

CHẾ TẠO HẠT NANO $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT ĐỘNG HỌC, MÔ HÌNH HẤP PHỤ ĐẲNG NHIỆT CỦA VẬT LIỆU VỚI DIRECT RED 79

Đến tòa soạn 15-05-2024

Nguyễn Quốc Dũng¹, Phạm Hoài Linh², Vũ Thị Hậu^{1*}

¹*Khoa Hóa học, trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên,
20 Lương Ngọc Quyến, TP. Thái Nguyên, Thái Nguyên*

²*Viện Khoa học vật liệu - Viện Hàn lâm và Khoa học Việt Nam,
18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội*

*Email:hauvt.chem@tnue.edu.vn

SUMMARY

FABRICATION OF $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ NANO PARTICLES AND STUDY ON THEIR KINETIC AND ISOTHERMAL MODELS FOR ADSORPTION OF DIRECT RED 79

Substitution of Zn into the FeFe_2O_4 spinel structure was achieved via the co-precipitation method. The introduction of Zn cations into FeFe_2O_4 resulted in the formation of $\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (x : 0-1) with a random distribution, impacting the adsorption capability towards Direct Red 79 dye, particularly notable at $x=0.4$. The optimal nanomaterial sample exhibited a specific surface area of $161.5 \text{ m}^2/\text{g}$, a pore volume of approximately $0.281 \text{ cm}^3/\text{g}$, and a particle size of 10 nm, synthesized via sudden nucleation at high temperatures. XRD and Raman analyses confirmed the formation of a single crystalline phase. Notably, the highest efficiency of Direct Red 79 adsorption occurred at pH 3. The adsorption process adhered to the pseudo-second-order kinetic model and Langmuir isotherm, with a maximum adsorption capacity of 56.85 mg/g at 298K.

Keywords: nanomaterials, adsorption, kinetics, direct red 79.

1. MỞ ĐẦU

Thuốc nhuộm là một trong những chất được sử dụng trong ngành dệt may và da làm ô nhiễm nghiêm trọng nguồn nước, đặc biệt thuốc nhuộm trực tiếp (direct dye) [1]. Direct Red 79, được phân loại là thuốc nhuộm azo, là chất tạo màu tổng hợp được sử dụng rộng rãi trong nhiều ngành công nghiệp như dệt, giấy và chế biến da. Nhiều phương pháp đã được nghiên cứu để loại bỏ các chất ô nhiễm, chẳng hạn như phân

hủy quang xúc tác, màng lọc, điện phân, phân hủy sinh học, đông kết tủa và hấp phụ [2]. Trong số đó, hấp phụ có tính khả thi cao đối với các ứng dụng thực tế nhờ tính đơn giản, dễ vận hành và có nhiều loại vật liệu hấp phụ sẵn có, dễ chế tạo [3].

Vật liệu nano có tỷ lệ diện tích bề mặt trên thể tích lớn và năng lượng bề mặt cao, thể hiện khả năng hấp phụ mạnh. Nhiều vật liệu dựa trên oxide kim loại như TiO_2 , ZnO , Fe_3O_4 [2] ferrites [4], v.v., đóng vai

trò quan trọng trong nhiều loại chất hấp phụ nano. Các hạt nano ferrite dùng trong xử lý nước và nước thải có độ ổn định cao và dễ dàng tái sinh mà không ảnh hưởng đến đặc tính của chúng, từ đó giảm chi phí xử lý, đặc biệt là về mặt thu hồi [5]. Với đặc tính từ tính của chúng, chúng cũng có thể được tách ra khỏi môi trường bằng từ trường bên ngoài, tránh phải ly tâm hoặc các phương pháp lọc phức tạp [6]. Tuy nhiên, vật liệu dựa trên Fe_3O_4 thường thiếu ổn định và có xu hướng chuyển pha, ảnh hưởng đến tính chất từ của hạt và dẫn đến thay đổi hiệu suất loại bỏ chất ô nhiễm. Do đó, spinel ferrite thể $\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ (M = ion kim loại hóa trị II) ngày càng được sử dụng để loại bỏ chất gây ô nhiễm [4]. Ngoài ra, các oxide thông thường thường thể hiện độ ổn định kém trong môi trường pH thấp, trong khi khả năng hấp phụ của chúng đối với một số chất ô nhiễm có màu sắc cao giảm ở độ pH thấp và giảm dần ở độ pH cao đối với các chất hấp phụ gốc oxide kim loại [7]. Ngược lại, spinel ferrites vẫn ổn định ở pH thấp (pH 2-6) [4]. Việc chế tạo vật liệu ferrite sắt từ đã được nghiên cứu rộng rãi bằng cách sử dụng các phương pháp tổng hợp khác nhau để điều chỉnh các đặc tính của chúng cho các ứng dụng cụ thể, chẳng hạn như đốt gel [8], sol-gel [9], thủy nhiệt [10], hòa tan dung môi gia nhiệt [11], v.v. Trong số các phương pháp này, kỹ thuật đồng kết tủa đang được chú ý nhiều vì tính linh hoạt và hiệu quả của nó.

