

Equilibrium and Synthetic Equations for Index Removal of Methylene Blue Using Activated Carbon from Oak Fruit Bark

Abdolmotaleb seyed Mohammadi¹,
Abdollah Dargahi²,
Ghorban Asgari¹,
Seyedeh Azam Mobarakian³

¹ Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Hamedan University of Medical Sciences, Hamedan, Iran

² MSc in Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Kermanshah University of Medical Sciences, Kermanshah, Iran

³ MSc Student in Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Hamedan University of Medical Sciences, Hamedan, Iran

(Received July 6, 2014 ; Accepted January 18, 2015)

Abstract

Background and purpose: Dyes are one of the most contaminants in textile industrial wastewater that are often carcinogenic, mutagenic and non-degradable. Therefore, their removal from effluents is very essential to avoid environmental consequences. The purpose of this study was to gain a better insight into the adsorption process and using an economic technology for dye waste water treatment. For these purposes activated carbon was used.

Materials and methods: In this study, the adsorbent surface properties were evaluated using converted Fourierinfrared (FT-IR) test and scanning electronic microscope (SEM). In discontinuous station, adsorbent effectiveness for methylene blue dye removal was measured considering pH, reaction time, adsorbent dose, initial dye concentration and temperature. Finally, data was analyzed using seven kinetic and four isotherm models.

Results: The highest removal efficiency of methylene blue was obtained at pH=6, reaction time=180 minutes, and adsorbent dose=2 g^l⁻¹. Removal efficiency of methylene blue in initial concentration (50 mg^l⁻¹) was 91.08%. In this study the adsorption process followed the Langmuir isotherm (R²= 0.9971). Also, kinetic studies showed high correlation coefficient on pseudo-second order equation ((R²= 0.996).

Conclusion: According to this study, activated carbon from Oak fruit bark could be used as an effective and economic adsorbent in wastewater treatments.

Keywords: Oak active carbon, methylene blue, adsorption synthetics, isotherm equations

بررسی معادلات تعادلی و سینتیکی حذف رنگ شاخص متیلن بلو با استفاده از کربن فعال شده از پوست میوه بلوط

عبدالمطلب صید محمدی^۱

عبداله درگاهی^۲

قربان عسگری^۱

سیده اعظم مبارکیان^۳

چکیده

سابقه و هدف: رنگ‌ها از مهم‌ترین آلاینده‌های موجود در فاضلاب صنایع نساجی می‌باشند که غالباً سرطان‌زا، موتانوژن (جهش‌زا) و غیر قابل تجزیه بیولوژیک بوده، لذا حذف آن‌ها از پساب از لحاظ زیست محیطی حائز اهمیت است. این پژوهش به درک فرایند جذب و توسعه یک تکنولوژی اقتصادی جهت تصفیه آب‌های آلوده به مواد رنگی می‌پردازد. بدین منظور از کربن فعال شده از پوست میوه بلوط به عنوان جاذب استفاده شد.

مواد و روش‌ها: در این مطالعه، خصوصیات سطحی جاذب با استفاده از آزمون تبدیل فوریه مادون قرمز و میکروسکوپ الکترونی رویی FTIR و SEM ارزیابی گردید. به علاوه کارایی جاذب در حذف رنگ متیلن بلو در شرایط ناپوسته با بررسی تاثیر متغیرهایی نظیر pH، زمان واکنش، مقدار جاذب، غلظت اولیه رنگ و دمای محلول مطالعه شد. در نهایت نتایج توسط ۷ مدل سینتیک و ۴ مدل ایزوترم تحلیل گردید.

یافته‌ها: در این پژوهش بالاترین کارایی حذف رنگ متیلن بلو در pH بهینه ۶، مدت زمان ۱۸۰ دقیقه و دوز جاذب ۲ g/l حاصل شد که برای غلظت اولیه رنگ ۱۰۰ mg/l حدود ۹۱/۰۸ درصد به دست آمد. نتایج نشان دادند که آزمایشات از ایزوترم لانگمویر نوع یک ($R^2 = 0/9971$) پیروی می‌کند. هم‌چنین مطالعات سینتیکی همبستگی بیش‌تری را با معادله شبه درجه دو ($R^2 = 0/9715$) نشان داد.

استنتاج: بر مبنای نتایج حاصل از این مطالعه می‌توان اظهار نمود که کربن فعال شده از پوست بلوط می‌تواند به عنوان یک جاذب موثر و ارزان قیمت در فرایندهای تصفیه مورد استفاده قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: کربن فعال بلوط، متیلن بلو، سینتیک جذب، معادلات ایزوترم

مقدمه

افزایش روز افزون تقاضا و مصرف مواد رنگی در صنایعی مانند نساجی، لاستیک، پلاستیک‌سازی، داروسازی، کاغذ، چرم، مواد غذایی و آرایشی و رنگ‌سازی باعث شده تا تصفیه و دفع مواد رنگی به منابع آب‌های پذیرنده به یک مساله زیست محیطی نگران‌کننده و جدی تبدیل گردد (۴-۲).

در حال حاضر حدود ۱۰ هزار نوع رنگ سنتتیک مختلف وجود دارد و سالیانه بیش از 10^5 تن رنگ در سراسر دنیا تولید می‌شود (۱). وجود مقادیر بسیار بالایی از رنگ‌ها به همراه غلظت‌های بالای COD و قابلیت تجزیه پذیری زیستی پایین پساب صنایع نساجی و هم‌چنین

E mail: a.dargahi29@yahoo.com

مؤلف مسئول: سیده اعظم مبارکیان - همدان: دانشگاه علوم پزشکی همدان، دانشکده بهداشت

۱. استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

۲. کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران

۳. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

© تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۴/۱۵ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۳/۷/۲۲ تاریخ تصویب: ۱۳۹۳/۱۰/۲۸

رنگ‌ها بر اساس کاربردشان در صنعت به چندین گروه مختلف طبقه‌بندی می‌شوند که این تقسیم‌بندی شامل رنگ‌های اسیدی، بازی، دیسپرس و دایرکت می‌باشد (۵). بسیاری از این مواد رنگی به علت داشتن ساختار پیچیده، دیر تجزیه پذیر بوده و برخی دیگر سمی، سرطان‌زا و حتی جهش‌زا هستند (۶). تخلیه فاضلاب‌های رنگی حاصل از صنایع نساجی به منابع آب، ضمن ایجاد منظره ناخوشایند و برانگیختن اعتراضات مردمی باعث کاهش نفوذ نور خورشید به لایه‌های عمقی آب‌های پذیرنده و نامطلوب شدن وضعیت دید، اختلال در عملکرد فتوسنتز گیاهان آبی، بروز پدیده اوتروفیکاسیون (رشد سریع و بی‌حد جلبک‌ها)، افزایش سختی و کدورت آب‌ها، مرگ و میر برخی از موجودات آبی، انهدام اکولوژی آب‌های سطحی و مسمومیت تدریجی در انسان‌ها می‌شود (۷). تصفیه پساب‌های رنگی به علت وجود ترکیبات ملکولی آروماتیک پایدار و غیر قابل تجزیه بیولوژیک در ساختار رنگ‌ها امری مشکل و پیچیده است (۸-۱۰). روش‌های مورد استفاده جهت حذف رنگ از فاضلاب این صنایع عمدتاً شامل تصفیه بیولوژیکی و شیمیایی و فیزیکی هستند (۱۱-۱۳). روش‌های بیولوژیکی عموماً به دلیل مقادیر کم مواد آلی تجزیه پذیر در رنگ‌ها، نسبت BOD^۱ به COD^۲ پایین (۰/۱)، اثر بازدارندگی رنگ‌ها بر گونه‌های باکتریایی و تغییرات سریع در کمیت و کیفیت رنگ‌ها قادر به حذف مقادیر بالایی از رنگ‌های موجود در فاضلاب‌های نساجی نیستند (۱۴). تصفیه شیمیایی روش‌هایی از قبیل UV، O₃، H₂O₂ و فتوکاتالیست و عوامل فتون می‌باشد که چنین تکنولوژی‌هایی در حذف سریع رنگ‌ها دارای معایبی از قبیل پیچیدگی فرایند، هزینه بالای انرژی و تولید بعضی پیش‌سازها می‌باشد (۱۵). روش‌های دیگر نظیر پیش‌ته‌نشینی، تعویض یون، فیلتراسیون غشایی، تجزیه الکتروشیمیایی و ... نیز به طور گسترده‌ای در حذف

رنگ از پساب استفاده می‌شود اما اکثر این روش‌ها هزینه بر بوده و منجر به تولید لجن و حتی محصولات جانبی خطرناک می‌شوند (۱۶، ۱۷).

