

## بررسی کارایی حذف رنگ توسط ZnFeAl-LDH و مخلوط اکسیدهای فلزی مشتق شده از آن

هدا دانشور<sup>۱</sup>، میرسعید سیددراچی<sup>۲\*</sup>، محمدحسین رسولی فرد<sup>۳</sup>، آرزو سلامی<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی دکترا، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران، صندوق پستی: ۱۷۱۷۱-۱۹۷۸۱

۲- دانشیار، دانشکده علوم، گروه شیمی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران، صندوق پستی: ۱۷۱۷۱-۱۹۷۸۱

۳- کارشناس ارشد، دانشکده علوم، گروه شیمی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران، صندوق پستی: ۱۷۱۷۱-۱۹۷۸۱

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۵/۱۲ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۸/۹ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۴۰۰/۴/۱۲

### چکیده

در پژوهش حاضر هیدروکسید لایه‌ای دوگانه روی، آهن، آلومینیم (ZnFeAl-LDH) و مخلوط اکسیدهای فلزی (MMO) آن طبق روش هم‌رسوبی و کلسیناسیون LDH حاصله سنتز شد. مشخصه‌یابی نمونه‌ها سنتز شده توسط روش‌های XRD، SEM و FT-IR انجام و تاثیر کلسیناسیون بر روی قابلیت جذب سطحی رنگزای قرمز اسیدی ۱۴ توسط نمونه‌های سنتز شده مورد بررسی قرار گرفت. در ادامه، از طراحی آزمایش تاگوچی به منظور بهینه‌سازی، مدلینگ و بررسی تاثیر مشخصه‌های عملیاتی شامل نوع جاذب، pH غلظت اولیه رنگزا، میزان جاذب و زمان جذب استفاده گردید. نتایج حاصله نشان داد که قابلیت جذب به شکل قابل توجهی بعد از کلسیناسیون افزایش می‌یابد. ضریب هم‌بستگی ۹۵٫۲٪ بیانگر انطباق خوب داده‌های تجربی با مدل پیشنهادی توسط روش تاگوچی بود. تحت شرایط بهینه ظرفیت جذب ۱ mg/g و درصد حذف ۹۹٫۷٪ برای رنگزای قرمز اسیدی ۱۴ به دست آمد. بررسی مدل‌های ایزوترم و سینتیک نشان دادند که فرآیند حذف از مدل ایزوترمی لانگمویر و مدل سینتیکی شبه درجه دوم پیروی می‌کنند.

واژه‌های کلیدی: روش تاگوچی، بهینه‌سازی، هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه، جذب سطحی، مخلوط اکسیدهای فلزی.

## Adsorption of Organic Dye on ZnFeAl-LDH and Derived Mixed Metal Oxide

H. Daneshvar, M. S. Seyed Dorraji\*, M. H. Rasoulifard, A. Salami

Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zanjan, P. O. Box: 17171-19781, Zanjan, Iran.

Received: 02-08-2020

Accepted: 30-10-2020

Available online: 03-07-2021

### Abstract

The ZnFeAl-LDH was synthesized via the well-known co-precipitation method. The obtained solid was characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and Fourier transform infrared (FT-IR). Taguchi orthogonal design with five factors, namely adsorbent type and dosage, pH, dye concentration, and time was performed to optimize and model the dye removal efficiency and the percentage by LDH and derived MMO. The proposed model was in accordance with the experimental results with a correlation coefficient of 95.2% and 98.7% for removal efficiency and percentage, respectively. The desirability approach was adopted in order to maximize the adsorption capacity ( $q$ ) and adsorption percentage ( $R$  %). Under optimum conditions, the maximum adsorption capacity of 151.48 mg/g and the removal percentage of 99.7% were obtained. Isotherm modeling and kinetic investigations showed that Langmuir and pseudo-second-order models describe both the adsorption equilibrium and kinetic behavior well. *J. Color Sci. Tech.* 15(2021), 153-163©. Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Taguchi method, Optimization, Layered double hydroxide, Adsorption, Calcination

## ۱- مقدمه

و همکاریانش [۱۷]، به بررسی حذف ماده رنگزای تارترازین توسط ZnAl-LDH و مطالعه اثر pH، مقدار جاذب و غلظت آلاینده بر روی عملکرد حذف رنگ پرداختند، و نتایج آزمایشات نشان داد جاذب سنتز شده دارای ظرفیت جذب بالایی بوده (282,48 mg/g) و سازوکار جذب بر پایه جذب شیمیایی می‌باشد. در پژوهشی دیگر مخلوط اکسیدهای فلزی MgAl در حضور قالب P123 و حلال‌های آب و اتانل سنتز شده و کارایی آن در حذف رنگزای کنگو رد مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمایشات نشان دهنده ظرفیت جذب بالای جاذب سنتز شده بوده و سنتتیک جذب از مدل شبه درجه دوم پیروی کرده که نشان دهنده جذب شیمیایی می‌باشد [۱۸]. با این حال در اکثر پژوهش‌های صورت گرفته، انجام آزمایش‌ها و بررسی عوامل تاثیرگذار در فرآیند جذب به صورت یکی در یک زمان صورت گرفته است. بررسی اثر عوامل مختلف در این روش با تغییر عامل موثر مورد مطالعه، در بازه‌ای از سطوح و ثابت نگاه داشتن سایر فاکتورها صورت می‌پذیرد. برای دستیابی به شرایط بهینه توسط این روش باید آزمایش‌ها برای همه عوامل تکرار شود که منجر به افزایش بسیار زیاد تعداد آزمایش‌ها می‌شود. برای فائق آمدن بر محدودیت‌های ذکر شده، روش‌های طراحی آزمایش مختلفی بر مبنای روش‌های آماری ابداع شده است که از جمله آن‌ها می‌توان به روش تاگوچی اشاره نمود [۱۹، ۲۰].

در پژوهش حاضر هدف اصلی مقایسه سیستماتیک، و مدل‌سازی فرآیند جذب سطحی توسط هیدروکسید لایه‌ای دوگانه و مخلوط اکسیدهای فلزی مشتق شده از آن، به وسیله طراحی آزمایش تاگوچی می‌باشد که می‌تواند نقش مهمی در شناخت بهتر این فرآیند و همچنین کاهش تعداد آزمایش‌های لازم جهت دستیابی به شرایط بهینه داشته باشد. طراحی آزمایش به روش تاگوچی به عنوان یکی از ساده‌ترین و موثرترین روش‌ها برای بهینه‌سازی شرایط آزمایش شناخته می‌شود. یکی از اصلی‌ترین مزایای این روش نسبت به سایر روش‌های معمول توانایی آن در ارائه شرایط بهینه با کمترین تعداد آزمایشات با بکارگیری آرایه‌های متعامد بوده که نهایتاً به محصولاتی با کیفیت بالا و هزینه کمتر منجر می‌گردد. در این پژوهش ZnFeAl-LDH و ZnFeAl-MMO سنتز و فرآیند جذب سطحی این دو توسط روش تاگوچی مورد مطالعه قرار گرفت. رنگزای قرمز اسیدی ۱۴ (ARI14) به عنوان آلاینده مدل انتخاب گشته و تاثیر مشخصه‌ها اعم از pH، نوع جاذب و مقدار آن، غلظت آلاینده و زمان مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲- بخش تجربی

## ۲-۱- مواد

به منظور سنتز ZnFeAl-LDH و ZnFeAl-MMO از  $AlCl_3$ ،  $FeCl_3$ ،  $HCl$ ،  $NaOH$  محصول شرکت Merck،  $Zn(NO_3)_2$  محصول شرکت pandeng، و قرمز اسیدی ۱۴ محصول شرکت Sigma-Aldrich

