

علوم و تکنولوژی محیط زیست، دوره بیست و سوم، شماره یک، فروردین ماه ۱۴۰۰

بررسی کارایی کربن فعال تولیدشده از چوب انگور در حذف رنگ‌های راکتیو بلو ۱۹ و راکتیو

رد ۱۹۸ از محلول آبی-مطالعات تعادلی و سنتیکی

مهران بیجاری^۱

زهره علی محمدی^۱

حبیب اله یونسی^{۲*}

hunesi@modares.ac.ir

نادر بهرامی فر^۳

تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۹/۱۱

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۹/۰۷

چکیده

زمینه و هدف: رنگ‌های راکتیو از جمله پرکاربردترین رنگ‌ها در صنایع نساجی هستند. در فرآیند رنگرزی حدود ۶۰ تا ۷۰٪ از رنگ مصرفی بر روی الیاف تثبیت می‌شود. در آخرین مرحله آب‌شویی الیاف حدود ۱۵-۱۰٪ از رنگ‌های راکتیو مصرفی وارد پساب شده و باعث بروز مشکلات زیست محیطی می‌گردند. لذا هدف از این مطالعه حذف رنگ‌های راکتیو بلو ۱۹ و راکتیو رد ۱۹۸ با استفاده از کربن فعال تهیه‌شده از پسماند حاصل از هرس درختچه انگور در سیستم ناپیوسته است.

روش بررسی: در این مطالعه کربن‌فعال با فعال‌ساز اسیدفسفریک در نسبت اشباع ۱:۲ و در دمای ۴۰۰ C^o سنتز شد. همچنین شرایط بهینه برای حداکثر جذب رنگ‌های راکتیو بلو ۱۹ و رد ۱۹۸ در این مطالعه pH برابر ۲، دوز جاذب ۰/۰۵ g/l، غلظت اولیه رنگ mg/l ۳۰۰، دما ۶۰ C^o، حجم محلول ml ۲۰۰ و زمان تماس ۱۲۰ دقیقه تعیین شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که نمونه کربن‌فعال با سطح ویژه ۱۹۵۰ m²/g و حجم کلی حفرات ۱/۵۸۸ cm³/g و توزیع ۵۱٪ حفرات در محدوده میکروحفره با حداکثر ظرفیت جذب ۱۱۵۴ mg/g برای رنگ بلو ۱۹ و ۴۳۱ mg/g برای رنگ راکتیو ۱۹۸ در شرایط بهینه از پتانسیل بالایی در حذف رنگ برخوردار است. همچنین داده‌های تعادلی رنگ راکتیو بلو ۱۹ تطابق بیشتری با مدل فرندلیخ و داده‌های رنگ راکتیو رد ۱۹۸ تطابق بهتری با مدل لانگمیر داشت. جذب هر دو رنگ نیز از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی نمود.

نتیجه‌گیری: این مطالعه نشان داد کربن‌فعال تهیه‌شده از چوب انگور از پتانسیل بالایی در تصفیه پساب صنایع نساجی برخوردار است.

واژه‌های کلیدی: رنگ راکتیو بلو ۱۹، راکتیو رد ۱۹۸، کربن‌فعال، چوب انگور، سیستم ناپیوسته

-
- ۱- کارشناسی‌ارشد آلودگی محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران
 - ۲- استاد گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران* (نویسنده مسول)
 - ۳- دانشیار گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

Investigation on the Efficiency of Activated Carbon Produced from Grapes Wood for the Removal of Reactive Blue 19 and Reactive Red 198 dyes from Aqueous Solution- Equilibrium and Kinetic Studies

Mehran Bijari¹

Zohreh Alimohammadi¹

Habibollah Younesi^{*2}

[*hunesi@modares.ac.ir*](mailto:hunesi@modares.ac.ir)

Nader Bahramifar³

Accepted: 2018.12.02

Received: 2016.12.15

Abstract

Background and Purpose: Reactive dyes are the most commonly used dyes in textile industry. During the dyeing process about 60 to 70 percent of consumer dye is fixed on the fibers. So about 10-15 % of consumed reactive dyes enters into the wastewater and causes environmental problems. The aim of this study was to remove Reactive Blue 19 and Reactive Red 198 dyes using activated carbon made from waste of tree pruning grapes in a batch system.

Materials and Methods: In this study, activated carbon were synthesized with phosphoric acid in a ratio of 1: 2 at 400 C °. Also the optimum conditions for maximum adsorption of reactive Blue 19 and Red 198 dyes was determined (pH=2, adsorption dose= 0.05 g/l, dye concentration = 300 mg/l, temperature = 60°C, solution volume = 200 mL and contact time= 120 min).

Finding: Batch adsorption results showed that activated carbon sample with a surface area 1950 m²/g and total pore volume 1.588 cm³/g and 51 percent pore size distribution in the range of micro-hole with the maximum adsorption capacity 1154 mg/g for Reactive Blue19 and 431 mg/g for Reactive Red 198 (In optimum condition) has great potential for the removal of dyes. Experimental data for Reactive Blue 19 are more compliance with Freundlich model and experimental data for Reactive Red 198 are more compliance with Langmuir model. Adsorption of dyes also be followed pseudo-second-order kinetic model.

Discussion and Conclusion: The study showed activated carbon produced from annual pruning vineyards waste has high potential in the treatment of textile wastewater

Keywords: Reactive Blue 19 dye, Reactive Red 198 dye, Activated Carbon, Grape Wood, Batch Syste

1-M.Sc., Environmental Pollution, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

2-Professor, Environmental Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran, *(Corresponding Author)

3- Associate Prof., Environmental Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

مقدمه

به لحاظ رشد فزاینده جمعیت و به دنبال آن گسترش صنعت، تولید فاضلاب‌های صنعتی افزایش یافته است و باعث آلودگی آب‌ها و ایجاد مشکلات زیست محیطی شده است. از جمله این صنایع، صنعت نساجی است. فاضلاب این صنعت حاوی مقادیر زیادی از رنگ‌های آلی مورد استفاده در رنگرزی است [۱]. سالانه بیش از ۷۰۰۰۰۰ تن رنگ‌های مختلف تجاری در سراسر جهان تولید می‌شود و تخمین زده شده است که ۱۰-۱۵٪ از این رنگ‌ها در پساب طی فرآیند رنگرزی از دست می‌رود [۲]. بنابراین فاضلاب رنگ‌های نساجی و دیگر مواد رنگی از منابع مهم آلاینده‌های محیط زیست هستند که افزایش خطرات زیست محیطی را به دنبال دارند [۳]. رنگ‌ها حتی به میزان اندک نیز زندگی و تغذیه آبزیان را تحت تاثیر قرار می‌دهند. رنگ‌ها انتقال نور خورشید به عمق‌های مختلف آب را کاهش می‌دهند و حیات گیاهان آبی را به خطر می‌اندازند [۱]. از آنجایی که مولکول‌های رنگ در برابر هضم هوازی مقاوم هستند و نسبت به عوامل اکسیدکننده پایدار هستند لذا نیازمند به حذف این ترکیبات از پساب با استفاده از روش‌های موثر و قابل قبول و همچنین کم هزینه هستیم [۴]. از جمله روش‌های حذف رنگ‌ها از محیط‌های آبی استفاده از منعقدکننده‌ها، عوامل اکسیدکننده، فیلتراسیون غشایی، فرایندهای الکتروشیمیایی، فرایندهای فوتوکاتالیستی، روش‌های بیولوژیکی و تکنیک‌های جذب سطحی می‌باشند [۵]. در این بین روش جذب سطحی به دلیل هزینه کم، سهولت طراحی و بهره‌برداری و همچنین عدم حساسیت به ترکیبات سمی به عنوان مناسب‌ترین تکنیک در حذف آلاینده‌های رنگی است. کربن فعال به عنوان یک ماده متخلخل، یکی از مهم‌ترین جذب‌کننده‌های سطحی است و به دلیل خواص منحصر به فرد آن مانند سطح جذب بالا و اندازه مطلوب منافذ یک جاذب شناخته شده است [۶]. با توجه به هزینه‌بر بودن کربن فعال تجاری به منظور کاهش هزینه آماده‌سازی، استفاده از مواد ارزان قیمت مانند پسماند محصولات کشاورزی جهت تولید کربن فعال گزینه مناسبی است. انگور یکی

