

## حذف زرد آلیزارین از آب به وسیله ی کربن فعال تهیه شده از تابش امواج ریزموج

## بررسی سبوس برنج: مطالعه ی ترمودینامیکی، تعادلی و سینتیکی

حدیث بشیری\*، سمیرا نثاری

گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

تاریخ دریافت: ۹۶/۱۰/۲۶

تاریخ تصحیح: ۹۷/۰۲/۲۰

تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۳/۳۰

## چکیده

در این مقاله، از سبوس برنج به عنوان یک ماده اولیه ارزان قیمت برای تهیه ی کربن فعال با مساحت سطح بالا، با هدف حذف زرد آلیزارین از آب استفاده شده است. برای تهیه کربن فعال از روش فعال سازی شیمیایی به وسیله فسفریک اسید استفاده شده است. از تابش امواج ریزموج، به منظور صرفه جویی در مصرف انرژی و مدت زمان تهیه کربن فعال استفاده شد. برای بررسی خصوصیات کربن فعال تهیه شده از تکنیک های *FT-IR* و *XRD SEM* استفاده شد. اثر دما و اثر غلظت بر روی میزان جذب زرد آلیزارین بررسی شدند. کربن فعال تهیه شده، ظرفیت جذب بسیار خوبی برای حذف زرد آلیزارین از آب نشان داد. حذف این رنگ از آب با دیدگاه های سینتیکی، تعادلی و ترمودینامیکی مورد بررسی قرار گرفت. داده های تجربی سینتیکی به وسیله مدل های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، شبه مرتبه اصلاح شده، الوویچ، بنگام، لانگمویر و شبه فرکتالی لانگمویر بررسی شدند. داده های تجربی تعادلی به وسیله همدمای لانگمویر، فروندلیچ، ردلیچ - پترسون، سیس و تمکین مورد بررسی قرار گرفت. بهترین نتایج برای برازش داده های تجربی تعادلی و سینتیکی به ترتیب توسط همدمای سیس و مدل سینتیکی شبه فرکتالی لانگمویر بدست آمد. با توجه به بررسی ترمودینامیکی، کمیات ترمودینامیکی جذب مشخص شدند.

**کلمات کلیدی:** کربن فعال، سبوس برنج، سینتیک جذب سطحی، زرد آلیزارین، امواج ریزموج، تعادل، ترمودینامیک.

## ۱- مقدمه

با پیشرفت جوامع و گسترش روزافزون صنایع مختلف در جهان، منابع آب با خطر جدی آلودگی به وسیله پساب های حاصل از فعالیت های صنعتی و کشاورزی روبرو شده اند. این پساب ها، حاوی آلاینده هایی نظیر فلزات سنگین، ترکیبات آلی، رنگ ها و غیره می باشند. از خطرناک ترین آلاینده های آب، رنگ ها هستند. بر اساس تحقیقات انجام شده در سال ۲۰۰۹ میلادی، تولید و مصرف رنگ ها در جهان به هفتصد هزار تن رسیده است [۱]. برآوردها نشان می دهد که ۱۵ تا ۲۰٪ رنگ مصرفی در صنایع، وارد فاضلاب می شود. زرد آلیزارین رنگی با اثرات تخریبی زیست محیطی بالا می باشد [۲].

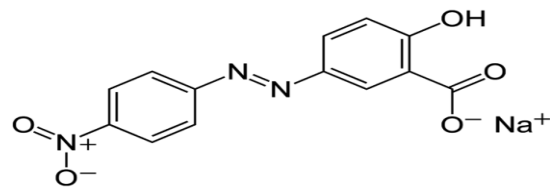
این رنگ به مقدار قابل توجهی در صنایع نساجی تولید می‌شود و مسائل زیست محیطی زیادی ایجاد می‌کند. این رنگ، یک ترکیب آلی آروماتیک است که از دیدگاه محیط زیستی برای موجودات آبی خطرناک است. حتی غلظت پایین آن، باعث رنگی شدن آب می‌شود و می‌تواند مانع از فوتوسنتز در آب شود [۳]. روش‌های مختلفی برای حذف رنگ‌ها از آب استفاده می‌شوند. فرآیند جذب سطحی به دلیل کم‌هزینه بودن، کارایی بالا و سادگی کار، به یک فرآیند پرکاربرد و مؤثر برای حذف رنگ و سایر آلاینده‌ها از فاضلاب تبدیل شده است [۴،۵]. برای این که فرآیند جذب سطحی در مقیاس صنعتی کارا باشد، جذب مورد استفاده باید دارای حجم بالایی از خلل و فرج باشد. کربن فعال به عنوان قدیمی‌ترین جذب شناخته شده، دارای ویژگی‌های منحصر به فردی مانند مساحت سطح بالا، ساختار متخلخل قابل کنترل، پایداری گرمایی بالا، واکنش پذیری کم در برابر اسیدها و بازها است. کربن فعال کاربردهای زیادی در شاخه‌های مختلف علوم و صنعت دارد [۶-۱۲].

انتخاب یک ماده اولیه مناسب برای تهیه‌ی کربن فعال براساس معیارهایی از جمله در دسترس بودن و قیمت پایین آن است. اخیراً مطالعات زیادی در خصوص تهیه‌ی کربن فعال از مواد ارزان قیمت نظیر پسماند فعالیت‌های کشاورزی انجام شده است [۱۳،۱۴]. از مواد اولیه که در تهیه‌ی کربن فعال به کار می‌رود می‌توان به چوب، کاه، چوب ذرت، پوست بادام زمینی، پوست گردو، پوست پسته، پوست نارگیل و هسته میوه‌ها اشاره کرد. برنج پس از گندم، دومین غله مهم در دنیا به حساب می‌آید. پوست و یا شلتوک برنج که در مراحل کوبیدن از آن جدا می‌شود، سبوس برنج نامیده می‌شود. در این تحقیق، از سبوس برنج به عنوان ماده‌ی اولیه‌ی ارزان قیمت در تهیه‌ی کربن فعال برای حذف زرد آلوزارین از آب استفاده شده است. بر روی مواد اولیه فرآیندهای متوالی انجام می‌گردد تا کربن به صورت فعال درآید و دارای خلل و فرج بسیار زیاد باشد [۱۱،۱۵]. در ده سال اخیر، توجه زیادی به تابش امواج ریزموج به منظور گرم کردن نمونه برای تهیه‌ی کربن فعال شده است [۱۶]. مهم‌ترین مزیت استفاده از امواج ریزموج، صرفه‌جویی در مدت زمان و انرژی مصرف شده در فرآیند تهیه‌ی کربن فعال می‌باشد. از دیگر مزیت‌های استفاده از امواج ریزموج می‌توان به گرم کردن درونی و یکنواخت نمونه، سرعت گرم کردن بالا، گرم کردن انتخابی، کنترل بالای فرآیند گرم کردن، عدم تماس مستقیم بین منبع گرمایی و نمونه و کاهش اندازه تجهیزات و گازهای مصرفی برای ایجاد خلأ اشاره کرد. تا کنون دانشمندان با تابش امواج ریزموج به موادی مانند هسته خرما، ساقه تنباکو، تفاله چای، پوست نارگیل، تفاله قهوه، ساقه پنبه، چوب کاج و چوب بامبو موفق به دستیابی به کربن فعال شده‌اند [۱۶-۲۱]. هدف از این پژوهش ارائه‌ی یک روش سریع، ساده، قابل دسترس و صرفه‌جو در مصرف انرژی، برای تهیه‌ی کربن فعال به وسیله سبوس برنج با استفاده از امواج ریزموج است. حذف رنگ زرد آلوزارین از آب با استفاده از کربن فعال تولید شده با دیدگاه‌های تعادلی، سینتیکی و ترمودینامیکی مورد بررسی قرار خواهد گرفت. مدل‌های سینتیکی و تعادلی مختلف، جهت بررسی فرآیند جذب زرد آلوزارین با کربن فعال استفاده خواهند شد.

