



Remediation of Water Contaminated by Reactive Textile Dyes by Adsorption Using Nickel Oxide Nanoparticles

Shahriar Mahdavi¹ | Faezeh Alimohamadi² | Firouzeh Norouzi Galdareh³ | Amir Hossein Sayyahzadeh⁴

1. Corresponding Author, Department of Soil Science and Engineering, Faculty of Agriculture, Malayer University, Malayer, Iran. Email: sh.mahdavi@malayeru.ac.ir
2. Department of Soil Science and Engineering, Faculty of Agriculture, Malayer University, Malayer, Iran. Email: Faeze199775@gmail.com
3. Department of Soil Science and Engineering, Faculty of Agriculture, Malayer University, Malayer, Iran. Email: f.noroozi.g69@gmail.com
4. Department of Civil Engineering, Faculty of Civil and Architecture, Malayer University, Malayer, Iran. Email: sayyahzadeh.a@gmail.com

Article Info	ABSTRACT	
Article type: Research Article	Water pollution caused by the discharge of industrial wastewater containing reactive dyes, especially from the textile industry, has become one of the major environmental challenges. Azo dyes such as Remazol Black B (RB-B) and Lovafix Blue (LBB) are common pollutants in these wastewaters due to their high stability and widespread use. In this study, the efficiency of nickel oxide (NiO) nanoparticles in the removal of these two dyes by adsorption was investigated. Experiments aimed at determining the optimal conditions were conducted across various ranges of pH (3 to 8), adsorbent dosage (1 to 5 g/L), temperature (20 to 40 °C), and contact time (10 to 180 minutes). The structure and surface properties of the adsorbent were characterized using SEM, EDX, XRD, BET, and FTIR analyses. The results showed that NiO nanoparticles with an average size of approximately 45.67 nm and a specific surface area of 127.18 m²/g exhibited high adsorption capacity. The optimum conditions for the adsorption of RB-B were achieved at pH 7, and for LBB at pH 8. The maximum adsorption capacities for RB-B and LBB were 17.49 mg/g and 13.83 mg/g, respectively. The pseudo-second-order kinetic model ($R^2 = 0.999$) and Temkin isotherm model ($R^2 = 0.942$) provided the best fit to the data. Furthermore, thermodynamic data confirmed that the process was endothermic and spontaneous. Overall, the results of this study indicate that NiO nanoparticles, due to their effective and cost-efficient performance in dye removal, can be utilized for semi-industrial and industrial wastewater treatment in textile industries.	
Article history:		
Received: June. 8, 2025		
Revised: Aug. 11, 2025		
Accepted: Sep. 3, 2025		
Published online: Nov. 2025		
Keywords: <i>Adsorption,</i> <i>Levafix Blue dye,</i> <i>Nickel oxide nanoparticles,</i> <i>Remazol Black B dye</i>		
Cite this article: Mahdavi, Sh., Alimohamadi, F., Norouzi Galdareh, F., Sayyahzadeh, A.H., (2025) Remediation of Water Contaminated by Reactive Textile Dyes by Adsorption Using Nickel Oxide Nanoparticles, <i>Iranian Journal of Soil and Water Research</i> , 56 (9), https://doi.org/10.22059/ijswr.2025.396920.669958		
© The Author(s). Publisher: University of Tehran Press.		
DOI: https://doi.org/10.22059/ijswr.2025.396920.669958		
		

EXTENDED ABSTRACT

Introduction and Aim

The discharge of colored wastewater from various industries, especially aromatic dye compounds with complex structures and high water solubility, creates serious environmental problems as they are toxic, carcinogenic, and non-biodegradable. Azo dyes, including Remazol Black B (RB-B) and Levafix Blue (LBB), are considered common pollutants in effluents due to their stability and widespread use in the textile industry. Adsorption, due to its efficiency, economic viability, and environmental compatibility, has attracted attention as an effective method for removing these pollutants. Nickel oxide (NiO) nanoparticles, owing to their unique magnetic, electronic, and optical properties, are suitable adsorbents for treating colored wastewater. However, specific and comprehensive studies on the removal of Remazol Black B and Levafix Blue dyes using nickel oxide nanoparticles have been less frequently reported in domestic scientific sources. The aim of this research was to investigate the efficiency of nickel oxide nanoparticles for the removal of these two dyes from aqueous solutions by examining the effect of parameters including adsorbent dosage, pH, temperature, and contact time.

Materials and Methods

In this study, Remazol Black B and Levafix Blue dyes (Sangchun Company, South Korea) and nickel oxide nanoparticles were used as adsorbents. The pH of the solutions was adjusted with HCl and NaOH, and dye concentrations were measured using an Analytik Jena 205 UV-Vis spectrophotometer. Adsorption experiments were conducted using the One-Factor-At-a-Time (OFAT) method to investigate the effect of various parameters including adsorbent dosage (1-5 g/L), pH (3-8), temperature (20-40 °C), and contact time (60-180 minutes). The structural characteristics of NiO were determined by FTIR, SEM, XRD, and EDX analyses. Adsorption capacity and removal efficiency were calculated. Adsorption kinetics and isotherms (Langmuir, Freundlich, Temkin) were also investigated.

Results

NiO Nanoadsorbent Characterization: SEM images showed that NiO nanoparticles have a dense morphology with sizes around 45.67 nm, creating a porous and active surface for adsorption. EDX analysis confirmed the presence of nickel and oxygen elements, indicating the high purity of the nanoadsorbent. FTIR spectroscopy identified O-H and C-O functional groups and Ni-O bonds. XRD analysis determined the average crystallite size to be 94.4 nm. The specific surface area of the adsorbent, as determined by BET, was reported as 127.18 m²/g.

Effect of Adsorbent Dosage: Increasing the adsorbent dosage from 1 to 5 g/L increased the removal efficiency for Levafix Blue dye by up to 47.17% and for Remazol Black B dye from 65.72% to 93.85%. An optimal adsorbent dosage of 5 g/L was selected for both dyes.

Effect of pH: Maximum removal efficiency for Remazol Black B dye was observed at pH 7 (approximately 96%) and for Levafix Blue dye at pH 8 (approximately 94.1%). These results indicate that alkaline conditions are more favorable for the removal of these dyes.

Effect of Temperature and Thermodynamics: Increasing the temperature from 20 to 35 °C increased the adsorption efficiency for both dyes. A temperature of 35 °C was identified as the optimal temperature, at which the removal efficiency for Remazol Black B was 96.75% and for Levafix Blue was 98.22%. Thermodynamic results showed that the adsorption process for both dyes was spontaneous ($\Delta G < 0$) and endothermic ($\Delta H > 0$), and accompanied by an increase in disorder ($\Delta S > 0$).

Effect of Contact Time: The time to reach adsorption equilibrium for both dyes was determined to be approximately 180 minutes. At this time, the adsorption efficiency for Remazol Black B increased to approximately 99% and for Levafix Blue to approximately 91%.

Adsorption Isotherms and Kinetics: Levafix Blue dye followed the Temkin adsorption isotherm model, while Remazol Black B did not show a sufficient fit with the models investigated. Kinetic results showed that the adsorption of both dyes followed the pseudo-second-order model. The maximum adsorption capacity obtained was 13.83 mg/g for Levafix Blue and 17.49 mg/g for Remazol Black B. The removal efficiency for Levafix Blue was reported as 94.6% and for Remazol Black B as 97.25%.

Conclusions

Nickel oxide nanoadsorbent was introduced as an effective adsorbent for the removal of Remazol Black B and Levafix Blue dyes from contaminated wastewater. The optimal conditions for Remazol Black B removal included pH 7, adsorbent dosage of 5 g/L, temperature of 35 °C, and contact time of 180 minutes, with a maximum efficiency of 87.45% and an adsorption capacity of 17.49 mg/g. For Levafix Blue, the optimal conditions were determined to be pH 8, adsorbent dosage of 5 g/L, temperature of 35 °C, and contact time of 180 minutes, with a maximum efficiency of 69.16% and an adsorption capacity of 13.83 mg/g. The adsorption

process for both dyes was spontaneous and endothermic, and followed pseudo-second-order kinetics. This research paves the way for the development of effective and cost-efficient methods for treating textile industry dye wastewater.

Author Contributions

Conceptualization and idea development: First author; Experimental work and data collection: Second author; Final editing and data review: Third author; Data analysis: Fourth author. All authors have read and approved the final version of the manuscript.

Data Availability Statement

The data are available upon request from the corresponding author via email (Smahdaviha@yahoo.com).

Acknowledgements

This research was conducted in the Soil Chemistry Research Laboratory, Department of Soil Science and Engineering, Faculty of Agriculture, Malayer University.

Ethical considerations

The authors avoided data fabrication, falsification, plagiarism, and misconduct.

Conflict of interest

The author declares no conflict of interest.

اصلاح آب‌های آلوده به رنگ‌های نساجی راکتیو از طریق جذب سطحی توسط نانوذرات اکسید نیکل

شهریار مهدوی^۱، فائزه علی محمدی^۲، فیروزه نوروزی گلدره^۳، امیر حسین سیاح زاده^۴۱. نویسنده مسئول، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران، رایانامه: sh.mahdavi@malayeru.ac.ir۲. گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران، رایانامه: Faeze199775@gmail.com۳. گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران، رایانامه: f.noroozi.g69@gmail.com۴. گروه مهندسی عمران، دانشکده عمران و معماری، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران، رایانامه: sayahzadeh.a@gmail.com

اطلاعات مقاله	چکیده
نوع مقاله: مقاله پژوهشی	آلودگی منابع آب به دلیل ورود پساب‌های صنعتی حاوی رنگ‌های راکتیو، به ویژه از صنایع نساجی، به یکی از چالش‌های زیست‌محیطی مهم تبدیل شده است. رنگ‌های آزو مانند ریمازول بلک بی (RB-B) و لوافیکس بلو (LBB) به دلیل پایداری بالا و مصرف گسترده، از آلاینده‌های رایج در این پساب‌ها هستند. در این تحقیق، کارایی نانو ذرات اکسید نیکل (NiO) در حذف این دو رنگ‌زا به روش جذب سطحی بررسی شد. آزمایش‌ها با هدف تعیین شرایط بهینه، در بازه‌های مختلف (pH ۳ تا ۸)، مقدار جاذب (۱ تا ۵ گرم بر لیتر)، دما (۲۰ تا ۴۰ درجه سانتی‌گراد) و زمان تماس (۱۰ تا ۱۸۰ دقیقه) انجام شد. ساختار و خصوصیات سطحی جاذب با استفاده از آزمون‌های EDX، SEM، BET و FTIR بررسی گردید. نتایج نشان دادند که نانو ذرات NiO با اندازه حدود ۴۵٫۶۷ نانومتر و سطح ویژه ۱۲۷٫۱۸ متر مربع بر گرم، توان جذب بالایی دارند. شرایط بهینه برای جذب RB-B در pH برابر ۷ و برای LBB در pH برابر ۸ حاصل شد. بیشترین ظرفیت جذب برای RB-B و LBB به ترتیب برابر با ۱۷٫۴۹ و ۱۳٫۸۳ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم ($R^2 = ۰/۹۹۹$) و ایزوترم تمکین ($R^2 = ۰/۹۴۲$) بهترین برازش را نشان دادند. همچنین، داده‌های ترمودینامیکی، فرایندی گرماگیر و خودبه‌خودی را تأیید کردند. به طور کلی، نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که نانوذرات NiO با توجه به عملکرد مؤثر و مقرون به صرفه در حذف رنگ‌ها، می‌توانند در تصفیه نیمه‌صنعتی و صنعتی فاضلاب‌های صنایع نساجی مورد استفاده قرار گیرند.
واژه‌های کلیدی: جذب سطحی، رنگ‌زا ریمازول بلک بی، رنگ‌زا لوافیکس بلو، نانوذرات اکسید نیکل	

استناد: مهدوی؛ شهریار، علی محمدی؛ فائزه، نوروزی گلدره؛ فیروزه، سیاح زاده؛ امیرحسین، (۱۴۴۰) اصلاح آب‌های آلوده به رنگ‌های نساجی راکتیو از طریق جذب سطحی توسط نانوذرات اکسید نیکل، *مجله تحقیقات آب و خاک ایران*، ۵۶ (۹)، <https://doi.org/10.22059/ijswr.2025.396920.669958>



© نویسندگان.

