



## ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک جذب رنگزای راکتیو آبی ۵ (RB5) با استفاده از کامپوزیت مغناطیسی کربن فعال و نانو ذرات $Fe_3O_4$

بابک کاکاوندی<sup>۱</sup>، روشنک رضایی کلانتری<sup>۲\*</sup>، علی اسرافیلی<sup>۲</sup>، احمد جنیدی جعفری<sup>۱</sup>، علی آذری<sup>۱</sup>

۱- کارشناسی ارشد، مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۴۵۹

۲- دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۷۵-۴۱۹۹

۳- استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۷۵-۴۱۹۹

تاریخ دریافت: ۹۱/۱۱/۲ تاریخ پذیرش: ۹۲/۳/۸ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۲/۹/۲۰

### چکیده

در مطالعه حاضر کربن فعال مغناطیسی شده ( $AC-Fe_3O_4$ ) به دلیل جداسازی سریع و آسان و عدم ایجاد آلودگی ثانویه در محلول، سنتز شد و به عنوان جاذب در حذف رنگزای راکتیو آبی ۵ (RB5) از محیط‌های آبی مورد استفاده قرار گرفت. ویژگی‌های فیزیکی، سطحی و ریخت شناسی جاذب سنتز شده با استفاده از روش‌های XRD، SEM، EDX، TEM و BET بررسی گردید. به علاوه کارایی جاذب در حذف ماده رنگزا در محیط ناپیوسته با بررسی تاثیر متغیرهایی نظیر pH، زمان تماس، مقدار جاذب، غلظت اولیه رنگ و دمای محلول مطالعه و برای ارزیابی داده‌ها از دو مدل ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ و دو مدل سینتیک شبه درجه اول و دوم استفاده شد. نتایج نشان داد که در pH بهینه برابر ۳ و زمان تعادل ۱۵ دقیقه، کارایی جذب با افزایش دما و مقدار جاذب مصرفی و کاهش غلظت اولیه ماده رنگزا، افزایش یافته است. نتایج حاصل از مطالعه ایزوترم‌ها و سینتیک‌های جذب نشان داد که فرآیند جذب از ایزوترم لانگمیر ( $R^2 > 0.999$ ) و مدل سینتیک شبه درجه دوم ( $R^2 > 0.995$ ) تبعیت می‌کند. حداکثر ظرفیت جذب تحت شرایط بهینه بر مبنای ایزوترم لانگمیر  $250 \text{ mg/g}$  حاصل گردید. مقادیر به دست آمده از متغیرهای ترمودینامیکی نیز نشان داد که جذب RB5 روی  $AC-Fe_3O_4$  اندوترمیک و خودبخودی است.

واژه‌های کلیدی: راکتیو آبی ۵، جذب سطحی، کربن فعال مغناطیسی، نانو ذرات  $Fe_3O_4$ ، ایزوترم، سینتیک، ترمودینامیک.

## Isotherm, Kinetic and Thermodynamic of Reactive Blue 5 (RB5) Dye Adsorption Using $Fe_3O_4$ Nanoparticles and Activated Carbon Magnetic Composite

B. Kakavandi<sup>1</sup>, R. Rezaei Kalantary<sup>2\*</sup>, A. Esrafil<sup>2</sup>, A. Jonidi Jafari<sup>2</sup>, A. Azari<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, P.O.Box: 6459, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, P.O.Box: 4199-15875, Tehran, Iran

Received: 21-01-2013

Accepted: 29-05-2013

Available online: 11-12-2013

### Abstract

In this study, magnetized activated carbon was synthesized due to quick and easy separation and no secondary pollution in solution, and was used as an adsorbent for the removal of Reactive Blue (RB5) from aqueous solution. Physical, surface and morphological properties of the synthesized adsorbent were analyzed by XRD, SEM, EDX, TEM and BET techniques. Furthermore, the efficiency of the adsorbent in removal of dye in a batch system was studied by investigating the impact of different parameters such as pH, contact time, adsorbent dosage, initial dye concentration and solution temperature. Langmuir and Freundlich isotherms and two models kinetically of pseudo first-order and pseudo second-order were used to investigate the experimental data. Results showed that at an optimum pH of 3 and an equilibrium time of 15 minutes, adsorption efficiency increases with increasing temperature and the amount of adsorbent used and decrease in the initial dye concentration. Results from studying the isotherms and kinetics of adsorption indicated that adsorption process follows Langmuir isotherm ( $R^2 > 0.999$ ) and the kinetic model of pseudo second-order ( $R^2 > 0.995$ ). The maximum adsorption capacity was calculated  $250 \text{ mg/g}$  under optimum conditions based on Langmuir isotherm. Also, the calculated values from thermodynamic parameters showed that the adsorption of RB5 on  $AC-Fe_3O_4$  is endothermic and spontaneous. *J. Color Sci. Tech.* 7(2013), 237-248 © Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Reactive Blue 5, Adsorption, Activated carbon magnetic,  $Fe_3O_4$  nanoparticles, Isotherm, Kinetic, Thermodynamic.

## ۱- مقدمه

برآورد سالانه تولید رنگزا رقمی بیش از ۷۰۰ هزار تن برای ۱۰ هزار نوع رنگزا در سراسر جهان است همچنین برآورده شده که ۱۵٪-۱۰ از این رنگزاها در طول فرآیند تولید به همراه پساب به محیط زیست تخلیه می گردند [۱-۲]. خیلی از این رنگزاها به دلیل داشتن ساختاری پیچیده، سخت تجزیه پذیر بوده و برخی دیگر سمی، سرطانزا و حتی جهشزا می باشند [۳]. اما رنگزاهای راکتیو یکی از پرمصرفترین رنگزاها در صنایع نساجی بوده که به دلیل حلالیت بالا در آب، به سرعت در محیط پخش و بنابراین به لحاظ اقتصادی صدمات جبرانناپذیری را به همراه دارند [۴].

رشد روز افزون تقاضا و مصرف رنگ در صنایع نساجی، داروسازی، لاستیک، کاغذ و پلاستیک سازی، مواد غذایی و آرایشی، چرم و رنگ سازی از یک طرف و وجود مقادیر بالایی از رنگزا به همراه غلظت های بالای COD<sup>۱</sup> و تجزیه پذیری زیستی بسیار پایین پساب این صنایع از طرف دیگر باعث شده که تصفیه و دفع آن ها به منابع آب های پذیرنده به یک مسأله زیست محیطی جدی و نگران کننده تبدیل گردد [۵-۷]. علاوه بر این وجود رنگزا در منابع آبی سبب کاهش نفوذپذیری نور و به دنبال آن کاهش عمل فوتوسنتز و کمبود اکسیژن محلول به ویژه در لایه های پایینی شده و از این طریق زندگی میکروارگانیسم ها و همچنین موجودات آبی را به مخاطره می اندازد [۸-۹]. تولید آمین های سمی از طریق احیاء و شکستن پیوندهای آزو یکی دیگر از معضلات تخلیه رنگزاها به منابع آبی است که منجر به بروز اثرات شدیدی بر روی ارگان های حیاتی انسان نظیر مغز، کبد، کلیه ها و سیستم مرکزی عصبی می شود [۱۰]. لذا تخلیه پساب های رنگی به منابع آبی و محیط زیست حتی در مقادیر کم می تواند موجودات آبی و زنجیره غذایی را تحت تاثیر خود قرار دهد و از این طریق می تواند خسارات جبرانناپذیری را به محیط زیست وارد نماید [۱۱].

روش های مورد استفاده در زمینه حذف این آلاینده ها عمدتاً شامل سه دسته فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی هستند [۱۲]. روش شیمیایی نظیر انعقاد و لخته سازی برای رنگزاهای با حلالیت بالا (مانند رنگزاهای راکتیو) مناسب نبوده و اغلب تولید حجم بالایی از لجن می کند و از طرفی دیگر روش های بیولوژیکی نیز به دلیل زمان بر بودن فرآیندهای تخمیری و همچنین عدم توانایی آنها در حذف مداوم رنگزاها موثر و مناسب نمی باشند [۱۳]. روش های دیگر نظیر پیش ته نشینی، تعویض یونی، فیلتراسیون غشایی، تخریب الکتروشیمیایی، ازناسیون و جذب نیز به طور گسترده ای در حذف رنگزا از پساب ها استفاده می شوند، اما اکثر این روش ها هزینه بر و منجر به تولید لجن و حتی محصولات جانبی خطرناک می شوند [۱۴-۱۵].

