



## Fabrication of dolomite adsorbent processed with chitosan and graphene oxide for methylene blue removal from water

Amir Hossein Tajic<sup>1</sup>, Mohsen Maleki<sup>1</sup>, Abolfazl Ghashghaei<sup>1</sup>, Maryam Ahmadzadeh Tofighy<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Bachelor's student, Gas, Petroleum and Chemical Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

<sup>2</sup>Assistant Professor, Gas, Petroleum and Chemical Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

Received: 18 Jan 2022      Accepted: 5 Apr 2022

### Abstract

In this study, a new composite adsorbent based on dolomite mineral, coated with chitosan and graphene oxide was fabricated and used for removal of methylene blue (MB) from water. The effects of time, initial MB concentration, pH and temperature on the adsorption capacity of the fabricated composite adsorbent in the removal of MB as a cationic dye were investigated. The obtained results were analyzed by Freundlich and Langmuir isotherm models as well as pseudo first and second order kinetic models. The results of adsorption experiments showed that the fabricated composite adsorbent for removing MB follows the Langmuir adsorption isotherm model and the pseudo second order kinetic model. According to the Langmuir isotherm, the maximum monolayer adsorption capacity of MB on the surface of the composite adsorbent is equal to 3.746 mg/g. This adsorbent has a higher adsorption capacity at high temperatures and alkaline pHs.

**Keyword:** Adsorption; Dolomite; Water treatment, Methylene Blue, Chitosan, Graphene oxide.

\* ahmadzadehtofighi@iust.ac.ir

### Please Cite This Article Using:

Tajic, A.H., Maleki, M., Ghashghaei, A., Ahmadzadeh Tofighy, M., "Fabrication of dolomite adsorbent processed with chitosan and graphene oxide for methylene blue removal from water", Journal of Farayandno – Vol. 17 – No. 77, pp. 5-23, In Persian, (2022).

## ساخت جاذب دولومیتی فرآوری شده با کیتوسان و گرافن اکساید به منظور حذف متیلن بلو از آب

امیرحسین تاجیک<sup>۱</sup>، محسن مالکی<sup>۱</sup>، ابوالفضل قشقایی<sup>۱</sup>، مریم احمدزاده توفیقی<sup>۲\*</sup>

<sup>۱</sup>دانشجوی مقطع کارشناسی، دانشکده مهندسی شیمی/دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران

<sup>۲</sup>استادیار، دانشکده مهندسی شیمی/دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران

دریافت: ۱۴۰۰/۱۰/۲۸ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۱/۱۶

### چکیده

در این پژوهش، ابتدا سنگ معدن دولومیت تهیه شد و پس از طی مراحل خردایش، غربال کردن و شستشو با آب مقطر، در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه شد. دولومیت کلسینه شده به وسیله محلول کیتوسان و گرافن اکساید به منظور ساخت جاذب کامپوزیتی فرآوری شد و به عنوان یک جاذب جدید در حذف متیلن بلو (رنگ کاتیونی) از آب مورد استفاده قرار گرفت. تأثیر زمان، غلظت اولیه رنگ، pH و دما بر میزان ظرفیت جذب جاذب ساخته شده در حذف رنگ بررسی شد. نتایج به دست آمده به وسیله ایزوترم‌های فرنرندلیچ و لانگمویر و همچنین مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم مورد تحلیل و بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از آزمایش‌های جذب سطحی نشان داد جاذب کامپوزیتی برای حذف رنگ کاتیونی متیلن بلو، از ایزوترم جذب لانگمویر و مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم به خوبی تبعیت می‌کند. بر اساس ایزوترم لانگمویر، حداکثر ظرفیت جذب تک لایه متیلن بلو بر سطح جاذب کامپوزیتی برابر با ۳/۷۴۶ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. این جاذب در دماهای بالا و pH های قلیایی ظرفیت جذب بالاتری نشان داد.

**کلمات کلیدی:** جذب سطحی، دولومیت، پساب رنگی، جاذب کامپوزیتی، کیتوسان، گرافن اکساید.

\* ahmadzadehtofiqhi@iust.ac.ir

## ۱- مقدمه

آب پاک یک عنصر حیاتی برای بقای هر موجود زنده‌ای است. روند بسیار سریع صنعتی شدن و شهرنشینی و رشد جمعیت و در نتیجه آلودگی‌های گسترده منابع آب، دسترسی به آب پاک را در سراسر جهان محدود کرده است. وجود آلاینده‌های گوناگون از جمله انواع رنگ‌ها، یون‌های فلزی سنگین، مواد آلی، باکتری‌ها و ... در آب، تهدیدی جدی برای سلامتی انسان محسوب می‌شود. آلاینده‌ها نه تنها برای جامعه انسانی، بلکه برای حیوانات و گیاهان و همچنین اکوسیستم مضر هستند. از این رو، تلاش‌های بسیاری جهت تأمین آب آشامیدنی و آب مورد نیاز صنایع از طریق تصفیه پساب‌ها با به‌کارگیری فرآیندهای جداسازی گوناگون در حال انجام است [۱،۶].

رنگ‌ها از مهم‌ترین منابع آلوده‌کننده آب هستند. میزان تولید سالیانه رنگ‌ها جهت رفع نیازهای صنعتی، تقریباً ۱/۶ میلیون تن تخمین زده شده است که ۱۰ تا ۱۵ درصد از این حجم، به شکل پساب رنگی هدر می‌شود. مواجهه‌ی بیش از حد با رنگ، سبب بروز بیماری‌های پوستی و مشکلات تنفسی شده و در برخی موارد، خطر ابتلا به سرطان را در انسان افزایش می‌دهد. به علاوه، حضور رنگ‌ها در فاضلاب سبب افزایش اکسایش شیمیایی و به تبع آن، ایجاد بوی تعفن می‌شود. عواملی مانند تجزیه زیستی ضعیف و مقاومت در برابر هضم هوازی باعث شده است حذف مؤثر رنگ‌ها از پساب قبل از تخلیه آن به بستر آب‌های جاری، از اهمیت بسیاری برخوردار باشد [۷،۱۲].

تصفیه پساب‌های رنگی به سه روش کلی فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی انجام می‌شود. روش‌های شیمیایی شامل اکسیداسیون، اوزوناسیون و الکترولیز، روش‌های فیزیکی شامل فیلتراسیون، اسمز معکوس، جذب سطحی و انعقاد و روش‌های بیولوژیکی شامل تصفیه هوازی و بی‌هوازی با استفاده از آنزیم‌ها و میکروارگانیسم‌ها است. تصفیه بیولوژیکی، تصفیه الکتروشیمیایی، فیلتراسیون غشایی و جذب سطحی از روش‌های پرکاربرد تصفیه پساب‌های رنگی هستند. در این بین، فرآیند جذب سطحی به دلیل کارایی بالا و سادگی، از محبوبیت بسیاری برخوردار است. در فرآیند جذب سطحی، جزء جذب شونده به صورت انتخابی بر سطح جاذب به دام می‌افتد. فرآیند جذب سطحی از لحاظ نوع پیوند بین جذب شونده و جاذب به دو دسته جذب سطحی فیزیکی و جذب سطحی شیمیایی تقسیم‌بندی می‌شوند. جذب سطحی فیزیکی یک فرآیند برگشت‌پذیر است و در اثر نیروهای واندروالسی بین مولکول‌های جاذب و جذب شونده ایجاد می‌شود. در جذب سطحی فیزیکی، واکنش شیمیایی انجام نمی‌شود و جذب شونده فقط روی سطح جاذب جمع می‌شوند. جذب سطحی شیمیایی حاصل فعل و انفعالات شیمیایی بین جاذب و ماده جذب شونده است. این نوع جذب سطحی اغلب برگشت‌ناپذیر است. در فرآیند جذب سطحی، انتخاب نوع جاذب از اهمیت بسیاری برخوردار است. ساختار بسیار متخلخل کربن فعال امکان استفاده از آن را به عنوان یک جاذب مناسب برای حذف آلاینده‌های آب و پساب فراهم می‌کند. با این حال، استفاده از کربن فعال در کشورهای در حال توسعه به دلیل هزینه‌های بالای تولید آن مطلوب نیست. امروزه، توسعه جاذب‌های جدید با ظرفیت جذب بالا از کانی‌های معدنی توجه بسیاری از محققین را به خود جلب کرده است [۱۳،۱۹].

