

Investigating the efficiency of desert sands in removal methyl orange dye from wastewater, as one of the factors reducing erosion

Mahdi Tazeh^{a,*} , Mohammad ali Saremi Naeini^b 

^a Associate Professor, Department of Nature Engineering, Faculty of Agriculture & Natural Resources, Ardakan University, P.O. Box 184, Ardakan, Iran.

^b Assistant Professor, Department of Arid Land and Desert Management, Faculty of Natural Resources and Desert Studies, Yazd University, Yazd, Iran.

Research Full Paper

Article History (Received: 2025/01/21

Accepted: 2025/04/29)

Extended abstract

1- Introduction

The importance of water is undeniable. Water pollution caused by the discharge of colored pollutants is a serious threat. On the other hand, due to the expansion of the industry, the entry of pollutants into water resources has become very widespread, and for this reason, many researchers have conducted numerous studies to remove pollution from waste water. One of the common colors in industries is methyl orange. Therefore, the demand for effective adsorbents to remove methyl orange from wastewater has increased. In this research, the ability of desert sands to remove methyl orange was investigated. Because this type of sand is found abundantly in desert areas, it is possible to prepare the adsorbent without spending fossil energy.

2- Materials and Methods

In this study, the effects of four parameters (contact time, pH, amount of adsorbent and initial concentration of dye) on the removal of methyl orange in solution were tested, and isotherm and kinetic models of absorption were investigated. In order to perform experiments, methyl orange was dissolved with distilled water for color stock solution, with different concentrations. Sand was collected as a raw material and washed with distilled water, then placed in an oven and dried for 48 hours and passed through a 125-micron sieve so that the absorbent particles are the same size. In order to investigate the effect of pH of the solution, this step was tested with different pH. About the influence of time, the same solution was prepared with the optimal pH of the previous step and the same conditions as the previous step of the experiment. However, at this stage, investigations were done at different times from 1 to 30 minutes to obtain the optimal time for color removal. This optimization path for the initial concentration of dye (5 to 65 mg per gram) and amount of absorbent (0.003 to 0.01 g) was done similarly to the previous steps. Adsorption isotherms are useful quantitative tools to show the behavior of an adsorbent. In this study, the adsorption isotherms of Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radoshkevich were investigated. Kinetics describes the absorption rate, which in turn controls the absorption reaction time.

3- Results

The results showed that first, with increasing pH, the percentage of removal also increased, and the best percentage was at pH=7, and then the removal rate decreased. Regarding the effect of absorbent time, it led to the removal of 84.68% of methyl orange dye in the first 5 minutes, and in the next minutes, the absorption process decreased, and this decrease is due to the saturation of the active sites. Also, dye absorption is highly dependent on the concentration of the solution, and the absorption capacity has increased from 18.1 to 23.3 mg/g with the increase in the concentration of methyl orange, and this is because the absorption sites are reduced for absorption. The increase in the removal of dyes with the amount of absorbent is due to the increase of adsorption sites, however, after some increase in the amount of absorbent, the absorption capacity showed a decreasing trend with the increase of absorbent. In this study, it was observed that the optimum amount of adsorbent for good removal occurred in the weight of

* Corresponding author: mtazeh@ardakan.ac.ir

0.006 grams of adsorbent and the amount of color removal was about 81.94%. The results of the absorption isotherm investigation showed that the dye absorption data are more consistent with the Langmuir isotherm and these results indicate the homogeneous nature of the sand surface. The pseudo-second-order kinetic model has a high correlation coefficient, and the present study follows the pseudo-second-order kinetic model.

4- Discussion & Conclusions

The present study showed that desert sand can be used as a suitable adsorbent to remove methyl orange from aqueous solutions. Sand is easily available in large quantities and in optimal conditions, the highest removal efficiency was achieved by the sand absorber, which was 81.84%, and the absorption process follows the Langmuir isotherm. The adsorption kinetics is pseudo-second order, which shows that the adsorption of methyl orange on sand can be controlled by the chemical adsorption process. The results of the present research showed that sand adsorbent can be used as an inexpensive and environmentally friendly adsorbent. Also, the possibility of water recycling should be provided.

Keywords: dye, equilibrium data, pollutant, surface adsorption

Cite this article: Tazeh, M., & Saremi Naeini, M.A. (2025). Investigating the efficiency of desert sands in removal methyl orange dye from wastewater, as one of the factors reducing erosion. *Journal of Environmental Erosion Research*. 2025; 15 (2) :40-56. <http://doi.org/10.61186/jeer.15.2.40>



© The Author(s).

DOI: <http://doi.org/10.61186/jeer.15.2.40>

Published by Hormozgan University Press.

URL: <http://magazine.hormozgan.ac.ir>

بررسی کارایی ماسه‌های مناطق بیابانی در حذف رنگینه متیل اورانژ از پساب به عنوان یکی از عوامل کاهش میزان فرسایش

مهدی تازه*: دانشیار گروه طبیعت، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه اردکان، اردکان، یزد، ایران.

محمدعلی صارمی نایینی: استادیار گروه مدیریت مناطق خشک و بیابانی، دانشکده منابع طبیعی و کویرشناسی، دانشگاه یزد، یزد، ایران.

نوع مقاله: پژوهشی

تاریخچه مقاله (تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۱۱/۰۲ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۲/۰۹)

DOI: <http://doi.org/10.61186/jeer.15.2.40>

چکیده

با توجه به اینکه صنایع مختلف، حجم زیادی از پساب‌های رنگی از جمله متیل اورانژ را وارد محیط می‌کنند، محققین همواره در جستجوی روش‌های مختلفی برای حذف این دسته از آلاینده‌ها از پساب‌ها هستند. باز چرخانی آب، می‌تواند کمک شایانی به جبران کمبود آب کند و لازمه آن کاهش میزان آلودگیهای مختلف پساب‌ها می‌باشد. رنگهای مختلفی در پسابها وجود دارد و برای از بین بردن متیل اورانژ، نسبت به سایر تکنیک‌های حذف رنگ، جذب سطحی مناسبتر به نظر می‌آید. جذب سطحی، ارزان قیمت بوده و دارای سادگی در طراحی و عملکرد است. هدف از پژوهش حاضر ارزیابی عملکرد ماسه‌های مناطق بیابانی در کاهش متیل اورانژ از پساب می‌باشد. بررسی با یک سری آزمایش‌ها به منظور تأثیر دوز جاذب (۰/۰۰۳ تا ۰/۰۲ گرم)، زمان تماس (۱ تا ۳۰ دقیقه)، pH (۳ تا ۱۱) و غلظت اولیه رنگ (۵ تا ۶۵) در دمای محیط انجام شد. درصد حذف رنگ حدود ۸۱ درصد از ۵ میلی گرم در لیتر متیل اورانژ، در pH=۷، زمان ۵ دقیقه و وزن جاذب ۰/۰۰۶ گرم به دست آمد. داده‌های تعادلی با استفاده از مدل‌های ایزوترم جذب لانگمویر و فروندلیچ، تمکین و دویبینین مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. با توجه به $R^2 = ۰/۹۸$ در ایزوترم لانگمویر، حداکثر ظرفیت جذب ۲۸/۰۱۱ میلی گرم رنگ در هر گرم ماسه بیابانی به دست آمد. سینتیک‌های شبه مرتبه اول و دوم به بررسی گذاشته شد و نتایج نشان دهنده پیروی از سینتیک شبه مرتبه دوم با $R^2 = ۹۹/۱۶$ بود. نتایج نشان داد ماسه بیابانی می‌تواند به عنوان جاذبی ارزان، در دسترس و سازگار با محیط زیست برای حذف رنگ متیل اورانژ استفاده شود.

