



Comparative Study of the Adsorption Efficiency of Carbon Nanotubes and Biochar in the Removal of Crystal Violet Dye from Aqueous Solution

Shahriar Mahdavi¹, Mohammad Taghi Mohajer^{2*}, Masome Naseri Tekieh³

1. Assoc. Prof., Dept. of Soil Science and Engineering, Faculty of Agriculture, Malayer University, Malayer, Iran (Corresponding Author) Sh.Mahdavi@malayeru.ac.ir
2. MSc. Student, Dept. of Soil Science and Engineering, Faculty of Agriculture, Malayer University, Malayer, Iran
3. Postdoctoral Researcher, Dept. of Soil Science and Engineering, Faculty of Agriculture, Malayer University, Malayer, Iran



<https://doi.org/10.22093/wwj.2025.550885.3517>

Original Paper

Abstract

Organic dyes such as Crystal Violet represent persistent and toxic pollutants in industrial wastewaters, underscoring the urgent need for efficient removal methods. This study investigates the performance of two adsorbents-carbon nanotubes and biochar-in removing Crystal Violet dye. FESEM and EDS analyses were employed to identify the morphology and chemical composition of the adsorbents. The average particle size was determined to be 26.32 nm for carbon nanotubes and 72.09 nm for high-purity biochar. Adsorption experiments were conducted under various conditions of adsorbent dosage, contact time, and temperature, and the optimum adsorbent dose and equilibrium time were determined to be 1 g/L and 90 min, respectively. Increasing the adsorbent dosage resulted in a decrease in specific adsorption capacity due to a reduced ratio of dye molecules to available active sites and particle agglomeration. Adsorption isotherm analysis revealed that the Freundlich model for carbon nanotubes and the Temkin model for biochar provided the best fit to the experimental data, and the extracted q_{max} values confirmed the high adsorption capability of both adsorbents, while pH showed no significant influence on the adsorption process. Kinetic and thermodynamic investigations indicated that adsorption was mainly governed by intraparticle diffusion, was spontaneous and endothermic in nature, and involved an increase in surface randomness, which was further supported by FESEM images and EDS analysis, confirming effective dye attachment on the adsorbent surfaces. The findings of this study demonstrate that both carbon nanotubes and biochar exhibit high potential for the removal of organic dyes, with the intraparticle diffusion mechanism playing a key role in the adsorption process. Moreover, the good agreement of the Freundlich and Temkin models with the experimental data indicates the heterogeneous nature of the adsorbent surfaces.

Keywords:

Carbon Nanotubes, Biochar; Crystal Violet, Adsorption, Kinetic Model, Adsorption Isotherm.



Received: Mar. 29, 2025

Revised: July 6, 2025

Accepted: July 25, 2025

To cite this article:

Mahdavi, Sh., Mohajer, M. T., Naseri Tekieh, M., 2025. Comparative study of the adsorption efficiency of carbon nanotubes and biochar in the removal of crystal violet dye from aqueous solution. *Water and Wastewater*, (In press).
<https://doi.org/10.22093/wwj.2025.550885.3517>.

Use your device to scan and read the article online



© The Author(s).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)



1. Introduction

Synthetic dyes are among the most widely used chemicals in the textile, leather, paper, pharmaceutical, and plastic industries. A significant fraction of these dyes is discharged into aquatic environments through industrial effluents, causing severe ecological and health-related concerns. Cationic dyes, such as Crystal Violet¹, are particularly problematic due to their high solubility, persistence, toxicity, and resistance to biodegradation. CV has been reported to induce mutagenic and carcinogenic effects, as well as inhibit photosynthetic activity in aquatic systems, even at low concentrations ([Mani and Bharagava, 2016](#); [Kolya and Kang, 2024](#)).

Among various physicochemical treatment methods, adsorption is considered one of the most effective and practical approaches for dye removal owing to its simplicity, high efficiency, operational flexibility, and absence of harmful by-products. The performance of adsorption-based processes strongly depends on the physicochemical properties of the adsorbent, including surface area, pore structure, surface functional groups, and surface energy heterogeneity.

Carbon-based materials such as carbon nanotubes² and biochar³ have attracted increasing attention as promising adsorbents for water and wastewater treatment. CNTs possess an extraordinary surface area, unique tubular nanostructures, and strong π - π interactions with aromatic dye molecules, making them highly effective adsorbents for organic pollutants ([Ahmaruzzaman et al., 2025](#); [Arora and Attri, 2020](#)). BC, on the other hand, is a low-cost, environmentally friendly, and sustainable adsorbent produced from biomass through pyrolysis, with abundant surface functional groups and porous structures ([Manyà et al., 2018](#)).

Despite numerous studies on dye adsorption using CNTs or BC individually, comparative investigations focusing on adsorption behavior, kinetics, isotherms, and thermodynamic characteristics of these two carbonaceous adsorbents under identical experimental conditions remain limited. Therefore, the present study aims to comparatively evaluate the adsorption performance of CNTs and BC for the removal of CV from aqueous solutions, with particular emphasis on adsorption mechanisms and controlling steps.

2. Materials and methods

CNTs and BC were employed as adsorbents in this study. The surface morphology and elemental composition of the adsorbents were systematically characterized using field emission scanning electron microscopy⁴ coupled with energy-dispersive X-ray spectroscopy⁵. The average particle sizes of CNTs and BC were estimated to be approximately 26.32 nm and 72.09 nm, respectively, indicating a considerably finer structure and higher surface accessibility for CNTs.

Batch adsorption experiments were carried out to evaluate the effects of key operational parameters, including adsorbent dosage (0.25-2 g/L), contact time (0-180 min), initial solution pH (3-11), temperature (298-318 °K), and initial dye concentration. The solution pH was adjusted using diluted hydrochloric acid or sodium hydroxide solutions. Following the adsorption process, the residual concentration of CV was determined using a UV-Vis spectrophotometer at the corresponding maximum absorption wavelength ([Yang et al., 2024](#)).

Adsorption kinetics were investigated using the pseudo-first-order, pseudo-second-order, and diffusion models. Equilibrium adsorption data were analyzed using the Langmuir, Freundlich, and Temkin isotherm models to elucidate adsorption behavior and surface heterogeneity. In addition, thermodynamic parameters, including Gibbs free energy change (ΔG°), enthalpy change (ΔH°), and entropy change (ΔS°), were calculated to determine the spontaneity, heat effects, and interfacial disorder associated with the adsorption process ([Lima et al., 2020](#)).

3. Results and discussion

FESEM images revealed that CNTs exhibited a highly entangled tubular network with a smooth surface, providing abundant adsorption sites and strong accessibility for dye molecules. In contrast, BC displayed a heterogeneous and irregular porous structure with relatively larger particle sizes. EDS analysis confirmed the dominance of carbon in both adsorbents and showed noticeable changes in surface elemental composition after adsorption, indicating successful attachment of CV molecules onto the adsorbent surfaces.

The effect of adsorbent dosage demonstrated that increasing the dosage led to a decrease in adsorption capacity (mg/g) for both CNTs and BC, although the overall removal efficiency

¹ Crystal Violet (CV)

² Carbon Nanotubes (CNTs)

³ Biochar (BC)

⁴ Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)

⁵ Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS)



increased. This phenomenon can be attributed to the aggregation of adsorbent particles and the reduction in the ratio of dye molecules to available active sites at higher dosages. An optimal adsorbent dosage of 1 g/L was selected for subsequent experiments.

Adsorption equilibrium was achieved within approximately 90 minutes for both adsorbents, suggesting a relatively rapid uptake of CV. The initial rapid adsorption stage was followed by a slower phase, which can be associated with diffusion and gradual occupation of less accessible adsorption sites.

The influence of solution pH in the range of 6 to 9 showed no significant variation in adsorption efficiency, indicating that the adsorption of CV onto CNTs and BC is relatively insensitive to pH changes in neutral to slightly alkaline conditions. This behavior suggests that electrostatic interactions are not the sole governing mechanism and that other interactions, such as π - π stacking and hydrophobic interactions, play important roles.

Kinetic modeling results revealed that the diffusion model provided the best fit to the experimental data for both adsorbents, as evidenced by higher correlation coefficients. This finding indicates that mass transfer resistance within the pores of the adsorbents is the rate-limiting step in the adsorption process. Similar observations have been reported in recent studies on dye adsorption using carbonaceous materials.

Isotherm analysis showed that the adsorption of CV onto CNTs followed the Freundlich model more closely, suggesting multilayer adsorption on a heterogeneous surface with non-uniform energy distribution. In contrast, the Temkin model provided a better fit for BC adsorption data, implying that adsorption heat decreases linearly with surface coverage due to adsorbent-adsorbate interactions. These differences can be attributed to variations in surface morphology, functional groups, and pore structures of the two adsorbents. Thermodynamic analysis demonstrated that the adsorption process for both CNTs and BC is spontaneous, as indicated by negative values of

ΔG° . Positive ΔH° values confirmed the endothermic nature of adsorption, suggesting enhanced dye uptake at higher temperatures. Moreover, positive ΔS° values reflected an increase in randomness at the solid-liquid interface during adsorption, which may result from the displacement of water molecules by dye ions.

Recent studies published in the *Water and Wastewater Journal* have also emphasized the importance of adsorption-based processes using carbonaceous materials for dye removal and highlighted the role of adsorption mechanisms in improving treatment efficiency.

4. Conclusion

This comparative study systematically evaluated the adsorption performance of CNTs and BC for the removal of CV from aqueous solutions. Both adsorbents demonstrated high adsorption efficiency and favorable interaction with dye molecules. CNTs exhibited superior adsorption behavior following the Freundlich isotherm, while BC adsorption was better described by the Temkin model, reflecting differences in surface heterogeneity and adsorption energy distribution.

Kinetic analysis revealed that diffusion governs the adsorption process for both materials, underscoring the importance of internal mass transfer resistance. Thermodynamic findings confirmed that the adsorption of CV is spontaneous, endothermic, and accompanied by increased disorder at the solid-solution interface.

Overall, the results suggest that both CNTs and BC are promising adsorbents for the removal of cationic dyes from contaminated water. Considering the sustainability and cost-effectiveness of BC alongside the high adsorption capacity of CNTs, these materials can play complementary roles in advanced wastewater treatment applications.