از محصولات باغی مهم در ایران و دنیا به‌شمار می‌آید. در میان کشورهای دنیا، ایران با تولید ۲۵۰۰۰۰۰ تن در مرتبه هفتم جهان جای دارد. هر ساله پسماند حاصل از هرس باغات انگور سوزانده می‌شوند، بنابراین استفاده از این پسماند به‌عنوان ماده اولیه برای تولید کربن فعال توجیه اقتصادی مناسبی دارد. هدف از مطالعه حاضر، جذب سطحی رنگ‌های راکتیو بلو ۱۹ و راکتیو رد ۱۹۸ از محلول‌های آبی توسط کربن فعال تهیه‌شده از سرشاخه‌های هرس شده درختچه مو است. در این راستا تاثیر پارامترهایی از قبیل pH محلول، دوز جاذب، غلظت رنگ، دما و زمان تماس مورد مطالعه قرار گرفت. علاوه بر این مطالعات تعادلی و سینتیکی نیز برای تفسیر داده‌های حاصل مورد استفاده قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها

الف) آماده‌سازی پیش ماده

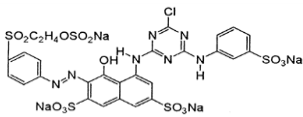
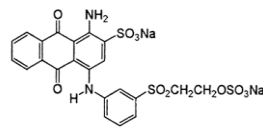
سرشاخه‌های حاصل از هرس سالیانه درختچه مو جمع‌آوری شده از باغات استان کرمانشاه، پس از شستشو با آب دیونیزه به‌منظور خشک شدن به آون تحت دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت منتقل گشت. مواد حاصله در آسیاب دورانی خرد شد تا اندازه آن‌ها تا حد امکان کاهش یابد، سپس ذرات با اندازه ۲۵۰ میکرومتر توسط الک با مش ۶۰ جداسازی و برای فعال‌سازی و تولید کربن فعال آماده شدند.

ب) مواد شیمیایی

رنگ‌های راکتیو بلو ۱۹ با وزن مولکولی ۶۲۵ (mg/mol) و راکتیو رد ۱۹۸ با وزن مولکولی ۹۶۷/۵ (mg/mol) از واحد رنگرزی کارخانه نساجی آمل تهیه شد. شکل و ساختار شیمیایی هر دو رنگ در جدول (۱) نشان داده شده است. فسفریک‌اسید (H_3PO_4)، سدیم‌هیدروکسید (NaOH)، نیتریک‌اسید (HNO_3)، از شرکت مرک (Merck Germany) خریداری گردیدند.

جدول ۱- ساختار شیمیایی رنگ‌ها

Table 1- The specifications of dyes

راکتیو رد ۱۹۸	کتیو بلو ۱۹
$C_{27}H_{18}ClN_7Na_4O_{16}S_5$ 	$C_{22}H_{16}N_2Na_2O_{11}S_3$ 

با غلظتی مشخص را در ارلن مایر ۲۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد. سپس متغیرهای ذکر شده تنظیم گردید و بعد از اضافه کردن جاذب به این محلول، در فواصل زمانی مشخص با استفاده از فیلتر سرنگی پروپیلنی ۰/۴۵ میکرومتر نمونه‌گیری صورت گرفت به منظور اختلاط جاذب و محلول رنگ از مگنت و هم زن مغناطیسی استفاده شد. نهایتاً برای تعیین میزان رنگ از دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج ۵۹۱ nm برای رنگ بلو ۱۹ و در طول موج ۵۲۰ nm برای رنگ راکتیو رد ۱۹۸ استفاده گردید. در این طول موج‌ها، رنگ‌های بلو ۱۹ و رد ۱۹۸ بیشترین مقدار جذب رنگ (λ_{max}) را نشان می‌دهند. در آنالیزهای جذب ناپیوسته ظرفیت جذب و درصد حذف از متغیرهای مهمی است که کارایی جاذب را در جذب نشان می‌دهد.

در هر آزمایش درصد حذف رنگ راکتیو بلو ۱۹ و راکتیو رد ۱۹۸ با استفاده از رابطه (۱) به‌دست آمد:

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

که R درصد حذف رنگ، C_0 (mg/l) غلظت اولیه و C_t (mg/l) غلظت محلول تعادلی در زمان t (min) است. ظرفیت جذب جاذب مطابق با فرمول (۲) محاسبه می‌گردد:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{w}$$

که q_e ظرفیت جذب جاذب (mg/g)، C_0 غلظت اولیه (mg/l)

ج) سنتز جاذب

ماده خام آماده‌سازی شده با نسبت‌های حجمی ۱:۲ با اسید فسفریک به مدت ۱ ساعت با همزن ترکیب می‌شود. سپس این ترکیب در دمای $110^\circ C$ به مدت ۲۴ ساعت در آون خشک می‌گردد. سپس ترکیب خشک‌شده در کوره سرامیکی با راکتور لوله ای استیل تحت جریان نیتروژن با خلوص ۹۹/۹ درصد و با نرخ $8^\circ C/min$ حرارت داده می‌شود تا به دمای $400^\circ C$ برسد و یک ساعت در آن دما نگه داشته می‌شود. پس از تمام شدن فرایند پیرولیز و خنک سازی، کربن فعال حاصله برای حذف مواد فعال ساز به‌طور متوالی با آب داغ شسته و سپس با آب مقطر شستشو می‌گردد تا pH آن در محدوده خنثی (۷-۸) قرار بگیرد [۷]. سپس نمونه شسته‌شده در دمای $110^\circ C$ به مدت ۲۴ ساعت در آون قرار داده می‌شود تا خشک شود. در این مرحله با استفاده از میکروسکوپ الکترونی رویشی (SEM) مورفولوژی و ساختار منافذ کربن فعال (۱) سنتز شده تعیین شد. همچنین برای تعیین سطح و حجم کربن فعال از آنالیز BET استفاده می‌شود. برای شناسایی مواد اولیه و گروه‌های عاملی سطح کربن‌فعال از طیف سنج مادون قرمز (FTIR) استفاده می‌شود.

