

حذف فوتوکاتالیستی قرمز کنگو بوسیله نانوکامپوزیت کربنی بر پایه پسماند کنجد

مجید محدثی^{۱*}، اشکان گوران^۲

۱- دانشیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه صنعتی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران
۲- دانش آموخته کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه صنعتی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران
*نویسنده مسئول، ایمیل: m.mohadesi@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۴۰۵/۰۳/۰۵

تاریخ اصلاح: ۱۴۰۵/۰۵/۲۹

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۵/۰۶/۱۰

چکیده

در این پژوهش، نانوکامپوزیت نوین AC@CuFe₂O₄@MCM-41@GQD با بهره‌گیری از پسماند کنجد سنتز شد. برای بررسی کارایی آن در حذف فوتوکاتالیستی رنگ آنیونی قرمز کنگو از محیط‌های آبی، تأثیر پارامترهای کلیدی عملیاتی شامل pH، دوز نانوکامپوزیت، غلظت اولیه رنگ، زمان تماس و دما، در یک سیستم میکروفتوراکتور خورشیدی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که این نانوکامپوزیت با ساختار مزوپور و سایت‌های فعال متعدد، کارایی بالایی در حذف آلاینده دارد؛ به‌طوری‌که در شرایط بهینه شامل pH برابر ۵، دوز ۰/۵ g L⁻¹، غلظت ۲۰ mg L⁻¹، زمان ۱۲ min و دمای ۲۵ °C، بازدهی حذف بیش از ۹۶٪ به‌دست آمد. بررسی‌های مقایسه‌ای نشان‌دهنده‌ی عملکرد هم‌افزای جذب سطحی و تجزیه فوتوکاتالیستی در حضور نور خورشید بود. داده‌های سینتیکی با مدل شبه‌مرتبه دوم ($R^2=0/9970$) تطابق داشته و مکانیسم جذب شیمیایی را تأیید کرد. ایزوترم جذب از مدل لانگمویر با حداکثر ظرفیت ۶۲/۵۰ mg g⁻¹ تبعیت نمود که بیانگر جذب تک‌لایه بر سایت‌های فعال یکنواخت است. مطالعات ترمودینامیکی با مقادیر مثبت آنتالپی (۱۳۲/۴۰ kJ mol⁻¹) و تغییرات منفی انرژی آزاد گیبس، ماهیت گرماگیر و

خودبه‌خودی فرایند را اثبات کرد. نانوکامپوزیت تا ۶ چرخه، کارایی قابل‌توجهی را حفظ نمود. این ساختار گزینه‌ای امیدبخش، اقتصادی و کارآمد برای تصفیه‌ی پیشرفته‌ی پساب‌های صنعتی حاوی آلاینده‌های آلی است.

واژه‌های کلیدی: نانوکامپوزیت کربنی؛ قرمز کنگو؛ حذف فوتوکاتالیستی؛ پسماند کنجد؛ تصفیه پساب

Photocatalytic Removal of Congo Red Using a Carbon Nanocomposite Derived from Sesame Waste

Majid Mohadesi^{1,*}, Ashkan Gouran²

1- Associate Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kermanshah University of Technology, Kermanshah, Iran

2- M.Sc. graduate, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kermanshah University of Technology, Kermanshah, Iran

*Corresponding author, email: m.mohadesi@gmail.com

Received: 26/05/2026

Revised: 20/08/2026

Accepted: 01/09/2026

Abstract

In this study, a novel nanocomposite, AC@CuFe₂O₄@MCM-41@GQD, was synthesized using sesame waste. To evaluate its performance in the photocatalytic removal of the anionic dye Congo red from aqueous media, the effects of key operational parameters including pH, nanocomposite dosage, initial dye concentration, contact time, and temperature were investigated in a solar micro-photoreactor system. The results showed that this nanocomposite, owing to its mesoporous structure and numerous active sites, achieved high removal efficiency; under optimal conditions (pH 5, dosage 0.5 g L⁻¹, concentration 20 mg L⁻¹, time 12 min, temperature 25 °C), removal efficiency exceeded 96%. Comparative studies confirmed the synergistic effect of adsorption and photocatalytic degradation in the presence of sunlight. Kinetic data followed the pseudo-second-order model (R²=0.9970), indicating a chemisorption mechanism. The adsorption isotherm was best fitted by the Langmuir model with a maximum capacity of 62.50 mg g⁻¹, representing monolayer adsorption on uniform active sites. Thermodynamic studies with positive enthalpy (132.40 kJ mol⁻¹) and negative Gibbs free energy changes confirmed the endothermic and spontaneous nature of the process. The nanocomposite maintained significant efficiency over 6 reuse cycles. This structure is a promising, economical, and efficient option for the advanced treatment of industrial wastewater containing organic pollutants.

Keywords: Carbon Nanocomposite; Congo Red; Photocatalytic Removal; Sesame Waste; Wastewater Treatment

۱- مقدمه

بحران کمبود آب و محدودیت منابع آب شیرین، همراه با گسترش فعالیت‌های صنعتی، موجب افت محسوس کیفیت منابع آب سطحی و زیرزمینی شده است. در این میان، تخلیه پساب‌های حاوی رنگ از صنایع مختلفی مانند نساجی، چاپ، مواد غذایی،

لوازم آرایشی و پلاستیک، به عنوان یکی از مهم‌ترین چالش‌های زیست‌محیطی مطرح است. حضور رنگ‌ها در محیط‌های آبی، حتی در غلظت‌های بسیار پایین، با کاهش شفافیت آب و اختلال در نفوذ نور، فرایند فوتوسنتز را مختل کرده و باعث برهم خوردن تعادل اکوسیستم‌های آبی می‌شود. علاوه بر این، بسیاری از رنگ‌های مصنوعی به دلیل ساختارهای آروماتیک چندحلقه‌ای، خواص سرطان‌زایی، جهش‌زایی و سمیت حاد و مزمن برای انسان و سایر جانداران دارند (Aghaei et al., 2023; Rasilingwani et al., 2024). ساختار شیمیایی پیچیده، پایداری حرارتی و مقاومت در برابر تجزیه زیستی (زیست‌سرسختی) سبب می‌شود که این ترکیبات در محیط پایدار بمانند و در زنجیره غذایی تجمع یابند؛ از این‌رو، حذف مؤثر آن‌ها از پساب قبل از تخلیه به محیط زیست، ضرورتی اجتناب‌ناپذیر است.

رنگ قرمز کنگو (CR)^۱ به عنوان یک رنگ آزوی آنیونی با حلالیت و پایداری بالا، به‌طور گسترده در صنایع نساجی، پشم، ابریشم و چاپ مورد استفاده قرار می‌گیرد و علاوه بر کاربرد صنعتی، در بافت‌شناسی نیز به عنوان رنگ استاندارد برای تشخیص آمیلوئیدوز^۲ و به‌عنوان شاخص pH کاربرد دارد. با این حال، قرمز کنگو یکی از آلاینده‌های شاخص و مشکل‌ساز در پساب‌های صنعتی به شمار می‌رود؛ زیرا تخلیه آن به منابع آبی طبیعی به دلیل سمیت شدید برای حیات آبریان، پایداری بالا و رفتار زیست‌سرسخت، پیامدهای جدی زیست‌محیطی ایجاد می‌کند (Rasilingwani et al., 2024). این ویژگی‌ها، ضرورت توسعه روش‌های تصفیه کارآمد و اقتصادی برای حذف قرمز کنگو از جریان‌های آبی را دوچندان کرده است.

پساب‌های حاوی رنگ معمولاً با استفاده از روش‌های مختلف فیزیکی، شیمیایی و زیستی از جمله انعقاد - لخته‌سازی، فرایندهای زیستی هوازی و بی‌هوازی، تصفیه الکتروشیمیایی، فیلتراسیون غشایی، جذب سطحی و فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs)^۳ تصفیه می‌شوند. هر یک از این روش‌ها دارای مزایا و محدودیت‌های خاص خود هستند. برای مثال، فرایندهای انعقاد - لخته‌سازی اگرچه ساده و مقرون‌به‌صرفه هستند، اما مقدار زیادی لجن تولید می‌کنند و در حذف کامل رنگ‌های مقاوم، به‌ویژه رنگ‌های راکتیو، کارایی محدودی دارند. فرایندهای زیستی نیز به دلیل پایداری شیمیایی و ساختار آروماتیک بسیاری از رنگ‌های سنتزی، قادر به تجزیه کامل این ترکیبات نبوده و معمولاً به زمان ماند طولانی نیاز دارند. از سوی دیگر، فناوری‌های غشایی و الکتروشیمیایی بازدهی بالایی در حذف آلاینده‌ها دارند، اما هزینه سرمایه‌گذاری و بهره‌برداری بالا، گرفتگی غشا و مصرف انرژی زیاد، کاربرد گسترده آن‌ها را محدود می‌کند (Khan et al., 2024).

در میان روش‌های مختلف، جذب سطحی به دلیل سادگی فرایند، هزینه نسبتاً پایین، عدم تولید آلاینده‌های ثانویه و امکان استفاده از جاذب‌های مشتق‌شده از پسماندهای کشاورزی، به عنوان یکی از پرکاربردترین روش‌های حذف رنگ شناخته می‌شود (Aghaei et al., 2023). با این حال، در فرایند جذب، آلاینده تنها از فاز آبی به سطح جاذب منتقل می‌شود و تخریب واقعی مولکول‌های رنگ رخ نمی‌دهد؛ بنابراین احیا یا دفع جاذب مصرف‌شده به عنوان یکی از چالش‌های اصلی این روش مطرح است. علاوه بر این، علیرغم ظرفیت جذب مطلوب و سطح ویژه بالای نانوکامپوزیت‌های مبتنی بر کربن، چندین محدودیت مانع از کاربرد گسترده آن‌ها برای حذف رنگ می‌شود. نخست، تولید و عامل‌دار کردن این نانومواد در مقیاسه با جاذب‌های متداولی مانند کربن فعال یا مواد طبیعی، نسبتاً پرهزینه است. دوم، بازسازی و استفاده مجدد از آن‌ها همچنان چالش‌برانگیز است، زیرا ظرفیت

جذب پس از چرخه‌های مکرر جذب - واجذب به تدریج کاهش می‌یابد. سوم، جداسازی و بازیابی جاذب‌های نانومقیاس از آب تصفیه‌شده، نیازمند فرایندهای اضافی است که پیچیدگی و هزینه عملیاتی را افزایش می‌دهد. افزون بر این، عملکرد این جاذب‌ها به شدت به ویژگی‌های پساب، از جمله pH، قدرت یونی و حضور یون‌های رقیب وابسته است که ممکن است اثربخشی آن‌ها را در پساب صنعتی واقعی کاهش دهد (Zhou et al., 2019).

