

## مروری بر رنگبری پساب‌های رنگی بوسیله فرآیند جذب سطحی

نیازمحمد محمودی\*

استادیار، گروه پژوهشی رنگ و محیط زیست، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

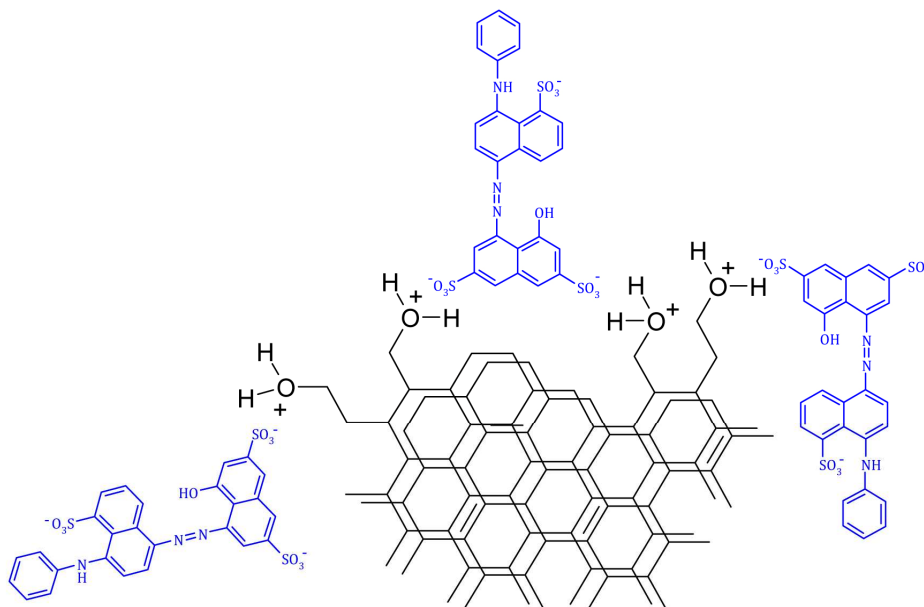
تاریخ دریافت: ۹۲/۱/۲۷ تاریخ بازبینی: ۱: ۹۲/۲/۱۶ تاریخ بازبینی: ۲: ۹۲/۲/۲۴ تاریخ پذیرش: ۹۲/۲/۲۴

### چکیده

با توجه به محدودیت‌های سختگیرانه و رو به افزایشی که برای ترکیبات آلی از جمله رنگزها در پساب‌های صنعتی وضع شده است ضروری است که قبل از تخلیه، حذف شود. همچنین بسیاری از این رنگزها در اثر واکنش‌های گوناگون مواد جانبی سمی و سرطان‌زا تولید می‌کنند که برای موجودات زنده آبی زیان‌بار است. روش‌های مختلفی برای تصفیه پساب‌ها وجود دارد. به دلیل تغییر زیاد ترکیب پساب نساجی بیشتر روش‌های مرسوم کافی نیستند. به علاوه هزینه تصفیه پساب نیز در سال‌های اخیر در حال افزایش است. بنابراین جستجوی روش‌های مناسب‌تر و موثرتر الزامی است. فناوری جذب سطحی به عنوان یکی از فناوری‌های مؤثر و کارا، کاربردهای وسیعی در تصفیه آب و پساب دارد و اساس این مقاله مروری را تشکیل می‌دهد. از دلایل این امر می‌توان به قیمت اولیه، انعطاف‌پذیری و راحتی طراحی، سادگی عملکرد و عدم حساسیت به آلاینده‌های سمی اشاره کرد. علاوه بر این جذب سبب تشکیل مواد مضر نیز نمی‌گردد.

### واژه‌های کلیدی

رنگبری، پساب، رنگزا، جذب سطحی، جاذب ارزان.



\*Corresponding author: [mahmoodi@icrc.ac.ir](mailto:mahmoodi@icrc.ac.ir)

Review of dye removal from colored wastewater using adsorption process, N. M. Mahmoodi

## ۱- مقدمه

آزو می‌توانند اثرات سمی روی موجودات زنده، میکروارگانیسم‌ها، گیاهان و موجودات آبرزی داشته باشند [۳۸].  
روش‌های گوناگونی برای تصفیه پساب‌های حاوی رنگ‌ها بررسی شده‌اند که در کل می‌توان به سه بخش شیمیایی، بیولوژیکی و فیزیکی تقسیم نمود [۳۷-۳۰].

## ۲- تصفیه شیمیایی

روش‌های شیمیایی شامل روش‌های اکسیداسیون متداول توسط اکسیدکننده‌ها و ازن، تابش یا فرآیندهای الکتروشیمیایی می‌باشد. این فناوری‌های شیمیایی اغلب گران هستند و اگرچه رنگ‌ها حذف می‌گردند، تجمع لجن متراکم شده سبب ایجاد مشکل در دفع مواد می‌گردد. همچنین امکان اینکه مساله آلودگی ثانویه، به دلیل مصرف بیش از حد مواد شیمیایی رخ دهد نیز وجود دارد. اخیراً سایر فناوری‌های تاثیرگذار، که تحت عنوان فرآیندهای پیشرفته اکسیداسیون شناخته شده‌اند و بر مبنای ایجاد اکسیدکننده‌های بسیار قدرتمند مانند رادیکال‌های هیدروکسیل می‌باشند نیز برای تخریب آلاینده‌ها با موفقیت پذیرفته شده‌اند. اگرچه این روش‌ها برای تصفیه آب‌های آلوده کافی و مناسب هستند، بسیار گران و از نظر اقتصادی نامطلوب می‌باشند [۳۰].

## ۳- تصفیه بیولوژیکی

به طور معمول تصفیه بیولوژیکی در مقایسه با سایر روش‌های فیزیکی و شیمیایی اقتصادی‌ترین راه کار است. روش‌های تجزیه بیولوژیکی مانند رنگ‌بری قارچی، تجزیه میکروبی و جذب توسط زیست توده میکروبی (زنده یا مرده) برای آلاینده‌های صنعتی به کار می‌روند زیرا بسیاری از میکروارگانیسم‌ها همچون باکتری، مخمر، جلبک و قارچ قادر به تجمع و سپس تجزیه آلاینده‌های مختلف می‌باشند. هر چند که اغلب کاربرد آنها به دلیل محدودیت‌های فنی، منحصر به فرد و محدود می‌باشد، تصفیه بیولوژیکی نیاز به یک فضای گسترده دارد و نسبت به تغییرات روزانه حمایت زیادی را از خود نشان می‌دهد و به همان نسبت قیمت نیز در آن تأثیرگذار و دارای انعطاف‌پذیری کمی از جهت طراحی می‌باشد. تصفیه بیولوژیکی متداول در حذف رنگی رضایت‌مند ناتوان است. علاوه بر این، گرچه بسیاری از مولکول‌های آلی تجزیه می‌شوند، بسیاری دیگر از آنها به خاطر ساختار شیمیایی پیچیده و منشاء آلی مصنوعی خود در مقابل تجزیه مقاوم هستند [۴۳-۳۹].

## ۴- تصفیه فیزیکی

روش‌های فیزیکی مختلفی مانند فرآیندهای صاف کردن غشایی (نانوفیلتراسیون، اسمز معکوس، الکترودیالیز و غیره) و فناوری‌های جذب به طور گسترده استفاده می‌شوند. اشکال اصلی فرآیندهای غشایی این است که طول عمر غشاها قبل از گرفتگی آنها کم است و همچنین هزینه جایگزینی متناوب غشاها باید در هر آنالیز اقتصادی بررسی گردد. نتایج نشان دادند که جذب گاز مایع یکی از رایج‌ترین روش‌ها می‌باشد زیرا

رنگ‌ها در صنایع مختلفی مانند نساجی، کاغذ و پلاستیک برای رنگ‌رزی محصولاتشان استفاده می‌شود و همچنین حجم وسیعی از آب نیز مورد مصرف می‌گردد. در نتیجه مقدار زیادی پساب رنگی تولید می‌نمایند. [۲۰-۱]. رنگ اولین آلاینده شناخته شده در پساب‌ها است. حضور مقادیر بسیار کمی از رنگ‌ها در آب بسیار مشهود و نامطلوب است که پذیرش عمومی کیفیت آب به شدت تحت تأثیر رنگ آن قرار می‌گیرد. فرآیندهای مختلفی برای حذف رنگ‌ها از پساب وجود دارد [۳۷-۲۱]. برای حذف رنگ‌ها از پساب آگاهی از ساختار شیمیایی و مشخصات آنها ضروری است. رنگ‌ها را می‌توان بر اساس ساختار شیمیایی و کاربرد تقسیم‌بندی کرد. رنگ‌های راکتیو برای رنگ‌رزی پشم، ابریشم و پلی آمیدها به کار برده می‌شوند، هر چند این رنگ‌ها در ابتدا برای الیاف سلولزی استفاده می‌شد. رنگ‌های راکتیو شامل گروهی است که با گروه هیدروکسیل در الیاف سلولزی و گروه‌های آمینو در پلی آمید، ابریشم و پشم واکنش می‌دهد. رنگ‌های خمی مولکول‌های آلی پیچیده‌ای هستند که در آب نامحلولند، اما زمانی که گروه‌های کربونیل آنها در یک محلول سود سوزآور و هیدروسولفیت سدیم احیا شود، به حالت محلول در می‌آیند. این رنگ‌ها تمایل زیادی به رنگ‌رزی الیاف سلولزی دارند. رنگ‌های بازیگ، رنگ‌های محلول در آب هستند. رنگ‌های بازیگ معمولاً در فرآیندهای ناپیوسته رنگ‌رزی به کار می‌روند. رنگ‌های مستقیم نیز رنگ‌های محلول در آب هستند و روی الیاف سلولزی مانند پنبه، ریون و لینن رمق‌کشی می‌شوند. به دلیل سرعت جذب پایین و وزن مولکولی کم این رنگ‌ها معمولاً به حمام رنگ، نمک اضافه می‌شود. تقریباً تمام رنگ‌های مستقیم، رنگ‌های آزو حاوی یک یا چند رادیکال سولفونیک هستند. تعداد کمی از آنها حاوی گروه‌های کربوکسیل یا هیدروکسیل می‌باشند. این رنگ‌ها دارای دو یا سه گروه آزو هستند. رنگ‌های دیسپرس مواد آلی غیر یونی رنگی هستند که قابلیت انحلال بسیار پایینی در آب دارند. رنگ‌ها دارای دو یا چند حلقه آروماتیک با آرایش‌های متفاوت می‌باشند. رنگ‌ها با توجه به تعداد حلقه‌ها، وزن مولکولی، حلالیت در آب و قابلیت تجزیه بیولوژیکی دارای خواص فیزیکی و شیمیایی مستقل هستند. گروه‌های آزو بزرگترین گروه ترکیبات رنگ‌ها را تشکیل می‌دهند که می‌توانند به حلقه‌های بنزیدین، نفتالین و همچنین به گروه‌های آلیفاتیک و آروماتیک متصل شوند. بیشتر این گروه‌ها می‌توانند پیوندهای کووالانسی در الیاف تشکیل دهند. اتم کربن یا فسفر مولکول رنگ‌ها به گروه‌های هیدروکسیل در سلولز، آمینو، تیول و گروه‌های هیدروکسیل در پلی آمیدها متصل می‌شوند. مشکلات سمیت رنگ‌ها به دلیل رهاسدن آنها در محیط ایجاد می‌شود. بین ۵۰٪- ۲۰ رنگ‌های راکتیو مورد استفاده در صنایع نساجی وارد محیط می‌شود، در سال ۱۸۹۵ برای کارگرانی که در کارخانجات رنگ‌رزی کار می‌کردند تعدادی سرطان مثانه گزارش شد. بر اساس مطالعات انجام شده، بیشتر ترکیبات رنگ‌ها خودشان سمی نیستند اما بعد از شکسته شدن پیوندهای

