

Comparison of the Efficiency of Synthesized Magnesium Oxide (MgO) Nanoparticles and Powdered Activated Carbon (PAC) for the Adsorption of Acid Red 18 Dye from Aqueous Solutions

Hedyeh Ashournezhad¹
 Hosseinali Asgharnia^{2,3}
 Somayyeh Ahmad Nateghi¹
 Arezoo Ebrahimi¹
 Maedeh Heydari¹
 Atefeh Akbari¹
 Mohammad Shirmardi^{2,4}

¹ BSc Student in Environmental Health Engineering, Student Research Committee, Babol University of Medical Sciences, Babol, Iran

² Social Determinants of Health Research Center, Health Research Institute, Babol University of Medical Sciences, Babol, Iran

³ Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Babol University of Medical Sciences, Babol, Iran

⁴ Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Babol University of Medical Sciences, Babol, Iran

(Received August 22, 2023; Accepted October 28, 2023)

Abstract

Background and purpose: Textile industries play a vital role in the economy of any country, and the management of their effluent is crucial for environmental sustainability. The use of various dyes during the production process results in highly colored wastewater that requires treatment before discharging into the environment. Thus, the objective of this study was to assess the effectiveness of the adsorption process as one of the best and simplest methods for the removal of Acid Red 18 (AR-18) dye from aqueous environments.

Materials and methods: In this experimental study, we focused on the synthesis and characterization of magnesium oxide (MgO) nanoparticles. Then, the efficiency of this adsorbent was investigated for the adsorption of AR-18 dye from aqueous solutions, and then its removal efficiency was compared with powdered activated carbon (PAC). The research involved evaluating the impacts of various variables such as solution pH, adsorbent dosage, contact time, and initial dye concentration on the adsorption process. Non-linear analysis using OriginPro 18 software was used to model adsorption kinetics and isotherms data.

Results: The results of the study indicated that the solution pH had a negligible impact on the removal of AR-18 dye within the investigated concentration range. However, for PAC adsorbent, increasing the contact time and adsorbent dosage resulted in higher removal efficiency of the dye, and equilibrium was reached after 120 minutes. The general order kinetic model and Liu isotherm model well described the experimental data.

Conclusion: Based on the results of the study, it was found that magnesium oxide (MgO) nanoparticles were not effective as an adsorbent for the removal of AR-18 dye and exhibited low adsorption efficiency. On the other hand, powdered activated carbon (PAC) demonstrated a significantly higher adsorption efficiency and can be considered as an effective adsorbent for the removal of AR-18 dye from aqueous solutions.

Keywords: Adsorption, Isotherm, MgO nanoparticles, Nonlinear analysis, Textile industry

J Mazandaran Univ Med Sci 2023; 33 (Supple 1): 258-273 (Persian).

Corresponding Author: Mohammad Shirmardi- School of Public Health, Babol University of Medical Sciences, Babol, Iran (Email: shirmardim@yahoo.com)

مقایسه کارایی نانو ذرات سنتز شده اکسید منیزیم (MgO) و کربن فعال پودری (PAC) برای جذب ماده رنگزای اسید قرمز 18 از محلول‌های آبی

هدیه عشورنژاد¹حسینعلی اصغر نیا^{2و3}سمیه احمد ناطقی¹آرزو ابراهیمی¹مائده حیدری¹عاطفه اکبری¹محمد شیرمردی^{4و2}

چکیده

سابقه و هدف: صنایع نساجی یکی از مهم‌ترین صنایع هر کشوری است که فاضلاب تولیدی آن‌ها به دلیل استفاده از انواع رنگ‌ها در طی فرآیند تولید محصولات به شدت رنگی است. فاضلاب تولیدی باید پیش از تخلیه به محیط زیست تصفیه شود. از این رو هدف از این مطالعه، ارزیابی کارایی فرآیند جذب سطحی به‌عنوان یکی از بهترین و ساده‌ترین روش‌ها برای حذف رنگ اسید قرمز 18 (AR-18) از محیط‌های آبی است.

مواد و روش‌ها: در این مطالعه تجربی-آزمایشگاهی، نانو ذرات اکسید منیزیم (MgO) سنتز شد و پس از تعیین مشخصات توسط آنالیزهای XRD، FESEM، EDS، PSA، FTIR و BET، کارایی آن‌ها برای جذب رنگ اسید قرمز 18 (Acid Red 18) از محلول‌های آبی بررسی شد، سپس راندمان حذف آن‌ها با کربن فعال پودری (Powdered Activated Carbon) یا به‌اختصار PAC مقایسه شد. در این پژوهش، تأثیر متغیرهایی مانند pH محلول، مقدار ماده جاذب، زمان تماس و غلظت اولیه رنگ بررسی شد. از آنالیز غیرخطی به کمک نرم‌افزار OriginPro 18 برای مدل‌سازی داده‌های سینتیک‌ها و ایزوترم‌های جذب استفاده شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که pH محلول تأثیری زیادی بر روی حذف رنگ AR-18 در محدوده غلظت بررسی شده نداشت. برای جاذب PAC، با افزایش زمان تماس و دوز جاذب، راندمان حذف رنگ افزایش یافت و حذف رنگ در مدت زمان 120 دقیقه به تعادل رسید. مدل سینتیک درجه عمومی و مدل ایزوترمی لیو داده‌های تجربی به‌دست‌آمده را به‌خوبی توصیف کردند.

استنتاج: این مطالعه نشان داد که نانو ذرات اکسید منیزیم (MgO) جاذب مناسبی برای حذف رنگ AR-18 نیستند و راندمان جذب پایینی از خود نشان دادند. اما کربن فعال پودری راندمان بسیار بالایی داشت و می‌تواند به‌عنوان یک جاذب مؤثر برای حذف رنگ AR-18 از محلول‌های آبی به‌کار رود.

واژه‌های کلیدی: نانو ذرات MgO، جذب سطحی، صنایع نساجی، آنالیز غیرخطی، ایزوترم

مقدمه

گسترش روزافزون صنایع و به دنبال آن تخلیه فاضلاب‌های صنعتی به محیط زیست باعث ایجاد نگرانی‌های زیادی در مورد آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی و تخریب محیط زیست شده است.

E-mail: shirmardim@yahoo.com

مؤلف مسئول: محمد شیرمردی - بابل: دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بابل

1. دانشجوی کارشناسی مهندسی بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشگاه علوم پزشکی بابل، بابل، ایران

2. مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی مؤثر بر سلامت، پژوهشکده سلامت، دانشگاه علوم پزشکی بابل، بابل، ایران

3. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بابل، بابل، ایران

4. استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بابل، بابل، ایران

تاریخ دریافت: 1402/5/31 تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: 1402/6/19 تاریخ تصویب: 1402/8/6

شدن در فرآیند رنگرزی وارد فاضلاب می‌شوند. مواد رنگ‌ها بیش‌تر ترکیبات آلی دارای حلقه‌های بنزنی هستند. این ترکیبات با کلر موجود در محیط‌های آبی واکنش داده و باعث افزایش مصرف کلر می‌گردند. همچنین در اثر واکنش با کلر، ترکیبات مختلفی از جمله کلروفل‌ها تشکیل می‌گردند که باعث ایجاد بو می‌شوند. این فاضلاب‌ها در صورت تخلیه مستقیم به فاضلاب‌روهای شهری باعث ایجاد مشکلات بهره‌برداری می‌شوند؛ به‌طوری‌که الیاف موجود در کانال‌های مختلف ته‌نشین می‌شوند و همچنین وجود مواد رنگ‌زای دارای حلقه‌های بنزنی، پاک‌کننده‌ها و چسب‌ها باعث ایجاد اختلال در فرآیندهای بیولوژیکی می‌شوند؛ بنابراین ضروری است که این نوع فاضلاب‌ها به روش‌های مناسب تصفیه گردند تا اثرات سوء آن‌ها بر محیط‌زیست به حداقل برسد (8-5). در سال‌های اخیر، روش‌های مختلفی مانند هضم هوازی و بی‌هوازی، انعقاد، اکسیداسیون پیشرفته، فرآیندهای ترکیبی شیمیایی و بیوشیمیایی، جذب سطحی و تصفیه غشایی برای تصفیه فاضلاب‌های رنگی مورد استفاده قرار گرفته است. هر کدام از این روش‌ها راندمان حذف، مزایا، معایب و هزینه‌های سرمایه‌گذاری و بهره‌برداری متفاوتی دارند. روش جذب سطحی بر حسب هزینه‌های اولیه، سادگی طراحی، راهبری آسان و ساده و عدم حساسیت به مواد سمی یک فرآیند مؤثر برای تصفیه فاضلاب است.

