

Simultaneous Removal of Methylene Blue and Crystal Violet Dyes from Aqueous Solutions Using Magnetic Granular Adsorbent Based on Clinoptilolite/Alginate

Maryam Noori, Maryam Tahmasebpoor*

Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, University of Tabriz, P.O. Box: 51666-16471, Tabriz, Iran

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 24-07-2022

Accepted: 26-11-2022

Available online: 13-05-2023

Print ISSN: 1735-8779

Online ISSN: 2383-2169

DOR: 20.1001.1.17358779.1402.17.1.3.2

Keywords:

Simultaneous dyes removal

Crystal violet

Methylene blue

Clinoptilolite

Magnetic adsorbent

ABSTRACT

Simultaneous removal of methylene blue and crystal violet was investigated. Adsorbents made of clinoptilolite/Fe₃O₄ (Clin/Fe₃O₄) nanocomposites and alginate/c clinoptilolite/Fe₃O₄ (Alg/Clin/Fe₃O₄) nanocomposite beads were used. The effects of effective environmental parameters such as pH, adsorbent amount, temperature, contact time, and dye concentration were examined in the adsorption process. The results showed that the highest amount of dye adsorption using both adsorbents was obtained under pH = 8, adsorbent dose of 2 g/l, contact time of 60 minutes, temperature of 25 °C, and dye concentration of 10 ppm. Under optimal conditions, the adsorption percentage of methylene blue dye was obtained as 80.36 and 74.51 %, and the adsorption percentage of crystal violet dye was obtained as 75.83 and 70.19 %, using Clin/Fe₃O₄ and Alg/Clin/Fe₃O₄ adsorbents, respectively. Investigating isothermal models showed that both dyes' adsorption process was mainly physical and desirable. Experimental data on dye adsorption using both adsorbents was most consistent with the Langmuir isotherm and the pseudo-second-order kinetic models. The thermodynamic study showed that the adsorption process was exothermic and spontaneous.

*Corresponding author: tahmasebpoor@tabrizu.ac.ir





بررسی حذف هم‌زمان رنگ‌زاهای متیلن آبی و بلور بنفش از محلول‌های آبی توسط جاذب مغناطیسی بر پایه کلینوپتیلولیت/آلژینات

مریم نوری^۱، مریم طهماسب پور^{۲*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران، صندوق پستی: ۵۱۶۶۶-۱۶۴۷۱

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران، صندوق پستی: ۵۱۶۶۶-۱۶۴۷۱

چکیده

حذف هم‌زمان رنگ‌زاهای متیلن آبی و بلور بنفش با استفاده از جاذب‌های نانوکامپوزیت کلینوپتیلولیت/ Fe_3O_4 /Clin و نانوکامپوزیت دانه‌ای آلژینات/کلینوپتیلولیت/ Fe_3O_4 /Alg (Alg/Clin/ Fe_3O_4) مورد بررسی قرار گرفت. تاثیر عوامل محیطی موثر در فرآیند جذب شامل pH، مقدار جاذب، دما، زمان تماس و غلظت رنگ بررسی شد. نتایج نشان داد که بیشترین میزان جذب رنگ‌زاهای با استفاده از هر دو جاذب در شرایط $pH=8$ دوز جاذب g/l ۲، زمان تماس ۶۰ دقیقه، دما ۲۵ درجه سانتی‌گراد و غلظت رنگ $10 ppm$ به دست آمد. تحت شرایط بهینه، درصد جذب رنگ‌زای متیلن آبی ۸۰،۳۶ و ۷۴،۵۱ درصد و درصد جذب رنگ‌زای بلور بنفش ۷،۸۳ و ۷۰،۱۹ درصد به ترتیب با استفاده از جاذب‌های $Clin/Fe_3O_4$ و $Alg/Clin/Fe_3O_4$ به دست آمد. بررسی مدل‌های ایزوترم نشان داد که فرآیند جذب هر دو ماده رنگ‌زا، عمدتاً به صورت فیزیکی و مطلوب می‌باشد. داده‌های تجربی مربوط به جذب رنگ‌زاهای با استفاده از هر دو جاذب با مدل ایزوترم لانگمویر و مدل سینتیکی شبه درجه دوم بیشترین تطابق را داشت. بررسی ترمودینامیکی نشان داد که فرآیند جذب گرمازا و خود به خودی بوده است.

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۵/۲

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۹/۵

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۲/۲/۲۳

شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۸۷۷۹

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۱۶۹

DOR: 20.1001.1.17358779.1402.17.1.3.2

واژه‌های کلیدی:

حذف هم‌زمان رنگ‌زا

بلور بنفش

متیلن آبی

کلینوپتیلولیت

جاذب مغناطیسی



۱- مقدمه

با توجه به رشد سریع صنایع، آلودگی آب و استفاده مجدد از منابع پایدار آن به موضوعی نگران‌کننده در سراسر جهان تبدیل شده است. بحران آب که توسط آلودگی آب تشدید می‌شود، تهدید بزرگی برای اقتصاد جهانی به شمار می‌رود که در تحریک درگیری‌های مدنی یا بین‌المللی و اختلال در عملیات و زنجیره تامین در صنایع ظاهر می‌شود [۱، ۲]. سالانه آلاینده‌های مختلفی از صنایع وارد منابع آبی می‌شوند که در میان آنها، رنگ‌های پرکاربرد از جمله متیلن آبی (MB) ^۱ و بلور بنفش ^۲ (CV) مهم‌ترین منابع آلاینده صنعتی هستند که از صنایع مختلفی مانند نساجی، آرایشی و بهداشتی، چرم، مواد غذایی، دارویی، رنگ و لاک، و صنایع خمیر و کاغذ نشأت می‌گیرند. براساس برآورد اخیر، سالانه حدود ۷۰ هزار تن رنگ در سراسر جهان تولید می‌شود که انتشار این رنگ‌های موجود در پسماند صنعتی به درون آب، سلامت انسان و محیط‌زیست را به خطر می‌اندازد [۳]. بیشتر رنگ‌ها غیرقابل تجزیه‌زیستی، سمی، سرطان‌زا، تحریک‌کننده پوست، و دارای اثرات آلرژیک و جهش ژنتیک هستند [۴]. بنابراین حذف موثر و کارآمد این رنگ‌ها به یک موضوع مهم در تصفیه آب و فاضلاب تبدیل شده است. روش‌های متعددی مانند جذب، انعقاد، اکسید شدن پیشرفته و جداسازی غشایی برای حذف رنگ از پساب‌های صنعتی استفاده شده است که در بین آن‌ها جذب یکی از موثرترین آنها در نظر گرفته می‌شود. تصفیه پیشرفته فاضلاب برای حذف مواد معدنی خطرناک و آلاینده‌های آلی در پساب‌ها به دلیل سهولت کارکرد و بالا بودن کارایی آن بیشتر مورد توجه محققین می‌باشد [۵، ۶]. در سال‌های اخیر برای حذف رنگ‌ها، جاذب‌های مختلفی مانند کیتوسان، کربن، آلژینات، زیست توده، اکسید گرافن، نانولوله کربنی، گرافیت و ژئولیت توسط تحقیقات مختلف مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۷]، که از میان آن‌ها جاذب‌هایی که هزینه تولید پایین و ظرفیت جذب بالاتری دارند گزینه‌های مناسب‌تری می‌باشند. کانی‌های رسی مانند ژئولیت‌ها به دلیل مساحت سطح بالا، بازده تبادل کاتیونی بالا و هزینه ساخت پایین، جاذب‌های بسیار خوبی برای حذف این گونه آلاینده‌ها از فاضلاب در نظر گرفته می‌شوند. ژئولیت‌ها مواد متخلخلی از آلومینوسیلیکات بلوری هستند که در یک ساختار شبکه‌ای سه‌بعدی از چهار وجهی‌های SiO_4 و AlO_4 قرار گرفته‌اند که از طریق اتم‌های اکسیژن به هم متصل می‌شوند و قفس‌ها و تونل‌هایی منظم ایجاد می‌کنند [۸]. تاکنون بیش از ۴۰ نوع از انواع ژئولیت‌ها شناسایی شده است. کلینوپتیلولیت یکی از فراوان‌ترین ژئولیت‌های طبیعی است که به دلیل دارا بودن ویژگی‌های منحصر به فردی از قبیل ارزان بودن، فراوانی، سطح ویژه

بالا و انتخاب پذیری بالا در جذب بعضی آلاینده‌ها مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته است. به منظور افزایش ظرفیت جذب، کلینوپتیلولیت را می‌توان از طریق روش‌های مختلف شیمیایی و حرارتی اصلاح کرد. یکی از روش‌های اصلاح جاذب‌ها استفاده از نانو مواد می‌باشد که به دلیل دارا بودن ویژگی‌هایی از قبیل، خواص مغناطیسی، سطح ویژه بالا، اندازه ریز ذرات، و جداسازی آسان از محیط‌های آبی می‌تواند جاذب‌هایی با پتانسیل جذب بالاتر در جذب آلاینده‌ها از محیط‌های آبی تولید کند [۹]. واضح است که پس از اشباع کامل سطح جاذب، موضوع جداسازی ذرات جاذب در تصفیه آب و فاضلاب اهمیت دارد و در این خصوص، جاذب‌های نانوکامپوزیت مغناطیسی اخیراً توجه محققان را به خود جلب کرده‌اند. نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی از یک جاذب پایه که با نانوذرات اکسید آهن اصلاح شده‌اند، تشکیل شده است و با اعمال میدان مغناطیسی خارجی، می‌توان آن‌ها را به سرعت و به راحتی از آب جدا کرد. در میان نانوکامپوزیت‌ها، ژئولیت‌های مغناطیسی شده به دلیل ساختارهای متخلخل و حفره‌ای ژئولیت، توانایی زیادی برای جذب رنگ از خود نشان داده‌اند [۷]. با این حال، به دلیل مشکلاتی از قبیل ایجاد افت فشار در سیستم‌های پیوسته، خردشدگی، از دست دادن بخش قابل توجهی از ظرفیت جذب پس از فرآیند احیا و مشکلات جداسازی جاذب‌های پودری از آب، آماده‌سازی و تهیه جاذب‌ها به صورت دانه‌ای روشی موثر و مناسب، برای رفع نقاط ضعف و کارایی مناسب این جاذب‌ها در تصفیه آب و فاضلاب در مقیاس صنعتی می‌باشد. بنابراین با استفاده از روشی مناسب برای تبدیل جاذب‌های پودری به شکل دانه‌ای، می‌توان علاوه بر حفظ کارایی، مشکلات ایجادشده را نیز رفع نمود [۱۰]. با تبدیل کردن کلینوپتیلولیت مغناطیسی شده به شکل دانه‌ای با استفاده از روش ژل شدن آلژینات می‌توان مشکلات مطرح شده را مرتفع نمود. آلژینات یک پلی ساکارید طبیعی استخراج شده از جلبک دریایی قهوه‌ای می‌باشد که دارای ویژگی‌هایی از قبیل در دسترس بودن، هزینه کم، غیرسمی بودن، زیست‌سازگاری، و همچنین یک جاذب زیستی کارآمد به دلیل وجود گروه‌های عاملی کربوکسیلات در ساختار آن می‌باشد [۱۱]. یکی از خواص مهم آلژینات توانایی آن برای تشکیل هیدروژل و ژل است. محلول آبی آلژینات با افزودن کاتیون‌های دو ظرفیتی فلزی مانند Ca^{2+} به راحتی به هیدروژل تبدیل می‌شود. معمولاً از آلژینات برای دانه‌ای کردن جاذب‌های مختلف استفاده می‌شود [۱۲].

علی‌رغم تحقیقات متعددی که توسط محققین در زمینه حذف رنگ‌ها از آب آلوده با استفاده از جاذب‌های مختلف انجام شده است، توسعه جاذب‌های جدید و کم هزینه با هدف دستیابی به حذف رنگ با ظرفیت جذب مناسب، هنوز یک موضوع بحث‌برانگیز در محیط‌زیست باقی‌مانده است. همچنین با توجه به اهمیت

1- Methylene blue

2- Crystal violet

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, MIRA3 FEG-SEM, Tescan)، طیف‌سنج پراش انرژی پرتو ایکس (EDX, MIRA3 FEG-SEM, Tescan)، مغناطیس‌سنج ارتعاشی (VSM, MPMS-5 SQUID) تعیین شد. تنظیم مقادیر pH با افزودن محلول‌های کلرید سدیم یا اسید هیدروکلریک با استفاده از pH متر Adwa AD1020 انجام شد.