د) روش آزمایش

در این مرحله اگر متغیرهای pH محلول، دوز جاذب، غلظت رنگ و زمان تماس با تغییر دادن یکی از متغیرها و ثابت نگه داشتن سایر آن‌ها بررسی شد. بدین منظور ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول رنگ

بر اساس طبقه‌بندی IUPAC^۱، ایزوترم کربن فعال تولیدشده از نوع چهار و توزیع اندازه حفره در محدوده میکروحفره است. همچنین حلقه هیستریس موجود در آن‌ها شباهت بیشتری به نوع H4 دارد. بر اساس طبقه بندی IUPAC حلقه هیستریس H4 در نمونه‌هایی ایجاد می‌شود که دارای هر دو حفره مزو و میکرو هستند با این فرض که حفرات میکرو حفره‌های مزو را محصور کرده‌اند [۹]. افزایش در حجم میکروحفرات در کربن فعال می‌تواند به اجزا پلیمری به عبارت دیگر طول اسید آب زدایی شده و پلی فسفریک اسید که در مرحله‌ی فعال‌سازی وارد می‌شود مرتبط باشد. برای حفره‌های باریک طول اجزا پلیمری باید کوتاه باشد که در نسبت‌های پایین اشباع‌سازی، کوتاه بودن طول بیشتر امکان‌پذیر است در حالی که این طول در نسبت‌های بالای اشباع‌سازی افزایش می‌یابد و بنابراین تشکیل حفره‌های عریض را افزایش می‌دهد [۷]. سطح ویژه (S_{BET})، حجم میکروحفره (V_{mic})، حجم مزو حفره (V_{mes})، حجم کلی (V_{total})، متوسط قطر حفره (R_p) و درصد میکروحفره در جدول (۲) نشان داده شده است. قطر متوسط منافذ کربن فعال اشباع‌سازی شده با نسبت ۱:۲ اسید فسفریک، کمتر از ۲ nm است که نشان دهنده‌ی ویژگی میکروحفره بودن جاذب است.

و C_e غلظت در شرایط موازنه (mg/l)، V حجم محلول اولیه (L) و W وزن جاذب (g) است [۸]. مقادیر R و q_e با استفاده از نرم‌افزار اکسل محاسبه گردید. همچنین برای رسم نمودارها و تعیین درجه تطابق داده‌های تجربی با معادلات هم‌دمای جذب و معادلات سینتیکی از نرم‌افزار 12 Sigmasplot استفاده شد.

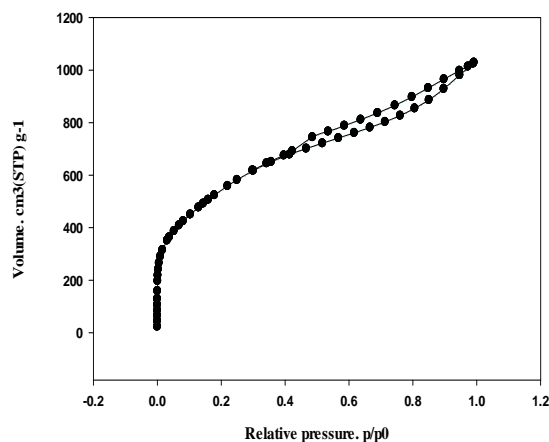
یافته‌ها

آنالیز BET

مساحت سطح کربن فعال و اندازه و حجم حفره‌ها از هم‌دمای جذب - واجذب نیتروژن جاذب به دست می‌آید. شکل (۱) ایزوترم‌های جذب و واجذب کربن فعال تهیه‌شده از فعال‌ساز اسید فسفریک را نشان می‌دهد.

شکل ۱- ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن کربن فعال

Fig1- Diagram of nitrogen adsorption isotherm and desorption for active carbon produced



جدول ۲- پارامترهای مربوط حجم، قطر و سطح ویژه حفرات کربن فعال سنتز شده

Table 2- Structural properties of the synthesized activated carbon

فعال ساز	نرخ اشباع	S_{BET} m^2/g	V_{mic} cm^3/g	V_{mes} cm^3/g	V_{total} cm^3/g	R_p nm	V_{mic} %
H_3PO_4	۲	۱۹۵۰	۰/۸۱۵	۰/۷۷۵	۱/۵۸۸	۳/۲۷	۵۱/۲

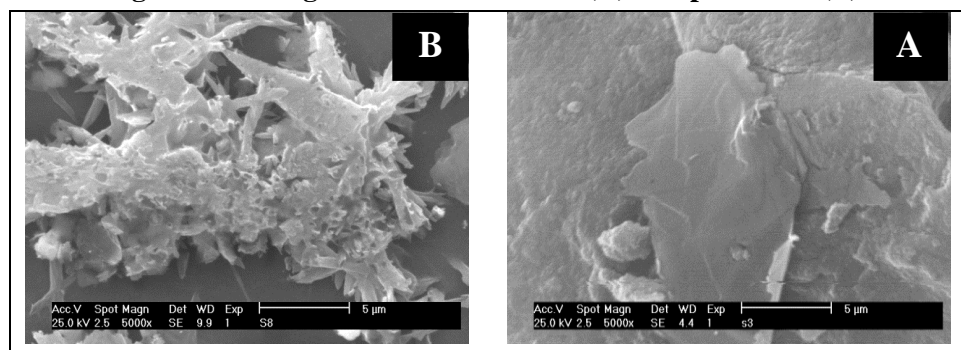
میکروسکوپ الکترونی پویشی

تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی از نمونه کربن فعال تولید شده و همچنین پیش ماده بدون حضور فعال ساز در شکل (۲) نشان داده شده است. در شکل ۲ (الف) ساختار سلولی پیش ماده دیده می شود. در شکل ۲ تصویر (ب) کربن فعال اشباع شده با نسبت ۲ اسید فسفریک نسبت به پیش ماده تغییر شکل

محسوسی در ساختار ماده اولیه مشاهده می شود. همان گونه که در شکل مشخص است ساختار پیش ماده تخریب شده و تخلخل زیادی ایجاد شده است. منافذ ایجاد شده بر روی سطح کربن نشان دهنده ی تاثیر اسید فسفریک بر پیش ماده است و منافذ کربن فعال، حاصل از تبخیر عامل فعال ساز در طول فرایند کربنی شدن است.

شکل ۲- تصاویر SEM پیش ماده (A) و کربن فعال سنتز شده با فعال ساز H_3P_4 (B)

Fig 2- SEM image of activated carbon (A) and precursor (B)



آنالیز FT-IR

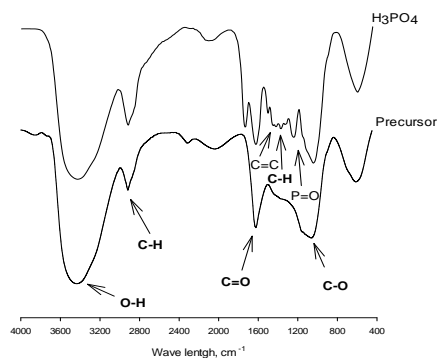
شکل (۳) طیف FT-IR جاذب کربن فعال فعال سازی شده با اسید فسفریک و پیش ماده را نشان می دهد. پیک پهن در عدد موجی ۳۴۰۵ بر سانتی متر مربوط به گروه های هیدروکسیل است. باندهای در محدوده ی ۲۹۲۶ و ۲۸۵۶ بر سانتی متر به $C-H$ کششی گروه های متیل و متیلن اختصاص دارد که در کربن فعال در مقایسه با پیش ماده پیش از پیرولیز ضعیف تر است. پیک پهن در عدد موجی ۳۴۰۵ بر سانتی متر مربوط به گروه های هیدروکسیل است. پیک های ظاهر شده در عدد موجی ۱۷۴۴ بر

سانتی متر مربوط به ارتعاشات کششی $C=O$ در گروه های کربونیل (استر، کتون یا اسیدهای الیفاتیکی) است. اسید فسفریک ترکیبات زیادی در گونه های آلیفاتیک و آروماتیک موجود در ماده خام را می شکند که منجر به آزاد سازی و حذف بسیاری از لایه های سبک و فرار می گردد [۱۰]. بنابراین پیک $C=O$ در نمونه های فعال سازی شده با اسید فسفریک ضعیف است. پیک ۱۶۲۴ بر سانتی متر $C=C$ کششی است همچنین پیک های ۱۵۱۳ و ۱۴۲۸ بر سانتی متر ارتعاشات $C=C$ در حلقه های آروماتیکی را نشان می دهد. ظهور پیک در ۱۳۲۲ بر سانتی متر

