



Available online: <https://ijhe.tums.ac.ir>

مقاله پژوهشی

## بررسی تعادلی و سینتیکی حذف رنگ سولوفنیل از محلول آبی با استفاده از جاذب‌های سلولزی

هانیه میربلوکی<sup>۱</sup>، شهریار مهدوی<sup>۲\*</sup>، عیسی سلگی<sup>۳</sup>، بابک رازدار<sup>۴</sup>، محبوبه ضرابی<sup>۵</sup>، داود اختری<sup>۶</sup>

- ۱- گروه علوم محیطی، پژوهشکده انگور و کشمش، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران
- ۲- گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران
- ۳- گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران
- ۴- گروه مدل‌های منطقه‌ای و تاثیرات ژئو هیدرولوژیکی (REMHI)، بنیاد اروپایی مدیترانه‌ای تغییرات آب و هوایی (CMCC)، کازرتا، ایتالیا
- ۵- گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران
- ۶- گروه مهندسی طبیعت، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران

### اطلاعات مقاله:

### چکیده

**زمینه و هدف:** مطالعه مواد رنگ‌زا از فراگیرترین آلاینده‌هایی است که در اکثر پساب‌های صنعتی وجود دارد. هدف از این مطالعه، بررسی پتانسیل ضایعات چوبی تاکستان بعنوان جاذب سبز جهت حذف رنگ پلی آزو سولوفنیل از محیط آبی است.

**روش بررسی:** در این پژوهش آزمایشگاهی، از دو شکل جاذب اصلاح شده با  $H_2SO_4$  و  $NaOH$  استفاده شد. داده‌های جذب رنگ از محلول سنتزی با مدل‌های ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک برازش داده و کلیه محاسبات در نرم افزار Excel انجام شد. از پتانسیل زتا و آنالیزهای دستگاهی FTIR، BET و FESEM-EDS جهت تعیین مشخصات جاذب استفاده شد. میزان واجذب جاذب‌ها نیز مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

**یافته‌ها:** بر اساس نتایج، بالاترین میزان حذف رنگ برای جاذب اصلاح شده با  $H_2SO_4$  در زمان تماس ۱۸۰ min و دمای واکنش  $50^\circ C$  و برای جاذب اصلاح شده با  $NaOH$  در زمان تماس ۱۰۵ min و دمای واکنش  $25^\circ C$  و هر دو جاذب در pH برابر با ۴ و مقدار جاذب ۱ g، بدست آمده است. داده‌های جذب مربوط به هر دو جاذب اصلاح شده، به مدل سینتیک شبه مرتبه دوم و داده‌های هم‌دمای جذب به ایزوترم‌های فروندلیچ و تمکین برازش بهتری پیدا کردند. ظرفیت جذب نیز با اعمال شرایط بهینه به ترتیب در جاذب‌های اصلاح شده با اسید و از ۲۲/۲۷ و  $9/87 \text{ mg/g}$  بدست آمد.

**نتیجه‌گیری:** در این پژوهش، از ضایعات موجود در طبیعت با کمترین هزینه، جاذب جدیدی جهت حذف آلودگی محیط آبی ساخته شد که روش حاضر را به رویکردی مقرون به صرفه و دوست‌دار محیط زیست تبدیل کرده است.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۸/۲۲  
تاریخ ویرایش: ۱۴۰۳/۱۱/۰۸  
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۱۱/۱۴  
تاریخ انتشار: ۱۴۰۳/۱۲/۱۸

**واژگان کلیدی:** جاذب سلولزی اصلاح شده، رنگ سولوفنیل، مدل‌های جذبی، محلول آبی

پست الکترونیکی نویسنده مسئول:  
sh.mahdavi@malayeru.ac.ir

Please cite this article as: Mirbolooki H, Mahdavi Sh, Solgi E, Razdar B, Zarabi M, Akhbari D. Equilibrium and kinetic investigation of solophenyl dye removal from aqueous solution using cellulose adsorbents. Iranian Journal of Health and Environment. 2025;17(4):845-70.

## مقدمه

رنگ‌ها ترکیبات آلی پیچیده‌ای هستند که به طور گسترده در صنایع نساجی، چاپ، لاستیک، آرایشی، پلاستیک و چرم برای رنگ آمیزی محصولات مختلف استفاده می‌شوند. آلودگی منابع آب به دلیل وجود رنگ‌های مصنوعی، به‌ویژه رنگ‌های پلی‌آزو که در صنایع نساجی، چاپ، مواد شیمیایی و دیگر صنایع به‌طور وسیعی استفاده می‌شوند، از چالش‌های بزرگ محیط زیستی به شمار می‌رود؛ این رنگ‌ها معمولاً در برابر تجزیه بیولوژیکی مقاوم هستند و در صورت وارد شدن به منابع آبی، می‌توانند سلامت اکوسیستم‌ها، آبزیان و انسان‌ها را تهدید کنند. بنابراین، حذف این رنگ‌ها از بستر آبی ضروری است (۱، ۲). در حدود ۴۰ درصد از رنگ‌های مصرفی در صنایع نساجی وارد پساب شده و باعث بروز مشکلات محیط زیستی می‌گردند (۳، ۴). بیشتر رنگ‌های مصنوعی زیست تخریب پذیر نیستند. این آلاینده‌ها می‌توانند نفوذ نور در لایه‌های آب را کاهش دهند و بر منابع آب زیرزمینی نیز تأثیر بگذارند (۵). حذف مواد رنگی از پساب‌ها در حال حاضر یکی از بزرگ‌ترین چالش‌های محیط زیستی است (۶)؛ حذف این آلاینده‌ها از پساب، می‌تواند به بازیافت آب و استفاده مجدد آن در فرآیندهای تکنولوژیکی کمک نماید (۷). برخی از روش‌های متداول مورد استفاده در حذف رنگ‌ها از فاضلاب، شامل اکسیداسیون، تخریب فتوشیمیایی، اسمز معکوس، فیلتراسیون غشایی و انعقاد متداول می‌باشد (۸، ۹). با توجه به معایب هر یک از این روش‌ها مثل تولید بالای لجن و محصولات جانبی سمی، روش جذب به دلیل مزایای آن نظیر ساده بودن عملیات، مقرون به صرفه بودن، کارایی بالا و طراحی آسان جاذب و دوست‌دار محیط زیست بودن، یکی از روش‌های مناسب جهت حذف آلاینده‌هاست (۷)؛ همچنین، بر اساس مطالعات اخیر، پتانسیل جاذب‌ها برای حذف موثر آلاینده‌ها از جمله فلزات سنگین، داروها و سایر آلاینده‌های نوظهور به تایید رسیده است (۱۰-۱۲). این فرآیند جایگزینی پایدار و سازگار با محیط زیست در مقایسه با روش‌های سنتی ارائه می‌دهد، زیرا از واکنش‌های شیمیایی پیچیده جلوگیری می‌کند و می‌تواند

در ماتریس‌های مختلف محیطی مانند آب، خاک و هوا اعمال شود. بعنوان مثال، جاذب کربن اکتیو برای جذب ترکیبات آلی فرار و رنگ‌ها؛ بیوجار برای جذب آلودگی‌های آلی و مواد مغذی؛ پلیمرهای سنتزی برای جذب فلزات؛ نانوتیوب‌های کربنی برای جذب گازها؛ نانوکامپوزیت‌های بر پایه کیتوزان برای جذب فلزات و رنگ‌ها؛ ژئوپلیمر برای جذب فلزات و آمونیوم و نانوسلولز برای جذب رنگ‌ها و داروها قابلیت‌های خوبی در مطالعات مختلف نشان داده‌اند (۱۳).

در سال‌های اخیر، مواد با منشأ طبیعی، محققان بسیاری را به خود جذب کرده‌اند. این مواد شامل ضایعات کشاورزی، پوست میوه، شاخ و برگ درختان، زیست توده جلبکی، زیست توده قارچی و محصولات شیلاتی است (۱۴). گروه‌های عاملی خاص نظیر الکل، فنول، آلدهید، هیدروکسیل، کربوکسیل و کتون در زنجیره‌های پلیمری ضایعات کشاورزی حضور دارند و به حذف آلاینده‌های مختلف از آب کمک می‌کنند (۱۵). سلولز، لیگنین، نشاسته، کیتین، کیتوزان و پلی پیتید همگی پلیمرهای طبیعی ارزان قیمت و در دسترس هستند که تجدیدپذیر، زیست تخریب پذیر و غیر سمی هستند و از این رو است که به جاذب‌هایی که از این مواد ساخته شده باشد، جاذب‌های سبز یا سازگار با محیط زیست اطلاق می‌گردد؛ زیرا هنگامی که پلیمرهای طبیعی تجزیه می‌شوند، مواد مضر برای طبیعت تشکیل نمی‌شوند. تعداد بالای گروه‌های عاملی فعال موجود در پلیمرهای طبیعی، قابلیت اتصال با اصلاح‌کننده‌ها را دارند و علاوه بر این، همان گروه‌های عاملی فعال برای پیوند با گروه‌ها یا مولکول‌های دیگر در ساختار پلیمری مفید هستند و در نتیجه خواص مواد پلیمری را بهبود می‌بخشند (۱۳).

اصلاح سطح جاذب از طریق تغییرات شیمیایی و تشکیل گروه‌های عاملی جدید به جذب بیشتر آلاینده‌ها می‌انجامد (۱۶). اسیدها و بازهای مختلف برای اصلاح جاذب‌های سلولزی، شامل اسید سولفوریک و NaOH مورد استفاده قرار گرفته‌اند که باعث ایجاد یک سطح ناهمگن دارای حفره های متعدد مثل ظاهر اسفنجی در سطح جاذب شده است (۱۷). مطالعات

حذف رنگ نساجی سولوفنیل از محیط آبی، در این مطالعه مورد بررسی قرار گرفته است؛ به این ترتیب که جاذب‌های تهیه شده با اسید سولفوریک و سود تیمار و اصلاح شدند و مورد بررسی‌های آزمایشگاهی قرار گرفتند. بهره‌گیری از جاذب مورد بررسی جهت حذف رنگ نساجی سولوفنیل از محیط آبی، تاکنون در مطالعات پیشین انجام نشده است.

### مواد و روش‌ها

این پژوهش در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. مواد مورد استفاده در این مطالعه شامل: ضایعات چوبی (سلولزی) حاصل از تاکستان،  $H_2SO_4$ ،  $NaOH$  با غلظت  $0.1 \text{ mol/L}$  (جهت تیمار جاذب و همچنین تنظیم محلول‌های رنگی)، رنگ سولوفنیل و آب ۲ بار تقطیر؛ تجهیزات مورد استفاده نیز شامل: اسپکتروفتومتر مدل ۷۳۱۵، شرکت سازنده JENWAY انگلستان (جهت محاسبه میزان جذب محلول رنگی قبل و بعد از عملیات حذف رنگ)، ترازوی الکتریکی مدل A&D HR 120i، ساخت کشور ژاپن (جهت توزین جاذب و ماده جذب شونده)، دستگاه سانتریفیوژ یونیورسال، ساخت شرکت پارس آزما ایران (جهت جداسازی جاذب از محلول بعد از عملیات) و آون مدل ۸۰۰-۱۰۰، ساخت شرکت Memmert آلمان (جهت تیمار جاذب‌ها) بودند.

#### تهیه جاذب

جهت انجام آزمایش‌های جذب ماده آلاینده از محلول آبی، از دو شکل جاذب اصلاح شده با  $H_2SO_4$  و  $NaOH$  (بطور جداگانه) استفاده شد. در ابتدا، پس از تهیه ضایعات کشاورزی از تاکستان و شستشو با آب دو بار تقطیر و خشک کردن در آون در دمای حدود  $40^\circ C$ ، این ضایعات خرد شده و به شکل پودر درآمد (۲۴)؛ شکل اصلاح شده جاذب‌ها نیز از طریق روش ذیل تهیه گردید:

زیست توده بعد از شستشو، به مدت ۲۴ h در دمای  $40^\circ C$  خشک و سپس، خرد و غربال شد تا اندازه ذرات استاندارد شود. سپس، به طور جداگانه با  $0.1 \text{ mol/L}$   $H_2SO_4$  و  $NaOH$

مختلفی در زمینه استفاده از ضایعات زیستی بدست آمده از تاکستان‌ها برای حذف آلاینده از محیط آبی انجام شده است؛ بعنوان مثال، از زیست توده ضایعات درختان مو در شکل طبیعی خود برای حذف فلزات سنگین مانند  $Cd(II)$  و  $Pb(II)$  از محلول‌های آبی استفاده شده است (۱۸). از زیست توده انگور همچنین برای تولید کربن فعال جهت جذب مس (II) با ظرفیت جذب  $43 \text{ mg/g}$  استفاده شده است (۱۹)، این ضایعات به عنوان اصلی‌ترین منبع سبز پلی فنل‌ها محسوب می‌شوند (۲۰) و حاوی  $37/2 - 3/3 \text{ mg/g}$  وزن خشک فنل است. مطالعات انجام شده در دهه‌های اخیر نقش تصفیه زیستی پلی‌فنل‌ها را تأیید کرده است (۲۱، ۲۲). در مطالعه مشابه Davarnejad و همکاران (۲۰۲۰)، نتایج اختلاط پودر درخت مو با کربن فعال نشان داد که حذف رنگ آبی متیلن با افزایش زمان واکنش افزایش یافت و افزایش شدید حذف آبی متیلن در محدوده pH ۲-۷ مشاهده شد (۸). از سوی دیگر، بکارگیری بیوجار یا هر یک از انواع جاذب‌های ساخته شده از ضایعات کشاورزی به دلیل در دسترس بودن، هزینه کم، سهولت آماده سازی و کمک به پایداری محیط زیست از طریق کاهش میزان این نوع از ضایعات که حذف آن‌ها امروزه به یکی از چالش‌ها در بحث مدیریت پسماند ضایعات کشاورزی تبدیل شده، روشی سودمند و درخور توجه است (۲۳).

