



Research Article

Removal of toxic methylene blue dye from aqueous solutions using carbon adsorbent prepared from oak fruit waste: Kinetic and thermodynamic studies

Frood Shojaeipoor*

Department of Chemistry Education, Farhangian University, P.O. Box 14665-889, Tehran, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 24/Aug/2025

Revised: 07/Oct/2025

Accepted: 28/Oct/2025

Keywords:Dye,
wastewater,
carbon adsorbent,
oak,
methylene blue.

ABSTRACT

Increasing industrial activities and subsequent discharge of untreated wastewater containing dyes into wastewater can cause problems such as reduced light penetration, anaerobic conditions, allergies, various skin diseases, and cancer. Therefore, removing these dyes is essential to protect the environment. In this study, the preparation of modified carbon adsorbent from oak fruit waste and its efficiency for removing the toxic dye methylene blue from aqueous solutions were investigated. The characteristics of the prepared adsorbent were investigated using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), porosity and effective surface area (BET) measurements, and energy dispersive X-ray (EDX) and it was used as an effective adsorbent for removing the toxic dye methylene blue from aqueous solutions. The optimal conditions were obtained using 2.2 g of adsorbent, 10 mg/L of methylene blue dye, a contact time of 56 min and a pH of 8. Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm models were used to describe the adsorption equilibrium of methylene blue dye. Conclusion: According to the obtained data, the maximum adsorption capacity for the prepared activated carbon was 131.57 mg/g. The equilibrium data were best described by the Langmuir model. The kinetics of the process were successfully fitted with a pseudo-second-order kinetic model. In addition, the thermodynamic parameters indicate that the adsorption process is endothermic and spontaneous.

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2025.38793.2387>

© 2025 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)*Corresponding author: Assistant Professor of organic Chemistry. E-mail address: shojaeif@cfu.ac.ir

How to cite this article: Shojaeipoor, F. (2025). Removal of toxic methylene blue dye from aqueous solutions using carbon adsorbent prepared from oak fruit waste: Kinetic and thermodynamic studies. *Applied Chemistry Today*, 20(76), 49-64. (in Persian)

حذف رنگ سمی متیلن بلو از محلول‌های آبی با استفاده از جاذب کربنی تهیه شده از

ضایعات میوه درخت بلوط: مطالعات سینتیکی و ترمودینامیکی

فرود شجاعی پور*

گروه آموزش شیمی، دانشگاه فرهنگیان، صندوق پستی ۸۸۹-۱۴۶۶۵ تهران، ایران

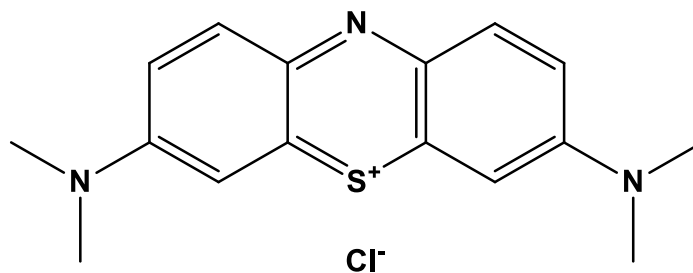
اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۴۰۴/۰۶/۰۲	افزایش فعالیت‌های صنعتی و به دنبال آن تخلیه فاضلاب‌های تصفیه نشده حاوی رنگ به پساب‌ها می‌تواند
بازنگری مقاله: ۱۴۰۴/۰۷/۱۵	سبب ایجاد مشکلاتی هم چون کاهش قابلیت نفوذ نور، ایجاد شرایط بی‌هواری، ایجاد آلرژی، انواع
پذیرش مقاله: ۱۴۰۴/۰۸/۰۶	بیماری‌های پوستی و سرطان شود. لذا حذف این رنگ‌ها جهت صیانت از محیط زیست ضروری می‌باشد.
کلمات کلیدی:	در این مطالعه تهیه جاذب کربنی اصلاح شده از ضایعات میوه درخت بلوط و کارایی آن به منظور حذف
رنگ،	رنگ سمی متیلن بلو از محلول‌های آبی بررسی شده است. روش‌ها: مشخصات جاذب تهیه شده با استفاده
پساب،	از آنالیزهای طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)،
جاذب کربنی،	اندازه‌گیری میزان تخلخل و سطوح موثر (BET) و پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) بررسی و به عنوان
بلوط،	یک جاذب موثر برای حذف رنگ سمی متیلن بلو از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گرفت. شرایط بهینه
متیلن بلو.	با استفاده از ۲/۲ گرم جاذب، ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر رنگ متیلن بلو، زمان تماس ۵۶ دقیقه و pH برابر با ۸
	بدست آمد. مدل‌های ایزوترمی لانگمویر، فروندلیچ و تمکین برای توصیف تعادل جذب رنگ متیلن بلو مورد
	استفاده قرار گرفتند. با توجه به داده‌های به دست آمده، حداکثر ظرفیت جذب برای جاذب کربنی تهیه شده
	۱۳۱/۵۷ میلی‌گرم بر گرم بود. داده‌های تعادلی به بهترین وجه توسط مدل لانگمویر توصیف شدند. سینتیک
	فرآیند با موفقیت با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم تطبیق داده شد. علاوه بر این، پارامترهای ترمودینامیکی
	نشان می‌دهد که فرایند جذب گرماگیر و خود به خودی می‌باشد.

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2025.38793.2387>This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

۱- مقدمه

امروزه رشد سریع صنایع منجر به مشکلات جدی در اکوسیستم طبیعی شده است. پساب بسیاری از صنایع مانند صنایع رنگ‌سازی، آبکاری فلزات، صنایع غذایی، صنایع دارویی و باتری‌سازی که حاوی یون‌های فلزات سنگین، رنگ‌ها و مواد آلی هستند، مستقیماً در منابع آب تخلیه می‌شوند. بر اساس بررسی‌ها، هر سال حدود ۳۰۰ تا ۵۰۰ میلیون تن حلال، فلزات سنگین، لجن سمی و سایر زباله‌های صنعتی به منابع آبی رها می‌شوند [۱]. رنگ‌ها و یون‌های فلزات سنگین، حتی در غلظت کم، می‌توانند اثرات مخربی بر سلامت انسان داشته باشند [۲]. این اثرات می‌تواند باعث تحریک پوست، تغییر ژن، تحریک دستگاه گوارش، سرطان، خواب آلودگی، اختلال در عملکرد کبد، کلیه‌ها، مغز، سیستم عصبی و تولید مثل شود [۳]. این رنگ‌ها شامل رنگ‌های