و ۵ نشان داده شده است. نتایج نشان داد بیشترین درصد حذف برای رنگ راکتیو رد ۱۹۸ در محدوده pH اسیدی (pH=۲) است. این افزایش درصد حذف رنگ در pH پایین می‌تواند بدلیل حضور بار مثبت در سطح کربن باشد [۱۳]. گروه‌های پروتونه (بار مثبت) کربن فعال عمدتاً گروه کربوکسیلیک، فنلیک و کرومیک هستند که گروه‌های عاملی با بار منفی در رنگ‌های راکتیو را جذب می‌کند بدین ترتیب میزان حذف رنگ افزایش می‌یابد. به لحاظ تئوری در رنگ‌های راکتیو با افزایش pH جذب رنگ کاهش می‌یابد با این حال تفاوت‌هایی نیز در نتایج جذب رنگ‌های راکتیو وجود دارد. این تفاوت‌ها می‌تواند ناشی از تفاوت در نوع جاذب، نوع رنگ و شرایط محیطی متفاوت باشد. برای رنگ راکتیو بلو ۱۹ اگرچه در محدوده pH اسیدی درصد بالایی از حذف رنگ دیده می‌شود با این حال بیشترین درصد حذف رنگ در pH برابر ۱۲ است. دلیل افزایش درصد حذف رنگ راکتیو بلو در pH قلیایی را این‌گونه می‌توان بیان نمود که در ساختار رنگ گروه‌های سولفونات وینیل سولفون وجود دارند این گروه‌ها به شرایط قلیایی بسیار حساس‌اند و در pH بالا به گروه‌های سولفون وینیل فعال تبدیل می‌گردند. این گروه‌ها با گروه‌های هیدروکسیل (OH^-) سطح کربن فعال پیوند برقرار کرده و بنابراین درصد حذف رنگ در pH بالا افزایش می‌یابد. در مطالعات متعددی، تاثیر pH بر حذف رنگ با استفاده از کربن فعال مورد بررسی قرار داده شده است که در آن‌ها ماکزیمم جذب در محدوده pH اسیدی به دست آمد. به طور مثال Santhy و همکاران بر روی حذف رنگ راکتیو قرمز، نارنجی و آبی توسط کربن فعال مطالعه نمودند و نتایج بیانگر این مطلب بود که بیشترین درصد حذف رنگ در pH برابر ۳ است [۱۴]. Al-Degs و همکاران نیز نتایج مشابهی نیز از بیشترین جذب رنگ در محدوده قلیایی دیده به دست آوردند [۱۵]. همچنین Ma و Wang مطالعه‌ای بر روی حذف رنگ بلو ۲۱ با استفاده از الیاف سلولزی انجام دادند که نتایج نشان داد بیشترین جذب در pH برابر ۲ و ۱۱ بوده است [۱۶].

می‌تواند ارتعاشات کششی در گروه‌های کربوکسیل را توصیف کند. پیک در ۱۲۴۸ سانتی‌متر و پیک‌های شدید در محدوده ۱۰۵۲ بر سانتی‌متر می‌تواند به ارتعاشات کششی C-O در کربوکسیلیک اسید، الکل، فنول یا گروه‌های استری دیگر اختصاص داده شود. پیک‌های ۱۰۰۰-۱۲۲۰ در نمونه‌های فعال‌سازی شده با اسید فسفریک ممکن است به ارتعاشات کششی O-C P=O مرتبط با P=OOH و P-O-C اختصاص داشته باشد [۱۱].

شکل ۳- طیف FT-IR کربن فعال سنتز شده و پیش‌ماده
Fig 3- FTIR spectra of the precursors and activated carbon



تأثیر پارامترهای مختلف بر جذب رنگ بلو ۱۹ و رد ۱۹۸ اثر پارامترهای مختلف شامل pH، دوز جاذب، غلظت اولیه رنگ، دما و زمان تماس در فرایند جذب رنگ مورد بررسی قرار گرفت.

تأثیر pH

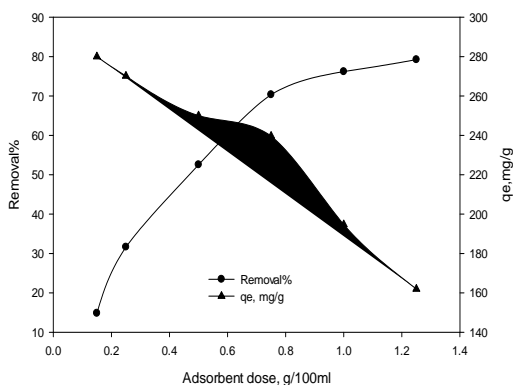
با توجه به تاثیر pH بر بار سطحی جاذب، درجه‌ی یونیزاسیون آلاینده‌های مختلف، تفکیک گروه‌های عاملی بر روی سایت‌های فعال جاذب و همچنین ساختار مولکول رنگ لذا pH محلول، یک پارامتر مهم در طی روند جذب رنگ است [۱۲]. ظرفیت جذب و درصد حذف رنگ راکتیو بلو ۱۹ و راکتیو رد ۱۹۸ در محدوده pH برابر ۱۲-۲ در غلظت اولیه رنگ ۲۵۰ mg/l و میزان جاذب ۰/۰۲۵ g/l مورد بررسی قرار گرفت که به ترتیب در شکل‌های ۴

سایت‌های جذب بیشتر باشد [۱۷]. در واقع یک جرم ثابتی از جاذب می‌تواند مقدار مشخصی از رنگ را جذب کند بنابراین با افزایش میزان جاذب درصد حذف رنگ افزایش می‌یابد. همچنین نتایج نشان دهنده کاهش ظرفیت جذب رنگ راکتیو بلو ۱۹ از ۷۱۷/۵ به ۴۸۳ mg/g و رنگ راکتیو رد ۱۹۸ از ۲۵۲/۵ به ۱۶۲ mg/g با افزایش جرم جاذب است. این امر به دلیل شکاف در جریان بین غلظت رنگ در محلول و غلظت رنگ در سطح جاذب می‌باشد. بنابراین با افزایش جرم جاذب، میزان رنگ جذب شده بر روی واحد وزن جاذب کم شده و سبب کاهش ظرفیت جذب می‌گردد [۱۸]. در مطالعه‌ای که توسط Senthilkumaar و همکاران، بر روی جذب رنگ راکتیو قرمز ۱۲۰ توسط دو کربن فعال متفاوت انجام شد نیز نتایج مشابهی گزارش شده است. به صورتی که با افزایش میزان کربن درصد حذف رنگ افزایش و ظرفیت جذب کاهش یافته است [۱۳]. همان گونه که در شکل دیده می‌شود بیشترین میزان حذف در مقدار ۰/۱۲۵ g/l جاذب است، با این وجود به دلیل ملاحظات اقتصادی مقدار ۰/۰۵ g/l به عنوان مقدار بهینه جاذب در نظر گرفته شد و ادامه مراحل آزمایش با این مقدار جاذب انجام گردید.

