

Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions Using Biomass of the Invasive Plant *Peganum harmala* L. for the Management of Non-Conventional Water Resources in Desert Regions

M. Tazeh*¹, S. Kalantari¹

1. Associate Professor, Department of Nature Engineering, Faculty of Agriculture and Natural Resources, Ardakan University, Ardakan, Iran.

*Corresponding author: mtazeh@ardakan.ac.ir

Received date: 03/02/2025

Accepted date: 25/03/2025



doi.org/10.22034/jdmal.2025.2063594.1505

Abstract

Due to the vast extent of desert areas in Iran, where the water shortage crisis poses a serious challenge to sustainable development, the optimal use of non-conventional water resources, including wastewater, has become increasingly important. The growth of industrial activities and the direct discharge of contaminated effluents into water bodies not only intensify water scarcity, but also lead to extensive environmental pollution. Among various treatment technologies, adsorption is considered one of the most efficient methods for removing dye pollutants. The use of natural adsorbents has attracted particular attention due to their environmental compatibility. In the present study, the ability of the biomass of the native and drought-tolerant plant *Peganum harmala* L. to remove methylene blue dye from wastewater was investigated, as a step toward the sustainable utilization of unconventional water resources. The effects of several factors, including adsorbent dosage (0.01–0.08 g), contact time (5–15 min), initial dye concentration (10–35 mg/L), and initial pH (2–12), were examined. Under optimal conditions of pH = 7, contact time of 13 min, adsorbent dosage of 0.06 g, and an initial dye concentration of 10 mg/L, the removal efficiency of methylene blue was about 92%. Isotherm studies indicated that adsorption fitted well with the Langmuir isotherm, with a maximum adsorption capacity of 59 mg/g, and the adsorption process followed the pseudo-second-order kinetic model with an R² value of 0.9872. The calculated Gibbs free energy changes (ΔG°) at 15°C (–39.65 kJ/mol), 20°C (–40.37 kJ/mol), 25°C (–40.51 kJ/mol), and 30°C (–41.05 kJ/mol) indicated that the adsorption process was spontaneous. Therefore, the use of *Peganum harmala* biomass as an environmentally friendly adsorbent represents an effective approach for the removal of methylene blue dye. Under optimal conditions, this plant offers significant efficiency in wastewater treatment, which can help reduce pressure on freshwater resources, protect fragile desert ecosystems, and provide a sustainable and cost-effective solution for water management in arid regions.

Keywords: Bioabsorbent; pollutant; Non-Conventional; Surface adsorption

How to cite this article

Tazeh, M. and Kalantari, S. (2025). Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions Using Biomass of the Invasive Plant *Peganum harmala* L. for the Management of Non-Conventional Water Resources in Desert Regions. *Desert Management*, 13(2), 23-44. DOI: [10.22034/jdmal.2025.2063594.1505](https://doi.org/10.22034/jdmal.2025.2063594.1505)



Extended Abstract

Introduction

In arid and semi-arid regions, where freshwater resources are limited, efficient use of unconventional water sources, including industrial wastewater, is crucial. Industrial effluents containing dyes pose serious threats to soil, water resources, and ecosystems due to their toxicity, carcinogenicity, and persistence. Methylene blue, a widely used cationic dye in textile industries, is particularly harmful and resistant to degradation. The specifications and chemical structure of methylene blue are presented in Table (1). Various methods such as chemical, physical, and biological treatments exist for dye removal, but each has limitations like high cost, energy consumption, and inefficiency. Adsorption stands out as a simple, cost-effective, and efficient method for dye removal. Plant-based biosorbents are promising due to their availability, environmental compatibility, and low cost. This study investigates the use of *Peganum harmala* biomass, an invasive and toxic plant abundant in nature, for removing MB from wastewater. The research aims to evaluate its adsorption capacity, isotherm, and kinetics, offering a sustainable and economical solution for dye-contaminated water treatment in water-scarce regions.

Material and Methods

This study utilized several instruments including a spectrophotometer to measure methylene blue adsorption, a pH meter, centrifuge, stirrer, digital balance, mercury thermometer, and chemicals like methylene blue, NaCl, and HCl from Merck. *Peganum harmala* biomass was collected from desert regions near Yazd, washed, dried, ground, and sieved to uniform particle size for adsorption tests. A stock solution of methylene blue (1 g in 1000 mL distilled water) was prepared and diluted to different concentrations as needed. The effects of key parameters—initial MB concentration, adsorbent dosage, pH, and contact time—were studied to optimize adsorption efficiency. Experiments were conducted at room temperature in triplicate, changing only one variable at a time. The percentage removal of MB was calculated using equations (1) and (2). Fourier-transform infrared spectroscopy characterized the functional groups and chemical changes on the adsorbent surface before adsorption using a Bruker Tensor 27 device. pH_{PZC} was determined by equilibrating 0.1 g adsorbent with 100 mL 0.1 M NaCl solutions at various initial pH values (2–12), shaking for 24 hours, then plotting $pH_{final} - pH_{initial}$ vs. $pH_{initial}$; pH_{PZC} corresponds to zero difference. Adsorption isotherms were modeled by Langmuir (equation 3), Freundlich (equation 4, 5), and Temkin (equation 6) equations. The Freundlich model indicated heterogeneous adsorption with interaction effects, confirmed by the linear $\log q_e$ vs. $\log C_e$ plot. Adsorption kinetics were analyzed using pseudo-first order (equation 7), pseudo-second order (equation 8), intraparticle diffusion (equation 10), and Elovich (equation 9) models. Thermodynamic parameters ΔG° , ΔH° , and ΔS° were calculated using equations (11) and (12), with the equilibrium constant K_d defined in equation (13). To assess reusability, the adsorbent underwent six adsorption-desorption cycles; post-adsorption washing with ethanol and drying ensured recovery and stability of the adsorbent's performance.

Results

The (FTIR) was employed to identify functional groups on the biosorbent surface, with spectra indicating various functional groups (Figure 1). A broad peak at 3421 cm^{-1} corresponds to hydroxyl ($-\text{OH}$) stretching vibrations, likely due to hydrogen bonding with water molecules. Stretching vibrations related to C–OH groups appear at 1639 cm^{-1} . Peaks at 1373 cm^{-1} are attributed to aromatic CH, carboxyl-carbonate, and silanol groups, while the C=C stretching vibration appears at 1319 cm^{-1} . Further peaks at 779 and 516 cm^{-1} correspond to $-\text{C}-\text{O}$ vibrations. The pH_{PZC} of the *Peganum harmala* biomass was determined to be around 6.9, indicating the pH where the biosorbent surface has no net charge (Figure 2). This parameter significantly influences adsorption behavior across different pH environments. The pH of the solution considerably affects the adsorption efficiency by altering the biosorbent surface charge and ionization degree of the adsorbate. The minimum removal efficiency occurred at pH 2. Efficiency increased with rising pH up to 7, improving the removal percentage from 60.33% to 85.36%. Beyond pH 7, adsorption efficiency slightly decreased, reaching 84.37% at pH 12 (Figure 3.a). Adsorption time was optimized at pH 7 (Figure 3.b). Adsorption increased significantly between 5 and 13 minutes, plateauing thereafter. The plateau likely results from saturation of adsorption sites and repulsion forces between adsorbed and free molecules, consistent with prior studies. Increasing initial methylene blue concentration reduced removal efficiency. Maximum efficiency (about 88.57%) occurred at 10 mg/L; above 35 mg/L, efficiency dropped sharply (Figure 3.c). This is attributed to the limited active sites relative to dye molecules, similar to findings for papaya

adsorbents. An increase in biosorbent dosage enhanced MB removal efficiency by providing more active adsorption sites. The optimal adsorbent mass was 0.06 g (Figure 3.d), consistent with previous reports on *Solanum tuberosum* adsorbent. Adsorption isotherms at pH 7 and adsorbent mass 0.06 g were evaluated (Figure 4). The Langmuir isotherm model best fit the data, showing the highest determination coefficient and lowest root mean square error (Table 2). This indicates monolayer adsorption on a homogeneous surface. q_{\max} confirms the adsorbent's effectiveness. Kinetic model parameters are presented in Table 3. The pseudo-second-order kinetic model best described the adsorption process (Figure 5), indicating chemisorption as the dominant mechanism. Similar results were found for adsorption on African *Cordia* biomass.

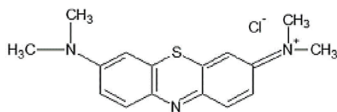
Thermodynamic parameters calculated from adsorption equilibrium data at 15, 20, 25, and 30 °C (Figure 6) show negative Gibbs free energy (ΔG°), confirming spontaneous adsorption (Table 4). Positive entropy (ΔS°) suggests increased disorder during adsorption, possibly due to biosorbent swelling at higher temperatures (22). The results align with previous studies on African almond adsorbent. Adsorption capacity slightly decreased after multiple regeneration cycles but remained high, demonstrating biosorbent reusability (Figure 7). Comparison with other studies (Table 5) shows that *Peganum harmala* biomass is a suitable and efficient adsorbent for removing methylene blue dye from aqueous solutions.

Conclusions

The present study demonstrated that *Peganum harmala* biomass is an effective adsorbent for removing methylene blue dye. Under optimal conditions, the highest removal efficiency achieved was 91.49%. Increasing the adsorbent dose and decreasing the dye concentration both enhanced the dye removal performance. Adsorption data were analyzed using Langmuir, Freundlich, and Temkin isotherm models, with Langmuir providing the best fit ($R^2 = 0.982$), indicating monolayer adsorption on a homogeneous surface. Kinetic analysis revealed that the pseudo-second-order model best described the adsorption process ($R^2 = 0.9879$), suggesting chemisorption as the controlling mechanism. *Peganum harmala*, a drought-tolerant and desert-adapted species, offers significant potential for dye pollutant removal from wastewater. Its natural adsorbent form requires no preliminary activation like carbonization or ashing, making it environmentally friendly. This advantage is particularly important for sustainable wastewater treatment and water reuse in arid regions facing water scarcity. Future research should explore other invasive plant species and different parts of *Peganum harmala* to optimize adsorbent performance. Given the low preparation cost and the need for water conservation in arid countries, using *Peganum harmala* biomass for wastewater treatment presents an economical and eco-friendly solution.

Keywords: Bioabsorbent; pollutant; Non-Conventional; Surface adsorption

Table 1. Characteristics of methylene blue

Max (nm)	structure	Molecular formula	Molecular weight (g/ mol)
664		$C_{16}H_{18}N_3SCL_{.3}H_2O$	319.86

$$(\%)Sorption = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \quad \text{Equation (1)}$$

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

$$q_e = \frac{q_m K_l C_e}{1 + K_l C_e} \quad \text{Equation (3)}$$

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad \text{Equation (4)}$$

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{Equation (5)}$$

$$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \quad \text{Equation (6)}$$

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \text{Equation (7)}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{Equation (8)}$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad \text{Equation (9)}$$

$$q_t = K_{id} t^{\frac{1}{2}} + I \quad \text{Equation (10)}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad \text{Equation (11)}$$

$$\ln K_d = \left(\frac{\Delta S^0}{R} \right) - \left(\frac{\Delta H^0}{RT} \right) \quad \text{Equation (12)}$$

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad \text{Equation (13)}$$

C_0 : Initial concentration (mg/L), C_e : Equilibrium (or residual) concentration (mg/L), q_e : Adsorption capacity at equilibrium (mg/g), V : Volume of solution (L), m : Mass of adsorbent (mg), K_L : Langmuir isotherm constant (L/g), K_F : Freundlich isotherm constant (adsorption capacity at unit concentration) (L/g), $1/n$: Freundlich heterogeneity factor or adsorption intensity, q_t : Amount of adsorbate adsorbed at time t (mg/g), α and β : Constants of the kinetic equation (e.g., in Elovich model), q_e : Adsorption capacity before reaching equilibrium (mg/g), K_d : Intra-particle diffusion rate constant (mg/g·min^{0.5}), I : Boundary layer thickness (mg/g), R : Universal gas constant (J/mol·K), T : Temperature (Kelvin), K_d : Distribution coefficient or equilibrium constant of the process

