NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ METYL DA CAM TRONG NƯỚC BẰNG VẬT LIỆU DIATOMITE PHỦ CHITOSAN

STUDY ON THE ADSORPTION OF METHYL ORANGE FROM AQUEOUS SOLUTION ONTO CHITOSAN-COATED DIATOMITE

Hồ Phương Hiền, Nguyễn Thị Thanh Mai

TÓM TẮT

Trong bài báo này, các đặc tính của vật liệu diatomite phủ chitosan đã được phân tích bằng phương pháp phổ hồng ngoại (FT-IR), kính hiển vi điện tử quét (SEM). Các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất hấp phụ metyl da cam của vật liệu như khối lượng vật liệu, pH, thời gian và nhiệt độ của quá trình hấp phụ đã được khảo sát. Hiệu suất hấp phụ tối đa đạt 97% với 0,35g diatomite phủ chitosan trong điều kiện pH = 4,0 sau 60 phút xử lí. Kết quả nghiên cứu cho thấy trong khoảng nhiệt độ 30 ÷ 60°C, sự hấp phụ tuân theo cả hai mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich với dung lượng hấp phụ cực đại là 52,63mg/g. Với kết quả này, diatomite hứa hẹn sẽ là vật liệu hấp dẫn trong việc ứng dụng vào xử lí môi trường nước đang bị ô nhiễm.

Từ khóa: *Diatomite phủ chitosan, metyl da cam, hấp phụ.*

ABSTRACT

The preparation, characterization and dye adsorption of chitosan-coated diatomite were investigated. The prepared chitosan-coated diatomite was characterized using Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy and Scanning electron microscope (SEM) techniques. The influences of sorbent dosages, pH, reaction time, reaction temperature and adsorption isotherms were studied. The optimum conditions for methyl orange adsorption were pH 4.0, contact time of 60 min with 0.35 g of chitosan-coated diatomite. The maximum adsorption rate reached to 97.0%. Langmuir and Freundlich adsorption model were applied to describe the equilibrium isotherms. The equilibrium data were found to be fitted well to both Langmuir and Freundlich isotherm and the maximum adsorption capacity was determined to be 52.63mg/g. The results suggested that chitosan-coated diatomite was a promising sorbent to remove dyes from textitle wastewater.

Keywords: *Chitosan coated diatomite, methyl orange, adsorption.*

Hồ Phương Hiền, Nguyễn Thị Thanh Mai
Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội
Email: meek1512@yahoo.com
Ngày nhận bài: 04/09/2017
Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 27/10/2017
Ngày chấp nhận đăng: 15/10/2014

1. MỞ ĐẦU

Thuốc nhuộm được sử dụng rộng rãi trong rất nhiều lĩnh vực, như là dệt may, công nghiệp giấy, công nghiệp nhuộm hoặc thuộc da [1]. Trong đó, nước thải ngành dệt nhuộm có chứa rất nhiều thuốc nhuộm, đặc biệt là các loại thuốc nhuộm có cấu trúc vòng, có chứa nhóm azo bền và khó bị phân hủy. Phần lớn chúng có màu, độc tính cao và có thể gây tác hại nghiêm trọng với sức khỏe của con người và sinh vật. Cùng với sự phát triển nhanh chóng của ngành công nghiệp này, nước thải dệt nhuộm đã trở thành một nguồn lớn gây ô nhiễm môi trường. Nếu không kịp thời xử lí nghiêm ngặt trước khi đi vào môi trường, chúng có thể phá hủy môi trường sống của các sinh vật thủy sinh, đe dọa khả năng tự làm sạch của nguồn tiếp nhận và ảnh hưởng đến đời sống của con người [1, 2].

Hiện nay, có rất nhiều phương pháp được nghiên cứu để xử lý nước thải nhuộm như: hấp phụ [3], oxi hóa hóa học [4], keo tụ [5], màng siêu lọc [6] và trao đổi ion [7]. Trong đó, hấp phụ là phương pháp được nhiều nhà khoa học quan tâm và nghiên cứu để xử lý nước thải bởi vì công nghệ này có tính kinh tế, hiệu quả, dễ áp dụng, công nghệ đơn giản và thường sử dụng những vật liệu tự nhiên có giá thành thấp.

