



شرکت مهندسی آب، فاضلاب و کوار



کنگره علوم و مهندسی آب و فاضلاب ایران

دانشگاه تهران، تهران

۲۶ و ۲۷ بهمن ماه ۱۳۹۵

1136P-NWWCE

بررسی ایزوترم‌های جذبی در جذب سطحی کروم با استفاده از خاک رس طبیعی

حسن اقدسی نیا^۱، فاطمه نطقی اسکویی^۲، مهسا گل قاسمی سرخابی^۳

۱- عضو هیئت عملی دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه تبریز

۳- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه تبریز

notghi1992@gmail.com

خلاصه

محدودیت منابع طبیعی آب قابل مصرف، جلوگیری از مصرف بی‌رویه آن را اجباری نموده و از همین رو تصفیه و بازیابی پساب‌های شهری و صنعتی به منظور مصرف مجدد و جلوگیری از آلودگی محیط زیست اهمیت روز افزون یافته است. آلودگی ناشی از انباشته شدن خاک و آب با ترکیبات سمی پایدار مانند مواد شیمیایی، نمک‌ها، فلزات سنگین و مواد رادیواکتیو از عوامل ایجاد بیماری‌هایی هستند که تأثیرات ناسازگاری بر روی رشد و سلامت جانوران و انسان‌ها دارند. فلزات سنگین چون نمی‌توانند از طریق شیمیایی یا فرایندهای زیستی در طبیعت تجزیه شوند، از آلاینده‌های پایدار و بادوام محیط زیست به شمار می‌آیند. یکی از عمده‌ترین آلاینده‌های صنعتی، فلز کروم است که به تبع کاربرد وسیع در صنایع چرم‌سازی، دباغی، نساجی، رنگرزی، عکاسی، آبکاری، صنایع نفت و پتروشیمی، آلودگی گسترده‌ای در طبیعت ایجاد می‌کند. در این تحقیق میزان جذب سطحی کروم (III) با استفاده از خاک رس طبیعی محلی به عنوان جاذب به دلیل فراوانی، سهولت دسترسی، مقرون به صرفه بودن، سازگاری با محیط زیست، تخلخل بالا و ساختار خاص کریستالی، جهت حذف فلزات سنگین از محیط‌های آلوده مورد ارزیابی قرار گرفته است. ابتدا میزان جذب سطحی آلاینده ارزیابی شده و غلظت بهینه‌ی کروم (III) تعیین شد. سپس ایزوترم‌های تعادلی لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و D-R بر روی داده‌های آزمایشگاهی منطبق شدند، و از بین آن‌ها ایزوترم لانگمویر تطابق بالایی را از خود نشان داد. نتایج نشان می‌دهد فرایند جذب سطحی مذکور مطلوب بوده و جذب سطحی فیزیکی بر سیستم حاکم است.

کلمات کلیدی: ایزوترم، جذب سطحی، کروم (III)، خاک رس، تصفیه پساب.

۱ مقدمه

آب، ترکیبی که سه چهارم از کل سطح کره‌ی زمین را پوشانده، به عنوان یک حلال عمومی و محیط انتقال از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می‌باشد. محدودیت منابع طبیعی آب قابل مصرف، جلوگیری از مصرف بی‌رویه آن را اجباری نموده و از همین رو تصفیه و بازیابی پساب‌های شهری و صنعتی به منظور مصرف مجدد و جلوگیری از آلودگی محیط زیست اهمیت روز افزون یافته است [۱]. آب‌های طبیعی حاوی آلوده‌کننده‌های متنوعی هستند که از فرایندهای فرسایش، شستشو و هوازدگی سرچشمه می‌گیرند. علاوه بر این آلودگی‌های دیگری نیز وجود دارند که از تخلیه فاضلاب‌های خانگی و صنعتی به دریا، سطح زمین یا آب‌های سطحی ناشی می‌شوند. هر حجمی از آب قادر است مقدار معینی از آلودگی را از طریق رقیق‌سازی و به کمک عوامل خودپالایی، بدون بروز اثرات جدی بپذیرد. اگر میزان این آلودگی‌ها بیشتر شود، ماهیت آب پذیرنده تغییر می‌کند و استفاده از آن برای مقاصد مختلف ممکن است، مناسب نباشد [۲].

