

(OPEN ACCESS)

Preparation and evaluation of low-cost adsorbent from pine wood powder (*Pinus eldarica*) for removal of cationic methylene blue dye from aqueous solution: Isotherm and kinetic studies

Mozhdeh Mashkour^{*1, 2}, Neda Rahmati²

1. Corresponding Author, Assistant Prof., Dept. of Paper Science and Engineering, Faculty of Wood and Paper Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran. E-mail: m.mashkour@gau.ac.ir
2. M.Sc. Graduate of Chemical Engineering, Noshirvani University of Babol, Babol, Iran. E-mail: rahmatineda1990@gmail.com

Article Info	ABSTRACT
Article type: Full Length Research Paper	Background and Objectives: Human development and rapid population growth exert significant pressure on the quality and accessibility of water resources. The discharge of pollutants from various industries significantly affects the quality and accessibility of water resources. Among these pollutants, dyes are major contaminants originating from industries such as food processing, tanning, pulp and paper, textiles, and chemicals. When released into water systems, dyes make the water unsuitable for use and challenging to treat due to their complex molecular structure and synthetic, stable, and degradation-resistant nature. Different technologies have been applied for dye removal from aqueous environments, including coagulation/flocculation, ion exchange, biological treatment, advanced oxidation processes, and adsorption. Among these, adsorption is recognized as one of the most efficient and versatile techniques for wastewater treatment. In this study, the potential of <i>Pinus eldarica</i> wood powder as an adsorbent for removing a cationic dye from an aqueous solution using a batch adsorption method was investigated.
Article history: Received: 09.21.2025 Revised: 10.29.2025 Accepted: 10.30.2025	
Keywords: Isotherm, Kinetic, Methylene blue, Pine wood powder, Surface adsorption	
	Materials and Methods: The adsorbent, with a mesh size of 60, was prepared from waste <i>Pinus eldarica</i> wood. To enhance its adsorption capacity and activate its surface sites, the wood powder underwent alkaline treatment with NaOH. Methylene Blue was selected as the model cationic dye. The effects of adsorbent dosage, pH, and contact time on the removal efficiency (%R) were analyzed. The physico-chemical characteristics of the NaOH-treated wood powder were examined using FE-SEM, BET, XRD, and FTIR analyses.
	Results: FTIR analysis confirmed successful chemical modification of the wood powder. The BET surface area of the treated sample slightly increased compared to the untreated one, indicating improved adsorption characteristics. XRD results showed a rise in the crystallinity index after chemical treatment. The maximum dye removal was achieved at pH 6.5, an adsorbent dosage of 1.24 g, and a contact time of 65 minutes. FE-SEM images revealed significant changes in surface morphology after adsorption, with dye particles clearly covering the treated wood powder

surface. Adsorption kinetics were evaluated using pseudo-first-order and pseudo-second-order models. The results fitted the pseudo-second-order model more accurately, suggesting chemical adsorption. Equilibrium data were analyzed using Freundlich and Langmuir isotherms, both of which described the adsorption process; however, the higher correlation coefficient from the Freundlich model indicated a better fit. The maximum adsorption capacity predicted by the Langmuir model increased with temperature, showing that adsorption was enhanced at higher temperatures.

Conclusion: In general, *Pinus eldarica* wood powder proved to be an effective adsorbent for Methylene Blue removal. Among the factors examined, adsorbent dosage had the most significant influence on dye removal efficiency, followed by contact time.

Cite this article: Mashkour, Mozhdeh, Rahmati, Neda. 2025. Preparation and evaluation of low-cost adsorbent from pine wood powder (*Pinus eldarica*) for removal of cationic methylene blue dye from aqueous solution: Isotherm and kinetic studies. *Journal of Wood and Forest Science and Technology*, 32 (3), 79-104.



© The Author(s).

DOI: 10.22069/jwfst.2025.24097.2130

Publisher: Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources

تهیه و ارزیابی جاذب ارزان قیمت از پودر چوب کاج الداریکا (*Pinus eldarica*) برای حذف رنگ کاتیونی متیلن‌بلو از محلول آبی، مطالعات ایزوترم و سینتیک

مژده مشکور^{1*}، ندا رحمتی²

1. نویسنده مسئول، استادیار گروه علوم و مهندسی کاغذ، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران. رایانامه: m.mashkour@gau.ac.ir
2. دانش‌آموخته کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه نوشیروانی بابل، بابل، ایران. رایانامه: rahmatineda1990@gmail.com

اطلاعات مقاله	چکیده
نوع مقاله: مقاله کامل علمی - پژوهشی	سابقه و هدف: توسعه انسانی و رشد سریع جمعیت فشار زیادی بر کیفیت و دسترسی به منابع آب وارد می‌کند. انواع مختلفی از آلاینده‌ها وجود دارد که از صنایع مختلف به منابع آب تخلیه می‌شوند و منجر به آلودگی آب می‌شوند. رنگ‌ها از مهم‌ترین آلاینده‌های آب هستند و از صنایع مختلف مانند صنایع غذایی، دباغی، خمیر و کاغذ، نساجی و شیمیایی منشأ می‌گیرند. وقتی رنگ‌ها وارد سیستم‌های آبی می‌شوند، آب را برای استفاده نامناسب می‌کنند و اغلب تصفیه چنین آبی سخت می‌شود؛ زیرا ساختار مولکولی رنگ‌ها پیچیده است و بسیاری از رنگ‌های مورد استفاده در صنعت منشأ مصنوعی دارند که بسیار پایدار بوده و به‌سختی تجزیه می‌شوند. فناوری‌های متفاوتی برای حذف رنگ از محیط آبی مثل تجمع/دلمه‌شدگی، تبادل یونی، تیمار بیولوژیکی، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته و جذب گزارش شده است. در بین این روش‌ها، روش جذب به‌عنوان یکی از مؤثرترین تکنیک‌ها برای تصفیه پساب شناخته شده است. در این پژوهش، استفاده از پودر چوب کاج الداریکا به‌عنوان جاذب برای حذف رنگ کاتیونی متیلن‌بلو از محلول آبی با استفاده از روش جذب سطحی ناپیوسته بررسی و مطالعه شد.
واژه‌های کلیدی: ایزوترم، پودر چوب کاج، جذب سطحی، سینتیک جذب، متیلن‌بلو	مواد و روش‌ها: پودر چوب مورد استفاده به‌عنوان جاذب با اندازه مش 60، از پسماندهای چوب کاج الداریکا (<i>Pinus eldarica</i>) تهیه شد. به‌منظور افزایش ظرفیت جذب و فعال‌سازی جایگاه‌های جذب، پودر چوب تحت تیمار شیمیایی قلیایی با NaOH قرار گرفت. تأثیر سه فاکتور مقدار جاذب، pH و زمان تماس جهت به‌دست آوردن حداکثر میزان درصد حذف (%R) رنگ بررسی شد. آنالیزهای BET، FE-SEM، XRD، FTIR جهت بررسی خواص فیزیکی - شیمیایی جاذب پودر چوب کاج تیمار شده با NaOH انجام شدند.

یافته‌ها: اصلاح شیمیایی پودر چوب توسط طیف‌سنجی FTIR اثبات شد. سطح فعال BET نمونه اصلاح شده در مقایسه با نمونه اصلاح نشده کمی افزایش یافت که نشان‌دهنده تأثیر مثبت اصلاح انجام گرفته در آزمایش‌های شیمیایی جذب می‌باشد. با توجه به نتایج XRD مشاهده شد که پس از تیمار شیمیایی شاخص بلورینگی پودر چوب کاج افزایش یافت. تأثیر سه فاکتور مقدار جاذب، pH و زمان تماس جهت به‌دست آوردن حداکثر میزان درصد حذف (R%) رنگ متیلن‌بلو بررسی شد. بیش‌ترین میزان حذف رنگ در pH=۶/۵، مقدار جاذب ۱/۲۴ گرم و زمان تماس ۶۵ دقیقه مشاهده شد. مشاهده تصاویر FE-SEM نشان داد که مورفولوژی سطح پودر چوب تیمار شده قلیایی به‌طور قابل توجهی با جذب متیلن‌بلو تغییر کرد و سطح پودر چوب تیمار شده قلیایی توسط رنگ متیلن‌بلو از طریق فرآیند جذب روی آن پوشانده شد. به‌منظور تعیین مکانیسم واکنش، مدل‌های سینتیکی شبه‌مرتبه اول و شبه‌مرتبه دوم به‌کار رفتند. داده‌های سینتیک جذب بر روی مدل شبه‌مرتبه دوم برازش بهتری از خود نشان دادند که می‌توان نتیجه گرفت که ماهیت فرآیند جذب از نوع شیمیایی می‌باشد. آنالیز داده‌های تعادلی توسط ایزوترم‌های فرن‌دلیچ ($R^2=0/99$) و لانگمایر ($R^2=0/98$) نشان داد که پدیده جذب از هر دو مدل لانگمایر و فرن‌دلیچ پیروی نمود. اما با توجه به بیش‌تر بودن ضریب همبستگی در معادلات حاصل از مدل فرن‌دلیچ، ایزوترم فرن‌دلیچ مدل بهتری برای جذب رنگ متیلن‌بلو با استفاده از جاذب پودر چوب کاج می‌باشد. هم‌چنین با توجه به نتایج، حداکثر ظرفیت جذب پیش‌بینی شده با استفاده از مدل لانگمایر با افزایش دما افزایش یافت.

نتیجه‌گیری: به‌طور کلی، با توجه به نتایج به‌دست آمده با استفاده از رنگ کاتیونی متیلن‌بلو، پودر چوب کاج به‌عنوان جاذبی مؤثر برای جذب این رنگ عمل نمود. هم‌چنین فاکتور مقدار جاذب نسبت به زمان تماس تأثیر بیش‌تری بر درصد حذف رنگ متیلن‌بلو دارد.

استناد: مشکور، مژده، رحمتی، ندا (۱۴۰۴). تهیه و ارزیابی جاذب ارزان‌قیمت از پودر چوب کاج الداریکا (*Pinus eldarica*) برای حذف رنگ کاتیونی متیلن‌بلو از محلول آبی، مطالعات ایزوترم و سینتیک. نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل، ۳۲ (۳)، ۱۰۴-۷۹.

DOI: 10.22069/jwfst.2025.24097.2130



© نویسندگان.

