

Development of Flexible Polyurethane-modified Activated Carbon Films for Effective Removal of Methylene Blue

Mohadeseh Eskandarpour, Maryam Tahmasebpour*

Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, University of Tabriz, P.O. Box: 16471-51666, Tabriz, Iran

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 22-09-2025

Accepted: 07-12-2025

Available online: 21-12-2025

Print ISSN: 1735-8779

Online ISSN: 2383-2169

DOI: 10.30509/jcst.2025.167668.1272

Keywords:

Wastewater treatment

Methylene blue

Activated carbon

Film, Polyurethane

Oleaser seed

ABSTRACT

Water pollution caused by industrial dyes such as methylene blue, due to their chemical stability and negative environmental impacts, poses a serious challenge in wastewater management. This research focuses on the development of efficient adsorbents from activated carbon films prepared from oleaster seeds using the alginate gel method. To address brittleness and improve the mechanical properties of the adsorbent, 5 to 20 wt. % polyurethane was added. Activated carbon powder was prepared from oleaster seeds, and then the carbon film adsorbent was synthesized using sodium alginate and finally modified with polyurethane for the removal of methylene blue dye. Adsorption experiments were conducted under optimal conditions (pH=10, adsorbent dose 1 g/L, dye concentration 10 mg/L, temperature 25 °C, time 120 min). The AC-Alg-5 % PU adsorbent exhibited 89 % adsorption efficiency and a capacity of 27.17 mg/g. Analyses including FE-SEM, BET, and FTIR were performed. Examination of isotherms and kinetic models of adsorption indicate physical and chemical adsorption simultaneously, but the thermodynamic results of adsorption indicate the dominance of physical adsorption. This study demonstrates the potential of flexible activated carbon films modified with polyurethane and prepared from the low-cost oleaster seed material as an attractive option for industrial wastewater treatment and membranes applications.

*Corresponding author: * tahmasebpour@tabrizu.ac.ir



توسعه فیلم‌های انعطاف‌پذیر کربن فعال اصلاح‌شده با پلی‌یورتان برای حذف مؤثر متیلن بلو

محدثه اسکندپور^۱، مریم طهماسب پور^{۲*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران، صندوق پستی: ۵۱۶۶۶-۱۶۴۷۱

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران، صندوق پستی: ۵۱۶۶۶-۱۶۴۷۱

چکیده

آلودگی آب ناشی از رنگزاهای صنعتی مانند متیلن بلو به دلیل پایداری شیمیایی و اثرات زیست‌محیطی منفی، چالشی جدی در مدیریت پساب‌ها است. این پژوهش به توسعه جاذب‌های کارآمد از فیلم‌های کربن فعال (FAC) تهیه‌شده از هسته سنج‌د با روش ژل آلژینات (AC-Alg) می‌پردازد. برای رفع شکنندگی و بهبود خواص مکانیکی جاذب، ۵ تا ۲۰ درصد وزنی پلی‌یورتان (PU) به جاذب اضافه شد. پودر کربن فعال از هسته سنج‌د تهیه شده و سپس جاذب فیلم کربنی با استفاده از آلژینات سدیم سنتز شده و در نهایت توسط پلی‌یورتان اصلاح گردید تا برای حذف رنگزای متیلن بلو استفاده شود. آزمایش‌های جذب در شرایط بهینه ($pH=10$) مقدار جاذب 1 g/L ، غلظت رنگزا 10 mg/L ، دمای 25°C ، زمان 120 min) انجام شد. جاذب AC-Alg-5 % PU، بازده جذب ۸۹ درصد و ظرفیت $27/17 \text{ mg/g}$ داشت. آزمون‌های BET، FE-SEM و FTIR انجام شد. بررسی ایزوترم‌ها و مدل‌های سینتیکی جذب، نشان از جذب فیزیکی و شیمیایی به‌طور هم‌زمان دارند اما نتایج ترمودینامیک جذب حاکی از غالب بودن جذب فیزیکی است. این مطالعه، پتانسیل فیلم‌های انعطاف‌پذیر کربن فعال اصلاح‌شده با پلی‌یورتان و تهیه‌شده از ماده ارزان‌قیمت هسته سنج‌د را به‌عنوان گزینه‌ای جذاب برای تصفیه فاضلاب صنعتی و کاربرد در غشاهای نشان می‌دهد.

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۶/۳۱

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۹/۱۶

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۴/۰۹/۳۰

شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۸۷۷۹

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۱۶۹

DOI: 10.30509/jcst.2025.167668.1272

واژه‌های کلیدی:

تصفیه پساب

متیلن بلو

کربن فعال

فیلم

پلی‌یورتان

هسته سنج‌د

*Corresponding author: * tahmasebpour@tabrizu.ac.ir



۱- مقدمه

آلودگی آب ناشی از پساب‌های صنعتی، به‌ویژه پساب‌های حاوی رنگ‌ها، به یکی از معضلات زیست‌محیطی در جهان تبدیل شده است (۱). رنگ‌های کاتیونی مانند متیلن بلو به دلیل پایداری شیمیایی، زیست‌تخریب‌ناپذیری و اثرات منفی بر بومسازگان آبی، چالش‌های جدی ایجاد می‌کنند. این رنگ‌ها در صنایع نساجی، کاغذسازی و چرم‌سازی استفاده شده و حدود ۵۴ درصد از پساب‌های رنگی جهان را تشکیل می‌دهند (۲). پساب رنگی حاوی مواد شیمیایی سمی مانند اسیدها، نمک‌ها و ترکیبات آلی هستند که می‌توانند به بومسازگان آبی و خاکی آسیب برسانند و عوارضی مانند تحریکات پوستی، مشکلات تنفسی و بیماری‌های کلیوی را در انسان‌ها ایجاد کنند (۳). متیلن بلو^۱ با فرمول شیمیایی $C_{16}H_{18}N_3Cl$ و جرم مولکولی ۳۱۹/۸۵ gr/mol، به دلیل ساختار آروماتیک و پایداری بالا، به سختی از محیط‌های آبی حذف می‌شود و می‌تواند با کاهش اکسیژن محلول و اختلال در فتوسنتز، به حیات آبریان آسیب برساند (۴، ۵).

روش‌های متعددی برای حذف رنگ‌ها از پساب‌ها وجود دارند که شامل روش‌های شیمیایی (مانند اکسایش پیشرفته)، زیستی و فیزیکی (مانند جذب سطحی) هستند (۶). روش‌های شیمیایی اغلب هزینه‌بر بوده و محصولات جانبی سمی تولید می‌کنند (۷). روش‌های زیستی، سازگار با محیط‌زیست هستند، ولی برای رنگ‌های پیچیده کارایی محدودی دارند (۸). در مقابل، جذب سطحی به دلیل سادگی، مقرون‌به‌صرفه بودن و عدم تولید ترکیبات سمی جانبی، به‌عنوان روشی کارآمد شناخته شده است (۹). کربن فعال به دلیل سطح ویژه بالا و ساختار متخلخل، یکی از موثرترین جاذب‌ها برای حذف آلاینده‌ها از پساب است (۱۰). فیلم‌های کربن فعال^۲ (FAC) به دلیل قابلیت استفاده در سیستم‌های غشایی و جداسازی آسان، برای کاربردهای صنعتی مناسب هستند (۱۱، ۱۲). با این حال، شکنندگی و محدودیت‌های مکانیکی این فیلم‌ها، کاربرد آنها را در فرایندهای صنعتی محدود کرده است.

برای رفع شکنندگی و محدودیت‌های مکانیکی فیلم کربن فعال، اصلاح این مواد با پلیمرهای انعطاف‌دهنده به‌عنوان روشی جدید مورد توجه قرار گرفته است. پلی‌یورتان^۳ (PU) به دلیل ویژگی‌های برجسته‌ای مانند مقاومت مکانیکی بالا، انعطاف‌پذیری عالی، پایداری شیمیایی در برابر عوامل محیطی و توانایی تشکیل پیوندهای هیدروژنی با بسترهای جاذب، به‌عنوان یکی از مناسب‌ترین پلیمرها برای بهبود خواص فیلم‌های کربن فعال شناخته شده است (۱۳). این پلیمر با ایجاد یک لایه یکنواخت و منعطف روی سطح

جاذب، ساختار فیلم را تقویت کرده و از ترک‌خوردگی یا خردشدگی آن در شرایط تنش مکانیکی جلوگیری کند. علاوه بر این، پلی‌یورتان به دلیل گروه‌های عاملی فعال (مانند گروه‌های یورتان و هیدروکسیل)، قابلیت تعامل با گروه‌های سطحی کربن فعال و آلزینات را دارد، که به بهبود پیوستگی ساختاری و افزایش مقاومت جاذب کمک می‌کند (۱۴، ۱۵). با این حال، افزودن پلی‌یورتان با پر کردن منافذ میکرو و مزو، بر سطح ویژه و تخلخل جاذب اثر گذاشته و ظرفیت جذب را کاهش می‌دهد (۱۶). بنابراین، بهینه‌سازی مقدار پلی‌یورتان برای دستیابی به تعادل بین خواص مکانیکی و عملکرد جذبی امری ضروری است.

این پژوهش با هدف توسعه جاذب‌های کارآمد و پایدار برای تصفیه پساب‌های رنگی، بر استفاده از هسته سنجده به‌عنوان یک ماده اولیه ارزان، در دسترس و زیست‌سازگار برای تولید کربن فعال متمرکز است. هسته سنجده، به‌عنوان یکی از ضایعات کشاورزی فراوان در ایران، به دلیل محتوای کربنی بالا و ساختار مناسب برای تولید کربن فعال، گزینه‌ای اقتصادی و سازگار با محیط‌زیست محسوب می‌شود. استفاده از این ماده نه تنها هزینه‌های تولید را کاهش می‌دهد، بلکه با تبدیل ضایعات کشاورزی به محصولات با ارزش افزوده، به مدیریت پسماند کمک می‌کند. به دلیل شکنندگی بالای فیلم‌های تهیه شده از کربن فعال، در این پژوهش از پلی‌یورتان برای افزایش انعطاف و بهبود خواص مکانیکی جاذب استفاده شد تا به‌عنوان جاذبی کارآمد و دارای پتانسیل بالا در حذف رنگ‌ها معرفی شود.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

کربن فعال پودری^۴ (PAC) از هسته سنجده با روش کربن‌شدن و فعال‌سازی شیمیایی با هیدروکسید سدیم^۵ و سولفوریک اسید^۶ تهیه شد. هیدروکسید سدیم (NaOH)، سدیم آلزینات^۷ ($C_6H_7O_6Na$)، متیلن بلو ($C_{16}H_{18}N_3Cl$)، پلی‌یورتان و کلرید آهن (III) ۶ آب^۸ ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) شرکت Merck تهیه شد.

۲-۲- تجهیزات و دستگاه‌ها

در این پژوهش جهت سنتز جاذب‌ها از کوره الکتریکی مدل (Shimaz co) ساخت کشور ایران، ترازوی دیجیتالی با دقت ۰/۰۰۱ مدل (Vibra HT-224R) ساخت کشور ژاپن، خشک‌کن مدل (Shimi fan) ساخت کشور ایران، هم‌زن مغناطیسی مدل (IKA-RCT Basic)

4. Powderd activated carbon
5. Sodium hydroxide
6. Sulfuric acid
7. Sodium alginate
8. Iron(III) chloride hexahydrate

1. Methylene blue (MB)
2. Film activated carbon
3. Polyurethane

از آماده‌سازی مخلوط همگن آلژینات-کربن، مخلوط به وسیله دستگاه فیلم‌کش قالب‌گیری شد. ضخامت فیلم در این مرحله روی 600μ تنظیم گردید تا ضخامت یکنواختی در سراسر نمونه حاصل شود. فیلم تهیه شده به مدت 24 h در محلول اتصال دهنده عرضی کلرید آهن (III) در دمای محیط قرار گرفت. پس از تکمیل فرایند شبکه‌سازی، هیدروژل به منظور حذف باقیمانده‌های محلول اتصال دهنده عرضی و سایر ناخالصی‌ها چندین بار با آب مقطر شست‌وشو داده شد. در نهایت، فیلم شسته‌شده به مدت 24 h در دمای محیط و در معرض هوای آزاد قرار گرفت تا به صورت کامل خشک شود. نمونه خالص سنتز شده به صورت AC-Alg نام‌گذاری شد.

