

Effective Parameters on Removal of Rhodamine B from Colored Wastewater by Nano polyaniline/Sawdust Composite

Mohammad Hosein Fekri¹,
Mohammad Banimahd Keivani²,
Maryam Razavi Mehr¹,
Behrouz Akbari-adergani³

¹ Assistant Professor, Department of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Ayatollah Abozma Boroujerdi University, Broujerd, Iran

² Assistant Professor, Department of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Payame Noor University, Tehran, Iran

³ Food and Drug Laboratory Research Center, Food and Drug Administration, Ministry of Health and Medical Education, Tehran, Iran

(Received December 2, 2018 ; Accepted July 17, 2019)

Abstract

Background and purpose: Contamination of groundwater with colored and toxic wastewater causes many environmental problems and has adverse effects on human health. This study aimed at coating a nano polyaniline polymer layer on the surface of sawdust and preparing polyaniline sawdust composite (Pan/SD) via chemical polymerization of aniline monomer onto sawdust in aqueous solutions and removal of Rhodamine B dye.

Materials and methods: In an experimental study, polyaniline was synthesized by oxidation with ammonium persulfate. In order to find out the optimum dye removal conditions, the effects of some major parameters, including pH, contact time, initial dye concentration, and adsorbent dose were studied. For treatment of the adsorption data, both Langmuir and Freundlich isotherm were employed. Also, Thermodynamic and Kinetic studies were performed.

Results: The study showed that the aniline/sawdust nanocomposite can absorb more than 94% of Rhodamine B in Rhodamine B concentration of 10 mgL⁻¹, optimum adsorbent 1 gL⁻¹, pH = 5, and contact time 5h. Adsorption data were more fitted with Freundlich isotherm. Thermodynamic studies showed that the removed dye was spontaneous, endothermic and chemical sorption that followed second order kinetic model.

Conclusion: The adsorbent introduced here, is an insoluble adsorbent in water without secondary pollution and a very efficient adsorbent for removal of Rhodamine B from aqueous solutions and a layer of conductive nano-polymer onto the sawdust can remove a high percentage of Rhodamine B from aqueous environments.

Keywords: dye removal, Polyaniline/Sawdust composite, Rhodamine B, Nanopolyaniline

J Mazandaran Univ Med Sci 2019; 29(177): 166-179 (Persian).

* Corresponding Author: Mohammad Hosein Fekri - Faculty of Basic Sciences, Ayatollah Abozma Boroujerdi University, Broujerd, Iran (E-mail: m.h.fekri@abru.ac.ir)

ارزیابی متغیرهای مؤثر بر حذف رنگدانه رودامین B از پساب رنگی با استفاده از نانوکامپوزیت پلی آنیلین / خاک اره

محمد حسین فکری¹

محمد بنی مهدکیوانی²

مریم رضوی مهر¹

بهروز اکبری آدرگانی³

چکیده

سابقه و هدف: ورود پساب‌های رنگی و سمی به آب‌های زیر زمینی علاوه بر مشکلات فراوان زیست محیطی، آثار بسیار نامطلوبی بر سلامت جامعه دارد. این مطالعه با هدف، نشان دادن لایه‌ای از نانوپلیمر پلی آنیلین بر سطح خاک اره و تهیه ی نانوکامپوزیت پلی آنیلین / خاک اره (Pan/SD) از طریق پلیمریزاسیون شیمیایی آنیلین روی خاک اره در محیط آبی و حذف رنگزای رودامین B از محیط آبی انجام پذیرفت.

مواد و روش‌ها: در این مطالعه تجربی و در مقیاس آزمایشگاهی، پلی آنیلین با استفاده از اکسیداسیون آمونیوم پرسولفات سنتز شد. به منظور پیدا کردن شرایط بهینه در انتقال رنگزا اثرات تعدادی از پارامترهای مهم مانند اثر pH، زمان تماس، غلظت اولیه رنگزا و مقدار جاذب مطالعه شد. برای مطالعات جذبی از دو ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ استفاده شد و همچنین مطالعات ترمودینامیک و سینتیک نیز انجام گردید.

یافته‌ها: نتایج این مطالعه نشان داد که نانو کامپوزیت آنیلین/خاک اره می‌تواند بیشتر از 94 درصد رودامین B را در غلظت اولیه 10 میلی گرم بر لیتر رودامین B، جاذب بهینه 1 گرم بر لیتر، pH=5 و زمان تماس 5 ساعت جذب کند. داده‌های جذب بیش تر با ایزوترم فروندلیچ همخوانی دارد. مطالعات ترمودینامیکی نشان می‌دهد که جذب خود به خودی، گرماگیر و از نوع شیمیایی بوده و از سینتیک درجه دوم تبعیت می‌کند.

استنتاج: جاذب معرفی شده در این مطالعه یک جاذب نامحلول در آب، فاقد آلودگی ثانوی و بسیار مؤثر برای حذف رودامین B از محلول آبی بوده و لایه‌ای از نانو پلیمر رسانا بر روی خاک اره می‌تواند درصد بالایی از رودامین B را از محیط‌های آبی حذف کند.

واژه‌های کلیدی: حذف رنگ، کامپوزیت نانو پلی آنیلین/خاک اره، رودامین B، نانوپلی آنیلین

مقدمه

کاربرد در مصارف تجاری و صنعتی همواره مورد توجه متخصصین بهداشت و سلامت جامعه بوده است (1).

کنترل کیفیت منابع آب از نظر آلودگی‌های شیمیایی به عنوان منابع مستقیم تأمین آب شرب و دارای

E-mail: m.h.fekri@abru.ac.ir

مؤلف مسئول: محمد حسین فکری - لرستان: بروجرد، دانشگاه آیت الله العظمی بروجردی، گروه شیمی

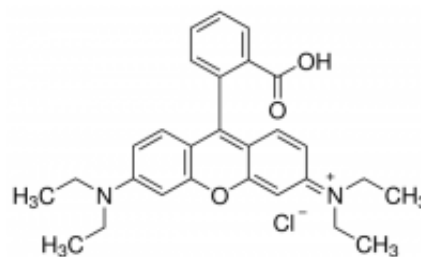
1. استادیار، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آیت الله العظمی بروجردی، بروجرد، ایران

2. استادیار، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه پیام نور، 153594657، تهران، ایران

3. مرکز تحقیقات آزمایشگاهی غذا و دارو، سازمان غذا و دارو، وزارت بهداشت، درمان و آموزش پزشکی، تهران، ایران

تاریخ دریافت: 1397/9/11 تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: 1398/3/27 تاریخ تصویب: 1398/4/26

رنگ‌ها اولین آلاینده‌های شناخته شده در فاضلاب‌ها و به‌ویژه انواع صنعتی آن به شمار می‌آیند. بیش‌تر از صد هزار نوع رنگ‌زا در جهان وجود دارد، به‌طوری‌که 7×10^5 تن از این رنگ‌زاها در هر سال توسط صنایع نساجی تولید می‌گردد (2). رودامین B یک رنگ شیمیایی است و رنگ‌های رودامین خاصیت فلئورسانس دارند (تصویر شماره 1). رنگ‌های رودامین به شدت در کاربردهای بیوتکنولوژی از قبیل میکروسکوپ فلئورسانس و یاخته شناسی مورد استفاده قرار می‌گیرند و رودامین B در بیولوژی به عنوان لکه‌ی رنگی فلئورسانس نیز استفاده می‌شود. حلالیت رودامین B در محلول اسید استیک (30 درصد حجمی) در حدود 400 g/lit است. محلول رودامین B پلاستیک را به خود جذب می‌کند و بایستی در ظروف شیشه‌ای نگهداری شود. سایر خواص و مشخصات آن در جدول شماره 1 نشان داده شده است.



