

Efficient Removal of Cationic Dye Methylene Blue from Aqueous Solutions Using Rice Husk: Process Optimization via Box-Behnken Design and Evaluation of Adsorption Isotherms and Kinetics

Asghar Asghari¹, Mehdi Vosoughi^{*2}, Abdollah Dargahi³, Reza Rezapour¹, Morteza Eyni¹

1. Students Research Committee, School of Health, Ardabil University of Medical Sciences, Ardabil, Iran

2. Department of environmental health engineering, School of Health, Ardabil University of Medical Sciences, Ardabil, Iran

3. Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, Khalkhal School of Medical Sciences, Khalkhal, Iran

* **Corresponding author.** Tel: +984533521786, Fax: +984533512004, E-mail: mvn_20@yahoo.com

Received: May 27, 2025 Accepted: Jul 20, 2025

ABSTRACT

Background & objectives: Synthetic dyes are among the most persistent and hazardous pollutants in industrial wastewater. Methylene blue (MB), a cationic dye with a complex aromatic structure, is extensively used in the textile industry for dyeing silk, cotton, and wool. Its release into aquatic environments poses significant ecological risks. This study investigates the potential of rice husk—a low-cost, abundant agricultural byproduct—as an effective biosorbent for MB removal. Characterization of rice husk was performed using X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) to elucidate its structural and functional properties.

Methods: The adsorption process was systematically optimized using response surface methodology (RSM) based on the Box-Behnken design. Key operational parameters—solution pH, initial dye concentration, adsorbent dosage, and contact time—were varied to evaluate their influence on MB removal efficiency.

Results: Equilibrium data conformed well to the Langmuir isotherm model, indicating monolayer adsorption with a maximum adsorption capacity ($q_{\max}$) of 40.58 mg/g at room temperature. Kinetic analysis revealed that the pseudo-second-order model best described the adsorption behavior, suggesting chemisorption involving surface functional groups. Analysis of variance (ANOVA) identified optimal conditions for maximum dye removal: pH 7, dye concentration 50 mg/L, adsorbent dosage 2 g/L, and contact time 62.5 minutes. Under these conditions, the adsorption efficiency exceeded 89.09%.

Conclusion: Rice husk demonstrates strong potential as a sustainable and eco-friendly adsorbent for the removal of cationic dyes from wastewater. Its high efficiency, low cost, and environmental compatibility make it a promising candidate for large-scale industrial applications.

Keywords: Adsorption; Rice Husk; Methylene Blue; Kinetics; Isotherm; Box-Behnken Design

جذب رنگ کاتیونی متیلن بلو از محلول‌های آبی با استفاده از شلتوک برنج؛ بهینه‌سازی فرآیند با روش سطح پاسخ (باکس - بنکن) و مطالعه سینتیکی و ایزوترم جذب

اصغر اصغری^۱، مهدی وثوقی^{۲*}، عبدالله درگاهی^۳، رضا رضاپور^۱، مرتضی عینی^۱

۱. کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشگاه علوم پزشکی اردبیل، اردبیل، ایران

۲. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اردبیل، اردبیل، ایران

۳. دانشیار مهندسی بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی خلخال، خلخال، ایران

* نویسنده مسئول. تلفن: ۰۴۵۳۳۵۲۱۷۸۶ فکس: ۰۴۵۳۳۵۱۲۰۰۴ ایمیل: mvn_20@yahoo.com

چکیده

زمینه و هدف: رنگ‌ها از بزرگ‌ترین آلاینده‌های محیط زیست هستند که منجر به بروز مشکلات زیست محیطی می‌شوند. رنگ کاتیونی متیلن بلو با ساختار آروماتیکی پیچیده از جمله کاربردی‌ترین ماده رنگی است که برای رنگ آمیزی ابریشم، پنبه و پشم به کار می‌رود. در این مطالعه، پوسته برنج به عنوان یک جاذب زیست‌توده‌ای ارزان قیمت و فراوان برای حذف رنگ کاتیونی متیلن بلو از محلول‌های آبی مورد ارزیابی قرار گرفت و برای مطالعه ویژگی‌های آن، آنالیزهای مختلفی مانند XRD، FE-SEM و FTIR مورد استفاده قرار گرفت. متیلن بلو یک ترکیب رنگی با ساختار آروماتیک است که به طور گسترده در صنایع نساجی استفاده می‌شود، اما دفع آن به محیط زیست می‌تواند منجر به آلودگی‌های جدی شود.

متد: در این پژوهش، تأثیر پارامترهای مختلف عملیاتی مانند pH محیط، غلظت اولیه رنگ، مقدار جاذب و زمان تماس بر روی کارایی جذب متیلن بلو با استفاده از طراحی آزمایش باکس - بنکن مدل‌سازی و بهینه‌سازی شد و مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها: نتایج تعادلی نشان داد که داده‌ها به خوبی توسط مدل ایزوترم لانگمیر برازش می‌شوند و ظرفیت جذب ماکزیمم (Q_m) در دمای اتاق معادل ۴۰/۵۸ میلی گرم رنگ در گرم جاذب به دست آمد. همچنین تجزیه و تحلیل دینامیک جذب نشان داد که مدل کینتیکی شبه مرتبه دوم بهترین انطباق را با داده‌های آزمایشگاهی دارد، که نشان از واکنش پذیری سطحی و تعامل شیمیایی بین متیلن بلو و گروه‌های عاملی موجود در سطح پوسته برنج دارد. با استفاده از تحلیل واریانس (ANOVA) برای مقایسه داده‌های به دست آمده، شرایط بهینه پیشنهاد شد؛ این شرایط شامل pH=۷، غلظت آلاینده ۵۰ میلی گرم بر لیتر، غلظت جاذب ۲ گرم بر لیتر و زمان ۶۲/۵ دقیقه بود. در این شرایط تعیین شده، کارایی جذب رنگ متیلن بلو بالاتر از ۸۹/۰۹ درصد بود.

نتیجه گیری: این مطالعه نشان داد که پوسته برنج یک جاذب قابل اعتماد و پایدار از نظر زیست محیطی است که می‌تواند به عنوان جایگزینی اقتصادی و سازگار با محیط زیست برای حذف رنگ‌های کاتیونی از فاضلاب‌های صنعتی به کار رود.

واژه های کلیدی: جذب، شلتوک برنج، متیلن بلو، سینتیک، ایزوترم، باکس بنکن

پذیرش: ۱۴۰۴/۴/۲۹

دریافت: ۱۴۰۴/۳/۶

مقدمه

رنگ‌های مصنوعی به طور گسترده در صنایع مختلف از جمله چاپخانه‌های کاغذ، رنگرزی‌ها و رنگرزان پارچه استفاده شده‌اند. مقادیر قابل توجهی از رنگ‌های مصنوعی سالانه در طول فرآیند تولید پارچه به جریان‌های فاضلاب از دست می‌روند که در نهایت وارد محیط زیست می‌شوند. وجود مقادیر کمی از رنگ‌ها در آب بسیار قابل مشاهده و نامطلوب است (۱). پساب‌های صنایع نساجی، چرم، فرآوری مواد غذایی، رنگرزی، آرایشی و بهداشتی، کاغذ و تولید رنگ، منابع اصلی آلودگی رنگ هستند. انواع مختلفی از رنگ‌ها و محصولات تجزیه آنها برای موجودات زنده سمی هستند. پانزده درصد از کل تولید جهانی رنگ در طول فرآیند رنگرزی از بین می‌رود و در پساب‌های نساجی آزاد می‌شود (۲). رهاسازی این فاضلاب رنگی برای زندگی آبزیان خطرناک است. در جریان‌های دریافت‌کننده، مواد زائد رنگی با انتقال نور خورشید به جریان‌ها تداخل می‌کنند و فعالیت فتوسنتزی را کاهش می‌دهند. از نقطه نظر زیست محیطی، حذف رنگ‌های مصنوعی بسیار نگران‌کننده است. از آنجایی که برخی از رنگ‌ها و محصولات تخریب آنها ممکن است سرطان‌زا و سمی باشند، درمان آنها نمی‌تواند تنها به تجزیه زیستی واگذار شود. اخیراً، علاقه فزاینده‌ای به حذف رنگ‌ها از آب به دلیل تجزیه زیستی مقاوم و ماهیت سمی آنها که بر بیوتای آبزی و شبکه غذایی تأثیر می‌گذارد، متمرکز شده است (۳).