Trong nghiên cứu này, ferrite $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa. Vật liệu chế tạo được sử dụng làm chất hấp phụ để loại bỏ Direct Red 79. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt và động học của quá trình hấp phụ được nghiên cứu mang lại sự hiểu biết sâu sắc về cơ chế hấp phụ của vật liệu, từ đó có thể đề xuất các giải pháp kỹ thuật tối ưu khi áp dụng vào thực tế.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và thiết bị

Hóa chất dạng bột $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, NaOH được mua từ Merck. Direct Red 79 (DR79) và acetone được mua từ Trung Quốc. Các dung dịch gồm FeCl_3 2M, FeCl_2 2M, ZnCl_2 2M, HCl 2M và NaOH 0,5M được pha từ các hóa chất gốc sử dụng nước cất hai lần. Máy khuấy gia nhiệt từ tính (C-MAG HS, IKA) được sử dụng để tổng hợp vật liệu. Máy lắc cơ bản và điều khiển IKA®KS 260 được sử dụng để nghiên cứu sự hấp phụ. Máy đo pH được sử dụng để điều chỉnh độ pH của dung dịch chứa chất hấp phụ. Nồng độ chất hấp phụ (DR79) được xác định bằng máy quang phổ UV-1700 (Shimadzu, Nhật Bản).

2.2. Chế tạo vật liệu $\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

$\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ được chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa tương tự tài liệu [12], tuy nhiên có một chút thay đổi về nồng độ các chất phản ứng và nhiệt độ phản ứng. Zn(II) được thế vào vị trí Fe(II) trong Fe_3O_4 được điều khiển bằng cách thay thế FeCl_2 bằng ZnCl_2 theo tỷ lệ nhất định như trong Bảng 1.

Bảng 1. Thành phần chất tham gia tổng hợp và kí hiệu vật liệu tương ứng được chế tạo

x	FeCl_2 2M (mL)	FeCl_3 2M (mL)	ZnCl_2 2M (mL)	Kí hiệu sản phẩm
0	2	4	0	FZ0
0,2	1,6	4	0,4	FZ2
0,4	1,2	4	0,8	FZ4
0,5	1,0	4	1,0	FZ5
0,6	0,8	4	1,2	FZ6
0,8	0,4	4	1,6	FZ8
1	0	4	2	FZ10