دولومیت یک کانی معدنی رسوبی است که از نظر جغرافیایی در عمق ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ متر زیر زمین یافت می‌شود. دولومیت جزء کانی‌های کربناته به شمار می‌رود و فرمول شیمیایی آن به شکل کربنات مضاعف کلسیم منیزیم  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  است. دولومیت می‌تواند بی‌رنگ، سفید، صورتی، سبز، قهوه‌ای یا سیاه باشد. دولومیت در آب نامحلول است و فقط در محلول اسیدکلریدریک به‌سختی و مقدار کم حل می‌شود. از مهم‌ترین کاربردهای کانی دولومیت

می‌توان به استفاده از آن در ساخت شیشه، سیمان، بتن، مصارف کشاورزی برای از بین بردن اسیدیته خاک و کمک به رشد گیاهان، ذوب و تصفیه آهن، تنظیم pH آکواریوم‌ها، ساختمان‌سازی و داروسازی اشاره کرد. دولومیت می‌تواند به‌عنوان جاذب نیز مورد استفاده قرار گیرد. در یک کار تحقیقاتی، از دولومیت برای جذب سرب از آب استفاده شد و اثر چهار عامل غلظت اولیه رنگ، pH اولیه محلول، مقدار جاذب و سرعت اختلاط بر حذف سرب بررسی و کارایی بیش از ۹۰ درصد مشاهده شد [۲۰]. استفاده از روش‌های فرآوری، مانند کلسیناسیون می‌تواند ظرفیت جذب دولومیت را افزایش دهد. حرارت دهی دولومیت در دمای حدود ۹۰۰-۸۰۰ درجه سلسیوس در معرض هوا باعث تجزیه آن می‌شود. دولومیت پس از سوختن به کربنات کلسیم، اکسید کلسیم، اکسید منیزیم و گاز دی‌اکسید کربن تبدیل می‌شود. خروج گاز دی‌اکسید کربن از ساختار دولومیت سبب افزایش تخلخل آن می‌شود [۱۸، ۲۱، ۲۵]. در یک کار تحقیقاتی، از دولومیت کلسینه شده برای حذف رنگ قرمز درخشان استفاده شد و اثر سه عامل غلظت اولیه رنگ، مقدار جاذب و سرعت اختلاط بر حذف رنگ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل نشان داد که دولومیت کلسینه به دلیل ساختار متخلخل و منافذ درشت منافذ آن، جاذب مناسبی برای حذف رنگ قرمز درخشان است [۲۶]. در یک کار تحقیقاتی دیگر، جذب رنگ‌های سیاه واکنش‌گر و قرمز کنگو توسط دولومیت کلسینه شده انجام شد. نتایج حاصل نشان داد دولومیت کلسینه شده نتایج قابل قبولی برای جذب رنگ‌های آزو (اسیدی) دارد [۲۷]. در یک کار تحقیقاتی دیگر، دولومیت در دماهای مختلف در محدوده ۱۰۰۰-۴۵۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه شد و به‌عنوان جاذب رنگ مورد استفاده قرار گرفت. نتایج حاصل نشان داد سطح ویژه دولومیت کلسینه شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد در مقایسه با دولومیت طبیعی به میزان ۵ برابر افزایش یافت. نتایج حاصل نشان داد ظرفیت جذب دولومیت کلسینه شده در مقایسه با دولومیت طبیعی برای حذف رنگ نارنجی اسیدی به میزان زیادی افزایش یافته است [۲۸].

یکی از جاذب‌های پرکاربرد کیتوسان است. کیتوسان یک پلی ساکارید با ساختاری مشابه سلولز و پودری نامحلول در آب است. این ماده از طریق دی‌استیل‌سیون کیتین با سدیم هیدروکسید تولید می‌شود. این ماده زیستی به دلیل فراوانی، قیمت ارزان و زیست‌تخریب‌پذیر بودن، در طیف وسیعی از کاربردهای مختلف نظیر پزشکی، کشاورزی، ساخت و تولید و تصفیه آب و پساب استفاده شده است. کیتوسان با داشتن خواص عالی و منحصربه‌فردی مانند خاصیت آب‌دوستی بالا، مقاومت شیمیایی مطلوب، خاصیت فیلم‌پذیری، در دسترس بودن، زیست‌سازگاری و همچنین داشتن گروه‌های عاملی هیدروکسیل و آمین فراوان در ساختار خود می‌تواند به‌عنوان یک پلیمر مناسب در ساخت جاذب کامپوزیتی مورد استفاده قرار گیرد. کیتوسان می‌تواند به‌طور مؤثری برای تصفیه انواع پساب رنگی مورد استفاده قرار گیرد [۲۹، ۳۳].

نانومواد به دلیل ظرفیت جذب زیاد، مکان‌های فعال سطحی (گروه‌های عاملی) بسیار زیاد، سطح تماس بالا و جرم اندک، پتانسیل زیادی برای تبدیل شدن به یک جاذب تجاری را از خود نشان می‌دهند. از مهم‌ترین نانومواد جاذب می‌توان به نانولوله‌های کربنی، گرافن اکساید، نانوذرات اکسید فلزی و نانوذرات مغناطیسی اشاره کرد [۳۴-۳۵]. اخیراً، گرافن اکساید به‌عنوان یک نانوماده‌ی کربنی پرکاربرد با خواص منحصربه‌فرد بسیار مورد توجه محققین قرار گرفته است. ساختار گرافن اکساید را می‌توان به‌صورت ورقه‌ای از اتم‌های کربن با ساختار لانه زنبوری شبیه گرافن در نظر گرفت با این تفاوت که مقادیر زیادی از گروه‌های عاملی آب‌دوست مانند گروه‌های هیدروکسیل، کربوکسیل، اپوکسی

و... بر سطح و لبه‌های این ورقه‌ها توزیع شده است [۳۶]. از مهم‌ترین خواص گرافن اکساید می‌توان به ساختار دوبعدی، سطح تماس بسیار زیاد، مقاومت مکانیکی، شیمیایی و حرارتی بسیار بالا و... اشاره کرد. علاوه بر این، به دلیل ماهیت آب‌دوست گرافن اکساید ناشی از گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن مانند گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل و همچنین قابلیت پذیرش گروه‌های عاملی گوناگون، این ماده می‌تواند در ساخت جاذب‌ها مورد استفاده قرار گیرد [۳۷]. در مقایسه با گرافن، گرافن اکساید به دلیل داشتن گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار، توانایی برهم‌کنشی بهتری با سایر مواد را دارد. این ماده همچنین از زیست‌سازگاری مطلوبی برخوردار است. طبیعت آب‌دوست و ابعاد بسیار کوچک گرافن اکساید کاربردهای عملی این جاذب را در مقیاس صنعتی و نیمه‌صنعتی محدود ساخته است. زیرا پس از فرآیند جذب سطحی به دلیل پخش پایدار گرافن اکساید در آب، حذف کامل پودر گرافن اکساید از آب مشکل و هزینه‌بر است. از این رو، ارائه راهکارهایی برای حل این مشکل لازم و ضروری به نظر می‌رسد. یکی از این راهکارها، ساخت جاذب کامپوزیتی با استفاده از گرافن اکساید است [۳۸،۴۱].

در پژوهش حاضر، در ابتدا سنگ معدن دولومیت پس از طی مراحل خردایش، غربال کردن و شستشو با آب مقطر، در دمای ۹۰۰ درجه کلسینه شد. دولومیت کلسینه شده به وسیله محلول کیتوسان و گرافن اکساید به منظور ساخت جاذب کامپوزیتی جدید فرآوری شد و به‌عنوان یک جاذب جدید در حذف متیلن بلو (رنگ کاتیونی) از آب مورد استفاده قرار گرفت. تأثیر زمان، غلظت اولیه رنگ، pH و دما بر میزان ظرفیت جذب جاذب‌های ساخته شده در حذف رنگ بررسی شد. نتایج به‌دست‌آمده به وسیله ایزوترم‌های فرن‌دلیچ و لانگمویر و همچنین مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم مورد تحلیل و بررسی قرار گرفت.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- مواد مورد استفاده

کانی دولومیت مورد استفاده در این پژوهش، از معدن سنگ غرب هیو واقع در کرج، به شکل کلوخه و خلوص ۸۰٪ تهیه شد. گرافن اکساید مورد استفاده در این پژوهش، به روش اکسیداسیون شیمیایی گرافیت ساخته شد [۴۲]. اسید کلریدریک (۳۷٪)، هیدروکسید سدیم (۱۰۰٪)، اسید استیک (۱۰۰٪)، متیلن بلو و کیتوسان از شرکت مرک تهیه شد.

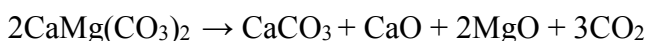
### ۲-۲- آماده‌سازی کانی دولومیت

ابتدا کلوخه‌های سنگ دولومیت به پودر دولومیت تبدیل شد. پودر دولومیت به‌دست‌آمده توسط الک با مش ۷۰ (ذرات با ابعاد ۱۰۰ میکرون) غربال شد. دولومیت حاصل، ۶ بار و هر بار به مدت ۱۵ دقیقه به وسیله آب مقطر شسته شد تا نمک‌های معدنی انحلال‌پذیر موجود در ساختار دولومیت حذف شود. سپس نمونه در آون در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد تا به وزن ثابت برسد.

### ۲-۳- کلسیناسیون دولومیت

۵۰ گرم دولومیت حاصل از مرحله قبل، درون کوره قرار گرفت و تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت دهی شد تا واکنش کلسیناسیون انجام شود. در این واکنش، به علت تولید گاز دی‌اکسید کربن و خروج آن از ساختار دولومیت، یک افزایش قابل توجه در سطح مخصوص و تخلخل دولومیت پدید می‌آید. وزن دولومیت خروجی از کوره به ۳۲/۸ گرم

رسید که این کاهش وزن حاکی از خروج گاز دی‌اکسید کربن از ساختار دولومیت و افزایش سطح مخصوص و تخلخل آن است [۴۳، ۴۴].



#### ۲-۴- ساخت جاذب کامپوزیتی بر پایه دولومیت

ابتدا ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول ۱ درصد حجمی از استیک اسید در آب مقطر تهیه شد و سپس ۰/۱ گرم گرافن اکساید به وسیله دستگاه آلتراسونیک پروب‌دار درون محلول استیک اسید به مدت ۱۵ دقیقه پراکنده شد. سپس ۱ درصد وزنی از پلیمر کیتوسان به محلول استیک اسید و گرافن اکساید اضافه شد و مخلوط حاصل به مدت ۲۴ ساعت با دور ۴۰۰ بر روی هم‌زن مغناطیسی قرار گرفت تا کیتوسان کاملاً حل شود. سپس ۱۶ گرم دولومیت کلسینه شده درون محلول حاصل به مدت ۱ ساعت غوطه‌ور شد و سپس ذرات دولومیت از محلول جدا شد و در دمای محیط به مدت یک روز خشک شد. در نهایت جاذب کامپوزیتی آماده شده در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت حرارت دهی شد تا آنیلینگ انجام شود.