حذف رنگ از فاضلاب را می‌توان با شناورسازی، انعقاد شیمیایی، اکسیداسیون شیمیایی و جذب انجام داد. تکنیک جذب به دلیل سادگی و همچنین در دسترس بودن طیف وسیعی از جاذب‌ها بسیار محبوب است. علاوه بر این، ثابت شده است که این یک فرآیند مؤثر و جذاب برای حذف آلاینده‌های غیرقابل تجزیه

زیستی (از جمله رنگ‌ها) از فاضلاب است (۴). کربن فعال، یک جاذب رایج، ظرفیت خوبی برای حذف آلاینده‌های آلی دارد (۵). اما برخی از معایب آن قیمت بالای تصفیه و بازسازی دشوار است که هزینه تصفیه فاضلاب را افزایش می‌دهد. بنابراین، تقاضا برای سایر جاذب‌ها وجود دارد که از مواد ارزان قیمت ساخته شده‌اند و نیازی به پیش تصفیه اضافی ندارند، به طوری که فرآیند جذب از نظر اقتصادی مقرون به صرفه خواهد شد. یک فرآیند جذب موفق نه تنها به عملکرد جذب رنگ جاذب‌ها بستگی دارد، بلکه به تامین مداوم مواد برای این فرآیند نیز بستگی دارد. بنابراین ترجیح داده می‌شود از جاذب‌های کم‌هزینه مانند پوسته برنج استفاده شود. پوسته برنج یک ضایعات کشاورزی است که حدود یک پنجم تولید ناخالص سالانه برنج (۵۴۵ میلیون تن متریک) جهان را تشکیل می‌دهد (۶-۸).

متیلن بلو یک ترکیب شیمیایی آروماتیک هتروسیکلیک با فرمول مولکولی $C_{16}H_{18}ClN_3S_3H_2O$ است. به دلیل ماهیت سمی خود، در صورت بلعیدن مضر است و در صورت استنشاق یا تماس با پوست یا چشم ممکن است مشکلاتی ایجاد کند. از آنجایی که متیلن بلو در مطالعات مختلفی استفاده می‌شود، مقدار قابل توجهی از متیلن بلو همراه با فاضلاب به اقیانوس‌ها می‌رود و برای زندگی آبزیان خطرناک می‌شود. بنابراین، رنگ‌زدایی رنگ‌ها جنبه مهمی از تصفیه فاضلاب قبل از تخلیه است. بیشتر مطالعات جذب بر روی ضایعات گیاهی به دلیل هزینه کم، در دسترس بودن آسان، و سهولت در استفاده متمرکز شده‌اند (۹،۱۰). تعداد زیادی از مطالعات بر روی مواد زائد کشاورزی سلولزی برای تصفیه فاضلاب صنعتی گزارش شده است (۱۱). قابلیت کاربرد این جاذب‌های کم‌هزینه که از ضایعات گیاهی به دست می‌آیند، به عنوان جایگزین مهمی برای روش‌های مرسوم پرهزینه حذف

هدف دیگر این کار، ارزیابی تأثیر غلظت رنگ، دوز جاذب، زمان تماس و pH محیط بر ویژگی جذب شلتوک برنج، به منظور مقایسه بین آنها است. علاوه بر این، پارامترهای اساسی مؤثر بر جذب رنگ MB، مانند غلظت رنگ، دوز جاذب، زمان تماس و pH محیط، از طریق طرح باکس-بنکن (BBD) بهینه‌سازی شدند.

روش کار

مواد

شلتوک برنج (RH) مورد استفاده در تحقیق حاضر از کارخانه‌های برنج تهیه شد. مواد جمع‌آوری شده سپس چندین بار با آب مقطر شسته شدند تا تمام ذرات کثیفی از بین بروند. فرآیند شستشو تا زمانی که آب شستشو فاقد رنگ باشد، ادامه یافت. مواد شسته شده سپس در یک آون در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. پس از فرآیند خشک‌سازی، با استفاده از دستگاه مخلوط‌کن خانگی، به شکل پودری تبدیل شدند. سپس مواد پودری به دست آمده الک شدند تا به اندازه‌های ذرات ثابت ۵۰ مش برسند. مواد سپس در بطری‌های پلاستیکی برای استفاده نگهداری شدند (۱۲).

متیلن بلو (رنگ کاتیونی، $C_{16}H_{18}ClN_3S_3H_2O$ ، $M_w=319.85$ گرم بر مول، $\lambda_{max}=661$ نانومتر) و اسید هیدروکلریک (HCl) و سدیم هیدرواکسید (NaOH) مورد استفاده در این مطالعه از سیگماآلدريج خریداری شدند.

مطالعات میکروسکوپی مادون قرمز و الکترونی

شلتوک برنج (RH)

طیف تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) ثبت شده با استفاده از قرص‌های KBr با دستگاه طیف‌سنج Shimadzu FTIR 8400S به دست آمد. قرص برای مطالعات مادون قرمز، با مخلوط کردن

رنگ‌های آلی و همچنین یون‌های فلزات سنگین سمی از جریان‌های مختلف فاضلاب عمل می‌کند. به طور کلی، یک جاذب را می‌توان «کم‌هزینه» فرض کرد اگر نیاز به پردازش کمی داشته باشد، در طبیعت فراوان باشد، یا یک محصول جانبی یا ماده زائد از صنعت دیگری باشد. بنابراین، جذب یک فرآیند جداسازی تعادلی شناخته شده و یک روش مؤثر برای کاربردهای تصفیه آب است. چندین نوع محصول جانبی کشاورزی مانند خاکستر پوسته برنج (۱۲)، کاه غلات (۱۳)، پودر برگ آزادریکتا ایندیکا (۱۴)، پودر برگ *A. indica* (۱۵)، عدسک آبی غول‌پیکر (۱۶)، و خاکستر بادی (۱۷)، برای حذف متیلن بلو از فاضلاب گزارش شده‌اند. جدای از این جاذب‌ها، بسیاری از جاذب‌های طبیعی دیگر نیز وجود دارند که برای عاری کردن فاضلاب از متیلن بلو استفاده شده‌اند (۱۸). اهمیت زیست‌توده‌ها برای حذف متیلن بلو رنگی/خطرناک از فاضلاب آبی را می‌توان از داده‌های اخیر گزارش شده در ادبیات قضاوت کرد (۱۹). مطالعات قبلی کارایی پوسته برنج و خاکستر پوسته برنج نشان می‌دهد که اینها جاذب‌های برجسته‌ای برای یون‌های فلزی، حذف محصولات نفتی از فاضلاب آبی هستند و پتانسیل حذف آرسنیک از جریان‌های فاضلاب صنعتی را دارند (۲۰). در دسترس بودن این ضایعات کشاورزی با هزینه کم یا بدون هزینه، و همچنین اینکه پوسته برنج تقریباً حاوی ۲۰ درصد سیلیس به همراه برخی ناخالصی‌های فلزی است و حتی میزان سیلیس پس از خاکستر شدن به ۹۰ درصد افزایش می‌یابد و استفاده از کودهای شیمیایی در شالیزار عناصری مانند پتاسیم، منیزیم، آلومینیوم، آهن و غیره را به پوسته برنج منتقل می‌کند که استفاده از آن را به عنوان ماده اولیه با ارزش افزوده بالا به عنوان جاذب مورد توجه قرار می‌دهد (۲۱).