مطالعه مقایسه‌ای کارایی نانولوله‌های کربنی و زغال زیستی در حذف رنگ کریستال ویولت از محلول آبی

شهریار مهدوی^{۱*}، محمدتقی مهاجر^۲، معصومه ناصری تکیه^۳

۱- دانشیار، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران
(نویسنده مسئول) Sh.Mahdavi@malayeru.ac.ir

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران

۳- پژوهشگر پسادکتری، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران



<https://doi.org/10.22093/wwj.2025.550885.3517>

مقاله پژوهشی

چکیده

رنگ‌های آلی مانند کریستال ویولت از آلاینده‌های پایدار و سمی در پساب‌های صنعتی هستند که حذف آن‌ها از محیط زیست اهمیت زیادی دارد. در این پژوهش، عملکرد دو جاذب نانولوله‌های کربنی و زغال زیستی در حذف رنگ کریستال ویولت بررسی شد. برای شناسایی ساختار و ترکیب شیمیایی جاذب‌ها از آزمون‌های FESEM و EDS استفاده شد. میانگین اندازه ذرات برای نانولوله‌های کربنی ۳۲/۲۶ نانومتر و برای زغال زیستی ۷۲/۰۹ نانومتر با خلوص بالا به دست آمد. آزمایش‌های جذب در شرایط مختلف دوز جاذب، زمان تماس و دما انجام شد و دوز بهینه ۱ گرم در لیتر و زمان تعادل ۹۰ دقیقه تعیین شد. نتایج نشان داد با افزایش دوز جاذب، ظرفیت جذب ویژه کاهش می‌یابد که ناشی از کاهش نسبت مولکول‌های رنگ به سایت‌های فعال و تجمع ذرات است. بررسی ایزوترم‌های جذب نشان داد که مدل فروندلیچ برای نانولوله‌های کربنی و مدل تمکین برای زغال زیستی بیشترین انطباق را دارند. بر اساس پارامترهای ایزوترمی، حداکثر ظرفیت جذب (q_{max}) به ترتیب برای نانولوله کربنی و زغال زیستی از تحلیل مدل‌ها استخراج شد و نشان‌دهنده توانایی بالای هر دو جاذب در تثبیت مولکول‌های رنگ بود. پارامتر pH تأثیری در فرایند جذب نداشت. بررسی سینتیکی نشان داد مدل نفوذ درون‌ذره‌ای بهترین برازش را داشته و محدودیت انتقال جرم نقش مؤثری در فرایند جذب ایفا می‌کند. تحلیل پارامترهای ترمودینامیکی بیانگر گرماگیر و خودبه‌خودی بودن فرایند و افزایش بی‌نظمی سطحی بود. تصاویر FESEM و آنالیز EDS پس از جذب نیز نشان‌دهنده جذب مؤثر رنگ بر سطح جاذب‌ها بودند. نتایج این پژوهش نشان داد هر دو جاذب نانولوله کربنی و زغال زیستی توان بالایی در حذف رنگ‌های آلی دارند و مکانیسم نفوذ درون‌ذره‌ای نقش کلیدی در فرایند جذب ایفا می‌کند. همچنین تطابق قابل توجه مدل‌های فروندلیچ و تمکین با داده‌های تجربی نشان‌دهنده ماهیت ناهمگن سطوح جاذب‌ها است.

واژه‌های کلیدی:
نانولوله کربنی، زغال
زیستی، کریستال ویولت،
جذب سطحی، مدل
سینتیکی، ایزوترم جذب



دریافت: ۱۴۰۴/۱/۹

اصلاح: ۱۴۰۴/۴/۱۵

پذیرش: ۱۴۰۴/۵/۳

از دستگاه خود برای اسکن و خواندن مقاله
به صورت آنلاین استفاده کنید



برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

مهدوی، ش.، مهاجر، م. ت.، ناصری تکیه، م.، ۱۴۰۴، مطالعه مقایسه‌ای کارایی نانولوله‌های کربنی و زغال زیستی در حذف رنگ کریستال ویولت از محلول آبی. آب و فاضلاب. (در حال انتشار)

<https://doi.org/10.22093/wwj.2025.550885.3517>



© The Author(s).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

۱- مقدمه

رشد سریع صنایع نساجی، چاپ، چرم‌سازی و تولید رنگ، منجر به تخلیه مقدار قابل توجهی از پساب‌های رنگی به منابع آبی شده است (Heydari et al., 2022, Huang et al., 2025). این پساب‌ها به دلیل حضور ترکیبات آلی پایدار و غیرقابل تجزیه زیستی، یکی از مهم‌ترین منابع آلودگی محیط زیست به‌شمار می‌روند (Aziz et al., 2025, Dayani Najafabadi et al., 2024). بسیاری از رنگ‌های آلاینده صنعتی دارای ساختارهای پیچیده آروماتیک هستند که نه تنها مقاوم به نور، اکسایش و تجزیه می‌باشند، بلکه سمی، سرطان‌زا و جهش‌زا نیز هستند (Ismail et al., 2019, Taha and Gouda, 2025). کریستال ویولت، به‌عنوان یکی از رنگ‌های کاتیونی پرکاربرد، به‌دلیل پایداری بالای شیمیایی و زیستی، به‌سختی از محیط‌های آبی حذف می‌شود و دارای خاصیت جهش‌زایی و سمیت سلولی است که می‌تواند اثرات شدیدی بر سلامت انسان و زیست‌بوم‌های آبی بگذارد (Mani and Bharagava, 2016, Kolya and Kang, 2024). از این رو، حذف مؤثر آن از پساب‌های صنعتی و شهری یک ضرورت زیست‌محیطی محسوب می‌شود.

در بین روش‌های تصفیه پساب، جذب سطحی به‌دلیل سادگی اجرا، هزینه کم، کارایی بالا و امکان بازیابی جاذب، یکی از مؤثرترین روش‌ها برای حذف رنگ‌های آلی است (Rashid et al., 2022, Bal and Thakur, 2022). انتخاب جاذب مناسب، اثربخشی فرایند حذف رنگ را تعیین می‌کند (Moteallemi et al., 2025). پژوهش‌های اخیر به جاذب‌های کربنی نوین مانند زغال زیستی و نانولوله‌های کربنی توجه کرده‌اند (Rammal et al., 2025, Alfei and Zuccari, 2025).

زغال زیستی، ماده‌ای کربنی است که از پیرولیز زیست توده‌های گیاهی یا آلی در دمای زیاد و در غیاب اکسیژن تولید می‌شود (Manyà et al., 2018). این ماده دارای سطح ویژه زیاد، ساختار متخلخل، گروه‌های عاملی فعال مانند کربوکسیل و هیدروکسیل، و سازگاری زیست‌محیطی بالا است که آن را به جاذبی مناسب برای حذف ترکیبات آلی مانند کریستال ویولت تبدیل می‌کند (Huang et al., 2019). نانولوله‌های کربنی نیز به‌دلیل ویژگی‌هایی مانند نسبت سطح به حجم بسیار زیاد، ساختار استوانه‌ای

نانومقیاس، قابلیت عملکرد دهی سطحی و برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ با ترکیبات آروماتیک، جذب رنگ‌های کاتیونی را به‌طور مؤثر انجام می‌دهند (Arora and Attri, 2020, Ahmaruzzaman et al., 2025).

برای طراحی بهینه فرایند جذب، درک دقیق از مکانیسم، سرعت و رفتار تعادلی جذب ضروری است. مدل‌های سینتیکی مانند شبه‌مرتب اول، شبه‌مرتب دوم و دیفیوژن اطلاعاتی درباره مراحل کنترل‌کننده جذب (مانند انتقال جرم خارجی یا نفوذ درون‌ذره‌ای) ارائه می‌دهند (Revellame et al., 2020). از سوی دیگر، مدل‌های ایزوترم مانند لانگمویر، فروندلیچ و تمکین، رابطه بین غلظت تعادلی رنگ و ظرفیت جذب جاذب را توصیف کرده و در تعیین نوع جذب (تک‌لایه یا چندلایه، فیزیکی یا شیمیایی) نقش کلیدی دارند (Saadi et al., 2015).

مطالعات پیشین عمدتاً بر استفاده مجزای جاذب‌های نانو ساختار تمرکز داشته‌اند. در این پژوهش، برای نخستین بار عملکرد نانولوله‌های کربنی و زغال زیستی در شرایط یکسان مقایسه و تحلیل جامع انجام شد. علاوه بر ارزیابی تأثیر پارامترهایی چون pH، دوز جاذب، غلظت اولیه و زمان تماس، تمرکز ویژه‌ای بر مدل‌های سینتیکی و ایزوترمی فرایند جذب داشت تا مکانیسم غالب و نوع جذب به‌دقت تحلیل شود. نتایج حاصل می‌تواند در طراحی سیستم‌های صنعتی تصفیه پساب مؤثر، مقرون‌به‌صرفه و سازگار با محیط زیست استفاده شود. در جدول ۱، برخی ویژگی‌های رنگ کریستال ویولت ارائه شده است.

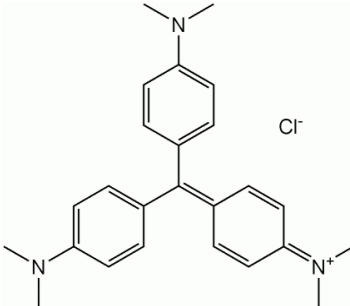
۲- مواد و روش‌ها

رنگ کریستال ویولت (خلوص بیش از ۹۹ درصد، Merck)، نانولوله‌های کربنی چند جداره (خلوص ۹۵) و زغال زیستی استفاده شد. کلیه محلول‌ها با آب دی‌یونیزه تهیه شدند. محلول رنگ با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر تهیه و برای آزمایش‌ها رقیق شد. به‌منظور بررسی کارایی این جاذب‌ها در حذف رنگ، پارامترهای مختلفی از جمله غلظت جاذب، غلظت اولیه رنگ، دما، pH محلول و زمان تماس بررسی شد. در هر مرحله، مقدار بهینه برای هر یک از پارامترها تعیین شد. پس از آن، محاسبه درصد کارایی حذف و ظرفیت جذب رنگ کریستال ویولت برای هر یک از جاذب‌ها



جدول ۱- برخی از ویژگی‌های رنگ کریستال ویولت

Table 1. Selected physicochemical properties of crystal violet dye

Chemical name	Tris(4-(dimethylamino)phenyl)methylum chloride
Molar mass	407.979 g/mol
Chemical structure	

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{M} \quad (1)$$

$$\text{حذف رنگ (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

که در آن

C_0 (mg/L) و C_t (mg/L) به ترتیب غلظت آلاینده در زمان صفر و t هستند، V حجم محلول و M جرم جاذب است.

برای بررسی داده‌های تجربی و درک مناسب از مکانیسم حذف رنگ از مدل‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین و معادلات سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و دیفیوژن استفاده شد که در جدول ۲ آمده است.

همچنین برای تعیین پارامترهای ترمودینامیکی استاندارد مانند انرژی آزاد گیبس (ΔG°)، آنتالپی (ΔH°) و آنتروپی (ΔS) که در مورد تغییرات انرژی فرایند جذب است، از معادله و انتیلف استفاده شد (Lima et al., 2020)

$$\Delta G^\circ = -RT \ln (K_c) \quad (3)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

که در آن

انجام شد. در گام نخست، محلول مادر رنگ کریستال ویولت تهیه شد. سپس، به منظور بررسی ایزوترم‌های جذب، آزمایش‌ها با استفاده از بازه‌ای از غلظت‌های اولیه رنگ (۵ تا ۲۵ میلی‌گرم در لیتر) انجام شدند. در این آزمایش‌ها، دوز جاذب، pH محلول، دما و زمان تماس ثابت نگه داشته شدند و نمونه‌ها تا رسیدن به شرایط تعادل هم زده شدند. داده‌های حاصل از شرایط تعادلی برای ترسیم و برازش مدل‌های ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و تمکین استفاده شدند. سپس مقدار مشخصی از جاذب‌ها به ظروف آزمایشگاهی (بشرهای ۲۰ میلی‌لیتری) حاوی محلول رنگ افزوده شد و نمونه‌ها در دستگاه شیکر با سرعت ۱۵۰۰ دور در دقیقه قرار گرفتند تا فرایند جذب در شرایط یکنواخت انجام شود. تمامی آزمایش‌ها در سه تکرار مستقل به منظور اطمینان از دقت و تکرارپذیری نتایج اجرا شدند. پس از پایان زمان انکوباسیون، محلول‌ها برای جداسازی فاز جامد و مایع در دستگاه سانتریفیوژ با سرعت ۵۰۰۰ دور در دقیقه قرار گرفتند. سپس فاز محلول از فیلترهای ۰/۴۵ میکرومتری عبور داده شدند تا هرگونه ذره معلق باقیمانده حذف شود. در نهایت، غلظت رنگ کریستال ویولت در محلول با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری‌ها در طول موج بیشینه جذب رنگ کریستال ویولت ۵۸۵ نانومتر انجام شد و این طول موج در تمامی آزمایش‌ها ثابت نگه داشته شد. مقدار ظرفیت جذب و درصد حذف رنگ با استفاده از معادلات ۱ و ۲ محاسبه شدند (Yang et al., 2024).