ساختار سه نمونه دولومیت اولیه، دولومیت کلسینه و دولومیت کامپوزیتی به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FESEM, Tescan A VEGA) ارزیابی شد. گروه‌های عاملی موجود بر سطح نمونه‌های دولومیتی، توسط طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون‌قرمز (FTIR, IR-solution 8400S Shimadzu) مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. سطح ویژه، حجم حفرات و میانگین قطر حفرات نمونه‌های دولومیتی توسط آنالیز جذب و دفع نیتروژن (BET, BELSORPmini II equipmen) اندازه‌گیری شد.

#### ۲-۵- آزمایش‌های جذب سطحی

به منظور بررسی اثر غلظت اولیه، ابتدا محلول‌هایی به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر با غلظت‌های ۱ و ۳ و ۵ و ۷ و ۱۰ و ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر از رنگ متیلن بلو و آب مقطر ساخته شد و نمونه‌گیری اولیه انجام شد. سپس ۰/۵ گرم از جاذب دولومیتی کامپوزیتی به صورت جداگانه به محلول‌های رنگی اضافه شد و محلول‌ها به مدت ۳ ساعت بر روی شیکر با دور ۱۰۰ دور بر دقیقه در دمای محیط قرار گرفتند. در یک ساعت اول هر ۱۵ دقیقه و پس از آن برای ساعت دوم و سوم هر نیم ساعت با استفاده از سرنگ به حجم ۵ میلی‌لیتر، نمونه‌گیری انجام شد.

به منظور بررسی تأثیر pH محلول، ابتدا محلول‌هایی به حجم ۱۰۰ سی‌سی و غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر آماده شد. سپس pH محلول‌ها با استفاده از محلول‌های رقیق هیدروکسید سدیم و اسید کلریدریک (۰/۱ مولار) بر روی ۳ و ۵ و ۷ و ۹ و ۱۱ تنظیم شد. سپس ۰/۵ گرم از جاذب به هر یک از محلول‌ها افزوده شد و در دمای محیط بر روی شیکر با دور ۱۰۰ دور بر دقیقه قرار گرفت و پس از ۳ ساعت نمونه‌گیری انجام شد.

به منظور بررسی تأثیر دما، آزمایش‌های جذب محلول متیلن بلو به غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر در دماهای ۲۵، ۴۵ و ۶۵ درجه سانتی‌گراد انجام شد. ابتدا محلول‌هایی به حجم ۱۰۰ سی‌سی و غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر آماده شد و داخل آون‌های مجزا با دماهای ۲۵، ۴۵ و ۶۵ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. بعد از هم‌دما شدن محلول با محیط آون، نمونه اولیه گرفته شد. بعد از اضافه کردن جاذب و گذشت زمان (۳ ساعت)، نمونه‌گیری انجام شد. غلظت متیلن بلو نمونه‌ها، با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر (UV Metertech: SP8001) در طول موج ۶۶۵ نانومتر، اندازه‌گیری شد.

## ۲-۶- ایزوترم‌ها

ایزوترم‌های فرندلیچ و لانگمویر به‌منظور بررسی رفتار جذب سطحی جاذب مورد استفاده قرار گرفت [۴۵،۴۶]. ایزوترم فرندلیچ برای فرآیندهای جذبی که در سطوح ناهمگن رخ می‌دهند قابل استفاده است. شکل خطی ایزوترم فرندلیچ به‌صورت زیر است:

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

که در این رابطه،  $C_e$  غلظت تعادلی جذب شونده (میلی‌گرم بر لیتر)،  $q_e$  ظرفیت جذب تعادلی (میلی‌گرم بر گرم) و  $K_F$  و  $n$  ثوابت معادله فرندلیچ است.

ایزوترم لانگمویر پوشش تک لایه سطح جاذب به‌وسیله مولکول‌های جذب شونده را محاسبه می‌کند. شکل خطی ایزوترم لانگمویر به‌صورت زیر است:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} K_L} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (2)$$

که در این رابطه،  $C_e$  غلظت تعادلی جذب شونده (میلی‌گرم بر لیتر)،  $q_{max}$  حداکثر ظرفیت جذب تک لایه (میلی‌گرم بر گرم) و  $K_L$  ثابت معادله لانگمویر است.

پارامتر تعادلی ایزوترم لانگمویر به‌صورت زیر تعریف می‌شود:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (3)$$

که در این رابطه  $K_L$  ثابت معادله لانگمویر و  $C_0$  بالاترین غلظت اولیه (۲۰ میلی‌گرم بر لیتر) است. اگر  $R_L > 1$  به‌دست آید نشان می‌دهد که ایزوترم لانگمویر برای توصیف رفتار جذب سطحی مطلوب است.

## ۲-۷- مدل‌های سینتیکی

مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و مرتبه دوم برای تعیین مکانیسم جذب سطحی، از نظر شیمیایی و فیزیکی بودن، مورد استفاده قرار گرفت [۴۵].

شکل خطی مدل سینتیکی شبه مرتبه اول به‌صورت زیر است که در این رابطه  $q_e$  و  $q_t$  به ترتیب ظرفیت جذب سطحی تعادلی و ظرفیت جذب در زمان‌های مختلف است و  $K_1$  ثابت سرعت جذب سطحی مدل سینتیکی شبه مرتبه اول است [۴۷]. با رسم  $\log(q_e - q_t)$  بر حسب  $t$  می‌توان مقادیر  $q_m$  و  $K_1$  را به‌دست آورد.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_m - \frac{K_1 t}{2/303} \quad (4)$$

شکل خطی مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم به‌صورت زیر است که در این رابطه  $q_e$  و  $q_t$  به ترتیب ظرفیت جذب سطحی تعادلی و ظرفیت جذب در زمان‌های مختلف است و  $K_2$  ثابت سرعت جذب سطحی مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم است [۴۸]. با رسم  $t/q_t$  بر حسب  $t$  می‌توان مقادیر  $q_m$  و  $K_2$  را به‌دست آورد.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_m^2} + \frac{t}{q_m} \quad (5)$$

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- ارزیابی ساختاری جاذب کامپوزیتی

به منظور ارزیابی گروه‌های عاملی موجود در ساختار جاذب، آنالیز FTIR در سه مرحله زیر انجام شد:

- **مرحله اول (دولومیت اولیه):**

طیف حاصل از نمونه‌ی دولومیت اولیه در شکل (۱-الف) نشان داده شده است. همان طوری که مشاهده می‌شود جذب شدید در عدد موج  $1412 \text{ cm}^{-1}$  و جذب نسبتاً قوی در عدد موج  $872 \text{ cm}^{-1}$  که در همه‌ی نمونه‌های طبیعی دولومیت دیده می‌شود مربوط به گروه کربنات است. ترکیبات دیگر دولومیت در عدد موج‌های  $740 \text{ cm}^{-1}$  و  $350 \text{ cm}^{-1}$  خود را نشان داده‌اند که مربوط به گروه سولفات هستند.

- **مرحله دوم (دولومیت کلسینه):**

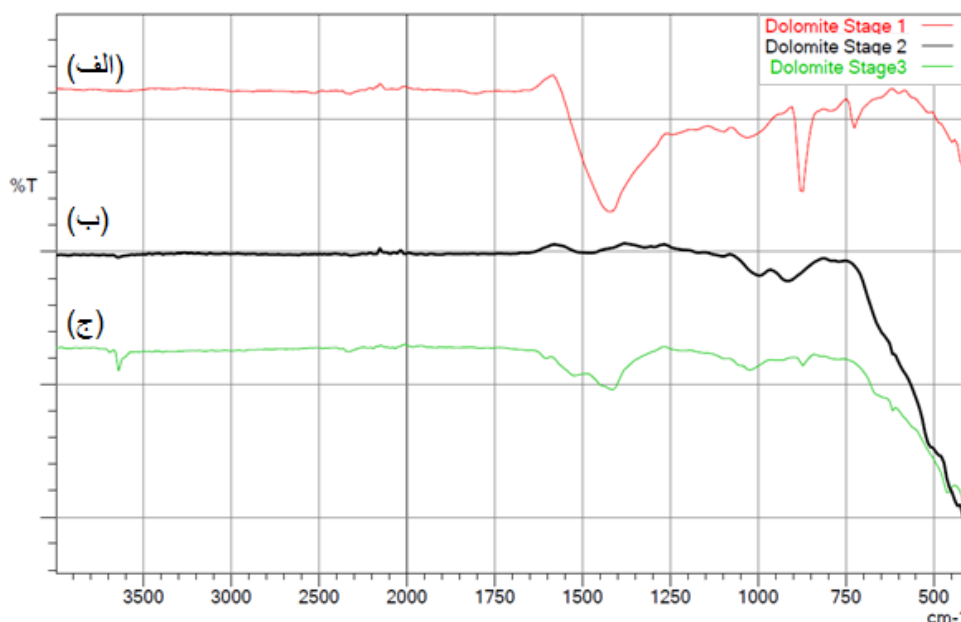
طیف حاصل از نمونه‌ی دولومیت پس از حرارت دهی در کوره، در شکل (۱-ب) نشان داده شده است. همان طوری که مشاهده می‌شود در کوره با دمای  $900^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد، تمامی گروه‌های عاملی دولومیت به خصوص گروه‌های عاملی کربنات از بین رفته و طیف حاصل هیچ جذب قدرتمندی را در عدد موج  $1400 \text{ cm}^{-1}$  تا  $4000 \text{ cm}^{-1}$  نشان نمی‌دهد؛ این موضوع نشان می‌دهد که فرآیند کلسیناسیون دولومیت به خوبی صورت گرفته است.