روش تصفیه فیزیکی شامل فرایند جذب سطحی می‌باشد (۱۵). اخیراً جذب سطحی جهت حذف سریع رنگ‌های محلول در پساب به علت اثر بخشی بالا و مقرون به صرفه بودن و هم‌چنین پتانسیل بالا در حذف مواد ریز ملکولی (رنگ و مواد آلی)، حساسیت پایین نسبت به نوسانات جریان، عدم تاثیر مواد شیمیایی سمی در فرایند، سطح زمین به کار رفته کم (نصف یا یک چهارم نسبت به فرایند بیولوژیکی)، انعطاف‌پذیری بالا در طراحی و اجرای فرایند، هزینه اولیه کم، طراحی ساده، عملکرد راحت و عدم حساسیت به مواد سمی مورد توجه قرار گرفته است (۲۱-۱۸).

کربن فعال به دلیل جذب بسیار بالایی که دارد، یکی از مهم‌ترین جاذب‌های به کار برده شده جهت حذف رنگ از محلول‌های آبی به‌شمار می‌رود. به‌رحال استفاده گسترده از کربن فعال به علت هزینه اولیه و احیای بالای آن مقرون به صرفه نمی‌باشد (۲۴-۲۲). از این رو گرایش به یافتن جاذب‌های کم هزینه مختلف برای حذف رنگ از محلول‌های آبی افزایش پیدا کرده است که از میان آن‌ها می‌توان به جامدات بیولوژیکی (۲۵)، سبوس گندم (۲۶)، ضایعات نیشکر، پوسته ذرت، سبوس برنج، پوست موز، پوست نارگیل اشاره نمود (۲۰، ۲۱، ۲۹-۲۷).

تاکنون هیچ‌گونه تحقیقی در زمینه حذف این نوع آلاینده‌ها با استفاده از پوست میوه بلوط صورت نگرفته و طبق مطالعات انجام شده، این تحقیق اولین تحقیق در این زمینه می‌باشد. لذا در این تحقیق قابلیت کربن فعال تولید شده از پوست میوه بلوط به روش فیزیکی (حرارتی) به عنوان یک جاذب طبیعی و ارزان قیمت جهت حذف رنگ متیلن بلو از محیط آبی بررسی شده است. هم‌چنین تاثیر پارامترهای مختلف از قبیل pH، دما، غلظت اولیه رنگ، دوز جاذب و زمان تماس و مطالعات ایزوترم و سینتیک مورد ارزیابی قرار گرفت.

1. Biological Oxygen Demand
2. Chemical Oxygen Demand

مواد و روش ها

آماده سازی جاذب

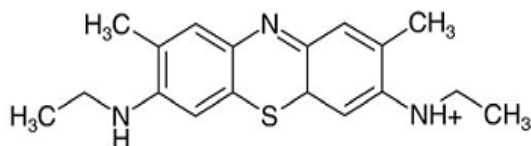
میوه بلوط از درختان جنگلی استان لرستان جمع آوری گردید. پس از جداسازی پوست بلوط ابتدا جهت حذف و از بین بردن آلودگی های سطحی و گرد و غبار با آب مقطر شستشو داده شد. سپس نمونه جهت خشک کردن در دستگاه آون در دمای ۱۰۵ درجه به مدت ۱ ساعت قرار داده شد. نمونه های خشک شده با آسیاب آزمایشگاهی خرد شد و جهت جداسازی ذرات ۲-۳ mm از الک عبور داده شد. سپس نمونه های مش بندی شده در راکتور از جنس کوارتز که برای این منظور طراحی شده بود، به مدت ۲ ساعت در دمای ۴۵۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد. جهت ایجاد شرایط خلا در راکتور از گاز نیتروژن خالص استفاده گردید.

در ادامه جهت فعال سازی (مرحله نهایی)، فرآیند فعال سازی است که این مرحله باعث حذف خاکستر و باز شدن منافذ بسته، افزایش سطح و بزرگ شدن حفره ها می گردد، نمونه ها در معرض دمای ۷۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳۰ دقیقه قرار گرفت. سپس نمونه ها با آب مقطر شستشو داده شد و در دستگاه فور به مدت یک ساعت در دمای ۱۰۵ درجه سانتی گراد خشک شد. در نهایت کربن فعال تولید شده تا زمان انجام آزمایشات درون دسیکاتور ذخیر شد. برای بررسی ریخت شناسی سطح جاذب، ساختمان جاذب قبل از فرایند جذب با استفاده از آزمایش SEM (میکروسکوپ الکترونی رومی) (Jeol MODEL Jsm-T330) استفاده شد. هم چنین برای ارزیابی خصوصیات سطحی جاذب از دستگاه تبدیل فوریه مادون قرمز perkin Elmer (FT-IR) مدل spectrum one در محدوده 450-4000/1cm استفاده شد (۳۰).

آزمایشات جذب

در مطالعه حاضر رنگ کاتیونی متیلن بلو (۳۱۹/۸۵ گرم بر مول) جهت تهیه محلول استوک از شرکت

مرک آلمان خریداری شد. ساختار شیمیایی و مشخصات متیلن بلو در تصویر شماره ۱ و جدول شماره ۱ نشان داده شده است. سایر مواد شیمیایی نیز از شرکت مرک خریداری شد. محلول استوک ۱۰۰۰ mg/l به وسیله حل کردن ۱ گرم رنگ متیلن بلو در ۱۰۰۰ ml آب مقطر تهیه شد. در طی مراحل مختلف آزمایش، مقادیر غلظت های مختلف به وسیله رقیق سازی محلول استوک با آب مقطر تهیه شد. مطالعه جذب متیلن بلو در یک راکتور بسته انجام گرفت. آزمایشات جذب در داخل ارلن های با حجم ۱۵۰۰ ml حاوی ۲۵۰ ml از غلظت های مختلفی از رنگ به همراه مقادیر مشخصی از جاذب در pH، دما و زمان های مختلف انجام شد. pH محلول ها با استفاده از اسید کلریدریک ۰/۱ مولار (HCL) و هیدروکسید سدیم ۰/۱ مولار (NaOH) تنظیم و با استفاده از PH متر مدل (HACH-HQ-USA) اندازه گیری شد. به منظور اختلاط مناسب ماده جذب شونده و جاذب، نمونه ها به داخل دستگاه شیکر با دور ۱۴۰ rpm منتقل شد.



تصویر شماره ۱: فرمول ساختمانی رنگ متیلن بلو (۳۱)

جدول شماره ۱: مشخصات فیزیکی رنگ متیلن بلو (۳۱)

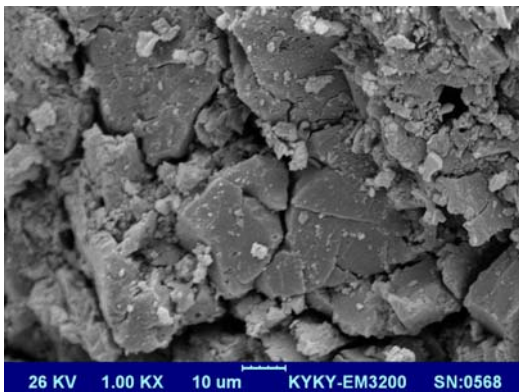
نام علمی	Methylene blue
فرمول شیمیایی	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ CLS
وزن ملکولی	۳۱۹٫۸۵ گرم بر مول
طول موج حداکثر جذب (nm)	663
رنگ	آبی
نوع رنگ	کاتیونی
علامت اختصاری	MB

نمونه های گرفته شده جهت سنجش غلظت نهایی رنگ بعد از هر مرحله از آزمایش به مدت ۳۰ دقیقه ته نشین شد و میزان جذب محلول با دستگاه

یافته ها

تصاویر SEM و نمودار FT-TR

تصاویر SEM برای بررسی ریخت شناسی جاذب کربن فعال شده از پوست بلوط بسیار مفید است. تصاویر SEM قبل از فرایند جذب در تصویر شماره ۲ نشان داده شده است. طیف‌های FT-TR جاذب بلوط برای بررسی تغییرات گروه‌های عملکردی موجود در سطح جاذب مورد استفاده قرار می‌گیرند. نمودار شماره ۱ طیف IR را قبل و بعد از جذب متیلن بلو بر روی جاذب نشان می‌دهد.