آلودگی ناشی از انباشته شدن خاک و آب با ترکیبات سمی پایدار مانند مواد شیمیایی، نمک‌ها، فلزات سنگین و مواد رادیواکتیو از عوامل ایجاد بیماری‌هایی هستند که تأثیرات ناسازگاری بر روی رشد و سلامت جانوران و انسان‌ها دارند. فلزات سنگین در یک مقیاس وسیع، از منابع طبیعی و انسان- ساخت وارد محیط زیست می‌شوند. میزان ورود فلزات سنگین بسیار فراتر از میزانی است که به وسیله فرایندهای طبیعی برداشت می‌شوند [۳].

فلزات سنگین چون نمی‌توانند مانند آلوده کننده‌های آلی از طریق شیمیایی یا فرایندهای زیستی در طبیعت تجزیه شوند، از آلاینده‌های پایدار و بادوام محیط زیست به شمار می‌آیند. یکی از نتایج مهم این پایداری، تجمع زیستی آن‌ها در زنجیره غذایی می‌باشد. در نتیجه این فرایند، میزان فلزات در اعضای بالاتر در زنجیره غذایی می‌تواند تا چندین برابر آن‌هایی که در آب یا هوا یافت می‌شوند، برسد و تهدیدی بر سلامتی گیاهان و جانورانی که از این مواد غذایی استفاده می‌کنند، محسوب شود [۴]. این فلزات با ایجاد مکانیسم‌های متعدد سبب به هم خوردن تعادل در موجودات زنده به ویژه انسان می‌شوند و طیف گسترده‌ای از عوارض و اختلالات را به وجود می‌آورند. از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به اثرات ناگوار سیستم‌های اعصاب مرکزی و محیطی، پوست، خون‌سازی، قلبی و عروقی، بیماری‌های کلیوی، سرطان‌زایی و تجمع در بافت‌ها اشاره کرد. یکی از تلاش‌های انسان همواره بر این بوده است که مقدار فلزات سنگین را در محیط به قدری کاهش دهد که دیگر زیان آور نباشند و خطرات ناشی از آن‌ها به حداقل برسند [۵].

یکی از عمده‌ترین آلاینده‌های صنعتی، فلز کروم است که به تبع کاربرد وسیع در صنایع چرم‌سازی، دباغی، نساجی، رنگرزی، عکاسی، آبکاری، صنایع نفت و پتروشیمی، آلودگی گسترده‌ای در طبیعت ایجاد می‌کند. حضور کروم در سلول گیاهان باعث بروز اختلال در توزیع مواد مغذی، ایجاد تغییرات نامطلوب در فعالیت آنزیم‌های آنتی‌اکسیدان، ممانعت از رشد و باعث تخریب رنگ‌دانه‌ها می‌شود [۶]. تجمع کروم در بدن انسان نیز باعث ایجاد اختلال در کار کبد و کلیه‌ها شده و یکی از عوامل بروز سرطان دستگاه تنفسی و ریه است [۷]. مطابق با استانداردهای بین‌المللی USEPA و WHO حد مجاز ترکیبات کروم در آب‌های آشامیدنی به ترتیب ۰/۱ و ۰/۰۵ میلی‌گرم بر لیتر اعلام شده است [۸].