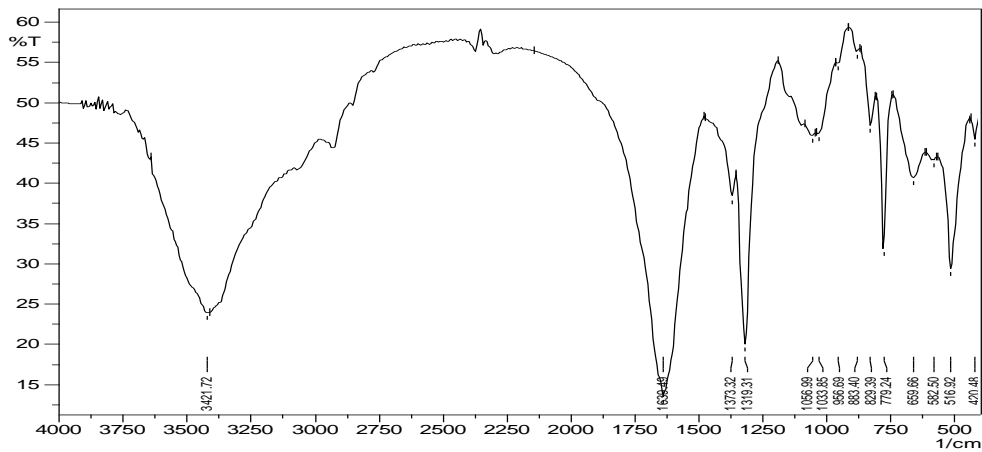


Fig 1. FTIR spectrum of *Peganum harmala*

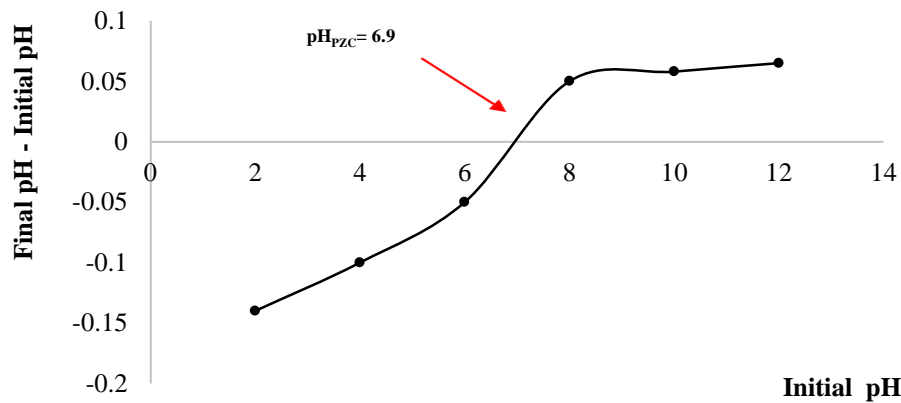


Fig 2. pH_{PZC} for *Peganum harmala*

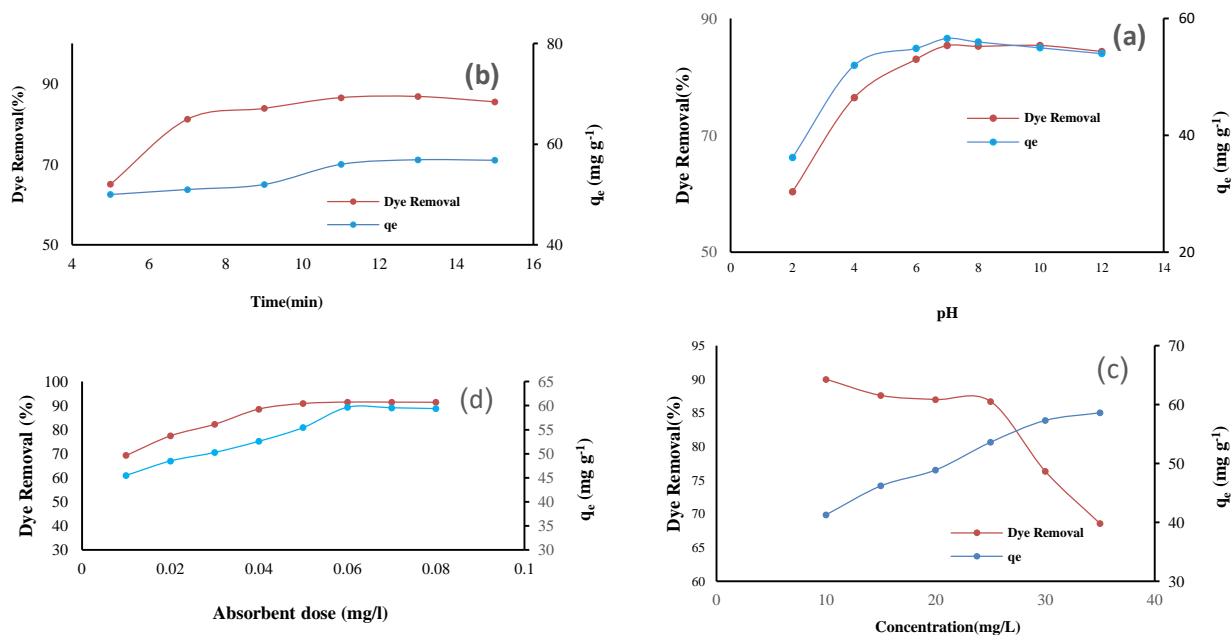


Fig 3. Effect of (a) pH, (b) time, (c) dye concentration, and (d) adsorbent weight on the adsorption amount and removal percentage of methylene blue dye by *Peganum harmala* plant adsorbent.

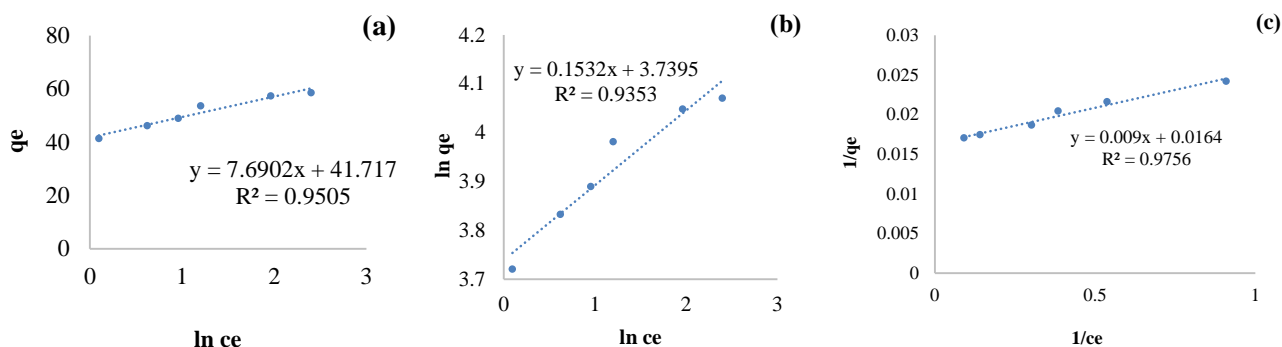


Fig 4. Adsorption isotherms of methylene blue dye a) Temkin, b) Freundlich and c) Langmuir.

Table 2. Constants and correlation coefficients of Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms for the sorption of methylene blue dye by *Peganum harmala* sorbent

Isotherm Model	Linear equation	Constants	Value
Langmuir	$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{K_L q_{max} C_e} \right) + \frac{1}{q_{max}}$	K_L	1.8222
		R^2	0.9756
		q_{max}	59.63
		RMS	1.33
Freundlich	$\ln q_e = \ln K_F + \left(\frac{1}{n} \right) \ln C_e$	K_F	42.0769
		$1/n$	0.1532
		R^2	0.9353
		RMS	3.07
Temkin	$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e$	B	7.6902
		K_T	226.9424
		R^2	0.9505
		RMS	1.91

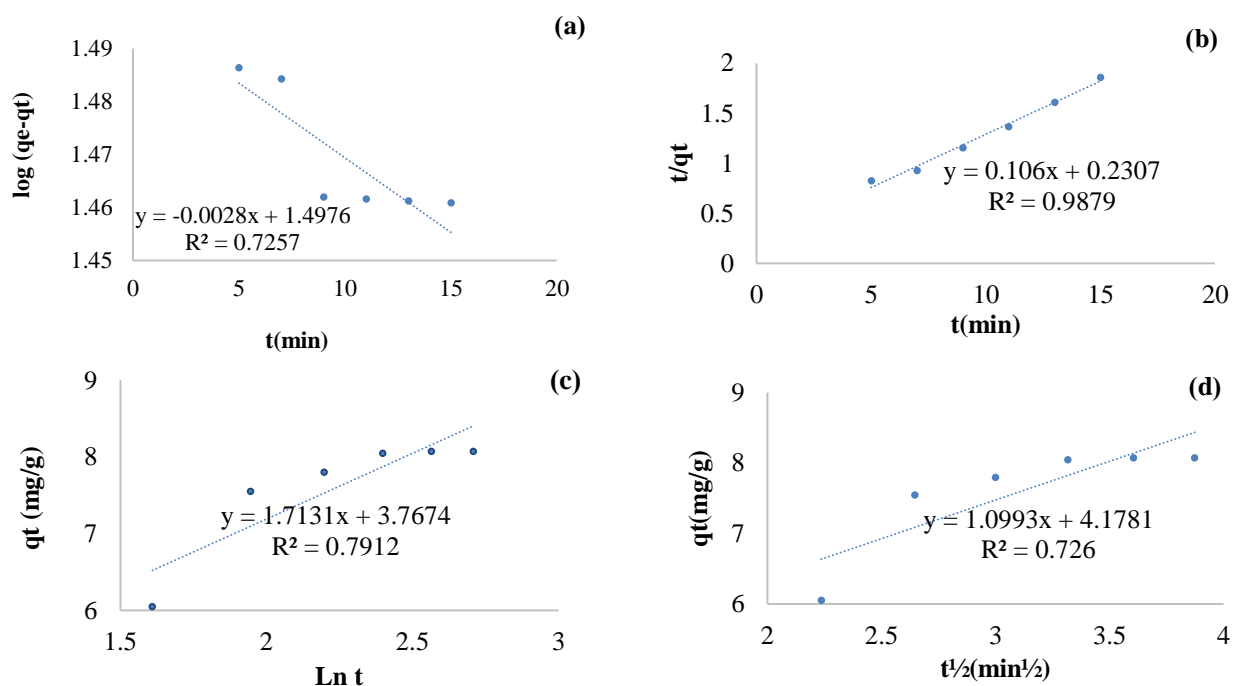


Fig 5. Adsorption kinetics of methylene blue dye a pseudo-first-order; b pseudo-second-order; c Elovich; d intraparticle diffusion

Table 3. Parameters of Kinetic Models

Kinetic models	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order			Elovich			intraparticle diffusion		
Parameters	K_1	q_e	R^2	K_2	q_e	R^2	A	B	R^2	I	K	R^2
Unit	1/min	mg/g		1/min	mg/g		mg/g min	g/mg		g/mg	mg/g. min	
Values	0.0028	4.47	0.72	0.009	64.33	0.987	8.121	0.0398	0.792	6.031	0.0081	0.72

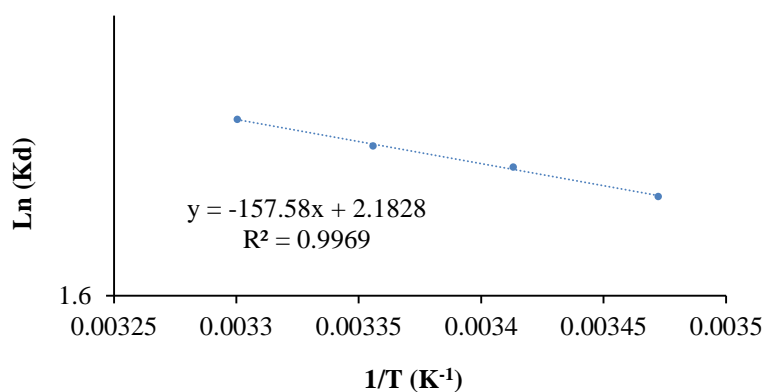


Fig 6. Thermodynamic plots for absorption of methylene blue dye by *Peganum harmala*

Table 4. Thermodynamic properties

T (K)	C_e (mg/l)	q_e (mg/g)	K_d	Δs	ΔG° (Kj/mol)
288	4.73	24.27	5.13	2.18	-3915.65
293	4.85	25.15	5.18	2.18	-4009.37
298	4.98	26.02	5.22	2.18	-4096.51
303	5.1	26.9	5.27	2.18	-4189.05