ناشر: دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

مقدمه

آب برای بشریت نقش حیاتی دارد و به همین دلیل است که باید کیفیت آن را ارتقا داد و حفظ کرد. توسعه انسانی و رشد سریع جمعیت فشار زیادی بر کیفیت و دسترسی به منابع آب وارد می‌کند. انواع مختلفی از آلاینده‌ها وجود دارد که از صنایع مختلف به منابع آب تخلیه می‌شوند و منجر به آلودگی آب می‌شوند. رنگ‌ها از مهم‌ترین آلاینده‌های آب هستند و از صنایع مختلف مانند صنایع غذایی، دباغی، خمیر و کاغذ، نساجی و شیمیایی منشأ می‌گیرند (1). وقتی رنگ‌ها وارد سیستم‌های آبی می‌شوند، آب را برای استفاده نامناسب می‌کنند و اغلب تصفیه چنین آبی سخت می‌شود؛ زیرا ساختار مولکولی رنگ‌ها پیچیده است و بسیاری از رنگ‌های مورد استفاده در صنعت منشأ مصنوعی دارند که بسیار پایدار بوده و به سختی تجزیه می‌شوند (2، 3). رنگدانه‌ها بر اساس بار ذرات آن‌ها در محیط آبی به سه گروه آنیونی، کاتیونی و غیریونی طبقه‌بندی می‌شوند. در سال‌های اخیر پساب شامل رنگ یکی از موضوعات مهم شده است؛ زیرا موجب اثرات زیان‌بار برای انسان و محیط زیست می‌شود (4). فناوری‌های متفاوتی برای حذف رنگ از محیط آبی مثل تجمع/دلمه‌شدگی (5)، تبادل یونی (6)، تیمار بیولوژیکی (7)، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (8) و جذب (9) گزارش شده است. در بین این روش‌ها، روش جذب به‌عنوان یکی از مؤثرترین تکنیک‌ها برای تصفیه پساب شناخته شده است (10).

جذب بنا به تعریف عبارت است از چسبیدن اتم، یون و یا مولکول‌های گاز، مایع و یا جامد حل شده به سطح یک جامد که در اثر آن یک لایه از ماده جذب‌شونده¹ بر روی سطح ماده جاذب² شکل می‌گیرد. از آنجایی که نتیجه فرآیند جذب سطحی، جدا شدن یک یا چند جزء از فاز مایع و تجمع آن

1- Adsorbate

2- Adsorbent

بر روی سطح جاذب است، از این روش می‌توان برای جداسازی اجزاء یک مخلوط و یا جداسازی برخی ناخالصی‌ها از سیال موردنظر استفاده نمود. البته شرایط جاذب و شرایط انجام فرایند به نحو مناسب و مطلوب باید انتخاب و تنظیم گردد (11). روش جذب سطحی به دلیل دسترسی آسان، مقرون به صرفه بودن، راندمان بیش‌تر حذف آلاینده و عدم نیاز به خطوط فناوری پیشرفته از سایر فرایندها رقابتی‌تر است (12). جذب در سطح مشترک در نتیجه نیروهای پیوندی بین مولکول‌ها، یون‌ها و اتم‌های سطح جاذب و ماده جذب‌شونده می‌باشد. با توجه به نیروی جذب بین جذب‌شونده و جاذب، جذب به‌صورت فیزیکی یا شیمیایی می‌باشد (13، 14).

معمولاً فرآیند جذب به دو صورت پیوسته و ناپیوسته انجام می‌شود. سیستم‌های پیوسته، با هدف بررسی امکان‌پذیری فرآیند در کاربردهای واقعی انجام می‌شوند که در آن اثر پارامترهایی از جمله غلظت اولیه آلاینده، طول بستر و دبی جریان ورودی بررسی می‌گردد؛ اما این روش دارای معایبی مانند عدم وجود دمای ثابت در طول ستون، عدم امکان به دست آوردن سرعت جریان ثابت، هزینه بالای عملیاتی و احتمال انسداد در ستون پر شده می‌باشد. معمولاً از جذب سطحی به روش ناپیوسته، برای تصفیه پساب‌هایی با حجم کم استفاده می‌شود. در این روش مقادیر معینی از جاذب به یکباره به مقادیر معینی از جذب‌شونده اضافه می‌شود و سپس سیستم برای مدت زمان معین متلاطم می‌گردد. نهایتاً جداسازی جاذب از طریق فیلتراسیون و سانتریفیوژ انجام می‌گردد. در فرآیند ناپیوسته معمولاً اثر پارامترهایی مانند نوع جاذب، مقدار جاذب، توزیع اندازه ذرات جاذب، غلظت اولیه آلاینده، pH محلول، زمان تماس و دمای محلول بر فرآیند جذب آلاینده بررسی شده و در نهایت بهترین شرایط جهت دستیابی به بالاترین میزان ظرفیت جاذب

تعیین می‌گردد (15، 16). فرآیند جذب سطحی قابلیت حذف طیف وسیعی از آلودگی‌ها را دارا می‌باشد. این فرآیند به لحاظ طراحی و عملکرد، انعطاف‌پذیر می‌باشد و در بسیاری از موارد می‌تواند جریان خروجی با کیفیت بالا تولید کند. همچنین در مقایسه با سایر فناوری‌ها، ظرفیت و سرعت جذب سطحی بالا می‌باشد. به‌علاوه از آنجایی که جذب در برخی از مواقع برگشت‌پذیر است، جاذب می‌تواند توسط فرآیند واجذب مناسب بازیابی شود. کارایی فرآیند و همچنین امکان گزینش‌پذیری برای حذف آلاینده‌ها، بستگی به نوع جاذب دارد. در نتیجه مهم‌ترین فاکتور در فرآیند جذب سطحی، انتخاب جاذبی مناسب با کارایی بالا با توجه به نوع آلاینده می‌باشد. جاذب مورد استفاده در فرآیند جذب سطحی، باید دارای خصوصیاتی مانند سطح مقطع زیاد، مقاومت در برابر سایش و قیمت کم باشد. از این‌رو، انواع مختلف جاذب در زمینه حذف رنگ‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند، اما با توجه به نقایص این جاذب‌ها از جمله قیمت زیاد ماده جاذب و راندمان کم حذف، نیاز به معرفی جاذب‌هایی با کارایی بالا، قیمت کم و ظرفیت بیشتر می‌باشد (14).

کربن فعال تجاری، یک جاذب سنتی و کارآمد، به‌طور گسترده در سراسر جهان برای حذف آلاینده‌های مختلف استفاده می‌شود، با این حال، استفاده از آن به دلیل هزینه‌های زیاد محدود شده است (17). در سال‌های اخیر، دانشمندان توجه خود را به یافتن مواد سازگار با محیط زیست برای تصفیه آب و فاضلاب با هزینه کم و بدون تولید محصولات جانبی خطرناک، با ظرفیت جاذب بالا، تولید لجن کم‌تر، امکان بازسازی و در دسترس بودن این مواد معطوف نموده‌اند (18). این مواد می‌توانند به‌صورت مستقیم (جاذب خام) یا اصلاح‌شده شیمیایی (جاذب‌های اصلاح‌شده) یا پیش‌سازهایی برای ساخت کربن‌های فعال مورد استفاده قرار گیرند. مواد مبتنی بر سلولز و

مشتقات آن‌ها (19، 20) به دلیل ایمنی، فراوانی نسبی، زیست‌تخریب‌پذیر بودن، جاذب‌های امیدوارکننده‌ای هستند. پژوهش‌گران تأیید کردند که بیوپلیمرهای سلولز، به دلیل گروه‌های هیدروکسیل زیادی (OH^-) در سطح خود، دارای پتانسیل عالی در جذب آلاینده‌های شیمیایی، مانند فلزات سنگین و رنگ‌های مصنوعی می‌باشند (21). همچنین مطالعات نشان داده است که پودر چوب و خاک اره در زمره جاذب‌های کم‌هزینه برای حذف فلزات سنگین، اسید و رنگ‌های پایه‌ای و برخی از ناخالصی‌های دیگر از پساب بوده و هم‌قدر است به‌طور هم‌زمان هم مشکل دفع زیاله و هم مشکل تصفیه فاضلاب از آلاینده‌ها را برطرف کند (22، 23).

پژوهش‌گران زیادی در این زمینه مطالعه و بررسی نموده‌اند. بانرجی و چاتپایایا (2017) ویژگی‌های حذف رنگ سمی آنیونی تارتازین از محلول‌های آبی توسط خاک اره را بررسی نموده‌اند. اثر پارامترهایی مانند pH، غلظت اولیه رنگ و دما مورد بررسی قرار گرفت. تعادل در زمان 70 دقیقه به دست آمد. حداکثر جذب رنگ در pH 3 به دست آمد. درصد حذف به غلظت اولیه محلول رنگ بستگی دارد و حداکثر میزان حذف با مصرف 1 میلی‌گرم در لیتر تارتازین، 97 درصد بود. با کاهش غلظت اولیه محلول رنگ از 15 میلی‌گرم در لیتر به 1 میلی‌گرم در لیتر، درصد حذف از 71 درصد به 97 درصد افزایش یافت (24). مایا و همکاران (2020) از کربن فعال حاصل از الیاف و غلاف نخل به‌عنوان جاذب برای حذف رنگ متیلن بلو استفاده کردند. در این مقاله، فعال‌سازی شیمیایی سطح کربن فعال - حاصل از بقایای الیاف ساقه و غلاف نخل با استفاده از هیدروکسید سدیم انجام گرفت و اثر این ماده جاذب در حذف متیلن بلو مورد ارزیابی قرار گرفت. مواد با تکنیک‌هایی مانند آنالیز گرماوزن‌سنجی¹ (TGA)، طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل

1- Thermogravimetric analysis

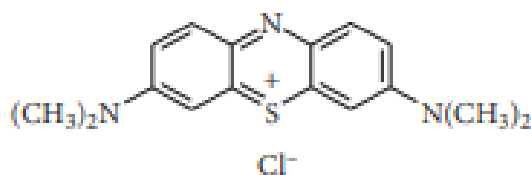
با 20 گرم در لیتر به اشباع رسید. با افزایش زمان تماس و غلظت اولیه رنگ، راندمان حذف کاهش یافت. پژوهشگران نتیجه گرفتند که خمیرکاغذ باگاس یک ماده جاذب کارآمد برای حذف متیلن بلو با حداکثر کارایی جذب 95٪ است (26).

نظر به افزایش آلودگی‌های آب و محدودیت منابع آبی مطالعه روی روش‌های حذف آلاینده‌های رنگی ضروری به نظر می‌رسد. در این پژوهش، پودر پسماند چوب کاج الداریکا به‌عنوان ماده جاذب رنگ مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

مواد: پودر چوب مورد استفاده به‌عنوان جاذب از پسماندهای چوب کاج الداریکا (*Pinus eldarica*) تهیه شد. با هدف ثابت بودن اندازه ذرات، پودر چوب از الک‌های استاندارد عبور داده شد و نهایتاً از پودر چوب با اندازه مش 60 در این پژوهش استفاده شد. اندازه ذرات مش 60 معادل 0/0098 اینچ و 250 میکرون و 0/250 میلی‌متر می‌باشد (27).

از رنگ کاتیونی متیلن بلو با وزن مولکولی 373/9 گرم بر مول و فرمول $(C_{16}H_{18}N_3S \cdot Cl \cdot 3H_2O)$ ساخت شرکت مرک آلمان استفاده شد.



شکل 1- ساختار رنگ متیلن بلو.

Figure 1. The structure of methylene blue dye.

