

*ORIGINAL ARTICLE**Received: 2021/06/22**Accepted: 2021/07/07***Evaluation of the Efficiency Adsorption Process with Zeolite@ in the Removal of Methylene Blue Dye from Aqueous Solutions****Negar Einollahzadeh(B.S.)¹, Mehdi Vosoughi(Ph.D.)²**

1. B.S. of Environmental Health Engineering, Students Research Committee, Ardabil University of Medical Sciences, Ardabil, Iran.

2. Corresponding Author: Assistant professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Ardabil University of Medical Sciences, Ardabil, Iran. Email: mvn_20@yahoo.com Tel: 09120910243

Abstract

Introduction: Dyes are materials with a complex structure that enter the environment from textile processes such as dyeing and washing. The aim of this study was to investigate the efficiency of the absorption process using Zeolite @ ZnO in removing methylene blue dye from textile wastewater.

Methods: The structure and morphology of nanoparticles were examined using XRF, FTIR and FESEM techniques. Dye concentrations were determined using a spectrophotometer at 664 nm. In this study, the variables of reaction time, solution pH, adsorbent amount, and dye concentration were evaluated. To determine the isotherm and adsorption kinetics, two isotherm models of Langmuir and Freundlich, and two kinetics models pseudo-first order, and pseudo-second order were used.

Results: It was found that optimal conditions were concentration of 50 mg/l, adsorbent dose of 1 g/l, pH of 11, and a reaction time of 60 minutes. The removal efficiency under optimal conditions for methylene blue was 95.8%.

Conclusion: The results of the isotherm and absorption kinetics study for methylene blue showed that the adsorption process follows the Langmuir isotherm and quasi-quadratic kinetics. The maximum adsorption capacity of the adsorbent was determined to be 384 mg/g using the Langmuir model.

Keywords: Methylene Blue, Adsorption, Zeolite@ZnO, Zeolite

Conflict of interest: The authors declared that there is no Conflict interest.

**This Paper Should be Cited as:**

Author: Negar Einollahzadeh, Mehdi Vosoughi. Evaluation of the Efficiency Adsorption Process with Zeolite@Tolooebehdasht Journal.2021;20(4):79-93.[Persian]



بررسی کارایی فرایند جذب Zeolite@ZnO در حذف رنگ متیلن بلو از محلول‌های آبی

نویسندگان: نگار عین اله زاده^۱، مهدی وثوقی^۲

۱. دانشجوی کارشناسی مهندسی بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشگاه علوم پزشکی اردبیل، اردبیل، ایران
 ۲. نویسنده مسئول: استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اردبیل، اردبیل، ایران
 تلفن تماس: ۰۹۱۲۰۹۱۰۲۴۳
 Email: mvn_20@yahoo.com

طلوع بهداشت

چکیده

مقدمه: رنگ‌ها موادی با ساختار پیچیده بوده که از طریق فرایند نساجی نظیر رنگرزی و شستشو، به محیط زیست وارد می‌شوند. این مطالعه با هدف بررسی کارایی فرایند جذب در حضور Zeolite@ZnO در حذف رنگ متیلن بلو از فاضلاب سینتیک نساجی انجام گرفت.

روش بررسی: ساختار و مرفولوژی نانوذره با استفاده از تکنیک‌های XRF, FTIR و FESEM بررسی شد. غلظت رنگ با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۶۶۴nm تعیین گردید. در این مطالعه متغیرهای زمان واکنش، pH محلول، دوز یا مقدار جاذب و غلظت رنگ مورد ارزیابی قرار گرفت. برای تعیین ایزوترم و سینتیک جذب از دو مدل ایزوترمی لانگمویر و فروندلیچ و مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و دوم استفاده گردید.

یافته‌ها: ما دریافتیم که شرایط بهینه غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر، دوز جاذب ۱ گرم بر لیتر، pH برابر ۱۱ و زمان واکنش ۶۰ دقیقه بود و راندمان حذف در شرایط بهینه برای متیلن بلو ۹۵/۸٪ حاصل شد.

نتیجه گیری: نتایج حاصل از مطالعه ایزوترم و سینتیک جذب برای متیلن بلو نشان داد که فرایند جذب از ایزوترم لانگمویر و سینتیک شبه درجه دوم تبعیت می‌کند. ظرفیت جذب بیشینه جاذب با استفاده از مدل لانگمویر برابر ۳۸۴/۶۲ میلی گرم بر گرم تعیین شد.

واژه‌های کلیدی: متیلن بلو، جذب سطحی، سنتز، Zeolite@ZnO، ژئولیت.

دو ماهنامه علمی پژوهشی

دانشکده بهداشت یزد

سال بیستم

شماره: چهارم

مهر و آبان ۱۴۰۰

شماره مسلسل: ۸۸

تاریخ وصول: ۱۴۰۰/۰۴/۰۱

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۴/۱۶



مقدمه

نساجی به داخل مجاری فاضلاب‌رو و یا در محیط، سبب تشکیل لایه‌های لجن حاوی الیاف می‌گردد، وجود مواد رنگ‌زا، پاک‌کننده‌ها و چسب‌ها در فاضلاب نساجی به دلیل قابلیت تجزیه‌پذیری بیولوژیکی بسیار کم آن‌ها، در عملیات تصفیه بیولوژیکی ایجاد اختلال می‌نماید. بعضی از این ترکیبات نمک‌هایی از مشتقات حلقه بنزن هستند که سرطان‌زا می‌باشند. نیتروژن و فسفر مواد رنگ‌زا نیز رشد جلبک‌ها را افزایش داده و مشکل اوتریفیکاسیون را در آب‌های پذیرنده موجب می‌گردند (۸-۱۰) متیلن بلو رایج‌ترین ترکیب رنگی مورد استفاده به منظور رنگ آمیزی پنبه، پشم و ابریشم است. استنشاق این ترکیب می‌تواند سبب اختلال در تنفس شده و مواجهه مستقیم با آن می‌تواند باعث بروز آسیب‌های دایمی به چشم‌های انسان و حیوانات، سوختگی‌های موضعی، تهوع و استفراغ، افزایش تعریق، اختلالات ذهنی و متهموگلوبینیا (Methmoglobina) شود (۱۱،۱۲).