تصویر شماره 1: ساختار مولکولی رنگینه رودامین

پساب‌های تولیدی از واحد‌های رنگ‌ریزی، منبع مهم و قابل توجهی برای آلودگی محیط زیست می‌باشند (3،4). تصفیه شیمیایی و بیولوژیکی پساب‌های حاوی رنگ‌ها به دلیل سطح پایین جذب و پایداری شیمیایی مواد رنگی دشوار است. برای تصفیه پساب‌های حاوی ترکیبات رنگی از روش‌هایی مثل جذب این ترکیبات بر روی جاذب‌های مختلف، استفاده از فرایند سونوشیمی در حضور نانو ذرات، استفاده از فوتوکاتالیست‌ها و ... استفاده می‌شود (5-9). رنگ‌زاهای سنتزی معمولاً شامل گروه‌های آروماتیک (Azoaromatic) هستند که باعث آلرژی، درماتیت، سوزش پوست، سرطان، ایجاد

جهش‌های ژنتیکی و ... می‌شوند (10،11). ساختار آروماتیک پیچیده رنگ‌زاها موجب پایداری فیزیکوشیمیایی، گرمایی و نوری و در نتیجه مقاومت در برابر پاکسازی‌های معمول فاضلاب‌ها می‌شوند (12). رودامین B در فاضلاب صنایع مختلف مانند نساجی، چاپ و تحریر، چرم‌سازی و به عنوان ردیاب آب در صنایع سدسازی مورد استفاده قرار می‌گیرد. این ماده رنگ‌زا بسیار محلول در آب است و در گروه رنگ‌های بازی از نوع زانتان قرار می‌گیرد. سمیت این رنگ برای انسان و حیوانات به اثبات رسیده است و اگر بلعیده شود باعث تحریک پوست، چشم و دستگاه تنفسی می‌شود (13). همچنین سرطان‌زایی بودن و ایجاد اختلالات جنسی ناشی از آن به اثبات رسیده است (14،15).

روش‌های متعددی برای حذف آلاینده‌های رنگی به کار گرفته شده است که این روش‌ها را می‌توان به سه دسته بیولوژیکی، شیمیایی و فیزیکی تقسیم کرد (16-21). به علت هزینه بالا و در دسترس نبودن، بسیاری از این روش‌ها برای پالایش پساب‌ها مورد استفاده قرار نمی‌گیرند (22). در میان جاذب‌های پلیمری سنتزی پلیمرهای رسانا سرآمد مواد سنتزی پلیمری جاذب هستند. این پلیمرها در یک بعد در اندازه‌ی نانومتر بوده و درجه‌ی نوبینی را به سوی تولید جاذب‌های کارآمد جهت حذف آلاینده‌های مختلف از محیط زیست گشوده‌اند (23،24). این مواد به دلیل استحکام مکانیکی، مساحت سطح و ظرفیت بر جذب بالا و قابلیت بازیافت، کاربرد فراوانی در زمینه حذف آلاینده‌ها از پساب‌های صنعتی دارند که از میان آن‌ها می‌توان به پلی‌استایرن، پلی‌آکریلیک استر نارسانا، پلی‌آنیلین و پلی‌پیرول رسانا اشاره نمود (25).

پلی‌آنیلین به دلیل داشتن هدایت الکتریکی ($\sigma = 1-20 \text{ S/cm}$) و پایداری محیطی بالا یکی از مهم‌ترین پلیمرهای هادی الکترواکتیو (ECPs) به شمار می‌رود. خواص الکتریکی و الکترو شیمیایی بی‌نظیر و گستره‌ی وسیع کاربردهای تکنولوژیکی آن موجب شده

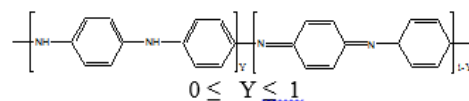
مواد و روش ها

در این مطالعه تجربی، مواد شیمیایی شامل آنیلین، رودامین B، آمونیم پرسولفات، متانول، آمونیاک، اسید کلریدریک از شرکت مرک خریداری شدند. خاک اره از چوب نراد از یک کارگاه چوب بری تهیه و پس از شستشو و غربال شدن ذرات با مش 35-50 مورد استفاده قرار گرفت. تجهیزات آزمایشگاهی مورد استفاده شامل همزن مغناطیسی، اسپکتروفتومتر مدل Shimadzu 2100 ساخت کشور ژاپن، میکروسکوپ الکترونی مدل VEGA\TESCAN ساخت کشور آلمان، ترازوی دیجیتالی، کاغذ صافی واتمن نمره 42 با تخلخل 2/5 میکرون و شیشه آلات موجود در آزمایشگاه بود.

تهیه پلی آنیلین با آمونیوم پرسولفات

25 میلی لیتر آنیلین تازه تقطیر شده به 500 میلی لیتر اسید کلریدریک 2 مولار در یک بشر 2 لیتری افزوده و در حمام آب یخ قرار داده شد. سپس 250 میلی لیتر آمونیوم پرسولفات 0/25 مولار را در یک بورت 50 میلی لیتری ریخته و قطره قطره به محلول اسیدی آنیلین توام با هم زدن اضافه گردید. پس از افزایش مقدار قابل ملاحظه ای از اکسیدان، رنگ محلول تغییر می کند که نشان دهنده شروع واکنش پلیمریزاسیون است. محلول دارای دو لایه رنگی، رنگ مسی و رنگ آبی تیره است که رنگ مسی نشان دهنده پلیمر رشد کرده و رنگ آبی نشان دهنده پلیمر در حال رشد می باشد. به مرور بر لایه مسی افزوده می شود. پس از افزایش کامل اکسیدان به مخلوط پلیمر، به مدت یک ساعت به واکنش فرصت داده شد تا بقیه مونومرها در حضور اکسیدان به پلیمر تبدیل شوند. آنگاه رسوب پلیمری حاصل با قیف بوخنر صاف و با 500 میلی لیتر اسید کلریدریک 1 مولار در دو نوبت شستشو داده شد تا مونومرهای واکنش نداده از پلیمر شسته شوند. پلیمر به دست آمده به مدت 48 ساعت در دمای اتاق و 1 ساعت در آون و در دمای 60-70 درجه ی سلسیوس خشک و

است که این پلیمر مورد توجه بسیاری از محققان و متخصصان صنعت قرار گیرد. قابلیت انحلال پلی آنیلین در حلال هایی مثل N- متیل پیرولیدون (NMP)، دی متیل سولفوکسید (DMS)، سولفوریک اسید و فرمیک اسید که امکان تهیه کامپوزیت های پلی آنیلین را فراهم می کند، موجب تحقیقات وسیعی در کاربرد این پلیمر شده است (26، 27). از جمله کاربردهای پلی آنیلین در باتری ها، غشاءهای جداسازی، ابزارهای الکتروکرومیک و سوپر خازن های الکتروشیمیایی می باشد (28، 29). کاربرد دیگر که در این مطالعه به آن پرداخته شده است از کاربردهای جدید است که برای کمک به کاهش آلودگی محیط زیست دارای اهمیت فراوان است. پلی آنیلین دارای چندین شکل ساختمانی است که می تواند به صورت کوپلیمرهایی از واحدهای احیا شده (آمین) و اکسید شده (ایمین) وجود داشته باشد (تصویر شماره 2) (30).



