

## بررسی تأثیر تغییرات اندازه ذرات جاذب کربن فعال بر زمان تعادل و بازده جذب یون نیکل از محلول آبی

فاطمه طالبی خلیل محله\*، رضا مرندي، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال

### چکیده

آلودگی محیطزیست به فلزات سمی و خطرناک از مهمترین مسائل دنیای امروز است. نیکل یکی از این فلزات سمی است که غلظت زیاد آن در صورت ورود به بدن انسان باعث حساسیت پوستی، بیماری‌های قلبی، انواع سرطان و غیره می‌شود، بنا بر این حذف نیکل از پساب‌های صنعتی ضروری است. هدف از این تحقیق حذف یون نیکل از محلول آبی با کربن فعال سنتز شده از تقاله هویج و بررسی تأثیر تغییر اندازه ذرات جاذب بر زمان تعادل و بازده جذب یون نیکل بود. برای این منظور از تکنیک جذب سطحی در سیستم ناپیوسته استفاده شد و در ابتدا کربن فعال از تقاله هویج تهیه و اندازه ذرات آن بین ۳۰۰-۳۷ میکرومتر انتخاب شد. نتایج نشان داد که حداکثر بازده جذب در  $\text{pH}=6$  و برابر ۱۰۰٪ است. همچنین نشان داده شد که با کاهش اندازه جاذب از ۳۰۰ تا ۳۷ میکرومتر، زمان تعادل جذب کاهش یافته و از ۱۳۰ به ۲۰ دقیقه رسید. نتایج حاصل از بررسی مدل‌های سینتیکی نشان داد که روند حذف یون نیکل از مدل سینتیکی شبه درجه دوم پیروی می‌کند. رابطه ایزوترم‌های لانگمیر و فروندلیچ به‌منظور تطابق ایزوترم‌های جذب، بررسی شد. این پژوهش به‌خوبی نشان داد که کربن فعال جاذبی با ظرفیت جذب زیاد برای یون نیکل است.

### مقدمه

فلزات سنگین به‌وسیله فعالیت‌های صنعتی و توسعه فن‌آوری بیش‌تر از میزان طبیعی در محیطزیست منتشر شده‌اند. این فلزات به‌دلیل سمی بودن، اثرات نابه‌هنجاری بر محیطزیست و سلامتی موجودات به‌ویژه انسان‌ها دارند. همچنین تجمع این فلزات در زنجیره غذایی و ثبات آن‌ها در طبیعت از نظر اقتصادی نیز موجودات را تهدید می‌کند [۱]. این فلزات از طریق فعالیت‌های صنعتی مثل: آب‌کاری، ذوب و تصفیه فلزات، معادن، نیروگاه‌ها، صنایع نساجی، باطری سازی، سرامیک و شیشه وارد محیط زیست می‌شوند. بنا بر این توسعه روش‌هایی که بتواند فلزات سنگین را از محیط زیست حذف کند بسیار مهم است. روش‌های بسیاری برای حذف فلزات سنگین وجود دارد. ترسیب شیمیایی، استفاده از روش‌های غشایی، اسمز معکوس، شناورسازی و تصفیه الکتروشیمیایی روش‌هایی هستند که برای حذف فلزات سنگین به‌کارگرفته شده‌اند. این روش‌ها به‌دلیل هزینه فراوان، از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه نیستند و در مقیاس صنعتی هزینه‌بردارند [۲].

