

Optimization of Acid Blue 113 Adsorption from Aqueous Solutions by Natural Bentonite Using Response Surface Model: Isotherm and Kinetic Study

Afshin Sh^{1,2}, Haghighi M³, Rashtbari Y^{1,2}, Mokhtari SA*²

1. Students Research Committee, Faculty of Health, Ardabil University of Medical Sciences, Ardabil, Iran

2. Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Ardabil University of Medical Sciences, Ardabil, Iran.

3. Faculty of Health, Kashan University of Medical Sciences, Kashan, Iran

* *Corresponding author.* Tel: +984533518970, Fax: +984533513775, E-mail: s.a.mokhtari@gmail.com

Received: Aug 13, 2018 Accepted: Mar 16, 2019

ABSTRACT

Background & objectives: Dyes are one of the main environmental pollutants of textile industrial wastewater which are toxic, carcinogenic, mutagenic, and non-biodegradable. Therefore, in this study, Response Surface Methodology (RSM) was used to investigate the operational parameters and determine the optimum conditions for the removal of acid blue 113 in the presence of bentonite.

Methods: The structure and morphology of bentonite adsorbent was investigated by XRD, FESEM and XRF techniques. Experiments were carried out as central composite design with four input parameters namely reaction time, initial pH, adsorbent dosage and initial concentration of dye at three levels. Adsorption isotherms and kinetics model were investigated to evaluate the adsorption process in different concentrations.

Results: The results of physical-chemical analysis confirmed the structure of bentonite. The proposed model (Quadratic) was confirmed with high correlation coefficient ($R^2=0.9872$ and $R^2_{Adj}=0.9724$) indicated that the experimental and predicted results were very consistent with the model. Finally, under optimal conditions (initial concentration=10.32 mg/L, adsorbent dose=0.53 g/L, reaction time=82.94 min and pH=3.06) the removal efficiency was 98.62% with a desirability of 0.945 for acid blue 113. Adsorption isotherm and kinetic studies indicated that adsorption process followed Freundlich isotherm (0.9216), whereas the kinetic model found to fit well with pseudo-second-order kinetics (0.9985).

Conclusion: The present study demonstrated that natural bentonite adsorbent had high ability to remove acid blue 113. In addition, the central composite design could be used as an effective method to optimize the dye adsorption from industrial wastewater containing high concentrations of dye.

Keywords: Adsorption; Bentonite Clay; Acid Blue 113; Response Surface Methodology; Isotherm and Kinetic

بهینه‌سازی فرآیند جذب رنگ اسید آبی ۱۱۳ از محیط آبی توسط بنتونیت طبیعی با استفاده از روش سطح پاسخ: مطالعه ایزوترم و سینتیک

شیرین افشین^۱، محسن حقیقی^۳، یوسف رشتبری^۲، سید احمد مختاری^{۲*}

۱. کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اردبیل، اردبیل، ایران

۲. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اردبیل، اردبیل، ایران

۳. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کاشان، کاشان، ایران

* نویسنده مسئول. تلفن: ۰۴۵ ۳۳۵۱۸۹۷۰ فکس: ۰۴۵۳۳۵۱۳۷۷۵ ایمیل: s.a.mokhtari@gmail.com

چکیده

زمینه و هدف: رنگ‌ها یکی از عمده‌ترین آلاینده‌های زیست محیطی در پساب صنایع نساجی می‌باشند که سمی، سرطان‌زا، جش‌زا و غیرقابل تجزیه بیولوژیکی هستند. لذا در این تحقیق از روش سطح پاسخ برای بررسی پارامترهای عملیاتی و تعیین شرایط بهینه فرایند حذف رنگ‌زای اسید آبی ۱۱۳ در حضور بنتونیت استفاده شد.

روش کار: ساختار و مرفولوژی جاذب بنتونیت با استفاده از تکنیک‌های XRD، FESEM و XRF بررسی شد. آزمایش‌ها بر اساس طرح آماری مرکب مرکزی با چهار پارامتر ورودی از قبیل زمان واکنش، pH، مقدار جاذب و غلظت اولیه رنگ در سه سطح مورد ارزیابی قرار گرفت. ایزوترم و سینتیک جذب در غلظت‌های مختلف برای ارزیابی فرایند جذب مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها: نتایج حاصل از آنالیزهای فیزیکی- شیمیایی صحت ساختار بنتونیت را تأیید کرد. مدل پیشنهادی (Quadratic) با میزان بالای ضریب همبستگی ($R^2 = 0.9872$) و ($R^2_{Adj} = 0.9724$) تأیید شد. در شرایط بهینه غلظت اولیه رنگ ۱۰/۳۲ میلی گرم بر لیتر، دوز جاذب ۰/۵۳ گرم بر لیتر، زمان واکنش ۸۲/۹۴ دقیقه و pH برابر ۳/۰۶ برابر ۹۸/۶۲٪ با میزان مطلوبیت ۰/۹۴۵ حاصل شد. نتایج حاصل از مطالعه ایزوترم و سینتیک جذب نشان داد که فرآیند جذب از ایزوترم فروندلیچ (۰/۹۲۱۶) تبعیت می‌کند درحالی‌که سینتیک فرایند با مدل سینتیک شبه درجه دوم (۰/۹۹۸۵) مطابقت دارد.

نتیجه‌گیری: مطالعه حاضر نشان داد جاذب طبیعی بنتونیت کارایی بالایی در حذف رنگ‌زای اسید آبی ۱۱۳ دارد. علاوه بر این، طرح مرکب مرکزی می‌تواند به‌عنوان یک روش مؤثر جهت بهینه‌سازی شرایط جذب رنگ از فاضلاب صنایع حاوی غلظت بالای رنگ مورد استفاده قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: جذب سطحی، خاک معدنی بنتونیت، رنگ‌زای اسید آبی ۱۱۳، روش سطح پاسخ، ایزوترم جذب و سینتیک جذب

دریافت: ۹۷/۵/۲۲ پذیرش: ۹۷/۱۲/۲۵

مقدمه

امروزه رنگ‌ها به‌طور گسترده در زمینه‌های مختلف صنعتی از جمله: صنایع نساجی، صنایع غذایی، چرم‌سازی، صنایع دارویی و غیره تولید می‌شوند (۱). سالانه حدود ۷۰۰ هزار تن رنگ در سراسر جهان تولید می‌شود که حدود ۷۰ درصد از کل آن‌ها، رنگ‌های

گروه آزو می‌باشند (۲). رنگ اسید آبی ۱۱۳ به‌دلیل داشتن حلقه‌های آروماتیک و وجود باند آزو ($N=N$) در محیط طبیعی به‌سختی تجزیه شده و از پایداری بالایی برخوردار می‌باشد. از طرفی، رنگ‌های گروه آزو به‌عنوان یک عامل سرطان‌زا و جش‌زا که دارای متابولیت‌های سمی هستند، شناخته شده‌اند

