

Adsorption removal of methylene blue using silica aerogel adsorbent

T. Yousefi Amiri^{1*}, M. Bagheri²

1- Assistant Professors of Chemical Engineering, University of Zanjan

2- Master of Chemical Engineering, Amirkabir University of Technology

Email: yousefiamiri@znu.ac.ir

Abstract

Synthetic dyes such as methylene blue, which are cationic and one of the most important and toxic pollutants in water, are resistant to biodegradation. Adsorption is an effective method to remove these dyes from water. Silica aerogels have been considered as efficient adsorbents due to their specific surface area and high porosity. In this research, the adsorption of methylene blue from an aqueous solution of methylene blue in different concentrations from 5 to 150 mg/L and at two temperatures of 25 and 40 °C and using different amounts of silica aerogel as adsorbent has been studied. Within the studied conditions, the highest adsorption capacity of methylene blue on silica aerogel was 42 mg/g, and in different tests, the removal percentage of methylene blue was 38-97%. The kinetics and capacity of adsorption of methylene blue-silica aerogel system were studied. Adsorption kinetics were evaluated through two pseudo-first-order and second-order kinetics models. Based on the correlations and the regression, it was observed that the experimental data are more consistent with the first-order kinetics model. Also, the correlation between the experimental data and the equation of Langmuir and Freundlich isotherms was investigated. The results showed that there is a better agreement between the experimental data and the Langmuir isotherm.

Keywords: Adsorption, Methylene blue, Silica aerogel, Isotherm, Kinetics

حذف متیلن بلو توسط سیلیکا ایزوژل به روش جذب سطحی

طاهر یوسفی امیری^{۱*}، مهدی باقری^۲

۱- استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه زنجان

۲- کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

پیام نگار: yousefiamiri@znu.ac.ir

چکیده

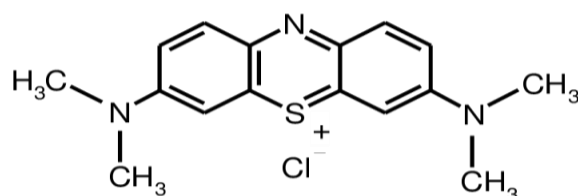
رنگ‌های مصنوعی مانند متیلن بلو، که کاتیونی و یکی از آلاینده‌های مهم و سمی در آب هستند، در برابر تجزیه زیستی مقاوم‌اند. جذب سطحی یک روش مؤثر برای حذف این رنگ‌ها از آب است. ایزوژل‌های سیلیکایی به دلیل داشتن سطح ویژه و تخلخل بالا، به‌عنوان جاذب‌های کارآمد در این زمینه مورد توجه قرار گرفته‌اند. در این پژوهش جذب متیلن بلو از محلول آبی متیلن بلو در غلظت‌های مختلف از ۵ تا ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر و در دو دمای ۲۵ و ۴۰ درجه سانتی‌گراد و با استفاده از مقادیر مختلف سیلیکا ایزوژل به‌عنوان جاذب مورد مطالعه قرار گرفته است. در محدوده شرایط مورد مطالعه بالاترین میزان جذب متیلن بلو بر روی سیلیکا ایزوژل 42 mg/g به دست آمد و در آزمایشات مختلف درصد حذف متیلن بلو در محدوده ۳۸-۹۷٪ حاصل شد. سرعت و ظرفیت جذب سیستم متیلن بلو-سیلیکا ایزوژل مطالعه شد. سینتیک جذب از طریق دو مدل سرعت شبه مرتبه اول و مرتبه دوم مورد ارزیابی قرار گرفت. مشاهده شد که داده‌های تجربی از مدل سرعت مرتبه اول تبعیت بیشتری دارند. همچنین به بررسی رابطه بین داده‌های تجربی و معادله ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ پرداخته شد. نتایج نشان داد که بین داده‌های تجربی و ایزوترم لانگمویر تطابق بیشتری وجود دارد.

کلمات کلیدی: جذب سطحی، متیلن بلو، سیلیکا ایزوژل، ایزوترم، سینتیک

^۱ زنجان، دانشگاه زنجان، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی

۱. مقدمه

تولید و استفاده از رنگ در بسیاری از صنایع مانند نساجی، رنگرزی، آرایشی و بهداشتی، چرم، مواد غذایی، داروسازی، پلاستیک، کاغذ و چاپ منجر به آلودگی جدی آب می شود [۱-۴]. تخمین زده می شود که سالانه حدود ۵۰۰۰ تن رنگ به محیط زیست تخلیه می شود [۵]. رنگ های مصنوعی سمی، سرطان زا و در برابر تجزیه زیستی بسیار مقاوم هستند [۶-۸]. تخلیه فاضلاب های آلوده به رنگ در محیط زیست برای سلامت انسان و سیستم اکولوژیکی بسیار مضر است که منجر به جهش زایی برای آبزیان و اثرات نامطلوب مختلفی بر سلامت انسان مانند آلرژی ها، تومورها، سرطان ها، ضربان قلب، یرقان، اختلال در عملکرد کلیه و سیستم عصبی مرکزی می شود. [۵، ۷، ۹-۱۱]. وجود رنگ ها در آب حتی در غلظت های بسیار کم قابل مشاهده است که عبور نور از آب را ضعیف می کند و به فتوسنتز و ارگانسیم های زنده آسیب می رساند [۸، ۱۱، ۱۲]. رنگ متیلن بلو (MB) یک رنگ کاتیونی با فرمول شیمیایی $C_{16}H_{18}ClN_3S$ که ساختار شیمیایی آن در شکل ۱ نشان داده شده است، یک ترکیب آروماتیک چند هسته ای است [۱۳].



شکل ۱. ساختار شیمیایی متیلن بلو [۱۳].

Figure 1. Chemical structure of MB

ورود MB به بدن انسان از طرق مختلف می تواند باعث تهوع، استفراغ، اسهال، درد معده، مشکلات تنفسی، آشفته گی ذهنی، ضربان قلب، یرقان، چهار پلژی، نکروز بافت، مشکلات قلبی عروقی و کلیوی شود [۴، ۱۰، ۱۱، ۱۴-۱۷]. رنگ های آلی در فاضلاب به عنوان منبع غذایی برای باکتری ها عمل می کند. علاوه بر آلودگی باکتریایی که می تواند باعث بیماری های مختلف شود، اکسیژن محلول در آب را مصرف می کند و نفوذ نور خورشید را محدود می کند و حیات آبزیان را تهدید می کند [۵، ۱۴، ۱۷]. تکنیک های مختلفی مانند لخته سازی، جداسازی غشایی، انعقاد الکتریکی، تجزیه نوری، تیمارهای بیولوژیکی، تخریب الکتروشیمیایی، تخریب فوتوکاتالیست، اکسیداسیون شیمیایی و جذب برای حذف رنگ ها از آب استفاده شده است [۳، ۴، ۹، ۱۸]. MB تجزیه ناپذیر است، در برابر نور و حرارت پایدار است، در برابر عوامل اکسید کننده مقاوم است [۱۲، ۱۹]، بنابراین حذف آن از پساب از طریق بیولوژیکی و شیمیایی کارایی ضعیفی دارد و به سختی توسط تیمارهای سنتی خالص

می شود [۱۲، ۱۶، ۱۶-۲۲]. علاوه بر این، اکثر روش های ذکر شده با هزینه های عملیاتی و سرمایه ای بالا و تولید محصولات جانبی پیچیده نامطلوب همراه هستند [۱، ۱۲، ۲۱]. در میان تکنیک های مختلف، فرآیندهای جذب دارای مزایای مختلفی از جمله سادگی، سهولت کار، ارزان بودن، ایمنی بالا، در دسترس بودن جاذب فراوان و تجدیدپذیر، عدم تشکیل محصولات ثانویه مضر، عدم حساسیت به بستر سمی، راندمان بالا، ایمنی بالا و مسائل زیست محیطی کم هستند. [۳، ۱۰-۱۲، ۱۸، ۲۱، ۲۳]. بنابراین، بسیاری از محققان بر روی طراحی و توسعه جاذب های کارآمد جدید برای حذف رنگ از پساب متمرکز شده اند.

