

بررسی کاربرد طراحی آزمایش در حذف رنگ متیلن بلو از محلول آبی توسط کربن فعال عامل دار شده نسترن وحشی

سمیه مشهدی*، مریم قاسمی

باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان واحد اراک - دانشگاه آزاد اسلامی - اراک - ایران

چکیده: هدف از این مطالعه ارزیابی عملکرد کربن فعال میوه نسترن وحشی عامل دار شده با تترا اتیلن پنتا آمین است که توسط موج های مایکروویو برای حذف رنگ متیلن بلو از محلول آبی تهیه شده است. بررسی ویژگی های ساختاری و ریخت شناسی جاذب فعال شده با استفاده از فناوری های گوناگون تجزیه ای مانند طیف سنجی فرسرخ تبدیل فوریه و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی انجام شد. ریخت شناسی سطح و وضعیت فیزیکی سطح جاذب، ریخت شناسی متخلخلی را نشان می دهد که دارای منافذ متعدد و عمیق مناسب برای جذب رنگ است. از طراحی آزمایش تاگوچی برای یافتن بهترین شرایط برای حذف رنگ متیلن بلو از محلول آبی استفاده شد. اثر متقابل پارامترهای گوناگون مانند pH، دوز جاذب، زمان واکنش، غلظت اولیه رنگ و درجه گرما، در ۳ سطح گوناگون با استفاده از روش تاگوچی ۲۷L مورد بررسی قرار گرفت. تجزیه و تحلیل داده ها با استفاده از واریانس یک طرفه و محاسبه سرعت سیگنال به نویز انجام شد. بر اساس نسبت سیگنال به نویز، شرایط بهینه فرایند pH برابر ۴، دوز جاذب ۰/۰۳ گرم، زمان تماس ۳۰ دقیقه، غلظت اولیه مگابایت ۲۵ میلی گرم در لیتر و دمای ۲۹۸ کلورین بود. با توجه به نتیجه های واریانس یک طرفه، تأثیر فاکتورهای قابل کنترل به ترتیب نزولی عبارت اند از pH < دز جاذب < دما < غلظت اولیه رنگ < زمان تماس. علاوه بر این، رفتار جذب این جاذب به خوبی با مدل هم دما لانگمیر و مدل جنبشی شبه دوم مطابقت دارد. کل فرایند جذب رنگ متیلن بلو بر روی این جاذب در شرایط استاندارد به صورت خود به خودی و گرمازا است.

واژگان کلیدی: متیلن بلو، حذف، کربن فعال، طراحی آزمایش، نسترن وحشی.

KEYWORDS: Methylene blue, Removal, Active carbon, Design of Experiments, Rosa canina L.

مقدمه

نمود. از محدودیت ها و مشکل های این روش ها، هزینه بالا، تولید مقدار زیاد لجن و سرانجام ایجاد آلودگی های ثانویه می باشد. امروزه هنوز دستیابی به روش های اقتصادی تصفیه آب و پساب یکی از بحث های مهم در بین متخصصین این امر می باشد. استفاده از روش های ساده و ارزان قیمت همواره مورد توجه پژوهشگران و صاحبان صنایع بوده است [۱۲-۴]. یکی از این روش ها، روش

رنگ های نساجی و دیگر مواد رنگی صنعتی یکی از بزرگ ترین ترکیب های آلی را تشکیل می دهند که خطرهای زیست محیطی را به دنبال دارد. بنابراین لازم است که این گونه پساب ها پیش از تخلیه به محیط با استفاده از روش های موثر تصفیه قرار گیرند [۱-۳]. برای حذف مواد رنگزا می توان از روش های فیزیکی و شیمیایی نظیر شناورسازی، انعقاد، ته نشینی، جداسازی و ... استفاده

*عهده دار مکاتبات

+Email: somayemashhadi@gmail.com

به بستر کربن فعال می‌رسانند و آن را در ذره‌های کربن ذخیره می‌کنند. این انرژی از روش چرخش دوقطبی و هدایت یونی در داخل ذره‌ها به گرما تبدیل می‌شود. گرمایش میکروویو دارای برتری‌های افزایش سریع دما، توزیع دمای یکنواخت، دمای فعال‌سازی پایین و صرفه جویی انرژی بیش از روش گرمادهی معمولی، راه اندازی و خاموش کردن فوری، بهبود ایمنی و بهبود کارایی است. بنابراین، این ویژگی‌ها باعث می‌شود که فرایند به کمک میکروویو به عنوان روشی برتر نسبت به سایرین به عنوان همزن مغناطیسی اعمال شود و یک تکنولوژی مناسب برای اصلاح کربن فعال باشد [۳۵-۳۰].

در اغلب صنایع، کاربرد صحیح و مؤثر طراحی آزمایش‌ها کلید افزایش بازدهی، کاهش تغییرپذیری، کاهش زمان‌های تأخیر در طراحی و توسعه فرآورده‌های بهتر و در نتیجه رضایت مشتری محسوب می‌شود. پژوهشگران برای شناخت پدیده‌ها، آزمایش‌هایی را انجام می‌دهند تا حقیقتی را در مورد سامانه یا فرایندی کشف کنند. انجام آزمایش همواره متضمن هزینه و زمان است. از این رو انجام آزمایش‌های مؤثر که با صرف حداقل هزینه و زمان بیش‌ترین اطلاعات را به دست بدهد آرمان هر مهندس یا پژوهشگر است. استفاده صحیح از روش‌های طراحی آزمایش‌های آماری می‌تواند باعث سهولت در مرحله‌های طراحی و تولید فرآورده‌های جدید و بهبود فرآورده‌های موجود شود. دانش طراحی آزمایش ابزاری قدرتمند برای مهندسين و مدیرانی است که می‌خواهند فرآورده‌های خود را با کیفیت عالی و کم‌ترین هزینه طراحی و یا تولید نمایند. به عنوان حقیقتی انکارناپذیر، صنعت به اهمیت روز افزون کیفیت پی برده است. در هر آزمایش نتیجه‌هایی که می‌توان استخراج کرد در سطح وسیع وابسته به روشی است که داده‌ها جمع‌آوری شده‌اند. طراحی آزمایش‌ها، دستکاری سیستماتیک تعدادی از متغیرهاست که در آن، تأثیر این دستکاری‌ها ارزیابی می‌گردند و از روی آن‌ها نتیجه‌گیری شده، نتیجه‌های به دست آمده پیاده سازی می‌شوند [۳۶،۳۷]. روش تاگوچی به عنوان یک ابزار آماری و طراحی مفید، یک روش بهینه سازی چند متغیره است که هزینه آزمایش‌ها و زمان بررسی تجربی را کاهش می‌دهد و اطلاعات بیش‌تری در مورد کل فرایند ارائه می‌دهد [۳۷،۳۸]. با این حال، مطالعه‌های کمی در مورد استفاده از روش آماری تاگوچی در زمینه حذف رنگ از محلول‌های آبی و پساب گزارش شده است.

در این پژوهش، نخست کربن فعال از میوه نسترن وحشی (*Rosa canina-L*) با استفاده از اسید سولفوریک غلیظ تولید شد و سپس آمین‌دار کردن سطح این جاذب زیستی توسط تترا اتیلن پنتا آمین و موج‌های میکروویو، انجام شد [۳۸،۳۹]. ساختار جاذب تهیه

جذب سطحی می‌باشد. پیش از این در تصفیه پساب از فرایند جذب سطحی به طور گسترده استفاده نمی‌شده است، اما نیاز به کیفیت بالاتر خروجی پساب تصفیه شده، به بررسی عمیق و گسترده از فرایند جذب سطحی شده است. فناوری جذب با کربن فعال به عنوان یکی از فناوری‌های کنترلی موجود پذیرفته شده است. کربن‌های فعال به عنوان جاذب‌های حیاتی در صنایع شناخته شده‌اند و کاربردهای گسترده‌ای با توجه به قابلیت جذب گازها و مایع‌های مزاحم دارند و می‌توان از آن‌ها برای تصفیه و پاکسازی و حتی بازیافت مواد شیمیایی استفاده نمود. کربن‌های فعال به دلیل ویژگی‌های یگانه و همچنین قیمت پایین در مقایسه با جاذب‌های غیرآلی مانند زئولیت از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می‌باشند. کربن‌های فعال شده به دلیل مساحت گسترده آن‌ها، ساختار منفذی، ظرفیت جذب بالا و قابلیت فعال‌سازی مجدد سطح، یک ماده یگانه می‌باشند [۱۹-۱۳].

اصلاح یا عامل‌دار کردن سطوح کربنی باعث افزایش جذب سطحی توسط گروه‌های عاملی سطح جاذب و ترکیب رنگ می‌شود. آماده‌سازی کربن فعال را می‌توان از انواع گوناگونی از مواد در شرایط گوناگون انجام داد. عامل‌دار کردن کربن فعال از روش افزایش فعل و انفعال‌های بین سطحی شامل پیوندهای شیمیایی، فیزیکی، یا مکانیکی سطوح کربنی اصلاح شده و زمینه اتفاق می‌افتد. فعال‌سازی با دو روش به دست می‌آید: فعال‌سازی فیزیکی یا فعال‌سازی شیمیایی. فعال‌سازی فیزیکی یک فرایند دو مرحله‌ای است که شامل کربن‌سازی یک ماده کربنی و به دنبال آن فعال شدن ذغال به دست آمده در دمای بالا است. در فعال‌سازی شیمیایی، فرایند با مخلوط شدن پیش ماده با عامل‌های فعال کننده شیمیایی مانند اسید فسفریک، کلرید روی یا اسید سولفوریک انجام می‌شود. عملکرد سطحی کربن فعال می‌تواند ویژگی‌های جذب مانند واکنش پذیری و گزینش پذیری سطح کربن فعال را تغییر دهد. تعدادی از مطالعه‌ها بر روی اصلاح سطح کربن فعال با پیوند معرف‌های آلی گوناگون مانند اتیلن دی آمین، پلی (N، N-دی متیل آمینو اتیل متاکریلات)، ستیل تری متیل آمونیوم برومید و ۳-آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان انجام شده است [۲۰-۳۰]. فرایندهای گوناگونی برای عامل‌دار کردن و بهبود ویژگی‌های آن‌ها انجام می‌شود. استفاده از موج‌های میکروویو برای فعال‌سازی جاذب به عنوان یک روش جدید و سازگار با طبیعت شناخته شده است. گرمایش میکروویو برای تهیه و بازسازی کربن فعال موفقیت آمیز بوده است. پرتوهای میکروویو دارای ویژگی‌های الکتریکی و مغناطیسی هستند. موج‌های میکروویو انرژی را مستقیماً

۱۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت برای فعال شدن قرار داده شد. مواد کربنیزه شده با آب مقطر شسته شد و کربن فعال به دست آمده در یک محلول ۱٪ سدیم بی کربنات^۴ غوطه ور شد تا اسید باقی مانده حذف شود و pH کربن فعال به ۶/۵ برسد. پس از آن به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس نگهداری شد. ذره‌ها با استفاده از یک الک به اندازه یکنواخت ۰/۱۲۵ میلی‌متر دانه بندی شد. ۳/۵ گرم از کربن فعال میوه نسترن وحشی با ۵۰ میلی‌لیتر از حلال حاوی آب دیونیزه شده / اتانول (۲۵:۲۵) برای ۳۰ دقیقه مخلوط شد. سپس ۲/۵ گرم تترا اتیلن پنتامین به مخلوط افزوده شد و آنگاه به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفوژ شد. مخلوط تحت پرتو مایکروویو با قدرت خروجی ۵۰۰ وات به مدت ۲۰ دقیقه گرم شد. جاذب تهیه شده با آب شسته شد تا pH آن خنثی شود. آنگاه به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۵۰ درجه سلسیوس خشک شد و برای مطالعه بیش‌تر مورد استفاده قرار گرفت [۲۰].

