



حذف رنگزای بازیگ قرمز ۴۶ از آب آلوده با استفاده از جاذب ارزان قیمت تکه‌های سخت شده سیمان سفید پرتلند

نقی سعادتجو^{۱*}، محمدحسین رسولی فرد^۲، اعظم حیدری^۳

۱- دانشیار، گروه شیمی کاربردی، دانشکده علوم، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران، صندوق پستی: ۳۶۳-۳۵۱۹۵

۲- استادیار، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران، صندوق پستی: ۳۱۳

۳- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه شیمی کاربردی، دانشکده علوم، دانشگاه سمنان، ایران، صندوق پستی: ۳۶۳-۳۵۱۹۵

تاریخ دریافت: ۱۳۸۷/۹/۱۰ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۷/۱۲/۱۴ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۸۷/۱۲/۲۸

چکیده

در این تحقیق، اثر بالقوه جاذب تکه‌های سخت شده سیمان سفید پرتلند (HPPC) به عنوان یک جاذب ارزان قیمت در حذف رنگزای آلی بازیگ قرمز ۴۶ (BR46) از آب آلوده در سیستم ناپیوسته مطالعه شده است. این جاذب با توجه به برتری‌هایی همچون عدم تولید لجن در پایان فرآیند و ارزانی، برای مطالعه انتخاب شده است. در کار حاضر اثرات زمان تماس، مقدار جاذب، pH دما و اندازه ذرات جاذب مورد بررسی قرار گرفته است. میزان حذف رنگ با افزایش میزان جاذب مصرفی، دما، زمان تماس، pH و کاهش اندازه ذرات افزایش یافته و به بیش از ۸۰ درصد رسیده است. بنابراین، تکه‌های سخت شده سیمان سفید پرتلند می‌توانند در حد وسیعی به عنوان یک جاذب با صرفه اقتصادی و کارایی بالا مورد استفاده قرار گیرند.

واژه‌های کلیدی: جذب سطحی، حذف رنگزای بازیگ قرمز ۴۶، سیمان سفید پرتلند.

Removal of Basic Red 46 Using Low-cost Adsorbent of Hardened Paste of Portland Cement From Contaminated Water

N. Saadatjou^{*1}, M. H. Rasoulifard², A. Heidari¹

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Semnan University, P.O.Box: 98135-987, Semnan, Iran

² Department of Chemistry, Faculty of Science, Zanjan University, P.O.Box: 313, Zanjan, Iran

Abstract

The present study was carried out to investigate the potential of hardened paste of Portland cement (HPPC) as a low-cost adsorbent for the removal of Basic Red 46 from contaminated water by using batch adsorption studies. In present study HPPC has been selected as adsorbent because of the main advantages such as no sludge production, abundant availability and low-cost material. The effect of contact time, adsorbent dosage, pH, temperature and adsorbent particle size were examined in the adsorption process with HPPC. Results showed that removal of BR46 increased over 80 percent with increasing adsorbent dosage, temperature, contact time, pH and adsorbent particle size decreasing. Therefore, it may be concluded that HPPC was an efficient and economical adsorbent. *J. Color Sci. Tech.* 2(2009), 221-226. © Institute for Colorants, Paint and Coatings.

Keywords: Adsorption, Basic Red 46 removal, Hardened paste of Portland cement.

