

Research Paper

مقاله پژوهشی

## Application of Nanowire Cu for Removal of Methyl Orange from Synthetic Wastewater Using Ultrasonic Waves: Response-Surface Methodology

## کاربرد نانو سیمهای مس برای حذف متیل اورانژ از پساب سنتزی با استفاده از امواج فراصوت: متدولوژی سطح-پاسخ

Saeid Khodadoust<sup>1</sup>, Mehri Ebadi<sup>2\*</sup> and Fatemeh Zeraatpisheh<sup>3</sup>

سعید خدادوست<sup>۱\*</sup>، مهری عبادی<sup>۲</sup> و فاطمه زراعت پیشه<sup>۳</sup>

1- Associate Professor, Chemistry Department, Khatam Alanbia University of Technology, Behbahan, Iran.

۱- دانشیار گروه شیمی، دانشگاه صنعتی خاتم الانبیاء، بهبهان، ایران.

2- MSc Student, Chemistry Department, Khatam Alanbia University of Technology, Behbahan, Iran.

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد گروه شیمی، دانشگاه صنعتی خاتم الانبیاء، بهبهان، ایران.

3- Assistant Professor, Chemistry Department, Khatam Alanbia University of Technology, Behbahan, Iran.

۳- استادیار گروه شیمی، دانشگاه صنعتی خاتم الانبیاء، بهبهان، ایران.

\* Corresponding Author, Email: [khodadoust@bkatu.ac.ir](mailto:khodadoust@bkatu.ac.ir)

\* نویسنده مسئول، ایمیل: [khodadoust@bkatu.ac.ir](mailto:khodadoust@bkatu.ac.ir)

Received: 01/01/2024

Revised: 08/05/2024

Accepted: 14/05/2024

© IWWA

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱۰/۱۱

تاریخ اصلاح: ۱۴۰۳/۰۲/۱۹

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۲/۲۵

© انجمن آب و فاضلاب ایران

### Abstract

### چکیده

In this study, copper nanowire (NW-Cu) was used as an adsorbent to remove hazardous azo dye (methyl orange). Copper nanowires were characterized with transmission electron microscopy (TEM). The effect of related factors such as pH, sonication duration, dye concentration and adsorbent amount on methyl orange dye removal was tested. To optimize the absorption process, the response surface method and the central composite design using three levels and four effective factors were used. The highest removal percentage (89.1) was obtained in optimal conditions of 16 mg/L dye concentration, pH = 6, 16 minutes of sonication time and 18 mg of adsorbent. After optimization, kinetics and isotherms were studied. The results of isotherm, kinetics and thermodynamic studies showed that the adsorption is done using the Langmuir isotherm model with a correlation coefficient of 0.991 and the quasi-quadratic kinetics model with a correlation coefficient of 0.999. Copper nanowire can be used as an effective and cost-effective adsorbent to remove methyl orange from industrial wastewater.

در این مطالعه از نانوسیمهای مس (NW-Cu) به عنوان جاذب برای از بین بردن رنگزای خطرناک آزو (متیل اورانژ) استفاده شده است. ریزساختار نانو سیمهای مس با تکنیک میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) بررسی شد. تأثیر عوامل مرتبط مانند: pH، مدت زمان امواج فراصوت، غلظت رنگزا و مقدار جاذب بر حذف متیل اورانژ مورد آزمایش قرار گرفت. برای بهینه‌سازی فرایند جذب از روش سطح پاسخ و طرح مرکب مرکزی با بهره‌گیری از سه سطح و چهار عامل مؤثر استفاده شد. بالاترین درصد حذف (۸۹/۱) در شرایط بهینه ۱۶ ppm غلظت رنگزا، ۱۶ دقیقه زمان امواج فراصوت و ۱۸ میلی گرم جاذب به دست آمد. نتایج ایزوترم و سینتیک انجام شده نشان داد که جذب به کمک مدل ایزوترم لانگمویر با ضریب همبستگی ۰/۹۹۱ و مدل سینتیکی شبه درجه دوم با ضریب همبستگی ۰/۹۹۹ انجام می‌شود. نانو سیمهای مس می‌تواند به عنوان یک جاذب مؤثر و مقرون به صرفه برای حذف متیل اورانژ از فاضلاب‌های صنعتی مورد استفاده قرار گیرد.

**Keywords:** Copper nanowires, Methyl orange, Ultrasound, Central composite design, Isotherm.

**کلمات کلیدی:** نانوسیمهای مس، متیل اورانژ، امواج فراصوت، طرح مرکب مرکزی، هم‌دما.

هنگامی که به اندازه بحرانی برسند، این حبابها منفجر شده و انرژی زیادی آزاد می‌کنند. انفجار حبابها اغتشاشات و تلاطم‌های گرداب‌گونه در مایع ایجاد می‌کند که انتقال جرم افزایش می‌یابد. در مجاورت ذرات جامد انفجار حبابها نامتقارن است و جریانی از مایع به سطح ذرات کشیده می‌شود و باعث سایش، شکستگی و تخریب آن می‌شود (Shotipruk et al., 2001).

در روش‌های بهینه‌سازی چندعاملی، اثر متغیرها بر روی سیستم به‌طور هم‌زمان اعمال و بررسی می‌شود. این روش، یک روش سریع و کم هزینه بوده، سیستم به‌طور کامل همراه با جزئیات مطالعه می‌شود، نسبت به روش بهینه‌سازی تک‌عاملی هزینه و زمان کمتری مصرف می‌کند و تعداد آزمایش‌های آن بسیار کمتر است. روش‌های بهینه‌سازی هم‌زمان نسبت به روش تک‌عاملی که تنها ماکزیمم فرعی را پیدا می‌کند و بستگی به شرایط اولیه دارد، برهمکنش بین عامل‌ها را نیز بررسی و نقطه بهینه اصلی را مشخص می‌کند (Khodadoust et al., 2015; Ghadami et al., 2024).

Baig et al. (2020) از نانو ذرات اکسید نیکل به‌عنوان جاذب برای حذف رنگ‌های آزو و خطرناک از محلول‌های آبی استفاده کردند. تأثیر عوامل مرتبط مانند pH، مدت زمان تماس، غلظت اولیه، مقدار جاذب و دما بر حذف رنگ آزو مورد آزمایش قرار گرفت. هم‌چنین در این تحقیق هم‌دمای ترمودینامیکی و سینتیکی مورد مطالعه قرار گرفت و برای بهینه‌سازی فرایند جذب از روش سطوح پاسخ و از مدل Box-Behnken استفاده شد.

Zafar et al. (2019) از نانو ذرات اکسید روی برای حذف رنگ‌زای متیل اورانژ استفاده کردند. در این مطالعه، جاذب به‌کار رفته بازده قابل توجهی برای از بین بردن رنگ‌زای متیل اورانژ نشان داد و با استفاده از ۰/۳ گرم نانوذرات اکسید روی، حداکثر بازده حذف در pH=۶ به‌دست آمد. فرایند جذب نیز از مدل لانگمویر و سینتیک آن از مدل جنبشی شبه مرتبه دوم پیروی می‌کرد. Robati et al. (2016) حذف دو رنگ قرمز بازی و متیل اورانژ را به کمک اکسید گرافن مورد بررسی قرار دادند و تأثیر پارامترهایی مانند، pH، مدت زمان تماس، غلظت اولیه رنگ و دما مورد مطالعه و بهینه سازی قرار گرفت. Mokhtari et al. (2016) نانوذرات سولفید مس بر کربن فعال (CuS-NP-AC) را سنتز کردند. این نانوذرات به‌کمک طیف‌سنج UV-Vis، BET، XRD، FESEM، مورد مطالعه قرار گرفتند و اثر پارامترهای pH، غلظت اولیه رنگ متیل اورانژ، مقدار دوز جاذب و مدت زمان تماس مورد بررسی قرار گرفتند. جذب رنگ متیل اورانژ از مدل لانگمویر و سینتیک آن از مدل شبه مرتبه دوم پیروی می‌کرد (ره‌دار و

