

# ORIGINAL ARTICLE

## ***Modeling and Optimization of Adsorption Process of Reactive Dyes on Powder Activated Carbon Modified by Magnetite Nanocrystals***

Ahmad Jonidi Jafari<sup>1</sup>,  
Roshanak Rezaei Kalantary<sup>1</sup>,  
Ali Akbar Babaei<sup>2</sup>,  
Mohammad Heydari Farsani<sup>3</sup>,  
Babak Kakavandi<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

<sup>3</sup> MSc in Environmental Health Engineering, School of Health, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

<sup>4</sup> PhD Student in Environmental Health Engineering, Student Research Committee, School of Health, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

(Received November 21, 2015 Accepted February 7, 2015)

### **Abstract**

**Background and purpose:** Some problems such as filtration, centrifugation, and turbidity in effluent has limited the application of activated carbon and many nano-sized adsorbents. The magnetization of adsorbents using magnetic nano-crystals (MNCs) is a useful approach to overcome these problems. In the present study, magnetic activated carbon was synthesized (since it is separated fast and easily from solution) and employed as an adsorbent for removal of reactive dyes (Reactive black 5 (RB5) and Reactive red 120 (RR120)) from aqueous solutions.

**Materials and methods:** Physical, surface and magnetic properties of adsorbent were analyzed using XRD, SEM, TEM, EDX, VSM and BET techniques. The performance of adsorbent in removing dyes was investigated considering the effect of pH, contact time, adsorbent dose, initial dye concentration, and temperature in a batch system. The experimental data was analyzed by Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms, pseudo-first and second order kinetic models, and thermodynamic equations.

**Results:** In our study, by increasing temperature and adsorbent dose and decreasing the initial concentration, at pH 3 and equilibrium time of 30 min the adsorption efficiency increased. The optimum dose of the adsorbent was 1 g/L. Based on the Langmuir isotherm model the maximum adsorption capacity of 192.6 and 188.7 mg/g was obtained for RB5 and RR120 dyes, respectively. The adsorption process of both dyes obeyed the Langmuir and pseudo-second order models. The thermodynamic results showed that the adsorption process of dyes was endothermic and spontaneous in nature.

**Conclusion:** The present study showed that the magnetic activated carbon in addition to features such as rapid and easy separation from solution, has a high potential for dye adsorption too.

**Keywords:** adsorption, reactive dye, activated carbon, magnetic separation, iron nano-crystal

J Mazandaran Univ Med Sci 2016; 26(137): 171-187 (Persian).

## مدل سازی و بهینه سازی فرایند جذب رنگ های راکتیو بر روی پودر کربن فعال اصلاح شده با نانوکریستال های مکنتیت

احمد جنیدی جعفری<sup>۱</sup>

روشنک رضایی کلانتری<sup>۱</sup>

علی اکبر بابایی<sup>۲</sup>

محمد حیدری فارسانی<sup>۳</sup>

بابک کاکاوندی<sup>۴</sup>

### چکیده

**سابقه و هدف:** برخی مشکلات نظری هزینه بالای فیلتراسیون و سانتریفیوژ، ایجاد کدورت در پساب، استفاده از کربن فعال و بسیاری از جاذب‌های با سایز نانو را با محدودیت موواجه کرده است. مغناطیسی کردن جاذب‌ها با نانوکریستال‌های اکسید آهن راهکاری مفید برای رفع این مشکلات است. در مطالعه حاضر کربن فعال مغناطیسی با هدف جداسازی سریع و آسان از محلول سنتز شد و به عنوان جاذب در حذف رنگ‌های راکتیو (راکتیو بلک ۵ (RB5) و راکتیو قرمز (RR120)) از محیط‌های آبی مورد استفاده قرار گرفت.

**مواد و روش‌ها:** ویژگی‌های فیزیکی، سطحی و مغناطیسی جاذب با استفاده از تکنیک‌های SEM, TEM, EDX, pH, VSM, XRD و BET آنالیز شد. عملکرد جاذب در حذف مواد رنگزا در یک سیستم سته با بررسی تاثیر پارامترهای نظری pH, زمان تماس، مقدار جاذب، غلظت اولیه رنگ و دما مطالعه شد. به منظور مدل سازی فرایند جذب، داده‌های حاصل از آزمایشات با سه مدل ایزوتروم لانگمیر، فرونالیچ و تمکین و دو مدل سینتیکی شبه درجه اول و دوم و همچنین معادلات ترمودینامیک آنالیز شدند.

**یافته‌ها:** نتایج نشان داد که در pH بهینه برابر ۳ و زمان تعادل ۲۰ دقیقه، کارایی جذب با افزایش دما و مقدار جاذب مصرفی و کاهش غلظت اولیه ماده رنگزا، افزایش یافته است. مقدار ۱ گرم در لیتر کامپوزیت به عنوان دوز بهینه جاذب انتخاب شد. حداکثر ظرفیت جذب برای RB5 و RR120 بر مبنای مدل ایزوتروم لانگمیر به ترتیب معادل ۱۹۲/۶ و mg/g ۱۸۸/۷ حاصل شد. فرایند جذب هر دو رنگ از مدل‌های لانگمیر و شبه درجه دوم پیروی کرد. نتایج ترمودینامیک نشان داد که فرایند جذب هر دو ماده رنگزا طبیعتی اندوترمیک و خودبه خودی داشته‌اند.

**استنتاج:** مطالعه حاضر نشان داد که کربن فعال مغناطیسی علاوه بر داشتن ویژگی‌هایی چون، جداسازی سریع و آسان، پتانسیل بالایی را برای جذب مواد رنگزا دارد.

**واژه‌های کلیدی:** جذب، رنگ راکتیو، کربن فعال، جداسازی مغناطیسی، نانوکریستال آهن

### مقدمه

رنگ‌های راکتیو یکی از پرمصرف‌ترین رنگ‌ها در صنایع نساجی هستند که به دلیل حلالیت بالا در آب، به

E-mail: .Kakavandi.b@ajums.ac

مؤلف مسئول: بابک کاکاوندی؛ اهواز؛ دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، دانشکده بهداشت

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

۲. دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، ایران

۳. دانش آموخته کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، ایران

۴. دانشجوی دکترای تخصصی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۸/۷ تاریخ ارجاع چهت اصلاحات: ۱۳۹۴/۹/۴ تاریخ تصویب: ۱۳۹۴/۱/۱۸

نیز به طور گستردگی در حذف رنگ از پسابها استفاده می‌شوند، اما اکثر این روش‌ها هزینه بر هستند و منجر به تولید لجن و حتی محصولات جانبی خطرناک می‌شوند<sup>(۹،۸)</sup>. در روش تعویض یونی برخی معایب نظری محدودیت‌های اقتصادی و ناکارآمدی در حذف رنگ‌های دیسپرس گزارش شده است. فشار زیاد، هزینه بالا و کارامدی نسبی از مهم‌ترین معایب فرایندهای غشایی در زمینه تصفیه پساب‌های رنگی هستند. برای روش‌های اکسیداسیون معایبی از قبیل هزینه بالای مصرف انرژی و مواد شیمیایی و تشکیل مواد جانبی وجود دارد که کاربرد آن‌ها را محدود کرده است<sup>(۱۰،۱۳)</sup>. فرایند جذب در میان این تکنیک‌ها از نظر هزینه اولیه، استفاده مجدد از پساب، سادگی و انعطاف‌پذیری در طراحی، بهره‌برداری آسان و غیر حساس بودن به آلاینده‌ها و ترکیبات سمی، یک روش برتر است. تولید پساب با کیفیت بالا و عدم تشکیل مواد خطرناک نظری ازن و رادیکال‌های آزاد از مزایای دیگر این روش محسوب می‌شود<sup>(۱۴-۱۶)</sup>. کربن فعال پودری به عنوان یک جاذب به دلیل ساختار ویژه و ظرفیت جذب بالا، یک گرینه مناسب برای حذف موثر آلاینده‌های آلی سخت تعزیزی‌پذیر از محیط‌های آبی پیشنهاد شده است. اما محدودیت اصلی در زمینه استفاده از کربن فعال پودری یا جاذب‌های با سایز نانو و یا نانوذرات به دلیل کوچک بودن اندازه ذرات، مشکل جداسازی و فیلتراسیون آن‌ها از محلول و ایجاد کدورت است<sup>(۱۷)</sup>، بنابراین ایجاد شرایطی جهت استفاده بهینه از کربن فعال و تولید پساب شفاف، می‌تواند مغناطیسی کردن و جداسازی آن با کمک یک آهنربای خارجی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  باشد. نانوذرات مغناطیسی عمدتاً به شکل  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  در هستند که این ذرات همراه با آلاینده هدف توسط یک آهنربای جداسازی و در نهایت از محلول حذف می‌شوند. علاوه بر این حضور مواد اکسید آهن نظری  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  در ساختار جاذب منجر به پایداری شیمیایی، کاهش سمیت و قابلیت بازیافت عالی جاذب‌ها می‌گردد<sup>(۱۸،۱۹)</sup>. با این حال روش جداسازی مغناطیسی اخیراً به دلیل هزینه کم، سادگی و سرعت بالا در جداسازی و همچنین