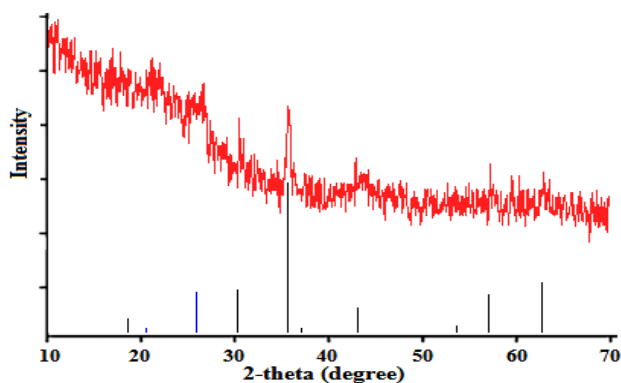
فرآیند جذب در میان این روش ها از نظر هزینه اولیه، استفاده مجدد از پساب، سادگی و انعطاف پذیری در طراحی، بهره برداری آسان و غیر حساس بودن به آلاینده ها و ترکیبات سمی، یک روش برتر است. تولید پساب با کیفیت بالا و عدم تشکیل مواد خطرناک نظیر ازن و رادیکال های آزاد از مزایای دیگر این روش به حساب می آید [۱۶-۱۷]. کربن فعال پودری به عنوان یک جاذب به دلیل ساختار ویژه و ظرفیت جذب بالا، یک گزینه مناسب برای حذف موثر آلاینده های آلی سخت تجزیه پذیر از محیط های آبی پیشنهاد شده است. اما محدودیت اصلی در زمینه استفاده از آن یا جاذب های با اندازه نانو و یا نانو ذرات به دلیل کوچک بودن اندازه ذرات، مشکل جداسازی و صاف کردن از محلول و ایجاد کدورت است. بسیاری از محققان برای بهبود خواص و سهولت کاربرد کربن فعال در حذف آلاینده ها، آن را با  $NH_4Cl$  و اکسید آهن دستخوش تغییرات کردند [۱۸-۱۹]. بنابراین ایجاد شرایطی جهت استفاده بهینه از کربن فعال و تولید پساب شفاف، ضروری است. از جمله این شرایط می تواند مغناطیسی کردن و جداسازی آن با کمک یک آهنربای خارجی باشد. نانو ذرات مغناطیسی آهن عمدتاً به شکل  $Fe_3O_4$  هستند که این ذرات همراه با آلاینده هدف توسط یک آهنربا جداسازی و نهایتاً از محلول حذف می شوند. علاوه بر این حضور مواد اکسید آهن نظیر  $Fe_3O_4$  در ساختار جاذب منجر به پایداری شیمیایی، کاهش سمیت و قابلیت بازیافت عالی جاذب ها می گردد [۲۰-۲۱]. روش جداسازی مغناطیسی اخیراً به دلیل هزینه کم، سادگی و سرعت بالا در جداسازی و همچنین بازده بالا به طور گسترده ای استفاده شده، به گونه ای که سایر محققان از این روش برای حذف رنگزا از محیط های آبی استفاده نموده اند [۲۲-۲۴]. یزدانبخش و همکارانش در سال ۲۰۱۱ با مطالعه حذف رنگزای راکتیو آبی ۵ با استفاده از نانو ذرات perovskite و بررسی تاثیر عواملی نظیر زمان تماس، غلظت های مختلف جاذب و رنگزا و pH های مختلف بر کارایی جذب نشان دادند که در pH اسیدی برابر ۲ بالاترین بازده را بر طبق مدل سینتیکی شبه درجه دوم و مدل ایزوترم تعادلی لانگمیر داشته است [۲۵]. در مطالعه تاباک و همکارانش (۲۰۰۹) پیرامون جذب رنگزای راکتیو آبی ۱۵ روی Sepiolite نوع ترکی گزارش شده است که مقادیر جذب با افزایش دما و pH به ترتیب افزایش و کاهش یافته است [۲۶]. کیو و همکارانش در سال ۲۰۰۸، با مطالعه جذب رنگزاهای متیلن آبی و قرمز خنثی روی نانولوله های کربنی چند دیواره پوشش داده شده با نانو ذرات  $Fe_2O_3$ ، در این آزمایشات حداکثر ظرفیت جذب را برای رنگزاهای متیلن آبی و قرمز خنثی به ترتیب ۴۲،۳ و ۷۷،۵ mg/g و زمان تعادلی ۶۰ دقیقه گزارش نموده اند [۱۵].

با توجه به مشکلات ذکر شده در زمینه استفاده از کربن فعال پودری، هدف مطالعه حاضر سنتز جاذب مغناطیسی  $Fe_3O_4$ -کربن فعال برای جذب رنگزا راکتیو آبی ۵ از محیط های آبی بود که با

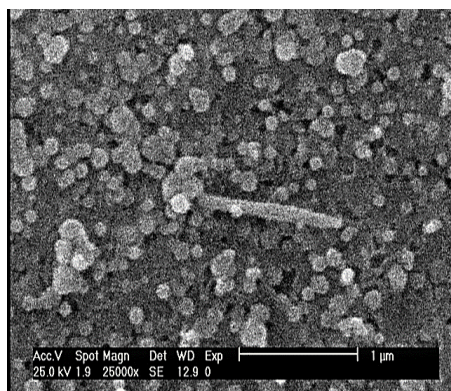
1- Chemical Oxygen Demand



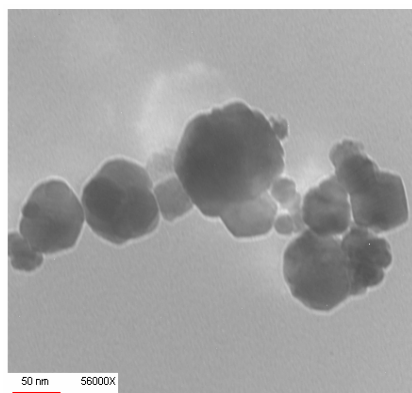
داشته اند. پیک های ایجاد شده برای آهن در این بررسی نیز تایید می کند که عنصر آهن بر روی کربن فعال به طور موفقیت آمیزی نشانده شده است. این آنالیز حضور ۷۱٫۶٪ کربن، ۸٫۳٪ اکسیژن و ۲۰٫۱٪ آهن را در ساختار جاذب مورد مطالعه نشان داد. بنابراین نتایج فوق بیان می کند که تقریباً ۲۸٪ از سطح کربن فعال توسط آهن که به شکل نانوذرات  $Fe_3O_4$  حضور داشته اند، اشغال شده است و به نظر می رسد که به منظور جداسازی مغناطیسی کربن فعال، وجود این مقدار آهن در ساختار کربن فعال ضروری باشد.



شکل ۲: آنالیز XRD برای جاذب سنتز شده.



شکل ۳: تصویر SEM جاذب سنتز شده ( $AC-Fe_3O_4$ ).



شکل ۴: تصویر TEM مربوط به اندازه ذرات  $Fe_3O_4$ .

نهایتاً در پایان تاثیر دما بر میزان جذب در شرایط بهینه جهت بررسی متغیرهای ترمودینامیکی مطالعه شد. بازده حذف و ظرفیت جذب RB5 در هر لحظه با استفاده از روابط ۱ و ۲ محاسبه گردید.

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

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)w}{W} \quad (2)$$

در این اینجا  $C_0$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت اولیه و تعادلی رنگزا بعد از جذب سطحی (mg/l) و  $w$  جرم جاذب در حجم محلول (g/l) می باشد.