۲-۳-۲- روش‌ها

۲-۳-۲-۱- تهیه جاذب‌ها

در این تحقیق، برای سنتز جاذب دانه‌ای از نانوکامپوزیت کلینوپتیلولیت Fe_3O_4/Fe_3O_4 (Clin/ Fe_3O_4) تهیه شده در مطالعات پیشین استفاده شد [۱۳]. بدین منظور، ابتدا ۴ گرم آلزینات در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر تحت هم زدن مداوم پراکنده شد. پس از رسیدن به یک مخلوط همگن، مقدار مشخصی از نانوکامپوزیت با نسبت ۱ به ۴ نسبت به آلزینات به سوسپانسیون آلزینات اضافه شد. سپس مخلوط حاصل توسط سرنگ به آرامی در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول آبی کلرید آهن ۶ به ۲ درصد وزنی حجمی اضافه شد تا دانه‌ها شکل بگیرند. برای تکمیل فرآیند دانه شدن، دانه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در محلول کلرید آهن ۶ به قرار داده شد. در نهایت، پس از جداسازی، گرانول‌ها چندین بار با آب مقطر شسته شدند تا بقایای یون آهن از روی سطح دانه‌ها پاک شود و سپس در آون با دمای ۵۵ درجه سانتی‌گراد خشک شدند.

۲-۳-۲-۲- تهیه محلول مادر

محلول مادر با حل کردن ۱ گرم از رنگزاهای متیلن آبی و بلور بنفش در ۱۰۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر تهیه شده و از نسبت غلظت رنگزا ۱:۱ استفاده شد. محلول‌های با غلظت اولیه مورد نیاز در طول انجام پژوهش، با رقیق کردن محلول مادر تهیه شد.

۲-۳-۲-۳- روش اندازه‌گیری رنگزای باقی‌مانده در محلول

به منظور تعیین غلظت رنگ باقی‌مانده در محلول پس از فرآیند جذب سطحی، غلظت رنگزای باقی‌مانده متیلن آبی و بلور بنفش به ترتیب در طول موج ۶۶۵ و ۵۹۲ نانومتر توسط دستگاه فرابنفش-مرئی Analytik Jena, Specord250 محاسبه شد. درصد حذف و مقدار ماده رنگزای جذب شده توسط روابط ۱ و ۲ محاسبه می‌شود:

$$R\% = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 10 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \times V}{M} \quad (2)$$

که در آن C_o و C_e به ترتیب نشان دهنده غلظت اولیه و غلظت تعادلی ماده رنگزا (mg/l)، M جرم جاذب (g) و V حجم محلول رنگزا (L) می‌باشند [۱۴].

سیستم‌های پیوسته در عملیات صنعتی تصفیه آب، تهیه جاذب‌ها در شکل دانه‌ای از اهمیت بسزایی برخوردار بوده و استفاده از روش‌های ساده و کم هزینه برای تشکیل جاذب‌های دانه‌ای نیز در سال‌های اخیر مورد توجه ویژه‌ای بوده است. علاوه بر این، نظر به حضور هم‌زمان آلاینده‌های رنگی در پساب‌های واقعی و تاثیر متقابل آنها بر راندمان واقعی جذب هر یک از رنگزاهای مطالعه جذب هم‌زمان آلاینده‌ها از منابع آبی نسبت به بررسی جذب جداگانه آنها از اهمیت بیشتری برخوردار است. به همین منظور، هدف از این مطالعه، شناسایی یک جاذب کم هزینه مبتنی بر فراوان‌ترین زئولیت طبیعی موجود در ایران (کلینوپتیلولیت)، به صورت پودر و دانه برای حذف هم‌زمان رنگزاهای متیلن آبی و بلور بنفش از محلول‌های آبی می‌باشد. لازم به ذکر است که بیشتر تحقیقات انجام شده در حوزه تصفیه آب، بر روی حذف یک نوع رنگزا متمرکز بوده و جذب هم‌زمان رنگزاهای کمتر در مقالات مورد توجه قرار گرفته است. برای این منظور در این تحقیق، ابتدا جاذب دانه‌ای با روش ژل شدن یونی سنتز شده و سپس خواص آن، قبل و پس از جذب توسط طیف‌سنجی زیر قرمز انتقال فوریه (FTIR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، مغناطیس‌سنج ارتعاشی (VSM) مورد بررسی قرار می‌گیرد. اثر عوامل محیطی مثل pH، زمان تماس، غلظت مواد رنگزا، مقدار جاذب و دما بر میزان جذب جاذب دانه‌ای بررسی می‌شود. همچنین مدل‌های ایزوترمی لانگمویر، فروندلیچ و دوبینین-رادشکوویچ برای بررسی رفتار تعادلی جذب، کارایی جذب و تعیین بیشینه ظرفیت جذب مورد استفاده قرار می‌گیرند. از مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم، الوویچ و نفوذ درون ذره‌ای نیز برای بررسی رفتار سینتیکی فرآیند جذب سطحی استفاده شده و مطالعات ترمودینامیکی به منظور بررسی رفتار ترمودینامیکی جاذب نیز انجام می‌شود.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

مواد مورد استفاده در این مطالعه شامل زئولیت کلینوپتیلولیت مستخرج از معادن میانه واقع در آذربایجان شرقی، رنگزای متیلن آبی، رنگزای بلور بنفش، کلرید آهن ۶ به ۴، کلرید آهن ۴ به ۴، اسید هیدروکلریک، هیدروکسید سدیم از شرکت مرک و آلزینات سدیم از شرکت سامان شیمی خریداری شده و بدون هیچ‌گونه خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفت. حلال مورد استفاده در کلیه محلول‌ها آب مقطر بود.

۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده

خصوصیات نانوکامپوزیت و نانوکامپوزیت دانه‌ای تهیه شده با طیف‌سنجی زیر قرمز انتقال فوریه (FTIR, Bruker, Tensor 27).

۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی جاذب‌ها

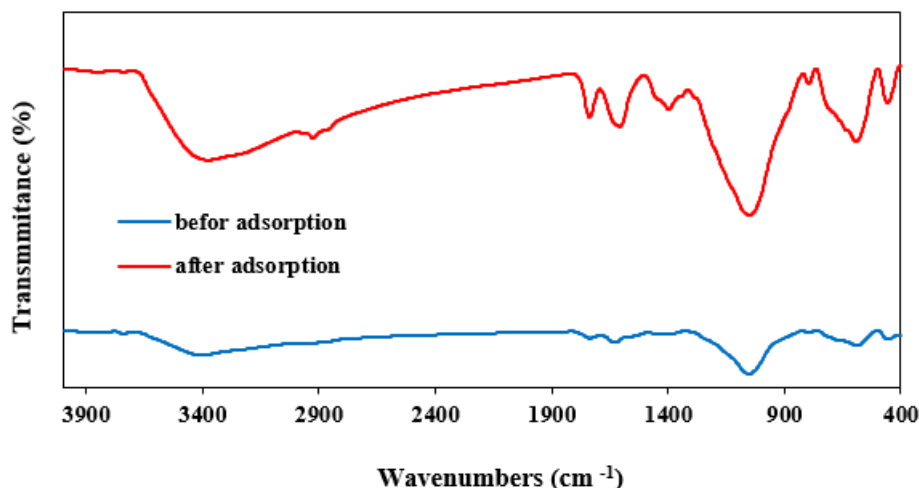
۳-۱-۱- آنالیز FTIR

به منظور شناسایی و تعیین گروه‌های عاملی موثر در ساختار جاذب و همچنین برهم‌کنش بین آن‌ها با مولکول‌های رنگزاهای متیلن آبی و بلور بنفش، آنالیز FTIR قبل و بعد از جذب هم‌زمان انجام شد و نتایج حاصل در شکل ۱ ارائه شده است. قبل از فرآیند جذب، قله‌های نشان داده شده در $۶۱۱,۶۵$ ، $۴۶۹,۹۹$ ، $۶۷۷,۹۵$ ، $۴۶۵,۴۷$ ، $۶۹,۷۵$ ، $۶۸۰,۸۷$ cm^{-1} و به طور کلی طول موج‌های زیر ۷۰۰ cm^{-1} می‌تواند ناشی از ارتعاشات تتراهدرال داخلی $\text{SiO}_4/\text{AlO}_4$ در ساختار کلینوپتیلولیت باشد [۱۵]. پیک‌های جذبی نشان داده شده در محدوده ۱۶۰۰ تا ۳۷۰۰ cm^{-1} قله‌های مشاهده شده مربوط به آب موجود در ژئولیت بوده و قله‌های مشاهده شده در محدوده ۴۰۰ تا ۱۲۰۰ cm^{-1} را می‌توان به ارتعاشات گروه Si-O (Al) و Si-O (Si) نسبت داد [۱۶]. پیک مشاهده شده در $۱۰۵۱,۵۳$ cm^{-1} که تیزترین و عمده‌ترین قله مشاهده شده می‌باشد، مربوط به ساختار کلینوپتیلولیت بوده و پس از فرآیند جذب هم‌زمان نیز، این قله در $۱۰۴۷,۲۵$ cm^{-1} مشاهده شد. از آنجایی که ارتعاشات گروه هیدروکسیل موجود در ساختار آلزینات در محدوده ۳۰۰۰ - ۳۶۰۰ cm^{-1} قرار دارد پیک جذبی مشاهده شده در $۳۳۹۸,۰۲$ cm^{-1} قله جذبی مشاهده شده در $۳۶۷۸,۱۴$ cm^{-1} را می‌توان به حلقه‌های آروماتیک C-H موجود در ساختار آلزینات نسبت داد. همچنین پیک‌های جذبی مشاهده شده در $۱۷۳۶,۰۳$ cm^{-1} و $۱۷۴۱,۰۵$ cm^{-1} را می‌توان به ارتعاشات گروه‌های کربوکسیل نسبت داد. همچنین قله‌های مشاهده شده در $۱۶۲۹,۹۰$ cm^{-1} می‌تواند مربوط به ارتعاشات خمشی

مولکول‌های H_2O باشد [۱۸]. تغییرات ایجاد شده در قله‌ها بعد از فرآیند جذب نشان دهنده برهم‌کنش بین گروه‌های عاملی موجود در ساختار جاذب با مولکول‌های ماده رنگزا باشد [۱۹]. ارتعاشات مربوط به گروه C-H در پیک جذبی $۲۹۲۴,۰۱$ cm^{-1} بعد از جذب هم‌زمان رنگزاهای متیلن آبی و بلور بنفش مشاهده شده است که می‌تواند نشان‌دهنده جذب رنگزاهای مذکور بر ساختار جاذب باشد [۲۰]. همچنین پیک جذبی مشاهده شده در $۳۳۷۷,۳۸$ cm^{-1} که بعد از جذب هم‌زمان رنگزاهای مذکور ظاهر شده است را می‌توان به گروه N-H نسبت داد [۲۱].