صنایع نساجی و رنگرزی یکی از بزرگترین تولیدکنندگان پساب‌های صنعتی حاوی رنگزاهای آلی بوده که یکی از تهدیدات جدی برای منابع آبی محسوب شده و تصفیه این آب‌های آلوده از اهمیت به سزایی برخوردار می‌باشد. با این حال، ساختار آروماتیک رنگزاهای مورد استفاده در صنعت، آن‌ها را در برابر بسیاری از روش‌های زیستی و شیمیایی تصفیه مقاوم ساخته است. از میان روش‌های موجود برای تصفیه پساب، جذب سطحی، به دلیل سادگی فرآیند، عدم استفاده از مواد شیمیایی، کارایی بالا، سازگاری با محیط‌زیست، عدم تولید محصولات جانبی سمی و قابلیت استفاده مجدد از جاذب یکی از موثرترین روش‌ها برای تصفیه پساب‌های حاوی مواد رنگزا به شمار می‌رود. برخلاف سایر روش‌های تصفیه که عمدتاً موجب تخریب فقط کروموفور شده و بخش‌های مضر موجود در ساختار رنگزا را باقی می‌گذارند، جذب سطحی قادر به حذف و تصفیه کامل مولکول رنگزا از آب می‌باشد [۱، ۲]. هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه (LDHs)، دسته‌ای از ترکیبات معدنی با ساختاری لایه لایه بوده که کارایی زیادی در جذب آلاینده‌ها از محیط آبی پیدا کرده‌اند. این مواد به دلیل انعطاف‌پذیری در برابر تغییر ساختار لایه‌ها، پتانسیل بالایی را در حوضه‌های مختلف کاربردی از جمله به عنوان کاتالیزورهای نوری [۳]، ابر خازن‌ها [۴]، افزودنی‌های پلیمر [۵] و رهایش دارو [۶] از خود نشان داده‌اند. LDH ها با فرمول کلی  $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n}.mH_2O$  معرفی می‌شوند که در آن  $M^{II}$  و  $M^{III}$  به ترتیب نشان دهنده فلز دو و سه ظرفیتی،  $A^{n-}$ ، آنیون بین لایه‌ای و  $x$  معرف نسبت  $M^{III}/M^{II} + M^{III}$  می‌باشد [۷-۱۱].

این مواد به دلیل ویژگی‌هایی مانند مساحت سطح بالا، قابلیت تبادل آنیونی بالا، سهولت سنتز، ارزان قیمت بودن، تخلخل بالا و غیرسمی بودن در سال‌های اخیر به عنوان جاذبی موثر برای آلاینده‌های آنیونی از جمله  $CrO_4^{2-}$ ،  $SeO_3^{2-}$  و سورفکتانت‌های آنیونی و مواد رنگزا در آب مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱۲]. جذب آلاینده‌ها توسط LDH ها عمدتاً با سه سازوکار کلی رخ می‌دهد: (۱) جذب سطحی، (۲) جذب بین لایه‌ای توسط فرآیندهای تبادل آنیونی و (۳) جذب بین لایه‌ای طی فرآیند بازیابی ساختار مخلوط اکسیدهای فلزی (MMO) حاصل از کلسیناسیون LDH، که به آن "اثر حافظه‌ای" گفته می‌شود [۱۳، ۱۴]. در اثر کلسینه کردن LDH ها، ساختار لایه‌ای تخریب شده و هیدروکسیدهای فلزی تبدیل به مخلوط اکسیدهای فلزی می‌شوند که توانایی بازیابی ساختار لایه لایه اولیه خود و جذب آنیون‌های موجود در محیط آبی را دارا می‌باشند [۱۵، ۱۶]. در نتیجه LDH ها به عنوان جاذب‌هایی بسیار موثر برای حذف آلاینده‌ها از محیط آبی شناخته شوند. به عنوان مثال اواسیف<sup>۱</sup>

1- Ouassif

استفاده شد. در تمامی مراحل سنتز از آب دیونیزه استفاده شد. تمامی مواد بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند.

### ۲-۲- سنتز ZnFeAl-LDH و ZnFeAl-MMO

ZnFeAl-LDH طبق روش هم‌رسوبی سنتز شد. به این منظور مقادیر ۰٫۶۶ گرم  $AlCl_3$ ، ۰٫۸۱ گرم  $FeCl_3$ ، و ۲٫۴۲ گرم  $Zn(NO_3)_2$  در ۱۰۰ میلی لیتر آب حل شدند. سپس محلول ۱ مولار  $Na_2CO_3$  به محلول فوق اضافه گردید تا pH آن به ۱۰ برسد. سوسپانسیون حاصل به مدت ۱ ساعت در دمای محیط هم‌زده و برای ۲۴ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد تحت تقطیر برگشتی قرار گرفت. نهایتاً رسوب حاصل جمع‌آوری شده و در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید.

به منظور سنتز ZnFeAl-MMO، LDH سنتز شده برای مدت ۳ ساعت در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه شد.

### ۳-۲- مشخصه یابی

الگوهای پراش پرتوی X نمونه‌های سنتز شده توسط دستگاه Siemens D5000 تحت شرایط ۴۰kV، ۳۰mA تهیه گردیدند. طیف FTIR نمونه‌های سنتز شده توسط طیف‌سنج Thermo Nicolet در محدوده  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  مورد مطالعه قرار گرفتند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) نمونه‌ها توسط دستگاه TESCAN MIRA III تهیه شدند. مقادیر pH به وسیله Metrohm 780 pH-meter اندازه‌گیری شدند.

### ۴-۲- مطالعات جذب و طراحی آزمایش تاگوچی

طراحی تاگوچی یک روش شناخته شده و ساده برای بهینه‌سازی ویژگی‌های تأثیرگذار در کارایی یک سامانه یا فرآیند می‌باشد. مراحل کار در روش تاگوچی عبارتند از: انتخاب فاکتورها و تعداد سطوح مناسب برای آن‌ها. انتخاب آرایه متعامد مناسب با در نظر گرفتن تعداد فاکتورها و سطوح آن‌ها و مرتب کردن پارامترهای فرآیندی در آرایه مورد نظر. انجام آزمایشات بر اساس ترتیب آرایه متعامد و نهایتاً

آنالیز نتایج آزمایش‌ها با ارزیابی نسبت سیگنال به نویز (S/N) و تحلیل واریانس (ANOVA). تعیین مشخصه‌ها و سطوح آن‌ها به عنوان اولین قدم در تعیین شرایط بهینه با استفاده از روش تاگوچی و دستیابی به خصوصیات مطلوب جاذب ضروری است. نوع جاذب، غلظت آلاینده، میزان جاذب، pH محیط و زمان از جمله مهم‌ترین عوامل تأثیرگذار بر قابلیت حذف آلاینده‌ها از محیط می‌باشد. به منظور بررسی اثر کلسیناسیون بر روی خاصیت جذب، LDH و MMO در دو سطح کیفی (نوع جاذب) و سایر عوامل در سه سطح مورد مطالعه قرار گرفتند (جدول ۱).

در روش تاگوچی شرایط بهینه طوری انتخاب می‌شود که تأثیر فاکتورهای غیرقابل کنترل (نویز) که پاسخ سامانه را تحت تأثیر قرار می‌دهد، کمترین مقدار باشد. روش تاگوچی یک نسبت سیگنال به نویز (S/N) را پیشنهاد می‌کند که با استفاده از انحراف یک ویژگی مورد نظر از مقدار هدف اندازه‌گیری می‌شود [۲۱]. در مواردی که بیشترین پاسخ بهترین پاسخ باشد، نسبت S/N بصورت زیر تعریف می‌شود:

$$\frac{S}{N} = -10 \log \left[ \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2} \right] \quad (1)$$

در این رابطه n دفعات تکرار یک آزمایش،  $y_i$  نتیجه آزمایش i ام برای هر کدام از نمونه‌ها می‌باشد.

بهینه‌سازی هم‌زمان ظرفیت جذب (q) و درصد حذف (R) از نقطه نظر زیست‌محیطی حائز اهمیت بوده چرا که دستیابی به بالاترین درصد حذف با کمترین میزان جاذب درصد حذف بالا تصفیه رضایت‌بخش آب آلوده را تضمین کرده و از طرفی ظرفیت جذب بالا می‌تواند موجب کاهش میزان جاذب مورد استفاده و در نتیجه کاهش میزان تولید پسماند اضافی شود [۲۲].