Chitosan là dạng chitin đã bị khử axetyl với nhiều đặc tính đặc biệt như không độc, có khả năng tương thích sinh học và phân hủy sinh học, đang được sử dụng rộng rãi trong hấp phụ [8]. Ngoài ra, đây là một loại polyme sinh học tồn tại phong phú nhất trong tự nhiên chỉ sau xenlulozơ. Chitosan có rất nhiều nhóm amino và hidroxyl trong cấu trúc phân tử nên chúng được sử dụng để loại bỏ thuốc nhuộm, các ion kim loại nặng và protein. Tuy nhiên, chitosan nguyên chất có giá thành cao và kém ổn định hóa học, cụ thể là sẽ tạo gel ở điều kiện pH thấp. Điều đó làm giới hạn ứng dụng của chitosan trong quá trình hấp phụ [9]. Vì vậy, khi cố định chitosan lên một vật liệu có giá thành rẻ như là bentonite, diatomite, đất sét, tro than hay cát sẽ có thể giảm yêu cầu khối lượng chitosan mà không làm thay đổi dung lượng hấp phụ tổng của chất hấp phụ.

Diatomite là một loại đá trầm tích, chủ yếu bao gồm những hóa thạch của tảo cát [10]. Vật liệu này không chỉ nhẹ và xốp, nó còn có diện tích bề mặt riêng lớn, nhiệt độ nóng chảy cao và bền hóa học [11]. Do đó, diatomite là một chất hấp phụ rẻ, hiệu quả, thân thiện với môi trường và là một vật liệu có khả năng cố định chitosan tốt. Khi phủ chitosan lên bề mặt diatomite tạo thành chất hấp phụ mới có khả năng hấp phụ tốt thuốc nhuộm.

Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả tập trung khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố đến sự hấp phụ metyl da cam bằng vật liệu diatomite phủ chitosan.

2. PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Các hóa chất được dùng trong nghiên cứu: chitosan (CS) (công ty dược phẩm Thiên Nguyên, thành phố Hồ Chí Minh, dạng bột mịn, màu trắng ngà, độ axetyl hóa 97%), diatomite Phú Yên (DM), axit axetic > 99%, metyl da cam (MO) dạng bột (Trung Quốc).

Vì là một loại thuốc nhuộm (thuốc nhuộm anion) nên MO ($C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$) được chọn để nghiên cứu trong các mẫu tự tạo.

2.2. Thiết bị

Các thiết bị được sử dụng trong phòng thí nghiệm là: máy quang phổ UV-Vis Biochrom S60 (Anh), máy quang phổ hồng ngoại Prestige - 21 (Shimadzu - Nhật Bản), thiết bị hiển vi điện tử quét phân giải cao Hitachi S - 4800 (Nhật Bản), máy đo pH TOA (Nhật Bản), máy lắc ngang Jeio tech (Hàn Quốc), bể ổn nhiệt Memmert.

2.3. Phương pháp thực nghiệm

Hàm lượng MO được xác định bằng phương pháp đo quang tại bước sóng 478 nm với phương trình đường chuẩn xác định nồng độ MO được xây dựng có dạng là Abs = (0,079±0,002)C với $R^2 = 0,999$.

Dung lượng MO được hấp phụ tại thời điểm cân bằng (q_e) được tính bằng công thức:

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

Trong đó, V là thể tích dung dịch MO (L), W là khối lượng chất hấp phụ (g), C_o và C_e lần lượt là nồng độ MO ban đầu và tại thời điểm cân bằng (mg/L).