پراکنده، اسیدی، آزو، قلیایی، مستقیم، گوگردی و راکتیو می‌باشند. متیلن‌بلو^۱ (MB) با فرمول شیمیایی $C_{16}H_{18}ClN_3S$ (شکل ۱) یکی از رنگ‌های کاتیونی است که به عنوان ماده‌ای برای رنگرزی چوب، پنبه و ابریشم استفاده می‌شود. حذف رنگ سمی متیلن‌بلو از پساب‌ها ضروری است زیرا اثرات مضر متعددی مانند اسهال، سیانوز، نکروز بافتی، استفراغ، یرقان، شوک و افزایش ضربان قلب برای انسان به همراه دارد [۴]. برخی از روش‌ها برای حذف رنگ‌های سمی از فاضلاب صنایع استفاده شده است، به عنوان مثال، لخته‌سازی، جداسازی غشایی، تصفیه هوازی یا بی‌هوازی، انعقاد، اکسیداسیون شیمیایی و جذب [۵-۷]. جذب سطحی یکی از روش‌هایی است که به دلیل ویژگی‌های خاص آن از جمله ارزان بودن، سهولت در کارکرد و حذف رنگ‌های سمی گوناگون از پساب صنایع، بیشترین کاربرد را دارد. جذب سطحی فرآیندی است که در طی آن غلظت مولکول‌های ماده جذب‌شده در اثر تماس با سطح جاذب در محلول کاهش می‌یابد. عوامل فیزیکی و شیمیایی مختلفی در فرآیند جذب سطحی موثر هستند و مقدار آن به ماهیت جاذب و ماده جذب‌شده بستگی دارد [۸-۱۱]. در تحقیق حاضر جاذب کربنی تهیه شده از ضایعات میوه درخت بلوط برای جذب رنگ متیلن‌بلو و بررسی پارامترهای موثر در فرآیند جذب از جمله: زمان تماس، دوز جاذب، غلظت اولیه رنگ مورد استفاده قرار گرفت. جاذب کربنی آماده شده (اصلاح شده) دارای خواص منحصر به فردی مانند ساختار متخلخل، اندازه ذرات کوچک، گروه‌های عاملی سطحی، در دسترس بودن مواد اولیه و استحکام مکانیکی بالا است. هدف از این مطالعه نه صرفاً استفاده از یک زیست‌توده جدید، بلکه ارائه یک راهکار مقرون به صرفه و قابل اجرا برای ارزش‌افزوده به ضایعات میوه بلوط و بررسی کارایی آن در حذف رنگ متیلن‌بلو است. همچنین، در مقایسه با چند نمونه جاذب زیستی گزارش‌شده (جدول ۵)، جاذب تهیه‌شده در این کار ظرفیت جذب رقابتی خوبی نشان می‌دهد. به‌علاوه، روش فعال‌سازی مورد استفاده ساده و مبتنی بر مواد اولیه در دسترس است که پتانسیل کاربرد صنعتی و کاهش هزینه تولید را دارد.



شکل ۱- ساختار شیمیایی متیلن‌بلو

۲- مواد و دستگاه‌های مورد استفاده

برای اندازه‌گیری غلظت رنگ متیلن‌بلو از اسپکتروفتومتر مرئی ماوراء بنفش^۲ (مدل V-530 جاسکو^۳، ژاپن) در طول موج ۶۶۵ نانومتر استفاده شد. از pH متر مدل ۶۸۶ متروم^۴ سوئیس برای اندازه‌گیری pH محلول‌ها استفاده شد. طیف تبدیل فوریه مادون

¹Methylene blue

²Ultraviolet (UV)-visible spectrophotometer

³Jasco

⁴Metrohm

قرمز^۱ (FTIR) جاذب با استفاده از مدل بروکر-وکتور^۲ ۲۲ ساخت کشور آلمان تعیین شد. به منظور بررسی مورفولوژی سطح جاذب آماده شده، از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۳ (SEM) مدل KYKY-EM3200 ساخت کشور چین استفاده شد. برای تعیین ویژگی‌هایی مانند سطح ویژه، حجم و قطر حفره‌های جاذب کربنی اصلاح شده از آنالیز BET^۴، استفاده شد (SA 3100، Beckman Coulter). برای آنالیز عنصری جاذب از دستگاه طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس^۵ (EDX) مدل Seron AIS 2300 کره جنوبی استفاده شد. تمام مواد شیمیایی مورد استفاده از جمله رنگ متیلن‌بلو، سدیم هیدروکسید، هیدروکلریک اسید و اتانول با بالاترین خلوص موجود از شرکت مرک^۶ آلمان خریداری شدند.

۳- روش پژوهش

۳-۱- اندازه گیری جذب رنگ

غلظت رنگ در محلول آبی با استفاده از معادلات رگرسیون خطی به دست آمده در غلظت‌های مختلف رنگ به صورت کمی برآورد شد. کارایی حذف رنگ برای ۱۰ میلی گرم بر لیتر غلظت اولیه رنگ با ۲/۲ گرم جاذب کربنی اصلاح شده در ۵۶ دقیقه زمان تماس و pH برابر با ۸ تعیین شد. آزمایش‌ها همچنین در محدوده غلظت اولیه ۶۰-۱۰ میلی گرم در لیتر برای به دست آوردن ایزوترم‌های جذب انجام شد. درصد حذف رنگ متیلن‌بلو با استفاده از معادله زیر محاسبه شد [۱۲ و ۱۳].

$$\% \text{ MB removal} = ((C_0 - C_t)/C_0) \times 100 \quad (1)$$

در این معادله C_0 غلظت اولیه رنگ و C_t (میلی گرم بر لیتر) غلظت رنگ در زمان t است. مقدار رنگ جذب شده q_e (میلی گرم بر گرم) از رابطه زیر محاسبه شد:

$$q_e = (C_0 - C_e) V/W \quad (2)$$

که C_0 و C_e (میلی گرم بر لیتر) به ترتیب غلظت اولیه و تعادلی رنگ در محلول آبی هستند، V (L) حجم محلول و W (g) جرم جاذب می‌باشد.

۳-۲- روش تهیه جاذب

برای تهیه جاذب کربنی اصلاح شده، ابتدا ضایعات میوه درخت بلوط را به عنوان پیش ماده آسیاب کرده و در آون با دمای ۸۰ درجه سانتیگراد قرار داده تا کاملاً خشک شود، سپس در کوره پیرولیز در دمای ۶۵۰ درجه سانتیگراد در حضور گاز آرگون به مدت ۲ ساعت قرار داده شد. نمونه کربنی شده پس از سرد شدن کوره تا دمای اتاق از راکتور خارج شد. سپس با هیدروکسید

¹Fourier-transform infrared spectroscopy

²Brucker-Vector

³ Scanning electron microscope

⁷Brunauer Emmett Teller

⁸Energy dispersive X-ray

⁹X-ray Diffraction

پتاسیم به نسبت ۳:۱ مخلوط شد. پس از این مرحله، نمونه را در آون با دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده تا کاملاً خشک شود. سپس نمونه در کوره با دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت در حضور گاز آرگون قرار داده شد. در نهایت نمونه در حضور جریان گاز آرگون تا دمای اتاق خنک شد و به منظور حذف خاکستر موجود، کربن با استفاده از محلول اسید کلریدریک ۰/۰۱ نرمال و آب مقطر شستشو داده شد. سپس به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد تا کاملاً خشک شود [۱۴ و ۱۵]. مشخصات جاذب تهیه شده در جدول ۱ آورده شده است.

