

حذف رنگینه متیلن بلو توسط خاک اره پوشش دهی شده با نانوذرات منیزیم اکسید

رضا انصاری*^۱، امیر محمدپور تسبیح^۲، اسماعیل رسولی گرمارودی^۲، حسین کرمانیان^۲^۱گروه شیمی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران^۲گروه مهندسی فناوری سلولز و کاغذ، پردیس علمی و تحقیقاتی دانشگاه شهید بهشتی، سوادکوه، ایران

تاریخ دریافت: ۹۵/۱۱/۱۲

تاریخ تصحیح: ۹۶/۰۱/۰۳

تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۲/۰۴

چکیده

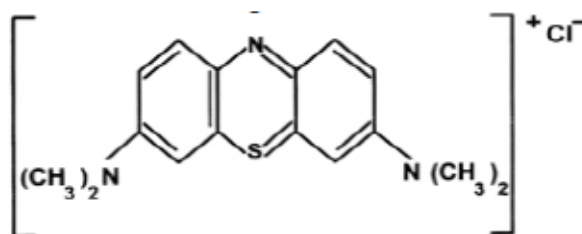
در این مقاله نانو ذرات منیزیم اکسید (MgO) پوشش داده شده بر روی خاک اره (SD) به عنوان یک جاذب کارا به منظور حذف رنگینه متیلن بلو گزارش شده است. نانوکامپوزیت معرفی شده (SD/MgO) از روش ساده هم‌رسوبی با افزودن محلول سود به داخل محلول آبی منیزیم سولفات حاوی خاک اره تهیه شد. مطالعات جذب در دو سیستم پیوسته و ناپیوسته انجام گرفت. در مطالعات جذبی ناپیوسته رنگینه متیلن بلو توسط این نانوکامپوزیت، به منظور تعیین شرایط بهینه حذف رنگینه، تأثیر عواملی نظیر pH، غلظت اولیه رنگینه، مقدار جاذب، زمان تماس، و دما بر روی راندمان جذب در یک سیستم بچ بررسی شدند. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت SD/MgO میتواند برای حذف رنگینه متیلن بلو بطور موفقیت آمیزی عمل کند. طبق نتایج بدست آمده، ۰/۲۰ g از این جاذب قادر به حذف بالای ۹۵٪ رنگینه از ۱۰۰ mL محلول متیلن بلو با غلظت اولیه ۱۰۰ mg/L می‌باشد. برای مطالعه ایزوترم جذب، از معادلات لانگمویر و فروندلیچ استفاده شد. بر اساس آنالیز رگرسیون، مشخص گردید که جذب رنگینه متیلن بلو توسط نانو کامپوزیت SD/MgO از ایزوترم فروندلیچ نسبت به ایزوترم لانگمویر دارای تبعیت بهتری است. مقدار جذب بیشینه تک لایه رنگینه برای نانوجاذب SD/MgO برابر با ۵۹/۱۷ mg/g بدست آمد. مطالعات سینتیکی نیز انجام گرفت و نتایج حاصل از این مطالعه، بیانگر تبعیت فرایند جذب متیلن بلو توسط SD/MgO از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم میباشد.

واژگان کلیدی: خاک اره، نانوذرات منیزیم اکسید، نانوکامپوزیت، جذب، متیلن بلو.

۱- مقدمه

یکی از چالش برانگیزترین مشکلاتی که امروزه صنایع تولیدی با آن روبرو هستند، پساب‌های حاوی رنگ می‌باشد. در بسیاری از صنایع مهم از جمله صنعت نساجی، خمیر و کاغذ، پلاستیک و چرم‌سازی و رنگرزی به منظور تولید محصولات رنگی، از مواد شیمیایی رنگزا استفاده می‌شود و از آنجایی که در این صنایع مقادیر زیادی آب بکار گرفته می‌شود، در نتیجه مقادیر قابل توجهی پساب رنگی از آنها حاصل و وارد محیط زیست می‌گردد. [۱-۳].

ورود این پسابهای صنعتی علاوه بر ایجاد آلودگی های شیمیایی و معضلات زیست محیطی فراوان می تواند تاثیرات بسیار نامطلوب روحی- روانی نیز بر جامعه بجای بگذارد. لذا حذف آلاینده های رنگی از این پسابهای صنعتی از اهمیت ویژه ای برخوردار است. آلودگی های ناشی از مواد رنگزا مانع از عبور نور خورشید به درون آب می شود که این امر خود باعث تاخیر در فتوسنتز و جلوگیری از رشد گیاه می گردد. همچنین رنگ همانطور که سبب تولید تری هالومتان در طول فرآیند کلرینه کردن می شود، از انحلال گازها در آب نیز جلوگیری می کند [۴]. بطور کلی تخلیه پساب های رنگی نه تنها باعث از بین رفتن زیبایی های طبیعت می شود بلکه حتی با توجه به تجزیه ناپذیر بودن زیستی بسیاری از رنگها، برای موجودات آبی نیز بسیار سمی و خطرناک است. مضافا اینکه بعضی از رنگ های موجود در پساب ها تحت شرایط بی هوازی به ترکیبات آروماتیکی آمینی سرطان زا تجزیه می شوند که مشکلات بسیار جدی برای سلامت انسانها و سایر موجودات زنده ایجاد می کند. در نوعی از دسته بندی، رنگها بر اساس کاربردشان به رنگ های مستقیم، غیر مستقیم و اسیدی و بازی تقسیم بندی می شوند [۵]. رنگ های بازی نیز که در حقیقت رنگ های کاتیونی می باشند و عموما به صورت ترکیبات هیدروکلرید بوده که مهم ترین آنها رنگ های دسته تری فنیل ها، تیاژین ها، اکسازین ها و آزین ها هستند. یکی از مهم ترین انواع رنگ های کاتیونی متیلن بلو می باشد. متیلن بلو به دلیل ساختاری که دارد جزو دسته رنگ های تیاژینی قرار می گیرد (شکل ۱). متیلن بلو در رنگ کردن کاغذ، مو، پنبه و پشم بکار گرفته می شود. این رنگ ترکیبی آلی و محلول در آب بوده و پس از انحلال بسته به غلظتی که دارد، معمولا به رنگ آبی تیره می باشد [۷].



شکل ۱- ساختار شیمیایی متیلن بلو [۷]

روش های قدیمی متداول در حذف رنگ از پساب شامل اکسیداسیون، لخته سازی، تخریب فتوشیمیایی، شناورسازی، تبادل یون و فیلتراسیون به کمک غشاء هزینه بر بوده و در بسیاری موارد با پیچیدگی هایی همراه هستند، بخصوص که بعضی از این روش ها تولید مواد خطرناک و سمی می نمایند [۸-۱۲]. در این میان روش جذب و جذب سطحی یکی از روش های مناسب از نظر اقتصادی و بازده قابل قبول به شمار می رود [۱۳]. فرآیند جذب و جذب سطحی تکنیک هایی هستند که به عنوان روش های با کارایی بالا و غیرمخرب بطور وسیعی در حذف رنگها از پسابها بکار گرفته می شوند [۱۴]. در حقیقت جذب سطحی یکی از بهترین روش های رنگ زدایی از پسابها به شمار می رود، که در این زمینه جاذب های زیادی برای حذف رنگها از پسابهای آبی بکار گرفته می شوند که یکی از معروفترین جاذب هایی که در این زمینه مورد استفاده قرار دارد، کربن فعال می باشد که به

دلیل هزینه نسبتاً بالایی که دارد، تلاش بیشتر در جهت بکارگیری جاذب‌های طبیعی و ارزان قیمت تر و در عین حال با توان جذبی بالا می باشد [۱۵ و ۱۶]. استفاده از نانو مواد و نانوکامپوزیت ها برای حذف مواد رنگزا نیز اخیراً توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده است و بطور فزاینده ای در سالهای اخیر مورد استفاده قرار گرفته است [۱۷]. نانوذرات در مقایسه با ترکیبات در اندازه های میکرو دارای سطح ویژه بزرگتری هستند که این امر سبب می شود تا کسر بزرگی از اتم ها برای انجام واکنش شیمیایی با مقاومت نفوذی درونی بسیار پایین در دسترس باشند. هدف از این پژوهش، پوشش دهی ماده ارزان قیمت خاک اره با نانو ذرات منیزیم کسید (MgO) و تهیه یک نانوبیوکامپوزیت بر پایه سلولز با خواص جذب کنندگی بالا و سازگار با محیط زیست است که علاوه بر داشتن صرفه اقتصادی، هیچگونه آلایندهی ثانویه نداشته و به صورت بسیار ایمن برای حذف آلاینده های رنگزای در پسابها قابلیت استفاده داشته باشد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاهوری

مواد مورد استفاده در این پروژه شامل سولفات هفت آبه، سدیم کلرید، سود، اتانول، کلریدریک اسید و رنگینه متیلن بلو بودند که از شرکت مرک تهیه شدند. از آب دو بار تقطیر برای محلول سازی ها استفاده شد. از pH متر مدل ZAG PTR 79 که توسط دو بافر با pH های ۴ و ۷ کالیبره شده بود، جهت اندازه گیری مقادیر pH محلول ها استفاده شد. خاک اره با مش ۸۰ - ۵۰ توسط الک مش بندی، جدا شده و برای پوشش دهی با نانو ذرات MgO بکار برده شد. دستگاه پرکین المر مدل - ۳۵ جهت اندازه گیری های طیف سنجی جذب مولکولی در ناحیه مرئی بکار گرفته شد. به منظور انجام بررسی های مورفولوژی سطح نانوجاذب تهیه شده، از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل XL30 فیلیپس استفاده شد. از دستگاه مدل Philips pw 1840 نیز به منظور تأیید وجود نانوذرات منیزیم اکسید در ساختار جاذب به روش پراش پرتو X (XRD) استفاده شد.

۲-۲- تهیه نانو ذرات منیزیم اکسید نشانده شده بر روی خاک اره (SD/MgO)

در این پروژه از خاک اره تهیه شده از چوب نراد که به وفور و با قیمت بسیار نازل از کارگاههای نجاری قابل تهیه است برای سنتز جاذب نانوکامپوزیت مورد نظر استفاده شد. نانوکامپوزیت مورد نظر با نانوذرات منیزیم اکسید (MgO) به روش شیمیایی سنتز شد. بدین شکل که ابتدا خاک اره با استفاده از الک مخصوص در اندازه های ۸۰-۵۰ مش بندی شده و سپس کاملاً شسته و خشک شد. برای انجام واکنش شیمیایی رسوبی تشکیل نانو کامپوزیت، مقدار ۵ گرم از خاک اره خشک شده با مش بندی ذکر شده در یک بشر ۵۰۰ mL ریخته شد و به آن ۱۰۰ mL محلول منیزیم سولفات ۷ آبه به غلظت ۰/۳ M اضافه شد به نحوی که کاملاً روی خاک اره را بپوشاند و به مدت ۱ ساعت به همین حال باقی ماند. سپس با استفاده از بورت محلول سود ۱ M به آرامی و طی مدت ۵ دقیقه به محتویات داخل بشر که در حال هم خوردن بود، اضافه گردید و به مدت نیم ساعت همزده شد و

پس از آن نیز به مدت ۲ ساعت بدون همزدن رها گردید. در ادامه چندین بار با دکانته کردن و شستن و صاف کردن های پی در پی و خشک شدن در آون در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد به مدت ۵ ساعت، جاذب مورد نظر یعنی نانوذرات MgO نشانده شده بر روی خاک اره (SD/MgO) تهیه شد.

۲-۳- مطالعات جذبی و محاسبات

مطالعات جذبی در سیستم ناپیوسته با استفاده از مقدار مشخصی از نانو جاذب تهیه شده (مقدار بهینه ۱/۰ g) که در تماس با ۱۰۰ mL از محلول متیلن بلو قرار داشت، انجام شد و برای بدست آوردن پارامترهای بهینه جذب رنگینه از قبیل pH، غلظت اولیه رنگینه و زمان تماس، هر بار یکی از این عوامل مؤثر در جذب را تغییر داده و با ثابت نگه داشتن بقیه فاکتورها، مقدار بهینه مشخص شد. در نهایت نیز تحت شرایط بهینه بدست آمده از سیستم ناپیوسته، با استفاده از ستون شیشه ای (قطر ۱ cm و ارتفاع ۲۵ cm) توانایی جاذب تهیه شده در حذف رنگینه در سیستم پیوسته نیز بررسی شد. جهت محاسبه درصد و ظرفیت جذب و همینطور درصد واجذب در سیستم ناپیوسته به ترتیب از روابط ۱ الی ۴ استفاده شد:

$$\% Sorption = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{w} \quad (2)$$

$$\% Desorption = \frac{m^*}{m_0} \times 100 \quad (3)$$

$$m_0 = (C_0 - C_e)V \quad (4)$$

و

$$m^* = C_e * V'$$

در این روابط C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه و غلظت جذب نشده یا باقیمانده (mg/L) در لحظه t می باشد. در هنگام تعادل C_t به C_e و q_t به q_e تبدیل می شود. q_t ظرفیت جذب (mg/g)، V و w نیز به ترتیب حجم اولیه محلول نمونه (L) و وزن جاذب (g) می باشد. m (mg) و m^* (mg) به ترتیب جرم رنگینه قبل از تماس با جاذب و جرم رنگینه باقیمانده در محلول واجذب کننده می باشند. V' نیز حجم محلول واجذب کننده می باشد. برای محاسبه ظرفیت جذب در سیستم ستونی، مقدار رنگینه جذب شده در سطح جاذب، معادله ۵ بکار گرفته شد.

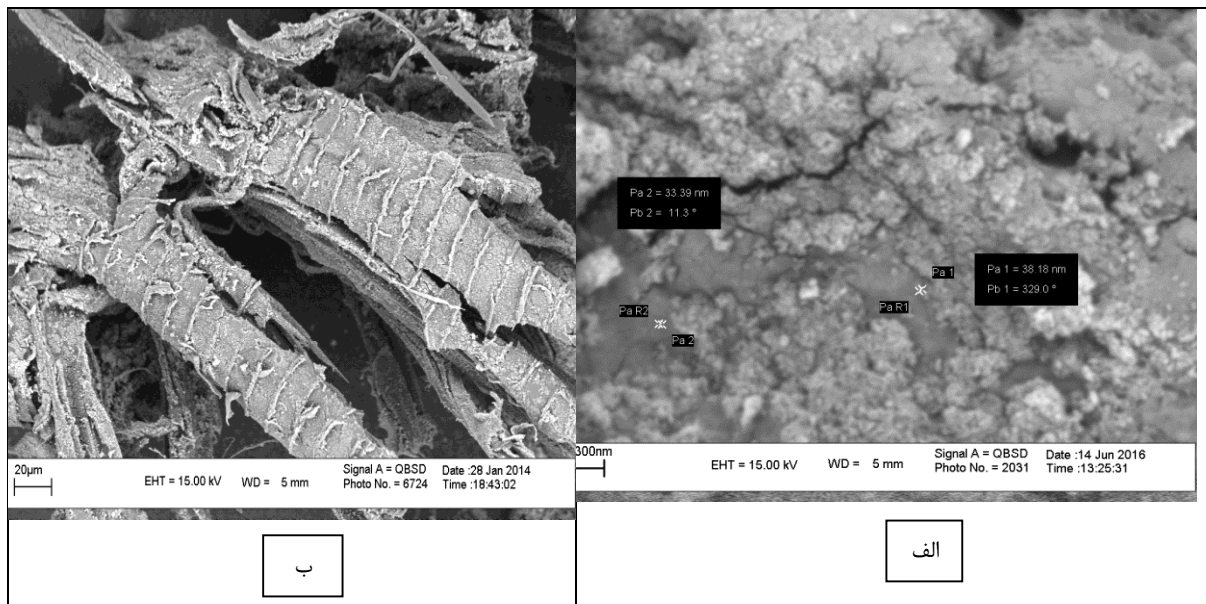
$$q_{b\&c} = \frac{\Sigma(C_0 - C_t)V_{eff}}{w} \quad (5)$$

C_t غلظت محلول خروجی از ستون (mg/L)، V_{elu} حجم محلول شوینده (واجذب کننده) (L) و q_b و q_c نیز به ترتیب ظرفیت جذب در نقطه شکست، ظرفیت جذب کلی ستون و ظرفیت جذب ستون بازیافت شده (mg/g) می باشد. اندازه گیری غلظت رنگینه متیلن بلو نیز به روش اسپکتروفتومتری ($\lambda = 664 \text{ nm}$) و رسم منحنی کالیبراسیون انجام گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی مورفولوژی خاک اره پوشش داده شده با نانوذرات منیزیم اکسید (SD/MgO) با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

جهت بررسی مورفولوژی سطح نانو جاذب تهیه شده با استفاده از پوشش دهی خاک اره توسط MgO، از تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) استفاده شد. تصاویر SEM مربوط به سطح MgO نشانده شده بر روی خاک اره با بزرگنمایی ۵۰۰۰۰ برابر از سطح مقطع آن و خاک اره با بزرگنمایی ۱۰۰۰ برابر در شکل ۲ (الف) و (ب) نشان داده شده است. همانطور که از این تصاویر مشهود است، نانوذرات MgO به صورت تجمعی از ذرات کروی شکل در اندازه های نانو قابل مشاهده می باشند که روی سطح خاک اره را به صورت غیریکنواختی پوشانده اند. به منظور ارائه تصویر بهتر از اندازه این نانو ذرات دو نمونه از آنها در شکل ۲ مشخص شده اند که دارای اندازه کمتر از ۴۰ nm می باشند. این ساختار نانوی ایجاد شده برای جاذب می تواند سبب افزایش مساحت سطح مؤثر آن برای جذب رنگینه شود و برای مقایسه بهتر، تصویر خاک اره نیز ارائه شده که دارای سطح نسبتاً متخلخلی می باشد.