- **مرحله سوم (دولومیت پس از فرآوری با کیتوسان و گرافن اکساید):**

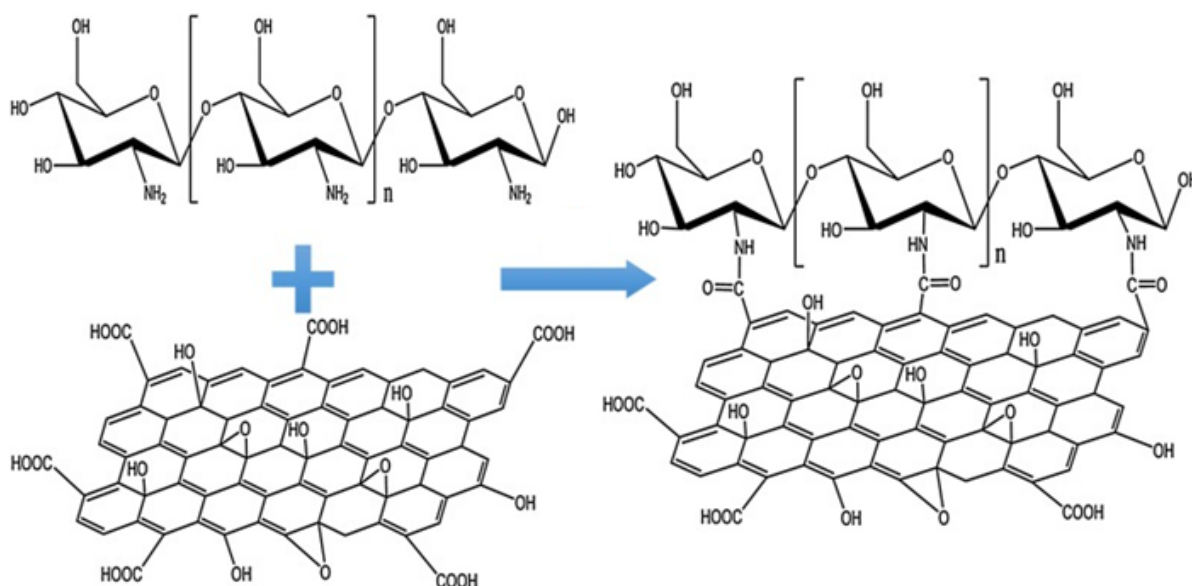
پس از کامپوزیت کردن دولومیت با کیتوسان و گرافن اکساید، طیف FTIR حاصل در شکل (۱-ج) نشان داده شده است. همان طوری که مشاهده می‌شود در مقایسه با طیف FTIR نمونه دولومیت کلسینه شده، طیف FTIR نمونه کامپوزیتی حاوی تعدادی پیک جذبی است. جذب در عدد موج  $3650 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوندهای گروه‌های هیدروکسیل (OH) و آمید ( $\text{NH}_3$ ) است. جذب قوی در عدد موج  $1400 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند (C=O) از گروه عاملی کربوکسیل است. جذب نسبتاً ضعیف در محدوده  $1000 \text{ cm}^{-1}$  تا  $1050 \text{ cm}^{-1}$  و  $850 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند C-O گروه عاملی کربونیل است. حضور این گروه‌های عاملی نشان می‌دهد دولومیت به خوبی به وسیله گروه‌های عاملی اکسیژن دار عامل دار شده است و می‌تواند به عنوان جاذب رنگ‌های کاتیونی مانند متیلن بلو مورد استفاده قرار گیرد.

گرافن اکساید و کیتوسان طی فرآیند مخلوط شدن با همزن مغناطیسی و پس از آن قرار گرفتن در دمای  $90^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد بر سطح دولومیت با یکدیگر پیوند برقرار می‌کنند که در شکل ۲ چگونگی این اتصال نشان داده شده است [۴۹].



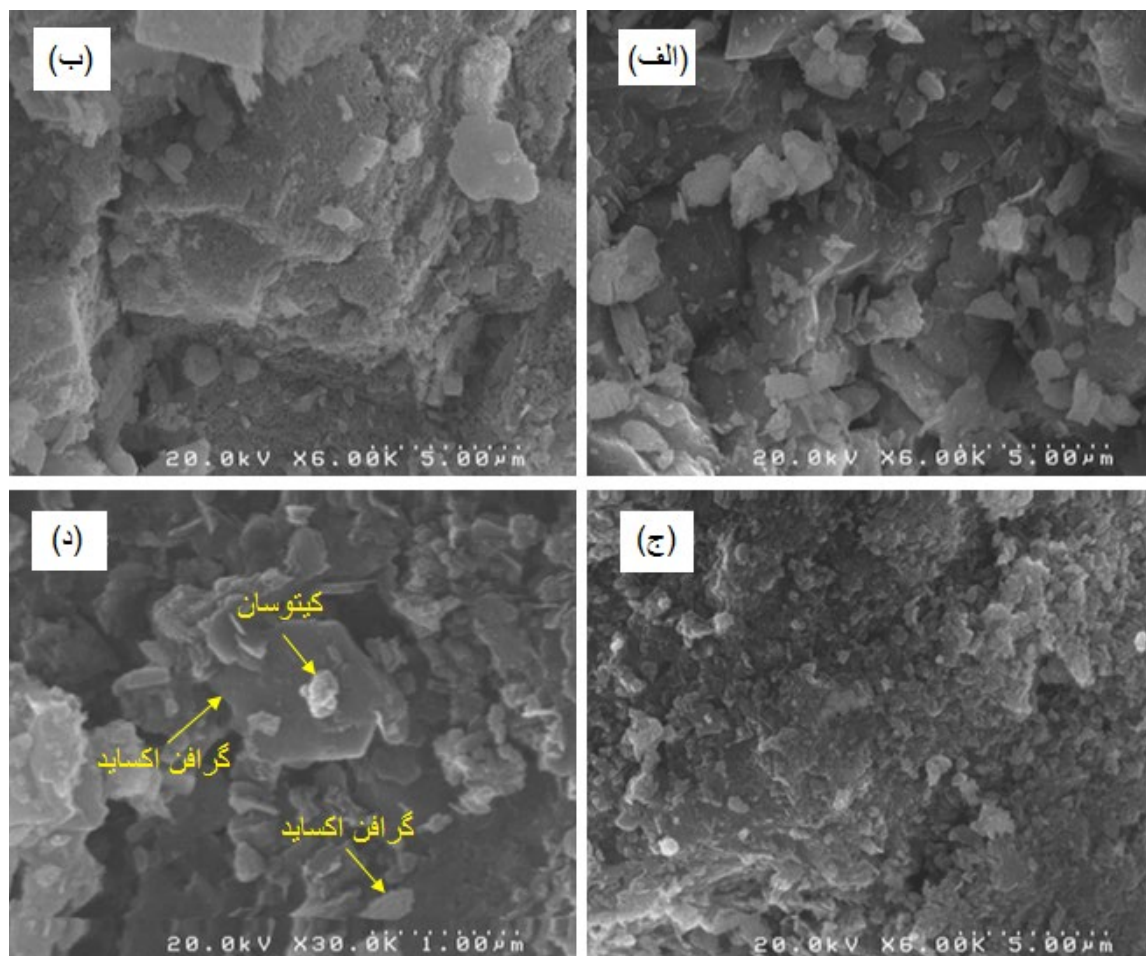


شکل ۱- طیف FTIR (الف) پودر دولومیت اولیه، (ب) دولومیت کلسینه، (ج) دولومیت پس از فرآوری با کیتوسان و گرافن اکساید



شکل ۲- اتصال کیتوسان و گرافن اکساید [۴۹]

تصاویر FESEM سه نمونه دولومیت اولیه، دولومیت کلسینه (بعد از حرارت دهی در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد) و دولومیت فرآوری شده با کیتوسان و گرافن اکساید در شکل ۳ نشان داده شده است. مقایسه شکل‌های (۳-الف) و (۳-ب) نشان می‌دهد که پس از کلسیناسیون و خروج گاز دی‌اکسید کربن از ساختار دولومیت، تخلخل ساختار افزایش یافته است. همان‌طوری که در شکل (۳-ب) مشاهده می‌شود پس از حرارت دهی حفرات ریزی در ساختار دولومیت ایجاد شده است که نشان دهنده افزایش تخلخل دولومیت است. همان‌طوری که در شکل (۳-ج و د) مشاهده می‌شود جاذب کامپوزیتی ساختاری ناهمگن دارد و ذرات کیتوسان و ورقه‌های گرافن اکساید بر سطح دولومیت مشاهده می‌شود که به‌وسیله فلش در شکل (۳-د) نشان داده شده است.