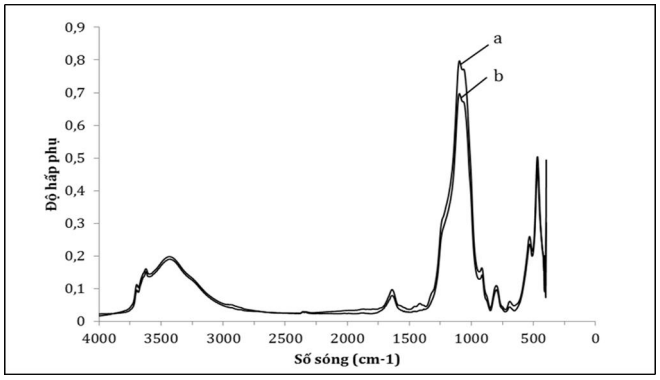
2.4. Tổng hợp vật liệu diatomite phủ chitosan (DM/CS) [12]

Việc tổng hợp vật liệu DM/CS được tiến hành theo quy trình sau: Hòa tan 2,0 g CS vào 100 mL dung dịch axit axetic 1% để thu được một dung dịch CS- axit axetic dạng gel. Thêm 30,0g DM vào hỗn hợp gel CS- axit axetic và trộn đều. Sau đó đem sấy khô ở 118°C đến khối lượng không đổi. Sản phẩm cuối cùng của quá trình sấy là vật liệu DM/CS dùng để nghiên cứu hấp phụ MO trong nước.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

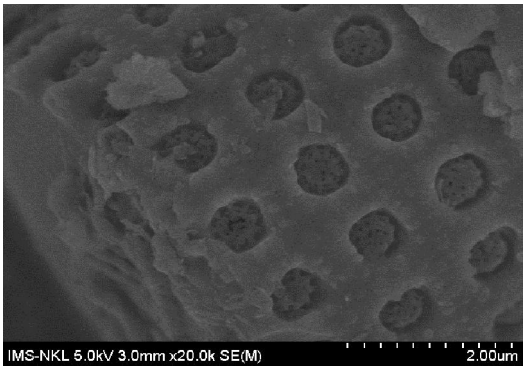
3.1. Đặc điểm vật liệu DM/CS

So sánh phổ hấp thụ hồng ngoại FT-IR của DM và DM/CS (hình 1) nhận thấy có một vài điểm khác biệt. Trên phổ hấp thụ hồng ngoại của DM/CS xuất hiện đỉnh hấp thụ tại 1585cm^{-1}. Đỉnh hấp thụ này được quy kết là do dao động biến dạng của nhóm amino NH_2-, dao động này chỉ làm thay đổi giá trị góc liên kết chứ không làm thay đổi độ dài liên kết. Đỉnh hấp thụ tại 2880cm^{-1} và 1383 cm^{-1} lần lượt được quy kết là do dao động hóa trị của liên kết C-H và dao động hóa trị của liên kết C-N trong phân tử chitosan. Điều này chứng tỏ nhóm amino của CS đã được liên kết hoặc được hấp phụ lên bề mặt của DM.

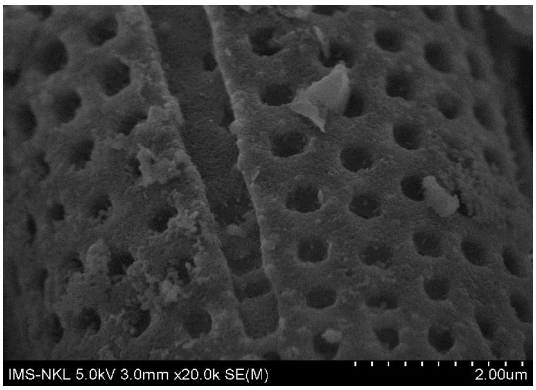


Hình 1. Phổ hồng ngoại FT-IR của DM (a) và DM/CS (b)

Hình ảnh SEM của DM và DM/CS (hình 2) cho thấy, bề mặt của vật liệu DM/CS đã trở nên kém xốp hơn so với DM nguyên liệu ban đầu. Sau khi phủ CS lên bề mặt của DM thô, CS đã chui vào bên trong các lỗ tròn đều của DM. Tuy nhiên cấu trúc lỗ của DM vẫn được duy trì sau khi CS được phủ lên. Điều này giúp cho DM/CS vẫn là vật liệu nhiều tiềm năng trong việc hấp phụ các hợp chất màu trong nước.



a)

