

بررسی بازدهی جذب متیلن بلو بر روی لوفاسیلندریکای ایرانی: تاثیر دما و pH

عاطفه بهارلویی^۱، الهام جلیل نژاد^{۱*}، محمد سیروس آذر^۱

^۱ ارومیه، دانشگاه صنعتی ارومیه، دانشکده مهندسی شیمی

تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۵/۳۰

تاریخ تصحیح: ۹۵/۰۵/۱۱

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۳/۲۱

چکیده

فاضلاب‌های صنعتی حاوی رنگ‌های سنتزی، از عوامل مهم آلاینده محیط‌زیست می‌باشد. فرآیند جذب سطحی با جاذب‌های زیستی به دلیل ارزانی، دسترسی زیاد و نداشتن خطرات زیست‌محیطی گزینه خوبی برای حذف رنگ از پساب می‌باشد. هدف از این تحقیق، بررسی جذب سطحی رنگ کاتیونی متیلن‌بلو با جاذب طبیعی لوفای سیلندریکای ایرانی در سیستم ناپیوسته می‌باشد. متغیرهای زمان تماس، pH و دما به‌عنوان پارامترهای عملکردی مؤثر در حذف رنگ متیلن بلو با لوفای ایرانی در شرایط ثابت ۲۵ mg/L غلظت اولیه رنگ و ۰/۵ g از جاذب مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت، نتایج توسط ۴ مدل سینتیکی و پارامترهای ترمودینامیکی تحلیل گردید. نتایج نشان داد که در مدت‌زمان ۱۰۰ دقیقه فرآیند جذب به تعادل رسید. کمترین جذب در محیط اسیدی بوده و ماکزیمم میزان جذب در ۷-۸ pH به دست آمد که با توجه به تفاوت ناچیز بازدهی جذب در این دو pH و صرفه اقتصادی فرآیند به‌ویژه در مقیاس‌های بزرگ، pH برابر ۷ (بدون نیاز به تنظیم pH) به‌عنوان مقدار بهینه pH تعیین گردید. با افزایش دما کارایی جذب به‌وضوح افزایش یافت. نتایج حاصل از مطالعات سینتیکی نشان داد که فرآیند جذب از مدل سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند. مقادیر به‌دست‌آمده برای پارامترهای ترمودینامیکی، جذب متیلن‌بلو بر سطح لوفای واکنشی خودبه‌خودی، گرماگیر و فیزیکی معرفی می‌کند. طبق نتایج حاصل از این مطالعه، استفاده از لوفای ایرانی بدون نیاز به پیش‌تیمار به‌عنوان یک جاذب طبیعی باارزانه بالا، ارزان‌قیمت و دوستدار محیط‌زیست جهت حذف رنگ متیلن‌بلو، پیشنهاد می‌شود.

واژگان کلیدی: متیلن بلو، لوفای ایرانی، جذب زیستی، pH، دما، مدل‌های سینتیکی، پارامترهای ترمودینامیکی

۱- مقدمه

در راستای افزایش سریع جمعیت و به دنبال آن توسعه‌ی کارخانجات، حفاظت محیط‌زیست از آلودگی‌هایی که به‌وسیله صنایع و فناوری‌های مدرن ایجاد می‌شود یکی از دغدغه‌های اصلی به دلیل به خطر انداختن سلامت و بهداشت عمومی جامعه است [۲۱]. در این بین تخلیه‌ی پساب‌های حاوی مواد رنگی از عمده‌ترین مشکلات در رابطه با آلاینده‌های زیست‌محیطی می‌باشد. تقریباً ۲ درصد رنگ‌ها در حین تولید و سنتز در صنایع رنگ‌سازی و ۲۰ درصد نیز در حین کاربرد رنگ برای صنایع مختلفی مثل چرم‌سازی و دباغی، نساجی، آرایشی و بهداشتی، مواد غذایی، چاپ و پلاستیک به علت عدم جذب کامل و ناموفق بودن فرآیند رنگ‌رزی در پساب خروجی این صنایع باقی‌مانده و نهایتاً وارد فاضلاب می‌شوند [۳۴]. تخلیه این مواد در این

مقیاس در محیط‌های آبی، علاوه بر سمیت و تأثیرات جهش‌زایی و ایجاد سرطان، به دلیل رنگی بودن حتی در غلظت پایین از نفوذ آفتاب در عمق آب کاسته، باعث کاهش فعالیت‌های نوری اکوسیستم، پایین آمدن اکسیژن محلول در آب و افزایش دما می‌گردد [۵]. متیلن بلو از پرکاربردترین و رایج‌ترین رنگ‌های صنعتی محلول در آب می‌باشد که به دلیل ارزان قیمت بودن، درخشندگی و شدت بالا همواره در صنایع نساجی، رنگرزی پارچه، کتان و الیاف مورد استفاده قرار می‌گیرد. متیلن بلو یک رنگ سمی است که مواجه شدن با این رنگ خطرات متعددی بر سلامت انسان دارد از جمله: حالت تهوع، بیماری‌های چشمی، افزایش ضربان قلب و التهاب معده [۷ و ۶]. از بین بردن آلودگی ناشی از این رنگ از درون پساب قبل از تخلیه به آب‌های سطحی برای سلامت انسان و حفاظت محیط‌زیست امری ضروری است [۸]. به علت پیچیدگی و گوناگونی رنگ‌های مورد استفاده در رنگرزی، یافتن روشی که قادر به حذف کامل انواع مواد رنگزا باشد بسیار مشکل می‌باشد [۹]. عموماً روش‌هایی که بر ای تصفیه پساب‌های رنگی استفاده می‌شوند شامل فرآیند اکسیداسیون پیشرفته، روش‌های بیولوژیکی، الکترولیز، فیلتراسیون، جذب سطحی و استفاده از فوتوکاتالیست‌ها می‌باشد که در این بین فرآیند جذب سطحی به‌عنوان مناسب‌ترین روش در حذف رنگ‌های سنتزی و بهبود کیفیت فاضلاب صنایع به‌منظور استفاده‌ی مجدد به لحاظ هزینه‌ی کم، طراحی آسان، سهولت در امر بهره‌برداری و عدم حساسیت نسبت به مواد سمی شناخته‌شده است [۱۰ و ۱۱]. در میان جذب‌های استفاده‌شده در فرآیند جذب سطحی، کربن فعال به دلیل داشتن سطح ویژه بالا بیشترین و بهترین راندمان را در جذب رنگ دارد؛ اما به دلیل هزینه‌های بسیار بالا در تهیه و احیای این جاذب استفاده از آن در مقیاس صنعتی مقرون‌به‌صرفه نیست [۱۲ و ۱۳]؛ از این‌رو در سال‌های اخیر تلاش‌های بسیاری در جهت جایگزین کردن جاذب‌های کم‌هزینه و همچنین کارآمدتر انجام شده است [۱۴]. در این راستا استفاده از جاذب‌های طبیعی مانند برگ صنوبر [۱۵] خاکاره چوب [۱۶] پوست سیر [۱۷] هسته‌ی خرما [۱۸] گیاه ابری نقره ای [۱۹] برای جذب رنگ مورد مطالعه قرار گرفته است. بیشتر این جاذب‌ها مواد لیگنوسولوزی هستند که به دلیل دسترسی فراوان به آن‌ها، ارزان بودن، قابلیت تولید هر ساله و زیست‌تخریب‌پذیر بودن برای جذب رنگ‌های مختلف از پساب‌های صنعتی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۹-۱۵]. لופا سیلندریکا از خانواده‌ی کدوتنبل‌هاست که به‌عنوان گیاهی خودرو در مناطق گرمسیری، معتدل و مرطوب مانند کشورهای آسیایی چین، هند، ژاپن، آمریکای مرکزی و جنوبی و در کشور خودمان در مناطق شمالی به‌وفور یافت می‌شود [۲۰ و ۲۱]. جدول ۱، ترکیبات شیمیایی تشکیل‌دهنده‌ی این گیاه را به‌عنوان یک ماده‌ی لیگنوسولوزی نشان می‌دهد [۲۰]. همچنین اسفنج این گیاه با داشتن ساختار عروقی لیفی و ضریب بالای تخلخل (۷۵-۸۴) و تراکم پایین (۰/۱۳- ۰/۳۹ گرم بر سانتی‌متر مکعب) می‌تواند گزینه‌ی مناسبی به‌عنوان جاذب زیستی در حذف رنگ از پساب باشد [۲۲]. در مطالعات اخیر از اسفنج لופا به‌عنوان پایه در بستر راکتورهای زیستی [۲۳]، در کامپوزیت‌های پلیمری [۲۴] و حذف فلزات سنگین از محلول [۲۵] استفاده شده است. از جمله مهم‌ترین و تأثیرگذارترین پارامترها در فرایند جذب، pH، دما و

