

Optimization of Removal Efficiency of An Anionic Dye Onto Magnetic Fe₃O₄-Activated Carbon Nanocomposite Using Artificial Neural Network

Maryam Farzan¹, Mahsasadat Miralinaghi^{2*}

1. Water and Wastewater Treatment Plant, Ali Dare Industrial Park, Firoozkooh, Iran

2. Department of Chemistry, Faculty of Science, Islamic Azad University, Vramin-Pishva Branch, Varamin, Iran

* E-mail: msmiralinaghi@gmail.com

Received: 17 Feb 2018 ; Accepted: 21 Sep 2018

ABSTRACT

Background and objective: Wastewaters including dyes produced by various industries have serious destructive effects on the environment. Therefore, proposing analytical and numerical mathematics methods simulating dye removal process from industrial wastewaters are great of importance.

Methods: In this research, the Fe₃O₄-activated carbon magnetic nanocomposite was synthesized and its crystalline structure, surface, and magnetic properties were characterized by XRD, SEM, and VSM techniques. Efficiency of the composite adsorbent for decolorization of Reactive Red dye in different conditions was investigated. Then, an artificial neural network was constructed by using Matlab program to predict the removal efficiency of dye onto magnetic activated carbon and the number of neurons in a hidden layer was optimized. pH, contact time, initial dye concentration, and temperature as input parameters and dye removal percentage as an output parameter were considered. Performance of network after its training was evaluated based on the correlation factor. The experimental data were analyzed by pseudo- first- order, pseudo- second- order , and intra-particle diffusion kinetics models. The Langmuir and Freundlich models were used to describe the sorption equilibrium isotherms.

Results: . The high correlation factor for testing data showed that artificial neural network model can estimate the experimental data. The intra-particle diffusion kinetics and Freundlich isotherm models best describe the experimental data for the uptake of dye. A relatively low activation energy (34.6 kJ mol⁻¹) suggests that the adsorption involve physio sorption. Maximum adsorption capacity decreased with increasing temperature.

Conclusion: Use of network prediction resulted to eliminate experiments and to improve dye removal percentage.

Keywords: nanocomposite, adsorption, artificial neural network, Reactive dye

بهینه‌سازی حذف رنگزای آنیونی روی نانوکامپوزیت مغناطیسی Fe_3O_4 -کربن فعال با استفاده از شبکه‌های عصبی مصنوعی

مریم فرزانه^۱، مه‌سادات میرعلینقی^{۲*}

^۱ تصفیه‌خانه‌ی آب و فاضلاب، شهرک صنعتی علی‌دره، فیروزکوه، ایران

^۲ گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ورامین-پیشوا، ورامین، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۶/۱۱/۲۸ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۶/۳۰

چکیده

زمینه و هدف: پساب‌های حاوی رنگزها که از صنایع مختلف تولید می‌شوند، اثرات و پیامدهای مخربی بر محیط زیست می‌گذارند. از این رو، ارائه‌ی مدل‌های ریاضی تحلیلی و عددی که قادر به شبیه‌سازی فرایند حذف رنگ از پساب‌های صنعتی باشند، از اهمیت بسیاری برخوردار است.

مواد و روش‌ها: در این پژوهش، ابتدا نانوکامپوزیت مغناطیسی Fe_3O_4 -کربن فعال به روش هم‌رسوبی سنتز و ساختار بلوری و ویژگی‌های سطحی و مغناطیسی آن با تکنیک‌های XRD، SEM، و VSM شناسایی شد. کارآیی جاذب کامپوزیتی برای حذف رنگزای آنیونی ری اکتیو رد از محلول آبی در شرایط مختلف مورد بررسی قرار گرفت. سپس، با استفاده از نرم افزار متلب (Matlab) یک شبکه‌ی عصبی مصنوعی برای پیش‌بینی بازدهی حذف رنگزا به وسیله‌ی کربن فعال مغناطیسی طراحی و تعداد لایه‌های پنهان آن بهینه شد. بدین منظور، پارامترهای pH، زمان تماس، غلظت اولیه‌ی رنگزا، و دما به عنوان ورودی، و درصد حذف رنگزا به عنوان خروجی شبکه‌ی عصبی در نظر گرفته شد. عملکرد شبکه پس از آموزش آن بر مبنای ضریب همبستگی مورد ارزیابی قرار گرفت. داده‌های تجربی با مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه‌ی اول، شبه مرتبه‌ی دوم، و نفوذ درون-ذره‌ای برازش شد. مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ برای توصیف ایزوترم‌های تعادلی جذب به کار برده شدند.

یافته‌ها: ضریب بالای همبستگی برای داده‌های آزمون (0.98953) نشان داد که مدل شبکه‌ی عصبی در پیش‌بینی داده‌های تجربی موفق است. مدل‌های سینتیکی درون-ذره‌ای و ایزوترم فروندلیچ با داده‌های تجربی انطباق بیشتری داشتند. انرژی فعال‌سازی نسبتاً پایین ($34/6 \text{ kJ mol}^{-1}$) نشان داد که جذب سطحی دارای ماهیت فیزیکی است. حداکثر ظرفیت جذب با افزایش دما کاهش یافت.

نتیجه‌گیری: استفاده از پیش‌بینی شبکه‌ی عصبی منجر به حذف آزمایش‌های تکراری و بهبود درصد حذف رنگزا می‌شود.

کلمات کلیدی: نانوکامپوزیت، جذب سطحی، شبکه‌ی عصبی مصنوعی، رنگزای ری اکتیو

مقدمه

بیشتر از هزاران سال است که بشر از رنگزاهای (Dyes) استفاده می‌کند. قدیمی‌ترین کاربرد ترکیبات رنگی (Corourant) که تاکنون شناخته شده است، به انسان‌های نئاندرتال (Neanderthal man) در حدود ۱۸۰۰۰ سال پیش بازمی‌گردد. با این وجود، نخستین مورد استفاده از ترکیبات آلی رنگی به تقریباً ۴۰۰۰ قبل مربوط است، زمانی که رنگزای آبی ایندیگو (blue indigo) در لباس مومیایی‌ها در اهرام مصر پیدا شد. تا اواخر قرن نوزدهم تمام رنگزاهای ترکیبات رنگی از مواد طبیعی مانند گیاهان، حشرات، و نرم تنان به مقدار اندک به دست می‌آمد. پس از سال ۱۸۵۶ با کشف تاریخی پرکین (Perkin) اولین رنگزای سنتزی به نام ماوین (Mauvine) به مقدار زیاد تولید شد.^۱

در حال حاضر، جمعاً قریب به ۱۰۰۰۰ رنگزای تجاری به میزان $10^5 \times 10^6 - 10^7 \times 10^6$ تن در سال تولید می‌شوند. بنا بر برخی گزارش‌ها ۱۰-۱۵٪ از رنگزاهای مصرفی، سالانه از طریق آب‌ها در طبیعت رها می‌شوند.^۲ صنایع نساجی رنگرزی، کاغذ، خمیر کاغذ، دباغی، و رنگ از مصرف‌کننده‌های اصلی رنگزاهای هستند. از این رو، فاضلاب این صنایع حاوی مقادیر زیادی رنگ هستند. رنگزاهای به دلیل سمی بودن یکی از خطرناک‌ترین آلاینده‌ها محسوب می‌شوند.^۳ آنها می‌توانند از طریق دهان یا با تنفس از راه بینی وارد بدن شوند و مشکلاتی نظیر سوزش چشم و پوست، حساسیت، و همچنین سرطان و جهش‌های ژنتیکی ایجاد کنند.^۴ رنگزاهای نه تنها با کاهش سطح اکسیژن محلول در آب، زندگی آبزیان را مختل می‌سازند، بلکه به دلیل واکنش‌پذیری با فلزات و تشکیل کمپلکس‌های پیچیده موجب مسمومیت ماهی‌ها و سایر موجودات زنده می‌شوند.^۵ بنابراین دلایل تصفیه فاضلاب‌ها به منظور حذف رنگ بسیار حائز اهمیت است.

جذب سطحی یکی از ساده‌ترین روش‌ها برای حذف آلاینده‌های رنگی از محیط‌های آبی می‌باشند که توسط یک جاذب انجام می‌شود.^{۶،۷} جاذب‌های مورد استفاده باید دارای مساحت سطح به حجم بالا، بی‌خطر، گزینش‌پذیر، از نظر اقتصادی مقرون به صرفه، و قابل بازیابی مجدد باشند.^۱ بدون تردید، کربن فعال، رایج‌ترین جاذب مورد استفاده برای زدودن آلاینده‌های مختلف در سراسر جهان است.^{۸،۹} با این حال، جداسازی جاذب‌های بر پایه‌ی کربن از محلول آبی پس از انجام فرایند جذب سطحی با روش‌های مرسوم جداسازی نظیر فیلتر کردن و ته‌نشینی پرهزینه است.^{۱۰-۱۲} مغناطیسی کردن کربن فعال به جداسازی آسان از محیط کمک می‌کند و هزینه‌ی تصفیه‌ی پساب را کاهش می‌دهد.^{۱۳،۱۴}

تاکنون، مدل‌های ریاضی تحلیلی و عددی مختلفی برای شبیه‌سازی و پیش‌بینی فرایند جذب سطحی مواد آلاینده در محلول‌های آبی ارائه شده است.^{۱۵} شبکه‌های عصبی یکی از روش‌های جدیدی است که در دهه‌ی اخیر برای مدل‌سازی جذب سطحی رنگزاهای ترکیبات آروماتیک، و یون‌های فلزی توسعه یافته است.^{۱۶} یتیل مزوی (Yetil Mezsoy) و دمیرل (Demirel) در سال ۲۰۰۸ یک شبکه‌ی عصبی مصنوعی پس انتشار پیش‌خور (Feed-forward back propagation Artificial neural network) را برای مدل‌سازی جذب سطحی یون‌های pb (II) از نمونه‌ی آبی با پوست پسته طراحی کردند.^{۱۷} مقدار جاذب، غلظت اولیه‌ی یون فلزی pb(II)، pH اولیه‌ی محلول، دما و زمان تماس به عنوان پارامترهای ورودی شبکه عصبی انتخاب شدند. عملکرد شبکه با تعیین میانگین مربعات خطا و ضریب همبستگی که به ترتیب، برابر با $10^{-4} \times 2/278775$ و $0/936$ به دست آمد، مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین، در پژوهشی دیگر در سال ۲۰۱۴ فرایند جذب سطحی یک رنگزای کمپلکس فلزی (اسید

خلا صاف و در دمای 80°C خشک شد. سپس، ۱ g از کربن فعال عامل‌دار شده همراه با ۵/۶ g فریک کلرید و ۲/۵ فروکلرید به ۲۵۰ mL آب مقطر افزوده و به مدت ۳۰ دقیقه در حمام فراصوت قرار گرفت. آنگاه، ۱۰ mL آمونیاک قطره قطره به مخلوط در دمای 80°C اضافه و به مدت یک ساعت دیگر در همان دما هم زده شد. رسوب حاصل به وسیله آه‌ن ربا جدا، با آب مقطر و اتانول شستشو، و خشک شد.

رنگزا

رنگزای ری اکتیوورد ۱۹۸ (با فرمول مولکولی $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{ClN}_7\text{Na}_4\text{O}_{15}\text{S}_5$ ، وزن مولکولی $968.21 \text{ g mol}^{-1}$ ، $\lambda_{\text{max}} = 520$) با کیفیت تجاری تهیه شد و بدون خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفت. محلول مادر با غلظت 500 mg L^{-1} از حل کردن ۰/۰۲۵ g پودر رنگ در ۵۰ mL آب مقطر آماده و غلظت‌های مختلف مورد نیاز با رقیق‌سازی از محلول مادر تهیه شد.

دستگاه‌ها

الگوی پراش پرتو X (XRD) نانوکامپوزیت Fe_3O_4 -کربن فعال با دستگاه پراش سنچ (مدل Philips PW 1800، آمریکا) و ویژگی‌های سطحی و ریخت‌شناسی آن با میکروسکوپ الکترونی عبوری (SEM) (مدل Zeiss, Sigma، آلمان) تعیین شد. اسپکتروفتومتر UV-Vis (مدل Hack, DR 2800، آلمان) برای تعیین غلظت رنگزا به کار رفت.

آزمایش‌های حذف رنگزا

برای مطالعه‌ی تأثیر پارامترهایی نظیر pH، زمان تماس، غلظت اولیه‌ی رنگزا، و دما آزمایش‌های حذف رنگ به صورت ناپیوسته و با تغییر یک عامل در هر زمان و ثابت نگه-داشتن عوامل دیگر انجام شد. بدین ترتیب که ۱۰ mL محلول

سیاه (۱۷۲) با خاکستر چوب بامبو (Bamboo biochar) با استفاده از شبکه‌های عصبی مصنوعی دارای ساختارهای مختلف شبیه‌سازی شد^{۱۸}. در سال ۲۰۱۶، روش پاسخ سطحی (Response surface) و شبکه‌های عصبی مصنوعی برای حذف رنگزای کریستال بنفش با استفاده از نانوذرات میله‌ای شکل روی اکسید (ZnO) بارگذاری شده روی کربن فعال به کار رفت. متغیرهای موثر شامل زمان فراصوت برای انجام جذب سطحی، غلظت اولیه‌ی رنگزا، و دوز جاذب با روش طراحی آزمایش بهینه شدند. پیش‌بینی درصد حذف رنگزا با طراحی شبکه‌های عصبی مصنوعی برای بر مبنای داده‌های تجربی انجام گرفت^{۱۹}.