واژه‌های کلیدی: کربن فعال، نیکل، اندازه ذرات، مدل‌های سینتیکی، ایزوترم جذب

پذیرش ۹۳/۶/۱۷

دریافت ۹۲/۸/۱۶

fatemeh.talebi89@yahoo.com

\*نویسنده مسئول

جذب سطحی روشی مفید و کم هزینه برای تصفیه آلودگی فلزات سنگین است. جذب سطحی یک فرایند انتقال جرم ماده از فاز مایع به سطح جامد است. این سطح باید متخلخل و دارای سطح ویژه زیادی باشد. کربن فعال مشهورترین جاذب برای فرایند جذب سطحی است و در فرایندهای نهایی تصفیه فاضلاب استفاده می‌شود [۳]. بخشی زیادی از کربن فعال از مواد خام متفاوت به‌عنوان مثال پوست نارگیل، پوست برنج، پوست بادام و... تولید می‌شود. مواد آلی مختلف گیاهی، سنتزی و طبیعی که درصد زیاد کربن دارند، به‌ویژه ضایعات سلولزی مانند لیگنین در پساب صنایع کاغذسازی و خاک اره، به‌عنوان مواد اولیه برای تهیه کربن فعال قابل استفاده هستند. مواد معدنی که اساس ساختمان آن‌ها از کربن باشد مانند انواع ذغال سنگ‌ها و لیگنیت نیز به‌عنوان مواد اولیه مناسب برای تهیه کربن فعال به‌شمار می‌روند [۴]، [۵]. کربن فعال به‌دلیل داشتن سطح تماس زیاد به‌طور مؤثری می‌تواند انواع آلاینده‌های شیمیایی مانند مواد رنگزا و فلزات سنگین را از فازهای گاز یا مایع از طریق جذب سطحی حذف کند بنا بر این به‌عنوان متداول‌ترین جاذب برای عملیات تصفیه آب و پساب استفاده شده است [۶]، [۷].

در این تحقیق حذف یون نیکل از محلول آبی با کربن فعال تهیه شده از تفاله هویج تحت تأثیر عوامل متعدد بررسی شده و از تکنیک جذب سطحی در سیستم ناپیوسته استفاده شده و تأثیر تغییرات اندازه ذرات جاذب کربن فعال بر زمان تعادل و بازده جذب یون نیکل از محلول آبی بررسی شد.

## مواد و روش‌ها

### ۱. تهیه کربن فعال از تفاله هویج

برای تهیه کربن فعال، ابتدا تفاله هویج تهیه شد. سپس با آب مقطر شستشو داده شد و در داخل آون با دمای  $80^{\circ}\text{C}$  قرار گرفت تا خشک شود سپس  $100$  گرم تفاله هویج خشک (۱ قسمت) با  $286/66$  گرم ( $2/86$  قسمت) اسید سولفوریک غلیظ و  $15/92$  ( $0/1592$  قسمت) آمونیم پرسولفات مخلوط شد. مخلوط به‌مدت  $15$  ساعت در آون با دمای  $80^{\circ}\text{C}$  گذاشته شد تا کربونیزه شود کربن فعال تهیه شده با آب مقطر چندین بار شستشو داده شد، سپس سدیم بیکربنات  $1\%$  به‌قدری اضافه شد تا اسید از منافذ کربن فعال خارج شود. کربن فعال با آب مقطر چندین بار شستشو داده شد تا سدیم بیکربنات از محیط خارج شده و کربن فعال از حالت قلیایی به حالت خنثی برسد. بعد از آن کربن فعال به‌مدت  $5$  ساعت در آون با دمای  $80^{\circ}\text{C}$  خشک شد تا در نهایت کربن فعال به‌مقدار  $89$  گرم به‌دست آمد، که این نشان می‌دهد  $89\%$  از تفاله هویج خشک می‌تواند تبدیل به کربن فعال شود. سپس کربن فعال تهیه شده با استفاده از هاون آسیاب و به‌دنبال آن از الک با چشمه‌های مختلف عبور داده شد و بعد از آن به‌منظور جلوگیری از جذب رطوبت در بطری‌های شیشه‌ای در بسته‌نگهداری شد [۸].

## ۲. تهیه محلول فلزی

محلول فلزی پایه برای Ni (II) به صورت ۱۰۰۰ ppm بدین صورت تهیه شد: ۵/۰۰۴۸ گرم نمک نیترات نیکل (شش آبه) در ۱۰۰۰ cc آب مقطر حل شد. از محلول فوق برای تهیه محلول‌های استاندارد با غلظت ppm (۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰، ۱۰۰۰) استفاده شد.