تفاضل و مصرف رنگ در صنایع نساجی، داروسازی، لاستیک، کاغذ و پلاستیک‌سازی، مواد غذایی و آرایشی، چرم و رنگ‌سازی از یک طرف وجود مقادیر بالایی از رنگ به همراه غلظت‌های بالای COD و تعزیزی‌پذیری زیستی بسیار پایین پساب این صنایع از طرف دیگر باعث شده که تصفیه و دفع آن‌ها به منابع آب‌های پذیرنده به یک چالش زیست محیطی جدی تبدیل گردد<sup>(۱)</sup>. کاهش نفوذپذیری نور و به دنبال آن کاهش عمل فتوسنتر و کمبود اکسیژن محلول به ویژه در لایه‌های پایین و تهدید زندگی میکرووارگانیسم‌ها و همچنین موجودات آبزی از دیگر مخاطرات زیست محیطی رنگ‌ها می‌باشد<sup>(۲)</sup>. این رنگ‌ها به دلیل داشتن ساختاری پیچیده، سخت تعزیزی‌پذیر بوده و برخی دیگر سمی، سرطان‌زا و حتی جهش‌زا هستند<sup>(۳)</sup> تولید آمین‌های سمی از طریق احیاء و شکستن پیوندهای AzO یکی دیگر از معضلات تخلیه رنگ‌ها به منابع آب‌های پذیرنده است که منجر به بروز اثرات شدیدی بر ارگان‌های حیاتی انسان نظری مغز، کبد، کلیه‌ها و سیستم مرکزی عصبی می‌شود<sup>(۴)</sup>. لذا تخلیه پساب‌های رنگی به منابع آبی و محیط زیست حتی در مقادیر کم می‌تواند موجودات آبزی و زنجیره غذایی را تحت تاثیر خود قرار دهد و از این طریق می‌تواند خسارات جبران ناپذیری را به اکوسیستم وارد نماید<sup>(۴)</sup>. از این رو استفاده از تکنیک‌های موثر و کارامد به منظور کاهش دفع خطرات این آلاینده‌ها و تصفیه پساب‌های رنگی قبل از تخلیه به محیط زیست امری ضروری به نظر می‌رسد. روش‌های مورد استفاده در این زمینه عمدتاً شامل سه دسته فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی هستند. روش شیمیایی تعزیزی و لخته‌سازی برای رنگ‌های با حلایت بالا (مانند رنگ‌های راکتیو) مناسب نیست و غالب حجم بالایی از لجن را تولید می‌کنند. از طرفی دیگر روش‌های بیولوژیکی نیز به دلیل زمانبر بودن فرایندهای تخمیری و همچنین عدم توانایی آن‌ها در حذف مدام رنگ‌ها موثر و مناسب نمی‌باشند<sup>(۵-۷)</sup>. روش‌های دیگر تعزیزی تعویض یونی، فیلتراسیون غشایی، تخریب الکتروشیمیایی، پرتوافکنی، ازناسیون و جذب

از شرکت مرک آلمان تهیه گردید. رنگ‌های RB5 و RR120 هر دو از شرکت الان ثابت خریداری شدند. ساختار شیمیایی و برخی مشخصات فیزیکی و شیمیایی آن‌ها در جدول شماره ۱ نشان داده شده است. محلول استوک  $300\text{ mg/L}$  با اضافه کردن مقدار مشخصی از رنگ‌ها به آب دوبار تقطیر تهیه شد و سپس برای رسم منحنی کالیبراسیون آن‌ها، محلول‌های مذکور رقیق شده و محلول‌های استاندارد با غلظت‌های ۱۰ تا ۱۰۰ میلی گرم در لیتر تهیه گردید. برای جداسازی مغناطیسی جاذب از محلول نیز از یک آهن‌با مکعبی شکل با شدت مغناطیسی  $1/3$  تسلا و ابعاد  $4\times 4\times 5$  سانتی‌متر استفاده شد. برای تعیین غلظت‌های باقی مانده رنگ‌ها از اسپکتروفوتومتری UV-Visible مدل (CE CECIL 7400) استفاده شد. برای تنظیم دمای محلول و سرعت همزن از شیکر انکوباتور استفاده شد.

اصلاح کربن فعال با نانوکریستال‌های مگنتیت و وویژگی‌های آن در مطالعه حاضر کامپوزیت مغناطیسی کربن فعال و نانوکریستال‌های مگنتیت (PAC/MNCs) مطابق روش ارائه شده توسط Yang و همکاران (۲۶)، با اندکی تغییرات سنتز گردید. در این روش، ابتدا مقدار مشخصی از PAC در  $20\text{ cc}$  اسید نیتریک  $65$  درصد اشبع و به مدت  $3$  ساعت تحت دمای  $80^\circ\text{C}$  توسط دستگاه حمام التراسونیک هموژن شد. سپس نمونه با پمپ خلاء فیلتر و پودر حاصله به محلول نیترات آهن اضافه گردید و پس از هموژن سازی مجدد، نمونه به کمک فیلتر کاغذی (واتمن) صاف شد. پس از فیلتراسیون، نمونه در داخل کوره الکتریکی طی مدت زمان  $3$  ساعت و دمای  $75^\circ\text{C}$  در تماس گاز نیتروژن قرار داده شد. جاذب سنتز شده بعد از چندین بار شستشو با آب مقطر و جداسازی آن در مجاورت آهن‌با، نهایتاً تحت دمای  $105^\circ\text{C}$  خشک و به منظور استفاده در داخل دسیکاتور نگهداری شد. در مطالعه حاضر از دستگاه تفرق اشعه ایکس (X-ray Diffraction XRD) مدل

راندمان بالا به طور گسترده در مطالعات مختلف بررسی شده است (۲۰-۲۲).

Yazdanbakhsh و همکاران (۲۰۱۱) با مطالعه حذف رنگ راکتیو بلو ۵ با استفاده از نانو ذرات perovskite و بررسی تأثیر پارامترهایی نظری زمان تماس، غلظت‌های مختلف جاذب و رنگ و pH های مختلف بر کارایی جذب نشان دادند که در pH  $2$  اسیدی برابر با  $2$  بالاترین راندمان را بر طبق مدل سینتیکی شبه درجه دوم و مدل ایزوترم تعادلی لانگمیر داشته است (۲۳). در مطالعه Tabak و همکاران (۲۰۰۹) پیرامون جذب رنگ راکتیو بلو  $15$  روی Sepiolite نوع ترکی گزارش شده است که مقادیر جذب با افزایش دما و pH به ترتیب افزایش و کاهش یافته است (۲۴). Qu و همکاران در سال  $2008$ ، با مطالعه جذب رنگ‌های متیلن بلو و قرمز خنثی روی نانوتیوب‌های کربنی چند دیواره پوشش داده شده با نانو ذرات  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ، حداکثر ظرفیت جذب را برای رنگ‌های متیلن بلو و قرمز خنثی به ترتیب  $42/3$  و  $77/5\text{ mg/g}$  و زمان تعادلی  $60$  دقیقه گزارش نموده‌اند (۲۵). با توجه به مشکلات ذکر شده در زمینه استفاده از کربن فعال پودری، هدف مطالعه حاضر اصلاح کربن فعال با نانوکریستال‌های مگنتیت برای تهیه یک کامپوزیت مغناطیسی به عنوان جاذب برای جذب رنگ‌های راکتیو بلک  $5$  (RB5) و راکتیو قرمز (RR120) از محیط‌های آبی بود و شرایط آزمایشگاهی جهت افزایش ظرفیت آن‌ها، بهینه سازی شد و سپس ایزوترم‌ها (به منظور بررسی واکنش بین ماده جذب شونده و جاذب)، سینتیک‌ها (به منظور بررسی سرعت جذب) و ترمودینامیک فرایند جذب مورد مطالعه قرار گرفت.

## مواد و روش‌ها

### مواد و تجهیزات

مواد شیمیایی مورد نیاز برای سنتز کامپوزیت مغناطیسی، شامل نیترات آهن ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )، کربن (HNO<sub>3</sub>) و اسید نیتریک (PAC) (۶۵ درصد)

آنها سنجش شد. تمام آزمایش‌های جذب سه بار تکرار و میانگین مقادیر آنها به صورت نتایج نهایی در محاسبات مورد استفاده قرار گرفت. در مطالعه فرایند جذب، تاثیر پارامترهایی نظیر pH، زمان تماس، غلظت اولیه رنگ، مقدار جاذب و دما بررسی شد و به منظور بهینه سازی پارامترهای فوق، در کلیه مراحل آزمایش، ۴ پارامتر ثابت و با تغییر پارامتر مورد نظر، تاثیر آن بررسی شد. در این روش ابتدا تاثیر pH محلول بر روی کارایی جذب بررسی و بهینه آن تعیین شد. سپس زمان تعادل جذب در pH بهینه تعیین و به دنبال آن پارامترهای معادلات سینتیک محاسبه گردید. در مرحله بعد به منظور تعیین پارامترهای ایزوترم‌های تعادلی تاثیر غلظت‌های مختلف جاذب و رنگ در مقادیر بهینه شده pH و زمان تماس مورد بررسی قرار گرفت و در پایان تاثیر دما بر میزان جذب در شرایط بهینه جهت بررسی پارامترهای ترمودینامیکی مطالعه شد. بازدهی حذف و ظرفیت جذب RB5 و RR120 در هر زمان با استفاده از روابط زیر محاسبه گردید.

$$\% \text{Re} = (1 - \frac{C_e}{C_0}) \times 100$$

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

در این اینجا  $C_0$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت اولیه و تعادلی رنگ بعد از جذب سطحی (mg/L) و w جرم جاذب (g) و V حجم محلول (L) می‌باشد.

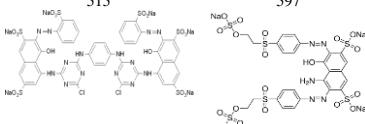
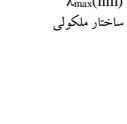
## یافته‌ها

### ویژگی‌های جاذب

ویژگی‌های سطحی PAC/MNCs و همچنین شکل و اندازه ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  به ترتیب توسط میکروسکوپ الکترونی روپشی (SEM) و انتقالی (TEM) مورد آنالیز قرار گرفتند. تصویر شماره ۱(الف) تصویر SEM مربوط به جاذب سنتز شده را در ۲۵ keV و نومدار شماره ۱(ب) تصویر TEM مربوط به ذرات اکسید آهن (III) را در ۱۰۰ keV اشان می‌دهد. نتایج حاصل از آنالیز XRD با

(Quantachrome, NOVA ۲۰۰) به منظور تعیین الگوی پراش اشعه ایکس و همچنین تعیین خلوص ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  استفاده شد. از آنالیز BET مدل (۲۰۰۰) نیز برای تعیین مساحت سطحی جاذب سنتز شده استفاده گردید. مورفولوژی سطح جاذب، شکل و اندازه ذرات مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  روی کربن فعال به ترتیب توسط میکروسکوپ الکترونی روپشی (SEM) مدل (XL-۳۰) و میکروسکوپ (PHILIPS, EM, ۲۰۸) مدل (TEM) (EDX, PHILIPS, XL-30) EDX تعیین گردیدند. همچنین برای آنالیز عنصری و تعیین حضور عناصر موجود در ساختار کامپوزیت از تکنیک RR120 و RB5 استفاده شد.

