

Modeling and Optimization of Cationic Dye Removal from Aqueous Solution Using Low-Cost Adsorbent

M. Rafiee¹, S. A. R. Mousavi², M. Faraji³, D. Shahbazi⁴, D. Nayeri⁵

1. Assist. Prof., Dept. of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran
2. Assoc. Prof., Dept. of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Kermanshah University of Medical Sciences, Kermanshah, Iran
3. Former Graduate Student and MPH student, Dept. of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran
(Corresponding Author) majeaddfaraji@yahoo.com
4. Former Graduate Student, Dept. of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Kermanshah University of Medical Sciences, Kermanshah, Iran
5. MSc. Student, Dept. of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Kermanshah University of Medical Sciences, Kermanshah, Iran

(Received Oct. 23, 2019 Accepted June 21, 2020)

To cite this article:

Rafiee, M., Mousavi, S. A. R., Faraji, M., Shahbazi, D., Nayeri, D. 2021. "Modeling and optimization of cationic dye removal from aqueous solution using low-cost adsorbent". Journal of Water and Wastewater, 31(7), 190-201. Doi: 10.22093/wwj.2020.206319.2940. (In Persian)

Abstract

Methylene blue as a cationic dye is ubiquitously found in aquatic systems and its presence in water resources can be hazardous. Therefore, this study aimed to investigate extensively the efficiency of activated carbon prepared from grapevine for removing Methylene Blue from aqueous solutions because of its outstanding properties such as cost-effectiveness, simple synthesis, availability, and applicational. For this purpose, the effect of the main operational parameters such as Methylene Blue initial concentration (500-100 mg/l), adsorbent dosage (0.25-12.25 g/l), pH (3-11), and contact time (10-90 min) was optimized through surface response method. The obtained results showed that more than 97.8% of MB has been removed. The experimental data were fitted to the Freundlich model ($R^2=0.99$) and the maximum adsorption capacity was 2.23 mg/g. Also, the adsorption kinetics are well explained by the pseudo-second-order ($R^2=0.91$). This study shows grape waste can be used as a potential alternative candidate for adsorption of Methylene Blue from aquatic environments.

Keywords: Methylene Blue, Adsorption, Grapevine, Wastewater, Water.



مجله آب و فاضلاب، دوره 31، شماره 7، صفحه: 190-201

مدل سازی و بهینه سازی حذف رنگ کاتیونی از محلول های آبی با استفاده از جاذب کم هزینه

محمد رفیعی^۱، سید علیرضا موسوی^۲، مجید فرجی^۳، داوود شهبازی^۴، دانیال نیری^۵

۱- استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و ایمنی،

دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران

۲- دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت،

دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران

۳- دانش آموخته کارشناسی ارشد و دانشجوی MPH، گروه مهندسی بهداشت محیط،

دانشکده بهداشت و ایمنی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران

(نویسنده مسئول) majeadfaraji@yahoo.com

۴- دانش آموخته کارشناسی ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت،

دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران

۵- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت،

دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران

(دریافت ۹۸/۸/۱ پذیرش ۹۹/۴/۱)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:

رفیعی، م، موسوی، س.ع.ر، فرجی، م، شهبازی، د، نیری، د، ۱۳۹۹، "مدل سازی و بهینه سازی حذف رنگ کاتیونی از محلول های آبی

با استفاده از جاذب کم هزینه" مجله آب و فاضلاب، ۳۱(۷)، ۲۰۱-۱۹۰. Doi: 10.22093/wwj.2020.206319.2940

چکیده

متیلن بلو به عنوان یک رنگ کاتیونی به طور گسترده در سیستم های آبی یافت می شود و حضور آن در منابع آبی می تواند خطرناک باشد. بنابراین، این پژوهش با هدف بررسی گسترده کارایی کربن فعال تهیه شده از پسماندهای درخت انگور به دلیل خواص برجسته آن از جمله مقرون به صرفه بودن، ساخت و سنتز ساده، در دسترس و کاربردی بودن برای حذف متیلن بلو از محلول های آبی انجام شد. برای این منظور، تأثیر پارامترهای عملیاتی اصلی از جمله غلظت اولیه رنگ متیلن بلو ۱۰۰ تا ۵۰۰ میلی گرم در لیتر، مقدار جاذب ۰/۲۵ تا ۱۲/۲۵ گرم در لیتر، pH ۳ تا ۱۱ و زمان تماس ۱۰ تا ۹۰ دقیقه با استفاده از روش پاسخ سطح بهینه شد. نتایج به دست آمده نشان داد که بیش از ۹۷/۸ درصد متیلن بلو حذف شده است. داده های تجربی آزمایش با مدل فروندلیچ $R^2=0/99$ تطابق داشت و حداکثر ظرفیت جذب برابر با ۲/۲۳ میلی گرم در گرم بود. همچنین، سینتیک جذب به خوبی از واکنش شبه مرتبه دوم $R^2=0/91$ پیروی کرد. این پژوهش نشان می دهد که پسماندهای چوب درخت انگور می توانند به عنوان یک کاندیدای جایگزین برای جذب متیلن بلو از محیط های آبی استفاده شوند.

واژه های کلیدی: متیلن بلو، جذب سطحی، درخت انگور، فاضلاب، آب

۱- مقدمه

به طور کلی، رنگ ها را می توان به سه گروه اصلی کاتیونی، آنیونی و غیر یونی طبقه بندی کرد که در این بین، متیلن بلو در دسته رنگ های کاتیونی قرار می گیرد که به طور گسترده در صنعت استفاده می شود

اگرچه متیلن بلو به عنوان رنگ با سمیت زیاد در نظر گرفته نمی شود، اما می تواند سبب ایجاد اثرات زیان بار مختلفی همچون



از طرفی باید به این نکته اشاره کرد که حجم زیادی از بقایای هرس درختان انگور بدون استفاده مجدد تولید می‌شود که می‌توان با اجرای یک برنامه مدیریتی صحیح از این‌گونه پسماندها به نحو احسن استفاده کرد. با توجه به اینکه انگور حاوی محتوای زیادی از لیگنین و سلولز است، بنابراین می‌توان از آن به‌عنوان جاذب استفاده کرد. این پژوهش با هدف امکان‌سنجی و به‌کارگیری چوب انگور به‌عنوان ماده اولیه در ساخت و سنتز کربن فعال با استفاده از یک فعال‌کننده شیمیایی (اسید سولفوریک) اجرا شد. در این پژوهش اثر ۴ متغیر غیروابسته از جمله غلظت اولیه رنگ ۱۰۰ تا ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر، دوز جاذب ۰/۲۵ تا ۱۲/۲۵ گرم بر لیتر، pH ۳ تا ۱۱ و زمان تماس ۱۰ تا ۹۰ دقیقه بر کارایی سیستم با استفاده از نرم‌افزار RSM بهینه‌سازی شد. در انتها، جاذب تهیه شده به‌منظور دستیابی به خصوصیات سطحی و گروه‌های عاملی با استفاده از آنالیزهای مهم BET^۲، SEM^۳ و FTIR^۴ آنالیز شد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد شیمیایی

در این پژوهش رنگ متیلن‌بلو با درجه و خلوص آزمایشگاهی از شرکت مرک^۵ آلمان با فرمول مولکولی $C_{16}H_{18}N_3ClS$ و حداکثر طول موج جذب ۶۶۵ نانومتر تهیه شد. ساختار شیمیایی آن در شکل ۱ نشان داده شده است (Tsai et al., 2008).

