

بررسی تاثیر اسید سولفوریک بر کارایی اسکوریا در حذف رنگ مالا شیت از محیط های آبی: تعیین مدل، ایزوترم و سینتیک واکنش

مسعود مرادی^۱

شعیب رحیمی^۲

کیومرث شرفی^{۳*}

kio.sharafi@gmail.com

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۵/۱۰

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۲/۰۱

چکیده

سابقه و هدف: مالا شیت یک رنگ کاتیونی است که به طور وسیعی در صنایع رنگرزی استفاده می شود. این رنگ به دلیل ویژگی های ساختاری قابلیت تجزیه بسیار کمی داشته و در محیط های آبی به سختی حذف می شود. با توجه به تاثیر اسید سولفوریک بر ویژگی های فیزیکی و شیمیایی اسکوریا، هدف از این مطالعه بررسی تاثیر اسید سولفوریک (۱، ۶ و ۱۲ نرمال) بر کارایی اسکوریا در حذف رنگ مالا شیت از محیط های آبیوتعین مدل، ایزوترم و سینتیک واکنش آن می باشد.

مواد و روش ها: فرایند جذب در شرایط آزمایشگاهی در pH، دوز جاذب، زمان های تماس مختلف و غلظت ثابت رنگ انجام شد. غلظت باقیمانده در محلول رنگ از طریق جذب بوسیله دستگاه اسپکتروفتومتر (Cary 50 ساخت کمپانی Perkin Elmer) در طول موج nm ۶۶۵ اندازه گیری شد. جهت تعیین حجم نمونه و مدل سازی از برنامه نرم افزاری DOE استفاده گردید. همچنین به منظور درک چگونگی جذب، داده های بدست آمده با ایزوترم های جذب لانگمیر، فروندلیچ و سینتیک های واکنش شبه درجه اول و دوم برازش داده شدند.

یافته ها: نتایج نشان داد که با افزایش نرمالیت اسید، pH، دوز جاذب و زمان تماس، حذف رنگ افزایش می یابد، بطوریکه بیشترین راندمان حذف (۱۰۰٪) برای جاذب اصلاح شده با اسید سولفوریک ۶ و ۱۲ نرمال در pH = ۱۱، دوز جاذب ۱/۴ گرم در لیتر و زمان ۷۵ دقیقه بدست آمد. داده های جذب رنگ نیز از هر دو ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ و سینتیک شبه درجه دوم تبعیت مناسبی داشت.

نتیجه گیری: با توجه به نتایج می توان گفت که جذب رنگ مالا شیت بوسیله اسکوریاهم بصورت چند لایه ای و تک لایه ای صورت می گیرد و اصلاح اسکوریا با اسید سولفوریک به دلیل تغییرات وسیع شیمیایی (بویژه نسبت سیلیکا به آلومینا) در ساختار جاذب موجب افزایش کارایی آن نسبت به اسکوریا طبیعی می شود.

واژه های کلیدی: اسید سولفوریک، اسکوریا، مالا شیت، ایزوترم جذب، سینتیک واکنش.

^۱ مرکز تحقیقات عوامل محیطی مؤثر بر سلامت، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران

^۲ مرکز تحقیقات عوامل محیطی مؤثر بر سلامت، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران

^۳ مرکز تحقیقات عوامل محیطی مؤثر بر سلامت، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران* (مسوول مکاتبات)

Investigation of the effect of sulfuric acid on the efficiency of scoria in removing malachite dye from aqueous media: Determination of the model, isotherm and reaction kinetics

Masoud Moradi¹

Shoaib Rahimi²

Kyomarth Sharafi^{3*}

kio.sharafi@gmail.com

Accepted Date: April 21, 2015

Date Received: August 1, 2015

Abstract

Background and Objective: Malachite is a cationic dye that is widely used in the dyeing industry. Due to its structural characteristics, this dye has very low degradability and is difficult to remove in aqueous environments. Considering the effect of sulfuric acid on the physical and chemical properties of scoria, the aim of this study is to investigate the effect of sulfuric acid (1, 6 and 12 normal) on the efficiency of scoria in removing malachite dye from aqueous environments and to determine its model, isotherm and kinetics of the reaction.

Materials and Methods: The adsorption process was carried out under laboratory conditions at different pH, adsorbent dosage, contact times and constant dye concentration. The residual concentration in the dye solution was measured by absorption using a Cary 50 spectrophotometer manufactured by Perkin Elmer at a wavelength of 665 nm. The DOE software program was used to determine the sample volume and modeling. Also, in order to understand the absorption, the obtained data were fitted with Langmuir, Freundlich adsorption isotherms and pseudo-first and second order reaction kinetics.

Results: The results showed that with increasing acid normality, pH, adsorbent dose and contact time, the dye removal increases, so that the highest removal efficiency (100%) was obtained for the adsorbent modified with 6 and 12 normal sulfuric acid at pH = 11, adsorbent dose of 1.4 g/L and time of 75 minutes. The dye absorption data also followed both Langmuir and Freundlich isotherms and pseudo-second order kinetics well.

Conclusion: According to the results, it can be said that the adsorption of malachite dye by scoria occurs in both multilayer and monolayer forms. And modifying scoria with sulfuric acid increases its efficiency compared to natural scoria due to extensive chemical changes (especially the ratio of silica to alumina) in the structure of the adsorbent.

Keywords: Sulfuric acid, scoria, malachite, adsorption isotherm, reaction kinetics.

¹ Research Center for Environmental Factors Affecting Health, Kermanshah University of Medical Sciences, Kermanshah, Iran

² Research Center for Environmental Factors Affecting Health, Kermanshah University of Medical Sciences, Kermanshah, Iran

³ Research Center for Environmental Factors Affecting Health, Kermanshah University of Medical Sciences, Kermanshah, Iran * (Corresponding Author)

مقدمه:

میزان تولید رنگ در جهان در حدود یک میلیون تن تخمین زده می شود که در صنایع متعدد نظیر تولید مواد آرایشی، چرم، کاغذ و صنایع نساجی مصرف می شود. مصرف این ترکیبات در فرایندهای صنعتی منجر به تولید حجم زیادی از پساب های رنگی می شود که تصفیه مؤثر و کارآمد آنها جزو الزامات زیست محیطی است (۱). رنگ ها به دلیل ساختار پیچیده اغلب پایدار و مقاوم به تجزیه بیولوژیک بوده که غالباً سمی، سرطانزا و جهش زا هستند لذا رنگ از مهم ترین مواد آلوده کننده فاضلاب صنایع نساجی می باشد (۳-۱). در این میان مالاشیت که یک رنگ کاتیونی است به طور وسیعی در صنایع رنگرزی استفاده می شود و همچنین به عنوان ضد قارچ و میکروب در صنعت شیلات برای کنترل انگل و بیماری های ماهی کاربرد دارد. اما مطالعات اخیر نشان می دهد که شواهدی مبنی بر بیماری هایی از قبیل سرطان زایی، جهش ژنتیکی و سقط جنین در استفاده از رنگ های تری فنیل متان از قبیل مالاشیت سبز به علت وجود نیتروژن در حیوانات مشاهده شده است (۴و۵). همچنین رنگ مالاشیت به دلیل ویژگی های ساختاری قابلیت تجزیه بسیار کمی داشته و در محیط های آبی به سختی حذف می شود. از همین رو برای حذف رنگ ها از تکنیک های زیادی استفاده می شود که از بین آنها روش جذب سطحی به دلیل کارایی بالا، بهره برداری آسان و ارزان بودن بسیار مورد توجه بوده است (۶). مطالعات مختلفی برای حذف مالاشیت از محیط های آبی انجام شده است از جمله در مطالعه Arivoli (۲۰۰۹) در خصوص جذب رنگ مالاشیت با پوست خرما نتایج نشان داد که میزان جذب 19 mg/g می باشد و با افزایش pH میزان جذب نیز افزایش یافته است (۷). همچنین در مطالعه Sharma YCU (۲۰۱۳) در خصوص حذف رنگ مالاشیت با زایدات چوب نتایج نشان داد که در دوز جاذب 5 g/L و غلظت 20 mg/L رنگ میزان حذف ۹۳ درصد بدست آمد و در 100 دقیقه جذب به تعادل رسید (۸).

یکی از مواد معدنی که جهت انجام فرایند جذب سطحی بکار می رود سنگ اسکوریا می باشد. اسکوریا (scoria) ماده ای است سبک (با چگالی برابر با $1-10.5 \text{ kg}$)، با خلل و فرج بالا، حجم منافذ خالی آن تا ۸۵٪ است (می باشند). این نوع سنگ دارای ساختاری منفذدار و سطحی بزرگ می باشد که همین موضوع باعث شده است که فرایند جذب بر روی آن به آسانی صورت می گیرد (۹). از آنجا که اکثر منافذ داخلی سنگ اسکوریا بویژه خلل و فرج های ریز آن، بهم متصل نیستند لذا این نوع سنگ دارای خاصیت نفوذ پذیری پایینی می باشد. همچنین سنگ اسکوریا دارای درصد بالایی از سیلیکا ($72-59 \%$) می باشد. در نتیجه این ویژگی باعث خاصیت سختی بالای آن شده است

(۱۰ و ۱۱). سنگ اسکوریا در کاربردهای مختلف زیست محیطی بطور عمده بعنوان جاذب در حذف آفت کش های آب گریز مواد آلی طبیعی گریس و چربی، یون های استرانسیم، سزیم، اورانیوم و تالیوم، فسفر، مس، نیکل و روی مورد استفاده قرار گرفته است. همچنین در فیلتراسیون کند جهت حذف پاتوزن ها از آب استفاده شده برای آبیاری گل جهت حذف کدورت تحت شرایط فیلتراسیون تند و برای ثابت نگهداشتن TiO_2 جهت استفاده در تجزیه فوتوکاتالیستی آلاینده های آلی در محلول های آبی مانند ۳-نیتروبنزن سولفانیک اسید استفاده شده است (۲۰-۹ و ۱۱). با توجه به تاثیر اسیدها بر ساختار، منافذ، مساحت سطح، تغییر ترکیبات شیمیایی و شدت تعویض یونی اسکوریا (۲۱)، از همین رو در این مطالعه سعی بر آن است بررسی تاثیر اسید سولفوریک (۱، ۶ و ۱۲ نرمال) بر کارایی اسکوریا در حذف رنگ مالاشیت از محیط های آبی و تعیین مدل، ایزوترم و سینتیک واکنش آن می باشد.

