

available online @ www.jcst.icrc.ac.ir Journal of Color Science and Technology, 18, 3(2024), 235-252 Article type: Research article Open access

www.jcst.icrc.ac.ii

The Efficiency of Congo red Dye Removal Using Inorganic Nano-Adsorbent Beidellite and Organic Graphene

Shahriar Mahdavi^{*}, Mahsa Mosavi, Amin Toranjian

Department of Soil Science and Engineering, Faculty of Agriculture, Malayer University, Postal Code: 65741-84621, Malayer, Iran

ARTICLE INFO

Article history: Received: 02-09-2024 Accepted: 08-12-2024 Available online: 11-03-2025 Print ISSN: 1735-8779 Online ISSN: 2383-2169

DOI: 10.30509/jcst.2025.167405.1243

Keywords: Adsorption Congo red Graphene Beidellite Kinetics Isotherm Thermodynamics

ABSTRACT

This study aimed to evaluate the efficiency of Beidellite and graphene adsorbents in removing Congo red dye from water to enhance water treatment processes. Due to Congo Red's environmental and health risks, its effective removal from water resources is essential. This research examined Beidellite and graphene adsorbents using instrumental analyses such as SEM, FTIR, EDAX, XRD, and zeta potential. The influence of adsorbent concentration, pH, temperature, and contact time on dye adsorption was also investigated. The results demonstrated that graphene achieved a removal efficiency of 87.66 % at a temperature of 50°C and pH=9, while Beidellite exhibited a removal efficiency of 80.78 % at a temperature of 20 °C and pH=6, showing optimal performance in removing Congo red from water. The pseudosecond-order kinetic model and Freundlich isotherm provided the best fit for the experimental data. Besides, thermodynamic parameter analysis revealed that the adsorption process for both graphene and Beidellite was spontaneous, with the reaction being exothermic for Beidellite and endothermic for graphene. The adsorption capacities for graphene and Beidellite were determined to be 5.47 mg/g and 6.73 mg/g, respectively. Desorption experiments indicated a high recovery rate, particularly at low dye concentrations. Therefore, further research on these compounds is recommended, given the high efficiency of Beidellite and graphene adsorbents in removing Congo red and their potential for reuse in water treatment processes.

*Corresponding author: *sh.mahdavi@malayeru.ac.ir



دسترسی آنلاین: www.jcst.icrc.ac.ir نشریه علمی علوم و فناوری رنگ/ ۱۸، (۱۴۰۳)۳، ۲۵۲_۲۳۵ نوع مقاله: پژوهشی دسترسی آزاد



کارایی حذف رنگزای کنگورد توسط نانو جاذبهای معدنی بیدلیت و آلی گرافن

شهریار مهدوی^{(*}، مهسا موسوی^۲، امین ترنجیان^۳

۱- دانشیار، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران، کدپستی: ۸۴۶۲۱-۶۵۷۴۱

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران، کدپستی: ۸۴۶۲۱-۸۴۶۲۱

۳- استادیار، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران، کدپستی: ۸۴۶۲۱-۸۴۶۲۱

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله: تاریخ دریافت: ۱۴۰۳٬۰۷٬۲۹ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳٬۱۱٬۱۶ در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۳٬۱۲٬۲۵ شاپا چاپی: ۲۷۷۹–۱۷۳۵ شاپا الکترونیکی: ۲۱۶۹–۲۳۸۳

DOI: 10.30509/jcst.2025.167405.1243

واژههای کلیدی: جذب سطحی رنگ کنگورد گرافن بیدلیت سینتیک ایزوترم ترمودینامیک

چکیدہ

هدف این پژوهش، بررسی کارایی جاذبهای بیدلیت و گرافن در حذف رنگزای کنگورد از آپ به منظور بهبود فرآیندهای تصفیه آپ است. رنگزای کنگورد به دلیال خطرات زیستمحیطی و بهداشتی، نیازمند حذف مؤثر از منابع آبی است. در این پژوهش، جاذبهای بیدلیت و گرافن با آنالیزهای دستگاهی همانند SEM, FTIR, EDAX, XRD و یتانسیل زتا بررسی می شود. اثر عواملی نظیر غلظت جاذب، pH، دما و زمان تماس بر روی جذب رنگ مورد آزمایش قرار گرفتند. نتایج نشان داد که جاذب گرافن با راندمان ۸۷٫۶۶ درصد در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد و pH=۹ و جاذب بیدلیت با راندمان ۸۰٬۷۸ درصد در دمای ۲۰ درجه سانتی گراد و PH=۶ بهترین عملکرد را در حذف کنگورد از آب داشتند. مدلهای سینتیکی شبه مرتبه دوم و ایزوترم فروندلیچ به ترتیب بهترین برازش را با دادههای آزمایشگاهی نشان دادند. همچنین، بررسی متغیرهای ترمودینامیکی نشان داد که فرآیند جذب در هر دو جاذب گرافن و بیدلیت خودبه خودی اما واکنش در بیدلیت گرمازا و گرافن گرماگیر بود. ضمنا ظرفیت جذب برای گرافن و بیدلیت به ترتیب ۵٬۴۷ و ۶٬۷۳ میلی گرم بر گرم بهدست آمد. نتایج آزمایش های واجذب نشان دادند به ویژه در غلظتهای پایین رنگزا میزان بازیافت بالا است. بنابراین با توجه کارایی بالای جاذبهای بیدلیت و گرافن در حذف رنگزای کنگورد و امکان استفاده مجدد از آنها در فرآیندهای تصفیه آب، پژوهشهای بیشتر بر روی این ترکیبات توصیه میشود.

*Corresponding author: * sh.mahdavi@malayeru.ac.ir



آلودگی آب ناشی از شهرنشینی بیرویه، افزایش جمعیت و رشد صنعت به یک چالش جدی محیطزیستی تبدیل شده است. علیرغم قوانین سختگیرانه، تصفیه و دفع کامل فاضلاب بهطور مؤثر انجام نمی شود و آلایندهها، بهویژه رنگزاهای مصنوعی مورد استفاده در صنایعی مانند نساجی و کاغذسازی، وارد منابع آبی می شوند (۱). صنایع نساجی با مصرف زیاد آب و استفاده از رنگزاها و مواد شیمیایی در فرایند رنگرزی، عامل تولید ۵۴ درصد از کل یسماندهای حاوی رنگزا به شمار می وند (۲). کنگو رد یک رنگزای آنیونی آزو میباشد که میتواند منجر به مشکلات آلرژیک در انسان شوند و به مواد شیمیایی خطرناکی مانند بنزیدین، که سرطانزا است، متابولیزه شوند (۳). به همین دلیل، تصفیه فاضلاب حاوى اين رنگزاها اهميت جهاني دارد. براي حذف آلايندههاي آلی از آب، از روشهای متعددی مانند تخریب اکسایشی، الکتروانعقاد، صاف کردن غشایی، تخریب بیوشیمیایی، لختهسازی، رسوب شیمیایی، اسمز معكوس، الكترودياليز و تبادل يونى استفاده مىشود (۴). روش های ذکر شده اغلب دارای محدودیت هایی همچون تولید فاضلاب، وقت گیر بودن و همچنین هزینه بالا هستند. از این نظر، روش جذب یک رویکرد کارآمد برای حـذف آلاینـدههـای موجـود در آب و یسابها است. بنابراین تمرکز بر توسعه روشهای مقرونبهصرفهتر افزایش یافته است. یکی از روش های مؤثر و محبوب برای حذف آلایندههای سمی آلی از منابع آبی، جذب سطحی است. این روش که به عنوان راهکاری اقتصادی، ساده و کارآمد شناخته می شود، با انتقال مولکولهای آلاینده از فاز مایع به یک سطح جامد، آلایندهها را از آب جدا می کند (۴،۵). از مزایای این روش می توان به طراحی ساده، بهرهبرداری و جابجایی آسان، مقاومت در برابر مواد سمی و هزینههای عملیاتی پایین اشاره کرد (۶). اما در این روش نیز انتخاب جاذب مناسب با کارآیی بالا و ارزان یک چالش بزرگ است. در سالهای گذشته تعدادی از جاذبها مانند کربن فعال، زئولیتها، کیتوسان، لیگنوسلولز، جاذب زیستی و پلیمرهای عامل دار به کار گرفته شدهاند. با این حال، بیشتر این مواد یا اقتصادی و موثر نیستند یا دارای مشکلات جداسازی هستند. در سالهای اخیر طیف وسیعی از نانو جاذبها به دلیل نسبت سطح به حجم زیاد مدنظر قرار گرفتهاند (۵). در پژوهشی کارایی پوست موز برای جذب کنگورد از محلولهای آبی بررسی گردید. نتایج نشان داد که ایزوترم جذب با مدل لانگمویر و سرعت جذب با سینتیک شبه مرتبه دوم مطابقت دارد. بیشینه ظرفیت جذب رنگ ۱,۷۲۷ میلی گرم بر گرم ثبت شد و تحلیل ترمودینامیکی جـذب نشـان داد که این فرآیند بهطور خودبهخودی و گرمازا است (۷).