۱- مقدمه

است. نتایج نشان داد که میزان جذب سطحی با افزایش غلظت اولیه رنگزا، مقدار جاذب و دما افزایش می‌یابد و همچنین داده‌های تجربی با مدل ایزوترم لانگمویر مطابقت دارد. عوامل ترمودینامیکی نیز نشان داد که فرآیند جذب سطحی گرماگیر می‌باشد [۸]. در این تحقیق برای حذف رنگزای BR46 که به طور گسترده‌ای در رنگرزی الیاف اکریلیک به کار می‌رود، روشی ساده و ارزان قیمت با استفاده از جاذب HPPC ارائه شده است. سیمان سفید پرتلند، ماده ساختمانی پودری شکل و ارزان قیمتی است که دارای چهار جزء اصلی تری کلسیم سیلیکات، دی کلسیم سیلیکات، تری کلسیم آلومینات و تترا کلسیم آلومینوفریت می‌باشد. سیمان سفید پرتلند برای تهیه سیمان آبیوشی شده با آب مخلوط می‌شود و بلافاصله پس از مخلوط شدن سیمان با آب، خمیری را تشکیل می‌دهد که حفره‌های واقع بین ذرات آن مجاور یکدیگرند و به وسیله آب پر شده‌اند. هنگام خشک کردن سیمان در 105°C ژل آب خود را از دست می‌دهد و بدین وسیله حفره‌های بسیار ریز پراکنده‌ای در آن باقی می‌ماند که حدوداً معادل یک نهم حجم آن است. مزیت برتر به کارگیری HPPC بر جاذب‌های دیگر مربوط به عدم تولید لجن، فراوانی، دسترس پذیری و ارزانی آن می‌باشد [۹]. از HPPC به عنوان یک جاذب ارزان قیمت و موثر در خارج ساختن آرسنات از آب آلوده تا میزان ۹۵٪ و همچنین آرسنیت تقریباً تا ۸۸٪ گزارش شده است [۱۰]. همچنین پتانسیل بالقوه آن در حذف فلئورید اضافی از محلول‌های آبی توسط سیستم ناپیوسته و نیز حذف رنگزای بازیک زرد ۲ توسط سیستم پیوسته با بازده بیش از ۹۰ درصد گزارش شده است [۹، ۱۱].

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و وسایل

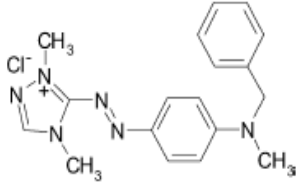
سیمان سفید پرتلند مورد استفاده از فروشگاه‌های محلی تهیه شده و رنگزای BR46 از شرکت Bezema، اسید هیدروکلریک و سود مورد استفاده برای تنظیم pH نیز از شرکت مرک تهیه شده است. محلول‌های مورد نظر BR46 از حل کردن آن در آب مقطر دارای هدایت $1.7 \mu\text{S}/\text{Cm}$ تهیه شده است. برای اندازه‌گیری تغییرات غلظت از دستگاه اسپکتروفوتومتری مدل (spectronic 501, Milton Roy Company) و برای تنظیم pH از pH متر مدل HACH sens ion3 استفاده شد. ویژگی‌های رنگزای BR46 در جدول ۱ ارائه شده است.

۲-۲- روش کار

حدود ۵۰۰ گرم از سیمان سفید پرتلند تهیه شده را با دو برابر مقدار وزن آن با آب مقطر مخلوط کرده و خمیر حاصل بمدت ۲۶ روز برای