ناشر: مؤسسه انتشارات دانشگاه تهران.

DOI: <https://doi.org/10.22059/ijswr.2025.396920.669958>

مقدمه

رشد روز افزون جمعیت و بهره‌برداری بی‌رویه از منابع محدود آب از یک سو، و آلودگی این منابع بر اثر فعالیت‌های زیستی، کشاورزی و صنعتی از سوی دیگر، زنگ خطر بحران آب را در سال‌های آینده به صدا درآورده است. امروزه حفظ منابع آب به عنوان یکی از اساسی‌ترین نیازهای بشری به طور فزاینده‌ای مورد توجه اکثر جوامع قرار گرفته است (Scanlon et al, 2023). تخلیه مستقیم پساب‌های صنعتی بدون تصفیه مناسب به منابع آبی، یکی از عوامل اصلی بروز آلودگی آب به شمار می‌رود. طبق پیش‌بینی‌ها، در بازه زمانی ۲۰۰۰ تا ۲۰۵۰، افزایش صنعتی‌شدن منجر به رشد ۵۵ درصدی نیاز به آب شیرین خواهد گردید. در این میان، ورود ترکیبات رنگی به ویژه رنگ‌های آزو به منابع آبی، بحران آلودگی را تشدید کرده و مدیریت منابع آب را با چالش‌های جدی‌تری مواجه می‌سازد (Khan et al. 2020a, 2022a, 2022b). حضور این رنگ‌ها در منابع آبی حتی در غلظت‌های بسیار پایین می‌تواند زیان‌بار باشد و پیامدهای زیست‌محیطی گسترده‌ای به همراه داشته باشد (Srvanthi, 2025). همچنین ورود این ترکیبات به آب آشامیدنی نیز ممکن است سلامت انسان را به خطر اندازد و باعث بروز مشکلاتی همچون تحریکات پوستی، اختلال در عملکرد کلیه‌ها، کبد، دستگاه تولیدمثل، مغز و سیستم عصبی مرکزی شود (Lakshmi et al, 2024; Dutta et al. 2024).

رنگ‌های آزو به دلیل تنوع رنگ، پایداری بالا و کاربرد گسترده در صنایع مختلف، پرستفاده‌ترین رنگ‌های مصنوعی به شمار می‌روند. این ترکیبات محلول در آب بوده و توانایی رنگ‌آمیزی مواد گوناگون را دارند. با این حال، ورود آن‌ها به منابع آبی می‌تواند موجب اختلال در رشد گیاهان آبی و ایجاد آسیب‌های جدی برای سلامت انسان شود (khan et al, 2024; Mahmoudi et al. 2023). رنگ‌های ریمازول بلک بی (RB-B) و لوافیکس بلو (LBB) از جمله رنگ‌های راکتیو پر کاربرد در صنعت نساجی هستند. ریمازول بلک بی با فرمول شیمیایی $C_{12}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$ و وزن مولکولی ۹۹۱/۸۲ گرم بر مول، به دلیل پایداری بالا، مصرف انرژی کم و سهولت کاربرد، به ویژه در رنگرزی منسوجات و چرم‌سازی مورد استفاده قرار می‌گیرد و بخش قابل‌توجهی از رنگ‌های مصرفی در این صنعت را تشکیل می‌دهد (Kamranifar et al, 2017). لوافیکس بلو نیز با فرمول $C_{31}H_{19}O_9N_5S_2Cl_2Na$ و وزن مولکولی ۷۸۶ گرم بر مول، به طور خاص برای رنگرزی پارچه‌های جین به کار می‌رود و به میزان بالایی در پساب‌های نساجی یافت می‌شود (Kermani et al, 2017).

در میان روش‌های مختلف حذف رنگ‌های آزو از آب، از جمله اسمز معکوس، تجزیه زیستی، انعقاد، فلوکولاسیون، فرآیندهای الکتروشیمیایی، فوتوتجزیه و سایر تکنیک‌ها، جذب سطحی به عنوان روشی مؤثر، اقتصادی، زیست‌سازگار و بدون تولید لجن، بیشترین توجه را به خود جلب کرده است (Ozeken et al, 2023). از این رو انتخاب جاذب مناسب در فرآیند جذب سطحی آلاینده‌های آب به نوع و غلظت آلاینده و ظرفیت جذب جاذب بستگی دارد. جاذب ایده‌آل باید غیرسمی، مقرون به صرفه، در دسترس و قابل احیا یا بازیابی آسان باشد (Kaczorowska, & Bozejewicz, 2024). تاکنون تحقیقات گسترده‌ای از جمله نانو مواد، مواد متخلخل، مواد پلیمری و زیست‌مواد جهت تصفیه رنگ‌های آزو با ویژگی‌هایی همچون گزینش‌پذیری بالا، حساسیت زیاد و ظرفیت حذف قابل توجه انجام شده است. هر یک از این مواد مزایای خاص خود را داشته و می‌توانند نقش مؤثری در کاهش آلودگی ناشی از رنگ‌ها ایفا کنند (Kalia et al. 2023; Kolya & Kang, 2025). به طوری که مطالعه گزارش شده است، استفاده از نانو ذرات ZnO و جایگزین‌های آهن و مس آن به عنوان جاذب‌های مؤثر و پایدار، ظرفیت بالایی در حذف رنگ مالاکیت گرین از محلول‌های آبی دارد و می‌تواند گزینه مناسبی برای تصفیه پساب‌های صنعتی رنگی باشد (Tekyeh et al. 2025).

بنابراین یکی از تکنولوژی‌های مؤثر برای تصفیه فاضلاب رنگی، استفاده از نانو ذرات فلزی است در میان نانو ذرات فلزی، اکسید نیکل (NiO) به دلیل خواص منحصر به فرد مغناطیسی، الکترونیکی و نوری، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند (Yanget al, 2022). بررسی مقالات و پژوهش‌های انجام شده در ایران نشان می‌دهد که تحقیقات قابل توجهی در زمینه حذف رنگ‌های مختلف توسط نانو ذرات اکسید نیکل صورت پذیرفته است. به عنوان مثال، ناطقی و همکاران (۲۰۱۱) مطالعاتی بر روی حذف رنگ‌هایی مانند مونوآزوی نارنجی ۲ (Orange II) با استفاده از نانوذرات اکسید نیکل به عنوان جاذب کارآمد انجام شده است (Nateghi et al, 2011). همچنین دهنوخلجی (۲۰۲۱) استفاده از نانوذرات اکسید نیکل را برای حذف رنگ‌زا متیل سبز از محلول‌های آبی بررسی کرد. نتایج این مطالعه نشان داد که ۱۰ گرم از این جاذب توانایی مؤثری در حذف رنگ‌های مشابه دارد و می‌تواند به عنوان گزینه‌ای مناسب در تصفیه فاضلاب‌های رنگی مورد استفاده قرار گیرد (Dehno Khalaji, 2021). Kaur و همکاران (۲۰۱۹)، جذب رنگ‌های برلیانت آبی و راکتیو بلو به ترتیب با کارایی تخریب ۹۰/۵ و ۹۵/۷ درصد توسط جاذب نیکل اکسید را گزارش کردند (kaur et al, 2019). مطالعات اخیر نیز اهمیت روز

افزون نانوذرات NiO را در حذف رنگ‌های آلی تأیید کرده‌اند. به عنوان مثال، Cr/NiO NPs موفق به حذف ۹۹٫۹ درصدی رنگ‌هایی مانند Reactive Red 2 شدند (Athab et al, 2024). همچنین، ساختار هیبرید NiO/CMK-3 در حضور NaBH_4 توانست در عرض ۳ دقیقه بیش از ۹۹٪ متیلن بلو را کاهش دهد (Younus et al., 2024). مطالعات مروری منتشرشده نیز نشان می‌دهند که نانوذرات NiO به ویژه در سنتز سبز به کمک عصاره‌های گیاهی، پتانسیل بالایی در حذف رنگ‌های نساجی از محیط‌های آبی دارند (Thakur et al., 2025; Seete et al., 2025).

با وجود مطالعات متعدد در زمینه حذف رنگ‌های آزو، بررسی اختصاصی و جامع حذف رنگ‌های خاصی نظیر ریمازول بلک بی (Black B Remazol) و لوافیکس بلو (Levafix Blue) با استفاده از نانو ذرات اکسید نیکل به خصوص در منابع علمی داخلی کمتر مورد توجه قرار گرفته است. بنابراین هدف از این پژوهش، بررسی کارایی نانو ذرات اکسید نیکل جهت جذب رنگ‌های ریمازول بلک بی و لوافیکس بلو از محلول‌های آبی، با تغییر در عواملی مانند مقدار جاذب، مدت زمان تماس و دمای محلول می‌باشد. با توجه به شکاف موجود در مطالعات داخلی درباره کاربرد اختصاصی نانو ذرات NiO برای حذف این دو رنگزا خاص، تحقیق حاضر تلاشی نوین در راستای توسعه روش‌های مؤثر، مقرون به صرفه و زیست‌سازگار در تصفیه فاضلاب‌های رنگی صنعت نساجی ایران محسوب می‌شود.

