

# 향나무를 활용한 수중에서 메틸렌 블루의 제거

최석순<sup>†</sup> · 하정협<sup>\*</sup>

세명대학교 바이오환경공학과, \*평택대학교 환경융합시스템학과  
(2018년 1월 31일 접수, 2018년 2월 9일 심사, 2018년 2월 11일 채택)

## Removal of Methylene Blue in Water Phase by Using *Juniperus chinensis*

Suk Soon Choi<sup>†</sup> and Jeong Hyub Ha<sup>\*</sup>

Department of Biological and Environmental Engineering, Semyung University, Jecheon 27136, Korea

\*Department of Intergrated Environmental Systems, Pyeongtaek University, Pyeongtaek 17869 Korea

(Received January 31, 2018; Revised February 9, 2018; Accepted February 11, 2018)

### 초 록

강원지역 산림에서 수목들의 가지치기로 인하여 발생하는 목재 폐기물의 재활용 처리 기술 개발이 요구되고 있다. 본 연구에서는 3종류(낙엽송, 향나무, 소나무) 폐목재를 활용한 흡착 실험에 의하여 수중에 함유된 메틸렌 블루의 제거능력이 우수한 생물흡착제로 향나무를 선별하였다. 그리고, 메틸렌 블루 제거효율을 향상하고자 0.4 g/100 mL의 향나무를 주입하여 반응 4 h 흡착하였을 때, 수중에 용해된 100, 200, 300 mg/L의 메틸렌 블루는 각각 98, 93, 81%의 제거효율을 나타내었다. 흡착제 농도 변화에 의한 흡착평형 자료들은 Freundlich식보다 Langmuir식에 잘 부합됨을 알 수 있었다. 또한, 메틸렌 블루 농도 변화에 의한 동력학적 실험으로부터, 생물흡착 속도식은 유사 2차 반응식에 보다 적합함을 알 수 있었다. 고농도 메틸렌의 블루 제거능력을 증가시키기 위하여, 300과 400 mg/L 메틸렌 블루를 210 rpm 교반속도로 4 h 운전하였을 때, 각각 92, 76% 제거효율을 나타내었다. 따라서 이러한 실험 결과들은 수중에 용해된 메틸렌 블루를 경제적으로 처리하는 새로운 생물흡착 기술에 유용하게 사용될 수 있을 것이다.

### Abstract

The development of treatment technologies for recycling waste woods generated from tree pruning is required in Gangwon province forest. In this study, according to adsorption experiments using three types (*Larix kaemoferi*, *Juniperus chinensis*, *Pinus densiflora*) of waste woods, *Juniperus chinensis* as a biosorbent showing an excellent removal ability was selected for the removal of methylene blue in an aqueous phase. When 0.4 g/100 mL of *Juniperus chinensis* was used to improve the removal efficiency of methylene blue for 4 h, each 100, 200 and 300 mg/L of methylene blue dissolved in the aqueous phase were removed to 98, 93, and 81%, respectively. The adsorption equilibrium data obtained by changing adsorbent concentrations was found to be more consistent with the Langmuir than the Freundlich equation. In addition, based on dynamic experiments by changing the methylene blue concentration, the biosorption kinetics equation was more suitable for a pseudo-second order model. In order to enhance the removal capability of highly concentrated methylene blue, 300 and 400 mg/L of methylene blue were operated for 4 h under 210 rpm of agitation velocity and removal efficiencies were 92 and 76%, respectively. Consequently, these experimental results can be effectively utilized as a new biosorption technology for economically treating methylene blue dissolved in an aqueous phase.

**Keywords:** biosorption technology, methylene blue, *Juniperus chinensis*

## 1. 서 론

염색 폐수는 발생공정의 종류나 사용되는 염료에 따라서 발생량과 성상의 변화가 크므로 효과적으로 처리하는데 많은 어려움이 있다고 알려졌다[1]. 특히, 염료 산업 공정에서 배출되는 폐수는 고농도의 방향족화합물, 진한 색상, 알카리 성질, 낮은 생분해성 성분 및 여러 가

지 복잡한 물질의 특성을 갖는다고 밝혀졌다[2]. 또한 염색폐수는 물 환경에 독성과 biochemical oxygen demand (BOD), chemical oxygen demand (COD)를 증가하여 인간과 동물의 건강에 심각한 영향을 준다고 보고되었다[3]. 그리고, 염료 중에서 메틸렌 블루는 면, 나무, 비단을 염색하는데 가장 많이 사용된다고 알려졌다[4]. 또한 메틸렌 블루는 인간과 동물의 눈에 치명적인 상처를 유발시키며[4,5], 호흡 작용의 어려움과 구역질 등을 유발시킨다고 알려졌다[6,7].