راه کارهای مختلفی برای کاهش میزان یون فلزات سنگین از فاضلاب‌ها و پساب‌های صنعتی همچون ته‌نشینی، فیلتراسیون، اکسیداسیون و احیا، تبادل یونی، جذب سطحی و جداسازی غشایی وجود دارد که هر یک به تبع کاربرد، دارای مزایا و معایبی بر اساس سادگی، انعطاف پذیری، مؤثر بودن فرایند، قیمت، مشکلات فنی و نگهداری می‌باشند [۹]. روش جذب سطحی در صورتی که ماده‌ی جاذب گران قیمت باشد روش پرهزینه‌ای است بنابراین قیمت بالای جاذب‌های گران قیمت ایجاد می‌کند روش جذب سطحی با مواد ارزان قیمت انجام شود [۱۰]. اخیراً استفاده از خاک‌های رس به عنوان جاذب به دلیل فراوانی، سهولت دسترسی، مقرون به صرفه بودن، سازگاری با محیط زیست، تخلخل بالا و ساختار خاص کریستالی جهت حذف فلزات سنگین از محیط‌های آلوده افزایش یافته است [۱۱]. در این تحقیق میزان جذب سطحی کروم (III) با استفاده از خاک رس طبیعی مورد ارزیابی قرار گرفته است. ایزوترم‌های تعادلی لانگمویر^۱، فروندلیچ^۲، تمکین^۳ و D-R^۴ بر داده‌های تجربی منطبق شدند، پارامترهای هر یک از ایزوترم‌ها محاسبه شده و بهترین ایزوترم برای جذب سطحی کروم (III) با استفاده از خاک رس مورد بررسی، معرفی شد.

۲ تجهیزات، مواد و روش

برای تهیه محلول‌های کروم (III) از انحلال نمک کلرید کروم (III) شش آب (Samchun) در آب دیونیزه استفاده گردید. تنظیم pH محلول‌ها توسط اسید هیدروکلریدریک و سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار انجام شد. خاک رس مورد استفاده برای انجام آزمایش‌های جذب سطحی از شهرستان ارومیه تهیه شده بود. این نوع خاک رس به طور سنتی جهت حذف مواد رنگی از آب انگور استفاده می‌شود. نمونه‌های خاک رس قبل از انجام آزمایش‌ها، با استفاده از غربال استاندارد ۸۵۴ میلی‌متر الک شدند.

برای بررسی میزان تأثیر غلظت اولیه یون و ایزوترم‌های تعادلی، محلول‌هایی از کروم (III) به غلظت 3.00×10^{-9} - 1.00×10^{-9} کیلوگرم بر متر مکعب در pH برابر ۴ با 75×10^{-6} کیلوگرم از جاذب در تماس قرار داده شدند. در تمامی آزمایش‌ها دما 20 ± 1 درجه سانتی‌گراد، حجم محلول 10^{-4} متر مکعب و سرعت همزن ۱۰۰ دور بر دقیقه بود. برای اطمینان از برقراری تعادل در سیستم، زمان تماس بین محلول و جاذب ۱۸۰ دقیقه در نظر گرفته شد. در پایان هر زمان آزمایش، نمونه برداری با فیلتر سر سرنگی انجام شد و غلظت باقی مانده در محلول توسط دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری گردید. بازده حذف کروم توسط رابطه زیر محاسبه شده است:

$$\% \text{Removal Efficiency} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

¹Langmuir

²Freundlich

³Temkin

⁴Dubinin-Radushkevich

که در آن C_0 غلظت اولیه آلاینده (kg/m^3) و C_e غلظت تعادلی جزء حل شده‌ی باقی مانده در محلول (kg/m^3) است. pH نهایی محلول‌ها بعد از اتمام فرایند جذب سطحی اندازه‌گیری شدند. جداسازی خاک رس از محلول توسط فیلتر سرسرنگی (PVDF membrane, 67.5 psi, 0.22 μm)، سنجش غلظت کروم توسط دستگاه جذب اتمی (novAA 400 P, Analytikjena) و اندازه‌گیری pH محلول‌ها توسط دستگاه pH متر (PTR79, ZAG CHEMIE) انجام گرفت.

۳ مدل‌های تعادلی

جذب سطحی در یک سیستم جامد-مایع منجر به حذف جزء حل شده از محلول و تغلیظ آن در سطح جامد می‌گردد تا زمانی که یک تعادل دینامیکی بین غلظت جزء حل شده در مایع و سطح جامد برقرار گردد. تعادل هنگامی ایجاد می‌شود که جاذب، جذب شونده و حلال به حداقل انرژی آزاد برسند. در این حالت توزیع مشخصی از جزء حل شده بین دو فاز محلول و جامد وجود دارد. مقدار جزء جذب سطحی شده به ازای واحد وزنی جامد در حالت تعادل و غلظت تعادلی جزء حل شده که در محلول باقی می‌ماند با هم مقایسه شده و ارتباط بین آن‌ها ایزوترم جذبی نامیده می‌شود. بعد از اینکه عمل جذب انجام شد می‌توان غلظت باقی مانده بر سطح جاذب در لحظه تعادل را توسط معادله‌ی زیر محاسبه نمود:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} v \quad (2)$$