برای انجام آزمایش‌ها، در ابتدا محلول استوک ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر از متیلن‌بلو تهیه و سپس غلظت‌های موردنظر از آن تهیه شد. به‌منظور تنظیم pH از معرف‌های اسید سولفوریک ۹۸ درصد و سدیم هیدروکسید از کمپانی مرک آلمان با استفاده از pH متر (WTW, Germany) استفاده شد.

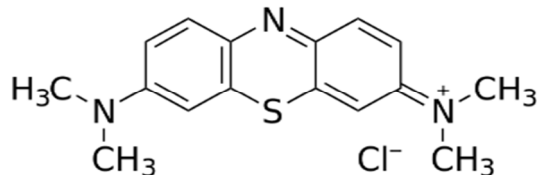


Fig. 1. Chemical structure of MB

شکل ۱- ساختار شیمیایی متیلن‌بلو

افزایش ضربان قلب، حالت تهوع بر انسان و موجودات زنده و همچنین آلودگی منابع آبی شود (Hassan et al., 2014). بنابراین حذف رنگ به‌عنوان یکی از مشکلات محیط‌زیستی، امروزه پژوهشگران را به استفاده از روش‌های متداولی همچون غشاها (Asman et al., 2012)، کمپوزیت‌ها (Dehghani et al., 2017) فوتوکاتالیست‌ها (Bekena and Kuo, 2020)، الکتروکاتالیزاسیون (Mahmoud et al., 2013)، تبادل یونی (Joseph et al., 2020) به‌منظور غلبه بر آلودگی‌های ناشی از این رنگ هدایت کرده است، اما این روش‌ها محدودیت‌هایی مثل هزینه زیاد، تشکیل لجن و یا ایجاد محصولات جانبی دارند که کاربرد آنها را محدود می‌کند (Karim et al., 2009).

اخیراً با توسعه علم و فناوری، فرایند جذب به‌دلیل داشتن ویژگی‌های برجسته همچون ارزان قیمت بودن مواد اولیه، طراحی آسان، بی‌خطر و کارآمد بودن برای تصفیه ترکیبات آلی مختلف و همچنین یون‌های فلزات سنگین در آب آلوده در نظر گرفته می‌شود (Tran et al., 2020).

در بسیاری از پژوهش‌ها، کاربرد گسترده کربن فعال تجاری به‌عنوان جاذبی مؤثر به‌دلیل مساحت سطحی زیاد، ساختار منفذدار^۱ و ظرفیت جذب زیاد در حذف آلاینده‌های مختلف تأیید شده است، اما به‌دلیل هزینه زیاد و همچنین هزینه‌های مرتبط با بازیابی و احیا، استفاده از آن کمتر شده است (Dutta et al., 2011).

بر این اساس، پژوهش‌های بعدی تمایل به استفاده از جاذب‌هایی جایگزین با هزینه کمتر و پتانسیل تبدیل به کربن فعال دارند که می‌توان به پوسته نارگیل (Namasivayam and Kavitha, 2002) زغال بامبو (Zhu et al., 2009)، چوب ارزن (Ghaedi, 2015) and Kokhdan, 2015) تنه درخت موز (Danish et al., 2018)، ذرت (Umpuch and Jutarat, 2013)، پوست گندم (Basci et al., 2004) پوست پرتقال و موز (Annadurai et al., 2003) اشاره کرد.

یکی دیگر از محصولات می‌تواند از آنها به‌عنوان جاذب استفاده کرد انگور است که به‌عنوان یک محصول با ارزش کشاورزی در ایران با ظرفیتی بیش از ۲۹۰۰۰۰۰ تن در سال از ۳۱۵۰۰۰ هکتار باغات انگور تولید می‌شود (Hejazifar et al., 2011).

^۱ Microporous

^۲ Brunauer Emmett Teller (BET)

^۳ Brunauer Emmett Teller (BET)

^۴ Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

^۵ Merck



۲-۲- تهیه کربن فعال از ضایعات درخت انگور

حجم مشخصی از نمونه‌ها به منظور ادامه فرایند برداشته و در دستگاه سانتریفوژ (Shimifan, Iran) به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفوژ شد. مقدار جذب سوپرناتانت به دست آمده به طور مستقیم توسط دستگاه (Jenway 6305, Germany) و در طول موج ۶۶۵ نانومتر اندازه‌گیری شد. در نهایت درصد حذف رنگ از نمونه‌ها با استفاده از معادله ۱ محاسبه شد (Nayeri et al., 2019b)

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

که در آن

C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه و غلظت نهایی ماده رنگی هستند.

۲-۴- طراحی آزمایش‌ها

طراحی نمونه‌ها با هدف سنجش کارایی جاذب تهیه شده از چوب درخت انگور با استفاده از نرم افزار DOE (نسخه ۸) انجام شد. علاوه بر این، بهینه‌سازی اثرات چهار متغیر مستقل از جمله زمان تماس ۱۰، ۳۰، ۵۰، ۷۰ و ۹۰ دقیقه، pH ۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱، مقدار گرم ماده جاذب ۰/۲۵، ۳/۲۵، ۶/۲۵، ۹/۲۵ و ۱۲/۲۵ و غلظت اولیه رنگ ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر در پنج سطح ۱-، ۰/۵-، ۰، ۰/۵ و ۱ تعریف شد. برای افزایش دقت و اعتبار نتایج آزمایش‌ها، در هر مرحله سه بار تکرار نمونه‌ها در دستور کار قرار گرفت. به طوری که در این پژوهش تعداد آزمایش‌ها برابر ۷۸ اجرا در نظر گرفته شد که از داده‌های تکراری و مشابه میانگین گرفته و در کل تعداد ۲۶ اجرا مطابق جدول ۱ اجرا شد. از نتایج حاصل کارهای تجربی در دوره‌های مختلف برای تهیه یک مدل قابل پیش‌بینی در معادله ۲ با استفاده از یک مدل رگرسیون چند جمله‌ای استفاده شد (Nayeri et al., 2019a)

(۲)

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j}^k \beta_{ij} x_i x_j + e$$

که در آن

Y پیش‌بینی پاسخ مربوط به هر عامل، i نشان‌دهنده ضریب خطی، Z ضرایب درجه دوم، β_0 ضریب رگرسیون، β_i اثر خطی، β_{ii} اثر درجه