به منظور غلبه بر این محدودیت‌ها، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، به‌ویژه حذف فوتوکاتالیستی، مورد توجه گسترده قرار گرفته‌اند. در این فرایند، تحت تابش نور، گونه‌های فعال اکسیدکننده نظیر رادیکال‌های هیدروکسیل و آنیون‌های سوپراکسید تولید شده و موجب تخریب و معدنی‌سازی مولکول‌های رنگ به ترکیبات کم‌خطر یا معدنی می‌شوند. حذف فوتوکاتالیستی به دو دسته همگن و ناهمگن تقسیم می‌شود. در حذف فوتوکاتالیستی همگن، کاتالیست و واکنش‌دهنده‌ها در یک فاز قرار دارند، در حالی که در حذف فوتوکاتالیستی ناهمگن، فوتوکاتالیست به صورت جامد بوده و واکنش‌دهنده‌ها در فاز مایع حضور دارند. در میان این دو، حذف فوتوکاتالیستی ناهمگن به دلیل امکان جداسازی و استفاده مجدد از فوتوکاتالیست، پایداری شیمیایی بیشتر، بازدهی بالاتر، کاهش آلودگی ثانویه و قابلیت استفاده در مقیاس صنعتی، گزینه مناسب‌تری برای حذف رنگ از پساب محسوب می‌شود (Khan et al., 2024؛ شهسواری و شفیعیان، ۱۴۰۵). در همین راستا، نانوذرات مغناطیسی پوشش‌داده‌شده با سیلیس ($\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$) با بهره‌گیری از سطح ویژه بالا و قابلیت جداسازی مغناطیسی، به‌عنوان جاذب‌های کارآمد برای حذف رنگ‌های آنیونی از محلول‌های آبی معرفی شده است (ره‌دار و همکاران، ۱۳۹۹).

در این میان، مطالعات اخیر نشان داده‌اند که کربن فعال، افزون بر نقش متداول خود به عنوان یک جاذب، می‌تواند از قابلیت‌های فوتوکاتالیستی نیز برخوردار باشد. گزارش شده است که کربن فعال دارای ویژگی‌های نیمه‌رسانایی با شکاف باند انرژی در محدوده ۳/۰ تا ۳/۶ eV است. همچنین، نتایج حاصل از آزمون رزونانس اسپین الکترون نشان داده است که این ماده می‌تواند نور مرئی را جذب کرده و موجب تشکیل گونه‌های فعال نظیر رادیکال هیدروکسیل ($\cdot\text{OH}$) و آنیون سوپراکسید (O_2^-) در محیط آبی شود (Machrouhi et al., 2023). این ویژگی‌ها نشان می‌دهد که استفاده از مواد کربنی در ساخت نانوکامپوزیت‌های چندمنظوره، می‌تواند علاوه بر جذب سطحی، در تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده‌ها نیز نقش مؤثری ایفا کند.

در سال‌های اخیر، استفاده از نانوکامپوزیت‌های کربنی تهیه‌شده از پسماندهای کشاورزی به عنوان بستر جاذب - فوتوکاتالیست، توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. این مواد علاوه بر کاهش هزینه تولید و ارزش‌افزایی برای ضایعات زیستی، به دلیل سطح ویژه بالا، تخلخل مناسب و تسهیل جداسازی زوج الکترون - حفره، موجب افزایش بازدهی فوتوکاتالیستی می‌شوند. از این رو، استفاده از نانوکامپوزیت کربنی سنتز شده از پسماند کنجد در پژوهش حاضر، علاوه بر فراهم کردن یک سیستم کارآمد برای حذف رنگ قرمز کنگو، رویکردی سازگار با محیط زیست و منطبق بر اصول اقتصاد چرخشی و توسعه پایدار محسوب می‌شود.

در ادبیات پژوهش، جاذب‌ها و نانوکامپوزیت‌های متعددی برای حذف قرمز کنگو گزارش شده‌اند. برای مثال، دو نانوکامپوزیت مبتنی بر نانو چارچوب فلزی-آلی (MOF)-۴- اتیل سلولز که به روش الکتروریسی تهیه شده‌اند، توانسته‌اند بازدهی جذب بسیار بالایی برای قرمز کنگو در شرایط عملیاتی بهینه (شامل غلظت اولیه، دوز نانوکامپوزیت، pH، دما و زمان تماس) نشان دهند

(Aghaei et al., 2023). نانوکامپوزیت اکسید منیزیم بر پایه بنتونیت نیز برای حذف قرمز کنگو به کار گرفته شده و در غلظت‌ها و زمان تماس نسبتاً پایین، بازدهی حذف نزدیک به کامل را بدون تأثیر قابل توجه pH و دما ارائه داده است (Rasilingwani et al., 2024). در حوزه مواد فوتوکاتالیستی، اکسید ایتريوم برای تخریب محلول‌های آبی رقیق قرمز کنگو و مالا شیت گرین در حضور تابش UV مورد استفاده قرار گرفته و سهم نسبی جذب و تخریب نوری در حذف آلاینده‌ها بررسی شده است (Michel and Martínez-Preciado, 2023). کامپوزیت‌های اکسید روی و ZnO/CuO تهیه‌شده به روش هم‌رسوبی نیز در تخریب نوری قرمز کنگو تحت نور مرئی عملکرد قابل توجهی داشته‌اند، به‌گونه‌ای که حضور فاز CuO سبب بهبود چشمگیر کارایی تخریب رنگ شده است (Hitkari et al., 2022).

در کنار این سیستم‌های غیرزیستی، توجه زیادی به استفاده از بیوجار و جاذب‌های زیست‌پایه معطوف شده است. به عنوان نمونه، اصلاح بیوجار پوست پرتقال با سورفکتانت کاتیونی ستیل تری‌متیل آمونیوم بروماید (CTAB)^۵ موجب افزایش چشمگیر ظرفیت جذب قرمز کنگو و کاهش زمان رسیدن به تعادل جذب شده است (Hua et al., 2023). همچنین، هیدروکسی‌آپاتیت^۶ سنتز شده به روش رسوب‌دهی شیمیایی، به‌تنهایی یا در حضور موادی مانند TiO₂ و ZnO، به عنوان فوتوکاتالیست برای رنگ‌های آزو از جمله قرمز کنگو ارزیابی شده است (Kawsar et al., 2024). سایر جاذب‌های کم‌هزینه و زیست‌پایه شامل پودر برگ ورنونیا آمگدالینا^۷ (Zewde and Geremew, 2022)، کامپوزیت پوسته نارگیل - خاک رس (Adebayo et al., 2022)، نانوذرات ZnO و مشتقات آلاییده شده^۸ آن (Prajapat et al., 2024)، نانوکامپوزیت‌های اکسید گرافن احیاشده آلاییده با نانوذرات نقره (Ali et al., 2022)، برگ‌های اصلاح‌نشده آزددرخت هندی^۹ (Javed et al., 2024)، خاکستر تفاله دانه آفتابگردان (Mohadesi et al., 2024)، کاه گندم (Nisa et al., 2026)، نانوفیبرهای کیتوزان/پلی(متیل اکریلات) حاوی سیلیکاژل (Chen and Shao, 2026) و جاذب‌های تهیه‌شده از ضایعات موز (Rehman et al., 2026) هستند که هر یک به فراخور نوع ماده، ظرفیت جذب، شرایط بهینه pH، دما، زمان تماس و قابلیت استفاده مجدد متفاوتی برای قرمز کنگو ارائه کرده‌اند.

بررسی انتقادی این مطالعات نشان می‌دهد که اگرچه جاذب‌های متعددی با منشأ معدنی، آلی و زیست‌پایه برای حذف قرمز کنگو معرفی شده‌اند، اما همچنان چالش‌هایی نظیر ظرفیت جذب محدود، نیاز به زمان تماس طولانی، حساسیت زیاد به شرایط pH، دشواری جداسازی جاذب از محیط آبی پس از فرایند و افت کارایی در چرخه‌های استفاده مجدد، پابرجا است. در این میان، توسعه نانوکامپوزیت‌های چندجزئی که بتوانند سطح ویژه بالا، سایت‌های فعال متنوع، پایداری مناسب و امکان جداسازی مغناطیسی سریع را توأمان فراهم کنند، رویکردی کارآمد برای ارتقای عملکرد فرایند جذب به شمار می‌رود.

در یک پژوهش، نانوکامپوزیت $AC@CuFe_2O_4@MCM-41@GQD$ ^{۱۰} با بهره‌گیری از پسماند کنجد سنتز و مشخصه‌یابی شده و کارایی آن را در حذف آلاینده‌های دارویی سیکلوفسفامید و ایبوپروفن از پساب بررسی شده است (Gouran et al., 2026). در آن پژوهش، ساختار متخلخل و سطح ویژه بالای نانوکامپوزیت، حضور فاز مغناطیسی $CuFe_2O_4$ ، چارچوب مزوحفره‌ای MCM-41 و نقش نقاط کوانتومی گرافن (GQD) در بهبود برهم‌کنش‌های سطحی با آلاینده‌ها، منجر به بازدهی حذف بسیار بالا و

جداسازی سریع جاذب از محیط آبی شد. با وجود این، رفتار جذب قرمز کنگو بر روی این نانوکامپوزیت و مکانیسم غالب برهم‌کنش‌های آن با یک رنگ آبیونی، تاکنون بررسی نشده است.

بر این اساس، هدف از پژوهش حاضر، ارزیابی کارایی نانوکامپوزیت کربنی مبتنی بر پسماند کنگد $AC@CuFe_2O_4@MCM-41@GQD$ در حذف رنگ قرمز کنگو از محلول‌های آبی است. در این مطالعه، تأثیر پارامترهای کلیدی عملیاتی شامل pH، دوز نانوکامپوزیت، غلظت اولیه رنگ، زمان تماس و دما بر بازدهی فرایند جذب بررسی شده و با استفاده از مدل‌های مختلف سینتیکی، ایزوترمی و ترمودینامیکی، مکانیسم و ماهیت برهم‌کنش رنگ - جاذب تحلیل می‌شود. نتایج این تحقیق می‌تواند ضمن تکمیل تصویر عملکردی این نانوکامپوزیت در مواجهه با آلاینده‌های دارویی و رنگی، چشم‌اندازی برای توسعه جاذب‌های چندمنظوره، کربنی و زیست‌پایه در تصفیه پیشرفته پساب‌های صنعتی فراهم آورد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد شیمیایی

در این مطالعه، رنگ آبیونی قرمز کنگو با خلوص بالا برای تهیه محلول‌های آلوده سنتزی مورد استفاده قرار گرفت. نانوکامپوزیت کربنی $AC@CuFe_2O_4@MCM-41@GQD$ به‌عنوان جاذب، مطابق با روش بهینه‌شده و گزارش‌شده در مطالعه پیشین بوسیله Gouran et al. (2026) تهیه شد. کلیه مواد شیمیایی و حلال‌های مورد نیاز، از جمله مواد اولیه لازم برای سنتز جاذب (شامل پسماند کنگد، CTAB، تترائیل اورتوسیلیکات (TEOS)، ترکیبات آهن و مس، و اسید سیتریک) از شرکت‌های معتبر (مانند مرک و سیگما - آلدردیج) تهیه و بدون خالص‌سازی اضافی به کار گرفته شدند. برای تهیه تمامی محلول‌ها در طول آزمایش‌ها، از آب دیونیزه استفاده شد.

۲-۲- سنتز جاذب

روش ساخت نانوکامپوزیت $AC@CuFe_2O_4@MCM-41@GQD$ به‌طور کامل در مطالعه پیشین بوسیله Gouran et al. (2026) مستند شده است. به‌طور خلاصه، این جاذب از طریق ترکیب‌سازی کربن فعال حاصل از پسماند کنگد، نانوکامپوزیت $CuFe_2O_4@MCM-41$ و GQD و متعاقب آن فرایندهای سونیکاسیون، هم‌زدن مداوم و کلسیناسیون نهایی در شرایط کنترل‌شده تحت اتمسفر نیتروژن سنتز شد. به منظور حفظ پیوستگی مطالعاتی و تکرارپذیری نتایج، کلیه مراحل عملیاتی و پارامترهای سنتز دقیقاً مطابق با پروتکل ارائه‌شده در مطالعه پیشین بوسیله Gouran et al. (2026) انجام گرفت. ساختار و ویژگی‌های فیزیکی - شیمیایی این نانوکامپوزیت پیش‌تر بوسیله تحلیل‌های شناسایی نظیر XRD، FESEM، FT-IR و BET تأیید شده است.

