



## کاربرد پسماندهای کشاورزی به عنوان جاذب طبیعی در حذف رنگزای صنعتی

سپیده لکعیان<sup>۱</sup>، عاطفه بهارلویی<sup>۲</sup>، الهام جلیل نژاد<sup>۳\*</sup>

۱- کارشناس، مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی ارومیه، ارومیه، ایران، کد پستی: ۵۷۱۶۶۱۷۱۶۵

۲- کارشناسی ارشد، مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی ارومیه، ارومیه، ایران، کد پستی: ۵۷۱۶۶۱۷۱۶۵

۳- استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی ارومیه، ارومیه، ایران، کد پستی: ۵۷۱۶۶۱۷۱۶۵

تاریخ دریافت: ۹۵/۶/۲۳ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۵/۱۰/۷ تاریخ پذیرش: ۹۵/۱۱/۶ در دسترس به صورت الکترونیک: ۹۵/۱۱/۶

### چکیده

مواد رنگزا ترکیبات پیچیده آلی هستند که برای رنگ آمیزی محصولات در صنایع مختلف به کار می‌روند. پساب حاصل از این صنایع عامل اصلی وارد شدن این مواد رنگزا به آب‌های سطحی و زیرزمینی و آلودگی آن‌ها می‌باشد. امروزه، حذف مواد رنگزا از پساب‌ها به جهت حفظ زیبایی محیط زیست و به‌ویژه از دیدگاه سلامتی، مورد توجه محققان قرار گرفته است. روش‌های مختلفی برای حذف مواد رنگزا از پساب وجود دارد که در این میان فرآیند جذب سطحی به‌عنوان جایگزینی مناسب نسبت به سایر روش‌های گران‌قیمت تصفیه پساب شناخته شده است. در سال‌های اخیر قابلیت استفاده از پسماندهای کشاورزی به‌عنوان جاذب مناسب، ارزان قیمت، در دسترس و دوست‌دار محیط زیست برای حذف آلاینده‌های مختلف به‌ویژه مواد رنگزای صنعتی در تحقیقات مختلف تأیید شده است. در این مقاله، کاربرد ضایعات مختلف کشاورزی به‌عنوان جاذب در حذف مواد رنگزای مختلف صنعتی (آنیونی، کاتیونی و غیریونی) ارزیابی شده و با توجه به تغییر ظرفیت جاذب‌های زیستی بر اثر تغییر شرایط، مطالعه کلی بر اثر عوامل مهم عملیاتی از جمله pH محلول، غلظت اولیه ماده رنگزا، مقدار جاذب و درجه حرارت بر روی فرآیند جذب زیستی صورت گرفته است. کاربرد مدل‌های سینتیکی مختلف جذب و ایزوترم‌های جذب برای حذف مواد رنگزای مختلف توسط بازه وسیعی از جاذب‌های زیستی حاصل از پسماندهای کشاورزی نیز مطالعه و خلاصه شده است. حذف ماده رنگزا از پساب‌ها توسط ضایعات کشاورزی هم از بعد زیست‌محیطی و تصفیه پساب و هم از بعد کنترل ضایعات کشاورزی و استفاده بهینه از آن‌ها بسیار قابل توجه بوده و اهمیت چنین تحقیقاتی را صد چندان می‌کند.

### واژه‌های کلیدی

جذب سطحی، پسماند کشاورزی، ماده رنگزای صنعتی، جاذب طبیعی، ایزوترم جذب، مدل‌های سینتیکی.

### چکیده تصویری





## Application of Agricultural Wastes as Natural Adsorbent for Removal of Industrial Dyes

S. Lakayan<sup>1</sup>, A. Baharlouei<sup>2</sup>, E. Jalilnejad<sup>3\*</sup>

1. BSc, Faculty of Chemical Engineering, Urmia University of Technology, Urmia, Iran, P.O. Box: 57166-17165

2. MSc, Faculty of Chemical Engineering, Urmia University of Technology, Urmia, Iran, P.O. Box: 57166-17165

3. Assistant Professor, Faculty of Chemical Engineering, Urmia University of Technology, Urmia, Iran, P.O. Box: 57166-17165

### Abstract

Dyes are complex organic compounds which are used by various industries to color their products. The effluents of these industries are the main source of dye discharge to surface and underground waters and cause their pollution. Today, color removal from wastewaters has been a matter of concern, both in the aesthetic sense and health point of view. Different methods have been used for dye removal from wastewaters but among them adsorption is introduced as an ideal alternative to other expensive treatment processes. In recent years, many researches have been done on successful application of different agricultural wastes as cheap biosorbents to remove different pollutants specially dyes. In this review paper, use of different agricultural wastes in removal of industrial dyes (anionic, cationic, and nonionic dyes) is evaluated. As adsorption capacity of biosorbents are dependent on different conditions, an overall study is conducted on effect of different operational parameters such as, pH, initial dye concentration, adsorbent dosage, and temperature on adsorption efficiency. Application of different kinetic models and adsorption isotherms for a wide range of biosorbents are also reviewed. Dye bearing waste treatment by adsorptive treatment using low cost alternative adsorbent is a demanding area as it has double benefits i.e. water treatment and waste management which makes this study very important.

### Keywords

Adsorption, Agricultural wastes, Industrial dye, Biosorbent, Kinetic model, Adsorption isotherm.

### Graphical abstract



Wood Chips



Tree Trimmings



Wood Shavings



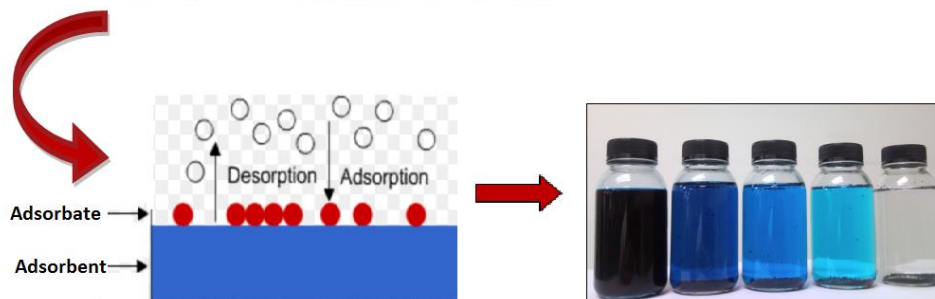
Rice Husks



Peanut Shells



Sunflower Seed Husks



## ۱- مقدمه

حذف مواد رنگزا شناخته شده و بهبود کیفیت پساب صنایع به منظور استفاده مجدد را به لحاظ هزینه کم، طراحی آسان، سهولت در امر بهره‌برداری و عدم حساسیت نسبت به مواد سمی به همراه دارد [۶]. جاذب‌های مختلفی برای مصارف متفاوت تهیه و تجاری شده‌اند. دسته جدیدی از این جاذب‌ها که به تازگی توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند، پسماندهای کشاورزی می‌باشند که در میان جاذب‌های زیستی بیشترین کاربرد را دارند. مزیت این ترکیبات شامل هزینه کم، بازده مناسب، حداقل ضایعات، دوست‌دار محیط زیست و قابلیت بازیافت می‌باشد. جذب طبیعی توسط این پسماندها می‌تواند به‌عنوان روش مؤثری برای جذب ماده رنگزا از پساب باشد [۷]. در این تحقیق مطالعه مروری بر انواع پسماندهای کشاورزی به‌عنوان جاذب طبیعی برای حذف مواد رنگزای مختلف صنعتی توسط فرآیند جذب سطحی انجام شده است.

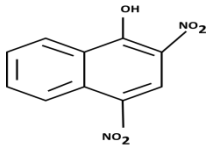
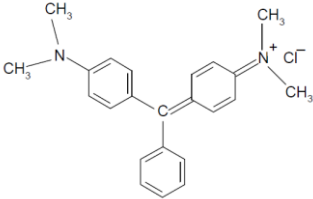
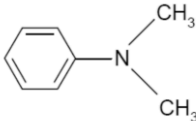
## ۲- طبقه‌بندی مواد رنگزا

مواد رنگزا را می‌توان بر اساس ساختار شیمیایی، فام و کاربرد دسته‌بندی نمود. در جدول ۱ طبقه‌بندی بر اساس ساختار شیمیایی که بر طبق نوع ساختار کروموفور یا عامل رنگزا می‌باشد، معرفی شده است. در جدول ۲ طبقه‌بندی بر اساس کاربردها و مصارف مختلف مواد رنگزا نشان داده شده است. در این میان دسته‌بندی بر اساس کاربرد رایج‌تر است [۸، ۹].

جدول ۱- طبقه‌بندی مواد رنگزای صنعتی بر اساس ساختار شیمیایی [۷، ۸].

نام تجاری	مثال	عامل رنگزا	گروه‌بندی
قرمز کنگو		$-\text{N}=\text{N}-$	آزو
دیسپرس بنفش ۵			آنتراکینون
آبی سیبا B۲			ایندیگو (نیلی)
اسید سبز ۱		$-\text{NO}$	نیتروزو

ادامه جدول ۱.

نام تجاری	مثال	عامل رنگزا	گروه بندی
اسید زرد ۲۴		$-\text{NO}_2$	نیترو
سبز ملاکیت			تری آریل متان

جدول ۲- طبقه بندی مواد رنگزای صنعتی بر اساس کاربرد و مصارف مختلف /۱۹.

مثال	گونه های شیمیایی	روش مصرف	موارد کاربرد	گروه بندی رنگزاهای
نارنجی متیل، اسیدپیکریک	آزو، آنتراکینونی، تری فنیل متان، نیترو و نیتروزو	استفاده از حمام رنگ اسیدی	آکرلیک، الیاف پروتئینی، پلی آمید و آکرلیک	مستقیم آنیونی <sup>۱</sup> (اسیدی)
بنفش کریستال، سبز ملاکیت	تری آریل متان	استفاده در حمام خنثی یا کمی قلیایی حاوی الکترولیت اضافی	کاغذ، چرم، جوهر و نایلون اصلاح شده	مستقیم کاتیونی <sup>۲</sup> (بازی)
قرمز پارا	آزو	الیاف ابتدا به محلول کوپلر یا جفت شونده (محلول قلیایی مشتقات فنل یا نفتل) آغشته شده، سپس با بهره گیری از محلول نمک دی آزونیم، ماده رنگزا بر روی الیاف تثبیت می شود. پودر ماده رنگزا به وسیله ترکیبات پخش شونده مناسب (اغلب ترکیبات فنلی) حل شده و در حمام های ویژه تحت دما و فشار بالا به روش تثبیت حرارتی به درون الیاف رانده می شود.	پنبه، ابریشم مصنوعی، استات سلولز و پلی استر	ترکیبات آزو
سلیتون آبی	آزو، آنتراکینونی و نیترو	پودر ماده رنگزا به وسیله ترکیبات پخش شونده مناسب (اغلب ترکیبات فنلی) حل شده و در حمام های ویژه تحت دما و فشار بالا به روش تثبیت حرارتی به درون الیاف رانده می شود.	پلی استر، پلی آمید، پلاستیک، سلولز استات و آکرلیک	پخش شونده (دیسپرس)
بلانفکور R	مشتقات استیلین	پراکندگی در محلول و یا تعلیق در یک توده	صابون و مواد شوینده، پنبه، پشم و نایلون	شفاف کننده نوری
رنگ گوگردی سیاه ۱	ساختار نامشخص	پل های سولفیدی حلقه های آروماتیک با عامل کاهنده به سولفید سدیم برای حل شدن در آب شکسته شده و پس از رنگزای الیاف، در اثر اکسایش گروه سولفیدی برای ایجاد ماده رنگزا روی بستر ایجاد می شود.	پنبه و ابریشم مصنوعی	گوگردی
آلیزارین	آزو و آنتراکینونی	استفاده از نمک یا اکسیدهای فلزی به منظور دنداندار کردن و تثبیت ماده رنگزا بر روی الیاف	پشم، ابریشم، پنبه و الیاف پلی آمیدی	دندانهای

<sup>1</sup> Anionic direct dye (Acidic direct dye)<sup>2</sup> Cationic direct dye (Basic direct dye)

ادامه جدول ۲.