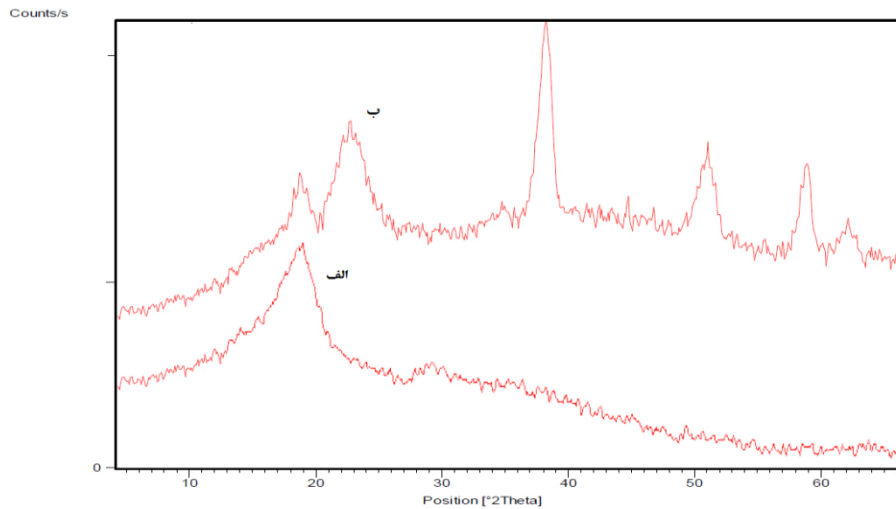


شکل ۲- تصاویر SEM (الف) SD/MgO با بزرگنمایی ۵۰۰۰۰ برابر (ب) خاک اره با بزرگنمایی ۱۰۰۰ برابر

۳-۲- بررسی الگوی پراش پرتو X (XRD) خاک اره پوشش داده شده با نانوذرات منیزیم اکسید (SD/MgO)

جهت بررسی ساختار جاذب تهیه شده از نشانیدن نانوذرات MgO بر روی خاک اره، از روش پراش اشعه X (XRD) استفاده شد. بدین منظور الگوی XRD مربوط به خاک اره بدون پوشش دهی و همچنین نانو بیو جاذب تهیه شده در شکل ۳ ارائه شده است. شکل ۳ (الف) الگوی XRD مربوط به خاک اره می باشد که بخوبی با داده های مرجع تطابق دارد [۱۹]. در شکل ۳ (ب)

پیکه‌های با $2\theta = 38.59, 64^\circ$ مربوط به منیزیم اکسید با ساختار مکعبی و فرمول تجربی MgO و همینطور پیک های 69° $2\theta = 26.50$ مربوط به منیزیم اکسید با ساختار رومبوهدرال و فرمول تجربی MgO_4 مشاهده شده که کاملاً با پیک های مرجع مطابقت دارد و نشان می دهد جاذب تهیه شده دارای ذرات منیزیم اکسید می باشد. [۲۰ و ۲۱].



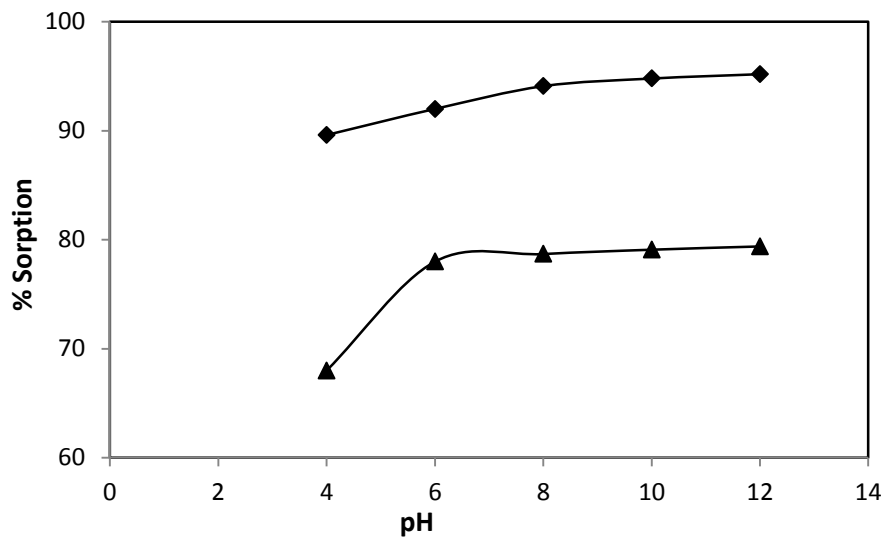
شکل ۳- الگوی XRD (الف) خاک اره، (ب) نانو کامپوزیت SD/MgO

۳-۳- برر سی عوامل مؤثر در میزان جذب (Sorption) متیلن بلو توسط خاک اره پوشش داده شده با نانوذرات

منیزیم اکسید (SD/MgO) به روش ناپیوسته^۱

۳-۳-۱- اثر pH

برای مطالعه اثر pH بر میزان جذب متیلن بلو توسط خاک اره (SD/MgO)، محلول هایی از متیلن بلو با غلظت ۱۰۰ ppm در pH های مختلف تهیه شد (غیر بافری). برای تنظیم pH از محلول های رقیق سود و کلریدریک اسید استفاده شد. به ۱۰۰ mL از هر یک از این محلول ها ۰/۲۰ g جاذب های خاک اره (SD) خاک اره پوشش داده شده با نانوذرات منیزیم اکسید (SD/MgO) با مش ۵۰-۸۰ اضافه و به مدت یک ساعت بوسیله هم زن مکانیکی به طور ملایمی هم زده شد. سپس محلول زیر صافی برای اندازه گیری مقدار متیلن بلو جذب نشده به روش اسپکتروفتومتری و با استفاده از منحنی کالیبراسیون، مورد آنالیز قرار گرفت. نتایج بدست آمده برای حذف رنگینه متیلن بلو توسط جاذب های SD و SD/MgO به ترتیب در شکل ۴ نمایش داده شده اند.



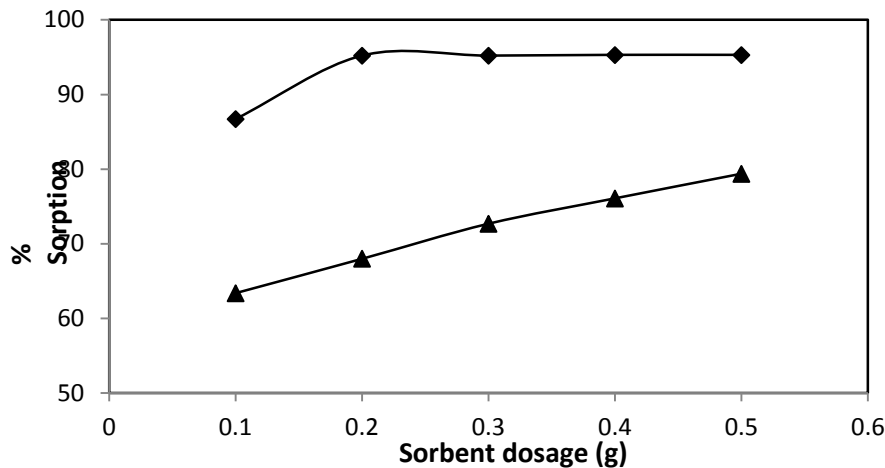
شکل ۴- تأثیر pH بر درصد جذب متیلن بلو توسط SD/MgO و SD (مقدار جاذب: ۰/۲۰ g، غلظت اولیه رنگینه: ۱۰۰ mg/L، زمان تماس: یک ساعت)