در سالیان اخیر با پیشرفت صنایع مختلف، آلودگی آب به‌یک مشکل در سطح جهانی تبدیل شده است. مهم‌تر از همه فاضلاب‌های حاوی رنگ‌زاهای مصنوعی است که به‌عنوان مواد اولیه صنایع مختلف مانند نساجی، کاغذ، پلاستیک، چرم، مواد غذایی و دارویی استفاده می‌شود و به‌طور مستقیم و بدون هیچ گونه تصفیه‌ای وارد محیط می‌شود. بیشتر مواد رنگی به‌دلیل این‌که دارای ساختار شیمیایی پایداری هستند، می‌توانند برای مدت‌زمان طولانی در محیط طبیعی وجود داشته باشند. مصرف بیش از حد رنگ‌زها باعث آسیب مستقیم به کبد، دستگاه گوارش و سیستم عصبی مرکزی انسان می‌شود (Wan et al., 2017, Ereğ, 2023). Sen and Mine Senol, 2023). به‌دلیل تخلیه پساب‌های رنگی ناشی از صنایع نساجی، صنایع دارویی، صنایع رنگ‌رزی و دیگر صنایع، آب‌های سطحی و زیرزمینی دچار آلودگی شده‌اند. آب آلوده به رنگ نیز می‌تواند وارد چرخه مواد غذایی موجودات شود و اختلالات فتوتیپی و ژنوتیپی ایجاد کند (Ahlawat et al., 2020). مواد رنگی پایداری طولانی‌مدتی در محیط دارند و در نتیجه تهدید بزرگی برای محیط‌زیست و سلامت انسان است (Wan et al., 2017).

رنگ‌زاهای آزو به‌وسیله جفت‌شدن یک ترکیب دی‌آزونیوم با یک آمین آروماتیک تهیه می‌شوند و گروهی از رنگ‌زاهای فعال هستند که حدود ۶۰-۷۰ درصد از کل رنگ‌های مورد استفاده در صنایع را تشکیل می‌دهند (Rauf et al., 2011). این رنگ‌زها با لیاف‌های نساجی مانند کتان پیوند کووالانسی برقرار می‌کنند که به‌علت ساختار کمپلکس شیمیایی آن‌ها مولکول‌های پایداری هستند و در برابر عوامل اکسید کننده و هضم هوازی بسیار پایداری دارند. بنابراین تصفیه فاضلاب‌های حاوی این رنگ‌زها توسط فرایندهای متداول بیولوژیکی و فیزیکی شیمیایی به سختی انجام می‌شود (Darwish et al., 2019; Tolke et al., 2024). وجود یک یا چند گروه آزو (N=N) در ساختار شیمیایی از ویژگی‌های شاخص این رنگ‌زها است (Hajati et al., 2014). برای حذف رنگ‌ها از فاضلاب‌های صنعتی تکنیک‌های متعددی از جمله فناوری فیلتراسیون، تصفیه شیمیایی، روش الکتروشیمیایی، روش اکسایش پیشرفته، تصفیه زیستی و جذب سطحی وجود دارد. از میان این روش‌ها فرایند جذب از روش‌های موثر در حذف رنگ‌زها به شمار می‌رود (Gupta, 2009; Crini, 2005).

ساز و کار عملکرد امواج فراصوت به پدیده حفره‌زایی مربوط می‌شود که در توده مایع حباب‌های بسیار ریزی ایجاد می‌شود و

میلی لیتر از محلول تازه تهیه شده (NW-Cu) با ۳۰ گرم کربن فعال در یک بالن ۲۵۰ میلی لیتری به مدت ۴ ساعت توسط یک همزن مغناطیسی، هم زده شد که باعث تشکیل رسوب NW-Cu بر روی کربن فعال می شود (NW-Cu-AC). رسوب تهیه شده را صاف کرده و در آب مقطر دو بار تقطیر شده، شسته می شود. بعد از خشک کردن به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد، به کمک یک هاون به طور همگن پودر و در دمای اتاق نگهداری شد (Sun et al., 2014).

## ۲-۲- آماده سازی محلول مادر

برای تهیه محلول ۵۰ ppm رنگ ها، ۵ میلی گرم از ماده خالص رنگ را در آب ۲ بار تقطیر حل کرده و در بالن به حجم ۱۰۰ میلی لیتر رسانده شد. محلول های استاندارد بعدی با رقیق نمودن حجم مشخصی از این محلول مادر تهیه شد. در مدت زمان طولانی به دلایل تخریب و تغییر غلظت رنگ، محلول های مادر از این رنگ به صورت روزانه تهیه شدند.

## ۲-۳- بررسی میزان حذف رنگ توسط نانو سیم های مس

غلظت های مشخصی در حجم های ۵۰ میلی لیتر (۵ ppm) از محلول مادر (۵۰ ppm) تهیه شد، سپس pH آن توسط دستگاه pH متر با کمک NaOH و HCl ۰/۰۱ مولار تنظیم شد. جذب محلول قبل از اضافه کردن جاذب در طول موج ماکزیمم (۴۶۴ نانومتر) توسط دستگاه UV-Vis قرائت شد. سپس مقداری معین از جاذب نانوسیم مس (NW-Cu) به هریک از محلول ها اضافه شد. مقدار جاذب در هر آزمایش با یکدیگر متفاوت بود. محلول در حمام فراصوت برای رسیدن به تعادل در مدت زمان مشخص قرار داده شد و بعد از سانتریفیوژ کردن با سرعت ۲۵۰۰ دور بر دقیقه و در مدت زمان ۲۰ دقیقه و بعد از ته نشین شدن جاذب محلول شفاف به دست آمد که جذب بعد آن توسط دستگاه UV-Vis خوانده و با استفاده از اختلاف جذب قبل و بعد از افزودن جاذب درصد حذف محاسبه شد. آزمایش ها در ۲۶ مرحله طراحی و انجام شد. پس از بهینه سازی عوامل مختلف مانند: غلظت رنگ، pH و مقدار جاذب، مدت زمان امواج فراصوت و استفاده از طرح مرکب مرکزی نقطه بهینه تعیین شد. در نتیجه همدمای جذب و مدل های سینتیکی بررسی و با هم مقایسه شد.

## ۳- بحث

### ۳-۱- بررسی ریز ساختار نانوسیم مس

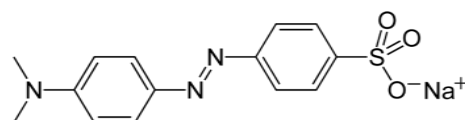
تصویر TEM مربوط به نانوسیم مس با بزرگ نمایی  $\times 60000$

همکاران، ۱۳۹۹؛ علی محمدی و همکاران، ۱۴۰۲).

در این پژوهش کاربرد نانو سیم های مس برای حذف متیل اورانژ از آب های محیطی مورد بررسی قرار گرفته و از روش بهینه سازی طرح مرکب مرکزی برای به دست آوردن مقادیر بهینه متغیرها استفاده می شود.

## ۲- مواد و روش ها

متیل اورانژ با فرمول شیمیایی ( $\text{CH}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$ ) یک رنگ سنتزی آزو است. این رنگ نام های مختلفی دارد که در آیوپاک به نمک سدیم ۴-دی متیل آمینو آزو بنزن-۴- سولفونیک اسید نام گذاری می شود. متیل اورانژ جامد و پودری نارنجی رنگ با وزن مولکولی ۳۲۷/۳۳ گرم بر مول است که انحلال خوبی در آب گرم دارد اما قابلیت حل شدن در اتانول را ندارد. ساختار این ترکیب در شکل ۱ نشان داده شده است (Chen et al., 2011). متیل اورانژ، استون، هیدروکسید سدیم، کلریدریک اسید و دیگر مواد مورد استفاده از شرکت مرک آلمان تهیه و مورد استفاده قرار گرفت. دستگاه ها و تجهیزات استفاده شده در این پژوهش شامل ترازوی دیجیتال (XB Precisa 220 A)، حمام فراصوت با توان ۲۰ کیلو هرتز (XUBA3)، pH متر (BP3001)، گرم کن و همزن مغناطیسی، طیف سنجی فرابنفش و مرئی (UV-Vis) آون (Froilabo AIR Performance)، سانتریفیوژ، میکروسکوپ الکترونی عبوری میدانی (TEM) بودند.