زمان تماس می‌باشد که کوچک‌ترین تغییر در آن‌ها، بالاترین تغییر در راندمان جذب را به دنبال خواهد داشت [۸]. در این تحقیق با معرفی جاذب طبیعی لوفاسیلندریکای ایرانی، کارایی و قابلیت این جاذب برای حذف رنگ متیلن بلو به‌عنوان آلاینده بررسی شده و اثر سه پارامتر عملیاتی مهم زمان تماس، pH و دما و به دنبال آن بررسی پارامترهای سینتیکی و ترمودینامیکی مربوط به این فرآیند مورد ارزیابی قرار گرفته است.

جدول ۱. اجزای تشکیل‌دهنده‌ی گیاه لوفاسیلندریکا

کربوهیدرات	خاکستر	فیبر	لیپید	پروتئین
۳۷/۸۱٪	۱/۰۴٪	۵۵/۷۸٪	۱/۰۸٪	۴/۲٪
سلولوز	همی سلولوز	لیگنین		
۶۰٪	۳۰٪	۱۰٪		

۲- مواد و تجهیزات

۲-۱- تجهیزات: تجهیزات مورد استفاده در این تحقیق عبارتند از: اندازه‌گیری تغییرات غلظت توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل (SP-3000 DB -OPTIMA INC)، تنظیم pH با pH متر مدل (Behineh SAT-2100)، همزن مکانیکی مدل (Kuhner, Switzerland) جهت اختلاط و ایجاد تماس مناسب بین جاذب و محلول رنگ.

۲-۲- مواد موردنیاز: اسفنج لوفاسیلندریکا به‌عنوان جاذب طبیعی از فروشگاه محلی در مازندران خریداری شد. رنگزای متیلن‌بلو کار رفته به‌عنوان آلاینده و همچنین اسید هیدروکلریک (HCl) و سدیم هیدروکسید (NaOH) مورد استفاده برای تنظیم pH از نمایندگی شرکت مرک آلمان تهیه شد. ساختار شیمیایی و خصوصیات این رنگزا در جدول ۲ آورده شده است.

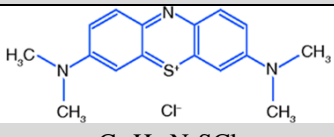
۳- روش کار:

۳-۱- آماده‌سازی جاذب: اسفنج لوفاسیلندریکا پس از خریداری به قطعات کوچک‌تر تبدیل شده و به‌منظور حذف آلودگی‌های سطحی به مدت ۲۴ ساعت درون آب مقطر قرار داده و در این مدت ۲ بار آب آن تعویض شد. سپس به مدت ۱۵-۱۰ دقیقه درون آب جوش قرار گرفته و در نهایت به مدت ۵ ساعت درون آن در دمای ۶۰°C خشک گردید. بعد از خشک شدن به قطعات ۰/۵ گرمی برش داده شده و برای استفاده‌های بعدی درون دسیکاتور قرار گرفت.

۳-۲- آماده‌سازی نمونه محلول رنگ: محلول استوک رنگ متیلن‌بلو با غلظت ۵۰۰ mg/L با استفاده از حل کردن ۰/۵ گرم از پودر رنگ متیلن‌بلو با آب مقطر در حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر تهیه گردید. سپس محلول‌های استاندارد جهت انجام آزمایش

با رقیق‌سازی از محلول استوک تهیه گردید. جهت تنظیم pH محلول‌ها از اسید هیدروکلریک و سدیم هیدروکسید ۱ مولار استفاده شد.

جدول ۲. برخی از ویژگی‌های رنگزای متیلن بلو

Methylene blue	نام علمی
	ساختار شیمیایی
$C_{16}H_{18}N_3SCl$	فرمول شیمیایی
۳۱۹/۸۵ گرم بر مول	وزن مولکولی
3,7-bis(dimethylamino)phenothiazin e-5-ium-chloride	نام‌گذاری آیوپاک
آبی	رنگ
کاتیونی	نوع رنگ
۶۶۸ نانومتر	طول موج حداکثر جذب (λ_{max})
MB	علامت اختصاری

۳-۳- آزمایشات جذب: آزمایشات جذب به صورت ناپیوسته در مقیاس آزمایشگاهی درون ارلن‌های ۲۵۰ میلی‌لیتری انجام گردید. بدین صورت که ابتدا غلظت‌های ۲۵ mg/L از محلول متیلن بلو درون ۶ ارلن که به ترتیب در pHهای (۲،۴،۶،۷،۸،۱۰) تنظیم شده بودند، تهیه و ارلن‌ها در همزن مکانیکی با سرعت ۱۵۰ rpm تحت دمای ۲۰°C آزمایشگاه قرار گرفتند. قطعات ۰/۵ گرمی لופا درون هر ارلن اضافه شده و در مدت‌زمان‌های معینی از محلول‌ها تا رسیدن به نقطه‌ی تعادل، نمونه‌برداری می‌شد. در مرحله‌ی بعد پس از یافتن زمان تعادل و pH بهینه، به منظور یافتن اثر دما بر فرآیند جذب، سه محدوده‌ی دمایی (۲۰،۳۰،۴۰) درجه‌ی سانتی‌گراد با استفاده از حمام آب گرم در غلظت ثابت ۲۵ mg/L و pH بهینه تا رسیدن به زمان تعادل به دست آمده، مورد بررسی قرار گرفت. به منظور سنجش ضریب جذب رنگ با دستگاه اسپکتروفوتومتر، مقدار جذب تمامی نمونه‌ها در ۶۶۸ = λ_{max} به دست آمد و با منحنی استاندارد تطبیق داده شد. ظرفیت جذب رنگ q_t (mg/g) و درصد حذف رنگ R(%) توسط جاذب در هر لحظه به ترتیب با استفاده از رابطه‌های ۱ و ۲ محاسبه گردید.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{M} \quad (1)$$

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

که در آن C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه و غلظت در لحظه t متیلن بلو در محلول (mg/L)، V حجم محلول (L)، و M جرم جاذب مورد استفاده (g) می باشد.

۳-۴- مطالعات سینتیکی جذب: برای درک بهتر فرایند جذب سطحی، مطالعه سینتیکی فرآیند حذف لازم می باشد. بررسی سینتیک جذب نشان دهندهی راندمان جذب است و جذب مادهی جذب شونده بر روی جاذب ممکن است شامل یک یا چندین مرحله از جمله انتشار فیلمی، انتشار درون ذره ای، انتشار سطحی و جذب در سطح منافذ یا ترکیبی از چند مرحله باشد [۲۶] که کمک فراوانی برای انتخاب شرایط ایده آل در فرآیند ناپیوسته می باشد. در این تحقیق از ۴ مدل سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبهی دوم، نفوذ درون ذره ای و مدل Elovich استفاده شده است. برای انجام مطالعات سینتیکی، میزان جذب رنگ در واحد جرم جاذب در زمان تعادل (q_e) از رابطه ی ۳ محاسبه می شود:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (۳)$$

که در آن C_e غلظت تعادلی رنگ در زمان تعادل و بقیه ی پارامترها مانند معادله ی ۱ تعریف می شوند. در صورتی که نفوذ در لایه ی مرزی عامل کنترل کننده ی جذب باشد، واکنش جذب از سینتیک شبه مرتبه ی اول که فرم خطی آن به صورت معادله ی ۴ بیان می شود، تبعیت می کند [۲۷].