گروه‌بندی رنگزاها	موارد کاربرد	روش مصرف	گونه‌های شیمیایی	مثال
خمی	پنبه، پشم ابریشم مصنوعی و سلولز استات مو، پوست و پنبه آمین‌های آروماتیک و فنل‌ها	استفاده از یک کاهنده (عموماً سدیم هیدرو سولفیت) به‌منظور کاهش و محلولیت ماده‌رنگزا در آب، سپس خروج الیاف از حمام رنگرزی و قرارگیری در معرض هوا یا یک ماده اکسنده	نیلی، آنتراکینونی و نیلی گوگردی	نیل یا ایندیگو
بر پایه‌ی اکسایش	پنبه، پشم، ابریشم و نایلون	اکسید بر روی بستر	ساختار نامشخص	سیاه آنیلین
واکنش‌پذیر (راکتیو)	پنبه، پشم، ابریشم و نایلون	تشکیل پیوند کوالانسی گروه عاملی فعال ماده‌رنگزا با الیاف، تحت تأثیر گرما و pH قلیایی	آزو، آنتراکینون، فتالوسیانین، اکسازین و فرمازان	راکتیو قرمز ۲، راکتیو نارنجی ۱۶
حلال	پلی‌استر	انحلال در بستر با استفاده از حلال‌های آلی همچون الکل، روغن، چربی و استر	آزو، آنتراکینونی و فتالوسیانین	-
غذایی، دارویی و مواد آرایشی بهداشتی	غذایی، دارویی و مواد آرایشی بهداشتی	-	آزو، آنتراکینون کارتنوئید	زرد سانست، تارترازین

دلیل آبکافت گروه‌های واکنشی در فاز آبی، دارای درجه تثبیت پایینی هستند [۱۵]. مواد رنگزای اسیدی عمدتاً برای رنگرزی الیاف ابریشم، پشم، پلی‌امید، آکرلیک و پلی‌پروپیلن اصلاح‌شده استفاده می‌شوند. این مواد رنگزا حلالیت خوبی در آب دارند و از سوی دیگر به سبب دربر گرفتن اسیدهای آلی سولفوریک، اثرات خطرناکی بر بدن انسان دارند [۱۶].

### ۳- روش‌های حذف مواد رنگزا

روش‌های متعددی برای از بین بردن مواد رنگزا از پساب معرفی شده‌اند، مانند انعقاد، اکسایش شیمیایی، فرآیند جداسازی غشایی، الکتروشیمیایی، جذب سطحی، تخریب میکروبی هوازی و بی‌هوازی و غیره که با وجود کاربرد بسیاری از این روش‌ها برای حذف آلاینده‌ی رنگی از پساب، هر یک از آن‌ها دارای محدودیت‌های ذاتی هستند. این روش‌ها به سه دسته فیزیکی، شیمیایی و زیستی تقسیم می‌شوند که دارای مزایا و معایب مختص خود می‌باشند [۱۷، ۱۷]. جدول ۳ مزایا و معایب روش‌های مختلف حذف عامل مواد رنگزا از پساب را نشان می‌دهد.

### ۳-۱- کاربرد مواد زائد کشاورزی در حذف مواد رنگزای صنعتی

حذف مواد رنگزای صنعتی به‌وسیله‌ی ضایعات کشاورزی یک روش ابداعی و فناوری نسبتاً جدید و ارزان قیمت است. کارایی پسماندهای کشاورزی به ظرفیت آن‌ها، نیروی جذب بین اتم‌ها و خصوصیات فیزیکی-شیمیایی آن‌ها بستگی دارد. تحقیقات متعددی در زمینه حذف ماده رنگزا با استفاده از جاذب‌های زیستی مختلفی در ایران و سایر نقاط جهان انجام‌گرفته است. محصولات کشاورزی به‌ویژه آن‌هایی که دارای سلولز هستند، پتانسیل بالایی برای جذب زیستی ماده رنگزا را

علاوه بر موارد بالا مواد رنگزا را می‌توان بر اساس بار ذرات و انحلال آن‌ها در محلول طبقه‌بندی کرد، مانند گروه کاتیونی: مواد رنگزای بازی؛ گروه آنیونی: مواد رنگزای اسیدی، مستقیم و راکتیو؛ و گروه غیر یونی: مواد رنگزای دیسپرس. در این بین مواد رنگزای کاتیونی و آنیونی از پرکاربردترین مواد رنگزای صنعتی هستند که درصد بالایی از پساب‌ها صنعتی رنگی را تشکیل می‌دهند. مواد رنگزای کاتیونی که بازیک نیز نامیده می‌شوند، بستگی به یک یون مثبت دارند که به‌طور کلی مجموعه‌ای از ترکیبات آلی با هیدروکلریدها هستند [۱۰]. این ترکیبات دارای ساختار شیمیایی مختلف بوده و جزو آن دسته از مواد رنگزای سمی می‌باشند که می‌توانند موجب اثرات مضر مانند حساسیت پوستی، خارش پوست، جهش‌ها و سرطان شوند [۱۱، ۱۲]. مواد رنگزای کاتیونی به‌طور گسترده در رنگرزی الیاف آکرلیک، پشم، نایلون و ابریشم استفاده می‌شوند [۱۱]. این مواد رنگزا بسیار درخشنده بوده و شدت رنگ بالایی دارند. مواد رنگزای کاتیونی یک بار مثبت با مولکول خود حمل می‌کند و همچنین محلول در آب هستند. این گروه از ترکیبات شیمیایی شامل انواع مختلفی از مواد رنگزا و به‌طور عمده مواد رنگزای کاتیونی آزو و مواد رنگزای متان، آنتراکینون، دی- و تری-آریل کربونیم، مواد رنگزای فتالوسیانین، پلی‌کربوکسیلیک‌های مختلف می‌باشند [۱۳]. مواد رنگزای آنیونی وابسته به یک یون منفی بوده و شامل ترکیبات بسیاری از متنوع‌ترین دسته‌بندی مواد رنگزا می‌باشند که دارای تفاوت‌های خاص در ساختار با دیگر ترکیبات (برای مثال آزوبیک، آنتراکینون، تری‌فنیل‌متان و مواد رنگزای نیترو) هستند، اما دارای ویژگی‌هایی مشترک مانند انحلال در آب و خاصیت جایگزینی یونی می‌باشند [۱۰]. مواد رنگزای آنیونی همچنین شامل مواد رنگزای مستقیم و گروهی از آن‌ها آزو و شامل بخش بزرگی از مواد رنگزای راکتیو می‌باشد [۱۴]. انتشار مواد رنگزای راکتیو در محیط زیست نامطلوب است، چراکه به

دارند. ترکیبات اصلی توده‌ی زیستی ضایعات کشاورزی شامل همی سلولز، لیگنین، لیپیدها، پروتئین‌ها، قندهای ساده و نشاسته جزو گروه‌های اصلی می‌باشند که جداسازی مواد رنگزای صنعتی را از محیط آبی آسان می‌کند [۱۸] اساس کاربرد این جاذب‌های کشاورزی بر اساس جذب سطحی است که در ادامه به معرفی این روش، عوامل مؤثر، ایزوترم‌ها و سینتیک‌های مؤثر بر آن همراه با مروری بر انواع جاذب‌های به کاررفته پرداخته می‌شود.

**۳-۲- جذب سطحی**

جذب سطحی روش مورد توجه در بین دیگر روش‌های فیزیکی و شیمیایی مانند لخته‌سازی همراه با شناورسازی، فیلتراسیون غشایی، الکتروشیمیایی، انعقاد، ازن‌زنی، اکسایش، ته‌نشینی و تبادل یونی است [۱۹، ۲۰]. اصطلاح جذب به تجمع ماده در فصل مشترک بین دو فاز (فصل مشترک جامد-مایع یا گاز-جامد) اشاره دارد. ماده‌ای که در فصل مشترک تجمع می‌یابد ماده جذب شده نامیده می‌شود و جامدی که در آن جذب اتفاق

می‌افتد جاذب نامیده می‌شود [۲۱]. جذب ماده رنگزا به خواص شیمیایی آن و سطح جاذب وابسته است [۲۲]. جذب سطحی به دو نوع فیزیکی و شیمیایی طبقه‌بندی می‌شود. جذب سطحی شیمیایی<sup>۱</sup>، تشکیل پیوندهای شیمیایی قوی بین مولکول‌ها یا یون‌های ماده جذب‌شده با سطح جاذب است که به‌طور کلی به دلیل تبادل الکترون‌ها است [۲۳] و در نتیجه جذب شیمیایی مواد به‌طور کلی غیرقابل برگشت است. جذب فیزیکی<sup>۲</sup> با پیوند ضعیف واندروالس بین ماده جذب شونده و جاذب توصیف می‌شود که در بسیاری از موارد برگشت‌پذیر است. جذب در بیشتر جاذب‌های شامل پسماندهای کشاورزی با نیروهای فیزیکی و به‌ندرت با جذب شیمیایی، کنترل می‌شود. نیروهای فیزیکی اصلی کنترل‌کننده جذب، نیروهای واندروالسی، پیوند هیدروژنی، قطبی، تعامل دو قطبی-دوقطبی II-II و غیره می‌باشد [۸].

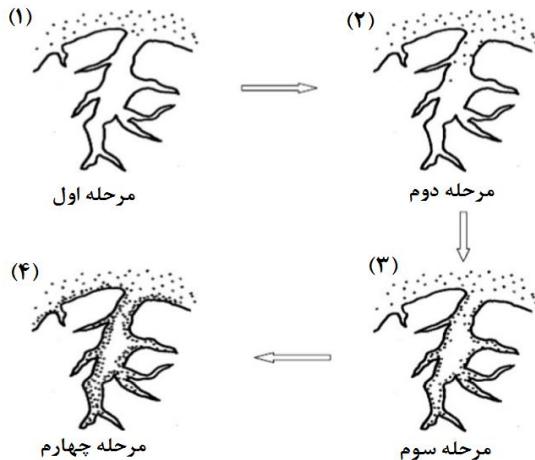
<sup>1</sup> Chemisorption

<sup>2</sup> Physisorption

جدول ۳- مزایا و معایب روش‌های حذف مواد رنگزا [۷، ۸].

