



## Adsorption Removal of Methylene Blue Using Silica Aerogel Adsorbent

T. Yousefi Amiri<sup>1\*</sup>, M. Bagheri<sup>2</sup>

1- Assistant Professors of Chemical Engineering, University of Zanjan

2- MSc. in 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.*

Received: 6 December 2024

Accepted: 24 April 2025

Page Number: 35-49

### Keywords:

Adsorption,  
Methylene Blue,  
Silica Aerogel,  
Isotherm,  
Kinetics

Please Cite this Article Using:

Yousefi Amiri, T., & Bagheri, M. (2026). Adsorption Removal of Methylene Blue Using Silica Aerogel Adsorbent. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 24(143), 35-49, [In Persian].



## حذف متیلن بلو به وسیله سیلیکا ایزوژل به روش جذب سطحی

طاهر یوسفی امیری<sup>۱\*</sup>، مهدی باقری<sup>۲</sup>

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، به عنوان جاذب‌های کارآمد در این زمینه مطرح شده‌اند. در این پژوهش، جذب متیلن بلو از محلول آبی متیلن بلو در غلظت‌های مختلف از ۵ تا ۱۵۰ میلی گرم در لیتر و در دو دمای ۲۵ و ۴۰ درجه سلسیوس و با استفاده از مقادیر مختلف سیلیکا ایزوژل به عنوان جاذب، مطالعه شده است. در محدوده شرایط مورد مطالعه، بالاترین میزان جذب متیلن بلو بر روی سیلیکا ایزوژل ۴۲mg/g به دست آمد و در آزمایش‌های مختلف درصد حذف متیلن بلو در محدوده ۳۸-۹۷٪ حاصل شد. سرعت و ظرفیت جذب سامانه متیلن بلو- سیلیکا ایزوژل مطالعه شد. سینتیک جذب با دو مدل سرعت شبه مرتبه اول و مرتبه دوم ارزیابی شد. مشاهده شد که داده‌های تجربی از مدل سرعت مرتبه اول تبعیت بیشتری دارد. 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.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۹/۱۶  
 تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۲/۰۴  
 شماره صفحات: ۳۵ تا ۴۹

### کلیدواژه‌ها:

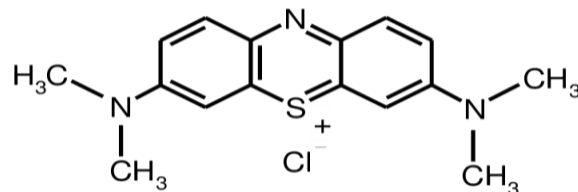
جذب سطحی،  
 متیلن بلو،  
 سیلیکا ایزوژل، ایزوترم،  
 سینتیک

\* زنجان، دانشگاه زنجان، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی

استناد به مقاله:

یوسفی امیری، طاهر، و باقری، مهدی. (۱۴۰۴). حذف متیلن بلو به وسیله سیلیکا ایزوژل به روش جذب سطحی، نشریه مهندسی شیمی ایران، ۲۴(۱۴۳)، ۳۵-۴۹.

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 می‌شود [۴-۱]. تخمین زده می‌شود که سالانه حدود ۵۰۰۰ تن رنگ در محیط زیست تخلیه می‌شود [۵]. رنگ‌های مصنوعی، سمی، سرطان‌زا و در برابر تجزیه زیستی بسیار مقاوم است [۶-۸]. تخلیه پساب‌های آلوده به رنگ در محیط زیست برای سلامت انسان و زیست‌بوم بسیار مضر است که منجر به جهش‌زایی برای آبزیان و اثرات نامطلوب مختلفی بر سلامت انسان، مانند: آلرژی‌ها، تومورها، سرطان‌ها، ضربان قلب، یرقان، اختلال در عملکرد کلیه و سامانه عصبی مرکزی می‌شود [۹-۱۱، ۵، ۷]. وجود رنگ‌ها در آب حتی در غلظت‌های بسیار کم قابل مشاهده است که عبور نور از آب را ضعیف می‌کند و به فتوسنتز و ریزاندامگان زنده آسیب می‌رساند [۸، ۱۱، ۱۲]. رنگ متیلن بلو (MB) یک رنگ کاتیونی با فرمول شیمیایی  $C_{16}H_{18}ClN_3S$  است که ساختار شیمیایی آن در شکل (۱) آمده است، یک ترکیب آروماتیک چند هسته‌ای است [۱۳].



شکل ۱. ساختار شیمیایی متیلن بلو [۱۳].

Figure 1. Chemical structure of MB.

ورود MB به بدن انسان از راه‌های مختلف، می‌تواند باعث تهوع، استفراغ، اسهال، درد معده، مشکلات تنفسی، آشفتگی ذهنی، ضربان قلب، یرقان، چهار پلژی، نکروز بافت، مشکلات قلبی-عروقی و کلیوی شود [۱۷-۱۴ و ۱۱ و ۱۰]. رنگ‌های آلی در پساب به عنوان منبع غذایی برای باکتری‌ها عمل می‌کند. علاوه بر آلودگی باکتریایی که می‌تواند باعث بیماری‌های مختلف شود، اکسیژن محلول در آب را مصرف می‌کند و نفوذ نور خورشید را محدود و حیات آبزیان را تهدید می‌کند [۱۷، ۱۴، ۵]. شگردهای مختلفی، مانند: لخته‌سازی، جداسازی غشایی، انعقاد الکتریکی، تجزیه نوری، تیمارهای بیولوژیکی، تخریب الکتروشیمیایی، تخریب فوتوکاتالیست، اکسایش