بر اساس نتایج به دست آمده (شکل ۴)، خاک اره نیز تا حدودی قادر به حذف یون متیلن بلو از محلول های آبی است. جذب متیلن بلو توسط خاک اره ممکن است به دلیل واکنش ردوکس بین یون متیلن بلو و گروه های عاملی قابل اکسایش موجود در مواد لیگنینی موجود در خاک اره باشد. همانطوری که نمودار بدست آمده نشان می دهد با افزایش pH، میزان جذب رنگینه متیلن بلو توسط خاک اره نیز زیاد می شود، اگرچه این تفاوت جذب متیلن بلو در pH ۶ یا ۷ با pH های بالاتر خیلی زیاد نیست. دلیل کاهش جذب در pH های پایین، پوشیده شدن سطح خاک اره بوسیله یونهای هیدرونیوم است که به دلیل دافعه الکتروستاتیکی بین یونهای مثبت متیلن بلو و بار سطحی مثبت سطح جاذب سبب کاهش جذب یونهای متیلن بلو می شود. در مورد SD/MgO همانند خاک اره پوشش داده نشده، جذب متیلن بلو در pH های قلیایی بیشتر است. خاک اره به دلیل دارا بودن گروه های OH در ساختار خود می تواند با اتم های نیتروژن و گوگرد موجود در ساختار متیلن بلو پیوند هیدروژنی ایجاد نماید و عمل جذب رنگینه را فراهم سازد و با پوشش دهی خاک اره با نانوذرات MgO می توان میزان رنگبری را بطور قابل توجهی بهبود بخشید.

۳-۳-۲- اثر مقدار جاذب بر میزان جذب

بر روی مقادیر مختلف خاک اره و SD/MgO (۰/۵۰ - ۰/۱۰) حجم های یکسان (۱۰۰ mL) از محلول ۱۰۰ ppm متیلن بلو در pH= ۱۲ اضافه شد و به مدت یک ساعت روی هم زن مکانیکی به ملایمت در دمای اتاق هم زده شد. بعد از صاف کردن، غلظت متیلن بلو جذب نشده با روش اسپکتروفتومتری و منحنی کالیبراسیون تهیه شده بدست آمد. نتایج حاصله برای جاذب های SD/MgO و SD در شکل ۵ نمایش داده شده است. همانطوری که نتایج بدست آمده نشان می دهد، افزایش مقدار جاذب

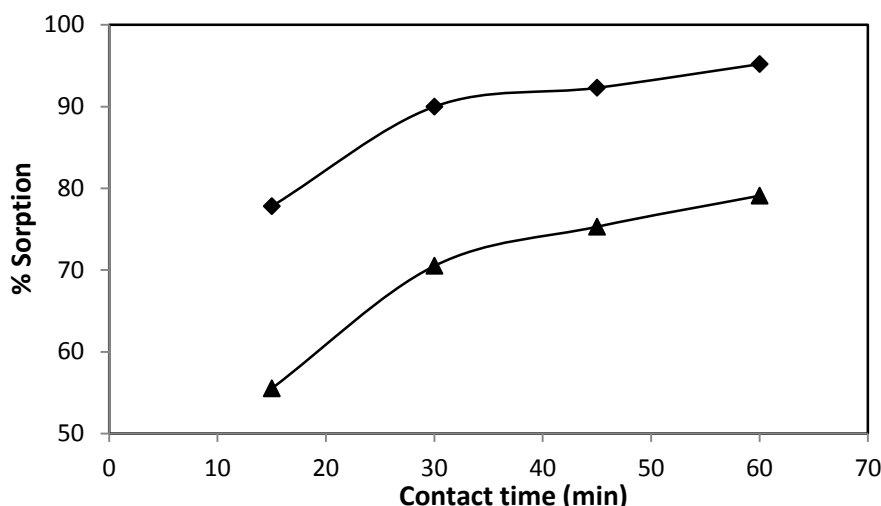
موجب افزایش تدریجی جذب یون متیلن بلو می شود، بخصوص در مورد نانوجاذب تهیه شده تفاوت بین مقدار جاذب 0.20 g و 0.50 g بسیار کم می باشد. در نتیجه مقدار 0.20 g جاذب به عنوان مقدار بهینه جاذب برای ادامه مطالعات جذبی رنگینه در نظر گرفته شد.



شکل ۵- اثر مقدار خاک اره \blacktriangle و \blacksquare SD/MgO بر میزان جذب رنگینه متیلن بلو (غلظت اولیه رنگینه: 100 mg/L ، $\text{pH}=12$ ، زمان تماس: یک ساعت)

۳-۳-۳- اثر زمان تماس بر جذب

مقادیر یکسان از محلول متیلن بلو (100 mL از محلول متیلن بلو با غلظت 100 ppm و $\text{pH}=12$)، با مقدار ثابت از خاک اره (0.2 g) در زمان های مختلف ($60-15$ دقیقه) توأم با هم زدن تماس داده شدند. محلول ها را صاف نموده و بعد از شستشوی مجدد جاذب، غلظت متیلن بلو باقیمانده از طریق اسپکتروفتومتری تعیین شد (شکل ۶). از روی نتایج بدست آمده مشاهده می شود که افزایش زمان تماس تا نیم ساعت، میزان جذب متیلن بلو توسط هر دو جاذب بخوبی افزایش می یابد اما بعد از آن، افزایش زمان تماس تأثیر کمتری بر افزایش حذف متیلن بلو دارد و قسمت عمده حذف در 30 دقیقه اول صورت گرفته است. علت بالا رفتن میزان جذب در نیم ساعت اول با افزایش زمان تماس، وجود مکان های جذبی خالی موجود بر روی جاذب می باشد، اما در ادامه مکان های سطحی خالی برای جذب رنگینه کاهش می یابد. با توجه به اینکه با افزایش زمان تماس از نیم ساعت به یک ساعت، میزان جذب رنگینه از 90% به $95/2\%$ افزایش می یابد و این افزایش چشمگیر نیست لذا، زمان بهینه تماس محلول رنگینه با جاذب برای مطالعات بعدی، یک ساعت در نظر گرفته شد.



شکل ۶- اثر زمان تماس بر جذب رنگینه متیلن بلو توسط خاک اره \blacktriangle و \blacksquare SD/MgO (غلظت اولیه رنگینه: 100 mg/L ، $\text{pH}=12$ ، مقدار جاذب: 0.20 g)

۳-۳-۴- بررسی اثر غلظت اولیه متیلن بلو روی جذب متیلن بلو توسط خاک اره به روش ناپیوسته

محلول هایی با غلظت های $100-20 \text{ ppm}$ نسبت به متیلن بلو در $\text{pH}=12$ تهیه شد. به 100 mL از این محلول ها به طور جداگانه مقدار 0.20 g از هریک از دو جاذب خاک اره و SD/MgO اضافه و به مدت یک ساعت بوسیله هم زن مکانیکی هم زده شد. سپس بوسیله کاغذ صافی جاذب ها از محلول جدا و محلول صاف شده برای تعیین مقدار متیلن بلو باقیمانده (جذب نشده) مورد اندازه گیری قرار گرفت. نتایج بدست آمده برای SD و SD/MgO در جداول ۱ و ۲ خلاصه شده اند.

جدول ۱- اثر غلظت اولیه بر میزان جذب متیلن بلو توسط SD

غلظت متیلن بلو (ppm)	۲۰	۴۰	۶۰	۸۰	۱۰۰
درصد جذب	۹۲/۱	۸۷/۸	۸۳/۶	۸۲/۱	۷۹/۴
$q_e \text{ (mg/g)}$	۹/۲۱	۱۷/۵۶	۲۵/۰۸	۳۲/۸۴	۳۹/۷۰

جدول ۲- اثر غلظت اولیه بر میزان جذب متیلن بلو توسط SD/MgO

غلظت متیلن بلو (ppm)	۲۰	۴۰	۶۰	۸۰	۱۰۰
درصد جذب	۹۸/۹	۹۷/۳	۹۶/۳	۹۵/۹	۹۵/۲
$q_e \text{ (mg/g)}$	۹/۸۹	۱۹/۴۶	۲۸/۸۹	۳۸/۳۶	۴۷/۶۰

برای بدست آوردن مدل جذبی نانو جاذب تهیه شده و ارزیابی داده های جذبی از ایزوترم های فروندلیچ و لانگمویر و تعیین پارامتر های مربوط به ایزوترم های مذکور استفاده شد (معادلات ۶ الی ۹) [۲۱ و ۲۲]. ایزوترم جذبی لانگمویر به طور گسترده ای برای توصیف جذب آلاینده ها بکار می رود و بیان می کند که جذب سطحی در داخل سایت های خاص همگن موجود در سطح

جاذب رخ می‌دهد. در حالی که ایزوترم فروندلیچ سطح جاذب را ناهمگن در نظر می‌گیرد و بر اساس این ایده است که انرژی جاذب به طور نمایی با پوشش مراکز جذبی جاذب توسط مولکول‌های جاذب شونده، کاهش پیدا می‌کند. این مدل همچنین پیش بینی می‌کند که غلظت رنگینه در ماده به موازات افزایش غلظت آن در محلول افزایش پیدا می‌کند و فرآیند جاذب به یک لایه جذبی محدود نمی‌شود (جذب چند لایه را نشان می‌دهد).