پساب کارخانجات نساجی حاوی انواع مختلف مواد رنگی سنتزی هستند و از چندین دهه گذشته توجه و علاقه‌مندی‌های علمی نسبت به از بین بردن این مواد افزایش یافته است. رنگزاهایی که در صنایع نساجی استفاده می‌شود به چند گروه تقسیم می‌شوند: ۱- رنگزاهای آنیونی (اسیدی، مستقیم و راکتیو)، ۲- رنگزاهای کاتیونی (همه رنگزاهای بازی)، ۳- رنگزاهای غیریونی (رنگزاهای دیسپرس). رنگزاهای بازی و راکتیو بخاطر دارا بودن ویژگی‌های مطلوبی همچون روشنی رنگ، روش ساده کاربرد آن، حلالیت بالا در آب و مصرف کم انرژی بطور گسترده در صنایع نساجی استفاده می‌شود [۱، ۲]. پساب‌های حاصل از صنایع چرم، صنایع غذایی، رنگرزی، آرایشی، کاغذسازی و رنگ سازی نیز از مهم ترین منابع آلودگی پساب‌های رنگزا می‌باشند. عموماً مواد رنگزا قابلیت تجزیه پذیری ندارند و بسهولت با اعمال روش‌های رایج تصفیه پساب از بین نمی‌روند [۳]. طی این فرآیندها مقادیر قابل توجهی پساب تولید می‌شود که رنگی هستند و دارای ذرات معلق و همچنین COD بالایی می‌باشند [۴] که اگر بدون اعمال روش‌های تصفیه پساب وارد محیط شوند بسیار مضر خواهند بود. به علت پیچیدگی و گوناگونی رنگزاهای مورد استفاده در رنگرزی، یافتن روشی که قادر به حذف کامل انواع مواد رنگزا باشد بسیار مشکل می‌باشد [۵]. عموماً روش‌هایی که برای تصفیه پساب‌های رنگی استفاده می‌شوند شامل فرآیندهای جذب سطحی، اکسیداسیون-ازناسیون، روش‌های بیولوژیکی، انعقاد-لخته‌سازی و روش‌های غشایی می‌باشند. جذب سطحی روشی است که کارایی بالا و قابلیت اجرای آسانی دارد. با وجود اینکه کربن فعال جاذبی است که کاربرد گسترده‌ای داشته و از کارایی بالایی برخوردار می‌باشد اما دارای معایبی همچون قیمت بالا و عدم بازیابی است. این محدودیت‌ها موجب تحقیقات فراوان بر استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت و قابل دسترس همچون مواد طبیعی شده است. مطالعاتی در مورد خاک‌های رسی، کیتین، جلبک‌های دریایی، پسماندهای کشاورزی، صنعتی، خاکستر آتشفشانی، لجن‌های هیدروکسید فلزی، لجن‌های فاضلابی در مقالات یافت می‌شود [۶]. در تحقیقی جذب سطحی بازیک قرمز ۴۶ و بازیک زرد ۲۸ بر روی پسماند حاصل از کارخانجات تولید بور بررسی شده است. نتایج نشان دادند که میزان جذب سطحی به رفتار الکتروسینتیکی پسماند بور، pH، زمان تماس و مقدار جاذب بستگی دارد. جذب هر دو رنگزا بر روی پسماند بور گرمازا بوده و ظرفیت جذب به آرامی با افزایش دما کاهش می‌یابد [۷]. همچنین رنگزای بازیک آسترزون آبی با جذب سطحی بر روی کانی خاک رس و خاکستر آتشفشانی و کربن حاصل از پوست زردآلو، از محلول‌های آبی بررسی شده است. در تحقیق انجام شده اثر پارامترهای مختلف مانند دما، مقدار جاذب و غلظت اولیه رنگزا از روش ناپیوسته بررسی شده

جدول ۱: ویژگی‌های بازیک قرمز ۴۶ [۴].

نام شیمیایی	رنگزای آزوی کاتیونی
1H-1,2,4-Triazolium, 1,4-Dimethyl-5-[[4-(methyl(phenylmethyl)amino)phenyl]azo] Chloride	
نوع	رنگزای آزوی کاتیونی
ساختار شیمیایی	
وزن مولکولی (g/mol)	۳۵۷,۵
LD ₅₀ / oral/ rat	~۱۲۰۰ mg/Kg

خشک شدن و اطمینان یافتن از بی اثر شدن آن در دمای اتاق قرار داده می‌شود. سپس خمیر سخت شده سیمان را خرد کرده و ذرات دارای ابعاد تقریبی ۳ میلی متر را جدا کرده و به مدت یک ساعت در جریان آب مقطر قرار داده می‌شود تا هیدروکسید کلسیم آزادی که به شکل کریستال‌های کلسیم وارد ترکیبات هیدراته کلوئیدی شده است با شستشوی آن با آب خالص جدا شود. سپس در آن با دمای ۱۰-۱۱۰ °C قرار داده می‌شود تا آب موجود در حفرات سیمان نیز خارج شود و تکه‌های سیمان سفید پرتلند حاصل کاملاً خشک شده برای استفاده به عنوان جاذب آماده شود. به علاوه نتایج حاصل از آزمایش تعیین pH نقطه ایزوالکتریک [۱۲] سیمان، مقدار آن را برابر با ۲ نشان داد.