معایب	مزایا	روش‌ها
		<b>عملیات شیمیایی</b>
عامل $H_2O$ نیاز به فعال کردن با یک سری تجهیزات و مواد را دارد	کاربرد ساده	فرآیند اکسایش
تولید رسوب و لجن	مناسب بودن معرف فنتون	استفاده از معرف فنتون $H_2O_2 + Fe(II) \text{ salts}$
نیمه عمر کوتاهی (۲۰ دقیقه)	ازن می‌تواند در حالت گازی استفاده شود و حجم پساب و لجن را افزایش نمی‌دهد.	ازناسیون
تولید محصولات جانبی	تولید لجن ندارد و بوی بد پساب را به‌صورت چشمگیر کاهش می‌دهد.	فوتوشیمیایی
رها ساختن آمین‌های آروماتیک	آغازکننده و شتاب‌دهنده گسستگی پیوندهای آزو بدون مصرف هیچ‌گونه مواد شیمیایی و تجمع رسوب و لجن	استفاده از سدیم هیپو کلریت تخریب الکتروشیمیایی
سرعت جریان نسبتاً بالا باعث کاهش بازدهی حذف ماده رنگزا می‌شود		
		<b>عملیات زیستی</b>
تولید آنزیم گاهی فرآیندی ناپایا است	این قارچ‌ها می‌توانند ماده رنگزا را توسط آنزیم از بین ببرند	رنگ‌زدایی توسط قارچ ریشه سفید
تحت شرایط هوای مواد رنگزای آزو به‌آسانی تخریب نمی‌شوند	در ۲۴-۳۰ ساعت رنگ‌زدایی انجام می‌شود	کشت میکروبی (مخلوط باکتری)
برای تمامی مواد رنگزا مؤثر نیست	گروهی از مواد رنگزای مشخص، تمایل خاصی برای برقراری پیوند با انواع گونه‌های میکروبی را دارند	توده زیستی میکروبی مرده و زنده
عملیات بی‌هوای باعث تولید متان و هیدروژن سولفید می‌شود	قابلیت تخریب مواد رنگزای آزو و دیگر مواد رنگزای محلول در آب	زیست پالایی بی‌هوای
		<b>عملیات فیزیکی</b>
خیلی گران قیمت	حذف مناسب طیف گسترده‌ای از مواد رنگزا	جذب سطحی با کربن فعال
تولید رسوب و لجن غلیظ	حذف تمام گونه‌های مواد رنگزا	فیلتراسیون غشایی
برای همه مواد رنگزا مؤثر نیست	قابلیت احیا بدون از دست دادن جاذب	تبادل یون
نیاز زیادی به اکسیژن حل شده دارد	اکسایش مؤثر در مقیاس آزمایشگاهی	تابش‌دهی
تولید لجن بالا	از لحاظ اقتصادی به‌صرفه است	انعقاد و لخته‌سازی

- ۲- انتقال در فیلم انتشار که شامل انتقال مواد جذب‌شونده از فیلم مایع راكد به فضای داخلی حفره‌های ماده جذب می‌باشد.
- ۳- انتقال به فضاهای خالی روی سطح جذب که شامل انتقال مواد است تا مولکول‌ها در مایع بین حفره‌ها و در طول سطح جذب در حفره‌ها جذب شوند.
- ۴- مرحله آخر شامل نفوذ کامل به داخل حفرات و اتصال مواد به سطح جذب و دیواره‌ها می‌باشد [۲۶].



شکل ۲- مراحل جذب سطحی [۲۶].

### ۳-۲-۲- عوامل مؤثر در جذب سطحی مواد رنگزای صنعتی

عوامل بسیاری مانند pH محلول، غلظت اولیه ماده رنگزا در محلول، دما، زمان، سرعت همزدن و غلظت نمک بر جذب سطحی مواد رنگزاهای صنعتی مؤثر است؛ در نتیجه بررسی اثر این عوامل امری ضروری به نظر می‌رسد و بهینه‌سازی چنین شرایطی تا حد زیادی در بیشینه‌کردن بازده جذب ماده رنگزا و حذف آن از پساب در مقیاس صنعتی کمک خواهد کرد. در ادامه به بررسی برخی از این عوامل با مروری بر مقالات استفاده‌شده از پسماند کشاورزی در جذب مواد رنگزا پرداخته شده است.

### ۳-۲-۲-۱- اثر pH محلول

یکی از مهم‌ترین عوامل مؤثر بر ظرفیت جذب در تصفیه پساب، pH محلول است. از آنجایی که تغییر در pH منجر به تغییر در درجه یونی شدن مولکول جذب‌شونده و خواص سطحی جذب می‌شود بازده جذب وابسته به pH محلول بوده و سرعت جذب با pH محیط‌های آبی تغییر خواهد کرد [۲۷، ۲۸]. در محلول با pH بالا، بار مثبت در فصل مشترک محلول کاهش و سطح جذب دارای بار منفی می‌باشد، در نتیجه افزایش در جذب مواد رنگزای کاتیونی و کاهش جذب مواد رنگزای آنیونی را نشان می‌دهد [۲۹]. در مقابل، در محلول با pH پایین، بار مثبت در فصل مشترک محلول افزایش یافته و به نظر می‌رسد سطح جذب دارای بار مثبت است که منجر به افزایش جذب مواد رنگزای آنیونی و کاهش در جذب مواد رنگزای کاتیونی می‌شود. چودری و همکارانش اثر pH محلول را در جذب ماده

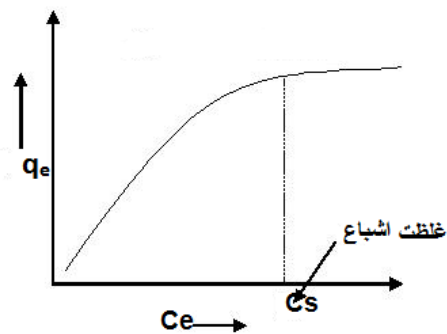
این فرآیند روش جایگزین مناسبی برای تصفیه آب‌های آلوده را فراهم می‌کند، به خصوص اگر جذب ارزان‌قیمت بوده و به پیش تیمار، قبل از استفاده نیاز نداشته باشد [۲۱]. جذب سطحی نسبت به روش‌های دیگر از نظر انعطاف‌پذیری و سادگی طراحی، هزینه‌های اولیه، عدم حساسیت به آلاینده‌های سمی و سهولت عملیات مناسب‌تر بوده و مواد مضر تولید نمی‌کند [۲۴].

### ۳-۲-۱- سازوکار جذب سطحی

مقدار ماده‌ای که توسط جذب جذب می‌شود، تابعی از ویژگی‌ها و غلظت ماده جذب‌شونده و دما می‌باشد. ویژگی‌های ماده جذب‌شونده که در این زمینه مهم است شامل: انحلال‌پذیری، ساختار مولکولی، وزن مولکولی، قطبیت و اشباع هیدروکربنی می‌باشد. به طور عمومی مقدار ماده‌ای که جذب می‌شود، به عنوان تابعی از غلظت در دمای ثابت تعیین می‌شود و تابع به دست آمده ایزوترم جذب نامیده می‌شود [۲۱]. ظرفیت جذب ماده جذب بعد از تعادل از رابطه ۱ به دست می‌آید.

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

که در این رابطه،  $q_e$ : ظرفیت جذب جذب بعد از تعادل (میلی گرم جذب/ گرم ماده جذب‌شونده)،  $C_0$ : غلظت اولیه جذب (میلی گرم بر لیتر)،  $C_e$ : غلظت تعادلی جذب بعد از جذب (میلی گرم بر لیتر)،  $V$ : حجم محلول (لیتر)،  $m$ : جرم جذب (گرم) می‌باشد. شکل ۱ نمودار ظرفیت جذب سطحی را نشان می‌دهد. در صورتی که غلظت در دمای ثابت اندازه‌گیری شود، مقدار ماده جذب‌شونده بر سطح جذب به صورت تابعی است.



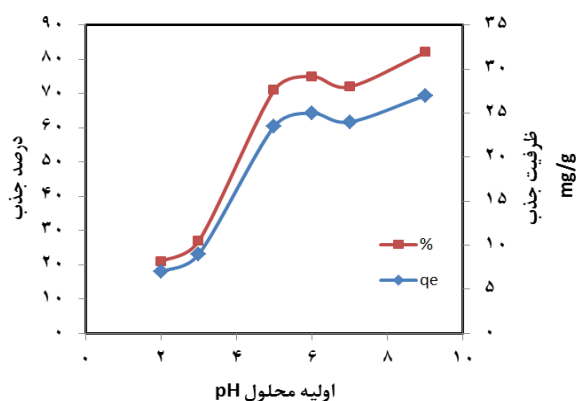
شکل ۱- ظرفیت جذب از ابتدای جذب سطحی تا لحظه اشباع شدن [۲۵].

با توجه به شکل ۱ می‌توان پیش‌بینی کرد که بعد از غلظت اشباع، جذب دیگر اتفاق نمی‌افتد چون در غلظت بالا تمامی مکان‌های فعال روی سطح جذب اشغال می‌شوند و افزایش بیشتر غلظت تأثیری بر فرآیند جذب ندارد.

درواقع فرآیند جذب سطحی در ۴ مرحله اتفاق می‌افتد (شکل ۲):

- ۱- انتقال در توده محلول که شامل حرکت مواد جذب‌شونده است تا بر لایه مرزی مایع اطراف جذب، جذب شوند.

جاذب‌های مختلفی که از پسماندهای جامد کشاورزی تولید می‌شوند، به منظور درک سازوکارهای جذب مورد مطالعه قرار داده‌اند. به دلیل حضور گروه‌های عاملی مثل گروه  $\text{OH}^-$ ، مواد رنگزای کاتیونی در  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$  جذب شده و ترکیبات آنیونی در  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$  جذب می‌شوند [۳۴].



شکل ۳- اثر pH بر روی جذب ماده رنگزای متیلن آبی با جاذب برگ درخت کاج [۹].

رنگزای سبز ۴ گروه بازیک به وسیله پودر برگ سبزی آناناس مورد بررسی قرار دادند. بازه pH مورد آزمایش ۱۰-۲ بوده که بیشترین بازده جذب در  $\text{pH}=10$  به دست آمده است [۳۰]. سن و همکارانش اثر pH محلول را در جذب ماده رنگزای قرمز کنگو، با جاذب میوه‌ی درخت کاج بررسی کردند و بیشینه بازده در  $\text{pH}=3/5$  به دست آمده است [۳۱]. ابراهیم و همکارانش حذف ماده رنگزای RB4 را با استفاده از کاه جو اصلاح شده مورد مطالعه قرار دادند و نتایج به دست آمده نشانگر بازده تقریبی ۱۰۰٪ در  $\text{pH}=3$  بوده و با افزایش pH جذب به ۵۰٪ کاهش یافته است. یعقوب و همکارانش گزارش دادند که با افزایش pH در حذف ماده رنگزای کاتیونی متیلن آبی با جاذب برگ درخت کاج بازده جذب افزایش می‌یابد که این نتیجه در شکل ۳ نشان داده شده است [۹، ۳۲].

توانایی جذب سطحی و نوع مراکز فعال بصورت  $\text{PZC}^1$ ، به معنی مرکز بار سطحی صفر، نمایش داده می‌شوند. pH با بار سطحی صفر، با  $\text{pH}(\text{PZC})$  نشان داده شده و عموماً برای بیان خواص کمی الکتریکی سطح استفاده می‌شود. مقدار کمی pH صرفاً در سیستم‌هایی که دارای یون‌های  $\text{H}^+/\text{OH}^-$  هستند قابل استفاده می‌باشد [۳۳]. بسیاری از محققان این نقطه،  $\text{pH}(\text{PZC})$  را در

<sup>1</sup> Point of zero charge

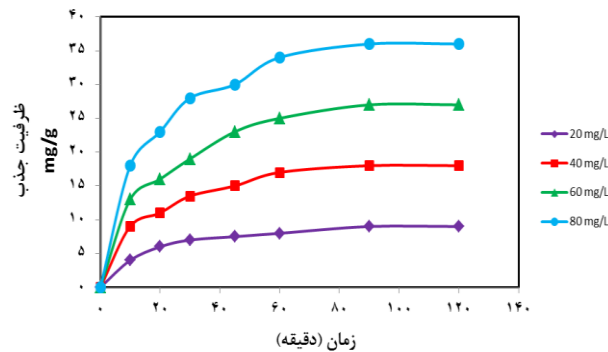
جدول ۴- تأثیر pH محلول بر روی جذب ماده رنگزای با جاذب‌های متنوع از پسماند کشاورزی [۳۳، ۳۴-۳۵].