پایان با آب مقطر کاملاً شسته شد و در دمای 80 درجه سانتی‌گراد به مدت 24 ساعت خشک شد. به‌منظور افزایش ظرفیت جذب و فعال‌سازی

فوریه، پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی¹ (SEM) و مساحت سطح مشخص شدند. تأثیر دو عامل تجربی، مانند زمان تماس (10 تا 70 دقیقه) و غلظت اولیه رنگ (25، 50، 100، 250 و 500 $mg \cdot L^{-1}$) مورد بررسی قرار گرفت. فرآیند جذب توسط مدل ایزوترم لانگمویر با حداکثر ظرفیت جذب 110/79 و 162/54 $mg \cdot g^{-1}$ برای نخل ساقه و غلاف دنبال شد. نتایج نشان داد که کربن فعال از الیاف نخل دارای ویژگی‌های لازم برای حذف متیلن بلو است. داده‌های تعادل در مدل ایزوترم لانگمویر به‌خوبی تنظیم‌شده بود که تأیید می‌کند که جذب ناهمگن بوده و از طریق برهمکنش‌های فیزیکوشیمیایی رخ داده است (25). الشبراوی و همکاران (2023) از خمیرکاغذ باگاس نیشکر به‌عنوان جاذب برای حذف رنگ متیلن بلو از پساب نساجی استفاده کردند. برای تعیین کارایی جذب رنگ متیلن بلو روی سطح خمیر کاغذ باگاس نیشکر از آزمایش‌های ناپیوسته استفاده شد. هفت پارامتر مختلف شامل مقدار جاذب، دما، غلظت اولیه رنگ، زمان تماس، pH و اندازه ذرات جاذب برای تعیین کارایی آن‌ها روی فرآیند جذب مطالعه شدند. نتایج این پژوهش نشان داد که جذب در محیط قلیایی افزایش یافت. راندمان حذف با افزایش میزان مصرف جاذب افزایش یافت و در میزان مصرف جاذب برابر

آماده‌سازی جاذب و تیمار پودر چوب: برای حذف آلودگی‌های سطحی، پودر چوب توسط آب شیر و در

1- Scanning electron microscope

تسنور II ساخت Bruker، در دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان انجام شد.

آزمون پراش پرتو ایکس (XRD): آنالیز پراش پرتو ایکس با استفاده از دستگاه پراش سنج بروکر³ با هدف مس و پرتو ایکس با طول موج 1/54 آنگستروم در آزمایشگاه دانشکده فیزیک دانشگاه دامغان انجام گرفت. به منظور محاسبه شاخص بلورینگی از الگوی پراش پرتو ایکس و معادله سگال⁴ (رابطه 1) استفاده گردید:

$$\chi_{cr} = \frac{I-I'}{I} * 100 \quad (1)$$

در معادله سگال، I و I' به ترتیب شدت پیک در 2θ حدود 22/5 و 18 را نشان می‌دهند. این معادله در حقیقت شدت بلورینگی را بر اساس نسبت شدت پیک ناحیه بلورین⁵ به ناحیه بی‌شکل⁶ بیان می‌می‌نماید.

مطالعات جذب رنگ

روش تعیین غلظت رنگ در نمونه‌ها: برای تهیه منحنی کالیبراسیون، ابتدا محلول ذخیره 3000 میلی‌گرم در لیتر از رنگ موردنظر تهیه شد. سپس از محلول ذخیره با رقیق‌سازی، محلول‌های متیلن بلو (نمونه استاندارد) با غلظت‌های 5، 25، 50، 75 و 100 میلی‌گرم در لیتر تهیه شد و مقدار جذب متناظر با هر کدام از غلظت‌ها در طول موج 600 nm با استفاده از دستگاه اسپکتوفتومتر اندازه‌گیری و ثبت شد (29، 30). سپس با ترسیم نمودار، مقدار عدد جذب بر حسب غلظت نمونه‌های استاندارد و رسم بهترین خط عبوری از این نقاط منحنی کالیبراسیون به دست آمد. با مقایسه داده‌های

جایگاه‌های جذب، پودر چوب تحت تیمار شیمیایی قلیایی قرار گرفت. بدین‌منظور، پودر چوب کاج، همراه با NaOH 1 مولار به مدت 24 ساعت در دمای 25 درجه سانتی‌گراد توسط الک (شیکر آزمایشگاهی) با تعداد دور RPM 125 هم زده شد و در پایان روی صافی با مش 200 با آب مقطر کاملاً و چندین بار شسته شد. در پایان برای حذف مواد شیمیایی باقی‌مانده، با HCl 1 مولار، pH آن تا حد خنثی تنظیم شد. سپس در آون به مدت 24 ساعت در دمای 80 درجه سانتی‌گراد خشک شد (28).

روش‌ها

میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FE-SEM): جهت بررسی ساختار نمونه‌های پودر چوب پیش از اصلاح، پس از اصلاح با قلیا و پس از جذب رنگ و نیز تهیه تصویر از آنها از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان¹ Zeiss ساخت کشور آلمان مدل Sigma 300-HV، در دانشگاه صنعتی شاهرود استفاده شد.

سطح ویژه² (BET): با استفاده از این آزمون مقدار متوسط قطر حفرات (nm)، مقدار سطح مؤثر ماده (m^2/g) که بر اساس مدل BET برآورد شده است و حجم کلی حفره‌ها (cm^3/g) که در فشار نسبی 0/99 محاسبه شده است، به دست می‌آید. این آزمون در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، برآورد شد.

آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون‌قرمز (FTIR): آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون‌قرمز یا FTIR نمونه‌های آزمونی به‌منظور مطالعه ساختار شیمیایی نمونه‌های پودر چوب در محدوده عدد موج $500cm^{-1}$ تا $4000cm^{-1}$ توسط دستگاه FTIR مدل

3- D8-Advance Bruker

4- Segal's equation

5- Crystalline region

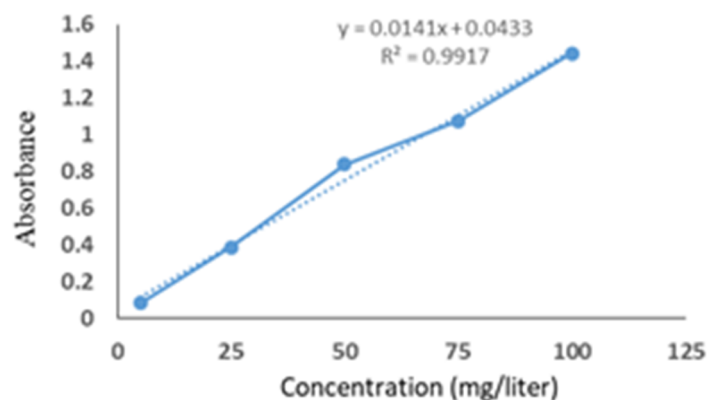
6- Amorphous region

1- Field Emission-Scanning Electron Microscope

2- Brunauer-Emmett-Teller (BET)

محلول‌های استاندارد منحنی کالیبراسیون به دست آمده از رنگ متیلن بلو نشان داده شده است.

حاصل از آنالیز نمونه‌ها توسط دستگاه طیف‌سنج با منحنی کالیبراسیون، غلظت رنگ‌های موجود در نمونه‌های مجهول محاسبه گردید. در شکل 2 مقادیر



شکل 2- منحنی کالیبراسیون رنگ متیلن بلو.

Figure 2. Methylene blue dye calibration curve.

مطالعات بهینه‌سازی جهت بررسی اثر سه فاکتور pH، دوز جاذب و مدت زمان تماس بین جاذب و محلول مورد بررسی قرار گرفتند. محدوده مورد بررسی این پارامترها با استفاده از مطالعات سایر محققان و انجام آزمایش‌های اولیه انتخاب گردید. این متغیرها در پنج سطح طبق جدول 1 مورد مطالعه قرار گرفتند.

طراحی فرآیند حذف رنگ متیلن بلو در سیستم ناپیوسته و آنالیز آماری: طراحی آماری حذف رنگ متیلن بلو در سیستم ناپیوسته و به روش کاملاً تصادفی در قالب طرح مکعب مرکزی (CCD)¹ برای سه متغیر در پنج سطح صورت گرفت. نتایج پژوهش با استفاده از نرم‌افزار آماری Design Expert به روش سطح پاسخ (R.S.M)² تجزیه و تحلیل شد.

جدول 1- متغیرهای تأثیرگذار و سطوح مورد بررسی آن‌ها جهت فرآیند حذف رنگ متیلن بلو با استفاده از جاذب پودر چوب کاج.

Table 1. Influencing variables and their investigated levels for the methylene blue dye removal process using pine wood powder adsorbent.

فاکتورها Factors	واحد Unit	سطوح Levels			متغیرهای مستقل Independent variables
		-1	0	+1	
pH(A)	-	4	6.5	9	متغیرهای مستقل Independent variables
دوز جاذب Adsorbent dosage (B)	mg	0.3	0.65	1	
زمان Time (C)	min	30	65	100	

1- Central composite design

2- Response surfaces methodology

ماتریس به‌دست‌آمده جهت طراحی آماری
فرآیند حذف رنگ متیلن بلو، به همراه پاسخ‌های
به‌دست‌آمده با استفاده از آزمایش‌های تجربی طبق
جدول 2 می‌باشد.

جدول 2- ماتریس طراحی به روش مکعب مرکزی با سه متغیر و پاسخ‌های درصد حذف برای جذب رنگ متیلن بلو از آب.

Table 2. Central composite design matrix with three variables and the removal percentage responses for the adsorption of methylene blue dye from water.

R%	C	B	A	Run
99.65	65	1.24	6.5	1
96.92	65	0.65	6.5	2
96.8	65	0.65	10.70	3
96.74	65	0.65	6.5	4
96.04	100	1	9	5
96.77	100	0.3	9	6
98.21	30	0.3	9	7
95.5	123.86	0.65	6.5	8
96.35	100	0.3	4	9
98.17	65	0.061	6.5	10
96.5	6.14	0.65	6.5	11
96.81	65	0.65	6.5	12
97.9	30	1	9	13
96.01	30	0.3	4	14
96.79	65	0.65	6.5	15
97.01	65	0.65	2.29	16
98.56	100	1	4	17
98.6	30	1	4	18
96.88	65	0.65	6.5	19
96.73	65	0.65	6.5	20

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

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} * 100 \quad (3)$$

در این معادلات، C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه و غلظت نهایی رنگ در محلول برحسب میلی‌گرم بر واحد لیتر می‌باشند. V حجم محلول حاوی رنگ برحسب لیتر است و m جرم جاذب می‌باشد.

تمامی آزمایش‌های جذب سطحی در این بخش، در فلاکس‌های به حجم 200 میلی‌لیتر، حاوی 50 میلی‌لیتر محلول رنگی متیلن بلو (100 ppm) و روی شیکر (150 دور در دقیقه) و در دمای محیط انجام گرفتند. پس از اتمام هر تست، محلول حاوی جاذب با استفاده از کاغذ واتمن فیلتر شده و محلول فاقد جاذب در ظروف دربسته و درون یخچال جهت ارسال به آزمایشگاه و انجام اسپکتوفتومتری نگهداری شدند. آنالیز داده‌ها در سیستم ناپیوسته: از معادلات زیر جهت محاسبه حداکثر ظرفیت جاذب (q_e) و درصد حذف ($R\%$) استفاده گردید.

بررسی مطالعات سینتیک و ایزوترم

بررسی سینتیک جذب: سینتیک جذب برای تعیین مکانیسم کنترل فرآیندهای جذب سطحی مانند جذب در سطح، واکنش شیمیایی و یا مکانیسم نفوذ استفاده می‌گردد. از تجزیه و تحلیل سینتیک جذب و تعیین سرعت جذب آنالیت، زمان ماند لازم برای کامل شدن واکنش جذب تعیین می‌گردد. به‌طور کلی سینتیک واکنش، شاخص مهمی برای تعیین میزان کارایی فرآیند جذب می‌باشد. به‌منظور مطالعه مکانیسم‌های کنترل‌کننده فرآیند جذب در این پژوهش مدل‌های شبه مرتبه اول¹ و شبه مرتبه دوم² مورد بررسی قرار گرفت.