به منظور تهیه جاذب مورد نظر، مراحل زیر به ترتیب انجام شد. در ابتدا، ضایعات درخت انگور از تاکستان‌های اطراف شهرستان کرمانشاه جمع‌آوری و به آزمایشگاه منتقل شد. در مرحله بعد شاخه‌های جدا شده به قطعات با سایز ۲ سانتی‌متر بریده و چندین بار به منظور از بین بردن هر گونه ناخالصی و گرد و غبار با آب شسته شدند. در مرحله سوم، برای تبدیل و فعال‌سازی چوب‌های تهیه شده در مرحله قبل به کربن فعال، از اسید سولفوریک ۹۸ درصد (Merck, Germany) استفاده شد به طوری که قطعات بریده شده به مدت ۸ ساعت در اسید سولفوریک قرار داده و سپس به مدت ۴ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس در فور (Memmert 141, Germany) خشک شدند. برای کامل شدن فرایند فعال‌سازی از کوزه سفالی بدون لعاب استفاده و دهانه کوزه با گل سفالگری مسدود شد. در مرحله چهارم، کوزه حاوی چوب در کوره الکتریکی (Nabertherm 11/s27, Germany) به مدت ۱ ساعت در دمای ۷۵۰ درجه سلسیوس قرار گرفت و فرایند فعال‌سازی حرارتی انجام شد. در مرحله آخر، پس از یکسان شدن دمای کوزه با محیط آزمایشگاه، چوب‌های تبدیل شده به کربن فعال با آب مقطر شستشو داده شدند و کربن فعال به دست آمده از مراحل قبل از الک با مش ۵۰ عبور داده شد. به منظور شناسایی و دستیابی به مورفولوژی، مساحت سطحی و همچنین گروه‌های عاملی موجود بر روی جاذب تهیه شده از آنالیزهای زیر به ترتیب استفاده شد: SEM (MIRA III, Japan)، FTIR (Alpha, Bruker) و BET (BELSORP-mini II, Japan).

۲-۳- روش انجام آزمایش‌ها

در این پژوهش به منظور انجام فرایند جذب، از یک ارلن با حجم کاری ۱۰۰ میلی‌لیتر رنگ متیلن‌بلو در غلظت‌های متفاوت ۱۰۰ تا ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر و دوزهای مشخص از جاذب تهیه شده ۰/۲۵ تا ۱۲/۲۵ گرم بر لیتر استفاده شد. در طول آزمایش در حالی که زمان تماس از ۱۰ تا ۹۰ دقیقه متغیر بود، تنظیم مقدار pH در محدوده بین ۳ تا ۱۱ نیز با استفاده از معرف‌های بیان شده انجام شد. تمامی آزمایش‌ها بر روی یک شیکر (IKA KS 501, Germany) با دور ۲۰۰ rpm برای همگن‌سازی محیط نمونه‌ها استفاده شد. پس از اتمام زمان تعیین شده در هر مرحله از آزمایش،



جدول ۱- نتایج و شرایط تجربی حاصل از RSM

Table 1. RSM results of variables

Run No.	Time (min)	Dosage (g/l)	Initial MB (mg/l)	pH	Final MB (mg/l)	Removal (%)
1	90	0.25	100	3	81.3	18.6
2	10	0.25	100	11	78	22
3	10	0.25	100	3	87.6	12.3
4	90	0.25	100	11	75	25
5	90	12.25	100	11	2.1	97.8
6	90	12.25	100	3	3.4	96.6
7	10	12.25	100	11	30.3	73
8	10	12.25	100	3	28	72
9	50	6.25	200	7	111.3	44.3
10	50	6.25	300	9	213.1	28.4
11	30	6.25	300	7	224.6	21.6
12	50	6.25	300	5	228.9	23.6
13	50	6.25	300	7	204	32
14	50	3.25	300	7	243	19
15	50	9.25	300	7	156.2	47.8
16	50	6.25	300	7	259	22.7
17	70	6.25	300	7	145	51.6
18	50	6.25	400	7	334	16.3
19	10	0.25	500	11	496	0.66
20	10	0.25	500	3	497	0.57
21	90	12.25	500	3	258	48
22	90	0.25	500	11	492	1.5
23	10	12.25	500	11	475	4.9
24	10	12.25	500	3	481	3.6
25	90	12.25	500	11	233	53.3
26	90	0.25	500	3	493	1.3

جدول ۲- مدل‌های ایزوترم و سینتیک

Table 2. Isotherm and Kinetics models

Models	Names	Equations	
		Linear	Nonlinear
Isotherms	Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m \times K_L}$	$q_e = \frac{q_m \times K \times C_e}{1 + K \times C_e}$ (4)
	Freundlich	$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \ln c_e$	$q_e = K_F \times C_e^{1/n}$ (6)
Kinetics	Pseudo first order	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{kt}{2.303}$	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$ (8)
	Pseudo second order	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	$h = k_2 q_e^2$ (10)

۱۰۰ تا ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر و ثابت ماندن مابقی پارامترهای دیگر pH برابر ۷، دوز جاذب ۶/۲۵ گرم بر لیتر و مقدار اختلاط ۲۰۰ دور در دقیقه انجام شد. مدل‌های ایزوترمی مختلفی وجود دارد که از بین آنها، معادلات خطی و غیرخطی دو مدل معروف لانگمیر و فروندلیچ در این پژوهش مطابق جدول ۲ اعمال شد. در فرایند جذب، معادلات ۳ تا ۶ (ایزوترم لانگمیر) فرض تک لایه بودن و همگن بودن جاذب را تأیید می‌کنند (Banerjee and Chattopadhyaya, 2017)

دوم، β_{ij} اثر متقابل خطی، x_i و x_j مقدار کد شده متغیرهای مستقل، k تعداد عوامل بررسی شده و بهینه شده در آزمایش و e خطای باقیمانده است.

۲-۵- ایزوترم و سینتیک های جذب

در این پژوهش به منظور توصیف مکانیسم جذب متیلن‌بلو با استفاده از کربن فعال تهیه شده، از دو مدل ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ استفاده شد. پژوهش‌های ایزوترم تحت غلظت‌های مختلف رنگ



از طرفی در این پژوهش، از آنالیز FTIR به منظور شناسایی گروه‌های عاملی موجود بر روی کربن فعال در طیف استفاده شد. بر اساس شکل ۳، حالت ارتعاش کششی OH- از گروه‌های عاملی هیدروکسیل در موقعیت و باند 3450 cm^{-1} قرار گرفته بود. از طرفی پیک‌های 1675 ، 1600 تا 1700 و 2320 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های C-O، C=O و C≡C است.