در مطالعه دیگری به بررسی جذب کنگورد از محیطهای آبی با استفاده از کربن فعال تولید شده از ضایعات پوست هل سیاه پرداختند. نتایج نشان داد که بیشینه ظرفیت جذب ۶۹٬۹۳ میلیگرم بر گرم بوده و دادهها با مدل لانگمویر تطابق بهتری داشتند. همچنین، دادههای

سینتیکی با مدل شبه مرتبه دوم و ضریب همبستگی ۹۹،۹۰ تطابق بیشتری نشان دادند. نتایج ترمودینامیکی جذب نیز نشاندهنده خودبهخودی و گرمازا بودن فرآیند بود (۱). در پژوهشی، ال سعود و همکارانش از کانولین اصلاح شده با کیتوسان برای جذب کنگورد استفاده کردند. دادههای جذب بر معادله فروندلیچ برازش پیدا کرد. (۸). رانی و همکارانش از الیاف پوست میوه نارگیل برای جذب رنگزای کنگورد استفاد کردند. نتایج دادهای ترمودینامیکی نشان داد که واکنش جذب غیرخودبخودی و گرمازا است. ضمنا دادههای سینتیکی نانوکامپوزیت اکسید گرافن برای جذب کنگور داستفاده کردند. در غلظت اولیه ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر رنگزا، ظرفیت جذب گاه میلی گرم بر گرم محاسبه شد. مدلهای لانگمویر و شبه مرتبه دوم به ترتیب بر دادههای ایزوترمی و سینتیکی برازش بهتری یافت (۱۰).

در این پژوهش نیز برای رنگزای کنگورد از نانوذرات بیدلیت و گرافن به عنوان جاذب استفاده شد. بیدلیت، کانی رسی دی کتاهدرالی از خانواده اسمکتیت با بار لایهای متوسط ۰٫۳۳ است، هرچند مقدار نظری بار این خانواده بین ۰٫۲ تا ۶٫۰متغیر است (۱۱). کانیهای خانواده اسمکتیت مانند مونتموریلونیت و بیدلیت به دلیل هزینه پایین، واکنش پذیری بالا و فراوانی در سطح جهانی، بهعنوان جاذب، تبادل کننده یونی و کاتالیزور مورد استفاده قرار می گیرند (۱۲). گرافن، نیز یک نانوماده پیشرفته کربنی با ساختار تکلایه و چینش ششضلعی اتمهای کربن است. از ویژگیهای برجسته آن میتوان به ساختار منظم، سطح ویژه بالا، انتقال حرارت عالی، پایداری شیمیایی و حرارتی بالا اشاره کرد (۱۳، ۱۴). مطالعات اندکی بویژه به صورت مقایسهای و با لحاظ کلیه عوامل موثر در جذب سطحی با این دو ذره تا به حال انجام شده است (۱۵). بنابراین این پژوهش با هدف مقایسه کارآیی جذب سطحی رنگزای کنگو رد توسط دو نانوذره معدنی بیدلیت و آلی گرافن با ساختار ورقهای انجام گردید. از روش های تجزیه دستگاهی -XRD FTIR-SEM-EDX برای شناسایی خصوصیات ذرات گرافن و بیدلیت قبل و پس از جذب کنگورد نیز استفاده شد. همچنین عوامل مؤثر در حذف کنگورد، شامل اثر: مقدار جاذب، pH، دما و زمان تماس بررسی و سپس ثابتهای ترمودینامیکی، سینتیک و ایزوترم های جذب برای تعیین ظرفیت جذب مورد مطالعه قرار گرفت.

۲_ بخش تجربی

۲_۱_ مواد و دستگاه های مورد استفاده

در این پژوهش برای ساخت محلول از رنگزای کنگورد (M= ۶۹۶,۶۶۵ g/mol) ساخت شرکت (SAMCHUN (Korea) استفاده

747

¹⁻ Smectite

شد (شکل ۱) و همچنین جاذب بیدلیت ساخت شرکت -Sigma Aldrich (USA) و گرافن GP7 ساخت شرکت Aldrich (USA) (IRAN) مورد استفاده قرار گرفت. دستگاههای مورد استفاده در این یژوهش، pH متر، انکوباتور، سانتریفیوژ، شیکر، اسیکتروفوتومتر بود. از آنجایی که حداکثر طول موج جذبی کنگورد (λmax) در ۴۸۹ نانومتر رخ میدهد بنابراین اندازه گیری غلظت کنگورد با دستگاه اسپکتروفوتومتر (مدل Specord- آلمان) در طول موج ۴۹۸ نانومتر انجام گرفت (۱۵). به منظور بررسی ویژگیهای ساختاری نانوذرات (قبل و بعد از جذب رنگ) از دستگاههای پراش اشعه ایکس (XRD) (PHILIPS - مدل PW1730 - هلند)، میکروسکوپ روبشی و طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس (SEM-EDX) (SEM-EDX- مدل MIRA III- - جمهـوری جـک)، طیفسنج فروسرخ (FTIR) (Thermo-مـدل AVATAR-آمریکا) و دستگاه اندازه گیری پتانسیل زتا (particle Matrix- مدل استبينو- آلمان) استفاده شد.

میکروسیکوپ الکترونیی روبشیی (SEM) اطلاعاتی در میورد توپوگرافی، ترکیب و ریختشناسی نمونهها ارائه میدهد. این دستگاه ویژگیهای سطح، اجزا و ساختار نمونه، اندازه، شکل و نحوه آرایش ذرات روی سطح جسم را تحلیل می کند (۱۶).

پراش اشعه ایکس یک روش قدیمی و پرکاربرد برای بررسی ساختار بلورها است. اين روش براي شناسايي فازهاي بلوري، اندازه گیری ابعاد بلور، تعیین جهت گیری تک بلور، بررسی هندسه شبکه، تشخیص تنش و عیوب شبکه و ارزیابی کیفیت مواد ناشناخته استفاده می شود (۱۷). طیفسنجی FTIR یک روش تحلیلی سریع و غیرمخرب است که برای شناسایی و تعیین کمی و کیفی گروههای عاملی مواد آلی و معدنی در نمونههای جامد، مایع یا گاز به کار میرود. این تکنیک بهویژه برای شناسایی ترکیبات ناشناخته مفید است (۱۸).

طیفسنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس EDS با اندازه گیری انرژی و تعداد پرتوهای ایکس منتشر شده از یک نمونه، نوع و مقدار عناصر موجود در سطح ماده را شناسایی می کند (۱۹).

پتانسیل زتا (ZP) ^ایک روش ساده و عملی برای اندازه گیری اندازه هیدرودینامیکی و بار سطحی نانوذرات در محیطهای آزمایشگاهی است (۲۰).



شکل۱: ساختار شیمیایی کنگورد (۳). Figure 1: Chemical structural of Congo red.

1- Zeta potential

(۴)

۲_۲_ بهنهسازی شرایط جذب ۲-۲-۱ بررسی اثر غلظت جاذبهای بیدلیت و گرافن

در این پژوهش، اثر غلظت جاذب های بیدلیت و گرافن (۵,۰ تا ۵ میلی گرم بر لیتر) بر جذب رنگزای کنگورد (غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر) در محلول آبی بررسی شد. ۲۵ میلی لیتر از محلول کنگورد با جاذب در دمای ۲۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳۰ دقیقه و با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه در انکوباتور شیکردار مخلوط گردید. سیس با سانتریفیوژ جداسازی و غلظت کنگو رد باقیمانده در طول موج ۴۹۸ نانومتر با اسپکتروفوتومتر اندازهگیری و سپس درصد جـذب و مقـدار جذب از روابط ۱ و ۲ محاسبه گردید.

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \tag{1}$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times v}{m} \tag{7}$$

که در آن qe میزان رنگزای جذب شده در حالت تعـادل بـه ازای واحد جرم جاذب (mg/g)، Co غلظت اوليه رنگزا (mg/l)، غلظت رنگزای باقیمانده در محلول (mg/l)، V حجم محلول (l)، m جرم جاذب (g) و R درصد حذف رنگ است (۲۱).

۲_۲_۲_ بررسی اثر pH بیدلیت و گرافن

برای بررسی اثر pH بر حذف رنگزای کنگورد، محلول ۲۰ میلی گرم در لیتر از کنگورد در بازه pH بین ۶ تا ۹ با استفاده از NaOH و HCl تنظیم شد. سپس ۲۵ میلی لیتر از این محلول ها با pHهای مختلف، به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۲۰ درجه سانتی گراد، با جاذب های گرافن و بیدلیت بهینه شده از مرحله قبل در انکوباتور شیکردار قرار گرفت. پس از آن، نمونهها سانتریفیوژ شده و درصد جذب رنگزای کنگورد برای هر جاذب بر اساس روابط ۱ و ۲ محاسبه شد. این آزمایش برای بررسی تأثير pH بر كارايي جاذبها در حذف رنگزا انجام شد.