مدل شبه مرتبه اول: مدل سینتیکی شبه مرتبه اول یکی از قدیمی‌ترین و ساده‌ترین مدل‌های سینتیکی جذب سطحی می‌باشد که در سال 1998 توسط لاگرگرن بیان شده است. این مدل مطابق رابطه 4 بیان می‌شود که نشان می‌دهد که نفوذ از داخل یک لایه اتفاق می‌افتد که بر مبنای ظرفیت جذب می‌باشد.

$$q_t = q_e (1 - e^{-K_1 t}) \quad (4)$$

در این رابطه، q_e و q_t ظرفیت جذب تعادلی و مقدار یون جذب‌شده در زمان t برحسب میلی‌گرم جذب‌شونده بر گرم جاذب می‌باشند. هم‌چنین k_1 ثابت جذب معادله برحسب واحد دقیقه است.

مدل شبه مرتبه دوم: مدل شبه مرتبه دوم مدل دیگری است که برای سینتیک جذب وجود دارد و طبق معادله 5 بیان می‌شود.

$$q_e = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_2 k_2 t} \quad (5)$$

در معادله فوق، K_2 ثابت معادله برحسب مقدار گرم جاذب بر واحد دقیقه بر واحد میلی‌گرم جذب‌شونده می‌باشد.

برای بررسی سینتیک جذب، مجموعه‌ای از نمونه‌ها با غلظت 100 میلی‌گرم بر لیتر و pH برابر با 6/5 از رنگ متیلن بلو آماده شد. مقدار 1 جاذب به 50 میلی‌لیتر محلول‌های رنگی آماده‌شده اضافه شد. میزان جذب رنگ با استفاده از جاذب در زمان‌های 5، 10، 25، 35، 45، 55، 65 و 75 دقیقه و در دمای محیط، 35 و 45 درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفتند.

بررسی ایزوترم جذب: ایزوترم‌های جذب، معادله‌هایی هستند که توزیع ماده جذب‌شده میان فاز محلول و فاز جاذب در حالت تعادل را نشان می‌دهند و یک مشخصه برای سیستم، در دمای خاص محسوب می‌شوند. برای توصیف حالت تعادل از دو پارامتر q_e و C_e استفاده می‌شود که q_e مقدار ماده جذب‌شده در واحد وزن جاذب است و C_e غلظت جزء باقی‌مانده در محلول می‌باشد. ایزوترم‌های جذب، نوعی توضیح ریاضی رابطه جاذب با غلظت ماده جذب‌شده در درجه حرارت ثابت است به عبارت دیگر رابطه تعادلی بین ماده جذب‌شده در واحد وزن جاذب و غلظت تعادلی جزء محلول در درجه حرارت ثابت، ایزوترم جذب نامیده می‌شود. با استفاده از معادلات ایزوترم می‌توان ظرفیت جذب جاذب را تعیین نمود. ایزوترم‌های جذب به صورت مدل‌های ریاضی مختلف نمایش داده می‌شوند. به‌منظور درک مکانیسم جذب رنگ بر روی جاذب مورد مطالعه دو مدل لانگمایر و فرندلیچ مورد مطالعه قرار گرفتند.

ایزوترم جذب لانگمایر: یکی از معروف‌ترین هم‌دمای تعادلی جذب، معادله لانگمایر است. در این حالت فرض می‌شود که مناطق جذب واقع بر سطح جاذب یکنواخت بوده و همگی دارای قدرت جذب یکسان هستند. هم‌چنین این مدل بیانگر این است که ماده جذب‌شونده، تنها در یک لایه مولکولی بر روی سطح جاذب جذب می‌شود. این روش در

1- Pseudo-first-order kinetic

2- Pseudo-second-order kinnetic

سال 1915 توسط لانگمایر توسعه یافت و طبق رابطه 6 بیان می‌شود.

$$q_e = \frac{q_{max} K_1 C_e}{K_1 C_e + 1} \quad (6)$$

که در آن، q_e و q_{max} به ترتیب حداکثر ظرفیت جذب آنالیت بر روی سطح جاذب و ظرفیت جذب تعادلی برحسب میلی‌گرم جذب‌شونده بر گرم جاذب می‌باشند و K_1 و C_e به ترتیب غلظت تعادلی برحسب میلی‌گرم جذب‌شونده بر واحد لیتر و ثابت مدل لانگمایر برحسب لیتر بر واحد میلی‌گرم جذب‌شونده هستند. ویژگی‌های خاص مدل لانگمایر را می‌توان توسط یک مقدار ثابت بدون واحد تحت عنوان فاکتور جداسازی توصیف کرد. با استفاده از این فاکتور می‌توان تعیین کرد که فرآیند جذب مطلوب است یا خیر. این فاکتور توسط وبر و چاکراورتی توسط رابطه زیر بیان شده است:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_1 \cdot C_0} \quad (7)$$

اگر مقدار $R_L > 1$ باشد جذب نامطلوب است. اگر $R_L = 1$ باشد، جذب به‌صورت خطی و اگر $0 < R_L < 1$ باشد جذب مطلوب و اگر $R_L = 0$ ، جذب برگشت‌ناپذیر می‌باشد. هم‌چنین فرم خطی مدل لانگمایر طبق رابطه 8 می‌باشد.

$$1/q_e = (1/q_{max} K_L) \times (1/C_e) + 1/q_{max} \quad (8)$$

(31)

که در آن، q_e مقدار رنگ جذب‌شده بر گرم جاذب در حالت تعادل (میلی‌گرم بر گرم)، q_{max} ماکزیمم ظرفیت جذب که مطابق با پوشش تک‌لایه کامل سطح

جاذب است (میلی‌گرم بر گرم)، K_L ثابت لانگمایر (لیتر بر میلی‌گرم) می‌باشد که به انرژی جذب سطحی مربوط است، C_e غلظت رنگ در محلول در حالت تعادل (میلی‌گرم بر گرم).

ایزوترم جذب فرندلیچ: مدل جذب فرندلیچ، شکل دیگری از معادله لانگمایر جهت جذب روی سطوح ناهمگن می‌باشد. این ایزوترم اولین بار در سال 1906 توسط فرندلیچ ارائه گردید. بر پایه این مدل مقدار جذب آنالیت، معادل مجموع جذب به‌وسیله همه محل‌های جذبی است که هر یک دارای انرژی جذبی مربوط به خود هستند. این مدل، توصیف‌کننده جذب برگشت‌پذیر بوده و به تشکیل یک لایه جذب محدود نمی‌شود. هم‌چنین ناهمگنی سطوح جذب و نحوه توزیع محل‌های تبدلی فعال و انرژی آن‌ها را توصیف می‌کند (28). معادله اصلی جذب به‌صورت زیر می‌باشد:

$$q_e = K_f C_e^{1/n_f} \quad (9)$$

که در آن، q_e ظرفیت جذب تعادلی، C_e غلظت ماده جذب‌شونده در حالت تعادل می‌باشند و n_f و K_f ضرایب مدل فرندلیچ هستند که به ترتیب به ظرفیت جذب و شدت جذب جاذب نسبت داده می‌شوند n_f نشان‌دهنده میزان مطلوبیت جذب می‌باشد که در صورتی که مقادیری بین 1 تا 10 داشته باشد نشان‌دهنده جذب مطلوب است.

هم‌چنین فرم خطی معادله فرندلیچ مطابق رابطه 10 می‌باشد.

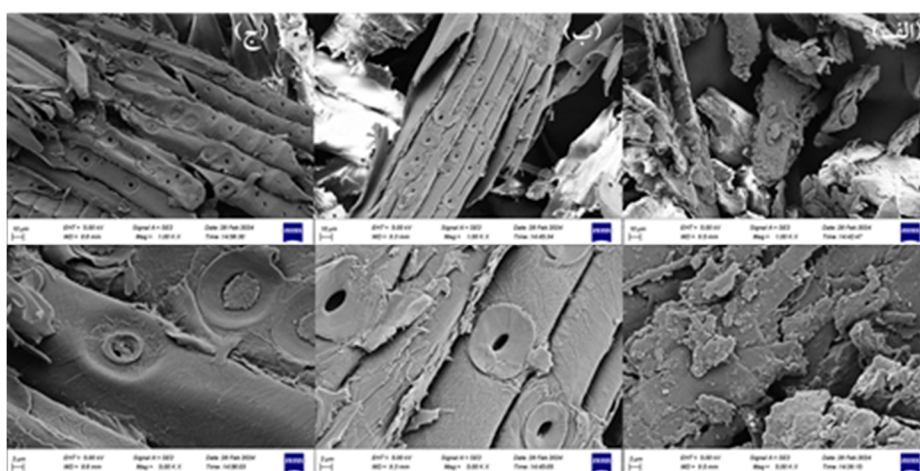
$$\ln(q_e) = \ln(K_f) + (1/n) \ln(C_e) \quad (10)$$

برای بررسی ایزوترم جذب رنگ متیلن بلو، 1 گرم از جاذب به 50 میلی‌لیتر محلول‌های حاوی رنگ با غلظت‌های اولیه مختلف 5، 25، 50، 75، 100،

نتایج و بحث

خصوصیات مورفولوژیکی: SEM روشی است که اغلب برای تعیین ویژگی‌های مورفولوژیکی و ساختاری سطح جاذب زیستی استفاده می‌شود (32). تصاویر میکروسکوپی گرفته شده از نمونه‌های پودر چوب پیش از تیمار، پس از تیمار قلیایی و پس از جذب رنگ با بزرگنمایی‌های مختلف در شکل 3 نشان داده شده است.

125، 150، 175 و 200 میلی گرم بر لیتر اضافه شد. pH تمامی محلول‌های مورد بررسی، همان مقدار بهینه 6/5 تنظیم گردید. مخلوط محلول و جاذب به مدت 37 دقیقه در دماهای 25، 35 و 45 درجه سانتی‌گراد درون شیکر - انکوباتور (150 دور در دقیقه) قرار داده شدند. سپس با استفاده از کاغذ واتمن جاذب را از محلول جدا نموده و محلول فیلتر شده برای انجام آزمون طیف‌سنجی به آزمایشگاه منتقل شد.



شکل 3- تصاویر FE-SEM از نمونه‌های پودر چوب اولیه (الف)، پس از تیمار قلیایی (ب) و پس از جذب رنگ (ج). تصاویر با بزرگنمایی 1000 (بالا) و 5000 (پایین) به دست آمد.

Figure 3. FE-SEM images of raw wood powder samples (a), after alkaline treatment (b), and after dye adsorption (c). Images were obtained at magnifications of 1000x (top) and 5000x (bottom).

که سطح ویژه زیادی را فراهم می‌کند که امکان دسترسی آسان برای جذب زیستی رنگ‌ها را به وجود می‌آورد. در شکل 3 (ج) مشاهده می‌شود که مورفولوژی سطح پودر چوب تیمار شده قلیایی به‌طور قابل توجهی با جذب متیلن‌بلو تغییر کرد و سطح پودر چوب تیمار شده قلیایی توسط رنگ متیلن‌بلو از طریق فرآیند جذب روی آن پوشانده شد.