روش اندازه‌گیری درصد جذب

برای محاسبه درصد جذب یا حذف رنگ (R %) از معادله زیر استفاده می‌شود:

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (1)$$

$$\% R = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \times 100 \quad (2)$$

q_e مقدار رنگ جذب شده به ازای واحد وزن جاذب (میلی‌گرم بر گرم)، C_0 و C_e به ترتیب غلظت‌های اولیه و تعادلی محلول رنگ، m وزن جاذب، V حجم محلول (لیتر) و R % مقدار درصد حذف رنگ می‌باشد [۲۰].

طراحی آزمایش‌ها با استفاده از مدل تاگوچی

بررسی پارامترهای دوز جاذب، pH، زمان واکنش (زمان رسیدن به تعادل)، غلظت اولیه رنگ و دما با توجه به تاثیر آن‌ها روی جذب و با اندازه‌گیری توسط روش اسپکتروفتومتری انجام گرفت. در ابتدا این ۵ پارامتر به عنوان آرایه‌ها انتخاب شدند و برای هر کدام ۳ سطح تعیین شد. تمامی این اطلاعات برای استفاده در مدل تاگوچی به صورت جدول زیر آرایه شد. انتخاب حدود پارامترهای موثر بر اساس یک سری تست‌های تجربی صورت گرفت. لازم به ذکر است

شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی و طیف سنجی فروسرخ دستگاه تبدیل فوریه بررسی شد. در ادامه، طراحی آزمایش به روش تاگوچی [۴۰] در بررسی کارایی جاذب فوق، مورد بررسی قرار گرفت. روش آماری تاگوچی با آرایه متعامد^۱ L_{27} برای یافتن پارامترهای بهینه در حذف رنگ متیلن بلو با استفاده از جاذب عامل‌دار شده استفاده شد. فناوری آنالیز واریانس و نسبت سیگنال به نویز^۲ برای شناسایی موثرترین پارامترها در راندمان حذف رنگ از محلول‌های آبی با استفاده از جاذب استفاده شد. تأثیر چندین پارامتر تأثیرگذار بر جذب مانند زمان تماس، غلظت اولیه رنگ، دما، pH و دوز جاذب از روش آزمایش‌های جذب بررسی شد. علاوه بر این، مطالعه‌های هم‌دما، سینتیک و ترمودینامیکی جذب برای یافتن مکانیسم جذب و کارایی جاذب انجام شد.

بخش تجربی

مواد شیمیایی و دستگاه‌های مورد استفاده

تمامی مواد شیمیایی مورد استفاده در این مطالعه از شرکت مرک با درجه خلوص تجزیه‌ای^۳ خریداری شد. آزمایش‌ها در یک سامانه ناپیوسته، در ظروف درب‌دار به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر انجام شد. محلول استاندارد ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر متیلن بلو با استفاده از آب مقطر دوبار تقطیر شده تهیه شد و سایر غلظت‌های مورد نیاز محلول رنگ با روش رقیق‌سازی متوالی از محلول مادر ساخته شدند. برای تنظیم pH، از محلول‌های سولفوریک اسید ۰/۱ مولار و سود ۰/۱ مولار استفاده شد. ساختار سطح و ویژگی‌های ریخت شناسی با استفاده از یک میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی و گروه‌های عاملی با استفاده از دستگاه طیف سنجی فروسرخ دستگاه تبدیل فوریه تعیین شدند. پیش و پس از واکنش جذب، نمونه‌های محلول‌ها با استفاده از اسپکتروفتومتر مرئی-فرابنفش مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. اندازه‌گیری جذب متیلن بلو در طول موج ۶۶۳ نانومتر صورت گرفت. سایر دستگاه‌ها عبارت‌اند از: همزن چرخشی، کاغذ صافی، ترازوی دیجیتال، کوره، آون و دستگاه مایکروویو [۲۰].

روش تهیه کربن فعال میوه نسترن وحشی، عامل‌دار شده با تترا اتیلن

پنتامین با استفاده از روش مایکروویو

به طور خلاصه، ۵۰ گرم میوه نسترن وحشی خشک، خرد شده و آغشته به سولفوریک اسید غلیظ شد و سپس در یک آون در دمای

(۱) Orthogonal array

(۳) Regent grade

(۲) ANOVA & S/N

(۴) NaHCO_3

جدول ۱- آرایه‌های کنترل با سطوح گوناگون آن‌ها

فاکتور	پارامتر	واحد	سطوح انتخابی		
			سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳
A	pH	-	۲	۴	۶
B	دوز جاذب	گرم	۰/۰۰۵	۰/۰۱	۰/۰۳
C	زمان واکنش	دقیقه	۱	۱۵	۳۰
D	غلظت اولیه رنگ	میلی‌گرم بر لیتر	۲۵	۴۵	۶۵
E	دما	کلوین	۲۹۸	۳۱۸	۳۳۸

که از این جاذب در پژوهش دیگری نیز استفاده شده بود، در نتیجه حدود پارامترهای موثر با توجه به تجربه پیشین با چند تست ساده درون آزمایشگاه تعیین شد [۲۰].

در مدل تاگوچی برای تحلیل دقیق آماری نتیجه‌ها از یک تابع پاسخ تبدیل یافته که به صورت نسبت علامت هر اثر یا سیگنال (S) به اثرهای به وجود آمده از خطا یا نویز (N) تعریف می‌شود، استفاده می‌شود. در این مطالعه پاسخ در نظر گرفته شده درصد حذف رنگ می‌باشد. نسبت سیگنال به نویز (S/N) با استفاده از معادله زیر تعیین می‌شود:

$$\frac{S}{N} = -10 \log \frac{\left(\frac{1}{y_1^2} + \frac{1}{y_2^2} + \dots + \frac{1}{y_n^2}\right)}{n} \quad (3)$$

که در این معادله y_n مقدار پاسخ اندازه‌گیری شده برای هر آزمایش در هر آزمون و n تعداد تکرار آزمایش‌ها می‌باشد. در جدول ۳، چگونگی انجام آزمایش‌ها بر مبنای طرح L_{27} بیان شده است. در این مطالعه، طراحی، تحلیل آزمایش‌ها و تعیین سطح بهینه با استفاده از نرم افزار صورت گرفت. راندمان حذف رنگ با توجه به ترکیب آزمایش‌های پیشنهادی به دست آمد و پاسخ هر آزمایش با استفاده از معادله (۳)، به نرخ سیگنال به نویز (S/N) تبدیل و برای هر تست مشخص شد [۴۱].

بررسی هم‌دما جذب

پس از به دست آوردن شرایط بهینه برای انجام آزمایش‌ها، در این مرحله ۵۰ میلی‌لیتر از محلول رنگی با غلظت اولیه ۶۵-۲۵ میلی‌گرم بر لیتر در تماس با مقدار بهینه از جاذب قرار گرفت. پس از گذشت مدت زمان واکنش، محلول‌ها صاف و سپس جذب نمونه‌ها توسط دستگاه اسپکتروفتومتری اندازه‌گیری شد.

بررسی سینتیک جذب

برای بررسی این دسته از آزمایش‌ها، ابتدا نمونه‌هایی به حجم ۵۰ میلی‌لیتر از محلول با غلظت بهینه در تماس با مقدار بهینه از

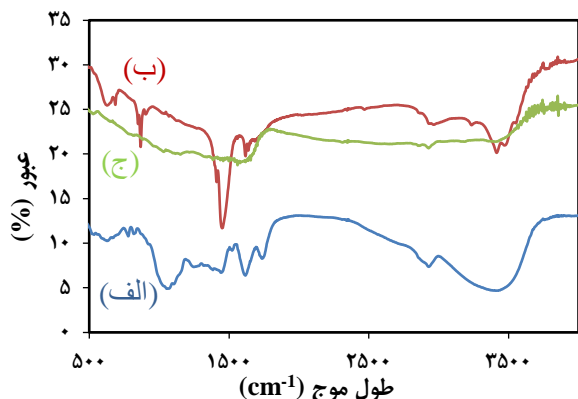
جدول ۲- مرحله‌های انجام آزمایش به روش تاگوچی

آزمون	PH	دوز جاذب (گرم)	زمان واکنش (دقیقه)	غلظت اولیه (لیتر / میلی‌گرم)	دما (کلوین)
۱	۲	۰/۰۰۵	۱	۱۵	۲۹۸
۲	۲	۰/۰۰۵	۱	۱۵	۳۱۸
۳	۲	۰/۰۰۵	۱	۱۵	۳۳۸
۴	۲	۰/۰۱	۱۵	۴۵	۲۹۸
۵	۲	۰/۰۱	۱۵	۴۵	۳۱۸
۶	۲	۰/۰۱	۱۵	۴۵	۳۳۸
۷	۲	۰/۰۳	۳۰	۶۵	۲۹۸
۸	۲	۰/۰۳	۳۰	۶۵	۳۱۸
۹	۲	۰/۰۳	۳۰	۶۵	۳۳۸
۱۰	۴	۰/۰۰۵	۱۵	۶۵	۲۹۸
۱۱	۴	۰/۰۰۵	۱۵	۶۵	۳۱۸
۱۲	۴	۰/۰۰۵	۱۵	۶۵	۳۳۸
۱۳	۴	۰/۰۱	۳۰	۱۵	۲۹۸
۱۴	۴	۰/۰۱	۳۰	۱۵	۳۱۸
۱۵	۴	۰/۰۱	۳۰	۱۵	۳۳۸
۱۶	۴	۰/۰۳	۱	۴۵	۲۹۸
۱۷	۴	۰/۰۳	۱	۴۵	۳۱۸
۱۸	۴	۰/۰۳	۱	۴۵	۳۳۸
۱۹	۶	۰/۰۰۵	۳۰	۴۵	۲۹۸
۲۰	۶	۰/۰۰۵	۳۰	۴۵	۳۱۸
۲۱	۶	۰/۰۰۵	۳۰	۴۵	۳۳۸
۲۲	۶	۰/۰۱	۱	۶۵	۲۹۸
۲۳	۶	۰/۰۱	۱	۶۵	۳۱۸
۲۴	۶	۰/۰۱	۱	۶۵	۳۳۸
۲۵	۶	۰/۰۳	۱۵	۱۵	۲۹۸
۲۶	۶	۰/۰۳	۱۵	۱۵	۳۱۸
۲۷	۶	۰/۰۳	۱۵	۱۵	۳۳۸

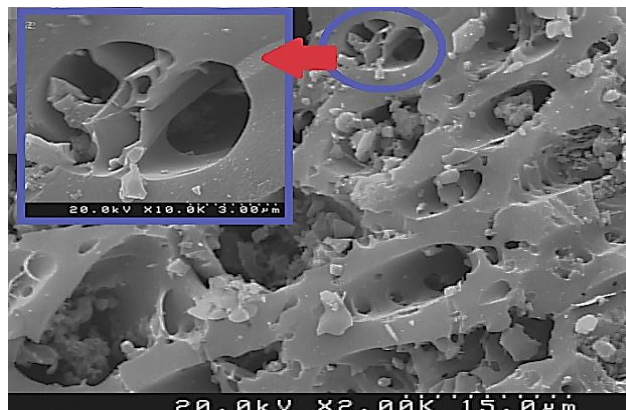
جاذب در زمان‌های تماس گوناگون گرفتند. هر نمونه از محلول پس از گذشت زمانی مشخص، صاف شد و جذب نمونه‌ها توسط دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد.