فرآیندهای مختلفی برای تصفیه فاضلاب‌های رنگی استفاده شده‌اند که در سه گروه اصلی: روش‌های فیزیکی و فرآیندهای شیمیایی و بیولوژیکی طبقه‌بندی می‌شود (۱۳،۴). جذب روی کربن فعال، ته نشینی، اکسیداسیون شیمیایی، تجزیه نوری و بیولوژیکی، کواگولاسیون متداول و الکتروکواگولاسیون به طور موفقیت آمیزی برای تجزیه و تصفیه فاضلاب‌های رنگی به کار برده شده‌اند، البته هر یک از روش‌های ذکر شده معیب و محدودیت‌هایی دارند، جذب روی کربن فعال روشی گران و زمان‌بر است، که در نهایت راندمان متناسب با هزینه مصرف شده را متناسب با هزینه مصرف شده را ندارد، روش‌های اکسیداسیون با کلر و ازن منجر به تولید محصولات جانبی

در جهان امروز، صنایع با چنان شتابی توسعه می‌یابند که اغلب تنها بعد اقتصادی آن‌ها در نظر گرفته شده و توجهی به پیامدهای زیست‌محیطی آن نمی‌شود. از جمله صنایعی که باید توجهی ویژه به تصفیه پساب‌های آن‌ها داشت، صنایع نساجی و رنگرزی هست. در فرایندهای صنایع نساجی انواع وسیعی از رنگ‌ها و مواد شیمیایی به مصرف می‌رسد که غالباً این مواد در فاضلاب این صنایع یافت می‌شوند (۱،۲) توسعه سریع صنایع نساجی منجر به این شد که رنگ‌ها یکی از منابع اصلی آلودگی آب شوند، کشف رنگ‌های سنتتیک، نقش رنگ‌های طبیعی در کاربردهای صنعتی را در هم شکست، چرا که رنگ‌های سنتتیک کم هزینه‌تر تولید می‌شدند، درخشان‌تر بودند، کاربرد راحتی داشته و نسبت به شرایط محیطی دوام بیشتری نشان دادند (۳). از این رو امروزه رنگ‌های سنتتیک یک گروه مشکل‌ساز از ترکیبات آلی مقاوم در گروه آلاینده‌های محیط زیست، به خصوص منابع آبی محسوب می‌شوند (۴-۶) رنگ‌های سنتتیک به طور گسترده‌ای در صنایع نساجی، کاغذسازی، چاپ و دیگر صنایع استفاده می‌شوند. رنگ‌ها گروه بزرگ و مهمی از آلاینده‌ها در اکوسیستم آبی به شمار می‌رود که بیش از ۷۰۰ هزار تن در سال تولید می‌شود (۷).

حضور رنگ‌های آلی در فاضلاب صنایع ذکر شده در صورت عدم تصفیه توسط یک سیستم مناسب باعث آلوده کردن منابع آب و کاهش کیفیت آب‌های سطحی و زیرزمینی می‌گردد. فاضلاب رنگی و سایر پساب‌های حاصل از این صنایع مشکلات متعددی از لحاظ بهره‌برداری در تصفیه‌خانه‌های فاضلاب به وجود می‌آورند به طوری که تخلیه مستقیم فاضلاب صنعت



مختلف و مشتقات آن ها، میکروارگانیسم هایی مانند باکتری، قارچ، جلبک، مخمر می تواند به عنوان جایگزین برای سنتز نانو ذرات مورد استفاده قرار گیرد (۱۷-۱۹).

در مطالعه سجاد لهراسبی و همکاران نانوذرات اکسید آهن (IONPs) با استفاده از عصاره آبی برگ پلانتاگو ماژور به عنوان یک روش ساده و سازگار با محیط زیست سنتز شد تا کارایی آن به عنوان نانو مواد حذف کننده رنگ مورد سنجش قرار گیرد که نتایج نشان داد که قابلیت حذف رنگ با کارایی ۸۳/۳۳٪ در محلول حاوی IONP با H_2O_2 وجود دارد (۲۰).

در مطالعه دیگر، نانوذرات نقره با ترکیبات پلی فنولی فنولی از عصاره های آبی (Malus domestica-Green Delicious) و ((MD-GD)) و Lagenaria siceraria (LS) با نشاسته سنتز شد که این ترکیب کارایی حذف رنگ ها را نیز آسان می کند و می تواند در مقیاس صنعتی مورد استفاده قرار گیرد که از نظر اقتصادی مقرون به صرفه است (۲۱).

در مطالعه ی محمود ریفتی و همکارانش سنتز نانوذرات نقره (Ag-NPs) با استفاده از عصاره برگ Albizia procera صورت گرفت که پتانسیل امیدوار کننده ای در حذف رنگ آلاینده های آلی متیلن بلو (MB) نشان داده و هم چنین، نانوذرات نقره Ag-NP فعالیت های ضد باکتریایی برجسته ای را در برابر باکتری های گرم منفی اشرشیاکلی (E. coli) و استافیلوکوکوس اورئوس گرم (S. aureus) نشان دادند (۲۲).

از آن جایی که در مطالعات مختلف گزارشی مبنی بر عملکرد نانوذرات سنتز شده با استفاده از عصاره گیاهی و بارگذاری آن روی ژئولیت منظور حذف رنگ متیلن بلو ارائه نشده است،

خطرناک می شوند روش هایی مانند شناور سازی و انعقاد هم فقط آلاینده را از فاز مایع جدا و در فاز جامد قرار می دهند (۴). به طور کلی حذف رنگ ها به دلیل پایداری آن ها در برابر تجزیه بیولوژیکی، وزن مولکولی بالا و داشتن حلقه های آروماتیک با روش های متداول بسیار مشکل است (۱۴). اخیراً، فیلوسیلیکات های طبیعی که به طور معمول به عنوان خاک رس شناخته می شوند در فرایندهای جذب بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. در این گروه بنتونیت به دلیل اندازه ذرات، سهولت دسترسی، توانایی تبادل یونی و خصوصیات منحصر به فرد فیزیکوشیمیایی به عنوان یک جاذب ارزان قیمت مطرح می باشد (۱۵). بنتونیت عمدتاً از مونت موریلونیت تشکیل شده است که دارای دولایه از ورقه های سیلیسی چهار وجهی می باشد که لایه آلومینای هشت وجهی را احاطه کرده اند. ساختار لایه ای آن ها پس از خیس شدن گسترش یافته و در آن سدیم و کلسیم به شدت دهیتراته می شوند و در نتیجه یک محیط آب دوست در سطح بنتونیت تشکیل شده و با تشکیل کاتیون ها روی سطح بنتونیت باعث افزایش سطح می گردد (۱۵).