که در آن v حجم محلول (m^3)، m جرم جاذب (kg)، و q_e مقدار جزء جذب سطحی شده به ازای واحد وزنی جامد در حالت تعادل (kg/kg) است [۱۲].

۱-۳ ایزوترم لانگمویر

ایزوترم جذب لانگمویر [۱۳] بر این فرض استوار است که بیشترین میزان جذب زمانی صورت می‌گیرد که تک لایه‌ای از ماده جذب شونده روی سطح جاذب، به صورت اشباع جذب شود. همچنین انرژی جذب سطحی ثابت است و ماده جذب سطحی شده در سطح جذبی، هیچ مهاجرت و حرکتی ندارد. شکل عمومی معادله لانگمویر به صورت زیر است:

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (3)$$

در این معادله q_m میزان جذب شده به ازای واحد جرم جاذب (kg/kg) مورد نیاز برای تکمیل پوشش تک لایه‌ای سطح و ثابت b نشان دهنده‌ی گرمای جذب سطحی (m^3/kg) می‌باشند. معادله (۳) را می‌توان طبق معادله‌ی (۴) به صورت خطی نوشت [۱۴]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{b q_m} \quad (4)$$

با رسم C_e/q_e بر حسب C_e خط راستی حاصل می‌شود که از شیب و عرض از مبدأ آن به ترتیب q_m و b به دست می‌آیند. مشخصه‌ی اصلی ایزوترم لانگمویر با یک ثابت بودن بعد تحت عنوان فاکتور جداسازی^۱ (R_L) بیان می‌شود که معادله‌ی آن در زیر آورده شده است [۱۵]:

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_0} \quad (5)$$

ارتباط بین R_L و نوع ایزوترم لانگمویر در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱-ارتباط بین مقدار R_L و نوع ایزوترم لانگمویر [۱۵]

$R_L = 0$	$R_L = 1$	$0 < R_L < 1$	$R_L > 1$	مقدار R_L
برگشت ناپذیر	خطی	مطلوب	غیر مطلوب	نوع ایزوترم

^۱Separation factor

۲-۳ ایزوترم فروندلیچ

معادله‌ی دیگری که برای تعیین کمی سیستم‌های جذب سطحی به کار می‌رود، ایزوترم فروندلیچ [۱۶] می‌باشد. در مدل فروندلیچ فرض می‌شود مناطق موجود روی سطح جسم جاذب، یکنواخت نبوده و قدرت جذب متفاوتی دارند به همین دلیل انرژی‌های سطحی، ناهمگن می‌باشند. شکل غیر خطی و خطی این ایزوترم به ترتیب در معادله‌های (۶) و (۷) ارائه شده است:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (7)$$

مقادیر K_F (kg/kg) و n ثابت‌هایی هستند که به طور تجربی تعیین می‌شوند و به ترتیب با ظرفیت جاذب و شدت جذب مرتبط هستند. با استفاده از معادله (۷)، با رسم $\ln q_e$ بر حسب $\ln C_e$ ، خط راستی ایجاد می‌شود که $1/n$ و K_F به ترتیب شیب و عرض از مبدأ آن می‌باشند [۱۴].

۳-۳ ایزوترم تمکین

در ایزوترم تمکین [۱۷] فرض شده است که گرمای جذب سطحی همه‌ی مولکول‌ها در لایه‌ی سطحی به طور خطی با پوششی که در نتیجه‌ی برهم کنش بین جذب شونده‌ها به وجود می‌آید، کاهش پیدا می‌کند. شکل عمومی ایزوترم تمکین در زیر ارائه شده است:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e) \quad (8)$$

معادله (۸) را می‌توان به صورت زیر مرتب کرده و به شکل خطی نوشت:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_T + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (9)$$

به طوری که b ثابتی است که به گرمای جذب بستگی دارد. K_T نیز ثابت پیوندی تعادل و یا ثابت ایزوترم تمکین می‌باشد (m^3/kg). با رسم نمودار q_e بر حسب $\ln C_e$ ، ثابت‌های b و K_T به ترتیب از شیب و عرض از مبدأ نمودار به دست می‌آیند [۱۴].