به صورت کلی به منظور آنالیز پاسخ‌های چندگانه، می‌توان از تابع مطلوبیت استفاده کرد که معیاری از میزان دستیابی به مقدار پاسخ هدف می‌باشد.

جدول ۱: متغیرها و سطوح انتخابی آن‌ها برای طراحی آزمایش به روش تاگوچی.

سطوح			فاکتورها
۳	۲	۱	
-	LDH	MMO	نوع جاذب (Type)
۱۰	۷	۴	pH
۱	۰٫۷۵	۰٫۵	مقدار جاذب ((g/L) [Ads])
۱۵۰	۱۰۰	۵۰	غلظت رنگ ((ppm) [Dye])
۹۰	۶۰	۳۰	زمان ((min) (time))

## ۲-۵- مطالعات سینتیک و ایزوترم

مطالعات سینتیک به منظور تعیین زمان تعادل فرآیند جذب AR14 توسط MMO در دمای اتاق و همچنین برای بررسی مکانیسم واکنش و تعیین مرحله کنترل کننده سرعت در فرآیند جذب انجام شد. به این منظور، میزان حذف رنگ برای سوسپانسیونی شامل  $50 \text{ mg/l ZnFeAl-MMO}$  و  $0.5$  میلی گرم در لیتر آلاینده در فواصل زمانی مختلف (۳ دقیقه تا ۴۵ دقیقه) اندازه گیری شد. علاوه بر مطالعات سینتیک، ایزوترم جذب برای  $\text{ZnFeAl-MMO}$  در محلول رنگی با غلظت های اولیه  $150-50$  میلی گرم در لیتر با غلظت جاذب  $0.5 \text{ g/l}$  مورد مطالعه قرار گرفت.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- مشخصه یابی

ساختار بلوری LDH و MMO سنتز شده توسط آنالیز XRD مورد بررسی قرار گرفته و نتایج آنالیز در شکل ۱ قابل مشاهده است.

مقادیر تابع مطلوبیت مابین ۰ و ۱ بوده و برای مشخصه "بزرگ تر-بهرتر" طبق روابط ۲-۴ محاسبه می گردد.

$$\text{If } \hat{y} \leq y_{\min} \text{ then } d_i = 0 \quad (2)$$

$$\text{If } y_{\min} \leq \hat{y} \leq y_{\max} \text{ then } d_i = ((\hat{y} - y_{\min}) / (y_{\max} - y_{\min}))^r \quad (3)$$

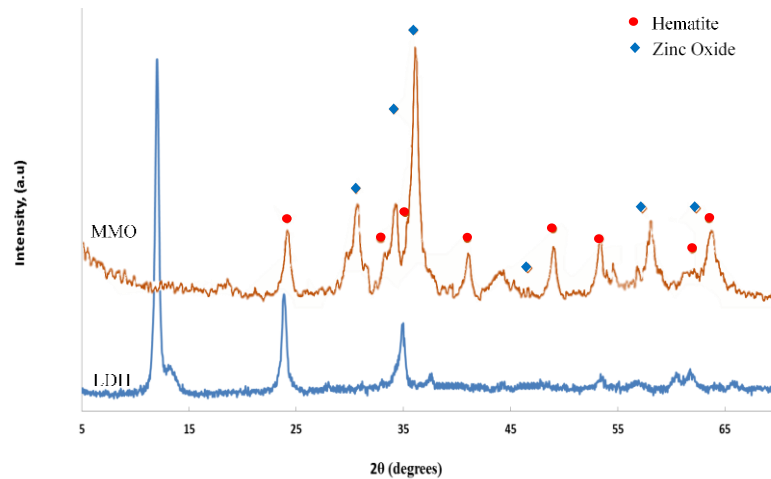
$$\text{If } \hat{y} \geq y_{\max} \text{ then } d_i = 1 \quad (4)$$

که در آن  $y$ ،  $y_{\min}$ ،  $y_{\max}$  و  $d_i$  به ترتیب نشان دهنده مقدار پیش بینی شده، حد پایین و بالای متغیر پاسخ، مقدار مطلوبیت و وزن مشخص برای پاسخ می باشد [۲۳].

به منظور طراحی آزمایش و آنالیز نتایج آزمایشگاهی از نرم افزارهای Minitab 14 و Design Expert 7 استفاده شده. طراحی آزمایش انتخابی نرم افزار برای مشخصه های در سطوح مورد بررسی شامل ۱۸ آزمایش بوده که به همراه نتایج به دست آمده در جدول ۲ نشان داده شده اند. به منظور آنالیز داده های به دست آمده آنالیز واریانس (ANOVA) مورد استفاده قرار گرفت.

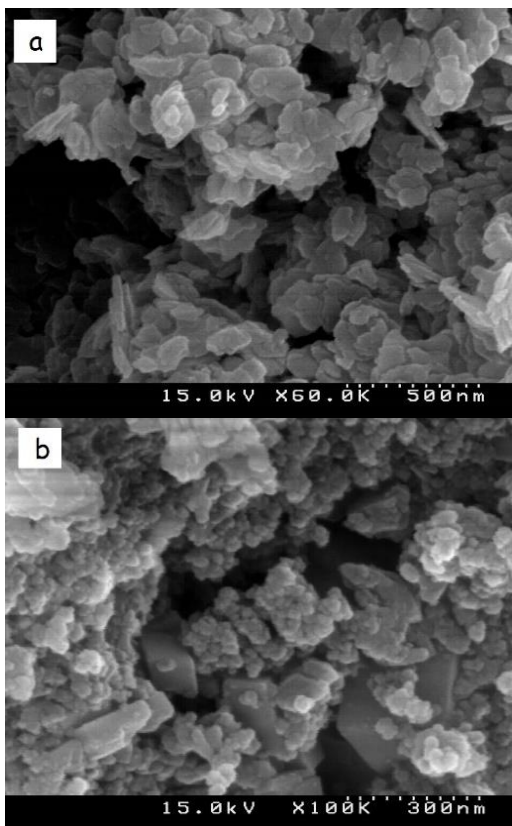
جدول ۲: شرایط آزمایش پیشنهادی توسط روش تاگوچی جهت بهینه سازی و مدل سازی فرآیند جذب AR14 همراه با نتایج به دست آمده.

شماره آزمایش	نوع جاذب	pH	غلظت رنگ	مقدار جاذب	زمان	q (mg/g)	R (%)	شاخص مطلوبیت
۱	۱	۱	۱	۱	۱	۹۳,۱۴	۹۳,۰	۰,۷۵۳
۲	۱	۱	۲	۲	۲	۱۳۳,۹۹	۹۴,۱	۰,۹۶۱
۳	۱	۱	۳	۳	۳	۱۵۰,۰۰۰	۹۹,۰	۰,۹۶۷
۴	۱	۲	۱	۱	۲	۹۹,۶۵	۹۷,۹	۰,۸۳۶
۵	۱	۲	۲	۲	۳	۱۳۲,۱۵	۹۹,۳	۰,۹۱۳
۶	۱	۲	۳	۳	۱	۱۳۷,۱۲	۹۲,۶	۰,۹۰۷
۷	۱	۳	۱	۲	۱	۳۷,۶۵	۴۷,۲	۰,۲۸۳
۸	۱	۳	۲	۳	۲	۸۹,۰۰	۸۰,۶	۰,۵۸۳
۹	۱	۳	۳	۱	۳	۵۶,۳۶	۱۰,۲	۰,۱۹۵
۱۰	۲	۱	۱	۳	۳	۴۹,۲۶	۹۷,۱	۰,۵۷۱
۱۱	۲	۱	۲	۱	۱	۷۸,۱۳	۴۱,۰	۰,۶۳۱
۱۲	۲	۱	۳	۲	۲	۸۳,۲۴	۴۳,۳	۰,۴۸۱
۱۳	۲	۲	۱	۲	۳	۵۵,۱۲	۸۱,۰	۰,۴۳۰
۱۴	۲	۲	۲	۳	۱	۶۳,۳۲	۶۲,۷	۰,۲۸۵
۱۵	۲	۲	۳	۱	۲	۸۵,۸۶	۳۱,۵	۰,۴۳۵
۱۶	۲	۳	۱	۳	۲	۳۰,۹۹	۵۳,۹	۰,۱۸۱
۱۷	۲	۳	۲	۱	۳	۲۰,۱۶	۶,۲	۰,۰۴۲
۱۸	۲	۳	۳	۲	۱	۱۲,۲۶	۶,۹	۰,۰۱



شکل ۱: طیف پراش پرتوی X نمونه‌های سنتز شده.