به منظور بررسی میزان حذف آلاینده طی عمل جذب سطحی، تغییرات غلظت باقیمانده محلول BR46 با اندازه‌گیری در یک سیستم ناپیوسته با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis در $\lambda_{max}=531 \text{ nm}$ طی زمانی مناسب برای به تعادل رسیدن تقریبی جذب خوانده شد. برای بررسی تأثیر عوامل مختلفی همچون pH، دما، غلظت جاذب مصرفی، زمان تماس و اندازه ذرات، با انتخاب شرایط پایه (غلظت محلول = ۱۵ ppm، غلظت جاذب = ۱۰ g/L، دما = ۲۵ °C و pH = ۶,۷) آزمایش‌ها طراحی شدند. برای محاسبه غلظت BR46 از منحنی کالیبراسیون جذب در برابر غلظت با $r^2 = 0,998$ استفاده شد. برای رسم نمودارهای لازم در این کار پژوهشی از

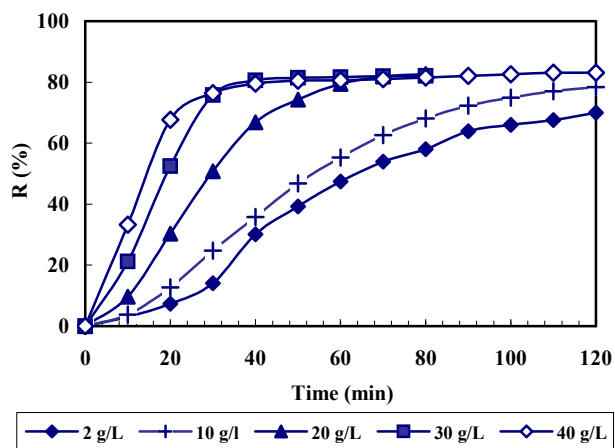
$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

بازده حذف) استفاده شده است. R در واقع بیانگر میزان جذب سطحی BR46 است و رابطه آن به صورت زیر می‌باشد:

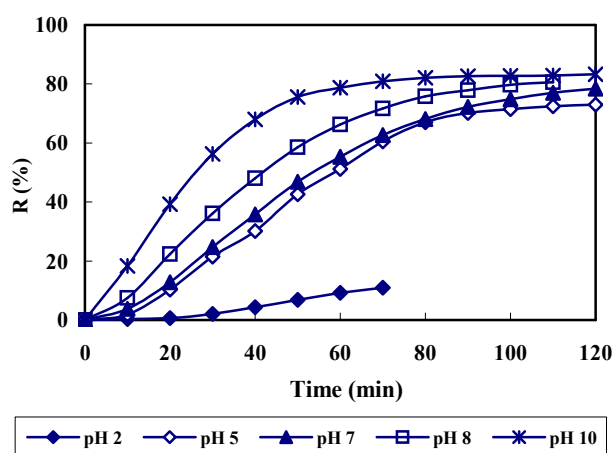
۳- بحث و نتایج

۳-۱- بررسی تأثیر زمان تماس بر فرآیند جذب سطحی

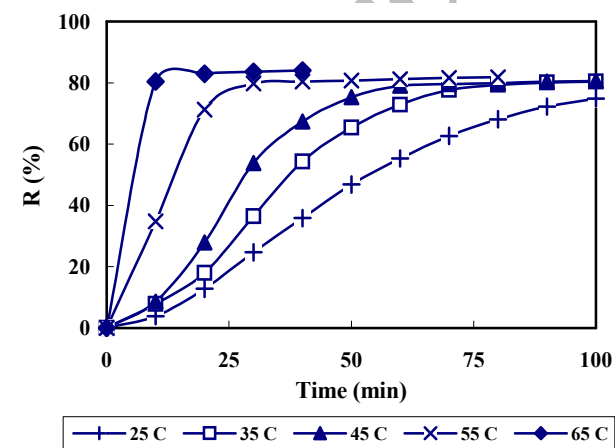
تأثیر زمان تماس بر حذف BR46 در غلظت ثابت ۱۵ ppm از رنگزا به عنوان آلاینده و ۱۰ g/L از جاذب، pH خنثی (۶,۷) و دمای اتاق (۲۵ °C) در مدت زمان‌های متفاوت در شکل ۱ نشان داده شده است. با افزایش زمان تماس، به دلیل افزایش احتمال برخورد مولکول‌های BR46 با سطح HPPC جذب سطحی بیشتر خواهد شد. افزایش جذب با افزایش زمان تماس تا رسیدن به زمان تعادل که تقریباً طی ۱۰۰ دقیقه می‌باشد اتفاق می‌افتد.



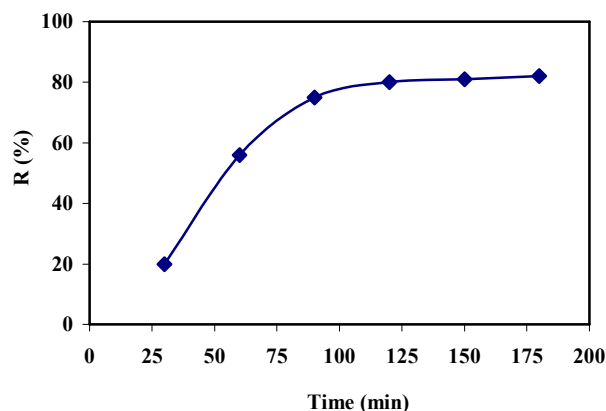
شکل ۲: بررسی تأثیر مقدار جاذب مصرفی بر فرآیند جذب سطحی (شرایط: غلظت محلول ۱۵ ppm، غلظت جاذب ۲، ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ g/L، اندازه ذرات جاذب ۳ میلی‌متر، ۲۵ °C و pH ۶,۷).



شکل ۳: بررسی تأثیر pH بر فرآیند جذب سطحی (شرایط: غلظت رنگزا ۱۵ ppm، غلظت جاذب ۱۰ g/L، اندازه ذرات جاذب ۳ میلی‌متر، ۲۵ °C و مقادیر pH ۲، ۵، ۷، ۸ و ۱۰).



شکل ۴: بررسی تأثیر دما بر فرآیند جذب سطحی (شرایط: غلظت رنگزا ۱۵ ppm، غلظت جاذب ۱۰ g/L، اندازه ذرات جاذب ۳ میلی‌متر، دماهای ۲۵، ۳۵، ۴۵، ۵۵ و ۶۵ °C و pH ۶,۷).



شکل ۱: بررسی تأثیر زمان تماس بر فرآیند جذب سطحی (شرایط: غلظت رنگزا ۱۵ ppm، غلظت جاذب ۱۰ g/L، اندازه ذرات جاذب ۳ میلی‌متر، ۲۵ °C و pH ۶,۷).