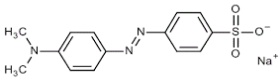
واژگان کلیدی: آلاینده، جذب سطحی، فرسایش، رنگزا

۱- مقدمه

اهمیت آب غیرقابل انکار است، چرا که در همه اکوسیستم‌ها وجود آن ضروری است و حیات وابسته به آب است. آلودگی آب ناشی از تخلیه آلاینده‌های رنگی، برای محیط و سیستم اکولوژیکی، تهدیدی جدی است. از طرفی به دلیل گسترش صنعت و سایر فعالیتهای انسانی ورود آلاینده‌ها به منابع آبی بسیار گسترده شده است. (Senthil, 2010). تصفیه بسیاری از فاضلاب‌های رنگی دشوار است و به دلیل سرطان‌زا بودن و جهش‌زا بودن می‌تواند باعث آسیب محیط آبی شود، اگر بتوان آلودگی این دسته از آب‌ها را کاهش داد و در بازچرخانی از آن استفاده کرد، بطوریکه برای توسعه فضای سبز از اینگونه پساب‌ها استفاده شود، میتوان تا حد مناسبی میزان فرسایش را کاهش داد (Alkan et. al., 2004). پساب‌های رنگی، معمولاً حجم بالایی دارند و از دسته پساب‌هایی است که تصفیه آن دشوار است. حذف رنگ‌های آلی، فرآیند اولیه‌ای است که این دسته از فاضلاب‌ها را تصفیه می‌کند (Li et. al., 2018). رنگ‌ها عمدتاً به رنگ‌های کاتیونی، آنیونی و غیریونی تقسیم می‌شوند و تصفیه پساب صنعتی، یک نگرانی بزرگ برای صنعت است تا فرآیند آنها سازگار با محیط زیست باشد. به این دلیل محققان بسیاری برای حذف هر چه بیشتر آلودگی‌ها از پساب‌ها، پژوهش‌های متعددی انجام داده‌اند (Subramaniam and Ponnusamy, 2015). تحقیقات امروز نشان داده است که مواد موجود در طبیعت، دارای کاربردهای مفیدی است از جمله این مواد، ماسه‌ها می‌باشد، ذخایر ماسه بیابان در حالی که بسیار زیاد است، اما به خوبی استفاده نمی‌شود. بنابراین، استفاده مناسب از ماسه بیابان به نفع اقتصاد و همچنین محیط‌زیست خواهد بود. پژوهش حاضر، پتانسیل ماسه بیابان را به عنوان جاذبی مناسب برای حذف رنگ‌ها به بررسی خواهد گذاشت. با توسعه سریع صنعت، تولید پساب‌های رنگی به طور تصاعدی افزایش یافته است و منجر به بهره‌برداری بیش از حد از منابع طبیعی، آلودگی محیط زیست و تهدید بیشتر محیط زندگی خواهد شد، از طرفی محیط اکولوژیکی به سمت نابودی رفته و در نتیجه یک سری مشکلات اکولوژیکی از جمله کاهش سطح آب‌های زیرزمینی، فرسایش خاک، تخریب پوشش گیاهی، رانش زمین و غیره به وجود آمده است. بنابراین، جستجوی جاذب‌های طبیعی در حال حاضر به تدریج به یک کار تحقیقاتی با ارزش و عاملی ضروری برای توسعه پایدار تبدیل شده است. در کره زمین، مناطق بیابانی وسیعی وجود دارد (حدود ۶۰۰۰۰۰۰ کیلومتر مربع)، و ذخیره ماسه بیابان بسیار زیاد است. ذرات ماسه بیابان در مقایسه با ماسه رودخانه ریزتر است. ایران دارای بیابانهای وسیعی است، بنابراین، ماسه‌های بیابان دارای ذخایر زیادی است و امکان کاربرد بالقوه آن بعنوان جاذب را فراهم می‌کند. (Bello et. al., 2013).

یکی از رنگ‌های آزو رایج در صنعت چاپ و رنگرزی، متیل اورانژ است که تجزیه آن به سختی انجام می‌شود، بنابراین، تقاضا برای جاذب‌های موثر برای حذف رنگ متیل اورانژ از پساب بسیار زیاد شده است. جدول ۱ مشخصات متیل اورانژ را ارائه می‌دهد. دلیل استفاده از متیل اورانژ در این مطالعه به دلیل محبوبیت آن به عنوان رنگ مصرفی در صنایع - است. سادگی این رنگ، امکان اندازه‌گیری دقیق‌تر و کارآمدتر را در طول آزمایش‌ها و آنالیزها فراهم می‌کند (Zhang et. al., 2024). متیل اورانژ به عنوان یک اسید ضعیف، در تماس با آب، تجزیه می‌شود و به دلیل فراوانی یون‌های با بار مثبت موجود در یک محیط اسیدی، محلول قرمز به نظر می‌رسد و بر حساسیت متیل اورانژ به تغییرات غلظت یون هیدروژن تأکید می‌کند (Ike et. al., 2024).

جدول ۱: مشخصات متیل اورانژ

طول موج	فرمول شیمیایی	وزن مولکولی	ساختار شیمیایی
۵۰۶ nm	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S	g.mol ⁻¹ ۳۲۷/۳۳	

محققین، بر اساس تخصص خود، روش‌های متفاوتی برای حذف رنگینه‌ها، به پژوهش گذاشتند و هر کدام از روش‌ها علی‌رغم کارایی دارای معایبی هستند، اما جذب سطحی یک روش متداول و رایج برای حذف رنگ از فاضلاب است. از مزایای آن نسبت به سایر روش‌ها، می‌توان به انعطاف‌پذیری، سهولت بهره‌برداری و طراحی، هزینه کم و مصرف انرژی کم، اشاره کرد. اساساً، عملکرد جذب عمدتاً به خواص جاذب‌ها، به ویژه تخلخل و مساحت سطح جاذب‌ها بستگی دارد. جاذب‌های مناسب برای تصفیه رنگ با استفاده از مواد خام کم‌هزینه از جمله مواد زیستی، مواد طبیعی و ضایعات کشاورزی مورد استفاده قرار می‌گیرد (Senthil Kumar et. al., 2014). محققین جاذب‌های مختلفی را برای حذف متیل اورانژ به بررسی گذاشتند از جمله پودر تخم کدو (Subbaiah and Kim, 2016)، ضایعات قهوه (Lafi and Hafiane, 2016)، برگ آناناس (Shabbir et. al., 2017) و یکی از اشکالات فرآیند جذب، استفاده مواد شیمیایی به‌عنوان جاذب است که اگر از جاذب مناسب و سازگار با محیط‌زیست استفاده شود، این معضل نیز از بین خواهد رفت. در پژوهشی ضایعات صنایع تولید کننده روغن سویا برای حذف رنگ متیل اورانژ به بررسی گذاشته شد و مطالعات نشان داد این دسته از ضایعات می‌تواند بیوجاذبی مناسب باشد بطوریکه درصد حذف رنگ ۹۸/۶۱ درصد به دست آمد (Mittal et. l., 2007). در پژوهشی، نانوترکیبات اکسید آهن تهیه و در جذب سطحی متیل اورانژ از محلول‌های آبی مورد مقایسه قرار گرفتند. متغیرهای موثر در حذف متیل اورانژ نظیر مقدار جاذب، و زمان تماس بررسی و بهینه‌سازی شدند. مقادیر بهینه برای مقدار جاذب، و زمان تماس به ترتیب ۳-۴، ۴۵۰ میلی گرم بر لیتر و ۵۰ دقیقه به دست آمد. برای تعیین نوع ایزوترم جذب، ایزوترم‌های لانگمیر، فروندلیچ و دوینین رادشکوچ مطالعه شدند. طبق ایزوترم لانگمیر، جاذب مغناطیسی اکسید آهن/ پلی آنیلین بالاترین ظرفیت معادل ۴۷,۷۶ میلی گرم بر گرم را در جذب سطحی متیل اورانژ نشان داد. مطالعات سینتیکی نشان داد جذب سطحی متیل اورانژ با استفاده از مدل سینتیکی شبه درجه دوم قابل توجیه است. (Mohammadi et al. 2023).