مواد و روش ها:

آماده سازی جاذب و اصلاح آن:

اسکوریا مورد استفاده از معادن منطقه قروه کردستان بدست آمد، برای زدایش ناخالصی های ظاهری آن، با آب مقطر دیونیزه کاملاً شستشو داده شد تا کدورت آب خروجی به کمتر از ۱ NTU رسید، سپس 300°C گرم اسکوریا پودری با اندازه $50 \mu \text{m}$ مش با آب مقطر (چندین بار) شستشو داده شد و با استفاده از دستگاه فور در دمای 105°C به مدت یک ساعت کاملاً خشک گردید. سپس اسکوریا در اسید سولفوریک ۱، ۶ و ۱۲ نرمال ساخت شرکت مرک (با درجه خلوص ۹۸٪) به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد. در ادامه اسکوریا که با اسید مخلوط شده بود، با آب مقطر دیونیزه (چندین بار) شستشو داده شد و در نهایت به مدت ۱۴ ساعت در دمای 110°C درجه سانتی گراد خشک گردید (۲۲).

مشخصات جاذب:

برای تعیین مشخصات جاذب از روش های XRD، FTIR و SEM استفاده شد. ابتدا FTIR با استفاده از اسپکترومتر (WQF-510) و با رزولشن 4 cm^{-1} ، در محدوده $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ با تکنیک pellets KBr انجام شد که در شکل شماره ۱ نشان داده شده است. سپس مشخصات شیمیایی با استفاده از روش XRD و بوسیله دستگاه (Shimadzu XRD-6000) به دست آمد.

جدول شماره ۱: ساختار شیمیایی اسکوریا خام و اصلاح شده با اسید سولفوریک با نرمالیت ۱، ۶ و ۱۲

Table 1: Chemical structure of raw scoria and sulfuric acid modified scoria with normalities of 1, 6 and 12

ترکیب اسکوریا خام	%	اسکوریا اصلاح شده با اسید سولفوریک یک نرمال	%	اسکوریا اصلاح شده با اسید سولفوریک ۶ نرمال	%	اسکوریا اصلاح شده با اسید سولفوریک ۱۲ نرمال	%
SiO ₂	48.79	SiO ₂	50.35	SiO ₂	57.30	SiO ₂	70.63
Al ₂ O ₃	19.6	Al ₂ O ₃	18.8	Al ₂ O ₃	12.27	Al ₂ O ₃	6.10
K ₂ O	4.4	K ₂ O	2.64	K ₂ O	2.33	K ₂ O	1.02
Fe ₂ O ₃	9.1	Fe ₂ O ₃	8.64	Fe ₂ O ₃	8.31	Fe ₂ O ₃	6.66
CaO	7.9	CaO	7.49	CaO	6.92	CaO	6.61
MgO	8.85	MgO	8.64	MgO	6.74	MgO	4.63
etc.	1.36	etc.	3.44	etc.	6.13	etc.	4.35

دوره عملیات، مقدار ۱۵ میلی لیتر از محلول را با سرعت ۲۰۰۰ rpm و به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفیوژ نموده و میزان غلظت باقیمانده در محلول با دستگاه اسپکتروفتومتر (Cary 50) ساخت کمپانی (Perkin Elmer) در طول موج ۶۶۵ nm اندازه گیری شد (۲۳). برای دستیابی به نتایج بهتر آزمایشات سه بار تکرار شدند. همچنین در هر مرحله اندازه گیری منحنی کالیبراسیون بر اساس میزان جذب و غلظت های رنگ، استاندارد تهیه گردید.

بررسی ایزوترم های جذب:

ایزوترم های جذب مبتنی بر خواص جذبی و داده های تعادلی می تواند به توصیف چگونگی واکنش جذب شونده ها با مواد جاذب کمک کنند و در بهینه سازی مصرف جاذب نقش اساسی داشته باشند. در این مطالعه نتایج با ایزوترم های جذب لانگمیر و فروندلیچ برازش داده شدند. مقدار رنگ جذب شده بر روی اسکوریا پودری از طریق فرمول زیر تعیین شد (۲۴):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

q_e = مقدار رنگ جذب شده در واحد وزن جاذب (mg/g)

C_0 = غلظت اولیه رنگ متیلن بلو (mg/l)

C_e = غلظت تعادلی رنگ متیلن بلو (mg/l)

V = حجم محلول (L)

M = وزن اسکوریا (g)

برازش با ایزوترم لانگمیر:

مدل جذب لانگمیر با فرض جذب تک لایه ای بر روی سطح ماده جاذب دارای مکان های جذب محدود و یکسان به کار می رود (۲۵).

شکل خطی ایزوترم لانگمیر می تواند به صورت زیر باشد:

طراحی انجام آزمایشات (تعیین حجم نمونه):

برای تعیین Run های آزمایشات (حجم نمونه مورد نیاز) از برنامه نرم افزاری DOE استفاده گردید و بر اساس محدوده متغیرهای مورد بررسی مندرج در جدول ۱، تعداد ۲۰ Run حاصل گردید. با توجه به اینکه بر روی پساب خروجی از کارخانه های صنعتی حاوی رنگ مالاشیت گرین اقدام به خنثی سازی (رسیدن به pH=7) می شود، با فرض اینکه بعد از آن رنگ و سایر آلاینده ها حذف می شود و همچنین با نظر به مطالعات قبلی در ارتباط با سایر متغیرها، لذا در هنگام تعیین Run ها نقطه مرکزی (Central Point) (Run) با بیشترین تکرار) محدوده متغیرها، pH=7، دوز جاذب برابر ۰/۸ گرم در لیتر و زمان تماس ۴۵ دقیقه در نظر گرفته شد. لازم به توضیح است که در همه Run ها، غلظت اولیه رنگ مالاشیت گرین ۸۵ میلی گرم در لیتر در نظر گرفته شد.

آماده سازی نمونه ها و انجام آزمایشات

در این مطالعه از رنگ مالاشیتبا فرمول شیمیایی $C_{23}H_{26}N_2Cl$ که وزن مولکولی آن ۳۶۴/۵ گرم بر مول ساخت شرکت مرک آلمان استفاده شد. برای تهیه غلظت استوک (۱۰۰۰ mg/l)، ابتدا میزان یک گرم رنگ مالاشیت با ترازوی الکتریکی به دقت وزن گردید و سپس به ارلن مایر با حجم یک لیتر انتقال داده شد. سپس با آب مقطر دیونیزه به حجم ۱۰۰۰ ml رسانده شد و از محلول فوق غلظت عملیاتی ۸۵ mg/l تهیه شد. در انجام آزمایش ها در هر مرحله ۲۰۰ ml نمونه با غلظت عملیاتی ۸۵ mg/l در درجه حرارت آزمایشگاه و در pH=۳، ۵، ۷، ۹، ۱۱ (برای تنظیم pH نیز از محلول های NaOH و HCL یک نرمال استفاده شد) و در زمان های اختلاط ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰ و ۷۵ دقیقه، در مجاورت جاذب با دوزهای ۰/۲، ۰/۵، ۰/۸، ۱/۱ و ۱/۴ گرم در لیتر بوسیله دستگاه بهم زن الکتریکی و با سرعت ۲۰۰ rpm مخلوط گردید. پس از پایان هر

درجه یک) و معادله دو (شبه درجه دوم) محاسبه کرد (۳۰،۲۹).

برازش با معادله سینتیک شبه درجه اول:

فرم خطی معادله سینتیک شبه درجه اول را می توان به صورت زیر نشان داد

$$\log \left(1 - \frac{q_t}{q_e} \right) = - \frac{K_1}{2.302} t \quad (5)$$

qe و مقدار رنگ جذب شده در زمان t و تعادل K₁ (mg/g) ثابت سرعت سینتیک درجه اول (min⁻¹).

برازش با سینتیک شبه درجه دوم:

معادله خطی سینتیک شبه درجه دوم به صورت زیر می باشد:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t \quad (6)$$

$$h = K q_e^2 \quad (7)$$

h: سرعت جذب اولیه هنگامی که $t \rightarrow 0$ (mg g⁻¹ min⁻¹)
K: ثابت سرعت جذب سینتیک شبه درجه دوم (g mg⁻¹ min⁻¹)

نتایج و بحث:

نتایج نشان داد که کارایی جاذب در حذف با افزایش نرمالیت اسید و pH افزایش می یابد بطوری که بیشترین میزان حذف (۱۰۰٪) در زمان تماس ۷۵ دقیقه، دوز جاذب ۱/۴ گرم و ۱۱ = pH بدست آمد. همچنین جذب رنگ از هردو ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ تبعیت مناسبی داشت و سینتیک جذب نیز با معادله شبه درجه دوم مطابقت بیشتری داشت. همچنین تصویر میکروسکوپ الکترونی جاذب (SEM) با استفاده از دستگاه Philips XL30 انجام شد که در شکل شماره ۲ نشان داده شده است.

بررسی نمودار ۱ نشان می دهد همچنانکه نتایج XRD در جدول شماره ۱ نشان داد به استثنای SiO₂، مقادیر سایر ترکیبات کاهش یافته اند و این موضوع باعث افزایش نسبت سیلیکا به آلومینا شده است. از همین رو این افزایش در نمودار FTIR خود را نشان داده است زیرا همچنانکه پیک ها در نمودار ۱ نشان می دهند، با افزایش نرمالیت اسید در پیک cm⁻¹ ۹۰۰ - ۱۰۰۰^۱ بیشترین افزایش وجود و این پیک مربوط به سیلیکا می باشد. همچنین اصلاح اسکوریا با اسید موجب افزایش پیک از محدوده ۳۵۰۰ به بالا می شود. این پیک نیز مربوط به گروه عاملی هیدروکسیل (OH⁻) می باشد. لذا این امر باعث افزایش کارایی جاذب در حذف رنگ می شود (۳۱).