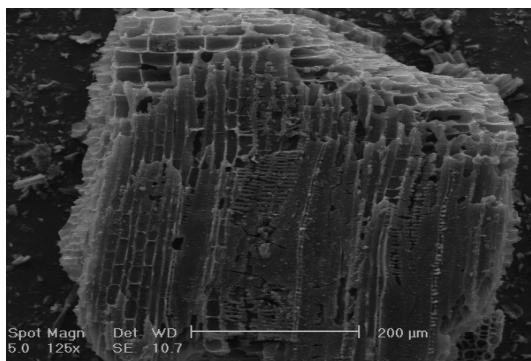


Fig. 2. SEM image of prepared activated carbon
شکل ۲- تصاویر SEM کربن فعال تهیه شده

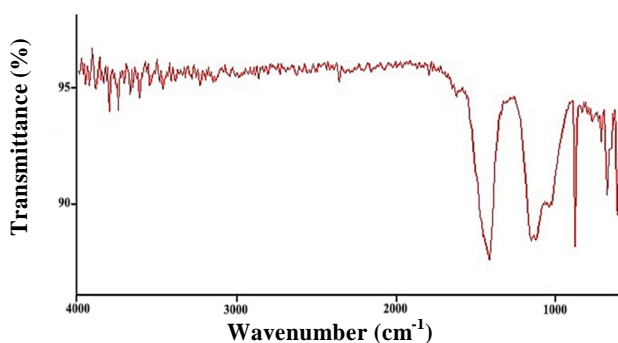


Fig. 3. FTIR spectra of prepared activated carbon
شکل ۳ - طیف FTIR کربن فعال تهیه شده

۳-۲- نتایج ANOVA

در این پژوهش با نرم‌افزار Design of expert نسخه ۸ به روش سطح پاسخ هر پارامتر بهینه‌سازی شد. با استفاده از روش آنالیز واریانس ANOVA داده‌های به دست آمده از پاسخ‌های این مدل تجزیه و تحلیل شد. کیفیت برازش معادله مدل چند اسمی با استفاده از ضرایب R^2 و $Adj R^2$ که در جدول ۳ به دست آمد ارزیابی شد. در مدل RSM ارتباط بین کارایی حذف پارامترهای بررسی شده و متغیرهای غلظت اولیه، زمان تماس، دوز جاذب، pH در فاصله اطمینان ۹۵ درصد برای رنگ متیلن بلو تجزیه و تحلیل شد و با

از طرفی معادلات ۷ تا ۱۰ از ایزوترم فروندلیچ به عنوان یک مدل تجربی برای سطح ناهمگن جاذب معرفی می‌شود (Razmi et al., 2019) که در این معادله‌های مربوط به ایزوترم لانگمیر، q_e غلظت ماده جذب شونده در فاز جاذب پس از تعادل بر حسب میلی‌گرم در گرم، C_e غلظت تعادلی نهایی ماده جذب شونده باقیمانده در محلول بر حسب میلی‌گرم در لیتر، b ثابت لانگمیر و q_m حداکثر ظرفیت جذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم یا حداکثر مقدار رنگ متیلن بلو هستند، C_e غلظت تعادلی نهایی ماده جذب شونده باقیمانده در محلول بر حسب میلی‌گرم در لیتر، k_f و n ثابت فروندلیچ است.

سینتیک‌های شبه درجه اول و شبه درجه دوم برای تعیین نرخ و رفتار فرایند جذب تحت زمان‌های مختلف ۱۰ تا ۹۰ دقیقه بررسی شد. این آزمایش‌ها تا زمانی که دیگر کاهش بیشتری در غلظت رنگ رخ ندهد و شرایط تعادل حاصل شود، ادامه یافت. معادلات ۷ تا ۱۰ سینتیک هر دو مدل به کار رفته در این پژوهش در جدول ۲ نشان داده شده است که در این معادلات q_e و q_t به ترتیب ظرفیت جذب در نقطه تعادل و در زمان t هستند، k_1 ثابت سرعت سینتیک درجه اول و K_2 برابر است با ثابت سرعت جذب سینتیک شبه درجه دوم است.

۳- بحث و نتایج

۳-۱- تعیین خصوصیات جاذب

در این پژوهش، مساحت ویژه جاذب تهیه شده با استفاده از روش آنالیز BET و بر اساس اندازه‌گیری مقدار جذب گاز خنثی مانند نیتروژن در دمای ثابت ۷۷ درجه سلسیوس انجام شد. نتایج به دست آمده نشان داد که کربن فعال تهیه شده از چوب درخت انگور سطحی معادل با $465/860$ مترمربع به ازای هر گرم از جاذب داشت. علاوه بر این از آنالیز SEM برای مشخص کردن خصوصیات و مورفولوژی سطح جاذب استفاده شد که نتایج آن بر اساس شکل ۲ ساختار نامنظم و متخلخل جاذب تهیه شده از ضایعات درخت انگور را نشان می‌دهد که این تخلخل باعث افزایش پتانسیل جذب برای آلاینده می‌شود. ساختار متخلخل جاذب تهیه شده از جلبک‌های سبز در جذب سرب پژوهش گوپتا و راستوگی با نتایج SEM این پژوهش مطابقت دارد (Gupta and Rastogi, 2008).

جدول ۳- نتایج آنالیز ANOVA و مدل‌سازی فرایند حذف متیلن‌بلو با جاذب تهیه شده

Table 3. Statistical analysis and modeling

	SD	8.37	R-squared	0.9247
	Average	31.37	Adj R-squared	0.9079
	C.V	26.67	Pred R-squared	0.8797
	PRES	7045.62	Adeq Precision	27.966
Removal	Coded factors	$\text{Removal} = +31/29 + 9/56 \times A + 1/11 \times B + 21/42 \times C - 19/22 \times D - 1/21 \times A \times B + 8/18 \times A \times C + 0.57 \times A \times D - 0.62 \times B \times C - 2/48 \times B \times D - 9/83 \times C \times D + 18/18 \times A^2 - 22/01 \times B^2 + 5/31 \times C^2 - 1/36 \times D^2$		
	Actual factors	$\text{Removal} = -26/27249 - 1/07877 \times A + 21.00347 \times B + 2.66034 \times C - 6/49383E - 003 \times C - 7/53906E - 003 \times A \times B + 0/034071 \times A \times C + 7/16146E - 005 \times A \times C - 0/025955 \times B \times C - 3/09635E - 003 \times \text{pH} \times C - 8/18924E - 003 / C \times D + 0/011361 \times A^2 - 1.37557 \times B^2 + 0/14753 \times C^2 - 3/38929E - 005 \times D^2$		

شد. همچنین بر اساس نتایج به دست آمده، این پژوهش تأیید کرد که با افزایش زمان تماس بین جاذب و متیلن‌بلو، درصد حذف رنگ افزایش یافت، به طوری که بیشترین کارایی جاذب پس از ۹۰ دقیقه جذب رخ داد. بررسی‌های مختلفی در خصوص تأثیر اثر زمان تماس و مقدار pH انجام شد که با نتایج به دست آمده در این پژوهش تطابق دارد.

