

علوم و تکنولوژی محیط زیست، دوره بیست و هفت، شماره یک، فروردین ماه ۱۴۰۴ (۱۳۹-۱۵۸)

حذف رنگ متیلن بلو از محلول های آبی با استفاده از نانوکامپوزیت تیتانیوم دی اکسید بر پایه پلی کربنات/کربن اکتیو

سمیره عبدالله اصل^۱

علی برسالانی^۲

معصومه میرزایی^{۳*}

Masoomeh_mirzaei@iaui.ac.ir

مصطفی نریمانی^۲

آذین پیدایش^۴

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۱/۲۷

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۹/۲۷

چکیده

زمینه و هدف: با گذشت زمان، افزایش جمعیت و صنعتی شدن جهان اهمیت حفظ منابع بیشتر از قبل نمایان شد. در این بین آب به عنوان یکی از مهم ترین منابع جهان که تأثیری مستقیم بر سلامتی، امنیت و صلح در جوامع جهانی دارد همیشه در محافل علمی جایگاه ویژه ای داشته است. برای حفظ منابع آبی، تصفیه آب های دور ریز صنایع و فاضلاب های صنعتی و بیمارستانی از اهمیت ویژه ای برخوردار بوده است. با توجه به این موضوع هدف این پژوهش ساخت یک جاذب کارآمد برای حذف رنگ متیلن بلو به عنوان آلاینده از پساب صنایع تعیین شد. برای نیل به این مقصود نانوجاذب تیتانیوم دی اکسید برپایه پلی کربنات/کربن اکتیو ساخته شد و از آن برای جذب رنگ دانه های متیلن بلو از محلول آبی استفاده گردید.

روش بررسی: در این تحقیق فرآیند جذب به صورت ناپیوسته بررسی شد و تأثیر پارامترهایی مانند pH محلول آبی، زمان تماس، مقدار جاذب، اندازه ذرات جاذب و غلظت اولیه رنگ به عنوان متغیر مورد پژوهش و مطالعه قرار گرفت. همچنین مطالعات ایزوترمی و سینتیکی نیز انجام گرفت.

یافته ها: نتایج نشان می دهد این نانوجاذب در محیط های بازی و خنثی عملکرد بهتری نسبت به محیط های اسیدی دارد و نیز بهترین شرایط برای بالاترین جذب، مقدار جاذب ۰/۰۵ g، زمان تماس ۲ دقیقه و برای محلول رنگی متیلن بلو ۵ ppm می باشد. همچنین

۱- دانشجوی، گروه مهندسی شیمی، واحد امیدیه، دانشگاه آزاد اسلامی، امیدیه، ایران.

۲- استادیار، گروه مهندسی شیمی، واحد امیدیه، دانشگاه آزاد اسلامی، امیدیه، ایران.

۳- دانشیار، گروه مهندسی شیمی، واحد ماهشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، ماهشهر، ایران. * (مسوول مکاتبات)

۴- استادیار، گروه مهندسی شیمی، واحد ماهشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، ماهشهر، ایران.

مشخص گردید که سینتیک واکنش از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند و مطالعات ایزوترمی نشان داد که فرآیند جذب رنگ متیلن بلو توسط این جاذب تطابق خوبی با ایزوترم لانگمویر دارد.

بحث و نتیجه‌گیری: در این مطالعه یک نانوجاذب با عملکرد بالا برای جذب رنگ متیلن بلو از محلول‌های آبی ارائه گردید که امیدواری بالایی برای استفاده در اشل‌های صنعتی نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: متیلن بلو، جذب سطحی، کربن اکتیو، تیتانیوم دی اکسید، پلی کربنات، نانوجاذب.

Adsorptive Removal of Methylene Blue Dye from Aqueous Solutions Using Titanium Dioxide Based on Polycarbonate/Activated Carbon Nanocomposite

Samireh Abdollahasl¹

Ali Borsalani²

Masoumeh Mirzaei^{3*}

Mirzaei_fateme@yahoo.com

Mostafa Narimani²

Azin Paydayesh⁴

Date of Acceptance: April 16, 2025

Date of Submission: December 17, 2024

Abstract

Background and Objective: Over time, the increasing global population and industrialization have made the importance of resource conservation more evident than ever. In this context, water, as one of the most important resources in the world, which has a direct impact on health, security, and peace in global communities, has always held a special place in scientific circles. To preserve water resources, the treatment of industrial and hospital wastewater and industrial effluents has been of special importance. Considering this issue, the aim of this research was to develop an efficient adsorbent for the removal of methylene blue dye as an industrial wastewater pollutant. To achieve this goal, a titanium dioxide nanoadsorbent based on polycarbonate/activated carbon was synthesized and utilized for the adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions.

Materials and Methods: In this study, the adsorption process was examined in batch mode, and the effects of parameters such as the pH of the aqueous solution, contact time, amount of adsorbent, adsorbent particle size, and initial dye concentration were investigated and studied as variables. Additionally, isotherm and kinetic studies were also conducted.

Findings: The results indicate that this nanoadsorbent performs better in alkaline and neutral environments compared to acidic environments. The optimal conditions for maximum adsorption were found to be an adsorbent dosage of 0.05 g, a contact time of 2 minutes, and an initial methylene blue dye concentration of 5 ppm. It was also determined that the reaction kinetics follow a pseudo-second-

1- PhD Student, Department of Chemical Engineering, Omidyeh Branch, Islamic Azad University, Omidyeh, I.R. Iran

2- Assistant Professor, Department of Chemical Engineering, Omidyeh Branch, Islamic Azad University, Omidyeh, I.R. Iran

3- Associate Professor, Department of Chemical Engineering, Mahshahr Branch, Islamic Azad University, Mahshahr, I.R. Iran*(Corresponding Author)

4- Assistant Professor, Department of Chemical Engineering, Mahshahr Branch, Islamic Azad University, Mahshahr, I.R. Iran

order kinetic model, and isotherm studies showed that the methylene blue dye adsorption process by this adsorbent fits well with the Langmuir isotherm.

Discussion and Conclusion: In this study, a high-performance nanoadsorbent for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions was presented, showing great promise for use on an industrial scale.

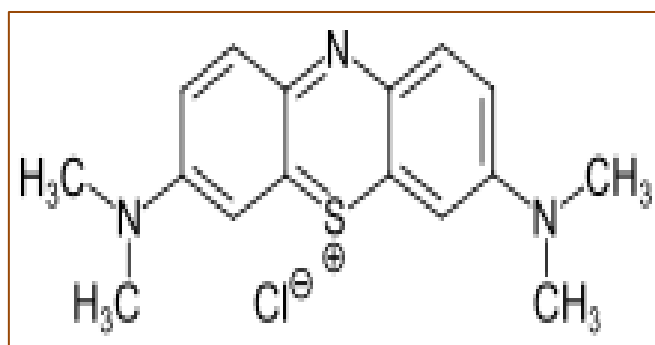
Keywords: Methylene blue, Adsorption, Activated carbon, Titanium dioxide, Polycarbonate, Nanoadsorbent.

مقدمه

رنگ‌ها یکی از اصلی‌ترین آلاینده‌های محیط‌زیست هستند که همراه با پساب نساجی وارد محیط شده و مشکلات فراوانی را بوجود می‌آورند. امروزه از روش‌های فیزیکی و شیمیایی متعددی برای پالایش این پساب‌ها استفاده می‌شود، اما به دلیل محدودیت‌ها و مشکلات این روش‌ها، تصفیه زیستی یا گیاه‌پالایی به عنوان یک روش پالایش اقتصادی و موثر مورد توجه قرار گرفته است (۱،۲). توسعه سریع صنایع نساجی منجر به این شد که رنگ‌ها یکی از منابع اصلی آلودگی آب شوند. کشف رنگ‌های سنتزی، نقش رنگ‌های طبیعی در کاربردهای صنعتی را در هم شکست، چرا که رنگ‌های سنتزی کم هزینه‌تر تولید می‌شدند، درخشان‌تر بودند، کاربرد راحتی داشته و نسبت به شرایط محیطی دوام بیشتری نشان دادند (۳). از این رو امروزه رنگ‌های سنتزی یک گروه مشکل ساز از ترکیبات آلی مقاوم در گروه آلاینده‌های محیط زیست، به

خصوص منابع آبی محسوب می‌شوند (۴). یکی از آلاینده‌های سمی که به عنوان رنگزا در صنایع نساجی مورد استفاده قرار می‌گیرد، متیلن بلو می‌باشد. روش‌های مختلفی برای حذف این ماده از پساب خروجی کارخانجات توسط محققین مورد ارزیابی قرار گرفته است (۵).

متیلن بلو (Methylene blue) یک ترکیب آروماتیک چندحلقه‌ای است که به طور گسترده در صنایع مورد استفاده قرار می‌گیرد (شکل ۱). تماس با متیلن بلو سوزش چشم را سبب می‌گردد که همین امر، آسیب دائمی و جبران‌ناپذیری را در چشم انسانها و حیوانات در تماس طولانی مدت ایجاد می‌کند. ایجاد تهوع، استفراغ، تعریق شدید، دردهای عضلانی و متهموگلوبینمیا از علائم مسمومیت با این رنگ است (۶).