شکل ۶- اثر دوز جاذب بر میزان جذب و ظرفیت جذب رنگ

راکتیو بلو ۱۹

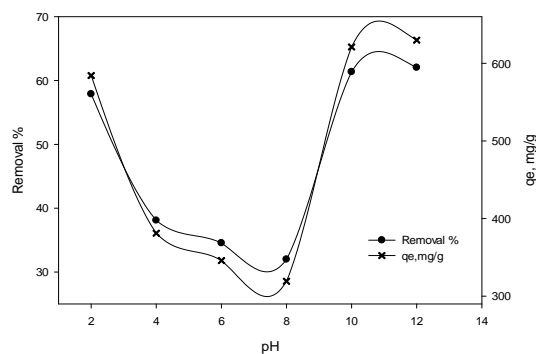
Fig 6- The effect of Adsorbent dose on the uptake and absorption capacity of Reactive Blue 19



شکل ۴- اثر pH بر میزان جذب و ظرفیت جذب رنگ راکتیو

بلو ۱۹

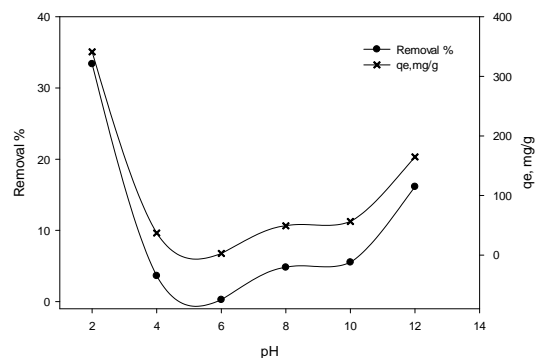
Fig 4- The effect of PH on the uptake and absorption capacity of Reactive Blue 19



شکل ۵- اثر pH بر میزان جذب و ظرفیت جذب رنگ راکتیو رد

۱۹۸

Fig 5- The effect of PH on the uptake and absorption capacity of Reactive Red 198

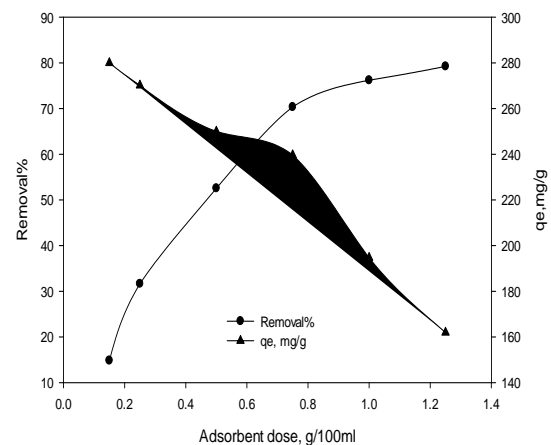


اثر میزان جاذب

ظرفیت جذب و درصد حذف رنگ راکتیو بلو ۱۹ و راکتیو رد ۱۹۸ در دوزهای مختلف جاذب به ترتیب در شکل های ۶ و ۷ نشان داده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده با افزایش جرم جاذب از ۰/۰۱۵ g/l به ۰/۱۲۵ g/l درصد حذف رنگ راکتیو بلو ۱۹ از ۴۲/۸۲ به ۹۹/۹۷ و درصد حذف رنگ راکتیو رد ۱۹۸ از ۱۴/۸۲ به ۷۹/۲۴ افزایش یافته است. افزایش درصد حذف رنگ می‌تواند به دلیل افزایش سطح جذب در دسترس و دسترسی به

شکل ۷- اثر دوز جاذب بر میزان جذب و ظرفیت جذب رنگ
راکتیو رد ۱۹۸

Fig 7- The effect of Adsorbent dose on the uptake and absorption capacity of Reactive Red 198

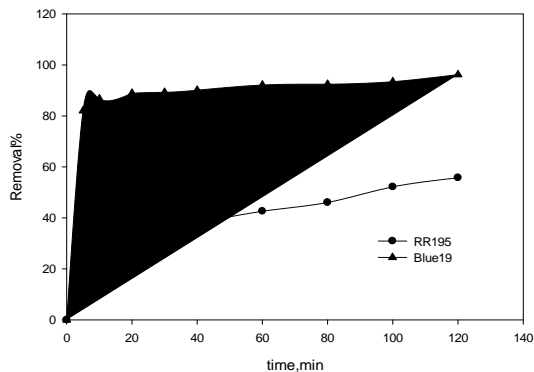


اثر زمان تماس

زمان تماس یکی از پارامترهای تاثیرگذار برای کاربردهای عملی در فرایند جذب است. میزان حذف با زمان تماس رابطه مستقیم دارد. تاثیر زمان تماس بر میزان حذف رنگ در شکل (۸) نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد با افزایش زمان تماس درصد حذف هر دو رنگ افزایش می یابد و بیشترین درصد حذف در لحظات اولیه رخ می دهد. درصد حذف رنگ در ابتدا به دلیل مساحت سطح در دسترس بالای جاذب با سرعت افزایش پیدا کرده ولی به تدریج با گذشت زمان تا رسیدن به تعادل کاهش یافته است. در آغاز جذب، مولکول های رنگ توسط سطح خارجی کربن فعال جذب می شوند و پس از گذشت زمان مولکول های رنگ از قسمت بیرونی به سایت های درونی ذرات جاذب منتقل می شوند [۱۹].

شکل ۸- اثر زمان تماس بر میزان جذب رنگ های راکتیو بلو ۱۹ و راکتیو رد ۱۹۸

Fig 8- The effect of Time on the uptake and absorption capacity of Reactive Blue 19 and Reactive Red 198



تاثیر غلظت اولیه رنگ

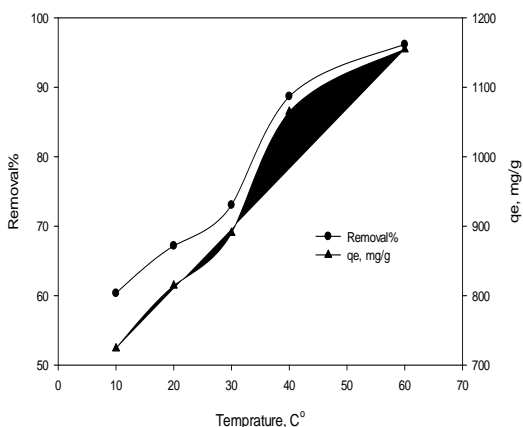
نتایج حاصل از تاثیر غلظت اولیه رنگ با غلظت های ۱۰۰ تا ۳۰۰ mg/l در pH برابر ۲ در شکل ۹ و ۱۰ نشان داده شده است. همانطور که در شکل مشخص است با افزایش غلظت رنگ اولیه درصد حذف رنگ راکتیو بلو ۱۹ و راکتیو رد ۱۹۸ به ترتیب از ۹۷ به ۶۷/۱۸ درصد و از ۵۵/۸ به ۲۸/۸ درصد کاهش می یابد. با توجه به اینکه برای غلظت بالای اولیه رنگ سایت های فعال مورد نیاز کاهش می یابند، جذب مواد حل شده نیز کم می شود [۲۰]. همچنین نتایج نشان می دهد با افزایش غلظت رنگ اولیه ظرفیت جذب افزایش یافته است به طوری که بیشترین ظرفیت جذب رنگ راکتیو بلو ۱۹ و راکتیو رد ۱۹۸ در غلظت ۳۰۰ mg/l به ترتیب برابر ۸۱۴/۴ و ۳۴۶/۱۶ mg/g و کمترین ظرفیت جذب در غلظت ۱۰۰ mg/l به ترتیب برابر ۳۸۶ و ۲۲۵ mg/g است. که این امر می تواند به دلیل افزایش برهم کنش مولکول های رنگ با مکان های جذب فعال بر روی سطح جاذب باشد. این نتایج با یافته های بدست آمده از مطالعات Hameed و همکاران، بر روی جذب رنگ متیلن بلو همخوانی دارد چنان که با افزایش غلظت اولیه رنگ از ۲۵ mg/l تا ۲۰۰ mg/l ظرفیت جذب نیز از ۷/۹۷ به ۵۷/۹۱ mg/g افزایش یافت [۲۱].