هدف اصلی این کار، مطالعه پتانسیل جذب بیوجاذب کم‌هزینه، یعنی شلتوک برنج (RH) برای حذف رنگ خطرناک متیلن بلو از فاضلاب است. علاوه بر این،

یک نمونه مشخص با بلورهای KBr و فشرده کردن آن به صورت یک قرص تهیه شد و برای ثبت طیف در دستگاه قرار گرفته شد. طیف در محدوده میانی مادون قرمز از ۴۰۰۰ تا ۴۰۰ cm^{-1} با وضوح ۱ cm^{-1} ثبت شد. طیف‌های حاصل میانگین ۲۰ اسکن بودند. مورفولوژی سطح، بافت‌ها، تخلخل و اندازه ذرات RH با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شد.

بهینه‌سازی فرآیند جذب با روش RSM

طراحی باکس-بنکن (BBD) به عنوان پرکاربردترین نوع روش سطح پاسخ (RSM) برای مدل‌سازی، بهینه‌سازی و تعیین اثر متغیرهای مستقل و تعاملات همزمان این متغیرها بر تابع پاسخ (کارایی حذف MB) با استفاده از نرم‌افزار Design-Expert 11.0.0 به کار گرفته شد. عوامل آزمایشگاهی ارزیابی شده در این مطالعه دارای ۴ عامل هستند که هر یک به عنوان متغیرهای مستقل در سه سطح شامل pH (A)، ۳، ۷ و ۱۱)، زمان تماس (B)، ۲۵، ۶۲٫۵ و ۱۰۰ دقیقه)، دوز جذب (C)، ۲، ۳٫۲ و ۸۰ گرم بر لیتر)، غلظت رنگ (D)، ۲۰، ۵۰ و ۸۰ میلی گرم بر لیتر) و انتخاب شدند؛ نتایج مربوطه در جدول ۱ آورده شده است. با استفاده از معادله $N = 2K(K-1) + C$ ، تعیین تعداد آزمایش‌ها انجام شد؛ در این معادله، N نشان‌دهنده فراوانی نمونه‌ها است؛ K نشان‌دهنده فراوانی متغیرها است و C نشان‌دهنده فراوانی نقاط مرکزی است. محاسبات مجموعاً ۲۹ آزمایش را پیشنهاد کردند. معادله چندجمله‌ای درجه دوم زیر (معادله ۱) تابع پاسخ را نشان می‌دهد؛ تابع پاسخ به طور کلی تابعی از متغیرهای کد گذاری شده است:

(۱)

$$Y = b_0 + b_1A + b_2B + b_3C + b_{11}A^2 + b_{22}B^2 + b_{33}C^2 + b_{12}AB + b_{13}AC + b_{23}BC + \varepsilon$$

ضرایب مدل چندجمله‌ای به صورت b_0 (عبارت ثابت) و b_1, b_2, b_3 (اثرات خطی)، b_{11}, b_{22}, b_{33} (اثرات مرتبه دوم)، و b_{12}, b_{13}, b_{23} (اثرات متقابل) بیان می‌شوند. اهمیت هر جمله در معادله رگرسیون بررسی شد، و شناسایی عبارات معنی‌دار در مدل با تحلیل ANOVA برای هر پاسخ انجام شد (۲۲).

آزمایش‌های جذب سطحی در راکتور بسته

آزمایشات جذب در یک فرآیند ناپیوسته انجام شد. پارامترهای متغیر مانند غلظت اولیه متیلن بلو، مقدار جاذب، زمان تماس و pH محیط مورد مطالعه قرار گرفتند. تمام آزمایشات با استفاده از ارلن مایر ۲۰۰ میلی‌لیتری حاوی ۲۰ تا ۸۰ میلی گرم رنگ MB معلق در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول رنگ انجام شد. تنظیمات اولیه pH قبل از افزودن RH با اسید هیدروکلریک یا محلول‌های هیدروکسید سدیم انجام شد. برای اندازه‌گیری pH از pH متر دیجیتال استفاده شد و قبل از استفاده با دو محلول بافر با pH ۴ و ۷ کالیبره شد. تمام آزمایشات جذب به صورت سه بار تکرار انجام شد و نتایج ارائه شده میانگین مقادیر هستند. مخلوط واکنش با کمک یک شیکر افقی با شدت همزن ۲۰۰ rpm برای زمان مورد نظر مخلوط شد و پس از آن، نمونه‌ها با استفاده از کاغذ صافی واتمن شماره ۴۲ فیلتر شدند و دقت شد که محلول به طور مکرر با سرعت بالا سانتریفیوژ شود تا از وجود هرگونه ذرات جامد در فاز محلول جلوگیری شود. غلظت باقی‌مانده در محلول رویی پس از فرآیند جذب با استفاده از اسپکتروفتومتر PerkinElmer LAMBDA 365 UV-VIS با ثبت تغییرات جذب در طول موج حداکثر جذب (۶۶۱ نانومتر) آنالیز شد. مقدار رنگ جذب شده بر روی سطح جاذب از اختلاف غلظت در محلول قبل و بعد از جذب، مشاهده شده از مقادیر جذب، محاسبه شد. نتایج به دست آمده بر حسب درصد جذب بیان می‌شوند.

اول (PFO) (۲۵) و شبه مرتبه دوم (۲۶) (PSO) انجام شد؛ این مدل‌ها به ترتیب در معادلات ۶ و ۷ توضیح داده شده‌اند (۲۷).

$$(۶) \quad \log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2.303}\right) \times t$$

$$(۷) \quad \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{t}{q_e}\right)$$

در معادلات بالا، q_t نشان‌دهنده ظرفیت جذب در هر زمان t است و q_e نشان‌دهنده ظرفیت جذب در زمان تعادل (mg/g) است. علاوه بر این، k_1 و K_2 به ترتیب ثابت سرعت PFO (1/min) و ثابت سرعت PSO (g/mg.min) هستند.

جدول ۱. سطوح و متغیرها در BBD

levels			Factor
High	Central	Low	
11	7	3	A: pH
100	62.5	25	B: Time (min)
3.2	2	0.8	C: Dose (g/l)
80	50	20	D: Concentration (mg/l)

یافته‌ها و بحث

خصوصیات شلتوک برنج

طیف‌های FTIR نشان داد که پوسته برنج حاوی گروه‌های عاملی پلیمرهای استاندارد آلفا-سلولز و لیگنین (شکل ۱) هستند. طیف RH-سلولز استخراج شده از پوسته برنج بسیار شبیه به آلفا-سلولز است. طیف FTIR شلتوک برنج (RH) گروه‌های عاملی Si-H (801 cm^{-1} , 469 cm^{-1}), Si-O-Si (1096 cm^{-1}) و Si-OH ($3700-3000 \text{ cm}^{-1}$) را نشان می‌دهد. طیف‌های FTIR شلتوک برنج در شکل ۱ نشان داده شده‌اند. مطالعات میکروسکوپ الکترونی (شکل ۲) جذب نشان می‌دهد که RH دارای ویژگی فیری با اندازه ذرات ۴۰-۱۰۰ میکرومتر است.