یامونا و کاماراج در سال ۲۰۱۶ با استفاده از کربن فعال تولید شده از پوست آناناس، حذف رنگ متیلن‌بلو از محلول‌های آبی را بررسی کردند و در آن پژوهش pH از ۲ تا ۱۰ متغیر بود. نتایج نشان داد که افزایش pH از ۲ به ۱۰ باعث افزایش کارایی حذف از ۳۵/۲۷ به ۱۰۰ درصد می‌شود (Yamuna and Kamaraj, 2016). در پژوهشی دیگر، اتیم و همکاران در سال ۲۰۱۶ نشان داد که با افزایش pH از ۲ به ۶، کارایی حذف متیلن‌بلو با استفاده از پودر نارگیل از ۹۴/۴ به ۹۹/۲ درصد افزایش یافته است (Etim et al., 2016).

همچنین نتایج دوتا و همکاران در سال ۲۰۱۱ که از پوست مرکبات به منظور تهیه و بهینه‌سازی یک جاذب کم‌هزینه به منظور جذب رنگ کاتیونی متیلن‌بلو استفاده کردند، مشخص کرد که کربن فعال تهیه شده بعد از اینکه به مدت ۱/۵ ساعت در تماس با رنگ قرار گرفته بود، حداکثر مقدار رنگ‌زدایی را از خود نشان داد (Dutta et al., 2011).

لیم و همکاران در پژوهش خود برای حذف رنگ متیلن‌بلو با استفاده از پوست گیاه مارانگ بیان داشتند که افزایش زمان تماس منجر به افزایش کارایی حذف رنگ می‌شود، به طوری که در ۳۰

استفاده از آنالیز آماری ANOVA معنی‌دار بودن متغیرهای موردنظر قبل از تعیین مدل مشخص شد. بر اساس بررسی‌ها، متغیرهایی که دارای $p < 0.05$ هستند از لحاظ آماری معنی‌دار تعریف می‌شوند (Shahbazi et al., 2020).

همان‌طور که از جدول ۳ مشخص است کارایی حذف رنگ از محلول آبی با استفاده از جاذب طبیعی ضایعات درخت انگور با معادله درجه دو تناسب داشته است. همچنین معادله پیش شده توسط مدل در جدول ۳ مشخص شد در بین چهار پارامتر مستقل، متغیرهای زمان تماس و pH به دلیل داشتن مقدار کم $p < 0.05$ دارای بیشترین تأثیر بر حذف رنگ متیلن‌بلو با استفاده از جاذب تهیه شده از ضایعات چوب درخت انگور بودند.

۳-۳- تأثیر تغییرات pH و زمان تماس بر کارایی حذف رنگ

pH محلول یکی از پارامترهای اساسی در فرایند جذب است که بر روی بار سطحی جاذب و همچنین درجه یونیزاسیون مواد موجود در محلول تأثیر می‌گذارد، به طوری که یون‌های هیدروکسیل و هیدروژن کاملاً جذب می‌شوند و در نتیجه جذب بقیه یون‌ها بر روی مقدار pH اثر می‌گذارد (Mall et al., 2005).

از طرفی زمان تماس بین جاذب و ماده جذب‌شونده نیز یکی دیگر از پارامترهای تأثیرگذار بر فرایند جذب تلقی می‌شود. در این پژوهش اثر هم‌زمان pH ۳ تا ۱۱ و زمان تماس ۱۰ تا ۹۰ دقیقه در شکل ۴ نشان داده شده است. بر اساس نتایج به دست آمده، بیش از ۹۷/۸ درصد از متیلن‌بلو با افزایش مقدار pH تا ۱۱ حذف شده است و در نتیجه pH برابر ۱۱ به عنوان مقدار بهینه در نظر گرفته



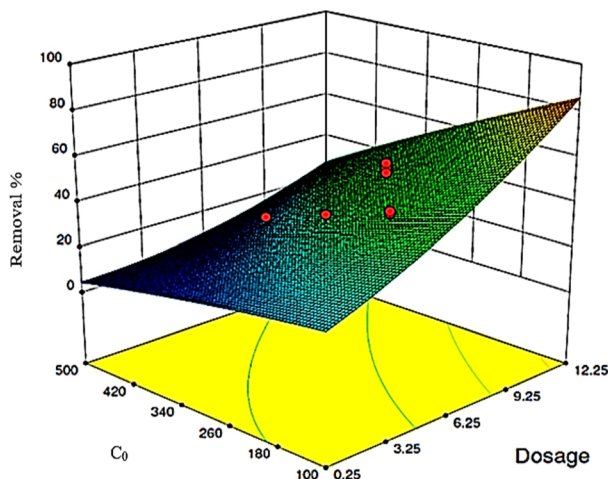


Fig. 5. Three-dimensional (3D) response surface plots using activated carbon based on dosage and initial concentration of dye

شکل ۵- نمای سه بعدی کارایی حذف متیلن بلو توسط جاذب تهیه شده برحسب متغیرهای دوز جاذب و غلظت اولیه

شده است با افزایش دوز جاذب از ۰/۲۵ به ۱۲/۲۵ گرم در لیتر، کارایی حذف رنگ نیز تا ۹۷/۸ درصد حذف رنگ افزایش یافت و دوز ۱۲/۲۵ به عنوان دوز بهینه جاذب تهیه شده انتخاب شد. از جمله دلایلی که می توان به آن اشاره کرد این است که در دوز پایین جاذب، تمامی مکان های سطحی به طور کامل در معرض جذب هستند و سطح جاذب با سرعت بیشتری به حالت اشباع می رسد. از طرفی با افزایش دوز جاذب تعداد سایت های قبل دسترس برای جذب ماده آلاینده افزایش و در نتیجه کارایی حذف سیستم نیز افزایش می یابد (Yang et al., 2010, Bazrafshan et al., 2013). همچنین مطابق با نتایج، کارایی حذف متیلن بلو با افزایش غلظت اولیه رنگ کاهش یافت به طوری که با افزایش غلظت اولیه از ۱۰۰ به ۵۰۰ میلی گرم در لیتر در شرایط ثابت دوز جاذب ۱۲/۲۵ گرم و زمان ۹۰ دقیقه کارایی حذف رنگ متیلن بلو از ۹۷/۵ درصد به ۵۳ درصد در غلظت ۵۰۰ میلی گرم در لیتر کاهش یافت.

بررسی اثر دوز پودر صدف دریایی به عنوان جاذب جدید برای حذف رنگ مالاشیت سبز در پژوهش چادوری و سها در سال ۲۰۱۰ انجام شد. در این پژوهش دوز جاذب از ۰/۵ تا ۵ گرم بر لیتر متغیر بود. نتایج پژوهش نشان داد که با افزایش دوز جاذب، درصد حذف رنگ افزایش می یابد. چنین روندی بیشتر به افزایش سایت های قابل دسترس در سطح جاذب نسبت داده شد. از طرفی با

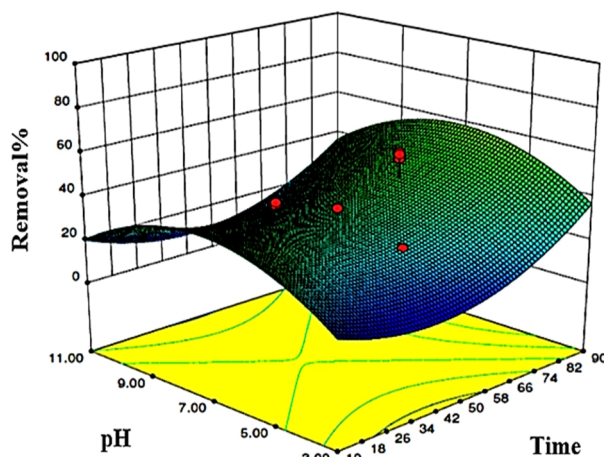


Fig. 4. Three-dimensional (3D) response surface plots using activated carbon based on pH and time

شکل ۴- نمای سه بعدی کارایی حذف متیلن بلو توسط جاذب تهیه شده برحسب متغیرهای زمان و pH

دقیقه اول فرایند، کارایی حذف رنگ متیلن بلو به بیش از ۶۰ درصد رسید (Lim et al., 2015).