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (۴)$$

در معادله ی ۴ از رسم نمودار $\ln(q_e - q_t)$ در برابر t مقادیر k_1 و q_e به ترتیب از شیب و عرض از مبدأ نمودار به دست می آیند. سینتیک شبه مرتبه ی دوم به صورت خطی شده از معادله ی ۵ به دست می آید که در این سینتیک فرض می شود که جذب شیمیایی کنترل کننده ی سرعت است و سرعت اشغال سایت های جذب، متناسب با مجذور تعداد سایت های اشغال نشده است

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e} \right) t \quad (۵) \quad [۲۸]$$

در این معادله از رسم t/q_t بر حسب t به ترتیب مقادیر q_e و K_2 از شیب و عرض از مبدأ نمودار به دست می آیند که با استفاده از پارامتر K_2 در معادله ی ۶ می توان سرعت اولیه جذب ($h_{0,2}$) را در این واکنش محاسبه کرد.

$$h_{0,2} = K_2 q_e^2 \quad (6)$$

همچنین نیمه-زمان جذب ($t_{1/2}$) در معادله‌ی ۷ به‌عنوان زمان موردنیاز جذب برای رسیدن به نصف مقدار جذب تعادلی به‌صورت زیر تعریف می‌شود که این زمان اغلب برای اندازه‌گیری سرعت جذب استفاده می‌شود [۲۹].

$$t_{1/2} = \frac{1}{K_2 q_e} \quad (7)$$

سومین سینتیک جذب بررسی‌شده، مدل نفوذ درون‌ذره‌ای بر اساس معادله‌ی ۸ می‌باشد که در آن مراحل مختلف جذب از جمله انتقال مولکول‌های ماده حل‌شده از فاز محلول به سطح ذرات جاذب و سپس انتقال این مولکول‌ها به داخل حفرات سطح جامد می‌باشد. بر این اساس وبر و موریس [۳۰] برای اغلب فرآیندهای جذب، مقدار جذب را به جای زمان t ، تقریباً با $t^{1/2}$ متناسب دانستند.

$$q_t = K_{id} t^{1/2} + c \quad (8)$$

از رسم q_t برحسب $t^{1/2}$ می‌توان ثابت سرعت واکنش مدل نفوذ درون‌ذره‌ای (K_{id}) را از شیب خط نمودار برحسب (mg/g) $\min^{1/2}$ محاسبه کرد.

آخرین سینتیک موردبررسی مدل Elovich می‌باشد که این مدل ابتدا برای جذب شیمیایی گاز بر روی فاز جامد مطرح شد اما بعدازآن به‌صورت کاربردی برای جذب مواد از درون فاز محلول استفاده شد [۳۱]. این مدل بر اساس معادله‌ی ۹ تعریف می‌شود.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (9)$$

که در این معادله β مقدار پوشش سطح (g/mg) و α سرعت اولیه‌ی جذب ($mg/g \min$) می‌باشد. با رسم q_t بر حسب $\ln t$ ، مقادیر β و α را می‌توان از شیب و عرض از مبدأ نمودار محاسبه کرد.

به منظور تعیین بهترین مدل های سینتیکی و تطبیق این مدل ها با نتایج به دست آمده از مطالعات آزمایشگاهی، توجه به مقدار ضریب همبستگی (R^2) و حداقل مربعات خطا (SEE) که به ترتیب از معادله ی خطی مدل رسم شده و معادله ی ۱۰ قابل محاسبه می باشند، ارزیابی می گردد. بدین صورت که بالاترین مقدار R^2 و کمترین مقدار SEE آن بهترین مدل سینتیکی را بازگو می کند [۸].

$$SEE = \sqrt{\frac{\sum (q_{e,exp} - q_{e,cal})^2}{N}} \quad (10)$$

که در آن N تعداد نقاط مورد آزمایش می باشد.

۳-۵- مطالعات ترمودینامیکی

۳-۵-۱- E_a انرژی فعال سازی جذب زیستی

پارامتر E_a تحت عنوان انرژی فعال سازی جذب، حداقل انرژی لازم برای شروع واکنش می باشد. این پارامتر برای جذب با استفاده از K_2 ، ثابت سرعت شبه مرتبه ی دوم طبق رابطه ی آرنیوس به صورت معادله ۱۱ بیان می شود:

$$\ln K_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (11)$$

که در آن A فاکتور آرنیوس، R ثابت جهانی گازها (8.314 J/mol K) و T دمای محلول برحسب کلوین معرفی می شوند [۳۲]. از رسم $\ln K_2$ در مقابل $1/T$ پارامتر E_a از شیب نمودار محاسبه می شود. با استفاده از این پارامتر اطلاعاتی در مورد ماهیت فرآیند از نوع فیزیکی یا شیمیایی بودن جذب به دست می آید.

۳-۵-۲- پارامترهای ترمودینامیکی

تعیین پارامترهای ترمودینامیکی در تمامی مکانیسم های جذب، به منظور بررسی مطلوب بودن فرآیند جذب، ضروری می باشد. با فرض مقدار واحد بودن ضرایب فعالیت در غلظت های پایین (مفهوم قانون هنری) پارامترهای ترمودینامیکی مورد نیاز در جذب مانند تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG°)، تغییرات آنتالپی (ΔH°) و تغییرات آنتروپی (ΔS°) مرتبط با ثابت های تعادلی جذب طبق روابط (۱۴-۱۲) محاسبه می شود [۳۳]:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (12)$$

$$\ln(K_d) = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT} \quad (13)$$

$$K_d = \frac{C_{ad}}{C_e} \quad (14)$$

که در آن C_{ad} (mg/L) غلظت تعادلی متیلن بلو جذب شده از محلول بر سطح جاذب و C_e (mg/L) غلظت تعادلی متیلن بلو باقی مانده در محلول می باشد. با رسم نمودار $\ln(k_d)$ بر حسب $1/T$ از شیب و عرض از مبدأ نمودار به ترتیب مقادیر ΔH° و ΔS° تعیین می شود، به دنبال آن مقادیر ΔG° از معادله (12) برای دماهای مختلف به دست می آید.

۴- نتایج

۴-۱- زمان تعادل

یافتن زمان تعادل بهینه در جذب متیلن بلو بر سطح لופا سیلندریکای ایرانی در pH های مختلف با ثابت نگه داشتن شرایط دمایی، غلظت و مقدار جاذب به ترتیب در (25، 20، 15 میلی گرم در لیتر و 0/5 گرم از جاذب) در شکل ۱-الف نشان داده شده است. با بررسی این نمودار در مراحل اولیه (20 دقیقه اول)، کاهش غلظت محلول و عمل جذب سریع می باشد. به تدریج با افزایش زمان عمل جذب آهسته تر اتفاق می افتد و به حالت تعادل نزدیک می شود. در pH برابر 2 در زمان 100 دقیقه به بعد پدیده واجذب رنگ رخ داد و همچنین در دیگر pH ها در زمان تقریبی 100 دقیقه حالت تعادل ایجاد شده و زمان 100 دقیقه را به عنوان زمان تعادل انتخاب و برای ادامه آزمایش ها مورداستفاده قرار گرفت.

