

# سنتز کربن فعال از ضایعات کارخانه‌های تولید کشمش و بررسی عملکرد آن در حذف متیلن بلو در مقایسه با جاذب‌های تجاری

امیرعباس متین<sup>\*</sup>، فاطمه کشتمند<sup>۱</sup>، الناز مرزی خسروشاهی<sup>۲</sup>، سید مسعود سیداحمدیان<sup>۱</sup>، احد بهشتی کویج<sup>۱</sup>،  
رحمان سلامت آهنگری<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup>تبریز، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی  
<sup>۲</sup>تبریز، دانشگاه علوم پزشکی تبریز، مرکز تحقیقات ایمنی غذا و دارو

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۸/۱۶ تاریخ تصحیح: ۰۰/۰۲/۲۱ تاریخ پذیرش: ۰۰/۰۲/۳۰

## چکیده

کارگاه‌های تولید کشمش با معضلی به نام وجود پسماندها و مواد زاید غیرقابل استفاده در صنعت خود روبرو هستند. با توجه به غنی بودن ضایعات این صنعت از مواد کربنی، در این کار اقدام به سنتز کربن فعال به روش شیمیایی از ضایعات کشمش نمودیم. برای سنتز کربن فعال از روش شیمیایی با عامل فعالساز روی کلرید به نسبت جرمی یک به یک استفاده شد. پس از بهینه‌سازی پارامترهای مختلف مانند نوع عامل فعال‌ساز، نسبت عامل فعال‌ساز، دمای کربونیزاسیون و زمان کربونیزاسیون بهترین شرایط برای سنتز کربن فعال مشخص شد. پس از آن به منظور بررسی کارایی کربن فعال سنتز شده اقدام به اجرای آزمون حذف رنگ متیلن بلو به عنوان مدل گردید. شرایط بهینه برای حذف رنگ متیلن بلو با استفاده از کربن فعال حاصل از ضایعات شکست شامل pH خنثی، دمای محیط و مقدار جاذب ۰/۰۱ گرم در ۱۰ میلی‌لیتر محلول با غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر بدست آمد که در این شرایط راندمان حذف بیش از ۹۹ درصد حاصل می‌شود. ظرفیت جذب در حدود  $20 \text{ mg g}^{-1}$  و سنتتیک واکنش شبه مرتبه دوم بوده و با توجه به بررسی‌های ترمودینامیکی واکنش گرماگیر، خودبخودی و با افزایش آنتروپی همراه است. همچنین مکانیسم جذب رنگ بر روی جاذب از ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌کند که نشان‌دهنده یکنواخت بودن سطح جاذب و جذب تک لایه می‌باشد. در نهایت به منظور مقایسه عملکرد کربن فعال سنتزی، میزان حذف رنگ با نمونه سنتز شده در شرایط بهینه با نمونه کربن فعال تجاری شرکت مرک، جاکوبی و کربن فعال حاصل از پوست بادام مقایسه شد. نتایج نشان داد که کربن فعال سنتزی قابلیت رقابت با نمونه‌های تجاری را دارد.

**کلمات کلیدی:** ضایعات کشمش، کربن فعال، فعالساز شیمیایی، جاذب، متیلن بلو، حذف رنگ.

## ۱- مقدمه

انگور از عمده‌ترین و پر تولیدترین محصولات کشاورزی در جهان به حساب می‌آید. ایران، بعلت داشتن زمین‌های مستعد قابل کشت، از روزگاران قدیم به تنوع در ارقام انگور و تولید و صادرات انواع محصولات آن شناخته شده است و یکی از تولیدکنندگان بزرگ انگور در دنیا بشمار می‌آید. مقادیر زیادی از این محصول به صورت تازه و یا پس از تبدیل به کشمش به کشورهای مختلف صادر می‌شود.

با توجه به اهمیت اقتصادی و اجتماعی کشمش و انگور در اقتصاد ملی و استعدادهای بالقوه فراوان کشور برای ارتقاء کمی و کیفی این گروه از محصولات و با عنایت به رقابت‌های جهانی در زمینه بازار محصولات کشاورزی و پتانسیل بالای محصول کشمش برای صادرات لزوم تولید این محصول بر کسی پوشیده نیست اما وجود پسماندهای لاینفک در این صنعت، تولیدکنندگان را با چالش‌هایی روبه‌رو کرده است که اگر مدیریت پسماند و ضایعات حین فرآوری به کمک علم روز انجام گیرد نه تنها از بعد دفع پسماندها بلکه از جنبه صرفه‌جویی در انرژی و هزینه‌ها کمک بزرگی به تولیدکنندگان می‌شود. در حوزه کشمش ارزش افزوده فراورده‌های جانبی ناشی از ضایعات، که هم‌اکنون در کشورهای پیشرو حاصل می‌شود، گاه با خود محصول برابری می‌کند. این کار پژوهشی به طور خاص به تبدیل ضایعات کشمش به جاذب کربن فعال و بررسی کارایی آن در حذف رنگ‌های سنتزی می‌پردازد.

رنگهای مصنوعی در طی چند دهه اخیر به طور گسترده به عنوان مواد زینت‌بخش در صنایع مختلف از جمله نساجی، برنزه کردن چرم، خمیر و کاغذ، رنگ، چاپ، مواد آرایشی، دارویی، پلاستیک و صنایع غذایی مورد استفاده قرار می‌گیرند. از این رنگ‌ها همچنین به عنوان جوهر، رنگ‌های عکاسی، به عنوان نشانگر، در کاربردهای پزشکی، لیزرهای بیولوژیکی، تاتوی بدن، بنزین و غیره استفاده می‌شود. تقاضای بی‌سابقه و روزافزون مصرف مواد رنگی و از سوی دیگر وجود مقادیر بالایی از مواد رنگزا به همراه غلظت‌های بالای COD و تجزیه‌پذیری زیستی بسیار پایین پساب این صنایع باعث شده که تصفیه و دفع آن‌ها به یک مسئله زیست‌محیطی جدی و نگران‌کننده تبدیل گردد [۱-۳]. وجود رنگ حتی در غلظت‌های کم آن به دلیل قابل مشاهده بودن، یکی از مشکل‌سازترین آلودگی موجود در پساب است [۴]. حضور مواد رنگی در هیدروسفر از منظر ظاهری هم حتی در غلظت‌های بسیار کم (۱ میلی گرم بر لیتر) قابل تشخیص است. علاوه بر نمود ظاهری مواد رنگزا در منابع آبی، ورود رنگ‌های نامطلوب به آب به دلیل کاهش نور خورشید و نفوذ اکسیژن، ایجاد مقاومت فتوشیمیایی و حمله بیولوژیکی نگرانی‌های مهم زیست‌محیطی مربوط به آنهاست. در بدترین سناریو، محصولات تخریب آن‌ها می‌توانند سمی، سرطان‌زا یا حتی جهش‌زا باشند [۵-۸]. رنگ‌ها به علت ساختار پیچیده عمدتاً در محیط پایدار بوده و در برابر تجزیه بیولوژیکی مقاوم می‌باشد و در اکثر موارد سمی، سرطان‌زا و جهش‌زا هستند [۹، ۱۰]. تولید محصولات سمی از طریق احیاء و شکستن پیوندهای موجود در ساختارهای اولیه رنگ‌ها یکی دیگر از معضلات تخلیه رنگ‌ها به منابع آبی است که منجر به بروز اثرات شدیدی بر روی ارگان‌های حیاتی انسان نظیر مغز، کبد، کلیه‌ها، دستگاه تولیدمثل و سیستم مرکزی عصبی می‌شود. لذا تخلیه پساب‌های رنگی به منابع آبی و محیط زیست حتی در مقادیر کم می‌تواند موجودات آبی و زنجیره غذایی را تحت تأثیر خود قرار داده و از این طریق خسارات جبران‌ناپذیری را به محیط زیست وارد نماید [۱۱].