جدول شماره ۱: ویژگی‌ها مشخصات فیزیکوشیمیایی رنگ‌های RR120 و RB5

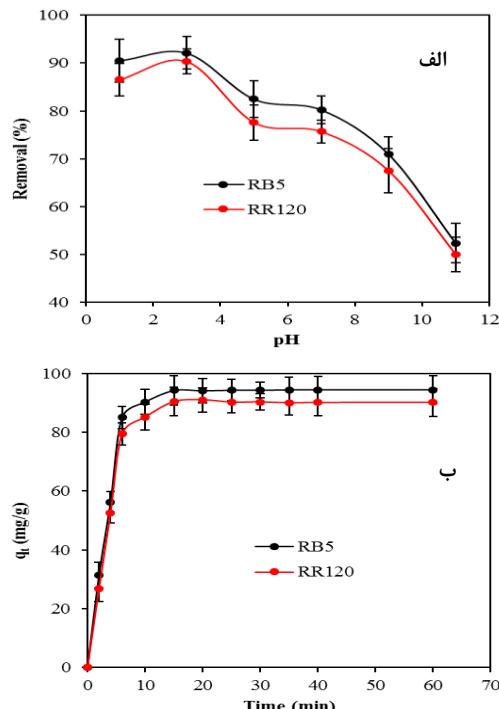
| رنگ   | مشخصات  |
|---|---|
| راکیو بلک ۵   | راکیو بلک ۵   |
| ۱۲۰   | راکیو قمز   |
| C <sub>4</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>14</sub> Na <sub>6</sub> O <sub>20</sub> S <sub>6</sub> | C <sub>26</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> Na <sub>4</sub> O <sub>19</sub> S <sub>6</sub> |
| Reactive Red 120  | Reactive Black 5  |
| RR120   | RB5   |
| Di-azo  | Di-azo  |
| 292775  | 20,505  |
| 1469.98   | 991.82  |
| 515   | 597   |
|                           |          |
| C.I. number<br>(g/mol)  | حجم ملکولی  |
| $\lambda_{max}(\text{nm})$  | ساختار ملکولی   |

- آزمایشات جذب در سیستم ناپیوسته آزمایشات جذب رنگ‌های ۵ و RB5 در یک محیط بسته اجام شد. آزمایشات جذب در داخل ارلن‌های با حجم ۱۰۰ mL احتوای ۵۰ mL از غلظت‌های مختلفی از رنگ‌ها به همراه مقادیر مشخصی از جاذب در pH، دما و زمان‌های مختلف انجام شد. به منظور اختلاط مناسب ماده جذب شونده و جاذب، نمونه‌ها به داخل شیکر با دور ۲۵۰ rpm منتقل شدند و پس از زمان ۱۸۰ دقیقه، با کمک آهنربا، کامپوزیت به روش مغناطیسی در زمان کمتر از یک دقیقه از محلول جدا گردید. غلظت‌های باقی مانده رنگ‌ها در محلول با استفاده از روش رنگ سنجی در ماکریم پیک جذب

بهینه سازی جذب  
تاثیر pH

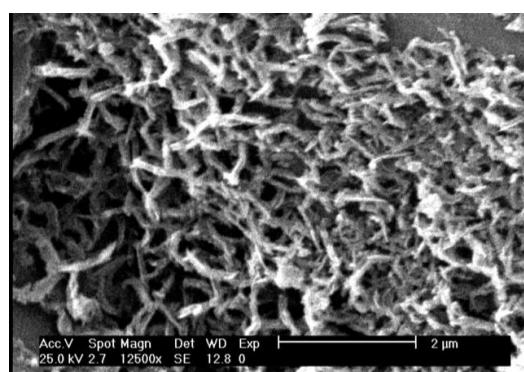
در این مطالعه به منظور بررسی تاثیر pH بر فرایند جذب رنگ‌های RB5 و RR120 و RR120 روی PAC/MNCs، محلول ۱۰۰ mg/L آرنگ‌ها pH مخلوط ۳-۵-۷-۹-۱۱ مقدار ۱ g/L از جاذب در زمان ۶۰ دقیقه با سرعت همزن ۲۴۰ rpm مورد بررسی قرار گرفت. pH محلول‌ها، نیز با استفاده از اسید کلریدریک ۰/۱ مولار (HCl) و هیدروکسید سدیم ۰/۱ مولار (NaOH) تنظیم و با استفاده از pH متر مدل (HACH-HQ-USA) سنجش شدند.

نمودار شماره ۲ (الف) تاثیر pH را بر ظرفیت جذب و همچنین راندمان جذب نشان می‌دهد. در این تصویر مشاهده می‌شود که فرایند جذب برای هر دو رنگ در pH‌های پایین و اسیدی کارایی بهتری در مقایسه با pH‌های بالاتر و قلیایی دارد به طوری که با افزایش pH از ۳ به ۱۱، بازدهی حذف از ۹۲/۱ به ۵۲/۳ درصد برای RB5 و از ۹۰/۳ به ۵۰ درصد برای RR120 کاهش یافته است.

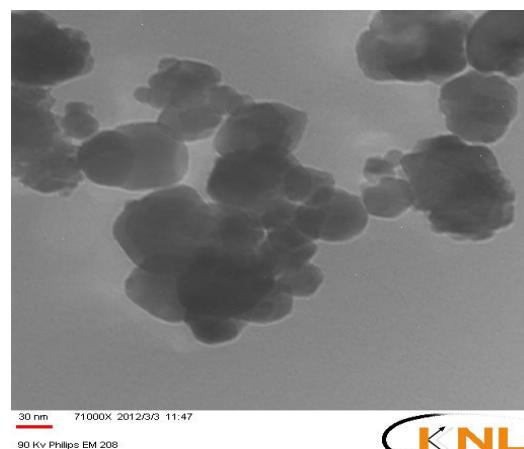


نمودار شماره ۲: تاثیر pH محلول بر کارایی جذب (الف)، تاثیر زمان تماس بر ظرفیت جذب (ب)

استفاده از پرتو Cu K $\alpha$  تحت دمای ۲۵°C، در نمودار شماره ۱ نشان داده شده است. در این مطالعه سطح ویژه کامپوزیت مغناطیسی PAC/MNCs سنتز شده طی آنالیز BET محاسبه و برابر با  $671/2 \text{ m}^2/\text{g}$  تعیین گردید. نتایج آنالیز عنصری با استفاده از تکنیک EDX حضور اکسیژن، کربن و آهن را در مقداری بالا و همچنین سرب و روی را در مقداری بسیار جزئی تایید کرد.

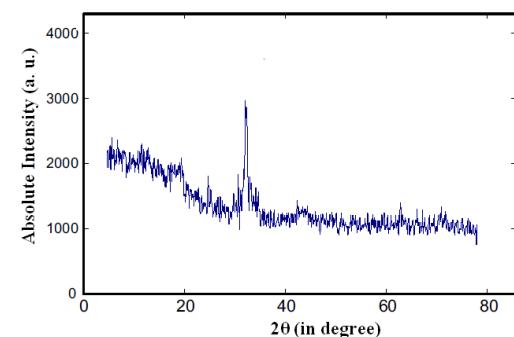


الف



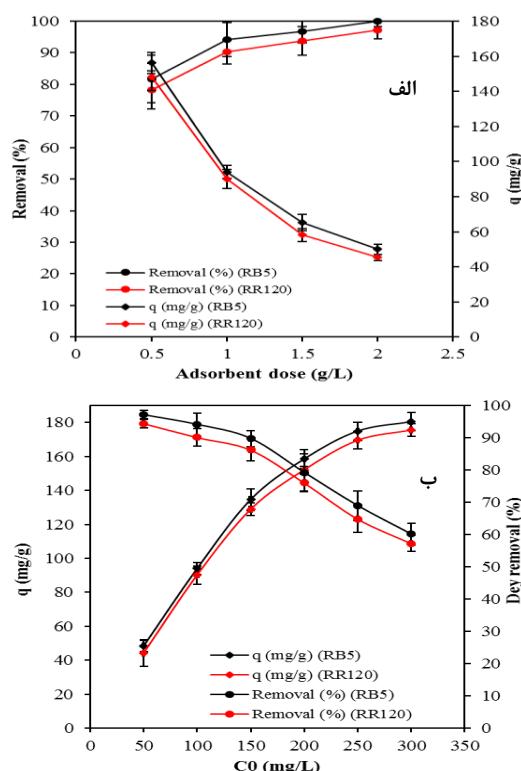
ب

تصویر شماره ۱: (الف) تصویر SEM و (ب) تصویر TEM برای PAC/MNCs



نمودار شماره ۱: آنالیز XRD برای PAC/MNCs

مورد مطالعه قرار گرفت. نمودار شماره ۳(ب) تاثیر غلظت اولیه رنگ‌ها را بر درصد حذف و میزان جذب آنها توسط کامپوزیت سنتز شده نشان می‌دهد. در شکل مذکور واضح است که با افزایش غلظت اولیه هر دو رنگ‌زا از ۵۰ به  $300\text{ mg/L}$  مقادیر حذف از ۹۷/۱ به ۶۰/۲ درصد برای RB5 و از ۹۴/۵ به ۵۷/۳ درصد برای RR120 کاهش یافته است. در نمودار شماره ۳(ب) همچنین مشاهده می‌شود که مقادیر ظرفیت جذب برای هر دو ماده رنگ‌زا با افزایش غلظت اولیه آنها، افزایش یافته است.



نمودار شماره ۳: تاثیر مقدار جاذب (الف) و غلظت اولیه رنگ‌زا (ب) بر روی بازدهی جذب و ظرفیت جذب

تاثیر دماهای مختلف ( $20^{\circ}\text{C}$ ,  $30^{\circ}\text{C}$ ,  $40^{\circ}\text{C}$  و  $50^{\circ}\text{C}$ ) بر فرایند جذب نیز در pH زمان تماس و مقدار بهینه جاذب و غلظت  $100\text{ mg/L}$  رنگ‌ها مطالعه و در نمودار شماره ۴ نمایش داده شده است. همان‌طوری که از نمودار پیداست وقتی که دمای محلول از  $20^{\circ}\text{C}$  به  $50^{\circ}\text{C}$  افزایش می‌یابد، ظرفیت جذب نیز برای هر دو رنگ‌زا افزایش می‌یابد.

