

کاربرد پودر هسته از گیل برای حذف متیلن بلو از محلول آبی

مقداد عرفانی، رضا انصاری، سید حسن زوار موسوی*

گروه شیمی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

تاریخ پذیرش: ۰۰/۱۰/۲۶

تاریخ تصحیح: ۰۰/۱۰/۲۶

تاریخ دریافت: ۰۰/۰۴/۲۵

چکیده

در این پژوهش کارایی پودر هسته از گیل به عنوان یک جاذب ارزان قیمت برای حذف رنگینه کاتیونی متیلن بلو از محلول آبی در سیستم های پیوسته و ناپیوسته بررسی شد. اثر پارامترهای مختلفی مانند: مقدار جاذب، غلظت اولیه رنگ، زمان تماس، pH محلول و دما برای درک رفتار جذب، جاذب در شرایط مختلف مورد مطالعه قرار گرفت. تکنیک های مختلفی برای تشخیص ویژگی های جاذب استفاده شد که شامل: طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)، میکرو سکوپ الکترونی روبه شی (SEM). داده های تجربی ایزوترم با استفاده از ایزوترم های فروندلیچ و لانگمویر تحلیل شد. جذب متیلن بلو بر روی جاذب از مدل ایزوترمی لانگمویر با حداکثر ظرفیت جذب $66/22 \text{ mg/g}$ پیروی می کند. نتایج سینتیک جذب، مدل شبه مرتبه دوم را نشان می دهد. پارامترهای ترمودینامیکی از جمله انرژی آزاد گیبس ΔG° آنتالپی ΔH° و آنتروپی ΔS° نشان داد که جذب متیلن بلو بر روی پودر هسته از گیل خود به خودی و گرماگیر است. حداکثر درصد حذف رنگ $96/4\%$ برای 100 mg/L از 25 mL محلول متیلن بلو تحت شرایط $pH=7$ دمای 25°C و $0/08 \text{ g}$ جاذب بود.

کلمات کلیدی: پودر هسته از گیل، متیلن بلو، جذب، ایزوترم.

۱- مقدمه

مشکلات محیط زیستی به دلیل تاثیر غیرقابل انکار بر سلامت عمومی به یک مسئله جهانی تبدیل شده است [۱]. در این راستا بسیاری از بیماری ها ناشی از در معرض قرار گرفتن افراد به آلاینده های ناشی از گسترش سریع بخش صنعت است که بر سه حیطة هوا، خاک و آب تاثیرگذار است [۲]. علاوه بر این رنگ ها از سال های اولیه تمدن انسانی به بعد بخش مهمی از صنعت بودند به همین دلیل آنها منبع آلودگی آب هستند [۳]. رنگ ها اکسیژن حل شده در سیستم آبی را مصرف می کنند، نور خورشید عبوری از جریانات آبی را کاهش می دهد و در نهایت بسیاری از فرایندها از قبیل فتوسنتز، تنفس و برخی فرایندهای متابولیکی موجود در آب را متوقف می کنند [۴].

رنگ ها دارای اجزای سمی بوده که به طور بالقوه سرطان زا هستند. از این رو تلاش های زیادی برای حل مشکل آلودگی آب ها انجام شد، در نتیجه توسعه یک روند کار آمد و پایدار برای مدیریت آلودگی ناشی از صنعت رنگ بخش قابل توجهی از تلاش ها برای حفاظت از محیط زیست را به خود اختصاص داده است. در این رابطه فرایندهای فیزیکی و شیمیایی مختلفی برای حذف رنگ از آب فاضلاب وجود دارد که عبارتند از: اکسیداسیون، تخریب فتوشیمیایی، اسمز معکوس، جذب، جداسازی غشا و انعقاد [۸-۵] که هر یک از این روش ها دارای مزایا و معایب خاص خود هستند [۹]. در بین روش های مناسب برای حذف رنگ ها، جذب یکی از بهترین و مناسب ترین تکنیک برای رنگ زدایی می باشد. روش جذب به دلیل هزینه کم، طراحی ساده، قابلیت و توانایی آن در حذف رنگ با غلظت زیاد از بهترین روش های حذف آلودگی از محلول های آبی می باشد [۱۰]. از جمله جاذب های ارزان قیمت که برای حذف رنگینه متیلن بلو استفاده شده مانند: پوست تخم مرغ و روغن نارگیل [۱۱]، گیاه بامیه [۱۲]، گل مریم قرمز (مریم چینی) [۱۳]، صمغ بادام [۱۴]، پودر برگ خرما [۱۵]، ضایعات پوست موز [۱۶] و غیره. رنگ ها از جنبه های مختلفی تقسیم بندی می شوند. در یک طبقه بندی آنها را می توان به رنگ های آروبی، مستقیم اسیدی، مستقیم بازی، راکتیو، دیسپرس، دندانده ای، خمی و گوگردی تقسیم بندی کرد. رنگینه متیلن بلو یا تترا متیل تیونین کلراید با فرمول شیمیایی $C_{16}H_{18}N_3S^+Cl^-$ با جرم مولی $(g\ mol^{-1})$ ۳۱۹/۸۵ با شماره CAS: 12296-43-9 جز دسته رنگ های بازی و یک رنگینه کاتیونی می باشد [۱۷]. از متیلن بلو معمولاً برای رنگ آمیزی ابریشم، چرم، پلاستیک، کاغذ، پنبه، و همچنین در ساخت رنگ و جوهر چاپ استفاده می شود. اگرچه متیلن بلو در مقایسه با سایر رنگها خطرناک نیست، اما در معرض قرار گرفتن آن حاد است و باعث افزایش ضربان قلب، استفراغ و شوک می شود از این رو تصفیه آب یک امر بسیار مهم است [۱۸].



شکل ۱- ساختار شیمیایی رنگینه متیلن بلو [۷].

هدف از این پژوهش استفاده از یک ماده ارزان قیمت و طبیعی برای جذب رنگینه متیلن بلو در محلول آبی است. همچنین اثرات دما، زمان تماس، غلظت اولیه رنگ، pH و مقدار جاذب بررسی شد تا شرایط بهینه فرایند جذب مشخص گردد. مدل شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای یافتن سینتیک جذب بررسی شد و داده های تعادل با ایزوترم های لانگمویر و فروندلیچ مورد ارزیابی قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- روش آماده سازی جاذب

جاذب مورد استفاده در این تحقیق هسته از گیل جمع آوری شده از منطقه سیاهکل می باشد. ابتدا هسته از گیل را از میوه جدا کرده سپس آن ها را با آب شسته و در هوای آزاد خشک می کنیم. هسته خشک شده را آسیاب کرده و با الک مش ۸۰، الک می کنیم.

۲-۲- مواد شیمیایی و دستگاهوری

در این پژوهش، از متیلن بلو ساخت شرکت مرک استفاده گردید. محلول ذخیره با غلظت 1000 mg/L از حل نمودن یک گرم از پودر این ماده در یک لیتر از آب مقطر بدست آمد. سایر مواد شیمیایی مورد استفاده شامل: سدیم هیدروکسید (NaOH)، هیدروکلریک اسید (HCl)، سدیم کلراید (NaCl) از شرکت مرک تهیه و استفاده شد. به منظور بررسی مورفولوژی سطح جاذب الک شده با مش ۸۰، از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی فیلیپس مدل XL30 استفاده شد. از دستگاه pH متر Jen way مدل ۳۵۱۰ که توسط دو بافر با pH های ۴ و ۷ کالیبره شده بود، جهت اندازه گیری مقادیر pH محلول ها استفاده شد. دیگر دستگاه های مورد استفاده در این پژوهش شامل: ترازوی دیجیتال با چهار رقم اعشار RADWAG مدل AS220.R2، سانتریفیوژ Hettich مدل D-7200، دستگاه شیکر فن آزما گستر مدل TM52، دما سنج جیوه ای ALLA France مدل 5660F250-qp، دستگاه هیتر KARAZMA مدل KH451، اسپکتروفتومتر CECIL مدل CE3041 می باشد. همچنین به منظور تعیین ساختار جاذب از دستگاه طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه Vertex 70- BRUKER (FT-IR) استفاده شد.