## ۳. آزمایش‌های ناپیوسته

آزمایش‌های ناپیوسته برای تعیین pH، زمان تعادل و بازده جذب نیکل در اندازه‌های مختلف انجام گرفت. همچنین تعیین مشخصه‌های مدل‌های سینتیک جذب یون نیکل در این پژوهش بررسی شد. برای انجام آزمایش‌ها ۱۰۰ cc محلول ۱۰ ppm در یک ارلن ۲۵۰ ml آماده شد و مقدار ۰/۱ گرم کربن فعال به آن اضافه و در دمای محیط روی شیکر با دور ۱۵۰ rpm گذاشته شد. بعد از عمل اختلاط و جذب مخلوط از کاغذ صافی واتمن ۴۲ عبور داده شد و برای تعیین مقدار فلز جذب شده از دستگاه جذب اتمی مدل AA۲۴۰ استفاده شد.

## ۱،۳. تعیین pH بهینه

۱۰ عدد ارلن ۲۵۰ ml حاوی ۱۰۰ ml محلول ۱۰ ppm از فلز نیکل به‌طور جداگانه تهیه و pHها از رنج ۲ تا ۱۱ تنظیم شد و ارلن‌ها را در شرایط (۰/۱ گرم کربن فعال، دمای محیط، دور شیکر ۱۵۰ rpm و زمان ۶۰ دقیقه) به ترتیب بر روی شیکر گذاشته شدند و بعد از سپری شدن مدت زمان ۶۰ دقیقه نمونه‌ها به ترتیب از روی شیکر برداشته شدند. برای تنظیم pH از نیتریک اسید و سدیم هیدروکسید ۰/۱ نرمال استفاده شد. اندازه‌گیری pH با دستگاه pH متر مدل GP۳۵۲ انجام گرفت.

## ۲،۳. تأثیر تغییرات اندازه جاذب بر زمان تعادل

برای این بررسی ۱۳ عدد ارلن ۲۵۰ ml حاوی ۱۰۰ ml محلول ۱۰ ppm از فلز تهیه شد و برای انجام عملیات جذب، در شرایط (pH بهینه، مقدار ۰/۱ گرم کربن فعال، دمای محیط و دور شیکر ۱۵۰ rpm) بر روی شیکر گذاشته شدند. رنج تغییرات زمان برای ارلن‌ها به ترتیب از ۰ تا ۱۴۰ دقیقه در نظر گرفته شد. بعد از سپری شدن زمان‌های مختلف محلول‌ها از روی شیکر برداشته شدند و از صافی واتمن ۴۲ گذرانده شد و غلظت نیکل باقی‌مانده در محلول اندازه‌گیری شد. این کار برای اندازه ۳۷، ۱۵۰، ۱۸۰، ۱۰۶ و ۳۰۰ میکرومتر انجام شد.

## ۳،۳. مدل‌های سینتیک جذب

مدل‌های ریاضی متعددی برای بررسی و توصیف سینتیک واکنش جذب صورت می‌گیرد که در این تحقیق مدل‌های جذب سینتیک شامل درجه اول کاذب<sup>۱</sup>، درجه دوم<sup>۲</sup>، الوویچ<sup>۳</sup> و پخش بین ذره‌ای<sup>۴</sup> به همراه مشخصه‌های آن‌ها در جداول ۱ و ۲ معرفی شده‌اند [۹]، [۱۰]. در این تحقیق، برای ارزیابی مدل‌ها از ضریب همبستگی استفاده شد.

۱. Pseudo-First Order Model

۲. Pseudo-Second Order Model

۳. Elovich

۴. Intraparticle Diffusion Model

جدول ۱. مدل‌های سینتیک جذب

فرم خطی	معادله	نوع سینتیک
		درجه اول کاذب
		درجه دوم
	$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t)$	ایلوویج
	-	پخش بین ذره‌ای

جدول ۲. مشخصه‌های مدل‌های سینتیک جذب

معرفی مشخصه	مشخصه
مقدار ماده جذب شده در حالت تعادل $(\frac{mg}{g})$	$q_e$
مقدار ماده جذب شده در زمان $t$ $(\frac{mg}{g})$	$q_t$
ثابت سرعت جذب در سینتیک درجه اول $(\frac{1}{min})$	$K_1$
ثابت سرعت جذب در سینتیک درجه دوم $(\frac{g}{mg.min})$	$K_2$
ثابت سرعت جذب معادله الویج $(\frac{g}{mg})$	$\beta$
سرعت اولیه جذب معادله الویج $(\frac{mg}{g.h})$	$\alpha$
ثابت سرعت نفوذ درون مولکولی	$k_{id}$