تاثیر زمان تماس زمان تماس از دیگر فاکتورهای مهم و تاثیرگذار فرایند جذب است. در این مطالعه تاثیر زمان تماس بر ظرفیت جذب رنگ‌های RB5 و RR120 بر روی PAC/MNCs در pH بهینه ۳ طی زمان ۶۰ دقیقه با غلظت اولیه  $100\text{ mg/L}$  و مقدار  $1\text{ g/L}$  جاذب، بررسی و نتایج در نمودار شماره ۲(ب) نشان داده شده است. نتایج نشان داد که با افزایش زمان تماس، ظرفیت جذب برای هر دو ماده رنگ‌زا افزایش یافته است. اما همان‌طوری که مشاهده می‌شود تغییرات ظرفیت جذب برای زمان‌های بعد از ۲۰ دقیقه، بسیار ناچیز بوده است. بنابراین می‌توان گفت زمان ۲۰ دقیقه نقطه تعادل فرایند جذب دو ماده رنگ‌زا بر روی PAC/MNCs بوده است.

تاثیر مقادیر جاذب تاثیر مقادیر مختلف کامپوزیت بر فرایند جذب رنگ‌های RB5 و RR120 با استفاده از PAC/MNCs در محدوده  $0/5$  تا  $2\text{ g/L}$  در لیتر از جاذب در زمان تعادل ۲۰ دقیقه و pH بهینه برابر ۳ برای غلظت  $100\text{ mg/L}$  گرم در لیتر رنگ‌ها مورد مطالعه قرار گرفت. نمودار شماره ۳(الف) نتایج حاصل از تاثیر این پارامتر را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار جاذب از  $0/5$  به  $2\text{ g/L}$  بازدهی جذب از  $81/2$  به  $100/0$  درصد برای RB5 و از  $78/7$  به  $97/2$  درصد برای RR120 افزایش می‌یابد. در حالیکه مشاهده شد مقادیر ظرفیت جذب با افزایش دز جاذب کاهش می‌یابد.

تاثیر غلظت اولیه رنگ غلظت اولیه ماده جذب شونده یکی دیگر از فاکتورهای مهم و تاثیرگذار در فرایند جذب است. تاثیر غلظت اولیه دو ماده رنگ‌زا بر بازدهی حذف آنها توسط PAC/MNCs در محدوده غلظت‌های اولیه  $50^{\circ}\text{C}$ ,  $100^{\circ}\text{C}$ ,  $150^{\circ}\text{C}$ ,  $200^{\circ}\text{C}$ ,  $250^{\circ}\text{C}$  و  $300^{\text{mg/L}}$  تحت شرایط بهینه (pH=۳) زمان تماس ۲۰ دقیقه، مقدار جاذب  $1\text{ g/L}$

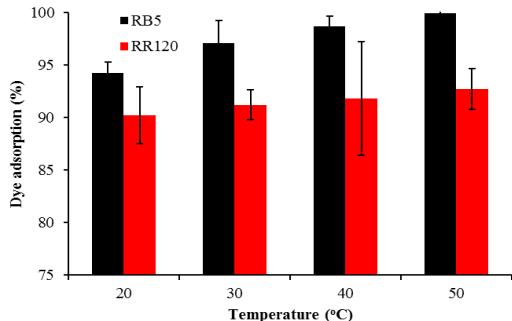
نشان داده شده است. مقادیر پارامترهای سیستیکی فرایند جذب نیز در جدول شماره ۲ نمایش داده شده است. در این جدول مشاهده می‌شود که ضرایب همبستگی برای مدل سیستیکی شبه درجه دوم به ترتیب برای RB5 و RB120 برابر با ۰/۹۹۸ و ۰/۹۹۹ بوده است.

جدول شماره ۲: پارامترهای مدل‌های سیستیک و ایزوترم جذب RB5 و PAC/MNCs بر روی RR120

| پارامترها | رنگرا                           | مدل                             | سیستیک           |
|-----------|---------------------------------|---------------------------------|------------------|
| $r^2$     | $k_f(\text{min}^{-1})$          | $q_{e,\text{cal}}(\text{mg/g})$ | شبه درجه اول     |
| ۰/۹۵۲     | ۰/۱۷                            | ۸۲/۶                            | RB5              |
| ۰/۹۶۵     | ۰/۱۴۷                           | ۷۸/۲۲                           | RR120            |
| $r^2$     | $k_2(\text{min}^{-1})$          | $q_{e,\text{cal}}(\text{mg/g})$ | شبه درجه دوم     |
| ۰/۹۹۸     | ۰/۰۰۴                           | ۴۶/۴                            | RB5              |
| ۰/۹۹۹     | ۰/۰۰۴                           | ۸۹/۳                            | RR120            |
| $r^2$     | $C_i(\text{mg/g})$              | $k_f(\text{mg/g min}^{0.5})$    | نفوذ درون ذره‌ای |
| ۰.۶۵۷     | ۴۴.۳۲                           | ۷/۲                             | RB5              |
| ۰/۷۱      | ۴۷/۸                            | ۶/۵۷                            | RR120            |
|           | $q_{e,\text{exp}}(\text{mg/g})$ |                                 |                  |
|           | ۹۴.۲                            |                                 | RB5              |
|           | ۹۰.۶                            |                                 | RR120            |
|           |                                 |                                 | ایزوترم          |
| $r^2$     | $n$                             | $k_f(\text{mg/g Lmg})^{1/n}$    | فروندلیچ         |
| ۰/۹۵۱     | ۳/۱۴                            | ۴۸/۱                            | RB5              |
| ۰/۹۴۸     | ۳/۲                             | ۴۵/۳                            | RR120            |
| $r^2$     | $k_L(L/\text{mg})$              | $q_0(\text{mg/g})$              | لانگمیر          |
| ۰/۹۹۹     | ۰/۱۵۲                           | ۱۹۲/۶                           | RB5              |
| ۰/۹۹۲     | ۰/۱۴                            | ۱۸۸/۷                           | RR120            |
| $r^2$     | $K_T$                           | $q_m(\text{mg/g})$              | تمکین            |
| ۰/۹۴۱     | ۳.۰۴                            | ۳۰.۴۵                           | RB5              |
| ۰/۹۴۷     | ۳/۱۵                            | ۳۱/۶۱                           | RR120            |

### ایزوترم جذب

ایزوترم‌های تعادلی جذب برای توصیف خواص سطحی جاذب و همچنین تشریح داده‌های تجربی به کار برده می‌شوند. علاوه بر این ایزوترم‌ها به عنوان یک پارامتر مهم در طراحی سیستم‌های جذب و توصیف کننده رابطه بین غلظت ماده جذب شونده و ظرفیت جذب یک جاذب به حساب می‌آیند. در مطالعه حاضر به منظور تشریح رابطه بین غلظت ماده جذب شونده و ظرفیت جذب از مدل‌های ایزوترم تعادلی لانگمیر، فروندلیچ و تمکین استفاده شد. مدل ایزوترم لانگمیر بر مبنای جذب یک لایه‌ای و یکنواخت (همگن) ماده جذب شونده با انرژی یکسان بر تمام سطوح روى جاذب است و به



نمودار شماره ۴: تأثیر دمای محلول بر ظرفیت جذب رنگرهای RB5 و PAC/MNCs و RR120 روی کامپوزیت مغناطیسی

### - مدل سازی جذب سیستیک

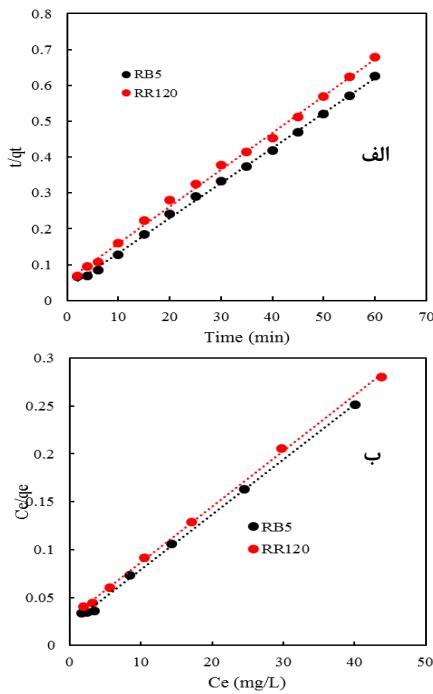
معادلات سیستیکی به منظور تشریح رفتار انتقال مولکول‌های ماده جذب شونده در واحد زمان و یا برای بررسی فاکتورهای موثر بر سرعت واکنش مورد استفاده قرار می‌گیرند. در این مطالعه از مدل‌های سیستیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم برای تشریح رفتار انتقال مولکول‌های ماده جذب شونده در واحد زمان و همچنین برای بررسی عوامل موثر بر سرعت واکنش فرایند جذب رنگرهای RB5 و RR120 بر روی کامپوزیت PAC/MNCs استفاده شدند. معادلات سیستیکی خطی شبه درجه اول و دوم به ترتیب به صورت معادله (۳) و (۴) بیان می‌شوند:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

در معادلات (۳) و (۴)  $k_1$  و  $k_2$  به ترتیب ضریب سرعت ( $\text{min}^{-1}$ ) و ثابت واکنش شبه درجه دوم بر حسب زمان تعادل و زمان  $t$  بر حسب ( $\text{mg/g min}$ ) بوده که مقادیر  $q_e$  و  $q_t$  به ترتیب عرض از مبدأ و شبیه نمودار خطی در مقابل  $t$  هستند. در معادله (۴) مقادیر  $q_e$  و  $q_t$  می‌توانند از طریق شبیه و عرض از مبدأ نمودار خطی  $k_2$  ادار مقابله  $t$  تعیین شوند. در نمودار شماره ۵ (الف) به ترتیب نمودارهای مربوط به مدل سیستیکی شبه درجه دوم برای جذب RB5 و RB120 بر روی PAC/MNCs

جهانی گازها  $K = 8/314J/mol^{\circ}K$  و  $T$  درجه حرارت مطلق ( ${}^{\circ}K$ ) هستند. مقادیر  $B$  و  $k_T$  از شیب و عرض از مبدأ نمودار خطی  $q_e$  در مقابل  $\ln C_e$  به دست می‌آیند. مقادیر پارامترهای مربوط به مدل‌های ایزوترم لانگمیر، فروندلیچ و تمکین هم‌چنین در جدول شماره ۲ ارایه شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود حداکثر ظرفیت جذب در مدل لانگمیر برای RB5 و RR120 به ترتیب برابر با  $192/6$  و  $188/7 mg/g$  است. نمودارهای مربوط به ایزوترم‌های تعادلی لانگمیر و همبستگی آن با داده‌های حاصل از جذب هر دو ماده رنگزا در نمودار شماره ۵ (ب) نمایش داده شده است.