تصویر شماره ۲: تصویر میکروسکوپ الکترونی روشی (SEM) جاذب کربن فعال بلوط قبل از جذب

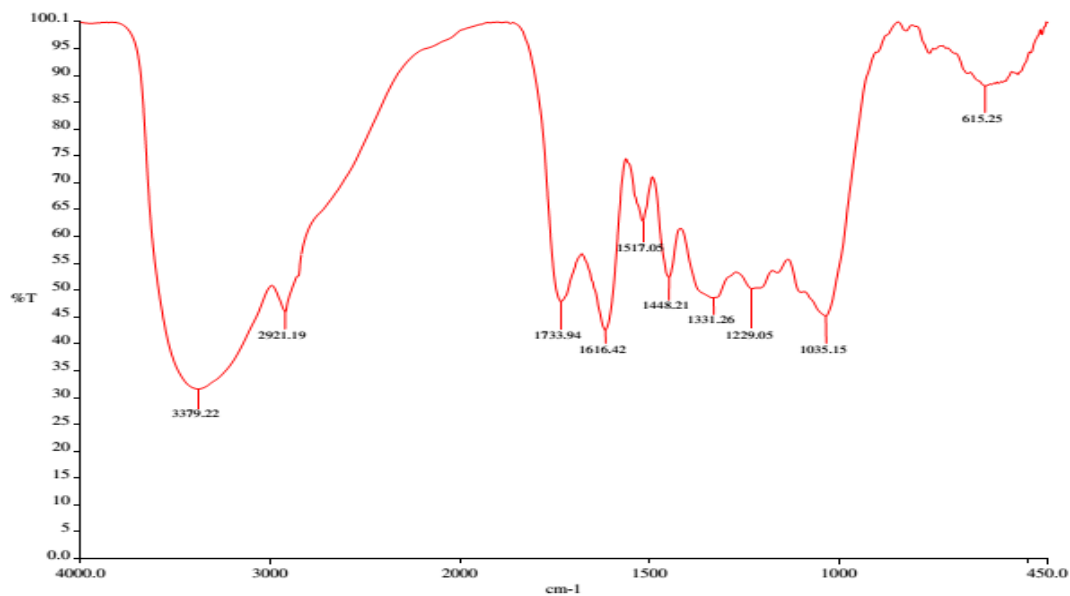
اسپکتروفتومتر مدل (DR5000-UV-visible) در طول موج بیشینه ۶۶۳ nm به دست آمد.

در مطالعه فرایند جذب، تاثیر متغیرهایی نظیر pH، زمان تماس، غلظت اولیه رنگ، مقدار جاذب و دمای محلول بررسی شد و به منظور بهینه‌سازی متغیرهای فوق در کلیه مراحل آزمایش ۴ متغیر ثابت و با تغییر متغیر مورد نظر تاثیر آن بررسی شد. در این روش ابتدا تاثیر pH محلول روی کارایی جذب بررسی و بهینه آن تعیین شد. سپس زمان تعادل جذب در pH بهینه تعیین و به دنبال آن متغیرهای معادلات سینتیک محاسبه گردید. در مرحله بعد به منظور تعیین متغیرهای ایزوترم تعادلی تاثیر غلظت‌های مختلف رنگ متیلن بلو در مقادیر بهینه شده pH و زمان تماس مورد بررسی قرار گرفت و بازده حذف و ظرفیت جذب در هر لحظه با استفاده از روابط ۱ و ۲ محاسبه گردید (۳۲):

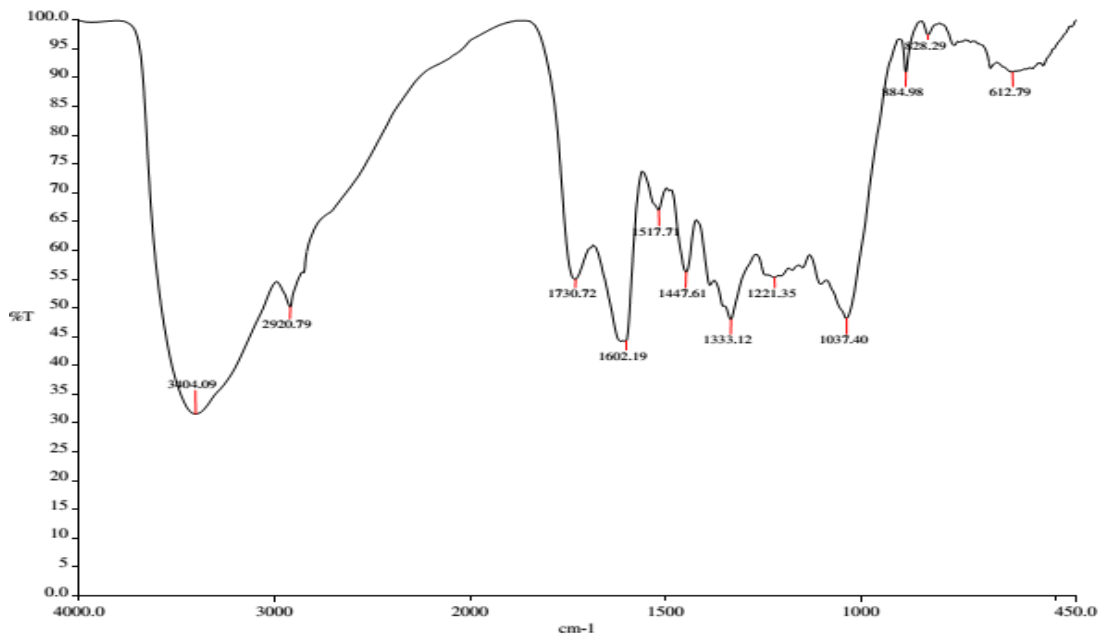
$$R(\%) = (C_0 - C_e / C_0) * 100 \quad (1)$$

$$Q_e = (C_0 - C_e) * V / M \quad (2)$$

در این جا C_0 و C_e به ترتیب غلظت‌های اولیه و تعادلی رنگ بعد از جذب سطحی (mg/l) و V حجم محلول (L)، M جرم جاذب (gr)، Q_e مقدار رنگ جذب شده در زمان تعادل (mg/l) می‌باشد.



الف



ب

نمودار شماره ۱: طیف FT-IR جاذب کربن فعال بلوط قبل (الف) و بعد از جذب (ب) متیلن بلو

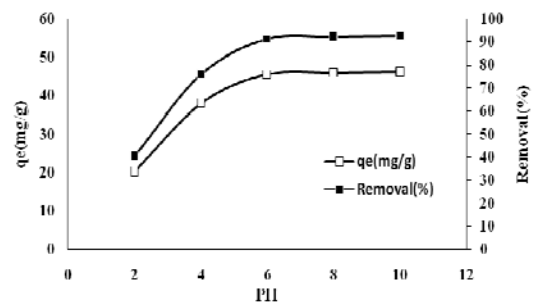
درصد افزایش می‌یابد. هم‌چنین مشاهده می‌شود که بیش‌ترین و کم‌ترین مقدار ظرفیت جذب به ترتیب مربوط به pH های ۱۰ و ۲ بوده است. با توجه به نمودار مشاهده می‌شود که درصدهای حذف از pH ۶ تا ۱۰ نزدیک به هم می‌باشند. بنابراین جهت جلوگیری از افزایش هزینه اولیه مربوط به افزودن هیدروکسید سدیم جهت بالا بردن pH محلول، pH=۶ به عنوان pH بهینه در نظر گرفته شد.