روش شناسی پژوهش

مواد و دستگاه‌ها

در این پژوهش، رنگزاهای مورد استفاده با نام تجاری ریمازول بلک B و لوافیکس بلو از شرکت Sang Choo (کره جنوبی) تهیه شدند. به منظور انجام آزمایش‌های جذب، از نانو ذرات اکسید نیکل (NiO) با خلوص بالا که از شرکت Nubond (چین) تأمین گردید، به عنوان جاذب استفاده شد. تنظیم pH محلول‌ها با بهره‌گیری از محلول ۰٫۱ مولار اسید کلریدریک و محلول ۳۷ درصد هیدروکسید سدیم (Merck Millipore، آلمان) صورت گرفت و مقدار دقیق pH با استفاده از دستگاه pH متر مدل PM12 تعیین گردید. جهت اندازه‌گیری غلظت رنگ‌ها، از دستگاه طیف‌سنج UV-Vis مدل Analytik Jena 205 استفاده شد. برای یکنواخت‌سازی دما و هم‌زدن مؤثر محلول‌ها طی فرآیند جذب، از شیکر انکوباتور مدل GFL 30303 بهره گرفته شد. همچنین، جداسازی ذرات جامد معلق از فاز مایع توسط سانتریفیوژ مدل 5702 R انجام گردید. به منظور بررسی سطح، ساختار و ترکیب عنصری نمونه‌ها، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به آنالیز EDX، مدل MIRA III (ساخت شرکت TESCAN، جمهوری چک) استفاده شد. اندازه‌گیری سطح ویژه جاذب‌ها با استفاده از دستگاه BET، مدل Microtrac BELSORP Mini II (ژاپن) انجام پذیرفت. شناسایی گروه‌های عاملی سطح جاذب نیز از طریق طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) با دستگاه مدل AVATAR (ساخت شرکت Thermo، آمریکا) صورت گرفت. علاوه بر این، به منظور بررسی ساختار بلوری جاذب، آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) با دستگاه مدل PW1730 (ساخت شرکت PHILIPS، هلند) مورد استفاده قرار گرفت. اندازه‌گیری پتانسیل زتا و اندازه هیدرودینامیکی نانو ذرات نیز با بهره‌گیری از دستگاه Stabino (ساخت شرکت Matrix Particle، آمریکا) انجام شد.

تهیه محلول استاندارد و تعیین طول موج ماکزیمم رنگ‌ها

برای تهیه محلول استاندارد رنگزا (۱۰۰ ppm)، مقدار ۰٫۱ گرم رنگزا در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد و از آن غلظت‌های ۵ تا ۲۰ ppm تهیه گردید. سپس با استفاده از اسپکتروفتومتر، طول موج ماکزیمم جذب رنگزا ریمازول بلک بی و لوافیکس بلو به ترتیب ۵۹۵ و ۶۶۴ نانومتر تعیین شد.

آزمایشات جذب

بررسی مقدار جاذب

به منظور بررسی تأثیر مقدار جاذب بر حذف رنگ، محلولی با غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر از رنگزا مورد نظر تهیه و pH آن با pH متر اندازه‌گیری شد. ۲۰ میلی‌لیتر از محلول تهیه شده به صورت جداگانه به پنج لوله آزمایش، که هر یک حاوی غلظت‌های مختلفی از جاذب NiO در بازه‌ی ۱ تا ۵ گرم بر لیتر بودند، افزوده شد. سپس نمونه‌ها به مدت یک ساعت در دمای ۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و با سرعت چرخش

۱۸۰ دور در دقیقه در دستگاه شیکر انکوباتور نگهداری شدند. پس از آن، جهت جداسازی جاذب، نمونه‌ها به مدت ۱۰ دقیقه با سرعت ۴۵۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ و سپس از صافی ۰/۲۲ میکرومتری فیلتر شدند. غلظت تعادلی با اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد. راندمان و ظرفیت جذب به ترتیب با روابط (۱) و (۲) محاسبه گردید.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{W} \times V \quad \text{رابطه (۱)}$$

$$\% \text{ راندمان} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad \text{رابطه (۲)}$$

که در این روابط، C_0 نمایانگر غلظت آغازین رنگزا در محلول، و C_e بیانگر غلظت نهایی آن پس از برقراری تماس با جاذب (mg/L) است. همچنین، W مقدار جرم جاذب (به گرم)، V حجم محلول (بر حسب لیتر) و q_e نشان‌دهنده ظرفیت جذب (mg/g) می‌باشد.

بررسی اثر pH بر جذب رنگزا

جهت تعیین pH بهینه، محلولی از رنگ‌ها با غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر و مقدار جاذب مشخص شده از مرحله قبل، مورد استفاده قرار گرفت. pH محلول با استفاده از محلول‌های ۰/۱ مولار HCL و NaOH در بازه ۳ تا ۸ با استفاده از pH متر تنظیم شد. نمونه‌ها به مدت ۶۰ دقیقه در دستگاه انکوباتور شیکردار (۱۸۰ دور بر دقیقه، دما ۲۰ درجه سانتی گراد) قرار گرفتند. پس از آن نمونه‌ها سانتریفیوژ شدند سپس درصد جذب رنگ‌ها توسط جاذب محاسبه شد.

تأثیر دما بر فرآیند جذب و تعیین ثابت‌های ترمودینامیک

در این مرحله، مقادیر بهینه pH و غلظت جاذب نیکل اکسید به ۲۰ میلی لیتر از محلول ۲۰ میلی گرم در لیتر ریمازول بلک بی و لوافیکس بلو اضافه شدند. محلول‌ها در دماهای ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵ و ۴۰ درجه سانتی گراد به مدت ۶۰ دقیقه در انکوباتور شیکردار قرار گرفتند. سپس غلظت تعادلی رنگ‌ها پس از اتمام زمان آزمایش‌ها اندازه‌گیری شد. میزان و درصد جذب رنگ‌ها برای جاذب نیکل اکسید از روابط ۱ و ۲ محاسبه شد. همچنین پارامترهای ترمودینامیکی شامل (ΔH^0) ، آنتروپی (ΔS^0) و انرژی آزاد گیبس (ΔG^0) مورد بررسی قرار گرفتند و با استفاده از روابط ۳، ۴ و ۵ محاسبه شدند.

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad \text{رابطه (۳)}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad \text{رابطه (۴)}$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad \text{رابطه (۵)}$$

K_d نشان دهنده ضریب توزیع ماده جاذب و C_e نشان‌دهنده غلظت تعادل در محلول (mg g^{-1}) و q_e نشان دهنده ظرفیت جذب (mg L^{-1}) می‌باشد. R نشان‌دهنده ثابت گاز ($8.314 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) و T دما (K) است. مقادیر منفی ΔG^0 در دماهای مختلف نشانه‌ای از فرآیند جذب خود به خودی است. در صورتی که با افزایش دما، مقدار ΔG^0 کاهش پیدا کند، نشان‌دهنده وجود یک پیوند مؤثرتر در جریان فرآیند جذب است. همچنین، اگر ΔH^0 مثبت باشد، فرآیند جذب از نوع گرماگیر و اگر منفی باشد، از نوع گرمازا خواهد بود (Behzad et al, 2023).

بررسی زمان تماس

در این مرحله، مقادیر بهینه pH، دما و غلظت جاذب اکسید نیکل به ۲۰ میلی گرم بر لیتر محلول رنگزا اضافه گردید. سپس نمونه‌ها در زمان‌های مختلف (۲۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۸۰ دقیقه) در انکوباتور شیکردار قرار داده شدند تا فرآیند جذب ارزیابی شود.

سینتیک و ایزوترم جذب

در مرحله نهایی، آزمایش‌های ایزوترم جذب برای جاذب اکسید نیکل بر اساس شرایط بهینه انجام شد. شرایط بهینه برای جذب رنگزا ریمازول بلک بی شامل pH برابر ۷، زمان تماس ۱۸۰ دقیقه، دمای ۳۵ درجه سانتی گراد و غلظت جاذب ۵ گرم بر لیتر بود. برای رنگزا لوافیکس بلو نیز شرایط بهینه شامل pH برابر ۸، زمان تماس ۱۸۰ دقیقه، دمای ۳۵ درجه سانتی گراد و همان غلظت جاذب بود. آزمایش‌های ایزوترم در هشت غلظت اولیه مختلف از محلول رنگزا (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۵۰ و ۷۵ میلی گرم بر لیتر) انجام گرفت. جهت تحلیل داده‌های حاصل، از مدل‌های ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و تمکین استفاده شد که مدل خطی آن‌ها به ترتیب از روابط (۶)، (۷) و (۸) محاسبه شده‌اند. همچنین، به منظور تعیین روند سرعت حذف رنگ‌ها، داده‌های سینتیکی با معادلات سینتیک شبه مرتبه اول (رابطه ۹)، سینتیک شبه مرتبه دوم (رابطه ۱۰) و نفوذ درون ذره‌ای (رابطه ۱۱) برازش داده شدند.

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{c_e}{q_{max}} \quad (\text{رابطه ۶})$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{رابطه ۷})$$

$$q_e = b \ln A + b \ln C_e \quad (\text{رابطه ۸})$$

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.33} t \quad (\text{رابطه ۹})$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (\text{رابطه ۱۰})$$

$$q_t = K_{in} t^{0.5} + C \quad (\text{رابطه ۱۱})$$

که در آن q_e : نشان دهنده جذب تعادلی (mg g^{-1})، C_e : غلظت تعادل جذب (mg L^{-1})، q_m : حداکثر ظرفیت جذب لانگمویر و دوبین-رادوشکویچ (mg g^{-1})، K_L : ثابت لانگمویر (نشان دهنده میل جذبی و جاذب) (L/mg)، K_F : ثابت فروندلیچ (ظرفیت جذب) ($\text{mg (g}^{-1}\text{L mg}^{-1}\text{)}^{1/n}$)، n : ثابت فروندلیچ (مرتبه یا شدت جذب)، b : ثابت ایزوترم تمکین (مربوط به گرمای جذب) (J mol^{-1})، A : ثابت تمکین اتصال تعادل ایزوترم (L g^{-1}) می باشد. q_t : نشان دهنده جذب تعادلی وابسته به زمان (mg g^{-1})، پارامتر Σ : انرژی جذب (kJ/mol)، T : دما بر حسب کلون و R : ثابت جهانی گاز ($8/314 \text{ J/mol.k}$) است. پارامترهای سینتیکی q_e : ظرفیت جذب تعادلی (mg g^{-1})، K_1 : ثابت سرعت جذب شبه مرتبه اول (min^{-1})، K_2 : ثابت سرعت جذب شبه مرتبه دوم ($\text{g (mg min}^{-1}\text{)}^{-1}$)، K_{id} : ثابت سرعت جذب (mg g^{-1}) را در معادلات نشان می دهند. C (mg g^{-1}) ثابتی است که به ضخامت لایه ای مرزی ربط دارد.

