

Research Paper

Investigate the Process of Absorbing Azo Dye on Polymer Adsorbent Particles as a New Adsorbent

Seyed Yaghoub Karimi¹, Safar Marofi^{2*}, Ali Mohammad Zare

3

¹ Assistant Professor, Department of Water Engineering, Lorestan University, Iran.

² Professor, Department of Water Engineering, Faculty of Agriculture, Bu Ali Sina University, Iran.

³ Analytical Chemistry PhD, Department of Water Engineering, Faculty of Agriculture, Bu Ali Sina University, Iran.

[10.22125/IWE.2022.228079.1339](https://doi.org/10.22125/IWE.2022.228079.1339)

Received:

June 28, 2022

Accepted:

November 29, 2022

Available online:

December 30, 2023

Keywords:

Adsorption, Isotherms models, Kinetics models, Calmagite.

Abstract

Subject: Wastewater from various industries is one of the main sources of environmental pollution, which has detrimental effects on the environment and the lives of living organisms. In recent years, adsorption methods using adsorbents to remove contaminants from water resources have been abundant. Sulfonate supported Polyacrylamide (PAM-SO₃) as a novel adsorbent can be effective for removal of chemical pollutants of the aquatic solution. The purpose of this research is removal of azo dye using PAM-SO₃ as an adsorbent from polluted water in vitro.

Research Method: The effects of variables such as pH, contact time, initial concentration and adsorbent amount were observed to reach best adsorption conditions. Isotherms of Langmuir, Freundlich and Temkin have been fitted with the data of experiment. In addition, kinetics of pseudo- first order, pseudo- second order, intra-particle diffusion and Elovich were also fitted with the experiment data.

Results: the results indicated that the best conditions for removal of azo dye dye were: pH= 2, removing time= 60 minutes, adsorbent dosage= 0.014 g and initial concentration of dye= 360 mg L⁻¹. For PAM-SO₃, Freundlich isotherms showed a good agreement with the experimental data. Using this model to maximize absorption capacity of 1732.5 (mg g⁻¹) for PAM-SO₃. Adsorption rates showed a quick response which was less than one hours. Based on these results, the adsorption kinetics of pseudo- second- order was more consistent with the experimental data (R²=0.97). The results show that PAM-SO₃-N5 adsorbent is effective in removing azo dye contaminants from the aqueous solutions due to its high surface area and rapid kinetics of the reactions. Therefore, PAM-SO₃ is recommended as an efficient adsorbent to remove azo dye from aqueous solutions.

* **Corresponding Author:** Safar Marofi.

Address: Department of Water Engineering, Bu Ali Sina University, Iran.

Email: marofisafar59@gmail.com

Tel: 09183143686

1. Introduction

Iran's location on the belt of arid and semi-arid regions of the world as a result of reduced rainfall and high levels of evaporation has doubled the importance of planning and managing the country's water resources. In arid areas, large amounts of water are wasted from the surface of water tanks and canals by evaporation, but often due to the absence of steam, this water loss is not visible. The amount of water lost due to evaporation from water tanks, which have a relatively large surface area (compared to the volume of stored water), is sometimes more than the amount of water used to produce the product.

2. Materials and Methods

The research was conducted in the meteorological site of Bu Ali Sina University of Hamadan. The experiment was performed with two replications in March 2016 and November 2017. In Experiments 1 and 2, 2 plastic pans with a diameter of 400 and a depth of 130 mm and 2 standard evaporation pans were used, respectively. The pans were filled with Hamedan city water. In this study, one pan was used as a control and the other pan was covered with a funnel ring with a diameter of 6.5 cm each.

3. Results

The results show that the average of the sample and control pan for the first experiment is 17 and 44 and for the second experiment is 18 and 75 mm. The magnitude of the mean values of evaporation in the control pan from the sample pan indicates more evaporation in the control pan. The amount of evaporation is directly related to the amount of surface coverage, so that in Experiment 1, considering that the surface is covered with foam PVC plates is equal to 63.33% and the number of empty spaces between the plates is 36.67%, The evaporation percentage was calculated to be 55%. In Experiment 2, the amount of surface coverage with foam PVC plates was equal to 72% and the amount of empty space between the plates is equal to 28%, the evaporation percentage was calculated to be 71%. Evaporation reduction values for experiments 1 and 2 were calculated as 55% and 71%, respectively. A smaller significance level of 0.05 indicates that the pans are statistically significantly different from each other. The results show that the foam PVC is efficiency in increasing evaporation. This material can be used to control of the evaporation in water resource.

4. Discussion and Conclusion

The area under the observed curves is equal to the volume of water lost from the sample and control surface. Based on this, the area between the sample curve to the control curve was calculated to evaluate the efficiency of phonization in reducing evaporation (Afkhami et al., 1397). Finally, the recorded data were analyzed using SPSS software and t-test. Also, the percentage reduction of daily evaporation of the sample compared to the control and the percentage of water stored using the fungicide is shown. Naturally, the conditions governing the evaporation process in different months cause different effects of factors affecting evaporation, which ultimately leads to differences in evaporation values. On the other hand, the rate of evaporation is directly related to the coated surface. In general, the average of statistical values for evaporation in the control pan is larger than the sample pan, which indicates more evaporation in the control pan than the sample pan. Because the level of significance in the sample and control pan is less than 0.05, so it can be concluded that the two panes are statistically significant differences with each other. In other words, "the height of water in the sample and control pan, which indicates the amount of evaporated water, is different from each other."

5. Six important references**Conflict of Interest**

- 1) Interview with the Iranian designer of "California Black Balls", September 28, 2015, Iranian Students News Agency (ISNA), <https://www.isna.ir/news/94060703789/>
- 2) Majidi Khalilabad., M., Alizadeh, A., Farid Hosseini, AR and Vazifehdoost, M. 1396. Evaporation from lakes and dam reservoirs: Development of a distance measurement algorithm for water energy balance and reference surface. *Iranian Water Resources Research* 169-154: (2) 13.
- 3) Mazaheri, A. and Abedi Koopai, J. 1397. Reducing evaporation from water reservoirs using floating coatings, *Iranian Soil and Water Research*, Volume 49, Number 3, August and September.
- 4) Alizadeh, A. 2011. *Principles of Applied Hydrology* (28th ed.). Mashhad: Ferdowsi University of Mashhad.
- 5) McMahon T.A., MC. Peel, L. Lowe, R. Srikanthan, T.R. McVicar. 2013. Estimating actual, potential, reference crop and pan evaporation using standard meteorological data: a pragmatic synthesis. *Hydrology and Earth System Sciences*, 17(4):1331.
- 6) PVC Foam. Typical properties. 2018.<https://docs.online.com/5286/0900766b80dc30fc.pdf>.



بررسی فرایند حذف رنگ آزو بر روی ذرات جاذب پلیمری به عنوان یک جاذب جدید

سید یعقوب کریمی^۱، صفر معروفی^{۲*}، محمد علی زارع^۳

تاریخ ارسال: ۱۴۰۱/۰۴/۰۷

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۹/۰۸

مقاله پژوهشی

چکیده

پساب حاصل از صنایع مختلف یکی از منابع اصلی آلودگی زیست محیطی بشمار می‌رود که اثرات زیان باری بر محیط زیست و حیات جانداران دارد. روش جذب سطحی از روش‌های متداول در فرایند حذف آلاینده‌ها به شمار می‌رود که این فرایند با استفاده از جاذب‌هایی با کارایی بالا انجام می‌پذیرد. پلیمرها گروهی از جاذب‌های سنتزی هستند که در فرایند حذف رنگ‌ها از محیط‌های آبی کارایی بالایی دارند. هدف از کار تحقیقاتی حاضر حذف رنگ آزو به وسیله پلیمر پلی آکریل آمید اصلاح شده به عنوان جاذب سنتزی از آب‌های آلوده در شرایط آزمایشگاهی می‌باشد. در این پژوهش، اثر متغیرهای Ph، زمان تماس، مقدار جاذب و غلظت اولیه بر فرایند حذف رنگ آزو از آب‌های آلوده مورد بررسی قرار گرفت. همچنین ایزوترم‌های لانگمیر، فرندلیچ و تمکین و سینتیک‌های واکنش شبه درجه اول، شبه درجه دوم، انتشار درون ذره‌ای و الوویچ مورد بررسی قرار گرفت. یافته‌های پژوهش نشان می‌دهد که مدل فروندلیچ تطابق بیشتری با داده‌های تجربی داشت و با استفاده از این مدل ماکزیم ظرفیت جذب $1732/5 \text{ mg g}^{-1}$ برای جاذب به دست آمد. همچنین نتایج نشان دادند که سینتیک جذب از معادله شبه درجه دوم برای حذف آلاینده مطابقت بیشتری دارد ($R^2 = 0/99$). شرایط بهینه به منظور حذف رنگ آزو در مقادیر Ph برابر ۲، زمان ۳۰ دقیقه، مقدار جاذب ۰/۰۱۴ گرم و غلظت ۱۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر تعیین گردید. نتایج حاصل نشان می‌دهد که جاذب پلیمری به دلیل داشتن سطح موثر بالا و داشتن گروه عاملی SO_3 ، ظرفیت بالای جذب و سینتیک سریع واکنش، جاذبی موثر در فرایند حذف رنگ از پساب‌ها می‌باشد. لذا استفاده از این جاذب به منظور حذف رنگ آزو از محیط‌های آبی پیشنهاد می‌گردد.