مواد نانو دارای ویژگی های خاصی نظیر اندازه بسیار کوچک، نسبت سطح به نسبت حجم بالا که باعث افزایش جذب آلاینده ها از محیط های آبی می شود (۱۶). روش های بسیاری برای سنتز نانو ذرات وجود دارد. در اکثر روش های شیمیایی، از یک عامل کاهنده شیمیایی بعنوان تثبیت کننده برای کنترل رشد ذرات و جلوگیری از تجمع استفاده می شود. به همین دلیل، امروزه سنتز نانو ذرات سازگار با محیط زیست رو به افزایش می باشد. یک روش جایگزین، سنتز نانو ذرات با استفاده از روش های بیولوژیک است. در این روش، عصاره های گیاهان



جاذب برای متیلن بلو پس از فرایند به ترتیب از طریق روابط

۲۰ تعیین شدند (۲۱، ۲۲)

$$\text{معادله ۱} \quad \text{راندمان حذف (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

$$\text{معادله ۲} \quad \text{ظرفیت جذب (mg/g)} = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{M}$$

که در آن C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه و نهایی متیلن بلو در محلول برحسب میلی گرم بر لیتر، V حجم محلول برحسب لیتر و M جرم جاذب برحسب گرم می باشد.

پس از تهیه زئولیت، با استفاده از الک‌های استاندارد ASTM (۰/۱ mm) دانه بندی گردید. به منظور جداسازی ناخالصی‌های موجود، زئولیت دانه بندی شده چندین بار با آب مقطر شستشو داده شد و سپس به مدت ۲۴ ساعت در داخل آون در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد خشک گردید (۲۳).

عصاره پوست انار به وسیله جوشاندن به مدت ۶۰ دقیقه آماده شد. سپس عصاره به دست آمده به وسیله پمپ خلأ، فیلتر شد. به منظور سنتز نانو ذرات، محلول $ZnCl_2$ (جرم مولی: ۱۳۶/۳۱۵ گرم بر مول، چگالی: ۲/۹۰۷ گرم بر سانتی متر مکعب) در ۲۵۰ سی سی آب مقطر تهیه و سپس محلول $ZnCl_2$ به عصاره پوست انار در اضافه شد. ظهور رسوب سفید رنگ نشان دهنده تشکیل نانو ذرات اکسیدروی می باشد. بعد از آن نانو ذرات در داخل آون به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد خشک شد سپس برای کلسینه کردن، نانو ذرات در کوره با دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت قرار داده شد (۱۷). پس از آماده سازی زئولیت و سنتز نانو ذرات ZnO، به نسبت وزنی ۱۰ به ۱ از زئولیت به ZnO را به ۲۰۰ میلی لیتر آب

ارزیابی کارایی آن در حذف رنگ متیلن بلو تحت تاثیر متغیرهای مختلف بر روی فرآیند از جمله pH، زمان واکنش، دوز جاذب و غلظت اولیه رنگ در محلول‌های سنتتیک مورد مطالعه قرار گرفت. در نهایت سینتیک واکنش و ایزوترم جذب برای حذف رنگ تعیین شد.

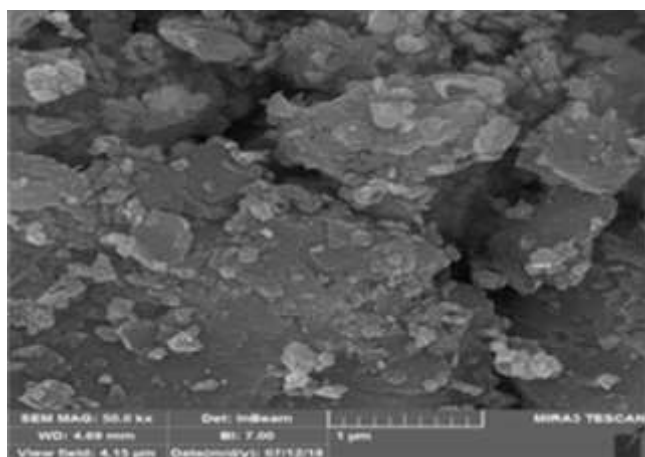
روش بررسی

در این مطالعه که به صورت تجربی در آزمایشگاه شیمی محیط دانشکده بهداشت اردبیل انجام گرفت، تمامی آزمایش‌ها به صورت پایلوت در مقیاس آزمایشگاهی در ارلن های ۲۵۰ سی سی حاوی ۱۰۰ سی سی محلول و در شرایط دمای اتاق ($25 \pm 2^\circ C$) انجام شد. رنگ متیلن بلو از شرکت الوان ثابت همدان و بقیه مواد از شرکت مرک تهیه شد. جرم مولکولی رنگ متیلن بلو (۳۱۹/۸ گرم بر مول)، طبقه بندی شیمیایی آن: (رنگ کاتیونی) و ساختار شیمیایی متیلن بلو $C_{16}H_{18}ClN_3(S \cdot 2H_2O)$ می باشد (۲۰).

آزمایشات جذب: این تحقیق به صورت ناپیوسته در ارلن ۲۵۰ سی سی به حجم ۱۰۰ سی سی محلول استفاده شد. متغیرهای مورد پژوهش شامل pH، زمان تماس، دوز Zeolite@ZnO و غلظت اولیه رنگ می باشد. برای تنظیم pH محلول از اسید سولفوریک و سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار استفاده شد غلظت های مختلف رنگ متیلن بلو بر حسب میلی گرم بر لیتر توسط محلول مادر تهیه و استفاده شد. بعد از اتمام زمان واکنش از محلول نمونه برداری و در دور ۵۰۰۰ rpm سانتریفیوژ سپس با استفاده از فیلتر ۰/۲۲ میکرون، فیلتر گردید تا از جداسازی جاذب اطمینان حاصل گردد. راندمان حذف و مقدار جذب در واحد جرم



شکل ۱ نشان‌دهنده تصاویر گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی از کامپوزیت قبل از فرایند جذب می‌باشد. همان‌طور که قابل مشاهده است، زئولیت دارای سطحی ناهموار و خلل و فرج بیشتری دارد.



شکل ۱. تصویر FESEM نمونه کامپوزیت Zeolite/ZnO

نتایج حاصل از آنالیز XRF حضور سیلیکا و آلومینا به‌عنوان اجزای اصلی همراه با مقدار جزئی سدیم، منیزیم، پتاسیم، آهن و تیتانیوم دی‌اکسید به‌عنوان ناخالصی در ترکیب زئولیت طبیعی را تأیید می‌کند.

نمونه زئولیت مورد مطالعه با داشتن Si/Al بزرگ‌تر از ۴ از نوع کلینوپتیلولایت است (۲۶). میزان CaO و نیز Na₂O نشان‌دهنده حضور کلسیت و سدیم در بین لایه‌های زئولیت است. از طرفی، نتایج نشان می‌دهد که اکثراً آلومینیوم و سیلیس در قالب زئولیت است (۲۷). با توجه به آنالیز عنصری زئولیت میزان عناصر سیلیسیم اکسید، آلومینیوم اکسید، آهن اکسید، کلسیم اکسید، سدیم اکسید، پتاسیم اکسید، تیتانیوم اکسید، منگنز اکسید، فسفر پنتا اکسید به ترتیب برابر است با:

مقطر اضافه کرده و به مدت ۱۵ دقیقه به‌صورت جداگانه در دستگاه التراسونیک عملیات همگن‌سازی صورت گرفت. سپس ZnO به محلول زئولیت اضافه شده و به مدت ۲ ساعت بر روی همزن مغناطیسی با سرعت ۳۰۰ دور در دقیقه قرار گرفت تا فرایند بارگذاری نانو ذرات بر روی زئولیت صورت بگیرد. کامپوزیت حاصله چندین بار با آب مقطر شستشو داده و در نهایت به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید (۱۷).