۲-۲-۳ بررسی اثر دما بر میزان جـذب و تعیـین ثابتهای ترمودىنامىك

در این مرحله، مقادیر بهینه pH و غلظت جاذبهای گرافن و بیدلیت به ۲۵ میلی لیتر از محلول ۲۰ میلی گرم در لیتر کنگورد اضافه شدند. محلولها در دماهای ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳۰ دقیقه در انکوباتورشیکردار قرار گرفتند. سپس غلظت تعادلی رنگزای کنگورد پس از اتمام زمان آزمایشها اندازه گیری شد و میزان و درصد جذب کنگورد برای جاذبهای گرافن و بیدلیت از روابط ۱ و ۲ محاسبه شد. همچنین معادلات ترمودینامیکی مرتبط با دادههای دما بررسی و از طریق روابط ۳ و ۴ محاسبه شدند. $K = \frac{q_e}{c_e}$ (٣)

 $\Delta G^{\circ} = -RTLnK_d$

ce مقدار غلظت تعادلی در محلول، ۹۰: میزان جذب برحسب میلی گرم بر گرم و ۵G۵ انرژی آزاد گیبس برحسب j/mol است. اگر انرژی آزاد گیبس، مثبت باشد واکنش غیرخود به خودی است و برای انجام آن نیاز به انرژی و نیاز به محرک خارجی دارد و اگر منفی باشد واکنش خود به خودی است.

R ثابت گازها و برابر با (J/mol.K) (J/mol.K) ضریب توزیع Δ H ثابت گازها و برابر با (J/mol.K) مصریب توزیع وابسته به غلظت و برحسب اgاست، T دما برحسب کلوین، Δ H نغییرات آنتالپی (j/mol) را نشان میدهد. اگر مقدار تغییرات آنتالپی مثبت باشد بیانگر گرماگیر بودن واکنش است و منفی بودن این متغیر نشان دهنده گرمازا بودن واکنش است. Δ S بیانگر تغییرات آنتروپی و بر حسب J/mol.K است و اگر تغییرات آنتروپی منفی باشد نشان از کاهش بی نظمی و مثبت بودن آن را رودن این کاهش می دهم.

۲-۲-۴ بررسی اثر زمان تماس بر میران جذب و بررسی مدلهای سینتیکی

در این پژوهش، مدلهای سینتیک جذب به منظور پیش بینی فرآیند و تعیین سرعت جذب برحسب زمان بررسی شدند. در این مرحله، مقادیر بهینه PH، دما و غلظت جاذبها به محلول ۲۰ میلی گرم بر لیتر کنگورد اضافه گردید. نمونه ها در زمان های مختلف (۱۰، ۲۰ ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۸۰ دقیقه) در انکوباتور شیکردار تکان داده شدند تا فرایند جذب ارزیابی شود. میزان جذب (حذف) براساس روابط ۱ و ۲ محاسبه شدند. فرآیند سینتیک جذب با استفاده از مدل های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، و نفوذ درون ذره ای که به تحلیل ها به منظور درک بهتر رفتار جذب در طول زمان و تعیین سرعت واکنش انجام شده است (۲۶–۲۲).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - (t \frac{k_1}{2303})$$
(8)

$$\frac{t}{a} = \frac{1}{k_2} \times q_e^2 + \frac{1}{a} \times t \tag{(Y)}$$

$$q_t = k_{in} \times t^{0.5} \tag{(A)}$$

در روابط فوق q و ۹ به ترتیب نشان دهنده مقدار رنگزای جذب شده در یک زمان معین و در زمان تعادل برحسب (mg/g)، ۸ ثابت جذب در معادله شبه مرتبه اول و برحسب (1/min) و k2 ثابت جذب در معادله شبه مرتبه دوم و برحسب (mg/min) است (۲۷، ۲۸). سایر معادلات سینتیکی همانند الوویچ دارای ضریب تببین (R²)کمتر از ۵۰ درصد بود که گزارش نشد.

```
1-Elovich
```

k_{id} ثابت سـرعت انتشـار درون ذرهایـی و A ثـابتی بـرای نفـوذ درونذرهای است (۲۷، ۲۹).

۲-۲-۴ ایزوترمهای جذب بیدلیت و گرافن

در آخرین مرحله، آزمایشهای ایزوترم جذب با توجه به متغیرهای بهینه برای جاذبهای بیدلیت و گرافن انجام شد. متغیرهای بهینه برای ترکیب کنگورد- بیدلیت شامل ۶ =pH، زمان ۶۰ دقیقه، دمای ۲۰ درجه سانتیگراد و غلظت جاذب ۰٫۷۷ گرم (معادل ۳ گرم در لیتر) و برای ترکیب کنگورد-گرافن شامل ۹ =pH، زمان ۶۰ دقیقه، دمای ۵۰ درجه سانتیگراد و غلظت جاذب ۰٫۱ گرم (معادل ۴ گرم در لیتر) بودند. آزمایش ایزوترم در ۵ غلظت مختلف (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ در لیتر) بودند. آزمایش ایزوترم در ۵ غلظت مختلف (۵، ۱۰، ۵۱، ۲۰ در لیتر) بیدست آمده، از سه مدل ایزوترم فروندلیچ، لانگمویر و تمکین استفاده شد که به ترتیب در روابط ۹، ۱۰ و ۱۱ مدل خطی اینها ارائه شدهاند. این مدلها به منظور توضیح و تطبیق دادههای تجربی با نظریههای مختلف جذب سطحی مورد استفاده قرار

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log k_f \tag{9}$$

$$\frac{C_{e}}{q_{e}} = \frac{1}{q_{max}k_{1}} + \frac{C_{e}}{q_{max}}$$
(1.)

$$q_e = \frac{RT}{B} \ln AC_e$$
 (11)

KF ثابت فروندلیچ که قدرت جذب را توصیف می کند و برحسب (mg/g)(l/mg) است و n نشان دهنده عامل غیریکنواختی جـذب (mg/g)(l/mg)^{1/n} است. ثابت لانگمویر یا ثابت جذب در حالت تعادل است و برحسب (ng/g)، معدار برآوردی جذب که به حالت تعادل رسیده و برحسب (mg/g)، qm (mg/l)، mg/g) است. B ثابت تمکین و حداکثر ظرفیت جذب برای تک لایه (mg/g) است. B ثابت تمکین و برحسب برحسب (J/mo)، A ثابت تعادلی ایزوترم تمکین برای فرآیند جذب و برحسب برحسب (L/mg).

۲-۳ مطالعه واجذب كنگورد در گرافن و بيدليت

در این آزمایش، نقاط ایزوترمی که با غلظتهای ۵ و ۲۵ میلی گرم در لیتر کنگو رد (غلظت اول و آخر ایزوترم) پس از اتمام ایزوترم و آزمایشهای مربوط انتخاب و در ۲ تا ۳ نوبت با استفاده از آب شسته تا فاز محلول کنگورد خارج شدند. در مرحله بعد، محلولهای آبی بدون یون با Hqهای ۴ و ۹ (بهوسیله HCl و NaOH) تهیه و به جاذبهای مربوط به دو نقطه ۵ و ۲۵ میلی گرم بر لیتر به حجم ۲۵ میلی لیتر اضافه شد و پس از قرار دادن در انکوباتور و سانتریفیوژ کردن به مدت ۶۰ دقیقه، میزان واجذب یا رنگزای رها شده از سطح جاذبها اندازه گیری و با نتایج ایزوترم جذب مقایسه شد.

نشریه علمی علوم و فناوری رنگ/ ۱۸ (۳(۱٤۰۳)، ۲۵۲–۲۳۵

(۵)

۳_ نتایج و بحث

۲_۱_ خصوصیات ساختاری جاذبها

در این پژوهش، ریخت جاذبهای گرافن و بیدلیت با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شد. تصاویر SEM جاذب گرافن با بزرگنماییهای ۵۰۰ نانومتر در شکل ۲ a , b نشان دادند که ضخامت متوسط ورقههای گرافن قبل از جذب رنگ ۱۵٫۷۲ نانومتر بوده و پس از جذب به ۲۴٫۸۴ نانومتر افزایش یافته است، که نشاندهنده

فاصله گیری و تفکیک ورقه های گرافن به دلیل جذب رنگزا است. همچنین، گرافن از ورقه های متعددی تشکیل شده که گاهی در یکدیگر فرومی روند (۳۲). شکل سطح جاذب بیدلیت طبق شکل c , d ک به صورت ذاتی ورقه ای است. برای بیدلیت نیز متوسط ضخامت ورقه ها قبل از جذب ۹٫۷۴ نانومتر بود که پس از جذب رنگزا را تأیید می کند.



شکل ۲: آنالیز a) SEM (b) و (b) گرافن قبل و پس از جذب کنگورد و (c) و (d) بیدلیت قبل و پس از جذب کنگورد. Figure 2: SEM analysis of (a), and (b) graphene before and after Congo red dye, (c), and (d) beidellite before and after Congo red dye.

