

بررسی کارایی خاکاره صنوبر در حذف متیلن بلو از محلول‌های آبی؛ مطالعات ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک

افسانه شهبازی*^۱، شیرین زاهدی نیا^۲، سید حسین هاشمی^۳

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه شهید بهشتی

۲. استادیار علوم محیطی، دانشگاه شهید بهشتی

۳. استادیار علوم محیطی، دانشگاه شهید بهشتی

A_shahbazi@sub.ac.ir

تاریخ پذیرش: [۱۳۹۴/۱/۱۸]

تاریخ دریافت: [۱۳۹۳/۲/۳۰]

چکیده - در این مطالعه کارایی خاکاره صنوبر به عنوان یکی از ضایعات چوبی (بدون تغییرات شیمیایی) در حذف متیلن‌بلو از پساب، بررسی شده است. ایزوترم‌ها (با استفاده از مدل‌های ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ) و سینتیک‌های جذب (با استفاده از مدل‌های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، الویچ و نیز مدل نفوذ درون ذره‌ای) مورد مطالعه قرار گرفت و مشاهده شد که رفتار فرآیند مورد نظر از مدل ایزوترمی لانگمیر ($R^2=0/996$) تبعیت کرده و سینتیک آن بر واکنش شبه مرتبه دوم ($R^2=0/999$) منطبق می‌شود و این سازوکار به وسیله جذب سطحی و نفوذ درون ذره‌ای کنترل شده است. همچنین پارامترهای ترمودینامیکی سیستم جذب از قبیل تغییر در آنتالپی (ΔH°)، آنتروپی (ΔS°) و انرژی آزاد گیبس (ΔG°) اندازه‌گیری و ارزیابی شد. بیشینه ظرفیت جذب خاکاره صنوبر در جذب رنگ کاتیونی متیلن بلو در شرایط بهینه برابر $26/85 \text{ mg/g}$ بوده است. نتایج نشان داد که خاکاره صنوبر، جاذب طبیعی مناسبی در جذب رنگ متیلن بلو از پساب محسوب می‌شود که در شرایط بهینه درصد جذبی برابر $84/68\%$ را دارد.

واژگان کلیدی: جذب متیلن بلو، خاکاره صنوبر، سینتیک، ایزوترم، ترمودینامیک.

۱- مقدمه

از منابع عمده رنگ‌ها در محیط‌های آبی و ایجاد آلودگی، صنایعی همچون صنایع نساجی، چرم، لوازم آرایشی، کاغذ، پلاستیک، دارویی و مواد غذایی است، که برای رنگ‌آمیزی محصولاتشان با مصرف انواع مختلفی از رنگ‌ها موجب تولید حجم زیادی پساب محتوی رنگ و مواد آلی می‌شوند. ترکیبات رنگی نه تنها زیبایی محیط را ضایع می‌کنند، بلکه با ممانعت از نفوذ نور به داخل جریان‌ها سبب کاهش فتوسنتز شده و اکوسیستم آبی را تحت تأثیر قرار می‌دهند [۱، ۲]. رنگ‌ها معمولاً به خاطر داشتن ساختار مولکولی حلقوی پیچیده و مقاومت در برابر نور، دما و اکسیدکننده‌ها، زیست تخریب‌پذیری ضعیفی دارند و در نتیجه برخی از آن‌ها موجب تجمع زیستی در موجودات زنده و ایجاد مشکلات فراوانی از جمله آلرژی، سوزش پوست، سرطان و جهش در

انسان‌ها می‌شوند [۳]. متیلن بلو^۱ با فرمول شیمیایی $C_{16}H_{18}N_3SCl$ و جرم مولی $319/85 \text{ g/mol}$ ، از رنگ‌های کاتیونی و ماده آلاینده متداول مورد استفاده در پساب صنایع نساجی است [۱]، که بسیار سمی بوده و موجب آثاری همچون سوزش چشم‌ها، مشکلات تنفسی، ایجاد تهوع، استفراغ، تعریق شدید، افزایش ضربان قلب، زردی، شوک، گیجی و نکرورز بافت، متهموگلوبینما در انسان‌ها می‌شود [۴، ۵]. در این راستا و برای جلوگیری از تخریب محیط‌زیست و آسیب رسیدن به موجودات زنده، پژوهشگران به دنبال روش‌هایی برای حذف این نوع از آلاینده هستند که طبق پژوهش‌های انجام شده، از بین روش‌های مورد استفاده، به دلیل هزینه بالا و کارایی پایین برخی از آن‌ها و یا غیر قابل اجرا بودن

1- Methylene Blue (MB)

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مشخصات جاذب

خاکاره از گونه درختی *Populus sp.* که نوعی صنوبر است و در این مقاله با علامت اختصاری PS نیز نشان داده شده است؛ از کارگاه‌های چوب‌بری جمع‌آوری و به صورت خام استفاده شد. برای ثابت بودن اندازه ذرات (به دلیل این که با کاهش اندازه ذرات سطح تماس افزایش می‌یابد) مقداری از نمونه‌های خاکاره از صافی ۰/۵ میلی متری عبور داده شد. برای برطرف ساختن گرد و غبار و دیگر ذرات ناخالص، خاکاره با آب مقطر شسته شد. سپس در دمای ۴۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت درون دستگاه آن خشک شد و برای استفاده در مطالعات جذب درون بتری نگه‌داری شد.

۲-۲- مطالعات جذب متیلن بلو

یک محلول رنگی (۱۰۰۰ mg/l) از متیلن بلو (محصول شرکت مرک آلمان) تهیه و به غلظت‌های مورد نظر (۳۰ تا ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) رقیق شد. آزمایش‌هایی برای بررسی اثر pH، دوز جاذب^۲، غلظت اولیه رنگ و دما بر جذب متیلن بلو روی خاکاره صنوبر با تغییر پارامترهای مورد مطالعه و ثابت نگه داشتن دیگر پارامترها، انجام شد. در هر آزمایش مقداری معین از جاذب به ۲۰ ml محلول رنگ در ارلن اضافه و pH نیز با استفاده از دستگاه pH متر (مدل Satorius) و محلول‌های ۰/۱ مولار سود^۳ یا اسیدکلریدریک^۴ (محصول شرکت مرک) تنظیم شد. محلول حاصل به مدت ۴ ساعت در دمای ثابت (به جز آزمایش اثر دما که متغیر در نظر گرفته شد) با ۲۰۰ rpm (دور در دقیقه) روی همزن مغناطیسی قرار گرفت و سپس به وسیله دستگاه سانتریفیوژ^۵ (مدل CENTRIFUGE RST24) فاز جامد از مایع تفکیک شد و غلظت رنگ در بیشینه طول موج معین (۶۶۳ nm = بیشینه طول موج متیلن بلو) به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر^۶ (مدل Tensor 27 infrared

برای طیف وسیعی از آلاینده‌ها، روش جذب مناسب‌ترین روش شناخته شده است [۳، ۶، ۷]. مهم‌ترین فواید یک سیستم جذب برای کنترل آلودگی آب شامل سرمایه‌گذاری کمتر در هزینه اولیه، طراحی ساده و بهره‌برداری آسان، مصرف انرژی کمتر، حذف عالی ترکیبات آلاینده‌ها در مقایسه با فرآیندهای مرسوم تصفیه بیولوژیکی است [۱]. امروزه ضایعات کشاورزی همچون پوست نارگیل [۸]، پوست پرتقال [۹]، سبوس گندم [۱۰]، برگ چای [۱۱]، پوست میوه تهرندی [۱۲] و خاکاره^۱ که جاذب مطالعه شده در این پژوهش است؛ به دلیل هزینه پایین، دسترسی فراوان و سازگار بودن با محیط زیست به عنوان جاذب‌هایی برای حذف رنگ‌ها از پساب بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در جدول ۱، فهرستی از بیشینه ظرفیت‌های جذب رنگ متیلن بلو به وسیله‌ی خاکاره‌های بررسی شده در مطالعات پیشین ارائه شده است.