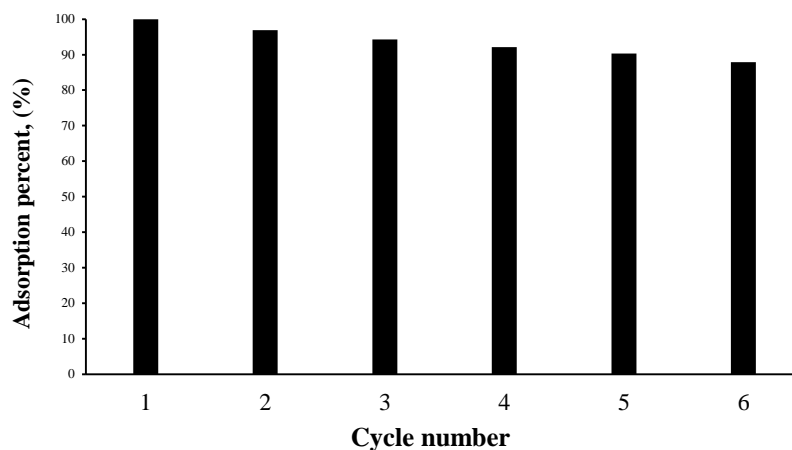


Fig 7. Reuse of *Peganum harmala* adsorbent for the removal of MB

Table 5. Comparison of maximum adsorption capacity of different adsorbents for methylene blue removal

Ref.	Sorption capacity (mg/g)	Sorbents
This study	59.67	<i>Peganum harmala</i> L.
39	33.003	<i>Eucalyptus camaldulensis</i>
4	31.152	<i>Ephedra strobilacea</i>
18	4.937	Wood millet activated carbon MB
25	58	ZnTiO ₃ /TiO ₂ nanocomposite
17	2.54	Peanut stick activated carbon



ارزیابی جذب متیلن بلو از محلول‌های آبی توسط گیاه اسفند (*Peganum harmala* L.) برای مدیریت آب‌های نامتعارف مناطق بیابانی

مهدی تازه^{۱*}، سعیده کلانتری^۱

۱. دانشیار گروه طبیعت، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه اردکان.

* نویسنده مسئول: mtazeh@ardakan.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۳/۲۲ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۵/۳۱



doi.org/10.22034/jdmal.2025.2063594.1505

چکیده

با توجه به وسعت مناطق بیابانی در ایران و چالش کم‌آبی، بهره‌گیری بهینه از منابع آب غیرمتعارف از جمله پساب‌ها، اهمیتی دوچندان دارد. افزایش فعالیت‌های صنعتی و تخلیه مستقیم پساب‌های آلوده به طبیعت، نه تنها موجب هدررفت آب، بلکه موجب آلودگی گسترده محیط‌زیست می‌شود. روش جذب سطحی توسط جاذب‌های طبیعی، به دلیل سازگاری با محیط‌زیست، به‌عنوان یکی از کارآمدترین فناوری‌ها برای حذف آلاینده‌های رنگی است. در پژوهش حاضر، توانایی زیست‌توده گیاه بومی و مقاوم اسفند (*Peganum harmala* L.) در حذف رنگ متیلن بلو از پساب مورد بررسی قرار گرفت، تا گامی برای افزایش بهره‌وری از منابع آب نامتعارف برداشته شود. تأثیر عواملی از جمله مقدار ماده جاذب: $0.08 - 0.1$ g، مدت زمان تماس: $5 - 15$ min، غلظت اولیه رنگزا: $10 - 35$ mg/l، pH اولیه: $2 - 12$ ، بر فرآیند جذب بررسی شد. در شرایط بهینه $pH=7$ ، زمان تماس 13 min، دوز جاذب 0.06 g و غلظت اولیه رنگ 10 mg/l، میزان حذف متیلن‌بلو حدود 92% مشاهده شد. بررسی ایزوترم‌ها نشان داد که جذب تطابق خوبی با ایزوترم لانگمیر با بیشینه ظرفیت جذب 59 mg/g دارد و فرآیند جذب، از معادلات سینتیک شبه‌مرتب دوم با مقدار $R^2 = 98/72$ تبعیت می‌کرد. تغییرات انرژی آزاد گیبس محاسبه شده در دمای $15^\circ C$ ، $3915/65$ kJ/mol، دمای $20^\circ C$ ، $4009/37$ kJ/mol و دمای $25^\circ C$ ، $4096/51$ kJ/mol و دمای $30^\circ C$ ، $4189/05$ kJ/mol بود که نشان‌دهنده فرآیند خودبه‌خودی جذب است. در نتیجه، استفاده از زیست‌توده گیاه اسفند به‌عنوان جاذب سازگار با محیط‌زیست، رویکردی مؤثر در حذف رنگ متیلن‌بلو است. این گیاه در شرایط بهینه، راندمان قابل توجهی در تصفیه ارائه می‌دهد که می‌تواند با کاهش فشار بر منابع آب شیرین و حفظ بوم‌سازگان‌های حساس بیابانی کمک کند و راهکاری پایدار و مقرون‌به‌صرفه برای مدیریت منابع آب در مناطق بیابانی است.

واژگان کلیدی: آلاینده؛ بیو جاذب؛ پساب؛ جذب سطحی

استناد به این مقاله

تازه، مهدی و کلانتری، سعیده. (۱۴۰۴). ارزیابی جذب متیلن‌بلو از محلول‌های آبی توسط گیاه اسفند (*Peganum harmala* L.) برای مدیریت آب‌های نامتعارف مناطق بیابانی. مدیریت بیابان، $13(2)$ ، ۲۳-۴۴. DOI: [10.22034/jdmal.2025.2063594.1505](https://doi.org/10.22034/jdmal.2025.2063594.1505)



■ مقدمه

در مناطق بیابانی و خشک که منابع آب شیرین محدود است، استفاده بهینه از آب‌های نامتعارف از جمله پساب‌های صنعتی اهمیت زیادی دارد. با افزایش روزافزون صنایع، پساب‌های آلوده به رنگ‌ها و دیگر آلودگی‌ها تهدیدی جدی برای خاک، منابع آبی و کل اکوسیستم بیابانی است. تصفیه مناسب این پساب‌ها، علاوه بر کاهش آلودگی محیط‌زیست، نقشی اساسی در مدیریت پایدار آب و حفظ منابع آب نامتعارف در مناطق بیابانی ایفا می‌کند. رنگ‌ها به‌طور گسترده در صنایع مختلف استفاده می‌شوند و پساب حاصل از آنها به‌دلیل سرطان‌زایی، سمیت و پایداری در برابر تخریب، مشکلاتی - محیط‌زیستی زیادی را ایجاد می‌کند (۴۴). منابع ایجادکننده آلودگی آب‌ها عبارتند از سموم و آفات استفاده‌شده در فعالیت‌های کشاورزی، فعالیت‌های صنعتی، فاضلاب‌های شهری و فعالیت‌های معدنی (۳۶). انواع آلودگی پساب‌ها مانند رنگ‌ها، فسفات و فلزات سنگین به دلیل تأثیر جهش‌زایی و سمی و سرطان‌زا بودن حتی در غلظت‌های کم خطرناک هستند (۱۵). پساب صنایع حاوی مقادیر زیادی رنگ‌ها هستند که معمولاً بدون حذف آنها، رها شده و آلودگی محیط را به همراه خواهد داشت. حتی پساب‌های رنگی اگر به بوم‌سازگان آبی تخلیه شوند، باعث افزایش رنگ آب شده و از ورود نور خورشید به آن بوم‌سازگان جلوگیری به عمل آورده و در نتیجه به آبریان آسیب می‌رساند (۲۶). متیلن‌بلو رنگ کاتیونی است که همواره در صنایع نساجی، رنگ‌رزی پارچه، کتان و الیاف مورد استفاده قرار می‌گیرد. با این حال، به دلیل سمیت زیاد، پایداری شیمیایی و قابلیت تجمع در محیط‌های آبی، حضور آن در پساب‌های صنعتی می‌تواند تأثیر مخرب بر محیط‌زیست و انسان داشته‌باشد؛ از اینرو توسعه روش‌های کارآمد حذف آن مانند جذب سطحی، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته و تصفیه زیستی برای کنترل آن ضروری است (۱۴).

روش‌های حذف رنگ از فاضلاب‌ها عبارتند از تصفیه شیمیایی، فرآیند فیزیکی یا روش‌های زیستی. در بررسی‌های صورت‌گرفته به این نتیجه دست یافته‌اند که روش زیستی کارایی اندک و الکتروشیمیایی به انرژی زیادی نیاز دارد، از طرفی به علت هزینه زیاد فیلتراسیون به‌ندرت از این روش برای حذف رنگ‌ها استفاده می‌شود. تجمع غلظت‌های زیاد لجن، گران بودن و مصرف بیش از اندازه مواد شیمیایی از محدودیت‌های روش‌های شیمیایی است. عمر محدود و مسائل اقتصادی از محدودیت‌های روش‌های فیزیکی است (۴۲). فرآیند جذب به دلیل سادگی، هزینه کم، سهولت بهره‌برداری و کارایی زیاد،

مؤثرترین روش برای تصفیه آب و فاضلاب محسوب می‌شود (۵۰).

به همین دلیل روش جذب، به‌عنوان یکی از محبوب‌ترین روش‌ها در این زمینه نظر گرفته می‌شود. علاقه روزافزون به یافتن جاذب‌های جدید موجب انجام پژوهش‌های زیادی در این زمینه شده است، چرا که جاذب‌های گیاهی علاوه بر حذف آلاینده‌ها، به میزان فراوان در طبیعت وجود دارند و سازگار با محیط‌زیست‌اند و هزینه کمی دارند. در پژوهشی قدرت حذف متیلن‌بلو از پساب با استفاده از ضایعات پوست پرتقال (*Citrus sinensis* L.) با درصد حذف رنگ ۹۶٪ و لیمو با میزان حذف ۹۸٪ به‌دست آمد (۵،۹). محققان پودر هسته ازگیل (*Mespilus germanica* L.) را به‌عنوان جاذب زیستی رنگ متیلن‌بلو به آزمایش گذاشتند و نتایج نشان‌دهنده بیشترین درصد حذف رنگ به میزان ۹۶/۴٪ بود (۹). نتایج پژوهش ارزیابی کارایی نانوهیبریدی در حذف رنگ ژانوس‌گرین نشان داد که بیشترین ظرفیت جذب برای این نانوهیبرید $178/571 \text{ mg/g}$ در دمای 25°C ، $153/846 \text{ mg/g}$ در دمای 45°C و $135/135 \text{ mg/g}$ در دمای 65°C است و می‌تواند با موفقیت به‌عنوان یک جاذب عالی در تصفیه فاضلاب استفاده شود (۴۴). در تحقیقی گردو (*Juglans regia* L.)، به‌عنوان یک جاذب طبیعی برای حذف رنگ متیلن‌بلو، از محلول‌های آبی استفاده شد و نتایج نشان داد این جاذب می‌تواند تا $94/6\%$ رنگ را جذب کند (۲۸). در مطالعه‌ای دیگر پتانسیل جذب رنگ متیلن‌بلو، با استفاده از جاذب‌های تولید شده از ضایعات کشاورزی بررسی شد و نشان داد که جاذب، کارایی حذف $96/5\%$ و ظرفیت جذب $9/3 \text{ mg/g}$ دارد (۲۷). در پژوهشی، ضایعات سبزیجات سبز برای حذف رنگ متیلن‌بلو، از آب استفاده شد و نتایج نشان داد که این جاذب با کارایی حذف $98/57\%$ ، قادر به حذف موثر رنگ از پساب است (۱).

در پژوهش حاضر، به بررسی قابلیت‌های زیست‌توده گیاه اسفند (*Peganum harmala* L.) در حذف متیلن‌بلو در فاضلاب پرداخته شد. اسپند گیاهی است که به‌عنوان گونه مهاجم است و برای دام سمی است، در طبیعت به‌وفور یافت می‌شود، بدون صرف انرژی فسیلی می‌توان جاذب را آماده‌سازی کرد و در فرآیند جذب از آن استفاده کرد؛ در نتیجه جاذب کم‌هزینه و سازگار با محیط‌زیست است. نوآوری پژوهش حاضر، در استفاده بهینه گونه‌ای مهاجم برای حذف رنگ‌ها است و تاکنون از این دیدگاه به قابلیت گیاه مذکور پرداخته نشده است و تأثیر گیاه اسفند بر حذف متیلن‌بلو بررسی نشده است. هدف از پژوهش حاضر، شناسایی یک ماده

میانگین نتایج به‌عنوان داده نهایی گزارش شد. برای ارزیابی تأثیر هر یک از این متغیرها، از روش تغییر یک متغیر در هر زمان، استفاده شد؛ به این صورت که در هر آزمایش، تنها یک عامل تغییر داده شد و دیگر عوامل ثابت نگه داشته شدند. در هر مرحله، درصد حذف متیلن‌بلو با استفاده از روابط (۱) و (۲) محاسبه شد تا شرایط بهینه تعیین شود (۲).

$$(\%) Sorption = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \quad (1)$$

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

در روابط فوق، C_e غلظت اولیه و C_0 غلظت جذب‌نشده یا تعادلی را برحسب mg/l نشان می‌دهد. همچنین q_e ظرفیت جذب در حالت تعادل (mg/l)، V حجم محلول (l) و m مقدار جاذب برحسب (mg) است.