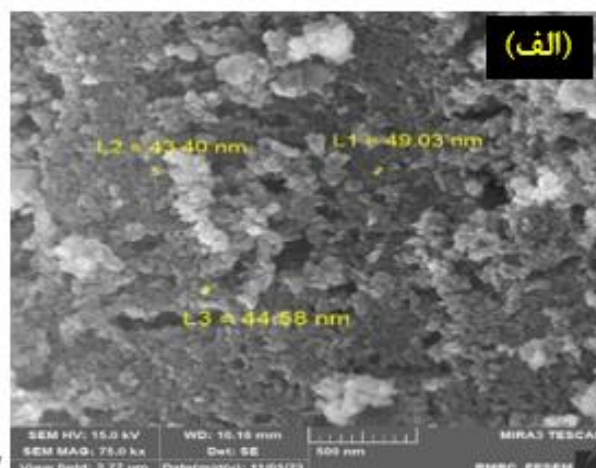
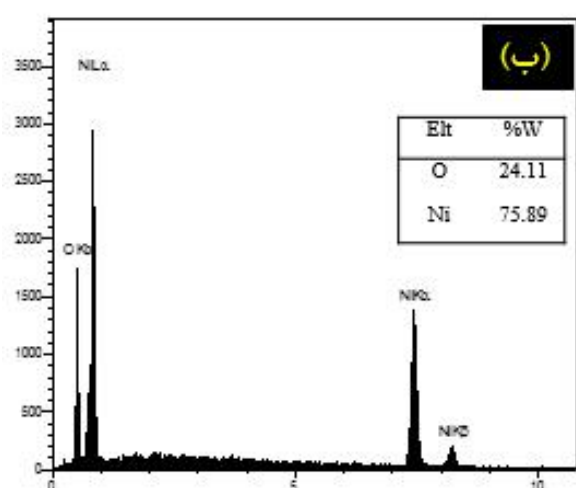
بحث و نتایج

خصوصیات ساختاری نانوجاذب اکسید نیکل

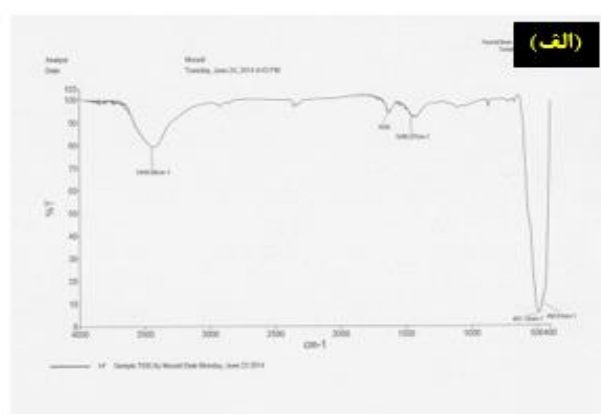
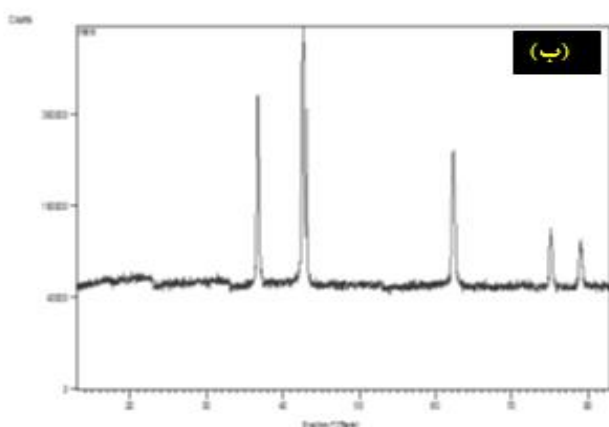
جهت بررسی ویژگی های ساختاری نانو ذرات اکسید نیکل، از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. همانطور که در شکل ۱ (الف) نشان داده شده است، مورفولوژی جاذب قبل از فرآیند جذب رنگ، شامل شبکه ای متراکم از نانو ذرات با اندازه های حدود ۴۵،۶۷ نانومتر (بزرگنمایی ۵۰۰ نانومتر) بود. این ابعاد کوچک نشان دهنده ی سطح ویژه بالای جاذب برای حذف آلاینده ها از محلول های آبی است. این نانوذرات به صورت توده هایی به هم پیوسته (آگلومره) مشاهده می شوند که ساختاری متخلخل و دارای سطح ویژه بالا را برای جذب فراهم می کنند. جهت شناسایی عناصر سازنده، آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) انجام گرفت (شکل ب ۱). با توجه به شکل ۱ (ب)، حضور عناصر نیکل و اکسیژن و عدم مشاهده عناصر دیگر در طیف حاصل از نتایج EDX دلالت بر خلوص بالای نانو جاذب دارد. طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) نیز جهت شناسایی گروه های عاملی سطحی مورد استفاده قرار گرفت (شکل ۲). همانطور که در شکل ۲ مشاهده شد، پیک های جذبی در $3440/66 \text{ cm}^{-1}$ به ارتعاشات O-H آب جذب شده، و در $1456/07 \text{ cm}^{-1}$ به ارتعاشات C-O (گروه کربونیل) نسبت داده می شوند. همچنین، ارتعاش خمشی آب در 1636 cm^{-1} و پیوندهای Ni-O در محدوده $487/15$ تا $459/04 \text{ cm}^{-1}$ مشاهده شدند (۱۴). آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) نیز برای تعیین ساختار بلوری و اندازه کریستال ها مورد استفاده قرار گرفت (شکل ۳). با استفاده از معادله شرر (رابطه ۱۲)، اندازه متوسط کریستال ها ۹۴،۴ نانومتر به دست آمد، که تأیید کننده ساختار نانومتری ذرات است. این نتایج با گزارش های پیشین در زمینه استفاده از NiO برای حذف فلزات سنگین مانند مس و کادمیوم همخوانی دارد (۱۴). ویژگی های سطحی و ساختار متخلخل جاذب از طریق آزمون BET مورد تحلیل قرار گرفت (جدول ۱). سطح ویژه نانو ذرات برابر با ۱۲۷/۱۸ متر مربع بر گرم، متوسط قطر حفرات ۱،۶۴ نانومتر، و حجم کلی حفرات ۰/۲۰۴ سانتی متر مکعب بر گرم گزارش شد (Mahdavi & Amini, 2016). این خصوصیات نشان می دهد که جاذب NiO به دلیل سطح فعال بالا، ظرفیت جذب قابل توجهی دارد.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{رابطه ۱۳})$$

که در آن D ، λ ، β و θ به ترتیب اندازه متوسط نانو بلورک، طول موج پرتو ایکس اعمال شده، پهنای نصف قله و زاویه براگ می باشد. بر اساس این رابطه، اندازه متوسط بلورک گرافن برابر با ۶۱،۱۲ نانومتر محاسبه شده است.



شکل ۱. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نانو ذره نیکل اکسید (الف) و نتایج طیف EDX (ب).



شکل ۲. آنالیز FTIR (الف) و XRD (ب) نانو ذره اکسید نیکل (Mahdavi and Amini, 2016)

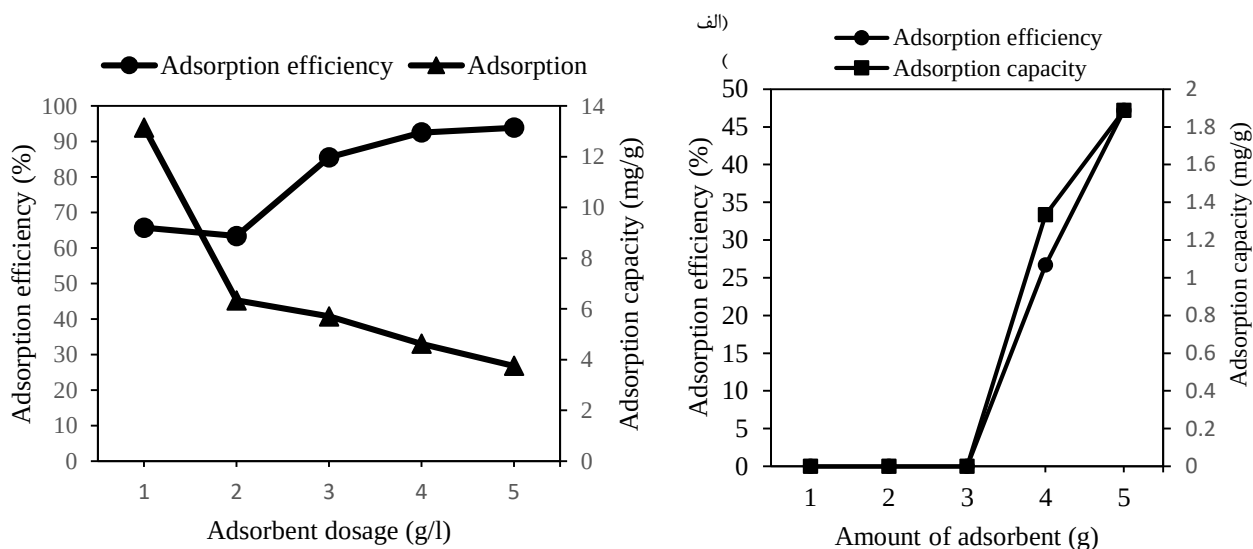
جدول ۱. نتایج آنالیز BET جاذب

جاذب	سطح ویژه ($m^2 g^{-1}$)	حجم خلل فرج ($cm^3 g^{-1}$)	متوسط قطر خلل و فرج (nm)
NiO	۱۲۸/۱۸	۰/۲۰۴	۶۴/۱

نتایج اثر مقدار جاذب

در این بخش، تأثیر مقدار جاذب نانو ذرات NiO در بازه‌ی ۱ تا ۵ گرم بر لیتر بر میزان حذف دو رنگزای ریمازول بلک بی و لوافیکس بلو بررسی گردید. نتایج به دست آمده در شکل‌های (الف) و (ب) ارائه شده‌اند. برای رنگزای لوافیکس بلو (شکل الف)، با افزایش مقدار جاذب از ۱ تا ۵ گرم، راندمان جذب به صورت قابل توجهی افزایش یافت و در مقدار ۵ گرم به حدود ۴۷/۱۷ درصد رسید. به طور هم‌زمان، ظرفیت جذب نیز روند افزایشی نشان داد و به مقدار حدود ۱/۹ میلی گرم بر گرم در ۵ گرم جاذب رسید. این رفتار به دلیل افزایش تعداد سایت‌های فعال سطحی و دسترسی بیشتر مولکول‌های رنگزای لوافیکس بلو به نقاط فعال جاذب قابل توجه است. بنابراین مقدار ۵ گرم به عنوان مقدار بهینه جاذب برای این رنگزا در نظر گرفته شد. در مورد رنگزای ریمازول بلک بی (شکل ب)، با افزایش مقدار جاذب از ۱ تا ۵ گرم، راندمان جذب از حدود ۶۵/۷۲ درصد به حدود ۹۳/۸۵ درصد افزایش یافت. افزایش مقدار جاذب عموماً به دلیل مکان‌های جذب بیشتر و افزایش سطح تماس، منجر به راندمان جذب بالاتر می‌شود (He et al., 2023). در مقابل، ظرفیت جذب با افزایش مقدار جاذب کاهش یافت، به گونه‌ای که مقدار بیشینه ظرفیت جذب در مقدار جاذب پایین‌تر (۱ گرم بر لیتر) مشاهده شد. کاهش ظرفیت جذب به ازای واحد جرم جاذب در مقادیر بالاتر به دلیل اشباع نسبی محلول و عدم افزایش متناسب مقدار رنگزا با افزایش جاذب قابل توجه است (Wang et al., 2023).