سطح ویژه جاذب: برای ارزیابی و بررسی تفاوت سطح و ساختار منافذ نمونه پودر کاج پیش از اصلاح و پس از اصلاح از آزمون BET استفاده کردیم. حجم منافذ و سطح ویژه ماده همیشه روی تعداد جایگاه‌های فعال و ویژگی‌های جاذب اثر می‌گذارد، درحالی‌که

آن‌چنان‌که مشخص است مورفولوژی سطح پودر چوب در سه حالت با هم متفاوت است سطح پودر چوب پیش از اصلاح ناهمگن، زبرتر و ناهموارتر است (شکل 3 الف). با توجه به شکل 3 (ب) مشاهده می‌شود که بعد از تیمار پودر چوب با هیدروکسید سدیم، منافذ جدیدی با اندازه‌ها و حفره‌های متفاوت به‌واسطه واکنش بین ماده خام و هیدروکسید سدیم ایجاد می‌شود. NaOH یک عامل مؤثر در ایجاد منافذ به‌خوبی توسعه‌یافته در سطح جاذب زیستی می‌باشد (28). پودر چوب تیمار شده شیمیایی دارای مورفولوژی سطحی به‌خوبی توسعه‌یافته می‌باشد که با وجود ساختار متخلخل ناهمگن، به‌وضوح قابل مشاهده است

افزایش یافته است که نشان‌دهنده تأثیر مثبت اصلاح انجام گرفته در آزمایش‌های شیمیایی جذب می‌باشد. هم‌چنین اندازه کوچک‌تر منافذ در پودر اصلاح‌شده افزایش تعامل جاذب و رنگ متیلن بلو را تسهیل نموده و کارایی جذب رنگ را بهبود می‌بخشد.

توزیع اندازه منافذ ماده سهولت جذب مواد خاص را تعیین می‌کند (33). نتایج آنالیز BET پودر چوب کاج پیش از اصلاح و پس از اصلاح در جدول 3 نشان داده شده است. با توجه به نتایج، سطح فعال BET نمونه اصلاح‌شده در مقایسه با نمونه اصلاح‌نشده کمی

جدول 3- نتایج آنالیز BET پودر چوب کاج اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده.

Table 3. BET analysis results of unmodified and modified pine wood powder.

قطر میانگین حفره (nm) Average pore diameter	حجم کل حفرات ($\text{cm}^3 \cdot \text{gr}^{-1}$) Total Pore Volume	سطح فعال (m^2/gr) Active Surface	نمونه Sample
4.128	0.0047539	4.6065	پودر چوب کاج Pine wood powder
3.643	0.0047935	5.2633	پودر چوب کاج تیمار شده Treated pine wood powder
13.31	0.833	14.26	درصد افزایش یا کاهش

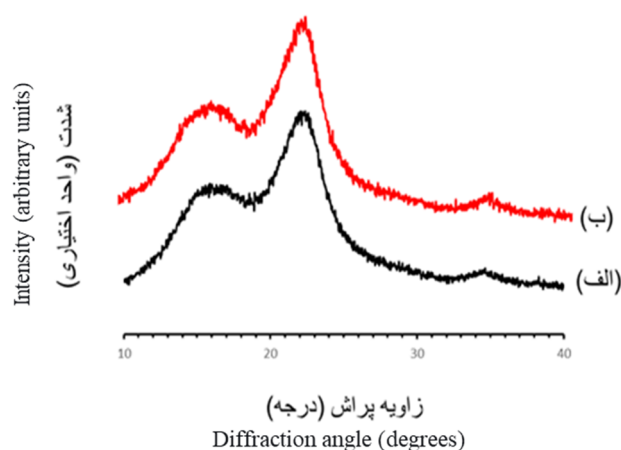
به دلیل حضور همی سلولزها و لیگنین است (35). با توجه به شکل 4 شدت پراش افزایش یافته است. هم‌چنین با توجه به جدول 4 مشاهده شد که پس از تیمار شیمیایی شاخص بلورینگی پودر چوب کاج افزایش می‌یابد که به دلیل بهبود در نظم کریستالیت‌ها می‌باشد. میزان بلورینگی سلولز در نمونه‌های تیمار شده بیش‌تر از پودر چوب خام است که دلیل آن کاهش همی سلولز در طی عملیات شیمیایی می‌باشد (36). این نتایج با نتایج گزارش شده توسط تونسیدی و همکاران (2020) هم‌راستا می‌باشد (36).

آنالیز پراش اشعه ایکس¹ (XRD): منحنی‌های پراش اشعه ایکس نمونه‌های پودر چوب اولیه و پودر چوب پس از تیمار قلیایی در شکل 4 و شدت بلورینگی نمونه‌ها در جدول 4 نشان داده شده است. در این منحنی‌ها، حداکثر شدت پیک مشاهده‌شده در 2θ 23 درجه مربوط به صفحه سلولزی است (002). کم‌ترین پیک پراش در 2θ 15 درجه به سطوح لیگنین و همی سلولز نسبت داده شده است که منجر به ماهیت آمورف پودر چوب می‌شود (34). به‌طور کلی جاذب پودر چوب دارای درجه کریستالی کمی می‌باشد که

جدول 4- درجه بلورینگی پودر چوب اولیه و پودر چوب بعد از تیمار قلیایی.

Table 4. The crystallinity degree of the wood powder and the wood powder after alkali treatment.

درجه بلورینگی (%) Crystallinity degree	نمونه Sample
32.13	پودر چوب اولیه Wood powder
35.42	پودر چوب تیمار شده Treated wood powder
10.24	درصد افزایش



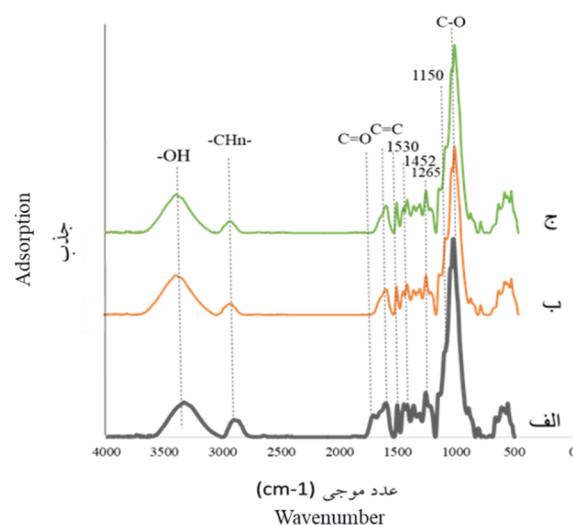
شکل 4- مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس پودر چوب اولیه (الف)، پودر چوب بعد از تیمار قلیایی (ب).

Figure 4. Comparison of X-ray diffraction patterns of raw wood powder (a) and wood powder after alkaline treatment (b).

مشاهده شده در 1630 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های کربوکسیل استیل، یا گروه‌های استری ارونیک همی سلولزها می‌باشد (41). پیک جذبی در 1265 cm^{-1} مربوط به عوامل پیوندی C-O می‌باشند. پیک‌های ثبت شده در محدوده 1250 و 1536 cm^{-1} را می‌توان به گروه کربونیل پیوند هیدروژنی مزدوج نسبت داد. پیک در 1452 cm^{-1} نشان‌دهنده حضور گروه‌های عاملی C-O-H، C-O و C-H مربوط به گروه‌های کربوکسیلیک اسید می‌باشد. نوار جذبی در 893 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات C-H سلولز است. پیک جذبی در 1150 cm^{-1} را می‌توان به حضور سلولز در ساختار پودر چوب کاج نسبت داد (37). با توجه به شکل پس از تیمار قلیایی پودر چوب کاج توسط NaOH، نوار جذب در 1735 cm^{-1} ناپدید شد. این پیک جذب مربوط به گروه کربونیل اسیدهای کربوکسیلیک، استرها و گروه‌های آلدهید مربوط به لیگنین است (37). پس از جذب متیلن بلو برخی نوارهای جذب (1630 cm^{-1}) به دلیل جذب متیلن بلو در سطح جاذب پودر چوب جابجا شدند.

آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR): طیف‌سنجی FTIR تکنیک مطمئن و مؤثری برای بررسی گروه‌های عاملی به وسیله اندازه‌گیری ارتعاشات مولکولی است. در این پژوهش آنالیز FTIR برای شناسایی گروه‌های عاملی خاص حاضر در سطح جاذب پودر چوب کاج و مسئول حذف رنگ از محلول‌های آبدار استفاده شد.

طیف FTIR پودر چوب کاج خام (الف)، پس از اصلاح قلیایی (ب) و پس از جذب رنگ در شکل 5 نشان داده شده است. در این طیف‌ها حضور نوار جذب پهن و قوی در محدوده $3500-3000\text{ cm}^{-1}$ همراه با جذب شدید در تقریباً 3350 cm^{-1} مشاهده می‌شود که ممکن است به همپوشانی ارتعاش کششی پیوندهای O-H و C-H در همی سلولزها، سلولز و لیگنین نسبت داده شود (37). پیک جذبی در محدوده $2950-2900\text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C-H متقارن یا نامتقارن سلولز و همی سلولزهای آلیفاتیک است (38، 39). ارتعاش کششی C=O گروه کربوکسیلیک متعلق به لیگنین و همی سلولز در 1728 cm^{-1} مشاهده می‌شود (40). پیک جذبی

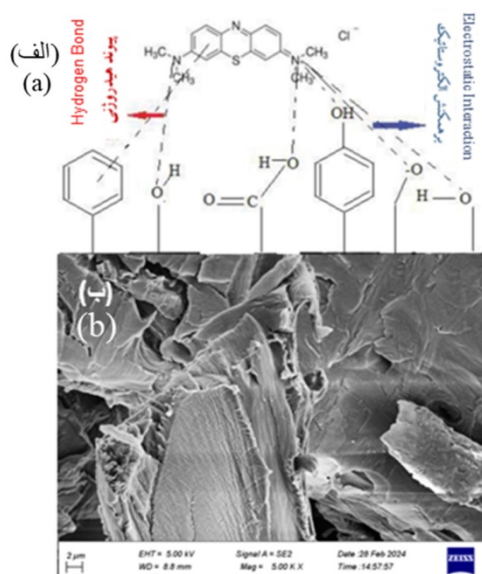


شکل 5- طیف‌های FTIR حاصل از بررسی نمونه‌های پودر چوب کاج اولیه (الف)، پس از تیمار قلیایی (ب) و پس از جذب رنگ (ج).

Figure 5. FTIR spectra from the analysis of initial pine wood powder samples (a), after alkali treatment (b), and after dye adsorption (c).