۲-۳- مطالعات جذبی و محاسبات

تمامی محلول های مورد استفاده در این پژوهش، با استفاده از فرآیند رقیق سازی محلول ذخیره مورد استفاده قرار گرفت. سپس آزمایش های جذب سطحی به منظور پیدا کردن حالت بهینه جذب، با شرایط مختلف پارامترهایی چون pH، زمان تماس، مقدار جاذب، غلظت اولیه و دما انجام شد. که در هر مرحله یکی از متغیرهای موثر در جذب را تغییر داده و با ثابت نگه داشتن سایر متغیرها مقدار بهینه را بدست آوردیم. سرانجام با استفاده از شرایط بهینه بدست آمده، مقدار حذف رنگینه متیلن بلو در سیستم پیوسته توسط بورت به ارتفاع ۲۵cm و قطر ۱cm بررسی شد. از روابط (۱) و (۲) برای بدست آوردن درصد حذف و ظرفیت جذب استفاده شد:

$$\% \text{ dye removal} = 100 \times (C_0 - C_e) / C_0 \quad (1)$$

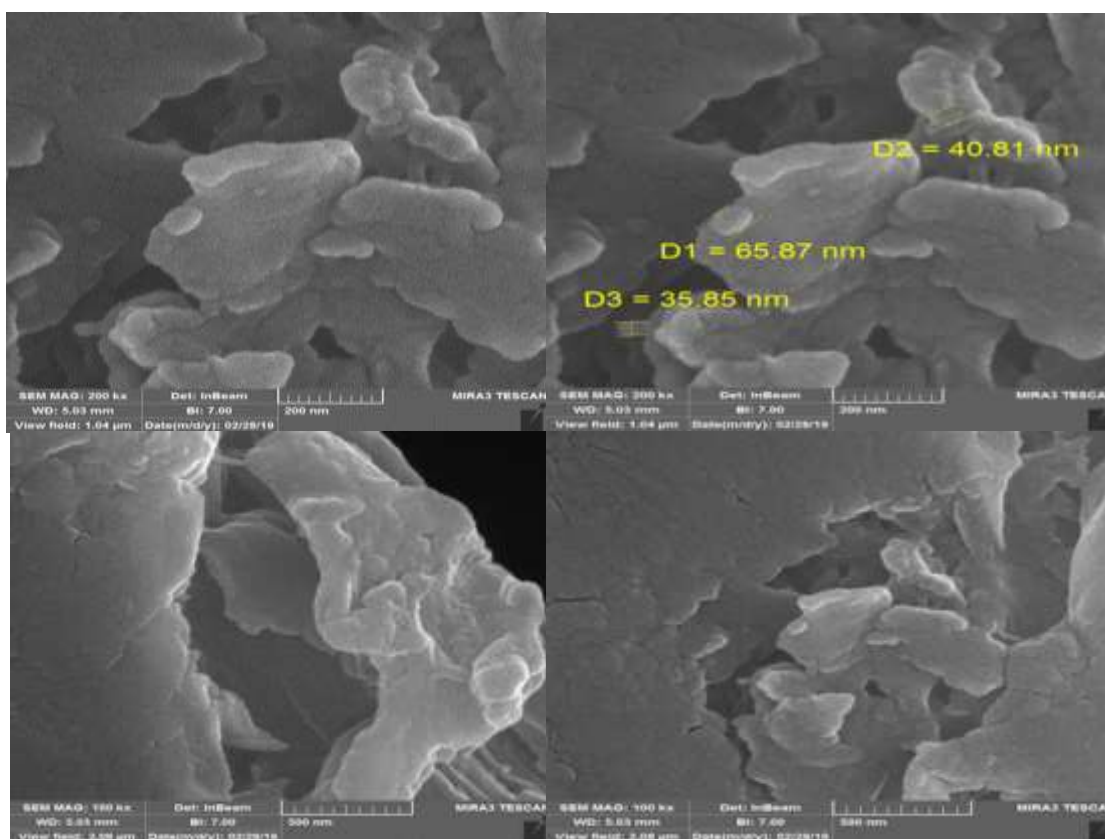
$$q_e = C_0 - C_e / W \quad (2)$$

در این رابطه C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه و غلظت تعادلی رنگینه (mg/g)، q_e ظرفیت جذب تعادلی (mg/g)، V حجم محلول (L) و W مقدار جاذب (g) می باشد. اندازه گیری غلظت رنگینه متیلن بلو در طول موج ماکزیمم ۶۶۴/۵ nm و با رسم منحنی کالیبراسیون انجام شد.

۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱- بررسی مورفولوژی پودر هسته ازگیل با استفاده از تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM)

تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) برای بدست آوردن اطلاعات درباری مورفولوژی جاذب در شکل ۲ نشان داده شده است. همانطور که در این شکل دیده می شود پودر هسته ازگیل دارای منافذ و ساختار متخلخلی بوده که قطر این منافذ بین ۳۵-۶۵ nm می باشد. وجود این منافذ، مکان های مناسبی برای فرایند جذب رنگینه متیلن بلو می باشد.

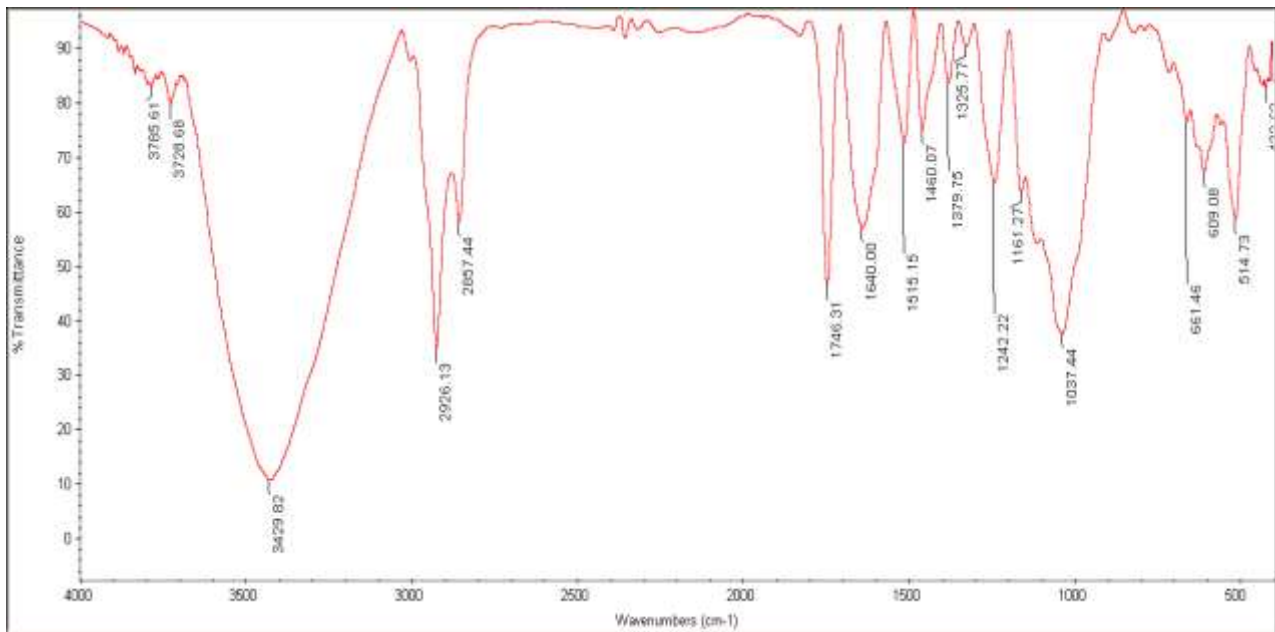


شکل ۲- تصاویر SEM از جاذب پودر هسته ازگیل

۳-۲- بررسی طیف FT-IR پودر هسته ازگیل

شکل ۳ طیف FT-IR را برای پودر هسته ازگیل نشان می دهد. در طیف FT-IR پیک های جذبی پهنی در محدوده cm^{-1} ۳۵۰۰ - ۳۰۰۰ مشاهده می شود که مربوط به ارتعاشات کششی گروه های هیدروکسیل می باشد. این نوار وسیع با ارتعاش کششی نوار OH در مولکول آب از طریق پیوند هیدروژنی یا گروه های OH حاضر در سلولز و لیگنین پیوند دارد، هماهنگ

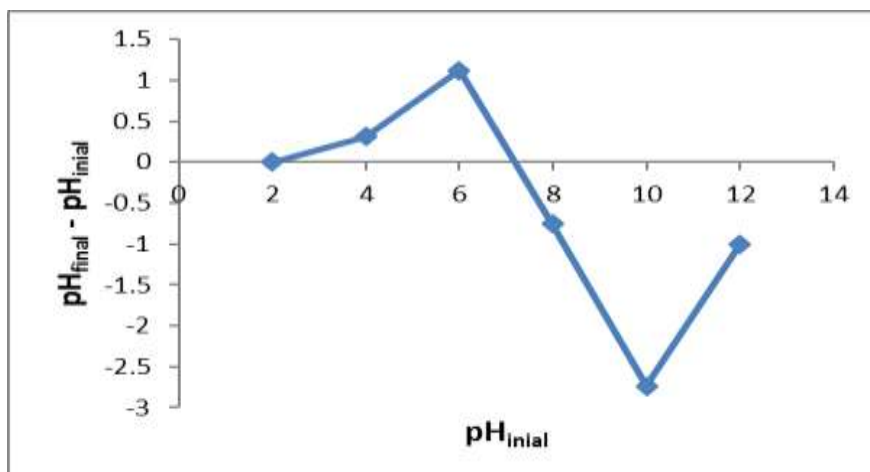
است. نوار جذبی با شدت بیشتر در 2926 cm^{-1} و شدت کمتر در 2857 cm^{-1} می تواند به ترتیب به ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن پیوند آلیفاتیک C-H در گروه های CH_3 - و گروه های CH_2 - نسبت داده شود. پیک موجود در ناحیه cm^{-1} 1736 به ارتعاش گروه $\text{C}=\text{O}$ مربوط می باشد. پیک های مربوط به ارتعاش $\text{C}=\text{C}$ حلقه های آروماتیک در ناحیه cm^{-1} 1515 ظاهر شده است. پیک های موجود در ناحیه 1242 cm^{-1} و 1037 cm^{-1} به ارتعاش گروه $\text{C}-\text{O}$ مربوط می باشد.