شکل ۱- ساختار رنگزای متیل اورانژ

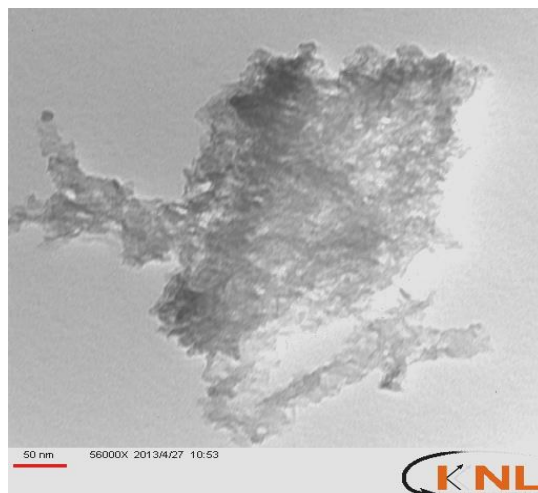
## ۲-۱- سنتز نانوسیم های مس

نانوسیم های مس (Cu-NWs) بر اساس واکنش مخلوط نیترات مس  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  با هیدرازین  $\text{N}_2\text{H}_4$  در محیط های آبی به شرح زیر سنتز شدند: ۱۵۰ میلی لیتر از محلول NaOH (۷ مول بر لیتر) و ۷/۵ میلی لیتر محلول آبی نیترات مس (۰/۱ مول بر لیتر) در یک بالن شیشه ای با حجم ۲۵۰ میلی لیتر با یکدیگر مخلوط شد. سپس ۱/۹۵ میلی لیتر اتیلن دی آمین ۹۹ درصد و ۰/۷۵ میلی لیتر محلول هیدرازین (۲/۸ مول بر لیتر) به ترتیب به بالن شیشه ای اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۴۵ دقیقه در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد در حمام آب حرارت داده شد. در نتیجه رنگ مخلوط بعد از ۳۸ دقیقه از آبی به برنز تغییر پیدا کرد که تشکیل نانوسیم های مس را تایید می کند. در مرحله بعد، ۱۵۰

در شکل ۲ نشان داده شده است. میانگین قطر ذرات ۵۰ نانومتر است.

### ۳-۲- مراحل طراحی آزمایش برای بررسی حذف رنگ متیل اورانژ با جاذب NW-Cu

تکنیک طراحی آزمایش با استفاده از نرم افزار Statistica 7.0 اجرا شد و برای طراحی آزمایش، روش پاسخ سطح و طرح مرکب مرکزی به کار برده شد. با استفاده از طرح مرکب مرکزی آزمایش‌ها در چهار عامل و سه سطح انجام شد و پارامترهای مؤثر مانند: pH، مقدار جاذب، زمان فراصوت و غلظت متیل اورانژ مورد مطالعه قرار گرفتند. سطوح به کار رفته برای هر عامل تعداد کل آزمایش‌ها و نتایج آن‌ها را توسط طرح مرکب مرکزی در جدول ۱ نشان داده شده است و درصد حذف رنگ برای دستیابی به یک مدل صحیح و همچنین یک معادله تئوری با توانایی برازش داده‌های تجربی به کار برده شد.



شکل ۲- تصویر TEM مربوط به نانو سیم‌های مس

جدول ۱- طراحی آزمایش براساس طرح مرکب مرکزی با ۴ عامل مؤثر و پاسخ‌های درصد حذف متیل اورانژ

سطوح					پارامترها
-۲	-۱	۰	+۱	+۲	
۱۰	۱۵	۲۰	۲۵	۳۰	(X <sub>1</sub> ) غلظت متیل اورانژ (ppm)
۲	۴	۶	۸	۱۰	pH (X <sub>2</sub> )
۴	۸	۱۲	۱۶	۲۰	(X <sub>3</sub> ) مقدار جاذب (میلی‌گرم)
۴	۷	۱۰	۱۳	۱۶	(X <sub>4</sub> ) مدت‌زمان امواج فراصوت (دقیقه)
درصد حذف	X <sub>۲</sub>	X <sub>۳</sub>	X <sub>۴</sub>	X <sub>۱</sub>	ردیف
۵۱/۱۵	۷	۸	۴	۱۵	۱
۶۷/۶۴	۱۳	۸	۴	۱۵	۲
۶۸/۳۵	۷	۱۶	۴	۱۵	۳
۷۴/۲۳	۱۳	۱۶	۴	۱۵	۴
۴۲/۶۰	۷	۸	۸	۱۵	۵
۶۳/۱۶	۱۳	۸	۸	۱۵	۶
۶۲/۳۱	۷	۱۶	۸	۱۵	۷
۷۳/۲۱	۱۳	۱۶	۸	۱۵	۸
۲۶/۲۶	۷	۸	۴	۲۵	۹
۴۲/۷۸	۱۳	۸	۴	۲۵	۱۰
۵۱/۸۷	۷	۱۶	۴	۲۵	۱۱
۵۸/۳۵	۱۳	۱۶	۴	۲۵	۱۲
۱۱/۵۵	۷	۸	۸	۲۵	۱۳
۳۲/۵۵	۱۳	۸	۸	۲۵	۱۴
۳۸/۰۹	۷	۱۶	۸	۲۵	۱۵
۵۸/۶۶	۱۳	۱۶	۸	۲۵	۱۶
۷۵/۵۵	۱۰	۱۲	۶	۱۰	۱۷
۲۶/۶۳	۱۰	۱۲	۶	۳۰	۱۸
۳۶/۹۴	۱۰	۱۲	۲	۲۰	۱۹
۲۳/۵۰	۱۰	۱۲	۱۰	۲۰	۲۰
۲۸/۰۵	۱۰	۴	۶	۲۰	۲۱
۷۹/۲۸	۱۰	۲۰	۶	۲۰	۲۲
۴۹/۲۳	۴	۱۲	۶	۲۰	۲۳
۸۲/۳۶	۱۶	۱۲	۶	۲۰	۲۴
۶۲/۶۲	۱۶	۱۲	۶	۲۰	۲۵ مرکزی
۶۳/۵۳	۱۰	۱۲	۶	۲۰	۲۶ مرکزی

### ۳-۳- آنالیز واریانس

پارامترهای رابطه (۱) در جدول‌های ۱ و ۲ تعریف شده اند. با توجه به معادله (۱) که ارتباط بین پاسخ‌ها و جمله‌های مؤثر را نشان می‌دهد، ضرایب مثبت و منفی موجود بیانگر سهم هر یک از این پارامترها در میزان حذف رنگ‌زا است. هرچقدر که این ضریب مثبت و بزرگ باشد، سهم پارامتر در روند حذف بیشتر است و اگر ضریب پارامتر منفی باشد، نشان می‌دهد که آن پارامتر سهم کمتری در فرایند حذف دارد. ضریب تعیین ( $R^2$ ) برای پاسخ درصد حذف متیل اورانژ برابر با ۰/۹۸۳ است، که بیان می‌کند چند درصد این تغییرات توسط مدل آماری تعریف می‌شود.  $R^2$  تعدیل‌یافته که تصحیح مقدار  $R^2$  برای اندازه نمونه و تعداد عبارت‌های داخل جدول، برابر با ۰/۹۸۳ است. اگر عبارت‌های داخل جدول و اندازه نمونه کم باشد،  $R^2$  تعدیل‌یافته از مقدار  $R^2$  ضریب تعیین کمتر است و مقدار  $R^2$  زمانی که به ۱۰۰ نزدیک باشد، پاسخ را بهتر پیش‌بینی می‌کند و اعتبار مدل پیشنهادی بیشتر است.