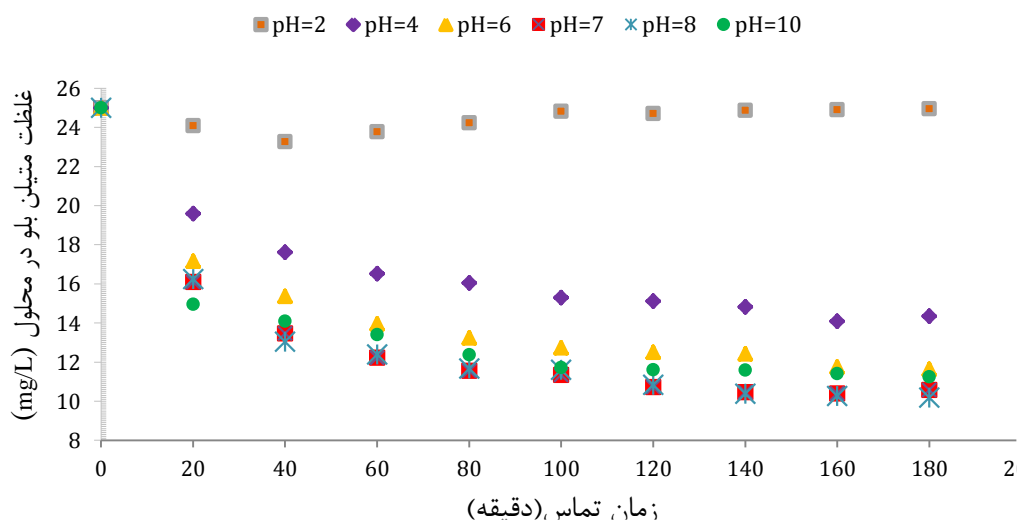
۴-۲- تأثیر pH اولیه محلول

در شکل ۱-ب تأثیر pH بر ظرفیت جذب و درصد حذف رنگزا در pH های مختلف (2، 4، 6، 7، 8، 10) و زمان تعادل 100 دقیقه نشان داده شده است. در این نمودار مشاهده می شود که با افزایش pH از 2 تا 7، درصد حذف رنگ به صورت چشمگیری از حدود 1٪ به 54٪ افزایش می یابد و از محدوده ی pH بین 7 تا 10 با کاهش کمتر از 1 درصدی مواجه هستیم که قابل چشم پوشی می باشد. همچنین مشاهده می شود که کمترین ظرفیت جذب متیلن بلو توسط لופا در محیط اسیدی رخ به دست می آید. از آنجایی که pH محلول متیلن بلو در حالت طبیعی در محدوده 7 تا 8 می باشد، با در نظر گرفتن صرفه ی اقتصادی

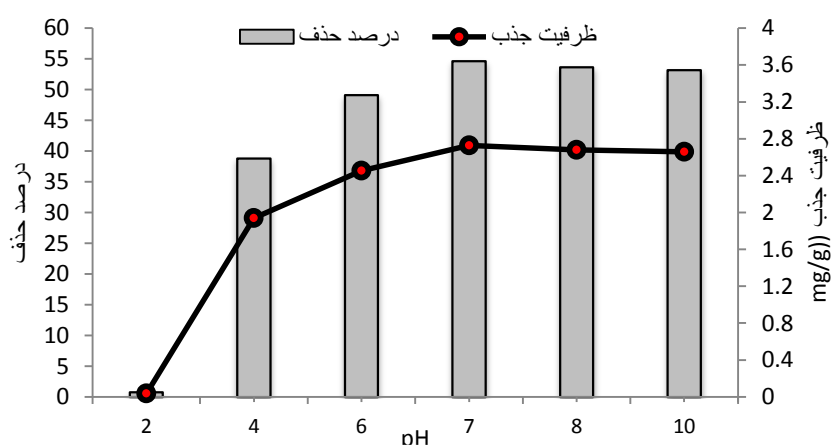
فرایند و جهت جلوگیری از افزایش هزینه اولیه مربوط به افزودن NaOH به‌ویژه در مقیاس صنعتی، pH برابر با ۷ به‌عنوان pH بهینه این فرآیند انتخاب شد.

۴-۳- تأثیر دمای محلول

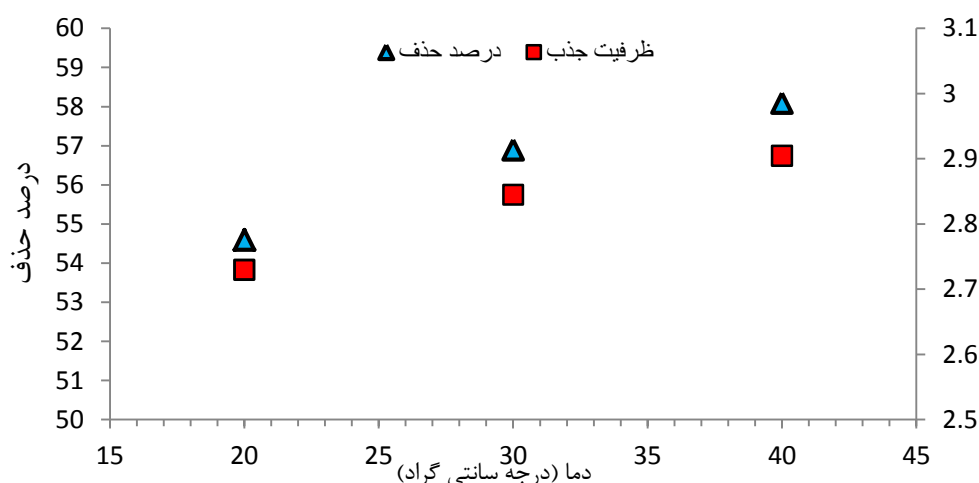
در شکل ۱-ج اثر دماهای ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درجه‌ی سانتی‌گراد در شرایط بهینه‌ی به‌دست‌آمده برای pH برابر با ۷ و زمان تعادلی ۱۰۰ دقیقه تحت شرایط غلظت ثابت ۲۵ میلی‌گرم و ۰/۵ گرم از جاذب در حمام آب گرم بررسی شده است. با توجه به این نمودار با افزایش دما ظرفیت جذب و به دنبال آن راندمان حذف افزایش پیدا کرده است.



الف



ب

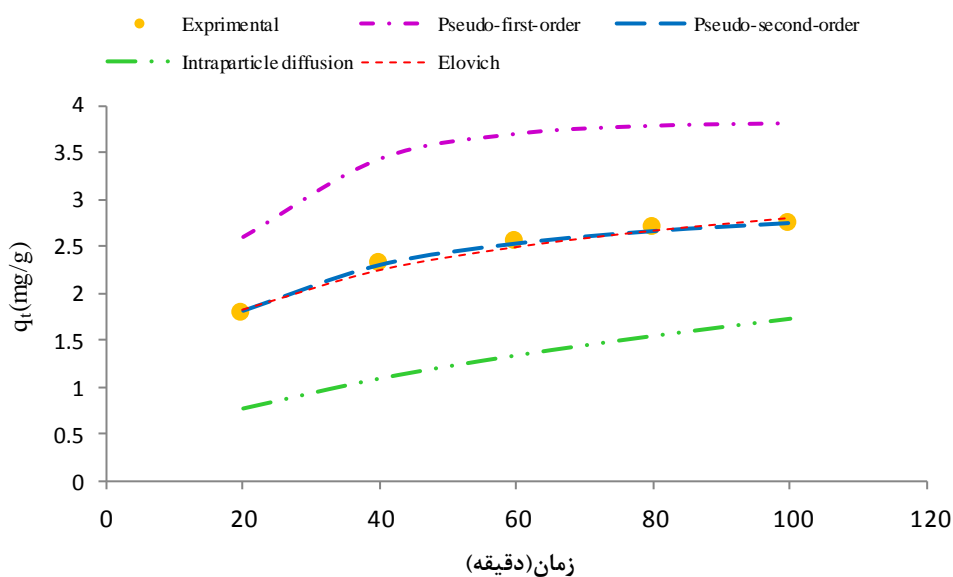


ج

شکل ۱- بررسی تأثیر (الف) زمان تماس در pH های مختلف، (ب) pH محلول در زمان تعادل ۱۰۰ دقیقه، (ج) دما در pH بهینه ۷ و زمان تعادل ۱۰۰ دقیقه، در غلظت ثابت ۲۵ میلی گرم بر لیتر و مقدار جاذب ۰/۵ گرم.