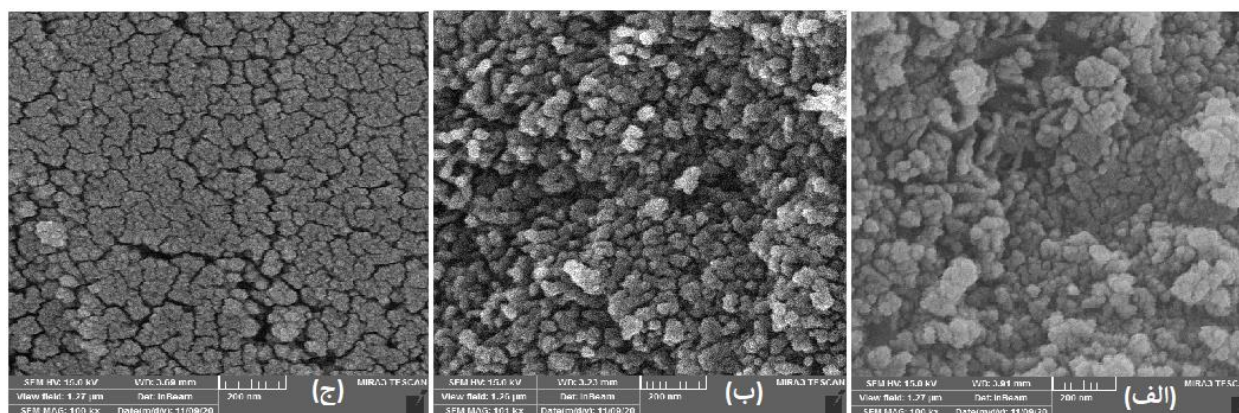
۳-۱-۲- آنالیز SEM

به منظور بررسی ریخت‌شناسی سطح جاذب و تغییر خصوصیات آن قبل و بعد از جذب مواد رنگزا تصاویر SEM تهیه شده و در شکل ۲ ارائه شده است. به منظور مقایسه ساختار جاذب دانه‌ای با فرم پودری آن، تصویر مربوط به نمونه پودر نانوکامپوزیت اولیه $\text{Clin/Fe}_3\text{O}_4$ نیز در شکل ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود به نظر می‌رسد که ذرات جاذب با حفظ تخلخل به هم دیگر چسبیده‌اند. علی‌رغم تغییرات ظاهری که در مقایسه با جاذب پودری به وضوح قابل مشاهده است و این تغییرات را می‌توان به حضور آلزینات در ساختار گرانول نسبت داد، همچنان منافذ ریزی در تصویر مشاهده می‌شود که نشان دهنده حفظ تخلخل جاذب بعد از فرآیند گرانول‌سازی می‌باشد. بعد از فرآیند جذب هر دو ماده رنگزای متیلن آبی و بلور بنفش، سطح جاذب دچار تغییر شده است که این تغییر می‌تواند ناشی از قرار گرفتن مولکول‌های رنگزاهای متیلن آبی و بلور بنفش بین سطح جاذب‌ها و بسته شدن نسبی منافذ موجود در آنها باشد.



شکل ۱: آنالیز FTIR نانوکامپوزیت دانه‌ای قبل و بعد از جذب هم‌زمان رنگزاهای متیلن آبی و بلور بنفش.

Figure 1: FTIR analysis of granular nanocomposite before and after simultaneous adsorption of methylene blue and crystal violet dyes.



شکل ۲: آنالیز SEM (الف) جاذب پودری قبل از جذب، (ب) جاذب دانه‌ای قبل از جذب، (ج) جاذب دانه‌ای بعد از جذب.

Figure 2: SEM analysis of (a) powder adsorbent before adsorption, (b) granular adsorbent before adsorption, (c) granular adsorbent after adsorption.

متیلن آبی و بلور بنفش به ترتیب از ۳۹,۲۱ و ۳۲,۵۴ درصد به ۷۴,۵۱ و ۷۰,۱۹ درصد رسید. با افزایش بیشتر pH، تغییر قابل توجهی در درصد جذب مواد رنگزا مشاهده نشد. لازم به ذکر است که درصد جذب تک‌رنگزای بلور بنفش با افزایش pH از ۲ تا ۸ و با استفاده از جاذب‌های $\text{Clin/Fe}_3\text{O}_4$ و $\text{Alg/Clin/Fe}_3\text{O}_4$ به ترتیب از ۵۱,۲۵ به ۹۴,۳۲ درصد و از ۳۵,۴۸ به ۹۰,۲۱ درصد و درصد جذب تک‌رنگزای متیلن آبی از ۵۶,۳۷ به ۹۷,۵۷ درصد و از ۴۱,۲۴ به ۸۵,۳۵ درصد رسید. جذب کمتر هر دو رنگزا در pH های اسیدی می‌تواند به دلیل حضور بیشتر یون‌های H^+ باشد که با کاتیون‌های رنگزا برای مکان‌های جذب رقابت می‌کنند. در pH های بالاتر سطح جاذب عمدتاً بار منفی پیدا می‌کنند که برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی منجر به جذب بالاتر رنگزا می‌شود [۲۲]. بنابراین بیشترین بازدهی جذب در $\text{pH}=8$ به دست آمد.

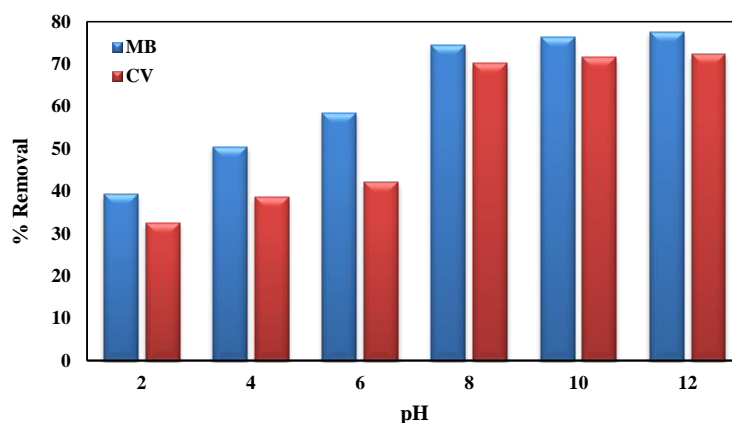
۳-۱-۳- آنالیز VSM

مقدار اشباع مغناطیسی جاذب دانه‌ای $12,658 \text{ emu/g}$ به دست آمد که حاکی از آن است که جاذب سنتز شده خاصیت پارامغناطیسی داشته و می‌تواند به راحتی توسط یک آهنربای ساده از محیط‌های آبی جدا شود. این نتیجه با انجام آزمایش نیز تایید شد.

۳-۲- بررسی عوامل تاثیرگذار بر فرآیند جذب هم‌زمان رنگزاهای

۳-۱-۲- اثر pH اولیه

جذب هم‌زمان رنگزاهای بلور بنفش و متیلن آبی در محدوده $\text{pH}=2-12$ ، صورت گرفت و نتایج حاصل در شکل ۳ ارائه شده است. با توجه به نتایج حاصل با افزایش pH از ۲ تا ۸ درصد جذب رنگزا-های متیلن آبی و بلور بنفش در حضور هم با استفاده از $\text{Clin/Fe}_3\text{O}_4$ به ترتیب از ۴۵,۹۶ و ۴۱,۳۵ درصد به ۸,۳۶ و ۷۵,۸۳ درصد رسید. همچنین با استفاده از جاذب $\text{Alg/Clin/Fe}_3\text{O}_4$ درصد حذف رنگزاهای



شکل ۳: اثر pH بر بازدهی هم‌زمان جذب رنگزاهای متیلن آبی و بلور بنفش در شرایط: مقدار جاذب 1 g/l ، غلظت رنگزای 10 ppm ، زمان تماس 60 دقیقه و دما 25 درجه سانتی‌گراد.

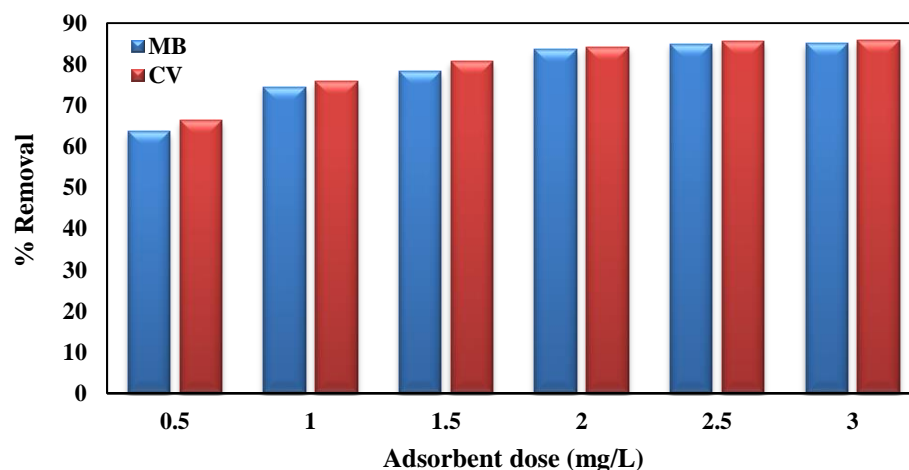
Figure 3: The effect of pH on the efficiency of simultaneous adsorption of methylene blue and crystal violet dyes in the conditions of: adsorbent dose 1 g/l , dye concentration 10 ppm , contact time 60 min , temperature $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

۲-۲-۳- اثر مقدار جاذب

اثر مقدار جاذب بر روی حذف هم‌زمان رنگزاهای متیلن آبی و بلور بنفش در محدوده $0.5-3 \text{ g/l}$ مورد بررسی قرار گرفت و نتایج حاصل در شکل ۴ قابل مشاهده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش مقدار جاذب، بازدهی جذب افزایش می‌یابد. بازدهی جذب هم‌زمان رنگزاهای متیلن آبی و بلور بنفش با افزایش دوز جاذب $\text{Clin/Fe}_3\text{O}_4$ از 0.5 تا 3 g/l به ترتیب از 70.61 و 66.37 درصد به 89.53 و 85.74 درصد رسید. همچنین با افزایش مقدار جاذب $\text{Alg/Clin/Fe}_3\text{O}_4$ از 0.5 تا 3 g/l به ترتیب از 63.66 به 85.12 درصد و از 61.71 به 81.15 درصد رسید. لازم به ذکر است که درصد جذب تکرنگزای بلور بنفش با افزایش دوز جاذب $\text{Clin/Fe}_3\text{O}_4$ از 0.5 تا 3 g/l با استفاده از جاذب‌های $\text{Alg/Clin/Fe}_3\text{O}_4$ و $\text{Clin/Fe}_3\text{O}_4$ به ترتیب از 80.58 به 95.23 درصد و از 76.35 درصد به 96.11 و درصد جذب تکرنگزای متیلن آبی از 83.64 به 98.36 درصد و از 76.35 به 96.11 درصد رسید. افزایش بازدهی جذب ماده رنگزا با افزایش مقدار جاذب، می‌تواند به دلیل افزایش تعداد مکان‌های جذب باشد. ظرفیت جذب مقادیر بالاتر جاذب کمتر بود که می‌تواند به دلیل اشغال شدن بیشتر سایت‌های جذب در غلظت‌های بالاتر جاذب باشد [۲۳، ۲۴]. نهایتاً دوز جاذب 2 g/l برای جاذب با درصد حذف رنگزاهای متیلن آبی و بلور بنفش به ترتیب 83.65 و 80.23 درصد به عنوان مقادیر بهینه انتخاب شد. لازم به ذکر است در مورد محلول‌های تکرنگ، دوز جاذب 2 g/l از $\text{Alg/Clin/Fe}_3\text{O}_4$ برای جذب تکرنگزاهای متیلن آبی و بلور بنفش با درصد حذف 95.37 و 92.35 درصد و دوز جاذب 1 g/l از $\text{Clin/Fe}_3\text{O}_4$ برای جذب رنگزاهای متیلن آبی و بلور بنفش با درصد حذف 97.57 و 94.25 درصد به عنوان مقادیر بهینه انتخاب شدند.