(۳،۴). از این رو با توجه به مقررات موجود در سراسر جهان، کاهش و حذف عوامل رنگی از پساب صنایع نساجی و صنایع مرتبط به آن قبل از وارد شدن به اکوسیستم، دارای اهمیت قابل ملاحظه‌ای می‌باشند (۱). با توجه به ضرورت تصفیه پساب‌های رنگی تاکنون روش‌های متنوعی از جمله فرایندهای غشایی (۵)، تصفیه بیولوژیکی (۶) و انعقاد و لخته‌سازی (۷) برای حذف رنگ بکار گرفته شده‌اند. فرایند جذب سطحی با استفاده از جاذب‌های ارزان و با سهولت دسترسی یکی از کارآمدترین، آسان‌ترین و اقتصادی‌ترین روش‌ها برای حذف رنگ به شمار می‌رود (۸،۹). از مزایای این روش می‌توان به بازده بالا، هزینه پایین، سهولت در بهره‌برداری و سازگاری با محیط‌زیست اشاره کرد (۱۰، ۱۱). از آنجاکه عملکرد جذب سطحی به‌طور مستقیم وابسته به کیفیت و هزینه اثربخشی جاذب می‌باشد، در دهه‌های گذشته جاذب‌های مختلفی شامل: کربن فعال (۱۲)، آلومینا (۱۳)، اکسید منیزیم (۱۴) و اکسید منگنز (۱۵) مورد مطالعه قرار گرفته است. اخیراً، فیلوسیلیکات‌های طبیعی که به‌طور معمول به‌عنوان خاک رس شناخته می‌شوند در فرایندهای جذب بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. در این گروه بنتونیت به دلیل اندازه ذرات، سهولت دسترسی، توانایی تبادل یونی و خصوصیات منحصر به فرد فیزیکوشیمیایی به‌عنوان یک جاذب ارزان قیمت مطرح می‌باشد. لازم به ذکر می‌باشد فرایند جذب تحت تأثیر پارامترهای عملیاتی مختلف نظیر: زمان واکنش، مقدار دوز جاذب، غلظت اولیه آلاینده و pH محلول می‌باشد، از این رو کاربرد تکنیک‌های طراحی آزمایش می‌تواند بسیار مفید واقع شود. این تکنیک‌ها می‌توانند با فراهم نمودن یک روش سیستماتیک بر اساس پارامترهای تأثیرگذار با کمترین تعداد آزمایش‌ها و هزینه‌ها بهترین نتیجه‌گیری برای پاسخ واکنش ارائه دهند (۱۶، ۱۷). روش سطح پاسخ (RSM)^۱ روشی ساده، کم‌هزینه و

مؤثر بوده و به دلیل کارایی از قبیل آنالیز واریانس، تعیین فرمول نهایی حذف و تعیین شرایط بهینه تئوریکي امروزه به‌طور گسترده برای بهینه‌سازی سیستم‌های مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرد (۱۸). مطالعات مختلفی از جمله کاربرد روش مرکب مرکزی در جذب کروم شش ظرفیتی با استفاده از کربن فعال تهیه‌شده از چوب (۱۹)، بهینه‌سازی فرایند جذب رنگ با استفاده از جاذب‌های تهیه‌شده از پسماند کشاورزی توسط روش فاکتوریل کامل (۲۰) و در نهایت، بهینه‌سازی جذب سرب و جیوه به‌طور هم‌زمان با استفاده از کربن فعال اصلاح‌شده با روی با روش بهینه‌سازی تاگوچی اشاره کرد (۲۱). با توجه به مطالعات صورت گرفته در این زمینه و کاربرد روش‌های مختلف طراحی آزمایش، گزارشی مبنی بر کاربرد روش سطح پاسخ (تکنیک مرکب مرکزی) به‌منظور بهینه‌سازی در جذب رنگ اسید آبی ۱۱۳ با استفاده از جاذب طبیعی بنتونیت ارائه نشده است. از این رو، طراحی مرکب مرکزی به‌منظور بررسی تأثیر پارامترهای عملیاتی (pH، زمان واکنش، مقدار جاذب و غلظت اولیه رنگ اسید آبی ۱۱۳) به‌صورت مستقل و اثرات متقابل آن‌ها به‌طور هم‌زمان بکار گرفته شد.

روش کار

مواد مورد نیاز

رنگ اسید آبی ۱۱۳ به‌عنوان پیش ماده آلاینده رنگی از شرکت الوان ثابت همدان و جاذب طبیعی بنتونیت از معادن بنتونیت استان کرمان تهیه شدند. همچنین، NaOH ، H_2SO_4 به‌منظور تنظیم pH محلول حاوی رنگ از شرکت مرک^۲ آلمان با درجه خلوص آزمایشگاهی (۹۸٪) تهیه شدند.

آماده‌سازی نمونه و جاذب بنتونیت

محلول استوک رنگ اسید آبی ۱۱۳ با استفاده از حل کردن پیش ماده رنگ اسید آبی ۱۱۳ در آب

^۲ Merck

^۱ Response Surface Methodology

دوبار تقطیر آماده شد. جاذب طبیعی بنتونیت توسط یک آسیاب چکشی تا جایی که ۸۰ درصد آن از الک ۲۰۰ مش عبور کند خرد شد. در مرحله بعد جهت حذف آلودگی‌ها و ذرات خارجی، نمونه خرد شده چندین مرتبه با آب مقطر شستشو داده شد. در نهایت برای به حداقل رساندن رطوبت، نمونه ۱۲ ساعت در معرض هوای آزاد قرار گرفت و سپس به‌منظور خشک شدن کامل ۶ ساعت در داخل آون با دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت.

آزمایش‌های جذب

آزمایش‌های جذب توسط محلول‌های رنگی با تغییر pH، مقدار جاذب، غلظت رنگ و زمان تماس انجام شد. مقدار pH محلول تنظیم و مقدار مشخصی از جاذب به محلول اضافه گردید. در طول فرایند، محلول توسط همزن مغناطیسی با دور ۲۵۰ دور در دقیقه هم زده شد. پس از اتمام زمان واکنش تعیین شده محلول توسط دستگاه سانتریفیوژ ۳۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۵ دقیقه سانتریفیوژ شد و برای اندازه‌گیری غلظت رنگ باقیمانده آماده گردید. غلظت باقیمانده رنگ اسید آبی ۱۱۳ به روش رنگ سنجی، توسط دستگاه اسپکتروفتومتر DR5000 ساخت شرکت HACH® آمریکا و در طول موج ۵۶۷ نانومتر تعیین گردید (۳). در نهایت راندمان حذف رنگ اسید آبی ۱۱۳ پس از جذب از معادله ۱ تعیین گردید (۲۲).

معادله (۱)

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

که در آن C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه و پایانی رنگ در محلول برحسب mg/L می‌باشد. همچنین مقدار جذب رنگ در واحد جرم جاذب را می‌توان از معادله ۲ محاسبه نمود (۲۳).

معادله (۲)

$$q_e(mg/g) = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m}$$

که در آن V حجم محلول برحسب لیتر و m جرم جاذب برحسب گرم می‌باشد.

طراحی آزمایش بر مبنای مرکب مرکزی

در این مطالعه از روش سطح پاسخ (RSM) بر مبنای طرح مرکب مرکزی به‌منظور بهینه‌سازی و تعیین اثر متغیرهای مستقل و برهم‌کنش هم‌زمان بین این متغیرها بروی عملکرد پاسخ (راندمان حذف رنگ اسید آبی ۱۱۳) با به‌کارگیری نرم‌افزار Design-Expert 7.0.0 استفاده شد. این مطالعه در سه سطح (+۱، ۰، -۱) با چهار فاکتور مستقل (pH، زمان واکنش، مقدار جاذب و غلظت اولیه رنگ) طراحی شد. در این مطالعه طراحی شامل ۳ⁿ نقطه طرح فاکتوریل، با ۲n نقطه محوری و Nc نقطه مرکزی و در مجموع ۲۷ آزمایش می‌باشد. نقاط مرکزی روشی برای تخمین و ارزیابی خطای آزمایش‌ها و اندازه‌گیری ضعف برازش^۱ است. توابع پاسخ (Y) در حالت کلی که به‌صورت تابعی از متغیرهای کدبندی‌شده می‌باشد توسط چندجمله‌ای درجه دوم به‌صورت معادله ۳ نشان داده می‌شود.

معادله (۳)

$$Y = b_0 + b_1A + b_2B + b_3C + b_{11}A^2 + b_{22}B^2 + b_{33}C^2 + b_{12}AB + b_{13}AC + b_{23}BC +$$

ضرایب مدل چندجمله‌ای به‌صورت b_0 (عبارت ثابت)، b_1, b_2, b_3 (اثرات خطی)، b_{11}, b_{22}, b_{33} (اثرات درجه دوم) و b_{12}, b_{13}, b_{23} (اثرات متقابل) بیان شده‌اند. معنی‌دار بودن هریک جملات در معادله رگرسیونی موردبررسی قرار گرفت و عبارات معنی‌دار در مدل توسط آنالیز واریانس (ANOVA) برای هر پاسخ مشخص شد. کارایی مدل توسط R^2 و $R^2_{adjusted}$ بررسی شد.