۴-۴- سینتیک جذب

با توجه به معادلات ۴ تا ۹ پارامترهای محاسبه شده مؤثر بر سینتیک جذب در جدول ۳ گردآوری شده است. از طرفی با بهره‌گیری از فرم خطی سینتیک‌های جذب (معادلات ۴، ۵، ۸ و ۹) و استفاده از پارامترهای جدول ۳ در دمای ۲۹۳ K، مقایسه مدل‌های سینتیکی جذب با یافته‌های آزمایشگاهی در شکل ۲ انجام شده است. با توجه به این نمودار و مقایسه مقادیر ضریب همبستگی و حداقل مربعات خطا در جدول ۳، میزان تطبیق تعادل جذب از سینتیک شبه مرتبه دوم بیشتر بوده و همچنین میزان Q_e به دست آمده از معادله سینتیک شبه مرتبه دوم به Q_e تجربی واکنش جذب نزدیک تر است. بنابراین فرآیند جذب از سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت بیشتری می‌کند. در شکل ۳ مدل نفوذ درون ذره‌ای برای ۳ دمای مختلف رسم شده که با توجه به عدم گذر از مبدأ رگرسیون خطی، مقادیر غیر صفر برای عرض از مبدأ (پارامتر C در معادله ۸) به دست آمده است.

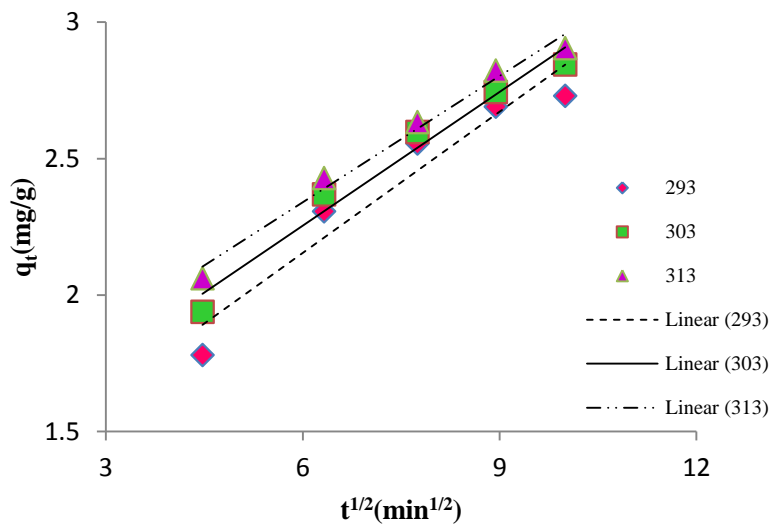


شکل ۲- مقایسه مدل‌های سینتیکی مورد بررسی در حذف رنگ متیلن بلو توسط لوفاف. غلظت ثابت ۰.۲۵ mg/L، مقدار جاذب ۰/۵ گرم، pH=۷ و

دمای ۲۹۳ K.

جدول ۳. پارامترهای سینتیکی جذب سطحی متیلن بلو بر لوفاف سیلندریکا ایرانی

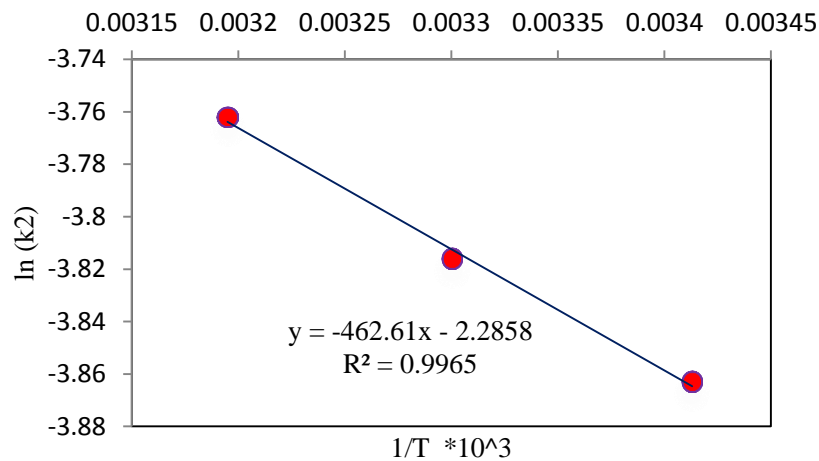
نمونه ذره‌ای				شبه مرتبه اول			q _{e, exp} (mg/g)	دما (°K)		
R ²	C (mg/g)	k _{int} (mg/(g min ^{1/2}))	SSE	R ²	q _e (mg/g)	K ₁ (1/min)				
۰/۹۲۵	۱/۱۱۹	۰/۱۷۲	۰/۴۹۳	۰/۹۸۲	۳/۸۳۳	۰/۰۵۷	۲/۷۲۹	۲۹۳		
۰/۹۷۰	۱/۲۷۶	۰/۱۶۳	۰/۴۳۹	۰/۹۰۸	۳/۸۲۷	۰/۰۴۵	۲/۸۴۴	۳۰۳		
۰/۹۸۳	۱/۴۱۴	۰/۱۵۴	۰/۳۷۹	۰/۹۱۴	۳/۷۵۲	۰/۰۵۳	۲/۹۰۴	۳۱۳		
Elovich				شبه مرتبه دوم			q _{e, exp} (mg/g)	دما (°K)		
R ²	β (g/mg)	α (mg/g min)	SSE	t _{1/2} (min)	h _{0,2} (mg/g min)	R ²			q _e (mg/g)	K ₂ (g/mg min)
۰/۹۷۴	۱/۶۴۹	۰/۶۲۳	۰/۱۹۴	۱۵/۰۵۰	۰/۲۱۰	۰/۹۹۴	۳/۱۶۴	۰/۰۲۱	۲/۷۲۹	۲۹۳
۰/۹۹۷	۱/۷۶۵	۰/۸۹۴	۰/۱۷۱	۱۴/۰۸۱	۰/۲۲۹	۰/۹۹۷	۳/۲۲۸	۰/۰۲۲	۲/۸۴۴	۳۰۳
۰/۹۹۸	۱/۸۸۰	۱/۲۸۳	۰/۱۳۵	۱۳/۳۳۶	۲/۳۶۹	۰/۹۹۸	۳/۲۶۰	۰/۰۲۳	۲/۹۰۴	۳۱۳



شکل ۳- مدل نفوذ درون ذره‌ای در ۳ دمای مختلف

۴-۵- یافته‌های ترمودینامیکی

مقادیر محاسبه‌شده‌ی پارامترهای ترمودینامیکی در جدول ۴ نشان داده‌شده است. همچنین منحنی مرتبط با معادله ۱۱ به همراه معادله خط در شکل ۴ آورده شده است.



