

ارتقاء کارایی جذب خاکاره به وسیله امواج فراصوت: بهینه سازی توسط روش پاسخ، مطالعات سینتیک و ترمودینامیک

سید حسن شریفی^{۱*}، سلطنت آرچین^۲ و لیلا آقانی فرد^۳

*۱- نویسنده مسئول، استادیار، گروه مهندسی چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران
پست الکترونیک: h.sharifi@sanru.ac.ir

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران

۳- دانش آموخته کارشناسی، گروه مهندسی چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران

تاریخ دریافت: آذر ۱۳۹۷ تاریخ پذیرش: بهمن ۱۳۹۷

چکیده

یکی از مهمترین منابع آلودگی محیط زیست رنگ ناشی از فاضلاب صنایع رنگ است که برای انسان و محیط زیست مخاطراتی ایجاد می کند. از این رو هدف از این مطالعه، بررسی کارایی حذف رنگ متیلن بلو از محیط های آبی به وسیله خاکاره با استفاده از امواج فراصوت توسط روش پاسخ سطح می باشد. از آزمایش های ناپیوسته به منظور ارزیابی اثر غلظت رنگ، زمان فراصوت، دوز جاذب و pH در حذف رنگ از محیط های آبی استفاده شد. در آزمایش ها از روش پاسخ سطح به منظور ارزیابی اثرهای متقابل این متغیرها استفاده شد. غلظت رنگ نمونه ها با استفاده از اسپکتروفتومتر در طول موج ۶۶۴ نانومتر اندازه گیری شد. نتایج نشان داد که مقادیر پارامترهای بهینه برای دستیابی به حداکثر بازده حذف رنگزا، غلظت اولیه رنگزا ۲۰ میلی گرم بر لیتر، زمان واکنش ۸ دقیقه، مقدار جاذب ۴ گرم بر لیتر و pH اولیه ۹ می باشد. بیشترین و کمترین درصد حذف رنگ به ترتیب ۹۲/۲۹ و ۴۷/۵ درصد حاصل شد. آزمون آنالیز واریانس نشان داد که مدل نمایی، بهترین مدل برای تبیین برهم کنش متغیرهای مطالعه می باشد. بر اساس نتایج آنالیز واریانس مقدار بالای ضریب تعیین نشان می دهد که مقادیر آزمایشگاهی با مقادیر پیش بینی شده تطابق خوبی دارند ($R^2=0/9486$). علاوه بر این تحلیل آماری نتایج نشان داد که در محدوده مطالعه شده، pH و مقدار جاذب اثر قابل توجهی روی بازدهی حذف رنگزا دارند. داده های انرژی آزاد گیبس و آنتالپی نشان دهنده فرایند خودبه خودی و گرماگیر می باشد. همچنین بررسی مدل های سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم نشان داد که فرایند با مدل سینتیکی شبه درجه دوم مطابقت دارد.

واژه های کلیدی: رنگ متیلن بلو، جذب سطحی، فراصوت، روش پاسخ سطح، طرح مرکب مرکزی، سینتیک و ترمودینامیک جذب.

مقدمه

(Bazrafshan et al., 2014). روزانه در جهان هزاران نوع مختلف رنگ سنتزی تولید می شود که در صنایع نساجی و رنگرزی، صنایع داروسازی، صنایع غذایی، کاغذسازی و چاپ مورد استفاده قرار می گیرند. پساب این صنایع به دلیل اینکه دارای مواد شیمیایی، مواد معلق، ترکیبات سمی و مواد

تقریباً ده هزار نوع ماده رنگ صنعتی در صنایع تولید و دفع می شوند. سالانه در سراسر جهان ۷۰۰ هزار تن رنگ تولید می شود که ۱۶ تا ۲۶ درصد از این مقدار در نتیجه عملیات رنگرزی وارد پساب این صنایع می گردد

بیچیده و گروهی از آنان نیز ترکیبات ناشناخته می‌باشند. یکی از مهمترین انواع رنگ‌های کاتیونی با ساختار آروماتیک متیلن‌بلو می‌باشد. متیلن‌بلو با وزن مولکولی ۳۱۹/۸۵ گرم بر مول با علامت اختصاری MB مشخص می‌گردد (Ponnusami *et al.*, 2008). متیلن‌بلو ماده‌ای رنگزا است که در رنگ‌کردن کاغذ، مو و پنبه به‌کار برده می‌شود. این رنگ ترکیبی آلی و محلول در آب بوده و پس از انحلال با توجه به غلظتی که دارد، معمولاً به رنگ آبی تیره می‌باشد. در صنعت از این رنگ برای رنگ‌رزی منسوجات، پنبه، کاغذ و به‌عنوان رنگ مو استفاده می‌شود. به‌دلیل انحلال‌پذیر بودن، در پساب خروجی از خط تولید حل شده و به‌صورت رنگ در پساب خروجی خود را نشان می‌دهد. با وجود سمیت کم، این رنگینه می‌تواند باعث اثرهای مضر بر روی انسان از جمله سوختگی چشم، افزایش ضربان قلب، تهوع، استفراغ، شوک، یرقان، از بین رفتن بافت‌های بدن و فراموشی شود که باید به‌روش مناسبی از پساب خروجی حذف گردیده تا اثرهای نامطلوب آن بر محیط‌زیست تحمیل نگردد (Vargas *et al.*, 2011).

روش‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی متعددی برای حذف مواد آلی از پساب خروجی صنایع مورد استفاده قرار گرفته‌اند که هر یک محاسن و معایب خاص خود را دارند. انعقاد و لخته‌سازی، تعویض یونی، اولترافیلتراسیون، اسمز معکوس، اوزن‌زنی، اکسیداسیون پیشرفته و جذب سطحی به روی کربن فعال از جمله این موارد هستند (Maleki *et al.*, 2013). در میان روش‌های ذکر شده در مورد حذف رنگ، فرایند جذب سطحی یک روش ارزان و مؤثر می‌باشد و به‌عنوان یک روش آسان و اقتصادی مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته‌است. در این فرایند طیف گسترده‌ای از آلودگی‌های آلی و معدنی را می‌توان از پساب صنایع مختلف زدود و توانایی آن برای حذف رنگ نیز مورد بررسی و پژوهش فراوان قرار گرفته است (Shafiabadi *et al.*, 2016). در روش جذب سطحی از یک جاذب برای انجام فرایند استفاده می‌شود. یک جاذب سطحی کارآمد باید دارای سطح مؤثر بالا و گروه‌های عاملی مناسب باشد. جاذب‌های

رنگی (اولین آلودگی قابل تشخیص با چشم انسان) هستند، یکی از مسئله‌دارترین پساب‌هاست (Lucas & Peres, 2007; Aksu, 2005). از این رو حذف آلاینده‌های رنگی از این پساب‌های صنعتی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است (Oden *et al.*, 2014). مواد رنگزای آلی در پساب‌های صنعتی با کاهش نفوذ نور فعالیت فتوسنتزی گیاهان آبی را مختل کرده و از رشد و گسترش زیستگاه‌ها جلوگیری می‌کنند و علاوه بر این با افزایش مواد معلق و کدورت بر روی آنها تأثیر می‌گذارند (Roohbakhsh Bidaei *et al.*, 2018). از این رو به‌منظور حفظ سلامت انسان و محیط‌زیست و همچنین گسترش قوانین زیست‌محیطی، بهره‌گیری از روش‌های مؤثر برای حذف رنگ از پساب‌ها طبق استانداردهای موجود، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است (Sobhanardakani & Zadipak, 2016).