یافته‌ها

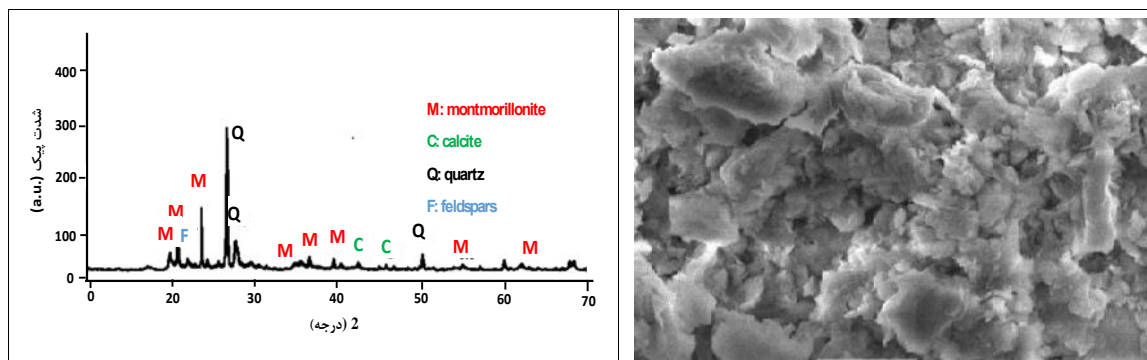
تعیین مشخصات ساختاری جاذب

خصوصیات جاذب طبیعی بنتونیت با استفاده از آنالیزهای XRD، FESEM و XRF تعیین گردید. جهت بررسی ویژگی‌های ساختاری جاذب طبیعی

¹ Lack of Fit

ریخت‌شناسی بنتونیت انجام گرفت. در نهایت ماهیت شیمیایی و اجزای تشکیل‌دهنده جاذب طبیعی بنتونیت توسط آنالیز XRF مورد بررسی قرار گرفت که نتایج حاصل از آن در جدول ۱ ارائه شده است.

بنتونیت از روش پراش اشعه ایکس (XRD) در محدوده زاویه ۲-۷۰ درجه استفاده گردید که در شکل ۱ قابل مشاهده می‌باشد. شکل ۱ مربوط به نتایج حاصل از آنالیز میکروسکوپ الکترونی (FESEM) می‌باشد که به منظور بررسی خصوصیات ظاهری و



شکل ۱. الگوی XRD و تصویر FESEM مربوط به جاذب طبیعی بنتونیت

جدول ۱. آنالیز عنصری جاذب طبیعی بنتونیت

ترکیبات	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	L.O.I
درصد وزنی (%)	۷۰/۶۸	۱۳/۹۳	۲/۷۶	۲/۲۰	۲/۲۴	۱/۲۹	۰/۴۵	۶/۳۸

برآزش مدل چندجمله‌ای درجه دوم و آنالیزهای آماری

ارائه مدل چندجمله‌ای درجه دوم و آنالیز ANOVA بر اساس طرح مرکب مرکزی، رابطه تجربی بین متغیرهای ورودی و نتایج تجربی به وسیله یک معادله چندجمله‌ای درجه دوم ارائه شده است. معادله حاصل بر اساس فاکتورهای کدبندی شده عبارت است از:

معادله (۴)

$$Y = +34.95 - 14.83A + 7.57B - 7.32C + 15.23D - 10.44AB - 6.83AC - 3.87AD + 8.91BC + 5.43BD - 1.89CD + 20.42A^2 - 0.19B^2 + 9.74C^2 + 3.25D^2$$

که در این معادله Y بیانگر میزان حذف (%) و A، B، C و D متغیرهای کدبندی شده هستند که به ترتیب بیانگر pH، دوز جاذب، غلظت اولیه رنگ و زمان واکنش می‌باشند. علاوه بر این، صحت و اهمیت مدل انتخاب شده و تعیین تأثیرگذارترین پارامتر در فرایند جذب رنگ اسید آبی ۱۱۳ و همچنین بررسی تأثیر هم‌زمان پارامترهای عملیاتی در فرایند توسط آنالیز

تحلیل و بررسی طرح مرکب مرکزی

روش سطح پاسخ می‌تواند به عنوان بهترین تکنیک برای مدل‌سازی تجربی به منظور بررسی ارتباط بین نتایج تجربی و پیش‌بینی شده استفاده شود (۲۴، ۲۵). ماتریس طراحی مرکب مرکزی برای مقادیر واقعی و پیش‌بینی شده در جدول ۲ ارائه شده است. مقادیر پیش‌بینی شده نشان داد که مقادیر همبستگی مناسبی با مقادیر تجربی دارند. برآزش داده‌ها به مدل‌های متنوع مانند خطی، مدل‌های درجه دوم و مکعب برای به دست آوردن معادلات رگرسیون انجام شد. همان‌طور که در جدول ۳ مشخص شده است، مدل چندجمله‌ای درجه دوم^۱ مناسب‌ترین مدل برای حذف رنگ توسط فرایند جذب می‌باشد. ضرایب رگرسیونی (R^2 و $R^2_{adjusted}$) اشاره شده در جدول ۳ برای مدل چند جمله درجه دوم نشانگر یک مدل با برآزش خوب می‌باشد.

^۱ Quadratic

ANOVA (جدول ۴) مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج حاصل از آنالیز ANOVA نشان داده مدل پیشنهادی به لحاظ آماری با توجه به آنالیز واریانس یک طرفه که مقدار $p = 0.001$ است، با شرایط خطی رابطه معنی داری دارد. همچنین پارامترهای اصلی عملیاتی و اثر متقابل بعضی از پارامترها به طور هم زمان کاملاً معنی دار می باشند ($p = 0.001$). سطح معنی داری (p -value) مهم ترین نقش را در تعیین اینکه اثر متقابل متغیرها معنی دار می باشد یا نه ایفا می کند، همچنین اگر مقدار Prob کمتر از 0.001 باشد، مقدار معنی داری مدل و متغیر بالا می باشد (۲۶). از طرفی میزان F-Value معیاری از انحراف داده ها از مقدار میانگین است، مقدار F برای این مدل $66/32$ بوده که

این بدان معنی است که واریانس هر متغیر در مقایسه با واریانس خطا معنی دار می باشند و همه پارامترهای اصلی به عنوان پاسخ نقش مهمی را ایفا می کنند. میزان F-Values مشخص کرد تأثیر پارامترهای مختلف بر روی فرآیند از توالی زیر پیروی می کند:

زمان واکنش $\text{pH} < \text{دوز جاذب} < \text{غلظت اولیه}$
 زمان واکنش با $F = 245/0.8$ تأثیر گذارترین عامل در فرایند جذب رنگ اسید آبی ۱۱۳ می باشد. افزون بر این ضریب همبستگی تعدیل شده ($R^2(\text{adj})$) برابر با 0.9724 در مورد جذب رنگ اسید آبی ۱۱۳ بسیار بالا است و این امر کاملاً نشان دهنده دقت مدل آماری است.