نمودار شماره ۵: (الف) مدل سیتیک شبه درجه دوم و (ب) مدل ایزوترم تعادلی لانگمیر برای جذب RB5 و RR120 بر روی PAC/MNCs

ترمودینامیک جذب در مطالعات ترودینامیک فرایند جذب تعیین سه پارامتر، آنتالپی استاندارد ( $\Delta H^\circ$ )، انرژی آزاد استاندارد ( $\Delta G^\circ$ ) و آنتروپی استاندارد ( $\Delta S^\circ$ ) ضروری است. مقادیر

$\Delta S^\circ$  و  $\Delta H^\circ$  با استفاده از روابط زیر به دست می‌آیند:

$$\ln k_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

$$K_d = \frac{q_e}{C_e}$$

عبارتی دیگر بیان می‌کند که جذب فقط در مکان‌های خاص و همگن و بدون هیچ واکنشی بین مولکول‌های ماده جذب شونده و جاذب اتفاق می‌افتد (۲۷). معادله خطی آن به صورت زیر می‌باشد:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_0} + \frac{1}{k_L q_0} \quad (5)$$

در اینجا  $k_L$  ثابت لانگمیر ( $L/mg$ ) و  $q_0$  حداکثر ظرفیت جذب رنگزا بر روی PAC/MNCs ( $mg/g$ ) می‌باشد. مقدار  $q_e$  ( $mg/L$ ) ماده رنگزای جذب شده در زمان تعادل ( $g/L$ ) می‌باشد. مقادیر پارامترهای  $q_0$  و  $k_L$  به ترتیب از طریق عرض از مبداء و شیب نمودار خطی  $C_e/q_e$  در مقابل  $C_e$  محاسبه می‌گردند. معادله تجربی ایزوترم فروندلیچ برخلاف مدل لانگمیر، بر مبنای جذب چند لایه‌ای و ناهمگن ماده جذب شونده روی جاذب بوده که معادله خطی آن به صورت زیر نوشته می‌شود.

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

در معادله فوق  $k_F$  و  $n$  نیز ثابت‌های فروندلیچ هستند که  $n$  شاخص میزان مطلوبیت فرایند جذب (شدت جذب) و  $k_F$  ظرفیت جذب جاذب بر حسب ( $mg/g(L/mg)^{1/n}$ ) است. در این مدل مقادیر  $n$  کمتر از یک نشان دهنده جذب ضعیف و مقادیر  $1-2$  و  $2-10$  به ترتیب بیانگر جذب به طور متوسط مشکل و مطلوب است (۶). مقادیر پارامترهای  $n$  و  $k_F$  به ترتیب از طریق شیب و عرض از مبداء نمودار خطی  $\ln q_e$  در مقابل  $\ln C_e$  تعیین می‌شوند. ایزوترم تعادلی تمکین به بررسی اثرات برخی از برهم کنش‌های غیر مستقیم بین ماده جذب شونده و جاذب (برای مثال کاهش خطي گرمای جذب سطحی تمام مولکول‌ها در لایه جذب با افزایش مقدار پوشش) می‌پردازد (۲۸). معادله خطی مدل ایزوترم تمکین در معادله (۷) نشان داده شده است.

$$q_e = B \ln k_T + B \ln(C_e)$$

در این معادله  $k_T$  ثابت پیوند تعادلی متناظر با حداکثر انرژی پیوند ( $L/g$ ) و  $B = RT/b_T$  ( $B$ ) ثابت تمکین وابسته به گرمای جذب است که در آن  $R$  ثابت

اکسیژن و ۲۰/۱ درصد آهن را در ساختار کامپوزیت نشان داد. این بیان می‌کند که آهن و اکسیژن عناصر عمده حاصل از اصلاح کربن فعال با نانوکریستال‌های مگنتیت بوده و بنابراین آهن به طور موافقیت‌آمیزی روی کربن فعال نشانده شده است. حضور مقادیر جزئی برخی عناصر نظیر سرب و روی (کمتر از ۱درصد) در ساختار کامپوزیت بیانگر وجود ناخالصی بسیار جزئی در کربن فعال است. نتایج حاصل از آنالیز XRD با استفاده از پرتو  $\text{Cu K}\alpha$  تحت دمای ۲۵°C، در نمودار شماره ۱ نشان می‌دهد که ماکریزم پیک ۳۵/۵<sup>۰</sup> با توجه به استاندارد (JCPDS NO. ۰۱-۰۸۶-۰۸۶) مربوط به  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  کریستال‌های مکعبی شکل ذرات اکسید آهن یا  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  بوده، که شدت آن در زاویه مذکور برابر با ۵۱۱ و خلوص آن نیز در این زاویه برابر با ۱۰۰ درصد است.

pH محلول بواسطه تغییر بار سطحی جاذب و گروه‌های عاملی روی جایگاه‌های فعال و همچنین شیمی محلول نقش مهم و کلیدی را بر ظرفیت جذب دارد. در نمودار شماره ۲ (الف) مشاهده می‌شود که بیشترین و کمترین بازدهی جذب برای هر دو رنگرا به ترتیب مربوط به pHهای ۳ و ۱۱ بوده است. بالا بودن بازدهی جذب در pHهای اسیدی و به خصوص pH=۳ می‌تواند به دلیل جاذبه الکترواستاتیکی بین مولکول‌های با بار منفی رنگ و سطح با بار مثبت جاذب باشد که این امر ممکن است به عنوان یک مکانیسم غالب تاثیرگذار باشد (۲۹,۱). اما در pHهای بالاتر سطح جاذب دارای بار منفی شده و بنابراین نیروی دافعه الکترواستاتیکی بین یون‌های با بار منفی ماده جذب شونده و سطح با بار منفی جاذب سبب کاهش مقدار جذب ماده رنگزا شده است. بنابراین در مطالعه حاضر pH=۳ به عنوان مقدار بهینه برای آزمایشات بعدی فرایند جذب انتخاب شد. نتایج مشابه مبنی بر بازدهی بالای حذف رنگهای راکتیو توسط جاذب‌های مختلف در شرایط اسیدی در مطالعات قبلی گزارش شده است (۳۱,۳۰,۲۳,۷).

در اینجا R ثابت جهانی گازها (K)  $8/۳۱۴ \text{ J/mol}$  و  $(\text{L/g})\text{K}_d$  نسبت مقدار رنگ جذب شده بر روی جاذب (mg/g) به مقدار باقیمانده آن در محلول (L) هستند. مقادیر  $\Delta H^\circ$  و  $\Delta S^\circ$  از رسم نمودار خطی  $\ln k_d$  در مقابل  $1/T$  به دست می‌آیند، که به ترتیب شبیه و عرض از مبدأ معادله خطی نمودار مذکور می‌باشند. مقادیر  $\Delta G^\circ$  نیز از معادله زیر محاسبه می‌گردد.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k_d$$

مقادیر محاسبه شده پارامترهای ترمودینامیکی جذب رنگزهای PAC/MNCs و RB5 بر روی RR120 در جدول شماره ۳ ارایه شده است. مشاهده می‌شود که برای هر دو ماده رنگزا مقادیر  $\Delta H^\circ$  و  $\Delta S^\circ$  مثبت و مقادیر پارامتر  $\Delta G^\circ$  منفی حاصل شده است.

جدول شماره ۳: مقادیر پارامترهای ترمودینامیک جذب RB5 و PAC/MNCs بر روی RR120

|       | پارامترها                          |                                  |                                  |           | رنگرا (°C) |
|-------|------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------|------------|
|       | $\Delta S^\circ (\text{kJ/mol.K})$ | $\Delta H^\circ (\text{kJ/mol})$ | $\Delta G^\circ (\text{kJ/mol})$ | $\ln K_d$ |            |
| ۰/۱۲۵ | ۰/۰۸۷                              | ۲۲/۱۷                            | -۸/۹۲                            | ۳/۶       | ۲۵         |
|       |                                    |                                  | -۹/۵۲                            | ۳/۷۷      | ۳۵         |
|       |                                    |                                  | -۱۰/۶۸                           | ۴/۰۴      | ۴۵         |
|       |                                    | ۲۰/۰۷                            | -۸/۱                             | ۳/۲۷      | ۲۵         |
| ۰/۰۸۷ |                                    |                                  | -۹/۳۴                            | ۳/۶۵      | ۳۵         |
|       |                                    |                                  | ۱۰/۵۲                            | ۳/۹۸      | ۴۵         |
| RR120 |                                    |                                  |                                  |           |            |

## بحث

تصویر SEM (تصویر شماره ۱-الف) حضور منافذ و خلل و فرج روی کربن فعال را با توزیع یکنواخت نشان می‌دهد و بیانگر این مطلب است که جاذب سنتر شده از تخلل خوبی برخوردار است. در تصویر مذکور نقاط با رنگ روشن بیانگر وجود ذرات اکسید آهن روی سطح و داخل منافذ کربن فعال می‌باشد. تصویر TEM (تصویر شماره ۱-ب) نه تنها مکعبی بودن شکل ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  بلکه نانو سایز بودن آن‌ها را نیز اثبات می‌نماید. نتایج آنالیز TEM نشان داد که ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  دارای اندازه‌ای کمتر از ۸۰ نانومتر و تقریباً بین ۳۰-۵۰ نانومتر بوده‌اند. نتایج آنالیز EDX حضور ۷۰/۸ درصد کربن، ۸/۳ درصد