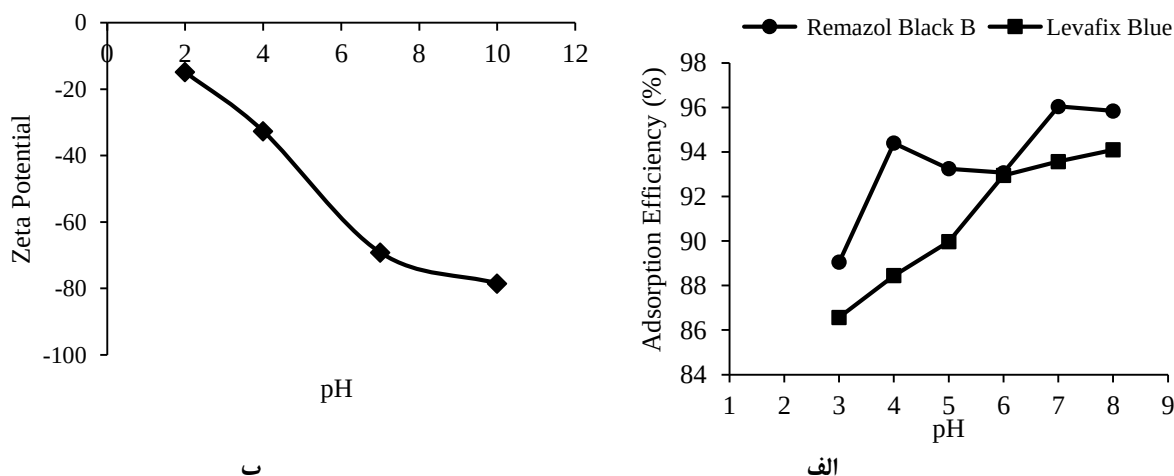
(al., 2019). نتایج این مطالعه با یافته‌های گزارش شده توسط مهدوی و همکاران (۱۴۰۴)، که به بررسی تأثیر دوز جاذب بر حذف رنگ‌های رودامین B، مالاشیت سبز و متیلن بلو از محلول‌های آبی با استفاده از اکسید گرافن پرداخته‌اند، همخوانی دارد. در مجموع، اگرچه ظرفیت جذب در مقدار پایین‌تر جاذب بیشتر است، اما به منظور دستیابی به بیشینه راندمان حذف برای هر دو رنگ، مقدار ۵ گرم بر لیتر از جاذب NiO به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.



شکل ۳. اثر مقدار جاذب بر راندمان حذف و ظرفیت جذب رنگ‌زا لوافیکس بلو (الف) و ریمازول بلک بی (ب) توسط NiO

بررسی pH

نتایج به دست آمده از بررسی اثر pH بر بازده جذب در شکل ۴ (الف) نشان داد که با افزایش pH از محیط اسیدی به سمت قلیایی، راندمان جذب هر دو رنگ‌زای ریمازول بلک بی و لوافیکس بلو افزایش یافت. حداکثر راندمان جذب رنگ‌های آنیونی ریمازول بلک بی در pH برابر ۷ (حدود ۹۶ درصد) و لوافیکس بلو در pH برابر ۸ (حدود ۹۴/۱ درصد) مشاهده شد. بنابراین، شرایط قلیایی، به‌ویژه در pH های ۷ و ۸، برای حذف مؤثر این رنگ‌ها مناسب‌تر است. نتایج حاصل از پتانسیل زتا جاذب در شکل ۴ (ب) نشان می‌دهد که در تمام محدوده‌ی pH مورد مطالعه، با افزایش pH پتانسیل زتا منفی‌تر شده و در pH حدود ۱۰ به -۸۰ میلی‌ولت رسید که نشان‌دهنده بار منفی سطح جاذب است. این همبستگی مثبت بین pH و بازدهی جذب، علیرغم منفی‌تر شدن بار جاذب، نشان می‌دهد که مکانیسم‌های جذب دیگری غیر از جاذبه الکترواستاتیکی ساده در کار هستند. این نشان می‌دهد که pH بالاتر برای جذب این رنگ‌های خاص روی NiO مطلوب می‌باشد که می‌تواند به دلیل تغییرات در گونه‌بندی رنگ، شیمی سطح جاذب، یا سایر برهم‌کنش‌های غیر الکترواستاتیکی باشد (Celebi & Söğüt, 2022).



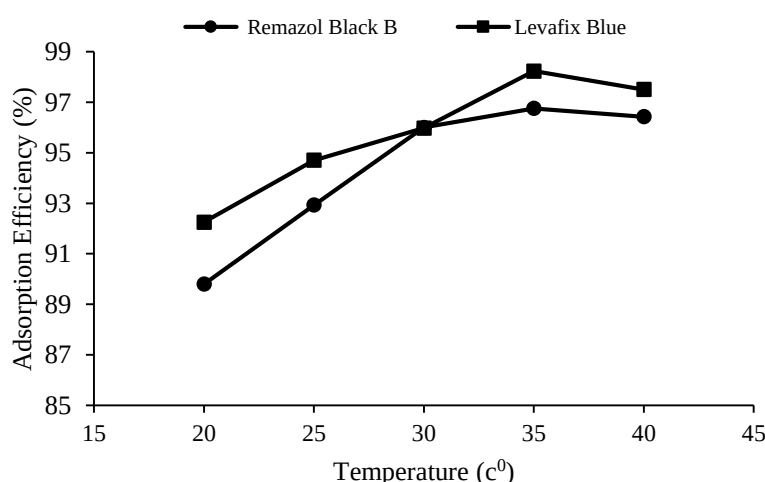
ب

الف

شکل ۴. اثر pH بر بازده جذب رنگ‌ها توسط جاذب NiO (الف) و نتایج پتانسیل زتا (ب).

اثر دما

دما یکی از عوامل مؤثر در فرآیند جذب رنگزا است و می‌تواند نقش تعیین‌کننده‌ای در میزان راندمان جذب ایفا کند. بسته به ویژگی‌های رنگزا و نوع جاذب به کار رفته، این فرآیند ممکن است ماهیت گرماگیر یا گرمازا داشته باشد (Rajabi et al., 2017). شکل ۵ تأثیر دما را بر جذب رنگزا ریمازول بلک بی و لوافیکس بلو را با بهره‌گیری از جاذب اکسید نیکل در بازه دمایی ۲۰ تا ۴۰ درجه سانتی‌گراد، در سایر شرایط بهینه (pH برابر ۷ و ۸، مقدار جاذب ۵ گرم) را نشان می‌دهد. با افزایش دما، بازدهی جذب برای هر دو رنگزا به طور پیوسته افزایش یافت، به گونه‌ای که دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد به عنوان نقطه بهینه برای جذب شناسایی شد. در این دما، درصد جذب برای رنگزای ریمازول بلک بی ۹۶/۷۵ درصد و لوافیکس بلو حدود ۹۸/۲۲ درصد گزارش شد. افزایش راندمان جذب را می‌توان ناشی از افزایش انرژی حرکتی مولکول‌های رنگ و دسترسی بهتر آن‌ها به مکان‌های فعال سطح جاذب دانست (Bankole et al, 2019). قابل ذکر است، لوافیکس بلو نسبت به ریمازول بلک B، در محدوده دمایی مورد بررسی و به ویژه در دمای بهینه، بازده جذب مطلوب‌تری از خود نشان داد. از این رو، تحلیل ترمودینامیکی فرآیند جذب برای بهینه‌سازی شرایط عملیاتی در دماهای مختلف ضروری است (Zamri et al, 2021). تغییرات دمایی می‌تواند بر ساختار جاذب‌ها تأثیر بگذارد. این تغییرات ساختاری به نوبه خود، تعداد مکان‌های فعال جذب و نوع برهم‌کنش‌ها را افزایش داده و در نهایت بر بازدهی فرآیند جذب تأثیر می‌گذارد (Wang et al, 2024). به همین منظور خصوصیات ترمودینامیکی آزمایش‌های جذب رنگزاهای ریمازول بلک بی و لوافیکس بلو توسط جاذب NiO، در تمامی دماهای مورد بررسی شده و نتایج آن در جدول ۲ ارائه شده است. با توجه به نتایج جدول ۲، مقادیر ΔG^0 جذب رنگزا ریمازول بلک بی و لوافیکس بلو بر روی جاذب NiO در تمامی دماها منفی بود که نشان‌دهنده‌ی فرآیند جذب خود به خودی بوده است. همچنین جذب هر دو رنگزا توسط جاذب NiO توسط فرایندی گرماگیر ($\Delta H^0 > 0$) است و با افزایش بی‌نظمی ($\Delta S^0 > 0$) همراه بوده است (جدول ۲). در فرآیندهای جذب گرماگیر، افزایش دما معمولاً به دلیل افزایش تحرک مولکولی و سرعت انتشار ذرات جذب‌شونده، ظرفیت جذب را بهبود می‌بخشد (Khan et al., 2024).