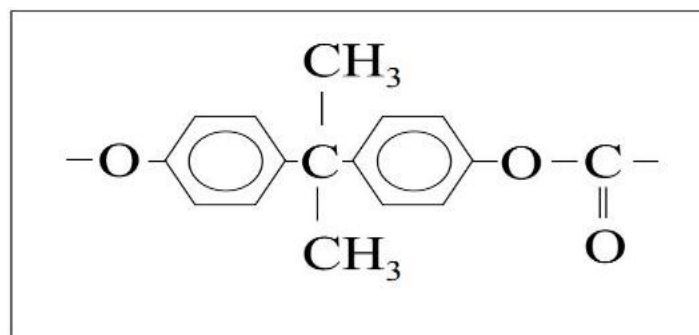
شکل ۱- ساختار مولکولی متیلن بلو (۶).

Figure1. Molecular structure of methylene blue (6).

متیلن بلو بافت پودری و شبیه به سبز بسیار تیره دارد. زمانی که در آب حل می‌شود رنگ آن به آبی تیره تغییر می‌کند. علت این تغییر رنگ را می‌توان بدین صورت توضیح داد که

متیلن بلو با حل شدن در آب، تحت تأثیر عامل‌های اکسید کننده قرار خواهد گرفت و به همین علت الکترون‌هایش را از دست می‌دهد (۷). در واقع محلول متیلن بلو یک محلول رنگی

پیشرفته است که استفاده از آن رو به گسترش می‌باشد (۱۷). فتوکاتالیستها باید تحت انواع شرایط واکنش پایدار بوده و در هنگام استفاده مجدد از آنها، راندمان واکنش مطلوب باشد (۱۸). دی اکسید تیتانیوم ویژگی مطلوبی را از نظر عملکرد کاتالیستی و پایداری در محیط‌های آبی داشته و یکی از رایج ترین کاتالیستها می‌باشد (۲۰، ۱۹). برای حذف رنگ متیلن بلو از محیط‌های آبی توسط جاذب کربن اکتیو مغناطیسی، به روشی بسیار سریع و آسان تهیه می‌شود (۲۱). پلی کربنات (polycarbonate) در دسته ترموپلاستیک‌های شفاف و منعطف قرار می‌گیرد (۲۲). استحکام بالا، مقاومت حرارتی مناسب، قابلیت استفاده در رنگ‌ها و طرح‌های مختلف، مقاومت در برابر نفوذ اشعه فرابنفش، پایداری خوب و ... باعث شده‌اند از این پلیمر در موارد مختلفی استفاده شود (۲۳). از کاربردی‌ترین شکل‌های این محصول می‌توان به ورق آن اشاره کرد که به صورت گسترده در مصارف خانگی، کشاورزی، الکتریکی و الکترونیکی و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرد (۲۴). پلیمر ترموپلاستیک پلی کربنات، شفاف کریستالی است که واحد تکرار شده در آن به شکل زیر است (۲۵).



شکل ۲- ساختار مولکولی مونومر پلی کربنات (۲۵).

Figure 2. Molecular structure of polycarbonate (25).

آنیلین/سبوس گندم گزارش دادند (۲۶). ساربه پیره و همکارانش به جذب رنگ متیلن بلو از محلول‌های آبی با استفاده از جاذب بلوط مغناطیسی پرداختند (۲۷). محمدحسین رسولی فرد و همکارانش حذف رنگزای آلی

مصنوعی با خاصیت اسیدی می‌باشد (۸). کربن یکی از مهم ترین عناصر موجود در طبیعت و از پایه‌های اولیه تشکیل حیات بر روی زمین است. کربن اکتیو، عضوی از خانواده کربن‌ها به حساب می‌آید، خانواده‌ای که از یک سو از کربن‌های سیاه آغاز شد (۹). زغال فعال، کربن اکتیو یا کربن بلک شکلی از کربن است که بر اثر عملیات پردازش، پوک شده و سطح داخلی آن افزایش می‌یابد (۱۰). در میان جاذب‌های مختلف، کربن اکتیو یکی از پرمصرف‌ترین جاذب‌ها در صنایع مختلف است (۱۱). که به دلیل گران قیمت بودن پیش مواد تولیدی آن، هزینه نوع تجاری آن بالا بوده و این امر مانعی برای استفاده از این ماده است (۱۲، ۱۳). تیتانیوم دی اکسید تیتانیا یک نیمه هادی از نوع (n-type) می‌باشد (۱۴). این ماده به عنوان یکی از مهمترین نیمه هادی‌ها محسوب می‌گردد که به دلیل خنثی بودن، مقاومت شیمیایی بالا، پایداری مکانیکی بالا، قیمت پایین و غیر سمی بودن آن باعث شده که در دو دهه گذشته به عنوان یک فوتوکاتالیست مطلوب برای تصفیه آب و هوا بکار گرفته شود (۱۵). این ویژگی‌های ذکر شده به اندازه ذره، ناخالصی‌ها، ترکیب و ... وابسته هستند (۱۶). حذف فتوکاتالیستی رنگ با استفاده از کاتالیست دی اکسید تیتانیوم از جمله روش‌های اکسیداسیون

تا کنون از مواد گوناگونی به عنوان جاذب برای حذف آلاینده‌های رنگی استفاده شده است که در ادامه به تعدادی از آن‌ها اشاره شده است. طاهره نوایی دیوا و همکارانش حذف رنگ اسید رد ۱۸ از آب را با استفاده از کامپوزیت پلی

پیشنهاد شده از عملکرد بسیار بالایی برای جذب و حذف آلاینده‌های رنگی مانند متیلن بلو برخوردار است.

مواد و روش کار

فرآیند جذب توسط جاذب کامپوزیتی نانو ذرات تیتانیوم دی اکسید بر بستر پلی کربنات/کربن اکتیو در جداسازی و حذف متیلن بلو از محیط آب انجام شد. بر این اساس مواد مورد استفاده در این آزمایش شامل کربن اکتیو، پلی کربنات، متیلن بلو، اسید کلریدریک و سدیم هیدروکسید همگی بدون خالص سازی بیشتر از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. همچنین نانوذرات تیتانیوم دی اکسید از شرکت نانو پیشگامان و کلروفرم از شرکت کره‌ای دایجونگ خریداری شد. در تمامی آزمایشات از آب دوبار تقطیر برای محلول‌سازی و شستوشو استفاده شد.

دستگاه‌ها

وسایل آزمایشگاهی مورد استفاده در این تحقیق عبارتند از: ترازوی دیجیتال شرکت A&D مدل FX-300GP برای توزین مقدار نانوجاذب، دستگاه اسپکتروفوتومتر شرکت Unico مدل Suv-Vis 2100 ساخت کشور آمریکا برای قرائت میزان جذب نوری محلول متیلن بلو، دستگاه التراسونیک ULTRASONIC CLEANER مدل CD-4820 ساخت کشور چین و همزن مغناطیسی شرکت Misung Scientific مدل Ms-200 ساخت کشور کره برای سنتز نانوکامپوزیت مورد استفاده قرار گرفتند. مورفولوژی و ساختار سطح نانوکامپوزیت سنتز شده با استفاده از دستگاه میکروسکوب الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل LEO 1455VP محصول شرکت DME آلمان، تعیین شد و یک طیف‌سنج تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) مدل Spectrum GX ساخت شرکت PerkinElmer، برای بررسی ساختار شیمیایی و گروه‌های عاملی نانوجاذب مورد استفاده قرار گرفت.

آنیونی زرد مستقیم ۹ و نارنجی راکتیو ۱۲۲ از آب آلوده را با استفاده از جاذب زیست پلیمری کیتوسان انجام دادند (۲۸). سید محمد حاجی و همکارانش به حذف رنگزای ری اکتیو با استفاده از نانوکامپوزیت مغناطیسی پلیمری از محلول آبی پرداختند (۲۹). در سال ۲۰۱۸ رقیه شریفی علی ابادی و همکارانش به سنتز و مشخصه‌یابی پلی پیرول، نانوذرات پلی آنیلین و نانوکامپوزیت آنها برای حذف رنگ‌های آزو؛ سانسیت یلو و قرمز کنگو پرداختند (۳۰). مانویری رانی و همکارانش در سال ۲۰۱۸ به این نتیجه رسیدند که نانوکامپوزیت‌های اکسید فلزی (متیل متاکریلات)/نیکل فلزی باعث تخریب فنوکاتالیتی سریع متیلن بلو می‌شود (۳۱). بهجت فرخی و همکارانش در سال ۲۰۱۰ به حذف رنگ کاتیونی مالاشیت سبز از محلول های آبی توسط مخلوط بیوپلیمر کاراگینان و سدیم آلژینات در حضور نانورس مونت موریلونیت پرداختند (۳۲). همچنین مریم زارع و همکارانش به سنتز، مشخصه‌یابی و خواص جذبی نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی (M: Mg, Mn, Ni) $\text{Polyaniline@MFe}_2\text{O}_4$ پرداختند (۳۳). نانوجاذب بر پایه پلیمر ارزان قیمتی مانند پلی کربنات و همچنین هم‌افزایی آن با نانومواد مانند تیتانیوم دی اکسید کامپوزیت شده با کربن اکتیو بر عملکرد جذب رنگ‌ها تا کنون مورد بررسی قرار نگرفته است لذا در این مقاله عملکرد نانوجاذب پلیمری تیتانیوم دی اکسید بر پایه پلی کربنات/کربن اکتیو برای جذب رنگ متیلن بلو از محیط‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده نشان داد که نانوجاذب سنتز شده عملکرد جذبی بهتری برای رنگ متیلن بلو در محیط‌های بازی و خنثی نسبت به محیط‌های اسیدی دارد و همچنین شرایط بهینه برای بیشترین راندمان جذب، مقدار جاذب ۰/۰۵ g، زمان تماس ۲ دقیقه و غلظت اولیه محلول متیلن بلو ۵ ppm می‌باشد. همچنین مطالعات سینتیکی نشان داد که سینتیک جذب از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند و در نهایت بر اساس مطالعات ایزوترمی مشخص شد که فرآیند جذب رنگ متیلن بلو توسط نانوجاذب سنتزی، تطابق خوبی با ایزوترم لانگمویر دارد. این یافته‌ها نشان می‌دهند که نانوجاذب