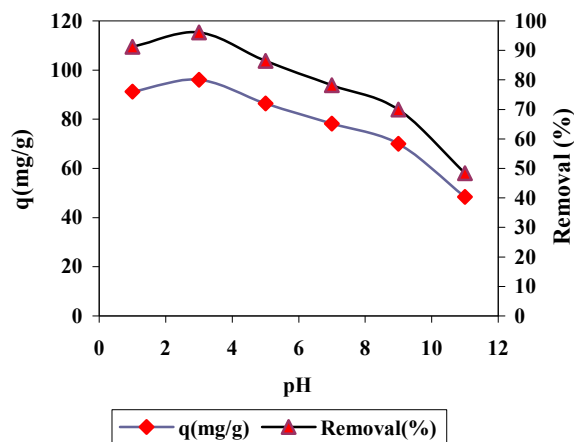
### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- ویژگی های جاذب

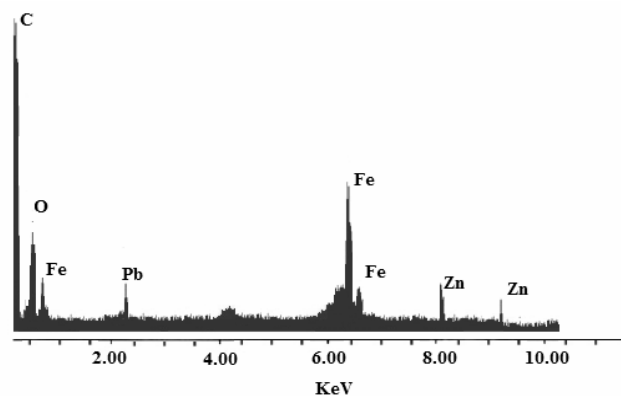
نتایج حاصل از آنالیز XRD با استفاده از پرتو  $Cu K\alpha$  تحت دمای  $25^\circ C$  در شکل ۲ نشان می دهد که حداکثر پیک  $35.5^\circ$  با توجه به استاندارد (JCPDS NO. ۰۱-۰۸۸-۰۸۶۶) مربوط به بلورهای مکعبی شکل ذرات اکسید آهن یا  $Fe_3O_4$  بوده، که این آنالیز در واقع وجود و یا حضور ذرات  $Fe_3O_4$  در ساختار کربن فعال (جاذب) را تایید می نماید. نتایج مشابه همچنین توسط گائو و همکارانش (۲۰۰۹) و ژو و همکارانش (۲۰۱۰) گزارش شده است [۳۰-۳۱]. در این مطالعه سطح ویژه کامپوزیت مغناطیسی  $AC-Fe_3O_4$  سنتز شده با استفاده از آنالیز BET محاسبه و برابر با  $671.2 m^2/g$  تعیین گردید.

ویژگی های سطحی کامپوزیت مغناطیسی  $AC-Fe_3O_4$  و همچنین شکل و اندازه ذرات  $Fe_3O_4$  به ترتیب توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و انتقالی (TEM) مورد آنالیز قرار گرفت. شکل ۳ تصویر SEM مربوط به جاذب سنتز شده را در  $25 keV$  و شکل ۴ تصویر TEM مربوط به ذرات اکسید آهن (III) را در  $100 keV$  نشان می دهد. تصویر SEM حضور منافذ و خلل و فرج روی کربن فعال را با توزیع یکنواخت نشان می دهد و بیانگر این مطلب است که جاذب سنتز شده از تخلل خوبی برخوردار است. در شکل مذکور نقاط با رنگ روشن بیانگر وجود ذرات اکسید آهن بر روی سطح و داخل منافذ کربن فعال است. تصویر میکروسکوپ الکترونی انتقالی (TEM) نه تنها مکعبی بودن شکل ذرات  $Fe_3O_4$ ، بلکه اندازه نانویی بودن آنها را نیز اثبات می نماید. نتایج آنالیز TEM همچنین نشان داد که ذرات  $Fe_3O_4$  دارای اندازه ای کمتر از  $80$  نانومتر و تقریباً بین  $30-50$  نانومتر بوده اند. وجود شکل مکعبی نانو ذرات  $Fe_3O_4$  در تصویر TEM، نشان می دهد که این نتایج مطابق با نتایج حاصل از آنالیز XRD بوده است.

نتایج حاصل از آنالیز SEM-EDX (شکل ۵) برای نمونه جاذب سنتز شده قبل از فرآیند جذب نشان می دهد که در کامپوزیت مغناطیسی عناصری نظیر کربن، اکسیژن، آهن، سرب و روی وجود



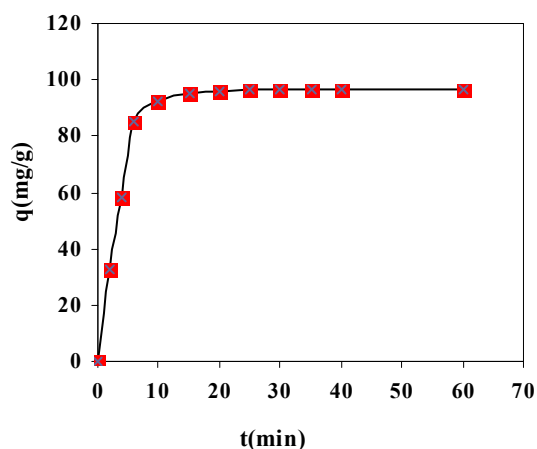
شکل ۵: آنالیز EDX برای جاذب سنتز شده.



### ۳-۲- تأثیر pH

در فرآیند جذب، pH محلول نقش مهم و کلیدی را بر ظرفیت جذب دارد و می‌تواند بار سطحی جاذب و گروه‌های عاملی روی جایگاه‌های فعال و همچنین شیمی محلول را تحت تاثیر قرار دهد. به منظور مطالعه تاثیر این عامل بر فرآیند جذب رنگزا راکتیو آبی ۵ روی AC-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> محلول ۱۰۰ mg/l با pHهای مختلف ۱، ۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱ و مقادیر ۱ g/l از جاذب در زمان ۶۰ دقیقه با سرعت همزن ۲۴۰ rpm مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۶ - الف تاثیر pH را بر ظرفیت جذب و همچنین بازده جذب نشان می‌دهد. در این شکل مشاهده می‌شود که فرآیند جذب در pHهای پایین و اسیدی کارایی بهتری در مقایسه با pHهای بالاتر و قلیایی دارد به طوری که با افزایش pH از ۳ به ۱۱ ظرفیت جذب (mg/g) و درصد حذف هر دو از ۹۶ به ۴۸،۳ کاهش یافته‌اند. همچنین مشاهده می‌شود که بیشترین و کمترین مقدار ظرفیت جذب به ترتیب مربوط به pHهای ۳ و ۱۱ بوده است. بالا بودن بازدهی جذب در pHهای اسیدی و به خصوص pH=۳ می‌تواند به دلیل جاذبه الکترواستاتیکی بین مولکول‌های بار منفی رنگزا و سطح با بار مثبت جاذب باشد که این امر ممکن است به عنوان یک سازوکار غالب تاثیرگذار باشد [۳۲-۳۳]. اما در pHهای بالاتر سطح جاذب دارای بار منفی شده و بنابراین نیروی دافعه الکترواستاتیکی بین یون‌های بار منفی ماده جذب شونده و سطح با بار منفی جاذب سبب کاهش مقدار جذب ماده رنگزا شده است. یزدانبخش و همکارانش (۲۰۱۱) در مطالعه حذف رنگزا راکتیو آبی ۵ با استفاده از نانو ذرات perovskite نوع LCNO<sup>1</sup>، pH اسیدی برابر ۲ را به عنوان pH بهینه گزارش نمودند [۲۵]. بنابراین در مطالعه حاضر pH=۳ به عنوان مقدار بهینه برای آزمایشات بعدی فرآیند جذب انتخاب شد.

### الف



### ب

شکل ۶: تاثیر pH بر بازدهی حذف و ظرفیت جذب (الف)، تاثیر زمان تماس بر ظرفیت جذب (ب).