تصویر شماره 2: واحد های احیا شده (آمین) و اکسید شده (ایمین).

حالت کاملاً کاهیده، ($Y=1$) باز لو کوامرآلدین (LEB) نامیده می شود و در حالت کاملاً اکسید شده ($Y=0$) باز پرنیگر آنیلین (PEB) و هنگامی که $Y=0/5$ باشد، باز امرآلدین (EB) نامیده می شود که شامل مقدار مساوی از فرم احیاء شده $[-(C_6H_4)-NH-(C_6H_4)-NH-]$ و فرم اکسید شده $[-(C_6H_4)-N=(C_6H_4)=N-]$ است. ساختمان های مذکور به فرم نمک نیز می توانند وجود داشته باشند. EB پایدار ترین شکل پلیمر Pan به شمار می رود. غالب کاربردهای گزارش شده پلیمرهای رسانا نظیر پلی پیرول و پلی آنیلین بر اساس اعمال ولتاژ و تشکیل پیل الکتروشیمیایی استوار است، در صورتی که در این مطالعه کاربرد جدیدی از این مواد فعال پلیمری یعنی استفاده از آن ها در رنگبری تحت شرایط ساده و بدون اعمال ولتاژ گزارش می شود.

سپس وزن گردید. بازدهی فرایند تبدیل مونومر به پلیمر 70 درصد شد. این نمک پلیمری دارای فرم نمک امرآلدین دوپ شده و در حالت اکسایش می باشد. برای شستشوی کامل جهت خروج اسید کلریدریک از مخلوط آب و متانول استفاده شد (31). برای خشک کردن پودر به دست آمده، از آون در دمای 60-70 درجهی سلسیوس استفاده شد. در تصویر شماره 3، طیف FT-IR پلی آنیلین نشان داده شده است. پیک پهن مشاهده شده در ناحیه 3332 cm^{-1} نشانه حضور گروه های عاملی N-H در ساختار ترکیب تهیه شده است. پیک در ناحیه 1600 cm^{-1} نشانه وجود گروه های ایمینی C=N و پیک های موجود در ناحیه $1100-1500 \text{ cm}^{-1}$ نشان دهنده وجود ارتعاشات کششی و خمشی مربوط به پیوند C=C و C-C و C-H می باشد.

تهیه باز امرآلدین (EB) از پلی آنیلین

برای تهیه فیلم های کامپوزیت و فرایندپذیری پلیمر لازم است که پلیمر در یک حلال حل شود. برای این منظور لازم است تا نمک امرآلدین (دوپ شده با اسید) به باز امرآلدین (بدون اسید) تبدیل شود، زیرا پلی آنیلین/اسید کلریدریک (Pan/HCl) در حلال مورد نظر حل نمی شود. نمک امرآلدین در اثر واکنش با قلیاهایی مانند سود یا آمونیاک با پروتون زدایی به باز امرآلدین تبدیل می شود. برای تبدیل پلی آنیلین/اسید کلریدریک به باز امرآلدین مقدار 10 گرم از پلیمر در 500 میلی لیتر آمونیاک 0/5 مولار به مدت 6 ساعت تماس داده شد. سپس پلیمر صاف، و شستشو با متانول در دمای 60-70 درجه سلسیوس خشک گردید (32).

تهیه نانو کامپوزیت خاک اره پوشش داده شده با پلی آنیلین (Pan/SD) به روش شیمیایی

حلالیت آنیلین در آب بسیار ناچیز است ولی با اسیدی کردن محلول (مثلاً توسط HCl) به نمک محلول در آب (آنیلینیوم کلراید) تبدیل می شود. تهیه نانو

پلیمر پلی آنیلین با دو روش شیمیایی و الکتروشیمیایی امکان پذیر است. در این مطالعه از روش شیمیایی استفاده شد و آمونیوم پرسولفات به عنوان اکسیدان مورد استفاده قرار گرفت. آمونیوم پرسولفات یک اکسیدان معروف برای اکسایش شیمیایی آنیلین به شمار می رود. از مزایای استفاده از آمونیوم پرسولفات، علاوه بر پتانسیل استاندارد بالای آن، بالا بودن بازده واکنش، عدم حضور گونه های فلزی و عدم وجود مزاحمت آن با محصولات را می توان نام برد. نمک آمونیوم نسبت به نمک پتاسیم حلالیت بیش تری در آب دارد. در سنتز شیمیایی پلی آنیلین، دمای پایین واکنش منجر به افزایش طول زنجیر پلیمری و در نتیجه افزایش هدایت الکتریکی می شود (32).

طیف FT-IR نانو کامپوزیت خاک اره پوشش داده شده با پلی آنیلین در تصویر شماره 4 نشان داده شده است. با مقایسه طیف نانو کامپوزیت تهیه شده با پلی آنیلین و کاهش پیک پهن مربوط به گروه های N-H برهم کنش پلی آنیلین و سطح خاک اره تایید می شود.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) از سطوح مختلف نانو کامپوزیت ها توسط میکروسکوپ الکترونی اسکن شد و تصاویر حاصل در تصویر شماره 5 نشان داده شده است. تفاوت سطوح در حالت های بدون پوشش و پس از پوشش به وضوح قابل رویت است.

واکنش پلیمریزاسیون پلی آنیلین گرمازا است ($\Delta H < 0$) و تشکیل زنجیره های پلیمری با کاهش درجات آزادی و در نتیجه با کاهش آنتروپی ($\Delta S < 0$) همراه است. با توجه به رابطه گیبس $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ برای خود به خود بودن واکنش باید شرط $\Delta G < 0$ برقرار باشد که از $\Delta H < 0$ و $\Delta S > 0$ ناشی می شود بنابراین شرط آنتروپی برقرار نیست. برای جبران نقص آنتروپی، با کاهش دما عبارت $-T\Delta S$ به کم ترین مقدار خود می رسد تا شرط $\Delta G < 0$ برقرار شود. برای محاسبه درصد جذب رنگدانه از رابطه شماره 1 و 2 استفاده شد.

مقطر دو بار تقطیر به عنوان شاهد استفاده و مقدار جذب آن روی صفر تنظیم شد.

