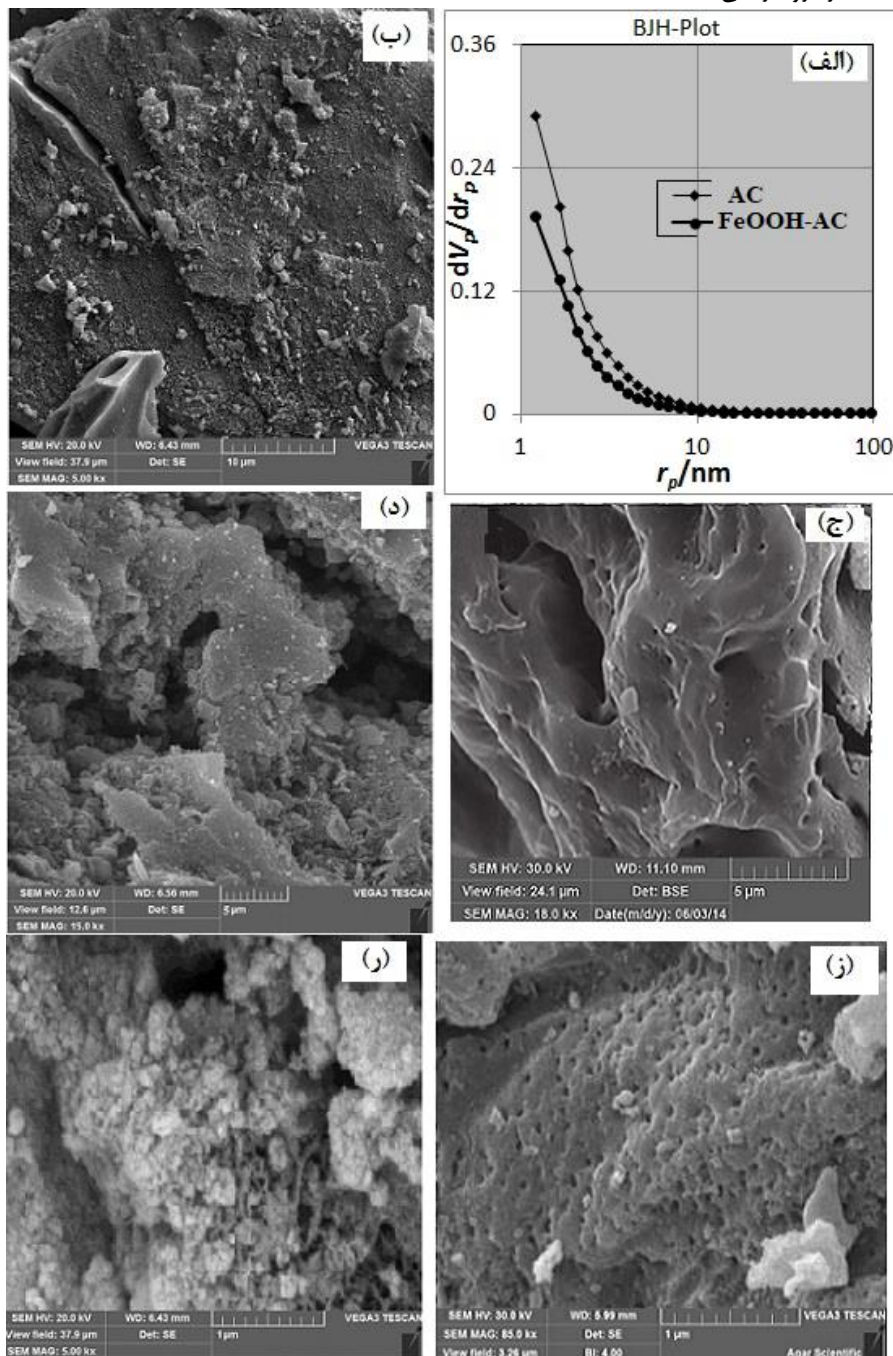
میزان خاکستر نمونه کربن فعال سنتز شده مطابق با استاندارد (ASTM Standard, Designation D2866-94) [۲۳] تعیین شد. pH_{ZPC} یکی از مشخصات جاذب است که در این pH، بار سطحی جاذب صفر است. در pH < pH_{ZPC} سطح جاذب، بار مثبت و در pH > pH_{ZPC} سطح جاذب، بار منفی دارد. برای اندازه‌گیری این پارامتر به شیوه‌ی زیر عمل شد: مقدار ۰/۲ گرم جاذب به ۵۰ میلی لیتر محلول ۰/۱ مولار سدیم کلرید که pH اولیه‌ی آن مشخص است اضافه شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط همزده شد (با استفاده از شیکر انکوباتور). با اضافه کردن جاذب، pH محلول به دلیل باردار شدن سطح جاذب تغییر می‌کند. در واقع گروه‌های عاملی جاذب در این محیط باردار می‌شوند و باعث تغییر pH محلول می‌گردند. پس از گذشت ۲۴ ساعت فیلتراسیون انجام شد و pH محلول‌های باقیمانده تعیین شد. pH نمونه‌ای که بعد از ۲۴ ساعت تماس با جاذب تغییر نکرده است به عنوان pH_{ZPC} بیان می‌شود [۲۰]. مساحت سطح ویژه، حجم کل حفرات و قطر متوسط حفرات کربن فعال تولید شده و اصلاح شده با استفاده از هم‌دماهای جذب و دفع نیتروژن در دمای ۷۷ کلوین با تئوری BET¹ محاسبه شدند (دستگاه مورد استفاده: BELSORP miniII, Japan). به منظور شناسایی گروه‌های عاملی سطح کربن فعال تولید شده و اصلاح شده از آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR²) با دستگاه مدل Spectrom 2 شرکت PerkinElmer استفاده شد. همچنین مورفولوژی سطح و تخلخل جاذب‌های سنتز شده توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM³) مدل TESCAN-Vega3، مورد بررسی گرفت. به منظور تعیین ساختار کربن فعال سنتز شده و کربن فعال اصلاح شده و تعیین نوع ساختار آهنگار موجود در سطح کربن فعال، آنالیز XRD توسط دستگاه Rigaku Ultima IV, Japan استفاده شد.

آزمایش‌های جذب سطحی رنگ متیل اورنژ:

به منظور بررسی اثر pH محلول بر میزان جذب رنگ متیل اورنژ توسط جاذب‌های AC و FeOOH-AC، مقدار ۰/۰۵ گرم از جاذب به ۵۰ میلی لیتر محلول رنگ با غلظت اولیه (Cini (mg/L)) ۱۰۰ mg/L با pH مشخص (در محدوده ۱ تا ۱۰ و تنظیم شده با محلول‌های اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم) در ارلن‌مایر ۱۰۰ میلی لیتر اضافه شد. سپس ارلن‌ها با سرعت ۱۸۰ دور بر دقیقه در شیکر انکوباتور (مدت زمان ۴ ساعت) هم زده شدند. در ادامه محتوی داخل ارلن‌ها به وسیله‌ی کاغذ صافی فیلتر شده و محلول زیر کاغذ صافی جهت تعیین غلظت رنگ باقیمانده در محلول (Cb (mg/L)) توسط دستگاه UV (z-2000, Hitachi) آنالیز شد و برای محاسبه درصد حذف استفاده شد. آزمایش‌های سینتیکی جهت بررسی اثر زمان بر ظرفیت جذب جاذب‌ها و تعیین سینتیک واکنش به شرح زیر انجام شد: ۰/۰۵ گرم جاذب (m) به ۰/۰۵ لیتر (V) محلول رنگ متیل اورنژ (با غلظت اولیه ۱۰۰ mg/L) با pH بهینه برای هر جاذب در ۹ ارلن به صورت جداگانه اضافه شد. سپس این ارلن‌ها برای مدت زمان‌های ۵ تا ۳۶۰ دقیقه در شیکر انکوباتور با

- 1- Brunauer-Emmett-Teller
- 2- Fourier-transform infrared spectroscopy

می‌توان انسداد منافذ توسط نانوساختارهای آهن تشکیل شده بر روی سطح آن دانست [۲۶]. البته همان‌طور که نمودار BJH نشان می‌دهد کربن فعال اصلاح شده نیز مزوحفره می‌باشند.