### ۳-۳- تأثیر زمان تماس

تاثیر زمان تماس بر ظرفیت ماده رنگزا روی کامپوزیت مغناطیسی AC-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> در pH بهینه ۳ طی زمان ۶۰ دقیقه با غلظت اولیه ۱۰۰ mg/l رنگزا و مقدار ۱ g/l جاذب، بررسی و در شکل ۶ - ب نمایش داده شده است. مشاهده می‌شود که در زمان ۱۰ دقیقه ابتدایی منحنی شیب تندی داشته و ظرفیت جذب به سرعت افزایش یافته است. این حالت ممکن است به دلیل وجود مکان‌های فعال زیاد و اشباع نشده در سطوح خارجی جاذب باشد [۳۴]. اما در ادامه با افزایش زمان شیب به تدریج کند شده و در نهایت مقدار جذب بعد از زمان ۱۵ دقیقه به طور تقریبی ثابت و به تعادل رسیده است. ثابت شدن ظرفیت جذب و یا دستیابی به نقطه تعادل در زمان‌های بیشتر از ۱۵ دقیقه می‌تواند ناشی از پر شدن مکان‌های فعال روی سطح جاذب و یا کامل شدن ظرفیت جاذب باشد [۲۵]. بنابراین در مطالعه حاضر زمان ۱۵ دقیقه به عنوان زمان تعادل برای ادامه آزمایشات فرآیند جذب انتخاب گردید.

1- La<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>NiO<sub>3-δ</sub>

## ۳-۴- تأثیر مقدار جاذب

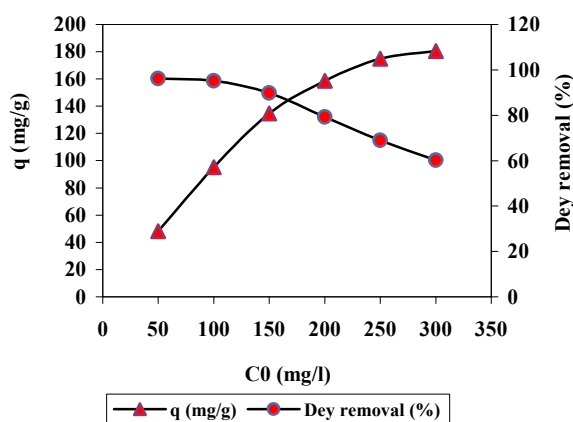
توسط جاذب مغناطیسی  $AC-Fe_3O_4$  در محدوده غلظت‌های اولیه ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰، ۲۵۰ و  $300 \text{ mg/l}$  از رنگزا تحت شرایط بهینه ( $pH=3$ ؛ زمان تماس ۱۵ دقیقه، مقدار جاذب  $1 \text{ g/l}$ ) مورد مطالعه قرار گرفت. شکل ۷- ب تاثیر غلظت اولیه رنگزا را بر درصد حذف و میزان جذب آن توسط جاذب سنتز شده نشان می‌دهد. در شکل مذکور واضح است که با افزایش غلظت اولیه رنگزا از  $50$  به  $300 \text{ mg/l}$  درصد حذف رنگزا از ۹۶ به ۶۰ کاهش می‌یابد. احتمالاً ثابت بودن تعداد محل‌های فعال روی جاذب در برابر افزایش تعداد مولکول‌های رنگزا یا به عبارتی دیگر اشباع شدن سطح جاذب در غلظت‌های بالای رنگزا دلیل عمده این روند کاهشی بوده است [۳۹]. بنابراین نتایج فوق بیان می‌کند که فرآیند جذب در غلظت‌های بالای ماده جذب شونده وابسته به غلظت اولیه می‌باشد.

شکل ۷- ب همچنین نشان می‌دهد که افزایش غلظت اولیه ماده رنگزا تاثیر مثبت روی ظرفیت جذب داشته به گونه‌ای که با افزایش غلظت اولیه رنگزا از  $50$  به  $300 \text{ mg/l}$ ، ظرفیت جذب از  $48$  به  $180.5 \text{ mg/g}$  افزایش یافته است. افزایش ظرفیت جذب در این حالت ممکن است به دلیل افزایش نیروی ناشی از گرادیان غلظت باشد [۴۰]. جوانگ و همکارانش در جذب رنگزاهای راکتیو روی جاذب کیتوسان، احمد و همکارانش در مطالعه جذب رنگزای راکتیو آزو با استفاده از کربن فعال گرانولی و همچنین کاکاوندی و همکارانش در بررسی حذف آنیلین با استفاده از کربن فعال مغناطیسی بیان کردند که ظرفیت جذب با افزایش غلظت اولیه ماده رنگزا به دلیل افزایش نیروی ناشی از گرادیان غلظت، افزایش می‌یابد [۴۱-۴۳].

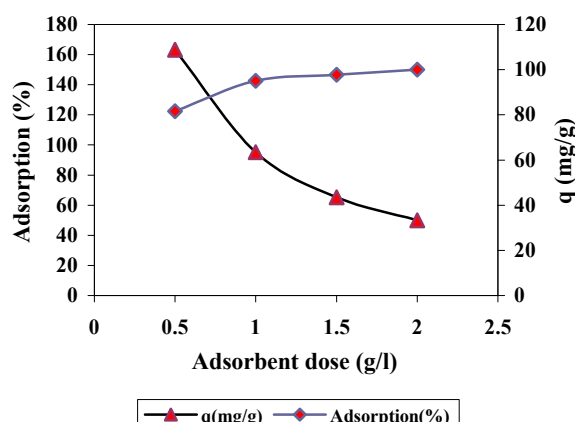
به منظور بررسی تاثیر مقدار جاذب بر فرآیند جذب رنگزا راکتیو آبی  $5 \text{ mg/l}$  روی  $Fe_3O_4-AC$ ، محلول  $100 \text{ mg/l}$  رنگزا حاوی مقادیر  $0.5$ ،  $1$ ،  $1.5$  و  $2 \text{ g/l}$  از جاذب در زمان تعادل ۱۵ دقیقه و  $pH$  بهینه برابر ۳ مورد مطالعه قرار گرفت. شکل ۷- الف تاثیر این عامل را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار جاذب از  $0.5$  به  $2 \text{ g/l}$  درصد جذب از  $81.6\%$  به  $100\%$  افزایش و ظرفیت جذب از  $163.3$  به  $50 \text{ mg/g}$  کاهش می‌یابد. افزایش درصد جذب در این مورد به دلیل افزایش سطح جاذب و به دنبال آن افزایش دسترسی مولکول‌های ماده جذب شونده به مکان‌های جذب روی  $Fe_3O_4-AC$  در مقابل مقادیر ثابت مولکول‌های RB5 است [۳۳، ۳۵-۳۶]. اما کاهش ظرفیت جذب با افزایش مقدار جاذب ممکن است ناشی از اشباع نشدن جایگاه‌های فعال روی سطح جاذب در طول فرآیند جذب باشد، دلیل دیگر این امر می‌تواند واکنش‌های ذره ای نظیر تراکم و یا تجمع ناشی از غلظت‌های بالای جاذب باشد، زیرا تراکم منجر به کاهش سطح فعال جاذب می‌شود [۳۷]. از این رو در مطالعه حاضر مقدار  $1 \text{ g/l}$  از کامپوزیت  $Fe_3O_4-AC$  به عنوان مقدار بهینه جاذب برای حذف ۹۵ درصدی RB5 انتخاب شد. سانتی و همکارانش (۲۰۰۶) در مطالعه‌ای به منظور حذف  $100\%$  رنگزا راکتیو آبی ۴ با استفاده از کربن فعال مقادیر بهینه جاذب را  $4 \text{ g/l}$  گزارش نمود [۳۸].

## ۳-۵- تأثیر غلظت اولیه رنگزا

غلظت اولیه رنگزا یکی دیگر از متغیرهای مهم و تأثیرگذار فرآیند جذب به حساب می‌آید. تاثیر غلظت اولیه RB5 روی بازدهی حذف آن



ب



الف

شکل ۷: تاثیر مقدار جاذب (الف) و غلظت اولیه رنگزا (ب) بر روی درصد جذب و ظرفیت جذب.