ساختار سطحی جاذب توسط اسکن میکروسکوپی الکترون (FE-SEM) Field Emission Scanning Electron Microscopy) با بزرگ‌نمایی یکسان آنالیز شد. از تکنیک (FTIR) Fourier Transform Infrared Spectroscopy در گستره $450-4000 \text{ cm}^{-1}$ برای شناسایی گروه‌های عاملی موجود بر سطح کامپوزیت استفاده شد. برای تعیین فاز کریستال‌ها از پراش پرتو ایکس (XRF) استفاده شد. حداکثر طول موج جذب رنگ با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر DR ۵۰۰۰ ساخت آمریکا در محدوده طول موج ۶۶۴ نانومتر بدست آمد. این طرح با حمایت مادی کمیته تحقیقات دانشجویی به شماره طرح IR.ARUMS.REC.1398.332 در دانشگاه علوم پزشکی اردبیل انجام گردیده است.

یافته‌ها

یکی از روش‌های متداولی که جهت شناسایی و تجزیه مواد مورد استفاده قرار می‌گیرد طیف‌سنجی مادون‌قرمز است. نتایج حاصل از FTIR زئولیت و کامپوزیت Zeolite@ZnO فرکانس $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ نشانگر حضور تعدادی از گروه‌های عاملی فعال در سطوح جاذب می‌باشد.



به منظور بررسی تأثیر مقدار اولیه دوز جاذب با تغییر در مقدار جاذب (۰/۱، ۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵، ۱، ۱/۵ گرم در لیتر) در pH برابر ۱۱ غلظت ۵۰ میلی گرم در لیتر بعد از زمان تماس ۶۰ دقیقه بررسی شد.

همان‌طور که از شکل مشخص شده است کارایی جذب رنگ متیلن بلو با افزایش مقدار اولیه جاذب زئولیت از ۰/۱ تا ۰/۷۵ گرم در لیتر از ۴۶/۲ به ۸۷/۸۴٪ افزایش و سپس با افزایش مقدار جاذب زئولیت به ۱ گرم در لیتر کارایی به ۹۵/۸ رسیده و ثابت شده است. بنابراین مقدار دوز جاذب بهینه برای حذف رنگ متیلن بلو حدود ۱ گرم در لیتر در نظر گرفته شد.

تأثیر غلظت اولیه رنگ متیلن بلو در زمان تعادل در کارایی فرایند: تأثیر غلظت اولیه رنگ متیلن بلو بر کارایی حذف فرایند جذب با تغییر در غلظت اولیه رنگ ۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰ میلی گرم در لیتر در pH برابر ۱۱ و دوز جاذب ۱ گرم در لیتر بعد از زمان تماس ۶۰ دقیقه بررسی شد (شکل ۲). در شکل ۲ نتایج حاصل از تاثیر غلظت اولیه رنگ بر کارایی فرآیند جذب نشان داده شده است. همان‌طور که از شکل مشخص است کارایی حذف با افزایش غلظت اولیه رنگ کاهش یافت. به طوری که با افزایش غلظت رنگ از ۵۰ تا ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر کارایی جذب از ۹۵/۱۰ به ۳۸/۲۰٪ کاهش یافته است.

تأثیر زمان تماس بروی کارایی جذب رنگ متیلن بلو: تاثیر زمان واکنش بر روی کارایی فرآیند جذب با استفاده از Zeolite@ZnO با تغییر در زمان تماس واکنش از ۵ تا ۹۰ دقیقه در غلظت‌های مختلف ۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰ میلی گرم در لیتر با pH برابر ۱۱ و دوز جاذب ۱ گرم در لیتر بررسی شد. بررسی شکل ۲ نشان می‌دهد، با افزایش زمان تماس از ۵ تا

(۰/۱۲۸)، (۰/۱۴)، (۶۵/۷۱)، (۰/۳۸۱)، (۲/۲۰۱)، (۲/۶۶۱)، (۰/۵۵۱)، (۰/۱۴۲)، (۲/۳۱۴)، (۰/۱۴۲)، (۸/۱۴۲)، (۰/۳۸۱)، (۲/۲۰۱)، (۲/۶۶۱)، (۰/۵۵۱)، (۰/۱۴۲)، (۲/۳۱۴)، (۰/۱۲۸)، (۰/۱۴).

تجزیه و تحلیل BET بر اساس اندازه گیری گاز نیتروژن جذب شده و دفع شده توسط سطح ماده در دمای ثابت نیتروژن مایع (77 K) برای محاسبه حجم منافذ و مساحت سطح می باشد. این تجزیه و تحلیل توسط دستگاه BET انجام شده است. ایزوترم های جذب شده و دفع شده N₂ برای نانوکامپوزیت انجام شد. ایزوترم جذب از نوع IV پیروی کرده است. مساحت سطح خاص نانوکامپوزیت ۲۱/۸۸ متر مربع در گرم محاسبه می شود. هم چنین حجم کل منافذ در نانوکامپوزیت ۰/۰۷۴ متر مکعب بر گرم بوده و نشان دهنده میزان حجم منافذ در کامپوزیت است حداکثر منافذ جاذب ها در محدوده ۱۴-۱۳ نانومتر بود که نشان دهنده ساختار میکروسکوپی است.

تأثیر مقدار اولیه pH محلول رنگی بروی کارایی جذب رنگ متیلن بلو با تغییر در pH های اولیه محلول برابر ۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱ تحت شرایط ثابت در غلظت ۵۰ میلی گرم در لیتر محلول رنگی بعد از زمان تماس ۶۰ دقیقه و مقدار جاذب ۱ گرم در لیتر بررسی شد. در شکل ۲ نتایج حاصل از تأثیر pH محلول رنگی بر کارایی جذب رنگ متیلن بلو نشان داده شده است. همان‌طوری که مشاهده می‌گردد با افزایش pH کارایی فرایند جذب افزایش یافته است. به طوری که با افزایش pH از ۳ تا ۱۱ کارایی جذب از (۴۳/۷۲٪) به (۸۱/۵۲٪) افزایش یافته است. بنابراین pH بهینه برای حذف رنگ متیلن بلو برابر ۱۱ انتخاب شد.