شکل ۱- الف: نمودار BJH جاذبه‌های سنتز شده؛ تصاویر SEM جاذبه‌های: ب؛ ج، ز؛ AC؛ د، ر؛ FeOOH-AC

پراش حاصل از آنالیز XRD برای کربن فعال و کربن فعال اصلاح شده در شکل (۲) ارائه شده است. در الگوی پراش کربن فعال هیچ پیک تیزی وجود ندارد و این بیانگر ساختار آمورف کربن فعال سنتز شده است. در الگوی پراش کربن فعال اصلاح شده پیک‌های در 2θ برابر با $33/6$ درجه، 36 درجه و $40/5$ درجه وجود دارد که می‌تواند نشان دهنده تشکیل FeOOH بر روی سطح کربن فعال است [۲۷]. طیف حاصل از

شکل (۱، ج، ز) که از طریق میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از سطح کربن فعال تهیه شده است، بیانگر سطح متخلخ جاذب سنتز شده می‌باشد. که با نتایج آنالیز BET همخوانی دارد. تصاویر ارائه در شکل (۱ د و ر) سطح کربن فعال اصلاح شده (FeOOH-AC) را نشان می‌دهد. در تصاویر جاذب اصلاح شده حضور یک پوشش و ساختارهای نانو که احتمالاً نانوذرات آهن می‌باشند، واضح است [۱۹، ۲۶]. الگوی

جدول ۱- ویژگی‌های فیزیکی جاذب‌ها

ویژگی فیزیکی جاذب	
جرم حجمی (kg/m ³)	کربن فعال: 229 کربن فعال اصلاح شده: 233
بازده (%)	46.6
خاکستر (%)	7
pH _{ZPC}	کربن فعال: 5 کربن فعال اصلاح شده: 4.1

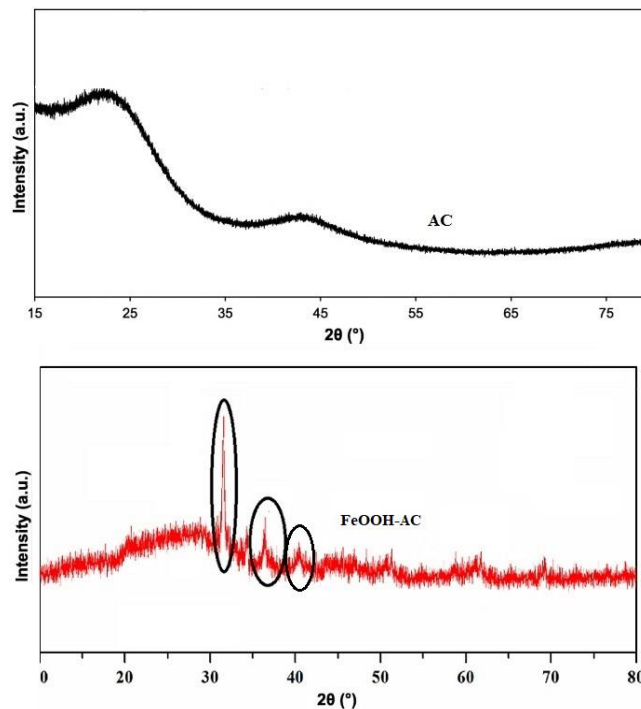
جدول ۲- ویژگی‌های تخلخلی جاذب‌ها با استفاده از روش

BET

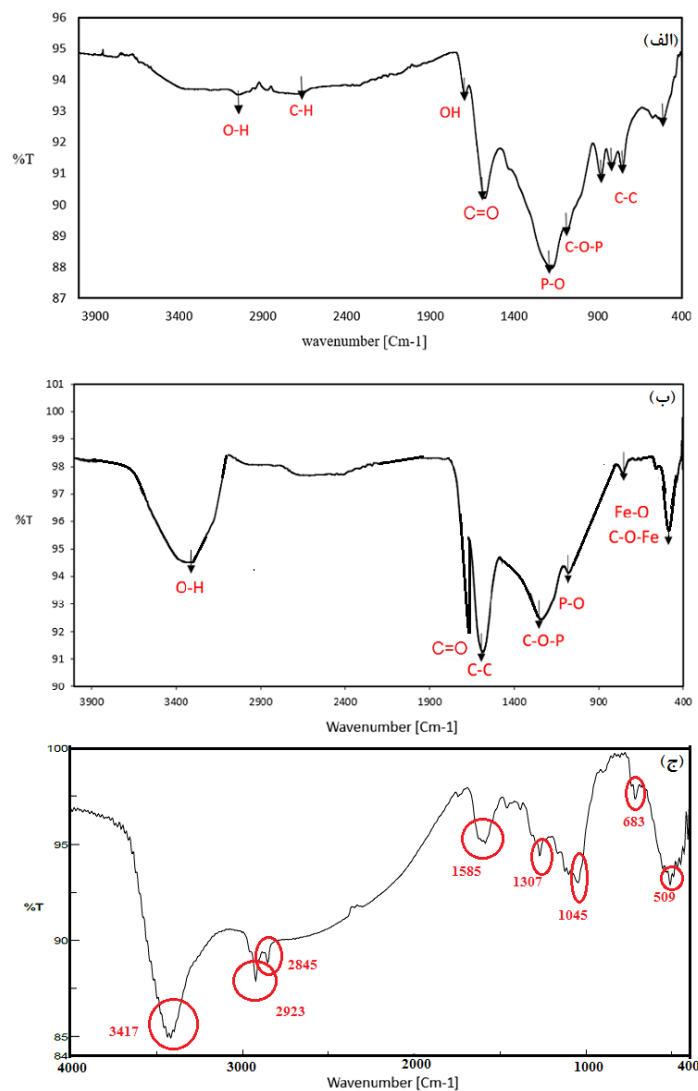
نام جاذب	ویژگی		
	مساحت سطح ویژه (m ² /g)	حجم کل خفرات (cm ³ /g)	قطر متوسط خفرات (nm)
AC	1223.6	0.8819	2.883
FeOOH-AC	950.41	0.615	2.588

در شکل (۳-ج) طیف کربن فعال اصلاح شده بعد از جذب رنگ متیل اورانژ ارائه شده است. پیک در طول موج ۳۲۰۰ در طیف قبل از جذب، به پیک در طول موج ۳۴۱۷ منتقل شده است و همچنین شدت آن بیشتر شده است. بعد از انجام فرآیند جذب، پیک‌های جدیدی در طول موج‌های ۲۸۴۵ و ۲۹۲۳ ایجاد شده است. پیک موجود در طول موج ۱۶۹۰ که مربوط به ارتعاشات کششی C=O است، به طول موج ۱۵۸۵ منتقل شده است و شدت آن نیز تغییر کرده است.