حلالی که ذره جاذب را احاطه کرده است عبور کند. این فرآیند تحت عنوان نفوذ در فیلم بیان می‌شود.

۲- مولکول‌های جاذب شده باید به مکان‌های جاذب که بر درون تخلخل‌ها موجودند انتقال یابند. این فرآیند به عنوان نفوذ در تخلخل بیان می‌شود.

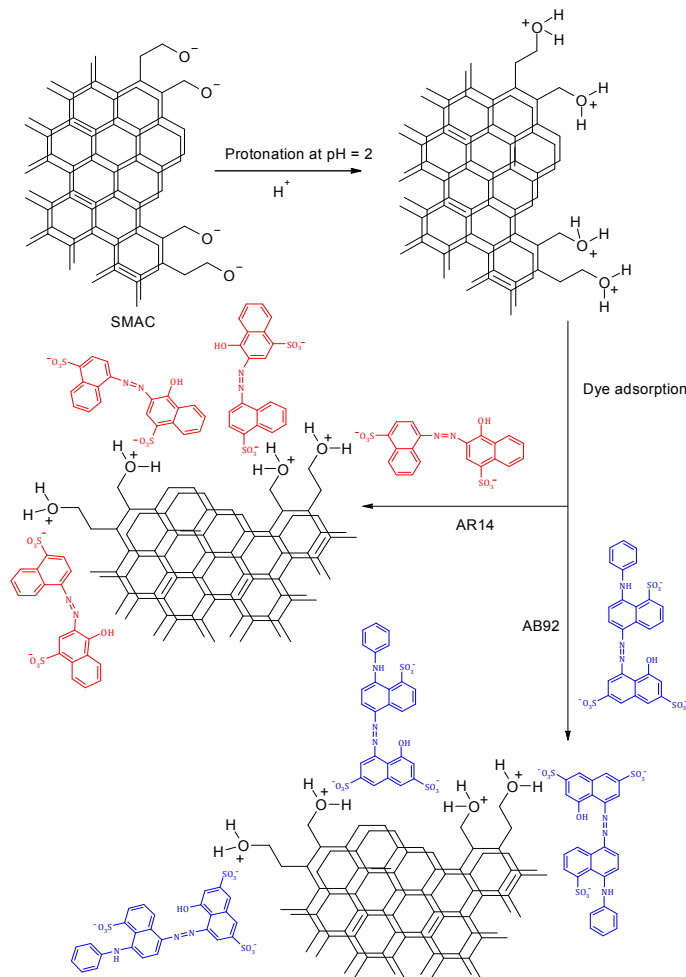
۳- ذره باید به سطح ماده حل شده متصل گردد، یعنی جذب شود. سازوکار جذب رنگزاهای آنیونی با کربن فعال اصلاح‌شده با قلیا به‌طور شمایی به صورت شکل ۱ می‌باشد. گروه‌های هیدروکسیل در سطح کربن فعال اصلاح شده در محیط اسیدی پروتونه می‌شوند و می‌توانند گروه‌های عاملی منفی موجود در رنگزاهای آنیونی را جذب نمایند [۲۹]. چنانچه سیستم جذب به درستی طراحی گردد می‌تواند پساب را با کیفیت بالا تصفیه نماید. اخیراً اکثر سیستم‌های تجاری، از کربن فعال به‌عنوان جاذب برای حذف رنگزها از پساب‌هایشان استفاده می‌کنند و این امر به‌دلیل توانایی جذب بالای این جاذب می‌باشد. فناوری جذب با کربن فعال به‌عنوان یکی از بهترین فناوری‌های کنترلی در دسترس توسط سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا پذیرفته شده است [۴۴-۴۷].

طراحی درست فرآیند جذب سبب ایجاد یک سیال تصفیه شده با کیفیت بالا می‌گردد. این فرآیند یک روش بسیار جذاب و مناسب برای تصفیه آب‌های آلوده می‌باشد به‌خصوص اگر که حاذب مورد مصرف گران نبوده و نیازمند مرحله آماده‌سازی مقدماتی قبل از کاربرد نیز نباشد [۳۰].

در طول فرآیند جذب سطحی، مولکول‌های حل‌شونده از محلول خارج شده و توسط جاذب، جذب می‌شوند. بخش اعظم مولکول‌ها روی مساحت سطح بزرگی از تخلخل‌های جاذب، جذب شده و به مقدار نسبتاً کمتری روی سطح بیرونی ذره، جذب می‌شوند. انتقال جذب‌شونده از محلول بر روی جاذب تا زمانی ادامه پیدا می‌کند که غلظت حل‌شونده باقیمانده در محلول با غلظت حل‌شونده جذب شده توسط جاذب در حال تعادل باشد. زمانی که تعادل برقرار گردد انتقال جذب‌شونده متوقف شده و توزیع حل‌شونده بین فاز مایع و جامد را که قابل اندازه‌گیری است به خوبی می‌توان تعیین کرد.

برای انجام پدیده جذب سطحی سه مرحله مجزا باید اتفاق بیافتد:

۱- مولکول‌های جذب‌شونده باید از فاز توده‌ای محلول به سطح ذره جاذب انتقال یابند. در این عمل، مولکول‌های جذب‌شونده باید از فیلم



شکل ۱- سازوکار جذب سطحی رنگزاهای آنیونی توسط کربن فعال اصلاح شده با قلیا [۲۹].

سلولز و همی سلولز) همراه با گروه‌های پلی فنولیک است که ممکن است برای اتصال رنگرها از طریق سازوکارهای مختلف مؤثر واقع گردد. اخیراً نقش مواد خاک اره در حذف آلاینده‌ها از محلول‌های آبی گزارش شده است. استفاده از خاک اره به‌عنوان یک ماده مؤثر برای حذف رنگرها از پساب اثبات شده است [۳۰].

تحقیقات نشان می‌دهد که ظرفیت جذب رنگزای بازیگ بسیار بالاتر از رنگزای اسیدی می‌باشد. این امر نیز به‌خاطر بار یونی رنگرها و خواص یونی خاک اره است [۵۰]. همچنین گزارش شده است که ظرفیت جذب خاک اره درخت به شدت تابع غلظت می‌باشد. عملیات مقدماتی شیمیایی نیز روی خاک اره برای بهبود ظرفیت جذب و افزایش جذب آن انجام شده است [۵۱].

محصول ضایعاتی دیگر حاصل از صنایع چوب، برگ درخت است که سرشار از پلی فنول می‌باشد. برگ درخت یک ته مانده بسیار فراوان جنگل است که برای حذف رنگزا از محلول‌های آبی مفید واقع شده است. به‌واسطه قیمت پایین و دسترسی بالا، استفاده از برگ به‌عنوان جاذب بسیار جذاب است. همچون خاک اره، قیمت ضایعات جنگل تنها به هزینه حمل و نقل آنها از انبار ذخیره‌سازی به مکانی که آنها را مورد استفاده قرار می‌دهند بستگی دارد. برگ یک جاذب مؤثر به‌واسطه مواد موجود در خود می‌باشد. گروه‌های پلی فنول پلی هیدروکسیل تانین به نظر می‌رسد که جز بخش‌های فعال در فرآیند جذب باشند. در تحقیقی جذب رنگزای رمازول BB را بر روی برگ درخت اکالیپتوس مطالعه شد. ظرفیت جذب در  $\text{pH}=2/5$  و دمای  $18^\circ\text{C}$  و  $90$  میلی‌گرم رنگزا در یک گرم برگ درخت خشک بوده است [۵۲].

## ۵-۲- ترکیبات بیولوژیکی

جمع‌آوری و انباشت آلاینده‌ها از محلول‌های آبی با استفاده از مواد بیولوژیکی را جذب بیولوژیکی می‌نامند. مواد بیولوژیکی مانند کیتین، کیتوسان، قارچ یا توده زیستی باکتریایی را می‌توان به‌عنوان جاذب‌های کی‌لیت و کمپلکس‌کننده به منظور انباشت و حذف رنگرها از محلول‌ها به‌کار برد. این جاذب‌های بیولوژیکی و مشتقات آنها از گروه‌های عامل گوناگونی تشکیل شده‌اند که می‌توانند با رنگرها تشکیل کمپلکس دهند. جاذب‌های بیولوژیکی اغلب حالت گزینش‌پذیری بیشتری را نسبت به رزین‌های مبادله‌کننده یونی متداول و کربن‌های فعال تجاری دارا می‌باشند و می‌توانند غلظت رنگزا تا حد متوسط  $\text{ppb}$  کاهش دهند. جاذب‌های زیستی یک دستاورد جدید رقابت‌پذیر، مؤثر و ارزان قیمت هستند. جذب رنگرها با استفاده از پلیمرها بیولوژیکی مانند کیتین و کیتوسان یکی از روش‌های جذب بیولوژیکی گزارش شده برای حذف رنگرها می‌باشد که می‌تواند حتی غلظت‌های بسیار پایین رنگرها در حد  $\text{ppm}$  یا  $\text{ppb}$  را نیز حذف نماید. کیتین و کیتوسان دارای منابع فراوان، تجدیدشدنی و قابل تجزیه بیولوژیکی هستند. کیتین که یک پلی ساکارید طبیعی است، در یک طیف گسترده‌ای از منابع طبیعی مانند سخت‌پوستان، قارچ‌ها، حشرات و نرم‌تنان ساخته می‌شود. هر چند که کیتین و کیتوسان تنها به‌صورت تجاری از سخت‌پوستانی همچون