### ۴.۳. بررسی ایزوترم‌های جذب

هدف از انجام این آزمایش‌های این قسمت، تعیین ایزوترمی است که عمل جذب از آن پیروی می‌کند. برای تحلیل نتایج جذب و بررسی ایزوترم‌های جذب ۲ مدل لانگمیر ۱، فروندلیچ ۲ بررسی شدند، روابط خطی و اصلی آن‌ها به همراه مشخصه‌های آن‌ها در جدول‌های ۳ و ۴ معرفی شده‌اند.

جدول ۳. ایزوترم جذب

فرم خطی	معادله	نوع ایزوترم
		فروندلیچ
		لانگمیر

۱. Langmuir

۲. Freundlich

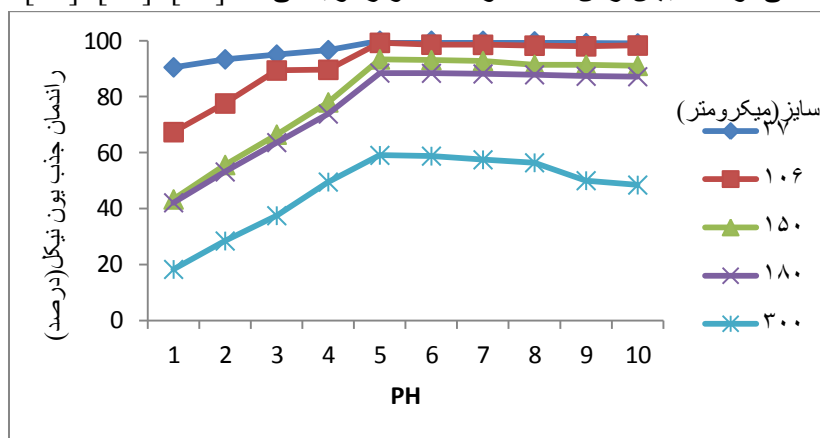
جدول ۴. مشخصه‌های مدل‌های ایزوترم

مشخصه	معرفی مشخصه
	مقدار ماده جذب شده در حالت تعادل ( $\frac{mg}{g}$ )
	شیب خط
	عرض از مبدا
	ثابت فروندلیچ
n	ثابت فروندلیچ
b	ثابت لانگمیر