سیلیکا ابروژل ها در سال های اخیر به عنوان مواد نانومتخلخل با سطح ویژه بزرگ (۵۰۰-۱۲۰۰ مترمربع بر گرم) و تخلخل بالا (۸۵-۹۹٪) توجه را به خود جلب کرده اند و اندازه منافذ آنها در محدوده مزوحفره ها (۲-۵۰ نانومتر) بوده و منافذ یک شبکه باز سه بعدی دارند. این ساختار منافذ منجر به انتقال جرم بسیار سریع در داخل ذرات ابروژل می شود و نفوذ اتم ها و مولکول ها را محدود نمی کند و دسترسی مولکول های مختلف به مراکز فعال را بسیار آسان می کند [۲۴-۲۶]. این ویژگی ها یعنی سطح ویژه بالا، حجم تخلخل بالا، توزیع اندازه حفرات مناسب و سرعت نفوذ و دسترسی آسان، ابروژل را به به گزینه ای جذاب جهت استفاده به عنوان جاذب مطرح کرده است. سیلیکا ابروژل های آبدوست نتایج جذب خوبی برای رنگ کاتیونی را نشان می دهد [۲۷-۳۱]. خاصیت جذب جاذب توسط گروه های عملکردی سطح، مساحت سطح و بار سطحی تعیین می شود [۳۲]. سرعت حذف رنگ های آلی تحت تأثیر عوامل مختلفی از جمله غلظت رنگ، pH و مدت زمان تماس است [۳۳].

ساختارهای منحصر به فرد سیلیکا ابروژل آنها را قادر می سازد تا عملکرد جذب عالی را برای حذف رنگ با ظرفیت جذب بالا و سرعت حذف سریع برای متیلن بلو (MB) نشان دهند. بنابراین در این تحقیق حذف رنگ متیلن بلو از آب با استفاده از سیلیکا ابروژل به عنوان جاذب، مورد مطالعه قرار گرفته است. جهت انجام آزمایشات جذب محلول آبی متیلن بلو در تماس با گرانول های سیلیکا ابروژل قرار داده می شود و میزان جذب متیلن بلو بر روی سیلیکا ابروژل در شرایط مختلف اندازه گیری و مطالعه شده است. بر اساس نتایج آزمایشات ایزوترم و سینتیک جذب استخراج شده است.

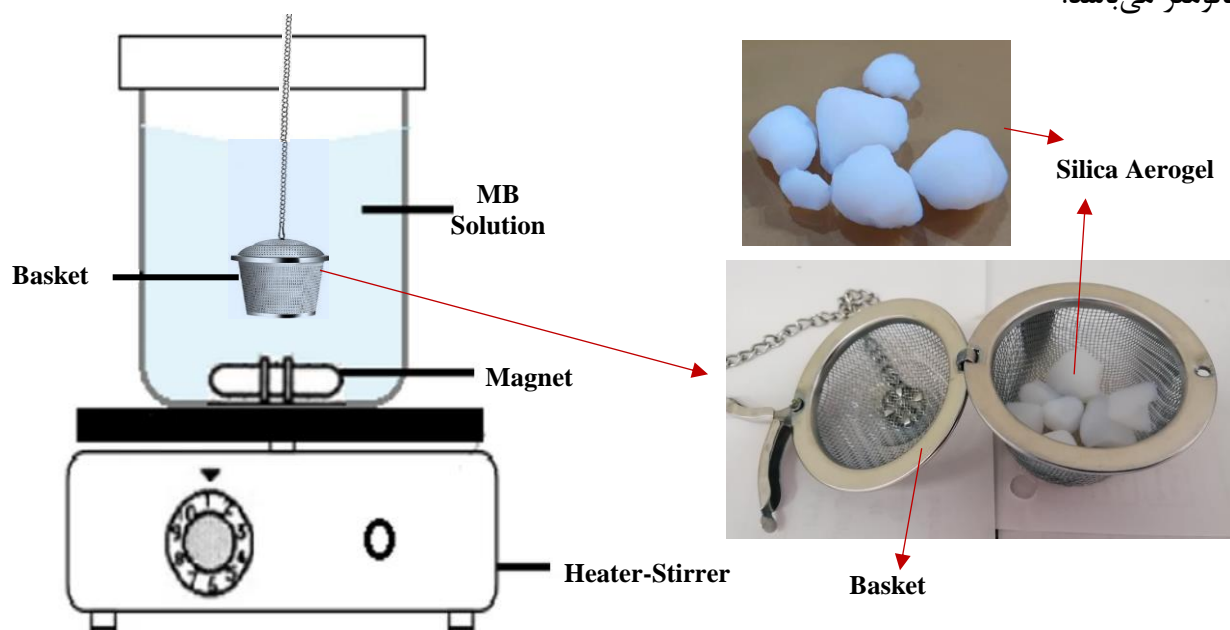
۲. مواد و روش ها

مطالعه جذب به صورت عملیات ناپیوسته^۱ انجام شد. محلول MB با غلظت مورد نظر در شرایط pH خنثی و مقداری جزئی اسیدی با توجه به غلظت (۶-۷) تهیه شد. حجم محلول رنگ در تمام آزمایش ها ثابت و برابر با

^۱ batch

۲۵۰ میلی‌لیتر و غلظت اولیه MB در آزمایش‌های مختلف بین ۵ تا ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر بود. طبق شکل (۲) مقدار مشخصی از ذرات سیلیکا ایزوپنیل به عنوان جاذب در یک سبد توری کوچک از جنس استیل ضد زنگ بارگذاری شد. سبد پر از ایزوپنیل داخل محلول رنگ قرار داده شد. محلول رنگ توسط همزن مغناطیسی با سرعت چرخش ۷۰۰-۸۰۰ دور بر دقیقه توسط استیرر هم زده شد. پر کردن ذرات ایزوپنیل درون سبد مشبک از خرد شدن ذرات ایزوپنیل در حین هم زدن محلول جلوگیری می‌کند و ایزوپنیل‌ها را به صورت معلق در داخل محلول نگه می‌دارد. در این آزمایش، ذرات ایزوپنیل در محلول همزده نمی‌شوند و مشابه بستر ثابت در داخل سبد باقی می‌مانند و محلول توسط مغنت هم

زده شده و از میان ذرات محبوس در داخل سبد معلق حرکت می‌کند. برای اندازه‌گیری غلظت MB در طول آزمایش جذب، نمونه‌هایی از محلول در فواصل زمانی مشخص گرفته شد و با طیف‌سنجی مرئی (UV Engineering) (BEL) با استفاده از منحنی کالیبراسیون (شکل ۳) آنالیز شد. همچنین حداکثر طول موج جذب محلول ۶۶۲ نانومتر می‌باشد.



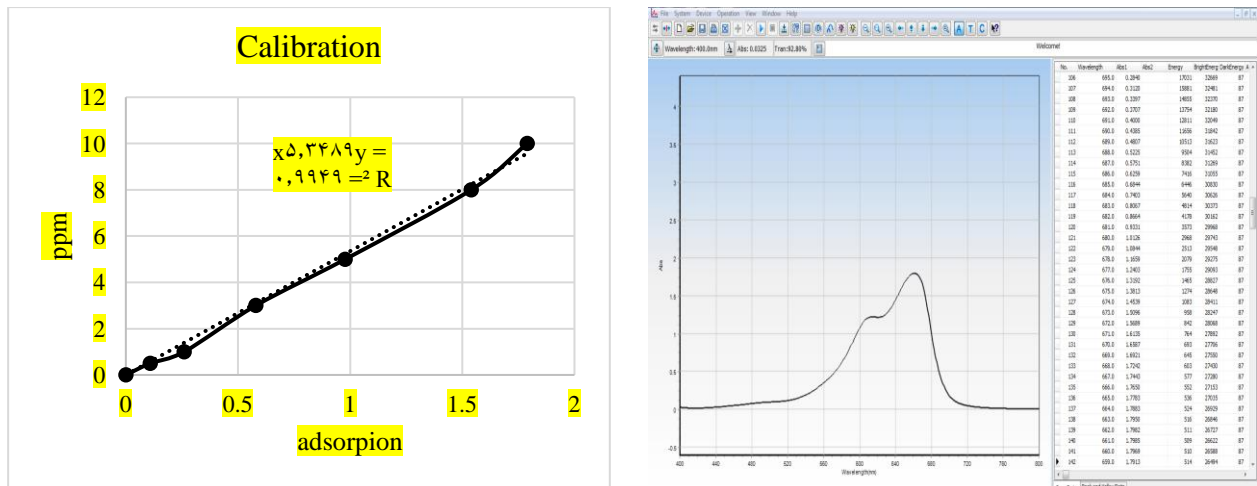
شکل ۲. تصویری از فرایند آزمایش و گرانول سیلیکا ایزوپنیل
Figure 2. A picture of the testing process and silica aerogel granuls

درصد حذف MB و ظرفیت جذب ایزوپنیل را می‌توان با استفاده از معادلات زیر محاسبه کرد:

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

$$q_t = (C_o - C_t) \times \frac{V}{m} \quad (2)$$

$$q_e = (C_o - C_e) \times \frac{V}{m} \quad (3)$$



شکل ۳. تصویر سمت راست طول موج ماکزیمم متیلن بلو در ۶۶۲ نانومتر و تصویر سمت چپ نمودار کالیبراسیون آن رسم شده است.

