



مدل سازی سینتیکی جذب سطحی ماده رنگزای زرد مستقیم روی اکسید گرافن

مهساسادات میرعلینقی^{۱*}، طاهره سیری^۲، الهام منیری^۳

۱- استادیار، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ورامین- پیشوا، ورامین، ایران، صندوق پستی: ۳۳۸۱۷-۷۴۸۹

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ورامین- پیشوا، ورامین، ایران، صندوق پستی: ۳۳۸۱۷-۷۴۸۹

۳- دانشیار، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ورامین- پیشوا، ورامین، ایران، صندوق پستی: ۳۳۸۱۷-۷۴۸۹

تاریخ دریافت: ۹۴/۲/۸ تاریخ پذیرش: ۹۴/۷/۲۵ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۵/۳/۲۰

چکیده

در این پژوهش، ورقه‌های اکسید گرافن (GO) با اکسایش گرافیت به روش هامرز تهیه و برای حذف ماده رنگزای زرد مستقیم ۵۰ (DY50) از محلول آبی به کار برده شد. ساختار شیمیایی و بلوری جاذب همراه با عوامل موثر بر فرآیند جذب سطحی (pH، دما، زمان تماس، مقدار جاذب و غلظت اولیه رنگزا) مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که جذب DY50 روی سطح GO در pH‌های اسیدی، دماهای پایین‌تر، و غلظت‌های بالاتر رنگزا مطلوب‌تر است. مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، نفوذ درون ذره‌ای، الوویچ، و تابع توانی برای پیش‌بینی ثابت‌های سرعت و ظرفیت‌های تعادلی جذب به روش غیرخطی توسعه داده شدند. داده‌های تعادلی جذب سطحی با مدل سینتیکی شبه مرتبه اول برازش بهتری نشان دادند.

واژه‌های کلیدی: رنگبری، زرد مستقیم، گرافن اکسید، تعیین مشخصات، عوامل عملیاتی، مدل سینتیکی.

Kinetic Modeling of Direct Yellow Dye Adsorption onto Graphene Oxide

M. Miralinaghi*, T. Siri, E. Moniri

Department of Chemistry, Faculty of Science, Islamic Azad University, Varamin-Pishva Branch, P.O.Box: 33817-7489, Varamin, Iran

Received: 25-06-2015

Accepted: 17-10-2015

Available online: 09-06-2016

Abstract

In this research, graphene oxide nanosheets (GO) was synthesized via oxidation of graphite by Hummers method and it was used for the removal of Direct Yellow 50 (DY50) from aqueous solution. The chemical and crystalline structures of the adsorbent were studied along with influencing parameters (pH, temperature, contact time, adsorbent dosage, and initial dye concentration) on the adsorption process. The results showed that the uptake of DY50 onto GO surface is favored at lower pH values of solution, low temperatures, and higher dye concentrations. The pseudo-first order, pseudo-second order, intraparticle diffusion, Elovich, and fractional power kinetic models have been developed to predict the rate constants of adsorption and equilibrium capacity by non-linear method. Equilibrium adsorption data well fitted with pseudo-first-order kinetic model. *J. Color Sci. Tech.* 10(2016), 1-11©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Decolorization, Direct yellow, Graphene oxide, Characterization, Operational parameters, Kinetic models.

۱- مقدمه

آب هستند و در حضور الکترولیت‌ها و در محیط خنثی یا اندکی قلیایی اتصالات محکمی با الیاف سلولزی برقرار می‌کنند. مواد رنگزای مستقیم براساس ساختار شیمیایی خود عموماً در طبقه ترکیبات پلی‌آزو، استیلین‌ها، فتالوسیانین‌ها، و اکسازین‌ها جای می‌گیرند [۱۲، ۴].

در این پژوهش، ابتدا ورقه‌های اکسید گرافن به روش هامرز [۱۳] تهیه و نوع گروه‌های عاملی و ساختار بلوری آن به ترتیب، با روش‌های تبدیل فوریه زیرقرمز (FT-IR) و پراش پرتو ایکس (XRD) شناسایی شد. تاثیر عوامل مختلف مانند pH محلول، دما، مقدار جاذب، غلظت اولیه جاذب‌شونده بر سینتیک جذب سطحی مورد بررسی قرار گرفت. با برازش غیرخطی داده‌های تجربی با مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، نفوذ درون ذره‌ای، الوویچ، و توان جزئی مشخصه‌های سینتیکی، ثابت‌های سرعت، و ظرفیت جذب تعادلی برای هر مدل به دست آمد و سازوکار جذب سطحی بر مبنای مدل نفوذ درون ذره‌ای تجزیه و تحلیل شد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

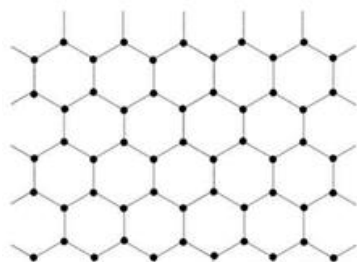
پودر گرافیت با اندازه ذرات کوچک‌تر از $20 \mu\text{m}$ (خلوص ۹۹٪) از شرکت سیگما آلدریج (آلمان)، پتاسیم پرمنگنات (KMnO_4)، سدیم نیترات (NaNO_3)، سدیم هیدروکسید (NaOH)، سولفوریک اسید (H_2SO_4 ، خلوص ۹۸٪)، بوریک اسید (H_3BO_3)، استیک اسید (CH_3COOH)، اسید کلریدریک (HCl)، و آب اکسیژنه (H_2O_2 ، خلوص ۳۰٪) از شرکت مرک (آلمان) خریداری و بدون خلص‌سازی استفاده شدند.

- 1- Desizing
- 2- Scouring
- 3- Bleaching
- 4- Rinsing
- 5- Mercerizing
- 6- Dyeing
- 7- Finishing
- 8- Pigment

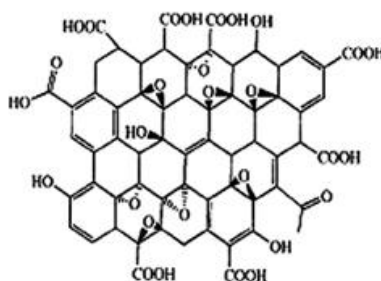
صنعت نساجی شامل فرآیندهای متعددی (مانند آهارگیری،^۱ شستشو^۲، سفیدگری،^۳ آب‌کشی،^۴ مرسریزه کردن،^۵ رنگرزی،^۶ و پرداخت^۷ است که به تولید حجم انبوهی از پساب‌های رنگی می‌انجامد [۱۰، ۲]. وجود رنگزاهای و رنگدانه‌ها^۸ در آب، حتی در غلظت‌های بسیار پایین، از نظر ظاهری ناخوشایند، و به دلیل اثرات منفی بهداشتی و زیست‌محیطی به شدت نامطلوب است [۳]. مواد رنگزا با جلوگیری از عبور نور خورشید فعالیت فوتوسنتزی گیاهان آبی را کاهش می‌دهند و با کاهش سطح اکسیژن آب، زندگی آبزیان را مختل می‌سازند. همچنین، به دلیل ویژگی‌هایی نظیر سمیت بالا، تجزیه‌پذیری اندک، سرطان‌زایی، و جهش‌زایی آسیب‌های جدی و جبران‌ناپذیری بر موجودات زنده وارد می‌کنند [۹-۴]. از این رو، تصفیه فاضلاب صنایع پیش از ورود به محیط زیست، و تصفیه آب‌های طبیعی پیش از استفاده به عنوان آب آشامیدنی برای حفاظت از محیط‌زیست و رعایت بهداشت ضروری است.