در این پژوهش، کامپوزیت مغناطیسی Fe_3O_4 -کربن فعال به روش هم‌رسوبی سنتز و ساختار بلوری و ویژگی‌های سطحی آن به ترتیب، با تکنیک‌های XRD و SEM شناسایی شد. تأثیر متغیرهای مختلف نظیر pH، زمان تماس، دما، و غلظت اولیه‌ی رنگزا بر فرایند حذف رنگزای ری اکتیو رد ۱۹۸ از محیط آبی توسط نانوکامپوزیت سنتز شده مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از آزمایش‌ها برای مدل‌سازی فرایند جذب سطحی توسط یک شبکه عصبی مصنوعی به کار برده و کارایی مدل در شبیه‌سازی حذف رنگ ارزیابی شد.

مواد و روش‌ها

جاذب

کامپوزیت مغناطیسی Fe_3O_4 -کربن فعال به روش هم رسوبی با استفاده از پودر کربن فعال، نیتریک اسید ۶۵٪، فروکلرید چهار آبه، فریک کلرید شش آبه، و آمونیاک ۳۲٪ خریداری شده از شرکت مرک آلمان سنتز شد. در این روش، ۱/۵ g کربن فعال به ۳۰ mL نیتریک اسید غلیظ اضافه و محلول به مدت ۳۰ دقیقه در دمای 130°C همزده شد. کربن فعال دارای گروه‌های عاملی کربوکسیل و هیدروکسیل با پمپ

رنگزا با غلظت اولیه و pH معین تهیه و به یک ارلن ۲۵ mL منتقل شد. مقدار مشخصی از نانوکامپوزیت مغناطیسی Fe_3O_4 -کربن فعال در دمای معین به ارلن افزوده، در آن بسته و به مدت مشخص روی دستگاه تکاننده با دور همزن rpm ۳۰۰ قرار داده شد تا جاذب و جذب شونده با یکدیگر مخلوط و رنگبری انجام شود. سپس، جاذب مغناطیسی با آهن ربا جدا، غلظت رنگزای باقیمانده در محلول با اندازه گیری میزان جذب در طول موج بیشینه آن و استفاده از نمودار کالیبراسیون تعیین شد. درصد حذف رنگزا از محلول از معادله (۱) به دست آمد.

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

که در آن C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه و نهایی رنگزا (mg L^{-1}) می باشد.

معماری شبکه‌ی عصبی

شبکه‌های عصبی مصنوعی الگویی برای پردازش اطلاعات می باشند که با تقلید از شبکه‌های عصبی بیولوژیکی مانند مغز انسان ساخته شده‌اند. عنصر کلیدی این الگو ساختار جدید سیستم پردازش اطلاعات آن می باشد و از تعداد زیادی عناصر (نرون) با ارتباطات قوی داخلی که هماهنگ با هم برای حل مسائل مخصوص کار می کنند، تشکیل یافته‌اند. شبکه‌های عصبی مصنوعی با پردازش روی داده‌های تجربی، دانش یا قانون نهفته در ورای داده‌ها را به ساختار شبکه منتقل می کند که به این عمل یادگیری می گویند. در این شبکه‌ها به کمک

دانش برنامه نویسی، ساختار داده‌ای طراحی می شود که می تواند همانند نرون عمل کند. که به این ساختار داده گره گفته می شود. سپس، با ایجاد شبکه‌ای بین این گره‌ها و اعمال یک الگوریتم آموزشی به آن، شبکه را آموزش می دهند. در این حافظه یا شبکه‌ی عصبی گره‌ها دارای دو حالت فعال (روشن یا ۱) و غیرفعال (خاموش یا ۰) اند و هر یال (سیناپس یا ارتباط بین گره‌ها) دارای یک وزن می باشد. یال‌های با وزن مثبت، موجب تحریک یا فعال کردن گره غیر فعال بعدی می شوند و یال‌های با وزن منفی، گره متصل بعدی را غیر فعال یا مهار (در صورتی که فعال بوده باشد) می کنند^{۱۰}.

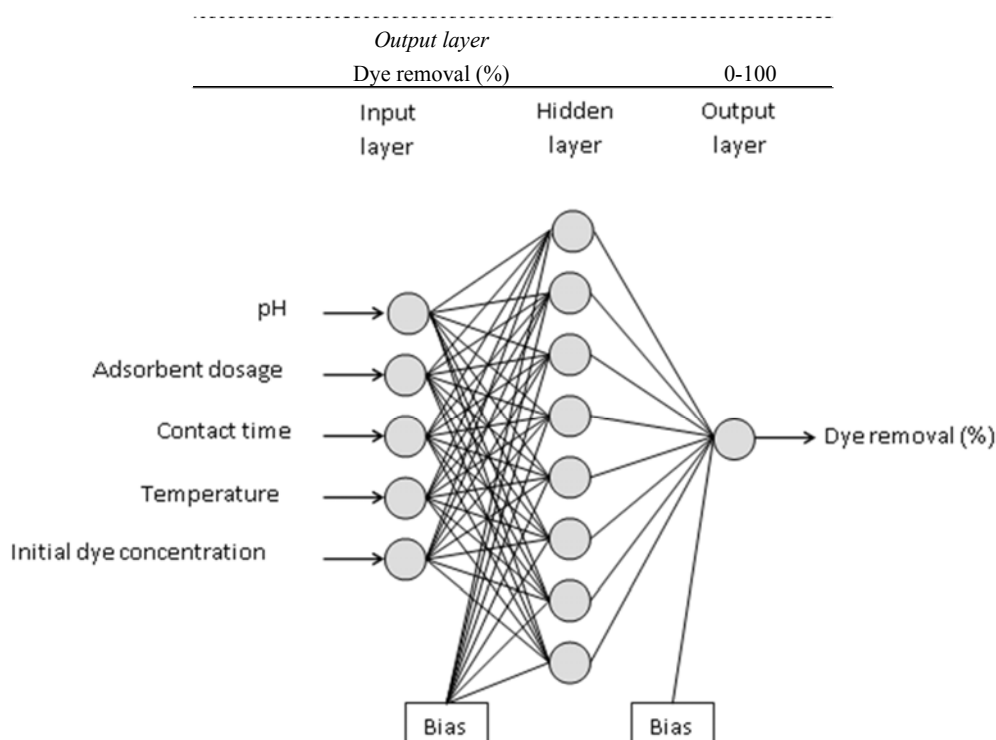
در این پژوهش یک شبکه‌ی عصبی سه لایه‌ای پیش‌خور پس انتشار برای مدل سازی جذب سطحی رنگزای ری اکتیورد ۱۹۸ روی کامپوزیت Fe_3O_4 - کربن فعال استفاده شد. شبکه‌ی عصبی مذکور دارای یک لایه‌ی ورودی، یک لایه‌ی پنهان، و یک لایه‌ی خروجی است. ورودی‌های شبکه، pH، مقدار جاذب، زمان تماس، دما و غلظت اولیه‌ی رنگزا، و خروجی شبکه درصد حذف رنگزا است که محدوده‌ی آنها در جدول ۱ آورده شده است. بنابراین شبکه دارای پنج نرون در لایه‌ی ورودی و یک نرون در لایه‌ی خروجی می باشد. تعداد نرون‌ها در لایه‌ی پنهان با روش حداقل کردن میانگین مربعات خطا بهینه می شود.

آموزش شبکه با استفاده از الگوریتم لونیگ-مارکواردت صورت می گیرد. ساختار شبکه در شکل ۱ نمایش داده شده است.

جدول ۱: متغیرهای مدل شبکه‌ی عصبی مصنوعی و محدوده‌ی آنها

Variable	Range
<i>Input layer</i>	
pH	2.5-9
Mass of adsorbent (g)	0.01-0.14
Time (min)	5-90
Temperature (K)	283-293
Initial dye concentration (mg L^{-1})	10-100

بهینه‌سازی حذف رنگزای آنیونی روی نانوکامپوزیت مغناطیسی Fe_3O_4 -کربن فعال با استفاده از شبکه‌های عصبی مصنوعی



شکل ۱: ساختار بهینه‌شده‌ی شبکه‌ی عصبی مصنوعی

مقدار داده‌ی آزمایشگاهی x هستند. محاسبات شبکه‌ی عصبی مصنوعی با استفاده از نرم‌افزار مطلب نسخه‌ی ۲۰۱۲ انجام گرفت. یک تابع انتقال تانژانت سیگموئیدی در لایه‌ی پنهان و یک تابع انتقال خطی در لایه‌ی خروجی به کار برده شد. شکل ریاضی این توابع در جدول ۲ فهرست شده است. تابع انتقال نگاشتی بین ورودی‌ها و خروجی‌های نرون برقرار می‌سازد؛ در تابع انتقال خطی، خروجی تابع برابر ورودی آن است.

از کل ۱۳۶ داده‌ی آزمایشگاهی، هفتاد درصد برای آموزش شبکه، پانزده درصد برای آزمون آن، و پانزده درصد برای سنجش اعتبار شبکه به کار برده شدند. انتخاب داده‌ها به صورت تصادفی انجام گرفت. تمام ورودی‌ها (x_i) برای دستیابی به یک مدل دقیق‌تر به مقادیری بین صفر و یک به صورت زیر نرمال (x_{normal}) شدند:

$$x_{normal} = \frac{x_i - x_{min}}{x_{max} - x_{min}} \quad (2)$$

که در آن x_{min} و x_{max} به ترتیب، حداقل و حداکثر

جدول ۲: شکل ریاضی توابع انتقال

Name of transfer function	Algorithm
tansig	$f(n) = [2 / (1 + \exp(-2n))] - 1$
purelin	$f(n) = n$

جدول ۳: مقادیر ضرایب همبستگی بر اساس تعداد نرون‌ها در لایه مخفی

Number of neurons	R ²
5	0.98037
8	0.98953
10	0.98739

ارزیابی شبکه‌ی عصبی

برای بررسی عملکرد شبکه‌ی عصبی و تعیین میزان خطای میان مقادیر تجربی و مقادیر پیش‌بینی شده توسط شبکه، از ضریب همبستگی R² استفاده شد.^{۲۰}

بپینه‌سازی تعداد نرون‌ها در لایه پنهان

با توجه به آنکه با تغییر تعداد نرون‌های لایه‌ی پنهان کارایی شبکه تغییر می‌کند، لازم است که تعداد بهینه‌ی نرون‌ها در لایه‌ی پنهان تعیین شود. زیرا اگر تعداد نرون‌ها در لایه‌ی پنهان بیش از حد نیاز باشد، از عمومیت شبکه‌ی عصبی مصنوعی کاسته می‌شود و اگر تعداد آنها کمتر از حد بهینه باشد، خطای شبکه افزایش می‌یابد. بنابراین برای بررسی عملکرد شبکه، ساختارهای مختلف با تعداد پنج، هشت و ده نرون در لایه‌ی پنهان در نظر گرفته شد. در مورد هر ساختار، روش آزمون و خطا برای اجتناب از همبستگی تصادفی بین داده‌های ورودی و خروجی به دلیل تصادفی بودن تقسیم‌بندی داده‌های ورودی انجام شد. در جدول ۳ مقادیر ضرایب همبستگی برای هریک از ساختارها گزارش شده است. در نهایت شبکه‌ی عصبی با آرایش هشت نرون در لایه‌ی پنهان به عنوان بهترین ساختار که دارای بالاترین ضریب همبستگی و حداقل خطای ممکن بود، انتخاب شد.

مطالعات سینتیکی جذب سطحی

پیش‌بینی سرعت فرایند جذب سطحی برای طراحی یک سامانه‌ی جذب مطلوب ضروری است. مدل‌های سینتیکی

بسیاری برای تحلیل چگونگی تغییرات ظرفیت جذب با زمان وجود دارند که از مهمترین آنها می‌توان به مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه‌ی اول، شبه مرتبه‌ی دوم، و نفوذ درون-ذره‌ای اشاره کرد^{۲۱،۲۲}. معادلات ریاضی مدل‌های شبه مرتبه‌ی اول (Pseudo-first order)، شبه مرتبه‌ی دوم، و نفوذ درون-ذره‌ای

به ترتیب، چنین است:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (۳)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (۴)$$

$$q_t = k_i t^{0.5} + C \quad (۵)$$

که q_e (mg g⁻¹) و q_t (mg g⁻¹) به ترتیب، ظرفیت جذب در زمان تعادل و زمان t و k_1 (min⁻¹) و k_2 (g mg⁻¹ min^{-1/2})، k_i (mg g⁻¹ min^{-1/2}) به ترتیب، ثابت سرعت شبه مرتبه‌ی اول، شبه مرتبه‌ی دوم، و نفوذ درون-ذره-ای است. مقدار C ، معیاری از ضخامت لایه‌ی مرزی است.