پس از تعیین غلظت MB، تخمین ظرفیت جذب (q_e , mg/g) با استفاده از معادله ۲ و درصد حذف (%) با استفاده از معادله ۳ تعیین شد (۲۳):

$$\text{Adsorption capacity } (q_e, \text{mg/g}) = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{M}$$

(۲)

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

(۳)

در معادلات بالا، C_0 (میلی گرم/لیتر) نشان‌دهنده غلظت اولیه رنگ و C_e (میلی گرم/لیتر) نشان‌دهنده غلظت نهایی رنگ است. علاوه بر این، q_e نشان‌دهنده مقدار رنگ جذب شده در هر واحد جرم RH (میلی گرم/گرم) است؛ V حجم محلول (لیتر) و M جرم RH (گرم) است.

ایزوترم‌های جذب برای غلظت اولیه MB در محدوده ۱۰ تا ۳۰۰ میلی گرم در لیتر مورد مطالعه قرار گرفتند. با استفاده از روش رگرسیون خطی، داده‌های جذب با مدل‌های جذب لانگمویر و فروندلیچ برازش داده شدند تا فرآیندهای جذب بین سطح جامد-مایع را توصیف کنند. ایزوترم لانگمویر؛

$$(۴) \quad C_e/q_e = 1/(K_a q_m) + C_e/q_m$$

که در آن، q_e مقدار MB جذب شده در هر واحد وزن جاذب (میلی گرم در گرم) است، C_e (میلی گرم در لیتر) غلظت تعادلی MB در محلول است K_a و q_m ضرایب لانگمویر هستند که به ترتیب ثابت تعادل برای تعادل جاذب-جذب‌شونده و ظرفیت تک‌لایه را نشان می‌دهند. ایزوترم فروندلیچ؛

$$(۵) \quad \log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

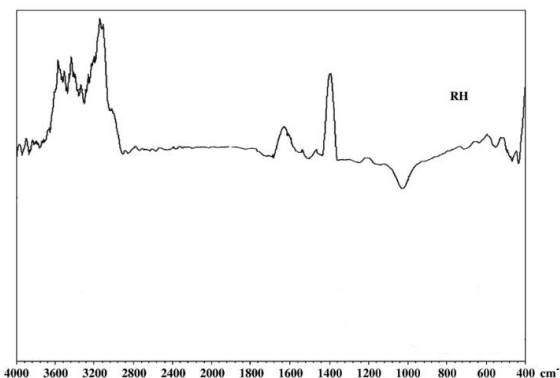
که در آن، K_F و $1/n$ ثابت‌های فروندلیچ هستند. مقدار K_F (میلی گرم در گرم) می‌تواند به عنوان یک شاخص نسبی از ظرفیت جذب در نظر گرفته شود، در حالی که $1/n$ انرژی یا شدت جذب را نشان می‌دهد (۲۴).

ارزیابی جذب رنگ MB بر روی جاذب با استفاده از مدل‌های سینتیکی، یعنی مدل‌های شبه مرتبه

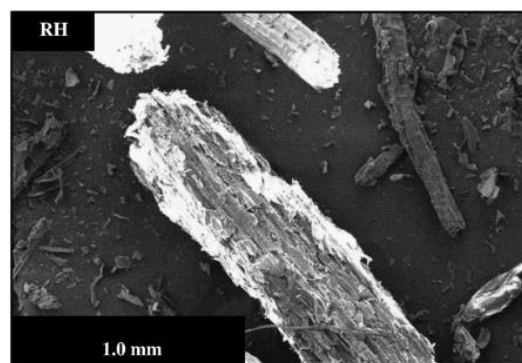
توجه مدل بر پاسخ است. با در نظر گرفتن مقدار F ، ترتیب اثر مرتبط با پارامترهای مورد مطالعه بر فرآیند جذب به شرح زیر بود: $pH < \text{دوز جاذب} < \text{غلظت اولیه} < \text{زمان تماس}$. «مقدار F عدم برازش» ۰,۲۰۷۹ نشان می‌دهد که عدم برازش در مقایسه با خطای خالص معنی‌دار نیست و مقدار p مربوطه، نشان‌دهنده اهمیت این مدل برای پیش‌بینی داده‌های تجربی است. مقادیر R^2 و R^2_{adj} برای متیلن بلو به ترتیب ۰,۹۷۲۳ و ۰,۹۴۴۷ مشاهده شد؛ این مقادیر تأیید می‌کنند که مدل آماری به خوبی با داده‌های تجربی مطابقت دارد و قابلیت کاربرد آن برای پیش‌بینی درصد حذف رنگ متیلن بلو را نشان می‌دهد.

تحلیل واریانس (ANOVA) نشان می‌دهد که رابطه واقعی بین پاسخ (درصد حذف رنگ) و متغیرهای مورد نظر به اندازه کافی توسط مدل نشان داده شده است. برای به دست آوردن معادلات رگرسیون، مدل‌های مختلفی مانند مدل‌های خطی، درجه دوم و مکعبی برای برازش داده‌ها به کار گرفته شدند. مدل درجه دوم بهترین برازش را برای حذف رنگ با جذب توسط شلتوک برنج دارد و نتایج در جدول ۴ ارائه شده است. مدل نهایی در معادله ۸ برای پیش‌بینی مقادیر درصد حذف (R ٪) رنگ متیلن بلو ارائه شده است:

$$Y = +89.09 + 12.29A + 3.40B + 7.27C - 3.94D - 7.05AB - 6.87AC + 1.69AD - 1.18BC - 0.3300BD + 2.72CD - 6.06A^2 - 0.5419B^2 - 2.19C^2 + 0.2975D^2 \quad (A)$$



شکل ۱. طیف FTIR شلتوک برنج



شکل ۲. تصویر FE-SEM از شلتوک برنج

آنالیز طراحی باکس - بنکن (BBD)

برای ارزیابی اطلاعات مربوط به اثرات متقابل پارامترهای عملیاتی بر فرآیند، تحلیل واریانس (ANOVA) مورد استفاده قرار گرفت. با استفاده از ANOVA، بررسی پارامترهای مؤثر برای مدل‌سازی پاسخ بر اساس آزمون F و مقادیر p انجام شد (۲۶). در جدول ۲، BBD برای نتایج به‌دست‌آمده از آزمایش‌ها و نتایج پیش‌بینی‌شده توسط مدل مربوط به حذف رنگ با فرآیند جذب بر روی شلتوک برنج ارائه شده است. علاوه بر این، جدول ۳ نتایج ANOVA مدل درجه دوم برای حذف رنگ را نشان می‌دهد. همانطور که توسط ANOVA مشخص شد، مقدار F ۳۵,۱۵ برای مدل نشان‌دهنده تأثیر قابل

جدول ۲. نقاط BBD و پاسخ‌های مشاهده‌شده برای جذب رنگ MB بر روی شلتوک برنج

Run	A:pH	B:Time (min)	C:Adsorbent dose (gr/L)	D:MB concentration (mg/L)	Removal Actual (%)	Removal Predicted (%)
1	11	62.5	0.8	50	95.2	93.54
2	7	100	0.5	20	96.1	96.52
3	11	62.5	0.2	50	90.76	92.73