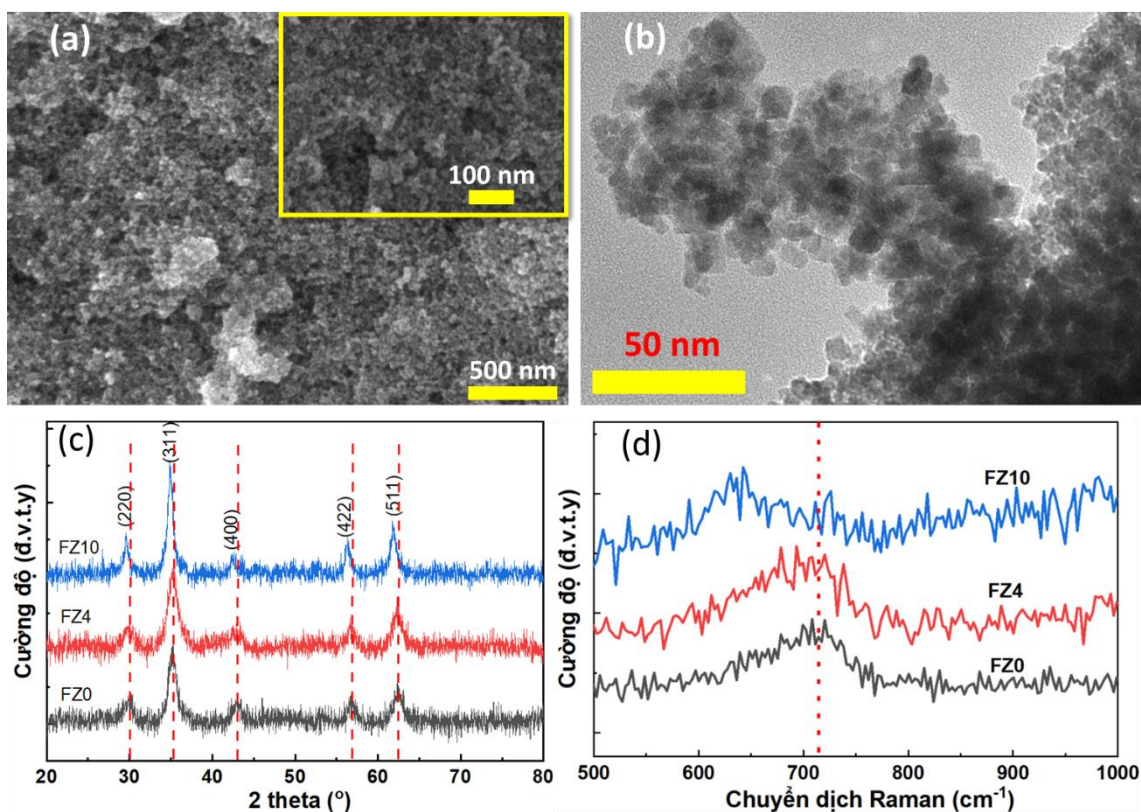
Hỗn hợp phản ứng MCl_2 (M: Fe, Zn) và FeCl_3 được đổ thật nhanh vào dung dịch 64 mL NaOH 0,5 M đang sôi để tạo nhanh mầm tinh thể và đảm bảo sau phản ứng đạt pH 11.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Hình thái, cấu trúc của vật liệu

Ảnh SEM và TEM của FZ4 (mẫu có hiệu suất hấp phụ cao nhất) thể hiện trên Hình 1 (a, b) cho thấy các hạt có kích thước rất nhỏ, khoảng 10 nm. Cấu trúc tinh thể của vật liệu FZ4 và so sánh với FZ0 (mẫu chưa thể Zn(II) vào Fe(II)), FZ10 (thể hoàn toàn Zn(II) vào Fe(II)) được xác định bởi giản đồ XRD và phổ Raman thể hiện trên Hình 1 (c, d). Hình 1(c) cho thấy các đỉnh nhiễu xạ ứng với các mặt (220), (311), (400), (422), (511) ứng với các góc 2 theta là 30,03; 35,17; 43,05; 56,83; và 62,44 ($^{\circ}$) theo thẻ JCPDS No 03-0863. Các đỉnh nhiễu xạ này có xu hướng dịch sang góc 2 theta nhỏ hơn khi từ FZ0 đến FZ4 và FZ10. Hình 1(d) cho thấy các đỉnh phổ dịch chuyển Raman đặc trưng trong vùng từ 600 đến 800 cm^{-1} cũng có

xu hướng dịch chuyển sang vùng có số sóng nhỏ hơn. Mặc dù có những sự dịch chuyển trên nhưng không xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ mới trên giản đồ XRD, hay xuất hiện đỉnh phổ mới trên phổ Raman cho thấy sự thể Zn(II) vào vị trí của Fe(II) trong Fe_3O_4 mà không xuất hiện pha mới. Hình 2(a) thể hiện rằng các đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp của FZ4 thuộc loại IV, đặc trưng của vật liệu mao quản trung bình. Kết quả đo diện tích bề mặt riêng theo BET cho thấy FZ4 có diện tích bề mặt riêng lớn 165,1 m^2/g . Kích thước và thể tích lỗ xốp Hình 2(b) thực hiện theo phương pháp BJH cho kết quả giá trị lớn nhất của đường kính lỗ xốp vào khoảng 6,8 nm, với thể tích lỗ xốp vào khoảng 0,281 cm^3/g cho thấy vật liệu có kích thước lỗ trung bình, hứa hẹn khả năng hấp phụ tốt.