از آنالیز واریانس برای مشخص کردن پارامترهای مؤثر بر روش حذف متیل اورانژ استفاده و نتایج مربوط به آنالیز واریانس داده‌ها در جدول ۲ آورده شده است. در سطح اطمینان ۰/۹۵ درصد وقتی که مقدار  $p$  از ۰/۰۵ کمتر باشد، تأثیر معنی‌داری بر روی پاسخ دارد. زمانی یک اثر معنی‌دار است که پاسخ (سیگنال) از خطای تصادفی (نویز) آن بزرگ‌تر است. در این مطالعه حد معنی‌دار انتخاب شده  $\alpha=0/05$  در یک سطح اطمینان مشخص (۰/۹۵ درصد) است. اگر  $p$  عدم برآزش مدل‌ها از این مقدار بیشتر باشد بیانگر مطلوب بودن این مدل است. پس  $p$  عدم برآزش باید از ۰/۰۵ بیشتر باشد. با توجه به مقادیر  $p$  در جدول آنالیز واریانس (جدول ۲)، پارامترهایی مانند: pH، جاذب، زمان فراصوت، غلظت متیل اورانژ و توان دوم پارامترها معنی‌دار است. مقدار  $p$  برای عدم برآزش این طرح ۰/۱۴۸ است که بیانگر مناسب بودن این مدل است و براساس آن معادله (۱) به‌دست آمد.

$$\begin{aligned} \% Re = & 62.07 - 11.68 X_1 - 3.56 X_2 \\ & + 10.41 X_3 + 8.28 X_4 \\ & - 2.39 X_1^2 - 7.61 X_2^2 \\ & + 2.52 X_1 X_2 \end{aligned} \quad (1)$$

جدول ۲- آنالیز واریانس درصد حذف متیل اورانژ با کمک (ANOVA) NW-Cu

منبع	جمع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	ضریب فیشر	احتمال ضریب
$X_1$	۳۲۷/۵۳۹	۱	۳۲۷/۵۳۹	۵۶۱۶/۴۹۴	۰/۰۰۸۴۹۴
$X_2$	۳۰۳/۷۳۹	۱	۳۰۳/۷۳۹	۵۲۰/۸۱۵	۰/۰۲۷۸۷۸
$X_3$	۲۶۰/۸۳۴	۱	۲۶۰/۸۳۴	۴۴۵۹/۵۹۳	۰/۰۰۹۵۳۲
$X_4$	۱۶۴۴/۴۰۸	۱	۱۶۴۴/۴۰۸	۲۸۱۹/۶۳۰	۰/۰۱۱۹۸۸
$X_1^2$	۱۰۰/۰۵۰	۱	۱۰۰/۰۵۰	۱۷۱/۵۵۴	۰/۰۴۸۱۱
$X_2^2$	۱۰۱۱/۲۷۲	۱	۱۰۱۱/۲۷۲	۱۷۳۴/۰۰۶	۰/۰۱۵۲۸۵
$X_3^2$	۵۳/۴۸۰	۱	۵۳/۴۸۰	۹۱/۷۰۱	۰/۰۶۶۲۴۰
$X_4^2$	۲/۸۹۳	۱	۲/۸۹۳	۴/۹۶۰	۰/۲۶۸۶۸۱
$X_1 X_2$	۲۰/۹۷۶	۱	۲۰/۹۷۶	۳۵/۹۶۸	۰/۰۵۱۸۳
$X_1 X_3$	۱۰۱/۴۰۵	۱	۱۰۱/۴۰۵	۱۷۳/۸۷۷	۰/۰۴۸۱۸۷
$X_1 X_4$	۷/۲۰۹	۱	۷/۲۰۹	۱۲/۳۶۱	۰/۱۷۶۴۱۱
$X_2 X_3$	۱۹/۰۱۰	۱	۱۹/۰۱۰	۳۲/۵۹۵	۰/۱۱۰۳۸۷
$X_2 X_4$	۴۷/۸۱۷	۱	۴۷/۸۱۷	۸۱/۹۹۱	۰/۰۷۰۰۲۳
$X_3 X_4$	۵۹/۰۵۹	۱	۵۹/۰۵۹	۱۰۱/۲۶۸	۰/۰۶۳۰۵۵
عدم برآزش	۱۵۸/۸۰۱	۱۰	۱۵/۸۸۰	۲۷/۲۲۹	۰/۱۴۸۱۳۹
خطای خالص	۰/۳۵۸	۱	۰/۳۵۸		
کل تصحیح شده	۹۵۸۷/۵۱۸	۲۵			

برابر است (رابطه (۲)) که این مقدار باید برای یک مدل آماری صحیح، کوچک و توزیع آن نیز نرمال باشد.

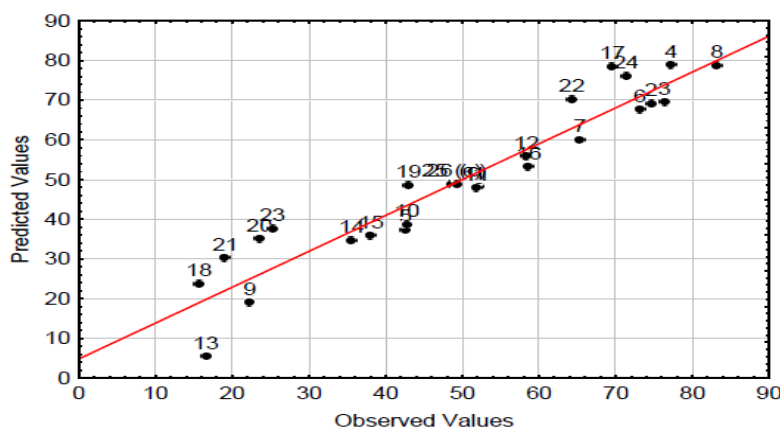
### ۳-۴- بررسی باقی‌مانده‌ها

باقی‌مانده یا همان خطای تصادفی در پیش‌بینی با اختلاف موجود بین مقدار مشاهده شده و مقدار پیش‌بینی شده با مدل

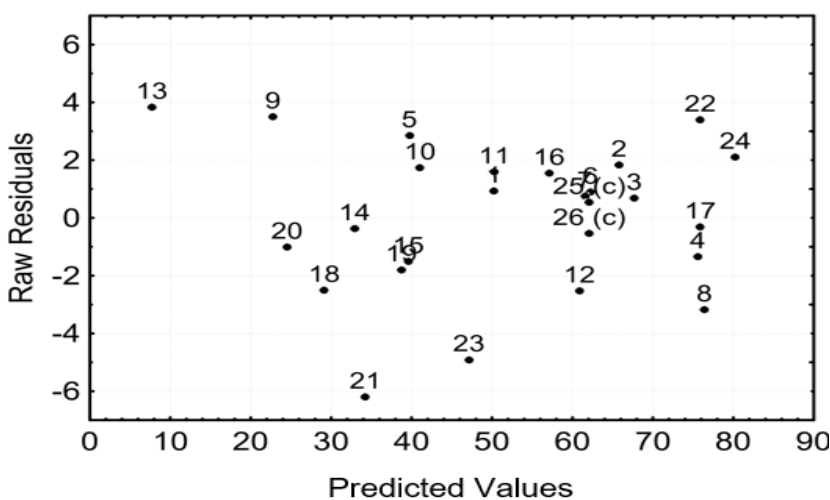
$$R_i = y_i - \hat{y}_i \quad (2)$$

و مدل، توافق خوبی وجود دارد و باقی‌مانده‌ها از توزیع نرمال تبعیت می‌کنند و دقت این مدل را تأیید می‌کند. همچنین با توجه به شکل ۴ خطا از نوع تصادفی است و خطای سیستماتیکی وجود ندارد، زیرا باقیمانده‌ها از حد مجاز خارج نشده‌اند و بین باقی‌مانده‌ها روند مشخصی وجود ندارد که در این نمودار صحت مدل تأیید می‌شود.