4	7	62.5	0.5	50	88.5	89.09
5	7	62.5	0.5	50	88.6	89.09
6	11	62.5	0.5	20	97.23	97.88
7	3	100	0.5	50	83.6	80.65
8	7	62.5	0.5	50	91.9	89.09
9	7	25	0.8	50	93.02	91.41
10	7	100	0.2	50	81	83.66
11	11	62.5	0.5	80	93.525	93.37
12	7	62.5	0.2	20	89.34	86.59
13	7	62.5	0.8	80	91.3	93.25
14	3	62.5	0.8	50	84.9	82.69
15	7	62.5	0.5	50	89.67	89.09
16	7	62.5	0.5	50	86.78	89.09
17	7	100	0.8	50	94.5	95.85
18	3	25	0.5	50	57.61	59.75
19	7	100	0.5	80	86.5	87.97
20	3	62.5	0.2	50	53	54.41
21	7	62.5	0.8	20	93.5	95.69
22	3	62.5	0.5	20	75.46	76.67
23	7	25	0.2	50	74.8	74.50
24	11	100	0.5	50	94.08	91.13
25	7	62.5	0.2	80	76.25	73.26
26	7	25	0.5	80	82.5	81.83
27	11	25	0.5	50	96.28	98.43
28	3	62.5	0.5	80	65	65.40
29	7	25	0.5	20	90.78	89.06

جدول ۳. نتایج ANOVA مدل درجه دوم برای حذف رنگ MB

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	3472.81	14	248.06	35.15	< 0.0001	significant
A-pH	1813.14	1	1813.14	256.92	< 0.0001	
B-Time	138.65	1	138.65	19.65	0.0006	
C-Adsorbent dose	634.67	1	634.67	89.93	< 0.0001	
D-MB concentration	186.72	1	186.72	26.46	0.0001	
AB	198.67	1	198.67	28.15	0.0001	
AC	188.51	1	188.51	26.71	0.0001	
AD	11.41	1	11.41	1.62	0.2243	
BC	5.57	1	5.57	0.7892	0.3893	
BD	0.4356	1	0.4356	0.0617	0.8074	
CD	29.65	1	29.65	4.20	0.0596	
A ²	238.01	1	238.01	33.73	< 0.0001	
B ²	1.90	1	1.90	0.2699	0.6115	
C ²	31.16	1	31.16	4.42	0.0542	
D ²	0.5741	1	0.5741	0.0813	0.7797	
Residual	98.80	14	7.06			
Lack of Fit	84.64	10	8.46	2.39	0.2079	not significant
Pure Error	14.16	4	3.54			
Cor Total	3571.61	28				

درجه دوم در جدول ۵ ارائه شده است. مقدار پایین CV (۳/۱۰) درجه بالایی از دقت و قابلیت اطمینان آزمایش‌های انجام شده را مشخص می‌کند. نسبت

Y درصد حذف رنگ متیلن بلو است. A، B، C و D به ترتیب نشان‌دهنده pH، زمان تماس، دوز جاذب و غلظت اولیه رنگ MB بودند. ضریب تعیین مدل

سیگنال به نویز با «دقت کافی» اندازه گیری می شود، به طوری که نسبت مناسب مقادیر $\epsilon < 4$ است و تناسب مدل را پشتیبانی می کند. این مقدار برای رنگ MB در تحقیق حاضر ۲۴/۰۴۰۲ است که نشان دهنده سیگنال کافی است (۲۵).

جدول ۴. ضرایب تعیین در مدل درجه دوم

Parameter	value	Parameter	value
Std. Dev.	2.66	R ²	0.9723
Mean	85.58	Adjusted R ²	0.9447
C.V. %	3.10	Predicted R ²	0.8573
		Adeq Precision	23.0402

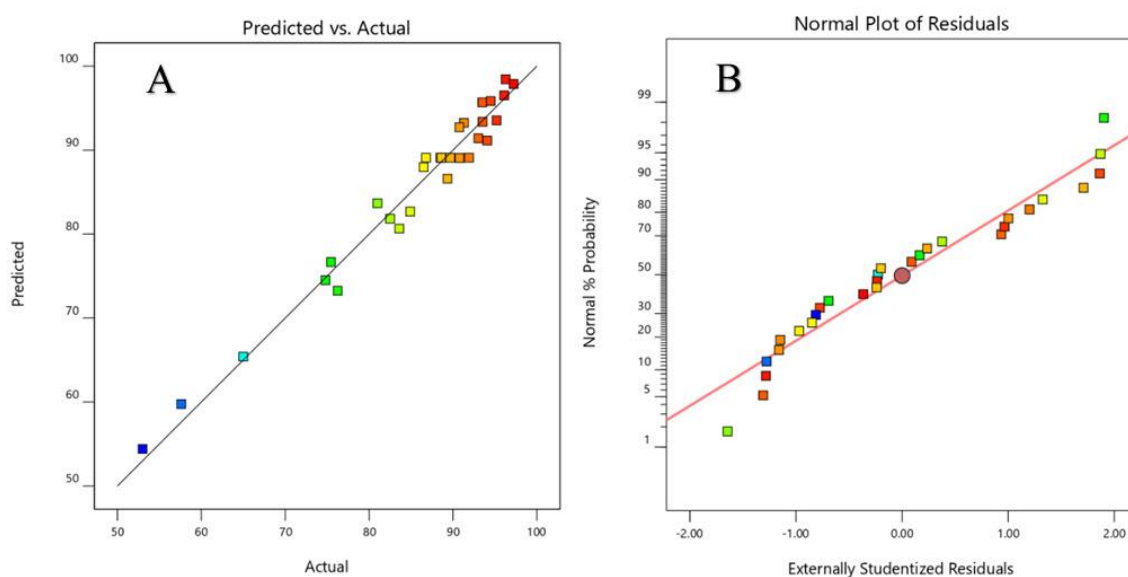
جدول ۵. خلاصه آمار مدل

Source	Std. Dev.	R ²	Adjusted R ²	Predicted R ²	PRESS	
Linear	5.77	0.7765	0.7392	0.6602	1213.61	
2FI	4.50	0.8980	0.8414	0.7093	1038.37	
Quadratic	2.66	0.9723	0.9447	0.8573	509.67	Suggested
Cubic	1.72	0.9950	0.9768	0.8474	545.03	Aliased

(B)، نمودار احتمال نرمال باقیمانده های درصد حذف گزارش شد؛ بررسی نمودار احتمال نرمال نشان می دهد که باقیمانده ها به طور کلی روی خط مستقیم قرار می گیرند؛ این امر توزیع نرمال را پشتیبانی می کند و قابلیت کاربرد مدل را برای برازش خوب داده ها تأیید می کند (۲۶).

بررسی دقت و اعتبار مدل پیشنهادی

داده های به دست آمده از آزمایش مربوط به درصد حذف رنگ MB توسط شلوك برنج (RH) با مقادیر پیش بینی شده مقایسه شد تا ارزیابی مناسبی از قابلیت کاربرد مدل انجام شود. در شکل ۳ (A)، توزیع یکنواخت مقادیر در امتداد یک خط مستقیم و همبستگی بالای آنها قابل تشخیص است. در شکل ۳



شکل ۳. داده های تجربی در مقابل داده های پیش بینی شده توسط مدل آماری (A) و احتمال نرمال باقیمانده ها (B)