گرافن جدیدترین عضو خانواده آلوتروپ‌های کربن است که به دلیل ویژگی‌های بی‌نظیر الکتریکی، مکانیکی، گرمایی، و نوری برای حذف آلاینده‌های رنگی مختلف از پساب‌ها صنعتی کاربرد یافته است. نسبت بسیار بالای سطح به حجم در گرافن آن را به یک جاذب بالقوه برای تصفیه آب تبدیل کرده است شکل ۱، ساختار شیمیایی گرافن (الف) و اکسید گرافن (ب) را نشان می‌دهد. اکسید گرافن با اکسایش شدید ورقه‌های گرافن سنتز می‌شود و دارای مجموعه غنی‌ای از گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار مانند هیدروکسیل، کربوکسیل، و اپوکسید است [۱۱، ۱۰]. در جدول ۲ مرجع ۱ فهرستی از شرایط بهینه جذب، بیشینه ظرفیت جذب و مدل‌های سینتیکی و هم‌دمایی قابل قبول برای حذف انواع مواد رنگزای کاتیونی، آنیونی، و خنثی به وسیله نانومواد گرافنی ارائه شده است.

مواد رنگزای مستقیم یکی از مهم‌ترین مواد رنگزای مورد استفاده در صنایع هستند که برای رنگرزی نخ، ابریشم مصنوعی، کاغذ، چرم، و نیز تا اندازه‌های نایلون به کار می‌روند. این رنگزاهای آنیونی و محلول در



(الف)



(ب)

شکل ۱: ساختار شیمیایی (الف) گرافن و (ب) اکسید گرافن.

دقت به وسیله دماسنج کنترل شد، به طوری که همواره پایین تر از 15°C باقی بماند. سوسپانسیون حاصل ۲۴ h در دمای 4°C در یخچال نگهداری و پس از آن، ۳۰ min در حمام 30°C حرارت داده شد. آن گاه، با رعایت نکات ایمنی و در زیر هود با ۲۵۰،۰ ml آب دیونیزه رقیق شد. با افزودن آب، دما تا 98°C افزایش یافت و ظرف واکنش در حمام آب داغ به مدت ۱۵ min در این دما نگه داشته و محلول هم زده شد. در پایان، برای کاهش پرمنگنات باقی مانده به یون های منگنز در محلول آبی، ۲۵،۰ ml آب اکسیژنه، قطره قطره به آن اضافه شد. در این مرحله رنگ محلول از قهوه ای تیره به زرد تغییر پیدا کرد. اکسید گرافن تولیدی پس از سانتریفوژ کردن محلول با دور بالا صاف، با ۲۵۰،۰ ml محلول آبی HCl (۱:۱۰) و سپس چندین بار با آب مقطر شستشو داده شد تا محلول زیر صافی کاملاً خنثی شود. جامد سیاه رنگ باقی مانده تحت خلا با دمای 80°C به مدت ۲۴ h خشک شد.

۲-۲-۲-۲-۲ آزمایش های جذب سطحی

آزمایش های جذب سطحی به صورت ناپیوسته و با تغییر pH (۹-۲،۲)، دما (۲۹۳-۳۲۳ K)، زمان تماس (۱۲۰ min - ۵)، مقدار جذب (۰،۱ - ۰،۳ g)، غلظت اولیه ماده رنگزا (۲۰ - ۲ mg l^{-1}) انجام شد. پس از تنظیم pH و دما، به ۱۰،۰ ml محلول ماده رنگزا با غلظت مشخص، مقادیر معینی از جذب افزوده و سوسپانسیون حاصل به وسیله تکاننده با دور ثابت هم زده شد. در فواصل زمانی مناسب محلول سانتریفوژ، جذب جداسازی، و غلظت های باقی مانده ماده رنگزا با خواندن میزان جذب در λ_{max} تعیین شد. مقدار ماده رنگزا جذب شده به وسیله جذب در لحظه t ، q_t (mg g^{-1})، و درصد حذف ماده رنگزا، $R(\%)$ به ترتیب، با استفاده از رابطه های ۱ و ۲ محاسبه شد.

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

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

در رابطه های فوق، C_0 غلظت اولیه ماده رنگزا (mg l^{-1})، C_t غلظت آن در لحظه t (mg l^{-1})، V حجم محلول ماده رنگزا (l)، و M جرم جذب (g) است.

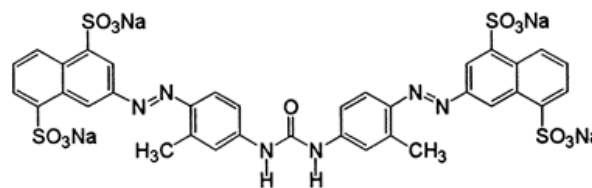
۳- نتایج و بحث

۳-۱- ویژگی های جذب و چگونگی برهم کنش ماده رنگزا با آن

۳-۱-۱- طیف سنجی تبدیل فوریه زیر قرمز

شکل ۳ طیف FTIR اکسید گرافن را قبل (الف) و بعد (ب) از جذب ماده رنگزای DY50 در محدوده اعداد موجی 500 تا 4000 cm^{-1}

سنتر GO، به عنوان جاذب، با اندکی تغییرات به روش هامرز انجام شد [۱۵-۱۳]. آب دیونیزه برای تهیه ورقه های GO به کار برده شد. ساختار شیمیایی و نوع گروه های عاملی GO با دستگاه طیف سنج تبدیل فوریه ی زیر قرمز (مدل 870 NEXUS شرکت Thermo Nicolet، آمریکا) بررسی شد. دستگاه پراش پرتو ایکس (مدل Philips PW 1800، آمریکا) با پرتو $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) برای شناسایی فاز بلوری ورقه های GO به کار برده شد. رنگزای DY50 با فرمول بسته $\text{C}_{35}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{Na}_4\text{O}_{13}\text{S}_4$ ، وزن مولکولی $956,82 \text{ g mol}^{-1}$ و ساختار شیمیایی نشان داده شده در شکل ۲ از یک شرکت رنگ محلی تهیه شد.



شکل ۲: ساختار شیمیایی ماده رنگزای آنیونی زرد مستقیم ۵۰.

محلول مادر DY50 با غلظت 500 mg l^{-1} با حل کردن ۲۵ mg از پودر رنگ در ۵۰ ml آب مقطر آماده و غلظت های مختلف مورد نیاز (۲، ۱۰، 20 mg l^{-1}) با رقیق سازی حجم هایی از محلول مادر تهیه شد. غلظت محلول های مواد رنگزا قبل و بعد از مجاورت با جاذب با استفاده از نمودار کالیبراسیون در طول موج بیشینه جذب ($\lambda_{\text{max}} = 384 \text{ nm}$) با دستگاه طیف سنج فرا بنفش - مرئی تک پرتوی (مدل DR 2800 شرکت HACK، آمریکا) تعیین شد. مقادیر pH محلول های مواد رنگزا در محدوده ۲،۲ - ۹ با استفاده از بافر تنظیم و با pH متر (Metrohm، آمریکا) اندازه گیری شد. برای تهیه بافر ۱،۴۳۸ ml اسید استیک، ۱،۶۵۷ ml اسید فسفریک، ۵۰۰،۰ ml اسید بوریک مخلوط و با آب مقطر به حجم ۵۰۰،۰ ml رسانده شد. pH محلول حاصل ۲،۱۸ بود که با افزودن قطره قطره سود ۲۰ M به آن، بافرهایی در محدوده pH برابر ۲،۵ تا ۹ ساخته شد. تکاننده با قابلیت تنظیم دما برای هم زدن محلول های مواد رنگزا دارای جاذب به کار برده شد.