شیمیایی و جذب، برای حذف رنگ‌ها از آب استفاده شده است [۹، ۴، ۱۸]. MB تجزیه‌ناپذیر است، در برابر نور و حرارت پایدار است، در برابر عوامل اکسیدکننده مقاوم است [۱۹، ۱۲]. بنابراین، حذف آن از پساب از راه بیولوژیکی و شیمیایی کارایی ضعیفی دارد و به سستی با تیمارهای سنتی خالص می‌شود [۲۲-۱۶، ۱۶، ۱۲]. علاوه بر این، اکثر روش‌های یاد شده با هزینه‌های عملیاتی و سرمایه زیاد و تولید محصولات جانبی پیچیده نامطلوب همراه است [۲۱، ۱۲، ۱۱]. در میان شگردهای مختلف، فرایندهای جذب دارای برتری‌های مختلفی، از جمله: سادگی، سهولت کار، ارزان بودن، ایمنی بالا، در دسترس بودن جاذب فراوان و تجدیدپذیر، تشکیل ندادن محصولات ثانویه مضر، حساسیت نداشتن به بستر سمی، راندمان بالا، ایمنی بالا و مسائل زیست‌محیطی کم است [۲۳ و ۲۱ و ۱۸ و ۱۲-۱۰]. بنابراین، بسیاری از محققان بر روی طراحی و توسعه جاذب‌های کارآمد جدید برای حذف رنگ از پساب تمرکز کرده‌اند.

سیلیکا ایروژل‌ها در سال‌های اخیر، به عنوان مواد نانومتخلخل با سطح ویژه بزرگ (۱۲۰۰-۵۰۰ مترمربع بر گرم) و تخلخل بالا (۸۵-۹۹٪) مهم شده‌اند و اندازه منافذ آن‌ها در محدوده مزوحفره‌ها (۲-۵۰ نانومتر) است و منافذ یک شبکه باز سه‌بعدی دارند. این ساختار منافذ منجر به انتقال جرم بسیار سریع در داخل ذرات ایروژل می‌شود و نفوذ آتم‌ها و مولکول‌ها را محدود نمی‌کند و دسترسی مولکول‌های مختلف را به مراکز فعال بسیار آسان می‌کند [۲۴-۲۶]. این ویژگی‌ها یعنی سطح ویژه بالا، حجم تخلخل بالا، توزیع اندازه حفره‌های مناسب و سرعت نفوذ و دسترسی آسان، ایروژل را به گزینه‌ای جذاب برای استفاده به عنوان جاذب مطرح کرده است. سیلیکا ایروژل‌های آب‌دوست نتایج جذب خوبی برای رنگ کاتیونی نشان می‌دهد [۲۷-۳۱]. خاصیت جذب جاذب به وسیله گروه‌های عملکردی سطح، مساحت سطح و بار سطحی تعیین می‌شود [۳۲]. سرعت حذف رنگ‌های آلی تحت تأثیر عوامل مختلفی، از جمله غلظت رنگ، pH و مدت زمان تماس است [۳۳].

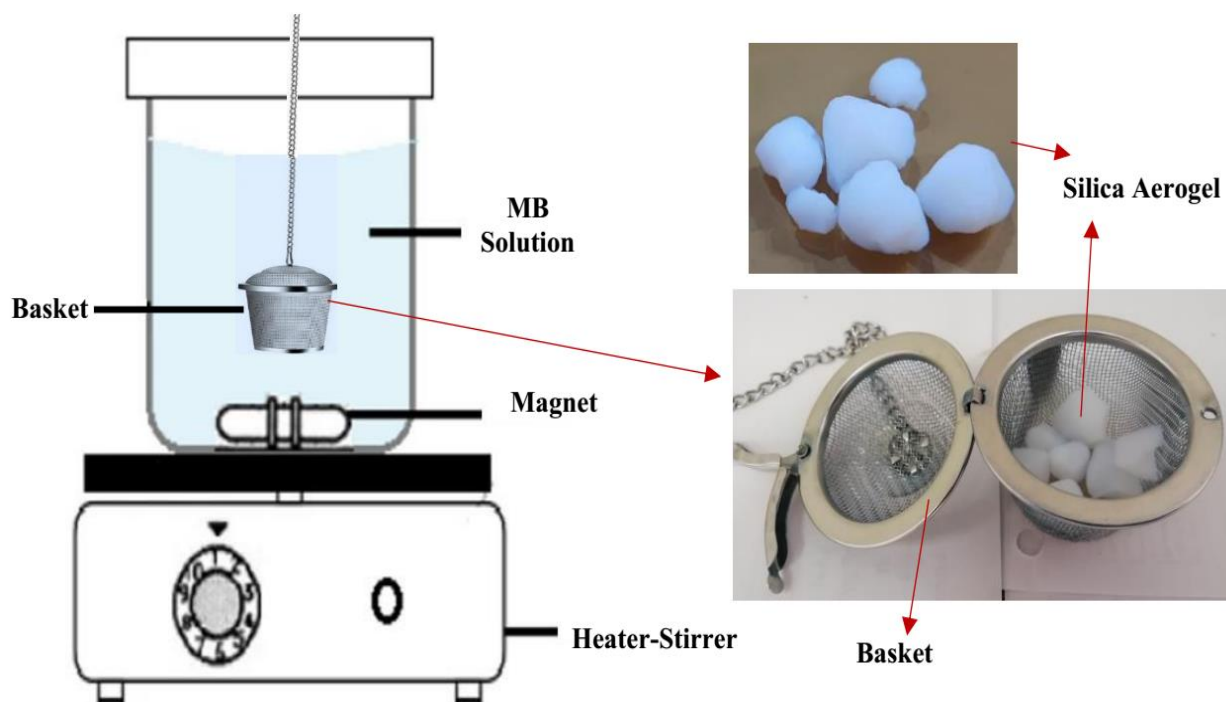
ساختارهای منحصربه‌فرد سیلیکا ایروژل آن‌ها را قادر می‌سازد تا عملکرد جذب عالی برای حذف رنگ با ظرفیت جذب بالا و سرعت حذف سریع برای متیلن بلو (MB) نشان دهند. بنابراین، در این تحقیق حذف رنگ متیلن بلو از آب با استفاده از سیلیکا ایروژل

پیر از ایروزل در داخل محلول رنگ قرار داده شد. محلول رنگ به وسیله همزن مغناطیسی با سرعت چرخش ۷۰۰-۸۰۰ دور بر دقیقه با استیرر به هم زده شد. پرکردن ذرات ایروزل درون سبد مشبک از خرد شدن ذرات ایروزل در حین به هم زدن محلول جلوگیری می کند و ایروزل ها را به صورت معلق در داخل محلول نگه می دارد. در این آزمایش، ذرات ایروزل در محلول به هم زده نمی شود و مشابه بستر ثابت در داخل سبد باقی می ماند و محلول با مگنت به هم زده می شود و از میان ذرات محبوس در داخل سبد معلق حرکت می کند. برای اندازه گیری غلظت MB در طول آزمایش جذب، نمونه هایی از محلول در فواصل زمانی مشخص گرفته شد و با طیف سنجی مرئی UV (BEL Engineering) با استفاده از منحنی کالیبراسیون (شکل (۳)) آنالیز شد. همچنین، حداکثر طول موج جذب محلول ۶۶۲ نانومتر است.