## ۲- بخش تجربی

## ۲-۱- مواد

تمام مواد شیمیایی مورد استفاده از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. از آب بدون یون در ساخت محلول‌ها استفاده شده است. زرد آلیزارین با نام لاتین Alizarin Yellow GG یک رنگ با ساختاری است که در شکل ۱ نشان داده شده است. شکل ظاهری این ترکیب، پودری زرد رنگ است. این ماده در صنایع نساجی کاربرد دارد و همچنین از این ترکیب به عنوان شناساگر اسید- باز استفاده می‌شود. در محدوده pH ۱۰ تا ۱۲ رنگ این معرف از زرد به قرمز تغییر می‌کند. برخی از مشخصات این رنگ در جدول ۱ آورده شده است.



شکل ۱: ساختار زرد آلیزارین.

جدول ۱: مشخصات رنگ زرد آلیزارین.

نام تجاری	فرمول مولکولی	جرم مولکولی (g/mol)	بیشینه طول موج جذب (nm)
5-(3-Nitrophenylazo)salicylic acid sodium salt	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> N <sub>3</sub> Na O <sub>5</sub>	۳۰۹/۲۱	۳۵۲/۵۰

## ۲-۲- روش های آزمایشگاهی

## ۱-۲-۲- روش ساخت کربن فعال

سبوس برنج جمع‌آوری شده از یکی از شهرهای شمال ایران (شهر رودسر) به عنوان ماده اولیه در تهیه کربن فعال استفاده شد. به منظور حذف گرد و غبار و آلودگی‌های سطحی، ماده اولیه چندین بار با آب بدون یون شسته شد و سپس درون آون در دمای ۷۰°C به مدت یک شب خشک گردید. فسفریک اسید با غلظت ۸۵٪ وزنی تهیه شد و به عنوان ماده‌ی فعال‌کننده مورد استفاده قرار گرفت. سبوس برنج تهیه شده به محلول فسفریک اسید با غلظت ۸۵٪ وزنی اضافه شد. نسبت وزنی اسید به ماده اولیه ۵ به ۱ در نظر گرفته شد و سپس به مدت ۲۴ ساعت در اتاق اشباع‌شدگی انجام شد. پس از آن نمونه‌ی اشباع‌شده درون دستگاه ریزموج (سامسونگ مدل GE۲۸۰/ GE۲۸۱) با توان ۴۵۰ وات و مدت زمان تابش‌دهی شش دقیقه قرار داده شد. سپس، نمونه در حمام پارافین روی همزن مغناطیسی با دمای ۱۱۰°C، در محدوده زمانی ۷ ساعت قرار داده شد. پس از آن، نمونه‌ها به وسیله‌ی آب بدون یون گرم و سپس با آب بدون یون سرد تا رسیدن به pH ۷ شسته شدند. برای خشک کردن نمونه‌ی شسته‌شده در آون با دمای ۵۰°C به مدت یک شبانه روز قرار داده شد.

### ۲-۲-۲- آزمایش های جذب سطحی

آزمایش های جذب سطحی با دیدگاه های تعادلی و سینتیکی انجام گردید. تمامی آزمایش های سینتیکی و تعادلی در  $pH=6/9$  صورت گرفته است.

### ۲-۲-۲-۱- آزمایش جذب سطحی سینتیکی

در آزمایش جذب سطحی سینتیکی، ۳۰ mL از محلول های زرد آلیزارین با غلظت های ۶، ۸، ۱۰ و ۱۲ mg/L برداشته و ۰/۳ گرم جاذب (کربن فعال تهیه شده از سبوس برنج) به آن اضافه گردید. سپس نمونه ها درون یک همزن با سرعت ۲۰۰ rpm در دمای  $25^{\circ}C$  قرار داده شدند. در زمان های مختلف (۲ الی ۱۸۰ دقیقه)، از این محلول ها نمونه برداری شد و غلظت باقی مانده محلول توسط دستگاه طیف سنج مرئی-ماوراء بنفش UV-Visible دو پرتویی مدل T 80+ (PG Instrument) اندازه گیری شد. مقدار ماده جذب شده به ازای واحد جرم جاذب ( $q$ ) در زمان های مختلف، با استفاده از رابطه زیر بدست می آید:

$$q = \frac{(C_0 - C_t)V}{W} \quad (1)$$

در این رابطه  $C_0$  و  $C_t$  (mg/L) به ترتیب غلظت اولیه و غلظت باقیمانده زرد آلیزارین در زمان  $t$  می باشند.  $V$  (mL) حجم محلول و  $W$  (g) جرم جاذب را نشان می دهند.

### ۲-۲-۲-۲- آزمایش جذب سطحی تعادلی

در آزمایش جذب سطحی تعادلی، ۳۰ mL از محلول های زرد آلیزارین با غلظت های مختلف برداشته و ۰/۳ گرم جاذب (کربن فعال تهیه شده از سبوس برنج) به آن اضافه گردید. سپس نمونه ها درون یک همزن با سرعت ۲۰۰ rpm در دمای  $25^{\circ}C$  برای ۴۸ ساعت قرار داده شدند. سپس، جاذب توسط کاغذ صافی از محلول ها جدا شده و غلظت باقی مانده محلول توسط دستگاه UV/Vis اندازه گیری شد. مقدار تعادلی ماده جذب شونده به ازای واحد جرم جاذب،  $q_e$  (mg/g)، با استفاده از رابطه زیر بدست آمد:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (2)$$

در این رابطه،  $C_e$  غلظت باقیمانده زرد آلیزارین در حالت تعادل (mg/L) را نشان می دهد. درصد حذف آلیزارین زرد از محلول آبی نیز با استفاده از رابطه زیر محاسبه می شود:

$$Removal\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (3)$$

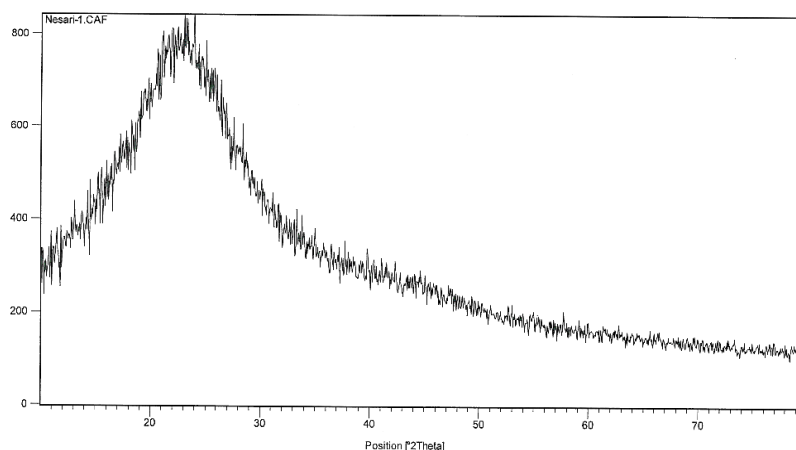
## ۳- نتایج و بحث

در این بخش، ابتدا به بررسی نتایج حاصل از تکنیک های به کار رفته برای مطالعه ی برخی از ویژگی های کربن فعال تهیه شده از سبوس برنج پرداخته خواهد شد. سپس، فرآیند جذب زرد آلیزارین بر روی کربن فعال تهیه شده از سبوس برنج از دیدگاه های