일반적으로 사용되는 염색 폐수처리 방법들은 고도 산화 기술, 광분해, 막 처리, 생물학적 처리와 흡착 등이 사용되고 있다[2,3]. 이러한 방법 중에서 흡착은 높은 처리 효율, 낮은 비용, 쉽고 간단한 운전 및 독성 오염물질에 대한 낮은 민감도 때문에 다른 처리 방법과 비교하

<sup>†</sup> Corresponding Author: Department of Biological and Environmental Engineering, Semyung University, Jecheon 27136, Korea  
Tel: +82-43-649-1337 e-mail: sschoi@semyung.ac.kr

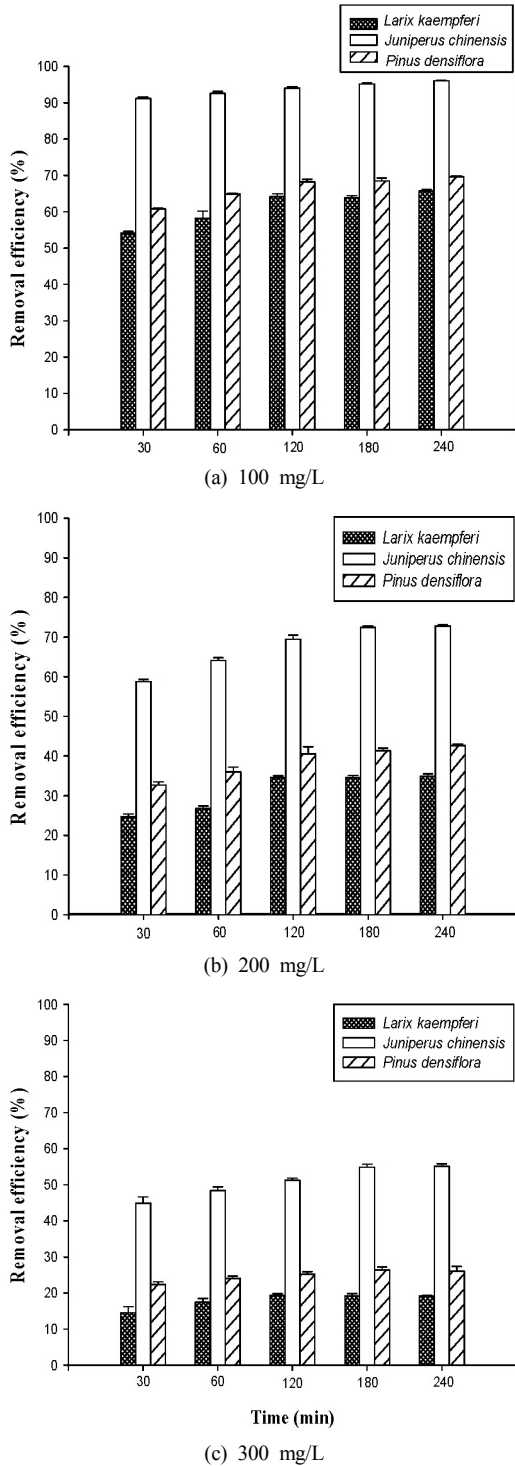


Figure 1. Removal of methylene blue from aqueous solution using three kinds of wood.