Figure 3. The figure on the right is the maximum wavelength of methylene blue at 662 nm and the figure on the left is its calibration graph.

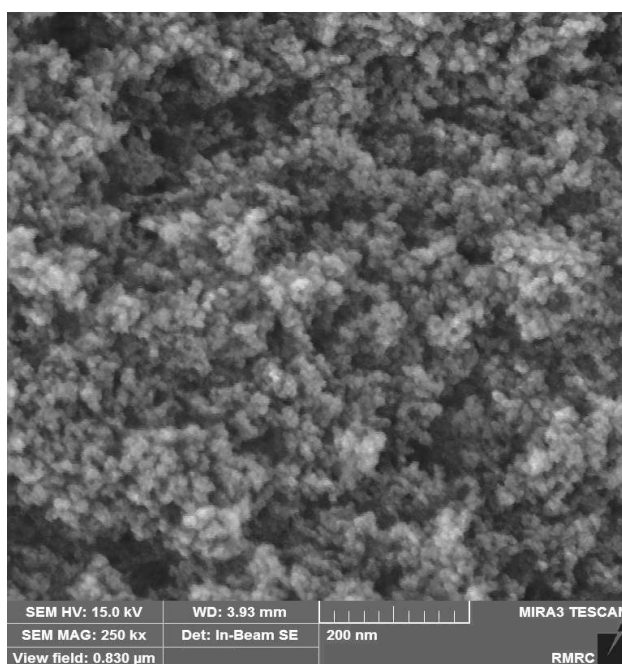
۳. بحث و نتایج

۳-۱ مشخصات سیلیکا ایزوژل

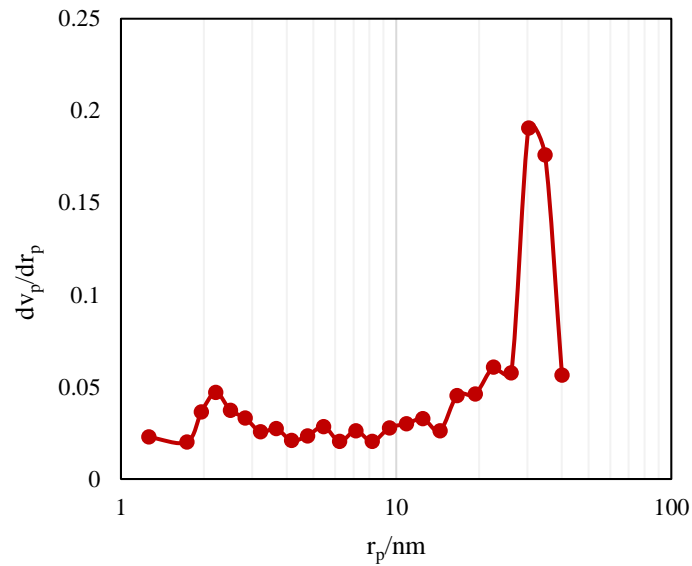
سیلیکا ایزوژل مورد استفاده تولید شرکت پاکان آتیه نانودانش می باشد. مورفولوژی سطح و ساختار حفرات نمونه با آنالیز SEM مورد ارزیابی قرار گرفته است. این آنالیز با دستگاه MIRA3 TESCAN انجام شده است که نتیجه آن در شکل ۴ نشان داده شده است، همانطور که دیده می شود، ایزوژل ساختار نانوحفره سه بعدی داشته و از ذرات کروی که یکنواختی نسبتاً خوبی دارند، تشکیل شده‌اند.

ایزوترم‌های جذب و دفع N_2 در دمای ۷۷K برای جاذب ایزوژل در شکل ۵ نشان داده شده اند که با دستگاه BELSORP ساخت کشور ژاپن انجام شده اند. شکل ایزوترم‌ها از نوع IV می‌باشد که نشانگر وجود ساختار مزوحفره‌ی جاذب می باشد. در نتیجه از این ایزوترم برمی‌آید که حفرات داخلی جاذب در مقیاس مزو می‌باشند. حلقه هیستریسیس جاذب بر اساس دسته بندی IUPAC از نوع H_1 می‌باشد که نشانگر وجود ماده‌ای متخلخل با توزیع حفرات نسبتاً یکنواخت استوانه‌ای شکل که ساختار از هر دو طرف باز و به هم پیوسته‌ای دارند می‌باشند [۳۴، ۳۵]. بر اساس آنالیز BET سطح ویژه برابر $362 \text{ m}^2/\text{g}$ و حجم کل حفرات $3/3 \text{ cm}^3/\text{g}$ به دست آمده است.

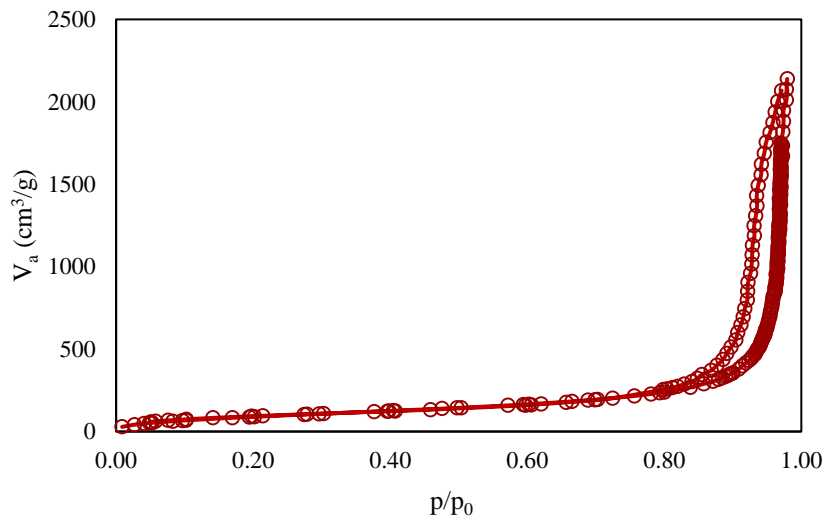
توزیع اندازه حفرات حاصل برای نمونه سیلیکا ایزوپروپیل که بر اساس آنالیز BJH به دست آمده است در شکل ۶ ارائه شده است. دیده می‌شود که توزیع اندازه حفرات در محدوده ۱-۴۰ nm قرار دارد و نمودار یک پیک نسبتاً تند حول ۳۰ nm دارد که بیانگر توزیع یکنواخت اندازه حفرات می‌باشد. بر اساس اطلاعات حاصل از آنالیز بیش از ۸۰ درصد حجم تخلخل، قطر بالاتر از ۲۰ nm دارند. همچنین اندازه متوسط حفرات نمونه ۳۶ nm می‌باشد.



شکل ۴. تصویر SEM سیلیکا ایزوپروپیل مورد استفاده به عنوان جاذب.
Figure 4. SEM image of the used silica aerogel as adsorbent



شکل ۵. توزیع اندازه حفرات سیلیکا ایزوژل مورد استفاده بعنوان جاذب
 Figure 5. Pore size distribution of the used silica aerogel as dye adsorbent.



شکل ۶. ایزوترم‌های جذب و دفع N₂ برای سیلیکای ایزوژل مورد استفاده به عنوان جاذب رنگ.
 Figure 6. N₂ adsorption/desorption isotherm for the used silica aerogel as dye adsorbent.

نمونه گرانول های تهیه شده آبریز بودند. در نتیجه به منظور قابلیت استفاده در محلول آبی و امکان جذب اجزای موجود در آب نیاز بود، آنها را به حالت آبدوست که قابلیت ترشوندگی توسط آب را داشته باشند، تبدیل کرد. بدین

منظور برای از بین بردن گروه های سطحی آلی و برای آبدوست کردن آن‌ها، نمونه‌های تهیه شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد و به مدت ۳ ساعت در کوره حرارت داده شدند.

