

حذف رنگ از محلول‌های آبی توسط پنتا آزا تترا اتیلن ساپورت شده بر روی پلی اکریل آمید به عنوان یک جاذب جدید: بررسی سینتیک و ایزوترم جذبی

مریم ایران پور^{۱*}، محمد علی زارع^۲، عبدالحمید فدوی^۳، معصومه عمادی^۳

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۱۲/۰۳، ش.ص ۱۳-۲۸، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۹/۰۳)

چکیده

هدف این تحقیق، حذف مولکول‌های رنگ بروموکروزول سبز^۴ (BCG) از محلول‌های آبی می‌باشد. جاذب پلی اکریل آمید اصلاح شده با پنتا آزا تترا اتیلن (PATE-N5) برای حذف رنگ بروموکروزول سبز به عنوان یک رنگ صنعتی از محلول‌های آبی استفاده شده است. آزمون‌ها به روش غیر جاری^۵ با استفاده از پارامترهای مختلفی مانند pH، زمان تماس، مقدار جاذب و غلظت اولیه رنگ استفاده شده است و خصوصیات جاذب (PATE-N5) با استفاده از دستگاه FTIR مورد آنالیز قرار گرفته است. داده‌های تجربی به دست آمده با مدل‌های سینتیکی مختلف شامل مرتبه درجه اول، مرتبه درجه دوم، نفوذ درون ذره‌ای و الویچ مورد بررسی قرار گرفت، نتایج نشان داد که داده‌های تجربی به دست آمده با مدل سینتیکی مرتبه دوم تطابق مطلوبی دارند. مطالعه ایزوترم تعادلی به وسیله مدل‌های لانگمیر، فرنلچ و تمکین آنالیز شد. آنالیز نتایج نشان داد که جذب رنگ توسط جاذب (PATE-N5) اصلاح شده تطابق مطلوبی با معادله تمکین در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد دارد. بیشینه ظرفیت جذب برای غلظت اولیه ۷۶ میلی‌گرم بر لیتر، ۱۰۱/۸۷ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: بروموکروزول سبز، جاذب، سینتیک، ایزوترم تعادلی.

۱- باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز، ایران

۲- باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی، مرودشت، ایران

۳- گروه شیمی، واحد مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی، مرودشت، ایران

*- نویسنده مسئول مقاله: miranpour63@yahoo.com

^۴- Bromocresol green

^۵- Batch

پیشگفتار

فاضلاب حاصل از فرایندهای صنعتی بخش عمده‌ای از ترکیبات غیر قابل تجزیه زیستی^۱ را تولید می‌کنند. ترکیبات تولید شده یک مشکل جدی برای محیط زیست به حساب می‌آید. صنایع رنگرزی جزء صنایع پرمصرف آب به شمار رفته و مشکل عمده فاضلاب تولیدی آن‌ها، وجود مواد رنگی فراوان و عدم تجزیه بیولوژیکی این رنگ‌ها می‌باشد. بنابراین، تمیز کردن این ترکیبات، بویژه رنگ‌های آزاد شده به محیط زیست، بیش‌تر مورد توجه قرار گرفته است [۱-۳]. این آلودگی‌ها در مراحل مختلف تولید مانند شستشو، آهار زنی، آهار زدایی، سفیدگری، رنگرزی، چاپ و عملیات تکمیلی به وجود می‌آیند. مهم‌ترین مشکل در ارتباط با تصفیه فاضلاب نساجی، حذف رنگ باقی مانده از رنگ‌های تثبیت نشده است [۴ و ۵]. متناسب با رنگ موجود در فاضلاب، نفوذ نور در آب حاوی رنگ کاهش می‌یابد [۶]. نگرانی عمده زیست محیطی حاصل از فاضلاب صنایع مختلف خصوصاً صنایع نساجی مربوط به محتوای رنگ بسیار زیاد و همچنین میزان اکسیژن مورد نیاز شیمیایی^۲ (COD) بالای آن‌هاست. اغلب رنگ‌ها در برابر نور، آب یا فعل و انفعالات شیمیایی نسبت به کم رنگ شدن مقاوم هستند [۷]. بنابراین، تخلیه پیوسته و مستمر این فاضلاب‌ها به منابع آبی موجب اختلال در زندگی موجودات آبی خواهد شد [۸]. آلاینده‌های مقاوم در فاضلاب این صنایع اکثراً برای ارگانسیم‌های زنده سمی بوده و خاصیت بازدارندگی رشد آن‌ها را دارد. بنابراین سیستم‌های بیولوژیکی متداول قادر به تصفیه این فاضلاب‌ها نمی‌باشند [۹ و ۱۰]. امروزه حدود ۲۶۰۰۰ نوع رنگ در سراسر دنیا تولید می‌شود و با توجه به تنوع و آثار سوء ناشی از آن‌ها، مقررات زیست محیطی در بسیاری از کشورها رنگ‌زدایی از پساب‌های رنگی را قبل از تخلیه به محیط اجباری کرده‌اند [۱۱]. بنابراین وجود حجم بالایی از رنگ به‌طور مستقیم وارد فاضلاب می‌شود [۱۲].

در کشور ایران، بنا بر آمار به‌طور میانگین هر سال حدود ۷۰۰۰ تن انواع مواد رنگی آلی وارد محیط زیست می‌شود. از این مقدار حدود ۱۰ تا ۳۰ درصد سهم فاضلاب نساجی می‌شود، یعنی چیزی حدود ۷۰۰ تا ۲۱۰۰ تن

مواد رنگی مختلف با پایداری بالای شیمیایی و تجزیه بیولوژیکی پایین، بنابراین می‌تواند یک خطر جدی برای منابع آبی به حساب آید [۱۳].

رنگ‌های آزو (ترکیبات اصلی فاضلاب صنایع نساجی) با گروه‌های فعال مختلف در ساختارشان توانایی تشکیل پیوند کووالانسی با اتم‌های سولفور، نیتروژن و گوگرد دیگر ترکیبات را دارد [۱۴].

بروموکروزول سبز (متعلق به خانواده تری فنیل متان) به‌طور عمومی به عنوان شناساگر و جهت شناسایی DNA^۳ مورد استفاده قرار می‌گیرد. در محیط‌های اسیدی به صورت جامد قهوه‌ای روشن و در محیط‌های با pH بازی (نمک سدیم) به صورت جامد سبز تیره نمایان می‌شود. در محلول‌های آبی آن‌ها به شکل تک آنیونی^۴ (PKa^۵=4.8) و یک رنگ زرد به دست می‌آید و در pHهای بالاتر آن‌ها به فرم دی آنیون^۶ (آبی رنگ) تفکیک می‌شوند [۱۵].

فرم‌های اسیدی و بازی این رنگ دارای یک نقطه ایزوبستیک^۷ در حدود ۵۱۵ نانومتر می‌باشد.

در میان روش‌های مختلف تصفیه فاضلاب از جمله روش جذب، انعقاد-لخته سازی، اکسیداسیون با اوزون، اسمز معکوس، فیلتراسیون با غشاء، تخریب بیولوژیکی و فرایندهای شیمیایی [۱۶-۱۸]، فرایند جذب بر پایه به کارگیری جاذب مؤثر به‌طور گسترده استفاده شده است [۱۹-۲۲]. روش‌های فوق دارای معایبی، از جمله در روش انعقاد و لخته سازی مقادیر زیادی لجن تولید می‌شود. در اسمز معکوس نیاز به فشار بالاست که مصرف انرژی را افزایش می‌دهد، در اکسیداسیون فتو شیمیایی رنگ‌ها با اشعه ماوراءبنفش در حضور عوامل اکسید کننده مانند پراکسید، علاوه بر اینکه از نظر اقتصادی قابل صرفه نیست، محصولات ثانویه نیز تولید می‌کند [۲۳].