اثر pH

برای مطالعه اثر pH بر میزان جذب رودامین B توسط خاک اره پوشش داده شده با پلی آنیلین (Pan/SD)، محلول‌هایی از رودامین B با غلظت 10 ppm در pHهای مختلف غیر بافری (1 تا 12) تهیه شد. برای تنظیم pH از محلول‌های رقیق کلریدریک اسید و سود استفاده گردید و به 50 ml از محلول رودامین B مقدار 0/5 g نانو کامپوزیت Pan/SD اضافه شد. پس از مدت 1 ساعت محلول‌های زیر صافی (کاغذ صافی واتمن نمره 42 با تخلخل 2/5 میکرون) برای اندازه‌گیری مقدار رودامین B به روش اسپکتروفتومتری و با استفاده از منحنی کالیبراسیون مورد آنالیز قرار گرفت.

$$\% \text{ Sorption} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100$$

رابطه شماره ۱

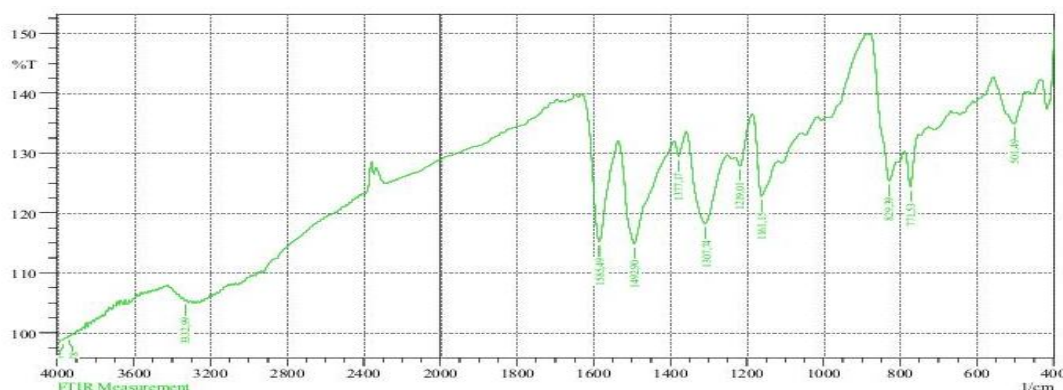
$$\frac{x}{m} = \frac{(C_0 - C) V}{m}$$

رابطه شماره ۲

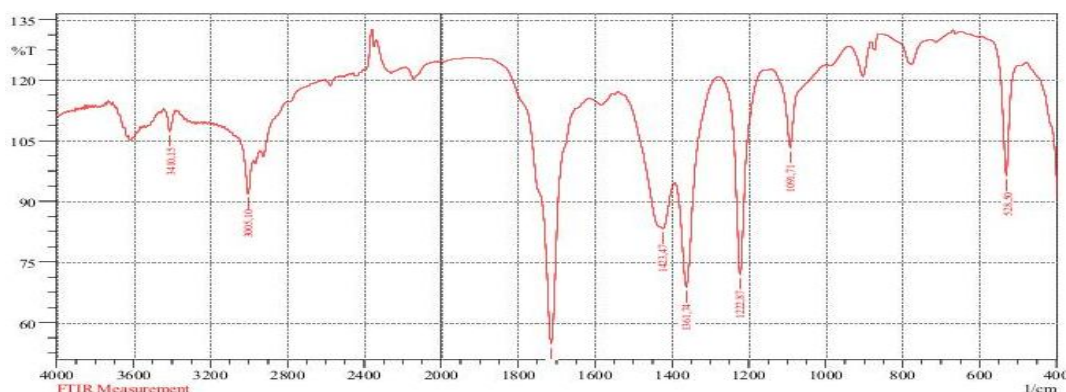
در رابطه شماره 1 و 2، C_0 غلظت اولیه رودامین B و C غلظت رودامین B جذب نشده یا باقیمانده در محلول، x/m مقدار ماده جذب شده بر واحد وزن جاذب (mg/g) و V حجم محلول رنگدانه (lit) می‌باشد (33،32).

اندازه‌گیری رودامین B به روش اسپکتروفتومتری

ابتدا طیف جذبی رودامین B برای تعیین $\lambda_{\max}$ به دست آمد و محلول رودامین B دارای طول موج ماکزیم 550 nm است. برای رسم منحنی درجه‌بندی، محلول‌های رودامین B با غلظت‌های صفر (شاهد) تا 5 mg/L تهیه و مقدار جذب اندازه‌گیری شد. از آب



تصویر شماره 3: طیف FT-IR پلی آنیلین تهیه شده



تصویر شماره 4: طیف FT-IR کامپوزیت خاک اره پوشش داده شده با پلی آنیلین تهیه شده

همزمان محلول‌ها صاف و محلول زیر صافی برای تعیین مقدار رودامین B جذب نشده مورد آنالیز قرار گرفت.

اثر مقدار جاذب بر میزان جذب رودامین B به مقادیر مختلف جاذب Pan/SD (1-0/1 گرم) حجم‌های یکسان (100 ml) از محلول رودامین B به غلظت 50 ppm اضافه شد. برای رساندن pH محلول‌ها به 5 از محلول رقیق سود استفاده گردید و مخلوط‌ها به مدت 30 دقیقه توسط همزن مکانیکی به ملایمت در دمای اتاق هم زده شدند. در پایان غلظت رودامین B باقیمانده به روش اسپکتروفتومتری تعیین شد.

اثر زمان تماس در جذب رودامین B توسط Pan/SD مقدار 0/5 g از Pan/SD را در pH = 5 به 25 ml از محلول رودامین B با غلظت 50 ppm اضافه نموده و در زمان‌های 10، 20، 30، 40، 50 و 60 دقیقه محلول را صاف و محلول زیر صافی توسط اسپکتروفتومتری در $\lambda_{\max} = 550 \text{ nm}$ مورد ارزیابی قرار گرفت.

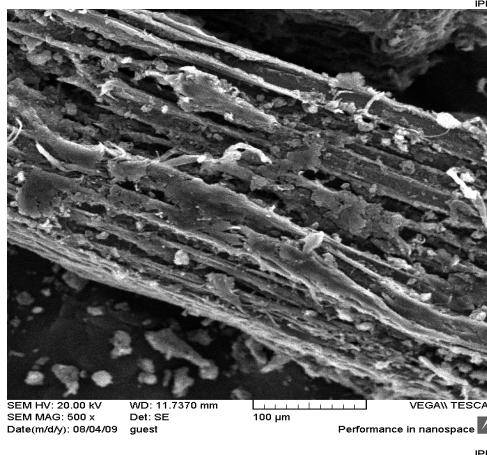
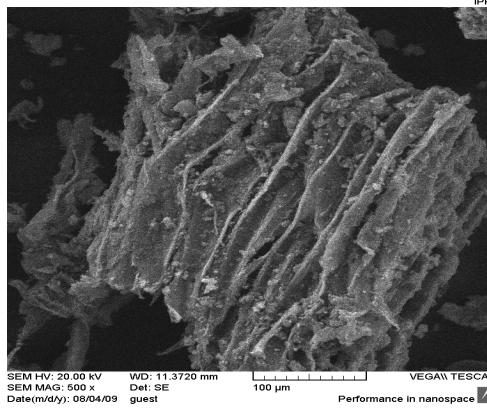
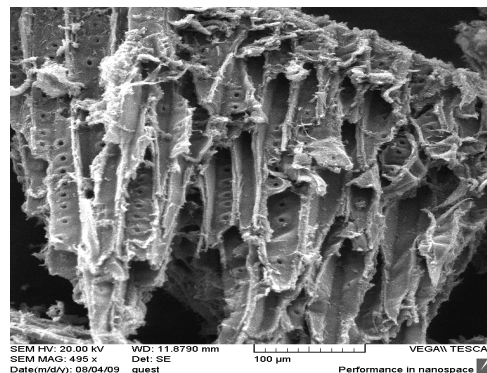
زمان تماس و سینتیک جذب مقدار 0/5 گرم از Pan/SD را در pH = 5 به 25 mL از محلول (10mg/L) اضافه نموده و در زمان‌های 5، 10، 15، 20 و 25 دقیقه محلول صاف شده و محلول زیر صافی توسط اسپکتروفتومتری در $\lambda_{\max} = 550 \text{ nm}$ برای رودامین B مورد ارزیابی قرار گرفت.