شکل ۴- رسم $\ln(k_2)$ در برابر $1/T$ به منظور تخمین انرژی فعال‌سازی

جدول ۴. پارامترهای ترمودینامیکی حاصل از جذب سطحی متیلن بلو توسط لوفاف سیلندریکای ایرانی

Ea (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)			ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/molK)
	۲۹۳ K	۳۰۳ K	۳۱۳ K		
۳/۴۷	-۰/۴۶۴	-۰/۶۶۶	-۰/۸۶۷	۵/۴۴	۲۰/۱۵۳

۵- بحث

۵-۱- یافتن زمان تعادل

نتایج حاصل از یافتن زمان تعادل جهت حذف متیلن بلو از محلول توسط جاذب زیستی لوفان نشان داد که در ۲۰ دقیقه‌ی ابتدایی کاهش غلظت رنگزا و به دنبال آن فرآیند جذب با شیب نسبتاً تندی اتفاق می‌افتد، این امر به دلیل وجود سایت‌های فعال بسیار و اشباع نشده در سطوح خارجی جاذب در ابتدای فرایند جذب می‌باشد. در ادامه از زمان ۲۰ تا ۱۰۰ دقیقه مقدار جذب با شیب کمتری رخ می‌دهد که در این حالت به دلیل اشغال مکان‌های فعال در دسترس سطح جاذب، مولکول‌های متیلن بلو مجبور به نفوذ و انتشار درون خلل و فرج جاذب هستند که این امر به کندی انجام می‌گیرد. بعد از زمان ۱۰۰ دقیقه اشغال مکان‌های سطحی خالی باقی‌مانده بر سطح لوفان مشکل است زیرا بین مولکول‌های متیلن بلوی جذب شده بر سطح جاذب و مولکول‌های متیلن بلوی محلول دافعه ایجاد شده و نمی‌تواند مولکول رنگزای بیشتری را جذب کند. در این حالت مقدار رنگزای جذب شده با مقدار رنگزای واجذب شده در حالت تعادل دینامیکی قرار می‌گیرند. به همین دلیل زمان ۱۰۰ دقیقه به عنوان زمان تعادل انتخاب گردید زیرا بعد از آن زمان عملاً جذبی صورت نمی‌گیرد [۳۴،۳۵].

۵-۲- تأثیر pH

pH یک فاکتور بسیار مهم در جذب سطحی به‌ویژه جذب سطحی رنگ می‌باشد و ظرفیت جذب سطحی را در کل فرآیند تحت تأثیر قرار می‌دهد. این حساسیت ناشی از تغییر میزان یونیزاسیون گروه‌های عاملی موجود در جایگاه‌های جذب و در نتیجه تغییر بار سطح جاذب و همچنین میزان یونیزاسیون مواد موجود در محلول می‌باشد. نتایج حاصل از آزمایش نشان داد که افزایش pH، باعث افزایش قابل توجه در ظرفیت جذب جاذب و به دنبال آن راندمان حذف رنگ از ۱٪ به مقادیر بیش از ۵۰٪ در محیط قلیایی می‌شود. با توجه به ترکیبات شیمیایی تشکیل‌دهنده لوفان (جدول ۱)، به عنوان یک گیاه لیگنوسولوزی، سطح سلولز این جاذب طبیعی در اثر تماس با آب تولید بار منفی می‌کند (سلولوز منفی). از طرفی متیلن بلو جزو رنگ‌های کاتیونی است که در حلقه‌ی آروماتیک خود حامل بار مثبت می‌باشد (جدول ۱) و در اثر حلالیت در آب تولید کاتیون‌های رنگی می‌کند. با کاهش pH و اسیدی کردن محیط، میزان H^+ در محیط افزایش یافته و باعث می‌شود سایت‌های منفی روی سطح جاذب را تحت پوشش خود درآورد. بدین ترتیب سطح را پروتونه کرده و دافعه الکترواستاتیکی بین رنگزای کاتیونی متیلن بلو و سطح جاذب لوفان به وجود می‌آید. به همین دلیل در pHهای اسیدی پدیده واجذب رخ داد که این اتفاق خود کمکی برای احیای جاذب در محیط‌های اسیدی توسط واجذب رنگ می‌باشد. از طرفی در محیط قلیایی، افزایش عامل OH^- در محلول سایت‌های فعال منفی بر سطح جاذب را افزایش داده و برهمکنش الکترواستاتیکی بین رنگ و سطح جاذب اتفاق می‌افتد و میزان جذب را

افزایش می‌دهد. با توجه به شکل ۱-ب درصد حذف رنگ در pH های ۷ تا ۱۰ دارای اختلاف ناچیزی است که با توجه به دید اقتصادی در مصرف NaOH، مقدار ۷ pH به‌عنوان pH بهینه انتخاب گردید. در مطالعه‌ای که Pavan و همکاران (۲۰۰۸) برای حذف رنگ متیلن بلو با استفاده از ضایعات میوه گل‌ساعتی زرد انجام دادند، بهینه pH در محدوده‌ی ۲ تا ۱۲ را مقدار ۷ مشابه با کار حاضر گزارش کردند [۳۶]. در مطالعه‌ی دیگر که توسط Sen و همکاران (۲۰۱۲) با استفاده از میوه‌ی کاج برای حذف رنگ متیلن بلو انجام گرفت، افزایش pH از ۳ تا ۷ باعث افزایش بازدهی جذب از ۶۳٪ به ۹۴٪ گردید [۳۷]. درحالی‌که در پژوهش پیشین این محققان اثر منفی افزایش pH (کاهش میزان جذب) در حذف رنگ کنگو قرمز با همین جاذب به دست آمد [۳۸]. لذا تأثیر فاکتور pH با توجه به نوع عامل رنگزا و جاذب مورد استفاده می‌تواند متفاوت باشد. با توجه به این نتایج و دیگر مطالعات در زمینه‌ی حذف رنگ با جاذب‌های طبیعی می‌توان دریافت که pH بیشترین تأثیر در بازدهی حذف رنگ را دارد و با ایجاد تغییرات جزئی در pH می‌توان به تغییرات چشمگیری در ظرفیت جاذب و راندمان جذب دست‌یافت.

۵-۳- تأثیر دما

دما به‌عنوان یک عامل مؤثر در تعیین ظرفیت جاذب، از دیگر پارامترهای مهم و تأثیرگذار در فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی جذب می‌باشد [۳۹]. با توجه به اثر مثبت افزایش دما بر مقدار رنگ‌زدایی متیلن بلو از محلول در این مطالعه، می‌توان این واکنش جذب را فرآیندی گرماگیر دانست. افزایش میزان جذب رنگ بر روی لופا با افزایش دما را می‌توان به سه دلیل عمده مربوط دانست: الف) افزایش دما باعث حرکت سریع‌تر مولکول‌ها و به دنبال آن افزایش برخورد مؤثر بین مولکول‌های متیلن بلو و جاذب لופا شده و بدین ترتیب احتمال جذب مولکول‌های رنگ بر روی جاذب افزایش می‌یابد، ب) افزایش دما اثر تورم و افزایش حجم حفره و تخلخل سطح جاذب لופا را در پی داشته و در نتیجه سایت‌های فعال روی سطح جاذب و به ویژه سطوح داخلی و حفرات به‌راحتی در دسترس مولکول‌های ماده‌ی رنگزا قرار گیرند، ج) افزایش دما باعث کاهش ویسکوزیته محلول و در نتیجه تحرک راحت‌تر و بیشتر مولکول‌های درشت متیلن بلو شده و در نتیجه سرعت نفوذ مولکول‌های رنگ بر روی سطح خارجی و داخل خلل و فرج جاذب لופا افزایش می‌یابد. به طور کلی می‌توان اظهار داشت که افزایش میزان جذب با افزایش دما نشانگر این واقعیت است که در فرایند جذب متیلن بلو بر روی جاذب لופا، سینتیک فرایند عامل کنترل‌کننده می‌باشد.

نتایج مشابه با نتایج به دست آمده در این تحقیق، در مطالعات محققان مختلف دیده می‌شود [۱۷،۴۰،۴۱]. در مطالعه‌ی Lin و همکاران (۲۰۱۳) هم نتایج مشابه با کار حاضر به منظور حذف رنگ متیلن بلو با استفاده از شلتوک برنج اصلاح شده مشاهده شده و واکنش گرماگیر بوده است [۴۲]؛ اما در مطالعه‌ای دیگر که توسط Bhatti و همکاران (۲۰۱۳) بر روی حذف رنگ

ایندوسول سیاه با استفاده از پوسته‌ی بادام زمینی انجام شده نتیجه‌ای عکس را با افزایش دما مشاهده کرده و واکنش گرم‌ازا معرفی شده است [۴۳].