۲-۲-۲-۲ روش کار

۲-۲-۲-۱- سنتر اکسید گرافن

۲،۵ g سدیم نیترات به ۱۱۵،۰ ml محلول H_2SO_4 در ارلنی ته صاف به حجم ۵۰۰ ml، درون حمام یخ اضافه و برای کاهش دما به مدت ۱۵ min هم زده شد. سپس، ۲،۵ g پودر گرافیت به تدریج به محلول اضافه و با هم زدن سریع کاملاً در محلول پخش شد. ۱۵،۰ g پتاسیم پرمنگنات به آرامی به مخلوط واکنش اضافه و دما به طور مداوم و با

FT-IR رنگزای جذب شده روی ورقه‌های GO (شکل ۳ ب) مشخص می‌شود. همان‌گونه که از این شکل پیداست، شدت نوارهای قوی واقع در محدوده $1400 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ که در طیف ماده رنگزا (شکل ۳ ج) مشاهده می‌شود، پس از جذب ماده رنگزا روی GO به میزان قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد و برخی نوارها به طور کامل ناپدید می‌شوند. این یافته‌ها نشان‌دهنده تشکیل پیوند هیدروژنی قوی میان گروه‌های SO_3^- مولکول DY50 و گروه‌های OH روی ورقه‌های GO در pH اسیدی است [۱۸]. وضعیت مشابهی برای نوارهای ارتعاشی کششی و خمشی N-H وجود دارد؛ بدین صورت که مکان نوارهای فوق پس از جذب سطحی به ترتیب، به اعداد موجی 3375 cm^{-1} و 1609 منتقل و از شدت آن‌ها به میزان قابل توجهی کاسته می‌شود. بنابراین، به نظر می‌رسد که جذب ماده رنگزای DY50 روی سطح GO از نوع شیمیایی است [۱۹].

۳-۱-۲- الگوی پراش پرتو ایکس

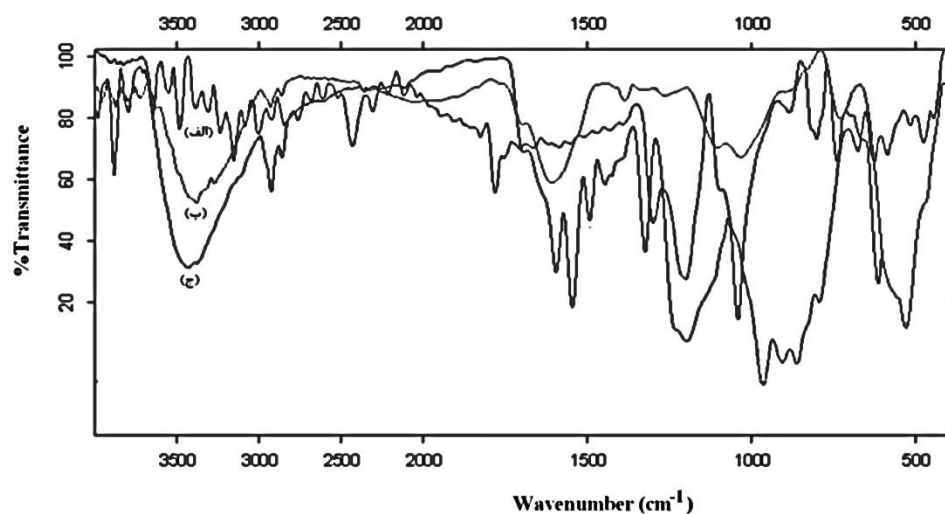
الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) گرافیت و GO به ترتیب، در شکل‌های ۴ - الف و ۴ - ب مشاهده می‌شود. همان‌گونه که از این شکل پیداست، گرافیت یک پیک (2 0 0) بسیار قوی در $2\theta = 26.66^\circ$ نشان می‌دهد، در صورتی که پیک مشخصه GO در 17.9° ظاهر می‌شود. نتایج مشابهی در تهیه GO برای جذب سطحی مواد رنگزای متیلن آبی، متیل بنفش، رد امین B، نارنجی G [۱۱] و نیز در سنتز GO مغناطیسی با هدف استخراج فاز جامد هیدروکربن‌های چندحلقه‌ای از محلول آبی گزارش شده است [۲۰].

نشان می‌دهد.

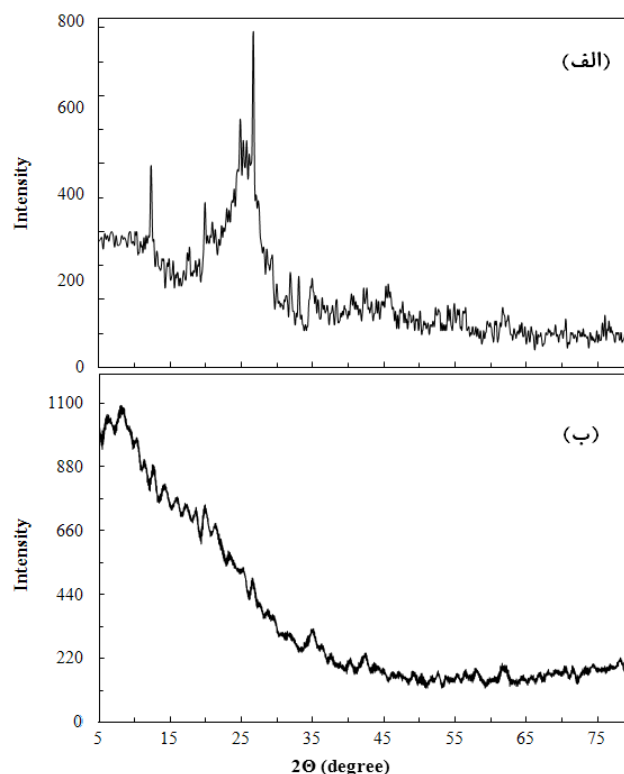
نوارهای جذبی مشاهده شده در محدوده $3500 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ در طیف FT-IR اکسید گرافن (شکل ۳ الف) مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های O-H هستند که به مولکول‌های آب جذب شده یا به مولکول‌های آب محبوس شده میان لایه‌های درونی گرافن نسبت داده می‌شوند. پیک‌های متعلق به ارتعاشات کششی گروه‌های عاملی C=O و C-O به ترتیب، در 1711 و 1040 cm^{-1} ظاهر می‌شوند. پیک واقع در 1263 cm^{-1} اغلب به ارتعاشات گروه اپوکسی مربوط می‌باشد. پیک‌های جذبی گروه‌های C=C با ویژگی sp^2 و ارتعاشات خمشی C-H به ترتیب، در 1585 و 870 cm^{-1} دیده می‌شوند. اسماعیلی و انتظار در سنتز نانورقه‌های GO با تابش امواج فراصوت به نتایج مشابهی دست یافتند [۱۶].

طیف IR ماده رنگزای DY50 در شکل ۳ (ج)، دو نوار جذبی را در 3425 و 2923 cm^{-1} نشان می‌دهد که به ترتیب، متعلق به ارتعاشات کششی N-H و کششی متقارن C-H در CH_2 هستند [۱۷]. نوارهای موجود در 1636 ، 1595 ، و 1492 cm^{-1} به ترتیب، به ارتعاشات کششی C=O (آمید نوع اول)، خمشی N-H در NH_2 ، و کششی C=C نسبت داده می‌شوند. دو نوار واقع در 1323 و 1197 cm^{-1} به ترتیب، به دلیل ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن S=O در طیف DY50 ظاهر می‌شوند [۱۸]. پیک مشاهده شده در 1041 cm^{-1} احتمالاً ناشی از ارتعاشات کششی C=N در آمید نوع سوم می‌باشد.