آنالیز FT-IR کربن فعال سنتز شده و نمونه اصلاح شده در شکل (۳) نشان داده شده است. در شکل (۳ الف) که طیف کربن فعال سنتز شده را نشان می‌دهد، پیک در ناحیه ۳۳۰۰ مربوط به گروه هیدروکسید (O-H) است که می‌تواند مربوط به O-H ترکیبات فنولی و کربوکسیلیک اسید باشد. پیک در ناحیه ۲۶۰۰ مربوط به ارتعاشات کششی C-H آلیفاتیک است. پیک در ناحیه ۱۶۹۰ مربوط به ارتعاشات کششی C=O است که به گروه‌های کربوکسیلیک اختصاص داده شده است. پیک در ناحیه ۱۱۸۰-۱۰۸۰ به فسفات‌های ناشی از فعال شدن اسید فسفریک اختصاص دارد. پیک در ناحیه ۱۱۸۰ را می‌توان به ارتعاشات کششی P=O در پلی‌فسفات‌ها و ارتعاشات کششی O-C در یک اتصال P-O-C و به ارتعاش کششی P=OOH اختصاص داد. پیک در ناحیه ۱۰۸۰ را می‌توان به پیوند یونیزه‌ی P⁺-O⁻ در استرهای فسفات و در ارتعاشات کششی P-O-P (پلی‌فسفات) نسبت داد [۲۸]. پیک در ناحیه ۸۰۰-۵۰۰ مربوط به ارتعاشات کششی C-C می‌باشد [۲۹-۳۰]. در شکل (۳-ب) در تجزیه طیفی جاذب کربن فعال-نانوساختار آهن پیک در ناحیه ۳۲۰۰ به ارتعاشات کششی O-H مرتبط است. پیک در ناحیه ۱۶۹۰ مربوط به ارتعاشات کششی C=O است که بیانگر پیوند دوگانه کربونیل در ساختار کربوکسیلیک اسید است. پیک در نزدیکی ناحیه ۱۵۸۰ مربوط به ارتعاشات کششی C=C می‌باشد. پیک در ناحیه ۱۱۹۰ مرتبط با فسفات‌های ناشی از فعال شدن اسید فسفریک است [۲۸، ۳۱]. پیک در ناحیه ۴۷۰-۸۰۰ را می‌توان به پیوندهای C-O-Fe و Fe-O اختصاص داد [۱۹، ۳۳-۳۲]. به دلیل اثر اصلاح شده با یونهای آهن (Fe³⁺) با افزایش بارهای مثبت روی سطح جاذب بهبود جذب رنگ متیل اورنژ انتظار می‌رود. بارهای مثبت آهن تمایل به یون‌های رنگ متیل اورنژ با بار منفی دارند، بنابراین مقدار حذف ناخالصی افزایش می‌یابد.



شکل ۲- الگوی پراش XRD برای کربن فعال و FeOOH-AC



شکل ۳- طیف‌سنجی مادون قرمز برای (الف) کربن فعال، (ب) کربن فعال اصلاح شده، (ج) کربن فعال اصلاح شده بعد از جذب رنگ متیل اورانژ

است. همانطور که داده‌های روی نمودار نشان می‌دهد برای جذب با کربن فعال سنتز شده حداکثر میزان حذف رنگ در pH برابر با ۴ و برای جذب با کربن فعال اصلاح شده در pH برابر با ۳ بدست آمده است. در شکل ۴ ج ساختار رنگ متیل اورانژ نشان داده شده است که در محیط آبی به صورت آنیون با گروه سولفونیک با بار منفی است. در $pH < pZPC$ سطح کربن فعال به دلیل پروتونه شدن گروه‌های اکسیژندار مثبت است که در شکل ۴ الف نشان داده شده است. هم-چنین، نانوذرات $FeOOH$ موجود بر سطح کربن فعال در محیط آبی به صورت $Fe-O-H$ وجود دارند که در محیط اسیدی ($pH < pZPC$) پیوند $Fe-O-H$ پروتونه شده و کاتیون $Fe-OH_2^+$ بر روی سطح جاذب $FeOOH-AC$ تشکیل می‌شوند (شکل ۴ الف) [۳۴]. این گروه‌های مثبت با مکانیسم جذب الکترواستاتیک آنیونهای رنگ متیل اورانژ را

پیک مربوط به ارتعاشات کششی $C=C$ از بین رفته است. پیک‌های جدیدی در طول موج‌های ۱۳۰۷ و ۱۰۴۵ ایجاد شده است. پیک‌های موجود در ناحیه ۴۷۰ تا ۸۰۰ که مربوط به پیوندهای $Fe-O$ و $C-O-Fe$ بودند، دچار تغییراتی شده اند و پیک‌های در طول موج ۶۸۵ و ۵۰۹ ایجاد شده است. ظهور پیک‌های جدید و تغییرات ایجاد شده مربوط به پیک‌های قبلی موجود در طیف جاذب بیانگر برهمکنش‌های بین گروه‌های عاملی سطح کربن فعال اصلاح شده با مولکول رنگ متیل اورانژ می‌باشد.

نتایج جذب متیل اورانژ

اثر pH بر روی میزان جذب متیل اورانژ:

نتایج حاصل از اثر pH محلول بر میزان جذب رنگ متیل اورانژ توسط کربن فعال سنتز شده و اصلاح شده در شکل (۴ ب) نشان داده شده

و مدل نفوذ درون ذره‌ای آنالیز شدند (شکل ۵). معادلات ریاضی این مدل‌ها در رابطه‌های (۳)، (۴) و (۵) ارائه شده‌اند.

$$q = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (۱)$$

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (۴)$$

$$q = K_{id}(t)^{0.5} \quad (۵)$$

در این معادلات q و q_e به ترتیب مقدار رنگ جذب شده (mg/g) در زمان t و در زمان تعادل می‌باشند. k_1 ثابت سرعت جذب درجه اول K_2 (min^{-1}) (g/mg.min) ثابت سرعت درجه دو و K_{id} ثابت سرعت نفوذ درون ذره‌ای (min^{-1}) می‌باشند. ثوابت این مدل‌ها و ضریب رگرسیون (R^2) حاصل در جدول (۳) نشان داده شده است.

با توجه به بررسی‌های انجام شده در این آزمایش، مشاهده می‌شود که ضرایب (R^2) برای هر دو جاذب استفاده شده برای مدل سینتیکی درجه دوم بالاترین مقدار است. همچنین مقدار q_e پیش‌بینی شده توسط مدل مرتبه دوم (ارائه شده در جدول (۳)) به مقدار q_e تجربی (۸۳/۴۶ mg/g) برای جذب با AC و ۱۰۰ mg/g برای جذب با FeOOH-AC بسیار نزدیک است و بیانگر تطبیق این مدل با داده‌های حاصل از آزمایش‌های صورت گرفته است. این موضوع نشان می‌دهد که در مرحله چهارم فرآیند جذب، جذب شیمیایی و جذب فیزیکی هر دو وجود دارند، ولی جذب شیمیایی غالب است و سرعت جذب علاوه بر تخلخل سطح جاذب، به تعداد مکان‌های جذب سطحی موجود در سطح جاذب نیز بستگی دارد [۳۵]. مدل نفوذ درون ذره‌ای از جمله مدل‌های سینتیکی بر پایه نفوذ است و اگر این مدل با داده‌های تجربی تطابق داشته باشد و عرض از مبدا آن صفر باشد، بیانگر اهمیت نفوذ درون ذره‌ای (مرحله سوم) نسبت به نفوذ فیلمی (مرحله دوم) می‌باشد. با توجه به صفر نبودن عرض از مبدا برای مدل نفوذ درون ذره‌ای می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند نفوذ شامل چند مرحله می‌باشد و هر دو مرحله نفوذ فیلمی و درون ذره‌ای از اهمیت برخوردار می‌باشند. آنالیز داده‌های سینتیکی با مدل‌های واکنشی و نفوذی نشان داد که برای جاذب‌های بکار برده شده نفوذ فیلمی و درونی هر دو مراحل مهم و تاثیرگذار می‌باشند [۳۶].