با توجه به وضعیت بحرانی منابع آبی در سال‌های اخیر، بحث کنترل آلاینده‌ها در بسترهای آبی و استفاده مجدد از پساب‌ها بعد از حذف آلودگی‌ها برای مصارف غیر بهداشتی بیش از پیش مورد توجه محققان قرار گرفته است؛ از طرف دیگر رنگ‌ها بعنوان فراگیرترین و چالش برانگیزترین آلاینده‌های منابع آبی و مقاوم در برابر تجزیه بیولوژیکی، در صورت وارد شدن به منابع آبی، می‌توانند سلامت اکوسیستم‌ها، آبریان و انسان‌ها را تهدید کنند (۱، ۲). بر این اساس، پژوهش حاضر، با هدف ارائه روشی نوین در جهت حل معضلات ذکر شده تدوین گردید و به جای استفاده از جاذب‌های سنتزی شیمیایی متداول، پتانسیل ضایعات چوبی حاصل از تاکستان بعنوان جاذب سبز جهت

مورد بررسی (520 nm) توسط دستگاه خواننده شد تا میزان حذف رنگ مورد آزمایش بدست آید (۷).

*pH* نقطه صفر جاذب (پتانسیل زتا)

نقطه‌ای است که در آن بارهای مثبت و منفی ذره (جاذب) باهم برابر بوده و در آن *pH* برابر با صفر است؛ به عبارتی، بار سطحی جاذب خنثی است (۲۶). جهت تعیین *pH* نقطه صفر جاذب، از دستگاه پتانسیل زتا (Zeta potential)، مدل microtrac ساخت امریکا استفاده شد.

بررسی اثر *pH*، زمان، دما و میزان جاذب بر جذب سطحی *pH* در دامنه ۲ تا ۱۰، زمان در دامنه ۳۰ تا ۱۸۰ min، دما در دامنه ۲۵ تا ۵۰ °C و وزن های مختلف جاذب‌ها در دامنه ۰/۱ تا ۱ g تنظیم شدند. جهت بررسی اثر هر یک از متغیرها بر جذب سطحی رنگ توسط جاذب، عملیات اختلاط ماده جذب شونده (رنگ) و جاذب با شرایط یکسان به لحاظ حجم نمونه (۰/۱ L) و غلظت اولیه رنگ ۵۰ mg/L توسط همزن مغناطیسی با سرعت ۱۸۰ rpm انجام شد. پس از اتمام عملیات و جدا کردن جاذب از محلول توسط سانتریفیوژ، طیف جذبی محلول‌ها توسط دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۵۲۰ nm قرائت شد و میزان جذب رنگ توسط هر یک از جاذب‌ها با استفاده از معادله ۱ محاسبه شد.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_t)}{M} \times V \quad (1)$$

در معادله ۱،  $q_e$ ، ظرفیت جذب تعادلی جاذب برحسب (mg/g)،  $C_0$ ، غلظت اولیه ماده جذب شونده و  $C_t$  غلظت تعادلی جذب شونده در محلول بر حسب (mg/L) است و  $M$  و  $V$  نیز به ترتیب میزان جاذب بر حسب (g) و حجم نمونه بر حسب (L) هستند.

به منظور بررسی ایزوترم‌های جذب تعادلی رنگ بر جاذب‌ها، چهار مدل لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دابینین-رادشکوویچ مورد مطالعه قرار گرفتند (۲۷-۲۹). معادله های ۲ تا ۵ به

(به ازای هر ۵۰۰ g جاذب، ۱ L اسید و باز استفاده شد) به مدت ۴-۶ h، در آن، در دمای °C ۴۰-۶۰ تحت تیمار قرار گرفتند. پس از فرآیند تیمار، زیست توده اصلاح شده با آب مقطر شستشو داده شد تا زمانی که *pH* پساب شستشو به ۷ برسد و مجدد در دمای °C ۴۰-۶۰ به مدت ۲۴ h خشک شد تا جاذب اصلاح شده آماده گردد (۱۷).

تهیه محلول رنگی

جهت بررسی نوع آلاینده حذف شونده طی عملیات جذب، ترجیح این است که از محلول سنتزی برای انجام آزمایش‌ها استفاده شود تا به این ترتیب میزان کمیت آلاینده اولیه و ثانویه در محیط آبی بصورت دقیق محاسبه گردد. در مطالعه حاضر، از رنگ متداول نساجی که در بررسی‌های آزمایشگاهی حذف رنگ در مطالعات پیشین، کمتر به آن‌ها پرداخته شده، استفاده شد؛ رنگ مورد بررسی بصورت پودری بوده و از رنگ‌های آنیونی، مستقیم و پلی آزو نساجی است؛ فرمول شیمیایی آن  $C_{45}H_{26}N_{10}Na_6O_{21}S_6$  می‌باشد. آزمایش‌های بهینه سازی در ۳ تکرار انجام شد و میانگین تکرارها گزارش شد.

متغیرهای آزمایش

متغیرهای اصلی آزمایش شامل *pH*، زمان تماس، مقدار جاذب و دما می‌باشد. دامنه متغیرها بر اساس آزمایش‌های مشابه مطالعات معتبر پیشین تعیین شد (۸، ۲۴، ۲۵).

در این پژوهش، برنامه ریزی آزمایش‌ها از طریق نرم افزار طراحی آزمایش با روش سطح پاسخ (RSM) و با استفاده از طرح مرکب مرکزی (CCD) انجام شد و نتایج اثر هر پارامتر که بیشترین ارتباط و تأثیر را در فرآیند حذف رنگ با جاذب داشتند، جهت بررسی‌های ایزوترمی و سینتیکی جذب مورد بررسی قرار گرفته است.

بررسی راندمان تصفیه پساب سنتزی

بررسی میزان حذف ماده آلاینده توسط جاذب‌های مورد بررسی، از طریق دستگاه اسپکتروفتومتر برای میزان حذف رنگ محاسبه شد؛ به این ترتیب که میزان طول موج محلول‌های رنگی، قبل و بعد از فرآیند تصفیه در حداکثر طول موج رنگ

$$q_t = K_d t^{\frac{1}{2}} + C \quad (8)$$

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

که در این معادله‌ها،  $q_t$  و  $q_e$  به ترتیب مقادیر ظرفیت جذب در زمان تعادل و در زمان  $t$  و برحسب  $(\text{mg/g})$ ،  $K_1$  و  $K_2$  ثابت سرعت معادله سینتیک شبه مرتبه اول و دوم هستند. در معادله سینتیک نفوذ درون ذره‌ای،  $k_d$  ثابت ضریب نفوذ به داخل حفره‌های جاذب بر حسب  $(\text{mg/g.min})$  و  $C$  برحسب  $(\text{mg/g})$  پارامتری مرتبط به تاثیر لایه مرزی است. از معادله الوویچ برای توصیف سینتیک جذب سطحی رنگدانه‌ها و فلزات از فاز مایع استفاده می‌شود. در این معادله،  $\beta$  ثابت واجذب بر حسب  $(\text{g/mg})$  و  $\alpha$  سرعت جذب اولیه بر حسب  $(\text{mg/g.min})$  است.

به منظور بررسی اثر دما بر جاذب‌ها، پارامترهای ترمودینامیک مورد مطالعه قرار گرفتند (۱۷، ۲۶-۲۹). معادله های ۱۰ تا ۱۲ به ترتیب بیانگر فرم خطی معادله‌های مذکور است.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (10)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (11)$$

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} * 1000 \quad (12)$$

پارامترهای ترمودینامیک شامل تغییرات در انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G^\circ$ ) بر حسب  $(\text{KJ/mol})$ ، آنتالپی واکنش (مقدار گرمای سیستم در فشار ثابت) ( $\Delta H^\circ$ ) بر حسب  $(\text{KJ/mol})$  و آنتروپی واکنش (میزان بی‌نظمی در سیستم) ( $\Delta S^\circ$ ) بر حسب  $(\text{KJ/mol})$ ،  $K_d$  ثابت تعادلی جذب سطحی بر حسب  $(\text{L/g})$ ،  $T$  دمای مطلق بر حسب  $(^\circ\text{k})$  و  $R$  ثابت عمومی گازها و برابر با  $8.314 \text{ KJ/mol}$  است.

ترتیب بیانگر فرم خطی معادله‌های مذکور است.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} K_L C_e} \quad (2)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3)$$

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln C_e \quad (4)$$

$$\ln q_e = \ln q_m + k\varepsilon^2 \quad (5)$$

در معادله‌های فوق،  $q_e$  ظرفیت جذب تعادلی جاذب برحسب  $(\text{mg/g})$ ،  $q_m$  ظرفیت جذب نهایی جاذب بر حسب  $(\text{mg/g})$ ،  $C_e$  غلظت تعادلی جذب شونده در محلول بر حسب  $(\text{mg/L})$ ،  $K_L$  ثابت لانگمویر بر حسب  $(\text{L/mg})$ ،  $K_F$  ثابت فروندلیچ بر حسب  $(\text{mg/g})$ ،  $\frac{1}{n}$  شدت جذب سطحی ثابت ایزوترم تمکین بر حسب  $(\text{KJ/mol})$ ،  $A_T$  ثابت پیوندی (بیانگر حداکثر انرژی پیوندی) بر حسب  $(\text{L/g})$ ،  $k$  ثابت جذب سطحی دابینین-رادشکویچ بر حسب  $(\text{mol}^2/\text{KJ}^2)$  و  $\varepsilon$  پتانسیل پلانی بر حسب  $(\text{KJ/mol})$  است.

ایزوترم‌های جذب به طور گسترده‌ای برای توصیف رابطه بین مقدار آلاینده جذب شده روی جاذب و غلظت تعادل آن در محلول آبی استفاده می‌شوند. مدل‌های سینتیک جذب نیز تاثیر زمان تماس با مقدار جذب تا رسیدن به حالت تعادل در سیستم را بررسی می‌کند (۳۰). در این راستا، داده‌های آزمایشگاهی با ۴ مدل سینتیک شبه مرتبه اول و دوم، سینتیک نفوذ درون ذره‌ای و سینتیک الوویچ مقایسه شدند. فرم خطی معادله‌های سینتیک، در قالب معادله های ۶ تا ۹ آورده شده است:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 \quad (6)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right) t \quad (7)$$

بر حسب (mg) و مخرج معادله، جرم رنگینه قبل از تماس با جاذب بر حسب (mg) می باشد.

$$\text{Desorption} = \frac{C_e * V}{(C_0 - C_e)V_0} * 100 \quad (13)$$

### یافته‌ها

نتایج طراحی آزمایش خروجی از نرم افزار برای جذب رنگ سولوفنیل توسط جاذب‌های اصلاح شده با  $H_2SO_4$  و  $NaOH$  در جدول ۱ آورده شده است.

در این پژوهش، میزان واجذب جاذب‌ها نیز مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت و برای بررسی آن از آب مقطر، (۰/۱ mol/L)  $H_2SO_4$  و  $NaOH$  (۰/۱ mol/L) استفاده شد. درصد واجذب از معادله ۱۳ بدست می آید که در آن،  $C_0$  غلظت اولیه رنگ بر حسب (mg/L)،  $C_e$  غلظت رنگ بعد از تصفیه (غلظت رنگ تعادلی) بر حسب (mg/L)،  $V$  حجم محلول واجذب کننده و  $V_0$  حجم اولیه محلول رنگی بر حسب (L) می باشد؛ به عبارتی، صورت معادله، جرم رنگینه باقیمانده در محلول واجذب کننده

جدول ۱- نتایج طراحی آزمایش و میزان حذف رنگ سولوفنیل قرمز توسط جاذب اصلاح شده با  $H_2SO_4$  و  $NaOH$