به عنوان جاذب، مطالعه شده است. برای انجام آزمایش ها جذب محلول آبی متیلن بلو در تماس با گرانول های سیلیکا ایروزل قرار داده می شود و میزان جذب متیلن بلو بر روی سیلیکا ایروزل در شرایط مختلف اندازه گیری و مطالعه شده است. بر اساس نتایج آزمایش ها ایزوترم و سینتیک جذب استخراج شده است.

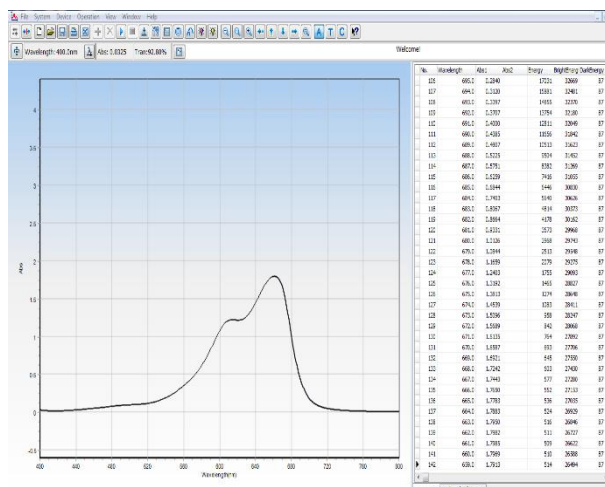
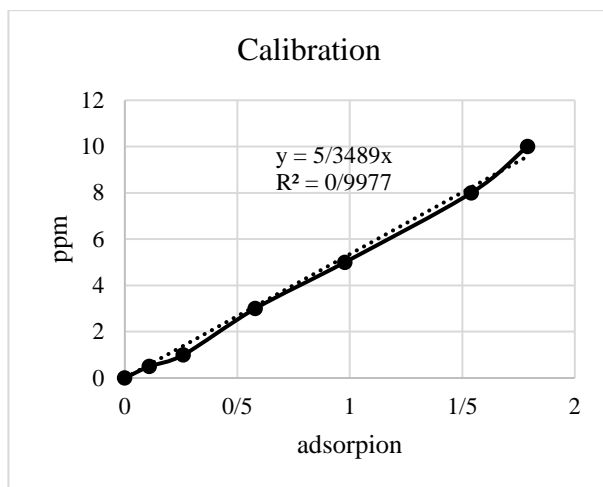
## ۲. مواد و روش ها

مطالعه جذب به صورت عملیات ناپیوسته 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 ۲۵۰ میلی لیتر و غلظت اولیه MB در آزمایش های مختلف بین ۵ تا ۱۵۰ میلی گرم در لیتر بود. طبق شکل (۲) مقدار مشخصی از ذرات سیلیکا ایروزل به عنوان جاذب در یک سبد توری کوچک از جنس استیل ضد زنگ بارگذاری شد. سبد



شکل ۲. تصویری از فرایند آزمایش و گرانول سیلیکا ایروزل.

Figure 2. A picture of the testing process and silica aerogel granuls.



شکل ۳. تصویر سمت راست طول موج بیشینه 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.

حفره‌های داخلی جاذب درمقیاس مزو است. حلقه هیستریسیس جاذب براساس دسته‌بندی IUPAC از نوع H<sub>1</sub> است که نشانگر وجود ماده‌ای متخلخل با توزیع حفره‌های نسبتاً یکنواخت استوانه‌ای شکل با ساختار از هر دو طرف باز و بهم پیوسته است [۳۴،۳۵]. براساس آنالیز BET سطح ویژه برابر ۳۶۲ m<sup>2</sup>/g و حجم کل حفره‌ها ۳/۳ cm<sup>3</sup>/g به دست آمده است. توزیع اندازه حفره‌های حاصل برای نمونه سیلیکا ابروزل که براساس آنالیز BJH به دست آمده است، در شکل (۶) ارائه شده است. دیده می‌شود که توزیع اندازه حفره‌ها در محدوده ۱-۴۰ nm قرار دارد و نمودار یک پیک نسبتاً تند، حول ۳۰ nm دارد که بیانگر توزیع یکنواخت اندازه حفره‌ها است. براساس اطلاعات حاصل از آنالیز بیش از ۸۰ درصد حجم تخلخل، قطر بالاتر از ۲۰ nm دارد. هم‌چنین، اندازه متوسط حفره‌های نمونه ۳۶ nm می‌باشد.