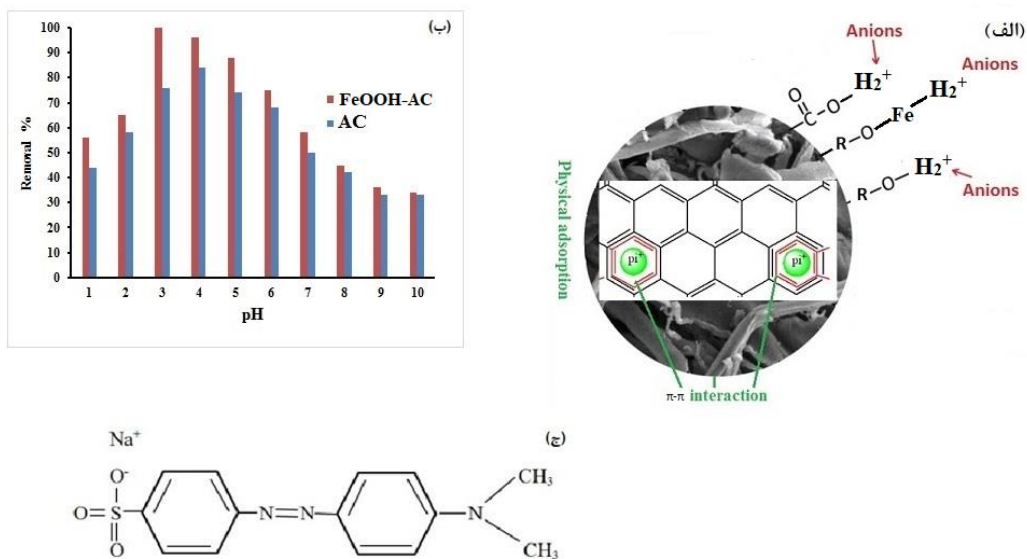
جذب می‌کنند. در $\text{pH} > \text{pH}_{ZPC}$ به دلیل دپروتونه شدن گروه‌های اکسیژندار سطح جاذب منفی میشود و این امر باعث دفعه الکترواستاتیک بین آنیون‌های رنگ متیل اورنژ و سطح با بار منفی جاذب و کاهش میزان جذب می‌شود. میزان جذب کم مشاهده شده در مقادیر بالای pH میتواند به دلیل جذب مولکولهای رنگ در ساختار حفره‌ای جاذب (جذب فیزیکی) باشد. مکانیسم دیگری که می‌تواند در جذب متیل اورنژ موثر باشد پیوند $\pi-\pi$ بین حلقه-های بنزن موجود در ساختار رنگ و حلقه‌های آروماتیکی موجود در ساختار گرافیت گون کربن فعال است. داده‌ها بیانگر افزایش توانایی جذب کربن فعال سنتز شده بعد از اصلاح با گروه‌های عاملی آهن‌دار است که مکان-های جذب مثبت بیشتری بر روی سطح جاذب می‌کنند.

سینتیک جذب سطحی رنگ متیل اورنژ:

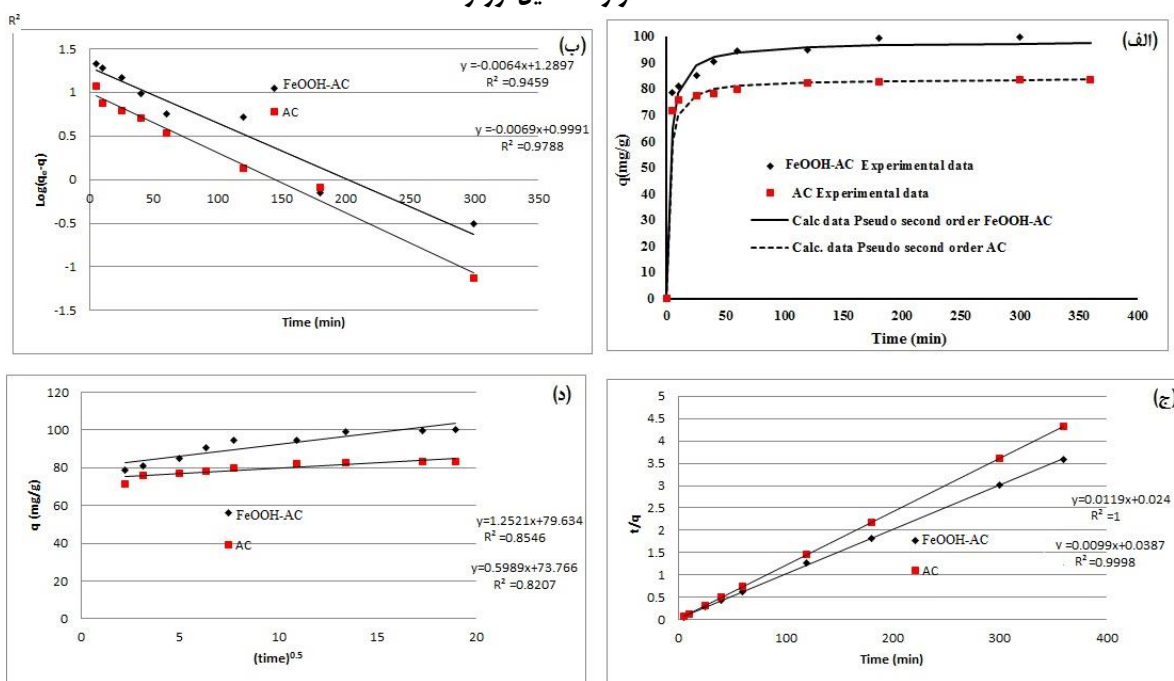
نتایج حاصل از آزمایشات سینتیک فرآیند در شکل ۵ نمودار الف نشان داده شده است. در این قسمت ظرفیت جذب بر حسب میلی گرم جذب شونده به گرم جاذب و زمان بر حسب دقیقه می‌باشد. بر اساس این نمودارها، اثر زمان بر ظرفیت جذب کاملاً مشهود است، و فرآیند بعد از گذشت ۱۰۰ دقیقه به تعادل کامل رسیده است و بعد از ۱۰۰ دقیقه تغییری در میزان جذب با گذشت زمان ایجاد نشده است. با توجه به شکل ۵ در ابتدای فرآیند جذب (۱۰ دقیقه اول)، شیب تند است، این مطلب نشان دهنده سرعت جذب بالا در ابتدای فرآیند است که می‌تواند به دلایل زیر باشد: -اختلاف غلظت بالا بین محلول بالک و سطح جاذب (نیرو محرکه بالا)

-مساحت سطح ویژه بالا و مکان‌های جذب مثبت موجود بر روی سطح که در اختیار مولکولهای رنگ متیل اورنژ برای جذب هستند
-ساختار مزوحفره سطح جاذبها (AC و FeOOH-AC) که جذب مولکولهای بزرگ رنگ را آسان می‌کند.