اخیراً فرایند حذف رنگ و فلزات توسط جاذب به‌طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته است. بسیاری از مطالعات صورت گرفته حذف رنگ و فلزات توسط جاذب

3- Deoxyribonucleic acid

4- Monoanionic

5 -Pka=-log Ka

6- Dianionic

7- Isosbestic

1- Non-biodegradable

2- Chemical Oxygen Demand

۱- مهاجرت مولکول‌های آنالیت از توده محلول به سطح جاذب از طریق نفوذ توده‌ای.

۲- نفوذ مولکول‌های آنالیت از طریق لایه مرزی به سطح جاذب با نفوذ لایه‌ای.

۳- انتقال مولکول‌های آنالیت از سطح به حفرات داخلی جاذب، از طریق مکانیسم نفوذ درون ذره‌ای یا نفوذ حفره‌ای اتفاق می‌افتد.

۴- جذب گونه روی سطح مواد با واکنش شیمیایی از طریق تعویض یون، کمپلکس شدن و کی‌لیت شدن با رابطه زیر بیان می‌شود.

$$q_t = K_{dif} t^{1/2} + c \quad (۶)$$

که در آن C عرض از مبدا (که ایده ای در مورد ضخامت لایه مرزی می‌دهد) و K_{dif} ثابت سرعت نفوذ درون ذره‌ای ($mg\ g^{-1} min^{-1/2}$) می‌باشد.

معادله ایلوویچ یکی دیگر از معادلات سرعت بر اساس ظرفیت جذب است که معادله خطی آن در رابطه ۷ آورده شده است.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (۷)$$

که در این رابطه α : سرعت جذب اولیه ($mg\ g^{-1} min^{-1}$) و β : ثابت واجذب طی آزمایش ($g\ mg^{-1}$) و t زمان (s) می‌باشد.

جهت بررسی ایزوترم، از ایزوترم‌های مختلفی استفاده شده است. ایزوترم لانگمیر^۵ که بیش‌تر برای جذب‌های تک لایه معتبر است. در این نوع ایزوترم، یک لایه از مولکول‌های حل شده، جذب جاذب و در تمامی سطوح جاذب، مقدار انرژی جذب یکسان و پیوندهای جذب برگشت پذیر فرض می‌شوند که معادله خطی لانگمیر [۳۵] به صورت رابطه ۸ ذکر می‌شود:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{1}{q_{max}} C_e \quad (۸)$$

در این معادله q_e میزان جذب در واحد سطح جاذب در زمان تعادل ($mg\ g^{-1}$)، C_e غلظت تعادلی ماده حل شده در محلول ($mg\ L^{-1}$)، q_{max} بیشینه ظرفیت جذب ($mg\ g^{-1}$) ماده حل شده و K_L ثابت تعادل جذبی لانگمیر (وابسته به انرژی جذب) می‌باشد.

عبارت‌اند از استفاده از جاذب نانو ذرات اکسید آهن اصلاح شده با ال-آرژینین^۱ [۲۴]، میکرو جاذب آلومینا متخلخل [۲۵]، دانه‌های متخلخل سویا [۲۶]، بیو فیلم آمیلو لیکویفیشن باسیلوس^۲ [۲۷]، پوسته برنج [۲۸] و پوسته ذرت [۲۹].

در میان فن‌های تجزیه‌ای مختلف مانند طیف‌سنجی، کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا، پلاروگرافی پالس تفاضلی و ولتامتری، طیف‌سنجی ماورا بنفش-مرئی یک روش مهم، ساده و ارزان قیمت برای اندازه‌گیری رنگ‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد [۳۰ و ۳۱].

به‌منظور برآورد نسبی سینتیک، مدل‌های مختلف سینتیکی بررسی شد. یکی از ساده‌ترین و قدیمی‌ترین مدل‌های سینتیکی جذب سطحی، مدل شبه مرتبه اول^۳ است که توسط لاگرگرن در سال ۱۸۹۸ بیان شده است، عموماً معادله آن به صورت رابطه (۴) بیان می‌شود [۳۲]:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1 t}{2.303} \quad (۴)$$

در این معادله q_e و q_t به ترتیب میزان گونه‌های جذب شده بر روی واحد جرم جاذب ($mg\ g^{-1}$) در زمان تعادل و در هر زمان (t) بوده و K_1 ثابت سرعت جذب شبه درجه اول (min^{-1}) می‌باشد.

مدل دیگری که برای آنالیز سینتیک جذب وجود دارد، مدل شبه مرتبه دوم^۴ است که در سال ۱۹۸۴ توسط بلانچارد برای سیستم‌های تبادل یون ارائه شد. معادله شبه درجه دوم مطابق رابطه ۵ می‌باشد [۳۳]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (۵)$$

که K_2 ($g\ mg^{-1} min^{-1}$) نشان دهنده ثابت سرعت شبه درجه دو است.

از دیگر مدل‌های متداول برای ارزیابی سینتیک یک فرایند جذبی مدل نفوذ درون ذره‌ای است که مبتنی بر پدیده‌ای است که در آن جذب آنالیت روی جاذب از طریق چهار مرحله اتفاق می‌افتد [۳۴].

^۱ - L-arginine-functionalized Fe_3O_4 nanoparticles

^۲ - *Bacillus amyloliquefaciens* biofilm

^۳ - Pseudo-first-order rate equation

^۴ - Pseudo second order

^۵ - Langmuir

تجربی

دستگاه‌ها و مواد

همه مواد شیمیایی شامل سود، بروموکروزل سبز، بنزوییل پروکسید، آکریل آمید، پارافرمالدهید، اتیلن کلرید، پنتا آزا تترا اتیلن و اسید کلریدریک با درجه خلوص تجزیه‌ای از شرکت مرک^۳ خریداری شد. رنگ محلول بروموکروزل سبز در دامنه pH مورد مطالعه پایدار بود و محلول مادر رنگ از حل کردن مقدار مشخص از رنگ در آب مقطر دوبار تقطیر تهیه شد. در طول آزمایش غلظت رنگ در طول موج ۶۱۴ نانومتر (با استفاده از دستگاه طیف نورسنج ماوراءبنفش-مرئی مدل Lambda 45، آمریکا) بر اساس ناحیه خطی منحنی کالیبراسیون به دست آمده تعیین شد. جهت تنظیم pH محیط با اضافه کردن اسید کلریدریک یا سود ۰/۱ نرمال توسط pH متر مدل ۸۲۷ ساخت شرکت Metrohm سوئیس تنظیم شد.

از دستگاه FTIR مدل RX1 ساخت کمپانی Perkinelmer آمریکا جهت بررسی خصوصیات جاذب (PATE-N5) استفاده شد.

روش انجام آزمایش

جهت بررسی اثر pH، ابتدا pH محلول رنگ (۱۰ میلی‌گرم بر لیتر) در محدوده ۱ تا ۱۱ تنظیم شد، سپس مقدار ۰/۰۱ گرم از جاذب (PATE-N5) به محلول اضافه و مخلوط را به مدت ۲ دقیقه در حمام التراسونیک با فرکانس ۵۹ کیلو هرتز در دمای آزمایشگاه (۲۰±۲) درجه سانتی‌گراد قرار داده و بعد از زمان تعیین شده مخلوط توسط کاغذ صافی، صاف شده و برای تعیین غلظت رنگ باقی مانده، از طیف‌سنج ماوراءبنفش-مرئی استفاده شد.