متیلن بلو به عنوان یک ترکیب شیمیایی چند حلقه‌ای و رنگ کاتیونی با فرمول شیمیایی  $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$  است، که شامل

دو گروه دی متیل آمینو چسبیده به حلقه‌های آروماتیک می‌باشد. متیلن بلو به طور گسترده‌ای در کارخانجات نساجی، کاغذ، چاپ، صنایع چرم و پلاستیک برای رنگ کردن محصولاتشان استفاده می‌شود و باعث بروز تحریکات پوستی، چشم و مشکلات تنفسی می‌شود. همچنین به عنوان یک عامل ایجادکننده آلرژی و سرطان‌زا برای انسان شناخته شده است. بنابراین حذف متیلن بلو از پساب‌ها قبل از تخلیه به محیط زیست دارای اهمیت زیادی می‌باشد.

در چند دهه گذشته، تکنیک‌های بسیاری برای یافتن راهی اقتصادی و کارآمد برای تصفیه فاضلاب رنگی از جمله فرآیندهای تصفیه فیزیکی - شیمیایی، شیمیایی، بیولوژیکی و ترکیبی توسعه داده شده است [۱۲]. از جمله این روش‌ها می‌توان به انعقاد و لخته‌سازی<sup>۱</sup>، جداسازی غشایی<sup>۲</sup>، ازن زنی<sup>۳</sup>، ته‌نشینی<sup>۴</sup>، فیلتراسیون<sup>۵</sup>، تبادل یونی<sup>۶</sup>، اسمز معکوس<sup>۷</sup>، اکسیداسیون<sup>۸</sup>، جذب<sup>۹</sup> و ... اشاره نمود [۱۳-۱۷]. اکثر روش‌های حذف رنگ هزینه‌بر و منجر به تولید لجن و حتی محصولات جانبی خطرناک می‌شوند. جذب سطحی از موثرترین و کم خطرترین فرایندها در تصفیه فاضلاب‌های محیطی از انواع آلاینده‌های آلی و معدنی می‌باشد. جذب سطحی توسط جاذب‌های ارزان قیمت مانند خاک رس، زئولیت‌ها، مواد سیلیسی، ضایعات کشاورزی، جاذب‌های زیستی و ... از نظر هزینه اولیه، استفاده مجدد، سادگی و انعطاف‌پذیری در طراحی، بهره‌برداری آسان و غیرحساس بودن به آلاینده‌ها و ترکیبات سمی، یک روش برتر است [۱۶، ۱۸، ۱۹]. تولید پساب با کیفیت بالا و عدم تشکیل مواد خطرناک نظیر ازن و رادیکال‌های آزاد از مزایای دیگر این روش به حساب می‌آید [۲۰-۲۲]. از این رو تعداد زیادی از صنایع برای تصفیه فاضلاب‌های رنگی خود از کربن‌های فعال تجاری و همچنین جاذب‌های حاصل از مواد طبیعی، زباله‌های صنعتی، زباله‌های کشاورزی و مواد زیستی استفاده می‌کنند. این مواد یا به طور مستقیم و یا پس از اصلاحاتی مورد استفاده قرار می‌گیرند. یکی از مهم‌ترین راه‌های افزایش قدرت جذب جاذب‌های طبیعی تبدیل آن‌ها به کربن فعال است. این مهم موضوع این مقاله بوده و در این راستا ضایعات کارخانه کشمش بطور مجزا برای تهیه کربن فعال به روش فعال‌سازی شیمیایی مورد بررسی قرار گرفتند. در روش فعال‌سازی شیمیایی که یک روش تک مرحله‌ای برای تولید کربن‌فعال به شمار می‌آید، ماده خام با محلولی غلیظ از یک عامل فعال‌ساز مخلوط شده و مخلوط حاصل پس از خشک شدن، در شرایط اتمسفر بی‌اثر در یک کوره حرارت می‌بیند.

1 - Coagulation and flocculation

2 - Membrane separation

3 - Ozonation

4 - Sedimentation

5 - Filtration

6 - Ion exchange

7 - Reverse osmosis

8 - Oxidation

9 - Adsorption

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد شیمیایی و معرف‌های مورد استفاده

ضایعات کشمش به عنوان ماده اولیه تهیه کربن فعال از یکی از بزرگترین کارخانه‌های تولید کشمش در استان آذربایجان شرقی جمع‌آوری شد. پودر کربن فعال، متیلن‌بلو، سدیم هیدروکسید، اسید کلریدریک و روی کلرید، سدیم تیوسولفات، ید، پتاسیم یدید و پتاسیم یدات از شرکت مرک<sup>۱</sup> تهیه شدند و همگی بدون خالص‌سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. کربن فعال گرانولی از شرکت جاکوبی خریداری شد. محلول مادر متیلن‌بلو در غلظت  $500 \text{ mg L}^{-1}$  در آب مقطر تهیه شد. محلول‌های رنگی استاندارد نیز از رقیق‌سازی محلول مادر در غلظت‌های مشخصی تهیه گردیدند. در تمام بررسی‌ها از آب یک‌بار تقطیر شده به عنوان حلال استفاده شد. از سود و اسید کلریدریک ۱ مولار برای تنظیم pH استفاده شد. گاز نیتروژن با درجه خلوص ۹۹/۹۹٪ از شرکت احترامی خریداری شد.

### ۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده

کوره تحت جو نیتروژن ایرانی ساخت شرکت Exciton برای سنتز کربن فعال مورد استفاده قرار گرفت. دستگاه پراش اشعه ایکس مدل D8 ADVANCE ساخت شرکت بروکر<sup>۲</sup> برای بررسی فاز و ساختار کریستالی استفاده شد. طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) بروکر برای ثبت طیف‌های FT-IR جذب‌های آماده شده در محدوده عدد موجی  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  جهت شناسایی گروه‌های عاملی موجود در ساختار آن‌ها مورد استفاده قرار گرفت. جهت بررسی مورفولوژی ساختار جاذب، تصاویر SEM با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی TESAC 3 MIRA ساخت کشور جمهوری چک به دست آمد. جهت توزین مواد جامد مورد نیاز، از ترازوی Sartorius با دقت  $0/1$  میلی‌گرم مدل Secura 224-1S ساخت کشور تایوان استفاده شد. دستگاه ترموستات JULabo MPH-5 ساخت کشور آلمان برای تثبیت دما در آزمایشات مطالعه ترمودینامیک و بررسی ایزوترم استفاده شد. دستگاه pH متر ساخت AZ مدل ۸۶۵۰۲ برای کنترل pH محلول‌های آبی استفاده شد. سانتریفوژ Beckman مدل CS-6 برای جدا سازی جامد از محلول مورد استفاده قرار گرفت. هیتر و همزن مغناطیسی Jenway مدل ۱۰۰۲ مورد استفاده قرار گرفت. آون ایرانی شرکت پارس آزما با قابلیت تنظیم دما جهت خشک کردن نمونه‌های سنتز شده شسته شده استفاده شد و برای رسم طیف و اندازه‌گیری جذب از دستگاه اسپکتروفتومتر مرئی-فرابنفش ساخت شرکت UNICO مدل ۲۱۰۰ ساخت کشور آمریکا استفاده گردید.