توسط Greluk و همکاران (۳۵) پیرامون جذب RB5 بر روی رزین اکریلیک اسید انجام شد، زمان ۲۰ دقیقه برای تعادل جذب رنگرا حاصل شد که با نتایج مطالعه حاضر همبستگی دارد. با افزایش مقادیر جاذب بازدهی فرایند جذب به دلیل افزایش سطح جاذب و به دنبال آن افزایش دسترسی مولکول‌های ماده جذب شونده به مکان‌های جذب روی PAC/MNCs در مقابل مقادیر ثابت مولکول‌های RB5 و RR120 می‌تواند افزایش یابد (۱۹,۶). در نمودار شماره (۳) (الف) همچنین مشاهده می‌شود که وقتی مقدار جاذب از  $0/5$  به  $2$  گرم در لیتر افزایش می‌یابد، مقادیر ظرفیت جذب برای هر دو ماده رنگرا کاهش می‌یابد. این کاهش ممکن است ناشی از اشباع نشدن جایگاه‌های فعال روی سطح جاذب در طول فرآیند جذب باشد (۲۸). Celekli و همکاران (۳۰) اثباتگی و تجمع جاذب در غلظت‌های بالای آن و به دنبال آن کاهش مساحت سطحی جاذب را دلیل اصلی کاهش ظرفیت جذب با افزایش مقادیر جاذب گزارش کردند. با توجه به این که تغییرات بازدهی حذف رنگراها برای غلظت‌های بالاتر از  $L/g$  قابل ملاحظه نبود، از این رو مقدار  $L/g$  از PAC/MNCs به عنوان دز بهینه جاذب در فرایند جذب رنگ‌های RB5 و RR120 انتخاب شد. Santhy و همکاران (۳۶) در مطالعه‌ای به منظور حذف  $100$  درصد رنگ راکتیو بلو ۴ با استفاده از کربن فعال دز بهینه جاذب را  $4g/L$  گزارش نمود. غلظت اولیه رنگ یکی دیگر از فاکتورهای مهم و تاثیرگذار فرایند جذب به حساب می‌آید. بر مبنای نتایج ارایه شده در نمودار شماره ۳ (ب) مشاهده شد که افزایش غلظت اولیه ماده رنگرا تاثیر مثبت روی ظرفیت جذب داشته است. دلیل کاهش بازدهی جذب با افزایش غلظت‌های اولیه رنگ می‌تواند ثابت بودن تعداد محل‌های فعال روی جاذب در برابر افزایش تعداد مولکول‌های رنگ و یا به عبارتی دیگر اشباع شدن سطح جاذب در غلظت‌های بالای رنگ باشد. مشابه این پدیده در جذب رنگ راکتیو بلو ۵ با کامپوزیت کربن

نتایج حاصل از بررسی تاثیر زمان تماس (نمودار شماره ۲-ب) نشان داد که در  $10$  دقیقه ابتدایی منحنی شب تندی داشته و ظرفیت جذب به سرعت افزایش یافته است. این حالت ممکن است به دلیل وجود مکان‌های فعال زیاد و اشباع نشده در سطوح خارجی جاذب باشد (۳۲). اما در ادامه با افزایش زمان شب به تدریج کند شده و در نهایت مقدار جذب بعد از زمان  $20$  دقیقه به طور تقریبی ثابت شده و به تعادل رسیده است. ثابت شدن ظرفیت جذب و رسیدن به نقطه تعادل در زمان‌های بیشتر از  $20$  دقیقه می‌تواند ناشی از پرشدن مکان‌های فعال روی سطح جاذب و یا کامل شدن ظرفیت جاذب باشد (۲۸). نقطه تعادل در فرایند جذب زمانی ایجاد می‌شود که غلظت جذب شونده در محلول با آنچه که در فاز مشترک وجود دارد، در تعادل دینامیکی باشد. بنابراین در مطالعه حاضر زمان  $20$  دقیقه به عنوان زمان تعادل برای ادامه آزمایشات فرایند جذب دو ماده رنگرا انتخاب گردید. در زمان‌های پس از تعادل ممکن است تغییرات میزان جذب خیلی کم و یا حتی در برخی موارد عمل واجذب از سطح جاذب اتفاق افتد (۲۸). در مطالعه Celekli (۳۰) و Demarchi (۳۳) زمان تعادل جذب RR120 بر روی جلبک Chara contraria و کیتوزان لینک شده با آهن به ترتیب  $30$  و  $5$  دقیقه گزارش شده است. Tanyildizi (۲۹) و Xue (۳۱) برای جذب رنگ RB5 بر پوست بادام و سرباره کوره اکسیژن، زمان  $30$  دقیقه را به عنوان زمان تعادل گزارش کردند. اختلاف زمان تعادل به دست آمده در مطالعات مذکور با زمان تعادل به دست آمده در مطالعه حاضر ( $20$  دقیقه)، می‌تواند به دلیل تفاوت در غلظت‌های اولیه ماده رنگرا باشد. زیرا با افزایش غلظت اولیه ماده جذب شونده، راندمان حذف کاهش و زمان رسیدن به تعادل نیز کوتاه‌تر می‌گردد و بر عکس با کاهش غلظت اولیه، شناس برخورد ملکول‌های ماده جذب شونده با سطح جاذب کم شده و در نهایت رسیدن به زمان تعادل نیازمند افزایش تماس خواهد بود (۳۴). در مطالعه‌ای که

درجه دوم برای هر دو ماده رنگزا بیشتر از مقادیر مشابه برای مدل شبه درجه اول بوده است. این نتایج بیان می کند که فرایند جذب هر دو ماده رنگزا از مدل شبه درجه دوم پیروی کرده و مکانیسم غالب در آن جذب شیمیایی بوده است<sup>(۴۰)</sup>. مقادیر ظرفیت جذب تجربی RR120 و RB5 و  $q_{e,exp}$  در زمان تعادل ۲۰ دقیقه برای  $90/6\text{ mg/g}$  برابر با  $94/2\text{ mg/g}$  حاصل شد که از مقایسه آن با مقادیر به دست آمده از ظرفیت جذب محاسباتی  $q_{e,cal}$  برای مدل های شبه درجه اول و دوم، نتیجه می شود که مدل درجه دوم نزدیکی بیشتری به داده های تجربی نسبت به مدل درجه اول دارد. بنابراین می توان گفت که رفتار جذب RB5 و RR120 روی جاذب سنتز شده از سینتیک درجه دوم پیروی می کند. مشابه این نتایج در مطالعه حذف مواد رنگزای راکتیو با استفاده از کربن فعال توسط محققین دیگر گزارش شده است<sup>(۴۱,۴۵)</sup>. علاوه بر این همانگونه که در جدول شماره ۲ مشاهده می شود مقادیر ضریب همبستگی برای مدل شبه درجه دوم برای هر دو ماده رنگزا در مقایسه با دو مدل دیگر بالاتر و تقریباً نزدیک به یک بوده است<sup>(R^2>0.99)</sup>، که نشان می دهد داده های تجربی حاصل از آزمایشات جذب با مدل سینتیکی شبه درجه دوم بهتر توصیف می شوند. پیروی از این مدل بیان می کند که دو واکنش اولی سریع که به سرعت به تعادل می رسد و دومی که سرعت کم تری داشته و تا زمان طولانی تری ادامه می یابد، به صورت موازی در فرایند جذب رنگ های RB5 و RR120 بر روی PAC/MNCs نقش داشته اند<sup>(۴۶)</sup>.

بر مبنای نتایج ارایه شده در جدول شماره ۲، با مقایسه ضرایب رگرسیون به دست آمده از سه مدل ایزوترم مطالعه شده، مشاهده می شود که مدل لانگمیر نسبت به دو مدل دیگر مقادیر ضرایب رگرسیون بالاتری دارد و بیان می کند که همبستگی خوبی با داده های تجربی داشته است. این مقدار برای مدل مذکور برای هر دو رنگزای مطالعه شده  $99/0$  درصد بود. بنابراین نتایج مذکور بیان

فعال و نانوذرات اکسید آهن گزارش شده است<sup>(۱)</sup>. در مطالعه Tunc و همکاران<sup>(۳۷)</sup> نیز مشاهده شد که با افزایش غلظت اولیه ماده رنگزا بازدهی حذف آن طی فرایند جذب کاهش می یابد. بنابراین نتایج فوق بیان می کند که فرایند جذب در غلظت های بالای ماده رنگزا تاثیر مثبت روی ظرفیت جذب دارد به گونه ای که با افزایش غلظت اولیه رنگ از  $50\text{ mg/L}$  به  $50/4\text{ mg/g}$  جذب از  $48/5$  به  $48/1\text{ mg/g}$  برای RR120 و از  $44/1$  به  $475/7\text{ mg/g}$  برای RB5 افزایش یافته است. افزایش ظرفیت جذب در این حالت ممکن است به دلیل افزایش نیروی ناشی از گرادیان غلظت باشد<sup>(۱۵)</sup>.

Juang و همکاران در جذب رنگ های راکتیو روی جاذب کیتوزان و همچنین Ahmad و همکاران در مطالعه جذب رنگ راکتیو AzO با استفاده از کربن فعال گرانولی، بیان کردند که ظرفیت جذب با افزایش غلظت اولیه ماده رنگزا به دلیل افزایش نیروی ناشی از گرادیان غلظت، افزایش می یابد<sup>(۳۹,۳۸)</sup>.