فناوری‌های جذب با استفاده از جاذب‌های جامد، به‌طور وسیع برای حذف گروه‌های ویژه‌ای از آلاینده‌های شیمیایی از آبها به‌کار می‌روند، به‌خصوص آلاینده‌هایی که اساساً توسط روش‌های بیولوژیکی متداول پساب‌ها به طور مؤثری حذف نمی‌شوند. در میان جاذب‌های پیشنهادی، کربن فعال رایج‌ترین جاذب برای حذف آلاینده‌ها از پساب می‌باشد. به‌خصوص اینکه کارایی فرآیند جذب با استفاده از کربن فعال تجاری برای حذف رنگزاهای متنوعی از پساب، این روش را به یک روش ایده‌آل نسبت به سایر فناوری‌های تصفیه گران و پرهزینه تبدیل کرده است [۳۰]. ظرفیت جذب عمدتاً بر اساس خصوصیات ساختاری و ترکیب خلل و فرج در آنهاست که یک سطح تماس بسیار گسترده‌ای در اختیار این مواد قرار می‌دهد و همچنین طبیعت شیمیایی آنها را به منظور افزایش خواص، می‌توان به راحتی توسط عملیات شیمیایی اصلاح نمود [۴۸]. برای اینکه پدیده جذب سطحی اتفاق بیفتد باید یک مولکول از حلال جدا شده و به سطح جاذب متصل شود. تمایل ماندن ترکیبات محلول در حلال زیاد بوده و بنابراین جذب آنها نسبت به ترکیبات غیرمحلول سخت‌تر است. هر چند، استثنائاتی وجود دارد، به‌طوری که ترکیبات بسیاری موجودند که ممکن است حلالیت کمی داشته باشند، در حالی که به سختی جذب می‌شوند یا بعضی از ترکیبات بسیار محلول، ممکن است به آسانی جذب شوند. تلاش‌هایی برای پیدا کردن یک نسبت کمی بین قابلیت جذب شدن و قابلیت حل شدن انجام شده است که در این زمینه موفقیت‌های محدودی به‌دست آمده است.

## ۵-۵- جاذب

یک جاذب را زمانی می‌توان به‌عنوان یک جاذب کم‌هزینه در نظر گرفت که نیازمند فرآیند اندک بوده و به فراوانی نیز در طبیعت یافت شود و یا محصول جانبی یا ماده ضایعاتی حاصله از صنایع دیگر باشد [۴۹]. محصولات ضایعاتی خالص حاصله از صنایع و کشاورزی، مواد طبیعی و جاذب‌های زیستی از دیگر جاذب‌های اقتصادی و مقرون به صرفه می‌باشد. بسیاری از آنها مورد آزمایش قرار گرفته و برای حذف رنگرها پیشنهاد شده‌اند. محصولات جانبی حاصله از صنایع کشاورزی و صنایع دیگر را می‌توان به‌عنوان جاذب‌های کم‌هزینه در نظر گرفت زیرا به وفور در طبیعت یافت می‌شوند، ارزان، نیازمند فرآیند عملیاتی اندک و مواد مؤثری می‌باشند.

## ۵-۱- ضایعات صنایع کشاورزی و جنگلی

ضایعات خام و جامد کشاورزی و مواد ضایعاتی حاصل از صنایع جنگلی مانند خاک اره و پوست درختان به‌عنوان جاذب استفاده شده‌اند. این مواد در مقادیر بسیار زیاد در دسترس می‌باشند و ممکن است با توجه به خصوصیات فیزیکی- شیمیایی و قیمت پایین آنها قابلیت استفاده به‌عنوان جاذب را دارا باشند. خاک اره یک محصول جانبی صنایع چوب می‌باشد که یا به‌عنوان سوخت آشپزی و یا پوشش بسته‌بندی به‌کار می‌رود. این ماده به راحتی در حومه شهر در دسترس بوده و می‌توان آن را با قیمت ناچیزی تهیه نمود. خاک اره شامل ترکیبات آلی (لیگنین،

کیتوسان کارایی بسیار عالی را برای جذب رنگزاهای آنیونیک ابراز داشتند. مقادیر جذبشان بین ۱۵-۳ بار، در همان pH، بالاتر بود. بنابراین کی‌لیت‌شدن یک فرآیند انتخابی است که برای حذف رنگزا از محلول‌های آبی به‌شمار می‌رود. هر چند آشکار است که کیتوسان دارای تمایل پایینی برای رنگزای کاتیونیک (بازیک) می‌باشد. در تحقیقی پیوندزنی آنزیمی گروه‌های کربوکسیل بر روی کیتوسان را به‌منظور ایجاد توانایی جذب رنگزاهای بازیک روی دانه‌ها پیشنهاد شده است. حضور گروه‌های عاملی جدید روی سطح دانه‌ها سبب افزایش پلاریته سطحی و چگالی مکان‌های جذب می‌گردد و این امر سبب بهبود گزینش‌پذیری جذب سطحی برای رنگزای هدف می‌شود. البته استفاده از کیتوسان در تصفیه پساب‌ها دارای اشکالاتی نیز می‌باشد. خواص جذبی آن به منابع گوناگون کیتین، درجه N - استیل‌اسیون، وزن مولکولی، خواص محلول بستگی دارد و با درجه بلوری، تمایل به آب، درصد داستیل‌اسیون و محتوای گروه آمین بستگی دارد. این فاکتورها توسط شرایط انتخابی در طول آماده‌سازی، کنترل تورم و خواص نفوذ پلیمر بیولوژیکی تعیین می‌گردند و خواص آن را تحت تأثیر قرار می‌دهند. سطح کارایی جذب به نوع ماده مورد استفاده و میزان دسترسی به مکان‌های جذب بستگی دارد. میزان برداشت به شدت به pH وابسته است. مولکول‌های رنگزا دارای ساختارهای بسیار متنوع و پیچیده‌ای می‌باشند که این امر یکی از پارامترهای بسیار مهمی است که فرآیند جذب را تحت تأثیر قرار می‌دهد. تاکنون اطلاعات بسیار اندکی در مقالات راجع به این موضع حاصل شده است. منبع تجاری و متداول کیتین، پوسته خرچنگ، میگو و کریل است که از جمله ضایعات فرآیند محصولات غذایی دریایی می‌باشد. هر چند که این روش متداول استخراج کیتین، دارای مشکلات زیست محیطی خاص خود می‌باشد مانند تولید مقدار زیادی ضایعات و از طرفی تولید کیتوسان نیز سبب ایجاد یک فرآیند داستیل‌اسیون شیمیایی می‌گردد. این مشکلات می‌توانند بیانگر این باشند که چرا رشد و توسعه جذب‌های

بر پایه کیتوسان در مقیاس صنعتی مشکل می‌باشد [۳۰]. رنگبری و یا جذب بیولوژیکی پساب رنگزا توسط زیست توده، قارچ و سایر ترکیبات میکروبی موضوع بسیاری از مقالات اخیر بوده است. این مطالعات نشان می‌دهند که جذب‌های بیولوژیکی مشتق‌شده از زیست توده‌های میکروبی مناسب، می‌توانند به‌عنوان جذب‌های مؤثری برای حذف رنگزا از محلول‌ها به‌کار روند زیرا برخی از رنگزاهای خاص دارای تمایل ویژه‌ای برای اتصال به اجزای میکروبی هستند. استفاده از زیست توده برای پساب‌ها در حال افزایش است و این نیز به دلیل امکان دسترسی آسان به آن در مقادیر زیاد و قیمت پایین آن می‌باشد. زیست توده میکروبی برای تولید محصولات ارزشمند همچون آنتی‌بیوتیک و آنزیم‌ها در فرآیندهای مختلفی به‌کار می‌رود. در چنین فرآیندهایی، مقادیر بسیار زیادی از محصولات جانبی تولید می‌گردد که می‌توان از آنها نیز در جذب بیولوژیکی آلاینده‌ها استفاده نمود. زیست توده دارای توانایی بسیار زیادی به‌عنوان جذب می‌باشد و این امر نیز به دلیل خواص فیزیکی - شیمیایی آن است. تنوع گسترده‌ای از میکروارگانیسم‌ها شامل جلبک، مخمر، باکتری و قارچ‌ها مستعد رنگبری طیف گسترده‌ای از

خرچنگ استخراج می‌گردند زیرا اصولاً مقدار قابل توجهی از پوشش محافظ خارجی سخت پوستان به‌عنوان یک محصول جانبی فرآیندهای غذایی در دسترس است. تولید سالیان و جهانی پوسته‌های سخت پوستان در حدود ۱/۲ میلیون تن تخمین زده شده است و بازیابی کیتین و پروتئین از این ضایعات یک منبع اضافی بازدهی محسوب می‌گردد. استفاده از ضایعات جامد صنعتی برای پساب‌های سایر صنایع، نه تنها برای محیط زیست و حل مشکل دفع ضایعات جامد مفید بوده بلکه برای اقتصاد نیز کمک‌کننده محسوب می‌شود. کیتین شامل یک پیوند  $\beta$  به‌واسطه حضور ۲ استامیدو - ۲ - داکسی  $\beta$ -D-گلوکز می‌باشد. این محصول ضایعاتی نسبت به سلولز و برحسب میزان فراوانی در طبیعت در مرتبه دوم قرار دارد. کیتوسان از ۲ - استامیدو - ۲ - داکسی  $\beta$ -D-گلوکز پیرانوزو ۲ - آمینو ۲ - داکسی  $\beta$ -D-گلوکوپیرانوز تشکیل شده است. کیتوسان به‌واسطه خاصیت کمپلکس‌کنندگی و قیمت پایین در مقایسه با کربن فعال و همچنین محتوای گروه‌های عامل آمین و هیدروکسیل بسیار بالا که سبب توانایی بسیار زیاد آن برای جذب محدوده وسیعی از مولکول‌ها، شامل ترکیبات فنولی، رنگزا و یون‌های فلزی می‌گردد مورد توجه ویژه‌ای قرار گرفته است. این بیوپلیمر یک ماده جذاب نسبت به سایر مواد بیولوژیکی می‌باشد که به‌دلیل خصوصیات فیزیکی - شیمیایی، واکنش‌پذیری بالا، رفتار کیلیت‌کنندگی عالی و گزینش‌پذیری فوق‌العاده زیاد در مقابل آلاینده‌ها می‌باشد. مطالعات بسیاری در طی سالیان اخیر روی کیتین و کیتوسان انجام گرفته است. این مطالعات بیانگر این است که جذب‌های بیولوژیکی بر مبنای کیتوسان مواد مؤثری بوده و دارای تمایل فوق‌العاده زیادی نسبت به بسیاری از گروه‌های مواد رد رنگزا می‌باشند. از طرفی این مواد، مواد چند بعدی هستند. این چند بعدی بودن به جذب این اجازه را می‌دهد که در اشکال مختلفی از گونه‌های فلسی تا ژل‌ها، به شکل دانه‌های تسبیح یا الیاف مورد استفاده قرار گیرد [۳۰].