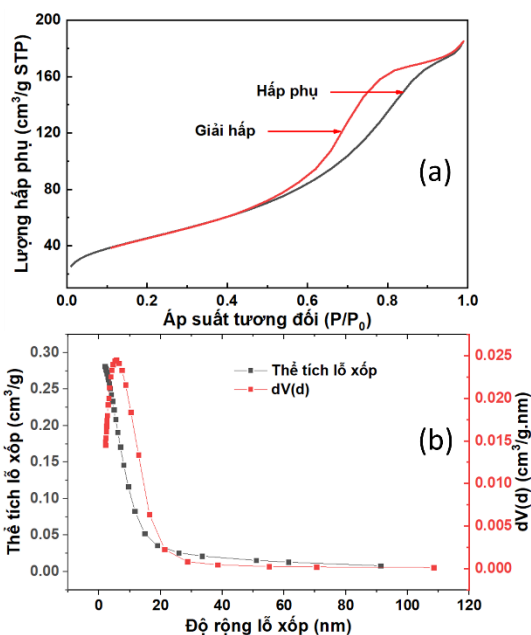


Hình 1. (a) Ảnh SEM, (b) TEM của vật liệu FZ4; (c) giản đồ XRD và (d) phổ Raman của FZ0, FZ4 và FZ10

3.2. Tính chất hấp phụ của vật liệu với DR79

3.2.1. Ảnh hưởng của vật liệu hấp phụ và pH hấp phụ đến khả năng hấp phụ

Điểm đẳng điện cho biết khả năng tích điện của bề mặt trong môi trường pH nhất định và ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ thuốc nhuộm của vật liệu. Giao điểm của đường cong $\Delta\text{pH}-\text{pH}_i$ với trục hoành Hình 3(a) cho thấy điểm đẳng điện của vật liệu là 6,2. Khảo sát khả năng hấp phụ của các vật liệu FZn ($n=0, 2, 4, 5, 6, 8, 10$), với khối lượng vật liệu là 0,02 g trong 25 mL dung dịch DR79 nồng độ 50 mg/L, pH 3 ở 25 °C, tốc độ lắc mẫu 250 vòng/phút. Kết quả FZ4 có hiệu suất cao nhất tức là thể hiện khả năng hấp phụ tốt nhất Hình 3(b), do đó, FZ4 được lựa chọn để khảo sát các tính chất hấp phụ DR79 của vật liệu.



Hình 2. (a) Đường cong phân bố hấp phụ - giải hấp N_2 và (b) giản đồ phân bố kích thước lỗ xốp của FZ4

Khảo sát sự phụ thuộc khả năng hấp phụ của FZ4 vào pH Hình 3(c) cho thấy khi pH càng tăng, khả năng hấp phụ của vật liệu càng giảm. Khoảng 62,51 % thuốc nhuộm được hấp phụ ở pH 3, đến pH 11 hiệu suất hấp phụ chỉ đạt 2,45 %. Kết quả này có thể

được giải thích như sau: Ở pH thấp, nồng độ ion H^+ cao, tương tác hút tĩnh điện với DR79 tích điện âm làm cho thuốc nhuộm bám vào bề mặt vật liệu và tạo điều kiện thuận lợi cho sự hấp phụ [13]. Khi pH tăng, nồng độ ion OH^- tăng và các tâm trên bề mặt vật liệu hấp phụ trở nên âm hơn [14], trong trường hợp này, lực đẩy chiếm ưu thế giữa ZF4 và thuốc nhuộm DR79. Hơn nữa, ở pH cao thì lượng ion OH^- trong dung dịch dư nhiều nên xảy ra sự hấp phụ cạnh tranh giữa thuốc nhuộm anion DR79 và các ion OH^- nên hiệu suất hấp phụ giảm [15]. Vì vậy chúng tôi chọn pH 3 cho các thực nghiệm tiếp theo.