تجزیه طیف سنج مادون قرمز

این تجزیه، برای شناسایی گروه‌های عاملی به کار برده می‌شود و مشاهده طیف‌ها نشان‌دهنده وجود گروه‌های عاملی متفاوت است. برای بررسی تغییرات شیمیایی سطح جاذب قبل فرآیند جذب، طیف‌سنجی مادون قرمز، انجام شد. نمونه‌ها پس از آسیاب آماده‌سازی شده و آنالیز با استفاده از دستگاه Bruker Tensor 27 انجام شد.

نقطه بار صفر جاذب

برای تعیین مقدار نقطه بار صفر جاذب، ابتدا محلول ۰/۱ مولار از سدیم کلرید با استفاده از آب مقطر تهیه شد. سپس ۴ نمونه هریک به حجم ۱۰۰ ml از محلول نمکی فوق، آماده شد و PH آنها با استفاده از محلول‌های سدیم‌هیدروکسید و هیدروکلریک اسید ۰/۱، در محدوده‌های ۲، ۴، ۶، ۷، ۸، ۱۰، ۱۲ تنظیم شد. مقدار ۰/۰۱g از جاذب به هر کدام از محلول‌ها اضافه شد. نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در شیکر با دمای اتاق همزده شدند. بعد از مدت مذکور PH نهایی مخلوط‌های حاصل تعیین شد. در پایان نمودار اختلاف PH اولیه به PH پایانی بر حسب PH اولیه، برای هر نمونه رسم شد. مقدار نقطه بار صفر جاذب نقطه ای از منحنی است که اختلاف PH اولیه به PH نهایی برابر صفر است. هدف از محاسبه آن، تعیین PH خنثی و نقطه ای است که بار سطحی جاذب صفر باشد، تا اثباتی بر PH بهینه باشد (۱۱).

ارزان‌قیمت، سازگار با محیط‌زیست و طبیعی برای جذب رنگزای متیلن‌بلو از پساب بود. بدین منظور زیست‌توده گیاه اسفند مورد آزمایش قرار گرفت تا مشخص شود چه میزان توانایی در جذب رنگ متیلن‌بلو دارد و ایزوترم و سینتیک مناسب جذب شناسایی شود.

■ مواد و روش‌ها

مواد و دستگاه‌های مورد استفاده

وسایل مورد استفاده عبارت بودند از دستگاه اسپکتروفتومتر برای اندازه‌گیری میزان جذب متیلن‌بلو، دستگاه pH متر برای اندازه‌گیری pH محلول، دستگاه سانتریفیوژ برای جداسازی ذرات جاذب پس از فرآیند جذب رنگ از محلول آبی، دستگاه همزن برای هم‌زدن ذرات جاذب در محلول، ترازوی دیجیتال با چهار رقم اعشار، دماسنج جیوه‌ای، متیلن‌بلو، NaCl و HCl، ساخت شرکت مرک.

جاذب

برای شناسایی قدرت جذب رنگ توسط زیست‌توده اسفند (*Peganum harmala L.*) ابتدا نمونه‌ها از مناطق بیابانی شهر یزد جمع‌آوری شد و برای حذف ناخالصی‌های چسبیده به گیاه مجموعه گیاه به‌وسیله آب مقطر شستشو داده شد. پس از آن ساقه‌های اسفند خشک و سپس آسیاب شد و با غربال با مش ۶۰ الک شد تا اندازه ذرات یکنواخت شود.

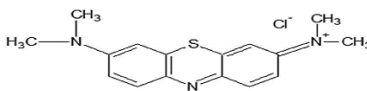
ترکیب رنگزا

متیلن‌بلو تهیه شده، بدون تصفیه مورد استفاده قرار گرفت. محلول ذخیره آن از حل کردن ۱g پودر این ماده، در آب مقطر به حجم ۱۰۰۰ ml تهیه شد و در مراحل آزمایش برای تهیه محلولی با غلظت‌های مختلف متیلن‌بلو، محلول ذخیره با مقدار لازم آب مقطر مخلوط شد (۳۷). مشخصات و ساختار شیمیایی آن در جدول (۱) ارائه شده است (۴).

مشخصات کلی آزمایش

متغیرهای مؤثری شامل pH محلول، غلظت اولیه متیلن‌بلو، مقدار جاذب و زمان تماس به منظور دستیابی به بیشترین کارایی جذب رنگ متیلن‌بلو مورد بررسی قرار گرفت. تمام آزمایش‌ها در سامانه پیمان‌های و در دمای اتاق انجام شد. برای اطمینان از تکرارپذیری داده‌ها، هر آزمایش در سه تکرار مستقل اجرا شد و

جدول ۱. مشخصات متیلن‌بلو (۴)

طول موج (nm)	ساختار شیمیایی	فرمول مولکولی	وزن مولکولی (g/mol)
۶۶۴		C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCl.3H ₂ O	۳۱۹/۸۶

اثر pH

که C_e : غلظت ماده جذب‌شونده در محلول در حالت تعادل
 q_e (mg/l): مقدار ماده حل‌شونده جذب شده بر واحد جرم
 جذب در حالت تعادل (mg/l) K_L : ثابت ایزوترم L/g هستند.
 q_m و K_L از برازش داده‌های آزمایشگاهی با ایزوترم لانگمویر
 به‌دست می‌آیند. رابطه جذب فرندلیش و شکل خطی آن به-
 صورت رابطه (۴) و (۵) است (۴۳).

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (4)$$

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

که K_f ظرفیت جذب در غلظت واحد بر حسب (l/g) $1/n$
 عامل ناهمگنی یا شدت جذب سطحی و نشان‌دهنده نوع
 ایزوترم است، به‌طوری‌که اگر $1/n=0$ باشد، فرآیند برگشت‌پذیر،
 اگر $1/n$ بین صفر و یک باشد، فرآیند مطلوب و اگر بزرگتر از
 یک باشد فرآیند نامطلوب است. در این مدل بر هم‌کنش‌های
 بین ماده جذب‌شونده و جاذب در نظر گرفته می‌شود، همچنین
 در این مدل به دلیل وجود بر هم‌کنش‌هایی میان جاذب و ماده
 جذب‌شونده، گرمای جذب کلیه مولکول‌ها در لایه، به‌صورت
 خطی کاهش می‌یابد و جذب با توزیع یکنواختی از انرژی‌های
 پیوند مشخص می‌شود. خطی‌بودن نمودار $\log q_e$ در برابر
 $\log C_e$ نشان می‌دهد که فرآیند جذب مورد مطالعه از ایزوترم
 فرندلیش پیروی می‌کند (۴۷).

در ایزوترم جذب تمکین، یک سطح ناهمگن دارای مکان-
 های جذب با انرژی پیوندی یکسان، در نظر گرفته می‌شود. در
 این ایزوترم به دلیل اثرات متقابل جاذب و جذب‌شونده بر
 روی هم، گرمای جذب در لایه‌های مختلف به‌صورت لگاریتمی
 کاهش می‌یابد.

شکل خطی ایزوترم تمکین با استفاده از رابطه (۶) قابل
 بیان است (۱۵).

$$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \quad (6)$$

سینتیک واکنش

سینتیک جذب سطحی، با استفاده از مدل‌های سینتیکی
 شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، مدل پخشیدگی درون‌ذره‌ای و
 ایلوویج بررسی شد. رابطه مربوط به مدل‌های سینتیکی شبه

در این مرحله، غلظت اولیه متیلن‌بلو ۲۵mg/l، حجم
 محلول اولیه ۱۰۰ml و ۰/۱ g پودر گیاه اسفند به‌عنوان
 جاذب و دور همزن ۲۰۰rpm، ثابت نگه داشته شد و با مقادیر
 مختلف pH اولیه شامل ۲، ۴، ۶، ۷، ۸، ۱۰، ۱۲ آزمایش انجام
 شد. ذکر این نکته لازم است که در تمامی موارد تنظیم pH با
 استفاده از HCl و NaOH ۰/۱، صورت گرفت (۱۲).

اثر زمان

در گام بعدی، نیز غلظت اولیه متیلن‌بلو ۲۵mg/l، حجم
 محلول اولیه ۱۰۰ml و ۰/۱g جاذب، pH بهینه به‌دست‌آمده از
 مرحله قبل و دور همزن ۲۰۰rpm، ثابت نگه داشته شدند و در
 زمانهای ۵، ۷، ۹، ۱۱، ۱۳، ۱۵ بررسی انجام شد.

بررسی اثر غلظت متیلن‌بلو

در این بخش، حجم محلول اولیه ۱۰۰ml و ۰/۱g جاذب،
 pH و زمان بهینه به‌دست‌آمده از مرحله قبل و دور همزن
 ۲۰۰rpm، ثابت نگه داشته شد و از متیلن‌بلو با غلظت‌های
 ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵ استفاده شد.

اثر مقدار ماده جاذب

به‌منظور بررسی اثر مقدار ماده جاذب، در این مرحله نیز
 حجم محلول اولیه ۱۰۰ml، pH، زمان و غلظت رنگ بهینه به-
 دست‌آمده از مرحله قبل و دور همزن ۲۰۰rpm، ثابت نگه
 داشته شد و وزن جاذب در میزان‌های ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴،
 ۰/۵، ۰/۶، ۰/۷، ۰/۸ استفاده شد.

ایزوترم‌های جذب

ایزوترم‌های جذب عبارتند از رابطه‌ای ریاضی که مقدار
 تعادلی ماده جذب شده بر روی سطح یک ماده جامد را در
 دمای ثابت بیان می‌کند. داده‌های تجربی تعادل جذب با مدل-
 های ایزوترم جذب لانگمویر، فرندلیش و تمکین مورد بررسی
 قرار گرفت. مدل لانگمویر طبق رابطه (۳) تعریف می‌شود (۳۸):

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

ΔG° بین ۲۰- تا صفر نشانه جذب فیزیکی و بین -۸۰ kJ/mol تا -۴۰۰ به معنی جذب شیمیایی است. مقادیر ΔH° و ΔS° را می‌توان بر اساس رابطه وانت هوف (رابطه ۱۲) و با رسم نمودار $\ln K_d$ بر حسب $1/T$ تعیین نمود (۱۶).

$$\ln K_d = \left(\frac{\Delta S^\circ}{R} \right) - \left(\frac{\Delta H^\circ}{RT} \right)$$

در محلول‌های رقیق، ثابت ترمودینامیکی (K_d)، برای واکنش‌های جذب سطحی به صورت رابطه (۱۳) تعریف می‌شود (۳۱).

$$K_d = \frac{q_e}{C_e}$$

C_e غلظت تعادلی (mg/l) و q_e ظرفیت جذب تعادلی (mg/l) هستند.

بررسی قابلیت استفاده مجدد از جاذب

برای ارزیابی قابلیت بازیابی و پایداری جاذب اسفند، شش دوره متوالی جذب و بازیابی انجام شد. در هر دوره پس از اتمام فرآیند جذب، جاذب با استفاده از اتانول به منظور حذف آلاینده‌های جذب شده شسته شد و سپس در آن برای خشک کردن در دمای کنترل شده قرار گرفت، تا آماده استفاده مجدد شود. این روش به منظور بررسی تکرارپذیری عملکرد و حفظ خواص جذب جاذب در طول چرخه‌های متعدد، انجام شد.