برای بررسی اثر زمان تماس بر میزان حذف رنگ، ۰/۰۱ گرم جاذب (PATE-N5) به ۱۰ میلی‌لیتر محلول رنگ با غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر افزوده و مخلوط مورد نظر به مدت‌های ۰/۵، ۱، ۲، ۳ و ۴ دقیقه در حمام با

در مدل ایزوترم فرندلیچ^۱ جایگاه‌های موجود بر روی سطح جاذب، یکنواخت نبوده و قدرت جذب متفاوتی دارند. معادله خطی جذب فرندلیچ [۳۶] در رابطه ۹ آورده شده است.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (9)$$

در این معادله K_F ثابت تعادل جذب است که میزان ظرفیت جذب را نشان می‌دهد و n (بدون واحد) ترم انرژی است و برای هر سیستم خاص در دمای مشخص تعیین می‌شود.

مدل ایزوترم تمکین^۲ نیز استفاده شده است. این مدل برهم کنش غیر مستقیم جاذب و جذب شونده، همچنین انرژی جذب را توصیف می‌کند. در این مدل فرض می‌شود که گرمای جذب همه مولکول‌ها در لایه به صورت خطی با پوشش مولکول‌ها با توجه به دافعه جذب شونده-جذب شونده کاهش می‌یابد و جذب، جذب شونده به صورت یکنواخت توزیع شده است [۳۷]. رابطه ایزوترم تمکین [۳۸] در معادله ۱۰ بیان شده است.

$$q_e = B_1 \ln k_T + B_1 \ln C_e \quad (10)$$

که در این رابطه $B_1 = RT/b$ و R ، T به ترتیب ثابت گازها و دما بوده، b ثابت تمکین است که به انرژی جذب (kJ mol^{-1}) وابسته است، B_1 ثابت انرژی ایزوترم تمکین (L mol^{-1}) که به گرمای جذب وابسته است و K_T ثابت ایزوترم تمکین ($1/\text{min}$) می‌باشد.

در تحقیق حاضر، جاذب جدید پنتا آزا تترا اتیلن ساپورت شده روی پلی اکریل آمید (PATE-N5) سنتز شد و خصوصیات آن توسط دستگاه FTIR مورد بررسی قرار گرفت. این جاذب (PATE-N5) جدید برای حذف بروموکروزل سبز و سینتیک و تعادل فرایند جذب مطالعه شد و داده‌های تجربی برای یک دانش کافی بر روی مکانیسم، سرعت و ایزوترم فرایند جذب رنگ مورد بررسی قرار گرفت.

¹-Freundlich

²-Temkin isotherm

³-Merck

q: میزان جذب ماده حل شده در واحد جرم جاذب
(mgL^{-1})

C_0 : غلظت اولیه ماده حل شده (mgL^{-1})

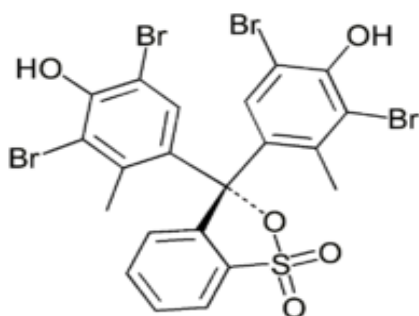
C_e : غلظت تعادلی ماده حل شده (mgL^{-1})

V: حجم محلول (Lit)

m: جرم جاذب (g)

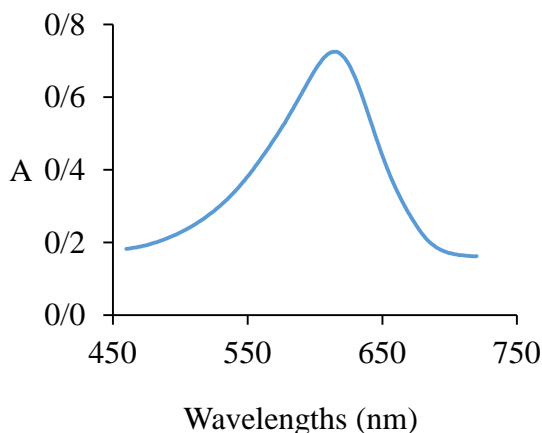
نتایج و بحث

ساختار ملکولی رنگ بروموکروزول سبز در شکل ۱ رسم شده است [۴۰].



شکل ۱- ساختار رنگ بروموکروزول سبز

شکل ۲ طیف جذب رنگ بروموکروزول سبز را نشان می‌دهد، همان‌گونه که در شکل ۲ مشاهده می‌گردد، ماکزیمم جذب رنگ بروموکروزول سبز در طول موج ۶۱۴ نانومتر می‌باشد. بنابراین در بررسی‌های بعدی تغییرات جذب در این طول موج انجام شده است.



شکل ۲- طیف جذب ماوراءبنفش - مرئی رنگ بروموکروزول سبز، $\text{pH}=9.0$ ، ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر

فرکانس ۵۹ هرتز در دمای آزمایشگاه قرار داده شد و سپس برای تعیین غلظت رنگ باقی مانده از دستگاه طیف‌سنج ماوراءبنفش - مرئی استفاده شد.

جهت بررسی اثر مقدار جاذب (PATE-N5)، همانند مراحل قبل محلول رنگ در شرایط بهینه ($\text{pH}=5.0$)، مدت زمان ۲ دقیقه برای زمان تماس تهیه شد، سپس مقادیر مختلف ۰/۵، ۰/۷۵، ۱/۰، ۱/۵ و ۲/۰ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر از جاذب (PATE-N5) به محلول رنگ اضافه گردید و به مدت ۲ دقیقه در حمام التراسونیک قرار داده شد، پس از صاف کردن، غلظت رنگ باقی جهت محاسبه درصد حذف رنگ، تعیین شد.

برای بررسی غلظت اولیه رنگ و مطالعه ایزوترم‌های جذب، محلول‌هایی با غلظت‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۷۰، ۸۰، ۹۰، ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر تهیه شده و pH محلول‌ها به مقدار بهینه ۵ رسانیده شد، آنگاه مقدار ۰/۰۱ گرم جاذب (PATE-N5) اضافه شد و در دمای آزمایشگاه به مدت ۲ دقیقه در حمام التراسونیک قرار داده شد، بعد از زمان مورد نظر، محلول‌ها صاف شدند و غلظت رنگ باقی مانده تعیین شد.

تمام آزمایش‌ها سه مرتبه تکرار شدند و مقادیر گزارش شده، میانگین نتایج به دست آمده با انحراف استاندارد نسبی^۱ (۱) کم‌تر از ۵ درصد بود.

$$RSD = SD \times \frac{100\%}{\bar{x}(\text{average})} \quad (11)$$

که در این رابطه (۱۱) SD: انحراف استاندارد داده‌ها

\bar{x} (average): میانگین داده‌های به دست آمده

می‌باشد.