بعد از گذشت مدت زمانی و افزایش در غلظت مولکولهای رنگ بر روی سطح جاذب، اختلاف غلظت بین محلول بالک و سطح جاذب (نیرو محرکه) کاهش می‌یابد. همچنین مکانهای جذب مثبت موجود بر روی سطح نیز کاهش می‌یابد و همچنین میزان مزوحفره موجود در سطح جاذب کاهش می‌یابد و مولکولهای بزرگ رنگ برای جذب باید از حفرات کوچکتر عبور کنند که خود این امر نیاز به مدت زمان بیشتری دارد. این عوامل باعث کاهش سرعت جذب بعد از ۱۰ دقیقه از شروع فرآیند می‌شوند و فرآیند در ۱۰۰ دقیقه به تعادل می‌رسد. داده‌های حاصل از آزمایش سینتیکی با مدل‌های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم



شکل ۴- الف: مکانیسم‌های جذب؛ ب: اثر pH محلول بر میزان حذف رنگ متیل اورنژ برای جاذب‌های AC و FeOOH-AC؛ ج: ساختار رنگ متیل اورنژ



شکل ۵- الف: میزان رنگ جذب شده (q) بر حسب زمان برای جاذب‌ها؛ ب: تطبیق داده‌ها با مدل شبه مرتبه اول؛ ج: تطبیق داده‌ها با مدل شبه مرتبه دوم؛ (د): تطبیق داده‌ها با مدل نفوذ درون ذره‌ای

جدول ۳- ثوابت و ضریب رگرسیون مدل‌های سینتیکی بررسی شده

نام جاذب	مدل سینتیکی مرتبه اول			مدل سینتیکی مرتبه دوم			مدل نفوذ درون ذره ای		
	R ²	q _e	k ₁	R ²	q _e	K ₂	R ²	عرض از مبدا	K _{id}
AC	0.978	12.067	0.016	1.000	84.033	0.006	0.821	73.766	0.599
FeOOH-AC	0.946	19.484	0.015	0.999	101.010	0.003	0.855	79.634	1.252

تبادل و ترمودینامیک جذب سطحی رنگ متیل اورنژ:

از مطالعات تعادلی جهت تعیین ظرفیت جذب استفاده می‌شود [۳۷]. از این رو بررسی ایزوترم جذب تعادلی در طراحی یک فرآیند جذب سطحی پر اهمیت می‌باشد. نتایج حاصل از آزمایش‌های تعادلی (شکل ۶ الف و ب) با مدل‌های لانگمویر، فرنلیچ و دوینین-رادوشکوچ (D-R) تطبیق داده شدند. معادلات ریاضی این مدل‌ها در رابطه‌های (۶)، (۷) و (۸) و (۹) ارائه شده‌اند.

$$q_e = q_{max} K_L C_b / (1 + K_L C_b) \quad (۶)$$

$$q_e = K_F C_b^{1/n} \quad (۷)$$

$$q_e = q_{max} \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{\varepsilon}{E}\right)^2\right) \quad (۸)$$

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_b}\right) \quad (۹)$$

در این روابط q_e مقدار رنگ جذب شده بر واحد جرم جاذب در لحظه تعادل (mg/g)، q_{max} حداکثر ظرفیت جذب جاذب متناظر با پوشش تک لایه‌ای می‌باشد، یا به عبارت دیگر ظرفیت جذب سطحی بیشینه (mg/g) می‌باشد. K_L مقدار ثابت تعادل لانگمویر و K_F مقدار ثابت تعادل فرنلیچ هستند که به ترتیب بیانگر انرژی آزاد جذب و ظرفیت نسبی جاذب می‌باشند. پارامتر ε پتانسیل پلانی است که با غلظت تعادلی C_b ارتباط دارد و پارامتر E انرژی آزاد متوسط جذب سطحی در ازای هر مولکول جذب‌شونده است. در جدول (۴) اطلاعات به دست آمده از این سه مدل، که شامل ثوابت و ضریب رگرسیون مربوط به این ایزوترم‌ها می‌باشد، ارائه شده است. با توجه به نتایج مدل لانگمویر با داده‌های تجربی تطابق بیشتری دارند (شکل ۶ الف و ب). ایزوترم جذب لانگمویر در حقیقت برآوردی از وجود پوشش تک لایه‌ای مواد جذب‌شونده بر روی سطح خارجی مواد جاذب را ارائه می‌دهد. با استفاده از این ایزوترم حداکثر ظرفیت جذب (q_{max}) را برای جاذب می‌توان محاسبه نمود. در حقیقت این مقدار نشان می‌دهد که در صورت فراهم بودن شرایطی از جمله زمان کافی جهت تماس بین جاذب و جذب‌شونده و در نهایت به تعادل رسیدن فرآیند جذب، مقدار مواد جذب‌شونده بر واحد جرم جاذب می‌تواند به اندازه‌ی مقدار q_{max} جذب شود، که این مطلب نشان دهنده‌ی پوشش یک لایه از جذب‌شونده بر روی سطح جاذب می‌باشد. در این قسمت با بررسی این ایزوترم بیشترین مقدار جذب مشاهده شده برای جاذب AC و FeOOH-AC به ترتیب ۱۷۴/۶ و ۲۴۹ میلی‌گرم بر گرم محاسبه شد که قابل مقایسه با حداکثر ظرفیت جذب دیگر جاذب‌های ارائه شده در جدول (۵) برای حذف متیل اورنژ می‌باشد [۳۸-۴۶]. مطابق با نتایج حاصل از مدل لانگمویر حداکثر ظرفیت جذب (q_{max}) و ثابت تعادل لانگمویر K_L (مربوط به انرژی آزاد جذب) جاذب اصلاح شده با آهن (FeOOH-AC) نسبت به کربن‌فعال (AC) افزایش یافته است که این افزایش در ظرفیت جذب و انرژی آزاد جذب می‌تواند به دلیل ایجاد مکانهای جذب مثبت آهن ($Fe-O-H_2^+$) در سطح جاذب اصلاح شده

باشد که با مکانیسم جذب الکترواستاتیک رنگ متیل اورنژ را جذب می‌کنند.

برای تعیین پارامترهای ترمودینامیکی فرآیند جذب سطحی، آزمایش تعادلی در سه دمای مختلف انجام شد و نتایج حاصل توسط ایزوترم تعادلی لانگمویر تطبیق داده شدند و پارامترهای این مدل در هر دما تعیین شدند (جدول ۶). به‌منظور محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی از جمله ΔG° (kJ mol⁻¹), ΔH° (kJ mol⁻¹) و ΔS° (kJ mol⁻¹K⁻¹)^۱ که به ترتیب عبارتند از تغییر انرژی آزاد گیبس، آنتالپی و آنتروپی، از رابطه‌های زیر استفاده شد.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_L) \quad (۱۰)$$

$$\ln(K_L) = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (۱۱)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (۱۲)$$

سه پارامتر مهم ترمودینامیکی فرآیند جذب که شامل ΔH° , ΔG° و ΔS° ، با در نظر گرفتن ثابت K_L مدل لانگمویر (در ۳ دما) و همچنین رسم معادله‌ی van't Hoff (رابطه (۱۱)) (شکل ۶ ج، د) محاسبه گردید و مقادیر آن در جدول (۷) گزارش شده است. در این رابطه‌ها، پارامتر K_L ثابت تعادل ایزوترم لانگمویر می‌باشد برای جذب با هر دو جاذب با افزایش دما، حداکثر ظرفیت جذب جاذب، q_{max} مقداری کاهش داشته است و ثابت لانگمویر، K_L روندی کاهشی از خود نشان می‌دهد. این رفتار حاکی از گرمازا بودن فرآیند جذب سطحی عامل جذب شونده رنگ متیل اورنژ با کربن فعال هسته زردآلو و اصلاح شده آن است که منفی بودن مقدار پارامتر ΔH° بیانگر این موضوع می‌باشد. مقادیر منفی تغییرات انرژی آزاد گیبس به‌منعنی خودبخودی بودن فرآیند جذب است. مقدار آنتالپی برای جذب با کربن‌فعال کمتر از ۸۰ کیلو ژول بر مول (-۵۱ kJ.mol^{-1}) بوده و بنابراین جذب اغلب به صورت فیزیکی بوده است، ولی برای جذب رنگ با جاذب FeOOH-AC مقدار آنتالپی بیشتر از ۸۰ کیلوژول بر مول (-۹۴ kJ.mol^{-1}) است که بیانگر غالب بودن جذب شیمیایی است.