بررسی ترمودینامیک جذب

در بررسی تأثیر پارامتر دما بر میزان جذب، ۳ نمونه محلول به حجم ۵۰ میلی‌لیتر با غلظت بهینه از رنگ متیلن بلو در تماس با مقدار بهینه از جاذب در سه دمای گوناگون قرار گرفتند. پس از گذشت زمان تماس معین و صاف کردن محلول‌ها، جذب محلول زیر صافی اندازه‌گیری شد.



شکل ۲ - تصویر طیف سنجی فروسرخ از (الف): میوه نسترن وحشی به صورت خام، (ب): میوه نسترن وحشی فعال شده با اسید سولفوریک و (ج): میوه نسترن وحشی فعال آمین دار شده



شکل ۱ - تصویر میکروسکوپ الکترونی از کربن فعال آمین دار شده میوه نسترن وحشی به روش مایکروویو

نتیجه‌ها و بحث

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و الگوی طیف زیر قرمز

ویژگی‌های ریخت شناسی و ساختاری جاذب با استفاده از فناوری‌های تجزیه‌ای طیف سنجی فروسرخ دستگاه تبدیل فوریه و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی انجام شد. آنالیز طیف سنجی فروسرخ در بازه ۴۰۰-۶۰۰ سانتی‌متر اندازه‌گیری شد و به این منظور، پودر پتاسیم برمید برای آماده‌سازی نمونه مورد استفاده قرار گرفت. تصویر میکروسکوپ الکترونی از کربن فعال آمین دار شده میوه نسترن وحشی به روش مایکروویو در شکل ۱ نشان داده شده است. ویژگی‌های بافتی سطح جاذب، ریخت شناسی متخلخل را نشان می‌دهد که دارای روزه‌های بسیار و عمیق، مناسب برای جذب رنگ می‌باشد. شکل ۲ طیف فروسرخ دستگاه تبدیل فوریه را در نمونه‌ای از (الف): میوه نسترن وحشی به صورت خام، (ب): به صورت فعال شده با اسید سولفوریک اسید و (ج): به صورت کربن فعال آمین دار شده نشان می‌دهد. نوارهای اصلی در طیف فروسرخ دستگاه تبدیل فوریه از میوه‌های نسترن وحشی در حدود ۳۴۵۰، ۲۹۳۰، ۱۶۱۴، ۱۴۵۱، ۱۰۷۲ و ۷۷۷ سانتی‌متر به ترتیب مربوط به حالت کششی O-H گروه هیدروکسیل، کشش C-H در متیل و گروه‌های متیلن، کشش C-C اولفین‌ها، ارتعاش خمشی C-H در گروه‌های متیل، ارتعاش C-O (در لاکتون‌ها) و کشش خمشی خارج از صفحه C-H آروماتیک می‌باشد [۲۰].

شکل ۲ (ب) طیف به دست آمده از طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوریه میوه نسترن وحشی را پس از فعال‌سازی با اسید سولفوریک نشان می‌دهد. پیک‌های تیز در ۳۴۰۵ و ۱۴۴۴ سانتی‌متر به ترتیب

به گروه‌های O-H و ارتعاش خمشی C-H مربوط می‌شود. باندهای ۸۶۶ و ۶۱۹ سانتی‌متر به ترتیب مربوط به خمش و کشش خارج از صفحه OH- و H- می‌باشند. با توجه به نمودار ۲ (ج)، پس از آمین‌دار کردن سطح جاذب، پیک‌های اصلی در ۲۹۳۲ و ۱۶۶۰-۱۵۶۰ به ترتیب مربوط به کشش C-H در گروه‌های متیل و متیلن و گروه‌های N-H (پیوند آمید -CONH-) است. پیک بازه ۱۰۲۰-۱۲۳۰ به خاطر پیوند C-N ایجاد می‌شود. پیک در بازه ۲۹۳۲ که مربوط به ارتعاش خمشی C-H در جاذب فعال شده با اسید سولفوریک بود، در طیف جاذب آمین دار شده تقریباً وجود نداشت. حضور پیک‌های جدید مربوط به کشش‌های N-H و C-N آمین‌دار کردن موفق این جاذب را تایید می‌کند [۲۰].

طراحی مدل تاگوچی و بررسی تأثیر پارامترها

پس از طراحی آزمایش با روش تاگوچی، برای ۵ پارامتر به تعداد ۲۷ مرحله آزمایش توسط طرح L_{27} طبق ترکیب ارایه شده انجام شد. همان‌گونه که نتیجه‌ها نشان داد بیش‌ترین نسبت سیگنال به نویز مربوط به آزمایش شماره ۱۳ است.

راندمان حذف رنگ متیلن بلو با توجه به ترکیب آزمایش‌های پیشنهادی به دست آمد و پاسخ هر آزمایش به نرخ S/N تبدیل و برای هر تست مشخص شد (جدول ۳). برای تعیین شرایط بهینه هر فاکتور (بیشینه نرخ میانگین S/N هر فاکتور از بین ۳ سطح) و بیش‌بینی ۵ فاکتور بهینه بر اساس روش‌های تحلیلی و آنالیز، میانگین نرخ S/N هر فاکتور^۱ در ۳ سطح اندازه‌گیری و بیش‌ترین

(۱) mean of S/N ratio

جدول ۳ - ترکیب آزمایش‌های پیشنهاد شده توسط روش تاگوچی و نتیجه‌های به‌دست آمده

شماره آزمون	pH	دوز جاذب (گرم)	زمان واکنش (دقیقه)	غلظت اولیه (لیتر/میلی‌گرم)	دما (کلوین)	درصد حذف	S/N
۱	۲	۰/۰۰۵	۱	۲۵	۲۹۸	۸۳/۶۰	۳۸/۴۴
۲	۲	۰/۰۰۵	۱	۲۵	۳۱۸	۸۲/۱۰	۳۸/۲۹
۳	۲	۰/۰۰۵	۱	۲۵	۳۳۸	۸۰/۰۹	۳۸/۰۷
۴	۲	۰/۰۱	۱۵	۴۵	۲۹۸	۸۷/۶۳	۳۸/۸۵
۵	۲	۰/۰۱	۱۵	۴۵	۳۱۸	۸۶/۶۰	۳۸/۷۵
۶	۲	۰/۰۱	۱۵	۴۵	۳۳۸	۸۴/۹۰	۳۸/۵۸
۷	۲	۰/۰۳	۳۰	۶۵	۲۹۸	۸۹/۲۰	۳۹/۰۱
۸	۲	۰/۰۳	۳۰	۶۵	۳۱۸	۸۴/۷۰	۳۸/۵۶
۹	۲	۰/۰۳	۳۰	۶۵	۳۳۸	۸۳/۶۰	۳۸/۴۴
۱۰	۴	۰/۰۰۵	۱۵	۶۵	۲۹۸	۸۷/۶۰	۳۸/۸۵
۱۱	۴	۰/۰۰۵	۱۵	۶۵	۳۱۸	۸۷/۳۰	۳۸/۸۲
۱۲	۴	۰/۰۰۵	۱۵	۶۵	۳۳۸	۸۶/۰۰	۳۸/۶۹
۱۳	۴	۰/۰۱	۳۰	۲۵	۲۹۸	۹۷/۲۰	۳۹/۷۵
۱۴	۴	۰/۰۱	۳۰	۲۵	۳۱۸	۹۴/۷۰	۳۹/۵۳
۱۵	۴	۰/۰۱	۳۰	۲۵	۳۳۸	۹۲/۳۰	۳۹/۳۰
۱۶	۴	۰/۰۳	۱	۴۵	۲۹۸	۹۳/۲۰	۳۹/۳۹
۱۷	۴	۰/۰۳	۱	۴۵	۳۱۸	۹۱/۲۰	۳۹/۲۰
۱۸	۴	۰/۰۳	۱	۴۵	۳۳۸	۸۹/۴۰	۳۹/۰۳
۱۹	۶	۰/۰۰۵	۳۰	۴۵	۲۹۸	۸۹/۲۰	۳۹/۰۱
۲۰	۶	۰/۰۰۵	۳۰	۴۵	۳۱۸	۸۸/۵۰	۳۸/۹۴
۲۱	۶	۰/۰۰۵	۳۰	۴۵	۳۳۸	۸۷/۸۰	۳۸/۸۷
۲۲	۶	۰/۰۱	۱	۶۵	۲۹۸	۹۰/۲۰	۳۹/۱۰
۲۳	۶	۰/۰۱	۱	۶۵	۳۱۸	۸۹/۴۰	۳۹/۰۳
۲۴	۶	۰/۰۱	۱	۶۵	۳۳۸	۸۴/۷۰	۳۸/۵۶
۲۵	۶	۰/۰۳	۱۵	۲۵	۲۹۸	۹۶/۸۰	۳۹/۷۲
۲۶	۶	۰/۰۳	۱۵	۲۵	۳۱۸	۹۲/۳۰	۳۹/۳۰
۲۷	۶	۰/۰۳	۱۵	۲۵	۳۳۸	۹۱/۷۰	۳۹/۲۵

جدول ۴ - میانگین نرخ S/N هر فاکتور

سطح	pH	دوز جاذب	زمان واکنش	غلظت اولیه	دما
۱	۳۸/۵۵	۳۸/۶۶	۳۸/۷۹	۳۹/۰۷	۳۹/۱۳
۲	۳۹/۱۷	۳۹/۰۵	۳۸/۹۸	۳۸/۹۶	۳۸/۹۳
۳	۳۹/۰۹	۳۹/۱۰	۳۹/۰۵	۳۸/۷۸	۳۸/۷۵
دلتا	۰/۶۲	۰/۴۳	۰/۲۶	۰/۲۹	۰/۳۷
رتبه	۱	۲	۵	۴	۳

بهینه پیش‌بینی شده که به‌صورت بولد نیز در جدول ارائه شده شامل pH برابر ۴، دوز جاذب ۰/۰۱ گرم، زمان واکنش ۳۰ دقیقه، غلظت اولیه رنگ ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر و دمای ۲۹۸ کلوین می‌باشد. نتیجه‌های به‌دست آمده از آنالیز تاگوچی در شکل ۳ ارائه شد [۴۱]. افزایش نرخ S/N نشان‌دهنده بهتر شدن شرایط و افزایش راندمان است. ردیف برجسته و پررنگ شده در جدول ۴ بیشینه مقدار نرخ S/N را در بین ۲۷ آزمایش در شرایط آزمایشگاهی و تجربی نشان می‌دهد. برای تعیین و پیش‌بینی شرایط بهینه هر فاکتور (بیشینه نرخ میانگین S/N هر فاکتور از بین ۳ سطح) و پیش‌بینی ۵ پارامتر بهینه بر اساس روش‌های تحلیلی و آنالیز، میانگین نرخ S/N هر فاکتور در ۳ سطح اندازه‌گیری و بیش‌ترین میزان S/N به‌دست آمده، به عنوان سطح بهینه آن پارامتر لحاظ و در جدول ۴ ارائه شد [۴۱].