واژه‌های کلیدی: جذب سطحی، مدل‌های ایزوترم، مدل‌های سینتیک، رنگ آزو

۱- استادیار گروه منابع آب، دانشگاه لرستان، خرم‌آباد، ایران.

Karimi.sdb@s@yahoo.com تلفن تماس: ۰۹۱۶۵۴۹۰۹۹۵

۲- استاد، گروه مهندسی آب، دانشگاه بوعلی‌سینا، همدان، ایران.

Smarofi@yahoo.com تلفن تماس: ۰۹۱۸۳۱۴۳۶۸۶

۳- باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، دانشگاه آزاد اسلامی، مرودشت، ایران.

ali_ali_zare@yahoo.com تلفن تماس: ۰۹۱۷۱۰۰۱۷۰۸



مقدمه

استانداردهای جهانی کیفیت آب هر روز سختگیرانه‌تر می‌شوند لازم است این مواد زاید قبل از انتقال حذف شوند (Rahman et al. 2012). بیشتر رنگها در مقابل نور و گرما پایدار می‌باشند از طرفی فناوری که اینگونه رنگها را در مقابل مواد سفیدکننده، نور خورشید و اکسیداسیون مقاوم می‌کند، سبب عدم حذف آنها در سیستم‌های متداول تصفیه فاضلاب می‌گردد.

روش‌های بیولوژیکی، اکسیداسیون پیشرفته، انعقاد و فیلتراسیون از جمله روش‌های متداول در حذف آلاینده‌ها از محیط‌های آبی بشمار می‌روند (Ryoo et al. 2013). کربن فعال یکی دیگر از جاذب‌های موثر در فرایند جذب سطحی می‌باشد که به دلیل سطح موثر قابل توجه و ظرفیت جذب بالا گزینه مطلوبی برای حذف آلاینده‌ها به شمار می‌رود (Jadhav et al. 2015). از معایب این روش‌ها، هزینه بالا و بعضاً عدم احیای مجدد را می‌توان نام برد. در نتیجه جاذب‌های دارای مقاومت بالای شیمیایی که قدرت جذب بالایی داشته باشند می‌توانند جایگزین مناسبی برای این روش‌ها بشمار روند. یکی از روش‌های پرکاربرد در تصفیه پساب‌های صنعتی، جذب سطحی است (Farmanzadeh and Rezajad. 2016). انعطاف پذیری، کاربرد آسان و قابلیت حذف رنگ‌ها موجب شده این جاذب‌ها مورد توجه محققان قرار گیرد (Moazeni et al. 2017). زغال چوب (Vinod and Imran. 2008)، جلبک (رضایی و همکاران، ۱۳۹۶)، رس طبیعی (Arsène et al. 2014)، قارچ اسپرجیلوس (Deepika and Anil. 2014) و خاکستر پوسته برنج (Saha. 2014) از جمله مواد طبیعی پرکاربردی می‌باشند که در این فرایند کاربرد دارند. دسته دیگری از جاذب‌ها، جاذب‌های پلیمری می‌باشند که به علت سطح گسترده، پایداری مکانیکی بالا و قابلیت حذف آلاینده‌های زیست محیطی در فرایند جذب سطحی، همواره مورد توجه محققان می‌باشند (Shen et al. 2011). در سال‌های اخیر پلیمرها به صورت گسترده‌ای در حذف رنگ‌ها، فلزات سنگین و آفت‌کش‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند (Finch. 1982). ایران پور و همکاران از جاذب پلی‌اکریل امید اصلاح شده با پنتا آزا

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 آنها می‌باشد. بنابراین، تمیز کردن این ترکیبات، خصوصاً رنگ‌های آزاد شده به محیط زیست، بیشتر مورد توجه قرار گرفته است (Kao et al. 2001; Crini and Bioresour. 2005; Haque et al. 2007). 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 (Somasiri et al. 2007; Wouter et al. 1998).

گزارش‌ها نشان می‌دهد که بیش از ۷۰۰ هزار تن و ۱۰ هزار نوع رنگ تجاری در سراسر جهان تولید می‌شود که به علت عدم تثبیت مناسب مولکول‌های رنگی بر روی الیاف و عدم کارایی واحدهای رنگرزی، حدود ۲۰ درصد این رنگها وارد پساب صنایع می‌شوند (Jauris et al. 2016).

رنگ کالماگیت از گروه رنگ‌های آزو است این گروه از رنگ‌ها شامل بزرگترین و مهمترین دسته رنگ‌ها بوده و بطور وسیعی در صنایع نساجی، آرایشی، کاغذی، دارویی و صنایع غذایی مورد استفاده قرار می‌گیرند. 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 (Trotman. 1984).

این رنگ‌ها مانع عبور کامل نور به داخل آب شده و موجب کاهش عمل فتوسنتز و به دنبال آن کاهش اکسیژن محلول و بروز پدیده اوتریفیکاسیون در آبهای پذیرنده می‌شود (Mckay et al. 1985). از آنجاییکه

¹ Non-biodegradable



استفاده کردند. خصوصیات جذب با استفاده از پارامترهای مؤثر از جمله اثر pH، زمان تعادل، مقدار جاذب و غلظت رنگ بررسی شد. میزان حذف رنگ با استفاده از نانوذر مورد نظر ۹۸/۸۶ درصد در $pH = ۲$ محاسبه شد. همچنین فرایند بازیافت جاذب نشان می‌دهد که جاذب احیا شده همچنان قابلیت حذف آلاینده رنگی را دارد و پس از سه بار احیای جاذب مقدار راندمان جذب همچنان بالای ۹۸ درصد باقی می‌ماند (Ahmed et al. 2015).

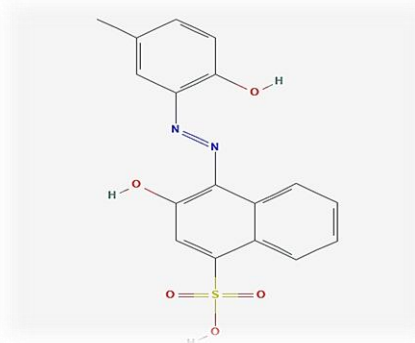
از آنجایی که تاکنون از جاذب PAM-SO₃ به منظور حذف رنگ استفاده نشده است، هدف از کار تحقیقاتی حاضر، بررسی چگونگی حذف رنگ کالماگیت از محیط‌های آبی بوسیله این جاذب به عنوان یک جاذب سنتزی موثر، از آب‌های آلوده می‌باشد.

روش کار:

رنگ کالماگیت یک شناساگر است که در شیمی تحلیلی به منظور شناسایی و بررسی حضور یون‌های فلزی در محلول مورد استفاده قرار می‌گیرد. این ماده به رنگ‌های قرمز، آبی و نارنجی قابل مشاهده است. در حضور یون‌های فلزی، رنگ آن به قرمز متمایل می‌شود. این رنگ دارای فرمولاسیون $C_{17}H_{14}N_2O_5S$ می‌باشد که ساختار شیمیایی آن در شکل ۱ نمایش داده شده است.

تترا اتیلن (PATE-N5) برای حذف رنگ بروموکروزول سبز به عنوان یک رنگ صنعتی از محلول‌های آبی استفاده کردند. نتایج نشان داد که داده‌های تجربی به دست آمده با مدل سینتیکی مرتبه دوم تطابق مطلوبی دارند. مطالعه ایزوترم تعادلی بوسیله مدل‌های لانگمیر، فرنرلیچ 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 (Fauze et al. 2009). همچنین زارع و همکاران از جاذب پنتا آزا تترا اتیلن پلی-آکریل-آمید (PAM-N5) به منظور حذف رنگ‌های صنعتی (کنگورد و کالماگیت) از محلول‌های آبی استفاده کردند. در این پژوهش راندمان حذف به مقادیر pH وابسته بوده و بیشترین میزان حذف رنگ در $pH = ۷$ محاسبه شد. بیشینه ظرفیت جذب برای هر کدام از رنگ‌های کنگورد و کالماگیت به ترتیب برابر ۳۹۶ و ۱۹۸۰ میلی‌گرم در گرم محاسبه گردید. همچنین مدل‌های سینتیکی جذب درون ذره‌ای و شبه درجه ۲ برای هر کدام از رنگ‌های کنگورد و کالماگیت مطابقت بیشتری با داده‌های تجربی داشتند (ایران پور و همکاران. ۱۳۹۶).