۳-۲- بررسی تأثیر مقدار جاذب مصرفی بر فرآیند جذب سطحی

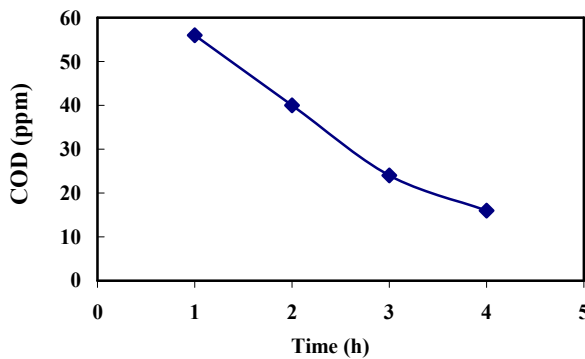
تأثیر مقدار مصرفی جاذب بر حذف BR46 در غلظت ثابت ۱۵ ppm از رنگزا به عنوان آلاینده، pH خنثی (۶,۷) و دمای اتاق (۲۵ °C) در شکل ۲ نشان داده شده است. با افزایش مقدار HPPC، درصد جذب سطحی BR46 افزایش می‌یابد که به دلیل افزایش محل‌های جذبی موجود در سطح HPPC در مقابل مقادیر ثابت مولکول‌های BR46 می‌باشد و در واقع ظرفیت جذب توسط HPPC افزایش می‌یابد و سپس بتدریج ثابت می‌شود [۱۴].

۳-۳- بررسی تأثیر pH بر فرآیند جذب سطحی

میزان تأثیر pH بر حذف BR46 در مقادیر pH ۲، ۵، ۷، ۸ و ۱۰، غلظت ثابت ۱۵ ppm از رنگزا و ۱۰ g/L از جاذب، دمای اتاق (۲۵ °C) در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به اینکه نقطه ایزوالکتریک HPPC برابر با ۲ است و از طرفی BR46 یک ترکیب کاتیونی است بنابراین احتمالاً در مقادیر pH کمتر از ۲ به دلیل مثبت بودن سطح HPPC، جذب سطحی BR46 محسوس نباشد. از طرفی با افزایش pH سطح جاذب منفی‌تر می‌شود و بارهای منفی سطح جاذب، جاذبه بین مولکول‌های جذب شونده با بار مثبت و سطح جاذب را افزایش داده و باعث افزایش درصد جذب سطحی BR46 بر HPPC خواهد شد. بنابراین جذب BR46 به وسیله HPPC در pH بازی بهتر است.

۳-۴- بررسی تأثیر دما بر فرآیند جذب سطحی

میزان تأثیر افزایش دما بر حذف BR46 در دماهای ۲۵، ۳۵، ۴۵، ۵۵ و ۶۵ °C، غلظت ثابت ۱۵ ppm از رنگزا و ۱۰ g/L از جاذب و pH خنثی (۶,۷)، در شکل ۴ نشان داده شده است. نتایج حاصل بیانگر



شکل ۶: کاهش میزان آلودگی بعد از فرآیند جذب سطحی با استفاده از اندازه‌گیری میزان COD (شرایط: غلظت رنگزا ۱۵ ppm، اندازه ذرات جاذب ۳ میلی‌متر و مقدار ۱۰ g/L، دما ۲۵ °C و pH ۶٫۷).

روش غیر دستگاهی استاندارد آزمایش تصفیه آب و پساب [۱۵] در شرایط غلظت ۱۵ ppm از BR46، جاذب دارای اندازه ذرات جاذب ۳ میلی‌متر و مقدار ۱۰ g/L، pH خنثی (۶٫۷) و دما ۲۵ °C، در مدت زمان‌های تماس متفاوت در شکل ۶ نشان داده شده است. نتایج حاصل نشان می‌دهد با افزایش زمان تماس از میزان آلودگی محیط به میزان قابل توجهی کاسته شده است. COD در زمان صفر برابر ۱۰۵ ppm می‌باشد.