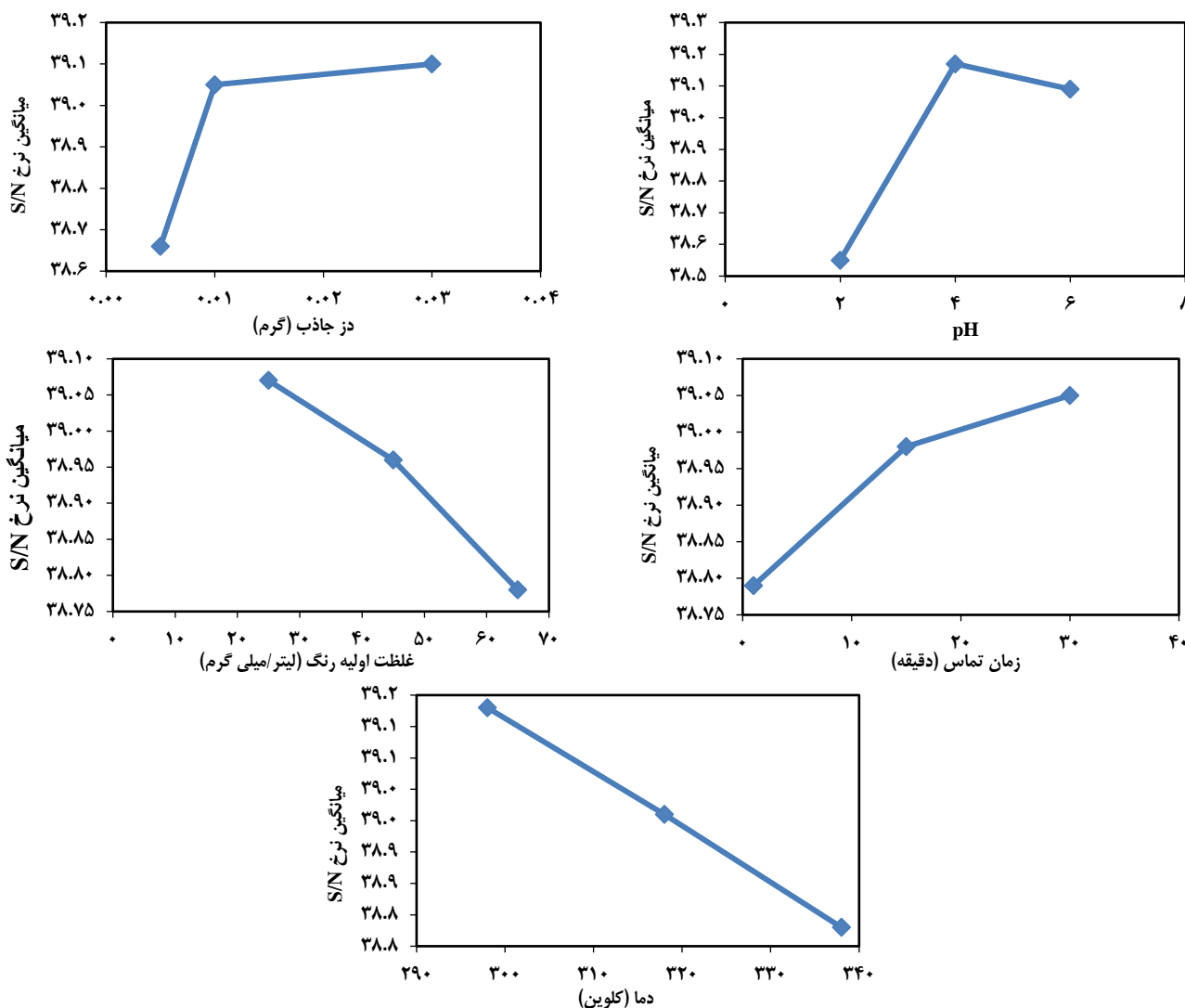
بررسی تأثیر pH بر حذف رنگ متیلن بلو

در بررسی تأثیر میزان pH بر راندمان حذف رنگ، pH در ۳ سطح (۲، ۴، ۶) مورد مطالعه قرار گرفت. برای تعیین pH بهینه، آنالیز میانگین S/N بر روی داده‌ها انجام گرفت و نتیجه‌ها نشان داد که بیش‌ترین S/N (۳۹/۱۷) مربوط به pH برابر ۴ است. همچنین نتیجه‌های آنالیز واریانس تأثیرگذاری این پارامتر را در اولویت اول قرار داد. طبق شکل ۴، pH برابر ۴ بیش‌ترین میزان نرخ S/N را داراست [۴۱]. در فرایند جذب، pH محلول آبی یک عامل کنترل‌کننده مهم در میزان حذف رنگ می‌باشد زیرا pH محلول می‌تواند بر بار سطحی جاذب، درجه یونیزاسیون آلاینده‌های گوناگون، تفکیک گروه‌های کاربردی بر روی سایت‌های فعال جاذب و نیز ساختار مولکول رنگ اثرگذار باشد. در این بررسی، با افزایش pH محلول میزان جذب کاهش می‌یابد زیرا در pH‌های بالا بین دو دسته از تشکیل پیوندها رقابت شدیدی بوجود می‌آید: جذب مولکول‌های رنگ متیلن بلو بر روی سطح جاذب فعال آمین‌دار شده، از روش تشکیل پیوندهای هیدروژنی (بین گروه آمینه جاذب و هیدروژن مولکول) و جذب بین مولکولی رنگ متیلن بلو و یون‌های اضافی هیدروکسیل (OH⁻) در محلول آبی. از طرفی با افزایش pH، یونیزاسیون جاذب و جذب شونده را داریم که موجب ایجاد نیروی دافعه و کاهش کارایی جذب شد. در نتیجه این‌گونه به نظر می‌رسد که گروه‌های عاملی آمینی بر سطح جاذب نقش مهمی ایفا می‌کنند [۴۲-۴۴].

بررسی تأثیر مقدار جاذب بر حذف رنگ متیلن بلو

در بررسی تأثیر میزان دوز جاذب بر راندمان حذف رنگ، دوز جاذب در ۳ سطح (۰/۰۰۵، ۰/۰۱ و ۰/۰۳ گرم) مورد بررسی قرار گرفت.

میزان S/N به‌دست آمده، به عنوان سطح بهینه آن فاکتور لحاظ شد و در جدول ۴ ارائه شد. همان‌گونه که نتیجه‌ها نشان می‌دهد شرایط



شکل ۳ - میانگین S/N خروجی برای پارامترهای pH، دوز جاذب، زمان تماس، غلظت اولیه و دما

بررسی تأثیر زمان واکنش بر حذف رنگ متیلن بلو

در این بررسی، زمان‌هایی بین ۱ الی ۳۰ دقیقه انتخاب شد. در شرایط تجربی نتیجه‌ها آزمایش‌ها نشان داد که آزمایش شماره ۱۳ با زمان تماس برابر ۳۰ دقیقه بالاترین نسبت S/N را داراست. نتیجه‌های جدول ۴ مربوط به آنالیز میانگین داده‌ها پیش‌بینی می‌کند که پارامتر زمان در سطح ۳ یعنی مدت ۳۰ دقیقه بالاترین نسبت S/N را دارا خواهد بود که این میزان برابر ۳۹/۰۵ می‌باشد [۴۱]. در بررسی مقایسه اثرگذاری پارامترها، نتیجه‌ها نشان داد که پارامتر زمان تماس در رتبه پنجم قرار دارد. در شرایط ثابتی از غلظت یون فلزی و وزن جاذب، شیب تغییرات جذب با افزایش زمان، افزایش می‌یابد. زیرا با پیشرفت زمان، مقدار یون‌های

برای تعیین مقدار بهینه دوز جاذب آنالیز میانگین S/N بر روی داده‌ها انجام گرفت و نتیجه‌ها نشان داد که بیش‌ترین S/N (۳۹/۱۰) مربوط به دوز جاذب برابر با ۰/۰۳ گرم می‌باشد. نتیجه‌ها آنالیز واریانس تأثیرگذاری این پارامتر را در اولویت دوم قرار داد. طبق شکل ۳، دوز جاذب برابر ۰/۰۳ گرم بیش‌ترین میزان نرخ S/N را داراست [۴۱]. افزایش مقدار جاذب باعث افزایش تعداد جایگاه‌های قابل دسترس برای جزء جذب شونده شده و در زمان‌های برابر از دوز جاذب راندمان جذب برای حالتی که مقدار جاذب بیش‌تری استفاده شود، بزرگتر است. به عبارت دیگر، با افزایش جاذب، میزان سطح افزایش یافته و مکان‌های فعال خالی موجود برای فرایند جذب رنگ افزایش یافته است [۴۵-۴۷].

بررسی تأثیر دما بر حذف رنگ متیلن بلو

در این بررسی، تأثیر دما در ۳ سطح (۲۹۸، ۳۱۸ و ۳۳۸ کلوین) بر راندمان جذب رنگ متیلن بلو طی فرایند جذب سطحی طبق آزمایش‌های آرایه شده در جدول ۳ مورد مطالعه قرار گرفت. طبق جدول مذکور، بالاترین نسبت S/N مربوط به آزمایش شماره ۱۳ با سطح اول دمای محلول یعنی ۲۹۸ کلوین می‌باشد. برای یافتن مقدار بهینه دما، آنالیز میانگین S/N انجام گرفت و نتیجه‌ها آنالیز، مقدار ۲۹۸ کلوین را به عنوان دمای بهینه با بالاترین نرخ S/N برابر ۳۹/۱۳ نشان داد. در بررسی مقایسه اثرگذاری پارامترها، نتیجه‌ها آنالیز واریانس متوسط S/N، نشان داد که پارامتر زمان تماس در رتبه سوم قرار دارد [۴۱]. با افزایش دمای محلول، میزان جذب متیلن بلو توسط جاذب کاهش یافته است که این امر نشان‌دهنده گرمازا بودن فرایند جذب است [۲۰].

بررسی هم‌دماهای جذب

هم‌دماهای جذب، ویژگی‌های جذبی و داده‌های تعادلی هستند که به توصیف چگونگی واکنش آلاینده‌ها با مواد جاذب می‌پردازند و در بهینه‌سازی مصرف جاذب نقش اساسی دارند. ایجاد ارتباط مناسب برای منحنی تعادل و بهینه‌نمودن طراحی یک سامانه جذب سطحی برای حذف رنگ بسیار مهم است. مدل‌های هم‌دما زیادی برای تحلیل داده‌های تجربی و توصیف تعادل در جذب مانند لانگمویر، فروندلیچ و دوبنین-رادشکوویچ وجود دارد. این مدل‌ها برای آرایه دیدگاهی راجع به مکانیسم جذب، ویژگی‌های سطحی، تمایل جاذب و توصیف داده‌های تجربی جذب به کار می‌روند [۵۱].

هم‌دمای لانگمویر

این مدل شامل فرضیه‌هایی است که از آن جمله جذب به صورت تک لایه ای، یکنواختی سطح و حذف اثرهای متقابل مولکول‌های جذب شده را می‌توان نام برد. برای جذب تک لایه ای معادله لانگمویر به صورت زیر می‌باشد [۵۲] که نمودار C_e/q_e در مقابل C_e رسم می‌شود و از روی شیب q_m و از روی عرض از مبدا b محاسبه می‌شود.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (4)$$

داده‌های به‌دست آمده از مرحله‌های گوناگون آزمایش‌ها و نتیجه‌های به‌دست آمده از آنالیز نمونه‌های جمع‌آوری شده و سایر پارامترهای اندازه‌گیری، به کمک نرم افزار اکسل مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. شکل ۴-الف نمودار مدل لانگمویر و جدول ۵ پارامترهای هم‌دمای لانگمویر را نشان می‌دهد [۲۰].