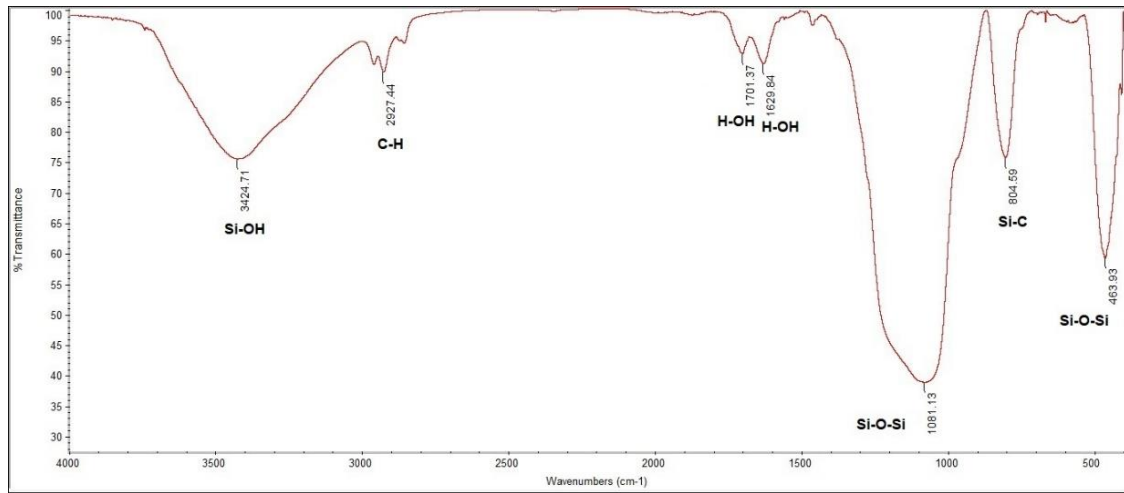
آنالیز FTIR نمونه با دستگاه Thermo Scientific Nicolet is10 (USA) انجام شده است. شکل ۷ طیف FT-IR گرانول سیلیکا ایزوپروپیل آبگریز و آبدوست را نشان می‌دهد. پیک‌های مشاهده شده در ناحیه cm^{-1} ۳۴۲۴/۷۱ مربوط به ارتعاش کششی متوسط Si-OH و cm^{-1} ۳۴۳۲/۵۵ مربوط به گروه OH که در سیلیکا ایزوپروپیل آبدوست است، پیک cm^{-1} ۲۹۲۷/۴۴ مربوط به ارتعاش کششی ضعیف C-H و پیک cm^{-1} ۲۹۷۷/۰۸ مربوط به Si-OH، پیک‌های cm^{-1} ۱۷۰۱/۳۷ و cm^{-1} ۱۶۲۹/۸۴ مربوط به ارتعاشات متقارن H-OH، پیک‌های cm^{-1} ۱۶۲۹/۴۰ مربوط به ارتعاش ضعیف گروه OH، cm^{-1} ۱۲۷۶/۸۸ و cm^{-1} ۱۰۶۹/۱۲ مربوط به ارتعاشات متوسط و قوی Si-O و پیک cm^{-1} ۸۰۴/۵۹ مربوط به Si-Si و پیک‌های cm^{-1} ۱۰۸۱/۱۳، cm^{-1} ۷۹۹/۱۱ و cm^{-1} ۴۶۹/۹۳ ارتعاش خمشی پیوند Si-O-Si هستند.

همانطور که از شکل ۷ مشخص است پیش از انجام عملیات حرارتی در گرانول ایزوپروپیل آبگریز پیوندهای CH_3 و Si-C وجود دارد، اما پس از انجام عملیات حرارتی این دو پیوند حذف شده و پیوندهای Si-OH و Si-O-Si جایگزین شده‌اند.

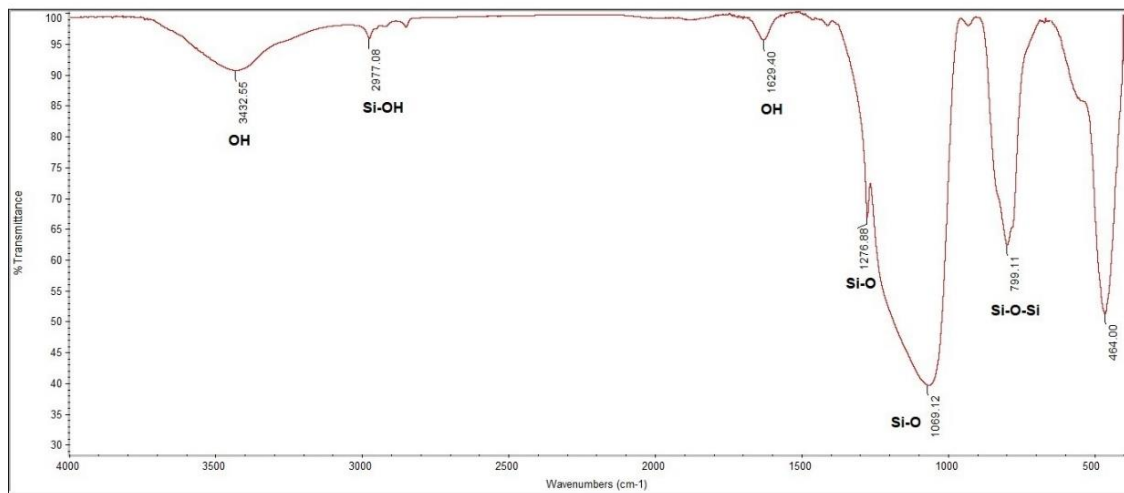
۲-۳ عملکرد جذب سیلیکا ایزوپروپیل

۱-۲-۳ مقدار جاذب

تاثیر مقدار ایزوپروپیل به کار رفته در آزمایش جذب بر ظرفیت جذب MB در شکل ۸ نشان داده شده است. از این شکل می‌توان دریافت که درصد حذف MB با افزایش مقدار ایزوپروپیل در آب افزایش می‌یابد. زمانی که مقدار ایزوپروپیل ۱ گرم بود، درصد حذف MB در آب توسط ایزوپروپیل به ۹۷ درصد می‌رسد. با افزایش مقدار ایزوپروپیل، تعداد سایت‌های فعال و موثر جذب افزایش می‌یابد، به طوری که درصد حذف MB افزایش یافته تا جذب به حد اشباع برسد. اگرچه با افزایش مقدار ایزوپروپیل درصد حذف MB را افزایش می‌دهد. اما میزان جذب MB در واحد جرم جاذب کاهش می‌یابد، به عبارت دیگر، مقدار جذب کلی افزایش می‌یابد، اما میزان جذب در واحد جرم جاذب کاهش می‌یابد.

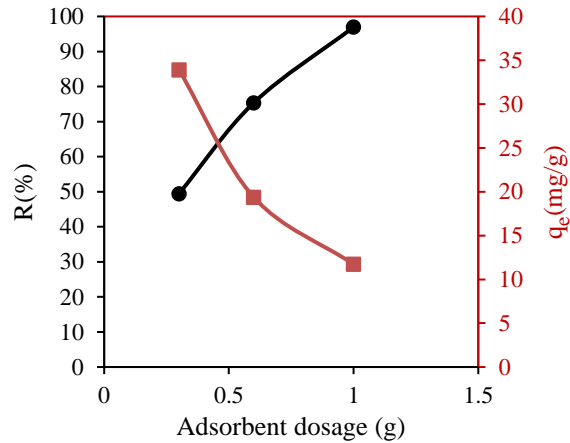


a



b

شکل ۷. تصویر FT-IR (a) گرانول آبروژل آبگریز (b) گرانول آبروژل آبدوست [۳۴]
 Figure 7. FT-IR image a) hydrophobic aerogel granules b) hydrophilic aerogel granules



شکل ۸. اثر تغییر جرم جاذب بر بازدهی حذف MB. غلظت رنگ برابر ۵۰ mg/lit و حجم محلول برابر ۲۵۰ ml بود.
Figure 8. Effect of aerogel amount on MB adsorption. MB concentration =50 mg/lit and Solution volume= 250 ml.