شکل ۳- طیف FT-IR مربوط به پودر هسته از گیل

۳-۳- نقطه بار صفر جاذب (pH_{PZC})

هدف از تعیین pH_{PZC} ، تعیین pH خنثی و نقطه ای است که بار سطحی جاذب صفر باشد تا اثباتی بر pH بهینه باشد. برای تعیین مقادیر pH_{PZC} ، ابتدا ۵۰۰ میلی لیتر محلول ۰/۱ مولار از سدیم کلرید با استفاده از آب مقطر تهیه شد. سپس ۶ نمونه هر یک به حجم ۵۰ میلی لیتر از محلول نمکی فوق آماده شده و pH آنها با استفاده از محلول های سدیم هیدروکسید و هیدروکلریک اسید ۰/۱ مولار در محدوده های ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۱۲ تنظیم شد ($\text{pH}_{\text{initial}}$). مقدار ۰/۰۸ گرم از جاذب به هر کدام از محلول ها اضافه شد. نمونه ها به مدت ۲۴ ساعت در تکاننده با دمای ۲۵ درجه سانتیگراد همزده شدند. بعد از مدت زمان مذکور، pH مخلوط های حاصل تعیین شد (pH_{final}). در نهایت نمودار $\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{initial}}$ برحسب $\text{pH}_{\text{initial}}$ برای هر نمونه رسم شده و مقدار pH_{PZC} از نقطه ای از منحنی که اختلاف $\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{initial}}$ برابر صفر است. pH_{PZC} برابر ۷ تعیین شده و مشخص شد که در بالاتر از این مقدار سطح جاذب دارای بار منفی بوده و جاذبه ای بین جاذب با بار منفی و رنگینه کاتیونی متیلن بلو می باشد. بر اساس نمودار ۴ می توان فهمید که با افزایش pH محلول مقدار جذب متیلن بلو در پودر هسته از گیل افزایش می یابد. که این خود نیز تأییدی بر pH بهینه این آزمایشات می باشد.



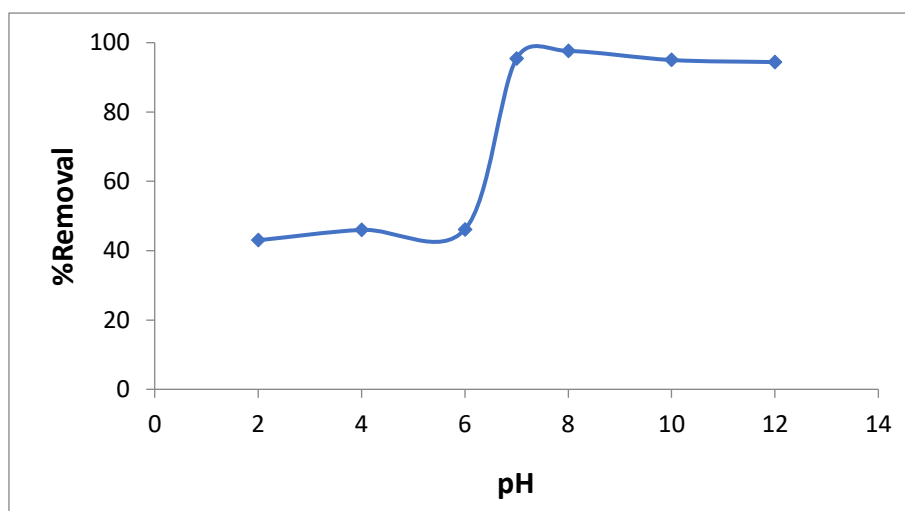
شکل ۴- نمودار تعیین pH_{pzc} (۵۰ میلی لیتر سدیم کلرید ۰/۱ مولار، ۰/۰۸ g جاذب و دمای $25^{\circ}C$)

۴-۳- بررسی عوامل موثر در میزان جذب رنگینه متیلن بلو توسط پودر هسته ازگیل به روش ناپیوسته

۴-۳-۱- اثر pH

به خوبی شناخته شده که pH محلول، پارامتر مهمی در جذب است و بر بار سطحی جاذب تاثیر می گذارد [۱۹]. این تاثیر بر بار سطحی جاذب، بر میزان حذف رنگینه متیلن بلو تاثیر گذار است. برای بررسی اثر pH روی جذب متیلن بلو در جاذب پودر هسته ازگیل، ابتدا ۲۵ میلی لیتر محلول 50 mgL^{-1} از محلول اصلی متیلن بلو تهیه شد و سپس با استفاده از هیدروکلریک اسید و سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار در pH ها ۲، ۴، ۶، ۷، ۸، ۱۰، ۱۲ تنظیم شد. سپس ۰/۰۸g جاذب را به هر کدام از نمونه ها اضافه کرده و بر روی شیکر با جاذب به مدت ۲۰ دقیقه در تماس قرار گرفت. نتایج این بررسی در شکل ۵ نشان داده شده

است.

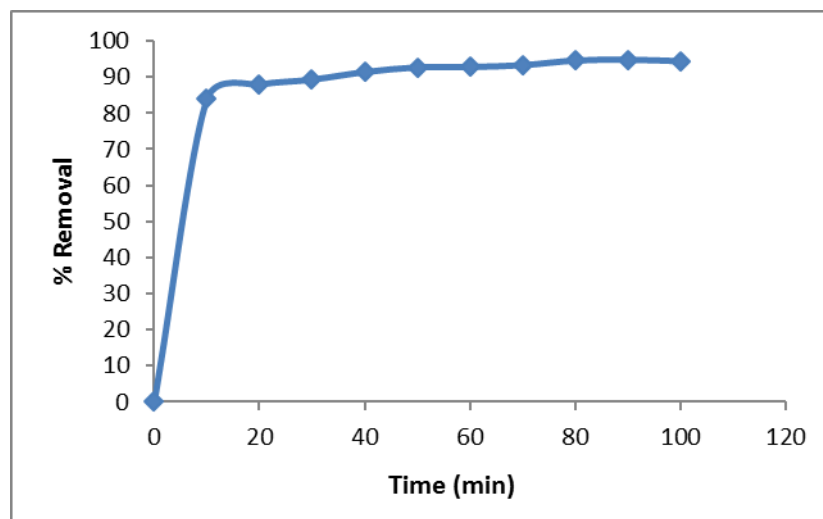


شکل ۵- اثر pH در جذب متیلن بلو توسط جاذب پودر هسته ازگیل (۰/۰۸ g جاذب، ۲۵ میلی لیتر محلول متیلن بلو با غلظت 50 mg L^{-1} ، مدت زمان ۲۰ دقیقه، دمای $25^{\circ}C$)

همانطور که در شکل ۵ مشاهده می کنید در محیط های اسیدی، یعنی pH کمتر ۷ میزان جذب کم بوده و با افزایش مقدار pH محلول، میزان جذب متیلن بلو افزایش می یابد. در pH های پایین تر یعنی شرایط اسیدی، با توجه به اینکه مقدار زیادی یونهای H^+ در محلول وجود دارد، بار منفی موجود در سطح جاذب را پروتونه کرده لذا در محیط های اسیدی بین رنگینه کاتیونی متیلن بلو و پودر هسته ازگیل، دافعه برقرار شده و میزان جذب رنگ پایین می آید. از طرف دیگر در محیط های اسیدی به علت مقدار زیادی H^+ ، رقابت و دافعه ای بین یون های H^+ و رنگینه کاتیونی متیلن بلو برای اتصال سطح جاذب رخ می دهد. اما در محیط های بازی و خنثی جاذب بار سطحی منفی خود را حفظ کرده و جاذبه الکترواستاتیکی بین جذب شونده و جذب کننده برقرار می شود که به افزایش راندمان حذف رنگینه کمک می کند. با توجه به نتایج pH بدست آمد $pH=7$ به عنوان pH مناسب برای آزمایشات، مورد استفاده قرار گرفت.

۳-۴-۲- اثر زمان تماس

زمان تماس یکی از مهم ترین پارامترهای تاثیرگذار در فرآیند جذب است. برای بدست آوردن اثر زمان تماس، ۲۵ میلی لیتر با غلظت 50 mg L^{-1} از محلول اصلی متیلن بلو تهیه و میزان حذف آلاینده در مدت زمانهای تماس ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۷۰، ۸۰، ۹۰، ۱۰۰ دقیقه در شرایطی که مقدار جاذب 0.08 g و $pH=7$ محلول بود مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این بررسی در شکل ۶ نشان داده شده است.