انرژی فعال‌سازی جذب سطحی

انرژی فعال‌سازی برای جذب سطحی با استفاده از ثابت-های سرعت محاسبه شده و برای مدل سینتیکی شبه مرتبه‌ی دوم در دمای ۲۸۳ K - ۳۲۳ K به دست می‌آیند. بدین منظور از معادله‌ی آرنیوس استفاده می‌شود

$$k_2 = k e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (۶)$$

که در آن k_2 (g mg⁻¹ min⁻¹) ثابت سرعت شبه مرتبه‌ی دوم، k (min⁻¹) ضریب مستقل از دما، E_a (kJ mol⁻¹) انرژی فعال‌سازی، R (۸/۳۱۴ J mol⁻¹ K⁻¹) ثابت عمومی گازها و T (K) دمای محلول است.

(R_L , parameter essential) نامیده می‌شود، برای بیان ویژگی اصلی ایزوترم لانگمویر به کار می‌رود. R_L با معادله‌ی زیر توصیف می‌شود:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (9)$$

که در آن K_L (L mg^{-1}) ثابت تعادلی لانگمویر (Langmuir equilibrium constant) و C_0 بالاترین غلظت اولیه‌ی رنگزا است. مقادیر $0 < R_L < 1$ نشان دهنده‌ی مطلوب بودن فرایند جذب است.²⁵

یافته‌ها

تعیین ویژگی‌های نانوکامپوزیت Fe_3O_4 -کربن فعال

شکل ۲ الگوی XRD کامپوزیت مغناطیسی سنتز شده را نشان می‌دهد. پیک‌های شاخص Fe_3O_4 در زوایای پراش 9.18° ، 20.30° ، 26.35° ، 33.43° ، 37.05° ، 38.62° ، 49.73° دیده می‌شود که به ترتیب منطبق بر صفحات بلوری (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱)، (۵۵۳) ساختار بلوری اکسید آهن از نوع مگنتیت است.^{۲۶،۲۷}

مطالعات ایزوترمی جذب سطحی

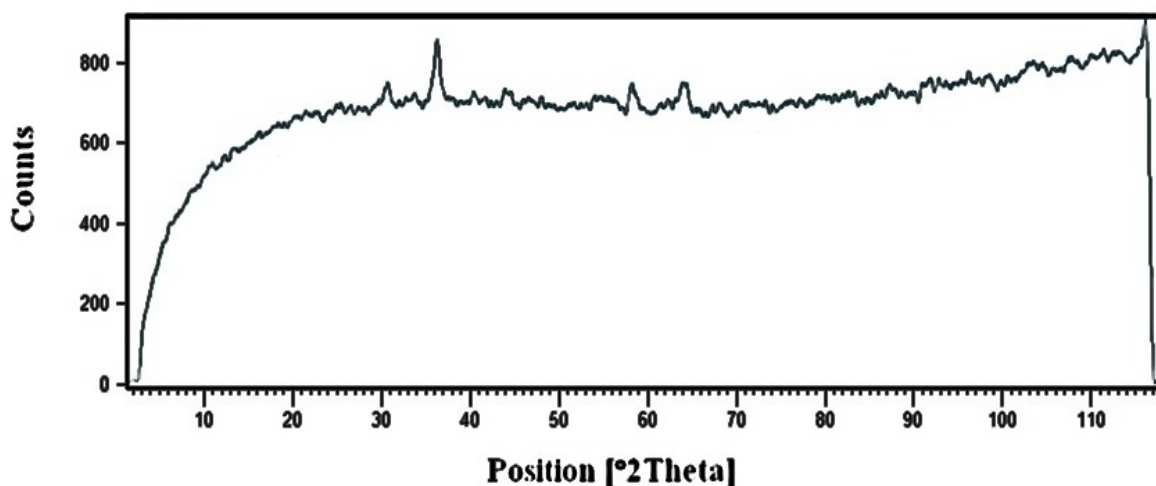
مدل‌های ایزوترمی بسیاری برای توصیف تعادلات جذب به کار می‌روند که از مهمترین آنها می‌توان به مدل‌های ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ اشاره کرد. مدل لانگمویر بر مبنای جذب همگن و تک‌لایه‌ای جذب‌شونده با انرژی‌های یکسان روی مکان‌های فعال جذب در سطح جاذب است. مدل فروندلیچ بر مبنای جذب ناهمگن و چندلایه‌ای جذب‌شونده روی سطح جاذب است. معادلات ریاضی مدل‌های لانگمویر^{۲۳}، فروندلیچ^{۲۴} به ترتیب، چنین است:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (7)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (8)$$

که در آن K_L (L mg^{-1}) ثابت ایزوترم لانگمویر و (mg g^{-1}) q_m حداکثر ظرفیت جذب جاذب برای ایجاد تک لایه است. K_F ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$) و n ثابت‌های وابسته به دمای فروندلیچ هستند؛ پارامتر n نشان دهنده‌ی ناهمگنی سطح است و K_F با ظرفیت جذب متناسب است.

یک ثابت بدون بعد که پارامتر تعادلی (Equilibrium)



شکل ۲: الگوی پراش اشعه‌ی ایکس (XRD) Fe_3O_4 -کربن فعال

می‌دهد. در تصاویر SEM نانوذرات Fe_3O_4 به دلیل برهم‌کنش‌های قوی مغناطیسی تجمع یافته‌اند.

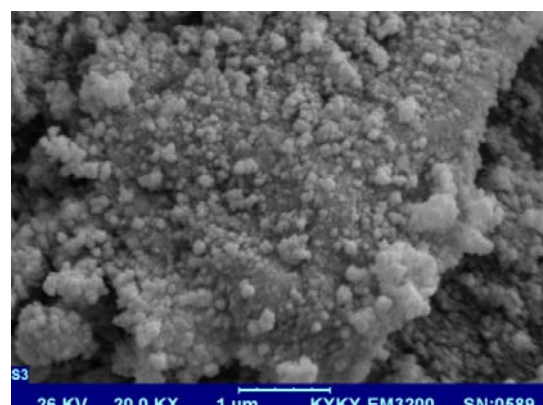
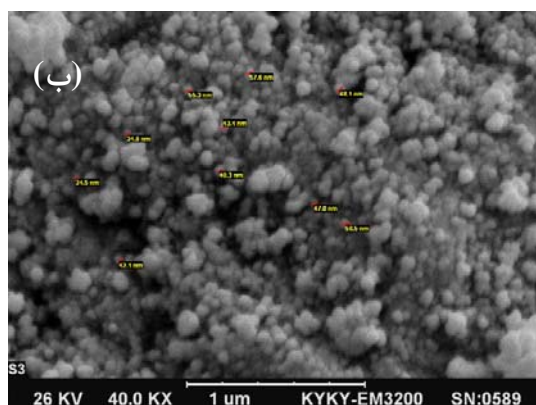
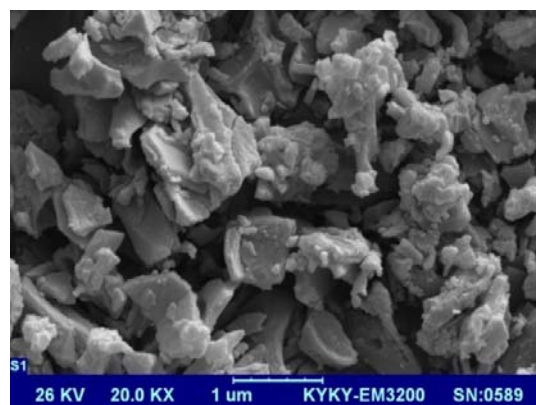
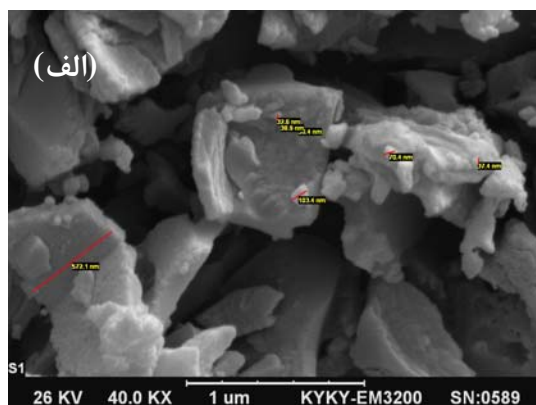
تصاویر SEM کربن فعال عامل دار شده و اصلاح شده با نانوذرات Fe_3O_4 به ترتیب، در شکل‌های ۳ (الف) و (ب) ارائه شده است. بزرگ‌نمایی تصاویر سمت چپ ۴۰۰۰۰ و تصاویر سمت راست ۲۰۰۰۰ برابر است نقاط با رنگ روشن در این تصاویر، قرارگیری ذرات اکسید آهن روی سطح و داخل منافذ کربن فعال را تأیید می‌کنند. نانوذرات Fe_3O_4 کروی شکل و دارای اندازه‌ی تقریبی ۲۰-۴۲ nm هستند.

متوسط اندازه‌ی کریستالی نانوذرات با استفاده از معادله‌ی

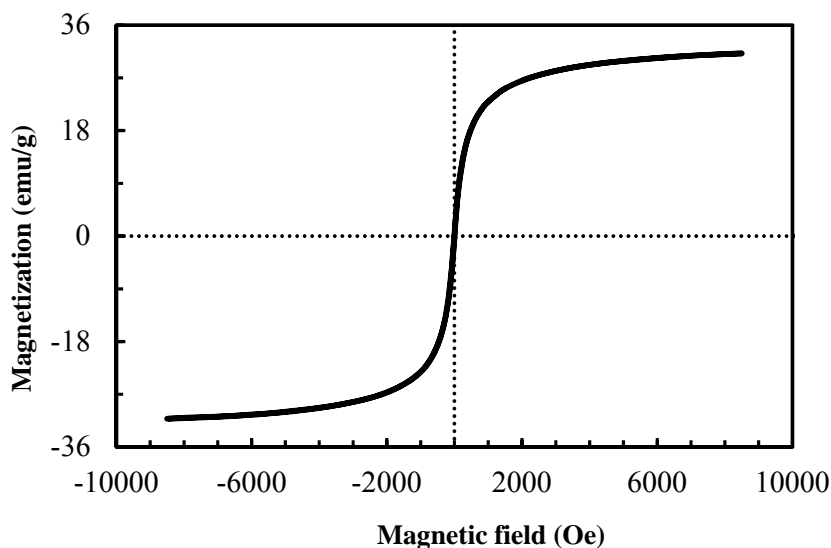
شور:

$$D = \frac{0.9\lambda}{b \cos \Theta} \quad (10)$$

حدود $3/9 \text{ \AA}$ ($0/39 \text{ nm}$) محاسبه شد. در معادله‌ی فوق D اندازه‌ی ذرات (برحسب \AA)، λ طول موج پرتو X ورودی $1/541 \text{ \AA}$ ، b پهنا‌ی پیک مینا در نیمه‌ی ارتفاع است. توجه داشته باشید که متوسط اندازه‌ی کریستالی، متفاوت از اندازه‌ی ذرات مشاهده شده در تصاویر SEM است و مقدار به دست آمده ($0/39 \text{ nm}$) بلورینگی مطلوب نمونه تهیه شده را نشان



شکل ۳: تصاویر SEM (الف) کربن فعال خالص شده (ب) Fe_3O_4 -کربن فعال. بزرگ‌نمایی تصاویر سمت چپ چهار هزار و تصاویر سمت راست بیست هزار



شکل ۴: منحنی مغناطیس VSM برای Fe_3O_4 - کربن فعال.

شبکه‌ی عصبی را برحسب مقادیر تجربی متناظرشان برای داده‌های آموزش (الف)، آزمون (ب)، و اعتبارسنجی (ج) نشان می‌دهد. داده‌هایی که روی خط باشیب واحد (خط $y = x$) قرار گرفته‌اند، داده‌هایی هستند که به طور کاملاً دقیق پیش‌بینی شده است. ضریب همبستگی بالا برای مجموعه داده‌های آزمون 0.98953 با معادله‌ی خط $y = 0.99x + 0.37$ بیانگر آن است که مدل شبکه‌ی عصبی مصنوعی با موفقیت فرایند جذب سطحی رنگزای اکتیورد ۱۹۸ روی نانوکامپوزیت Fe_3O_4 -کربن فعال را توصیف می‌کند. استفاده از پیش‌بینی شبکه‌ی عصبی منجر به حذف آزمایش‌های تکراری در بهبود و درصد حذف می‌شود.