سالوا و همکاران نیز از نانو جاذب هسته دانه انبه اشباع شده با ذرات آهن به منظور حذف رنگ کالماگیت



شکل (۱): ساختار شیمیایی رنگ کالماگیت.

مواد و دستگاه‌های مورد استفاده:

تمام مواد از کمپانی مرک تهیه گردیده و در حد خلوص تجزیه‌ای می‌باشند. وسایلی که مورد استفاده قرار گرفته است عبارت‌اند از کاغذ صافی واتمن (۴۰) که برای

برای تهیه محلول کالماگیت ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر، ۱ گرم جامد کالماگیت در یک لیتر آب مقطر دوبار تقطیر حل شد، سپس تهیه محلول‌های مورد نیاز، به روش رقیق‌سازی انجام گرفت.

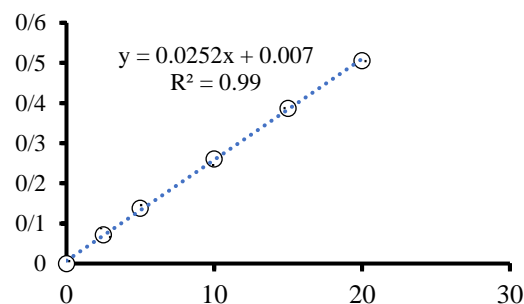


بگیرد تا بتوان از معادله بدست آمده برای یافتن مجهولات استفاده نمود. معادله خط در این روش عبارت است از:

$$Y = 0.025X + 0.007$$

که در آن داریم، X مقدار سیگنال ثبت شده بوسیله دستگاه کدورت سنج و Y غلظت رنگ کالماگیت متناظر (میلی گرم بر لیتر) پس از فرایند جذب است. منحنی کالیبراسیون رنگ کالماگیت در شکل ۲ قابل مشاهده است.

جدا کردن محلول از جاذب فیلتر شده بکار رفت. 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. براساس آزمایشات انجام شده ناحیه خطی روش ۲۰-۰ با ضریب همبستگی (R^2) برابر ۰/۹۹ می باشد، که بیانگر آن است که غلظت تمامی نمونه‌ها باید از طریق رقیق‌سازی در این بازه قرار



شکل (۲): منحنی کالیبراسیون برای تعیین بازه خطی جذب رنگ کالماگیت.

آماده‌سازی پلیمر پلی‌آکریل‌آمید و روش بهینه‌سازی پارامترهای جذب:

در یک بالن ته تخت ۲۰۰ میلی لیتری، ۴/۲۷ گرم آکریل‌آمید (۶۰ میلی مول)، ۶/۲۲ گرم ۲-آکریل‌آمید-۲-متیل-۱-پروپان سولفونیک اسید (AMPS) (۳۰ میلی مول) و ۱/۴۶ گرم آن و آن-متیلن بیس آکریل‌آمید (NNMBA) (۹/۵ میلی مول) ریخته شد و تقریباً ۱۵۰ میلی لیتر اتانول به بالن اضافه شده و به مدت ۱۰ دقیقه به هم زده شد. سپس ۱۲۰ میلی گرم بنزوئیل پروکسید (۰/۵ میلی مول) به محلول اضافه شد و در حالیکه مخلوط در حال هم زدن بود دمای محلول را به ۸۰ درجه سانتیگراد رسانده و به مدت ۵ ساعت رفلکس شد. سپس جهت حذف مواد اولیه واکنش داده نشده، با استفاده از یک کاغذ صافی، پلیمر تهیه شده جمع و سه مرتبه با اتانول گرم شسته شده و در دمای اتاق به مدت ۲۴ ساعت خشک شد.

در مرحله بعد مقدار ۲/۵ گرم از پلیمر سنتز شده در مرحله قبل به یک بالن ته تخت ۱۰۰ میلی لیتری اضافه شد. آن گاه ۳۰ میلی لیتر حلال خالص پنتا آزا تترا اتیلن

دستگاه FT-IR مدل RX-1 (Perkinelmer) برای بررسی خصوصیات سطح جاذب مورد استفاده قرار گرفت. برای شناسایی خصوصیات جاذب ۲ گرم از ذرات جاذب در ۴۰ میلی گرم پتاسیم برومید (KBr, Merck) مخلوط گردید و به شکل قرص در دستگاه FT-IR قرار داده شد. دستگاه pH متر سه الکترودی مدل 827 (Metrohm) برای اندازه‌گیری pH محلول‌ها به کار رفت. برای تعیین pH در بار نقطه صفر الکتریکی (pHZPC) از روش افزودن نمک ۰/۱ مولار محلول KNO_3 استفاده شد. بدین صورت که ۲۰ میلی لیتر محلول ساخته شده، توسط محلول‌های ۰/۱ مولار اسید کلریدریک و سود به pHهای مختلف رسانده شده است، سپس مقدار ۰/۰۱ گرم جاذب به هر یک از محلول‌ها اضافه شده و به مدت ۲۴ ساعت به هم زده شد. بعد از اتمام زمان مورد نظر محلول‌ها صاف و pH محلول‌ها تعیین گردید. آنگاه با رسم منحنی اختلاف pH ثانویه بر اساس pH اولیه محلول، بار نقطه صفر بدست آمد.



روش تعیین سینتیک و ایزوترم جذب:

به منظور تهیه اطلاعاتی در مورد عوامل موثر بر سرعت واکنش و یک برآورد نسبی از سینتیک و در نتیجه مکانیسم جذب، مدل‌های مختلف سینتیکی بررسی شد. معادله سرعت شبه درجه اول^۴ عموماً به صورت زیر بیان می‌شود.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{1}{2.033} K_1 t \quad (۳)$$

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. معادله سرعت شبه درجه دوم^۵ براساس رابطه زیر می‌باشد (Lagergren, 1898):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + t/q_e \quad (۴)$$

که در آن K_2 ثابت سرعت شبه درجه دوم ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) است.

مدل‌های سینتیکی دیگری در جهت بررسی‌های سینتیکی توسعه یافته‌اند که مدل انتشار درون ذره‌ای و الویج^۶ از جمله این مدل‌ها می‌باشند. معادلات سینتیکی مربوط به این مدل‌ها به ترتیب عبارت‌اند از:

$$\log q_t = K_i t^{0.5} + I \quad (۵)$$

K_i ثابت سینتیک نفوذ بین ذره‌ای^۷ است

(Mckay and Ho, 1999)

$$q_t = a + b \ln t \quad (۶)$$

a و b به ترتیب عرض از مبدأ و شیب خط معادله

هستند.

به منظور یافتن ماکزیمم ظرفیت جذب که یکی از مهم‌ترین پارامترها در طراحی و بررسی سیستم جذبی می‌باشد، ایزوترم‌های تعادلی جذب مورد بررسی قرار گرفتند. داده‌های تعادلی بر اساس معادله خطی ایزوترم جذبی لانگمیر آنالیز گردیدند که در رابطه زیر نشان داده شده است (Weber and Morris, 1963):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max}} C_e \quad (۷)$$

به آن اضافه گردید و مخلوط تا دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۸ ساعت رفلاکس شد. آن گاه پس از عبور پلیمر اصلاح شده (PAM-SO_3) از کاغذ صافی سه مرتبه توسط اتانول گرم، شستشو داده شد. در پایان پلیمر اصلاح شده به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق خشک شد (Zare et al, 2017).

برای جذب بهتر رنگ کالماگیت به وسیله جاذب پلیمری، پارامترهایی از قبیل زمان تماس، pH محلول، غلظت محلول و مقدار جاذب بهینه شد. در این پژوهش از روش تغییر یک متغیر در زمان، عمومی‌ترین روش بهینه‌سازی (که توسط فریدمن^۱ و ساوج^۲ پیشنهاد شده است) به منظور بهینه‌سازی استفاده گردید. براساس این روش کلیه عوامل مؤثر بر جذب ثابت نگه داشته شده و یک متغیر تغییر داده می‌شود، سپس به بررسی اثر آن متغیر، پرداخته می‌شود. یادآور می‌گردد که عملکرد هر متغیر مستقل از متغیرهای دیگر است به گونه‌ای که بر روی یکدیگر اثری نداشته باشند (Friedman and Savage, 1947)

در بررسی‌های انجام شده از روش سیستم ناپیوسته^۳ استفاده شد. در این روش وزن مشخصی از جاذب به غلظت و حجم مشخصی از محلول کالماگیت اضافه و تا زمان تعادل توسط شیکر هم زده شد. سپس میزان رنگ باقیمانده بعد از صاف شدن اندازه‌گیری و با استفاده از معادلات زیر میزان ظرفیت جذب و درصد کارایی جاذب محاسبه گردید.

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100 \quad (۱)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (۲)$$

در این معادله، q_e غلظت تعادلی گونه بر روی سطح جاذب، R کارایی جاذب، V حجم محلول بر حسب لیتر، C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه و غلظت تعادلی بر حسب میلی‌گرم بر لیتر و m جرم جاذب بر حسب گرم است.