در تحقیقی تصفیه فاضلاب حاوی رنگ متیل اورانژ با استفاده از نانومزوپور SBA-16 مورد بررسی قرار گرفت و اثر پارامترهای مختلف (pH، غلظت متیل اورانژ، مقدار جاذب، دما و زمان تماس) در جذب متیل اورانژ توسط نانو کامپوزیت تهیه شده ارزیابی شد. نتایج نشان داد بیشترین مقدار حذف آلاینده توسط جاذب در شرایط بهینه pH=۰۷/۴، دمای ۵۰°C، زمان تماس ۳۵min، غلظت اولیه جذب شونده ۱۰ppm و مقدار جاذب ۰/۰۴g به دست آمد. همچنین یافته‌ها نشان داد که رفتار جذبی بیشترین مطابقت را با ایزوترم لانگمیر دارد و مدل سینتیکی شبه مرتبه اول را نشان داد (Fekri et.al., 2023). در پژوهشی، غشاهای تبادل آنیونی به عنوان جاذب، ساخته شده و سپس آزمایش‌های لازم برای جذب متیل اورانژ انجام شد. با توجه به حذف متیل اورانژ، اثرات pH محلول، زمان تماس، غلظت اولیه رنگ و دوز جاذب به آزمایش گذاشته شد. جهت برازش داده‌های تجربی از سه مدل ایزوترم استفاده شد. نتایج نشان داد که ایزوترم‌های فروندلیچ و

لانگمویر به خوبی با داده‌های ایزوترم جذب مطابقت دارند. مدل جنبشی شبه مرتبه دوم توضیح بهتری از داده‌های جنبشی جذب برای جاذب ارائه کرد (Raji et. al., 2023). در تحقیقی، از غلاف دانه دلونیکس (DRSPs) به عنوان جاذب متیل اورانژ استفاده شد. پارامترهای مختلف جذب مانند اثر pH، اثر غلظت رنگ، دوز جاذب، ایزوترم و مطالعه سینتیکی برای توضیح فرآیند جذب به بررسی گذاشته شد. مدل جذب لانگمویر به طور کامل فرآیند جذب را بر روی سطح-DRB- SO به عنوان یک تک لایه توضیح داد. مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم به بهترین شکل فرآیند جذب را توسط-DRB- SO توضیح داد و در طول چرخه‌ها، کاهش جزئی در فرآیندهای جذب و دفع مشاهده شد (Eleryan et. al., 2024). در این پژوهش، قابلیت ماسه‌های مناطق بیابانی در حذف متیل‌اورنژ به بررسی گذاشته شد، زیرا این دسته از ماسه‌ها در مناطق بیابانی به وفور یافت می‌شود، بدون صرف انرژی فسیلی می‌توان جاذب را آماده‌سازی کرد و در فرایند جذب از آن استفاده نمود. نوآوری این پژوهش، در استفاده بهینه ماسه برای حذف رنگ‌زها است و تاکنون از این دیدگاه به قابلیت ماسه پرداخته نشده است و ضرورت این تحقیق بیشتر می‌شود. هدف از این پژوهش، شناسایی یک ماده ارزان‌قیمت و طبیعی، برای جذب رنگزای متیل‌اورنژ از پساب بود. بدین منظور ماسه مناطق بیابانی مورد آزمایش قرار گرفت تا مشخص شود، چه میزان توانایی در جذب رنگ متیل‌اورنژ دارد و ایزوترم و سینتیک مناسب جذب شناسایی شود.

۲- مواد و روش

۲-۱- داده‌ها و مراحل اجرای پژوهش

در پژوهش حاضر، تجزیه و تحلیل پتانسیل زتا برای توصیف مواد استفاده شد. اثرات چهار پارامتر فرآیند (مانند زمان تماس، pH، میزان جاذب و غلظت اولیه رنگ) بر حذف متیل‌اورنژ در محلول، به آزمایش گذاشته شد. مدل‌های ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوینین-رادوشکویچ برای تناسب با داده‌های ایزوترم تعادلی جذب مورد بررسی قرار گرفت. مدل‌های جنبشی شبه مرتبه اول، مدل جنبشی شبه مرتبه دوم، انتشار درون ذره ای و الویچ برای ارزیابی داده‌های سینتیکی به منظور بررسی مکانیسم جذب، استفاده شد. جهت انجام آزمایشات، تمام مواد شیمیایی مورد استفاده در این آزمایش بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفت. در طول آزمایشات از آب مقطر استفاده شد. متیل‌اورانژ، با آب مقطر برای محلول استوک رنگ، با غلظت‌های مختلف حل شد. غلظت باقیمانده رنگ، در محلول توسط اسپکتروفتومتر در طول موج ۵۰۶ نانومتر تعیین شد. ماسه، به عنوان ماده اولیه جمع آوری و با آب مقطر شسته، سپس در آن قرار داده و به مدت ۴۸ ساعت خشک شد و از الک ۱۲۵ میکرون عبور داده شد تا ذرات جاذب در اندازه یکسان باشند.

آزمایشات جذب

آزمایش‌های جذب، برای حذف رنگ‌های متیل‌اورنژ، در ارلن‌های ۲۵۰ میلی‌لیتری انجام شد. مقدار معینی از ماسه به محلول ۵۰ میلی لیتر متیل‌اورنژ اضافه شد، سپس مخلوط در یک شیکر قرار گرفت و با سرعت ۱۴۰ دور در دقیقه تکان داد. علاوه بر این، ۰/۱ HCl یا ۰/۱ NaOH به محلول اضافه شد، تا مقادیر pH محلول‌ها را تنظیم گردد (Al-Hazeef et. al., 2024).

برای بررسی اثر pH محلول بر فرایند جذب، ۰/۱ گرم جاذب با ۵۰ میلی لیتر محلول ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر متیل‌اورنژ مخلوط شد و با pH های مختلف با استفاده از محلول‌های سدیم هیدروکسید و اسید کلریدریک از ۲ تا ۱۰ تنظیم شد و آزمایش این مرحله صورت گرفت. بطوریکه مخلوط‌ها، در دمای محیط توسط شیکر هم زده شد و سپس، بر روی نمونه

ها فیلتراسیون صورت گرفت و نمونه ها توسط اسپکترومتر مورد آنالیز قرار گرفت. در مورد تاثیر زمان هم اینگونه بررسی صورت گرفت که محلول با pH بهینه مرحله قبل و ۰/۰۱ گرم جاذب مشابه گام قبلی آزمایش، تهیه شد. منتها در این مرحله بررسیها در زمانهای مختلف ۱ تا ۳۰ دقیقه صورت گرفت تا زمان بهینه حذف رنگ به دست آید. این مسیر بهینه سازی برای غلظت اولیه رنگ (۵ تا ۶۵ میلی گرم بر گرم) و میزان جاذب (۰/۰۳ تا ۰/۰۱ گرم) هم مشابه گامهای قبلی برداشته شد و در هر مرحله از موارد بهینه به دست آمده از سطوح قبلی آزمایش، استفاده شد.