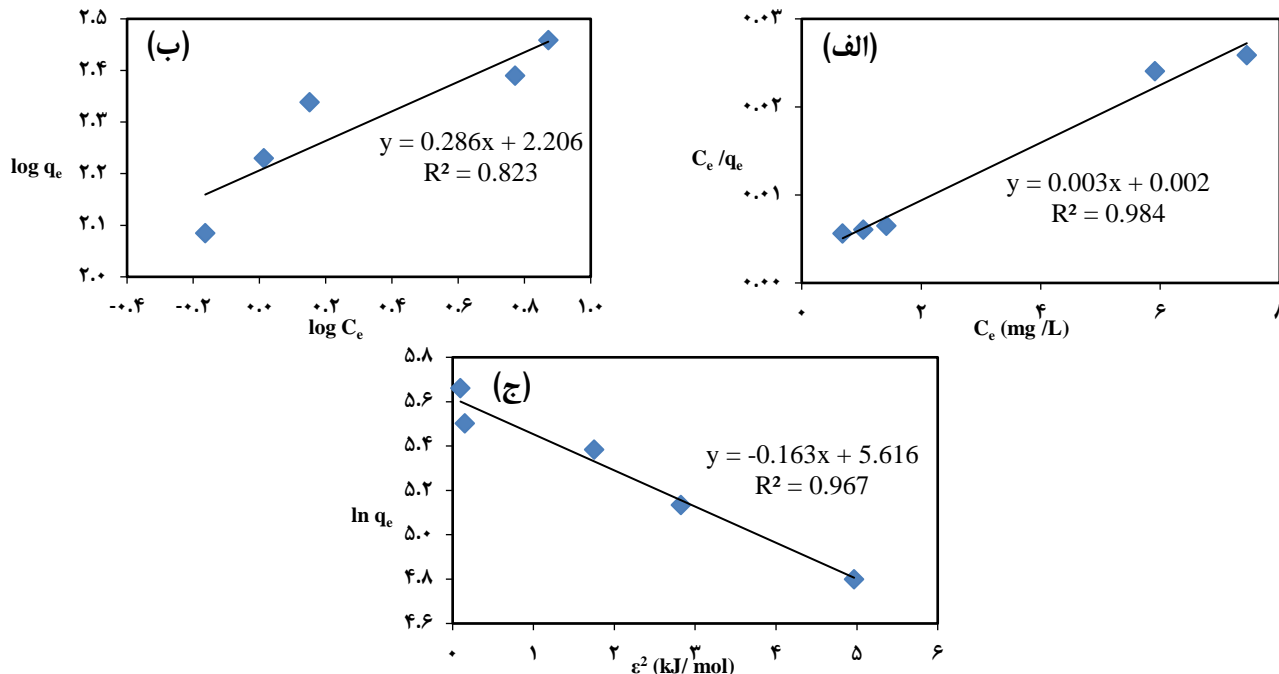
بیش‌تری روی سایت‌های فعال جاذب جذب می‌شوند. با رسیدن به زمان تعادل، به دلیل اشباع شدن سایت‌های فعال جاذب، مقدار جذب رنگ کاهش می‌یابد و شیب کمتری را در نمودار نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۳، اختلاف S/N در زمان ۱ و ۳۰ دقیقه بسیار است که نشان‌دهنده جذب زیاد و سریع در دقایق اولیه است. دلیل این امر، وجود تعدد بالای حفره‌ها بر سطح جاذب و عمق زیاد آن‌هاست [۴۸، ۴۹].

بررسی تأثیر غلظت اولیه رنگ متیلن بلو بر حذف آن

این مطالعه در ۳ سطح (۲۵، ۴۵ و ۶۵ میلی‌گرم بر لیتر) از محلول سنتتیک متیلن بلو با ترکیب آزمایش‌های جدول ۳ آرایه شد. در این آزمایش‌ها طبق جدول مذکور، بالاترین نسبت S/N مربوط به آزمایش شماره ۱۳ با سطح اول غلظت اولیه رنگ یعنی ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد. برای یافتن مقدار بهینه غلظت اولیه، آنالیز میانگین S/N انجام گرفت و نتیجه‌ها آنالیز، مقدار ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر را به عنوان غلظت بهینه با بالاترین نرخ S/N برابر ۳۹/۰۷ نشان داد. با توجه به نتیجه‌ها آنالیز واریانس متوسط S/N، پارامتر غلظت اولیه رنگ از نظر میزان تأثیرگذاری در بین پارامترها در رتبه چهارم قرار دارد [۴۱]. زمانی که جاذب و محلول رنگی در تماس با هم قرار می‌گیرند، غلظت کاتیون‌های رنگ روی جاذب افزایش می‌یابد تا زمانی که به تعادل برسد. در غلظت‌های پایین، نسبت مساحت سطح جاذب به کل یون‌های جذب شونده بالاست، در نتیجه سایت‌های فعال به سرعت یون‌های رنگ را جذب می‌کنند. با افزایش غلظت اولیه یون‌های رنگ، میزان جذب کاهش می‌یابد. در غلظت‌های بالاتر، بسیاری از یون‌های رنگ به علت مکان‌های جذب اشباع شده، به صورت جذب نشده باقی می‌مانند. مکانیسم جذب یون رنگی به‌طور ویژه بستگی به غلظت اولیه یون رنگی دارد. در غلظت‌های کم یون رنگی روی سایت‌های مشخصی جذب می‌شود، با افزایش غلظت یون رنگی این سایت‌ها اشباع می‌شوند. با افزایش غلظت اولیه یون رنگی بازده جذب کاهش می‌یابد. افزایش غلظت اولیه یون رنگی موجب افزایش ظرفیت جذب (q) شده که در نتیجه نیروی جلو برنده، گرادیان غلظت می‌باشد. در شرایط یکسان اگر غلظت یون رنگی در محلول بیش‌تر باشد، سایت‌های فعال جاذب با یون‌های بیش‌تری از یون‌های رنگی احاطه می‌شوند و فرایند جذب با کارایی بیشتر انجام می‌شود. بنابراین مقدار ظرفیت جذب با افزایش غلظت اولیه یون‌های رنگی افزایش می‌یابد [۲۰، ۵۰].

جدول ۵ - پارامترهای هم‌دما لانگمویر، فروندلیچ و دوبنین - رادشکوچ مربوط به جاذب آمین‌دار شده

دوبنین - رادشکوچ				فروندلیچ			لانگمویر			مدل
R ^۲	E	q _m	β	R ^۲	k _f	۱/n	R ^۲	b	q _m	
۰/۹۶۷	۱/۷۵	۳۷۴/۸	۰/۱۶	۰/۸۲	۱۶۰/۷	۰/۲۹	۰/۹۸	۱/۵	۳۳۳/۳	مقدار



شکل ۴ - نمودار هم‌دما های (الف): لانگمویر (ب): فروندلیچ (ج): دوبنین - رادشکوچ در جذب رنگ متیلن بلو بر روی جاذب آمین‌دار شده

هم‌دمای فروندلیچ

هم‌دما فروندلیچ با فرض یک سطح ناهمگن با توزیع غیریکنواختی از گرمای جذب در روی سطح به‌دست می‌آید. طبق مدل فروندلیچ فرایند جذب توسط معادله ۵ تعریف می‌شود:

$$\log(q_e) = \log(K_f) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (5)$$

شکل ۴-ب نمودار هم‌دما فروندلیچ و جدول ۵ پارامترهای مربوط به این هم‌دما را نشان می‌دهد [۲۰].

هم‌دمای دوبنین - رادشکوچ

معادله خطی مدل دوبنین - رادشکوچ به‌صورت زیر می‌باشد که در آن q_m ظرفیت تک لایه‌ای هم‌دمای دوبنین - رادشکوچ (میلی‌گرم بر گرم) و β عدد ثابت که وابسته به انرژی و نشان‌دهنده ضریب متوسط انرژی آزاد جذب (E) می‌باشد (مجذور مول بر مجذور ژول).

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta c^2 \quad (6)$$

شکل ۴-ج نمودار این هم‌دما و جدول ۵ پارامترهای آن را نشان می‌دهد.

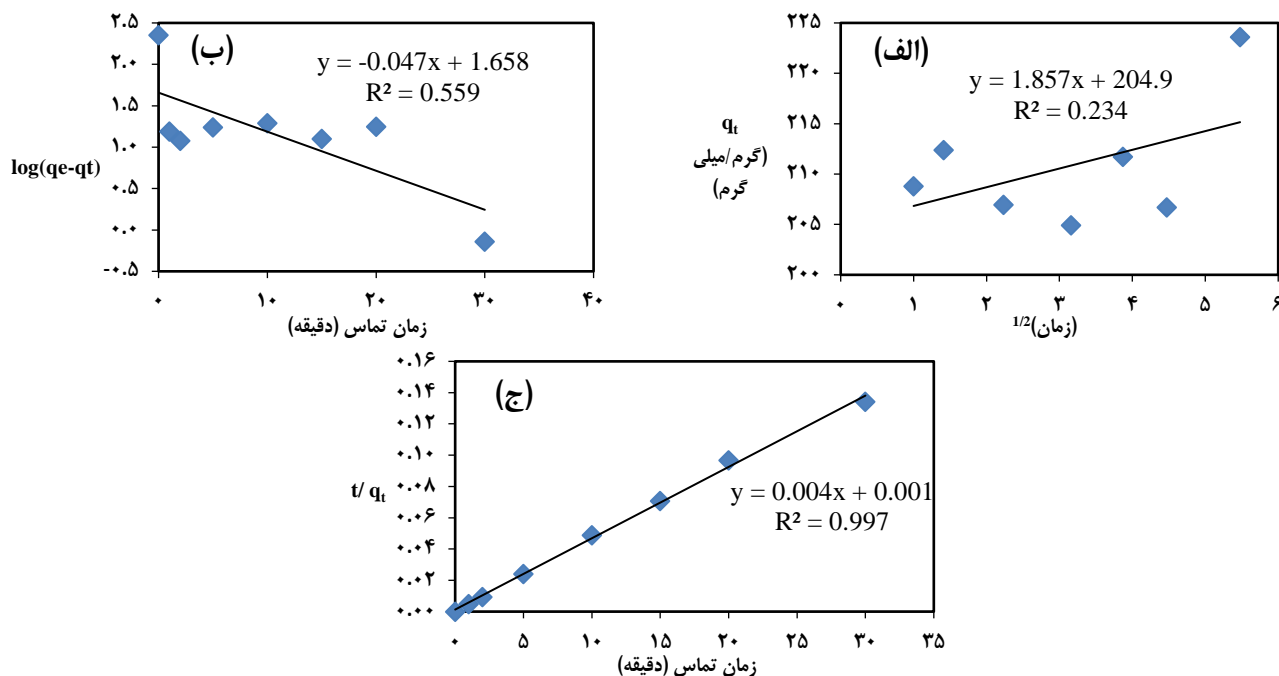
با توجه به جدول ۵ و مقدارهای ضریب همبستگی R^۲، جذب رنگ متیلن بلو از محلول‌های آبی توسط جاذب آمین‌دار شده، با مدل لانگمویر (R^۲ = ۰/۹۸) مطابقت دارد. این امر می‌تواند به دلیل توزیع یکنواخت سطح و جذب تک لایه‌ای رنگ روی مکان‌های فعال جاذب باشد. بیشینه جذب رنگ (q_m) برابر ۳۳۳/۳ میلی‌گرم بر گرم به‌دست آمد. در جدول ۵ مقدار ضریب فروندلیچ k_f و ۱/n از نمودار خطی log q_e در مقابل log C_e به همراه ضریب همبستگی آن‌ها نیز داده شده است. ۱/n بیانگر نوع هم‌دما است که اگر ۱ < ۱/n < ۰ باشد دلخواه است. در این بررسی ثابت فروندلیچ ۱/n مقدار ۰/۲۹ گزارش شده که نشان می‌دهد فرایند جذب در شرایط آزمایش مناسب است [۲۰].