<sup>1</sup> Merck

<sup>2</sup> BRUKER

## ۲-۳- روش سنتز کربن فعال از ضایعات کشمش

به منظور سنتز کربن فعال از ضایعات مختلف ابتدا تمام ضایعات شامل ضایعات شکست، ضایعات ساقه و خوشه، ضایعات لیزر و ضایعات مربوط به دم کشمش پاک شده و با آب مقطر کاملاً شسته شده سپس در دمای ۹۰ درجه درون آون خشک گردیده و با استفاده از یک آسیاب خانگی کاملاً پودر شدند. پودر حاصل به نسبت وزنی یک به یک با عامل فعال ساز روی کلرید اشباع مخلوط شد و پس از تبخیر آب آن، پودر فعال شده حاصل داخل کروزه قایقی ریخته شده و درون کوره تحت جو نیتروژن برای کربونیزاسیون قرار گرفت. گرمایش در یک راکتور لوله‌ای ضد زنگ ( قطر ۷ سانتی‌متر و طول ۱۰۰ سانتی‌متر) تحت جریان نیتروژن (۹۹/۹۹٪) در دمای ۶۰۰ درجه به مدت ۲ ساعت انجام شد. در نهایت دمای محصول به آرامی سرد شده و پس از رسیدن به دمای محیط تا حصول pH خنثی با آب مقطر کاملاً شسته شده و مجدد در آون خشک گردید. برای بدست آوردن بهترین شرایط سنتز و کربن‌فعال با مساحت سطح بالا و قابلیت جذب مناسب تمام محصولات حاصل از سنتز در مرحله اول با بررسی عدد یدی طبق استاندارد ملی ایران به شماره ۸۹۴۲ مقایسه گردید.

## ۲-۴- فرایند حذف متیلن‌بلو در سیستم پیمانه‌ای

برای بدست آوردن طول موج ماکزیمم متیلن‌بلو و نیز بررسی محدوده کاری دستگاه اسپکتروفوتومتر ابتدا نمودار کالیبراسیون با رسم طیف محلول‌های با غلظت مختلف در محدوده ۲۰۰ تا ۹۰۰ نانومتر بدست آمد. سپس مطالعات جذب متیلن‌بلو روی کربن فعال سنتزی از طریق یک سیستم پیمانه‌ای<sup>۱</sup> با افزایش مقدار مشخصی از جاذب سنتزی مورد نظر به ۱۰ میلی‌لیتر از محلول‌های رنگی با غلظت‌های مختلف موجود در بشر ۲۵ میلی‌لیتری و پس از طی زمان بهینه بررسی شد. در انتها محتویات بشر توسط سانتریفیوژ در دور ۵۰۰۰ rpm به مدت ۵ دقیقه صاف و شفاف می‌شود. غلظت محلول رنگی باقی‌مانده پس از فرایند جذب سطحی، توسط دستگاه اسپکتروفوتومتری UV-Vis در طول موج ماکزیمم ۶۶۵ nm اندازه‌گیری شد. مقدار رنگ جذب‌شده به ازاء هر گرم جاذب  $q_e$  (میلی گرم بر گرم) از رابطه زیر محاسبه گردید:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

$C_0$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت اولیه رنگزا و غلظت تعادلی محلول بر حسب میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد.  $V$  حجم محلول بر حسب لیتر و  $m$  جرم جاذب بر حسب گرم می‌باشد. همچنین درصد حذف رنگ از معادله زیر بدست آمد:

$$\% \text{ Removal} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$$

<sup>۱</sup> Batch

برای مطالعه سینتیک فرآیند جذب در شرایط بهینه نیز ظرفیت جذب در زمان‌های مختلف  $q_t$  (میلی گرم بر گرم) توسط معادله زیر محاسبه گردید:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m}$$

$C_t$  غلظت رنگزا در محلول پس از گذشت زمان  $t$  دقیقه بر حسب میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد.

### ۳- بحث و نتیجه‌گیری

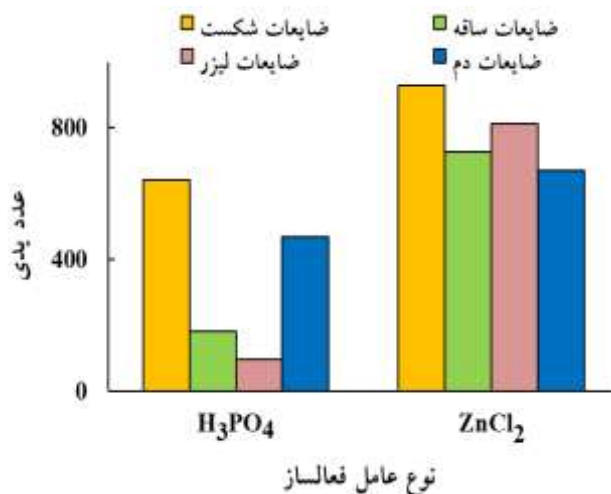
#### ۳-۱- بهینه‌سازی روش سنتز

به منظور بدست آوردن بهترین پیش‌ماده برای سنتز کربن فعال، نوع عامل فعال‌ساز، نسبت عامل فعال‌ساز، زمان مناسب و دمای مناسب کربونیزاسیون قبل از مرحله بررسی عملکردی جاذب مورد بررسی و بهینه‌سازی قرار گرفت که نتایج مربوطه به تفکیک در زیر آورده می‌شود.

#### ۳-۱-۱- بررسی نوع عامل فعال‌ساز

محصولات مرحله کربونیزاسیون دارای ظرفیت جذب خیلی کمی می‌باشند و احتمالاً این مسئله به دلیل کربونیزاسیون در دمای پائین و وجود ماده قیری باقی‌مانده در منافذ بین بلورها و روی سطح آن‌ها می‌باشد. بعضی از محصولات کربونیزه شده را می‌توان با خارج ساختن مواد قیری به‌وسیله حرارت دادن در بخار یا تحت گاز و یا عمل خالص‌سازی به کمک حلال و یا واکنش‌های شیمیایی فعال کرد که به ترتیب فعال‌سازی فیزیکی و فعال‌سازی شیمیایی نامیده می‌شود. با توجه به راندمان بالای محصول و ویژگی‌های بهتر روش شیمیایی معمولاً بر روش فیزیکی ترجیح داده می‌شود. در روش فعال‌سازی شیمیایی که یک روش تک مرحله‌ای برای تولید کربن فعال به شمار می‌آید، ماده خام با محلولی غلیظ از یک عامل فعال‌ساز مخلوط شده و مخلوط حاصل پس از خشک شدن، در شرایط اتمسفر بی اثر در یک کوره حرارت می‌بیند. از جمله مهمترین موادی که به عنوان عامل فعال‌ساز مورد استفاده قرار می‌گیرند، می‌توان به ترکیبات فلزات قلیایی یا قلیایی خاکی نظیر پتاسیم هیدروکسید، پتاسیم کربنات، سدیم کربنات، منیزیم کلرید و برخی اسیدها نظیر فسفریک اسید، سولفوریک اسید، آلومینیوم کلرید و روی کلرید اشاره کرد. نقش عامل فعال‌ساز، حذف آب از ساختار ماده اولیه و پایین آوردن دمای لازم برای کربونیزاسیون و ممانعت از تشکیل قطران درحین انجام فرآیند است که به ایجاد یک ساختار متخلخل در محصول کمک می‌کند. در این مطالعه از عامل فعال‌ساز روی کلرید استفاده شد. همانطور که مشاهده می‌شود هر چند کربن فعال حاصل از عامل روی کلرید نیاز به یک مرحله اسیدشویی اضافی دارد (بدلیل وجود گوگرد در مراحل تولید کشمش) اما عدد یدی مربوط به محصول حاصل نسبت به عامل اسیدفسفریک بالاتر بوده و لذا به عنوان عامل فعال‌ساز بهینه در ادامه آزمایشات استفاده شد. همچنین در بین چهار نوع پسماند مورد استفاده به

عنوان ماده اولیه، ضایعات شکست بهترین نتیجه را از خود نشان دادند لذا به عنوان ضایعات با بهره بالا از این مواد در ادامه کار استفاده شد (شکل ۱).