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{b Q_m C_e} \quad (2)$$

Ce = غلظت تعادلی (mg/l)

b = ثابت تعادل (l/mg)

Qm = حداکثر ظرفیت جذب (mg/g)

یکی از پارامترهای مهم ایزوترم لانگمیر، ثابت بدون بعد RL (ضریب جداسازی) می باشد که معادله آن به صورت زیر می باشد.

$$RL = \frac{1}{(1 + b C_0)} \quad (3)$$

RL: ضریب جداسازی

C₀: غلظت اولیه (mg/l)

b: ثابت لانگمیر

با استفاده از پارامتر RL می توان نوع فرایند جذب را مشخص کرد:

پارامتر RL	نوع فرایند جذب
RL > 1	نامطلوب
RL = 1	خطی
0 < RL < 1	مطلوب
RL = 0	برگشت ناپذیر

برازش ایزوترم فروندلیچ:

مدل فروندلیچ بر اساس جذب تک لایه ای بر روی مکانهای جذب هتروژن (ناهمگن) و دارای انرژی های نابرابر و غیر همسان بنا شده است. (۲۶). شکل خطی ایزوترم فروندلیچ به این شکل می باشد.

$$q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

Qe = غلظت رنگ جذب شده (mg/g)

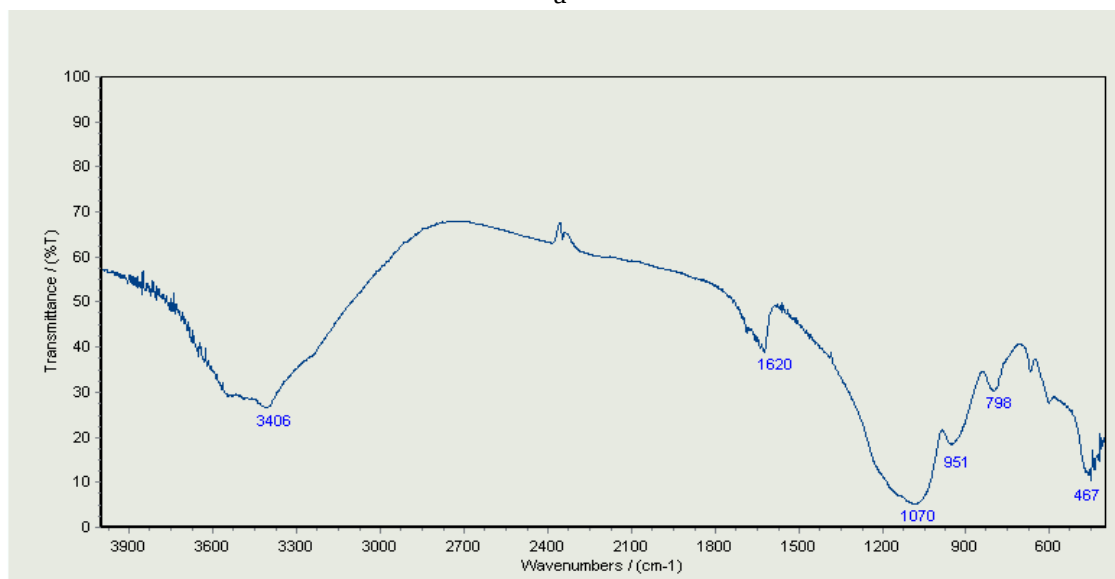
Ce = غلظت تعادلی نهایی (mg/l)

Kf, n = ثابت های که به ترتیب مربوط به ظرفیت جذب و شدت جذب می باشند (۲۷). (1/n) (L/mg) ((mg/g))

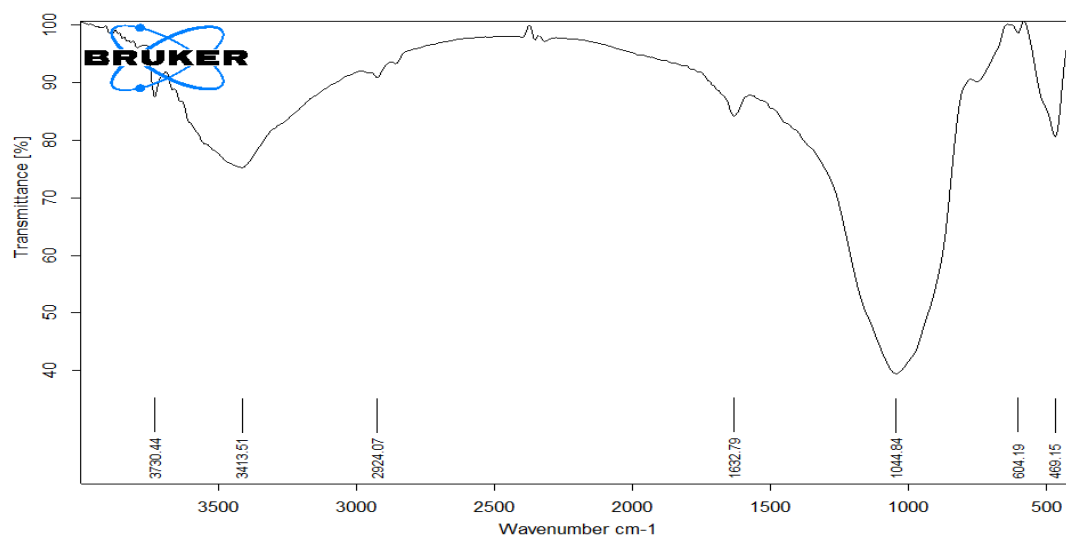
بررسی سینتیک واکنش:

به منظور تهیه اطلاعاتی در مورد عوامل موثر بر سرعت واکنش، ارزیابی سینتیک واکنش ها ضروری است (۲۸). ثابت های واکنش جذب را می توان با استفاده از معادله لاگ گرگن (شبه