که  $y_i$ : پاسخ مشاهده شده و  $\hat{y}_i$ : پاسخ پیش‌بینی شده با مدل است. با توجه به شکل ۳ که همبستگی بین مقادیر پیش‌بینی شده با مقادیر آزمایشی را نشان می‌دهد، قرار گرفتن باقی‌مانده بر یک خط راست نشان‌دهنده این است که بین مقادیر آزمایشگاهی



شکل ۳- نمودار همبستگی بین مقادیر پیش‌بینی شده با مقادیر آزمایشی برای پاسخ درصد حذف متیل اورانژ



شکل ۴- نمودار باقی‌مانده‌ها نسبت به مقادیر پیش‌بینی شده بر پاسخ درصد حذف متیل اورانژ

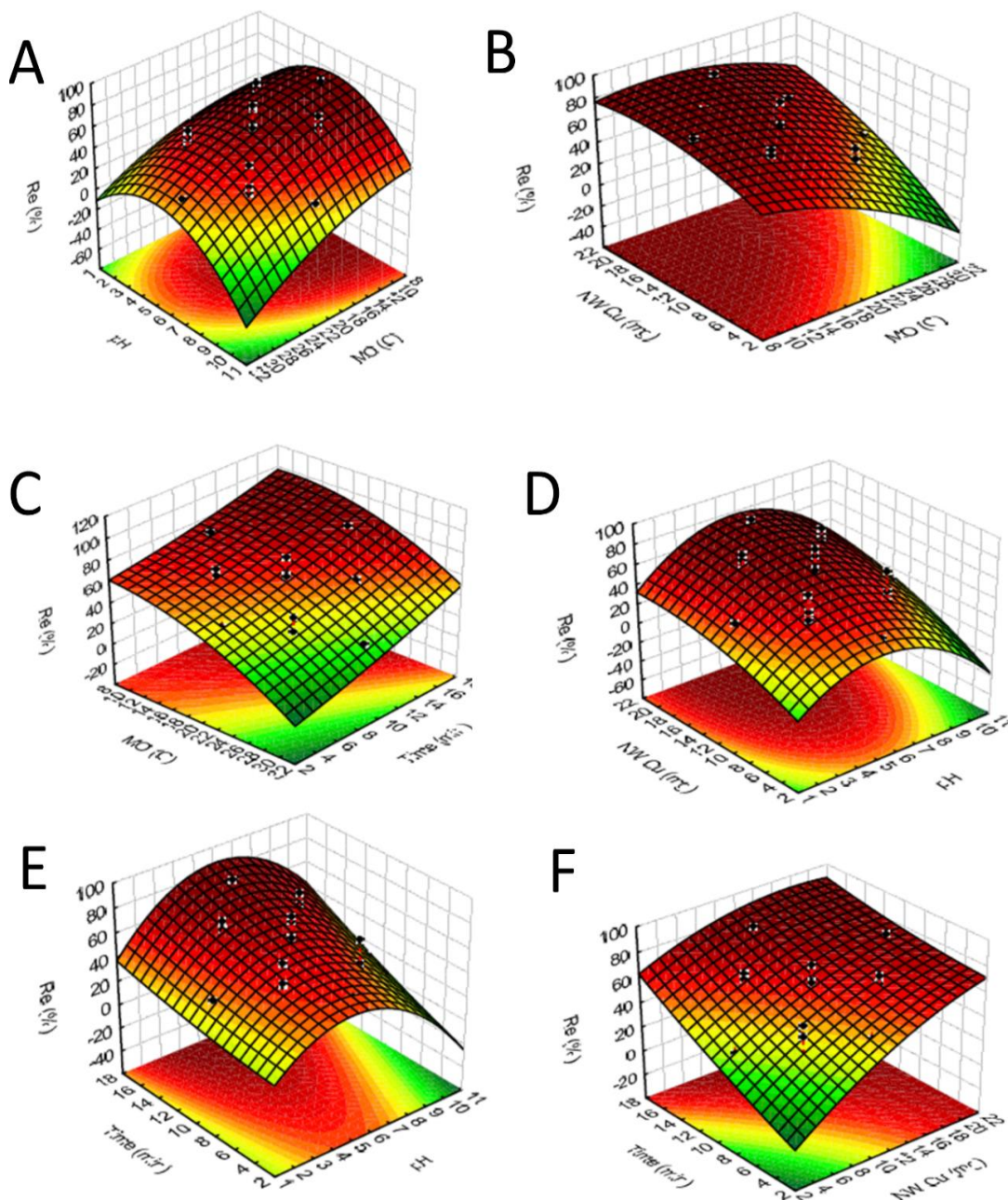
(al., 2020). با توجه به این که رنگ متیل اورانژ یک رنگ آنیونی است، در pH پایین چون مقدار (OH) کاهش و مقدار  $H^+$  افزایش می‌یابد، سطح جاذب مثبت می‌شود و رنگ متیل اورانژ که یک رنگ آنیونی است جذب می‌شود. همچنین درصد حذف افزایش می‌یابد و با بیشتر شدن pH چون سطح جاذب منفی می‌شود، نیروی دافعه بین گروه‌های OH و رنگ آنیونی متیل اورانژ ایجاد شده و درصد حذف کم می‌شود. با افزایش مقدار جاذب و کاهش غلظت رنگ درصد حذف افزایش می‌یابد، چون زمانی که مقدار جاذب زیاد باشد، جایگاه‌های فعال بیشتری برای حذف وجود دارد و بازده حذف افزایش می‌یابد (Zafar et al., 2019). افزایش

### ۳-۵- تفسیر نمودارهای پاسخ-سطح حذف متیل اورانژ

نمودارهای پاسخ-سطح مربوط به برهمکنش میزان پارامترهای موثر در روند حذف رنگ متیل اورانژ در شکل‌های F5-A5 نشان داده شده است. با توجه به شکل A5 که برهمکنش میان پارامترهای pH و غلظت رنگ را نشان می‌دهد، با کاهش غلظت رنگ و کاهش pH درصد حذف و جذب سطحی افزایش یافته، زیرا در غلظت‌های پایین رنگ، نسبت مولکول‌های رنگ به جایگاه‌های فعال جاذب کم است و درصد حذف رنگ افزایش می‌یابد. همچنین با افزایش غلظت رنگ مکان‌های فعال جاذب اشباع می‌شوند و درصد حذف رنگ کم می‌شود (Baig et

حذف فراهم می شود. بنابراین نتیجه می شود که درصد حذف با افزایش مقدار جاذب و زمان فراصوت افزایش و با کاهش pH و غلظت رنگ نیز افزایش می یابد (Khodadoust et al., 2024).