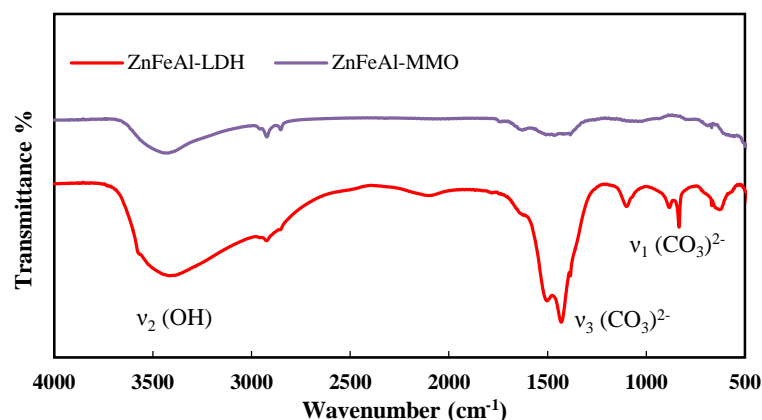
کربنات یا آب در فضای بین لایه‌ها نمی‌شود [۲۸]. پیک موجود در  $1050 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به مود کششی نامتقارن  $\nu_1$  آنیون‌های کربنات می‌باشد. پیوندهای موجود در ناحیه زیر  $1000 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی  $M^{II}\text{-O}$ ،  $M^{III}\text{-O}$  و  $M^{II}\text{-O-M}^{III}$  می‌باشد [۲۹].



شکل ۲: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (a) ZnFeAl-LDH و (b) ZnFeAl-MMO

پیک‌های مشاهده شده در زوایای  $11.44^\circ$ ،  $22.77^\circ$ ،  $34.16^\circ$ ،  $3^\circ$  و  $61.5^\circ$  در طیف XRD مربوط به ZnFeAl-LDH، مربوط به پراش پرتو X از صفحات بلوری  $(003)$ ،  $(006)$ ،  $(110)$  و  $(113)$  در ساختار LDH بوده و صحت سنتز آن را تایید می‌نماید [۲۴، ۲۵]. طیف XRD مربوط به ZnFeAl-MMO نشان می‌دهد که ساختار لایه‌ای LDH اولیه پس از کلسینه شدن به طور کامل از بین رفته و پیک‌های مشاهده شده در این طیف مربوط به ساختار ZnO (JCPDS 036-1451) و هماتیت (JCPDS 86-0550) می‌باشد که نشان دهنده تشکیل مخلوط اکسیدهای فلزی (MMO) می‌باشد. تصاویر SEM مربوط به ZnFeAl-LDH و ZnFeAl-MMO در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. شکل ۲(a) به وضوح نشان دهنده ساختار صفحه‌ای LDH می‌باشد، در حالی که شکل ۲(b) ساختار لایه‌ای از بین رفته و ذرات بدون شکل MMO حاصل از کلسینه شدن LDH اولیه مشاهده شدند [۲۳، ۱۵].

طیف FTIR مربوط به نمونه‌های سنتز شده در شکل ۳ گزارش شده است. به طور کلی طیف گزارش شده نشان دهنده پیک‌های مربوط گروه‌های هیدروکسیل، مولکول‌های آب و ارتعاشات کششی  $M^{II}\text{-O}$ ،  $M^{III}\text{-O}$  و  $M^{II}\text{-O-M}^{III}$  می‌باشد. پیک پهن مشاهده شده در  $3420 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش مولکول‌های آب موجود در فضای بین لایه‌ای می‌باشد که همان‌طور که در طیف MMO مشاهده می‌شود، بعد از کلسیناسیون به شکل محسوسی کاهش یافته است. پیک کوچک موجود در  $2900 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی گروه OH می‌باشد [۲۶]. پیک قوی مشاهده شده در  $1400 \text{ cm}^{-1}$  که در نمونه MMO ضعیف شده است مربوط به ارتعاشات آنیون کربنات موجود در فضای بین لایه‌ای می‌باشد [۲۷]. وجود این پیک‌ها در نمونه MMO نشان می‌دهد که کلسیناسیون در دمای  $500^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد منجر به تخریب ساختار لایه‌ای شده اما سبب از بین رفتن تمام آنیون‌های



شکل ۳: طیف‌های FTIR نمونه‌های سنتز شده.

با توجه به جدول ۳، نوع جاذب و pH محیط به شکل موثری بر روی ظرفیت جذب اثر گذار بوده و تغییر سایر مشخصه‌ها بر روی پاسخ نهایی سامانه اثری نداشته و به صورت معناداری باعث افزایش یا کاهش جذب نمی‌شوند. اما در خصوص درصد حذف، تمام مشخصه‌های انتخابی به جز زمان، بر روی میزان حذف تاثیر قابل توجهی دارند، که از میان این فاکتورها، pH محیط با کمترین مقدار p، بیشترین تاثیر را بر روی درصد حذف دارا می‌باشد.

روند نتایج S/N برای سه مشخصه انتخابی در سطوح طراحی شده با توجه به افزایش ظرفیت جذب در شکل ۴ نشان داده شده است. همانطور که در شکل ۴ نشان داده شده است، ظرفیت جذب برای MMO به شکل قابل توجهی بالاتر از ظرفیت جذب LDH می‌باشد، که می‌تواند به دلیل اثر حافظه‌ای باشد که طی بازیابی ساختار لایه‌ای LDH رخ می‌دهد. در نتیجه طی این فرایند علاوه بر جذب سطحی آلاینده، در حین بازیابی ساختار لایه‌ای LDH، آنیون‌های موجود در محیط آبی (مولکول‌های آلاینده) به عنوان آنیون‌های بین لایه‌ای در ساختار LDH جای خواهند گرفت [۱۵]، و ظرفیت جذب و درصد حذف به دلیل افزایش مکان‌های موجود برای فرآیند جذب، افزایش خواهد یافت. ظرفیت جذب و درصد حذف در مقادیر pH بالا، کاهش می‌یابد. با افزایش pH، غلظت آنیون‌های هیدروکسیل در محلول افزایش یافته و در نتیجه به دلیل رقابت بین OH<sup>-</sup> و مولکول‌های رنگزای آنیونی برای داخل شدن در فضای بین لایه‌ای در حال شکل‌گیری طی فرآیند بازیابی ساختار LDH، ظرفیت جذب کاهش خواهد یافت. از طرف دیگر، در مقادیر بالای pH سطح جاذب به دلیل جذب سطحی آنیون هیدروکسیل پتانسیل منفی‌تری خواهد داشت که همین امر سبب کاهش جذب آلاینده به دلیل دافعه الکترواستاتیک مابین مولکول‌های رنگ و OH<sup>-</sup> می‌شود [۳۲].