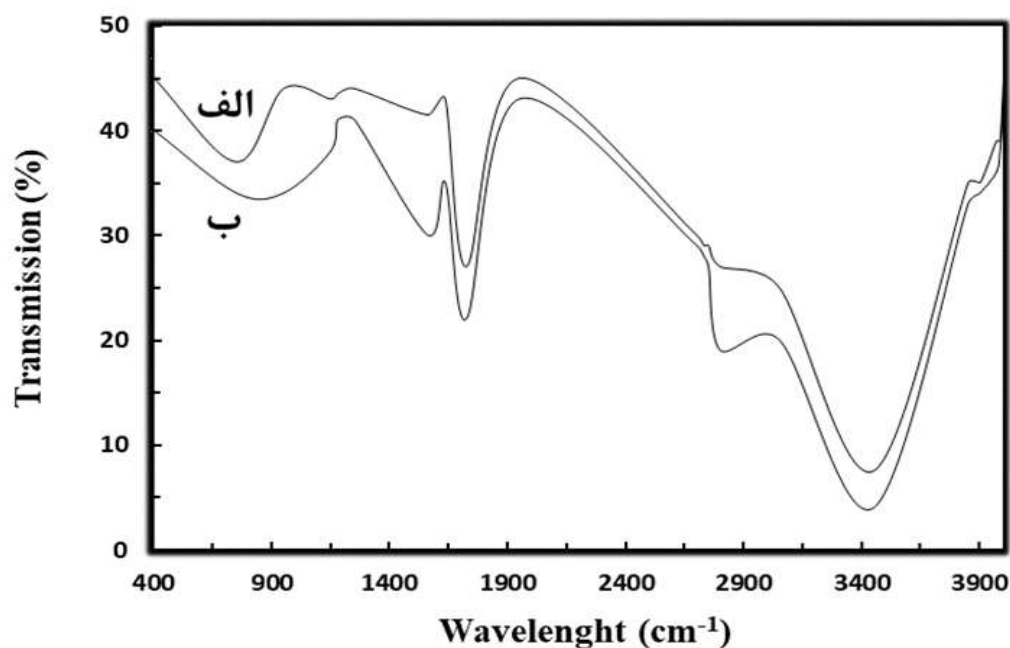
جدول ۱- مشخصات جاذب تهیه شده از میوه درخت بلوط

مقدار	مشخصه
۰/۵؛ آلومینیم؛ ۲۱؛ اکسیژن؛ ۷۸؛ کربن	(٪) عناصر موجود
۰/۵	کلر
۰/۵ wt %	حلالیت در اسید
خیر	حلالیت در باز
خیر	حلالیت در آب
۲/۲	BET (m ^۲ /g) سطح ویژه

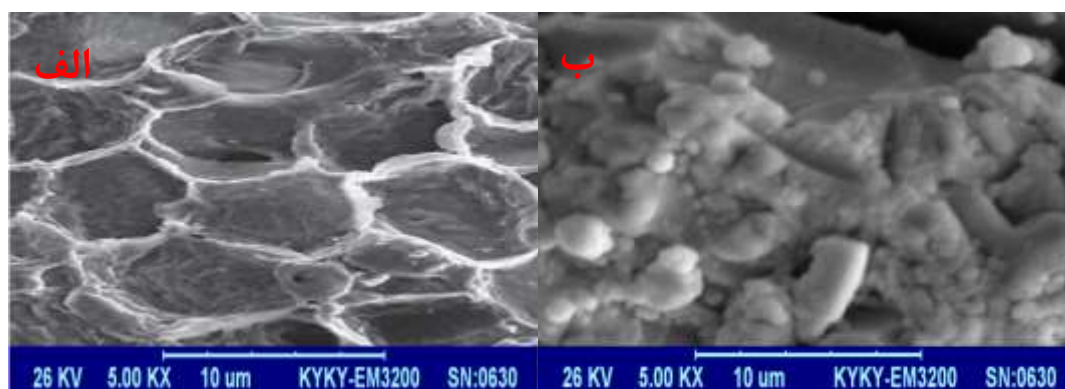
۴- نتایج و بحث

۴-۱- توصیف و آنالیز جاذب

طیف تبدیل فوری مادون قرمز جاذب تهیه شده در شکل ۲-الف نشان داده شده است. بر اساس آن، نوارهای مشاهده شده در حدود 2849 cm^{-1} - 2920 cm^{-1} به گروه‌های آلیفاتیک C-H نسبت داده می‌شود. همچنین نوار O-H در حدود 3445 cm^{-1} قرار دارد. پیک‌های مشاهده شده در اعداد 1725 cm^{-1} و 1610 cm^{-1} می‌توانند به ترتیب مربوط به کشش گروه کربونیل کربوکسیل و کشش پیوند C-O باشند. لذا با توجه به طیف IR، وجود گروه‌های عملکردی سطحی مهم بر روی جاذب تایید شد [۱۶-۱۲]. پس از فرآیند جذب متیلن‌بلو، تغییراتی در شدت و شکل برخی باندها مشاهده شد که نشان‌دهنده برهم‌کنش میان مولکول‌های رنگ و گروه‌های سطحی جاذب است (شکل ۲-ب). به‌طور مشخص افزایش نسبی شدت باندهای مربوط به ارتعاشات C-H و C=C آروماتیک مشاهده گردید که با حضور حلقه‌های آروماتیک و ساختار متیلن‌بلو سازگار است. همچنین پیک‌های مربوط به گروه‌های اکسیژنه سطحی نظیر O-H و C=O تغییر شکل یا کاهش/افزایش جزئی شدت نشان دادند که دلالت بر برهم‌کنش‌های هیدروژنی و الکترواستاتیکی با مولکول‌های رنگ دارد. علاوه بر این، در ناحیه‌های 1300 cm^{-1} - 1500 cm^{-1} و 1000 cm^{-1} - 1200 cm^{-1} نیز تقویت و تغییر شدت پیک‌ها را شاهد هستیم که می‌تواند با ارتعاشات C-N و گروه‌های مرتبط با ساختار متیلن‌بلو همخوانی داشته باشد [۱۶-۱۲].



شکل ۲- طیف‌سنجی تبدیل فوری مادون قرمز جاذب تهیه شده از میوه درخت بلوط (a) قبل از جذب (b) بعد از جذب رنگ متیلن‌بلو تجزیه و تحلیل SEM برای ارزیابی مورفولوژی جاذب تهیه شده انجام شد (شکل ۳ الف و ب). در شکل ۳ الف وجود منافذ منظم و زیاد با مورفولوژی یکنواخت قابل مشاهده است که امکان جذب رنگ را تسهیل می‌کنند. تصویر SEM از جاذب پس از جذب رنگ نیز مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۳ ب). این تصویر مورفولوژی متفاوتی را در مقایسه با جاذب قبل از جذب رنگ، از خود نشان داد. این مشاهدات می‌تواند به جذب مولکول‌های متیلن‌بلو بر روی/درون جاذب نسبت داده شود.