۴-۳ ایزوترم D-R

ایزوترم D-R [۱۸] معمولاً برای توصیف سیستم‌هایی که فقط یک ماده‌ی حل شونده در محلول موجود است، به کار می‌رود. ساختار و مشخصه منحنی جذبی این ایزوترم به خلل و فرج سطح جاذب بستگی دارد [۱۹]. شکل غیر خطی و خطی این ایزوترم در زیر آمده است:

$$q_e = q_m \exp(-K' \varepsilon^2) \quad (10)$$

$$\ln q_e = \ln q_m - K' \varepsilon^2 \quad (11)$$

q_m ظرفیت جذبی جاذب بر واحد جرم آن (kg/kg) و K' ثابت انرژی جذبی (mol^2/J^2) است که طبق معادله‌ی زیر به مقدار انرژی جذبی E (J/mol) وابسته است:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K'}} \quad (12)$$

ε عبارت است از پتانسیل پلاتنی^۱ که طبق معادله‌ی زیر محاسبه می‌شود:

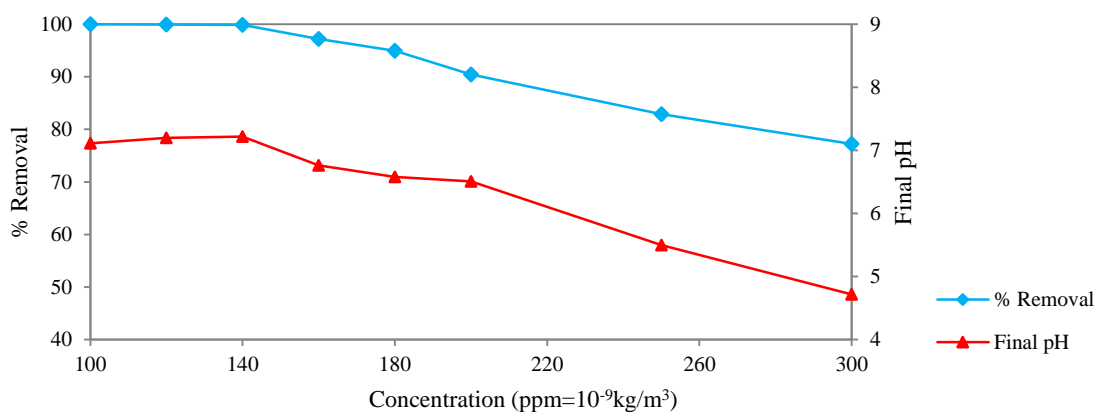
$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (13)$$

R ثابت گازها (8.314 J/mol K) و T دمای مطلق (K) می‌باشند. نمودار $\ln q_e$ بر حسب ε^2 ایزوترم جذبی D-R را نشان می‌دهد [۲۰]. همچنین مقدار انرژی جذبی (E)، اطلاعاتی را در مورد فیزیکی یا شیمیایی بودن جذب سطحی در اختیار قرار می‌دهد [۲۱].

۴ بحث و نتایج

۴-۱ اثر غلظت اولیه یون

میزان تأثیر غلظت اولیه‌ی کروم (III) بر جذب سطحی در شکل ۱ نشان داده شده است. به ازای میزان ثابتی از جاذب، با افزایش غلظت کروم (III)، درصد حذف کاهش می‌یابد. این امر نشان می‌دهد که محل‌های جذبی موجود در سطح جاذب، محدود است. از طرفی دیگر با افزایش غلظت اولیه‌ی کروم (III)، میزان pH نهایی کاهش می‌یابد که بیانگر باقی ماندن کروم (III) در محلول و ایجاد محیط اسیدی است. بیشترین میزان درصد حذف در غلظت 140×10^{-9} کیلوگرم بر متر مکعب کروم (III) قرار دارد و در این نقطه میزان pH نهایی محلول برابر ۷٫۲۲ است.