۵-۴- سینتیک فرآیند

نتایج مطالعات سینتیک جذب به‌دست‌آمده از این تحقیق نشان می‌دهد که سینتیک فرآیند جذب متیلن‌بلو بر گیاه لوف‌ا سیلندریکا در درجه اول از معادله‌ی شبه‌مرتبه دوم تبعیت می‌کند بنابراین جذب شیمیایی مرحله‌ی محدودکننده‌ی فرایند می‌باشد که جهت ارزیابی سرعت واکنش استفاده از این مدل پیشنهاد می‌شود. بر اساس حاکمیت سینتیک شبه‌مرتبه دو در این فرآیند می‌توان گفت که واکنش جذب متیلن‌بلو بر سطح لوف‌ا سیلندریکای ایرانی در دو مرحله صورت می‌گیرد: مرحله‌ی اول که سریع اتفاق می‌افتد و مرحله‌ی دوم که کندتر بوده و زمان بیشتری در طول فرآیند نیاز دارد [۴۴]. در این معادله، با توجه به نتایج جدول ۳، با افزایش دما، ثابت K_2 افزایش می‌یابد که این پدیده نشانگر تغییر مکانیسم جذب متیلن‌بلو بر سطح لوف‌ا به محض اعمال تغییرات دمایی است و بدین ترتیب با زیاد شدن انرژی جنبشی مولکول‌های MB، رقابت بر سر جانشینی بر روی سایت‌های فعال جاذب بیشتر شده و سرعت جذب بالا می‌رود [۴۵].

در مطالعات مختلف انجام‌شده جهت حذف انواع عامل‌های رنگزا با استفاده از جاذب‌های طبیعی، مشابه کار حاضر، سینتیک شبه مرتبه دوم به‌عنوان سینتیک سازگار بر فرآیندهای جذب سطحی گزارش شده است [۴۶،۴۷،۴۸]. دومین معادله سینتیکی منطبق بر داده‌های کار حاضر معادله‌ی Elovich می‌باشد. این معادله از ادغام معادله سرعت با سینتیک شبه مرتبه‌ی اول و دوم در شرایط مرزی یکسان به‌دست‌آمده است [۴۸]. مهم‌ترین پارامتر به‌دست‌آمده از معادله‌ی الویچ α یا همان نرخ جذب اولیه می‌باشد که به شدت به دما وابسته بوده و جهت توصیف فرایند جذب بر سطح ناهمگن سایت‌های فعال بکار می‌رود [۴۸]. همچنین از این پارامتر در برابر دما برای به دست آوردن انرژی فعال‌سازی در رابطه‌ی آرنیوس استفاده می‌شود [۴۹]. معادله Elovich یکی از مدل‌های سودمند برای توصیف فرآیند جذبی است که در آن نرخ جذب با گذشت زمان با توجه به افزایش پوشش سطح کاهش می‌یابد [۵۰]. پیروی از این معادله‌ی سینتیکی در این فرآیند ناشی از مکانیسم جذب ناهمگن متیلن‌بلو بر سطح لوف‌ا می‌باشد که عمدتاً از الیاف سلولز و لیگنین تشکیل شده است و به این معناست که سطح یکنواختی از لوف‌ا برای جذب متیلن‌بلو در دسترس نبوده و سایت‌های فعال در طول جذب ثابت نیستند [۵۱،۵۲].

با توجه به تطبیق نتایج آزمایشگاهی این تحقیق با معادله‌ی نفوذ درون‌ذره‌ای و به دست آمدن مقادیر غیر صفر برای پارامتر C، می‌توان گفت سرعت فرآیند جذب متیلن‌بلو بر سطح لوف‌ا توسط انتشار ماده‌ی جذب‌شونده به درون ذرات جاذب کنترل نمی‌-

شود بلکه فرایندهای دیگری مانند تشکیل کمپلکس یا تبادل یون میان جاذب و جذب شونده می‌توانند کنترل‌کننده‌ی سرعت باشند [۵۳].

۵-۵- ترمودینامیک فرآیند

با توجه به اینکه نیروهای درگیر در فرآیند جذب فیزیکی ضعیف هستند، مقدار E_a در این فرایندها کمتر از 40 kJ/mol و در فرآیند جذب شیمیایی بیشتر از 40 kJ/mol می‌باشد [۳۲]. با توجه به مقدار E_a برابر با $3/47 \text{ kJ/mol}$ در این فرآیند می‌توان جذب متیلن بلو توسط لופا سیلندریکای ایرانی را جذب فیزیکی معرفی کرد. همچنین با توجه به پارامترهای ترمودینامیکی به دست آمده می‌توان تحلیل کرد که مقدار مثبت برای ΔH° حاکی از گرماگیر بودن فرآیند جذب متیلن بلو بر سطح لופا سیلندریکا می‌باشد که با نتایج قبلی مبنی بر افزایش جذب با افزایش دما کاملاً سازگار است. منفی بودن ΔG° برای هر ۳ دمای مورد آزمایش، تأییدکننده‌ی خود به خودی بودن ماهیت جذب در این فرآیند است. مثبت بودن ΔS° نشان‌دهنده‌ی افزایش بی‌نظمی و افزایش احتمال برخورد بین مولکول‌های متیلن بلو و سطح جاذب در فرآیند جذب کاتیون رنگزا روی لופا می‌باشد. همچنین ΔS° مثبت، نشانگر ایجاد برخی تغییرات ساختاری در سطح مشترک جامد-مایع مربوط به جاذب-محلول می‌باشد بطوری که درجه آزادی فرایند در رابطه‌های جامد و مایع در طول جذب MB بر روی لופا افزایش یافته و میل نفوذی سطح جاذب برای یون‌های کاتیونی MB در محلول‌های آبی انعطاف‌پذیرتر شده و ممکن است برخی از تغییرات ساختاری در جاذب انجام گیرد [۵۰]. همچنین این مقدار مثبت به نفع تبادل یونی بوده و حاکی از پایداری فرایند جذب می‌باشد [۱۴].

۶- نتیجه گیری

این مطالعه باهدف ارزیابی دو پارامتر مهم pH و دما در بهینه‌ی زمان ۱۰۰ دقیقه بر جذب زیستی متیلن بلو با استفاده از گیاه لופا سیلندریکای ایرانی انجام شد. میزان جذب متیلن بلو شدیداً وابسته به pH بود که با افزایش pH از محیط اسیدی به قلیایی با بیش از ۵۰ درصد افزایش بازده جذب مواجه شدیم که باعث شد با توجه به صرفه‌ی اقتصادی pH برابر ۷ به‌عنوان pH بهینه جذب در این فرآیند انتخاب شود. با افزایش دما از ۲۹۳ به ۳۱۳ درجه‌ی کلوین، با روند صعودی بازده و ظرفیت جذب مواجه شدیم. همچنین نتایج بیانگر این مطلب بود که آزمایش با مدل سینتیکی مرتبه دوم مطابقت بهتری دارد و با توجه به پارامترهای ترمودینامیکی فرآیند جذب متیلن بلو بر سطح لופا را گرماگیر، خود به خودی و فیزیکی معرفی کرد؛ بنابراین بر مبنای نتایج حاصل از این مطالعه گیاه لوفای سیلندریکای ایرانی را بدون نیاز به هیچ پیش تیماری به‌عنوان یک جاذب طبیعی باراندمان بالا، ارزان‌قیمت و دوستدار محیط‌زیست جهت حذف رنگ متیلن بلو از پساب‌های رنگی تنها با تنظیم دو فاکتور pH و دما می‌توان معرفی کرد.