بررسی سینتیک جذب**مدل نفوذ درون ذره‌ای**

جذب بر روی جاذب ممکن است به وسیله فرایند نفوذ در فیلم یا نفوذ درون ذره‌ای کنترل شود. بیان ریاضی مدل نفوذ درون ذره‌ای به‌صورت زیر است که K_d ثابت سرعت نفوذ درون ذره‌ای (بر حسب (mg/g.min)^{۱/۵} و C ثابت نفوذ درون ذره‌ای (بر حسب mg/g) تعریف

جدول ۶ - پارامترهای معادله‌های سرعت درجه اول، درجه دوم و مدل نفوذ درون ذره‌ای مربوط به جاذب آمین‌دار شده

مدل نفوذ درون ذره‌ای			مدل درجه دوم			مدل درجه اول			q _e (exp)
R ^۲	k _d	y	R ^۲	K _p	q _e	R	K _۱	q _e	
۰/۲۳	۱/۸۵۷	۲۰۴/۹	۰/۹۹	۰/۰۲	۲۵۰	۰/۵۶	۰/۱۰	۴۵/۵۰	۲۲۴/۳



شکل ۵ - منحنی‌های سینتیک جذب رنگ متیلن بلو بر روی جاذب آمین‌دار شده: (الف): مدل نفوذ درون ذره‌ای (ب): معادله سرعت درجه اول (ج): معادله سرعت درجه دوم

مرتبه اول (بر حسب ۱/min) است. با فرض خطی بودن تغییرات، k_۱ از شیب نمودار ln(q_e - q) در برابر t تعیین می‌شود [۲۰]. شکل ۵-ب نمودار سینتیکی و جدول ۶ پارامترهای آن را نشان می‌دهد.

معادله سرعت درجه دوم

در مدل سینتیکی مرتبه دوم فرض بر این است که فرایند جذب قابل کنترل به وسیله جذب شیمیایی است. شکل خطی سینتیک مرتبه دوم برای جذب بر روی جاذب به صورت زیر است:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_p q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (9)$$

اگر معادله شبه درجه دوم قابل کاربرد باشد نمودار $\frac{t}{q_e}$ در مقابل t از معادله فوق باید یک معادله خطی را نشان دهد. k_p ثابت سینتیک مرتبه دوم (بر حسب g/mg.min) است. q_e و k_p از شیب و نقطه تقاطع نمودار تعیین می‌شوند. شکل ۵-ج نمودار سینتیکی درجه

می‌شود. با رسم q_t (بر حسب t^{۱/۵}) مقدارهای K_d و C به دست می‌آید.

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (7)$$

شکل ۵-الف نمودار مربوط به این مدل و جدول ۶ پارامترهای مربوط به آن را نشان می‌دهد [۲۰].

معادله سرعت درجه اول

در مدل سینتیک مرتبه اول فرض بر این است که سرعت تغییرات برداشت جسم حل شونده با زمان به طور مستقیم متناسب با تغییرات در غلظت اشباع و مقدار برداشت جاذب با زمان می‌باشد. فرم خطی سینتیک مرتبه اول به صورت زیر نشان داده می‌شود:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - \frac{K_1 t}{2.303} \quad (8)$$

q_e و q_t (بر حسب میلی‌گرم بر گرم) مقدار ماده جذب شده به ازای هر گرم جاذب در زمان t و در حالت تعادل است. k_۱ ثابت سینتیک

جدول ۷ - پارامترهای ترمودینامیکی مربوط به جذب رنگ متیلن بلو بر روی جاذب آمین دار شده

تغییرات آنتالپی (مول/کیلوژول)	تغییرات آنتروپی (مول*کلوین/کیلوژول)	تغییرات انرژی آزاد گیبس (کیلوژول بر مول)		
		دما بر حسب کلوین		
		۲۹۸	۳۱۸	۳۳۳
-۸/۱۳	۰/۴۶۷	-۲۲/۰۸	-۲۲/۸۹	-۲۳/۴۷

$$\Delta S = \left[\frac{\Delta H}{T} \right] - \left[\frac{\Delta G}{T} \right] \quad (11)$$

$$\log \frac{q_e}{C_e} = \left[\frac{\Delta S}{R} \right] - \left[\frac{\Delta H}{RT} \right] \quad (12)$$

بنابراین مقدار تغییرات آنتروپی و تغییرات آنتالپی می‌توانند به ترتیب از عرض از مبدأ و شیب نمودار $\log \frac{q_e}{C_e}$ بر حسب معکوس دما ($1/T$) محاسبه می‌شود. شکل ۶ و جدول ۷ نتیجه‌ها را نشان می‌دهند [۴۶، ۴۷].

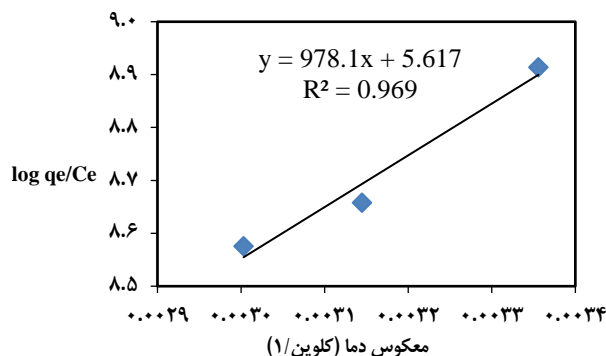
با توجه به نتیجه‌ها، انرژی آزاد گیبس جاذب منفی است که نشان می‌دهد واکنش خود به خودی است و هرچه مقدار آن منفی تر باشد از نظر انرژی مساعدتر است. فرایند جذب بر روی جاذب آمین دار شده گرمازا است. علامت مثبت آنتروپی نیز نشان‌دهنده افزایش بی نظمی در سطح محلول است [۲۰].

در جدول ۸ عملکرد جاذب تهیه شده با برخی جاذب‌های دیگر برای حذف رنگ متیلن بلو در شرایط بهینه مقایسه شد.

نتیجه‌گیری

- در این پژوهش، سنتز کربن فعال آمین دار شده، تهیه شده از میوه گیاه نسترن وحشی توسط موج‌های مایکروویو با استفاده از فناوری‌های تجزیه‌ای طیف سنجی فرسرخ و میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی مورد بررسی قرار گرفت. ریخت شناسی سطح و وضعیت فیزیکی سطح جاذب، ریخت شناسی متخلخلی را نشان می‌دهد که دارای روزه‌های بسیاری و عمیق مناسب برای جذب رنگ است.

- از طراحی آزمایش تاگوچی برای یافتن بهترین شرایط برای حذف رنگ متیلن بلو از محلول آبی استفاده شد. اثر متقابل پارامترهای گوناگون مانند pH، دوز جاذب، زمان واکنش، غلظت اولیه رنگ و درجه گرما، در ۳ سطح گوناگون با استفاده از روش تاگوچی L_{27} مورد بررسی قرار گرفت. تجزیه و تحلیل داده‌ها با استفاده از وارینانس یک طرفه و محاسبه سرعت سیگنال به نویز انجام شد. طبق اطلاعات گزارش شده از این مدل، شرایط بهینه برای بیشینه حذف رنگ متیلن بلو (۹۷/۲۰٪) توسط جاذب آمین دار شده در pH



شکل ۶ - نمودار ثابت لانگمویر در مقابل دما در جذب رنگ متیلن بلو بر روی جاذب آمین دار شده

دوم و جدول ۶ پارامترهای آن را نشان می‌دهد [۲۰]. با مقایسه ضریب‌های همبستگی (R^2) در جدول ۶ می‌توان دریافت که فرایند جذب رنگ متیلن بلو بر روی جاذب آمین دار شده، از مدل سینتیکی درجه دوم تبعیت می‌کند. همچنین مقدارهای مربوط به q_e و q_e (exp) محاسبه شده در مورد معادله درجه دوم نسبت به سایر مدل‌ها نزدیک به هم هستند که نشان می‌دهد جذب رنگ متیلن بلو بر روی جاذب از مدل درجه دوم پیروی می‌کند. دلیل تطبیق بهتر داده‌های سینتیکی با مدل درجه دوم آن است که برای درجه‌های $n < 1$ هیچ گاه غلظت صفر از جذب شونده در محلول به دست آمده نمی‌شود و این رفتار درست همان رفتار سامانه‌های جذب است که همواره به سمت تعادل پیش می‌روند اما غلظت‌ها به صفر نمی‌رسند. بررسی نمودار مدل نفوذ درون ذره‌ای نشان می‌دهد که مرحله نفوذ درون ذره‌ای تنها مرحله کنترل کننده سرعت نمی‌باشد و نمودار خطی از مبدأ عبور نمی‌کند [۲۰].

بررسی ترمودینامیک جذب

تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG) می‌تواند از معادله (۱۰) محاسبه شود که q_e و C_e به ترتیب غلظت‌های تعادلی و اولیه محلول هستند. با استفاده از تغییرات انرژی آزاد گیبس و تغییرات آنتالپی (ΔH) محاسبه شده، تغییرات آنتروپی (ΔS) می‌تواند از معادله (۱۱) به دست آید. منفی تر شدن تغییرات آنتروپی، خود به خودی بودن فرایند جذب سطحی را نشان می‌دهد. همچنین مقدار $\Delta S = 0$ برگشت پذیر بودن فرایند را نشان می‌دهد.

مقدارهای توابع ترمودینامیکی تغییرهای آنتروپی و تغییرات آنتالپی می‌توانند با استفاده از معادله وانت هوف (۱۲) ارزیابی شوند:

$$\Delta G = RT \ln \frac{q_e}{C_e} \quad (10)$$

جدول ۸ - مقایسه عملکرد جاذب تهیه شده با برخی جاذب‌های دیگر در حذف رنگ متیلن بلو

مراجع	درصد حذف رنگ	زمان تماس (دقیقه)	مقدار جاذب (گرم)	pH	غلظت اولیه رنگ (لیتر/میلی گرم)	ظرفیت جذب (گرم/میلی گرم)	جاذب
[۵۳]	۹۹/۰۹	۴۹	۱/۰	۹	۱۰۰	۲۷/۴	علف چمن
[۵۴]	-	۹۰	-	۹	-	۶۸/۷۲	پوست بادام هندی
[۵۵]	۸۴/۸۵	۱۳۸/۶۵	۰.۲۵	۹	۴۳/۷۵	۲۴/۵	کامپوزیت کیتوزان/زئولیت
[۵۶]	۱۰۰	۱۸	۱/۰	۱۱	-	۴/۶۸	پسماندهای قهوه
[۵۷]	۹۹	-	۰/۲۵	۶/۰	۶	۳/۴-۷۴۵/۷۳۹	ارزن
این مطالعه	۹۷/۲۰	۳۰	۰/۰۳	۴	۲۵	۳۳۳/۳	کربن فعال عامل‌دار شده نسترین وحشی

به‌طور موثر به عنوان جاذبی مناسب با ظرفیت بالا به منظور حذف رنگ متیلن بلو از پساب بکار برد.