جدول (۱): مقایسه حداکثر ظرفیت‌های جذب حذف رنگ متیلن بلو به

وسیله‌ی جاذب‌های مختلف

Ref.	q _m (mg/g)	Adsorbent
[1]	34.36	Polypirrol-Sawdust
[13]	16.75	Pinus Sawdust
[14]	3.62	Azadirachta Sawdust
[15]	8.77	Activated carbon

Table (1): Comparison of maximum adsorption capacity of Methylene Blue by various adsorbents

مطالعات نشان داده است که خاکاره در زمره جاذب‌های کم‌هزینه برای حذف فلزات سنگین، اسید و رنگ‌های پایه‌ای و برخی از ناخالصی‌های دیگر از پساب بوده [۱۶] و قادر است به طور هم‌زمان هم مشکل دفع زباله و هم مشکل تصفیه فاضلاب از آلاینده‌ها را برطرف کند [۱۷] و همچنین یک بازار جدید برای خاکاره باز خواهد شد [۱۸]. در این پژوهش از خاکاره درخت صنوبر برای حذف رنگ متیلن بلو از پساب استفاده شده است و هدف از انجام آن، بررسی پتانسیل استفاده از خاکاره برای حذف متیلن بلو از پساب است.

2 - Adsorbent Dose

3 - NaOH

4 - HCl

5 - Centrifuges

6 - Spectrophotometer

1 - sawdust

پس از تعیین غلظت تعادلی نمونه‌ها، درصد حذف رنگ^۱ و مقدار رنگ جذب شده روی خاکاره^۲ (q_e) به ترتیب از طریق معادلات ۱ و ۲ محاسبه شد:

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

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

که q_e مقدار رنگ جذب شده روی جاذب در زمان تعادلی (mg/g)، C_0 و C_e به ترتیب غلظت‌های اولیه و تعادلی (mg/l) رنگ در محلول و M دوز جاذب (g) است [۱].

۳- نتایج و بحث

۳-۱- اثر pH بر روی جذب متیلن بلو

pH محلول نقش مهمی را در بار سطح جاذب، درجه یونیزاسیون آلاینده‌های مختلف جاذب در محلول، تفکیک گروه‌های مختلف عملکردی روی مکان‌های فعال جاذب و نیز ساختار مولکول‌های رنگ ایفا می‌کند [۱۹]. طبق نتایج به دست آمده pH محلول در بازه ۵-۹ برای جذب این رنگ مطلوب است (شکل ۲). در واقع افزایش pH محلول، میزان حذف رنگ را افزایش می‌دهد. این نتایج با یافته‌های حاصل از پژوهش‌های انصاری و مصیب‌زاده در سال ۲۰۱۰ در بررسی اثر pH روی حذف رنگ متیلن‌بلو به وسیله خاکاره همخوانی دارد، با این تفاوت که درصد حذف بیشتری را در pHهای بالا نسبت به این پژوهش نشان داده است [۱]. ظرفیت جذب پایین‌تر رنگ متیلن‌بلو روی جاذب در شرایط بسیار اسیدی (با $pH < 5$) احتمالاً به دلیل حضور غلظت بالایی از یون H^+ روی سطح جاذب و رقابت با متیلن‌بلو (یک رنگ کاتیونی) برای اتصال به روی مکان‌های جذب جاذب است. همچنین با افزایش pH محلول، دافعه الکتروستاتیک بین رنگ با بار مثبت و سطح جاذب با بار منفی کمتر شده و موجب افزایش راندمان حذف می‌شود. ($pH = 6$) طبیعی متیلن‌بلو). با توجه به این که در $pH = 7$ درصد حذف متیلن‌بلو به وسیله جاذب بالا است و با نظر به این که به طور معمول pH طبیعی پساب‌های خروجی تقریباً نزدیک به ۷ است، این pH برای مراحل بعدی آزمایش‌ها جذب به عنوان pH بهینه انتخاب شد. با انتخاب این pH، تقریباً نیازی به تغییر pH محیط آبی (اسیدی یا بازی کردن محیط آبی) نخواهد بود.

(Bruker spectrophotometer) اندازه‌گیری شد. شکل ۱ تصویری شماتیک از سیستم جذب ناپیوسته استفاده شده را ارائه می‌دهد.

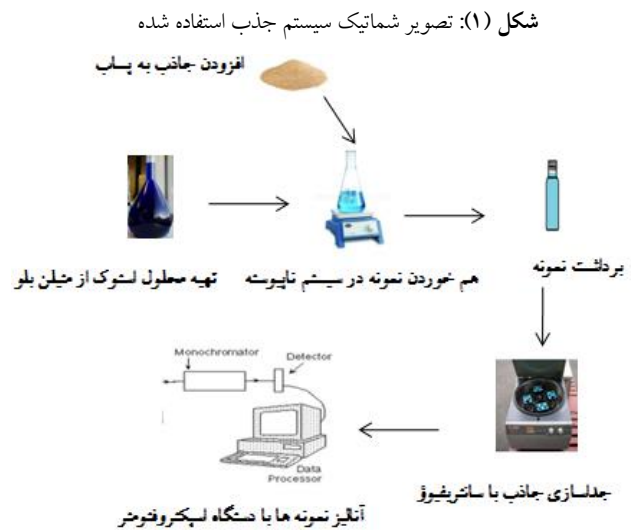


Figure (1): The schematic of adsorption system

در این راستا برای بررسی اثر pH روی جذب متیلن‌بلو به وسیله خاکاره، آزمایش‌هایی در غلظت رنگ اولیه 100 mg/l با $0.07 \text{ g}/20 \text{ ml}$ جاذب در دمای اتاق (25 ± 2 درجه سلسیوس)، در مدت ۴ ساعت انجام شد. مقادیر اولیه pH در مقادیر ۳ تا ۹ تنظیم شد. همچنین اثر دوز جاذب در مقادیر 0.05 تا 0.3 (g/l) در محلول رنگی 100 mg/l متیلن‌بلو در دمای اتاق مورد آزمون قرار گرفت. برای بررسی اثر غلظت اولیه متیلن‌بلو روی جذب و مطالعه ایزوترم جذب، محلول‌هایی با مقادیر ۳۰ تا 300 mg/l متیلن‌بلو در $pH = 7$ مقدار $0.07 \text{ g}/20 \text{ ml}$ خاکاره در دمای یکسان تهیه شد. برای آزمودن اثر دما روی جذب و مطالعات ترمودینامیک جذب، آزمایش‌هایی با غلظت‌های یکسان 100 mg/l متیلن‌بلو، $pH = 7$ و مقدار $0.07 \text{ g}/20 \text{ ml}$ خاکاره در دماهای ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درجه سلسیوس انجام شد. مطالعات سینتیک جذب در مدت زمان ۵ تا ۳۰۰ دقیقه صورت گرفت.

1 - Removal Percentage (R%)

2 - Adsorption Capacity

حذف متیلن‌بلو در مقدار ۳/۵ گرم بر لیتر از خاکاره رخ داده است، همچنین به دلیل این که هدف بررسی اثر پارامترهای دیگر نیز روی راندمان حذف رنگ می‌باشد، این مقدار از جاذب که بیشترین مقدار مورد آزمایش بوده است، به عنوان مقدار بهینه برای انجام گام‌های بعدی فرآیندهای جذب انتخاب شد.