چگونگی برهم‌کنش میان ماده رنگزا و جاذب با اندازه‌گیری طیف



شکل ۳: طیف FT-IR (الف) اکسید گرافن، (ب) ماده رنگزای DY50 جذب شده روی سطح اکسید گرافن (ج) ماده رنگزای DY50.



شکل ۴: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) (الف) گرافیت و (ب) اکسید گرافن.

نتیجه مقادیر بیشتری از رنگ توسط GO از محلول حذف خواهد شد. در pH=۳ درصد حذف به بیشترین مقدار (۵۷٪) می‌رسد.

در pHهای به شدت اسیدی (pH<۳) مولکول‌های ماده رنگزای یا به فرم خنثی در می‌آیند و یا دارای بار مثبت هستند. در این محدوده، علاوه بر گروه‌های سولفونات که غالباً پروتونه و به صورت $R-SO_3H$ هستند، اتم‌های نیتروژن ماده رنگزا، به ویژه اتم‌هایی که در خارج از سیستم آروماتیک و بصورت گروه‌های آمینی هستند، پروتونه می‌شوند. بنابراین، در pHهای بسیار اسیدی به دلیل برقراری نیروی دافعه الکتروستاتیکی میان سطح با بار مثبت جاذب و گروه‌های آمین پروتونه شده ماده رنگزا، بازده حذف رنگ کاهش می‌یابد.

در pH های بالاتر از pH_{pzc} ($pH > 7$)، سطح GO دارای بار منفی می‌شود، لذا تمایل آن به جذب ماده رنگزای آنیونی DY50 کاهش می‌یابد؛ این امر با کاهش درصد حذف همراه است. مطابق شکل ۵ در pH=۹، حدود ۴۹٪ ماده رنگزا به وسیله GO از محلول حذف می‌شود. آشوری و همکارانش در مطالعه جذب سطحی رنگزای آنیونی اسید نارنجی ۷ با استفاده از Fe_3O_4-GO اصلاح شده با کیتوسان pH برابر ۳ را به عنوان بهترین pH برای حذف موثر ماده رنگزا از محلول آبی گزارش کردند [۲۲].

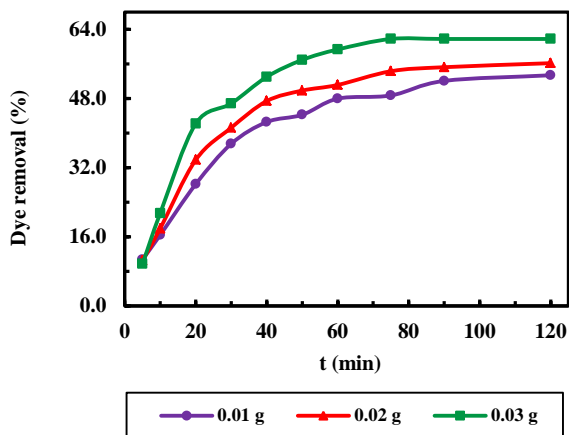
۲-۲-۳- اثر عوامل مختلف بر فرآیند جذب سطحی مواد رنگزا ۳-۲-۱- اثر pH

pH اولیه محلول رنگزا با کنترل بار سطحی جاذب و میزان یونش مواد موجود در محلول نقش مهمی در فرآیند جذب سطحی و به ویژه بر درصد حذف رنگ دارد. شکل ۵ تاثیر pH بر درصد حذف DY50 روی ورقه‌های GO را در محلول 20 mg l^{-1} رنگزا در دمای 293 K در محدوده ۲۰ تا ۹۰ نشان می‌دهد. مطابق شکل درصد حذف در pH های اسیدی بیش از pH های خنثی و بازی است.

رنگزای DY50 یک رنگزای دی‌آزوی آنیونی با چهار گروه سدیم سولفونات ($R-SO_3Na$) است. در محلول آبی، DY50 به یون‌های Na^+ و آنیون‌های سولفونات $R-SO_3^-$ تفکیک می‌شود. pH_{pzc} (نقطه بار صفر) برای GO، ۷ است [۲۱]. در این pH بار سطح GO صفر و جاذب از نظر الکتریکی خنثی است. در $pH < 7$ گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار روی سطح GO (مانند هیدروکسیل، کربوکسیل، و اپوکسید) پروتونه می‌شوند، لذا سطح GO دارای بار مثبت می‌شود. سطح با بار مثبت جاذب با برقراری نیروی جاذبه الکتروستاتیکی با مولکول‌های دارای بار منفی رنگزا فرآیند جذب آن را مطلوب می‌سازند. هر اندازه pH کمتر شود، بر تعداد گروه‌های پروتونه شده روی سطح GO افزوده و بار مثبت سطح آن بیشتر خواهد شد و در

۳-۲-۳- اثر مقدار جاذب

یکی از شاخص‌های اقتصادی بودن جاذب در فرآیندهای رنگبری مقدار جاذب مورد استفاده برای حذف مقادیر معینی از ماده رنگزا در محلول است. به منظور بررسی اثر مقدار جاذب، آزمایش‌های مشابهی با افزودن مقادیر ۰,۰۱، ۰,۰۲، ۰,۰۳ g و از GO به ۱۰,۰ ml محلول DY50 با غلظت 20 mg l^{-1} در pH برابر ۳ و دمای ۲۹۳ K انجام شد. درصد حذف ماده رنگزا با نمونه‌برداری از محلول در فواصل زمانی صفر تا ۱۲۰ دقیقه تعیین شد. در شکل ۷ نمودار تغییرات درصد حذف DY50 با مقادیر مختلف جاذب بر حسب تابعی از زمان رسم شده است.



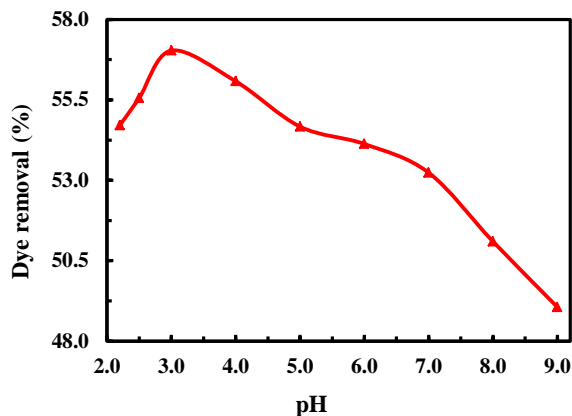
شکل ۷: درصد حذف DY50 توسط مقادیر مختلف GO بر حسب تابعی از زمان. شرایط: pH=۳، ۱۰ ml محلول رنگزا با غلظت 20 mg l^{-1} .

بهبود میزان جذب با کاهش دما بیانگر آن است که جذب DY50 روی ورقه‌های GO گرماده است [۲۴].

افزایش درصد حذف با افزایش مقدار جاذب می‌تواند ناشی از دسترسی بیشتر مولکول‌های ماده رنگزا به مکان‌های فعال جذب در سطح GO باشد [۲۵]. علاوه بر این، افزایش مقدار جاذب تا اندازه‌ای موجب کاهش زمان رسیدن به تعادل در فرآیند جذب سطحی می‌شود [۲۶].