عملکرد کیتوسان به‌عنوان یک جذب برای حذف رنگزاهای اسیدی بررسی شد [۵۳]. نتایج نشان داد حداکثر ظرفیت جذب کیتوسان برای رنگزاهای اسید نارنجی ۱۲، اسید نارنجی ۱۰، اسید قرمز ۷۳ و اسید قرمز ۱۸ به‌ترتیب ۹۷۳/۳، ۹۲۲/۹، ۷۲۸/۲ و ۶۹۳/۲ میلی‌گرم بر گرم جذب بوده است. همچنین کیتوسان در حذف رنگزاهای راکتیو به مناسب عمل کرده است [۵۴]. هرچند که نوع دانه‌ای کیتوسان نسبت به نوع فلسی دارای ظرفیت جذب بالاتری برای حذف رنگزا می‌باشد که این امر توسط فاکتوری که بین ۴-۲ بوده تعیین شده است و به منبع ضایعات ماهیگیری بستگی دارد. به‌طور مثال، یک مقایسه‌ای بین حداکثر ظرفیت جذب رنگزای راکتیو قرمز ۲۲۲ توسط دانه‌های کیتوسان و فلس‌های آن نشان می‌دهد که ۲۹۳ mg رنگزا بازای یک گرم فلس و ۱۱۰۳ mg رنگزا به‌ازای یک گرم دانه‌های تسبیح مانند کیتوسان حذف می‌گردد. این مطلب را می‌توان ناشی از سطح تماس بالاتر دانه‌های تسبیح مانند کیتوسان نسبت به فلس‌های آن دانست. جذب‌های بیولوژیکی بر مبنای کیتوسان همچنین ظرفیت‌های جذب بسیار عالی را برای رنگزاهای مستقیم از خود نشان دادند. در مقایسه با کربن فعال تجاری دانه‌های

نمی‌باشد. به دلیل محدودیت‌های عمده‌ای که در ارتباط با به‌کارگیری موثر این روش در راکتورهای ستونی وجود دارد، ضروری است که آن را از حرکت انداخت و ثابت نمود [۳۰].

فرآیندهای جذب بیولوژیکی برای تصفیه محلول‌های محتوی غلظت‌های رقیق (سمی) رنگزا مناسب است. جذب بیولوژیکی یکی از فرآیندهای متداول با قابلیت‌های مناسب برای حذف رنگزا می‌باشد. هر چند که این فناوری همچنان در حال توسعه بوده و نیازمند کارهای بیشتری است. سایر مواد همچون نشاسته و سیکلودکسترین‌ها به‌عنوان جاذب‌های ارزان قیمت مورد مطالعه قرار گرفتند. پس از سلولز، نشاسته فراوان‌ترین کربوهیدرات موجود در جهان است و در موجودات زنده به‌عنوان ماده ذخیره‌کننده انرژی یافت می‌شود. نشاسته مخلوطی از ۲ پلی‌گلوکان آمیلوپکتین و آمیلاز هستند. اما فقط شامل یک نوع کربوهیدرات می‌باشد، گلوکز آنها از واحدهای D - گلوکز که در موقعیت‌های ۱ و ۴ متصل شده‌اند تشکیل گردیده‌اند. آمیلوز تقریباً بدون شاخه است در حالی که آمیلوپکتین دارای شاخه‌های فراوانی بوده و حاوی شاخه‌هایی که از طریق موقعیت‌های ۱ و ۶ ایندروگلوکز به هم اتصال یافته‌اند نیز می‌باشد. اساساً از نشاسته در کاربردهای غذایی استفاده می‌گردد اما اخیراً توجه ویژه‌ای برای به‌کارگیری آن به‌عنوان یک ماده خام تجدیدشدنی در موارد صنعتی غیر غذایی شده است. نشاسته‌ها مواد خام بی‌نظیری هستند زیرا از جمله پلیمرهای طبیعی بسیار فراوان، ارزان و قابل دسترس در بسیاری از کشورها به شمار می‌روند. آنها دارای فواید بسیار دیگری نیز می‌باشند که سبب شده است به مواد فوق‌العالی برای مصارف صنعتی تبدیل گردند. آنها دارای خواص بیولوژیکی و شیمیایی مانند آبدوستی، قابلیت تجزیه بیولوژیکی، چند عاملی بودن، واکنش‌پذیری شیمیایی و ظرفیت‌های جذب بالا می‌باشند. هر چند که طبیعت آبدوست نشاسته یک محدودیت بسیار بزرگی بوده که به طور جدی رشد و توسعه مواد بر پایه نشاسته را تحت تأثیر قرار می‌دهد. مشتقات شیمیایی به‌عنوان راهی برای حل این مشکل و تولید جاذب‌های مقاوم در مقابل آب پیشنهاد شده است [۳۰].

مهم‌تر از نشاسته، مشتق حلقه‌دار آن یعنی سیکلودکسترین است. سیکلودکسترین‌ها الیگوساکاریدهای حلقوی هستند که از شش تا دوازده واحد گلوکزی تشکیل شده‌اند. سیکلودکسترین، پلیمرهای ماکروحلقه‌ای طبیعی هستند که توسط عمل نمودن نشاسته با یک آنزیم حاصل می‌گردند. سیکلودکسترین‌های بتا با هفت واحد گلوکزی به‌طور تجاری با قیمت پایینی قابل دسترسی هستند. مهم‌ترین خصوصیت سیکلودکسترین توانایی تشکیل ترکیباتی با مولکول‌های آروماتیک متنوع شامل رنگزا می‌باشد. سیکلودکسترین دارای حفره آب‌گریزی هستند که می‌تواند یک آلاینده در آن حبس گردد. توضیحات جامع‌تر راجع به مواد بر پایه سیکلودکسترین را می‌توان در تحقیقات انجام شده پیدا نمود [۵۸].

همچون سایر پلی‌ساکاریدها در نشاسته و سیکلودکسترین‌ها نیز می‌توان توسط یک واکنش بین گروه‌های هیدروکسیل زنجیرها و یک عامل جفت‌کننده اتصال عرضی برقرار نمود و تولید شبکه‌هایی با اتصالات عرضی و نامحلول در آب را نمود. با توجه به طبیعت آبدوست واحدهای

رنگزاها با بازده بالا می‌باشند. در رنگبری قارچی، قارچ را می‌توان با توجه به وضعیت زندگی به دو گروه سلول‌های زنده برای تجزیه و جذب بیولوژیکی رنگزاها و سلول مرده (زیست توده قارچی) برای جذب رنگزا تقسیم نمود. بیشتر مطالعات روی جذب بیولوژیکی رنگزاها با استفاده از قارچ‌های زنده تمرکز نموده‌اند. به‌جز در سالیان اخیر، مطالعات اندکی روی حذف رنگزاها با استفاده از زیست توده قارچی مرده انجام گرفته است. اخیراً حذف رنگزاها با استفاده از تغییر شکل آسپرژیللاس نیجر و ریزوپاس آرهیزابس مورد مطالعه قرار گرفت. تحقیقات نشان دادند که زیست توده قارچی مرده آسپرژیللاس نیجر در مقایسه با کربن فعال تجاری یک جاذب بیولوژیکی امید بخشی برای حذف رنگزاها می‌باشد [۵۵، ۵۶].

ظرفیت جذب بیولوژیکی زیست توده قارچی می‌تواند توسط یک سری عملیات مقدماتی افزایش یابد (توسط اتوکلاو نمودن و یا عمل با مواد شیمیایی). انواع دیگر زیست توده مانند مخمرها نیز برای مطالعه ظرفیت‌های برداشتشان مورد مطالعه قرار گرفتند. مخمرها به‌طور وسیعی در یک سری فرآیندهای تغییر صنعتی با مقیاس بزرگ استفاده می‌شوند و زیست توده ضایعاتی ناشی از این فرآیندها نیز یک منبع بالقوه‌ای از مواد جاذب ارزان قیمت به شمار می‌رود. عملکرد مخمر به‌عنوان یک جاذب ارزان قیمت برای حذف رنگزاها بررسی شده است [۵۷]. نتایج نشان داد حداکثر ظرفیت جذب مخمرها برای آبی رمازول و راکتیو سیاه ۵ به ترتیب ۱۷۳ و ۸۸/۵ mg بوده است.