در نهایت، راندمان حذف متیل اورنژ و ظرفیت جذب با استفاده از معادلات ۱ و ۲ محاسبه شد (Mittal et. al., 2007).

$$Re (\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

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

که در این فرمول R_e راندمان حذف (%) است.

q_e : ظرفیت جذب (میلی گرم رنگ جذب شده در هر گرم جاذب)

C_0 : غلظت اولیه رنگ (میلی گرم بر لیتر)

C_e : غلظت تعادل رنگ (میلی گرم بر لیتر)

V : حجم محلول (L)

m : جرم جاذب (g)

ایزوترمهای جذب

برهم کنش بین جاذب و جذب شونده، شامل نیروهای بین مولکولی ناشی از دوقطبی پایدار، اثرات الکتروستاتیکی دوقطبی و چهارقطبی القاء شده و یا نیروهای وان دروالسی می باشد. پدیده جذب سطحی عبارت است از جذب مولکولهای جذب شونده بر روی سطح جاذب. نیروهای دافعه و جاذبه، بین جاذب و جذب شونده، در هنگام جذب به تعادل می رسد. ایزوترمهای جذب، ابزارهای کمی مفیدی برای نشان دادن ظرفیت جذب و رفتار یک ماده جاذب برای ماده جذب شونده خاصی هستند (Lin et. al., 2013). برای بدست آوردن مدل جذبی و ارزیابی داده های حاصل از آن، ایزوترمهای جذب لانگمیر، فرنلیش، تمکین و دوینین-رادوشکویچ بررسی شد. تجزیه و تحلیل داده های ایزوترم برای اهداف طراحی مفید است.

مدل ایزوترمی فروندلیچ، یک مدل تجربی است، در حالی که مدل لانگمیر، تئوری می باشد و بر مبنای مدل جذب تک لایه ای است (Premkumar. al., 2007). ایزوترم لانگمیر را می توان با معادله (۳) نشان داد (Piri Ardakani et. al., 2024).

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

که در آن، q_e مقدار جذب شده در واحد جرم جاذب در حالت تعادل (mg/g)

q_m حداکثر ظرفیت جذب (mg/g)

C_e غلظت تعادل رنگ (mg/L)

K_a ثابت تعادل جذب است.

مشخصه‌های اساسی ایزوترم لانگمویر را می‌توان با یک ثابت به نام پارامتر تعادل، R_L بیان کرد که مطابق رابطه (۴) تعریف می‌شود:

$$R_L = \frac{1}{1+bC_0} \quad (۴)$$

که در آن b ثابت لانگمویر و C_0 غلظت اولیه است. مقدار R_L نشان می‌دهد که شکل ایزوترم نامطلوب $R_L > 1$ ، خطی $R_L = 1$ ، مطلوب $0 < R_L < 1$ یا غیر قابل برگشت $R_L = 0$ است.

برای استفاده از ایزوترم فروندلیچ از رابطه‌های (۵ و ۶) استفاده شد (Yao et. al., 2011).

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (۵)$$

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (۶)$$

که در آن q_e مقدار جذب شده در واحد جرم جاذب در حالت تعادل (mg/g)

C_e غلظت رنگ تعادلی محلول (mg/L)

k_f و n ثابت‌های فروندلیچ

n نشان دهنده مطلوبیت

مقادیر K_f و n را می‌توان از نمودار $\log q_e$ در مقابل $\log C_e$ بدست آورد و به ترتیب برابر با فاصله و شیب خط هستند. مقدار n بین ۲ تا ۱۰ قرار دارد که به معنی جذب خوب است.

مدل تمکین بر اساس تئوری جذب سطحی است که در آن برهمکنش‌های احتمالی جاذب و رنگ ارزیابی می‌شود. با توجه به رابطه ۷ گرمای جذب تمام مولکول‌های رنگ در لایه جذب به صورت خطی کاهش می‌یابد (Kalantari and Tazeh, 2024).

$$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \quad (۷)$$

که در این رابطه، $B = RT b - 1$ مربوط به انرژی جذب است. R ، T و K_T به ترتیب دمای مطلق (K)، ثابت جهانی گازها ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) و ثابت تعادل پیوند (L mg^{-1}) هستند.

مدل دوبینین-رادوشکویچ یک مدل ایزوترم جذب تجربی است که به طور کلی برای توصیف مکانیسم جذب در سطوح ناهمگن به کار می‌رود. این ایزوترم فقط برای محدوده متوسطی از غلظت‌ها قابل استفاده است. ایزوترم دوبینین-رادوشکویچ با معادلات (۸ و ۹) نشان داده می‌شود (Al-Hazeef et. al., 2011):

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (۸)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (۹)$$

که در آن ε و β ثابت‌های مدل هستند، R و T به ترتیب ثابت گاز ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) و دمای مطلق هستند.

مطالعه سینتیک

سینتیک، نرخ جذب را توصیف می‌کند، که به نوبه خود زمان واکنش جذب را کنترل می‌کند (Ranjbariet. al., 2024). در پژوهش حاضر سینتیک‌های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، انتشار درون ذره ای و الویچ به بررسی گذاشته شد.

مدل شبه مرتبه اول شبه توسط لاگرگرن توضیح داده شد، شکل خطی مطابق رابطه (۱۰) است (Raghuvanshi et al., 2004):

$$\ln(q_e - qt) = \ln q_e - (K_1)t \quad (10)$$

که در آن q_e و q_t به ترتیب مقدار رنگ جذب شده mg/g در تعادل و در هر زمان t k_1 (min^{-1}) ثابت سرعت تعادل شبه جذب مرتبه اول نمودار $\ln(q_e - qt)$ در مقابل t باید رابطه خطی را نشان دهد که از آن مقدار k_1 جذب تعادل q_e و ضریب همبستگی R^2 محاسبه شود.

مدل شبه مرتبه دوم با معادله (۱۱) نشان داده می‌شود. این مدل بر اساس جذب شیمیایی است (Abolhasani Zeraatkaret. al., 2023):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (11)$$

در این رابطه، q_t و q_e به ترتیب مقادیر رنگ جذب شده در واحد جاذب (mg/g) در زمان معین و تعادل هستند. k_1 (min^{-1}) ضریب سرعت جذب مدل است.

مدل انتشار درون ذره ای به صورت رابطه (۱۲) نشان داده می‌شود (Najibikhah et al., 2024):

$$q_t = K_{dif} t^{\frac{1}{2}} + C \quad (12)$$

که در آن C ضخامت لایه مرزی ($mg\ g^{-1}$) و K_{dif} ثابت سرعت ($mg\ g^{-1}\ min^{-1/2}$) است.

مدل سینتیکی الویچ با معادله (۱۳) نشان داده می‌شود (Moussoutet. al., 2024):

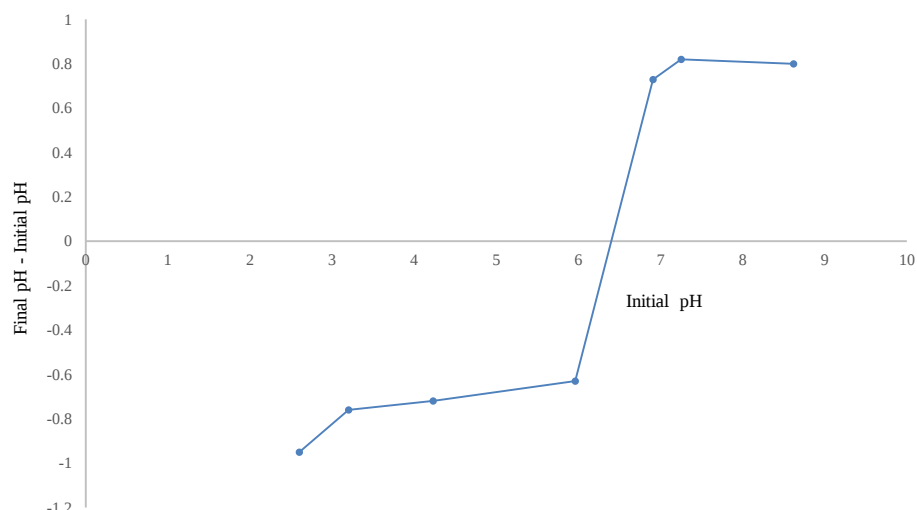
$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (13)$$

که در آن α ($mg\ g^{-1}\ min^{-1}$) و β ($g\ mg^{-1}$) برای معادله نرخ ثابت هستند و به ترتیب نشان دهنده نرخ جذب اولیه و ضریب جذب می‌باشند.