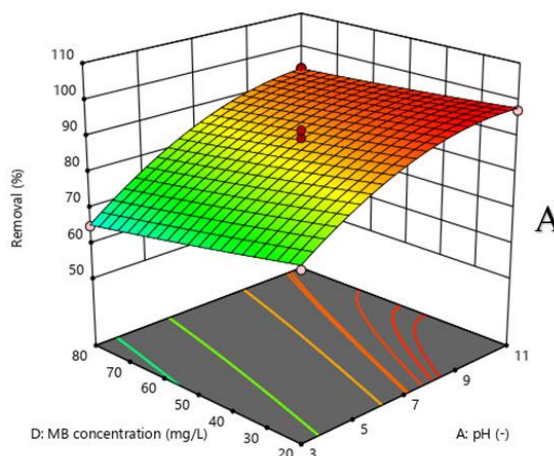
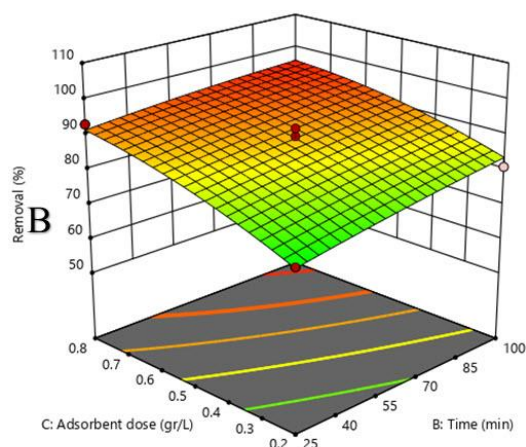
تعیین شرایط بهینه

شرایط بهینه برای کارایی حذف رنگ MB توسط شلتوک برنج به این گونه گزارش شده است: محاسبات انجام شده و امتیاز مطلوبیت به دست آمده برای متلن بلو نشان داد که حداکثر کارایی جذب ۸۹,۰۹ درصد در شرایط بهینه، یعنی زمان تماس ۶۲,۵ دقیقه، pH=۷، دوز ۲ گرم در لیتر شلتوک برنج، و غلظت ۵۰ میلی گرم در لیتر رنگ MB بود.

اثرات pH و غلظت رنگ اولیه MB

pH محلول رنگ در کل فرآیند جذب، به ویژه در ظرفیت جذب (۲۸)، نقش مهمی ایفا می کند. تأثیر pH بر جذب متیلن بلو توسط شلتوک برنج در شکل ۴ A نشان داده شده است. مشاهده شد که pH محلول بر میزان رنگ جذب شده تأثیر می گذارد. مشخص شد که جذب رنگ با افزایش pH افزایش می یابد و از ۵۷,۶۱ به ۹۶,۲۸ درصد برای افزایش pH از ۳ به ۱۱ افزایش یافت. سطح شلتوک برنج ممکن است حاوی تعداد زیادی از سایت های فعال باشد و جذب

حل شونده (یون های رنگ) می تواند به سایت های فعال و همچنین به شیمی حل شونده در محلول مربوط باشد. در pH بالاتر، سطح ذرات شلتوک برنج ممکن است بار منفی پیدا کند، که کاتیون های متیلن بلو با بار مثبت را از طریق نیروهای الکترواستاتیکی جذب (۱۲) افزایش می دهد. با این حال، این امر جذب ثابت توسط شلتوک برنج را در تمام مقادیر pH مورد مطالعه توضیح نداد. ممکن است حالت دیگری از جذب، به عنوان مثال تبادل یونی، وجود داشته باشد. روند مشابهی برای جذب مالاشیت سبز بر روی خاک اره اصلاح شده مشاهده شد (۲۹). تأثیر غلظت اولیه یکی از مهمترین پارامترهایی است که باید برای مطالعات جذب رنگ متیلن بلو در نظر گرفته شود. با افزایش غلظت اولیه آلاینده مورد مطالعه، یعنی رنگ MB، درصد حذف آن به طور قابل توجهی کاهش یافت. این روند را می توان به وجود تعداد محدودی از جایگاه های فعال بر روی سطح جاذب نسبت داد که فراتر از یک غلظت بهینه خاص اشباع می شوند (۳۰).



شکل ۴. سطوح پاسخ برای BBD: pH (A) - غلظت MB و (B) مقدار جاذب - زمان

در نتایج به دست آمده مشاهده شد، کارایی فرآیند با افزایش زمان واکنش و دوز شلتوک برنج بهبود یافت. تغییرات ناشی از افزایش دوز جاذب یک فرآیند

اثرات دوز و زمان تماس با شلتوک برنج

شکل ۴ B اثرات دوز جاذب و زمان واکنش را بر فرآیند جذب رنگ MB نشان می دهد. همانطور که

$$(۱۰) \quad \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{t}{q_e}\right)$$

در معادلات بالا، q_t نشان‌دهنده ظرفیت جذب در هر زمان t است و q_e نشان‌دهنده ظرفیت جذب در زمان تعادل (mg/g) است. علاوه بر این، k_1 و K_2 به ترتیب ثابت سرعت PFO (1/min) و ثابت سرعت PSO (g/mg.min) هستند

نمودارهای PFO (A) و PSO (B) برای غلظت‌های اولیه مختلف رنگ MB در شکل ۵ ارائه شده‌اند. از نمودارهای مدل سینتیکی برای محاسبه پارامترهای مختلفی استفاده شد. در میان این پارامترها، ضریب همبستگی (R^2) و توافق بین مقادیر محاسبه شده و تجربی q_e مهمترین پارامترها هستند که برای تأیید کاربردپذیری مدل‌ها استفاده می‌شوند. وجود یک توافق عالی بین q_e محاسبه شده و q_e نظری و تشخیص مقادیر بالای R^2 (بالتر از ۰.۹۹) نشان‌دهنده توصیف خوب این فرآیند جذب توسط مدل سینتیکی PSO است؛ این بدان معناست که مرحله محدودکننده برای حذف ممکن است یک فرآیند شیمی جذب باشد. در این مطالعه جذب رنگ MB بر روی شلتوک برنج از معادله شبیه درجه دوم تبعیت می‌کرد که نتایج شارما^۲ و همکاران که در مورد حذف رنگ متیلن بلو با استفاده از خاکستر پوسته برنج نتایج مطالعه حاضر را تایید می‌کند (۳۳).

² Sharma

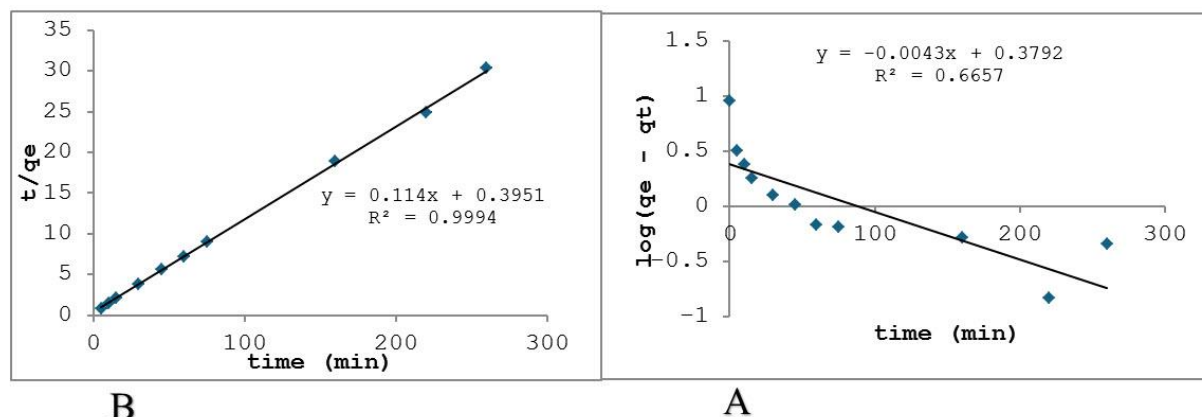
نسبتاً شدیدی است، در حالی که تغییرات ناشی از افزایش زمان واکنش بسیار آرامی رخ داد. درصد حذف رنگ MB با افزایش دوز جذب افزایش یافت؛ افزایش دوز جذب منجر به افزایش سطح جذب و در نتیجه، مکان‌های جذب موجود برای جذب می‌شود. از سوی دیگر، برای دوزهای کمتر جذب، مکان‌های جذب کمتری برای جذب مولکول‌های رنگ MB در دسترس هستند که باعث کاهش کارایی حذف می‌شود (۲۷). با افزایش زمان تماس، احتمال برخورد بین مولکول‌های رنگ MB و سطح جذب افزایش می‌یابد؛ این رویداد کارایی جذب رنگ MB را بهبود می‌بخشد ولی این تغییرات بسیار کم می‌باشد (۳۱). یافته‌های میلی^۱ و همکاران، که حذف رنگ MB را با استفاده از ضایعات کشاورزی بررسی کردند، می‌تواند نتایج مطالعه حاضر را تأیید کند (۳۲).