اثر pH

بار سطح جاذب با تغییر pH محلول رنگزا تغییر می‌کند. یون‌های H^+ با گروه‌های عاملی موجود در ساختار مولکولی

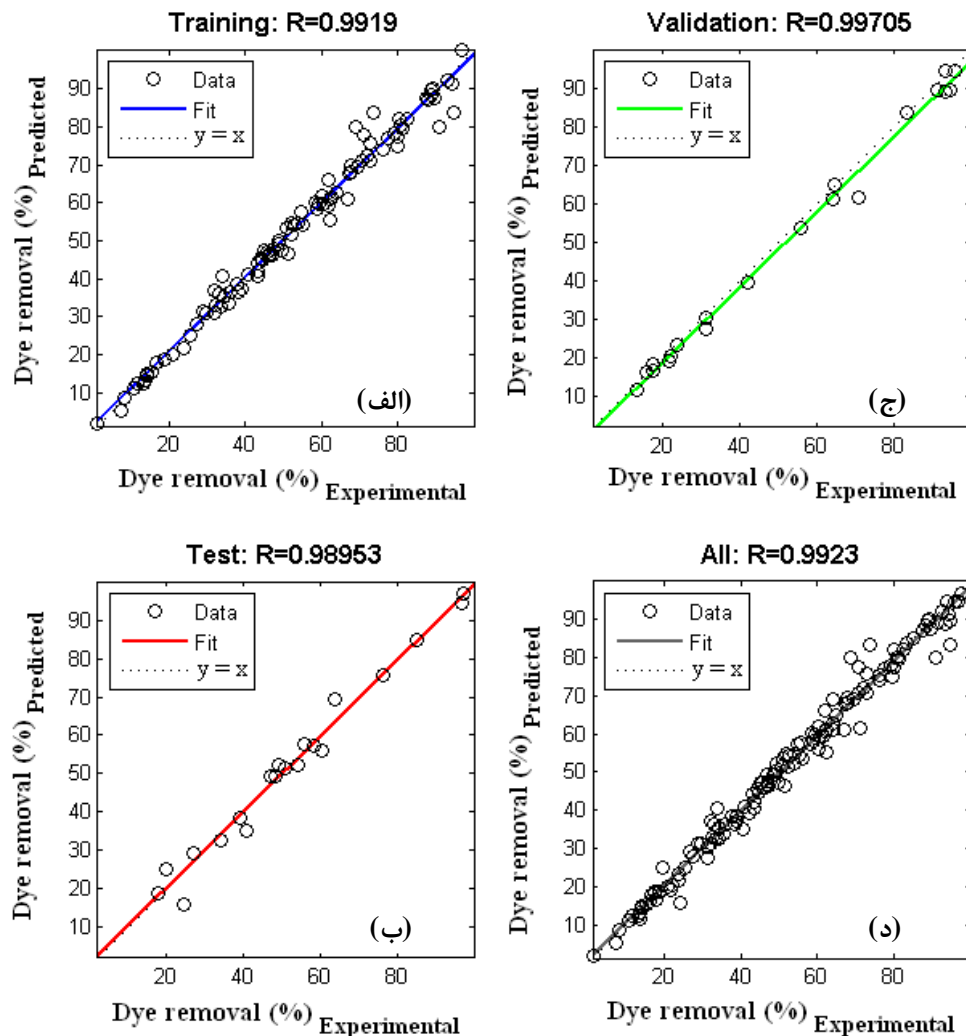
خاصیت مغناطیسی نانوکامپوزیت کامپوزیت Fe_3O_4 - کربن فعال در دمای اتاق با اعمال میدان مغناطیسی $10 \pm$ (کیلو اورستد) بررسی شد. در منحنی هیستریزیس مغناطیسی در شکل ۴، حلقه‌ی هیستریزیس خاصی مشاهده نمی‌شود، همچنین عدم رسیدن مقدار اشباع مغناطیسی (M_s) به حد ثابت، نشان‌دهنده رفتار ابرپارامغناطیس Fe_3O_4 - کربن فعال است. مقدار اشباع مغناطیسی برای Fe_3O_4 - کربن فعال، $31/2 \text{ emu g}^{-1}$ است. این مقدار در مقایسه با مقدار گزارش شده برای نانو بلورهای کلئیدی مگنتیت که $36/94 \text{ emu g}^{-1}$ است^{۲۸}، کمتر می‌باشد. با این وجود، خاصیت مغناطیسی نانو کامپوزیت Fe_3O_4 - کربن فعال سنتز شده برای جداسازی آن از محلول به وسیله‌ی آهن‌ربا کافی است.

نتایج مدل سازی شبکه‌های عصبی

شکل ۵ مقادیر درصد حذف رنگزا پیش‌بینی شده توسط

مورد بررسی قرار گرفت.

جاذب واکنش، و مکان‌های فعال سطح آن را تحت تأثیر قرار می‌دهند.^{۲۹} اثر pH اولیه بر درصد حذف رنگزا در محلول ۲۰ mgL⁻¹ رنگزا با مقدار ۰/۰۴ g جاذب در دمای ۲۸۳ K



شکل ۵: نمودار مقادیر درصد حذف پیش‌بینی شده توسط ANN برحسب مقادیر تجربی متناظر برای (الف) داده‌های آموزش، (ب) آزمون، (ج) اعتبارسنجی، و (د) تمام داده‌ها.

۲۶٪ کاهش می‌یابد. در pH_{pzc} که برای نانوکامپوزیت مغناطیسی کربن فعال-مگنتیت ۶/۴~ است،^{۲۷} سطح جاذب خنثی و بدون بار الکتریکی است. در $pH < pH_{pzc}$ سطح کربن فعال و نانوذرات Fe_3O_4 هردو پروتونه و دارای بار مثبت می-

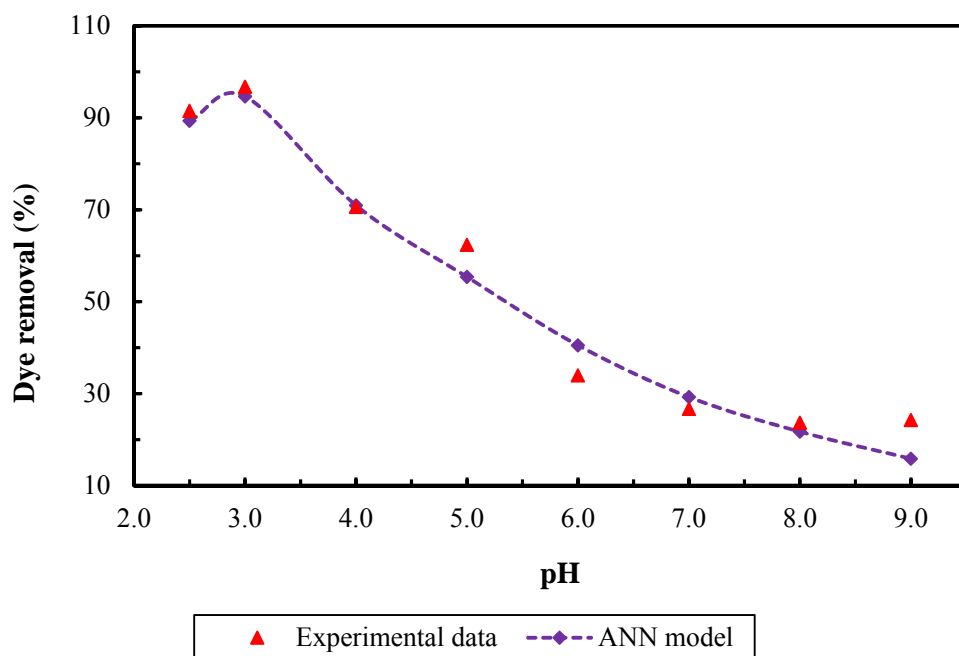
شکل ۶ نشان می‌دهد که درصد حذف رنگزا در pH های اسیدی به مراتب بیش از pH های خنثی و بازی می‌باشد. در pH برابر با ۳ بیش از ۹۵٪ رنگزا از محلول آبی حذف می‌شود، در صورتی که در pH برابر با ۷، درصد حذف به

شوند. بالا بودن بازدهی جذب در $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ به خصوص در pH برابر ۳ می‌تواند به دلیل جاذبه‌ی الکتروستاتیکی میان آنیون‌های با بار منفی رنگزا و سطح دما برای بار مثبت جاذب باشد. اما در $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ ، سطح جاذب دارای بار منفی شده و بنابراین نیروی دافعه‌ی الکتروستاتیکی میان یون‌های با بار منفی ماده‌ی جذب شونده و سطح دارای بار منفی جاذب موجب کاهش مقدار جذب رنگزا شده است.^{۳۰} ماهوی و همکاران وی در حذف ری‌اکتیو رد ۱۹۸ با استفاده از نانولوله‌های کربنی چند دیواره^{۳۱}، کلانتیری و دیگران در کاربرد کامپوزیت کربن فعال دارای نانوذرات Fe_3O_4 برای حذف رنگزای ری‌اکتیو بلو^{۳۲}، و سمرقندی و همکارانش در جذب سطحی ری‌اکتیو رد ۱۹۸ روی کربن فعال و گرافن^{۳۳}، pH اسیدی برابر ۳ را به عنوان بهترین pH در فرایند رنگ بری گزارش کردند. جذب رنگزای آنیونی دایرکت یلو ۱۲ با کربن فعال حاصل از پوسته‌ی نارگیل نیز در pH برابر ۳ به بیشترین مقدار رسید^{۳۴}. در پژوهش حاضر $\text{pH} = ۳$ به عنوان مقدار بهینه برای آزمایش‌های بعدی فرایند جذب سطحی انتخاب شد. مقایسه‌ی خروجی شبکه‌ی عصبی با داده‌های تجربی که به

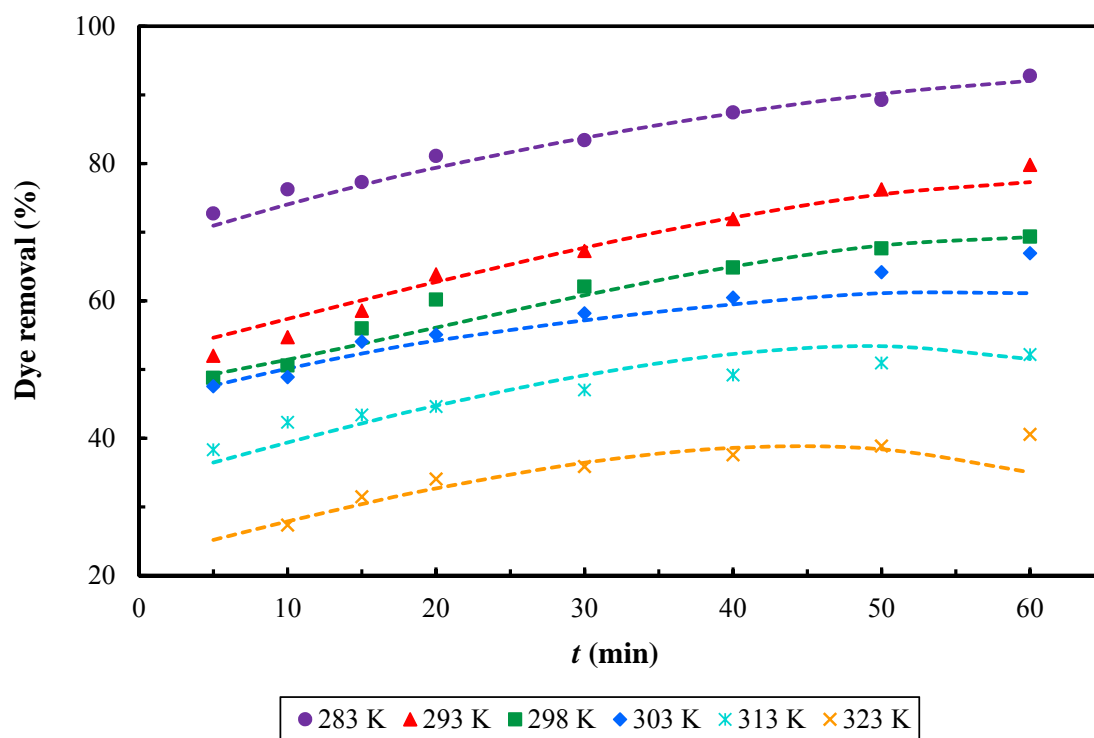
ترتیب، با نماد دایره و مثلث مشخص شده‌اند، کارایی مدل را در پیش‌بینی فرایند حذف رنگزا نشان می‌دهد. توجه داشته باشید که در برخی مقادیر pH به دلیل ناکافی بودن تعداد داده‌های تجربی، شناسایی سیستم و پیش‌بینی نتایج توسط شبکه‌ی عصبی دشوار است.

اثر زمان تماس

در شکل ۷ تأثیر زمان تماس بر درصد حذف رنگزا توسط جاذب در بهترین pH و دماهای مختلف نمایش داده شده است. مطابق شکل در تمام دماها، در ابتدا به دلیل وجود مکان‌های خالی بسیار در سطح جاذب شیب نمودار زیاد است، اما با گذشت زمان و اشغال شدن این مکان‌ها به تدریج از شیب نمودار کاسته می‌شود و سرانجام، فرایند جذب سطحی به تعادل می‌رسد^{۳۵}. روند مشابهی هنگام حذف آنیون فسفات با استفاده از کربن فعال مغناطیسی در مطالعه‌ی دهقانی فرد و همکارانش و نیز حذف رنگزای ری‌اکتیو اورنج با نانوذرات مغناطیسی NiFe_2O_4 ^{۳۶} مشاهده شد^{۳۷}.