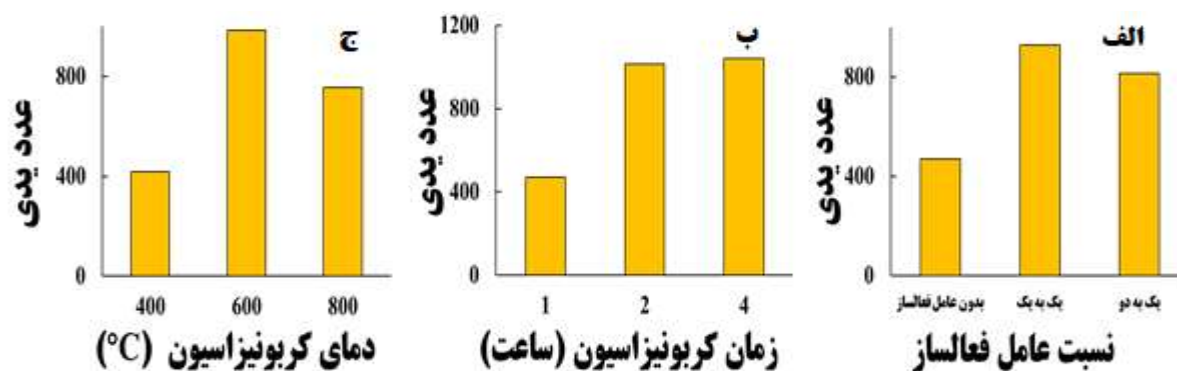
شکل ۱- بررسی تأثیر عامل فعالساز بر میزان عدد پدی کربن فعال سنتزی از ضایعات مختلف. شرایط سنتز: دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد، ۱ ساعت، جو نیتروژن و نسبت جرمی عامل فعالساز به مواد اولیه ۱ به ۱.

### ۳-۱-۲- بررسی نسبت عامل فعالساز به مواد اولیه

برای بدست آوردن نسبت بهینه عامل فعالساز روی کلرید، نسبت مواد اولیه به جرم روی کلرید به صورت ۱:۰، ۱:۱ و ۲:۱ تنظیم شد و سپس کربن فعال حاصل با محاسبه عدد پدی مورد ارزیابی قرار گرفت. همانطور که از شکل ۲-الف مشاهده می شود حضور عامل فعالساز باعث بهبود عدد پدی می شود اما نسبت های بیشتر از ۱ به ۱ تأثیر چندانی در بهبود عدد پدی نداشته و لذا نسبت وزنی یک به یک به مواد اولیه و روی کلرید به عنوان مقدار بهینه در نظر گرفته شد.

### ۳-۱-۳- بهینه سازی زمان و دمای کربونیزاسیون

زمان و دمای کربونیزاسیون از عوامل مهمی هستند که می توانند روی مورفولوژی سطح کربن فعال اثر بگذارند. به منظور یافتن شرایط بهینه دمایی و زمانی، زمان های ۱ تا ۴ ساعت و دماهای ۴۰۰ تا ۸۰۰ درجه مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که از نتایج بر می آید زمان ۲ ساعت به اندازه کافی فرصت مناسبی برای سنتز کربن فعال با جذب بالا را فراهم می کند. بعلاوه دمای ۶۰۰ درجه نیز دمای مناسب برای تشکیل ساختار جاذب می باشد. محصول باقیمانده در دمای ۸۰۰ درجه بسیار ناچیز است که احتمالاً بدلیل از دست رفتن مواد اولیه یا محصول پس از تشکیل می باشد.



شکل ۲- بررسی تأثیر نسبت عامل فعال‌ساز به مواد اولیه (الف)، زمان (ب) و دمای (ج) کربونیزاسیون بر میزان عدد یدی کربن فعال سنتزی حاصل از ضایعات شکست

### ۳-۲- مشخصه‌یابی و بررسی مورفولوژی کربن فعال سنتز شده

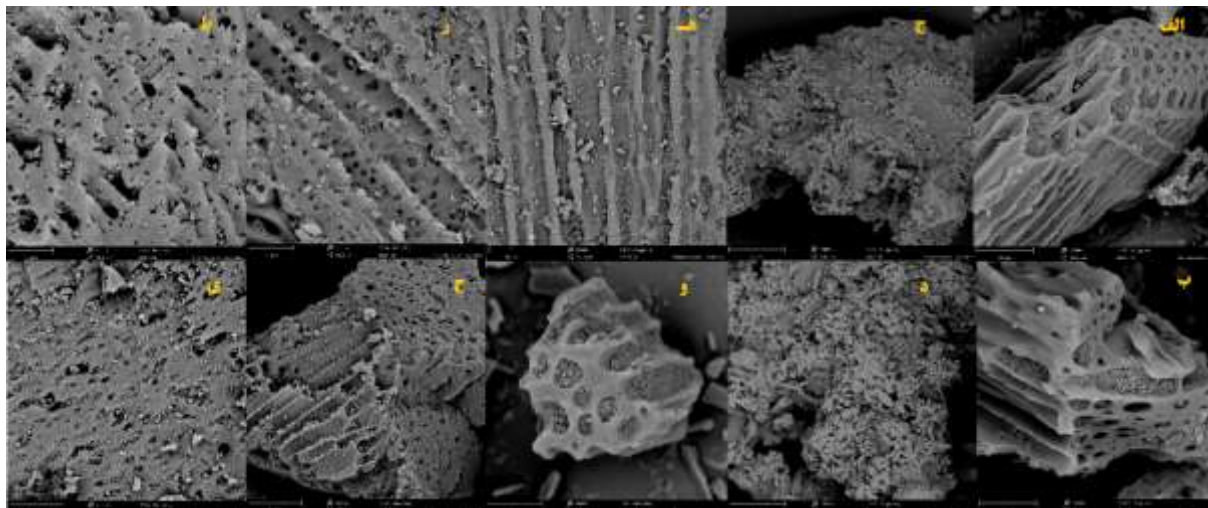
طیف مادون قرمز یک ترکیب، اطلاعات مفیدی راجع به ساختار ترکیب می‌دهد. پس از بهینه‌سازی شرایط سنتز و حصول به بهترین کربن فعال (ضایعات شکست، عامل فعال‌ساز روی کلرید با نسبت وزنی ۱ به ۱، دمای کربونیزاسیون ۶۰۰ درجه سانتیگراد و زمان ۲ ساعت) اقدام به مشخصه‌یابی کربن فعال حاصل با روش‌های مختلف گردید. با مقایسه طیف FTIR نمونه قبل و بعد سنتز تغییرات عمده ناشی از شکسته شدن ساختار و تغییر گروه‌های عاملی مشاهده می‌شود. طیف FT-IR مربوط به نمونه کربن فعال به ترتیب دارای پیک‌هایی با ارتعاش و گروه عاملی  $3428/33 \text{ cm}^{-1}$  (O-H)،  $2942/42 \text{ cm}^{-1}$  (C-H)،  $2853/47 \text{ cm}^{-1}$  (C-H)،  $2345/50 \text{ cm}^{-1}$  (O-C-O)،  $2009/38 \text{ cm}^{-1}$  (C≡C)،  $1616/02 \text{ cm}^{-1}$  (C=C) می‌باشد.