شرح آزمایش

نحوه تهیه جاذب

در ابتدا برای ساخت جاذب $2/5$ g از پلی کربنات در 90 mL کلروفرم حل شده و همچنین $0/125$ g از کربن اکتیو در 20 mL کلروفرم و $0/5$ g از تیتانیوم دی اکسید در 50 mL کلروفرم حل گردید و بعد از اضافه کردن محلول های بدست آمده و اختلاط بیشتر آنها در یک بشر بزرگتر به واسط همزن مغناطیسی به مدت 20 دقیقه و سپس التراسونیک به مدت 10 دقیقه دیگر و ایجاد یک سوسپانسیون سیاه رنگ یکدست، محصول بدست آمده در مجاورت هوا خشک شد. در نهایت، پس از خشک شدن محصول بدست آمده به طور کامل، همه ی جاذب بدست آمده در هاون آسیاب شد و جهت یکسان سازی اندازه ذرات، جاذب از صافی توری با مش بندی $0/5$ mm عبور داده شد.

آزمایشات بهینه سازی

در این مطالعه آزمایشات بهینه سازی شامل آزمایش اثر زمان تماس، تأثیر اندازه ذرات جاذب، تأثیر pH بر میزان جذب، اثر مقدار جاذب بر میزان جذب و تغییر غلظت اولیه رنگ به عنوان آلودگی مورد بررسی قرار گرفت. در هر کدام از این آزمایشات، میزان جذب متیلن بلو، براساس اختلاف میزان جذب نوری محلول متیلن بلو، قبل و بعد از اضافه کردن نانوجاذب در طول موج 664 nm محاسبه شد. بنابراین درصد حذف یا جذب متیلن بلو با استفاده از معادله ۱ بدست خواهد آمد:

$$\text{درصد حذف یا جذب رنگ} = [(C_0 - C_t) / C_0] \times 100$$

که در آن C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه متیلن بلو و غلظت نهایی آن پس از اضافه کردن جاذب و در یک زمان خاص را نشان می دهند.

همچنین میزان ظرفیت جذب جاذب (q_e) با استفاده از معادله ۲ قابل محاسبه است:

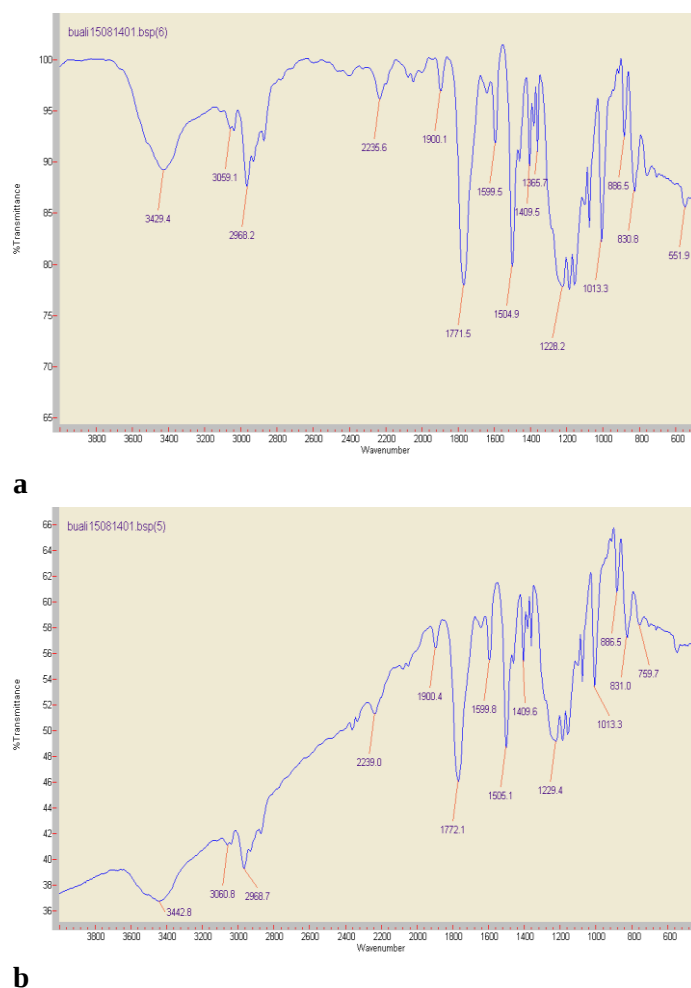
$$q_e = [(C_0 - C_t) \times V] / M \quad (2)$$

در معادله ۲، V بیانگر حجم محلول متیلن بلو بر حسب لیتر و M وزن جاذب بر حسب گرم می باشد.

نتایج و بحث

مطالعات FTIR نانوجاذب سنتزی

برای تعیین و تایید مشخصات نانوجاذب ساخته شده از آزمون FTIR استفاده شد. در شکل ۳ به ترتیب طیف FTIR مربوط به نانوجاذب، قبل (۳a) و بعد از جذب متیلن بلو (۳b) مشاهده می شود. همانطور که در شکل ۳a مشاهده می شود پیک جذبی در 3429 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه O-H می باشد، همچنین پیک های جذبی در 2968 cm^{-1} ، 1771 cm^{-1} ، 1504 cm^{-1} و 1228 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی گروه های C-H آلیفاتیک، ارتعاشات کششی گروه C=O، ارتعاشات گروه C=C، ارتعاشات گروه های C-O و C-O-C هستند. نهایتاً پیک جذبی در 552 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی Ti-O می باشد، که به خوبی تأیید می کند نانوذرات اکسید تیتانیوم بر روی بستر پلی کربنات/کربن اکتیو ایجاد شده اند. از آنجایی که پس از جذب متیلن بلو، موقعیت پیک های جذبی نانوجاذب به صورت اندک جابه جا شده اند و همچنین شدت آنها به وضوح افزایش یافته است (شکل ۳b)، این مشاهدات جذب متیلن بلو توسط نانوجاذب را تأیید می کنند.



b

شکل ۳- طیف FTIR نانوجاذب قبل (a) و بعد (b) از جذب متیلن بلو

Figure 3. FT-IR spectra of nanoadsorbent before (a) and after (b) methylene blue adsorption.

مطالعات BET

سطح ویژه نانوجاذب سنتز شده با استفاده از ایزوترم جذب-واجذب نیتروژن و روش Brunauer-Emmett-Teller (BET) تعیین شد. ایزوترم جذبی ارائه شده در شکل ۴ نشان می‌دهد که منحنی بدست آمده، از مدل نوع IV با یک لوپ هیسترسیس پیروی می‌کند که نشان دهنده حضور مزوحفرات (اندازه حفرات بین ۲ الی ۵۰ نانومتر) در ساختار نانوکامپوزیت سنتزی می‌باشد. همچنین محاسبه مقدار سطح ویژه نمونه از نمودار BET مقدار $144 \text{ m}^2/\text{g}$ را با حجم کل حفرات $0.42 \text{ cm}^3/\text{g}$ را نشان می‌دهد. این یافته‌ها نشان می‌دهند که نانوکامپوزیت سنتزی از تخلخل بسیار خوبی برخوردار بوده و بنابراین به دلیل داشتن سایت‌های فعال زیاد برای جذب رنگ، ظرفیت جذب بالایی را نشان خواهد داد.