نمونه‌گرانول‌های تهیه شده آب‌گریز بود. در نتیجه، به منظور قابلیت استفاده در محلول آبی و امکان جذب اجزای موجود در آب باید آن‌ها را به حالت آب‌دوست با قابلیت ترشوندگی با آب، تبدیل کرد. بدین منظور، برای از بین بردن گروه‌های سطحی آلی و برای آب‌دوست کردن آن‌ها، نمونه‌های تهیه شده در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس 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

درصد حذف MB و ظرفیت جذب ابروزل را می‌توان با استفاده از معادلات زیر حساب کرد:

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

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

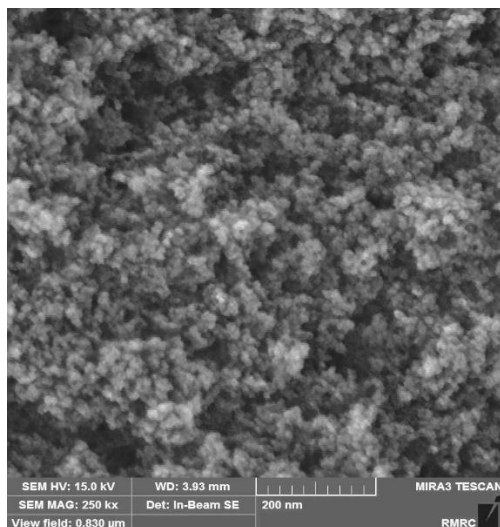
$$q_e = (C_o - C_e) \times \frac{V}{m} \quad (3)$$

### ۳. بحث و نتایج

#### ۳-۱ مشخصات سیلیکا ابروزل

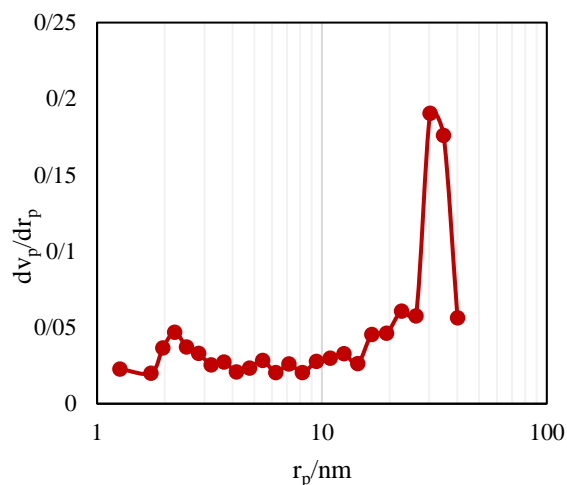
سیلیکا ابروزل مورد استفاده، تولید شرکت پاکان آتیه نانودانش است. ریخت‌شناسی سطح و ساختار حفره‌های نمونه با آنالیز SEM ارزیابی شده است. این آنالیز با دستگاه MIRA3 TESCAN انجام شده است که نتیجه آن در شکل (۴) نشان داده شده است، همان‌طور که پیدا است، ابروزل، ساختار نانوحفره‌سعدی داشته و از ذرات کروی با یکنواختی نسبتاً خوب، تشکیل شده است.

ایزوترم‌های جذب و دفع N<sub>2</sub> در دمای ۷۷K برای جاذب ابروزل در شکل (۵) نشان داده شده‌اند که با دستگاه BELSORP ساخت کشور ژاپن انجام شده است. شکل ایزوترم‌ها از نوع IV است که نشانگر وجود ساختار مزوحفره جاذب است. در نتیجه، از این ایزوترم برمی‌آید که



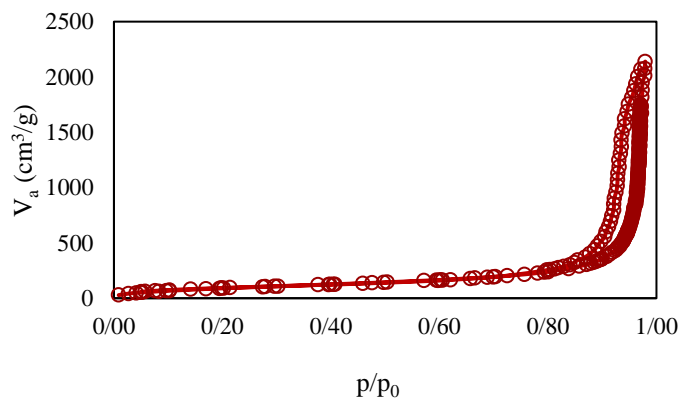
شکل ۴. تصویر SEM سیلیکا ایروژل مورد استفاده به عنوان جاذب.

Figure 4. SEM image of the used silica aerogel as adsorbent.



شکل ۵. توزیع اندازه حفره های سیلیکا ایروژل مورد استفاده به عنوان جاذب.

Figure 5. Pore size distribution of the used silica aerogel as dye adsorbent.



شکل ۶. ایزوترم های جذب و دفع N<sub>2</sub> برای سیلیکای ایروژل مورد استفاده به عنوان جاذب رنگ.

Figure 6. N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherm for the used silica aerogel as dye adsorbent.