۴- یافته‌ها

پتانسیل زتا

برای برآورد (pH_{PZC}) جاذب مورد مطالعه، ابتدا ۱۰ میلی‌لیتر محلول $NaCl\ 0.1$ در ۴ ارلن ۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد. تنظیم pH در محدوده ۲ تا ۱۲ با استفاده از محلول‌های HCl و $NaOH$ صورت گرفت و سپس اضافه کردن ۰/۰۲ جاذب به ارلن‌ها انجام شد. نمونه‌ها همزده شدند و pH نهایی اندازه‌گیری شد و نمودار اختلاف pH اولیه و نهایی محلول‌ها بر حسب pH_0 اولیه ترسیم شد. هدف از تعیین pH_{PZC} ، تعیین pH خنثی و نقطه‌ای است که بار سطحی جاذب صفر باشد، تا اثباتی بر pH بهینه باشد. بر اساس شکل (۳)، pH_{PZC} حدود ۶/۵۹ تعیین شد.

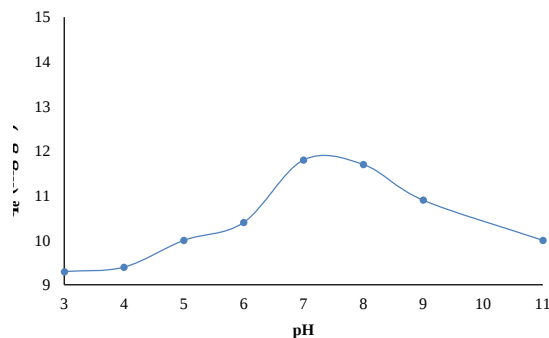
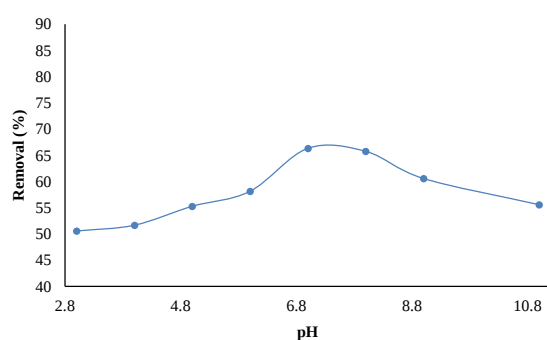
شکل ۱: نمودار تعیین pH_{PZC}

جذب رنگ

جذب رنگ در این مطالعه با استفاده از پارامترهای مختلف مانند مقدار جاذب، زمان تماس، pH و غلظت اولیه رنگ جاذب مورد بررسی قرار گرفت.

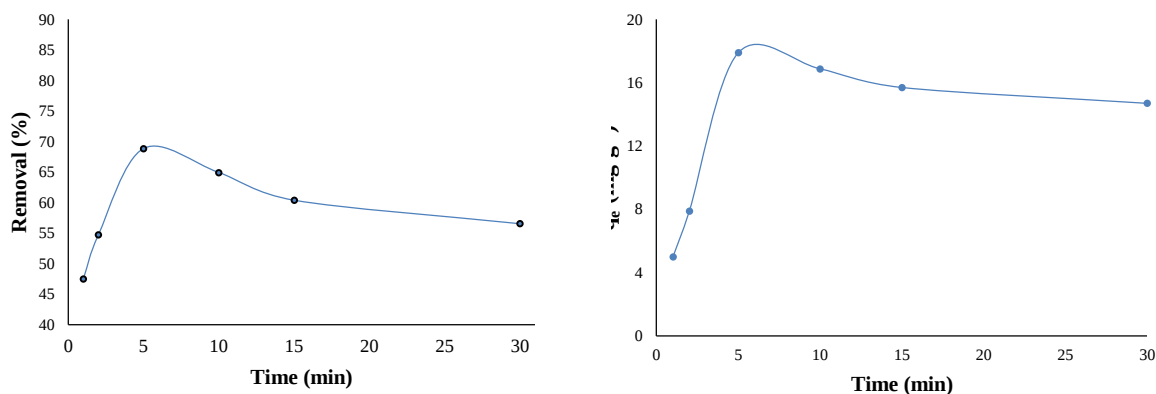
اثر pH

محلول متیل‌اورانژ با غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، با میزان ۱ گرم جاذب با pH ۳ تا ۱۱ تهیه شد. pH با کمک محلول ۰/۱ (HCL) و ۰/۱ (NaOH) ساخته شد. در شکل (۲) واضح است که ابتدا با افزایش pH درصد حذف نیز افزایش یافته و بهترین درصد در $pH=7$ می‌باشد و پس از آن کاهش میزان حذف صورت گرفته است.

شکل ۲: اثر pH بر میزان جذب متیل‌اورانژ

اثر زمان تماس

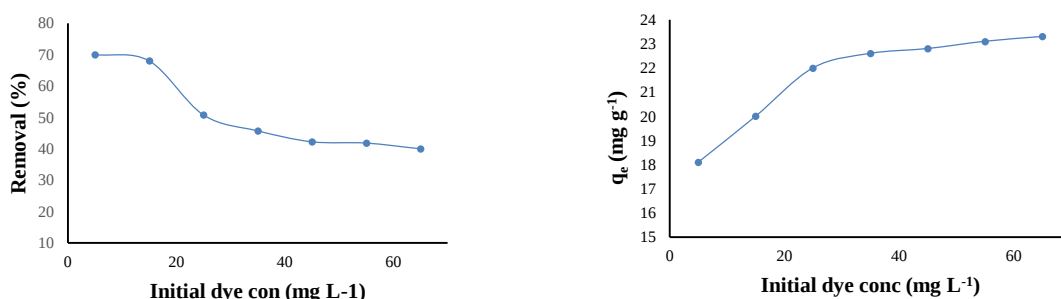
آزمایش‌های این مرحله، مطابق گام قبلی و با زمان‌های (۱، ۲، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۳۰ دقیقه) انجام شد. تغییر درصد حذف رنگ با زمان سپری شده در شکل (۳) نشان داده شده است. از شکل مشخص است که جاذب مورد مطالعه، منجر به حذف ۶۸/۸۴٪ رنگ متیل‌اورانژ در ۵ دقیقه اول شد و در دقایق بعدی روند جذب کاهش یافت و این کاهش به دلیل اشباع سایت‌های فعال است که اجازه نمی‌دهد جذب بیشتر انجام شود.