صنایع کاغذسازی از مهمترین و بزرگ‌ترین صنایع مصرف‌کننده آب خام در جهان می‌باشند. اغلب رنگ‌های موجود در پساب‌های کاغذسازی از فرایند تولید خمیر و فرایند رنگ‌بری خمیرکاغذ به‌وجود می‌آید و بخشی از رنگ‌ها نیز از تجزیه کربوهیدرات‌های ساختمانی موجود در چوب ایجاد می‌شوند (Abechi *et al.*, 2006). رنگ‌های مورد استفاده در صنعت کاغذ به سه دسته کلی تقسیم می‌شوند: بازی، مستقیم و رنگدانه‌ای. رنگ‌های بازی (کاتیونی) عموماً برای ایجاد رنگ زرد بکار می‌روند که در کاربردهای مانند تولید کاغذ روزنامه و کاغذهای پوشش‌دهی شده سبک وزن (LWC) کاربرد دارند. رنگ‌های مستقیم در کاربردهایی مثل دستمال سفره، کاغذهای بهداشتی و کاغذهای شیمیایی به‌کار می‌روند. رنگ‌های رنگدانه‌ای، برای رنگ‌آمیزی و طیف‌دادن کاغذهایی مانند کاغذهای دکوراتیو و لامپینه کاربرد دارند (Liu *et al.*, 2007).

علاوه بر رنگ و کدورت، پساب‌های کاغذسازی دارای میزان COD, BOD و مواد معلق بالایی هستند که برای محیط‌زیست بسیار مضر می‌باشند (Narbatiz *et al.*, 1997). ترکیبات تشکیل‌دهنده رنگ و آلودگی پساب‌های چوب کاغذ بسیار متنوع بوده و بعضی از آنها دارای ساختمان

زیستی با استفاده از امواج فراصوت، توسط روش طرح مرکب مرکزی و اثر متقابل عوامل مؤثر بر فرایند شامل غلظت اولیه رنگ، زمان تماس با امواج فراصوت، مقدار ماده جاذب و pH در وضعیت ناپیوسته می‌باشد. همچنین روابط سینتیک و ترمودینامیک جذب در ارزیابی میزان ظرفیت جذب آلاینده رنگزا مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

مواد و تجهیزات

در این پروژه از خاکاره تهیه شده از چوب صنوبر که به فراوانی و قیمت بسیار نازل از کارگاه‌های نجاری قابل تهیه است به‌عنوان جاذب استفاده شد. سپس از الک‌های استاندارد عبور داده شد (۵۰٪ وزنی دانه‌ها در محدوده ۰/۶ تا ۱/۲ mm قرار داشتند و ۵۰٪ دانه‌ها کوچک‌تر از ۰/۶mm است). در ادامه خاکاره دانه‌بندی شده چندین مرتبه با آب شسته شد تا گردوخاک ناخالصی‌های سطحی برطرف شود. آنگاه ۲۴ ساعت در دمای °C ۱۰۴ تا رسیدن به وزن ثابت خشک و برای استفاده در آزمایش‌ها در ظرف در بسته نگهداری شد. برای تنظیم pH محلول‌ها، از هیدروکلریک اسید (با خلوص ۳۷٪) و سدیم هیدروکسید (با خلوص ۹۹/۹٪) ساخت شرکت مرک آلمان استفاده گردید. از رنگزای متیلن‌بلو با فرمول بسته مول $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ و جرم مولکولی ۳۱۹/۸۶ گرم بر مول ساخت شرکت مرک آلمان به‌عنوان عامل رنگزا استفاده شد. طیف جذبی رنگزای متیلن‌بلو دارای باند اصلی در طول موج ۶۶۴ nm است. ساختار رنگزا در شکل ۱ نشان داده شده است (Sharifi & Shoja, 2018).

دستگاه‌های مورد استفاده

دستگاه اسپکتروفتومتر مرئی-فرابنفش (Vis-UV) مدل PC-UV۱۶۵۰ ساخت شرکت SHIMUDZU ژاپن برای اندازه‌گیری غلظت متیلن‌بلو در مراحل آزمایش استفاده گردید.

طبیعی و سنتزی مختلفی برای رنگبری رنگزاها استفاده شده است. باوجوداین، استفاده از ترکیبات و پسماندهای طبیعی زیست‌سازگار به‌عنوان جاذب‌های ارزان‌قیمت با ظرفیت جذب بالا و معضلات دفع نهایی کمتر، به‌سرعت در حال رشد می‌باشد. مواد زیستی مختلفی مانند پسماندهای کشاورزی، تفاله چای، پسماند نیشکر (باگاس) و ... شامل لیگنین، سلولز و همی‌سلولز با گروه‌های پلی‌فنیک می‌باشند که نقش مهمی را برای ترکیب شدن با رنگ برعهده دارند (Batziar & Sidiras, 2007; Mall *et al.*, 2005; Ziapour *et al.*, 2018). یکی دیگر از این جاذب‌های زیستی خاکاره می‌باشد که به‌فراوانی و به‌قیمت ناچیز در کارگاه‌های فراوری و تبدیل چوب یافت می‌شود. خاکاره به‌تنهایی تا حدی تمایل به جذب رنگدانه‌های کاتیونی مانند متیلن‌بلو را دارد. در حقیقت خاکاره به دلیل دارا بودن گروه‌های OH در ساختار خود می‌تواند با اتم‌های نیتروژن و گوگرد موجود در ساختار متیلن‌بلو پیوند هیدروژنی ایجاد نماید و عمل جذب رنگینه را فراهم سازد.

جذب به‌کمک امواج فراصوت به‌دلیل مزایای آن نسبت به سایر روش‌های متداول امروزه بسیار مورد توجه قرار گرفته است. استفاده از این روش به‌طور چشمگیری به‌منظور حذف آلاینده‌ای مشخص از پساب در حال افزایش است (Asfaram *et al.*, 2016). به‌کارگیری امواج فراصوت پیشرفت‌های قابل توجهی را از فرایند جذب نشان می‌دهد که از آن جمله می‌توان به کاهش زیاد مقدار جاذب مصرفی، کاهش یافتن زمان جذب و افزایش بازده جذب نام برد (Azad *et al.*, 2016).

از مدل‌های آماری مورد استفاده در طراحی آزمایش‌ها، روش پاسخ سطح (Response surface) می‌باشد که روشی ساده، مؤثر و اسلوب‌مند برای بهینه‌کردن فرایندهای مختلف می‌باشد. این روش را می‌توان به‌روش طرح مرکب مرکزی (Central Composite Design) و یا باکس بنکن (Box-Behnken) انجام داد (Sharifi Pajaie & Taghizadeh, 2015). بنابراین هدف از انجام این تحقیق، با توجه به فراوانی خاکاره، حذف رنگ متیلن‌بلو از آب توسط این جاذب

هریک از متغیرهای پاسخ برای درصد حذف رنگ (Y) در قالب مدل رگرسیون چندجمله‌ای زیر به صورت تابعی از متغیرهای مستقل ارائه شدند.

(۱)

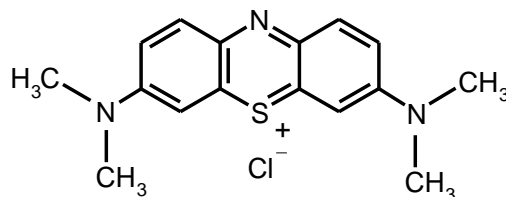
$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{i < j} \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon$$

در معادله ۱، Y بیانگر پاسخ پیش‌بینی شده، k بیانگر تعداد متغیرهای مستقل (در این تحقیق برابر ۴ می‌باشد) است. Xi و Xj بیانگر متغیرها هستند. β_0 نشان‌دهنده ضریب ثابت، β_j و β_{jj} و β_{ij} به ترتیب نشان‌دهنده ضرایب اثرهای خطی، اثرهای مربعی و اثرهای متقابل می‌باشند (Sharifi et al., 2018). کیفیت برازش معادله مدل چند اسمی با استفاده از ضرایب به دست آمده R^2 و مقادیر R^2 متعادل شده (R^2 -adjusted) مورد ارزیابی قرار گرفته است تا مدل مناسب سنجیده شود.