تاثیر دوز جاذب تهیه شده

به منظور بررسی تاثیر مقدار جاذب بر فرایند جذب رنگ متیلن بلو بر روی کربن فعال تولید شده از بلوط، محلول ۱۰۰ mg/l رنگ حاوی مقادیر ۰/۵-۱-۲/۵-۲-۲/۵-۲/۵ g/l از جاذب در زمان تعادل ۱۸۰ دقیقه و pH بهینه ۶ مورد مطالعه قرار گرفت. نمودار شماره ۳ تاثیر این عامل را نشان می‌دهد. با توجه به نمودار مشاهده می‌شود که با افزایش در مقدار جاذب از ۰/۵ به ۲/۵ g/l درصد حذف از ۴۲ به ۹۲ درصد و ظرفیت جذب از ۸۴ به ۳۶/۵ کاهش می‌یابد. بنابراین مقدار بهینه جاذب را ۲/۵ g/l با راندمان ۹۱/۰۸ در نظر گرفته شد.

تاثیر pH اولیه

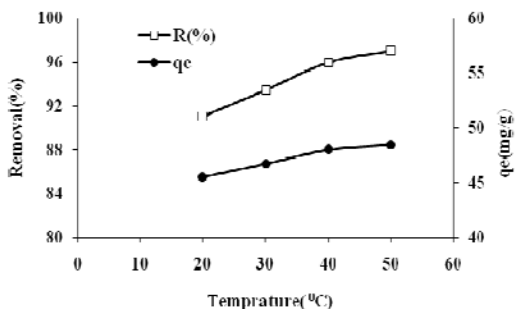
به منظور مطالعه تاثیر این پارامتر بر فرایند جذب رنگ متیلن بلو بر روی کربن فعال بلوط، ۱۰۰ mg/l رنگ در pH های ۱۰-۲ و مقادیر ۲ g/l جاذب در زمان ۱۸۰ دقیقه با سرعت ۱۴۰ rpm مورد بررسی قرار گرفت. نمودار شماره ۲ تاثیر pH را بر ظرفیت جذب و هم‌چنین کارایی حذف نشان می‌دهد.



نمودار شماره ۲: تاثیر pH در حذف رنگ متیلن بلو (غلظت ۱۰۰ mg/l، زمان تماس ۱۸۰ دقیقه و دوز جاذب ۲ g/l)

در این نمودار مشاهده می‌شود که با افزایش pH از ۲ تا ۱۰ به ترتیب میزان حذف رنگ نیز از ۴۰/۱۶ تا ۹۲/۳

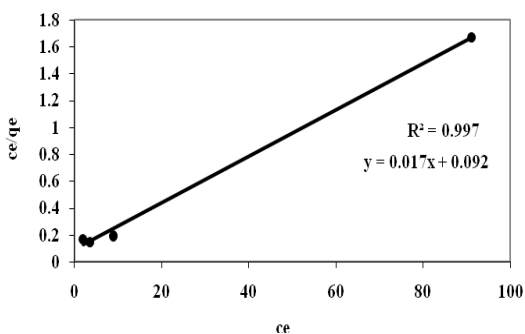
از نمودار پیداست وقتی که دمای محلول از ۲۰ به ۵۰ افزایش می‌یابد، ظرفیت جذب و راندمان حذف نیز افزایش می‌یابد.



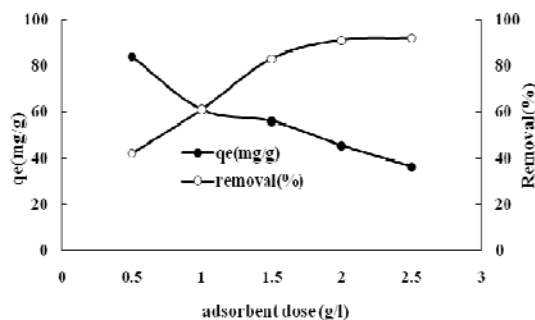
نمودار شماره ۵: تاثیر دمای واکنش در حذف رنگ متیلن بلو (pH بهینه ۶، غلظت رنگ ۱۰۰ mg/l، زمان تماس ۱۸۰ دقیقه و دماهای ۲۰-۳۰-۴۰-۵۰ درجه سانتی گراد)

مطالعه ایزوترم های تعادلی

نمودارهای شماره ۶ تا ۱۲ ایزوترم‌های جذب مربوط به جذب متیلن بلو بر روی کربن فعال بلوط را نشان می‌دهد. اطلاعات جذب با ۴ نوع مدل ایزوترم لانگمویر (مدل ۱ و ۲ و ۳ و ۴)، فروندلیخ، تمکین، دوبنین-رادشکوویچ آنالیز شد. پارامترهای تئوری مدل‌ها همراه با ضریب رگرسیون در جداول شماره ۲ و ۳ لیست شده است. با توجه به مقدار رگرسیون (R^2) هر یک از ایزوترم‌ها، مشاهده می‌شود که مدل لانگمویر ($R^2=0.997$) بیشترین مقدار را داشته و بهترین مدل در جذب سطحی رنگ متیلن بلو توسط جاذب مورد استفاده می‌باشد.



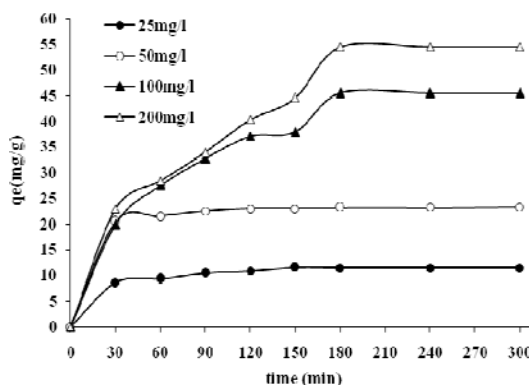
نمودار شماره ۶: ایزوترم لانگمویر نوع ۱ برای حذف رنگ متیلن بلو



نمودار شماره ۳: تاثیر مقدار جاذب در حذف رنگ متیلن بلو (pH بهینه ۶، غلظت رنگ ۱۰۰ mg/l، زمان تماس ۱۸۰ دقیقه)

تاثیر زمان تماس و غلظت اولیه رنگ متیلن بلو

تاثیر غلظت‌های اولیه رنگ متیلن بلو و زمان تماس در نمودار شماره ۴ آورده شده است. در نمودار مشاهده می‌شود که در زمان ۳۰ دقیقه ابتدایی، منحنی شیب تندی داشته و ظرفیت جذب به سرعت افزایش یافته است. در ادامه با افزایش زمان، شیب به تدریج کند شده و در نهایت مقدار جذب بعد از زمان ۱۸۰ دقیقه، به طور تقریبی ثابت و به تعادل رسیده است.



نمودار شماره ۴: تاثیر زمان تماس و غلظت اولیه رنگ متیلن بلو (در pH بهینه ۶، دوز جاذب ۱۲ g/l، غلظت‌های اولیه رنگ ۵۰-۱۰۰-۱۰۰ mg/l و زمان تماس ۳۰۰ دقیقه)

تاثیر دمای واکنش

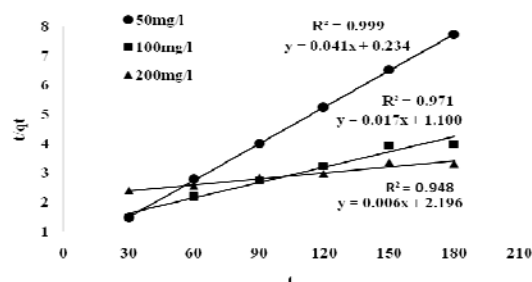
تاثیر دماهای مختلف (۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰) درجه سانتی گراد بر فرایند جذب متیلن بلو نیز در pH، زمان تماس و مقدار بهینه جاذب و غلظت ۱۰۰ mg/l مطالعه و در نمودار شماره ۵ نمایش داده شده است. همان‌طور که

بحث

به منظور ارزیابی مشخصات مورفولوژی و سطحی کربن فعال بلوط از آنالیز SEM استفاده شد. مطالعات ریخت شناسی جاذب نشان داد که کربن فعال بلوط دارای تخلخل بسیار ریز بوده و می‌توان تخلخل ریز جاذب را به وجود مواد سلولزی در ساختار جاذب نسبت داد. در صورتی که موادی که در ساختار خود لیگنین دارند، دارای تخلخل درشت می‌باشند (۳۴). مطالعات گوناگون نشان می‌دهد که ساختار متخلخل جاذب باعث افزایش سطح تماس و افزایش میزان جذب یون‌های رنگ به درون جاذب می‌شود و نقش به‌سزایی در توانایی جذب دارد (۳۵).