شکل ۶: مقایسه‌ی داده‌های تجربی تاثیر pH بر درصد حذف رنگزا با پیش‌بینی شبکه‌ی عصبی. شرایط: دمای اتاق، ۰/۰۴ g نانوکامپوزیت، ۱۰ mL محلول رنگزا با غلظت ۲۰/۰ mg L⁻¹، زمان همزدن ۶۰ min، و دورهمزن ۳۰۰ rpm



بهبودسازی حذف رنگزای آنیونی روی نانوکامپوزیت مغناطیسی Fe_3O_4 -کربن فعال با استفاده از شبکه‌های عصبی مصنوعی

شکل ۷: مقایسه‌ی داده‌های تجربی (نمادهای هندسی) تاثیر زمان تماس بر درصد حذف رنگزا با پیش‌بینی شبکه‌ی عصبی (خط‌چین) در دماهای مختلف. شرایط: $\text{pH}=3$ ، ۱۰ mL محلول رنگزا با غلظت $20/0 \text{ mg L}^{-1}$ ، $0/04 \text{ g}$ نانوجاذب، و دورهمزن ۳۰۰ rpm

۹۰ ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که درصد حذف با افزایش غلظت اولیه‌ی رنگزا به دلیل اشباع شدن کامل مکان‌های فعال جذب کاهش می‌یابد^{۳۹}. لیانگ (Liang) و همکارانش، هنگام مطالعه‌ی اثر غلظت اولیه‌ی رنگزای آنیونی متیل اورنج روی درصد حذف آن با استفاده از NiFe_2O_4 /کربن فعال روند مشابهی را مشاهده کردند^{۴۰}. درصد حذف رنگزای متیل اورنج در غلظت اولیه‌ی 100 mg L^{-1} برابر ۹۸٪ بود که با افزایش غلظت آن به 700 mg L^{-1} به حدود ۷۴٪ کاهش یافت. تحقیق کلاتتری و دیگران نیز که با استفاده از جاذب کربن فعال دارای نانوذرات Fe_3O_4 انجام شد، نشان داد که افزایش غلظت اولیه‌ی رنگزای ری‌اکتیو بلو از 50 mg L^{-1} به 300 mg L^{-1} منجر به کاهش درصد حذف رنگزا از ۹۶٪ به ۶۰٪ می‌شود^{۳۲}.

شکل ۸ همچنین نشان می‌دهد که کاهش دما موجب افزایش درصد حذف می‌شود.

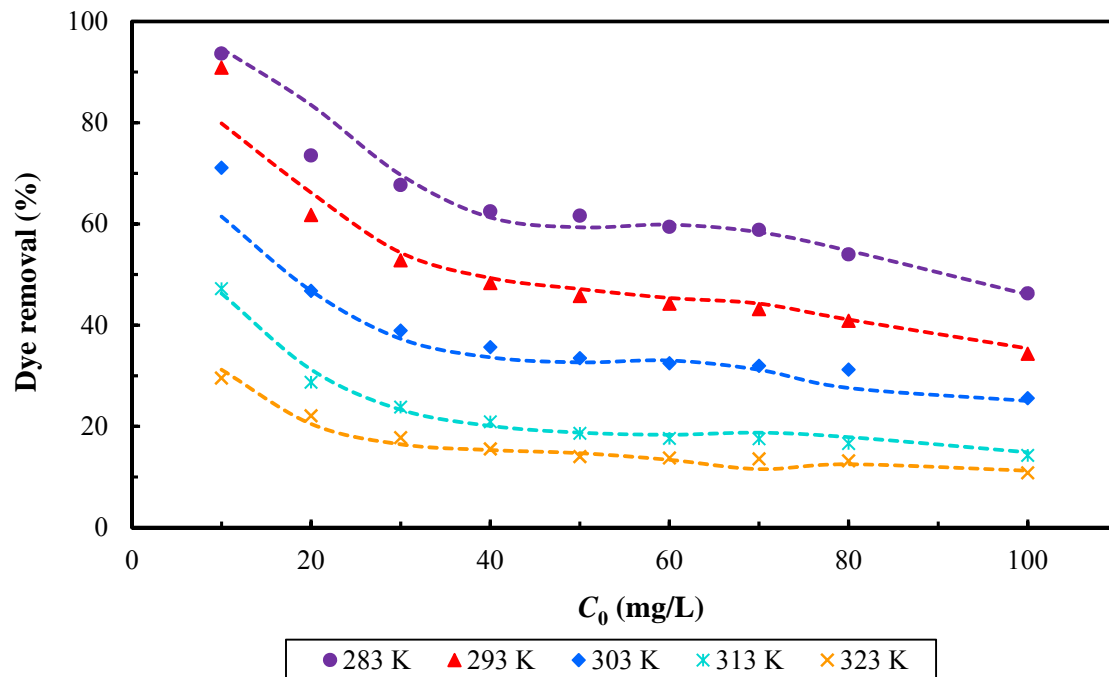
توافق موجود میان پیش‌بینی‌های مدل ANN (خط چین) با داده‌های تجربی در شکل ۷ (نمادهای هندسی) نشان دهنده-ی کارایی مدل در شناسایی سیستم و شبیه‌سازی فرایند رنگبری است.

کاهش درصد حذف با افزایش دما در شکل ۷ بیانگر گرماده بودن فرایند است. افزایش دما، از یک سو، موجب تضعیف پیوندهای میان رنگزا و مکان‌های اتصال جاذب می‌شود. از سوی دیگر، حلالیت رنگزا را افزایش می‌دهد. در نتیجه، نیروهای برهم‌کنش میان حلال و حل‌شونده قوی‌تر از نیروهای برهم‌کنش میان حلال و جاذب می‌شود و جذب حل‌شونده توسط جاذب دشوارتر می‌شود. مدرکیان و همکاران وی در بررسی حذف رنگزاهای آنیونی کنگورد و ری-اکتیو بلو با استفاده از کربن فعال مغناطیسی^{۳۷} و کاکاوندی و دیگران در مطالعه‌ی حذف آنیلین با استفاده از نانوکامپوزیت مذکور^{۳۸} جذب را فرایندی وابسته به دما و گرماده گزارش کردند.

شکل ۷ همچنین نشان می‌دهد که پیش‌بینی‌های شبکه‌ی عصبی (خط چین) سازگاری مطلوبی با داده‌های تجربی (نمادهای هندسی) دارد.

اثر غلظت اولیه‌ی رنگزا

در شکل ۸ تاثیر غلظت اولیه‌ی رنگزا بر درصد حذف رنگزا از محلول آبی در دماهای مختلف و زمان تماس min

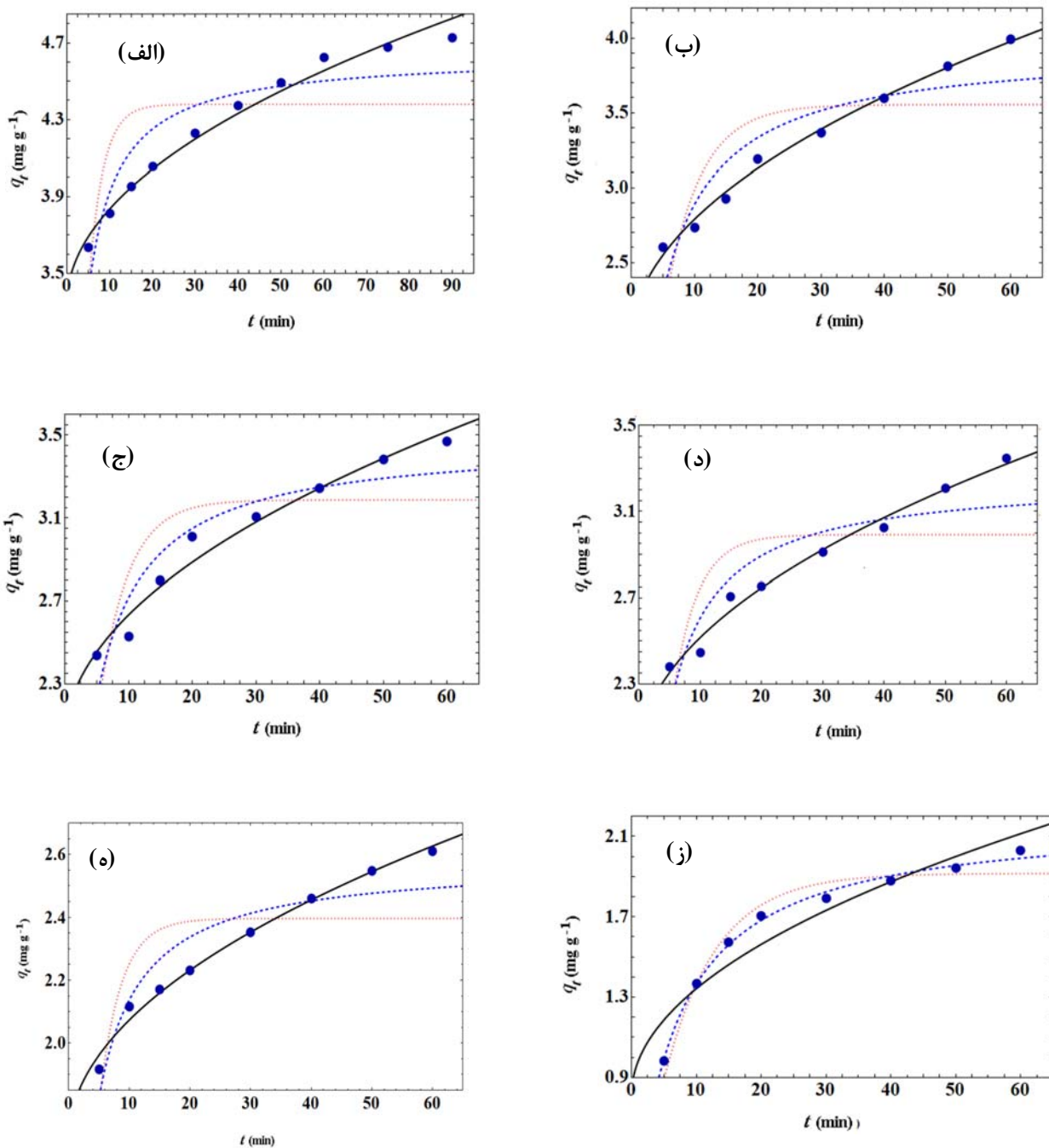


شکل ۸: مقایسه‌ی داده‌های تجربی (نمادهای هندسی) تاثیر غلظت اولیه‌ی بر درصد حذف رنگزا با پیش‌بینی شبکه‌ی عصبی (خط‌چین) در دماهای مختلف. شرایط: pH=3، ۱۰ mL محلول رنگزا، زمان همزدن ۹۰ min، ۰/۰۴ g نانوکامپوزیت، و دورهمزن ۳۰۰ rpm

سینتیک جذب سطحی

مدل‌های سینتیک شبه مرتبه‌ی اول، شبه مرتبه‌ی دوم، و نفوذ درون-ذره‌ای (معادلات ۳-۵) برای برازش داده‌های تجربی جذب رنگزا روی کامپوزیت Fe_3O_4 - کربن فعال به روش غیرخطی و با استفاده از نسخه‌ی ۹/۰ نرم افزار متمتیکا (Mathematica) به کار برده شد.

جدول ۴ پارامترهای سینتیک و ضرایب همبستگی حاصل از برازش (Correlation coefficients) مدل‌ها با داده‌های تجربی در دماهای ۲۸۳ K - ۳۲۳ K و شکل ۹ نمودارهای مدل‌های سینتیک جذب سطحی رنگزا را نشان می‌دهد.



شکل ۹: نمودار غیرخطی مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه‌ی اول (نقطه چین)، شبه مرتبه‌ی دوم (خط چین)، و نفوذ درون-ذره‌ای (خط تیره) برای فرایند جذب رنگزا روی نانوکامپوزیت Fe₃O₄ - کربن فعال در دماهای (الف) ۲۸۳ K، (ب) ۲۹۳ K، (ج) ۳۰۳ K، (د) ۳۱۳ K، (ه) ۳۱۳ K و (ز) ۳۲۳ K

جدول ۴: پارامترهای شکل‌های غیرخطی مدل‌های سینتیکی برای فرایند جذب سطحی رنگزای روی نانوکامپوزیت Fe_3O_4 - کربن فعال در دماهای مختلف*

Kinetics models	Parameters	Temperature (K)					
		283	293	298	303	313	323
Pseudo-first order	$k_1 (\text{min}^{-1})$	0.3017	0.1598	0.2198	0.2492	0.2806	0.1249
	$q_{e,\text{cal}} (\text{mg g}^{-1})$	4.3795	3.68	3.19	2.99	2.40	1.92
	R^2	0.9960	0.9908	0.9944	0.9935	0.9961	0.9985
Pseudo- second order	$k_2 (\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$	0.1182	0.0592	0.1028	0.1234	0.1880	0.0752
	$q_{e,\text{cal}} (\text{mg g}^{-1})$	4.6386	4.06	3.48	3.25	2.58	2.19
	R^2	0.9987	0.9961	0.9982	0.9975	0.9988	0.9998
Intraparticle diffusion	$k_i (\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2})$	0.1568	0.2407	0.1930	0.1757	0.1207	0.1682
	$C (\text{mg g}^{-1})$	3.3406	2.0462	2.0232	1.9601	1.6920	0.8104
	R^2	0.9999	0.9996	0.9996	0.9998	0.9999	0.9961
	$q_{e,\text{exp}} (\text{mg g}^{-1})$	4.62	3.99	3.38	3.21	2.55	1.94

* شرایط: pH=۳، ۱۰ mL محلول رنگزا با غلظت $20/0 \text{ mg L}^{-1}$ ، $0/04 \text{ g}$ نانوکامپوزیت

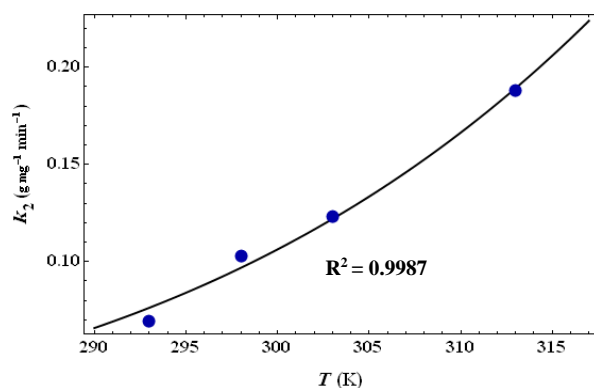
ضریب همبستگی آن برابر $0/9987$ است. بزرگی انرژی فعال‌سازی، معیار تعیین ماهیت جذب سطحی است. جذب سطحی به دو صورت می‌تواند رخ دهد: فیزیکی و شیمیایی، جذب فیزیکی حاصل از نیروهای بسیار ضعیف واندروالسی، به آسانی برگشت پذیر و دارای انرژی فعال‌سازی پایین $0-50 \text{ KJ mol}^{-1}$ است. در صورتی که جذب شیمیایی، گرینشی، برگشت ناپذیر و با تشکیل پیوندهای شیمیایی قوی همراه است؛ لذا به انرژی فعال‌سازی بالاتری $50-800 \text{ KJ mol}^{-1}$ نیاز دارد^{۴۴-۴۲،۳۹}. مقدار E_a برای جذب رنگزای روی سطح نانوجاذب برابر $36/4 \text{ KJ mol}^{-1}$ و در محدوده‌ی جذب فیزیکی است. انرژی فعال‌سازی برای جذب رنگزای اسید رد ۸۸ به وسیله‌ی نانوذرات مغناطیسی فریت روی ($\text{Zn Fe}_2\text{O}_4$) دارای ساختار اسپینل KJ mol^{-1} $37/5$ گزارش شده است^{۴۵}.