هر فاکتور در طرح مرکب مرکزی مرکز سطح، در سه سطح مختلف (۱-، ۰ و ۱+)، دو نقطه محوری ($+\alpha$ و $-\alpha$) و پنج تکرار در نقطه مرکزی برای تخمین خطای آزمایش و محاسبه تکرارپذیری مطالعه شد.

در جدول شماره ۱ متغیرهای مستقل فرایند (غلظت متیلن بلو، زمان فراصوت، دوز جاذب و pH) و مقادیر آنها که به منظور بررسی تأثیر شرایط فرایندی و بهینه‌سازی فرایند حذف استفاده گردیدند، نشان داده شده است. تعداد کل آزمایش‌ها برابر ۳۰ و متغیر وابسته (پاسخ) بازدهی حذف رنگ می‌باشد (جدول ۲).

برای اندازه‌گیری pH محلول‌ها از دستگاه pH متر ساخت شرکت BEL مدل BW-pHS3 ایتالیا استفاده گردید. از دستگاه فراصوت مدل Panasonic 2600s ساخت شرکت مهندسی پارس نهند ایران و دستگاه سانتریفوژ مدل EBA ساخت شرکت Hettich آلمان برای تسریع در ته‌نشینی محلول حاوی جاذب استفاده گردید.



شکل ۱- ساختار شیمیایی متیلن بلو (Sharifi & Shoja, 2018)

طراحی آزمایش‌ها

بهینه‌سازی حذف رنگ با استفاده از روش پاسخ سطحی با به‌کارگیری مدل طرح مرکب مرکزی انجام گردید. چهار متغیر مستقل pH، زمان تماس، غلظت رنگ و مقدار جاذب در سه سطح مطابق جدول ۱ انجام گردید. آزمایش‌های تعیین شده به همراه بازدهی حذف در جدول شماره ۲ آمده است. یک مدل برهم‌کنش تقاطعی، برای ارزیابی داده‌های آزمایش مورد استفاده قرار گرفت که آنالیز داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار Design Expert 7 انجام شد. ضرایب با استفاده از آزمون آنالیز واریانس (ANOVA) آنالیز گردید که مقدار $p < 0.05$ به عنوان سطح معنی‌دار تعیین گردید.

جدول ۱- پارامترهای مستقل و حدود تعیین شده برای آنها در روش طراحی مرکب مرکزی

عوامل	پارامترهای مستقل	حدود متغیرها		
		$\alpha+$	حد پایین	حد بالا
A	غلظت متیلن بلو (mg/L)	۱۰	۲۰	۴۰
B	زمان فراصوت (min)	۲	۴	۸
C	دوز جاذب (g/L)	۱	۲	۴
D	pH	۳	۵	۹

جدول ۲- ماتریس طراحی آزمایش‌های مرکب مرکزی و پاسخ مربوط به آن

شماره آزمایش	A	B	C	D	بازدهی حذف (%)	
					مشاهده شده	پیش‌بینی شده
۱	۲۰	۸	۴	۹	۹۲/۲۹	۹۶/۸۶۸
۲	۴۰	۸	۴	۹	۸۵/۷۳	۸۵/۰۱۸
۳	۳۰	۶	۵	۷	۷۸/۰۴	۷۶/۳۵
۴	۳۰	۶	۳	۷	۷۵/۴۹	۷۵/۱۳
۵	۲۰	۴	۲	۵	۶۳/۵۲	۶۴/۱۰۱
۶	۴۰	۸	۲	۹	۶۴/۲۶	۶۷/۴۲
۷	۳۰	۶	۳	۷	۷۴/۳۶	۷۵/۱۳
۸	۳۰	۲	۳	۷	۶۴/۸	۶۸/۱۰
۹	۴۰	۸	۲	۵	۶۱/۲۵	۶۰/۶۸
۱۰	۱۰	۶	۳	۷	۸۸/۴۵	۸۹/۷۲
۱۱	۲۰	۸	۴	۵	۷۶/۳۶	۶۷/۴
۱۲	۳۰	۶	۳	۷	۷۶/۳۲	۷۵/۱۳
۱۳	۲۰	۸	۲	۵	۶۱/۱۶	۵۸/۵۱
۱۴	۲۰	۴	۴	۵	۷۰/۵۱	۶۶/۰۰
۱۵	۴۰	۴	۲	۹	۶۲/۵	۶۲/۳۳
۱۶	۴۰	۴	۴	۹	۷۱/۶۵	۷۲/۹۴
۱۷	۲۰	۴	۲	۹	۸۳/۹	۸۲/۸۹
۱۸	۴۰	۴	۴	۵	۶۳/۳	۶۴/۶۲
۱۹	۳۰	۶	۳	۱۱	۸۸/۲۵	۸۴/۵۳
۲۰	۳۰	۶	۳	۳	۴۷/۵	۵۲/۸۷
۲۱	۳۰	۶	۳	۷	۷۴/۳۶	۷۵/۱۳
۲۲	۳۰	۶	۱	۷	۵۳/۵	۵۶/۸۵
۲۳	۳۰	۶	۳	۷	۷۴/۶	۷۵/۱۳
۲۴	۲۰	۸	۲	۹	۸۳/۳	۸۱/۸۵
۲۵	۵۰	۶	۳	۷	۷۳/۵	۷۳/۹
۲۶	۳۰	۶	۳	۷	۷۵/۵	۷۵/۱۳
۲۷	۳۰	۱۰	۳	۷	۷۶/۲۴	۷۴/۵۹
۲۸	۲۰	۴	۴	۹	۹۰/۵	۹۰/۹۳
۲۹	۴۰	۴	۲	۵	۶۶/۰۶	۶۰/۱۳
۳۰	۴۰	۸	۴	۵	۷۲/۵	۷۲/۱۵

روش انجام آزمایش‌ها

ابتدا مقادیر pH، مقدار جاذب و غلظت رنگزا در هر آزمایش مطابق با مقادیر ارائه شده توسط RSM تنظیم شدند (جدول ۲). آنگاه با توجه به نوع آزمایش از اسیدکلریدریک و سدیم هیدروکسید (۱ M) به منظور تنظیم pH استفاده شد. در زمان‌های ذکر شده در جدول ۲ هر یک از نمونه‌ها در معرض امواج فراصوت قرار گرفتند. به منظور تعیین درصد حذف متیلن بلو، ابتدا نمونه‌ها سانتریفیوژ و بعد طیف جذبی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر بررسی شده و با اندازه‌گیری جذب اولیه و در هر زمان محلول در طول موج بیشینه در ناحیه مرئی و تبدیل مقادیر جذب به غلظت با استفاده از نمودار کالیبراسیون می‌توان بازده حذف رنگزا را به دست آورد. بازدهی حذف طبق رابطه زیر تعیین می‌گردد.

$$\text{Dye Removal (\%)} = \left(\frac{C_o - C_e}{C_o} \right) \times 100 \quad (2)$$

که در آن C_o غلظت اولیه رنگ و C_e غلظت تعادلی رنگ در محلول می‌باشد.