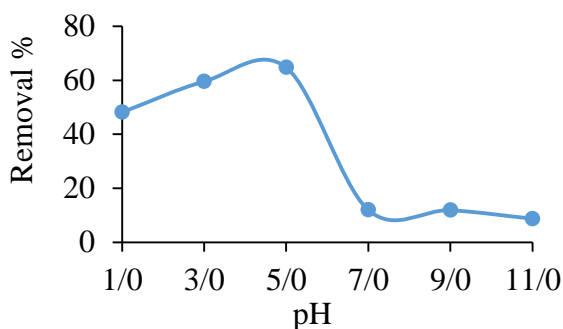
برای محاسبه درصد راندمان جذب از رابطه ۱۲ و ۱۳ استفاده شده است [۳۹].

$$\%R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (12)$$

$$q = (C_0 - C_e) \times \left(\frac{V}{m}\right) \quad (13)$$

¹ - Relative Standard Deviation

بروموکروزول سبز و سطح آنیونی جاذب (PATE-N5) است. در $\text{pH}=1.0$ ، به دلیل مقادیر زیاد پروتون، بار رنگ بروموکروزول سبز (رنگ آنیونی) مثبت است و دافعه الکترواستاتیک در مقایسه با $\text{pH}=2.0$ کم تر است. در $\text{pH}=2.0$ ، بار مثبت رنگ بروموکروزول سبز کاهش می‌یابد. بنابراین، نیروی الکترواستاتیک بین سطح جاذب (PATE-N5) و رنگ افزایش می‌یابد، این اثر تا $\text{pH}=5.0$ ادامه می‌یابد [۴۱ و ۴۲]؛ اما همان‌طور که گفته شد، بعد از این pH محیط قلیایی شده و بین رنگ و سطح جاذب (PATE-N5) دافعه الکترواستاتیکی رخ خواهد داد و کاهش حذف رنگ خواهیم داشت. بنابراین، $\text{pH}=5.0$ به عنوان pH بهینه انتخاب شد.

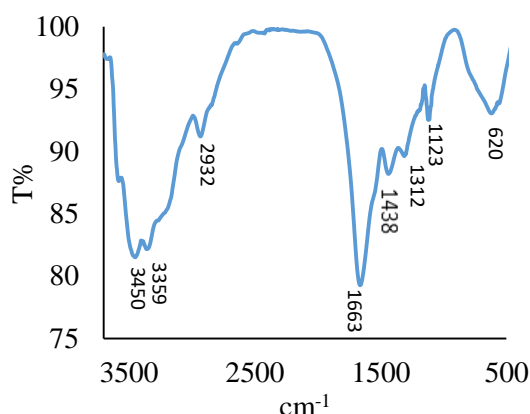


شکل ۴- اثر PH بر حذف رنگ بروموکروزول سبز با غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر، حجم محلول ۱۰ میلی لیتر، مقدار جاذب (PATE-N5) ۱ میلی گرم بر میلی لیتر جاذب، زمان تماس ۲ دقیقه

اثر زمان تماس

زمان تماس یکی دیگر از پارامترهای مؤثر در میزان جذب است. براساس مطالعات انجام شده، فرایند جذب در سه مرحله انجام می‌شود، مرحله اول که فرایند جذب رنگ به سرعت انجام می‌شود و در مرحله دوم تقریباً سرعت جذب رنگ نسبت به مرحله اول کاهش می‌یابد و در مرحله پایانی تقریباً سرعت جذب رنگ، تقریباً ثابت است. در مرحله اول به دلیل آزاد بودن مکان‌های روی سطح، رنگ با سرعت بالا جذب می‌شود؛ اما با گذشت زمان مکان‌ها روی سطح یکی بعد از دیگری پر شده و در نتیجه سرعت جذب رنگ کاهش یافته تا جائیکه این مقدار بعد از پر شدن کامل مکان‌های جاذب (PATE-N5) ثابت

شکل ۳ طیف جذبی FTIR جاذب (PATE-N5) سنتز شده را نشان می‌دهد.

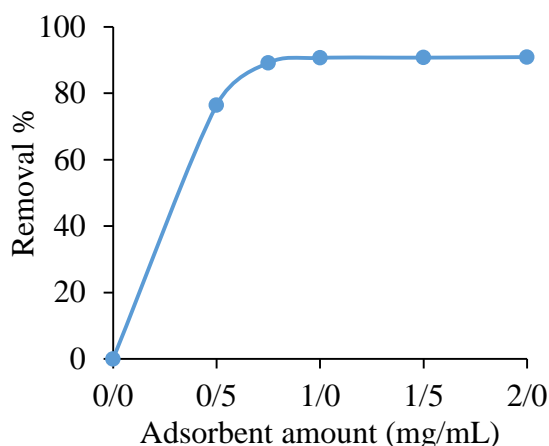


شکل ۳- طیف FTIR جاذب (PATE-N5) سنتز شده که توسط قرص KBr تهیه شده است

پیک جذبی حدود 3359 و 3450 cm^{-1} مربوط به مد کششی N-H در گروه عاملی آمینی را نشان می‌دهد. پیک مشاهده شده در 2932 cm^{-1} نشان دهنده مد کشش متقارن گروه $-\text{CH}_2-$ می‌باشد. پیک جذب حدود 1123 cm^{-1} مربوط به مد کششی گروه C-N است. پیک جذبی 1663 cm^{-1} مربوط به مد کششی گروه $-\text{C}=\text{O}$ می‌باشد. پیک‌های جذبی حدود 1312 و 1438 cm^{-1} مد کششی گروه ایمید و مد خمشی گروه $-\text{CH}_2-$ را به ترتیب نشان می‌دهد.

اثر pH

pH سیستم اثر مهمی بر روی طبیعت و خصوصیات سطح جاذب، یونیزاسیون و تفکیک مولکول‌های جاذب دارد. برهمکنش الکترواستاتیک میان گروه‌های عاملی بر روی جاذب (PATE-N5) و سایت‌های آنیونی سرتاسر رنگ، تئوری نرم-نرم و برهمکنش (واندروالس یا پیوند هیدروژنی) میان گروه‌های عاملی جاذب (PATE-N5) احتمالاً مکانیسم جذب رنگ بروموکروزول سبز را بر روی جاذب (PATE-N5) توجیه می‌کند. شکل ۴، اثر pH بر حذف رنگ بروموکروزول سبز با غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر و ۱ میلی گرم بر میلی لیتر جاذب (PATE-N5) در محلول آبی را نشان می‌دهد. بیش‌ترین مقدار حذف رنگ بروموکروزول سبز در $\text{pH}=5.0$ رخ داده است. جذب کم رنگ بروموکروزول سبز (رنگ آنیونی)، در pH های قلیایی احتمالاً به دلیل دفع الکترواستاتیکی میان رنگ



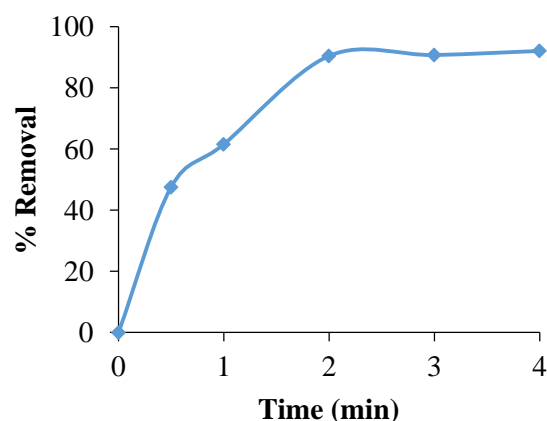
شکل ۶- اثر مقدار جاذب بر حذف رنگ بروموکروزول سبز با غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر، حجم محلول ۱۰ میلی لیتر، زمان تماس ۲ دقیقه، $\text{pH}=5.0$

کاهش میزان ظرفیت جذب، احتمالاً به دو دلیل است: اولاً افزایش مقدار جاذب در حجم و غلظت ثابت محلول باعث اشباع شدن مکان‌های جذب سطحی در طول فرایند جذب خواهد شد [۴۳ و ۴۴]، دوماً به دلیل برهم کنش ذرات، برای مثال تجمع ذرات ناشی از غلظت بالای جاذب می‌باشد.