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

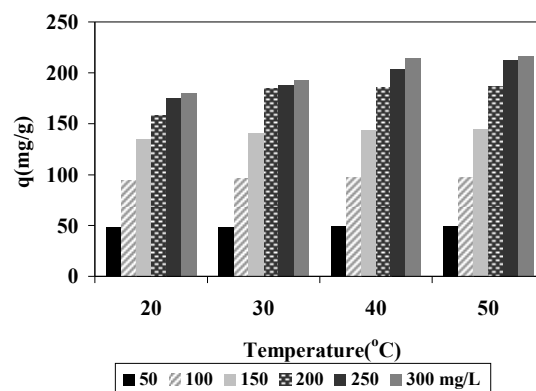
در رابطه‌های ۳ و ۴  $k_1$  و  $k_2$  به ترتیب ضریب سرعت ( $\text{min}^{-1}$ ) و ثابت واکنش شبه درجه دوم بر حسب  $\text{mg}/(\text{g min})$  و  $q_e$  و  $q_t$  نیز به ترتیب ظرفیت جذب در زمان تعادل و زمان  $t$  بر حسب  $\text{mg}/\text{g}$  بوده که مقادیر  $q_e$  و  $k_1$  به ترتیب عرض از مبدا و شیب نمودار خطی  $\ln(q_e - q_t)$  در مقابل  $t$  هستند. در معادله ۴ مقادیر  $q_e$  و  $k_2$  می‌توانند از طریق شیب و عرض از مبدا نمودار خطی  $t/q_t$  در مقابل  $t$  تعیین شوند. در شکل ۹-الف و ۹-ب به ترتیب نمودارهای مربوط به مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و دوم نشان داده شده است. مقادیر پارامترهای سینتیکی فرآیند جذب RB5 روی جاذب مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AC}$  نیز در جدول ۱ نمایش داده شده است. در این جدول مشاهده می‌شود که ضریب همبستگی برای هر دو مدل سینتیک مطالعه شده به ترتیب برابر با ۰٫۹۷۴ و ۰٫۹۹۵ بوده که با توجه به این نتایج می‌توان بیان نمود که فرآیند جذب از مدل شبه درجه دوم پیروی می‌کند و جذب شیمیایی مرحله محدود کننده در فرآیند جذب بوده است [۴۷]. امین و همکارانش (۲۰۰۹) در مطالعه حذف رنگزا مستقیم آبی-۱۰۶ توسط کربن فعال مدل سینتیکی مناسب را شبه درجه دوم گزارش کردند [۳۴]. مقادیر ظرفیت جذب تجربی ( $q_{e,exp}$ ) در زمان تعادل ۱۵ دقیقه برابر با  $95,12 \text{ mg}/\text{g}$  حاصل شد که از مقایسه آن با مقادیر به دست آمده از ظرفیت جذب محاسباتی ( $q_{e,cal}$ ) برای مدل‌های شبه درجه اول و دوم که به ترتیب برابر با ۱۱۹٫۷ و  $100 \text{ mg}/\text{g}$  بودند، نتیجه می‌شود که مدل درجه دوم نزدیکی بیشتری به داده‌های تجربی نسبت به مدل درجه اول دارد. بنابراین می‌توان گفت که رفتار جذب RB5 روی جاذب سنتز شده از سینتیک درجه دوم پیروی می‌کند.

جدول ۱: ثابت‌های سینتیکی جذب RB5 روی  $\text{AC-Fe}_3\text{O}_4$ .

ثابت‌های سینتیک	مدل سینتیک
۹۵٫۱۲	$q_{e,exp}(\text{mg}/\text{g})$
	شبه درجه اول
۱۱۹٫۷	$q_{e,cal}(\text{mg}/\text{g})$
۰٫۳۶	$K_1(\text{min}^{-1})$
۰٫۹۷۴	$R^2$
	شبه درجه دوم
۱۰۰	$q_{e,cal}$
۰٫۰۰۶	$K_2(\text{g}/\text{mg})(\text{min})^{-1}$
۰٫۹۹۵	$R^2$

### ۳-۶- تاثیر دمای محلول

تاثیر دماهای مختلف (۲۰، ۳۰، ۴۰، و  $50^\circ\text{C}$ ) بر فرآیند جذب نیز در pH، زمان تماس و مقدار بهینه جاذب و غلظت‌های مختلف ماده رنگزا ( $50-300 \text{ mg}/\text{l}$ ) مطالعه و در شکل ۸ نمایش داده شده است. همان طوری که از شکل پیداست وقتی که دمای محلول از ۲۰ به  $50^\circ\text{C}$  افزایش می‌یابد، ظرفیت جذب نیز برای غلظت‌های اولیه ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰، ۲۵۰ و  $300 \text{ mg}/\text{l}$  ماده رنگزا به ترتیب از ۴۸، ۹۵، ۱۳۴٫۷، ۱۵۸٫۵، ۱۷۵ و ۱۸۰٫۵ به ۴۹، ۹۸، ۱۴۴٫۶، ۱۸۷، ۲۱۲٫۷ و  $216 \text{ mg}/\text{g}$  افزایش می‌یابد. افزایش دما از طریق: ۱- افزایش حلالیت ماده رنگزا و به دنبال آن افزایش برخوردهای موثر بین ماده جذب شونده و جاذب و ۲- افزایش اندازه منافذ روی سطح جاذب منجر به افزایش میزان جذب آلاینده می‌گردد [۴۴-۴۵]. تاثیر مستقیم دما روی مقدار جذب بر طبق نتایج به دست آمده بیانگر این مطلب است که ماهیت جذب شیمیایی ماده رنگزا راکتیو آبی ۴ روی کامپوزیت مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AC}$  گرماگیر است [۴۶].

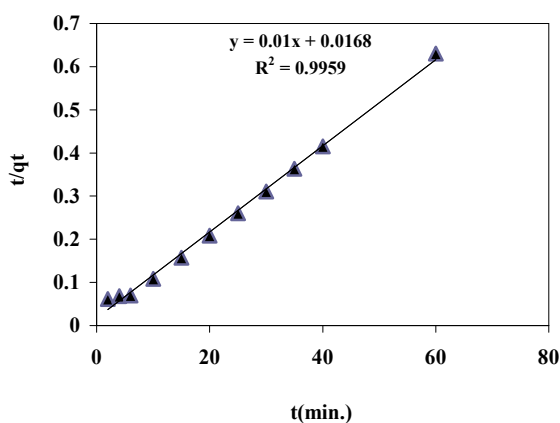


شکل ۸: تاثیر دمای محلول بر ظرفیت جذب رنگزا راکتیو آبی ۵ روی کامپوزیت مغناطیسی  $\text{AC-Fe}_3\text{O}_4$ .

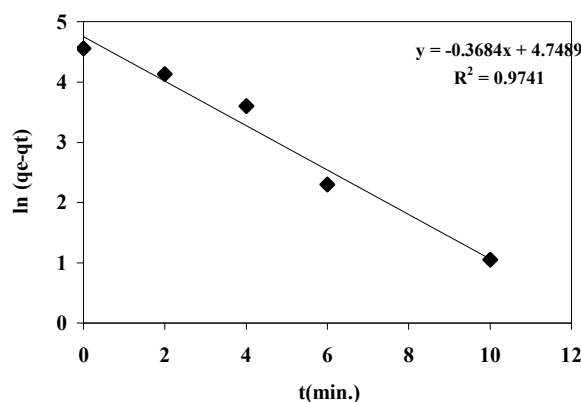
### ۳-۷- سینتیک جذب

معادلات سینتیکی به منظور تشریح رفتار انتقال مولکول‌های ماده جذب شونده در واحد زمان و یا برای بررسی متغیرهای موثر بر سرعت واکنش مورد استفاده قرار می‌گیرند. در تحقیق حاضر از مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم که بیشترین استفاده را دارند، برای بررسی عوامل موثر بر سرعت واکنش فرآیند جذب ماده رنگزا راکتیو آبی ۵ روی جاذب مغناطیسی  $\text{AC-Fe}_3\text{O}_4$  استفاده شد. معادلات سینتیکی خطی شبه درجه اول و دوم به ترتیب به صورت رابطه ۳ و ۴ بیان می‌شوند.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (۳)$$



ب



الف

شکل ۹: نمودار مدل سینتیکی شبه درجه اول (الف) و شبه درجه دوم (ب) فرآیند جذب RB5 توسط AC-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (۶)$$

در رابطه فوق  $k_F$  و  $n$  نیز ثابت‌های فروندلیچ هستند که  $n$  شاخص میزان مطلوبیت فرآیند جذب (شدت جذب) و  $k_F$  ظرفیت جذب جاذب بر حسب  $(\text{mg/g})^{1/n}$  است. در این مدل مقادیر  $n$  کمتر از یک نشان‌دهنده جذب ضعیف و مقادیر ۱-۲ و ۲-۱۰ به ترتیب بیانگر جذب به طور متوسط مشکل و مطلوب است [۴۸]. مقادیر ضرایب  $n$  و  $k_F$  به ترتیب از طریق شیب و عرض از مبدا نمودار خطی  $\ln q_e$  در مقابل  $\ln C_e$  تعیین می‌شوند.