منبع	درصد حذف	pH	ماده رنگزای جذب شونده	جاذب
[۳۵]	۸۰-۴۵	۲-۹	اسید زرد ۳۶	شلتوک برنج
[۳۳]	۲۰-۸۰	۲-۱۱	متیلن آبی	برگ کاج
[۳۶]	۶۰/۵-۵/۷۵	۳/۵۵-۱۰/۹۵	کنگو قرمز	مخروط کاج
[۳۷]	۶۰-۸۱	۲/۰۸-۷/۹۳	متیلن آبی	خاکستر تنباکو
[۳۸]	۹۰-۱۰	۲-۱۱	زرد سانس	پوسته بادام زمینی
[۳۹]	۲۰-۹۹	۲-۱۱	متیلن آبی	پوسته بادام زمینی
[۴۰]	۴۵-۱۰۰	۲-۱۱	سبزی مالاکیت	شلتوک برنج
[۴۱]	۸۷-۶۳	۲-۱۱	اسید بنفش ۱۷	پوست پرتقال
[۴۲]	۶۸-۵۹	۳-۱۱	رودامین B	پوست پرتقال
[۴۳]	۵۳/۰۳-۷۳/۳۲	۲-۸	بازیک آبی ۴۱ (BB41)	پوسته تمر هندی
[۴۴]	۴۰/۱۶-۹۲/۳	۲-۶	متیلن آبی	پوست میوه آبیض

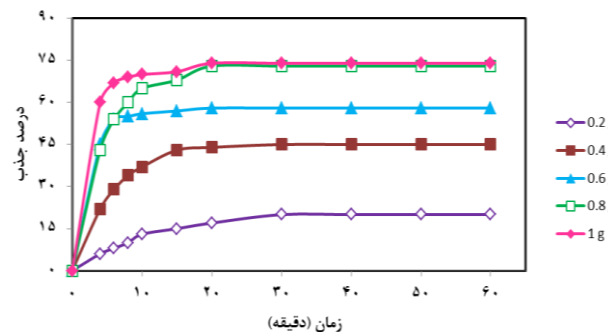


### ۳-۲-۲-۲- اثر زمان تماس

باشد [۴۸]. در غلظت کم ماده رنگزا، مکان‌های فعال خالی بر روی سطح جذب وجود خواهد داشت و هنگامی که غلظت اولیه ماده رنگزا افزایش می‌یابد، مکان‌های فعال به سرعت پر شده و سطح فاقد مکان‌های فعال مورد نیاز برای جذب مولکول‌های ماده رنگزا خواهد بود [۴۹]. از طرف دیگر افزایش غلظت اولیه ماده رنگزا باعث افزایش ظرفیت جذب شده و این می‌تواند به دلیل نیروی محرکه بالا برای انتقال جرم در غلظت اولیه زیاد باشد [۵۰]. تاثیر غلظت اولیه بر روی درصد جذب برای جاذب‌های طبیعی در مطالعات مختلف در جدول ۵ نشان داده شده است.



شکل ۴- تأثیر غلظت اولیه و زمان تماس روی حذف RY2 با استفاده از پوسته کاکائو (۱۰۰ mg جذب، دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد) [۴۷].



شکل ۵- تأثیر مقدار جاذب و زمان تماس روی حذف BB41 با استفاده از پوسته تمرهندی (۲۵۰ ml محلول، ۵۰ mg/l غلظت اولیه ماده رنگزا، pH=۸ و سرعت هم‌زن ۲۰۰ rpm به مدت ۱ ساعت) [۴۴].

### ۳-۲-۲-۳- اثر مقدار جاذب

مقدار جاذب از عوامل مهم و تاثیرگذار در تعیین ظرفیت جذب جاذب در شرایط مختلف عملیاتی است. به طور کلی درصد حذف ماده رنگزا با افزایش مقدار جاذب افزایش می‌یابد، به دلیل اینکه با افزایش مقدار جاذب تعداد پایگاه‌های فعال که در سطح جاذب وجود دارد افزایش یافته و در نتیجه درصد حذف ماده رنگزا از محلول بالا می‌رود [۵۷]. مطالعه تاثیر مقدار جاذب به منظور تعیین بهینه مقدار جاذب که قادر به جذب مقدار ماده رنگزای مدنظر باشد دارای اهمیت فراوان در طراحی فرآیند به ویژه از لحاظ اقتصادی است.

زمان تماس عامل مهم دیگری در فرآیند جذب است. با افزایش زمان تماس، بازده حذف ماده رنگزا افزایش و غلظت اولیه آن کاهش می‌یابد [۴۳]. در مطالعات مختلف زمان تعادل بهینه برای حذف مواد رنگزای مختلف با جاذب زغال ضایعات کشاورزی (تفاله نیشکر، پوسته بادام زمینی، برگ چای و کاه گندم) در بازه ۴ تا ۵ ساعت به دست آمده است [۴۴]. در طی فرآیند جذب، سطح جاذب توسط مولکول‌های ماده جذب شده مسدود و پس از مدت زمانی پوشانده می‌شود. هنگام وقوع این پدیده، جاذب دیگر نمی‌تواند مولکول‌های ماده رنگزای بیشتری را جذب نماید. از آنجایی که هر ذره جاذب حجم مشخصی از مایع را تصفیه می‌کند، افزایش مقدار جاذب رسیدن به حالت تعادل بین جاذب و جذب‌شونده را تسریع می‌کند، زیرا تعداد ذراتی که حجم یکسانی از مایع را تصفیه می‌کنند، افزایش می‌یابد به‌طور کلی ظرفیت جذب با زمان افزایش یافته و بعد از یک زمان مشخص، به مقدار ثابتی رسیده و هیچ ماده رنگزایی دیگر از محلول حذف نمی‌گردد. در این لحظه مقدار ماده رنگزای جذب‌شده با مقدار ماده رنگزای جداسازی شده (واجذب) در حالت تعادل دینامیکی قرار دارد. جذب ماده رنگزا در زمان اولیه تصفیه، سریع و در نزدیکی حالت تعادل کند می‌گردد. واضح است که در مراحل اولیه، تعداد زیادی از مکان‌های فعال سطحی خالی بوده و برای جذب سطحی در دسترس می‌باشند ولی با گذشت زمان، اشغال مکان‌های سطحی خالی باقیمانده مشکل است؛ زیرا بین مولکول‌های ماده رنگزای جذب‌شده روی سطح جامد و مولکول‌هایی که در فاز محلول قرار دارند دافعه به وجود می‌آید [۴۵، ۴۶]. در شکل ۴ شانکر و همکارانش بر ای حذف ماده رنگزای RY2 از پوست کاکائو استفاده کرده‌اند که با توجه به شکل با افزایش زمان از ۰ تا ۱۲۰ دقیقه برای غلظت‌های مختلف از RY2، ظرفیت جذب افزایش یافته که این مقدار حدوداً در زمان ۱۰۰ دقیقه برای تمامی غلظت‌ها به تعادل رسیده است و در نتیجه زمان تعادل ۱۰۰ دقیقه به عنوان بهینه زمان تعادل در این تحقیق اعلام گردیده است [۴۷]. در تحقیقی دیگری که توسط محمودی و همکارانش در حذف ماده رنگزای BB41 توسط پوست تمرهندی انجام شده زمان تعادل حذف ماده رنگزا در جرم‌های مختلف از جاذب در زمان ۰ تا ۶۰ دقیقه به دست آمده که با توجه به شکل ۵ در ۱۰ دقیقه اول، فرآیند جذب برای تمامی جرم‌های جاذب به بیشینه مقدار خود رسیده است و بعد از آن روندی ثابت از خود نشان داده است. در نتیجه زمان تعادل ۱۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه انتخاب گردیده است [۴۴].

### ۳-۲-۲-۳- اثر غلظت اولیه ماده رنگزا

میزان جذب برای حذف ماده رنگزا به شدت وابسته به غلظت اولیه ماده رنگزا است. اثر غلظت اولیه ماده رنگزا به تماس فوری بین ماده رنگزا و جایگاه‌های موجود روی سطح جاذب بستگی دارد. به طور کلی، درصد حذف ماده رنگزا با افزایش غلظت اولیه ماده رنگزا اغلب کاهش می‌یابد که این پدیده ممکن است به دلیل اشباع شدن مکان‌های جاذب در سطح جاذب

جدول ۵- تأثیر غلظت اولیه ماده رنگزا بر روی جذب با جاذب‌های متنوع کشاورزی.

منبع	درصد حذف	غلظت اولیه رنگ (mg/l)	جذب‌شونده	جاذب
[۳۳]	۹۶-۴۱	۱۰-۹۰	متیلن آبی	برگ کاج
[۵۱]	۹۹/۱-۸۷/۰۱	۱۰۰-۵۰۰	رودامین B	تفاله نیشکر
[۵۱]	۹۴-۵۵/۵	۲۵۰-۵۰۰	بازیک آبی ۹	تفاله نیشکر
[۵۳]	۸۲/۵-۷۱	۱۰-۳۰	سبز مالاکیت	شلتوک برنج
[۵۳]	۹۹/۱-۹۲/۵	۵۰-۲۵۰	متیلن آبی	هسته انبه خام
[۵۴]	۲۶/۲-۱۲/۵۲	۱۰-۴۰	بنفش اسیدی	گل قرمز
[۵۳]	۹۹/۹-۹۶/۹	۵۰-۲۵۰	متیلن آبی	هسته انبه اصلاح‌شده
[۵۵]	۹۱-۶۲	۵۰-۵۰۰	استرزون سیاه	هسته زردآلو
[۵۶]	۱۰۰-۶۰	۱۰۰-۱۰۰۰	راکتیو آبی ۲	شلتوک برنج
[۴۳]	۸۸/۳-۴۸/۷	۲۵-۱۰۰	بازیک آبی ۴۱ (BB41)	پوسته تمره‌ندی
[۴۴]	کاهش	۲۵-۲۰۰	متیلن آبی	پوست میوه آبیض

جدول ۶- تأثیر مقدار جاذب بر روی جذب با جاذب‌های متنوع کشاورزی.

منبع	درصد حذف	مقدار جاذب	جذب‌شونده	جاذب
[۳۶]	۱۳/۴۵-۱۸/۹۶	۰/۰۱- ۰/۰۳ (g)	قرمز کنگو	مخروط کاج
[۵۳]	۹۹/۵-۶۸	۰/۱-۱/۲ (g)	متیلن آبی	هسته انبه خام
[۵۳]	۹۹/۸-۷۹	۰/۱-۱/۲ (g)	متیلن آبی	هسته انبه اصلاح‌شده
[۵۸]	۱۹-۶۰	۲-۲۰ (g L <sup>-1</sup> )	بازیک زرد ۲	ضایعات چای
[۵۸]	۹۰-۹۹	۲-۲۰ (g L <sup>-1</sup> )	اسید نارنجی ۷	ضایعات چای
[۵۹]	۵۶/۳-۹۹/۳	۵-۳۰ (g L <sup>-1</sup> )	قرمز کنگو	پوسته بادام‌زمینی
[۶۰]	۱۵-۹۸	۵۰-۶۰۰ mg/۵۰ ml	اسید بنفش ۱۷	پوست پرتقال
[۶۱]	۲۱/۷-۵۶/۲	۰/۰۲-۰/۰۸ (g)	راکتیو نارنجی ۱۶	شلتوک برنج
[۶۲]	۳۶-۹۶	۲-۲۰ (g/l)	کارمین نیلی	شلتوک برنج

ادامه جدول ۶.