بررسی مدل‌ها و پارامترهای سینتیکی جذب

جذب، یک فرآیند چند مرحله‌ای شامل انتقال مولکول‌های جذب شونده از فاز محلول به سطح جاذب و سپس نفوذ ذرات حل شونده به منافذ درونی می‌باشد. همواره تلاش محققین این است که جاذب‌های ارزان و با قابلیت تهیه آسان و ظرفیت بالا طراحی شود تا به توان به‌طور کارا و با دقت و صحت بالا در حداقل مدت زمان ممکن، فرآیند حذف آلودگی‌ها را انجام داد. برای رسیدن به این منظور انجام مطالعات سینتیکی لازم و ضروری است. سینتیک جذب به منظور بررسی عوامل مؤثر بر سرعت فرایند جذب مورد بررسی قرار گرفت. مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم، انتشار درون ذره ای و الوویچ برای بیان کمی سینتیک جذب به کار برده شد. مدل سینتیکی شبه درجه اول نشان می‌دهد که نفوذ از داخل یک لایه اتفاق می‌افتد و بر مبنای ظرفیت جامد می‌باشد که در آن تغییرات در مقدار جذب با زمان،

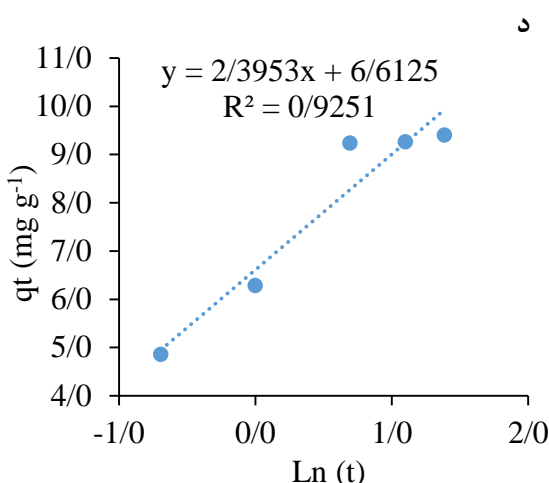
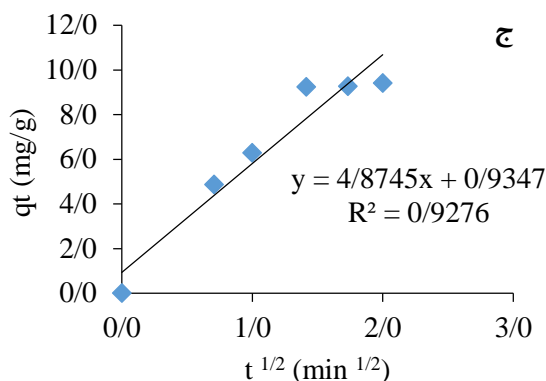
خواهد شد. بر اساس نتایج رسم شده در شکل ۵، همان‌گونه که مشاهده می‌شود، سرعت حذف رنگ تا ۳۰ ثانیه با سرعت بالا انجام شده؛ اما پس از این زمان تا ۲ دقیقه سرعت کاهش یافته و بعد از این زمان سرعت تقریباً ثابت و میزان حذف رنگ به مقدار بیشینه خود (۹۲٪) رسیده است. بنابراین جهت انجام مراحل بعدی آزمایش‌ها از زمان ۲ دقیقه به عنوان مقدار بهینه استفاده شده است. داده‌های مربوط به زمان واکنش در شکل ۵ نشان داده شده است.



شکل ۵- اثر زمان تماس بر حذف رنگ بروموکروزول سبز با غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر، حجم محلول ۱۰ میلی لیتر، مقدار جاذب (PATE-N5) ۱ میلی گرم بر لیتر، $\text{pH}=5.0$

اثر مقدار جاذب (PATE-N5)

شکل ۶ مطالعه اثر مقدار جاذب (PATE-N5) بر فرایند جذب رنگ بروموکروزول سبز را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار جاذب (PATE-N5) میزان حذف رنگ افزایش می‌یابد که این امر به دلیل افزایش مکان‌های در دسترس جهت برهمکنش بین سطح و رنگ می‌باشد؛ اما تقریباً بعد از ۱ میلی گرم بر میلی لیتر میزان حذف رنگ ثابت است. بنابراین جهت مراحل بعدی به دلیل کاهش مصرف جاذب (PATE-N5) و همچنین افزایش رنگ‌بری از مقدار ۱ میلی گرم بر میلی لیتر جاذب (PATE-N5) استفاده شده است.



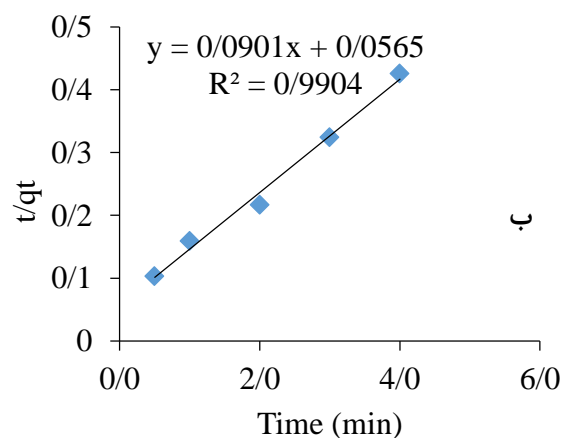
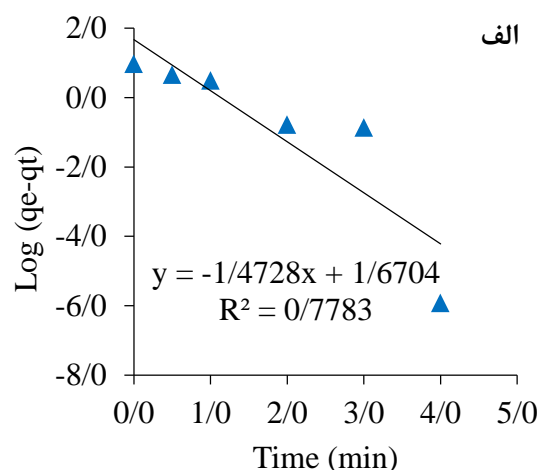
شکل ۷- سینتیک شبه درجه اول (الف)، شبه درجه دوم (ب)، انتشار درون ذره ای (ج) و الویج (د) جذب ۲۰ میلی لیتر رنگ بروموکروزول سبز ۲۰ میلی گرم بر لیتر، حجم محلول ۱۰ میلی لیتر، ۱ میلی گرم بر میلی لیتر جذب (PATE-N5)، pH=5.0.

پارامترهای سینتیکی به دست آمده از شکل ۷ و معادلات سینتیکی، در جدول ۱ گزارش شده است.

اثر غلظت اولیه رنگ بروموکروزول سبز و بررسی ایزوترم‌های جذب

معادله‌های ایزوترم زیادی مانند لانگمیر، فرنلیچ و تمکین برای بررسی جذب ایزوترم رنگ‌ها بر روی سطح جاذب‌های متفاوت و برای تحلیل داده‌های تجربی و توصیف تعادل در جذب به کار می‌روند. لذا در این مقاله نیز از این سه مدل استفاده شده و داده‌های حاصل مورد بررسی قرار گرفته است.