۳-۳- اثر غلظت اولیه و ایزوترم جذب

در بررسی ایزوترم‌های جذب، غلظت اولیه مهم‌ترین پارامتر است. به همین منظور ابتدا اثر غلظت اولیه محلول بررسی شده است. نتایج نشان داد که روند جذب وابستگی زیادی به غلظت اولیه رنگ در محلول دارد و جذب متیلن‌بلو توسط خاکاره با زیاد شدن غلظت اولیه محلول، افزایش یافته است. این نتایج با نتایج به دست آمده از مطالعات بانرجی و چاتوپادھیایا در سال ۲۰۱۳ در بررسی اثر غلظت اولیه رنگ تارترازین در میزان حذف آن به وسیله‌ی خاکاره [۲۲] همخوانی دارد. روند افزایشی ظرفیت جذب از غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به بالا کندتر و در حال ثابت شدن بوده است (شکل ۴). این موضوع به دسترسی و زیاد بودن مکان‌های خالی سطح جاذب در غلظت‌های پایین‌تر رنگ، که در غلظت‌های بالاتر به علت اشغال شدن مکان‌های جذب روی خاکاره توسط مولکول‌های رنگ و کمبود فضای خالی برای جذب، نیروی دافعه‌ای بین رنگ‌های روی سطح جاذب و رنگ‌های درون محلول ایجاد خواهد شد، نسبت داده شده است. در نهایت با توجه به این که از غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به بالا روند افزایشی ظرفیت جذب جاذب در حال کند شدن است، و به دلیل کاهش ظرفیت جذب در غلظت‌های پایین‌تر از مقدار مذکور، غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر متیلن‌بلو به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد. پس از به دست آمدن داده‌های مربوط به غلظت محلول در تعادل، ایزوترم‌های جذب بررسی شد. روابط تعادلی بین جاذب و جذب‌شونده به وسیله‌ی ایزوترم‌های جذب توصیف می‌شود. به منظور یافتن مدل مناسب، داده‌های ایزوترمی کاملاً باید با مدل‌های ایزوترمی مختلف هماهنگ شوند، که بتوان برای طراحی فرآیند از آن‌ها استفاده کرد. معروف‌ترین معادله ایزوترمی برای تجزیه و تحلیل داده‌های تعادلی آزمایش جذب، مدل‌های لانگمیر^۱ و فرندلیچ^۱ (مورد مطالعه در این پژوهش)

شکل (۲) اثر pH سیستم بر جذب MB (۱۰۰ mg/l) روی PS (۰/۰۷ g/۲۰ ml)

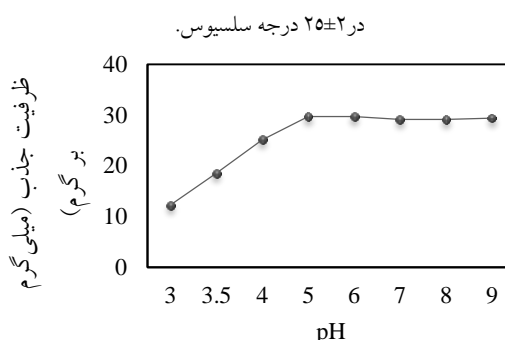


Figure (2): The effect of pH on adsorption of MB(100mg/l) onto PS (0.07g/20ml) at 25±2°C

شکل (۳): اثر دوز جاذب بر درصد جذب MB ۱۰۰ mg/l و

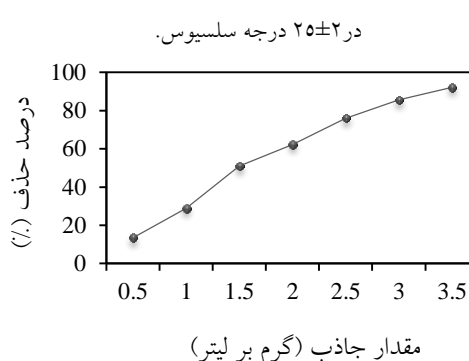


Figure (3): The effect of dosage on adsorption of MB(100mg/l) at 25±2°C

۳-۲- اثر دوز جاذب روی جذب متیلن‌بلو

همان‌گونه که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار دوز جاذب، درصد حذف افزایش یافته است، که این موضوع به افزایش مناطق سطحی جاذب و قابلیت دسترسی مکان‌های جذب بیشتر، نسبت داده شده است [۲۰]. اما در دوزهای بالاتر که فرآیند جذب به تعادل خود می‌رسد، درصد حذف رنگ تقریباً با افزایش مقدار جاذب، نسبت به مقادیر پایین‌تر دوز، روند افزایشی کندتر شده است. همان‌گونه که توسط انصاری و مصیب‌زاده برای بررسی اثر مقدار جاذب خاکاره در حذف متیلن‌بلو از پساب گزارش شد [۱]. گفته شده این کاهش در روند جذب به دلیل این است که برخی از مکان‌های جذب در طول فرآیند اشباع نشده باقی می‌مانند [۲]، که می‌تواند به علت هم‌پوشانی مکان‌های جذب و در نتیجه کاهش کل سطح جاذب قابل دسترس برای متیلن‌بلو و افزایش طول مسیر نفوذ به داخل جاذب باشد [۲۱]. از آن جا که بیشترین میزان

شکل (۵) مدل ایزوترم جذب لانگمیر برای جذب MB روی PS (ml) در $pH=7$ در $(0.07\text{ g}/20\text{ ml})$.

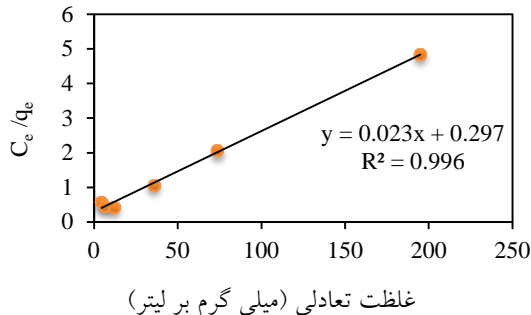


Figure (5): Langmuir adsorption isotherm of MB onto PS (0.07g/20ml) at pH of 7

۳-۳-۲- ایزوترم فرندلیچ

این ایزوترم یک معادله تجربی است و می‌تواند نشان دهد که انرژی جذب حین اشغال شدن مراکز جذب‌کننده یک جاذب، به طور نمایی کاهش می‌یابد. مدل خطی این ایزوترم به شرح زیر بیان شده است:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n_F} \ln C_e \quad (۴)$$

در این معادله q_e ظرفیت جذب جاذب در تعادل (mg/g)، C_e غلظت تعادلی ماده جذب شونده در محلول (mg/l)، K_F ثابت فرندلیچ (L/g) که مربوط به انرژی پیوند است و نشان‌دهنده مقدار رنگ جذب شده روی جاذب بر واحد غلظت تعادلی است. $1/n_F$ پارامتر ناهمگنی است و n_F میزان انحراف از خط جذب است. اگر مقدار n_F برابر ۱ باشد، جذب خطی است؛ اگر کمتر از یک باشد، فرآیند جذب، یک فرآیند شیمیایی است؛ و اگر بالای یک است، جذب یک فرآیند فیزیکی مطلوب است. بنابراین در این فرآیند که این مقدار بالای ۲ به دست آمده؛ نشان‌دهنده این است که جذب متیلن‌بلو روی خاکاره، یک فرآیند فیزیکی مطلوب است.