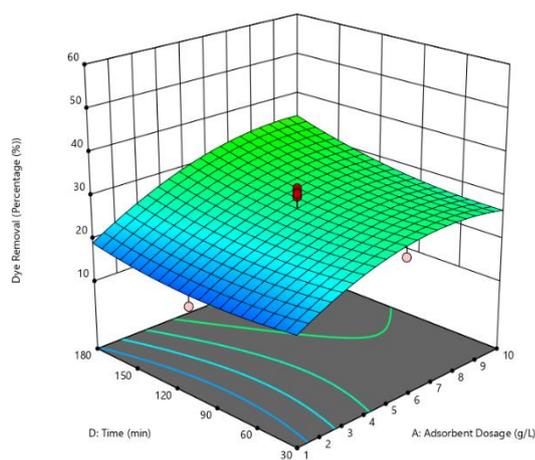
| ردیف | میزان جاذب (g/L) | pH | زمان (min) | دما (°C) | درصد حذف رنگ توسط جاذب اصلاح شده با $H_2SO_4$ |              | درصد حذف رنگ توسط جاذب اصلاح شده با $NaOH$ |              |
|------|------------------|----|------------|----------|---|--------------|--|--------------|
|      |                  |    |            |          | مقادیر پیش بینی شده مدل                       | مقادیر واقعی | مقادیر پیش بینی شده مدل                    | مقادیر واقعی |
| ۱    | ۱                | ۴  | ۳۰         | ۵۰       | ۲۳/۴۵   | ۲۲/۸         | ۱۷/۰۹                                      | ۱۷           |
| ۲    | ۱۰               | ۱۰ | ۳۰         | ۲۵       | ۳۴/۹۷   | ۳۳           | ۲۴/۰۸                                      | ۲۴/۳         |
| ۳    | ۱۰               | ۱۰ | ۱۸۰        | ۲۵       | ۳۱/۰۷   | ۳۳           | ۲۶/۲۰                                      | ۲۶           |
| ۴    | ۵/۵              | ۴  | ۱۰۵        | ۳۷/۵     | ۳۶/۵۲   | ۳۴           | ۲۸/۵۳                                      | ۲۸/۲         |
| ۵    | ۱                | ۱۰ | ۱۸۰        | ۵۰       | ۱۶/۴۲   | ۱۷/۵         | ۱۱/۸۹                                      | ۱۲/۵         |
| ۶    | ۵/۵              | ۷  | ۱۰۵        | ۳۷/۵     | ۲۷/۲۲   | ۳۱           | ۲۹/۶۳                                      | ۳۱           |
| ۷    | ۱۰               | ۱۰ | ۱۸۰        | ۵۰       | ۴۹/۴۹   | ۵۲           | ۲۶/۵۶                                      | ۲۷           |
| ۸    | ۵/۵              | ۷  | ۱۰۵        | ۳۷/۵     | ۲۷/۲۲   | ۳۰/۴         | ۲۹/۶۳                                      | ۳۰           |
| ۹    | ۱                | ۱۰ | ۱۸۰        | ۲۵       | ۲۰/۶۰   | ۲۱/۸         | ۱۳/۶۴                                      | ۱۴           |
| ۱۰   | ۵/۵              | ۷  | ۱۰۵        | ۵۰       | ۲۵/۹۲   | ۲۳/۴         | ۲۹/۳۳                                      | ۲۹           |
| ۱۱   | ۱                | ۱۰ | ۳۰         | ۵۰       | ۱۱/۰۱   | ۱۲/۸         | ۱۴/۸۷                                      | ۱۵/۷         |
| ۱۲   | ۱۰               | ۱۰ | ۳۰         | ۵۰       | ۲۹/۹۹   | ۳۲/۵         | ۳۳/۷۴                                      | ۳۴           |
| ۱۳   | ۵/۵              | ۷  | ۱۰۵        | ۳۷/۵     | ۲۷/۲۲   | ۳۰/۱         | ۲۹/۶۳                                      | ۳۰           |
| ۱۴   | ۱۰               | ۴  | ۱۸۰        | ۵۰       | ۵۳/۱۲   | ۵۳           | ۳۱/۳۸                                      | ۳۱/۷         |
| ۱۵   | ۱                | ۴  | ۱۸۰        | ۵۰       | ۲۲/۶۵   | ۲۲           | ۱۵/۳۱                                      | ۱۵/۴         |
| ۱۶   | ۱۰               | ۷  | ۱۰۵        | ۳۷/۵     | ۲۸/۵۲   | ۲۶           | ۵۰/۳۳                                      | ۵۰           |
| ۱۷   | ۱                | ۴  | ۱۸۰        | ۲۵       | ۲۲/۸۱   | ۲۴           | ۱۵/۹۰                                      | ۱۶/۳         |
| ۱۸   | ۱۰               | ۴  | ۳۰         | ۵۰       | ۳۷/۱۲   | ۳۷           | ۳۷/۵۰                                      | ۳۸           |

ادامه جدول ۱- نتایج طراحی آزمایش و میزان حذف رنگ سولوفنیل قرمز توسط جاذب اصلاح شده با  $H_2SO_4$  و  $NaOH$

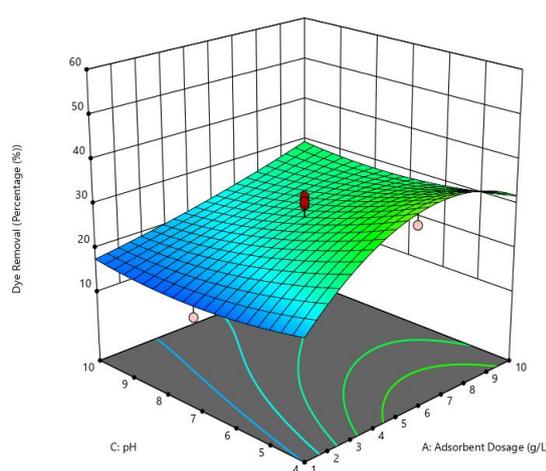
| ردیف | میزان جاذب (g/L) | pH | زمان (min) | دما (°C) | درصد حذف رنگ توسط جاذب اصلاح شده با $H_2SO_4$ |              | درصد حذف رنگ توسط جاذب اصلاح شده با $NaOH$ |              |
|------|------------------|----|------------|----------|---|--------------|--|--------------|
|      |                  |    |            |          | مقادیر پیش بینی شده مدل                       | مقادیر واقعی | مقادیر پیش بینی شده مدل                    | مقادیر واقعی |
| ۱۹   | ۱                | ۱۰ | ۳۰         | ۵۰       | ۲۰/۴۲   | ۱۹/۳         | ۱۳/۳۹                                      | ۱۲/۸         |
| ۲۰   | ۱۰               | ۴  | ۳۰         | ۲۵       | ۳۹/۸۰   | ۴۰           | ۲۵/۹۰                                      | ۲۵           |
| ۲۱   | ۵/۵              | ۷  | ۱۰۵        | ۲۵       | ۲۵/۷۲   | ۲۳/۲         | ۲۷/۵۳                                      | ۲۷/۲         |
| ۲۲   | ۵/۵              | ۱۰ | ۱۰۵        | ۳۷/۵     | ۲۲/۵۲   | ۲۰           | ۲۵/۱۳                                      | ۲۴/۸         |
| ۲۳   | ۱                | ۱۰ | ۳۰         | ۲۵       | ۱۷/۲۴   | ۱۶           | ۱۷/۳۴                                      | ۱۷           |
| ۲۴   | ۵/۵              | ۷  | ۱۸۰        | ۳۷/۵     | ۳۱/۲۲   | ۲۸/۷         | ۲۶/۳۳                                      | ۲۶           |
| ۲۵   | ۵/۵              | ۷  | ۳۰         | ۳۷/۵     | ۲۷/۵۲   | ۲۵           | ۲۴/۳۳                                      | ۲۴           |
| ۲۶   | ۱۰               | ۴  | ۱۸۰        | ۵۰       | ۲۹/۹۲   | ۳۰           | ۳۶/۰۷                                      | ۳۵/۶         |
| ۲۷   | ۱۰               | ۴  | ۱۸۰        | ۲۵       | ۴۰/۳۰   | ۵۰           | ۳۳/۷۲                                      | ۳۳           |
| ۲۸   | ۱۰               | ۱۰ | ۱۸۰        | ۲۵       | ۴۱/۹۷   | ۴۰           | ۲۸/۷۵                                      | ۲۸/۸         |
| ۲۹   | ۵/۵              | ۷  | ۱۰۵        | ۳۷/۵     | ۳۱/۵۲   | ۲۹           | ۳۰/۳۳                                      | ۳۰           |
| ۳۰   | ۱۰               | ۴  | ۱۸۰        | ۲۵       | ۳۲/۵۳   | ۳۳           | ۲۹/۰۴                                      | ۳۰           |

نمودارهای سه بعدی خروجی از نرم افزار طراحی آزمایش برای حذف رنگ سولوفنیل قرمز توسط جاذب اصلاح شده با  $H_2SO_4$  در قالب نمودارهای ۱-الف تا ۱-و آورده شده است.

نمودارهای سه بعدی خروجی از نرم افزار طراحی آزمایش برای حذف رنگ سولوفنیل قرمز توسط جاذب اصلاح شده با  $H_2SO_4$  در قالب نمودارهای ۱-الف تا ۱-و آورده شده است.

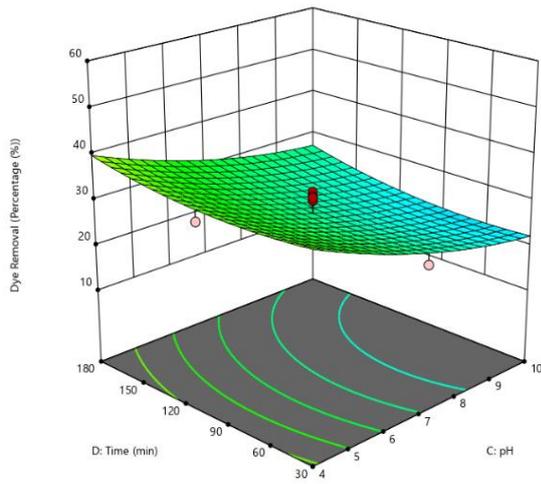


ب

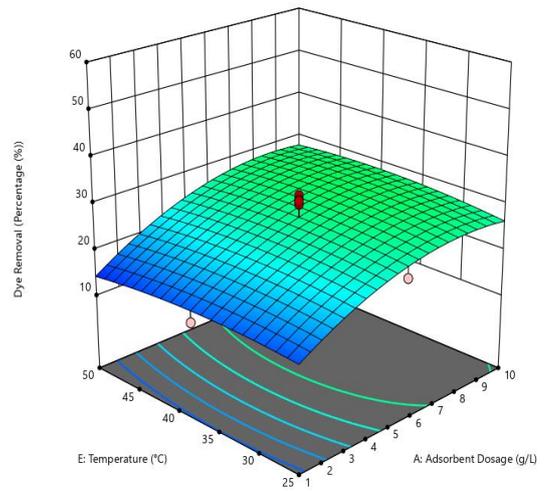


الف

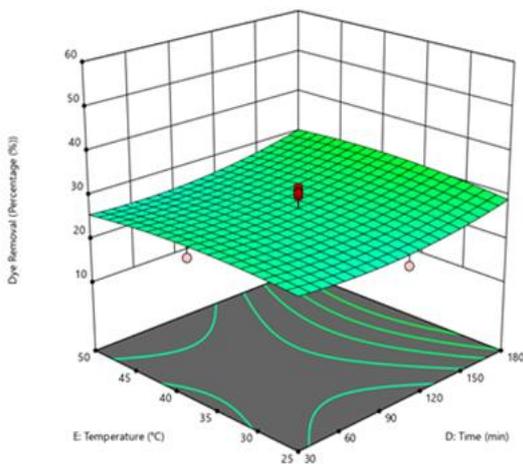
نمودار ۱-الف) اثر متقابل pH و مقدار جاذب، ب) زمان و مقدار جاذب، ج) دما و مقدار جاذب، د) زمان و pH، ه) دما و pH، و) دما و زمان بر حذف رنگ توسط جاذب اصلاح شده با  $H_2SO_4$



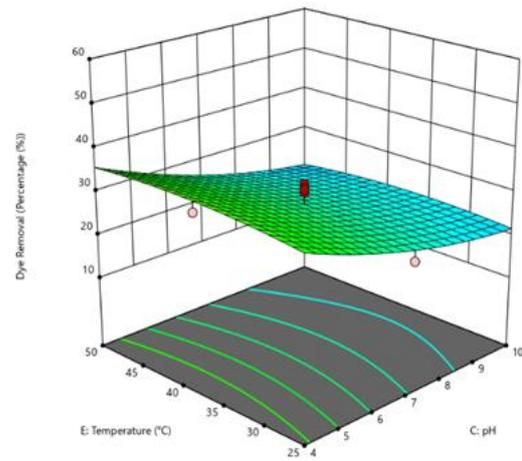
د



ج



و

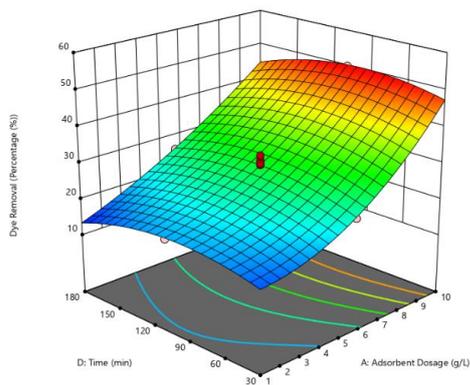


ه

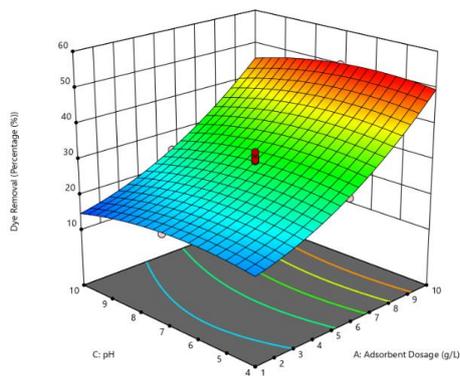
ادامه نمودار (الف-۱) اثر متقابل pH و مقدار جاذب، (ب) زمان و مقدار جاذب، (ج) دما و مقدار جاذب، (د) زمان و pH و (ه) دما و pH، (و) دما و زمان بر حذف رنگ توسط جاذب اصلاح شده با  $H_2SO_4$

با NaOH در قالب نمودارهای ۲-الف تا ۲-و آورده شده است.