## نتایج و بحث

### ۱. تعیین pH بهینه

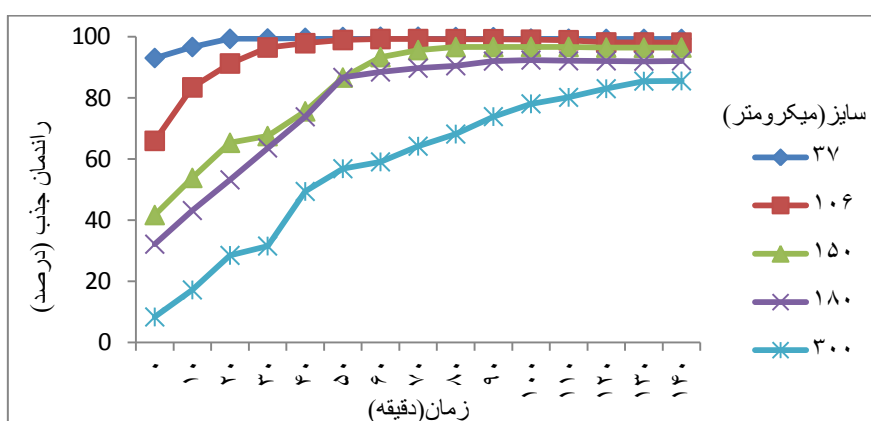
آزمایش نشان می‌دهد بهترین pH که حداکثر جذب در آن دیده می‌شود برای فلز Ni(II)، ۶ محاسبه شده است که حداکثر بازده جذب، در این pH به ترتیب برای اندازه ۳۷ میکرومتر (۱۰۰٪)، ۱۰۶ میکرومتر (۹۹/۲۶٪)، ۱۵۰ میکرومتر (۹۳/۳۵٪)، ۱۸۰ میکرومتر (۸۸/۴۴٪) و ۳۰۰ میکرومتر (۵۹/۰۵٪) برابر برای فلز Ni(II) به دست آمده است. چنان‌که در شکل ۱ مشاهده می‌کنید، شدت جذب یون نیکل از pH=۲ تا pH=۶ برای اندازه ۱۵۰، ۱۸۰ و ۳۰۰ میکرومتر با شیب بیشتری نسبت به اندازه ۳۷ و ۱۰۶ میکرومتر افزایش می‌یابد و از pH=۶ تا pH=۱۱ از شدت جذب به مقدار جزئی کاهش می‌یابد. در pH پایین یون  $H^+$  با یون فلزی رقابت می‌کند و مکان‌های جاذب توسط  $H^+$  اشغال و یون‌های فلزی به دلیل نیروی دافعه، کمتر به جاذب نزدیک می‌شوند. در pH بیشتر، سطح جاذب بار منفی بیشتری می‌گیرد و میزان جذب یون فلزی افزایش می‌یابد. با افزایش pH، ابتدا افزایش سپس کاهش راندمان جذب ملاحظه شد. به این دلیل که با افزایش PH کمپلکس‌های هیدروکسید تشکیل می‌شوند که بیشتر آن‌ها نامحلول است و رسوب می‌کنند [۱۱]، [۱۲]، [۱۳].



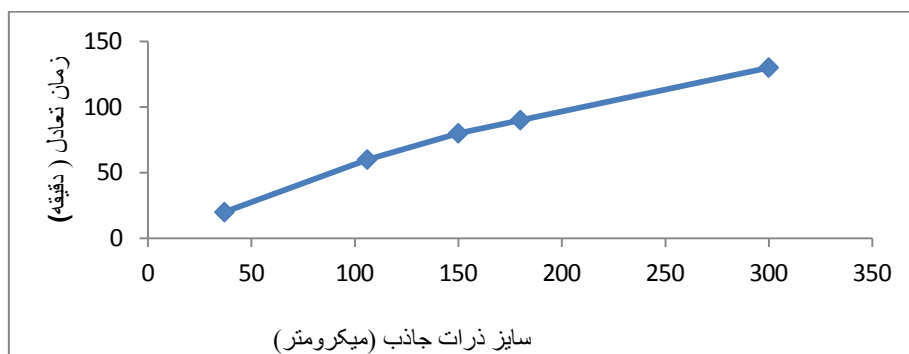
شکل ۱. تاثیر pH بر بازده جذب یون نیکل با جاذب کربن فعال در ۵ اندازه متفاوت (دمای محیط، دور شیکر ۱۵۰ rpm، غلظت ۱۰ ppm، ۰/۱ گرم کربن فعال، زمان ۶۰ دقیقه)

## ۲. تاثیر تغییرات اندازه ذرات جاذب بر زمان تعادل

کل زمان مورد نظر در این قسمت ۱۴۰ دقیقه در نظر گرفته شد که بررسی‌ها و نتایج به‌دست آمده از آزمایش در مورد فلز Ni(II) چنان‌که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، نشان می‌دهد که برای یک اندازه ثابت میزان جذب با گذشت زمان افزایش چشمگیری داشته و به‌طوری‌که بعد از مدتی، میزان جذب به حداکثر خود رسیده و تقریباً ثابت می‌ماند و با گذشت زمان تغییر چشمگیری ندارد. در شکل ۲ سیر صعودی جذب در زمان‌های نخست، به‌وفور مکان‌های جذب در سطح کربن مربوط می‌شود. ولی به‌تدریج و با گذشت زمان و به‌دلیل کاهش تعداد مکان‌های فعال و افزایش رقابت، برای اشغال مکان‌ها با فلزات، روند صعودی، کند و نهایتاً به مقداری ثابت سوق می‌یابد و این امر به‌میزان پذیرش فلزی خاص به‌وسیله مکان‌های موجود در کربن بستگی دارد [۱۴]، [۱۵]، [۱۶]. بنا بر این با افزایش اندازه ذرات جاذب از ۳۷ تا ۳۰۰ میکرومتر، به‌ترتیب حداکثر بازده جذب از ۱۰۰٪ تا ۸۵/۵۵٪ کاهش می‌یابد. همچنین شکل ۳ نشان می‌دهد که با افزایش اندازه ذرات جاذب، زمان تعادل جذب افزایش می‌یابد، به‌طوری‌که به‌ازای اندازه‌های ۳۷، ۱۰۶، ۱۵۰، ۱۸۰ و ۳۰۰ میکرومتر زمان تعادل به‌ترتیب معادل ۲۰، ۶۰، ۸۰، ۹۰، ۱۳۰ دقیقه به‌دست آمد.