عمده‌ترین مزیت فناوری جذب بیولوژیکی سودمندی آن در کاهش غلظت رنگزاها به مقادیر بسیار اندک و مصرف جاذب‌های بیولوژیکی ارزان قیمت می‌باشد. زیست توده قارچی را می‌توان با صرف هزینه کم و با استفاده از فناوری‌های تخمیر نسبتاً ساده و محیط رشد و نمو ارزان تولید نمود. به‌خصوص در مواردی که رنگزای داخل پساب بسیار سمی باشد استفاده از زیست توده بسیار جالب توجه است. از طرفی جذب بیولوژیکی یک فناوری نوظهور و جدید است که به اشکال گزینش‌پذیری فرآیندهای جذب متداول غلبه می‌نماید. استفاده از زیست توده مرده نسبت به زنده مشکلات ضایعات و احتیاج به مواد مغذی را رفع می‌کند. جذب زیست توده، زمانی که شرایط مناسب رشد و نگهداری جمعیت میکروبی نمی‌باشد موثر است. با وجود خواص جذبی خوب و گزینش‌پذیری بالا، همچنان یک سری مشکلاتی می‌تواند اتفاق افتد. فرآیند جذب آهسته است در مواردی که از زیست توده آسپرژیللاس نیجر استفاده می‌گردد تعادل در عرض ۴۲ ساعت رخ می‌دهد. مشکل دیگر این است که pH اولیه محلول رنگی به شدت جذب بیولوژیکی را تحت تأثیر قرار می‌دهد. از طرفی جذب بیولوژیکی با گروه‌های عامل زیست توده قارچی و خواص سطحی ویژه آن نیز تحت تأثیر قرار می‌گیرد. کارایی جذب بیولوژیکی به یک سری عوامل خارجی مانند نمک‌ها و یون‌های موجود در محلول که می‌توانند با هم به رقابت بپردازند نیز بستگی دارد. از دیگر محدودیت‌های این فناوری این است که روش مذکور را فقط می‌توان برای کاربردهای عملی محدودی مورد آزمایش قرار داد زیرا زیست توده به‌واسطه خاصیت بلوکه شدنش مناسب تصفیه آلاینده‌ها با استفاده از سیستم ستونی

رنگزها وجود دارد. مشکل دیگر این مواد این است که غیرمتخلخل و دارای سطح تماس کمی می‌باشند. جذب توسط مواد بر پایه نشاسته از طریق جذب فیزیکی، تشکیل کمپلکس و فعل و انفعالات تبادل یونی رخ می‌دهد. از دیگر مواد مورد استفاده برای جذب رنگزها ضایعات پنبه و آلومینا می‌باشد. پنبه فراوان‌ترین ماده نسبت به تمام مواد آلی طبیعی می‌باشد که به‌طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد. این مواد دارای خصوصیات فیزیکی و شیمیایی بسیار عالی همچون پایداری، جذب آب و توانایی حذف رنگزا هستند. عملکرد پنبه عمل شده در یک سیستم مداوم در تحقیقی بررسی شده است. نتایج نشان داد که ظرفیت جذب پنبه برای رنگزهای اسید آبی ۲۵، اسید زرد ۹۹ و راکتیو زرد ۲۳ به ترتیب ۵۸۹، ۴۴۸ و ۳۰۲ mg/g بود. همچنین عملکرد ضایعات پنبه را برای حذف رنگزهای بازیک نیز مورد ارزیابی قرار گرفت. تحقیقات نشان داد این ضایعات قابلیت جذب ۸۷۵ mg رنگزای بازیک قرمز ۲ و ۲۷۷ mg رنگزای بازیک آبی ۹ را به‌ازای هر یک گرم آنها دارا می‌باشند [۱۵۹].

### ۵-۳- ضایعات صنعتی، ترکیبات معدنی و کربن فعال

به‌دلیل قیمت پایین و دسترسی محلی، ضایعات جامد صنعتی مانند لجن هیدروکسید فلزی و خاکستر به‌عنوان مواد کم هزینه دسته‌بندی شده‌اند و می‌توانند به‌عنوان جاذب برای حذف رنگزها به‌کار روند. اخیراً در تحقیقی ظرفیت و سازوکارهای لجن هیدروکسید فلزی در حذف رنگزهای راکتیو آزو مورد مطالعه قرار گرفته است. لجن یک ماده ضایعاتی خشک است که از صنایع آب‌کاری فلزات حاصل و توسط رسوب یون‌های فلزی در پساب همراه با هیدروکسید کلسیم تولید می‌گردد و شامل هیدروکسیدهای فلزی غیرمحلول و سایر نمک‌ها می‌باشد. محققان نشان دادند که لجن هیدروکسید فلزی یک جاذب با بار مثبت موثر و دارای حداکثر ظرفیت جذب بالای (۶۲ - ۴۸ mg) رنگزا در گرم جاذب) برای رنگزهای راکتیو آزو (آنیونی) است. بار رنگزها یک عامل مهم برای جذب است که عامل سازوکار مبادله یون می‌باشد [۱۶۰].

زئولیت‌ها آلومینیم سیلیکات با خلل و فرج بالا همراه با ساختارهای حفره‌دار متفاوتی می‌باشند. ساختارهای آنها دارای چارچوب سه بعدی و شبکه‌ای با بار منفی می‌باشند. بار منفی در حالت تعادل با کاتیون‌هایی است که قابل مبادله با کاتیون‌های خاصی در محلول‌ها می‌باشند. زئولیت‌ها از اجزای بسیار گوناگونی تشکیل شده‌اند که به بیش از ۴۰ جز طبیعی می‌رسد. هر چند فراوان‌ترین و مورد مطالعه‌ترین زئولیت کلینوپتیلولیت است که یک کانی از گروه هیولاندیت می‌باشد خصوصیات ریخت‌شناسی آن نشان می‌دهد که دارای یک ساختار شبکه‌ای باز می‌باشند که از کانال‌های بازی بین ۱۰-۸ حلقه تشکیل شده است. کلینوپتیلولیت دارای قدرت گزینشی بسیار بالایی برای برخی از آلاینده‌های خاص می‌باشد. ظرفیت بالای مبادله یون‌ها، مساحت سطحی ویژه نسبتاً بالا و مهم‌تر از آن قیمت‌های نسبتاً پایین‌شان، زئولیت‌ها را به جاذب‌های جالبی تبدیل نموده است. مزیت دیگر زئولیت‌ها نسبت به رزین‌ها قدرت گزینش‌پذیری یون‌هایشان می‌باشد که به‌واسطه ساختار خلل و فرج‌دار و سخت آنها حاصل می‌گردد. زئولیت‌ها به‌طور گسترده

دارای اتصال عرضی آنها، نشاسته‌های حاوی اتصالات عرضی دارای قابلیت تورم بسیار بالایی در آب است و در نتیجه شبکه‌های آنها به قدر کافی منبسط می‌شوند تا اجازه یک فرآیند نفوذی بسیار سریع را برای آلاینده‌ها فراهم آورد. از طرفی پلیمرهای سیکلودکسترین، دارای اتصالات عرضی، خصوصیات نفوذی بسیار جالب و خواص آمفوتری می‌باشند. باید توجه نمود که دقیقاً همین خصوصیت این جاذب‌ها آنها را به مواد بسیار جالبی تبدیل کرده است زیرا سبب شده است که خاصیت آب‌دوستی کافی برای تورم قابل توجه در آب را دارا بوده در نتیجه اجازه فرآیندهای نفوذ بسیار سریع را به رنگزها دهد در حالی که در همین زمان آنها دارای مکان‌های آب‌گزیر بسیاری نیز هستند که سبب می‌شوند رنگزهای غیرقطبی را به‌طور موثری حذف نماید. مشخص است که رزین‌های مصنوعی دارای تماس ضعیفی با محلول‌های آبی هستند و اصلاح آنها برای افزایش خاصیت آب‌دوستی‌شان ضروری می‌باشد. کربن‌های فعال، تعدادی از مواد آب‌دوست را به میزان ناچیزی جذب می‌نمایند [۱۶۰].

با وجود خواص و ویژگی‌های متنوع، تعداد محدودی از مطالعات جذب رنگزها در مورد مشتقات بر پایه نشاسته بوده است. تحقیقات نشان دادند که برداشت موثر و مناسبی از رنگزها با استفاده از ژل‌های سیکلودکسترین محتوی اتصال عرضی حاصل می‌گردد. حضور مولکول‌های سیکلودکسترین در شبکه پلیمری سبب یک افزایشی در خصوصیات جذبی آن می‌گردد. همچنین پیشنهاد شده است پلیمرهای نشاسته حاوی اتصال عرضی که شامل گروه‌های آمین هستند. پلیمرها توسط اتصال عرضی یک محصول جانبی کشت غذایی تهیه می‌گردند. نتایج جذب نشان می‌دهند که سرعت جذب بالا و ظرفیت‌های جذب کافی می‌باشد. با استفاده از آزمایشات ستونی صدها ppm از رنگزها می‌توانند در عرض چند دقیقه به‌طور موثری از آنها حذف گردند. کنترل واکنش اتصال عرضی اجازه کنترل خصوصیات جذبی ماده مورد نظر را می‌دهد. هر چند که به‌علت پروتونه‌شدن گروه‌های آمین روی سطح جاذب، رفتار جذبی آن به شدت تحت تأثیر pH قرار دارد. ایده جالب دیگر، ترکیب خصوصیات دو پلیمر بیولوژیکی است. تلاش‌هایی مبنی بر تهیه جاذب‌هایی با استفاده از کوپلاسیون کیتوسان و سیکلودکسترین از طریق نیروهای جداکننده متعدد و بدون تأثیر روی خاصیت گزینش‌پذیری دو پلیمر انجام گرفته است. به‌طور کلی جاذب‌های بیولوژیکی جدید شامل هم سیکلودکسترین و هم کیتوسان، آب‌دوست‌تر از رزین‌های مصنوعی تجاری هستند. رنگ‌بری آب‌های حاوی رنگزهای نساجی با این جاذب‌ها انجام گرفته است. نتایج بیانگر خصوصیات جذبی عالی این جاذب‌ها برای گروه‌های متفاوت رنگزها می‌باشد. دانه‌های کیتوسان شامل سیکلودکسترین توسط اندازه‌گیری سرعت جذب توصیف شدند و بازده و کارایی بالاتری را نسبت به دانه‌های کیتوسان مادر بدون سیکلودکسترین و ژل‌های سیکلودکسترین اپی کلرو هیدرین با اتصال عرضی دارا بودند. حداکثر ظرفیت جذب ماده‌ای بر پایه نشاسته، سیکلودکسترین حاوی اتصال عرضی و جاذب‌های مخلوط کیتوسان / سیکلودکسترین برای اسیدی ۲۵ به ترتیب ۲۴۹، ۸۸ و ۷۷/۴ mg/g بود. اشکالات بسیار زیادی در مورد استفاده از مواد بر پایه نشاسته حذف

مشاهده شد که ظرفیت جذبی معادل با  $57/47 \text{ mg}$  رنگزای اسید آبی  $40$  بازای یک گرم کربن فعال تجاری حاصل می‌گردد. مشخص شد که تحت شرایط آزمایشگاهی یکسان ظرفیت جذبی اسید آبی  $40$  روی آلونیت تصفیه شده ( $212/8 \text{ mg/g}$ ) بیشتر از روی کربن فعال است. آلونیت بسیار ارزان است به طوری که بازیابی آن لازم نمی‌باشد. بار سطحی روی جاذب و pH نقش مهمی را در تأثیر آلونیت در مقابل رنگزای ایفا می‌نمایند. سایر مواد سیلیسی مانند دولومیت، پرلیت و شیشه نیز برای حذف رنگزای پیشنهاد شده‌اند. دولومیت هم یک کانی و هم یک سنگ است. توانایی حذف دولومیت تصفیه نشده برای برداشت رنگزای اثبات شده است. دولومیت زغال مانند و سوخته دارای ظرفیت تعادلی بالاتری برای حذف رنگزای راکتیو نسبت به کربن فعال می‌باشد. به طوری که ظرفیت دولومیت  $650 \text{ mg}$  رنگزای در یک گرم جاذب در حالی که ظرفیت کربن فعال  $650 \text{ mg}$  در یک گرم جاذب است. هر چند که سازوکار فرآیند کاملاً واضح نیست (شاید ترکیبی از جذب و ته‌نشینی). پرلیت یک سنگ آتشفشانی شیشه‌ای با محتوای سیلیکای بسیار بالا، معمولاً بیشتر از  $70\%$  می‌باشد. ارزان و به راحتی در بسیاری از کشورها در دسترس می‌باشد. استفاده از پرلیت به عنوان یک جاذب ارزان قیمت برای حذف رنگزای، تحقیقات نشان داد رنگزای به طور فیزیکی روی سطح پرلیت جذب می‌گردند [۶۳]. پرلیت یک جاذب خوب برای اهداف گندزدایی به شمار می‌رود. هر چند که، پرلیت‌های گوناگون (توسعه یافته و توسعه نیافته) و پرلیت‌های حاصل از منابع مختلف دارای خواص متفاوتی می‌باشند و این امر نیز به دلیل تفاوت در نسبت اجزای سازنده آنها می‌باشد.