فهرست نمادها

علامت	نام لاتین	نام فارسی
m	mass	جرم
min	minute	دقیقه
mg	miligram	میلی‌گرم
mol	mole	مول
N	nitrogen	نیتروژن
NaHCO _۳	Sodium bicarbonate	سدیم بی‌کربنات
O	oxygen	اکسیژن
OH ⁻	Hydroxyl group	گروه هیدروکسیل
q	Absorption capacity	ظرفیت جذب
q _e	Equilibrium absorption capacity	ظرفیت جذب تعادلی
q _m	Maximum absorption capacity	ظرفیت جذب بیشینه
% R	Removal percentage	درصد حذف
r ^۲	The correlation coefficient	ضریب همبستگی
ΔS	Entropy change	تغییرات آنتروپی
S/N	Mean of S/N ratios	میانگین نرخ سیگنال به نویز
T	Temperature	دما
t	time	زمان
V	volume	حجم
C	carbon	کربن
C _i	Initial concentration	غلظت اولیه
C _e	equilibrium	غلظت تعادلی
cm	centimeter	سانتی‌متر
-CONH-	Amide bond	پیوند آمید
D-R	Dubinin- Radushkevich	هم‌دما دوبینین - رادشکوویچ
exp	experimental	تجربی
g	gram	گرم

برابر ۴، دوز جاذب ۰/۰۳ گرم، زمان واکنش ۳۰ دقیقه، غلظت اولیه رنگ ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر و دمای ۲۹۸ کلون پیش‌بینی شد. آزمایش‌های تعیین شده برای رسیدن به این پیش‌بینی‌ها به‌صورت تجربی انجام گرفت و نرخ S/N محاسبه شد. با توجه به نتیجه‌ها واریانس یک طرفه، تأثیر فاکتورهای قابل کنترل به ترتیب نزولی عبارت‌اند از pH < دز جاذب < دما < غلظت اولیه رنگ < زمان تماس. آنالیز آماری به روش تاگوچی، به عنوان یک روش کارآمد، موثر و بدون نیاز به تعداد بالایی از آزمایش‌ها کمک کرد تا شرایط بهینه برای حذف رنگ متیلن بلو توسط جاذب آمین‌دار شده، در مدت زمان کم‌تر و به‌صورت مقرون به صرفه تعیین شود.

• هم‌دماهای جذب سطحی لانگمویر، فروندلیچ و دوبینین - راشکوویچ، معادله‌های سینتیکی مرتبه اول، مرتبه دوم و همچنین نفوذ درون ذره‌ای نیز برای جذب سطحی، و توابع ترمودینامیکی مربوط به جذب با مطالعه تغییرات پارامترهای دما، زمان تماس و غلظت اولیه رنگ مورد بررسی قرار گرفتند.

• مطالعه‌های هم‌دما نشان داد که کربن فعال آمین‌دار شده، ظرفیت جذب خوبی داشته و جذب رنگ متیلن بلو روی جاذب مورد نظر، از مدل لانگمویر پیروی می‌کند.

• آزمایش‌های سینتیک، نشان‌دهنده همبستگی جذب روی جاذب با مدل درجه دوم بود. بررسی مدل انتقال جرم درون ذره‌ای نیز نشان داد که مرحله نفوذ ذره‌ای تنها مرحله کنترل‌کننده سرعت نمی‌باشد و هر چهار مرحله در انتقال جذب شونده به سطح جاذب موثر هستند.

• بررسی توابع ترمودینامیکی جذب و محاسبه آنتالپی فرایند جذب نشان داد که فرایند جذب رنگ متیلن بلو توسط جاذب گرم‌آزاد است، که این امر کاهش ظرفیت جذب را با افزایش دما تأیید می‌کند. محاسبه انرژی آزاد گیبس نشان داد که فرایند جذب نحت شرایط طبیعی به‌صورت خود به خودی صورت می‌گیرد. نتیجه‌ها به‌دست آمده از این مطالعه نشان می‌دهد که جاذب آمین‌دار شده می‌تواند

KBr	Potassium bromide	پتاسیم برمید	ΔG	Gibbs free energy change	تغییرات انرژی گیبس
L	Liter	لیتر	H	hydrogen	هیدروژن
			ΔH	Enthalpy change	تغییرات آنتالپی
			J	joule	ژول
			K	kelvin	کلوین
			K_1	Pseudo first order rate constant	ثابت سینتیک مرتبه اول
			K_2	Second order rate constant	ثابت سینتیک مرتبه دوم
			k_d	Dissociation rate constant	ثابت سرعت نفوذ درون ذره‌ای

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۳/۰۸؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۶/۲۴

مراجع

- [1] Sadegh H., Shahryari-Ghoshekandi R., Agarwal S., Tyagi I., Asif M., Gupta V.K., [Microwave-Assisted Removal of Malachite Green by Carboxylate Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes: Kinetics and Equilibrium Study](#), *J. Mol. Liq.*, **206**: 151-158 (2015).
- [۲] قربانی م.، باقریان ع.، بهینه‌سازی جذب سطحی با روش طراحی آزمایش پاسخ-سطح برای رنگ آسترزون آبی توسط رزین کاپلیمر استایرن-دی وینیل بنزن سولفونه شده، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱) ۳۵: ۲۵ تا ۳۷ (۱۳۹۵).
- [3] Al-Amrani W.A., Lim P.E., Seng C. E., Wan Ngah W.S., [Bioregeneration of Azo Dyes-Loaded Monoamine Modified Silica in Batch System: Effects of Particle Size and Biomass Acclimation Condition](#), *Chem. Eng. J.*, **251**: 175-182 (2014).
- [4] Urgun-Demirtas M., Benda P.L., Gillenwater P.S., Negri M.C., Xiong H., Snyder S.W., [Achieving Very Low Mercury Levels in Refinery Wastewater by Membrane Filtration](#), *J. Hazard. Mater.*, **215-216**: 98-107 (2012)
- [5] Khataee A.R., Dehghan G., [Optimization of Biological Treatment of a Dye Solution by Macroalgae Cladophora sp. using Response Surface Methodology](#), *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **42**: 26-33 (2011)
- [۶] نبوی س.ر.، عباسی م.، روحی م.، حذف رنگزای مستقیم آبی ۷۱ (DB71) از محیط آبی در یک راکتور فوتوکاتالیستی بستر ثابت دارای دانه‌های لیکای پوشش داده شده با نانوذره‌های TiO_2-Ce ، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) ۳۹: ۷۵ تا ۸۸ (۱۳۹۹).
- [۷] انصاری ر.، محمودی ن.، استوار ف.، سنتز و کاربرد نانو رشته‌های منگنز دی اکسید برای حذف رنگزای کاتیونی از آب، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱) ۳۸: ۱۷ تا ۲۸ (۱۳۹۸).
- [8] Rafatullah M., Sulaiman O., Hashim R., Ahmad A., [Adsorption of Methylene Blue on Low-Cost Adsorbents: A Review](#), *J. Hazard. Mater.*, **177**: 70-80 (2010).
- [9] Acar I., Bal A., Güçlü G., [Adsorption of Basic Dyes from Aqueous Solutions by Depolymerization Products of Post-Consumer PET Bottles](#), *Clean: Soil, Air, Water.*, **40**: 325-333 (2012).

- [10] Gundogdu A., Duran C., Senturk H.B., Soylyak M., Ozdes D., Serencam H., Imamoglu M., Adsorption of Phenol from Aqueous Solution on a Low-Cost Activated Carbon Produced from Tea Industry Waste: Equilibrium, Kinetic, and Thermodynamic Study, *J. Chem. Eng. Data.*, **57**: 2733-2743 (2012).
- [11] Ghaedi M., Hajjati S., Mahmudi Z., Tyagi I., Agarwal S., Maity A., Gupta V.K., Modeling of Competitive Ultrasonic Assisted Removal of the Dyes – Methylene Blue and Safranin-O using Fe₃O₄ Nanoparticles, *Chem. Eng. J.*, **268**: 28-37 (2015).
- [12] Youcef R., Sabba N., Benhadji A., Djelal H., Fakhfakh N., Taleb Ahmed M., Nanofiltration Treatment of Industrial Wastewater Doped with Organic Dye: A Study of Hydrodynamics and Specific Energy, *Proc.*, **10**: 1-17 (2022).
- [13] Robati D., Mirza B., Rajabi M., Moradi O., Tyagi I., Agarwal S., Gupta V.K., Removal of Hazardous Dyes-BR 12 and Methyl Orange Using Graphene Oxide as an Adsorbent from Aqueous Phase. *Chem. Eng. J.*, **284**: 687-697 (2016).
- [۱۴] محمدی ر.، معصومی ب.، صادقی و.، بررسی میزان جذب سطحی متیل اورانژ با استفاده از نانوکامپوزیت Ag-TiO₂/GO، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۳۷(۱)**: ۱۱۳ تا ۱۲۴ (۱۳۹۷).
- [۱۵] قنادزاده گیلانی ح.، معصومی ح.، حقیقی پور ث.، بررسی جذب سطحی فسفریک اسید از محیط آبی توسط جاذب‌های طبیعی، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۴۱(۱)**: ۱۷۵ تا ۱۹۲ (۱۳۹۹).
- [16] Ghaedi M., Reza Rahimi M., Ghaedi A.M., Tyagi I., Agarwal S., Gupta V.K., Application of Least Squares Support Vector Regression and Linear Multiple Regression for Modeling Removal of Methyl Orange onto Tin Oxide Nanoparticles Loaded on Activated Carbon and Activated Carbon Prepared from Pistacia Atlantica Wood, *J. Colloid Interface Sci.*, **461**: 425-434 (2016).
- [17] Najafi F., Moradi O., Rajabi M., Asif M., Tyagi I., Agarwal S., Gupta V.K., Thermodynamics of the Adsorption of Nickel Ions from Aqueous Phase Using Graphene Oxide and Glycine Functionalized Graphene Oxide, *J. Mol. Liq.*, **208**: 106-113 (2015).
- [۱۸] قنادزاده گیلانی ح.، معصومی ح.، یحیی زاده ف.ص.، بررسی جذب نیکل از محیط آبی توسط کربن پوست پرتقال، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **(۱۴۰۰)** [آماده انتشار].
- [19] Mashhadi S., Sohrabi R., Javadian H., Ghasemi M., Tyagi I., Agarwal Sh., Gupta V.K., Rapid Removal of Hg (II) from Aqueous Solution by Rice Straw Activated Carbon Prepared by Microwave-assisted H₂SO₄ Activation: Kinetic, Isotherm and Thermodynamic Studies, *J. Mol. Liq.*, **215**: 144-153 (2016)
- [20] Ghasemi M., Mashhadi S., Asif M., Tyagi I., Agarwal Sh., Gupta V.K., Microwave-Assisted Synthesis of Tetraethylenepentamine Functionalized Activated Carbon with High Adsorption Capacity for Malachite Green Dye. *J. Mol. Liq.*, **213**: 317-325 (2016).
- [21] Wang M., Hao F., Li G., Huang J., Bao N., Huang L., Preparation of Enteromorpha Prolifera-Based Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide-Doped Activated Carbon and its Application for Nickel (II) Removal Ecotoxicol, *Environ. Saf.*, **104**: 254-262 (2014).