شکل ۱۰-الف و ۱۰-ب به ترتیب نمودارهای مربوط به ایزوترم‌های تعادلی لانگمیر و فروندلیچ را نشان می‌دهد. مقادیر متغیرهای مربوط به مدل‌های ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ همچنین در جدول ۲ ارائه شده‌اند.

جدول ۲: متغیرهای مدل‌های ایزوترم جذب RB5 روی AC-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

مدل ایزوترم	دمای محلول (°C)			
	۵۰	۴۰	۳۰	۲۰
<b>langmuir</b>				
$q_m(\text{mg/g})$	۲۵۰	۲۵۰	۲۰۰	۲۰۰
$K_L(\text{L/mg})$	۰,۳۴	۰,۲۸۵	۰,۳۵۷	۰,۱۶
$R^2$	۰,۹۹۹	۰,۹۹۹	۰,۹۹۹	۰,۹۹۹
<b>Freundlich</b>				
$K_F(\text{mg/g})(\text{L/mg})/n$	۶۹,۹۶	۶۶,۳۸	۶۴,۱۳	۴۹,۹۵
$n$	۳,۲۷	۳,۲۸	۳,۵۸	۳,۳۶
$R^2$	۰,۹۴۶	۰,۹۴۸	۰,۸۷۴	۰,۹۷۳

### ۳-۸- ایزوترم جذب

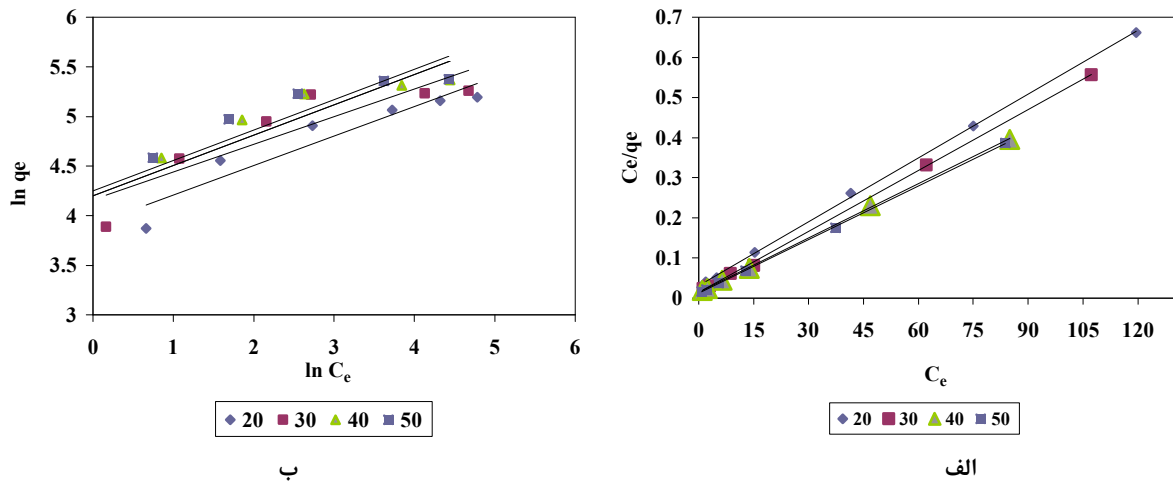
مدل‌ها و معادلات ایزوترم‌های تعادلی جذب برای توصیف خواص سطحی جاذب، ارائه دیدگاهی راجع به چگونگی فرآیند جذب سطحی و تشریح داده‌های تجربی به کار برده می‌شوند. ایزوترم‌ها همچنین به عنوان یک عامل مهم در طراحی سیستم‌های جذب و توصیف کننده رابطه بین غلظت ماده جذب شونده و ظرفیت جذب یک جاذب به حساب می‌آیند. در مطالعه حاضر به منظور بررسی چگونگی واکنش بین ماده جذب شونده و جاذب، تحلیل داده‌های تجربی و همچنین برای تشریح رابطه ی بین غلظت ماده جذب شونده و ظرفیت جذب از مدل‌های ایزوترم تعادلی لانگمیر و فروندلیچ استفاده شد. مدل ایزوترم لانگمیر بر مبنای جذب یک لایه ای و یکنواخت (همگن) ماده جذب شونده با انرژی یکسان بر تمام سطوح روی جاذب است و به عبارتی دیگر بیان می‌کند که جذب فقط در مکان‌های خاص و همگن و بدون هیچ واکنشی بین مولکول‌های ماده جذب شونده و جاذب اتفاق می‌افتد. معادله خطی آن به صورت رابطه ۵ می‌باشد.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_0} + \frac{1}{k_L q_0} \quad (۵)$$

در اینجا  $k_L$  ثابت لانگمیر ( $\text{l/mg}$ ) و  $q_0$  حداکثر ظرفیت جذب RB5 روی AC-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ( $\text{mg/g}$ )،  $C_e$  غلظت تعادلی ماده جذب شونده ( $\text{mg/l}$ ) و  $q_e$  مقدار ماده رنگزای جذب شده در زمان تعادل ( $\text{mg/g}$ ) می‌باشند. مقادیر ضرایب  $q_0$  و  $k_L$  به ترتیب از طریق عرض از مبدا و شیب نمودار خطی  $C_e/q_e$  در مقابل  $C_e$  محاسبه می‌گردند.

اما معادله تجربی ایزوترم فروندلیچ بر خلاف مدل لانگمیر، بر مبنای جذب چند لایه‌ای و ناهمگن ماده جذب شونده روی جاذب بوده که رابطه خطی آن به صورت رابطه ۶ نوشته می‌شود.





شکل ۱۰: نمودار مدل ایزوترم لانگمیر (الف) و ایزوترم فروندلیچ (ب) مربوط به جذب RB5 روی  $AC-Fe_3O_4$ .

مقدار رنگزای جذب شده روی جاذب (mg/g) به مقدار باقی مانده آن در محلول (mg/l) هستند. مقادیر  $\Delta H^0$  و  $\Delta S^0$  از رسم نمودار خطی  $\ln k_d$  در مقابل  $1/T$  به دست می آیند، که به ترتیب شیب و عرض از مبدا معادله خطی نمودار مذکور می باشند. مقادیر  $\Delta G^0$  نیز از رابطه ۱۰ محاسبه می گردد.

$$\Delta G^0 = -RT \ln k_d \quad (10)$$

مقادیر محاسبه شده متغیرهای ترمودینامیکی جذب ماده رنگزا روی جاذب مغناطیسی در جدول ۳ نشان می دهد که  $\Delta H^0$  دارای مقادیری مثبت بوده و این بیان می کند که فرآیند جذب دارای طبیعتی گرماگیر بوده و با نتایج قبلی مبنی بر افزایش مقدار جذب با افزایش دمای محلول سازگار است. مقادیر مثبت  $\Delta H^0$  همچنین نشان دهنده تشکیل پیوند شیمیایی قوی بین مولکول های رنگزا و سطح جاذب است [۵۱، ۵۲]. در جدول ۳ همچنین مشاهده می شود که پارامتر دیگر ترمودینامیک یعنی  $\Delta S^0$  دارای مقادیری مثبت بوده و این نشان دهنده پیوستگی جاذب برای ماده جذب شونده و افزایش بازده با افزایش دما در فاز مشترک جامد و مایع در طول فرآیند جذب است [۴۹، ۵۳]. اما مقادیر منفی به دست آمده برای انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G^0$ ) بیان می کند که واکنش جذب رنگزای راکتیو آبی ۵ روی  $AC-Fe_3O_4$  خودبخودی است. افزایش مقادیر منفی  $\Delta G^0$  با افزایش دما از ۲۹۳ به ۳۲۳ °K ممکن است به دلیل تاثیر دهیدراتاسیون هر دوی ماده جذب شونده و جاذب باشد که واکنش بین آنها را تسهیل کرده و نهایتاً جذب را در دماهای بالاتر مطلوب ساخته است [۵۱، ۵۳]. در جدول ۳ همچنین مشاهده می شود که مقادیر  $\ln k_d$  با افزایش دما