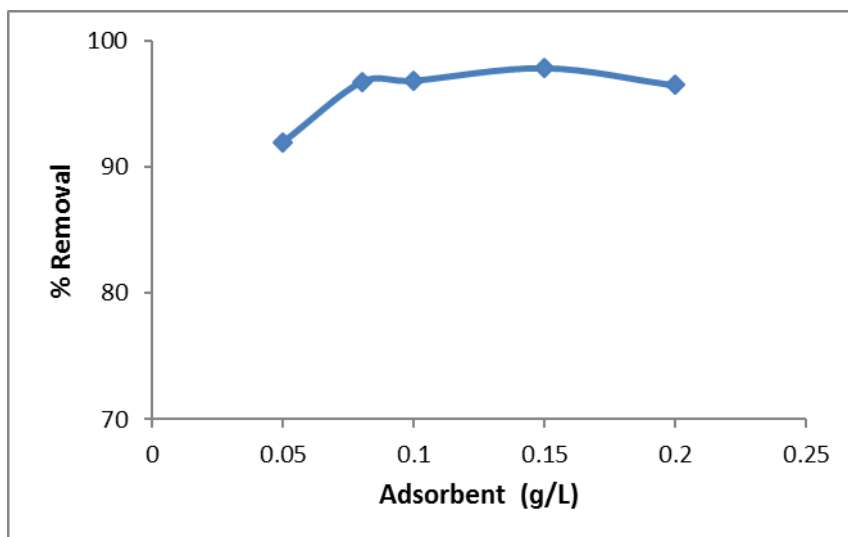
شکل ۶- اثر زمان بر جذب متیلن بلو توسط جاذب پودر هسته ازگیل (0.08 g جاذب، ۲۵ میلی لیتر از محلول متیلن بلو با غلظت 50 mg L^{-1} ، دمای $pH=7$ ، 25°C)

همانطور که در شکل ۶ نشان داده شده درصد حذف رنگ متیلن بلو توسط جاذب طی مراحل اولیه جذب به سرعت افزایش یافته و سپس با سرعتی کمتر متناسب با زمان، روند صعودی را تا رسیدن به حالت تعادل طی می نماید. حداکثر راندمان حذف رنگ متیلن بلو در زمان تماس ۲۰ دقیقه حاصل گردیده و بعد از آن تقریباً روند صعودی کندی دارد. عموماً سرعت حذف آلاینده در

ابتدا سریع بوده اما به تدریج با گذشت زمان کاهش یافته، تا اینکه به حالت تعادل می‌رسد. این پدیده ناشی از این حقیقت است که در ابتدا و مراحل اولیه جذب، شمار زیادی از سایت های سطحی خالی برای انجام جذب در دسترس بوده، اما با گذشت زمان سایت های سطحی خالی باقی مانده در جذب آلاینده ها با مشکل مواجه می شود که این امر می تواند به نیروهای بازدارنده بین مولکولهای جذب شونده بر سطح جاذب جامد و توده مایع باشد [۲۰].

۳-۴-۳- اثر مقدار جاذب

مقدار جاذب به عنوان یکی از پارامتر های موثر بر روی فرآیند جذب تلقی می شود. برای بهینه کردن مقدار جاذب ۲۵ میلی لیتر محلول 50 mg L^{-1} متیلن بلو تهیه گردید. مقدار حذف رنگینه با مقادیر مختلف $0.05, 0.1, 0.15, 0.2 \text{ g}$ از جاذب پودر هسته ازگیل مورد بررسی قرار گرفت. این آزمایش در $\text{pH}=7$ و مدت زمان ۲۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این بررسی در شکل ۷ نشان داده شده است.

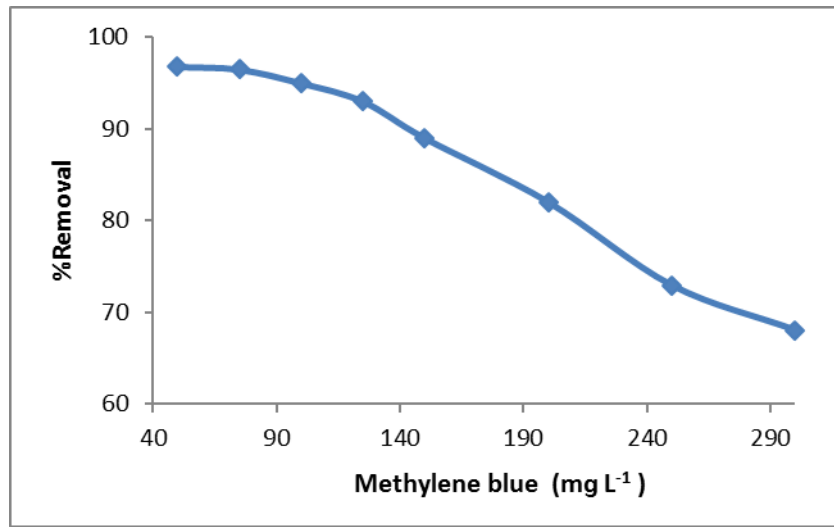


شکل ۷- اثر مقدار جاذب در جذب رنگینه متیلن بلو توسط پودر هسته ازگیل (۲۵ میلی لیتر محلول متیلن بلو با غلظت 50 mg L^{-1} ، دمای 25°C ، $\text{pH}=7$ ، مدت زمان ۲۰ دقیقه)

با افزایش توده جاذب، مقدار جذب افزایش می یابد. این پدیده به علت افزایش تعداد جایگاه های جذبی در دسترس و همچنین افزایش مساحت جاذب، رخ می دهد [۲۱]. اما بعد از آن با افزایش مقدار جاذب روند حذف رنگ ثابت است. با توجه به نتایج بدست آمده مقدار 0.08 g از جاذب به عنوان مقدار مناسب برای آزمایشات بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

۳-۴-۴- اثر غلظت اولیه

غلظت اولیه رنگینه، متغییر بسیار مهمی است که می تواند بر روی فرایند جذب اثر گذار باشد. برای بدست آوردن اثر غلظت اولیه رنگینه، ۲۵ میلی لیتر محلول با غلظت های $50, 75, 100, 125, 150, 200, 250, 300$ متیلن بلو از محلول اصلی تهیه شد و میزان حذف متیلن بلو با دوز جاذب 0.08 g در $pH=7$ و مدت زمان ۲۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. که نتایج حاصل از این بررسی در شکل ۸ به نمایش گذاشته شده است.

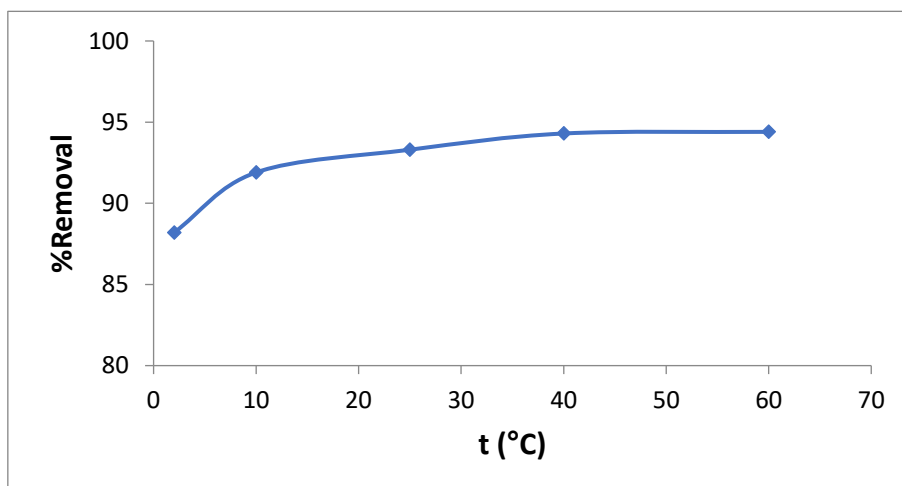


شکل ۸- اثر غلظت اولیه آلاینده در جذب رنگینه متیلن بلو توسط پودر هسته ازگیل (0.08 g جاذب، ۲۵ میلی لیتر از محلول متیلن بلو با غلظت های مختلف، دمای $25^{\circ}C$ ، $pH=7$ ، مدت زمان ۲۰ دقیقه)

همانطور که در شکل ۸ مشاهده می فرماید، با افزایش غلظت اولیه آلاینده ظرفیت جذب رنگ افزایش یافته و درصد حذف آن کاهش می یابد. غلظت های بالای متیلن بلو، به علت اشباع شدن جایگاه های فعال جاذب و همچنین کاهش برخورد موفق مولکول های آنالیت با سایت های جذبی، روند حذف کاهشی می باشد [۲۲].

۳-۴-۵- اثر دما

برای بررسی اثر دما، جذب ۲۵ میلی لیتر رنگینه متیلن بلو با غلظت $50 mg L^{-1}$ در دماهای ۲، ۱۰، ۲۵، ۴۰، ۶۰ درجه سانتیگراد در $pH=7$ و در حضور 0.08 g جاذب، به مدت زمان ۲۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. برای رسیدن به این دما ها از حمام سرد کننده و حمام آب گرم استفاده شد. نتایج این بررسی در شکل ۹ نشان داده شده است.