به منظور آگاهی از وجود فازهای مختلف در جاذب تهیه شده از ضایعات کشمش، این مواد مورد آنالیز XRD قرار گرفت. این آنالیز اطلاعات مفیدی را درباره ساختار بلوری نمونه‌های مورد آزمایش به دست داد. طیف مربوط به کربن فعال به خوبی با الگوی اشعه ایکس گزارش شده در مقالات مطابقت دارد. پیک‌ها در منحنی پراش جاذب کربن فعال حاصل از ضایعات شکست پس از شست و شو در در حوالی  $2\theta = (30 - 6)$  مربوط به کربن فعال می‌باشد. در حوالی  $2\theta = 28$  یک پیک مربوط به کربن فعال و تمام پیک‌های مربوط به نقاط  $2\theta = (30 - 40)$  مربوط به اکسید گوگرد می‌باشند و همچنین برای نقاط حدودی ۵۰، ۶۰، ۶۸، ۵۰، ۶۹/۵۰ درجه پیک‌ها نشان دهنده‌ی وجود اکسید آهن و گوگرد در نمونه می‌باشند.

به منظور شناسایی و بررسی مورفولوژی سطح، از آنالیز SEM کربن فعال حاصل از پیش‌ماده پوست بادام، جاکوبی، کربن فعال تجاری مرک، کربن فعال حاصل از ضایعات کشمش قبل و بعد از شست و شو استفاده شد. تصاویر SEM آن‌ها در شکل ۳ نشان داده شده است. این تصاویر به خوبی ساختار متخلخل و پر منفذ کربن فعال را اثبات می‌کند که تاییدی بر ساختار ایده‌آل برای یک جاذب می‌باشد. همچنین در این تصویر به وضوح دیده می‌شود که ساختار متخلخل نمونه کربن فعال ساخته شده در این



تحقیق با نمونه‌های تجاری قابل مقایسه است و حتی به صورت تقریبی می‌شود گفت از نظر کیفی و میزان تخلخل با نمونه‌ی کربن فعال تجاری مرک برابری می‌کند.



شکل ۳- تصاویر SEM با بزرگنمایی‌های مختلف مربوط به کربن فعال ضایعات شکست کشمش (الف: ۲۰۰۰×)، (ب: ۳۰۰۰×)، قبل از شویس (ج: ۲۰۰۰×)، (د: ۲۰۰۰×)، مرک (ه: ۵۰۰۰×)، (و: ۳۰۰۰×)، جاکوبی (ز: ۲۰۰۰×)، (ح: ۲۰۰۰×) و بادام (ط: ۵۰۰۰×) و (ی: ۲۰۰۰×)

### ۳-۳- بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر بر جذب متیلن بلو

#### ۳-۳-۱- اثر جرم جاذب

برای بررسی اثر جرم جاذب روی کارایی جذب، محلول‌های رنگی با غلظت  $20 \text{ mg L}^{-1}$  آماده شده و مطالعات جذب با افزایش مقادیر متفاوت از جاذب به محلول‌ها انجام شد. همانطور که در شکل ۴-الف نشان داده شده است با افزایش جرم جاذب از ۵ تا ۱۰ میلی‌گرم درصد حذف رنگ متیلن بلو از محلول افزایش یافته و پس از آن ثابت می‌شود. افزایش درصد حذف رنگ با افزایش جرم جاذب را می‌توان به دسترسی بیشتر سطح جاذب و همچنین سایت‌های فعال آن برای برهمکنش با آنالیت نسبت داد. بنابراین جرم ۱۰ میلی‌گرم از جاذب که با کم‌ترین مقدار بیشترین کارایی را بدست می‌دهد به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

#### ۳-۳-۲- اثر pH

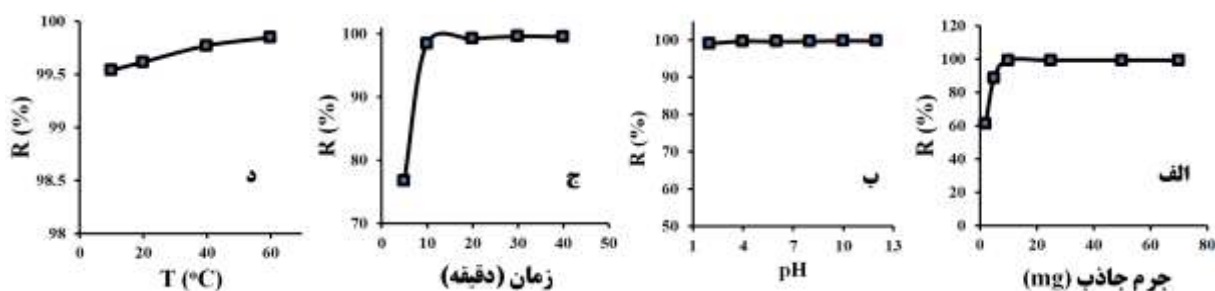
pH ابتدایی محلول روی حالت یونی یا مولکولی آنالیت در محلول و همچنین بار سطحی جاذب تاثیرگذار می‌باشد. بنابراین به عنوان یک پارامتر مهم در فرایند جذب سطحی آنالیت روی جاذب نقش عمده‌ای دارد. در ابتدا برای بررسی پایداری رنگ در pHهای مختلف، محلول‌های رنگی در pHهای مختلف تهیه شده و شدت جذب آن‌ها در طول موج ماکزیمم متیلن بلو بدست آمد و برای محاسبات درصد حذف استفاده شد. برای بررسی اثر پارامتر pH بر فرایند جذب متیلن بلو، جذب این مجموعه از محلول‌ها با افزودن ۱۰ میلی‌گرم جاذب مطالعه شد. با توجه نتایج همانطور که در شکل ۴-ب مشاهده می‌شود می‌توان گفت فرایند جذب رنگ بر روی کربن فعال سنتز شده از ضایعات شکست کشمش مستقل از pH نمونه است.

### ۳-۳-۳- اثر زمان تماس

اثر زمان تماس روی درصد حذف رنگ برای محلول‌های با غلظت‌های  $20 \text{ mg L}^{-1}$  در یک بازه زمانی ۴۰-۱۰ دقیقه بررسی شد. مطابق با شکل ۴-ج با افزایش زمان تماس از ۵ تا ۳۰ دقیقه درصد حذف رنگ از  $76/8\%$  تا  $99/6\%$  افزایش می‌یابد و پس از رسیدن به تعادل به دلیل افزایش پوشیدگی سطح جاذب و اشباعیت سطحی درصد حذف ثابت می‌ماند. بنابراین زمان ۳۰ دقیقه به عنوان مدت زمان بهینه برای ادامه آزمایشات انتخاب گردید.