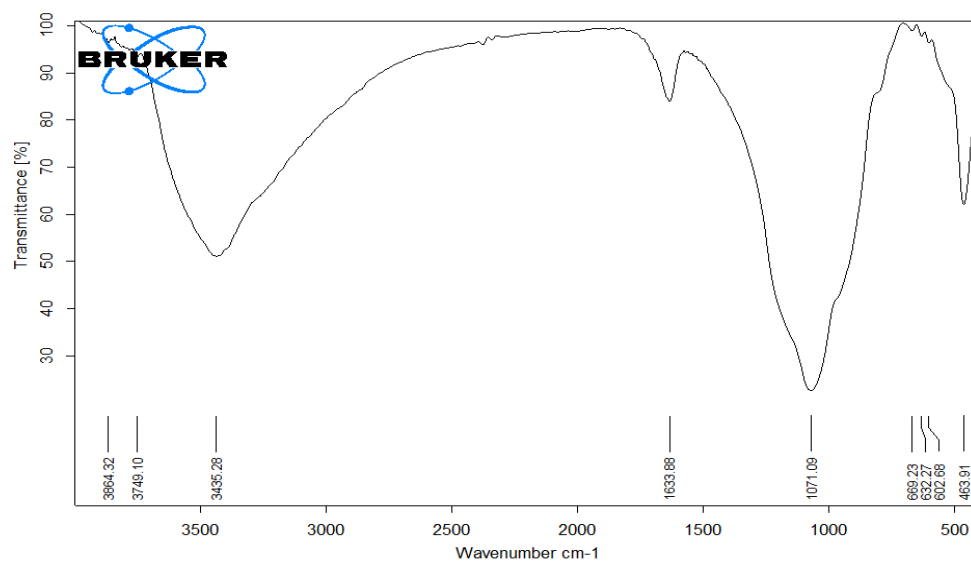
a

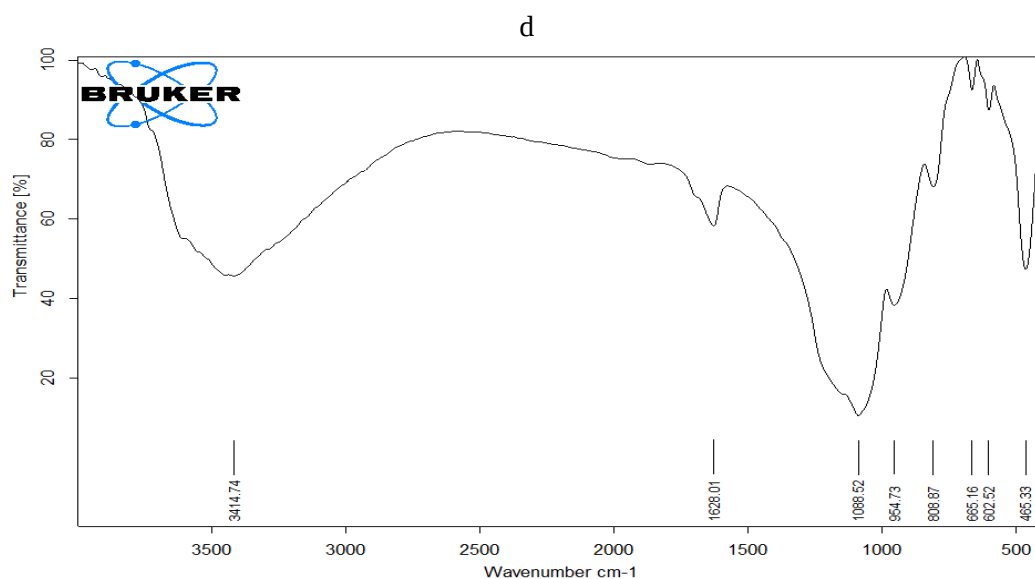


b



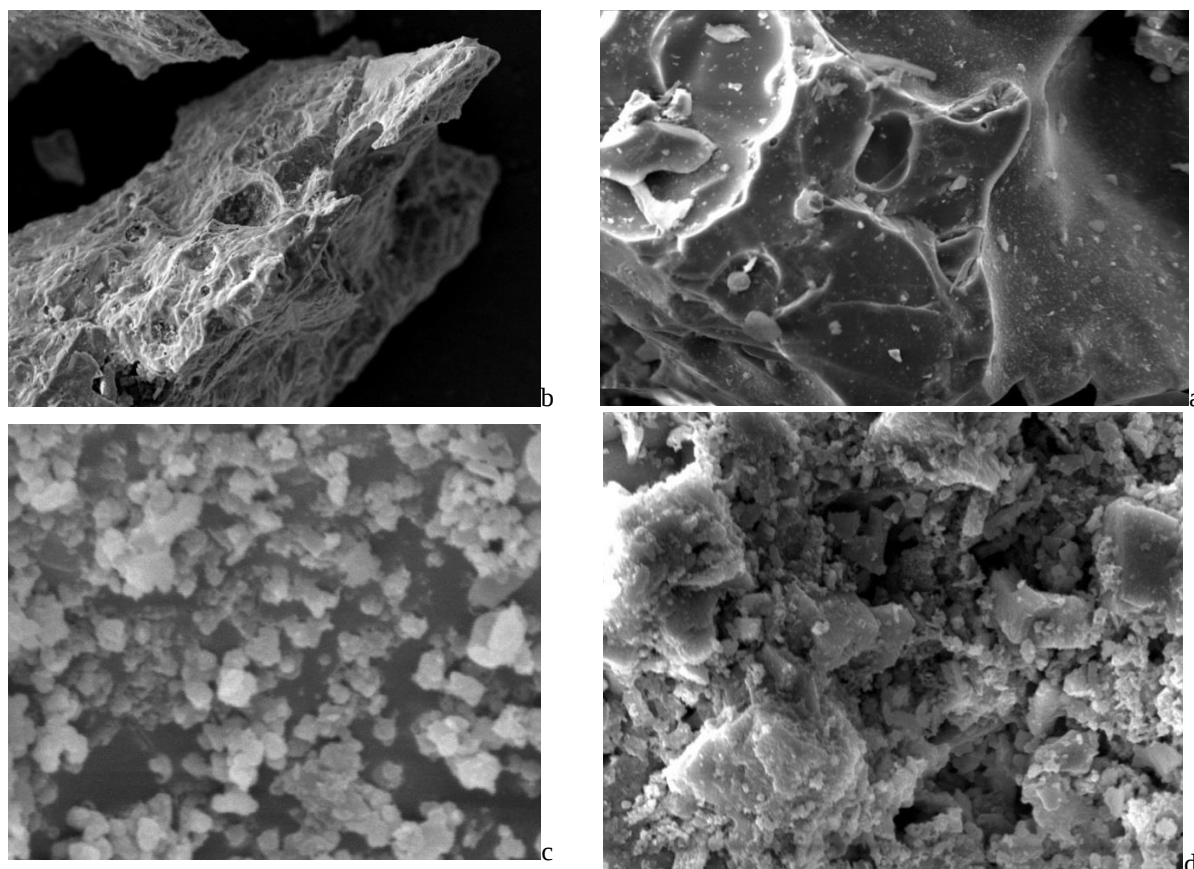
c





نمودار ۱: FTIR جاذب، a: اسکوریا خام، b: اسکوریا اصلاح شده با اسید سولفوریک ۱ نرمال، c: اسکوریا اصلاح شده با اسید سولفوریک ۶ نرمال و d: اسکوریا اصلاح شده با اسید سولفوریک ۱۲ نرمال

Diagram 1: FTIR of the adsorbent, a: raw scoria, b: scoria modified with 1N sulfuric acid, c: scoria modified with 6N sulfuric acid and d: scoria modified with 12N sulfuric acid



تصویر شماره ۲: تصویر الکترونی (SEM) جاذب: a: اسکوریا خام b: اسکوریا اصلاح شده با اسید سولفوریک ۱ نرمال c: اسکوریا اصلاح شده با اسید سولفوریک ۶ نرمال و d: اسکوریا اصلاح شده با اسید سولفوریک ۱۲ نرمال.

Image No. 2: Scanning electron microscope (SEM) image of the adsorbent: a: raw scoria b: scoria modified with 1N sulfuric acid c: scoria modified with 6N sulfuric acid and d: scoria modified with 12N sulfuric acid.

بررسی نتایج جدول ۲ که مقادیر داده‌های واقعی و پیش بینی شده بسیار نزدیک به هم می‌باشند که نشان می‌دهد مدل بدست آمده دارای اعتبار مناسبی می‌باشد.

نتایج SEM جاذب (تصویر شماره ۲) نشان می‌دهد که با اصلاح اسکوریا و افزایش قدرت اسید، میزان تغییرات ایجاد شده بر روی جاذب بیشتر که نهایتاً منجر به افزایش مساحت سطح آن شده است.

جدول شماره ۲: میانگین درصد حذف واقعی و پیش بینی شده رنگ مالاشیت بوسیله اسکوریا اصلاح شده با غلظت‌های مختلف اسید سولفوریک (N 1,6,12)

Table 2: Average actual and predicted percentage removal of malachite color by scoria modified with different concentrations of sulfuric acid (N 1,6,12)

Run	Variables			Responses (Removal of dye, %)							
	Factor1 A: Contact Time, min	Factor2 B: Adsorbent Dosage, gr/l	Factor3 C: pH	Nitric Acid							
				1N		6N		12N		Raw Scoria	
				Actual	Predicted	Actual	Predicted	Actual	Predicted	Actual	Predicted
۱	۱۵	۰/۲	۳	۲۴/۲	۲۶/۴	۲۷/۷	۳۲/۶	۳۴	۳۸/۲	۲۰/۵	۱۶/۷
۲	۷۵	۰/۲	۳	۳۵/۴	۳۲/۲	۳۸/۲	۳۷/۴	۴۱/۳	۴۳/۱	۲۲/۲	۲۴/۴
۳	۴۵	۰/۸	۷	۶۶/۲	۶۴/۳	۷۲/۴	۶۹/۲	۷۹/۵	۷۳/۳	۵۴	۵۱/۶
۴	۴۵	۰/۸	۷	۶۱/۲	۶۴/۳	۷۸/۶	۶۹/۲	۸۳/۵	۷۳/۳	۵۴	۵۱/۶
۵	۴۵	۰/۸	۷	۶۸/۲	۶۴/۳	۷۵/۲	۶۹/۲	۷۰/۳	۷۳/۳	۵۴	۵۱/۶
۶	۷۵	۱/۴	۱۱	۹۸/۸	۱۰۲/۳	۱۰۰	۱۰۵/۸	۱۰۰	۱۰۸/۵	۸۲/۵	۸۶/۵
۷	۷۵	۱/۴	۳	۵۶/۷	۶۳	۵۷/۵	۶۷/۳	۶۳/۵	۷۱/۷	۴۵/۵	۴۹/۵
۸	۴۵	۰/۸	۷	۶۳/۲	۶۴/۳	۷۰/۷	۶۹/۲	۷۸/۲	۷۳/۳	۵۴	۵۱/۶
۹	۱۵	۰/۲	۱۱	۶۱/۷	۶۵/۷	۶۴/۳	۷۱/۱	۶۶/۲	۷۵	۴۷/۶	۵۳/۷
۱۰	۴۵	۰/۸	۷	۶۹/۲	۶۴/۳	۷۷/۳	۶۹/۲	۸۱/۷	۷۳/۳	۵۴	۵۱/۶
۱۱	۷۵	۰/۲	۱۱	۶۰/۲	۷۱/۵	۶۳/۷	۷۵/۹	۷۰	۷۹/۹	۶۵/۸	۶۱/۴
۱۲	۴۵	۰/۸	۹	۸۲/۳	۷۴/۱	۸۷	۷۸/۸	۹۲/۴	۸۲/۵	۶۶/۱	۶۰/۸
۱۳	۶۰	۰/۸	۷	۷۱/۲	۶۵/۸	۷۷/۵	۷۰/۴	۸۳/۴	۷۴/۶	۵۷/۴	۵۳/۵
۱۴	۱۵	۱/۴	۳	۴۹/۹	۵۷/۲	۵۴/۸	۶۲/۵	۵۸/۱	۶۶/۷	۳۴/۷	۴۱/۸
۱۵	۴۵	۱/۱	۷	۸۴/۸	۷۲	۸۴/۹	۷۶/۷	۸۷/۲	۸۰/۵	۷۰/۶	۵۷/۹
۱۶	۳۰	۰/۸	۷	۶۲/۱	۶۲/۹	۶۷/۸	۶۸	۷۴/۸	۷۲/۱	۴۶/۸	۴۹/۶
۱۷	۴۵	۰/۸	۵	۴۷/۷	۵۴/۵	۵۳/۵	۵۹/۶	۵۷/۸	۶۴/۱	۳۸/۶	۴۲/۳
۱۸	۱۵	۱/۴	۱۱	۹۵/۲	۹۶/۵	۹۷/۱	۱۰۱	۹۹/۸	۱۰۳/۵	۷۸/۲	۷۸/۸
۱۹	۴۵	۰/۵	۷	۶۱	۵۶/۶	۶۱/۸	۶۱/۷	۶۴/۷	۶۶/۲	۴۱/۸	۴۵/۳
۲۰	۴۵	۰/۸	۷	۶۷/۲	۶۴/۳	۷۴/۱	۶۹/۲	۸۰/۳	۷۳/۳	۵۴	۵۱/۶

جدول شماره ۳: مدل حذف رنگ مالاشیت بوسیله اسکوریا اصلاح شده با غلظت‌های مختلف اسید سولفوریک (N 1,6,12) و پارامترهای معتبر بودن آزمون‌ها

Table3: Analysis of variance (ANOVA) for fit of Malachite Green Dye removal from central composite design after elimination of insignificant model terms

Nitric Acid	Modified equations with significant terms	Type of model	F value	Prob>F	Mean	SD	R ²	Adj. R ²	Pred. R ²	AP	PRESS	PLF
1N	Removal(%) = +7.65+4.18A+13.97B+20.22C	Liner	25.16	0.001>	64.32	6.39	0.8916	0.8712	0.8012	26.562	1197.91	0.1123
6N	Removal(%) = +71.86+2.84A+13.17B+19.57C	Liner	31.19	0.001>	69.20	7.39	0.8540	0.8266	0.7148	22.174	1704.80	0.139

نتایج نمودار ۳ نشان می‌دهد، تغییرات دوز جاذب نسبت به زمان تماس تأثیر بیشتری بر کارایی حذف داشته است، زیرا با افزایش دوز، سایت‌های جاذب بیشتری در دسترس جذب شونده قرار می‌گیرند. بالا بودن شیب خط تأثیر دوز جاذب نسبت به زمان تماس این موضوع را به وضوح نشان می‌دهد (۴۲).

نتایج نمودار ۴ نشان می‌دهد، تغییرات pH نسبت به زمان تماس تأثیر بیشتری بر کارایی حذف داشته است، زیرا pH موجب تغییرات اساسی در ساختار فیزیکی و شیمیایی جاذب و جذب شونده می‌شود لذا به تبع تأثیر بیشتری بر حذف رنگ دارد. بالا بودن شیب خط تأثیر دوز جاذب نسبت به زمان تماس این موضوع را به وضوح نشان می‌دهد (۴۲).