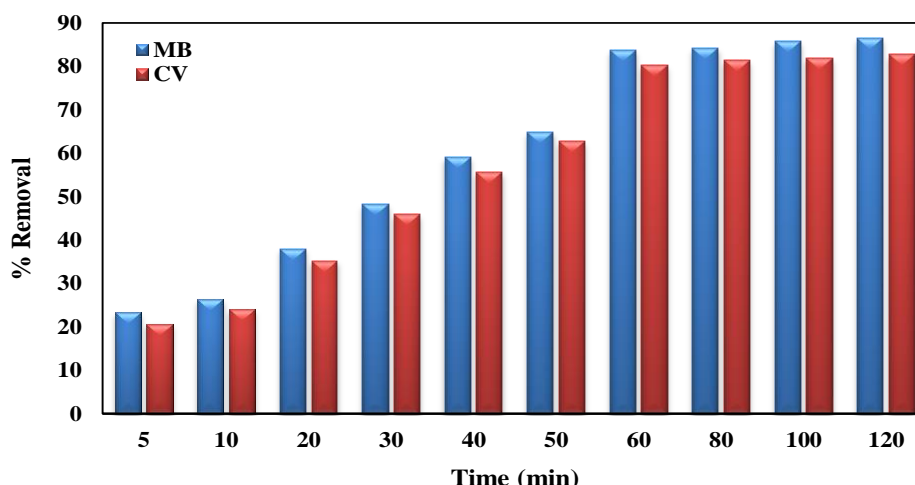
۳-۲-۳- اثر زمان تماس

اثر زمان تماس در حذف هم‌زمان رنگزاهای متیلن آبی و بلور بنفش در فواصل زمانی $5-120$ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۵ نتایج حاصل از این بررسی را نشان می‌دهد. با افزایش زمان تماس از 5 دقیقه تا 120 دقیقه بازدهی جذب هم‌زمان رنگزاهای متیلن آبی و بلور بنفش برای جاذب $\text{Clin/Fe}_3\text{O}_4$ به ترتیب از 28.33 و 25.66 درصد به 91.77 و 87.74 درصد و حذف جداگانه تکرنگزاهای متیلن آبی و بلور بنفش به ترتیب از 52.81 به 98.36 درصد و از 48.38 به 95.55 درصد رسید. همچنین با افزایش زمان تماس از 5 دقیقه تا 120 دقیقه بازدهی جذب هم‌زمان رنگزاهای متیلن آبی و بلور بنفش برای جاذب $\text{Alg/Clin/Fe}_3\text{O}_4$ از 23.32 و 20.71 درصد به 86.41 و 82.64 درصد و حذف جداگانه تکرنگزاهای متیلن آبی و بلور بنفش به ترتیب از 36.24 به 96.11 درصد و از 30.24 به 93.25 درصد رسید. در زمان‌های تماس اولیه افزایش مقدار بازدهی جذب با افزایش زمان می‌تواند به دلیل در دسترس بودن مکان‌های جذب موجود در سطح جاذب باشد. بعد از مدتی با افزایش بیشتر زمان تماس، سایت‌های جذب به تدریج توسط رنگزاهای اشغال می‌شوند و در نتیجه سطح جاذب اشباع می‌شود که منجر به کمتر شدن بازدهی جذب می‌شود [۲۵]. بنابراین زمان تماس 60 دقیقه به عنوان زمان تماس بهینه برای جذب هم‌زمان رنگزاهای $\text{Clin/Fe}_3\text{O}_4$ با درصد حذف 88.58 و 84.19 و جذب جداگانه آنها با درصد حذف 97.57 و 94.32 به ترتیب برای رنگزاهای متیلن آبی و بلور بنفش انتخاب شد. همچنین زمان تماس 60 دقیقه برای جذب هم‌زمان رنگزاهای $\text{Alg/Clin/Fe}_3\text{O}_4$ با درصد حذف 83.65 و 80.23 و جذب جداگانه آنها با درصد حذف 95.37 و 92.35 به ترتیب برای رنگزاهای متیلن آبی و بلور بنفش انتخاب شد.



شکل ۴: اثر مقدار جاذب بر بازدهی جذب هم‌زمان رنگزاهای متیلن آبی و بلور بنفش در شرایط: $\text{pH}=8$ ، زمان تماس 60 دقیقه، غلظت رنگزای 10 ppm ، دما 25 درجه سانتی‌گراد.

Figure 4: The effect of adsorbent dose on the efficiency of simultaneous adsorption of methylene blue and crystal violet dyes under the conditions of: $\text{pH} = 8$, contact time 60 min , dye concentration 10 ppm , temperature $25 \text{ }^\circ\text{C}$



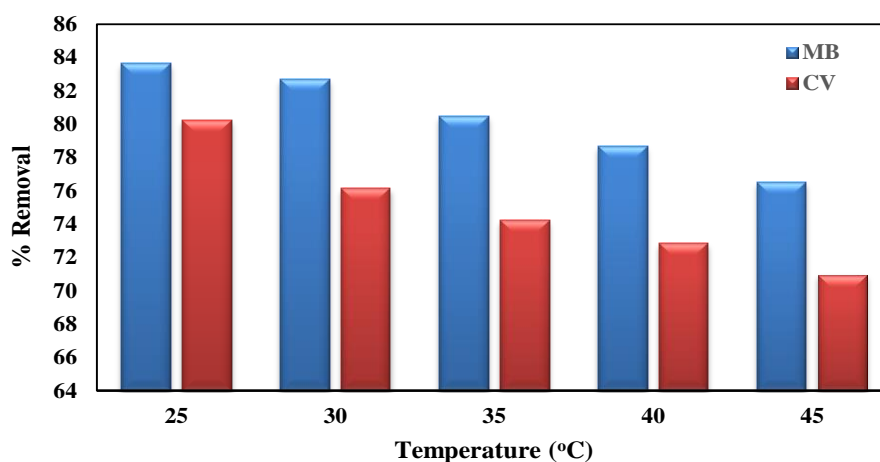
شکل ۵: اثر زمان تماس بر بازدهی جذب هم‌زمان رنگزاهای متیلن آبی و بلور بنفش در شرایط: pH=۸، مقدار جاذب ۲ g/l، غلظت رنگزا ۱۰ ppm، زمان تماس ۶۰ دقیقه، دما ۲۵ درجه سانتی‌گراد.

Figure 5: The effect of contact time on the efficiency of simultaneous adsorption of methylene blue and crystal violet dyes in the conditions of: pH = 8, adsorbent dose 2 g/L, dye concentration 10 ppm, contact time 60 min, temperature 25 °C.

بنفش با استفاده از جاذب $Alg/Clin/Fe_3O_4$ از ۸۰٫۲۳ و ۸۳٫۶۵ درصد به ۷۰٫۹۶ و ۷۶٫۴۹ درصد و جداگانه آنها از ۹۱٫۲۶ به ۸۸٫۳۶ درصد و از ۹۲٫۳۵ به ۸۶٫۳۹ درصد کاهش یافت. این روند نشان می‌دهد که فرآیند جذب گرمازا می‌باشد و فرآیند جذب عمدتاً به صورت فیزیکی انجام می‌شود. کاهش بازدهی جذب رنگزاهای در دماهای بالاتر ممکن است به دلیل تضعیف نیروهای جذب بین مولکول ماده رنگزا و گروه‌های عاملی موجود روی سطح جاذب در طول فرآیند جذب باشد [۲۶]. بیشترین بازدهی جذب در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به دست آمد.

۳-۲-۴ اثر دما

اثر دما بر بازدهی جذب هم‌زمان رنگزاهای متیلن آبی و بلور بنفش در بازه دمایی ۲۵-۴۵ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفت و نتایج حاصل در شکل ۶ نشان داده شده است. با توجه به نتایج حاصل مشاهده می‌شود که با افزایش دما از ۲۵ تا ۴۵ درجه سانتی‌گراد در جاذب $Clin/Fe_3O_4$ درصد حذف هم‌زمان رنگزاهای متیلن آبی و بلور بنفش به ترتیب از ۸۸٫۵۸ و ۸۴٫۱۹ درصد به ۸۰٫۳۶ و ۷۶٫۱۸ درصد و درصد جداگانه آنها از ۹۴٫۳۲ و ۹۷٫۵۷ درصد به ۸۸٫۳۶ و ۹۳٫۲۱ درصد، همچنین جذب هم‌زمان رنگزاهای متیلن آبی و بلور



شکل ۶: اثر دما بر بازدهی جذب هم‌زمان رنگزاهای متیلن آبی و بلور بنفش در شرایط: pH=۸، مقدار جاذب ۲ g/l، غلظت رنگزای ۱۰ ppm، زمان تماس ۶۰ دقیقه.

Figure 6: The effect of temperature on the efficiency of simultaneous adsorption of methylene blue dyes and violet crystal under conditions of: pH = 8, adsorbent dose 2 g/L, dye concentration 10 ppm, contact time 60 min.

۳-۲-۵- اثر غلظت اولیه ماده رنگزا

اثر غلظت اولیه ماده رنگزا بر بازدهی جذب هم‌زمان رنگزاهای متیلن آبی و بلور بنفش در محدوده ۵۰-۱۰ ppm مورد بررسی قرار گرفت و نتایج حاصل در شکل ۷ ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش غلظت اولیه ماده رنگزا از ۱۰ تا ۵۰ ppm درصد حذف هم‌زمان رنگزاهای متیلن آبی و بلور بنفش با استفاده از جاذب $\text{Clin/Fe}_3\text{O}_4$ از ۸۸,۵۸ و ۸۴,۱۹ درصد تا ۵۵,۳۰ و ۵۲,۹۶ درصد و درصد حذف جداگانه آنها از ۹۷,۵۷ و ۹۴,۳۲ درصد تا ۸۰,۳۶ و ۷۳,۲۷ درصد، همچنین جذب هم‌زمان رنگزاهای متیلن آبی و بلور بنفش با استفاده از جاذب $\text{Alg/Clin/Fe}_3\text{O}_4$ از ۸۳,۶۵ و ۸۰,۲۳ درصد تا ۴۵,۳۲ و ۴۰,۵۶ درصد و درصد حذف جداگانه آنها از ۹۵,۳۷ و ۹۲,۳۵ درصد تا ۴۹,۱۴ و ۴۵,۳۶ درصد کاهش یافت. دلیل این امر را می‌توان به این صورت توجیه کرد که در غلظت‌های پایین مکان‌های فعال خالی بیشتری در دسترس است، اما در غلظت‌های بالاتر ممکن است بیشتر مکان‌های جذب توسط مولکول‌های ماده رنگزا اشغال شده باشند [۲۷]. بنابراین غلظت اولیه ۱۰ ppm به عنوان غلظت اولیه بهینه انتخاب شد.

۳-۳- بررسی ایزوترم‌های جذب

ایزوترم‌های جذب معمولاً برای محاسبه ظرفیت جذب جاذب و توصیف برهم‌کنش‌های بین جاذب‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند که این امر برای بهینه‌سازی فرآیند جذب بسیار مهم است [۲۸].

رابطه‌های ایزوترم، توزیع ماده جذب شونده بین فاز مایع و جامد را با رسیدن به تعادل توصیف می‌کنند [۲۹]. در این مطالعه به منظور بررسی و مطالعه بهتر مکانیسم جذب، ایزوترم‌های جذب توسط مدل‌های لانگمویر^۱، فروندلیچ^۲ و دوبینین-رادشکوویچ^۳ (D-R) مورد بررسی قرار گرفته است.

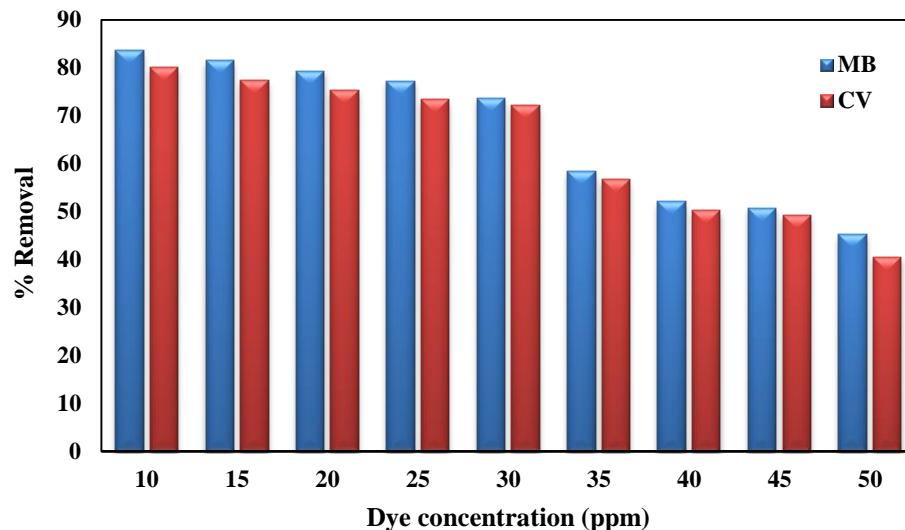
ایزوترم لانگمویر برای توصیف جذب تعادلی با فرض جذب تک-لایه روی سطحی با تعداد محدودی از مکان‌های جذب که انرژی یکسانی دارند، استفاده می‌شود. تعادل نهایی جذب پویا است و هیچ برهم‌کنشی بین جاذب‌ها وجود ندارد. حالت خطی ایزوترم لانگمویر توسط رابطه ۳ توصیف می‌شود.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3)$$

که در آن C_e (mg/l) غلظت تعادلی، q_e (mg/g) ظرفیت جذب تعادلی و q_m (mg/g) حداکثر ظرفیت جذب می‌باشد. K_L (L/mg) ثابت جذب لانگمویر مربوط به جذب است. R_L نیز فاکتور جداسازی مدل ایزوترم جذب لانگمویر می‌باشد که با استفاده از رابطه ۴ به صورت زیر تعریف می‌شود.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4)$$

- 1- Langmuir
- 2- Freundlich
- 3- Dubinin-Radushkevich



شکل ۷: اثر غلظت اولیه رنگ بر بازدهی جذب هم‌زمان رنگزاهای متیلن آبی و بلور بنفش در شرایط: pH=۸، دوز جاذب ۲ g/L، زمان تماس ۶۰ دقیقه، دما ۲۵ درجه سانتی‌گراد.