۳-۲-۴- اثر غلظت اولیه ماده رنگزا

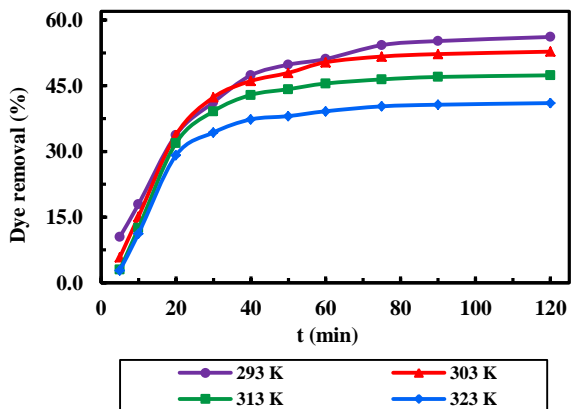
غلظت اولیه ماده رنگزا یک نیروی محرکه مهم برای غلبه بر مقاومت انتقال جرم میان فازهای جامد و محلول است. میزان جذب DY50 در محلول شامل غلظت‌های اولیه ۲، ۱۰، 20 mg l^{-1} از ماده رنگزا به وسیله ۰,۰۳ g از GO در بازه‌های زمانی ۵ تا ۱۲۰ دقیقه بررسی شد. همان‌طور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود، کاهش غلظت اولیه ماده رنگزا از 20 mg l^{-1} به 2 mg l^{-1} درصد حذف ماده رنگزا را از ۶۳٪ به ۸۰٪ افزایش می‌دهد.



شکل ۵: تاثیر pH بر درصد حذف DY50 توسط GO. شرایط: دمای K ۲۹۳، ۰,۰۲ g نانوجاذب، ۱۰ ml محلول ماده رنگزا با غلظت 20 mg l^{-1} و زمان هم‌زدن ۱۲۰ min.

۳-۲-۳- اثر دما

پساب‌های رنگی حاصل از صنایع مختلف دارای دماهای متفاوتی هستند. از این رو، مطالعه اثر دما بر کارایی جاذب در حذف ماده رنگزا از محلول‌های آبی حائز اهمیت است. جذب سطحی DY50 روی GO در دماهای ۲۹۳، ۳۰۳، ۳۱۳، ۳۲۳ K در ۱۰ ml محلول 20 mg l^{-1} ماده رنگزا با pH برابر ۳ و با افزودن ۰,۰۲ g جاذب در زمان‌های ۵ تا ۱۲۰ min بررسی شد. نتایج ارائه شده در شکل ۶ نشان می‌دهد که با افزایش دما، جذب در زمان کوتاه‌تری به تعادل می‌رسد و درصد حذف ماده رنگزا کاهش پیدا می‌کند. به نظر می‌رسد که افزایش دما از یک سو، موجب تضعیف پیوندهای میان ماده رنگزا و مکان‌های اتصال جاذب می‌شود و از سوی دیگر، حلالیت ماده رنگزا را افزایش می‌دهد. در نتیجه، نیروی برهم‌کنش میان حلال و حل شونده قوی‌تر از نیروهای برهم‌کنش حلال و جاذب می‌شود و جذب حل شونده توسط جاذب دشوارتر می‌شود [۲۳].

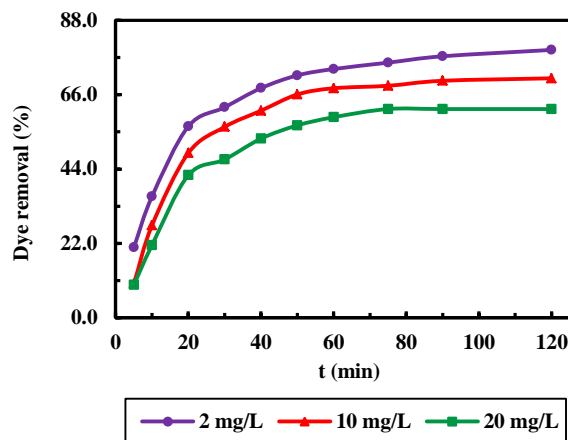


شکل ۶: درصد حذف DY50 توسط GO بر حسب تابعی از زمان در دماهای مختلف. شرایط: pH=۳، ۱۰ ml محلول رنگزا با غلظت 20 mg l^{-1} و ۰,۰۲ g نانوجاذب.

در رابطه‌های فوق، q_e (mg g^{-1}) ظرفیت جذب در زمان تعادل، k_1 (min^{-1})، k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)، k_i ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) و a ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-b}$) به ترتیب، ثابت سرعت شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، نفوذ درون ذره‌ای، و توان جزئی است. α ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)، ثابت سرعت اولیه جذب سطحی و β (g mg^{-1})، ثابت سرعت واجذب، و b توان مدل توان جزئی است. مقادیر مشخصه‌های سینتیکی برای مقادیر مختلف GO و غلظت‌های متفاوت DY50 در جدول ۱ آمده است. مقادیر ضریب همبستگی (R^2) در جدول ۱ برای مدل سینتیکی شبه مرتبه اول بالاتر از سایر مدل‌هاست. نمودارهای غیرخطی انواع مدل‌های سینتیکی در شکل ۹ نیز که با استفاده از نسخه ۹،۰ نرم‌افزار ممتیکا رسم شده است، این موضوع را تایید می‌کند. همچنین، با توجه به جدول ۱ ظرفیت‌های جذب محاسبه شده q_e بر مبنای مدل شبه مرتبه اول در مقایسه با مدل شبه مرتبه دوم، هم‌خوانی بیشتری با ظرفیت‌های جذب تجربی $q_{e,exp}$ (آخرین سطر جدول ۱) دارد. بنابراین نتایج، سینتیک جذب سطحی ماده رنگزای DY50 روی GO از مدل شبه مرتبه اول پیروی می‌کند. بررسی نتایج در جدول ۱، همچنین نشان می‌دهد که ظرفیت جذب تعادلی q_e در $0,01 \text{ g}$ از GO و غلظت 1 mg l^{-1} از DY50 بیشترین مقدار، $9,7388 \text{ mg g}^{-1}$ است. با افزایش GO به $0,03 \text{ g}$ و کاهش غلظت DY50 به 2 mg l^{-1} مقدار q_e به کمترین مقدار، $0,5031 \text{ mg g}^{-1}$ ، کاهش می‌یابد. علاوه بر این، با مقایسه ثابت‌های سرعت جذب سطحی در جدول ۱ می‌توان دریافت که در غلظت‌های اولیه پایین DY50 و مقادیر بالای GO، جذب مواد رنگزا روی جاذب بسیار سریع‌تر است و فرآیند جذب سطحی در زمان کوتاه‌تری به تعادل می‌رسد. بیشترین سرعت جذب ($0,0633 \text{ min}^{-1}$) مربوط به جذب محلول 2 mg l^{-1} ماده رنگزای DY50 توسط $0,03 \text{ g}$ از GO است و کمترین آن ($0,0398 \text{ min}^{-1}$) هنگام جذب DY50 با غلظت 20 mg l^{-1} روی $0,01 \text{ g}$ GO مشاهده می‌شود.

۳-۴- سازوکار جذب سطحی

فرآیند جذب سطحی آلاینده‌های رنگی از محلول آبی روی جامد متخلخل شامل چهار مرحله است: (الف) انتقال در محلول، (ب) نفوذ به داخل فیلم مایع اطراف ذره جامد که نفوذ خارجی یا نفوذ در لایه مرزی نامیده می‌شود (ج) نفوذ به درون مایع موجود در منافذ سطح جامد که نفوذ درونی یا نفوذ درون ذره‌ای نام دارد و (د) جذب یا واجذب روی سطح مکان‌های داخلی [۳۴]. چنانچه محلول به اندازه کافی سریع هم زده شود، مولکول‌های رنگ به سرعت مسیر داخل محلول را طی می‌کنند و به سطح جسم جامد می‌رسند، لذا در این شرایط مرحله نخست، تعیین کننده سرعت در فرآیند جذب سطحی نیست. به علاوه، مطالعات قبلی نشان دادند که آخرین مرحله یعنی اتصال مولکول‌های ماده رنگزا در مکان‌های داخلی جامد نیز یک فرآیند بسیار سریع است [۳۵].