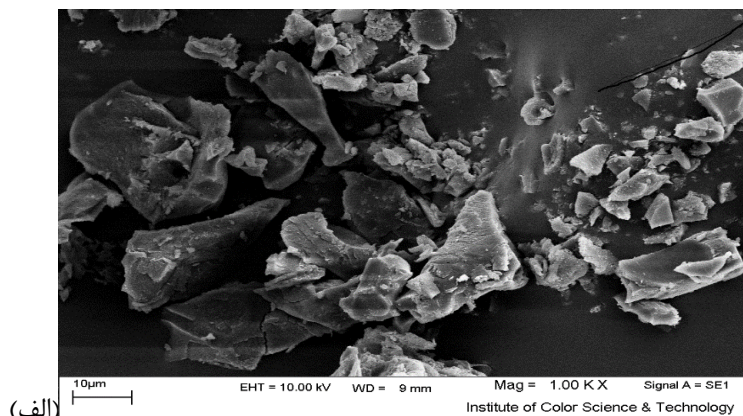
ترمودینامیکی، تعادلی و سینتیکی مورد بررسی قرار خواهد گرفت. همچنین، اثر پارامترهایی مانند دما و غلظت جاذب روی این فرآیند بررسی خواهند شد.

### ۳-۱- بررسی ویژگی‌های کربن فعال تهیه شده از سبوس برنج

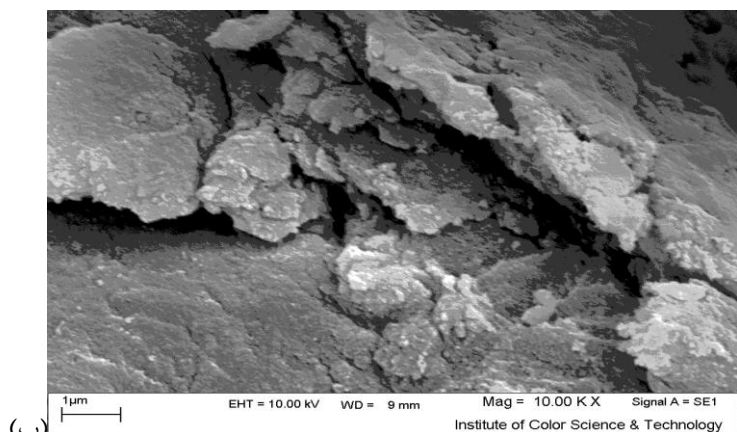
در این بخش، به بررسی برخی از ویژگی‌های کربن فعال تهیه شده از سبوس برنج با استفاده از تکنیک‌های پراش اشعه ایکس (XRD)، طیف سنج زیرقرمز تبدیل فوریه (FT-IR) و SEM خواهیم پرداخت. ساختار بلورینگی کربن فعال تهیه شده از سبوس برنج توسط دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل Philips X pert Pro MPD مورد مطالعه قرار گرفت. طیف XRD نمونه تهیه شده در شکل ۲ نشان داده شده است. پیک پهن مشاهده شده نشان دهنده‌ی ساختار آمورف کربن فعال تولید شده می‌باشد [22].



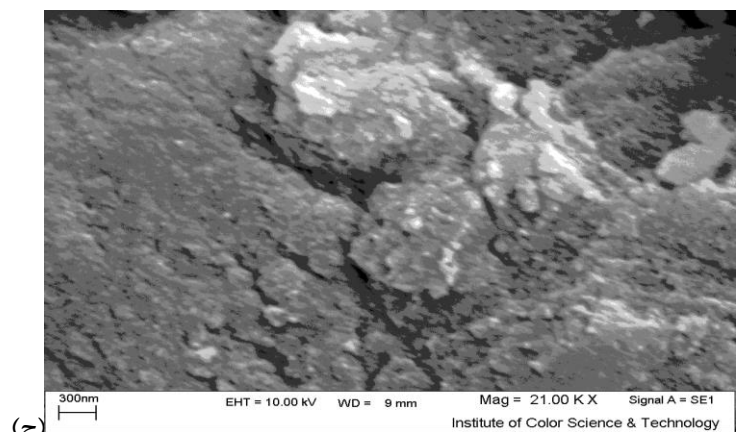
شکل ۲: طیف پراش اشعه ایکس کربن فعال تهیه شده از سبوس برنج.



(الف)



(ب)



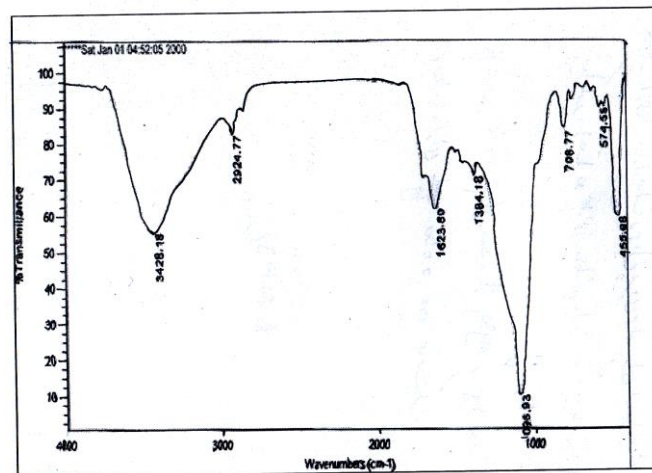
(ج)

شکل ۳: تصاویر SEM کربن فعال تهیه شده از سبوس برنج با بزرگ‌نمایی (الف) ۱۰ میکرومتر، (ب) ۱ میکرومتر و (ج) ۳۰۰ نانومتر.

تصاویری از نمونه جاذب توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Hitachi S-۴۱۶۰ گرفته شده است. مورفولوژی نمونه کربن فعال بدست آمده توسط تصاویر SEM در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به این تصاویر، کربن فعال دارای ساختار کاملاً نامنظم و متخلخل بوده که اندازه حفره‌ها در آن متفاوت می‌باشد. در شکل ۳ (ب) ساختار لایه‌لایه کربن فعال به وضوح مشخص است.

تکنیک FT-IR یکی از مهم‌ترین روش‌ها برای شناسایی گروه‌های عاملی کربن فعال می‌باشد. طیف FT-IR جاذب تهیه شده

توسط دستگاه طیف سنج زیرقرمز تبدیل فوریه مدل Magna ۵۵۰ Nicolet بدست آمده و در شکل ۴ نشان داده شده است. پیک مشاهده شده در ناحیه  $3428/18 \text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده ارتعاش کششی O-H بوده که عمدتاً ناشی از گروه‌های هیدروکسیل می‌باشد. پیک ضعیف موجود در ناحیه  $2924/77 \text{ cm}^{-1}$ ، ناشی از ارتعاش کششی C-H بوده که نشان‌دهنده گروه‌های متیل و متیلن در ماده اولیه است [۲۳]. پیک مربوط به ارتعاش C=C حلقه‌های آروماتیک در ناحیه  $1623/89 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است.