^۴-Pseudo first order
^۵-Pseudo second order
^۶Elovich
^۷Intra-particle diffusion

^۱Fridman
^۲Savej
^۳-Batch Method



استفاده شد و مقدار واجذب کالماگیت بعد از زمان‌های ۶۰ و ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه محاسبه گردید.

نتیجه‌گیری

خصوصیات جاذب پلیمری (PAM-SO₃)

منحنی FTIR جاذب PAM-SO₃ سنتز شده ، رنگ کالماگیت و رنگ جذب شده بر روی جاذب در شکل ۱ نشان داده شده است. پیک جذب حدود 3410cm^{-1} نشان دهنده مد کششی N-H گروه آمینی جاذب می باشد. پیک‌های مشاهده شده در 2928 و 1111cm^{-1} به ترتیب مد کشش متقارن گروه -CH₂- و مد کششی C-N هستند. پیک جذبی در 1406cm^{-1} متعلق به مد کششی گروه -CH₂- است. پیک جذبی حدود 1043cm^{-1} مربوط به مد کششی - ارتعاشی S=O در گروه سولفونات است. بعد از جذب کالماگیت بر روی جاذب PAM-SO₃ ، پیک‌های مشاهده شده جدید می-تواند نشان دهنده جذب رنگ بر روی جاذب باشد. پیک-های جدید شامل $788,669$ و 845cm^{-1} که می‌توان نتیجه گرفت که رنگ کالماگیت در فرایند جذب، بر روی جاذب، جذب شده‌اند. قابل توجه است که پیک ارتعاشی کششی مربوط به گروه S=O در طیف FT-IR مربوط به رنگ دایرکت بلو زمانیکه بر روی جاذب جذب شده است جابجا شده است، که این تایید کننده نیروی الکترواستاتیکی بین بار مثبت سطح جاذب PAM-SO₃ و بار گروه سولفونات در رنگ کالماگیت می‌باشد (Zare et al. 2017).

در این معادله q_e میزان جذب در واحد سطح جاذب در زمان تعادل (mg g^{-1})، C_e غلظت تعادلی در محلول، q_{\max} ماکزیمم ظرفیت جذب رنگ (mg g^{-1}) و K_L ثابت تعادل جذبی لانگمیر است که به انرژی جذب وابسته می-باشد.

به منظور بررسی ایزوترم فرایند جذب مدل فروندلیچ نیز مورد بررسی قرار گرفت. در این مدل فرض بر این است که جایگاه‌های جذبی مختلف با انرژی‌های متفاوت برای جذب وجود دارند. حالت خطی معادله فروندلیچ به شکل زیر می‌باشد (Langmuir, 1916):

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (8)$$

که در این معادله K_F ثابت تعادل جذب و n ترم انرژی می‌باشد که به عنوان تابعی از سطح پوشیده شده می‌باشد.

همچنین مدل ایزوترمی تمکین^۱ مورد بررسی قرار گرفت که معادله آن به شکل زیر می‌باشد (Freundlich, 1906).

$$q_e = B_1 \ln k_t + B_1 \ln C_e \quad (9)$$

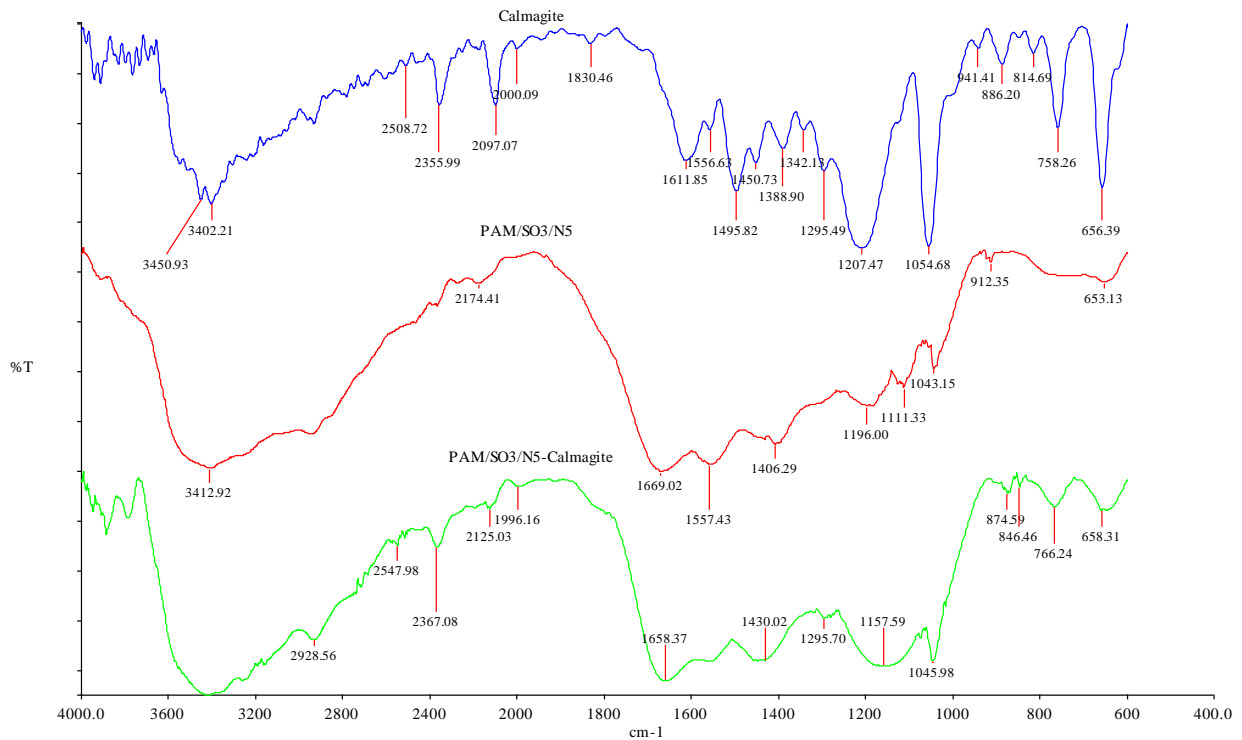
در این معادله k_t حداکثر انرژی جذب است و B_1 از رابطه $b_1^{-1} RT$ محاسبه می‌شود که b_1 دمای جذب است.

بررسی تاثیر دما:

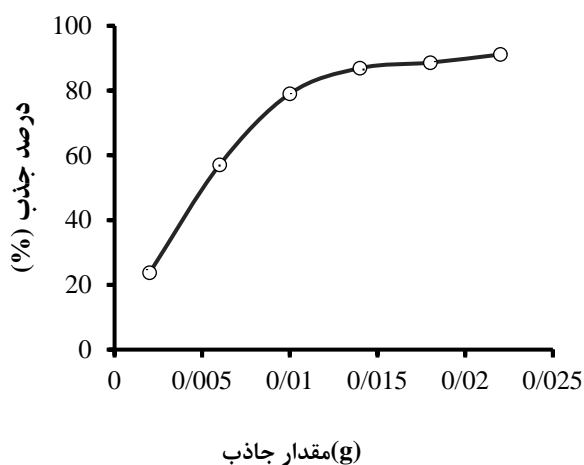
به منظور بررسی تاثیر دما بر فرایند جذب رنگ، محلول کالماگیت در دماهای مختلف، در شرایط بهینه عمل جذب انجام شد. سپس پارامترهای دمایی موثر در فرایند جذب مانند تغییرات آنتالپی (ΔH)، تغییرات آنتروپی (ΔS) و انرژی آزاد گیپس (ΔG) محاسبه گردید.

تعیین قابلیت استفاده مجدد از جاذب:

در آزمایش واجذب ابتدا عمل جذب توسط جاذب در شرایط بهینه در محلول ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر کالماگیت انجام شد. در ادامه از ۲۵ میلی‌لیتر محلول سدیم هیدروکسید ۱ مولار به عنوان عامل واجذب کننده



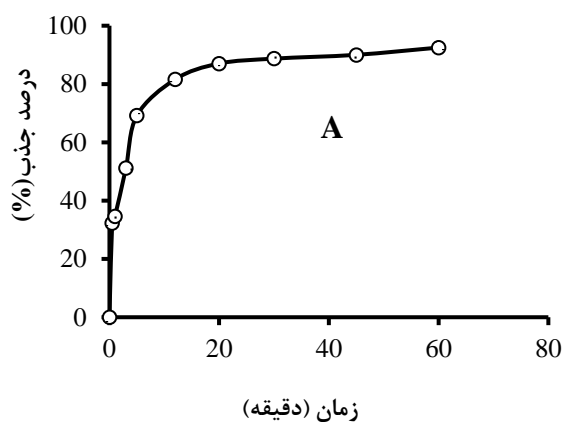
شکل (۳): FT-IR جاذب اصلاح شده: الف - کالماگیت ب - جاذب PAM-SO₃، ج - کالماگیت جذب شده روی PAM-SO₃



شکل (۵): تغییرات میزان جذب کالماگیت با افزایش مقدار جاذب پلیمری (غلظت اولیه محلول کالماگیت ۳۶۰ میلی گرم بر لیتر، سرعت همزدن ۱۸۰ دور در دقیقه و pH برابر ۲).