تأثیر دوز جاذب بر روی کارایی جذب رنگ متیلن بلو: در شکل ۲ تأثیر کارایی دوز جاذب Zeolite@ZnO در حذف رنگ متیلن بلو ارائه شده است.



لانگمویر پیروی می‌نماید. این یافته‌ها با نتایج حاصل از گزارش‌های ارائه شده کاملاً مطابقت دارد.

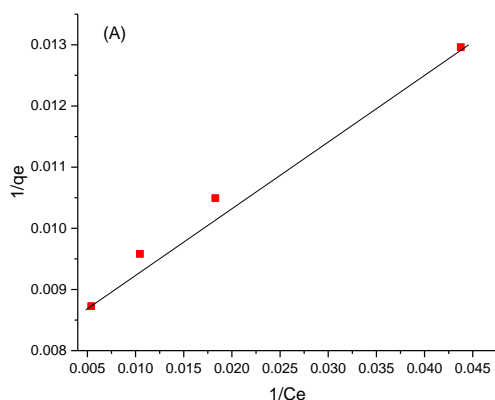
بررسی سینتیک فرایند: در این مطالعه سینتیک جذب شبه درجه اول و شبه درجه دوم در غلظت‌های مختلف تحت شرایط بهینه در زمان‌های مختلف برای فرآیند جذب رنگ متیلن بلو مورد بررسی قرار گرفت. معادله سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه

دوم به صورت خطی در معادله ۶ و ۵ ارائه شده است (۴۱).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1 t}{2.303}\right) \quad (3)$$

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

در این معادله q_e و q_t به ترتیب ظرفیت جذب در حالت تعادل و زمان t و همچنین k_1 و k_2 ترتیب ضریب سرعت شبه درجه اول و دوم می‌باشند. با توجه به نتایج حاصل از مطالعات سینتیکی در جدول ۲ می‌توان بیان کرد که فرایند جذب از مدل سینتیکی شبه درجه دوم با ضریب رگرسیون بالاتر نسبت به مدل سینتیکی شبه درجه اول تبعیت بیشتری دارد. مدل شبه درجه دوم بیانگر این است که قسمت اعظم جذب به صورت جذب شیمیایی انجام می‌گیرد که نتایج حاصل از سینتیک فرایند نیز این ادعا را تایید می‌کند (۴۱).

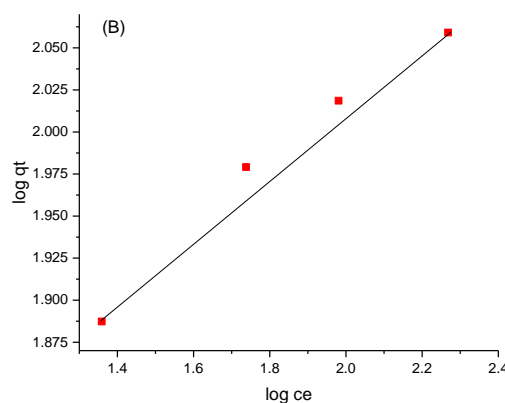


۶۰ دقیقه راندمان حذف افزایش و از ۶۰ تا ۹۰ راندمان حذف تقریباً ثابت می‌شود. بررسی ایزوترم فرایند جذب: به منظور ارزیابی اثر متقابل بین رنگ و جاذب از دو مدل لانگمویر و فروندلیچ استفاده شد. شکل خطی معادلات ایزوترمی لانگمویر و فروندلیچ بصورت زیر می‌باشد (۳۹).

$$\text{معادله ۳} \quad \frac{1}{q_e} = \frac{1}{k_l q_m C_e} + \frac{1}{q_m}$$

$$\text{معادله ۴} \quad \log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e$$

در این معادله q_e مقدار ماده جذب شده در واحد جرم جاذب (میلی گرم بر گرم)، C_e غلظت تعادلی ماده جذب شونده در محلول بعد از فرایند جذب (میلی گرم در لیتر)، q_m نشان دهنده ظرفیت جذب و k_f ، k_l و n به ترتیب بیان گر ثابت لانگمویر، فروندلیچ و شدت جذب سطحی هستند. در مدل ایزوترمی لانگمویر، فرض بر این است که فرایند جذب به صورت همگن و تک لایه بر روی جاذب اتفاق می‌افتد، اما در ایزوترم مدل فروندلیچ، یک سطح ناهمگن و غیر یکنواخت از گرمای جذب در روی سطح فرایند، جذب را انجام می‌دهد. نتایج در شکل ۳ و جدول ۱ قابل مشاهده است، جذب رنگ متیلن بلو با استفاده از جاذب ژئولیت با ضریب رگرسیون ۰/۹۹۷۲ از مدل ایزوترم



شکل ۲: مدل ایزوترم لانگمویر (A) و فروندلیچ (B) جذب رنگ متیلن بلو با استفاده از کامپوزیت



جدول ۱: پارامترهای مدل ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ در غلظت‌های مختلف

| ایزوترم لانگمویر | | | ایزوترم فروندلیچ | | | | رنگ متیلن بلو |
|------------------|--------|--------------|------------------|------------------------------------|------|--------|---------------|
| R_L | R^2 | K_L (L/mg) | q_m (mg/g) | K_f (mg/g(1/mg) ^{1/n}) | n | R^2 | |
| ۰/۲۲ | ۰/۹۹۷۲ | ۰/۰۳۵۶ | ۳۸۴/۶۲ | ۸۸/۲۱ | ۳/۸۵ | ۰/۹۸۳۹ | |

جدول ۲: متغیرهای محاسبه شده برای مدل‌های سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه

| شبه درجه دوم | | | شبه درجه اول | | | | غلظت رنگ (میلی گرم بر لیتر) |
|--------------|---------------------------------|-------------------------------------|--------------|---------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|
| R^2_2 | K_2 (میلی گرم بر دقیقه) | $q_{2,cal}$ (میلی گرم بر گرم) | R^2_1 | K_1 (یک بر دقیقه) | $q_{1,cal}$ (میلی گرم بر گرم) | $q_{e,exp}$ (میلی گرم بر گرم) | |
| ۰/۹۹۸۵ | ۰/۰۲۳۲ | ۲۵/۵۱ | ۰/۶۳۱۴ | ۰/۰۲۶۹ | ۹/۶۶ | ۵/۲۶ | ۲۵ |
| ۰/۹۶۷۵ | ۰/۰۰۲۹ | ۲۶/۵۲ | ۰/۸۶۶۹ | ۰/۰۳۹۴ | ۳۰/۴۷ | ۵۰ | ۵۰ |
| ۰/۹۸۶۱ | ۰/۰۰۱۲ | ۷۵/۱۹ | ۰/۹۰۹۷ | ۰/۰۲۸۸ | ۵۴/۶۱ | ۷۲/۲۵ | ۷۵ |
| ۰/۹۴۱ | ۰/۰۰۰۷ | ۹۳/۴۶ | ۰/۹۲۲۹ | ۰/۰۲۴۹ | ۷۴/۴۲ | ۸۹/۲۵ | ۱۰۰ |