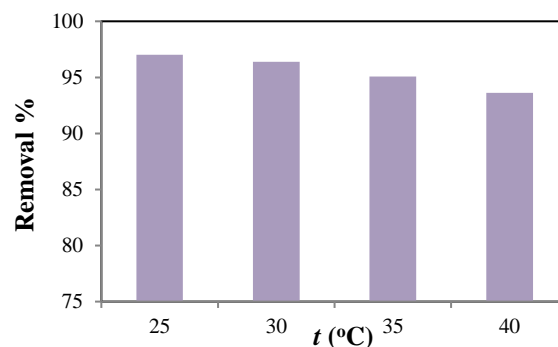
شکل ۴: طیف FT-IR مربوط به جاذب تهیه شده از سبوس برنج.

### ۳-۲- بررسی جذب سطحی زرد آلیزارین بر روی جاذب

در این بخش، به بررسی جذب سطحی زرد آلیزارین بر روی جاذب تهیه شده با استفاده از تابش امواج ریزموج پرداخته می‌شود تا توانایی جاذب تهیه شده نسبت به جاذب برای حذف زرد آلیزارین مورد ارزیابی قرار گیرد.

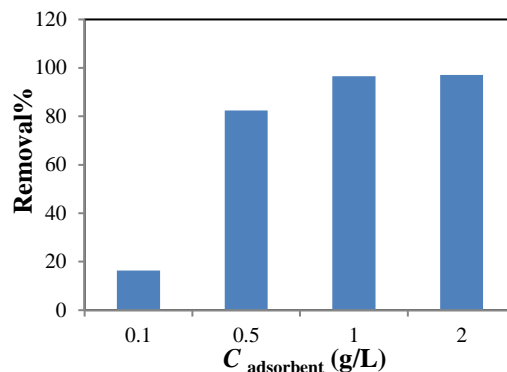
#### ۳-۲-۱- اثر دما

حذف زرد آلیزارین توسط کربن فعال ساخته شده در دماهای ۲۵، ۳۰، ۳۵ و  $40^\circ\text{C}$  انجام شد. شکل ۵، نمودار درصد حذف زرد آلیزارین در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، با افزایش دما میزان حذف رنگ زرد آلیزارین توسط کربن فعال کاهش می‌یابد. می‌توان نتیجه گرفت که دمای  $25^\circ\text{C}$  دمای مناسب برای انجام آزمایش‌ها است.



شکل ۵: اثر دما بر جذب زرد آلیزارین توسط کربن فعال ساخته شده از سبوس برنج (غلظت جاذب  $1 \text{ g/L}$ ، زمان ۴۸ ساعت، غلظت اولیه زرد آلیزارین  $10 \text{ mg/L}$ ).

۳-۲-۲- اثر غلظت جاذب



شکل ۶: اثر غلظت کربن فعال بر جذب زرد آلیزارین (دما ۲۵°C، زمان ۴۸ ساعت، غلظت اولیه زرد آلیزارین ۱۰ mg/L).

به منظور بهینه‌سازی میزان جاذب، اثر غلظت جاذب بر روی درصد حذف زرد آلیزارین از محلول آبی بررسی شد. شکل ۶ نشان‌دهندهی میزان حذف زرد آلیزارین در غلظت‌های ۰/۱، ۰/۵، ۱/۰ و ۲/۰ g/L کربن‌فعال تهیه‌شده است. با بالا رفتن میزان جاذب، درصد حذف زرد آلیزارین بیشتر می‌شود. در غلظت‌های بیشتر از ۱ g/L، با افزایش غلظت جاذب تغییری در درصد حذف مشاهده نمی‌شود. با توجه به شکل ۶، غلظت ۱ g/L برای کربن‌فعال تهیه‌شده از سبوس برنج برای آزمایش‌های جذب سطحی انتخاب گردید.

۳-۲-۳- مطالعهی ترمودینامیک جذب

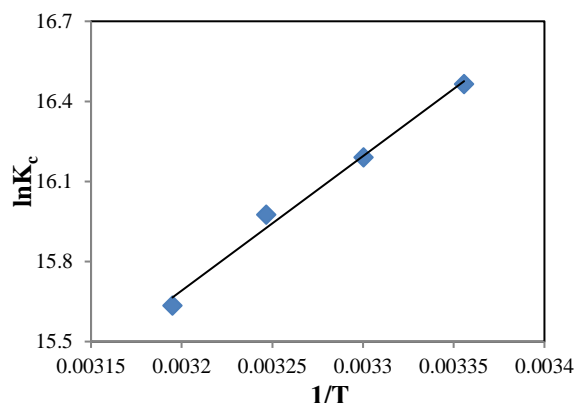
مطالعهی ترمودینامیکی جذب سطحی در تعیین شرایط آزمایش نقش مهمی دارد. پارامترهای ترمودینامیکی از قبیل تغییرات انرژی آزاد گیبس، تغییرات آنتالپی و تغییرات آنتروپی از رسم نمودار وانت هوف به دست می‌آیند. این پارامترها به درک بهتر اثر دما بر فرآیند جذب سطحی کمک می‌کنند. مقدار  $\Delta G$  با استفاده از رابطه‌ی زیر تعیین می‌شود:

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (4)$$

در این معادله،  $R$  ثابت جهانی گازها و  $T$  دمای مطلق ( $K$ ) را نشان می‌دهند.  $K_c$  در این رابطه ثابت لانگمویری است که با توجه به تعداد مول آب خالص بدون بعد شده است [۲۴]. مقادیر  $\Delta H$  و  $\Delta S$  با استفاده از رابطه‌ی زیر به دست می‌آیند:

$$\ln K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (5)$$





شکل ۷. نمودار تغییرات  $\ln K_c$  بر حسب  $1/T$  در جذب زرد آلیزارین.

مقادیر  $\Delta H$  و  $\Delta S$  به ترتیب از طریق شیب و عرض از مبدا معادله حاصل از نمودار خطی  $\ln K_c$  در مقابل  $1/T$  محاسبه می‌شوند. شکل ۷ نمودار تغییرات  $\ln K_c$  بر حسب  $1/T$  را نشان می‌دهد. نتایج حاصل از مطالعات ترمودینامیکی در جدول ۲ ارائه شده است. مقدار  $\Delta G$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  گزارش شده است. مقدار منفی  $\Delta G$  نشان می‌دهد که جذب رنگ زرد آلیزارین بر روی کربن-فعال فرآیندی خود به خودی است. همچنین مقدار  $\Delta H$  می‌تواند نوع جذب سطحی را نشان دهد. منفی بودن مقدار  $\Delta H$  نشان‌دهنده گرمازا بودن فرآیند جذب و مقدار کم  $\Delta H$  حاکی از برهم‌کنش‌های ضعیف میان جذب‌شونده و جاذب است که نشان‌دهنده‌ی جذب فیزیکی زرد آلیزارین بر روی سطح کربن فعال تهیه‌شده است. مقدار منفی  $\Delta S$  نشان‌دهنده‌ی کاهش بی‌نظمی در نتیجه جذب سطحی است ولی مقدار کاهش خیلی کم است.

جدول ۲. کمیات ترمودینامیکی جذب زرد آلیزارین توسط کربن‌فعال تهیه‌شده از سیوس برنج.