علاوه بر این، روش جذب سطحی می‌تواند یک پساب با کیفیت بسیار بالا تولید نماید که در این پساب مواد مضرمانند ازن و رادیکال‌های آزاد وجود ندارند (14-9). کارایی جاذب‌های متعددی از قبیل کربن فعال، نانولوله‌های کربنی اکسیدشده، خاکستر تفاله نیشکر، خاکستر پوسته برنج، پوست نارگیل، کلرید منیزیم و کیتوزان برای حذف رنگ‌ها از فاضلاب موردسنجش و آزمایش قرار گرفته است (15، 16). کربن فعال پرکاربردترین جاذب برای حذف آلاینده است که

فاضلاب‌های صنعتی به دلیل دارا بودن انواع آلاینده‌ها با کمیت و کیفیت متغیر، از اهمیت زیادی برخوردار هستند (1). صنایع نساجی و رنگرزی یکی از صنایع مهم و پایه هر کشوری بوده و مادر بسیاری از صنایع دیگر محسوب می‌شوند. در این گونه صنایع به دلیل استفاده از انواع رنگ‌ها در فرآیندهای مختلف تولید و پردازش محصولات، فاضلاب حاصل نیز به شدت رنگی بوده و باید پیش از تخلیه به محیط‌زیست تصفیه گردد. فاضلاب حاصل از این گونه صنایع به دلیل مصرف زیاد آب در فرآیندهای تولید، دارای حجم بسیار بالایی است. به عنوان مثال، برای تصفیه هر کیلوگرم فیبر کتان در حدود 80-100 لیتر آب مصرف می‌شود. گرچه ممکن است مقدار رنگ باقی‌مانده بسیار کم‌تر باشد اما همین مقدار کم رنگ باعث رنگی شدن فاضلاب می‌شود و باید پیش از تخلیه به محیط مورد تصفیه قرار گیرد (2، 3). علاوه بر صنایع نساجی، دیگر صنایع مثل صنایع غذایی، چرم‌سازی، کاغذسازی، روغن‌های جلا دهنده، صنایع داروئی، آرایشی و صنایعی از این قبیل نیز فاضلاب رنگی تولید می‌کنند ولی شدت رنگ این گونه فاضلاب‌ها نسبت به صنایع نساجی کم‌تر است. فاضلاب‌های صنایع نساجی علاوه بر دارا بودن مواد رنگی، حاوی مواد دیگری از قبیل مواد شیمیائی آلی، نمک‌های غیر آلی، فلزات سنگین و سورفکتانت‌های غیر یونی است. همچنین در این نوع فاضلاب‌ها نسبت BOD به COD کم‌تر است. در نتیجه تصفیه بیولوژیکی این فاضلاب‌ها بسیار مشکل است (4).

انواع مختلفی از رنگ‌ها از قبیل رنگ‌های راکتیو، رنگ‌های آزو، رنگ‌های کاتیونی، رنگ‌های بازی و دیگر رنگ‌ها در این گونه صنایع استفاده می‌شوند. در بین انواع آلاینده‌هایی که در فاضلاب‌های نساجی یافت می‌شود، از همه مهم‌تر مواد رنگ‌زای مصرف نشده هستند که در فرآیندهای نساجی بدون مصرف باقی‌مانده و وارد فاضلاب می‌شوند. تخمین زده می‌شود که در حدود 10-15 درصد از رنگ‌های مختلف بدون وارد

استفاده از آن با موفقیت‌های زیادی به دلیل ظرفیت جذب بالا همراه بوده است اما استفاده از آن به دلیل گران بودن، باعث شده است که محققین به دنبال جایگزین‌های ارزان‌تری باشند (17). مواد طبیعی که به مقدار زیادی یافت می‌شوند ممکن است این توانایی را داشته باشند که به عنوان جاذب مورد استفاده قرار گیرند. این مواد طبیعی به دلیل هزینه‌های پایین می‌توانند بعد از استفاده دور ریخته شوند و به روش‌های گران و پیچیده برای بازیابی نیاز ندارند (9).

نانو تکنولوژی فرآیندی است که در جلوگیری از آلودگی، شناسایی، اندازه‌گیری و تصفیه آلاینده‌ها نقش کلیدی را ایفا می‌نماید. گزارش‌های زیادی در مورد استفاده از نانو تکنولوژی به عنوان فرآیند تصفیه و حذف آلاینده‌ها از محیط زیست وجود دارد. یکی از فن‌آوری‌های نانو که به تازگی مقبولیت زیادی پیدا کرده است استفاده از ذرات در مقیاس نانو برای تصفیه و حذف آلاینده‌ها است. ذرات نانو به دلیل داشتن اندازه کوچک، سطح مقطع زیاد، شکل کریستالی و نظم شبکه‌ای منحصربه‌فرد و در نتیجه واکنش‌پذیری بسیار زیاد می‌توانند برای تصفیه و تبدیل آلاینده‌ها به مواد بی‌ضرر و کم‌ضررتر استفاده شوند (18). با توجه به مطالب گفته‌شده، کارایی دو جاذب کربن فعال (به عنوان متداول‌ترین جاذب) و نانو ذرات اکسید منیزیم (به عنوان یک جاذب نوین و در مقیاس نانو) برای جذب ماده رنگ‌زای اسید قرمز 18 (AR-18) با یکدیگر مقایسه شد. در انجام این پژوهش، تأثیر متغیرهایی مانند pH، دوز ماده جاذب، زمان تعادل و غلظت اولیه ماده رنگ‌زا بر روی فرآیند جذب مورد آزمایش قرار گرفت. هم‌چنین مدل‌های سینتیکی و ایزوترمی جذب این رنگ بررسی شدند.

مواد و روش‌ها

در این پژوهش تجربی-آزمایشگاهی، کارایی نانو ذرات اکسید منیزیم (MgO) برای حذف رنگ اسید قرمز 18 (AR-18) از محیط‌های آبی مورد بررسی و با

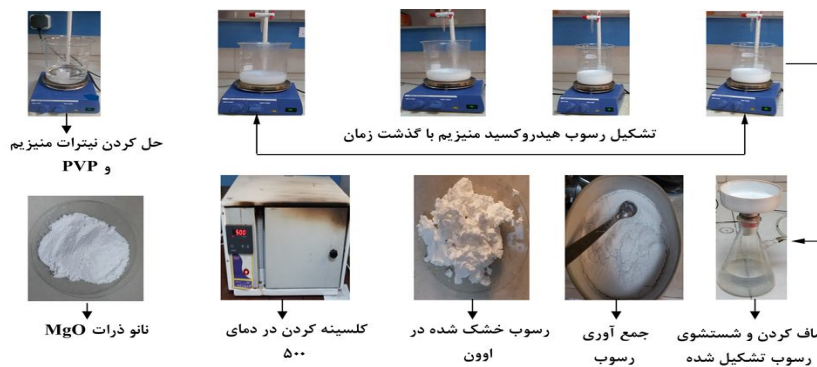
کارایی کربن فعال پودری (PAC) که به صورت تجاری از نمایندگی شرکت مرک آلمان خریداری شد مقایسه گردید.