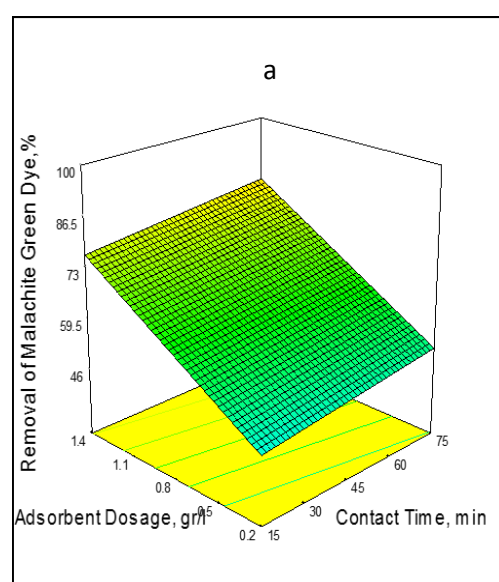
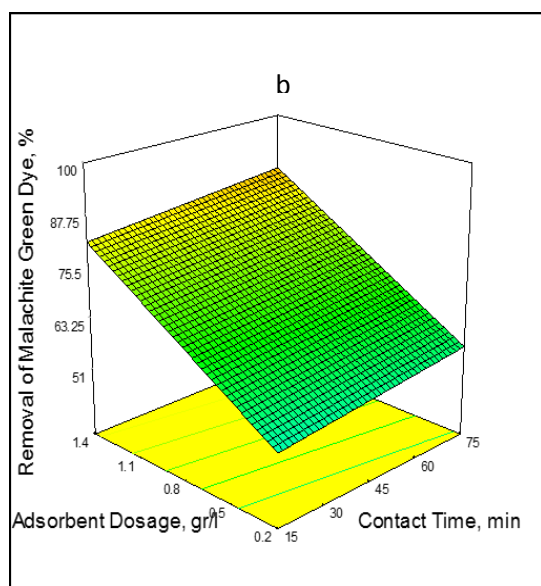
می‌باشد، و هرچه $(1/n)$ به سمت صفر میل کند این اثر متقابل، قوی‌تر و نیرومندتر است (۳۶).

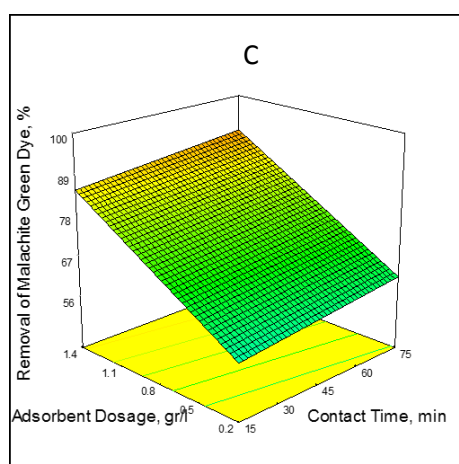
بررسی سینتیک واکنش‌های جذب بر روی اسکوریا نشان می‌دهد که فرایند جذب برای تمام فرم‌های جاذب از معادلات سینتیک شبه درجه دوم پیروی می‌کند. نتایج مطالعات دیگر محققین از جمله مطالعات فریال اقبال (۳۷) بر روی اسکوریا، بررسی‌های ویسا (۳۸)، دوگان (۳۹) و القوتی (۴۰) بر روی جاذب‌های مشابه حاکی از پیروی کینتیک جذب رنگ کاتیونی از معادله شبه درجه دوم می‌باشد. تبعیت از معادلات درجه دوم بیانگر این نکته است که فرایند جذب به غلظت جذب شونده نیز وابسته است، زیرا معادله شبه درجه دوم در خصوص جذب عموماً بر پایه ظرفیت جذب پایه گذاری شده است (۴۱).

جدول شماره ۵: ثوابت محاسبه شده ایزوترم‌های لانگمیر و فروندلیچ و ثوابت سینتیکی معادلات شبه درجه یک و شبه درجه دوم

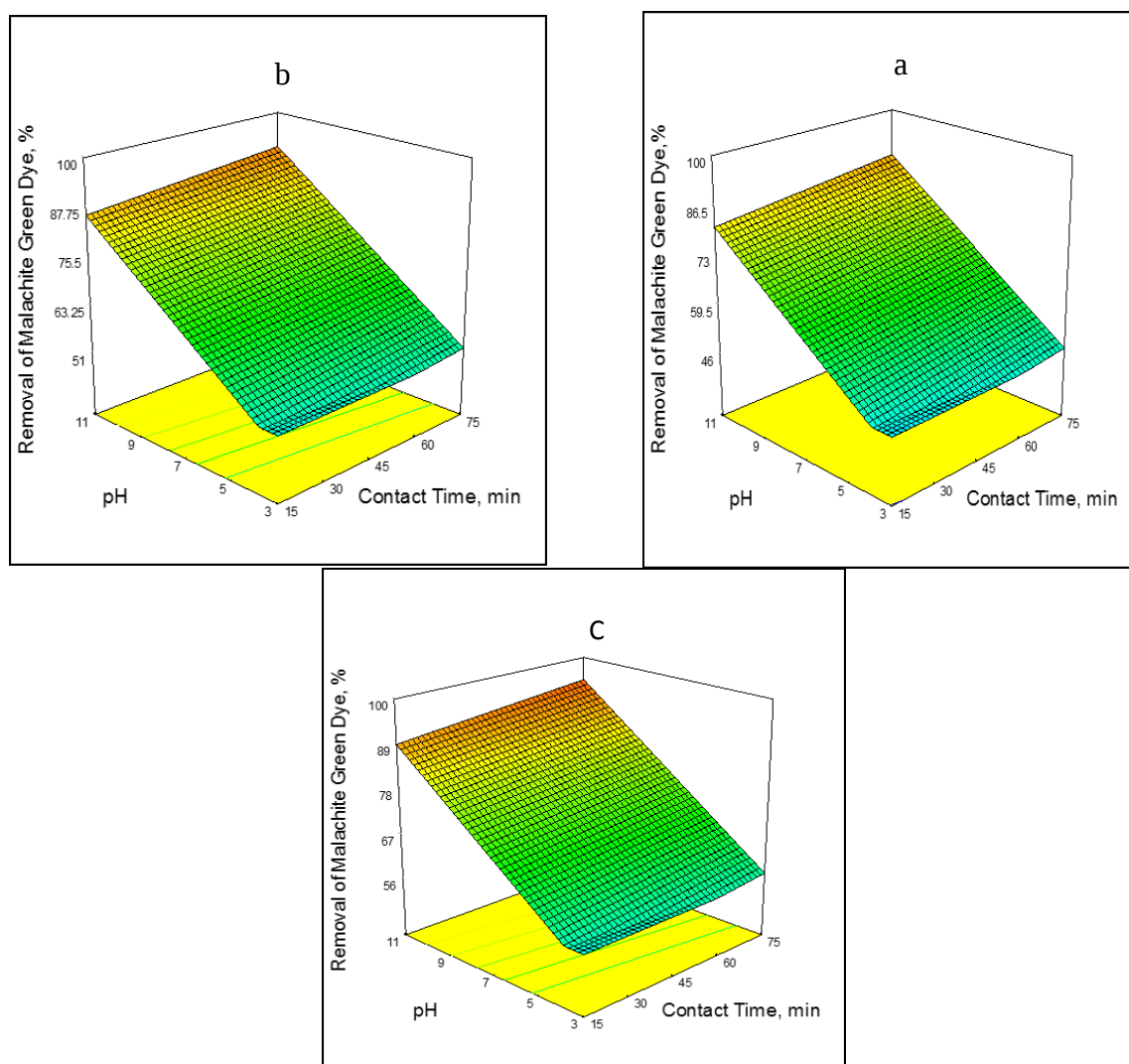
Table 5: Calculated constants of Langmuir and Freundlich isotherms and kinetic constants of pseudo-first-order and pseudo-second-order equations

R^2	$K_1(\text{min}^{-1})$	نرمالیت اسید	شبه درجه اول
0.892	0.023	۱	
0.918	0.025	۶	
0.866	0.0253	۱۲	شبه درجه دوم
R^2	$K_2(\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1})$	نرمالیت اسید	
0.946	0.0179	۱	
0.95	0.0161	۶	
0.949	0.0188	۱۲	