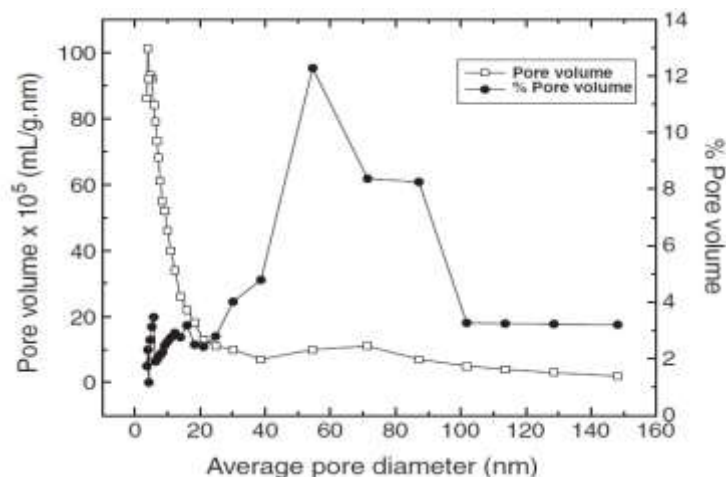


شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی جاذب تهیه شده از میوه درخت بلوط (الف) قبل از جذب (ب) بعد از جذب رنگ متیلن‌بلو

تجزیه و تحلیل BET برای تعیین ویژگی‌هایی مانند سطح ویژه جاذب استفاده شد. سطح ویژه جاذب تهیه شده از میوه درخت بلوط بر اساس این آنالیز $2/2 \text{ m}^2/\text{g}$ بود. شکل ۴ منحنی توزیع اندازه منافذ جاذب را بر اساس ایزوترم^۱ جذب تعادل نیتروژن در دمای ۷۷ کلوین نشان می‌دهد. با توجه به شکل، جاذب تهیه شده توزیع ذرات را در هر دو محدوده درشت منافذ و مزوپور نشان

¹Isotherm

می دهد. حدود ۶۰ درصد از منافذ در محدوده قطر زیر ۴۰ نانومتر با حجم کل منافذ $10^{-3} \times 11/6$ میلی لیتر بر گرم نانومتر بودند که نشان دهنده حجم مزوپور بالا است. قسمت دوم منافذ در محدوده ۴۰ تا ۱۰۰ نانومتر ظاهر شد. در این محدوده، حجم منافذ $10^{-3} \times 0/42$ میلی لیتر بر گرم نانومتر بود که حدود ۴۰ درصد از کل حجم منافذ را شامل می شود و نشان دهنده وجود ماکرو منافذ است. همانطور که مشاهده می شود، اندازه منافذ در جاذب تهیه شده عمدتاً شامل ساختارهای ریز متخلخل است.



شکل ۴- منحنی توزیع اندازه منافذ جاذب تهیه شده از میوه درخت بلوط

۴-۲- تاثیر pH

pH یکی از عوامل مهم در فرآیند جذب سطحی است. این آزمایش در شرایط غلظت رنگ ۱۰ میلی گرم در لیتر، ۲/۲ گرم جاذب، زمان تماس ۵۶ دقیقه و دمای ۳۵ درجه سانتی گراد انجام شد. همانطور که از شکل ۵ الف مشاهده می شود، برای تعیین مقدار pH بهینه، آزمایش هایی در محدوده pH، ۱۰-۲ انجام شد. با توجه به آزمایش های انجام گرفته مشخص شد با افزایش مقدار pH از ۲ تا ۸، درصد حذف رنگ متیلن بلو افزایش می یابد و پس از آن تغییر محسوسی در درصد حذف رنگ مشاهده نمی شود. این حالت می تواند ناشی از اشباع نسبی سایت های جذب الکترواستاتیکی و رسیدن به یک وضعیت تعادلی باشد؛ همچنین در pH های بسیار بالا احتمال تغییر در حالت تعلیق یا تجمع مولکولی رنگ و حتی ناپایداری جزئی رنگ یا گروه های سطحی جاذب وجود دارد که مانع افزایش بیشتر جذب می شود. علاوه بر این، pH_{pzc} (نقطه ای که در آن بار الکتریکی خالص سطح ذرات (یعنی سطح جاذب) برابر با صفر است) یک مشخصه بسیار مهم در تعیین PH بهینه است. برای یافتن pH_{pzc} ، آزمایش ها در محدوده pH، ۲ تا ۱۰ تحت دیگر شرایط بهینه انجام شد. pH_{pzc} جاذب ۶/۸ تعیین شد. در محلول وقتی $pH > pH_{pzc}$ ، سطح جاذب بار منفی دارد و به دلیل افزایش نیروی جاذبه الکترواستاتیکی، جذب رنگ های کاتیونی را بهبود می یابد. همچنین در pH های پایین تر از pH_{pzc} ، سطح جاذب ممکن است در نتیجه احاطه شدن توسط یون های H_3O^+ بار مثبت پیدا کند و در نتیجه

اثرات رقابتی یون‌های H_3O^+ و همچنین دافعه الکترواستاتیکی بین مولکول‌های رنگ و محل‌های جذب فعال با بار مثبت روی سطح جاذب، میزان جذب کاهش یابد [۱۷-۱۲]. در نتیجه، برای ادامه مطالعات، pH بهینه ۸، برای حذف رنگ متیلن‌بلو به‌وسیله جاذب تهیه شده انتخاب شد.

۳-۴- تاثیر زمان تماس

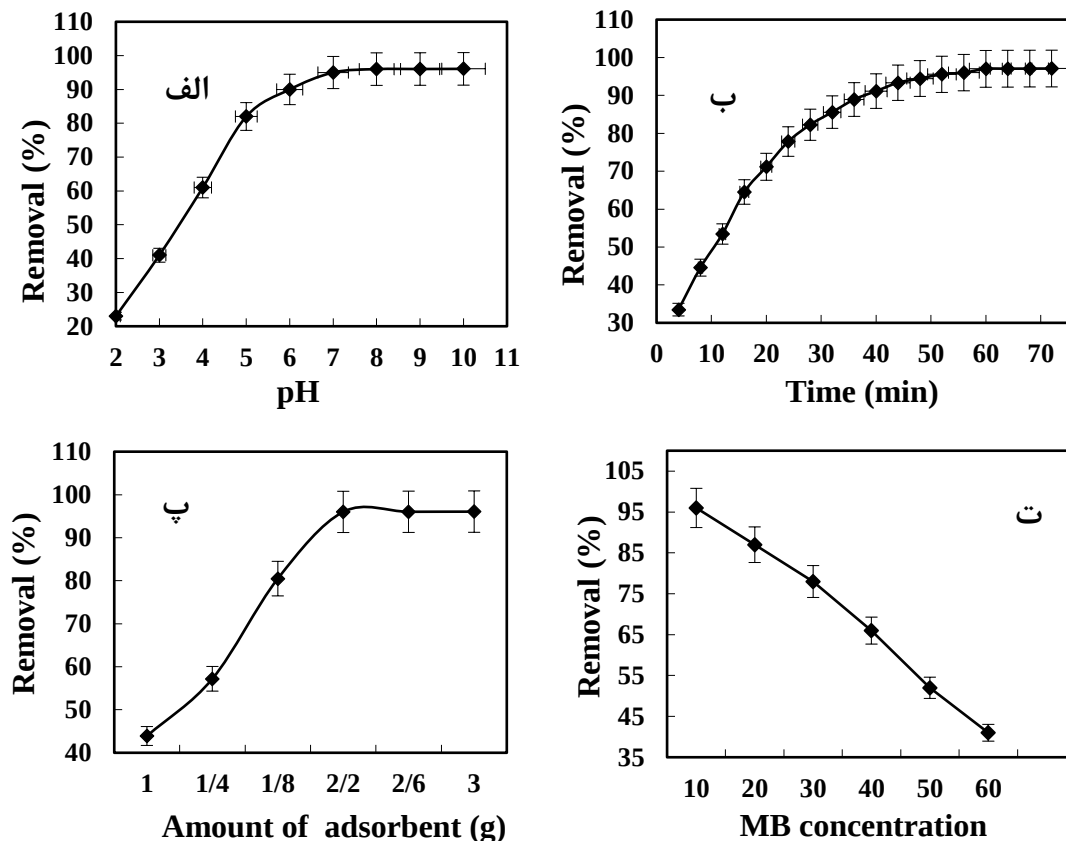
برای بررسی اثر زمان تماس بر فرآیند جذب سطحی، از محلول ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر رنگ متیلن‌بلو و ۲/۲ گرم جاذب در pH بهینه ۸ استفاده شد. همانطور که در شکل ۵ ب مشاهده می‌شود، درصد حذف رنگ به طور مداوم با افزایش زمان تماس افزایش می‌یابد و سپس در دقیقه ۵۶ به تعادل می‌رسد. جذب سریع رنگ متیلن‌بلو در مراحل اولیه فرآیند جذب سطحی توسط جاذب را می‌توان به خالی بودن و غیر اشباع بودن محل‌های فعال سطحی و حفره‌های جاذب نسبت داد [۱۷-۱۲]. در نتیجه، زمان تماس بهینه برای حذف رنگ متیلن‌بلو ۵۶ دقیقه به دست آمد.