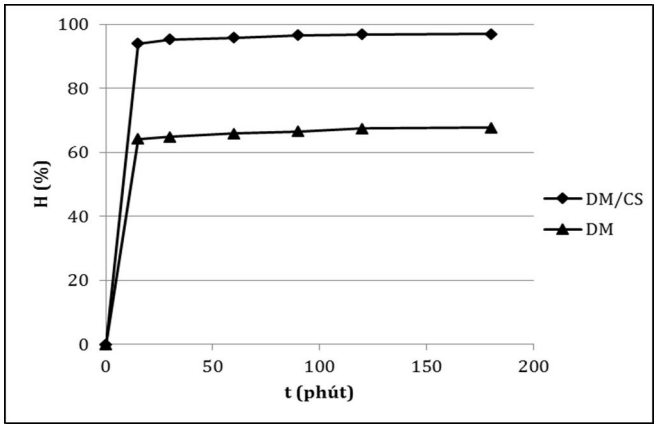


b)

Hình 2. Hình ảnh SEM của mẫu DM/CS (a) và DM (b)

3.2. So sánh khả năng hấp phụ MO của DM và DM/CS

Chuẩn bị 2 mẫu, mỗi mẫu chứa 50 mL dung dịch MO nồng độ 200 mg/L. Lần lượt thêm 0,35 g DM vào mẫu 1 và 0,35 g DM/CS vào mẫu 2. pH của dung dịch được điều chỉnh bằng 4,0. Lắc các dung dịch này ở nhiệt độ phòng với tốc độ 160 vòng/phút. Sự thay đổi nồng độ MO sau các khoảng thời gian từ 15 đến 180 phút được khảo sát và kết quả được thể hiện trong hình 3.



Hình 3. So sánh hiệu suất hấp phụ MO của DM/CS và DM

Đồ thị thình 3 cho thấy, khả năng hấp phụ MO của vật liệu DM/CS cao hơn hẳn so với DM. Hiệu suất hấp phụ MO sau thời gian 180 phút của DM và DM/CS lần lượt là 67,7 và 97,0%. Như vậy, kết quả bước đầu cho thấy rằng việc phủ CS lên DM đã làm tăng khả năng hấp phụ thuốc nhuộm anion của loại vật liệu này.

3.3. Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng vật liệu hấp phụ

Chuẩn bị 5 mẫu, mỗi mẫu chứa 50 mL dung dịch MO nồng độ 200 mg/L. Khối lượng DM/CS được sử dụng để xử lí các mẫu trên được thay đổi lần lượt là 0,20; 0,30; 0,35; 0,40; 0,50g. Giá trị pH bằng 4,0 được duy trì trong tất cả các mẫu. Các dung dịch đều được lắc với tốc độ 160 vòng/phút ở nhiệt độ phòng. Nồng độ MO còn lại trong dung dịch sau 60 phút xử lí được thể hiện trong bảng 1.

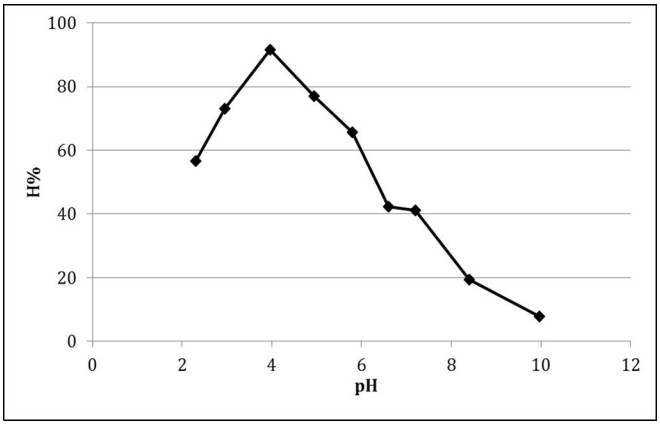
Bảng 1. Nồng độ của MO còn lại sau 60 phút xử lí và hiệu suất hấp phụ tương ứng

$m_{DM/CS}$ (g)	C_{MO} (mg/L)	H (%)
0,2	20,7	89,7
0,3	11,7	94,2
0,35	**8,1**	**96,0**
0,4	7,1	96,4
0,5	6.4	96,8