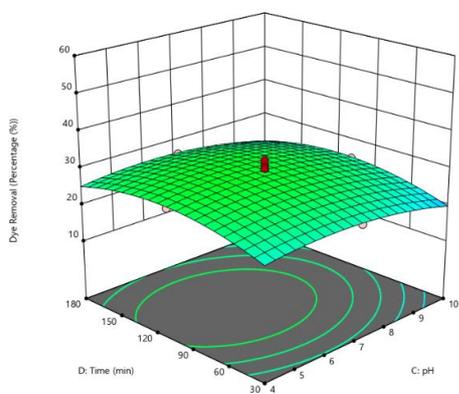
نمودارهای سه بعدی خروجی از نرم افزار طراحی آزمایش برای حذف رنگ سولوفنیل توسط جاذب اصلاح شده



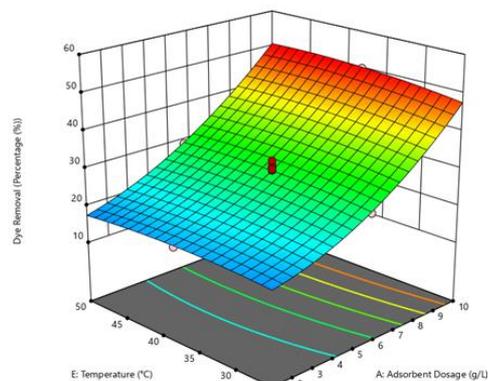
ب



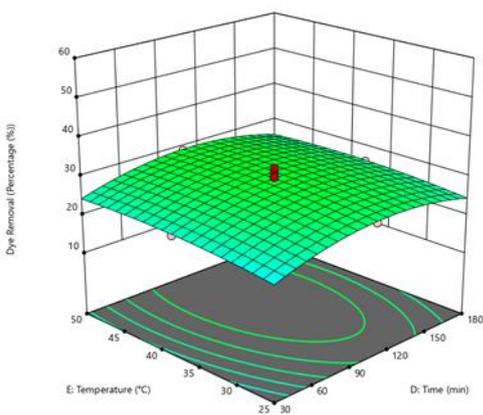
الف



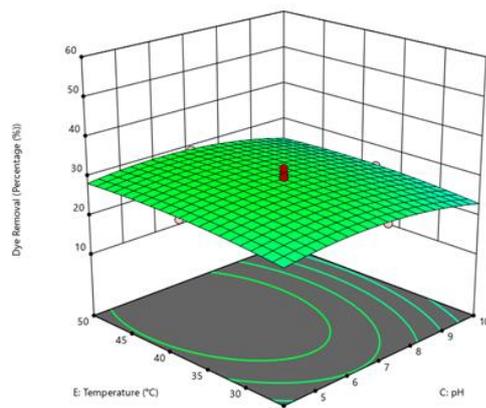
د



ج



و



ه

نمودار ۲- الف) اثر متقابل pH و مقدار جاذب، ب) زمان و مقدار جاذب، ج) دما و مقدار جاذب، د) زمان و pH، ه) دما و pH، و) دما و زمان بر حذف رنگ توسط جاذب اصلاح شده با NaOH

کیفیت مدل آماری در جدول ۳ برای هر دو جاذب اصلاح شده آورده شده است.

نتایج آنالیز واریانس مربوط به ANOVA برای جاذب اصلاح شده با  $\text{NaOH}$  و  $\text{H}_2\text{SO}_4$  در جدول ۲ و داده‌های ارزیابی

جدول ۲- نتایج آنالیز ANOVA - جاذب اصلاح شده با  $\text{NaOH}$  و  $\text{H}_2\text{SO}_4$

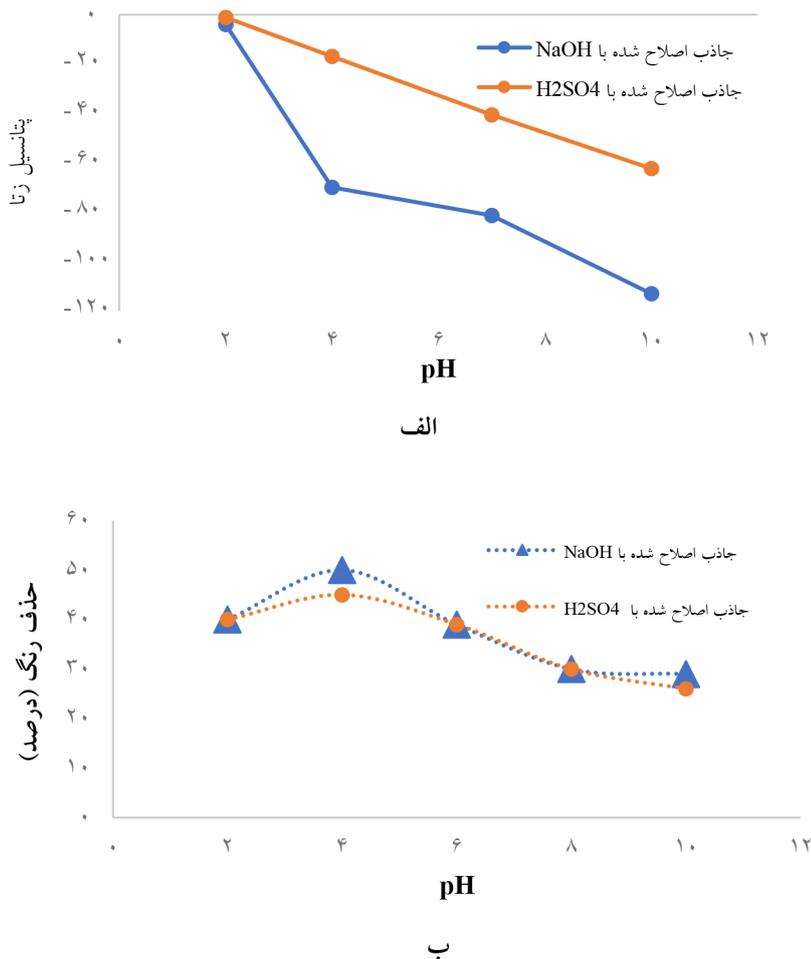
| منبع              | مجموع و میانگین مربعات |                         | درجه آزادی (df) |                         | مقدار f       |                         | p                |
|-------------------|------------------------|-------------------------|-----------------|-------------------------|---------------|-------------------------|------------------|
|                   | $\text{NaOH}$          | $\text{H}_2\text{SO}_4$ | $\text{NaOH}$   | $\text{H}_2\text{SO}_4$ | $\text{NaOH}$ | $\text{H}_2\text{SO}_4$ |                  |
| مدل               | ۳۵۸۹/۸۶                | ۳۵۹۱/۸۴                 | ۳۵              | ۶/۲۴                    | ۶۷/۳۷         | ۶/۲۴                    | <۰/۰۰۰۱ معنی دار |
| مقدار جاذب        | ۷۳/۲۰                  | ۴۹۶/۱۲                  | ۱               | ۴/۴۶                    | ۳۲۵/۶۷        | ۴/۴۶                    | <۰/۰۰۰۱          |
| pH                | ۹۸/۰۰                  | ۵/۷۸                    | ۱               | ۵/۹۶                    | ۳/۷۹          | ۵/۹۶                    | ۰/۰۷۱۸           |
| زمان              | ۸۴/۶                   | ۲/۰۰                    | ۱               | ۰/۴۱۶۶                  | ۱/۳۱          | ۰/۴۱۶۶                  | ۰/۲۷۱۱           |
| دما               | ۰/۰۲۰۰                 | ۱/۶۲                    | ۱               | ۰/۰۰۱۲                  | ۱/۰۶          | ۰/۰۰۱۲                  | ۰/۳۱۹۹           |
| مقدار جاذب و pH   | ۰/۰۲۵۳                 | ۳/۸۵                    | ۱               | ۰/۰۰۱۵                  | ۲/۵۳          | ۰/۰۰۱۵                  | ۰/۱۳۴۲           |
| مقدار جاذب و زمان | ۹۰/۱۲                  | ۰/۲۶۲۸                  | ۱               | ۵/۴۸                    | ۰/۱۷۲۵        | ۵/۴۸                    | ۰/۶۸۴۲           |
| مقدار جاذب و دما  | ۲۰/۳۲                  | ۲۴/۶۸                   | ۱               | ۱/۲۴                    | ۱۶/۲۰         | ۱/۲۴                    | ۰/۰۰۱۳           |
| زمان و pH         | ۱۲/۱۳                  | ۰/۵۲۵۳                  | ۱               | ۰/۷۳۸۱                  | ۰/۳۴۴۸        | ۰/۷۳۸۱                  | ۰/۵۶۶۴           |
| pH و دما          | ۹/۳۵                   | ۰/۸۷۷۸                  | ۱               | ۰/۵۶۹۲                  | ۰/۵۷۶۲        | ۰/۵۶۹۲                  | ۰/۴۶۰۴           |
| دما و زمان        | ۸/۵۱                   | ۲/۱۵                    | ۱               | ۰/۵۱۷۸                  | ۱/۴۱          | ۰/۵۱۷۸                  | ۰/۲۵۴۳           |
| باقیمانده         | ۲۳۰/۰۵                 | ۲۱/۳۳                   | ۱۴              | -                       | -             | -                       | -                |
| خطای خالص         | ۵۴/۶۰                  | ۱۲/۰۶                   | ۷               | -                       | -             | -                       | -                |
| مجموع کل          | ۳۸۱۹/۹۰                | ۳۶۱۳/۱۷                 | ۴۹              | -                       | -             | -                       | -                |

جدول ۳- ارزیابی کیفیت مدل آماری و میزان انطباق با داده‌ها - جاذب اصلاح شده با  $\text{NaOH}$  و  $\text{H}_2\text{SO}_4$

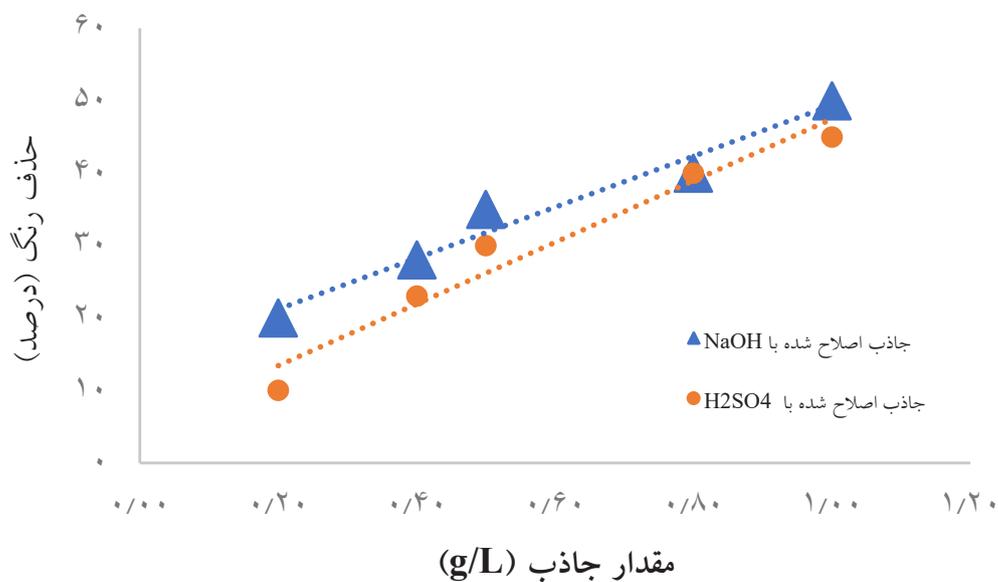
| مقدار         |                         | ویژگی   |
|---------------|-------------------------|---|
| $\text{NaOH}$ | $\text{H}_2\text{SO}_4$ |   |
| ۱/۲۳          | ۴/۰۵                    | انحراف معیار (Std. Dev.)                            |
| ۰/۹۹۴۱        | ۰/۹۳۹۸                  | ضریب تعیین ( $R^2$ )                                |
| ۲۵/۴۰         | ۲۶/۹۵                   | میانگین (Mean)                                      |
| ۰/۹۷۹۳        | ۰/۷۸۹۲                  | ضریب تعیین تعدیل شده ( $\text{Adjusted } R^2$ )     |
| ۴/۸۶          | ۱۵/۰۴                   | ضریب تغییرات (C.V.%)                                |
| ۰/۸۳۷۰        | -۴/۹۴۶۳                 | ضریب تعیین پیش‌بینی شده ( $\text{Predicted } R^2$ ) |
| ۳۶/۷۱۲۸       | ۱۲/۲۴۱۶                 | دقت مناسب (Adeq Precision)                          |

۳-ب آورده شده است. همچنین، نتایج تاثیر پارامترهای مقدار جاذب، زمان تماس و دما بر فرآیند حذف رنگ، در نمودارهای ۴-۶ نشان داده شده است.