متناسب با تعداد مکان‌های اشغال نشده در سطح جاذب است و مدل سینتیکی شبه درجه دوم نشان می‌دهد که جذب شیمیایی مرحله کند کننده سرعت است و فرایندهای جذب سطحی را کنترل می‌کند و مبنای جذب فاز جامد می‌باشد که در آن سرعت اشغال مکان‌های جذب، متناسب با مجذور تعداد مکان‌های اشغال نشده است. شکل ۷ نتایج حاصل از مطالعه پارامترهای سینتیکی را به صورت نمودارهای رسم شده حاصل از \log و t/qt بر حسب t برای زمان‌های تماس از صفر تا ۴ دقیقه را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل ۷ دیده می‌شود، جذب رنگ بروموکروزول سبز در سطح جاذب (PATE-N5) مورد بررسی به صورت محتمل‌تر با توجه به ضریب تعیین^۱ ($R^2=0/999$) توسط مدل سینتیکی شبه درجه دو توضیح داده می‌شود.

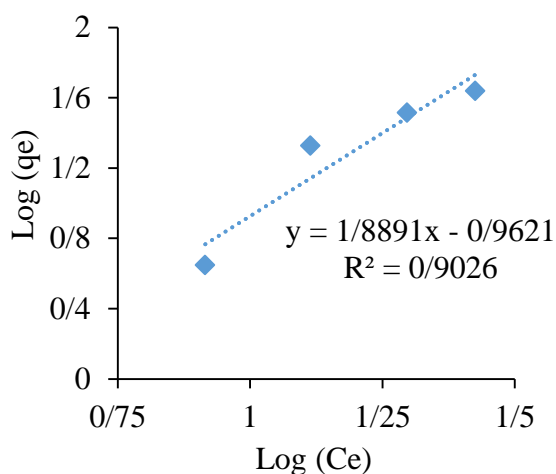


^۱ - Regression coefficient

جدول ۱- ثابت‌های مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم، انتشار درون ذره ای و الویج برای جذب رنگ بروموکروزول سبز بر روی جاذب (PATE-N5) (غلظت رنگ ۲۰ میلی گرم بر لیتر، حجم محلول ۱۰ میلی لیتر، ۱ میلی گرم بر میلی لیتر جاذب (PATE-N5)، pH=5.0)

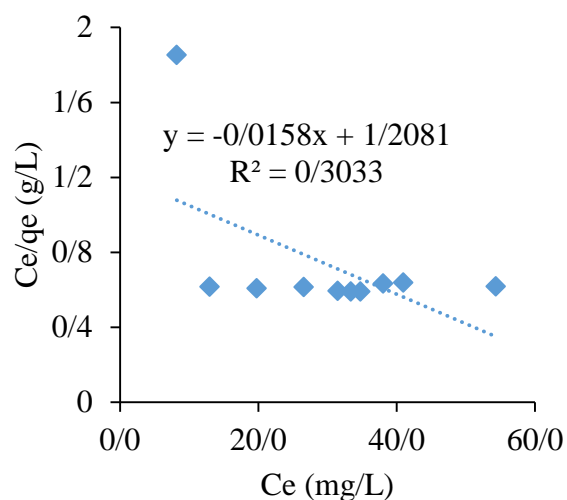
مدل‌های ریاضی	معادلات	ضریب تعیین	ثابت سرعت مدل‌ها (k و یا h سرعت جذب اولیه)
مدل شبه درجه دوم	$t/q_t = 0.0901 + 0.0565t$	۰/۹۹۰	$h = K_2 q_e^2$ (mgg ⁻¹ min ⁻¹) $h = 28/22$ (mgg ⁻¹ min ⁻¹) $k_2 = 0.035$ (mg ⁻¹ g min ⁻¹)
مدل شبه درجه اول	$\text{Log}(q_e - q_t) = -1/4728 + 1/6704t$	۰/۷۷۸	$K_1 = 3/84$ (min ⁻¹)
انتشار درون ذره ای	$q_t = 2/3953 t^{1/2} + 0.9347$	۰/۹۲۷۶	$K_{dif} = 4/874$ (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})
الویج	$q_t = 6/6125 + 2/3953 \text{Ln}(t)$	۰/۹۲۵۱	$\alpha = 37/87$ (mg g ⁻¹ min ⁻¹) $\beta = 0.4174$ (g mg ⁻¹)

منحنی فرندلیچ نیز در شکل ۹ نشان داده شده است. ضریب‌ها با توجه به معادله موجود از شکل محاسبه و در جدول ۲ نشان داده شده است.



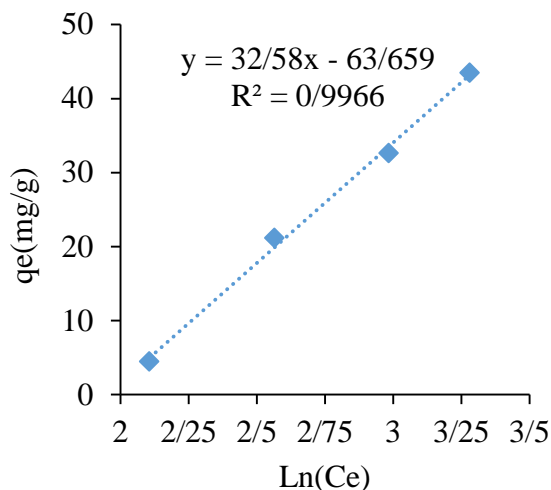
شکل ۹- منحنی فرندلیچ در شرایط بهینه

منحنی لانگمیر در شکل ۸ نشان داده شده است. مقادیر پارامترها از شکل ۸ به دست آمده و در جدول ۲ گزارش شده است.



شکل ۸- منحنی لانگمیر در شرایط بهینه

منحنی تمکین نیز در شکل ۱۰ رسم شده است. مقادیر پارامترهای این مدل نیز از داده‌های تجربی و رابطه ریاضی این مدل محاسبه و در جدول ۲ گزارش شده است.



شکل ۱۰- منحنی تمکین در شرایط بهینه

پارامترها و ضریب تعیین نشان داده شده در جدول ۲ مشخص می‌کند که رفتار جذبی رنگ بروموکروزول سبز بر سطح جاذب (PATE-N5) بهترین توافق را با مدل ایزوترمی تمکین دارد (مطابق ضریب تعیین به دست آمده).

مقایسه با دیگر جاذب‌ها

جاذب (PATE-N5) استفاده شده در این روش با دیگر جاذب‌ها مقایسه شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، جدول ۳ ظرفیت جذب و زمان تماس جاذب برای جاذب (PATE-N5) در مقایسه با بسیاری از جاذب‌ها گزارش شده است [۴۵-۴۸] و واضح است که جاذب (PATE-N5) در مقایسه با دیگر جاذب‌های استفاده شده در مقالات دارای پتانسیل مناسبی می‌باشد.