شکل ۹- اثر دما بر جذب متیلن بلو توسط پودر هسته ازگیل (۲۵ میلی لیتر محلول متیلن بلو با غلظت 50 mg L^{-1} ، 0.08 g جاذب، $\text{pH}=7$ ، مدت زمان ۲۰ دقیقه)

همانطور که در شکل ۹ مشاهده می فرمایید با افزایش دما، راندمان حذف رنگ نیز افزایش یافت اما از یک دمای مشخص به بعد روند حذف رنگ ثابت مانده. به طور معمول جذب سطحی در طبیعت یک فرایند گرماگیر است، بنابراین این انتظار می رود که با افزایش دما، ظرفیت جذب جاذب افزایش یابد. به طور کلی دما دو اثر مهم بر فرایند جذب دارد، اول اینکه با افزایش دما سرعت انتشار مولکول های جذب شونده به سمت جاذب افزایش می یابد. دوم اینکه افزایش دما موجب افزایش تحرک مولکول های جذب شونده می شود [۲۱ و ۲۳].

۳-۴-۶- سینتیک جذب

یکی از مهم ترین عوامل برای طراحی سیستم جذب (جهت تعیین زمان اقامت ماده جذب شونده و ابعاد راکتور)، پیش بینی سرعت فرآیند جذب می باشد که توسط سینتیک سیستم کنترل می شود سینتیک جذب به خواص فیزیکی و شیمیایی ماده ی جاذب بستگی دارد که مکانیزم جذب را تحت تاثیر قرار می دهد. برای شناخت مکانیسم جذب و مرحله کنترل کننده ی سرعت، تعدادی از مدل های سینتیک به منظور آزمون داده های آزمایشگاهی جذب رنگ متیلن بلو مورد استفاده قرار گرفتند. این مدل ها شامل معادلات شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم است [۲۴]. در مدل شبه مرتبه اول که مدل لاگرجرین^۱ هم نامیده می شود، فرض بر این است که سرعت اشغال جایگاه های جذب متناسب با تعداد جایگاه های اشغال نشده باشد که یکی از روش های بسیار کاربردی برای توصیف جذب سطحی یک جذب شونده از فاز مایع می باشد. معادله سینتیک شبه مرتبه اول (۳) به صورت زیر ارائه می شود:

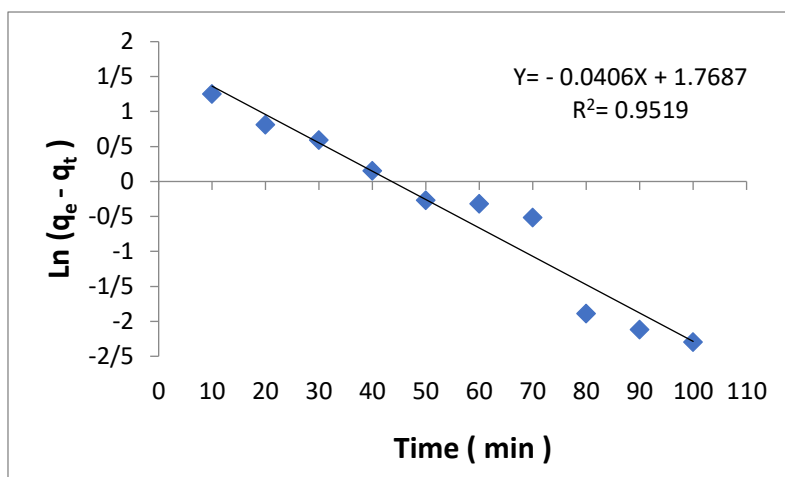
$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

¹ Lagergerin

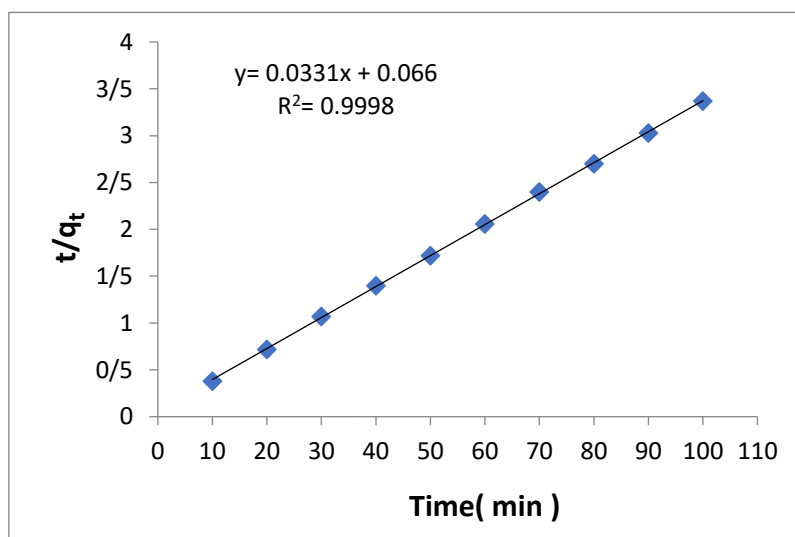
q_e ظرفیت جذب تعادلی و q_t ظرفیت جذب در زمان t و K_1 ثابت سرعت واکنش شبه مرتبه اول می باشد. اگر $\ln(q_e - q_t)$ برحسب t رسم شود، خط مستقیمی به دست می آید که می توان پارامترهای سرعت و q_e را محاسبه نمود [۲۵ و ۲۶]. در مدل شبه مرتبه دوم فرض می شود که سرعت اشغال جایگاه های جذب متناسب با مجذور تعداد جایگاه های اشغال نشده است. این مدل برای پیش بینی رفتار سینتیکی جذب سطحی در حالتی که جذب شیمیایی، کنترل کننده ی فرآیند باشد، به کار برده می شود. معادله سینتیک شبه مرتبه دوم (۴) به صورت زیر می باشد:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

q_e ظرفیت جذب تعادلی و q_t ظرفیت جذب در زمان t و K_2 ثابت سرعت واکنش شبه مرتبه دوم می باشد. با رسم t/q_t برحسب t خط مستقیم حاصل می شود که از آن می توان برای به دست آوردن پارامترهای سرعت و q_e استفاده کرد [۲۷]. مکانیسم جذب خصوصیات فیزیکی و شیمیایی جاذب و به خصوص فرآیند انتقال جرم بستگی دارد. در این تحقیق سینتیک جذب رنگ بر روی پودر هسته ازگیل با استفاده از مدل های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم بررسی شده است. نمودار فرم خط معادلات شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای نتایج آزمایشگاهی بدست آمده، برای رنگ متیلن بلو به ترتیب در شکل های ۱۰ و ۱۱ نشان داده شده است. بر اساس نتایج بدست آمده، فرایند جذب رنگ از مدل سینتیک جذب شبه مرتبه دوم بیشتر از مدل سینتیک جذب شبه مرتبه اول پیروی می کند. چون ضریب همبستگی در مدل شبه مرتبه دوم بیشتر و نزدیکتر به ۱ می باشد. در منحنی مربوط به مدل سینتیکی شبه مرتبه اول، منحنی $\ln(q_e - q_t)$ برحسب t برای تعیین ثابت سرعت مرتبه اول و ظرفیت جذب رسم شد. با توجه به ضریب همبستگی ($R^2 = 0.95$) داده های تجربی در این مدل، به طور قابل ملاحظه ای از داده های تئوری منحرف شده است. Q_e محاسبه شده از این مدل 5.86 mg/g است که با مقدار واقعی آن یعنی $29/74$ متفاوت است. بنابراین با توجه به مقدار ($R^2 = 0.998$) می توان دریافت که مدل شبه مرتبه دوم مدل موفق تری برای بررسی سینتیک جذب رنگ متیلن بلو بر روی جاذب پودر هسته ازگیل می باشد. q_e محاسبه شده از این مدل مقدار 30 mg/g است، که این مقدار به مقدار q_e واقعی آن ($29/74$) نزدیکتر است.



شکل ۱۰- منحنی شبه مرتبه اول برای جذب رنگینه متیلن بلو



شکل ۱۱- منحنی شبه مرتبه دوم برای جذب رنگینه متیلن بلو

مقادیر مربوط به پارامترهای معادلات شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای جذب متیلن بلو توسط جاذب در جدول ۳ خلاصه شده است:

جدول ۱- مقادیر مربوط به پارامترهای معادلات شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای جذب متیلن بلو توسط جاذب

مدل شبه مرتبه اول			مدل شبه مرتبه دوم			
K_1	q_{e1}	R^2	q_{e2}	K_2	$q_e(\text{exp})$	R_2
(min^{-1})	(mg/g)		(mg/g)	(g/mg min)	(mg/g)	
۰/۰۴	۵/۸۶	۰/۹۵	۳۰	۰/۰۳	۲۹/۷۴	۰/۹۹

۳-۴-۷- ایزوترم های تعادلی جذب

برای بدست آوردن مدل جذبی و ارزیابی داده های حاصل از آن، دو ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ بررسی شد. معادله خطی ایزوترم لانگمویر (۵) به صورت زیر است:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q_{max}} + \frac{1}{Q_{max} \times K_L} \quad (5)$$

که در آن K_L ثابت لانگمویر بر حسب لیتر بر میلی گرم، Q_{max} غلظت ماکزیمم رنگ در جذب بر حسب میلی گرم بر گرم، q_e غلظت رنگ بر حسب میلی گرم بر گرم که به ازای واحد جرم جذب می شود و C_e غلظت تعادلی محلول بر حسب میلی گرم بر لیتر است.