۲-۲-۳ سینتیک جذب

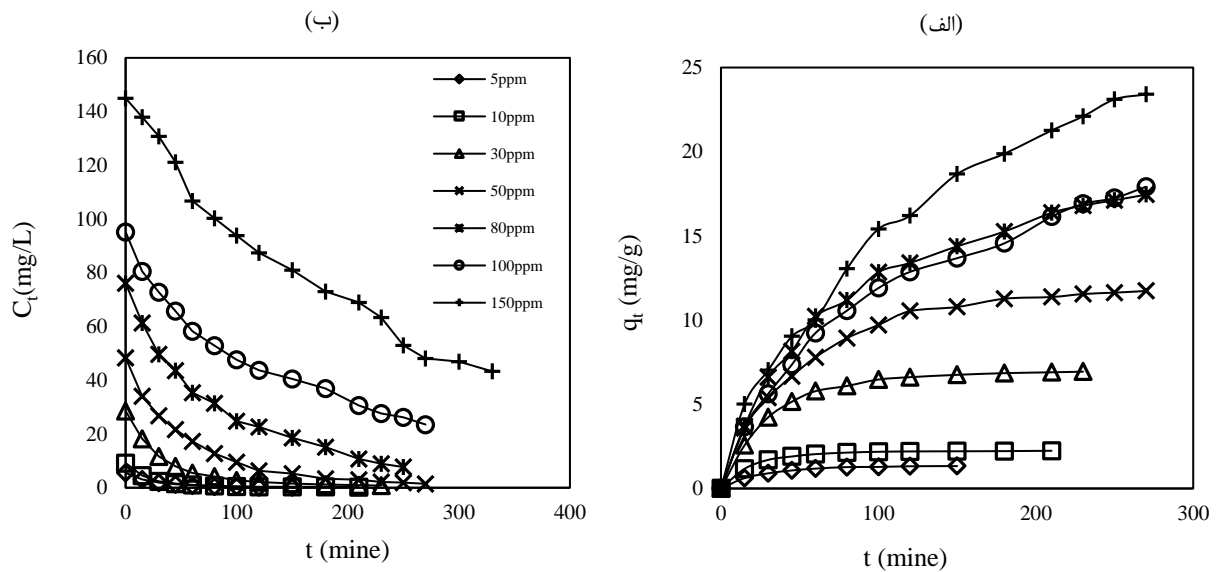
شکل (۹-الف) سینتیک جذب را در غلظت های اولیه مختلف MB نشان می دهد. از شکل می توان دریافت که سرعت جذب در ابتدای جذب بسیار بالا بوده و سپس سرعت جذب به آرامی کاهش می یابد. تا جذب به تعادل رسیده و سرعت خالص جذب به صفر میل می کند. زمان رسیدن به تعادل جذب برای غلظت های اولیه از ۵ تا ۱۵۰ mg/lit از ۱۵۰ دقیقه تا ۲۷۰ دقیقه متغیر بود و با افزایش غلظت اولیه زمان رسیدن به تعادل افزایش می یابد. در ابتدای شروع آزمایش هم به دلیل نیرو محرکه ی بیشتر (اختلاف غلظت بیشتر بین غلظت رنگ در محلول و غلظت رنگ بر روی جاذب) و هم تعداد بیشتر سایت های جذب، سرعت جذب بالاتر می باشد. با پیشروی جذب و کاهش اختلاف غلظت و کاهش سایت های آزاد بر روی سطح جاذب سرعت جذب MB به طور مداوم در محلول کاهش می یابد. به منظور درک بهتر فرآیند جذب و مکانیسم آن، از دو مدل سرعت برای برازش نتایج تجربی استفاده شد. عبارات خطی عبارتند از [۳۶]:
مدل سرعت شبه مرتبه اول:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

مدل سرعت شبه مرتبه دوم:

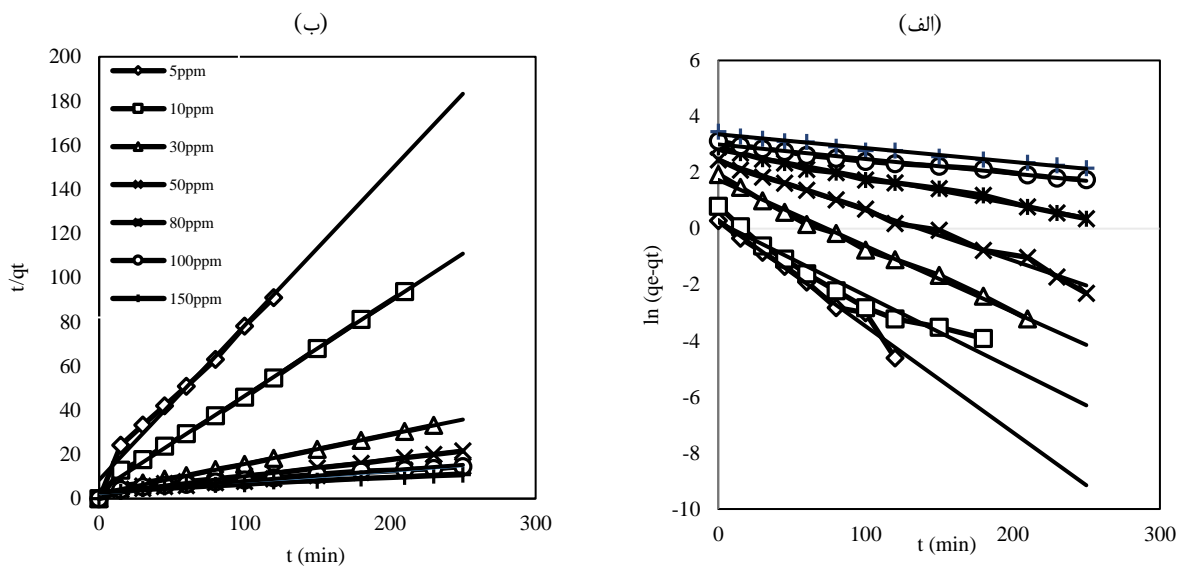
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

k_1 (min^{-1}) ثابت سرعت جذب شبه مرتبه اول و k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) ثابت سرعت جذب شبه مرتبه دوم و t (min) زمان هستند.



شکل ۹. الف) منحنی سینتیک جذب ابروزل MB را جذب می کند. ب) نرخ غلظت تعادلی محلول.
 Figure 9. a) Kinetic curve of surface adsorption of MB on aerogel b) Equilibrium concentration rate of solution.

مقایسه ضرایب همبستگی (R^2) نشان می دهد که مدل شبه مرتبه اول (شکل ۱۰-الف) با داده های تجربی به دست آمده از مطالعات جذب تطابق خوبی دارد.



شکل ۱۰. الف) نمودارهای سرعت جذب شبه مرتبه اول ب) نمودارهای سرعت جذب شبه مرتبه دوم
 Figure 10. a) Graphs of the pseudo-first order adsorption rate b) Graphs of the pseudo-second order adsorption rate.

میانگین مقادیر ضریب همبستگی به دست آمده برای جذب MB در مدل شبه مرتبه اول و مدل شبه مرتبه دوم به ترتیب ۰/۹۸۲ و ۰/۹۶۴ بود و ثابت‌های سرعت (k_1 و k_2) برای غلظت‌های مختلف MB در جدول ۱ ارائه شده است.

همچنین تطابق بسیار خوبی بین ظرفیت جذب حاصل از مدل شبه مرتبه اول و ظرفیت جذب بدست آمده در آزمایشات وجود دارد. به عنوان مثال در غلظت اولیه (50 mg/lit) مقدار محاسبه شده برای q_e (MB: 11.46) با مقدار q_e تجربی (11.73 mg/g) مطابقت دارد. (جدول ۱)

جدول ۱. نمایش پارامترهای سرعت برای عملیات جذب سطحی MB با استفاده از ایزوژل به عنوان جاذب.
Table 1. Representation Kinetic parameters for surface adsorption of MB using aerogel as adsorbent.

C_0	Pseudo-first-order model			Pseudo-second-order model			
	$q_{e,cal}$	k_1	R^2	$q_{e,exp}$	$q_{e,cal}$	k_2	R^2
mg/L	(mg/g)	(min^{-1})		(mg/g)	(mg/g)	($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	
5	1.36	0.0378	0.978	1.33	1.43	0.05756	0.980
10	1.26	0.0261	0.946	2.24	2.33	0.05168	0.997
30	5.69	0.0235	0.995	6.94	7.46	0.00785	0.993
50	11.46	0.0179	0.992	11.73	13.10	0.00235	0.983
80	16.52	0.0097	0.992	18.55	20.04	0.00100	0.959
100	20.16	0.0052	0.981	23	20.58	0.00076	0.937
150	28.95	0.0049	0.989	31.77	28.49	0.00045	0.898

۳-۲-۳ ایزوترم‌های جذب

ایزوترم‌های جذب، توزیع مولکول‌های ماده جذب شونده بین فازهای جامد و مایع در حالت تعادل را ارائه می‌دهند و مقادیر تعادلی غلظت‌ها در دو فاز سیال و جاذب را بیان می‌کنند. آنها نقش مهمی در درک مکانیسم‌های جذب

دارند و اطلاعاتی در مورد خواص فیزیکی جاذب ها و میل ترکیبی مواد جاذب ارائه می دهند. این ایزوترم ها به طور گسترده ای برای بررسی رابطه بین غلظت ماده جذب شونده و ظرفیت جذب مورد استفاده قرار می گیرند.

در این مطالعه داده های تجربی با استفاده از دو نوع ایزوترم جذب مورد ارزیابی قرار گرفت: ایزوترم جذب لانگمویر^۱ [۳۷]، که جذب تک لایه را با انرژی جذب ثابت در تمام سایت ها فرض می کند، و ایزوترم جذب فروندلیچ^۲ [۳۸]، که جذب ناهمگن را در سایت های موجود فرض می کند.