سنتز نانو ذرات اکسید منیزیم (MgO)

در این مطالعه برای تولید نانو ذرات MgO از یک روش سل-ژل استفاده شد. روش سنتز به این صورت بود که نخست 200 میلی‌لیتر محلول نیترات منیزیم شش آب (CAS Number: 13446-18-9) یک مولار به درون یک بشر به حجم یک لیتر ریخته شد، سپس دو گرم پلی وینیل پیرولیدون (PVP (polyvinyl pyrrolidone), CAS Number: 9003-39-8) به آن اضافه شد. محلول حاصل به مدت 30 دقیقه بر روی یک همزن مگنتیک اختلاط داده شد. سپس مقدار کافی هیدروکسید سدیم یک مولار تحت شرایط اختلاط (200 rpm) به صورت قطره‌قطره به محلول اضافه شد. پس از اضافه نمودن عامل رسوب‌دهنده، مخلوط حاصل به مدت چهار ساعت برای تولید یک رسوب سفیدرنگ اختلاط داده شد. ترکیب حاصل پس از عبور از صافی چندین بار با آب مقطر و اتانول شستشو داده شد، سپس در آون در دمای 70 درجه سلسیوس در طول شب خشک شد و در پایان در یک کوره در دمای 500 درجه سلسیوس به مدت دو ساعت کلسینه گردید. فرایندهای مشابهی نیز توسط سایر محققین برای تولید نانو ذرات MgO مورد بررسی قرار گرفت (19)، (20). مراحل سنتز نانو ذرات MgO به صورت خلاصه در تصویر شماره 1 ارائه شده است.

تعیین خصوصیات فیزیکی و شیمیایی و مشخصات سطحی MgO

آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) با استفاده از یک پراشگر (Diffraction) مدل PHILIPS-PW1840 انجام شد. از تابش Cu α ($\lambda = 0.15418$ nm) در محدوده 2 θ بین 10-90 استفاده شد.



تصویر شماره 1: خلاصه مراحل سنتز نانو ذرات MgO

از این آنالیز برای تعیین فازهای کریستالی موجود در ساختار نانو ذرات MgO استفاده شد. از روش میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی (Field Emission Scanning Electron Microscope) برای مشاهده مرفولوژی سطح نانو ذرات MgO استفاده شد. علاوه بر این، دستگاه FESEM به یک آنالیزور طیف سنج انرژی اشعه ایکس (Energy Dispersive X-ray Spectrometer) مجهز بود و از آنالیز EDS برای تعیین ترکیب شیمیایی و تشخیص عناصر موجود در ساختار MgO استفاده گردید. گروه‌های عاملی موجود در سطح MgO با آنالیز FTIR و مساحت سطح ویژه با روش BET تعیین شد. برای نانو ذرات MgO از آنالیز تعیین اندازه ذرات (Particle Size Analyzer) (PSA) نیز استفاده گردید. جزئیات بیش‌تر پیرامون سنتز نانو ذرات MgO و تعیین مشخصات آن در مقاله چاپ‌شده قبلی ارائه شده است (20).

سینتیک‌های جذب AR-18 از داده‌های حاصل از بررسی تأثیر زمان تعادل برای بررسی سینتیک‌های جذب AR-18 استفاده گردید. در این پژوهش، از معادله غیرخطی سینتیک‌های جذب از قبیل شبه درجه اول (Pseudo first order)، شبه درجه دوم (Pseudo second order) و درجه عمومی (General order) به شرح زیر استفاده شد (21-24):

$$q_t = q_e \times [1 - \exp(-k_f \times t)] \quad (1)$$

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

$$q_t = q_e - \frac{q_e}{[k_N (q_e)^{n-1} \times t \times (n-1) + 1]^{1/(1-n)}} \quad (3)$$

در معادلات بالا q_t و q_e به ترتیب برابر با زمان تماس (دقیقه)، مقدار رنگ AR-18 جذب‌شده به ازای گرم ماده جاذب در زمان t (mg/g) و مقدار AR-18 جذب‌شده به ازای گرم ماده جاذب در زمان تعادل (mg/g) است. پارامترهای K_f ، K_s و K_N به ترتیب ثابت سرعت شبه درجه اول (1/min)، ثابت سرعت شبه درجه دوم (g/mg.min) و ثابت سرعت درجه عمومی $[1/\text{min} \times (\text{g/mg})^{n-1}]$ هستند. هم‌چنین n مرتبه یا درجه سینتیک جذب است (n می‌تواند یک عدد صحیح و یا یک عدد کسری باشد).

آزمایش‌های جذب رنگ AR-18 از محلول‌های آبی به‌منظور بررسی جذب ماده رنگ‌زا AR-18 توسط نانو ذرات MgO و کربن فعال پودری (PAC)، آزمایش‌های جذب در یک سیستم بسته انجام گرفت. تأثیر متغیرهای مهم بهره‌برداری نظیر pH محلول (در محدوده 3-11 و pH طبیعی نمونه‌ها)، دوز جاذب (محدوده 0/25-2/5 g/L)، زمان تماس (محدوده 300-5 دقیقه)، غلظت اولیه ماده رنگ‌زای AR-18 (محدوده

بررسی ایزوترم‌های جذب AR-18

داده‌های به‌دست‌آمده از بررسی غلظت اولیه AR-18 در دماهای مختلف، برای بررسی ایزوترم‌های جذب استفاده شدند. از معادله غیرخطی مدل ایزوترمی لانگمویر (Langmuir)، فروندلیخ (Freundlich) و لیو (Liu) برای بررسی ایزوترم‌های جذب AR-18 استفاده شد. معادلات ریاضی مربوط به این مدل‌ها توسط روابط زیر ارائه شده است (25-28).

$$q_e = \frac{Q_{\max} \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad (4)$$

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n_F} \quad (5)$$

$$q_e = \frac{Q_{\max} \times (K_g \times C_e)^{n_L}}{1 + (K_g \times C_e)^{n_L}} \quad (6)$$

در معادلات بالا پارامترهای q_e ، C_e و $Q_{\max}$ به ترتیب مقدار AR-18 جذب‌شده به ازای هر گرم جاذب در زمان تعادل (mg/g)، غلظت AR-18 در زمان تعادل (mg/L) و حداکثر ظرفیت جذبی جاذب (mg/g) است. K_L ، K_F و K_g به ترتیب ثوابت تعادلی لانگمویر (L/mg)، فروندلیخ $([mg/g \times (mg/L)^{-1/n_F}]$ و لیو (L/mg) هستند. n_L و n_F توان‌های بدون واحد فروندلیخ و لیو هستند.

اندازه‌گیری غلظت AR-18

در پایان هر مرحله از آزمایش‌ها، پس از جداسازی جاذب، غلظت باقیمانده AR-18 در نمونه‌های صاف‌شده توسط یک دستگاه اسپکتروفتومتر در حداکثر طول موج 507 نانومتر خوانده شد. درصد حذف AR-18، مقدار AR-18 جذب‌شده در زمان t (q_t) و در زمان تعادل (mg/g) (q_e) به ترتیب از طریق معادله‌های زیر محاسبه شدند.

$$\text{AR-18 removal \%} = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100 \quad (7)$$

$$q_t = \frac{(C_o - C_t) \times V}{M} \quad (8)$$

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \times V}{M} \quad (9)$$

در این معادله‌ها، C_o و C_e غلظت اولیه و غلظت تعادلی AR-18 (mg/L)، M دوز جاذب (g)، V حجم

محلول (L)، C_t و q_t به ترتیب غلظت AR-18 در زمان t (mg/L) و مقدار AR-18 جذب‌شده به ازای هر گرم جاذب در زمان t برحسب mg/g است.