انتظار می‌رود بار مثبت پراکنده در متیلن‌بلو با مکان‌های $(C-O^-)$ و (COO^-) در جاذب برهمکنش الکترواستاتیک ضعیفی داشته باشد (37) (شکل 6). این برهمکنش‌ها بین هیدروژن‌های سطحی گروه‌های هیدروکسیل در سطح پودر چوب و اتم‌های نیتروژن، اکسیژن و پذیرنده‌های هیدروژنی متیلن‌بلو و بین گروه‌های هیدروکسیل در سطح پودر چوب و حلقه‌های بنزن رنگ متیلن‌بلو رخ می‌دهند. اکسیژن‌های کربونیل روی سطح جاذب به‌عنوان الکترون و حلقه‌های آروماتیک متیلن‌بلو به‌عنوان گیرنده الکترون عمل می‌کنند. پس از جذب متیلن‌بلو برخی نوارهای جذب (1630 cm^{-1}) به دلیل جذب متیلن‌بلو در سطح جاذب پودر چوب جابجا شدند. جذب متیلن‌بلو بر روی جاذب پودر کاج شامل برهمکنش‌های واندروالسی و برهم‌کنش ترکیبی $\pi-\pi$ بین حلقه‌های بنزن رنگ و سیستم الکترون غیرمستقر جاذب زیستی است (37).

مکانیسم پیشنهاد شده برای جذب متیلن‌بلو روی پودر چوب کاج: مکانیسم‌های جذب را می‌توان با بررسی پودر چوب خام و تیمار شده قبل و بعد از جذب رنگ متیلن‌بلو توسط تجزیه و تحلیل FTIR و FE-SEM توضیح داد. نتایج بررسی پودر چوب کاج نشان داد که این ماده شامل سلولز، همی‌سلولز و لیگنین می‌باشد. با تجزیه و تحلیل FTIR و FE-SEM، ناهمگنی شیمیایی سطح جاذب زیستی و شکل نامنظم آن تأیید شد. پودر چوب دارای گروه‌های هیدروکسیل، کربونیل، اتری، فنی، آلدئیدی و ترکیبات معطر می‌باشد. نیروهای جاذبه الکترواستاتیکی می‌توانند بین مکان‌های دارای بار منفی روی سطح جاذب پودر چوب و مولکول‌های کاتیونی رنگ متیلن‌بلو در محلول رخ دهند. pH محلول مورد استفاده در این مطالعه $6/5$ بود و در این مقدار pH، گروه‌های $(COOH)$ پودر چوب یونیزه می‌شوند و گروه‌های کربوکسیلات $(-COO^-)$ با بار منفی تشکیل می‌دهند. در این pH،



شکل 6- الف) مکانیسم پیشنهاد شده جذب متیلن بلو (37) روی ب) پودر چوب کاج.
Figure 6. a) Proposed adsorption mechanism of methylene blue (37) on b) pine wood powder.

عامل دارای اثر معنی داری بر پاسخ می باشد. نتایج آنالیز ANOVA برای مدل های درجه دوم جهت حذف رنگ متیلن بلو از آب در جدول 5 برای پاسخ های R^2 ارائه شده است. مقادیر کوچک P-value و هم چنین مقادیر بزرگ F-value بیانگر معنی دار بودن رابطه به دست آمده برای پاسخ ها می باشد. مقدار F-value زیاد نشان می دهد که متغیرهای مستقل، بهتر به پیش بینی پاسخ کمک می کنند. برای مدل به دست آمده جهت بهینه سازی پاسخ R^2 ، همه متغیرها به جز A^2 دارای P-value کم تر از 0/05 هستند که نشان دهنده اهمیت این متغیرها و اثر معنی دار آنها بر فرآیند حذف رنگ متیلن بلو می باشد. هم چنین نتایج آنالیز ANOVA نشان می دهد که متغیر مقدار جاذب با P-value کم تر از 0/0001 و مقدار F-value 544/79 برای پاسخ R^2 ، دارای بیشترین اثر بر روی مدل های به دست آمده می باشد. با به کار بردن آنالیز رگرسیون چندمتغیره بر روی داده های تجربی، ارتباط بین متغیرهای مورد بررسی و پاسخ های مورد نظر طبق

حذف رنگ متیلن بلو از محلول آبی با استفاده از جاذب پودر چوب اصلاح شده

بهینه سازی فرآیند حذف رنگ متیلن بلو: روش سطح پاسخ (RSM) راهی جهت کم کردن تعداد آزمایش ها و رسیدن به شرایط بهینه می باشد. بدین منظور برای بررسی کارایی پودر چوب اصلاح شده جهت حذف رنگ متیلن بلو از آب، از تکنیک سطح پاسخ به روش مکعب مرکزی استفاده گردید. pH، مقدار جاذب و زمان تماس به عنوان متغیرهای فرآیندی مورد بررسی و مطالعه قرار گرفتند. مقدار R^2 نیز به عنوان پاسخ فرآیند بهینه سازی مورد مطالعه قرار گرفت. تعداد 20 آزمایش برای جذب رنگ متیلن بلو با استفاده از جاذب پودر چوب اصلاح شده در نظر گرفته شد. ماتریس طراحی همراه با پاسخ های تجربی به دست آمده در جدول 2 درج شده است.

به منظور آنالیز داده ها و پیدا کردن اثرات متقابل، اصلی، ضرایب انحراف استاندارد و دیگر ضرایب و پارامترها از نرم افزار Design Expert استفاده شد. با استفاده از ANOVA می توان تشخیص داد که کدام

رابطه 11 برای R% به دست آمد. ضرایب با مقادیر مثبت اثر هم‌افزایی متغیرها را نشان می‌دهند، درحالی‌که متغیرهایی که ضرایب منفی دارند عکس این قضیه را بیان می‌کنند. همچنین هرچه مقدار ضرایب بیشتر باشد وابستگی بیش‌تر فرآیند را به این متغیرها را نشان می‌دهند و برعکس (42، 43). مقادیر به‌دست‌آمده برای LOF و PE، به ترتیب بیانگر فیت بودن داده‌های به‌دست‌آمده بر روی رابطه 11 و ناچیز بودن مقدار خطای موجود در انجام آزمایش‌های شناسایی رنگ متیلن بلو با استفاده از جاذب پودر چوب اصلاح‌شده می‌باشند.

جدول 5- نتایج آنالیز ANOVA برای فرآیند حذف رنگ متیلن بلو با استفاده از جاذب پودر چوب اصلاح‌شده.

Table 5. ANOVA analysis results for the methylene blue dye removal process using modified wood powder adsorbent.

مدل	مجموع مربعات	F-value	P-value
Model	Sum of squares		
	20.33	430.44	< 0.0001
A	0.0665	12.67	0.0052
B	2.86	544.79	< 0.0001
C	1.60	305.79	< 0.0001
AB	4.26	812.24	< 0.0001
AC	1.62	308.65	< 0.0001
BC	0.0800	15.24	0.0029
A ²	0.0168	3.20	0.1039
B ²	7.96	1515.84	< 0.0001
C ²	1.18	224.31	< 0.0001
LOF*	0.0238	0.8299	0.5786
BE**	0.0278		

* Lack of fit

** Pure error

روی مدل به‌دست‌آمده و توافق بسیار خوب بین مقادیر محاسبه‌شده و پیش‌بینی‌شده در دامنه متغیرهای مورد بررسی است. همچنین با توجه به جدول آماری، مقدار Adeq-precision برای پاسخ $R = 83/0810$ به‌دست‌آمده است که این عبارت نشان‌دهنده نسبت سیگنال به نویز می‌باشد. مقدار بالای به‌دست‌آمده این نسبت، بیانگر دقت بالای آزمایش‌ها و خطای کم می‌باشد که به‌نوبه خود بیانگر صحت فرآیند و اعتبار مدل می‌باشد.

(11)

$$\begin{aligned} \%R = & +92/54490 + 0/777634 A - 0/624266 B + \\ & 0/059272 C - 0/834286 AB - 0/005143 AC - \\ & 0/008163 BC + 0/005463 A^2 + 6/06546 B^2 - \\ & 0/000233 C^2 \end{aligned}$$

با توجه به داده‌های آماری درج‌شده در جدول 6، مقدار R^2 و $\text{Adj-}R^2$ بیش از 99٪ برای مدل نشان‌دهنده برازش بسیار خوب داده‌های تجربی بر

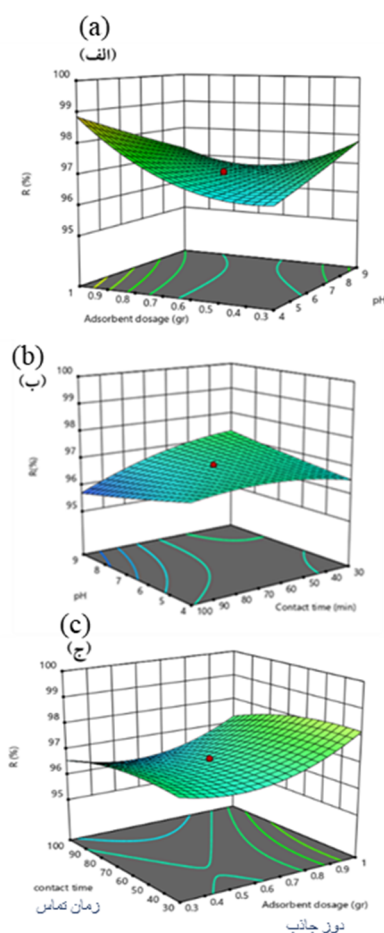
جدول 6- داده‌های آماری به دست آمده برای مدل درصد حذف رنگ (%R).

Table 6. Statistical data obtained for the dye removal percentage model (%R).

آماره Statistic	درصد حذف Removal percentage (%R)
R^2	0.9974
Adjusted R^2	0.9951
Adeq-Precision	83.0810

بررسی اثر برهم کنش متغیرها بر روی پاسخ %R: شکل 7 نمودارهای سه بعدی مربوط به تعاملات دوتایی متغیرهای تأثیرگذار بر روی فرآیند حذف رنگ متیلن بلو از آب را نشان می‌دهد. شکل (الف) مربوط به اثرات متقابل مقدار جاذب و pH بر %R می‌باشد. مشاهده می‌شود که با کاهش مقدار pH محلول و افزایش مقدار جاذب مقدار %R افزایش می‌یابد. اثر مثبت مقدار جاذب روی میزان درصد حذف بیانگر در دسترس قرار گرفتن تعداد جایگاه‌های فعال بیشتر برای رنگ متیلن بلو می‌باشد (44، 45). همچنین در مورد مواد سلولزی گزارش شده است که رنگ‌های کاتیونی در pH 3-4 حداکثر ظرفیت جذب را نشان دادند (46، 47). همچنین در نمودار سه بعدی با توجه به جدول آنالیز واریانس (5) و مقایسه مقادیر value-F و value-p می‌توان نتیجه گرفت که فاکتور مقدار جاذب نسبت به pH تأثیر بیشتری بر درصد حذف رنگ متیلن بلو دارد. شکل (ب) نشان‌دهنده اثرات متقابل pH و زمان تماس بین جاذب و جذب‌شونده بر %R می‌باشد. مشاهده می‌شود که در زمان‌های تماس کم با افزایش مقدار

pH درصد حذف رنگ (%R) افزایش می‌یابد و در زمان‌های تماس زیاد با کاهش pH درصد حذف رنگ افزایش می‌یابد. افزایش pH موجب کاهش یون هیدرونیوم (H^+) موجود در محلول شده و بنابراین رقابت بین رنگ متیلن بلو و یون‌های H^+ بر سر جایگاه‌های فعال کاهش می‌یابد و در نتیجه در زمان‌های تماس کوتاه بین جاذب و جذب‌شونده درصد حذف رنگ تا حد زیادی صورت می‌گیرد و با کاهش pH به دلیل افزایش یون‌های H^+ و افزایش رقابت بین یون‌های H^+ و رنگ متیلن بلو به عنوان رنگ کاتیونی در زمان‌های تماس طولانی‌تر، درصد حذف رنگ افزایش می‌یابد. با توجه به شکل (ج) که مربوط به اثرات متقابل مقدار جاذب و زمان تماس می‌باشد، مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار جاذب و کاهش زمان تماس درصد حذف رنگ افزایش می‌یابد. همچنین در نمودار سه بعدی با توجه به جدول آنالیز واریانس (5) و مقایسه مقادیر value-F و value-p می‌توان نتیجه گرفت که فاکتور مقدار جاذب نسبت به زمان تماس تأثیر بیشتری بر درصد حذف رنگ متیلن بلو دارد.