یافته‌ها

اندازه‌گیری‌های کمی رودامین B به روش اسپکتروفتومتری انجام گرفت. نتایج حاصل در تصاویر شماره 6 و 7 و جدول شماره 1 آورده شده است.

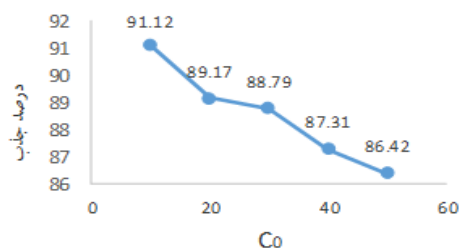
جدول شماره 1: جذب محلول‌های استاندارد رودامین B

رودامین B (mg/L)	0	1	2	3	4	5
Abs	0/00	0/195	0/377	0/560	0/742	0/942

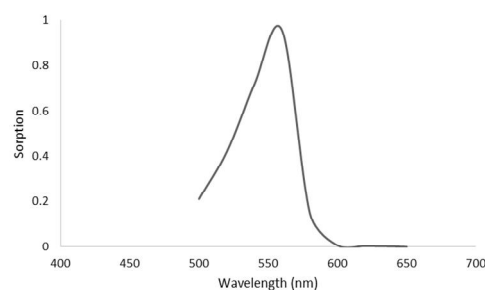


تصویر شماره 5: تصویر میکروسکوپ الکترونی، الف: خاک اره بدون پوشش، SD، ب: Pan/SD، ج: Pan/SD/RB

اثر غلظت اولیه رودامین B روی جذب آن توسط Pan/SD محلول‌هایی با غلظت‌های مختلف 10-50 ppm نسبت به رودامین B در pH = 5 تهیه شد. 25 mL از این محلول‌ها طی مدت زمان یکسان (30 دقیقه) در تماس با مقادیر یکسان (0/5 g) از جاذب (Pan/SD)، توأم با همزدن بر روی همزن مکانیکی قرار گرفت. سپس به طور



تصویر شماره 9: اثر غلظت اولیه (C_0) بر میزان جذب رودامین B توسط Pan/SD



تصویر شماره 6: طیف جذبی رودامین B با غلظت اولیه 1 mg/L

جدول شماره 3: اثر غلظت اولیه (C_0) بر میزان جذب رودامین B توسط Pan/SD

C_0 (ppm)	50	40	30	20	10
درصد جذب	86/42	87/31	88/79	89/17	91/12
x/m (mg/g)	2/125	1/632	1/278	0/923	0/455

برای ارزیابی داده های جذبی از معادلات ایزوترم جذب لانگمویر و فروندلیچ استفاده شد (33). رابطه شماره 3-6، معادلات لانگمویر و فروندلیچ را بیان می کند.

رابطه شماره 3: معادله لانگمویر (غیر خطی)

$$\frac{x}{m} = \frac{X_m b C_e}{1 + b C_e}$$

رابطه شماره 4: معادله لانگمویر (خطی)

$$\frac{m}{x} = \frac{1}{X_m} + \frac{1}{X_m b C_e}$$

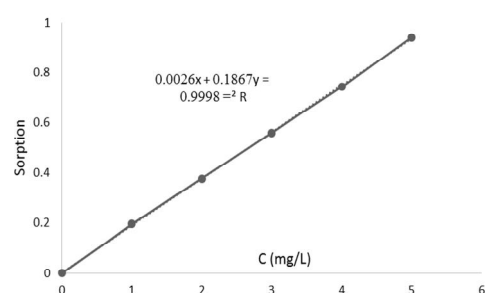
رابطه شماره 5: معادله فروندلیچ (غیر خطی)

$$x = k C_e^{\frac{1}{n}}$$

رابطه شماره 6: معادله فروندلیچ (خطی)

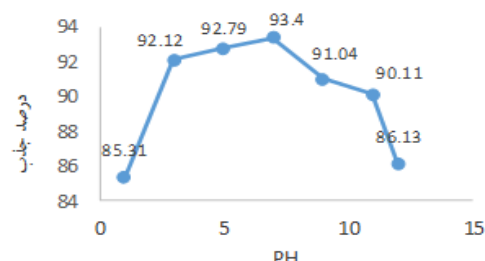
$$\log\left(\frac{x}{m}\right) = \log k + \frac{1}{n} \log C_e$$

در روابط بالا، x تعداد میلی گرم های جسم جذب شده به ازای هر گرم جاذب، C_e غلظت تعادلی یا غلظت رودامین B جذب نشده و باقیمانده در محلول (mg/L) و X_m ماکزیم مقدار قابل جذب (mg/g) می باشد. پارامترهای k ، n ، b ثابت می باشند. عدد ثابت b (L/mg) معیاری از انرژی جذب می باشد و اعداد ثابت k و n در رابطه فروندلیچ به عنوان معیاری از شدت جذب و ظرفیت جاذب در نظر گرفته می شوند. ایزوترم های حاصل از جذب رنگینه



تصویر شماره 7: منحنی کالیبراسیون رودامین B

نتایج حاصل از تاثیر pH بر مقدار جذب رودامین B توسط Pan/SD در تصویر شماره 8 و جدول شماره 2 نشان داده شده است.



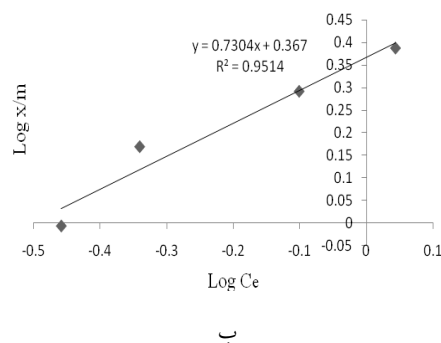
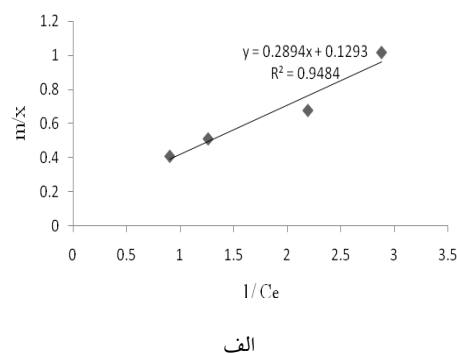
تصویر شماره 8: تاثیر pH بر مقدار جذب رودامین B توسط Pan/SD

جدول شماره 2: تاثیر pH بر مقدار جذب رودامین B توسط Pan/SD

pH	1	3	5	7	9	11	12
درصد جذب	85/31	92/12	92/79	93/40	91/04	90/11	86/13
x/m (mg/g)	0/851	0/913	0/915	0/914	0/904	0/895	0/884

نتایج اثر غلظت اولیه (C_0) بر میزان جذب رودامین B توسط Pan/SD در تصویر شماره 9 و جدول شماره 3 خلاصه شده است.

رودامین B با Pan/SD در تصاویر شماره 10-الف و 10-ب نمایش داده شده است.



تصویر شماره 10: الف: ایزوترم خطی لانگمویر برای جذب رودامین B به وسیله Pan/SD، ب: ایزوترم خطی فروندلیچ برای جذب رودامین B به وسیله Pan/SD

سایر پارامترهای به دست آمده از این ایزوترم ها نیز محاسبه و در جدول شماره 4 خلاصه شده اند.