نتایج

نرم افزار CCD آزمایش‌ها را طراحی می‌کند که مدل به دست آمده با معادله (۳) نشان داده می‌شود و بر اساس جدول تحلیل واریانس ANOVA نمودار تأثیر عامل اولیه، پاسخ سطح و برهم کنش عامل‌ها را رسم می‌کند. مدل نمایی نهایی استخراج شده از آزمون‌های انجام شده به صورت زیر می‌باشد.

$$Y \% = 27.195 - 0.5986X_A - 3.259X_B + 5.135X_C + 11.807X_D + 0.0767X_A X_B + 0.0645X_A X_C - 0.2075X_A X_D + 0.873X_B X_C + 0.284X_B X_D + 0.7665X_C X_D + 0.0167X_A^2 - 0.2365X_B^2 - 2.133X_C^2 - 0.402X_D^2 \quad (3)$$

موفقیت پیشگویی می‌کند، مقدار F به طور معمول بسیار بالا است و مقدار Prob کمتر از ۰/۰۰۵ نیز نشان دهنده معنی دار بودن مدل است.

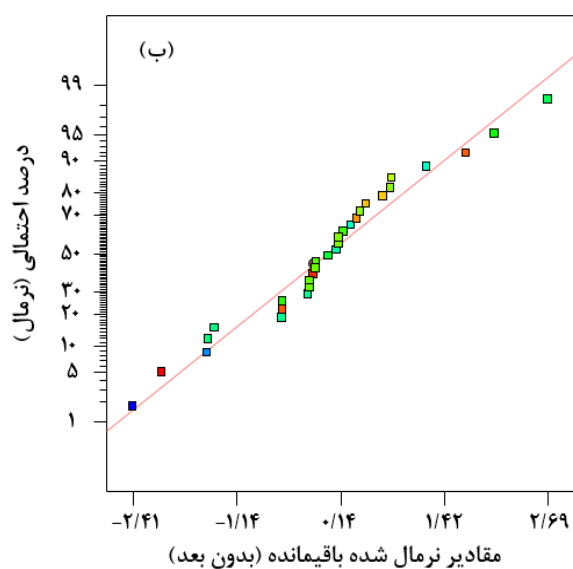
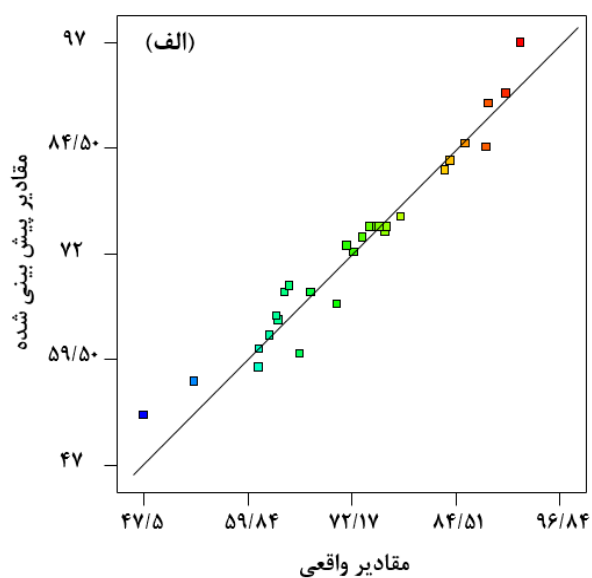
شکل ۲ (الف) نتایج مقادیر تجربی بازدهی حذف متیلن بلو را برحسب مقادیر نتایج پیش بینی شده توسط معادله ۲ نشان می‌دهد. نمودار احتمال نرمال - خطای پاسخ‌ها در شکل ۲ (ب) آورده شده است. این نمودار نشان دهنده نحوه پراکنده شدن خطاهاست. خطاها اختلاف بین مقادیر واقعی و مقادیر پیش بینی شده توسط مدل هستند.

که در این معادله X_i نشان دهنده مقادیر واقعی برای عامل‌های A، B، C و D می‌باشد. بر اساس معادله ارائه شده pH بالاترین تأثیر خطی مثبت را در بین متغیرها دارا بوده و همچنین تقابل بین غلظت متیلن بلو و pH بالاترین تأثیر متقابل و معنی دار می‌باشد (مطابق با مقادیر F).

ارزیابی آماری معادله (۳) با انجام F-test و آنالیز واریانس ANOVA مدل درجه دوم پاسخ سطح انجام شده و نتیجه آن در جدول ۳ آورده شده است. داده‌های ANOVA دقت این مدل درجه دوم را تأیید می‌کند. پارامتر F معیاری از انحراف داده‌ها از مقدار میانگین است. به طور کلی برای مدلی که نتایج آزمایش را با

جدول ۳- آنالیز واریانس (ANOVA) به دست آمده از آنالیز پاسخ سطح برای پاسخ بازدهی حذف

منبع	مجموع میانگین مربعات	مقدار F	مقدار P
مدل	۳۲۵۷/۷۴	۱۹/۷۶	<۰/۰۰۰۱
A	۳۷۷/۵۵	۳۲/۰۶	<۰/۰۰۰۱
B	۶۲/۶۹	۵/۳۲	۰/۰۳۵۷
C	۵۷۰/۰۸	۴۸/۴۰	<۰/۰۰۰۱
D	۱۵۰۳/۶۹	۱۲۷/۶۸	<۰/۰۰۰۱
AB	۳۷/۶۷	۳/۲	۰/۰۹۳۹
AC	۶/۶۷	۰/۵۷	۰/۴۶۳۴
AD	۲۷۵/۶۴	۲۳/۴۰	۰/۰۰۰۲
BC	۴۸/۷۶	۴/۱۴	۰/۰۶۰
BD	۲۰/۵۹	۱/۷۵	۰/۲۰۵۹
CD	۳۷/۶۱	۳/۱۹	۰/۰۹۴۲
A ²	۶۷/۳۰	۶/۴۸	۰/۰۲۲۴
B ²	۲۴/۵۴	۲/۰۸	۰/۱۶۹۴
C ²	۱۲۴/۸۴	۱۰/۶۰	۰/۰۰۵۳
D ²	۷۰/۸۵	۶/۰۲	۰/۰۲۶۹



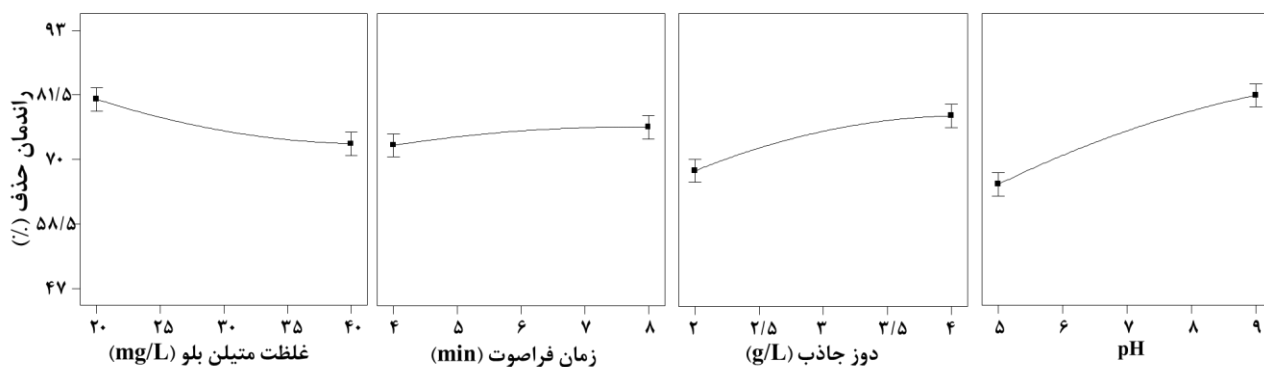
شکل ۲- (الف) مقادیر آزمایشگاهی برحسب مقادیر مدل ارائه شده، (ب) نمودار احتمال نرمال-خطای پاسخها برای مدل تعیین بازدهی