$\Delta H(\text{kJ/mol})$	$\Delta S(\text{kJ/mol.K})$	$\Delta G(\text{kJ/mol})$
-۴۱/۹۰	$-۳۶/۲۰ \times 10^{-۴}$	-۴۰/۸۲

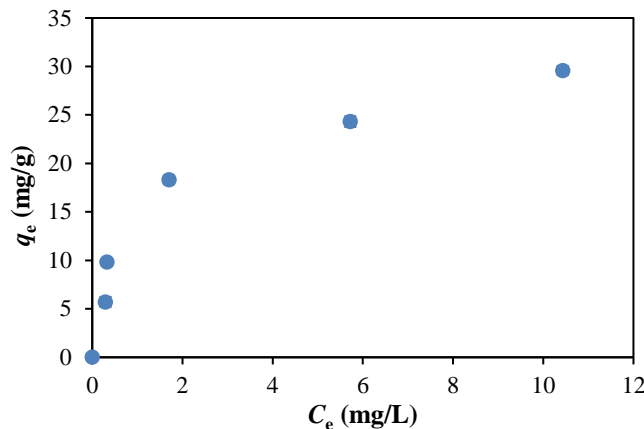
### ۳-۲-۴- بررسی تعادلی جذب سطحی زرد آلیزارین بر روی کربن‌فعال بدست آمده

معادلاتی که رابطه‌ی بین غلظت تعادلی جذب شونده ( $C_e$ ) و مقدار ماده‌ی جذب‌شده به ازای واحد جرم جاذب در حالت تعادل ( $q_e$ ) را نشان می‌دهند، همدمای جذب سطحی می‌نامند. آزمایش جذب سطحی تعادلی در دمای  $25^\circ\text{C}$  دو بار تکرار شد و همدمای جذب سطحی برای حذف زرد آلیزارین توسط کربن‌فعال بدست‌آمده از سیوس برنج همراه با نوار خطا در شکل ۸ نشان داده شده است. معادلات همدمای جذب سطحی برای توصیف برخی از خواص سطحی جاذب، یافتن اطلاعاتی در مورد فرایند جذب سطحی و تشریح داده‌های تجربی به کار برده می‌شوند. همچنین این معادلات، یک تکنیک مهم در مقایسه و محاسبه‌ی ظرفیت جذب یک جاذب به حساب می‌آیند. در مطالعه حاضر از معادلات همدمای جذب سطحی لانگمویر<sup>۱</sup>، فروندلیچ<sup>۲</sup>، ردلیچ-

<sup>۱</sup> . Langmuir

<sup>۲</sup> . Freundlich

پترسون<sup>۱</sup>، سیپس<sup>۲</sup> و تمکین<sup>۳</sup> استفاده شده است.



شکل ۸. نمودار تغییرات  $q_e$  بر حسب  $C_e$  برای جذب زرد آلیزارین بر روی جاذب تهیه شده از سیوس برنج با غلظت  $1 \text{ g/L}$ ، در دمای  $25^\circ\text{C}$ . لانگمویر در سال ۱۹۱۶، بر این عقیده بود که به دلیل کاهش سریع نیروهای بین مولکولی با افزایش فاصله از سطح جاذب، ضخامت اجزای جذب شده بیش از یک لایه نیست [۲۵]. لانگمویر با نگرشی سینتیکی، معادله‌ی همدمای را برای بدست آوردن مقدار ماده جذب شده روی سطح جامد ارائه داد. این همدمای که برای بسیاری از سیستم‌های جاذب- جذب‌شونده کاربرد دارد و برای هر دو فاز گاز و مایع نتایج قابل قبولی را بدست می‌دهد، به شکل زیر است:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

در این معادله،  $q_m$  حداکثر مقدار ماده جذب شده به ازای واحد گرم جاذب برای تشکیل تک لایه و  $K_L$  ثابت لانگمویر را نشان می‌دهند. همدمای فروندلیچ در سال ۱۹۰۷ با فرض ناهمگن بودن سطح و توزیع غیر یکنواخت گرمای جذب سطحی بر روی سطح، به شکل تجربی ارائه شد [۲۶]:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (7)$$

در این رابطه  $K_F$  ثابت فروندلیچ و  $n$  ثابتی است بدون بعد که به ناهمگنی سطح مربوط می‌شود.  $K_F$  و  $n$  پارامترهای وابسته به دما هستند.

1. Redlich- Peterson

2. Sips

3. Temkin

جدول ۳: مقادیر بدست آمده از همدماهای مختلف برای جذب سطحی زرد آلیزارین بر روی جاذب تهیه شده از سیوس برنج (با غلظت  $g/L$  ۱) در دمای  $25^{\circ}C$ .

لانگمویر	$q_m$ (mg/g)	۳۳/۸۵	فروندلیچ	$K_F(L \cdot mg^{1-(1/n)}/g)$	۱۲/۳۳
	$K_L$ (L/mg)	۰/۸۲۴		$1/n$	۰/۷۴۸
	$R^2$	۰/۹۵۵۱		$R^2$	۰/۹۲۶۱
سیپس	$q_m$ (mg/g)	۵۹/۲۰	ردلیچ-پیترسون	$K(L/mg)$	۶۴/۰۲۴
	$1/n$	۰/۵۳۷		$\alpha(L/mg)^\beta$	۰/۴۹۰
	$K$ (L/mg)	۰/۳۰۳		$\beta$	۰/۷۶۰
	$R^2$	۰/۹۹۹۷		$R^2$	۰/۹۸۹۵
تمکین	$A$	۱۵/۱۵			
	$B$	۶/۹۱			
	$R^2$	۰/۹۳۹۵			

همدمای سیپس (لانگمویر- فروندلیچ) در سال ۱۹۴۸ برای توصیف جذب سطحی بر روی سطوح ناهمگن به شکل زیر ارائه شد [۲۷].

$$q_e = \frac{q_m (KC_e)^{1/n}}{1 + (KC_e)^{1/n}} \quad (۸)$$

در این معادله،  $K$  ثابت لانگمویر- فروندلیچ و  $n$  بیان کننده ناهمگنی سطح است. همدمای تمکین اولین معادله‌ی همدمایی بود که توانست جذب هیدروژن بر روی پلاتین در محلول‌های اسیدی را توصیف کند [۲۸]. همدمای تمکین به صورت یک رابطه‌ی خطی بین  $q_e$  و  $\ln C_e$  به شکل زیر می‌باشد.

$$q_e = A + B \ln C_e \quad (۹)$$

که در اینجا  $A$  و  $B$  پارامترهای ثابتی هستند. همدمای ردلیچ- پیترسون یک معادله تجربی سه پارامتری می‌باشد که علاوه بر رفتار خطی در فشارهای پایین ناهمگنی سطح را نیز نشان می‌دهد [۲۹]. این همدمای در سال ۱۹۵۹ به شکل زیر ارائه شد:

$$q_e = \frac{KC_e}{1 + \alpha C_e^\beta} \quad (۱۰)$$

$K$ ،  $\alpha$  و  $\beta$  ثابت‌های این معادله هستند. داده‌های تعادلی با معادلات همدمای لانگمویر، فروندلیچ و تمکین به روش خطی و با معادلات سیپس و ردلیچ - پیترسون به روش غیرخطی برازش شدند. نتایج حاصل از برازش در جدول ۳ نشان داده شده‌اند. با مقایسه ضرایب همبستگی به دست آمده از مدل‌های استفاده شده، مشاهده می‌شود که مدل سیپس نسبت به مدل‌های دیگر از اعتبار بالایی برخوردار بوده و تطابق خوبی با داده‌های تجربی داشته است. این مقدار برای مدل سیپس برابر با ۰/۹۹۹۷ است. بنابراین نتایج بیان می‌کنند که جذب به صورت یک لایه صورت می‌گیرد در حالی که توزیع جایگاه‌های فعال روی سطح جاذب غیر یکنواخت است. با توجه به اینکه اهمیت مطالعات جذب سطحی مربوط به ظرفیت جذبی جاذب است، بنابراین در جدول ۴

ظرفیت جذبی جاذب بکار رفته در این مطالعه برای حذف رنگ زرد آلیزارین با دیگر جاذب ها مقایسه شده است. مشاهده می شود که جاذب بکار رفته در این مطالعه، ظرفیت خوبی نسبت به دیگر جاذب ها دارد.