بررسی آماری مدل‌های سینتیکی و ایزوترمی جذب AR-18

در این پژوهش، از یک روش غیرخطی برای بررسی داده‌های سینتیکی‌ها و ایزوترم‌های جذب استفاده شد. در این روش غیرخطی از الگوریتم لونبرگ-مارکوارت (Levenberg-Marquardt) برای انجام محاسبات استفاده شد. محاسبات هم‌چنین با استفاده از روش Simplex نیز بررسی شدند. تمامی محاسبات به کمک نرم‌افزار OriginPro 18 انجام گرفت. برای تشخیص اینکه فرآیند جذب از کدام مدل سینتیکی یا ایزوترمی تبعیت می‌نماید از پارامترهایی مانند ضریب تعیین (R^2)، ضریب تعیین تعدیل‌شده (Adjusted Determination Coefficient) (R^2_{adj}) و انحراف معیار (Standard Deviation) (SD) برای مقایسه مدل‌های مختلف استفاده شد. انحراف معیار (SD) شاخصی است که اختلاف بین مقدار q تئوریک محاسبه‌شده توسط مدل و مقدار q که به‌صورت آزمایشگاهی به دست می‌آید را تعیین می‌کند. این پارامترها در معادلات زیر بیان شدند:

$$R^2 = \left(\frac{\sum_{i=1}^n (q_{i,exp} - \bar{q}_{exp})^2 - \sum_{i=1}^n (q_{i,exp} - q_{i,model})^2}{\sum_{i=1}^n (q_{i,exp} - \bar{q}_{exp})^2} \right) \quad (10)$$

$$R^2_{adj} = 1 - \left(1 - R^2 \right) \times \left(\frac{n-1}{n-p-1} \right) \quad (11)$$

$$SD = \sqrt{\left(\frac{1}{n-p} \right) \times \sum_{i=1}^n (q_{i,exp} - q_{i,model})^2} \quad (12)$$

در این معادلات $q_{i,exp}$ بیانگر مقادیر q به‌دست‌آمده به‌صورت آزمایشگاهی، $q_{i,model}$ بیانگر مقادیر q محاسبه‌شده توسط مدل، $\bar{q}_{exp}$ میانگین q ‌های به‌دست‌آمده آزمایشگاهی، n تعداد آزمایش‌های انجام‌شده و p تعداد پارامترهای مدل برازش شده است (29، 30).

یافته‌ها

تعیین مشخصات نانو ذرات MgO

برای تعیین برخی ویژگی‌های نانو ذرات MgO، آنالیزهای XRD، FESEM، EDS، FTIR، PSA و BET انجام گرفت. شکل یا الگوی XRD نانو ذرات MgO پس از کلسینه شدن در دمای 500 °C در شکل 2 (A) نشان داده شده است. الگوی XRD نانو ذرات MgO سنتز شده به خوبی با الگوی XRD نانو ذرات MgO استاندارد (JCPDS card 01-075-0447) همخوانی دارد و مطابق با این الگو است. همچنین متوسط اندازه کریستالی نانو ذرات MgO بر اساس داده‌های XRD آن و توسط رابطه شناخته شده Scherrer به صورت زیر محاسبه شد:

$$D = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (13)$$

در این معادله، D متوسط اندازه کریستال‌ها، K ثابت بدون بعد که به شکل هندسی جسم تحت پراش بستگی دارد و اندازه آن بین 0/89 تا 1/39 قرار دارد. در این مطالعه، از مقدار 0/9 استفاده شد. λ طول موج اشعه X (0.15405 nm)، θ و β زاویه پراش و تمام عرض در نصف حداکثر پیک مشاهده شده (Full-Width at Half Maximum) FWHM، بر حسب رادیان هستند (31). بر اساس نتایج به دست آمده از رابطه بالا، اندازه کریستالی برای MgO در محدوده 13 تا 64 نانومتر قرار داشت که میانگین آن‌ها 39 نانومتر بود. شکل ظاهری و سطحی نانو ذرات MgO با روش FESEM بررسی شد. دستگاه FESEM به یک آنالیزور EDS مجهز بود و حضور عناصر مختلف موجود در ساختار MgO با این روش ارزیابی شد. تصویر FESEM مرتبط با نانو ذرات MgO در تصویر شماره 2 (B) و تصویر آنالیز EDS در تصویر شماره 2 (C) آورده شده است. آنالیز کمی مقدار عناصر تشخیص داده شده در ساختار MgO در جدول شماره 1 ارائه شده است. بر اساس تصویر FESEM، اندازه ذرات MgO در محدوده 20 تا 29 نانومتر قرار دارد. آنالیز PSA انجام شده بر روی MgO

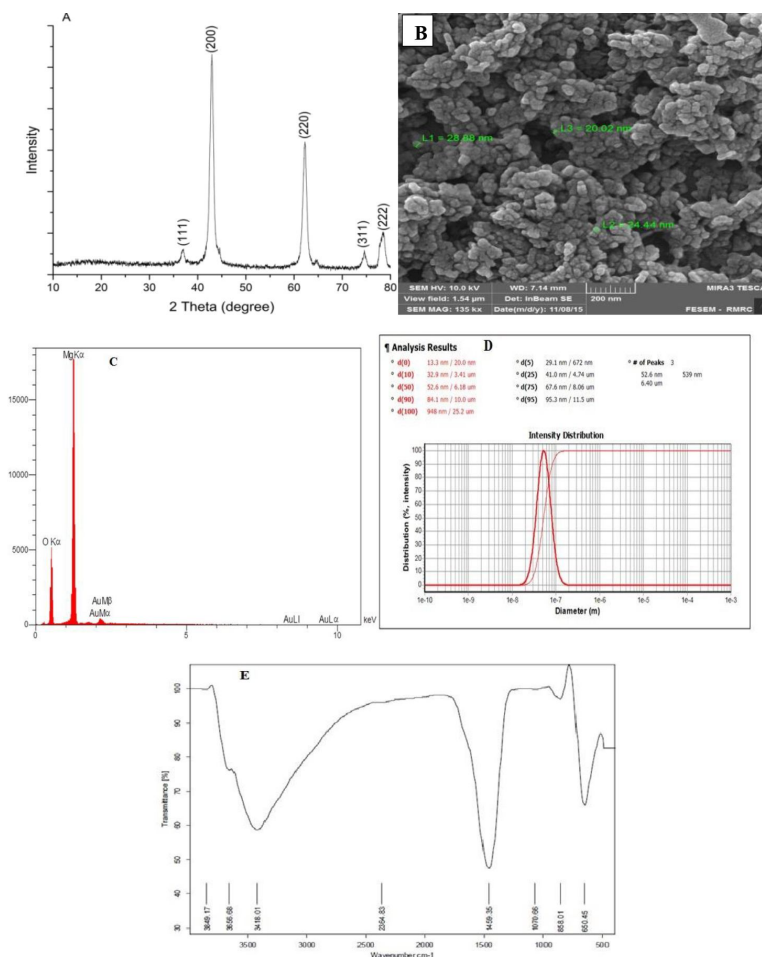
نشان‌دهنده سنتز MgO در مقیاس نانو است و میانگین اندازه ذرات MgO طبق این آنالیز 54 نانومتر است (تصویر شماره 2 (D)). طیف FTIR نانو ذرات MgO در تصویر شماره 2 (E) ارائه شده است. در این تصویر، پیک عریض مشاهده شده برای نانو ذرات MgO در محدوده 3418 cm⁻¹ بیانگر حضور گروه‌های هیدروکسید (OH) بر روی کریستال‌های نانو ذرات MgO است. این پیک می‌تواند ناشی از جذب بخار آب اتمسفر توسط این نانو ذرات باشد (33، 34). گزارش شده است که مولکول‌های H₂O و CO₂ به راحتی بر روی نانو ذرات MgO در صورت تماس با هوا جذب می‌شوند. طبق آنالیز BET، مساحت سطح نانو ذرات MgO برابر با 36 m²/g بود.

بررسی اثر pH محلول بر روی جذب AR-18

تصویر شماره 3 (A و B) به ترتیب تأثیر pH بر روی فرآیند جذب AR-18 از محلول‌های آبی توسط نانو ذرات MgO و PAC را نشان می‌دهد. به دلیل تأثیر نداشتن pH محلول بر روی کارایی فرآیند جذب AR-18 در محدوده غلظت رنگ بررسی شده و متفاوت نبودن راندمان حذف بین pH طبیعی محلول و pH های تنظیم شده، از pH طبیعی محلول‌ها برای ادامه آزمایش‌های جذب AR-18 استفاده شد و pH برای سایر آزمایش‌ها تنظیم نشد.