نماید در pH برابر ۲ با میزان جاذب 0.5 g/l را نشان می‌دهد. با توجه به شکل با افزایش دما درصد حذف هر دو رنگ و ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. این فرآیند را می‌توان به افزایش تحرک و انتشار مولکول‌های رنگ در لایه مرزی بدلیل کم شدن ویسکوزیته محلول مرتبط دانست. همچنین مطالعات ترمودینامیک نشان داد که مقادیر ΔH° برای هر دو رنگ در محدوده مثبت قرار دارد. مقادیر مثبت ΔH° نشان‌دهنده گرماگیر بودن فرایند جذب است. این امر افزایش جذب رنگ را در نتیجه افزایش دمای محلول رنگ توجیح می‌کند. علاوه بر این با افزایش دما حرکت مولکول‌های رنگ در درون خلل و فرج داخلی جاذب افزایش می‌یابد که در نهایت باعث افزایش میزان حذف رنگ می‌گردد. این نتایج با یافته‌های Alimohamadi و همکاران، از جذب سطحی رنگ راکتیو رد ۱۹۸ با استفاده از کربن فعال ساخته شده از پوسته گردو همخوانی دارد. در این مطالعه با افزایش دما از ۱۵ تا ۴۵ درجه سانتی‌گراد ظرفیت جذب و درصد حذف افزایش یافته است [۲۲].

شکل ۱۱- اثر دما بر میزان حذف و ظرفیت جذب رنگ راکتیو بلو

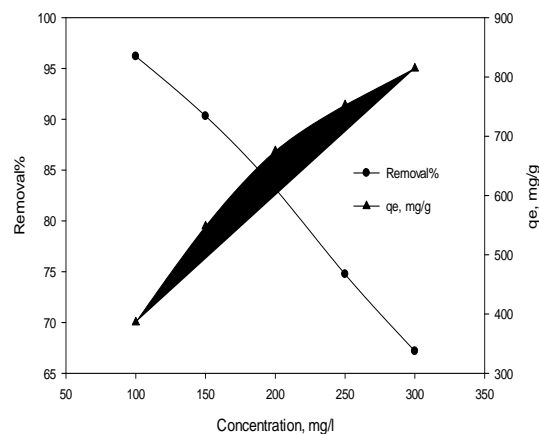
۱۹

Fig 11- The effect of Temperature on the uptake and absorption capacity of Reactive Blue 19



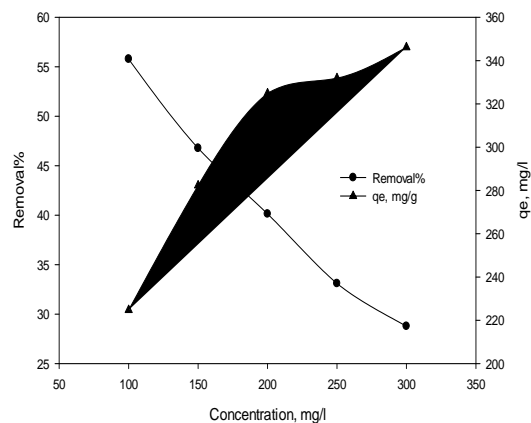
شکل ۹- اثر غلظت اولیه بر میزان حذف و ظرفیت جذب رنگ راکتیو بلو ۱۹

Fig 9- The effect of Initial concentration dose on the uptake and absorption capacity of Reactive Blue 19



شکل ۱۰- اثر غلظت اولیه بر میزان حذف و ظرفیت جذب رنگ راکتیو رد ۱۹۸

Fig 10- The effect of Initial concentration dose on the uptake and absorption capacity of Reactive Red 198



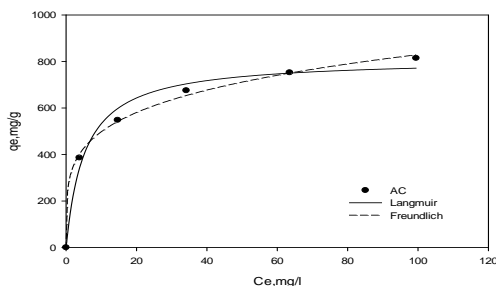
تأثیر دما

شکل ۱۱ و ۱۲ نتایج تجربی به دست آمده از جذب رنگ ها، زمانی که دما در محدوده ۱۰ تا ۵۰ درجه سانتی‌گراد تغییر می

جاذب کارآمد است. میزان $1/n$ برای کربن فعال تولید شده در مطالعه حاضر برای رنگ راکتیو بلو ۱۹، ۰/۲۲۲ می باشد که نشان دهنده مطلوب بودن فرآیند جذب و پیوند تقریباً قوی می باشد. در حالی که برای رنگ راکتیو رد ۱۹۸ برخلاف رنگ راکتیو بلو ۱۹ ضریب همبستگی مدل همدمای لانگمیر (۰/۹۹۹) بیشتر از فرندلیخ (۰/۹۷۷) بوده است. بنابراین جذب رنگ بر روی سطح جاذب به صورت تک لایه بوده است. Santhy و همکاران به نتایج مشابهی در جذب سه رنگ راکتیو نارنجی، قرمز ۲ و آبی بر روی کربن فعال تهیه شده از الیاف پوسته میوه نارگیل دست یافتند. در این مطالعه مدل فرندلیخ رفتار جذبی رنگ روی کربن فعال را بهتر توصیف کرده و میزان $1/n$ برای هر سه رنگ بیشتر از ۰/۲ گزارش شده است [۱۴].

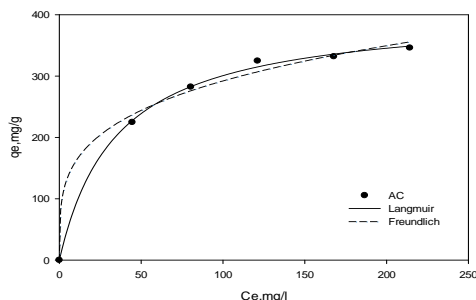
شکل ۱۳- مدل های همدمای لانگمیر و فرندلیخ در غلظت های مختلف رنگ راکتیو بلو ۱۹

Fig 13- Diagram isotherm models of Langmuir, Freundlich for Reactive Blue 19



شکل ۱۴- مدل های همدمای لانگمیر و فرندلیخ در غلظت های مختلف رنگ راکتیو رد ۱۹۸

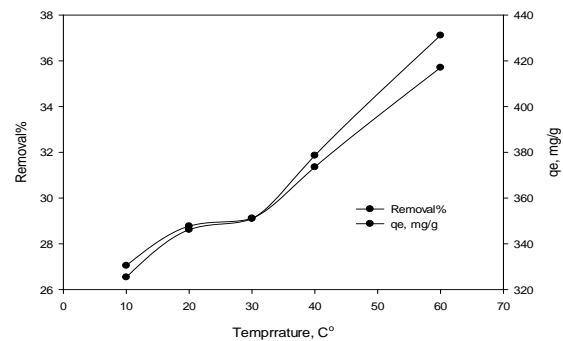
Fig 14- Diagram isotherm models of Langmuir, Freundlich for Reactive Red 198



شکل ۱۲- اثر دما بر میزان حذف و ظرفیت جذب رنگ راکتیو رد

۱۹۸

Fig 12- The effect of Temperature on the uptake and absorption capacity of Reactive Red 198