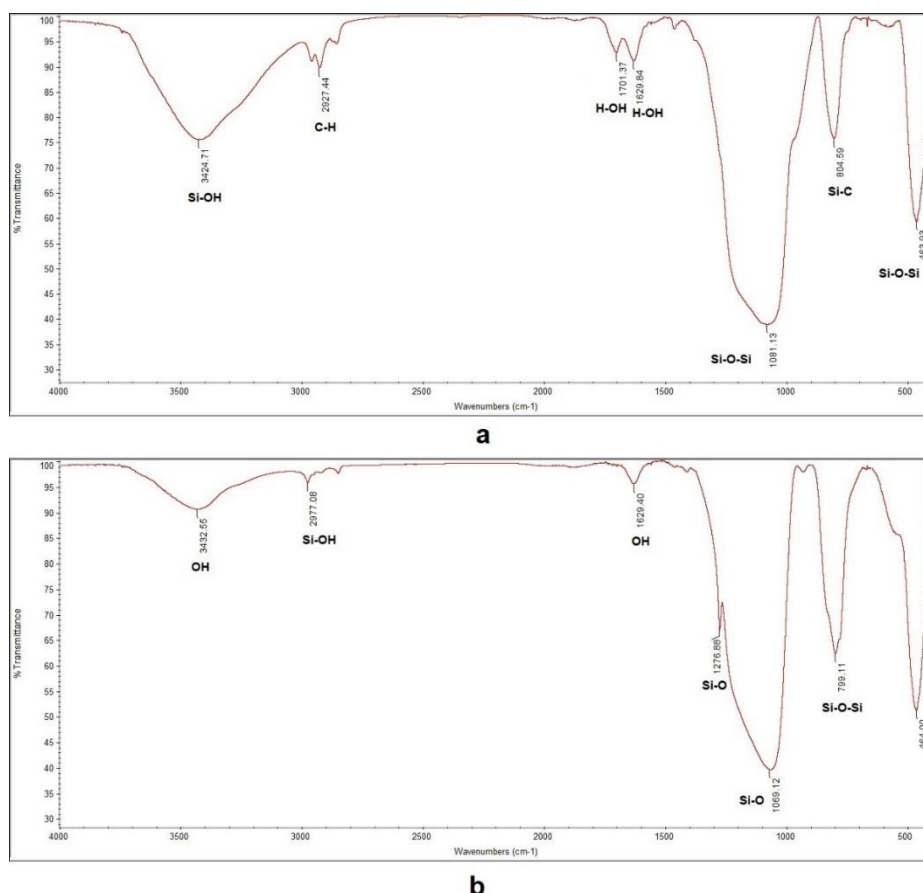
### ۲-۳ عملکرد جذب سیلیکا ابروژل

#### ۱-۲ مقدار جاذب

تأثیر مقدار ابروژل به کاررفته در آزمایش جذب، بر ظرفیت جذب MB در شکل (۸) نشان داده شده است. از این شکل می توان دریافت که درصد حذف MB با افزایش مقدار ابروژل در آب افزایش می یابد. زمانی که مقدار ابروژل ۱ گرم بود، درصد حذف MB در آب با ابروژل به ۹۷ درصد می رسد. با افزایش مقدار ابروژل، تعداد جایگاه های فعال و مؤثر جذب افزایش می یابد، به طوری که درصد حذف MB افزایش یافته تا جذب به حد اشباع برسد. اگرچه افزایش مقدار ابروژل درصد حذف MB را افزایش می دهد؛ اما میزان جذب MB در واحد جرم جاذب کاهش می یابد، به عبارت دیگر، مقدار جذب کلی افزایش می یابد، اما میزان جذب در واحد جرم جاذب کاهش می یابد.

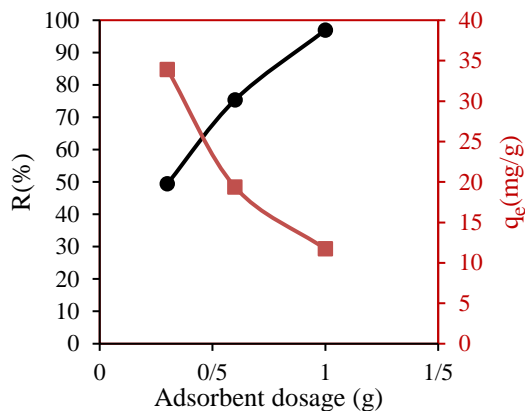
ایروژل آب گریز و آب دوست را نشان می دهد. پیک های مشاهده شده در ناحیه  $3424/71 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی متوسط Si-OH و  $3432/55 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه OH که در سیلیکا ابروژل آب دوست است، پیک  $2927/44 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی ضعیف C-H و پیک  $2977/08 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به Si-OH، پیک های  $1701/31 \text{ cm}^{-1}$  و  $1629/84 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات متقارن H-OH، پیک های  $1629/40 \text{ cm}^{-1}$  و  $1276/88 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات متوسط و قوی Si-O و  $1081/13 \text{ cm}^{-1}$  و  $1069/12 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات ضعیف گروه OH، پیک های  $1081/13 \text{ cm}^{-1}$ ،  $1069/12 \text{ cm}^{-1}$  و  $799/11 \text{ cm}^{-1}$  و  $464/00 \text{ cm}^{-1}$  پیک های Si-Si و  $464/00 \text{ cm}^{-1}$  پیک های Si-O-Si هستند.

همان طور که از شکل (۷) مشخص است، پیش از انجام عملیات حرارتی در گرانول ابروژل آب گریز پیوندهای  $\text{Si-C}$  و  $\text{CH}_3$  وجود دارد، اما پس از انجام عملیات حرارتی این دو پیوند حذف شده و پیوندهای Si-O-Si و Si-OH جایگزین شده است.



شکل ۷. تصویر FT-IR (a) گرانول ابروژل آب گریز (b) گرانول ابروژل آب دوست [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.

کاهش می‌یابد. به منظور درک بهتر فرایند جذب و سازوکار آن، از دو مدل سرعت برای برازش نتایج تجربی استفاده شد. عبارات خطی، عبارت است از [۳۶]:

مدل سرعت شبه مرتبه اول:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (۴)$$

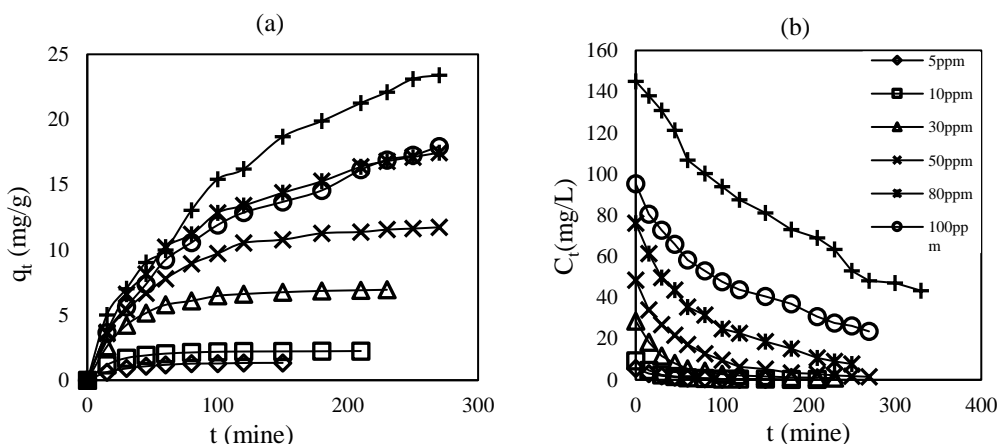
مدل سرعت شبه مرتبه دوم:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (۵)$$

$k_1$  (min<sup>-1</sup>) ثابت سرعت جذب شبه مرتبه اول و  $k_2$  (g.mg<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>) ثابت سرعت جذب شبه مرتبه دوم و  $t$  (min) زمان هستند.