سینتیک جذب

در فرآیند جذب، بسیاری از پارامترهای مربوط به وضعیت جذب و حالت فیزیکوشیمیایی که در آن جذب اتفاق می‌افتد، بر واکنش‌های جنبشی تأثیر می‌گذارند. ارزیابی جذب رنگ MB بر روی جذب با استفاده از مدل‌های سینتیکی، یعنی مدل‌های شبه‌مرتبه اول (PFO) (۲۵) و شبه‌مرتبه دوم (PSO) (۲۶) انجام شد؛ این مدل‌ها به ترتیب در معادلات ۹ و ۱۰ توضیح داده شده‌اند (۲۷).

$$(۹) \quad \log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2.303}\right) \times t$$

¹ Meili



شکل ۵. نمودارهای سینتیکی برای حذف رنگ MB در شرایط بهینه: PSO (B) و PFO (A)

جدول ۶. مدل‌های سینتیکی حذف رنگ MB

PFO			PSO			
K_1	$q_{e,cal}$	R^2	K_2	$q_{e,cal}$	R^2	$q_{e,exp}$
0.009	8.62	0.6657	0.012	12.65	0.99	16.2

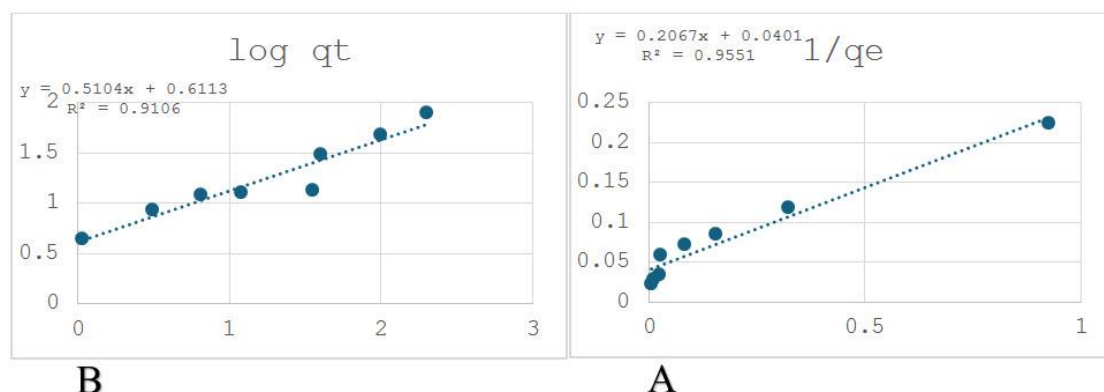
تعادل جذب

$$(۱۱) \quad \log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

که در آن q_e و q_m به ترتیب مقدار رنگ MB جذب شده در واحد جرم جاذب در تعادل و حداکثر ظرفیت جذب جاذب (mg/g) هستند؛ K_1 ثابت لانگمویر (L/mg) را نشان می‌دهد؛ C_e غلظت تعادلی رنگ MB (mg/L) را نشان می‌دهد، و K_f و n نماینده ثابت‌های فروندلیچ هستند. نمودارهای مدل‌های لانگمویر (A) و فروندلیچ (B) در شکل ۶ آورده شده‌اند. همانطور که در این جدول نشان داده شده است، نمودارهای مدل لانگمویر رابطه کمی بیشتر را در مقایسه با مدل فروندلیچ نشان دادند؛ این نشان می‌دهد که جذب رنگ MB بر روی شلتوک برنج از ایزوترم لانگمویر پیروی می‌کند.

روشن شدن وضعیت توزیع مولکول‌های آلاینده بین فاز مایع و فاز جامد را می‌توان با مدل‌های ایزوترم انجام داد (۳۴). اعمال این مدل‌ها در غلظت‌های مختلف رنگ MB با استفاده از شرایط بهینه سایر پارامترها انجام شد. فرض مدل لانگمویر، جذب تک‌لایه بر روی سطحی با تعداد محدودی از مکان‌های مشابه است با این حال، فرض مدل ایزوترم فروندلیچ، انرژی‌های سطح ناهمگن است (۳۵). داده‌های تعادل جذب تجربی برای مطالعه مکانیسم جذب رنگ MB بر روی شلتوک برنج با استفاده از فرم خطی مدل‌های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ ارزیابی شدند؛ فرم خطی این مدل‌ها به ترتیب در معادلات ۱۰ و ۱۱ مشاهده می‌شوند (۳۶).

$$(۱۰) \quad C_e/q_e = 1/(K_a q_m) + C_e/q_m$$



شکل ۶. جذب رنگ MB بر روی شلتوک: مدل‌های ایزوترم فروندلیچ (A) و لانگمویر (B)

جدول ۷. پارامترهای ایزوترم برای حذف رنگ MB

فروندلیچ			لانگمویر		
K _F (mg/g (L/mg) ^{1/n})	n	R ²	K _L (L/mg)	Q _m (mg/g)	R ²
4.08	1.95	0.91	0.012	12.65	0.95

معادله شبه درجه دوم پیروی می‌کند و همچنین ایزوترم از معادله لانگمویر پیروی می‌کند.

تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله با کد اخلاق IR.ARUMS.REC.1403.202 مراتب قدردانی و تشکر خود را از دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی اردبیل و کمیته تحقیقات دانشجویی دانشگاه علوم پزشکی اردبیل به‌منظور فراهم آوردن امکانات و حمایت‌های علمی و پژوهشی ابراز می‌دارند. همچنین از کلیه همکاران و اعضای آزمایشگاه گروه بهداشت محیط دانشکده بهداشت اردبیل برای همکاری در اجرای بخش‌های عملی این تحقیق، صمیمانه سپاسگزاری می‌گردد. در نهایت، از تمامی دوستان و خانواده برای حمایت‌های روحی و تشویق‌های مداوم که در طول این پروژه ارائه شد، قدردانی می‌شود.

نتیجه‌گیری

فرآیند تصفیه جذب، در صورتی که جاذب‌های کم‌هزینه آماده استفاده باشند، یک فناوری جذاب را ارائه خواهد داد. گاهی اوقات جاذب‌ها به صورت فیزیکی و شیمیایی تصفیه می‌شوند تا کارایی جذب آن‌ها بهبود یابد. این فرآیندهای پیش‌تصفیه به گونه‌ای انتخاب شدند که مقرون به صرفه باشند. به طور کلی این روش‌های پیش‌تصفیه در مقیاس بزرگ مقرون به صرفه نیستند، اما فرآیند تصفیه‌ای که ما اتخاذ کردیم مقرون به صرفه خواهد بود زیرا شلتوک برنج مورد استفاده برای مطالعات جذب نیز از کارخانه و کشاورزانی که برنج کوبی و کشت برنج انجام می‌دهند به دست آمده بود. بررسی حاضر نشان می‌دهد که RH می‌تواند به طور موثری برای تصفیه پساب‌های رنگرزی حاوی رنگ متیلن بلو به کار روند. ظرفیت‌های جذب بالاتر برای حذف انتخابی متیلن بلو با RH می‌تواند در یک فرآیند تصفیه جذب با تنظیم pH در حدود ۷، زمان تعادل ۶۲٫۵ دقیقه انجام شود. مطالعه سینتیکی نشان داد که جذب از

References

- 1- Crini G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource technology*. 2006;97(9):1061-85.