مدل لانگمویر

مدل لانگمویر نشان دهنده پدیده جذب فیزیکی است که در آن جذب به صورت یک لایه تک مولکولی روی سطح جاذب مورد انتظار است [۳۹،۴۰]. برای بررسی کاربرد مدل خطی لانگمویر (همانطور که در معادله ۷ نشان داده شده است) برای داده های تعادلی رنگ MB، نمودار بین C_e/q_e در مقابل C_e رسم شد. ضریب همبستگی R^2 برای MB در دمای ۲۵ و ۴۰ درجه سانتیگراد به ترتیب ۰/۹۱۶ و ۰/۹۵۱ بود که نشان می دهد داده های تجربی با مدل لانگمویر مطابقت دارند (شکل ۱۱-ب).

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (۶)$$

$$C_e/q_e = C_e/q_m + 1/(q_m \cdot K_L) \quad (۷)$$

که در آن C_e غلظت تعادلی داخل محلول ($\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$)، q_e مقدار جذب شده بر یک گرم جاذب در حالت تعادل ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) و K_L و q_m ثوابت معادله لانگمویر می باشند.

مدل فروندلیچ

ایزوترم فروندلیچ اولین مدل است که در واقع توزیع انرژی محل جاذب برای جذب غیر ایده آل اعمال شود. ایزوترم فروندلیچ بینشی را برای جذب چند لایه و سطح ناهمگن فراهم می کند. مدل فروندلیچ توسط معادله ۸ ارائه شده است.

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (۸)$$

^۱ Langmuir

^۲ Freundlich

که q_e مقدار تعادلی MB جذب شده در واحد جرم جاذب (mg.g^{-1})، C_e غلظت تعادلی MB در محلول (mg.ml^{-1})¹ و K_F و n ثوابت تجربی ایزوترم فروندلیچ می باشند. وقتی مقادیر $1/n$ در محدوده $0.1 < 1/n < 1$ باشد، فرآیند جذب مطلوب است. شکل خطی مدل فروندلیچ به شرح زیر است:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (9)$$

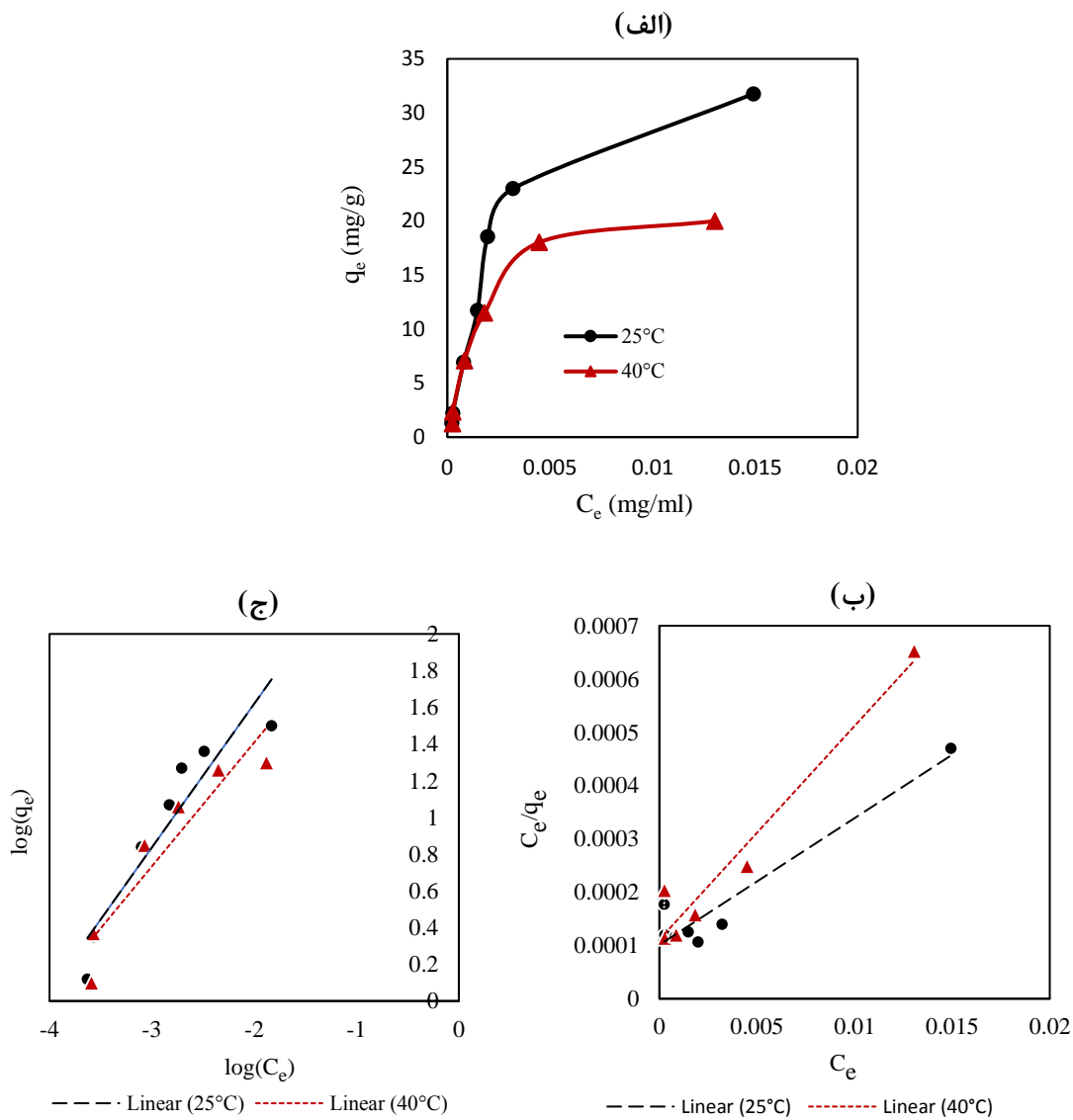
شکل ۱۱-ج نمودارهای برازش شده ایزوترم‌های جذب سطحی لانگمویر و فروندلیچ MB را بر روی سیلیکا ایزوژل به ترتیب در دمای ۲۵ و ۴۰ درجه سانتی گراد نشان می دهد. جدول ۲ ثوابت ایزوترم‌های فروندلیچ و لانگمویر را که از شیب و عرض از مبدا نمودارهای هر ایزوترم به دست می آید، خلاصه می کند. نتایج رگرسیون نشان داد که معادله لانگمویر با داده های تجربی تطابق بهتری نسبت به معادله فروندلیچ دارند.

توان فروندلیچ $1/n$ بین ۰/۱ و ۱ نشان دهنده جذب مطلوب و میل ترکیبی بالای ایزوژل سیلیکا برای جذب MB است. اگر n زیر یک باشد، جذب یک فرآیند شیمیایی است. در غیر این صورت، جذب فیزیکی است. بنابراین، واضح است که این جذب یک فرآیند فیزیکی است. مقدار q_m که به عنوان حداکثر ظرفیت جاذب تعریف می شود، که از نمودار لانگمویر محاسبه شده است. این مقدار، $42/0.2 \text{ mg/g}$ است، که این عدد در مقایسه با بسیاری از جاذب های دیگر برای MB بالا است.

جدول ۲. پارامترهای هم‌دما لانگمویر و فروندلیچ برای جذب MB روی ایزوژل.

Table 2. Langmuir and Freundlich isotherm parameters for MB adsorption on aerogel.

T	Langmuir				Freundlich		
	q_{exp}	q_m	K_L	R^2	n	K_F	R^2
K	(mg/g)	(mg/g)	ml/mg			$(\text{mg.g}^{-1}).(\text{ml.mg}^{-1})^{1/n}$	
298	31.77	42.02	237.99	0.92	1.28	1533.2	0.884
313	20	24.94	401.01	0.95	1.48	572.27	0.876



شکل ۱۱. الف) ظرفیت جذب تعادلی سیلیکا ایروژل بعنوان جاذب با غلظت متیلن بلو در محلول ب) ایزوترم لانگمویر. ج) ایزوترم فروندلیچ.

Figure 11. a) Equilibrium adsorption capacity of silica aerogel as adsorbent with methylene blue concentration in solution b) Langmuir isotherm. c) Freundlich isotherm.

۳-۲-۴ مقایسه ظرفیت جذب به دست آمده با سایر جاذب‌های گزارش شده قبلی

به منظور مقایسه بهتر خواص جذب سیلیکا ایزوژل تهیه شده با سایر مواد کامپوزیتی مشابه، داده‌های مربوطه در جدول ۳ خلاصه شده است. ظرفیت جذب سیلیکا ایزوژل نسبت به جاذب‌های مختلف مطالعه شده دارای جذب نسبتاً خوبی است. همچنین سیلیکا ایزوژل دارای مزایایی نظیر زمان جذب سریع، فرآیند ساده و سازگاری با محیط زیست می‌باشد.