جدول ۲- مدل‌های ایزوترم و سینتیک جذب استفاده شده

Table 2. Adsorption isotherm and kinetic model equations

Model	Equation	Parameter	
Isotherm	Langmuir	$q = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C}{1 + K_L \cdot C}$	<ul style="list-style-type: none"> • q the adsorbed amount per adsorbent amount (mg/g) • q_m maximum sorption capacity (mg/g) • K_L the Langmuir equilibrium constant (L/mg) • C the concentration of adsorbed substance (mg/L)
	Freundlich	$q = K_F \cdot C^{\frac{1}{n}}$	<ul style="list-style-type: none"> • K_F the Freundlich equilibrium constant related to the total • C adsorption capacity (mg/g) • n the Freundlich equilibrium constant related to the intensity of adsorption
	Temkin	$q = B \ln K_T + B \ln C_e$	<ul style="list-style-type: none"> • B is Temkin constant related to the heat of adsorption measured in (kJ/mol) • A_T is the empirical Temkin constant which denotes the equilibrium binding constant related to the maximum binding energy (L/mg). • C_e is the dye concentration at equilibrium (mg/g)
Kinetic	Pseudo-first-order	$q_t = q_e (1 - e^{-K_1 t})$	<ul style="list-style-type: none"> • q_t the adsorption capacities at time t (mg/g) • q_e the adsorption capacities at equilibrium (mg/g) • K_1 the pseudo-first-order rate sorption constant (L/min) • t time (min)
	Pseudo-second-order	$q_t = \frac{q_e^2 \cdot K_2 \cdot t}{1 + q_e \cdot K_2 \cdot t}$	<ul style="list-style-type: none"> • q_t the adsorption capacities at time t (mg/g) • q_e the adsorption capacities at equilibrium (mg/g) • K_2 the pseudo-second-order rate sorption constant (g/mg.min) • t time (min)
	Diffusion	$q_t = k_{in} t^{0.5} + C$	<ul style="list-style-type: none"> • q_t the adsorption capacities at time t (mg/g) • q_e the adsorption capacities at equilibrium (mg/g) • K_{in} rate constant of intraparticle diffusion model (g/mg.min) • t time (min)

در این مرحله به بحث و تحلیل نتایج آزمایشگاهی پرداخته شد. با توجه به اینکه جاذب‌ها خریداری شده است، در گام اول ساختار جاذب‌ها با استفاده از آنالیزهای FESEM و EDS بررسی شد. باهدف تحلیل مورفولوژی و اندازه ذرات نانولوله کربنی و زغال زیستی از آنالیز FESEM استفاده شد. با توجه به شکل (۲-ا) متوسط اندازه قطر ذرات نانولوله کربنی برابر ۳۲/۲۶ نانومتر و با توجه به شکل (۲-ب) متوسط اندازه ذرات زغال زیستی برابر ۷۲/۰۹ نانومتر بود.

برای تعیین عناصر تشکیل‌دهنده نانولوله کربنی و زغال زیستی، از آنالیز EDS استفاده شد. شکل ۳ تصویر جاذب‌های موردنظر را نمایش داده است. به ترتیب در شکل ۳-ا و ۳-ب موجود بودن عنصر کربن در آنالیز نانولوله کربنی و موجود بودن عناصر کربن، نیتروژن، اکسیژن و گوگرد در آنالیز جاذب زغال زیستی و همچنین

ΔG° تغییر آنتالپی آزاد استاندارد (kJ/mol)، ΔH° تغییر آنتالپی استاندارد (kJ/mol)، ΔS° تغییر آنتروپی استاندارد (J/mol.K)، R ثابت گاز کامل (8.314 J/mol.K) و T دما (K) است.

خواص ساختاری جاذب‌ها با استفاده از طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس^۱ و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۲ انجام شد. از طیف‌بینی جذبی فرابنفش-مرئی (UV-Visible) در طول موج ۵۸۵ نانومتر برای تعیین میزان حذف رنگ استفاده شد. در شکل ۱ شماتیکی از روش آزمایشگاهی آورده شده است.

۳- نتایج و بحث

¹ Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS)² Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)

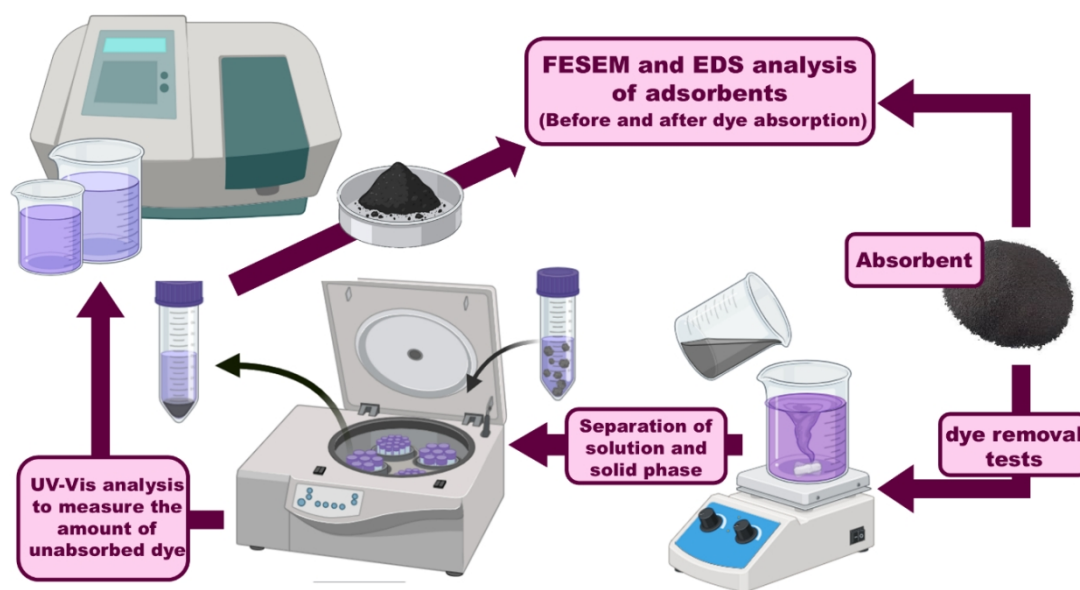


Fig. 1. Schematic illustration of the process

شکل ۱- نمای شماتیکی از فرایند انجام کار

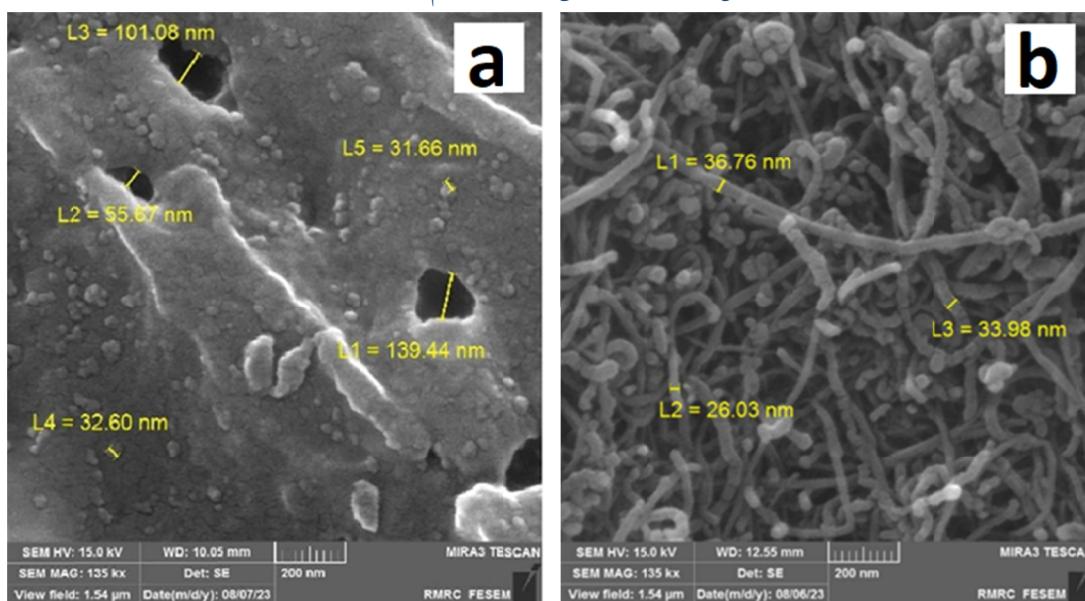


Fig. 2. FESEM images of the adsorbents: (a) carbon nanotubes and (b) biochar

شکل ۲- تصاویر FESEM جاذب‌های (a) نانولوله‌های کربنی و (b) زغال زیستی

کارایی حذف و نتایج حاصل از شکل ۴-b و ۴-d نشان می‌دهد که با افزایش دوز نانو جاذب‌ها (زغال زیستی و نانولوله کربنی)، ظرفیت جذب کاهش می‌یابد. این پدیده را می‌توان به کاهش نسبت تعداد مولکول‌های رنگ به تعداد سایت‌های فعال جذب در دوزهای بالاتر نسبت داد (Kara et al., 2007)؛ به عبارت دیگر، با افزایش غلظت جاذب، مقدار مشخصی از رنگ موجود در محلول، بین تعداد

وجود نداشتن عناصر دیگر در جاذب‌ها نشان‌دهنده خالص بودن جاذب‌ها است.