منبع	درصد حذف	مقدار جاذب	جذب شونده	جاذب
[۴۱]	۱۶-۱۰۰	< ۱-۲۰ g/l	سبز درخشان	شلتوک برنج
[۶۳]	۳۰/۱۶-۹۲/۰۶	۰/۰۲-۰/۲ (g)	اٹوزین زرد	کنف هندی
[۶۳]	۳۵/۱۶-۸۷/۶۵	۰/۰۲-۰/۱۷ (g)	مالاکیت سبز	کنف هندی
[۴۴]	۴۲-۹۲	۰/۵-۲/۵ (g)	متیلن آبی	پوست میوه آبیط

جدول ۷- تأثیر دما بر روی جذب با جاذب‌های متنوع از پسماندهای کشاورزی.

منبع	نوع فرآیند	محدوده دما (k)	جذب شونده	جاذب
[۳۳]	گرماگیر	۳۱۳-۳۳۳	متیلن آبی	برگ کاج
[۵۱]	گرماگیر	۳۰۳-۳۲۳	رودامین B	تفاله نیشکر
[۵۱]	گرماگیر	۳۰۳-۳۲۳	بازیک آبی ۹	تفاله نیشکر
[۶۵]	گرماگیر	۲۹۳-۳۱۳	متیلن آبی	پوسته برنج اصلاح شده
[۶۶]	گرماده	۳۰۳-۳۳۳	ایندوسل سیاه	پوسته بادام زمینی
[۶۷]	گرماگیر	۳۰۳-۳۲۳	راکتیو سیاه ۵	ضایعات بامبو فعال شده
[۶۸]	گرماده	۲۹۸-۳۲۸	BDH	هسته خرما
[۵۷]	گرماگیر	۲۹۹-۳۳۹	متیلن آبی	هسته خرما
[۶۹]	گرماگیر	۲۹۳-۳۵۳	اسید آبی ۲۵	تفاله نیشکر
[۶۹]	گرماگیر	۲۹۳-۳۵۳	بازیک آبی ۶۹	تفاله نیشکر
[۷۰]	گرماگیر	۳۰۵-۳۳۳	قرمز مستقیم 12B	الیاف سخت نارگیل
[۷۰]	گرماگیر	۳۰۵-۳۳۳	رودامین B	الیاف نارگیل

## ۳-۲-۵- اثر دما

سرعت نفوذ مولکول‌های ماده رنگزا بر روی سطح خارجی و داخل خلل و فرج جاذب افزایش می‌یابد، برعکس کاهش ظرفیت جذب با افزایش دما نشان می‌دهد که جذب یک فرآیند گرمازا است. علت این پدیده می‌تواند به سبب کاهش نیروهای جذب بین ترکیبات ماده رنگزا و مکان‌های فعال در سطح جاذب با افزایش دما بوده و در نتیجه مقدار جذب کاهش پیدا کند [۷]. تأثیر دما بر روی میزان جذب و تعیین نوع فرآیند توسط جاذب‌های زیستی مختلف در جدول ۷ نشان داده شده است.

## ۳-۲-۶- اثر سرعت هم‌زدن

در سیستم جذب ناپیوسته، سرعت هم‌زدن محلول تأثیر به‌سزایی در لایه‌مرزی خارجی و پخش حل‌شونده در توده‌ی محلول دارد. اثر سرعت هم‌زدن در جذب ماده رنگزا را با تغییر سرعت چرخش جاذب و جذب شونده در محلول با ثابت نگه داشتن دیگر عوامل مؤثر می‌توان بررسی کرد.

اثر درجه حرارت از دیگر عوامل مؤثر در فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی و البته فرآیند جذب است زیرا دما باعث تغییر ظرفیت جذب جاذب می‌شود [۶۴]. اگر مقدار جذب با افزایش دما افزایش یابد، جذب یک فرآیند گرماگیر در نظر گرفته می‌شود. افزایش میزان جذب با افزایش دما را می‌توان به سه دلیل عمده دانست که عبارتند از: الف) با افزایش دما، حرکت مولکول‌ها سریع‌تر و به دنبال آن باعث افزایش برخورد مؤثر بین مولکول‌های ماده رنگزا و جاذب شده و بدین ترتیب احتمال جذب مولکول‌های ماده رنگزا بر روی جاذب افزایش می‌یابد، ب) افزایش دما اثر تورم و افزایش حجم حفره و تخلخل سطح جاذب را در پی داشته و در نتیجه مکان‌های فعال روی سطح جاذب و به ویژه سطوح داخلی و حفرات به راحتی در دسترس مولکول‌های ماده رنگزا قرار می‌گیرند، ج) افزایش دما باعث کاهش گرانیروی محلول و در نتیجه تحرک راحت‌تر و بیشتر مولکول‌های درشت ماده رنگزا شده و در نتیجه

این پدیده به‌طور غیرمستقیم باعث کاهش نیروی کولنی شده<sup>۱</sup> و به کاهش جذب یون‌های مواد رنگزای آنیونی می‌انجامد [۷۲]. بنابراین تحقیقات انجام گرفته توسط آریوولی و همکارانش (۲۰۰۹) این نتیجه به‌دست آمده است که محلول با غلظت کم نمک کلرید سدیم، کمترین تأثیر را در میزان جذب از خود نشان می‌دهد اما با افزایش غلظت نمک، قدرت یونی افزایش یافته و به‌عنوان عامل مؤثر بر جذب مطرح می‌شود. به‌عنوان مثال در قدرت‌های یونی زیاد (غلظت بالا از نمک) جذب ماده رنگزای سبز مالاکیت افزایش یافته است که این امر به علت خنثی‌شدن جزئی بارهای مثبت روی سطح کربن فعال و در نتیجه فشرده‌شدن لایه دوگانه الکتریکی توسط یون‌های کلرید (Cl<sup>-</sup>) می‌باشد. همچنین یون‌های کلرید با به اشتراک‌گذاری الکترون‌های خود و در نتیجه با کاهش دافعه بین مولکول‌های ماده رنگزای سبز مالاکیت و سطح جاذب باعث افزایش جذب این ماده رنگزا می‌شود [۷۳]. ونگ و همکارانش سه حالت بازدارندگی مختلف (رقابتی، ضد رقابتی و غیر رقابتی) را برای بررسی اثر قدرت یونی بر جذب ماده رنگزا مورد مطالعه قرار دادند. بر اساس حالت رقابتی، یون‌های سدیم با مکان‌های فعال سطح جاذب تعامل مستقیم داشته و با یون‌های مواد رنگزای آنیونی برای اتصال به مکان‌های فعال در دسترس روی سطح جاذب رقابت می‌کنند. در بازدارندگی غیر رقابتی، یون‌های سدیم فعل و انفعال مستقیمی با مکان‌های فعال روی سطح جاذب نداشته و در عوض با کمپلکس سطح جاذب- ماده رنگزا وارد واکنش می‌شود. سازوکار حالت ضد رقابتی ترکیبی از دو حالت رقابتی و غیر رقابتی می‌باشد. در این حالت هر دو یون‌های سدیم و ماده رنگزای آنیونی به‌صورت مستقل در مکان‌های مختلف روی سطح جاذب جذب می‌شوند. به‌طور کلی می‌توان گفت اثر قدرت یونی بر فرآیند جذب سطحی احتمالاً ناشی از افزایش یا کاهش بارهای سطحی وابسته به pH و تغییر ضخامت لایه دوگانه الکتریکی می‌باشد [۷۲].

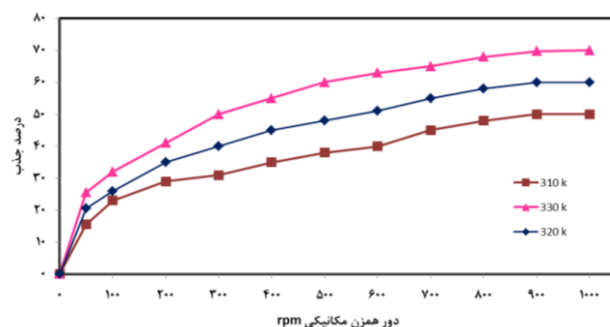
### ۳-۲-۳- ایزوترم‌های جذب سطحی

ایزوترم‌های جذب، رابطه‌هایی برای تشریح حالت تعادل جزء جذب‌شونده بین فاز جامد و سیال است. مدل‌های جذب فیزیکی لانگمویر و فروندلیچ دو مبنای متداول جهت مدل‌سازی فرآیند جذب آلاینده‌های مختلف و حذف آن‌ها می‌باشد که توصیف این ایزوترم‌ها در بخش زیر به تفصیل آورده شده است [۱۳].

### ۳-۲-۳-۱- مدل جذب لانگمویر<sup>۲</sup>

ایزوترم جذب لانگمویر یکی از رابطه‌هایی معتبر در مورد جذب است که در بسیاری از موارد فرآیند جذب از آن پیروی می‌کند. پیروی از این رابطه نشانگر جذب تک‌لایه‌ای روی سطح جاذب که شامل تعداد محدودی از مکان‌های فعال یکسان جذب می‌باشد، است. رابطه لانگمویر به‌صورت رابطه ۲ نشان داده می‌شود.

به‌طور کلی حذف ماده رنگزا با سرعت هم‌زدن افزایش پیدا می‌کند. سازوکار حذف ماده رنگزا در چهار مرحله صورت می‌گیرد. (۱) مهاجرت مولکول‌های ماده رنگزا از توده‌ی محلول به سطح جاذب، (۲) نفوذ مولکول‌های ماده رنگزا از میان لایه‌ی مرزی به سطح جاذب، (۳) جذب در مکان‌های فعال، (۴) انتشار درون ذره‌ای به درون جاذب. افزایش سرعت هم‌زدن، مقاومت لایه‌مرزی را در برابر انتقال مولکول‌های ماده رنگزا از توده‌ی محلول به سطح جاذب کاهش می‌دهد. به همین دلیل، مولکول‌های ماده رنگزا به سمت سطح جاذب هدایت شده و افزایش جذب ماده رنگزا توسط سطح جاذب اتفاق می‌افتد [۲۶]. پاتل و همکارانش برای جذب ماده رنگزای بلوری بنفش با استفاده از پودر دانه تمر هندی با افزایش سرعت هم‌زدن از ۵۰-۹۰۰ rpm، درصد جذب ماده رنگزا به‌طور قابل توجهی در سه دمای مختلف ۳۱۰، ۳۲۰ و ۳۳۰ درجه کلوین به ترتیب به مقادیر ۵/۵-۱۵/۵، ۵/۵-۲۰/۵ و ۶۹/۷-۲۵/۵ درصد افزایش پیدا کرد؛ اما پس از سرعت ۹۰۰ rpm، درصد جذب به تدریج به مقدار ثابتی رسید که این نتایج در شکل ۶ نشان داده شده است [۷۱].



شکل ۶- تأثیر سرعت هم‌زدن محلول در دماهای مختلف [۷۱].