برای تعیین ساختار بلوری جاذبها، از الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) با پرتوهای CuKa (طول موج ۱٫۵۴ نانومتر) استفاده شد. طیف XRD جاذبهای گرافن و بیدلیت در تصاویر ۳ a , b تشان داده شده است. یک قله تیز و قوی در زاویه ۲۱٫۶۲ درجه در شکل ۳ ۳ مشاهده می شود که طبق کارت استاندارد (JCPDS-230064)، تأییدکننده ساختار لایهای گرافن است (۱۰، ۳۳). اندازه متوسط بلور گرافن با استفاده از معادله شرر و براساس رابطه ۱۲ محاسبه شد (۵).

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$$
(17)

در رابطه ۱۲، D اندازه بلور برحسب نانومتر، β پهنای پیک بیشینه در نصف ارتفاع آن، λ طول موج بر حسب نانومتر و Θ زاویه شکست براگ که با جایگزینی مقادیر در رابطه اندازه بلور ۱۲,۶۱ نانومتر به دست آمد. همچنین، شکل ۳۵ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه بیدلیت را نشان میدهد که با کارت استاندارد (-43 JCPDS (0688) مطابقت دارد و تأییدکننده فاز بلوری این نمونه است (۳۵). (۳۴، اندازه نانوبلور بیدلیت از طریق معادله دبای-شرر محاسبه شده و ۲۰,۹۵ نانومتر به دست آمد.

برای تعیین درصد عناصر ساختاری گرافن و بیدلیت، از آنالیز طیف پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) استفاده شد. طبق شکل ۴۵، عناصر کربن، اکسیژن، سیلیسیم، آلومینیم و گوگرد موجود در گرافن با درصد وزنی ۲۸٫۳۵، ۱۷٫۱۹، ۱٫۹۹، ۱٫۹۹ و ۱٫۸۸ وجود دارند که

کربن بیشترین مقدار را دارد. در شکل ۴۵، درصدهای وزنی عناصر اکسیژن، سیلیسیم و آلومینیم در بیدلیت به ترتیب ۵۶٬۲۹، ۲۶٫۱۳ و ۸۳٫۳۸ مشاهده میشود. پس از جذب رنگزای کنگورد، با توجه به شکل ۴ درصد کربن در جاذب گرافن از ۷۸٫۳۵ به ۸۱٫۴۳ و نیتروژن از ۰ به ۲٫۵۵ افزایش یافته است. با توجه به شکل ۴ جاذب بیدلیت، درصد اکسیژن از ۵۶٬۲۹ به ۵۴٫۳۷ و سیلیسیم از جاذب بیدلیت، درصد اکسیژن از ۵۶٬۲۹ به ۲۴٫۳۷ و سیلیسیم از توجه در ترکیب عنصری پس از جذب رنگزا میباشد. این تغییرات در ترکیب عنصری ممکن است به دلیل جذب ناهمگن رنگزا بر روی سطح جاذبها باشد.

طیف FT-IR جاذب گرافن در محدوده ^{-۲} ۴۰۰۰ در شکل ۵۵ نشان داده شده است. مطابق تصویر، قله تیز و قـوی در ^{-۱} ۱۰۵۲ cm به C-O کششی نسبت داده شـده است. همچنـین نزدیک بـه قلـه ۲۹۲۰ cm⁻¹ میباشد که C-H کششی را نشان میدهد (۳۶). قلـه بـین (OH) میباشد که C-H کششی را نشان میدهد (۳۶). قلـه بـین است که به دلیل آب دوستی ساختار گـرافن، روی سـطح جـاذب قـرار دارد و علاوه بر این، دو قله در ۱۰۷۲ و ^{-۲} ۲۵۵ مشـاهده میشود که به گـروه کربوکسـیل (COOH) تعلـق دارنـد (۳۷). دو قلـه نیـز در نزدیکی ۴۶۹ و ^۲ ۲۰۰ مشاهده میشود که مربوط به C-C کششی است (۳۶).

1- Scherer



شکل ۳: آنالیز (a) XRD (a) بیدلیت. Figure 3: XRD analysis of (a) graphene and (b) beidellite.



شکل ۴: آنالیز پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS) (a) (b) و (b) گرافن قبل و پس از جذب کنگورد، (c) و (b) و بیدلیت قبل و پس از جذب کنگورد. Figure 4: analysis of energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) (a) and (b) graphene absorber before and after Congo Red dye, (c), and (d) beidellite before and after Congo Red dye adsorption.



شکل ۵: نتایج آنالیز a) FT-IR جاذب گرافن و (b) جاذب بیدلیت. Figure 5: FT-IR analysis results of (a) graphene absorbent and (b) beidellite absorbent.



شکل ۵: ادامه.

تصویر FTIR جاذب بیدلیت در دامنه ۴۰۰ تا ۲۰۰۰ در شکل ۵ نشان داده شده است. مطابق تصویر ذکر شده قلهای در نقطه ۷۹۸ بیانگر گروه عاملی Si-O، قله تیز و قوی در ۱۰۴۶ cm^{-۱} نشاندهنده گروه عاملی هیدروکسیل (O-H)، همچنین در نقاط ۹۱۰، ۳۶۳۶ و قلهها ۳۰۲۲ cm⁻¹ بیانکننده گروه عاملی O-H و قلـه ۱۶۳۵ گروه عاملی H-O-H را نشان میدهد (۱۲،۳۸).

۳_۲_ نتایج اثر مقدار جاذب

شکل ۶ تأثیر غلظت جاذبها بر ظرفیت جذب رنگزای کنگورد را نشان میدهد و با افزایش غلظت جاذبها از ۵، به ۵ گرم بر لیتر، بازده حذف رنگزا برای گرافن از ۵۰ به ۲۱ درصد (ظرفیت جذب ۲٫۸۴۶ و ۲۰٫۰۱ میلی گرم بر گرم) و برای بیدلیت از ۲۶ به ۷۱ درصد (ظرفیت جذب ۲٫۵۹۸ و ۲٫۵۹ میلی گرم بر گرم) افزایش یافته است. در غلظت ۳ گرم بر لیتر، بازده جذب بیدلیت روند نزولی یا ثابتی را نشان میدهد. بازده جذب کنگورد – جاذب گرافن بهصورت افزایشی است و غلظت بهینه جاذب برای گرافن ۴ گرم بر لیتر و برای بیدلیت ۳ گرم بر لیتر محاسبه شد. افزایش مقدار جاذب، زمان رسیدن به تعادل در فرآیند جذب را کاهش میدهد و تعداد فضاهای فعال برای جذب رنگزا افزایش مییابد که منجر به افزایش درصد جذب رنگزا میشود (۳۹). این روند تا زمانی ادامه مییابد که تقریبا تمام فضاهای فعال جاذب پرشده و سپس این باعث کاهش یا ثابتشدن بازده جذب خواهد بود.

pH_T_نتایج اثر

مقدار pH محلول، بار الکتریکی سطح جاذب و شکل غالب یونی جذب شونده را هم مشخص میکند و بر تعامل میان ماده جذب شونده و جاذب تأثیر می گذارد؛ بنابراین، تغییر pH برای بررسی تأثیر آن بر میزان جذب ماده رنگزا ضروری است. اثر pH بر جذب ماده رنگزا ناشی از تأثیر آن بر یونش، تجزیه مولکول های جذب شونده و خواص سطحی جاذب می باشد (۴۰).

این پژوهش تأثیر PH (۶ تا ۹) بر جذب رنگزای کنگورد با جاذبهای بیدلیت و گرافن را بررسی کرده است (شکل ۷). به دلیل تغییر رنگ کنگورد در PH های اسیدی عملا مطالعه رفتار کنگو رد در محیطهای اسیدی امکان پذیر نبود. نتایج نشان میدهد که با افزایش Hq، جذب رنگزا توسط جاذب بیدلیت کاهش مییابد و PH بهینه برای این جذب برابر ۶ است؛ این کاهش ممکن است ناشی از افزایش بار منفی سطح جاذبرسی و افزایش دافعه بین رنگزای آنیونی کنگورد و بیدلیت است. برای کنگورد با جاذب گرافن، افزایش PH منجر به افزایش کارآیی جذب به مقدار کمی شده که آن هم احتمالاً ناشی از افزایش بار منفی سطح جاذب رد اثر افزایش H است؛ در نتیجه، PH بهینه برای جذب رنگزای کنگورد ۹ تعیین شده است (شکل ۷). اما به طور کلی با توجه به ماهیت آنیونی رنگزا، افزایش PH در افزایش جذب موثر نبود (۴۱). ضمن اینکه در هر دو افزایش Hq در افزایش جذب موثر نبود (۴۱). ضمن اینکه در هر دو جاذب نیز به دلیل ماهیت و تراکم گروههای عامل بار الکتریکی،

Figure 5: Continue.



شکل ۶: اثر غلظت جاذب های بیدلیت و گرافن بر میزان جذب کنگورد

Figure 6: Effect of adsorbent dosage of graphene and beidellite on congo red adsorption capacity.



شکل ۷: اثر pH بر جذب کنگوردبا جاذبهای گرافن و بیدلیت. Figure 7: Effect of pH on Congo red t adsorption by graphene and beidellite adsorbents.