حذف متیلن بلو

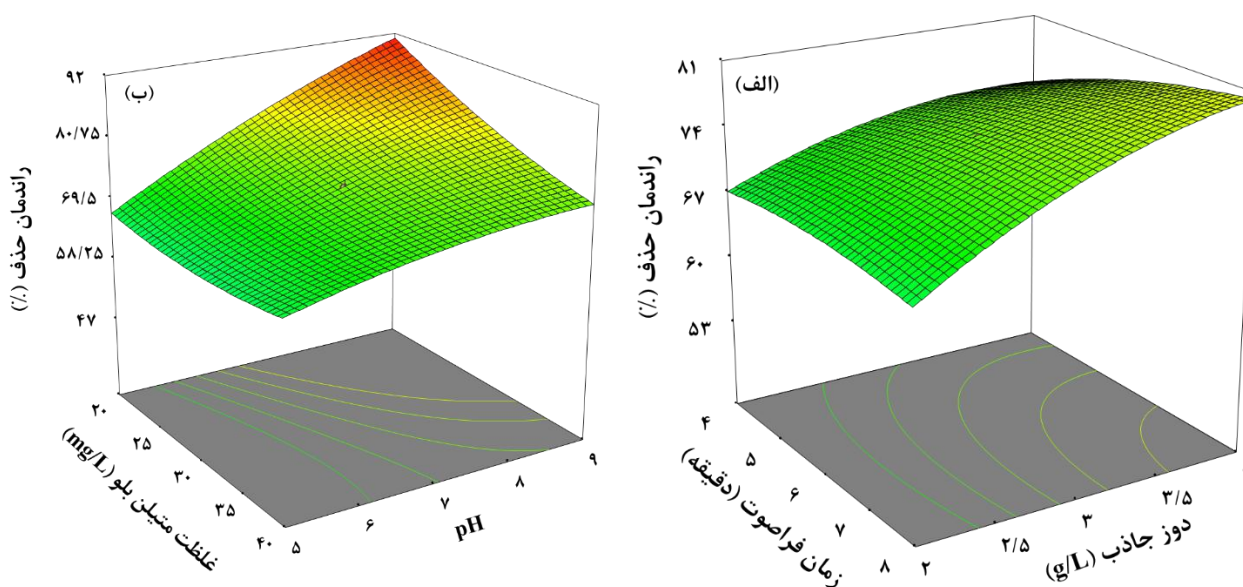
اثر متغیرهای اصلی بر روی بازدهی حذف

اثر عامل‌های اصلی (A, B, C, D) بر روی بازدهی حذف در شکل ۲ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۲ (الف) و (ب) می‌توان نتیجه گرفت که هر چهار متغیر دارای تأثیر بر بازدهی حذف است.

نمای سه‌بعدی و سطحی پاسخ خروجی برای مطالعه تأثیر متغیرهای مورد مطالعه بر روی بازدهی حذف به کار گرفته شد (مطابق با شکل ۳). در ضمن از این شکل‌ها برای مشخص کردن بهترین شرایط برای داشتن بیشترین مقدار بازدهی حذف نیز می‌توان استفاده نمود.



شکل ۳- بررسی تأثیر میانگین عامل‌های اصلی بر روی بازدهی حذف



شکل ۴- منحنی پاسخ سطح برای حذف رنگزای متیلن بلو برحسب (الف) دوز جاذب و زمان فراصوت در مقادیر ثابت غلظت اولیه متیلن بلو (۳۰ mg/L) و pH (۷)، (ب) pH و غلظت متیلن بلو در مقادیر ثابت دوز جاذب (۳ g/L) و زمان فراصوت (۶ min)

به منظور اثبات درستی معادله پیش‌بینی، آزمایش‌هایی انجام شده است که نتایج آن در جدول ۴ آورده شده است.

جدول ۴- مقایسه مقادیر تجربی و پیش‌بینی شده توسط معادله ارائه‌شده برای تعیین شرایط بهینه

شماره آزمایش	غلظت متیلن‌بلو (mg/L)	زمان فراصوت (min)	دوز جاذب (g/L)	pH	مشاهده شده	پیش‌بینی شده	خطا (%)
۱	۱۵	۹	۱/۵	۴	۴۶/۴۶	۴۳/۱۵	۷/۱۲
۲	۲۵	۷	۴/۵	۱۰	۹۴/۸۳	۹۶/۷۳	۲/۰۰
۳	۳۵	۳	۳/۵	۷	۷۰/۷۵	۶۷/۶۲	۴/۴۲

تعیین شرایط بهینه

برای حذف رنگزای متیلن‌بلو هدف اصلی از طراحی آزمایش و بهینه‌سازی دستیابی به مقادیر بهینه متغیرها برای رنگبری پساب می‌باشد. نتایج بهینه‌سازی در جدول ۵ آورده

شده است. برای تأیید نتیجه حاصل از پیش‌بینی مدل، آزمایشی در شرایط بهینه انجام شد. نتیجه آزمایش، توافق خوبی با مقدار حذف رنگزای پیش‌بینی‌شده توسط مدل در شرایط بهینه دارد.

جدول ۵- مقادیر بهینه پارامترها و متغیر پاسخ در شرایط حذف رنگزای متیلن‌بلو

غلظت متیلن‌بلو (mg/L)	زمان فراصوت (min)	دوز جاذب (g/L)	pH	پیش‌بینی شده	مشاهده شده	خطا (%)
۲۰	۸	۴	۹	۹۶/۸۷	۹۵/۶۴	۱/۴۷

مطالعه سینتیک جذب

برای ارزیابی سازوکار جذب، ثابت‌های جذب سطحی را می‌توان با استفاده از معادله سینتیک مرتبه اول بر مبنای ظرفیت جامد و معادله سینتیک مرتبه دوم که بر مبنای جذب فاز جامد می‌باشد تعیین کرد. ضرایب مدل‌های سینتیکی توسط روش‌های خطی‌سازی مناسبی به دست می‌آیند. از سینتیک شبه درجه اول سینتیک جذب برای تعیین سازوکار کنترل فرایندهای جذب سطحی مانند جذب در سطح، واکنش شیمیایی و یا سازوکارهای نفوذ استفاده می‌گردد. فرم خطی سینتیک مرتبه اول به صورت زیر نشان داده می‌شود.

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (4)$$

q_e و q (میلی‌گرم بر گرم) مقدار آئیلین جذب‌شده به‌ازای هر گرم جاذب در زمان t و در حالت تعادل هستند. k_1 ثابت سینتیک مرتبه اول (دقیقه) می‌باشد. با فرض خطی بودن تغییرات، k_1 از شیب نمودار $\ln(q_e - q)$ در مقابل t تعیین می‌شود.

در مدل سینتیکی مرتبه دوم فرض بر این است که فرایند جذب به‌وسیله جذب شیمیایی قابل کنترل می‌باشد. فرم خطی سینتیک مرتبه دوم برای جذب متیلن‌بلو بر روی خاکاره به صورت زیر است.

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

معادله شبه درجه دوم از نمودار t/q در مقابل t به دست می‌آید. K_2 ثابت سینتیک مرتبه دوم (گرم بر میلی‌گرم در دقیقه) می‌باشد. q_e و K_2 از طریق شیب و نقطه تقاطع نمودار تعیین می‌شوند (Beltrame et al., 2018).