۷- مراجع

- [1] T. Pekdemir, B. Keskinler, E. Yildiz, G. Akay, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **78** (2003) 773–780.
- [2] E. J. Weber, V. C. Stickney, *Water Research*, **27** (1993) 63-67.
- [3] M. M. Nassar, M. S. ElGeundi, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **50** (1991) 257-264.
- [4] C. Ram, P. K. Pareek, V. Singh, *International Journal of Theoretical & Applied Sciences*, **4** (2012) 82-88.
- [5] K. T. Chung, G. E. Fulk, A. W. Andrews, *Applied and Environmental Microbiology*, **42** (1981) 641-648.
- [6] M. Dogan, M. Alkan, O. Demirbas, Y. Ozdemir, C. Ozmetin, *Chemical Engineering Journal*, **124** (2016) 89-101.
- [7] D. Shen, J. Fan, W. Zhou, B. Gao, Q. Yue, Q. Kang, *Journal of Hazardous Materials*, **172** (2009) 99-107.
- [8] M. T. Yagub, T. K. Sen, S. Afroze, H. M. Ang, *Advances in Colloid and Interface Science*, **209** (2014) 172-187.
- [9] B. Mounir, M. N. Pons, O. Zahraa, A. Yaacoubi, A. Benhammou, *Journal of Hazardous Materials*, **148** (2007) 513–520.
- [10] M. Bhaskar, A. Gnanamani, R. J. Ganeshjeevan, R. Chandrasekar, S. Sadulla, G. Radhakrishnan, *Journal of Chromatography A*, **1018** (2003) 117-123.
- [11] B. Neumann, *Dyes and Pigments*, **52** (2002) 47-53.
- [12] K. S. Low, C. K. Lee, B. F. Tan, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **87** (2002) 2273-2289.
- [13] C. Namasivayam, D. Prabha, M. Kumutha, *Bioresource Technology*, **64** (1998) 77-79.
- [14] V. C. Srivastava, I. D. Mall, I. M. Mishra, *Chemical Engineering Journal*, **132** (2007) 267–278.
- [15] X. Han, X. Niu, X. Ma, *Korean Journal Chemical Engineering*, **29** (2012) 494-502.
- [16] W. Zou, H. Bai, S. Gao, K. Li, *Korean Journal Chemical Engineering*, **30** (2013) 111-122.
- [17] F. Kallell, F. Chaari, F. Bouaziz, F. Bettaieb, R. Ghorbel, S. E. Chaabouni, *Journal of Molecular Liquids*, **219** (2016) 279–288.
- [18] A. E. Ofomaja, Y. S. Ho, *Dyes and Pigments*, **74** (2007) 60-66.
- [۱۹] ج. موسوی، م. پروینی، دانشگاه سمنان، مجله علمی - پژوهشی شیمی کاربردی، شماره ۳۶ (۱۳۹۴) ص ۹۶-۷۹.
- [20] A. Saeed, M. Iqbal, *Biotechnology Progress*, **29** (2013) 573–600.
- [21] L. M. Hasan, *Journal of Applied Polymer Science*, **101** (2006) 2495–2503.
- [22] B. N. Sastri, *Council of Scientific and Industrial Research, India*, (1962) pp 483.
- [23] A. Zampieri, G. T. P. Mabande, T. Selvam, W. Schwieger, H. A. Rudolph, R. Hermann, et al, *Materials Science and Engineering C*, **26** (2006) 130-135.

- [24] V. O. A. Tanobe, T. H. D. Sydenstricker, M. Munaro, S. C. Amico, *Polymer Testing*, **24** (2005)474–482.
- [25] X. Tang, Q. Zhang, Z. Liu, K. Pan, Y. Dong, Y. Li, *Journal of Molecular Liquids*, **199** (2014) 401-407.
- [26] S. Banerjee, M. C. Chattopadhyaya, V. Srivastava, Y. C. Sharma, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, **33** (2014) 790-799.
- [27] F. C. Wu, R. L. Tseng, R. S. Juang, *Water Research*, **35** (2001) 613-618.
- [28] Y. S. Ho, G. Mckay, *Process Biochemistry*, **34** (1999) 451–465.
- [29] M. Doğan, H. Abak, M. Alkan, *Journal of Hazardous Materials*, **164** (2009) 172–181.
- [30] W. J. Weber, J. C. Morris, *Journal of the Sanitary Engineering Division*, **89** (1963) 31-60.
- [31] C. Gerente, V. K. C. Lee, P. Le Cloirec, G. Mckay, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **37** (2007) 41-127.
- [32] M. Hasan, A. L. Ahmad, B. H. Hameed, *Chemical Engineering Journal*, **136** (2008) 164–172.
- [33] M. T. Yagub, T. K. Sen, H. M. Ang, *Water, Air, & Soil Pollution*, **223** (2012) 5267-5282.
- [34] N. K. Amin, *Journal of Hazardous Materials*, **165** (2009) 52–62.
- [35] M. Yazdanbakhsh, H. Tavakkoli, S. M. Hosseini, *Desalination*, **281** (2011) 388–395.
- [36] F. A. Pavan, E. C. Lima, S. L. P. Dias, A. C. Mazzocato, *Journal of Hazardous Materials*, **150** (2008) 703–712.
- [37] S. Dawood, T. K. Sen, *Water Research*, **46** (2012) 1933–1946.
- [38] T. K. Sen, S. Afroze, H. M. Ang, *Equilibrium, Water Air Soil Pollut*, **218** (2011) 499-515.
- [39] M. E. Argun, S. Dursun, M. Karatas, M. Gürü, *Bioresource Technology*, **99** (2008) 8691–8698.
- [40] G. Crini, F. Gimbert, C. Robert, B. Martel, O. Adama, N. Morin-Crini, et al, *Journal of Hazardous Materials*, **153** (2008) 96–106.
- [41] M. Al-Ghouti, M.A.M. Khraisheh, M. N. M. Ahmad, S. Allen, *Journal of Colloid and Interface Science*, **287** (2005) 6-13.
- [42] L. Lin, S. R. Zhai, Z. Y. Xiao, Y. Song, Q. D. An., X. W. song, *Bioresource Technology*, **136** (2013) 437–443.
- [43] S. sadaf, H. N. Bhatti, *Desalination and Water Treatment*, **52** (2014) 4492-4507.
- [44] Y. Khambhaty, K. Mody, S. Basha, B. Jha, *Chemical Engineering Journal*, **145** (2009) 489–495.
- [45] T. Kanti Sen, S. Afroze, H. M. Ang, *Water Air Soil Pollut*, **218** (2011) 499-515.
- [۴۶] د. بلارک، ف. مصطفی پور، ع. جغتایی، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، مجله علمی- پژوهشی شی‌می کاربردی، شماره ۳۸ (۱۳۹۵) ص ۱۳۸-۱۲۳.
- [47] F. Ferrero, *Journal of Hazardous Materials*, **142** (2007) 144-152.

-
- [48] E. Bulut, M. Ozacar, I. Ayhan, *Microporous and Mesoporous Materials*, **115** (2008) 234-246.
- [49] C. Rill, Z.I. Kolar, G. Kickelbick, H.T. Wolterbeek, J.A. Peters, *Langmuir*, **25** (2009) 2294-2301.
- [50] Z. Shahryari, A. Soltani Goharrizi, M. Azadi, *International Journal of Water Resources and Environmental Engineering*, **2** (2010) 016-028.
- [51] M. Özacar , I. Ayhan Sengil, *Process Biochemistry*, **40** (2005) 565–572.
- [52] E. Andreoli, L.Cullum , A.R. Barron, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **54** (2015) 878–889.
- [53] A. Mittal, J. Mittal, A. Malviya, V. K. Gupta, *Journal of Colloid and Interface Science*, **340** (2009) 16-26.