3.2.2. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ và động học hấp phụ

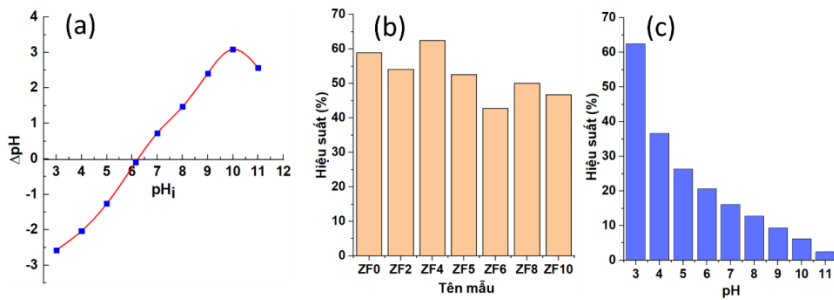
Nghiên cứu quá trình hấp phụ phụ thuộc vào thời gian không những cho biết thời gian cần đạt đến trạng thái bão hòa của quá trình hấp phụ mà còn cho ta biết quy luật động học hấp phụ.

Hình 4(a) cho thấy từ 5 đến 60 phút sự phụ tăng nhanh theo thời gian, từ 60 đến 120 phút quá trình hấp phụ chậm lại và sau 120 phút hiệu suất hấp phụ gần như không đổi. Do đó, có thể coi thời gian đạt cân bằng hấp phụ là 120 phút. Khảo sát 4 mô hình động học hấp phụ: bậc 1, bậc 2, khuếch tán nội hạt và Elvovich lần lượt thể hiện trên Hình 4(b-e). Các tham số của mô hình được thể hiện ở Bảng 2. So sánh các hệ số tương quan R^2 cho tất cả các mô hình động học trong Bảng 2 cho thấy mô hình động học bậc 2 là phù hợp nhất. Các hệ số tương quan trong mô hình bậc 2 ($R^2 > 0,994$) lớn hơn so với giả bậc nhất ($R^2 > 0,967$), Elovich ($R^2 > 0,918$) cũng như mô hình khuếch tán nội hạt ($R^2 > 0,954$). Trong 4 mô hình động học đã khảo sát thì mô hình bậc 2 có R^2 cao nhất, mô hình Elovich có R^2 thấp nhất ở cả 3 nồng độ đầu khảo sát. Điều này cho phép dự đoán sự hấp phụ thuốc nhuộm trên vật liệu có cơ chế hấp phụ hoá học [16].

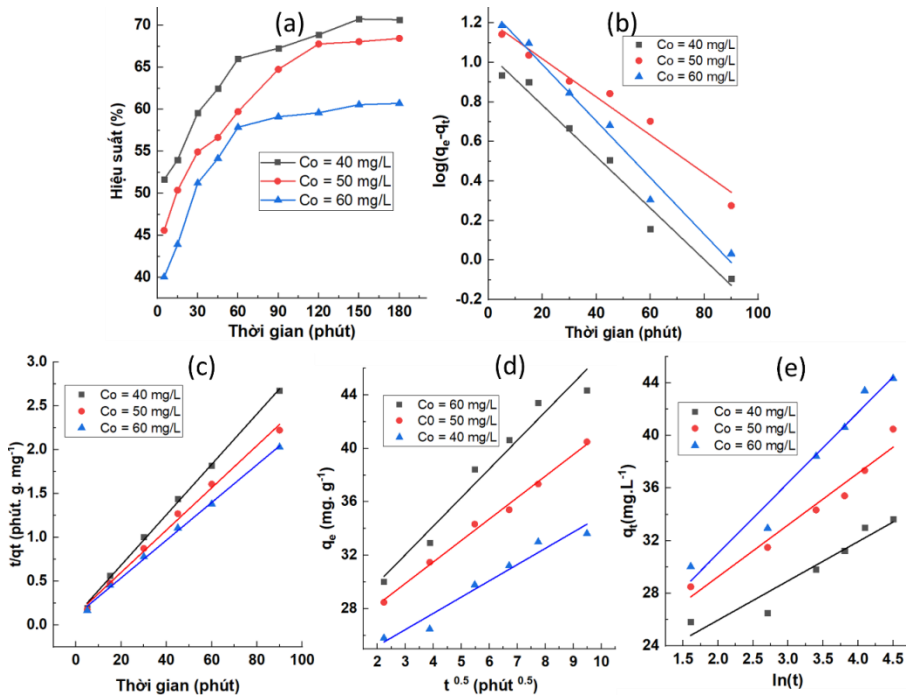
3.2.3. Ảnh hưởng nồng độ đầu chất hấp phụ và đường hấp phụ đẳng nhiệt