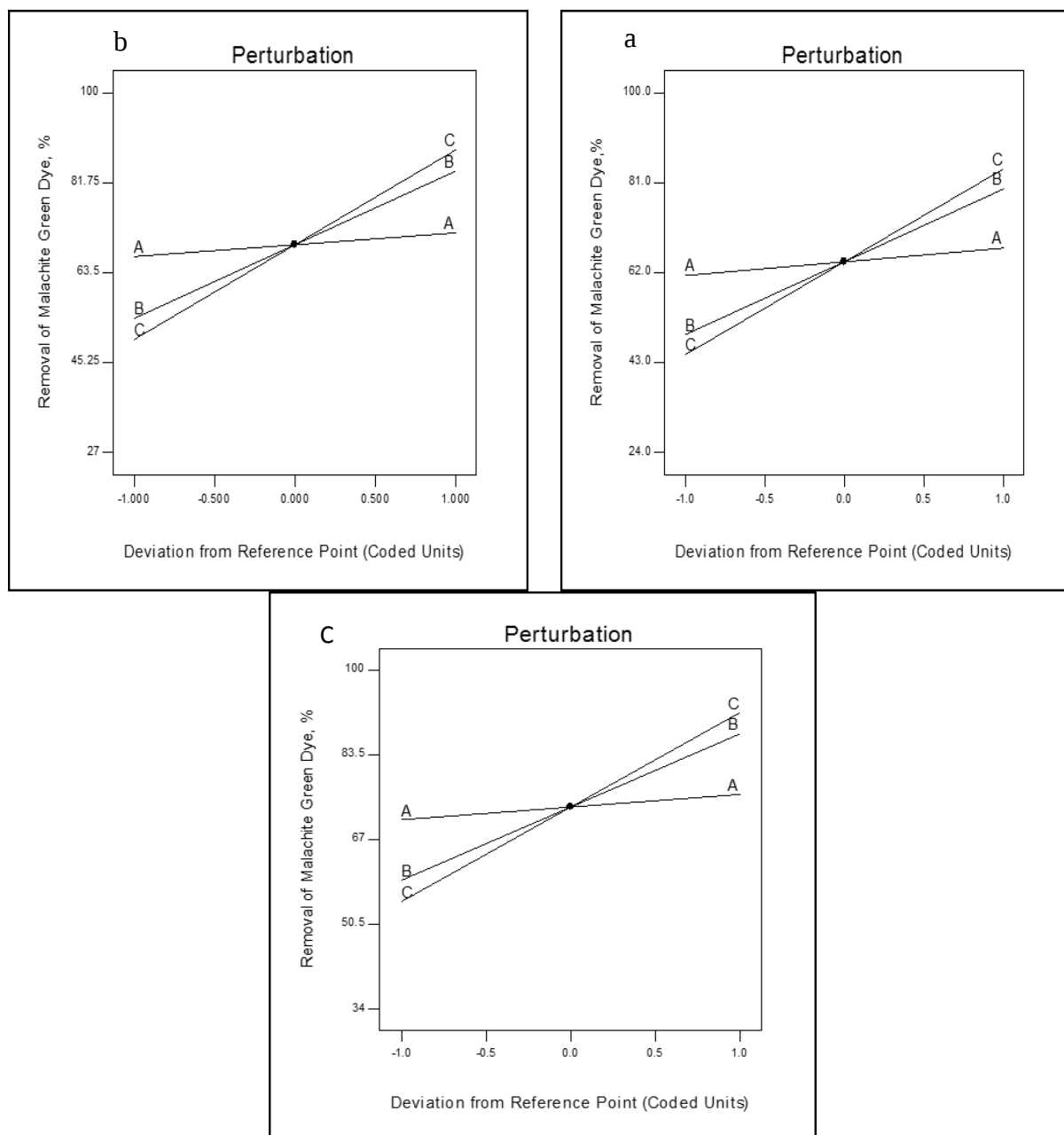


نمودار ۳: تأثیر زمان تماس و دوز جاذب در pH=7 برای اسکوریا اصلاح شده با اسید سولفوریک a: ۱ نرمال، b: ۶ نرمال و c: ۱۲ نرمال
Figure 3: Effect of contact time and adsorbent dosage at pH=7 for scoria modified with sulfuric acid a: 1 normal, b: 6 normal and c: 12 normal



نمودار ۴: تأثیر زمان تماس و pH در دوز جاذب ۰/۸ گرم در لیتر اسکوریا اصلاح شده با اسید سولفوریک a: ۱ نرمال، b: ۶ نرمال و c: ۱۲ نرمال
نرمال

Figure 4: Effect of contact time and pH on adsorbent dosage of 0.8 g/l scoria modified with sulfuric acid a: 1 normal, b: 6 normal and c: 12 normal



نمودار ۵: تعیین تاثیر پارامترهای دوز جاذب، زمان تماس و pH بر حذف رنگ مالاشیت اسکوریا اصلاح شده با اسید سولفوریک a: ۱: ۱۲ نرمال، b: ۶ نرمال و c: ۱۲ نرمال

Figure 5: Determining the effect of adsorbent dosage, contact time, and pH parameters on the color removal of malachite scoria modified with sulfuric acid a: 1 normal, b: 6 normal, and c: 12 normal

بودن این شیب بیانگر تاثیر بیشتر آن پارامتر بر کارایی حذف می‌باشد (نمودار ۲). نتایج نشان داد هرچه غلظت اسید بکار رفته در اصلاح اسکوریا بیشتر شود (افزایش نرمالیت) این شیب‌ها به همدیگر نزدیک‌تر می‌شوند که این موضوع می‌تواند به دلیل افزایش حذف رنگ با افزایش نرمالیت اسید مورد استفاده برای اصلاح جاذب باشد. همچنین تاثیر بیشتر عامل pH نسبت به سایر عوامل (دوز جاذب و زمان تماس) نیز می‌تواند ناشی از تاثیر زیاد pH بر ویژگی‌های فیزیکی و

بررسی مقایسه تاثیر زمان تماس، دوز جاذب و pH بر کارایی حذف رنگ مالاشیت بوسیله اسکوریا اصلاح شده و طبیعی در نمودار ۵ نشان می‌دهد که با افزایش زمان تماس، دوز جاذب و pH مقدار حذف رنگ افزایش می‌یابد (۴۳) بطوری که بیشترین تاثیر در کارایی جاذب در حذف رنگ، به ترتیب مربوط به pH، دوز جاذب و زمان تماس می‌باشد. نتایج این مطالعه همچنین نشان می‌دهد که شیب خط مربوط به pH (C) از شیب‌های خط دوز جاذب (B) و زمان تماس (A) بسیار بیشتر است و بیشتر

ناهمگن و ترکیبی از شارژ منفی و مثبت می باشد اما در pH بیشتر از ۶ بدلیل عامل هیدروکسیل بار سطحی جاذب منفی می شود. نتایج همچنین نشان داد که بیش از ۵۰ درصد حذف توسط جاذب در ۳۰ دقیقه اول صورت می گیرد و سپس با افزایش زمان جاذب کاهش می یابد. جاذب بالای رنگ در زمان های اولیه تماس نیز بدلیل شارژ منفی سطح جاذب در pH برابر ۷ گزارش شده است (۴۷). نتایج مطالعه دیگر محققین از جمله Sharma YCU (۲۰۱۳) و Seey TL (۲۰۱۲) نشان داده است که با افزایش pH محیط، حذف رنگ مالاشیت گرین نیز افزایش می یابد (۸ و ۴۸). همچنین این موضوع با مطالعه Srikhut S مطابقت دارد زیرا نتایج تحقیقات آنها نیز نشان داد که اصلاح جاذب با اسید کلردریک موجب افزایش سطح جاذب و افزایش حجم منافذ می شود (۴۹). همچنین نتایج مطالعه AK Panda نشان داد که با افزایش غلظت اسید سولفوریک بر خاک کائولین سطح جاذب افزایش می یابد (۵۰) و این افزایش سطح جاذب، کارایی جاذب را افزایش می دهد.

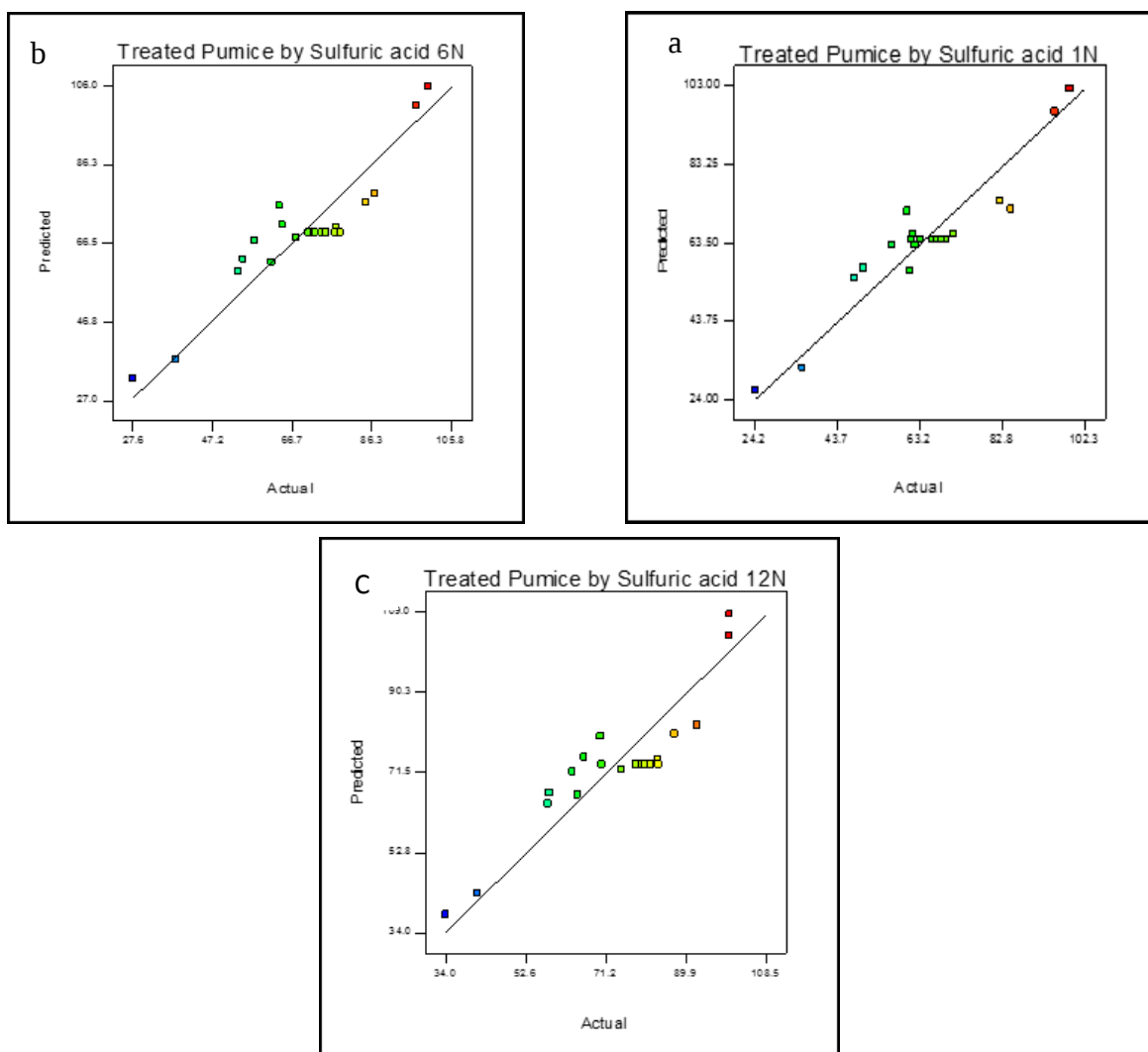
نتایج نمودار ۶ نشان می دهد که تقابل مقادیر واقعی و پیش بینی حذف رنگ مالاشیت بوسیله اسکوریا اصلاح شده با افزایش نرمالیت اسید بکار رفته در اصلاح جاذب کاهش می یابد. بطوری که با افزایش نرمالیت میزان پراکندگی نقاط نشان دهنده درصد حذف واقعی بر روی خط نمایانگر مقادیر پیش بینی شده بیشتر می شود.