■ نتایج و بحث

آنالیز طیف سنجی مادون قرمز

نتایج مربوطه این آنالیز، اوج گسترده‌ای را در $1/\text{cm}$ $3421/22$ نشان می‌دهد که مربوط به ارتعاشات کششی گروه-های هیدروکسیل است (شکل ۱). این نوار وسیع با ارتعاش کششی نوار OH در مولکول آب از طریق پیوند هیدروژنی با گروه‌های OH، هماهنگ است (۴۹) و ارتعاشات کششی مربوط به گروه‌های C-OH در پیک $1639/49 \text{ cm}^{-1}$ خود را نشان داده است. حداکثر موجود در ناحیه $13731/\text{cm}$ به ساختارهای آروماتیک CH و کربوکسیل کربنات و گروه‌های سیلانول نسبت داده می‌شوند. پیک‌های مربوط به ارتعاش C=C در ناحیه $13191/\text{cm}$ نمود پیدا کرده‌است (۱۹، ۱۸). اوج‌های موجود در نواحی $7791/\text{cm}$ و $5161/\text{cm}$ به ارتعاش گروه C-O مربوط است (۳۲).

مرتبه اول در رابطه (۷) آورده شده است (۲۳).

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (7)$$

در این مدل فرض بر آن است که شدت پرشدن مراکز جذب به صورت خطی، متناسب با تعداد مراکز خالی جذب است. همچنین رابطه (۸) مربوط به شبه مرتبه دوم را نشان می‌دهد (۳).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (8)$$

رابطه ایلوویچ برای توصیف سینتیک جذب و واجذب ترکیبات مختلف استفاده می‌شود که به صورت رابطه (۹) بیان می‌شود (۲۲):

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} t \ln \quad (9)$$

که q_t مقدار ماده جذب شده در زمان t و β و α ثابت‌های رابطه می‌باشند، از ثابت‌های α و β برای تخمین سرعت واکنش استفاده می‌کنند. پخشیدگی درون ذره‌ای به صورت رابطه (۱۰) بیان می‌شود (۷).

$$q_t = K_{id} t^{\frac{1}{2}} + I \quad (10)$$

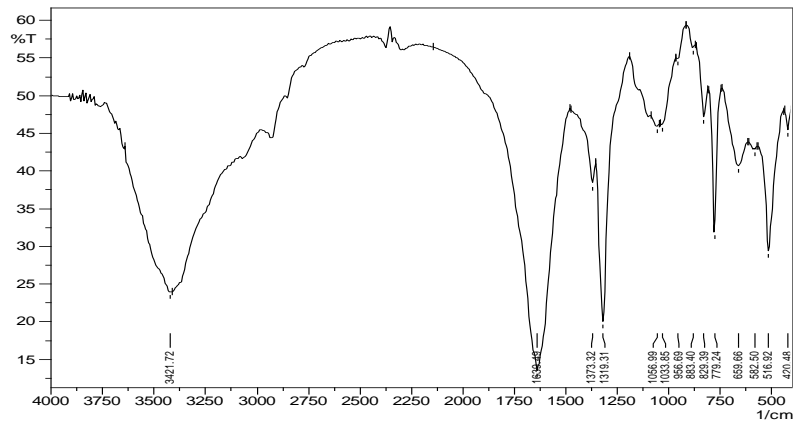
q_t ظرفیت جذب در شرایط قبل از پدید آمدن تعادل (mg/g)، K_{id} ثابت سرعت واکنش در مدل پخشیدگی درون ذره‌ای (0.5 mg/g.min)، I ضخامت لایه مرزی (mg/g) است.

ترمودینامیک جذب

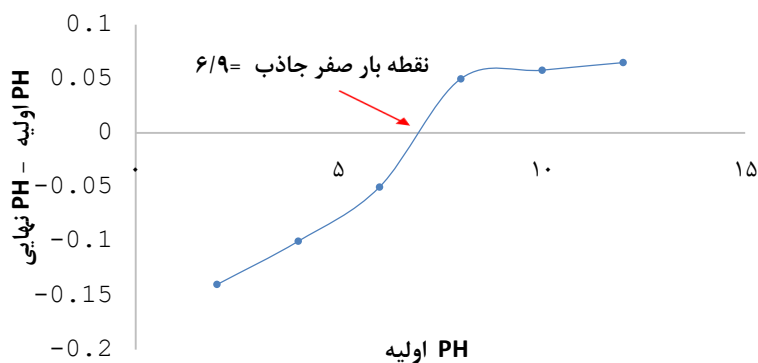
پارامترهای ترمودینامیک که بر اساس وابستگی دمایی فرآیند جذب، به دست می‌آیند، اطلاعات عمیقی در مورد تغییرات انرژی مربوط به جذب فراهم می‌کنند. انرژی آزاد گیبس استاندارد، معیار خود به خودی بودن یک واکنش شیمیایی را نشان می‌دهد. به منظور محاسبه مقادیر ترمودینامیکی جذب سطحی، مقادیر تعادلی q_e و C_e برای جذب سطحی رنگ‌دانه متیلن‌بلو در دماهای 15°C ، 20°C ، و 25°C تحت شرایط بهینه حاصل از آزمایشات، اندازه‌گیری شد. برای تعیین انرژی آزاد گیبس، از رابطه (۱۱) استفاده می‌شود (۳۵):

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (11)$$

که، R ثابت جهانی گازها (K/J mol)، T دما و K_d ثابت تعادل فرآیند است. مقادیر منفی ΔG° در دماهای مختلف، طبیعت خودبخودی فرآیند جذب را نشان می‌دهد. بزرگی مطلق



شکل ۱. طیف سنجی مادون قرمز زیست توده اسفند



شکل ۲. نمودار تعیین نقطه بار صفر جاذب اسفند

نقطه بار صفر جاذب

نقطه بار صفر زیست توده اسفند، حدود ۶/۹ تعیین شد که نشان دهنده pH است که در آن سطح جاذب هیچ گونه بار خالصی ندارد و به طور متعادل بین بارهای مثبت و منفی قرار می گیرد (شکل ۲). این پارامتر می تواند بر رفتار جذب جاذب در محیط های مختلف pH تأثیر گذار باشد.

pH بعد از نقطه بیشینه احتمالاً مقداری باز جذب اتفاق می افتد که موجب کاهش اندکی در کارایی جذب می شود (شکل ۳.الف). محققان نشان دادند که بیشترین ظرفیت جذب ۹۸/۰۴٪ در $pH = 7$ اتفاق می افتد و پس از آن سیر نزولی درصد جذب رخ داده است که با این بخش از پژوهش حاضر مطابقت دارد (۱۵).

تأثیر متغیرهای مختلف بر جذب

اثر pH

pH محیطی که فرآیند جذب در آن صورت می گیرد، با تأثیر گذاشتن روی بار سطحی جاذب و درجه یونیزاسیون جذب شونده تأثیر زیادی روی میزان جذب دارد. pH محلول بر کارایی جذب اثر داشته است و حداقل کارایی جذب در $pH = 2$ اتفاق افتاده است. این کارایی با افزایش pH تا ۷ صعودی بوده، به طوریکه درصد حذف از ۶۰/۳۳ به ۸۵/۳۶ رسیده است، ولی از پس از آن کارایی جذب سیر نزولی داشته است و درصد جذب در $pH = 12$ به ۸۴/۳۷ رسیده است. بیشترین کارایی جذب در $pH = 7$ اتفاق افتاد، البته با افزایش

اثر زمان تماس

برای بررسی زمان تماس آزمایشات با $pH = 7$ صورت گرفت و در زمان های ۵ تا ۱۵ min آزمایشات بهینه سازی زمان انجام شد. بر اساس شکل (۳.ب) با افزایش زمان تماس از ۵ min به ۱۳ min میزان جذب رنگ به مقدار قابل توجهی افزایش یافت و زمان رسیدن به بیشینه جذب پس از ۱۳ min حاصل شد و پس از آن منحنی جذب ثابت ماند. دلیل ثابت شدن منحنی را می توان اشباع سایت های جذب و نیروی دافعه حاصل از مولکول های جذب شده و جذب نشده دانست (۴۷). که با نتایج بررسی ها در این زمینه مطابقت دارد (۱۰).

اثر غلظت متیلن بلو

با افزایش غلظت رنگ متیلن بلو، کارایی جذب کاهش یافته است، به طوری که بیشترین کارایی جذب در غلظت ۱۰ mg/l بود. پس از آن کاهش حاشیه‌ای در، درصد حذف رنگ اتفاق افتاد و در غلظت اولیه رنگ ۳۵mg/l کاهش قابل توجهی در درصد حذف رنگ ظاهر شد. مقدار کم مولکول‌های رنگ در مقابل مکان‌های فعال موجود در اسفند، می‌تواند علت بیشترین کارایی جذب در غلظت ۱۰mg/l باشد، همچنین نیروی محرکه بیشتری برای غلبه بر تمام موانع انتقال، بین فازهای آبی و جامد مورد نیاز است (شکل ۳.ج). در پژوهشی مشاهده شد که درصد حذف متیلن بلو با افزایش غلظت اولیه رنگ کاهش یافت و ظرفیت جذب ۵۷/۸۸٪ در غلظت ۱۰mg/l مشاهده شد که با نتایج پژوهش حاضر مطابقت دارد (۳۳).

اثر مقدار جاذب

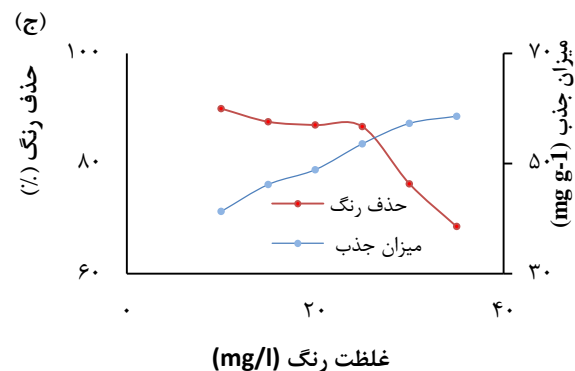
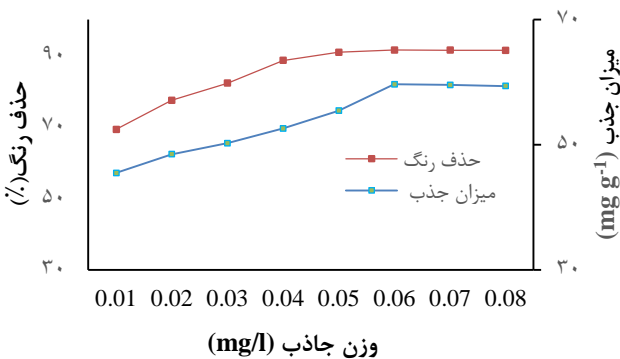
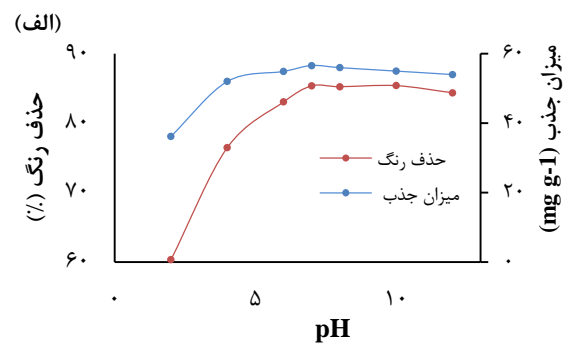
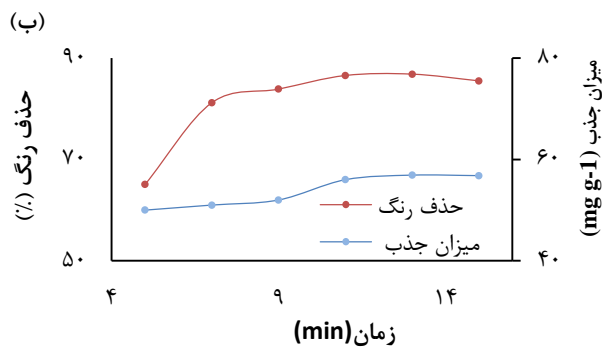
با افزایش مقدار جاذب، کارایی جذب متیلن بلو افزایش پیدا کرد. زیرا مکان‌های فعال موجود برای جذب تبادلی که در اختیار ماده جذب شونده است با افزایش مقدار جاذب افزایش می‌یابد (۳۴). با افزایش مقدار جاذب، سطح تبادلی موجود برای جذب تعادلی و تعداد مکان‌هایی که باید در اختیار ماده

جذب شونده قرار گیرد، افزایش می‌یابد و طبق این مرحله از آزمایش میزان بهینه جاذب ۰/۰۶g است (شکل ۳.د). در بررسی تأثیر مقدار جاذب بر حذف رنگ متیلن بلو با مقدار جاذب ۰/۵g تا ۳g مشخص شد، درصد حذف رنگ با افزایش مقدار جاذب بیشتر شده و مطابق با پژوهش حاضر است (۴).