احیاء جاذب در چرخه‌های متوالی جذب

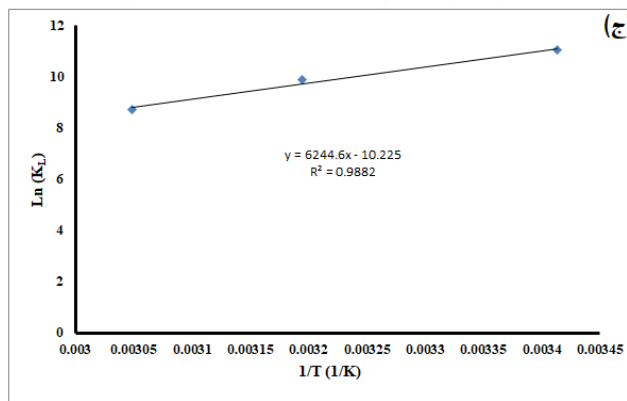
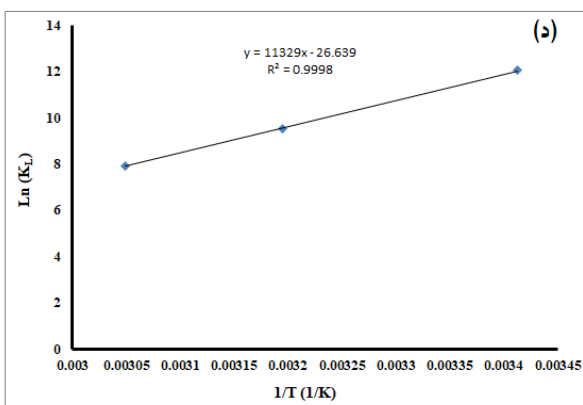
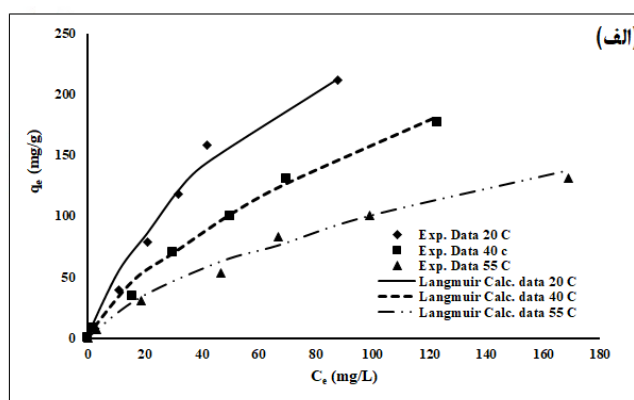
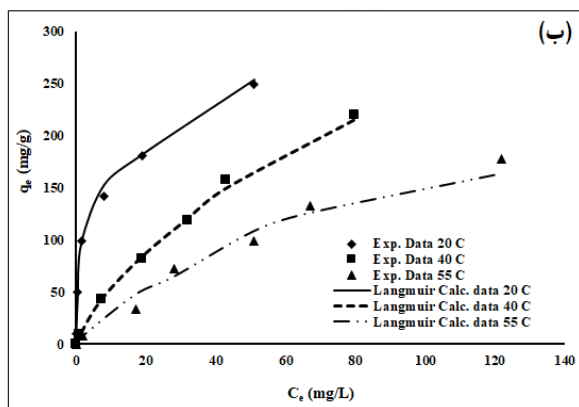
شکل (۷) درصد حذف رنگ توسط جاذب FeOOH-AC را در چهار چرخه نشان می‌دهد. داده‌های موجود در این شکل نشان دهنده کاهش ۱۱/۵ درصدی توانایی حذف جاذب پس از ۴ بار استفاده است (۱۰۰ درصد حذف در اولین استفاده و ۸۸/۵ درصد در استفاده چهارم). این نتیجه توانایی بالای جاذب آماده شده را برای استفاده در چرخه‌های متوالی جذب/واحد در کاربردهای صنعتی نشان می‌دهد. این کاهش توانایی حذف می‌تواند به دلیل از بین رفتن FeOOH-AC در طی سیکل‌های متوالی و کاهش مقدار جاذب در سیکل‌های بعدی باشد. همچنین ممکن است به دلیل حذف ناقص مولکول‌های رنگ متیل اورنژ از منافذ و سطح جاذب در فرآیند دفع، برخی از منافذ سطح جاذب در سیکل بعدی در دسترس نباشد.

جدول ۵- مقایسه حداکثر ظرفیت جذب جاذب سنتز شده با دیگر جاذبها

جاذب	Q max (mg/g)	مرجع
کربن فعال سنتز شده از پسماند پرتقال و لیمو	۳۳	[۲۴]
نانو پودر MA LDH ⁸	۵۸۳	[۳۸]
پسماند قهوه اصلاح شده	۶۲/۵	[۳۹]
کامپوزیت پلی آنیلین دوپ شده با اکسید کربات	۱۰۹/۹۷	[۴۰]
نانو کامپوزیت Agar/GO/ZnO NPs	۱۸/۲۵	[۴۱]
خاک رس اصلاح شده	۱۵/۵۸	[۴۲]
کامپوزیت کیتوسان اصلاح شده	۴۵۳/۱۵	[۴۳]
نانو کامپوزیت کیتوسان/ نانوذرات سیلیکا	۲۹۴	[۴۴]
کربن فعال سنتز شده از ضایعات کشاورزی	۲۴۶/۵	[۴۵]
کامپوزیت مغناطیسی کربن فعال/ NiFe ₂ O ₄	۱۸۲/۸۲	[۴۶]
FeOOH-AC	۲۴۹	کار حاضر

جدول ۴- پارامترهای مدل ایزوترم برای جذب متیل اورنژ بر روی جاذبهای AC و FeOOH-AC

ایزوترم	پارامتر	جاذب	مقادیر
لانگمویر	K _L (L/mg)	AC	0.188
		FeOOH-AC	0.517
	q _{max} (mg/g)	AC	174.600
		FeOOH-AC	249.000
	R _L	AC	0.347 -
		FeOOH-AC	0.017
FeOOH-AC		0.163-0.006	
فرنلیدج	R ²	AC	0.990
		FeOOH-AC	0.998
	K _F (L/g)	AC	21.657
		FeOOH-AC	47.760
	n	AC	1.670
		FeOOH-AC	1.891
D-R	R ²	AC	0.908
		FeOOH-AC	0.928
	E(kj/Mol)	AC	11.180
		FeOOH-AC	11.180
	q _m	AC	0.002
		FeOOH-AC	0.003
R ²	AC	0.968	
	FeOOH-AC	0.967	



شکل ۶- داده‌های تعادلی در دماهای مختلف با ایزوترم لانگمویر برای جاذب (الف) AC و (ب) FeOOH-AC؛ رسم معادله van't Hoff برای جذب سطحی متیل اورنژ توسط جاذب (ج) AC و (د) FeOOH-AC

⁸ MgAl Layered Double Hydroxide

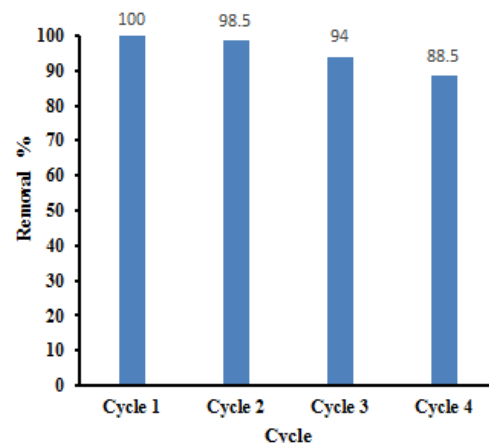
جدول ۶- پارامترهای مدل ایزوترم لانگمویر در ۳ دمای متفاوت برای جذب رنگ بر روی جاذب‌های AC و FeOOH-AC

جاذب	پارامتر	دما		
		20 ° C	40 ° C	55 ° C
AC	K _L (L/mg)	0.188	0.059	0.019
FeOOH-AC		0.517	0.042	0.008
AC	q _{max} (mg/g)	174.900	140.845	129.870
FeOOH-AC		249.000	181.820	147.060
AC	R ²	0.999	0.998	0.997
FeOOH-AC		0.998	0.997	0.988