شکل ۲. تعیین زمان تعادل جذب یون نیکل در اندازه‌های مختلف ذرات کربن فعال (دمای محیط، دور شیکر ۱۵۰ rpm، غلظت ۰/۱، ۱۰ ppm گرم کربن فعال، pH=۶)



شکل ۳. تاثیر اندازه ذرات جاذب کربن فعال بر زمان تعادل جذب یون نیکل (دمای محیط، دور شیکر ۱۵۰ rpm، غلظت ۰/۱، ۱۰ ppm گرم کربن فعال، pH=۶)

### ۳,۳ مدل‌های جذب سینتیک

بررسی نتایج در این تحقیق نمایانگر تطابق بسیار زیاد داده‌ها در سینتیک درجه دوم بود. در حالی که با مدل‌های سینتیک درجه اول و الویچ و پخش درون ذره‌ای تطابق زیادی ندارد. داده‌ها در جدول ۵ آورده شده است.  $q_e$  تئوری و تجربی در سینتیک درجه دوم به هم نزدیک می‌شود. همچنین ضریب همبستگی حاصل از نمودار سینتیک درجه دوم، ۱ است. بنا بر این همه شواهد گواه بر این است که سینتیک جذب یون نیکل با کربن فعال از مدل شبه درجه دوم پیروی می‌کند.

#### جدول ۵. مقادیر پارامترهای مدل‌های سینتیک جذب

مقادیر ضرایب	ضرایب مدل	مدل
۳۷/۴۵	$q_e$	درجه اول کاذب
۰/۰۰۴۲۴	$K_1$	
۰/۹۸۹۶	$R^2$	
۱۰/۳	$q_e$	درجه دوم
۰/۰۹۳	$K_2$	
۱	$R^2$	
۹۷۴۴۸۰۳۴۴۶	$\alpha$	الویچ
۲/۸۱	$\beta$	
۰/۹۸۰۸	$R^2$	
۰/۱۲۸۱	$k_{id}$	پخش درون ذره ای
۰/۹۴۸۷	$R^2$	

### ۴. ایزوترم‌های جذب سطحی

مدل‌های فروندلیچ و لانگمیر با داده‌های به‌دست آمده از آزمایش‌ها همخوانی دارد و محاسبات ریاضی نشان می‌دهد جذب از هر دو مدل تبعیت می‌کند.

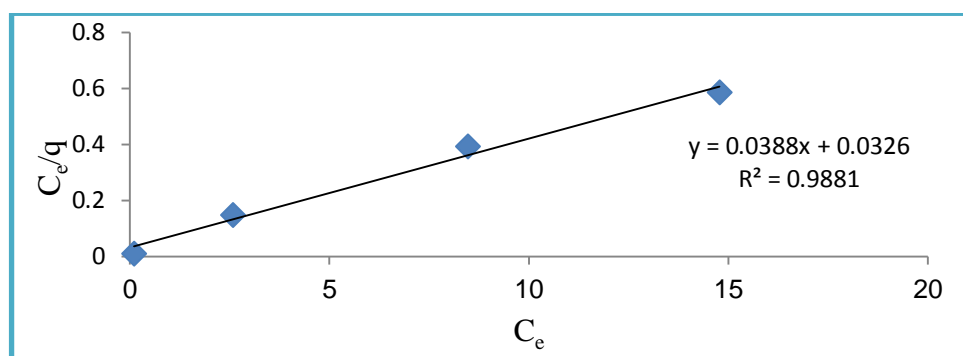
#### ۱,۴ مدل لانگمیر

در شکل ۴ ایزوترم جذب سطحی لانگمیر برای فلز نیکل نشان می‌دهد. داده‌ها در جدول ۶ آورده شده است.