### ۳-۲-۳-۲- اثر غلظت نمک و قدرت یونی

پساب‌های حاوی مواد رنگزا عموماً دارای غلظت بالایی از نمک می‌باشند و به این ترتیب مطالعه اثر قدرت یونی این محلول‌ها بر جذب ماده رنگزا در سطح جاذب حائز اهمیت می‌باشد. اثر قدرت یونی بر جذب را می‌توان با اضافه‌کردن غلظت‌های متفاوتی از نمک‌ها (معمولاً کلرید سدیم) به محلول حاوی جاذب و جذب‌شونده و هم‌زدن آن تا زمان تعادل بررسی کرد. از لحاظ تئوری، زمانی که نیروهای جاذبه الکترواستاتیک بین سطح جاذب و یون جذب‌شونده قابل توجه باشد، در این سیستم‌ها افزایش قدرت یونی ظرفیت جذب را کاهش می‌دهد و در شرایطی که دافعه الکترواستاتیکی بین جاذب و جذب‌شونده حاکم باشد، افزایش قدرت یونی جذب را افزایش می‌دهد [۲۶]. وانگ و همکارانش (۲۰۰۸) گزارش کردند که میزان جذب به تغییرات غلظت الکترولیت (کلرید سدیم) حساس می‌باشد که نشانگر این واقعیت است که بخش قابل توجهی از فرآیند جذب می‌تواند به‌واسطه جاذبه الکترواستاتیکی باشد. تغییرات انرژی آزاد الکترواستاتیکی، منجر به تغییر کل انرژی آزاد گیبس جذب می‌شود و بستگی به قدرت یونی محلول دارد. زمانی که قدرت یونی افزایش می‌یابد، لایه دوگانه الکتریکی اطراف سطح جاذب فشرده شده و این امر منجر به کاهش پتانسیل الکترواستاتیکی می‌شود.

<sup>1</sup> Coulombic force

<sup>2</sup> Langmuir

## ۳-۲-۴-۱- سینتیک درجه اول

سینتیک درجه اول از رابطه ۷ به دست می‌آید.

$$dq_t / dt = K_1(q_e - q_t) \quad (7)$$

که در آن  $K_1$  ثابت سرعت جذب زیستی ( $\text{min}^{-1}$ ) و  $q_t$  مقدار یون جذب شده بر وزن جاذب در زمان  $t$  ( $\text{mg/g}$ ) است و با لگاریتم‌گیری از رابطه ۷، رابطه ۸ به دست می‌آید:

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1 t}{2.303} \quad (8)$$

با رسم نمودار  $\text{Log}(q_e - q_t)$  نسبت به  $t$  می‌توان  $K_1$  را به دست آورد [۷۵].

## ۳-۲-۴-۲- سینتیک درجه دوم

سینتیک درجه دوم براساس رابطه ۹ به دست می‌آید.

$$dq_t / dt = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (9)$$

که در آن  $K_2$  ثابت سرعت جذب زیستی بر حسب  $\text{g/mg.min}$  و  $q_e$  و  $q_t$  مشابه موارد مطرح شده در رابطه سینتیکی درجه اول می‌باشند. رابطه ۹ را می‌توان به صورت رابطه ۱۰ بازنویسی کرد.

$$t / q_t = 1 / K_2 a d q_e^2 + (1 / q_e) t \quad (10)$$

که در آن  $q_e$  و  $K_2$  به ترتیب از محاسبه شیب و عرض از مبدأ نمودار به دست می‌آیند [۷۷]. بخشی از مطالعات سینتیکی و ایزوترمی صورت گرفته توسط جاذب‌های طبیعی مختلف براب حذف مواد رنگزای صنعتی در جدول ۸ خلاصه شده است. نتایج مطالعات سینتیک جذب به دست آمده از تحقیقات مختلف نشان می‌دهد که سینتیک فرآیند جذب ماده رنگزا توسط جاذب‌های طبیعی مختلف عمدتاً از رابطه شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند و در نتیجه جذب شیمیایی مرحله‌ی محدودکننده فرآیند بوده و جهت ارزیابی سرعت واکنش استفاده از این مدل پیشنهاد شده است. طبق نتایج مطالعات ایزوترمی، به عنوان مثال، جذب سطحی متیلن آبی بر روی برگ درخت صنوبر از ایزوترم جذب لانگمویر تبعیت کرده است که نشانگر جذب سطحی فیزیکی تک‌لایه‌ای مولکول‌های ماده رنگزا بر روی سطح جاذب بوده است. تبعیت فرآیند جذب سطحی از ایزوترم فروندلیچ نشانگر جذب چند لایه‌ای مولکول‌های مواد رنگزا بر روی سطح فعال جاذب می‌باشد که به عنوان مثال در جذب ماده رنگزای اسیدی قرمز بر روی سطح مخروط کاج (جدول ۸) نشان داده شده است.

$$q_e = Q_{\max} K_L C_e / (1 + B C_e) \quad (2)$$

که در آن  $q_e$  مقدار آلاینده جذب شده بر حسب ( $\text{mg/g}$ ) در هر لحظه،  $Q_{\max}$  حداکثر ظرفیت جذب به وسیله جاذب زیستی ( $\text{mg/g}$ )،  $K_L$  یا  $B$  ثابت تعادلی که به میزان تمایل جاذب‌شونده به توده زیستی بستگی دارد ( $\text{l/mg}$ ) و  $C_e$  غلظت تعادلی ماده رنگزا در محلول بر حسب ( $\text{mg/l}$ ) است. نمودار  $q_e$  بر حسب  $C_e$  به صورت تابعی است که مقدار  $q_e$  به ازای هر  $C_e$  به صورت تجربی از رابطه ۳ به دست می‌آید.

$$q_e = (C_0 - C_e) / X_0 \quad (3)$$

که  $C_0$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت ماده رنگزا در جریان‌های ورودی و خروجی و  $X_0$  مقدار جاذب زیستی است که عبارت است از: مقدار جرم جاذب زیستی در واحد حجم محلول آبی ( $\text{g/l}$ ). معادله لانگمویر به صورت رابطه ۴ به شکل خطی درمی‌آید.

$$C_e / q_e = C_e / Q_{\max} + 1 / (Q_{\max} \cdot K_L) \quad (4)$$

که مقادیر  $Q_{\max}$  و  $K_L$  را می‌توان به ترتیب از شیب و عرض از مبدأ آن به دست آورد [۷۴].

۳-۲-۳-۲- مدل جذب فروندلیچ<sup>۱</sup>

ایزوترم فروندلیچ براساس رابطه ۵ برای جذب روی سطح ناهمگن معتبر بوده و رابطه آن به صورت زیر می‌باشد.

$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (5)$$

که در آن  $q_e$  و  $C_e$  مشابه موارد مطرح شده در رابطه لانگمویر هستند.  $K_f$  و  $n$ ، ثابت‌های مدل فروندلیچ می‌باشند که به ترتیب معرف ظرفیت جذب و شدت جذب بوده و از شیب و عرض از مبدأ شکل خطی شده آن به صورت رابطه ۶ به دست می‌آید [۷۵]

$$\text{Ln } q_e = \ln K_f + 1/n \ln C_e \quad (6)$$

## ۳-۲-۴- سینتیک‌های جذب سطحی

برای بررسی سازوکار جذب و مراحل کنترل‌کننده سرعت واکنش نظیر انتقال جرم و پیشرفت واکنش‌های شیمیایی، مدل‌های سینتیکی کاربرد دارند. این مدل‌ها شامل رابطه‌های درجه اول و دوم هستند.

<sup>1</sup> Freundlich

جدول ۸- مطالعات ایزوترمی و سینتیکی جذب با جاذب‌های متنوع از پسماندهای کشاورزی [۸۷-۷۸، ۴۳، ۳۶].

منبع	سینتیک جذب شبه مرتبه دوم		ایزوترم جذب فروندولیج		ایزوترم جذب لانگمویر		جذب شونده	جاذب
	$Q_e(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_2(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	1/n	$K_F(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$Q_m(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L(1\cdot\text{mg}^{-1})$		
[۷۸]	۷۱/۹۴	۰/۰۰۱۶	-	-	۷۱/۹۴	۰/۲۲	بازیک قرمز ۴۶	برگ کاج
[۷۹]	۴۵/۵۴	۴E-۹/۱۷	-	-	۱۳۵/۳۵	۰/۰۱۷	متیلن آبی	برگ درخت صنوبر
[۸۰]	۸/۷۷	۰/۰۹۷	۰/۶۲۷	۱/۵۵۲	۱۳/۸	۰/۰۴۵	راکتیو آبی ۱۱۴	پوست پومیلو
[۳۶]	۳۹/۹۴	۰/۰۱۸۵	۰/۸۴۰	۱۹/۱۸	-	-	قرمز کنگو	مخروط کاج اکتیو
[۸۱]	۱۱/۲۷۴	۰/۱۷۲	-	-	۳۸/۶۱۰	۰/۱۱۳	اسیدی زرد ۳۶	مخروط کاج
[۸۱]	۶۷/۱۱۴	۰/۰۱۱	۰/۳۸۵	۱۵/۹۹۶	-	-	اسیدی قرمز ۷۳	مخروط کاج
[۴۳]	۴۷/۶۲۰	۰/۰۱۲	-	-	۶۲/۵	۰/۲۰۳	بازیک آبی ۴۱	پوست نمر هندی
[۸۲]	۱۴/۶۸	۰/۰۳۹	-	-	۳۲/۸	۰/۰۴۷۸۹	رمازول سیاه B	ساقه کلزا
[۸۳]	۴۱/۶۷	۰/۰۹۶	۰/۱۲۳۶	۴۰/۸۵	-	-	متیلن آبی	پوست درخت کاکائو
[۸۴]	۴/۳	۰/۰۶۸	-	-	۹/۶۵	۰/۰۷	قرمز کنگو	خاک اره اصلاح شده
[۸۵]	۴۹/۴۱	۰/۰۹۰	-	-	۵۰	۰/۰۵	راکتیو سیاه ۵	پوست بادام زمینی
[۸۶]	۲۲/۶۲	۰/۰۱۵	-	-	۲۸/۲	۰/۰۳	اسید آبی ۱۱۳	پوست گردو
[۸۷]	۱۴/۴۹	۰/۰۰۲۵	-	-	۴۴/۷۰	۰/۰۰۲۴	متیلن آبی	زائادات گل ساعتی

جاذب از هم جدا شده و غلظت ماده رنگزا درون محلول توسط دستگاه طیف‌سنج تعیین می‌شود. رابینسون و همکارانش برای استخراج ماده رنگزای سیبارکون قرمز از چوب ذرت از حلال‌های متانل و کلروفرم استفاده کردند که بیشینه جاذب ۹۳٪ به دست آمد [۸۹]. کومار و همکارانش برای جاذب بلور بنفش جذب شده بر زائادات زنجبیل ابتدا از سدیم هیدروکسید و آب استفاده کردند که هیچ‌گونه جاذب ماده رنگزا در حلال‌های ذکر شده مشاهده نشد؛ اما با استفاده از استیک اسید حدود ۵۰٪ جاذب به دست آمد [۹۰]. محمودی و همکارانش برای جاذب سه نوع ماده رنگزای پر کاربرد در صنعت نساجی از ساقه‌ی آناناس با بهره‌گیری از حلال‌های مختلف بیشینه جاذب مواد رنگزای سبز اسیدی ۲۵، سیاه اسیدی ۲۶ و آبی اسیدی ۷ به ترتیب برابر ۲۶/۹۷، ۹۳/۱۶ و ۹۸ درصد را به دست آوردند [۹۱].