여 먼저 고려된 기술로 알려졌으나, 비용적인 측면과 복잡한 기술로서 넓게 적용하기에 한계를 가지고 있다[8]. 따라서, 최근에는 개질된 폐기물 또는 부가가치 있는 재료를 이용하여 염색 폐수처리가 이루어지고 있다[9-11]. 또한, 현재까지 염료 제거를 위하여 활성탄은 표면의 화학적 성질과 구조적인 특성으로 인하여 높은 흡착 능력을 갖는다고

밝혀졌으나[12,13], 높은 비용과 재생의 어려움 때문에 저렴하고 효과적인 처리를 위한 새로운 흡착제 연구와 개발이 요구되었다[12].

또한, 생물흡착제로서 쌀 껍질과 톱밥[14], 바나나와 오렌지 껍질[15] 등의 농업부산물들이 폐수처리 연구에 이용되었으나, 폐목재를 활용하여 메틸렌 블루 제거에 대한 연구는 이루어지지 않았다. 특히 강원도 산림 지역에서는 수목들의 성장과 조경을 위하여 가지치기가 이루어지고 있으며, 이로 인하여 많은 양의 폐목재들이 특정한 소규모 야산에 폐기물로 방치되고 있다[16]. 따라서, 본 연구에서는 목질계 폐기물 중 하나인 향나무를 효과적으로 사용하기 위하여 수중에 용해된 메틸렌 블루 제거 기술로 적용 및 개발하고자 하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 재료 및 흡착실험

본 실험에서는 강원지역에서 생산되는 생물 소재로서 목질계 바이오매스(낙엽송, 향나무, 소나무)를 활용하기 위하여 목질계 바이오매스에서 수중에 용해된 메틸렌 블루 제거 능력이 뛰어난 생물흡착제 선별 실험을 수행하였다. 선별된 흡착제는 믹서기(FM-909T, Hanil Co., Korea)를 사용하여 60 min 동안 분쇄 공정이 이루어졌으며, 이때 얻어진 시료는 45-63  $\mu\text{m}$ 의 크기로 체 분리 공정을 수행하였다. 그리고 체 분리에 의하여 얻어진 시료는 건조기(J-DSA1, Jisico Co., Korea)를 사용하여 45  $^{\circ}\text{C}$  조건에서 건조 공정이 이루어진 후 실험에 사용하였다.

메틸렌 블루 수용액을 제조하기 위하여  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$  (Samchun Co., Korea)를 이용하였으며, 이때 메틸렌 블루 10,000 mg/L의 수용액을 농도별로 희석 제조한 후 일정량의 생물흡착제를 250 mL 삼각플라스크에 첨가하고 흡착실험을 수행하였다. 흡착 실험은 25  $^{\circ}\text{C}$ 의 일정한 온도가 유지되는 진탕 반응기(JSSI-3000C, Jeiotech Co., Korea)를 사용하였다.

### 2.2. 분석방법

본 실험은 회분식 실험에 의하여 흡착제와 피흡착제인 메틸렌 블루와의 교반 반응이 이루어진 후 시료를 채취하였다. 여기서 채취한 시료는 4000 rpm에서 20 min 동안 원심분리기(Micro-12 Hanil, Korea)를 사용하여 흡착제와 수용액을 분리하였다. 또한 분리 공정에서 채취된 상등액은 0.45  $\mu\text{m}$  micro filter (MFS, Japan)를 이용하여 여과하였으며, 여과액은 희석한 후 시료 분석에 사용하였다. 그리고, 665 nm 파장에서 UV-VIS Spectrophotometer (UV-2700, Shimadzu, Japan)를 이용하여 메틸렌 블루 농도를 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

본 실험에서는 강원도 지역에서 생산되는 생물 소재로서 목질계 바이오매스를 사용하고, 수중에 용해된 메틸렌 블루의 제거에 관하여 살펴보았다. 이 실험 연구에서 메틸렌 블루의 제거능력이 우수한 생물흡착제를 선별하였으며, 선별된 생물흡착제를 이용하여 고농도의 메틸렌 블루 제거효율 향상 및 등온흡착식과 속도론적 고찰이 이루어졌다.