### ۲-۲-۳ سینتیک جذب

شکل (۹-ا) سینتیک جذب را در غلظت‌های اولیه مختلف MB نشان می‌دهد. از شکل می‌توان دریافت که سرعت جذب در ابتدای جذب بسیار بالا است و سپس، سرعت جذب به آرامی کاهش می‌یابد تا جذب به تعادل برسد و سرعت خالص جذب به صفر میل کند. زمان رسیدن به تعادل جذب برای غلظت‌های 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 می‌یابد. در ابتدای شروع آزمایش هم به دلیل نیرو محرکه بیشتر (اختلاف غلظت بیشتر بین غلظت رنگ در محلول و غلظت رنگ بر روی جاذب) و هم تعداد بیشتر جایگاه‌های جذب، سرعت جذب بالاتر است. با پیشروی جذب و کاهش اختلاف غلظت و کاهش جایگاه‌های آزاد بر روی سطح جاذب، سرعت جذب MB به‌طور مداوم در محلول



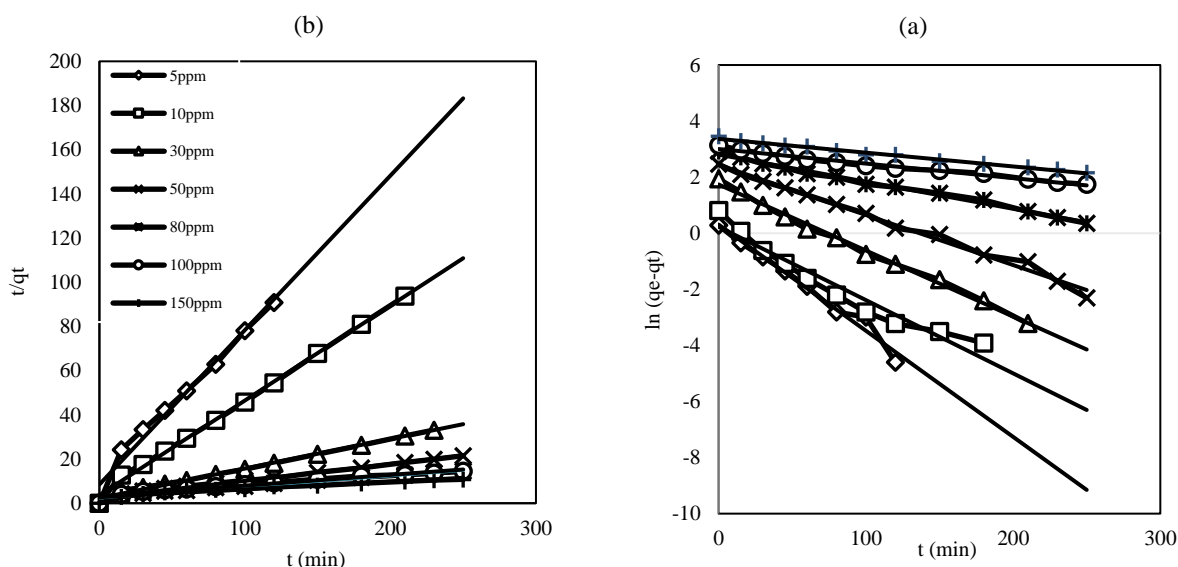
شکل ۹. (a) منحنی سینتیک جذب ایزوژل MB را جذب می‌کند. (b) نرخ غلظت تعادلی محلول.

Figure 9. (a) Kinetic curve of surface adsorption of MB on aerogel (b) Equilibrium concentration rate of solution.

MB در جدول (۱) ارائه شده است.

همچنین، تطابق بسیار خوبی بین ظرفیت جذب حاصل از مدل شبه مرتبه اول و ظرفیت جذب به دست آمده در آزمایش‌ها وجود دارد. به عنوان مثال، در غلظت اولیه (۵۰ mg/lit) مقدار محاسبه شده برای  $q_e$  (MB: 11.46 mg/g) با مقدار  $q_e$  تجربی (MB: 11.73 mg/g) مطابقت دارد (جدول (۱)).

مقایسه ضرایب همبستگی ( $R^2$ ) نشان می‌دهد که مدل شبه مرتبه اول (شکل (۱۰)) با داده‌های تجربی به دست آمده از مطالعات جذب تطابق خوبی دارد. 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



شکل ۱۰. (a) نمودارهای سرعت جذب شبه مرتبه اول (b) 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.

جدول ۱. نمایش مشخصه‌های سرعت برای عملیات جذب سطحی MB با استفاده از ابروزل 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 <sup>-1</sup> )		(mg/g)	(mg/g)	(mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	
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 جذب‌شونده را بین فازهای جامد و مایع در حالت تعادل ارائه می‌دهند و مقادیر تعادلی غلظت‌ها را در دو فاز سیال و جذب بیان می‌کنند. آن‌ها نقش مهمی در درک سازوکارهای جذب دارند و اطلاعاتی در مورد خواص فیزیکی جاذب‌ها و میل ترکیبی مواد جاذب ارائه می‌دهند. این ایزوترم‌ها به‌طور گسترده‌ای برای بررسی رابطه بین غلظت ماده جذب‌شونده و ظرفیت جذب جاذب استفاده می‌شوند.

در این مطالعه داده‌های تجربی با استفاده از دو نوع ایزوترم جذب ارزیابی شد: ایزوترم جذب لانگمویر<sup>۱</sup> [۳۷]، که جذب تک‌لایه را با انرژی جذب ثابت در تمام جایگاه‌ها فرض می‌کند، و ایزوترم جذب فروندلیچ<sup>۲</sup> [۳۸]، که جذب ناهمگن را در جایگاه‌های موجود فرض می‌کند.