ایزوترم جذب سطحی

در این پژوهش، ایزوترم‌های دو - پارامتری لانگمویر و فروندلیچ (معادلات ۷ و ۸) برای برازش داده‌های تعادلی آزمایش و تعیین حداکثر ظرفیت جذب به کار برده شدند.

مقادیر ضرایب همبستگی برای مدل شبه مرتبه‌ی دوم و نفوذ درون-ذره‌ای برای تمام دماها به یکدیگر نزدیک و بیش از ضریب همبستگی برای مدل سینتیکی شبه مرتبه‌ی اول است. این امر نشان می‌دهد فرایند رنگبری با هر دو مدل مذکور به خوبی توصیف می‌شود. در سال 2012 مدرکیان و دیگران سینتیک جذب سطحی هفت رنگزای آنیونی با نانوذرات مگنتیت نشانده شده روی تفاله‌ی چای را بررسی کردند و مدل سینتیکی فرایند جذب را شبه مرتبه‌ی دوم گزارش کردند^{۴۱}. سمرقندی و همکارانش نیز در سال 2017 مدل سینتیکی شبه مرتبه‌ی دوم را برای توصیف جذب سطحی ری‌اکتیو رد ۱۹۸ روی کربن فعال و گرافن مناسب دانستند^{۳۳}. مطابق جدول ۴، همچنین با افزایش دما تا 323 K ، ظرفیت جذب کاهش می‌یابد. این امر مشخصه‌ی یک فرایند گرما ده است.

انرژی فعال‌سازی برای جذب سطحی رنگزای روی نانوکامپوزیت مغناطیسی Fe_3O_4 - کربن فعال با استفاده از ثابت‌های سرعت محاسبه شده برای مدل سینتیکی شبه مرتبه‌ی دوم در دمای $283-323 \text{ K}$ (جدول ۴) بر طبق معادله‌ی آرینوس (معادله‌ی ۶) به دست آمد. شکل ۱۰ نمودار غیرخطی ثابت سرعت k_2 بر حسب T را نشان می‌دهد که



شکل ۱۰: نمودار آرنیوس برای فرایند جذب سطحی رنگزا روی نانوکامپوزیت Fe_3O_4 - کربن فعال. شرایط: pH=۳، ۱۰ mL محلول رنگزا با غلظت mg L^{-1} ۲۰/۰، ۰/۰۴ g نانوکامپوزیت

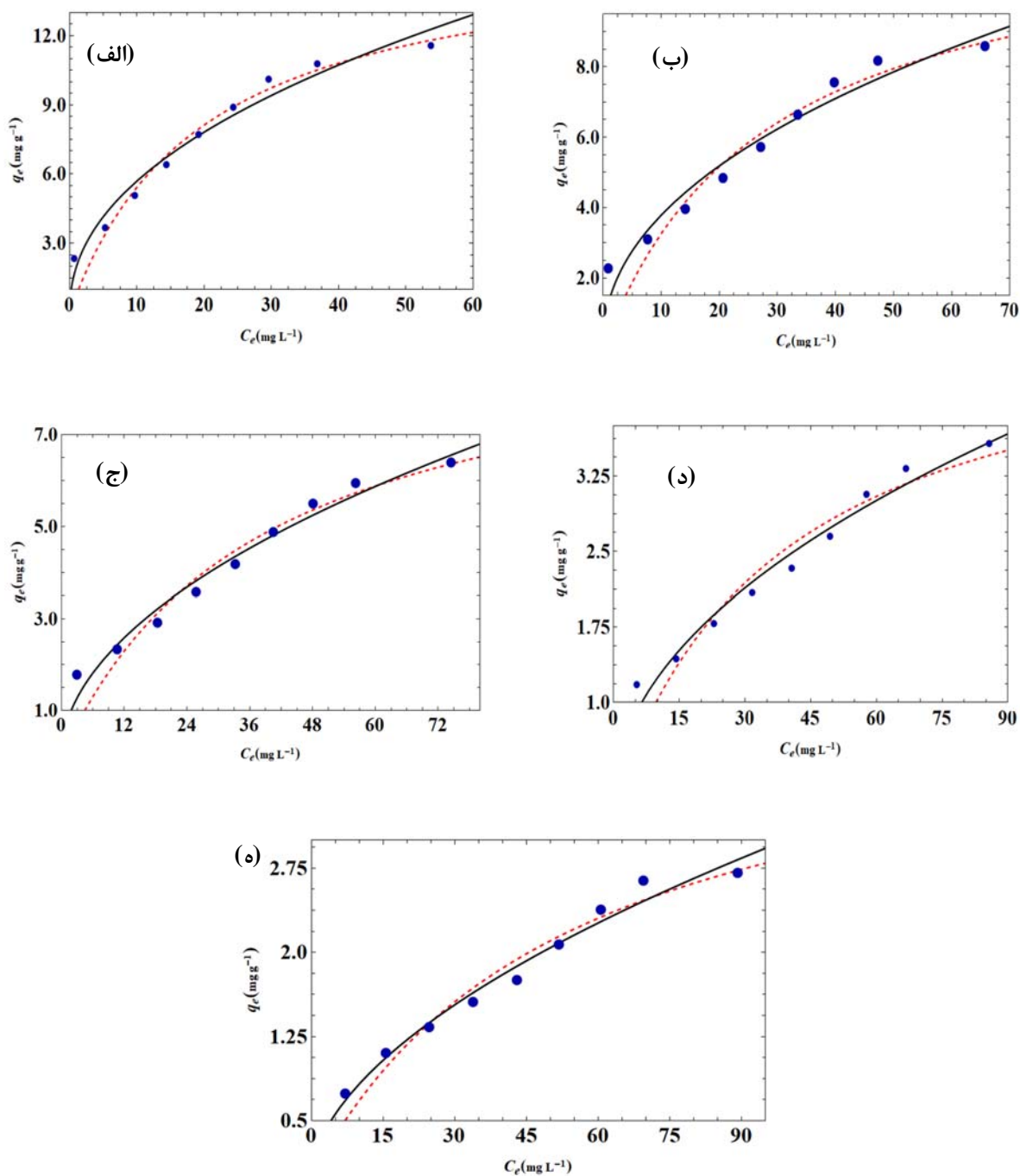
توصیف می‌شود. این امر نشان می‌دهد که جذب رنگزا در مکان‌های ناهمگن جاذب به صورت چند لایه رخ می‌دهد. سان (Sun) و همکارانش در سال ۲۰۱۳ جذب سطحی رنگزاهای ری‌اکتیو روی کربن فعال را مطالعه کردند و مدل ایزوترم فروندلیچ را برای توصیف فرایند جذب سطحی مناسب دانستند^{۴۶}. کیلیک (Kılıç) و دیگران نیز در سال ۲۰۱۷ نشان دادند که حذف رنگزای دیسپرس بلو با استفاده از کربن فعال تهیه شده از نوعی گیاه از مدل ایزوترم فروندلیچ پیروی می‌کند^{۴۷}.

به دلیل خطای ذاتی موجود در رگرسیون خطی، انطباق نتایج تجربی با مدل‌های نظری فوق به روش غیرخطی صورت گرفت. مقادیر پارامترهای ایزوترمی و ضرایب همبستگی (R^2) محاسبه شده با استفاده از مدل‌های فوق در دماهای ۲۸۳ - ۳۲۳ K در جدول ۵ آمده است. شکل ۱۰ ایزوترم جذب سطحی جذب سطحی رنگزا روی نانوکامپوزیت Fe_3O_4 - کربن فعال نشان می‌دهد. از مقایسه‌ی ضرایب همبستگی (R^2) داده شده در جدول ۵ و نمودارهای نشان داده شده در شکل ۱۰ می‌توان دریافت که جذب سطحی رنگزای Fe_3O_4 - کربن فعال با مدل ایزوترم فروندلیچ بهتر

جدول ۵: پارامترهای شکل‌های غیرخطی مدل‌های ایزوترم برای فرایند جذب سطحی رنگزا روی نانوکامپوزیت Fe_3O_4 - کربن فعال در دماهای مختلف*

Isotherm models	Parameters	Temperature (K)				
		283	293	303	313	323
Langmuir	q_m (mg g ⁻¹)	16.40	12.4041	9.6238	5.0215	4.4026
	K_L (L mg ⁻¹)	0.0489	0.0356	0.0261	0.02573	0.0183
	R_L	0.1697	0.2191	0.2766	0.2799	0.3534
	R^2	0.9918	0.9868	0.9899	0.9912	0.9951
Freundlich	K_F (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} g ⁻¹)	1.9628	1.3313	0.7308	0.4009	0.2276
	n	2.1680	2.2042	1.9652	2.0320	1.7828
	R^2	0.9940	0.9936	0.9965	0.9971	0.9974

* شرایط: pH=۳، ۱۰ mL محلول رنگزا، ۰/۰۴ g نانوکامپوزیت، زمان تماس ۹۰ دقیقه



شکل ۱۱: پارامترهای شکل‌های غیرخطی مدل‌های ایزوترم لانگمویر (خط چین) و فروندلیچ (خط تیره) برای فرایند جذب سطحی رنگزای روی نانوکامپوزیت Fe_3O_4 - کربن فعال در دماهای (الف) ۲۸۳ K، (ب) ۲۹۳ K، (ج) ۳۰۳ K، (د) ۳۱۳ K، (هـ) ۳۲۳ K

پارامترهای ترمودینامیکی جذب سطحی

آنتروپی، آنتالپی و انرژی آزاد گیبس برای پیش بینی ماهیت فرایند جذب سطحی و بررسی امکان پذیر بودن آن به کار می روند. انرژی آزاد گیبس به صورت زیر با دما تغییر می‌کند:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (11)$$

همچنین تغییرات انرژی آزاد گیبس را می‌توان با استفاده از ثابت لانگمویر $K_L(L/g)$ محاسبه کرد:

$$\Delta G = -RT \ln(K_L) \quad (12)$$

با قرار دادن ΔG از معادله‌ی ۱۱ در معادله‌ی ۱۲ می‌توان نوشت:

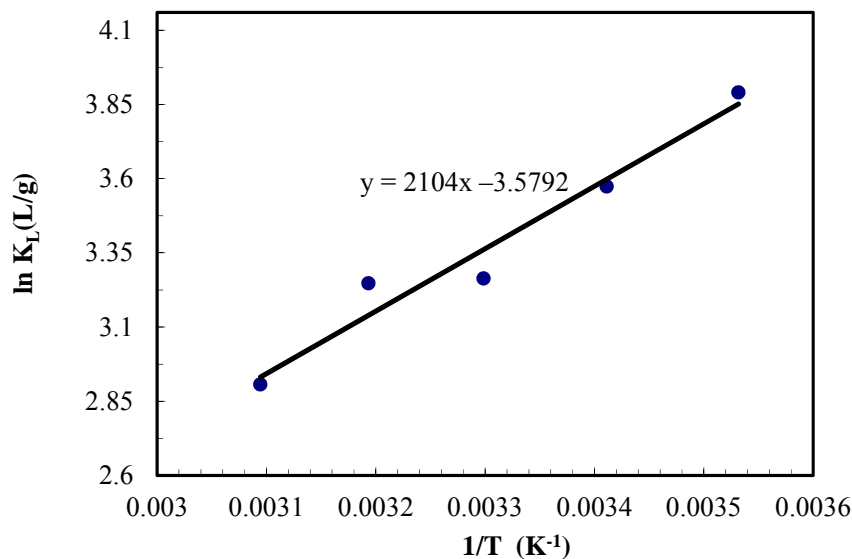
$$\ln(K_L) = \left(-\frac{\Delta H}{R}\right)\frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R} \quad (13)$$

با رسم نمودار $\ln(K_L)$ برحسب $1/T$ مطابق شکل ۱۲ یک خط راست با شیب $-\Delta H/R$ و عرض از مبدا $\Delta S/R$ به دست می‌آیند. مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه شده در جدول ۶ ارائه شده است.