Kết quả khảo sát khả năng hấp phụ phụ thuộc vào nồng độ đầu của DR79 biểu diễn trên Hình 5(a) cho thấy hiệu suất hấp phụ giảm và dung lượng hấp phụ tăng theo nồng độ đầu. Để nghiên cứu quy luật hấp phụ đẳng nhiệt của hệ, 3 mô hình được thử nghiệm gồm Langmuir, Freundlich và Temkin. Phương trình thực nghiệm của các mô hình được biểu diễn trên Hình 5(b-d). Từ kết quả trên đồ thị, các hằng số và hệ số tương quan của các mô hình này được trình bày ở Bảng 3.

So sánh các hệ số tương quan R^2 từ các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ trong Bảng 3 cho thấy mô hình Langmuir là phù hợp nhất với số liệu thực nghiệm tương ứng với hệ số R^2 cao nhất ($R^2 = 0,9986$). Dung lượng hấp phụ cực đại theo mô hình này là 56,85 mg/g. Như vậy, khả năng hấp phụ DR79 của ZF4 là cao hơn so với vỏ cải dầu ($q_{\max} = 3,1$ mg/g) [17] nhưng thấp hơn so với vỏ cam ($q_{\max} = 151,5$ mg/g) [18]. Giá trị $R_L = 0,102$ nằm trong khoảng $0 < R_L < 1$ cho thấy sự hấp phụ DR79 trên ZF4 là thuận lợi.



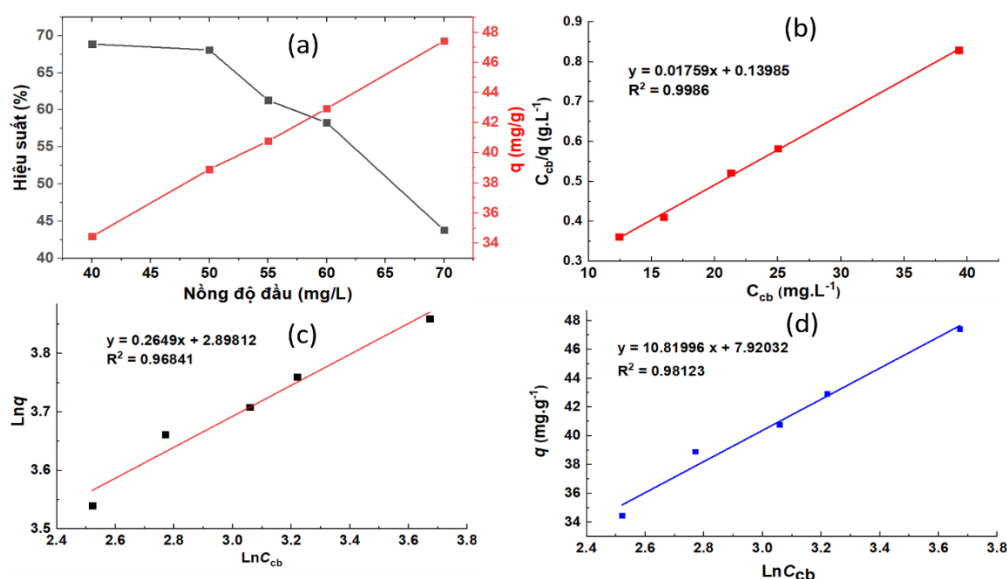
Hình 3. (a) đường cong $\Delta pH-pH_i$, (b) hiệu suất hấp phụ của các mẫu vật liệu pha tạp khác nhau và (c) hiệu suất hấp phụ của FZ4 ở các pH khác nhau