### ۳-۲- آنالیزهای جذب و بهینه‌سازی توسط تاگوچی

اثر مشخصه‌های عملیاتی شامل نوع جاذب (LDH و MMO)، pH، غلظت اولیه رنگزا، دوز جاذب و زمان بر روی ظرفیت جذب توسط روش تاگوچی مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس آرایه اورتوگونال تاگوچی ۱۸ آزمایش انجام گرفته و نتایج آن در جدول نشان داده شده‌اند. داده‌های به دست آمده از نتایج آزمایشات جذب با رابطه‌های ۵ و ۶ انطباق داده شدند.

$$(S/N)_q = 36.3377 - 3.2043 (\text{Type [2]}) + 2.9177 (\text{pH [1]}) + 2.7734 (\text{pH [2]}) \quad (5)$$

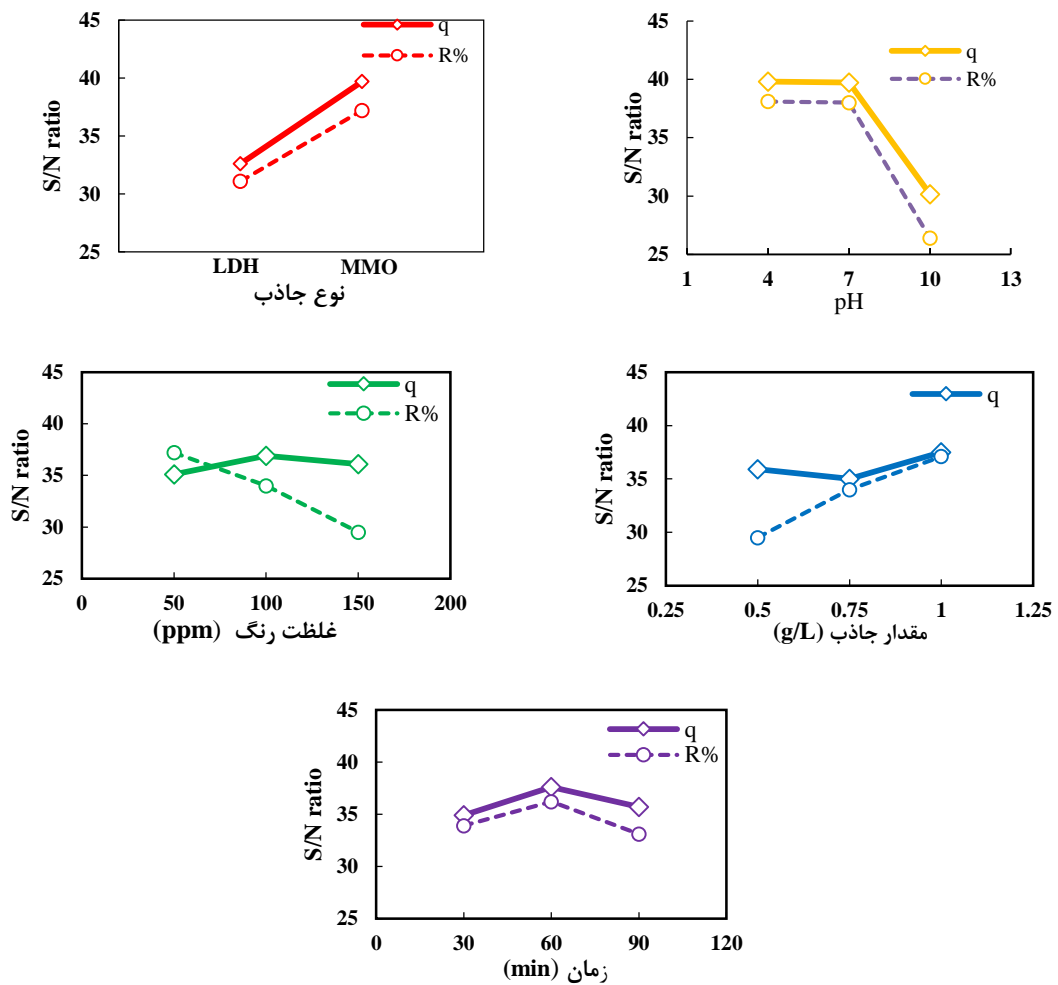
$$(S/N)_{R\%} = 33.68 - 2.9546 (\text{Type [2]}) + 3.5731 (\text{pH [1]}) + 3.5199 (\text{pH [2]}) + 3.8605 ([\text{Dye}] [1]) - 4.0282 ([\text{Ads}] [1]) + 2.1569 (\text{time [2]}) \quad (6)$$

انطباق مدل‌های پیشنهادی با داده‌های تجربی توسط ضریب رگرسیون ( $R^2$ ) مورد بررسی قرار گرفت که مقادیر  $R^2$  نزدیک به ۱ نشان دهنده تطبیق خوب مدل با داده‌ها می‌باشد. به صورت کلی مقادیر  $R^2$  بالاتر از ۰.۸۰ صحت مدل پیشنهادی را تایید می‌نماید [۳۰]. مقادیر ضریب رگرسیون برای ظرفیت جذب و درصد حذف به ترتیب برابر ۹۵٫۲٪ و ۹۸٫۷٪ به دست آمد که صحت و توانایی مدل برای پیش‌بینی مقادیر تجربی را نشان می‌دهد.

همان‌طور که در پیش گفته شد، ظرفیت جذب و درصد حذف آلاینده به عنوان دو پاسخ در طراحی تاگوچی انتخاب شدند. آنالیز واریانس به منظور بررسی با معنی بودن تاثیر مشخصه‌های انتخابی بر روی پاسخ صورت گرفته و نتایج آن در جدول ۳ آورده شده است. میزان تاثیرگذاری و با معنی بودن یک مشخصه بر اساس مقادیر آماری p-value و F-value در نظر گرفته شد. به صورت کلی در سطح اطمینان ۹۵٪، مقادیر  $F > 4$  و p کمتر از ۰٫۰۵ برای یک عبارت نشان می‌دهد که آن عبارت به شکل موثری پاسخ سیستم را تحت تاثیر قرار می‌دهد [۲۱، ۳۱].

جدول ۳: تحلیل واریانس جهت ارزیابی تاثیر مشخصه‌های انتخابی در ظرفیت جذب ماده جاذب و درصد حذف آلاینده.

p-value	مشخصه F	واریانس	مجموع مربعات	درجه آزادی	فاکتورها	پاسخ مورد بررسی
۰,۰۰۱	۳۹,۶۴	۱۸۴,۸۲	۱۸۴,۸۲	۱	نوع جاذب	ظرفیت جذب
۰,۰۰۱	۳۱,۲۷	۱۴۵,۷۸	۲۹۱,۵۶	۲	pH	
۰,۲۱۰	۲,۰۵	۹,۵۴	۱۹,۰۸	۲	غلظت رنگ	
۰,۲۸۶	۱,۵۵	۷,۲۴	۱۴,۴۸	۲	مقدار جاذب	
۰,۱۱۸	۳,۱۲	۱۴,۵۳	۲۹,۰۷	۲	زمان	
-	-	۴,۶۶	۲۷,۹۷	۶	خطا	
۰,۰۰۲	۲۵,۶۷	۱۶۰,۰۹	۱۶۰,۰۹	۱	نوع جاذب	درصد حذف
۰,۰۰۰	۵۱,۳۶	۲۲۷,۶۶	۴۵۵,۳۳	۲	pH	
۰,۰۰۵	۱۴,۶۳	۹۱,۲۱	۱۸۲,۴۳	۲	غلظت رنگ	
۰,۰۰۳	۱۷,۳۵	۱۰۸,۱۸	۲۱۶,۳۴	۲	مقدار جاذب	
۰,۱۰۴	۳,۳۷	۲۱,۰۳	۴۲,۰۷	۲	زمان	
-	-	۶,۲۳	۳۷,۴۱	۶	خطا	



شکل ۴: روند نتایج S/N برای مشخصه‌های انتخابی در سطوح طراحی شده.