### ۳-۳-۴- اثر دما

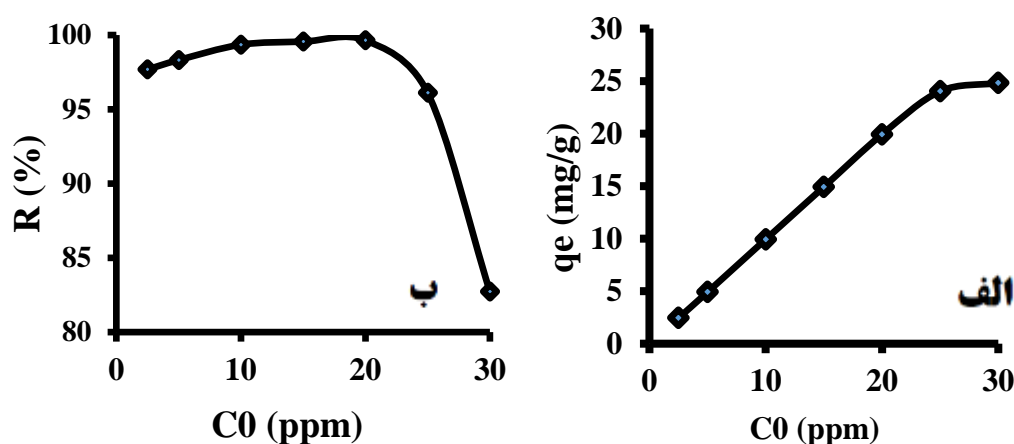
اثر دما برای فرایند جذب متیلن‌بلو روی جاذب کربن فعال در بازه  $10-60^\circ\text{C}$  مطالعه شد. اثر این پارامتر روی کارایی جذب در شکل ۴-د مشاهده می‌شود. با افزایش دما درصد حذف رنگ متیلن بلو اندکی افزایش می‌یابد و از راندمان حذف  $99/5\%$  در دمای  $10^\circ\text{C}$  درجه سانتیگراد به  $99/8\%$  در دمای  $60^\circ\text{C}$  درجه سانتیگراد می‌رسد. با توجه به این افزایش جزئی در راندمان حذف می‌توان گفت که فرایند بصورت جزئی گرماگیر است. اما با توجه به اینکه تغییرات در دمای محیط نسبت به دمای بالا بسیار ناچیز است ادامه آزمایشات در دمای محیط پیگیری شد.



شکل ۴- اثر مقدار جاذب (الف)، pH (ب)، زمان (ج) و دما (د) بر درصد حذف رنگ متیلن بلو، شرایط آزمایش: غلظت رنگ:  $20 \text{ mg L}^{-1}$  میلی‌گرم بر لیتر، حجم نمونه:  $10 \text{ mL}$  میلی‌لیتر

### ۳-۳-۵- اثر غلظت ابتدایی محلول رنگ

تأثیر غلظت اولیه محلول متیلن‌بلو روی ظرفیت جذب کربن فعال سنتزی در محدوده‌ی کاری دستگاه یعنی  $2/5 - 30 \text{ mg L}^{-1}$  میلی‌گرم بر لیتر از رنگ تحت شرایط بهینه (بدون تنظیم pH، زمان تماس ۳۰ دقیقه، مقدار جاذب  $10 \text{ mg}$  میلی‌گرم) مورد مطالعه قرار گرفت. تغییر ظرفیت جذب و راندمان حذف جاذب مورد نظر با افزایش غلظت محلول رنگی در شکل ۵ نشان داده شده است. مطابق شکل ۵-الف، افزایش ظرفیت جذب با افزایش غلظت محلول رنگی می‌تواند به کاهش مقاومت نفوذی برای یون‌های رنگی و همچنین افزایش برخوردهای موثر بین یون‌های رنگ با سطح جاذب مربوط شود. کاهش جزئی در درصد حذف متیلن بلو در غلظتهای بالا با توجه به شکل ۵-ب می‌تواند به پوشانده شدن سایت‌های جذبی سطح جاذب با رنگ صورت گرفته که امکان جذب شدن لایه‌های بعدی را سخت می‌کند. این امر با توجه به تبعیت فرایند جذب از ایزوترم لانگمویر قابل پیش‌بینی است چرا که در این ایزوترم ذکر می‌شود حداکثر مقدار قابل جذب بصورت تک لایه‌ای از ماده جذب سطحی شونده می‌باشد.



شکل ۵- تغییر ظرفیت جذب (الف) و بازده حذف (ب) کربن فعال سنتزی با افزایش غلظت محلول رنگی، شرایط آزمایش: غلظت رنگ: ۲۰ میلی گرم بر لیتر، حجم نمونه: ۱۰ میلی لیتر، زمان: ۳۰ دقیقه، جرم جاذب: ۱۰ میلی گرم و در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد

### ۳-۳-۶- مطالعه ایزوترم‌های جذبی

توزیع ماده حل شده بین محلول و سطح جاذب به صورت تابعی از  $C_e$  و  $q_e$  در دمای ثابتی را ایزوترم جذب<sup>۱</sup> گویند. ظرفیت جذب تابعی از غلظت ماده‌ی حل شده در دمای ثابت است. معمولاً مقدار  $q_e$  با افزایش غلظت ماده‌ی حل شده در محلول افزایش می‌یابد. [۲۳].

$$q_e = f(C_e)$$

معادله (۱-۳)

در این رابطه  $q_e$  جرم ماده جذب شده به ازای واحد جرم جاذب (ظرفیت جاذب) و  $C_e$  غلظت تعادلی ماده حل شده در محلول می‌باشد. ایزوترم‌های جذب انواع مختلفی دارند که می‌توانند بصورت معادلات غیرخطی یا خطی مورد استفاده قرار گیرند. هر کدام از این معادلات ایزوترم نشان‌دهنده نوع مکانیسم جذب و اندرکنش بین جاذب و جذب‌شونده یا برهم‌کنش‌های احتمالی است. هم‌چنین اطلاعاتی از سطح جاذب بدست می‌دهد. به منظور تعیین نوع مکانیسم جذبی انواع ایزوترم‌های خطی شامل لانگمویر، فروندلیچ، تمکین، دابنین-رادشکوویچ، جوانوویچ و فلاری-هاگینز مورد مطالعه قرار گرفت. با مقایسه ضرایب همبستگی بین تمام ایزوترم‌ها مشاهده گردید که فرم خطی ایزوترم لانگمویر به فرم زیر بیشترین تطابق را با داده‌های تجربی دارد و می‌توان گفت جذب متیلن‌بلو بر روی کربن فعال سنتزی از ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌کند (شکل ۶-الف). این مدل نشان‌دهنده جذب سطحی عمدتاً شیمیایی است و طبق آن می‌توان نتیجه گرفت که سطح جاذب یکنواخت است بطوریکه همه‌ی سایت‌های جذب یکسان هستند و جذب رنگزا در مکان‌های همگن رخ داده است. بین مولکول‌های جذب شده هیچ واکنشی وجود ندارد. یعنی اینکه مقدار جذب شده روی عمل جذب بر اساس سایت فعال، اثری ندارد. تمام جذب بر اساس یک نوع مکانیسم انجام می‌گیرد،

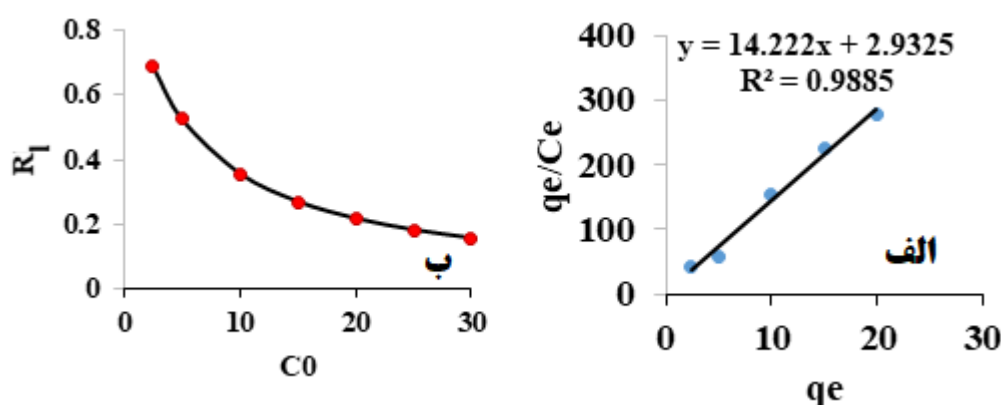
<sup>1</sup> - Absorption isotherm

هر کمپلکس جذب شده دارای ساختار یکسان است. حداکثر مقدار قابل جذب بصورت تک لایه‌ای از ماده جذب سطحی شونده می‌باشد.

$$\frac{q_e}{C_e} = K_L q_m - K_L q_e$$

از طرفی تمامی مقادیر فاکتورهای جداسازی بدست آمده بین صفر و یک می‌باشد، بنابراین فرایند جذب رنگ متیلن بلو روی جاذب یک فرایند مطلوب می‌باشد (شکل ۶-ب).