شکل (۶) مدل ایزوترم جذب فرندلیچ، برای جذب MB روی PS (ml) در $pH=7$ در $(0.07\text{ g}/20\text{ ml})$.

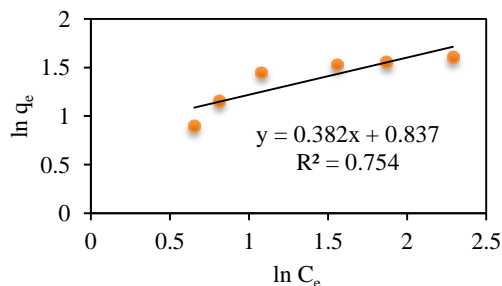
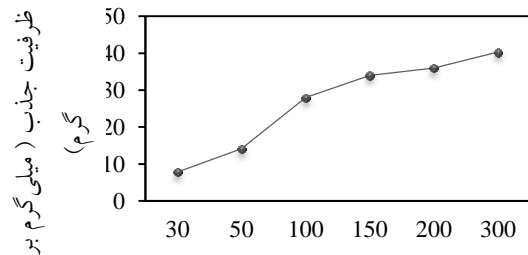


Figure (6): Freundlich adsorption isotherm of MB onto PS (0.07g/20ml) at pH of 7

است. برای تعیین بهترین مدل مناسب، از رگرسیون خطی استفاده شد و قابلیت کاربرد معادلات ایزوترمی با توجه به ضرایب همبستگی (R^2) مورد ارزیابی قرار گرفت [۱۹].

شکل (۴): اثر غلظت اولیه MB بر جذب MB روی PS ($0.07\text{ g}/20\text{ ml}$) با $pH=7$ در 25 ± 2 درجه سلسیوس.



غلظت اولیه متیلن‌بلو (میلی‌گرم بر لیتر)

Figure (4): The effect of concentration on adsorption of MB onto PS (0.07g/20ml) at pH of 7 and tem. of $25\pm 2^\circ\text{C}$

۳-۳-۱- ایزوترم لانگمیر

ایزوترم جذب لانگمیر بر چند فرض اساسی استوار است:

- ۱- جذب در مکان‌های همگن ویژه در جاذب صورت می‌گیرد؛
 - ۲- یک مولکول رنگ فقط یک بار یک مکان را اشغال می‌کند؛
 - ۳- جاذب ظرفیت محدودی برای جذب‌شونده دارد (در تعادل)؛
- همه مکان‌ها مشابه و انرژی یکسانی دارند. مدل خطی این ایزوترم به شکل زیر ارائه می‌شود:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_a Q_m} + \frac{1}{Q_m} \times C_e \quad (۳)$$

که در آن C_e غلظت تعادلی فاز مایع (mg/l)، q_e ظرفیت جذب جاذب (mg/g)، Q_m بیشینه ظرفیت جذب جاذب (mg/g)، K_a ثابت تعادلی جذب (L/mg) است که مربوط به انرژی ظاهری جذب می‌شود. رسم C_e/q_e در مقابل C_e باید یک خط مستقیم با شیب $1/Q_m$ و عرض از مبدأ $1/K_a Q_m$ را نشان دهد [۱۹] (شکل ۵). داده‌های تجربی به دست آمده نشان داده که جذب متیلن‌بلو روی خاکاره صنوبر با ضریب رگرسیون بالایی ($R^2 > 0.99$) از ایزوترم لانگمیر تبعیت می‌کند و مقادیر محاسبه شده برای K_a و Q_m قابل قبول است. همان‌گونه که به وسیله‌ی نیمکار و چاوون [۲] و مارتوسی کوتو [۲۳] برای بررسی رفتار سیستم جذب رنگ متیلن‌بلو روی خاکاره گزارش شد. همچنین بیشینه ظرفیت جذب تک‌لایه به دست آمده از این مدل $43/47\text{ mg/g}$ بوده است که تقریباً نزدیک به عدد حداکثر ظرفیت جذب تجربی است (جدول ۲).

است. به طور کلی با توجه به ضریب همبستگی پایین $R^2 = 0.732$ (و مقایسه مقادیر ظرفیت جذب محاسبه شده^۹ با مقادیر تجربی ظرفیت جذب^{۱۰} که بسیار متفاوت از هم هستند [۱۹] (جدول ۳)، این مدل، فرآیند جذب مورد نظر را به خوبی توصیف نمی‌کند.

شکل (۷) مدل سینتیکی شبه مرتبه اول، برای جذب MB روی PS (mg/l) در $pH=7$ (۳/۵)

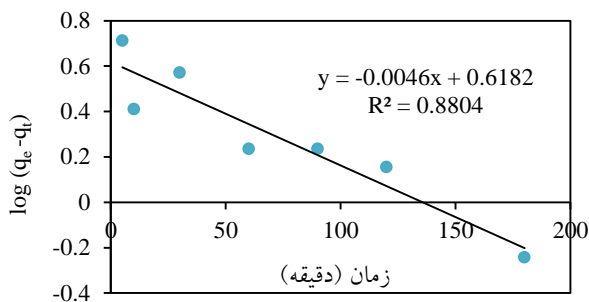


Figure (7): Pseudo-first order kinetic model of adsorption of MB onto PS (3.5g/l) at pH of 7

جدول (۳): نتایج پارامترهای مدل شبه مرتبه اول جذب MB روی PS

Pseudo-first order kinetic parameters			
q_e (exp.)	q_e (calc.)	k_1	R^2
26.28	4.14	9.21×10^{-3}	0.880

Table (3): Pseudo-first order kinetic parameters of MB adsorption onto PS.

۳-۲-۴- مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم

معادله خطی سینتیکی شبه مرتبه دوم که بر پایه ظرفیت جذب می‌باشد؛ به شرح زیر ارائه شده است:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

که در آن k_2 ثابت سینتیکی شبه مرتبه دوم (g/mg.min) و t زمان (min) است. در این معادله از شیب و عرض از مبدأ نمودار t/q_t در مقابل t ، به ترتیب ظرفیت جذب تعادلی q_e و k_2 محاسبه می‌شوند [۱۹، ۲۵، ۲۶] (شکل ۸). مقادیر بالای ضریب همبستگی $R^2 = 0.999$ (=) و برابر بودن تقریبی مقادیر ظرفیت جذب محاسبه شده و تجربی، نشان داده‌اند که این معادله قادر است فرآیند جذب را به خوبی توصیف کند (جدول ۴). با توجه به این نتایج، فرآیند جذب متیلن بلو در تمام مدت زمان جذب از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند. این نتایج با یافته‌های به دست آمده از مطالعات احمد

جدول (۲) نتایج پارامترهای مدل‌های ایزوترمی لانگمیر و فرندلیچ برای جذب

MB روی PS

Langmuir Parameters			Freundlich Parameters		
q_m (mg/g)	K_a	R^2	K_F	n_F	R^2
43.47	0.077	0.996	6.87	2.61	0.754

Table (2): Parameter values of the Langmuir and Freundlich isotherms for the adsorption of MB onto PS

از رسم نمودار $\ln q_e$ در مقابل C_e ، برای تولید مقدار عرض از مبدأ K_F و شیب $1/n_F$ استفاده شد [۱۹]. طبق بررسی‌های انجام شده با توجه به پایین بودن ضریب رگرسیون خطی ($R^2 = 0.754$)، فرآیند مورد نظر از ایزوترم فرندلیچ تبعیت نمی‌کند (شکل ۶)، (جدول ۲).