مورد آنالیز قرار گرفت، که به ترتیب با رابطه‌های ۷-۹ زیر نشان داده شده‌اند.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - K_1 t / 2.303 \quad (7)$$

$$t/q_t = 1/(K_2 q_e^2) + t/q_e \quad (8)$$

$$q_t = K_1 t^{1/2} + C \quad (9)$$

که در این رابطه‌ها  $q_e$  (mg/g) و  $q_t$  (mg/g) به ترتیب بیانگر مقدار رنگزای جذب شده در مدت زمان  $t$  و زمان تعادل می‌باشند.  $K_1$  (min<sup>-1</sup>)،  $K_2$  (g/mg.min) و  $K_3$  (mg/g.min<sup>1/2</sup>) نیز به ترتیب نشان‌دهنده ثابت‌های مدل‌های ذکر شده می‌باشند. میزان خطی بودن برازش داده‌های موجود با مدل‌های سینتیکی توسط آنالیز رگرسیون مورد بررسی قرار گرفت (جدول ۵). مقادیر  $R^2$  برای مدل‌های شبه درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ درون مولکولی به ترتیب برابر ۰,۹۸۷، ۰,۹۹۹ و ۰,۹۶۳ به دست آمد. همان‌طور که مشخص است فرآیند جذب قرمز اسیدی ۱۴ توسط MMO به خوبی توسط مدل سینتیکی شبه درجه دوم توصیف می‌گردد. هم‌چنین مرحله محدودکننده سرعت در این فرآیند مرحله جذب شیمیایی می‌باشد.

1- Bigger is better

نتایج آزمایشات نشان می‌دهد که ظرفیت جذب و درصد حذف با افزایش دوز جاذب از ۰,۵ تا ۱ g/l افزایش یافته که این افزایش می‌تواند به دلیل افزایش تعداد سایت‌های جذبی در دسترس باشد [۷]. هم‌چنین، ظرفیت جذب بعد از ۶۰ دقیقه از شروع آزمایش به حداکثر مقدار خود رسیده و پس از آن به دلیل واجذب تعدادی از مولکول‌های جذب شده، کاهش می‌یابد.

در روش تاگوجی برای مشخصه "بزرگتر - بهتر"، S/N بالا نشان‌دهنده اثر قوی فاکتور می‌باشد. با توجه به شکل ۴، بهترین ترکیب مشخصه‌ها که بیشینه S/N و در نتیجه بهترین ظرفیت جذب و بالاترین درصد حذف را منجر می‌شود در جدول ۴ نشان داده شده است. در آزمایش انجام شده تحت شرایط بهینه ظرفیت جذب ۱۵۱,۴۵ mg/g و درصد حذف ۹۹,۵٪ حاصل شد.

### ۳-۳- مطالعات سینتیک

مطالعات سینتیک جذب اطلاعات مهمی در خصوص سازوکار جذب در اختیار قرار می‌دهد. داده‌های به دست آمده از مطالعه سینتیکی جذب AR14 توسط ZnFeAl-MMO به صورت جداگانه توسط مدل‌های شبه درجه اول، شبه درجه دوم (بیانگر جذب شیمیایی ذرات جذب شونده بر روی سطح جاذب)، و مدل نفوذ درون ذره‌ای که مبین مرحله تعیین کننده سرعت در فرآیند جذب می‌باشد [۳۳]

جدول ۴: نتایج S/N مشخصه‌های مربوطه در سطوح انتخابی.

زمان		مقدار جاذب		مشخصه		pH		نوع جاذب		
R%	q	R%	q	R%	q	R%	q	R%	q	
۳۲,۹۱	۳۵/۰۰	۲۹,۴۶	۳۶,۱۹	۳۷,۵۶	۳۴,۹۲	۳۷,۲۲	۳۹,۲۶	۳۰,۶۴	۳۳,۱۳	سطح ۱
۳۵,۷۵	۳۸,۰۵	۴۷,۳۳	۳۵,۳۲	۵۶,۳۳	۳۷,۳۳	۳۷,۱۵	۳۹,۱۱	۳۶,۶۱	۳۹,۵۴	سطح ۲
۳۲,۲۲	۳۵,۹۷	۳۷,۹۴	۳۷,۵۰	۲۹,۷۶	۳۶,۷۷	۲۶,۵۱	۳۰,۶۵	-	-	سطح ۳
۳,۵۳	۳,۰۵	۸,۴۹	۲,۱۸	۷,۸۰	۲,۴۱	۱۰,۷۱	۸,۶۱	۵,۵۶	۶,۴۱	Delta
-	۳	-	۵	-	۴	-	۱	-	۲	Rank q
۵	-	۲	-	۳	-	۱	-	۴	-	Rank R%

جدول ۵: مقادیر متغیرهای مدل‌های سینتیکی بررسی شده برای جذب AR14 در شرایط بهینه.

نفوذ درون ذره		مدل شبه درجه دوم		مدل شبه درجه اول		
R <sup>2</sup>	K <sub>d</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>1</sub>	q <sub>e</sub>
۰,۹۶۳	۲۲,۷۴	۰,۹۹۹	۰,۰۱۰	۰,۹۸۷	۰,۰۵۲	۹۸,۶۹



۴-۳- مطالعات ایزوترم

مطالعات ایزوترم جذب عمدتاً به منظور کسب اطلاعات کیفی در خصوص ظرفیت جذب و همچنین نحوه توزیع مولکول جذب شونده بین محیط و فاز جامد (سطح جاذب) در زمان برقراری تعادل جذب صورت می‌گیرد [۳۴]. داده‌های به دست آمده از آزمایشات با مدل‌های ایزوترمی لانگمویر، فروندلیچ و دوبنین-رادوشکویچ مورد بررسی قرار می‌گیرند. مدل لانگمویر که بر مبنای جذب تک‌لایه و همگن مولکول جذب شونده می‌باشد طبق رابطه ۱۰ بیان می‌شود.

$$C_e/q_e = 1/q_m K_L + C_e/q_m \quad (10)$$

که در آن  $C_e$  (mg/l)،  $q_e$  (mg/g) و  $q_m$  (mg/g) به ترتیب غلظت تعادلی رنگ، میزان رنگ جذب شده به ازای هر گرم از جاذب، و بیشینه ظرفیت جذب ماده جاذب می‌باشد.  $K_L$  (l/mg) نیز ثابت ایزوترم لانگمویر بوده که به انرژی جذب مرتبط می‌باشد. مدل لانگمویر بیان می‌دارد فقط فرآیند جذب در مکان‌های خاص و بدون هیچ‌گونه واکنش مابین مولکول‌های جذب شونده و جاذب رخ می‌دهد. در این مدل حداکثر جذب مربوط به جذب تک‌لایه سیر شده مولکول‌های رنگ بر روی جاذب بر اثر برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک می‌باشد [۲۸].

مدل فروندلیچ مبین سیستم‌های جذبی ناهمگن بوده که در آن فرآیند جذب غیر قابل بازگشت بوده و برخی از مکان‌های جذبی تمایل بیشتری به مولکول جذب شونده نسبت به سایر مکان‌های دارند. رابطه ۱۱ توصیف‌کننده این مدل می‌باشد.

$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e \quad (11)$$

در این مدل  $K_F$  ثابت فروندلیچ بوده که مرتبط با ظرفیت جذب است و  $1/n$  به عنوان شدت جذب یا مشخصه ناهمگنی تعریف می‌شود. با نزدیک شدن مقدار  $1/n$  به صفر، فرآیند جذب ناهمگن‌تر خواهد بود. مقادیر  $1/n$  مابین ۰٫۱ تا ۰٫۱، بیانگر فرآیند جذب مطلوب و مقادیر بزرگ‌تر

از ۱ بیانگر جذب مشارکتی می‌باشد [۳۵].

مدل ایزوترمی دابنین-رادوشکویچ اغلب برای تعیین ماهیت و ویژگی‌های فرآیند جذب و تعیین انرژی آزاد به کار گرفته می‌شود [۳۶]، توسط رابطه‌های ۱۴-۱۲ بیان می‌گردد.