۳-۳-۲- آماده‌سازی جاذب‌های اصلاح‌شده

سدیم آلژینات با غلظت ۴ درصد وزنی/حجمی تهیه شد. این مخلوط به مدت 30 min در دمای 60°C با استفاده از هم‌زن مغناطیسی با سرعت مناسب هم‌زده شد تا محلولی کاملاً همگن و یکنواخت حاصل شود. پلیمرهای پلی‌یورتان، به محلول آلژینات اضافه شدند. مقدار پلیمرهای اضافه شده به ترتیب ۵، ۱۰ و ۲۰ درصد وزنی نسبت به وزن کربن فعال پودری بود. مخلوط حاصل به مدت 30 min در دمای 60°C با هم‌زن مغناطیسی قرار گرفت تا توزیع یکنواخت پلیمر در بستر آلژینات تضمین شود. پس از حصول اطمینان از یکنواختی مخلوط آلژینات و پلیمر، مقدار مشخصی از کربن فعال پودری به مخلوط اضافه گردید. این مخلوط به مدت 2 h در دمای 60°C تحت هم‌زدن مداوم قرار گرفت. در نهایت مخلوط نهایی آلژینات-کربن فعال-پلی‌یورتان (AC-Alg-PU) با استفاده از دستگاه فیلم‌کش قالب‌گیری شد. ضخامت فیلم‌کش روی 600μ تنظیم گردید تا فیلمی با ضخامت یکنواخت تولید شود. فیلم‌های قالب‌گیری شده به مدت 24 h در محلول اتصال دهنده عرضی در دمای محیط غوطه‌ور شدند. پس از تکمیل فرایند شبکه‌سازی، فیلم‌ها از محلول اتصال دهنده عرضی خارج شده و چندین بار با آب مقطر و اتانل شست‌وشو داده شدند تا باقی‌مانده‌های اتصال دهنده عرضی و سایر ناخالصی‌ها حذف شوند. سپس، فیلم‌ها به مدت 24 h در دمای محیط در معرض هوای آزاد قرار گرفتند تا به صورت کامل خشک شوند.

۴-۳-۲- مطالعه رفتار جاذب در جذب رنگزای متیلن بلو

محلول مادر رنگزای متیلن‌بلو با غلظت 1000 mg/l تهیه شد. این محلول از طریق حل کردن 1 g از پودر متیلن‌بلو در یک لیتر آب مقطر آماده گردید. فیلم تهیه‌شده به عنوان جاذب برای حذف مواد رنگزای کاتیونی متیلن‌بلو از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گرفت. در این پژوهش تاثیر عواملی از قبیل pH (۲-۱۲)، مقدار جاذب ($5-50 \text{ g}$)، دما ($25-65^\circ \text{C}$)، زمان تماس ($10-60 \text{ min}$)،

ساخت کشور آلمان، pH متر دیجیتالی مدل (Adwa AD1020) ساخت کشور رومانی و دستگاه گریزان مدل (Universal 8DGT) ساخت کشور ایران استفاده گردید. همچنین در راستای بررسی و آزمون جاذب‌ها از دستگاه‌های میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM) و مدل (MIRA3 FEG-SEM, Tescan) ساخت کشور چک و دستگاه تخلخل‌سنج BET مدل (Belsorp mini-2) ساخت کشور ژاپن استفاده شد. در نهایت جهت ارزیابی غلظت نهایی آلاینده موجود در محلول از دستگاه طیف‌سنجی UV-Vis مدل (Analytik Jena, Specord 250) ساخت کشور آلمان استفاده گردید.

۲-۳-۲- روش‌ها

۱-۳-۲- آماده‌سازی کربن فعال

در مرحله اول قسمت پوسته و گوشت سنجد از هم جدا شده و جهت حذف ناخالصی‌های باقی‌مانده به روی سطح هسته سنجد، عمل شست‌وشو با آب مقطر انجام شد. هسته‌های عاری از ناخالصی در دمای 100°C به مدت 24 h درون خشک‌کن قرار گرفتند تا رطوبت آن‌ها از بین برود. هسته‌های خشک‌شده به مدت 2 h درون کوره در دمای 600°C قرار گرفته و سپس پودر شدند. جهت همگن‌سازی اندازه ذرات از الک 200μ استفاده شد. جهت تکمیل فرایند کربن‌سازی، از فعال‌ساز قوی قلیایی KOH برای ایجاد ساختار متخلخل در کربن استفاده شد. در همین راستا 5 g از پودر تولیدشده با نسبت ۲ به ۱ با فعال‌ساز ترکیب‌شده (AC: KOH) و در دمای $80-100^\circ \text{C}$ به مدت 3 h توسط هم‌زن مغناطیسی هم‌زده شد. جهت حذف رطوبت، مخلوط حاصل به مدت 1 شبانه روز درون خشک‌کن قرار گرفت. در ادامه با هدف تکمیل فرایند فعال‌سازی، ماده جامد به‌دست‌آمده درون کوره در دمای 600°C و به مدت 2 h قرار داده شد. بعد از تکمیل فرایند فعال‌سازی، دمای ماده حاصل به دمای محیط رسیده و از هیدروکلریک اسید 3 M و آب مقطر جهت از بین بردن ماده فعال‌ساز اضافی استفاده شد. در نهایت برای خشک کردن محصول نهایی به مدت 1 شبانه روز در خشک‌کن دمای 100°C قرار گرفت و جهت همگن‌سازی اندازه ذرات از الک 200μ استفاده شد. ماده نهایی حاصل با نام PAC در بخش‌های بعدی مورد استفاده قرار گرفته است.

۲-۳-۲- آماده‌سازی فیلم کربنی

در ابتدا، 4 g پودر سدیم آلژینات در 100 ml آب مقطر حل گردید. برای دستیابی به مخلوطی همگن و یکنواخت، این مخلوط به مدت 30 min در دمای 60°C با استفاده از هم‌زن مغناطیسی با سرعت مناسب هم‌زده شد. سپس مقدار مشخصی از ماده کربنی به محلول اضافه شد. این فرایند در دمای ثابت 60°C انجام گرفت و مخلوط به مدت 2 h با هم‌زدن مداوم توسط هم‌زن مغناطیسی قرار گرفت. پس

۲-۴-۳- ایزوترم تمکین

ایزوترم تمکین بر این اساس استوار است که انرژی جذب با افزایش پوشش سطحی، به دلیل تعاملات غیرمستقیم بین مولکول‌های جذب‌شده، به صورت خطی کاهش می‌یابد. رابطه آن که از رابطه ۶ به دست آمده گرمای جذب و ثابت تعادل را تعیین می‌کند و برای رنگزاهای قطبی که تعاملات جانبی دارند مناسب است. این مدل اطلاعاتی درباره تغییرات انرژی جذب در طول فرایند فراهم می‌کند و برای کربن فعال با گروه‌های عاملی متنوع کاربرد دارد. تحلیل داده‌ها می‌تواند نقش پوشش سطحی در کارایی جذب را نشان دهد.

۲-۴-۴- ایزوترم دوبینین - رادشکوویچ

در این روش فرض بر این است که جذب در منافذ میکرو با توزیع انرژی گاوسی رخ می‌دهد و برای جذب‌های متخلخل مثل کربن فعال مناسب است. رابطه آن که در رابطه ۷ به آن اشاره شده ظرفیت تئوری و انرژی آزاد جذب را محاسبه کرده و ماهیت فرایند (فیزیکی یا شیمیایی) را مشخص می‌کند. این مدل برای تحلیل نقش منافذ میکرو در جذب رنگزاهای کوچک مفید بوده و اطلاعاتی درباره پرشدن منافذ فراهم می‌کند. تحلیل انرژی آزاد می‌تواند به تمایز بین سازوکارهای جذب سطحی کمک کند.

۲-۵- مطالعه سینتیک

سینتیک جذب سطحی به بررسی سرعت و سازوکار انتقال مولکول‌های رنگزا از محلول به سطح کربن فعال می‌پردازد. این تحلیل برای تعیین زمان لازم برای رسیدن به تعادل، شناسایی مراحل محدودکننده سرعت (نفوذ یا اتصال سطحی) و بهینه‌سازی شرایط عملیاتی ضروری است. مدل‌های جذب سطحی مختلفی جهت بررسی سرعت نفوذ و جذب توسط جاذب‌ها وجود دارد که در ادامه به بررسی برخی از آن‌ها پرداخته شده است.

۲-۵-۱- مدل شبه مرتبه اول

در مدل شبه مرتبه اول فرض بر این است که سرعت جذب متناسب با تعداد مکان‌های خالی روی جاذب است و برای مراحل اولیه جذب، زمانی که نفوذ خارجی غالب است مناسب می‌باشد. رابطه آن بر اساس تفاوت بین ظرفیت جذب در تعادل و زمان خاص تنظیم شده و به صورت خطی برای تحلیل داده‌ها استفاده می‌شود. ضریب همبستگی (R^2) در این روش نسبت به سایر مدل‌ها پایین‌تر است که نشان‌دهنده محدودیت آن در توصیف کل فرایند است. رابطه خطی مدل سینتیک شبه‌مرتبه اول به همراه مقادیر و متغیرهای محاسبه‌شده آن، به صورت رابطه ۸ در جدول ۱ بیان شده است.

غلظت اولیه ماده رنگزا ($50-100 \text{ mg/l}$) و درصد وزنی پلیمر (۵-۵۰ درصد) بر رفتار جاذب، بررسی شد. ابتدا، محلولی با غلظت اولیه مشخص از متیلن بلو تهیه شده از محلول مادر در شرایط دمایی و pH کنترل شده آماده گردید. سپس مقدار مشخصی از فیلم (مقدار جاذب) به محلول اضافه شد. مخلوط جاذب و محلول به مدت زمان مشخصی در هم‌زدن ملایم قرار گرفت تا فرایند جذب به تعادل برسد. پس از گذشت زمان تعیین شده، فیلم جاذب از فاز مایع جدا گردیده و نمونه‌ای از محلول باقی‌مانده برداشته شد تا غلظت ماده رنگزای باقی‌مانده در آن با استفاده از دستگاه طیف‌سنج UV-Vis در طول موج مشخص برای متیلن بلو (معمولاً حدود 664 nm) اندازه‌گیری شود. برای ارزیابی کارایی فرایند جذب، دو معیار اصلی یعنی درصد حذف و مقدار ماده رنگزای حذف شده، توسط روابط ۱ و ۲ که در جدول ۱ ارائه شده، محاسبه شدند.

۲-۴-۲- مطالعه ایزوترم

ایزوترم‌های جذب به عنوان ابزاری اساسی برای تحلیل ظرفیت جذب و درک رفتار جاذب‌ها در فرایند حذف آلاینده‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. برای ارزیابی حداکثر ظرفیت جذب و بررسی دقیق‌تر سازوکارهای حاکم بر فرایند جذب، داده‌های تعادلی به دست‌آمده از عملکرد جاذب‌ها با مدل‌های ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ، دوبینین-رادشکوویچ و تمکین انطباق داده شدند.