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_0}$$



شکل ۶- نمودار ایزوترم جذبی لانگمویر (الف) و فاکتور جداسازی (ب)

### ۳-۳-۷- مطالعه سینتیک جذب

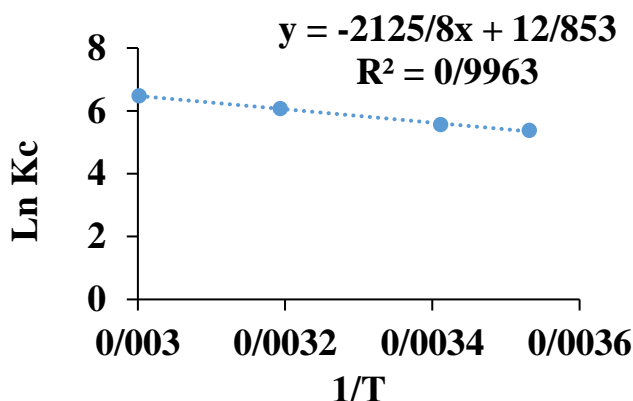
نمودارهای مربوط به مدل سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، مدل نفوذ درون ذره‌ای و ایلوویج برای فرآیند جذب متیلن بلو بر روی جاذب سنتزی رسم شده و با مقایسه ضرایب همبستگی چهار مدل سینتیکی شبه مرتبه اول (  $q_t = k_{diff} t^{0.5} + C$ ، شبه مرتبه دوم ( $R^2=1$ )، نفوذ درون ذره‌ای ( $R^2=0.1128$ ) با  $\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t / 2.303$  و ایلوویج ( $R^2=0.8588$ ) با  $q_t = 1/\beta \ln(\alpha\beta) + 1/\beta \ln(t)$  می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند جذب متیلن بلو روی کربن فعال از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند. میزان  $q_e$  محاسبه‌ای ( $q_e=20$ ) که از معادله سینتیک شبه مرتبه دو استخراج شده است با  $q_e$  تجربی ( $q_{e,exp}=19/96$ ) که از آزمایش به دست می‌آید تقریباً برابر می‌باشد. بنابراین فرآیند جذب، از معادله سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند (جدول ۱).

جدول ۱: پارامترهای سینتیکی فرایند

پارامترها			معادله	مدل
$R^2$	$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )		
۱	۰/۳۵۷۱	۲۰	$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e$	شبه مرتبه دوم

## ۳-۳-۸- مطالعه ترمودینامیک جذب

شکل ۷ نمودار مربوط به معادله وانت هوف را برای فرآیند جذب متیلن بلو با استفاده از جاذب سنتزی نشان می‌دهد.



شکل ۷- نمودار ترمودینامیکی فرایند جذب

پارامترهای ترمودینامیکی در جدول ۲ گزارش شده است. بر طبق نتایج ارائه شده در جدول، افزایش انرژی آزاد گیبس با دما نشان دهنده خودبخودی بودن فرایند جذب یون‌های رنگ بر سطح جاذب می‌باشد. همچنین مقادیر مثبت  $\Delta S^\circ$  افزایش مقدار بی‌نظمی را در حین فرایند جذب رنگ نشان می‌دهد. بطور خلاصه می‌توان گفت مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی بدست آمده، یک فرایند خودبه خودی و جزئی گرماگیر همراه با افزایش بی‌نظمی را برای این فرایند جذبی نشان می‌دهند.

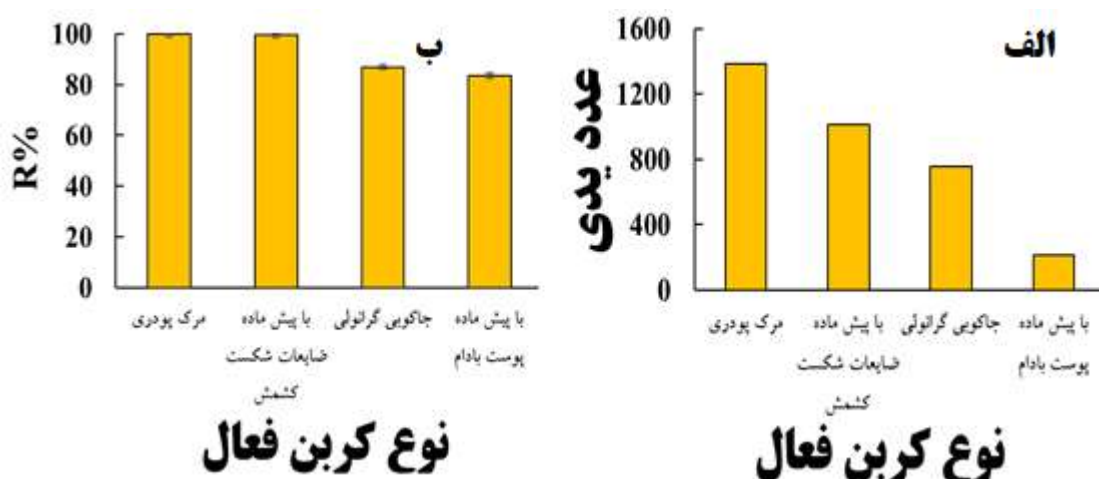
جدول ۲: پارامترهای ترمودینامیکی برای فرایند جذب متیلن بلو روی کربن فعال سنتز شده از ضایعات شکست

$\Delta S^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	دما
		-۳/۶۴	۲۸۳
		-۳/۷۷	۲۹۳
۱۲/۸۵	۲۵۵	-۴/۰۲	۳۱۳
		-۴/۲۸	۳۳۳

## ۳-۴- مقایسه عملکرد جاذب سنتزی در مقابل سایر جاذب‌های تجاری یا پژوهشی

به منظور مقایسه عملکرد کربن فعال سنتزی، میزان حذف نمونه سنتز شده در شرایط بهینه با نمونه کربن فعال تجاری شرکت مرک، جاکوبی و کربن فعال حاصل از پوست بادام مقایسه شد (شکل ۸). نتایج نشان داد که کربن فعال سنتزی قابلیت رقابت با نمونه‌های تجاری را دارد. در شرایط یکسان نمونه سنتز شده بسیار بهتر از نمونه کربن فعال گرانولی جاکوبی (قبل از مصرف کاملاً پودر شد تا مقاومت انتقال جرم مشابهی با سایر نمونه‌ها داشته باشد) و نمونه سنتز شده از پوست بادام عمل کرد و در مقایسه با نمونه

کربن فعال پودری شرکت مرک عملکرد مشابهی داشت. لازم به ذکر است اندکی اختلاف مربوط به آسیاب بهتر نمونه مرک و نانوپودر آن می‌باشد که در صورت فراهم بودن امکان ریزتر کردن نمونه سنتزی رسیدن به کارایی نمونه مرک دور از انتظار نیست. در مقایسه‌ای دیگر (جدول ۴) کارایی چند کربن فعال تولید شده از ضایعات و مواد ارزان قیمت یا کربن فعال تولید شده در این پژوهش با یکدیگر مقایسه شدند.