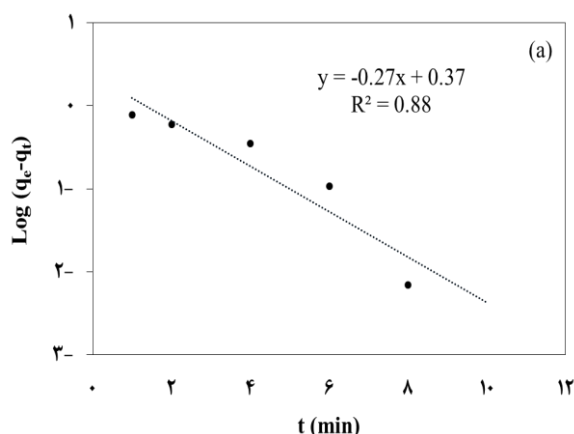
مطالعه ترمودینامیکی

برای مطالعه ترمودینامیکی فرایند جذب، سه پارامتر اصلی ترمودینامیکی باید تعیین مقدار گردند که این سه پارامتر اساسی عبارت هستند از: آنتالپی استاندارد (ΔH°) انرژی آزاد استاندارد (ΔG°) و آنتروپی استاندارد (ΔS°)

می‌آیند. مقدار ΔG^o نیز از طریق رابطه زیر محاسبه می‌گردد.

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T \Delta S^o \quad (۸)$$

در شکل ۵ سنتتیک جذب مرتبه اول و دوم نشان داده شده است. اطلاعات به‌دست‌آمده از نتایج محاسبات سنتتیک جذب در جدول ۶ ارائه شده است. باید عنوان نمود که مطالعه سینتتیک جذب برای پیش‌بینی سرعت جذب و طراحی و مدل‌سازی فرایند مفید می‌باشد. سه پارامتر ترمودینامیکی جذب متیلن‌بلو بر روی خاکاره با استفاده از امواج فراصوت در جدول ۷ نشان داده شده‌اند. همان‌طور که در جدول ۷ آمده است، فرایند جذب رنگزهای مختلف به‌روزی جاذب‌های متفاوت به‌خوبی از مدل سینتتیک مرتبه دوم پیروی می‌کند.

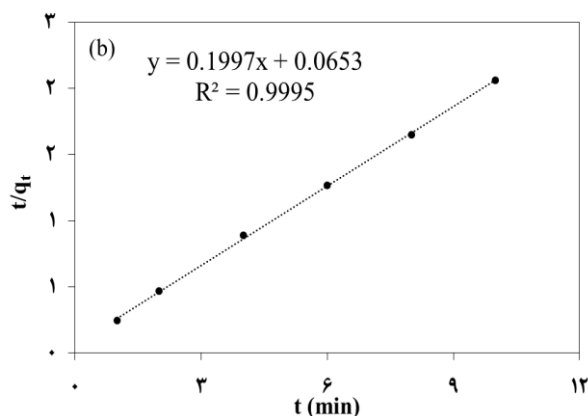


مقادیر ΔH^o و ΔS^o با استفاده از روابط زیر محاسبه می‌شوند (Daoud et al., 2017):

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^o}{R} - \frac{\Delta H^o}{RT} \quad (۶)$$

$$K_c = \frac{q_e}{C_e} \quad (۷)$$

در این روابط R = ثابت جهانی گازها (۸/۳۱۴ ژول بر مول کلوین)، T = درجه حرارت محلول برحسب کلوین و K_c (لیتر بر گرم) = نسبت مقدار آنیلین جذب‌شده روی جاذب برحسب میلی‌گرم بر گرم به مقدار باقیمانده آنیلین در محلول برحسب میلی‌گرم بر لیتر است. مقادیر ΔH^o و ΔS^o از طریق رسم نمودار خطی $\ln K_c$ در مقابل $1/T$ که به ترتیب شیب و عرض از مبدأ معادله خطی نمودار مذکور می‌باشند، به‌دست



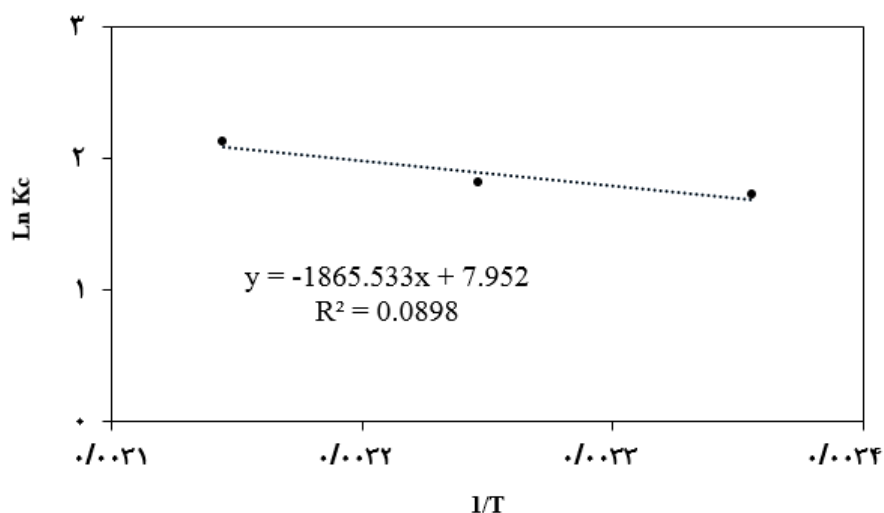
شکل ۵- نمودار خطی سازی معادلات: (a) سینتتیک جذب شبه مرتبه اول، (b) سینتتیک جذب شبه مرتبه دوم

جدول ۶- ضرایب ثابت و همبستگی سینتتیک‌های جذب در جذب متیلن‌بلو بر روی خاکاره

مقادیر	پارامترها	نوع سینتتیک
۰/۶۳۱۴	K_1	شبه مرتبه اول
۲/۳۴	$(q_e)_{Cal}$	
۴/۸۵	$(q_e)_{Exp}$	
۰/۸۸۴۲	R^2	
۰/۶۱۰	K_2	شبه مرتبه دوم
۵/۰۱	$(q_e)_{Cal}$	
۴/۸۵	$(q_e)_{Exp}$	
۰/۹۹۵	R^2	

جدول ۷- ضرایب ترمودینامیک در جذب متیلن‌بلو بر روی خاکاره

ΔG° (کیلوژول بر مول)	ΔS° (ژول بر مول کلوین)	ΔH° (کیلوژول بر مول)	دما (کلوین)
-۴۱۹۰/۷۸			۲۹۸
-۴۸۵۱/۸۸	۶۶/۱۱	۱۵/۵۱	۳۰۸
-۵۵۱۲/۹۸			۳۱۸

شکل ۶- نمودار خطی $\ln k_d$ برحسب $1/T$ برای تعیین پارامترهای ترمودینامیکی

بحث

با توجه به شکل ۳ با افزایش زمان قرارگیری در معرض امواج فراصوت درصد حذف افزایش یافته و بعد از زمان ۶ دقیقه با توجه به پر شدن سایت‌های خالی جاذب روند ثابت می‌گیرد. به طوری که با افزایش زمان تماس، به دلیل اینکه شانس برخورد مولکول‌های رنگ با جاذب بالا می‌رود، مقدار جذب بیشتر می‌شود.