Figure 1에서는 수중에 함유된 100, 200, 300 mg/L의 메틸렌 블루를 처리하기 위한 목질계 바이오매스를 도출하고자, 3종류(낙엽송, 향나무, 소나무) 생물소재를 이용하여 메틸렌 블루의 제거효율에 관하여 비교 분석을 수행하였다. 본 실험에서 향나무를 사용하여 흡착 공정이 이루어졌을 때, 모든 메틸렌 블루 농도에서 가장 높은 제거효율을 나타내었다. 특히 100 mg/L 메틸렌 블루의 제거 실험에서는 반응

초기인 60 min에 도달하였을 때 93%의 높은 제거효율을 보였으며, 또한 반응 시간이 증가할수록 제거효율이 점차적으로 향상되었다. 그리고 180 min 경과하였을 때 96% 제거 효율을 나타내었으며, 이때 흡착평형에 도달함을 알 수 있었다. 그리고 향나무를 흡착제로 사용하여 200과 300 mg/L의 메틸렌 블루의 제거효율을 고찰한 결과, 반응 180 min에 도달하였을 때 각각 72.5, 54.9%의 높은 제거 효율을 나타내었으며, 흡착 평형에 도달함을 파악할 수 있었다. 그러나, 낙엽송을 생물흡착제로 사용하여 실험하였을 때 모든 농도에서 제일 낮은 메틸렌 블루의 제거효율을 나타내었으며, 그 결과 240 min 흡착 반응이 이루어졌을 때 100, 200, 300 mg/L의 메틸렌 블루는 각각 65.8, 35.9, 19.1%의 제거효율을 구할 수 있었다. 따라서 낙엽송은 수중에 존재하는 메틸렌 블루의 제거에 효과적이지 못함을 알 수 있었으며, 위의 실험 결과로부터 수중에 함유된 100, 200, 300 mg/L의 메틸렌 블루를 처리하기 위한 최적의 생물흡착제로서 향나무를 선정할 수 있었다.

수중에 용해된 메틸렌 블루의 제거 능력을 향상시키기 위하여, 향나무 주입농도 변화에 의한 메틸렌 블루의 제거효율을 Figure 2에 나타내었다. 모든 메틸렌 농도(100, 200, 300 mg/L)에서 생물흡착제 주입농도가 높아질수록 제거효율이 향상됨을 알 수 있었다. Figure 2(a)에서 보인 것과 같이 0.2 g/100 mL 흡착제 농도로 120 min 반응시켰을 때, 94.1%의 제거효율과 47.7 mg/g의 흡착량을 나타내면서 흡착평형에 도달하였다. 또한 0.4 g/100 mL 흡착제 농도에서 30 min 반응시켰을 경우 98.0%의 높은 제거효율과 매우 빠른 시간에 흡착 평형에 도달하였으나, 흡착제 농도 증가에 의하여 메틸렌 블루는 24.5 mg/g의 낮은 흡착량이 산출되었다. 그리고 200 mg/L 메틸렌 블루 흡착 실험에서는 0.4 g/100 mL 흡착제 농도로 120 min 반응시켰을 때, 93.4% 높은 제거효율과 47.7 mg/g의 흡착량을 구하였으며 흡착 평형이 이루어졌다(Figure 2(b) 참조). 또한 300 mg/L 메틸렌 블루 흡착 실험에서는 0.4 g/100 mL 흡착제 농도로 180 min 반응시켰을 때, 81.4% 제거효율과 61.7 mg/g의 흡착량이 산출되었다(Figure 2(c) 참조). 따라서 수중에 함유된 메틸렌 블루의 농도가 높아질수록 0.4 g/100 mL 흡착제 농도로 주입한 경우, 흡착 평형에 도달하는 시간이 길어짐을 알 수 있었다. 위의 실험 결과로부터 0.4 g/100 mL 흡착제 농도에 의하여 240 min 동안 흡착 반응 후, 100, 200, 300 mg/L 메틸렌 블루의 제거효율은 각각 98.0, 93.4, 81.4%를 나타내었다.

그리고, 위의 흡착제 농도 변화에 의한 실험결과를 메틸렌 블루의 등온흡착 반응 나타낼 수 있는 Langmuir식 (1)과 Freundlich식 (2)에 각각 적용하였으며[8,17], 이에 관하여 아래와 같이 고찰하였다.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_m b} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (1)$$

식 (1)에서  $q_e$ 는 향나무에 흡착된 메틸렌 블루의 평형 흡착량(mg/g),  $C_e$ 는 수용액 중의 흡착평형농도(mg/L),  $b$ 는 흡착에너지에 관한 Langmuir 상수(L/mg),  $Q_m$ 은 메틸렌 블루의 최대흡착량(mg/g)를 나타낸 것이다.