مطابق جدول ۵ مقادیر پارامتر تعادلی R_L برای جذب سطحی رنگزا روی جاذب در تمام دماها در محدوده‌ی صفر تا یک قرار دارد. بنابراین، فرایند جذب مطلوب است.

مقدار ثابت ناهمگنی سطح n در مدل فروندلیچ نیز برای جذب نامطلوب کمتر از یک است، و برای جذب مطلوب در محدوده‌ی ۱ تا ۱۰ قرار دارد^{۳۰}. مقدار n در جدول ۵ برای Fe₃O₄ - کربن فعال بیش از یک به دست آمد که تایید دیگری بر مناسب بودن جذب سطحی رنگزا، روی جاذب مورد بررسی است.

مطابق جدول ۵، مقادیر حداکثر ظرفیت جذب جاذب، q_{max} ، در مدل لانگمویر از $16/4 \text{ mg g}^{-1}$ در 283 K به 283 K در $4/4 \text{ g}^{-1}$ کاهش می‌یابد. این نتیجه تأیید می‌کند که فرایند جذب رنگزا روی نانوکامپوزیت مغناطیسی گرماده است و با افزایش دما، تعداد مکان‌های فعال جذب کاهش می‌یابد.



شکل ۱۲: نمودار وانت هوف برای فرایند جذب سطحی رنگزا روی نانوکامپوزیت Fe₃O₄ - کربن فعال. شرایط: pH=۳، ۱۰ mL محلول رنگزا، ۰/۰۴ g نانوکامپوزیت، و زمان همزدن ۹۰ min

جدول ۶: پارامترهای ترمودینامیکی برای فرایند جذب سطحی رنگزا روی نانوکامپوزیت Fe_3O_4 - کربن فعال *

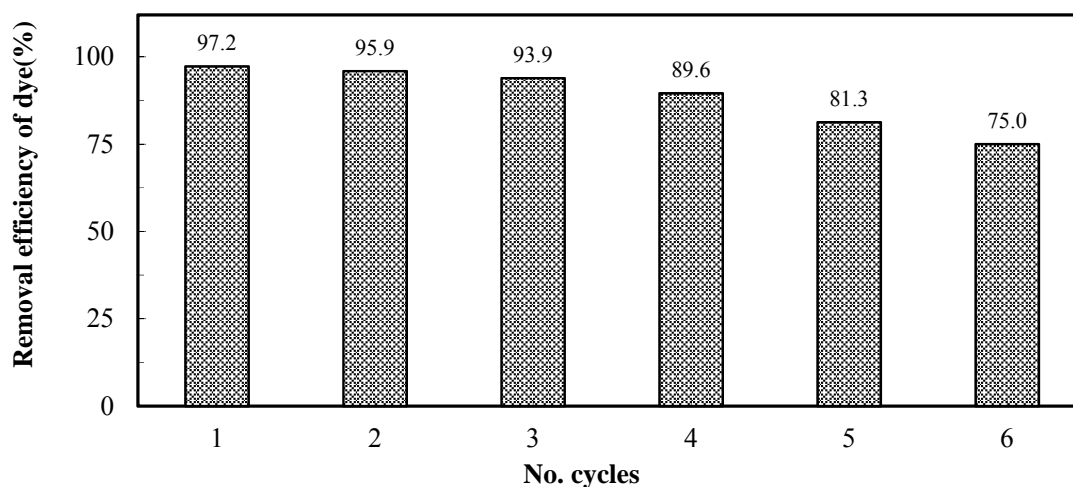
Temperature (K)	ΔH (kJ mol^{-1})	ΔS ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)	$T \Delta S$ (kJ mol^{-1})	ΔG (kJ mol^{-1})
283.15			-8.4258	-9.0668
293.15			-8.7234	-8.7692
303.15	-17.4927	-29.7575	-9.0210	-8.4717
313.15			-9.3186	-8.1741
323.15			-9.6161	-7.8765

* شرایط: pH=3، ۱۰ mL محلول رنگزا، ۰/۰۴ g نانوکامپوزیت، و زمان تماس ۹۰ min

بازیابی جاذب

قابلیت بازیابی جاذب یکی از ویژگی‌های بسیار مهم آن است و به ویژه از دیدگاه اقتصادی و مقرون به صرفه بودن استفاده از جاذب در حذف مواد رنگزا بسیار حائز اهمیت است. شکل ۱۳ نشان می‌دهد که پس از شش بار شستشوی نانوکامپوزیت Fe_3O_4 - کربن فعال توسط محلول متانول به عنوان شوینده (eluant) و استفاده‌ی مجدد آن، درصد حذف رنگزا همچنان بالاتر از ۷۰٪ است. بنابراین، نانوکامپوزیت قابلیت بازیابی داشته و می‌تواند در فرایند جذب رنگزا به دفعات استفاده شود.

مقدار منفی ΔG بیانگر امکان پذیر و خود به خودی بودن فرایند جذب رنگزا است. به طور کلی ΔG جذب سطحی فیزیکی کمتر از جذب سطحی شیمیایی است، ΔG در فرایند جذب سطحی فیزیکی بین -20 تا -10 kJ mol^{-1} ، و در فرایند جذب شیمیایی در محدوده‌ی -20 تا -80 kJ mol^{-1} تغییر می‌کند^{۴۵،۴۸}. تغییر انرژی آزاد گیبس برای فرایند جذب سطحی رنگزا روی نانوکامپوزیت Fe_3O_4 - کربن فعال بیانگر جذب سطحی فیزیکی در دماهای مورد بررسی است (جدول ۶). مقادیر منفی ΔS بازتاب کاهش بی نظمی در مرز مشترک جامد-مایع در طول جذب است. مقدار منفی ΔH ماهیت جذب را گرماده پیش‌بینی می‌کند.



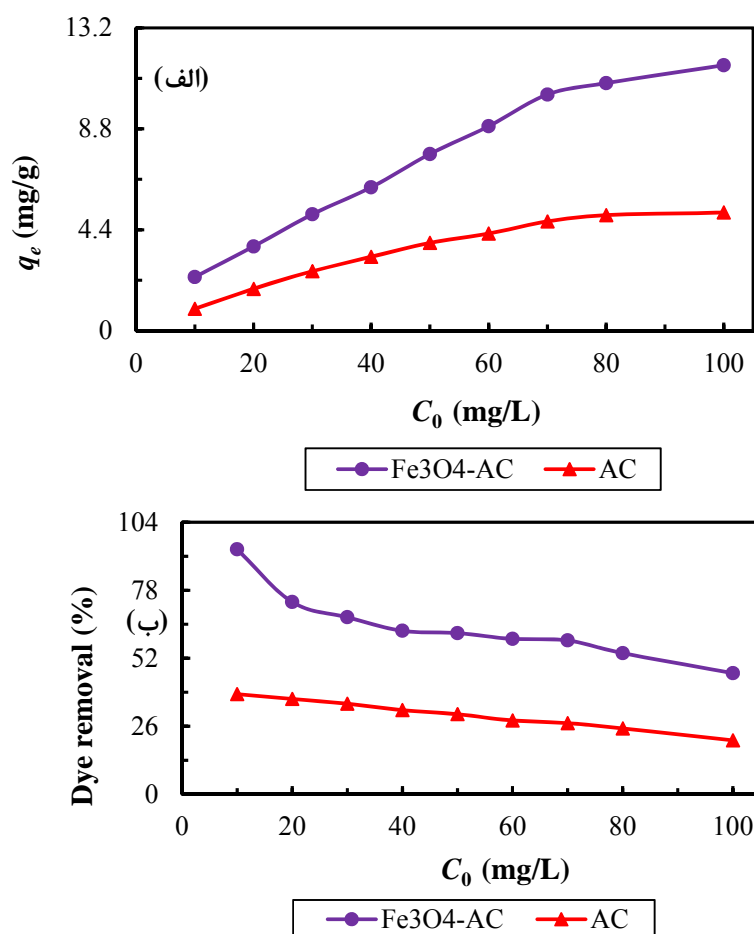
شکل ۱۳: درصد حذف ماده‌ی رنگزا با استفاده از نانوکامپوزیت Fe_3O_4 - کربن فعال با شش بار چرخه‌ی جذب و واجذب. شرایط: دمای اتاق، pH=3، ۱۰ mL محلول رنگزا با غلظت 20 mg L^{-1} ، ۰/۰۴ g جاذب، و زمان همزدن ۶۰ min

مقایسه‌ی ظرفیت کربن فعال خالص و

نانوکامپوزیت Fe_3O_4 - کربن فعال در جذب رنگزا

برای بررسی تأثیر اصلاح کربن فعال با نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 بر فرایند حذف رنگزا، آزمایش جذب سطحی در دمای 283 K ، $\text{pH}=3$ ، 10 mL محلول رنگزا، و زمان تماس 90 min با 0.04 g کربن فعال خالص نیز انجام شد. شکل‌های ۱۳ (الف) و (ب) تغییرات ظرفیت جذب و درصد حذف ماده‌ی رنگزا را بر حسب غلظت اولیه‌ی آن برای هر دو جاذب نشان می‌دهد. با مقایسه‌ی شکل‌های ۱۴ (الف) و (ب) در می‌یابیم که با استفاده از کربن فعال خالص ظرفیت

جذب و درصد حذف رنگزا با غلظت 10 mg L^{-1} برابر 1.0 mg g^{-1} و 3.8% است که پس از اصلاح آن با نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 ، به 2.3 mg g^{-1} و 95% افزایش می‌یابد. در غلظت 100 mg L^{-1} رنگزا، ظرفیت جذب و درصد حذف برای کربن فعال خالص به ترتیب 5.2 mg g^{-1} و 21% و برای نانوکامپوزیت Fe_3O_4 - کربن فعال 11.6 mg g^{-1} و 46% بدست می‌آید. بنابراین اصلاح مغناطیسی کربن فعال نه تنها به جداسازی سریع و آسان آن از نمونه‌های آبی کمک می‌کند، بلکه با افزایش ظرفیت جذب رنگزای بیشتری را از محلول حذف می‌کند.



شکل ۱۴: مقایسه‌ی ظرفیت جذب و درصد حذف ماده‌ی رنگزا با استفاده از کربن فعال خالص و نانوکامپوزیت Fe_3O_4 - کربن فعال. شرایط: دمای اتاق، $\text{pH}=3$ ، 10 mL محلول رنگزا، 0.04 g جاذب، و زمان همزدن 90 min

جدول ۷: مقایسه‌ی ویژگی‌های $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AC}$ با سایر جاذب‌ها

Adrbent	Adsorbate	pH	Initial dye concentration (mg L ⁻¹)	q_{\max} (mg g ⁻¹)	Ref.
Fe_3O_4 - activated carbon	Reactive Red 198	3.0	10-100	16.40	This study
Activated carbon	Reactive Red 198	3.0	10-100	5.20	This study
<i>Moringa peregrina</i> ash	Readier Red 198	2.0	10-150	13.61	[49]
<i>Moringa peregrina</i> ash	Methyl Orange	2.0	10-150	15.43	[49]
Tannery sludge developed activated carbon	Reactive Red 31	2.0	10-60	39.37	[50]
Tannery sludge developed activated carbon	Reactive Red 2	2.0	10-60	55.87	[50]
Zeolite from fly ash-iron oxide	Reactive Orange 16	pH-independent	5-11	1.06	[51]
Magnetic graphene oxide	Orange G	2.0	10-150	20.85	[52]
Activated carbon of thespesia populneapods	Orange G	Not cited	5-25	9.13	[53]
Graphene oxide	Direct Red 23	3.0	10-50	15.3	[54]
Activated carbon prepared from coir pith	Congo Red	4.0	20-80	6.7	[55]

رنگی آنیونی مانند ری‌اکتیورد ۱۹۸ به شمار می‌رود.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوکامپوزیت Fe_3O_4 -کربن فعال سنتز شد و ساختار بلوری و ویژگی‌های سطحی آن با تکنیک‌های XRD و SEM مورد تأیید قرار گرفت. بررسی کارایی جاذب سنتز شده برای حذف رنگزای ری‌اکتیورد ۱۹۸ از محلول آبی نشان داد که در شرایط بهینه‌ی pH برابر با ۳، مقدار ۰/۰۴ نانوجاذب، زمان تماس ۶۰ min، و دمای ۲۸۳ K درصد حذف به بیش از ۹۵٪ می‌رسد. تأثیر متغیرهای مختلف بر فرایند حذف رنگزا با استفاده از یک شبکه‌ی عصبی مصنوعی پس انتشار پیش‌خور سه لایه‌ای با الگوریتم آموزش لونیبرگ-مارکواردت پیش‌بینی شد. مقایسه‌ی خروجی شبکه و داده‌های تجربی نشان داد که شبکه‌ی عصبی طراحی شده از اعتبار مطلوبی برای مدل‌سازی حذف رنگزای آنیونی به وسیله‌ی

مقایسه‌ی عملکرد نانوکامپوزیت Fe_3O_4 - کربن فعال با سایر جاذب‌ها

حداکثر ظرفیت جاذب، q_{\max} ، نانوکامپوزیت Fe_3O_4 - کربن فعال محاسبه شده از ایزوترم لانگمویر در جدول ۷ با مقادیر q_{\max} سایر جاذب‌ها برای جذب سطحی چند رنگزای آنیونی مقایسه شده است. تفاوت میان ظرفیت‌های جذب علاوه بر آنکه به ساختار جاذب، مورفولوژی، مساحت سطح، و گروه‌های عاملی جاذب وابسته است، به نوع رنگزا، اندازه‌ی آن، غلظت و حجم محلول رنگزا نیز وابسته است. از این رو، مقایسه با استفاده از مقالاتی که شرایط آزمایش‌های جذب سطحی در آنها تقریباً مشابه کار حاضر باشد، انجام شده است. Fe_3O_4 - کربن فعال در مقایسه سایر جاذب‌ها به دلیل سادگی و کم هزینه بودن روش تهیه و همچنین خواص مغناطیسی ویژه که منجر به جداسازی سریع و آسان آن از نمونه‌های آبی می‌شود، جاذب مناسبی برای حذف الاینده‌های

Fe_3O_4 -کربن فعال می‌تواند به عنوان یک جاذب کارآمد و ارزان برای حذف موثر مواد رنگزا از محلول آبی به کار رود.