جدول ۲. طراحی آزمایش برای سه سطح و چهار فاکتور

ظرفیت جذب (میلی گرم بر گرم)	درصد حذف پیش بینی شده (%)	درصد حذف تجربی (%)	زمان واکنش (دقیقه)	مقدار جاذب (گرم بر لیتر)	غلظت اولیه (میلی گرم بر لیتر)	pH	آزمایش ها
۵۱	۵۳/۷	۵۱/۳	۹۰	۰/۱	۱۰	۷	۱
۱۳	۷۲/۳۸	۷۰/۵	۴۷/۵	۰/۵۵	۱۰	۷	۲
۹۱	۵۳/۹۸	۵۰/۱	۵	۰/۵۵	۱۰۰	۷	۳
۲۱	۳۷/۳۰	۳۷/۹۶	۵	۱	۵۵	۱۱	۴
۵۱	۲۷/۲۹	۲۸/۱	۴۷/۵	۰/۵۵	۱۰۰	۷	۵
۷	۳۸/۱۴	۴۰/۹۵	۴۷/۵	۰/۵۵	۱۰	۷	۶
۳۴	۳۴/۹۵	۳۴/۱۲	۵	۰/۵۵	۵۵	۷	۷
۳۳	۳۴/۹۵	۳۴/۷۶	۵	۰/۵۵	۵۵	۷	۸
۵۰	۵۴/۱۷	۴۹/۹۸	۴۷/۵	۰/۵۵	۵۵	۳	۹
۱۴	۲۴/۹۱	۲۵/۱۳	۴۷/۵	۱	۵۵	۷	۱۰
۱۲	۶۴/۲۵	۶۵/۹	۴۷/۵	۰/۵۵	۱۰	۱۱	۱۱
۶۷	۳۵/۹۶	۳۶/۷۵	۴۷/۵	۰/۵۵	۱۰۰	۱۱	۱۲
۲۷۶	۵۱/۸۳	۵۰/۱	۴۷/۵	۰/۱	۵۵	۳	۱۳
۴۹	۸۷/۸۳	۸۹/۷	۴۷/۵	۱	۵۵	۳	۱۴
۱۵	۸۰/۲۵	۸۱/۱۳	۴۷/۵	۰/۵۵	۱۰	۳	۱۵
۲۲۱	۴۳/۰۵	۴۰/۱۱	۴۷/۵	۰/۱	۵۵	۱۱	۱۶
۱۳۶	۲۰/۶۴	۲۴/۷۴	۵	۰/۱	۵۵	۷	۱۷
۲۱۷	۲۰/۷۲	۲۱/۷	۴۷/۵	۰/۱	۱۰۰	۷	۱۸
۱۴۴	۷۹/۲۸	۷۹/۳	۴۷/۵	۰/۵۵	۱۰۰	۳	۱۹
۳۶	۳۴/۹۵	۳۵/۹۸	۴۷/۵	۰/۵۵	۵۵	۷	۲۰
۵۵	۵۳/۶۷	۵۴/۹۴	۴۷/۵	۱	۱۰۰	۷	۲۱
۲۹	۳۲/۲۵	۲۸/۵	۵	۰/۵۵	۵۵	۱۱	۲۲
۵۹	۵۴/۹۸	۵۸/۵۷	۹۰	۰/۵۵	۵۵	۱۱	۲۳
۹۶	۹۲/۳۷	۹۵/۵۲	۹۰	۰/۵۵	۵۵	۳	۲۴
۳۵	۲۴/۶۶	۶۳/۸۱	۹۰	۱	۵۵	۷	۲۵
۲۲۹	۴۰/۲۵	۴۱/۷	۹۰	۰/۱	۵۵	۷	۲۶
۵	۵۰/۴۸	۴۸/۹	۴۷/۵	۱	۱۰	۷	۲۷

جدول ۳. آنالیز مدل ضعف برازش برای انتخاب مدل متناسب با فرایند جذب

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F Value	P-value Prob > F	R ²	R ² Adjusted	R ² Predicted	Remarks
Linear	۳۹۳۲/۰۶	۲۰	۱۹۶/۶۰	۲۲۰/۱۸	۰/۰۰۴۵	۰/۶۳۱۹	۰/۵۶۴۹	۰/۴۴۹۷	
2FI	۲۸۰۰/۱۲	۱۴	۲۰۰/۰۱	۲۲۳/۹۹	۰/۰۰۴۵	۰/۷۳۷۸	۰/۵۷۳۹	۰/۲۵۹۴	
Quadratic	۱۳۴/۵۶	۱۰	۱۳/۴۶	۱۵/۰۷	۰/۰۶۳۸	۰/۹۸۷۲	۰/۹۷۲۴	۰/۹۲۷۱	Suggested
Cubic	۸/۵۵	۲	۴/۲۷	۴/۷۹	۰/۱۷۲۸	۰/۹۹۹۰	۰/۹۹۳۷	۰/۸۸۴۴	Aliased
Pure Error	۱/۷۹	۲	۰/۸۹	-	-				

جدول ۴. آنالیز واریانس پارامترهای عملیاتی در جذب رنگ اسید آبی ۱۱۳

Source	Degrees of freedom	Sum of squares	Mean square	F ₀	P-value	Status
Model	۱۴	۱۰۵۴۹/۸۶	۷۳۵/۵۶	۶۶/۳۲	۰/۰۰۰۱	Significant
A	۱	۲۶۳۸/۵۵	۲۶۳۸/۵۵	۲۳۲/۲۲	۰/۰۰۰۱	Significant
B	۱	۶۴۲/۲۶	۶۴۲/۲۶	۵۶/۵۲	۰/۰۰۰۱	Significant
C	۱	۶۸۶/۹۰	۶۸۶/۹۰	۶۰/۴۵	۰/۰۰۰۱	Significant
D	۱	۲۴۸۷/۶۵	۲۴۸۷/۶۵	۲۴۵/۰۸	۰/۰۰۰۱	Significant
A.B	۱	۴۳۵/۷۷	۴۳۵/۷۷	۳۸/۳۵	۰/۰۰۰۱	Significant
A.C	۱	۱۸۶/۶۰	۱۸۶/۶۰	۱۶/۴۲	۰/۰۰۱۶	Significant
A.D	۱	۵۹/۸۳	۵۹/۸۳	۵/۲۷	۰/۰۴۰۶	Significant
B.C	۱	۳۱۷/۵۵	۳۱۷/۵۵	۲۷/۹۵	۰/۰۰۰۲	Significant
B.D	۱	۱۱۷/۹۴	۱۱۷/۹۴	۱۰/۳۸	۰/۰۰۷۳	Significant
C.D	۱	۱۴/۲۵	۱۴/۲۵	۱/۲۵	۰/۲۸۴۷	Not significant
A ²	۱	۲۱۸۴/۵۷	۲۱۸۴/۵۷	۱۹۲/۲۶	۰/۰۰۰۱	Significant
B ²	۱	۰/۱۹	۰/۱۹	۰/۰۱۷	۰/۸۹۸۶	Not significant
C ²	۱	۵۰۶/۴۸	۵۰۶/۴۸	۴۴/۵۷	۰/۰۰۰۱	Significant
D ²	۱	۵۶/۲۹	۵۶/۲۹	۴/۹۵	۰/۰۴۶۰	Significant
Residual	۱۲	۱۳۶/۳۵	۱۱/۳۶			
Lake of Fit	۱۰	۱۳۴/۵۶	۱۳/۴۶	۱۵/۰۷	۰/۰۶۳۸	Not significant
Pure Error	۲	۱/۷۹	۰/۸۹			
Core Total	۲۶	۱۰۶۸۶/۲۱				

بررسی دقت و اعتبار مدل پیشنهادی

به‌منظور اعتبار‌سنجی مدل پیشنهادی آنالیزهای مختلفی بروی آن انجام شد. نمودار داده‌های تجربی در مقابل داده‌های پیش‌بینی‌شده توسط مدل شکل ۲ (الف) نشان می‌دهد که مقادیر به‌طور یکنواخت و سازگار باهم در امتداد یک خط مستقیم قرار گرفته و دارای همبستگی بالایی هستند. در آنالیز آماری داده‌های تجربی بررسی اینکه داده‌ها از توزیع نرمال برخوردار می‌باشند، ضروری است. در توزیع نرمال نقاط مربوط به داده‌ها بسیار نزدیک به هم و پیرو خط راست به‌صورت نزولی می‌باشند (۲۷،۲۸). برای

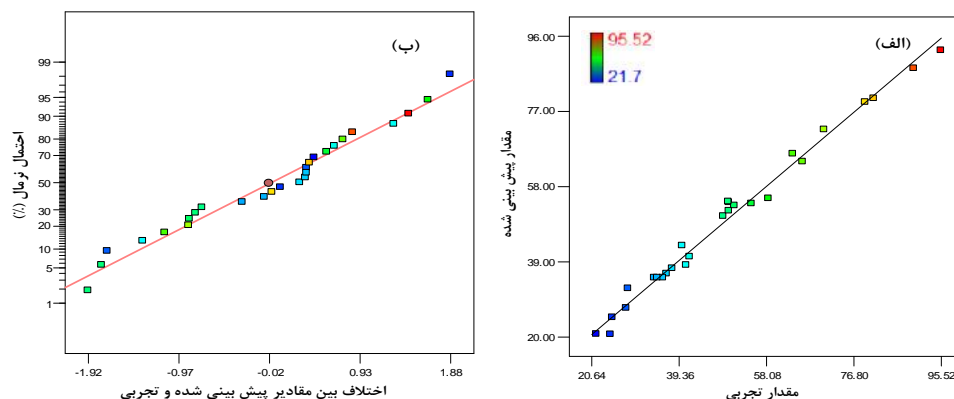
تعیین اینکه آیا داده‌ها به‌طور نرمال توزیع شده‌اند یا نه، نمودار احتمال نرمال در شکل ۲ (ب) نشان داده‌شده است. با توجه به نمودار مربوطه کاملاً آشکار است که داده‌های مربوط به جذب به‌طور معقولی دارای توزیع نرمال می‌باشند.