جدول ۴: مقایسه ظرفیت جذبی جاذب تهیه شده از سبوس برنج با دیگر جاذب ها در حذف رنگ زرد آلیزارین

منبع	ظرفیت جذب (mg/g)	جاذب
	۵۹/۲۰	این مطالعه
[۳۰]	۱۱۳/۶۰	polypyrrole-coated magnetic nanoparticles
[۳۱]	۱۴/۹۳	charcoal
[۳۲]	۱۸/۱۸	alumina
[۳۳]	۱۳/۳۳	Saccharum spontaneum
[۳۴]	۴۵/۳۹	ox-MWCNT-PER

### ۳-۲-۵- بررسی سرعت جذب سطحی زرد آلیزارین بر روی کربن فعال بدست آمده

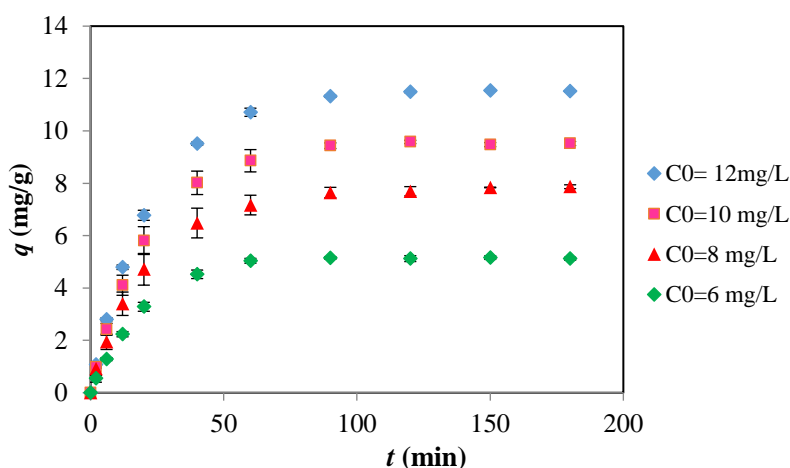
بررسی سرعت فرآیندهای جذب سطحی در بسیاری از جنبه های شیمی سطح از جمله فرآیندهای کاتالیزگری، طراحی راکتورها، خوردگی و حذف اجزای آلاینده از محلول مورد توجه است. آزمایش جذب سطحی سینتیکی سه بار تکرار شد و میانگین تغییرات مقدار زرد آلیزارین جذب سطحی شده بر حسب زمان به همراه نوار خطا در شکل ۹ نشان داده شد. چهار محلول با غلظت های متفاوت ۱۲، ۱۰، ۸، ۶ mg/L بررسی شدند. با توجه به شکل ۹، مقدار ماده جذب شده در زمان های اولیه با سرعت زیادی افزایش یافته و با گذشت زمان سرعت تغییر آن کم می شود.

معادلات سینتیکی به منظور بررسی چگونگی انتقال گونه های جذب شونده با زمان و یا برای بررسی فاکتورهای موثر بر سرعت واکنش مورد استفاده قرار می گیرند. داده های تجربی بدست آمده در تحقیق حاضر توسط شش مدل سینتیکی شبه مرتبه ی اول<sup>۱</sup>، شبه مرتبه ی اول اصلاح شده<sup>۲</sup>، شبه مرتبه ی دوم<sup>۳</sup>، الوویچ<sup>۴</sup>، بنگام<sup>۵</sup>، لانگمویر و شبه فرکتالی لانگمویر<sup>۶</sup> برازش شدند. یکی از قدیمی ترین و ساده ترین معادلات سرعت برای جذب سطحی در سیستم جامد- مایع، معادله سرعت شبه مرتبه اول (PFO) است که در سال ۱۸۹۸ توسط لاگرگرن<sup>۷</sup> به شکل زیر ارائه شد [۳۵]:

$$\ln(q - q_e) = \ln q_e - k_1 t \quad (11)$$

در اینجا  $k_1$  ثابت سرعت شبه مرتبه اول است. در این مدل با رسم نمودار  $\ln(q - q_e)$  بر حسب  $t$  می توان  $q_e$  را به صورت یک پارامتر تنظیم پذیر با توجه به عرض از مبدا بدست آورد. داده های تجربی بدست آمده از آزمایش سینتیکی به وسیله ی مدل شبه مرتبه اول برازش شدند و نتایج بدست آمده در جدول ۵ آورده شده اند.

1. Pseudo First Order
2. Modified Pseudo First Order
3. Pseudo Second Order
4. Elovich
5. Bangham
6. Fractal-like IKL
7. Lagergren



شکل ۹: نمودار سرعت جذب زرد آلیزارین با غلظت‌های اولیه متفاوت بر روی کربن فعال بدست آمده از سیوس برنج با غلظت ۱g/L در دمای ۲۵°C. یانگ<sup>۱</sup> و الدوری<sup>۲</sup> با توجه به نتایج تجربی جذب در سطح جامد- محلول، تصحیحاتی را روی مدل شبه مرتبه‌ی اول انجام دادند. مدل سینتیکی بدست آمده یا مدل شبه مرتبه‌ی اول اصلاح شده (MPFO) نامیده می‌شود.

$$\frac{q}{q_e} + \ln(q_e - q) = \ln q_e - k_M t \quad (12)$$

در این معادله  $k_M$  یک ثابت است. در این مدل با رسم نمودار  $\frac{q}{q_e} + \ln(q_e - q)$  بر حسب  $t$  مشابه مدل PFO می‌توان  $q_e$  را به صورت یک پارامتر تنظیم‌پذیر با توجه به عرض از مبدا بدست آورد. داده‌های تجربی بدست آمده از آزمایش به وسیله‌ی مدل شبه مرتبه اول اصلاح‌شده برازش شدند و نتایج بدست آمده در جدول ۵ آورده شده‌اند. معادله سرعت شبه مرتبه دوم (PSO) برای یک سیستم جذب سطحی به شکل زیر بیان می‌شود [۳۶]:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (13)$$