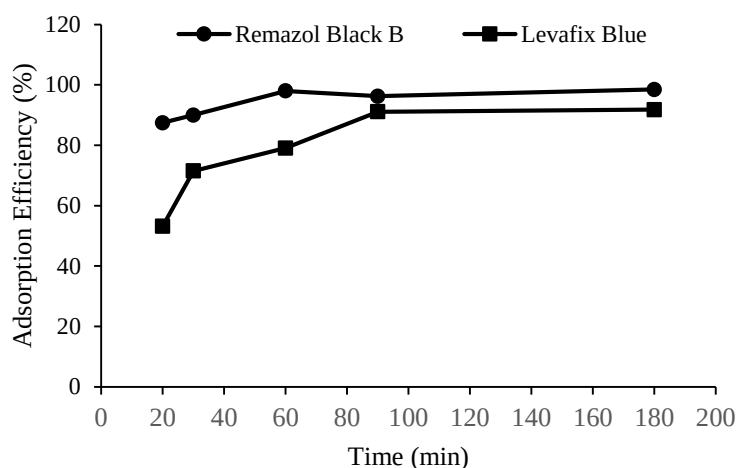
شکل ۵. اثر دما بر روی بازده جذب رنگزاهای توسط نانو جاذب NiO

جدول ۲. نتایج پارامترهای ترمودینامیکی جذب رنگزاهای توسط جاذب NiO

لوافیکس بلو				ریمازول بلک B			
ΔS^0 (J mol ⁻¹)	ΔH^0 (KJ mol ⁻¹)	ΔG^0 (KJ mol ⁻¹)	T (K)	ΔS^0 (J mol ⁻¹)	ΔH^0 (KJ mol ⁻¹)	ΔG^0 (KJ mol ⁻¹)	T (K)
		-۱۸/۹۴۰	۲۹۳			-۱۸/۲۰۶	۲۹۳
		-۲۰/۲۷۰	۲۹۸			-۱۹/۵۰۷	۲۹۸
۲۴۸/۱۹۰	۵۳/۶۵۸	-۲۱/۳۳۷	۳۰۳	۲۳۳/۴۲	۴۶/۹۶۲	-۲۲/۳۵۳	۳۰۳
		-۲۳/۸۴۵	۳۰۸			-۲۲/۲۵۷	۳۰۸
		-۲۳/۳۲۱	۳۱۳			-۲۲/۳۶۱	۳۱۳

اثر زمان تماس

زمان‌های مختلف ۲۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۸۰ دقیقه برای بررسی میزان حذف رنگزا با استفاده از جاذب، در غلظت ۲۰ میلی‌گرم در لیتر از هر دو رنگزا و با در نظر گرفتن سایر پارامترهای بهینه مشخص شده برای هر رنگ، مورد ارزیابی قرار گرفتند (شکل ۶). همانطور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، بازده جذب رنگزا ریمازول بلک بی از ۸۷/۴۵ درصد در زمان ۲۰ دقیقه به حدود ۹۹ درصد در ۱۸۰ دقیقه افزایش یافت.

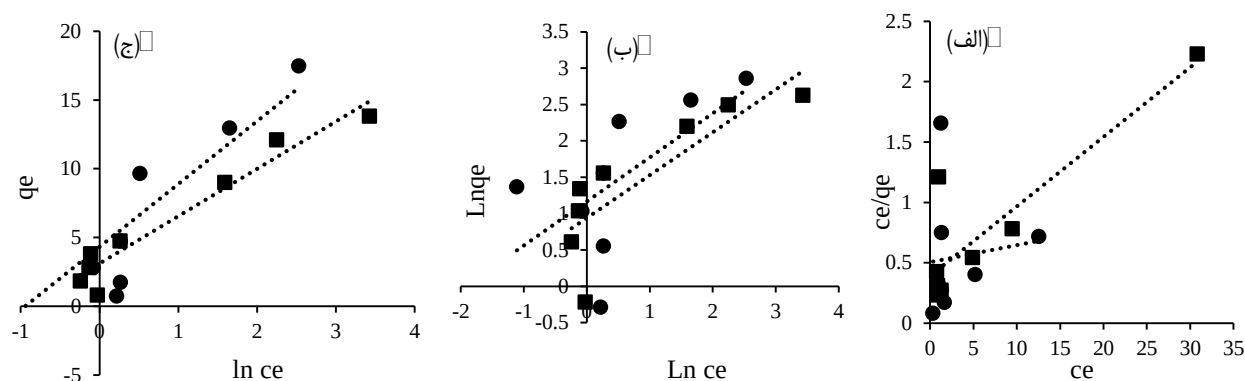


شکل ۶. اثر زمان تماس بر بازدهی جذب رنگزها توسط نانو جاذب NiO

جذب رنگزای لوافیکس بلو طی افزایش زمان تماس از ۲۰ تا ۱۸۰ دقیقه، از ۵۳/۱۷ درصد به حدود ۹۱ درصد رسید که نشان‌دهنده دستیابی به بازده حداکثری در ۱۸۰ دقیقه است. بر این اساس، می‌توان نتیجه گرفت که زمان رسیدن به تعادل جذب برای هر دو رنگزای ریمازول بلک بی و لوافیکس بلو در حدود ۱۸۰ دقیقه می‌باشد. افزایش سریع اولیه در مقدار جذب را می‌توان به دسترسی فراوان مکان‌های فعال سطحی در ساختار نانو ذرات NiO نسبت داد که در مراحل ابتدایی، امکان برهم‌کنش مؤثر با مولکول‌های رنگزا را فراهم می‌کند. با گذشت زمان، این مکان‌های فعال به تدریج اشباع می‌شوند و در نتیجه، نرخ جذب کاهش می‌یابد. در نهایت، سیستم به حالت تعادل نزدیک می‌شود، به گونه‌ای که نرخ جذب و دفع تقریباً برابر شده و تغییری در ظرفیت جذب مشاهده نمی‌شود. این روند نشان‌دهنده گذار از مرحله‌ی جذب سریع سطحی به مرحله کندتر نفوذ و نهایتاً رسیدن به اشباع نسبی سطح جاذب است (Sellaoui et al, 2021).

ایزوترم و سینتیک فرآیند جذب سطحی

ایزوترم‌های جذب، رابطه‌ی بین غلظت ماده‌ی جذب‌شده در محلول و مقدار جذب شده آن بر سطح جاذب در حالت تعادل را توصیف می‌کنند. برای بررسی نحوه‌ی تأثیر غلظت باقی‌مانده‌ی رنگزا در محلول بر فرآیند جذب، از مدل‌های مختلف ایزوترمی استفاده می‌شود (Ayawei et al, 2017). شکل ۷، نمودار ایزوترم جذب رنگزهای ریمازول بلک بی و لوافیکس بلو و جاذب مورد استفاده در پژوهش را نشان می‌دهد. در این مطالعه، مدل‌های ایزوترمی لانگمویر، تمکین و فروندلیچ مورد ارزیابی قرار گرفتند. یافته‌ها نشان دادند که مدل تمکین توانسته است داده‌های تجربی را با دقت مناسبی توصیف کند. خلاصه‌ی نتایج نهایی در جدول ۳ آمده است. مدل تمکین برای توصیف جذب در شرایطی که فرآیند به صورت غیرخطی و وابسته به انرژی سطحی باشد، به کار می‌رود و به تحلیل بهتر جنبه‌های ترمودینامیکی و سینتیکی جذب سطحی کمک می‌کند (Jafari & AHMADI, 2014). ضرایب A و b در این مدل به عنوان معیارهایی برای بررسی ویژگی‌های جاذب و میزان گرمای جذب محسوب می‌شوند. این مدل نیز برای لوافیکس بلو عملکرد خوبی نشان داد ($R^2 = 0.942$), در حالی که برای ریمازول بلک بی تطابق آن نسبت به دو مدل دیگر بهتر بود ($R^2 = 0.713$). مقادیر محاسبه شده انرژی جذب نسبتاً پایین (b) رنگزهای ریمازول بلک بی و لوافیکس بلو نشان می‌دهند که فرآیند جذب از نوع فیزیکی بوده و با انرژی جذب کم انجام شده است. در نتیجه، نمی‌توان آن را به طور قطعی گرمازا یا گرماگیر تلقی کرد، بلکه بهتر است به عنوان فرآیندی ترمودینامیکی ملایم و غالباً خودبه‌خودی در نظر گرفته شود. برای مقایسه ظرفیت جذب جاذب‌های مورد آزمایش با سایر پژوهش‌ها جدول ۴ ارائه گردیده است.



شکل ۷. نتایج برازش مدل‌های ایزوترم جذب لانگمویر (الف)، فروندلیچ (ب) و تمکین (ج) رنگزاهای ریمازول بلک بی (●) و لوافیکس بلو (■).

جدول ۳. پارامترهای مدل‌های ایزوترم جذب رنگزای ریمازول بلک بی و لوافیکس بلو توسط اکسید نیکل

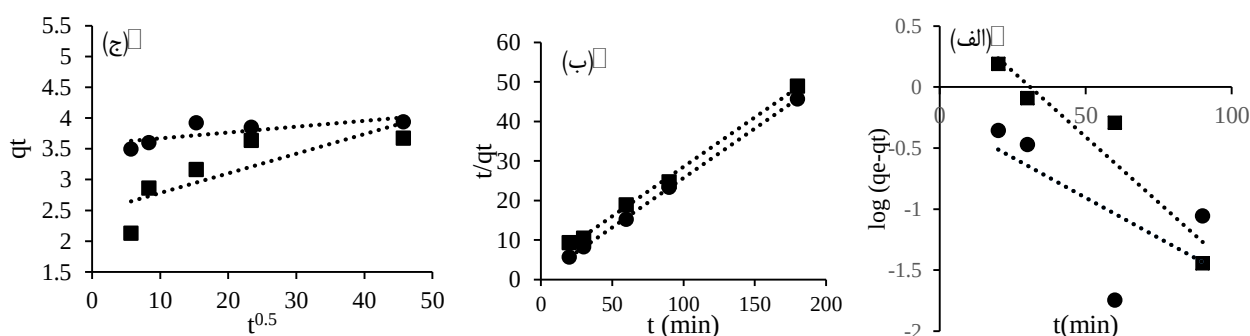
مدل‌های ایزوترم	پارامترها	ریمازول بلک B	لوافیکس بلو
لانگمویر	$(\text{mg g}^{-1})q_m$	۷۰/۹۲۲	۱۷/۳۶۱
	$q \exp(\text{mg g}^{-1})$	۱۷/۴۹۰	۱۳/۸۳۳
	$K_L (\text{L g}^{-1})$	۰/۰۲۷	۰/۱۴۷
	R^2	۰/۰۱۳	۰/۷۷۶
فروندلیچ	$((\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n} K_F$	۳/۲۱۳	۲/۵۵۷
	$1/n$	۰/۶۰۶	۰/۹۲۳
	R^2	۰/۳۹۸	۰/۶۹۲
تمکین	$(\text{L g}^{-1})A$	۲/۵۷۶	۲/۴۵۸
	$(\text{J mol}^{-1})B$	۴/۵۷۴	۳/۴۴۷
	R^2	۰/۷۱۳	۰/۹۴۲

جدول ۴. مقایسه ظرفیت جذب جاذب‌های مختلف با یکدیگر در حذف رنگ‌ها

مواد رنگزا	جاذب	حداکثر ظرفیت جذب (mg/g)	منابع
ریمازول بلک B	باکاس	۷/۵	Ziapour et al, 2016
	اکسید روی (ZnO)	۰/۷۷	Mazumder et al, 2018
	سنگ پا	۵/۲۶	Soleimani et al, 2023
	سلولز باکتریایی	۱۷/۵	Leal et al, 2021
	اکسید نیکل (NiO)	۱۷/۴۹	This study
لوافیکس بلو	خاک رس	۴/۰۹	et al, 2014 Elayazi
	استیل سلولز	۵/۷	Nabwey et al, 2023
	اکسید نیکل (NiO)	۱۳/۸۳	This study