طیف‌های FT-IR تکنیکی بسیار مهم جهت تعیین ویژگی‌های گروه‌های عملکردی و هم‌چنین بررسی تغییرات این گروه‌ها در جاذب است. طیف FT-IR جاذب بلوط قبل از جذب متیلن بلو در شکل 1.a و بعد از جذب در شکل 1.b نشان داده شده است. در شکل 1.a تعداد زیادی از پیک‌های جذب نشان داده شده است که تعیین‌کننده ترکیبات ماده است. حضور باند گسترده در ۳۳۷۹/۲۲ نشان دهنده فرکانس کششی گروه عاملی هیدروکسیل (OH) در سطح جاذب است. پیک جذب در ناحیه ۲۹۲۰/۷۹ مربوط به فرکانس کششی متقارن گروه CH_3 - است. باند قوی در ناحیه ۱۶۱۶/۴۲ نشان‌دهنده فرکانس کششی $\text{C}=\text{O}$ در کربوکسیلیک اسید که با هیدروژن درون ملکولی باند شده است (۳۶). پیک جذب در ناحیه ۱۵۱۷/۰۵ مربوط به وجود زنجیره‌های آروماتیک در سطح جاذب است. پیک ۱۴۴۱/۲۸ مربوط به انحنای متقارن CH_3 - است. پیک جذب مشاهده شده در اطراف ۱۰۳۵ ممکن است مربوط به تغییر فرکانس در OH و فرکانس کششی در C-O-C در ساختار سلولزی در جاذب باشد. در شکل 1.b بعد از جذب MB پیک‌های فرکانس کششی گروه هیدروکسیل و هم‌چنین فرکانس کششی $\text{C}=\text{O}$ در کربوکسیلیک اسید با هیدروژن درون ملکولی باند شده تغییر کرده

پارامترهای موثر بر سینتیک‌های جذب نیز در جدول شماره ۴ و ۵ ذکر گردیده است. مطابق با جدول شماره ۴ و ۵، جذب متیلن بلو بر روی جاذب همبستگی زیادی را با سینتیک شبه درجه دو نشان می‌دهد.



نمودار شماره ۱۳: سینتیک شبه درجه دوم برای حذف رنگ متیلن بلو

جدول شماره ۴: معادلات و فرم خطی سینتیک مورد بررسی در این مطالعه (۳۳)

نوع سینتیک	معادله	فرم خطی
ایلوویج	$q_t = \beta \ln(q_{\infty} - q_t)$	$q_t = \beta \ln(q_{\infty} - q_t)$
درجه صفر	$q_t = q_{\infty} - kt$	$q_t = q_{\infty} - kt$
درجه یک	$q_t = q_{\infty} \exp(-kt)$	$\ln(q_{\infty}/(q_{\infty} - q_t)) = kt$
درجه دو	$q_t = q_{\infty} / (1 + (q_{\infty} / k_2) t)$	$q_t^{-2} = q_{\infty}^{-2} + k_2 t$
شبه درجه اول	$q_t = q_{\infty} [1 - \exp(-k_1 t)]$	$\ln(q_{\infty} - q_t) = -k_1 t$
شبه درجه دوم	$q_t = k_2 q_{\infty}^2 t / (1 + k_2 q_{\infty} t)$	$q_t = k_2 q_{\infty}^2 t / (1 + k_2 q_{\infty} t)$
نفوذ ذره ای	$q_t = k_3 t^{1/2}$	$q_t = k_3 t^{1/2}$

جدول شماره ۵: معادلات و فرم خطی سینتیک مورد بررسی در این مطالعه

نوع سینتیک	پارامتر سینتیک	غلظت اولیه رنگ (mg/l)		
		۲۰۰	۱۰۰	۵۰
درجه صفر	q_{∞}	۶/۲۲	۱۷/۲	۲۰/۴۷
	k_0	-۰/۲۶۸	-۰/۱۵۵	-۰/۱۷۳
	R^2	۰/۹۵۸۲	۰/۹۶۱۵	۰/۸۶۴
درجه یک	q_{∞}	۲/۴۷	۲/۹۵	۳/۰۱۵
	k_1	-۰/۰۰۹	-۰/۰۰۴۹	-۰/۰۰۰۸
	R^2	۰/۹۱۷۵	۰/۹۱۸۹	۰/۸۵۷
درجه دو	q_{∞}	۱۳/۵۳	۲۰/۲۰	۲۰/۸۳
	k_2	۰/۰۰۰۴	۰/۰۰۰۲	۰/۰۰۰۰۳
	R^2	۰/۷۶۳۱	۰/۸۷۰۴	۰/۸۱۴۰
شبه درجه اول	q_{∞}	۱۱۷/۳۷	۵۶/۶۹	۲/۴۷
	k_1	۰/۰۲۱۵	۰/۱۸۳	۰/۰۱۱
	R^2	۰/۸۰۴۶	۰/۸۰۱۴	۰/۴۲۷۲
شبه درجه دوم	q_{∞}	۱۴۹/۲۵	۵۸/۱۳	۲۳/۹۲
	k_2	۰/۰۰۰۰۲	۰/۰۰۰۰۲	۰/۰۰۰۰۷
	R^2	۰/۹۴۸۶	۰/۹۷۱۵	۰/۹۹۹۹
نفوذ ذره ای	k_3	۵/۱۳	۲/۹۷	۰/۳۶۳۶
	R^2	۰/۹۸۲۵	۰/۹۷	۰/۹۳۳۲
	q_{∞}	۰/۹۵۱۴	۰/۹۷۰	۰/۹۸۹۴
ایلوویج	k_0	۲۲/۴۷	۳۰/۶۰	۲۸/۳۱
	R^2	۰/۳۱	۰/۳۴	۰/۳۱

در مطالعه‌ای که دیانتی و همکاران بر روی ژئولیت کلینوتیلولایت در جذب رنگ‌های آزو، ری اکتیو رد ۱۹۸، بازیگ رد ۱۸ و بازیگ رد ۴۶ انجام دادند، نشان داد که با افزایش PH، کارایی حذف افزایش می‌یابد (۴۰).

در مطالعه‌ای که اونگ^۱ و همکاران در سال ۲۰۰۷ بر روی بیوجذب رنگ‌های راکتیو بر روی سبوس برنج از محلول‌های آبی انجام دادند، مشخص شد که با افزایش pH (از ۲ به ۱۰) میزان بیوجذب رنگ‌های راکتیو بر روی سبوس برنج دارای افزایش مقدار بوده است. جلوگیری از جذب رنگ بر روی بیومس در pHهای پایین، احاطه شدن سطح جاذب به وسیله گروه‌های کربوکسیلیک ذکر شده است (۱۷). نتایج مطالعه ان Sivarajasekar و همکاران در سال ۲۰۰۹ در بررسی بیوجذب رنگ آزو با یافته‌های این مطالعه هم‌خوانی دارد (۴۱). بر خلاف این نتایج در مطالعه‌ای که توسط هامید^۲ و همکاران در سال ۲۰۰۷ انجام شد، مشاهده می‌شود که با افزایش pH (از ۲ به ۱۳) میزان جذب رنگ اسید سبز ۲۵ (AG25) به دلیل افزایش آنیون‌های هیدروکسیل و تغییر بار سطحی جاذب کاهش می‌یابد (۱۶). به‌طور کلی براساس یافته‌های این مطالعه و دیگر مطالعات می‌توان گفت pH بر حذف آلاینده‌ها با استفاده از فرآیند جذب سطحی اثر قابل ملاحظه و متفاوتی دارد لذا اثر pH بسته به نوع آلاینده و جاذب می‌تواند اختصاصی باشد.