۴-۴- تاثیر مقدار جاذب

مقدار جاذب یک متغیر مهم در حذف کمی رنگ‌های آلی توسط فرآیندهای جذب سطحی است. به منظور بررسی اثر مقدار جاذب تهیه شده در حذف رنگ متیلن‌بلو، ۲۵ میلی‌لیتر از محلول ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر رنگ متیلن‌بلو در لوله‌های آزمایش جداگانه تهیه شد. مقدار جاذب در محدوده ۱-۲/۶ گرم استفاده شد. آزمایش‌ها در pH و زمان تماس بهینه انجام شد. همانطور که در شکل ۵ پ مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار جاذب از ۱ تا ۲/۲ گرم، حذف رنگ به طور مداوم در غلظت ثابت رنگ افزایش یافت و پس از آن تغییر چندانی نکرد. افزایش میزان جذب با افزایش مصرف جاذب را می‌توان ناشی از دسترسی بیشتر به مکان‌های فعال سطحی و حفره‌های خالی متعدد جاذب تهیه شده نسبت داد [۱۷-۱۲]. بنابراین، نتایج تجربی نشان داد که مقدار بهینه جاذب برای حذف رنگ متیلن‌بلو ۲/۲ گرم است.

۴-۵- اثر غلظت اولیه رنگ

به منظور تعیین اثر غلظت اولیه رنگ متیلن‌بلو، آزمایش‌ها در محدوده غلظت اولیه ۶۰-۱۰ میلی‌گرم بر لیتر محلول رنگ و مقادیر بهینه pH، زمان تماس، مقدار جاذب و دما انجام شد. همانطور که در شکل ۵ ت مشاهده می‌شود، درصد حذف رنگ با افزایش غلظت اولیه رنگ کاهش می‌یابد. به عبارت دیگر، اگر مقدار جاذب ثابت نگه داشته شود، با افزایش غلظت اولیه رنگ، مقدار رنگ جذب شده روی جاذب کاهش می‌یابد که به دلیل اشباع و کاهش دسترسی به نقاط فعال سطحی و حفره‌های جاذب [۱۷-۱۲]. نتایج تجربی نشان داد که در شرایط بهینه و غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر رنگ متیلن‌بلو، حداکثر درصد حذف رنگ توسط جاذب تهیه شده برابر با ۹۶ درصد است.



شکل ۵- تأثیر (الف) pH (غلظت رنگ: ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، دوز جاذب: ۲/۲ گرم در ۲۵ میلی‌لیتر، زمان تماس: ۵۶ دقیقه، سرعت همزن: ۴۰۰ دور در دقیقه)؛ (ب) زمان تماس (غلظت رنگ: ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، دوز جاذب: ۲/۲ گرم در ۲۵ میلی‌لیتر، pH برابر با ۸، سرعت همزن: ۴۰۰ دور در دقیقه)؛ (پ) دوز جاذب (غلظت رنگ: ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، pH برابر با ۸، زمان تماس: ۵۶ دقیقه، سرعت همزن: ۴۰۰ دور در دقیقه) و (ت) غلظت اولیه رنگ (دوز جاذب: ۲/۲ گرم در ۲۵ میلی‌لیتر، pH برابر با ۸، زمان تماس: ۵۶ دقیقه، سرعت همزن: ۴۰۰ دور در دقیقه) برای حذف رنگ متیلن‌بلو به‌وسیله جاذب تهیه شده از میوه درخت بلوط

۴-۶- مطالعات تعادلی جذب

در مطالعه حاضر به منظور بررسی و تحلیل داده‌های تجربی و توصیف حالت تعادل در جذب بین فاز جامد و مایع از مدل‌های ایزوترمی لانگمویر، فروندلیچ و تمکین استفاده گردید. فرآیند ایزوترم جذب سطحی، نوع برهمکنش بین رنگ متیلن‌بلو و جاذب را نیز توصیف می‌کند [۱۷ و ۱۸]. برای محاسبه پارامترهای مختلف مربوط به ایزوترم‌های جذب سطحی رنگ متیلن‌بلو، از داده‌های شرایط بهینه و اثر غلظت اولیه رنگ استفاده شد. داده‌ها و اطلاعات لازم در مورد ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین در جدول ۲ و شکل ۶ الف آورده شده است. حداکثر ظرفیت جذب سطحی در مدل ایزوترمی لانگمویر برای رنگ متیلن‌بلو با استفاده از جاذب تهیه شده از میوه درخت بلوط، برابر با $131/57$ میلی گرم بر گرم است. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده، فرآیند جذب سطحی رنگ متیلن‌بلو به وسیله جاذب تهیه شده را می‌توان با مدل ایزوترمی لانگمویر با ضریب همبستگی $0/993$ به خوبی توصیف کرد که نشان‌دهنده جذب تک لایه و ماهیت یکنواخت جاذب است [۱۷ و ۱۸]. همچنین ذکر این نکته ضروری است که اگرچه مدل لانگمویر برازش بسیار خوبی نشان می‌دهد، ولی باید توجه داشت که برازش لانگمویر به‌صورت تجربی ممکن است

برای سطح ناهمگن نیز مناسب باشد. برای بررسی بیشتر، فاکتور جدایش (RL) محاسبه شد که برای غلظت‌های ۶۰-۱۰ میلی گرم بر لیتر مقادیر بسیار کوچک (< 0.1) نشان می‌دهد و بدین ترتیب روند جذب برای شرایط آزمون کاملاً مطلوب ارزیابی می‌شود. از طرف دیگر، با توجه به مقدار پایین سطح ویژه BET و ظرفیت جذب نسبتاً بالای به‌دست‌آمده، مکانیسم جذب در این فرایند را نمی‌توان صرفاً ناشی از پرشدن حفره‌ها و جذب فیزیکی دانست. بر اساس نتایج FTIR، حضور گروه‌های عاملی سطحی مانند OH- ، C=O و C-O بر روی جاذب تأیید شد که نقش کلیدی در برقراری برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی و پیوندهای شیمیایی با مولکول‌های کاتیونی رنگ متیلن‌بلو دارند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که ظرفیت بالای جذب مشاهده شده عمدتاً ناشی از جذب شیمیایی به وسیله گروه‌های عاملی فعال سطحی است.