شکل ۱- نمودار درصد حذف و pH نهایی بر حسب غلظت اولیه‌ی محلول

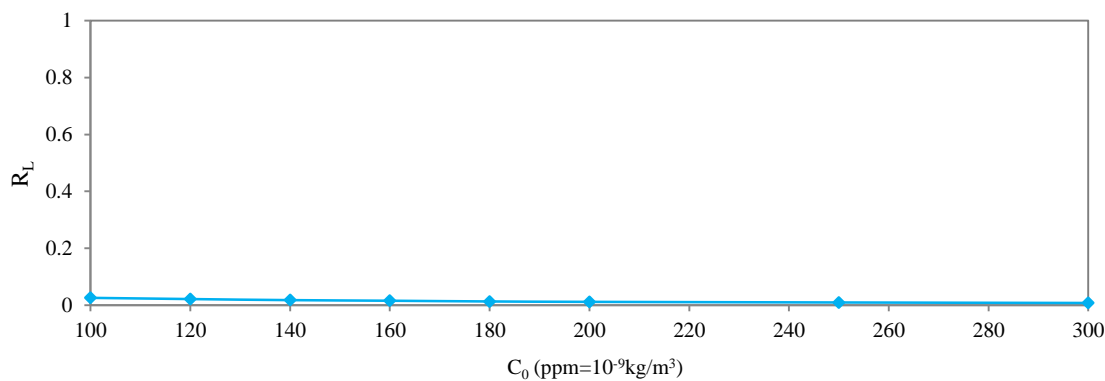
۴-۲ ایزوترم‌های جذب

پارامترهای مربوط به ایزوترم‌های معرفی شده با استفاده از معادله‌های مربوط به هر یک از آن‌ها محاسبه شده و نتایج حاصل در جدول ۲ ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که داده‌های آزمایشگاهی به ترتیب از ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و D-R پیروی می‌کنند. در شکل ۲ نمودار فاکتور جداسازی، مشخصه ایزوترم لانگمویر، بر حسب غلظت اولیه رسم شده است. با توجه به شکل، مقادیر R_L بین صفر و یک می‌باشد؛ به همین دلیل ایزوترم لانگمویر، برای فرایند جذب سطحی انجام شده، از نوع مطلوب است. برای ایزوترم فروندلیچ، مقدار n بین صفر و ۱۰ است بنابراین فرایند جذب سطحی کروم (III) با استفاده از خاک رس مورد استفاده، فرایندی مطلوب است [۹]. با استفاده از ثابت K' ایزوترم D-R و معادله‌ی (۱۲) میزان انرژی جذبی 8512.6 J/mol به دست می‌آید که بیانگر فیزیکی بودن فرایند است [۲۲].

¹Polanyi potential

جدول ۲- پارامترهای ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و D-R

R ²	ثوابت به دست آمده		نوع ایزوترم
0.9865	$b=487.5 \text{ m}^3/\text{kg}$	$q_m=0.294 \text{ kg/kg}$	لانگمویر
0.9452	$K_F=17.5 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{kg}$	$n=9.6$	فروندلیچ
0.8911	$K_F=17.8 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{kg}$	$b=129.1 \text{ J/mol}$	تمکین
0.7548	$K'=0.0069 \times 10^{-6} \text{ mol}^2/\text{J}^2$	$q_m=0.223 \text{ kg/kg}$	D-R



شکل ۲- نمودار فاکتور جداسازی بر حسب غلظت اولیه

۵ نتیجه گیری

در این تحقیق جذب سطحی کروم (III) از محلول‌های آزمایشگاهی با غلظت‌های مختلف برای اولین بار توسط این نوع خاک رس محلی انجام گرفت. نتایج نشان می‌دهد که بیشترین مقدار جذب در غلظت 140×10^{-9} کیلوگرم بر متر مکعب رخ می‌دهد. نتایج تطبیق ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و D-R بر داده‌های آزمایشگاهی نشان می‌دهد که ایزوترم لانگمویر از نوع مطلوب می‌باشد. همچنین جذب سطحی آلاینده با استفاده از جاذب مورد بررسی فرایندی مطلوب بوده و جذب سطحی فیزیکی است.