در این مطالعه مشاهده می‌شود که با افزایش در مقدار جاذب، کارایی فرایند نیز افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر با افزایش مقدار جاذب از ۰/۵ تا ۲/۵ g/l، میزان حذف متیلن بلو به ترتیب از ۴۲ به ۹۲ درصد رسید. در توصیف این واقعیت می‌توان اظهار داشت که با افزایش مقدار جاذب، مکان‌های جذب در دسترس و فعال جهت انجام فعل و انفعالات بین جاذب و ماده جذب شونده افزایش می‌یابد (۴۲). وقتی دوز جاذب به

است، که به ترتیب فرکانس در ناحیه ۳۳۷۹/۲۲ و ۱۶۱۶/۴۲ به ۳۴۰۴/۰۹ و ۱۶۰۲/۱۹ کاهش پیدا یافته است. این تغییرات همه حاکی از جذب خوب MB بر روی جاذب تهیه شده است.

در فرایند جذب، pH محلول نقش بسیار مهم و کلیدی را بر ظرفیت جذب دارد، آن چنان که ویژگی‌های سطح جاذب (گروه‌های عاملی روی جایگاه‌های فعال)، درجه یونیزاسیون و راندمان حذف را تحت تاثیر قرار می‌دهد. نتایج حاصل از آزمایش نشان داد که با تغییرات در میزان pH از ۲ تا ۱۰، کارایی فرایند افزایش می‌یابد به طوری که در pH ۶ بالاترین راندمان (۹۱/۰۸) حاصل شد. در این مطالعه کاهش مقدار pH کاهش معنی‌داری در راندمان حذف و ظرفیت جذب را نشان داد. در pHهای پایین، اغلب پروتون‌ها وجود دارند. بنابراین کاهش نیروی الکترواستاتیک بین آنیون‌های رنگ و بار مثبت در مکان‌های جذب اتفاق می‌افتد و در نتیجه دافعه یونی بین بار مثبت سطح جاذب و ملکول‌های رنگ باعث کاهش جذب رنگ می‌شود (۳۷). با افزایش pH، جذب رنگ متیلن بلو به علت افزایش بارهای سطحی منفی روی جاذب افزایش می‌یابد. در توصیف این واقعیت می‌توان چنین اظهار داشت که از طریق اثر متقابل الکترواستاتیکی اجزاء رنگ با بارهای منفی سطح جاذب مقدار جذب متیلن بلو افزایش می‌یابد (۳۸). ظرفیت جذب بالای مشاهده شده در مقادیر pH بالا در نتیجه‌ی افزایش یون هیدروکسیل و در نتیجه افزایش جاذبه الکترواستاتیک میان بار مثبت رنگ و بار منفی سایت‌های جذب است. در نمودار شماره ۱ این گونه به نظر می‌رسد که ماکزیمم جذب متیلن بلو در pH ۶ تا ۸ مشاهده می‌شود، بنابراین pH ۶ به عنوان pH بهینه انتخاب شد.

در مطالعه‌ای که Gerçel و همکاران در سال ۲۰۰۷ بر روی کربن فعال زائدات کشاورزی بر روی حذف متیلن بلو از محلول‌های آبی انجام دادند، pH بهینه حذف ۶ به دست آمد (۳۹).

1. Ong
2. Hameed

gt/12/5 می‌رسد، درصد حذف به ۹۲ درصد می‌رسد. بنابراین افزایش در مقدار دوز جاذب باعث کاهش ظرفیت جذب می‌شود. این واقعیت را می‌توان به این که با افزایش دوز جاذب، مکان‌های جذب باقی مانده غیر اشباع در طی واکنش جذب باعث کاهش ظرفیت جذب می‌شود، نسبت داد. به علاوه ذرات جاذب در مقادیر بالا منجر به کاهش مساحت سطحی و افزایش طول مسیر انتشار می‌شوند (۴۴،۴۳). نتایج مطالعات غنی زاده و همکاران و نیز کلاتتری و همکاران در سال ۲۰۱۴ از یافته‌های این مطالعه تبعیت می‌کند (۴۶،۴۵).

نتایج حاصل از تاثیر زمان تماس بر غلظت اولیه رنگ بر کارایی رنگ متیلن بلو نشان داد که فرایند جذب متیلن بلو شامل دو مرحله است: ابتدا جذب اولیه سریع در زمان ۳۰ دقیقه مشاهده می‌شود، مرحله دوم فرایند جذب به کندی صورت می‌گیرد که این مرحله در طی زمان ۳۰ تا ۱۸۰ دقیقه است. در این مرحله، افزایش ظرفیت جذب از مرحله اول کندتر صورت گرفته است. در نهایت از ۱۸۰ دقیقه به بعد ظرفیت جذب تغییر محسوسی نمی‌کند که در این زمان از نظر تعادل دینامیک مقدار جذب و واجذب رنگ با هم برابر است. این موضوع ممکن است ناشی از این حقیقت باشد که در طی فرایند جذب رنگ، ابتدا ملکول‌های رنگ توسط نیروی انتقال جرم به سرعت به لایه مرزی جاذب می‌رسند، سپس به آرامی از لایه مرزی به درون سطح جاذب انتشار می‌یابند و چون اغلب مکان‌های فعال روی سطح جاذب اشغال شده است، در نتیجه ذرات رنگ به درون خلل و فرج جاذب منتشر می‌شوند (۴۷).

هم‌چنین مشاهده می‌شود که ظرفیت جذب با افزایش غلظت اولیه رنگ، افزایش می‌یابد. با افزایش غلظت اولیه رنگ نیرو محرکه انتقال جرم نیز بیش‌تر می‌شود و واکنش بین متیلن بلو و جاذب نیز افزایش می‌یابد. در نتیجه ظرفیت جذب نیز افزایش می‌یابد (۴۸). احمد و همکارانش در سال ۲۰۱۰ در مطالعه جذب رنگ راکتیو آزو با استفاده از کربن فعال گرانولی بیان کردند که

ظرفیت جذب با افزایش غلظت اولیه ماده رنگ زا به علت افزایش نیروی ناشی از گرادیان غلظت، افزایش می‌یابد (۴۹).

در این مطالعه مشاهده شد که وقتی که دمای محلول از ۲۰ به ۵۰ افزایش می‌یابد، ظرفیت جذب و راندمان حذف نیز افزایش می‌یابد. در توصیف این واقعیت می‌توان اظهار داشت که افزایش دما باعث افزایش میزان حلالیت ماده رنگ زا و در پی آن افزایش بر خوردهای موثر بین ماده جذب شونده و جاذب و در نتیجه باعث افزایش میزان ظرفیت جذب می‌شود. هم‌چنین افزایش دما از طریق افزایش اندازه منافذ روی سطح جاذب منجر به افزایش ظرفیت جذب می‌شود. مطالعات دیگر نیز نشان داد که فرایند جذب با افزایش تحرک ملکول‌های جذب شونده بهبود می‌یابد (۵۰-۵۲).

آنالیز اطلاعات حاصل از ایزوترم به منظور توسعه معادله‌ای که توسط آن بتوان طراحی لازم را انجام داد، اهمیت فراوان دارد. علاوه بر این از ایزوترم جذب می‌توان برای توصیف چگونگی واکنش ماده جذب شونده و جاذب و هم‌چنین بهینه‌سازی مقدار کاربرد جاذب استفاده نمود (۵۳). بر اساس نتایج حاصل مطالعات ایزوترمی ضریب همبستگی معادله ایزوترم لانگمویر ۱ بهترین تفسیر را از جذب متیلن بلو توسط کربن فعال بلوط از خود نشان می‌دهد. بنابراین نتایج مذکور بیان می‌کند که توزیع جایگاه‌های فعال روی سطح جاذب یکنواخت بوده و متعاقب آن جذب ماده رنگ زا در مکان‌های همگن و به صورت تک لایه‌ای رخ داده است. پارامترهای مربوط به ایزوترم فروندلیچ (n و k) نشان می‌دهند که آیا جذب مطلوب است یا خیر. در این مدل k شاخص ظرفیت جذب و شیب شاخص بررسی شدت جذب می‌باشد. وقتی که شیب نسبتاً کم باشد ($n < 1$) بیانگر این است که شدت جذب در محدوده غلظت‌های مورد بررسی خوب (مطلوب) است، در حالی که شیب‌های بیش‌تر ($n > 1$) به این معنی است که شدت جذب در غلظت‌های بالا خوب (مطلوب) است،

اما برای غلظت‌های پایین‌تر مقدار جذب بسیار کم‌تر است (۵۴).