Figure 7: The effect of initial dye concentration on efficiency of simultaneous adsorption of methylene blue and crystal violet dyes under conditions of: pH = 8, adsorbent dose 2 g/l, contact time 60 min, temperature 25 °C.

که در آن q_e (mg/g) مقدار تعادلی جرم جذب شونده در واحد جرم جاذب، q_m (mg/g) ماکزیم ظرفیت جذب، β (mol²/kJ²) ثابت مربوط به انرژی جذب و ϵ (kJ/mol) ضریب پولانی مربوط به پتانسیل جذب است [۳۴]. ϵ از معادله ۷ محاسبه می‌شود:

$$\epsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (7)$$

که در آن R (۸,۳۱۴ J/mol.K) ثابت جهانی گازها، T (K) دما و C_e (mg/l) غلظت تعادلی می‌باشد. این مدل برای تشخیص فیزیکی یا شیمیایی بودن فرآیند جذب مورد استفاده قرار می‌گیرد. E مقدار متوسط انرژی آزاد فرآیند برای هر مولکول جاذب توسط معادله ۸ قابل محاسبه است:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (8)$$

اگر مقدار E محاسبه شده کمتر از 8 kJ/mol باشد نشان دهنده فیزیکی بودن فرآیند جذب و اگر مقدار آن $8-16 \text{ kJ/mol}$ باشد، نشان دهنده شیمیایی بودن فرآیند جذب می‌باشد [۳۳، ۳۵].

به منظور بررسی و مطالعه ایزوترم جذب هم‌زمان رنگزاهای متیلن آبی و بلور بنفش از مدل‌های ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و دوبینین-رادشکوویچ استفاده شد و نتایج حاصل در شکل ۸ ارائه شده است. در جدول ۱ نیز پارامترها و ثوابت تعیین شده از مطالعه ایزوترم‌های ذکر شده گزارش شده است.

در واقع R_L میزان میل جاذب به جذب شونده را نشان می‌دهد. اگر $R_L=0$ به معنی جذب برگشت‌ناپذیر، اگر $0 < R_L < 1$ نشان‌دهنده جذب مطلوب بوده و اگر $R_L=1$ باشد، نشان‌دهنده جذب خطی و اگر $R_L > 1$ باشد نشان دهنده جذب نامطلوب می‌باشد.

ایزوترم فروندلیچ یک معادله تجربی بوده و با فرض اینکه فرآیند جذب در سطوح ناهمگن و مکان‌های فعال با انرژی‌های مختلف صورت می‌گیرد، ظرفیت جذب را به غلظت یون‌های جذب شده در تعادل مربوط می‌کند [۳۰] که رابطه آن به صورت ۵ تعریف می‌شود:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

که در آن K_F و $\frac{1}{n}$ ثابت‌های فروندلیچ بوده و به ترتیب بیشینه مقدار جذب و فاکتور همگنی می‌باشند و از رسم $\ln q_e$ برحسب $\ln C_e$ به دست می‌آیند [۱۷، ۳۱]. مقدار $\frac{1}{n}$ برای پیش‌بینی مطلوب بودن فرآیند جذب مورد استفاده قرار می‌گیرد به طوری که اگر $\frac{1}{n} = 0$ فرآیند جذب برگشت‌ناپذیر، اگر $0 < \frac{1}{n} < 1$ فرآیند جذب مطلوب و اگر $\frac{1}{n} > 1$ فرآیند جذب نامطلوب می‌باشد [۳۲].

مدل ایزوترم دوبینین-رادشکوویچ برای تشخیص جذب فیزیکی یا شیمیایی با توزیع انرژی گوسی^۱ روی یک سطح ناهمگن استفاده می‌شود [۳۳]. مدل ایزوترم D-R به صورت رابطه ۶ بیان می‌شود:

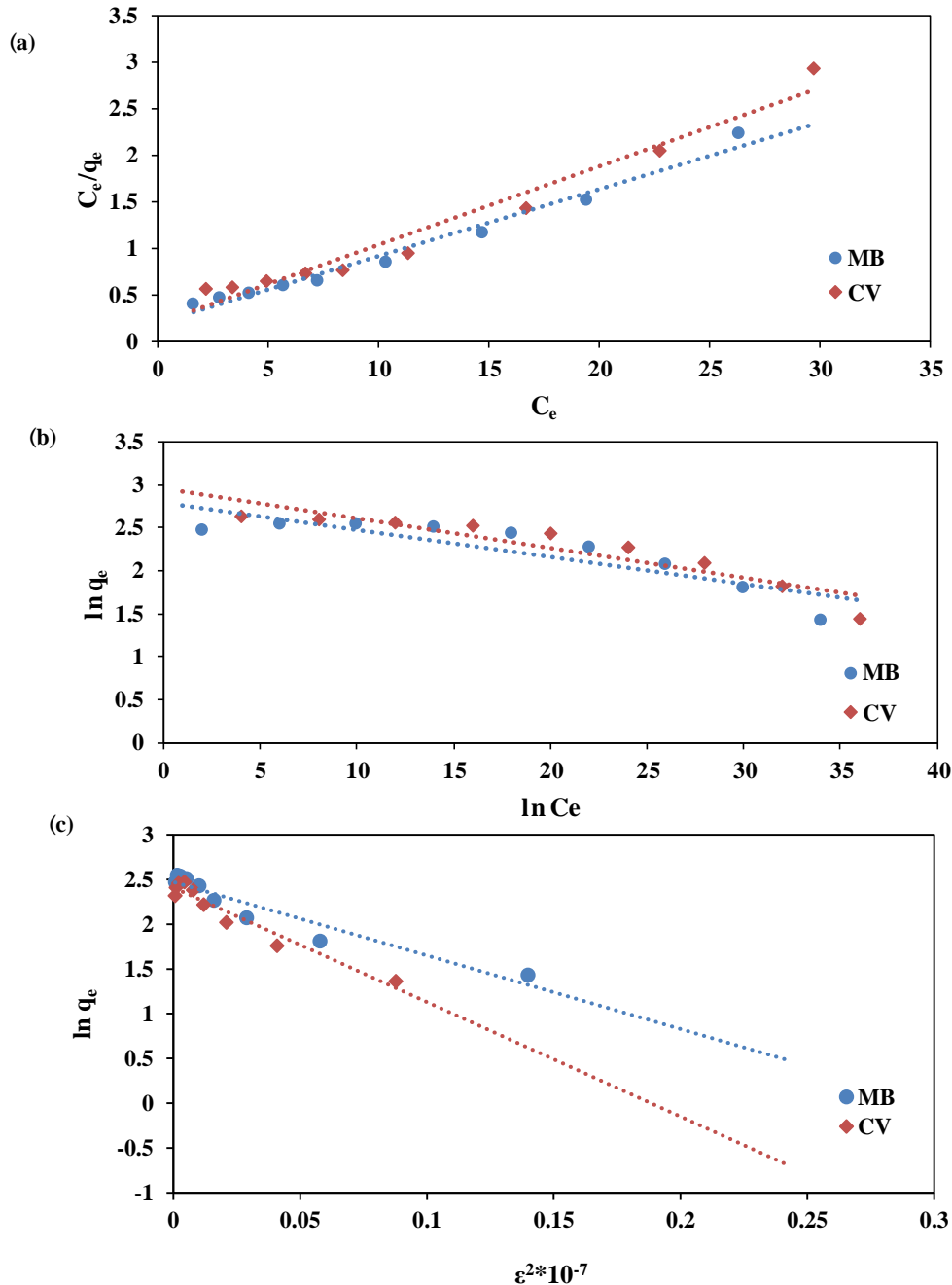
$$q_e = q_m \exp(-\beta \epsilon^2) \quad (6)$$

1- Gaussian

جدول ۱: مشخصه‌های تعیین شده با استفاده از مدل‌های ایزوترمی مختلف برای حذف هم‌زمان رنگزاهای متیلن آبی و بلور بنفش.

Table 1: Constants and parameters determined using different isotherm models for the simultaneous removal of methylene blue and crystal violet dyes.

Isotherms	Parameters	Dyes	
		MB	CV
Langmuir	q_m (mg/ g)	13.850	11.778
	K_L (L/mg)	0.385	0.458
	R_L	0.089-0.613	0.068-0.500
	R^2	0.981	0.965
Freundlich	n	2.591	2.733
	K_F (mg/g)	4.314	3.925
	R^2	0.832	0.720
D-R	q_m (mg/ g)	11.831	11.102
	$\beta \times 10^{-7}$ (mol ² / kJ ²)	8.213	12.776
	E (Kj/ mol)	0.779	0.625
	R^2	0.915	0.938



شکل ۸: رابطه خطی ایزوترم‌های جذب (a) مدل لانگمویر (b) مدل فروندلیچ (c) مدل دوبینین-رادشکوویچ روی جذب هم‌زمان رنگزاهای متیلن آبی و بلور بنفش.

Figure 8: Linear relationship of adsorption isotherms (a) Langmuir model (b) Freundlich model and (c) Dubinin-Radshkevich model on simultaneous adsorption of methylene blue and crystal violet dyes

بیشینه ظرفیت جذب تعیین شده توسط ایزوترم لانگمویر برای رنگزاهای متیلن آبی و بلور بنفش به ترتیب، $13,85 \text{ mg/g}$ و $11,778 \text{ mg/g}$ تعیین شد. مقدار R_L در محدوده غلظت $10-50 \text{ ppm}$ برای رنگزاهای متیلن آبی و بلور بنفش به ترتیب $0,089-0,613$ و $0,05-0,68$ به دست آمد که نشان دهنده جذب مطلوب می‌باشد زیرا R_L تعیین شده بین مقادیر صفر و یک قرار دارد. با توجه به نتایج مقدار R^2 برای مدل ایزوترمی لانگمویر در مقایسه با سایر مدل‌های بررسی شده دارای مقدار بیشتری است که نشان می‌دهد فرآیند

بیشینه ظرفیت جذب تعیین شده توسط ایزوترم لانگمویر برای رنگزاهای متیلن آبی و بلور بنفش به ترتیب، $13,85 \text{ mg/g}$ و $11,778 \text{ mg/g}$ تعیین شد. مقدار R_L در محدوده غلظت $10-50 \text{ ppm}$ برای رنگزاهای متیلن آبی و بلور بنفش به ترتیب $0,089-0,613$ و $0,05-0,68$ به دست آمد که نشان دهنده جذب مطلوب می‌باشد زیرا R_L تعیین شده بین مقادیر صفر و یک قرار دارد. با توجه به نتایج مقدار R^2 برای مدل ایزوترمی لانگمویر در مقایسه با سایر مدل‌های بررسی شده دارای مقدار بیشتری است که نشان می‌دهد فرآیند

یک ثابت مربوط به ضخامت لایه مرزی است. هر چه k_i بیشتر باشد احتمال نفوذ درون جاذب بیشتر است. در غیر این صورت فرآیند جذب توسط چندین مرحله کنترل می‌شود و همچنین هر چه مقدار C بیشتر باشد تاثیر لایه مرزی بر جذب بیشتر خواهد بود [۳۹]. اگر منحنی یک خط راست را نشان دهد فرآیند جذب شامل نفوذ درون ذره‌ای می‌باشد و اگر این خط از مبدا بگذرد نفوذ درون ذره تنها مرحله محدود کننده سرعت است. C و k_i از عرض از مبدا و شیب نمودار به دست می‌آیند [۳۳].