بررسی نمودار ۷ نشان می دهد که اسکوریا اصلاح شده با اسید سولفوریک کارایی بسیار مناسبی در حذف رنگ مالاشیت دارد بطوریکه ترتیب بیشترین میزان حذف رنگ بدین صورت می باشد: اسکوریا طبیعی > اسکوریا اصلاح شده با اسید ۱ نرمال > اسکوریا اصلاح شده با اسید ۶ نرمال > اسکوریا اصلاح شده با اسید ۱۲ نرمال. همچنین منطقه بهینه برای راندمان بالای ۷۵ درصد برای اسکوریا اصلاح شده با اسید سولفوریک ۱۲ نرمال بیشتر از ۶ نرمال و آن نیز بیشتر از ۱ نرمال است. این موضوع نشان می دهد که هر چه قدرت اسید بیشتر باشد، توانایی آن در ایجاد تغییرات شیمیایی در جاذب از طریق شکستن باندهای مولکولی برای حذف آلومینا و سیلیکا بیشتر می شود. همچنین شدت تعویض یون هیدروژن با فلزات بدنه جاذب (آهن، پتاسیم و تیتانیوم) افزایش یافته و در نتیجه کارایی جاذب را افزایش می دهد (۵۱). زیرا موجب تغییر در ساختار اسکوریا از قبیل افزایش چشمگیر مساحت سطح، افزایش قطر منافذ و تغییر شکل سه بعدی آن می شود. از این رو این تغییر ساختار نیز بدلیل افزایش سطح و سایت های جاذب، موجب افزایش جاذب رنگ می شود (۳۴ و ۳۵) این نتایج با مطالعه دیگر محققین مطابقت دارد. بطوریکه مطالعه Eze و همکاران در

شیمیایی جاذب و جذب شونده باشد. زیرا با افزایش pH سطح جاذب دارای شارژ منفی شده و چون رنگ مالاشیت یک رنگ کاتیونی و دارای دو اتم نیتروژن و عامل های متیل می باشد (۴۴) از این رو در محیط های قلیایی که شارژ منفی سطح جاذب بیشتر می شود بدلیل جاذبه الکتروستاتیکی میزان جذب رنگ بیشتر می شود (۴۵). از طرف دیگر در pH بالای ۹، رنگ مالاشیت دچار تغییرات شیمیایی بیشتری می شود در نتیجه جذب آن نیز بیشتر می شود (۴۶). نتایج همچنین نشان داد با کاهش pH جذب رنگ کاهش می یابد این موضوع می تواند به این دلیل باشد که در محیط اسیدی به دلیل تولید یون پروتون (H^+) دافعه الکترواستاتیکی ایجاد شده لذا جذب رنگ کاتیونی کاهش می یابد. همچنین با توجه به اینکه ترکیب غالب اسکوریا SiO_2 می باشد با کاهش pH، این ترکیب به Si^{+3} تبدیل می شود که آن نیز باعث دافعه الکتروستاتیکی و در نتیجه کاهش جذب رنگ کاتیونی می شود. لذا جذب ناچیز رنگ در محیط های اسیدی نیز به دلیل نفوذ رنگ در منافذ جاذب می باشد. همچنین بالا بودن کارایی حذف اسکوریا اصلاح شده با اسید از اسکوریا طبیعی در pH اسیدی نشان می دهد که هر چند اصلاح اسکوریا با اسید موجب افزایش شارژ مثبت بر سطح جاذب می شود که قاعدتا بدلیل دافعه الکترواستاتیکی بیشتر باید جذب رنگ کاتیونی را کمتر باشد، اما چون اصلاح اسکوریا موجب افزایش سطح و حجم منافذ می شود (نفوذ رنگ در منافذ) بنابراین این مسئله باعث افزایش کارایی جاذب اصلاح شده با اسید نسبت به اسکوریا طبیعی علی رغم دافعه الکترواستاتیکی بیشتر شده است (۳۴ و ۴۵). اما به دلیل اینکه بیشتر جذب در دفاقت اولیه صورت می گیرد، لذا با افزایش زمان تماس و اشغال شدن سایت های جاذب، میزان جذب کم کم به حالت تعادل رسیده و جذب کاهش می یابد. این موضوع با مطالعه Santhi T (۲۰۱۰)، Sharma YCU (۲۰۱۳) و Seey TL (۲۰۱۲) مطابقت دارد زیرا نتایج تحقیق آنها نشان داد که pH تاثیر بسیار زیادی بر جذب مالاشیت گرین توسط کربن فعال دارد و موجب تغییرات گسترده فیزیکی و شیمیایی در سطح جاذب می شود (۸، ۴۷، ۴۸). بطور نمونه مطالعه Santhi T نشان داد بیشترین میزان حذف مالاشیت گرین توسط کربن فعال از بین pH های ۳ تا ۷ در pH=۷ می باشد. زیرا در این pH سطح جاذب منفی است از این رو موجب جذب بیشتر رنگ کاتیونی (مالاشیت) می شود. اما در pH های پایین به دلیل غلبه یون هیدروژن، بار سطح جاذب مثبت بوده لذا دافعه الکترواستاتیکی موجب کاهش جذب رنگ کاتیونی می شود. همچنین این مطالعه نشان داد که در pH کمتر از ۴ سطح جاذب بیشتر مثبت می باشد و در pH بین ۶-۴ سطح جاذب

هیدروژن اسید و فلزات آهن، منیزیم، پتاسیم و تیتانیوم به آسانی توسط اسید حذف می‌شوند. همچنین افزایش قدرت اسیدی موجب افزایش شکستن باند مولکولی جاذب و در نتیجه حذف بیشتر آلومینا و سیلیکا و همچنین افزایش شدت تعویض یون و در نتیجه کاهش فلزات از بدنه جاذب می‌شود (۵۱). مطالعه AK Panda در خصوص تاثیر اسید سولفوریک بر خاک کائولین نیز نشان داد که با افزایش غلظت اسید میزان آلومینا بیشتری حذف می‌شود و نسبت سیلیکا به آلومینا افزایش می‌یابد (۵۲). از این رو با توجه به اینکه رنگ مالاشیت یک رنگ کاتیونی می‌باشد لذا با افزایش SiO_2 و هیدروکسیل که دارای بار منفی می‌باشند، رنگ بدلیل جاذبه الکترواستاتیک به خوبی جذب می‌شود (۳۴).

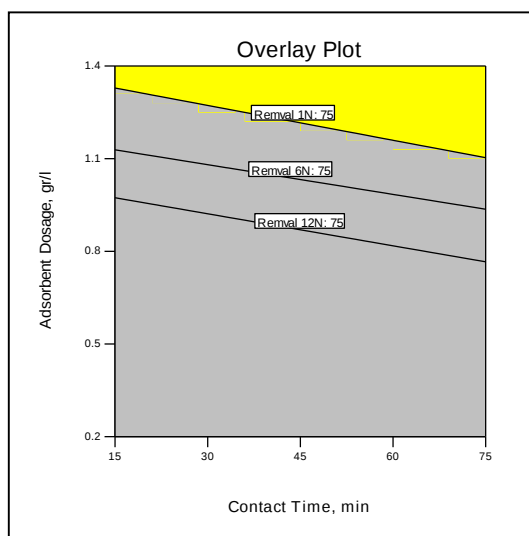
خصوص تاثیر اسید هیدروکلردریک بر روی ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک کائولین که ترکیبی شبیه اسکوریا دارد نشان داده است که اصلاح جاذب فوق با اسید کلردریک موجب حذف ترکیبات K_2O (۳۲/۸۷)، TiO_2 (۲۸/۸۷)، Fe_2O_3 (۴۴/۵۹)، Al_2O_3 (۳/۱۶) و SiO_2 (۱/۴۴) از ساختار جاذب می‌شود و ترتیب حذف ترکیبات فوق نیز بدین صورت بود: $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{MgO} > \text{TiO}_2 > \text{K}_2\text{O} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$. در این تحقیق مشاهده شد پایین بودن میزان حذف ترکیبات آلومینا (Al_2O_3) و سیلیکا (SiO_2) به دلیل موقعیت قرار گیری این ترکیبات در ساختار جاذب می‌باشد. زیرا برای حل شدن ترکیبات آلومینا و سیلیکا نیاز به شکستن باند مولکولی دارد این در حالی است ترکیبات هیدروکسید آهن، هیدروکسید منیزیم، هیدروکسید پتاسیم و هیدروکسید تیتانیوم به دلیل تعویض یون بین



نمودار ۶: تعیین تقابل مقادیر واقعی و پیش بینی حذف رنگ مالاشیت با اسکوریا اصلاح شده با اسید سولفوریک a: ۱ نرمال، b: ۶ نرمال و c:

۱۲ نرمال

Chart 6: Determination of the actual and predicted values of malachite color removal with scoria modified with sulfuric acid a: 1 normal, b: 6 normal and c: 12 normal



نمودار ۷: منطقه بهینه راندمان بالاتر از ۷۵٪ برای هر سه اسکوریا اصلاح شده (با اسید سولفوریک ۱، ۶ و ۱۲ نرمال)

Figure 7: Optimum efficiency region above 75% for all three modified scoria (with 1, 6 and 12 normal sulfuric acid)

- [4] Kumr KV, Sivanesan S, Ramamurthi. Adsorption of malachite green onto Pithophora sp., a fresh water alga: equilibrium and kinetic modeling. *Journal of Process Biochemistry* 2005; 40: 2865 – 2872.
- [5] Gupta VK, Mittal A, Krishnah L, Gajbe V. Adsorption kinetics and column operations for the removal and recovery of malachite green from wastewater using bottom ash. *Sep. Purif Technology* 2004; 87-96.
- [6] Zhang J, Li Y, Zhang C, Jing Y. Adsorption of malachite green from aqueous solution onto carbon prepared from Arundodonax root. *Journal of Hazardous Materials* 2008; 150: 774-782.
- [7] Arivoli S, Hema M, Prasath PMD. Adsorption of Malachite Green onto carbon prepared from Borassus Bark. *The Arabian Journal for Science and Engineering* 2009; 34(2): 31-42.
- [8] Sharma YCU. Removal of Malachite Green from Aqueous Solutions by Adsorption on to Timber Waste. *International Journal of Environmental Engineering and Management* 2013; 4(6): 631-638. <http://www.ripublication.com/ijeem.htm>
- [9] Akbal F, Akdemir N, Onar AN. FT-IR spectroscopic detection of pesticide after sorption on to modified pumice. *Talanta* 2000; 53: 131-135.
- [10] Wesley LD. Determination of specific gravity and void ratio of pumice materials. *Geotech Test J* 2001; 24: 418-422.
- [11] Kitis M, Kaplan SS, Karakaya E, Yigit NO, Civelekoglu G. Adsorption of natural organic Matter (NOM) from waters by iron coted pumice. *Chemospher* 2007; 66: 130-138.