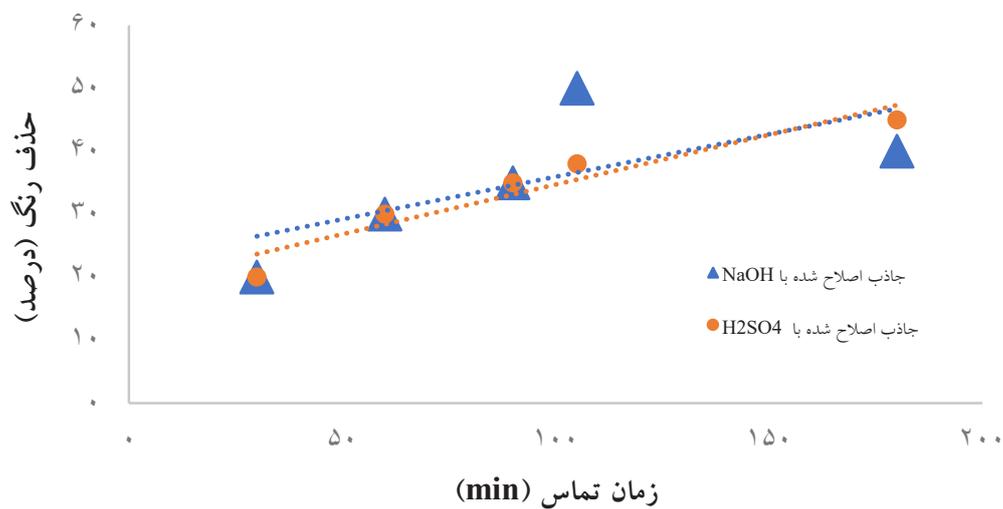
محاسبه پتانسیل زتا برای ضایعات چوبی حاصل از تاکستان که بصورت جاذب‌های اصلاح شده آماده شدند و تاثیر pH اولیه محلول بر میزان حذف رنگ، به ترتیب در نمودارهای ۳-الف و



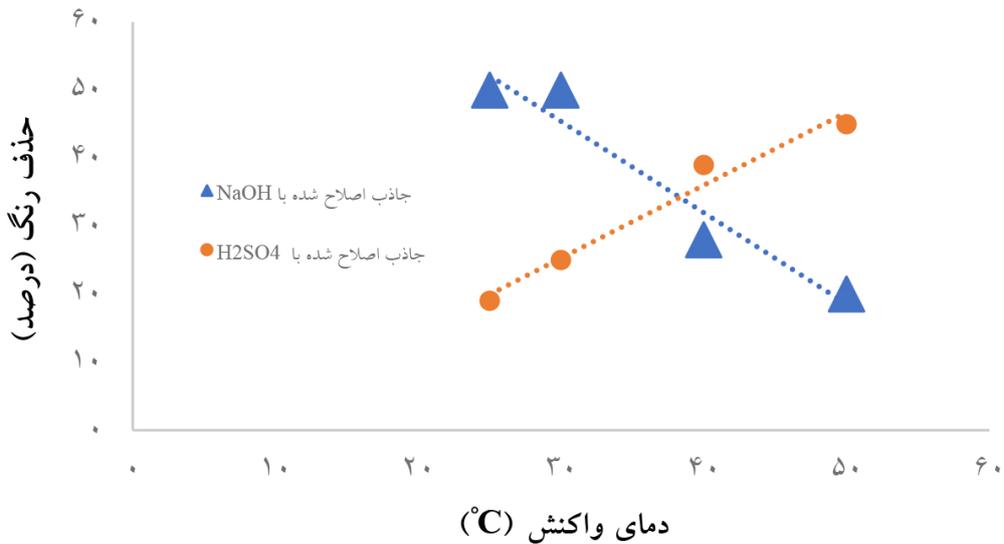
نمودار ۳-الف) تعیین پتانسیل زتا برای جاذب‌ها، ب) اثر pH بر کارایی حذف رنگ توسط جاذب‌های اصلاح شده با  $H_2SO_4$  و NaOH



نمودار ۴- اثر مقدار جاذب بر کارایی حذف رنگ توسط جاذب اصلاح شده با  $\text{NaOH}$  و  $\text{H}_2\text{SO}_4$



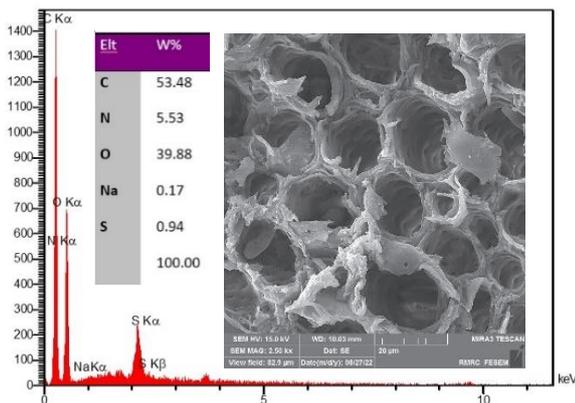
نمودار ۵- اثر زمان بر کارایی حذف رنگ توسط جاذب اصلاح شده با  $\text{NaOH}$  و  $\text{H}_2\text{SO}_4$



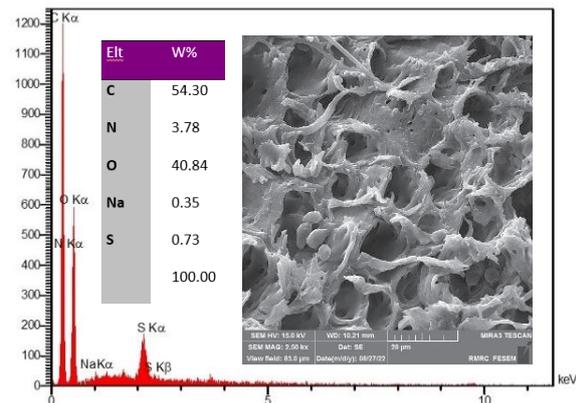
نمودار ۶- اثر دما بر کارایی حذف رنگ توسط جاذب اصلاح شده با  $\text{NaOH}$  و  $\text{H}_2\text{SO}_4$

تمکین و رادشکوویچ در جدول ۴ و همچنین، سینتیک شبه مرتبه اول و دوم برای جذب رنگ سولوفنیل توسط جاذب‌ها، در جدول ۵ و نتایج ترمودینامیک در جدول ۶ آورده شده است.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM-EDS) از جاذب‌های اصلاح شده، همراه با طیف و میزان درصد عناصر قبل و بعد از عملیات حذف رنگ در شکل‌های ۱-الف تا ۱-د نشان داده شده است. نتایج ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ،

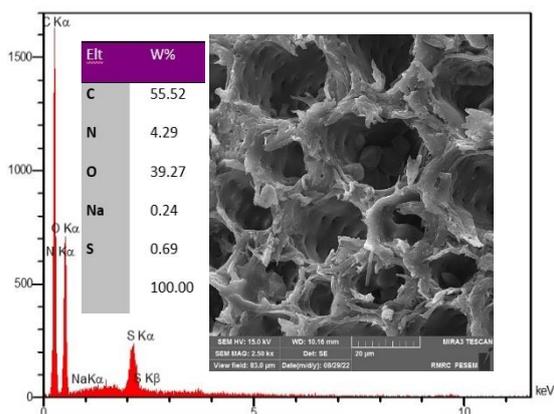


ب

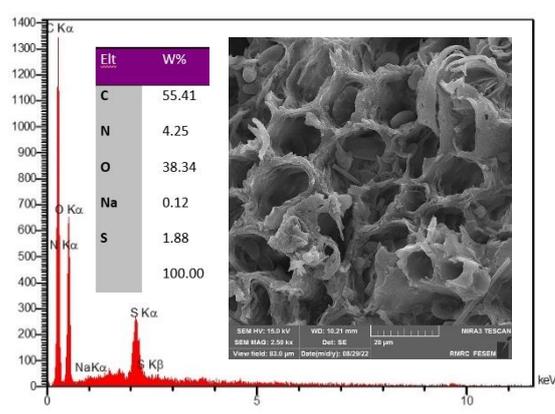


الف

شکل ۱- تصویر FESEM-EDS با طیف و میزان درصد عناصر از جاذب‌های اصلاح شده، الف) با  $\text{H}_2\text{SO}_4$  و ب) با  $\text{NaOH}$  قبل از حذف رنگ؛ ج) از جاذب‌های اصلاح شده با  $\text{H}_2\text{SO}_4$  و د) با  $\text{NaOH}$  بعد از عملیات حذف رنگ



د



ج

ادامه شکل ۱- تصویر FESEM-EDS با طیف و میزان درصد عناصر از جاذب‌های اصلاح شده، الف) با  $H_2SO_4$  و ب) با NaOH قبل از حذف رنگ؛ ج) از جاذب‌های اصلاح شده با  $H_2SO_4$  و د) با NaOH بعد از عملیات حذف رنگ

جدول ۴- نتایج ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و رادشکوویچ برای جذب رنگ سولوفنیل

| مدل ایزوترم                 |          |              |                  |          |       |              |       |             |                           |                  |  |              |        |
|-----------------------------|----------|--------------|------------------|----------|-------|--------------|-------|-------------|---------------------------|------------------|--|--------------|--------|
| پارامتر                     | لانگمویر |              |                  | فروندلیچ |       |              | تمکین |             |                           | داینین-رادشکوویچ |  |              |        |
|                             | $R^2$    | $K_L$ (L/mg) | $q_{max}$ (mg/g) | $R^2$    | $1/n$ | $K_F$ (mg/g) | $R^2$ | $A_T$ (L/g) | $\frac{RT}{b_T}$ (KJ/mol) | $R^2$            | $k$ (mol <sup>2</sup> /KJ <sup>2</sup> ) | $q_m$ (mg/g) | $R^2$  |
| جاذب اصلاح شده با $H_2SO_4$ | ۰/۰۳۷    | ۰/۹۹۸        | ۲۲/۲۷            | ۰/۹۹۹    | ۰/۹۰۵ | ۰/۱          | ۰/۹۹۹ | ۰/۰۷۹۴      | ۰/۹۰۶                     | ۰/۹۹۹            | -۳۸/۹۲۰                                  | ۵/۰۲۴        | ۰/۷۸۳۷ |
| جاذب اصلاح شده با NaOH      | ۰/۰۱     | ۰/۹۷۵        | ۹/۸۷             | ۰/۹۸۴    | ۰/۸۲۴ | ۰/۱۳۶        | ۰/۹۸۴ | ۰/۰۸۹۶      | ۰/۸۲۵                     | ۰/۹۸۴            | -۲۹/۱۴۸                                  | ۴/۷۰۶        | ۰/۷۰۶۸ |

مقدار

جدول ۵- نتایج سینتیک شبه مرتبه اول و دوم و نفوذ درون ذره‌ای برای جذب رنگ سولوفنیل

| مدل سینتیک                  |                      |               |              |                      |                  |              |                         |                  |            |
|-----------------------------|----------------------|---------------|--------------|----------------------|------------------|--------------|-------------------------|------------------|------------|
| پارامتر                     | سینتیک شبه مرتبه اول |               |              | سینتیک شبه مرتبه دوم |                  |              | سینتیک نفوذ درون ذره‌ای |                  |            |
|                             | $R^2$                | $K_1$ (1/min) | $q_e$ (mg/g) | $R^2$                | $K_2$ (g/mg.min) | $q_e$ (mg/g) | $R^2$                   | $K_d$ (mg/g.min) | $C$ (mg/g) |
| جاذب اصلاح شده با $H_2SO_4$ | ۰/۰۴۸                | ۰/۰۳۴         | ۱/۰۳۲        | ۰/۱۱۱                | ۰/۹۹۷            | ۰/۷۸۳        | ۰/۸۸۴                   | ۰/۰۱۵            | ۰/۷۸۳      |
| جاذب اصلاح شده با NaOH      | ۰/۰۶۵۷               | ۰/۰۲۲         | ۱/۰۴۹        | ۰/۰۸۳                | ۰/۹۹۷            | ۰/۶۶۲        | ۰/۸۵۹                   | ۰/۰۲۶            | ۰/۶۶۲      |

مقدار

جدول ۶- نتایج ترمودینامیک برای جذب رنگ سولوفنیل

| مدل ترمودینامیک |              |                |        |              | پارامتر  |
|-----------------|--------------|----------------|--------|--------------|--|
| R <sup>2</sup>  | ΔH° (KJ/mol) | ΔS° (KJ/mol/k) | T (°K) | ΔG° (KJ/mol) |  |
| ۰/۷۲۰           | ۰/۰۴۳        | ۰/۰۳۷          | ۳۲۳/۱۵ | -۱۲/۰۱۳      | جاذب اصلاح شده با H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
| ۰/۶۸۳           | -۰/۰۴۰       | ۰/۰۴۰          | ۳۲۳/۱۵ | -۱۳/۰۴۰      | جاذب اصلاح شده با NaOH                           |

فرج ۰/۰۱۹ cm<sup>3</sup>/g و همچنین میانگین اندازه حفرات در جاذب اصلاح شده با NaOH، ۵/۳۰ nm با سطح ویژه ۱۵/۵۷۳ m<sup>2</sup>/g و حجم خلل و فرج ۰/۰۳۳ cm<sup>3</sup>/g گزارش شده است. ظرفیت جذب جاذب‌های مورد بررسی با جاذب‌های مشابه در مطالعات انجام شده مقایسه شد و نتایج در جدول ۷ آورده شده است.