#### جدول ۶. ثابت‌های لانگمیر و ضرایب خطی آن

جاذب	$q_{max}$	b	$R_2$
کربن فعال	۲۵/۷۳	۱/۱۹	۰/۹۸۸۱

بررسی تاثیر تغییرات اندازه ذرات جاذب کربن فعال بر زمان تعادل و بازده جذب یون نیکل از محلول آبی



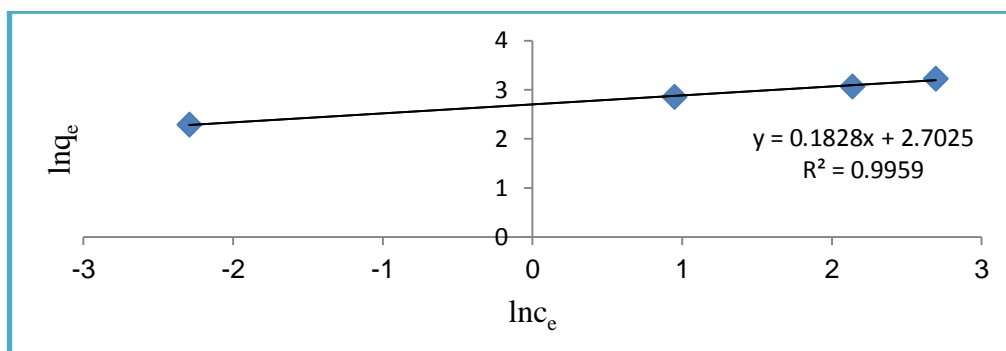
شکل ۴: ایزوترم جذب سطحی لانگمیر برای Ni(II) توسط جاذب کربن فعال

#### ۲,۴ مدل فروندلیچ

در شکل ۵ ایزوترم جذب سطحی فروندلیچ برای فلز نیکل نشان می‌دهد. داده ه در جدول ۷ آورده شده است.

جدول ۷. ثابت‌های فروندلیچ و ضرایب خطی آن

جاذب	$K_f$	$n$	$R^2$
کربن فعال	۱۴/۹۱	۵/۴۷	۰/۹۹۵۹



شکل ۵. ایزوترم جذب سطحی فروندلیچ برای Ni(II) توسط جاذب معمولی کربن فعال

### نتیجه‌گیری

نتایج این تحقیق نشان داد جذب سطحی یک فن‌آوری مؤثر برای حذف بهینه فلزات سنگین از محلول‌های آبی است. ساده بودن عمل‌کرد سبب شده که این روش یکی از بهترین روش‌های حذف مواد سمی از طبیعت باشد. و همچنین مشاهده شد که جاذب کربن فعال تهیه شده از تفاله هویج، ظرفیت جذب خوبی برای حذف یون نیکل دارد. در pH بالاتر جذب بهتر انجام می‌شود. اما بهترین pH جذب ۶ است، زیرا در pH بالاتر از ۶ فلز به‌صورت رسوب هیدروکسید از محلول خارج می‌شود. در pH پایین بین کاتیون‌های فلزی و یون هیدرونیوم در اتصال به سطح جاذب رقابت به‌وجود می‌آید و میزان جذب کاهش می‌یابد. با افزایش اندازه ذرات جاذب، زمان تعادل کاهش می‌یابد. اندازه ذرات نقش مهمی روی سینتیک جذب دارد به‌دلیل این‌که تغییراتی در تعداد مکان‌های