جدول ۲- پارامترهای ایزوترمی برای جذب رنگ متیلن‌بلو به وسیله جاذب کربنی تهیه شده از میوه درخت بلوط

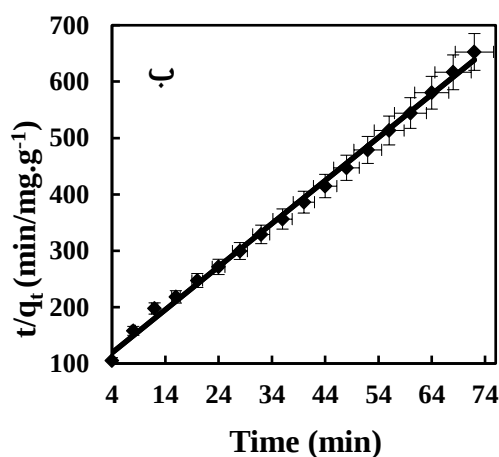
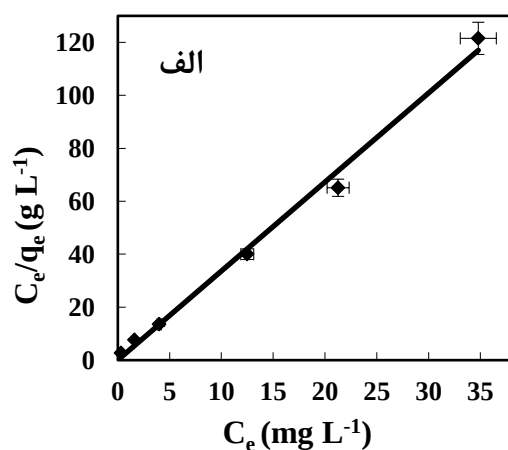
ایزوترم	معادله	پارامترها	مقدار
لانگمویر	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{(K_a Q_m C_e)} + \frac{1}{Q_m}$	$Q_m (\text{mg g}^{-1})$	۱۳۱/۵۷
		$K_a (\text{L mg}^{-1})$	۳۹/۲۱
		R^2	۰/۹۹۲
		$1/n$	۰/۲۰۸
فروندلیچ	$\ln q_e = \ln K_F + (1/n) \ln C_e$	$K_F (\text{mg}^{1-1/n} \text{ L}^{1/n} \text{ g})$	۵/۸۱
		R^2	۰/۸۰۴
		B_1	۰/۰۴۱
تمکین	$q_e = B_1 \ln K_T + B_1 \ln C_e$	$K_T (\text{L mg}^{-1})$	۹۰/۸۳
		R^2	۰/۸۱۸

۷-۴- مطالعات سینتیکی جذب

سینتیک جذب سطحی یکی از مهم‌ترین عوامل در طراحی سیستم جذب سطحی است که سرعت فرآیند جذب، عوامل موثر بر آن و نحوه انجام آنها را پیش‌بینی می‌کند. برای محاسبات سینتیک جذب سطحی از داده‌های زمان تماس استفاده شد [۱۸-۱۲]. علاوه بر این، برای توصیف رفتار سینتیکی جذب سطحی رنگ متیلن‌بلو بر روی سطح جاذب از مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، انتشار درون ذره‌ای و الویج استفاده شد. داده‌های سینتیکی جذب سطحی در جدول ۳ و شکل ۶ ب ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که جذب رنگ متیلن‌بلو به‌وسیله جاذب تهیه شده، با ضریب همبستگی برابر ۰/۹۹۶ از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند. علاوه بر این، در مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم، ظرفیت جذب سطحی محاسبه‌شده

(Q_{cal}) به ظرفیت جذب سطحی اندازه گیری شده (Q_e) نزدیک تر است. این نتایج نشان می دهد که مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم می تواند مکانیسم جذب سطحی را به خوبی توصیف کند [۱۸-۱۲].

مدل	معادله	پارامترها	غلظت متیلن بلو
			۱۰ میلی گرم بر لیتر
شبه مرتبه اول	$\text{Log}(q_e - q_t) = \log(q_e) - k_1/2.303t$	$k_1 (\text{min}^{-1})$ $q_{e,calc} (\text{mg g}^{-1})$ R^2	۰/۱۲ ۲/۹۹ ۰/۸۶۲
شبه مرتبه دوم	$(t/q_t) = 1/(k_2 q_e) + 1/q_e(t)$	$k_2 (\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$ $q_{e,calc} (\text{mg g}^{-1})$ R^2	۰/۶۷ ۰/۱۳ ۰/۹۹۷
نفوذ درون ذره ای	$q_t = K_{dif} t^{1/2} + C$	$K_{id} (\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2})$ $C (\text{mg g}^{-1})$ R^2	۰/۱۱ ۰/۰۲۶ ۰/۹۱۲
الویج	$q_t = 1/\beta \ln(\alpha\beta) + 1/\beta \ln(t)$	$\beta (\text{g mg}^{-1})$ $\alpha (\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1})$ R^2	۳۵/۹۷ ۱/۰۰۲ ۰/۹۷۵



شکل ۶- (الف) نمودار لانگمویر (دوز جاذب: ۲/۲ گرم در ۲۵ میلی لیتر، pH برابر با ۸، زمان همزدن ۵۶ دقیقه، سرعت همزن: ۴۰۰ دور در دقیقه) و (ب) نمودار سینتیک شبه مرتبه دوم (غلظت رنگ: ۱۰ میلی گرم در لیتر، دوز جاذب: ۲/۲ گرم در ۲۵ میلی لیتر، pH برابر با ۸، سرعت همزن: ۴۰۰ دور در دقیقه) برای جذب رنگ متیلن بلو به وسیله جاذب تهیه شده از میوه درخت بلوط

۴-۸- اثر دما

برای تعیین دمای بهینه در فرآیند جذب سطحی، آزمایش ها در محدوده دمایی ۲۰ تا ۴۵ درجه سانتی گراد و با در نظر گرفتن زمان تماس و مقدار جاذب بهینه صورت گرفت. با توجه به نتایج به دست آمده، درصد حذف تا دمای ۳۵ درجه سانتی گراد افزایش

می‌یابد و سپس به تعادل می‌رسد. همچنین نتایج نشان می‌دهد که فرآیند جذب رنگ متیلن‌بلو به وسیله جاذب آمده شده، گرماگیر بوده و این پدیده می‌تواند به دلیل افزایش حلالیت رنگزا و به دنبال آن افزایش برخورد موثر بین جاذب و جذب شونده و همچنین افزایش اندازه منافذ سطح جاذب با افزایش دما باشد. افزایش جنبش مولکول‌های رنگ می‌تواند انرژی کافی برای برهمکنش با جایگاه‌های فعال در سطح جاذب را به دست آورد. علاوه بر این، افزایش دما می‌تواند یک اثر تورم در داخل ساختار داخلی جاذب ایجاد کند، و این باعث می‌شود که رنگ بیشتر نفوذ کرده و جذب بهتری صورت پذیرد. پارامترهای ترمودینامیکی شامل تغییر در انرژی آزاد گیبس (ΔG^0)، آنتروپی (ΔS^0) و آنتالپی (ΔH^0) برای جذب رنگ متیلن‌بلو بر روی جاذب کربنی تهیه شده با استفاده از معادلات زیر تعیین شد [۱۹-۲۱]:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (3)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (4)$$