تأثیر پارامترهای مختلف عملیاتی بروی فرایند جذب رنگ توسط جاذب بنتونیت

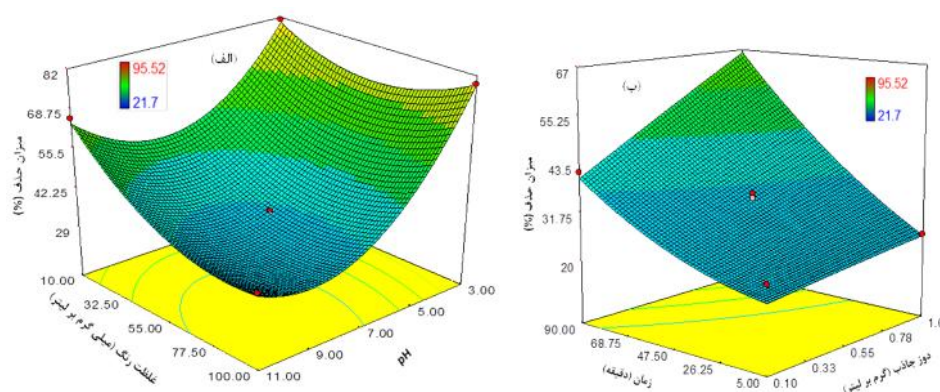
شکل ۳ (الف) راندمان حذف رنگ را به‌عنوان تابعی از pH و غلظت رنگ نشان می‌دهد. از طرفی، شکل ۳ (ب) مربوط به تأثیر متقابل دوز جاذب و اثر زمان واکنش بر کارایی حذف رنگ اسید آبی ۱۱۳ می‌باشد.

حذف افزایش می‌یابد اما این افزایش در مورد دوز جاذب زیاد چشمگیر نمی‌باشد.

همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد، با افزایش غلظت رنگ و مقدار pH راندمان حذف کاهش می‌یابد. در مقابل، با افزایش دوز جاذب و زمان واکنش راندمان



شکل ۲. نمودارهای بررسی داده‌های تجربی و پیش‌بینی شده توسط مدل (الف) توزیع احتمال نرمال داده‌ها (ب)



شکل ۳. تأثیر پارامترهای pH و غلظت اولیه رنگ (الف)، زمان واکنش و دوز جاذب (ب)

فرایند جذب پارامترهای اصلی فرایند از جمله: غلظت اولیه رنگ، pH محلول، زمان واکنش و دوز جاذب برای حداکثر مطلوبیت مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که در شرایط بهینه (غلظت اولیه رنگ ۱۰/۳۲ میلی گرم بر لیتر، دوز جاذب ۰/۵۳ گرم، pH برابر ۳/۰۶ و زمان واکنش ۸۲/۹۴ دقیقه) میزان حذف رنگ برابر با ۹۸/۶۲ درصد می‌باشد که در این شرایط میزان مطلوبیت^۱ برابر با ۰/۹۴۵ می‌باشد.

^۱ Desirability

تعیین شرایط بهینه فرایند جذب

به منظور دستیابی به حداکثر میزان حذف رنگ اسید آبی ۱۱۳ با استفاده از جاذب طبیعی بنتونیت، شرایط بهینه برای این فرایند تعیین شد. از این رو، از روش Derringer's Desirability Function برای تعیین مقدار بهینه متغیرهای مستقل استفاده شد. در روش ذکر شده محدوده عملکرد در بازه ۰ تا ۱ مورد بررسی قرار می‌گیرد که عدد ۰ نشانگر شرایط نامطلوب و عدد ۱ نشانگر شرایط کاملاً مطلوب و بهینه از نظر عملیاتی می‌باشد (۲۹). برای بهینه کردن

بررسی ایزوترم فرآیند

ایزوترم‌های جذب از نقطه نظر تئوری و عملی در فرآیندها بسیار حائز اهمیت می‌باشند. بدین منظور، برای ارزیابی اثر متقابل بین رنگ و جاذب و ظرفیت جذب آلاینده دو مدل لانگمیر و فروندلیچ مورد مطالعه قرار گرفت. در معادله ایزوترم لانگمیر فرض بر این است که جذب در یک سری مکان‌های همگن خاص در داخل جاذب اتفاق می‌افتد که شکل خطی معادله به صورت معادله ۵ می‌باشد (۳۰، ۳۱).

معادله (۵)

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{k_l q_m c_e} + \frac{1}{q_m}$$

در این معادله q_e مقدار ماده جذب شده در واحد جرم جاذب (میلی گرم بر گرم)، C_e غلظت تعادلی ماده جذب شونده در محلول بعد از فرایند جذب (میلی گرم در لیتر)، q_m نشان‌دهنده ظرفیت جذب و k_l ثابت لانگمیر می‌باشند. از طرفی در معادله ایزوترم

فروندلیچ فرض بر این است که سطح جاذب ناهمگن می‌باشد و مقدار جذب ماده از محلول تابع غلظت تعادلی ماده جذب شونده در محلول است. طبق این معادله با افزایش پوشش سطحی، انرژی جذب سطحی به صورت لگاریتمی کاهش می‌یابد که این امر ناشی از ناهمگنی سطح است (۲۱). شکل خطی شده معادله به صورت رابطه ۶ می‌باشد (۳۲، ۳۳).

معادله (۶)

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log c_e$$

در این معادله n و k_f به ترتیب بیانگر شدت جذب سطحی و ظرفیت جذب هستند که از رسم نمودار $\log q_e$ در مقابل $\log C_e$ به دست می‌آیند. همان‌گونه که از نتایج جدول ۵ قابل مشاهده است، جذب رنگ اسید آبی ۱۱۳ با استفاده از بنتونیت طبیعی در مطالعه حاضر با ضریب رگرسیون ۰/۹۲۱۶ از مدل ایزوترم فروندلیچ پیروی می‌نماید.

جدول ۵. پارامترهای مدل ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ در غلظت‌های مختلف

مدل	ایزوترم لانگمیر			ایزوترم فروندلیچ		
	K_l (L/mg)	q_m (mg/g)	R^2	K_f (L/mg)	n	R^2
پارامترها						
مقادیر	۱/۳۷	۸۰/۶۴	۰/۷۳۵۷	۲۴/۴۵	۲/۳۸	۰/۹۲۱۶

در این معادله q_e و q_t به ترتیب ظرفیت جذب در حالت تعادل و زمان t و همچنین k_l ضریب سرعت شبه درجه یک می‌باشند. سینتیک شبه درجه دوم نشان می‌دهد که جذب شیمیایی مرحله کندکننده سرعت است و فرآیندهای جذب سطحی را کنترل می‌کند (۴۵). فرم خطی مدل سینتیک جذب شبه درجه دوم در معادله ۸ بیان شده است (۳۲).

معادله (۸)

$$\frac{t}{q_e} = \frac{1}{(k_2 q_e^2)} + \left(\frac{1}{q_e}\right)t$$

با توجه به ضرایب ثابت و همبستگی به دست آمده در جدول ۶، می‌توان بیان داشت که فرآیند موردنظر از مدل سینتیک شبه درجه دو پیروی می‌کند و جذب

بررسی سینتیک فرآیند

معادلات سینتیکی به منظور تشریح رفتار انتقال مولکول‌های ماده جذب شونده و عوامل مؤثر بر سرعت فرآیند جذب مورد بررسی قرار می‌گیرند. در این مطالعه سینتیک جذب شبه درجه یک و شبه درجه دو در غلظت‌های مختلف تحت شرایط بهینه در زمان‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت. معادلات سینتیکی شبه درجه یک بیانگر این هستند که نفوذ از داخل یک لایه اتفاق می‌افتد (۳۴). معادله سینتیک شبه درجه یک به صورت خطی در معادله ۷ ارائه شده است (۳۲).