۴- نتیجه‌گیری

HPPC بعنوان یک جاذب ارزان قیمت از پتانسیل قابل توجهی برای حذف BR46 از آب آلوده برخوردار است. میزان حذف رنگزا با افزایش میزان جاذب مصرفی، دما، زمان تماس، pH و کاهش اندازه ذرات افزایش می‌یابد و به بیش از ۸۰ درصد می‌رسد. همچنین بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد که تکه‌های سخت شده سیمان سفید پرتلند می‌توانند در حد وسیعی به عنوان یک جاذب ارزان قیمت مورد استفاده قرار گیرد.

تقدیر و تشکر

از حمایت‌های دفتر استعدادهای درخشان دانشگاه سمنان، همکاری مسئولان گروه شیمی دانشگاه سمنان و همچنین آزمایشگاه آب و فاضلاب مرکز تحقیقات اداره محیط زیست استان زنجان تشکر و قدردانی می‌گردد.

افزایش میزان جذب با افزایش دما است که دلالت بر گرماگیر بودن و ماهیت جذب شیمیایی فرآیند دارد که این عمل می‌تواند به علت افزایش اندازه حفرات جاذب و نیز افزایش برخوردهای مؤثر بین مولکول‌های جذب شونده و جاذب باشد [۱۳].

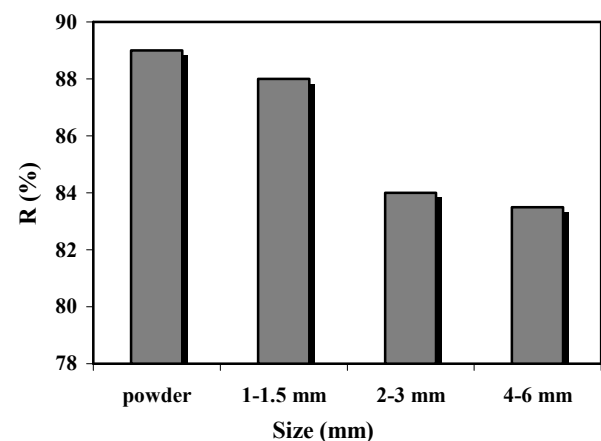
۳-۵- بررسی تأثیر اندازه جاذب بر فرآیند جذب سطحی

میزان تأثیر اندازه ذرات جاذب بر حذف BR46، در اندازه‌های ۴-۶، ۲-۳، ۱-۱٫۵ میلی‌متری و پودری، غلظت ۱۰ g/L از جاذب و ۱۵ ppm از رنگزا، pH خنثی (۶٫۷) و دمای ۲۵ °C، در مدت زمان ۲ ساعت در شکل ۵ نشان داده شده است. افزایش جذب در نتیجه کاهش اندازه ذرات به زیاد بودن مساحت سطح نسبت داده می‌شود. به علاوه ذرات ریزتر سریع‌تر از ذرات درشت‌تر عمل جذب را انجام می‌دهند. اما بتدریج به علت عوامل مختلفی همچون طول مسیر نفوذ یا مقاومت در انتقال جرم و مسدود شدن برخی از مسیرهای نفوذ، از اکثر سطوح درونی ذرات برای جذب سطحی احتمالاً استفاده نمی‌شود در نتیجه از کارآیی جذب سطحی ممکن است کاسته شود. ولی با توجه به اینکه جداسازی ذرات پودری از محلول آزمایشی و در کارهای عملی و صنعتی بسیار مشکل می‌باشد در ادامه آزمایش‌ها ترجیح داده شد از تکه‌های سیمان با ابعاد ۲-۳ میلی‌متر استفاده شود.

۳-۶- بررسی کاهش میزان آلودگی بعد از فرآیند جذب سطحی

با استفاده از اندازه‌گیری میزان COD

نتایج حاصل از کاهش میزان آلودگی از طریق اندازه‌گیری COD محلول‌هایی که عمل جذب سطحی بر آنها انجام گرفته است طبق



شکل ۵: بررسی تأثیر اندازه جاذب بر فرآیند جذب سطحی (شرایط:

غلظت رنگزا ۱۵ ppm، غلظت جاذب ۱۰ g/L و در اندازه‌های

۴-۶، ۲-۳، ۱-۱٫۵ میلی‌متری و پودری، دما ۲۵ °C و pH ۶٫۷).