Kết quả bảng 1 cho thấy, khi khối lượng vật liệu DM/CS càng tăng thì hiệu suất hấp phụ MO càng cao. Điều này có thể được giải thích rằng: khi tăng khối lượng DM/CS, số nhóm chức có khả năng tương tác tĩnh điện với thuốc nhuộm anion tăng. Tuy nhiên, khi khối lượng vật liệu tăng lên đến 0,35g thì tốc độ tăng hiệu suất hấp phụ bắt đầu chậm lại và thay đổi không đáng kể khi tiếp tục tăng khối lượng vật liệu hấp phụ lên 0,4g và 0,5g. Hiệu suất tăng nhẹ từ 96,0% đối với 0,35g DM/CS lên đến 96,8% đối với 0,5g DM/CS. Do đó, nhóm nghiên cứu lựa chọn khối lượng DM/CS sử dụng trong các thí nghiệm tiếp theo là 0,35g. Đây là khối lượng vật liệu vừa đảm bảo tính kinh tế và vừa vẫn đạt hiệu suất hấp phụ cao.

3.4. Khảo sát ảnh hưởng của pH dung dịch

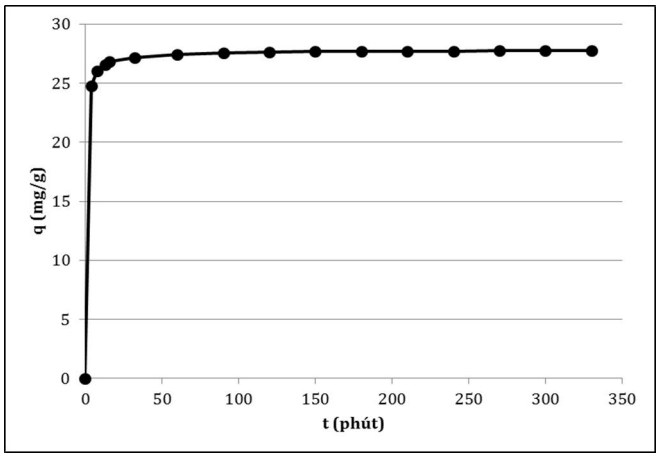
Chuẩn bị 9 mẫu cùng chứa 50 mL dung dịch MO 50 mg/L. Lần lượt thêm vào mỗi mẫu một lượng DM/CS giống nhau là 0,1g. Giá trị pH của các mẫu được thay đổi trong khoảng từ 2 đến 10 bằng dung dịch HCl và NaOH. Hình 4 là hiệu suất hấp phụ MO thời gian 60 phút xử lí bằng vật liệu DM/CS với các mẫu có giá trị pH khác nhau.



Hình 4. Hiệu suất hấp phụ MO của DM/CS tại các giá trị pH khác nhau

pH của dung dịch đóng một vai trò quan trọng trong quá trình hấp phụ và ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ [13]. Để tránh sự giảm độ tan của MO trong môi trường pH rất thấp, chúng tôi tiến hành khảo sát pH từ khoảng 2,31 đến 9,96. Hình 4 cho thấy hiệu suất hấp phụ MO cao nhất tại pH khoảng bằng 3,96, đạt tới 91,6 %. Ở giá trị pH thấp hơn 3,96, sự hấp phụ MO vẫn xảy ra nhưng hiệu suất hấp phụ của vật liệu giảm còn 56,6% tại pH = 2,31 sau 60 phút. Khi giá trị pH tăng lên, lớn hơn 3,96, hiệu suất hấp phụ cũng bắt đầu giảm mạnh. pH của dung dịch càng tăng, hiệu suất hấp phụ MO của vật liệu càng giảm. Điều này được giải thích như sau: Trong môi trường axit, các nhóm amino của CS sẽ được proton hóa để trở thành NH_3^+, những nhóm này tương tác với nhóm sunfonic của MO bằng lực hút tĩnh điện [14]. Do đó các phân tử chất màu MO được loại bỏ khỏi dung dịch và bám trên bề mặt của vật liệu hấp phụ. Ở điều kiện pH thấp, CS bị hòa tan trong dung dịch, khiến cho số lượng tâm hấp phụ trên bề mặt vật liệu giảm. Ngược lại, khi pH của hệ tăng, dẫn đến số lượng ion OH^- tăng và cạnh tranh với ion MO cũng mang điện tích âm trên bề mặt chất hấp phụ. Vì vậy, pH tối ưu khoảng bằng 4,0 được lựa chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.