مطالعات سینتیکی فرآیند جذب، اطلاعات ارزشمندی درباره سازوکار جذب و نرخ انتقال ماده جذب شونده به سطح جاذب در مرز بین فازهای مایع و جامد فراهم می‌کند (Monsef et al, 2020). به منظور تحلیل رفتار سینتیکی سیستم و شناسایی نوع سینتیک غالب بر فرآیند جذب، سه مدل سینتیکی شامل شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و مدل نفوذ درون ذره‌ای مورد استفاده قرار گرفت. برای ارزیابی دقیق‌تر عملکرد جاذب‌ها و تعیین مناسب‌ترین مدل، داده‌های تجربی با این معادلات برازش داده شدند. در این پژوهش، رفتار سینتیکی جذب رنگزاهای ریمازول بلک بی و لوافیکس بلو توسط جاذب NiO در زمانه‌های مختلف (۲۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۸۰ دقیقه) بررسی شدند. با توجه به شکل ۸ (الف-ج) و جدول ۵، مدل شبه مرتبه دوم نسبت به سایر مدل‌ها بهترین تطابق را با داده‌های تجربی هر دو رنگزا را نشان داد. مدل مورد نظر با ضریب همبستگی ۰/۹۹۹ برای ریمازول بلک B و ۰/۹۹۷ برای لوافیکس بلو، بالاترین برازش را نسبت به سایر

مدل‌ها نشان داد. ظرفیت جذب تعادلی (q_e) محاسبه شده از برازش مدل شبه مرتبه دوم برای رنگزاهای ریمازول بلک بی و لوافیکس بلو به ترتیب برابر با ۳/۹۹۶ و ۳/۹۹۸ میلی گرم بر گرم بود که تطابق خوبی با مقادیر تجربی (به ترتیب ۳/۹۳۸ و ۳/۶۷۲ میلی گرم بر گرم) نشان داد. این همخوانی می‌تواند نشان‌دهنده آن باشد که مدل شبه مرتبه دوم، توصیف مناسبی از فرآیند سینتیکی جذب ارائه می‌دهد. از آن‌جا که این مدل مبتنی بر فرضیات جذب شیمیایی است، می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند جذب در این سیستم، غالباً از نوع شیمیایی است.



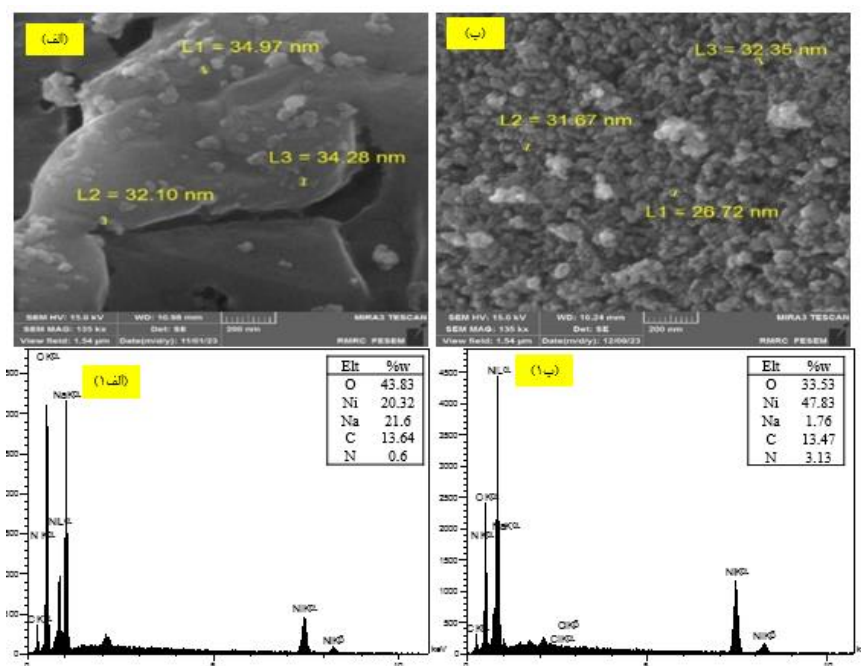
شکل ۸. نتایج برازش مدل‌های سینتیک جذب مدل شبه مرتبه اول (الف)، شبه مرتبه دوم (ب) و دیفیوژن (ج) رنگزاهای ریمازول بلک بی (●) و لوافیکس بلو (■).

جدول ۵. پارامترهای مدل‌های سینتیک جذب رنگ‌های ریمازول بلک بی و لوافیکس بلو توسط نانو جاذب NiO

مدل‌های سینتیک	پارامترها	ریمازول بلک B	لوافیکس بلو
شبه مرتبه اول	$(\text{mg g}^{-1})q_e$	۰/۵۶۵	۰/۹۵۲
	$(\text{min}^{-1})K_1$	۰/۰۳۱	۰/۰۵۰
	R^2	۰/۴۲۸	۰/۹۰۰
شبه مرتبه دوم	$(\text{mg g}^{-1})q_e$	۳/۹۹۷	۳/۹۹۸
	$(\text{mg g}^{-1})q_{exp}$	۳/۹۳۸	۳/۶۷۲
	$(\text{g (mg min)}^{-1})K_2$	۰/۳۷۰	۰/۰۷۱
دیفیوژن	R^2	۰/۹۹۹	۰/۹۹۷
	$(\text{mg g}^{-1})c$	۳/۳۷۷	۱/۱۸۳
	$(\text{g (mg min)}^{-1})Kin$	۰/۰۴۷	۰/۱۵۷
	R^2	۰/۷۰۸	۰/۷۶۹

نتایج آنالیز SEM و EDAX نانو جاذب بعد از جذب رنگزاهای

تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی پس از فرآیند جذب رنگزاهای نانو جاذب NiO در مرحله هم‌دمای جذب، در شکل ۹ ارائه شده‌اند. به منظور بررسی دقیق‌تر جزئیات سطح تماس پس از جذب، این تصویر با بزرگنمایی ۲۰۰ نانومتر گرفته شده است. با توجه به نتایج، احتمال می‌رود که تفاوت‌های مشاهده شده در مورفولوژی کلی بین نمونه قبل و بعد از جذب، با وجود تفاوت در بزرگنمایی تصاویر، می‌تواند ناشی از سازماندهی مجدد ساختاری جاذب در حضور مولکول‌های رنگزا و یا تجمع و انباشتگی مولکول‌های رنگزا بر روی نقاط فعال جاذب باشد. به منظور تأیید بیشتر جذب رنگزا و همچنین بررسی دقیق‌تر ترکیبات عنصری سطح جاذب قبل و بعد از جذب، آنالیز طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس EDX انجام شد. نتایج آنالیز EDX بر روی نانو جاذب NiO پس از انجام واکنش جذب رنگزا در مرحله هم‌دمای جذب در شکل‌های ۹ آورده شده است. یافته‌های حاصل از آنالیز عنصری نشان دادند که علاوه بر عناصر اصلی سازنده نانوجاذب، عناصر دیگری نیز شناسایی شده‌اند که به ترکیبات رنگزا تعلق دارند. این موضوع مؤید وقوع جذب سطحی رنگ‌ها بر سطح نانوذرات NiO است.



شکل ۹. نتایج آنالیز SEM (الف) رنگزا ریمازول بلک بی، (ب) رنگزا لوافیکس بلو و نتایج آنالیز EDS (الف) (ب)

نتیجه‌گیری

یافته‌های این پژوهش بیانگر آن است که نانو ذرات اکسید نیکل (NiO) از کارایی قابل توجهی در حذف رنگزاهای ریمازول بلک بی و لوافیکس بلو از محیط‌های آبی برخوردارند. شرایط بهینه جذب برای هر دو رنگزا شامل دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد، مقدار جاذب ۵ گرم بر لیتر و زمان تماس ۱۸۰ دقیقه تعیین شد، در حالی که pH بهینه رنگ‌های ریمازول بلک بی و لوافیکس به ترتیب برابر با ۷ و ۸ بود. حداکثر ظرفیت جذب به ترتیب برابر با ۱۷,۴۹ و ۱۳,۸۳ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد که نشان‌دهنده‌ی توان بالای این نانوذرات در فرآیند حذف آلاینده‌های رنگی است. برازش بالای داده‌های تجربی با مدل سینتیکی شبه‌مرتبه دوم و برازش مناسب ایزوترم تمکین نشان‌دهنده نقش توأمان برهم‌کنش‌های فیزیکی و شیمیایی سطح جاذب در فرآیند جذب است. همچنین، نتایج پارامترهای ترمودینامیکی نشان داد که فرآیند جذب برای هر دو رنگ، از نوع گرماگیر و خودبه‌خودی است. بر این اساس، نانو ذرات NiO را می‌توان به‌عنوان جاذبی مؤثر، پایدار، زیست‌سازگار و مناسب برای کاربردهای تصفیه پیشرفته فاضلاب‌های صنعتی آلوده به رنگ‌های راکتیو پیشنهاد کرد. علاوه بر این، با توجه به عملکرد مطلوب این نانو ذرات در شرایط نسبتاً خنثی، کارایی بالا در حذف رنگزاهای می‌توان آن را گزینه‌ای مناسب برای استفاده در سامانه‌های نیمه‌صنعتی یا صنعتی در تصفیه فاضلاب‌های رنگی دانست. پیشنهاد می‌شود در مطالعات آینده، عملکرد این جاذب در مقیاس‌های بزرگ‌تر و در مواجهه با پساب‌های واقعی نیز مورد بررسی قرار گیرد، تا امکان سنجش دقیق‌تر عملکرد آن در مقیاس صنعتی فراهم شود.

هیچگونه تعارض منافع بین نویسندگان وجود ندارد.