۲-۴-۱- ایزوترم لانگمویر

بر اساس ایزوترم لانگمویر، جذب به صورت تک لایه روی سطحی با سایت‌های همگن رخ می‌دهد و مولکول‌های جذب شده با یکدیگر تعامل ندارند. رابطه آن ظرفیت جذب حداکثر و میل ترکیبی جاذب را تعیین می‌کند و عوامل جدایی (R_L) مطلوبیت فرایند را نشان می‌دهد. تحلیل داده‌ها با این مدل اطلاعاتی درباره مکان‌های فعال و انرژی جذب فراهم می‌کند. رابطه خطی لانگمویر به کمک رابطه ۳ ارائه شده در جدول ۱ به دست می‌آید و مشخصه R_L ، از رابطه ۴ محاسبه می‌شود.

۲-۴-۲- ایزوترم فروندلیچ

در این روش فرض می‌شود که جذب به صورت چندلایه روی سطحی ناهمگن با انرژی‌های متفاوت مکان‌ها رخ داده است. رابطه آن از رابطه ۵ حاصل می‌شود و شدت جذب و ظرفیت کلی را توصیف می‌کند و مقدار $n > 1$ نشان‌دهنده جذب فیزیکی مطلوب است. این مدل برای جاذب‌های طبیعی یا اصلاح‌شده که سطوح ناهمگنی دارند کاربرد گسترده‌ای دارد. تحلیل داده‌ها می‌تواند توزیع انرژی مکان‌ها و رفتار چندلایه‌ای رنگ‌های بزرگ را نشان دهد.

جدول ۱: روابط استفاده شده جهت انجام محاسبات مربوطه

Table 1: Relationships used to perform relevant calculations

NO.	Characteristic	Equations	Parameters
1	Dye removal	$R = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \times 100$	C_0 : Initial dye concentration (mg.L ⁻¹) C_e : equilibrium of dye concentration (mg.L ⁻¹)
2	Equilibrium adsorption capacity	$q_e = \frac{C_0 - C_e}{M} \times V$	M: Adsorbent mass (g) V: Volume of dye solution (L)
3	Langmuir isotherm	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m}$	$q_{\max}$: maximum adsorption capacity (mg.g ⁻¹) q_e : Equilibrium adsorption capacity (mg.g ⁻¹) K_L : Langmuir adsorption constant (L.mg ⁻¹) R_L : Dissociation constant
4		$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$	
5	Freundlich isotherm	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	K_F : Freundlich isotherm constant ((mg.g ⁻¹) (L.g) ^{-1/n}) n: Adsorption intensity
6	Temkin isotherm	$q_e = \frac{RT}{b} (\ln K_T + \ln C_e)$	K_T, b : Temkin constant (L.g ⁻¹)
7	Dubinin-Radushkevich isotherm	$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2)$ $\varepsilon = RT \ln(1 + \frac{1}{C_e})$ $E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}}$	β : D-R constant (mol ² .kJ ⁻²) ε : Polanyi's potential R: Global constant of gases (J.mol ⁻¹ K ⁻¹) T: Absolute temperature (K) E: Average absorbed energy (kJ.mol ⁻¹)
8	pseudo-first-order Kinetics	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - \frac{k_1 t}{2.303}$	t: Time (min) q_t : Adsorption capacity at time t (mg.g ⁻¹) k_1 : Adsorption rate constant of PFO (min ⁻¹)
9	pseudo-second-order Kinetics	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	k_2 : Adsorption rate constant of PSO (min ⁻¹)
10	Elovich Kinetics	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$	α : Initial adsorption amount (mg/g · min ⁻¹) β : Desorption constant (g.mg ⁻¹)

ارائه می‌دهد. رابطه خطی مدل سینتیک شبه‌مرتبه اول به همراه مقادیر و متغیرهای محاسبه‌شده آن، به صورت رابطه ۱۰ در جدول ۱ بیان شده است.

۳- بحث و نتایج

۳-۱- خصوصیات فیزیکی جاذب‌ها

۳-۱-۱- آزمون FE-SEM

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) که در شکل ۱ ارائه گردیده است، نشان‌دهنده تفاوت‌های ساختاری بین جاذب‌های اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده با پلی‌یورتان بود. فیلم‌های AC-Alg بدون پلی‌یورتان دارای سطح متخلخل با منافذ میکرو و مزو بودند. افزودن ۵ درصد وزنی پلی‌یورتان باعث تشکیل لایه‌ای یکنواخت روی سطح جاذب شد که منافذ را تا حدی پر کرد، اما توزیع منافذ همچنان حفظ شد. با افزودن پلی‌یورتان، منافذ به‌طور قابل‌توجهی مسدود شدند، که با کاهش سطح ویژه و حجم منافذ در آنالیز BET همخوانی داشت. این مشاهدات نشان‌دهنده تاثیر پلی‌یورتان بر کاهش تخلخل و تغییر ریخت سطح است (۱۷).

۲-۵-۲- مدل شبه مرتبه دوم

در این مدل فرض می‌شود که سرعت جذب متناسب با مربع تعداد مکان‌های خالی است و تعاملات شیمیایی- فیزیکی مثل پیوند هیدروژنی یا الکترواستاتیکی، فرایند را کنترل می‌کند. معادله خطی در این مدل امکان محاسبه ثابت سرعت و ظرفیت تعادلی را فراهم می‌نماید. این مدل برای رنگزاهای یونی دارای ضریب همبستگی ۰/۹۹ است که نشان از برازش عالی این مدل دارد که برای توصیف کل فرایند جذب به ویژه در نزدیکی تعادل دقیق است. رابطه خطی مدل سینتیک شبه‌مرتبه دوم به همراه مقادیر و متغیرهای محاسبه‌شده آن، به صورت رابطه ۹ در جدول ۱ بیان شده است.

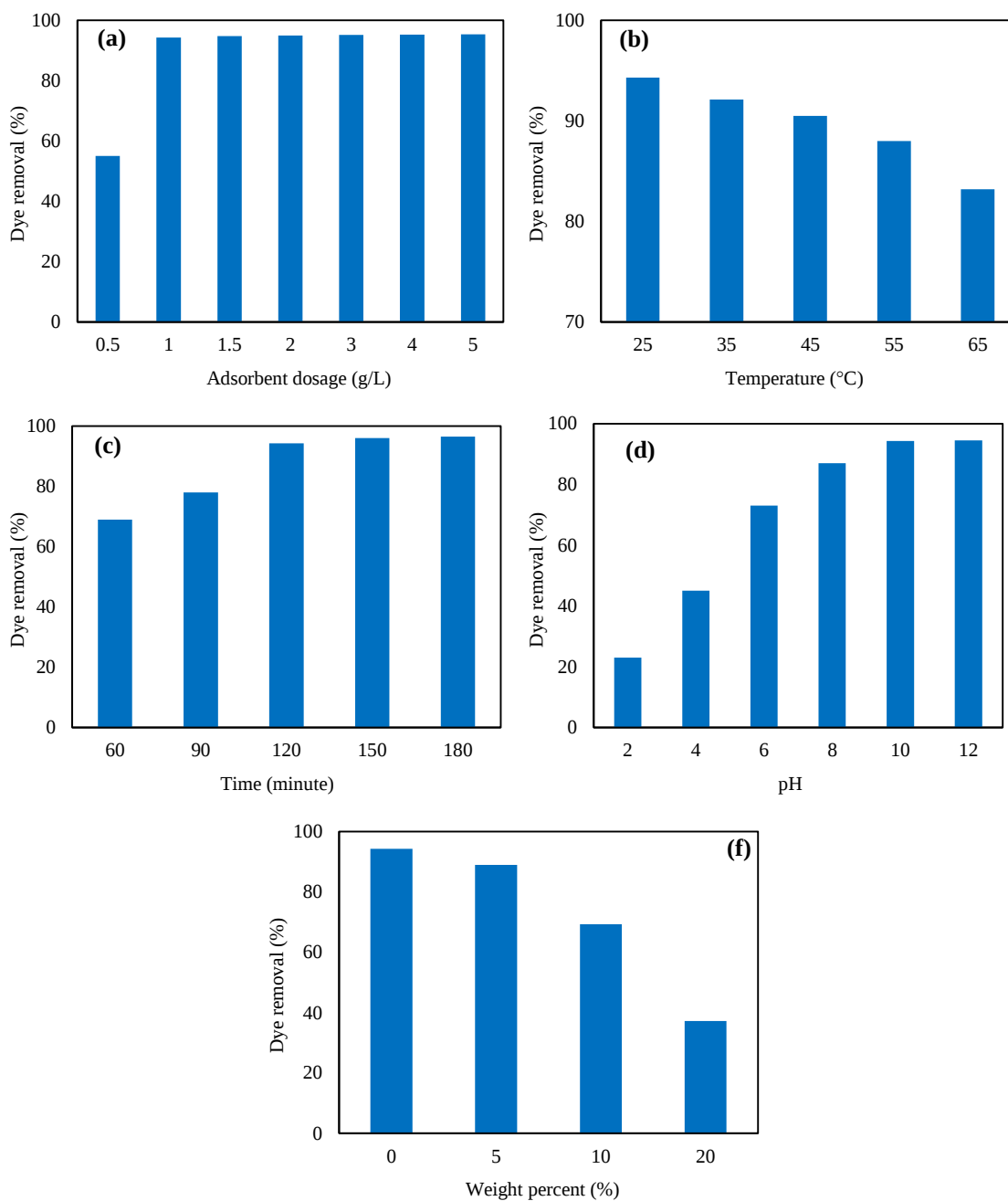
۲-۵-۲- مدل الویج

فرضیات مطرح شده در این مدل بر این اساس است که انرژی فعال‌سازی جذب با افزایش پوشش سطحی جاذب افزایش یافته و برای سطوح ناهمگن مناسب است. رابطه آن نرخ اولیه جذب و پوشش سطحی را توصیف می‌کند و برای فرایندهایی با تعاملات شیمیایی یا سطوح پیچیده کاربرد دارد. این مدل به ویژه در مواردی که جاذب دارای مکان فعال با انرژی متفاوت است اطلاعات مفیدی را

جدول ۲: حجم جذب، سطح ویژه، حجم کل منافذ و قطر متوسط منافذ برای جاذب‌ها.

Table 2: Adsorption volume, specific surface area, total pore volume and average pore diameter for adsorbents.

Adsorbent	V_a (cm ³ /g)	a_s (m ² /g)	V (cm ³ /g)	D_{avg} (nm)
AC-Alg	193.61	475.17	0.2985	2.5132
AC-Alg-5%PU	66.38	98.04	0.1025	4.1811



شکل ۴: بررسی عوامل مؤثر بر ظرفیت جذب؛ (a) مقدار جاذب، (b) دما، (c) زمان تماس و (d) درصد وزنی پلی‌یورتان.

Figure 4: Investigation of parameters affecting adsorption capacity; (a) adsorbent dosage, (b) temperature, (c) contact time, and (d) weight percentage of polyurethane.