رابطه الویج جذب شیمیایی روی سطح جاذب و انرژی فعالسازی را توصیف می‌کند. مدل سینتیکی الویج با فرض آن که سطوح واقعی جامد از نظر انرژی همگن هستند به کار می‌رود، اما این معادله نمی‌تواند سازوکار مشخصی از برهم‌کنش سطح جاذب و جذب شونده را ارائه دهد [۴۰]. بیان ریاضی این معادله در رابطه ۱۲ ارائه شده است.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (12)$$

که در آن α (mg/g. min) نرخ جذب اولیه و β (g/mg) ثابت واجذبی می‌باشد [۴۱].

در این مطالعه مدل‌های سینتیکی شبه‌درجه اول، شبه درجه دوم، نفوذ درون ذره‌ای و الویج مورد مطالعه قرار گرفت و نتایج حاصل در شکل ۹ و جدول ۲ نشان داده شده است. با توجه به نتایج تعیین شده، داده‌های حاصل از آزمایش ناپیوسته جذب هم‌زمان رنگزاهای متیلن آبی و بلور بنفش از مدل سینتیکی شبه‌درجه دوم پیروی می‌کند زیرا مقدار R^2 در مقایسه با مدل‌های سینتیکی بررسی شده و همچنین مقدار ظرفیت جذب تعیین شده توسط مدل سینتیکی شبه‌درجه دوم در مقایسه با مدل سینتیکی شبه‌درجه اول برای جذب هم‌زمان رنگزاهای متیلن آبی و بلور بنفش با استفاده از جاذب دانه‌ای بیشتر می‌باشد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که مدل سینتیکی شبه‌درجه دوم توانایی بیشتری در توصیف رفتار سینتیکی فرآیند جذب هم‌زمان رنگزاهای کاتیونی ذکر شده با استفاده از جاذب دارد. در مدل سینتیکی الویج مقدار پارامتر α برای جاذب بیشتر از پارامتر β تعیین شد که نشان می‌دهد رنگزاهای کاتیونی بیشتر روی سطح جاذب جذب شده‌اند و جذب بیشتری نسبت به واجذبی داشتند [۴۲]. همچنین بررسی مدل نفوذ درون ذره‌ای نشان می‌دهد که جذب هم‌زمان رنگزاهای کاتیونی مشابه با فرآیند جذب رنگ‌های متیلن آبی و بلور بنفش به صورت جداگانه، سه مرحله دارد.

جذب سطحی هم‌زمان رنگزاهای متیلن آبی و بلور بنفش از مدل ایزوترم لانگمویر پیروی می‌کند و سطوح همگن نقش مهم‌تر و بیشتری در فرآیند جذب سطحی رنگزاهای دارد. مقدار n با استفاده از مدل ایزوترم فروندلیچ لانگمویر برای رنگزاهای متیلن آبی و بلور بنفش به ترتیب ۲,۵۹۱ و ۲,۷۳۳ تعیین شد که نشان می‌دهد فرآیند جذب با استفاده از جاذب دانه‌ای ذکر شده عمدتاً به صورت فیزیکی می‌باشد. در این بررسی مقدار انرژی آزاد متوسط جذب سطحی جاذب برای رنگزاهای متیلن آبی و بلور بنفش به ترتیب، KJ/mol ۰,۷۷۹ و ۰,۶۲۵ تعیین شد که می‌توان نتیجه گرفت فرآیند جذب سطحی با استفاده از جاذب ذکر شده عمدتاً به صورت فیزیکی می‌باشد.

۴-۳- بررسی سینتیک جذب

سینتیک جذب معمولاً به منظور درک بیشتر سازوکار جذب مورد بررسی قرار می‌گیرد. در همین راستا، مدل‌های سینتیکی شبه‌درجه اول، شبه‌درجه دوم، نفوذ درون ذره‌ای و الویج^۱ برای پردازش داده‌های جذب و ارزیابی سینتیک جذب در این تحقیق استفاده می‌شود. مدل سینتیکی شبه‌درجه اول از رابطه ۹ تبعیت می‌کند.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (9)$$

که در آن q_e و q_t (mg/g) مقدار جذب تعادلی، t (min) زمان و k_1 ثابت سینتیک شبه درجه اول می‌باشد [۳۶].

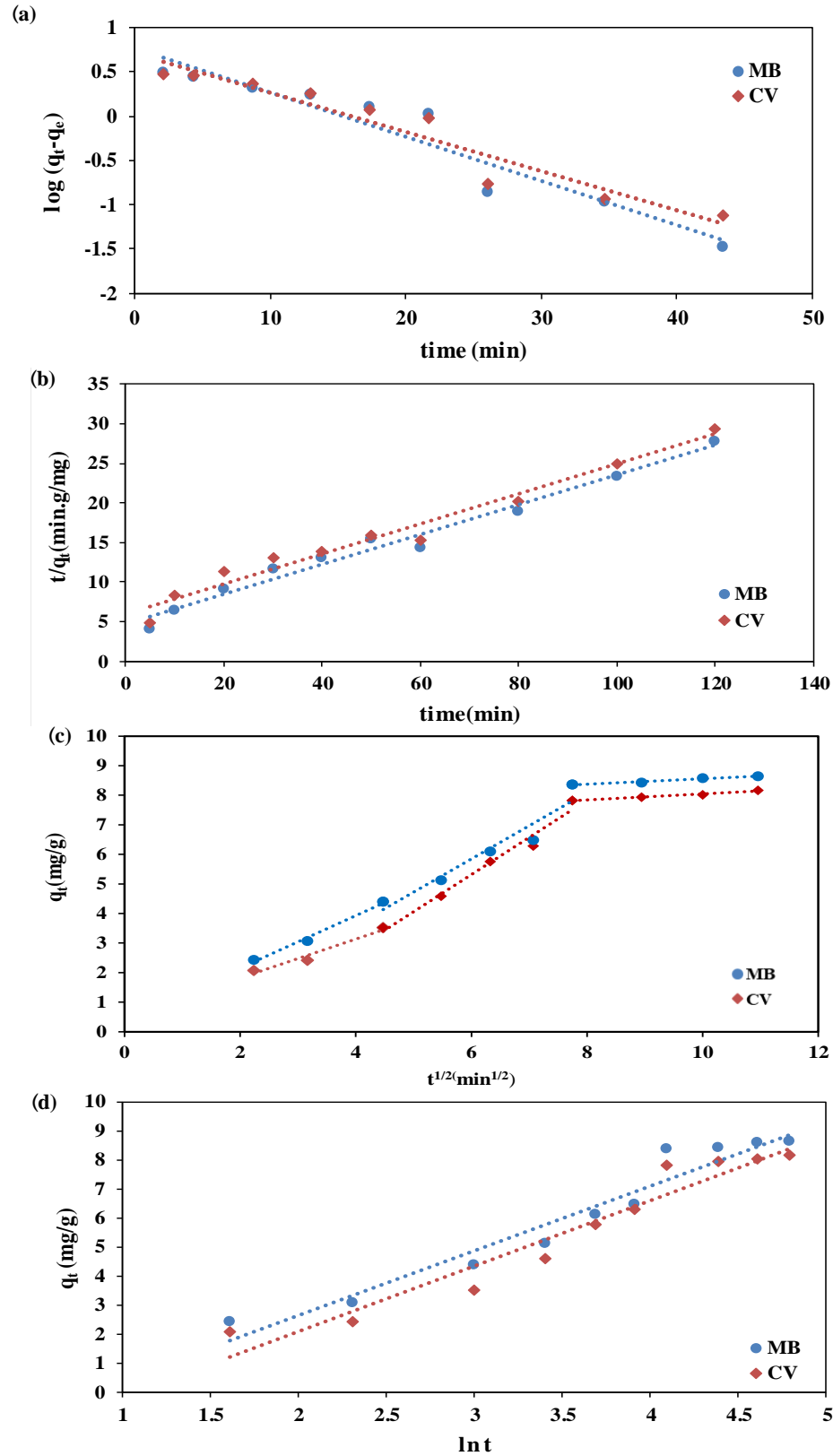
سینتیک شبه‌درجه دوم یکی از مدل‌های سینتیکی پرکاربرد در تعیین رفتار سینتیکی جذب آلاینده‌ها از محلول‌های آبی به طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرد. شکل خطی معادله سینتیکی شبه‌درجه دوم به صورت معادله ۱۰ می‌باشد:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (10)$$

که در آن q_e ظرفیت جذب تعادلی و k_2 (min⁻¹) ثابت سینتیک شبه‌درجه دوم می‌باشد. مقادیر q_e و k_2 از شیب و عرض مبدا رسم نمودار $\frac{t}{q_e}$ بر حسب t به دست می‌آیند [۳۷].
مدل نفوذ درون ذره‌ای مراحل مختلف فرآیند جذب و هم چنین مرحله تعیین کننده سرعت را توصیف می‌کند. که به صورت رابطه ۱۱ می‌باشد.

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (11)$$

که در آن k_i ثابت سرعت نفوذ درون ذره می‌باشد. با رسم نمودار q_t بر حسب $t^{1/2}$ منحنی با سه منطقه مشخص بدست می‌آید [۳۸]. C



شکل ۹: بررسی مدل‌های سینتیکی (a) شبه درجه اول (b) شبه درجه دوم (c) نفوذ درون ذره‌ای و (d) الوویچ روی جذب هم‌زمان رنگ‌زاهای متیلن آبی و بلور بنفش.

Figure 9: Kinetic models of (a) pseudo first order (b) pseudo second order (c) intraparticle diffusion and (d) Elovich on the simultaneous adsorption of methylene blue and crystal violet dyes.

جدول ۲: مشخصه‌های سینتیکی تعیین شده توسط مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم، نفوذ درون ذره‌ای و الویج برای فرآیند جذب هم‌زمان رنگزاهای متیلن آبی و بلور بنفش.

Table 2: Kinetic parameters determined by pseudo first order, pseudo second order, intraparticle diffusion and Elovich models for the simultaneous adsorption process of methylene blue and crystal violet dyes.

Models	Parameters	Dyes	
		MB	CV
Pseudo-first-order	q_e (mg/g)	2.510	2.530
	$q_{e,exp}$ (mg/g)	4.320	4.082
	k_1 (1/min)	0.114	0.101
	R^2	0.920	0.928
Pseudo-second-order	q_e (mg/g)	5.310	5.282
	$q_{e,exp}$ (mg/g)	4.320	4.082
	k_2 (1/min)	0.007	0.005
	R^2	0.978	0.997
Elovich	α (mg/g. min)	0.986	0.773
	β (g/mg)	0.448	0.443
	R^2	0.944	0.934
Intraparticle diffusion	k_i (mg/g. min ^{1/2})	0.792	0.802
	C	0.902	0.330
	R^2	0.937	0.933

ΔS° به ترتیب از شیب و عرض از مبدا رسم $\ln k_d$ در مقابل $1/T$ تعیین می‌شود که در شکل ۱۰ نشان داده شده است و مشخصه‌های ترمودینامیکی محاسبه شده نیز در جدول ۳ گزارش شده است. با توجه به نتایج، مقدار انرژی آزاد گیبس برای هر دو رنگزای متیلن آبی و بلور بنفش منفی تعیین شد که نشان‌دهنده خود به خودی بودن و امکان‌پذیر بودن فرآیند جذب می‌باشد. آنتالپی رنگزاهای متیلن آبی و بلور بنفش به ترتیب $-۱۸,۳۴۵$ و $-۱۴,۹۱۷$ kJ/mol تعیین شد. مقدار کم آنتالپی نشان‌دهنده فعل و انفعالات ضعیف بین رنگزای کاتیونی و سطح جاذب است و نشان می‌دهد فرآیند جذب عمدتاً به صورت فیزیکی است. مقدار آنتروپی برای رنگزاهای متیلن آبی و بلور بنفش به ترتیب $-۴۷,۷۶۶$ و $-۳۹,۴۹۰$ J/mol.K تعیین شد. مقدار منفی آنتروپی بدین معنی است که برخوردهای تصادفی در سطح جامد (جاذب) و در سطح محلول در طی فرآیند جذب سطحی کاهش می‌یابد و یون‌های ماده رنگزا تمایل دارند از سطح جاذب جدا شوند و وارد محلول آبی شوند [۴۵].