شکل ۸: درصد حذف DY50 با غلظت‌های مختلف توسط GO برحسب تابعی از زمان. شرایط: pH=۳، ۱۰ ml محلول رنگزا، ۰,۰۳ g نانوجاذب.

دلیل اصلی این روند افزایشی، کاهش تعداد مولکول‌های رنگزا با وجود ثابت ماندن تعداد مکان‌های فعال جاذب است [۲۷]. به علاوه، در غلظت‌های اولیه پایین، فرآیند جذب در زمان کوتاه‌تری به تعادل می‌رسد [۲۸، ۲۶].

۳-۳- سینتیک جذب سطحی

جذب سطحی و همچنین واجذبی سطحی فرآیندهایی وابسته به زمان می‌باشند. آگاهی از رفتار سینتیکی جذب سطحی درک عمیق‌تری از نوع برهم‌کنش میان جاذب و جذب شونده، سازوکار و سرعت حذف آلاینده‌های رنگی از محلول‌های آبی می‌دهد. در این پژوهش، داده‌های تجربی جذب سطحی DY50 روی GO در زمان‌های مختلف با مدل‌های سینتیکی نیمه تجربی شبه مرتبه اول (رابطه ۳) [۲۹]، شبه مرتبه دوم (رابطه ۴) [۳۰]، نفوذ درون ذره‌ای (رابطه ۵) [۳۱]، الویوچ (رابطه ۶) [۳۲]، و توان جزئی (رابطه ۷) [۳۳] برازش شد.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

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

$$q_t = k_i t^{0.5} + C \quad (5)$$

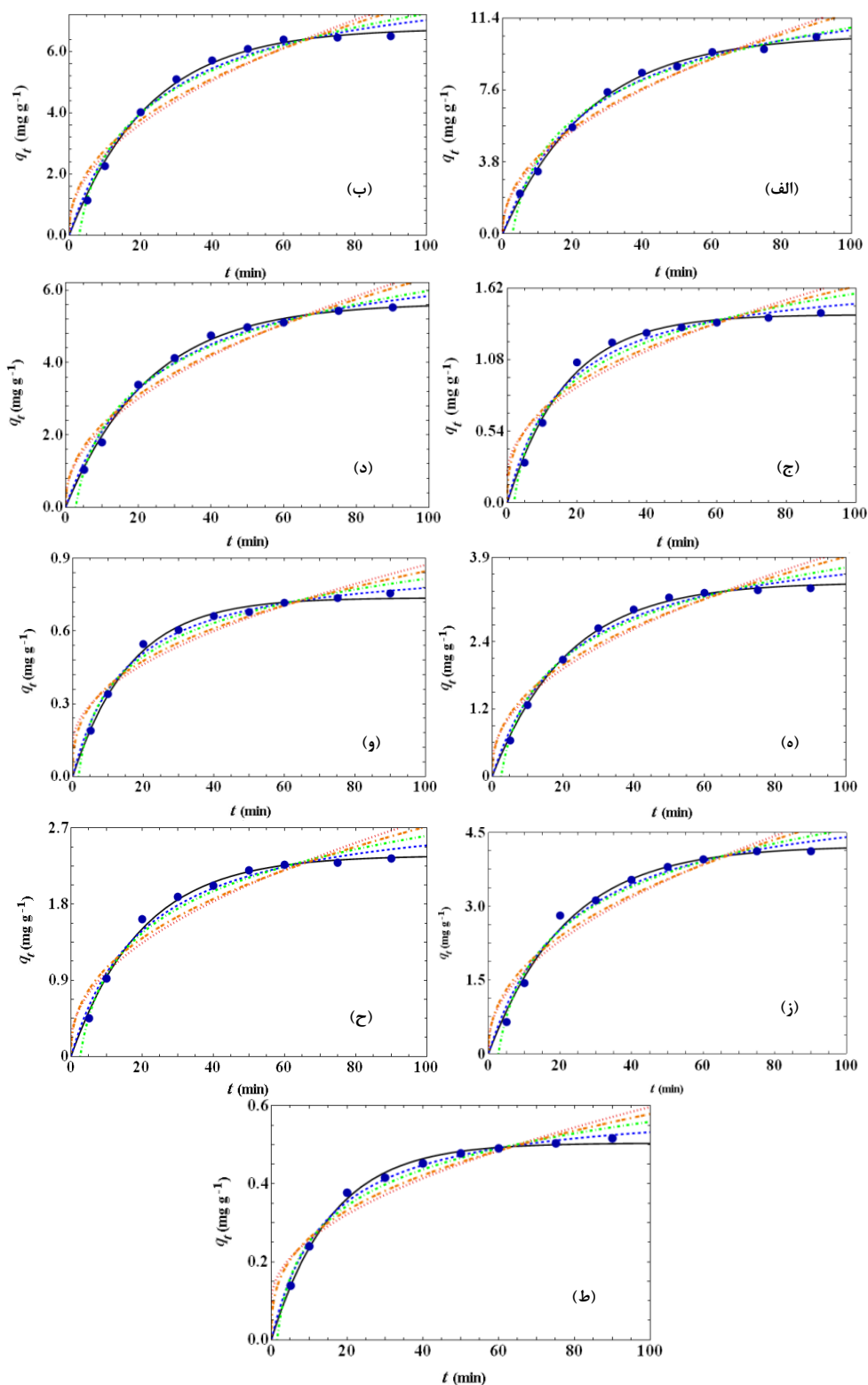
$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (6)$$

$$q_t = a t^b \quad (7)$$

جدول ۱: مقادیر شکل‌های غیرخطی مدل‌های سینتیکی برای فرآیند جذب سطحی رنگزای زرد مستقیم ۵۰ روی GO*