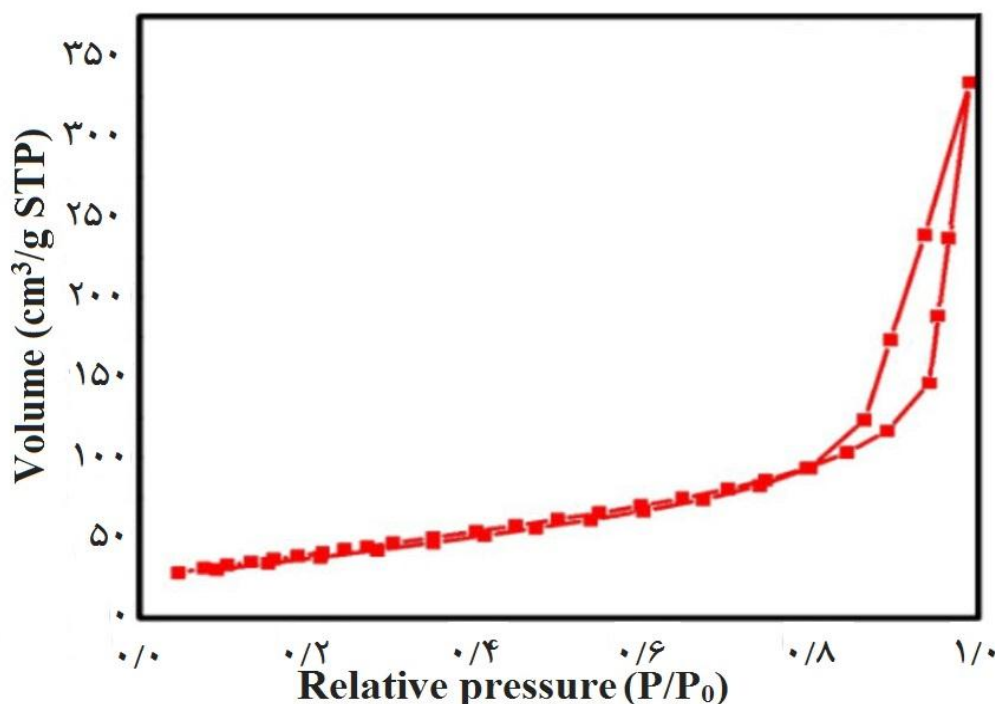
بررسی تصاویر SEM نانوجاذب

برای بررسی ساختار و مورفولوژی سطح نانوجاذب سنتز شده از تکنیک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. شکل ۵ تصاویر SEM نانوجاذب را با چهار بزرگنمایی مختلف نشان می‌دهد. همانطور که در بزرگنمایی کم (شکل ۵a) مشاهده می‌شود، نانوذرات TiO_2 به صورت کاملاً یکنواخت بر روی بستر پلی کربنات/کربن اکتیو لایه لایه و متخلخل قرار گرفته‌اند که با افزایش بزرگنمایی و پایین آمدن وضوح (Resolution) تصاویر (شکل ۵d) شاهد یک سطح صاف یکدست از سطح نانوجاذب هستیم که مجدداً تأیید می‌کند نانوذرات TiO_2 به صورت یکنواخت و با اندازه‌های یکسان بر روی بستر پلی کربنات/کربن اکتیو ته نشست شده‌اند. این

توسط نانوذرات TiO_2 می‌باشد.

مشاهدات نشان دهنده سنتز موفق نانوجاذب و کارایی خوب

آن برای جذب سطحی متیلن بلو به دلیل افزایش سطح آن



شکل ۴- ایزوترم جذب-واجذب نیتروژن برای نانوکامپوزیت سنتز شده

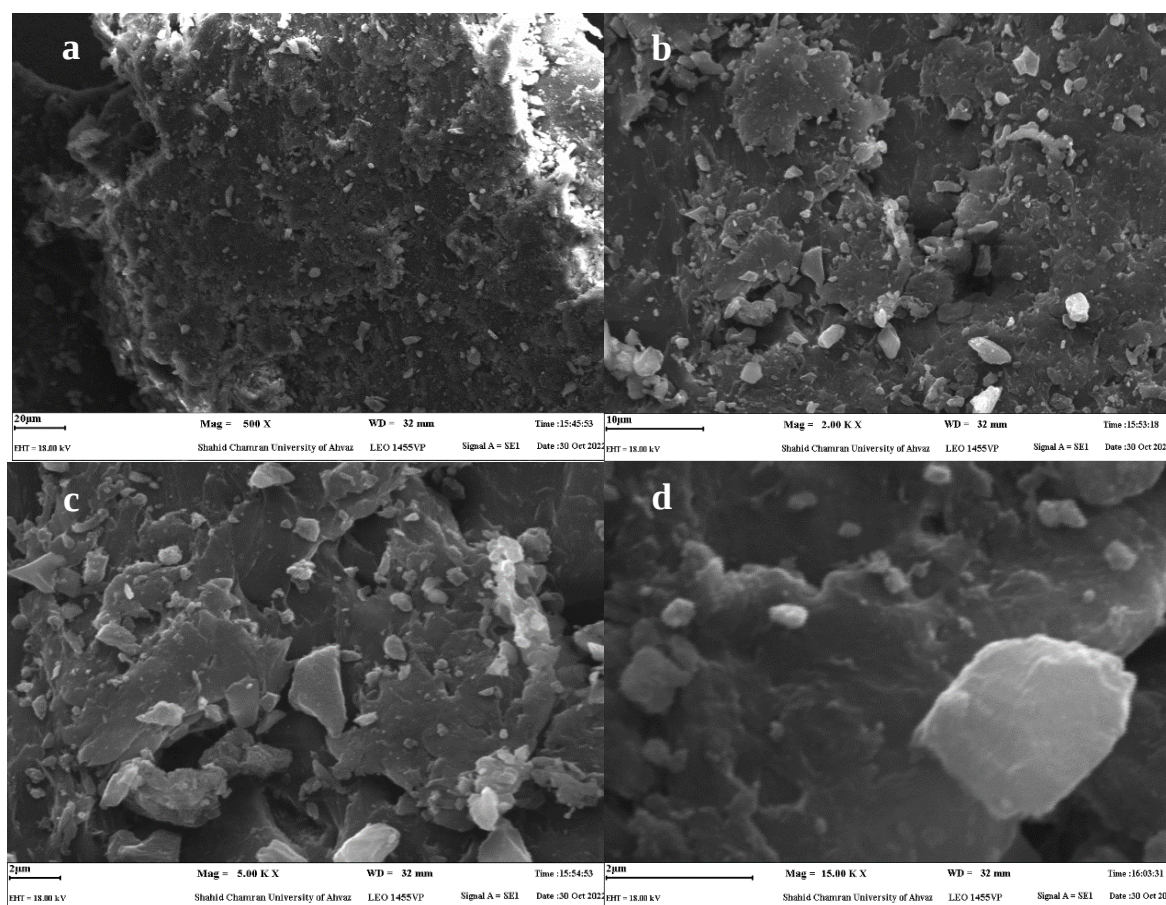
Figure 4. The nitrogen adsorption-desorption isotherm of synthesized nanocomposite

بررسی اثر pH بر روی میزان حذف رنگ

و مقادیر جذب آن توسط دستگاه اسپکتروفتومتر قرائت شد. نتایج برای دو محیط بازی و اسیدی به ترتیب در جداول ۱ و ۲ نشان داده شده است. همچنین برای مشاهده بصری تأثیر pH بر میزان جذب و حذف رنگ متیلن بلو، تصاویر هر کدام از محلول‌ها پس از جذب رنگ توسط دوربین عکاسی ثبت گردید و نتایج آن در شکل ۶ نشان داده شده است. همانطور که از نتایج مشخص است، میزان حذف در شرایط بازی به مراتب بیشتر از شرایط اسیدی است. این یافته‌ها می‌تواند به این دلیل باشد که در محیط اسیدی هم نانوجاذب و هم مولکولهای متیلن بلو دارای بار مثبت هستند، بنابراین دافعه الکترواستاتیکی مانع از برهمکنش بین آنها می‌شود، در حالی که در شرایط بازی سطح نانوجاذب دارای بار منفی بوده و از این رو به راحتی با گونه‌های مثبت متیلن بلو جاذبه

هدف از این آزمایش بررسی شرایط اسیدی و بازی محیط حاوی آلودگی رنگی متیلن بلو و اثر آن بر میزان جذب آلودگی توسط نانوجاذب ساخته شده است. برای رسیدن به این مقصود، دو محیط اسیدی مختلف با استفاده از HCl یک نرمال و دو محیط بازی مختلف با استفاده از NaOH یک نرمال تهیه گردید. بدین منظور بعد از وزن کردن ۰/۰۵ g جاذب و اضافه کردن آن به ۱۲ mL محلول متیلن بلو ppm ۵ به ترتیب دو مقدار ۱ mL و ۱/۵ mL از HCl برای ایجاد دو شرایط اسیدی متفاوت به محلول مورد نظر اضافه و بعد از همزدن و صاف کردن مقدار جذب محلول قرائت شد. همچنین برای ایجاد محیط بازی همان مقادیر از جاذب و محلول متیلن بلو در مرحله اول برداشته شد و ابتدا ۱ mL از NaOH و در مرحله بعد ۱/۵ mL برای ایجاد دو محیط بازی مختلف اضافه و بعد از همزدن در زمان ثابت ۱۵ دقیقه محلول از صافی عبور

الکترواستاتیکی برقرار کرده و باعث افزایش جذب متیلن بلو می شود.



شکل ۵- تصاویر SEM از نانوجاذب ساخته شده با بزرگنمایی های مختلف (a) ۰/۵ KX (b) ۲ KX (c) ۵ KX (d) ۱۵ KX

Figure 5. SEM images of the synthesized nanoadsorbent with different magnifications (a) 0.5 KX (b) 2 KX (c) 5 KX (d) 15 KX

جدول ۱- کارایی جاذب در محیط قلیایی

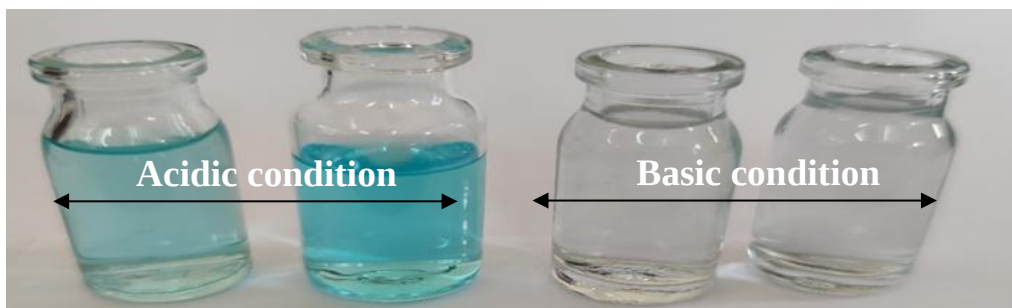
Table 1. Adsorbent efficiency in alkaline environment