بحث و نتیجه گیری

ZnO در سطح زئولیت را تأیید می‌کند (۲۴). در آنالیز FESEM کامپوزیت Zeolite@ZnO مشاهده می‌شود که تعدادی از نانو ذرات ZnO تمایل به ترکیب شدن با زئولیت رادارند و تجمع خوشه‌ای شکل در بین آن‌ها مشهود است. ذرات سفیدی که بر روی زئولیت نشان داده شده‌اند، نشان‌دهنده‌ی حضور ZnO در سطح این کامپوزیت می‌باشد. سطوح خشن و ناهموار نانو ذرات ZnO سایت‌های جذب زئولیت را افزایش می‌دهد.

pH محلول به عنوان یک پارامتر مهم در طی فرایند جذب رنگ مطرح می‌باشد که می‌تواند بر بار سطحی جاذب، درجه یونیزاسیون آلاینده‌های مختلف، تفکیک گروه‌های کاربردی بر روی سایت‌های فعال جاذب و نیز ساختار مولکول رنگ

آنالیز FTIR نشان می‌دهد که جایگاه Cm^{-1} ۳۲۰۰ تا ۳۶۰۰ در زئولیت و کامپوزیت مربوط به ارتعاشات کششی مشترک بین O—H و N—H می‌باشد، و جایگاه ۳۲۰۰-۳۵۰۰ با پیک Cm^{-1} ۳۴۳۶ در زئولیت و کامپوزیت مربوط به ارتعاشات کششی باند O—H در مولکول آب می‌باشد (۲۴). پیک مشاهده در باند ۱۰۵۵ مربوط به ارتعاش Si—O—Al می‌باشد (۲۵) و پیک‌هایی که در طیف‌های ۴۰۰ تا ۸۵۰ وجود دارد مربوط به Si—O و Al—O می‌باشد. پیک بین ۳۶۰۰ تا ۴۰۰۰ با پیک ۳۶۱۶ مربوط به باند O—H ناشی از گروه‌های SiO_2 می‌باشد. علاوه بر این، حداکثر پیک جذبی در Cm^{-1} ۵۰۶ نشان‌دهنده ساختار Zn—O در ZnO که پوشش موفقیت‌آمیز نانو ذرات



جذب سطحی جاذب ها به میزان زیادی در مقادیر pH پائین کاهش می یابد. زمانی که pH محلول افزایش می یابد، تعداد سایت های در دسترس با بار مثبت کاهش یافته که این امر به مفهوم آن است که تعداد سایت های باردار منفی افزایش می یابد. همان طور که سطح جاذب ها بار منفی بیشتری را به خود می گیرند، کنش و واکنش بین جاذب ها و مولکول های رنگی کاتیونی نیز افزایش می یابد. بنابراین ظرفیت جذب سطحی جاذب ها با افزایش مقدار pH افزایش می یابد (۳۴).

دوز جاذب یکی از پارامتر های مهم و تاثیر گذار در فرایند جذب بوده و از این رو تعیین کننده ظرفیت جاذب برای یک غلظت اولیه معین از رنگ متیلن بلو است. همان طور که شکل ۲ نشان می دهد، درصد حذف رنگ با افزایش مقدار جاذب از ۱/۱ تا ۱ گرم، از ۴۶/۲٪ تا ۹۵/۸٪ افزایش می یابد، سرعت جذب در ابتدا بسیار بالا است سپس این افزایش با سرعت کمتری ادامه می یابد.

با افزایش غلظت جاذب راندمان افزایش یافته است و از سوی دیگر مقدار رنگ جذب شده با افزایش دوز جاذب کاهش یافته است.

این نتیجه بر اساس این حقیقت قابل تفسیر است که با افزایش دوز جاذب تعداد سایت های در دسترس برای جذب افزایش می یابد و سایت های جذب در طی فرایند جذب به صورت اشباع نشده باقی می مانند. حداکثر راندمان جذب رنگ متیلن بلو بر روی ژئولیت برابر با ۵۰ میلی گرم در لیتر در دوز جاذب ۱ گرم بر لیتر حاصل شد. با این وجود، با افزایش بیشتر دوز جاذب، افزایش چشمگیری در راندمان حذف رنگ مشاهده نشد. نتایج مطالعات دیگری از یافته های این مطالعه تبعیت

اثرگذار باشد. pH محلول، شیمی محیط آب و پیوند های سطح جاذب را تحت تاثیر قرار می دهد (۲۸). یافته های حاصل از آزمایشات نشان داد که با تغییرات در میزان pH از ۳ تا ۱۱، کارایی فرایند افزایش می یابد. به طوری که در pH برابر ۱۱ بالاترین راندمان (۸۱/۵۲٪) را دارد. (شکل ۲)، این را می توان با در نظر گرفتن کنش الکترواستاتیکی موجود بین شار های منفی سطح گسترده ای از جاذب توضیح داد که منجر به جذب رنگ کاتیونی متیلن بلو می شود. به عبارت دیگر با افزایش pH سطح یون H^+ موجود در محلول کاهش هم چنین OH⁻ افزایش خواهد یافت و به موجب آن میزان یون های مثبت بر روی سطح جاذب افزایش می یابد.

این نتایج با یافته های ارائه شده توسط سایر محققین همخوانی دارد (۲۹،۳۱). همچنین در مطالعه دیگری که توسط Pavan و همکاران انجام شد نیز مشاهده گردید که با افزایش pH تا حدود ۱۲ راندمان فرایند تا ۹۶٪ افزایش می یابد (۳۲).

در مطالعه الزایدن مشاهده شد که جذب در pH برابر ۸-۱۰ بالا بوده است و بالاترین جذب در pH برابر ۸ که برابر با ۹۷٪ بود، مشاهده شد. گزارش شده است که واکنش جاذب با رنگ های کاتیونی عمدتاً از طریق کنش و واکنش های صورت گرفته بین باند های هیدروژن و نیروی واندروالسی است (۳۳). در مقادیر پایین pH محلول، غلظت بالای یون های هیدروژن سبب ترغیب پروتون دهی گروه های عاملی شده و از این رو جاذب بار مثبت بیشتری را در خود جای داده که این امر مانع از جذب رنگ های کاتیونی بر روی جاذب می شود. به عبارت دیگر، یون های هیدروژن اضافی، با مولکول های رنگ کاتیونی برای جذب بر روی سایت های فعال رقابت می کند. بنابراین ظرفیت



این پدیده ناشی از این حقیقت است که در ابتدا و مراحل اولیه جذب شمار زیادی از سایت های سطحی خالی برای انجام جذب در دسترس بوده اما با گذشت زمان، تعداد این سایت ها کاهش یافته و جذب با سرعت کمتری اتفاق می افتد (۳۱).