مدل‌های سینتیکی	مشخصه	مقدار ۰.۱ g GO			مقدار ۰.۲ g GO			مقدار ۰.۳ g GO		
		غلظت اولیه (mg l ⁻¹) DY50			غلظت اولیه (mg l ⁻¹) DY50			غلظت اولیه (mg l ⁻¹) DY50		
		۲۰	۱۰	۲	۲۰	۱۰	۲	۲۰	۱۰	۲
شبه مرتبه اول	$k_1(\text{min}^{-1})$	۰.۰۵۹	۰.۰۴۴۶	۰.۰۳۹۸	۰.۰۶۱۱۱	۰.۰۴۶۷	۰.۰۴۳۲	۰.۰۶۳۳	۰.۰۵۰۵	۰.۰۴۶۰
	$q_e(\text{mg g}^{-1})$	۱.۴۱۹	۶.۷۵۹۰	۱۰.۴۹۸۰	۰.۷۳۶۸	۳.۴۵۸۴	۵.۶۳۸۵	۰.۵۰۴۲	۲.۳۷۴۷	۴.۲۲۴۸
	R^2	۰.۹۹۹	۰.۹۹۹۵	۰.۹۹۹۴	۰.۹۹۹۳	۰.۹۹۹۷	۰.۹۹۹۶	۰.۹۹۹۵	۰.۹۹۸۳	۰.۹۹۸۵
شبه مرتبه دوم	$k_2(\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1})$	۰.۰۳۵	۰.۰۰۴۸	۰.۰۰۲۶	۰.۰۷۳۵	۰.۰۱۰۴	۰.۰۰۵۶	۰.۱۱۴۳	۰.۰۱۶۳	۰.۰۰۸۱
	$q_e(\text{mg g}^{-1})$	۱.۷۴۲	۸.۶۹۴۲	۱۳.۶۸۱۱	۰.۰۷۳۵	۴.۳۹۳۵	۷.۲۸۰۳	۰.۶۰۸۶	۳.۰۰۲۶	۵.۴۱۳۴
	R^2	۰.۹۹۷	۰.۹۹۷۵	۰.۹۹۹۰	۰.۹۹۹۰	۰.۹۹۹۱	۰.۹۹۸۴	۰.۹۹۹۲	۰.۹۹۶۰	۰.۹۹۷۰
نفوذ درون ذره‌ای	$k_t(\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1/2})$	۰.۱۴۷	۰.۷۶۰۸	۱.۱۷۱۸	۰.۰۷۴۲	۰.۳۸۱۰	۰.۶۳۳۶	۰.۰۴۹۸	۰.۲۶۴۶	۰.۴۷۷۲
	$C(\text{mg g}^{-1})$	۰.۲۱۲	۰.۲۳۱۸	۰.۱۸۱۳	۰.۱۳۰۰	۰.۲۱۴۵	۰.۱۶۷۰	۰.۰۹۹۰	۰.۱۵۷۸	۰.۱۶۱۶
	R^2	۰.۹۸۴	۰.۹۸۶۸	۰.۹۹۲۹	۰.۹۸۹۲	۰.۹۸۷۶	۰.۹۸۹۶	۰.۹۸۹۵	۰.۹۸۲۸	۰.۹۸۶۱
الویج	$\alpha(\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1})$	۰.۲۰۷	۰.۷۲۵۰	۱.۰۸۵۸	۰.۱۲۰۰	۰.۳۹۹۷	۰.۶۰۱۳	۰.۰۸۷۷	۰.۲۷۵۰	۰.۴۵۸۳
	$\beta(\text{g mg}^{-1})$	۲.۵۰۴	۰.۴۹۴۶	۰.۳۲۸۱	۵.۰۲۵۶	۰.۹۸۶۸	۰.۵۹۸۸	۷.۴۹۱۹	۱.۴۰۰۰	۰.۷۸۵۹
	R^2	۰.۹۹۵	۰.۹۹۷۰	۰.۹۹۸۱	۰.۹۹۷۷	۰.۹۹۷۳	۰.۹۹۷۹	۰.۹۹۷۸	۰.۹۹۵۸	۰.۹۹۷۱
توان جزئی	$a(\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-b})$	۰.۳۰۰	۱.۰۱۷۲	۱.۴۰۹۰	۰.۱۶۴۱	۰.۵۶۳۷	۰.۸۲۰۰	۰.۱۱۷۸	۰.۴۰۵۱	۰.۶۴۹۵
	b	۰.۳۶۷	۰.۴۳۷۶	۰.۴۵۹۱	۰.۳۵۶۳	۰.۴۲۰۹	۰.۴۴۴۴	۰.۳۴۵۶	۰.۴۱۳۴	۰.۴۳۴۲
	R^2	۰.۹۸۷	۰.۹۸۸۱	۰.۹۹۳۵	۰.۹۹۲۰	۰.۹۸۹۳	۰.۹۹۰۶	۰.۹۹۲۵	۰.۹۸۵۰	۰.۹۸۷۵
	$q_{e,exp}(\text{mg g}^{-1})$	۱.۳۹۶	۶.۴۵۷۶	۹.۷۳۸۸	۰.۷۳۵۸	۳.۳۲۱۰	۵.۴۲۹۱	۰.۵۰۳۱	۲.۲۸۷۸	۴.۱۱۶۹

شرایط آزمایش: pH=۳، دمای ۲۹۳ K، ۱۰ mL محلول ماده رنگزا



شکل 9: نمودار مدل‌های سینتیکی برای فرآیند جذب سطحی ماده رنگزای زرد مستقیم 50 روی GO در شرایط (الف): $GO\ 0.1\ g$ و $DY50\ 20\ mg\ l^{-1}$ ، (ب): $GO\ 0.1\ g$ و $DY50\ 10\ mg\ l^{-1}$ ، (ج): $GO\ 0.1\ g$ و $DY50\ 2\ mg\ l^{-1}$ ، (د): $GO\ 0.2\ g$ و $DY50\ 20\ mg\ l^{-1}$ ، (ه): $GO\ 0.2\ g$ و $DY50\ 10\ mg\ l^{-1}$ ، (و): $GO\ 0.2\ g$ و $DY50\ 2\ mg\ l^{-1}$ ، (ز): $GO\ 0.3\ g$ و $DY50\ 20\ mg\ l^{-1}$ ، (ح): $GO\ 0.3\ g$ و $DY50\ 10\ mg\ l^{-1}$ ، (ط): $GO\ 0.3\ g$ و $DY50\ 2\ mg\ l^{-1}$. دایره‌های آبی تیره داده‌های تجربی را نشان می‌دهند.

درونی است. موارد مشابهی در مراجع ۲۶ و ۲۸ با تعیین مقدار C به ازای مقادیر مختلف جاذب و جذب شونده گزارش شده است.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش ورقه‌های اکسید گرافن سنتز و کارایی آن در جذب ماده رنگزای آنیونی زرد مستقیم ۵۰ مورد بررسی قرار گرفت. بیشترین درصد حذف رنگ (۸۰٪) در pH برابر ۳، دمای ۲۹۳ K، مقدار ۰.۳ g اکسید گرافن، ۱۰ ml مستقیم زرد با غلظت 1 mg l^{-1} ، ۲، و زمان تعادل ۶۰ min به دست آمد. با افزایش دما، افزایش مقدار جاذب، و کاهش غلظت اولیه ماده رنگزا سرعت فرآیند جذب سطحی افزایش می‌یابد. کاهش درصد حذف ماده رنگزا با بالا رفتن دما بیانگر ماهیت گرماده جذب سطحی است. افزایش غلظت اولیه ماده رنگزا و کاهش مقدار جاذب، در اغلب موارد، ضخامت لایه مرزی را افزایش می‌دهد، لذا در این شرایط نقش نفوذ در لایه مرزی به عنوان عامل کنترل‌کنندگی سرعت مهم‌تر می‌شود.

- 1- Fick second law
2- Complexion
3- Ion-exchange

بدین ترتیب، گمان می‌رود که نفوذ در لایه مرزی (ب) یا نفوذ درون ذره‌ای (ج) عامل کنترل‌کننده سرعت باشد. و بر و موریس بر اساس قانون دوم فیک^۱ نشان دادند که چنانچه جذب سطحی تنها متأثر از نفوذ درون ذره‌ای باشد، ظرفیت جذب رنگ q_t به صورت خطی با ریشه دوم زمان t تغییر می‌کند و عرض از مبدا نمودار (ثابت C) در رابطه نفوذ درون ذره‌ای (رابطه ۵) برابر صفر می‌شود [۳۱]. مقادیر محاسبه شده برای ضریب C در دماهای مختلف مخالف صفر است، لذا نفوذ درون ذره‌ای تنها مرحله تعیین‌کننده سرعت جذب رنگ نیست، بلکه فرآیندهای دیگری مانند تشکیل کمپلکس^۲ یا تبادل یون^۳ میان جاذب و جذب شونده می‌توانند جذب سطحی را کنترل کنند. مقدار C ، معیاری از ضخامت لایه مرزی است [۳۶]. هر اندازه C بزرگ‌تر باشد، نقش نفوذ در لایه مرزی (ب) به عنوان مرحله محدودکننده سرعت مهم‌تر می‌شود و افزایش مقاومت در برابر انتقال جرم طی فرآیند جذب، منجر به افزایش زمان مورد نیاز برای تماس جاذب و جذب شونده می‌شود. مطابق جدول ۱ با کاهش مقدار GO و افزایش غلظت اولیه DY50 در اغلب موارد، مقدار C افزایش می‌یابد. این تغییر ناشی از افزایش ضخامت لایه مرزی و کاهش امکان نفوذ در لایه مرزی و در پی آن افزایش قابل ملاحظه نفوذ