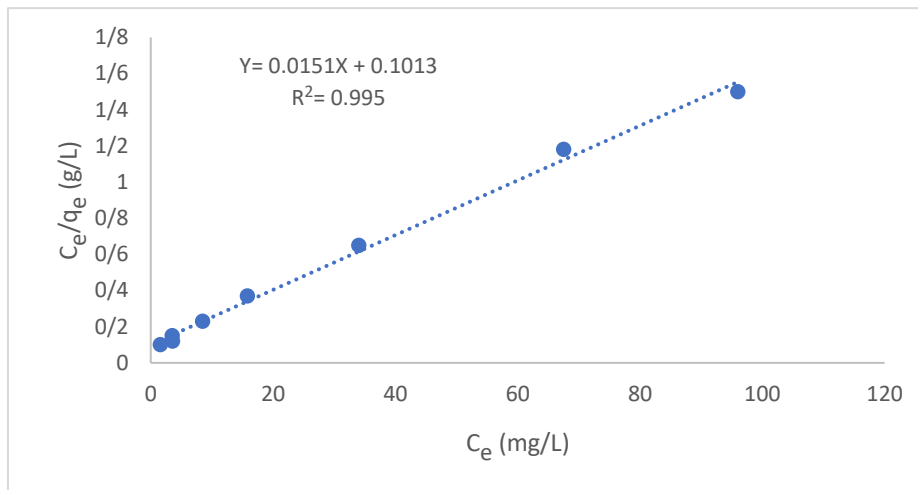
جذب مطلوب بر اساس ایزوترم لانگمویر می تواند با ثابت بدون واحد به نام فاکتور جداسازی یا پارامتر تعادلی R_L بیان گردد. اگر مقدار این پارامتر بین صفر و یک باشد، مطلوب است. ایزوترم فروندلیچ بر اساس جذب تک لایه ای بر روی مکان های جذب ناهمگن و دارای انرژی نابرابر و غیرهمسان بنا نهاده شده است [۲۸]. و به شکل رابطه (۶) می باشد:

$$q_e = K C_e^{1/n} \quad (6)$$

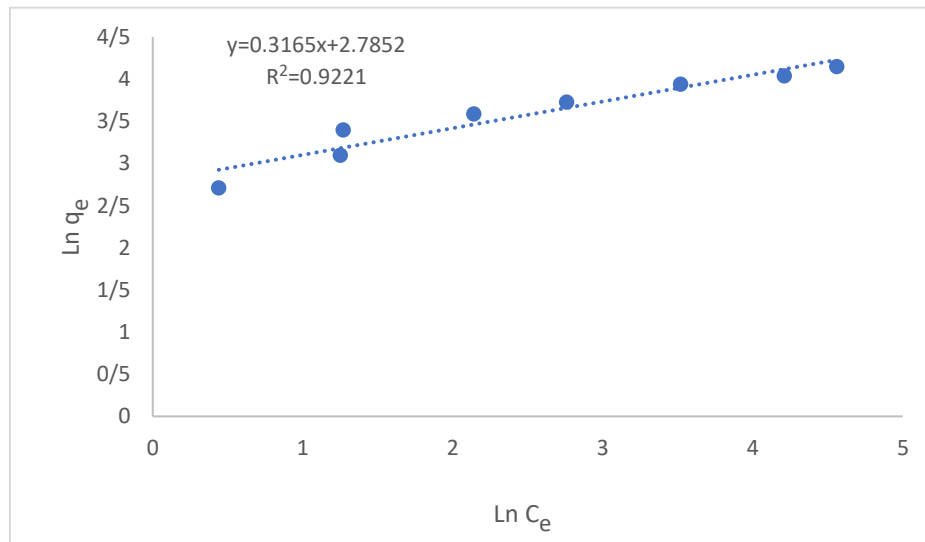
که در آن K و n ثابت های فروندلیچ هستند که به ترتیب مربوط به ظرفیت و شدت جذب جذب می باشند. رابطه فروندلیچ یک معادله تجربی است و ظرفیت محدود جذب ماده برای جذب را نمی تواند نشان دهد. بنابراین فقط می تواند برای غلظت های کم تا متوسط به کار رود [۲۹]. مدل فروندلیچ به آسانی از طریق رسم آن به شکل لگاریتمی، خطی می شود. فرم خطی آن به صورت معادله (۷) است [۳۰ و ۳۱].

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (7)$$

با رسم معادله $\ln q_e$ بر حسب $\ln C_e$ به کمک داده های آزمایشگاهی، شیب خط $(\frac{1}{n})$ و عرض از مبدا $(\ln K)$ مشخص و ثابت های فروندلیچ یعنی n و k محاسبه می شوند. در پژوهش حاضر با استفاده از نتایج بدست آمده از آزمایشات انجام شده در مراحل بهینه سازی، تاثیر غلظت اولیه ی متیلن بلو بر فرآیند جذب با استفاده از دو ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ مورد ارزیابی قرار گرفت. که نمودار های مربوط به مدل های ایزوترمی لانگمویر و فروندلیچ به ترتیب در شکل های ۱۲ و ۱۳ به نمایش گذاشته شده است. باتوجه به نمودار، مقادیر R^2 محاسبه شده مدل فروندلیچ نسبت به مدل لانگمویر کمتر است، که نشان می دهد که مدل فروندلیچ برای این فرایند جذب کاربردی نیست.



شکل ۱۲- ایزوترم خطی لانگمویر برای جذب متیلن بلو توسط پودر هسته ازگیل (۲۵ میلی لیتر محلول متیلن بلو، ۰/۰۸ g جذب، دمای 25°C ، $\text{pH}=7$ ، مدت زمان ۲۰ دقیقه)



شکل ۱۳- ایزوترم خطی فروندلیچ برای جذب متیلن بلو توسط پودر هسته ازگیل (۲۵ میلی لیتر محلول متیلن بلو، ۰/۰۸ g جذب، دمای 25°C ، $\text{pH}=7$ ، مدت زمان ۲۰ دقیقه)

نتایج حاصل از بررسی ایزوترم های جذب متیلن بلو توسط پودر هسته ازگیل در جدول ۲ بیان شده است:

جدول ۲- پارامترهای بدست آمده از تطبیق داده های تجربی مدل ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ

مقدار	پارامتر	ایزوترم
۶۶/۲۲	q_m (mg/g)	لانگمویر
۰/۱۴۹	k_L (L/mg)	
۰/۱۱	R_L	
۰/۹۹۵	R^2	
۳/۱۵	n	فروندلیچ
۱۶/۲۰	K_f (mg/g(L/mg) ^{1/n})	
۰/۹۲۲	R^2	

همانطور که مشاهده می شود، با توجه به ضرایب همبستگی، فرآیند جذب بیشترین تطابق را با ایزوترم لانگمویر با ضریب همبستگی ۰/۹۹۵ دارد. این مسئله نشان دهنده ی پوشش تک لایه ی رنگ متیلن بلو روی سطح جاذب است. ماکزیمم ظرفیت جذب بر اساس مدل لانگمویر برابر با ۶۶/۲۲ می باشد به طور کلی هر چه بیشینه میزان جذب q_m بالاتر باشد فرایند مطلوب تر است. از آنجا که غلظت اولیه متیلن بلو در آزمایشات صورت گرفته بین 50 mg L^{-1} تا ۳۰۰ بوده است پارامتر R_L یا ضریب جدایی برای جذب به ترتیب برابر با ۰/۱۱ تا ۰/۰۲ بدست آمده است. با توجه به مقادیر ضریب R_L که بین صفر و یک است، نشان دهنده مطلوب بودن ایزوترم لانگمویر می باشد. در تحقیقات پیشین صورت گرفته توسط محققین از جاذب هایی نظیر سبوس برنج، پوست پرتغال، پوسته گندم و... برای حذف متیلن بلو از محلول آبی استفاده شد. با مقایسه نتایج بدست آمده در این پژوهش، با نتایج گزارش شده در تحقیقات پیشین که در جدول ۲ به نمایش گذاشته شده است می توان بیان نمود که جاذب پودر هسته ازگیل مورد استفاده در این تحقیق، جاذب مناسبی جهت حذف رنگینه متیلن بلو از محلول آبی به شمار می رود و از بازده مناسبی جهت فرایند تصفیه برخوردار می باشد.