#### ۴- فرآیند و اجذب مواد رنگزا

بعد از عملیات جذب، به‌منظور احیاء جاذب و جلوگیری از مشکلات زیست محیطی دفع آن و همچنین استفاده مجدد مواد رنگزا در صنعت، انجام فرآیند و اجذب یا دفع ضروری می‌باشد. از طرفی مطالعات و اجذب به توصیف سازوکار جذب هم کمک می‌کند. سرعت و سینتیک و اجذب متناسب با نیروی محرکه و مدل‌سازی انتقال جرم می‌باشد. بر اساس مطالعات انجام گرفته، مشخص شده که چنانچه ماده رنگزای مورد نظر توسط حلال‌های آلی و اجذب شود، سازوکار جذب از نوع جذب شیمیایی، اگر به‌وسیله‌ی مواد معدنی و اجذب صورت گیرد، سازوکار اتصال ماده رنگزا به درون جاذب از طریق تبادل یونی می‌باشد و در صورتی که با استفاده از آب عمل و اجذب اتفاق افتد، جذب میان ماده رنگزا و جاذب مربوطه تنها به دلیل پیوندهای ضعیفی است که میان آن دو ایجاد شده است [۸۸]. عملیات و اجذب معمولاً با مخلوط یک حلال مناسب با ماده رنگزای اشباع شده بر روی سطح جاذب و تکان دادن تا زمان تعادل انجام می‌شود. زمان تعادل مناسب برای عملیات و اجذب هنگامی است که ماده رنگزای جذب شده بر روی جاذب به‌طور نسبتاً کاملی درون حلال استخراج شود. سپس با استفاده از کاغذ صافی حلال حاوی ماده رنگزا و

## ۵- نتیجه‌گیری

جذب زیستی با استفاده از جاذب‌های زیستی مختلف حاصل از پسماندهای کشاورزی فرآیند مناسبی است که با توانایی و پتانسیل بالا در حذف مواد رنگزا از پساب‌های صنعتی اخیراً مورد توجه محققین قرار گرفته است. در این مطالعه، مروری بر جذب سطحی انواع مختلفی از مواد رنگزای صنعتی با استفاده از جاذب‌های متفاوت کشاورزی به‌عنوان یک فرآیند جایگزین روش‌های مختلف حذف ماده رنگزا، مورد ارزیابی قرار گرفت. مزیت اصلی استفاده از این جاذب‌ها ارزان‌قیمت، در دسترس و دوستدار محیط زیست بودن آن‌ها است. از تعداد مقالات منتشرشده که در این مطالعه مروری مورد بررسی قرار گرفت، مشخص شد که سینتیک و سازوکار جذب در جاذب‌های مختلف کشاورزی به ماهیت ساختار ماده رنگزای مورد نظر و جاذب مورد استفاده بستگی دارد که برای پیش‌بینی عملکرد فرآیند جذب برای حذف ماده رنگزای طیف وسیعی از عوامل و شرایط دخیل می‌باشند. بسیاری از این عوامل شرایط فیزیکی و شیمیایی سیستم آزمایشگاهی نظیر pH محلول، غلظت اولیه‌ی ماده رنگزای، مقدار جاذب، درجه حرارت، زمان تماس، سرعت هم‌زدن و غلظت نمک می‌باشد که ارزیابی بازده و بازده جذب

سطحی منوط به کنترل و بهینه‌سازی این شرایط است. همچنین با بررسی مقالات در این مطالعه مروری نشان داده شد که ایزوترم‌های جذب لانگمویر و فروندلیچ بهترین مدل در ارزیابی ظرفیت و بازده جذب هستند. بر اساس مطالعات مختلف، مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم بیشترین تطبیق را در استفاده از جاذب‌های کشاورزی در جذب ماده رنگزا از خود نشان داده است. به‌منظور ارزیابی مجدد ماده رنگزا و جاذب برای استفاده مجدد و همچنین دفع پسماند جاذب برای جلوگیری از آلودگی زیست محیطی، سازوکار واجذب با استفاده از انواع حلال‌های آلی و اسیدهای معدنی بسته به نوع ماده رنگزای جذب شده لازم و ضروری می‌باشد. باین حال با وجود مقالات متعدد در زمینه استفاده از ضایعات کشاورزی به‌عنوان جاذب برای جذب ماده رنگزا از پساب، بیشتر این تحقیقات انجام شده در حد نیمه‌صنعتی بوده و در مقیاس صنعتی مورد آزمون و بررسی قرار نگرفته است و همچنان استفاده از روش سنتی کربن فعال صنعتی و پرهزینه در بین صنایع پرکاربردتر است. در نتیجه نیاز به اجرا و استفاده از این جاذب‌ها در بخش تصفیه خانه پساب صنعتی یک کارخانه حاوی مواد رنگزا و بررسی ابعاد اقتصادی و کارایی آن ضروری به نظر می‌رسد.

## ۶- مراجع

- N. Mohan, N. Balasubramanian, C.A. Basha, "Electrochemical oxidation of textile wastewater and its reuse", *J. Hazard. Mater.* 147, 644–651, **2007**.
- M. K. Sharma, R. C. Sobti, "Rec effect of certain textile dyes in *Bacillus subtilis*", *Mutat. Res. Genet. Toxicol. Environ. Mutagen.* 465, 27–38, **2000**.
- R. Malik, D. S. Ramteke, S. R. Wate, "Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon", *Waste Manag.* 27, 1129–1138, **2007**.
- K. Kadirvelu, M. Kavipriya, C. Karthika, M. Radhika, N. Vennilamani, S. Pattabhi, "Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions", *J. Biores. Technol.* 87, 129–132, **2003**.
- J. W. Lee, S. P. Choi, R. Thiruvankatachari, W. G. Shim, H. Moon, "Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes", *J. Dyes Pigm.* 69, 196–203, **2006**.
- M. T. Sulak, E. Demirbas, M. Kobya, "Removal of astrazon yellow 7GL from aqueous solutions by adsorption onto wheat bran", *J. Biores. Technol.* 98, 2590–2598, **2007**.
- M. A. M. Salleh, "Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review", *Desalination.* 280 (1), 1–13, **2011**.
- H. Ali, "Biodegradation of synthetic dyes—a review", *Water Air Soil Pollut.* 213(1), 251–73, **2010**.
- M. T. Yagub, Tushar Kanti Sen, Sharmeen Afroze, H. M. Ang, "Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review", *Adv Colloid Interface Sci.* 3, **2014**.
- O. D. Tyagi, M. S. Yadav, M. Yadav, "A Textbook of synthetic dyes", *Anmol-PVT. LTD.* 67, **2002**.
- E. Eren, B. Afsin, "Investigation of a basic dye adsorption from aqueous solution onto raw and pre-treated sepiolite surfaces", *J. Dyes Pigm.* 73, 162–167, **2007**.
- E. Eren, "Investigation of a basic dye removal from aqueous solution onto chemically modified Unye bentonite", *J. Hazard. Mater.* 166, 88–93, **2009**.
- E. Daneshvar, A. Vazirzadeh, A. Niazi, M. Sillanpää, A. Bhatnagar, "A comparative study of methylene blue biosorption using different modified brown, red and green macroalgae – Effect of pretreatment", *Chem. Eng. J.* **2016**.
- K. Hunger, "Industrial dyes, chemistry, properties, applications", Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 1–10, **2003**.
- A. Tabak, E. Eren, B. Afsin, B. Caglar, "Determination of adsorptive properties of a turkish sepiolite for removal of reactive blue 15 anionic dye from aqueous solutions", *J. Hazard. Mater.* 161, 1087–1094, **2009**.
- A. A. Attia, W. E. Rashwan, S. A. Khedr, "Capacity of activated carbon in the removal of acid dyes subsequent to its thermal treatment", *J. Dyes Pigm.* 69, 128–136, **2006**.
- S. Ghoreishi, R. Haghghi, "Chemical catalytic reaction and biological oxidation for treatment of non-biodegradable textile effluent". *Chem. Eng.* 95(1), 163–9, **2003**.
- D. Sud, G. kaurmp, "Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review", *Bioresource Technol.* 6017, 99-27, **2008**.
- M. T. Sulak, E. Demirbas, M. Kobya, "Removal of astrazon yellow 7GL from aqueous solutions by adsorption onto wheat bran", *J. Biores. Technol.* 98, 2590–2598, **2007**.
- K. Xie, W. Zhao, X. He, "Adsorption properties of nanocellulose hybrid containing polyhedral oligomeric silsesquioxane and removal of reactive dyes from aqueous solution", *Carbohydr. Polym.* 83, 1516–1520, **2011**.
- A. Dabrowski, "Adsorption—from theory to practice", *Adv Colloid Interface Sci.* 93(1–3), 135, **2001**.
- B. Noroozi, G. A. Sorial, H. Bahrami, M. Arami, "Equilibrium and kinetic adsorption study of a cationic dye by a natural adsorbent-Silkworm pupa", *J. Hazard. Mater.* 139, 167–174, **2007**.
- S. Allen, B. Koumanova, "Decolourisation of water/wastewater using adsorption", *J. Univ. Chem. Technol. Metall.* 40(3), 175–92, **2005**.