جذب ایجاد می‌کند. چنان‌که در تحقیق مشاهده شد حذف یون نیکل با کاهش ابعاد ذرات افزایش می‌یابد، به‌دلیل این‌که تعداد زیادی از ذرات کوچک، عملیات جذب را با ایجاد مساحت سطح بزرگ که در دسترس یون نیکل قرار می‌دهد بهبود می‌بخشد. سرعت زیاد در جذب یکی از مزیت‌های جذب سطحی با کربن فعال است. و اثرات اندازه ذرات جاذب و pH به‌شدت بر میزان جذب مؤثر است. در بررسی سینتیک جذب مشخص شد که سینتیک جذب از سینتیک شبه مرتبه دو به خوبی پیروی می‌کند. حداکثر فلز نیکل جذب شده با کربن فعال در شرایط بهینه برابر ۱۰۰٪ است. نتایج ایزوترم‌های فروندلیچ و لانگمیر نشان داد که ذرات کربن فعال، جاذب بسیار مناسبی برای حذف یون نیکل از محلولهای آبی و راندمان جذب زیاد است.

### قدردانی

همکاری‌های آقای دکتر وحید کیارستمی عضو هیئت علمی گروه شیمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال و خانم طاهره حاجی حیدر کارشناس ارشد شیمی کاربردی تشکر و قدردانی می‌کنیم.

### منابع

1. A saeed, M. Iqbal, "Bioremoval of cadmium from aqueous solution by black gram husk (cicerarientinum)" water Res, 37(2003) 3472-3480.
2. Z. R. Holan, B. Volesky, "Accumulation of cadmium, lead, and nickel by fungal and wood", B., biosorbents, Appl, Biochem, Biotechnol vol.53 (1995) 133-146.
۳. ح. عیسی‌زاده، ع. مهدوی، ا. چرسی‌زاده، تأثیر کربن فعال بر روی کیفیت آب شرب بندرعباس، اولین کنگره ملی مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی شریف (۱۳۸۳).
4. X. N.-y. Huang, Gao, et al., "Thermodynamics and kinetics of Cadmium adsorption onto oxidized granular activated carbon", Environmental Sciences 19 (2007) 1287-1292.
5. E. E. Shafey, M. Cox, et al., "Application of a carbon sorbent for the removal Of cadmium and other heavy metal ions from aqueous solution", Chemical Technology and Biotechnology 77 (2002) 429-436.
6. R. C. Bansal, et al., "Active carbon" (1988).
7. A. Reife, H. S. Freeman, "Environmental chemistry of Dyes and pigments", John Wiley Sons New York (1996).
8. C. Namasivayam, K. Kadirvelu, "Uptake of mercury (II) from wastewater by activated carbon from an unwanted agricultural solid by-product: coirpith", Carbon 37 (1999) 79-84.

9. M. Rao, A.V. Parawate, A. G. Bhole, "Removal of Cr<sup>6+</sup> and Ni<sup>2+</sup> from aqueous solution using bagasse and fly ash. Waste Manage, 22 (2002) 821-30.
10. B. Lima, et al., "Application of Brazilian-pine fruit coat as abiosorbent to removal of reactive red 194 textile dye from aqueous solution. Kinetics and equilibrium study, J. Hazard, Mater, 155 (2008) 536-550.
11. R. Djeribi, O. Hamdaoui, "Sorption of Copper from Aqueous by Cedar Sawdust and Crushed Brick", Desalination 1-3 (2008) 95-112.
12. R. Djeribi, O. Hamdaoui, "Sorption of Copper from Aqueous by Cedar Sawdust and Crushed Brick", Desalination 1-3 (2008) 95-112.
13. G. Panda, e. al, "Adsorption of nickel on husk of Lathyrus sativus: Behavior and binding Mechanism, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces", 57 (2007)135-142.
14. M. Pratik, V. Choksia, et al., "Adsorption kinetic study for the removal of nickel (II) and aluminum (III) from an aqueous solution by natural adsorbents", Desalination 208 (2007) 216-231.
15. S. J. PATIL, A. G. BHOLE, et al., "Scavenging of Ni(II) Metal Ions by Adsorption on PAC and Babhul Bark", ENVIIRON SCIENCE & ENGG 478(3) (2006 ) 203- 208.
16. A. C. A. d. Costa, S. G. F. Leite, "Biotechnol. Lett", 13 (1991).