کربن‌های فعال تجاری و قابل دسترس معمولاً از مواد طبیعی مانند چوب، پوسته نارگیل و زغال سنگ مشتق می‌شوند اما تقریباً هر ماده کربن‌دار ممکن است به عنوان پیش ماده برای آماده‌سازی جاذب‌های کربنی به کار رود. به دلیل ارزان و دسترسی آسان، زغال سنگ معمول‌ترین پیش ماده مورد استفاده برای تولید کربن فعال است. زغال سنگ مخلوطی از مواد کربن‌دار و معدنی می‌باشد که از تجزیه گیاهان حاصل می‌گردد. خواص جذبی هر زغال سنگ منحصر به فرد است و توسط ماهیت پوشش گیاهی اصلی و میزان تغییرات فیزیکی-شیمیایی آن که پس از رسوب‌گیری اتفاق می‌افتد، تعیین می‌گردد. زغال سنگ به عنوان یک جاذب برای حذف رنگزای توسط محققان زیادی با موفقیت استفاده شده است. هر چند که چون زغال سنگ یک ماده خالص نیست، دارای خواص سطحی متفاوتی بوده و بنابراین خصوصیات جذبی گوناگونی را دارا می‌باشد. محصولات جانبی حاصل از کشاورزی و چوب نیز ممکن است به عنوان یک منشا ارزان قیمت و تجدید شونده دیگری از کربن فعال پیشنهاد گردند. این مواد ضایعاتی دارای ارزش اقتصادی بسیار کم یا فاقد هر گونه ارزش اقتصادی می‌باشند و اغلب سبب ایجاد مشکل دفعی نیز می‌گردند. بنابراین نیاز است که برای این محصولات جانبی کم قیمت، ارزش قائل شد. از این رو، تبدیل آنها به کربن فعال سبب افزوده شدن ارزش اقتصادی، کمک به کاهش هزینه دفع ضایعات، و مهم‌تر از آن ایجاد یک روش بالقوه کم خرج برای ایجاد کربن‌های فعال تجاری می‌باشد. کربن‌های متنوعی از ضایعات چوب و کشاورزی تهیه می‌شوند

به عنوان مواد انتخابی در مناطقی که کاربردهای جذبی مورد نیاز است به کار می‌روند. اخیراً به علت کاربرد این مواد در حذف مقادیری از ته رنگ آلاینده‌ها مانند یون‌های فلزات سنگین و فنول‌ها این مواد به طور وسیعی مورد تحقیق و پژوهش قرار گرفته‌اند. علت این پدیده را می‌توان به واسطه ساختار قفسی شکل آنها که برای مبادله یون‌ها مناسب می‌باشد، بیان نمود. ژئولیت‌ها همچنین به عنوان جاذب‌های مناسبی برای رنگزای نیز ظاهر شده‌اند. مطالعات بسیاری روی رفتار جذبی ژئولیت‌های طبیعی انجام گرفته است. اگرچه کلینوپتیلولیت خام به واسطه ظرفیت‌های جذب بسیار پایین خود برای حذف رنگزای راکتیو مناسب نمی‌باشد. نتایج مشابهی توسط محققان دیگر نیز حاصل گردید [۵۶]. این محققان، اصلاح شیمیایی با آمین‌های نوع چهارم را برای افزایش جذب پیشنهاد نمودند. با وجود نتایج امید بخشی که حاصل شد، کاربرد واقعی این مواد طبیعی برای تصفیه پساب‌های رنگی همچنان کاملاً ناشناخته باقی مانده است. مشکل دیگر ژئولیت‌ها نفوذپذیری اندک آنهاست و به همین دلیل نیازمند پایه مصنوعی به هنگام استفاده در عملیات ستونی می‌باشند. سازوکار جذب روی اجزای ژئولیت، بسیار پیچیده است و این امر نیز به علت ساختار خلل و فرج‌دار آنها، بارهای سطحی داخلی و خارجی، ناهمگن معدنی و سایر عیوب روی سطح آنها می‌باشد. مانند خاک رس، خواص جذبی ژئولیت‌ها نیز عمدتاً به واسطه قابلیت مبادله یون‌های آنهاست. اگر چه بازده رنگ‌بری ژئولیت‌ها، به خوبی مواد خاک رسی نیست اما دسترسی راحت و قیمت پایین آنها، تا حدی این موانع را جبران می‌نمایند. استفاده از جاذب‌های طبیعی همچون دانه‌های سیلیکا، شیشه‌ها، آلونیت، پرلیت و دولومیت برای پساب‌ها در حال افزایش است و این امر به دلیل فراوانی آنها، در دسترس بودن و قیمت پایین آنها است. در میان مواد غیرآلی، دانه‌های سیلیکا شایسته توجه ویژه‌ای هستند. این امر را می‌توان ناشی از واکنش‌پذیری شیمیایی سطح آب‌دوست آنها که از حضور گروه‌های سیلانول نشأت گرفته است، در نظر گرفت. ساختار خلل و فرج‌دار، سطح تماس بالا و پایداری مکانیکی این ترکیبات آنها را برای کاربردهای رفع آلودگی جالب نموده است. هر چند که به علت مقاومت پایین آنها در مقابل محلول‌های قلیایی، مصرف آنها محدود به مقادیر pH کمتر از ۸ گردیده است. علاوه بر این، سطح مواد سیلیسی شامل سیلانول اسیدی (در میان سایر گروه‌های سطحی) است که سبب یک جذب قدرتمند و اغلب برگشت‌ناپذیر می‌گردد. به همین دلیل، لازم است که خصوصیات منفی این جاذب‌ها را حذف نمود. به منظور توسعه فعل و انفعال این جاذب‌ها با رنگزای، سطح سیلیکا را می‌توان با استفاده از عوامل جفت‌کننده سیلان همراه با گروه‌های عاملی آمینی اصلاح نمود [۳۰]. جاذب دیگری که از مواد سیلیسی حاصل شده و از آن نیز برای جذب رنگزای استفاده می‌نمایند، آلونیت است. آلونیت یکی از کانی‌های گروه جاروسیت است که تقریباً  $50\%$  آن سیلیس می‌باشد [۶۱]. هر چند آلونیت عمل نشده دارای خواص جذبی خوبی نمی‌باشد. پس از یک فرآیند جاذب، ترکیبات لایه‌ای آلونیت به یک جاذب مناسب برای حذف رنگزای تبدیل می‌گردند. در تحقیقی یک ارزیابی در مورد آلونیت اصلاح‌شده برای حذف رنگزای اسیدی از پساب‌ها انجام گرفت [۶۲].



مایع ارائه می‌گردد. توزیع مولکول رنگزا بین فاز مایع و جاذب، معیاری از موقعیت تعادل در فرآیند جذب است و عموماً توسط یک یا چند مدل ایزوترم بیان می‌گردد [۶۶].

مدل‌های ایزوترم زیادی برای تحلیل داده‌های تجربی و توصیف تعادل در جذب مانند لانگمویر، فروندلیش، توٹ، تمپکین، ردلیش-پیترسون، فرامکین و غیره وجود دارد. این مدل‌ها برای ارائه دیدگاهی راجع به سازوکار جذب، خواص سطحی، تمایل جاذب و توصیف داده‌های تجربی جذب به‌کار می‌روند.

بنابراین، ایجاد یک ارتباط مناسب بین منحنی‌های تعادل برای بهینه نمودن شرایط و طراحی سیستم‌های جذب بسیار حائز اهمیت است. دو معادله‌ای که کاربرد زیادی برای توصیف ایزوترم‌های جذب در سیستم‌های جامد/ مایع دارند معادلات لانگمویر و فروندلیش هستند [۶۷، ۶۸]. در این تحقیق نیز مدل‌های لانگمویر و فروندلیش استفاده شدند. در تئوری لانگمویر، فرض اساسی این است که جذب در یک سری مکان‌های همگن خاصی در داخل جاذب اتفاق می‌افتد. ایزوترم فروندلیش با فرض یک سطح ناهمگن با توزیع نایکنواختی از گرمای جذب در روی سطح به‌دست می‌آید. ایزوترم تمپکین تشریح می‌کند که گرمای جذب سطحی همه مولکول‌ها روی سطح جاذب به دلیل اثرات متقابل جذب شونده- جذب‌شونده به طور خطی با مقدار پوشیده‌شدن سطح کاهش می‌یابد. بنابراین پتانسیل جذب سطحی جاذب برای جذب‌شونده‌ها را می‌توان با ایزوترم تمپکین ارزیابی نمود که در آن کاهش گرمای جذب خطی است [۶۹، ۷۰].