24. G. Crini, "Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review", *Bioresour Technol.* 97(9), 1061–85, **2006**.
25. Febrianto, J., Kosasih, A.N., Sunarso, J., Ju, Y.H., Indraswati, N., and Ismadji, "Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies", *Journal of Hazardous Materials.* 162, pp. 616-645, **2009**.
26. K. S. Bharathi, S. T. Ramesh, "Removal of dyes using agricultural waste as low-cost adsorbents: a review", *Appl. Water. Sci.* 3, 773–790, **2013**.
27. B. Nandi, A. Goswami, M. Purkait, "Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: kinetic and equilibrium studies", *Appl. Clay. Sc.* 42(3–4), 583–90, **2009**.
28. Y. Önal, C. Akmil-Basar, D. Eren, Ç. Sarıçel-Özdemir, T. Depci, "Adsorption kinetics of malachite green onto activated carbon prepared from Tunçbilek lignite", *J. Hazard. Mater.* 128, 150–157, **2006**.
29. A. Özcan, Ç. Ömeroglu, Y. Erdogan, A.S. Özcan, "Modification of bentonite with a cationic surfactant: an adsorption study of textile dye Reactive Blue 19", *J. Hazard. Mater.* 140, 173–179, **2007**.
30. R. Devi, V. Singh, A. Kumar, "COD and BOD reduction from coffee processing wastewater using Avacado peel carbon", *J. Biores. Technol.* 99, 1853–1860, **2008**.
31. P. Janos, V. Smidova, "Effects of surfactants on the adsorptive removal of basic dyes from water using an organomineral sorbent-iron humate", *Colloid. Interface. Sci.* 291, 19–27, **2005**.
32. V. K. Gupta, Suhas, "Application of low-cost adsorbents for dye removal - a review", *J. Environ. Manage.* 90, 2313–2342, **2009**.
33. M. T. Yagub, T. K. Sen, H. Ang, "Equilibrium, kinetics, and thermodynamics of methylene blue adsorption by pine tree leaves", *Water. Air. Soil. Pollut.* 223(8), 5267–82, **2012**.
34. W. Liu, et al, "Kinetics and thermodynamics characteristics of cationic yellow X-GL adsorption on attapulgite/rice hull-based activated carbon nanocomposites", *Environ. Prog. Sust. Energ.*, 32(3), 655–62, **2012**.
35. H. Imam Maarof, B. H. Hameed, A. L. Ahmad, "Aqueous-phase adsorption of phenolic compounds on activated carbon", **2003**.
36. S. Dawood, T. K. Sen, "Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid treated pine cone powder as adsorbent: equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design", *Water Res.* 46(6), 1933–46, **2012**.
37. R. K. Ghosh, D. D. Reddy, "Tobacco Stem Ash as an adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solution: equilibrium, kinetics, and mechanism of adsorption", *Water. Air. Soil. Pollut.* 224(6), 1–12, **2013**.
38. R. Gong, Y. Ding, M. Li, C. Yang, H. Liu, Y. Sun, "Utilization of powdered peanut hull as biosorbent for removal of anionic dyes from aqueous solution", *J. Dyes. Pig.* 64, 187–192, **2005**.
39. R. Gong, M. Li, C. Yang, Y. Sun, J. Chen, "Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on peanut hull", *J. Hazard. Mater.* 121, 247–250, **2005**.
40. P. K. Malik, "Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow36", *J. Dyes. Pigm.* 56, 239–249, **2003**.
41. V. S. Mane, I. DeoMall, V. Chandra Srivastava, "Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash", *J. Environ. Manage.* 84, 390–400, **2007**.
42. R. Sivaraj, C. Namasivayam, K. Kadirvelu, "Orange peel as an adsorbent in the removal of Acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions", *Waste. Manage.* 2, 105–110, **2001**.
۴۳. ش. خرم‌فر، ن. محمودی، م. آرامی، ک. قرنجیگ، "رنگبری پساب رنگی نساجی با جاذب طبیعی پوسته تمبره‌ندی: بررسی ایزوترم و سینتیک جذب"، نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ، جلد ۳، صفحه ۸۸–۸۱، ۱۳۸۸.
44. A. m. seyed Mohammadi, A. Dargahi, G. Asgari, S. A. Mobarakian, "Equilibrium and synthetic equations for index removal of methylene blue using activated carbon from oak fruit bark", *J. Mazandaran. Univ. Med. Sci.* 25(121), 172–187, **2015**.
45. 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". *Prog. Polym. Sci.* 33, 399–447, **2008**.
46. E. R. Alley, "Water quality control handbook", McGraw Hill Pub, **2000**.
47. M. Shanker, T. Chinnigounder, "Adsorption of reactive dye using low cost adsorbent: cocoa (*Theobroma Cacao*) Shell", *World J. Appl. Environ. Chem.* 1, 22–29, **2012**.
48. Z. Eren, F. N. Acar, "Adsorption of reactive black 5 from an aqueous solution: equilibrium and kinetic studies", *Desalination* 194, 1–10, **2006**.
49. N. Kannan, M. M. Sundaram, "Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons-a comparative study", *J. Dyes Pig.* 51, 25–40, **2001**.
50. Y. Bulut, H. Aydın, "A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells". *Desalination.* 194(1), 259–67, **2006**.
51. Z. Zhang, et al, "Comparative study on adsorption of two cationic dyes by milled sugarcane bagasse", *Ind. Crop. Prod.* 42, 41–9, **2013**.
52. B. Ramaraju, P. Manoj Kumar Reddy, C. Subrahmanyam, "Low cost adsorbents from agricultural waste for removal of dyes", *Environ. Prog. Sust. Energ.* 13, 1–9, **2013**.
53. P. Senthil Kumar, et al, "Adsorption of basic dye onto raw and surface-modified agricultural waste", *Environ Prog Sust Energ.* 33(1), **2013**.
54. C. Namasivayam, R. Yamuna, D. Arasi, "Removal of acid violet from wastewater by adsorption on waste red mud", *Environmental Geology*, 41, 269–273, **2001**.
55. S. Kahraman, P. Yalcin, H. Kahraman, "The evaluation of low-cost biosorbents for removal of an azo dye from aqueous solution", *Water Environ J.* 26(3), 399–404, **2012**.
56. K. S. Low, C. K. Lee, "Quaternized rice husk as sorbent for reactive dyes", *J. Biores. Technol.* 61 121–125, **1997**.
57. A. E. Ofomaja, "Sorbptive removal of methylene blue from aqueous solution using palm kernel fibre: effect of fibre dose", *Biochem. Eng. J.* 40, 8–18, **2008**.
58. E. Khosla, S. Kaur, P. N. Dave, "Tea waste as adsorbent for ionic dyes", *Desalin Water Treat.* 13, 1–10 **2013** [ahead-of-print].
59. P. Senthil Kumar, et al, "Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions", *Desalination.* 261(1), 52–60, **2010**.
60. R. Sivaraj, C. Namasivayam, K. Kadirvelu, "Orange peel as an adsorbent in the removal of acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions", *Waste. Manag.* 21(1), 105–10, **2001**.
61. S. Ong, C. Lee, Z. Zainal, "Removal of basic and reactive dyes using ethylenediamine modified rice hull", *Bioresour. Technol.* 98(15), 2792–9, **2007**.
62. U. R. Lakshmi, V. C. Srivastava, I. D. Mall, D. H. Lataye, "Rice husk ash as an effective adsorbent: evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye", *J. Environ. Manage.* 90, 710–720, **2009**.
63. K. Porkodi, K. Vasanth Kumar, "Equilibrium, kinetics and mechanism modeling and simulation of basic and acid dyes sorption onto jute fiber carbon: eosin yellow, malachite



- green and crystal violet single component systems", *J. Hazard. Mater.* 143, 311–327, **2007**.
64. M. E. Argun, et al, "Activation of pine cone using Fenton oxidation for Cd (II) and Pb (II) removal", *Bioresour. Technol.* 99(18), 8691–8, **2008**.
65. L. Lin, et al, "Dye adsorption of mesoporous activated carbons produced from NaOHpretreated rice husks", *Bioresour. Technol.* 136, 437–43, **2013**.
66. S. Sadaf, H. N. Bhatti, "Equilibrium modeling for adsorptive removal of Indosol Black NF dye by low-cost agro-industrial waste: batch and continuous study", *Desalin. Water. Treat.* 1–16, **2013**.
67. A. Ahmad, A. Idris, B. Hameed, "Organic dye adsorption on activated carbon derived from solid waste", *Desalin. Water. Treat.* 51(13–15), 2554–63, **2013**.
68. A. E. Ofomaja, Y. S. Ho, "Equilibrium sorption of anionic dye from aqueous solution by palm kernel fibre as sorbent", *J. Dyes. Pigm.* 74, 60–66, **2007**.
69. G. McKay, M. El Geundi, M.M. Nassar, "External mass transport processes during the adsorption of dyes onto bagasse pith", *J. Water. Res.* 22, 1527–1533, **1988**.
70. M. V. Sureshkumar, C. Namasivayam, "Adsorption behavior of Direct Red 12B and Rhodamine B from water onto surfactant-modified coconut coir pith", *Colloids. Surf. A: Physicochem.*, *Eng. Aspects.* 317, 277–283, **2008**.
71. H. Patel, R. T. Vashi, "Adsorption of crystal violet dye onto tamarind seed powder", *E J Chem.* 73, 975–984, **2010**.
72. X. U. Wang, Y. Zhou, Y. Jiang, C. Sun, "The removal of basic dyes from aqueous solutions using agricultural by-products", *J. Hazard. Mater.* 157, 374–385, **2008**.
73. S. Arivoli, M. Hema, P. M. D. Prasath, "Adsorption of malachite green onto carbon prepared from Borassus bark", *Arab. J. Sci. Eng.* 34, 31–42, **2009**.
74. R. Bari, P. Moradi, M. Ghaleh Ghobadi, "Experimental study of nitrate absorption isotherms determination on latium composite overactive carbon", *International Journal of New Chemistry.* 2, 239–246, **2015**.
75. E. Andreoli, L. Cullum, A. R. Barron, "Carbon dioxide absorption by polyethylenimine-functionalized nanocarbons: A kinetic study", *Industrial Eng. Chem. Res.* 54, 878–889, **2015**.
76. S. S. Sadat Hosseini, M. Esmhosseini, S. Khezri, F. Ghanbari Taloki, A. Khosravi, "Removal of nickel ions from aqueous solutions using natural zeolite; kinetic, equilibrium and thermodynamic studies", *J. Appl. Chem.* 11, 39–48, **2016**.
77. Y. Ag, Y. Aktay, "Kinetics studies of Cr (VI) and Cu (II) ions by chitin, Chitosan and Rhizopus Arrhizus", *Biochem. Eng.* 143, 53–12, **2002**.
78. F. Deniz, S. Karaman, "Removal of basic red 46 dye from aqueous solution by pine tree leaves", *Chem. Eng. J.* 170(1), 67–74, **2011**.
79. X. Han, X. Niu, X. Ma, "Adsorption characteristics of methylene blue on poplar leaf in batch mode: Equilibrium, kinetics and thermodynamics", *Korean J. Chem. Eng.* 29(4), 494–502, **2012**.
80. M. E. Argun et al, "Adsorption of reactive blue 114 dye by using a new adsorbent: Pomelo peel", *J. Indust. Eng. Chem.* 20, 1079–1084, **2014**.
۸۱. ن. محمودی، ب. حیاتی، م. آرامی، "حذف رنگرا از پساب رنگی نساجی با استفاده از مخروط کاج"، *نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ*، جلد ۵، ۲۵۱–۲۴۳، **۱۳۹۰**.
۸۲. ی. همزه، ا. آزاده، س. ایزدیبار، "حذف رنگزای راکتیو Remazol Black B از آب آلوده با استفاده از پسماندهای لیگنوسلولزی ساقه کلزا"، *نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ*، جلد ۵، صفحه ۸۵–۷۷، **۱۳۹۰**.
83. Faisal Ahmad, Wan Mohd Ashri Wan Daud, Mohd Azmier Ahmad, Rosinah Radzi, "Cocoa (Theobroma cacao) shell-based activated carbon by CO<sub>2</sub> activation in removing of Cationic dye from aqueous solution: Kinetics and equilibrium studies", *Chem. Engin. Res. Design.* 90, 1480–1490, **2012**.
۸۴. ر. انصاری، ع. محمدخواه، س. علائی، "حذف رنگزای آنیونی قرمز کنگو از محلول‌های آبی با استفاده از خاک اره اصلاح شده با پلی آنیلین: بررسی ایزوترم و سینتیک جذب"، *نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ*، جلد ۵، صفحه ۳۴۴–۳۳۵، **۱۳۹۰**.
85. H. Jafari Mansoorian, A. H. Mahvi, F. K. Mostafapoor, M. Alizadeh, "Equilibrium and synthetic studies of methylene blue dye removal using ash of walnut shell", *J. Health. field.vol.1.no.3*, **2013**.
86. M. Ş. Tanyildizi, "Modeling of adsorption isotherms and kinetics of reactive dye from aqueous solution by peanut hull", *Chem. Eng. J.* 168, 1234–1240, **2011**.
87. Flavio A. Pavan A, Eder C. Lima, Silvio L. P. Dias, Ana C. Mazzocato, "Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste", *J. Hazar. Mater.* 150, 703–712, **2008**.
88. Xiao-Jing Xionga, Xue-Jiao Menga, Tian-Ling Zheng, "Biosorption of C.I. Direct Blue 199 from aqueous solution by nonviable *Aspergillus niger*", *J. Hazar. Mater.* 175, 241–246, **2010**.
89. T. Robinson, B. Chandran, P. Nigam, "Studies on desorption of individual textile dyes and a synthetic dye effluent from dye-adsorbed agricultural residues using solvents Bioresour", *Technol.* 85, 119, **2002**.
90. R. Kumar, R. Ahmad, "Biosorption of hazardous crystal violet dye from aqueous solution onto treated ginger waste (TGW)", *Desalination.* 265, 112–118, **2011**.
91. N. M. Mahmoodi, B. Hayati, M. Arami, C. Lan, "Adsorption of textile dyes on Pine Cone from colored wastewater: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies", *Desalination.* 268, 117–125, **2011**.