همچنین با افزایش غلظت محلول (شکل ۳) درصد حذف کاهش می‌یابد. این کاهش جذب این گونه توجیه می‌شود که با افزایش غلظت محلول نسبت سایت‌های خالی جاذب به مقدار رنگ کم می‌شود، بنابراین درصد کمتری قابل جذب است. این کاهش درصد به دلیل فقدان سطح کافی برای غلظت‌های زیاد رنگ می‌تواند باشد. به عبارت دیگر، می‌توان گفت در غلظت‌های خیلی زیاد به دلیل اینکه نسبت سطح فعال جذب به مولکول‌های رنگ محلول کم است

نتایج ارائه شده در جدول ۳ نشان می‌دهد، مقدار p -value برای مدل درجه دوم ارائه شده کمتر از ۰/۰۵ می‌باشد که تأیید می‌کند مدل ارائه شده می‌تواند به خوبی نتایج آزمایشگاهی را پیش‌بینی نماید. مقادیر R^2 و R^2_{adj} مدل به ترتیب ۰/۹۴۸۶ و ۰/۹۰۰۶ می‌باشند. مقادیر بالای ضریب تعیین و ضریب تعیین تعدیل یافته نشان می‌دهند که مدل انطباق بسیار خوبی با نتایج آزمایشگاهی دارد و در فرایند جذب ۰/۹۴۸۶ تغییرات حذف رنگزا با داده‌های آزمایشگاهی توضیح داده می‌شود.

F برای این مدل ۱۹/۷۶ بوده که نشان می‌دهد مدل به طور کامل معنی دار است. در این معادله پارامترهای خطی A ، B ، C و D به همراه پارامترهای درجه دو A^2 ، C^2 و D^2 و پارامتر میان‌کنش BC پارامترهای شاخص مدل هستند.

مثبت متیلن بلو و بار سطحی مثبت سطح جاذب سبب کاهش جذب یون‌های متیلن بلو می‌شود. خاکاره به دلیل دارا بودن گروه‌های OH در ساختار خود می‌تواند با اتم‌های نیتروژن و گوگرد موجود در ساختار متیلن بلو پیوند هیدروژنی ایجاد نماید و عمل جذب رنگینه را فراهم سازد (TengOng et al., 2010; Mona et al., 2011).

برای تعیین معادله سینتیک جذب از معادلات شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم استفاده شد. نتایج در این بخش کارآمدی معادله سینتیک شبه مرتبه دوم را نشان می‌دهد. پارامترهای ترمودینامیکی جذب، شامل تغییرات انرژی آزاد گیبس، تغییرات آنتالپی و تغییرات آنتروپی تعیین گردیدند. منفی بودن انرژی آزاد گیبس و مثبت بودن آنتالپی نشان دهنده خودبه‌خودی و گرماگیر بودن فرایند جذب می‌باشد (Rahdar et al., 2018; Sharifi & Shoja, 2018; Rahimi et al., 2018).

در نهایت می‌توان نتیجه‌گیری کرد که روش طراحی آزمایش، روشی کارآمد در کم کردن هزینه‌ها و آزمایش‌ها و همچنین با بررسی اثرهای متقابل متغیرها به‌شمار می‌آید و خاکاره هم می‌تواند به‌عنوان یک جاذب کم هزینه، فراوان و کارا در حذف رنگ متیلن بلو از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گیرد.

منابع مورد استفاده

- Aksu, Z., 2005. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biotechnology*, 40: 997-1026.
- Asfaram, A., Ghaedi, M., Yousefi, F. and Dastkhoo, M., 2016. Experimental design and modeling of ultrasound assisted simultaneous adsorption of cationic dyes onto ZnS: Mn-NPs-AC from binary mixture, *Ultrasonics Sonochemistry*, 33: 77-89.
- Azad, F.N., Ghaedi, M., Dashtian, K., Hajati, S. and Pezeshkpour, V., 2016. Ultrasonically assisted hydrothermal synthesis of activated carbon-HKUST-1-MOF hybrid for efficient simultaneous ultrasound-assisted removal of ternary organic dyes and antibacterial investigation: Taguchi optimization, *Ultrasonics Sonochemistry*, 31: 383-393.
- Abechi, S. E., Gimba, C. E., uzaru, A., Ndukwe, I. G. (2006). Comparative studies on adsorption of

میزان درصد حذف کم است (Taherkhani et al., 2015; Rahdar & Ahmadi, 2017).

با افزایش مقدار جاذب، درصد حذف رنگزا افزایش می‌یابد که به دلیل افزایش جایگاه‌های خالی و اشغال نشده با افزایش مقدار جاذب می‌باشد. به طور کلی میزان جذب سطحی رنگزها با افزایش مقدار جاذب افزایش می‌یابد، زیرا مکان‌های جذبی بیشتری در دسترس خواهد بود. در مقادیر کم جاذب احتمالاً به دلیل ناکافی بودن جایگاه‌های فعال و اشباع شدن سطح جاذب درصد حذف رنگزا کاهش می‌یابد (Bazarafshan, 2017; Khoshnamvand et al., 2017).

در شکل ۴ تأثیر دو پارامتر غلظت محلول و میزان جاذب به صورت همزمان دیده می‌شود. همان‌گونه که از شکل می‌توان دریافت، میزان جاذب در غلظت بالای رنگ تأثیر بیشتری بر درصد جذب خواهد داشت. همچنین در میزان بالا تأثیر پارامتر غلظت بر درصد جذب بسیار ناچیز خواهد بود.

مهمترین پارامتر برای جذب رنگ توسط جاذب، pH است. تغییر pH محلول منجر به شارژ مثبت یا منفی جاذب می‌شود و این امر بر عملکرد جذب تأثیر می‌گذارد. همان‌طوری که در شکل ۳ مشخص است، میزان حذف رنگ کاملاً به pH وابسته است. نتایج حاصل از این مطالعه نشان می‌دهد که تغییرات pH محیط و افزایش آن از ۳ تا ۹ باعث افزایش میزان درصد حذف می‌شود. جذب متیلن بلو توسط خاکاره به دلیل واکنش ردوکس (Redox) بین یون متیلن بلو و گروه‌های عاملی قابل اکسایش موجود در مواد لیگنینی موجود در خاکاره می‌باشد. با افزایش pH در سیستم مورد مطالعه، میزان یون هیدروکسیل در محلول مورد نظر بالا رفته و این باعث می‌شود سطح جاذب پروتئین از دست دهد و به این ترتیب، بار منفی سطح جاذب تقویت شده و میزان نیروی جاذبه الکترواستاتیکی بین رنگ متیلن بلو که دارای بار مثبت می‌باشد و سطح جاذب افزایش و به دنبال آن جذب رنگ نیز افزایش خواهد یافت. دلیل کاهش جذب در pHهای پایین، پوشیده شدن سطح خاکاره به وسیله یون‌های هیدرونیوم است که به دلیل دافعه الکترواستاتیکی بین یون‌های