جدول ۲ - پارامترها و ضریب رگرسیون مدل‌های ایزوترم‌های مختلف

مقادیر پارامترها	پارامتر، واحد و معیار آن‌ها	معادلات	شرایط کاربرد	مدل‌های ایزوترمی
۶۳/۲۹	Q_m (mg g^{-1})			
۰/۰۱۳	K_L (L mg^{-1})	$C_e/q_e = 1/208 - 0/1058 C_e$	جذب تک لایه یا سطح همگن ^۱	لانگمیر
۰/۳۰۳	R^2			
۰/۵۲۹	1/n		جذب سطحی چند لایه یا	
۰/۱۰۹	K_F (L mg^{-1})	$\text{Log } q_e = -0/962 + 1/889 \text{ Log } C_e$	توزیع غیریکنواخت سطح ناهمگن ^۲	فرنرندلیچ
۰/۹۰۲	R^2			
۰/۱۴۲	B_1			
۳۲/۵۸	K_T (L mg^{-1})	$q_e = -63/66 + 32/58 \text{ Ln } C_e$	توزیع یکنواخت یا سطح ناهمگن ^۳	تمکین
۰/۹۹۷	R^2			

^۱- Monolayer adsorption or homogeneous surface

^۲-Multi-layer adsorption or non-uniform distribution heterogeneous surface

^۳- Uniform distribution or heterogeneous surface

نتیجه گیری

هدف از انجام این پژوهش، بررسی بازده جذب و بهینه کردن شرایط جهت فرایند جذب رنگ بروموکروزول سبز از محلول‌های آبی بوده است. جاذب (PATE-N5) همان‌گونه که مشاهده شد، بعد از ۲ دقیقه به تعادل رسیده است که نشان از سرعت سینتیک بالا می‌باشد و این امر نزدیک شدن به اهداف طرح را محقق می‌کند. پارامترهای مختلفی از جمله pH محلول، زمان تماس، مقدار جاذب (PATE-N5) مورد بررسی قرار گرفت. مقدار بیشینه جذب رنگ در مقادیر $pH = 5/0$ ، مقدار جاذب (PATE-N5) ۱ میلی گرم بر میلی لیتر و مدت زمان ۲ دقیقه حاصل شد. داده‌های تجربی به دست آمده با مدل‌های سینتیکی مختلف شامل مرتبه درجه اول،

مرتبه درجه دوم، نفوذ درون ذره‌ای و الویج مورد بررسی قرار گرفت و با توجه به مقادیر ضریب تعیین به دست آمده مشخص گردید که نتایج داده‌ها با مدل سینتیکی مرتبه دوم ($R^2 = 0/9904$) تطابق مطلوبی دارد. مطالعه ایزوترم تعادلی به وسیله معادلات لانگمیر، فرنرندلیج و تمکین بررسی شد و با توجه به مقادیر ضریب تعیین به دست آمده مشخص گردید که جذب رنگ توسط جاذب پنتا آزا تترا اتیلن ساپورت شده روی پلی اکریل آمید (PATE-N5) تطابق مطلوبی با معادله تمکین ($R^2 = 0/9997$) دارد. با توجه به مدت زمان ۲ دقیقه و مقدار ظرفیت جذب به دست آمده (۸۸/۳۴) نشان می‌دهد که جاذب (PATE-N5) به‌طور مؤثری قادر به کاهش غلظت رنگ سبز بروموکروزول را دارا می‌باشد.

جدول ۳- مقایسه حذف رنگ توسط جاذب‌های مختلف

منبع	زمان تماس	غلظت	ظرفیت جذب ($mg g^{-1}$)	جذب شونده	جاذب
[۴۰]	۱۰ دقیقه	$40 mgL^{-1}$	۱۰۸/۷	بروموکروزول سبز	کربن فعال اصلاح شده
[۴۵]	۲۰ دقیقه	$100 mgL^{-1}$	۴۷/۱۷	متیل اورانژ	سلیکاژل
[۴۶]	۳۵ دقیقه	$25 mgL^{-1}$	۰/۶۹	آلیزارین قرمز	آلومینا
[۴۷]	۸ دقیقه	$50 mgL^{-1}$	۶/۲۱	بروموکروزول سبز	رمیلک درختچه‌ای ^۱
[۴۸]	۲۱ روز	$-10 mg dm^{-3}$ ۲۵	۱۰۰/۹۰	آبی اسید	ذغال ^۲ فعال شده
این مقاله	۲ دقیقه	$76 mgL^{-1}$	۸۸/۳۴	بروموکروزول سبز	جاذب (PATE-N5)

^۱- Ziziphus nummularia

^۲- Charcoal

References:

- 1- C.M. Kao, , M.S. Chou, W.L. Fang, , B.W Liu, B.R. Huang, Regulating colored textile wastewater by 3/31 wavelength admi methods in Taiwan, *Chemosphere* 44 1055–1063 (2001).
 - 2- G. Crini, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review , *Bioresour. Technol.* 97 1061–1085(2005).
 - 3- M.M. Haque, M. Muneer, TiO₂-mediated photocatalytic degradation of a textile dye derivative, bromothymol blue, in aqueous suspensions, *Dyes Pigments* 75 443–448 (2007).
 - 4- W. Somasiri, , X. Li, W. Ruan, C. Jian, “Evaluation of the efficacy of up-flow anaerobic sludge blanket reactor in removal of color and reduction of COD in real textile wastewater”, *Bioresource Technology*, 99(9) 3692–3699(2007).
 - 5- D. Wouter, O. Cliona, R.H. Freda, M.P. Helena, “Anaerobic treatment of textile effluents: a review”, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 73 (6) 323–335(1998).
 - 6- A. Alinsafi, M. Khermis, M.N. Ponsa, Electro-coagulation of reactive textile dyes and textile wastewater. *Chemical Engineering and Processing*, 44 461-470 (2005).
 - 7- U. Kurt, O. Apaydid, M. Talha Gonullu, Reduction of COD in wastewater from an organized tannery industrial region by Electro-Fenton process. *Hazardous materials*, (1- 2) 33-40(2007).
 - 8- N. Bellakhal, M. Dachraoui, M. Oturan, Degredation of tartrazine in water by electro-fenton process. *de la Société Chimique de Tunisie* ,8 223-228(2006).
 - 9- M.A. Oturan, I. Sires, S. Perocheau, Sonoelectro-Fenton process: A novel hybrid technique for the destruction of organic pollutants in water. *Electroanalytical chemistry*, 624 (1-2) 329-322 (2008).
 - 10- A. Ventura, G. Jacquet, A. Bermond, V. Camel, Electrochemical generation of the Fenton's reagent: application to atrazine degradation. *Water research*, 36(14) 3517-3522 (2002).
 - 11- Z. Bouberka, A. Khenifi., F. Sekrane, N. Bettahar, Z. Derriche., “Adsorption of Direct Red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide”, *Chemical Engineering Journal*, 136 (2-3) 295–30 (2008).
 - 12- M. Robert, C. Sanjeev, “Adsorption and biological decolourisation of azo dye reactive red 2 in semicontinuous anaerobic reactors”, *Process Biochemistry.*, 40 (2) 699–705(2005).
- ۱۳- ذ. کافی، ح. گنجی دوست، ب. آیتی، حذف رنگ از محلول آبی با خاک اره و رس بنتونیت، مجله علمی پژوهشی عمران مدرس ، دوره یازده، شماره ۳، صفحه ۶۷-۷۶، پاییز ۹۰.
- 14- E.R. Trotman, Dyeing and chemical technology of textile fibres, 6th ed., Charles Griffin and Company Ltd, London, 149 (1984).
 - 15- D. Diamond, K.T. Lau, S. Brady, J. Cleary, *Talanta*, Integration of analytical measurements and wireless communications--current issues and future strategies, 75 606–612 (2008).
 - 16- T.H. Kim, C. Park, J. Yang, S. Kim, Comparison of disperse and reactive dye removals by chemical coagulation and Fenton oxidation, *J. Hazard. Mater.* 112 95–103 (2004).
 - 17- Z. Shen, W. Wang, J. Jia, J. Ye, X. Feng, A. Peng, Degradation of dye solution by an activated carbon fiber