بررسی اثر مقدار ماده (دوز) جذب بر روی فرآیند جذب AR-18

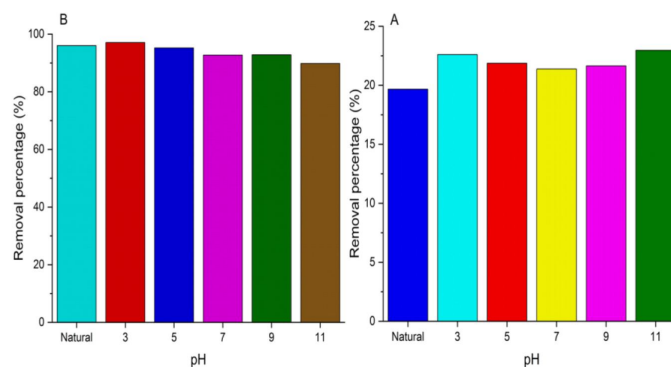
تصویر شماره 4 (A و B) تأثیر مقدار جاذب بر روی فرآیند جذب AR-18 را نشان می‌دهد. از این شکل می‌توان دریافت که برای هر دو غلظت رنگ 100 mg/L و 200 mg/L، با افزایش ماده جاذب از 0/25 تا 2/5 g/L برای هر دو جاذب، راندمان حذف رنگ افزایش یافت. به عنوان مثال، برای غلظت رنگ 100 mg/L، هنگام افزایش دوز نانو ذرات MgO از 0/25 به 2/5 g/L، راندمان حذف از شش درصد به 37 درصد افزایش یافت.



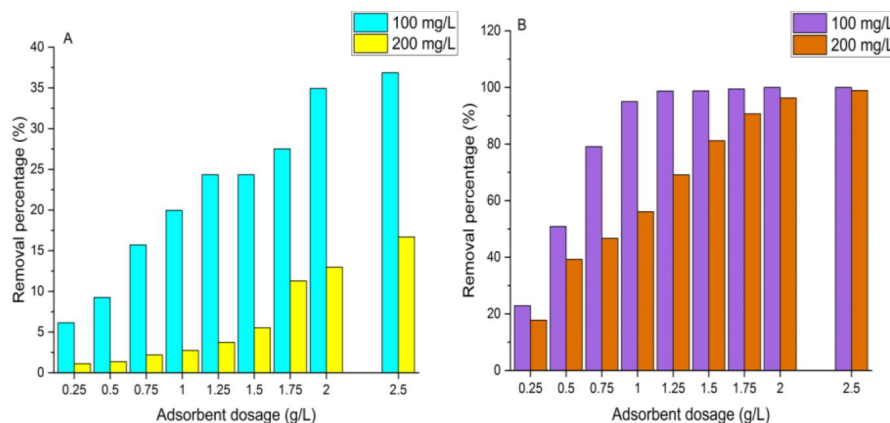
تصویر شماره 2: تعیین مشخصات نانو ذرات MgO (A): آنالیز XRD؛ (B): آنالیز FESEM؛ (C): آنالیز EDS؛ (D): آنالیز PSA؛ (E): آنالیز FTIR

جدول شماره 1. داده‌های کمی آنالیز EDS نانو ذرات MgO و عناصر موجود در ساختار آن

عنصر	خط (Line)	شدت (Intensity)	Kr	W%	A%
O	Ka	418/7	0/2398	43/87	57/14
Mg	Ka	1722/3	0/3521	49/13	42/12
Au	La	1/7	0/0387	7	0/74
Total	-	-	0/6306	100	100



تصویر شماره 3: بررسی اثر pH بر روی کارایی فرآیند جذب AR-18 (A): نانو ذرات MgO و B: PAC؛ شرایط آزمایش: غلظت اولیه AR-18 برابر با 100 mg/L، مقدار ماده جاذب 1 g/L، زمان تماس دو ساعت و دمای 20 °C.



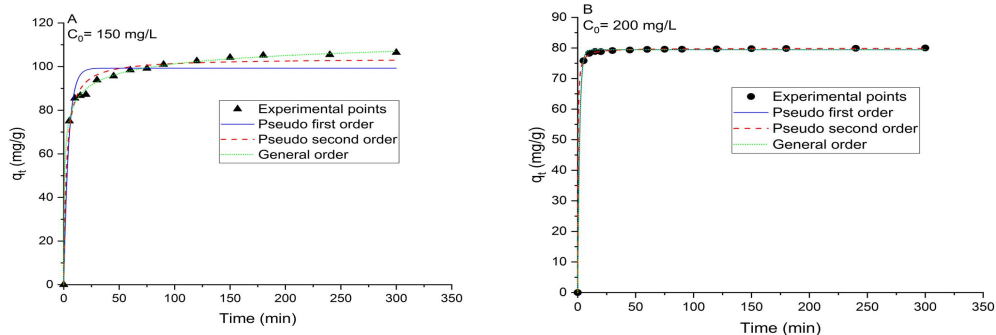
تصویر شماره 4: بررسی اثر دوزاز جاذب بر روی کارایی جذب AR-18 (A)؛ نانو ذرات MgO و PAC؛ شرایط آزمایش: زمان تماس دو ساعت، دمای 20 درجه سلسیوس و pH طبیعی محلول)

تماس اتفاق افتاد. پس از گذشت این مدت زمان، فرآیند جذب به کندی پیش رفت و جذب با شدت کم تری انجام می گرفت و در پایان در مدت زمان 120 دقیقه به تعادل رسید. برای بررسی سینتیک های جذب AR-18، از مدل های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و مرتبه عمومی استفاده شد. پارامترهای مرتبط با این مدل ها از طریق رگرسیون غیرخطی و به کمک نرم افزار OriginPro 18 محاسبه شدند. پارامترهای مربوط به هر مدل و مقدار تخمین زده شده برای هر پارامتر در جدول شماره 2 آورده شده اند.

بررسی تأثیر غلظت اولیه AR-18 و ایزوترم های جذب
در این مطالعه، محدوده وسیعی از غلظت AR-18 (5-300 mg/L) بررسی شد. ایزوترم های جذب رنگ AR-18 در سه محدوده دمایی 20، 35 و 45 درجه سلسیوس بررسی شدند. تصویر شماره 6 (A، B و C) ایزوترم های جذب AR-18 بر روی PAC را نمایش می دهد. پارامترهای به دست آمده از آنالیز غیرخطی مدل های ایزوترمی بررسی شده در جدول شماره 3 خلاصه شده است.

این اعداد برای غلظت 200 mg/L به ترتیب برابر با تقریباً یک درصد و 17 درصد بود. برای غلظت رنگ 100 mg/L، با افزایش دوز PAC از 0/25 g/L به 2/5 g/L، راندمان حذف از 23% به 100 درصد افزایش یافت. مقادیر متناظر برای غلظت رنگ 200 mg/L به ترتیب برابر با 18 درصد و 99 درصد بود. با توجه به نتایج به دست آمده، به دلیل عدم کارایی بالای نانو ذرات MgO در حذف رنگ AR-18، ادامه آزمایش ها فقط توسط جاذب PAC انجام گرفت.