۳-۲-۲- تاثیر دما بر ظرفیت جذب

نتایج اثر دمای محلول رنگی (محلول متیلن بلو) که جاذب Ac-Alg در آن قرار می‌گیرد، بر درصد جذب متیلن بلو در شکل ۴b ارائه شده است. شرایط آزمایش $pH=10$ ، غلظت رنگزا 10 mg/L ، مقدار جاذب 1 g/L و زمان تماس 120 min تعریف شده و در دمای ۲۵، ۳۵، ۴۵، ۵۵ و 65°C بازده جذب مورد بررسی قرار گرفت که درصد جذب به ترتیب برابر $94/3$ ، $92/13$ ، $90/5$ ، 88 و $83/2$ درصد گزارش شد. نتایج نشان می‌دهند که با افزایش دما، درصد جذب سطحی کاهش یافته است. به‌طور مثال با افزایش دما از ۲۵ به 65°C ، بازده حذف رنگ از $94/3$ به $83/2$ درصد کاهش پیدا کرده است. درصد جذب متیلن بلو به دمای محلول رنگزا وابسته است، زیرا دما بر انرژی جنبشی مولکول‌های رنگزا، برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی و پایداری ساختاری جاذب تأثیر می‌گذارد. طبق بررسی‌های انجام شده، جاذب عملکرد خوبی در دمای 25°C از خود نشان داد. در دمای 25°C ، انرژی جنبشی مولکول‌های متیلن بلو (کاتیون‌های MB^+) به اندازه کافی جهت نفوذ به مکان‌های جذبی موجود به روی فیلم کربن-آلژینات زیاد می‌باشد، اما آن‌قدر زیاد نمی‌باشد که زمان تماس با مکان‌های جذبی کاهش یابد. این امر امکان برهم‌کنش الکترواستاتیکی قوی بین کاتیون‌های متیلن بلو و گروه‌های عاملی منفی (COO^-) در آلژینات و سطح کربن را در $pH=10$ فراهم کرد. به نظر می‌رسد در دمای 25°C ، ساختار متخلخل فیلم و تورم ملایم بستر آلژینات در $pH=10$ حفظ شده است. این ساختار متخلخل (شامل میکرو و مزو حفره‌ها) دسترسی مولکول‌های متیلن بلو به مکان‌های جذبی داخلی را تسهیل کرد. دمای پایین محلول از تخریب گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار روی سطح کربن (مانند COOH یا OH) و آلژینات (COO^-) جلوگیری کرد که همین امر منجر به افزایش جاذبه الکترواستاتیکی با کاتیون‌های متیلن بلو می‌گردد. افزایش دمای محلول به بیش از 25°C ، سبب افزایش انرژی جنبشی مولکول‌های متیلن بلو می‌شود. در ادامه مولکول‌ها سریع‌تر حرکت کرده و زمان تماس آن‌ها با مکان‌های جذبی کاهش می‌یابد و در نتیجه احتمال برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی مؤثر افت پیدا کرده و درصد جذب سطحی کاهش می‌یابد. دماهای بالاتر محلول می‌تواند سبب تورم بیش از حد بستر آلژینات یا شسته شدن جزئی کاتیون‌های اتصال‌دهنده (Fe^{3+}) در $pH=10$ شده و ساختار متخلخل فیلم را تغییر دهد و در نتیجه دسترسی به مکان‌های جذب داخلی کاهش یابد. این اثر در دماهای 55°C و 65°C شدیدتر بوده است. در دماهای بالا، گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار روی سطح کربن (مانند COO^- یا OH) دچار تخریب حرارتی شده و جاذبه الکترواستاتیکی با کاتیون‌های متیلن بلو را کاهش می‌دهند و سبب افت درصد جذب سطحی می‌گردند (۲۳).

۳-۲-۳- تاثیر زمان تماس بر جذب

درصد جذب سطحی متیلن بلو به مدت زمان تماس جاذب با محلول

رنگزا بستگی دارد، زیرا این عامل بر تعادل جذب سطحی و دسترسی مولکول‌های رنگزا به مکان‌های جذبی تأثیر می‌گذارد. نتایج ارائه شده در شکل ۴c نشان داد که در شرایط بهینه ($pH=10$ ، غلظت رنگزا 10 mg/L و مقدار جاذب 1 g/L) بهترین درصد جذب سطحی در زمان تماس 120 min رخ داده است. در زمان تماس 120 min ، مولکول‌های متیلن بلو فرصت کافی برای نفوذ به مکان‌های جذبی روی ذرات کربنی و برهم‌کنش با گروه‌های عاملی منفی (COO^-) در بستر آلژینات و سطح کربن را دارند. در $pH=10$ ، که بار منفی سطح فیلم به دلیل یونی‌شدن کامل گروه‌های کربوکسیل آلژینات و گروه‌های اکسیژن‌دار کربن بالا است، این زمان تماس به تعادل بهینه بین نفوذ مولکول‌های رنگزا و اشغال مکان‌های جذبی منجر می‌شود. ساختار متخلخل فیلم (شامل میکرو و مزو حفره‌ها) در شرایط بهینه به خوبی حفظ شده است. زمان تماس 120 min به مولکول‌های متیلن بلو اجازه داد تا به طور کامل به این منافذ نفوذ کرده و با مکان‌های جذبی برهم‌کنش کنند، بدون اینکه اشباع بیش از حد رخ دهد. در زمان کمتر از 120 min مولکول‌های متیلن بلو فرصت کافی برای نفوذ به مکان‌های جذبی داخلی را ندارند. این امر باعث می‌شود که تنها مکان‌های سطحی فیلم در جذب مشارکت کنند که این امر منجر به درصد جذب پایین‌تر می‌گردد. زمان کوتاه‌تر مانع از رسیدن فرایند جذب به تعادل می‌شود، به‌طوری که بخشی از کاتیون‌های متیلن بلو در محلول باقی مانده و درصد جذب افت پیدا می‌کند. در زمان‌های بیش از 120 min مکان‌های جذبی به طور کامل اشباع شده و افزایش بیشتر زمان تماس تأثیری بر بهبود درصد جذب ندارد. در برخی موارد، زمان تماس طولانی‌تر می‌تواند باعث دفع جزئی مولکول‌های جذب شده شود، به‌ویژه اگر برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی ضعیف‌تر شده یا تعادل دینامیکی بین جذب و دفع تغییر کند. قرار گرفتن طولانی‌مدت فیلم در محلول آبی با $pH=10$ سبب تورم بیش از حد بستر آلژینات و شسته شدن جزئی کاتیون‌های اتصال‌دهنده (Fe^{3+}) شده و در نتیجه ساختار متخلخل فیلم تحت تأثیر قرار گرفته و دسترسی به برخی مکان‌های جذبی کاهش یافته است (۲۴).

۳-۲-۴- تاثیر pH محلول رنگزا بر جذب سطحی

نتایج به‌دست‌آمده از بررسی درصد حذف رنگزا در pH های ۲ الی ۱۲ در شکل ۴d ارائه شده است. نسبت کربن به آلژینات ۲ به ۱ بوده و سایر شرایط آزمایشی (10 mg/L غلظت رنگ، مقدار جاذب 1 g/L و مدت زمان جذب 120 min) در طول آزمایش ثابت است. برای نمونه در $pH=7$ دارای بازده جذب سطحی ۸۶ درصد، در $pH=7$ بازده ۷۸ درصد و در $pH=4$ بازده ۴۵ درصد بوده است. کاملاً روشن است که با افزایش pH درصد جذب سطحی افزایش می‌یابد. با توجه به کاتیونی بودن رنگزا متیلن بلو، رفتار جذب آن نیز با تغییرات pH و قدرت یونی محلول رنگزا متفاوت می‌باشد. pH بر بارهای سطحی و میزان یونی‌شدن گروه‌های

افزایش پلی‌یورتان به ۱۰ و ۲۰ درصد وزنی، بازده جذب سطحی به ترتیب به ۶۹/۳ و ۳۷/۲ درصد کاهش یافت. این کاهش به دلیل انسداد منافذ و کاهش دسترسی مولکول‌های متیلن بلو به مکان‌های فعال است. پلی‌یورتان معمولاً بی‌شکل با مناطق نیمه بلوری به ویژه در بخش‌های سخت یورتان است. با این حال شاخه‌دار بودن و شبکه‌ای شدن می‌تواند بلوری شدن موضعی ایجاد کند. به همین دلیل ساختار بی‌شکل نیمه‌بلوری پلی‌یورتان همراه با حجم مولکولی بزرگ منافذ را مسدود می‌کند. بلوری موضعی انسداد را تشدید کرده و جذب سطحی را کاهش می‌دهد (۲۶، ۲۷).