مطابق نمودار شماره ۴، مشاهده شد که وقتی دمای محلول افزایش می یابد، مقادیر ظرفیت جذب نیز افزایش پیدا می کند. در این شرایط افزایش دما از طریق:  
 ۱- افزایش حلایت ماده رنگزا و به دنبال آن افزایش برخوردهای موثر بین ماده جذب شونده و جاذب و  
 ۲- افزایش اندازه منافذ روی سطح جاذب منجر به افزایش میزان جذب آلاینده می گردد<sup>(۱)</sup>. تاثیر مستقیم دما روی مقدار جذب بر طبق نتایج به دست آمده بیانگر این مطلب است که ماهیت جذب شیمیایی رنگزاهای PAC/MNCs و RB5 روی کامپوزیت مغناطیسی RB5 و RR120 اندوترمیک (گرمگیر) است. مشابه این نتایج در مطالعه حذف رنگ های RB5 و RR120 بر جاذب های مختلف توسط محققان دیگر گزارش شده است<sup>(۲۹,۳۵,۳۱)</sup>. نتایج بررسی معادلات سینتیک جذب (جدول شماره ۲) نشان داد که ضرایب همبستگی برای مدل سینتیک شبه

در جدول شماره ۳ مقادیر مثبت  $\Delta H^\circ$  بیان می‌کند که هر دو فرایند جذب دارای طبیعتی اندوترمیک بوده‌اند که با نتایج قبلی مبنی بر افزایش مقدار جذب با افزایش دما محلول سازگار است. مقادیر مثبت  $\Delta H^\circ$  هم‌چنین نشان‌دهنده تشکیل پیوند شیمیایی قوی بین مولکول‌های رنگ و سطح جاذب است و بنابراین پیشنهاد می‌کند که فرایند جذب یک فرایند شیمیایی بوده است<sup>(۱۵)</sup>. مقادیر پارامتر دیگر ترمودینامیک یعنی  $\Delta S^\circ$  برای هر دو رنگ‌ای مطالعه شده مثبت بوده که نشان‌دهنده افزایش راندمان با افزایش دما در فاز مشترک جامد و مایع در طول فرایند جذب است<sup>(۴۰)</sup>. در جدول شماره ۳ مشاهده می‌شود که مقادیر انرژی آزاد گیس ( $\Delta G^\circ$ ) منفی است و بیان می‌کند که واکنش جذب رنگزای RB5 و RR120 بر روی PAC/MNCs خودبخودی بوده است. افزایش مقادیر منفی  $\Delta G^\circ$  با افزایش دما از ۲۰ به  $50^\circ\text{C}$  ممکن است به دلیل تاثیر دهیدراسیون هردی ماده جذب شونده و جاذب باشد که واکنش بین آنها را تسهیل کرده و نهایتاً جذب را در دماهای بالاتر مطلوب ساخته است<sup>(۳۵)</sup>. در جدول شماره ۳ هم‌چنین مشاهده می‌شود که مقادیر  $\Delta n_{\text{ink}}$  افزایش دما، افزایش یافته و این روند بیانگر تمایل بالای جاذب به جذب ماده رنگزای در دماهای بالای محلول است<sup>(۴۷)</sup>. سایر محققین در مطالعات ترمودینامیک جذب پیرامون حذف رنگ‌های RB5 و RR120 توسط جاذب‌های مختلف، نتایج مشابه را گزارش کرده‌اند<sup>(۳۱، ۳۰)</sup>. در این تحقیق کریں فعال پوری با نانوکریستال‌های مگنتیت برای تهییه کامپوزیت مغناطیسی PAC/MNCs، ترکیب و از آن به عنوان جاذب برای حذف دو ماده رنگزا RB5 و RR120 از محیط‌های آبی مورد استفاده قرار گرفت. نتایج مطالعات فرایند جذب نشان داد که در pH‌های اسیدی کارایی حذف بهتر بوده و واکنش جذب هر دو رنگزا در زمان ۲۰ دقیقه به تعادل رسیده و بازدهی حذف هم‌چنین با افزایش غلظت اولیه رنگ و مقدار جاذب به ترتیب کاهش و افزایش یافته است. مطالعه ایزوترم‌ها و سینتیک‌های فرایند جذب نیز نشان

می‌کند که توزیع جایگاه‌های فعال روی سطح PAC/MNCs یکنواخت بوده و متعاقب آن جذب هر دو رنگزا در مکان‌های همگن رخ داده است. Xiao و همکاران (۲۰۱۲)، Senthilkumar و همکاران (۲۰۰۶) و Ahmad و همکاران (۲۰۱۱) در مطالعه جذب رنگ راکتیو با استفاده از کربن فعال مدل ایزوترم مناسب را لانگمیر گزارش کردند<sup>(۴۳، ۴۱، ۳۹)</sup>. علاوه بر این در نمودار شماره ۵ (ب) مشاهده می‌شود که داده‌های حاصل از جذب رنگ‌های RB5 و RB120 بر روی RR120 به خوبی از مدل تعادلی لانگمیر تبعیت می‌کنند.

حداکثر ظرفیت جذب در مدل لانگمیر مطابق نتایج ارایه شده در جدول شماره ۲ برای RB5 و RB120 به ترتیب ۱۹۲/۶ و ۱۸۸/۷ میلی گرم بر گرم حاصل شد. این ماکریم ظرفیت جذب در مقایسه با مقادیر ذکر شده در مطالعات قبلی بسیار بالا بوده و نشان می‌دهد که کامپوزیت سنتز شده در این مطالعه پتانسیل بسیار خوبی برای جذب رنگ‌های راکتیو داشته است. حداکثر ظرفیت جذب رنگ‌های RB5 و RR120 بر جاذب‌های مختلف در جدول شماره ۴ ارایه شده است. در جدول شماره ۲ همچنین مشاهده می‌شود که مقادیر به دست آمده برای ثابت فرونالیج (n)، شاخص میزان مطلوبیت فرایند جذب (شدت جذب) برای هر دو رنگزا بین ۲ تا ۱۰ بوده که بر مبنای تقسیم بندی مقادیر  $n < 1$  جذب ضعیف،  $n = 1-2$  جذب تقریباً مشکل و  $n = 2-10$  جذب مطلوب، نتیجه می‌شود که جذب آنها بر روی کامپوزیت PAC/MNCs مطلوب بوده است<sup>(۴۴، ۴۰)</sup>.

#### جدول شماره ۴: حداکثر ظرفیت جذب رنگ‌های RB5 و RB120

| بر روی جاذب‌های مختلف                    |            |                         |            |
|--|------------|-------------------------|------------|
| جادب                                     | ماده رنگزا | حداکثر ظرفیت جذب (mg/g) | رفتنی      |
| زاندات ساقه گیاه کان                     | RB5        | ۳۵/۷                    | (۲۷)       |
| پوست بادام                               | RB5        | ۵۵/۵                    | (۲۹)       |
| سریاره کوره اکسین                        | RB5        | ۷۶                      | (۳۱)       |
| سریاره کوره اکسین                        | RR120      | ۵۵                      | (۳۱)       |
| جلک Chara contraria                      | RR120      | ۱۱۲/۸                   | (۳۰)       |
| نالوندرات Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | RR120      | ۱۶۶/۶۷                  | (۴۵)       |
| کیتوزان مغناطیسی                         | RR120      | ۱۳۴/۹                   | (۴۶)       |
| PAC/MNCs                                 | RB5        | ۱۹۲/۶                   | این مطالعه |
| PAC/MNCs                                 | RR120      | ۱۸۸/۷                   | این مطالعه |

سطحی می‌تواند یک روش مناسب برای رفع مشکلات وابسته به آن به خصوص جداسازی و فیلتراسیون باشد.

## سپاسگزاری

پژوهش حاضر حاصل طرح تحقیقاتی کمیته تحقیقات دانشجویی معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز با کد ۹۲۵۶۳ است که بدین وسیله نویسنده‌گان از حمایت مالی آن معاونت و ستاد ویژه توسعه فناوری کمال تشکر را دارند.

داد که جذب رنگزهای RB5 و RR120 بر روی PAC/MNCs به ترتیب از مدل ایزوترم لانگمیر و سینتنتیک شبه درجه دوم تعیت می‌کنند. نتایج حاصل از بررسی تاثیر دما و مقادیر به دست آمده برای پارامترهای ترمودینامیکی نیز نشان داد که جذب هر دو رنگزا با افزایش دما افزایش یافته و طبیعتی گرماگیر و خودبخودی داشته‌اند. با توجه به استفاده گسترده از پودر کربن فعال به عنوان جاذب مناسب در حذف آلاینده‌ها، انتظار می‌رود که مغناطیسی کردن آن با حفظ خصوصیات فیزیکی و

## References

1. Rezaei Kalantry R, Jonidi Jafari A, Esrafil A, Kakavandi B, Gholizadeh A, Azari A. Optimization and evaluation of reactive dye adsorption on magnetic composite of activated carbon and iron oxide. *Desalin Water Treat* 2016; 57(14): 6411-6422.
2. Singh KP, Gupta S, Singh AK, Sinha S. Optimizing adsorption of crystal violet dye from water by magnetic nanocomposite using response surface modeling approach. *J Hazard Mater*. 2011; 186(2-3): 1462-1473.
3. Kakavandi B, Kalantary RR, Esrafil A, Jafari AJ, Azari A. Isotherm, Kinetic and Thermodynamic of Reactive Blue 5 (RB5) Dye Adsorption Using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles and Activated Carbon Magnetic Composite. *Journal of Color Science & Technology* 2013; 7(3): 237-248.
4. Özcan AS, Özcan A. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. *J Colloid Interf Sci* 2004; 276(1): 39-46.
5. Gong JL, Wang B, Zeng GM, Yang CP, Niu CG, Niu QY, et al. Removal of cationic dyes from aqueous solution using magnetic multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent. *J Hazard Mater* 2009; 164(2-3): 1517-1522.
6. Babaei AA, Khataee A, Ahmadpour E, Sheydaei M, Kakavandi B, Alaee Z. Optimization of cationic dye adsorption on activated spent tea: Equilibrium, kinetics, thermodynamic and artificial neural network modeling. *Korean J Chem Eng* 2015: 1-10.
7. Dianati Tilaki R, Kavyani S, Hassani Nejad-Darzi SK, Yazdani Cahrati J. Kinetics Study on Adsorption of Three Azo Dyes (Reactive Red 198, Cationic Red GTL 18 and Cationic Red GRL 46) by Zeolite Clinoptilolite. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2014; 24(118): 158-169 (Persian).
8. Hameed BH, El-Khaiary M. Equilibrium, kinetics and mechanism of malachite green adsorption on activated carbon prepared from bamboo by K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> activation and subsequent gasification with CO<sub>2</sub>. *J Hazard Mate* 2008; 157(2): 344-351.
9. Qu S, Huang F, Yu S, Chen G, Kong J. Magnetic removal of dyes from aqueous solution using multi-walled carbon nanotubes filled with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles. *J Hazard Mater* 2008; 160(2): 643-647.