۳-۴- سینتیک جذب

مدل‌های سینتیک جذب به دو گروه قابل تقسیم هستند: ۱- مدل‌های بر پایه واکنش^۱ و ۲- مدل‌های بر پایه نفوذ^۲. مدل‌های بر پایه واکنش شامل مدل‌های شبه مرتبه اول^۳، شبه مرتبه دوم^۴ و الویچ^۵ است و مدل‌های بر پایه نفوذ شامل مدل‌های نفوذ درون ذره‌ای^۶، نفوذ غشای خارجی^۷ و نفوذ درون حفره‌ای^۸ می‌شود [۲۴]. لازم به ذکر است که مدت زمان تماس بیهینه از روی آزمایش‌ها بررسی سینتیک جذب تعیین شد. به طوری که در زمان ۴ ساعت ظرفیت جذب به مقدار ثابتی رسید و این زمان به عنوان زمان تعادلی انتخاب شد.

۳-۴-۱- مدل سینتیکی شبه مرتبه اول

فرم خطی معادله شبه مرتبه اول به صورت زیر ارائه می‌شود:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - \frac{tk_1}{2.303} \quad (5)$$

که در آن q_e و q_t مقدار رنگ جذب شده روی جاذب، به ترتیب در زمان تعادلی و در زمان t (mg/g) است. t زمان (دقیقه) و مقدار k_1 (1/min) ثابت سرعت جذب شبه مرتبه اول است. نمودار مقادیر $\ln(q_e - q_t)$ در مقابل t رابطه‌ای خطی را ارائه می‌دهد (شکل ۷) که k_1 و q_e به ترتیب از شیب و عرض از مبدأ این نمودار محاسبه شده

- 1- Reaction-based models
- 2- Diffusion-based models
- 3- Pseudo-first-order
- 4- Pseudo-second-order
- 5- Elovich
- 6- Intraparticle diffusion
- 7- External-film diffusion
- 8- Internal-pore diffusion

9 - Calculated (calc.) q_e

10 - Experimental (exp.) q_e

شکل (۹) مدل سینتیکی الویج برای جذب MB روی PS (۳/۵ mg/l) در pH=۷

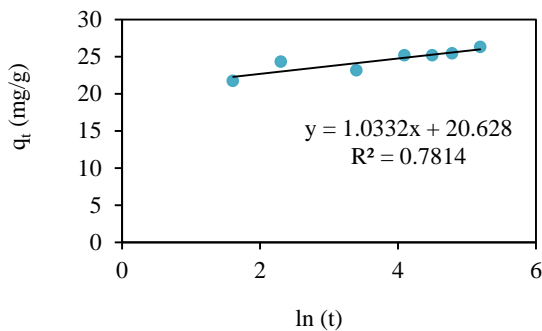


Figure (9): Elovich kinetic model of adsorption of MB onto PS (3.5g/l) at pH of 7

۳-۴-۴- مدل نفوذ درون ذره‌ای

نفوذ درون ذره‌ای از جمله مدل‌های سینتیکی بر پایه نفوذ است؛ که برای توصیف جذب‌های چندمرحله‌ای (به طور کلی ابتدا انتقال مولکول‌های جذب‌شونده از فاز آبی به سطح ذرات جامد و سپس نفوذ مولکول‌های جسم حل‌شونده به درون فضای داخلی ذرات جامد) و نیز جذب‌های رقابتی به کار می‌رود [۲۵]، معمولاً به شرح زیر بیان شده است:

$$q_t = k_{diff} t^{0.5} + C \quad (۸)$$

که در آن k_{diff} ثابت سرعت نفوذ درون ذره‌ای ($mg/g.min^{0.5}$) و C بر حسب میلی‌گرم بر گرم، عرض از مبدأ است و نشان‌دهنده اثر ضخامت (لایه مرزی که تعیین‌کننده افزایش یا کاهش میزان نفوذ درون ذره‌ای است) است [۲۹]. شیب خط رگرسیون دوم q_t در مقابل $t^{0.5}$ پارامتر k_{diff} را حاصل می‌کند (جدول ۵).

بر طبق شکل ۱۰-الف و با توجه به ضریب رگرسیون پایین آن ($R^2 = ۰/۸۰۷$)، مدل نفوذ درون ذره‌ای در فرآیند جذب رنگ بررسی شده به وسیله‌ی خاکاره صنوبر، به نظر می‌رسد این مدل قادر به توصیف فرآیند نخواهد بود و سیستم جذب گفته شده از این مدل پیروی نمی‌کند و مرحله تعیین‌کننده سرعت، نمی‌تواند مرحله مربوط به نفوذ رنگ‌ها به درون منافذ جاذب باشد. اما همان‌گونه که در این شکل مشاهده می‌شود با توجه به شکست ایجاد شده، فرآیند جذب تقریباً شامل دو یا تعداد بیشتری مرحله است. مرحله اول جذب سطحی رنگ‌ها روی سطح جاذب را نشان می‌دهد که فوری انجام می‌شود و مرحله دوم نفوذ رنگ‌ها به مکان‌های جاذب که به صورت تدریجی اتفاق می‌افتد را توصیف می‌کند، جایی که نفوذ

و همکاران [۲۷] در بررسی رفتار سینتیکی جذب متیلن‌بلو به وسیله‌ی خاکاره چوب درخت مراتی و مطالعات سالومون و همکاران [۲۸] از آزمایش‌های مربوط به جذب متیلن‌بلو توسط خاکاره همخوانی دارد.

شکل (۸) مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم، برای جذب MB روی PS (۳/۵ mg/l) در pH=۷

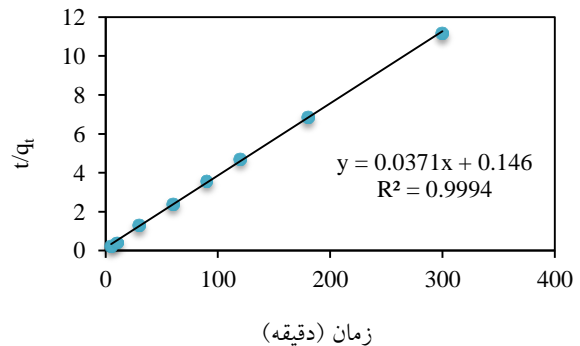


Figure (8): Pseudo-second order kinetic model of adsorption of MB onto PS (3.5g/l) at pH of 7

جدول (۴) نتایج پارامترهای مدل شبه مرتبه دوم جذب MB روی PS

Pseudo-second order kinetic parameters			
q_e (exp.)	q_e (calc.)	k_2	R^2
26.28	27.02	0.013	0.999

Table (4): Pseudo-second order kinetic parameters of MB adsorption onto PS.

۳-۴-۳- مدل سینتیکی الویج

این مدل که براساس ظرفیت جذب جاذب است، بیشتر برای سینتیک جذب‌های شیمیایی و سیستم‌های دارای سطوح ناهمگن قابل اجرا است و فرم خطی آن به شرح زیر ارائه شده است:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (۷)$$

که در آن α ثابت سرعت اولیه جذب ($mg/g.min$) و β ثابت واجذب^۱ (g/mg) است (جدول ۵). در صورتی که این مدل قابلیت اجرا داشته باشد و فرآیند جذب با این مدل متناسب باشد، نمودار q_t در مقابل $\ln(t)$ یک رابطه خطی با شیب $1/\beta$ و عرض از مبدأ $\frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta)$ را حاصل خواهد کرد [۱۹] (شکل ۹). مقدار ضریب همبستگی پایین این مدل نشان داده است که فرآیند جذب از این مدل پیروی نمی‌کند.