برای برازش خطی داده‌های تجربی به وسیله‌ی مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم، با رسم نمودار  $\frac{t}{q}$  بر حسب  $t$  صورت می‌گیرد. نتایج بدست آمده در جدول ۵ آورده شده‌اند. معادله‌ی الویج که عمدتاً برای توصیف جذب شیمیایی روی جاذب‌های ناهمگن بکار می‌رود به شکل زیر است [۳۷]:

$$q = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (14)$$

در این معادله  $\alpha$  و  $\beta$  پارامترهای ثابتی هستند. برای برازش خطی داده‌های تجربی به وسیله‌ی معادله الویج نمودار  $q$  بر حسب  $\ln t$  رسم شد و ثابت‌های  $\alpha$  و  $\beta$  از شیب و عرض از مبدا به دست آمدند. نتایج بدست آمده در جدول ۵ آورده شده‌اند. معادله بنگام به صورت تجربی ارائه شده است و برای داده‌های سینتیکی به روش خطی مورد استفاده قرار می‌گیرد [38]. رابطه بنگام

<sup>1</sup>. Yang

<sup>2</sup>. Al-Duri

به صورت زیر می‌باشد:

$$\ln \ln \left( \frac{C_0}{C_0 - m q} \right) = \ln \ln \left( \frac{k_0 m}{2.303 V} \right) + \alpha \ln t \quad (15)$$

که در آن  $C_0$  غلظت اولیه جذب‌شونده (mg/L)،  $V$  حجم محلول بر حسب (mL)،  $m$  غلظت جاذب (g/L)،  $\alpha$  و  $k_0$  پارامترهای ثابتی هستند. در اینجا نیز برای برازش خطی با مدل بنگام، با رسم نمودار  $\ln \ln \left( \frac{C_0}{C_0 - m q} \right)$  بر حسب  $\ln t$  می‌توان پارامترهای ثابت را با استفاده از شیب و عرض از مبدا نمودار بدست آورد. نتایج بدست آمده در جدول ۵ گزارش شده‌اند. در مدل سینتیکی لانگمویر، سرعت جذب سطحی برابر با تفاوت سرعت جذب و واجذب می‌باشد و توسط معادله‌ی زیر به دست می‌آید [۲۵]:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a C(1 - \theta) - k_d \theta \quad (16)$$

در این رابطه  $k_a$  ثابتی است که سرعت جذب سطحی نامیده می‌شود و  $k_d$  ثابت سرعت واجذب می‌باشد. حل دقیق این معادله (IKL) در سال ۲۰۱۰ توسط مارچسکی<sup>۱</sup> [۳۹] به شکل زیر بدست آمد:

$$q = \frac{q_e(1 - e^{-kt})}{(1 - f e^{-kt})} \quad (17)$$

در این معادله  $k$  و  $f$ ، مقادیر ثابتی می‌باشند. در سال ۲۰۱۲، حائری‌فر و عزیزیان [۴۰] با در نظر گرفتن وابستگی زمانی برای ثابت‌های معادله لانگمویر، معادله شبه فرکتالی لانگمویر (FL-IKL) را ارائه دادند. ایشان با در نظر گرفتن بعد فرکتالی برای فرآیند جذب سطحی، معادله زیر را بدست آوردند:

$$q = \frac{q_e(1 - e^{-kt^\alpha})}{(1 - f e^{-kt^\alpha})} \quad (18)$$

در این معادله  $\alpha$ ،  $k$  و  $f$  مقادیر ثابتی می‌باشند. برازش معادلات سینتیکی لانگمویر و شبه فرکتالی لانگمویر به صورت غیر خطی انجام شد و نتایج بدست آمده در جدول ۵ گزارش شده‌اند. با توجه به ضریب همبستگی بدست آمده برای معادلات سرعت متفاوت، می‌توان نتیجه گرفت که معادله سرعت شبه فرکتالی لانگمویر بهترین برازش را دارد. این معادله، به نوعی جذب لانگمویری بر روی جاذب ناهمگن را نشان می‌دهد. نتیجه بدست آمده مطابق با نتیجه‌ای است که از بررسی معادلات ایزوترم جذب سطحی بدست آمد. بنابراین نتیجه می‌گیریم که جاذب ما سطح ناهمگنی دارد و جذب رنگ زرد آلیزارین بر روی سطح این جاذب، یک جذب تک لایه است. جذب‌شونده بر روی سطح جابجا نمی‌شود و هر جذب‌شونده یک سایت اشغال می‌کند.

<sup>1</sup> . Marczewski

جدول ۵: مقادیر بدست آمده از معادلات سرعت برای جذب سطحی زرد آلیزارین بر روی جاذب تهیه شده از سبوس برنج (با غلظت ۱g/L) در دمای ۲۵ °C.

مدل سینتیکی	پارامترهای سینتیکی	C <sub>0</sub> (mg/L)			
		۱۲	۱۰	۸	۶
PFO	q <sub>e</sub> (mg/g)	۷/۵۱۱	۶/۷۴۴	۵/۱۵۶	۴/۹۸۳
	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	۰/۰۳۱۷	۰/۰۵۰۷	۰/۰۳۲۵	۰/۰۲۱۴
	R <sup>2</sup>	۰/۹۹۶۲	۰/۹۹۴۲	۰/۹۸۴۷	۰/۹۶۲۲
MPFO	q <sub>e</sub> (mg/g)	۱۰/۵۱۱	۹/۷۴۴	۷/۱۵۶	۵/۹۸۳
	k <sub>M</sub> (min <sup>-1</sup> )	۰/۰۳۴۲	۰/۰۱۷۳	۰/۰۱۳۴	۰/۰۰۲۶
	R <sup>2</sup>	۰/۹۶۶۲	۰/۹۶۴۲	۰/۹۳۴۷	۰/۹۴۲۲
PSO	q <sub>e</sub> (mg/g)	۱۰/۰۴۲۲	۷/۷۸۲۱	۶/۵۰۳۶	۵/۰۱۶۸
	k <sub>2</sub> (g/mg.min)	۰/۰۰۹۹	۰/۰۰۸۱	۰/۰۱۲۶	۰/۰۰۴۱
	R <sup>2</sup>	۰/۹۹۷۶	۰/۹۹۵۴	۰/۹۹۴۲	۰/۹۹۱۲
Elovich	α(mg/g.min)	۱/۲۵۱۷	۱/۳۰۹۷	۱/۱۸۱۹	۰/۴۵۷۹
	β(g/mg)	۰/۹۶۵۰	۰/۶۸۳۱	۱/۰۲۸۹	۰/۹۰۰۶
	R <sup>2</sup>	۰/۹۹۲۴	۰/۹۷۱۶	۰/۹۹۰۲	۰/۹۷۲۲
Bangham	α	۰/۴۰۱۷	۰/۵۳۰۷	۰/۴۴۲۲	۰/۷۷۴۸
	k <sub>0</sub> (mL.L.g <sup>-1</sup> )	۰/۰۰۶۰	۰/۰۰۷۰	۰/۰۰۸۱	۰/۰۰۲۶
	R <sup>2</sup>	۰/۹۷۹۷	۰/۹۷۴۲	۰/۹۸۸۷	۰/۹۹۰۵
IKL	k (min <sup>-1</sup> )	۰/۰۰۰۶	۰/۰۱۲۵	۰/۰۰۸	۰/۰۱۵۳
	f	۰/۹۹۹۲	۰/۷۹۲۴	۰/۸۹۰	۰/۵۰۲۸
	R <sup>2</sup>	۰/۹۹۵۶	۰/۹۹۳۴	۰/۹۸۹۲	۰/۹۳۴۲
FL-IKL	k (min <sup>-α</sup> )	۰/۲۸۱۵	۱/۵۱۲۷	۰/۳۹۴۲	۰/۰۷۶۶
	f	-۰/۹۳۲۵	-۳۰/۳۲۶	-۲/۰۰۶۷	۰/۶۲۰۸
	α	۰/۴۹۱۹	۰/۳۰۰۶	۰/۴۸۰۲	۰/۷۴۳۱
	R <sup>2</sup>	۰/۹۹۹۰	۰/۹۹۸۶	۰/۹۹۸۷	۰/۹۹۹۱