۳-۲-۶- بررسی مقاومت و انعطاف‌پذیری جاذب‌های فیلمی

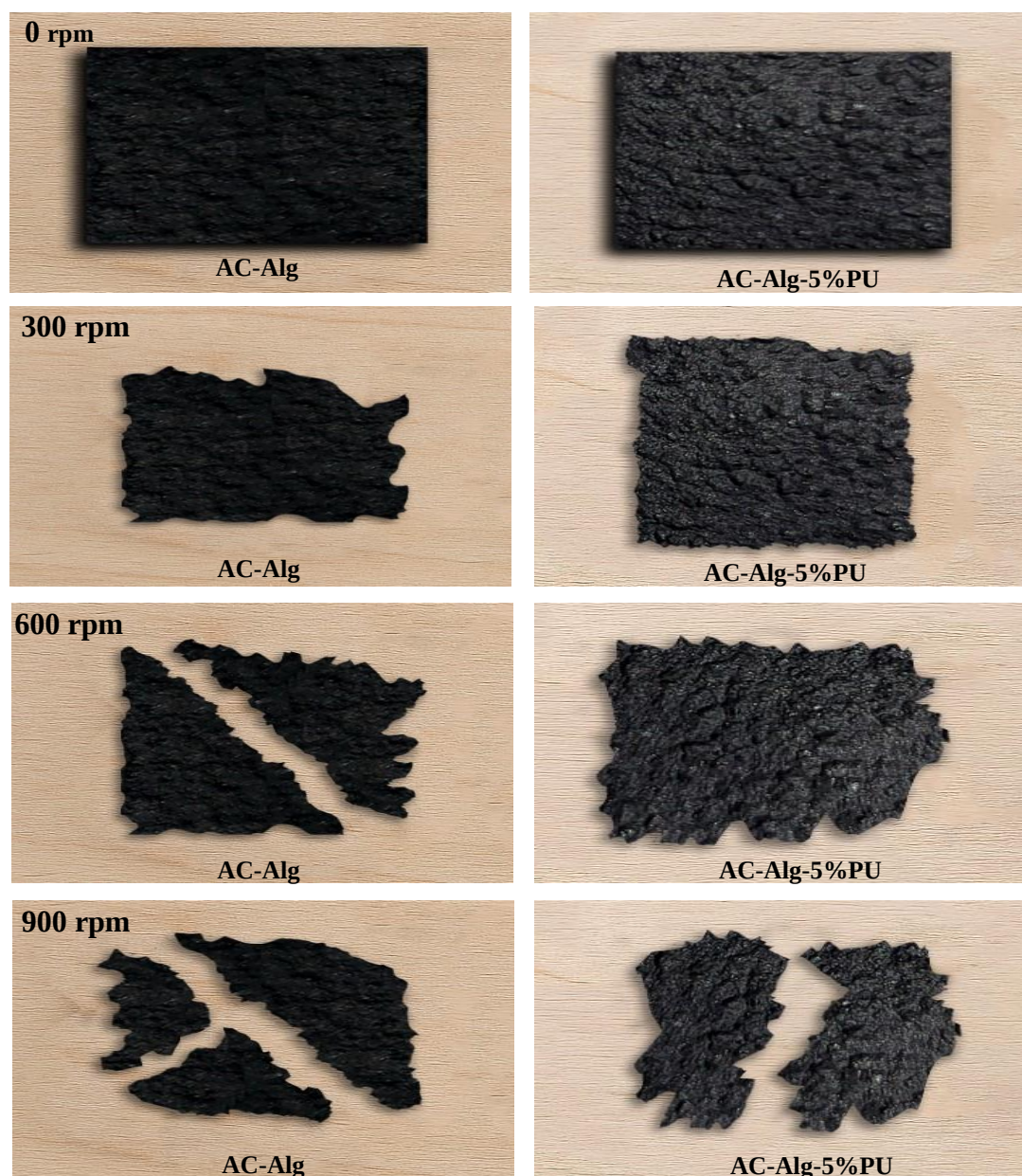
پس از اصلاح با پلیمرها

نتایج بررسی مقاومت و انعطاف فیلم‌ها در سرعت‌های مختلف همزن مغناطیسی به هنگام جذب ماده رنگزا در شکل ۵ ارائه شده است. در سرعت ۳۰۰ rpm نمونه مربوط به فیلم AC-Alg است دچار آسیب قابل توجه شده و لبه‌های آن شکسته و ناهموار است. این نشان‌دهنده انعطاف‌پذیری و مقاومت مکانیکی پایین در برابر تنش‌های هیدرودینامیکی است، که با ویژگی‌های آلژینات خالص (شکندگی نسبی) سازگار است. نمونه مربوط به PU ۵% AC-Alg-5 شکل نسبتاً یکپارچه‌ای دارد و پایدارتر از فیلم AC-Alg است. خاصیت الاستیک PU به حفظ ساختار آن کمک کرده است. با افزایش سرعت به ۶۰۰ rpm، جاذب AC-Alg همچنان آسیب قابل‌توجهی با شکستگی‌های عمیق‌تر و لبه‌های ناهموارتر نسبت به سرعت ۳۰۰ rpm نشان می‌دهد، زیرا با افزایش تنش، مقاومت مکانیکی این فیلم کاهش یافته و ساختار آن بیشتر تخریب شده است. PU ۵% با افزایش سرعت همزن، شکل نسبتاً یکپارچه‌ای دارد، اما لبه‌های این جاذب نیز کمی ناهموار شده‌اند. خاصیت الاستیک PU همچنان به پایداری آن کمک می‌کند، اما تنش بالاتر اثرات محدودی بر آن گذاشته است. نتایج سرعت ۹۰۰ rpm نشان داد جاذب AC-Alg به شدت تخریب شده و تقریباً به قطعات کوچک‌تر تقسیم شده است. این نشان‌دهنده مقاومت مکانیکی بسیار پایین در برابر تنش بالا است. جاذب PU ۵% AC-Alg-5 نیز دچار شکستگی‌های قابل‌توجهی شده که نشان از عدم کفایت خاصیت الاستیک PU در سرعت بالا می‌باشد. پلی‌یورتان دارای گروه‌های (-urethane NHCOO-) و بخش‌های نرم (پلی‌اتر یا پلی‌استر) است که شبکه‌ای شده‌اند. این شبکه، پایداری را افزایش می‌دهد. بخش‌های نرم PU آب‌گریز هستند که نفوذ آب را محدود می‌کنند. با این حال، بخش‌های هیدروکسیل یا urethane می‌توانند آب را جذب کنند و باعث تورم جزئی شوند. شبکه‌ای شدن در PU، مقاومت مکانیکی را بهبود می‌بخشد.

عاملی روی سطح جاذب تأثیر می‌گذارد و حضور پروتون‌های اضافی می‌تواند به طور قابل‌توجهی ویژگی‌های شیمیایی سطح جاذب و فرایند جذب را تحت تأثیر قرار دهد. به طور کلی، رنگزاهای کاتیونی به دلیل برهم‌کنش الکترواستاتیکی بین مولکول‌های رنگزای کاتیونی و گروه‌های عاملی آنیونی روی سطح جاذب، از محلول آبی جذب می‌شوند. بنابراین، بار سطحی جاذب به شدت بر تعامل آن با رنگزا اثر می‌گذارد و این بار با تغییر pH محلول تغییر می‌کند. متیلن بلو یک رنگزای کاتیونی است که در محیط‌های آبی به صورت کاتیون‌های مثبت (MB^+) وجود دارد. در $pH=10$ ، گروه‌های کربوکسیل آلژینات ($COOH^-$) به طور کامل یونی شده و به شکل کربوکسیلات (COO^-) درمی‌آیند، که بار منفی قوی به سطح فیلم می‌بخشد. همچنین، ذرات کربن فعال در pH قلیایی معمولاً دارای گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار یونی شده (مانند COO^- یا O^-) هستند که بار منفی سطح را افزایش می‌دهند. این بار منفی باعث جذب الکترواستاتیکی قوی کاتیون‌های متیلن بلو (MB^+) به سطح فیلم می‌شود، که منجر به افزایش درصد جذب سطحی می‌گردد. در $pH=10$ ، حلالیت آلژینات افزایش می‌یابد، که می‌تواند به تورم جزئی بستر آلژینات منجر شود. این تورم منافذ فیلم را بازتر کرده و دسترسی مولکول‌های متیلن بلو به مکان‌های جذبی به روی ذرات کربنی (مانند میکرو و مزو حفره‌های کربن فعال) را تسهیل می‌کند. متیلن بلو در محیط‌های قلیایی ($pH=10$) پایدار است و کمتر دچار تجزیه یا تغییرات شیمیایی می‌شود. این پایداری تضمین می‌کند که مولکول‌های رنگزا به شکل کاتیونی فعال باقی‌مانند و به راحتی توسط مکان‌های جذبی فیلم جذب شوند (۲۴، ۲۵). در pH اسیدی ($pH=4$)، گروه‌های کربوکسیل آلژینات پروتون‌دار شده و به شکل $COOH$ درمی‌آیند، که بار منفی سطح فیلم را به شدت کاهش می‌دهند. به طور مشابه، گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار روی ذرات کربن فعال نیز پروتون‌دار شده و باعث کاهش جاذبه الکترواستاتیکی بین فیلم و کاتیون‌های متیلن بلو می‌گردند. در pH اسیدی، حلالیت آلژینات کاهش یافته و بستر ممکن است متراکم‌تر شود و در نتیجه دسترسی مولکول‌های متیلن بلو به مکان‌های جذبی داخلی (مانند میکرو حفره‌های کربن) کاهش پیدا کند. همچنین غلظت بالای یون‌های H^+ می‌تواند با کاتیون‌های متیلن بلو جهت رسیدن به مکان‌های جذبی موجود در سطح جاذب رقابت کند، که این امر منجر به کاهش جذب رنگزا می‌گردد (۲۴).

۳-۲-۵- تأثیر درصد پلی‌یورتان بر جذب سطحی

تأثیر درصد پلی‌یورتان بر درصد حذف ماده رنگزا در شکل ۴ f بررسی شده است. آزمایش‌های جذب سطحی نشان داد که فیلم‌های AC-Alg بدون پلی‌یورتان بازده جذب سطحی ۹۴/۳ درصد و ظرفیت جذب سطحی ۲۷/۸۵ mg/g را ارائه کردند. جاذب PU ۵% AC-Alg-5 بازده جذب سطحی ۸۹ درصد و ظرفیت جذب ۲۷/۱۷ mg/g داشت. با



شکل ۵: بررسی مقاومت و انعطاف جاذب‌ها با افزایش سرعت هم‌زن از ۳۰۰ الی ۹۰۰ rpm.

Figure 5: Investigation of the strength and flexibility of the adsorbents by increasing the stirring speed from 300 to 900 rpm.

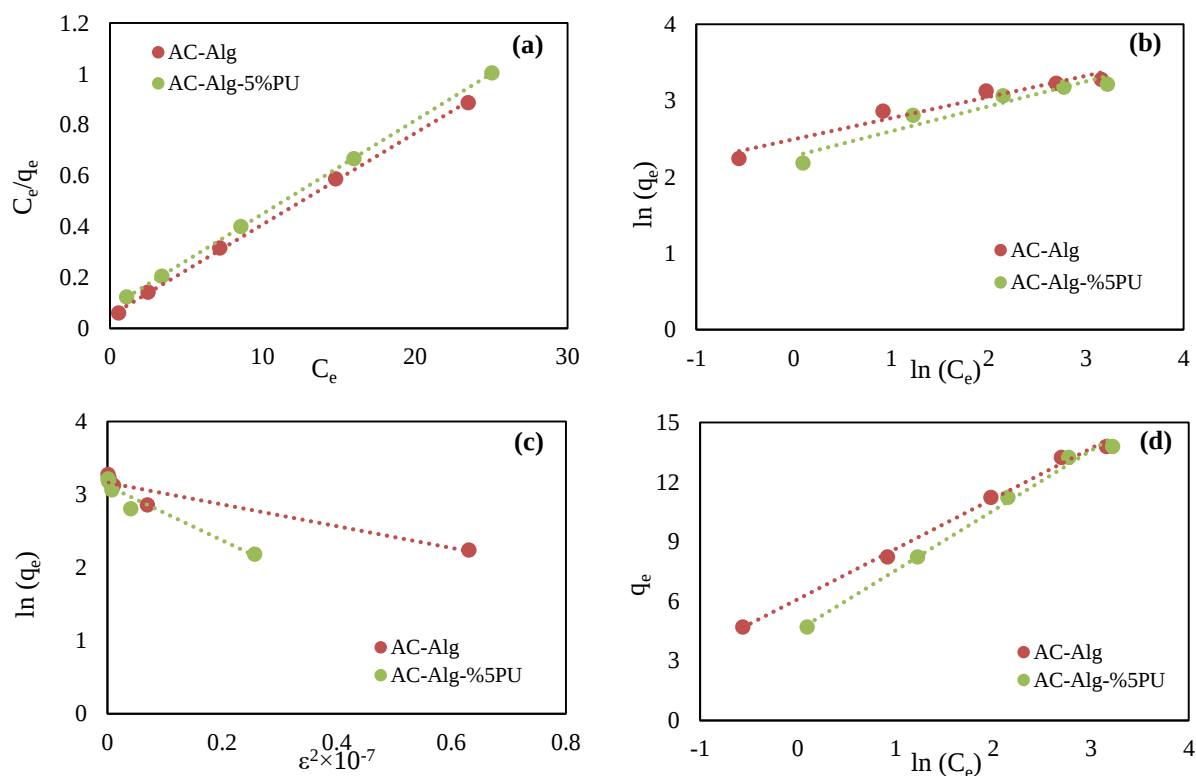
فروندلیچ^۲، دوبینین-رادشکوویچ^۳ و تمکین^۴ براساس تغییر در غلظت محلول رنگزا، انطباق داده شدند. نتایج این تطبیق‌ها در شکل ۶ ارائه شده‌اند. علاوه بر این، مقادیر تعادلی و ثابت‌های محاسبه‌شده برای هر یک از این مدل‌های ایزوترم در جدول ۳ به‌طور جامع آورده شده‌اند تا اطلاعات کامل‌تری از رفتار جذب‌سطحی به‌دست آید.

۴-۳- بررسی ایزوترم‌های جذب

ایزوترم‌های جذب به‌عنوان ابزاری اساسی برای تحلیل ظرفیت جذب‌سطحی و درک رفتار جاذب‌ها در فرایند حذف آلاینده‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. برای ارزیابی حداکثر ظرفیت جذب و بررسی دقیق‌تر سازوکارهای حاکم بر فرایند جذب، داده‌های تعادلی به‌دست‌آمده از عملکرد جاذب‌ها با مدل‌های ایزوترم لانگمویر^۱

2. Freundlich
3. Dubin-Radshkovich
4. Temkin

1. Langmuir



شکل ۶: بررسی ایزوترم‌های جذب سطحی (a) لانگمویر، (b) فروندلیچ، (c) دوبین-رادشکوویچ و (d) تمکین برای جاذب‌های AC-Alg و AC-Alg-5%PU. **Figure 6:** Investigation of (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) Dubin-Radshkovich, and (d) Temkin adsorption isotherms for AC-Alg, and AC-Alg-5%PU adsorbents.

جدول ۳: ثوابت و مقادیر ایزوترم‌های جذب متیلن بلو توسط جاذب‌ها.