جدول ۳- مقایسه ظرفیت جذب جاذب های مختلف در حذف رنگینه متیلن بلو با جاذب پودر هسته ازگیل

منبع	ظرفیت جذب (mg/g)	جاذب مورد استفاده
[۳۲]	۴۰/۵۸	سبوس برنج
[۳۳]	۱۸/۶	پوست پرتغال
[۳۴]	۱۶/۵۶	پوسته گندم
[۳۵]	۰/۸۰	پوست تخم مرغ
[۳۵]	۰/۲۴	غشای تخم مرغ
[۳۶]	۰/۰۰۶۸	پوست میوه گل ساعتی
[۳۷]	۱۱۹/۰۵	ساقه آناناس
پژوهش حاضر	۶۶/۲۲	پودر هسته ازگیل

۳-۴-۸- ترمودینامیک جذب

پارامترهای ترمودینامیکی که بر اساس وابستگی دمایی فرایند جذب به دست می‌آیند، اطلاعات عمیقی در مورد تغییرات انرژی مربوط به جذب فراهم می‌کنند. انرژی آزاد گیبس استاندارد (ΔG°) معیار خود به خودی بودن یک واکنش شیمیایی را نشان می‌دهد. به علاوه فاکتور های تغییر آنتالپی استاندارد (ΔH°) و تغییر آنتروپی استاندارد (ΔS°) نیز بایستی به منظور تعیین انرژی آزاد گیبس در نظر گرفته شود.

رابطه بین انرژی آزاد گیبس و ثابت تعادلی جذب، مطابق با معادله ترمودینامیکی (۸) زیر است:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (8)$$

در این معادله ΔG° تغییر انرژی آزاد گیبس استاندارد، K_c ثابت تعادلی جذب، T دمای مطلق بر حسب کلون و R ثابت عمومی گازها (8.314 J/molK) می باشند. K_c از طریق معادله (۹) بدست می‌آید [۳۸]:

$$K_c = \frac{C_{ae}}{C_e} \quad (9)$$

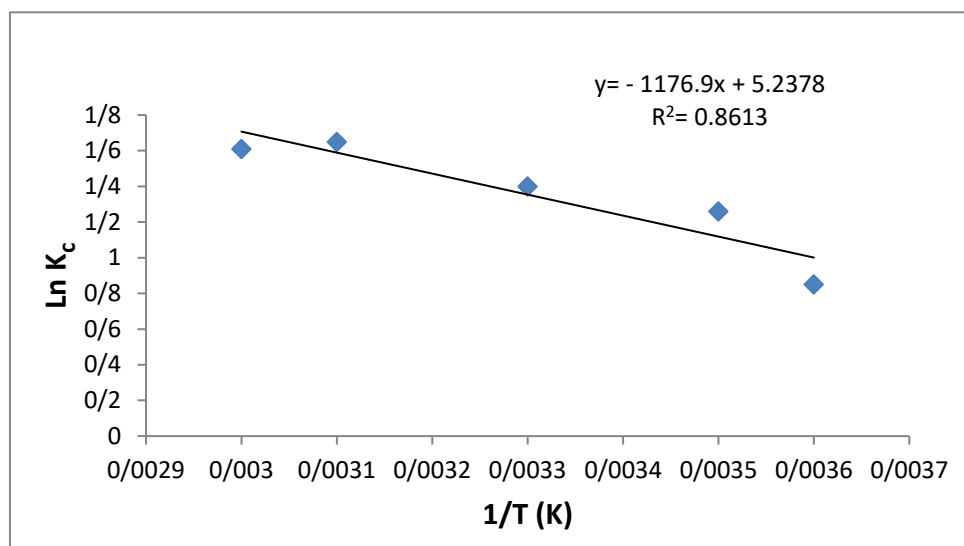
C_{ae} غلظت تعادلی آنالیت روی جاذب (mg/g) و C_e غلظت تعادلی آنالیت در محلول (mg/L) می باشد. همچنین بر اساس روابط ترمودینامیکی، ارتباط بین انرژی آزاد گیبس استاندارد، آنتالپی و آنتروپی استاندارد از معادله (۱۰) بدست می‌آید:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ + T\Delta S^\circ \quad (10)$$

از ادغام این دو معادله، معادله وانتروف (۱۱) به دست می‌آید [۳۹]:

$$\ln k_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (11)$$

با استفاده از رسم نمودار $\ln K_c$ در $\frac{1}{T}$ از روی شیب و عرض از مبدا به ترتیب تغییرات آنتالپی استاندارد و تغییرات آنتروپی استاندارد به دست می آید. شکل ۱۴ رسم $\ln K_c$ بر حسب $\frac{1}{T}$ را نشان می دهد که از شیب و عرض از مبدا آن می توان به ترتیب ΔH° و ΔS° را بدست آورد. که نتایج حاصل از آن در جدول ۳ نمایش داده شده است:



شکل ۱۴- نمودار وانتیهوف برای جذب رنگینه متیلن بلو توسط پودر هسته ازگیل (۲۵ میلی لیتر محلول متیلن بلو با غلظت 50 mg L^{-1} ، 0.08 g جاذب، $\text{pH}=7$ ، مدت زمان ۲۰ دقیقه در بازه دمایی ۲، ۱۰، ۲۵، ۴۰ و ۶۰ درجه سانتیگراد)

جدول ۴- کمیت های ترمودینامیکی بدست آمده از مطالعات نمودار وانتیهوف

$\Delta G^\circ (\text{KJ/mol})$	$\Delta S^\circ (\text{J/mol.k})$	$\Delta H^\circ (\text{KJ/mol})$
-۲/۹۶۸	+۴۳/۵	+۹/۷۸۴

همانطوری که در جدول ارائه شده مشاهده گردید، مقدار آنتالپی مقداری مثبت بوده که بیانگر گرماگیر بودن واکنش می باشد. به طور معمول جذب در طبیعت گرماگیر است و با افزایش دما ظرفیت جذب افزایش می یابد. همچنین مثبت بودن تغییرات آنتروپی بیانگر افزایش بی نظمی در نتیجه تمایل جذب متیلن بلو در سطح جاذب می باشد. منفی بودن انرژی آزاد گیبس (ΔG°) فرایند نیز دلیلی بر خودبه خودی بودن این فرایند است [۴۰].

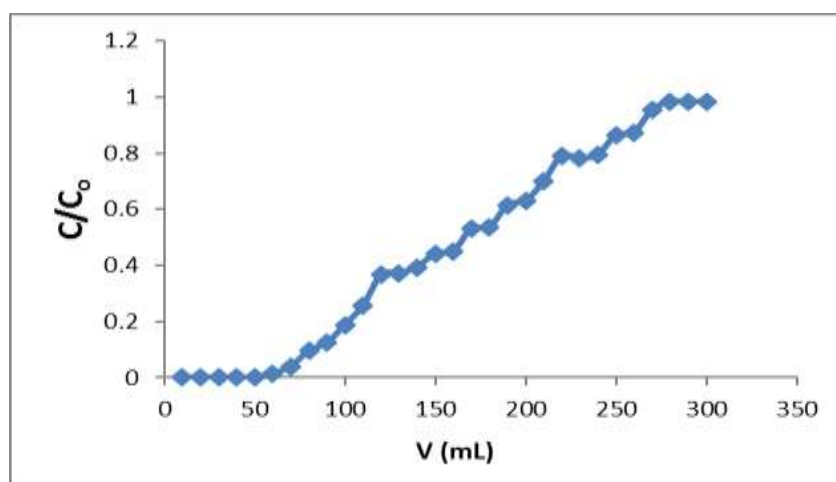
۳-۴-۹- بررسی میزان واجذب و بازیابی ستون

در این مرحله 0.08 g جاذب در تماس با 25 میلی لیتر متیلن بلو با غلظت 100 mg/L و $\text{pH}=7$ قرار گرفت. مقدار متیلن بلو جذب شده توسط دستگاه اسپکتروفتومتر تعیین شد. جاذب را برای اطمینان از عدم وجود متیلن بلو در محلول خروجی، بر روی کاغذ صافی با آب مقطر شسته شد. سپس برای مطالعه واجذب، جاذب حاوی متیلن بلو به صورت جداگانه یک بار در تماس با 10 میلی لیتر از محلول 0.1 مولار سدیم هیدروکسید و بار دیگر با 10 میلی لیتر محلول 0.1 مولار هیدروکلریک اسید قرار

گرفت. سپس مقدار متیلن بلو خارج شده از جاذب اندازه گیری شد. میزان واجذب برای HCl برابر $58/2\%$ و برای NaOH برابر $18/6\%$ بود. نتایج بدست آمده نشان می دهد، درصد واجذب متیلن بلو از جاذب حاوی رنگینه توسط هیدروکلریک اسید $0/1$ مولار بهتر از سدیم هیدروکسید صورت می گیرد.