در پژوهش یتلمزسوی و همکاران در سال ۲۰۰۸ حداکثر زمان تعادل برای حذف رنگ متیلن بلو با استفاده از کربن فعال تهیه شده از پوسته های فندق را ۲ ساعت گزارش کردند (Yetilmezsoy and Demirel, 2008).

۳-۴- تأثیر تغییرات دوز جاذب و غلظت اولیه رنگ بر کارایی حذف رنگ

دوز جاذب را نیز می توان یکی از مهم ترین متغیرهای فرایندی در واکنش های جذب به شمار آورد، زیرا ظرفیت جذب جاذب موردنظر را برای جذب غلظت آلاینده های مختلف تحت شرایط مشخص تعیین می کند (Yetilmezsoy and Demirel, 2008).

بهینه سازی دوز جاذب علاوه بر جنبه های فرایندی از نظر اقتصادی و محیط زیستی اهمیت ویژه ای دارد. از طرفی غلظت اولیه آلاینده در فرایند جذب تأثیرگذار است به طوری که این پارامتر نیرو محرکه لازم برای غلبه بر مقاومت انتقال جرم بین فاز مایع و جامد ایفا می کند (Bazrafshan et al., 2013).

بنابراین، اثر هم زمان دوز جاذب ۰/۲۵ تا ۱۲/۲۵ گرم در لیتر و غلظت اولیه رنگ متیلن بلو ۱۰۰ تا ۵۰۰ میلی گرم در لیتر بر کارایی سیستم بررسی شد. همان طور که در شکل ۵ نشان داده



۳-۵- بهینه‌سازی شرایط آزمایش

در این پژوهش بهینه‌سازی زمان تماس، pH، دوز جاذب و غلظت اولیه برای جذب شونده رنگ متیلن‌بلو تعیین شد. برای مطابقت نتایج حاصل از پیش‌بینی مدل، آزمایش‌ها در شرایط بهینه انجام شد. نتایج مقایسه آزمایش‌ها هم‌خوانی خوبی با مقدار حذف رنگ متیلن‌بلو پیش‌بینی شده توسط مدل نشان داد. نتایج بهینه‌سازی گرافیکی در شرایط ثابت ماندن دو متغیر زمان تماس و pH در شکل ۶ نشان می‌دهد که نواحی با دوز جاذب ۱۲/۲۵ گرم در لیتر، pH برابر ۸/۴ و زمان تماس ۸۱ دقیقه در محدوده نوار زرد رنگ می‌تواند کارایی ۹۲/۴۳ درصد را تأمین کند.

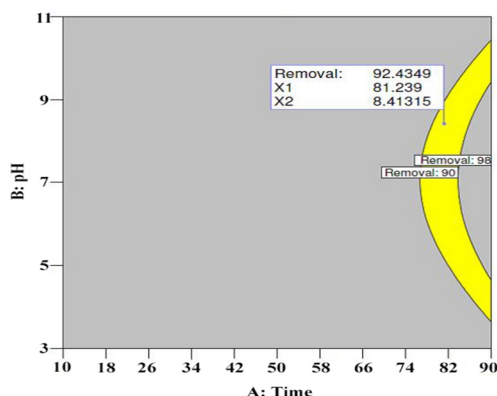


Fig. 6. Overlay plot for optimal area

شکل ۶- منحنی بهینه‌سازی اثر متغیرها بر اساس دو متغیر زمان تماس و pH

۳-۶- نتایج ایزوترم و سینتیک‌های جذب

نتایج مربوط به مقایسه دو ایزوترم در جدول ۴ نشان داده شده است. بر اساس ضرایب هم‌بستگی حذف متیلن‌بلو با کربن فعال تهیه شده، از هر دو مدل فروندلیچ و لانگمیر تبعیت کرده، ولی تطابق بیشتری با مدل فروندلیچ $R^2=0/99$ دارد. علاوه بر این، مقدار ظرفیت جذب جاذب برای متیلن‌بلو برابر با ۲/۲۳ میلی‌گرم به ازای هر گرم از جاذب بود. همچنین نمودارهای مربوط به دو مدل فروندلیچ و لانگمیر در شکل ۷ نشان داده شده است. از طرفی نتایج به‌دست آمده از داده‌های سینتیک در زمان‌های مختلف نشان داد که فرایند جذب با سینتیک شبه‌درجه دوم با $R^2=0/91$ عملکرد بهتری داشت.

افزایش دوز جاذب ظرفیت تعادلی جذب مالاشیت سبز کاهش یافت (Chowdhury and Saha, 2010).

در پژوهشی دیگر، اروزکو و همکاران در سال ۲۰۱۸ اثر دوز متغیر جاذب از ۰/۱۲۵ تا ۰/۳ گرم که از ساقه و برگ‌ها تهیه شده بود را در مورد حذف رنگ متیلن‌بلو بررسی کردند که شواهد به‌دست آمده تأیید کرد که با افزایش دوز جاذب از ۰/۱۲۵ به ۰/۳ گرم، بازده حذف رنگ به‌ترتیب از ۳۱ به ۹۸/۷ درصد افزایش یافته است (Orozco et al., 2018).

الماسی و همکاران در سال ۲۰۱۶، به بررسی کارایی جاذب تهیه شده از پوست گردو در دوزهای مختلف ۰/۵ تا ۲ گرم در لیتر پرداختند. نتایج نشان داد که مقدار ۰/۵ گرم جاذب در ستون در هر دو شکل گرانول و پودری عملکرد بهتری دارد. بنابراین، در غلظت ۰/۲۵ میلی‌گرم در لیتر از رنگ، با افزایش جاذب از ۰/۵ به ۲ گرم، مقدار جذب رنگ از ۰/۱ به ۰/۰۲ میلی‌گرم در گرم جاذب کاهش یافت (Almasi et al., 2016).

عمر و همکاران در سال ۲۰۱۸، ترمودینامیک جذب دو رنگ کاتیونی متیلن‌بلو و کریستال ویوله را از محلول‌های آبی با استفاده از رس‌های معدنی بررسی کردند که نتایج پژوهش نشان داد که کارایی حذف رنگ با افزایش غلظت اولیه از ۹۰ به ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر کاهش یافت (Omer et al., 2018).