#### ۴- نتیجه گیری

نتایج حاصل از این تحقیق نشان می دهند که کربن فعال تهیه شده از سبوس برنج به روش فعال سازی شیمیایی توسط فسفریک اسید و تابش دهی به وسیله امواج ریزموج، یک جاذب مؤثر برای حذف زرد آلیزارین از محلول های آبی می باشد. با توجه به نتایج بدست آمده، گرمادهی به وسیله امواج ریزموج می تواند یک روش مؤثر برای تهیه کربن فعال با ظرفیت جذب بالا در مدت زمان کوتاه باشد. نتایج بررسی های سینتیکی و ترمودینامیکی نشان می دهند که این جاذب، سطحی ناهمگن برای جذب در اختیار زرد آلیزارین می گذارد. در کل می توان گفت که جاذب تهیه شده در این تحقیق، جاذبی بسیار ارزان قیمت و قابل رقابت با نوع تجاری برای جذب رنگ ها از جمله زرد آلیزارین می باشد. این جاذب هم برای کاربردهای سینتیکی و هم برای کاربردهای تعادلی مناسب می باشد. با توجه به نتایج داده های تجربی برازش شده، همدمای سیپس بهترین نتیجه را نشان داده است. فرآیند جذب به وسیله مدل سینتیکی شبه فرکتالی لانگمویر توافق بهتری را نسبت به مدل های دیگر نشان داد.

## تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله از دانشگاه کاشان به دلیل حمایت مالی با شماره پژوهانه (۶۸۲۲۱۱/۳) صمیمانه تشکر و قدردانی می‌نمایند.

## ۵- مراجع

- [1] L.F. H. Øllgaard, J. Galster and O.C. Hansen, Survey of Azo-colorants in Denmark: Consumption, Use Health and Environmental Aspects, Denmark: Ministry of Environment and Energy, (1998).
- [2] S. Parra, S. Elena Stanca, I. Guasaquillo and K. Ravindranathan Thampi, *Applied Catalysis B: Environmental*, **51** (2004) 107.
- [3] F. Al-Momani, E. Touraud, J.R. Degorce-Dumas, J. Roussy and O. Thomas, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **153** (2002) 191.
- [۴] بلازک، داود؛ کرد مصطفی پور، فردوس؛ جغتایی، علی، مجله شیمی کاربردی، شماره ۲۸ (۱۳۹۵) ص ۱۳۸.
- [۵] ملاکاظمی، فرانک؛ پروینی، مهدی، مجله شیمی کاربردی، شماره ۴۶ (۱۳۹۷) ص ۱۷۰.
- [6] S. Eris and H. Bashiri, *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism*, **41** (2016) 109.
- [7] S.H. Azizian, M. Haerifar and H., Bashiri, *Chemical Engineering Journal*, **146** (2009) 36.
- [8] T. Karanfil, in: J.B. Teresa (Ed.), *Interface Science and Technology*, Elsevier, (2006), 345.
- [9] K.Y. Foo and B.H. Hameed, *Bioresource Technology*, **104** (2012) 679.
- [10] Y.A. Alhamed, *Journal of Hazardous Materials*, **170** (2009) 763.
- [11] R. Baccar, J. Bouzid, M. Feki and A. Montiel, *Journal of Hazardous Materials*, **162** (2009) 1522.
- [12] M. Kubota, A. Hata and H. Matsuda, *Carbon*, **47** (2009) 2805.
- [13] D. Savova, E. Apak, E. Ekinici, F. Yardim, N. Petrov, T. Budinova, M. Razvigorova and V. Minkova, *Biomass and Bioenergy*, **21** (2001) 133.
- [14] H. Bassim and B.M. Daud, Adsorption Studies of Basic Dye on Activated Carbon Derived from Agricultural Waste: Hevea brasiliensis Seed Coat, (2008).
- [15] J.A. Menéndez-Díaz, I. Martín-Gullón, in: J.B. Teresa (Ed.), *Interface Science and Technology*, Elsevier, (2006), 1.
- [16] Y. Ji, T. Li, L. Zhu, X. Wang and Q. Lin, *Appl. Surf. Sci.*, **254** (2007) 506.
- [17] J. Guo and A.C. Lua, *Carbon*, **38** (2000) 1985.
- [18] E. Yagmur, M. Ozmak and Z. Aktas, *Fuel*, **87** (2008) 3278.
- [19] W. Li, L.-b. Zhang, J.-h. Peng, N. Li and X.-Y. Zhu, *Industrial Crops and Products*, **27** (2008) 341.
- [20] A.S. Franca, L.S. Oliveira, A.A. Nunes and C.C.O. Alves, *Bioresource Technology*, **101** (2010) 1068.
- [21] Q.-S. Liu, T. Zheng, P. Wang and L. Guo, *Industrial Crops and Products*, **31** (2010) 233.
- [22] N.R. Mahmood Abbasi, *Journal of Hazardous Materials*, **153** (2008) 942.
- [23] M.S. Solum, R.J. Pugmire, M. Jagtoyen and F. Derbyshire, *Carbon*, **33** (1995) 1247.



- [24] H.N. Tran, S.-J. You and H.-P. Chao, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **4** (2016) 2671.
- [25] I. Langmuir, *Journal of the American Chemical Society*, **38** (1916) 2221.
- [26] H. Freundlich, Über die Adsorption in Lösungen, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, (1907), 385.
- [27] R. Sips, *The Journal of Chemical Physics*, **16** (1948) 490.
- [28] M. J. Temkin and V. Pyzhev, *Acta Physicochim. URSS*, **12** (1940) 217.
- [29] O. Redlich and D.L. Peterson, *The Journal of Physical Chemistry*, **63** (1959) 1024.
- [30] M.B. Gholivand, Y. Yamini, M. Dayeni, S. Seidi and E. Tahmasebi, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **3** (2015) 529.
- [31] M. Salman, M. Athar, U. Shafique, M. Imran, R. Rehman, A. Akram and S. Zulfiqar Ali, *Turkish J. Eng. Env. Sci.*, **35** (2011) 209.
- [32] A.A. Azeez, *Tikrit Journal of Pure Science*, **17** (2012) 89.
- [33] A. Lakshmi Narayanan, M. Dhamodaran and J. Samu Solomon, *International Journal of Engineering and Applied Sciences*, **7** (2015) 36.
- [34] J.-Y. Yang, X.-Y. Jiang, F.-P. Jiao and J.-G. Yu, *Appl. Surf. Sci.*, **436** (2018) 198.
- [35] S. Lagergren, *Handlingar.*, **24** (1989) 1.
- [36] Y.S. Ho and G. McKay, *Process Saf. Environ. Prot.*, **77** (1999) 165.
- [37] M.J.D. Low, *Chemical Reviews*, **60** (1960) 267.
- [38] C. Aharoni, S. Sideman and E. Hoffer, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **29** (1979) 404.
- [39] A.W. Marczewski, *Langmuir*, **26** (2010) 15229.
- [40] M. Haerifar and S. Azizian, *The Journal of Physical Chemistry C*, **116** (2012) 13111.