10. Mahmoodi NM, Hayati B, Arami M. Isotherm and Kinetic Studies of Dye Removal from Colored Textile Wastewater Using Date Seed. *Journal of Color Science and Technology* 2012; 5(4): 325-333 (Persian).
11. Azari A, Gholami M, Torkshavand Z, Yari AR, Ahmadi E, Kakavandi B. Evaluation of Basic Violet 16 Adsorption from Aqueous Solution by Magnetic Zero Valent Iron-activated Carbon Nanocomposite using Response Surface Method: Isotherm and Kinetic Studies. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2015; 24(121): 333-347 (Persian).
12. Seyed Mohammadi A, Asgari G, Dargahi A, Mobarakian SA. Equilibrium and Synthetic Equations for Index Removal of Methylene Blue Using Activated Carbon from Oak Fruit Bark. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2015; 24(121): 172-187 (Persian).
13. Azari A, Babaie A-A, Rezaei-Kalantary R, Esrafili A, Moazzen M, Kakavandi B. Nitrate removal from aqueous solution by carbon nanotubes magnetized with nano zero-valent iron. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2014; 23(2): 15-27 (Persian).
14. Shen S, Ren J, Chen J, Lu X, Deng C, Jiang X. Development of magnetic multiwalled carbon nanotubes combined with near-infrared radiation-assisted desorption for the determination of tissue distribution of doxorubicin liposome injects in rats. *J Chromatogr* 2011; 1218(29): 4619-4626.
15. Kakavandi B, Esrafili A, Mohseni-Bandpi A, Jafari AJ, Kalantary RR. Magnetic Fe 3 O 4 @ C nanoparticles as adsorbents for removal of amoxicillin from aqueous solution. *Water Sci Technol* 2014; 69(1): 147-155.
16. Zazooli MA, Yazdani J, Balarak D, Ebrahimi M, Mahdavi Y. Investigating the Removal Rate of Acid Blue 113 from Aqueous Solution by Canola. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2013; 22(2): 71-78 (Persian).
17. Babaei AA, Azari A, Kalantary RR, Kakavandi B. Enhanced removal of nitrate from water using nZVI@ MWCNTs composite: synthesis, kinetics and mechanism of reduction. *Water Sci Technol* 2015; 72(11): 1988-1999.
18. Kakavandi B, Jonidi Jafari A, Rezaei Kalantary R, Nasseri S, Ameri A, Esrafili A. Synthesis and properties of Fe3O4-activated carbon magnetic nanoparticles for removal of aniline from aqueous solution: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Iranian J Environ Health Sci Eng* 2013; 10(1): 1-9 (Persian).
19. Azari A, Kakavandi B, Kalantary RR, Ahmadi E, Gholami M, Torkshavand Z, et al. Rapid and efficient magnetically removal of heavy metals by magnetite-activated carbon composite: a statistical design approach. *J Porous Mat* 2015; 22(4): 1083-1096.
20. Rocher V, Siaugue J-M, Cabuil V, Bee A. Removal of organic dyes by magnetic alginate beads. *Water Res* 2008; 42(4-5): 1290-1298.
21. Ai L, Jiang J. Fast removal of organic dyes from aqueous solutions by AC/ferrospinel composite. *Desalination* 2010; 262(1-3): 134-140.
22. Chang PR, Zheng P, Liu B, Anderson DP, Yu J, Ma X. Characterization of magnetic soluble starch-functionalized carbon nanotubes and its application for the adsorption of the dyes. *J Hazard Mater* 2011; 186(2): 2144-2150.
23. Yazdanbakhsh M, Tavakkoli H, Hosseini SM. Characterization and evaluation catalytic efficiency of La 0.5 Ca 0.5 NiO 3 nanopowders in removal of reactive blue 5 from aqueous

- solution. Desalination 2011; 281: 388-395.
24. Tabak A, Eren E, Afsin B, Caglar B. Determination of adsorptive properties of a Turkish Sepiolite for removal of Reactive Blue 15 anionic dye from aqueous solutions. J Hazard Mater 2009; 161(2-3): 1087-1094.
25. Qu S, Huang F, Yu S, Chen G, Kong J. Magnetic removal of dyes from aqueous solution using multi-walled carbon nanotubes filled with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles. J Hazard Mater 2008; 160(2-3): 643-647.
26. Yang N, Zhu S, Zhang D, Xu S. Synthesis and properties of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-activated carbon nanocomposite particles for dye removal. Mater Lett 2008; 62(4-5): 645-647.
27. Kakavandi B, Rezaei Kalantary R, Farzadkia M, Mahvi AH, Esrafil A, Azari A, Yari AR, Javid AB. Enhanced chromium (VI) removal using activated carbon modified by zero valent iron and silver bimetallic nanoparticles. J Environ Health Sci Eng 2014; 12(1): 1-10.
28. Kakavandi B, Kalantary RR, Jafari AJ, Nasseri S, Ameri A, Esrafil A, et al. Pb(II) adsorption onto a magnetic composite of activated carbon and superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: Experimental and modeling study. CLEAN-Soil Air Water 2015; 43(8): 1157-1166.
29. Tanyildizi MS. Modeling of adsorption isotherms and kinetics of reactive dye from aqueous solution by peanut hull. Chem Eng J 2011; 168(3): 1234-1240.
30. Çelekli A, İlgün G, Bozkurt H. Sorption equilibrium, kinetic, thermodynamic, and desorption studies of Reactive Red 120 on Chara contraria. Chem Eng J 2012; 191: 228-235.
31. Xue Y, Hou H, Zhu S. Adsorption removal of reactive dyes from aqueous solution by modified basic oxygen furnace slag: Isotherm and kinetic study. Chem Eng J 2009; 147(2-3): 272-279.
32. Massoudinejad M, Asadi A, Vosoughi M, Gholami M, kakavandi B, Karami M. A comprehensive study (kinetic, thermodynamic and equilibrium) of arsenic (V) adsorption using KMnO<sub>4</sub> modified clinoptilolite. Korean J Chem Eng 2015; 32(10): 2078-2086.
33. Demarchi CA, Campos M, Rodrigues CA. Adsorption of textile dye Reactive Red 120 by the chitosan-Fe (III)-crosslinked: Batch and fixed-bed studies. J Environ Health Sci Eng 2013; 1(4): 1350-1358.
34. Kakavandi B, Rezaei Kalantary R, Jonidi Jafari A, Esrafily A, Gholizadeh A, Azari A. Efficiency of powder activated carbon magnetized by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for amoxicillin removal from aqueous solutions: Equilibrium and kinetic studies of adsorption process. ijhe 2014; 7(1): 21-34. (persian)
35. Greluk M, Hubicki Z. Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of Reactive Black 5 removal by acid acrylic resins. Chem Eng J 2010; 162(3): 919-926.
36. Santhy K, Selvapathy P. Removal of reactive dyes from wastewater by adsorption on coir pith activated carbon. Bioresour Technol 2006; 97(11): 1329-1336.
37. Tunc Ö, Tanaci H, Aksu Z. Potential use of cotton plant wastes for the removal of Remazol Black B reactive dye. J Hazard Mater 2009; 163(1): 187-198.
38. Juang RS, Tseng RL, Wu FC, Lee SH. Adsorption behavior of reactive dyes from aqueous solutions on chitosan. J Chem Technol Biot 1997; 70(4): 391-399.
39. Ahmad A, Hameed B. Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. J Hazard Mater 2010; 175(1-3): 298-303.

40. Mohseni-Bandpi A, Kakavandi B, Kalantary RR, Azari A, Keramati A. Development of a novel magnetite-chitosan composite for the removal of fluoride from drinking water: Adsorption modeling and optimization. RSC Adv 2015; 4(89): 73279-73289.
41. Senthilkumaar S, Kalaamani P, Porkodi K, Varadarajan P, Subburaam C. Adsorption of dissolved reactive red dye from aqueous phase onto activated carbon prepared from agricultural waste. Bioresour Technol 2006; 97(14): 1618-1625.
42. Kalantary RR, Jafari AJ, Kakavandi B, Nasseri S, Ameri A, Azari A. Adsorption and Magnetic Separation of Lead from Synthetic Wastewater Using Carbon/Iron Oxide Nanoparticles Composite. J Mazandaran Univ Med Sci 24(113): 172-183 (Persian).
43. Xiao H, Peng H, Deng S, Yang X, Zhang Y, Li Y. Preparation of activated carbon from edible fungi residue by microwave assisted  $K_2CO_3$  activation—application in reactive black 5 adsorption from aqueous solution. Bioresour Technol 2012; 111: 127-133.
44. Rezaei Kalantary R, Jonidi Jafari A, Kakavandi B, Nasseri S, Ameri A, Esrafil A. Simultaneous removal of Lead and Aniline from industrial wastewater using magnetic composite of  $Fe_3O_4/PAC$ . Iran Occupational Health Journal 2015; 12(4): 95-110 (Persian).
45. Absalan G, Asadi M, Kamran S, Sheikhian L, Goltz DM. Removal of reactive red-120 and 4-(2-pyridylazo) resorcinol from aqueous samples by  $Fe_{3+}$  magnetic nanoparticles using ionic liquid as modifier. J Hazard Mater 2011; 192(2): 476-484.
46. Li Z, Cao M, Zhang W, Liu L, Wang J, Ge W, Yuan Y, Yue T, Li R, Yu WW. Affinity adsorption of lysozyme with Reactive Red 120 modified magnetic chitosan microspheres. Food Chem 2014; 145: 749-755.
47. Elwakeel KZ, Rekaby M. Efficient removal of Reactive Black 5 from aqueous media using glycidyl methacrylate resin modified with tetraethelenepentamine. J Hazard Mater 2011; 188(1): 10-18.