بررسی اثر زمان تماس و سینتیک های جذب AR-18
مدل های استفاده شده برای بررسی سینتیک های جذب AR-18 بر روی جاذب PAC برای دو غلظت رنگ برابر با 150 mg/L و 200 mg/L در تصویر شماره 5 (A و B) نشان داده شده است. بر اساس این تصویر، فرآیند جذب AR-18 بر روی PAC، در مراحل ابتدایی سریع اتفاق افتاده است؛ به طوری که برای غلظت اولیه برابر با 150 mg/L، 88 درصد از حذف کلی (89 درصد) در همان 30 دقیقه اول زمان تماس به وقوع پیوسته است. برای غلظت رنگ 200 mg/L حدود 95 درصد از کل میزان حذف (100 درصد) در پنج دقیقه نخست زمان



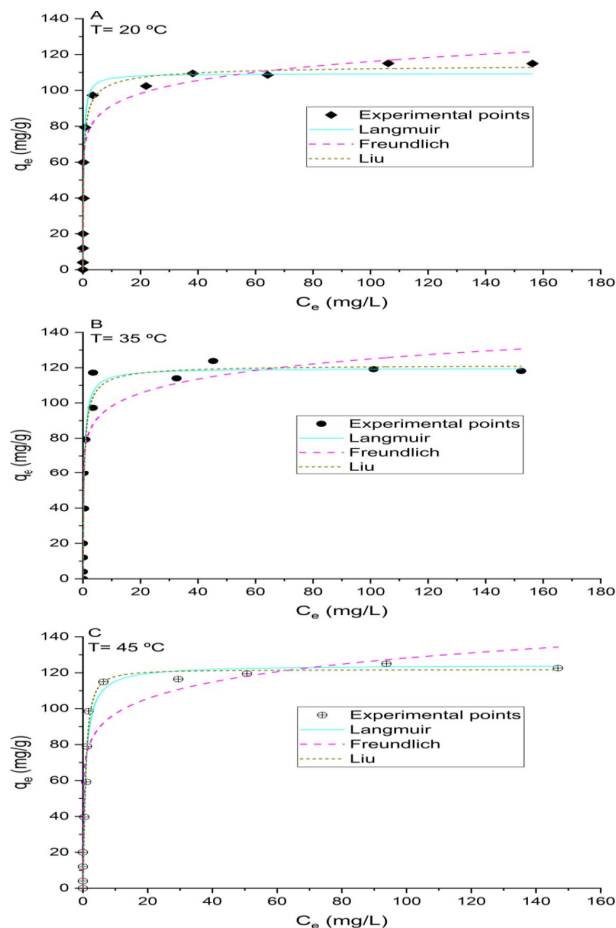
تصویر شماره 5: بررسی سینتیک‌های جذب رنگ AR-18 توسط PAC با مدل‌های مختلف (A): غلظت رنگ 150 mg/L؛ (B) غلظت رنگ 200 mg/L؛ (شرایط آزمایشگاهی: مقدار جاذب 1/25 g/L برای غلظت 150 mg/L و 2/5 g/L برای غلظت 200 mg/L، دمای 20 درجه سلسیوس و pH طبیعی محلول)

جدول شماره 2، پارامترهای سینتیک‌های جذب رنگ AR-18 بر روی کربن فعال پودری (PAC)

غلظت اولیه AR-18 (mg/L)		پارامترهای سینتیک
200	150	
شبه درجه اول		
0/612	0/232	K_f (1/min)
79/42	99/27	q_e (mg/g)
0/46	6/08	SD (mg/g)
0/999	0/95	R^2_{adj}
شبه درجه دوم		
0/049	0/0041	K_s (g/mg. min)
79/91	103/75	q_e (mg/g)
0/155	2/95	SD (mg/g)
0/9999	0/987	R^2_{adj}
درجه عمومی		
0/612	$4/053 \times 10^{-9}$	K_N [1/h.(g/mg) ⁿ⁻¹]
79/42	125/85	q_e (mg/g)
1	5/152	n
$2/48 \times 10^{-8}$	1/106	SD (mg/g)
1	0/998	R^2_{adj}

جدول شماره 3: پارامترهای ایزوترم‌های جذب رنگ AR-18 توسط کربن فعال پودری (PAC)

کربن فعال پودری (PAC)			جاذب
45	35	20	
دما (°C)			
لانگمویر			
124/3	119/68	109/45	Q_{max} (mg/g)
1/27	2/21	3/87	K_L (L/mg)
0/867	0/94	0/95	R^2_{adj}
9/04	12/11	10/09	SD (mg/g)
فروندلیخ			
73/6	77/1	72/1	K_F [mg/g (mg/L) ^{-1/n_F}]
8/3	9/53	9/67	n_F
0/9	0/894	0/93	R^2_{adj}
15/33	15/9	11/45	SD (mg/g)
لیو			
121/68	121/7	115/23	Q_{max} (mg/g)
1/22	2/22	3/58	K_s (L/mg)
1/38	0/84	0/605	n_L
0/97	0/94	0/96	R^2_{adj}
8/85	11/72	9/81	SD (mg/g)



تصویر شماره 6: بررسی ایزوترم های جذب رنگ AR-18 بر روی جاذب PAC در دماهای مختلف با روش آنالیز غیرخطی (شرایط آزمایشگاهی: مقدار ماده جاذب 1/25 گرم بر لیتر، زمان تماس 180 دقیقه، pH طبیعی محلول و غلظت اولیه AR-18 برابر با 5-300 میلی گرم بر لیتر ($C_0=5-300 \text{ mg L}^{-1}$))

بحث

داشتند. این درصد بالا بیانگر خلوص بسیار بالای نانو ذرات سنتز شده است. شایان ذکر است که حضور Au در آنالیز EDS نانو ذرات MgO به دلیل پوشش طلائی است که برای انجام این آنالیز توسط آزمایشگاه استفاده شد. در آنالیز FTIR، پیک مشاهده شده در محدوده 1459 cm^{-1} ناشی از ارتعاشات خمشی (Bending mode) مولکول های آب است؛ بنابراین مشاهده پیک های مرتبط با مولکول های H_2O و CO_2 اجتناب ناپذیر است. پیک قوی مشاهده شده در محدوده 650 cm^{-1} ناشی از ارتعاشات Mg-O است (33، 34).

یکی از مهم ترین پارامترهای اثرگذار بر روی فرآیند جذب، pH محلول است زیرا pH می تواند هم

الگوی XRD تأیید می کند که نانو ذرات MgO با خلوص بسیار بالایی سنتز شده اند زیرا پیک مشخص و واضحی از سایر ناخالصی های کریستالی در الگوی XRD وجود ندارد. پیک های اصلی در مقادیر 2θ برابر با $36/99^\circ$ ، $42/94^\circ$ ، $62/27^\circ$ ، $74/6^\circ$ و $78/42^\circ$ می توانند به ترتیب به فازهای شبکه ای (Lattice planes) (111)، (200)، (220)، (311) و (222) نسبت داده شوند (تصویر شماره A-2).

آنالیز EDS نانو ذرات MgO نشان می دهد که منیزیم و اکسیژن با نسبت اتمی (Mg:O) تقریباً برابر با 0/74 و نسبت وزنی 1/2 در ساختار MgO حضور

شیمی جاذب و هم شیمی ماده جذب شونده در محلول را تحت تأثیر خود قرار دهد (35, 36). بر اساس تصویر شماره 3 (A و B)، کاملاً واضح و مشخص است که فرآیند جذب AR-18 در محدوده غلظت رنگ بررسی شده خیلی تحت تأثیر pH قرار ندارد و راندمان حذف ماده رنگ از AR-18 با افزایش pH از مقدار 3 به 11 تفاوت چندان و قابل توجهی نداشته است و این روند هم برای نانو ذرات MgO و هم برای PAC مشاهده شد. شایان ذکر است که برای جاذب PAC حداکثر راندمان جذب در محدوده pH اسیدی سه تا پنج مشاهده شد (95-97 درصد) و حداقل راندمان حذف برای pH برابر با 11 مشاهده شد (89 درصد). از آنجایی که رنگ اسید قرمز 18 در دسته رنگ‌های آنیونیک قرار دارد، دلیل افزایش حذف رنگ در pH پایین را می‌توان به افزایش یون H^+ در محیط و کاهش یون OH^- و افزایش یون‌های مثبت بر روی سطح جاذب توضیح داد که در نتیجه باعث افزایش نیروی جذب الکترواستاتیک بین مولکول‌های رنگ و سطح ماده جاذب می‌شود (7, 15). اگرچه مطالعات زیادی (11, 13, 39-37) گزارش دادند که نانو ذرات MgO جاذب بسیار خوبی برای حذف انواع مختلف رنگ‌ها از محیط‌های آبی هستند، اما نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که این نانو ذرات به‌عنوان جاذب برای حذف AR-18 از محیط‌های آبی مناسب نیستند و دارای راندمان پایینی هستند که این می‌تواند ناشی از ماهیت متفاوت آلاینده‌های رنگی و یا روش‌های متفاوت سنتز نانو ذرات MgO باشد. در عوض، کربن فعال پودری (PAC) راندمان بسیار بالایی برای حذف این رنگ از محلول‌های آبی داشت. مقدار ماده جاذب از دیگر پارامترهای تأثیرگذار بر ظرفیت جذب است و در تعیین ظرفیت جذب نقش تعیین‌کننده‌ای دارد. افزایش راندمان با افزایش مقدار ماده جاذب را می‌توان به افزایش سطح جاذب که در تماس با AR-18 بود نسبت داد. این افزایش سطح به‌نوبه خود تعداد محل‌های جذب موجود برای جذب