به منظور بررسی اثر دوز نانو جاذب بر عملکرد حذف رنگ، آزمایش‌هایی در دمای ثابت ۲۰ درجه سلسیوس و در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، با دوزهای مختلف جاذب (از ۱ تا ۵ گرم در لیتر) انجام شد. نتایج حاصل از شکل ۴-a و ۴-c نشان‌رندی ثابت برای

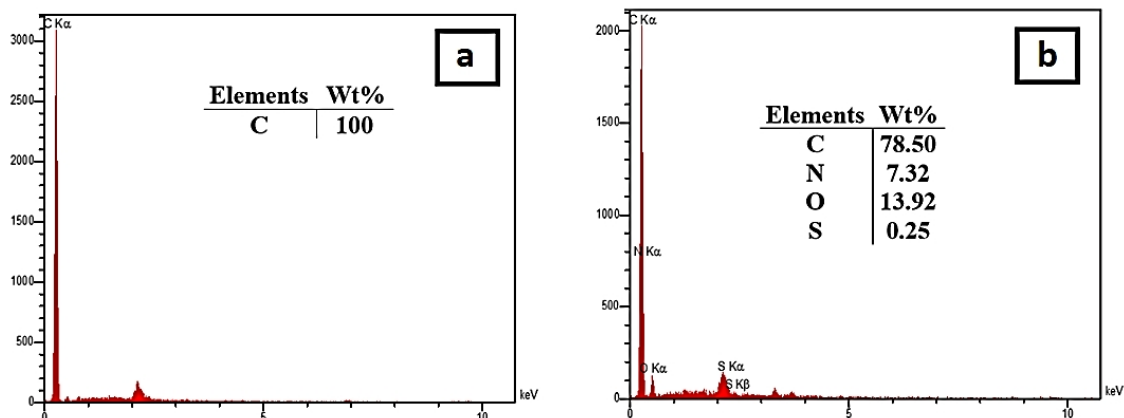


Fig. 3. Energy-dispersive X-ray (EDS) analysis results of (a) carbon nanotubes and (b) biochar

شکل ۳- نتایج آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس (a) نانولوله کربنی، (b) زغال زیستی

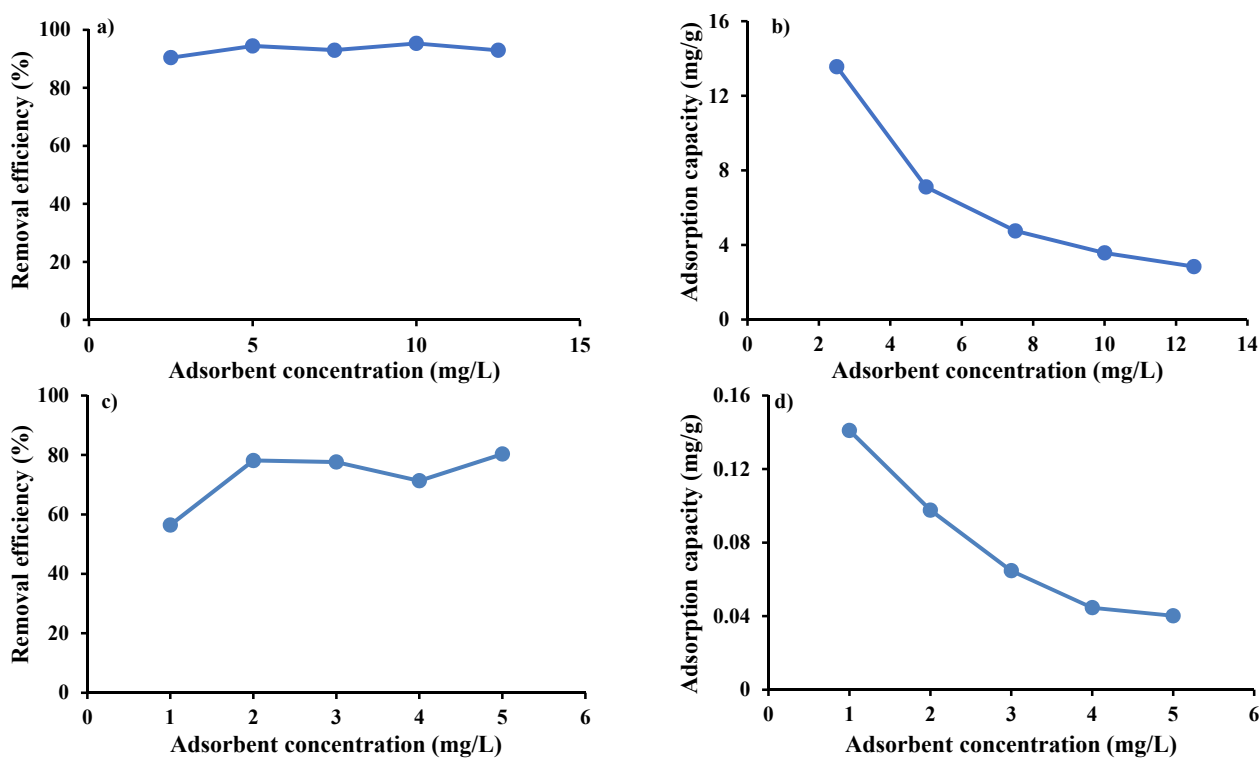


Fig. 4. Effect of adsorbent dosage on the adsorption of Crystal Violet dye from aqueous solution

شکل ۴- اثر غلظت جاذب‌ها بر در محلول آبی حاوی آلاینده رنگ کریستال ویولت

به‌عنوان مقدار بهینه نانو جاذب انتخاب شد.

بررسی اثر pH بر حذف رنگ کریستال ویولت با استفاده از نانولوله کربنی و بیوجار در محدوده pH برابر ۶ تا ۹ انجام شد (شکل ۵-ا). همان‌طور که مشاهده می‌شود، تغییرات pH تأثیر قابل توجهی بر کارایی حذف هر دو جاذب نداشت و منحنی‌ها تقریباً روندی یکنواخت را نشان می‌دهند. کارایی حذف برای

بیشتری از سایت‌های فعال توزیع شده و در نتیجه، ظرفیت جذب به ازای هر گرم جاذب کاهش می‌یابد. علاوه بر این، در دوزهای بالاتر، امکان هم‌پوشانی یا تجمع ذرات جاذب نیز افزایش می‌یابد که ممکن است منجر به مسدود شدن بخشی از نواحی فعال سطحی شده و بازده جذب را کاهش دهد (Kara et al., 2007). بر این اساس، با توجه به بیشینه ظرفیت جذب و عملکرد بهینه، دوز ۱ گرم در لیتر



به سطح جاذب بالا است؛ اما باگذشت زمان و کاهش غلظت رنگ در محلول، این اختلاف کاهش یافته و در نهایت به حالت تعادل می‌رسد. از این رو، زمان تماس ۹۰ دقیقه به عنوان زمان تعادل جذب انتخاب شد.

نمودارهای مربوط به مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و دیفیوژن در شکل‌های ۷ و ۸ مدل‌های سینتیکی جذب برای هر دو جاذب رسم شده است و پارامترهای سینتیکی استخراج شده از برازش این مدل‌ها در جدول ۳ گزارش شده‌اند. برای تحلیل رفتار سینتیکی فرایند جذب، برازش داده‌های تجربی با مدل‌های مذکور بررسی شد و عملکرد هر مدل بر اساس ضریب تعیین (R^2) ارزیابی شد. در این تحلیل، مدلی که بیشترین مقدار R^2 را داشته باشد، به عنوان مناسب‌ترین مدل برای توصیف مکانیسم جذب در نظر گرفته می‌شود. به طور کلی، هرچه مقدار R^2 به عدد ۱ نزدیک‌تر باشد، نشان‌دهنده برازش بهتر مدل نظری با داده‌های تجربی بوده و نشان‌دهنده دقت بالای مدل در توصیف فرایند جذب است (Wang and Guo, 2020). که در ادامه به تفصیل به بررسی داده‌ها پرداخته شده است.

بر اساس مقدار ضریب هم‌بستگی (R^2) در جدول ۳، نتایج حاصل برای جاذب زغال زیستی نشان می‌دهد که مدل دیفیوژن درون ذره‌ای نسبت به سایر مدل‌ها (شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم)، هم‌بستگی بهتری با داده‌های تجربی دارد؛ به گونه‌ای که مقدار R^2 بالاتر در این مدل، حاکی از انطباق بیشتر آن با رفتار واقعی جذب است. این امر بیانگر آن است که محدودیت انتقال جرم به درون ساختار متخلخل زغال زیستی نقش غالبی در فرایند جذب ایفا

نانولوله کربنی در تمام مقدار pH در حدود ۱۰۰ درصد باقی ماند؛ در حالی که این مقدار برای بیوچار تقریباً ۸۷ تا ۸۸ درصد بود.

شکل ۵-b نیز ظرفیت جذب را در همین محدوده pH نمایش می‌دهد. ظرفیت جذب نانولوله کربنی حدود $7/5 \text{ mg/g}$ و ظرفیت جذب بیوچار نزدیک به $1/6$ تا $1/7 \text{ mg/g}$ بوده و تغییر محسوسی با تغییر pH مشاهده نشد.

ثبات کارایی حذف و ظرفیت جذب در بازه pH بررسی شده نشان می‌دهد که فرایند جذب کریستال ویولت توسط هر دو جاذب نسبت به تغییرات pH حساسیت اندکی دارد. این موضوع احتمالاً به ماهیت کاتیونی رنگ کریستال ویولت و نیز غالب بودن برهم‌کنش‌های غیر الکترواستاتیکی مانند هیدروفوبیک و $\pi-\pi$ میان جاذب و مولکول رنگ مربوط است؛ در نتیجه تغییر بار سطحی جاذب‌ها در این محدوده pH تأثیر چندانی بر کارایی جذب نداشته است.

برای ارزیابی اثر زمان تماس بر فرایند حذف رنگ، آزمایش‌ها در بازه زمانی ۱۰ تا ۱۸۰ دقیقه، در دمای ۴۰ درجه سلسیوس و با دوز بهینه نانو جاذب (۱ گرم در لیتر) انجام شد. مطابق نتایج ارائه شده در شکل ۶، درصد حذف رنگ کریستال ویولت به طور پیوسته تا زمان ۹۰ دقیقه افزایش یافته و پس از آن، روند تغییرات به صورت تقریباً یکنواخت و بدون افزایش محسوس باقی می‌ماند. این رفتار نشان‌دهنده آن است که بیشتر سایت‌های فعال سطح جاذب تا این زمان اشباع شده‌اند و تعادل جذب برقرار شده است. در واقع، در مراحل اولیه، اختلاف غلظت رنگ بین محلول و سطح جاذب بیشتر بوده و در نتیجه، نیروی محرک برای انتقال مولکول‌های رنگ

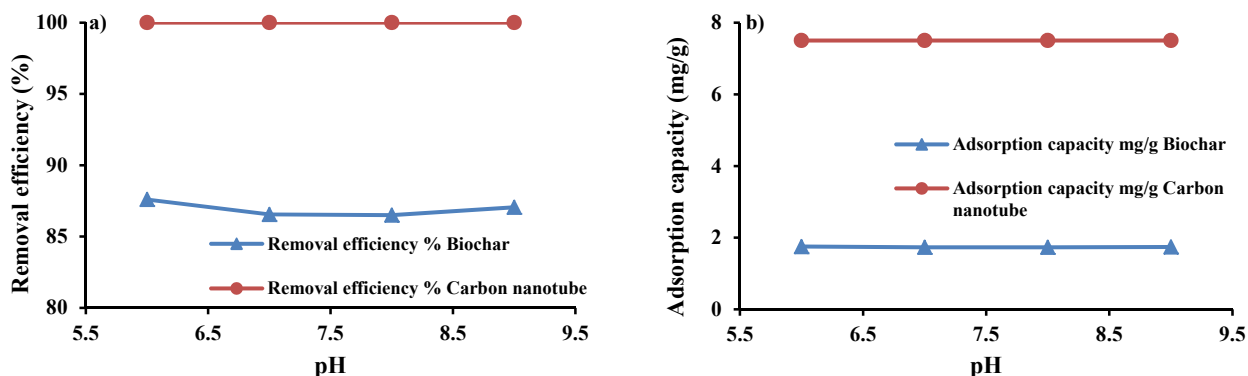


Fig. 5. Effect of pH on (a) removal efficiency and (b) adsorption capacity in an aqueous solution containing Crystal Violet dye