Hình 4. (a) Hiệu suất hấp phụ theo thời gian đối với 0,02 g FZ4 trong 25 mL DR79 ở nồng độ đầu hấp phụ khác nhau; (b), (c), (d), và (e) lần lượt là quy luật động học hấp phụ theo các mô hình bậc 1, bậc 2, khuếch tán nội hạt và Elvovich

Bảng 2. Các tham số động học của quá trình hấp phụ

C_o (mg L ⁻¹)	Mô hình bậc 1			Mô hình bậc 2		
	q_e (mg g ⁻¹)	k_1 (phút ⁻¹)	R^2	q_e (mg g ⁻¹)	k_2 (phút ⁻¹ L mg ⁻¹)	R^2
40	11,08	0,0300	0,9773	46,53	0,0043	0,99767
50	16,27	0,0222	0,96745	41,51	0,0048	0,99459
60	18,88	0,0330	0,98173	34,84	0,0063	0,99906
C_o (mg L ⁻¹)	Mô hình Elovich			Mô hình khuếch tán nội hạt		
	α	β	R^2	k_{id}	C	R^2
40	2427,633	0,335121	0,91884	1,2155	22,805	0,95491
50	895,1712	0,253775	0,95587	1,6055	25,087	0,99408
60	236,6385	0,186425	0,96319	2,1396	25,630	0,95998



Hình 5. (a) Sự phụ thuộc của hiệu suất và dung lượng hấp phụ vào nồng độ đầu và đường đẳng nhiệt hấp phụ (b)Langmuir, (c) Freundlich và (d)Temkin của ZF4 đối với DR79

Bảng 3. Các hằng số của các mô hình hấp phụ đẳng nhiệt

Langmuir	q_{max} (mg/g)	K_L	R_L	R^2
	56,85	0,126	0,102	0,9986
Freundlich	K_F	$1/n$	-	R^2
	18,14	0,2649	-	0,96481
Temkin	A_T	B	b_T	R^2
	2,0793	10,82	228,98	0,98123

4. KẾT LUẬN

Các hạt nano $Fe_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x = 0-1$) có cấu trúc spinel đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp đồng kết tủa. Các kết quả phân tích đặc trưng mẫu như SEM,

TEM, XRD, Raman, BET chỉ ra rằng Zn(II) đã được kết hợp ngẫu nhiên trong tinh thể Fe_3O_4 . Các kết quả này cũng cho thấy sự hình thành các hạt nano cực nhỏ do quá trình tạo mầm đột ngột ở nhiệt độ cao. Hiệu suất hấp phụ của $Fe_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ đối với DR79 đạt được cao nhất ở $x=4$. Kết quả thực nghiệm trên mẫu tốt nhất này cho thấy ở pH 3, thời gian khuấy trộn là 120 phút ở nhiệt độ phòng quá trình hấp phụ là hiệu quả nhất. Động học của quá trình hấp phụ được khảo sát qua 4 mô hình: bậc nhất, bậc 2, Elovich và khuếch tán nội hạt trong đó mô hình bậc 2 là phù hợp nhất. Đẳng nhiệt hấp phụ được

nghiên cứu qua 3 mô hình Langmuir, Freundlich và Temkin; mô hình Langmuir là phù hợp nhất. Dung lượng hấp phụ cực đại theo mô hình Langmuir đạt 56,85 mg/g ở 298K. Những kết quả thu được này mở ra một hướng đi đầy hứa hẹn trong lĩnh vực xử lý môi trường trong tương lai.

LỜI CẢM ƠN: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên, thuộc đề tài cấp cơ sở, mã số TNUE-2023-04.