بررسی اثر زمان

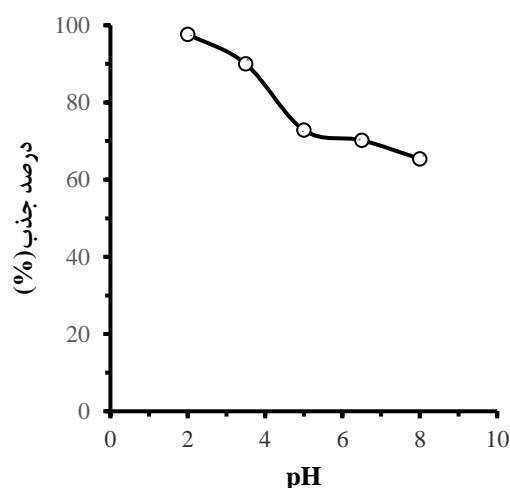
تأثیر زمان تماس بر روی کارایی جذب در شکل ۶ ارائه شده است. مشاهده می‌گردد در ۵ دقیقه اول پس از اضافه نمودن جاذب، بیش از ۶۹/۲ درصد کالماگیت جذب می‌شود و از دقیقه ۵ تا ۳۰ دقیقه نزدیک به ۱۹ درصد افزایش در فرآیند جذب مشاهده می‌گردد و از دقیقه ۳۰ تا ۱۲۰، تنها ۶ درصد افزایش در فرآیند جذب مشاهده شد. در نتیجه زمان ۳۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه فرآیند جذب انتخاب گردید.



شکل (۶): اثر زمان بر میزان جذب کالماگیت (غلظت اولیه کالماگیت ۳۶۰ میلی گرم بر لیتر، سرعت همزدن ۱۸۰ دور در

بررسی اثر pH

برای بررسی اثر pH، ابتدا پایداری کالماگیت در مقادیر مختلف pH بررسی شد لذا کلیه آزمایش‌های جذب به منظور بررسی اثر pH در محدوده ۲ تا ۸ انجام شد. با توجه به نتایج بدست آمده از آزمایشات، انتظار می‌رود که ماکزیمم جذب در محدوده pH برابر ۲ باشد. در شکل ۴ نتایج حاصل از تأثیر pH بر کارایی جذب ارائه داده شده است. مشاهده می‌گردد که با افزایش pH از ۲ به ۸، کارایی جذب از ۹۷/۶۵ به ۶۵/۴۱ درصد کاهش می‌یابد. بنابراین pH بهینه برابر ۲ در نظر گرفته شد.



شکل (۴): اثر pH بر میزان جذب کالماگیت (غلظت اولیه محلول ۳۶۰ میلی گرم بر لیتر، سرعت هم زدن ۱۸۰ دور در دقیقه و مقدار جاذب ۰/۰۱۴ گرم).

بررسی اثر مقدار جاذب

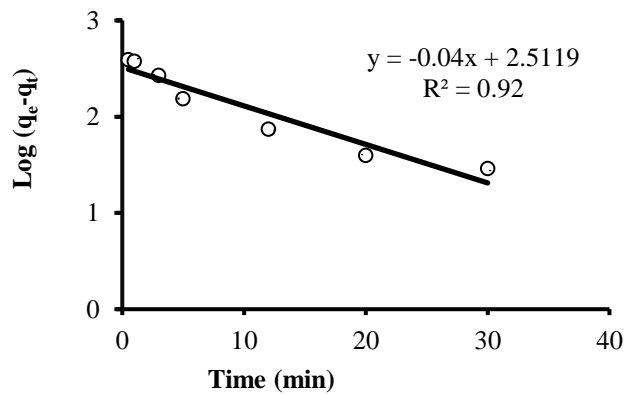
تأثیر مقدار جاذب بر روی کارایی جذب در شکل ۵ ارائه داده شده است. همانطور که مشاهده می‌گردد با افزایش مقدار جاذب از ۰/۰۰۲ به ۰/۰۲۲، کارایی جذب رنگ از ۲۳/۷۶ به ۹۱/۱۳ درصد افزایش می‌یابد و با افزایش مقدار جاذب از ۰/۰۱۴ به ۰/۰۲۲ کمتر از ۵ درصد در فرآیند جذب افزایش داشته‌ایم. در نتیجه مقدار بهینه جاذب ۰/۰۱۴ در نظر گرفته شد.



۹ و ۱۰ نتایج حاصل از مطالعه پارامترهای مدل سینتیکی انتشار درون ذره‌ای و الویچ به صورت نموداری از q_t بر حسب $(t^{1/2})$ و $\ln t$ برای زمان تماس از صفر تا ۳۰ دقیقه (زمان تعادل) نشان می‌دهد.

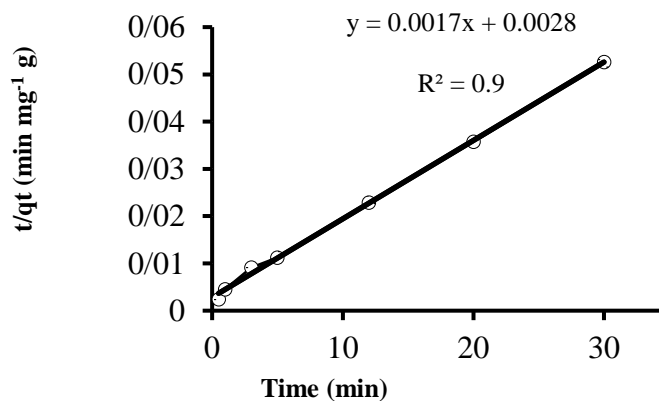
دقیقه، مقدار جاذب ۰/۰۱۴ گرم و pH در محدوده ۲) بررسی مدل‌ها و پارامترهای سینتیکی جذب شکل ۷ و ۸ نتایج حاصل از مطالعه پارامترهای مدل سینتیکی شبه درجه یک و شبه درجه دو به صورت نمودارهایی از $\log(q_e - q_t)$ و t/q_t بر حسب t و در شکل

1
2



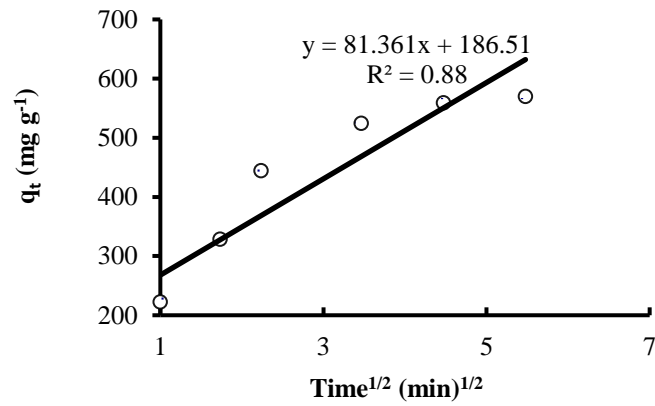
3
4
5

شکل (۷): مدل سینتیکی شبه درجه یک در شرایط بهینه.



6
7
8

شکل (۸): مدل سینتیکی شبه درجه دو در شرایط بهینه

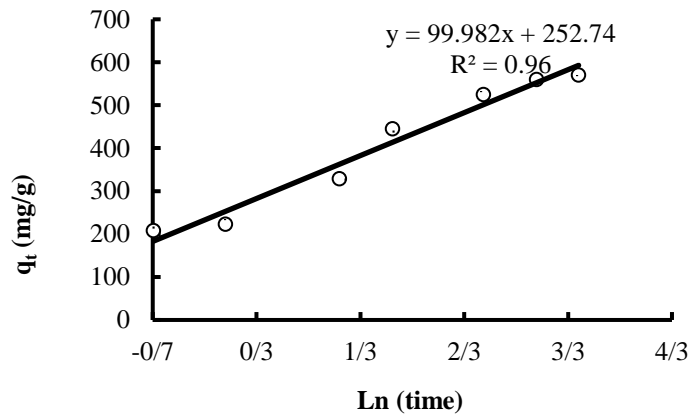


9

شکل (۹): مدل سینتیکی انتشار درون ذره‌ای در شرایط بهینه.

10

11



12

شکل (۱۰): مدل سینتیکی الویج در شرایط بهینه.