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2)$$

식 (2)에서  $q_e$ 는 향나무에 흡착된 메틸렌 블루 흡착량(mg/g),  $C_e$ 는 수액 중의 흡착평형농도(mg/L),  $K_f$ 는 흡착제의 흡착능에 대한 척도이며, 이때  $K_f$  값이 크면 클수록 흡착 능력이 양호함을 의미한다고 밝혀졌다[18]. 또한  $n$ 은 흡착동력의 크기를 나타내며 일반적으로  $2 < n <$

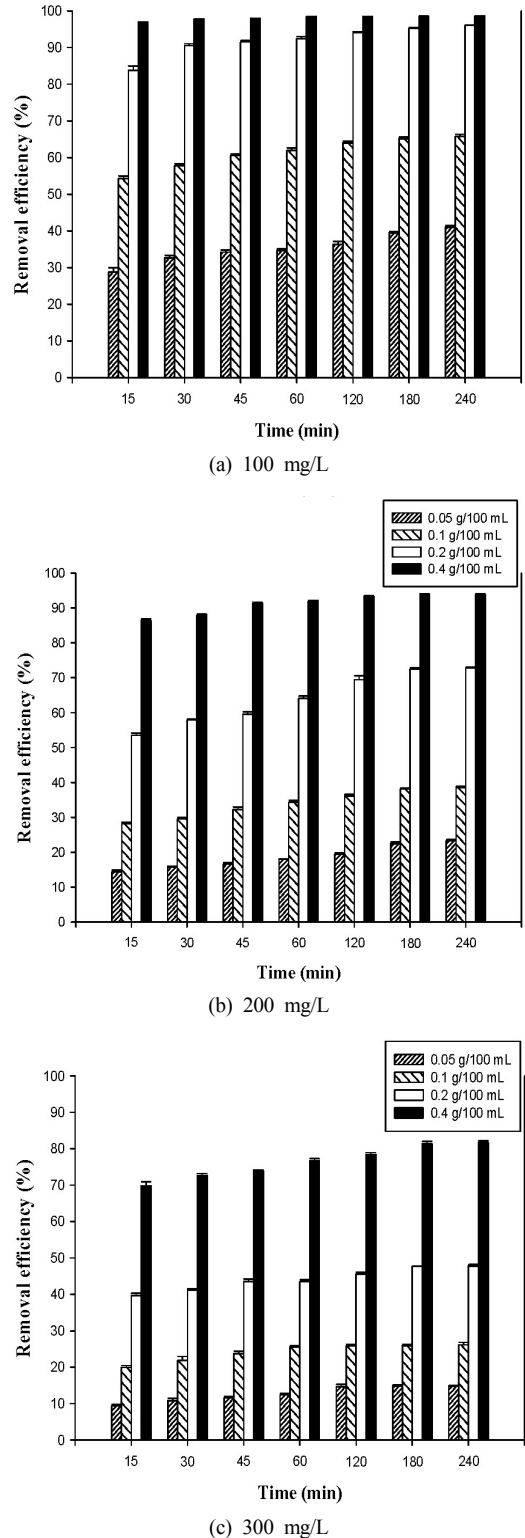


Figure 2. Effect of biosorbent dosage concentration on removal of methylene blue using *Juniperus chinensis*.