مقدار NaOH اضافه شده	۱ mL	۱/۵ mL
درصد حذف رنگ (%)	٪۹۹	٪۱۰۰

جدول ۲- کارایی جاذب در محیط اسیدی

Table 2. Adsorbent efficiency in acidic environment

مقدار HCl اضافه شده	۱ mL	۱/۵ mL
درصد حذف رنگ (%)	٪۷۵/۷۰	٪۶۰/۲۰



شکل ۶- عکس‌هایی از میزان جذب رنگ در محیط‌هایی با pH مختلف

Figure 6. Photographs of dye adsorption in environments with different pH

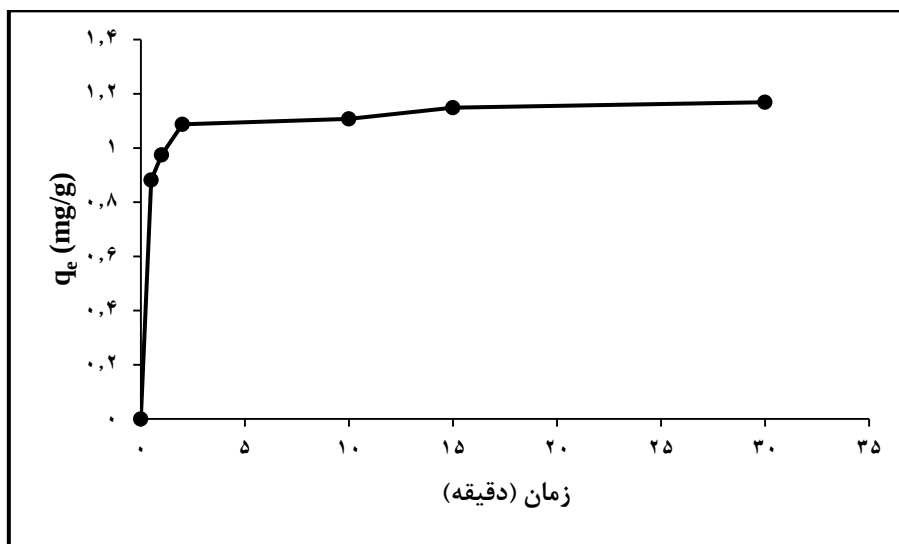
بررسی اثر زمان تماس بر جذب متیلن بلو

در این آزمایش تعیین زمان بهینه بر جذب رنگ متیلن بلو با استفاده از نانوجاذب تیتانیوم دی اکسید بر پایه پلی کربنات/کربن اکتیو صورت گرفت. به همین دلیل زمان‌های تماس متفاوتی مورد ارزیابی قرار گرفت. ابتدا مقدار (۰/۰۵ g) از جاذب در یک بشر ریخته شد و سپس ۱۲ mL از محلول متیلن بلو ۵ ppm و ۱ mL NaOH به آن اضافه شد. بشر حاوی جاذب و محلول متیلن بلو بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت و بعد از طی شدن زمان مورد نظر، محلول از کاغذ صافی عبور داده شد و مقادیر جذب نور آنها توسط دستگاه اسپکتوفوتومتر قرائت شد و درصد جذب متیلن بلو توسط نانوجاذب مشخص شد. نمودار ظرفیت جذب جاذب در زمان‌های مختلف در شکل ۷ آورده شده است. همانطور که نشان داده شده است در ابتدای فرآیند جذب، جایگاه‌های خالی زیادی روی جاذب وجود دارد. به همین دلیل یون‌های متیلن بلو با سرعت بیشتری روی این جایگاه‌ها قرار می‌گیرند و سرعت جذب در ابتدای فرآیند بیشتر است. بعد از گذشت زمان به مرور این جایگاه‌ها پر می‌شود و سرعت جذب کم و کمتر می‌شود تا نهایتاً به یک روند ثابت میل می‌کند. درواقع با توجه به پر شدن این جایگاه‌های خالی دافعه بین یون‌های متیلن بلو موجود در محلول و یون‌های جذب شده توسط نانوجاذب به وجود می‌آید که این امر باعث کاهش سرعت جذب و کاهش شیب در نمودار مربوطه می‌گردد تا به یک روند تقریباً ثابت برسیم. با توجه به توضیحات فوق الذکر، بعد از گذشت دو دقیقه به یکباره شیب منحنی کمتر شده و به

روندی ثابت میل می‌کند. بنابراین به نظر می‌رسد که بهترین زمان برای جذب یون متیلن بلو توسط جاذب ۲ دقیقه باشد.

بررسی تأثیر اختلاف سایز جاذب بر میزان جذب

در این مرحله بررسی تأثیر اندازه جاذب و نیز سطح تماس در رنگ بری و آلودگی از محلول متیلن بلو انجام گرفت. بدین منظور از دو اندازه مختلف جاذب استفاده شد که در شکل ۸ و ۹ نشان داده شده است. جاذب با اندازه کوچکتر و بزرگتر از ۰/۵ mm (این اختلاف اندازه بر اساس عبور جاذب‌های آسیاب شده از صافی توری شکل با مش بندی ۰/۵ × ۰/۵ موجود در آزمایشگاه صورت پذیرفت) در نظر گرفته شد. بعد از قرائت جذب محلول متیلن بلو ۵ ppm، مقدار ۰/۰۵ g جاذب با دو اندازه متفاوت را به دو بشر مجزا اضافه کرده و سپس مقدار ۱۲ mL از محلول متیلن بلو ۵ ppm به هر دو بشر اضافه شد و روی همزن مغناطیسی به مدت ۲ دقیقه قرار گرفتند. در نهایت پس از صاف کردن محلول‌های مورد نظر، جذب نوری محلول زیر صافی توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر ثبت شد و درصد مقادیر حذف متیلن بلو توسط نانوجاذب محاسبه شد، که در جدول ۳ نتایج مربوطه آورده شده است. طبق داده‌های جدول هر چقدر ذرات نانوجاذب ریزتر باشند، درصد حذف بیشتری بدست خواهد آمد. این مشاهدات می‌تواند به این دلیل باشد که با کوچکتر شدن اندازه ذرات نانوجاذب سطح تماس بیشتری برای جذب متیلن بلو فراهم می‌شود که نهایتاً منجر به افزایش راندمان حذف آن از محیط‌های آبی خواهد شد.



شکل ۷- بررسی اثر زمان تماس در جذب رنگ متیلن بلو توسط جاذب سنتز شده

Figure 7. Investigation of the effect of contact time on the adsorption of methylene blue dye by the synthesized adsorbent

جدول ۳- بررسی تأثیر اختلاف اندازه ذرات جاذب بر میزان جذب متیلن بلو.

Table 3. Studying the effect of differences in adsorbent particle size on the adsorption rate of methylene blue.

اندازه ذرات جاذب	کوچکتر از ۰/۵ mm	بزرگتر از ۰/۵ mm
درصد حذف رنگ (%)	۹۸/۵۴	۷۸/۵۷



شکل ۹- اندازه ذرات جاذب کوچکتر از ۰/۵ mm

Figure 9. Adsorbent size less than 0.5 mm



شکل ۸- اندازه ذرات جاذب بزرگتر از ۰/۵ mm

Figure 8. Adsorbent size greater than 0.5 mm

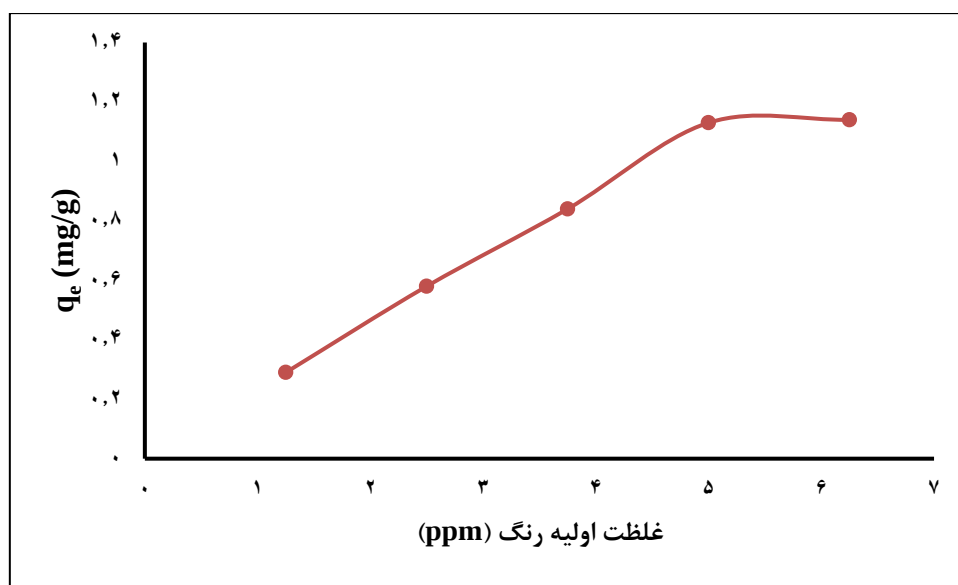
بررسی اثر غلظت اولیه متیلن بلو در میزان جذب

در این بخش بررسی تأثیر تغییرات غلظت اولیه متیلن بلو به عنوان آلودگی بر روی کارایی جاذب در مقادیر ثابت جاذب و زمان ثابت انجام می‌پذیرد. برای رسیدن به این هدف پنج نمونه از محلول متیلن بلو با غلظت‌های ۵ ppm، ۶/۲۵ ppm، ۳/۷۵ ppm و ۲/۵ ppm و ۱/۲۵ ppm تهیه شد. لازم به توضیح است که مقدار جاذب توزین شده برای آزمایشات (g) (۰/۰۵) و زمان تماس نیز ۲ دقیقه تعیین گردید. همانند آزمایشات قبلی مقدار ۱۲ mL از هر کدام از محلول‌های