شکل ۳- تصاویر FESEM (الف) دولومیت اولیه، (ب) دولومیت کلسینه و (ج و د) دولومیت کامپوزیتی فرآوری شده با کیتوسان و گرافن اکساید (با دو بزرگنمایی مختلف)

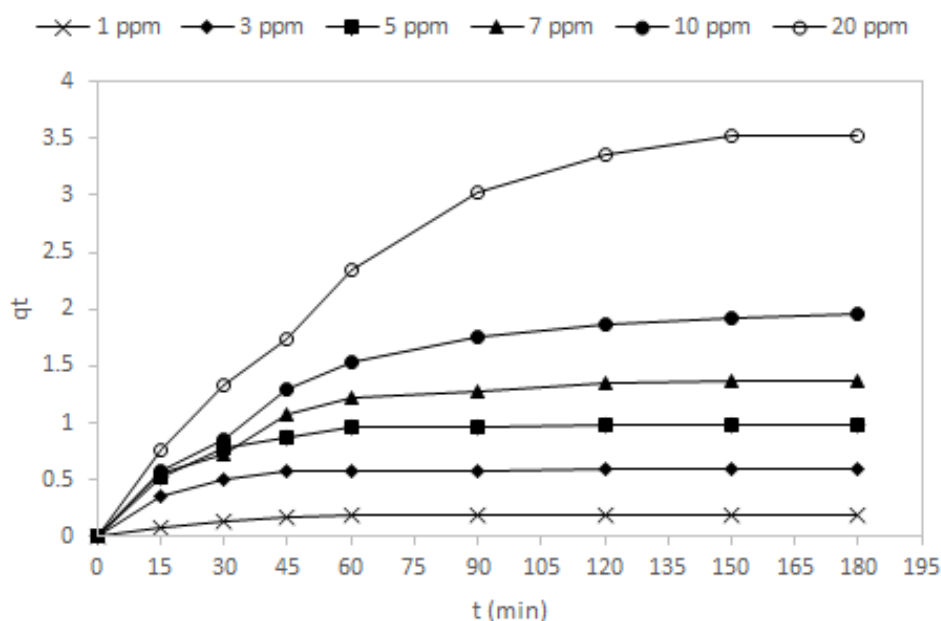
نتایج آنالیز BET سه نمونه دولومیت اولیه، دولومیت کلسینه و دولومیت فرآوری شده با کیتوسان و گرافن اکساید در جدول ۱ ارائه شده است. همان طوری که مشاهده می شود در مقایسه با دولومیت اولیه، سطح ویژه، حجم حفرات (تخلخل) و میانگین قطر حفرات دولومیت کلسینه و دولومیت کامپوزیتی به میزان قابل توجهی افزایش یافته است. کاهش حجم حفرات و میانگین قطر حفرات دولومیت کامپوزیتی نسبت به دولومیت کلسینه، می تواند به علت پوشش دهی سطح دولومیت کلسینه توسط کیتوسان و گرافن اکساید و اشغال بخشی از حجم حفرات باشد.

جدول ۱- نتایج آنالیز BET سه نمونه دولومیت اولیه، دولومیت کلسینه و دولومیت کامپوزیتی

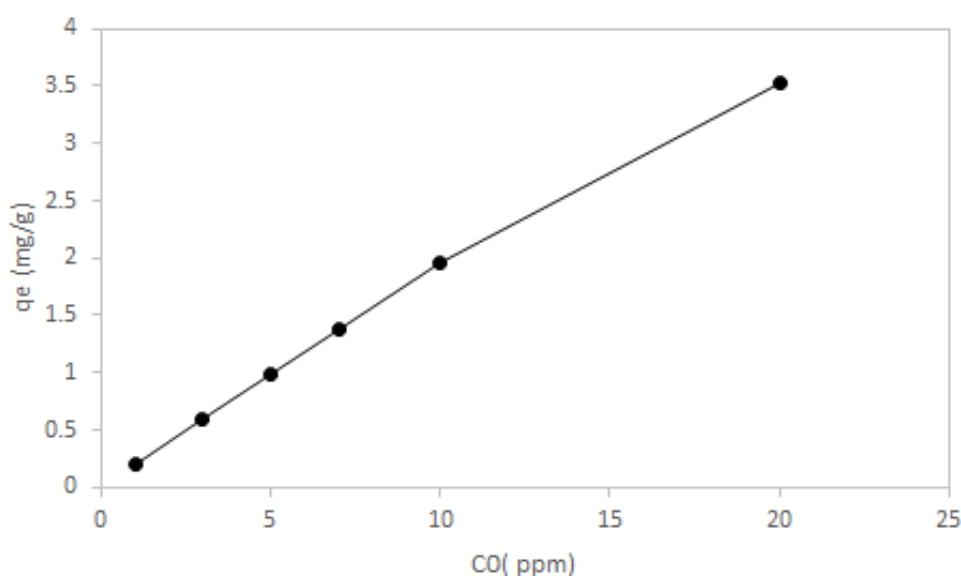
نمونه‌ها	سطح ویژه ( $m^2/g$ )	حجم حفرات ( $cm^3/g$ )	میانگین قطر حفرات ( $\text{\AA}$ )
دولومیت اولیه	۰/۶۱	۰/۰۰۸	۵۰/۴۳
دولومیت کلسینه	۱۲/۸۷	۰/۰۶۱	۱۷۰/۱۲
دولومیت کامپوزیتی	۱۱/۶۵	۰/۰۴۷	۱۱۲/۳۴

### ۳-۲- ارزیابی عملکرد جاذب کامپوزیتی

تأثیر زمان تماس بر ظرفیت جذب جاذب کامپوزیتی در شکل ۴ نشان داده شده است. همان طوری که مشاهده می شود با گذشت زمان و انجام فرآیند جذب سطحی، غلظت متیلن بلو در محلول ها کاهش یافته و در نهایت به یک مقدار ثابت تعادلی رسیده است. تأثیر غلظت اولیه محلول بر ظرفیت جذب سطحی تعادلی جاذب کامپوزیتی در شکل ۵ نشان داده شده است. همان طوری که مشاهده می شود با افزایش غلظت اولیه محلول ها، میزان ظرفیت جذب تعادلی افزایش یافته است که این افزایش می تواند به دلیل افزایش امکان برخورد و جذب رنگ بر مکان های فعال موجود بر سطح جاذب کامپوزیتی در غلظت های بالاتر باشد. همچنین با افزایش غلظت رنگ، نیرو محرکه نفوذ رنگ به درون ساختار متخلخل جاذب کامپوزیتی افزایش می یابد و در نتیجه میزان ظرفیت جذب تعادلی افزایش یافته است [۴۵].

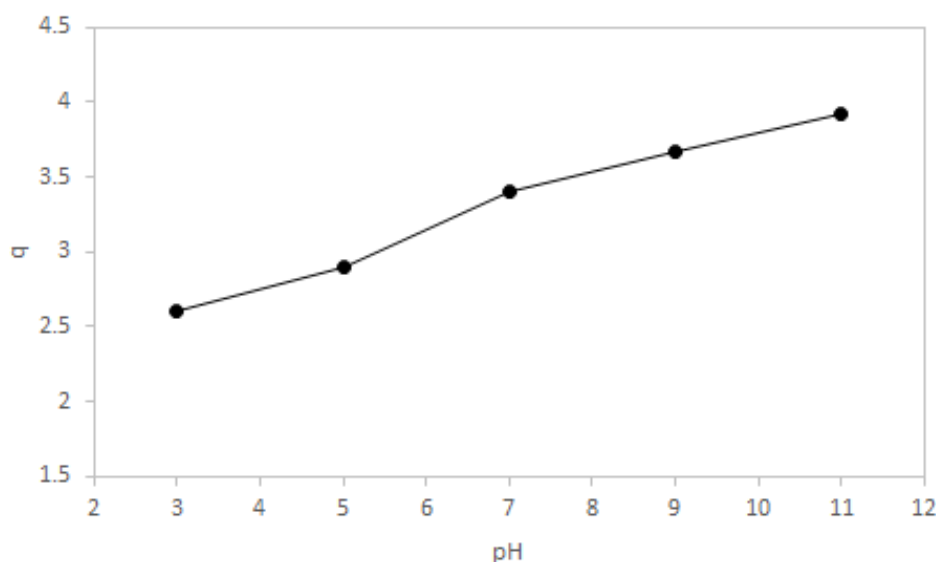


شکل ۴- تأثیر زمان تماس بر ظرفیت جذب متیلن بلو بر جاذب کامپوزیتی در غلظت های مختلف



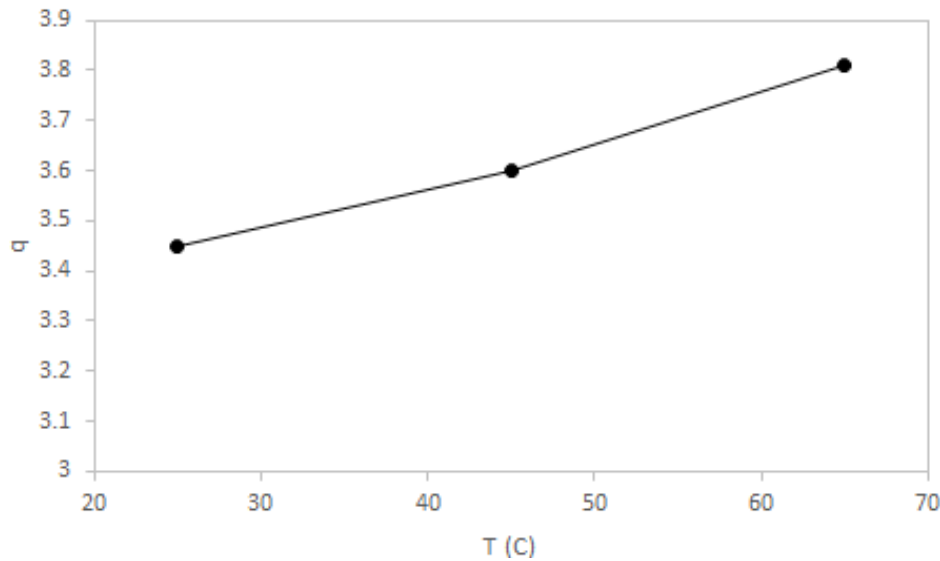
شکل ۵- تأثیر غلظت اولیه محلول بر ظرفیت جذب سطحی تعادلی جاذب کامپوزیتی