داده‌های تعادلی مدل دوبین رادشویچ هم می‌تواند برای تعیین طبیعت پدیده جذب به کار رود. انرژی آزاد میانگین جذب اطلاعاتی در مورد مکانیسم جذب ارائه می‌دهد. مقدار E برای کربن فعال حاصل از بلوط 0.5 kJ/mol به دست آمد. با توجه به این مطلب که اگر میزان E بین ۱۶-۸ کیلوژول بر مول باشد، فرایند جذب از مکانیسم شیمیایی (تبادل یون) پیروی می‌کند در حالی که اگر کم‌تر از ۸ باشد، فرایند جذب مکانیسمی فیزیکی خواهد داشت. بنابراین مکانیسم غالب جذب متیلن بلو توسط کربن فعال حاصل از بلوط از نوع فیزیکی است.

Xiao و همکارانش در مطالعه جذب رنگ راکتیو با استفاده از کربن فعال مدل ایزوترم مناسب را لانگمویر گزارش کردند (۵۵).

جهت دستیابی به اطلاعاتی در مورد عوامل موثر بر سرعت واکنش، ارزیابی سینتیک‌های جذب ضروری است. مقادیر ظرفیت جذب تجربی ($q_{e \text{ exp}}$) در زمان تعادل ۱۸۰ دقیقه برابر $45/54 \text{ mg/gr}$ حاصل شد که از مقایسه آن با مقادیر به دست آمده از ظرفیت جذب محاسباتی ($q_{e \text{ cal}}$) برای مدل‌های مختلف نتیجه می‌شود که مدل شبه درجه دوم نزدیکی بیش‌تری به داده‌های تجربی نسبت به سایر مدل‌ها دارد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که رفتار جذب متیلن بلو روی جاذب سنتز شده از سینتیک درجه دوم پیروی می‌کند و جذب شیمیایی مرحله محدودکننده در فرایند جذب بوده است (۵۶).

مدل درجه دوم فرض را بر این قرار داده است که در فرایند جذب زیستی دو واکنش رخ می‌دهد. واکنش اول که سریع‌تر است و واکنش دوم که کندتر بوده و در زمان مواجهه بیش‌تر ادامه می‌یابد (۵۷).

این مطالعه با هدف ارزیابی تاثیر کربن فعال حاصل از پوست میوه بلوط به عنوان یک جاذب موثر در حذف رنگ متیلن بلو از محلول‌های آبی انجام شده است. با بررسی نتایج حاصل از این تحقیق موارد زیر قابل ذکر است:

۱- میزان حذف رنگ متیلن بلو شدیداً وابسته به pH است به طوری که در pHهای بالاتر، بیش‌ترین درصد حذف مشاهده می‌شود.

۲- در این مطالعه کارایی فرایند جذب متیلن بلو با میزان pH، دوز جاذب و زمان تماس رابطه مستقیم داشته و با غلظت رنگ رابطه معکوس داشت.

۳- مقدار بهینه جاذب در این مطالعه در شرایط 1100 mg/l رنگ، دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد و مدت ۱۸۰ دقیقه و سرعت 140 rpm ، 2 g/l در نظر گرفته شد.

۴- در شرایط بهینه آزمایش، بیش‌ترین راندمان حذف برابر $91/08$ درصد بود.

۵- نتایج بیانگر این مطلب است که فرایند جذب متیلن بلو از مدل شبه درجه دوم تبعیت کرده است و مدل ایزوترم لانگمویر نوع ۱ برای این فرایند مدلی مناسب بوده است.

۶- به طور کلی در این مطالعه مناسب بوده کربن فعال حاصل از پوست بلوط به عنوان یک جاذب طبیعی و اقتصادی جهت حذف رنگ از محلول‌های آبی نشان داده شده است.

سپاسگزاری

این تحقیق با حمایت مالی معاونت تحقیقات و فن‌آوری دانشگاه علوم پزشکی همدان به انجام رسیده است. هم‌چنین نویسندگان بر خود لازم می‌دانند از مسئولین محترم پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی همدان و کارشناسان محترم آزمایشگاه دانشکده بهداشت همدان، کمال قدردانی و سپاس را نمایند.

References

1. Koprivanac N, Hazardous HK. Organic Pollutants in Colored Wastewaters. New York: New Science Publishers; 2008.
2. Alinsafi A, Khemis M, Pons Mn, Leclerc JP, Yaacoubi A, Yaacoubib A. Electro coagulation of reactive textile dyes and textile wastewater. Chem Eng 2005; 44(4): 461-470.
3. Gong JL, Wang B, Zeng GM, Yang CP, Niu CG, Niu QY. Removal of cationic dyes from aqueous solution using magnetic multi-wall carbonnanotube nanocomposite as adsorbent. J Hazard Mater 2009; 164(2-3): 1517-522.
4. A i L, Zhou Y, Jiang J. Removal of methylene blue from aqueous solution by montmorillonite/CoFe₂O₄ composite with magnetic separation performance. Desalination. 2011; 266(1-3): 72-77.
5. Uddin MT, Islam MA, Mahmud S, Rukanuzzaman M. Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. J Hazard Mater 2009; 164(1): 53-60.
6. Qadri SH, Ganoë A, Haiks Y. Removal and recovery of acridine orange from solution by use of magnetic nanoparticles. J Hazard Mater 2009; 169(1-3): 318-323.
7. Haghghi MR. Color removal from textile wastewater using a method of regenerating new chemical and biological T. Journal of Water and Wastewater. 2000; 3.
8. Royer B, Cardoso NF, Lima EC, Ruiz VSO, Macedo TR, Airoidi C. Organofunctionalized kenyaite for dye removal from aqueous solution. J Colloid Interface Sci 2009; 336(2): 398-405.
9. Royer B, Cardoso NF, Lima EC, Macedo TR, Airoidi C. A useful organofunctionalized layered silicate for textile dye removal. J Hazard Mater 2010; 181(1-3): 366-374.
10. Dotto GL, Lima EC, Pinto LAA. Biosorption of food dyes onto Spirulina platensis nanoparticles: Equilibrium isotherm and thermodynamic analysis. Bioresour Technol 2012; 103(1): 123-130.
11. Robinson T, McMullan G, Marchant R, Nigam P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. Bioresour Technol 2001; 77(3): 247-255.
12. Forgacs E, Cserhádi T, Oros G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. Environ Int 2004; 30(7): 953-971.
13. Mondal S. Methods of dye removal from dye house effluent—an overview. Environ Eng Sci 2008; 25(3): 383-396.
14. Kuo WS, Ho PH. Solar photocatalytic decolorization of methylene blue in water. Chemosphere 2001; 45(1): 77-83.
15. Pearce CI, Lloyd JR, Guthrie JT. The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review. Dyes and Pigments 2003; 58(3): 179-196.
16. Hameed BH, El-Khaiary MI. Equilibrium, kinetics and mechanism of malachite green adsorption on activated carbon prepared from bamboo by K₂CO₃ activation and subsequent gasification with CO₂. J Hazard Mater 2008; 157(2-3): 344-351.
17. Qu S, Huang F, Yu S, Chen G, Kong J. Magnetic removal of dyes from aqueous solution using multi-walled carbon nanotubes filled with Fe₂O₃ particles. J Hazard Mater 2008; 160(2-3): 643-647.