معادله (۷)

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1 t}{2.303}\right)$$

شیمیایی مرحله محدودکننده در فرآیند جذب بوده است همچنین قسمت اعظم جذب به صورت جذب شیمیایی انجام می گیرد که نتایج حاصل از ایزوترم فرایند نیز این ادعا را تأیید می کند (۳۵). از طرفی با افزایش غلظت رنگ از ۵ به ۷۵ میلی گرم در لیتر میزان ثابت سرعت واکنش از ۰/۰۱۲۱۴ به ۰/۰۰۰۱۲

کاهش می یابد که این پدیده نشان می دهد با افزایش غلظت آلاینده سرعت فرایند جذب کاهش می یابد. نتایج حاصل از ایزوترم فرایند نیز ($1/n < 1$) نشان داد که در غلظت های پایین آلاینده فرآیند از اثر بخشی بالایی برخوردار است.

جدول ۶. پارامترهای سینتیکی جذب رنگ اسید آبی ۱۱۳ در شرایط پهنه و غلظت های مختلف

غلظت رنگ (میلی گرم بر لیتر)	شبه درجه یک				شبه درجه دو		
	$q_e(eph)$	$q_e(cal)$	k_1	R^2	$q_e(cal)$	K_2	R^2
۵	۹/۶	۴/۴۸	۰/۰۲۳	۰/۸۱۱۴	۹/۹۵	۰/۰۱۲۴۱	۰/۹۹۸۵
۱۰	۱۸/۸۶	۱۲/۵۸	۰/۰۱۸	۰/۸۸۶۷	۲۰	۰/۰۰۲۸۳	۰/۹۹۷۸
۵۰	۸۹/۵	۸۰/۴۸	۰/۰۱۴	۰/۹۵۳۵	۱۱۴/۹۴	۰/۰۰۰۱۴	۰/۹۷۶
۷۵	۱۱۰	۹۶/۴۷	۰/۰۱۰	۰/۹۳۸۱	۱۲۶/۵۸	۰/۰۰۰۱۲	۰/۹۸۳۶

بحث

الگوی XRD ثبت شده برای جاذب طبیعی بنتونیت (شکل ۱) نشان می دهد که در ساختار جاذب بنتونیت طبیعی علاوه بر مونتموریلونیت به عنوان کانی رسی که بخش عمده و اصلی بنتونیت طبیعی را تشکیل می دهد مقداری ناخالصی های غیر رسی اعم از: کوآرتز (Q)، کلسیت (C) و فلدسپار (F) نیز وجود دارند. از طرفی، تشکیل پیک های تیز و کشیده بخصوص در ناحیه ۲ برابر با $24/3^\circ$ و 27° که به ترتیب مربوط به مونتموریلونیت و کوآرتز می باشند، اثباتی بر بلورینگی بالای جاذب می باشد. تصویر آنالیز FESEM مربوط به جاذب طبیعی بنتونیت در شکل ۱ ارائه شده است. همان طور که در شکل ۱ مشخص است، بنتونیت طبیعی دارای ساختاری لایه ای و به هم فشرده می باشد. همچنین، در بعضی قسمت ها تغییرات غیریکنواختی دیده می شود که می توان آن ها به تقلیل احتمالی حوزه های بعضی ذرات رسی نسبت داد (۳۶). نتایج حاصل از آنالیز XRF (جدول ۱) حضور سیلیکا و آلومینا به عنوان اجزای اصلی همراه با مقدار جزئی سدیم، منیزیم، پتاسیم، آهن و تیتانیوم دی اکسید به عنوان ناخالصی در ترکیب بنتونیت طبیعی را تأیید می کند. در کانی

مونتموریلونیت نسبت مولی عنصر سیلیسیم به آلومینیم ۲ است، ولی به واسطه جانشینی انجام شده توسط عنصرهایی مانند منیزیم و آهن در شبکه هشت وجهی به جای آلومینیوم و یا به علت حضور کانی هایی مانند کوآرتز این نسبت بیشتر از ۲ می باشد که نتایج حاصل از XRD نیز حضور کوآرتز را تأیید می کند. میزان CaO و نیز Na₂O نشان دهنده حضور کلسیت و سدیم در بین لایه های مونتموریلونیت است. از طرفی، نتایج نشان می دهد که اکثر آلومینیوم در قالب بنتونیت است، بنابراین انتظار می رود که گونه های جذب شده آلاینده به طور عمده توسط SiO₂ و یا Al₂O₃ حذف شوند (۳۷).

مقدار pH محلول های آبی یکی از پارامترهای مهم در کنترل فرایند جذب می باشد، از سویی سطح بار جذب کننده و بار یونی مولکول رنگ نقش مهمی در فرایند جذب دارد. شکل ۳ (الف) تأثیر pH و غلظت اولیه رنگ بر روی فرایند جذب رنگ را نشان می دهد. همان گونه که قابل مشاهده است با افزایش میزان pH و غلظت اولیه رنگ راندمان حذف به طور چشمگیری کاهش می یابد. در pH های پایین تراکم بار مثبت در سطح جاذب افزایش یافته و بین سطح بار مثبت جاذب و مولکول رنگ اسیدی نیروی جاذبه

الکترواستاتیک به میزان قابل توجهی افزایش می‌یابد. در نتیجه با افزایش نیروی جاذبه الکترواستاتیک، دسترسی رنگ به سایت‌های فعال بیشتر شده و پخش رنگ آسان می‌گردد (۳۸). از طرفی، با توجه به اینکه به ازای یک مقدار مشخص از جاذب سطح فعال آن ثابت می‌باشد، با افزایش غلظت اولیه رنگ، کارایی حذف رنگ به دلیل کمبود سایت‌های فعال در سطح جاذب کاهش می‌یابد. از سویی جاذب‌ها دارای محل‌های جذب محدودی هستند که با افزایش غلظت آلاینده ظرفیت آن‌ها سریع‌تر اشباع شده و راندمان حذف کاهش می‌یابد (۲۷). لازم به ذکر می‌باشد با افزایش غلظت اولیه رنگ، بین مولکول‌های رنگ نیروی رانش ایجاد می‌شود و فرایند جذب رنگ بر روی جاذب را مختل و در پی آن راندمان حذف کاهش می‌یابد (۳۹، ۴۰). نتایج حاصل با مطالعات گوپتا و همکاران که بر روی حذف رنگ اسید آبی ۱۱۳ با استفاده از کربن فعال حاصله از تایرهای فرسوده انجام دادند کاملاً مطابقت دارد (۵). همچنین روستا و همکاران نیز طی مطالعه‌ای که به منظور حذف رنگ با نانو ذرات ZnS:Ni انجام دادند به نتایج مشابهی دست یافتند (۴۱). شکل ۳ (ب) تغییرات فرایند جذب رنگ توسط جاذب بنتونیت متأثر از تغییرات دوز جاذب و زمان واکنش را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهند که با افزایش دوز جاذب و زمان واکنش راندمان حذف رنگ افزایش پیدا می‌کند که این تغییرات در مورد دوز جاذب روند ملایمی داشته و در مورد زمان واکنش کمی میزان تغییرات بیشتر می‌باشد. افزایش جذب رنگ در راستای افزایش دوز جاذب به دلیل بیشتر شدن تعداد سایت‌های مثبت، افزایش سطح جاذب و وجود نیروی محرکه قوی اتفاق می‌افتد (۴۲). لازم به ذکر می‌باشد اگرچه با افزایش دوز جاذب راندمان حذف افزایش می‌یابد، ولی به دلیل اشباع شدن برخی سایت‌های موجود بر سطح جاذب میزان جذب در واحد جرم جاذب (ظرفیت جذب) کاهش می‌یابد. از سویی، با افزایش زمان تماس

شانس برخورد مولکول‌های رنگ با سطح جاذب بالا رفته و مقدار راندمان حذف رنگ افزایش می‌یابد (۴۳، ۴۴). این نتایج با یافته‌های رگتی^۱ و همکاران که حذف رنگ با استفاده از کربن فعال را مورد بررسی قرار دادند کاملاً مطابقت دارد (۴۵). مطالعات ایزوترم فرایند نشان داد که فرایند از مدل ایزوترم فروندلیچ تبعیت می‌کند، در این مدل مقدار $1/n$ کمتر از یک می‌باشد که بیانگر این است که جذب ماده رنگی بروی جاذب در غلظت‌های کمتر رنگ بهتر از غلظت‌های بالای رنگ است (۴۶، ۴۷). نتایج حاصله با گزارش‌های ارائه شده توسط سایر مطالعات کاملاً مطابقت داشت (۴۸، ۴۹). از طرفی بررسی‌ها نشان داد که فرایند جذب جزو واکنش‌های سینتیک شبه درجه دو می‌باشد. مطالعه‌ای که حسین‌زاده و همکاران تحت عنوان جذب رنگ اسید آبی ۱۱۳ با استفاده از پوست سیب‌زمینی از محلول‌های آبی انجام دادند نیز نشان داد که سینتیک جذب این رنگ با مدل شبه درجه دوم تطابق دارد (۵۰).