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (12)$$

$$E = (2\beta)^{-1/2} \quad (13)$$

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (14)$$

که در آن  $\beta$  بر حسب  $(\text{mol/kJ})^2$  ثابت مدل دابنین-رادوشکویچ بوده که مرتبط به انرژی جذب می‌باشد،  $E$  و  $\varepsilon$  به ترتیب پتانسیل پلانی و میانگین انرژی آزاد جذب بر حسب  $\text{kJ/mol}$  می‌باشد. کاربرد اصلی این مدل تخمین انرژی جذب بر روی جاذب‌های میکرومتخلخل است و می‌تواند ماهیت جذب (جذب فیزیکی یا شیمیایی) را توسط انرژی آزاد تعیین نماید. بدین ترتیب که اگر میانگین انرژی آزاد کمتر از  $8 \text{ kJ/mol}$  باشد، نیروهای فیزیکی هم‌چون نیروی وان در والس در فرآیند جذب نقش دارند. مقادیر  $E$  مابین ۸ الی  $16 \text{ kJ/mol}$  نشانگر فرآیند جذب به واسطه تبادل یونی بوده و انرژی بالاتر از  $16 \text{ kJ/mol}$  فرآیند جذب شیمیایی را نشان می‌دهد [۳۷].

پارامترهای ایزوترمی برای هر یک از مدل‌های معرفی شده از طریق محاسبه شیب و عرض از مبدا به دست آمده و در جدول ۶ آورده شده‌اند. با توجه به مقادیر ضریب رگرسیون برای مدل‌ها می‌توان نتیجه گرفت که مدل ایزوترم لانگمویر مناسب‌ترین مدل برای فرآیند جذب AR14 توسط ZnFeAl-MMO می‌باشد که نشان‌دهنده جذب تک‌لایه همگن بر روی جاذب است. همچنین ظرفیت جذب بیشینه براساس مدل لانگمویر برابر  $543.90 \text{ mg/g}$  به دست آمد. کارایی جذب ماده رنگزای AR14 توسط ZnFeAl-MMO با برخی داده‌های گزارش شده برای جذب سطحی این ماده توسط جاذب‌های دیگر در جدول ۷ مقایسه شده است.

جدول ۶: مقادیر مشخصه‌های مدل‌های ایزوترمی بررسی شده برای جذب ماده رنگزای AR14 توسط ZnFeAl-MMO

پارامترها	ایزوترم
$q_m$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	۵۴۳٫۹۰
$K_L$ ( $\text{l mg}^{-1}$ )	۳٫۷۲
$R^2$	۰٫۹۸۷
$K_F$ ( $(\text{mg g}^{-1})(\text{l mg}^{-1})^{1/n}$ )	۱۶۸٫۸۴
$1/n$	۰٫۱۲۹
$R^2$	۰٫۹۰۷
$R^2$	۰٫۸۷۴
$q_m$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	۲۱۴٫۲۶

جدول ۷: مقایسه ظرفیت جذب سطحی تک‌لایه لانگمویر ZnFeAl-MMO با تعدادی از جاذب‌های گزارش شده برای AR14.

منبع	ظرفیت جذب سطحی mg/g	ماده جاذب
[۳۸]	۱۹۶,۰۷۶	NiCoAl-LDH-MWCNT
[۳۹]	۱۰۹,۸۹	Soy meal hull
[۴۰]	۸۴	ZAH
پژوهش حاضر	۵۴۳,۹۰	ZnFeAl-MMO

آلاینده به دست آمد. علت ظرفیت جذب بالاتر MMO در مقایسه با LDH فرآیندهای متفاوتی می‌باشند که در عملیات جذب نقش دارند. در ادامه، مدل‌سازی فرآیند جذب آلاینده AR14 توسط ZnFeAl-MMO انجام شده و صحت مدل توسط آنالیز رگرسیون مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمایشات و بررسی‌های آماری نشان داد که روش تاگوچی به خوبی می‌تواند برای بهینه و مدل‌سازی فرآیند جذب مورد استفاده قرار بگیرد. مطالعات ایزوترم و سنتیک نشان دادند که رفتار سنتیکی و تعادلی جذب AR14 توسط ZnFeAl-MMO به ترتیب توسط مدل سنتیکی شبه درجه دوم و مدل ایزوترمی لانگمویر توصیف می‌شوند.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر به منظور بررسی اثر کلسیناسیون بر روی خواص جذبی ZnFeAl-LDH، هیدروکسید لایه‌ای دوگانه و مخلوط اکسیدهای فلزی مشتق شده از آن تهیه و مشخصه‌های عملیاتی (شامل نوع جاذب، pH، دوز جاذب، غلظت آلاینده و زمان) به منظور جذب حداکثری آلاینده از محیط توسط روش تاگوچی بهینه شدند. طبق نتایج آزمایش و آنالیز ANOVA، نتایج بهینه با استفاده از جاذب ZnFeAl-MMO در pH=۴، با دوز جاذب ۱ g/l و غلظت آلاینده ۱۰۰ ppm، طی مدت زمان ۶۰ دقیقه حاصل شد. تحت این شرایط ظرفیت جذب ۱۵۴,۴۸ mg/g و درصد حذف ۹۹,۷٪ برای

#### ۵- مراجع

- M. N. Pahalagedara, M. Samaraweera, S. Dharmarathna, C. H. Kuo, L.R. Pahalagedara, J.A. Gascón, S.L. Suib, Removal of azo dyes: Intercalation into sonochemically synthesized nial layered double hydroxide. *J. Phys. Chem. C* 118(2014), 17801–17809.
- ز. کریمی، ع. الله وردی، ف. اوشنی، بررسی حذف مواد رنگزا از پساب با استفاده از نانوجاذب‌های کامپوزیت آلومینا-نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ. ۱۷(۱۳۹۹)، ۵۹-۴۱.
- X. Wang, P. Wu, Z. Huang, N. Zhu, J. Wu, P. Li, Z. Dang, Solar photocatalytic degradation of methylene blue by mixed metal oxide catalysts derived from ZnAlTi layered double hydroxides. *Appl. Clay Sci.* 95(2014), 95-103.
- S. Wu, K. San, O. Hui, K.N. Hui, One-Dimensional Core-Shell Architecture Composed of Silver Nanowire@ Hierarchical Nickel-Aluminum Layered Double Hydroxide Nanosheet as Advanced Electrode Materials for Pseudocapacitor. *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 23358–23365.
- C. Veschambres, M. Halma, E. Bourgeat-lami, L. Chazeau, F. Dalmas, V. Prevot, Layered double hydroxides: Efficient fillers for waterborne nanocomposite films. *Appl. Clay Sci.* 130(2016), 55-61.
- V. Rives, M. Arco, C. Martín, Layered double hydroxides as drug carriers and for controlled release of non-steroidal antiinflammatory drugs (NSAIDs): A review. *J. Control. Release.* 169(2013), 28–39.
- R. M. M. dos Santos, R. G. L. Gonçalves, V. R. L. Constantino, L. M. da Costa, L. H. M. da Silva, J. Tronto, F. G. Pinto, Removal of Acid Green 68:1 from aqueous solutions by calcined and uncalcined layered double hydroxides. *Appl. Clay Sci.* 80(2013), 189–195.
- F. Bruna, R. Celis, M. Real, J. Cornejo, Organo/LDH nanocomposite as an adsorbent of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and soil-water systems. *J. Hazard. Mater.* 225–226(2012), 74–80
- G. Darmograi, B. Prelot, G. Layrac, D. Tichit, G. Martin-Gassin, F. Salles, J. Zajac, Study of Adsorption and Intercalation of orange-type dyes into mg-al layered double hydroxide. *J. Phys. Chem. C* 119(2015), 23388–23397.
- C. Geng, T. Xu, Y. Li, Z. Chang, X. Sun, X. Lei, Effect of synthesis method on selective adsorption of thiosulfate by calcined MgAl-layered double hydroxides. *Chem. Eng. J.* 232(2013), 510–518.
- L. El Gaini, M. Lakraimi, E. Sebbar, A. Meghea, M. Bakasse, Removal of indigo carmine dye from water to Mg – Al – CO 3 - calcined layered double hydroxides. 161(2009), 627–632.
- پوررادی، ک.قانی، م. محمدی، سنتز نانو ساختار هیدروکسید لایه‌ای دوگانه روی-آلومینیم و بررسی اثر آن بر بازدهی سلول خورشیدی پروسکایتی، نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ. ۴ (۱۳۹۷)، ۲۶۹-۲۶۱.
- M. Zhang, Q. Yao, C. Lu, Z. Li, W. Wang, Layered double hydroxide-carbon dot composite: High-performance adsorbent for removal of anionic organic dye. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 6(2014) 20225–20233.
- N. Thi, K. Phuong, M. Beak, B. The, Y. Lee, Chemosphere adsorption and photodegradation kinetics of herbicide 2, 4, 5-trichlorophenoxyacetic acid with MgFeTi layered double hydroxides. *Chemosphere.* 146 (2016) 51–59.