شکل ۵- اثر pH بر (a) کارایی حذف و (b) ظرفیت جذب در محلول آبی حاوی رنگ کریستال ویولت

ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و تمکین بررسی شدند. این مدل‌ها اطلاعاتی در خصوص ماهیت جذب، حداکثر ظرفیت جذب (q_{max}) و برهم‌کنش‌های سطحی بین مولکول‌های رنگ و جاذب ارائه می‌دهند (جدول ۴). شکل‌های ۹ و ۱۰، تطابق داده‌های تجربی با مدل‌های ایزوترم مختلف را برای جذب رنگ کریستال ویولت توسط جاذب‌های زغال زیستی و نانولوله‌های کربنی نشان می‌دهند. پارامترهای به‌دست‌آمده از برازش مدل‌ها در جدول ۵ گزارش شده‌اند. ضریب هم‌بستگی (R^2) به‌عنوان شاخصی برای ارزیابی دقت برازش مدل‌ها استفاده شده است که مقدار بالاتر آن (نزدیک به ۱) نمایانگر انطباق بهتر مدل با داده‌های تجربی و در نتیجه مناسب بودن مدل ایزوترم برای توصیف فرایند جذب است.

می‌کند. به‌طور مشابه، برای جاذب نانولوله کربنی نیز مدل دیفیوژن، برازش قابل‌قبولی با داده‌های تجربی ارائه داده که نشان می‌دهد فرایند جذب کریستال ویولت توسط نانولوله‌ها نیز تا حد زیادی تحت تأثیر پدیده انتشار درون‌ذره‌ای قرار دارد؛ بنابراین، در هر دو جاذب، انتشار درون ساختار جاذب، به‌ویژه در مراحل کندتر جذب، نقش کلیدی در کنترل نرخ جذب ایفا می‌کند.

غلظت اولیه رنگ آلاینده نقش تعیین‌کننده‌ای در ظرفیت جذب جاذب‌ها ایفا می‌کند. از این رو، به‌منظور تکمیل ارزیابی عملکرد جاذب‌ها در حذف رنگ کریستال ویولت، مطالعه ایزوترم‌های جذب در دمای ثابت ۴۰ درجه سلسیوس انجام شد. برای تحلیل رفتار تعادلی جذب و شناسایی ویژگی‌های سطح جاذب‌ها، سه مدل

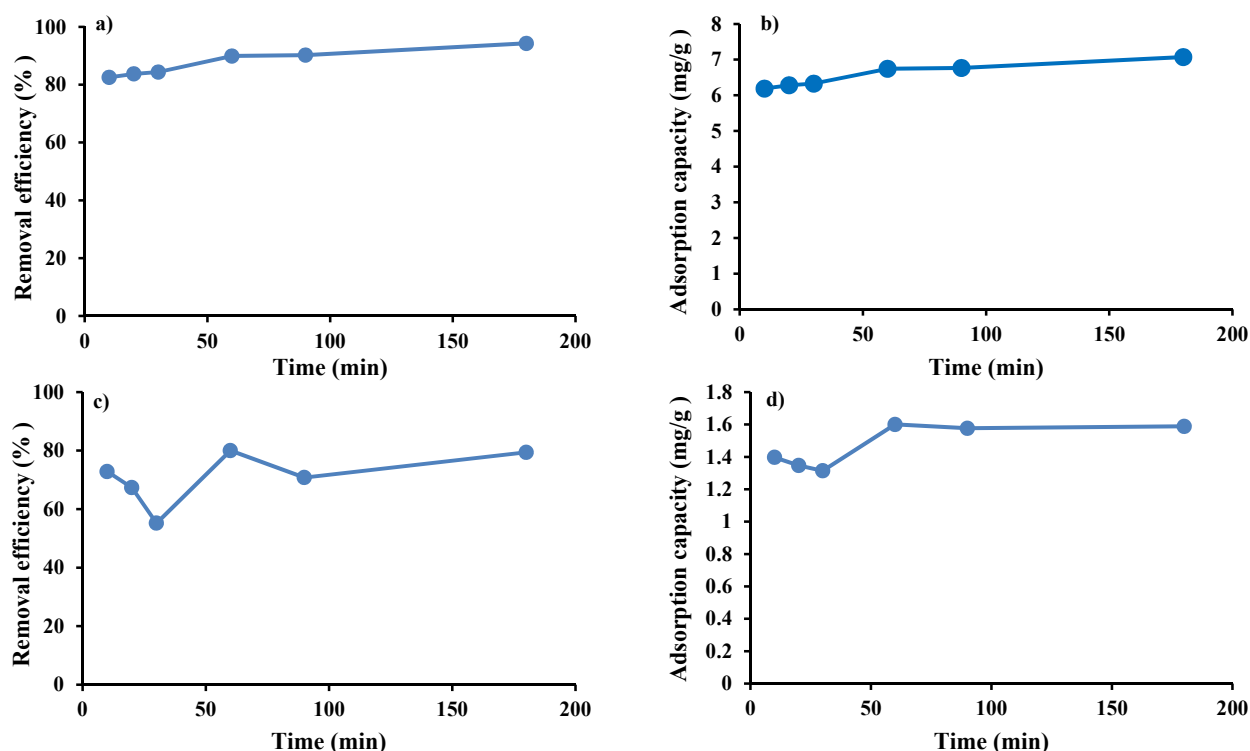


Fig. 6. Effect of contact time on the removal of Crystal Violet dye by the adsorbents

شکل ۶- اثر زمان در حذف رنگ کریستال ویولت توسط جاذب‌ها

جدول ۳- پارامترهای سینتیک جذب

Table 3. Adsorption kinetic parameters

Kind of adsorbent	Diffusion			Pseudo-second-order			Pseudo-first-order		
	q_e	q_e	R^2	K_1	q_e	q_e	R^2	K_1	q_e
Biochar	0.6154	0.027	1.27	0.3723	1.073	1.548	0.5935	-205.04	0.475
Carbon nanotube	0.9549	0.0903	5.904	0.7162	0.192	6.859	0.0006	0.001	0.602

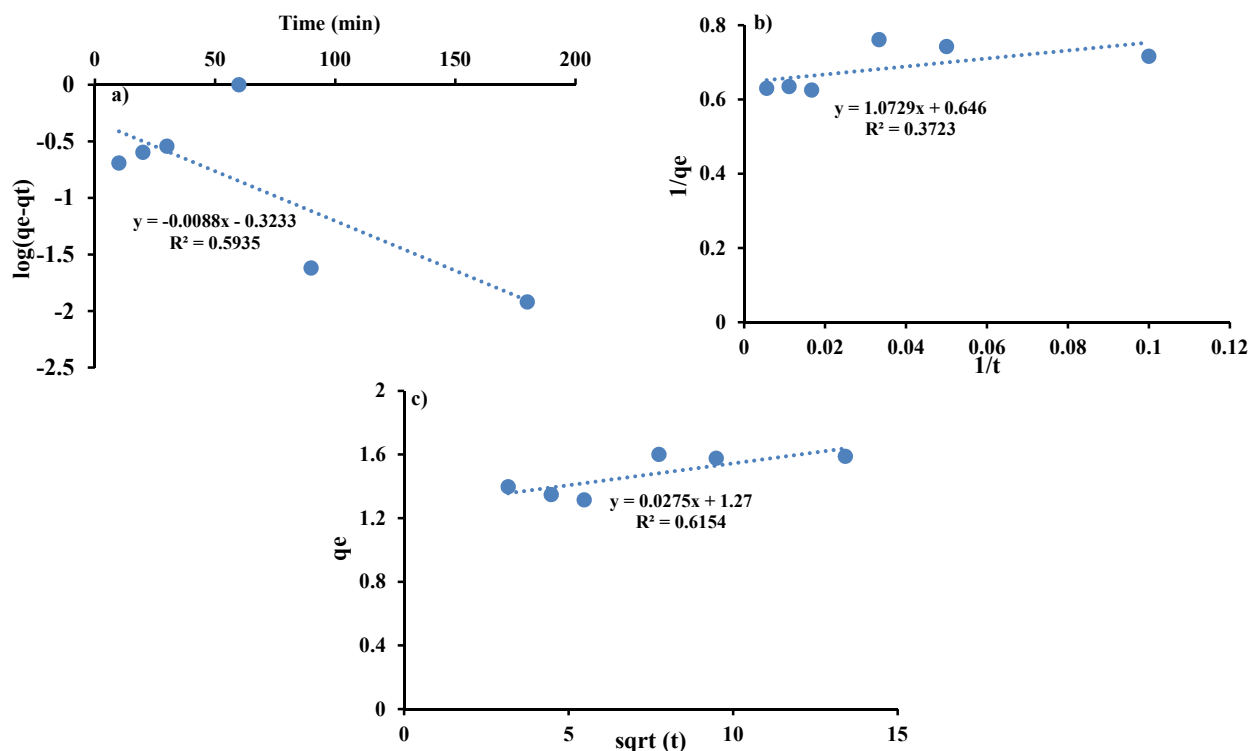


Fig. 7. Kinetic models for the adsorption of Crystal Violet by biochar: (a) pseudo-first-order, (b) pseudo-second-order, and (c) diffusion

شکل ۷- مدل‌های سینتیکی (a) شبه مرتبه اول، (b) شبه مرتبه دوم و (c) دیفیوژن توسط جاذب زغال زیستی

جدول ۴- پارامترهای ایزوترم جذب

Table 4. Adsorption isotherm parameters

Kind of adsorbent	Temkin			Freundlich			Langmuir		
	R ²	B	K _T	R ²	n	K _F	R ²	K _L	q _{max}
Biochar	0.93	4.737	0.368	0.9175	0.327	0.02	0.823	-24.52	-0.488
Carbon nanotube	0.9012	6.635	0.899	0.9535	0.717	1.24	0.9349	-0.100	-8.810

جدول ۵- پارامترهای ترمودینامیکی جذب رنگ

Table 5. Thermodynamic parameters of dye adsorption

Temperature (K)	Biochar			Carbon nanotube		
	ΔS° (J/mol.K)	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)
288			-2318.91			-2288.83
293			-2361.89			-2333.90
303	8.1774	35.764	-2440.25	8.4477	144.51	-2409.55
313			-2523.71			-2499.66
323			-2606.09			-2585.99