سیلیکا ایزوژل به دلیل سطح ویژه زیاد و حجم تخلخل بسیار بالا، ساختار متخلخل مزو حفره و ساختار حفرات باز و متصل به هم که امکان نفوذ بسیار بهتر مواد به داخل حفرات و استفاده کامل از تمامی سطح داخلی حفرات را فراهم می‌آورد، جذب مؤثری از متیلن بلو دارد. این ویژگی‌ها امکان جذب بیشتر مولکول‌های رنگ را فراهم می‌کنند. همچنین، ایزوژل از طریق جذب سطحی و تعاملات شیمیایی مانند پیوندهای هیدروژنی میان گروه‌های هیدروکسیل موجود در سطح سیلیکا ایزوژل و گروه‌های آمین موجود در مولکول‌های متیلن بلو و علاوه بر این نیروهای واندروالسی و پیوندهای الکترواستاتیکی می‌توانند نقش مهمی در جذب متیلن بلو ایفا کنند. پایداری شیمیایی و حرارتی بالای ایزوژل نیز موجب کارایی بهتر آن نسبت به سایر جاذب‌ها می‌شود.

جدول ۳. مقایسه حداکثر ظرفیت جذب برای MB توسط جاذب‌های مختلف در مقالات.

Table 3. Comparison of the maximum adsorption capacity for MB by different adsorbents in the articles.

Adsorbents	q_{max} (mg/g)	Isotherm	Kinetic	References
Chitosan-g-poly(acrylic acid) biocomposite	8.30	Freundlich	Pseudo-second-order model	[41]
CTS/DMDAAC/CMC millimeter-scale hollow spheres	16.90	Langmuir	Pseudo-second-order model	[42]
Modified N,O-carboxymethyl chitosan	0.55	Freundlich	Pseudo-second-order model	[43]
CS-LDH hydrogel	2.50	—	Pseudo-second-order model	[44]

Chitosan-silica-TiO₂	Freundlich	Pseudo-second-order model	[45]
	61.60		
Hide substance/chitosan/hydroxyapatite	Langmuir	Pseudo-second-order model	[46]
	3.80		
SA/GO@Fe₃O₄/CS	—	Pseudo-second-order model	[47]
	21.33		
Silica aerogel	Langmuir	Pseudo-first-order model	پژوهش فعلی
	42.02		

۴. نتیجه گیری

در این پژوهش، عملکرد سیلیکا ابروژل به عنوان جاذب جهت حذف متیلن بلو از آب مورد مطالعه قرار گرفت. سیلیکا ابروژل مورد استفاده اندازه حفرات در محدود مزوحفره با توزیع نسبتا باریک اندازه حفرات و نیز اندازه ذرات دارد. در شرایط مورد مطالعه مقدار بیشینه ی جذب متیلن بلو بر روی سیلیکا ابروژل ۴۲ mg/g به دست آمد که در مقایسه با جاذب های به کار رفته در مطالعات پیشین مقدار جذب نسبتا بالایی است. نتایج نشان داد که در دمای ۲۵°C و با مقدار سیلیکا ابروژل ۱ گرم، در غلظت اولیه ۵۰ mg/lit متیلن بلو طی زمان جذب ۴ ساعت می توان بیش از ۹۷٪ رنگ را از محلول حذف کرد. بر اساس نتایج حاصل دیده شد که سینتیک سیستم جذب متیلن بلو/ سیلیکا ابروژل تابعیت خوبی از مدل سرعت شبه مرتبه اول دارد. همچنین، ایزوترم لانگمویر پیش بینی بهتری از نتایج سیستم جذب مورد مطالعه (متیلن بلو- سیلیکا ابروژل) ارائه می دهد و جذب متیلن بلو بر روی سیلیکا ابروژل به صورت تک لایه ای اتفاق می افتد.

مراجع

- [1] Wu, Z., Huang, W., Shan, X., & Li, Z. (2020). Preparation of a porous graphene oxide/alkali lignin aerogel composite and its adsorption properties for methylene blue. *International Journal of Biological Macromolecules*, 143, 325–333. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.12.017>
- [2] M.N. Efimov, Vasilev, A. A., Muratov, D. G., A.E. Baranchikov, & G.P. Karpacheva. (2019). IR radiation assisted preparation of KOH-activated polymer-derived carbon for methylene blue adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(6), 103514–103514. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103514>

- [3] Batool, A., & Valiyaveetil, S. (2021). Chemical transformation of soya waste into stable adsorbent for enhanced removal of methylene blue and neutral red from water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), 104902. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104902>
- [4] Abdulla, N. K., Siddiqui, S. I., Tara, N., Hashmi, A. A., & Chaudhry, S. A. (2019). Psidium guajava leave-based magnetic nanocomposite γ -Fe₂O₃@GL: A green technology for methylene blue removal from water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(6), 103423. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103423>
- [5] Sharf Ilahi Siddiqui, Manzoor, O., Mohsin, M., & Saif Ali Chaudhry. (2019). Nigella sativa seed based nanocomposite-MnO₂/BC: An antibacterial material for photocatalytic degradation, and adsorptive removal of Methylene blue from water. *Environmental Research*, 171, 328–340. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.11.044>
- [6] Tran, Q. T., Do, T. H., Ha, X. L., Duong, T. T. A., Chu, M. N., Vu, V. N., Chau, H. D., Tran, T. K. N., & Song, P. (2022). Experimental Design, Equilibrium Modeling and Kinetic Studies on the Adsorption of Methylene Blue by Adsorbent: Activated Carbon from Durian Shell Waste. *Materials*, 15(23), 8566. <https://doi.org/10.3390/ma15238566>
- [7] Khaizuran Fyrdaus Azlan Zahari, Uttam Kumar Sahu, Tumirah Khadiran, Siti Norasmah Surip, ALOthman, Z. A., & Jawad, A. H. (2022). Mesoporous Activated Carbon from Bamboo Waste via Microwave-Assisted K₂CO₃ Activation: Adsorption Optimization and Mechanism for Methylene Blue Dye. *Separations*, 9(12), 390–390. <https://doi.org/10.3390/separations9120390>
- [8] Benadjemia, M., Millièrè, L., Reinert, L., Benderdouche, N., & Duclaux, L. (2011). Preparation, characterization and Methylene Blue adsorption of phosphoric acid activated carbons from globe artichoke leaves. *Fuel Processing Technology*, 92(6), 1203–1212. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.01.014>
- [9] Chen, D., Zeng, Z., Zeng, Y., Zhang, F., & Wang, M. (2016). Removal of methylene blue and mechanism on magnetic γ -Fe₂O₃/SiO₂ nanocomposite from aqueous solution. *Water Resources and Industry*, 15, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2016.05.003>
- [10] Azael, M., Eliane, A., Flor, Leonor, R., María, A., & Khan, S. (2024). Removal of methylene blue dye from water with Fe₃O₄/poly(HEMA-co-AMPS) magnetic hydrogels. *Results in Chemistry*, 7, 101454–101454. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2024.101454>
- [11] Othman, N. H., Alias, N. H., Shahrudin, M. Z., Abu Bakar, N. F., Nik Him, N. R., & Lau, W. J. (2018). Adsorption kinetics of methylene blue dyes onto magnetic graphene oxide. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2), 2803–2811. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.04.024>
- [12] Andreia Neves Fernandes, Almeida, C., Nito Ângelo Debacher, & Marta, M. (2010). Isotherm and thermodynamic data of adsorption of methylene blue from aqueous solution onto peat. *Journal of Molecular Structure*, 982(1-3), 62–65. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2010.08.006>
- [13] RAMAVANDI B., LEILI M. Efficiency of shrimp shell to remove Methylene Blue from aqueous solutions. (2015). *J. Health*, 5 (4), 310.
- [14] Siddiqui, S. I., Zohra, F., & Chaudhry, S. A. (2019). Nigella sativa seed based nanohybrid composite-Fe₂O₃-SnO₂/BC: A novel material for enhanced adsorptive removal of