همان طوری که مشاهده می شود با افزایش دما از ۲۰ به ۵۰ °C حداکثر ظرفیت جذب در مدل لانگمیر از ۲۰۰ به ۲۵۰ mg/g افزایش یافته است و این بیان می کند که فرآیند جذب گرماگیر است. اما از طرفی دیگر با مقایسه ضرایب رگرسیون به دست آمده از دو مدل ایزوترم استفاده شده، مشاهده می شود که مدل لانگمیر نسبت به مدل دیگر از اعتبار بالایی برخوردار بوده و تطابق خوبی با داده های تجربی داشته است. این مقدار برای مدل مذکور در تمام دماهای مطالعه شده برابر با ۰٫۹۹۹ بوده است ( $R^2 > 0.999$ ). بنابراین نتایج مذکور بیان می کند که توزیع جایگاه های فعال روی سطح جاذب یکنواخت بوده و متعاقب آن جذب ماده رنگزا در مکان های همگن رخ داده است. سیانو و همکارانش (۲۰۱۲)، سنتیال کما و همکارانش (۲۰۰۶) و احمد و همکارانش (۲۰۱۱) در مطالعه جذب رنگزای راکتیو با استفاده از کربن فعال مدل ایزوترم مناسب را لانگمیر گزارش کردند [۳۳، ۴۹-۵۰].

### ۹-۲- ترمودینامیک جذب

در مطالعات ترمودینامیک فرآیند جذب تعیین سه عامل، آنتالپی استاندارد ( $\Delta H^0$ )، انرژی آزاد استاندارد ( $\Delta G^0$ ) و آنتروپی استاندارد ( $\Delta S^0$ ) ضروری است. مقادیر  $\Delta H^0$  و  $\Delta S^0$  با استفاده از روابط ۸ و ۹ به دست می آیند.

$$\ln k_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (8)$$

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (9)$$

در اینجا  $R$  ثابت جهانی گازها (۸٫۳۱۴ J/mol K) و  $K_d$  (l/g) نسبت

مقدار جاذب به ترتیب کاهش و افزایش یافته است. مطالعه ایزوترمها و سینتیکهای فرآیند جذب نیز نشان داد که جذب RB5 روی  $Fe_3O_4$  AC به ترتیب از مدل ایزوترم لانگمیر و سینتیک شبه درجه دوم تبعیت می‌کند. نتایج حاصل از بررسی تاثیر دما و مقادیر به دست آمده برای عوامل ترمودینامیکی هم نشان داد که جذب ماده رنگزا با افزایش دما افزایش یافته و طبیعتی گرماگیر و خودبخودی داشته است. با توجه به استفاده گسترده از پودر کربن فعال به عنوان جاذب مناسب در حذف آلاینده‌ها، انتظار می‌رود که مغناطیسی کردن کربن فعال پودری با حفظ خصوصیات فیزیکی و سطحی آن می‌تواند یک روش مناسب برای رفع مشکلات وابسته به آن به خصوص جداسازی و صاف کردن باشد.

#### تشکر و قدردانی

مطالعه حاضر حاصل از طرح تحقیقاتی مصوب دانشگاه علوم پزشکی تهران با کد ۱۷۹۵۹-۱۶۱-۰۲-۹۱ بوده که به این وسیله نویسندگان از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه و مرکز پژوهش‌های علمی دانشجویان به خاطر حمایت مالی از این طرح، تشکر و قدردانی می‌نمایند.

افزایش یافته و این روند بیانگر تمایل بالای جاذب به ماده رنگزا در دماهای بالای محلول است [۵۳].

جدول ۳: متغیرهای ترمودینامیکی جذب رنگزا راکتیو آبی ۵ روی AC- $Fe_3O_4$ .

دمای محلول (°K)	$Lnk_d$	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (kJ/mol.K)
۲۹۳	۳,۲۱	-۷,۸۲		
۳۰۳	۳,۶۸	-۹,۲۷	۲۴,۳۶	۰,۱۱
۳۱۳	۳,۹۴	-۱۰,۲۵		
۳۲۳	۴,۱۵	-۱۱,۱۴		

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق کربن فعال پودری با نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن برای تهیه کامپوزیت مغناطیسی، ترکیب و از آن به عنوان جاذب برای حذف ماده رنگزا راکتیو آبی ۵ (RB5) از محیط‌های آبی مورد استفاده قرار گرفت. نتایج مطالعات فرآیند جذب نشان داد که در pHهای اسیدی کارایی حذف بهتر بوده و واکنش جذب در زمان ۱۵ دقیقه به تعادل رسیده و درصد حذف همچنین با افزایش غلظت اولیه رنگزا و

#### ۵- مراجع

- X. Luo, Y. Zhan, Y. Huang, Removal of water-soluble acid dyes from water environment using a novel magnetic molecularly imprinted polymer. *J. Hazard. Mater.* 187(2011), 274-282.
- G. McMullan, C. Meehan, A. Conneely, N. Kirby, Microbial depolarization and degradation of textile dyes. *Appl. Microbiol. BioTech.* 56(2001), 81-87.
- S. Qadri, A. Ganoe, Y. Haik, Removal and recovery of acridine orange from solutions by use of magnetic nanoparticles. *J. Hazard. Mater.* 169(2009), 318-323.
- JR. Aspland, Textile dyeing and coloration. Final report. USA: American association of textile chemists and colorists. *Research Triangle Park*; 1997.
- J. Gong, B. Wang, G. M. Zeng, Removal of cationic dyes from aqueous solution using magnetic multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent. *J. Hazard. Mater.* 164 (2009), 1517-1522.
- AL. i, Y. Zhou, J. Jiang, Removal of methylene blue from aqueous solution by montmorillonite/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite with magnetic separation performance. *Desalination.* 266(2011), 72-77.
- M. Alinsafa, M. N. Khemisa, J. Pons, A. Leclerc, Yaa-coubi, Electro coagulation of reactive textile dyes and textile wastewater. *Chem. Eng. Proce.* 44(2005), 461-70.
- K. P. Singh, S. Gupta, A. K. Singh, Optimizing adsorption of crystal violet dye from water by magnetic nanocomposite using response surface modeling approach. *J. Hazard. Mater.* 186(2011), 1462-1473.
- W. Kai-Sung, C. Hsueh-Yu, H. Long-Chiu, S. Yu-Chun, C. Shih-Hsien, Degradation of Reactive Black 5 using combined electrochemical degradation-solarlight/immobilized TiO<sub>2</sub> film process and toxicity evaluation. *Chemosphere.* 72(2008), 299-305.
- A. S. Ozcan, Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. *J. Coll. Interf. Sci.* 276(2004), 39-46.
- M. Iram, C. Guo, Y. Guan, Adsorption and magnetic removal of neutral red dye from aqueous solution using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hollow nanospheres. *J. Hazard. Mater.* 181(2010), 1039-1050.
- A. M. Azmier, R. Alrozi, Removal of malachite green dye from aqueous solution using rambutan peel-based activated carbon: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chem. Eng.* 171(2011), 510-516.
- I. M. Robinson, G. McMullan, P. Nigam, Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment Techogies. *Bioresour. Tech.* 77(2001), 247-255.
- B. H. Hameed, M. I. El-Khaiary, Equilibrium, kinetics and mechanism of malachite green adsorption activated carbon prepared from bamboo by K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> activation and subsequent gasification with CO<sub>2</sub>. *J. Hazard. Mater.* 157(2008), 344-351.
- S. Qu, F. Huang, S. Yu, G. Chen, J. Kong, Magnetic removal of dyes from aqueous solution using multi-walled carbon nanotubes filled with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles. *J. Hazard. Mater.* 160 (2008), 643-647.