جدول ۷- پارامترهای ترمودینامیکی جاذب AC و FeOOH-AC

R ²	ΔS ⁰ (kJ/mol.K)	ΔH ⁰ (kJ/mol)	ΔG ⁰ (kJ/mol)	K _L (mol/l)	جاذب	دما(k)
0.988	-0.085	-51.915	-26.867	61664.000	AC	293
			-25.681	19319.200		313
			-23.798	16166.400		328
0.999	-0.221	-94.189	-29.332	169576.000	FeOOH-AC	293

جذب با کربن فعال اصلاح شده در pH برابر با ۳ حاصل می‌شود. با بررسی نتایج سینتیکی، مدل سینتیکی مرتبه دوم برای هر دو جاذب AC و FeOOH-AC با داده‌های تجربی سازگاری داشت. از انطباق داده‌های حاصل از آزمایش‌های تعادلی جذب رنگ برای جاذب‌های AC و FeOOH-AC، با مدل‌های لانگمویر، فرندلیچ و دوبینین رادوشکویچ، مدل لانگمویر نسبت به سایر مدل‌ها تطابق بالاتری نشان داد. بنابراین سطح جاذب همگن و جذب تک لایه در نظر گرفته می‌شود. حداکثر ظرفیت جذب با استفاده از مدل لانگمویر برای جاذب AC و FeOOH-AC، به ترتیب ۱۷۴/۶ و ۲۴۹ میلی‌گرم رنگ/ بر گرم جاذب، حاصل گردید. طبق محاسبات ترمودینامیکی صورت گرفته فرآیند جذب سطحی رنگ متیل اورنژ با کربن فعال هسته زردآلو و اصلاح شده آن گرمازا و خودبخودی می‌باشد. انجام چرخه‌های متوالی جذب و واجذب نشان از قابلیت احیاء و استفاده مجدد جاذب سنتز شده دارد که این مهم یک ویژگی خیلی مهم جهت انتخاب یک جاذب برای استفاده در ابعاد صنعتی می‌باشد.



شکل ۷- درصد حذف رنگ متیل اورنژ در چرخه‌های متوالی جذب/دفع با جاذب FeOOH-AC

نتیجه گیری

در این تحقیق، کربن فعال از فعال‌سازی شیمیایی پوست هسته زردآلو سنتز شد و به وسیله‌ی گروه‌های عاملی آهندار به‌منظور افزایش عملکرد اصلاح گردید. با استفاده از آنالیزهای شناسایی ساختار متخلخل (مزوحفره) و حضور گروه‌های عاملی آهندار موجود بر سطح جاذب سنتز شده تایید گردید. با بررسی اثر pH محلول مشخص شد که حداکثر میزان حذف رنگ برای جذب با کربن فعال در pH برابر با ۴ و برای

تشکر و قدردانی

این پژوهش بخشی از کار پژوهشی نویسندگان و در راستای برنامه جامع علمی مصوب نویسنده مسئول مقاله است. نویسندگان مقاله از حمایت مالی و معنوی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه یاسوج برای انجام این پژوهش تشکر و قدردانی می‌کنند.

References

- [1] Shaikh, W.A., Islam, R.U., Eakraborty, S., Stable silver nanoparticle doped mesoporous biochar-based nanocomposite for efficient removal of toxic dyes, *J. Environ. Chem. Eng.*, 9, 104982, 2021.
- [2] Jemai, R., Djebbi, M.A., Boubakri, S., Rhaiem, H. B., Haj Amara, A. B. Effective removal of methyl orange dyes using an adsorbent prepared from porous starch aerogel and organoclay, *Colorants* 2, 209-229, 2023.
- [3] Majumdar, R., Shaikh, W.A., Chakraborty, S., Chowdhury, S.R., A review on microbial potential of toxic azo dyes bioremediation in aquatic system, S. Das, H.R. Dash. (Eds.), *Microbial Biodegradation and Bioremediation*, Elsevier, 241-261, 2022.
- [4] Nikfar, S., Jaberidoost, M., Dyes, *Colorants*, J.L. Coz Encyclopedia of Toxicology, Elsevier, 252-261, 2014.
- [5] Rafii, F., Hall, J.D., Cerniglia, C., Mutagenicity of azo dyes used in foods, drugs and cosmetics before and after reduction by *Clostridium* species from the human intestinal tract, *Food Chem. Toxicol.*, 35, 897-901, 1997.
- [6] Shaikh, W.A., Chakraborty, S., Islam, R.U., UV-assisted photo-catalytic degradation of anionic dye (Congo red) using biosynthesized silver nanoparticles: a green catalysis, *Desalin. Water Treat.*, 130, 232-242, 2018.
- [7] Shaikh, W.A., Chakraborty, S., Islam, R.U., Photocatalytic degradation of rhodamine B under UV irradiation using *Shorea robusta* leaf extract-mediated bio-synthesized silver nanoparticles, *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 17, 2059-2072, 2019.
- [8] Li, W.Y., Chen, F., Wang, S., Binding of reactive brilliant red to human serum albumin: insights into the molecular toxicity of sulfonic azo dyes, *Protein Pept. Lett.*, 17, 621-629, 2010.
- [9] Liu, S., Li, B., Qi, P., Yu, W., Zhao, J., Liu, Y., Performance of freshly generated magnesium hydroxide (FGMH) for reactive dye removal, *Colloid Interface Sci. Commun.*, 28, 34-40, 2019.
- [10] Mahmoodi, N.M., Bashiri, M., Moeen, S.H., Synthesis of nickel-zinc ferrite magnetic nanoparticle and dye degradation using photocatalytic ozonation, *Mater. Res. Bull.*, 47, 4403-4408, 2012.
- [11] Soleimani, M., Kaghazchi, T., Adsorption of gold ions from industrial wastewater using activated carbon derived from hard shell of apricot stones-An agricultural waste, *Bioresour. Technol.*, 99, 5374-5383, 2008.
- [12] Mariana, M., Abdul Khalil, H.P.S., Mistar, E.M., Yahya, E.B., Alfatah, T., Danish, M., Amayreh, M., Recent advances in activated carbon modification techniques for enhanced heavy metal adsorption, *J. Water Process. Eng.*, 43, 102221, 2021.
- [13] Cooper, A. M.; Hristovskib, K. D.; Möller, T.; Westerhoff, P.; Sylvester, P., The effect of carbon type on arsenic and trichloroethylene removal capabilities of iron (hydr) oxide nanoparticle-impregnated granulated activated carbons, *J. Hazard. Mater.*, 183, 381-388, 2010.
- [14] Ranjithkumar, V., Sangeetha, S., Vairam, S. Synthesis of magnetic activated carbon/ α -Fe₂O₃ nanocomposite and its application in the removal of acid yellow 17 dye from