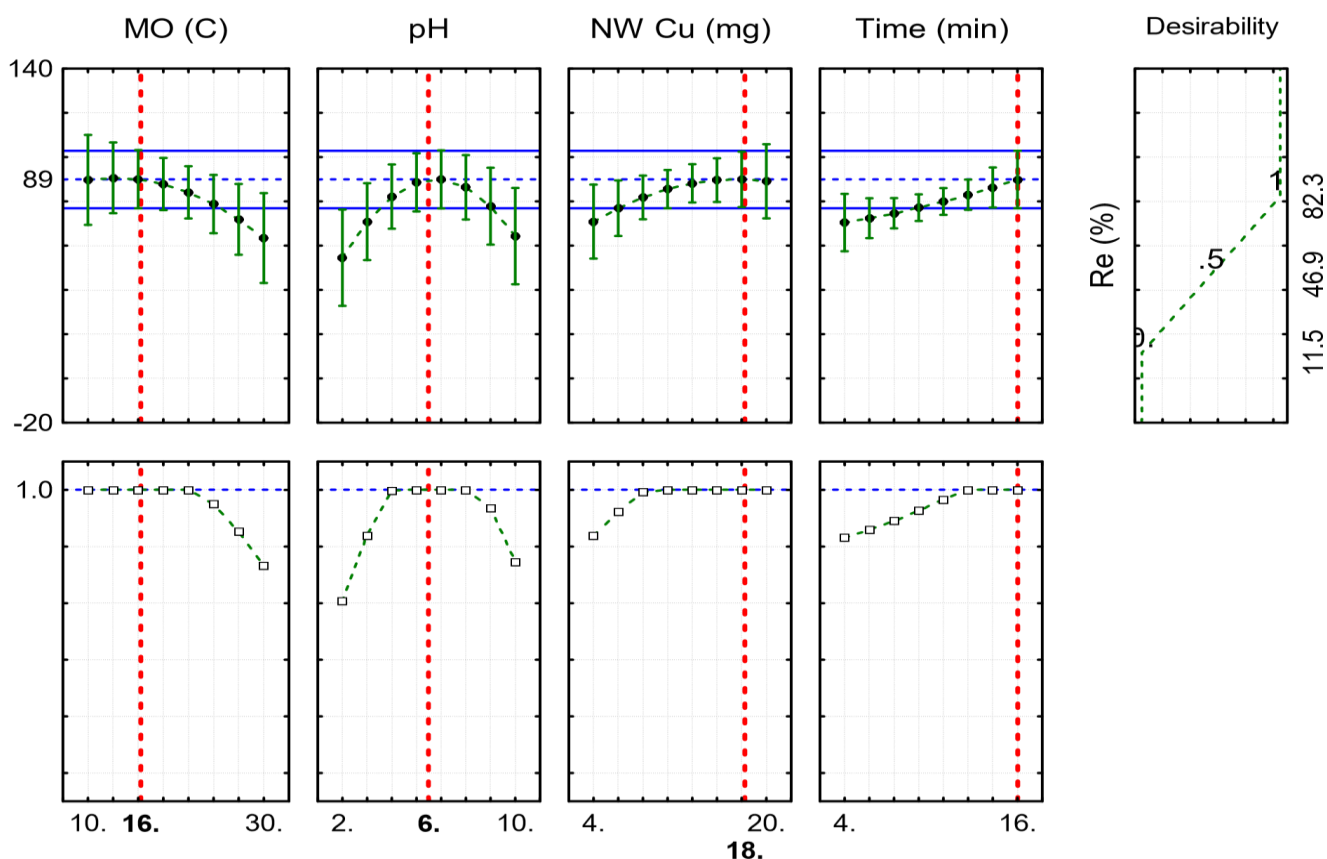
زمان امواج فراصوت باعث زیاد شدن فرصت برهمکنش میان جاذب و مولکول های رنگ شده و باعث پخش شدن زیاد جاذب در محلول می شود. در نتیجه مراکز فعال بیشتری از سطح جاذب برای



شکل ۵- منحنی های پاسخ-سطح درصد حذف رنگ متیل اورانژ در مقابل: (A) pH و غلظت رنگ؛ (B) مقدار جاذب و غلظت رنگ؛ (C) مدت زمان امواج فراصوت و غلظت رنگ؛ (D) مقدار جاذب و pH؛ (E) مدت زمان امواج فراصوت و pH؛ (F) در مقابل مدت زمان امواج فراصوت و مقدار جاذب.

درصد حذف برای رنگ متیل اورانژ ۸۲/۳ و کمترین درصد حذف رنگ ۱۱/۵ است. غلظت بهینه رنگ متیل اورانژ ۱۶ ppm، مقدار جاذب ۱۸ میلی گرم، مدت زمان امواج فراصوت ۱۶ دقیقه و pH بهینه ۶ درصد حذف ۸۹/۱ است. مقدار تابع مطلوبیت در این شرایط ۱ است که بیانگر بیشترین مطلوبیت این شرایط است.

۳-۶- بهینه کردن سطوح پاسخ در بررسی عوامل تاثیرگذار بر درصد حذف رنگ متیل اورانژ با کمک جاذب NW-Cu  
 شکل ۶ شرایط بهینه برای حذف رنگ متیل اورانژ را به کمک جاذب NW-Cu نشان می دهد. طبق نتایج به دست آمده، بالاترین



شکل ۶- تعیین نقطه بهینه برای درصد حذف رنگ متیل اورانژ با کمک جاذب NW-Cu

گازی برحسب فشار و برای جذب‌شونده مایع برحسب غلظت است و میزان جذب سطحی در دمای ثابت اندازه‌گیری می‌شود. نمودارهای جذبی مختلف با در نظر گرفتن ضریب همبستگی آن‌ها ترسیم شده و همچنین نوع معادله مربوط به جذب و اطلاعات مربوط به فرایند جذب مانند ثابت‌های مربوط به هر یک از این مدل‌های هم‌دما و ظرفیت جاذب برای جذب را می‌توان تعیین کرد. با به دست آوردن ضریب همبستگی مربوط به هر یک از این هم‌دماها می‌توان تعیین کرد که کدام منحنی جذبی دارای مطابقت بیشتری با داده‌های تجربی فرایند جذب است.

در نمودار لانگمویر جذب آنالیت بر روی سطح جاذب به صورت تک‌لایه است و برهمکنشی بین مولکول‌های جذب‌شونده انجام نمی‌گیرد، جاذب سطح یکنواختی دارد و هر مکان تنها قادر به جذب یک مولکول است. خطی بودن نمودار  $C_e/q_e$  برحسب  $C_e$  بیانگر این است که فرایند جذب بر روی سطح جامد از مدل لانگمویر پیروی می‌کند. در نتیجه ثابت‌های مدل لانگمویر و شیب خط را می‌توان محاسبه نمود. در هم‌دمای فروندلیچ جذب روی سطوح ناهمگن انجام می‌شود. در این مدل مقدار ماده جذب‌شونده به غلظت آن در محلول و دما بستگی دارد و ابتدا موقعیت‌هایی که پیوند قوی‌تری دارند پر می‌شوند و با کامل تر شدن مراکز جذب بر روی جاذب انرژی جذب کاهش می‌یابد. بهترین هم‌دما مطابق

### ۷-۳- هم‌دماهای جذبی در حذف رنگ متیل اورانژ

قابلیت جذب ماده جاذب، به غلظت ماده جذب‌شونده و دما بستگی دارد و تابعی از غلظت ماده جذب‌شونده در دمای ثابت است که تابع نتیجه را هم‌دمای جذب سطحی می‌گویند. چهار مدل هم‌دمای جذب سطحی وجود دارد که ضرایب این هم‌دماها از طریق آزمایش به دست می‌آید. برای تحلیل داده‌های تجربی و توصیف تعادل در جذب، مدل‌های کلاسیک جذب سطحی مانند لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوینین - رادوشکویچ به کار می‌رود. این مدل‌ها دیدگاهی راجع به ساز و کار جذب، خواص سطحی، تمایل جذب و توصیف داده‌های تجربی جذب را ارائه می‌دهند. برای بهینه‌کردن شرایط و طراحی سیستم‌های جذب ایجاد یک ارتباط مناسب بین منحنی‌های تعادل بسیار حائز اهمیت است. این هم‌دماهای جذب با نیروهای ضعیف مانند واندروالس شروع می‌شوند و توسط نیروهای قوی مانند یونی، کووالانسی و فلزی خاتمه می‌یابند. این نیروهای کووالانسی به‌عنوان نیروهای جذب سطحی به‌شمار نمی‌روند و نه تنها در سطح بلکه در توده مایع نیز واکنش شیمیایی اعمال می‌کنند. زمانی که بین سطح جاذب و مواد جذب‌شونده اختلاف دما افزایش یابد، انرژی گرمایی به‌عنوان نیروی محرکه عمل می‌کند و فرایند جذب سریع‌تر است. ملاک اندازه‌گیری میزان جذب‌شونده بر روی جاذب برای جذب‌شونده

اعمال شد. نتایج موردنظر شامل معادله خط و ضریب همبستگی آن‌ها در جدول ۳ ارائه شده است. نتایج نشان داد که جذب رنگ متیل اورانژ بر روی جاذب نانوسیم NW-Cu از همدمای لانگمویر تبعیت می‌کند، زیرا ضریب همبستگی بالایی دارد و جذب رنگ به صورت تک لایه است.