Cam kết: Tôi xin cam đoan đây là công trình của chúng tôi và chưa gửi đăng nội dung này ở bất kỳ tạp chí nào.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Ziane S, Bessaha F, Marouf-Khelifa K, Khelifa A, (2018). Single and binary adsorption of reactive black 5 and Congo red on modified dolomite: Performance and mechanism. *Journal of Molecular Liquids*, **249**, 1245-1253.
- [2] Lu H, Wang J, Stoller M, Wang T, Bao Y, Hao H, (2016). An overview of nanomaterials for water and wastewater treatment. *Advances in Materials Science and Engineering*, **2016(1)**, 4964828.
- [3] Rashid R, Shafiq I, Akhter P, Iqbal MJ, 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.
- [4] Reddy DHK, Yun Y-S, (2016). Spinel ferrite magnetic adsorbents: alternative future materials for water purification? *Coordination Chemistry Reviews*, **315**, 90-111.
- [5] Kefeni KK, Mamba BB, Msagati TA, (2017). Application of spinel ferrite nanoparticles in water and wastewater treatment: a review. *Separation and Purification Technology*, **188**, 399-422.
- [6] Nithya R, Thirunavukkarasu A, Sathya AB, Sivashankar R, (2021). Magnetic materials and magnetic separation of dyes from aqueous solutions: a review. *Environmental Chemistry Letters*, **19**, 1275-1294.
- [7] Pormazar SM, Dalvand A, (2020). Adsorption of Direct Red 23 dye from aqueous solution by means of modified montmorillonite nanoclay as a superadsorbent: mechanism, kinetic and isotherm studies. *Korean Journal of Chemical Engineering*, **37**, 2192-2201.
- [8] Chavarriaga E, Lopera A, Franco V, Bergmann C, Alarcón J, (2020). Gel combustion synthesis and magnetic properties of CoFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 , and MgFe_2O_4 using 6-aminohexanoic acid as a new fuel. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **497**, 166054.
- [9] Hakeem A, Alshahrani T, Muhammad G, Alhossainy M, Laref A, Khan AR, Ali I, Farid HMT, Ghrib T, Ejaz SR, (2021). Magnetic, dielectric and structural properties of spinel ferrites synthesized by sol-gel method. *Journal of Materials Research and Technology*, **11**, 158-169.
- [10] Kurian J, Lahiri B, Mathew MJ, Philip J, (2021). High magnetic fluid hyperthermia efficiency in copper ferrite nanoparticles prepared by solvothermal and hydrothermal methods. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **538**, 168233.
- [11] Zhang X, Chen Z, Wu C, Zhang J, Wang F, (2019). Solvothermal synthesis of spinel ZnFe_2O_4 nanoparticles with enhanced infrared radiation property. *Chemical Physics Letters*, **732**, 136647.
- [12] Chandrika M, Ravindra A, Rajesh C, Ramarao S, Ju S, (2019). Studies on structural and optical properties of nano ZnFe_2O_4 and $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ composite synthesized by co-precipitation route. *Materials Chemistry and Physics*, **230**, 107-113.
- [13] Bulut E, Özacar M, Şengil İA, (2008). Equilibrium and kinetic data and process design for adsorption of Congo Red onto bentonite. *Journal of hazardous materials*, **154(1-3)**, 613-622.
- [14] Tahir MA, Bhatti HN, Iqbal M, (2016). Solar Red and Brittle Blue direct dyes

adsorption onto *Eucalyptus angophoroides* bark: Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **4**(2), 2431-2439.

[15] Chaari I, Moussi B, Jamoussi F, (2015). Interactions of the dye, CI direct orange 34 with natural clay. *Journal of Alloys and Compounds*, **647**, 720-727.

[16] Kavcı E, (2021). Adsorption of Direct Red 243 dye onto clay: Kinetic study and isotherm analysis. *Desalination and Water*

Treatment, **212**, 452-461.

[17] Mahmoodi NM, Arami M, Bahrami H, Khorramfar S, (2011). The effect of pH on the removal of anionic dyes from colored textile wastewater using a biosorbent. *Journal of applied polymer science*, **120**(5), 2996-3003.

[18] AG E-S, AM G, Mansour HF, (2013). Potential application of orange peel as an eco-friendly adsorbent for textile dyeing effluents. *Research Journal of Textile and Apparel*, **17**(4), 31-39.