۳-۵- اثر دما و ترمودینامیک جذب

مطالعه‌های انجام شده در این زمینه نشان داده است که افزایش دما منجر به افزایش جذب می‌شود؛ چرا که افزایش دما ممکن است موجب اتفاقاتی از جمله این موارد شود: ۱- نفوذ بهتر و سریع مولکول‌های ماده جذب‌شونده در میان لایه خارجی و منافذ داخلی ذرات جاذب؛ ۲- افزایش تحرک یون رنگ؛ ۳- افزایش تعداد مولکول‌ها با افزایش دما که قادر است انرژی کافی را برای انجام فعل و انفعالات با مکان‌های فعال در سطوح جاذب حاصل کند، ۴- ایجاد اثر تورم در ساختار داخلی جاذب، که ذرات بزرگتر رنگ بتوانند بیشتر در جاذب نفوذ کنند و ۵- با تأثیر روی حلالیت مولکول‌های رنگ، اثر قابل توجهی روی روند جذب خواهد گذاشت. نکته مهم این است که افزایش ظرفیت جذب با افزایش دما نشان می‌دهد که فرآیند جذب در طبیعت، فرآیندی گرماگیر^۱ است [۲، ۷، ۲۰، ۳۰، ۳۱، ۳۲]. با توجه به دلایل بیان شده و نتایج آزمایش‌ها، با افزایش دما حذف متیلن بلو افزایش می‌یابد (شکل ۱۱، الف).

برای تعیین پارامترهای ترمودینامیک نیز، حذف رنگ متیلن بلو در دماهای مختلف یعنی ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درجه سلسیوس در شرایط بهینه جذب مورد مطالعه قرار گرفت. از آنجا که سرعت نفوذ مولکول‌های رنگ یک فرآیند کنترل شده دمایی است، تغییر دما ظرفیت تعادلی جاذب را تغییر می‌دهد. سازوکار جذب به وسیله پارامترهای ترمودینامیکی از قبیل تغییر در آنتالپی (ΔH°) (kJ/mol)، آنتروپی (ΔS°) (kJ/mol/K) و انرژی آزاد گیبس (ΔG°) (kJ/mol) برای فرآیند جذب متیلن بلو به وسیله خاکاره صنوبر براساس روابط ارائه شده در زیر مورد بررسی قرار گرفته است [۱۷]، [۳۳]:

$$K_0 = \frac{q_e}{C_e} \quad (9)$$

که K_0 (L/mg) ثابت تعادلی، q_e و C_e به ترتیب غلظت‌های تعادلی خاکاره‌های رنگی روی جاذب (mg/g) و در محلول (mg/l) است. تغییر در انرژی آزاد از رابطه زیر محاسبه شده است:

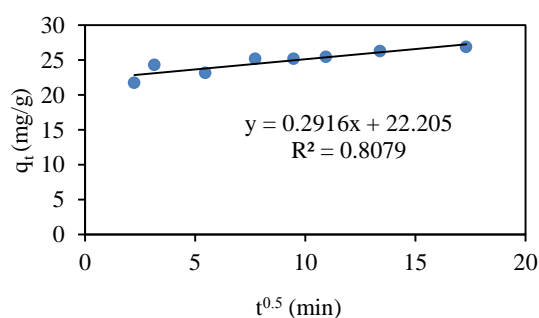
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_0 \quad (10)$$

که T دما بر حسب کلون و R ثابت جهانی گاز (۸/۳۱) $\times 10^{-3}$ kJ/mol/K است. تغییر آنتالپی نیز از معادله زیر محاسبه شد:

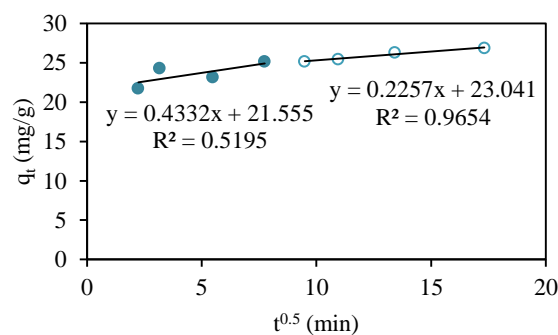
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (11)$$

درون ذره‌ای کنترل‌کننده سرعت است. در همین راستا تفکیک این دو مرحله در قالب نمودار دیگری در شکل ۱۰-ب ارائه شده است. البته ممکن است مراحل انجام واکنش بیشتر از دو مرحله باشد. مرحله سوم به طور عمده، مرحله تعادل نهایی است، جایی که نفوذ درون ذره‌ای با توجه به غلظت جذب‌شونده در محلول، شروع به کند شدن می‌کند. ضریب همبستگی بالا ($R^2 = 0.96$) در مرحله دوم واکنش نسبت به مرحله اول، می‌تواند نشان‌دهنده کاربرد این مدل و تأییدکننده نفوذ درون‌ذره‌ای در پایان واکنش باشد. همچنین مقدار بالای عرض از مبدأ نشان‌دهنده غالب بودن جذب سطحی نسبت به نفوذ درون‌ذره‌ای است.

شکل (۱۰) مدل نفوذ درون‌ذره‌ای برای جذب MB روی PS (۳/۵ mg/l) در pH=۷



(الف)



(ب)

Figure (10): Intra-particle diffusion kinetic model of adsorption of MB onto PS (3.5g/l) at pH of 7

جدول (۵) نتایج پارامترهای مدل‌های نفوذ درون‌ذره‌ای و الویچ جذب MB روی

PS

Elovich Parameters			Intra particle diffusion Parameters		
α	β	R^2	Kdif	C	R^2
35844	0.96	0.781	0.291	22.2	0.807
1					

Table (5): Elovich and Intra particle diffusion parameters of MB adsorption onto PS.

جدول (۶) پارامترهای ترمودینامیکی برای جذب MB روی PS در دماهای مختلف.

Tem (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol/K)	R^2
293	-0.21	30.84	0.106	0.982
303	-1.27			
313	-2.33			

Table (6): Thermodynamic parameter of MB adsorption onto PS at various temperatures.

۴. نتیجه گیری

نتایج این پژوهش می تواند به شرح زیر خلاصه شود:

(۱) خاکاره صنوبر با دارا بودن فوایدی از قبیل سازگاری با محیط زیست، کم هزینه بودن، فراوان بودن و عدم تولید لجن، به عنوان جاذبی مناسب در مقایسه با دیگر جاذبها برای حذف رنگ کاتیونی متیلن بلو از پساب است؛

(۲) در نتایج آزمایشها مشاهده شد که بیشینه ظرفیت جذب این جاذب در شرایط بهینه جذب یعنی $\text{pH}=7$ ، غلظت رنگ 100 mg/l و دوز جاذب $3/5 \text{ g/l}$ ، $26/28 \text{ mg/g}$ بوده است؛

(۳) داده های تجربی نشان دادند که تعادل جذب به وسیله مدل ایزوترم لانگمیر با ضریب همبستگی $0/996$ ، قابل توصیف است اما سازگاری خوبی با مدل ایزوترمی فرندلیچ ندارد؛

(۴) نتایج بررسی سینتیک جذب متیلن بلو روی خاکاره صنوبر نشان داد که سینتیک جذب از مدل های شبه مرتبه دوم با ضریب همبستگی بالا ($R^2=0/99$) پیروی می کند. همچنین در نمودار نفوذ درون ذره ای با ضریب همبستگی بالا در مرحله دوم واکنش نسبت به مرحله اول، می تواند نشان دهنده کاربرد این مدل و تأییدکننده نفوذ درون ذره ای در پایان واکنش باشد. همچنین مقدار بالای عرض از مبدأ در این مدل نشان دهنده غالب بودن جذب سطحی نسبت به نفوذ درون ذره ای است؛