با داده‌های تجربی به وسیله رگرسیون خطی و ضرایب همبستگی تعیین می‌شود. در این قسمت مقادیر جذب در حجم ۵۰ میلی لیتر و در غلظت‌های ۱۰-۳۰ میلی‌گرم بر لیتر رنگ متیل اورانژ با مقدار جاذب ۱۸ میلی‌گرم و pH=۶ به دست آمد. مقادیر بهینه سایر متغیرها بررسی و نمودارهای جذبی تعادلی از لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوبینین-رادوشکوویچ بر روی این داده‌ها

جدول ۳- پارامترهای به دست آمده از همدماهای جذبی برای حذف رنگ متیل اورانژ با کمک جاذب نانوسیم NW-Cu در غلظت‌های مختلف و سایر شرایط بهینه

هم‌دما	معادله	مولفه	زمان (دقیقه)	مقدار جاذب (میلی گرم)
لانگمویر	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{(k_a Q_m)} + \frac{C_e}{Q_m}$	$Q_m (\text{mg g}^{-1})$	۱۶	۱۸
		$K_a (\text{L mg}^{-1})$		
		$R^2$		
فروندلیچ	$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}}$	$1/n$		
		$K_f (\text{L mg}^{-1})$		
		$R^2$		
تمکین	$q_e = B_1 \ln k_T + B_1 \ln C_e$	$K_T (\text{L mg}^{-1})$		
		$R^2$		
دوبینین - رادوشکوویچ	$q_e = q_s \text{Exp}(-\beta \varepsilon^2)$	$Q_s (\text{mg g}^{-1})$		
		$R^2$		

مدت زمان امواج فراصوت ۵-۲۰ دقیقه در شرایط بهینه همه متغیرها انجام شد.

مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و دوم، الویچ و نفوذ درون ذره‌ای بر روی داده‌های تجربی اعمال شد. منحنی‌های سینتیکی درجه یک و دو رسم شده و از روی ضریب همبستگی و نزدیکی مقادیر تجربی  $q_e$  با  $q_e$  محاسبه شده می‌توان پیش‌بینی کرد که فرایند جذب سطحی از کدامیک از معادلات سینتیکی تبعیت می‌کند. در نتیجه ثابت سرعت فرایند جذب محاسبه می‌شود. معادلات مربوط به پارامترهای سینتیکی حذف رنگ متیل اورانژ بر روی جاذب نانوسیم در جدول ۴ آورده شده است. نتایج جدول نشان می‌دهد که ظرفیت جذب با افزایش میزان ماده جذب‌شونده به دلیل این که جایگاه‌های فعال سطح جاذب اشغال شده، افزایش می‌یابد. در صورتی که مقدار حاصل از عرض از مبدا نزدیک به مقدار تجربی نباشد، جذب از سینتیک مرتبه اول پیروی نمی‌کند. ثابت سرعت شبه مرتبه دوم ( $k_2$ ) با افزایش غلظت ماده جذب‌شونده و کاهش نسبت جایگاه‌های فعال جاذب به مقدار جذب‌شونده و رقابت زیاد ماده جذب‌شونده کاهش می‌یابد. هم‌چنین برای جذب محدودیت ایجادشده و سرعت انتقال ماده جذب‌شونده به سطح جاذب کم و ضخامت لایه ارزی افزایش می‌یابد. با توجه به

### ۳-۸- سینتیک‌های جذبی

برای به دست آوردن اطلاعاتی در مورد عوامل تأثیرگذار بر سرعت واکنش و ارزیابی سینتیک، فرایند جذب ضروری است. در این فرایند مولکول‌های جذب‌شونده از فاز محلول به سطح جاذب منتقل شده و به منافذ درونی سطح جاذب نفوذ می‌کنند. مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم به طور گسترده برای فرایند حذف استفاده می‌شوند. در فرایندهای جذب سطحی زمانی که نفوذ از داخل یک لایه انجام شود، از سینتیک مرتبه اول پیروی می‌کند و زمانی که جذب شیمیایی تعیین‌کننده سرعت (مرحله کند) و کنترل‌کننده فرایندهای جذب سطحی باشد، از سینتیک مرتبه دوم تبعیت می‌کند. برای تعیین و شناسایی ساز و کار جذب سطحی و برای طراحی به منظور تهیه جاذب‌های جدید، روش‌های سینتیکی به‌ویژه مدل نفوذ درون ذره‌ای به کار گرفته می‌شود. در این روش میزان جذب و حذف متناسب با جذر زمان است که ضریب نفوذ یا ثابت نفوذ به توان ۱/۲ با رسم  $q_t$  بر اساس جذر زمان از روی شیب، به عنوان ثابت سرعت نفوذ درون ذره‌ای به دست می‌آید. برای این منظور بررسی‌های سینتیکی مربوطه برای حذف رنگ متیل اورانژ در غلظت ppm ۱۶ برای ۱۸ میلی‌گرم جاذب نانوسیم NW-Cu و

می‌شود که حذف رنگ توسط جاذب نانوسیم به کار رفته در این آزمایش از سینتیک درجه دوم پیروی می‌کند.

اطلاعات به دست آمده از مدل‌های سینتیکی و با توجه به ضرایب همبستگی تعیین شده آن‌ها ( $R^2$ ) و تطابق داده‌ها نتیجه‌گیری

جدول ۴- پارامترهای به دست آمده از سینتیک‌های جذبی برای حذف رنگ متیل اورانژ با کمک جاذب نانو سیم‌های NW-Cu در غلظت ۱۶ ppm و زمان‌های ۵-۲۰ دقیقه و سایر شرایط بهینه

مدل	معادله	مولفه	زمان (دقیقه)	مقدار جاذب (میلی گرم)
شبه مرتبه اول	$q_t = q_e (1 - \text{Exp}(-k_1 t))$	$K_1 (\text{min}^{-1})$	۱۶	۰/۲۴۴
		$q_e (\text{cal}) (\text{mg g}^{-1})$		۱۹/۳۱
		$R^2$		۰/۷۴۸
شبه مرتبه دوم	$q_t = \frac{q_e^2 K_2 t}{(q_e K_2 t + 1)}$	$R^2$		۰/۹۹۹
نفوذ درون ذره‌ای	$q_t = K_{diff} t_2^{\frac{1}{2}} + C$	$R^2$		۰/۷۳۰
ایلوچ	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$	$R^2$		۰/۷۰۷

#### ۴- نتیجه‌گیری

حاصل شده است که نشانگر مناسب بودن مدل ارائه شده است. تفسیر نمودارهای پاسخ سطح نشان می‌دهد که با کاهش غلظت رنگ درصد حذف رنگ و جذب سطحی افزایش می‌یابد. هم‌چنین با افزایش مقدار جاذب جایگاه‌های فعال بیشتری برای حذف وجود دارد و بازده حذف افزایش می‌یابد. زمان رسیدن به تعادل نیز با افزایش زمان فراصوت کاهش چشم‌گیری می‌یابد. در شرایط بهینه ۱۶ ppm غلظت رنگ‌زای متیل اورانژ، اسیدیته ۶، ۱۸ میلی‌گرم جاذب نانوسیم‌های مس و ۱۶ دقیقه زمان فراصوت، بالاترین درصد حذف رنگ ۸۹/۱ به دست آمد. نتایج هم‌دما و سینتیک نشان می‌دهد که حذف رنگ متیل اورانژ با کمک جاذب NW-Cu از هم‌دمای لانگمویر و مدل سینتیک شبه درجه دوم پیروی می‌کند.