۲-۳- روش انجام آزمایش‌ها

تمامی آزمایش‌های مربوط به حذف رنگ قرمز کنگو در همان سیستم میکروفوتوراکتور خورشیدی استفاده‌شده در مطالعه Gouran et al. (2026) و با شرایط عملیاتی کنترل‌شده انجام گرفت. به‌منظور بررسی کارایی نانوکامپوزیت $AC@CuFe_2O_4@MCM-41@GQD$ در حذف رنگ قرمز کنگو، تأثیر پارامترهای کلیدی عملیاتی شامل pH، دوز نانوکامپوزیت،

غلظت اولیه رنگ، زمان تماس و دما به طور نظام مند ارزیابی شد. بر این اساس، آزمایش‌ها در محدوده تغییرات pH از ۲ تا ۱۰، دوز نانوکامپوزیت بین ۰/۱ تا ۱ g L⁻¹، غلظت اولیه رنگ بین ۵ تا ۱۶۰ mg L⁻¹، زمان تماس از ۰/۵ تا ۱۵ min و دمای فرایند بین ۲۵ تا ۴۵ °C طراحی و اجرا شدند. این محدوده‌ها بر اساس مطالعات منتشر شده پیشین در زمینه حذف یا جذب رنگ قرمز کنگو و با هدف بررسی رفتار نانوکامپوزیت در شرایط عملیاتی مختلف و تعیین شرایط بهینه فرایند انتخاب شدند (Patil et al., 2023). هر آزمایش در حجم ۵۰ mL پساب سنتزی آزمایشگاهی انجام شد.

پس از اتمام هر مرحله آزمایش، غلظت باقی مانده قرمز کنگو با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis (مدل T80++)، ساخت شرکت (PG) تعیین گردید. کلیه آزمایش‌ها در سه تکرار مستقل انجام پذیرفت و نتایج به صورت میانگین مقادیر گزارش شدند. در این مطالعه، تحلیل داده‌ها بر مبنای مقایسه میانگین‌ها انجام شد و آزمون آماری استنباطی جداگانه‌ای اعمال نشد. بازدهی حذف رنگ نیز مطابق با رابطه (۱) محاسبه شد:

$$\text{Removal (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

در این معادله، C_0 و C_t به ترتیب نشان دهنده غلظت اولیه و غلظت رنگ در زمان t بر حسب mg L⁻¹ می‌باشند. سایر بررسی‌ها از جمله قابلیت استفاده مجدد نانوکامپوزیت نیز با پیروی از پروتکل‌های گزارش شده در مطالعه Gouran et al. (2026) صورت گرفت تا تداوم و قابلیت اطمینان عملکرد جاذب در شرایط عملیاتی جدید تضمین گردد.

۲-۴- مدل سازی سینتیکی

برای تبیین رفتار زمانی حذف رنگ قرمز کنگو بوسیله نانوکامپوزیت AC@CuFe₂O₄@MCM-41@GQD و شناسایی مکانیسم‌های احتمالی کنترل کننده سرعت، از دو مدل سینتیکی پرکاربرد شبه مرتبه اول (PFO)^{۱۲} و شبه مرتبه دوم (PSO)^{۱۳} استفاده شد. این دو مدل به دلیل کاربرد فراگیر در مطالعات جذب و توانایی آن‌ها در توصیف نرخ فرایند و آرایه اطلاعات مقدماتی در خصوص مکانیسم حاکم، انتخاب شدند (Qiu et al., 2009). لازم به ذکر است که پارامترهای سینتیکی به دست آمده، رفتار حذف ظاهری در سیستم حاضر را توصیف می‌کنند.

مدل شبه مرتبه اول که نخستین بار بوسیله Lagergren (1898) معرفی شده است، فرض می‌کند نرخ جذب متناسب با اختلاف میان ظرفیت جذب در تعادل و مقدار جذب شده در زمان t است. فرم خطی این مدل به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

که در آن، q_t و q_e به ترتیب ظرفیت جذب در زمان t و در تعادل بر حسب mg g⁻¹ و k_1 ثابت سرعت شبه مرتبه اول بر حسب min⁻¹ هستند.

مدل شبه مرتبه دوم که بوسیله Ho and McKay (1999) پیشنهاد شده است، معمولاً به فرایندهایی نسبت داده می‌شود که در آن برهم کنش‌های شیمیایی در کنترل سرعت نقش دارند. فرم خطی این مدل به صورت زیر است:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

که در آن k_2 ثابت سرعت شبه‌مرتبه‌دوم بر حسب $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ است. پارامترهای q_e ، k_1 و k_2 با برازش خطی داده‌های تجربی به روابط (۲) و (۳) تعیین می‌شوند. برای ارزیابی دقت هر مدل، از ضریب همبستگی (R^2) استفاده می‌شود تا مناسب‌ترین مدل برای توصیف سینتیک حذف قرمز کنگو شناسایی گردد.

۲-۵- مدل‌سازی ایزوترم جذب

به‌منظور توصیف تعادل جذب قرمز کنگو بر سطح نانوکامپوزیت $\text{AC@CuFe}_2\text{O}_4\text{@MCM-41@GQD}$ و برآورد ظرفیت جذب، از مدل‌های ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و تمکین بهره گرفته شد. این مدل‌ها به‌دلیل کاربرد گسترده در سیستم‌های جذب و توانایی آن‌ها در بازنمایی انواع مختلف ناهمگنی سطح و برهم‌کنش‌های جذب‌کننده - جذب‌شونده انتخاب شدند (Al-Ghouti and Da'ana, 2020). پارامترهای هر مدل از برازش داده‌های تعادلی جذب قرمز کنگو به روابط متناظر استخراج شد. مدل لانگمویر فرض می‌کند جذب به‌صورت تک‌لایه‌ای بر سطحی همگن با تعداد محدود مکان‌های جذب یکنواخت انجام می‌شود و برهم‌کنش بین مولکول‌های جذب‌شده ناچیز است (Al-Ghouti and Da'ana, 2020). فرم خطی ایزوترم لانگمویر به صورت زیر است:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} b} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (4)$$

که در آن C_e غلظت تعادلی رنگ در محلول بر حسب mg L^{-1} ، q_e و $q_{\max}$ به ترتیب ظرفیت جذب در تعادل و حداکثر ظرفیت جذب تک‌لایه بر حسب mg g^{-1} و b ثابت لانگمویر مرتبط با تمایل جذب است.

ایزوترم فروندلیچ یک مدل تجربی برای سطوح ناهمگن است که امکان جذب چندلایه‌ای را نیز در نظر می‌گیرد (Al-Ghouti and Da'ana, 2020). فرم خطی این مدل به‌صورت زیر بیان می‌شود:

$$\ln q_e = \ln K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad (5)$$

در این رابطه، K_F ثابت فروندلیچ مربوط به ظرفیت جذب و $1/n$ شاخص ناهمگنی سطح جاذب است؛ مقادیر کمتر $1/n$ معمولاً نشان‌دهنده ناهمگنی بیشتر سطح و شرایط مطلوب‌تر جذب هستند.

مدل تمکین با در نظر گرفتن برهم‌کنش‌های جذب‌کننده - جذب‌شونده، فرض می‌کند گرمای جذب با افزایش پوشش سطحی به‌صورت خطی کاهش می‌یابد (Al-Ghouti and Da'ana, 2020). رابطه تمکین به‌شکل زیر نوشته می‌شود:

$$q_e = \beta_T \ln C_e + \beta_T \ln K_T \quad (6)$$

که در آن K_T ثابت تعادلی تمکین و β_T پارامتری مرتبط با تغییرات انرژی جذب است. این مدل برای سیستم‌هایی مفید است که در آن کاهش تدریجی انرژی جذب با افزایش پوشش سطحی مشاهده می‌شود. برازش داده‌های تعادلی به مدل‌های مذکور با استفاده از رگرسیون انجام شد و براساس R^2 و شاخص‌های خطا، ایزوترمی که بهترین توصیف را از رفتار تعادلی جذب قرمز کنگو ارائه می‌داد، تعیین گردید.

۲-۶- تحلیل ترمودینامیکی

برای ارزیابی خودبه‌خودی بودن فرایند، ماهیت انرژی‌گیر یا انرژی‌زای جذب و تغییرات نظم در فصل مشترک جامد - محلول، پارامترهای ترمودینامیکی شامل تغییر آنتالپی استاندارد (ΔH°)، آنتروپی استاندارد (ΔS°) و انرژی آزاد گیبس استاندارد (ΔG°) بر اساس داده‌های تعادلی در دماهای مختلف محاسبه شد (Al-Ghouti and Da'ana, 2020). با فرض تعریف ثابت تعادل ترمودینامیکی (K_d) به‌عنوان ضریب توزیع بدون بُعد (C_e/q_e)، پارامترهای مذکور از طریق معادله خطی‌شده و انت‌هوف استخراج گردیدند:

$$\ln K_d = \frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (7)$$

در این رابطه، R ثابت جهانی گازها ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) و T دمای مطلق بر حسب K است. با برازش خطی نمودار $\ln K_d$ بر حسب $1/T$ ، مقادیر ΔH° و ΔS° تعیین شدند. مقادیر منفی ΔG° بیانگر خودبه‌خودی بودن حذف قرمز کنگو بوده، در حالی که مثبت بودن ΔH° و ΔS° نشان‌دهنده ماهیت گرماگیر فرایند و افزایش بی‌نظمی در فصل مشترک جامد - محلول می‌باشد، که می‌تواند ناشی از رهاسازی مولکول‌های آب هیدراته، تغییر در ساختار لایه مرزی و بازآرایی برهم‌کنش‌های بین مولکول‌های رنگ و سطح نانوکامپوزیت باشد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- اثر پارامترهای عملیاتی بر بازدهی حذف رنگ قرمز کنگو

۳-۱-۱- اثر pH محلول

یکی از مهم‌ترین پارامترهای مؤثر بر فرایند جذب، pH محلول است؛ زیرا هم بار سطحی جاذب و هم حالت یونش آلاینده را تحت تأثیر قرار می‌دهد. براساس نتایج آنالیز پتانسیل زتا برای نانوکامپوزیت $\text{AC@CuFe}_2\text{O}_4\text{@MCM-41@GQD}$ ، مقدار pH_{iso} این ماده ۵/۳۴ گزارش شده است (Gouran et al., 2026). در pHهای پایین‌تر از این مقدار، سطح نانوکامپوزیت عمدتاً بار مثبت و در pHهای بالاتر، بار منفی دارد. این ویژگی نقش تعیین‌کننده‌ای در برهم‌کنش الکترواستاتیکی با گونه‌های باردار محلول ایفا می‌کند.