- electrode electrolysis, *J. Hazard. Mater.* 84 107–116 (2001).
- 18- S. Chatterjee, M.W. Lee, S.H. Woo, adsorption of congo red by chitosan hydrogel beads impregnated with carbon nanotubes, *Bioresour. Technol.* 101 1800–1806 (2010).
- 19- M. Ghaedi, A. Hassanzadeh, S. Nasiri Kokhdan, Multiwalled Carbon Nanotubes as Adsorbents for the Kinetic and Equilibrium Study of the Removal of Alizarin Red S and Morin, *J. Chem. Eng. Data* 56 2511–2520 (2011).
- 20- M. Ghaedi, S. Ramazani, M. Roosta, Gold nanoparticle loaded activated carbon as novel adsorbent for the removal of Congo red, *Indian J. Sci. Technol.* 4 1208–1217 (2011).
- 21- F.A. Pavan, S.L.P. Dias, E.C. Lima, E.V. Benvenuti, Removal of Congo red from aqueous solution by anilinepropylsilica xerogel, *Dyes Pigments* 76 64–69 (2008).
- 22- E. Demirbas, M. Kobya, M.T. Sulak, Adsorption kinetics of a basic dye from aqueous solutions onto apricot stone activated carbon, *Bioresour. Technol.* 99 5368–5373 (2008).
- 23- B.H. Hameed, A.L. Ahmad, K.N.A. Latiff, “Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust”, *Dyes and Pigments*, 75 (1) 143-149 (2007).
- 24- A. Dalvand, R. Nabizadeh, M. R. Ganjali, M. Khoobi, S. Nazmara, A. H. Mahvi, Modeling of Reactive Blue 19 azo dye removal from colored textile wastewater using L-arginine-functionalized Fe_3O_4 nanoparticles: Optimization, reusability, kinetic and equilibrium studies, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 404 179–189 (2016).
- 25- J. Tian, P. Tian, H. Pang, G. Ning, R. F. Bogale, H. Cheng, S. Shen, Fabrication synthesis of porous Al_2O_3 hollow microspheres and its superior adsorption performance for organic dye, *Microporous and Mesoporous Materials* 223 27-34 (2016).
- 26- F. Liu, H. Zou, J. Hu, H. Liu, J. Peng, Y. Chen, F. Lu, Y. Huo, Fast removal of methylene blue from aqueous solution using porous soy protein isolate based composite beads, *Chemical Engineering Journal* 287 410–418 (2016).
- 27- P. Sun, C.Hui, S. Wang, L. Wan, X. Zhang, Y. Zhao, *Bacillus amyloliquefaciens* biofilm as a novel biosorbent for the removal of crystal violet from solution, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 139 164–170(2016).
- 28- M. A. Zare, M. Emadi, R. Karimi haghghi, M. S. Moaddeli, and M. Edalati., The Study of Kinetic and Biosorption of Pb Ion by Rice Husk from Wastewater. *Journal of Physical Chemistry and Electrochemistry.* 2 49-55 (2013).
- 29- S. Vafakhah, M. E. Bahrololoom, R. Bazargan Lari and M. Saeedikhani, Studying the Adsorption Behavior of Copper (II) Ions from Industrial Waste Water Solutions Using Corncob Particales, *J. New Materials*, 4, 35-45 (2013).
- 30- M. Soylak, Y.E. Unsal, E. Yilmaz, M. Tuzen, Determination of rhodamine B in soft drink, waste water and lipstick samples after solid phase extraction, *Food Chem. Toxicol.* 49 1796–1799 (2011).
- 31- M. Soylak, Y.E. Unsal, M. Tuzen, Spectrophotometric determination of trace levels of allura red in water samples after separation and preconcentration, *Food*

- Chem. Toxicol. 49 1183–1187 (2011).
- 32- S. Lagergren, Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe [On the theory of so-called adsorption of solutes], K. Sven. Vetenskapsakad. Handl. 24 1–39.
- 33- Y. S. Ho, G. McKay, Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood, Process Saf. Environ. Prot. 76 (1998) 183–191 (1898).
- 34- Y. S. Ho, G. McKay, Batch Lead (II) Removal from Aqueous Solution by Peat: Equilibrium and Kinetic, Trans. J. Chem. E. 77 165 (1999).
- 35- I. Langmuir, Adsorption of gases on plain surfaces of glass mica platinum. J. Am. Chem. Soc. (1918) 40: 136-403.
- 36- H. M. F. Freundlich, Over the adsorption in solution. J. Phys. Chem. 57: 385-470 (1906).
- 37- , K. K. H. Choy, G. McKay, and J. F. Porter. Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon. Resour. Conserv. Recycl 27: 57-71 (1999).
- 38- , C. Aharoni, and M. Ungarish. Kinetics of activated chemisorption. Part 2. Theoretical models. Journal of the Chemical Society Faraday Transactions. 73: 456 (1977).
- 39- Metcalf & Eddy, Inc., “Wastewater Engineering treatment and reuse”, McGraw-Hill Higher Education, U.S.A , 2003.
- 40- M. Ghaedi, H. Khajesharifi, A. H. Yadkuri, M. Roosta, R. Sahraei, A. Daneshfar, Cadmium hydroxide nanowire loaded on activated carbon as efficient adsorbent for removal of Bromocresol Green, Spectrochimica Acta Part A 86 62–68 (2012).
- 41- A. Shokrollahi, A. Alizadeh, Z. Malekhosseini, and M. Ranjbar, Removal of Bromocresol Green from Aqueous Solution via Adsorption on Ziziphus nummularia as a New, Natural, and Low-Cost Adsorbent: Kinetic and Thermodynamic Study of Removal Process, J. Chem. Eng. Data, 56 (10), 3738–3746 , 2011.
- 42- M. Ghaedi, H. Khajesharifi, A. Hemmati Yadkuri, M. Roosta, R. Sahraei, A. Daneshfar, Cadmium hydroxide nanowire loaded on activated carbon as efficient adsorbent for removal of Bromocresol Green, Spectrochimica Acta Part A 86 ,62–68(2012).
- 43- A. Shukla, Y.H. Zhang, P. Dubey, J.L. Margrave, S.S. Shukla, “The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water”, Journal of Hazardous Materials, 95 (1-2): 137–152 (2002).
- 44- M. Ozacar, I.A. Sengil, “Adsorption of metal complex dyes from aqueous solution by pine sawdust”, Bioresource Technology, 96 (7): 791–795 (2005).
- 45- S. Koner, B. Kumar Saha, R. Kumar, A. Adak, Adsorption Kinetics and Mechanism of Methyl Orange Dye On Modified Silica Gel Factory Waste, Int. J. Curr. Res. 33, 128–133 (2011).
- 46- R. Rabia, M. Tariq, A. Jamil, S. Muhammad, S. Umer, Z. Waheed, A. Furqan, Removal of Alizarin Red S (Dye) from Aqueous Media by using Alumina as an Adsorbent, J. Chem. Soc. Pak. 33, 228-232 (2011).

47- A. Shokrollahi, Z. Alizadeh, M. Malekhosseini, Ranjbar, Removal of Bromocresol Green from Aqueous Solution via Adsorption on *Ziziphus nummularia* as a New, Natural, and Low-Cost Adsorbent: Kinetic and Thermodynamic Study of Removal Process, *J. Chem. Eng. Data* 56 , 3738–3746 (2011).

48- K.H. Choy, G. McKay, J.F. Porter, Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon, *Resour. Conserv. Recycl.* 27 , 57–71(1999).