- Research, 1: 21-8.
- Mall, I. D., Srivastava, V. C., Agarwal, N. K. and Mishra, I.M., 2005. Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: Kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Chemosphere*, 61: 492–501.
- Mona, S., Kaushik, A. and Kaushik, C.P., 2011. Waste biomass of *Nostoc linckia* as adsorbent of crystal violet dye: Optimization based on statistical model. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 65: 513-521.
- Narbatiz, R.M., Drost, R.L., Frenandes, L. and Ball, D., 1997. Process for treatment of kraft mill effluent. *Water Science and Technology*, 35(2-3): 283-290.
- Ong, S.T., Keng, P.S., Chong A.W., Lee S.L. and Hung, Y.T., 2010. Tartaric Acid Modified Rice Hull as a Sorbent for Methylene Blue Removal. *American Journal of Environmental Sciences*, 6(3): 244-248.
- Özacar, M. and Sengil, A.I., 2005. Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust. *Bioresource Technology*, 96: 791–95.
- Ponnusami, V., Vikram, S. and Srivastava, S., 2008. Guava (*Psidium guajava*) leaf powder: Novel adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 152(1):276–286.
- Rahdar, S. and Ahmadi, S., 2017. Removal of phenol and aniline from aqueous solutions by using adsorption on to *Pistacia terebinthus*: study of adsorption isotherm and kinetics. *Journal of health research in community*, 2(4): 35-45.
- Rahdar, S., Samani, S. and Ahmadi, S., 2018. Efficiency of *Arachis hypogaea* Ash in Aniline Adsorption from Aqueous Solution: A Thermodynamic and Kinetic Study. *Journal of Health Research in Community*, 3(4): 21-32.
- Rahimi, A., Hamzeh, Y., Abdolkhani, A., Hejazi, S. and Izadyar, S., 2018. The use of lignocellulosic waste of rice straw for textile dyes adsorption. *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 9(3): 397-409.
- Roozbakhsh Bidaei, M., Azadfallah, M. and Yarahmadi, R., 2018. Adsorption of rhodamine B dye with activated carbon prepared from beech wood, 289 *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 33(2): 280-289.
- Shafiabadi, M., Dashti, A., Tayebi, H.A., 2016. Removal of Hg (II) from aqueous solution using polypyrrole/SBA-15 nanocomposite: Experimental and modeling. *Synthetic Metals*, 212:154-160.
- Sharifi Pajaie, H. and Taghizadeh, M., 2015. Statistical Optimization for Production of Light Olefins in a Fluidized-Bed Reactor, *Chemical Engineering & Technology*, 38(5): 931-940.
- methylene blue by sawdust and walnut shells carbon coated by ZnO, *Science World Journal*, 1(1): 33-35.
- Batziar, F.A. and Sidiaras, D.K., 2007. Simulation of dye adsorption by beech sawdust as affected by pH. *Journal of Hazardous Materials*, 141(3): 668-679.
- Bazrafshan, E., Zarei, A.A., Nadi, H. and Zazouli, M.A., 2014. Adsorptive removal of methyl orange and reactive red 198 dyes by *Moringa Peregrina* ash. *Indian Journal of Chemical Technology*, 21(2): 105-113.
- Bazarafshan, E., 2017. Efficiency of combined processes of coagulation and modified activated bentonite with sodium hydroxide as a biosorbent in the final treatment of leachate: kinetics and thermodynamics. *Journal of health research in community*, 3(3):6-17.
- Beltrame, K.K., Cazetta, A.L., de Souza, P.S.C., Spessato, L., Silva, T. L. and Almeida, V. C., 2018. Adsorption of caffeine on mesoporous activated carbon fibers prepared from pineapple plant leaves. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 147: 64–71.
- Daoud, M., Benturki, O., Kecira, Z., Girods, P. and Donnot, A., 2017. Removal of reactive dye (BEZAKTIV Red S-MAX) from aqueous solution by adsorption onto activated carbons prepared from date palm rachis and jujube stones. *Journal of Molecular Liquids*, 243: 799–809.
- Garg, V.K., Amita, M., Kumar, R. and Gupta, R., 2004. Removal methylene blue from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste, *Dyes and Pigments*, 63: 243–50.
- Khoshnamvand, N., Ahmadi, S. and Mostafapour, F.K., 2017. Kinetic and isotherm studies on ciprofloxacin an adsorption using magnesium oxide nanoparticles. *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, 7(11):79-83.
- Li, Y.H., Wang, S.G., Wei, J.Q., Zhang, X.F., Xu, C.L., Luan, Z.K., Wu, D.H. and Wei, B.Q., 2002. Lead adsorption on carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 357: 263–6.
- Liu, H., Yang, S., Ni, Y. (2007). Using dyes for improving the optical properties of highly yield pulps. *Pulp & Paper Canada*, 108 (10): 25-29.
- Lucas, M. and Peres, J., 2007. Degradation of Reactive Black 5 by Fenton/UV and ferrioxalate/H₂O₂/solar light process. *Dyes and Pigments*, 74: 622-29.
- Maleki, A., Daraei, H., Khodaei, F., Aghdam, K.B., Rezaee, R. and Naghizadeh, A., 2013. Investigation of potato peel based bio-sorbent in reactive dye removal: ANN modeling and GA optimization. *Journal of Advances in Environmental Health*

2015. The optimization of aniline adsorption from aqueous solutions by raw Bentonite and Bentonite modified with cationic surfactants using the Taguchi model. *Scientific Journal of Hamadan University of Medical Sciences and Health Services*, 22(1): 55-64.
- Vargas, A.M.M., Cazetta, A.L., Kunita, M. H., Silva, T.L. and Almeida, V.C., 2011. Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models, *Chemical Engineering Journal*, 168: 722–730.
- Ziapour, A., Zare, A. and Bakhshi, M., 2018. Application of Bagasse as adsorbent of acid orange 7 from aqueous solution. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 33(2): 244-255.
- Sharifi, S. H. and Shoja H., 2018. Optimization of process variables by response surface methodology for methylene blue dye removal using Spruce sawdust/MgO nanobiocomposite. *Journal of Water and Environmental Nanotechnology*, 3(2): 157-172.
- Sobhanardakani, S. and Zadipak, R., 2016. Removal of methyl orange dye from aqueous solutions using NiFe₂O₄ nanoparticles: equilibrium and kinetic study. *Iranian Journal of Health and Environment*, 9(2):247-58 (in Persian).
- Somasiri, W., Li, X., Ruan, W. and Jian, C., 2008. Evaluation of the efficacy of upflow anaerobic sludge blanket reactor in removal of colour and reduction of COD in real textile wastewater. *Bioresource Technology*, 99: 3692-99.
- Taherkhani, F., Leili, M., Azar, M.T. and Faradmal, J.,

Improving adsorption performance of sawdust by ultrasonic wave: Optimization through response surface methodology, kinetic and thermodynamic studies

S.H. Sharifi^{1*}, S. Archin² and L. Aghanaghifar³

1*- Corresponding author, Assist. Prof., Wood and Paper Science Department, Faculty of Natural Resources, Sari Agricultural Sciences and Natural Resource University Sari, Iran, Email: h.p.sharifi@sanru.ac.ir

2-M.Sc., graduate student, Wood and Paper Science Department, Faculty of Natural Resources, Sari Agricultural Sciences and Natural Resource University Sari, Iran

3-Bachelor student, Wood and Paper Science Department, Faculty of Natural Resources, Sari Agricultural Sciences and Natural Resource University Sari, Iran

Received: Dec., 2018

Accepted: Jan., 2019

Abstract

One of the most important sources of environmental pollution is dye from industrial wastewater which is harmful for human health and environment. Therefore, the aim of this study was to evaluate the removal potential of Methylene Blue (MB) dye from aqueous solutions by saw dust modified using ultrasonic wave with response surface methodology. The batch experiment was conducted to evaluate the effect of dye concentration, contact time, adsorbent dosage and pH on dye removal from aqueous solution. Response surface methodology was applied to appraise the effect of these different variables. The dye concentration in the solutions was measured by spectrophotometer at the wavelength of 664 nm. The results showed that the optimum parameter values for maximum color removal efficiency were: dye concentration 20 mg/L, reaction time 8 min, dose of adsorbent 4 g/L and pH=9. The Maximum and minimum dye removal were obtained at 92.29 and 47.5 percent, respectively. Analysis of variances test showed that the quadratic model was the best model to explain the interaction of variables. Based on analysis of variance (ANOVA), the coefficient of correlation value ($R^2 = 0.9116$) was high, showing that the experimental values fitted well with the predicted values. In addition, the statistical analysis of the results indicated that in the range studied, dose of adsorbent and pH had a significant effect on color removal efficiency. The Gibbs free energy and enthalpy data verified its spontaneous and endothermic nature. In addition, survey of pseudo first and second order kinetics models presented that the adsorption process was compatible to pseudo-second order kinetics equation.

Keywords: Methylene blue dye, adsorption, ultrasonic wave, response surface methodology, central composite design, kinetic, thermodynamic.