نانوکامپوزیت مغناطیسی برخوردار است. داده‌های تجربی سینتیکی با مدل سینتیکی درون-ذره‌ای و داده‌های تجربی تعادلی با مدل ایزوترم فروندلیچ مطابقت بیشتری داشتند.

References

- Gupta, V. K. & Suhas. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *J. Environ. Manage.* 90, 2313–2342 (2009).
- Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S. & Ang, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 209, 172–184 (2014).
- Adegoke, K. A. & Bello, O. S. Dye sequestration using agricultural wastes as adsorbents. *Water Resour. Ind.* 12, 8–24 (2015).
- Tan, K. B. *et al.* Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms. *Sep. Purif. Technol.* 150, 229–242 (2015).
- Srinivasan, A. & Viraraghavan, T. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review. *J. Environ. Manage.* 91, 1915–1929 (2010).
- Dubey, S., Banerjee, S., Upadhyay, S. N. & Sharma, Y. C. Application of common nano-materials for removal of selected metallic species from water and wastewaters: A critical review. *J. Mol. Liq.* 240, 656–677 (2017).
- Santhosh, C. *et al.* Role of nanomaterials in water treatment applications: A review. *Chem. Eng. J.* 306, 1116–1137 (2016).
- Smith, S. C. & Rodrigues, D. F. Carbon-based nanomaterials for removal of chemical and biological contaminants from water: A review of mechanisms and applications. *Carbon N. Y.* 91, 122–143 (2015).
- Gupta, V. K. & Saleh, T. A. Sorption of pollutants by porous carbon, carbon nanotubes and fullerene- An overview. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, 2828–2843 (2013).
- Siddiqui, S. I. & Chaudhry, S. A. Iron oxide and its modified forms as an adsorbent for arsenic removal: A comprehensive recent advancement. *Process Saf. Environ. Prot.* 111, 592–626 (2017).
- Sivashankar, R., Sathya, A. B., Vasantharaj, K. & Sivasubramanian, V. Magnetic composite an environmental super adsorbent for dye sequestration – A review. *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.* 1, 36–49 (2014).
- Gómez-Pastora, J., Bringas, E. & Ortiz, I. Recent progress and future challenges on the use of high performance magnetic nano-adsorbents in environmental applications. *Chem. Eng. J.* 256, 187–204 (2014).
- Su, C. Environmental implications and applications of engineered nanoscale magnetite and its hybrid nanocomposites: A review of recent literature. *J. Hazard. Mater.* 322, 48–84 (2017).
- Adeleye, A. S. *et al.* Engineered nanomaterials for water treatment and remediation: Costs, benefits, and applicability. *Chem. Eng. J.* 286, 640–662 (2016).
- Ghaedi, A. M. & Vafaei, A. Applications of artificial neural networks for adsorption removal of dyes from aqueous solution: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 245, 20–39 (2017).
- Noroozi, B. & Sorial, G. A. Applicable models for multi-component adsorption of dyes: A review. *J. Environ. Sci.* 25, 419–429 (2013).
- Yetilmezsoy, K. & Demirel, S. Artificial neural network (ANN) approach for modeling of Pb(II) adsorption from aqueous solution by Antep pistachio (*Pistacia Vera L.*) shells. *J. Hazard. Mater.* 153, 1288–1300 (2008).
- Yang, Y., Lin, X., Wei, B., Zhao, Y. & Wang, J. Evaluation of adsorption potential of bamboo biochar for metal-complex dye: equilibrium, kinetics and artificial neural network modeling. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 11, 1093–1100 (2014).
- Dil, E. A. *et al.* Application of artificial neural network and response surface methodology for the removal of crystal violet by zinc oxide nanorods loaded on activate carbon: kinetics and equilibrium study. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 59, 210–220 (2016).
- Ramazanpour Esfahani, A., Hojati, S., Azimi, A., Farzadian, M. & Khataee, A. Enhanced hexavalent chromium removal from aqueous solution using a sepiolite-stabilized zero-valent iron nanocomposite: Impact of operational parameters and artificial neural network modeling. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 49, 172–182 (2015).
- Miralinaghi, M., Siri, T. & Moniri, E. Kinetic modeling of direct yellow dye adsorption onto graphene oxide. *J. Color Sci. Technol.* 10, 1–11 (2016).
- Ho, Y. & McKay, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 34, 451–465 (1999).
- Langmuir, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361–1403 (1918).
- Freundlich, H. M. F. Over the adsorption in solution. *Z. Phys. Chem.* 57, 385–470 (1906).
- 35-Graphene oxides cross-linked with hyperbranched polyethylenimines.pdf.
- Saleh, T. A. & Al-Absi, A. A. Kinetics, isotherms and thermodynamic evaluation of amine functionalized magnetic carbon for methyl red removal from aqueous

- solutions. *J. Mol. Liq.* 248, 577–585 (2017).
27. Madrakian, T., Afkhami, A., Mahmood-Kashani, H. & Ahmadi, M. Adsorption of some cationic and anionic dyes on magnetite nanoparticles-modified activated carbon from aqueous solutions: equilibrium and kinetics study. *J. Iran. Chem. Soc.* 10, 481–489 (2013).
 28. Sheshmani, S., Ashori, A. & Hasanzadeh, S. Removal of Acid Orange 7 from aqueous solution using magnetic graphene/chitosan: A promising nano-adsorbent. *Int. J. Biol. Macromol.* 68, 218–224 (2014).
 29. Maghsoudi, M., Ghaedi, M., Zinali, A., Ghaedi, A. M. & Habibi, M. H. Artificial neural network (ANN) method for modeling of sunset yellow dye adsorption using zinc oxide nanorods loaded on activated carbon: Kinetic and isotherm study. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 134, 1–9 (2015).
 30. Miralinaghi, M., Farzan, M. & Moniri, E. Linear and Non-Linear Regression Analysis for the Adsorption Kinetics of Reactive Dye onto Magnetic Activated Carbon. No Title. 9, 225–238 (2015).
 31. Baghapour, M. A., Mahvi, A. H. & Pourfadakari, S. Thermodynamic Analysis of Reactive Red 198 Removal from Synthetic Wastewater by Using Multiwall Carbon Nanotubes. *Heal. Scope* 2, 149–155 (2013).
 32. Kakavandi, B., Rezaei Kalantary, R., Esrafil, A. & Jonidi Jafari, A. Isotherm, Kinetic and Thermodynamic of Reactive Blue 5 (RB5) Dye Adsorption Using Fe₃O₄ Nanoparticles and Activated Carbon Magnetic Composite. *J. Color Sci. Technol.* 7, 237–248 (2013).
 33. Samarghandi, M. R., Poormohammadi, A., et al. Comparison Between the Performance of Activated Carbon and Graphene in Removal of Reactive Red 198. *Arvicenna J. Environ. Heal. Eng.* 4, 6021–6021 (2017).
 34. Aljeboree, A. M., Alshirifi, A. N. & Alkaim, A. F. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. *Arab. J. Chem.* 10, S3381–S3393 (2017).
 35. Santhosh, C. et al. CoFe₂O₄ and NiFe₂O₄@ graphene adsorbents for heavy metal ions— kinetic and thermodynamic analysis. *RSC Adv* 2015; 5, 28965–72.
 36. Zandi Pak, R. & Sobhan Ardakani, S. Evaluation of Kinetic and Equilibrium Parameters of NiFe₂O₄ Nanoparticles on Adsorption of Reactive Orange Dye from Water. *Iran. J. Toxicol.* 10, 51–58 (2016).
 37. Dehghanifard, E., Noroozi, R. & MirzaHedayat, B. Synthesized Magnetic Activated Carbon for Phosphate Removal from Aqueous Solutions. *J. Environ. Heal. Engineering* 4, 327–334 (2017).
 38. Kakavandi, B. et al. Synthesis and properties of Fe₃O₄-activated carbon magnetic nanoparticles for removal of aniline from aqueous solution: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Iranian J. Environ. Health Sci. Eng.* 10, 19 (2013).
 39. Zhang, C., Chen, Z., Guo, W., Zhu, C. & Zou, Y. Simple fabrication of Chitosan/Graphene nanoplates composite spheres for efficient adsorption of acid dyes from aqueous solution. *Int. J. Biol. Macromol.* (2018). doi:10.1016/j.ijbiomac.2018.02.074
 40. Jiang, T., Liang, Y., He, Y. & Wang, Q. Activated carbon/NiFe₂O₄ magnetic composite: A magnetic adsorbent for the adsorption of methyl orange. *J. Environ. Chem. Eng.* 3, 1740–1751 (2015).
 41. Madrakian, T., Afkhami, A. & Ahmadi, M. Adsorption and kinetic studies of seven different organic dyes onto magnetite nanoparticles loaded tea waste and removal of them from wastewater samples. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 99, 102–109 (2012).
 42. Saleh, T. A. & Al-Absi, A. A. Kinetics, isotherms and thermodynamic evaluation of amine functionalized magnetic carbon for methyl red removal from aqueous solutions. *J. Mol. Liq.* 248, 577–585 (2017).
 43. Munagapati, V. S. & Kim, D.-S. Equilibrium isotherms, kinetics, and thermodynamics studies for congo red adsorption using calcium alginate beads impregnated with nano-goethite. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 141, 226–234 (2017).
 44. Fan, S. et al. Removal of methylene blue from aqueous solution by sewage sludge-derived biochar: Adsorption kinetics, equilibrium, thermodynamics and mechanism. *J. Environ. Chem. Eng.* 5, 601–611 (2017).
 45. Konicki, W., Sibera, D., Mijowska, E., Lendzion-Bieluń, Z. & Narkiewicz, U. Equilibrium and kinetic studies on acid dye Acid Red 88 adsorption by magnetic ZnFe₂O₄ spinel ferrite nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* 398, 152–160 (2013).
 46. Sun, D., Zhang, Z., Wang, M. & Wu, Y. Adsorption of Reactive Dyes on Activated Carbon Developed from Enteromorpha prolifera. *Am. J. Anal. Chem.* 04, 17–26 (2013).
 47. Kılıç, M. & Janabi, A. S. K. Investigation of Dyes Adsorption with Activated Carbon Obtained from Cordia myxa. *Bilge Int. J. Sci. Technol. Res.* 1, 87–104
 48. Konicki, W., Pelech, I., Mijowska, E. & Jasińska, I. Adsorption of anionic dye Direct Red 23 onto magnetic multi-walled carbon nanotubes-Fe₃C nanocomposite: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Chem. Eng. J.* 210, 87–95 (2012).
 49. Bazrafshan, E., Zarei, A. A., Nadi, H. & Zazouli, M. A. Adsorptive removal of methyl Orange and reactive red 198 dyes by Moroina peregrina ash. *Indian J. Chem. Technol.* 21, 1015–113 (2014).
 50. Geethakarthy, A. & Phanikumar, B. R. Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by tannery sludge developed activated carbon: Kinetic and equilibrium studies. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 8, 561–570 (2011).
 51. Fungaro, A., Yamaura, M., Carvalho, T. E. M. Adsorption of anionic dyes from aqueous solution on zeolite from fly ash-iron oxide magnetic nanocomposite. *J. At. Mol. Sci.* 2, 305–316 (2011).

52. Deng, J.-H. *et al.* Simultaneous removal of Cd(II) and ionic dyes from aqueous solution using magnetic graphene oxide nanocomposite as an adsorbent. *Chem. Eng. J.* 226, 189–200 (2013).
53. Arulkumar, M., Sathishkumar, P. & Palvannan, T. Optimization of Orange G dye adsorption by activated carbon of *Thespesia populnea* pods using response surface methodology. *J. Hazard. Mater.* 186, 827–834 (2011).
54. Konicki, W., Aleksandrak, M., Moszyński, D. & Mijowska, E. Adsorption of anionic azo-dyes from aqueous solutions onto graphene oxide: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *J. Colloid Interface Sci.* 496, 188–200 (2017).
55. Namasivayam, C. & Kavitha, D. Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. *Dye. Pigment.* 54, 47–58 (2002).