15. X. Yuan, Y. Wang, J. Wang, C. Zhou, Q. Tang, X. Rao, Calcined graphene/MgAl-layered double hydroxides for enhanced Cr(VI) removal. *Chem. Eng. J.* 221(2013), 204–213.
- Z. Yang, S. J. W. Gao, C. Zhang, L. Ren, W. W. Tjiu, Z. Zhang, J. Pan, T. Liu, Magnetic nanomaterial derived from graphene oxide/layered double hydroxide hybrid for efficient removal of methyl orange from aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.* 408(2013), 25–32.
16. S. Lei, S. Wang, B. Gao, Y. Zhan, Q. Zhao, S. Jin, Y. Tang, Ultrathin dodecyl-sulfate-intercalated Mg-Al layered double hydroxide nanosheets with high adsorption capability for dye pollution. *J. Colloid Interface Sci.* (2020), Doi: 10.1016/j.jcis.2020.05.050.
17. J. Xie, T. Yamaguchi, and J. Oh, Synthesis of a mesoporous Mg–Al–mixed metal oxide with P123 template for effective removal of Congo red via aggregation-driven adsorption. *J. Solid State Chem.* 293 (2021) 121758.
18. Y.T. Chung, M.M. Ba-abbad, A.W. Mohammad, N. Hanis, H. Hairom, A. Benamor, NU SC, JMADE. (2015), Doi: 10.1016/j.matdes.2015.07.040.
19. A. Kundu, B. Sengupta, M.A. Hashim, G. Redzwan, Taguchi optimisation approach for chromium removal in a rotating packed bed contractor. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 57(2015), 91–97.
20. G. Barman, A. Kumar, P. Khare, Removal of Congo Red by Carbonized low-cost adsorbents: process parameter optimization using a taguchi experimental design. (2011) 4102–4108.
21. S. Varala, A. Kumari, B. Dharanija, S.K. Bhargava, R.Parthasarathy, B. Satyavathi, Removal of thorium (IV) from aqueous solutions by deoiled karanja seed cake: Optimization using Taguchi method, equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (2016) 405–417.
22. J. Zolgharnein, N. Asanjrani, M. Bagtash, G. Azimi, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* Multi-response optimization using Taguchi design and principle component analysis for removing binary mixture of alizarin red and alizarin yellow from aqueous solution by nano c -alumina, *Spectrochim. ACTA PART A Mol. Biomol. Spectrosc.* 126(2014), 291–300.
23. F. Khodam, Z. Rezvani, A.R. Amani-ghadim, RSC Advances Fabrication of a novel ZnO / MMO / CNT nanohybrid derived from multi-cationic layered double hydroxide for photocatalytic degradation of azo dye under visible light. *RSC Adv.* 5(2015) 19675–19685
24. F. Khodam, Z. Rezvani, A.R. Amani-Ghadim, Enhanced adsorption of Acid Red 14 by co-assembled LDH/MWCNTs nanohybrid: Optimization, kinetic and isotherm. *J. Ind. Eng. Chem.* 21(2015), 1286–1294.
25. R. Lu, X. Xu, J. Chang, Y. Zhu, S. Xu, F. Zhang, Applied Catalysis B: Environmental Improvement of photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on selectively reconstructed layered double hydroxide. *Applied Catal. B, Environ.* 111(2012), 389–396.
26. Z. Rezvani, G.H. Sadeghi, E. Zorufi, Layered double hydroxides: A novel nano-sorbent for solidphase extraction. *Anal. Chim. Acta* 685 (2011) 212–219.
27. H. Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala, L. Arab, Removal of methyl orange from aqueous solution by uncalcined and calcined MgNiAl layered double hydroxides (LDHs). *Chem. Eng. J.* 187(2012), 142–149.
28. Y. Guo, Z. Zhu, Y. Qiu, J. Zhao, Enhanced Adsorption of Acid Brown 14 Dye on Calcined Mg/Fe Layered Double Hydroxide with Memory Effect. *Chem. Eng. J.* 219(2013), 69–77.
29. J. Miller, J. C. Miller, Statistics and chemometrics for analytical chemistry. Pearson education, 2018.
30. J. Zolgharnein, N. Asanjrani, T. Shariatmanesh, International Biodeterioration & Biodegradation Taguchi L 16 orthogonal array optimization for Cd ( II ) removal using Carpinus betulus tree leaves: Adsorption characterization. *Int. Biodeterior. Biodegradation.* 85(2013) 66–77.
31. M. Zhu, Y. Li, M. Xie, H. Xin, Sorption of an anionic dye by uncalcined and calcined layered double hydroxides: a case study. *J. Hazard. Mater.* 120 (2005), 163–171.
32. R.-R. Shan, L.-G. Yan, K. Yang, Y.-F. Hao, B. Du, Adsorption of Cd(II) by Mg-Al-CO<sub>3</sub>- and magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Mg-Al-CO<sub>3</sub>-layered double hydroxides: Kinetic, isothermal, thermodynamic and mechanistic studies. *J. Hazard. Mater.* 299(2015), 42–49.
33. C. Duran, D. Ozdes, A. Gundogdu, H.B. Senturk, Acid Dyes Removal from textile wastewater using waste cotton activated carbon: Kinetic, isotherm, and thermodynamic studies. *Prog. Color, Colorants Coat.* 11(2018) 9–20.
34. T. A. Khan, E. A. Khan, Applied Clay Science Removal of basic dyes from aqueous solution by adsorption onto binary iron-manganese oxide coated kaolinite: Non-linear isotherm and kinetics modeling, *Appl. Clay Sci.* (2015) 1–8.
35. C. Kuo, C. Wu, J. Wu, Adsorption of direct dyes from aqueous solutions by carbon nanotubes: Determination of equilibrium, kinetics and thermodynamics parameters. *J. Colloid Interface Sci.* 327 (2008), 308–315.
36. H. Bai, Q. Zhang, T. He, G. Zheng, G. Zhang, L. Zheng, S. Ma, Applied Clay Science Adsorption dynamics, diffusion and isotherm models of poly ( NIPAm / LMSH ) nanocomposite hydrogels for the removal of anionic dye Amaranth from an aqueous solution. *Appl. Clay Sci.* 124(2016), 157–166.
37. F. Khodam, Z. Rezvani, A. R. Amani-Ghadim, Enhanced adsorption of Acid Red 14 by co-assembled LDH/MWCNTs nanohybrid: Optimization, kinetic and isotherm. *J. Ind. Eng. Chem.* 21(2015), 1286–1294.
38. M. Arami, N. Yousefi Limaee, N. Mahmoodi, N. Salman Tabrizi, Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of direct and acid dyes from aqueous solution by soy meal hull. *J. Hazard. Mater.* 135(2006), 171–179.
39. N. Mahmoodi, O. Masrouri, A. M. Arabi, Synthesis of porous adsorbent using microwave assisted combustion method and dye removal. *J. Alloys. Compd.* 602(2014), 210–220.