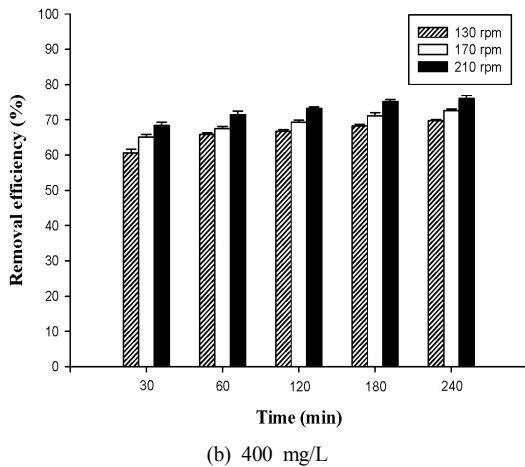
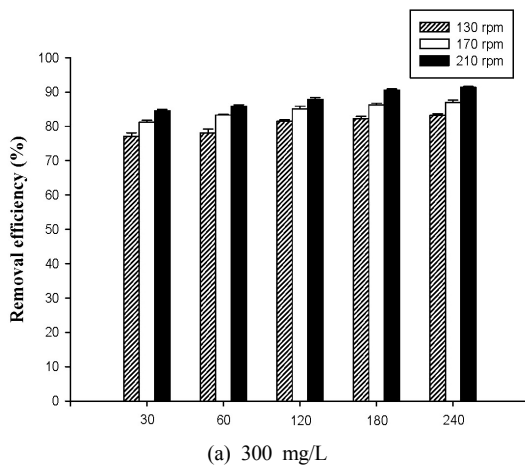
10에서 산출되면 흡착이 잘 이루어진다고 알려졌다[18]. 본 실험 메틸렌 블루 농도 100, 200, 300 mg/L에 대하여  $n$ 은 각각 2.87, 4.13, 4.84를 구하였기에 결과적으로 흡착 능력이 우수함을 알 수 있었다. 그리고 식

**Table 1. Adsorption Isotherm Parameters of Methylene Blue by *Juniperus chinensis* for Langmuir and Freundlich Equation**

Initial concentration (mg/L)	Langmuir constants			Freundlich constants		
	b (L/mg)	Q <sub>m</sub> (mg/g)	r <sup>2</sup>	K <sub>f</sub> (mg <sup>1-(1/n)</sup> L <sup>1/n</sup> g <sup>-1</sup> )	n	r <sup>2</sup>
100	0.174	83.3	0.990	21.8	2.87	0.919
200	0.063	94.3	0.982	25.8	4.13	0.949
300	0.025	96.2	0.969	26.4	4.84	0.889

**Table 2. Kinetics Models Parameters for Methylene Blue Biosorption on *Juniperus chinensis***

Concentration (mg/L)	Pseudo-first order model			Pseudo-second order model			q <sub>e</sub> exp (mg/g)
	q <sub>e</sub> (mg/g)	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> (mg/g)	k <sub>2</sub> (g/mg · min)	r <sup>2</sup>	
100	5.69	0.065	0.967	25.1	0.027	0.999	24.7
200	12.0	0.048	0.963	48.3	0.010	0.998	47.5
300	18.6	0.024	0.920	62.5	0.004	0.997	61.9



**Figure 3. Effect of agitation velocity on removal of 300 mg/L and 400 mg/L methylene blue using *Juniperus chinensis*.**

(1)과 식 (2)에서 구한 상수 값들을 Table 1에 나타내었다. 그 결과, 본 실험 결과 상관 계수(R<sup>2</sup>)는 Freundlich식과 비교하여 Langmuir식에 보다 잘 부합됨을 알 수 있었다. 따라서 흡착 실험의 결과는 단분자층의 흡착이라고 판단되었다. 또한, Langmuir식을 적용하였을 때, 메틸렌

블루 농도가 높아질수록 흡착에너지를 나타내는 상수(b) 값이 0 < b < 1에 존재하면 흡착이 잘 이루어진 것으로 알려졌다[19], 실험의 결과 값들은 모두 이 범위에 있음을 알 수 있었다.

또한, 흡착제 향나무를 이용한 수중에서 메틸렌 블루 흡착반응을 속도론적 관점에서 고찰하기 위하여 아래와 같은 Lagergren의 유사1차 반응속도식(pseudo-first order kinetics model) 식 (3)과 유사2차 반응속도식(pseudo-second order kinetics model) 식 (4)를 적용하여[8], 본 실험의 결과 값들을 분석하였다.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_{ad}}{2.303} t \tag{3}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \tag{4}$$

식 (3)과 식 (4)에서 q<sub>e</sub>는 향나무에 흡착된 메틸렌 블루의 평형 흡착량(mg/g), q<sub>t</sub>는 반응시간 t에서 향나무에 흡착된 메틸렌 블루의 흡착량(mg/g), K<sub>ad</sub>는 1차 반응속도 상수(min<sup>-1</sup>), K<sub>2</sub>는 2차 반응속도 상수(g/mg · min), t는 반응시간(min)이다.