۳_۴_ پتانسیل زتا گرافن و بیدلیت

پتانسیل زتا نقش مهمی در تعیین نحوه برهم کنش بین مولکولها و جاذب دارد. عوامل مهمی بر میزان پتانسیل زتا مانند غلظت، قدرت یونی، دما و PH موثر است که PH مهم ترین آنها است (۴۲). یکی دیگر از استفاده های پتانسیل زتا در جذب سطحی است. جذب سطحی یک واکنش وابسته به سطح است، لذا آنچه در جذب سطحی مهم است اطلاع از خصوصیات و نوع بار سطحی جاذب است زیرا در جذب سطحی اغلب جذب بین ترکیبات با بار مخالفت رخ می دهد. با توجه به شکل ۸، با افزایش PH در جاذب های بیدلیت و گرافن، پتانسیل زتای آن کاهش یافته است، که به دلیل تغییرات در بار

سطحی ذرات و یا رفتار یونها در محیط آبی است. این آزمایش نشان داد در همه pH ها پتانسیل زتای بیدلیت و گرافن منفی است (۴۳ ۴۲۰).

۳_۵_ اثر دما

آزمایشها برای تعیین دمای بهینه جذب سطحی رنگزای کنگورد در دمای ۲۰ تا ۵۰ درجه سانتی گراد انجام شد. نتایج شکل ۹ نشان میدهد که درصد حذف رنگزای کنگورد با جاذب گرافن با افزایش دما افزایش مییابد، که نشاندهنده گرماگیربودن فرایند جذب و ناشی از تحرک بالای مولکولهای رنگزا و سرعت بالای انتشار مولکولها در

سطح نانوذرات است (۴۴). درصد حذف رنگزای کنگورد با جاذب بیدلیت بهطور مداوم با افزایش دما کاهش می ابد، که ممکن است به دلیل ماهیت گرمازا بودن فرآیند جذب سطحی باشد. این وضعیت منجر به تضعیف نیروهای بین مولکولی جاذب و جذب شونده می شود و در نتیجه، مولکول های رنگزا از سطح جامد آزاد شده و دوباره به فاز مایع وارد می شوند (۴۵).

افزایش دما انرژی جنبشی مولکول های جذب شونده را افزایش می دهد و احتمال رهایی آنها از سطح جاذب را بیشتر می کند که منجر به کاهش تعداد مولکول های مؤثر جذب شده می شوند. همچنین، دمای بهینه برای رنگزاهای کنگورد با جاذب بیدلیت ۲۰ درجه سانتی گراد و برای جاذب گرافن ۵۰ درجه سانتی گراد تعیین شده است، و در این دماها درصد حذف کنگورد محاسبه گردیده است (شکل ۹).



شکل ۸: اثر pH بر مقدار پتانسیل زتا نانوذرات گرافن و بیدلیت.

Figure 7: The effect of pH on the zeta potential value of graphene and beidellite nanoparticles



شکل ۹: اثردما بر ظرفیت جذب کنگورد توسط جاذبهای گرافن و بیدلیت.

Figure 9: The effect of temperature on the adsorption capacity of Concord by graphene and beidellite adsorbents.

۳_۶_ ثابتهای ترمودینامیکی جذب سطحی

بررسی خواص ترمودینامیکی، آزمایشهای جذب سطحی در دماهای ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ درجه سانتی گراد صورت گرفت. با استفاده از معادلات ترمودینامیکی (۳) ، (۴) و (۵) مقدارهای آنتروپی ([°]Δ۵)، آنتالپی ([°]Δ۹) و انرژی آزاد گیبس ([°]Δ۵) محاسبه گردید. نتایج این محاسبات در جدولهای ۱ و ۲ ارائه شده است. متغیرهای ترمودینامیک [°]Δ۵، [°]Δ۵ و [°]ط۵ برای دستیابی به اطلاعات در رابطه با تغییرات انرژی مربوط به فرآیند جذب استفاده می گردند و به طورکلی شرح میدهد که فرآیند جذب در جاذبها، به چه صورتی (گرماگیر یا گرمازا و یا خودبهخودی) است (۴۶).

اگر آنتالپی منفی باشد، فرآیند جذب گرماده و اگر مثبت باشد، گرماگیر است. آنتروپی نشان دهنده بی نظمی در فرآیند جذب در سطح مشترک جاذب و جذب شونده است؛ در صورتی که آنتالپی منفی باشد، کاهش بی نظمی با افزایش دما در سطح مشترک فاز سیال و جامد در طول فرآیند جذب را نشان می دهد (۴۶).

با توجه به دادههای جدولهای ۱ و ۲ و توضیحات، حـذف رنگـزای کنگورد با جاذب گرافن فرایند خودبهخودی و گرماگیر است که همـراه با کاهش بینظمی میباشد. در مقابل، حذف رنگزای کنگورد بـا جـاذب بیدلیت نیز یک فرآینـد خودبـهخودی و گرمـازا است کـه بـا افـزایش بینظمی همراه است.

۳_۷_ نتایج اثر زمان تماس

برای تعیین زمان تماس بهینه، آزمایشها در بازه زمانی ۱۰ تا ۱۸۰ دقیقه انجام شد. نتایج شکل ۱۰ نشان میدهد که جذب سطحی

رنگزای کنگورد با جاذبهای بیدلیت و گرافن در بازه زمانی ۱۰ تا ۶۰ دقیقه روندی صعودی دارد، اما در زمانهای بالاتر، این روند کاهش یا تقریباً پایدار میشود. این پایداری ممکن است به دلیل اشباع شدن فضای متخلخل سطح جاذب در ۶۰ دقیقه باشد، که پس از آن فضای خالی برای جذب رنگزا کاهش مییابد (۴۰). باتوجه به توضیحات گفته شده مدت زمان بهینه برای حذف رنگزای کنگورد توسط هر دو جاذب گرافن و بیدلیت ۶۰ دقیقه در نظر گرفته شد.

۳_۸_ سینتیک فر آیند جذب سطحی

مطالعات سینتیکی فرآیند جذب اطلاعات ضروری در مورد سازوکار جذب ارائه میدهد و همچنین سرعت جذب حل شونده توسط جاذب در سطح مشترک بین فاز مایع و جامد را به کمک این بررسیها توضیح میدهد (۴۷). برای تعیین نوع سینتیک جذب، مدلهای سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره ای مورد بررسی قرار گرفتند. از روابط ۶ تا ۸ برای دستیابی به مناسب ترین پاسخ برای جاذب های مورد نظر استفاده شد (۴۸).

در این تحقیق، تأثیر زمان بر جذب رنگزای کنگورد با استفاده از جاذبهای بیدلیت و گرافن در زمانهای مختلف (۱۰، ۲۰، ۲۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۸۰ دقیقه) بررسی شد. نتایج نشان داد که مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم بهترین تطابق را با دادهها دارد، زیرا ضریب همبستگی (R2) بالاتری نسبت به سایر مدلها نشان میدهد. همچنین، با افزایش غلظت جاذب، میزان جذب به طور خطی افزایش مییابد. در نهایت، دادههای تجربی به مدل شبه مرتبه اول بهخوبی برازش داده نشدند و از نتایج آن صرف نظر گردید.

Table 1: The results of thermodynamic constants of adsorption of Congo red dye by Beidellite.					
Temperatures (K)	\mathbf{K}_{d}	$\Delta G^{\circ}(KJ/mol)$	ΔH° (KJ/mol)	$\Delta S^{\circ}(J/mol.k)$	
293	1275.03	-3105.976012			
303	746.2888	-1880.007457	-40.655	+454.79	
313	383.8982	-999.0112537			
323	283.3796	-760.9937767			

جدول ۱: نتایج ثابتهای ترمودینامیکی جذب رنگ کنگورد - جاذب بیدلیت.

جدول ۲: نتایج ثابتهای ترمودینامیکی جذب رنگ کنگورد - جاذب گرافن.

Table 2: The results of the thermodynamic parameters of the adsorption of Congored dye – graphene.

Temperatures (K)	$\mathbf{K}_{\mathbf{d}}$	$\Delta G^{\circ}(KJ/mol)$	ΔH° (KJ/mol)	$\Delta S^{\circ}(J/mol.k)$
293	711.53846	-15.998271		
303	716.18357	-16.56068	+9.8177	-87.58
313	816.09808	-17.44709		
323	1027.1392	-18.622147		







شکل ۱۱: مدلهای سینتیکی (a) و (c) شبه مرتبه دوم رنگزای کنگورد با جاذب گرافن و بیدلیت، (b) و (d) نفوذ درونذرهای رنگزای کنگورد با جاذب گرافن و بیدلیت، (c) و (d) نفوذ درونذرهای رنگزای کنگورد با جاذب گرافن و بیدلیت.

Figure 11: Kinetic models (a) and (c) pseudo-second order of Congo red dye with graphene and beidellite adsorbents, (b) and (d) intraparicle diffusion of Congo red dye with graphene and beidellite adsorbents.