13

14

15

16

17

18

19

20

21

22

23

24

25

26

27

28

29

30

31

32

33



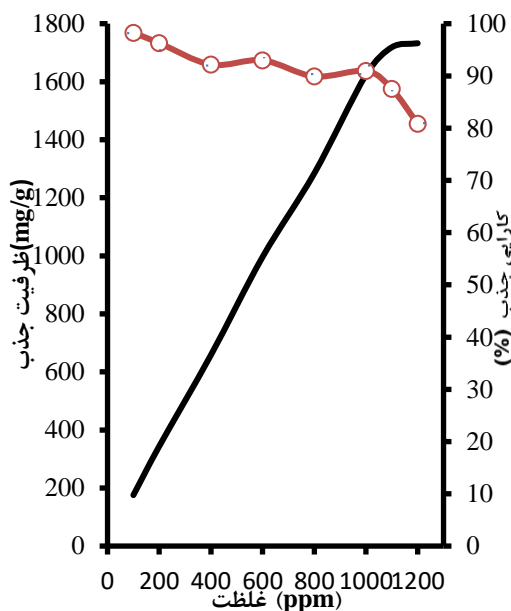
جدول (۱): معادلات و پارامترهای سینتیکی جذب کالماگیت

ثابت سرعت مدل‌ها (h و k_2 سرعت جذب اولیه)	q_e	R^2	مدل شبه درجه دوم
۰/۰۰۱	۵۸۸/۲۳	۰/۹۹	$t/q_t = 0.0028 + 0.0017t$
k_1	q_e	R^2	مدل شبه درجه اول
0.092	325.01	۰/۹۲	$\log(q_e - q_t) = 2.5119 - 0.04 t$
k_i	I	R^2	مدل انتشار درون ذره‌ای
81.361	186.51	۰/۸۸	$q_t = 81.361 t^{1/2} + 186.51$
B	a	R^2	مدل الویج
۰/۱۶	۹/۹۵۹	۰/۹۶	$q_t = ۹۹/۹۸۲ \ln(t) + ۲۵۲/۷۴$

اثر تغییر غلظت اولیه محلول کالماگیت

- 5 (با افزایش غلظت از ۱۰۰ تا ۱۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر،
- 6 کارایی جذب از ۹۸/۲۸ به ۸۰/۸۵ درصد کاهش و
- 7 ظرفیت جذب از ۱۷۵/۵ میلی‌گرم بر گرم به ۱۷۳۲/۵
- 8 میلی‌گرم بر گرم افزایش یافت).

- 1 رابطه بین غلظت، کارایی جذب و ظرفیت جذب
- 2 جذب در مدت زمان تعادل در شکل ۱۱ ارائه داده شده
- 3 است. با افزایش غلظت اولیه ماده جذب شونده، کارایی
- 4 جذب کاهش یافته است و ظرفیت جذب افزایش می‌یابد



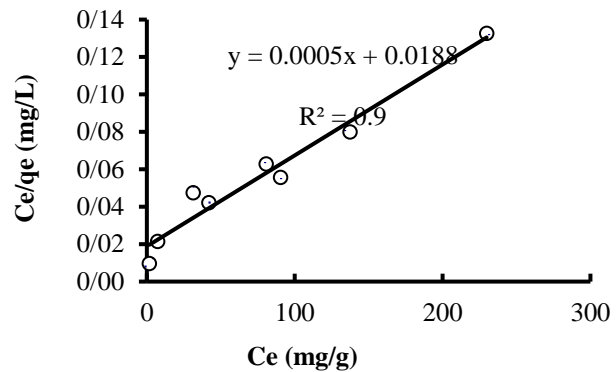
شکل (۱۱): رابطه بین غلظت، کارایی جذب و ظرفیت جذب توسط جاذب.

- 4 بالای ۰/۹۶ نشان دهنده توافق خوب داده‌ها با معادله
- 5 لانگمیر و فروندلیچ را نشان می‌دهد ولی به علت ضریب
- 6 همبستگی بالاتر مدل فروندلیچ این مدل به عنوان مدل

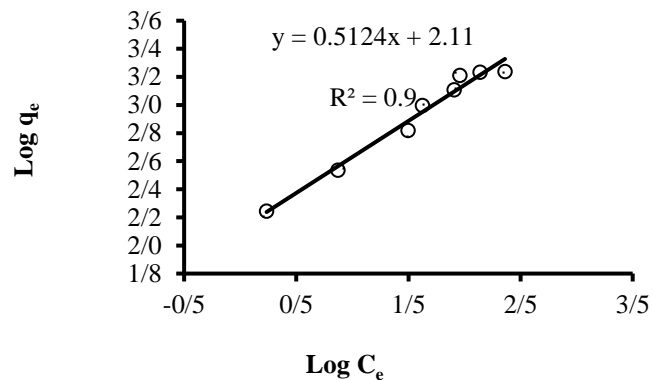
- 1 بررسی ایزوترم‌های جذب
- 2 شکل ۱۲، ۱۳ و ۱۴ به ترتیب نشان دهنده ایزوترم
- 3 لانگمیر، فروندلیچ و تمکین می‌باشد. ضریب همبستگی



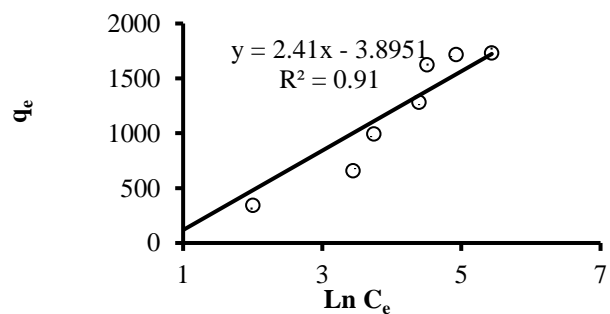
- 7 ایزوترمی به منظور تفسیر داده‌ها انتخاب گردید. مدل
8 لانگمیر بیانگر آنست که ماده جذب شونده به صورت
9 چند لایه ای و ناهمگن روی جاذب جذب شده است.
10 نتایج حاصل از مطالعه پارامترهای مدل سینتیکی و
11 ثابت‌های ایزوترمی جذب رنگ کالماگیت توسط پلیمر
12 PAM-SO₃ در جدول ۲ نشان داده شده است.



شکل (۱۲): منحنی ایزوترم لانگمیر در شرایط بهینه.



شکل (۱۳): منحنی ایزوترم فروندلیچ در شرایط بهینه.



شکل (۱۴): منحنی ایزوترم تمپکین در شرایط بهینه.



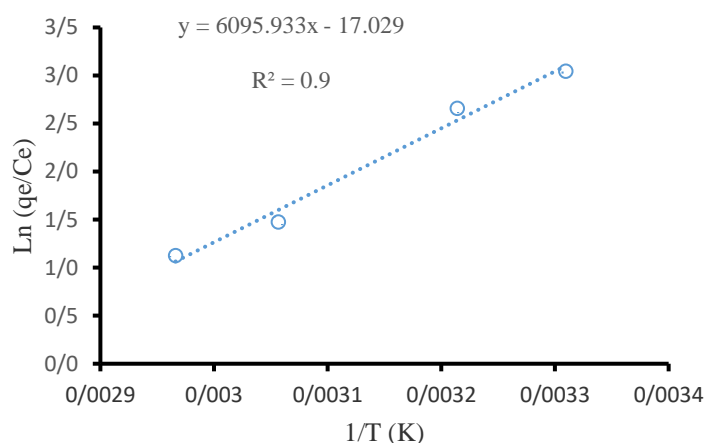
جدول (۲): پارامترها و ضریب رگرسیون مدل‌های ایزوترم

Model	Equation	R ²	q _m (mg g ⁻¹), 1/n and B ₁	K _L (L mg ⁻¹), K _F (L mg ⁻¹) and K _t
Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \dots \Delta / 0 \cdot C_e + 0 \cdot 188 / 0$	۰/۹۶	۲۰۰۰	۰/۰۲۶
Freundlich	$\log q_e = 11/2 + 5124/0 \log C_e$	۰/۹۷	۰/۵۱۲۴	۱۲۸/۸۲
Tampkin	$q_e = 41/2 \ln C_e - 8951/3$	۰/۹۰	۲/۴۱	۴/۹۷

گزارش شده است. تغییرات $\ln(q_e/C_e)$ در مقابل $1/T$ که به منظور محاسبه ΔH و ΔS کاربرد دارد در شکل ۱۵ نمایش داده شده است.

بررسی اثر دما

نتایج حاصل از تاثیر دما بر کارایی جذب کالماگیت توسط جاذب PAM-SO₃ بررسی و نتایج حاصله در جدول



شکل (۱۵): تغییرات ثابت تعادل (K_c) به عنوان تابعی از دما.

جدول (۳): بررسی اثر دما بر فرایند جذب کالماگیت.