그리고 식 (3)과 식 (4)에서 얻은 변수 값들의 계산한 결과를 Table 2에 나타내었다. 여기서 100 mg/L에서 300 mg/L로 메틸렌 블루의 초기농도가 높아질수록 1차 반응속도상수와 2차 반응속도 반응속도상수가 모두 감소함을 알 수 있었다. 또한 본 실험의 상관 계수(R<sup>2</sup>)는 유사1차 반응속도식(pseudo-first order kinetics model)보다는 유사2차 반응속도식(pseudo-second order kinetics model)에 잘 부합됨을 알 수 있었으며, 그리고 유사2차 반응속도식에 적용한 메틸렌 블루평형의 예측 흡착량이 모든 농도(100, 200, 300 mg/L)에서의 실험 결과 값과 매우 유사함을 알 수 있었다. 또한, 유사2차 반응속도식에서는 외부 액체 막의 확산과 표면 흡착 및 내부-입자 확산을 설명한다고 알려졌다[20].

흡착제와 피흡착제인 메틸렌 블루의 효과적인 접촉을 위하여 진탕기의 교반 속도는 중요한 변수로 작용할 수 있다. 따라서 본 실험에서는 300과 400 mg/L 비교적 고농도의 메틸렌 블루제거 능력 향상을 위하여 교반속도 변화에 의한 제거효율을 고찰하였다. 그 결과 Figure 3에 나타낸 것과 같이, 300 mg/L 메틸렌 블루의 흡착 실험에서는 교반속도가 증가할수록 수중에 함유된 메틸렌 블루의 제거효율이 향상됨을 알 수 있었다. 특히, 210 rpm의 교반속도로 3 h 운전이 이루어졌을

때, 흡착평형에 도달하였으며, 이때 69 mg/g의 흡착량과 91%의 제거 효율을 구할 수 있었다. 또한 400 mg/L 메틸렌 블루를 210 rpm의 조건에서 3 h 운전이 수행되었을 때, 흡착평형에 도달하였으며, 이때 흡착량과 제거효율은 각각 75 mg/g, 70%의 높은 메틸렌 블루 제거능력을 보였다.

이러한 실험 결과들은 목질계 바이오매스 중 하나인 향나무를 생물흡착제로 사용하여 섬유산업에서 발생하는 고농도 메틸렌 블루를 처리하기 위한 효과적 대안이 될 수 있음을 보여주었다고 판단되었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 3종류(낙엽송, 향나무, 소나무) 폐목재를 이용한 흡착 실험이 이루어졌으며, 그 결과 수중에 용해된 100, 200, 300 mg/L 메틸렌 블루 제거능이 뛰어난 생물흡착제로서 향나무를 선정할 수 있었다. 또한 메틸렌 블루 제거효율을 증가시키기 위하여, 0.4 g/100mL 향나무를 흡착제로 사용하여 4 h 반응하였을 때, 100, 200, 300 mg/L의 메틸렌 블루는 각각 98, 93, 81%의 제거효율을 나타내었다. 그리고 흡착제 농도 변화를 통한 흡착평형의 실험 결과 값들은 Langmuir식에 잘 적용됨을 나타내었다. 또한, 메틸렌 블루 농도 변화에 통한 속도론적 고찰로부터, 본 실험 결과들은 유사 2차 반응식에 보다 부합됨을 나타내었다. 결과적으로 이러한 실험 결과들은 목질계 바이오매스로 알려진 향나무를 생물흡착제로 사용하여 섬유산업에서 발생하는 고농도 메틸렌 블루를 처리하기 위한 효과적 대안으로 사용될 수 있을 것이다.

#### 감 사

이 논문은 2017년도 세명대학교 교수학술연구비 지원에 의해 수행된 연구임.