شکل ۸- مقایسه کارایی کربن فعال سنتزی با سایر کربن فعال‌ها در شرایط مشابه با معیار عددپدی (الف) و راندمان حذف (ب)

جدول ۴: مقایسه ظرفیت جذب کربن فعال سنتز شده از ضایعات شکست با برخی از کربن فعال‌های تولید شده از ضایعات

منبع	جذب شونده	ظرفیت جذب ( $\text{mg g}^{-1}$ )	روش فعال‌سازی	ماده اولیه
[۲۴]	رنگ کاتیونی	۷۲/۴-۹۰/۹	شیمیایی با سدیم کلراید	پوست برنج، کلش ذرت و گندم
[۲۵]	رنگ کاتیونی و فنل	۸/۸	شیمیایی با روی کلرید	پوست فندق
[۲۶]	۴-کلرو-۲-متی فنوکسی استیک اسید	۲۴	شیمیایی	ضایعات پنبه
کار حاضر	رنگ کاتیونی	۲۰	شیمیایی با روی کلراید	ضایعات کارخانه کشمش

#### ۴- نتیجه‌گیری

استفاده از جاذب کربن فعال برای حذف رنگ متیلن بلو به عنوان آلاینده‌ای سمی از پساب‌های صنعتی روشی ارزان، کارآمد و قابل دسترس در اکثر نقاط می‌باشد. سنتز کربن فعال از منابع ارزان در کاهش هزینه‌های تصفیه بسیار حائز اهمیت است. در این پژوهش از ضایعات کارخانه کشمش به عنوان پیش ماده سنتز کربن فعال استفاده شد که شرای بهینه سنتز آن عبارت بود از عامل فعال‌ساز روی کلراید با نسبت ۱ به ۱ نسبت به ماده اولیه، دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد و زمان ۲ ساعت. در مرحله بعد برای بررسی عملکرد کربن فعال سنتزی آزمایش حذف رنگ متیلن بلو انجام شد. مشاهده شد که برهمکنش بین عوامل اصلی نقش مهمی را در درصد حذف رنگ ایفا می‌کند. نقطه‌ی بهینه در pH برابر با pH خنثی، غلظت اولیه رنگ برابر ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر- مقدار جاذب برابر ۰/۰۱ گرم، زمان تماس ۳۰ دقیقه، دمای مناسب در این تحقیق ۶۰ درجه سانتی‌گراد به دست آمد و ظرفیت

جذب کربن فعال ۱۹/۹۶ میلی گرم بر گرم به دست آمد. مکانیسم جذب، با مدل لانگمویر مطابقت دارد که بخوبی نشان دهنده‌ی فرآیند جذب به صورت تک‌لایه و همگن می‌باشد. سینتیک واکنش هم از مدل شبه درجه دوم پیروی می‌کند که نشان می‌دهد جذب با سرعت مطلوب‌تری انجام می‌شود و فرآیند از نظر ترمودینامیکی خود به خودی و گرماگیر همراه با افزایش بی‌نظمی بود.

#### ۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان از معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه شهیدمدنی آذربایجان جهت حمایت‌های مالی کار پژوهشی حاضر صمیمانه تقدیر و تشکر می‌نمایند.

#### ۶- مراجع

- [1] S. Ong, C. Lee, Z. Zainal, *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 2792.
- [2] J.-L. Gong, B. Wang, G.-M. Zeng, C.-P. Yang, C.-G. Niu, Q.-Y. Niu, W.-J. Zhou, Y. Liang, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 1517.
- [3] G. Crini, *Bioresour. Technol.* 97 (2006) 1061.
- [4] N. M. Mahmoodi, M. Arami, *J. Photochem Photobiol A: Chem.* 182 (2006) 60.
- [5] W. Konicki, K. Cendrowski, X. Chen, E. Mijowska, *Chem. Eng. J.* 228 (2013) 824.
- [6] M. S. Siboni, M. Samarghandi, J.-K. Yang, S.-M. Lee, *J. Adv. Oxid. Technol.* 14 (2011) 302.
- [7] K. P. Singh, S. Gupta, A. K. Singh, S. Sinha, *J. Hazard. Mater.* 186 (2011) 1462.
- [8] K.-s. Wang, H.-Y. Chen, L.-C. Huang, Y.-C. Su, S.-H. Chang, *Chemosphere*, 72 (2008) 299.
- [9] M. Toor, B. Jin, S. Dai, V. Vimonses, *J. Ind. Eng. Chem.* 21 (2015) 653.
- [10] P. A. Carneiro, G. A. Umbuzeiro, D. P. Oliveira, M. V. B. Zanoni, *J. Hazard. Mater.* 174 (2010) 694.
- [11] M. Iram, C. Guo, Y. Guan, A. Ishfaq, H. Liu, *J. Hazard. Mater.* 181 (2010) 1039.
- [12] A. Adeleh, M. Ali, *J. Of Applied Chemistry*, **58** (1400) 94, in Persian.
- [13] S. Pal, A. S. Patra, S. Ghorai, A. K. Sarkar, V. Mahato, S. Sarkar, R. Singh, *Bioresour. Technol.* 191 (2015) 291.
- [14] H. H. Ngo, W. Guo, J. Zhang, S. Liang, C. Ton-That, X. Zhang, *Bioresour. Technol.* 182 (2015) 353.
- [15] C. Li, Y. Dong, J. Yang, Y. Li, C. Huang, *J. Mol. Liq.* 196, (2014) 348.
- [16] R. Bhattacharyya, S. K. Ray, *Chem. Eng. J.* 260 (2015) 269.
- [17] M. Roosta, M. Ghaedi, A. Daneshfar, R. Sahraei, A. Asghari, *Ultraso. Sonochem.* 21 (2014) 242.
- [18] M. Ghaedi, M. N. Biyareh, S. N. Kokhdan, S. Shamsaldini, R. Sahraei, A. Daneshfar, S. Shahriyar, *Mat. Sci. Eng. C*, 32 (2012) 725.
- [19] M. Faranak, P. Mehdi, *J. Of Applied Chemistry*, **46** (1397) 157, in Persian.
- [20] Z. Xi, B. Chen, *J. Environ. Sci.* 26 (2014) 737.
- [21] I. Ali, M. Asim, T. A. Khan, *J. Environ. Manag.* 113 (2012) 170.

- 
- [22] S. Yakout, A. Daifullah, *Desalination Water Treat.* 51 (2013) 6711.
- [23] P. Kaewsarn, *Chemosphere*, 47 (2002) 1081.
- [24] J. K. Ratan, M. Kaur, B. Adiraju. *Materials Today: Proceedings* 5 (2018) 3334.
- [25] A. Aygün, S. Yenisoy-Karakas, I. Duman, *Microporous and Mesoporous Materials*, 66 (2003) 189.
- [26] G. McKay, G. Ramprasad, P.P. Mowli, *Water Air Soil Pollut*, 29 (1986) 273.