شکل ۱-الف تغییر بازدهی حذف قرمز کنگو را در محدوده pH بین ۲ تا ۱۰ نشان می‌دهد ($C_0=20 \text{ mg L}^{-1}$, $M=0.5 \text{ g L}^{-1}$, $T=25^\circ\text{C}$ و $t=12 \text{ min}$). مشاهده می‌شود که بازدهی حذف با افزایش pH از ۲ تا حدود ۵ افزایش یافته و حداکثر مقدار خود (۹۳/۱۲٪) را در pH برابر ۵ به‌دست می‌آورد، سپس با افزایش بیشتر pH، به‌تدریج کاهش می‌یابد. قرمز کنگو یک رنگ آزو با ماهیت آنیونی است که در گستره وسیعی از pH، به‌صورت گونه‌های منفی در محلول وجود دارد. در pHهای نزدیک به pH_{iso} ، سطح نانوکامپوزیت نسبتاً کم‌بار یا کمی مثبت است؛ درنتیجه، علاوه بر جاذبه‌های الکترواستاتیکی اولیه، برهم‌کنش‌های دیگری مانند پیوند هیدروژنی و برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ بین گروه‌های آروماتیک رنگ و ساختارهای کربنی جاذب نیز می‌توانند در افزایش جذب نقش داشته باشند. به‌عبارت دیگر، دستیابی به بیشترین بازدهی در pH برابر ۵ را می‌توان ناشی از برقراری تعادل مناسب

میان جاذبه الکترواستاتیکی و سایر برهم‌کنش‌های سطحی دانست؛ به‌گونه‌ای که در این شرایط، هم دسترسی مولکول‌های رنگ به سایت‌های فعال تسهیل می‌شود و هم احتمال تجمع مؤثر آن‌ها بر سطح نانوکامپوزیت افزایش می‌یابد. با افزایش pH و منفی‌شدن بار سطحی جاذب ($pH < 3.4$)، نیروی دافعه الکترواستاتیکی بین سطح منفی جاذب و گونه‌های آنیونی قرمز کنگو تقویت شده و در نتیجه بازدهی حذف کاهش می‌یابد. افزون بر این، در محیط‌های قلیایی، حضور یون‌های OH^- می‌تواند با گونه‌های رنگ برای برخی سایت‌های فعال رقابت کرده و در نتیجه احتمال جذب مؤثر را کاهش دهد. کاهش بازدهی در pH‌های بسیار پایین نیز احتمالاً ناشی از رقابت شدید یون‌های H^+ با مولکول‌های رنگ برای اشغال سایت‌های فعال و همچنین تغییر ساختارهای هیدراتاسیون در فصل مشترک است. بنابراین، نتایج این بخش نشان می‌دهد که pH نه تنها از طریق تغییر بار سطحی نانوکامپوزیت، بلکه از راه تعدیل نوع و شدت برهم‌کنش‌های بین سطح جاذب و مولکول‌های رنگ، نقش کلیدی در کنترل بازدهی حذف دارد و محیط با اسیدیته ملایم، مناسب‌ترین شرایط را برای عملکرد این نانوکامپوزیت فراهم می‌سازد.

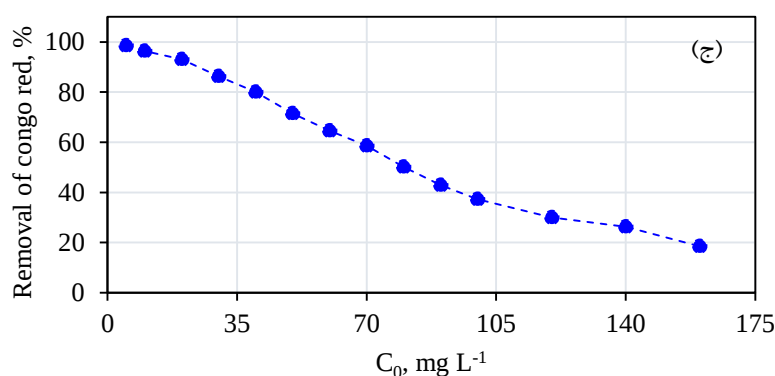
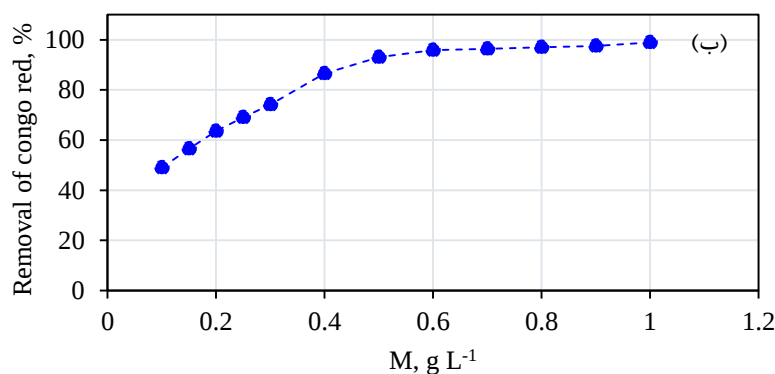
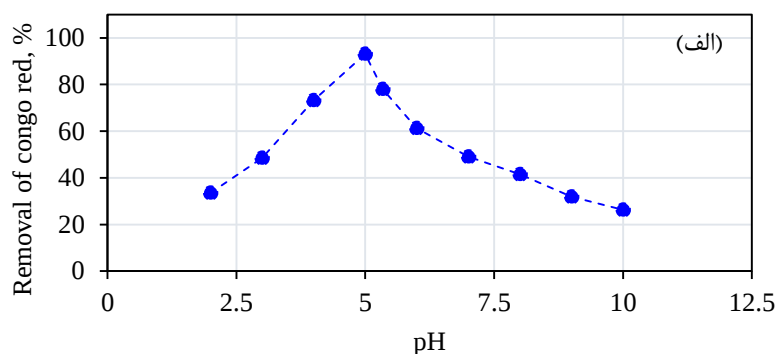
۳-۱-۲- اثر دوز نانوکامپوزیت

اثر دوز نانوکامپوزیت $AC@CuFe_2O_4@MCM-41@GQD$ بر حذف قرمز کنگو در شکل ۱-ب ارائه شده است ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$). همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش دوز جاذب از 0.1 تا 0.5 g L^{-1} ، بازدهی حذف از حدود 49% به بیش از 93% افزایش می‌یابد. این رفتار قابل انتظار است؛ زیرا افزایش دوز جاذب باعث افزایش تعداد سایت‌های فعال در محیط و در نتیجه افزایش احتمال برخورد و برهم‌کنش مولکول‌های قرمز کنگو با سطح نانوکامپوزیت می‌شود. برای دوزهای بالاتر از حدود $0.6 - 0.5 \text{ g L}^{-1}$ ، تغییر بازدهی حذف ناچیز بوده و منحنی به حالت تقریباً پایدار نزدیک می‌شود. این پدیده می‌تواند ناشی از اثر تجمع ذرات نانوکامپوزیت در غلظت‌های بالا باشد که منجر به کاهش سطح ویژه مؤثر و در دسترس برای جذب می‌گردد. این روند نشان می‌دهد که در این محدوده، بخش عمده مولکول‌های رنگ در زمان تماس تعیین‌شده حذف شده و افزایش بیشتر دوز جاذب، به دلیل محدود بودن تعداد مولکول‌های قرمز کنگو، تأثیر چشمگیری بر بازدهی ندارد. از نقطه نظر اقتصادی و عملیاتی، و با هدف بهینه‌سازی هزینه‌های مواد مصرفی و مدیریت پسماند نهایی، دوز 0.5 g L^{-1} به عنوان مقدار بهینه برای ادامه آزمایش‌ها انتخاب شد.

۳-۱-۳- اثر غلظت اولیه قرمز کنگو

شکل ۱-ج اثر غلظت اولیه قرمز کنگو را در بازه $5 - 160 \text{ mg L}^{-1}$ بر بازدهی حذف رنگ نشان می‌دهد ($M = 0.5 \text{ g L}^{-1}$, $pH = 5$). همان‌طور که دیده می‌شود، با افزایش غلظت اولیه رنگ، بازدهی حذف از مقادیر نزدیک به $98/55\%$ در غلظت‌های پایین، به $18/55\%$ در غلظت‌های بالاتر کاهش می‌یابد. در غلظت‌های پایین، تعداد سایت‌های فعال جاذب نسبت به مولکول‌های قرمز کنگو کافی بوده و اغلب مولکول‌های موجود در محلول می‌توانند به راحتی به سطح جاذب دسترسی پیدا کنند؛ لذا بازدهی حذف بالا است. با افزایش غلظت اولیه رنگ، تعداد مولکول‌های رنگ در محیط افزایش یافته و در نتیجه، به سرعت سایت‌های فعال سطحی اشباع می‌شوند، به طوری که در شرایط ثابت دوز جاذب و زمان تماس، بخشی از مولکول‌های رنگ فرصت جذب شدن پیدا نمی‌کنند و در فاز محلول باقی می‌مانند. در واقع، در غلظت‌های بالاتر، اگرچه گرادین غلظتی

به‌عنوان نیروی محرکه برای انتقال جرم رنگ از فاز مایع به سطح جامد افزایش می‌یابد، اما محدودیت تعداد سایت‌های فعال بر روی ساختار نانوکامپوزیت $AC@CuFe_2O_4@MCM-41@GQD$ مانع از جذب کامل می‌شود و بازدهی کاهش می‌یابد. این رفتار، روند معمول در سیستم‌های جذب ناهمگن است و در بخش ایزوترم‌ها (لانگمیر، فروندلیچ و تمکین) به‌طور کمی تحلیل خواهد شد.



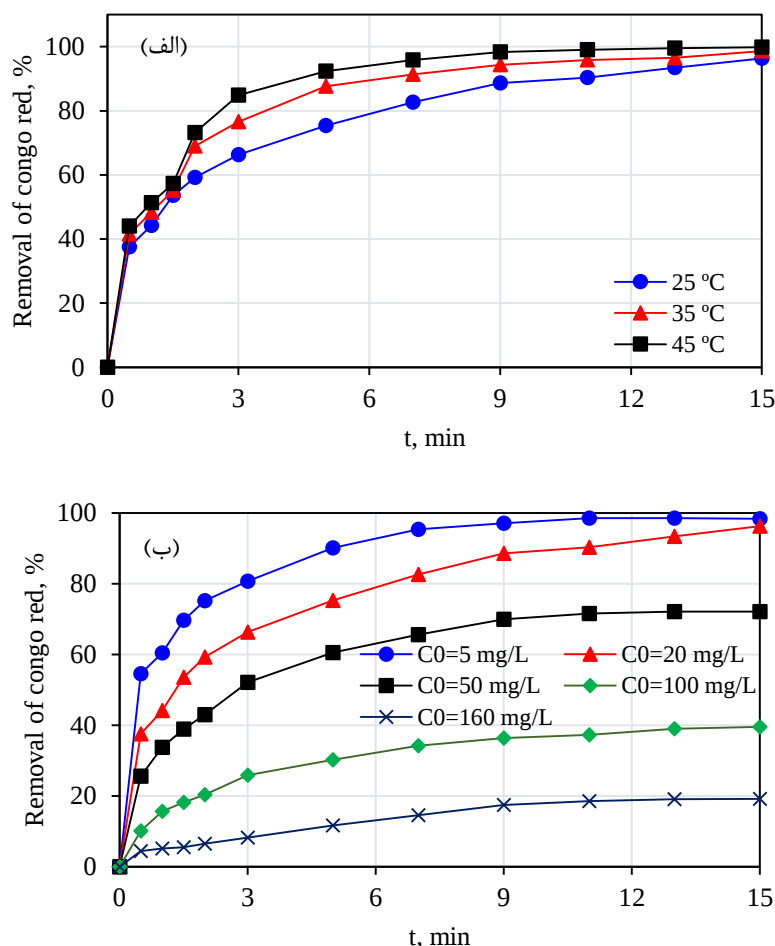
شکل ۱ - بازدهی حذف رنگ قرمز کنگو بر حسب پارامترهای مختلف: الف) اثر pH ($C_0=20 \text{ mg L}^{-1}$, $M=0.5 \text{ g L}^{-1}$)

ب) اثر دوز $AC@CuFe_2O_4@MCM-41@GQD$ ($T=25^\circ\text{C}$ و $t=12 \text{ min}$; $C_0=20 \text{ mg L}^{-1}$, $pH=5$) و $t=12 \text{ min}$ و $^\circ\text{C}$