BET

همچنین، بر اساس نتایج آنالیز BET (Brunauer-Emmett-Teller) که یک روش محبوب برای تعیین سطح ویژه پودرها و مواد متخلخل، بر اساس جذب نیتروژن است؛ میانگین اندازه حفرات در جاذب اصلاح شده با H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>، ۴/۸۳ nm با سطح ویژه ۹/۰۸۸ m<sup>2</sup>/g و حجم خلل و

جدول ۷- مقایسه ظرفیت جذب جاذب‌های مورد بررسی با سایر جاذب‌ها در مطالعات مشابه

| منبع        | بیشترین ظرفیت جذب (mg/g) | عامل جذب شونده     | جاذب  |
|-------------|--------------------------|--------------------|---|
| (۳۱)        | ۲۱/۰۵                    | رنگ قرمز مستقیم ۸۰ | پوست پرتقال                                     |
| (۳۲)        | ۲۸/۹                     | رنگ قرمز مستقیم ۸۰ | تفاله نیشکر                                     |
| (۳۳)        | ۱۴/۳                     | سرب                | چوب درخت گردو                                   |
| (۳۴)        | ۱۷                       | رنگ قرمز (CR)      | بیوجار از پوست هندوانه                          |
|             | ۰/۱۷                     | سرب                | عامل اصلاح کننده HCl                            |
| (۱۶)        | ۰/۱۳                     | کادمیوم            | عامل اصلاح کننده HNO <sub>3</sub>               |
|             | ۰/۱۲                     | روی                | عامل اصلاح کننده NaOH                           |
|             | ۶/۲۱                     | طلا                | عامل اصلاح کننده H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
| مطالعه حاضر | ۲۲/۲۷                    | رنگ سولوفنیل       | عامل اصلاح کننده H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
|             | ۹/۸۷                     |                    | عامل اصلاح کننده NaOH                           |

## بحث

با توجه به نمودارهای سه بعدی اثر متقابل پارامترها، خروجی از نرم افزار طراحی آزمایش، در نمودارهای ۱-الف و ۲-الف که اثر متقابل پارامترهای pH و مقدار جاذب در هر دو جاذب اصلاح شده با  $H_2SO_4$  و NaOH مورد بررسی قرار گرفتند، با افزایش مقدار جاذب، میزان حذف رنگ افزایش می‌یابد؛ این افزایش در شرایطی که سایر پارامترها ثابت نگهداشته شوند و میزان pH به ۴ برسد، در هر دو جاذب در حداکثر میزان خود است. بر اساس نتایج موجود در جدول ANOVA (جدول ۲)، اگر p کوچکتر از ۰/۰۵ باشد، اثر متقابل پارامترها بر یکدیگر معنی‌دار است اما اگر p بزرگتر از ۰/۰۵ باشد، اثر متقابل معنی‌دار نیست (۱۶) که بر اساس مقادیر p در دو جاذب اصلاح شده بیش از مقدار ۰/۰۵ است بنابراین، تغییر pH و مقدار جاذب به صورت مستقل از هم پاسخ (حذف رنگ) را تحت تأثیر قرار می‌دهند.

در نمودارهای ۱-ب و ۲-ب که اثر متقابل پارامترهای زمان و مقدار جاذب در هر دو جاذب اصلاح شده با  $H_2SO_4$  و NaOH مورد بررسی قرار گرفتند در هر دو جاذب، با افزایش زمان میزان حذف رنگ افزایش پیدا کرد؛ بر اساس مقدار p این دو پارامتر در جاذب اصلاح سطح شده با  $H_2SO_4$  بر یکدیگر اثر متقابل دارند و با افزایش زمان و مقدار جاذب، بر میزان حذف رنگ هم افزوده می‌شود اما در جاذب اصلاح شده با NaOH این اثر متقابل وجود ندارد و این دو پارامتر بصورت مجزا عمل می‌کنند و به همین علت است که حداکثر میزان جذب رنگ در جاذب اصلاح شده با NaOH در زمان ۱۰۵ min اتفاق می‌افتد زیرا سایت‌های جذب فعال در این جاذب زودتر پر می‌شوند.

در نمودارهای ۱-ج و ۲-ج که اثر متقابل پارامترهای دما و مقدار جاذب در هر دو جاذب اصلاح شده با  $H_2SO_4$  و NaOH مورد بررسی قرار گرفتند، برای جاذب اصلاح شده با NaOH و بر اساس مقدار p در جدول ۲، این دو پارامتر بر یکدیگر اثر متقابل دارند اما در مورد جاذب اصلاح سطح شده با  $H_2SO_4$ ، پارامترهای دما و مقدار جاذب به صورت مستقل از هم پاسخ

(حذف رنگ) را تحت تأثیر قرار می‌دهند.

در نمودارهای ۱-د و ۲-د که اثر متقابل پارامترهای زمان و pH در هر دو جاذب اصلاح شده با  $H_2SO_4$  و NaOH مورد بررسی قرار گرفتند، بر اساس مقدار p در جدول ۲، این دو پارامتر در هر دو جاذب به صورت مستقل از هم بر حذف رنگ تأثیر دارند. در نمودارهای ۱-ه و ۲-ه که اثر متقابل پارامترهای دما و pH در هر دو جاذب اصلاح شده با  $H_2SO_4$  و NaOH مورد بررسی قرار گرفتند، بر اساس مقدار p در جدول ۲، این دو پارامتر نیز در هر دو جاذب به صورت مستقل از هم بر متغیر پاسخ تأثیر دارند.

در نمودارهای ۱-و و ۲-و که اثر متقابل پارامترهای دما و زمان در هر دو جاذب اصلاح شده با  $H_2SO_4$  و NaOH مورد بررسی قرار گرفتند، بر اساس مقدار p در جدول ۲، این دو پارامتر نیز در هر دو جاذب به صورت مستقل از هم حذف رنگ را تحت تأثیر قرار می‌دهند.

بر اساس جدول مربوط به ANOVA (جدول ۲ مربوط به جاذب اصلاح شده با  $H_2SO_4$ )، مقدار ۶/۲۴ برای f نشان دهنده معنی دار بودن مدل است و به این معنی است که این مدل با نتایج آزمایشگاهی، مطابقت خوبی دارد. در این مدل، تنها ۰/۰۳ درصد احتمال رخ دادن خطا در فراوانی‌ها بعلت نویز وجود دارد. مقادیر p کمتر از ۰/۰۵۰۰ بر معنی دار بودن شرایط مدل تاکید دارد. همچنین، مدل در مقادیر بیش از ۰/۱۰۰۰ معنی دار نیست. اگر تعدادی شرایط بی معنی در مدل وجود داشته باشد (غیر از شرایط مورد نیاز برای تایید مراحل آزمایش)، کاهش تعداد مراحل مدل، ممکن است مدل را بهبود بخشد.

با توجه به جدول ۳ که ارزیابی کیفیت مدل آماری است، مقدار منفی "Pred R- Squared" بیانگر این است که میانگین کلی مدل، نتایج را بهتر پیش بینی می‌کند. Adeq Precision نسبت سیگنال به نویز را اندازه‌گیری می‌کند. نسبت بیش از ۴ مطلوب است که نسبت ۱۲/۲۴۱۶ در مدل ارائه شده برای واکنش‌های جذبی ارائه شده بیانگر سیگنال مناسب و کافی می‌باشد و در نتیجه این مدل می‌تواند برای انجام فضای طراحی

بالاترین مقدار)، اکسیژن و تا حدودی نیتروژن، سدیم و گوگرد است، مشاهده می‌شود که مقادیر این عناصر (بخصوص کربن) در این مرحله، در جاذب‌ها نیز افزایش یافته که تایید کننده جذب رنگ توسط جاذب‌های مورد مطالعه است (۱۵).

براساس نتایج آنالیز طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه (FTIR) بر جاذب‌های اصلاح شده با  $H_2SO_4$  و  $NaOH$  قبل و بعد از عملیات حذف رنگ، طیف‌های FTIR توسط دستگاه طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه در ناحیه  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  برای تمام جاذب‌ها تهیه شده‌اند که برای جاذب‌های اصلاح شده با  $H_2SO_4$  و  $NaOH$  (الف و ب) قبل از عملیات حذف رنگ، پیک‌های موجود در نواحی  $490$ ،  $1000$ ،  $1200$  و  $1500\text{ cm}^{-1}$ ، نشان دهنده ارتعاشات کششی پیوند C-O؛ پیک‌های موجود در ناحیه  $1720\text{ cm}^{-1}$  ناشی از ارتعاشات کششی پیوند دوگانه C=C؛ پیک‌های موجود در ناحیه  $2920\text{ cm}^{-1}$  ناشی از ارتعاشات کششی پیوند C-H و پیک‌های موجود در ناحیه  $3334\text{ cm}^{-1}$  ناشی از ارتعاشات کششی پیوند O-H می‌باشد (۲۶).

بر اساس نتایج بدست آمده از طیف‌های FTIR برای جاذب‌های اصلاح شده بعد از عملیات حذف رنگ، پیک‌های موجود در نواحی  $500$ ،  $1030$  و  $1230\text{ cm}^{-1}$  را می‌توان به ارتعاش کششی پیوند C-O؛ پیک‌های موجود در نواحی  $1599$  و  $1729\text{ cm}^{-1}$  را به پیوندهای دوگانه C=C و N=C و پیک‌های موجود در نواحی  $2922$  و  $3334\text{ cm}^{-1}$  را به پیوندهای H-C و H-O نسبت داد (۲۶).

یکی از متغیرهای تاثیرگذار در جذب سطحی، pH محلول بوده است که نقش مهمی در بار سطحی جاذب و تفکیک گروه‌های عاملی دارد (۳۰). در بررسی تاثیر pH بر حذف رنگ (نمودارهای ۳-الف و ۳-ب)، نتایج نشان داد که در هر ۲ جاذب اصلاح شده، کارایی حذف رنگ سولوفنیل قرمز در pH ۴ به حداکثر خود رسیده و با افزایش pH، حذف رنگ ابتدا کاهش و سپس ثابت شد و بر این اساس، pH بهینه هم برای جاذب اصلاح شده با  $H_2SO_4$  و هم برای جاذب اصلاح شده با  $NaOH$ ،

استفاده شود.

بر اساس جدول مربوط به ANOVA (جدول ۲ مربوط به جاذب اصلاح شده با  $NaOH$ )، مقدار  $F$  برای نشان دهنده معنی دار بودن مدل است و به این معنی است که این مدل با نتایج آزمایشگاهی، مطابقت خوبی دارد. در این مدل، تنها  $0.01$  درصد احتمال رخ دادن خطا در فراوانی‌ها بعلت نویز وجود دارد. مقادیر  $p$  کمتر از  $0.0500$  بر معنی دار بودن شرایط مدل تاکید دارد. همچنین، مدل در مقادیر بیش از  $0.1000$  معنی دار نیست. اگر تعدادی شرایط بی معنی در مدل وجود داشته باشد (غیر از شرایط مورد نیاز برای تایید مراحل آزمایش)، کاهش تعداد مراحل مدل، ممکن است مدل را بهبود بخشد.

با توجه به جدول ۳ که ارزیابی کیفیت مدل آماری است، تفاوت کمتر از  $0.7$  Predicted  $R^2$  و Adjusted  $R^2$  منطقی است. Adeq Precision نسبت سیگنال به نویز را اندازه‌گیری می‌کند. نسبت بیش از ۴ مطلوب است که نسبت  $36/7128$  در مدل ارائه شده برای واکنش‌های جذبی بیانگر سیگنال مناسب و کافی می‌باشد و در نتیجه این مدل می‌تواند برای انجام فضای طراحی استفاده شود.

بر اساس طیف‌های موجود در شکل‌های ۱-الف و ۱-ب که تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM-EDS) جاذب‌ها قبل از عملیات جذب رنگ است، شدت انرژی ساطع شده از عناصر تشکیل دهنده در هر یک از جاذب‌ها، به دو دلیل تقریباً یکسان است: ساختار اولیه یکسان جاذب‌ها و تاثیر نامحسوس اصلاح سطح بر خواص شیمیایی و عملکرد جاذب‌ها (۱۷). همچنین، حفرات و خلل و فرج موجود در ساختار جاذب‌ها کاملاً مشهود است؛ این حفرات در دو شکل اول کاملاً خالی هستند، اما در شکل‌های ۱-ج و ۱-د مشاهده می‌شود که ذرات و مولکول‌های رنگ وارد حفرات جاذب شده است. در دو شکل دوم، که نتایج طیف‌های FESEM-EDS جاذب‌ها بعد از جذب رنگ را نشان می‌دهد، با توجه به عناصر موجود در جاذب‌ها و همچنین رنگ مورد بررسی که شامل کربن (با

۴ در نظر گرفته می‌شود. بیشترین ظرفیت جذب نیز در pH برابر با ۴ مشاهده شد. با توجه به نمودار ۳-الف، پتانسیل زتای جاذب‌های اصلاح شده در همه موارد منفی و با کاهش pH تا ۲ این اعداد کوچکتر و نزدیک به صفر (نقطه ایزوالکتریک جاذب) می‌شوند. نتایج بدست آمده حاکی از آن است که حتی در pH های اسیدی نیز بار جاذب منفی و عمده عامل اتصال بین جاذب و رنگ آنیونی جذب اختصاصی و شیمیایی است. نتایج واجذب نیز موید این نکته می‌باشد؛ به این علت که جذب رنگ بر جاذب‌ها بصورت شیمیایی و یا غیر سطحی است، مولکول‌های رنگ از سطح جاذب برگشت نداشته‌اند و میزان آن تقریباً صفر بوده است. مطالعه‌ای که در سال ۲۰۲۳ توسط Aljohani و همکاران به انجام رسید نیز بر یافته‌های جذب موارد رنگ‌زا از پساب صنعتی به جاذب Ag-MOFs متخلخل با تاکید بر وجود اتصالاتی مثل باندهای شیمیایی بین رنگ و جاذب و همچنین، پر شدن حفرات جاذب از ذرات رنگ اشاره داشتند (۳۵)؛ همچنین در پژوهشی دیگر، عامل جذب مولکول‌های رنگ بر جاذب را حجم حفرات جاذب و ایجاد پیوند بین جاذب و گروه‌های عاملی ذرات رنگ برشمردند (۳۶). در بررسی کارایی کربن فعال تولید شده از چوب انگور جهت حذف رنگ‌های راکتیو بلو و راکتیو رد از محلول آبی که توسط Bijari و همکاران (۲۰۱۸) به انجام رسید؛ شرایط بهینه برای حداکثر جذب رنگ در این مطالعه، pH برابر ۲ تعیین شد (۳۷). همچنین، در پژوهشی که توسط Cuong Nguyen و همکاران (۲۰۲۱) بر جذب رنگ متیل اورانژ از آب توسط جاذب‌های بیوجارکربنی مشتق شده از پسماندهای زراعی و گیاهان مهاجم شامل پوست درخت ابریشم و پوسته قهوه انجام شد، مشخص گردید که بازده جذب متیل اورانژ در pH ۲-۷ بصورت پایدار، حدود ۹۶ درصد بوده در حالی که پایداری و مقدار آن در pH ۱۲-۷ کاهش یافت (۳۸).