K_c ضریب توزیع برای جذب است و به صورت زیر تعیین می‌شود:

$$K_c = C_{Ae}/C_e \quad (5)$$

جایی که C_e و C_{Ae} به ترتیب غلظت تعادل در محلول (میلی گرم بر لیتر) و مقدار رنگ جذب شده روی جاذب در لیتر محلول در حالت تعادل (میلی گرم بر لیتر) و T دما بر حسب کلوین است. از ترکیب معادلات (۳) و (۴) معادله زیر به دست می‌آید:

$$(q_e/C_e) = (\Delta S^0/2.303R) + (-\Delta H^0/2.303RT) \quad (6)$$

با استفاده از رسم نمودار نمودار $\ln K_c$ بر حسب $1/T$ ، مقادیر ΔH^0 و ΔS^0 به دست می‌آید. مقادیر منفی ΔG^0 نشان می‌دهد که فرآیند جذب رنگ توسط جاذب خود به خودی است. همچنین افزایش مقادیر منفی ΔG^0 با افزایش دما، نشان می‌دهد که با افزایش دما، تمایل مولکول‌های رنگ به اتصال به سطح جاذب افزایش یافته و در نتیجه مقدار جذب افزایش می‌یابد. همچنین مقدار ΔH^0 مثبت (۵۰/۴۲ کیلوژول/مول) نشان دهنده گرماگیر بودن فرایند جذب می‌باشد. مقادیر مثبت ΔS^0 نیز نشان دهنده افزایش بی‌نظمی در فاز مشترک جامد-مایع با افزایش دما در طی فرآیند جذب است [۱۹-۲۱]. مقادیر پارامترهای به دست آمده در جدول ۴ آورده شده است.

جدول ۴- پارامترهای ترمودینامیکی برای جذب رنگ متیلن‌بلو به وسیله جاذب کربنی تهیه شده از میوه درخت بلوط								
ΔG^0 (kJ/mol)						ΔS^0 (J/mol K)	ΔH^0 (kJ/mol)	جاذب
۳۱۸ K	۳۱۳ K	۳۰۸ K	۳۰۳ K	۲۹۸ K	۲۹۳ K			
-۸/۴۵	-۸/۲۹	-۸/۱۴	-۵/۵۵	-۴/۴۱	-۴/۱۲	۲۰۶/۱۲	۵۶/۵۰	جاذب کربنی (اصلاح شده)

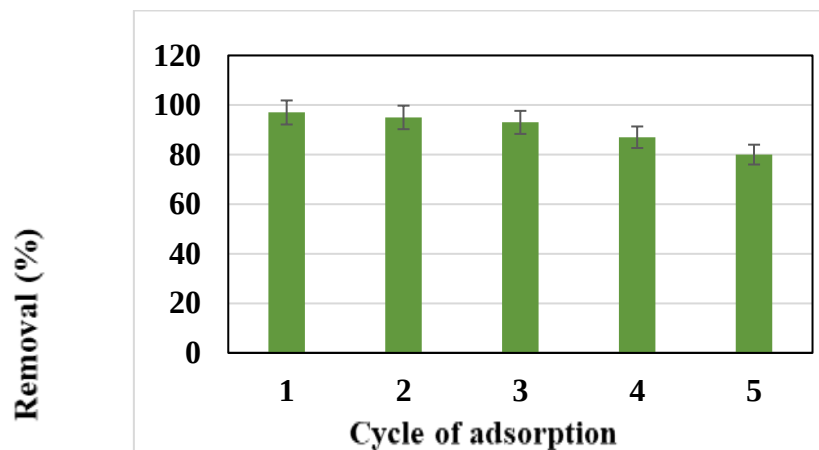
۹-۴- مقایسه عملکرد جاذب‌های مختلف برای حذف رنگ متیلن‌بلو از محلول‌های آبی

جاذب سنتز شده برای حذف رنگ متیلن‌بلو عملکرد قابل توجهی نشان داد و ظرفیت جذب آن برابر با ۱۳۱/۵۷ میلی گرم بر گرم به دست آمد. مقایسه آن با جاذب‌های طبیعی دیگر نشان می‌دهد که جاذب سنتز شده ظرفیت بالایی دارد و می‌تواند گزینه‌ای کارآمد و اقتصادی برای حذف رنگ‌های آلی از فاضلاب‌های صنعتی باشد [۲۲-۲۵]. افزایش عملکرد این جاذب احتمالاً ناشی از ساختار ویژه، سطح نسبتاً خوب و وجود گروه‌های عاملی فعال در سطح آن است (جدول ۵).

جدول ۵- مقایسه عملکرد جاذب‌های مختلف در حذف رنگ متیلن‌بلو از محلول‌های آبی				
ردیف	جاذب	حداکثر ظرفیت q_{max} (mg/g)	مرجع	
۱	Polyaniline nanotubes base/silica composite	۱۰/۳۱	۲۲	
۲	Yolk shell magnetic Fe_3O_4 -hierarchical hollow silica nanomaterials	۷۱/۴۵	۲۳	
۳	magnetic carbon nanotube/ Fe_3O_4 /κ-carrageenan nanocomposite	۳۹/۶۶	۲۴	
۴	Graphene oxide/calcium alginate composite	۱۸۱/۸۰	۲۵	
۵	جاذب کربنی تهیه شده از میوه درخت بلوط	۱۳۱/۵۷	این تحقیق	

۱۰-۴- قابلیت استفاده مجدد از جاذب

به منظور بررسی پایداری و قابلیت بازیابی جاذب، جاذب آماده شده طی پنج دوره جذب و دفع طبق روش پیشنهادی مورد استفاده قرار گرفت (شکل ۷). برای این منظور هر بار در پایان آزمایش صورت گرفته، جاذب جمع آوری شده و سپس با آب مقطر به خوبی شسته و در کوره خشک می‌شود. با توجه به اینکه ممکن است در حین شستشوی جاذب مقداری از جاذب از بین برود و همچنین احتمال باقی ماندن مقدار کمی رنگ بر روی سطح جاذب در طول فرآیند شستشو وجود داشته باشد، بنابراین کاهش کمی در جذب در شکل (۷) مشاهده می‌شود. همانطور که مشخص است، جاذب تهیه شده می‌تواند حداقل سه بار بدون کاهش قابل توجه ظرفیت جذب، مورد استفاده قرار گیرد.



شکل ۷- قابلیت بازیابی و استفاده مجدد از جاذب تهیه شده

۵- نتیجه گیری

نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که جاذب تهیه شده از میوه درخت بلوط می‌تواند به عنوان یک جاذب موثر و کارآمد برای حذف رنگ متیلن‌بلو از محلول‌های آبی استفاده شود. مطالعات انجام شده برای تعیین خواص جاذب با توجه به آنالیزهای مختلف نشان داد که جاذب دارای گروه‌های عاملی، اندازه و توزیع ذرات، سطح ویژه و مورفولوژی مناسب می‌باشد، که ویژگی‌های خوبی برای حذف رنگ‌ها از محلول‌های آبی با روش جذب سطحی به حساب می‌آیند. میزان جذب رنگ با آزمایش‌های مختلفی بر روی پارامترهایی مانند دوز جاذب، زمان تماس، pH، غلظت اولیه رنگ و دما مورد بررسی قرار گرفت. داده‌های تجربی نشان داد که جاذب تهیه شده ظرفیت جذب بالایی برای حذف رنگ متیلن‌بلو از محلول آبی در زمان تقریباً کوتاه (۵۶ دقیقه) و دوز مناسب جاذب (۲/۲ گرم جاذب در ۲۵ میلی لیتر) دارد.