- methylene blue from water. *Environmental Research*, 178, 108667. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108667>
- [15] S. Karaca, A. Gürses, & R. Bayrak. (2004). Investigation of applicability of the various adsorption models of methylene blue adsorption onto lignite/water interface. *Energy Conversion and Management*, 46(1), 33–46. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2004.02.008>
- [16] Andrade-Guel, M., Cabello-Alvarado, C. J., Cadenas-Pliego, G., & Ávila-Orta, C. A. (2022). PLA-ZnO/TiO₂ Nanocomposite Obtained by Ultrasound-Assisted Melt-Extrusion for Adsorption of Methylene Blue. *Nanomaterials*, 12(23), 4248–4248. <https://doi.org/10.3390/nano12234248>
- [17] Lu, Y., Liu, Y., Li, C., Liu, H., Liu, H., Tang, Y., Tang, C., Wang, A., & Wang, C. (2022). Adsorption Characteristics and Mechanism of Methylene Blue in Water by NaOH-Modified Areca Residue Biochar. *Processes*, 10(12), 2729. <https://doi.org/10.3390/pr10122729>
- [18] Deng, H., Lu, J., Li, G., Zhang, G., & Wang, X. (2011). Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. *Chemical Engineering Journal*, 172(1), 326–334. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.06.013>
- [19] Picón, D., Vergara-Rubio, A., Estevez-Areco, S., Cerveny, S., & Goyanes, S. (2022). Adsorption of Methylene Blue and Tetracycline by Zeolites Immobilized on a PBAT Electrospun Membrane. *Molecules (Basel. Online)*, 28(1), 81–81. <https://doi.org/10.3390/molecules28010081>
- [20] Tang, G., Chen, W., Wan, X., Zhang, F., & Xu, J. (2019). Construction of magnetic Fe₃O₄ nanoparticles coupled with flower-like MoSe₂ nanosheets for efficient adsorptive removal of methylene blue. *Colloids and Surfaces a Physicochemical and Engineering Aspects*, 587, 124291–124291. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124291>
- [21] Tarawee Taweekarn, Worawit Wongniramaikul, Chanita Boonkanon, Chonthicha Phanrit, Wilasinee Sriprom, Wadcharawadee Limsakul, Wanchitra Towanlong, Chanadda Phawachalotorn, & Aree Choodum. (2022). Starch Biocryogel for Removal of Methylene Blue by Batch Adsorption. *Polymers*, 14(24), 5543–5543. <https://doi.org/10.3390/polym14245543>
- [22] Han, X., Wang, W., & Ma, X. (2011). Adsorption characteristics of methylene blue onto low cost biomass material lotus leaf. *Chemical Engineering Journal*, 171(1), 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.067>
- [23] Aluigi, A., F. Rombaldoni, Tonetti, C., & L. Jannoke. (2014). *Study of Methylene Blue adsorption on keratin nanofibrous membranes*. 268, 156–165. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.01.012>
- [24] Daneshfar, Z. (2023). "Silica Aerogel Based on Sodium Silicate and Their Application", *Iranian Chemical Engineering Journal*, Vol. 22, No. 128, pp. 33-51, In Persian, 10.22034/ijche.2021.299801.1135.
- [25] Abedpour, H., Moghaddas, J. S., Alizadeh, R. (2023). "Adsorption of Lead from Aqueous Solution Using Nanostructured Silica Aerogel / Zeolite ZSM-5 Composite", *Iranian Chemical Engineering Journal*, Vol. 22, No. 128, pp. 7-32, In Persian, 10.22034/ijche.2022.351399.1222
- [26] Gurav, J. L., Jung, I., -K., Park, H. -H., Kang, E. S., Nadargi, D. Y. (2010). "Silica

- Aerogel: Synthesis and Applications", *Journal of Nanomaterials*, 2010, 1-11, <https://doi.org/10.1155/2010/409310>.
- [26] Deb, A., Debnath, A., & Saha, B. (2020). Sono-assisted enhanced adsorption of eriochrome Black-T dye onto a novel polymeric nanocomposite: kinetic, isotherm, and response surface methodology optimization. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 42(11), 1579–1592. <https://doi.org/10.1080/01932691.2020.1775093>
- [27] Khan, M., S. Wazed Ali, Shahadat, M., & Suresh Sagadevan. (2022). Applications of polyaniline-impregnated silica gel-based nanocomposites in wastewater treatment as an efficient adsorbent of some important organic dyes. *Green Processing and Synthesis*, 11(1), 617–630. <https://doi.org/10.1515/gps-2022-0063>
- [28] Das, P., Nisa, S., Debnath, A., & Saha, B. (2020). Enhanced adsorptive removal of toxic anionic dye by novel magnetic polymeric nanocomposite: optimization of process parameters. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 43(6), 880–895. <https://doi.org/10.1080/01932691.2020.1845958>
- [29] Deb, A., Debnath, A., Bhattacharjee, N., & Saha, B. (2020). Ultrasonically enhanced dye removal using conducting polymer functionalised ZnO nanocomposite at near neutral pH: kinetic study, isotherm modelling and adsorbent cost analysis. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 102(19), 8055–8074. <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1843649>
- [30] Das, P., Debnath, A., & Saha, B. (2020). *Ultrasound- assisted enhanced and rapid uptake of anionic dyes from the binary system onto MnFe₂O₄/polyaniline nanocomposite at neutral pH*. 34(8). <https://doi.org/10.1002/aoc.5711>
- [31] Yaballoie, D., & Daneshfar, Z. (2024). Preparation of Superhydrophobic Silica Aerogel with High Adsorption Capacity of Organic Pollutants. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 23(135), 59-73, [In Persian], 10.22034/ijche.2023.402619.1326.
- [32] Carvallho, M. N., Silva, Silva, C., Eleonora, Motta, A., & Marcos Gomes Ghislandi. (2016). Dye removal from textile industrial effluents by adsorption on exfoliated graphite nanoplatelets: kinetic and equilibrium studies. *Water Science and Technology*, 73(9), 2189–2198. <https://doi.org/10.2166/wst.2016.073>
- [33] Franco, P., Cardea, S., Taberner, A., & De Marco, I. (2021). Porous Aerogels and Adsorption of Pollutants from Water and Air: A Review. *Molecules*, 26(15), 4440. <https://doi.org/10.3390/molecules26154440>
- [34] G Reichenauer, & Scherer, G. W. (2001). Nitrogen sorption in aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 285(1-3), 167–174. [https://doi.org/10.1016/s0022-3093\(01\)00449-5](https://doi.org/10.1016/s0022-3093(01)00449-5)
- [35] Rezakazemi, M., & Shirazian, S. (2019). Lignin-chitosan blend for methylene blue removal: Adsorption modeling. *Journal of Molecular Liquids*, 274, 778–791. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.11.043>
- [36] Langmuir, I. (1918). THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361–1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
- [37] H. Freundlich. (1906). "Over the adsorption in solution", *J. Phys. Chem.* 57 1100–1107.
- [38] Louis Theodore and Francesco Ricci. , (2010). "Mass Transfer Operations for the Practicing Engineer", John Wiley and Sons Inc. Chapter 11, pp-253.

- [39] Diran Basmadjian. , (2004). Mass transfer: principles and applications, CRC Press, Chapter 6: pp-202-203.
- [40] Rahman, M. M., Lata, N. N., Rimu, S. H., & Chisty, A. H. (2021). Simultaneous determination of heavy metals and cationic dyes from industrial effluent by prawn shell derived chitosan-g-poly (acrylic acid) biocomposite. *DESALINATION and WATER TREATMENT*, 216, 252–262. <https://doi.org/10.5004/dwt.2021.26859>
- [41] Kong, Q., Wang, X., Zhao, X., & Lou, T. (2021). Preparation of millimeter-scale hollow sphere with cationic chitosan/ dimethyl diallyl ammonium chloride /carboxymethyl cellulose terpolymer and its selective removal of anionic dye. *Journal of Cleaner Production*, 331, 130017–130017. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.130017>
- [42] Sulizi, P.A.S.; Mobarak, N.N. (2020). Kinetic studies and adsorption isothermal of methylene blue by using N, O-carboxymethyl chitosan. *Malays. J. Anal. Sci.* 24, 21–32.
- [43] Wang, R., Zhang, X., Zhu, J., Bai, J., Gao, L., Liu, S., & Jiao, T. (2020). Facile preparation of self-assembled chitosan-based composite hydrogels with enhanced adsorption performances. *Colloids and Surfaces a Physicochemical and Engineering Aspects*, 598, 124860–124860. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124860>
- [44] Sarkar, T. (2021). Synthesis and characterization of new chitosan-based nanocomposite gel and its application towards dye removal. *ArXiv (Cornell University)*. <https://doi.org/10.48550/arxiv.2112.13532>
- [45] Chatterjee, S., Gupta, A., Mohanta, T., Mitra, R., Samanta, D., Mandal, A. B., Majumder, M., Rawat, R., & Singha, N. R. (2018). Scalable Synthesis of Hide Substance–Chitosan–Hydroxyapatite: Novel Biocomposite from Industrial Wastes and Its Efficiency in Dye Removal. *ACS Omega*, 3(9), 11486–11496. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00650>
- [46] Ma, J., Zhang, M., Ji, M., Zhang, L., Qin, Z., Zhang, Y., Gao, L., & Jiao, T. (2021). Magnetic graphene oxide-containing chitosan-sodium alginate hydrogel beads for highly efficient and sustainable removal of cationic dyes. *International Journal of Biological Macromolecules*, 193, 2221–2231. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.11.054>