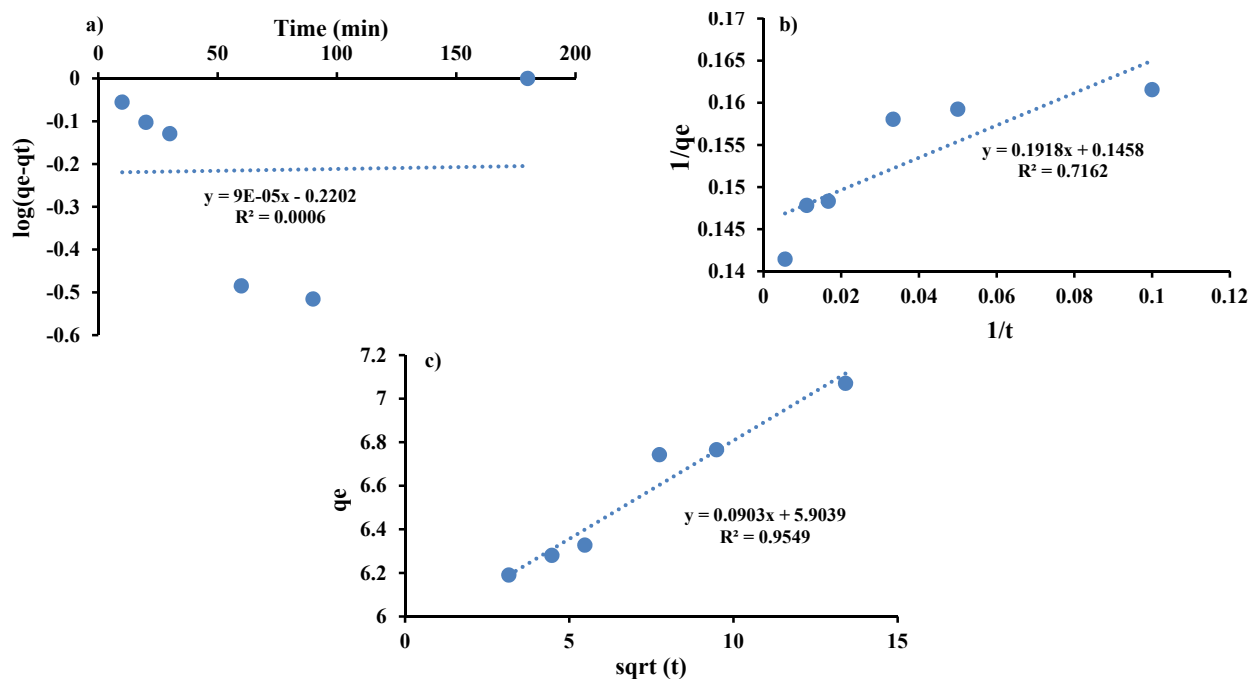


Fig. 8. Kinetic models for the adsorption of Crystal Violet by carbon nanotube: (a) pseudo-first-order, (b) pseudo-second-order, and (c) diffusion
 شکل ۸- مدل‌های سینتیکی (a) شبه مرتبه اول، (b) شبه مرتبه دوم و (c) دیفیوژن توسط جاذب نانولوله کربنی

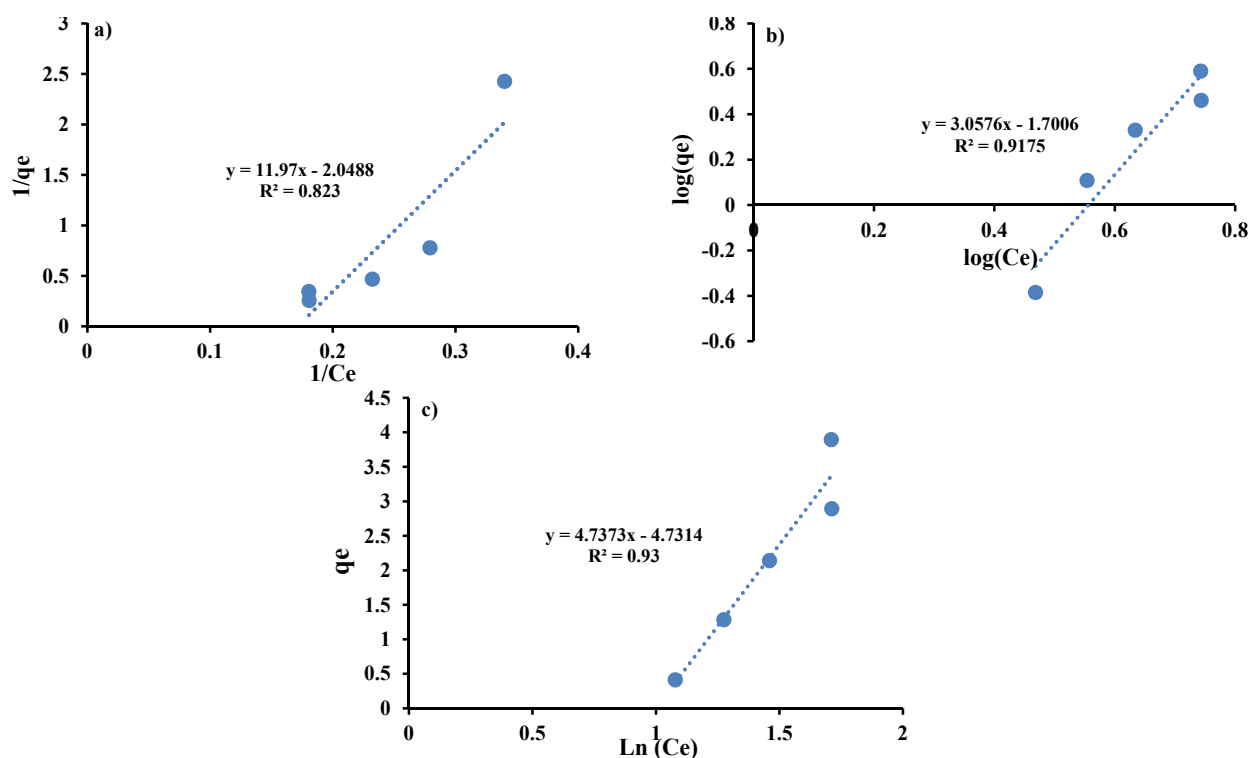


Fig. 9. Isotherm models for biochar adsorbent, (a) Langmuir, (b) Freundlich, and (c) Temkin
 شکل ۹- مدل‌های ایزوترم (a) لانگمویر، (b) فروندلیچ و (c) تمکین توسط جاذب زغال زیستی

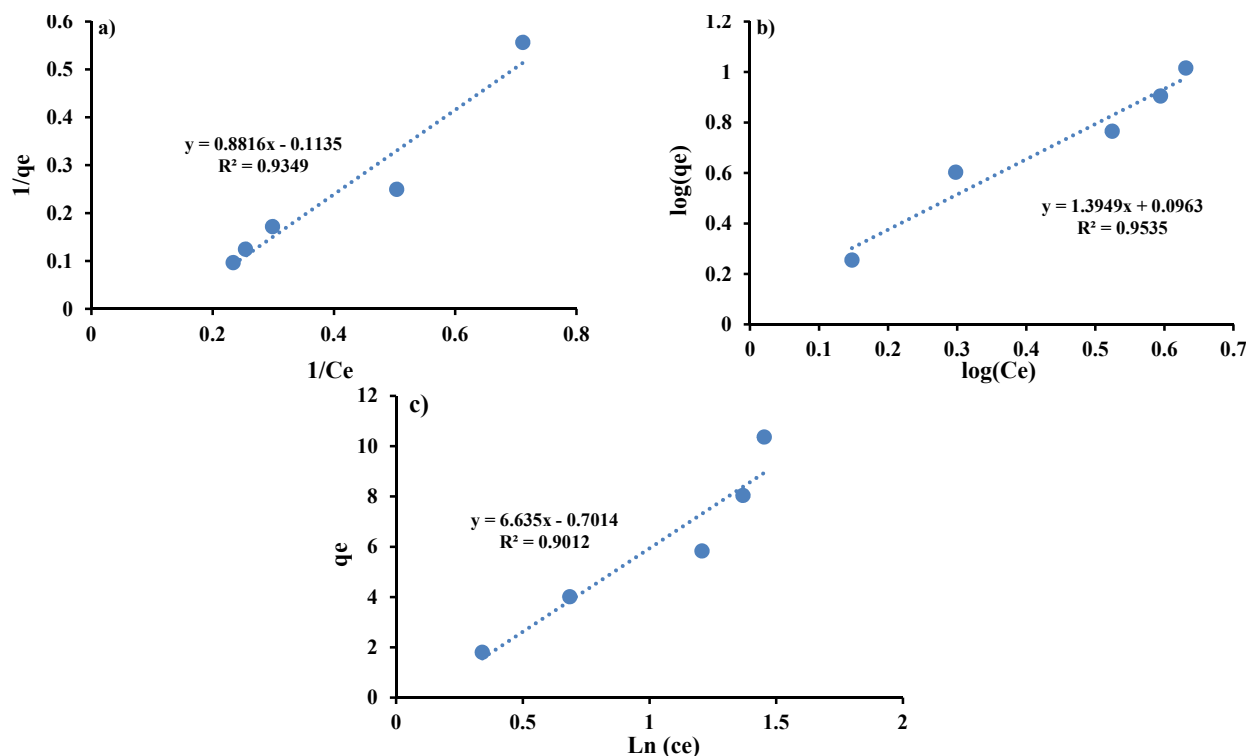


Fig. 10. Isotherm models for carbon nanotube adsorbent, (a) Langmuir, (b) Freundlich, and (c) Temkin

شکل ۱۰- مدل‌های ایزوترم (a) لانگمویر، (b) فروندلیچ و (c) تمکین توسط جاذب نانولوله کربنی

انتخاب مدل‌ها هم از منظر برازش تجربی و هم از نظر مکانیسم فیزیکی جذب قابل توجه است. این تحلیل نه تنها سازگاری تجربی مدل‌ها را تأیید می‌کند، بلکه تفاوت مورفولوژی جاذب‌ها (سطح منظم نانولوله در مقابل ساختار تخلخل نامنظم زغال زیستی) را نیز به‌عنوان عامل تعیین‌کننده مکانیسم جذب توضیح می‌دهد؛ بنابراین، انتخاب هر یک از این مدل‌ها به درک بهتر مکانیسم جذب و ماهیت سطح جاذب‌ها در تماس با رنگ کریستال ویولت کمک می‌کند.