- [22] Mahmoodi N.M., Masrouri O., Arabi A.M., [Synthesis of Porous Adsorbent Using Microwave Assisted Combustion Method and Dye Removal](#), *J. Alloys. Compd.*, **602**: 210-220 (2014).
- [23] Ghasemi M., Khosroshahy M.Z., Abbasabadi A.B., Ghasemi N., Javadian H., Fattahi M., [Microwave-assisted Functionalization of Rosa Canina-L Fruits Activated Carbon with Tetraethylenepentamine and its Adsorption Behavior Toward Ni \(II\) in Aqueous Solution: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies](#), *Powder. Technol.*, **274**: 362-371 (2015).
- [24] Ghasemi M., Ghasemi N., Zahedi G., Alwi S.R.W., Goodarzi M., Javadian H., [Kinetic and Equilibrium Study of Ni\(II\) Sorption from Aqueous Solutions onto Peganum Harmala-L](#). *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, **11**: 1835-1844 (2014).
- [25] Dehghani M.H., Taher M.M., Bajpai A.K., Heibati B., Tyagi I., Asif M., Agarwal S., Gupta V.K., [Removal of Noxious Cr \(VI\) Ions Using Single-Walled Carbon Nanotubes and Multi-Walled Carbon Nanotubes](#), *Chem. Eng. J.*, **279**: 344-352 (2015).
- [26] Nekouei F., Nekouei S., Tyagi I., Gupta V.K., [Kinetic, Thermodynamic and Isotherm Studies for Acid Blue 129 Removal from Liquids Using Copper Oxide Nanoparticle-Modified Activated Carbon as a Novel Adsorbent](#), *J. Mol. Liq.*, **201**: 124-133 (2015).
- [۲۷] قنادزاده گیلانی ح.، معصومی ح.، یوسفی م.، مطالعه مقایسه حذف فلز روی با استفاده از ریزجلبک اسپیرولینا خام و اصلاح شده با نانو جاذب مغناطیسی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) ۴۱: ۵۷ تا ۷۰ (۱۴۰۱).
- [28] Sadegh H., Shahryari-Ghoshekandi R., Agarwal S., Tyagi I., Asif M., Gupta V.K., [Microwave-Assisted Removal of Malachite Green by Carboxylate Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes: Kinetics and Equilibrium Study](#), *J. Mol. Liq.*, **206**: 151-158 (2015).
- [۲۹] آقایی ح.، سیف ا.، منجمی م.، برمکی ز.، مطالعه سینتیکی و ترمودینامیکی جذب یون کروم (III) از فاز آبی توسط نانولوله کربنی عامل دار شده، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) ۴۱: ۳۷ تا ۵۵ (۱۴۰۱).
- [۳۰] رحیمی ک.، ریاحی س.، عباسی م.، فخریانیان ز.، عامل دار کردن نانولوله‌های کربنی چند دیواره با دی آمین به منظور افزایش جذب کربن دی اکسید، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) ۴۰: ۷۳ تا ۸۱ (۱۴۰۰).
- [31] Gupta V.K., Tyagi I., Agarwal S., Sadegh H., Shahryari-ghoshekandi R., Yari M., Yousefi-nejat O., [Experimental Study of Surfaces of Hydrogel Polymers HEMA, HEMA-EEMA-MA, and PVA as Adsorbent for Removal of Azo Dyes from Liquid Phase](#). *J. Mol. Liq.*, **206**: 129-136 (2015).
- [32] Ghaedi M., Hajjati S., Mahmudi Z., Tyagi I., Agarwal S., Maity A., Gupta V.K., [Modeling of Competitive Ultrasonic Assisted Removal of the Dyes – Methylene Blue and Safranin-O Using Fe₃O₄ Nanoparticles](#), *Chem. Eng. J.*, **268**: 28-37 (2015).
- [33] Asfaram A., Ghaedi M., Agarwal S., Tyagi I., Gupta V.K., [Removal of Basic Dye Auramine-O by ZnS:Cu Nanoparticles Loaded on Activated Carbon: Optimization of Parameters Using Response Surface Methodology with Central Composite Design](#), *RSC. Adv.*, **5(24)**: 18438-18450 (2015).
- [34] Foo K.Y., Hameed B.H., [Microwave-Assisted Preparation of Oil Palm Fiber Activated Carbon for Methylene Blue Adsorption](#), *Chem. Eng. J.*, **166(2)**: 792-795 (2011).

- [35] Gupta V.K., Nayak A., Agarwal S., Tyagi I., [Potential of Activated Carbon from Waste Rubber Tire for the Adsorption of Phenolics: Effect of Pre-Treatment Conditions](#), *J. Colloid Interface Sci.*, **417**: 420-430 (2014).
- [36] Robati D., Mirza B., Rajabi M., Moradi O., Tyagi I., Agarwal S., Gupta V.K., [Removal of Hazardous Dyes-BR 12 and Methyl Orange using Graphene Oxide as an Adsorbent from Aqueous Phase](#), *Chem. Eng. J.*, **284**: 687-697 (2016).
- [37] Gupta V.K., Nayak A., Agarwal S., Chaudhary M., Tyagi I., [Removal of Ni \(II\) Ions from Water Using Scrap Tire](#), *J. Mol. Liq.*, **190**: 215-222 (2014).
- [38] Agarwal S., Tyagi I., Gupta V.K., Mashhadi S., Ghasemi M., [Kinetics and Thermodynamics of Malachite Green Dye Removal from Aqueous Phase using Iron Nanoparticles Loaded on Ash](#), *J. Mol. Liq.*, **223**: 1340-1347 (2016).
- [39] Yeşilada E., "Biodiversity in Turkish Folk Medicine, in: B. Sener (Ed.), *Biodiversity: Biomolecular Aspects of Biodiversity and Innovative Utilization*, Kluwer Academic/ Plenum Publishers", London, 119-135 (2002).
- [40] Ghasemi M., Mashhadi S., Azimi-Amin J., [Fe₃O₄ /AC Nanocomposite as a Novel Nano Adsorbent for Effective Removal of Cationic Dye: Process Optimization based on Taguchi Design Method, Kinetics, Equilibrium and Thermodynamics](#), *J. Wat. Envi. Nanotec.*, **3(4)**: 321-336 (2018).
- [۴۱] حسینی س.ق.، کاشی ا.، بذرافشان ا.، بررسی اثر عامل‌های تبلور سرمایشی بر ریخت‌شناسی بلورهای آمونیوم پرکلرات با روش طراحی آزمایش تاگوچی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۴) ۳۷: ۲۲۳ تا ۲۳۳ (۱۳۹۷).
- [42] Agarwal S., Tyagi I., Gupta V.K., Ghasemi N., Shahivand M., Ghasemi M., [Kinetics, Equilibrium Studies and Thermodynamics of Methylene Blue Adsorption on Ephedra Strobilacea Saw Dust and Modified Using Phosphoric Acid and Zinc Chloride](#), *J. Mol. Liq.*, **218**: 208-218 (2016).
- [۴۳] کامرانی فر م.، رضایی ا.، طاهری ا.، منگلی زاده ن.ا.، پورزمانی ح.ر.، کارایی حذف رنگ نساجی ریکازول بلک بی به وسیله جاذب کیتوزان از محلول‌های آبی، مجله دانشگاه علوم پزشکی رفسنجان، (۱۰) ۱۵: ۹۴۲ تا ۹۲۹ (۱۳۹۵).
- [۴۴] ملکوتیان م.، اسدی م.، محوی ا.ح.، حذف رنگ راکتیو بلو ۱۹ از فاضلاب صنایع رنگریزی به وسیله فرآیند الکتروفتون، مجله علوم و تکنولوژی محیط زیست، (۱) ۱۶: ۱۵۹ تا ۱۶۷ (۱۳۹۳).
- [۴۵] موسوی س.پ.، امام جمعه م.م.، بررسی هم دما و سینتیک جذب رنگ راکتیو آبی ۱۹ از محلول‌های آبی توسط نانوتیوب‌های کربنی چند جداره، مجله دانشگاه علوم پزشکی شهرکرد، (۱) ۱۶: ۷۲ تا ۸۰ (۱۳۹۳).
- [46] Manna S., Roy D., Saha P., Gopakumar D., Thomas S., [Rapid Methylene Blue Adsorption using Modified Lignocellulosic Materials](#), *Proc. Saf. Enviro. Pro.*, **107**: 346-356 (2017).
- [47] Shao H., Li Y., Zheng L., Chen T., Liu J., [Removal of Methylene Blue by Chemically Modified Defatted Brown Algae Laminaria Japonica](#), *Jour. Tai. Ins. Chem. Eng.*, **80**: 525-532 (2017).

- [48] Mashhadi S., Javadian H., Ghasemi M., Saleh A.T., Gupta S.V.K., [Microwave-Induced H₂SO₄ Activation of Activated Carbon Derived from Rice Agricultural Wastes for Sorption of Methylene Blue from Aqueous Solution](#), *Des. Wat. Treat.*, **57**: 21091-21104 (2016).
- [49] Yakout S.M., Hassan M.R., El-Zaidy M.E., Shair O.H., Salih A.M., [Kinetic Study of Methyl Orange Adsorption on Activated Carbon Derived from Pine \(Pinus Strobus\) Sawdust](#), *Bio. Res.*, **14(2)**: 4560-4574 (2019).
- [50] Ghasemi M., Naushad M., Ghasemi N., Khosravi-fard Y., [Adsorption of Pb\(II\) from Aqueous Solution Using New adsorbents Prepared from Agricultural Waste: Adsorption Isotherm and Kinetic Studies](#), *J. Ind. Eng. Chem.*, **20**: 2193-2199 (2014).
- [51] Ghasemi M., Naushad M., Ghasemi N., Khosravi-fard Y., [A Novel Agricultural Waste Based Adsorbent for the Removal of Pb\(II\) from Aqueous Solution: Kinetics, Equilibrium and Thermodynamic Studies](#), *J. Ind. Eng. Chem.*, **20**: 454-461 (2014).
- [52] Ghasemi M., Khosroshahy M.Z., Abbasabadi A.B., Ghasemi N., Javadian H., Fattahi M., [Microwave-assisted functionalization of Rosa Canina-L fruits activated carbon with tetraethylenepentamine and its adsorption behavior toward Ni\(II\) in aqueous solution: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies](#). *Pow.r Tec.*, **274**: 362-371 (2015).
- [53] Ghaedi M., Kokhdan S.N., [Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Wood Millet Carbon Optimization Using Response Surface Methodology](#), *Spectro. Acta. Pa. A.*, **136**: 141-148 (2015).
- [54] Kumar P.S., Ramalingam S., Sathishkumar K., [Removal of Methylene Blue Dye from Aqueous Solution by Activated Carbon Prepared from Cashew Nut Shell as a New Low-Cost Adsorbent](#), *Korean J. Chem. Eng.*, **28**: 149-155 (2011).
- [55] Dehghani M.H., Dehghan A., Alidadi H., Dolatabadi M., Mehrabpour M., Converti A., [Removal of Methylene Blue Dye from Aqueous Solutions by a New Chitosan/Zeolite Composite from shrimp waste: Kinetic and equilibrium study](#), *Korean J. Chem. Eng.*, **34**: 1699-1707 (2017).
- [56] Nitayaphat W., Jintakosol T., Engkaseth K., Wanrakakit Y., [Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Coffee Residues](#). *Chiang Mai J. Sci.*, **42**: 407-416 (2015).
- [57] Su C.X.H., Teng T.T., Alkarkhi A.F.M., Low L.W., [Imperata Cylindrica \(Cogongrass\) as an Adsorbent for Methylene Blue Dye Removal: Process Optimization](#), *Water. Air. Soil. Poll.*, **5**: 225 (2014).