3.5. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian hấp phụ



Hình 5. Ảnh hưởng của thời gian đến sự hấp phụ MO bằng DM/CS

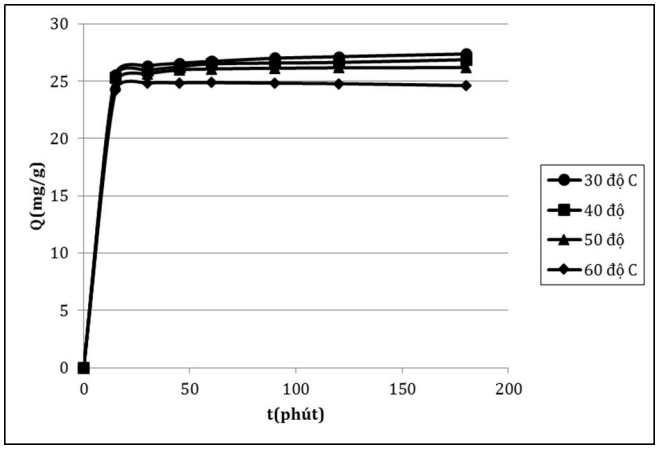
Sử dụng 0,35g DM/CS để xử lí 50mL dung dịch MO nồng độ 200mg/L, pH của dung dịch được chỉnh tới 4,0. Lắc dung dịch với tốc độ 160 vòng/phút. Dung lượng hấp phụ MO của DM/CS theo thời gian được thể hiện trong hình 5.

Quan sát hình 5 cho thấy, sự hấp phụ khác nhau ở các thời gian hấp phụ khác nhau. Sự hấp phụ xảy ra rất nhanh trong 30 phút đầu tiên, thể hiện qua độ dốc của đồ thị rất lớn. Khi thời gian hấp phụ tăng lên, độ dốc của đồ thị giảm đi. Đó là do trong khoảng thời gian đầu, diện tích bề mặt chất hấp phụ còn rất lớn, sau đó giảm dần theo thời gian đến bão hòa. Sự hấp phụ đạt cân bằng sau thời gian khoảng 60 phút, lúc này dung lượng hấp phụ MO của vật liệu DM/CS đạt 27,41mg/g và hiệu suất hấp phụ đạt tới 95,9%. Sau thời gian 60 phút, dung lượng hấp phụ MO của vật liệu thay đổi rất nhỏ. Vì vậy, thời gian tối ưu được chọn là 60 phút.

3.6. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ hấp phụ

Xử lí 50mL dung dịch MO nồng độ 200mg/L bằng 0,35g DM/CS tại pH = 4,0. Dung dịch được lắc với tốc độ 160 vòng/phút trong khoảng thời gian từ 15 đến 180 phút. Nhiệt độ của quá trình hấp phụ được khảo sát lần lượt là 30, 40, 50 và 60°C. Kết quả được thể hiện trong hình 6.

Có thể thấy, khi nhiệt độ hấp phụ tăng lên, dung lượng hấp phụ MO giảm dần. Cụ thể, sau khoảng thời gian 60 phút, dung lượng hấp phụ MO của DM/CS ở 30°C là 26,73mg/g và ở 60°C thì đạt 24,88mg/g. Kết quả này cho thấy rằng, quá trình hấp phụ MO của DM/CS là quá trình hấp phụ vật lí. Quá trình hấp phụ vật lí thường xảy ra ở nhiệt độ thấp, nhiệt độ càng tăng thì hấp phụ càng giảm.



Hình 6. Khảo sát quá trình hấp phụ MO của vật liệu DM/CS ở các nhiệt độ khác nhau

3.7. Đường đẳng nhiệt hấp phụ

Để xây dựng đường đẳng nhiệt hấp phụ, các mẫu được chuẩn bị là 50mL dung dịch MO với các nồng độ đầu khác nhau (20; 50; 75; 100; 125; 150; 175; 200 mg/L), dùng 0,35g DM/CS để xử lí trong 60 phút tại pH = 4,0.