نشریه علمی علوم و فناوری رنگ/ ۱۸ (۳(۱٤۰۳)۳، ۲۵۲–۲۳۵

جدول ۳: ثابتهای معادلات سینتیکی جذب رنگزای کنگورد توسط گرافن و بیدلیت.
Table 3: Kinetic constants of Congo red dye adsorption by graphene and beidellite.

Dye – adsorbent	Pseudo- Second- Order		Ir	traparticle diffusi	ion	
	q_e	\mathbf{k}_2	\mathbb{R}^2	С	k _{in}	\mathbb{R}^2
Congo Red- Beidellite	5.6529	0.159	1	5.162	0.0397	0.8054
Congo Red- Graphene	3.6049	0.3074	0.9997	3.123	0.0355	0.3109

۳_۹_ایزوترمهای جذب سطحی

ایزوترمهای جذب، ارتباط میان غلظت ماده جذب شده در محلول و مقدار آن بر روی جاذب در حالت تعادل را توصیف می کنند. برای توضیح و تفسیر رابطه بین غلظت باقیمانده ماده رنگزای در محلول و فرآیند جذب، مدلهای متعددی مورد استفاده قرار می گیرند (۴۹). شکل ۱۲ ایزوترم جذب رنگزای کنگورد و جاذبهای مورد استفاده را نشان میدهد. در این مطالعه، مدلهای لانگمویر، تمکین و فروندلیچ به کار رفتهاند. نتایج به دست آمده با ایزوترمهای فروندلیچ و تمکین تطابق خوبی داشت، اما مدل لانگمویر نتوانست بهخوبی به دادههای تجربی برازش یابد و به همین دلیل از دادههای آن در شکل و جداول صرفنظر شد. نتایج نهایی در جدول ۴ ارائه شده است.

مدل تمکین برای تحلیل جذب در شرایط غیرخطی و وابسته به انرژی سطحی به کار میرود و به درک بهتر پدیدههای ترمودینامیکی و سینتیکی جذب سطحی کمک میکند (۵۰). متغیرهای A و B در ایزوترم تمکین بهعنوان شاخصهایی برای ارزیابی خواص جاذب و گرمای جذب استفاده میشوند و به درک بهتر فرآیند جذب سطحی کمک میکنند (۵۱).

نتایج نشان داد که رنگزای کنگورد با جاذبهای گرافن و بیدلیت دارای ضریب همبستگی نسبتاً بالایی هستند و جذب کنگورد توسط

این جاذبها از مدل فروندلیچ پیروی می کند. در معادله فروندلیچ، kf بهعنوان شاخصی برای ظرفیت جذب سطحی عمل می کند، و هرچه این مقدار بیشتر باشد، ظرفیت جذب سطحی نیز افزایش می یابد. همچنین متغیر n شدت و نوع جذب را نشان می دهد و معمولاً بین ۱ تا ۱۰ قرار دارد، که بیانگر غیرهمگنبودن سطح جاذب است. اگر متغیر n برابر ۱ باشد، به معنای جذب خطی است که در آن جاذب یکنواخت و همگن است و تمامی نقاط سطح جاذب قابلیت جذب یکسانی دارند. اگر n بزرگتر از ۱ باشد، سطح جاذب غیرهمگن است و فضاهای جذب انرژیهای متفاوتی دارند. این رفتار نشان میدهد که جذب سطحی در غلظتهای پایین تر جاذب رخ میدهد و با افزایش غلظت، شدت جذب کاهش می یابد. اگر n کمتر از ۱ باشد، فضاهای جذب دارای انرژیهای متفاوتی هستند و برخی از این فضاها دارای انرژی قویتر از دیگران هستند. در این حالت، جـذب سـطحی در غلظتهای بالاتر ماده جاذب بیشتر است و فضاهای جذب قـویتر در غلظتهای بالاتر فعال می شوند، همانند جذب کنگورد با جاذب های بیدلیت و گرافن که به ترتیب n برابر ۴۹۸ و ۱۹۴, ۱۰ارند (۵۲،۵۳). برای مقایسه ظرفیت جذب جاذبهای مورد آزمایش با سایر پژوهشها جدول ۵ ارایه گردیده است.

جدول ۴: ثابت های ایزوترمهای جذب سطحی کنگورد با جاذبهای گرافن و بیدلیت.
Table 4: Isotherm constants of Congo red dye by graphene and beidellite adsorbents

Dye – adsorbent	Freundlich			Temkin		
	n	$K_{\rm f}$	\mathbb{R}^2	А	В	\mathbb{R}^2
Congo Red- Beidellite	0.498	0.286	0.9682	0.57	5.9708	0.9427
Congo Red- Graphene	0.194	0.017	0.95515	0.50	11.51	0.8438



شکل ۱۲: ایزوترم جذب کنگورد (a) و (c) مدل فروندلیچ با جاذبهای گرافن و بیدلیت، و (b) و (b) مدل تمکین با جاذبهای گرافن و بیدلیت. Figure 12: Congo red isotherm (a), and (c) Freundlich model with graphene and beidellite, (b), and (d) Temkin model with graphene and beidellite.

	6		
Adsorbent	Adsorption Capacity (mg/g)	References	
gum-grafted crylamide hydrogel	54.0	(54)	
Hollow zinc ferrite	16.58	(55)	
Hierarchical NiO nano-sheets	151.7	(56)	
Chitosan -coated quartz sand	4.0	(57)	
Chitosan coated magnetic iron oxide	56.66	(58)	
bentonite modified with CaCl ₂	227.20	(59)	
Activated red mud	7.1	(60)	
Cashew nut shell	5.18	(61)	
Mango leaf	4.49	(62)	
Montmorillonite	12.7	(63)	
graphene	5.48	This study	
Beidellite	6.73	This study	

جدول ۵: مقایسه ظرفیت جذب جاذب های مختلف با یکدیگر در حذف کنگورد. Table 5: Comparison of adsorption capacities between different adsorbents for Congo red removal.

۳-۱۰ نتایج فرآیند واجذب (احیاء جاذب)

شکل ۱۳ درصد واجذب رنگزای کنگورد از جاذبهای بیدلیت و گرافن را در Hfهای ۴ و ۹ نشان میدهد. در Hf برابر ۴، جاذب بیدلیت بیشترین درصد واجذب را با ۸۲،۲۳ درصد و ۱۴،۳۸ درصد در مقایسه با گرافن برای غلظتهای ۵ و ۲۵ میلیگرم در لیتر نشان میدهد. در گرافن، بیشترین درصد واجذب را با ۴۴،۸۷ و ۲۹،۵۷ درصد به خود اختصاص داده است. با توجه به نتایج، میتوان گفت که رنگزای کنگورد با هر دو جاذب به سرعت دفع میشود، اما گرافن نسبت به بیدلیت برای استفاده مجدد مناسبتر است. همچنین، از آنجا که درصد واجذب کمتر نشاندهنده توانایی ذره برای نگهداشت رنگزای بیشتر است، میتوان نتیجه گرفت که نانو ذره بیدلیت توانایی بیشتری برای نگهداری رنگزای جذب شده دارد.



شکل ۱۳: درصد واجذب کنگورد از جاذبهای گرافن و بیدلیت با (a)

pH=4 و pH=9 (b).

Figure 13: Desorption percentage of Congo red dye from graphene and beidellite adsorbents at (a) pH=4, and (b) pH=9.

۵_ مراجع

Treat. 2014;52(40-42):7797-811. https://doi.org/10.1080/ 19443994. 2013.833876.

- Sharma A, Siddiqui ZM, Dhar S, Mehta P, Pathania D. Adsorptive removal of congo red dye (CR) from aqueous solution by Cornulaca monacantha stem and biomass-based activated carbon: isotherm, kinetics and thermodynamics. Sep Sci Technol. 2019;54(6):916-29. https://doi.org/10.1080/ 01496395.2018.1524908.
- Pandey G, Singh S, Hitkari G. Synthesis and characterization of polyvinyl pyrrolidone (PVP)-coated Fe₃O₄ nanoparticles by chemical co-precipitation method and removal of Congo red dye by adsorption process. International Nano Letters. 2018;8:111-21. https://doi.org/10.1007/s40089-018-0234-6.
- 6. Bamroongwongdee C, Suwannee S, Kongsomsaksiri M.