جدول شماره 4: مقادیر مربوط به ثابت های لانگمویر و فروندلیچ برای جذب رودامین B توسط Pan/SD

جاذب	n	k	b	Xm
Pan/SD	1/37	2/33	0/24	7/75

ویژگی اساسی ایزوترم های لانگمویر توسط یک ثابت بدون بعد (R_L) توضیح داده می شود. فاکتور بدون بعد R_L میزان مطلوب بودن و شکل ایزوترم ها را بیان می کند که طبق رابطه ی شماره 7 نشان داده می شود.

رابطه شماره 7: $R_L = 1.1 + bC_0$

در رابطه شماره 7، b ثابت لانگمویر، C_0 غلظت اولیه جذب شونده با واحد mg/L می باشد. مقدار R_L نیز محاسبه شده و در جدول شماره 6 نشان داده شده است.

جدول شماره 6: بررسی اثر مقدار جاذب بر میزان جذب رودامین B

مقدار جاذب (g)	0/1	0/2	0/3	0/4	0/5	0/6	1/0
درصد جذب	64/82	74/01	83/70	88/30	90/22	92/18	94/17
x/m (mg/g)	2/668	1/676	1/141	0/952	0/807	0/707	0/457

نتایج حاصل از بررسی اثر زمان تماس بر میزان جذب رودامین B با Pan/SD در جدول شماره 7 نشان داده شده است.

جدول شماره 7: بررسی اثر زمان تماس بر میزان جذب رودامین B

زمان تماس (دقیقه)	10	20	30	40	50	60
درصد جذب	92/18	94/52	94/09	94/49	95/13	95/70
x/m (mg/g)	0/875	0/896	0/891	0/896	0/899	0/901

بر اساس نتایج به دست آمده، ملاحظه می شود که قسمت عمده جذب در دقایق اولیه انجام می گیرد. به عبارت دیگر حذف رودامین B توسط این جاذب بسیار سریع و از سینتیک بالایی برخوردار است. برای مطالعات سینتیکی از دو معادله شبه مرتبه اول (رابطه شماره 8) لاگر گرین (Lagergren) و شبه مرتبه دوم (رابطه شماره 9) هو و مک کی (Ho & McKey) استفاده شد (33).

رابطه شماره 8: $\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t$

رابطه شماره 9: $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e} + \frac{t}{q_e}$

در رابطه شماره 8، q_e و q_t (mg/g) به ترتیب معرف ظرفیت جذب سطحی در لحظه ی تعادل و زمان t می باشند. با رسم نمودار $\log(q_e - q_t)$ بر حسب t می توان به مقادیر k_1 و q_e دست یافت. چنان چه سینتیک بر جذب از معادله ی شبه مرتبه ی اول تبعیت کند، آنگاه می توان ادعا نمود که سرعت فرآیند بر جذب از طریق مرحله نفوذ بین ذره ای کنترل می شود (34، 35).

جدول شماره 9: پارامترهای ترمودینامیکی برای جذب رودامین B

جاذب	T (K)	K _c	ΔG° (KJ/mol)	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)
SD	293	0/397	2/24	6/597	14/57
	303	0/405	2/27		
	313	0/462	2/00		
	323	0/486	1/93		
	333	0/547	1/66		
	293	1/93	-1/60		
	303	2/08	-1/84		
Pan/SD	313	3/73	-3/42	32/44	114/75
	323	5/62	-4/63		
	333	8/87	-6/04		

بحث

حضور رنگ و مشتقات رنگی در پساب‌های مختلف باعث ایجاد مزاحمت‌های زیست محیطی و آلودگی شده است. استفاده از خاک اره به عنوان یک ماده بسیار ارزان و سازگار با محیط زیست بستر مناسبی برای پوشش دادن آن توسط پلی آنیلین جهت تهیه یک جاذب موثر برای حذف رنگینه‌ها نظیر رودامین B از آب و پساب‌ها به شمار می‌رود. با توجه به مزایایی نظیر سادگی سیستم و بدون نیاز به تجهیزات پیشرفته، سهولت تهیه، هزینه پایین، راندمان، ظرفیت و سرعت جذب بالای جاذب معرفی شده در این مطالعه (Pan/SD)، به نظر می‌رسد بتوان از این نانو جاذب برای رنگبری پساب‌های صنعتی نظیر صنایع نساجی استفاده نمود که خود از نظر زیست محیطی از اهمیت زیادی برخوردار است. رویکرد پالایش محیط زیست در این مطالعه مهم‌ترین وجه آن است. ضایعات مختلف کشاورزی در بعضی از صنایع به عنوان آلوده کننده و انباشت بیش از حد آن می‌تواند فضای زیادی را اشغال کند. در این مطالعه با استفاده از پلیمر رسانی و پوشش آن روی ماده دور ریختنی ضایعات کشاورزی از خاصیت ردوکس آن استفاده شده تا علاوه بر جذب فیزیکی از فرایند نقل و انتقال الکترون نیز کمک گرفته شود. این امر در سایر جاذب‌های مرسوم و گزارش شده مانند کربن فعال دیده نشده است. یکی از کاربردهای اخیر پلیمرهای رسانی جذب مواد رنگزا از محیط‌های آبی است. مهم‌ترین وجه جدید بودن آن این است که پلیمر رسانی در آب

در رابطه شماره 9، k_2 ثابت سرعت معادله شبه درجه دوم (g/mg min)، q_e مقدار گونه جذب شده در هنگام تعادل (mg/g) و q_t مقدار گونه جذب شده در لحظه t می‌باشد. با رسم نمودار t/q_t بر حسب t می‌توان به مقدار k_2 و q_e دست یافت (36). چنان چه سینتیک بر جذب از معادله درجه دوم تبعیت کند آنگاه می‌توان ادعا نمود که فرآیند بر جذب به صورت شیمیایی انجام شده است و واکنش شیمیایی به عنوان مرحله کندکننده سرعت واکنش محسوب می‌شود (37،38). نتایج در جدول شماره 8 آورده شده است.

جدول شماره 8: پارامترهای معادلات شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم

برای جذب رودامین B			مدل شبه مرتبه اول			مدل شبه مرتبه دوم		
جاذب	q_e (mg/g)	K_1 (g/mg min)	R^2	q_e (mg/g)	K_2 (g/mg min)	R^2	q_e (mg/g)	R^2
SD	0/967	0/29	0/8068	0/498	0/679	0/445	0/9939	0/9939
Pan/PS	0/013	0/053	0/9968	0/493	10/58	0/482	0/9999	0/9999

اثر دما و ترمودینامیک جذب

برای بررسی اثر دما بر ظرفیت جذب و محاسبه‌ی پارامترهای ترمودینامیکی، مقدار 0/5 g از جاذب با حجم 25 ml و غلظت 10 mg/L با رودامین B در دماهای مختلف (293، 303، 313، 323 و 333 کلوین) تماس داده شد. برای ارزیابی داده‌های ترمودینامیک از رابطه شماره 10، 11 و 12 استفاده گردید (39،40).

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 + T\Delta S^0 \quad \text{رابطه شماره ۱۰}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad \text{رابطه شماره ۱۱}$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad , \quad K_c = \frac{q_e}{C_e} \quad \text{رابطه شماره ۱۲}$$

درصد جذب با افزایش دما از 293 تا 333 کلوین از 88/83 تا 91/63 برای SD و 97/53 تا 99/43 برای Pan/SD افزایش یافت. در دماهای بالاتر میزان جابجایی و سرعت نفوذ بین ذره‌ای رنگزا افزایش یافته و ذرات بیش‌تری از رنگزا در واحد حجم محلول، خود را به سطح جاذب می‌رسانند. در نتیجه درصد بر جذب افزایش می‌یابد. نتایج در جدول شماره 9 آمده است.