Table 3: Constants and Values of Adsorption Isotherms for Methylene Blue by Adsorbents.

Adsorbent		
Parameters	AC-Alg	AC-Alg-5%PU
Langmuir		
q_m (mg/g)	27.8551	27.1739
K_L (1/min)	0.7134	0.4482
R_L	0.1228	0.1824
R^2	0.9995	0.9999
Freundlich		
n	3.6088	3.0618
K_F (1/min)	12.1096	9.7084
R^2	0.9474	0.9276
D-R		
q_m (mg/g)	23.5611	22.6826
$\beta \times 10^{-7}$ (mol ² /kJ ²)	1.4853	3.7400
E (kJ/mol)	0.5802	0.3656
R^2	0.92	0.9434

جدول ۳: ادامه.

Table 3: Continue.

Adsorbent		
Parameters	AC-Alg	AC-Alg-5%PU
Temkin		
β (kJ/mol)	2.5356	3.0139
K (L/g)	11.0713	4.5119
R^2	0.9957	0.9933

برهم‌کنش‌های فیزیکی با سطح جاذب دارند، اما واکنش‌های شیمیایی نیز در فرایند جذب نقش دارند و علاوه بر پیوندهای فیزیکی، برهم‌کنش‌های شیمیایی نیز رخ می‌دهند. در مدل الویچ، مقدار ثابت α بیشتر از β است که نشان‌دهنده قرارگیری بیشتر مولکول‌های رنگزا روی سطح جاذب و تمایل بالای این مولکول‌ها به جاذب است. این امر بیانگر جذابیت قوی‌تر جاذب برای مولکول‌های رنگزا در فرایند جذب سطحی است (۳۱، ۳۰).

۳-۶- بررسی ترمودینامیک جذب سطحی

برای بررسی ترمودینامیک جذب و به‌دست آوردن عوامل ترمودینامیکی جذب سطحی، از رابطه وانت-هوف^۱ استفاده گردید. نتایج به‌دست آمده در جدول ۵ و شکل ۸ ارائه شده است. مقادیر منفی آنتالپی برای جاذب‌های AC-Alg و AC-Alg-5%PU به ترتیب برابر با ۲۴- و ۱۷/۶ kJ/mol - محاسبه گردید که منفی بودن این مقادیر نشان از گرماده بودن فرایند است. همچنین با توجه به این مسئله که مقادیر به‌دست آمده برای آنتالپی اعداد کوچک‌تری از ۴۰ kJ/mol هستند، می‌توان گفت این امر به ضعیف بودن پیوند بین جاذب و رنگزای متیلن بلو اشاره دارد و در نتیجه این نیروهای ضعیف واندروالس ناشی از جذب فیزیکی رنگزا به روی سطح جاذب است (۱۹). در ادامه جهت بررسی میزان آنتروپی و خودبه‌خودی بودن واکنش دو عامل ΔS° و ΔG° مورد بررسی قرار گرفتند. مقادیر ΔS° برای جاذب‌های AC-Alg و AC-Alg-5%PU به ترتیب برابر ۵۷/۴- و ۴۱/۲- kJ/mol به‌دست آمد که منفی بودن این مقادیر نشان‌دهنده کاهش برخوردهای موثر بین سطح جاذب و مولکول‌های رنگزا و در نتیجه کاهش جذب سطحی است (۳۳، ۳۲). در نهایت با توجه به منفی بودن مقادیر به‌دست آمده برای متغیر ΔG° ، می‌توان دریافت که فرایند انجام شده بصورت خودبه‌خودی بوده است (۳۴). با افزایش دما، درجه خودبه‌خودی بودن جذب کاهش می‌یابد و در نتیجه میزان جذب افت پیدا می‌کند. بررسی عوامل ترمودینامیکی، افت میزان جذب سطحی با افزایش دما را تایید می‌کند که این امر تاییدی بر فیزیکی بودن فرایند جذب سطحی است (۱۹).

ضریب همبستگی (R^2) بالای ۰/۹۹ با ایزوترم لانگمویر نشان می‌دهد که جذب به صورت تک‌لایه روی سطح همگن رخ می‌دهد. با افزایش غلظت ماده جذب شونده به حداکثر ظرفیت جذب (q_m) می‌رسد. عامل R_L در تمامی جاذب‌های بررسی شده، به صورت $0 < R_L < 1$ است که نشان می‌دهد جذب سطحی مطلوب و کارآمد بوده است. از طرفی خطی بودن نمودار $\ln q_e$ در برابر $\ln C_e$ نشان می‌دهد که سیستم جذب توسط جاذب‌ها از رابطه فروندلیچ نیز تا حدودی پیروی می‌کند. شیب حاصل در این نمودارها ($1/n$) کمتر از ۱ است یعنی n از یک بزرگ‌تر می‌باشد که نشان دهنده جذب مطلوب است. مقادیر n بین ۱ تا ۱۰ با جذب فیزیکی سازگار است. شیب نمودار در ایزوترم تمکین با ثابت تمکین مرتبط با انرژی جذب bT در ارتباط است و این عامل برای تمام نمونه کمتر از ۲۰ kJ/mol می‌باشد و بر فیزیکی بودن فرایند جذب سطحی صحت‌گذاری می‌کند. نتایج نشان می‌دهد که جاذب اصلاح‌شده با پلیمر، با ایزوترم لانگمویر و تمکین برازش مناسبی با ضریب همبستگی (R^2) بیشتر از ۰/۹۹ دارد (۲۹، ۲۸).

۳-۵- بررسی سینتیک جذب

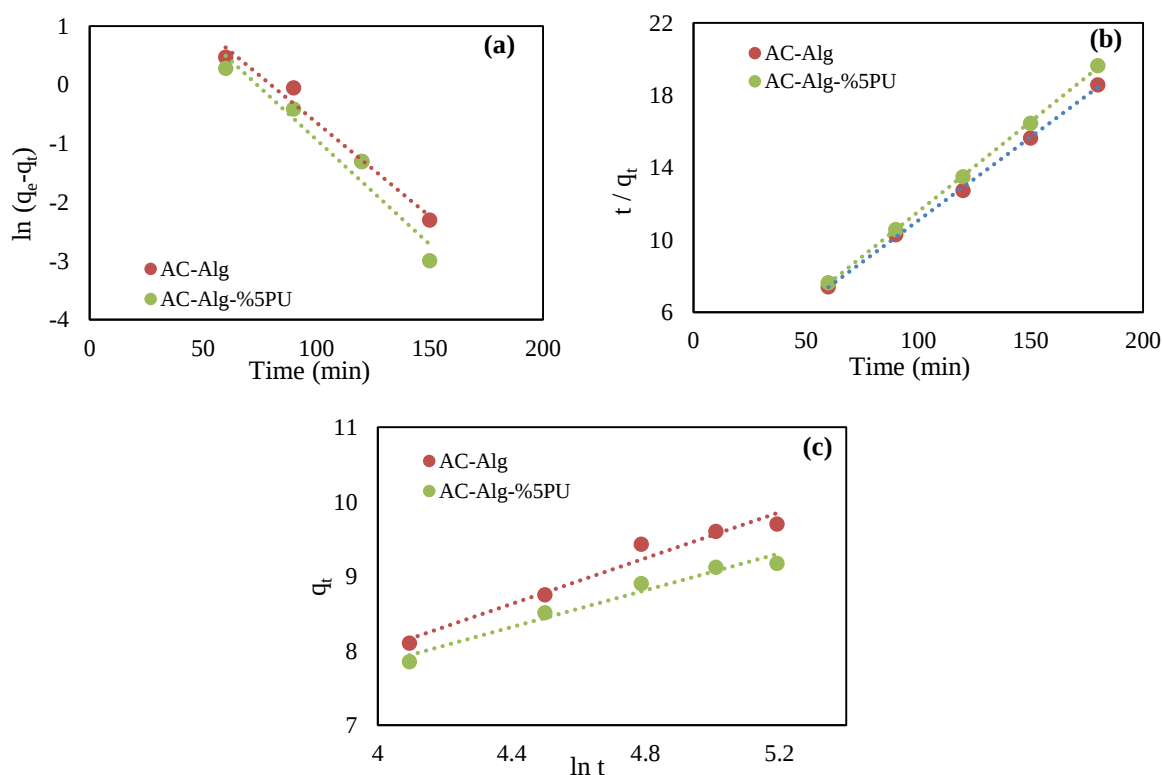
در این پژوهش، به‌منظور بررسی سینتیک جذب توسط جاذب‌ها، از مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و الویچ بر اساس تغییر در غلظت محلول رنگزا، استفاده شد. نمودارهای حاصل از برازش خطی این مدل‌ها در شکل ۷ ارائه شده‌اند. همچنین، ثابت‌ها و مقادیر محاسبه‌شده از این مدل‌ها در جدول ۴ گزارش گردیده‌اند. نتایج نشان می‌دهند که فرایند جذب توسط جاذب‌های سنتز شده با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم انطباق بیشتری دارد. ضریب همبستگی (R^2) برای جاذب‌ها بیشتر از ۰/۹۹ به‌دست آمد. این مقادیر نزدیک به ۱ نشان‌دهنده توانایی بالای مدل شبه مرتبه دوم در توصیف رفتار سینتیکی فرایند جذب است و بیانگر برهم‌کنش‌های شیمیایی بین مولکول‌های رنگزا و سطح جاذب است. ظرفیت جذب محاسبه‌شده از مدل شبه مرتبه دوم با داده‌های تجربی تطابق بیشتری نشان می‌دهد. برازش این مدل با داده‌های تجربی حاکی از آن است که اگرچه مولکول‌های رنگزا تمایل بیشتری به

1. Van't Hoff equation

جدول ۴: ثوابت و مقادیر سینتیکی جذب متیلن بلو توسط جاذب‌های AC-Alg و AC-Alg-5 % PU.

Table 4: Constants and kinetic values of methylene blue adsorption by AC-Alg and AC-Alg-5 % PU adsorbents.

Parameters	Adsorbent	
	AC-Alg	AC-Alg-5 %PU
Pseudo first order		
$q_{e,cal}$ (mg/g)	12.1824	13.4637
$q_{e,exp}$ (mg/g)	9.7000	9.17
K_1 (1/min)	0.7346	0.822
R^2	0.9774	0.956
Pseudo second order		
$q_{e,cal}$ (mg/g)	10.8577	10.0502
$q_{e,exp}$ (mg/g)	9.7000	9.17
K_2 (1/min)	0.0045	0.0061
R^2	0.9991	0.9997
Elovich model		
α (mg/g. min)	3.4090	10.1598
β (g/mg)	0.6519	0.8078
R^2	0.9622	0.9648



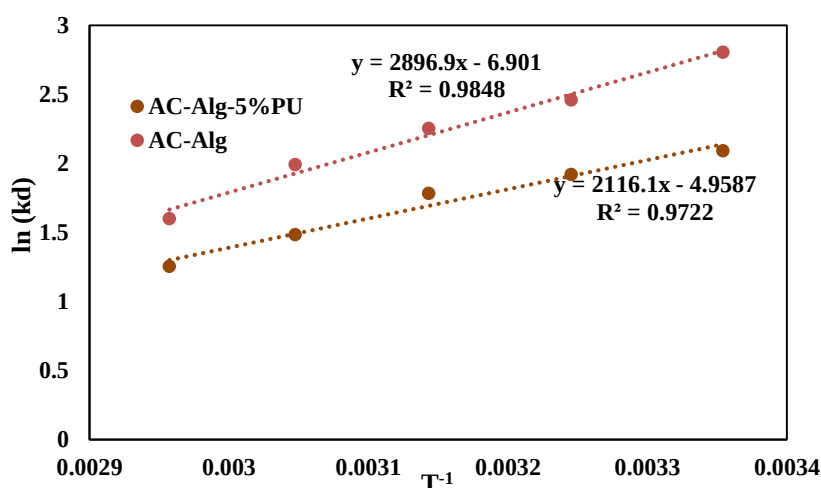
شکل ۷: بررسی مدل سینتیکی (a) شبه مرتبه اول، (b) شبه مرتبه دوم و (c) الویچ در جذب رنگزای متیلن بلو برای جاذب‌های AC-Alg و AC-Alg-5 % PU.