شکل ۶ تأثیر pH بر ظرفیت جذب سطحی جاذب کامپوزیتی بر پایه دولومیت را نشان می‌دهد. همان‌طوری که مشاهده می‌شود با افزایش pH و قلیایی شدن محلول، ظرفیت جذب متیلن‌بلو به‌عنوان یک رنگ کاتیونی توسط جاذب کامپوزیتی افزایش پیدا کرده است. مکانیسم جذب متیلن‌بلو بر سطح جاذب کامپوزیتی به‌صورت برقراری پیوند بین گروه‌های عاملی هیدروکسیل و کربوکسیل موجود در ساختار کیتوسان و گرافن اکساید با بار منفی با بخش کاتیونی رنگ متیلن‌بلو با بار مثبت است. از طرفی ساختار مولکولی کیتوسان دارای گروه‌های عاملی آمینی  $\text{NH}_2$  است که این گروه‌های عاملی در محیط اسیدی با گرفتن  $\text{H}^+$  به یون  $\text{NH}_3^+$  تبدیل می‌شود و باعث ایجاد دافعه با بخش کاتیونی رنگ متیلن‌بلو می‌شود. بنابراین هرچه pH محلول افزایش پیدا می‌کند و محیط قلیایی‌تر می‌شود، یون  $\text{NH}_3^+$  کمتری تولید می‌شود و دافعه کمتر شده و جذب سطحی بهتر صورت می‌گیرد. در نتیجه با افزایش pH و قلیایی شدن محلول، ظرفیت جذب متیلن‌بلو بر سطح جاذب کامپوزیتی افزایش می‌یابد. از طرفی در pH های اسیدی، یون های  $\text{H}^+$  و رنگ کاتیونی متیلن‌بلو برای جذب بر مکان‌های فعال موجود بر سطح جاذب کامپوزیتی با هم رقابت می‌کنند و میزان جذب متیلن‌بلو کاهش می‌یابد. در نتیجه با افزایش pH، میزان جذب متیلن‌بلو افزایش می‌یابد [۵۰].



شکل ۶- تأثیر pH بر ظرفیت جذب سطحی جاذب کامپوزیتی (غلظت محلول: ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر)

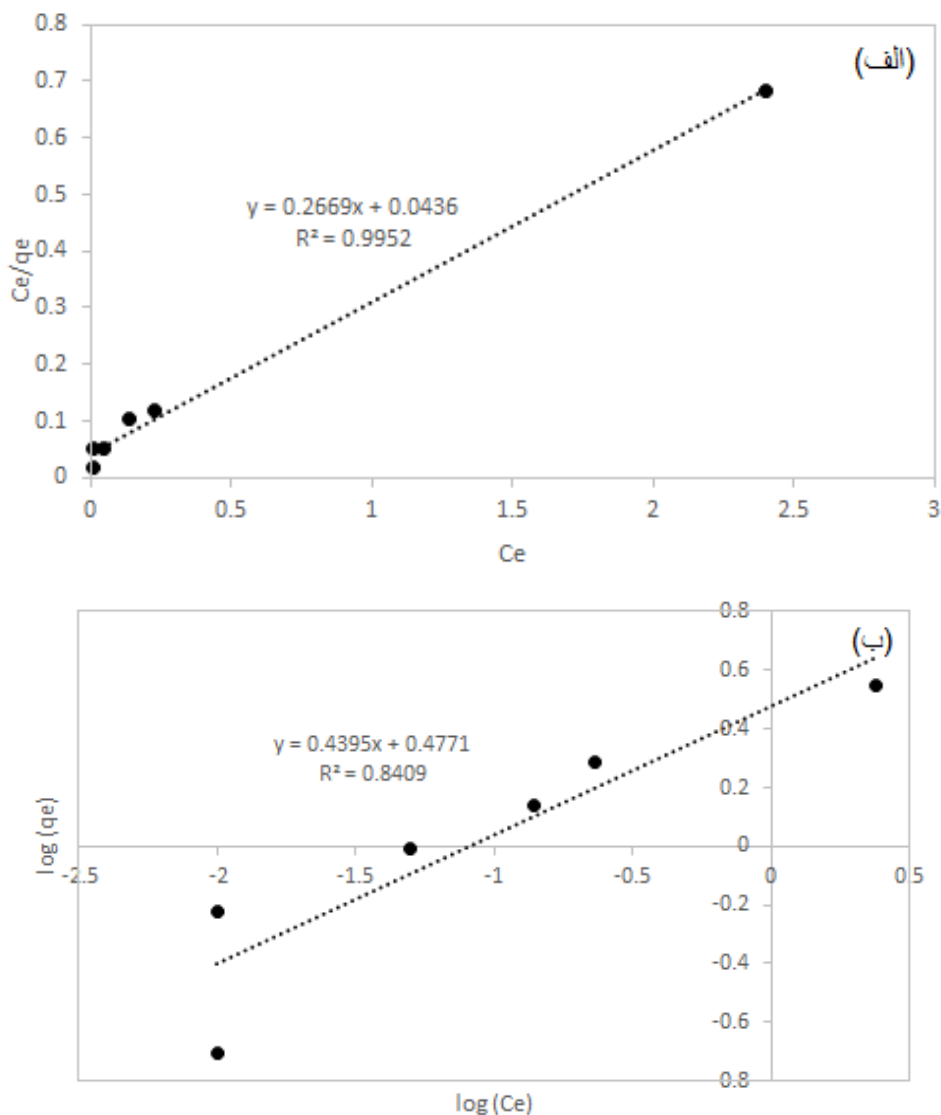
شکل ۷ تأثیر دما بر ظرفیت جذب سطحی جاذب کامپوزیتی را نشان می‌دهد. همان‌طوری که مشاهده می‌شود با افزایش دما، ظرفیت جذب افزایش یافته است. زیرا با افزایش دما، ویسکوزیته محلول کاهش یافته و در نتیجه ضریب نفوذ متیلن‌بلو برای ورود به حفرات جاذب و برهم‌کنش با مکان‌های فعال جاذب (گروه‌های عاملی اسیدی هیدروکسیل و کربوکسیل) افزایش می‌یابد و در نتیجه جاذب در دمای بالاتر عملکرد بهتری دارد. همچنین، در دمای بالاتر، مولکول‌های متیلن‌بلو بیشتری می‌توانند انرژی کافی برای تعامل با مکان‌های فعال جاذب را به دست آورند [۵۱، ۵۲].



شکل ۷- تأثیر دما بر ظرفیت جذب سطحی جاذب کامپوزیتی (غلظت محلول: ۲۰ میلی گرم بر لیتر)

نمودار ایزوترم‌های لانگمویر و فرندلیچ بر اساس داده‌های جذب سطحی به دست آمده، مطابق شکل ۸ رسم شده است. جدول ۲ پارامترهای ایزوترم‌های لانگمویر و فرندلیچ را نشان می‌دهد. همان طوری که مشاهده می‌شود بر اساس ضرایب همبستگی ( $R^2$ ) به دست آمده، ایزوترم لانگمویر با داده‌های جذب سطحی به خوبی مطابقت دارد. بر اساس ایزوترم لانگمویر، حداکثر ظرفیت جذب تک لایه متیلن بلو بر سطح جاذب کامپوزیتی برابر با  $3/746$  میلی گرم بر گرم به دست آمده است. مقدار پارامتر تعادلی ( $R_L$ ) برابر با  $0/008$  به دست آمده است که نشان می‌دهد ایزوترم لانگمویر برای توصیف رفتار جذب سطحی متیلن بلو بر سطح جاذب کامپوزیتی مطلوب است. بر اساس ایزوترم فرندلیچ، مقدار ( $K_F$ ) به دست آمده ( $2/999$ ) بزرگ است که نشان می‌دهد جذب سطحی متیلن بلو بر سطح جاذب کامپوزیتی در شرایط مورد مطالعه مطلوب است. از طرفی مقدار  $n$  بزرگ‌تر از یک به دست آمده است ( $2/275$ ) که نشان می‌دهد متیلن بلو تمایل زیادی به جذب بر سطح جاذب دولومیت کامپوزیتی دارد [۵۳، ۵۴].

به منظور مقایسه بهتر، آزمایش‌های جذب سطحی متیلن بلو بر سطح دو نمونه دولومیت اولیه و دولومیت کلسینه نیز انجام شد. حداکثر ظرفیت جذب تک لایه متیلن بلو بر سطح دولومیت اولیه و دولومیت کلسینه برابر با  $0/87$  و  $1/35$  میلی گرم بر گرم به دست آمد. همان طوری که مشاهده می‌شود در مقایسه با جاذب دولومیت کامپوزیتی (با حداکثر ظرفیت جذب تک لایه متیلن بلو برابر با  $3/746$  میلی گرم بر گرم)، دولومیت اولیه و دولومیت کلسینه عملکرد مطلوبی در جذب رنگ متیلن بلو به عنوان یک رنگ کاتیونی ندارند. اگرچه بر اساس جدول (۱)، سطح ویژه و حجم حفرات دولومیت کلسینه تا حدودی بیشتر از دولومیت کامپوزیتی است اما از آنجایی که دولومیت کامپوزیتی حاوی گروه‌های عاملی اسیدی (با بار منفی) است (بر اساس شکل ۱)، عملکرد بهتری در جذب متیلن بلو به عنوان یک رنگ کاتیونی (با بار مثبت) دارد. همان طوری که در مقالات اشاره شده است دولومیت کلسینه، برای جذب رنگ‌های آنیونی مناسب‌تر است [۲۷، ۲۸].