نامحلول بوده و خطری از نظر انحلال در آب و آلودگی ثانوی ندارد که با پوشش بر روی ضایعات کشاورزی ضمن غوطه‌وری در آب باعث جذب رنگزا می‌شود. نتایج به دست آمده در جدول شماره 1 نشان می‌دهد میزان جذب رودامین B توسط جاذب به کار برده شده (Pan/SD) بسیار بالا بوده و وابستگی چندانی به pH محلول ندارد. بالا بودن درصد جذب رودامین B توسط Pan/SD می‌تواند به نیروهای جاذبه‌ی قوی بین مولکولی جاذب و رنگدانه مربوط شود. از آنجایی که بیش‌ترین جذب در $pH = 5$ اتفاق افتاده است، لذا در آزمایشات بعدی به عنوان pH بهینه مورد استفاده قرار گرفت. این جاذب کاملاً پایدار بوده و در محدوده‌ی وسیعی از pH اسیدی و بازی دارای کارایی می‌باشد. جاذب دارای دوام طولانی مدت است چون دارای خاصیت شارژ و دشارژ است و با تغییر pH محیط می‌توان جاذب را به حالت اول برگرداند و مهم‌تر از همه این که حتی می‌توان رنگزای محیط آلوده را در محیط دیگری از جاذب جدا کرد. این موضوع در خصوص جاذب‌های معمولی صدق نمی‌کند.

نتایج جدول شماره 3 نشان می‌دهد با افزایش غلظت اولیه رنگینه رودامین B از 10 تا 50 میلی گرم در لیتر (ppm)، قسمت اعظم رنگینه توسط جاذب به کار برده شده از محلول حذف می‌شود. به عبارت دیگر جاذب معرفی شده در این مقاله از راندمان جذب بسیار خوبی برخوردار می‌باشد. ضریب رگرسیون به دست آمده با استفاده از ایزوترم فروندلیچ در مقایسه با ایزوترم لانگمویر بیانگر این است که سیستم جذب مورد مطالعه با مدل فروندلیچ تبعیت بیش‌تر دارد و همچنین عدد به دست آمده برای ثابت n بیانگر مناسب بودن جاذب به کار برده شده برای حذف رنگینه‌ی رودامین B است (جدول شماره 4). برای یک جاذب مناسب مقدار عددی n بین 1 تا 10 غالباً گزارش شده است. در جدول شماره 5 مشاهده می‌شود که مقدار R_L بین صفر و 1 می‌باشد که نشان دهنده‌ی مطلوب بودن ایزوترم است و

چنانچه $R_L > 1$ باشد ایزوترم نامطلوب، چنانچه $R_L = 1$ ایزوترم خطی، چنانچه $R_L = 0 - 1$ ایزوترم مطلوب و چنانچه $R_L = 0$ ایزوترم برگشت ناپذیر است (25).

نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که با افزایش مقدار جاذب، درصد جذب نیز افزایش می‌یابد (جدول شماره 6). این امر به دلیل افزایش سایت‌های فعال در کامپوزیت Pan/SD می‌باشد. قابل توجه این که 1 گرم جاذب Pan/SD قادر به حذف بیش از 94 درصد رنگینه از محلول می‌باشد که خود موید ظرفیت و کارایی بالای جاذب به کار رفته در این مطالعه است. جاذب فعلی دارای این مزیت است که اولاً قابلیت شارژ مجدد دارد در حالی که جاذب کربن اکتیو این خاصیت را نداشته و نمی‌تواند به دفعات زیاد استفاده شود. ثانیاً مدت استفاده از این جاذب به مراتب طولانی‌تر از کربن اکتیو است. ثالثاً این جاذب در محدوده وسیعی از pH کاربرد دارد در حالی که جاذب کربن اکتیو با تغییر pH از جذب آن به مقدار زیاد کاسته می‌شود. بررسی نتایج سینتیک نشان می‌دهد جذب در 5 دقیقه نخست بسیار سریع بوده و با گذشت زمان آهسته‌تر می‌شود و نهایتاً جاذب اشباع می‌گردد (جدول شماره 8). میزان جذب بعد از گذشت 20 دقیقه تغییر چندانی نمی‌کند، در نتیجه این زمان به عنوان زمان تعادلی و بهینه برای جذب انتخاب شد. الگوی شبه مرتبه دوم برای جاذب تطابق بهتری با داده‌های تجربی دارد. از سوی دیگر مقادیر q_e به دست آمده از مدل شبه مرتبه‌ی دوم با مقادیر q_e تجربی مطابقت بیش‌تری دارد. مقادیر ΔG^0 به دست آمده از خود به خود بودن فرآیند جذب رودامین B توسط Pan/SD در دماهای مختلف حکایت دارد (جدول شماره 9). همچنین ΔH^0 فرآیند مثبت می‌باشد که نشان‌دهنده گرماگیر بودن است و به عنوان یک عامل نامساعد محسوب می‌شود. اما مقدار ΔS^0 مثبت می‌باشد (عامل مساعد) که در واقع نیروی پیش برنده اصلی فرآیند جذب است و باعث می‌شود ΔG^0 در دماهای بالا منفی‌تر بوده و فرآیند جذب خود به خودی‌تر باشد.

References

1. Movassaghi K, Hemmatian Z, Akbari-adergani B, Palmisano G. A Preliminary Investigation of Total Organic Carbon Variation in Influent and Effluent of Isfahan (Iran) Water Treatment Plant, Urban Network and Fellman Wells. *Annali di Chimica* 2006; 96(7-8): 389-398.
2. Abbas A, Murtaza S, Munir M, Zahid T, Abbas N. Removal of Congo Red Aqueous Solution with Raphanus Sativus Peels and Activated Carbon: A Comparative study. *Am Eurasian J Agric Environ Sci* 2011; 10(5): 802-809.
3. Daneshvar N, Aber S, Vatanpour V, Rasoulifard MH. Electro-Fenton treatment of dye solution containing Orange II: Influence of operational parameters. *J Electroanal Chem* 2008; 615(2): 165-174.
4. Al-Kdasi A, Idris A, Saed K, Guan CT. Treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes—a review. *Global nest: the Int J* 2004; 6(3): 222-230.
5. Ncibi MC, Mhjoub B, Seffen M. Adsorptive removal of textile reactive dye using *Posidonia oceanica* (L.) fibrous biomass. *Int J Environ Sci Technol* 2007; 4(4): 433-440.
6. Safa S, Nasirizadeh N, Dehghani M, Ghaneian MT. Removal of Reactive Blue 19 Dye from Aqueous Solutions Using Sonochemistry Process in Presence of TiO_2 Nanoparticles. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2017; 27(152): 147-161 (Persian).
7. Aghajari N, Yonesi H, Bahramifar N, Ghasemi Z. Photocatalytic removal of Reactive Red 198 from Aqueous Solution using titanium dioxide photocatalyst supported on Fe-ZSM-5 zeolite. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2017; 27(150): 137-157 (Persian).
8. Shirmardi M, Alavi N, Lima EC, Takdastan A, AH Mahvi AH. Removal of atrazine as an organic micro-pollutant from aqueous solutions: a comparative study. *Process Saf Environ* 2016; 103(ptA): 23-35.
9. Akbari-Adergani B, Saghi MH, Eslami A, Mohseni-Bandpei A, Rabbani M. Removal of dibutyl phthalate from aqueous environments using a nanophotocatalytic Fe, AgZnO/VIS-LED system: modeling and optimization. *Environ Technol* 2018; 39(12): 1566-1576.
10. Ghanizadeh G, Asgari G. Removal of Methylene Blue Dye from Synthetic Wastewater with Bone Char. *IJHE* 2009; 2(2): 104-113 (Persian).
11. de Lima ROA, Bazo AP, Salvadori DMF, Rech CM, de Palma Oliveira D, de Aragão Umbuzeiro G. Mutagenic and carcinogenic potential of a textile azo dye processing plant effluent that impacts a drinking water source. *Mutat Res* 2007; 626(1-2): 53-60.
12. Vimonses V, Lei S, Jin B, Chow CWK, Saint C. Adsorption of Congo Red by three Australian kaolins. *Applied Clay Science* 2009; 43(3-4): 465-472.
13. Rochat J, Demenge P, Rerat JC. Toxicologic study of a fluorescent tracer: rhodamine B. *Toxicol Eur Res* 1978; 1(1): 23-26.
14. LimL BL, Priyantha N, Fang XY, Mohamad Zaidi NAH. *Artocarpusodoratissimus* Peel as a Potential Adsorbent in Environmental Remediation to Remove Toxic Rhodamine B dye. *J Mater Environ Sci* 2017; 8(2): 494-502.
15. Sharma J, Chadha AS, Pruthi V, Anand P, Kaitha BS, Sukriti,etal .Sequestration of Dyes from Artificially Prepared Textile Effluent Using RSM-CCD Optimized Hybrid Backbone Based Adsorbent-Kinetic and Equilibrium Studies. *J Environ Manage* 2017; 190: 176-187.