- water, *Journal of Hazardous Materials*, 273, 2014, 127-135.
- [15] Joshi, S., Garg, V. K., Kataria, N., Kadirvelu, K., Applications of Fe₃O₄@AC nanoparticles for dye removal from simulated wastewater, *Chemosphere*, 236, 2019, 124280.
- [16] Saad, M., Tahir, H., Synthesis of carbon loaded γ -Fe₂O₃ nanocomposite and their applicability for the selective removal of binary mixture of dyes by ultrasonic, *Ultrasonics Sonochemistry*, 36, 2017, 393-408.
- [17] Mahmoud, M. E., Khalifa, M. A., El Wakeel, Y. M., Header, M. S., Abdel-Fattah, T. M., Engineered nano-magnetic iron oxide-urea-activated carbon nanolayer sorbent for potential removal of uranium (VI) from aqueous solution, *Journal of Nuclear Materials*, 487, 2017, 13.
- [18] Ho, Y. S., Review of second-order models for adsorption systems, *J. Hazard. Mater.*, 136, 681-689, 2006.
- [19] Sharififard, H., Rezvanpanah, E., Rad, S.H., A novel natural chitosan/activated carbon/iron bio-nanocomposite: Sonochemical synthesis, characterization, and application for cadmium removal in batch and continuous adsorption process, *Bioresour. Technol.*, 270, 562-56, 2018.
- [20] Sharififard, H., Soleimani, M., Performance comparison of activated carbon and ferric oxide hydroxide-activated carbon nanocomposite as vanadium(V) ion adsorbents, *RSC Adv.*, 5, 80650, 2015.
- [21] Sahu, J., Acharya, J., Meikap, B., Optimization of production conditions for activated carbons from Tamarind wood by zinc chloride using response surface methodology, *Bioresour. Technol.*, 101, 1974-1982, 2010.
- [22] Sharififard, H., Soleimani, M., Ashtiani, F.Z., Evaluation of activated carbon and bio-polymer modified activated carbon performance for palladium and platinum removal, *J. Taiwan Inst. Chem.*, 43, 696-703, 2012.
- [23] ASTM Standard, Designation D2866-94, Standard test method for total ash content of activated carbon, 2000.
- [24] Denga Ramutshatsha-Makhwedzha, Avhafunani Mavhungu, Mapula Lucey Moropeng, Richard Mbaya; Activated carbon derived from waste orange and lemon peels for the adsorption of methyl orange and methylene blue dyes from wastewater; *Heliyon* 8 (2022) e09930.
- [25] Gayathiri, M., Pulingam, T., Lee, K.T., Sudesh, Kumar., Activated carbon from biomass waste precursors: Factors affecting production and adsorption mechanism, *Chemosphere*, 294, 133764, 2022.
- [26] Ramya, V., Murugan, D., Lajapathirai, C., Meenatchisundaram, S., Arumugam, S., A composite adsorbent of superparamagnetic nanoparticles with sludge biomass derived activated carbon for the removal of chromium (VI), *J. Clean. Prod.*, 366, 132853, 2022.
- [27] Zhou, G.; Fang, F.; Chen, Z.; He, Y.; Sun, H.; Shi, H. Facile synthesis of paper mill sludge-derived heterogeneous catalyst for the Fenton-like degradation of methylene blue. *Catal. Commun.* 2015, 62, 71-74.
- [28] Kennedy, L.J., Vijaya, J.J., Sekaran, G., Effect of two-stage process on the preparation and characterization of porous carbon composite from rice husk by

phosphoric acid activation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43(8), 1832-1838, 2004.

[29] Alsultan, A., Mijan, A., Taufiq-Yap, Y.H., Preparation of activated carbon from walnut shell doped la and Ca catalyst for biodiesel production from waste cooking oil, *Mater. Sci. Forum*, 840, 343-348, 2016.

[30] Budinova, T., Ekinici, E., Yardim, F., Grimm, A., Björnbom, E., Minkova, V., Goranova, M., Characterization and application of activated carbon produced by H₃PO₄ and water vapor activation, *Fuel Process. Technol.*, 87, 899-905, 2006.

[31] Luo, Y., Dong, L, Yichao, C., Xiaoying, S., Qin, C., Xiaofeng, L., The performance of phosphoric acid in the preparation of activated carbon-containing phosphorus species from rice husk residue, *J. Mater. Sci.*, 54(6), 5008-5021, 2019.

[32] Konaganti, V.K., Kota, R., Patil, S., Madras, G., Adsorption of anionic dyes on chitosan grafted poly (alkyl methacrylate)s, *Chem. Eng. J.*, 158, 393-401, 2010.

[33] Jawad, A.H., Abdulhameed, A.S., Mastuli, M.S., Mesoporous crosslinked chitosan-activated charcoal composite for the removal of thionine cationic dye: comprehensive adsorption and mechanism study, *J. Polym. Environ.*, 28(3), 1095-1105, 2020.

[34] Zhang, J., Lin, S., Han, M., Su, Q., Xia, L., Hui, H., Adsorption properties of magnetic magnetite nanoparticle for coexistent Cr(VI) and Cu(II) in mixed Solution, *Water* 12, 446, 2020.

[35] Sahoo T. R., Prelot B., Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater: the perspective role of nanomaterials and nanotechnology. In: *Nanomaterials for the detection and*

removal of wastewater pollutants micro and nano technologies, Elsevier 2020, 161-222.

[36] Depci, T.; Comparison of activated carbon and iron impregnated activated carbon derived from Gölbas, lignite to remove cyanide from water, *Chem. Eng. J.*, 181- 182, 467- 478, 2012.

[37] Payami F, Tavakkoli H, Synthesis, Characterization and investigation of removal process of methylene blue dye by perovskite-type oxides nanoparticles La_{0.9}Sr_{0.1}FeO₃, *Journal of New Materials*, 10, 145-168, 2019 (In Persian).

[38] Balram Singh Yadav, Sudip Dasgupta, Effect of time, pH, and temperature on kinetics for adsorption of methyl orange dye into the modified nitrate intercalated MgAl LDH adsorbent, *Inorganic Chemistry Communications*, 137, 2022, 109203.

[39] Ridha Lafi, Amor Hafiane; Removal of methyl orange (MO) from aqueous solution using cationic surfactants modified coffee waste (MCWs), *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 58, 2016, 424-433.

[40] Abdullahi Haruna Birniwa, Umar Ali, Bashir Muhammad Jahun, Baker Nasser Saleh Al-dhawi, Ahmad Hussaini Jagaba, Cobalt oxide doped polyaniline composites for methyl orange adsorption: Optimization through response surface methodology, *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 9, 2024, 100553.

[41] Omid Moradi, Afshin Pudineh, Sajjad Sedaghat; Synthesis and characterization Agar/GO/ZnO NPs nanocomposite for removal of methylene blue and methyl orange as azo dyes from food industrial



effluents, Food and Chemical Toxicology, 169, 2022, 113412.

[42] Brahim Abbou, Imane Lebdiri, Hanae Ouaddari, Abdelhay El Amri, Fatima Ezzahra Achibat, Lamy Kadiri, Abdelkarim Ouass, Ahmed Lebdiri, El Housseine Rifi, Improved removal of methyl orange dye by adsorption using modified clay: Combined experimental study using surface response methodology, Inorganic Chemistry Communications, 155, 2023, 111127.

[43] Billah, R. E. K., Zaghoul, A., bahsis, L., Oladoja, N. A., Azoubi, Z., taoufyk, A., Majdoubi, H., Algethami, J. S., Soufiane, A., López-Maldonado, E. A., Wasilewska, M., Elboughdiri, N. Multifunctional biocomposites based on cross-linked Shrimp waste-derived chitosan modified Zn²⁺@Calcium apatite for the removal of methyl orange and antibacterial activity.

Materials Today Sustainability 25, 2024, 100660.

[44] Rahmatpour, A., Alizadeh Hesarsorkh, A. H., Chitosan and silica nanoparticles-modified xanthan gum-derived bio-nanocomposite hydrogel film for efficient uptake of methyl orange acidic dye. Carbohydrate Polymers, 328, 2024, 121721.

[45] Chen, J., Yan, Z., Zhang, S., Yue, L., Zhihua, Xu., Fabrication of agro-waste lotus leaf-derived adsorbent for effective removal of organic pollutants from water, Chemical Engineering Science 283, 2024, 119426.

[46] Jiang, T., Liang, Y., He, Y., Wang, Q., Activated carbon/NiFe₂O₄ magnetic composite: A magnetic adsorbent for the adsorption of methyl orange, Journal of Environmental Chemical Engineering, 3, 2015, Pages 1740.