Phương trình Langmuir [15] dạng không tuyến tính là:

$$q_e = \frac{q_{max} K_L c_e}{1 + K_L c_e}$$

dạng tuyến tính là: $\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} K_L} + \frac{c_e}{q_{max}}$

Trong đó:

+ c_e: nồng độ MO trong dung dịch tại thời điểm cân bằng (mg/g)

+ q_e: dung lượng hấp phụ của MO tại thời điểm cân bằng (mg/g)

+ q_{max}: dung lượng hấp phụ cực đại của MO với đơn lớp bão hóa (mg/g)

+ K_L: hằng số Langmuir, được tính từ hệ số tự do và q_{max}

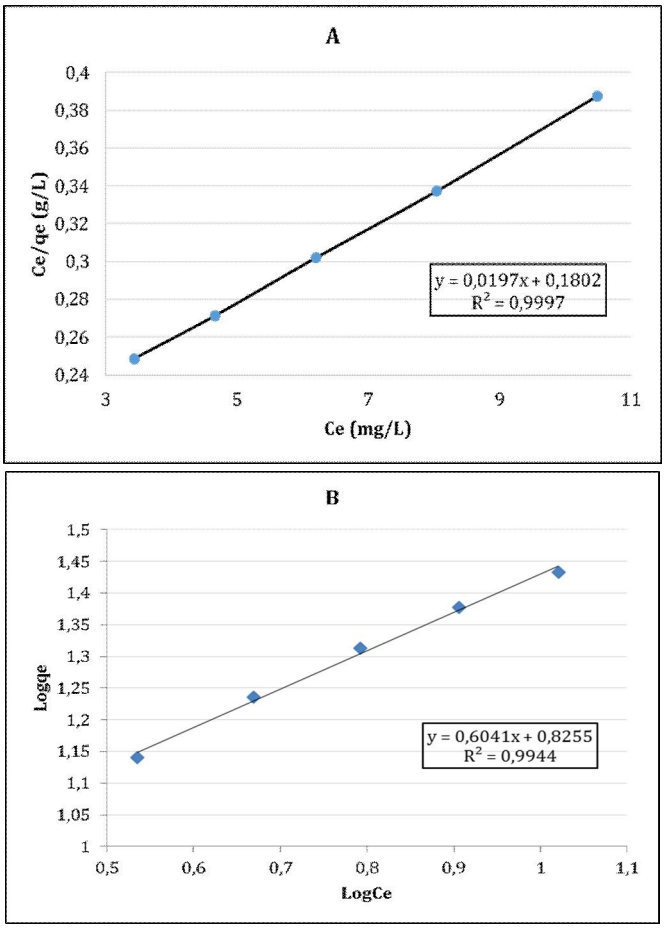
Phương trình Freundlich [16] dạng không tuyến tính:

$$q_e = K_F c_e^{\frac{1}{n}}$$

dạng tuyến tính là: $\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log c_e$

Trong đó, K_F và n là hằng số thể hiện năng suất và cường độ hấp phụ, được tính từ hệ số góc và hệ số tự do từ phương trình trên.

Xây dựng các đường đẳng nhiệt theo từng mô hình Langmuir và Freundlich và thu được các kết quả như hình 7 và bảng 2.



Hình 7. Đường đẳng nhiệt hấp phụ cho quá trình hấp phụ MO bằng DM/CS (A) đẳng nhiệt Langmuir và (B) đẳng nhiệt Freundlich

Bảng 2. Các tham số tương ứng các mô hình đẳng nhiệt

Mô hình đẳng nhiệt	Langmuir			Freundlich		
Tham số	K_L (l/mg)	q_{max} (mg/g)	R^2	K_F(l/mg)	n	R^2
Giá trị	0,106	52,63	0,999	6,683	1,656	0,994

Kết quả bảng 2 cho thấy, hệ số R^2 theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir và mô hình đẳng nhiệt Freundlich lần lượt là 0,999 và 0,994. Vì thế, có thể kết luận rằng, quá trình hấp phụ MO bằng vật liệu DM/CS tuân theo cả hai mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich.

4. KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu khả năng hấp phụ MO trong nước bằng vật liệu DM/CS đạt khoảng 97,0%. Điều kiện tối ưu của quá trình hấp phụ 50ml dung dịch MO 200mg/L với khối lượng DM/CS là 0,35g, pH 4,0 và thời gian đạt cân bằng hấp phụ là 60 phút.