شکل ۳: اثر زمان تماس بر میزان جذب متیل اورانژ

اثر غلظت اولیه رنگ

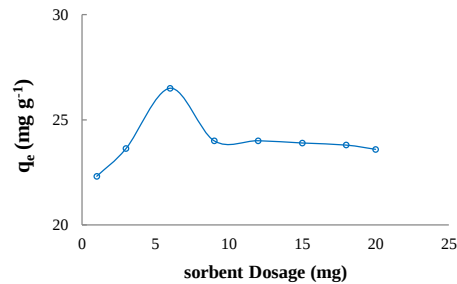
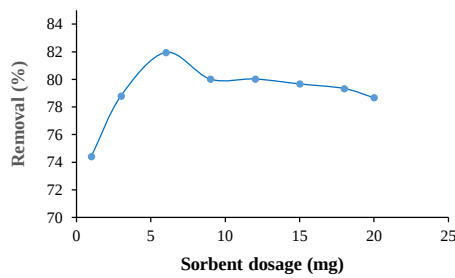
همچنین اثر غلظت رنگ متیل اورانژ (۵، ۱۵، ۲۵، ۳۵، ۴۵، ۵۵ و ۶۵ میلی گرم در لیتر) با ۱ گرم جاذب به مدت ۵ دقیقه آزمایش شده است. نتایج نشان داد که جذب رنگ بستگی زیادی به غلظت محلول دارد. شکل (۴) اثر غلظت اولیه رنگ را بر جذب متیل اورانژ جاذب نشان می دهد و می توان مشاهده کرد که ظرفیت جذب با افزایش غلظت متیل اورانژ از ۱۸/۱ به ۲۳/۳ میلی گرم در گرم افزایش یافته است و به این دلیل است که سایت های جذب، برای جذب کمتر می شود. همچنین برهم کنش دافعه بین مولکول های رنگ جذب شده و غیرجذب موجود در سطح جامد و محلول، به شدت مانع فرایند جذب می شود.



شکل ۴: اثر غلظت اولیه بر میزان جذب متیل اورانژ

اثر میزان جاذب

همچنین اثر میزان جاذب برای حذف متیل اورانژ از محلول آبی مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش ها با وزن جاذب متفاوت از (۰/۰۱ تا ۰/۰۲) گرم با ثابت نگه داشتن سایر پارامترها انجام شد. واکنش حذف رنگ مطابق شکل (۵) به دست آمد. افزایش حذف رنگ ها با میزان جاذب به دلیل افزایش سایت های جذب است. با این حال، پس از مقداری افزایش میزان جاذب، ظرفیت جذب با افزایش جاذب روند کاهشی را نشان داد. در این مطالعه مشاهده شد که میزان بهینه جاذب برای حذف خوب در وزن ۰/۰۰۶ گرم جاذب رخ داد و میزان حذف رنگ حدود ۸۱/۹۴ درصد بود.



شکل ۵: اثر مقدار جاذب در حذف متیل اورانژ

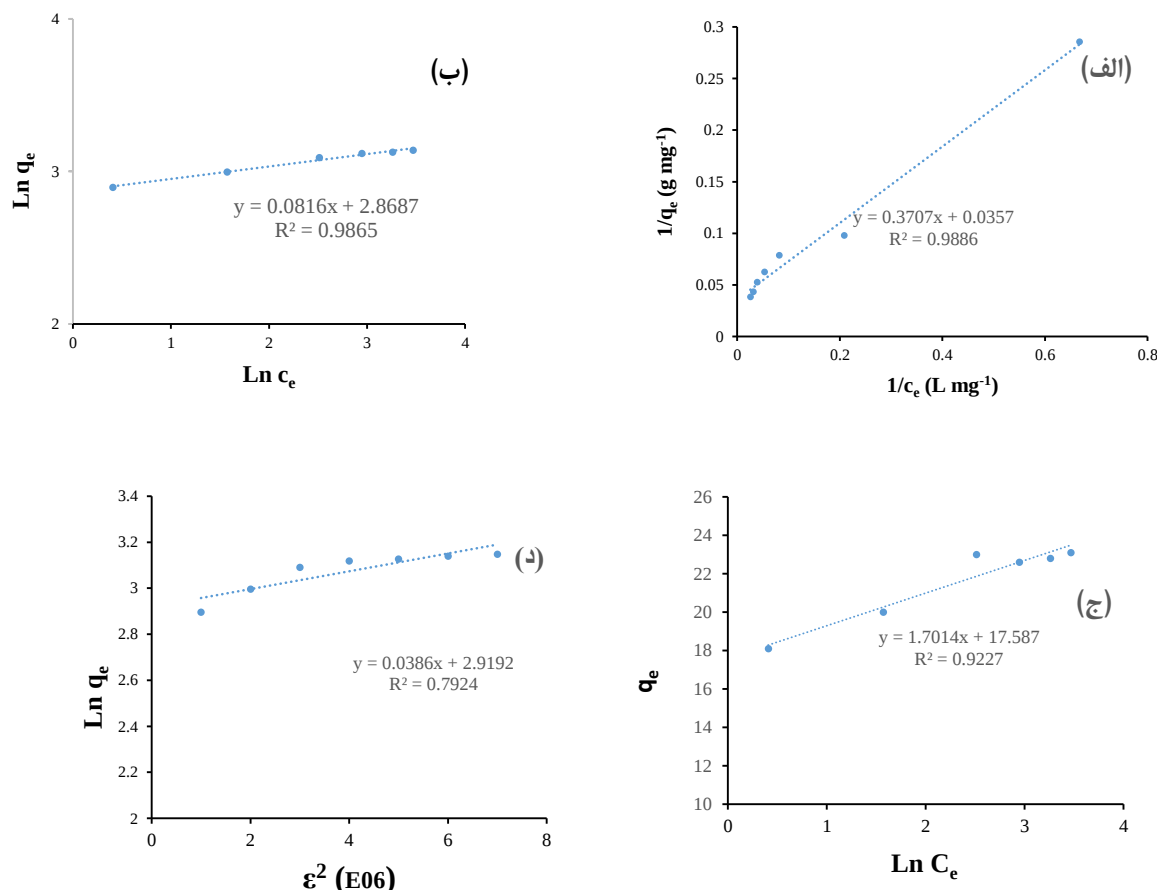
آنالیز ایزوترمال

ایزوترم جذب از داده‌های جمع‌آوری شده مورد بررسی قرار گرفت. داده‌های تعادل جذب برازش خطی از معادله لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوینین-رادوشکوویچ انجام شد. جدول (۲) نشان می‌دهد که داده‌های جذب رنگ متیل اورانژ با استفاده از جاذب ماسه با ایزوترم لانگمویر تطابق بیشتری دارد.

جدول ۲: پارامترهای ایزوترم جذب برای حذف رنگ متیل اورانژ

مقدار	پارامترها	معادله	مدل ایزوترم
۰/۹۶۳	K_L	$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{K_L q_{\max} C_e} \right) + \frac{1}{q_{\max}}$	لانگمویر
۰/۹۸۸۶	R^2		
۲۸/۰۱۱	$q_{\max}$		
۱۷/۶۱۴	K_F	$\ln q_e = \ln K_F + \left(\frac{1}{n} \right) \ln C_e$	فروندلیچ
۰/۰۸۱۶	$1/n$		
۰/۹۸۶۵	R^2		
۱/۷۰۱۴	B	$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e$	تمکین
۳۲۹۸۱/۶۵	Kt		
۰/۹۲۲۷	R^2		
۰/۰۳۸۶	β	$\ln q_e = \ln q_{\max} - \beta \varepsilon^2$	دوینین-رادوشکوویچ
۱۸/۵۲۶	$q_{\max}$		
۰/۷۹۲۴	R^2		

نمودارهای مربوط به ایزوترمهای مورد بررسی در شکل (۶) نشان داده شده است.