۳-۵- مطالعه ترمودینامیکی

پارامترهای ترمودینامیکی ΔH° و ΔS° توسط رابطه‌های وانت هوف^۱ به صورت روابط ۱۵-۱۳ محاسبه می‌شوند [۴۳، ۴۴]:

$$k_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (13)$$

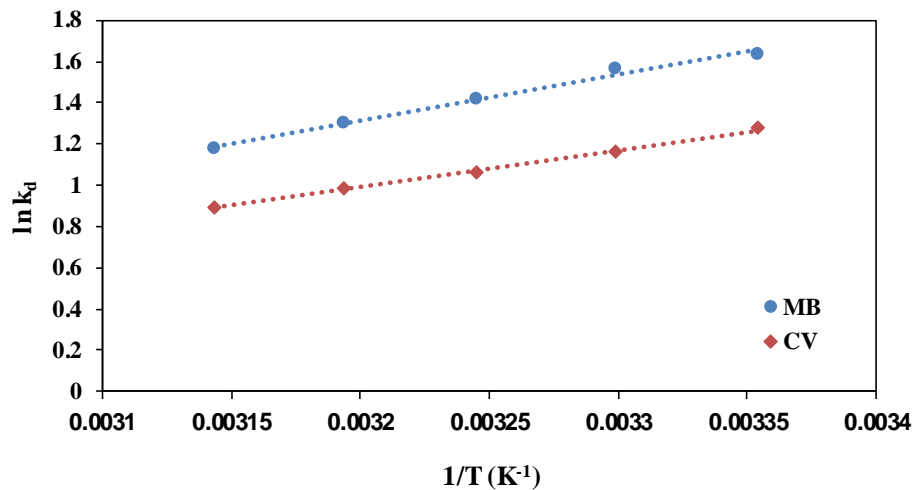
$$\ln k_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (14)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k_d \quad (15)$$

که در آن k_d ثابت تعادلی، q_e (mg/g) ظرفیت جذب تعادلی، C_e (mg/l) ثابت تعادلی، R (8.314 J.mol⁻¹. K⁻¹) ثابت جهانی گازها و T (K) دما می‌باشد. مقادیر ΔH° و ΔS° از شیب و عرض از مبدا رسم نمودار $\ln k_d$ در مقابل $1/T$ محاسبه می‌شوند.

به منظور بررسی ماهیت ترمودینامیکی فرآیند جذب هم‌زمان رنگزاهای متیلن آبی و بلور بنفش، پارامترهای ترمودینامیکی ΔH° و

1- Vant Hoff



شکل ۱۰: رسم رابطه خطی $\ln k_d$ در مقابل $1/T$ به منظور تعیین مشخصه‌های ترمودینامیکی جذب هم‌زمان رنگزاهای متیلن آبی و بلور بنفش.

Figure 10: Linear relationship between $\ln k_d$ and $1/T$ in order to determine the thermodynamic parameters of the simultaneous adsorption of methylene blue and crystal violet dyes.

جدول ۳: مشخصه‌های ترمودینامیکی تعیین شده برای فرآیند جذب هم‌زمان رنگزاهای متیلن آبی و بلور بنفش.

Table 3: Thermodynamic parameters determined for the simultaneous adsorption process of methylene blue and crystal violet dyes.

Adsorbent	T(°C)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol)
MB	25	-18.345	-47.866
	30		
	35		
	40		
	45		
CV	25	-14.917	-39.490
	30		
	35		
	40		
	45		

رنگزاهای مستقل بسیار کمتر بوده است. همان‌طور که به وضوح می‌دانیم حضور هم‌زمان رنگزاهای در محلول آبی، میزان جذب هر یک از رنگزاهای توسط جاذب را نسبت به حالت مستقل آنها کاهش می‌دهد که این امر به دلیل ایجاد رقابت بین رنگزاهای در فرآیند جذب می‌باشد. بنابراین به نظر می‌رسد جاذب دانه‌ای $Al_2O_3/Clin/Fe_3O_4$ مورد استفاده در این تحقیق، جاذبی بسیار مناسب و امیدوارکننده برای حذف مواد رنگزای متیلن آبی و بلور بنفش از محلول‌های آبی باشد.

۳-۶- مقایسه نتایج با تحقیقات دیگر

مقایسه بیشینه ظرفیت جذب جاذب سنتز شده در این مطالعه، با ظرفیت جذب جاذب‌های دیگر در جدول ۴ نشان داده شده است. این مقایسه نشان می‌دهد ظرفیت جذب جاذب دانه‌ای مورد استفاده، بالاتر از ظرفیت جاذب‌های دیگر حتی برای جذب رنگزاهای مستقل می‌باشد. به عنوان مثال، بیشینه ظرفیت جاذب $Al_2O_3/Clin/Fe_3O_4$ برای جذب هم‌زمان رنگزاهای متیلن آبی و بلور بنفش به ترتیب، ۱۳،۸۵ و ۱۱،۷۷۸ mg/g می‌باشد، این در حالی است که مقادیر ظرفیت جذب جاذب‌های مورد مقایسه در جدول برای حذف

جدول ۴: مقایسه q_{max} جاذب‌های مختلف برای رنگزاهای متیلن آبی و بلور بنفش.

Table 4: Comparison of q_{max} of different adsorbents for methylene blue and crystal violet dyes.

Adsorbents	dyes	q_{max} (mg/L)	Reference
Chitosan composite	CV	2.375	[46]
Carbon/Zn/Alginate granules	CV	6.694	[47]
TLAC/Chitosan granules	CV	13.698	[48]
Magnetic NaY Zeolite	CV	2.014	[49]
magnetic zeolite synthesized from fly ash	CV	0.9711	[50]
Clin/Fe ₃ O ₄	CV	16.722	This study
Alg/Clin/Fe ₃ O ₄	CV	11.778	This study
Clay (Turkey)	MB	6.3	[51]
municipal sludge and tea waste biochar	MB	12.58	[52]
Activated carbon blended with grape stalks	MB	7.81	[53]
Clay-biochar	MB	11.94	[54]
CMC/kC/AMMT composite beads	MB	10.75	[55]
Magnetic NaY Zeolite	MB	2.046	[49]
Clin/Fe ₃ O ₄	MB	17.605	This study
Alg/Clin/Fe ₃ O ₄	MB	13.85	This study

تعیین شده توسط ایزوترم لانگمویر برای رنگزاهای متیلن آبی و بلور بنفش به ترتیب، $13,85 \text{ mg/g}$ و $11,778 \text{ mg/g}$ تعیین شد. با توجه به ثابت‌ها و مشخصه‌های تعیین شده R_L و n و E این نتیجه حاصل شد که فرآیند جذب رنگزاهای متیلن آبی و بلور بنفش عمدتاً به صورت فیزیکی و مطلوب بوده است. همچنین، در تمام فرآیندهای جذب بررسی شده مدل سینتیکی شبه درجه دوم در مقایسه با سایر مدل‌های سینتیکی بررسی شده هم‌خوانی بهتری با نتایج داشت. بررسی‌های ترمودینامیکی نشان داد که فرآیند جذب به صورت خود به خودی و گرمازا می‌باشد.

هیچ گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

تقدیر و تشکر

نویسندگان بر خود لازم میدانند مراتب تشکر صمیمانه خود را از شرکت شهرک‌های صنعتی آذربایجان شرقی اعلام نمایند.

۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه، نانوکامپوزیت Clin/Fe₃O₄ با روش ژل شدن یونی و استفاده از آلژینات به دانه‌های کامپوزیتی تبدیل شد. ویژگی‌های جاذب دانه‌ای تهیه شده با استفاده از آنالیزهای FTIR، SEM و VSM تعیین شد که مشخص شد جاذب تهیه شده دارای تخلخل بالا و پتانسیل خوبی برای حذف مواد رنگزا می‌باشند. به منظور به دست آوردن بهینه‌ترین حالت جذب، تاثیر عوامل محیطی موثر در فرآیند جذب شامل (۱۲-۲) pH، مقدار جاذب (۳-۵، ۰)، دما (۲۵-۴۵) درجه سانتی‌گراد، زمان تماس (۵-۱۲۰ دقیقه) و غلظت رنگ (۵۰-۱۰ ppm) بررسی شد. بر حسب نتایج حاصل، بیشترین میزان جذب برای هر دو ماده رنگزا در شرایط pH=۸، مقدار جاذب ۲ g/l، زمان تماس ۶۰ دقیقه، ۲۵ درجه سانتی‌گراد و غلظت رنگ ۱۰ ppm به دست آمد. در شرایط بهینه درصد جذب رنگزای متیلن آبی ۸۳,۶۵ درصد و درصد جذب رنگزای بلور بنفش ۸۰,۲۳ درصد به دست آمد. بررسی رفتار تعادلی نشان داد که داده‌های تجربی بیشترین تطابق را با ایزوترم لانگمویر داشت. بیشینه ظرفیت جذب