تعیین پارامترهای ترمودینامیکی فرایند جذب اهمیت زیادی دارد، چون اطلاعات ارزشمندی در خصوص تغییرات انرژی و ماهیت فرایند فراهم می‌کند. پارامترهای ترمودینامیکی استاندارد شامل انرژی آزاد گیبس (ΔG°)، آنتالپی (ΔH°) و آنتروپی (ΔS°) با استفاده از معادله و انتیپ قابل محاسبه هستند. برای این منظور، نمودار تغییرات انرژی آزاد گیبس ($\ln K$) نسبت به معکوس دما رسم شد (شکل ۱۱) و شیب و عرض از مبدأ این خط برای محاسبه ΔS° و ΔH° به کار گرفته شد. سپس مقدار ΔG° در دماهای مختلف از رابطه ترمودینامیکی مربوطه استخراج شد. مقدار حاصل

با توجه به مقدار ضرایب هم‌بستگی (R^2) مندرج در جدول ۵، می‌توان نتیجه گرفت که داده‌های تجربی جذب رنگ کریستال ویولت توسط جاذب نانولوله کربنی بیشترین سازگاری را با مدل ایزوترم فروندلیچ دارند که نشان‌دهنده جذب چندلایه‌ای روی سطح ناهمگون جاذب است. این امر بیانگر این است که فرایند جذب بر اساس تعاملات چندگانه بین مولکول‌های رنگ و سطح جاذب رخ می‌دهد. از سوی دیگر، داده‌های جذب توسط جاذب زغال زیستی بیشتر با مدل ایزوترم تمکین تطابق دارند که نشان‌دهنده وجود سطحی با انرژی جذب متغیر و جذب غیر همگن است. این مدل بیانگر آن است که جذب روی سطوح با خواص مختلف انجام می‌شود و ظرفیت جذب جاذب به مرور زمان کاهش می‌یابد. این تفاوت در مدل‌های ایزوترمی، ناشی از ساختار مورفولوژیکی جاذب‌ها است: نانولوله‌های کربنی دارای سطح منظم و یکنواخت هستند که جذب چندلایه را ممکن می‌سازد، در حالی که زغال زیستی دارای ساختار تخلخل نامنظم و انرژی سطحی متغیری است که جذب روی سطوح با انرژی متفاوت را موجب می‌شود؛ بنابراین

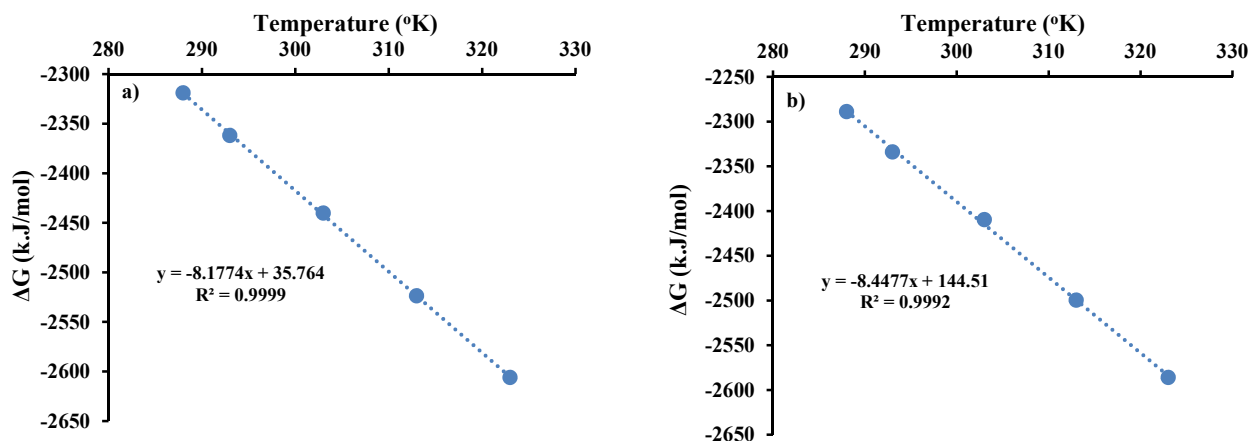


Fig. 11. Extrapolation of the Van't Hoff equation of (a) biochar and (b) carbon nanotube

شکل ۱۱ - برون‌یابی معادله وانت‌هف برای نمونه (a) زغال زیستی و (b) نانولوله کربنی

معنای اتفاق افتادن جذب سطحی بوده است (شکل ۱۲-ا). قبل از جذب رنگ کریستال ویولت توسط جاذب زغال زیستی، اندازه ذرات به میزان ۷۲/۲۲ نانومتر بوده و پس از جذب رنگ به میزان ۷۵/۸۳ نانومتر تغییر کرده است (شکل ۱۲-ب) که موارد مذکور به معنای جذب سطحی است.

با مقایسه شکل ۱۳ طیف پراش انرژی اشعه ایکس جاذب‌ها پس از حذف رنگ با قبل از حذف رنگ مشخص شد و پس از جذب آلاینده کریستال ویولت توسط جاذب نانولوله کربنی و زغال زیستی درصدی از عناصر سطحی مانند کلر و نیتروژن را نشان می‌دهد که نشان‌دهنده جذب رنگ روی سطح است.

با مقایسه EDS ارائه شده در شکل ۱۳، تفاوت‌های قابل توجهی بین نمونه‌های جاذب نانولوله کربنی و زغال زیستی قبل و بعد از فرایند جذب رنگ کریستال ویولت مشاهده می‌شود. پس از جذب آلاینده، حضور عناصری همچون کلر و نیتروژن که به‌طور مشخص در ساختار مولکولی رنگ کریستال ویولت وجود دارند، بر روی سطح هر دو جاذب شناسایی شد. این تغییر در ترکیب سطحی جاذب‌ها به‌وضوح نشان‌دهنده تثبیت و جذب مولکول‌های رنگ روی سطح جاذب‌ها بود. افزون بر این، افزایش نسبت این عناصر سطحی پس از فرایند جذب، تأییدی بر تشکیل لایه‌ای از مولکول‌های رنگ بر روی سطح جاذب‌ها بوده که حاکی از اثربخشی بالای جاذب‌ها در حذف آلاینده‌های رنگی از محلول بود. این نتایج نقش مهم ساختار سطحی جاذب‌ها در تعامل با آلاینده‌ها و مکانیسم جذب را به‌خوبی نشان می‌دهد.

از تحلیل ترمودینامیکی برای هر یک از جاذب‌ها در جدول ۵ ارائه شده‌اند. این پارامترها نه تنها اطلاعاتی درباره ماهیت خودبه‌خودی یا غیر خودبه‌خودی بودن فرایند جذب ارائه می‌دهند، بلکه نقش دما در پایداری، گرماگیری یا گرمایی و واکنش جذب را نیز تبیین می‌کنند. با توجه به مقدار گزارش شده در جدول ۵، مثبت بودن ΔH° بیانگر آن است که فرایند جذب رنگ کریستال ویولت برای هر دو جاذب دارای ماهیت گرماگیر بوده و در دماهای بالاتر بازدهی بهتری خواهد داشت. منفی بودن ΔG° نیز حاکی از آن است که فرایند جذب از لحاظ ترمودینامیکی خودبه‌خودی بوده و نیازی به انرژی خارجی برای پیشرفت واکنش ندارد. علاوه بر این، مقدار مثبت ΔS° نشان‌دهنده افزایش بی‌نظمی در سیستم است. این افزایش آنتروپی ناشی از آن است که در فرایند جذب، مولکول‌های آب که به‌طور منظم در اطراف سطح جاذب سازمان یافته‌اند، با مولکول‌های حجیم تر و کم‌نظم تر رنگ جایگزین می‌شوند. با جابه‌جایی این لایه منظم آب و آزاد شدن آن‌ها به محلول، نظم اولیه ساختار سطحی کاهش یافته و سیستم به حالت بی‌نظم‌تری انتقال می‌یابد؛ بنابراین افزایش ΔS° با مکانیسم جابه‌جایی مولکول‌های آب توسط مولکول‌های رنگ کاملاً سازگار است (Slimani et al., 2014).

تصاویر FESEM پس از اعمال ایزوترم‌های موردنظر در شکل ۱۲ ارائه شده است. با مقایسه کردن اندازه ذرات جاذب نانولوله کربنی قبل از جذب برابر ۲۶/۳۲ نانومتر بود و بعد از جذب آلاینده کریستال ویولت، به میزان ۲۱/۶ نانومتر تغییر یافته که به



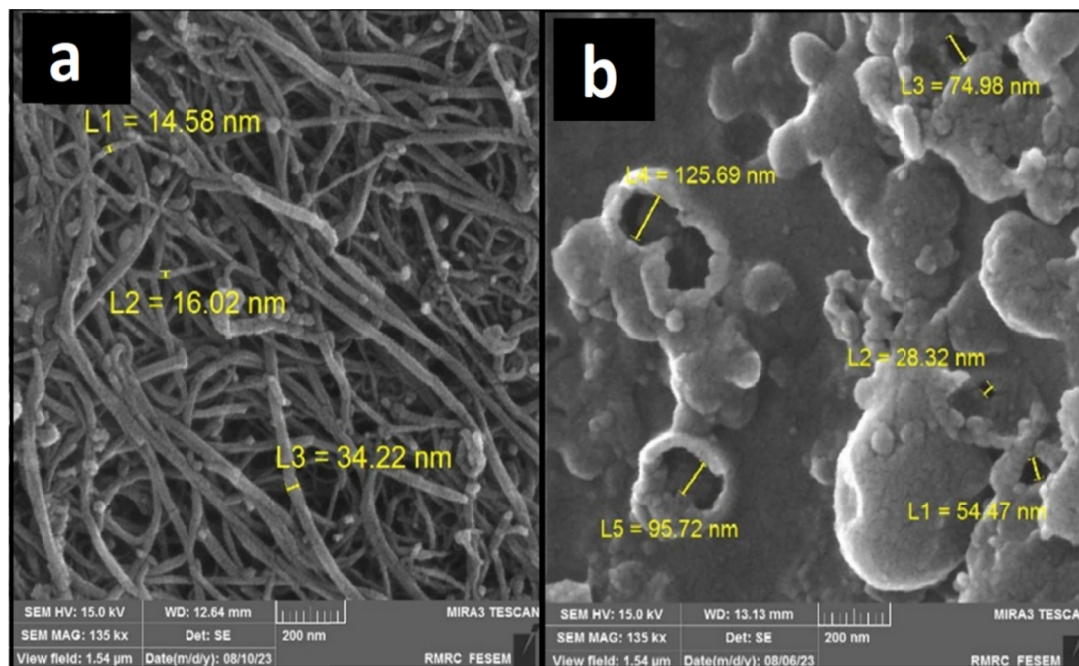


Fig. 12. FESEM images after crystal violet contaminant adsorption by (a) carbon nanotubes and (b) biochar
 شکل ۱۲- تصاویر FESEM پس از جذب آلاینده کریستال ویولت (a) نانولوله کربنی و (b) زغال زیستی

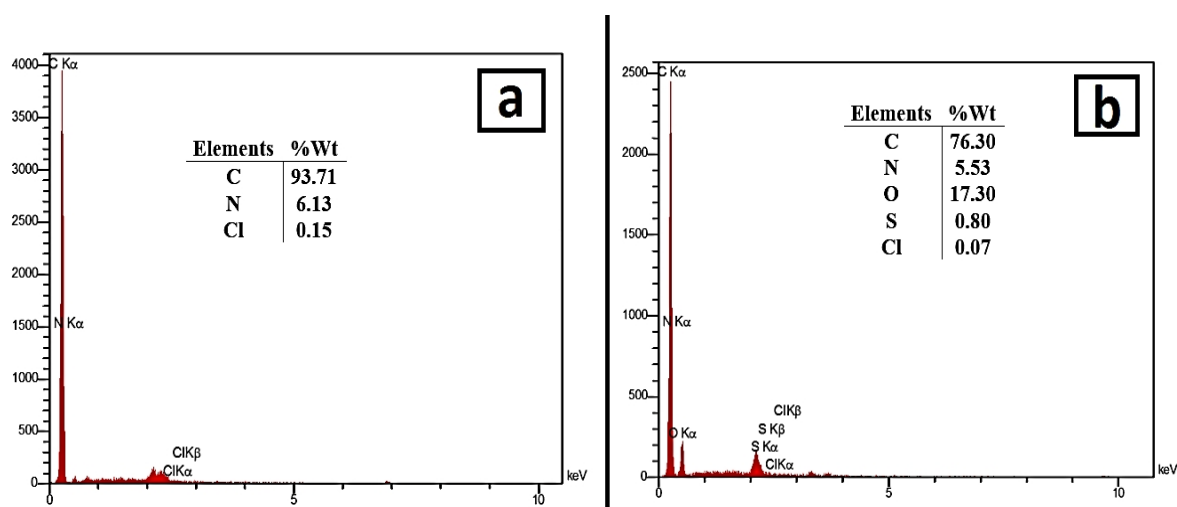


Fig. 13. Energy-dispersive X-ray (EDS) analysis results of (a) carbon nanotubes and (b) biochar after dye absorption