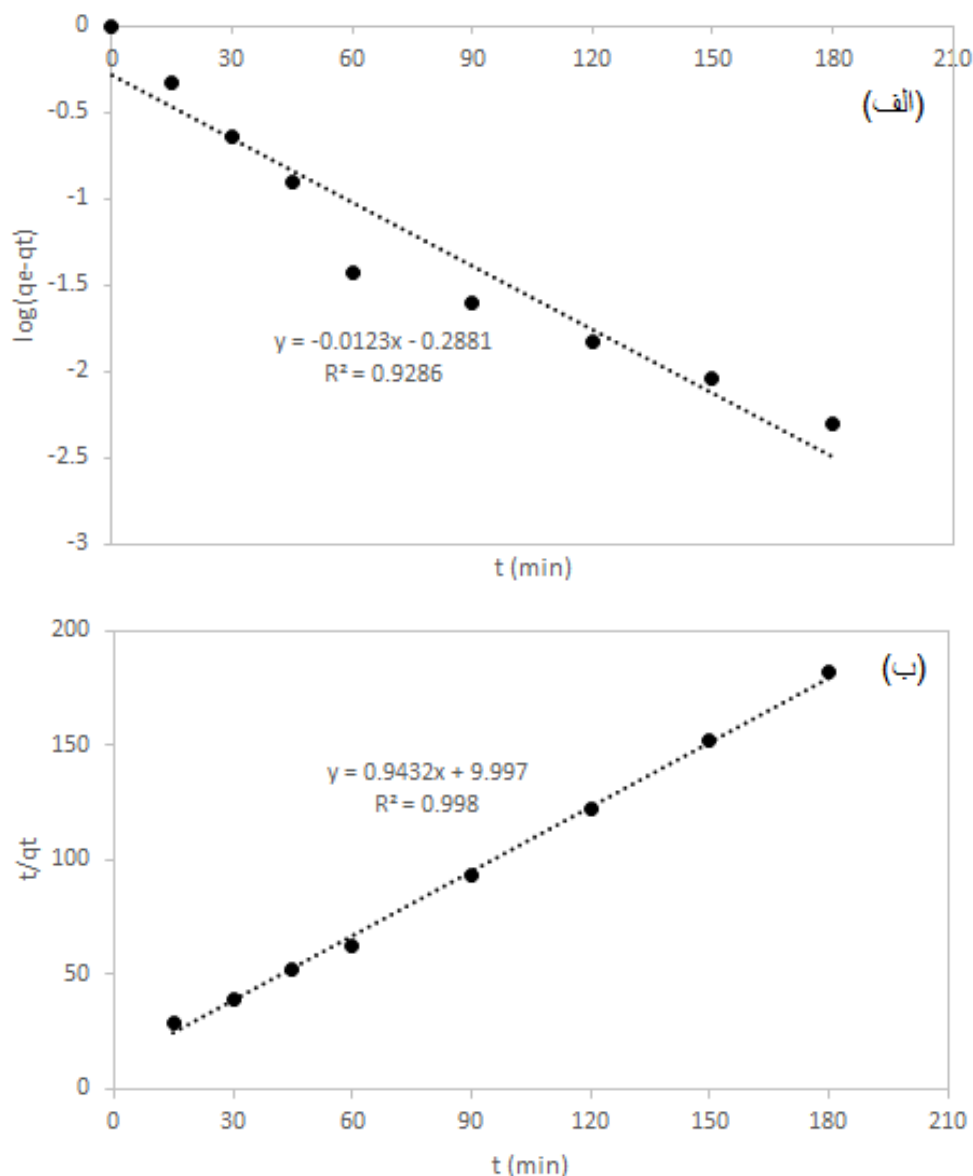


شکل ۸- نمودار ایزوترم‌های لانگمویر و (ب) فرندلیچ

جدول ۲- پارامترهای ایزوترم‌های لانگمویر و فرندلیچ برای جذب متیلن بلو روی جاذب کامپوزیتی

فرندلیچ			لانگمویر			
$R^2$	$n$	$K_F$	$R^2$	$R_L$	$K_L$	$q_{max}$
۰/۸۴۱	۲/۲۷۵	۲/۹۹۹	۰/۹۹۵	۰/۰۰۸	۶/۱۲۱	۳/۷۴۶

شکل ۹ نمودار مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم را نشان می‌دهد. همچنین، پارامترهای مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم در جدول ۳ ارائه شده است. همان‌طوری که مشاهده می‌شود ضریب همبستگی ( $R^2$ ) مربوط به مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم بیشتر از ضریب همبستگی مدل سینتیکی شبه مرتبه اول است که نشان دهنده این است که جذب متیلن بلو بر سطح جاذب کامپوزیتی به صورت شیمیایی انجام شده است [۵۲، ۵۵].



شکل ۹- نمودار مدل های سینتیکی شبه (الف) مرتبه اول و (ب) مرتبه دوم (غلظت محلول: ۵ میلی گرم بر لیتر)

جدول ۳- پارامترهای مدل های سینتیکی، برای جذب متیلن بلو روی جاذب کامپوزیتی

مدل سینتیکی مرتبه دوم			مدل سینتیکی مرتبه اول			غلظت (میلی گرم بر لیتر)
$R^2$	$K_2$	$q_m$	$R^2$	$K_1$	$q_m$	
۰/۹۹۸	۰/۰۸۸	۱/۰۶۰	۰/۹۲۸	۰/۰۲۸	۰/۹۷۲	۵

### ۶- نتیجه گیری

در این پژوهش، یک جاذب کامپوزیتی جدید بر پایه کانی دولومیت، پوشش دهی شده با کیتوسان و گرافن اکساید ساخته شد و عملکرد این جاذب در حذف رنگ کاتیونی متیلن بلو از آب مورد بررسی قرار گرفت. تأثیر غلظت اولیه رنگ، pH و دما بر میزان ظرفیت جذب جاذب کامپوزیتی در حذف رنگ کاتیونی متیلن بلو بررسی شد. نتایج

به دست آمده به وسیله ایزوترم‌های فرندلیچ و لانگمویر و همچنین مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم مورد تحلیل و بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از آزمایش‌های جذب سطحی نشان داد جاذب کامپوزیتی برای حذف رنگ کاتیونی متیلن بلو، از ایزوترم جذب لانگمویر و همچنین مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند. بر اساس ایزوترم لانگمویر، حداکثر ظرفیت جذب تک لایه متیلن بلو بر سطح جاذب کامپوزیتی برابر با  $3/746$  میلی گرم بر گرم به دست آمد. با توجه به لزوم توسعه جاذب‌های جدید با ظرفیت جذب بالا از کانی‌های معدنی، نتایج حاصل از این تحقیق نشان می‌دهد دولومیت به عنوان یک کانی معدنی ارزان قیمت و در دسترس، می‌تواند به طور مؤثری به عنوان جاذب رنگ و همچنین در بسیاری کاربردهای تصفیه آب و پساب مورد استفاده قرار گیرد. البته برای کشف قابلیت‌ها و کاربردهای گسترده دولومیت، لازم است تحقیقات بیشتری در زمینه فرآوری دولومیت به روش‌های گوناگون به منظور افزایش ظرفیت جذب آن انجام شود.

#### ۷- منابع

- [1] D. Lan, H. Zhu, J. Zhang, S. Li, Q. Chen, C. Wang, T. Wu, M. Xu, "Adsorptive removal of organic dyes via porous materials for wastewater treatment in recent decades: A review on species, mechanisms and perspectives", *Chemosphere*, 293. 133464, 2022
- [2] R. Al-Tohamy, S.S. Ali, F. Li, K.M. Okasha, Y.A.G. Mahmoud, T. Elsamahy, H. Jiao, Y. Fu, J. Sun, "A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 231. 113160, 2022
- [3] F. Behdarvand, E. Valamohammadi, M.A. Tofighy, T. Mohammadi, "Polyvinyl alcohol/polyethersulfone thin-film nanocomposite membranes with carbon nanomaterials incorporated in substrate for water treatment", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9. 104650, 2021
- [4] E. Abdollahi, A. Heidari, T. Mohammadi, A.A. Asadi, M.A. Tofighy, "Application of Mg-Al LDH nanoparticles to enhance flux, hydrophilicity and antifouling properties of PVDF ultrafiltration membrane: Experimental and modeling studies", *Separation and Purification Technology*, 257. 117931, 2021
- [5] M.A. Tofighy, T. Mohammadi, "Functional charcoal based nanomaterial with excellent colloidal property for fabrication of polyethersulfone ultrafiltration membrane with improved flux and fouling resistance", *Materials Chemistry and Physics*, 285. 126167, 2022
- [6] I. Tavakol, S. Hadadpour, Z. Shabani, M.A. Tofighy, T. Mohammadi, S. Sahebi, "Synthesis of novel thin film composite (TFC) forward osmosis (FO) membranes incorporated with carboxylated carbon nanofibers (CNFs)", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8. 104614, 2020
- [7] F. Mashkoor, A. Nasar, "Magsorbents: Potential candidates in wastewater treatment technology – A review on the removal of methylene blue dye", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 500. 166408, 2020
- [8] M.T. Yagub, T.K. Sen, S. Afroze, H.M. Ang, "Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review", *Advances in colloid and interface science*, 209. pp. 172-184, 2014
- [9] M.F. Chowdhury, S. Khandaker, F. Sarker, A. Islam, M.T. Rahman, M.R. Awual, "Current treatment technologies and mechanisms for removal of indigo carmine dyes from wastewater: A review", *Journal of Molecular Liquids*, 318. 114061, 2020
- [10] Y. Zhou, J. Lu, Y. Zhou, Y. Liu, "Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: a review", *Environmental pollution*, 252. pp. 352-365, 2019