منابع

دهنوخلیجی، علی اکبر . (۱۴۰۰). بررسی حذف ماده رنگزای متیل سبز با استفاده از نانوذرات اکسید نیکل . *علوم و فناوری رنگ*. ۷۱-۷۷، ۱۵ (۱).
 مهدوی، شهریار ، یوسفی اورند، صادق ، نوروزی گلدره، فیروزه و ترنجیان، امین . (۱۴۰۴). ارزیابی کارایی نانو ورقه‌های گرافن در حذف رنگ‌های آلی از محلول‌های آبی . *علوم و فناوری رنگ*. doi: 10.30509/jcst.2025.167552.1259

REFERENCES

- Athab, Z. H., Halbus, A. F., Mohammed, S. B., Atiyah, A. J., Ismael, H. I., Saddam, N. S., ... & Al-Ansari, N. (2024). Comparison activity of pure and chromium-doped nickel oxide nanoparticles for the selective removal of dyes from water. *Scientific Reports*, 14(1), 4032.
- Ayawei, N., Ebelegi, A. N., & Wankasi, D. (2017). Modelling and interpretation of adsorption



- isotherms. *Journal of chemistry*, 2017(1), 3039817.
- Bankole OM, Oyeneyin OE, Olaseni SE, et al. Kinetics and thermodynamic studies for rhodamine B dye removal onto graphene oxide nanosheets in simulated wastewater. *Am J Appl Chem*. 2019;7(1):10–24. doi:10.11648/j.ajac.20190701.12
- Behzad N, Moradi O, Raeisi H, Hakimi M, Mozafari S. Adsorption thermodynamics, isotherm and kinetics of cationic dyes using different synthesized graphene oxides. *J Stud Color World*. 2023;13(3):313–30. [Persian] DOR:10.22105/jscw.2023.390169.1326
- Celebi, M., & Söğüt, E. G. (2022). High-efficiency removal of cationic dye and heavy metal ions from aqueous solution using amino-functionalized graphene oxide, adsorption isotherms, kinetics studies, and mechanism. *Turkish Journal of Chemistry*, 46(5), 1577-1593.
- Dehno Khalaji, A. (2021). Removal of Methyl Green Dye using Nickel Oxide Nanoparticles. *Journal of Color Science and Technology*, 15(1), 71-77 . (In Persian)
- Dutta, S., Adhikary, S., Bhattacharya, S., Roy, D., Chatterjee, S., Chakraborty, A., ... & Rajak, P. (2024). Contamination of textile dyes in aquatic environment: Adverse impacts on aquatic ecosystem and human health, and its management using bioremediation. *Journal of Environmental Management*, 353, 120103.
- Elayazi, L., Ellouzi, I., Khairat, A., El Hajjaji, S., & Mountacer, H. (2014). Removal of blue levafix dye from aqueous solution by clays. *J. Mater. Environ. Sci*, 5, 2030-2036.
- He, Q., Qi, J., Liu, X., Zhang, H., Wang, Y., Wang, W., & Guo, F. (2023). Carbon-in-silicate nanohybrid constructed by in situ confined conversion of organics in rectorite for complete removal of dye from water. *Nanomaterials*, 13(19), 2627.
- Jafari, N., & AHMADI, A. S. (2014). Adsorption of cadmium and lead ions from aqueous solution by brown algae *Cystoseira indica*.
- Kaczorowska, M. A., & Bożejewicz, D. (2024). The application of chitosan-based adsorbents for the removal of hazardous pollutants from aqueous solutions—a review. *Sustainability*, 16(7), 2615.
- Kalia, S., Samuchiwal, S., Dhaka, V. & Malik, A. 2023 Development and optimization of the dye removal process by *Trichoderma reesei* using starch effluent as a growth supplement. *AQUA-Water Infrastructure, Ecosystems, Society* 72 (3), 395–410.
- Kamranifar, M., Rezaei, A., Taheri, E., Mengelizadeh, N., & Pourzamani, H. R. (2017). Removal efficiency of Ramazol Black B (RBB) textile dye by chitosan adsorbent from aqueous solutions. *Journal of Rafsanjan University of Medical Sciences*, 15(10).
- Kermani, M., Rezaei, R., Salehi, H., & Fallah Jokandan, S. (2017). Investigation of efficiency of ash and powder *Rosa damascena* wastes as a natural absorbent In removal of reactive blue 29 from aqueous solutions. *Journal of Research in Environmental Health*, 3(3), 235-245.
- Khan, A., Naeem, A. & Mahmood, T. 2020a Kinetic studies of methyl orange and Congo red adsorption and photocatalytic degradation onto PVP-functionalized ZnO. *Kinetics and Catalysis* 61, 730–739.
- Khan, A., Naeem, A., Mahmood, T., Ahmad, B., Ahmad, Z., Farooq, M. & Saeed, T. 2022a Mechanistic study on methyl orange and Congo red adsorption onto polyvinyl pyrrolidone modified magnesium oxide. *International Journal of Environmental Science Technology* 19, 1–14.
- Khan, A., Naeem, A., Mahmood, T., Muhammad, N. & Hussain, S. 2022b Fixed-bed column adsorption of methyl orange by poly (vinyl pyrrolidone)-functionalized manganese oxide. *Journal of Chemical Technology Biotechnology* 97 (10), 2898–2903.
- Khan, A., Ju, P., Han, Z., & Ni, C. (2024). A comprehensive review on adsorptive removal of azo dyes using functional materials. *AQUA—Water Infrastructure, Ecosystems and Society*, 73(2), 266-285.
- Kolya, H., & Kang, C. W. (2025). Recent advances in polymer nanocomposites for the adsorptive removal of toxic azo dyes from water. *Discover Water*, 5(1), 28.
- Lakshmi, N. J., Sampathkumar, V., Manoj, S., Kulanthaivel, P., Makhishasooravardhini, G., & Mahasivasri, M. V. (2024). Review on Various Technologies for Treatment of Textile Wastewater. In *International Conference on Eco-friendly Fibers and Polymeric Materials* (pp. 379-405). Singapore: Springer Nature Singapore.
- Leal, A. N. R., de Lima, A. D. C. A., dos Anjos Azevedo, M. G. F., do Nascimento Santos, D. K. D., Zaidan, L. E. M. C., de Lima, V. F., & Cruz Filho, I. J. (2021). Removal of Remazol Black B dye using bacterial cellulose as an adsorbent. *Scientia Plena*, 17(3).
- Mahdavi, S. , yousefi ourand, S. , norouzi goldareh, F. and Toranjian, A. (2025). Evaluation of the Efficiency of Graphene Nano-sheets in the Removal of Organic Dyes from Aqueous Solutions. *Journal of Color Science and Technology*, (), -. doi: 10.30509/jcst.2025.167552.1259. (In Persian)

- Mahmoudi, A., Mousavi, S. A., & Atashkar, S. (2023). Kinetic and isotherm studies on the removal of reactive Red 2 from aqueous solutions using phosphoric acid activated carbon. *AQUA—Water Infrastructure, Ecosystems and Society*, 72(2), 123-138.
- Mazumder, A. M. I., Bikash, C. R., Rahman, M. A., & Hossain, M. M. (2018). A Comparative Study for Adsorptive Removal of Remazol Red R and Remazol Black B from Aqueous Solution by ZnO. *Dhaka University Journal of Science*, 66(2), 121-127.
- Monsef Khoshhesab, Z., Ayazi, Z., & Dargahi, M. (2020). Synthesis of Magnetic Graphene Oxide Nanocomposite for Adsorption Removal of Reactive Red 195: Modelling and Optimizing via Central Composite Design. *International Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 16(1), 35-48.
- Nabwey, H. A., Tony, M. A., & Nour, M. M. (2023). Acetylcellulose recovery from waste residual for attenuating reactive dye from aquaculture waste as a fascinating synergistic ecology effect. *Processes*, 11(9), 2701.
- Nateghi R, Bonyadinejad G R, Amin M M, Assadi A. Nickel Oxide Nanoparticles Application as an Efficient Adsorbent for Dye Removal from Synthetic Wastewater Treatment. *J Health Syst Res* 2011; 6 (5) URL: <http://hsr.mui.ac.ir/article-1-214-fa.html>
- Ozeken, S. T., Ozdes, D. & Duran, C. 2023 Adsorptive removal of Cr (VI) and Cu (II) ions from aqueous solutions by a natural moss. *AQUAWater Infrastructure, Ecosystems and Society* 72 (11), 2170–2185.
- Rajabi, M., Mahanpoor, K., & Moradi, O. (2017). Removal of dye molecules from aqueous solution by carbon nanotubes and carbon nanotube functional groups: critical review. *RSC Adv* 7: 47083–47090.
- Seete, I., Bopape, D. A., Mahlaule-Glory, L. M., Tetana, Z., & Hintsho-Mbita, N. C. (2025). Plant-Mediated Synthesis of NiO Nanoparticles for Textile Dye Degradation in Water: A Review. *Colorants*, 4(1), 7.
- Sellaoui, L., Dhaouadi, F., Li, Z., Cadaval Jr, T. R., Igansi, A. V., Pinto, L. A., ... & Chen, Z. (2021). Implementation of a multilayer statistical physics model to interpret the adsorption of food dyes on a chitosan film. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105516.
- Scanlon, B. R., Fakhreddine, S., Rateb, A., de Graaf, I., Famiglietti, J., Gleeson, T., ... & Zheng, C. (2023). Global water resources and the role of groundwater in a resilient water future. *Nature Reviews Earth & Environment*, 4(2), 87-101.
- Sravanthi. M. 2025 'A Study on the Efficiency of Activated Carbon in Removal of Turbidity and Colour from Textile Industry Wastewater', *International Journal for Research in Applied Science and Engineering Technology*.
- Soleimani, H., Sharafi, K., Parian, J. A., Jaafari, J., & Ebrahimzadeh, G. (2023). Acidic modification of natural stone for Remazol Black B dye adsorption from aqueous solution-central composite design (CCD) and response surface methodology (RSM). *Heliyon*, 9(4).
- Tekyeh, M. N., Mehrparvar, D., Moradian, R., & Mahdavi, S. (2025). Surface adsorption of Malachite Green dye from aqueous solution using novel synthesized adsorbent ZnO, Zn_{1-x}Fe_xO and Zn_{1-x}Cu_xO nanoparticles. *Desalination and Water Treatment*, 101202.
- Thakur, S., Thakur, I., & Kumar, R. (2025). A review on synthesized NiO nanoparticles and their utilization for environmental remediation. *Inorganic Chemistry Communications*, 172, 113758.
- Wang, W., Lu, T., Chen, Y., Tian, G., Sharma, V. K., Zhu, Y., ... & Wang, A. (2019). Mesoporous silicate/carbon composites derived from dye-loaded palygorskite clay waste for efficient removal of organic contaminants. *Science of the Total Environment*, 696, 133955.
- Wang, H., Liu, W., Xin, J., Zhao, S., Jin, Y., & Lei, H. (2024). Research Progress in Starch-based Dye Adsorbents. *CURRENT ANALYTICAL CHEMISTRY*.
- Yang, M., Chang, X., Gao, Q., Gong, X., Zheng, J., Liu, H., ... & Sun, Y. (2022). LncRNA MEG3 ameliorates NiO nanoparticles-induced pulmonary inflammatory damage via suppressing the p38 mitogen activated protein kinases pathway. *Environmental Toxicology*, 37(5), 1058-1070.
- Younus, M. M., Sayed, M. A., El Saied, M., & El Naga, A. O. A. (2024). Catalytic reduction of toxic dyes over nickel oxide nanoparticles supported on CMK-3 catalyst. *Scientific Reports*, 14(1), 16583.
- Zamri, N. I. I., Zulmajdi, S. L. N., Daud, N. Z. A., Mahadi, A. H., Kusrini, E., & Usman, A. (2021). Insight into the adsorption kinetics, mechanism, and thermodynamics of methylene blue from aqueous solution onto pectin-alginate-titania composite microparticles. *SN Applied Sciences*, 3, 1-16.
- Ziapour, A., Sefidrooh, M., & Moadeli, M. R. (2016). Adsorption of remazol black b dye from aqueous solution using bagasse. *Progress in color, colorants and coatings*, 9(2), 99-108.