از نتایج مطالعه ی حاضر چنین نتیجه گیری می شود که Zeolite@ZnO می تواند به نحوی موثر و کارآمد جهت حذف رنگ متیلن بلو از محلول های آبی مورد استفاده قرار بگیرد درصد حذف رنگ تابع مقدار غلظت اولیه ی رنگ و زمان تماس بین رنگ و جاذب، pH می باشد.

هم چنین این جاذب قادر به حذف حدود ۹۵/۸٪ رنگ متیلن بلو از محلول هایی با غلظت اولیه رنگ متیلن بلو در گستره ی (۵-۳۰۰ میلی گرم در لیتر) می باشد.

جذب رنگ متیلن بلو بر روی Zeolite@ZnO توسط ایزوترم های جذب لانگمیر و فروندلیچ توصیف شد که بیانگر تطابق بهتر ایزوترم جذب لانگمیر با داده های حاصل از مطالعه ی حاضر است.

جذب رنگ از محلول های آبی در غلظت های پایین رنگ تحت تاثیر جذب بر سایت های سطحی جاذب جامد بوده و حال آنکه در غلظت های رنگ بالا جذب در سطح و تبادل داخلی هر دو به وقوع می پیوندد.

در پایان بر اساس نتایج حاصل از مطالعه ی حاضر می توان نتیجه گیری نمود که Zeolite@ZnO ظرفیت بالایی در جذب رنگ متیلن بلو از محیط های آبی برخوردار بوده و لذا می تواند به عنوان یک راهکار عملی جهت حذف این نوع رنگ از پساب های صنعت نساجی که از این نوع رنگ استفاده می نمایند، مورد استفاده قرار گیرد.

می کند (۳۴،۳۵). نتایج تاثیر غلظت های اولیه رنگ متیلن بلو بر راندمان حذف، نشان داد که با افزایش غلظت رنگ زای تولیه، میزان حذف رنگ ابتدا افزایش و به تدریج کاهش یافت. ابتدا در شرایط ثابت (مقدار جاذب و زمان تماس ثابت) با افزایش غلظت رنگ راندمان فرایند نیز کاهش می یابد.

این موضوع ممکن است ناشی از این حقیقت باشد که در غلظت های کم ماده رنگ زاء، مولکول های ماده رنگی به سرعت رو سطح جاذب، جذب شده و با افزایش در غلظت اولیه رنگ، سطح جاذب در زمان کوتاه اشباع شده و به دلیل دفعه ایجاد شده بین مولکول های رنگ زاء از میزان جذب را کاهش می یابد. در واقع جاذب ها دارای یک تعداد محل های فعال محدود می باشند که در غلظت های بالا اشباع می شود (۳۶،۳۷).

در مطالعه شیرزاد سبینی و همکارانش حذف رنگ راکتیو بلک توسط مهره های مغناطیس آلزینات سدیم سنتز شده، نشان داد با افزایش غلظت رنگ راندمان حذف کاهش می یابد. در مطالعه دیگر نشان داده شده است که در فرایند جذب رنگ سبز مالاشیت بر روی خاک اره با افزایش غلظت رنگ راندمان حذف کاهش می یابد (۳۸-۴۰).

زمان تماس واکنش، دیگر پارامتر موثر در تعیین عملکرد فرایند می باشد. بر همین اساس نتایج حاصل از سنجش این پارامتر نشان داد (شکل ۲) که با گذشت زمان مقدار رنگ باقی مانده در محلول کاهش و مقدار رنگ جذب شده افزایش می یابد. نرخ حذف آلاینده (جذب شده) در ابتدا سریع بوده، اما به تدریج با گذشت زمان کاهش یافته تا اینکه در زمان تماس ۶۰ دقیقه، به حالت تعادل می رسد.

**تشکر و قدردانی****تضاد منافع**

بدین وسیله از حمایت معاونت پژوهشی و کمیته تحقیقات دانشجویی کمال تشکر و قدردانی را داریم.

نویسندگان مقاله تعهد می‌نمایند هیچ گونه تضاد منافی وجود ندارد.

Reference

- 1-Daneshvar N , Salari D , Khataee A . Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 photo in water an ZnO as an altemative catalyst to TiO2. Journal of photochemistry and photobiology. 2004; 162(2-3): 317-22.[Persian]
- 2-Maleki A,Shahmoradi B,rezaei R. Baseline performance combined with hydrogen peroxide and titanium dioxide photochemical method for the removal of Acid Red 18. Journal of kurdistan University of Medical Sciences.2011;101-8. [Persian]
- 3-Ngah WW, Teong LC, Hanafiah MM. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites. Carbohyd Polym.2011;83:1446–56.
- 4-Karimi A , Mahdizadeh F, Eskandarian M. Enzymatic in-situ generation of H2O2 for decolorization of Acid Blue 113 by fenton process. Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly/CICEQ .2012;18(1):89-94.[Persian]
- 5-Ghodbane H, Hamdaoui O. Intensification of sonochemical decolorization of anthraquinonic dye Acid Blue 25 using carbon tetrachloride. Ultrasonics Sonochemistry.2009 ;16(4):455-61.
- 6-Li M, Li JT, Sun HW. Sonochemical decolorization of acid black 210 in the presence of exfoliated graphite,Ultrasonics Sonochemistry.2008 ;15(1):37-42.
- 7-Peng X, Hu X, Fu D,et al. Adsorption removal of acid black 1 from aqueous solution using ordered mesoporous carbon. Applied surface science.2014;294:71-80.
- 8-Falah H. Comparison between solar and artificial photocatalytic decolorization of textile industrial wastewater. International Journal of Photoenergy.2012.[Persian]
- 9-Taran M,Sharifi M, Bagheri S. Utilization of textile wastewater as carbon source by newly isolated Haloarcula sp. IRU1: optimiztion of conditions by Taguchi methodology. Clean Technologies and Environmental Policy.2011; 13(3): 535-8. [Persian]
- 10-Shah MP. Microbial degradation of textile dye (Remazol Black B) by Bacillus spp. ETL-2012. Journal of Bioremediation and Biodegradation.2013;4(2) :6-11
- 11-Rafatullah M, Sulaiman O, Hashim R, et al. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. Journal of hazardous materials.2010; 177(1-3): 70-80.