نتیجه گیری:

با توجه به نتایج می توان گفت جذب رنگ هم بصورت چند لایه ای و تک لایه ای صورت می گیرد و اصلاح اسکوریا با اسید سولفوریک موجب تغییرات شیمیایی (بویژه نسبت سیلیکا به آلومینا) در ساختار جاذب می شود و این امر باعث افزایش کارایی آن نسبت به اسکوریا طبیعی می شود. همچنین ضریب جداسازی جاذب (RL) برای کلیه فرم های اصلاح شده جاذب در محدوده مطلوب ۱ – ۰ بدست آمد که نشان دهنده کارایی مناسب جاذب در حذف جذب شونده می باشد.

سپاسگذاری

نویسندگان بر خود لازم می دانند از معاونت تحقیقات دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه بابت تامین مالی این پژوهش (کد طرح: ۹۳۰۴۰) کمال تشکر و قدردانی را داشته باشند.

References:

- [1] Andre B, Santos D, Francisco J, Jules B, Lier V. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewater: Perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresour. Technol.* 2007; 98: 2369-2385.
- [2] Amina A, Badie S. Removal of methylene blue by carbons derived from beach stones by H₃PO₄ activation: Batch and column studies. *Journal of Dyes Pigm* 2008; 76:282-289.
- [3] Banat F, Al-Ahmad R, Bni -Khalid F. Bench-scale and packed bed sorption of methylene blue using treated olive pomace and. *Charcoal Bioresour Technol.* 2007; 98: 3017-3025

- [12] Geitgey RP. pumice and volcanic cider In: carr, D. D. (ED), Industrial Minerals and Rocks., Society for Mining, Metallurgy, and Exploration. littleton Co USA PP 1994; 803-813.
- [13] Bassari A, Akyuz T, Kurtcebe T. The removal of Th, Cs and Sr ions from solution using granulated pumice stone. J Inclusion phenomol 1996; 26:83-88.
- [14] Njau KN, Minja RJA, Katima J HY. Pumice soil: Apotential wetland substrate for treatment of domestic wastewater. Water SciTechnol 2003; 48: 85-92.
- [15] Lale M, Temocim Z, Bag N. Sorption behavior of copper (II), zinc (II) and nickel (II) on formaldehyde cross-linked *Saccharomyces cerevisias* immobilized on pumice stone. Fresenius Environ Bull 2001; 10:736-740.
- [16] Esmaili A, Nasser S, Mahvi AH. Adsorption of divalent copper and nickel from aqueous solutions by a natural mineral cartridge (volcanic ash). Journal of Hormozgan University of Medical Sciences 2004; 8(1): 33-39 (Persian).
- [17] Wohanka W, Lendtke H, luebke M. optimization of slow filtration as a means of disinfecting nutrient solution. Acta HORTIC 1999; 481: 539-543.
- [18] Farizoglu B, Nuhoglu A, Yildis E, Keskinler B. The performance of pumice as filter bed material under rapid filtration condition filter. 2003; 40:41-46.
- [19] Rachel A, Rao KVS, Subrahmanyam M, Boule P. Immobilization of TiO_2 on pumice stone for the photocatalytic degradation of dyes and dye industry pollutants. Appl CATAL b Environ 2003; 46:77-85.
- [20] Rachel A, Lavedrine B, Subrahmanyam Boule MP. Use of porous lavas as supports of photocatalysts. catalcommun 2002; 3:165-171.
- [21] Eze kA, Nwadiogbu JO, Nwankwere ET, et al. Effect of Acid Treatments on the Physicochemical Properties of Kaolin Clay. Archives of Applied Science Research 2012; 4 (2):792-794.
- [22] Huang CC, Li HS, Chen CH. Effect of surface acidic oxides of activated carbon on adsorption of ammonia. Journal of Hazardous Materials 2008; 159:523-527.
- [23] Anbia M, Ghaffari A. Removal of Malachite Green from Dye Wastewater Using Mesoporous Carbon Adsorption. Journal of the Iranian chemical society 2011; 8: 567 – 576.
- [24] Ferial A. Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto pumice powder. Journal of Colloid Interface Science 2005; 286:455-458
- [25] Jimenez MMD, Gonzalez MPE, Cid AAP. Adsorption interaction between natural adsorbents and textile dyes in aqueous solution, Colloids Surf 2005; 254:107-114.
- [26] Samarghandi MR, Noorisepeher M, Zarabi M, SHahrokhi E, Amraie F. The study of efficiency and mechanism of acid dye black removal using sorbent mineral pumice. Journal of Health and Environment 2009; 3(4):399-410 (in Persian)
- [27] Foo KY, Hameed BH. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. Chemical Engineering Journal 2010; 156:2-10.
- [28] Kitis M, Kaplan S S, Karakaya E, Yigit N O and Civelekoglu G. Adsorption of natural organic Matter (NOM) from waters by iron coated pumice. chemosphere 66, 2007: 130-138.
- [29] Lagergren, S. Zurtheorie der sogenannten adsorption gelöststoffe, K. Sven. Vetenskapsakad. Handl 1898; 24: 1-39.
- [30] Ho YS, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes, Process. Biochem. 1999; 34: 451-465.
- [31] Kumar P, Singh H, Kapur M, Kumar Mondal MK. Comparative study of malathion removal from aqueous solution by agricultural and commercial adsorbents. Journal of Water Process Engineering 2014; 3:67-73
- [32] Zarabi M, Samarghandi MR, Taghavi SJ, SHahrokhi E, Amraie F. Volcanic pumice stones efficacy in treating textile wastewater. 13th National Conference of Environmental Health, Kerman University of Medical Sciences 2009. (In Persian).
- [33] Moracia N, Paolo Calabrò S. Heavy metals removal and hydraulic performance in zero-valent iron/pumice permeable reactive barriers. 2010; 91(11): 2336-2341.
- [34] Samarghandi MR, Zarrabi M, NooriSepehr M, Amrane A, Safari GhH, Bashiri S. Application of acidic treated pumice as an adsorbent for the removal of Azo dye from aqueous solutions: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. Iranian Journal of Environmental Health Sciences Engineering 2012; 9(1) 33-44.
- [35] Flessner U, Jones DJ, Rozière J, Zajac J. A study of the surface acidity of acid-treated montmorillonite clay catalysts. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 2001; 168:247-256.
- [36] Denise A. Fungaro, Lucas C. Groschea, Alessandro S. Pinheiro, Juliana C. Izidoro, Sueli Borrelly Adsorption of methylene blue from aqueous solution on zeolitic material and the improvement as toxicity removal to living

- organisms. *Orbital Elec. J. Chem Campo Grande* 2010;2(3): 235-247.
- [37] Akbal F. Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto pumice powder. *Journal of Colloid Interface Science* 2005; 286:455-458.
- [38] Visa M, Bogatu C, Duta A. Simultaneous adsorption of dyes and heavy metals from multicomponent solutions using fly ash. *Applied Surface Science* 2010;6 (in press).
- [39] Doğan M, Alkan M, Türkyilmaz A, Özdemir Y. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite. *Journal of Hazardous Materials* 2004; 109: 141-148
- [40] Al-Ghouti M.A Khraisheh MAM, Ahmad MNM, Allen S, Adsorption behaviour of methylene blue onto Jordanian diatomite: a kinetic study, *J. Hazard. Mater.* 2009; 165: 589-598.
- [41] Uzun A, Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitosan, *Dyes.Pigments*. 2006;70:76-83.
- [42] Hameed BH, El-Khaiary MI. Malachite green adsorption by rattan sawdust: Isotherm, kinetic and mechanism modeling. *Journal of Hazardous Materials* 2008; 159:574-579.
- [43] Ackacha MA, drmoon M. Adsorption of Malachite Green Dye onto Novel Adsorbent: TamarixAphylla Leaves. *International Conference on Transport, Environment and Civil Engineering (ICTECE'2012)* August 25-26, 2012:141-145.
- [44] Huang M, Xu C, Wu Z, Huang Y, Lin J, Wu J. Photocatalytic discoloration of methyl orange solution by Pt Modified TiO₂ loaded on natural zeolite, *Journal of Dyes and Pigments* 2008; 77 (2): 327-334.
- [45] Arivoli S, Hema M, Prasath PMD. Adsorption of Malachite Green onto carbon prepared from Borassus Bark. *The Arabian Journal for Science and Engineering* 2009; 34(2):31-42.
- [46] Zhang J, Li Y, Zhang C, Jing Y. Adsorption of malachite green from aqueous solution onto carbon prepared from Arundodonax root. *Journal of Hazardous Materials* 2008; 150: 774-782.
- [47] Santhi T, Manonmani S, Smitha T. Removal of malachite green from aqueous solution by activated carbon prepared from the Annonasquamosa seed by adsorption. *Electronic Journal of Chemistry* 2010; 2(2):101-117.
- [48] Seey TL, Kassim MJNM. Acidic and Basic Dyes Removal by Adsorption on Chemically Treated Mangrove Barks. *International Journal of Applied Science and Technology* 2012; 2(3): 270 – 276.
- [49] Srikhut S, Hirunpraditkun S, Nuithitikul K. Adsorption of Malachite Green Dye onto Activated Carbon Derived from Durian Peel. *Proceedings of the 7th IASME/WSEAS International Conference on Heat Transfer, Thermal Engineering and Environment (HTE '09)*. <http://www.che.kmutnb.ac.th>
- [50] Panda AK, Mishra BG, Mishra DK, Singh RK. Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2010; 363(1-3): 98-104.
- [51] Eze kA, Nwadiogbu JO, Nwankwere ET, et al. Effect of Acid Treatments on the Physicochemical Properties of Kaolin Clay. *Archives of Applied Science Research* 2012; 4 (2):792-794.
- [52] Panda AK, Mishra BG, Mishra DK, Singh RK. Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2010; 363(1-3): 98-104.