در این بخش بررسی تأثیر تغییرات غلظت اولیه متیلن بلو به عنوان آلودگی بر روی کارایی جاذب در مقادیر ثابت جاذب و زمان ثابت انجام می‌پذیرد. برای رسیدن به این هدف پنج نمونه از محلول متیلن بلو با غلظت‌های ۵ ppm، ۶/۲۵ ppm، ۳/۷۵ ppm و ۲/۵ ppm و ۱/۲۵ ppm تهیه شد. لازم به توضیح است که مقدار جاذب توزین شده برای آزمایشات (g) (۰/۰۵) و زمان تماس نیز ۲ دقیقه تعیین گردید. همانند آزمایشات قبلی مقدار ۱۲ mL از هر کدام از محلول‌های

اشغال می‌شود. از این رو می‌توان نتیجه‌گیری کرد که با افزایش غلظت رنگ در محلول ورودی، به دلیل افزایش تعداد برخورد بین رنگ و نانوجاذب احتمال اشغال شدن مکان‌های فعال جذب رنگ بر روی نانوجاذب افزایش پیدا می‌کند. همچنین با توجه به اینکه تعداد مکان‌های فعال رنگ بر روی نانوجاذب مقدار مشخصی است بنابراین در غلظت‌های بیشتر از ۵ ppm از رنگ متیلن بلو مقدار جذب ثابت باقی می‌ماند.

متیلن بلو به همراه ۱ mL NaOH به بشر حاوی نانوجاذب اضافه شد و مانند روش‌های قبلی میزان جذب متیلن بلو محاسبه شد. ظرفیت جذب متیلن بلو توسط جاذب برای غلظت‌های مختلف رنگ در شکل ۱۰ به نمایش درآمده است. در مقدار غلظت ۵ ppm از متیلن بلو بیشترین ظرفیت جذب مشاهده شد که در نمودار شکل ۱۰ نشان داده شده است. می‌توان این گونه توضیح داد که با افزایش غلظت رنگ، تعداد جایگاه‌های جذب بیشتری در ساختار نانوجاذب توسط رنگ



شکل ۱۰- مطالعه اثر غلظت اولیه رنگ بر میزان جذب آن توسط نانوجاذب

Figure 10. Study of the effect of initial dye concentration on its adsorption by the nanoadsorbent

مطالعات سینتیکی

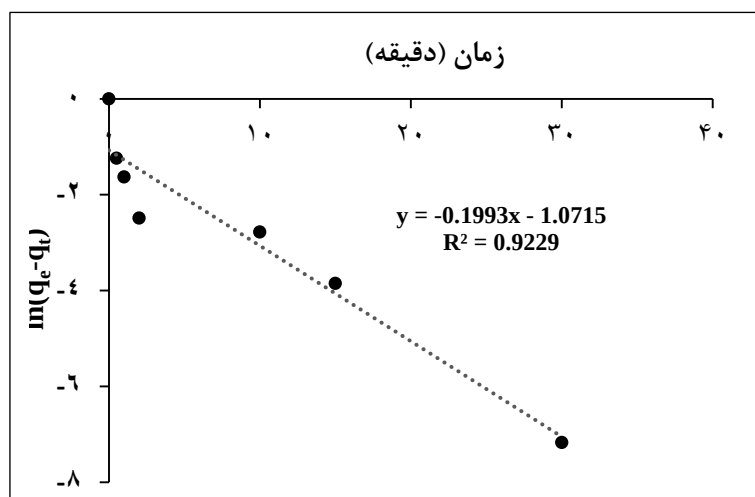
حداقل مربعات استفاده شده است. در این روش از پارامتر R^2 که در جدول ۵ آورده شده است جهت مقایسه استفاده گردید. زمانی که $R^2 > 0.95$ باشد، معادله به صورت معنادار خطی می‌باشد؛ با توجه به داده‌های به دست آمده از سینتیک جذب داده‌های تجربی و مقایسه‌ی ضرایب همبستگی دو مدل شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم می‌توان نتیجه گرفت که داده‌های آزمایشگاهی با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم تطابق بیشتری دارند.

در این بخش با توجه به داده‌های جدول ۴ مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم مورد بررسی قرار گرفتند. این داده‌ها به شکل قابل قبول و تقریب خوبی برای دو مدل سینتیکی ذکر شده، در نمودارهای شکل ۱۱ نشان داده شده است. همانطور که در نمودارهای ذکر شده مشاهده می‌شود، با برآزش هر کدام از داده‌های تجربی با استفاده از روش حداقل مربعات، ضریب همبستگی (R^2) و معادله‌ی خط به همراه شیب و عرض از مبدا به دست می‌آید. بنابراین برای بررسی صحت مدل‌های سینتیکی با داده‌های آزمایشگاهی، از روش

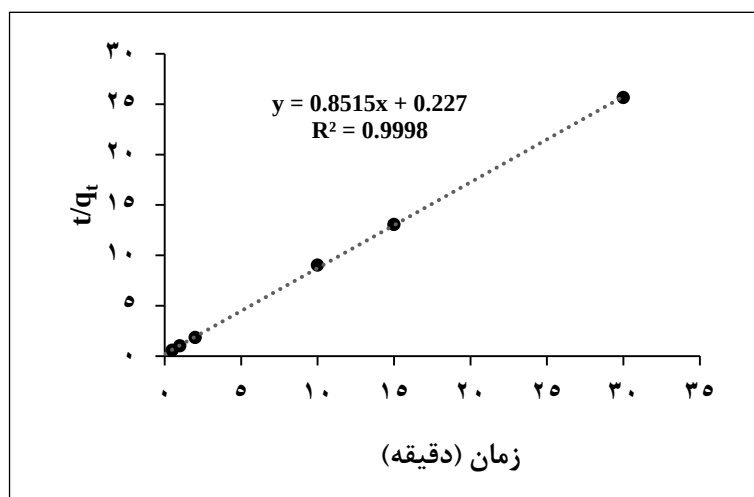
جدول ۴- داده‌های سینتیکی

Table 4. Review of kinetic data

جاذب	زمان (دقیقه)	C_t	درصد جذب (%)	q_t	$\ln(q_e - q_t)$	t/q_t
تیتانیوم دی اکسید بر پایه پلی کربنات/کربن اکتیو	۰	۵	۰	۰		
	۰/۵	۱/۳۲	۷۳/۶	۰/۸۸	۱/۲۴-	۰/۵۷
	۱	۰/۹۴	۸۱/۲	۰/۹۷	۱/۶۳-	۱/۰۳
	۲	۰/۴۷	۹۰/۶	۱/۰۹	۲/۴۹-	۱/۸۴
	۱۰	۰/۳۸	۹۲/۴	۱/۱۱	۲/۷۸-	۹/۰۳
	۱۵	۰/۲۱	۹۵/۸	۱/۱۵	۳/۸۵-	۱۳/۰۶
	۳۰	۰/۱۳	۹۷/۴	۱/۱۷	۷/۱۷-	۲۵/۶۶



a



b

شکل ۱۱- مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول (a) و شبه مرتبه دوم (b) برای جذب متیلن بلو توسط جاذب

Figure 11. Pseudo-first-order (a) and Pseudo-second-order (b) kinetic models for methylene blue adsorption by the adsorbent

بنابراین، یافته‌های این مطالعه نشان می‌دهد که عامل محدودکننده سرعت در فرآیند جذب ممکن است شامل جذب شیمیایی متیلن بلو بر روی سطح جاذب تیتانیوم دی اکسید باشد که سطح پلی کربنات/کربن اکتیو را پوشانده است.

این مدل سینتیکی سه مرحله کلیدی در فرآیند جذب را شامل می‌شود: مرحله اول؛ انتشار سریع ماده جذب شونده از فاز مایع به سطح مشترک محلول-جاذب. مرحله دوم؛ حرکت مولکول‌های جذب شونده به سمت سطح جاذب. و در نهایت، توزیع این مولکول‌ها در نقاط فعال بر روی سطح جاذب.