ج) اثر غلظت اولیه رنگ قرمز کنگو ($T=25^\circ\text{C}$; $t=12 \text{ min}$, $M=0.5 \text{ g L}^{-1}$, $pH=5$)

۳-۱-۴- اثر زمان تماس و دما

شکل ۲-الف تغییرات بازدهی حذف قرمز کنگو را بر حسب زمان تماس در دماهای مختلف نشان می‌دهد ($\text{pH}=5$, mg L^{-1} و $C_0=20$). همان‌طور که ملاحظه می‌شود، در تمام دماها، افزایش سریع بازدهی حذف در دقایق ابتدایی فرایند مشاهده شده و پس از حدود ۱۰-۱۲ min، منحنی‌ها به حالت تقریباً پایدار نزدیک می‌شوند. این رفتار نشان‌دهنده وجود تعداد زیادی سایت فعال خالی در سطح نانوکامپوزیت $\text{AC@CuFe}_2\text{O}_4\text{@MCM-41@GQD}$ در ابتدا و در نتیجه سرعت بالای جذب در زمان‌های کوتاه است؛ به‌طوری‌که بخش اعظم رنگ در ۳ تا ۵ دقیقه نخست از محلول حذف می‌شود و در ادامه، به دلیل اشغال شدن تدریجی سایت‌ها و کاهش غلظت رنگ در محلول، سرعت جذب کاهش یافته و سیستم به حالت شبه تعادل نزدیک می‌گردد. افزایش سریع بازدهی در مراحل ابتدایی را همچنین می‌توان به غالب بودن انتقال جرم خارجی و دسترسی آسان مولکول‌های رنگ به سایت‌های فعال سطحی نسبت داد؛ در حالی که با گذشت زمان، مقاومت‌های نفوذی و کاهش تعداد سایت‌های آزاد، سرعت فرایند را محدود می‌کنند.



شکل ۲ - بازدهی حذف رنگ قرمز کنگو بر حسب زمان تماس: الف) در دماهای مختلف ($\text{pH}=5$, $\text{C}_0=20 \text{ mg L}^{-1}$ و

(ب) در غلظت‌های اولیه مختلف قرمز کنگو ($\text{pH}=5$, $\text{M}=0.5 \text{ g L}^{-1}$ و $T=25 \text{ °C}$)

همچنین مشاهده می‌شود که با افزایش دما از ۲۵ به ۳۵ و ۴۵ °C، بازدهی حذف در تمام زمان‌ها افزایش می‌یابد و بیشترین بازدهی در دمای ۴۵ °C حاصل می‌شود. بهبود بازدهی جذب در دماهای بالاتر می‌تواند به افزایش انرژی جنبشی مولکول‌های قرمز کنگو، کاهش لزجت محلول، بهبود نفوذ مولکول‌ها در حفرات مزوپور MCM-41 و افزایش احتمال برخورد مؤثر بین مولکول‌های رنگ و سایت‌های فعال سطحی نسبت داده شود. علاوه بر این، افزایش دما ممکن است با فعال‌تر شدن برخی مراکز سطحی و تسهیل برهم‌کنش‌های بین مولکول‌های رنگ و اجزای کربنی و اکسیدی نانوکامپوزیت همراه باشد که در مجموع، کارایی حذف را ارتقا می‌دهد. این روند حاکی از ماهیت گرماگیر فرایند جذب قرمز کنگو بر روی نانوکامپوزیت حاضر است. رسیدن سیستم به تعادل در حدود ۱۲ min نیز نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت سنتز شده قادر است با زمان ماند بسیار کوتاه، بازدهی حذف بالایی را فراهم کند که از منظر طراحی واحدهای پیوسته، مزیت مهمی به‌شمار می‌آید.

۳-۱-۵- اثر زمان تماس و غلظت اولیه رنگ

شکل ۲-ب اثر هم‌زمان زمان تماس و غلظت اولیه قرمز کنگو بر بازدهی حذف را در شرایط $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ و $M=0.5\text{ g L}^{-1}$, $\text{pH}=5$ نشان می‌دهد. با افزایش زمان تماس، در تمام غلظت‌های اولیه، بازدهی حذف به‌سرعت افزایش یافته و سپس به‌تدریج به یک مقدار تقریباً ثابت نزدیک می‌شود؛ اما مقدار این بازدهی تعادلی به‌شدت به غلظت اولیه رنگ وابسته است. در غلظت‌های اولیه پایین (مثلاً ۵ و 20 mg L^{-1})، بازدهی حذف در زمان تعادل به مقادیر بالای ۹۶٪ می‌رسد؛ درحالی‌که با افزایش غلظت اولیه رنگ به ۵۰، ۱۰۰ و 160 mg L^{-1} ، مقدار بازدهی نهایی به‌ترتیب کاهش می‌یابد و در بالاترین غلظت، مقادیر پایین‌تری (کمتر از ۲۰٪) مشاهده می‌شود.

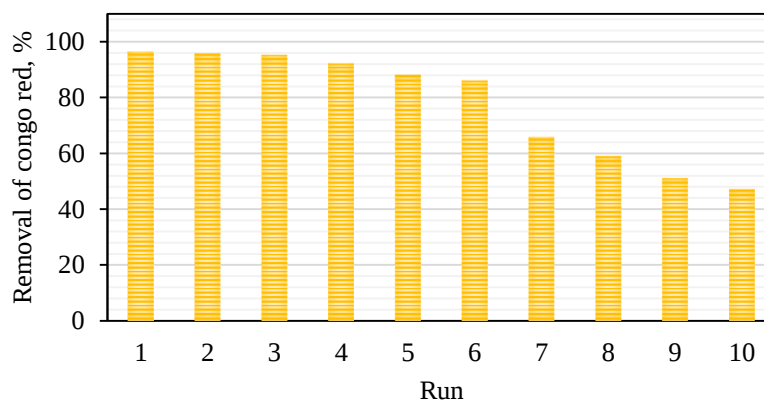
این رفتار را می‌توان با نسبت ظرفیت جاذب به تعداد مولکول‌های موجود در محلول تفسیر کرد. در غلظت‌های پایین، تعداد مولکول‌های قرمز کنگو نسبت به سایت‌های فعال موجود بر روی نانوکامپوزیت کم است؛ لذا تقریباً همه مولکول‌ها فرصت دسترسی به سطح و جذب شدن را پیدا می‌کنند و بازدهی حذف بالا به‌دست می‌آید. با افزایش غلظت اولیه رنگ، تعداد مولکول‌های رنگ در محیط به‌سرعت افزایش یافته و در نتیجه، سایت‌های فعال سطحی در مدت کوتاهی اشباع می‌شوند؛ بنابراین حتی با افزایش بیشتر زمان تماس، به‌دلیل محدود بودن تعداد سایت‌های خالی، امکان جذب همه مولکول‌ها فراهم نشده و بخش قابل‌توجهی از رنگ در فاز محلول باقی می‌ماند. به بیان دیگر، هرچند در غلظت‌های بالاتر، نیروی محرکه انتقال جرم ناشی از گرادیان غلظتی افزایش می‌یابد، اما این مزیت نمی‌تواند محدودیت ناشی از تعداد ثابت سایت‌های فعال را به‌طور کامل جبران کند؛ ازاین‌رو بازدهی درصدی حذف کاهش می‌یابد. این روند با نتایج بخش پیشین (اثر غلظت اولیه در شکل ۱-ج) سازگار است و نشان می‌دهد که ظرفیت نانوکامپوزیت در غلظت‌های بالاتر، به‌جای بازدهی درصدی، بهتر است برحسب ظرفیت تعادلی (q_e) ارزیابی شود. این موضوع در بخش ایزوترم‌های جذب با استفاده از مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ به‌صورت کمی مورد تحلیل قرار خواهد گرفت.

۳-۲- بررسی قابلیت استفاده مجدد نانوکامپوزیت

از دیدگاه کاربرد صنعتی و اقتصادی، پایداری و قابلیت استفاده مجدد جاذب/فوتوکاتالیست یکی از پارامترهای کلیدی در ارزیابی عملکرد نانوکامپوزیت‌های سنتز شده است. در این مطالعه، آزمایش‌های استفاده مجدد با هدف ارزیابی بازدهی حذف قرمز کنگو

در ۱۰ چرخه متوالی تحت شرایط عملیاتی بهینه ($T=25^{\circ}\text{C}$ و $t=12\text{ min}$, $M=0.5\text{ g L}^{-1}$, $C_0=20\text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}=5$) انجام شد. فرایند بازسازی بدین صورت بود که پس از هر چرخه، نانوکامپوزیت از پساب تصفیه شده جدا شده و ابتدا با محلول 0.1 M از NaOH شست و شو داده شد تا رنگ های جذب شده از سطح آن جدا شوند. سپس برای زدودن باقی مانده های شیمیایی و اصلاح وضعیت سایت های فعال، شست و شوی مکرر با آب مقطر داغ صورت گرفت و نانوکامپوزیت پس از خشک شدن در دمای مناسب، برای چرخه بعدی آماده شد.

نتایج حاصل از ۱۰ چرخه متوالی در شکل ۳ نشان داده شده است. همان طور که ملاحظه می شود، بازدهی حذف در ۶ چرخه نخست با افت بسیار ناچیزی همراه بوده و از حدود ۹۶٪ به ۸۶٪ کاهش یافته است که نشان دهنده پایداری ساختاری بالای نانوکامپوزیت $\text{AC@CuFe}_2\text{O}_4\text{@MCM-41@GQD}$ و کارایی بالای روش بازسازی استفاده شده است. از چرخه هفتم به بعد، روند کاهش بازدهی شتاب بیشتری می گیرد، به طوری که در پایان چرخه دهم، بازدهی به حدود ۴۷٪ می رسد. این افت تدریجی در بازدهی می تواند به دلایل متعددی از جمله: (۱) انسداد تدریجی حفرات مزوپور ناشی از انباشت مولکول های رنگی که در فرایند شست و شو به طور کامل حذف نشده اند، (۲) کاهش جزئی سایت های فعال سطحی در اثر شست و شوهای مکرر با محلول قلیایی و (۳) مقداری اتلاف فیزیکی و کاهش جرم نانوکامپوزیت در حین مراحل جداسازی و شست و شو نسبت داده شود. با وجود این افت، عملکرد نانوکامپوزیت تا چرخه ششم بسیار مطلوب ارزیابی می شود که نشان می دهد این ماده گزینه امیدوارکننده ای برای تصفیه پساب های حاوی آلاینده های رنگی است.



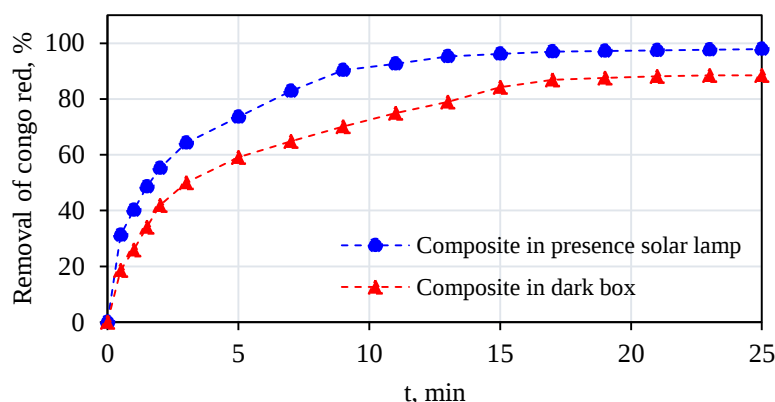
شکل ۳ - نتایج حاصل از بازیابی نانوکامپوزیت $\text{AC@CuFe}_2\text{O}_4\text{@MCM-41@GQD}$ در فرایند حذف قرمز کنگو

تحت شرایط عملیاتی بهینه ($T=25^{\circ}\text{C}$ و $t=12\text{ min}$, $M=0.5\text{ g L}^{-1}$, $C_0=20\text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}=5$)

۳-۳- بررسی اثر فرایند فوتوکاتالیستی

به منظور تفکیک سهم فرایندهای جذب سطحی و تجزیه فوتوکاتالیستی در حذف قرمز کنگو، آزمایش هایی در دو شرایط متفاوت شامل جعبه تاریک (حذف صرفاً از طریق جذب) و در حضور لامپ خورشیدی (فرایند فوتوکاتالیستی) در شرایط عملیاتی بهینه

انجام شد. نتایج حاصل در شکل ۴ ارائه شده است.