۵- مراجع

1. D. Karadag, E. Akgul, S. Tok, F. Erturk, M. A. Kaya, M. Turan, Basic and Reactive Dye Removal Using Natural and Modified Zeolites. *J. Chem. Eng. Data.* 52(2007), 2436-2441.
2. N. Daneshvar, V. Vatanpour, A. R. Khataee, M. H. Rasoulifard, M. Rastegar, Decolorization of Mixture of Dyes Containing Malachite Green and Orange II by Fenton-like Reagent. *J. Color Sci. Tech.* 1(2008), 83-89.
3. M. Sarioglu, U. Bali, T. Bisgin, The removal of C.I. Basic Red 46 in a mixed methanogenic anaerobic culture. *Dyes. Pigments.* 74(2007), 223-229.
4. N. Daneshvar, A. Oladegaragoze, N. Djafarzadeh, Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: An investigation of the effect of operational parameters. *J. Hazard. Mater.* 129(2006), 116-122.
5. B. Mounir, M. N. Pons, O. Zahraa, A. Yaacoubi, A. Benhammou, Discoloration of a red cationic dye by supported TiO₂ photocatalysis. *J. Hazard. Mater.* 148(2007), 513-520.
6. S. C. R. Santos, R. A. R. Boaventura, Adsorption modelling of textile dyes by sepiolite. *Appl. Clay Sci.* 42(2008), 137-145.
7. A. Olgun, N. Atar, Equilibrium and kinetic adsorption study of Basic Yellow 28 and Basic Red 46 by a boron industry waste. *J. Hazard. Mater.* 161(2009), 148-156.
8. B. Karagozoglu, M. Tasdemir, E. Demirbas, M. Kobya, The adsorption of basic dye (Astrazon Blue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite, fly ash and apricot shell activated carbon: Kinetic and equilibrium studies. *J. Hazard. Mater.* 147(2007), 297-306.
9. S. Kagne, S. Jagtap, P. Dhawade, S. P. Kamble, S. Devotta, S. S. Rayalu, Hydrated cement: A promising adsorbent for the removal of fluoride from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* (2008), 88-95.
10. S. Kundu, S. S. Kavalakatt, A. Pal, S. K. Ghosh, M. Mandal, T. Pal, Removal of arsenic using hardened paste of Portland cement: batch adsorption and column study. *Water Res.* 38(2004), 3780-3790.
11. N. Daneshvar, M. H. Rasoulifard, F. Haddadi Esfahlan, H. Mehrzede, Removal of C.I. Basic yellow 2 from aqueous solution by low cost adsorbent: hardened paste of Portland cement, 2nd Congress of environmental engineering, Tehran University, 2008.
12. S. Mustafa, B. Dilara, K. Nargis, A. Naeem, P. Shahida. Surface properties of the mixed oxides of iron and silica. *Colloid. Surface. A: Physicochem. Eng. Aspects.* 205(2002), 273-282.
13. C. Namasivayam, R. T. Yamuna. Adsorption of chromium (VI) by a low-cost adsorbent: biogas residual slurry. *Chemosphere.* 30(1995), 561-578.
14. I. D. Mall, V. C. Srivastava, N. K. Agarwal, I. M. Mishra, Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Chemosphere.* 61(2005), 492-501.
15. M. Arami, N. Y. Limaee, N. M. Mahmoodi, Investigation on the adsorption capability of egg shell membrane towards model textile dyes. *Chemosphere.* 65(2006), 1999-2008.
16. APHA/AWWA standard methods for water and wastewater. 17th ed. Washington, DC, USA: Amer. Publ. Hlth Assoc/American Water Works Assoc; 1989.