#### ۷- سینتیک جذب

به منظور تهیه اطلاعاتی در مورد عوامل موثر بر سرعت واکنش، ارزیابی سینتیک ضروری می‌باشد. دو مدل سینتیکی که به‌طور گسترده در منابع برای فرآیندهای جذب به‌کار می‌روند شامل مدل‌های سینتیک مرتبه اول، دوم و مدل سینتیک نفوذ درون ذره‌ای می‌باشند [۷۱-۷۳]. این مدل‌های سینتیکی برای تعیین سازوکار کنترل فرآیندهای جذب سطحی مانند جذب در سطح، واکنش شیمیایی و/ یا سازوکارهای نفوذ استفاده می‌کردند. ضرایب مدل‌های سینتیکی می‌توانند توسط روش‌های خطی‌سازی مناسبی به‌دست آیند. وقتی جذب سطحی توسط نفوذ از داخل یک لایه (مرز) اتفاق می‌افتد، در اکثر مواقع سینتیک از مرتبه اول پیروی می‌نمایند. سینتیک مرتبه دوم نشان می‌دهد که جذب شیمیایی مرحله کندکننده سرعت است و فرآیندهای جذب سطحی را کنترل می‌کند. به‌طور کلی، این مدل جالب و سودمند است، زیرا تحقیقات نشان داده است که سینتیک اکثر سیستم‌های جذب سطحی، در غلظت‌های مختلف آلاینده و مقادیر متفاوت کیتوسان به خوبی با این سیستم هم‌خوانی دارد. به‌علاوه، می‌توان ظرفیت جذب، ثابت سرعت مرتبه دوم و سرعت جذب اولیه را با این سیستم بدون دانستن هر گونه ضریب قبلی، از معادله تعیین نمود.

که می‌توان به تفاله نیشکر، مغز نارگیل، مغز موز، هسته خرما، ضایعات درخت نخل ساگو، پوسته پنبه ابریشم، چوب ذرت، کاه، سبوس برنج، پوسته برنج، پوسته دانه‌های روغنی، چوب درخت کاج و خاک اره درخت نارگیل اشاره نمود. همچنین گزارشات بسیاری مبنی بر تولید AC از ضایعات شهری گوناگون و محصولات جانبی پوست صنایع مانند لاستیک‌های ضایعاتی، پسماند سوخت اشتعال، ضایعات تولیدی در طی تخمیر اسید لاکتیک از زباله جات، لجن‌های فاضلاب، روزنامه ضایعاتی و خاکستر کوره ذوب آهن شده است [۳۰].

اخیراً توانایی عالی و با صرفه اقتصادی کربن‌های فعال تهیه شده از محصولات جانبی بیان و توصیف شده است. ظرفیت‌های جذب کربن‌های فعال حاصله از چوب ذرت دارای ارزش بسیار بالایی بین ۱۰۶۰- ۷۹۰ میلی‌گرم رنگزا در یک گرم کربن می‌باشد [۶۴]. هر چند که ظرفیت‌های جذب یک کربن به صنایع گوناگون مواد خام، تاریخچه آماده‌سازی آن و شرایط عملیات مانند دمای فرآیند حرارتی و زمان فعال‌سازی بستگی دارد عوامل بسیار دیگری نیز می‌توانند در شرایط یکسان جذب، ظرفیت را تحت تأثیر قرار دهند که می‌توان به شیمی سطح (محتوی هترواتم)، بار سطح و خلل و فرج ساختار اشاره نمود. یک کربن مناسب نه تنها می‌بایست یک ترکیب خلل و فرج‌داری داشته باشد بلکه باید سطح تماس بالایی را نیز دارا باشد. تحقیقات نشان داد جذب همواره با سطح تماس افزایش نمی‌یابد [۶۵]. در کنار ساختار فیزیکی، ظرفیت جذب یک کربن به شدت توسط طبیعت شیمیایی سطح تحت تأثیر قرار می‌گیرد. خصوصیت اسیدی و بازی یک کربن روی ماهیت ایزوترم‌های رنگزا موثر است. همچنین ظرفیت جذب به میزان دسترسی آلاینده‌ها به سطوح داخلی جاذب نیز بستگی دارد که خود این امر نیز به اندازه ذرات آلاینده وابسته است. سازوکارهای خاصی از جذب که توسط آنها جذب رنگزاها روی این جاذب‌ها اتفاق می‌افتد هنوز به خوبی روشن و شفاف نیست و این بدین معنی است که جذب یک فرآیند پیچیده می‌باشد و به عوامل بسیاری همچون فعل و انفعالات الکتروستاتیک و غیرالکتروستاتیک وابسته است. هر چند کارهای زیادی در ارتباط با بررسی سینتیک و خواص جذب اتفاق افتاده است اما همچنان انجام کارهای بیشتر، برای شناسایی سازوکارهای جذب ضروری می‌باشد.

#### ۶- ایزوترم جذب

ایزوترم‌های جذب، خواص جذبی و داده‌های تعادلی هستند که به توصیف چگونگی واکنش آلاینده‌ها با مواد جاذب می‌پردازند و در بهینه‌سازی مصرف جاذب نقش اساسی دارند. ایجاد ارتباط مناسب برای منحنی تعادل و بهینه‌نمودن طراحی یک سیستم جذب سطحی برای حذف رنگزا بسیار مهم است. یک توصیف ریاضی دقیق از ظرفیت تعادلی جذب، برای یک پیش‌بینی قابل اعتماد از عوامل جذب و یک مقایسه کمی از رفتار جذبی سیستم‌های جذب متفاوت برای هر سیستم ضروری می‌باشد. تعادل جذبی وقتی رخ می‌دهد که مقدار رنگزای جذب شده روی سطح جاذب برابر با مقدار رنگزای واجذب شده باشد. ایزوترم‌های تعادلی جذب سطحی با رسم غلظت رنگزا در فاز جامد در مقابل غلظت رنگزا در فاز

### ۸- نتیجه گیری

مکانیکی به همراه مزایا و معایب ذاتی در هنگام تصفیه پساب می باشد. علاوه بر این، ظرفیت های جذب جاذب ها نیز متفاوت و وابسته به شرایط آزمایش است. در نتیجه مقایسه عملکرد جذب مشکل است. جاذب های غیرمتداول ممکن است دارای قابلیت های جاذب های ارزان قیمت، مؤثر و با دسترسی بسیار سریع نیز باشند. از طرفی آنها دارای فواید بسیار دیگری همچون ظرفیت و سرعت جذب بالا، گزینش پذیری بالا برای غلظت های مختلف و همچنین سینتیک های سریعی هستند که سبب شده است آنها را به مواد فوق عالی برای اهداف زیست محیطی تبدیل نماید.

به طور کلی یک جاذب ارزان و غیرمتداول مناسب، برای جذب رنگزا می بایست دارای شرایط لازم زیادی مانند کارآمد برای حذف تنوع زیادی از رنگزاهای سرعت و ظرفیت بالای جذب، گزینش پذیری برای غلظت های متفاوت و دارای قابلیت تحمل در محدوده وسیعی از عوامل مؤثر در پساب باشد. از محصولات ضایعاتی خاص، مواد طبیعی و جاذب های بیولوژیکی مورد آزمایش قرار گرفته، برای حذف رنگزاهای پیشنهاد شدند. برای سوال این که کدام جاذب ارزان قیمت بهتر است هیچ پاسخ مستقیمی وجود ندارد زیرا هر جاذب ارزان قیمتی دارای خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاص خود همچون تخلخل، سطح تماس و استحکام

### ۹- مراجع

1. M. Hassanisadi, T. Poursaberi, "Application of the molecularly imprinted polymers in the separation and removal of dyes", *JSCW* 2, 37-46, **2012**.
۲. ط. پورصابری، مصطفی حسنی سعدی، "استفاده از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی جهت حذف مواد رنگزا"، مطالعات در دنیای رنگ. جلد اول، ۱۳۹۰، صفحات ۴۱-۴۸
۳. ط. پورصابری، م. حسنی سعدی، "جدا سازی مغناطیسی مواد رنگزا از محیط های آبی"، مطالعات در دنیای رنگ. جلد اول، ۱۳۹۰، صفحات ۳۳-۴۰.
۴. م. ا. علیا، ز. افشاری، ز. اسحق زاده، "کاربرد نانوصافی ها در حذف و استخراج مواد رنگزا از پساب های رنگی صنعتی"، مطالعات در دنیای رنگ. جلد اول، ۱۳۹۰، صفحات ۷-۱۰.
5. S. Kholghi, K. Baddii, S. H. Ahmady, "Wastewater decolorization by use of biosorbents", *JSCW*, 1, 41-50, **2012**.
6. N. M. Mahmoodi, J. Abdi, F. Najafi. "Gemini polymeric nanoarchitecture as a novel adsorbent: Synthesis and dye removal from multicomponent system", *J. Colloid Interf. Sci.* 400, 88-96, **2013**.
7. N. M. Mahmoodi, "Magnetic ferrite nanoparticle - alginate composite: Synthesis, characterization and binary system dye removal", *J. Taiwan Ins. Chem. Eng.* 44, 321-329, **2013**.
8. N. M. Mahmoodi, "Photocatalytic ozonation of dyes using multiwalled carbon nanotube", *J. Mol. Catal. A: Chem.* 366, 254-260, **2013**.
9. N. M. Mahmoodi, F. Najafi, A. Neshat, "Poly (amidoamine-co-acrylic acid) copolymer as a polymeric adsorbent: Synthesis, characterization, and its dye removal ability", *Ind. Crops Prod.* 42, 119-125, **2013**.
10. N. M. Mahmoodi, M. Bashiri, S. J. Moeen, "Synthesis of Nickel-Zinc ferrite magnetic nanoparticle and dye degradation using photocatalytic ozonation", *Mater. Res. Bull.* 47, 4403-4408, **2012**.
11. N. M. Mahmoodi, F. Najafi, "Preparation of surface modified zinc oxide nanoparticle with high capacity dye removal ability", *Mater. Res. Bull.* 47, 1800-1809, **2012**.
12. N. M. Mahmoodi, F. Najafi, "Synthesis, amine functionalization and dye removal ability of titania/silica nano-hybrid", *Micropor. Mesopor. Mater.* 156, 153-160, **2012**.
13. N. M. Mahmoodi, B. Hayati, M. Arami. Kinetic, "Equilibrium and thermodynamic studies of ternary system dye removal using a biopolymer", *Ind. Crops Prod.* 35, 296-302, **2012**.
14. N. M. Mahmoodi, F. Najafi, S. Khorramfar, F. Amini, M. Arami, "Synthesis, characterization and dye removal ability of high capacity polymeric adsorbent: Polyaminoimide homopolymer", *J. Hazard. Mater.* 198, 87-94, **2011**.
15. N. M. Mahmoodi, "Photocatalytic ozonation of dyes using copper ferrite nanoparticle prepared by co-precipitation method", *Desalination.* 279, 332-337, **2011**.
16. N. M. Mahmoodi, S. Khorramfar, F. Najafi, "Amine-functionalized silica nanoparticle: Preparation, characterization and anionic dye removal ability", *Desalination.* 279, 61-68, **2011**.
17. N. M. Mahmoodi, B. Hayati, H. Bahrami, M. Arami, "Dye adsorption and desorption properties of Mentha Pulegium in single and binary systems", *J. Appl. Polym. Sci.* 122, 1489-1499, **2011**.
18. N. M. Mahmoodi, B. Hayati, M. Arami, H. Bahrami, "Preparation, characterization and dye adsorption properties of biocompatible composite (alginate/ titania nanoparticle)", *Desalination.* 275, 93-101, **2011**.
19. N. M. Mahmoodi, "Equilibrium, kinetic and thermodynamic of dye removal using alginate from binary system", *J. Chem. Eng. Data.* 56, 2802-2811, **2011**.
20. N. M. Mahmoodi, R. Salehi, M. Arami, "Binary system dye removal from colored textile wastewater using activated carbon: Kinetic and isotherm studies", *Desalination.* 272, 187-195, **2011**.
21. N. M. Mahmoodi, M. Arami, J. Zhang, "Preparation and photocatalytic activity of immobilized composite photocatalyst (titania nanoparticle/activated carbon)", *J. Alloys Compd.* 509, 4754-4764, **2011**.
22. N. M. Mahmoodi, M. Arami, H. Bahrami, S. Khorramfar, "The effect of pH on the removal of anionic dyes from colored textile wastewater using a biosorbent", *J. Appl. Polym. Sci.* 120, 2996-3006, **2011**.
23. 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**.
24. N. M. Mahmoodi, R. Salehi, M. Arami, H. Bahrami, "Dye removal from colored textile wastewater using chitosan in binary systems", *Desalination.* 267, 64-72, **2011**.