Figure 7: Investigation of (a) pseudo-first order, (b) pseudo-second order, and (c) Elovich kinetic models in the adsorption of methylene blue dye for AC-Alg and AC-Alg-5 % PU adsorbents.

جدول ۵: عوامل ترمودینامیکی محاسبه شده برای جاذب‌ها.

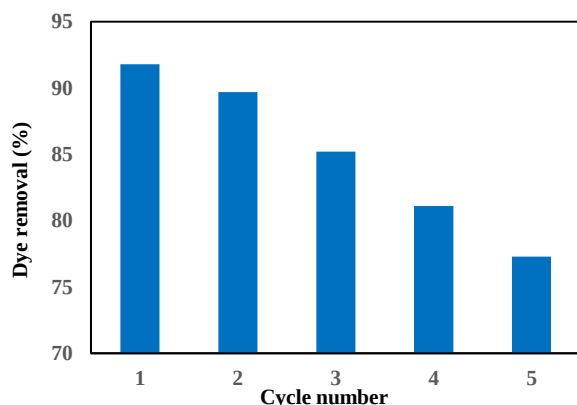
Table 5: Calculated thermodynamic parameters for adsorbents.

Adsorbent	T (K)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol)	ΔG° (kJ/mol)
AC-Alg	8.15	-24.0	-57.4	-6.9
	308.15			-6.3
	318.15			-5.9
	328.15			-5.4
	338.15			-4.5
AC-Alg-5 % PU	298.15	-17.5	-41.2	-5.2
	308.15			-4.9
	318.15			-4.7
	328.15			-4.0
	338.15			-3.5



شکل ۸: نمودار رابطه وانت-هوف جهت بررسی ترمودینامیک جذب برای جاذب‌ها.

Figure 8: Van't-Hoff relationship diagram to investigate adsorption thermodynamics for adsorbents.



شکل ۹: بررسی رفتار واجذبی جاذب AC-Alg جهت جذب متیلن بلو پس از ۵ چرخه جذب/واجذب.

Figure 9: Investigation of the desorption behavior of AC-Alg adsorbent for methylene blue adsorption after ۵ adsorption/desorption cycles.

۳-۷- بررسی رفتار واجذبی جاذب‌ها

به جهت بررسی رفتار واجذبی، از محلول آب و اتانل با نسبت ۳ به ۱ استفاده گردید. نتایج حاصل از بررسی ۵ چرخه متوالی در شکل ۹ ارائه شده است. بررسی‌ها نشان داد که درصد حذف متیلن بلو از مقدار ۹۴/۳ درصد پس از هر چرخه به ترتیب به مقادیر ۹۱/۸، ۸۹/۷، ۸۵/۲ و ۸۱/۱ درصد افت پیدا کرد. با توجه به نتایج به‌دست آمده، می‌توان دریافت که پس از هر چرخه جذب/واجذب، مقدار اندکی از توانایی جاذب جهت حذف متیلن بلو افت پیدا کرده است و جاذب همچنان توانایی جذب متیلن بلو را داشته و پایداری خود را حفظ کرده است. این امر تایید می‌کند که این جاذب توانایی استفاده مجدد داشته و می‌تواند علی‌رغم استفاده چندین باره، همچنان پایداری خود را حفظ کند.

۸-۳- سازوکار جذب سطحی

بطور کلی جذب سطحی در سه مرحله اتفاق می‌افتد:

۱- انتقال جرم خارجی: مولکول‌های رنگزا از فاز مایع به سطح کربن فعال منتقل می‌شوند. این مرحله به غلظت رنگزا و شدت تماس بستگی دارد.

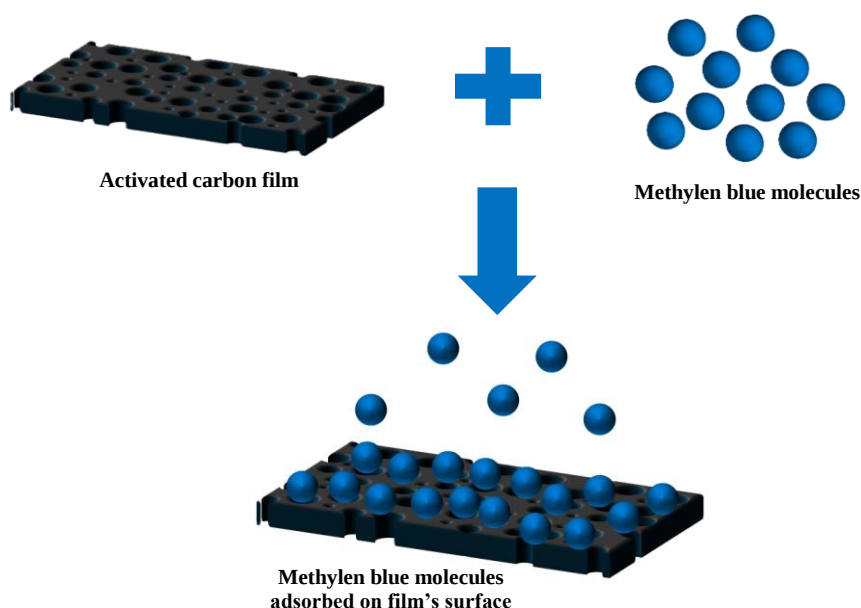
۲- نفوذ درون منفذی: مولکول‌ها به منافذ میکرو و مزو نفوذ می‌کنند. این مرحله غالباً محدودکننده سرعت است.

۳- اتصال به مکان‌های فعال: مولکول‌ها از طریق نیروهای مثل پیوند هیدروژنی، نیروی الکترواستاتیکی و واندروالسی به دیواره منافذ متصل می‌شوند (۳۷-۳۵).

در شکل ۱۰ نمایی کلی از نحوه جذب سطحی متیلن بلو به روی سطح جاذب نشان داده شده است.

۹-۳- مقایسه با سایر منابع

افزودن پلی‌یورتان به فیلم‌های کربن فعال، با رفع شکنندگی و افزایش انعطاف‌پذیری، می‌تواند آن‌ها را به گزینه‌ای مناسب برای کاربردهای غشایی تبدیل نماید. این اصلاح نه تنها دوام و پایداری مکانیکی را بهبود می‌بخشد، بلکه امکان استفاده در سیستم‌های تصفیه پیشرفته و محیط‌های عملیاتی چالش‌برانگیز را فراهم می‌کند، در حالی که کارایی جذب بالا حفظ می‌شود. این ویژگی‌ها، به‌ویژه در تصفیه پساب‌های صنعتی و تولید غشاهای مقرون‌به‌صرفه، اهمیت بسزایی دارند. جاذب AC-Alg-5/PU با بازده جذب ۸۹ درصد و ظرفیت ۲۷/۱۷ mg/g، عملکردی مشابه یا بهتر از سایر جاذب‌های کربنی دارد و در جدول ۶ به مقایسه سایر روش‌ها پرداخته شده است.



شکل ۱۰: نمایی از سازوکار جذب سطحی متیلن بلو بر روی جاذب.

Figure 10: Schematic of the adsorption mechanism of methylene blue dye onto the adsorbent.

جدول ۶: مقایسه بین جاذب سنتز شده با سایر منابع.

Table 6: Comparison between synthesized adsorbent and other sources.

Adsorbent	Type	Adsorbed substance	Adsorbent dose/area (g/l) ⁹	Percentage of adsorption (%)	Ref.
BC ¹ /GO ²	Film	Pb ²⁺	15	90	(38)
PVA/MWCNTs ³ /UMCNOs ⁴ / starch	Film	CR	1 cm ²	81.22	(39)
		MB		96.93	
ACTF@ZIF-8 ⁵	Film	MB	-	98.80	(40)
IACNF-60 ⁶	Film	MB	-	90	(41)
AC-Alg-5%PU	Film	MB	1	89	This Study

1- Bacterial cellulose, 2- Graphene oxide, 3- Multiwalled carbon nanotubes, 4- Unzipped carbon nanotubes oxides, 5- Activated carbon thin film-zeolitic imidazolate framework-8, 6- Iodine activated carbon nanofibers

۴- نتیجه‌گیری

به ۸۹ درصد کاهش پیدا می‌کند. جاذب اصلاح‌شده با ۵ درصد وزنی پلی‌یورتان، به دلیل بهبود خواص مکانیکی و افت ناچیز در عملکرد جذبی و همچنین استفاده از هسته سنجده به‌عنوان ماده اولیه جهت سنتز جاذب، این جاذب را به یک گزینه بهینه، اقتصادی و پایدار برای تصفیه پساب‌های رنگی تبدیل کرده است. با توجه به حداکثر ظرفیت جذب جاذب سنتز شده در این پژوهش که با مقدار مورد نیاز صنعت فاصله دارد، پیشنهاد می‌شود از سایر مواد پلیمری نظیر پلی وینیل الکل جهت تشکیل بستر فیلم استفاده گردد.

تشکر و قدردانی

در پایان نویسندگان این مقاله از آزمایشگاه مرکزی دانشگاه تبریز برای فراهم آوردن تجهیزات و امکانات آزمایشگاهی برای انجام این پروژه نهایت تشکر و قدردانی را به عمل می‌آورند.

تعارض منافع

هیچ‌گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

در این پژوهش، پودر کربن فعال از هسته سنجده تهیه شده و سپس جاذب فیلم کربنی با استفاده از آلزینات سدیم سنتز شده و در نهایت بوسیله پلی‌یورتان اصلاح گردید و به جهت حذف رنگزای متیلن بلو استفاده شد. نتایج نشان داد که شرایط بهینه آزمایش جهت حذف متیلن بلو شامل pH=۱۰، زمان ۱۲۰ min، دمای ۲۵ °C و مقدار جاذب ۱ gr/l می‌باشد. با بررسی داده‌های تعادلی و سینتیکی مشخص گردید که داده‌های تعادلی از ایزوترم لانگمویر و تمکین تبعیت کرده و داده‌های سینتیکی از مدل شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کنند. برای اصلاح جاذب فیلمی، از ۵، ۱۰ و ۲۰ درصد وزنی پلی‌یورتان استفاده شد که جاذب اصلاح‌شده با ۵ درصد وزنی پلی‌یورتان، از هر دو بعد یعنی افزایش انعطاف‌پذیری و حذف رنگزا از آب، به عنوان جاذب بهینه عمل کرد. حداکثر ظرفیت جذب سطحی MB توسط جاذب با استفاده از مدل لانگمویر، مقدار ۲۷/۱۷ mg/g به‌دست آمد. این پژوهش نشان داد که افزودن ۵ درصد وزنی پلی‌یورتان به فیلم‌های کربن فعال تهیه‌شده از هسته سنجده، انعطاف‌پذیری و مقاومت مکانیکی را به‌طور قابل‌توجهی بهبود می‌بخشد، در حالی که بازده جذب سطحی پس از اصلاح ۹۴/۳