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{معادله لانگمویر} \quad (6)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L C_e} \quad \text{فرم خطی معادله لانگمویر} \quad (7)$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{معادله فروندلیچ} \quad (8)$$

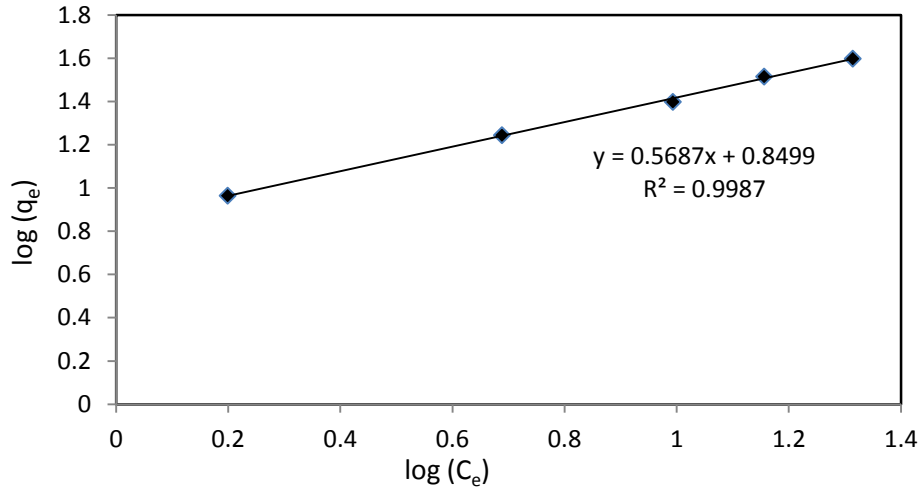
$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{فرم خطی معادله فروندلیچ} \quad (9)$$

q_e تعداد میلی گرمهای جسم جاذب شده به ازای هر گرم جاذب، C_e غلظت تعادلی یا غلظت متیلن بلو جاذب نشده و q_e ماکزیمم مقدار قابل جذب است. پارامترهای K_L , n , K_F ثابت می‌باشند. عدد ثابت K_L در رابطه لانگمویر دارای واحد L/mg بوده و معیاری از انرژی جاذب می‌باشد. اعداد ثابت $(K_F (mg^{1-(1/n)} g^{-1} L^{1/n}))$, n در رابطه فروندلیچ به عنوان معیاری از شدت جذب و ظرفیت جاذب در نظر گرفته می‌شوند. جذب مطلوب بر اساس ایزوترم لانگمویر می‌تواند با یک ثابت بدون واحد به نام فاکتور جداسازی یا پارامتر تعادلی R_L بیان گردد [۱۳]:

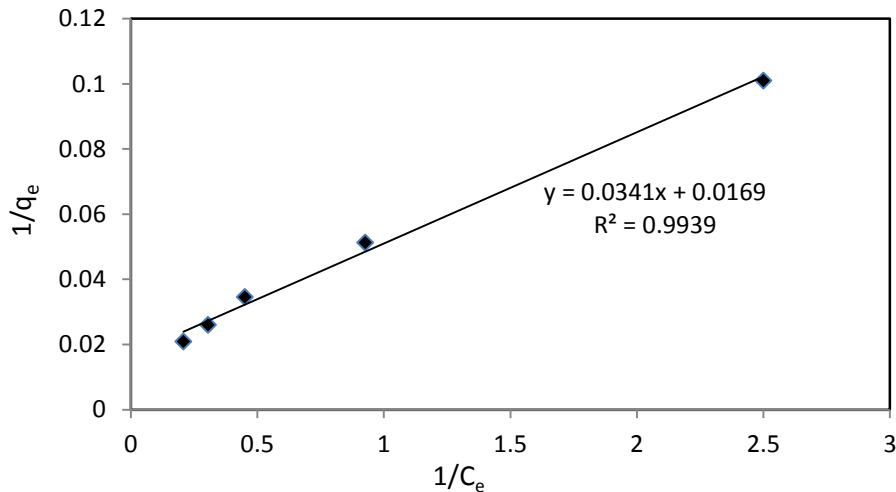
$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_i} \quad (10)$$

که در آن C_i ماکزیمم غلظت اولیه متیلن بلو (mg/L) می‌باشد. مقادیر این پارامتر اساساً به ۴ دسته طبقه بندی می‌شود. که نشانگر شکل ایزوترم است و در آن $R_L > 1$ نامطلوب، $R_L = 1$ خطی، $0 < R_L < 1$ مطلوب و $R_L = 0$ برگشت ناپذیر می‌باشد. در این پروژه ایزوترم های لانگمویر و فروندلیچ رسم شده برای حذف متیلن بلو توسط جاذب‌های به کار برده شده در محدوده غلظتی ۱۰۰-۲۰ ppm رسم گردید. با توجه به ایزوترم‌های خطی لانگمویر و فروندلیچ برای خاک اره در بالا مشخص می‌شود که جذب مورد مطالعه با معادله فروندلیچ به دلیل دارا بودن ضریب رگرسیون بهتر در مقایسه با معادله لانگمویر، سازگاری بیشتری دارد. اما در مورد جاذب SD/MgO تفاوت چندانی بین دو مدل جذبی لانگمویر و فروندلیچ وجود ندارد. اگرچه رگرسیون نمودار ایزوترم فروندلیچ بطور جزئی نسبت به لانگمویر دارای ضریب رگرسیون بهتری است ولی در هر دو مورد این مقدار بالای ۰/۹۹ می‌باشد (شکل‌های ۷ و ۸). مقادیر مربوط به پارامترهای K_L , K_F , n برای خاک اره در جدول ۳ ارائه شده است. مقادیر R_L و n برای هر دو جاذب به ترتیب بین ۰ تا ۱ و ۱ تا ۱۰ است که نشان دهنده مطلوب بودن فرآیند جذب برای هر دو نوع جاذب می‌باشد.

باشد. اگرچه مقدار n برای خاک اره نسبت به مقدار بدست آمده برای نانوبیو جاذب تهیه شده بیشتر است ولی مقادیر مربوط به R_L و q_m که از معادله لانگمویر حاصل شده اند، برای SD/MgO نسبت به خاک اره پوشش داده نشده بهتر می باشد.



شکل ۷- ایزوترم خطی فروندلیچ برای جذب متیلن بلو توسط SD
(مقدار جاذب: g ۰/۲۰، $pH=۱۲$ ، زمان تماس: یک ساعت)



شکل ۸- ایزوترم خطی لانگمویر برای جذب متیلن بلو توسط SD/MgO
(مقدار جاذب: g ۰/۲۰، $pH=۱۲$ ، زمان تماس: یک ساعت)

جدول ۳ مقادیر مربوط به ثابت های لانگمویر و فروندلیچ برای جذب متیلن بلو توسط SD و SD/MgO

نوع جاذب	ثابت های فروندلیچ		ثابت های لانگمویر		
	n	K_F	K_L	R_L	q_{max}
خاک اره (SD)	۱/۷۵	۷/۱	۰/۱۷	۰/۰۵	۴۳/۲۹
SD/MgO	۱/۵۸	۱۷/۹	۰/۴۹	۰/۰۲	۵۹/۱۷

مقایسه حداکثر ظرفیت جذب تک لایه رنگینه متیلن بلو توسط جاذب های مختلف در جدول ۴ نشان داده شده است. همانطوریکه ملاحظه میشود جاذب بکار گرفته شده در این تحقیق ضمن برخورداری از مزایایی چون سهولت تهیه، غیر سمی و ارزان بودن، دارای ظرفیت جذب مناسبی ۵۹ mg/g نیز در مقایسه با جاذب های دیگر گزارش شده در منابع میباشد.