25. N. M. Mahmoodi, B. Hayati, M. Arami, F. Mazaheri, "Single and binary system dye removal from colored textile wastewater by a dendrimer as a polymeric nanoarchitecture: Equilibrium and kinetics", *J. Chem. Eng. Data*, 55, 4660-4668, **2010**.
26. N. M. Mahmoodi, B. Hayati, M. Arami, "Textile dye removal from single and ternary systems using Date Stones: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies", *J. Chem. Eng. Data*, 55, 4638-4649, **2010**.
27. N. M. Mahmoodi, M. Arami, H. Bahrami, S. Khorramfar, "Novel biosorbent (Canola hull): Surface characterization and dye removal ability at different cationic dye concentrations", *Desalination*, 264, 134-142, **2010**.
28. N. M. Mahmoodi, M. Arami, "Immobilized titania nanophotocatalysis: Degradation, modeling and toxicity reduction of agricultural pollutants", *J. Alloys Compd.* 506, 155-159, **2010**.
29. B. Hayati, N. M. Mahmoodi, "Modification of activated carbon by alkaline to remove dyes from wastewater: mechanism, isotherm and kinetic", *Desalin. Water Treat.* 47, 322-333, **2012**.
30. G. Crini, "Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review", *Bioresour. Technol.* 97, 1061-1085, **2006**.
31. V. K. Gupta, R. Kumar, A. Nayak, T. A. Saleh, M. A. Barakat, "Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes: A review", *Adv. Colloid Interf. Sci.* 193-194, 24-34, **2013**.
32. G. Mezohegyi, F. P. van der Zee, J. Font, A. Fortuny, A. Fabregat, "Towards advanced aqueous dye removal processes: A short review on the versatile role of activated carbon", *J. Environ. Manage.* 102, 148-164, **2012**.
33. S. R. Couto, "Dye removal by immobilised fungi", *Biotechnol. Advan.* 27, 227-235, **2009**.
34. A. Demirbas, "Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review", *J. Hazard. Mater.* 167, 1-9, **2009**.
35. M. Solis, A. Solis, H. I. Perez, N. Manjarrez, M. Flores, "Microbial decoloration of azo dyes: A review", *Process Biochem.* 47, 1723-1748, **2012**.
36. M. A. Rauf, S. S. Ashraf, "Radiation induced degradation of dyes—An overview", *J. Hazard. Mater.* 166, 6-16, **2009**.
37. I. K. Konstantinou, T. A. Albanis, "TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review", *Appl. Catal. B: Environ.* 49, 1-14, **2004**.
38. H. Zollinger, "Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments", Publisher: John Wiley & Sons, New York, **2003**.
39. Y. Fu, T. Viraraghavan, "Fungal decolorization of dye wastewaters: a review", *Bioresour. Technol.* 79, 251-262, **2001**.
40. A. Stolz, "Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes", *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 56, 69-80, **2001**.
41. M. F. R. Pereira, S. F. Soares, J. J. M. Orfao, J. L. Figueiredo, "Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups", *Carbon* 41, 811-821, **2003**.
42. A. Marco, S. Esplugas, G. Saum, "How and why to combine chemical and biological processes for wastewater treatment", *Water Sci. Technol.* 35, 231-327, **1997**.
43. K. G. Bhattacharyya, A. Sarma, "Adsorption characteristics of the dye, Brilliant Green, on Neem leaf powder", *Dyes Pigments* 57, 211-222, **2003**.
44. S. M. Ghoreishi, R. Haghghi, "Chemical catalytic reaction and biological oxidation for treatment of non-biodegradable textile effluent", *Chem. Eng. J.* 95, 163-169, **2003**.
45. A. K. Jain, V. K. Gupta, A. Bhatnagar, "Suhas, Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes", *J. Hazard. Mater.* 101, 31-42, **2003**.
46. Y. S. Ho, G. McKay, "Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents", *Process Biochem.* 38, 1047-1061, **2003**.
47. F. Derbyshire, M. Jagtoyen, R. Andrews, A. Rao, I. Martin-Gullon, E. Grulke, "Carbon materials in environmental applications. In: Radovic, L. R. (Ed.), Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 27. Marcel Dekker, New York, **2001**.
48. S. Babel, T. A. Kurniawan, "Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review", *J. Hazard. Mater.* 97, 219-243, **2003**.
49. S. E. Bailey, T. J. Olin, M. Bricka, D. D. Adrian, "A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals", *Water Res.* 33, 2469-2479, **1999**.
50. Y. S. Ho, G. McKay, "Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood", *Trans. IChemE B* 76, 183-191, **1998**.
51. S. D. Khattri, M. K. Singh, "Colour removal from synthetic dye wastewater using a bioadsorbent", *Water Air Soil Pollut.* 120, 283-294, **2000**.
52. L. C. Morais, O. M. Freitas, E. P. Goncalves, L. T. Vasconcelos, C. G. G. Beca, "Reactive dyes removal from wastewaters by adsorption on eucalyptus bark: variables that define the process", *Water Res.* 33, 979-988, **1999**.
53. Y. C. Wong, Y. S. Szeto, W. H. Cheung, G. McKay, "Adsorption of acid dyes on chitosan-equilibrium isotherm analyses", *Proc. Biochem.* 39, 693-702, **2004**.
54. F. C. Wu, R. L. Tseng, R. S. Juang, "Comparative adsorption of metal and dye on flake- and bead-types of chitosan prepared from fishery wastes", *J. Hazardous Mater.* B73, 63-75, **2000**.
55. P. Waranusantigul, P. Pokethitiyook, M. Kruatrachue, E. S. Upatham, "Kinetics of basic dye (methylene blue) biosorption by giant duckweed (*Spirodela polyrrhiza*)", *Environ. Pollut.* 125, 385-392, **2003**.
56. K. H. Chu, K. M. Chen, "Reuse of activated sludge biomass: I. Removal of basic dyes from wastewater by biomass", *Process Biochem.* 37, 595-600, **2002**.
57. Z. Aksu, "Reactive dye bioaccumulation by *Saccharomyces cerevisiae*", *Proc. Biochem.* 38, 1437-1444, **2003**.
58. G. Crini, M. Morcellet, "Synthesis and applications of adsorbents containing cyclodextrins", *J. Sep. Sci.* 25, 1-25, **2002**.
59. G. McKay, J. F. Porter, G. R. Prasad, "The removal of dye colours from aqueous solutions by adsorption on low-cost materials", *Water Air Soil Pollut.* 114, 423-438, **1999**.
60. Y. E. Benkli, M. F. Can, M. Turan, M. S. Celik, "Modification of organo-zeolite surface for the removal of reactive azo dyes in fixed-bed reactors", *Water Res.* 39, 487-493, **2005**.
61. H. G. Dill, "The geology of aluminium phosphates and sulphates of the alunite group minerals: a review", *Earth Sci. Rev.* 53, 35-93, **2001**.
62. M. Ozacar, A. I. Sengil, "Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions", *J. Hazardous Mater.* 98, 211-224, **2003**.
63. O. Demirbas, M. Alkan, M. Dogan, "The removal of Victoria blue from aqueous solution by adsorption on a low-cost material", *Adsorption* 8, 341-349, **2002**.
64. R. S. Juang, F. C. Wu, R. L. Tseng, "Characterization and use of activated carbons prepared from bagasses for liquid-phase adsorption. *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspect* 201, 191-199, **2002**.
65. Y. Guo, S. Yang, W. Fu, J. Qi, R. Li, Z. Wang, H. Xu, "Adsorption of malachite green on micro- and mesoporous rice husk-based active carbon", *Dyes Pigments* 56, 219-229, **2003**.
66. 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**.
67. I. Langmuir, "The constitution and fundamental properties of solids and liquids", *J. Am. Chem. Soc.* 38, 2221-2295, **1946**.
68. H. M. F. Freundlich, "Über die adsorption in losungen", *Z. Physik Chemistry.* 57, 385-471, **1906**.
69. M. J. Tempkin, V. Pyzhev, "Recent modifications to Langmuir isotherms", *Acta Physiochim. USSR* 12, 217-222, **1940**.
70. A. El Nemr, "Potential of pomegranate husk carbon for Cr (VI) removal from wastewater: Kinetic and isotherm studies", *J. Hazard. Mater.* 161, 132-141, **2009**.
71. S. Lagergren, "Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. K. Sven. Vetenskapsakad. Handl. 24, 1-39, **1898**.
72. Y. S. Ho, G. McKay, "Pseudo-second order model for sorption processes", *Process Biochem.* 34, 451-465, **1999**.
73. W. J. Weber, J. C. Morris, "Preliminary appraisal of advanced waste treatment processes", *Water Pollut. Res.* 2, 231-241, **1963**.