(۵) جذب رنگها یک فرآیند به شدت وابسته به دما است و پارامترهای ترمودینامیک اندازه گیری شده نشان داده اند که فرآیند جذب مورد نظر در طبیعت خودبه خودی، مطلوب و گرماگیر می باشد و با افزایش بی نظمی همراه است؛

(۶) این مطالعه به وسیله محلول رنگی مصنوعی در شرایط آزمایشگاهی انجام شد. این نتایج ممکن است در صورت استفاده از پساب واقعی به دلیل پیچیدگی و سرسختی بیشتر، متفاوت باشد.

$$\ln K_0 = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} \quad (12)$$

مقادیر ΔH° و ΔS° از شیب $(-\frac{\Delta H^\circ}{R})$ و عرض از مبدأ $(\frac{\Delta S^\circ}{R})$ نمودار $\ln K_0$ در مقابل $1/T$ محاسبه شده است (شکل ۱۱، ب). مقادیر منفی تغییر انرژی آزاد نشان می دهد که فرآیند در طبیعت امکان پذیر^۱ و خودبه خودی^۲ و مطلوب است و افزایش مقدار منفی انرژی آزاد همزمان با افزایش دما نشان می دهد فرآیند در دماهای بالاتر مطلوب تر است. همچنین مقادیر مثبت آنتالپی نشان دهنده طبیعت گرماگیر فرآیند جذب در محدوده دمایی مورد مطالعه است. مقدار مثبت آنتروپی نیز نشان می دهد که در طول واکنش جذب متیلن بلو روی خاکاره، بی نظمی مولکول های رنگ و جاذب در محلول افزایش می یابد (جدول ۶). این نتایج با یافته های حاصل از مطالعات ویتک-کرویواک از بررسی کارایی خاکاره راش در حذف فلزات سنگین از محلول آبی [۱۷] و نیز نتایج حاصل از مطالعات بنایسا در بررسی کارایی پوست بادام در حذف متیلن بلو از محلول های آبی [۱۴] همخوانی دارد.

شکل (۱۱) نمودار الف): تأثیر دما بر جذب MB و ب): نمودار ترمودینامیک

جذب در 100 mg/l MB روی PS ($0/07 \text{ g/20ml}$) در $\text{pH}=7$

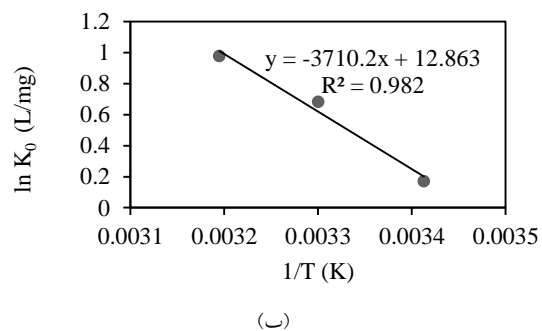
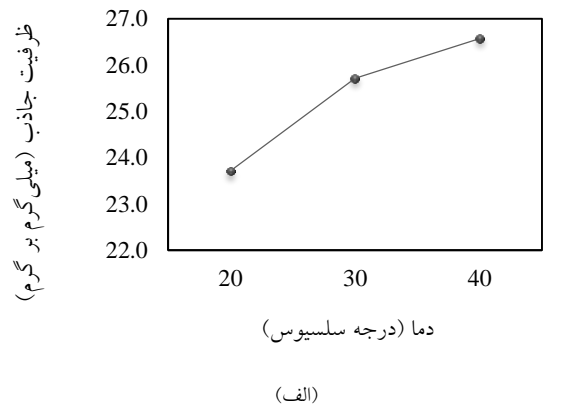


Figure (11): The effect of temperature onto adsorption (a) and Vant Hoff thermodynamic model of adsorption of MB (100 mg/l) onto PS (0.07g/20ml) at pH of 7

- 1 - Feasible
- 2 - Spontaneous

[14] Benaïssa, H. Equilibrium study of methylene blue sorption from aqueous solutions by a low-cost waste material: almond peel. Eleventh International Water Technology Conference, IWTC11, 2007, Egypt.

[15] Ijagbemi C.O. et al., Methylene Blue adsorption from aqueous solution by activated carbon: Effect of acidic and alkaline solution treatments, J. Environ. Sci. Heal. , Part A Toxic / Hazard. Subst. Environ., 45, 2010, 958–967.

[1] Nyström, J.; "Rapid measurements of the content of biofuel"; Thesis of Mälardalen University Press Dissertations, 2006, 1651-4238.

[1] Witek-Krowiak, A.; "Application of beech sawdust for removal of heavy metals from water: biosorption and desorption studies"; Eur. J. Wood Prod., 71, 2013, 227–236.

[1] Shukla, A., Yu-Hui Zhang, Y.H., Dubey, P., Margrave, J.L. and Shukla, Sh. S.; "The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water"; J. Hazard. Mater.; B95, 2002, 137–152.

[1] Khaled, Azza, El Nemr, Ahmed, El-Sikaily, Amany and Abdelwahab, Ola.; "Removal of direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: Adsorption isotherm and kinetic studies"; J. Hazard. Mater., 165, 2009, 100–110.

[0] Abechi E.S, Gimba C.E, Uzairu A, Kagbu J.A.; "Kinetics of adsorption of methylene blue onto activated carbon prepared from palm kernel shell"; Arch. Appl. Sci. Res., 3 (1), 2011, 154-164.

[21] Garg, V.K., Kumar, R., Gupta, R.; "Removal of malachite green dye from aqueous solution by adsorption using agro-industry waste: a case study of *Prosopis cineraria*"; Dyes Pigm., 62 (1), 2004, 1-10.

[22] Banerjee, S. and Chattopadhyaya, M.C., "Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-product"; Arabian Journal of Chemistry.

[23] Martucci Couto, G., Lima de Abreu Dessimoni, A., Lúcia Bianchi, M., Morone Perígolo, D and Fernando Trugilho, P., "Use of sawdust *Eucalyptus* sp. in the preparation of activated carbons"; Agricultural Sciences, 36 (1), 2012, 69-77.

[24] Sarici-Ozdemir, C.; "Adsorption and desorption kinetics behaviour of methylene blue onto activated carbon"; Physicochem. Probl. Miner. Process., 48 (2), 2012, 441-454.

[25] Ramachandran, P., Vairamuthu, R. and Ponnusamy, S.; "Adsorption isotherms, kinetic, thermodynamics and desorption studies of reactive orange16 on activated carbon derived from ananas comosus (L.) carbon"; ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences, 6 (11), 2011, 15-26.

[26] Deniz, F., and Karaman, S.; "Removal of an azo-metal complex textile dye from colored aqueous solutions using an agro-residue"; Microchemical Journal, 99, 2011, 296-302.

[27] Ahmad, A., Rafatullah, M., Sulaiman, O., Ibrahim, M.H. and Hashim, R., "Scavenging behaviour of meranti sawdust in the removal of methylene blue from

بنابراین مطالعه دیگری با تمرکز روی پساب واقعی نیاز است و پژوهش‌ها در این زمینه می‌تواند ادامه داشته باشد.

References

۵- مراجع

[1] Ansari, R. and Mosayebzadeh, Z.; "Removal of basic dye methylene blue from aqueous solutions using sawdust and sawdust coated with polypyrrole"; J. Iran. Chem. So., 7 (2), 2010, 339-350.