۳-۵- بررسی جذب رنگینه متیلن بلو توسط پودر هسته ازگیل در سیستم پیوسته و رسم منحنی شکست

یک عدد بورت 50 میلی لیتری به ارتفاع 25 cm و قطر 1 cm به عنوان ستون برداشته، که ابتدا توسط آب مقطر شسته و سپس خشک گردید. به منظور جلوگیری از خروج جاذب در انتهای ستون مقداری پنبه استفاده شد تا در ستون فضای خالی برای خروج جاذب نباشد. سپس $0/5$ g جاذب در ستون ریخته، که در این حالت ارتفاع بستر 1 سانتی متر شد. به منظور آماده سازی جاذب، ابتدا توسط آب مقطر ستون را شسته و در مرحله بعد، محلول متیلن بلو با غلظت 50 mg L^{-1} داخل ستون می ریزیم. با باز کردن شیر بورت هر سری، با عبور 10 میلی لیتر شیر بورت را مجددا بسته. زمان خروج 10 میلی لیتر را یادداشت و غلظت محلول هایی که هر بار با باز و بسته کردن شیر بورت به صورت جداگانه جمع آوری کردیم، با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج ماکزیمم 665 nm بدست می آوریم. بدین ترتیب زمان خروج و غلظت محلول خروجی را در فواصل 10 میلی لیتر بدست می آوریم. با عبور محلول از درون ستون، پس از مدتی غلظت خروجی به تدریج افزایش می یابد و در آخر با رسم نمودار C/C_0 بر حسب زمان یا حجم منحنی، تحت عنوان منحنی شکست بدست می آید. که در شکل ۱۵ به نمایش گذاشته شده است. همانطور که در شکل ۱۵ می توان دریافت که نقطه شکست منحنی برای جذب پودر هسته ازگیل بعد از عبور حدود 55 mL از محلول دارای رنگ متیلن بلو با غلظت 50 mg L^{-1} اتفاق افتاده است. در واقع ملاحظه شد که $0/5$ g از جاذب پودر هسته ازگیل با ارتفاع بستر 1 سانتی متر قادر است بیش از 50 mL با سرعت عبور 5 mL min^{-1} از محلول آلوده به رنگینه متیلن بلو با غلظت 50 mg L^{-1} را پالایش کند.



شکل ۱۵- منحنی شکست در سیستم پیوسته برای جذب متیلن بلو توسط جاذب پودر هسته ازگیل (غلظت اولیه 50 mg L^{-1} ، سرعت جریان 5 mL min^{-1} ، ارتفاع بستر 1 سانتی متر، جاذب، $0/5$ g، $\text{pH}=7$)

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش از پودر هسته ازگیل به عنوان جاذبی برای جذب رنگینه متیلن بلو استفاده شد. پودر هسته ازگیل، یک بیو جاذب طبیعی، ارزان و دوست دار محیط زیست بوده و به دلیل ظرفیت جذب تقریباً مناسبش که برابر ۶۶/۲۲ است می تواند برای جذب آلاینده ها از پساب استفاده شود. این بیو جاذب به دلیل بار سطحی منفی در محیط خنثی می تواند عملکرد مناسبی برای جذب سطحی رنگینه کاتیونی متیلن بلو داشته باشد. مطالعات سینتیکی صورت گرفته نشان دهنده پیروی سیستم جذبی از مدل شبه مرتبه دوم بود. همچنین مطالعه انجام گرفته در خصوص اثر دما نشان دهنده افزایش راندمان جذب رنگ با افزایش دما بود که این خود دلیل بر گرماگیر بودن فرایند است. در مطالعات جذبی صورت گرفته در سیستم ستونی ملاحظه شد که ۰/۵g از جاذب پودر هسته ازگیل با ارتفاع بستر ۱ سانتی متر قادر است بیش از ۵۰ mL با سرعت عبور 5 mL min^{-1} از محلول آلوده به رنگینه متیلن بلو با غلظت 50 mg L^{-1} را پالایش کند.

۵- مراجع

- [1] A. Pal, Y. He, M. Jekel, M. Reinhard, K. Y. H. Gin, *Environment International*. **71** (2014) 46.
- [2] B. Heibati, S. Rodriguez-Couto, M.A. Al-Ghouti, M. Asif, I. Tyagi, S. Agarwal, V.K. Gupta, *J. Mol. Liq.* **208** (2015) 99.
- [3] A. Mittal, J. Mittal, A. Malviya, D. Kaur, V.K. Gupta, *J. Colloid Interface Sci.* **343** (2010) 463.
- [4] M. M. Rahman, N. Akter, M. R. Karim, N. Ahmad, M. M. Rahman, I. A. Siddiquey, N. M. Bahadur, M. A. Hasnat, *J. Environ. Chem. Eng.* **2(1)** (2014) 76.
- [5] M. Idrissi, Y. Miyah, M. Chaouch, A. El Ouali, S. Lairini, V. Nenov, F. Zerrouq, *J. Mater. Environ. Sci.* **5 (S1)** (2014) 2309.
- [6] A. Duta, M. Visa, *J. Photochem. Photobiol., A.* **306** (2015) 21.
- [7] V.K. Gupta and Suhas, *J. Environ. Manage.* **90** (2009) 2313.
- [8] Y. Miyah, A. Lahrichi, M. Idrissi, S. Boujraf, H. Taouda, F. Zerrouq, *J. Assoc. Arab Univ. Basic Appl. Sci.* **23** (2017) 20.
- [9] Y. Miyan, A. Iahrichi, M. Idrissi, A. Khalil, F. Zerrouq, *Surf. Interfaces.* **11** (2018) 74.
- [10] C. A. Demarchi, M. Campos, C. A. Rodrigues, *J. Environ. Chem. Eng.* **1(4)** (2013) 1350.
- [11] R. Hasan, C. C. Chong, H. D. Seiabudi, R. Dusoh, A.A. Dalil, *Environ. Technol. Innovation*, **13** (2019) 62.
- [12] A. K. Nayak, A. Pal, *J. Environ. Manage.* **200** (2017) 145.
- [13] S. Zhao, T. Zhou, *Bioresour. Technol.* **219** (2016) 330.
- [14] F. Bouaziz, M. Koubaa, F. Kallel, F. Chaari, D. Driss, R. E. Ghorbel, S. E. Chaabouni, *Ind. Crops Prod.*, **74** (2015) 903.

- [15] M. Gouamid, M. R. Ouahrani, M. B. Bensaci, *Energy Procedia*. **36** (2013) 898.
- [16] K. Amela, M. A. Hassen, D. Kerroum, *Energy Procedia*. **19** (2012) 286.
- [17] L. Mounia, L. Belkhirib, J. C. Bollingerc, A. Bouzazad, A. Assadid, A. Tirrib, F. Dahmounee, K. Madanie, H. Reminie, *Appl. Clay Sci.*, **153** (2018) 38.
- [18] N. Nasuha, B. H. Hameed, A. T. M. Din, *J. Hazard. Mater.* **175** (2010) 126.
- [19] J. Z. Guo, B. Li, L. Liu, K. Lv, *Chemosphere.*, **111**(2014) 225.
- [20] N. P. Cheremisinoff, Handbook of water and wastewater treatment technologies, *Butterworth-Heinemann* (2001).
- [21] Sumanjit, R. Seema, R. K. Mahajan, *Arabian J. Chem.* **9** (2016) S1464.
- [22] A. K. Kushwaha, N. Gupta, M. C. Chattopadhyaya, *J. Saudi Chem. Soc.* **18** (3) (2014) 200.
- [23] R. Gong, M. Li, C. Yang, Y. Sun, J. Chen, *J. Hazard. Mater.* **121** (13) (2005) 247.
- [24] V. Singh, S. Pandey, S. K. Singh, R. Sanghi, *Sep. Purif. Technol.* **67** (3) (2009) 251.
- [25] Y. Liu, Y. Zheng, A. Wang, *Journal Of environmental Sciences.* **22** (4) (2010) 486.
- [26] G. Guclu, E. Al, S. Emik, T. B. Iyim, S. Ozgumus, M. Ozyurek, *Polym. Bull.* **65** (4) (2010) 333.
- [27] Y. S. Ho, G. Mckay, *Process biochemistry.* **34** (5) (1999) 451.
- [28] M. M. Davila-Jimenez, M. P. Elizalde-Gonzalez, A. A. Pelaez-Cid, *Colloids Surf., A.* **254** (1-3) (2005) 107.
- [29] B. Volesky, Biosorption of Heavy Metals, CRC Press, *Boca raton*, (1990).
- [30] M. Nadeem, A. Mahmood, S. A. Shahid, S. S. Shah, A. M. Khalid, G. Mckay, *J. Hazard. Mater.* **138** (3) (2006) 604.
- [31] S. Schiewer, M. H. Wong, *Environmental science & technology.* **33** (21) (1999) 3821.
- [32] V. Vadivelan, K. V. Kumar, *J. Colloid Interface Sci.* **286** (1) (2005) 90.
- [33] G. Annadurai, R. S. Juang, D. J. Lee, *J. Hazard. Mater.* **92** (3) (2002) 263.
- [34] Y. Bulut, H. Aydin, *Desalination.* **194** (1-3) (2006) 259.
- [35] W. T. Tsai, J. M. Yang, C. W. Lai, Y. H. Cheng, C. C. Lin, C. W. Yeh, *Bioresour. Technol.* **97** (3) (2006) 488.
- [36] F. A. Pavan, A. C. Mazzocato, Y. Gushikem, *Bioresour. Technol.* **99** (8) (2008) 3162.
- [37] B. H. Hameed, R. R. Krishni, S. A. Sata, *J. Hazard. Mater.* **162** (1) (2009) 305.
- [38] A. Reza, M. Amir, R. Esmaeal, K. Hossein, *J. Of Applied Chemistry*, **46** (1397) 219, in Persian.
- [39] P. Nigam, G. Armour, I. M. Banat, D. Singh, R. Marchant, *Bioresour. Technol.* **72** (3) (2000) 219.
- [40] S. Rani, R. K. Mahajan, *Arabian J. Chem.* **9** (2016) S1464.