جدول ۵- مقایسه مقادیر R^2 بدست آمده برای دو مدل سینتیکی

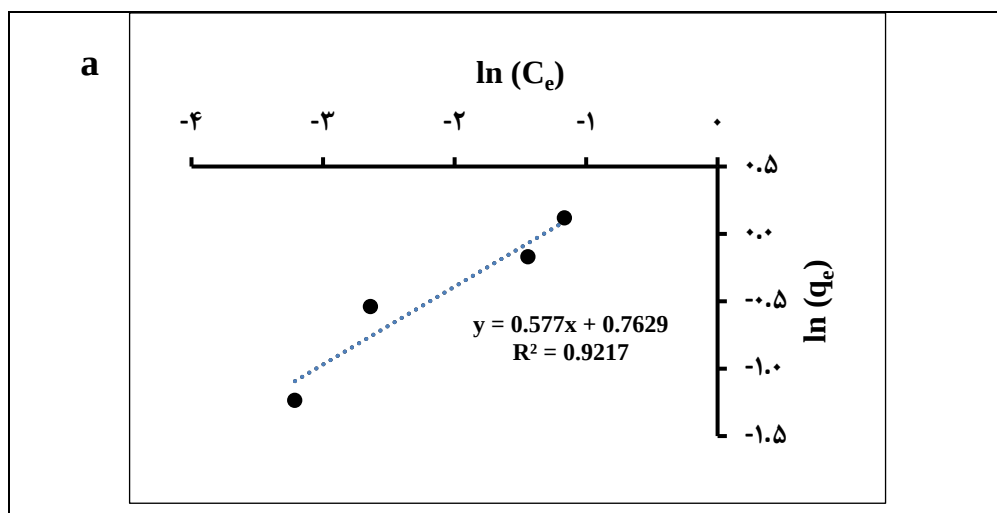
Table 5. Comparison of R^2 values obtained for two kinetic models

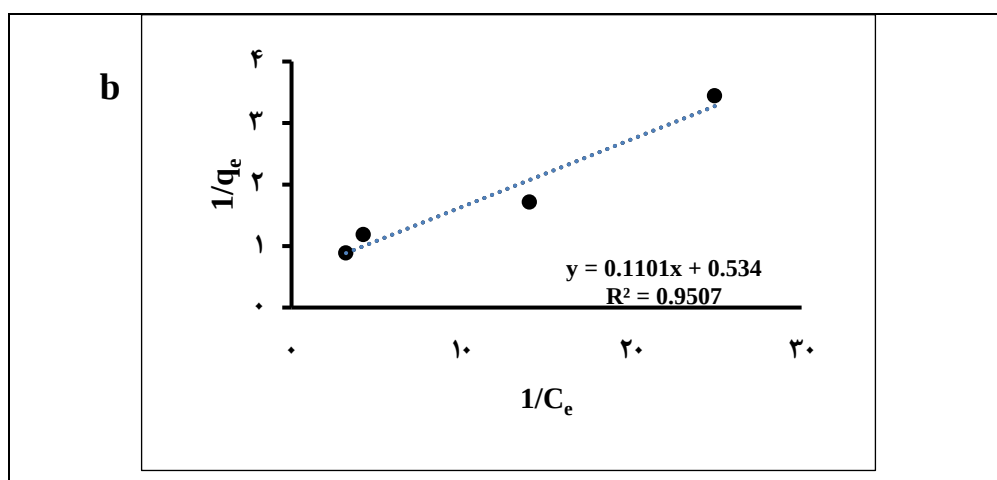
شبه مرتبه اول	شبه مرتبه دوم	مدل سینتیکی
$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - (k_1/2.303) \times t$	$t/q_t = (1/(k_2 \times q_e^2)) + (t/q_e)$	
۰/۹۲۲۹	۰/۹۹۹۸	ضریب همبستگی (R^2)

مطالعات ایزوترمی

نمودار در شکل ۱۲ آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ به ترتیب از طریق نمودارهای $1/q_e$ برحسب $1/C_e$ و $\ln q_e$ برحسب $\ln C_e$ محاسبه شدند و نتایج آن‌ها در جدول ۶ آمده است. ضرایب همبستگی (R^2) نشان می‌دهد که داده‌های آزمایشگاهی تطابق خوبی با ایزوترم لانگمویر دارند. بنابراین

ایزوترم‌های جذبی برای بررسی ظرفیت جذب جاذب، نحوه برهمکنش جذب شونده با جاذب و ویژگی‌های سطح جاذب مورد اندازه‌گیری قرار می‌گیرند. بر همین اساس داده‌های آزمایشگاهی برای دستیابی به پارامترهای ایزوترمی، با دو مدل ایزوترمی مهم و پرکاربرد شامل ایزوترم‌های جذب لانگمویر و فروندلیچ مورد بررسی قرار گرفتند و نتایج آن به صورت





شکل ۱۲- ایزوترمهای جذبی فروندلیچ (a) و لانگمویر (b) برای جذب متیلن بلو توسط جاذب

Figure 12. Freundlich (a) and Langmuir (b) isotherms for methylene blue adsorption onto the adsorbent

مطالعه با مطالعات پیشین مورد مقایسه قرار گرفت. همانطور که در جدول ۷ مشاهده می‌شود، علاوه بر اینکه ظرفیت بیشینه جذب در این مطالعه نسبت به سایر جاذب‌ها قابل مقایسه است، همچنین سرعت جذب آن نیز بسیار بیشتر می‌باشد که این امر نشان دهنده راندمان بالای نانوجاذب سنتز شده در جذب رنگ متیلن بلو می‌باشد.

جذب به صورت جذب تک لایه‌ای بر روی سطح جاذب هموژن صورت گرفته است. همچنین با توجه به اینکه مقدار $1/n$ بدست آمده از ایزوترم فروندلیچ بین ۰ و ۱ می‌باشد (۰/۵۷۷)، بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که فرایند جذب مطلوب است. همچنین به منظور بررسی عملکرد نانوجاذب سنتز شده در جذب متیلن بلو، ظرفیت بیشینه جذب به دست آمده در این

جدول ۶- مقایسه مقادیر R^2 بدست آمده برای دو مدل ایزوترمی

Table 6. Comparison of R^2 values obtained for two isotherm models

مدل ایزوترمی	ایزوترم فروندلیچ	ایزوترم لانگمویر
	$\ln(q_e) = \ln(K_f) + (1/n) \times \ln(C_e)$	$C_e/q_e = 1/(b \times q_{\max}) + C_e/q_{\max}$
ضریب همبستگی (R^2)	۰/۹۲۱۷	۰/۹۵۰۷

جدول ۷- مقایسه ظرفیت بیشینه جذب جاذب‌های مختلف برای جذب رنگ متیلن بلو

Table 7. Comparison of maximum adsorption capacity ($q_{\max}$) of different adsorbents for adsorption of methylene blue dye

منبع	زمان تماس (دقیقه)	ظرفیت جذب (mg/g)	جاذب
(۳۴)	-	۳۲/۸۹	کربن اکتیو
(۳۴)	۵/۱	۸۳/۹۰	نانومیل‌های اکسید روی/کربن اکتیو
(۳۵)	۱۰	۳۴/۵۰	نانوذرات نقره/کربن اکتیو
(۳۵)	۹/۵	۳۳/۲۰	نانوذرات پالادیم/کربن اکتیو
(۳۶)	۶۰	۱۲۸/۰۰	نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی چارچوب آلی فلزی مبتنی بر زیرکونیوم
(۳۷)	۳۰	۴۹/۰۶	میکروذرات مغناطیسی منگنز فریت پوشش داده شده با سیلیسیم دی اکسید عامل دار شده با کیتوسان
کار ارائه شده	۲	۹۷/۲۳	نانوکامپوزیت تیتانیوم دی اکسید بر پایه پلی کربنات/کربن اکتیو

نتیجه‌گیری

در این پژوهش در ابتدا نانوکامپوزیت تیتانیوم دی اکسید بر پایه پلی کربنات/کربن اکتیو با استفاده از روش هم‌رسوبی سنتز شد و نهایتاً به عنوان جاذب برای جذب رنگ متیلن بلو از محیط‌های آبی مورد استفاده قرار گرفت. تکنیک‌هایی همچون FTIR و SEM برای مشخصه‌یابی نانوجاذب سنتز شده و همچنین برهمکنش آن با متیلن بلو انجام پذیرفت که نتایج بدست آمده نشان دهنده سنتز موفق نانوجاذب و برهمکنش آن با جذب شونده بود. برای دستیابی به بالاترین مقدار جذب متیلن بلو توسط نانوجاذب سنتزی، بهینه‌سازی پارامترهایی همچون pH محیط، مدت زمان تماس، اندازه ذرات جاذب، غلظت اولیه رنگ متیلن بلو و مقدار نانوجاذب مورد بررسی قرار گرفت که نتایج زیر بدست آمد: در مطالعات سینتیکی مشاهده شد که بهترین زمان برای بالاترین جذب ۲ دقیقه می‌باشد و پس از آن سرعت جذب کاهش می‌یابد. همچنین نتایج نشان می‌دهد که فرآیند جذب متیلن بلو از محلول‌های آبی توسط این جاذب، با معادله شبه مرتبه‌ی دوم با دقت بالایی ($R^2 = 0.9998$) مطابقت دارد. طبق نتایج آزمایشگاهی هر چه محیط اسیدی‌تر شود درصد جذب آلودگی کمتر و در محیط قلیایی درصد جذب به طور قابل قبولی افزایش می‌یابد. در واقع بهترین عملکرد جاذب ساخته شده در محیط‌های خنثی و قلیایی می‌باشد. همچنین مشخص شد که هر چه قدر اندازه ذرات جاذب کوچکتر باشد به دلیل سطح تماس بیشتر، میزان جذب آلودگی نیز بیشتر خواهد بود. اثر غلظت اولیه آلودگی نیز مورد بررسی قرار گرفت که مقدار ۵ ppm به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد. از طرف دیگر، اثر مقدار جاذب بر میزان جذب آلودگی رنگی متیلن بلو در محلول آبی نیز نشان داد که با افزایش مقدار جاذب، درصد جذب نیز افزایش می‌یابد ولی مقدار وزن بهینه وجود دارد (که در آزمایش انجام شده ۰/۰۵ g بود). مطالعات ایزوترم جذب نشان می‌دهد داده‌های حاصل از آزمایشات جذب ناپیوسته با دقت بالایی ($R^2 = 0.9507$) از مدل لانگمویر پیروی می‌کنند و بنابراین تأیید کننده جذب تک لایه بر روی بستر هموژن

هستند. یافته‌های بدست آمده از این پژوهش امیدواری بالایی را برای استفاده از جاذب سنتز شده در محیط‌های بزرگتر، همچون حذف آلاینده‌های رنگی از پساب‌های صنعتی نشان می‌دهد.