شکل ۱۳- نتایج آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس (a) نانولوله کربنی، (b) زغال زیستی پس از جذب رنگ

دارند. مطالعه جذب نشان داد که افزایش دوز جاذب ظرفیت جذب به ازای هر گرم را کاهش می‌دهد و زمان تعادل جذب حدود ۹۰ دقیقه است. مدل سینتیکی دیفیوژن درون ذره‌ای بهترین تطابق را با داده‌ها داشت و مکانیسم جذب عمدتاً تحت کنترل انتقال جرم درون ذرات بود. همچنین تغییر pH در بازه ۶ تا ۹ تأثیر قابل توجهی بر کارایی حذف و ظرفیت جذب کریستال ویولت توسط نانولوله

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، عملکرد دو جاذب نانولوله کربنی و زغال زیستی در حذف رنگ کریستال ویولت از محلول‌های آبی بررسی شد. تحلیل ساختار و ترکیب شیمیایی جاذب‌ها با آنالیزهای FESEM و EDS نشان داد که ذرات نانولوله کربنی و زغال زیستی به ترتیب اندازه متوسط ۳۲/۲۶ و ۷۲/۰۹ نانومتر داشته و خلوص بالایی

۵- پیشنهاد برای پژوهش‌های آینده

پژوهش‌های آینده می‌تواند به بررسی قابلیت احیای جاذب‌ها، ارزیابی عملکرد جاذب‌ها در شرایط صنعتی واقعی و توسعه جاذب‌های اصلاح‌شده با کارایی بیشتر متمرکز شود. همچنین، ارزیابی طولانی‌مدت اثر دما و حضور یون‌های رقابتی بر جذب و بررسی ترکیبات مختلف رنگ‌های صنعتی می‌تواند اطلاعات کاربردی بیشتری برای طراحی سیستم‌های تصفیه فاضلاب فراهم کند.

۶- قدردانی

این پژوهش در آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی خاک دانشکده کشاورزی دانشگاه ملایر انجام شد. بدین وسیله نویسندگان مراتب قدردانی و سپاس صمیمانه خود را از همکاران در دانشکده کشاورزی برای فراهم ساختن زمینه‌های لازم برای انجام این پژوهش اعلام می‌کنند.

کربنی و بیوجار نداشت که بیانگر حساسیت کم فرایند جذب به pH بود. نتایج ایزوترم‌ها نشان داد که جذب توسط نانولوله کربنی با مدل فروندلیچ (جذب چندلایه روی سطح ناهمگون) و جذب توسط زغال زیستی با مدل تمکین (جذب غیر همگن با انرژی متغیر) سازگار است که تفاوت در ساختار سطح و مکانیسم جذب دو جاذب را نشان می‌دهد. تصاویر FESEM و آنالیز EDS پس از جذب تأییدکننده حضور مولکول‌های رنگ روی سطح جاذب‌ها بودند.

این یافته‌ها نشان داد که هر دو جاذب توانمندی زیادی در حذف رنگ‌های آلی دارند و با توجه به سازگاری زیست‌محیطی و کارایی مناسب، می‌توان از آن‌ها در تصفیه فاضلاب‌های صنعتی استفاده کرد. نوآوری اصلی این پژوهش در مقایسه هم‌زمان دو جاذب با ماهیت متفاوت و تحلیل ترکیبی سینتیکی، ایزوترمی و ترمودینامیکی بود که دیدی عمیق نسبت به مکانیسم جذب و انتقال جرم ارائه داد.

References

- Ahmaruzzaman, M., Roy, S., Singha, A., Rtimi, S. and Aminabhavi, T. M., 2025. Emerging nanotechnologies in adsorption of dyes: a comprehensive review of carbon and metal oxide-based nanomaterials. *Adsorption*, 31, 34. <https://doi.org/10.1007/s10450-024-00588-y>.
- Alfei, S. and Zuccari, G., 2025. Carbon-nanotube-based nanocomposites in environmental remediation: an overview of typologies and applications and an analysis of their paradoxical double-sided effects. *Journal of Xenobiotics*, 15, 76. <https://doi.org/10.3390/jox15030076>.
- Arora, B. and Attri, P., 2020. Carbon nanotubes (CNTs): a potential nanomaterial for water purification. *Journal of Composites Science*, 4, 135. <https://doi.org/10.3390/jcs4030135>.
- Aziz, K. H. H., Mustafa, F. S., Karim, M. A. and Hama, S., 2025. Pharmaceutical pollution in the aquatic environment: advanced oxidation processes as efficient treatment approaches: a review. *Materials Advances*, 6, 3433-3454. <https://doi.org/10.1039/D4MA01122H>.
- Bal, G. and Thakur, A., 2022. Distinct approaches of removal of dyes from wastewater: a review. *Materials Today: Proceedings*, 50, 1575-1579. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.09.119>.
- Dayani Najafabadi, S., Hasani Zonoozi, M. and Aliaskarian, R., 2024. Biodegradation of Congo red azo dye using *Lysinibacillus Capsici* immobilized on polyurethane foam biocarrier in moving bed bioreactor. *Water and Wastewater*, 35(3), 45-68. <https://doi.org/10.22093/wwj.2024.474675.3432>. (In Persian)
- Heidary, H., Peyman, H., Roshanfekar, H. 2022. Modification of functionalized polyethylene terephthalates by ultrasonic synthesis of silver nanoparticles and removal and electrochemical measurement of methyl orange dye. *Journal of Water and Wastewater*, 33(3), 1-14. <https://doi.org/10.22093/wwj.2022.320592.3213>. (In Persian)
- Huang, G., Zhang, Y., Zhang, R., Zhang, M., Zhang, L., Xin, Y. et al., 2025. Removal of methyl orange and methylene blue by bimetallic zinc/cobalt metal-organic skeleton/carbon nanotubes (Zn/Co-ZIF@CNTs). *RSC Advances*, 15, 4681-4692. <https://doi.org/10.1039/D4RA07021F>.



- Huang, Q., Song, S., Chen, Z., Hu, B., Chen, J. and Wang, X., 2019. Biochar-based materials and their applications in removal of organic contaminants from wastewater: state-of-the-art review. *Biochar*, 1, 45-73. <https://doi.org/10.1007/s42773-019-00006-5>.
- Ismail, M., Akhtar, K., Khan, M., Kamal, T., Khan, M. A., Asiri, M. A., et al., 2019. Pollution, toxicity and carcinogenicity of organic dyes and their catalytic bio-remediation. *Current Pharmaceutical Design*, 25, 3645-3663. <https://doi.org/10.2174/1381612825666191021142026>.
- Kara, S., Aydiner, C., Demirbas, E., Kobya, M. and Dizge, N., 2007. Modeling the effects of adsorbent dose and particle size on the adsorption of reactive textile dyes by fly ash. *Desalination*, 212, 282-293. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.09.022>.
- Kolya, H. and Kang, C. W., 2024. Toxicity of metal oxides, dyes, and dissolved organic matter in water: implications for the environment and human health. *Toxics*, 12, 111. <https://doi.org/10.3390/toxics12020111>.
- Lima, E. C., Gomes, A. A. and Tran, H. N., 2020. Comparison of the nonlinear and linear forms of the van't Hoff equation for calculation of adsorption thermodynamic parameters (ΔS° and ΔH°). *Journal of Molecular Liquids*, 311, 113315. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113315>.
- Mani, S. and Bharagava, R. N., 2016. Exposure to crystal violet, its toxic, genotoxic and carcinogenic effects on environment and its degradation and detoxification for environmental safety. In: De Voogt, W. eds. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. Springer, Cham. 237, pp. 71-104. https://doi.org/10.1007/978-3-319-23573-8_4.
- Manyà, J. J., Azuara, M. and Manso, J. A., 2018. Biochar production through slow pyrolysis of different biomass materials: seeking the best operating conditions. *Biomass and Bioenergy*, 117, 115-123. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.07.019>.
- Moteallemi, A., Taherkhani, S., Ahmadfazeli, A. and Dehghani, M. H., 2025. A systematic review of plastic wastes as new adsorbents for dye removal in aqueous environments. *Environmental Sciences Europe*, 37, 115. <https://doi.org/10.1186/s12302-025-01172-z>.
- Rammal, J., Daou, A., Badan, D., Baki, Z., Darwich, S., Rammal, W. et al., 2025. Comparative analysis of natural and synthetic materials for wastewater treatment: plant powders, activated carbon, biochar, zeolite, and nanomaterials. *Journal of Chemical Reviews*, 7, 566-590. <https://doi.org/10.48309/jcr.2025.511327.1421>.
- Rashid, R., Shafiq, I., Akhter, P., Iqbal, M. J. and Hussain, M., 2021. A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 9050-9066. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-12395-x>.
- Revellame, E. D., Fortela, D. L., Sharp, W., Hernandez, R. and Zappi, M. E., 2020. Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: a review. *Cleaner Engineering and Technology*, 1, 100032. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2020.100032>.
- Saadi, R., Saadi, Z., Fazaeli, R. and Elmi Fard, N., 2015. Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32, 787-799. <https://doi.org/10.1007/s11814-015-0053-7>.
- Slimani, R., El Ouahabi, I., Abidi, F., El Haddad, M., Regti, A., Laamari, M. R. et al., 2014. Calcined eggshells as a new biosorbent to remove basic dye from aqueous solutions: thermodynamics, kinetics, isotherms and error analysis. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45, 1578-1587. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.10.009>.
- Taha, A. and Gouda, S., 2025. Eco-friendly dye removal: impact of dyes on aquatic and human health and sustainable fungal treatment approaches. *Egyptian Journal of Aquatic Biology and Fisheries*, 29, 2733-2763. [\[Link\]](#)



- Wang, J. and Guo, X., 2020. Adsorption kinetic models: physical meanings, applications, and solving methods. *Journal of Hazardous Materials*, 390, 122156. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156>.
- Yang, P., Lu, Y., Zhang, H., Li, R., Hu, X., Shahab, A. et al., 2024. Effective removal of methylene blue and crystal violet by low-cost biomass derived from eucalyptus: characterization, experiments, and mechanism investigation. *Environmental Technology and Innovation*, 33, 103459. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2023.103459>.