۴_ نتیجهگیری

در ایس مطالعیه، جیذب سیطحی رنگزای کنگورد با استفاده از جاذبهای گرافن و بیدلیت مورد بررسی قرار گرفت. شرایط بهینه برای جاذب گرافن شامل غلظت ۰٫۱ گرم، pH=۹، زمان ۶۰ دقیقه، دما ۵۰ درجه سانتی گراد و غلظت آلاینده ۲۵ میلی گرم بر لیتر بود، که منجر به راندمان حـذف ۸۷٬۶۶ درصـد بـا ظرفيـت جـذب ۵٬۴۸ میلی گرم بر گرم شد. برای جاذب بیدلیت، شرایط بهینه شامل غلظت pH= ۶، ۷۵ ، ۶ جH= ، زمان ۶۰ دقیقه، دما ۲۰ درجه سانتی گراد و غلظت آلاینده ۲۵ میلی گرم بر لیتر بود که راندمان حذف ۸۰٬۷۸ درصد با ظرفیت جذب ۶٫۷۳ میلی گرم بر گرم به دست آمد. نتایج ترموديناميكي نشان دادند كه واكنش جذب براي گرافن خودبهخودي و گرماگیر و برای بیدلیت خودبهخودی و گرمازا بوده است. بررسی سینتیکی فرآیند جذب سطحی نشان داد که هر دو جاذب از سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت میکنند و دادههای ایزوترم جذب سطحی به خوبی با مدل فروندلیچ برازش داشتند. نتایج واجـذب نیـز نشان داد که رنگزای کنگورد در محیط قلیایی با pH=۹ و جاذب بیدلیت حدود ۸۳٬۲۳ درصد از جاذب جدا شد، در حالی که در محیط اسیدی با PH=۴ و جاذب گرافن حدود ۸۷٬۴۴ درصد از رنگزا از جاذب دفع شد. این نتایج نشان دهنده دفع سریعتر رنگزا توسط گرافن در محیط اسیدی است.

تشكر و قدرداني

این پژوهش در دانشکده کشاورزی، گروه علوم خاک، آزمایشگاه پژوهشی شیمی خاک دانشگاه ملایر انجام پذیرفت که بدینوسیله مراتب تشکر خود را از همکاران محترم اعلام میداریم.

تعارض منافع

هیچگونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

- Aftab RA, Zaidi S, Khan AAP, Usman MA, Khan AY, Chani MTS, et al. Removal of congo red from water by adsorption onto activated carbon derived from waste black cardamom peels and machine learning modeling. Alexandria Eng J. 2023;71:355-69. https://doi.org/10. 1016 /j.aej. 2023.03.055.
- Mobarak MB, Pinky NS, Chowdhury F, Hossain MS, Mahmud M, Quddus MS, et al. Environmental remediation by hydroxyapatite: Solid state synthesis utilizing waste chicken eggshell and adsorption experiment with Congo red dye. J Saudi Chem Soc. 2023;27(5):101690. https://doi.org/10. 1016/j.jscs.2023. 101690.
- Gonte RR, Shelar G, Balasubramanian K. Polymer–agrowaste composites for removal of Congo red dye from wastewater: adsorption isotherms and kinetics. Desalin Water

Adsorption of Congo red from aqueous solution by surfactantmodified rice husk: Kinetic, isotherm and thermodynamic analysis. Songklanakarin J Sci Technol. 2019;41(5).

- Mondal NK, Kar S. Potentiality of banana peel for removal of Congo red dye from aqueous solution: isotherm, kinetics and thermodynamics studies. Appl Water Sci. 2018;8:1-12. https://doi.org/10.1007/s13201-018-0811-x.
- Abou Alsoaud MM, Taher MA, Hamed AM, Elnouby MS, Omer AM. Reusable kaolin impregnated aminated chitosan composite beads for efficient removal of Congo red dye: Isotherms, kinetics and thermodynamics studies. Scientific Reports. 2022;12(1):12972. https://doi.org/10.1038/s41598-022-17305-w.
- Rani K, Naik A, Chaurasiya RS, Raghavarao K. Removal of toxic Congo red dye from water employing low-cost coconut residual fiber. Water Sci Technol. 2017;75(9):2225-36. https://doi.org/10.2166/wst.2017.109.
- 10.Mizhir AA, Abdulwahid AA, Al-Lami HS. Adsorption of carcinogenic dye Congo red onto prepared graphene oxidebased composites. Desalin Water Treat. 2020;202:381-95. https://doi.org/10.5004/dwt.2020.26141.
- KOMARNENI S. Hydrothermal crystallization mechanism of sodium beidellite from amorphous gel. J Mater Sci Lett. 1995;14:1770-2. https://doi.org/10.1007/ BF00271003.
- 12.Baldermann A, Fleischhacker Y, Schmidthaler S, Wester K, Nachtnebel M, Eichinger S. Removal of barium from solution by natural and iron (III) oxide-modified allophane, beidellite and zeolite adsorbents. Mater. 2020;13(11):2582. https://doi. org/10.3390/ma13112582.
- 13.Alizadeh O, Madah Hosseini SH, Porjavadi A. 3D graphene: applications and fabrication methods. Green Chem Sustainable Technol. 2020;2(1):1-15.
- 14. Velusamy S, Roy A, Sundaram S, Kumar Mallick T. A review on heavy metal ions and containing dyes removal through graphene oxide-based adsorption strategies for textile wastewater treatment. Chem Rec. 2021;21(7): 1570-610. https://doi.org/10.1002/tcr.202000153.
- 15.Rafi M, Samiey B, Cheng C-H. Study of adsorption mechanism of congo red on graphene oxide/PAMAM nanocomposite. Mater. 2018; 11(4):496. https://doi.org/10. 3390/ma11040496.
- 16.Noshadi M, Ghanbarizadeh P. Investigation of Drinking Water Disinfection Performance Using Silver Nanoparticles. 2016;46 (1);83-93 https://ceej.tabrizu.ac.ir/article_4907_10de 04e60e938d7f64.
- Suryanarayana C, Norton MG, Suryanarayana C, Norton MG. Practical aspects of X-ray diffraction. X-ray diffraction: A practical approach. 1998; 63-94. https://journals. covenantuniversity. edu.ng/index.php/cjpls/article/view/96.
- Tucureanu V, Matei A, Avram AM. FTIR spectroscopy for carbon family study. Crit Rev Anal Chem. 2016;46(6):502-520.https://doi.org/10.1080/10408347. 2016. 1157013.
- Sotiriou GA, Pratsinis SE. Antibacterial activity of nanosilver ions and particles. Environ Sci Technol. 2010;44(14):5649-54. https://doi.org/10.1021/es101072s.
- 20.Bhattacharjee S. DLS and zeta potential–what they are and what they are not? J Controlled Release. 2016;235:337-51. https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.06.017.
- 21.Rouniasi N, Monavvari S, Abdoli M, Baghdadi M, Karbassi A. Optimization process for the removal of heavy metals from aqueous solution using graphene oxide nanosheets and response surface methodology. Appl Ecology Environ Res. 2018;16(5). https://doi.org/10.15666/aeer/1605_67096729.
- 22.Hashemian S, Foroghimoqhadam A. Effect of copper doping on CoTiO₃ ilmenite type nanoparticles for removal of congo

red from aqueous solution. Chem Eng J. 2014;235:299-306. https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.08.089.

- 23. Azari A, Esrafili A, Ahmadi E, Gholami M. Performance evaluation of magnetized multiwall carbon nanotubes by iron oxide nanoparticles in removing fluoride from aqueous solution. J Mazandaran Uni Med Sci. 2015;25(124):128-42 [In Persian].
- 24.Rahmani A, Mousavi HZ, Fazli M. Effect of nanostructure alumina on adsorption of heavy metals. Desalin. 2010;253(1-3):94-100. https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.11.027.
- 25.Shu J, Wang Z, Huang Y, Huang N, Ren C, Zhang W. Adsorption removal of Congo red from aqueous solution by polyhedral Cu₂O nanoparticles: kinetics, isotherms, thermodynamics and mechanism analysis. J Alloys Compd. 2015; 633:338-46. https://doi.org/10.1016/j.jallcom. 2015.02. 048.
- 26.Yang S-T, Chang Y, Wang H, Liu G, Chen S, Wang Y, et al. Folding/aggregation of graphene oxide and its application in Cu²⁺ removal. J Colloid Interface Sci. 2010;351(1):122-7. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.07.042.
- 27.Liu Y, Liu K, Zhang L, Zhang Z. Removal of Rhodamine B from aqueous solution using magnetic NiFe nanoparticles. Water Sci Technol. 2015;72(7):1243-9. https://doi.org/10. 2166/wst.2015.319.
- 28.Bazan-Wozniak A, Pietrzak R. Adsorption of cationic dye on nanostructured biocarbons: Kinetic and thermodynamic study. Appl Nanosci. 2023;13(10):6787-801. http://dx.doi.org/10. 1007/ s13204-023-02775-9
- 29.Zghal S, Jedidi I, Cretin M, Cerneaux S, Abdelmouleh M. Adsorptive removal of Rhodamine B dye using carbon graphite/cnt composites as adsorbents: Kinetics, isotherms and thermodynamic study. Mater. 2023;16(3):1015. https://doi. org/ 10.3390/ma16031015.
- 30.He C, Han F, Zhang J, Zhang W. The In 2 SeS/gC 3 N 4 heterostructure: A new two-dimensional material for photocatalytic water splitting. J Mater Chem C. 2020;8(20): 6923-30. https://doi.org/10.1039/D0TC00852D.
- 31.Gharbani P. Isotherm study and surface adsorption kinetics of 4-nitrophenol removal from aqueous solutions on carbon nanofibers. Appl Chem Environ. 2021;12(46):55-61.
- 32.Shahbazi A, Niknam M, Amini M. Naphthalene removal from aqueous solutions using Graphene nanosheets: Optimal absorption studies and modeling. Modares Civil Eng J. 2017;17(5):241-51.
- 33. Yan H, Wu H, Li K, Wang Y, Tao X, Yang H, et al. Influence of the surface structure of graphene oxide on the adsorption of aromatic organic compounds from water. ACS Appl Mater Interfaces. 2015;7(12):6690-7 https://doi.org/10.1021/ acsami. 5b00053.
- 34.Alba MD, Chain P. Interaction between Lu cations and 2: 1 aluminosilicates under hydrothermal treatment. Clays Clay Miner. 2005;53(1):37-44. https://doi.org/10.1346/CCMN. 2005.0530105.
- 35.Wang X, Liu Q, Li M, Chen Z, Cheng X, Wu X, et al. Insights into the thermal safety of ambient pressure dried hydrophobic montmorillonite/silica aerogel composites. Ceram Int. 2024;50(4):6135-45. https://doi.org/10.1016/j. ceramint. 2023.11.321.
- 36.Stobinski L, Lesiak B, Kövér L, Tóth J, Biniak S, Trykowski G, et al. Multiwall carbon nanotubes purification and oxidation by nitric acid studied by the FTIR and electron spectroscopy methods. J Alloys Compd. 2010;501(1):77-84. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.04.032.
- 37.Lesiak B, Zemek J, Houdkova J. Hydrogen detection and quantification at polymer surfaces investigated by elastic peak electron spectroscopy (EPES). Polym. 2008;49(19):4127-32.