18. Fu Y, Viraraghavan T. Fungal decolorization of dye wastewaters: a review. *Bioresour Technol* 2001; 79(3): 251-262.
19. Amin NK. Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith. *Desalination* 2008; 223: 152-161.
20. Pavan FA, Mazzocato AC, Gushikem Y. Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by adsorption using yellow passion fruit peel as adsorbent. *Bioresour Technol* 2008; 99(8): 3162-3165.
21. Gulnas O, Salmurova A, Kama S. Removal of Reactive Red 198 from aqueous solution by *Potamogeton crispus*. *Chem Eng J* 2011; 174(2-3): 579-585.
22. Calvete T, Lima EC, Cardoso NF, Vaghetti JC, Dias SL, Pavan FA. Application of carbon adsorbents prepared from Brazilian-pine fruit shell for the removal of reactive orange 16 from aqueous solution: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *J Environ Manage* 2010; 91(8): 1695-1706.
23. Cardoso NF, Pinto RB, Lima EC, Calvete T, Amavisca CV, Royer B, et al. Removal of remazol blackB textile dye from aqueous solution by adsorption. *Desalination* 2011; 269(1-3): 92-103.
24. Machado FM, Bergmann CP, Fernandes THM, Lima EC, Royer B, Calvete T, et al. Adsorption of Reactive Red M-2BE dye from water solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon. *J Hazard Mater* 2011; 192(3): 1122-1131.
25. Rahman IA, Saad B. Utilization of Guava seed as a source of activated carbon for removal of methylene Blue from aqueous solution. *Malays J Chem* 2003; 5: 8-14.
26. Ozer A, Dursun G. Removal of methylene blue from aqueous solution by dehydrated wheat bran carbon. *J Hazard Mater* 2007; 146(1-2): 262-269.
27. Fanchiang JM, Tseng DH. Degradation of anthraquinone dye C.I. Reactive Blue 19 in aqueous solution by ozonation. *Chemosphere* 2009; 77(2): 214-221.
28. Madrakian T, Afkhami A, Ahmadi M. Adsorption and kinetic studies of seven different organic dyes onto magnetite nanoparticles loaded tea waste and removal of them from wastewater samples. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 2012; 99: 102-109.
29. Amin NK. Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: Adsorption equilibrium and kinetics. *J Hazard Mater* 2009; 165(1-3): 52-62.
30. Martinez M, Moiraghi L, Agnese M, Guzman C, editors. Making and some properties of activated carbon produced from agricultural industrial residues from Argentina. *Journal of the Argentina chemical Society* 2003; 91(4/6): 103-108.
31. Mahmoud MS, Farah JY, Farrag TE. Enhanced removal of Methylene Blue by electrocoagulation using iron electrodes. *Egyptian Journal of Petroleum* 2013; 22(1): 211-216.
32. Gil A, Assis FC, Albeniz S, Korili S. Removal of dyes from wastewaters by adsorption on pillared clays. *Chem Eng J* 2011; 168(3): 1032-1040.
33. Behnamfard A, Salarirad MM. Equilibrium and kinetic studies on free cyanide adsorption from aqueous solution by activated carbon. *J Hazard Mater* 2009; 170(1): 127-33.
34. Savova D, Apak E, Ekinici E, Yardim F, Petrova N, Budinova T, et al. Biomass conversion to carbon adsorbents and gas.

-
- Biomass and Bioenergy 2001; 21(2): 133-142.
35. Arunlertaree C, Kaewsomboon W, Kumsopa A, Pokethitiyook P, Panyawathanakit P. Removal of lead from battery manufacturing wastewater by egg shell. *Songklanakarini J Sci Technol* 2007; 29(3): 857-868.
36. Han R, Zhang L, Song C, Zhang M, Zhu H, Zhang L. Characterization of modified wheat straw, kinetic and equilibrium study about copper ion and methylene blue adsorption in batch mode. *Carbohydrate Polymers* 2010; 79(4): 1140-1149.
37. Santhi T, Manonmani S, Vasantha V, Chang Y. A new alternative adsorbent for the removal of cationic dyes from aqueous solution. *Arabian Journal of Chemistry*. Available at <http://www.sciencedirect.com/> 2011.
38. Bhattacharyya KG, Sharma A. Kinetics and thermodynamics of Methylene Blue adsorption on Neem (*Azadirachta indica*) leaf powder. *Dye Pigment* 2005; 65(1): 51-59.
39. Gerçel Ö, Özcan A, Özcan AS, Gerçel HF. Preparation of activated carbon from a renewable bio-plant of *Euphorbia rigida* by H₂SO₄ activation and its adsorption behavior in aqueous solutions. *Appl Surf Sci* 2007; 253(11): 4843-4852.
40. Tilaki RD, Kavyani S, Hassani Nejad-Darzi SK, Cahрати JY. Kinetics Study on Adsorption of Three Azo Dyes (Reactive Red 198, Cationic Red GTL 18 and Cationic Red GRL 46) by Zeolite Clinoptilolite. *J Mazandaran Univ of Med Sci* 2014; 24(118): 158-169.
41. Sivarajasekar N, Baskar R, Balakrishnan V. Biosorption of an azo dye from aqueous solutions onto *Spirogyra*. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy* 2009; 44(2): 157-164.
42. Foo KY, Hameed BH. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem Eng J* 2010; 156(1): 2-10.
43. Lin JX, Zhan SL, Fang MH, Qian XQ, H Yang. Adsorption of basic dye from aqueous solution onto fly ash. *J Environ Manage* 2008; 87(1): 193-200.
44. Wang L, Zhang J, Zhao R, Li C, Li Y, Zhang C. Adsorption of basic dyes on activated carbon prepared from *Polygonum orientale* Linn: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Desalination* 2010; 254(1-3): 68-74.
45. Ghanizadeh G, Asgari G. Removal of methylene blue dye from synthetic wastewater with bone char. *Ijhe* 2009; 2(2): 104-113.
46. Kalantary RR, Jafari AJ, Kakavandi B, Nasser S, Ameri A, Azari A. Adsorption and Magnetic Separation of Lead from Synthetic Wastewater Using Carbon/Iron Oxide Nanoparticles Composite. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2014; 24(113): 172-183.
47. Senthilkumaar S, Varadarajan PR, Porkodi K, Subbhuraam CV. Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: kinetics and equilibrium studies. *J Colloid Interface Sci* 2005; 284(1): 78-82.
48. Tan IAW, Ahmad AL, Hameed BH. Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *J Hazard Mater* 2008; 154(1-3): 337-346.
49. Ahmad AA, Hameed BH. Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. *J Hazard Mater* 2010; 175(1-3): 298-303
50. Mustafa S, Dilara B, Nargis K, Naeem A, Shahida P. Surface properties of the mixed oxides of iron and silica. *Colloids Surf A*

- Physicochem Eng Asp 2002; 205(3): 273-282.
51. Crini G, Badot P-M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies :A review of recent literature. Prog Polym Sci 2008; 33(4): 399-447.
52. Sánchez-Martín J, González-Velasco M, Beltrán-Heredia J, Gragera-Carvajal J, Salguero-Fernández J. Novel tannin-based adsorbent in removing cationic dye (Methylene Blue) from aqueous solution. Kinetics and equilibrium studies. J Hazard Mater 2010; 174(1-3): 9-16.
53. Hameed BH. Evaluation of papaya seeds as a novel non-convention a low-cost adsorbent for removal of methylene blue. J Hazard Mater 2009; 162(2-3): 939-944.
54. Al-Degs YS, El-Barghouthi MI, Issa AA, Khraisheh MA, Walker GM. Sorption of Zn (II), Pb (II), and Co (II) using natural sorbents: equilibrium and kinetic studies. Water Res 2006; 40(14): 2645-2658
55. Xiao H, Peng H, Deng S, Yang X, Zhang Y, Li Y. Preparation of activated carbon from edible fungi residue by microwave assisted K₂CO₃ activation--application in reactive Black 5 adsorption from aqueous solution. Bioresour. Technol 2012: 127-133.
56. Ahmad MA, Alrozi R. Removal of malachite green dye from aqueous solution using rambutan peel-based activated carbon: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. Chem Eng J 2011; 171(2): 510-516.
57. Khambhaty Y, Mody K, Basha S, Jha B. Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of hexavalent chromium by dead fungal biomass of marine *Aspergillus niger*. Che Eng J 2009; 145(3): 489-495.