آلاینده را افزایش می‌دهد (20, 38). بر اساس تصویر شماره 4 (B) می‌توان نتیجه گرفت که مقدار دوز بهینه برای PAC، 1/25 گرم بر لیتر برای غلظت‌های رنگ زیر 100 mg/L است و برای غلظت‌های در محدوده 100-200 mg/L، دوز بهینه می‌تواند 2/5 g/L باشد. نتایج این بخش از مطالعه نیز نشان داد که با افزایش مقدار دوز نانو ذرات MgO، راندمان حذف رنگ AR-18 تفاوت قابل توجهی نداشت و این نانو ذرات جاذب مناسبی برای این نوع رنگ نیستند.

آنالیز نمونه‌های شاهد در چند نوبت برای اینکه مشخص نماید این میزان کاهش در غلظت AR-18 ناشی از خطاهای فردی و دستگاهی است یا اینکه این نانو ذرات قدرت جذبی معادل با 37-5 درصد دارند انجام گرفت. بررسی نمونه‌های شاهد تأییدکننده کاهش AR-18 در حضور نانو ذرات بود؛ بنابراین می‌توان میزان راندمان حذف بین 25-5 درصد را به خود نانو ذرات اختصاص داد. این میزان کاهش می‌تواند ناشی از خواص کاتالیتی، خواص جذبی و برخی فعل‌انفعالات ناشناخته بین این نانو ذرات و AR-18 در محیط آبی باشد.

در تصفیه پساب‌های آبی به روش جذب سطحی بسیار مهم و ارزشمند است که سینتیک‌های جذب مورد بررسی قرار گیرند زیرا سینتیک‌های جذب می‌توانند اطلاعات ارزشمندی را در زمینه مسیرهای انجام واکنش و مکانیسم‌های درگیر یا تأثیرگذار در فرایند جذب فراهم آورند. میزان مناسب بودن هر مدل برای جذب AR-18 از طریق پارامترهای R^2_{adj} و انحراف معیار (SD) مورد ارزیابی و بررسی قرار گرفت. انحراف معیار (SD) شاخصی است که بیان می‌کند هرچقدر اختلاف بین مقدار q تئوریک پیش‌بینی شده توسط مدل و مقدار q اندازه‌گیری شده به‌صورت تجربی بیش‌تر باشد، مقدار SD بالاتر خواهد بود و هرچقدر این اختلاف کم‌تر باشد مقدار SD کم‌تر خواهد بود. برای غلظت‌های بررسی شده، حداقل مقادیر

SD برای مدل سینتیکی مرتبه عمومی به دست آمد. برای غلظت رنگ 150 mg/L، مقدار SD برای مدل شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و مرتبه عمومی به ترتیب برابر با 6/08، 2/95 و 1/106 بود. مقادیر متناظر برای غلظت رنگ 200 mg/L به ترتیب برابر با 0/46، 0/155 و تقریباً صفر برآورد شد (جدول شماره 2). نتایج به دست آمده از مدل‌های برازش شده کاملاً نشان می‌دهند که مدل سینتیکی مرتبه عمومی، فرآیند جذب AR-18 بر روی PAC را بهتر توصیف می‌نماید زیرا این مدل کم‌ترین مقدار نسبت SD و بالاترین مقدار R^2_{adj} را در مقایسه با دو مدل دیگر داشت. به عنوان مثال، برای غلظت 150 mg/L مقدار R^2_{adj} برای این سه مدل به ترتیب برابر با 0/95، 0/987 و 0/998 بود.

ارزیابی مدل‌های ایزوترمی نیز بر اساس شاخص SD، R^2_{adj} و نسبت SD (SD ratio) صورت گرفت. بر اساس این شاخص‌ها، واضح است که مدل ایزوترم فروندلیخ داده‌های فرآیند جذب AR-18 را خوب توصیف نمی‌کند و داده‌های تجربی از این مدل تبعیت نمی‌کنند زیرا این مدل بالاترین میزان SD و کم‌ترین مقدار R^2_{adj} را داشت. از طرف دیگر، داده‌های ایزوترمی برای PAC تبعیت مناسبی از سایر مدل‌های ایزوترمی دارند. هرچند که مدل ليو کم‌ترین میزان SD را نشان داد و بیانگر این است که این مدل داده‌های ایزوترمی بررسی شده در هر سه دما را به خوبی توصیف می‌کند و بهترین برازش با این مدل حاصل شد.

نسبت SD از تقسیم مقادیر SD مدل‌ها بر حداقل مقدار SD به دست آمده محاسبه شد و از این نسبت برای بررسی مناسب بودن هر مدل استفاده شد. حداقل مقادیر SD برای مدل ایزوترمی ليو به دست آمد. در دمای 20

درجه سلسیوس، مقدار SD برای مدل فروندلیخ و لانگمویر به ترتیب 1/17 و 1/028 برابر بزرگ‌تر از مقدار SD برآورد شده برای مدل ليو بود (جدول شماره 3). به طور کلی بر اساس شاخص SD و R^2_{adj} ، ایزوترم ليو داده‌های ایزوترمی را به نحو بهتری توصیف کرد. بیش‌ترین ظرفیت جذب (Q_{max}) برآورد شده توسط این مدل بیانگر این است که PAC جاذب مناسبی برای حذف AR-18 از محیط‌های آبی است. در دمای 20 درجه سلسیوس، با افزایش غلظت AR-18 از 5 mg/L به 300 mg/L، مقدار AR-18 جذب شده بر روی جاذب (q_e) از مقدار 4 mg/g به 115 mg/g افزایش یافت در صورتی که راندمان حذف از 100 درصد به 48 درصد کاهش یافت. یافته‌های این پژوهش بیانگر این است که نانو ذرات MgO راندمان بسیار کمی برای حذف رنگ AR-18 از خود نشان دادند و این نانو ذرات جاذب مناسبی برای این رنگ نیستند. در عوض کربن فعال پودری یک جاذب کارآمد برای حذف رنگ از محیط‌های آبی است.

سپاسگزاری

این مقاله برگرفته از نتایج طرح پژوهشی مصوب کمیته تحقیقات و فناوری دانشجویی دانشگاه علوم پزشکی بابل است (شماره طرح: 724132464 و کد اخلاق: IR.MUBABOL.HRI.REC.1398.227). بنابراین نویسندگان بر خود لازم می‌دانند از حمایت‌های مادی و معنوی کمیته تحقیقات و فناوری دانشجویی و معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه مراتب تشکر و سپاسگزاری را به عمل آورند.