[2] Nimkar, D.A. and Chavan, S.K.(A); "Removal of methylene blue dye (basic dye) from aqueous solution using sawdust as an adsorbent"; International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT), 3 (4), 2014, 1579-1583.

[3] Youssef, A.M., Ahmed, A. I. and El-Bana, U. A.; "Adsorption of cationic dye (MB) and anionic dye (AG 25) by physically and chemically activated carbons developed from rice husk"; Carbon Letters, 13 (2), 2012, 61-72.

[4] Yi, J.Z., Zhang, L.M.; "Removal of methylene blue dye from aqueous solution by adsorption onto sodium humate/polyacrylamide/ clay hybrid hydrogels"; Bioresour. Technol., 99, 2008, 2182–2186.

[5] Hameed, B.H., Ahmad, A.A.; "Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass"; J. Hazard. Mater., 164, 2009, 870–875.

[6] Bhattacharyya, K.G. and Sharma, A.; "Kinetics and thermodynamics of methylene blue adsorption on Neem (*Azadirachta indica*) leaf powder"; Dyes and Pigments, 65, 2005, 51-59.

[7] Muchanyereyi, N., Matavire, N., Gwatidzo, L. and Togarepi, E.; "Removal of methylene blue from aqueous solution by dehydrated maize tssels. Journal of Chemical Sciences"; 4(11), 2014, 5-12.

[8] Low, K.S., Lee, C.K.; "The removal of cationic dyes using coconut husk as an adsorbent"; Pertanika, 13 (2), 1990, 221-228.

[9] Arami, M., Limaea, N.Y., Mahmoodi, N.M., Salman, N., Tabrizi; "Removal of dyes from colored textile waste water by orange peel adsorbent: equilibrium and kinetic studies"; J. Colloid Interface Sci., 288 (2), 2005, 371–376.

[10] Sulak, M.T., Demirbas, E., Kobya, M.; "Removal of astrazon yellow 7GL from aqueous solutions by adsorption onto wheat bran. Bioresour"; Technol., 98 (13), 2007, 2590–2598.

[11] Nasuha, N., Hameed, B.H., Din, A.T.M.; "Rejected tea as a potential low-cost adsorbent for the removal of methylene blue"; J. Hazard. Mater., 175 (1–3), 2010, 126–132.

[12] Saha, P., Chowdhury, Sh., Gupta, S., Kumar, I. and Kumar, R.; "Assessment on the removal of malachite green using tamarind fruit shell as biosorbent."; CLEAN – Soil, Air, Water, 38 (5–6), 2010, 437–445.

[13] Cheng G. et al. Adsorption of methylene blue by residue biochar from coprolysis of dewatered sewage sludge and pine sawdust, Desalin. Water Treat., 51, 2013, 37–41.

- [31] Shehata, A. M. A.; "Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by using treated animal bone as a cheap natural adsorbent"; International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering, 3 (12), 2013, 507-513.
- [32] Dash R., and Mishra P.; "Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst"; J. Hazard. Mater, B112, 2010, 269– 278.
- [33] Meena, A.K., Kadirvelu, K., Mishraa, G.K., Rajagopal, C., Nagar, P.N., "Adsorption of Pb (II) and Cd (II) metal ions from aqueous solutions by mustard husk"; J. Hazard. Mater., 150 (3), 2008, 619–625.
- aqueous solution"; Journal of Hazardous Materials, 170, 2009, 357–365.
- [28] Kini Srinivas M., Saidutta M.B., Murty V.R.C. and Kadoli Sandip V., "Adsorption of basic dye from aqueous solution using HCl treated sawdust (*Lagerstroemia microcarpa*): kinetic, modeling of equilibrium, thermodynamic "; International Research Journal of Environment Sciences, 2 (8), 2013, 6-16.
- [29] Weber, Jr., W.J., Morris, J.C.; "Kinetics of adsorption on carbon from solution"; J. Sanit. Eng. Div. ASCE 89 (SA2), 1963, 31–59.
- [30] Demirbas, E., Kobya, M., Sulak, M.T.; "Adsorption kinetics of a basic dye from aqueous solutions onto apricot stones activated carbon"; Bioresour. Technol., 99, (13), 2008, 5368–5373.

Evaluate the performance of *Populus nigra* sawdust in the removal of methylene blue from aqueous solutions: isotherms, kinetics and thermodynamics studies

Shirin Zahedinia¹, Afsaneh Shahbazi^{2*}, Sayed-Hossein Hashemi²

1. MSc. graduated, Environmental Sciences Research Institute, Shahid Beheshti University

2. Environmental Sciences Research Institute, Shahid Beheshti University, G.C., Tehran

a_shahbazi@sbu.ac.ir

Abstract:

Environmental pollution, in general, and water pollution, in particular, are of concern to the scientific community worldwide. Color removal from wastewater has been a matter of concern, both in the aesthetic sense and health point of view. Color removal from textile effluents on a continuous industrial scale has been given much attention in the last few years, not only because of its potential toxicity, but also mainly due to its visibility problem. Methylene Blue (MB) is cationic dye, used in several industries such as paper, leather, cotton, pulp, wool etc., for coloring their final products. The effluents of these industries containing huge amount of dyes, discharged into waters bodies, cause severe damage to the environment. Acute exposure to MB will cause increased heart rate, vomiting, shock, cyanosis, jaundice and tissue necrosis in humans. Several methods have been used for the removal of dyes from the aquatic environment, including physical, chemical, and biological processes. These methods inevitably add to the cost of the overall process and some present the complication associated with the possible toxicity of degradation products. Among the methods, removal of dyes by adsorption is regarded as one of the competitive methods because of high efficiency, economic feasibility and simplicity of design/operation. Biosorption based on binding capacities of different low-cost adsorbents includes natural, agricultural, and industrial by-product wastes. They are attractive because of their abundant availability at low or no cost, their good performance in removing dyes from aqueous solutions as well as minimum volume of sludge to be disposed. Sawdust, among the low cost adsorbents, is one of the most promising adsorbent for removing dyes, and some other unwanted materials from waste water. Not only is sawdust abundant, but also it is actually an efficient adsorbent that is effective to many types of pollutants, such as, dyes, oil, salts, heavy metals, etc. If it was possible to use sawdust as adsorbent of contaminants from industrial waste water, it would solve simultaneously two problems, both waste disposal and purifying waste water of contaminants to desired limits. In the present study have been investigated the efficacy of *Populus nigra* sawdust as a wood waste (without chemical changes) in the removal of methylene blue from wastewater. Isotherms (using langmuir and freundlich isotherm models) and absorption kinetics (using pseudo first-order, pseudo-second order, elovich and intraparticle diffusion models) has been studied and was observed that the process treatment followed from langmuir isotherm model ($R^2=0.996$) and its kinetic is consistent with pseudo-second order reaction ($R^2=0.999$) and the mechanism was controlled by surface adsorption and intraparticle diffusion. The thermodynamic parameters such as change in enthalpy (ΔH°), entropy (ΔS°) and Gibb's free energy (ΔG°) of adsorption systems were also determined and evaluated. This adsorbent had high absorption capacity equal 26.85 mg/g to the absorption of cationic dye methylene blue. The results showed that *Populus nigra* sawdust, natural sorbent is good to absorb methylene blue color of the water water which has removal percentage equal 84.68% in the optimal conditions.

Key words: Absorption of methylene blue, *Populus nigra* sawdust, Kinetic, Isotherm, Thermodynamic.