مطالعات تعادلی جذب

ایزوترم جذب چگونگی توزیع مولکول های جذب شده بین فاز مایع و جامد، زمانی که فرایند جذب به حالت تعادل می رسد را نشان می دهد [۳]. در این مطالعه با استفاده از غلظت های مختلف رنگ راکتیو بلو ۱۹ و راکتیو رد ۱۹۸ مدل های همدمایی لانگمیر و فرندلیخ برای کربن فعال تولید شده بررسی شده اند که نمودارهای آن در شکل (۱۳) و (۱۴) نشان داده شده است. همدمای لانگمیر اغلب برای یک سطح جذب همگن می باشد. پارامتر q_m در این مدل بیشترین میزان رنگ جذب شده با اشباع کامل جاذب را نشان می دهد. همدمای فرندلیخ یک رابطه ی تجربی برای جذب در سطوح ناهمگن است [۱۲]. در این مدل پارامتر k ظرفیت جذب در زمان غلظت تعادلی رنگ و n ثابت فرندلیخ است که تمایل جذب سطحی را نشان می دهد. پارامترها و ضرایب همبستگی این دو مدل در جدول (۳) نشان داده شده است. با مقایسه ی ضرایب همبستگی این دو مدل، مشخص شد که برای رنگ راکتیو بلو ۱۹ ضریب همبستگی مدل همدمای فرندلیخ (۰/۹۹۹) بیشتر از لانگمیر (۰/۹۹۱) به عبارتی نشان دهنده ناهمگن بودن سطح جاذب می باشد. میزان $1/n$ در محدوده ی صفر و یک میزان شدت جذب و یا ناهمگنی سطح را اندازه گیری می کند [۲۳]. در صورتی که $0/8 < 1/n < 0/2$ جذب قابل قبول و

جدول ۳- پارامترهای همدمای لانگمویر و فرندلیچ برای رنگ های راکتیو بلو ۱۹ و راکتیو رد ۱۹۸

Table 3- Isotherm parameters of Langmuir, Freundlich for Reactive Blue 19 and Reactive Red 198

فرندلیخ		لانگمویر		ایزوترم ها
۰/۹۹۹	R ²	۰/۹۹۱	R ²	راکتیو بلو ۱۹
۲۹۸/۲۳	K _f	۸۱۱/۵۹	q _m (mg/g)	
۰/۲۲۲	1/n	۰/۱۹	b (mg/l)	
۰/۹۷۷	R ²	۰/۹۹۹	R ²	راکتیو رد ۱۹۸
۵۸/۹۶	K _f	۴۰۵/۷۳	q _m (mg/g)	
۰/۳۴۳	1/n	۰/۲۹	b (mg/l)	

مطالعات سینتیک جذب

۰/۹۸۲ و ۰/۹۹۳-۰/۹۵۹ بهتر از شبه مرتبه اول با داده های تجربی برازش یافته است. همچنین ظرفیت جذب تعادلی پیش بینی شده به وسیله مدل سینتیک شبه مرتبه دوم نسبت به مدل سینتیک شبه مرتبه اول، با مقدار تجربی ظرفیت جذب تعادلی، اختلاف کمتری دارد. همانطور که در جدول مشخص است ثابت سرعت معادله ی شبه مرتبه ی دوم (k₂) با افزایش در غلظت رنگ، کاهش یافته است. این تمایل به کاهش سرعت در ابتدا به دلیل وجود جایگاه های کافی در میزان ثابتی از جاذب برای جذب غلظت های پایین تر رنگ، سرعت جذب بالاتر بوده ولی به تدریج با توجه به کاهش سایت های فعال مورد نیاز برای غلظت های بالای رنگ، سرعت جذب مواد حل شده نیز کاهش یافته است.

مطالعات سینتیک سرعت جذب ماده جذب شونده در سطح جاذب و مدت اقامت لازم برای تکمیل واکنش جذب را تعیین می کند. مدل شبه مرتبه ی اول برای واکنش برگشت پذیر با ایجاد برقراری یک تعادل بین فاز مایع و جامد استفاده می شود. در حالی که در مدل شبه مرتبه ی دوم فرض می شود که مرحله ی محدود کننده ی سرعت ممکن است، جذب شیمیایی باشد [۲۴]. پارامترهای مدل های سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم در جدول (۴) نشان داده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده برای هر دو رنگ راکتیو بلو ۱۹ و راکتیو رد ۱۹۸ به ترتیب مدل شبه مرتبه ی دوم با ضریب رگرسیون (R²) در محدوده ۰/۹۹۹-

جدول ۴- پارامترهای سینتیک جذب رنگ های راکتیو بلو ۱۹ و راکتیو رد ۱۹۸ توسط کربن فعال

Table 4- Kinetic parameters of Reactive Blue 19 and Reactive Red 198

راکتیو رد ۱۹۸					راکتیو بلو ۱۹					رنگ	
۳۰۰	۲۵۰	۲۰۰	۱۵۰	۱۰۰	۳۰۰	۲۵۰	۲۰۰	۱۵۰	۱۰۰	غلظت رنگ	
۰/۸۰۹	۰/۸۹۲	۰/۸۴۲	۰/۷۹۷	۰/۸۳۹	۰/۹۳۹	۰/۸۵۹	۰/۹۵۷	۰/۸۲۷	۰/۶۰۵	R ²	شبه مرتبه اول
۱۹۹/۳۹	۲۰۰/۳۶	۲۰۷/۴۹	۱۶۴/۲۵	۱۳۸/۵۲	۶۱۳/۳۴	۵۰۴/۰۸	۵۶۹/۳۸	۱۶۹/۷۵	۸۰/۴۱	q _e (mg/g)	
۰/۰۲۱۹	۰/۰۱۸۹	۰/۰۱۸۲	۰/۰۱۶۱	۰/۰۱۹۳	۰/۰۳۲۵	۰/۰۲۳۰	۰/۰۴۴۲	۰/۰۳۹۸	۰/۰۲۳۳	k ₁ (min-1)	شبه مرتبه دوم
۰/۹۹۳	۰/۹۷۹	۰/۹۵۹	۰/۹۶۴	۰/۹۷	۰/۹۸۲	۰/۹۸۸	۰/۹۹۷	۰/۹۹۹	۰/۹۹۹۳	R ²	
۳۵۷/۱۴	۳۴۴/۸۳	۳۳۳/۳۳	۲۸۵/۷۱	۲۳۲/۵۶	۹۰۹/۰۹	۸۳۳/۳۳	۷۱۴/۲۹	۵۵۵/۵۶	۳۸۴/۶۲	q _e (mg/g)	
۰/۰۰۰۲۷	۰/۰۰۰۲۴	۰/۰۰۰۲۱	۰/۰۰۰۲۸	۰/۰۰۰۳۴	۰/۰۰۰۰۶۰۲	۰/۰۰۰۰۷۳	۰/۰۰۰۰۱۳	۰/۰۰۰۰۷۵	۰/۰۰۰۱۴۴	k ₂ (g/mg.min)	

مطالعات ترمودینامیکی

است. چنانچه میزان ΔH° ۴-۴۰ KJ/mol باشد جذب از نوع فیزیکی و چنانچه میزان ΔH° در محدوده ۴۰-۸۰۰ KJ/mol باشد جذب از نوع فیزیکی- شیمیایی می باشد. بنابراین با توجه به جدول (۵) جذب هر دو رنگ بر روی کربن فعال گرماگیر است. همچنین جذب رنگ راکتیو رد ۱۹۸ از نوع شیمیایی و راکتیو بلو ۱۹ از نوع فیزیکی- شیمیایی است. همچنین مقادیر مثبت ΔS° نشان دهنده ی غیر تصادفی بودن برخورد جامد - محلول در طول فرایند جذب رنگ است.