#### References

1. H.-D. Lee, J.-O. Kim, H.-K. Kim, and J.-W. Chung, Degradation of methyl orange by pulsed corona discharges in aqueous solution, *J. Korean Soc. Water Wastewater*, **26**(1), 69-76 (2012).
2. E. Forgacs, T. Cserhúti, and G. Oros, Removal of synthetic dyes from wastewater: a review, *Environ. Int.*, **30**, 953-971 (2004).
3. M. Kousha, E. Daneshvar, H. Dopeikar, D. Taghavi, and A. Bhatnagar, Box-Behnken design optimization of Acid Black 1 dye biosorption by different brown macroalgae, *Chem. Eng. J.*, **179**, 158-168 (2012).
4. M. Rafatullah, O. Sulaimana, R. Hashima, and A. Ahmad, Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review, *J. Hazard. Mater.*, **177**, 70-80 (2010).
5. F. L. Pua, M. S. Sajab, C. H. Chia, S. Zakaria, I. A. Rahman, and M. S. Salit, Alkaline-treated cocoa pod husk as adsorbent for removing methylene blue from aqueous solutions, *J. Environ. Chem. Eng.*, **1**, 460-465 (2017).

6. J.-W. Lee, S.-P. Choi, R. Thiruvenkatachari, W.-G. Shim, and H. Moon, Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal reactive dyes, *Dyes Pigm.*, **69**, 196-203 (2006).
7. D. Ghosh and K. G. Bhaattacharyya, Adsorption of methylene blue on Kaolinite, *Appl. Clay Sci.*, **20**, 295-300 (2002).
8. S. Fan, Y. Wanga, Z. Wang, J. Tang, J. Tang, and X. Li, Removal of methylene blue from aqueous solution by sewage sludge-derived biochar: Adsorption kinetics, equilibrium, thermodynamics and mechanism, *J. Environ. Chem. Eng.*, **5**, 601-611 (2017).
9. T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, and P. Nigam, Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresour. Technol.*, **77**, 247-255 (2001).
10. M. J. Ahmed, Application of agricultural based activated carbons by microwave and conventional activations for basic dye adsorption: Review, *J. Environ. Chem. Eng.*, **4**, 89-99 (2016).
11. E. I. El-Shafey, S. N. F. Ali, S. Al-Busafi, and H. A. J. Al-Lawati, Preparation and characterization of surface functionalized activated carbons from date palm leaflets and application for methylene blue removal, *J. Environ. Chem. Eng.*, **4**, 2713-2724 (2016).
12. J. J. Salazar-Rabago, R. Leyva-Ramos, J. Rivera-Utrilla, R. Ocampo-Perez, and F. J. Cerino-Cordova, Biosorption mechanism of methylene blue from aqueous solution onto White Pine (*Pinus durangensis*) sawdust: Effect of operating conditions, *Sustain. Environ. Res.*, **27**, 32-40 (2017).
13. B. Royer, N. F. Cardoso, E. C. Lima, J. C. P. Vaggetti, N. M. Simon, T. Calvete, and R. C. Veses, Application of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions-kinetic and equilibrium study, *J. Hazard. Mater.*, **164**, 1213-1222 (2009).
14. P. K. Malik, Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36, *Dyes Pigm.*, **56**, 239-249 (2003).
15. G. Annadurai, R.-S. Jung, and D.-J. Lee, Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.*, **B92**, 263-274 (2002).
16. S. S. Choi, Removal of lead ions from aqueous solution using *Juniper chinensis* waste, *Appl. Chem. Eng.*, **24**(4), 428-432 (2013).
17. C.-K. Na, M.-Y. Han, and H.-J. Park, Applicability of theoretical adsorption models for studies on adsorption properties of adsorbents(1), *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **33**(8), 606-616 (2011).
18. R. E. Treybal, *Mass-Transfer Operations*, 3<sup>rd</sup> ed., 589-592, McGraw-Hill Inc., NY, USA (1987).
19. G. M. Kay, H. S. Blair, and J. Gardner, Rate studies for the adsorption of dyestuffs onto chitin, *J. Colloid Interface Sci.*, **95**(1), 108-119 (1983).
20. V. Vadivelan and K. V. Kumar, Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk, *J. Colloid Interface Sci.*, **286**, 90-100 (2005).