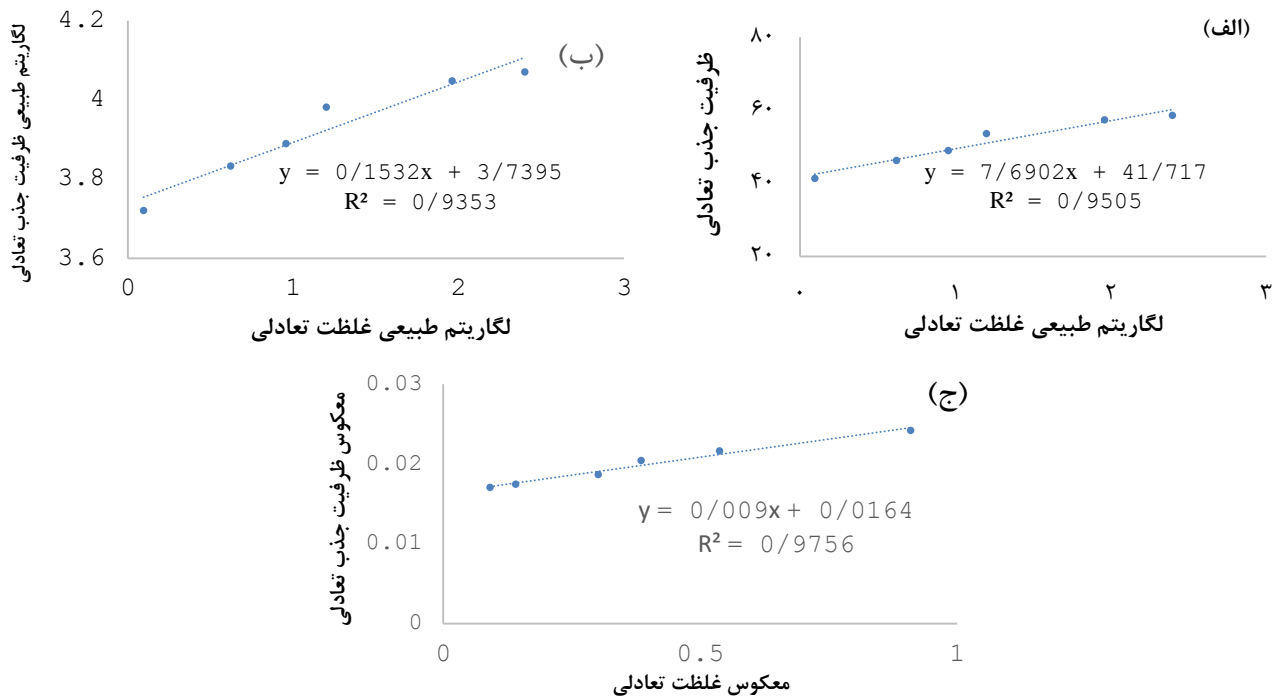
ایزوترم‌های جذب

ایزوترم‌ها در شرایط ثابت pH بهینه ۷ و وزن جاذب ۰/۰۶g بررسی شدند (شکل ۴).

بر اساس نتایج به دست آمده (جدول ۲)، مدل لانگمویر با داشتن بیشترین ضریب تبیین و کمترین مقدار خطای ریشه میانگین مربعات، بهترین برازش را نشان داد (جدول ۲). این موضوع بیانگر آن است که جذب متیلن بلو روی زیست توده اسفند، بیشتر به صورت تک لایه انجام شده است (۳۹). پارامتر q_{max} که بیانگر بیشینه ظرفیت جذب است، مقدار قابل قبولی را نشان می‌دهد که نشان دهنده توان مناسب جاذب در حذف رنگ متیلن بلو است. این یافته‌ها با نتایج (۲۶) مطابقت دارد و تأیید می‌کند که زیست توده گیاه اسفند می‌تواند به عنوان یک جاذب مؤثر در حذف آلاینده‌های آبی مورد استفاده قرار گیرد.



شکل ۳. اثر الف) pH (ب) زمان ج) غلظت رنگ د) وزن جاذب بر میزان جذب و درصد حذف رنگ متیلن بلو توسط جاذب اسفند



شکل ۴. ایزوترم‌های جذب رنگ متیلن بلو الف-تمکین، ب- فرندلیچ و ج- لانگمویر

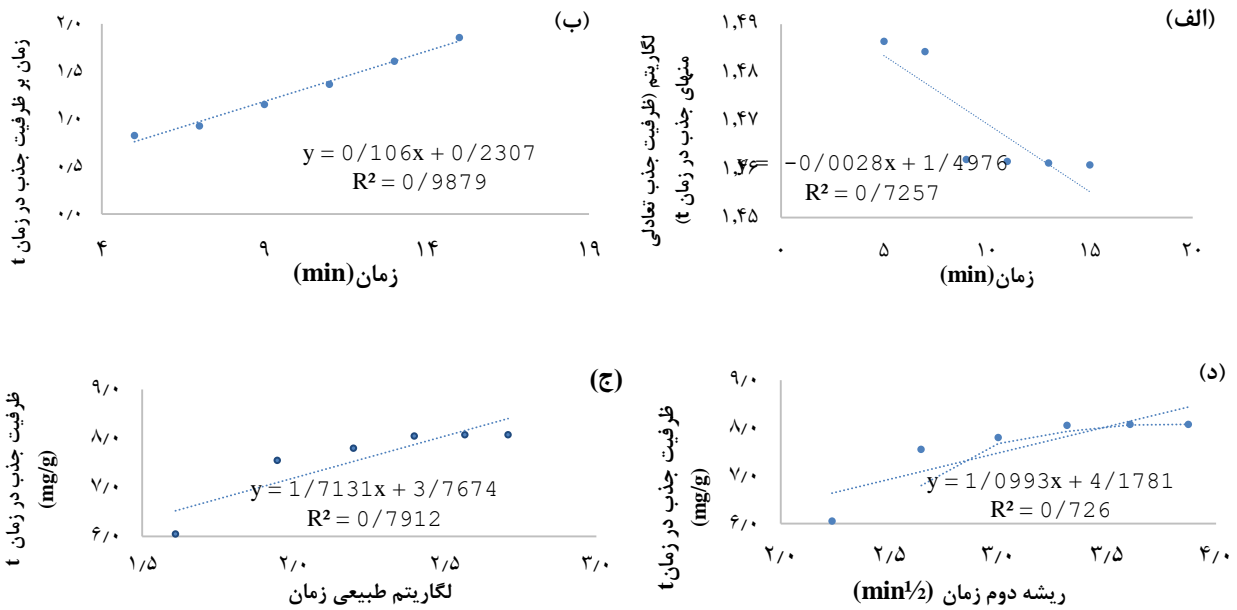
جدول ۲. پارامترها و ضرایب همبستگی ایزوترم‌های لانگمویر، فرندلیچ و تمکین

مقدار	پارامترها	رابطه خطی	ایزوترم
۱/۸۲۲۲	K_L	$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{K_L q_{max} C_e} \right) + \frac{1}{q_{max}}$	لانگمویر
۰/۹۷۵۶	R^2		
۵۹/۶۳	q_{max}		
۱/۳۳	RMS		
۴۲/۰۷۶۹	K_F	$\ln q_e = \ln K_F + \left(\frac{1}{n} \right) \ln C_e$	فرندلیچ
۰/۱۵۳۲	$1/n$		
۰/۹۳۵۳	R^2		
۳/۰۷	RMS		
۷/۶۹۰۲	B	$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e$	تمکین
۲۲۶/۹۴۲۴	K_T		
۰/۹۵۰۵	R^2		
۱/۹۱	RMS		

سینتیک جذب

با مقایسه ضرایب همبستگی مدل‌های سینتیک مشاهده می‌شود که فرآیند جذب سطحی متیلن بلو بر روی زیست‌توده گیاه اسفند با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم تطابق بهتری دارد (جدول ۳) و مقدار q_e محاسبه‌شده از این مدل به داده‌های آزمایشگاهی نزدیکتر است (شکل ۵). لذا می‌توان نتیجه گرفت

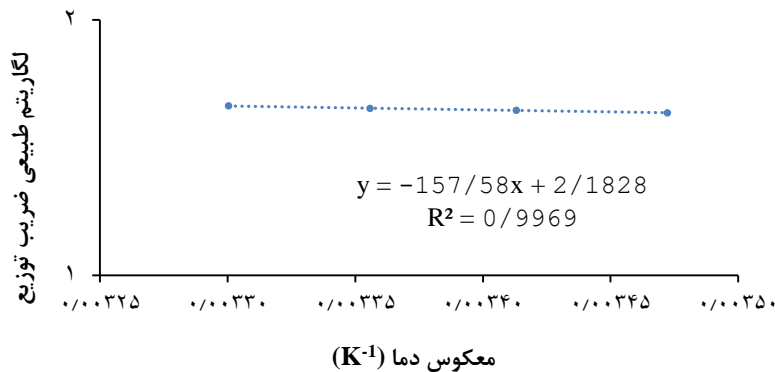
که فرآیند جذب سطحی بیشتر به صورت جذب شیمیایی است (۱۱). محققانی حذف متیلن بلو را به بررسی گذاشتند و به این نتیجه رسیدند که مدل شبه مرتبه دوم، تناسب بهتری نسبت به سایر سینتیک‌ها داشت (۵۳) و تطابق خوبی با پژوهش حاضر داشت.



شکل ۵. سینتیک‌های جذب رنگ متیلن بلو الف- شبه مرتبه اول، ب- شبه مرتبه دوم، ج- الویج، د- انتشار درون ذره‌ای

جدول ۳. پارامترهای مربوط به مدل‌های سینتیک

انتشار درون ذره‌ای			الویج		مدل شبه مرتبه دوم		مدل شبه مرتبه اول			سینتیک		
R ²	K	I	R ²	B	A	R ²	q _e	K ₂	R ²	q _e	K ₁	فاکتورها
	mg/g.min	g/mg		g/mg	mg/g.min		mg/g	1/min		mg/g	1/min	واحد
۰/۷۲	۰/۰۰۸۱	۶/۰۳۱	۰/۷۹۲	۰/۰۳۹۸	۸/۱۲۱	۰/۹۸۷	۶۴/۳۳	۰/۰۰۹	۰/۷۲	۴/۴۷	۰/۰۰۲۸	مقدار



شکل ۶. نمودار ترمودینامیک برای جذب رنگزای متیلن بلو توسط زیست توده اسفند

ترمودینامیک

نمودار ترمودینامیک برای جذب رنگزای متیلن بلو در دماهای ۱۵°C، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ تحت شرایط بهینه حاصل از آزمایش‌ها، در شکل (۶) نشان داده شده است. منفی بودن انرژی آزاد گیبس، نیز دلیلی بر خودبه خود بودن این فرآیند است (جدول ۴). مقدار مثبت به دست آمده برای آنتروپی، بی‌نظم بودن جذب را در طول فرآیند جذب نشان می‌دهد. این موضوع

علاوه بر این، تطابق بهتر داده‌ها با مدل شبه مرتبه دوم نشان‌دهنده نقش غالب واکنش‌های شیمیایی در جذب است و می‌تواند به دلیل وجود مکان‌های جذب فعال متعدد و یکنواخت بر سطح جاذب باشد که فرآیند جذب را زیر کنترل محدودیت واکنش قرار می‌دهد. چنین رفتار سینتیک نشان می‌دهد که زمان‌های کمتر، ممکن است موجب کاهش راندمان حذف آلاینده شود. (۱۹).

است. این مشاهدات، با یافته‌های پژوهشی در این زمینه، مطابقت دارد (۱۷).

با مقایسه نتایج به‌دست‌آمده برخی پژوهش‌های پیشین که در جدول (۵) آورده شده‌است، می‌توان بیان کرد که جاذب اسفند مورد استفاده در این تحقیق، جاذب مناسبی جهت حذف رنگزای متیلن‌بلو از محلول آبی به‌شمار می‌رود و از بازده مناسبی جهت فرآیند تصفیه برخوردار است.