در پژوهشی دیگر که پیربازاری و همکاران در سال ۲۰۱۴ از پسماندهای چای که با عامل قلیایی تصفیه شده بود برای جذب رنگ کاتیونی متیلن‌بلو از محیط‌های آبی استفاده کردند. غلظت اولیه رنگ از ۵۰ تا ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر متغیر بود. نتایج به‌دست آمده نشان داد که با افزایش غلظت رنگ از ۵۰ به ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر، ظرفیت تعادلی جذب از ۱۵/۲ به ۶۲/۲ میلی‌گرم در گرم افزایش یافت که می‌توان این‌گونه بیان کرد که با افزایش غلظت اولیه، نیروی محرکه انتقال جرم بزرگتر می‌شود، از این رو منجر به جذب بیشتر متیلن‌بلو می‌شود (Pirbazari et al., 2014).

هن و همکاران جذب رنگ کاتیونی متیلن‌بلو را بر روی زغال زیستی حاصل از پوست بادام زمینی را بررسی کردند. در این پژوهش مشخص شد که ظرفیت جذب رنگ متیلن‌بلو با افزایش غلظت اولیه رنگ از ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر به ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر، از ۹۹/۸۸ میلی‌گرم در گرم به ۳۱۱/۲۵ میلی‌گرم در گرم افزایش یافت (Han et al., 2015).

جدول ۴- مقدار ثوابت ایزوترم‌های فروندلیچ و لانگمیر
Table 4. Adsorption isotherm parameters of MB

Langmuir isotherm model			Freundlich isotherm model		
q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2	kf ($mg^{1-n} L^n g^{-1}$)	n	R^2
2.23	0.007	0.9775	235.75	0.49	0.99

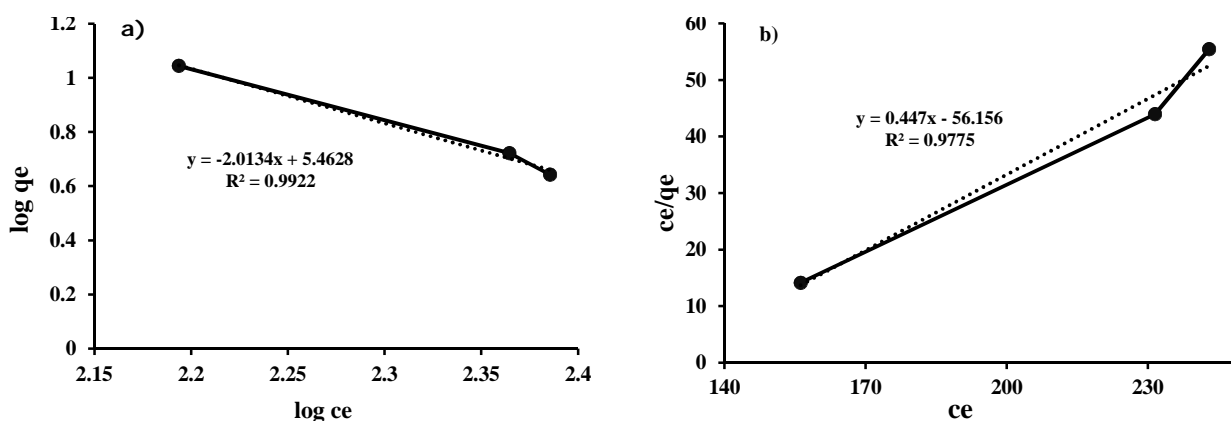


Fig. 7. Isotherm plots a) Freundlich and b) Langmuir for MB adsorption

شکل ۷- نمودارهای ایزوترم‌های (a) فروندلیچ و (b) لانگمیر

pH برابر ۱۱ حذف شده است. علاوه بر این، مطالعات سینتیک نشان داد که روند جذب با واکنش شبه‌مرتبه دوم $R^2 = 0.91$ به خوبی تطابق دارد، همچنین از بین مدل‌های مختلف ایزوترم به کار رفته، ایزوترم فروندلیچ به دلیل داشتن ضریب هم‌بستگی برابر با 0.99 عملکرد بهتری نسبت به مدل لانگمیر داشت.

۵- قدردانی

نویسندگان این پژوهش از دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه برای تأمین منابع مالی و در اختیار گذاشتن تجهیزات آزمایشگاه رفرنس دانشکده بهداشت در این طرح سپاسگزاری می‌کنند.

۴- نتیجه‌گیری

این پژوهش با هدف معرفی کربن فعال به دست آمده از ضایعات چوب درخت انگور یک جاذب جدید به منظور حذف رنگ متیلن بلو از محلول آبی انجام شد. اثر پارامترهای مختلف از جمله غلظت رنگ، pH، زمان تماس و دوز جاذب بر کارایی فرایند جذب بررسی شد. همچنین خصوصیات مورفولوژی و گروه‌های عاملی جاذب تهیه شده بعد از اتمام آزمایش‌ها با استفاده از SEM، BET و FTIR شناسایی شد. نتایج به دست آمده نشان داد که بیش از $97/8$ درصد از رنگ متیلن بلو تحت شرایط دوز جاذب $12/25$ گرم بر لیتر، زمان تماس 90 دقیقه، غلظت اولیه رنگ 100 میلی‌گرم در لیتر و

References

- Almasi, A., Mousavi, S. A., Hesari, A. & Janjani, H. 2016. Walnut shell as a natural adsorbent for the removal of Reactive Red 2 form aqueous solution. *International Research Journal of Applied and Basic Sciences*, 10(5), 551-556.
- Alver, E., Metin, A. Ü. & Brouers, F. 2020. Methylene blue adsorption on magnetic alginate/rice husk bio-composite. *International Journal of Biological Macromolecules*, 154, 104-113.
- Annadurai, G., Juang, R. & Lee, D. 2003. Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels. *Water Science and Technology*, 47, 185-190.