شکل 7- نمودارهای سه‌بعدی مربوط به تعاملات دوتایی متغیرهای تأثیرگذار بر روی فرآیند حذف رنگ متیلن بلو از آب با استفاده از جاذب پودر چوب کاج بر روی پاسخ %R.

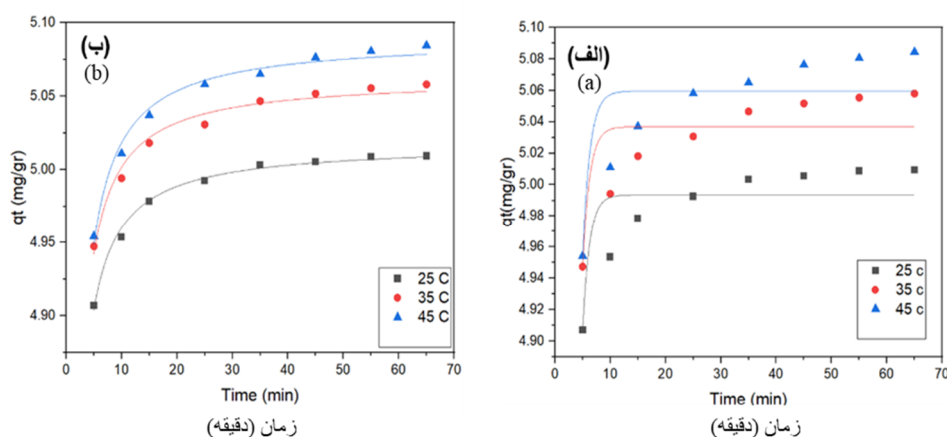
Figure 7. Three-dimensional plots related to the binary interaction of variables influencing the process of methylene blue dye removal from water using pine wood powder adsorbent on the %R response.

ارائه شده‌اند هم‌چنین پارامترهای مدل‌های سنتی که از برازش داده‌های تجربی بر روی مدل‌های مذکور محاسبه شده‌اند، در جدول 7 گزارش شده است. سنتیک جذب در زمان‌ها و دماهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت. 1 گرم از جاذب در زمان‌های مختلف (5، 10، 15، 25، 35، 45، 55 و 65 دقیقه) در محلول 100 ppm رنگ متیلن بلو قرار داده شد. با توجه به نتایج مندرج در جدول 7 از بین دو مدل مورد مطالعه، مدل شبه مرتبه دوم با بیش‌ترین R^2 با داده‌های جذب رنگ متیلن بلو به‌وسیله جاذب پودر چوب کاج همخوانی دارد. هم‌چنین از آن‌جاکه داده‌های

بررسی سنتیک جذب رنگ متیلن بلو با استفاده از جاذب پودر چوب کاج: بررسی سنتیک جذب با هدف درک بهتر جذب رنگ روی سطح جاذب و یافتن مدلی برای برآورد میزان جذب با زمان، انجام می‌گیرد. در این پژوهش از مدل‌های سنتیک مرتبه اول و مرتبه دوم برای برازش داده‌های تجربی استفاده شد. مدل سنتیک شبه مرتبه اول نشان می‌دهد که فرآیند انتشار کنترل‌کننده سرعت بوده و مدل سنتیک شبه مرتبه دوم بیانگر این است که برهم‌کنش شیمیایی تعیین‌کننده سرعت است. نمودارهای حاصل از نتایج تجربی به‌دست‌آمده با مدل‌های سنتیک در شکل 8

جذب اولیه می باشد که هرچه مقدار آن بیش تر باشد میزان جذب آلاینده توسط جاذب با سرعت بیش تری صورت می گیرد.

سینتیک جذب بر روی مدل شبه مرتبه دوم برازش بهتری از خود نشان داده اند، می توان دریافت که ماهیت فرآیند جذب از نوع شیمیایی است (44). در مدل شبه مرتبه دوم، عبارت $K_2 q_e^2$ نشان دهنده سرعت



شکل 8- نمودارهای سینتیک الف) شبه مرتبه اول، ب) شبه مرتبه دوم.

Figure 8. Kinetic graphs of a) Pseudo-first order, b) Pseudo-second order.

جدول 7- پارامترهای سینتیکی به دست آمده از برازش داده های تجربی.

Table 7. Kinetic parameters obtained from fitting the experimental data.

شبه مرتبه دوم Pseudo-second-order			شبه مرتبه اول Pseudo-first-order			T _e (K)
R ²	K ₁	q _e	R ²	K ₁	q _e	
0.9926	1.71883	5.01759	0.73091	0.80818	4.99353	298
0.98	1.62	5.063	0.69	0.803	5.036	308
0.986	1.384	5.089	0.71	0.77	5.059	318

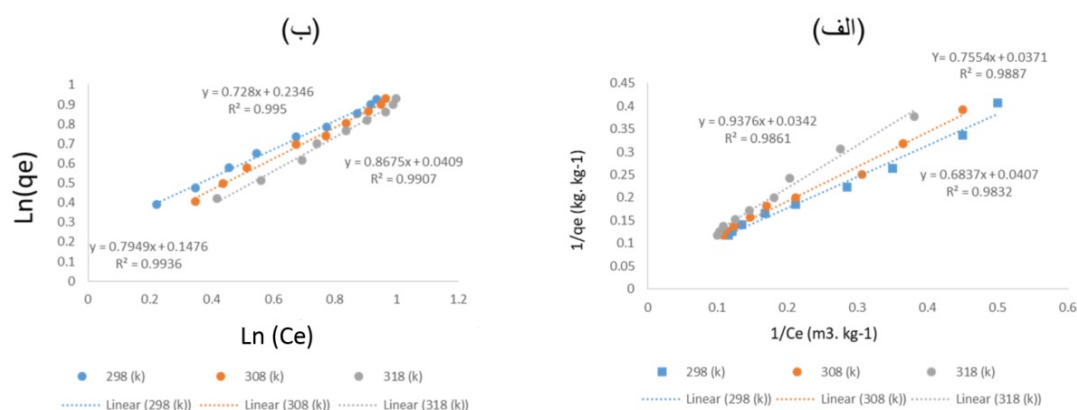
بررسی پدیده جذب با استفاده از معادله فرندلیچ با رسم منحنی $\ln(q_e)$ به صورت تابعی از $\ln(C_e)$ در شکل 9 (ب) نشان داده شده است. همان طور که از داده های جدول 8 مشخص می شود، میزان R^2 به دست آمده برای این مدل بالای 0/99 می باشد و بنابراین می توان گفت که جذب رنگ مورد مطالعه از معادله فرندلیچ پیروی می کند و سطح جاذب حالت ناهمگنی دارد. همچنین بر اساس معادلات به دست آمده مقادیر k_f و n_f محاسبه شدند. مقدار پارامتر n در این مدل

بررسی ایزوترم جذب رنگ متیلن بلو با استفاده از جاذب پودر چوب کاج: مدل های ایزوترم لانگمایر و فرندلیچ برای توصیف خصوصیات تعادل جذب رنگ متیلن بلو با استفاده از جاذب پودر چوب کاج مورد بررسی قرار گرفتند. نمودار ایزوترم های بررسی شده در شکل 9 نمایش داده شده است. همچنین ثوابت به دست آمده از هر دو مدل و ضرایب همبستگی برای جاذب پودر چوب کاج در جدول 8 گزارش شده است.

جاذب پودر چوب کاج می‌باشد. عملکرد جاذب سطحی جاذب با استفاده از پارامتر q_{max} در مدل لانگمایر سنجیده می‌شود. مشخص است که حداکثر ظرفیت جاذب پیش‌بینی‌شده با استفاده از مدل لانگمایر با افزایش دما افزایش می‌یابد. در برخی مطالعات انجام‌شده توسط پژوهش‌گران مختلف پیروی پدیده جاذب از هر دو مدل ایزوترم فرنلچ و لانگمایر گزارش شده است (48)؛ اما با توجه به بیش‌تر بودن ضریب همبستگی در معادلات حاصل از مدل فرنلچ، ایزوترم فرنلچ مدل بهتری برای جاذب رنگ متیلن‌بلو با استفاده از جاذب پودر چوب کاج می‌باشد.

نشان‌دهنده تغییرات انرژی‌های پیوندی با دانسیته سطح است. با توجه به جدول 8 تمام مقادیر n_f به‌دست‌آمده بیش‌تر از یک می‌باشد که بر مطلوب بودن فرآیند جاذب دلالت دارد.

شکل 9 (الف) برازش ایزوترم لانگمایر بر نتایج آزمایش‌های جاذب را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج حاصله، مقادیر بالای ضریب همبستگی ($R^2=0.98$) نشان می‌دهد که معادله لانگمایر هم می‌تواند برای مدل‌سازی جاذب رنگ متیلن‌بلو با استفاده از جاذب پودر چوب کاج استفاده شود. در این مطالعه مقادیر ضریب جداسازی (R_L) به‌دست‌آمده از مدل لانگمایر (رابطه 6) در محدوده 0 تا 1 می‌باشند که نشان‌دهنده فرآیند جاذب مطلوب رنگ متیلن‌بلو با استفاده از



شکل 9- نمودار حاصل از برازش ایزوترم‌های جاذب لانگمایر (الف) و فرنلچ (ب) بر روی داده‌های تجربی.

Figure 9. Diagram resulting from fitting Langmuir (a) and Freundlich (b) adsorption isotherms to experimental data.

جدول 8- پارامترهای محاسبه‌شده از برازش خطی داده‌های تجربی توسط ایزوترم‌های لانگمایر و فرنلچ.

Table 8. Parameters calculated from linear fitting of experimental data by Langmuir and Freundlich isotherms.