۵- مراجع

1. K. T. Kubra, M. S. Salman, M. N. Hasan, Enhanced toxic dye removal from wastewater using biodegradable polymeric natural adsorbent. *J. Mol. Liq.* 328 (2021), 115468.
2. M. Heydari, M. Gharagozlou, M. Ghahari, Synthesis application of nanocomposite containing metal-organic framework and magnetic nanoparticles in silica matrix for decolorization of methylene blue. *J. Color Sci. Tech.* 15(2021), 103-115. [In Persian]
3. S. Dutta, B. Gupta, S. K. Srivastava, A. K. Gupta, Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: A critical review. *Mater. Adv.* 2 (2021), 4497-4531.
4. A. salah omer *et al.*, Adsorption of crystal violet and methylene blue dyes using a cellulose-based adsorbent from sugarcane bagasse: characterization, kinetic and isotherm studies. *J. Mater. Res. Technol.* 2022.
5. M. J. Uddin, R. E. Ampiauw, W. Lee, Adsorptive removal of dyes from wastewater using a metal-organic framework: A review. *Chemosphere.* 284(2021), 131314.
6. N. Yousefi Limaee, M. Ghahari, K. Seifpanahi-Shabani, A. Naeimi, S. Ghaedi, Evaluation of adsorptive efficiency of calcium oxide nanoparticles for the elimination of cationic dyes: combustion synthesis, adsorption study and numerical modeling. *Prog. Color, Colorants Coat.* 16(2023), 1-20.
7. F. Piri, A. Mollahosseini, A. khadir, M. Milani Hosseini, Enhanced adsorption of dyes on microwave-assisted synthesized magnetic zeolite-hydroxyapatite nanocomposite. *J. Environ. Chem. Eng.* 7(2019), 103338.
8. M. A. Farghali, M. M. Abo-Aly, T. A. Salaheldin, Modified mesoporous zeolite-A/reduced graphene oxide nanocomposite for dual removal of methylene blue and Pb^{2+} ions from wastewater. *Inorg. Chem. Commun.* 126(2021), 108487.
9. A. Badeenezhad, A. Azhdarpoor, S. Bahrami, S. Yousefinejad, Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by natural clinoptilolite and clinoptilolite modified by iron oxide nanoparticles. *Mol. Simul.* 45 (2019), 564-571.
10. M. Noori, M. Tahmasebpour, R. Foroutan, Enhanced adsorption capacity of low-cost magnetic clinoptilolite powders/beads for the effective removal of methylene blue: Adsorption and desorption studies. *Mater. Chem. Phys.* 278(2022), 125655.
11. V. Rocher, A. Bee, J.-M. Siaugue, V. Cabuil, Dye removal from aqueous solution by magnetic alginate beads crosslinked with epichlorohydrin. *J. Hazardous Mater.* 178(2010), 434-439.
12. R. Aravindhan, N. N. Fathima, J. R. Rao, B. U. Nair, Equilibrium and thermodynamic studies on the removal of basic black dye using calcium alginate beads. *Colloids Surf. A.* 299(2007), 232-238.
13. M. Noori, M. Tahmasebpour, L. Khazini, Effective Parameters on the formation of natural zeolite-based granules to remove cationic dyes from contaminated water. *Iranian J. Polymer Sci. Technol.* 34(2021), 267-279.
14. S. Sahu, S. Pahi, S. Tripathy, S. K. Singh, A. Behera, U. K. Sahu, R. K. Patel, Adsorption of methylene blue on chemically modified lychee seed biochar: Dynamic, equilibrium, and thermodynamic study. *J. Mol. Liq.* 315(2020), 113743.
15. Y. Shen, P. Zhou, S. Zhao, A. Li, Y. Chen, J. Bai, Y. Ao, Synthesis of high-efficient TiO_2 /clinoptilolite photocatalyst for complete degradation of xanthate. *Miner. Eng.* 159 (2020), 106640.
16. M. Bordbar, Z. Sharifi-Zarchi, B. Khodadadi, Green synthesis of copper oxide nanoparticles/clinoptilolite using Rheum palmatum L. root extract: high catalytic activity for reduction of 4-nitro phenol, rhodamine B, and methylene blue. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 81(2017), 724-733.
17. M. Bayat, V. Javanbakht, J. Esmaili, Synthesis of zeolite/nickel ferrite/sodium alginate bionanocomposite via a co-precipitation technique for efficient removal of water-soluble methylene blue dye. *Int. J. Biol. Macromol.* 116(2018), 607-661.
18. J. Kazemi, V. Javanbakht, Alginate beads impregnated with magnetic Chitosan@ Zeolite nanocomposite for cationic methylene blue dye removal from aqueous solution. *Int. J. Biol. Macromol.* 154(2020), 1426-1437.
19. M. Sarabadan, H. Bashiri, S. M. Mousavi, Adsorption of crystal violet dye by a zeolite-montmorillonite nano-adsorbent: modelling, kinetic and equilibrium studies, *Clay Miner.* 54, (2019), 357-368.
20. S. Periyasamy, N. Viswanathan, Hydrothermal synthesis of melamine-functionalized covalent organic polymer-blended alginate beads for iron removal from water. *J. Chem. Eng. Data.* 64(2019), 2280-2291.
21. A. Pawlak, M. Mucha, Thermogravimetric and FTIR studies of chitosan blends, *Thermochim. Acta.* 396(2003), 153-166.
22. O. Sakin Omer, M. A. Hussein, B. H. M. Hussein, A. Mgaidi, Adsorption thermodynamics of cationic dyes (methylene blue and crystal violet) to a natural clay mineral from aqueous solution between 293.15 and 323.15 K. *Arabian J. Chem.* 11(2018), 615-623.
23. M. J. Athari, M. Tahmasebpour, Experimental study on the crystal violet dye removal from water using activated carbon prepared from oleaster seed and peel. *J. Color Sci. Tech.* 2022. [In Persian]
24. R. Khalighi Sheshdeh, M. R. Khosravi Nikou, Kh. Badii, N. Yousefi Limaee, Adsorption of Acid Blue 92 dye on modified diatomite by nickel oxide nanoparticles in aqueous solutions. *Prog. Color. Colorants Coat.* 5(2012), 101-116.
25. S. Bentahar, A. Dbik, M. El Khomri, N. El Messaoudi, A. Lacherai, Adsorption of methylene blue, crystal violet and congo red from binary and ternary systems with natural clay: Kinetic, isotherm, and thermodynamic. *J. Environ. Chem. Eng.* 5(2017), 5921-5932.
26. M. Asif Tahir, H. N. Bhatti, M. Iqbal, Solar Red and Brittle Blue direct dyes adsorption onto Eucalyptus angophoroides bark: Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies, *J. Environ. Chem. Eng.* 4(2016), 2431-2439.
27. W.A. Khanday, M. Asif, B. H. Hameed, Cross-linked beads of activated oil palm ash zeolite/chitosan composite as a bio-adsorbent for the removal of methylene blue and acid blue 29 dyes. *Int. J. Biol. Macromol.* 95 (2017), 895-902.
28. Z. Jiaqi, D. Yimin, L. Danyang, W. Shengyun, Z. Liling, Z. Yi, Synthesis of carboxyl-functionalized magnetic nanoparticle for the removal of methylene blue. *Colloids Surf. A.* 572(2019), 58-66.
29. T. H. Tran, A. H. Le, T. H. Pham, D. T. Nguyen, S. W. Chang, W. J. Chung, D. D. Nguyen, Adsorption isotherms and kinetic modeling of methylene blue dye onto a carbonaceous hydrochar adsorbent derived from coffee husk waste. *Sci. Total Environ.* 725(2020), 138325.
30. N. A. Negm, M. G. Abd El Wahed, A. R. A. Hassan, M. T. H. Abou Kana, Feasibility of metal adsorption using brown algae and fungi: Effect of biosorbents structure on adsorption

- isotherm and kinetics. *J. Mol. Liq.* 264(2018), 292-305.
31. R. A. Raj, V. Manimozhi, and R. Saravanathamizhan, Adsorption studies on removal of Congo red dye from aqueous solution using petroleum coke. *Pet. Sci. Technol.* 37(2019), 913-924.
 32. R. Sabarish, G. Unnikrishnan, Polyvinyl alcohol/carboxymethyl cellulose/ZSM-5 zeolite biocomposite membranes for dye adsorption applications. *Carbohydr. Polym.* 199(2018), 129-140.
 33. H. Eyni, H. Tahermansouri, F. Kiani, M. Jahangiri, Kinetics, equilibrium and isotherms of Pb²⁺ adsorption from aqueous solutions on carbon nanotubes functionalized with 3-amino-5a, 10a-dihydroxybenzo [b] indeno [2, 1d] furan-10-one. *New Carbon Mater.* 34(2019), 512-523, 2019.
 34. Q. Hu, Z. Zhang, Application of Dubinin–Radushkevich isotherm model at the solid/solution interface: A theoretical analysis. *J. Mol. Liq.* 277(2019), 646-648.
 35. N. Bordoloi, R. Goswami, M. Kumar, R. Katak, Biosorption of Co (II) from aqueous solution using algal biochar: Kinetics and isotherm studies. *Bioresour. Technol.* 244(2017), 1465-1469.
 36. Y. Zhan, X. Guan, E. Ren, S. Lin, J. Lan, Fabrication of zeolitic imidazolate framework-8 functional polyacrylonitrile nanofibrous mats for dye removal. *J. Polym. Res.* 26 (2019), 145.
 37. S. Radoor, J. Karayil, J. Parameswaranpillai, S. Siengchin, Adsorption study of anionic dye, Eriochrome black T from aqueous medium using polyvinyl alcohol/starch/ZSM-5 zeolite membrane. *J. Polym. Environ.* 28(2020), 2631-2644.
 38. N. A. Negm, M. G. Abd El Wahed, A. R. A. Hassan, M. T. Abou Kana, Feasibility of metal adsorption using brown algae and fungi: effect of biosorbents structure on adsorption isotherm and kinetics. *J. Mol. Liq.* 264(2018), 292-305.
 39. X. Wang, C. Jiang, B. Hou, Y. Wang, C. Hao, J. Wu, Carbon composite lignin-based adsorbents for the adsorption of dyes. *Chemosphere*, 206(2018), 587-596.
 40. N. C. Joshi, V. K. Chhibber, A kinetic and thermodynamic study of copper removal using Deodar (*Cedrus deodara*) leaves, ed: EJPMPR, 2017.
 41. L. Cheng, L. Sun, W. Xue, Z. Zeng, S. Li, Adsorption equilibrium and kinetics of Pb (II) from aqueous solution by modified walnut shell. *Environ. Prog. Sustain Energy.* 35(2016), 1724-1731.
 42. Y. Wang, Y. Zhang, S. Li, W. Zhong, W. Wei, Enhanced methylene blue adsorption onto activated reed-derived biochar by tannic acid. *J. Mol. Liq.* 268(2018), 658-666.
 43. A. Oussalah, A. Boukerroui, A. Aichour, B. Djellouli, Cationic and anionic dyes removal by low-cost hybrid alginate/natural bentonite composite beads: adsorption and reusability studies. *Int. J. Biol. Macromol.* 124(2019), 854-862.
 44. Y. H. Fan, S. W. Zhang, S. B. Qin, X. S. Li, S. H. Qi, An enhanced adsorption of organic dyes onto NH₂ functionalization titanium-based metal-organic frameworks and the mechanism investigation. *Microporous Mesoporous Mater.* 263(2018), 120-127.
 45. N. N. Nassar, Rapid removal and recovery of Pb (II) from wastewater by magnetic nanoadsorbents. *J. Hazard. Mater.* 184(2010), 538-546.
 46. H. J. Kumari, P. Krishnamoorthy, T. Arumugam, S. Radhakrishnan, D. Vasudevan, An efficient removal of crystal violet dye from waste water by adsorption onto TLAC/Chitosan composite: a novel low cost adsorbent. *Int. J. Biol. Macromol.* 96(2017), 324-333.
 47. J. Duraipandian, T. Rengasamy, S. Vadivelu, Experimental and modeling studies for the removal of crystal violet dye from aqueous solutions using eco-friendly *Gracilaria corticata* seaweed activated carbon/Zn/Alginate Polymeric composite beads. *J. Polym. Environ.* 25(2017), 1062-1071.
 48. H. Jayasanth Kumari, P. Krishnamoorthy, T. K. Arumugam, S. Radhakrishnan, D. Vasudevan, An efficient removal of crystal violet dye from waste water by adsorption onto TLAC/Chitosan composite: A novel low cost adsorbent. *Int. J. Biol. Macromol.* 96(2017), 324-333.
 49. M. Shirani, A. Semnani, H. Haddadi, S. Habibollahi, Optimization of simultaneous removal of methylene blue, crystal violet, and fuchsin from aqueous solutions by magnetic NaY zeolite composite. *Water Air Soil Pollut.* 225(2014), 1-15.
 50. O. S. Amodu, T. V. Ojumu, S. K. Ntwampe, O. S. Ayanda, Rapid adsorption of crystal violet onto magnetic zeolite synthesized from fly ash and magnetite nanoparticles. *J. Encapsulation Adsorpt. Sci.* 4(2015), 191.
 51. A. Gürses, S. Karaca, Ç. Doğar, R. Bayrak, M. Açıkıldız, M. Yalçın, Determination of adsorptive properties of clay/water system: methylene blue sorption. *J. Colloid Interface Sci.* 269(2004), 310-314.
 52. S. Fan, J. Tang, Y. Wang, H. Li, H. Zhang, J. Tang, X. Li, , Biochar prepared from co-pyrolysis of municipal sewage sludge and tea waste for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions: Kinetics, isotherm, thermodynamic and mechanism. *J. Mol. Liq.* 220(2016), 432-441.
 53. R. Davarnejad, S. Afshar, P. Etehadfar, Activated carbon blended with grape stalks powder: properties modification and its application in a dye adsorption. *Arabian J. Chem.* 13 (2020), 5463-5473.
 54. Y. Yao, B. Gao, J. Fang, M. Zhang, H. Chen, Y. Zhou, L. Yang, Characterization and environmental applications of clay–biochar composites. *Chem. Eng. J.* 242(2014), 136-143.
 55. C. Liu, A. Omer, X. k. Ouyang, Adsorptive removal of cationic methylene blue dye using carboxymethyl cellulose/k-carrageenan/activated montmorillonite composite beads Isotherm and kinetic studies. *Int. J. Biological Macromol.* 106(2018), 823-833.

How to cite this article:

M. Noori, M. Tahmasebpour, Simultaneous Removal of Methylene Blue and Crystal Violet Dyes from Aqueous Solutions Using Magnetic Granular Adsorbent Based on Clinoptilolite/Alginate. *J. Color Sci. Tech.* 17, 1(2023), 33-50
DOR: 20.1001.1.17358779.1402.17.1.3.2