- 2- Zollinger H. Azo dyes and pigments. Colour chemistry-synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments. 1987;92-100.
- 3- Gregory AR, Elliott J, Kluge P. Ames testing of direct black 38 parallels carcinogenicity testing. *Journal of Applied Toxicology*. 1981;1(6):308-13.
- 4- Aksu Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process biochemistry*. 2005;40(3-4):997-1026.
- 5- Tan I, Ahmad AL, Hameed BH. Adsorption of basic dye using activated carbon prepared from oil palm shell: batch and fixed bed studies. *Desalination*. 2008;225(1-3):13-28.
- 6- Kumar KV. Linear and non-linear regression analysis for the sorption kinetics of methylene blue onto activated carbon. *Journal of hazardous materials*. 2006;137(3):1538-44.
- 7- Mall ID, Srivastava VC, Agarwal NK, Mishra IM. Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon :kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Chemosphere*. 2005;61(4):492-501.
- 8- Özer A, Dursun G. Removal of methylene blue from aqueous solution by dehydrated wheat bran carbon. *Journal of Hazardous materials*. 2007;146(1-2):262-9.
- 9- Chuah TG, Jumasiah A, Azni I, Katayon S, Choong ST. Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview. *Desalination*. 2005;175(3):305-16.
- 10- McKay G, Porter J, Prasad G. The removal of dye colours from aqueous solutions by adsorption on low-cost materials. *Water, Air, and Soil Pollution*. 1999;114:423-38.
- 11- Annadurai G, Juang R-S, Lee D-J. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *Journal of hazardous materials*. 2002;92(3):263-74.
- 12- Vadivelan V, Kumar KV. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *Journal of colloid and interface science*. 2005;286(1):90-100.
- 13- Han R, Wang Y, Han P, Shi J, Yang J, Lu Y. Removal of methylene blue from aqueous solution by chaff in batch mode. *Journal of Hazardous Materials*. 2006;137(1):550-7.
- 14- Bhattacharyya KG, Sarma A. Adsorption characteristics of the dye, Brilliant Green, on Neem leaf powder. *Dyes and pigments*. 2003;57(3):211-22.
- 15- Bhattacharyya KG, Sharma A. Azadirachta indica leaf powder as an effective biosorbent for dyes: a case study with aqueous Congo Red solutions. *Journal of Environmental Management*. 2004;71(3):217-29.
- 16- Waranusantigul P, Pokethitiyook P, Kruatrachue M, Upatham E. Kinetics of basic dye (methylene blue) biosorption by giant duckweed (*Spirodela polyrrhiza*). *Environmental pollution*. 2003;125(3):385-92.
- 17- Janoš P, Buchtová H, Rýznarová M. Sorption of dyes from aqueous solutions onto fly ash. *Water research*. 2003;37(20):4938-4944.
- 18- Ponnusami V, Vikram S, Srivastava S. Guava (*Psidium guajava*) leaf powder: novel adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions. *Journal of hazardous materials*. 2008;152(1):276-86.
- 19- Bestani B, Benderdouche N, Benstaali B, Belhakem M, Addou A. Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant. *Bioresource technology*. 2008;99(17):8441-4.
- 20- Brachner A, Fragouli D, Duarte IF, Farias PMA, Dembski S, Ghosh M, et al. Assessment of Human Health Risks Posed by Nano-and Microplastics Is Currently Not Feasible. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2020;17(23):8832.
- 21- Chandrasekhar S, Pramada PN. Rice husk ash as an adsorbent for methylene blue—effect of ashing temperature. *Adsorption*. 2006;12(1):27-43.
- 22- Heidari M, Vosoughi M, Sadeghi H, Dargahi A, Mokhtari SA. Degradation of diazinon from aqueous solutions by electro-Fenton process: effect of operating parameters, intermediate identification, degradation pathway, and optimization using response surface methodology (RSM). *Separation Science and Technology*. 2021;56(13):2287-99.
- 23- Rashtbari Y, Hazrati S, Afshin S, Fazlzadeh M, Vosoughi M. Data on cephalixin removal using powdered activated carbon (PPAC) derived from pomegranate peel. *Data in Brief*. 2018;20:1434-9.

- 24- Yusuff AS, Popoola LT, Ibrahim IS. Adsorptive removal of anthraquinone dye from wastewater using silica-nitrogen reformed eucalyptus bark biochar: Parametric optimization, isotherm and kinetic studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2025;166:105503.
- 25- Gupta V, Nayak A. Cadmium removal and recovery from aqueous solutions by novel adsorbents prepared from orange peel and Fe₂O₃ nanoparticles. *Chemical engineering journal*. 2012;180:81-90.
- 26- Karimifard S, Moghaddam MRA. Enhancing the adsorption performance of carbon nanotubes with a multistep functionalization method: Optimization of Reactive Blue 19 removal through response surface methodology. *Process Safety and Environmental Protection*. 2016;99:20-29.
- 27- Jamshidi M, Ghaedi M, Dashtian K, Ghaedi A, Hajati S, Goudarzi A, et al. Highly efficient simultaneous ultrasonic assisted adsorption of brilliant green and eosin B onto ZnS nanoparticles loaded activated carbon: artificial neural network modeling and central composite design optimization. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2016;153:257-67.
- 28- Wang S, Boyjoo Y, Choueib A. A comparative study of dye removal using fly ash treated by different methods. *Chemosphere*. 2005;60(10):1401-7.
- 29- Garg V, Gupta R, Yadav AB, Kumar R. Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust. *Bioresource technology*. 2003;89(2):121-4.
- 30- Mortazavian S, Saber A, Hong J, Bae J-H, Chun D, Wong N, et al. Synthesis, characterization, and kinetic study of activated carbon modified by polysulfide rubber coating for aqueous hexavalent chromium removal. *Journal of industrial and engineering chemistry*. 2019;69:196-210.
- 31- Azari A, Gholami M, Torkshavand Z, Yari A, Ahmadi E, Kakavandi B. Evaluation of basic violet 16 adsorption from aqueous solution by magnetic zero valent iron-activated carbon nanocomposite using response surface method: isotherm and kinetic studies. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*. 2015;24(121):333-47.
- 32- Meili L, Lins PVS, Costa MT, Almeida RL, Abud AKS, Soletti JI, et al. Adsorption of methylene blue on agroindustrial wastes: Experimental investigation and phenomenological modelling. *Progress in Biophysics and Molecular Biology*. 2019;141:60-71.
- 33- Sharma P, Kaur R, Baskar C, Chung W-J. Removal of methylene blue from aqueous waste using rice husk and rice husk ash. *Desalination*. 2010;259(1):249-57.
- 34- Samarghandi M, Rahmani A, Asgari G, Ahmadidoost G, Dargahi A. Photocatalytic removal of cefazolin from aqueous solution by AC prepared from mango seed+ ZnO under UV irradiation. *Global NEST Journal*. 2018;20(2):399-407.
- 35- Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*. 1918;40(9):1361-403.
- 36- Niri MV, Mahvi AH, Alimohammadi M, Shirmardi M, Golastanifar H, Mohammadi MJ, et al. Removal of natural organic matter (NOM) from an aqueous solution by NaCl and surfactant-modified clinoptilolite. *Journal of water and health*. 2015;13(2):394-405.