مدل‌های ایزوترمی مانند لانگمویر، فروندلیچ و تمکین نیز مورد ارزیابی قرار گرفتند و داده‌های تعادلی به بهترین وجه توسط مدل لانگمویر توصیف شدند. سینتیک فرآیند با موفقیت با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم تطبیق داده شد. علاوه بر این، پارامترهای ترمودینامیکی نشان داد که فرآیند جذب سطحی رنگ متیلن‌بلو به وسیله جاذب تهیه شده گرماگیر بوده و با افزایش بی‌نظمی همراه است. لذا با توجه به نتایج به دست آمده و مزیت‌های جاذب آماده شده از جمله سازگار بودن با محیط زیست، در دسترس بودن، هزینه کم تهیه پیش‌ماده جاذب کربنی و عملکرد موثر آن در حذف رنگ متیلن‌بلو می‌توان تحقیقات مشابهی در خصوص حذف سایر رنگ‌ها و مواد سمی دیگری که در فاضلاب‌ها و پساب‌های صنعتی وجود دارد، با این جاذب انجام داد.

۶- تشکر و قدردانی

از حمایت‌ها و همکاری‌های دانشگاه فرهنگیان نسبت به این پژوهش قدردانی می‌گردد.

۷- منابع

- [1] Foroutan, R., Peighambardoust, S.J., Boffito, D.C., et al. (2022). Sono-Photocatalytic Activity of Cloisite 30B/ZnO/Ag₂O Nanocomposite for the Simultaneous Degradation of Crystal Violet and Methylene Blue Dyes in Aqueous Media. *Nanomaterials*, 12(18), 3103.
- [2] Mohammadzadeh Pakdel, P., Peighambardoust, S.J. (2018a). A review on acrylic based hydrogels and their applications in wastewater treatment. *Journal of Environmental Management*, 217, 123-143.
- [3] Peighambardoust, S.J., Boffito, D.C., Foroutan, R., et al. (2022). Sono-photocatalytic activity of sea sediment@400/ZnO catalyst to remove cationic dyes from wastewater. *Journal of Molecular Liquids*, 367, 120478.
- [4] He, J., Gong, W., Zhang, W., et al. (2025). Synthesis of CuFe₂O₄/attapulgite composite for removal of methylene blue from aqueous solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 715, 136606.

- [5] Al-Ghamdi, Y.O. (2022). Immobilization of cellulose extracted from Robinia Pseudoacacia seed fibers onto chitosan: Chemical characterization and study of methylene blue removal. *Arabian Journal of Chemistry*, 15, 104066.
- [6] Hossain, M., Ku, B.C., Hahn, J.R. (2015). Synthesis of an efficient white-light photocatalyst composite of graphene and ZnO nanoparticles: Application to methylene blue dye decomposition. *Applied Surface Science*, 354, 55-65.
- [7] Güleç, F., Williams, O., Kostas, E.T., et al. (2022). A comprehensive comparative study on methylene blue removal from aqueous solution using biochars produced from rapeseed, whitewood, and seaweed via different thermal conversion technologies. *Fuel*, 330, 125428.
- [8] Gong, R., Ding, Y., Li, M., et al. (2005). Utilization of powdered peanut hull as biosorbent for removal of anionic dyes from aqueous solution. *Dyes and Pigments*, 64, 187-192.
- [9] Mahir, A., Sermet, C., Zkan, D., et al. (2005). Removal of reactive blue 221 and acid blue 62 anionic dyes from aqueous solutions by sepiolite. *Dyes and Pigments*, 65, 251-259.
- [10] Armagan, B., Turan, M., Celik, M.S. (2004). Equilibrium studies on the adsorption of reactive azo dyes into zeolite. *Desalination*, 170, 33-39.
- [11] Dogan, M., Alkan, M. (2003). Removal of methyl violet from aqueous solution by perlite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 267, 32-41.
- [12] a) Ghaedi, M., Elhamifar, D., Roosta, M., et al. (2014). Ionic liquid based periodic mesoporous organosilica: An efficient support for removal of sunset yellow from aqueous solutions under ultrasonic conditions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 1703-1712. b) Ghaedi, M., Hossainian, H., Montazerzohori, M., et al. (2011). A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green. *Desalination*, 281, 226-233. c) Ghaedi, M., Tavallali, H., Sharifi, M., et al. (2012). Preparation of low cost activated carbon from Myrtus communis and pomegranate and their efficient application for removal of Congo red from aqueous solution, Spectrochim. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 86, 107-114.
- [13] Elhamifar, D., Shojaeipoor, F., Roosta, M. (2016) Self-assembled ionic-liquid based organosilica (SAILBO) as a novel and powerful adsorbent for removal of malachite green from aqueous solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 59, 267-274.
- [14] Chandrasekhar, S., Pramada, P.N. (2006). Rice husk ash as an adsorbent for methylene blue-effect of ashing temperature. *Adsorption*, 12, 27-43.
- [15] Hamdaoui, O. (2006). Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick. *Journal of Hazardous Materials*, 135, 264-273.
- [16] Araújo, T.P.D., Quesada, H.B., Bergamasco, R., et al. (2020). Activated hydrochar produced from brewer's spent grain and its application in the removal of acetaminophen. *Bioresource Technology*, 310, 123399.

- [17] Shojaeipoor, F., Elhamifar, D., Masoumi, B. (2019). Ionic liquid based nanoporous organosilica supported propylamine as highly efficient adsorbent for removal of congo red from aqueous solution. *Arabian Journal of Chemistry*, 12, 4171-4181.
- [18] Azizian, S., Bashiri, H. (2008). Adsorption Kinetics at the Solid/Solution Interface: Statistical Rate Theory at Initial Times of Adsorption and Close to Equilibrium. *Langmuir*, 24, 11669-11676.
- [19] Mirbagheri, R., Elhamifar, D., Shaker, M. (2021). Yolk-shell structured magnetic mesoporous silica: a novel and highly efficient adsorbent for removal of methylene blue. *Scientific Reports*, 11, 1-15.
- [20] Ravanan, M., Ghaedi, M., Ansari, A., et al. (2014). Comparison of the efficiency of Cu and silver nanoparticle loaded on supports for the removal of Eosin Y from aqueous solution: Kinetic and isotherm study, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 123, 467-472.
- [21] Duman, O., Tunç, S., Polat, T.G. (2015). Determination of adsorptive properties of expanded vermiculite for the removal of C. I. Basic Red 9 from aqueous solution: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Applied Clay Science*, 109-110, 22-32.
- [22] Ayad, M.M., Abu El-Nasr, A., Stejskal, J. (2012). Kinetics and isotherm studies of methylene blue adsorption onto polyaniline nanotubes base/silica composite. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18, 1964-1969.
- [23] Zhang, J., Li, B., Yang, W., et al. (2014). Synthesis of magnetic Fe₃O₄-hierarchical hollow silica nanospheres for efficient removal of methylene blue from aqueous solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research Journal*, 53, 10629-10636.
- [24] Duman, O., Tunç, S., Polat, T.G., et al. (2016). Synthesis of magnetic oxidized multiwalled carbon nanotube-κ-carrageenan-Fe₃O₄ nanocomposite adsorbent and its application in cationic Methylene Blue dye adsorption. *Carbohydrate Polymers*, 147, 79-88.
- [25] Sun, J., Wang, Y., Xia, Y., et al. (2013). Methylene blue adsorption on graphene oxide/calcium alginate composites. *Carbohydrate Polymers*, 95, 501-507.