جدول ۴ مقایسه ظرفیت جذب جاذب تهیه شده در این تحقیق با سایر جاذب ها

منبع	Q_{max} (mg/g)	نوع جاذب یا بیوجاذب
۲۳	80.3	Date pit
۲۴	40.6	Rice husk
۲۵	22.5	jute fiber carbon
۲۶	8.8	Neem leaf powder
۲۷	21.5	wheat shells
۲۸	48.0	Modified polysaccharide
۲۹	142.9	Mango seed kernel powder
۳۰	16.8	Pine sawdust
۳۱	50	Coconut fiber
۳۲	43.5,	Date Stones and Palm-Tree
	39.5	Waste
۳۳	8.3	Polyaniline/sawdust
۳۴	36.0	Gypsum
۳۵	3.8	alginate grafted
		polyacrylonitrile beads
۳۶	14.5	ZnAPSO-34 Nanoporous
		Material
۳۷	34.4	Polypyrrole/sawdust
این تحقیق	59.2	Sawdust/MgO

۳-۳-۵- بررسی سینتیک فرآیند جذب

مطالعه سینتیک حذف رنگینه متیلن بلو از این نظر که اطلاعاتی در مورد نحوه جذب، مکانیسم واکنش (مانند جذب شیمیایی، جذب کنترل شده با نفوذ و انتقال جرم) و سرعت حذف رنگینه ها از محلول های آبی ارائه می کند، دارای اهمیت است. بدین منظور دو مدل سینتیکی شبه مرتبه اول لاگرگرن [۳۸] و شبه مرتبه دوم هو و مک کی [۳۹] برای ارزیابی داده ها استفاده شد.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_{e1} - \frac{k_1}{2.303} t \quad \text{معادله سینتیک شبه مرتبه اول} \quad (11)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e2}^2} + \frac{1}{q_{e2}} t \quad \text{معادله سینتیک شبه مرتبه دوم} \quad (12)$$

در این معادلات k_1 (1/min) و k_2 (g/mg min) به ترتیب ثابت‌های سرعت شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم، q_e و q_t به ترتیب میزان رنگینه جذب شده (mg/g) در زمان تعادل (t) می‌باشد. نتایج حاصل از بررسی های سینتیکی جذب رنگینه متیلن بلو بر روی خاک اره و نانو کامپوزیت SD/MgO در جداول ۵ و ۶ آورده شده است. با توجه به نتایج حاصل از بررسی های سینتیکی، می توان دریافت که ضریب همبستگی هر دو نوع جاذب SD/MgO و SD برای معادله شبه درجه دوم بالاتر می‌باشد و مقادیر q_{e2} حاصل از این مدل همانطوریکه ملاحظه میشود، برای هر دو نوع جاذب با مقادیر تجربی $q_{e (exp)}$ همخوانی بیشتری دارد. همچنین مقادیر ثابت سرعت شبه مرتبه دوم k_2 در مورد هر دو جاذب به مراتب از k_1 که از معادله شبه مرتبه اول بدست می‌آید، کوچکتر است که یک حالت مطلوب تر را نشان می‌دهد. بنابراین می توان نتیجه گرفت که فرآیند جذب برای هر دو نوع جاذب SD/MgO و SD از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می کند و از آنجا که فرض مکانیسم این مدل بر جذب شیمیایی استوار است، می توان گفت که عمده جذب متیلن بلو در سطح SD و نانو کامپوزیت SD/MgO از طریق برهم کنش های شیمیایی و تبادل یون اتفاق می‌افتد.

جدول ۵- مقادیر مربوط به پارامتر های معادلات شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای جذب متیلن بلو توسط SD

مدل شبه مرتبه اول			مدل شبه مرتبه دوم			
q_{e1} (mg/g)	k_1 (1/min)	R^2	q_{e2} (mg/g)	k_2 (g/mg min)	$q_e (exp)$ (mg/g)	R^2
۲۷/۳۲	۰/۰۷۴	۰/۹۵۲۲	۴۵/۶۶	۰/۰۰۲	۳۹/۵۵	۰/۹۹۹۶

جدول ۶- مقادیر مربوط به پارامتر های معادلات شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای جذب متیلن بلو توسط SD/MgO

مدل شبه مرتبه اول			مدل شبه مرتبه دوم			
q_{e1} (mg/g)	k_1 (1/min)	R^2	q_{e2} (mg/g)	k_2 (g/mg min)	$q_e (exp)$ (mg/g)	R^2
۳۷/۴۶	۰/۰۷۱	۰/۹۷۰۳	۵۱/۲۸	۰/۰۰۴	۴۷/۶۰	۰/۹۹۹۶

۳-۳-۶- اثر دما بر میزان جذب متیلن بلو

دما پارامتر مهمی در مطالعه فرایندهای جذب سطحی به شمار میرود. همچنین دما اطلاعات مهمی در مورد ترمودینامیک فرآیند جذب و تغییر آنتالپی استاندارد در اختیار می‌گذارد. برای مطالعه این پارامتر برای جاذب SD/MgO، یک سری از محلول‌ها با غلظت ۱۰۰ mg/L آماده شد و به ۱۰۰ ml از هر کدام از این محلول‌ها مقدار ۰/۲۰ g از جاذب‌های مذکور اضافه و به مدت ۶۰ دقیقه در دمای اتاق توسط همزن مکانیکی دارای حمام آب در دماهای ۲۹۸، ۳۰۸، ۳۱۸ و ۳۲۸ کلوین هم زده شد. سپس محلول‌ها سانتریفوژ شده و محلول حاصل از آن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از این بررسی در جدول ۷ ارائه شده است.

از داده های حاصل از بررسی پارامتر اثر دما بر روی جذب رنگینه، مشخص می شود که جذب رنگینه متیلن بلو توسط جاذب SD/MgO تا حدودی به دما وابسته می باشد بطوری که با افزایش دما مقداری درصد حذف رنگینه کاهش می یابد. کاهش میزان جذب با افزایش دما دال بر گرمز بودن فرایند جذب است.

جدول ۷- اثر دما بر روی درصد متیلن بلو توسط SD/MgO

دما	۲۹۸	۳۰۸	۳۱۸	۳۲۸
درصد حذف	۹۵/۲	۹۱/۸	۹۱/۱	۸۰/۹

۳-۳-۷- بررسی پارامتر های ترمودینامیکی بر میزان جذب متیلن بلو

ترمودینامیک فرآیند جذب اطلاعات وسیعی در مورد تغییرات آنتالپی استاندارد (ΔH°) و آنتروپی استاندارد (ΔS°) در اختیار می گذارد. همچنین از روی داده های ترمودینامیکی می توان به فاکتور انرژی آزاد گیبس استاندارد (ΔG°) دست یافت که میزان خود به خودی بودن فرآیند جذب را نشان می دهد. مقدار ΔG° می تواند از روابط (۱۳ و ۱۴) بدست آید:

(۱۳)

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_C$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (14)$$

که در آن K_C ثابت تعادلی جذب، T دمای مطلق بر حسب کلوین و R ثابت گازهای ایده آل (8.314 J/mol K) می باشد. K_C از طریق معادله (۱۵) بدست می آید:

$$K_C = \frac{C_{Ae}}{C_e} \quad (15)$$

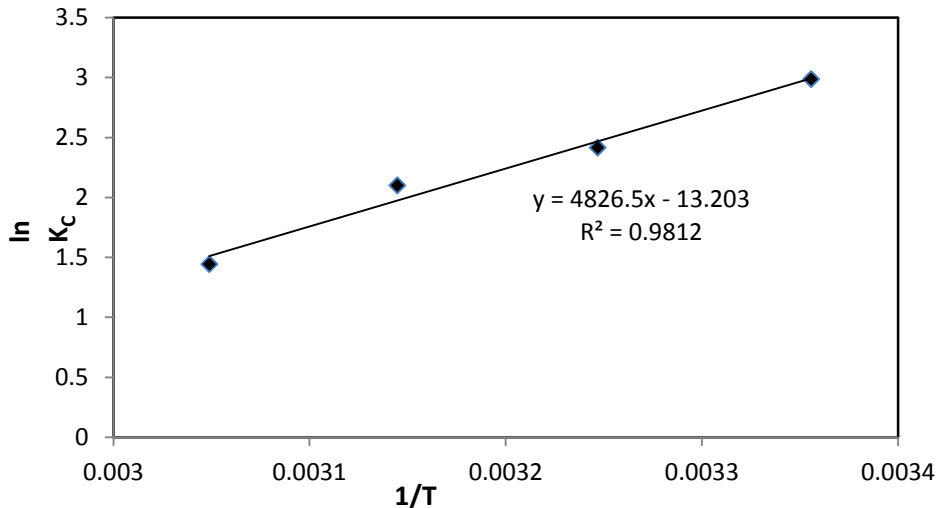
C_{Ae} غلظت تعادلی آنالیت روی جاذب (mg/g) و C_e (mg/L) غلظت تعادلی آنالیت در محلول می باشد. تغییرات آنتالپی ($\Delta H^\circ, \text{J/mol}$) و آنتروپی ($\Delta S^\circ, \text{J/mol.K}$) می تواند از طریق معادله وانت هوف^۲ بدست آید [۲۶]:

$$\ln K_C = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (16)$$

با رسم نمودار $\ln K_C$ در برابر $1/T$ و بدست آوردن شیب و عرض از مبدأ منحنی حاصل می توان به ترتیب ΔH° و ΔS° را بدست آورد. ارتباط بین ΔG° ، ΔH° و ΔS° نیز می تواند با معادله (۱۴) بیان شود [۴۰].

² Van't Hoff

نتایج حاصل از نمودارها برای جذب رنگینه متیلن بلو توسط نانو کامپوزیت SD/MgO در شکل ۹ و پارامترهای بدست آمده در جدول ۸ نشان شده است. با توجه به نتایجی که در نمودارها و جداول مشاهده شده است برای نانو کامپوزیت SD/MgO مقادیر ΔG° منفی می باشد که این نشان دهنده این است که فرآیند جذب متیلن بلو خود به خودی می باشد. این در حالی است که آنتروپی فرآیند جذب توسط نانو کامپوزیت SD/MgO مقدار منفی دارد. همانطور که ملاحظه می شود آنتروپی در فرآیند جذب متیلن بلو به عنوان یک عامل نامساعد عمل می کند و کنترل فرآیند جذب توسط عامل آنتالپی صورت می گیرد.



شکل ۹ منحنی $\ln K_C$ بر حسب $1/T$ برای جذب متیلن بلو توسط SD/MgO

(غلظت اولیه ۱۰۰ mg/L، مقدار جاذب ۰/۲۰ g، زمان تماس ۶۰ دقیقه، دما ۲۹۸-۳۲۸ K، pH= ۱۲)

جدول ۸- مقادیر مربوط به پارامترهای ترمودینامیکی برای جذب متیلن بلو توسط SD/MgO

T(K)	K_C	ΔG° (KJ/mol)	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (J/mol. K)
۲۹۸	۱۹/۸۳	-۷/۴۱۶		
۳۰۸	۱۱/۱۹	-۶/۳۱۸	-۴۰/۱۲	-۱۱
۳۱۸	۸/۱۷	-۵/۲۲۰		
۳۲۸	۴/۲۳	-۴/۱۲۳		

۳-۳-۸- اثر نمک و غلظت آن (قدرت یونی محلول) روی جذب رنگینه متیلن بلو

برای بررسی این پارامتر برای نانو ذرات MgO نشانده شده بر روی SD، یک سری از محلولها با غلظت ۱۰۰ mg/L آماده و به ۱۰۰ mL از هر کدام از این محلولها مقدار ۰/۲۰ g از جاذب SD/MgO اضافه شد. در مرحله بعد برای بررسی قدرت یونی با نمک NaCl غلظت های ۰/۵، ۰/۱، ۰/۰۵، ۰/۰۱، ۰/۰۰۱ مولار از این نمک در محلول رنگینه بدست آمد. سپس به مدت ۶۰ دقیقه در دمای اتاق توسط همزن مکانیکی (با سرعت ۱۰۰ rpm) هم زده شد. سپس سانتریفوژ شده و محلول حاصل از سانتریفوژ

مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل در جدول ۹ ارائه گردیده است. همانطور که ملاحظه می‌شود، حضور نمک در محلول باعث کاهش درصد حذف می‌شود. هر چقدر غلظت نمک افزایش پیدا می‌کند، درصد حذف رنگینه کاهش می‌یابد.

جدول ۹- اثر غلظت نمک NaCl در جذب متیلن بلو توسط SD/MgO

غلظت نمک NaCl	۰/۰۱	۰/۰۵	۰/۱۰	۰/۵۰
درصد حذف	۶۲/۰	۵۲/۳۵	۲۵/۰	۱۸/۰

۳-۳-۹- بررسی میزان واجذب

پس از آماده سازی ارلن و شستشوی آن با آب مقطر، 0.20 g SD/MgO در تماس با 100 میلی لیتر محلول متیلن بلو با غلظت 100 ppm و $\text{pH}=12$ قرار گرفت. مقدار متیلن بلو جذب شده اندازه گیری شد. پس از آن، جهت اطمینان از عدم وجود متیلن بلو در محلول خروجی، جاذب روی کاغذ صافی با آب مقطر شسته شد. مقدار رنگینه متیلن بلو جذب شده توسط جاذب با توجه به غلظت متیلن بلو در محلول اولیه و صاف شده محاسبه شد. سپس برای مطالعه واجذب رنگینه متیلن بلو، جاذب SD/Mg حاوی متیلن بلو در تماس با محلول یک مولار سدیم کلرید و همچنین اتانول 96 درجه قرار گرفت. پس از صاف نمودن مقدار متیلن بلو خارج شده از جاذب، اندازه گیری شد. میزان واجذب با استفاده از معادله 5 محاسبه و در جدول 10 خلاصه شده است.

جدول ۱۰- درصد واجذب متیلن بلو با غلظت 100 ppm و $\text{pH}=12$ توسط SD و MgO/SD

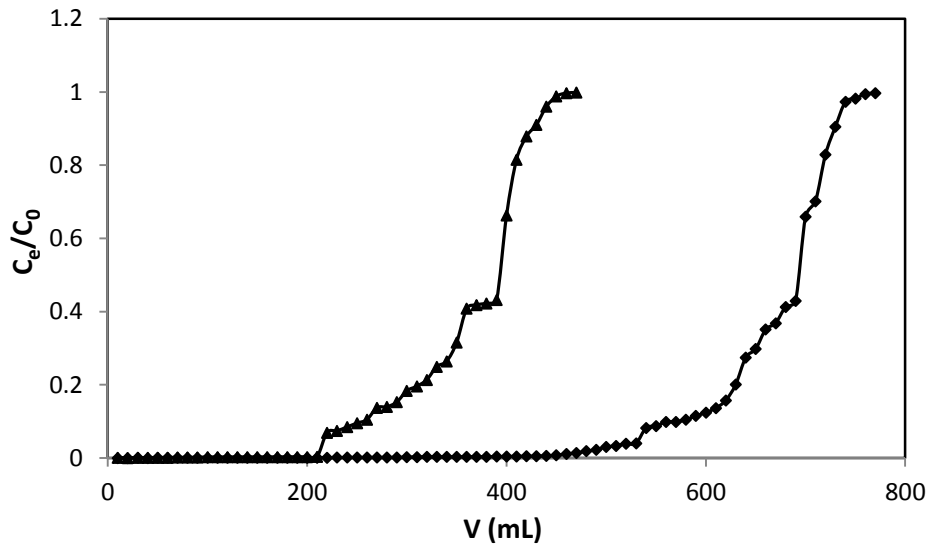
	NaCl (1 M)	اتانول 96°
SD/MgO	۶۴/۴	۴۰/۲

نتایج به دست آمده نشان می‌دهد، در صد واجذب متیلن بلو از هر دو جاذب توسط NaCl به غلظت یک مولار بهتر از اتانول صورت می‌گیرد، اگرچه اتانول نیز تا حدودی قادر به واجذب متیلن بلو از جاذب می‌باشد.