### ۳-۲-۳-۱ مدل لانگمویر

مدل لانگمویر، نشان‌دهنده پدیده جذب فیزیکی است که در آن جذب به‌صورت یک لایه تک‌مولکولی روی سطح جاذب مورد انتظار است [۳۹، ۴۰]. برای بررسی کاربرد مدل خطی لانگمویر (همان‌طور که در معادله (۷) نشان داده شده است) برای داده‌های تعادلی رنگ MB، نمودار بین  $C_e/q_e$  در مقابل  $C_e$  ترسیم شد. ضریب همبستگی  $R^2$  برای MB در دمای ۲۵ و ۴۰ درجه سلسیوس به ترتیب ۰/۹۱۶ و ۰/۹۵۱ بود که نشان می‌دهد داده‌های تجربی با مدل لانگمویر مطابقت دارد (شکل (۱۱)-b).

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (6)$$

$$C_e/q_e = C_e/q_m + 1/(q_m \cdot K_L) \quad (7)$$

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

### ۳-۲-۳-۲ مدل فروندلیچ

ایزوترم فروندلیچ اولین مدلی است که در واقع، در توزیع انرژی محل جاذب برای جذب غیر ایده‌آل اعمال می‌شود. ایزوترم فروندلیچ بینشی را برای جذب چندلایه و سطح ناهمگن فراهم می‌کند. مدل فروندلیچ با معادله (۸) ارائه شده است.

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

که  $q_e$  مقدار تعادلی MB جذب‌شده در واحد جرم جاذب ( $mg \cdot g^{-1}$ )،  $C_e$  غلظت تعادلی MB در محلول ( $mg \cdot ml^{-1}$ ) و  $K_F$  و  $n$  ثوابت تجربی ایزوترم فروندلیچ است. وقتی مقادیر  $1/n$  در محدوده  $0.1 < 1/n < 1$  باشد، فرایند 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 (۱۱-۱) نمودارهای برازش‌شده ایزوترم‌های جذب سطحی لانگمویر و فروندلیچ MB را بر روی سیلیکا اپروزل به ترتیب در دمای ۲۵ و ۴۰ درجه سلسیوس نشان می‌دهد. جدول (۲) ثوابت ایزوترم‌های فروندلیچ و لانگمویر را که از شیب و عرض از مبدأ نمودارهای هر ایزوترم به دست می‌آید، خلاصه می‌کند. نتایج رگرسیون نشان داد که معادله لانگمویر با داده‌های تجربی تطابق بهتری نسبت به معادله فروندلیچ دارد.

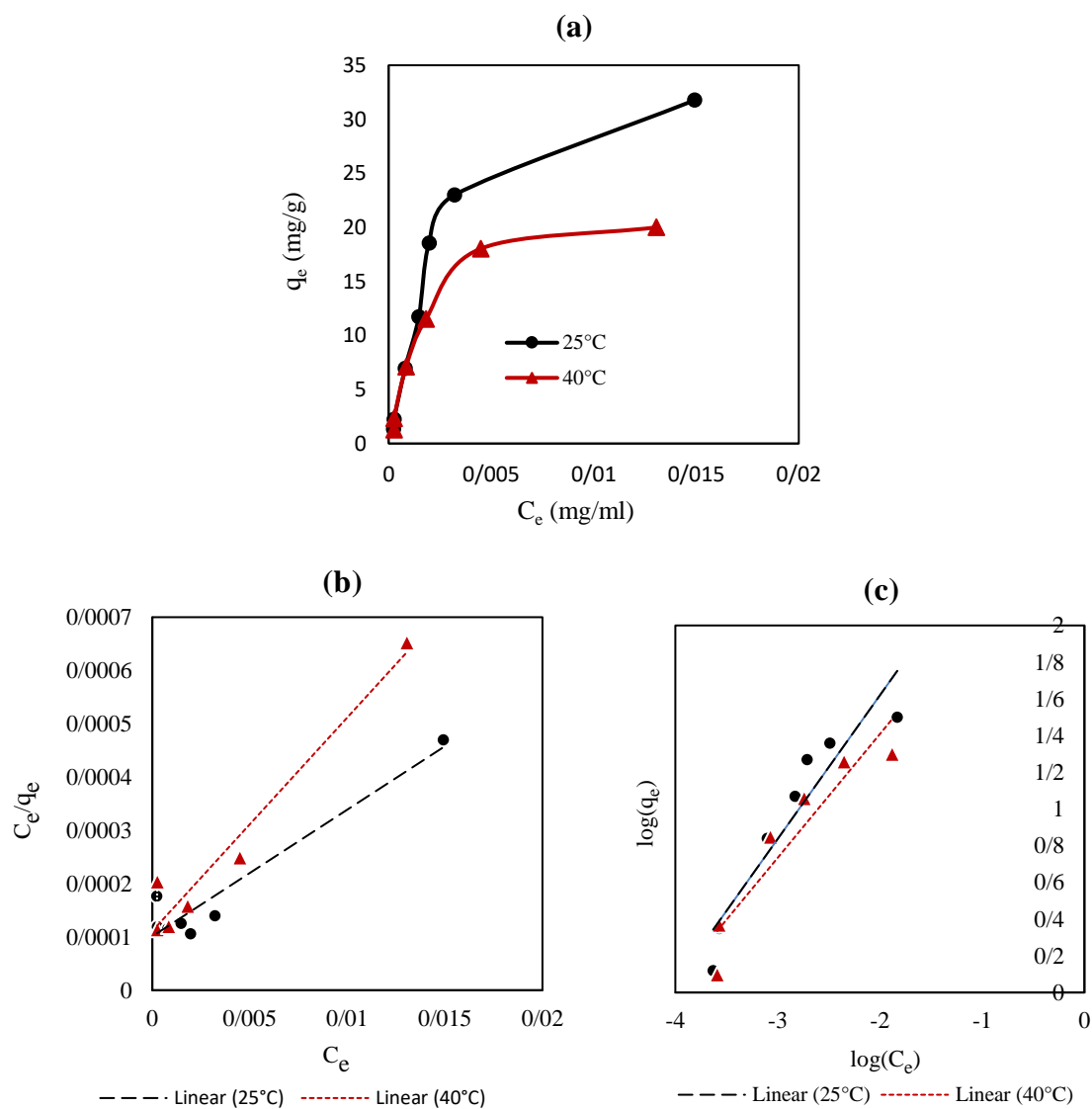
توان فروندلیچ  $1/n$  بین ۰/۱ و ۱ نشان‌دهنده جذب مطلوب و میل ترکیبی بالای اپروزل سیلیکا برای جذب MB است. اگر  $n$  زیر یک باشد، جذب یک فرایند شیمیایی است. در غیر این صورت، جذب فیزیکی است. بنابراین، واضح است که این جذب یک فرایند فیزیکی است. مقدار  $q_m$  که به‌عنوان حداکثر ظرفیت جذب تعریف می‌شود، از نمودار لانگمویر حساب شده است. این مقدار،  $42/0.2 \text{ mg/g}$  است، که این عدد در مقایسه با بسیاری از جاذب‌های دیگر برای MB بالا است.