دما (°K)	ثابت تعادل (K _c)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/(mol-K))
۳۰۲/۱۵	۲۰/۹۹	-۳۳/۴۱۷	-۴۹۲۹۱	-۵۲/۵۳
۳۱۱/۱۵	۱۴/۳۴	-۳۲/۹۴۵		
۳۲۷/۱۵	۴/۳۶	-۳۲/۱۰۴		
۳۳۷/۱۵	۳/۰۷	-۳۱/۵۷۹		

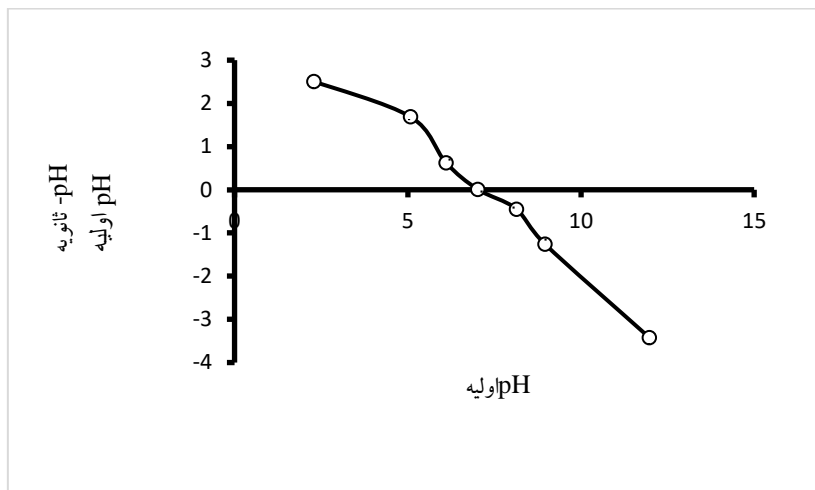
۷/۰۲ می‌باشد. در pH معادل با pH_{ZPC} بار الکتریکی موجود در سطح جاذب صفر است. در محیط اسیدی (pH > ۷/۰۲) به دلیل بار الکتریکی مثبت سطح جاذب، جذب آلاینده به خوبی صورت می‌گیرد و هرچه محیط

فونه و پنتا آزا تترا اتیلن (SO₃) است اثر pH را می‌توان به کمک بار نقطه صفر^۱ جاذب توضیح داد. بر اساس شکل شماره ۱۶، pH در بار نقطه صفر (pH_{ZPC}) جاذب

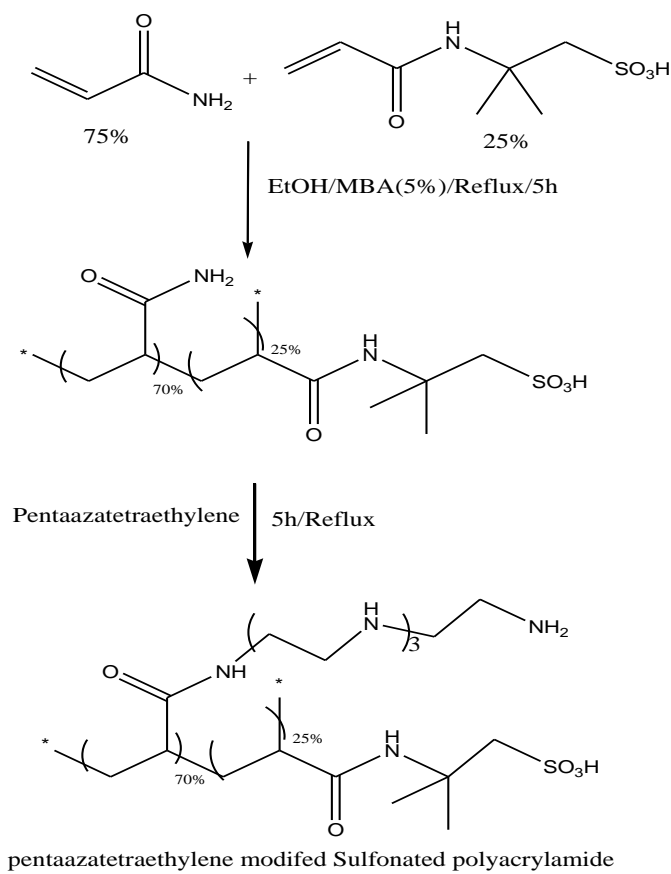
^۱ - Zero-point charge

(2010). ساختار جاذب پلیمری در شکل ۱۷ نمایش داده شده است.

اسیدی تر می شود به علت مثبت تر شدن بار سطح جاذب جذب رنگ با راندمان بالاتری صورت می گیرد. Emadi (and Zare



شکل (۱۶): pH در بار نقطه صفر (pH_{ZPC})



شکل (۱۷): ساختار جاذب PAM-SO₃.



می‌باشد. مقدار منفی (ΔS -۵۲/۵۳ J/Kmol) نشان می‌دهد که جاذب، آلاینده را طی یک فرایند پایدار و کاملاً تصادفی حذف می‌نماید (Zheng et al. 2008). مقادیر منفی ΔG در دماهای مختلف نشان می‌دهد که ماهیت جذب کالماگیت خودبخودی می‌باشد. علاوه بر این تغییرات انرژی آزاد بین ۰ تا ۲۰- کیلوژول بر مول نشان می‌دهد که فرایند جذب کالماگیت یک فرایند فیزیکی است. بازه بین ۸۰- تا ۴۰۰- کیلوژول بر مول شاخصی از فرایند جذب شیمیایی است (Boopathy et al. 2013). در ادامه مقدار واجذب کالماگیت بعد از زمان‌های ۶۰ و ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه به ترتیب ۸۸٪، ۹۵٪ و ۹۶٪ بدست آمد. این عمل ۳ مرتبه در زمان واجذب ۹۰ تکرار شد، که به ترتیب ۹۳٪، ۸۸٪ و ۷۶٪ به دست آمد. که می‌توان نتیجه گرفت جاذب ظرفیت واجذب خوبی را برای تکرار جذب دارا می‌باشد.

نتیجه گیری:

به منظور حذف رنگ کالماگیت از محلول‌های آبی، پلیمر سنتزی پلی‌آکریل‌آمید اصلاح شده با گروه SO_3 ، بکار رفت. پتانسیل بالای جذب و پایداری بالای جاذب از ویژه‌گی‌های منحصر به فرد این جاذب می‌باشد. افزایش مقادیر pH و مقدار جاذب به ترتیب اثر منفی و مثبت در فرایند حذف رنگ داشت. همچنین مقادیر حذف رنگ با افزایش زمان روندی صعودی داشته و تا زمان رسیدن به تعادل این روند ادامه دارد. شرایط بهینه به منظور حذف رنگ کالماگیت در مقادیر pH برابر ۲، زمان ۳۰ دقیقه، مقدار جاذب ۰/۱۴ گرم و غلظت محلول ۱۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد. نتایج حاصل از بررسی‌های سینتیکی نشان می‌دهد که ترتیب مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم، انتشار درون ذره‌ای و الوویج تطابق بیشتری با داده‌های تجربی دارند. اما بطور کلی داده‌ها به علت ضریب همبستگی بالای مدل سینتیکی شبه درجه دوم (۰/۹۹) تطابق بهتری را با این مدل نشان می‌دهند. همچنین در ادامه مدل‌های ایزوترمی نیز مورد بررسی قرار گرفت که ضریب همبستگی ($R^2=0/97$) نشان می‌دهد ایزوترم فروندلیچ مناسب‌ترین مدل است. داده‌های حاصل از ترمودینامیک فرایند مانند ΔH (-۴۹/۲۹۱ KJ / mol)

با افزایش غلظت کالماگیت، q_e افزایش می‌یابد در حالی که درصد کارایی جذب کاهش می‌یابد. در غلظت‌های اولیه کم محلول کالماگیت، سطح و دسترسی به سایت‌های جذبی سطح جاذب زیاد است و در نتیجه مولکول‌های کالماگیت به راحتی جذب می‌شوند. با افزایش غلظت رنگ، رقابت بر سر تصاحب سایت‌های جذبی سطح جاذب افزایش یافته که این امر باعث کاهش سایت‌های در دسترس می‌شود. در نتیجه درصد کارایی جذب کاهش می‌یابد که با نتایج گزارش شده مطابقت دارد (Azouaou et al. 2010).

کارایی ایزوترم‌ها در توصیف رفتار جزء جذب شونده و جاذب می‌باشد. در مدل لانگمیر، یک لایه از مولکول‌های ماده حل شده، جذب جاذب شده و در تمامی سطوح جاذب، مقدار انرژی یکسان و پیوندهای جذب برگشت‌پذیر فرض می‌شوند و در مدل فروندلیچ، مناطق موجود روی سطح جاذب، یکنواخت نبوده و قدرت جذب متفاوتی دارند (Gulnaz et al. 2011). نتایج حاصل از مطالعات نشان داد که ضریب همبستگی معادله ایزوترمی فروندلیچ در حد بالایی (۹۷ درصد) قرار دارد. بنابر این می‌توان گفت که حذف رنگ کالماگیت به صورت یکنواخت نبوده و از معادله ایزوترمی فروندلیچ پیروی می‌کند.