References

- Méndez-Paz D, Omil F, Lema JM. Anaerobic treatment of azo dye Acid Orange 7 under fed-batch and continuous conditions. Water Res 2005; 39(5): 771-78.
- Mielczarski JA, Atenas GM, Mielczarski E. Role of iron surface oxidation layers in decomposition of azo-dye water pollutants in weak acidic solutions. Applied Catalysis B:

- Environmental 2005; 56(4): 289-303.
3. Kritikos DE, Xekoukoulotakis NP, Psillakis E, Mantzavinos D. Photocatalytic degradation of reactive black 5 in aqueous solutions: Effect of operating conditions and coupling with ultrasound irradiation. *Water Res* 2007; 41(10): 2236-2246.
 4. Alipour M, Vosoughi M, Mokhtari SA, Sadeghi H, Rashtbari Y, Shirmardi M, et al. Optimising the basic violet 16 adsorption from aqueous solutions by magnetic graphene oxide using the response surface model based on the Box–Behnken design. *Int J Environ Anal Chem* 2021; 101(6): 758-777.
 5. Mishra AK, Arockiadoss T, Ramaprabhu S. Study of removal of azo dye by functionalized multi walled carbon nanotubes. *Chem Eng J* 2010; 162(3): 1026-1034.
 6. Afshin S, Rashtbari Y, Ramavandi B, Fazlzadeh M, Vosoughi M, Mokhtari SA, et al. Magnetic nanocomposite of filamentous algae activated carbon for efficient elimination of cephalixin from aqueous media. *Korean J Chem Eng* 2020; 37(1): 80-92.
 7. Hamidi F, Dehghani MH, Kasraee M, Salari M, Shiri L, Mahvi AH. Acid red 18 removal from aqueous solution by nanocrystalline granular ferric hydroxide (GFH); optimization by response surface methodology & genetic-algorithm. *Sci Rep* 2022; 12(1): 4761.
 8. Gholami-Borujeni F, Naddafi K, Nejat-zade-Barandozi F. Application of catalytic ozonation in treatment of dye from aquatic solutions. *Desalination and Water Treatment* 2013; 51(34-36): 6545-51.
 9. Amin NK. Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: Adsorption equilibrium and kinetics. *J Hazard Mater* 2009; 165(1–3): 52-62.
 10. Iram M, Guo C, Guan Y, Ishfaq A, Liu H. Adsorption and magnetic removal of neutral red dye from aqueous solution using Fe₃O₄ hollow nanospheres. *J Hazard Mater* 2010; 181(1): 1039-50.
 11. Moussavi G, Mahmoudi M. Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles. *J Hazard Mater* 2009; 168(2): 806-812.
 12. Mahvi AH, Ghanbarian M, Nasser S, Khairi A. Mineralization and discoloration of textile wastewater by TiO₂ nanoparticles. *Desalination* 2009; 239(1): 309-316.
 13. Marzbani T, Khayatian G. Application of Magnesium Oxide Nanoparticles for Sunset Yellow Removal in Aqueous Solutions: Adsorption Isotherm, Kinetic, and Thermodynamic Studies. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering* 2022; 41(12): 4015-25.
 14. Zandipak R, Sobhanardakani S. Synthesis of NiFe₂O₄ nanoparticles for removal of anionic dyes from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment* 2016; 57(24): 11348-11360.
 15. Shirmardi M, Mahvi AH, Mesdaghinia A, Nasser S, Nabizadeh R. Adsorption of acid red18 dye from aqueous solution using single-wall carbon nanotubes: kinetic and equilibrium. *Des Water Treat* 2013; 51(34-36): 6507-6516.
 16. Sobhanardakani S, Zandipak R, Sahraei R. Removal of Janus Green dye from aqueous solutions using oxidized multi-walled carbon nanotubes. *Toxicol Environ Chem* 2013; 95(6): 909-918.
 17. Gholami Borujeni F, Mahvi AH, Nejat-zadeh-

- Barandoozi F. Removal of heavy metal ions from aqueous solution by application of low cost materials. *Fresen Environ Bull* 2013; 22(3): 655-658.
18. Upadhyayula VKK, Deng S, Mitchell MC, Smith GB. Application of carbon nanotube technology for removal of contaminants in drinking water: A review. *Sci Total Environ* 2009; 408(1): 1-13.
 19. Venkatesha TG, Nayaka YA, Chethana BK. Adsorption of Ponceau S from aqueous solution by MgO nanoparticles. *Appl Surf Sci* 2013; 276: 620-627.
 20. Shirmardi M, Alavi N, Lima EC, Takdastan A, Mahvi AH, Babaei AA. Removal of atrazine as an organic micro-pollutant from aqueous solutions: a comparative study. *Process Saf Environ Prot* 2016; 103: 23-35.
 21. Liu Y, Shen L. A general rate law equation for biosorption. *Biochem Eng J* 2008; 38(3): 390-394.
 22. Liu Y, Liu Y J. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. *Sep Purif Technol* 2008; 61(3): 229-242.
 23. Alencar WS, Lima EC, Royer B, dos Santos BD, Calvete T, da Silva EA, et al. Application of Aqai Stalks as Biosorbents for the Removal of the Dye Procion Blue MX-R from Aqueous Solution. *Sep Sci Technol* 2012; 47(3): 513-526.
 24. Ho YS. Review of second-order models for adsorption systems. *J Hazard Mater* 2006; 136(3): 681-689.
 25. Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J Am Chem Soc* 1918; 40(9): 1361-1403.
 26. Freundlich H. Adsorption in solution. *Phys Chem Soc* 1906; 40: 1361-1368.
 27. Liu Y, Xu H, Yang S-F, Tay J-H. A general model for biosorption of Cd^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} by aerobic granules. *J Biotechnol* 2003; 102(3): 233-239.
 28. Lima EC, Adebayo MA, Machado FM. Kinetic and Equilibrium Models of Adsorption. In: Bergmann CP, Machado FM, editors. *Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications. Carbon Nanostructures*. 1 ed. Switzerland: Springer International Publishing 2015: 33-69.
 29. Santos DC, Adebayo MA, Lima EC, Pereira SF, Cataluña R, Saucier C, et al. Application of Carbon Composite Adsorbents Prepared from Coffee Waste and Clay for the Removal of Reactive Dyes from Aqueous Solutions. *J Braz Chem Soc* 2015; 26: 924-38.
 30. Saucier C, Adebayo MA, Lima EC, Prola LD, Thue PS, Umpierrez CS, et al. Comparison of a Homemade Bacuri Shell Activated Carbon With Carbon Nanotubes for Food Dye Removal. *CLEAN - Soil, Air, Water* 2015; 43(10): 1389-400.
 31. Rakmak N, Wiyaratn W, Bunyakan C, Chungsiriporn J. Synthesis of Fe/MgO nanocrystal catalysts by sol-gel method for hydrogen sulfide removal. *Chem Eng J* 2010; 162(1): 84-90.
 32. Zandi Pak R, Sobhan Ardakani S. Evaluation of Kinetic and Equilibrium Parameters of NiFe_2O_4 Nanoparticles on Adsorption of Reactive Orange Dye from Water. *IJT* 2016; 10(2): 51-58.
 33. Selvam NCS, Kumar RT, Kennedy LJ, Vijaya JJ. Comparative study of microwave and conventional methods for the preparation and optical properties of novel MgO-micro and nano-structures. *J Alloys Compd* 2011; 509(41): 9809-9815.
 34. Zhou J, Yang S, Yu J. Facile fabrication of mesoporous MgO microspheres and their

- enhanced adsorption performance for phosphate from aqueous solutions. *Colloids Surf Physicochem Eng Aspects* 2011; 379(1-3): 102-108.
35. Sobhanardakani S, Zandipak R. Removal of Anionic Dyes (Direct Blue 106 and Acid Green 25) from Aqueous Solutions Using Oxidized Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Iran-J-Health-Sci* 2015; 3(3): 48-57.
36. Sobhanardakani S, Ghoochian M, Jameh-Bozorgi S, Zandipak R. Assessing of Removal Efficiency of Indigo Carmine from Wastewater Using MWCNTs. *Iranian Journal of Science and Technology, Transactions A: Science* 2017; 41(4): 1047-1053.
37. Dalvand R, Kianpour E, Tahzibi H, Azizian S. MgO nano-sheets for adsorption of anionic dyes from aqueous solution: Equilibrium and kinetics studies. *Surfaces and Interfaces* 2020; 21: 100722.
38. Ahmed MA, Abou-Gamra ZM. Mesoporous MgO nanoparticles as a potential sorbent for removal of fast orange and bromophenol blue dyes. *Nanotechnology for Environmental Engineering* 2016; 1: 10.
39. Chamack M, Mahjoub A, Hosseinian A. Facile Synthesis of Nanosized MgO as Adsorbent for Removal of Congored Dye from Wastewater. *Nanochem Res* 2018; 3(1): 85-91.