نتیجه‌گیری

نتایج پژوهش حاضر نشان داد زیست‌توده گیاه اسفند، جاذبی مناسب برای حذف رنگ متیلن‌بلو است، به‌طوری‌که: ۱- در شرایط بهینه، حذف این رنگ با استفاده از جاذب اسفند، بیشترین کارایی حذف، برابر ۹۱/۴۹٪ بود. افزایش میزان ماده جاذب و کاهش غلظت رنگزا باعث افزایش بازده رنگبری شدند.

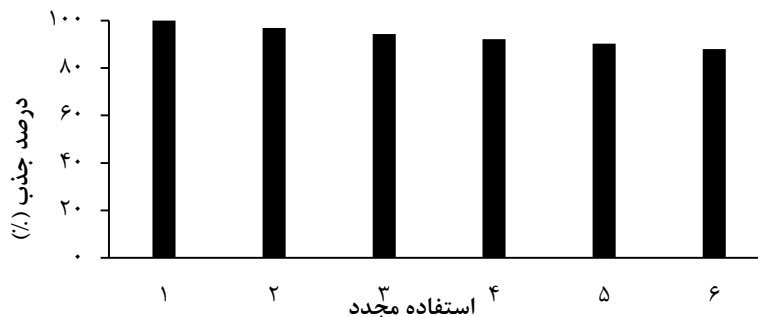
ممکن است به دلیل افزایش تورم جاذب با افزایش دما باشد. به‌طوریکه این قسمت از نتایج پژوهش حاضر با تحقیقی که به حذف متیلن‌بلو پرداخته بودند (۲۴)، مطابقت دارد. منفی بودن انرژی آزاد گیبس و مقدار مثبت آنتروپی نشان می‌دهند که جذب متیلن‌بلو بر روی جاذب اسفند فرایندی انرژی‌زا است که با افزایش دما، راندمان آن نیز بهبود می‌یابد. این نتایج با بررسی‌های مشابه تطابق دارد (۳۴) و تأییدکننده کارایی جاذب در شرایط مختلف دمایی است.

بررسی قابلیت استفاده مجدد از جاذب

آزمایش‌های این بخش نشان داد، ظرفیت جذب زیست توده اسفند مقداری کاهش پیدا کرده‌است، اما باز هم در مرحله آخر ظرفیت جذب درصد قابل قبولی را نشان داد (شکل ۷) و این نشان‌دهنده کارایی مناسب جاذب، پس از چندین بار استفاده

جدول ۴. کمیت‌های ترمودینامیکی

دما (K)	C_e (mg/l)	q_e (mg/g)	K_d	تغییر آنتروپی	انرژی آزاد گیبس (Kj/mol)
۲۸۸	۴/۷۳	۲۴/۲۷	۵/۱۳	۲/۱۸	-۳۹۱۵/۶۵
۲۹۳	۴/۸۵	۲۵/۱۵	۵/۱۸	۲/۱۸	-۴۰۰۹/۳۷
۲۹۸	۴/۹۸	۲۶/۰۲	۵/۲۲	۲/۱۸	-۴۰۹۶/۵۱
۳۰۳	۵/۱	۲۶/۹	۵/۲۷	۲/۱۸	-۴۱۸۹/۰۵



شکل ۷. قابلیت استفاده مجدد زیست توده اسفند

جدول ۵. مقایسه بیشینه ظرفیت جذب، در جاذب‌های مختلف برای حذف متیلن‌بلو

منبع	ظرفیت جذب (mg/g)	جاذب
پژوهش حاضر	۵۹/۶۷	زیست توده اسفند
۳۹	۳۳/۰۰۳	اکالیپتوس
۴	۳۱/۱۵۲	افدرا
۱۸	۴/۹۳۷	ارزن
۲۵	۵۸	نانو کامپوزیت
۱۷	۲/۵۴	بادام زمینی

با بحران کم‌آبی است.

پیشنهاد می‌شود در بررسی‌های دیگر، دیگر گونه‌های مهاجم نیز به بررسی گذاشته شود تا بتوان استفاده‌ای مناسب از این دسته از گیاهان به نفع محیط‌زیست داشت. از جمله محدودیت‌ها و کاستی‌های پژوهش حاضر، این مطلب است که در پژوهش آتی دیگر قسمت‌های گیاه اسفند از جمله بذر، برگ و ریشه آن را به بررسی گذاشت. همچنین باتوجه به انتخاب این گیاه و اینکه هیچ هزینه‌ی اولیه‌ای برای آماده‌سازی جاذب نیاز نبوده، استفاده از آن در فرآیند جاذب بسیار اقتصادی است و از طرفی به دلیل محدودیت آب در کشورمان استفاده از آب بازیافتی و ورود مجدد آن به چرخه صنعت بسیار به‌صرفه و اقتصادی است.

■ سپاسگزاری

نگارندگان بر خود واجب می‌دانند از راهنمایی‌ها و حمایت‌های علمی سرکار خانم دکتر الهه تازه که در مراحل مختلف انجام این پژوهش ما را یاری کردند، صمیمانه قدردانی نمایند.

۲- داده‌های جذب با ایزوترم‌های لانگمویر، فرندلیش و تمکین بررسی شدند و نتایج نشان داد لانگمویر با $R^2=0/9756$ بیشترین تطابق را با داده‌های حاصل از آزمایش دارد.

۳- نتایج ارزیابی مدل‌های سینتیک نشان‌دهنده $R^2=0/987$ در مورد سینتیک جذب شبه مرتبه دوم است و این نتیجه نشان‌دهنده این است که جذب متیلن‌بلو بر روی اسفند، قابل کنترل توسط فرآیند جذب شیمیایی است. این جاذب به‌دلیل ظرفیت جذب زیاد و سازگاری با محیط‌زیست می‌تواند در حذف رنگزا از پساب‌ها به‌کار برده‌شود.

نتیجه پایانی نشان می‌دهد که گیاه اسفند (*Peganum harmala*)، به‌عنوان گونه‌ای کم‌آب‌خواه، مقاوم و سازگار با مناطق بیابانی، توانمندی قابل‌توجهی در جذب آلاینده‌های رنگی دارد. استفاده از این جاذب طبیعی بدون نیاز به فرآیندهای ذغال‌سازی یا خاکسترسازی، که خود می‌توانند موجب آلودگی محیط‌زیست شوند، مزیت برجسته‌ای است. ضمن تأکید بر اهمیت حفظ محیط‌زیست، بهره‌گیری از منابع آب نامتعارف در مناطق بیابانی با استفاده از جاذب‌های زیستی مانند اسفند، راهکاری مؤثر و پایدار برای تصفیه پساب و مقابله

■ References

1. Abdulhameed, A. S., Al Omari, R. H., Althahban, S., Jazaa, Y., Abualhaija, M., & Algburi, S. (2025). Green vegetable waste composited with chitosan as a bioadsorbent for effective removal of methylene blue dye from water: Insight into physicochemical and adsorption characteristics. *Biomass and Bioenergy*, 193, 107528. DOI: 10.1016/j.biombioe.2024.107528
2. Abolhasani Zeraatkar, M., & Rafiei-Sarbijan, H. (2023). Removal of Pb (II) from Aqueous Solution by Nano Organo-Composite Paramagnetic Particles: Study of Kinetic and Isotherm Models. *Iran. Iranian Journal of Soil and Water Research.*, 54(6), 961-979. DOI: 10.22059/IJSWR.2023.360233.669507 [In Persian]
3. Abolzahar, Z., Moradi, N. & Hojati, S. (2024). Effect of pH and adsorbent particle size on the kinetics of Zn removal from aqueous solutions using sepiolite and kaolinite. *Environment and Water Engineering* .10(2), 151-166. DOI: 10.22034/ewe.2023.402603.1871 [In Persian]
4. Agarwal, S., Tyagi, I., Gupta, V. K., Ghasemi, N., Shahivand, M., & Ghasemi, M. (2016). Kinetics, equilibrium studies and thermodynamics of methylene blue adsorption on Ephedra strobilacea saw dust and modified using phosphoric acid and zinc chloride. *Journal of Molecular Liquids*, 218, 208-218. DOI: 10.1016/j.molliq.2016.02.073
5. Alkan M., Demirbas O., Celikcapa S. (2004). Sorption of Acid Red 57 from aqueous solution onto sepiolite. *Journal of Hazardous Materials*; 116(1-2), 135-145. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2004.08.003
6. Al-Musawi T. J., Rajiv P, Mengelizadeh N, Mohammed I. A., & Balarak D. (2021). Development of sonophotocatalytic process for degradation of acid orange 7 dye by using titanium dioxide nanoparticles/graphene oxide nanocomposite as a catalyst. *Journal of Environmental Management*. 292: 112777. DOI: 10.1016/j.jenvman.2021.112777.
7. Alvani, S., Hojati, S., & Landi, A. (2019). Kinetics and isotherms of competitive adsorption of lead and copper using microand nanoparticles of palygorskite. *Journal of Agricultural Engineering*, 41(4), 49-65. [In Persian]. DOI: 10.22055/AGEN.2019.25101.1414

8. Amutshatsha-Makhwedzha, D., Mavhungu, A., Moropeng, M. L., & Mbaya, R. (2022). Activated carbon derived from waste orange and lemon peels for the adsorption of methyl orange and methylene blue dyes from wastewater. *Heliyon*, 8(8). DOI:10.1016/j.heliyon.2022.e09930
9. Bih, N. L., Rwiza, M. J., Ripanda, A. S., Mahamat, A. A., Machunda, R. L., & Choi, J. W. (2025). Adsorption of phenol and methylene blue contaminants onto high-performance catalytic activated carbon from biomass residues. *Heliyon*, 11(1). DOI: 10.1016/j.heliyon.2024.e41150
10. Dinh, V. P., Tran, N. Q., Tran, Q. H., & Nguyen, T. D. (2019). Facile synthesis of FeFe₂O₄ magnetic nanomaterial for removing methylene blue from aqueous solution. *Progress in Natural Science: Materials International*, 29(6), 648-654. DOI: 10.1016/j.pnsc.2019.11.009
11. Erfani, M., Ansari, R., & Zavvar Mousavi, H. (2022). Application of medlar core powder to remove methylene blue from aqueous solution. *Journal of Applied Chemistry*, 17(64), 149-168. DOI: 10.22075/CHEM.2022.23980.1994 [In Persian]
12. Esfandiyari T., Nasirizadeh N., Dehghani M., & Ehrampoosh M. H. (2017). Graphene oxide based carbon composite as adsorbent for Hg removal: Preparation, characterization, kinetics and isotherm studies. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 25(9): 1170-1175. DOI:10.1016/j.cjche.2017.02.006.
13. Farhood A. S., Ali L. A. M., Majeed A. S., & Taha D. N. (2021). Batch Adsorption Technique for the Removal of Janus Green B Dye from Industrial Waste Water by Using Walnut Kernel Shell as Adsorbent. *Annals of the Romanian Society for Cell Biology*, 25(7): 154-168. DOI: 10.1016/j.jenvman.2021.112777.
14. Fayazi, M., Taher, M. A., Afzali, D., & Mostafavi, A. (2015). Removal of dibenzothiophene using activated carbon/ γ -Fe₂O₃ nano-composite: kinetic and thermodynamic investigation of the removal process. *Analytical and Bioanalytical Chemistry Research*, 2(2), 73-84. DOI: 10.22036/abcr.2015.10158.
15. Fayazi, M. (2022). Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Media Using Carbon-Alginate Granules. *Environment and Water Engineering*, 8(4), 765-777. DOI: 10.22034/jewe.2022.317408.1687 [In Persian]
16. Fierro, V., Torné-Fernández, V., Montané, D., & Celzard, A. (2008). Adsorption of phenol onto activated carbons having different textural and surface properties. *Microporous and Mesoporous Materials / Journal*, 111(1-3), 276-284. DOI: 10.1016/j.micromeso.2007.08.002
17. Ghaedi, M., Nasab, A. G., Khodadoust, S., Rajabi, M., & Azizian, S. (2014). Application of activated carbon as adsorbents for efficient removal of methylene blue: Kinetics and equilibrium study. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), 2317-2324. DOI: 10.1016/j.jiec.2013.10.007
18. Ghaedi, M., & Kokhdan, S. N. (2015). Removal of methylene blue from aqueous solution by wood millet carbon optimization using response surface methodology. *Spectrochimica Acta, Part A*, 136, 141-148. DOI: 10.1016/j.saa.2014.07.048
19. Guo, D., Li, Y., Cui, B., Hu, M., Luo, S., Ji, B., & Liu, Y. (2020). Natural adsorption of methylene blue by waste fallen leaves of Magnoliaceae and its repeated thermal regeneration for reuse. *Journal of Cleaner Production*, 267, 121903. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.121903
20. Gupta, N., Kushwaha, A. K., & Chattopadhyaya, M. C. (2016). Application of potato (*Solanum tuberosum*) plant wastes for the removal of methylene blue and malachite green dye from aqueous solution. *Arabian Journal of Chemistry*, 9, S707-S716. DOI: 10.1016/j.arabjc.2011.07.021
21. Gupta, N., Balomajumder, C., & Agarwal, V. K. (2012). Adsorption of cyanide ion on pressmud surface: A modeling approach. *Chemical Engineering Journal*, 191, 548-556. DOI: 10.1016/j.cej.2012.03.028
22. Hamzenejad Taghliabad, R., Sepehr, E., Khodaverdiloo, H., Samadi, A., & Rasouli- Sadaghiani, M. H. (2020). Characterization of cadmium adsorption on two cost-effective biochars for water treatment. *Arabian Journal of Geosciences*, 13, 448. DOI:10.1007/s12517-020-05477-6
23. Hojati, S., & Landi A. (2015). Removal of zinc from a metal plating wastewater using an Iranian sepiolite: Determination of optimum conditions. *Desalination and Water Treatment*, 53(8), 2117-2124. DOI:10.1080/19443994.2013.861771
24. Jabar, J. M., Odusote, Y. A., Ayinde, Y. T., & Yilmaz, M. (2022). African almond (*Terminalia catappa* L)