نتیجه‌گیری

این پژوهش اثربخشی قابل توجه جاذب طبیعی بنتونیت را در جذب رنگ‌زای اسید آبی ۱۱۳ از محلول‌های آبی نشان داد. آنالیزهای XRD، FESEM و XRF ماهیت و ساختار جاذب بنتونیت را تأیید کردند. طرح مرکب مرکزی برای بررسی پارامترهای تأثیرگذار فرایند به صورت جدا و هم‌زمان بکار گرفته شد. نتایج حاصل و آنالیزهای آماری مشخص کرد که با افزایش زمان واکنش و مقدار جاذب راندمان فرایند افزایش و در مقابل افزایش pH و غلظت اولیه رنگ موجب کاهش چشمگیر راندمان جذب می‌شود. نتایج آنالیز واریانس (ANOVA) نشان داد که زمان واکنش ($F=245/08$) و اثر متقابل pH و مقدار جاذب ($F=38/35$) در فرایند جذب اثر قابل توجهی نسبت به سایر متغیرهای مستقل و اثرات متقابل آن‌ها دارند. از

¹ Regti

شرایط عملیاتی فرایند جذب توسط طرح مرکب مرکزی به عنوان جاذبی با دسترسی بالا، اثربخش و مقرون به صرفه به منظور حذف رنگ از فاضلاب صنایع مختلف بکار گرفته شود.

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از معاونت محترم تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی اردبیل جهت حمایت مالی از این پژوهش (کد طرح IR.ARUMS.REC.1396.252) و همکاران محترم در دانشکده بهداشت قدردانی می گردد.

طرفی، نتایج مدل ضعف برآزش نشان داد مدل Quadratic برای فرایند جذب کاملاً متناسب و معنی دار بود. تحت شرایط بهینه (غلظت اولیه رنگ ۱۰/۳۲ میلی گرم بر لیتر، دوز جاذب ۰/۵۳ گرم بر لیتر، زمان واکنش ۸۲/۹۴ دقیقه و pH برابر ۳/۰۶) راندمان فرایند در حدود ۹۸/۶۲ درصد با میزان مطلوبیت ۰/۹۴۵ حاصل شد. نتایج حاصل از مطالعه ایزوترم و سینتیک جذب نشان داد که فرآیند جذب از ایزوترم فروندلیچ (۰/۹۲۱۶) و سینتیک شبه درجه دوم (۰/۹۹۸۵) تبعیت می کند. در مجموع نتایج نشان داد که جاذب طبیعی بنتونیت می تواند با بهینه سازی

References

- 1- Gong J-L, Wang B, Zeng G-M, Yang C-P, Niu C-G, Niu Q-Y, et al. Removal of cationic dyes from aqueous solution using magnetic multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent. *Journal of hazardous materials*. 2009;164(2-3):1517-22.
- 2- Rahmani AR, Shabanloo A, Fazlzadeh M, Poureshgh Y. Investigation of operational parameters influencing in treatment of dye from water by electro-Fenton process. *Desalination and Water Treatment*. 2016;57(51):24387-94.
- 3- Seid-Mohammadi A, Shabanloo A, Fazlzadeh M, Poureshgh Y. Degradation of acid blue 113 by $US/H_2O_2/Fe^{2+}$ and $US/S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$ processes from aqueous solutions. *Desalination and Water Treatment*. 2017;78:273-80.
- 4- Ali Reza Rahmani AS, Mehdi Fazlzadeh, Yousef Poureshgh, , Rezaeivahidian H. Degradation of Acid Blue 113 in aqueous solutions by the electrochemical advanced oxidation in the presence of persulfate. *Desalination and Water Treatment*. 2016;59:202-9.
- 5- Yang L, Wang Z, Zhang J. Zeolite imidazolate framework hybrid nanofiltration (NF) membranes with enhanced permselectivity for dye removal. *Journal of membrane science*. 2017;532:76-86.
- 6- Abiri F FN BB. Sequential anaerobic-aerobic biological treatment of colored wastewaters: case study of a textile dyeing factory wastewater. *Water Science and Technology*. Mar 2017;75(6):1261-9.
- 7- Othmani A, Kesraoui A, Seffen M. The alternating and direct current effect on the elimination of cationic and anionic dye from aqueous solutions by electrocoagulation and coagulation flocculation. *Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration*. 2017;2(1):6.
- 8- Gupta V, Carrott P, Ribeiro Carrott M, Suhas. Low-cost adsorbents: growing approach to wastewater treatment-a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2009;39(10):783-842.
- 9- Ali I, Gupta V. Advances in water treatment by adsorption technology. *Nature protocols*. 2006;1(6):2661.
- 10-Parlayıcı , Pehlivan E. Removal of metals by Fe_3O_4 loaded activated carbon prepared from plum stone (*Prunus nigra*): Kinetics and modelling study. *Powder technology*. 2017;317:23-30.
- 11-Gholami M, Vardini MT, Mahdavinia GR. Investigation of the effect of magnetic particles on the crystal violet adsorption onto a novel nanocomposite based on -carrageenan-g-poly (methacrylic acid). *Carbohydrate polymers*. 2016;136:772-81.
- 12- Bagheri AR, Ghaedi M, Asfaram A, Bazrafshan AA, Jannesar R. Comparative study on ultrasonic assisted adsorption of dyes from single system onto Fe_3O_4 magnetite nanoparticles loaded on activated carbon: experimental design methodology. *Ultrasonics sonochemistry*. 2017;34:294-304.