ایزوترم لانگمایر Langmuir isotherm				ایزوترم فرنلچ Freundlich isotherm			T_e (K)
R^2	R_L	K_L	q_m	R^2	n_f	K_f	
0.983	0.077	0.0595	24.57	0.995	1.374	1.2644	298
0.988	0.092	0.0491	26.98	0.9936	1.2580	1.1590	308
0.986	0.1208	0.03637	29.325	0.9907	1.1527	1.0417	318

نتیجه گیری کلی

در این پژوهش، استفاده از پودر چوب کاج به عنوان ماده جاذب برای حذف رنگ های آنیونی و کاتیونی از محلول آبی بررسی شد. نتایج مطالعه خصوصیات مورفولوژیکی سطح پودر چوب کاج با مطالعه تصاویر میکروسکوپ الکترونی FE-SEM نشان داد که بعد از تیمار پودر چوب با هیدروکسید سدیم، منافذ جدیدی در سطح جاذب زیستی ایجاد می شود که امکان دسترسی آسان برای جذب زیستی رنگ ها را به وجود می آورد. هم چنین با توجه به نتایج آنالیز BET، سطح فعال BET نمونه اصلاح شده در مقایسه با نمونه اصلاح نشده کمی افزایش یافت که بیانگر تأثیر مثبت اصلاح انجام شده در آزمایش های شیمیایی جذب می باشد. نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس نشان داد که جاذب پودر چوب دارای درجه کریستالی کمی می باشد که به دلیل حضور همی سلولزها و لیگنین است. هم چنین میزان بلورینگی سلولز در نمونه های تیمار شده بیش تر از پودر چوب خام بود که دلیل آن کاهش همی سلولز طی عملیات شیمیایی می باشد. تیمار قلیایی پودر چوب توسط NaOH توسط آنالیز FTIR تأیید شد. در حالی که با توجه به نتایج به دست آمده با استفاده از رنگ کاتیونی متیلن بلو، پودر چوب کاج به عنوان جاذبی مؤثر برای جذب این

رنگ عمل نمود. داده های تجربی نشان داد که ظرفیت جذب به متغیرهایی مانند pH، مقدار جاذب و زمان تماس بین جاذب و رنگ بستگی دارد. بررسی نمودارهای سه بعدی مربوط به تعاملات دوتایی متغیرهای تأثیرگذار بر روی فرآیند حذف رنگ متیلن بلو از آب نشان داد که با کاهش مقدار pH محلول و افزایش مقدار جاذب درصد حذف رنگ افزایش می یابد. در زمان های تماس کم با افزایش مقدار pH درصد حذف رنگ افزایش می یابد. هم چنین با افزایش مقدار جاذب و کاهش زمان تماس، درصد حذف رنگ افزایش یافت. داده های سینتیک جذب بر روی مدل شبه مرتبه دوم برازش بهتری از خود نشان دادند که می توان دریافت که ماهیت فرآیند جذب از نوع شیمیایی می باشد. آنالیز داده های تعادلی توسط ایزوترم های فرندلیچ و لانگمایر نشان داد که پدیده جذب از هر دو مدل پیروی نمود. ولی با توجه به بیش تر بودن ضریب همبستگی در معادلات حاصل از مدل فرندلیچ، ایزوترم فرندلیچ مدل بهتری برای جذب رنگ متیلن بلو با استفاده از جاذب پودر چوب کاج می باشد. با توجه به نتایج به دست آمده، حداکثر ظرفیت جذب پیش بینی شده با استفاده از مدل لانگمایر با افزایش دما افزایش می یابد.

منابع

1. Sultana, M., et al. (2022). A review on experimental chemically modified activated carbon to enhance dye and heavy metals adsorption. *Cleaner engineering and technology*. 6, 100382.
2. Gupta, V. (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal—a review. *Journal of environmental management*, 90(8), 2313-2342.
3. Kausar, A., et al. (2023). Cellulose-based materials and their adsorptive removal efficiency for dyes: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*. 224, 1337-1355.
4. Chikri, R., et al. (2020). Efficiency of sawdust as low-cost adsorbent for dyes removal. *Journal of Chemistry*. 1, 8813420.
5. Chenna, M., et al. (2022). Modeling and Optimization by RSM for the Removal of the Dye "Palanil blue R" by Coagulation-Flocculation Process. *International Journal of Environmental Research*. 16(3), 35.

6. Cseri, L., et al. (2021). Electrospun adsorptive nanofibrous membranes from ion exchange polymers to snare textile dyes from wastewater. *Advanced Materials Technologies*. 6(10), 2000955.
7. Ruscasso, F., et al. (2022). Antarctic yeasts: potential use in a biologic treatment of textile azo dyes. *Bioresources and Bioprocessing*. 9(1), 18.
8. Nawaz, S., et al. (2022). Ultrasound-assisted hydrogen peroxide and iron sulfate mediated Fenton process as an efficient advanced oxidation process for the removal of congo red dye. *Polish Journal of Environmental Studies*. 31(3), 2749-2761.
9. Wang, H., et al. (2021). Effective adsorption of dyes on an activated carbon prepared from carboxymethyl cellulose: Experiments, characterization and advanced modelling. *Chemical Engineering Journal*. 417, 128116.
10. Kumar, N., Pandey, A., & Sharma, Y. C. (2023). A review on sustainable mesoporous activated carbon as adsorbent for efficient removal of hazardous dyes from industrial wastewater. *Journal of Water Process Engineering*. 54, 104054.
11. Ghorbani, M., Lashkenari, M. S., & Eisazadeh, H. (2011). Application of polyaniline nanocomposite coated on rice husk ash for removal of Hg (II) from aqueous media. *Synthetic metals*. 161(13-14), 1430-1433.
12. Stawiński, W., & Wal, K. (2021). Adsorption on Alternative Low-Cost Materials-Derived Adsorbents in Water Treatment. *Applied Water Science: Remediation Technologies*. 2, 49-105.
13. De Gisi, S., et al. (2016). Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. *Sustainable Materials and Technologies*. 9, 10-40.
14. Cooney, D. O. (1998). Adsorption design for wastewater treatment. CRC press.
15. Preetha, B., & Viruthagiri, T. (2007). Batch and continuous biosorption of chromium (VI) by *Rhizopus arrhizus*. *Separation and Purification Technology*. 57(1), 126-133.
16. Kamble, S. P., et al. (2010). Adsorption of fluoride from aqueous solution by alumina of alkoxide nature: Batch and continuous operation. *Desalination*. 264(1-2), 15-23.
17. Dias, J. M., et al. (2007). Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: a review. *Journal of Environmental Management*. 85(4), 833-846.
18. Bhatnagar, A., Sillanpää, M., & Witek-Krowiak, A. (2015). Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification—A review. *Chemical Engineering Journal*. 270, 244-271.
19. Gan, Y. X. (2021). Activated carbon from biomass sustainable sources. *C*. 7(2), 39.
20. Jjagwe, J., et al. (2021). Synthesis and application of granular activated carbon from biomass waste materials for water treatment: A review. *Journal of Bioresources and Bioproducts*. 6(4), 292-322.
21. Varghese, A. G., Paul, S. A., & Latha, M. (2019). Remediation of heavy metals and dyes from wastewater using cellulose-based adsorbents. *Environmental Chemistry Letters*. 17, 867-877.
22. 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, 1629-1638.
23. Huang, Z., et al. (2022). Preparation of pyridine-modified cotton fibers for anionic dye treatment. *Reactive and Functional Polymers*. 172, 105155.
24. Salazar-Rabago, J. J., et al. (2017). Biosorption mechanism of Methylene Blue from aqueous solution onto White Pine (*Pinus durangensis*) sawdust: Effect of operating conditions. *Sustainable Environment Research*. 27(1), 32-40.
25. Maia, L. S., et al. (2021). Activated carbon from palm fibres used as an adsorbent for methylene blue removal.

- Journal of Polymers and the Environment*. 29, 1162-1175.
26. Elshabrawy, S., et al. (2023). Wastewater treatment via sugarcane bagasse pulp. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 20(11), 12405-12416.
27. Isotherm and kinetics of methylene green paint adsorption from aqueous solutions by sawdust adsorber. (2017). *A Quarterly Publication The Application of Chemistry in Environment*. 8(30), 41-52.
28. Bencheqroun, Z., et al. (2021). Adsorption removal of cationic dyes from aqueous solutions by raw and chemically activated cedar sawdust. *Desalin. Water Treat.* 240, 177-190.
29. Lučić, M., et al. (2014). The potential application of TiO₂/hydrogel nanocomposite for removal of various textile azo dyes. *Separation and Purification Technology*. 122, 206-216.
30. Safa, Y., & Bhatti, H. N. (2011). Kinetic and thermodynamic modeling for the removal of Direct Red-31 and Direct Orange-26 dyes from aqueous solutions by rice husk. *Desalination*. 272(1), 313-322.
31. Mansoori, S. A. A., et al. (2022). HSS anions reduction combined with the analytical test of aqueous MDEA in South Pars gas complex. *Natural Gas Industry B*. 9(3), 318-324.
32. Stjepanović, M., et al. (2021). From waste to biosorbent: Removal of congo red from water by waste wood biomass. *Water*. 13(3), 279.
33. Yuan, H., Ma, X., & Xu, Z. (2011). Pore structure analysis of PFSA/SiO₂ composite catalysts from nitrogen adsorption isotherms. *Science China Chemistry*. 54, 257-262.
34. Bhaumik, M., McCrindle, R., & Maity, A. (2013). Efficient removal of Congo red from aqueous solutions by adsorption onto interconnected polypyrrole-polyaniline nanofibres. *Chemical Engineering Journal*. 228, 506-515.
35. Ahamad, Z., et al. (2024). Chemically modified Azadirachta indica sawdust for adsorption of methylene blue from aqueous solutions. *Biomass Conversion and Biorefinery*. 14(16), 19929-19946.
36. Tounsadi, H., et al. (2020). Removal of textile dyes by chemically treated sawdust of acacia: kinetic and equilibrium studies. *Journal of Chemistry*. 1, 7234218.
37. Mashkour, M., Afra, E., & Resalati, H. (2016). Prediction of nanofibrillated cellulose reinforced acetylated papers properties using artificial neural networks. *Journal of Wood and Forest Science and Technology*, 23(4), 268-292. [In Persian]
38. Ragab, T. I., et al. (2014). Synthesis of cellulose acetate membrane from the Egyptian rice straws.
39. Dai, Y., et al. (2018). Utilizations of agricultural waste as adsorbent for the removal of contaminants: A review. *Chemosphere*. 211, 235-253.
40. Plermjai, K., et al. (2018). UV shielding properties of cellulose/TiO₂ composite film. *Current Applied Science and Technology*. 18(2), 111-118.
41. Borah, L., Goswami, M., & Phukan, P. (2015). Adsorption of methylene blue and eosin yellow using porous carbon prepared from tea waste: Adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 3(2), 1018-1028.
42. Pillai, M. G., et al. (2009). Optimization and analysis of nickel adsorption on microwave irradiated rice husk using response surface methodology (RSM). *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*. 84(2), 291-301.
43. Asfaram, A., et al. (2015). Removal of basic dye Auramine-O by ZnS: Cu nanoparticles loaded on activated carbon: optimization of parameters using response surface methodology with central composite design. *RSC advances*. 5(24), 18438-18450.
44. Zhang, J., et al. (2008). Adsorption of malachite green from aqueous solution onto carbon prepared from Arundo

- donax root. *Journal of hazardous materials*. 150(3), 774-782.
45. Jan, S. U., et al. (2021). Adsorptive Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution Using Sawdust. *Medicon Pharmaceutical Sciences*. 2, 8-16.
46. Ferrero, F. (2007). Dye removal by low cost adsorbents: hazelnut shells in comparison with wood sawdust. *Journal of hazardous materials*. 142(1-2), 144-152.
47. Annadurai, G., Juang, R. S., & Lee, D. J. (2002). Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*. 92(3), 263-274.
48. Malik, P. K. (2003). Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36. *Dyes and pigments*. 56(3), 239-249.