تاثیر مقدار جاذب بر فرآیند جذب سطحی رنگ قرمز بر روی هر دو جاذب اصلاح شده (نمودار ۴) نشان داد که با افزایش دوز جاذب، میزان حذف رنگ به علت افزایش محل‌های جذب رنگ،

افزایش می‌یابد. در مقابل، ظرفیت جذب با افزایش محل‌های جذب و در دسترس نبودن میزان کافی رنگ نسبت به افزایش سطح جاذب، کاهش می‌یابد (۳۰، ۳۹). این نتایج با یافته‌های یک مطالعه مروری که توسط Bulgariu و همکاران (۲۰۱۹) به چاپ رسید و به بررسی حذف رنگ اریوکروم بلک تی (EBT) با استفاده از کربن فعال حاصل از برگ‌های چای سیاه آغشته به  $H_2SO_4$  و حذف رنگ آبی متیلن (MB) با استفاده از کربن فعال حاصل از برگ نارگیل آغشته به  $H_2SO_4$  در دوزهای مختلف از جاذب‌های مذکور پرداخته بودند و بهترین نتایج در بالاترین دوزهای جاذب حاصل شده بود، مطابقت دارد (۴۰).

زمان تماس، از دیگر متغیرهای تاثیرگذار بر فرآیند جذب سطحی است. نتایج بررسی اثر زمان نشان می‌دهد که در فرآیند جذب سطحی رنگ توسط جاذب اصلاح شده با  $H_2SO_4$  (نمودار ۵)، با افزایش زمان تماس از ۳۰ min تا ۱۸۰ min، ظرفیت جذب افزایش می‌یابد اما در فرآیند جذب سطحی رنگ توسط جاذب اصلاح شده با NaOH (نمودار ۵)، با افزایش زمان تماس، ابتدا ظرفیت جذب از ۳۰ min تا ۱۲۰ min، افزایش می‌یابد و سپس تا ۱۸۰ min ثابت می‌شود. بر این اساس می‌توان نتیجه گرفت که سطح جاذب اصلاح شده با  $H_2SO_4$ ، دارای سایت‌های خالی و خلل و فرج بیشتری نسبت به جاذب اصلاح شده با NaOH است زیرا با گذشت زمان و در دسترس بودن فضاهای خالی کافی برای مولکول‌های رنگ، میزان جذب رنگ بر این جاذب به تدریج و منظم افزایش می‌یابد؛ اما در جاذب اصلاح شده با NaOH، فرآیند جذب رنگ ابتدا به سرعت انجام شده و با گذشت زمان بیشتر و پر شدن سایت‌های در دسترس، روند جذب ثابت می‌شود؛ این یافته‌ها مشابه مطالعه‌ای در سال ۲۰۲۱ توسط Nguyen و همکاران است که بر جذب رنگ متیل اورانژ توسط جاذب‌های کربنی پایدار به انجام رسیده است؛ در این بررسی، راندمان جذب رنگ مورد بررسی، در مدت زمان ۳۰-۰ min، بیش از ۸۲ درصد از طریق سایت‌های فعال موجود در سطح جاذب گزارش شد و بعد از گذشت ۱۲۰ min از زمان واکنش و پر

مایع است که این موضوع دلالت بر ظرفیت بالاتر جذب در دماهای پایین در جاذب اصلاح شده با NaOH دارد. در این مطالعه، ۴ ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دابینین-رادشکوویچ جهت تعیین دقیق مدل جذبی بکار رفته در حذف رنگ توسط جاذب، مورد بررسی قرار گرفت؛ بر اساس نتایج جدول ۴، مقایسه مقادیر  $R^2$  در نمودارهای ایزوترمی لانگمویر (۰/۹۹۸)، فروندلیچ (۰/۹۹۹)، تمکین (۰/۹۹۹) و دابینین-رادشکوویچ (۰/۷۸۳) مربوط به جاذب اصلاح شده با  $H_2SO_4$  نشان می‌دهد که بیشترین مقدار مربوط به ایزوترم‌های فروندلیچ و تمکین است؛ بنابراین، فرآیند جذب سطحی رنگ سولوفنیل قرمز روی جاذب اصلاح شده با  $H_2SO_4$  از ایزوترم‌های فروندلیچ و تمکین تبعیت می‌کند. مقایسه مقادیر  $R^2$  در نمودارهای ایزوترمی لانگمویر (۰/۹۷۵)، فروندلیچ (۰/۹۸۴)، تمکین (۰/۹۸۴) و دابینین-رادشکوویچ (۰/۷۰۶۸) مربوط به جاذب اصلاح شده با NaOH نشان می‌دهد که بیشترین مقدار مربوط به ایزوترم‌های فروندلیچ و تمکین است؛ بنابراین، فرآیند جذب سطحی رنگ سولوفنیل قرمز روی جاذب اصلاح شده با NaOH نیز از ایزوترم‌های فروندلیچ و تمکین تبعیت می‌کند. برازش مدل‌های ایزوترم در نتایج مطالعه مشابه انجام شده توسط Alabi و همکاران در سال ۲۰۲۴ که به بررسی جذب متیلن بلو و کنگو رد توسط جاذب بنتونیت (BEN) و اشکال اصلاح شده آن پرداختند، نشان داد که فرآیند جذب BEN را می‌توان با مدل‌های سینتیکی تمکین و فروندلیچ با ظرفیت جذب ۱۰/۶۱ و ۸/۸۳ mg/g به ترتیب برای رنگ‌های متیلن بلو و کنگو رد توصیف کرد (۴۳).

جدول ۵، مقایسه مقادیر  $R^2$  سینتیک شبه مرتبه اول (۰/۶۵۷)، شبه مرتبه دوم (۰/۹۹۷) و نفوذ درون ذره‌ای (۰/۸۸۴) نشان می‌دهد که بیشترین مقدار مربوط به سینتیک شبه مرتبه دوم است؛ بنابراین، فرآیند جذب سطحی رنگ سولوفنیل قرمز روی جاذب اصلاح شده با  $H_2SO_4$  از سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند. مقایسه مقادیر  $R^2$  در نمودارهای سینتیک شبه مرتبه اول (۰/۸۱۷)، شبه مرتبه دوم (۰/۹۹۶) و نفوذ درون

شدن سایت‌ها، تعادل جذب رخ داد (۳۸).

نمودار ۶ و نتایج مربوط به جاذب اصلاح شده با  $H_2SO_4$  نشان می‌دهد که با افزایش دما، میزان حذف رنگ و ظرفیت جذب افزایش می‌یابد؛ همچنین بر اساس داده‌های ترمودینامیک موجود در جدول ۶، آنتالپی ( $\Delta H$ ) مثبت بیانگر گرماگیر بودن واکنش جذب سطحی رنگ سولوفنیل بر روی جاذب اصلاح شده با  $H_2SO_4$  است. همچنین، با افزایش دما، میزان جذب افزایش یافته است که نشان دهنده گرماگیر بودن واکنش جذب است (۴۱).

اما در مورد جاذب اصلاح شده با NaOH برعکس این موضوع اتفاق افتاد؛ یعنی با افزایش دما، میزان حذف رنگ و ظرفیت جذب کاهش پیدا کرد؛ داده‌های ترمودینامیک موجود در جدول ۶ نیز این نتیجه را تایید می‌کند: انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G$ ) منفی نشان دهنده این است که واکنش مورد نظر خودبخودی است آنتالپی ( $\Delta H$ ) منفی و آنتروپی ( $\Delta S$ ) مثبت بیانگر واکنش گرمازا با افزایش بی‌نظمی در سطح مشترک جامد-مایع در طی فرآیند جذب سطحی رنگ سولوفنیل قرمز بر روی جاذب پودر تنه درخت انگور اصلاح شده با NaOH است. همچنین، با افزایش دما، میزان جذب کاهش یافته است که نشان دهنده گرمازا بودن واکنش جذب رنگ سولوفنیل قرمز است. با افزایش دما، از مقدار انرژی آزاد گیبس کاسته شده است که این موضوع دلالت بر ظرفیت بالاتر جذب در دماهای پایین دارد (۴۱). علت اصلی این رویداد را می‌توان به نتایج مطالعات مشابه در این زمینه تعمیم داد. براساس یافته‌های Qiu و همکاران در سال ۲۰۲۲، بسته به اینکه فرآیند جذب گرمازا یا گرماگیر باشد، دما ممکن است بر ظرفیت جذب تأثیر بگذارد. در فرآیند گرماگیر، در محدوده  $20-50^\circ C$ ، ظرفیت جذب با افزایش دما افزایش می‌یابد (۴۲). بنابراین واکنش جذب سطحی رنگ سولوفنیل بر روی جاذب اصلاح شده با  $H_2SO_4$  به دلیل افزایش راندمان حذف با افزایش میزان دما، گرماگیر بوده و این واکنش به دلیل کاهش راندمان حذف با افزایش دما در جاذب اصلاح شده با NaOH، گرمازا و با افزایش بی‌نظمی در سطح مشترک جامد-

ذره‌ای (۰/۸۵۹) نشان می‌دهد که بیشترین مقدار مربوط به سینتیک شبه مرتبه دوم است؛ بنابراین، فرآیند جذب سطحی رنگ ریمازول آبی روی جاذب اصلاح شده با NaOH نیز، از سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند. نتایج بدست آمده با یافته‌های Goscianska و همکاران (۲۰۱۷) که جذب رنگ پلی آزو سولوفنیل قرمز را بر جاذب کربن عامل دار شده با آمین بررسی نمودند، تطابق دارد؛ در این مطالعه، سینتیک جذب از مدل جنبشی شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند (۷)؛ همچنین، مطالعات سینتیکی بدست آمده از مطالعه Shahbodaghi و همکاران در سال ۲۰۲۲ که به بررسی جذب سیلیس بر نانوذرات MgO پرداختند نشان داد که فرآیند جذب با مدل جنبشی شبه مرتبه دوم مطابقت دارد (۴۴).

مقادیر بدست آمده از وا جذب رنگ سولوفنیل از روی جاذب‌های مورد بررسی با استفاده از هر سه محلول آب مقطر، (۰/۱ mol/L)  $H_2SO_4$  و (۰/۱ mol/L) NaOH بسیار ناچیز بودند؛ پس می‌توان نتیجه گرفت که رنگ جذب شده بر روی جاذب‌های مقرون به صرفه اقتصادی تهیه شده از ضایعات کشاورزی مورد بررسی، اتصالات شیمیایی قوی و پایداری داشته است.

### نتیجه‌گیری

بر اساس نتایج حاصله، برای جاذب اصلاح شده با  $H_2SO_4$ ، بالاترین میزان حذف رنگ در pH برابر با ۴، مقدار جاذب برابر با ۱ g، زمان تماس برابر با ۱۸۰ min و دمای واکنش برابر با ۵۰ °C بدست آمده است؛ در شرایط مورد بررسی، جاذب بهینه سازی شده، ۴۵ درصد از میزان رنگ موجود در محلول آبی را حذف نمود. برای جاذب اصلاح شده با NaOH نیز بالاترین میزان حذف رنگ در pH برابر با ۴، غلظت جاذب برابر با ۱ g، زمان تماس برابر با ۱۰۵ min و دمای واکنش برابر با ۲۵ °C بدست آمده است؛ ۵۰ درصد از میزان رنگ محلول آبی توسط جاذب بهینه سازی شده مذکور حذف شد.

در مطالعه حاضر، نتایج آنالیزهای دستگاهی

از پساب‌های صنعتی کمک کند. با توجه به بررسی شرایط عملیاتی حذف رنگ از طریق آب مقطر (به دلیل حذف عوامل مزاحم و کنترل دقیق شرایط)، اثر رقابتی یون‌های دیگر و ناخالصی‌های موجود در پساب‌های واقعی در نظر گرفته نشده است. با این حال، برای استفاده عملی در مقیاس صنعتی، توصیه می‌شود مطالعات بیشتری در زمینه مقیاس‌پذیری، بررسی تأثیر یون‌های رقابتی و شرایط مختلف پساب‌های واقعی انجام شود. همچنین، تحلیل اقتصادی و ارزیابی کامل محیط زیستی نیز ضروری است تا این فناوری بتواند به‌عنوان یک راه‌حل جامع در حذف آلاینده‌ها پذیرفته شود.

### ملاحظات اخلاقی

نویسندگان کلیه نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده‌ها و داده‌سازی را در این مقاله رعایت کرده‌اند.

### تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از پایان‌نامه با عنوان "امکان‌سنجی

دکترای تخصصی علوم و مهندسی محیط زیست دانشگاه  
ملایر است.

حذف ترکیبات رنگی از محلول‌های آبی با استفاده از  
جاذب‌های بهینه‌سازی شده‌ی ضایعات انگور" در مقطع

## References

1. Affat SS. Classifications, advantages, disadvantages, toxicity effects of natural and synthetic dyes: a review. University of Thi-Qar Journal of Science. 2021;8(1):130-35.
2. Fekri MH, Soleymani S, Razavi Mehr M, Saki F. Removal of methyl orange dye from aqueous solutions by SBA-16 nano mesopore and optimization of effective parameters using response surface method. Iranian Journal of Health and Environment. 2023;16(2):339-56 (in Persian).
3. Moussavi G, Khosravi R. The removal of cationic dyes from aqueous solutions by adsorption onto pistachio hull waste. Chemical Engineering Research and Design. 2011;89(10):2182-89.
4. Jadhav S, Singhal R. Polysaccharide conjugated laccase for the dye decolorization and reusability of effluent in textile industry. International Biodeterioration & Biodegradation. 2013;85:271-77.
5. Royer B, Cardoso N, Lima E, Vaghetti J, Simon N, Calvete T, et al. Applications of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions—Kinetic and equilibrium study. Journal of Hazardous Materials. 2009;164(2-3):1213-22.
6. Sen T, Afroze S, Ang H. Equilibrium, kinetics and mechanism of removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pine cone biomass of *Pinus radiata*. Water, Air, & Soil Pollution. 2011;218(1):499-515.
7. Goscianska J, Fathy NA, Aboelenin RM. Adsorption of solophenyl red 3BL polyazo dye onto amine-functionalized mesoporous carbons. Journal of Colloid and Interface Science. 2017;505:593-604.
8. Davarnejad R, Afshar S, Etehadfar P. Activated carbon blended with grape stalks powder: properties modification and its application in a dye adsorption. Arabian Journal

- of Chemistry. 2020;13(5):5463-73.
9. Dawood S, Sen TK. Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. *Water Research*. 2012;46(6):1933-46.
  10. Khan AW, Lali NS, Sabei FY, Irfan MI, Naeem-ul-Hassan M, Sher M, et al. Sunlight-assisted green synthesis of gold nanocubes using horsetail leaf extract: A highly selective colorimetric sensor for Pb<sup>2+</sup>, photocatalytic and antimicrobial agent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2024;12(3):112576.
  11. Shah A, Akhtar S, Mahmood F, Urooj S, Siddique AB, Irfan MI, et al. Fagonia arabica extract-stabilized gold nanoparticles as a highly selective colorimetric nanoprobe for Cd<sup>2+</sup> detection and as a potential photocatalytic and antibacterial agent. *Surfaces and Interfaces*. 2024;51:104556.
  12. Shahzad R, Muneer M, Khalid R, Amin HM. ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterostructured composite for the photocatalytic degradation of orange 16 reactive dye: Synergistic effect of UV irradiation and hydrogen peroxide. *Catalysts*. 2023;13(10):1328.
  13. Akhtar MS, Ali S, Zaman W. Innovative Adsorbents for Pollutant Removal: Exploring the Latest Research and Applications. *Molecules*. 2024;29(18):4317.
  14. Bekchanov D, Mukhamediev M, Yarmanov S, Lieberzeit P, Mujahid A. Functionalizing natural polymers to develop green adsorbents for wastewater treatment applications. *Carbohydrate Polymers*. 2024;323:121397.
  15. Singh N, Nagpal G, Agrawal S. Water purification by using adsorbents: a review. *Environmental Technology & Innovation*. 2018;11:187-240.
  16. Hokkanen S, Bhatnagar A, Sillanpaa M. A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity. *Water Research*. 2016;91:156-73.
  17. Schwantes D, Gonçalves A, De Varennes A, Braccini A. Modified grape stem as a renewable adsorbent for cadmium removal. *Water Science and Technology*. 2018;78(11):2308-20.
  18. Farinella N, Matos G, Arruda M. Grape bagasse as a potential biosorbent of metals in effluent treatments. *Bioresource Technology*. 2007;98(10):1940-46.
  19. Demiral H, Güngör C. Adsorption of copper (II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from grape bagasse. *Journal of Cleaner Production*. 2016;124:103-13.
  20. Makris D, Boskou G, Andrikopoulos N. Polyphenolic content and in vitro antioxidant characteristics of wine industry and other agri-food solid waste extracts. *Journal of Food Composition and Analysis*. 2007;20(2):125-32.
  21. Zuniga Muro N, Bonilla Petriciolet A, Mendoza Castillo D, Reynel Avila H, Duran

- Valle C, Ghalla H, et al. Recovery of grape waste for the preparation of adsorbents for water treatment: Mercury removal Journal of Environmental Chemical Engineering. 2020;8(3):103738.
22. Balasundram N, Sundram K, Samman S. Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: Antioxidant activity, occurrence, and potential uses. Food Chemistry. 2006;99(1):191-203.
23. Awogbemi O, Von Kallon DV. Progress in agricultural waste derived biochar as adsorbents for wastewater treatment. Applied Surface Science Advances. 2023;18:100518.
24. Lam SS, Liew RK, Cheng CK, Rasit N, Ooi CK, Ma NL, et al. Pyrolysis production of fruit peel biochar for potential use in treatment of palm oil mill effluent. Journal of Environmental Management. 2018;213:400-08.
25. Sohaimi K, Ngadi N, Mat H, Inuwa I, Wong S. Synthesis, characterization and application of textile sludge biochars for oil removal. Journal of Environmental Chemical Engineering. 2017;5(2):1415-22.
26. Ghafoori M, Cheraghi M, Sadr MK, Lorestani B, Sobhanardakani S. Magnetite graphene oxide modified with  $\beta$ -cyclodextrin as an effective adsorbent for the removal of methotrexate and doxorubicin hydrochloride from water. Environmental Science and Pollution Research. 2022;29(23):35012-24.
27. Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. Journal of the American Chemical Society. 1918;40(9):1361-403.
28. Freundlich H, Heller W. The adsorption of cis-and trans-azobenzene. Journal of the American Chemical Society. 1939;61(8):2228-30.
29. Temkin MJ, Pyzhev V. Recent modifications to Langmuir isotherms. Acta Physical Chemistry. 1940;12:217-22.
30. Ghafoori M, Cheraghi M, Kiani Sadr M, Lorestani B, Sobhanardakani S. Removal of tetracycline from aqueous solution using magnetite graphene oxide modified with  $\beta$ -cyclodextrin as a novel adsorbent: equilibrium and kinetic studies. Iranian Journal of Health and Environment. 2023;16(2):257-72.
31. En-Oon P, Sansunon P, Piyamongkala K. Adsorption of direct red 80 dye from solution by sugarcane bagasse and modified sugarcane bagasse as adsorbents. Materials Science Forum. 2016;872:175-80.
32. Ardejani FD, Badii K, Limaee NY, Mahmoodi N, Arami M, Shafaei S, et al. Numerical modelling and laboratory studies on the removal of Direct Red 23 and Direct Red 80 dyes from textile effluents using orange peel, a low-cost adsorbent. Dyes and Pigments. 2007;73(2):178-85.
33. Zhou Y, Gao B, Zimmerman AR, Chen H, Zhang M, Cao X. Biochar-supported zerovalent iron for removal of various contaminants from

- aqueous solutions. *Bioresource Technology*. 2014;152:538-42.
34. Masoudian N, Rajabi M, Ghaedi M. Titanium oxide nanoparticles loaded onto activated carbon prepared from bio-waste watermelon rind for the efficient ultrasonic-assisted adsorption of congo red and phenol red dyes from wastewaters. *Polyhedron*. 2019;173:114105.
35. Aljohani MM, Al Qahtani SD, Alshareef M, El Desouky MG, El Bindary AA, El Metwaly NM, et al. Highly efficient adsorption and removal bio-staining dye from industrial wastewater onto mesoporous Ag-MOFs. *Process Safety and Environmental Protection*. 2023;172:395-407.
36. Hassan MM, Carr CM. Biomass-derived porous carbonaceous materials and their composites as adsorbents for cationic and anionic dyes: A review. *Chemosphere*. 2021;265:129087.
37. Bijari M, Younesi H. Mesoporous activated carbon production from lignocellulose waste for removing reactive dyes Blue 19 and Blue 21 from aqueous solution. *Modares Civil Engineering journal*. 2018;18(5):18-30 (in Persian).
38. Nguyen XC, Nguyen TTH, Nguyen THC, Van Le Q, Vo TYB, Tran TCP, et al. Sustainable carbonaceous biochar adsorbents derived from agro-wastes and invasive plants for cation dye adsorption from water. *Chemosphere*. 2021;282:131009.
39. Nandiyanto ABD, Oktiani R, Ragadhita R. How to read and interpret FTIR spectroscopy of organic material. *Indonesian Journal of Science and Technology*. 2019;4(1):97-118.
40. Bulgariu L, Escudero LB, Bello OS, Iqbal M, Nisar J, Adegoke KA, et al. The utilization of leaf-based adsorbents for dyes removal: A review. *Journal of Molecular Liquids*. 2019;276:728-47.
41. Al Asadi ST, Al Qaim FF, Al Saedi HFS, Deyab IF, Kamyab H, Chelliapan S. Adsorption of methylene blue dye from aqueous solution using low-cost adsorbent: kinetic, isotherm adsorption, and thermodynamic studies. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2023;195(6):676.
42. Qiu B, Shao Q, Shi J, Yang C, Chu H. Application of biochar for the adsorption of organic pollutants from wastewater: Modification strategies, mechanisms and challenges. *Separation and Purification Technology*. 2022;300:121925.
43. Alabi AH, Ibe KK, Abi P, Olanrewaju CA, Oladoye PO, Obayomi KS. Calcined biomass-bentonite composites as eco-friendly adsorbents for the treatment of toxic anionic and cationic dye wastewater. *Results in Surfaces and Interfaces*. 2024;16:100279.
44. Shahbodaghi N, Afzali D, Fayazi M. Adsorption of silica from aqueous solution onto magnesium oxide nanoparticle: kinetic

and equilibrium studies. Iranian Journal of Health and Environment. 2022;15(1):137-52 (in Persian).



Available online: <https://ijhe.tums.ac.ir>

Original Article



## Equilibrium and kinetic investigation of solophenyl dye removal from aqueous solution using cellulose adsorbents

Hanieh Mirbolooki<sup>1</sup>, Shahriar Mahdavi<sup>2\*</sup>, Eisa Solgi<sup>3</sup>, Babak Razdar<sup>4</sup>, Mahboubeh Zarabi<sup>5</sup>, Davoud Akhzari<sup>6</sup>

1- Department of Environmental Science, Research Institute of Grape and Raisin (RIGR), Malayer University, Malayer, Iran

2- Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Malayer University, Malayer, Iran

3- Department of Environment, Faculty of Natural Resources and Environment, Malayer University, Malayer, Iran

4- Department of REgional Models and geo-Hydrological Impacts Division (REMHI), Euro-Mediterranean Center on Climate Change (CMCC), Caserta, Italy

5- Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Malayer University, Malayer, Iran

6- Department of Nature Engineering, Faculty of Natural Resources and Environment, Malayer University, Malayer, Iran

### ARTICLE INFORMATION:

**Received:** 12 November 2024

**Revised:** 27 January 2025

**Accepted:** 02 February 2025

**Published:** 08 March 2025

**Keywords:** Modified cellulose adsorbent, Solophenyl dye, Absorption models, Aqueous solution

**\*Corresponding Author:**

sh.mahdavi@malayeru.ac.ir

### ABSTRACT

**Background and Objective:** Dyes are among the most widespread pollutants found in industrial wastewater. The aim of this study is to investigate the potential of vineyard wood waste as a green adsorbent for the removal of polyazo solophenyl dye from aquatic environments.

**Materials and Methods:** In this laboratory research, two forms of adsorbents modified with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NaOH were used. Data obtained from dye adsorption in synthetic solutions were fitted to isotherm, kinetic, and thermodynamic models, with all calculations performed using Excel software. Zeta potential analysis, along with FTIR, BET, and FESEM-EDS instrumental analyses, was conducted to determine the properties of the adsorbent. Additionally, the desorption rates of the adsorbents were analyzed.

**Results:** The results showed that the highest color removal efficiency for the adsorbent modified with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> was achieved at a contact time of 180 minutes and a reaction temperature of 50 °C, while for the adsorbent modified with NaOH, the highest efficiency was observed at a contact time of 105 minutes and a reaction temperature of 25 °C. For both adsorbents, the optimal pH was 4, and the optimal adsorbent dosage was 1 g. The adsorption data for both modified adsorbents followed the pseudo-second-order kinetic model, while the equilibrium data aligned with the Freundlich and Temkin isotherm models. The adsorption capacities were found to be 22.27 mg/g and 9.87 mg/g for the adsorbents modified with acid and base, respectively, under optimal conditions.

**Conclusion:** This study introduces a novel, low-cost adsorbent derived from natural waste for water pollution removal, transforming the current approach into a cost-effective and eco-friendly solution.

Please cite this article as: Mirbolooki H, Mahdavi Sh, Solgi E, Razdar B, Zarabi M, Akhzari D. Equilibrium and kinetic investigation of solophenyl dye removal from aqueous solution using cellulose adsorbents. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2025;17(4):845-70.