16. S. Shen, J. Ren, J. Chen, Development of magnetic multiwalled carbon nanotubes combined with near-infrared radiation-assisted desorption for the determination of tissue distribution of doxorubicin liposome injects in rats. *J. Chromatography A*. 1218(2011), 4619–4626.
17. H. Zhao, Y. Deng, Z. Li, Z. Liu, Photodegradation of oxytetracycline in aqueous by 5A and 13X loaded with TiO<sub>2</sub> under UV irradiation. *J. Hazard. Mater.* 176(2010), 884–892.
18. L. C. A. Oliveira, R. V. R. A. Rios, J. D. Fabris, V. Garg, R. M. Lago, Activated carbon/ iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. *Carbon*. 40(2002), 2177–2183.
19. G. Moussavi, A. Alahabadi, K. Yaghmaeian, M. Eskandari, Preparation, characterization and adsorption potential of the NH<sub>4</sub>Cl-induced activated carbon for the removal of amoxicillin antibiotic from water. *J. Chem. Eng.* 217(2013), 119–128.
20. J-S. Hu, L-S. Zhong, W.G. Song, Synthesis of hierarchically structured metal oxides and their application in heavy metal ion removal. *Adv. Mater.* 20(2008), 2977–2982.
21. L-S. Zhong, J-S. Hu, H-P. Liang, Self-assembled 3D flowerlike iron oxide nanostructures and their application in water treatment. *Adv. Mater.* 18(2006), 2426–2431.
22. V. Rocher, J-M. Siaugue, V. Cabuil, Removal of organic dyes by magneticalginate beads. *Wat. Res.* 42(2008), 1290–1298.
23. L. Ai, Y. Zhou, J. Jiang, Removal of methylene blue from aqueous solution by montmorillonite/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite with magnetic separation performance. *Desalination*. 266(2011), 72–77.
24. P-R. Chang, P. Zhang, B. Liu, Characterization of magnetic soluble starchfunctionalized carbon nanotubes and its application for the adsorption of the dyes. *J. Hazard. Mater.* 186(2011), 2144–2150.
25. M. Yazdanbakhsh, H. Tavakkoli, S.M. Hosseini, Characterization and evaluation catalytic efficiency of La<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>NiO<sub>3</sub> nanopowders in removal of Reactive Blue 5 from aqueous solution. *Desalination*. 281(2011), 388–395.
26. E. Tabak, A. Eren, B. Afsin, D. Caglar, Determination of adsorptive properties of a Turkish sepiolite for removal of Reactive Blue 15 anionic dye from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* 161(2009), 1087–1094.
27. M. H. Do, N. H. Phan, T. D. Nguyen, Activated carbon/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle composite: Fabrication, methyl orange removal and regeneration by hydrogen peroxide. *Chemosphere*. 85(2011), 1269–1279.
28. A. Mohan, V. Sarswat, K. Singh, Development of magnetic activated carbon from almond shell for trinitrophenol removal from water. *Chem. Eng.* 172(2011), 1111–1125.
29. F-S. Liu, R. Zhang, Sasai, Arsenate removal from water using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> loaded activated carbon prepared from waste biomass. *J. Chem. Eng.* 160(2010), 57–62.
30. G. Gao, F.H. Chen, J.L. Zhang, The study of novel Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core/shell nanomaterials with improved properties. *J. Magnet. Mag Mater.* 321(2009), 1052–1057.
31. X. Zhao, J. Wang, F. Wu, Removal of fluoride from aqueous media by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Al(OH)<sub>3</sub> magnetic nanoparticles. *J. Hazard. Mater.* 173(2010), 102–109.
32. Y. S. Al-Degs, M. I. El-Barghouthi, A. H. El-Sheikh, G. M. Walker, Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes Pigm.* 77(2008), 16–23.
33. H. Xiao, H. Peng, S. Deng, X. Yang, Y. Zhang, Preparation of activated carbon from edible fungi residue by microwave assisted K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> activation—Application in Reactive Black 5 adsorption from aqueous solution. *Biores. Tech.* 111(2012), 127–133.
34. N. K. Amin, Removal of Direct Blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: Adsorption equilibrium and kinetics. *J. Hazard. Mater.* 165(2009), 52–62.
35. E. Erdem, G. Colgecen, R. Donat, The removal of textile dyes by diatomite earth. *J. Coll. Inter. Sci.* 282(2005), 314–319.
36. X. Wang, N. Zhu, B. Yin, Preparation of sludge-based activated carbon and its application in dye wastewater treatment. *J. Hazard. Mater.* 153(2008) 22–27.
37. M. M. Rao, D. K. Ramana, K. Seshaiiah, M. C. Wang, S. W. Chang Chien, Removal of some metal ions by activated carbon prepared from *Phaseolus aureus* hulls. *J. Hazard. Mater.* 166(2009) 1006–1013.
38. K. Santhy, P. Selvapathy, Removal of reactive dyes from wastewater by adsorption on coir pith activated carbon. *Biores. Tech.* 97(2006), 1329–1336.
39. N. K. Amin, Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith. *Desalination*. 223(2008), 152–161.
40. H. Momenzadeh, A. Khosravi, A. R. Tehrani-Bagha, K. Gharanjig, Investigation of the effective parameters on reactive dye removal from aqueous solution using chitosan nanoparticles emulsion. *J. Col. Sci. Tech.* 5(2012), 1–10.
41. R. S. Juang, R. L. Tseng, F. C. Wu, S. H. Lee, Adsorption behavior of reactive dyes from aqueous solutions on chitosan. *J. Chem. Tech. BioTech.* 70(1997), 391–399.
42. A. A. Ahmad, B. H. Hameed, Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. *J. Hazard. Mater.* 175(2010), 298–303.
43. B. Kakavandi, A. Jonidi, R. Rezaei, S. Nasser, A. Ameri, A. Esrafi, Synthesis and properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-activated carbon magnetic nanoparticles for removal of aniline from aqueous solution: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Iran. J. Env. Heal. Sci. Eng.* 10(2013), 1–9.
44. G. Crini, P. M. Badot, Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Prog. Polym. Sci.* 33(2008), 399–447.
45. S. Mustafa, B. Dilara, K. Nargis, A. Naeem, P. Shahida, Surface properties of the mixed oxides of iron and silica. *Coll. Sur. A: Physicochem. Eng. Aspects.* 205(2002), 273–282.
46. M. A. Ahmad, R. Alrozi, Removal of malachite green dye from aqueous solution using rambutan peel-based activated carbon: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chem. Eng.* 171(2011), 510–516.
47. H. Zheng, D. Liu, Y. Zheng, S. Liang, Z. Liu, Sorption isotherm and kinetic modeling of aniline on Cr-bentonite. *J. Hazard. Mater.* 167(2009), 141–147.
48. H. Yong-Mei, C. Man, H. Zhong-Bo, Effective removal of Cu (II) ions from aqueous solution by amino-functionalized

- magnetic nanoparticles. *J. Hazard. Mater.* 184(2010), 392–399.
49. M. A. Ahmad, N. K. Rahman, Equilibrium, kinetics and thermodynamic of remazol brilliant orange 3R dye adsorption on coffee husk-based activated carbon. *Chem. Eng.* 170(2011), 154–161.
50. S. Senthilkumar, P. Kalaamani, K. Porkodi, P.R. Varadarajan, C. V. Subburaam, Adsorption of dissolved reactive red dye from aqueous phase onto activated carbon prepared from agricultural waste. *Biores Tech.* 97(2006), 1618–1625.
51. M. Greluk, Z. Hubicki, Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of reactive black 5 removal by acid acrylic resins. *Chem. Engin.* 162(2010), 919–926.
52. M. S. Tanyildizi, Modeling of adsorption isotherms and kinetics of reactive dye from aqueous solution by peanut hull. *Chem. Engin.* 168(2011), 1234–1240.
53. K. Z. Elwakeel, Removal of Reactive Black 5 from aqueous solutions using magnetic chitosan resins. *J. Hazard. Mater.* 167(2009), 383–392.
54. A. M. Donia, A. A. Atia, K. Z. Elwakeel, Selective separation of mercury(II) using magnetic chitosan resin modified with schiff's base derived from thiourea and glutaraldehyde. *J. Hazard. Mater.* 151(2008), 372–379.