۵- مراجع

- S. Chowdhury, R. Balasubramanian, Recent advances in the use of graphene-family nano-adsorbents for removal of toxic pollutants from wastewater. *Adv. Colloid Interface Sci.* 204(2014), 35-56.
- P. A. Pekakis, N. P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos, Treatment of textile dyehouse wastewater by TiO₂ photocatalysis. *Water Res.* 40(2006), 1276-1286.
- P. Saha, S. Chowdhury, S. Gupta, I. Kumar, Kinetics and thermodynamics of Malachite Green onto clayey soil of Indian origin. *Chem. Eng. J.* 165(2010) 874-882.
- M. T. Yagub, T. K. Sen, S. Afroze, H. M. Ang, Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 209(2014) 172-184.
- Banat IM, et al. Microbial decolorization of textile-dye containing effluents: a review. *Bioresour. Technol.* 58(1996) 217-227.
- A. K. Mittal, S. Gupta, Biosorption of cationic dyes by dead macro fungus *Fomitopsis carnea*: batch studies. *Water Sci. Technol.* 34(1996) 81-87.
- Y. Fu, T. Viraraghavan, Fungal decolorization of dye wastewaters: a review. *Bioresour. Technol.* 79(2001), 251-262.
- G. Gupta, G. Prasad, V. Singh, Removal of chrome dye from aqueous solutions by mixed adsorbents: fly ash and coal. *Water Res.* 24(1990), 45-50.
- T. Lazar, Color chemistry: synthesis, properties, and applications of organic dyes and pigments. *Color. Res. Appl.* 30(2005), 313-314.
- P. Sharma, M. R. Das, Removal of a cationic dye from aqueous solution using graphene oxide nanosheets: Investigation of adsorption parameters. *J. Chem. Eng. Data* 58(2013), 151-158.
- G. K. Ramesha, A. V. Kumara, H. B. Muralidhara, S. Sampath, Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes. *J. Colloid Interface Sci.* 361(2011), 270-277.
- V. K. Gupta, Suhas, Application of low-cost adsorbents for dye removal—A review. *J. Environ. Manage.* 90(2009), 2313-2342.
- W. S. Hummers, R. E. Offeman, Preparation of graphitic oxide. *J. Am. Chem. Soc.* 80(1958), 1339.
- D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.* 39(2010), 228-240.
- J. Chen, X. Cui, Q. Wang, H. Wang, X. Zheng, C. Liu, T. Xue, S. Wang, W. Zheng, One-pot photochemical synthesis of ultrathin Au nanocrystals on co-reduced graphene oxide and its application. *Colloid Interface Sci.* 383 (2012), 140-147.
- A. Esmaeili, M. H. Entezari, Facile and fast synthesis of graphene oxide nanosheets via bath ultrasonic irradiation. *J. Colloid Interface Sci.* 432(2014), 19-25.
- N. A. Travlou, G. Z. Kyzas, N. K. Lazaridis, E. A. Deliyanni, Graphite oxide/chitosan composite for reactive dye removal. *Chem. Eng. J.* 217(2013), 256-265.
- R. Rahimi, H. Kerdari, M. Rabbani, M. Shafiee, Synthesis, characterization and adsorbing properties of hollow Zn-Fe₂O₄ nanospheres on removal of Congo red from aqueous

- solution. *Desalination*. 280(2011), 412–418.
19. B. Acemioglu, Adsorption of Congo Red from aqueous solution onto calcium-rich fly ash. *J. Coll. Interface Sci.* 274(2004), 371–379.
 20. Q. Han, Z. Wang, J. Xia, S. Chen, X.g Zhang, M. Ding, Facile and tunable fabrication of Fe₃O₄/graphene oxide nanocomposites and their application in the magnetic solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental water samples. *Talanta*. 101(2012) 388–395.
 21. S. Pavagadhi, A. Ling Lena Tang, M. Sathishkumar, K. Ping Loh, R. Balasubramanian, Removal of microcystin-LR and microcystin-RR by graphene oxide: Adsorption and kinetic experiments. *Water Res.* 47(2013) 4621–4629.
 22. S. Sheshmani, A. Ashori, S. Hasanzadeh, Removal of Acid Orange 7 from aqueous solution using magnetic graphene/chitosan : A promising nano-adsorbent. *Int. J. Biol. Macromol.* 218(2014) 218–224.
 23. A. Allahgholian, A. Mehrizad, P. Gharbani, Adsorption of Methylene Blue Dye from Aqueous Solutions onto Modified Nano-TiO₂. *J. Color. Sci. Tech.* 9(2015),35-43.
 24. O. Moradi, M. Aghaie, K. Zare, M. Monajjemi, H. Aghaie, The study of adsorption characteristics Cu²⁺ and Pb²⁺ ions onto PHEMA and P(MMA-HEMA) surfaces from aqueous single solution. *J. Hazard. Mater.* 170(2009), 673-679.
 25. T. Madrakian, A. Afkhami, M. Ahmadi, Adsorption and kinetic studies of seven different organic dyes onto magnetite nanoparticles loaded tea waste and removal of them from wastewater samples. *Spectrochim. Acta A*, 99(2012), 102–109.
 26. M. Ghaedi, A. Ansari, R. Sahraei, ZnS:Cu nanoparticles loaded on activated carbon as novel adsorbent for kinetic, thermodynamic and isotherm studies of Reactive Orange 12 and Direct yellow 12 adsorption, *Spectrochim. Acta, Part A* 114(2013), 687–694.
 27. Y. Yaoa, S. Miaoa, S. Liub, L. P. Mab, H. Sunb, S. Wang, Synthesis, characterization, and adsorption properties of magnetic Fe₃O₄@graphene nanocomposite. *Chem. Eng. J.* 184(2012), 326–332.
 28. M. Ghaedi, A. Golestani Nasab, S. Khodadoust, R. Sahraei, A. Daneshfar, Characterization of zinc oxide nanorods loaded on activated carbon as 3 cheap and efficient adsorbent for removal of methylene blue. *J. Ind. Eng. Chem.* 21(2015), 986–993.
 29. (a) Q. Hui, b. Pan, Q. Zhang, W. Zharg, Q. Zharg, Critical Review in Adsorption Kinetic Models. *J. Zhegang Univ. Sci. A.* 10(2009) 716-214.
 30. Y-S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 34(1999) 451–465.
 31. W. Weber, J. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.* 89(1963) 31–60.
 32. G. Annadurai, R. S. Juang, D. J. Lee, Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* 92(2002), 263–274.
 33. G. Limousin, J- P. Goudet, L. Charlet, S. Szenkneet, V. Barthes, M. Krimissa, Sorption, isotherms: A. review on physical bases modeling and measurement. *Appl. Geochem.* 22(2007), 249- 275.
 34. L. Abramian, H. El- Rassy, Adsorption kinetics and thermodynamics of azo- dye orange II on to highly porous titania aerge. *Chem. Eng. J.* 150(2009), 403-410.
 35. M. Sarkar, P. K. Acharya, B. Bhattacharga, Modeling the adsorption, kinetics of some priority organic pollutants in water from diffusion and activation energy parameters. *J. Coll. Interface Sci.* 266(2003), 28-32.
 36. D. Kavitha, C. Namasivayam, Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon, *Bioresour. Teohnol.* 98(2007), 14-21.