- 12-Ponnusami V, Madhuram R, Krithika V, et al. Effects of process variables on kinetics of methylene blue sorption onto untreated guava (*Psidium guajava*) leaf powder: Statistical analysis. *Chemical Engineering Journal*.2008;140(1-3): 609-13.
- 13-Parsa JB, Vahidian HR, Soleymani AR, et al. Removal of Acid Brown 14 in aqueous media by electrocoagulation: Optimization parameters and minimizing of energy consumption. *Desalination*.2011;278(1): 295-302.[Persian]
- 14-Martínez SS, Uribe EV. Enhanced sonochemical degradation of azure B dye by the electroFenton process. *Ultrasonics sonochemistry*.2012; 19(1):174-8.
- 15-Hu QH, Qiao SZ, Haghseresht F, et al. Adsorption Study for Removal of Basic Red Dye Using Bentonite. *Industrial & Engineering Chemistry Research*.2006; 45(2):733-8.
- 16- Ghaedi M, Ghayedi M, Kokhdan SN, et al. Palladium, silver, and zinc oxide nanoparticles loaded on activated carbon as adsorbent for removal of bromophenol red from aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*.2013;19(4):1209-17. [Persian]
- 17-Fazlzadeh M, Khosravi R, Zarei A. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using *Peganum harmala* seed extract, and loaded on *Peganum harmala* seed powdered activated carbon as new adsorbent for removal of Cr (VI) from aqueous solution. *Ecological Engineering*.2017;103: 180-90. [Persian]
- 18- Ramezani F, Kazemi B, Jebali A. Biosynthesis of silver nanoparticles by *Leishmania* sp. *New Cellular & Molecular Biotechnology journal*.2013; 3(9): 107-11. [Persian]
- 19- Santhoshkumar J, Kumar SV, Rajeshkumar S. Synthesis of zinc oxide nanoparticles using plant leaf extract against urinary tract infection pathogen. *Resource-Efficient Technologies*.2017; 3(4): 459-65.
- 20- Lohrasbi S, Kouhbanani MA, Beheshtkhoo N, et al. Green synthesis of iron nanoparticles using plantago major leaf extract and their application as a catalyst for the decolorization of azo dye. *Bio Nano Science*.2019 ;9(2): 317-22.[Persian]
- 21-Muzaffar S, Tahir H. Enhanced synthesis of silver nanoparticles by combination of plants extract and starch for the removal of cationic dye from simulated waste water using response surface methodology. *Journal of Molecular Liquids*.2018; 252: 368-82. [Persian]



- 22- Rafique M, Sadaf I, Tahir MB, et al. Novel and facile synthesis of silver nanoparticles using *Albizia procera* leaf extract for dye degradation and antibacterial applications. *Materials Science and Engineering: C*.2019; 99:1313-24.
- 23- Ma J, Yu F, Zhou L, Jin L, Yang M, Luan J, Tang Y, Fan H, Yuan Z, Chen J. Enhanced adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution by alkali-activated multiwalled carbon nanotubes. *ACS applied materials & interfaces*.2012 ;4(11):5749-60.
- 24-Rashtbari Y, Hazrati S, Afshin S, et al. Data on cephalexin removal using powdered activated carbon (PPAC) derived from pomegranate peel. *Data in brief* .2018;20:1434-39. [Persian]
- 25- Afshin S, Mokhtari SA, Vosoughi M, et al. Data of adsorption of Basic Blue 41 dye from aqueous solutions by activated carbon prepared from filamentous algae. *Data in brief*.2018; 21:1008-13.[Persian]
- 26-Maleki A, Mahvi AH, Rezaee R, et al. Removal of reactive blue 19 using natural and modified zeolites. *Iranian Journal of Health and Environment*.2013; 5(4):519-30.[Persian]
- 27-Kuzniarska-Biernacka I , Fonseca AM , Neves IC. Manganese complexes with triazenido ligands encapsulated in NaY zeolite as heterogeneous catalysts. *Inorganica Chimica Acta*.2013; 394: 591-7.
- 28- Gong R, Zhu S, Zhang D, et al. Adsorption behavior of cationic dyes on citric acid esterifying wheat straw: kinetic and thermodynamic profile. *Desalination*.2008 ; 230(1-3): 220-8.
- 29 Ai L, Zhang C, Liao F, et al. Removal of methylene blue from aqueous solution with magnetite loaded multi-wall carbon nanotube: kinetic, isotherm and mechanism analysis. *Journal of hazardous materials*.2011;198:282-90.
- 30-Anbia M , Hariri S A . Removal of methylene blue from aqueous solution using nanoporous SBA-3. *Desalination*.2010;261(1-2):61-66.
- 31-Yu S, Liu M, Ma M, et al. Impacts of membrane properties on reactive dye removal from dye/salt mixtures by asymmetric cellulose acetate and composite polyamide nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*.2010; 350(1-2):83-91.
- 32-Pavan FA, Mazzocato AC, Gushikem Y. Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by adsorption using yellow passion fruit peel as adsorbent. *Bioresource technology*.2008; 99(8):3162-5.



- 33-ALzaydien A. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto a low-cost natural Jordanian Tripoli. *American Journal of Applied Sciences*.2009;6(6): 1047.
- 34-Allegre C, Moulin P, Maisseu M, et al. Treatment and reuse of reactive dyeing effluents. *Journal of Membrane Science*.2006;269(1-2):15-34.
- 35-Nevine Kamal A. Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith. *Desalination*.2008 ; 223(1-3):152-61.[Persian]
- 36- Cengiz S, Cavas L. Removal of methylene blue by invasive marine seaweed: *Caulerpa racemosa* var. *cylindracea*. *Bioresource Technology*2008; 99(7): 2357-2363.
- 37- Gil A, Assis FC, Albeniz S, et al. Removal of dyes from wastewaters by adsorption on pillared clays. *Chemical Engineering Journal*.2011;168(3):1032-40.
- 38-Kushwaha , Kumar A, Gupta N, et al. Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*. *Journal of Saudi Chemical Society*.2014; 18(3):200-7.
- 39- Shokohi, Purfarzi, SHirzad sibni ,et al. Removal of Reactive Black 5 (RB5) dye from aquatic solution by using of adsorption onto synthesized sodium alginate magnetic beads.2011;4(1):1-10.[Persian]
- 40-Khattari SD, Singh MK. Removal of malachite green from dye wastewater using neem sawdust by adsorption. *Journal of hazardous materials*.2009;167(1-3):1089-94.
- 41-Biglari H, RodrigueziCouto S, Omidic Khaniabadi Y, Nourmorad H ,et al. Cationic surfactant-modified clay as an adsorbent for the removal of synthetic dyes from aqueous solutions. *International journal of chemical reactor engineering*.2018;16(5):1044-48.[Persian]
- 42-Golestanifar H, Asadi A, Alinezhad A, et al. Isotherm and kinetic studies on the adsorption of nitrate onto nanoalumina and iron-modified pumice. *Desalination and Water Treatment*.2016; 57(12): 5480-87.[Persian]