Kết quả khảo sát sự hấp phụ MO của DM/CS cho thấy trong khoảng nhiệt độ 30 ÷ 60°C, sự hấp phụ tuân theo cả hai mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich với dung lượng hấp phụ cực đại là 52,63mg/g. Với những kết quả đạt được này, DM/CS là vật liệu mang nhiều hứa hẹn trong việc ứng dụng chúng vào lĩnh vực hấp phụ và xúc tác.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Willmott N., Guthrie J., Nelson G., "The biotechnology approach to colour removal from textile effuent," J Soc Dyers Colour, 114(2), pp. 38-41, 1998.

[2]. Lê Xuân Vĩnh, Lý Tiểu Phụng, Tô Thị Hiền, Tạp chí phát triển KH&CN, 18(6), pp. 201-211, 2015.

[3]. Gong R., Li M., Yang C., Sin Y., Chen J., "Removal of caitonic dyes from aqueous solution by adsorption on peanut hull," J Hazard Mater, 121(1-3), pp. 247-250, 2015.

[4]. Zhang J., Xiong Z., Zhao X., "Graphene- metal- oxide composites for the degradation of dyes under visible light irradiation," J Mater Chem, 21(11), pp. 3634-3640, 2011.

[5]. Guibal E., Roussy J., "Coagulation and flocculation of dye-containing solutions using a biopolymer (chitosan)," React Funct Polym, 67(1), pp. 33-42, 2007.

[6]. Wu J., Eiteman M. A., Law S. E., "Evaluation of membrane filtration and ozonation processes for trearment of reactive-dye wastewater," J Environ Manage, 124(3), pp. 272-277, 1998.

[7]. Raghu S., Basha C .A., "Chemical for electrochemical techiques, followed by ion exchange, for recycle of textile dye wastewater," J Hazard Mater, 149(2), pp. 324-330, 2007.

[8]. Rinaudo M., "Chitin and chitosan: properties and applications," Prog Polym Sci, 31(7), pp. 603-632, 2006.

[9]. Jing, Y., Liu, Q., Yu, X., Xia, W.& Yin, N., "Adsorptive removal of Pb (II) and Cu (II) ions from aqueous solutions by crosslinked chitosan-polyphosphate-epichlorohydrin beads," Separation Science and Technology, 48(14), pp. 2132-2139, 2013.

[10]. Khraisheh M. A., Al-Ghouti M. A., Allen S. J., Ahmad M. N., "Effect of OH and silanol groups in the removal of dyes from aqueous solution using diatomite," Water Res, 39(5), pp. 922-932, 2005.

[11]. Khraisheh, M. A., Al-degs, Y. S. & Mcminn, W. A, "Remediation of wastewater containing heavy metals using raw and modified diatomite," Chemical Engineering Journal, 99(2), pp. 177-184, 2004.

[12]. Nguyễn Thị Thùy Trang, Nguyễn Thành Trung, "Nghiên cứu đánh giá năng lực hấp phụ và ảnh hưởng của một số yếu tố đến năng lực hấp phụ màu trong nước thải dệt nhuộm của vật liệu diatomite phủ chitosan," Đề tài cấp cơ sở, phân viện BHLĐ và BVMT Miền Trung, 2015.

[13]. Xiu-Juan Wu, Ji- De Wang, Li- Qin- Cao, "Characterization and adsorption performance of chitosan/diatomite membranes for Orange G removal," e-Polymers, 16(2), pp. 99-109, 2016.

[14]. Zhang Ge- shan, Xue Hong-hai, Tang Xiao-jian, Peng Fei, Kang Chun-li, "Adsorption of Anionic Dyes onto Chitosan-modified Diatomite," Chem. Res. Chinese universities, 27(6), pp. 1035-1040, 2011.

[15]. Langmuir, I., "Adsorption of Gases on Plain Surfaces of Glass Mica Platinum," Journal of American Chemical Society, 40(9), pp. 1361-1403, 1918.

[16]. Freundlich, H. M. F, "Adsorption solution," Zeitschrift für Physikalische Chemie, 57, pp. 384-470, 1906.