۶ مراجع

۱. دانشور، ن.ا. (۱۳۸۸)، شیمی تصفیه آب و پساب‌های صنعتی، عمیدی.
۲. دانشور، ن.ا. (۱۳۸۳)، اصول کنترل کیفیت آب، دانشگاه تبریز.
۳. پورکیوانی، پ. (۱۳۹۱)، روش‌های جذب فلزات سنگین توسط جاذب‌ها، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب.
۴. توکلی محمدی، م. (۱۳۹۰)، بررسی منابع آلاینده فلزات سنگین در استان زنجان با استفاده از GIS، سی‌امین گردهمایی علوم زمین.



کنگره علوم و مهندسی آب و فاضلاب ایران

دانشگاه تهران، تهران

۲۶ و ۲۷ بهمن ماه ۱۳۹۵



5. Sengupta, A.K., (2001). Environmental separation of heavy metals: engineering processes, *CRC Press*.
6. Fletcher, A.J., (1992). Chromium and high-density lipoprotein levels in men taking beta-blockers, *Annals of internal medicine*, 117(1), pp.91-93.
7. Salvato, J.A., Nemerow, N.L., Agardy, F.J., (2003). Environmental engineering, *John Wiley & Sons*.
8. Wilbur, S., Abadin, H., Fay, M., Yu, D., Tencza, B., Ingerman, L., Klotzbach, J., James, S., (2012). Toxicological profile for chromium.
9. Günay, A., Arslankaya, E., Tosun, I., (2007). Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetics, *Journal of Hazardous Materials*, 146(1), pp.362-371.
10. Khorraei, M., Nasernejad, B., Edrisi, M., Eslamzadeh, T., (2007). Copper biosorption from aqueous solutions by sour orange residue, *Journal of Hazardous Materials*, 149(2), pp.269-274.
11. Rybicka, E.H., Calmano, W., Breeger, A., (1995). Heavy metals sorption/desorption on competing clay minerals; an experimental study, *Applied Clay Science*, 9(5), pp.369-381.
12. Limousin, G., Gaudet, J.P., Charlet, L., Sznknect, S., Barthes, V., Krimissa, M., (2007). Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement, *Applied Geochemistry*, 22(2), pp.249-275.
13. Langmuir, I., (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), pp.1361-1403.
14. Foo, K., Hameed, B., (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical Engineering Journal*, 156(1), pp.2-10.
15. Hameed, B., Mahmoud, D., Ahmad, A., (2008). Sorption equilibrium and kinetics of basic dye from aqueous solution using banana stalk waste, *Journal of Hazardous Materials*, 158(2), pp.499-506.
16. Freundlich, H., (1906). Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem*, 57(385471), pp.1100-1107.
17. Temkin, M., Pyzhev, V., (1940). Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts, *Acta physiochim. URSS*, 12(3), pp.217-222.
18. Dubinin, M., (1960). The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces, *Chemical Reviews*, 60(2), pp.235-241.
19. Abdel Wahab, O., (2007). Kinetic and isotherm studies of copper (II) removal from wastewater using various adsorbents, *Egyptian journal of aquatic research*, 33(1), pp.125-143.
20. Başar, C.A., (2006). Applicability of the various adsorption models of three dyes adsorption onto activated carbon prepared waste apricot, *Journal of Hazardous Materials*, 135(1), pp.232-241.
21. Ahmet Sari, M.T., Soylak, M., (2007). Adsorption of Pb(II) and Cr(III) from aqueous solution on Celtek clay, *Journal of Hazardous Materials*, 144(1), pp.41-46.
22. Vijayaraghavan, K., Padmesh, T., Palanivelu, K., Velan, M., (2006). Biosorption of nickel (II) ions onto *Sargassum wightii*: application of two-parameter and three-parameter isotherm models, *Journal of hazardous materials*, 133(1), pp.304-308.