شکل ۴ - اثر زمان و تابش نور بر بازدهی حذف قرمز کنگو در حضور AC@CuFe₂O₄@MCM-41@GQD

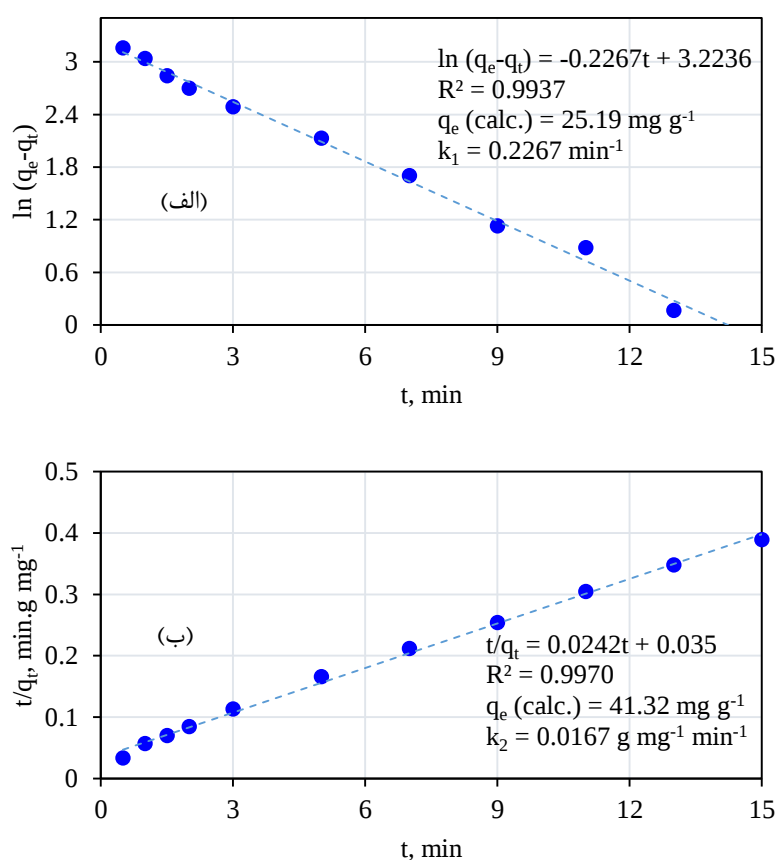
شرایط عملیاتی بهینه ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ و $M=0.5\text{ g L}^{-1}$, $C_0=20\text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}=5$)

همان‌طور که مشاهده می‌شود، در هر دو شرایط، بازدهی حذف با گذشت زمان افزایش یافته و به تعادل می‌رسد. با این حال، بازدهی حذف در حضور لامپ خورشیدی به‌طور قابل‌توجهی بالاتر از شرایط تاریکی است. این اختلاف نشان می‌دهد که حذف قرمز کنگو در این سیستم تنها ناشی از جذب سطحی نبوده، بلکه تابش نور با فعال کردن اجزای فعال نوری نانوکامپوزیت، فرایندهای اکسیداسیونی را نیز در حذف آلاینده دخیل می‌کند. بنابراین، مکانیسم حذف در این سامانه را می‌توان ترکیبی از جذب سطحی و فرایند فوتوکاتالیستی دانست. این اختلاف در بازدهی، نشان‌دهنده فعالیت فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت AC@CuFe₂O₄@MCM-41@GQD است. در حضور تابش نور، انرژی فوتون‌های دریافتی باعث برانگیختگی الکترون‌ها از نوار ظرفیت به نوار هدایت در ساختار نیمه‌هادی نانوکامپوزیت (به‌ویژه بخش CuFe₂O₄) می‌شود. این امر منجر به تولید جفت الکترون/حفره (e^-/h^+) شده که می‌تواند در واکنش با مولکول‌های آب یا اکسیژن محلول، گونه‌های فعال اکسیدکننده ایجاد کند. این گونه‌ها به‌احتمال زیاد در کنار فرایند جذب فیزیکی، در حذف قرمز کنگو نقش دارند. از این‌رو، حضور تابش نه تنها سبب افزایش بازدهی حذف می‌شود، بلکه احتمال وقوع تخریب ساختار رنگ را نیز نسبت به جذب صرف افزایش می‌دهد.

در مقابل، بازدهی پایین‌تر در شرایط تاریکی صرفاً مربوط به فرایند جذب سطحی بر روی سایت‌های فعال نانوکامپوزیت است. در این حالت، مولکول‌های رنگ بدون آنکه در معرض فرایند فوتوکاتالیستی قرار گیرند، تنها بر سطح یا درون حفرات نانوکامپوزیت تجمع می‌یابند؛ بنابراین ظرفیت حذف به تعداد سایت‌های در دسترس و تعادل جذب وابسته خواهد بود. فاصله بین دو منحنی در شکل ۴، نشان‌دهنده سهم مثبت فرایند فوتوکاتالیستی در کنار جذب سطحی در افزایش بازدهی حذف است. این یافته تأیید می‌کند که استفاده از نانوکامپوزیت ترکیبی در حضور نور خورشید، به دلیل اثر هم‌افزایی میان جذب سطحی و تجزیه فوتوکاتالیستی، کارایی بالاتری در تصفیه پساب‌های آلوده به رنگ قرمز کنگو نسبت به روش‌های جذب تک‌مرحله‌ای دارد.

۳-۴- مطالعه سینتیک جذب

نتایج برازش داده‌های تجربی بر مدل‌های سینتیکی شبه‌مرتبه اول و شبه‌مرتبه دوم در شکل ۵ ارائه شده است. همان‌طور که از مقادیر ضریب همبستگی استخراج‌شده از نمودارهای خطی پیدا است، هر دو مدل تطابق بسیار بالایی با داده‌های تجربی دارند؛ با این وجود، مقدار R^2 برای مدل شبه‌مرتبه دوم (۰/۹۹۷۰) در مقایسه با مدل شبه‌مرتبه اول (۰/۹۹۳۷) به یک نزدیک‌تر است. این موضوع نشان می‌دهد که فرایند سینتیکی حذف قرمز کنگو بوسیله نانوکامپوزیت AC@CuFe₂O₄@MCM-41@GQD با دقت بالاتری بوسیله مدل شبه‌مرتبه دوم توصیف می‌شود.



شکل ۵ - برازش مدل‌های سینتیکی برای حذف قرمز کنگو در حضور AC@CuFe₂O₄@MCM-41@GQD: (الف)

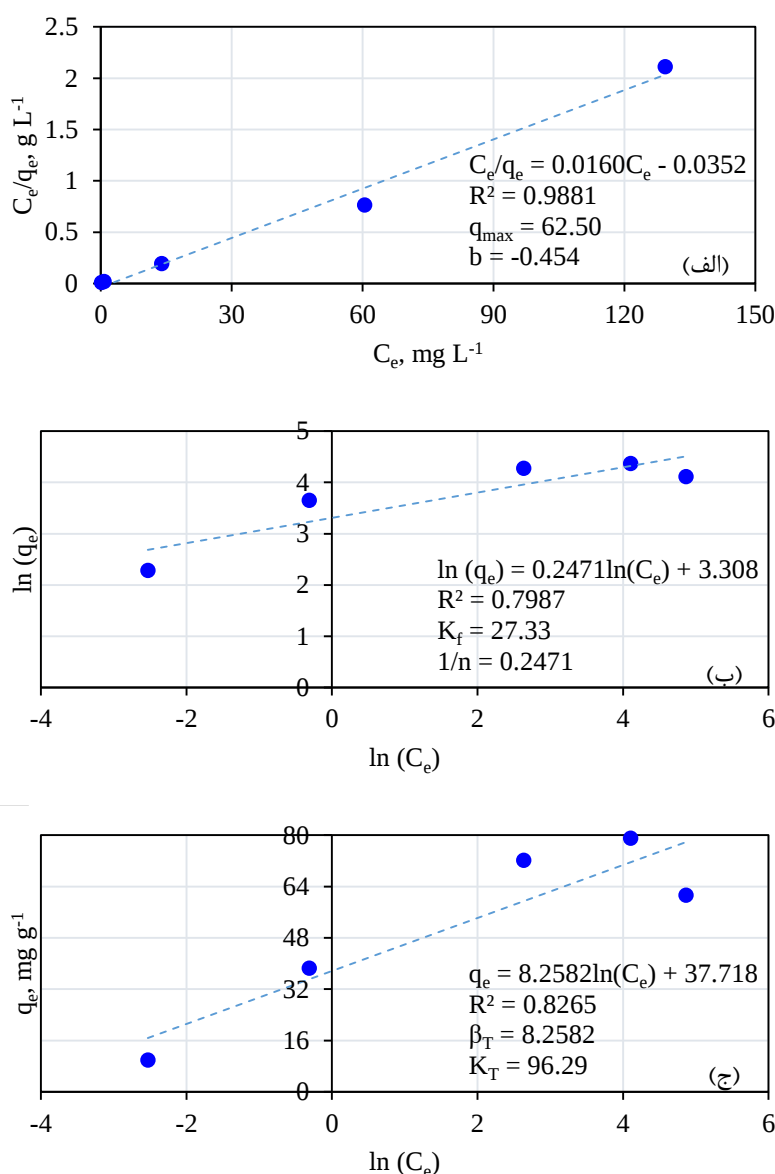
مدل شبه‌مرتبه اول؛ (ب) مدل شبه‌مرتبه دوم ($T=25^\circ\text{C}$ و $M=0.5\text{ g L}^{-1}$, $C_0=20\text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}=5$)

تطابق بهتر با مدل شبه‌مرتبه دوم، بیانگر این است که سرعت جذب در این سیستم تحت کنترل پدیده جذب شیمیایی قرار دارد. به عبارت دیگر، مراحل تعیین‌کننده سرعت، نه تنها نفوذ فیزیکی، بلکه برهم‌کنش‌های شیمیایی مستقیم بین سایت‌های فعال سطحی نانوکامپوزیت و گروه‌های عاملی مولکول‌های قرمز کنگو است. در این فرایند، تشکیل پیوندهای شیمیایی، تبادل الکترون یا اشتراک‌گذاری آن‌ها میان جاذب و آلاینده نقش اصلی را در تثبیت مولکول‌های رنگ بر سطح نانوکامپوزیت ایفا می‌کند.

همچنین، مقدار q_e (calc.) به دست آمده از مدل شبه مرتبه دوم ($41/32 \text{ mg g}^{-1}$) از انطباق مناسبی با ظرفیت جذب تعادلی در شرایط تجربی برخوردار است که این خود مؤیدی بر کفایت مدل مذکور برای توصیف رفتار سینتیکی سیستم است. این رفتار سینتیکی نشان می دهد که علی رغم ساختار مزوپور جاذب که نفوذ سریع مولکول ها را تسهیل می کند، برهم کنش های شیمیایی سطحی، مرحله غالب در دستیابی به تعادل جذب محسوب می شوند.