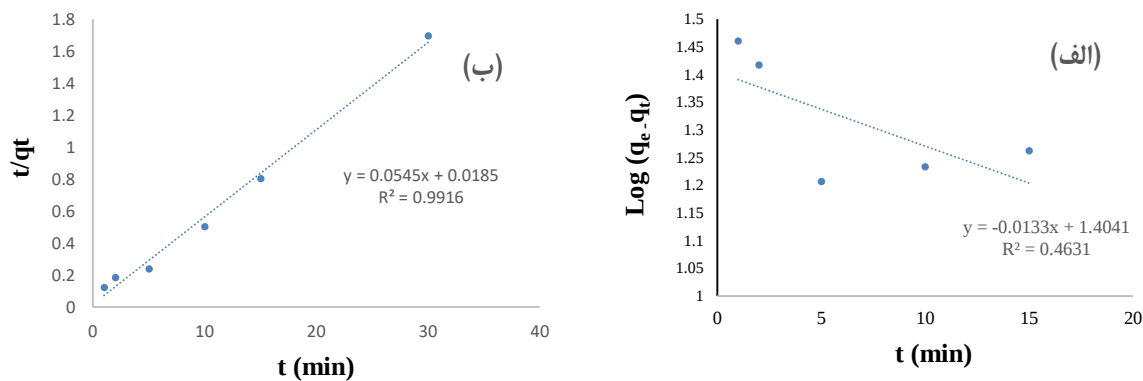
شکل ۶: مدل ایزوترم جذب خطی متیل اورانژ

(الف) مدل لانگمویر (ب) مدل فروندلیچ (ج) تمکین (د) دوبینین-رادوشکوویچ

مدل ایزوترم لانگمویر، پوشش تک‌لایه‌ای از ماده جاذب را روی یک سطح همگن در نظر می‌گیرد. برازش خوب داده‌ها با ایزوترم لانگمویر نشان‌دهنده توزیع همگن مکان‌های فعال بر روی سطح جاذب است. این نتایج نشان‌دهنده ماهیت همگن سطح ماسه است، به این معنی که هر مولکول متیل‌اورانژ و ماسه انرژی فعال‌سازی جذب برابری دارد. نتایج، همچنین تشکیل پوشش تک‌لایه مولکول متیل‌اورانژ را در سطح خارجی ماسه نشان می‌دهد.

سینتیک

مدل سینتیکی شبه مرتبه اول، برای جذب رنگ متیل‌اورانژ روی ماسه به دلیل ضریب همبستگی پایین $R^2 = 0.4631$ قابل استناد نیست. از نمودار t/qt در مقابل t برای محاسبه ثابت K_2 مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم استفاده شد. ضریب همبستگی این مدل $R^2 = 0.9916$ به دست آمد و مقادیر q_e محاسبه‌شده به خوبی با داده‌های تجربی مطابقت دارد. شکل (۷) و جدول (۳) مقادیر مربوط به مدل‌های سینتیکی را نشان می‌دهد و تأیید می‌کند، پژوهش حاضر از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند.



شکل ۷: مدل‌های سینتیکی مختلف در حذف رنگ متیل اورانژ
(الف) شبه مرتبه اول (ب) شبه مرتبه دوم

جدول ۳: پارامترهای سینتیکی

مقدار	پارامترها	معادله	مدل سینتیکی
۴/۰۷۱۸۶ ۰/۰۱۳۳ ۰/۴۶۳۱	q_e (mg g ⁻¹) k_1 (min ⁻¹) R^2	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \frac{t}{2.303}$	شبه مرتبه اول
۱۸/۳۴۸ ۰/۱۶۰۵ ۰/۹۹۱۶	q_e (mg g ⁻¹) k_2 (min ⁻¹) R^2	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	شبه مرتبه دوم

جدول ۴: مقایسه ظرفیت جذب در جاذب‌های مختلف برای حذف متیل اورانژ

منبع	ظرفیت جذب (mg/g)	جاذب
This study	۲۸/۰۱۱	ماسه
Mittal et. al. (2007)	۳/۶۱۸	ضایعات سویا
Mittal et. al. (2007)	۱۶/۶۶۴	خاکستر
Iwuozor et. al. (2021)	۳	پوسته نارگیل

۵- بحث و نتیجه‌گیری

با توجه به آزمایش‌های صورت گرفته، فرایند جذب متیل اورانژ توسط ماسه از ایزوترم لانگمویر طبیعت می‌کند که با نتایج محمدی و همکاران (۲۰۲۳) مطابقت دارد. همچنین مطالعات سینتیک نشان داد مدل جنبشی شبه مرتبه دوم توضیح بهتری برای جاذب دارد و بدین گونه با نتایج Eleryan و همکاران (۲۰۲۴) و Raji و همکاران (۲۰۲۳) مطابقت دارد، ولی با یافته‌های Fekri و همکاران (۲۰۲۳) نتایج متفاوت دارد. به‌طور کلی وقتی ظرفیت جذب ماسه

در حذف متیل اورانژ را با برخی جاذب‌های دیگر مقایسه می‌شود (جدول ۴) می‌توان نتیجه گرفت که ماسه دارای ظرفیت جذب مناسبی است و می‌تواند به عنوان جاذبی ارزان و فراوان مورد استفاده قرار گیرد. بطوریکه ظرفیت جذب ماسه حدوداً 28 mg/g به دست آمد، در صورتیکه جاذبهای سویا، خاکستر و پوسته نارگیل میزان جذب پایین تری دارند. با گسترش فعالیتهای صنعتی و رهاسدن پسابها، محیطزیست بیش از پیش در معرض آلودگی است، جذب سطحی، از کارآمدترین روشهای حذف آلاینده‌های رنگی است و جاذب‌های طبیعی به دلیل سازگاری با محیطزیست مورد توجه هستند. مطالعه حاضر نشان داد که ماسه مناطق بیابانی می‌تواند به عنوان جاذب برای حذف رنگ متیل اورانژ از محلول‌های آبی استفاده شود. ماسه به راحتی در مقادیر زیادی در دسترس بوده و روش جذب مقرون به صرفه دارد، زیرا در شرایط بهینه، که عبارت بود از $\text{pH}=7$ ، میزان جاذب 0.06 گرم ، میزان غلظت اولیه متیل اورانژ 5 میلی گرم در لیتر و زمان تماس 5 دقیقه ، بیشترین راندمان حذف توسط جاذب ماسه اتفاق افتاد که برابر $81/84$ درصد بود. افزایش میزان ماده جاذب و کاهش غلظت رنگزا، باعث افزایش بازده رنگبری شد.

داده‌های جذب با ایزوترم‌های لانگمیر، فرنلش و تمکین بررسی شد و نتایج نشان داد که فرآیند جذب از ایزوترم لانگمیر پیروی میکند. سینتیک جذب نیز از نوع شبه مرتبه دوم است که نشان می‌دهد جذب متیل اورانژ بر روی ماسه، قابل کنترل توسط فرآیند جذب شیمیایی است. این امر منجر به برتری آن به عنوان یک جاذب بالقوه در حذف برخی رنگ‌ها از پساب‌های صنعتی می‌شود. یافته‌های پژوهش حاضر نشان داد جاذب ماسه به راحتی و فراوان در کشور ما در دسترس است و می‌تواند به عنوان جاذب خوب مورد استفاده قرار گیرد، تا بدین وسیله امکان بازچرخانی آب مهیا شود. کارایی مناسب ماسه در رنگ‌زدایی دو نتیجه مفید را به همراه خواهد داشت و باعث کاهش میزان فرسایش می‌گردد. بطوریکه با کاربرد ماسه و کاهش آلودگی رنگی پساب، میتوان از پسابها به عنوان منابع آب نامتعارف در توسعه فضای سبز و گسترش پوشش گیاهی استفاده نمود، که نتیجه آن کاهش میزان فرسایش است. همچنین ماسه به عنوان جاذب مناسب، مواد رنگی را به خود جذب نموده و وزن ماسه با این روش افزایش یافته که به دنبال آن افزایش سرعت آستانه فرسایش بادی منجر شده و می‌تواند میزان فرسایش را کاهش دهد. پیشنهاد می‌شود کانیهای مختلف به بررسی گذاشته شود تا بتوان مناسبترین نوع آن برای حذف متیل اورانژ شناسایی گردد.