نشریه علمی علوم و فناوری رنگ/ ۱۸ (۳(۱٤۰۳)، ۲۵۲–۲۳۵

https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.07.029.

- 38.Gengec E. Color removal from anaerobic/aerobic treatment effluent of bakery yeast wastewater by polyaniline/beidellite composite materials. J Environ Chem Eng. 2015;3(4):2484-91. https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.09.009.
- 39.Salleh MAM, Mahmoud DK, Karim WAWA, Idris A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review. Desalin. 2011;280(1-3):1-13. https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.019.
- 40.Bagheri M, Nazarpour Najafabadi H. Studies of Isotherm, Kinetics and Thermodynamics of Acid Orange 7 Dye Removal Using Hen Feather and its Carbon. J Color Sci Technol. 2020;14(2):129-41. https://dor.isc.ac/dor/20.1001.1. 17358779. 1399.14.2.5.5.
- 41.Kim SH, Kim DS, Moradi H, Chang YY, Yang JK. Rhodamine B and Congo Red Removal from Water Using Biobased Graphene-Like Carbon Adsorbent; Synthesis and Adsorption Mechanisms, Kinetic and Thermodynamic Study. Synthesis and Adsorption Mechanisms, Kinetic and Thermodynamic Study. https://dx.doi.org/ 10.2139/ssrn. 4184710.
- 42.Bukackova M, Rusnok P, Marsalek R. Mathematical methods in the calculation of the zeta potential of BSA. J Solution Chem. 2018;47:1942-52. https://doi.org/10.1007/s10953-018-0830-0.
- 43.Manafi DM, Hadad KM, Azadmard DS, Valizadeh H, Tabatabaei YF. Preparation and some characteristics of nano liposomes containing olive leaf extract. 2018.
- 44.Mohammadi A, Daemi H, Barikani M. Fast removal of malachite green dye using novel superparamagnetic sodium alginate-coated Fe₃O₄ nanoparticles. Int J Biol Macromol. 2014;69:447-55. https://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac. 2014. 05.0 42.
- 45.Temesgen F, Gabbiye N, Sahu O. Biosorption of reactive red dye (RRD) on activated surface of banana and orange peels: economical alternative for textile effluent. Surf Interfaces. 2018;12:151-9. https://doi.org/10.1016/j.surfin.2018.04.007.
- 46.Bahramifar N, Golzadeh B, Sedaghat O. Adsorption of malachite green from aqueous solutions by magnetic graphene nanocomposite. J Natural Environ. 2022;75(3):428-44. https://doi.org/10.22059/jne.2022.338363.2386
- 47.Monsef Khoshhesab Z, Ayazi Z, Dargahi M. Synthesis of Magnetic Graphene Oxide Nanocomposite for Adsorption Removal of Reactive Red 195: Modelling and Optimizing via Central Composite Design. Int J Nanosci Nanotechnol. 2020; 16(1):35-48.
- 48.Sohrabzadeh Dabanlou R, Shahsavari S, Vaziri Yazdi A, Seifkordi A. Adsorption of Indigo Dye Using Magnetic Chitosan-Itaconic Acid Nano Fibers and Investigation of Kinetics and Absorption Isotherm Models. J Color Sci Tech. 2020;14(2):117-28. https://dor.isc.ac/dor/20.1001.1.17358779. 1399. 14.2.4.4 [In Persian].
- 49.Ayawei N, Ebelegi AN, Wankasi D. Modelling and interpretation of adsorption isotherms. J Chem. 2017; 2017(1): 3039817. https://doi.org/10.1155/2017/ 3039817.
- 50.Jafari N, AHMADI AS. Adsorption of cadmium and lead ions from aqueous solution by brown algae Cystoseira indica. 2014.
- 51.Bagherinejad m, Tabatabai Qomsheh SM. Comparison of adsorption isotherms of Langmuir, Freundlich and Temkin in

the process of nickel removal from wastewater by surface absorption method by anthracite adsorbent. The 5th National Conference on New Researches in Chemistry. Chem Eng Petroleum. 2016.

- 52.Farasati M, Heshmatpoor A. Removal of Total Dissolved Solids from Contaminated Water Using Conocarpus Adsorbent. J Water Wastewater Sci Eng. 2018;3(3):60-7. https://doi.org/10.22112/jwwse.2018.152290.1114.
- 53.Salari F, Fekhri M, jaafari A. Investigating surface adsorption isotherm using Freundlich equation in some soils of dry regions of Iran. The first national conference on environment, energy and biodefense. 2013 [In Persian].
- 54.Batouti ME, Sadik W, Eldemerdash AG, Hanafy E, Fetouh HA. New and innovative microwave-assisted technology for synthesis of guar gum-grafted acrylamide hydrogel superabsorbent for the removal of acid red 8 dye from industrial wastewater. Polym Bulletin. 2023;80(5):4965-89. https://doi.org/10.1007/s00289-022-04254-7.
- 55.Rahimi R, Kerdari H, Rabbani M, Shafiee M. Synthesis, characterization and adsorbing properties of hollow Zn-Fe₂O₄ nanospheres on removal of Congo red from aqueous solution. Desalin. 2011;280(1-3):412-8. https://doi.org/10.1016/j.desal. 2011.04.073.
- 56.Cheng B, Le Y, Cai W, Yu J. Synthesis of hierarchical Ni (OH)₂ and NiO nanosheets and their adsorption kinetics and isotherms to Congo red in water. J Hazard Mater. 2011;185(2-3):889-97. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.09.104.
- 57.Feng T, Zhang F, Wang J, Wang L. Application of chitosancoated quartz sand for Congo red adsorption from aqueous solution. J Appl Polym Sci. 2012;125(3):1766-72. https://doi. org/ 10.1002/app.35670.
- 58.Zhu H, Zhang M, Liu Y, Zhang L, Han R. Study of congo red adsorption onto chitosan coated magnetic iron oxide in batch mode. Desalin Water Treat. 2012;37(1-3):46-54. https://doi. org/ 10.1080/19443994.2012.661252.
- 59.Lian L, Guo L, Wang A. Use of CaCl₂ modified bentonite for removal of Congo red dye from aqueous solutions. Desalin. 2009;249(2):797-801. https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.02. 064.
- 60.Tor A, Cengeloglu Y. Removal of congo red from aqueous solution by adsorption onto acid activated red mud. J Hazard Mater. 2006;138(2):409-15. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat. 2006. 04.063.
- 61.Kumar PS, Ramalingam S, Senthamarai C, Niranjanaa M, Vijayalakshmi P, Sivanesan S. Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. Desalin. 2010;261(1-2):52-60. https://doi.org/10.1016/j.desal. 2010.05.032.
- 62.Bello OS, Bello OU, Lateef IO. Adsorption characteristics of mango leaf (Mangifera indica) powder as adsorbent for Malachite green dye removal from aqueous solution. Covenant Journal of Physical and Life Sciences. 2014;2(1); 1-13. https://journals.covenantuniversity.edu.ng/index.php/cjpls/ article/view/96.
- 63.Wang L, Wang A. Adsorption characteristics of Congo Red onto the chitosan/montmorillonite nanocomposite. J Hazard Mater. 2007;147(3):979-85. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat. 2007.01.145.

How to cite this article:

Mahdavi Sh, Mosavi M, Toranjian A. The Efficiency of congo red dye removal using inorganic nano-adsorbent beidellite and organic graphene. J Color Sci Tech. 2024;18(3):235-252. https://doi.org/ DOI: 10.30509/jcst.2025. 167405.1243 [In Persian].