۳-۵- بررسی مدل های ایزوترم جذب

به منظور درک بهتر توزیع مولکول های قرمز کنگو بین فاز مایع و فاز جامد در حالت تعادل، داده های تجربی با سه مدل ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و تمکین برازش شدند (شکل ۶).



شکل ۶ - برازش مدل های ایزوترم جذب برای حذف قرمز کنگو در حضور AC@CuFe₂O₄@MCM-41@GQD

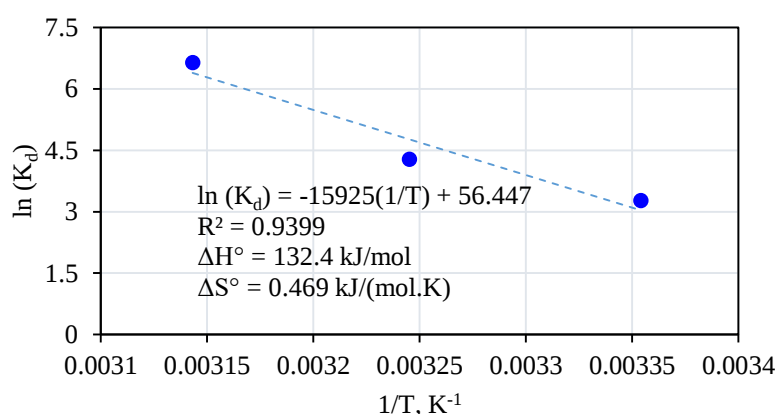
(الف) لانگمویر؛ (ب) فروندلیچ؛ (ج) تمکین ($T=25^\circ\text{C}$ و $M=0/5 \text{ g L}^{-1}$, $C_0=20 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}=5$)

مقایسه ضرایب همبستگی نشان می‌دهد که مدل لانگمویر با مقدار ضریب همبستگی برابر ۰/۹۹۸۱، تطابق به مراتب بهتری نسبت به مدل‌های فروندلیچ و تمکین با ضرایب همبستگی به ترتیب ۰/۷۹۸۷ و ۰/۸۲۶۵، با داده‌های تجربی دارد. انطباق بالای داده‌ها با مدل لانگمویر بیانگر این است که فرایند جذب به صورت تک‌لایه بر روی سایت‌های فعال نانوکامپوزیت صورت می‌گیرد. حداکثر ظرفیت جذب نانوکامپوزیت بر اساس این مدل برابر با $62/50 \text{ mg g}^{-1}$ محاسبه شد که نشان‌دهنده کارایی بالای جاذب در حذف رنگ قرمز کنگو است.

شایان ذکر است که اگرچه مقدار پارامتر b حاصل از برازش خطی لانگمویر منفی به دست آمد (که با تعبیر کلاسیک ثابت تعادلی در این مدل سازگار نیست)، اما مقدار بالای R^2 و انطباق کلی، نشان می‌دهد که ایزوترم لانگمویر همچنان بهترین توصیف ریاضی از داده‌ها را فراهم می‌کند. این وضعیت می‌تواند ناشی از انحراف جزئی سیستم از فرضیات ایده‌آل مدل لانگمویر (مانند ناهمگنی موضعی سطح یا تغییر رفتار جذب در غلظت‌های مختلف) باشد. بنابراین، در این مطالعه از پارامتر q_{max} به عنوان شاخص اصلی عملکرد جاذب استفاده شده و b صرفاً به عنوان یک پارامتر برازش ریاضی در نظر گرفته شده است. در مقابل، انحراف مدل‌های فروندلیچ و تمکین از داده‌های تجربی نشان می‌دهد که فرضیات مبتنی بر تشکیل چندلایه یا توزیع انرژی‌های جذبی (تمکین) در این سیستم حاکمیت چندانی ندارند.

۳-۶- مطالعه ترمودینامیک جذب

برای بررسی ماهیت ترمودینامیکی فرایند حذف قرمز کنگو بوسیله نانوکامپوزیت $\text{AC@CuFe}_2\text{O}_4\text{@MCM-41@GQD}$ ، از نمودار وان‌هوف استفاده شد (شکل ۷). برازش خطی داده‌ها مطابق رابطه ارائه شده در شکل، منجر به شیب منفی و ضریب همبستگی ۰/۹۳۹۹ شد که نشان‌دهنده انطباق مناسب داده‌ها با مدل ترمودینامیکی است. بر اساس این رابطه، مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه شدند.



شکل ۷ - نمودار ترمودینامیکی برای حذف قرمز کنگو در حضور $\text{AC@CuFe}_2\text{O}_4\text{@MCM-41@GQD}$ در شرایط

$$\text{عملیاتی } \text{pH}=5, C_0=20 \text{ mg L}^{-1}, M=0/5 \text{ g L}^{-1}$$

نتایج نشان داد که مقدار ΔH° مثبت و برابر با $132/40 \text{ kJ mol}^{-1}$ است؛ بنابراین فرایند جذب قرمز کنگو بر سطح جاذب، گرماگیر است. این نتیجه بیان می‌کند که افزایش دما به پیشرفت جذب کمک می‌کند، زیرا انرژی بیشتری برای غلبه بر موانع برهم‌کنشی و فعال‌سازی جایگاه‌های سطحی فراهم می‌شود. همچنین، مقدار مثبت ΔS° برابر با $0/469 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ نشان می‌دهد که در طی جذب، بی‌نظمی سیستم افزایش می‌یابد؛ این امر می‌تواند ناشی از آزاد شدن مولکول‌های آب از سطح جاذب و همچنین افزایش آزادی نسبی گونه‌های جذب‌شده در فصل مشترک جامد - مایع باشد.

از سوی دیگر، مقادیر منفی ΔG° در دماهای بررسی‌شده ($-7/45 \text{ kJ mol}^{-1}$ تا $-16/84 \text{ kJ mol}^{-1}$) نشان می‌دهد که فرایند حذف قرمز کنگو بوسیله این نانوکامپوزیت خودبه‌خودی است و با افزایش دما، خودبه‌خودی بودن آن بیشتر می‌شود. در مجموع، نتایج ترمودینامیکی نشان می‌دهد که جذب قرمز کنگو بر $\text{AC@CuFe}_2\text{O}_4\text{@MCM-41@GQD}$ یک فرایند خودبه‌خودی، گرماگیر و همراه با افزایش بی‌نظمی در سیستم است.

۷-۳- مقایسه عملکرد نانوکامپوزیت سنتز شده با مطالعات مشابه

برای ارزیابی عملکرد نانوکامپوزیت سنتز شده، نتایج این پژوهش با برخی مطالعات گزارش شده در زمینه حذف رنگ قرمز کنگو با استفاده از جاذب‌ها و مواد کربنی مبتنی بر پسماند مقایسه شد. همان‌گونه که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، جاذب‌های مختلف حاصل از پسماندهای کشاورزی و صنعتی ظرفیت جذب قابل قبولی برای حذف این رنگ نشان داده‌اند. در این میان، نانوکامپوزیت کربنی بر پایه پسماند کنجد در شرایط بهینه شامل pH برابر ۵، دوز جاذب $0/5 \text{ g L}^{-1}$ ، غلظت اولیه رنگ قرمز کنگو 20 mg L^{-1} و دمای 25°C ، ظرفیت جذب بیشینه $62/50 \text{ mg g}^{-1}$ را نشان داد. این مقدار از بسیاری از جاذب‌های مبتنی بر پسماند گزارش شده در جدول ۱، از جمله تفاله نیشکر، خاکاره چوب اکالیپتوس، بیوجار فعال شده با KOH، پوست موز و پوست پرتقال بیشتر است، هرچند از نانوکامپوزیت کاغذ باطله کمتر گزارش شد.

جدول ۱- مقایسه عملکرد برخی جاذب‌های مبتنی بر پسماند در حذف رنگ قرمز کنگو بر اساس ظرفیت جذب بیشینه و شرایط عملیاتی منتخب.

مرجع	$Q_{\max}$ (mg g^{-1})	C_0 (mg L^{-1})	M (g L^{-1})	T ($^\circ\text{C}$)	pH	جاذب
(Annadurai et al., 2002)	14/00	10-120	1	30	7/9	پوست پرتقال
(Annadurai et al., 2002)	18/20	10-120	1	30	7/9	پوست موز
(Mane and Babu, 2013)	31/25	5-30	4	30	7	خاکاره چوب اکالیپتوس
(Zhang et al., 2011)	38/20	100-500	10	30	5	تفاله نیشکر
(Olakunle et al., 2018)	43/67	20-100	1	50	2	کربن فعال بر پایه پوسته غلاف کائو
این مطالعه	62/50	5-160	0/5	25	5	نانوکامپوزیت کربنی بر پایه پسماند کنجد
(Goswami et al., 2024)	71/00	20-100	2	30	7	نانوکامپوزیت کاغذ باطله

با این حال، باید توجه داشت که مقایسه مستقیم عملکرد جاذب‌ها تنها بر اساس q_{max} کافی نیست، زیرا اختلاف در شرایط آزمایش از جمله pH، دما، دوز جاذب، غلظت اولیه آلاینده و نوع ساختار جاذب می‌تواند بر نتایج اثرگذار باشد. بنابراین، نتایج جدول ۱ بیشتر نشان‌دهنده جایگاه نسبی نانوکامپوزیت سنتز شده در میان جاذب‌های مبتنی بر پسماند است و بیانگر آن است که این جاذب در شرایط عملیاتی ملایم، عملکرد مناسبی برای حذف رنگ قرمز کنگو دارد.

۴- نتیجه‌گیری نهایی

در این مطالعه، نانوکامپوزیت کربنی $AC@CuFe_2O_4@MCM-41@GQD$ با بهره‌گیری از پسماند کنجد و ادغام فریت مغناطیسی، مزوسیلیکای ساختاریافته و نقاط کوانتومی گرافنی سنتز و برای حذف قرمز کنگو به کار گرفته شد. طراحی سلسله‌مراتبی این نانوکامپوزیت، بستری چندکارکردی فراهم کرده که هم‌زمان به‌عنوان جاذب و فوتوکاتالیست عمل می‌کند. مطالعات پارامترهای عملیاتی نشان داد که بازدهی حذف تحت تأثیر pH، دوز جاذب، غلظت اولیه، زمان تماس و دما است و شرایط بهینه در $pH=5$ ، دوز نانوکامپوزیت 0.5 g L^{-1} و زمان کوتاه ۱۲ min حاصل می‌شود. رسیدن به تعادل در چنین زمان کوتاهی، نشان‌دهنده دسترسی آسان آلاینده به حفرات مزوپور و مطلوبیت ساختاری جاذب برای کاربردهای صنعتی است. تحلیل سینتیکی با انطباق بالا بر مدل شبه‌مرتبه دوم، حاکمیت مکانیسم شیمی جذب و برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک را تأیید کرد. همچنین، برآزش ایزوترم لانگمویر بر تشکیل تک‌لایه با ظرفیت جذب $62/50 \text{ mg g}^{-1}$ دلالت دارد که مقداری رقابتی در مقایسه با سایر جاذب‌های زیست‌توده است.

نتایج نشان داد حضور نور خورشید با فعال‌سازی نقاط کوانتومی و تولید رادیکال‌های فعال، موجب تخریب ساختار رنگ و بهبود بازدهی می‌شود. این هم‌افزایی بین جذب سطحی و فوتوکاتالیست، ضمن افزایش سرعت حذف، از اشباع سریع سایت‌های جذبی جلوگیری می‌کند. تحلیل ترمودینامیکی نیز ماهیت گرماگیر و خودبه‌خودی فرایند را اثبات کرد که حاکی از بهبود عملکرد جاذب در دماهای بالاتر است.