- 13- Banerjee S DS, Gautam RK, Chattopadhyaya MC, Sharma YC. Adsorption characteristics of alumina nanoparticles for the removal of hazardous dye, Orange G from aqueous solutions. *Arabian Journal of Chemistry*. 2017.
- 14- Khan TA, Dahiya S, Khan EA. Removal of direct red 81 from aqueous solution by adsorption onto magnesium oxide-coated kaolinite: Isotherm, dynamics and thermodynamic studies. *Environmental Progress & Sustainable Energy*. 2017;36(1):45-58.
- 15- Peng L, Liu B, Zeng Q, Gu J-D, Lei M, Shao J, et al. Highly efficient removal of methylene blue from aqueous solution by a novel fishing-net effect of manganese oxide nano-sheets. *Clean Technologies and Environmental Policy*. 2017;19(1):269-77.
- 16- Khorsandi H, Mohammadi A, Kariminejad F, Haghighi M, Karimzadeh S, Khorsandi J, et al. Optimizing linear alkyl benzene sulfonate removal using Fenton oxidation process in Taguchi Method. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2016;38(5):266-72.
- 17- Mohammadi A, Kariminejad F, Haghighi M, Alizadeh R. Determination of optimum conditions for fenton oxidation to remove linear alkyl benzene sulfonate using taghuchi method and requirement evaluation to it for additional treatment of biolac effluent. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2015;7(4):557-68.
- 18- Zolgharnein J, Shahmoradi A, Ghasemi JB. Comparative study of Box–Behnken, central composite, and Doehlert matrix for multivariate optimization of Pb (II) adsorption onto Robinia tree leaves. *Journal of Chemometrics*. 2013;27(1-2):12-20.
- 19- Sahu J, Acharya J, Meikap B. Response surface modeling and optimization of chromium (VI) removal from aqueous solution using Tamarind wood activated carbon in batch process. *Journal of hazardous materials*. 2009;172(2-3):818-25.
- 20- Safa Y, Bhatti HN. Adsorptive removal of direct textile dyes by low cost agricultural waste: Application of factorial design analysis. *Chemical Engineering Journal*. 2011;167(1):35-41.
- 21- Zolfaghari G, Esmaili-Sari A, Anbia M, Younesi H, Amirmahmoodi S, Ghafari-Nazari A. Taguchi optimization approach for Pb (II) and Hg (II) removal from aqueous solutions using modified mesoporous carbon. *Journal of hazardous materials*. 2011;192(3):1046-55.
- 22- Afshin S, Mokhtari SA, Vosoughi M, Sadeghi H, Rashtbari Y. Data of adsorption of Basic Blue 41 dye from aqueous solutions by activated carbon prepared from filamentous algae. *Data in brief*. 2018;21:1008-13.
- 23- Rashtbari Y, Hazrati S, Afshin S, Fazlzadeh M, Vosoughi M. Data on cephalixin removal using powdered activated carbon (PPAC) derived from pomegranate peel. *Data in brief*. 2018;20:1434-9.
- 24- Swamy GJ, Sangamithra A, Chandrasekar V. Response surface modeling and process optimization of aqueous extraction of natural pigments from Beta vulgaris using Box–Behnken design of experiments. *Dyes and Pigments*. 2014;111:64-74.
- 25- Shirin Afshin MH, Farhad Rahmani, Mohammad Bagher Miranzadeh. Evaluation and Optimization of Operating Parameters in the Photocatalytic Reduction of Hexavalent Chromium (Cr (VI)) Using a Full Factorial Design. *journal of "Petroleum Research"*. 2018;27(96-6):129-41.
- 26- Ravikumar K, Ramalingam S, Krishnan S, Balu K. Application of response surface methodology to optimize the process variables for reactive red and acid brown dye removal using a novel adsorbent. *Dyes and pigments*. 2006;70(1):18-26.
- 27- Antony J. *Design of experiments for engineers and scientists*: Elsevier; 2014.
- 28- Ponnusami V, Krithika V, Madhuran R, Srivastava S. Biosorption of reactive dye using acid-treated rice husk: factorial design analysis. *Journal of hazardous materials*. 2007;142(1-2):397-403.
- 29- Awotwe-Otoo D, Agarabi C, Faustino PJ, Habib MJ, Lee S, Khan MA, et al. Application of quality by design elements for the development and optimization of an analytical method for protamine sulfate. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*. 2012;62:61-7.
- 30- Gupta V, Gupta B, Rastogi A, Agarwal S, Nayak A. A comparative investigation on adsorption performances of mesoporous activated carbon prepared from waste rubber tire and activated carbon for a hazardous azo dye—Acid Blue 113. *Journal of Hazardous Materials*. 2011;186(1):891-901.
- 31- Rashtbari Y AS, Pourali P, Vahdat M, Poureshgh, Fazlzadeh M. Investigating the Efficiency of Zero-Valent Iron Nanoparticles (nZVI) Produced by Green Synthesis in Removing the Acid Black 1

- from Aqueous Solution: A kinetic and Isotherm Study. *Journal of Occupational and Environmental Health*. 2018;3(4):250-64.
- 32- Zhang L, Hu P, Wang J, Huang R. Adsorption of Amido Black 10B from aqueous solutions onto Zr (IV) surface-immobilized cross-linked chitosan/bentonite composite. *Applied Surface Science*. 2016;369:558-66.
- 33- Afshina S, Rashtbaria Y, Shirmardic M, Vosoughib M, Hamzehzadeha A. Adsorption of Basic Violet 16 dye from aqueous solution onto mucilaginous seeds of *Salvia sclarea*: kinetics and isotherms studies. *Desalination And Water Treatment*. 2019;161:365-75.
- 34- Momenzadeh H, Tehrani-Bagha AR, Khosravi A, Gharanjig K, Holmberg K. Reactive dye removal from wastewater using a chitosan nanodispersion. *Desalination*. 2011;271(1-3):225-30.
- 35- Kakavandi B, Jonidi A, Rezaei R, Nasseri S, Ameri A, Esrafiy A. Synthesis and properties of Fe₃O₄-activated carbon magnetic nanoparticles for removal of aniline from aqueous solution: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Iranian journal of environmental health science & engineering*. 2013;10(1):19.
- 36- Ikhtiyarova G, Özcan A, Gök Ö, Özcan A. Characterization of natural-and organobentonite by XRD, SEM, FT-IR and thermal analysis techniques and its adsorption behaviour in aqueous solutions. *Clay Minerals*. 2012;47(1):31-44.
- 37- Hashemian S. Study of adsorption of acid dye from aqueous solutions using bentonite. *Main Group Chemistry*. 2007;6(2):97-107.
- 38- Özcan AS, Özcan A. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. *Journal of colloid and interface science*. 2004;276(1):39-46.
- 39- Priscila F, Magriotis ZM, Rossi MA, Resende RF, Nunes CA. Optimization by Response Surface Methodology of the adsorption of Coomassie Blue dye on natural and acid-treated clays. *Journal of environmental management*. 2013;130:417-28.
- 40- Arthy M, Saravanakumar M. Isotherm modeling, kinetic study and optimization of batch parameters for effective removal of Acid Blue 45 using tannery waste. *Journal of Molecular Liquids*. 2013;187:189-200.
- 41- Roosta M, Ghaedi M, Daneshfar A, Darafarin S, Sahraei R, Purkait M. Simultaneous ultrasound-assisted removal of sunset yellow and erythrosine by ZnS: Ni nanoparticles loaded on activated carbon: Optimization by central composite design. *Ultrasonics sonochemistry*. 2014;21(4):1441-50.
- 42- Jamshidi M, Ghaedi M, Dashtian K, Ghaedi A, Hajati S, Goudarzi A, et al. Highly efficient simultaneous ultrasonic assisted adsorption of brilliant green and eosin B onto ZnS nanoparticles loaded activated carbon: artificial neural network modeling and central composite design optimization. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2016;153:257-67.
- 43- Azari A, Gholami M, Torkshavand Z, Yari A, Ahmadi E, Kakavandi B. Evaluation of basic violet 16 adsorption from aqueous solution by magnetic zero valent iron-activated carbon nanocomposite using response surface method: isotherm and kinetic studies. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*. 2015;24(121):333-47.
- 44- Miranzadeh MB, Zarjam R, Dehghani R, Haghighi M, Badi HZ, Marzaleh MA, et al. Comparison of fenton and photo-fenton processes for removal of linear alkyle benzene sulfonate (LAS) from aqueous solutions. *Polish Journal of Environmental Studies*. 2016;25(4):1639-48.
- 45- Regti A, Laamari MR, Stiriba S-E, El Haddad M. Use of response factorial design for process optimization of basic dye adsorption onto activated carbon derived from *Persea* species. *Microchemical Journal*. 2017;130:129-36.
- 46- Kholghi S, Badii K, Ahmadi S. Bio-Sorption Isotherm and Kinetic Study of Acid Red 14 from Aqueous Solution by Using *Azolla* A. *Filiculodes*. 2013.
- 47- Khaled A, El Nemr A, El-Sikaily A, Abdelwahab O. Removal of Direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: Adsorption isotherm and kinetic studies. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;165(1-3):100-10.
- 48- Karaj I. Raw and modified rice husk performance in removal of Basic Blue 41 from aqueous solutions. *Journal of Occupational and Environmental Health*. 2016;1(1):41-9.

-
- 49- Chakraborty S, Chowdhury S, Saha PD. Adsorption of crystal violet from aqueous solution onto NaOH-modified rice husk. Carbohydrate Polymers. 2011;86(4):1533-41.
- 50- Tai C, Jiang G. Dechlorination and destruction of 2, 4, 6-trichlorophenol and pentachlorophenol using hydrogen peroxide as the oxidant catalyzed by molybdate ions under basic condition. Chemosphere. 2005;59(3):321-6.