- leaves biochar prepared through pyrolysis using H₃PO₄ as chemical activator for sequestration of methylene blue dye. *Results in Engineering*, 14, 100385. DOI: [10.1016/j.rineng.2022.100385](https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100385)
26. Jaramillo-Fierro, X., González, S., H. A., & Medina, F. (2020). Synthesis of the ZnTiO₃/TiO₂ nanocomposite supported in ecuadorian clays for the adsorption and photocatalytic removal of methylene blue dye. *Nanomaterials*, 10(9), 1891. DOI: [10.3390/nano10091891](https://doi.org/10.3390/nano10091891)
26. Kalantari, S., & Tazeh, M. (2024). Investigation of the efficacy of Alhagi maurorum plant powder for Janus Green B dye removal from wastewater. *International Journal of Phytoremediation*, 1-12. DOI: [10.1080/15226514.2024.2354415](https://doi.org/10.1080/15226514.2024.2354415)
27. Kamali, P., Tazeh, M., Kalantari, S., Fehrest, M., & Jebali, A. (2023). Investigating the Relationship Between Dust Storm Index and Some Climatic Parameters, Vegetation Index and Land Form Types (Yazd-Ardakan Plain). *Desert Management*, 10(4), 93-108. DOI: [10.22034/JDMAL.2023.1989675.1407](https://doi.org/10.22034/JDMAL.2023.1989675.1407) [In Persian]
28. Kasemodel, M. C., de Aguiar, L. G., Rodrigues, V. G. S., & Romão, É. L. (2025). The Investigation of the Adsorption of Methylene Blue from Water by Torrefied Biomass. *Colorants*, 4(2), 21. <https://doi.org/10.3390/colorants4020021>
29. Kumari, S., Singh, S., Lo, S. L., Sharma, P., Agarwal, S., & Garg, M. C. (2025). Machine learning and modelling approach for removing methylene blue from aqueous solutions: Optimization, kinetics and thermodynamics studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 166, 105361. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2024.105361>
30. Kyzas, G. Z., Deliyanni, E. A., & Matis, K. A. (2014). Graphene oxide and its application as an adsorbent for wastewater treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 89(2), 196-205. DOI: [10.1002/jctb.4220](https://doi.org/10.1002/jctb.4220)
31. Lalhruaitluanga, H., Prasad, M. N. V., & Radha, K. (2011). Potential of chemically activated and raw charcoals of Melocanna baccifera for removal of Ni (II) and Zn (II) from aqueous solutions. *Desalination*, 271(1-3), 301-308. DOI: [10.1016/j.desal.2010.12.055](https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.12.055)
32. Liu, Z., Islam, M. A., & Huang, J. (2022). Study of the adsorption of methylene blue by phytoremediation-plant biomass carbon. *Journal of Molecular Liquids*, 366, 120273. DOI: [10.1016/j.molliq.2022.120273](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120273)
33. Mansour, A. T., Alprol, A. E., Abualnaja, K. M., El-Beltagi, H. S., Ramadan, K. M., & Ashour, M. (2022). Dried brown seaweed's phytoremediation potential for methylene blue dye removal from aquatic environments. *Polymers*, 14(7), 1375. DOI: [10.3390/polym14071375](https://doi.org/10.3390/polym14071375)
34. Mirneamati, M. (2023). Investigating the Isotherm, Kinetics and Thermodynamics of Pollutant Adsorption from the Refinery Wastewater by the Rotating Pilot Disc Reactor Covered with Graphene. *Farayandno*, 17(80), 5-18. DOI: [10.22034/farayandno.2023.1973373.1894](https://doi.org/10.22034/farayandno.2023.1973373.1894)
35. Mohammadi, R., & Alizadehlarijan, M. (2023). Proficient Adsorption, Photodegradation and Sonodegradation of Methylene Blue by Fe₃O₄/Graphene Nanocomposite. *Iranian Journal of Analytical Chemistry*, 10(1), 61-71. DOI: [10.30473/ijac.2023.66890.1259](https://doi.org/10.30473/ijac.2023.66890.1259) [In Persian]
36. Mohammadi, R., Massoumi, B., & Mashayekhi, A. (2023). Comparative Study on Ability of Some Magnetic Nanocompounds of Fe₃O₄, Fe₃O₄/Polystyrene and Fe₃O₄/Polyaniline to Remove of Methyl Orange from Aqueous Solutions. *Iranian Journal of Analytical Chemistry*, 10(2), 22-35. DOI: [10.30473/ijac.2023.68776.1272](https://doi.org/10.30473/ijac.2023.68776.1272) [In Persian]
37. Nipa, S. T., Shefa, N. R., Parvin, S., Khatun, M. A., Alam, M. J., Chowdhury, S., ... & Rahman, M. W. (2023). Adsorption of methylene blue on papaya bark fiber: Equilibrium, isotherm and kinetic perspectives. *Results in Engineering*, 17, 100857. DOI: [10.1016/j.molliq.2022.120273](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120273)
38. Parsaeian, M. R., Dadfarnia, S., Haji Shabani, A. M., & Hafezi Moghaddam, R. (2022). Synthesize of iron-polyphenol nanohydrogel from Melia azedarach fruit extract and its application as a flocculant for coagulation and removal of disperse yellow 211. *Analytical and Bioanalytical Chemistry Research*, 9(1), 101-111. DOI: [10.22036/ABCR.2021.286985.1637](https://doi.org/10.22036/ABCR.2021.286985.1637)
39. Piri Ardakani, F., Kalantari, S., Shirmardi, M., & Tazeh, M. (2024). Investigation of Eucalyptus camaldulensis and Tamarix aphylla species' capacities for methylene blue removal in wastewater and heavy

- metal remediation in soil. *Environmental Monitoring and Assessment*, 196(8), 754. DOI: [10.1007/s10661-024-12903-9](https://doi.org/10.1007/s10661-024-12903-9)
40. Ramezani, A., Iorestani, B., Sobhan Ardakani, S., Cheraghi, M., & Nourmoradi, H. (2022). Evaluation of Removal Efficiency of Fluoride from Aqueous Solutions Using Modified Carbon of Oak Fruit: Isotherm and Kinetic Studies. *Environment and Water Engineering*, 8(3), 551-563. DOI: [10.22034/jewe.2021.313333.1667](https://doi.org/10.22034/jewe.2021.313333.1667) [In Persian]
41. Ramzan, M., Obodo, R. M., Mukhtar, S., Ilyas, S. Z., Aziz, F., & Thovhogi, N. (2021). Green synthesis of copper oxide nanoparticles using Cedrus deodara aqueous extract for antibacterial activity. *Mater. Today: Proc.*, 36, 576-581. DOI: [10.1016/j.matpr.2020.05.472](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.472)
42. Rozada F., Otero M., Garcia A. I., & Moran A. (2007). Application in fixed-bed systems of adsorbents obtained from sewage sludge and discarded tyres. *Dyes and Pigments*, 72, 47-56. DOI: [10.1016/j.dyepig.2005.07.016](https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.07.016)
43. Sobhanardakani, S., Zandipak, R., & Sahraei, R. (2013). Removal of Janus Green dye from aqueous solutions using oxidized multi-walled carbon nanotubes. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 95(6), 909-918. DOI: [10.1080/02772248.2013.840379](https://doi.org/10.1080/02772248.2013.840379)
44. Sobhanardakani, S., Zandipak, R., Khoshsafar, H., & Zandipak, R. (2016). Removal of cationic dyes from aqueous solutions using NiFe₂O₄ nanoparticles. *Journal of Water Supply: Research and Technology*, 65(1), 64-74. DOI: [10.2166/aqua.2015.046](https://doi.org/10.2166/aqua.2015.046)
45. Sobhanardakani, S., Ghoochian, M., Jameh-Bozorghi, S., & Zandipak, R. (2017). Assessing of removal efficiency of indigo carmine from wastewater using MWCNTs. *Iranian Journal of Science and Technology*, 41, 1047-1053. DOI: [10.1007/s40995-017-0312-z](https://doi.org/10.1007/s40995-017-0312-z)
46. Soleymanian, S., Ganji Norouzi, Z., dorostkar, V., Movahednejad, M. H., & Rezakazemi, M. (2022). Adsorption Isotherm and Kinetic Models for Cadmium Removal from Polluted Water Using Clay, Biochar and Their Complex. *Iran. Iranian Journal of Soil and Water Research*, 53(3), 485-500. DOI: [10.22059/IJSWR.2022.333498.669121](https://doi.org/10.22059/IJSWR.2022.333498.669121) [In Persian]
47. Somsesta, N., Sricharoenchaikul, V., & Aht-Ong, D. (2020). Adsorption removal of methylene blue onto activated carbon/cellulose biocomposite films: Equilibrium and kinetic studies. *Materials Chemistry and Physics*, 240, 122221. DOI: [10.1016/j.matchemphys.2019.122221](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122221)
48. Yousefzadeh, Y., Izadkhan, V., Sobhanardakani, S., Lorestani, B., & Alavinia, S. (2024). UiO-66-NH₂/guanidine-functionalized chitosan: A new bio-based reusable bifunctional adsorbent for removal of methylene blue from aqueous media. *International Journal of Biological Macromolecules*, 254, 127391. DOI: [10.1016/j.ijbiomac.2023.127391](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.127391)
49. Zandipak, R., & Sobhanardakani, S. (2016). Synthesis of NiFe₂O₄ nanoparticles for removal of anionic dyes from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*, 57(24), 11348-11360. DOI: [10.1080/19443994.2015.1050701](https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1050701)
50. Zandipak, R., & Sobhanardakani, S. (2018). Novel mesoporous Fe₃O₄/SiO₂/CTAB-SiO₂ as an effective adsorbent for the removal of amoxicillin and tetracycline from water. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 20, 871-885. DOI: [10.1007/s10098-018-1507-5](https://doi.org/10.1007/s10098-018-1507-5)
51. Zargoosh, K., Rafiei Alavi Alavije, R. S., Soltani, R., Dinari, M., & Moradi Ali abadi, H. (2022). Synthesis of paraphenylenediamine covalent organic polymer and its application for removal of cationic and anionic organic pollutants from aqueous solutions and industrial wastes. *Journal of Applied Chemistry*, 17(63), 179-198. DOI: [10.22075/CHEM.2021.23479.1975](https://doi.org/10.22075/CHEM.2021.23479.1975) [In Persian]
52. Zenebe, A., Yimer, A. M., Kuzhunellil, S., & Demissie, H. (2021). Green synthesis of magnetic nanocomposite by Cordia Africana (CA) leave extract for the treatment of Methylene blue contaminated water. *Chemical Engineering Journal Advances*, 8, 100193. DOI: [10.1016/j.cej.2021.100193](https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.100193)
53. Zhu, K., Fu, H., Zhang, J., Lv, X., Tang, J., & Xu, X. (2012). Studies on removal of NH₄⁺-N from aqueous solution by using the activated carbons derived from rice husk. *Biomass Bioenergy*, 43, 18-25. DOI: [10.1016/j.biombioe.2012.04.005](https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.04.005)