پارامترهای ترمودینامیکی شامل تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG°)، تغییرات آنتالپی (ΔH°) و تغییرات آنتروپی (ΔS°) در دماهای ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ و ۶۰ درجه سانتی-گراد همچنین ضریب همبستگی (R^2) در جدول ۵ نشان داده شده است. مقادیر منفی ΔG° بیانگر خودبه خودی بودن فرایند جذب رنگ بر روی جذب کربن فعال می باشد. ΔH° نیز می تواند فیزیکی و شیمیایی بودن جذب را نشان دهد [۱۸]. مقادیر منفی ΔH° نشان دهنده ی گرمازا و مقادیر مثبت ΔH° نشان دهنده ی گرماگیر بودن فرایند

جدول ۵- پارامترهای ترمودینامیکی جذب رنگ راکتیو بلو ۱۹ و راکتیو رد ۱۹۸ بر روی کربن فعال در دماهای مختلف

Table 5-Thermodynamic parameters of Reactive Blue 19 and Reactive Red 198

راکتیو رد ۱۹۸				راکتیو بلو ۱۹			
$\Delta H(KJ/mol)$	$\Delta S(J/mo$ 1 K)	$\Delta G(kJ/mol)$	دما (K)	$\Delta H(KJ/mol)$	$\Delta S(J/mol K)$	$\Delta G(kJ/mol)$	دما (K)
۶/۱۸	۲۴/۹۴	-۷/۰۵۱	۲۸۳	۴۵/۷۵۱	۱۷۴/۳۳	-۴۹/۲۹	۲۸۳
		-۷/۳	۲۹۳			-۵۱/۰۴	۲۹۳
		-۷/۵۵	۳۰۳			-۵۲/۷	۳۰۳
		-۷/۸۳	۳۱۳			-۵۴/۵۲	۳۱۳
		-۸/۳۱	۳۳۳			-۵۸/۰۱	۳۳۳

ترمودینامیکی جذب هر دو رنگ بر روی جاذب خودبخودی، غیر تصادفی و گرماگیر می باشد.

تشکر و قدردانی

این مطالعه با حمایت مالی و علمی دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی دانشگاه تربیت مدرس انجام شد. نویسندگان بر خود لازم می دانند از کارشناسان آزمایشگاه آلودگی محیط زیست سرکار خانم مهندس حق دوست و آقای مهندس توکلی که در پیشبرد علمی این مطالعه یاری کردند کمال تشکر و قدردانی را به عمل آورند.

نتیجه گیری کلی

نتایج مطالعه حاضر که مقایسه ای بین حذف رنگ راکتیو بلو ۱۹ رد ۱۹۸ با استفاده از کربن فعال ساخته شده از پسماند هرس درخت انگور فعال سازی شده با اسید فسفریک در سیستم ناپیوسته است نشان داد که کربن فعال حاصل با سطح ویژه $1950 \text{ m}^2/\text{g}$ کارایی بالایی در حذف هر دو رنگ دارد. با این حال با توجه به بزرگی مولکول رنگ راکتیو رد ۱۹۸ نسبت به رنگ راکتیو بلو ۱۹ کربن فعال تولید شده با ساختار میکرو حفره توانایی بالاتری در جذب رنگ راکتیو بلو ۱۹ دارد. همچنین با توجه به نتایج مطالعات

- surface methodology and isotherm study. *Chemosphere*. (2009) 75(11):1483-91.
9. Thommes M. Physical adsorption characterization of nanoporous materials. *Chemie Ingenieur Technik*. 2010 Jul 1;82(7):1059-73.
10. E. Yagmur, M. Ozmak, Z. Aktas, A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave energy, *Fuel*, 87 (2008) 3278-3285
11. Zawadzki J. Infrared-spectroscopy in surface-chemistry of carbons. *Chemistry and physics of carbon*. 1989 Jan 1;21:147-380.
12. Ai L, Zhang C, Liao F, Wang Y, Li M, Meng L, Jiang J. Removal of methylene blue from aqueous solution with magnetite loaded multi-wall carbon nanotube: kinetic isotherm and mechanism analysis. *Journal of hazardous materials*. 2011 Dec 30;198:282-90.
13. S. Senthilkumaar, P. Kalaamani, K. Porkodi, P.R. Varadarajan, C.V. Subburaam, Adsorption of dissolved Reactive red dye from aqueous phase onto activated carbon prepared from agricultural waste, *Bioresource Technology*, 97 (2006) 1618-1625.
14. K. Santhy, P. Selvapathy, Removal of reactive dyes from wastewater by adsorption on coir pith activated carbon, *Bioresource Technology*, 97 (2006) 1329-1336.
15. Y.S. Al-Degs, M.I. El-Barghouthi, A.H. El-Sheikh, G.M. Walker, Effect of منابع
1. M.A.M. Salleh, D.K. Mahmoud, W.A.W.A. Karim, A. Idris, Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review, *Desalination*, 280 (2011) 1-13.
 2. G. Crini, P.-M. Badot, Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature, *Progress in Polymer Science*, 33 (2008) 399-447.
 3. M. Mohammed, A. Shitu, A. Ibrahim, Removal of Methylene Blue Using Low Cost Adsorbent: A Review, *Research Journal of Chemical Sciences*, In Press, (2014).
 4. F. Çolak, N. Atar, A. Olgun, Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by *Paenibacillus macerans*: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies, *Chemical Engineering Journal*, 150 (2009) 122-130
 5. V.K. Gupta, Suhas, Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review, *Journal of Environmental Management*, 90 (2009) 2313-2342.
 6. Z. Aksu, Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review, *Process Biochemistry*, 40 (2005) 997-1026
 7. M.A. Nahil, P.T. Williams, Pore characteristics of activated carbons from the phosphoric acid chemical activation of cotton stalks, *Biomass and Bioenergy*, 37 (2012) 142-149
 8. Amini M, Younesi H, Bahramifar N. Biosorption of nickel (II) from aqueous solution by *Aspergillus niger*: response

- Adsorption of Reactive Red 198 from Textile Industry Effluent by Microporous Activated Carbon Developed from Walnut Shells. *Waste and Biomass Valorization*, 1-16
23. F. Haghseresht, G. Lu, Adsorption characteristics of phenolic compounds onto coal-reject-derived adsorbents, *Energy & Fuels*, 12 (1998) 1100-1107.
 24. P. Ding, K.-L. Huang, G.-Y. Li, Y.-F. Liu, W.-W. Zeng, Kinetics of adsorption of Zn(II) ion on chitosan derivatives, *International Journal of Biological Macromolecules*, 39 (2006) 222-227
 - solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon, *Dyes and Pigments*, 77 (2008) 16-23.
 16. Wang P, Ma Q, Hu D, Wang L. Removal of Reactive Blue 21 onto magnetic chitosan microparticles functionalized with polyamidoamine dendrimers. *Reactive and Functional Polymers*. 2015 Jul 31;91:43-50.
 17. M. Mahboobeh, V. Rattan, K. Ameneh, P.H. Ahmad, Capacity of Activated Carbon Derived from Agricultural Waste in the Removal of Reactive Dyes from Aqueous Solutions, *Carbon letters*, 11 (2010) 169-175.
 18. K.V. Kumar, A. Kumaran, Removal of methylene blue by mango seed kernel powder, *Biochemical Engineering Journal*, 27 (2005) 83-93.
 19. N.K. Amin, Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: Adsorption equilibrium and kinetics, *Journal of Hazardous Materials*, 165 (2009) 52-62.
 20. W. Li, L.-b. Zhang, J.-h. Peng, N. Li, X.-y. Zhu, Preparation of high surface area activated carbons from tobacco stems with K₂CO₃ activation using microwave radiation, *Industrial Crops and Products*, 27 (2008) 341-347.
 21. B.H. Hameed, A.A. Ahmad, Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass, *Journal of Hazardous Materials*, 164 (2009) 870-875.
 22. Alimohammadi, Z., H. Younesi & N. Bahramifar Batch and Column