منابع

1. Al-Hazeef, M. S., Aidi, A., Hecini, L., Osman, A. I., Hasan, G. G., Althamthami, M., ... & Rooney, D. W. (2024). Valorizing date palm spikelets into activated carbon-derived composite for methyl orange adsorption: advancing circular bioeconomy in wastewater treatment—a comprehensive study on its equilibrium, kinetics, thermodynamics, and mechanisms. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-20. <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-024-34581-3>
2. Bello, O. S., Bello, I. A., & Adegoke, K. A. (2013). Adsorption of dyes using different types of sand: A review. *South African Journal of Chemistry*, 66, 117-129.
3. Eleryan, A., Hassaan, M., Nazir, M.A. *et al.* Isothermal and kinetic screening of methyl red and methyl orange dyes adsorption from water by *Delonix regia* biochar-sulfur oxide (DRB-SO). *Sci Rep* 14, 13585 (2024). <https://doi.org/10.1038/s41598-024-63510-0>
4. Fekri, M.H., Soleymani, S., Razavi Mehr, M., Saki, F. (2023). Removal of methyl orange dye from aqueous solutions by SBA-16 nano mesopore and optimization of effective parameters

- using response surface method, *Iranian Journal of Health and Environment*, 16(2), 339-356. magiran.com/p2624969
5. Kalantari, S., & Tazeh, M. (2024). Investigation of the efficacy of Alhagi maurorum plant powder for Janus Green B dye removal from wastewater. *Int. J. Phytorem.*, 1-12. <https://doi.org/10.1080/15226514.2024.2354415>
 6. Ike, J. I., Babayemi, A. K., Egbosiuba, T. C., Jin, C. G., Mustapha, S., Yusuff, A. S., ... & Igwegbe, C. A. (2024). Treated Kaolin Clay Incorporated with Nickel Nanoparticles for Enhanced Removal of Crystal Violet and Methyl Orange from Textile Wastewater. *ACS Applied Engineering Materials*, 2(4), 1031-1046. <https://doi.org/10.1021/acsanm.4c00065>
 7. Lafi, R., & Hafiane, A. (2016). Removal of methyl orange (MO) from aqueous solution using cationic surfactants modified coffee waste (MCWs). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 58, 424-433. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.06.035>
 8. Li, X., Wang, Z., Ning, J., Gao, M., Jiang, W., Zhou, Z., & Li, G. (2018). Preparation and characterization of a novel polyethyleneimine cation-modified persimmon tannin bioadsorbent for anionic dye adsorption. *Journal of environmental management*, 217, 305-314. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.03.107>
 9. Lin, L., Zhai, S. R., Xiao, Z. Y., Song, Y., An, Q. D., & Song, X. W. (2013). Dye adsorption of mesoporous activated carbons produced from NaOH-pretreated rice husks. *Bioresource technology*, 136, 437-443. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.048>
 10. Iwuzor, K. O., Ighalo, J. O., Emenike, E. C., Ogunfowora, L. A., & Igwegbe, C. A. (2021). Adsorption of methyl orange: A review on adsorbent performance. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 4, 100179. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100179>
 11. Mittal, A., Malviya, A., Kaur, D., Mittal, J., & Kurup, L. (2007). Studies on the adsorption kinetics and isotherms for the removal and recovery of Methyl Orange from wastewaters using waste materials. *Journal of hazardous materials*, 148(1-2), 229-240. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.02.028>
 12. Mohammadi, R., Masoumi, B., & Mashayekhi, A. (2023). Comparison of the ability of magnetic nanocomposites of iron oxide, iron oxide/polystyrene and iron oxide/polyaniline in removing methyl orange from aqueous solutions. *Iranian Journal of Analytical Chemistry*, 10(2), 22-35. <https://doi.org/10.30473/ijac.2023.68776.1272>
 13. Moussout, H., Daou, I., Franco, D. S., Dehmani, Y., Georgin, J., Ahlafi, H., ... & Abouarnadasse, S. (2024). Towards a profound understanding of methyl orange removal from industrial wastewater using a raw walnut shell: Kinetics, equilibrium, thermodynamics, and statistical physics calculations. *Journal of Molecular Liquids*, 410, 125606. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.125606>
 14. Najibikhah, P., & Rahbar-Kelishami, A. (2024). Preparation of cationic surfactant modified two-dimensional (2D) multi-layered Ti3C2Tx MXene for methyl orange removal from aqueous solution: Kinetic, equilibrium, and adsorption mechanisms. *Chemosphere*, 350, 141058. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.141058>
 15. 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. *Environ. Monit. Assess.*, 196(8), 754. <https://doi.org/10.1007/s10661-024-12903-9>
 16. Premkumar, M. P., Kumar, V. V., Kumar, P. S., Baskaralingam, P., Sathyaselvabala, V., Vidhyadevi, T., & Sivanesan, S. (2013). Kinetic and equilibrium studies on the biosorption of textile dyes onto Plantago ovata seeds. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 30, 1248-1256. <https://link.springer.com/article/10.1007/s11814-013-0049-0>
 17. Raghuvanshi, S. P., Singh, R., Kaushik, C. P., & Raghav, A. (2004). Kinetics study of methylene blue dye bioadsorption on baggase. *Applied Ecology and Environmental Research*, 2(2), 35-43. <https://doi.org/10.15666/aeer/03035043>

18. Raji, F., Zafari, M., Rahbar-Kelishami, A. *et al.* Enhanced removal of methyl orange using modified anion exchange membrane adsorbent. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **20**, 9823–9836 (2023). <https://doi.org/10.1007/s13762-023-05089-z>
19. Ranjbari, Alireza, Juho Kim, Jihee Yu, Jiyun Kim, Mireu Park, Nayoung Kim, Kristof Demeestere, and Philippe M. Heynderickx. "Effect of oxygen vacancy modification of ZnO on photocatalytic degradation of methyl orange: A kinetic study." *Catalysis Today* 427 (2024): 114413. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2023.114413>
20. Senthil Kumar, P. (2010). Removal of Congo red from aqueous solutions by neem saw dust carbon. *Colloid journal*, 72(5), 703-709. <https://link.springer.com/article/10.1134/S1061933X10050182>
21. Senthil Kumar, P., Sivaranjane, R., Vinothini, U., Raghavi, M., Rajasekar, K., & Ramakrishnan, K. (2014). Adsorption of dye onto raw and surface modified tamarind seeds: isotherms, process design, kinetics and mechanism. *Desalination and Water Treatment*, 52(13-15), 2620-2633. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.792016>
22. Shabbir, S., Faheem, M., Ali, N., Kerr, P. G., & Wu, Y. (2017). Periphyton biofilms: a novel and natural biological system for the effective removal of sulphonated azo dye methyl orange by synergistic mechanism. *Chemosphere*, 167, 236-246. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.10.002>
23. Subbaiah, M. V., & Kim, D. S. (2016). Adsorption of methyl orange from aqueous solution by aminated pumpkin seed powder: Kinetics, isotherms, and thermodynamic studies. *Ecotoxicology and environmental safety*, 128, 109-117. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.02.016>
24. Subramaniam, R., & Ponnusamy, S. K. (2015). Novel adsorbent from agricultural waste (cashew NUT shell) for methylene blue dye removal: Optimization by response surface methodology. *Water Resources and Industry*, 11, 64-70. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2015.07.002>
25. Yao, Y., Bing, H., Feifei, X., & Xiaofeng, C. (2011). Equilibrium and kinetic studies of methyl orange adsorption on multiwalled carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, 170(1), 82-89. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.031>
26. Zhang, B., Wu, Y., & Cha, L. (2020). Removal of methyl orange dye using activated biochar derived from pomelo peel wastes: performance, isotherm, and kinetic studies. *Journal of Dispersion Science and Technology*. <https://doi.org/10.1080/01932691.2018.1561298>