در نهایت، پایداری ساختاری نانوکامپوزیت و قابلیت جداسازی مغناطیسی آن، امکان استفاده مجدد در ۶ چرخه متوالی را فراهم آورده است. این پژوهش نشان داد که تبدیل پسماند کنجد به جاذبی هوشمند و مغناطیسی، راهکاری اقتصادی و همسو با اصول اقتصاد چرخشی برای تصفیه پساب‌های حاوی رنگ‌های آزو است. توسعه این فناوری در مقیاس پایلوت و بررسی عملکرد آن در پساب‌های واقعی، گام‌های آتی برای تجاری‌سازی این دستاورد علمی خواهد بود.

۵- پی‌نوشت‌ها

- 1- Congo red
- 2- Amyloidosis
- 3- Advanced oxidation processes
- 4- Metal-organic framework

- 5- Cetyl trimethyl ammonium bromide
- 6- Hydroxyapatite
- 7- Vernonia amygdalina
- 8- Doped
- 9- Azadirachta indica
- 10- AC: Activated carbon, GQD: Graphene quantum dot
- 11- Tetraethyl orthosilicate
- 12- Pseudo-first-order
- 13- Pseudo-second-order

۶- اظهارنامه

این پژوهش حاصل یک مطالعه پژوهشی مستقل بوده و مستخرج از پایان نامه دانشجویی نیست. همچنین این تحقیق هیچ گونه حمایت مالی از نهادهای دولتی یا خصوصی دریافت نکرده است. در تدوین این مقاله، از هوش مصنوعی فقط در بخش هایی از فرآیند نگارش و سازماندهی متن، به عنوان ابزار کمکی برای افزایش دقت و تسریع در شکل دهی مقاله استفاده شده است.

۷- مراجع

- Adebayo, M.A., Jabar, J.M., Amoko, J.S., Openiyi, E.O., and Shodiya, O.O., (2022), "Coconut husk-raw clay-Fe composite: preparation, characteristics and mechanisms of Congo red adsorption", *Scientific Reports*, 12(1), 14370, doi: <https://doi.org/10.1038/s41598-022-18763-y>
- Aghaei, F., Tangestaninejad, S., Bahadori, M., Moghadam, M., Mirkhani, V., Mohammadpoor, I., Khalaji, M., and Asadi, V., (2023), "Green synthesize of nano-MOF-ethylcellulose composite fibers for efficient adsorption of Congo red from water", *Journal of Colloid and Interface Science*, 648, 78-89, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.05.170>
- Al-Ghouti, M.A., and Da'ana, D.A., (2020), "Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review", *Journal of hazardous materials*, 393, 122383, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>
- Ali, M.H., Goher, M.E., Al-Afify, A.D., and El-Sayed, S.M., (2022), "A facile method for synthesis rGO/Ag nanocomposite and its uses for enhancing photocatalytic degradation of Congo red dye", *SN Applied Sciences*, 4(10), 276, doi: <https://doi.org/10.1007/s42452-022-05163-0>
- Annadurai, G., Juang, R.-S., and Lee, D.-J., (2002), "Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions", *Journal of hazardous materials*, 92(3), 263-274, doi: [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00017-1](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00017-1)
- Chen, C., and Shao, L., (2026), "Tertiary aminated chitosan/silica composite electrospun nanofibers: a highly stable, efficient and recyclable adsorbent for Congo red removal from aqueous solution", *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 63(1), 61-71, doi: <https://doi.org/10.1080/10601325.2025.2589376>
- Goswami, R., Mishra, A., Mirza, A., Ahmad, W., and Rana, R., (2024), "Novel wastepaper nanocellulose/chitosan-based nanocomposite membrane for effective removal of the textile dye Congo red from aqueous solution", *Journal of Applied Polymer Science*, 141(47), e56275, doi: <https://doi.org/10.1002/app.56275>

- Gouran, A., Ahmadpour, A., and Mohadesi, M., (2026), "Degradation of cyclophosphamide and ibuprofen using sesame oil meal-based activated carbon composite", *International Journal of Environmental Science and Technology*, 23(4), 269, doi: <https://doi.org/10.1007/s13762-026-07062-y>
- Hitkari, G., Chowdhary, P., Kumar, V., Singh, S., and Motghare, A., (2022), "Potential of Copper-Zinc Oxide nanocomposite for photocatalytic degradation of congo red dye", *Cleaner Chemical Engineering*, 1, 100003, doi: <https://doi.org/10.1016/j.clce.2022.100003>
- Ho, Y.-S., and Mckay, G., (1999), "Pseudo-second order model for sorption processes", *Process biochemistry*, 34(5), 451-465, doi: [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
- Hua, Z., Pan, Y., and Hong, Q., (2023), "Adsorption of Congo red dye in water by orange peel biochar modified with CTAB", *RSC Advances*, 13(18), 12502-12508, doi: <https://doi.org/10.1039/D3RA01444D>
- Javed, T., Thumma, A., Uddin, A.N., Akhter, R., Babar Taj, M., Zafar, S., Mahmood Baig, M., Shoaib Ahmad Shah, S., Wasim, M., and Amin Abid, M., (2024), "Batch adsorption study of Congo Red dye using unmodified Azadirachta indica leaves: isotherms and kinetics", *Water Practice & Technology*, 19(2), 546-566, doi: <https://doi.org/10.2166/wpt.2024.020>
- Kawsar, M., Hossain, M.S., Tabassum, S., Bahadur, N.M., and Ahmed, S., (2024), "Synthesis of different types of nano-hydroxyapatites for efficient photocatalytic degradation of textile dye (Congo red): a crystallographic characterization", *RSC Advances*, 14(16), 11570-11583, doi: <https://doi.org/10.1039/D3RA08527A>
- Khan, S., Noor, T., Iqbal, N., and Yaqoob, L., (2024), "Photocatalytic dye degradation from textile wastewater: a review", *ACS omega*, 9(20), 21751-21767, doi: <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c00887>
- Lagergren, S., (1898), "About the theory of so-called adsorption of soluble substances", *Sven Vetenskapsakad Handlingar*, 24, 1-39, doi:
- Machrouhi, A., Khair, H., Elhalil, A., Sadiq, M., Abdennouri, M., and Barka, N., (2023), "Synthesis, characterization, and photocatalytic degradation of anionic dyes using a novel ZnO/activated carbon composite", *Watershed Ecology and the Environment*, 5, 80-87, doi: <https://doi.org/10.1016/j.wsee.2022.12.001>
- Mane, V.S., and Babu, P.V., (2013), "Kinetic and equilibrium studies on the removal of Congo red from aqueous solution using Eucalyptus wood (Eucalyptus globulus) saw dust", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44(1), 81-88, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2012.09.013>
- Michel, C.R., and Martínez-Preciado, A.H., (2023), "Adsorption and photocatalytic degradation of Congo red and malachite green by nanostructured Y₂O₃ synthesized by the coprecipitation method", *Open Ceramics*, 13, 100336, doi: <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2023.100336>
- Mohadesi, M., Gouran, A., Darabi, F., and Samimi, M., (2024), "Sunflower seed pulp ash as an efficient and eco-friendly adsorbent for Congo red uptake: characteristics, kinetics, and optimization", *Water Practice & Technology*, 19(1), 228-240, doi: <https://doi.org/10.2166/wpt.2023.224>
- Nisa, F.U., Hassan, W., Marriam, M., Riaz, H., and Khan, M.I., (2026), "Adsorptive removal of Methylene Blue and Congo Red by utilising wheat straw", *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1-26, doi: <https://doi.org/10.1080/03067319.2025.2605213>
- Olakunle, M.O., Inyinbor, A.A., Dada, A.O., and Bello, O.S., (2018), "Combating dye pollution using cocoa pod husks: a sustainable approach", *International Journal of Sustainable Engineering*, 11(1), 4-15, doi: <https://doi.org/10.1080/19397038.2017.1393023>

- Patil, Y., Attarde, S., Dhake, R., Fegade, U., and Alaghaz, A.N.M., (2023), "Adsorption of Congo red dye using metal oxide nano-adsorbents: Past, present, and future perspective", *International Journal of Chemical Kinetics*, 55(10), 579-605, doi: <https://doi.org/10.1002/kin.21675>
- Prajapat, A., Aslam, M., Rana, I., Ranjan, K.R., Singh, P., Verma, C., Alfantazi, A., and Kumari, K., (2024), "Computational supported experimental insights in adsorption of Congo Red using ZnO/doped ZnO in aqueous solution", *Scientific Reports*, 14(1), 27189, doi: <https://doi.org/10.1038/s41598-024-77619-9>
- Qiu, H., Lv, L., Pan, B.-C., Zhang, Q.-J., Zhang, W.-M., and Zhang, Q.-X., (2009), "Critical review in adsorption kinetic models", *Journal of Zhejiang University-Science A*, 10(5), 716-724, doi: <https://doi.org/10.1631/jzus.A0820524>
- Rasilingwani, T., Gumbo, J., Masindi, V., and Foteinis, S., (2024), "Removal of Congo red dye from industrial effluents using metal oxide-clay nanocomposites: insight into adsorption and precipitation mechanisms", *Water Resources and Industry*, 31, 100253, doi: <https://doi.org/10.1016/j.wri.2024.100253>
- Rehman, R., Aiman, V., Akram, M., Dar, A., T. Al-thagafi, Z., and I Alsantali, R., (2026), "Use of physio-chemically fabricated Musa paradisiaca mulch for Congo Red dye sorptive detoxification in an eco-friendly way from water", *Journal of Dispersion Science and Technology*, 47(4), 629-638, doi: <https://doi.org/10.1080/01932691.2024.2417697>
- Zewde, D., and Geremew, B., (2022), "Removal of Congo red using Vernonia amygdalina leaf powder: optimization, isotherms, kinetics, and thermodynamics studies", *Environmental Pollutants and Bioavailability*, 34(1), 88-101, doi: <https://doi.org/10.1080/26395940.2022.2051751>
- Zhang, Z., Moghaddam, L., O'hara, I.M., and Doherty, W.O., (2011), "Congo Red adsorption by ball-milled sugarcane bagasse", *Chemical Engineering Journal*, 178, 122-128, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.024>
- Zhou, Y., Lu, J., Zhou, Y., and Liu, Y., (2019), "Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: a review", *Environmental pollution*, 252(A), 352-365, doi: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.05.072>
- رهدار، س.، احمدی، ش.، آرامش، ز.، رهدار، ع.، (۱۳۹۹)، "سنتز و ارزیابی کارایی نانوذره اکسید آهن پوشش داده شده با SiO₂ در حذف رنگ اسید بلو ۹۲ از محلولهای آبی: مطالعه سنتتیک و ایزوترم"، *علوم و مهندسی آب و فاضلاب*، ۱۱(۱)، ۳۲-۳۳، <https://doi.org/10.22112/jwwse.2020.165041.1132>
- شهسواری، س.، شفیعیان، م.ص.، (۱۴۰۵)، "بهینه‌سازی حذف متیل اورانژ از محلول آبی با استفاده از نانو فتوکاتالیست TiO₂-ZnO سنتز شده به روش سل-ژل: کاربرد روش سطح پاسخ (RSM)"، *علوم و مهندسی آب و فاضلاب*، ۱۱(۱)، ۷۵-۹۱، <https://doi.org/10.22112/jwwse.2026.540204.1459>