۳-۴- بررسی جذب متیلن بلو توسط خاک اره و SD/MgO در سیستم ستونی و رسم منحنی شکست

برای بررسی های ستونی و مطالعه جذب رنگینه‌ها در سیستم ستونی (غیر تعادلی)، در دو ستون شیشه ای مدرج جدا و مجهز به شیر کنترل که در ابتدا با آب مقطر و سپس اسید 0.10 مولار شستشو داده شد و 0.50 گرم از دو جاذب SD و SD/MgO داخل هر ستون ریخته شد. برای افزایش تکرار پذیری نتایج، ستون مورد نظر از طریق ارتعاش ذرات جاذب طوری داخل ستون قرار گرفت که فضای مرده به حداقل برسد. قبل از انجام آزمایش با عبور آب مقطر یا شاهد، ستون آماده سازی گردید. محلولی از متیلن بلو با غلظت 100 mg/L و $\text{pH}=12$ از داخل ستون با سرعت ثابت 5 mL/min عبور داده شد. برای رسم منحنی شکست، نمونه برداری از محلول خروجی از ستون بصورت 10 میلی لیتر در هر بار صورت گرفت. محلول‌های جمع شده برای

تعیین غلظت متیلن بلو مورد آنالیز قرار گرفتند. در نهایت منحنی شکست به صورت نمودار C_e/C_0 (نسبت غلظت جذب نشده رنگینه به غلظت اولیه آن) بر حسب حجم خروجی رنگینه رسم گردید. نمودار مربوط به نتایج حاصل از این تحقیق در شکل ۱۰ نمایش داده شده است.



شکل ۱۰- منحنی شکست جذب رنگینه متیلن بلو توسط SD ▲ و SD/MgO ■

طبق نمودار به دست آمده (شکل ۱۰) می توان دریافت که نقطه شکست منحنی برای جاذب SD/MgO بعد از عبور حدود ۵۵۰ mL از محلول دارای رنگینه متیلن بلو با غلظت ۱۰۰ mg/L اتفاق افتاده است. در مقایسه با خاک اره بسیار بهتر و دارای قدرت و ظرفیت جذب بیشتر رنگینه متیلن بلو می باشد. همانطوریکه از منحنی های شکست ملاحظه می شود (شکل ۱۰) این جاذب قادر است بیش از ۵۵۰ mL از محلول آلوده به رنگینه متیلن بلو با غلظت ۱۰۰ mg/L را پالایش کند.

۴- نتیجه گیری

نتایج این مطالعه نشان می دهد که براحتی می توان نانوذرات MgO را بر روی بستر بسیار ارزان قیمت و سهل الوصول خاک اره تهیه و از آن جهت حذف رنگینه کاتیونی متیلن بلو از آب در محدوده pH های خنثی تا قلیایی استفاده نمود. مطالعات XRD و SEM نیز بخوبی ایجاد پوشش نانوذرات MgO بر روی خاک اره را تأیید می کنند. مقدار ظرفیت ماکزیمم جذبی (q_m) برای حذف رنگینه متیلن بلو توسط این نانوکامپوزیت برابر ۵۹/۲ mg/g بدست آمده است که در مقایسه با دیگر جاذب های گزارش شده مقدار مطلوبی است. مطالعات سینتیکی صورت گرفته نیز پیروی مدل سینتیک جذبی جاذب تهیه شده از سینتیک شبه درجه دوم را نشان می دهد. از طرفی بر سی صورت گرفته در مورد اثر دما بر میزان جذب نیز نشان داد که با افزایش دما، میزان جذب اندکی کاهش می یابد که بیانگر گرمازا بودن فرایند جذب می باشد. مطالعات جذبی انجام گرفته

(منحنی های شکست) در سیستم ستونی نیز افزایش قابل ملاحظه ظرفیت جذب کنندگی نانوکامپوزیت را در مقایسه با خاک اره اصلاح نشده نشان میدهد.

۵- مراجع

- [1] M. K. Öden, C. Ozdemir, *Int. J. Curr. Res. & Acad. Rev.*, **1** (2014) 66.
- [2] S. Mondal, *Environ. Eng. Sci.* **25** (2008) 383.
- [3] J. Garcia-Montano, F. Torrades, et.al., *Environ. Sci. Technol.* **42** (2008) 6663.
- [4] S.E. Abechi, C.E. Gimba, A. uziaru, I.G. Ndukwe, *Sci. World J.* **1** (1)(2006)33.
- [5] M. Mehta, R. Christian, N. Mistry, *Int. J. Eng. Res. & Tech.* **2** (11)(2013) 3045.
- [6] A.M.M. Vargas, A.L. Cazetta, M.H. Kunita, et. al, *Chem. Eng. J.* **168** (2011)722.
- [7] R. Han, D. Ding, Y. Xu, W. et.al, *Bioresour. Technol.* **99** (2008)2938.
- [8] I. Arslan, I.A. Balcio glu, D.W. Bahnemann, *Dyes and Pigments*, **47** (2000)207.
- [9] J. Panswed, S. Wongchaisuwan, *Water Sci. & Tech.* **18** (1986)139.
- [10] N. Deng, F. Wu, F. Luo, Z. Liu, *Chemosphere*, **35** (1997)2697.
- [11] J. Šíma, P. Hasal, *Chemical Engineering Transactions*, **32** (2013)79.
- [12] G. Ciardelli, L. Corsi, M. Marucci, *Conserv. & Recycl.* **31** (2000)189 .
- [13] T. Madrakian, A. Afkhami, M. Ahmadi, *Spectrochim. Acta Part A.* **99** (2012) 102.
- [۱۴] انصاری، رضا؛ نعمتی منجیلی، نرگس؛ فلاح معافی، هادی؛ فلاح، دلاورعلی، *مجله شیمی کاربردی*، شماره ۱۰ (۱۳۹۴) ص ۱۱۷.
- [۱۵] بلاک، داود؛ مصطفی پور، فردوس؛ جغتایی، علی، *مجله علمی- پژوهشی شیمی کاربردی*، شماره ۳۸، (۱۳۹۵) ص ۱۲۳.
- [16] R. Ansari, M.S. Tehrani, A. Mohammad-Khah, *J. Wood Chem. & Tech.* **32** (2012)198.
- [۱۷] نجاتی، کاملیا؛ جارالمسجد، نعیمه؛ رضوانی، ذوالفقار؛ ساعتی، مرضیه، *مجله علمی- پژوهشی شیمی کاربردی*، شماره ۳۴ (۱۳۹۴) ص ۱۳۳.
- [18] D.A. Nimkar, S.K. Chavan, *Eng. Res. Appl.* **4** (2014)2248.
- [19] F. Freund, *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* **47** (1970)739 .
- [20] Bakulina et al., *J. Struct. Chem. (USSR)*, **11** (1970)150 .
- [21] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **40** (1918)1361.
- [22] H. Freundlich, *Z. Phys. J. Chem.* **57A** (1906)3850.
- [23] F. Banat, S. Al-asheh and L.E Al-makhadmeh, *Process Biochem.*, **39** (2003)193.
- [24] V. Vadivelan V. and K.V. Kumar, *J. Colloid. Interface Sci.*, **286** (2005)90.
- [25] S. Senthilkumaar, P.R. Varadarajan, et al., *J Colloid. Interface Sci.*, **284** (2005)78.
- [26] K.G. Bhattacharyya and A. Sharma A., *Dye. Pigment.*, **65** (2005)51.
- [27] Y. Bulut and H.A. Ayd, *Desalination*, **194** (2006)259.
- [28] A.T. Paulino et al., *J. Colloid Interface Sci.*, **301** (2006)55.
- [29] K.V. Kumar and A. Kumaran A., *Biochem. Eng. J.*, **27** (2005)83.

- [30] G. Cheng, et al., *Desalin. Water Treat.*, **51** (2013)37.
- [31] Y.C. Wong, M.S. Senan and N.A. Atiqah, *J. Basic Appl. Sci.*, **9** (2013)172.
- [32] Belala Z., Jeguirim M., Belhachemi M., et al, *Desalination*, **271** (2011)80.
- [33] M.B. Keivani, K. Zare, H. Aghaie, and R. Ansari, *J. of Phys. and Theo. Chem.*, **6** (2009)50.
- [34] A. Al-Futaisi, A. Jamrah, R. Al-Hanai, *Desalination*, **214** (2007)327.
- [35] A. Salisu, M.M. Sanagi, et al., *Der Pharma Chemica*, **7** (2015)237.
- [36] B. Abbad, A. Lounis, K. Taibi and M. Azzaz, *J Material Sci Eng.*, **2** (2013)127.
- [37] R. Ansari and Z. Mosayebzadeh, *J. Iran. Chem. Soc.*, **7** (2010)339.
- [38] S. Lagergren, *Kung. Sven. Vetenskapsak. Handl.* **24** (1898)1.
- [39] Y.S. Ho, G. McKay, *Process Biochem.* **34** (1999)451.
- [40] Y. Zhengji, J. Yao, et al., *Springerplus*, **5** (2016)1160.