References

1. Vosoughi, M., Einollahzadeh, N. (2021). Evaluation of the Efficiency Adsorption Process with Zeolite@ in the Removal of Methylene Blue Dye from Aqueous Solutions. TB; 20 (4):79-93. (In Persian)
2. Khandare, R. V., & Govindwar, S. P. (2015). Phytoremediation of textile dyes and effluents: current scenario and future prospects. *Biotechnology Advances*, 33(8), 1697-1714.
3. Ngah, W. W., Teong, L. C., & Hanafiah, M. M. (2011). Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydrate polymers*, 83(4), 1446-1456.
4. Asgari, Gh., Akbari, S., Faradmal, J., Almasi, H., & Daraei, Z.. (2017). Removal of methylene blue dye from wastewater of textile industry in catalytic ozonation process by pumice modified by magnesium nitrate. *Journal of Rafsanjan University of Medical Sciences and Health Services*, 15(12), 1095-1106. (In Persian)
5. Wang, J., Li, C., Zhuang, H., & Zhang, J. (2013). Photocatalytic degradation of methylene blue and inactivation of Gram-negative bacteria by TiO₂ nanoparticles in aqueous suspension. *Food Control*, 34(2), 372-377.

- S., & Messadeq, Y. (2008). Synthesis and characterization of cellulose acetate produced from recycled newspaper. *Carbohydrate Polymers*, 73(1), 74-82.
14. Sekulic, J. (2004). Mesoporous and microporous titania membranes, PhD Thesis, University of Twente, (2004), 103-120.
15. Haghighi, N., & Bayati, S. (2007). Extraction of titanium dioxide by sulfate method, from ilmenite concentrate with a purity of 29.40%. *Applied Chemistry Today*, 2(2), 60-70. (In Persian)
16. Riaz, U., Ashraf, S. M., & Kashyap, J. (2015). Role of conducting polymers in enhancing TiO₂-based photocatalytic dye degradation: a short review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 54(17), 1850-1870.
17. Talebi S, Chaibakhsh Langroudi N, Moradi-Shoeili Z. (2017). Optimization of Photodegradation of Acid Blue 113 Dye on Anatase TiO₂ Nanocatalyst Using Response Surface Methodology. *jehe*; 4 (2) :149-160. (In Persian)
18. Khoshmaneshzadeh, B., & Nokandeh, M. (1400). Removal of azo dyes from industrial wastewater by photocatalytic method. Paper presented at the 5th International Congress on Agricultural Development, Natural Resources, Environment and Tourism of Iran, Tabriz. (In Persian)
19. Huang, H., Leung, D. Y., Kwong, P. C., Xiong, J., & Zhang, L. (2013). Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue under vacuum ultraviolet irradiation. *Catalysis today*, 201, 189-194.
6. Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., & Ahmad, A. (2010). Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. *Journal of hazardous materials*, 177(1-3), 70-80.
7. Huang, X., Liao, X., & Shi, B. (2010). Tannin-immobilized mesoporous silica bead (BT-SiO₂) as an effective adsorbent of Cr (III) in aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 173(1-3), 33-39.
8. Naushad, M., Sharma, G., Kumar, A., Sharma, S., Ghfar, A. A., Bhatnagar, A., & Khan, M. R. (2018). Efficient removal of toxic phosphate anions from aqueous environment using pectin based quaternary amino anion exchanger. *International Journal of Biological Macromolecules*, 106, 1-10.
9. Manocha, S. M. (2003). Porous carbons. *Sadhana*, 28, 335-348.
10. Marsh, H.; Reinoso, F.R. (2006). Activated Carbon; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands; pp. 182-183.
11. Khalili Naji F. (2014). The application of activated carbon produced from used newspaper in the removal of methylene blue dye from aqueous solution: isotherm, kinetic and thermodynamic study. *MCEJ*; 14 (4) :1-9. (In Persian)
12. Hassanvand, M. S., Nabizadeh, R., & Heidari, M. (2008). Municipal solid waste analysis in Iran. *Iranian Journal of Health and Environment*, 1(1), 9-18.
13. Rodrigues Filho, G., Monteiro, D. S., da Silva Meireles, C., de Assunção, R. M. N., Cerqueira, D. A., Barud, H.

- fiber/polycarbonate composites by using a single-filament fragmentation test. *Composites Science and Technology*, 149, 108-115.
26. jafary, S. S., & Navaie Diva, T. (2021). Removal of Acid red 18 from Water using Polyaniline/Wheat bran Composite. *Journal of Environmental Science and Technology* (1), 207-217. (Persian)
 27. Salimi, F., Pire, S. (2021). Methylene blue Adsorption from Aqueous Solution using magnetite-oak adsorbent. *Journal of Environmental Science and Technology*(1), 237-249. (In Persian)
 28. Rasoulifard, M. H., Taheri Qazvini, N., Farhangnia, E., Heidari, A., & Doust Mohamadi, S. M. M. (2010). Removal of Direct Yellow 9 and Reactive Orange 122 from Contaminated Water Using Chitosan as a Polymeric Bioadsorbent by Adsorption Process. *Journal of Color Science and Technology*, 4(1), 17-23. (In Persian)
 29. Haji Seyed Mohammad Shirazi, R., Miralinaghi, M. s., Moniri, E., & Rokni, S. E. (2021). Removal of Reactive Dye Using a Magnetic Polymer Nanocomposite from Aqueous Solution. *Journal of Water and Wastewater; Ab va Fazilab (in persian)*, 31(7), 132-144. (Persian)
 30. Aliabadi, R. S., & Mahmoodi, N. O. (2018). Synthesis and characterization of polypyrrole, polyaniline nanoparticles and their nanocomposite for removal of azo dyes; sunset yellow and Congo red. *Journal of Cleaner Production*, 179, 235-245.
 20. Natarajan, T. S., Natarajan, K., Bajaj, H. C., & Tayade, R. J. (2013). Enhanced photocatalytic activity of bismuth-doped TiO₂ nanotubes under direct sunlight irradiation for degradation of Rhodamine B dye. *Journal of nanoparticle research*, 15(5), 1669.
 21. Rezazadeh M. Removal of methylene blue dye from aqueous media using activated carbon-coated iron magnetic nanoparticles and preconcentration and determination of picric acid by CTAB-modified magnetic nanoparticles. Master's Degree. Ministry of Science, Research and Technology, Shahid Chamran University of Ahvaz, Faculty of Science .2010 , (Persian)
 22. Behboudi, A., Jafarzadeh, Y., & Yegani, R. (2017). Polyvinyl chloride/polycarbonate blend ultrafiltration membranes for water treatment. *Journal of membrane science*, 534, 18-24.
 23. Lai, C. Y., Groth, A., Gray, S., & Duke, M. (2014). Preparation and characterization of poly (vinylidene fluoride)/nanoclay nanocomposite flat sheet membranes for abrasion resistance. *Water research*, 57, 56-66.
 24. Zhang, Y., & Zhu, J. (2015). Composite photocatalytic membrane prepared by embedding porous SiO₂ shell/void/TiO₂ core particles into polycarbonate for photodegrading and removing pollutant from water. *Chemical Engineering Science*, 126, 390-398.
 25. Yao, T. T., Wu, G. P., & Song, C. (2017). Interfacial adhesion properties of carbon

- optimization and modeling. *Ultrasonics-Sonochemistry*, 34, 792-802.
35. Ghaedi, M., Heidarpour, S., Kokhdan, S. N., Sahraie, R., Daneshfar, A., & Brazesh, B. (2012). Comparison of silver and palladium nanoparticles loaded on activated carbon for efficient removal of Methylene blue: Kinetic and isotherm study of removal process. *Powder Technology*, 228, 18-25.
36. Huang, L., He, M., Chen, B., & Hu, B. (2018). Magnetic Zr-MOFs nanocomposites for rapid removal of heavy metal ions and dyes from water. *Chemosphere*, 199, 435-444.
37. Liu, Z., Chen, G., Hu, F., & Li, X. (2020). Synthesis of mesoporous magnetic $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \text{CS-SiO}_2$ microsphere and its adsorption performance of Zn^{2+} and MB studies. *Journal of environmental management*, 263, 110377.
31. Rani, M., & Shanker, U. (2018). Sun-light driven rapid photocatalytic degradation of methylene blue by poly (methyl methacrylate)/metal oxide nanocomposites. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 559, 136-147.
32. Farrokhi, B., Ziaifar, N., & Hossein, S. (2019). Removal of Cationic Dye Malachite Green from Aqueous Solutions Using a Mixture of Carrageenan and Sodium Alginate Biopolymers in the Presence of Montmorillonite Nanoclay. *Journal of Environmental Science and Technology* (1), 63-76. (In Persian)
33. Zare, M., Adibian, E., Ghasemi, E., & Ashouri, F. (2023). Synthesis, Characterization, and Adsorptive Properties of Polyaniline@ MFe_2O_4 (M: Mg, Mn, Ni) Magnetic Nanocomposites. *Journal of Color Science and Technology*, 17(2), 93-110. (In Persian)
34. Dil, E. A., Ghaedi, M., & Asfaram, A. (2017). The performance of nanorods material as adsorbent for removal of azo dyes and heavy metal ions: application of ultrasound wave,