- Asman, S., Yusof, N. A., Abdullah, A. H. & Haron, M. J. 2012. Synthesis and characterization of hybrid molecularly imprinted polymer (MIP) membranes for removal of methylene blue (MB). *Molecules*, 17, 1916-1928.
- Banerjee, S. & Chattopadhyaya, M. 2017. Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-product. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S1629-S1638.
- Basci, N., Kocadagistan, E. & Kocadagistan, B. 2004. Biosorption of copper (II) from aqueous solutions by wheat shell. *Desalination*, 164, 135-140.
- Bazrafshan, E., Ahmadabadi, M. & Mahvi, A. H. 2013. Reactive Red-120 removal by activated carbon obtained from cumin herb wastes. *Fresenius Environmental Bulletin*, 22, 584-590.
- Bekena, F. & Kuo, D. H. 2020. 10 nm sized visible light TiO₂ photocatalyst in the presence of MgO for degradation of methylene blue. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 116, 105152.
- Chowdhury, S. & Saha, P. 2010. Sea shell powder as a new adsorbent to remove Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, 164, 168-177.
- Danish, M., Ahmad, T., Nadhari, W., Ahmad, M., Khanday, W. A., Ziyang, L. & Pin, Z. 2018. Optimization of banana trunk-activated carbon production for methylene blue-contaminated water treatment. *Applied Water Science*, 8, 9.
- Dehghani, M. H., Dehghan, A. & Najafpoor, A. 2017. Removing Reactive Red 120 and 196 using chitosan/zeolite composite from aqueous solutions: kinetics, isotherms, and process optimization. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 51, 185-195.
- Dutta, S., Bhattacharyya, A., Ganguly, A., Gupta, S. & Basu, S. 2011. Application of response surface methodology for preparation of low-cost adsorbent from citrus fruit peel and for removal of methylene blue. *Desalination*, 275, 26-36.
- Etim, U., Umoren, S. & Eduok, U. 2016. Coconut coir dust as a low cost adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solution. *Journal of Saudi Chemical Society*, 20, S67-S76.
- Ghaedi, M. & Kokhdan, S. N. 2015. Removal of methylene blue from aqueous solution by wood millet carbon optimization using response surface methodology. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 136, 141-148.
- Gupta, V. & Rastogi, A. 2008. Biosorption of lead from aqueous solutions by green algae *Spirogyra* species: kinetics and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, 152, 407-414.
- Han, X., Chu, L., Liu, S., Chen, T., Ding, C., Yan, J., Cui, L. & Quan, G. 2015. Removal of methylene blue from aqueous solution using porous biochar obtained by KOH activation of peanut shell biochar. *BioResources*, 10, 2836-2849.
- Hassan, A., Abdel-Mohsen, A. & Fouda, M. M. 2014. Comparative study of calcium alginate, activated carbon, and their composite beads on methylene blue adsorption. *Carbohydrate Polymers*, 102, 192-198.
- Hejazifar, M., Azizian, S., Sarikhani, H., Li, Q. & Zhao, D. 2011. Microwave assisted preparation of efficient activated carbon from grapevine rhytidome for the removal of methyl violet from aqueous solution. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 92, 258-266.
- Joseph, J., Radhakrishnan, R. C., Johnson, J. K., Joy, S. P. & Thomas, J. 2020. Ion-exchange mediated removal of cationic dye-stuffs from water using ammonium phosphomolybdate. *Materials Chemistry and Physics*, 242, 122488.
- Karim, A. B., Mounir, B., Hachkar, M., Bakasse, M. & Yaacoubi, A. 2009. Removal of Basic Red 46 dye from aqueous solution by adsorption onto Moroccan clay. *Journal of Hazardous Materials*, 168, 304-309.



- Lim, L. B., Priyantha, N., Hei ING, C., Khairud Dahri, M., Tennakoon, D., Zehra, T. & Suklueng, M. 2015. Artocarpus odoratissimus skin as a potential low-cost biosorbent for the removal of methylene blue and methyl violet 2B. *Desalination and Water Treatment*, 53, 964-975.
- Mahmoud, M. S., Farah, J. Y. & Farrag, T. E. 2013. Enhanced removal of Methylene Blue by electrocoagulation using iron electrodes. *Egyptian Journal of Petroleum*, 22, 211-216.
- Mall, I. D., Srivastava, V. C., Agarwal, N. K. & Mishra, I. M. 2005. Adsorptive removal of malachite green dye from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon-kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 264, 17-28.
- Namasivayam, C. & Kavitha, D. 2002. Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. *Dyes and Pigments*, 54, 47-58.
- Nayeri, D., Mousavi, S. A., Fatahi, M., Almasi, A. & Khodadoost, F. 2019a. Dataset on adsorption of methylene blue from aqueous solution onto activated carbon obtained from low cost wastes by chemical-thermal activation-modelling using response surface methodology. *Data in Brief*, 25, 104036.
- Nayeri, D., Mousavi, S. A. & Mehrabi, A. 2019b. Oxytetracycline removal from aqueous solutions using activated carbon prepared from corn stalks. *Journal of Applied Research in Water and Wastewater*, 6, 67-72.
- Omer, O. S., Hussein, M. A., Hussein, B. H. & Mgaidi, A. 2018. Adsorption thermodynamics of cationic dyes (methylene blue and crystal violet) to a natural clay mineral from aqueous solution between 293.15 and 323.15 K. *Arabian Journal of Chemistry*, 11, 615-623.
- Orozco, R. S., Martínez-Juan, M., García-Sánchez, J. J. & Ureña-Núñez, F. 2018. Removal of methylene blue from aqueous solution using Typha stems and leaves. *BioResources*, 13, 1696-1710.
- Pirbazari, A. E., Saberikhah, E., Badrouh, M. & Emami, M. S. 2014. Alkali treated foumanat tea waste as an efficient adsorbent for methylene blue adsorption from aqueous solution. *Water Resources and Industry*, 6, 64-80.
- Razmi, F. A., Ngadi, N., Wong, S., Inuwa, I. M. & Opotu, L. A. 2019. Kinetics, thermodynamics, isotherm and regeneration analysis of chitosan modified pandan adsorbent. *Journal of Cleaner Production*, 231, 98-109.
- Shahbazi, D., Mousavi, S. & Nayeri, D. 2020. Low-cost activated carbon: characterization, decolorization, modeling, optimization and kinetics. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 1-12.
- Tran, H. V., Hoang, L. T. & Huynh, C. D. 2020. An investigation on kinetic and thermodynamic parameters of methylene blue adsorption onto graphene-based nanocomposite. *Chemical Physics*, 110793.
- Tsai, W. T., Hsu, H. C., Su, T. Y., Lin, K. Y. & Lin, C. M. 2008. Removal of basic dye (methylene blue) from wastewaters utilizing beer brewery waste. *Journal of Hazardous Materials*, 154, 73-78.
- Umpuch, C. & Jutarat, B. 2013. Adsorption of organic dyes from aqueous solution by surfactant modified corn straw. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 4, 134.
- Yamuna, M. & Kamaraj, M. 2016. Pineapple peel waste activated carbon as an adsorbent for the effective removal of methylene blue dye from aqueous solution. *International Journal of ChemTech Research*, 9, 544-550.
- Yang, S., Zhao, D., Zhang, H., LU, S., Chen, L. & Yu, X. 2010. Impact of environmental conditions on the sorption behavior of Pb(II) in Na-bentonite suspensions. *Journal of Hazardous Materials*, 183, 632-640.
- Yetilmezsoy, K. & Demirel, S. 2008. Artificial neural network (ANN) approach for modeling of Pb (II) adsorption from aqueous solution by Antep pistachio (*Pistacia Vera L.*) shells. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 1288-1300.
- Zhu, Y., Wang, D., Zhang, X. & Qin, H. 2009. Adsorption removal of methylene blue from aqueous solution by using bamboo charcoal. *Fresenius Environmental Bulletin*, 18, 369-376.