تامین آب آشامیدنی سالم برای انسان و دیگر موجودات زنده یک مسئله جدی در سرتاسر جهان است. در سالیان اخیر به دلیل فعالیت‌های انسان و صنعتی‌شدن جهان، منابع آبی سطحی و زیرسطحی با موادی مانند رنگ‌زاهای فلزات سنگین، داروها و انواع مواد شیمیایی آلوده شده‌اند و کیفیت آب آشامیدنی را تحت‌تاثیر قرار داده‌اند. در بین رنگ‌زاهای مختلف متیل اورانژ به دلیل حلالیت در آب به‌عنوان شاخص pH مورد استفاده قرار می‌گیرد و ممکن است مسقیماً وارد بدن انسان شود. میکروارگانیسم‌های روده رنگ آزو را به آمین‌های معطر متابولیزه می‌کنند و باعث جهش‌زایی‌کننده می‌شوند. به‌همین سبب در این پژوهش برای حذف رنگ‌زای متیل اورانژ از روش جذبی با کمک از نانوذرات فلزی استفاده شد. جاذب‌های نانو به دلیل مساحت سطح بالای آن‌ها، اندازه محدود، چگالی زیاد و جداسازی آسان برای حذف رنگ از فاضلاب مورد استفاده قرار می‌گیرند. در این تحقیق ابتدا نانوسیم‌های مسی (NW-Cu) سنتز شد و برای حذف رنگ‌زای متیل اورانژ مورد استفاده قرار گرفت.

#### ۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان این پژوهش از دانشگاه صنعتی خاتم الانبیاء بهبهان به دلیل حمایت مالی از این پژوهش تشکر می‌کنند.

#### ۶- مراجع

در گام بعدی تأثیر عوامل موثر در بازده حذف مانند: pH، مدت‌زمان تماس، غلظت اولیه و مقدار جاذب بر درصد حذف رنگ مورد آزمایش قرار گرفت. بررسی این پارامترها توسط طرح مرکب مرکزی انجام شد. روش‌های سطوح پاسخ مجموعه‌ای از تکنیک‌های آماری است که برای بهبود و بهینه‌سازی شرایط آزمایش به کار گرفته شده است. با توجه به نتایج حاصل از آنالیز واریانس، مقدار p برای عدم برازش مدل در این مطالعه ۰/۱۴۸

رهدار، س.، احمدی، ش.، آرامش، ز.، و رهدار، ع.، (۱۳۹۹)، "سنتز و ارزیابی کارایی نانوذره اکسید آهن پوشش داده شده با  $\text{SiO}_2$  در حذف رنگ اسید بلو ۹۲ از محلول‌های آبی: مطالعه سنتیک و ایزوترم"، علوم و مهندسی آب و فاضلاب، ۵(۱)، ۲۳-۳۲، <https://doi.org/10.22112/JWWSE.2020.165041.1132>  
علی‌محمدی، ف.، قبادی‌نژاد، ز.، و برقی، س.م.، (۱۴۰۲)،

- removal of sunset yellow by copper sulfide nanoparticles loaded on activated carbon”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(5), 2663-2670, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.10.053>.
- Khodadoust, S., Pirayesh, F., Zeraatpisheh, F., (2024), “Solid-phase extraction of losartan and chlordiazepoxide from biological samples using sponge-activated carbon”, *Separation Science Plus*, 7, 2024, 2300096, <https://doi.org/10.1002/sscp.202300096>.
- Rauf, M.A., Meetani, M.A., and Hisaindee, S., (2011), “An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO<sub>2</sub> doped with selective transition metals”, *Desalination*, 276(1-3), 13-27, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.071>.
- Robati, D., Mirza, B., Rajabi, M., Moradi, O., Tyagi, I., Agarwal, S., and Gupta, V.K., (2016), “Removal of hazardous dyes-BR 12 and methyl orange using graphene oxide as an adsorbent from aqueous phase”, *Chemical Engineering Journal*, 284, 687-697, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.131>.
- Shotipruk, A., Kaufman, P.B., and Wang, H.Y., (2001), “Feasibility study of repeated harvesting of menthol from biologically viable menthaxpiperata using ultrasonic extraction”, *Biotechnology Progress*, 17(5), 924-928, <https://doi.org/10.1021/bp010074u>.
- Sun, L., Zhang, R., Wang, Y., and Chen, W., (2014), “Plasmonic Ag@AgCl nanotubes fabricated from copper nanowires as high-performance visible light photocatalyst”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6, 17, 14819-14826, <https://doi.org/10.1021/am503345p>.
- Tolkou, A.K., Tsoutsas, E.K., Katsoyiannis, I.A., and Kyzas, G.Z., (2024), “Simultaneous removal of anionic and cationic dyes on quaternary mixtures by adsorption onto banana, orange and pomegranate peels”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 685, 133176, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.133176>.
- Wan, X., Zhan, Y., Long, Z., Zeng, G., and He, Y., (2017), “Core@ double-shell structured magnetic halloysite nanotube nano-hybrid as efficient recyclable adsorbent for methylene blue removal”, *Chemical Engineering Journal*, 330, 491-504, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.07.178>.
- Zafar, M.N., Dar, Q., Nawaz, F., Zafar, M.N., Iqbal, M., and Nazar, M.F., (2019), “Effective adsorptive removal of azo dyes over spherical ZnO nanoparticles”, *Journal of Materials Research and Technology*, 8(1), 713-725, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.06.002>.
- ”بهینه‌سازی شرایط رنگ‌زدایی رنگ Reactive Red 194 از پساب سنتتیک توسط کپک بومی Trametes species“، علوم و مهندسی آب و فاضلاب، (آماده انتشار)، <https://doi.org/10.22112/JWWE.2024.420674.1377>
- Ahlatat, W., Kataria, N., Dilbaghi, N., Hassan, A.A., Kumar, S., and Kim, K.H., (2020), “Carbonaceous nanomaterials as effective and efficient platforms for removal of dyes from aqueous systems”, *Environmental Research*, 181, 108904, <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108904>.
- Baig, U., Uddin, M.K., and Gondal, M.A., (2020), “Removal of hazardous azo dye from water using synthetic nano adsorbent: Facile synthesis, characterization, adsorption, regeneration and design of experiments”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 584, 124031, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124031>.
- Chen, Z.X., Jin, X.Y., Chen, Z., Megharaj, M., and Naidu, R., (2011), “Removal of methyl orange from aqueous solution using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 363(2), 601-607, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.07.057>.
- Crini, G., (2005), “Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment”, *Progress in Polymer Science*, 30(1), 38-70, <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2004.11.002>.
- Darwish, A.A.A., Rashad, M., and AL-Aoh, H.A., (2019), “Methyl orange adsorption comparison on nanoparticles: isotherm, kinetics, and thermodynamic studies”, *Dyes and Pigments*, 160, 563-571, <https://doi.org/10.1016/J.DYEPIG.2018.08.045>.
- Erek Şen, N., and Mine Şenol, Z., (2023), “Effective removal of Allura red food dye from water using cross-linked chitosan-diatomite composite beads”, *International Journal of Biological Macromolecules*, 253, 126632, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.126632>.
- Ghadami, F., Valian, M., Atoof, F., Dawi, E.A., Miranzadeh, M.B., Mahdi, M.A., Salavati-Niasari, M., (2024), “Response surface methodology for optimization of operational parameters to remove tetracycline from contaminated water by new magnetic Ho<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano adsorbent”, *Results in Engineering*, 21, 101746, <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.101746>.
- Gupta, V.K. (2009), “Application of low-cost adsorbents for dye removal, A review”, *Journal of Environmental Management*, 90(8), 2313-2342, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.11.017>.
- Hajjaji, M., and El Arfaoui, H. (2009), “Adsorption of methylene blue and zinc ions on raw and acid-activated bentonite from Morocco”, *Applied Clay Science*, 46(4), 418-421, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.09.010>.
- Khodadoust, S., Ghaedi, M., Sahraei, R., and Daneshfar, A., (2014), “Application of experimental design for



This article is an open-access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC-BY) license.