- [11] K.B. Tan, M. Vakili, B.A. Horri, P.E. Poh, A.Z. Abdullah, B. Salamatinia, "Adsorption of dyes by nanomaterials: recent developments and adsorption mechanisms", *Separation and Purification Technology*, 150. pp. 229-242, 2015
- [12] S. Tahazadeh, T. Mohammadi, M.A. Tofighy, S. Khanlari, H. Karimi, H.B.M. Emrooz, "Development of cellulose acetate/metal-organic framework derived porous carbon adsorptive membrane for dye removal applications", *Journal of Membrane Science*, 638. 119692, 2021
- [13] C.X.-H. Su, L.W. Low, T.T. Teng, Y.S. Wong, "Combination and hybridisation of treatments in dye wastewater treatment: A review", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4. pp. 3618-3631, 2016
- [14] T.A. Nguyen, R.-S. Juang, "Treatment of waters and wastewaters containing sulfur dyes: A review", *Chemical Engineering Journal*, 219. pp. 109-117, 2013
- [15] Z. Liu, T.A. Khan, M.A. Islam, U. Tabrez, "A review on the treatment of dyes in printing and dyeing wastewater by plant biomass carbon", *Bioresource Technology*, 354. 127168, 2022
- [16] M. Ahmadzadeh Tofighy, T. Mohammadi, "Methylene blue adsorption onto granular activated carbon prepared from Harmal seeds residue", *Desalination and Water Treatment*, 52. pp. 2643-2653, 2014
- [17] H. Zhang, W. Liu, C. Han, D. Wei, "Intensify dodecylamine adsorption on magnesite and dolomite surfaces by monohydric alcohols", *Applied Surface Science*, 444. pp. 729-738, 2018
- [18] M. Mohammadi, A. Ghaemi, M. Torab-Mostaedi, M. Asadollahzadeh, A. Hemmati, "Adsorption of cadmium (II) and nickel (II) on dolomite powder", *Desalination and Water Treatment*, 53. pp. 149-157, 2015
- [19] M.A.M. Salleh, D.K. Mahmoud, W.A.W.A. Karim, A. Idris, "Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review", *Desalination*, 280. pp. 1-13, 2011
- [20] A. Takhtkouseh, "Removal of lead from aqueous solutions by dolomite wastes", in, M. Sc. Thesis, Dept. of Civil Eng., Isfahan University of Tech., Isfahan. In ..., 2008.
- [21] J. Warren, "Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations", *Earth-Science Reviews*, 52. pp. 1-81, 2000
- [22] A.B. Albadarin, C. Mangwandi, H. Ala'a, G.M. Walker, S.J. Allen, M.N. Ahmad, "Kinetic and thermodynamics of chromium ions adsorption onto low-cost dolomite adsorbent", *Chemical engineering journal*, 179. pp. 193-202, 2012
- [23] E. Pehlivan, A.M. Özkan, S. Dinç, Ş. Parlayici, "Adsorption of Cu<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> ion on dolomite powder", *Journal of Hazardous Materials*, 167. pp. 1044-1049, 2009
- [24] C. Mangwandi, A.B. Albadarin, Y. Glocheux, G.M. Walker, "Removal of ortho-phosphate from aqueous solution by adsorption onto dolomite", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2. pp. 1123-1130, 2014
- [25] A. Ghaemi, M. Torab-Mostaedi, M. Ghannadi-Maragheh, "Characterizations of strontium (II) and barium (II) adsorption from aqueous solutions using dolomite powder", *Journal of hazardous materials*, 190. pp. 916-921, 2011
- [26] G. Walker, L. Hansen, J.-A. Hanna, S. Allen, "Kinetics of a reactive dye adsorption onto dolomitic sorbents", *Water Research*, 37. pp. 2081-2089, 2003
- [27] S. Ziane, F. Bessaha, K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa, "Single and binary adsorption of reactive black 5 and Congo red on modified dolomite: Performance and mechanism", *Journal of Molecular Liquids*, 249. pp. 1245-1253, 2018
- [28] F. Boucif, K. Marouf-Khelifa, I. Batonneau-Gener, J. Schott, A. Khelifa, "Preparation, characterisation of thermally treated Algerian dolomite powders and application to azo-dye adsorption", *Powder Technology*, 201. pp. 277-282, 2010

- [29] A.C. Sadiq, A. Olasupo, W.S.W. Ngah, N.Y. Rahim, F.B.M. Suah, "A decade development in the application of chitosan-based materials for dye adsorption: A short review", *International Journal of Biological Macromolecules*, 191. pp. 1151-1163, 2021
- [30] T. Saeed, A. Naeem, I.U. Din, M. Farooq, I.W. Khan, M. Hamayun, T. Malik, "Synthesis of chitosan composite of metal-organic framework for the adsorption of dyes; kinetic and thermodynamic approach", *Journal of Hazardous Materials*, 427. 127902, 2022
- [31] X. Zhao, X. Wang, T. Lou, "Simultaneous adsorption for cationic and anionic dyes using chitosan/electrospun sodium alginate nanofiber composite sponges", *Carbohydrate Polymers*, 276. 118728, 2022
- [32] M.T. Alsamman, J. Sánchez, "Recent advances on hydrogels based on chitosan and alginate for the adsorption of dyes and metal ions from water", *Arabian Journal of Chemistry*, 14. 103455, 2021
- [33] S. Zarghami, M.A. Tofighy, T. Mohammadi, "Adsorption of zinc and lead ions from aqueous solutions using chitosan/polyvinyl alcohol membrane incorporated via acid-functionalized carbon nanotubes", *Journal of Dispersion Science and Technology*, 36. pp. 1793-1798, 2015
- [34] C. Osagie, A. Othmani, S. Ghosh, A. Malloum, Z.K. Esfahani, S. Ahmadi, "Dyes adsorption from aqueous media through the nanotechnology: A review", *Journal of Materials Research and Technology*, 14. pp. 2195-2218, 2021
- [35] T. Mohammadi, M.A. Tofighy, A. Pak, "Synthesis of carbon nanotubes on macroporous kaolin substrate via a new simple CVD method", *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 7. 2009.
- [36] D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, "The chemistry of graphene oxide", *Chemical society reviews*, 39. pp. 228-240, 2010
- [37] W. Yu, L. Sisi, Y. Haiyan, L. Jie, "Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: A review", *RSC advances*, 10. pp.15328-15345, 2020
- [38] G.Z. Kyzas, E.A. Deliyanni, K.A. Matis, "Graphene oxide and its application as an adsorbent for wastewater treatment.", *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 89. pp. 196-205, 2014
- [39] H. Yan, H. Yang, A. Li, R. Cheng, "pH-tunable surface charge of chitosan/graphene oxide composite adsorbent for efficient removal of multiple pollutants from water", *Chemical Engineering Journal*, 284. pp. 1397-1405, 2016
- [40] J.H. Chen, H.T. Xing, H.X. Guo, W. Weng, S.R. Hu, S.X. Li, Y.H. Huang, X. Sun, Z.B. Su, "Investigation on the adsorption properties of Cr (VI) ions on a novel graphene oxide (GO) based composite adsorbent", *Journal of Materials Chemistry A*, 2. pp. 12561-12570, 2014
- [41] W. Peng, H. Li, Y. Liu, S. Song, "A review on heavy metal ions adsorption from water by graphene oxide and its composites", *Journal of Molecular Liquids*, 230. p. 496-504, 2017
- [42] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J.W. Suk, J.R. Potts, R.S. Ruoff, "Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications", *Advanced materials*, 22. pp. 3906-3924, 2010
- [43] K. Sasaki, X. Qiu, Y. Hosomomi, S. Moriyama, T. Hirajima, "Effect of natural dolomite calcination temperature on sorption of borate onto calcined products", *Microporous and Mesoporous Materials*, 171. pp. 1-8, 2013
- [44] H. Britton, S. Gregg, G. Winsor, "The calcination of dolomite. Part I.—The kinetics of the thermal decomposition of calcite and of magnesite", *Transactions of the Faraday Society*, 48. 63-69, 1952
- [45] M.A. Tofighy, T. Mohammadi, "Adsorption of divalent heavy metal ions from water using carbon nanotube sheets", *Journal of hazardous materials*, 185. pp. 140-147, 2011
- [46] A. Stafiej, K. Pyrzynska, "Adsorption of heavy metal ions with carbon nanotubes", *Separation and purification technology*, 58. pp. 49-52, 2007

- [47] S. Lagergren, "Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe, Kungliga svenska vetenskapsakademiens". *Handlingar*, 24. pp. 1-39, 1898
- [48] Y.-S. Ho, G. McKay, "Pseudo-second order model for sorption processes", *Process biochemistry*, 34. pp. 451-465, 1999
- [49] K. Zhang, R. Hu, G. Fan, G. Li, "Graphene oxide/chitosan nanocomposite coated quartz crystal microbalance sensor for detection of amine vapors", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 243. pp. 721-730, 2017
- [50] Y. Zhao, G. Tian, X. Duan, X. Liang, J. Meng, J. Liang, "Environmental applications of diatomite minerals in removing heavy metals from water", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58. pp. 11638-11652, 2019
- [51] I. Tan, A. Ahmad, B. Hameed, "Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies", *Journal of hazardous materials*, 154. pp. 337-346, 2008
- [52] S. Figaro, J. Avril, F. Brouers, A. Ouensanga, S. Gaspard, "Adsorption studies of molasse's wastewaters on activated carbon: Modelling with a new fractal kinetic equation and evaluation of kinetic models", *Journal of hazardous materials*, 161. pp. 649-656, 2009
- [53] Z.-C. Di, J. Ding, X.-J. Peng, Y.-H. Li, Z.-K. Luan, J. Liang, "Chromium adsorption by aligned carbon nanotubes supported ceria nanoparticles", *Chemosphere*, 62. pp. 861-865, 2006
- [54] S. Yang, J. Li, D. Shao, J. Hu, X. Wang, "Adsorption of Ni (II) on oxidized multi-walled carbon nanotubes: effect of contact time, pH, foreign ions and PAA", *Journal of hazardous materials*, 166. pp. 109-116, 2009
- [55] M.H. Karaoğlu, M. Doğan, M. Alkan, "Kinetic analysis of reactive blue 221 adsorption on kaolinite", *Desalination*, 256. pp. 154-165, 2010