16. Crini G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresour Technol* 2006; 97(9): 1061-1085.
17. Taghavi M, Zazouli MA, Yousefi ZA, Akbari-adergani B. Kinetic and isotherm modeling of Cd (II) adsorption by L-cysteine functionalized multi-walled carbon nanotubes as adsorbent. *Environ Monit Assess* 2015; 187(11): 682.
18. Zazouli MA, Yousefi ZA, Taghavi M, Akbari-Adergani B, Cherati JY. Cadmium removal from aqueous solutions using L-Cysteine functionalized Single-Walled carbon nanotubes. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2013; 23(98):37-47 (Persian).
19. Heibati B, Yetilmezsoy K, Zazouli MA, Rodriguez-Couto S, Tyagi I, Agarwal V, et al. Adsorption of ethidium bromide (EtBr) from aqueous solutions by natural pumice and aluminium-coated pumice. *Journal of Molecular Liquids* 2016; 213:41-47.
20. Razavi Mehr M, Fekri MH, Omidali F, Eftekhari N. Akbari-adergani B. Removal of Chromium (VI) from Wastewater by Palm Kernel Shell-based a Green Method. *Journal of Chemical Health Risks* 2019; 9(1): 75-86 (Persian).
21. Robinson T, McMullan G, Marchant R, Nigam P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour Technol* 2001; 77(3): 247-255.
22. Ghoreishi SM, Haghighi R. Chemical catalytic reaction and biological oxidation for treatment of non-biodegradable textile effluent. *Chem Eng J* 2003; 95(1-3): 163-169.
23. Ansari R, Fallah Delavar A. Application of Poly 3-methylthiophene for Removal of Silver Ion from Aqueous Solutions. *J Appl Polym Sci* 2009; 113(4): 2293-2300.
24. Ansari R, Fallah Delavar A. Sorption of Silver Ion from Aqueous Solutions Using Conducting Electroactive Polymers. *JICS* 2008; 5(4): 657-668.
25. Ansari R, Mosayebzadeh Z. Application of polyaniline as an efficient and novel adsorbent for azo dyes removal from textile wastewaters. *Chem Pap* 2011; 65(1): 1-8.
26. Lux F, Hionrichsen G, Pohl MM. TEM evidence for the existence of conducting islands in highly conductive polyaniline. *J Polymer Sci.* 1994; 32(12): 1957-1959.
27. Libert J, Bredas JL. Self-trapping of positive polarons upon evolution from leucoemeraldine to pernigraniline: A theoretical study. *Synthetic Metals* 1995; 69(1-3): 121-122.
28. Mirmohseni A, Price WE, Wallace GG, Zhao H. Adaptive Membrane Systems Based on Conductive Electroactive Polymers. *J Intel Mat Syst Str* 1993; 4(1): 43-49.
29. Morita M. Effects of matrix charges on the electrochromic behavior and degradation of polyaniline in its composite film with polyion complexes. *J Macromol Chem* 1993; 194(5): 1513-1526.
30. Fusalba F, Gouevet P. Electrochemical Characterization of Polyaniline in Nonaqueous Electrolyte and Its Evaluation as Electrode Material for Electrochemical Supercapacitors. *J Electrochem Soc* 2001; 148(1): 1-6.
31. Fekri MH, Banimahd Keivani M, Darvishpour M, Ansari R, Banimahd Keivani H. Application of Electroactive Nano Composite Coated onto Wood Sawdust for the Removal of Malachite Green Dye from Textile Wastewaters. *Journal of Physical & Theoretical Chemistry* 2012; 9(2): 95-105 (Persian).
32. Ansari R, Banimahd Keivani M, Fallah Delavar A. Application of polyaniline nanolayer composite for removal of tartrazine dye from

- aqueous solutions. *J Polym Res* 2011; 18(6): 1931-1939.
33. Ansari R, Mosayebzadeh Z. Removal of Basic Dye Methylene Blue from Aqueous Solutions Using Sawdust and Sawdust Coated with Polypyrrole. *JICS* 2010; 7(2): 339-350.
 34. HO YS. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics* 2004; 59(1): 171-177.
 35. Özacar M, Sengil IA. A kinetic study of metal complex dyes sorption onto pine sawdust. *Process Biochemistry* 2005; 40(2): 565-572.
 36. Kakavandi B, Rezaei Kalantary R, Jonidi Jafari A, Esrafil A, Gholizadeh A, Azari A. Efficiency of powder activated carbon magnetized by Fe_3O_4 nanoparticles for amoxicillin removal from aqueous solutions: Equilibrium and kinetic studies of adsorption process. *IJHE* 2014; 7(1): 21-34.
 37. Martín JS, Velasco MG, Heredia JB, Carvajal JG, Fetnández JS. Novel tannin-based adsorbent in removing cationic dye (Methylene Blue) from aqueous solution. Kinetics and equilibrium studies. *J Hazard Mater* 2010; 174(1-3): 9-16.
 38. Şener S. Use of solid wastes of the soda ash plant as an adsorbent for the removal of anionic dyes: Equilibrium and kinetic studies. *Chem Eng J* 2008; 138(1-3): 207-214.
 39. Aravindhana R, Fathima NN, Rao JR, Nair BU. Equilibrium and thermodynamic studies on the removal of basic black dye using calcium alginate beads. *Colloids Surf A* 2007; 299(1-3): 232-238.
 40. Zazouli MA, Mahvi AH, Mahdavi Y, Balarak D. Isothermic and kinetic modeling of fluoride removal from water by means of the natural biosorbents sorghum and canola. *Fluoride* 2015; 48(1): 37-44.