۵- مراجع

- Zheng Y, Vanderzalm J, Hartog N, Escalante EF, Stefan C. The 21st century water quality challenges for managed aquifer recharge: towards a risk-based regulatory approach. *Hydrogeol J*. 2023;31(1):31–34. <https://doi.org/10.1007/s10040-022-02543-z>.
- Sadegh H, Ali GA, Nia HJ, Mahmoodi Z. Nanomaterial surface modifications for enhancement of the pollutant adsorption from wastewater: adsorption of nanomaterials. *Nanotechnology applications in environmental engineering: IGI Global Scientific Publishing*; 2019;143-70. <https://doi.org/10.4018/978-1-5225-5745-6.ch007>.
- Singh V. Environmental and Health Consequences of Distillery Wastewater and Ways to Tackle: A Review. *IJRAH*. 2021;1:41–49. <https://doi.org/10.55544/ijrah.1.1.42>.
- Kayabasi Y, Erbas O. Methylene blue and its importance in medicine. *Florence Nightingale J Med*. 2020;6. <https://doi.org/10.5606/fng.btd.2020.25035>.
- Batchelor RH, Dief EM, Bonham AJ, Gooding JJ. A Review of Methylene Blue's Interactions with DNA and Their Relevance for DNA-Based Sensors. *ACS Sens*. 2025;10(6):3854–3877. <https://doi.org/10.1021/acssensors.5c00336>.
- Imad HU, Mahar RB, Pathan AA, Khatri A. Exploring effective methods for indigo dye removal and recovery from textile effluent: a sustainable approach towards resource recovery. *IJEST*. 2025;22(4):2769–2792. <https://doi.org/10.1007/s13762-024-05888-y>.
- Zaharia C, Musteret C-P, Afrasinei M-A. The Use of Coagulation–Flocculation for Industrial Colored Wastewater Treatment—(I) The Application of Hybrid Materials. *Appl Sci*. 2024;14(5):2184. <https://doi.org/10.3390/app14052184>.
- Hossen A, Chowdhury T, Mondal I. Purification of textile dye-contaminated wastewater by three alternative promising techniques: Adsorption, Biodegradation and Advanced Oxidation Processes (AOPs)-A review. *JTEFT*. 2022; 8(3):96–8. <https://dx.doi.org/10.15406/jteft.2022.08.00306>.
- Meez E, Rahdar A, Kyzas GZ. Sawdust for the removal of heavy metals from water: a review. *Molecules*. 2021; 26(14):4318. <https://doi.org/10.3390/molecules26144318>.
- Efeovbokhan VE, Alagbe EE, Odika B, Babalola R, Oladimeji TE, Abatan OG, Yusuf EO, editors. Preparation and characterization of activated carbon from plantain peel and coconut shell using biological activators. *J Phys: Conference Series*; 2019: IOP Publishing. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1378/3/032035>.
- Yim Y-J, Kim B-J. Preparation and Characterization of Activated Carbon/Polymer Composites: A Review. *Polymers*. 2023;15(16):3472. <https://doi.org/10.3390/polym15163472>.
- Ozcakir G. Carbon Fiber and Its Composites: Synthesis, Properties, Applications. *Sinop Uni J Nat Sci*. 2024;9. <https://doi.org/10.33484/sinopfb.1393364>.
- Eyni Gavabari S, Goudarzi A, Shahrousvand M, Asfaram A. Preparation of novel polyurethane/activated carbon/cellulose nano-whisker nanocomposite film as an efficient adsorbent for the removal of methylene blue and basic violet 16 dyes from wastewater. *Sep Purif Technol*. 2024;330:125285. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125285>.
- Behnezhad M, Goodarzi M, Baniasadi H. Fabrication and characterization of polyvinyl alcohol/carboxymethyl cellulose/titanium dioxide degradable composite films: an RSM study. *Mater Res Express*. 2020;6(12):125548. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab69cb>.
- Ji T, Zhang R, Dong X, Sameen DE, Ahmed S, Li S, Liu Y. Effects of ultrasonication time on the properties of polyvinyl alcohol/sodium carboxymethyl cellulose/nano-ZnO/ multi-layer graphene nanoplatelet composite films. *Nanomaterials*. 2020;10(9):1797. <https://doi.org/10.3390/nano10091797>.
- Paria A, Rai VK. The fate of carboxymethyl cellulose as a polymer of pharmaceutical importance. *Biol Sci*. 2022; 2(2):204–215. <https://doi.org/10.55006/biolsciences.2022.2204>.

17. Nasrullah A, Saad B, Bhat A, Khan AS, Danish M, Isa MH, Naeem A. Mangosteen peel waste as a sustainable precursor for high surface area mesoporous activated carbon: Characterization and application for methylene blue removal. *J Clean Prod.* 2019;211:1190–200. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.094>.
18. Bilgi M, Ugraskan V, Isik B. Biosorption studies of methylene blue dye using NaOH-treated *Aspergillus niger*-filled sodium alginate microbeads. *Chem Eng Commun.* 2023;210(9):1405–1419. <https://doi.org/10.1080/00986445.2022.2103685>.
19. Alver E, Metin AÜ, Brouers F. Methylene blue adsorption on magnetic alginate/rice husk bio-composite. *Int J Biol Macromol.* 2020;154:104–113. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.330>.
20. Zhang M, Zhang G, Lu X, Abuduwaili A, Di T, Liao X, Sun D. Synthesis of novel high-performance adsorbent based on modified polyurethane/polysaccharides for wastewater treatment. *J Polym Environ.* 2024;32(6):2818–2834. <https://doi.org/10.1007/s10924-024-03249-x>.
21. Lawtae P, Tangsathitkulchai C. The use of high surface area mesoporous-activated carbon from longan seed biomass for increasing capacity and kinetics of methylene blue adsorption from aqueous solution. *Molecules.* 2021; 26(21):6521. <https://doi.org/10.3390/molecules26216521>.
22. Negarestani M, Tavassoli S, Reisi S, Beigi N, Mollahosseini A, Hosseinzadeh M, Kheradmand A. Preparation of sisal fiber/polyaniline/bio-surfactant rhamnolipid-layered double hydroxide nanocomposite for water decolorization: kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Sci Rep.* 2023; 13(1):11341. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-38511-0>.
23. Mekky A, El-Masry M, Khalifa R, Omer A, Tamer T, Khan Z, Gouda M, Eldin MM. Removal of methylene blue dye from synthetic aqueous solutions using dimethylglyoxime modified amberlite IRA-420: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Desalin Water Treat.* 2020;181: 399–411. <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.25097>.
24. Khuluk RH, Rahmat A, Buhani B, Suharto S. Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon from coconut shell (*Cocos Nucifera* L.). *IJoST.* 2019;4(2):229–40. <http://dx.doi.org/10.17509/ijost.v4i2.18179>.
25. Misran E, Bani O, Situmeang E, Purba A, editors. Removal efficiency of methylene blue using activated carbon from waste banana stem: Study on pH influence. *IOP conference series: earth and environmental science*; 2018: IOP Publishing. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/122/1/012085>.
26. Zhao W, Chi H, Zhang S, Zhang X, Li T. One-pot synthesis of cellulose/MXene/PVA foam for efficient methylene blue removal. *Molecules.* 2022;27(13):4243. <https://doi.org/10.3390/molecules27134243>.
27. Xie W, Bao Q, Liu Y, Wen H, Wang Q. Hydrogen bond association to prepare flame retardant polyvinyl alcohol film with high performance. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2021; 13(4):5508–5517. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c19093>.
28. Esvandi Z, Foroutan R, Mirjalili M, Sorial GA, Ramavandi B. Physicochemical behavior of *Penaeus semisulcatus* chitin for Pb and Cd removal from aqueous environment. *J Polym Environ.* 2019;27(2):263–74. <https://doi.org/10.1007/s10924-018-1345-x>.
29. Foroutan R, Ahmadiouydarab M, Ramavandi B, Mohammadi R. Studying the physicochemical characteristics and metals adsorptive behavior of CMC-g-HAP /Fe₃O₄ nanobio-composite. *J Environ Chem Eng.* 2018; 6(5): 6049–58. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.09.030>.
30. Huang Y, Wang W, Feng Q, Dong F. Preparation of magnetic clinoptilolite/CoFe₂O₄ composites for removal of Sr²⁺ from aqueous solutions: kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *J Saudi Chem Soc.* 2017;21(1):58–66. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2013.09.005>.
31. Wang Y, Zhang Y, Li S, Zhong W, Wei W. Enhanced methylene blue adsorption onto activated reed-derived biochar by tannic acid. *J Mol Liq.* 2018;268:658–66. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.07.085>.
32. Shakoar S, Nasar A. Adsorptive treatment of hazardous methylene blue dye from artificially contaminated water using *Cucumis sativus* peel waste as a low-cost adsorbent. *Groundw Sustain Dev.* 2017;5:152–9. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2017.06.005>.
33. Chaari I, Medhioub M, Jamoussi F, Hamzaoui AH. Acid-treated clay materials (Southwestern Tunisia) for removing sodium leuco-vat dye: Characterization, adsorption study and activation mechanism. *J Mol Struct.* 2021;1223:128944. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128944>.
34. Nanthamathee C, Dechatiwongse P. Kinetic and thermodynamic studies of neutral dye removal from water using zirconium metal-organic framework analogues. *Mater Chem Phys.* 2021;258:123924. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123924>.
35. Moosavi S, Lai CW, Gan S, Zamiri G, Akbarzadeh Pivehzhani O, Johan MR. Application of efficient magnetic particles and activated carbon for dye removal from wastewater. *ACS omega.* 2020;5(33):20684–97. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01905>.
36. Jawad AH, Rangabhashiyam S, Abdulhameed AS, Syed-Hassan SSA, AlOthman ZA, Wilson LD. Process optimization and adsorptive mechanism for reactive blue 19 dye by magnetic crosslinked chitosan/MgO/Fe₃O₄ biocomposite. *J Polym Environ.* 2022;30(7):2759–73. <https://doi.org/10.1007/s10924-022-02382-9>.
37. Lin C-R, Ivanova OS, Petrov DA, Sokolov AE, Chen Y-Z, Gerasimova MA, Zharkov SM, Tseng Y-T, Shestakov NP, Edelman IS. Amino-functionalized Fe₃O₄@ SiO₂ core-shell magnetic nanoparticles for dye adsorption. *Nanomaterials.* 2021;11(9):2371. <https://doi.org/10.3390/nano11092371>.
38. Nguyen TA. Revolutionizing Lead (II) Ion Removal from Water: Eco-Friendly Composite Film with Graphene Oxide and Bacterial Cellulose. *Trends Sci.* 2025;22(5):9589. <https://doi.org/10.48048/tis.2025.9589>.
39. Dwivedi P, Rathore AK, Srivastava D, R P V. Synthesis of PVA-MWCNTs-UMCNOs-starch crosslinked nanocomposite biodegradable films for the removal of methylene blue and Congo red dyes from wastewater. *J Appl Polym Sci.* 2024;141. <https://doi.org/10.1002/app.56053>.
40. Hemdan M, Ragab A, Elyan S, Taher M, Moubark M. Eco-friendly Activated Carbon Thin Film-Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ACTF@ZIF-8) Nanocomposite for Efficient Methylene Blue Removal: Synthesis, Characterization, and Adsorption Performance. *J Clust Sci.* 2024;36(1):2. <https://doi.org/10.1007/s10876-024-02730-w>.
41. Widiyastuti W, Fahrudin Rois M, Suari NMIP, Setyawan H. Activated carbon nanofibers derived from coconut shell charcoal for dye removal application. *Adv Powder Technol.* 2020; 31(8):3267–73. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2020.06.012>.

How to cite this article:

Eskandarpour M, Tahmasebpour M. Development of Flexible Polyurethane-modified Activated Carbon Films for Effective Removal of Methylene Blue. *J Color Sci Tech.* 2025;19(3):229-247. <https://doi.org/10.30509/jcst.2025.167668.1272> [In Persian]