1. Langmuir  
2. Freundlich

جدول ۲. مشخصه‌های همدمای لانگمویر و فروندلیچ برای جذب MB روی ابروزل.

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			$(mg.g^{-1}).(ml.mg^{-1})^{1/n}$	
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. (a) ظرفیت جذب تعادلی سیلیکا ابروزل به عنوان جاذب با غلظت متیلن بلو در محلول  
 (b) ایزوترم لانگمویر (c) 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.

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

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

سیلیکا ایروژل به دلیل سطح ویژه زیاد و حجم تخلخل بسیار بالا، ساختار متخلخل مزوحفره و ساختار حفره‌های باز و متصل به هم - که امکان نفوذ بسیار بهتر مواد به داخل حفره‌ها و استفاده کامل از تمامی سطح داخلی حفره‌ها را فراهم می‌آورد - جذب مؤثری از متیلن بلو دارد. این ویژگی‌ها امکان جذب بیشتر مولکول‌های رنگ را فراهم می‌کنند. هم‌چنین، ایروژل از راه جذب سطحی و تعاملات شیمیایی، مانند پیوندهای هیدروژنی میان گروه‌های هیدروکسیل موجود در سطح سیلیکا ایروژل 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 ایروژل نیز موجب کارایی بهتر آن نسبت به سایر جاذب‌ها می‌شود.

#### ۴. نتیجه‌گیری

در این پژوهش، عملکرد سیلیکا ایروژل به عنوان جاذب برای حذف متیلن بلو از آب مطالعه شد. سیلیکا ایروژل مورد استفاده، اندازه حفره‌های در محدوده مزوحفره با توزیع نسبتاً باریک اندازه حفره‌ها و نیز اندازه ذرات دارد. در شرایط مورد مطالعه، مقدار بیشینه جذب متیلن بلو بر روی سیلیکا ایروژل ۴۲ mg/g به دست آمد که در مقایسه با جاذب‌های به کاررفته در مطالعات پیشین مقدار جذب نسبتاً بالایی است. نتایج نشان داد که در دمای ۲۵°C و با مقدار سیلیکا ایروژل ۱ گرم، در غلظت اولیه ۵۰ mg/lit متیلن بلو طی زمان جذب ۴ ساعت می‌توان بیش از ۹۷٪ رنگ را از محلول حذف کرد. براساس نتایج، دیده شد که سینتیک سامانه جذب متیلن بلو/سیلیکا ایروژل تابعیت خوبی از مدل سرعت شبه مرتبه اول دارد. هم‌چنین، ایزوترم لانگمویر پیش‌بینی بهتری از نتایج سامانه جذب مورد مطالعه (متیلن بلو-سیلیکا ایروژل) ارائه می‌دهد و جذب متیلن بلو بر روی سیلیکا ایروژل به صورت تک‌لایه‌ای رخ می‌دهد.

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

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

Adsorbents	q <sub>max</sub> (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-TiO <sub>2</sub>	61.60	Freundlich	Pseudo-second-order model	[45]
Hide substance/chitosan/hydroxyapatite	3.80	Langmuir	Pseudo-second-order model	[46]
SA/GO@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /CS	21.33	-	Pseudo-second-order model	[47]
Silica aerogel	42.02	Langmuir	Pseudo-first-order model	پژوهش فعلی

- [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] Efimov, M. N., A. A., Vasilev, D. G., Muratov, Baranchikov, A. E. & Karpacheva, G. P. (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., & Valiyaveettil, 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  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@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-MnO<sub>2</sub>/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 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 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  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 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 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/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-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub>/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/TiO<sub>2</sub> 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 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles coupled with flower-like MoSe<sub>2</sub> 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*, 22(128), 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*, 22(128), 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>.
- [27] 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>
- [28] Khan, M., S. Wazed, A., 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>
- [29] 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>
- [3] 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>
- [31] Das, P., Debnath, A., & Saha, B. (2020). *Ultrasound-assisted enhanced and rapid uptake of anionic dyes from the binary system onto MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/polyaniline nanocomposite at neutral pH*. 34(8). <https://doi.org/10.1002/aoc.5711>
- [32] 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.
- [33] 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>
- [34] Franco, P., Cardea, S., Taberero, 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>
- [35] Reichenauer, G., & 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)
- [36] 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>
- [37] 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>
- [38] Freundlich, H. (1906). "Over the adsorption in solution", *J. Phys. Chem.* 57 1100-1107.
- [39] Louis Theodore and Francesco Ricci., (2010). "Mass Transfer Operations for the Practicing Engineer", John Wiley and Sons Inc. Chapter 11, 253.
- [40] Basmadjian, D. (2004). Mass transfer: principles and applications, CRC Press, Chapter 6, 202-203.
- [41] 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>
- [42] 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>
- [43] 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.
- [44] 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>.
- [45] 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>.
- [46] 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>.
- [47] 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>.