مدل سینتیکی برای شفاف سازی مکانیسم جذب و ارزیابی عملکرد جاذب پیشنهاد می‌شود که بستگی به ویژه‌گی‌های فیزیکی و شیمیایی جاذب و فرآیند انتقال جرم دارد. همانگونه که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، سینتیک درجه دوم دارای بالاترین ضریب همبستگی ($R^2=0/99$) است که با نتیجه محققان دیگر مطابقت داشت (Bulut and Baysal. 2006; Zazouli et al. 2014).

افزایش و کاهش دما می‌تواند بر روی تعادل و سرعت فرایند جذب تاثیرگذار باشد. پارامترهای مرتبط با دما به خوبی اثر این فرایند را تفسیر می‌نمایند. مقادیر ($KJ/$) ΔH (-۴۹/۲۹۱ mol) که فرایند جذب یک فرایند گرما



تصادفی حذف شده است. مقادیر منفی ΔG ماهیت خودبخودی جذب کالماگیت در دماهای مختلف را نشان می‌دهد.

نشان می‌دهد که فرایند حذف رنگ گرماده می‌باشد. مقدار منفی ΔS ($-52/53 \text{ J/Kmol}$) نشان می‌دهد که رنگ بوسیله جاذب پلیمری طی یک فرایند پایدار و کاملا

منابع

رضایی، ک. پورباقری، ه. خویی جوانشیر، آ. جعفرزاده، و. ۱۳۹۶. به کارگیری روش‌های تصفیه فیزیکی و زیستی برای حذف سموم کشاورزی دیازینون و مالاتیون در آب. مجله منابع طبیعی ایران، دوره ۷۰، شماره ۳.

ایران پور، م. فدوی، ع. زارع، مع. عمادی، م. ۱۳۹۶. 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. مجله مواد نوین، جلد ۸، شماره ۱.

Kao, C.M., Chou, M.S., Fang, W.L., Liu, B.W. and Huang, B.R. 2001. *Chemosphere*, 44, 1055–1063.

Crini, G. 2005. *Bioresour. Technol*, 97, 1061–1085.

Haque, M.M. and Muneer, M. 2007. *Dyes Pigments*, 75, 443–448.

Somasiri, W., Li, X., Ruan, W. and Jian, C. 2007. 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.

Wouter, D., Cliona, O., Freda, R.H. and Helena, M.P. 1998. Anaerobic treatment of textile effluents: a review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 73 (6), 323–335.

Jauris, I. M., Fagan, S. B., Adebayo, M. A. and Machado, F. M. 2016. Adsorption of acridine orange and methylene blue synthetic dyes and anthracene on single wall carbon nanotubes: A first principle approach. *Compu and Theo Chemi*, 2016, 1076: 42-50.

Trotman, E. R. 1984. *Dyeing and chemical technology of textile fibres*. 18, 6th ed., Charles Griffin and Company Ltd, London, 149.

Mckay, G., Otterburn, M. S. and Aga, D.A. 1985. Fullers earth and fired clay as adsorbent for dye stuffs, equilibrium and rafte constants. *water air soil pollution*, 24, 307–322.

Rahman, M. A., Ruhul Amin, S. M. and ShafiqulAlam, A.M. 2012. Removal of Methylene Blue from Waste Water Using Activated Carbon Prepared from Rice Husk. *Dhaka University Journal of Science*, 60 (2), 185–189.

Ryoo, K. S., Jung, S.Y. Sim, H. and Choi, J. 2013. Comparative study on adsorptive characteristics of diazinon in water by various adsorbents. *Bull Korean Chem Soc.* 34(3), 2753-59.

Jadhav, S. V., Bringas, E., Yadav, G. D., Rathod, V. K., Ortiz, I. and K.V. 2015. Marathe, Arsenic and fluoride contaminated groundwaters: a review of current technologies for contaminants removal. *Journal of Environmental Management*. 162, 306-325.

Farmanzadeh, D. and Rezainejad, H. 2016. Study of Adsorption of Diazinon, Hinosan, Chlorpyrifos and Parathion Pesticides on the Surface of B36N36 Nanocage and Its Fe Doped Derivatives as New Adsorbents. *Acta Phys-Chim, Sin*, 32.

Moazeni, M., Ebrahimi, A., Rafiei, N. and Pourzamani, H. R. 2017. Removal of arsenic (iii) and chromium (vi) from aqueous solutions using nanoscale zerovalent iron (NZVI) particles and determining adsorption isotherms. *J Health Syst Res.* 13(1), 126-33.



Vinod, K. and Imran, A. 2008. Removal of Endosulfan and Methoxychlor from Water on Carbon Slurry. *Environ. Sci. Technol.* 42 (3), pp 766–770.

Arsène, H., Yonli, H. A. and Jean, K. 2014. α -Endosulfan Removal from Water by Adsorption over Natural Clays from Burkina Faso: An Isothermal Study. *Journal of Materials Science and Chemical Engineer.* Vol 2, No. 11.

Deepika, D. K. and Anil, D. 2014. Efficacy of various biosorbents for removal of endosulfan from water environment. Volume 6, Issue 3.

Saha, A., Gajbhiye, V., Suman, T. K., Rajesh, G. and Rakesh, K. 2014. Simultaneous Removal of Pesticides from Water by Rice Husk Ash: Batch and Column Studies. Volume 86, Number 11, pp. 2176-2185.

Shen, C., Wen, Y., Kang, X. and Liu, W. 1982. *Chemical Engineering Journal.* 166:474.

Finch, CA. 1982. *Specialty polymers.* New York, Wiley.

Fauze, A. A., Zhongli, P. J., William, O. and Luiz, H. C. M. 2009. Removal of Paraquat Pesticide from Aqueous Solutions Using a Novel Adsorbent Material Based on Polyacrylamide and Methylcellulose Hydrogel. Published online 2 in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com).

Ahmed, S. A., Abdel Gaber, A. A. and Abdel Rahim, A. M. 2015. Removal of calmagite dye from aqueous media using nanoparticles of mango seed kernel-impregnated Fe (III) ", *International Journal of Advanced Research* . Volume 3, Issue 2, 621-632.

Zare, M. A., Husain, S. W., Tehrani, M. S. and Azar, P. A. 2017. Pentaazatetraethylene supported polyacrylamide (PAA-N5) as a novel adsorbent for the efficient removal of industrial dyes from aqueous solutions: adsorption isotherms and kinetics. *Monatsh Chem.* 148. 191–197.

Friedman, M. and Savage, L.J. 1947. Planning Experiments Seeking Maxima, in *Techniques of Statistical Analysis.* eds. C. Eisenhart, M. W. Hastay, and W. A. Wallis, New York, McGraw-Hill, pp. 365-372.

Lagergren, S. 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe, *Kungliga. Svenska vetenskademien.* Handlingar. 24, 1–39.

Mckay, G. Ho, Y.S. 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Biochem.* 34, 451–465.

Weber, W. J. and Morris, J.C. 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Santi. Eng. Div. ASCE,* 89 (SA2), 31–59.

Langmuir, I. 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *J. Am. Chem. Soc.* 38, 2221–229.

Freundlich, H. M. F. 1906. Over the adsorption in solution. *The Journal of Physical Chemistry,* vol. 57, pp. 384–47.

Emadi, M. and Zare, M. A. 2010. Separating Fuchsin from the Contaminated Water with the Application of Rice Crust as a Low- Cost Bioactive Absorber. *J of Water Res Eng.* 4.

[Azouaou, N., Sadaoui, Z., Djaafri, A. and Mokaddem, H. 2010. Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *J. of Hazard. Mater.* 184, 126-134.](#)

[Gulnaz, O., Sahnurova, A. and Kama, S. 2011. Removal of Reactive Red 198 from aqueous solution by *Potamogeton crispus.* *Chemical Engineering Journal.* 174\(2–3\), 579-8.](#)



[Bulut, Y. and Baysal, Z. 2006. Removal of Pb \(II\) from wastewater using wheat bran. Journal of environmental management, 78\(2\), 107-113.](#)

[Zazouli, M. A., Yousefi, Z., Cherati, aY., Tabarinia, H., Tabarinia, F., Adergani, B. A. 2014. Evaluation of LCysteine Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes on Mercury Removal from Aqueous Solutions. J Mazand Univ Med Sci. 24\(109\):10-21 \(persian\).](#)

Zheng, H., Han, L., Ma, H., Zheng, Y., Zhang, H., Liu, D. and Liang, S. 2008. Adsorption characteristics of ammonium ion by zeolite 13X. Journal of Hazardous Materials. 158(2), 577–584.

Boopathy, R., Karthikeyan, S. A., Mandal, B. and Sekaran, G. 2013. Adsorption of ammonium ion by coconut shell-activated carbon from aqueous solution: kinetic, isotherm, and thermodynamic studies. Environ. Environmental Science and Pollution Research. 20(1), 533–542.