

بررسی تخریب متیلن بلو از محلول‌های آبی با استفاده از نانوکامپوزیت پرلیت-کبالت اکسید-گرافن اکسید کاهش یافته

مهديه چگنی*، حدیث یوسفوند

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آیت الله العظمی بروجردی (ره)، بروجرد، ایران

چکیده: با رشد جمعیت و گسترش صنعت و کشاورزی، آب سالم در جهان دچار کمبود شده است، در نتیجه ضرورت تصفیه و بازیابی آب‌های مصرفی اهمیت ویژه‌ای پیدا کرده است. در میان آلاینده‌ها، مواد رنگ‌زا از مهم‌ترین آلاینده‌های محیط زیست هستند متیلن بلو از جمله رنگ‌هایی است که در صنعت نساجی و داروسازی کاربرد فراوان دارد و حضور آن در محیط زیست باعث آسیب‌های جدی می‌شود. در این مطالعه، نانوکامپوزیت پرلیت-کبالت اکسید-گرافن اکسید کاهش یافته با اندازه ۴۰-۵۰ nm با استفاده از روش درجا ساخته شد و با روش‌های طیفسنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR)، آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) و طیف مرئی-فرابنفش بازتاب نفوذی (UV-DRS) مورد بررسی و تأیید قرار گرفت. تخریب متیلن بلو با استفاده از نانوکامپوزیت پرلیت-کبالت اکسید-گرافن اکسید کاهش یافته به عنوان فوتوکاتالیست تحت تأثیر نور LED مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت و بهترین نتیجه در $pH = 11$ ، 10 ppm و 10 ppm متیلن بلو در مدت زمان ۶۰ دقیقه به دست آمد. نتیجه‌ها نشان داد که تخریب متیلن بلو به وسیله نانوکامپوزیت پرلیت-کبالت اکسید-گرافن اکسید کاهش یافته، مطابق با سینتیک شبه درجه اول است و نانوکامپوزیت پرلیت-کبالت اکسید-گرافن اکسید کاهش یافته کارایی مناسبی برای تخریب رنگدانه متیلن بلو دارد.

واژگان کلیدی: متیلن بلو، نانوکامپوزیت پرلیت-کبالت اکسید-گرافن اکسید کاهش یافته، فوتوکاتالیست.

KEYWORDS: Methylene Blue, Reduced perlite-cobalt oxide-graphene oxide nanocomposite, Photocatalyst.

مقدمه

گیاهان و جانوران می‌شوند [۱]. به عنوان نمونه رنگ‌ها به دلیل کاهش نفوذ نور به طور زیان‌آوری بر زندگی و فتوسنتز آبزیان تأثیر می‌گذارند. در انسان‌ها سبب بروز سرطان، آلرژی و جهش‌های ژنتیکی می‌شوند [۲]. به طور کلی روش‌های بسیاری برای حذف رنگ‌ها مورد بررسی قرار گرفته است. انعقاد و انجماد از روش‌های متداول هستند [۲]. برخی از روش‌های جذب سطحی با استفاده از

آلودگی رنگ‌ها که به طور معمول توسط پساب صنایع نساجی، چرمی، کاغذی ایجاد می‌شود، یکی از جدی‌ترین آلودگی‌ها در آب به ویژه در کشورهای در حال توسعه است که به شدت زندگی آبزیان و سایر جانداران را تهدید می‌کند. بسیاری از رنگ‌ها بسیار سمی، سرطان‌زا و پایدار در مقابل نور و اکسایش هستند. رنگ‌ها نه تنها باعث رنگی شدن آب می‌شوند بلکه باعث خطرآفادان

*E-mail: mahdieh.chegeni@abru.ac.ir

* عهده‌دار مکاتبات

کبالت اکسید به دلیل ترکیب سریع نور با جفت، روزه الکترون محدود می‌شود. تلاش‌های گوناگونی برای رفع این مشکل صورت گرفته است [۱۴]. تثبیت کردن نانوذره‌های با استفاده از ترکیب‌های گوناگونی می‌تواند انجام گیرد. استفاده از این روش سبب کاهش انرژی شکاف شده و انرژی لازم برای فعال‌سازی فوتوکاتالیست را فراهم می‌کند. ترکیب‌هایی مانند سرامیک [۱۵] پلیمرهای هادی (پلی آنیلین، پلی پیرول و پلی تیوفن) [۱۶]، پلی آنیلین [۱۷] به عنوان تثبیت کننده تاکنون مورد استفاده قرار گرفته است. استفاده از گرافن یا گرافن اکسید کاهش یافته، یکی از روش‌های مهم برای بالا بردن عملکرد فوتوکاتالیست است. استفاده از ترکیب کبالت و گرافن اکسید سبب افزایش قدرت جذب، بازه جذب نوری بالا، انتقال بار و جداسازی می‌شود استفاده از گرافن سبب کاهش مقاومت با ارایه مسیر هدایت برای جابه‌جایی الکترون‌ها می‌شود. گرافن یک لایه از اتم‌های کربن با هیبرید sp^3 در یک لایه زنبوری و به صورت دوبعدی است. گرافن دارای ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی چشمگیری از جمله مدول یانگ، استحکام، هدایت، سطح و زیست سازگاری بالا است. گرافن کاربردهای متنوعی در صنایع گوناگون دارد. ترکیب گرافن اکسید کاهش یافته با ذره‌هایی مانند: ZnO ، TiO_2 و SnO_2 سبب ویژگی‌های فوتوکاتالیستی مانند رسانایی بالا و کاربرد در سلول‌های خورشیدی و سوختی می‌شود [۱۸]. برتری گرافن اکسید کاهش یافته انباشتگی کم‌تر نسبت به گرافن اکسید است. گرافن اکسید کاهش یافته در حلال‌های آلی پایدارتر و رسانا است.

در برخی از روش‌ها برای تخریب آلاینده‌ها از تعلیق نانو ذره‌ها کاتالیستی در محلول آبی، در راکتور نوری استفاده شده است ولی جداسازی و تصفیه سوسپانسیون‌ها وقت‌گیر و گران است [۱۹]. برای حل این مشکل، از ذره‌های فوتوکالیست معلق شده بر روی یک ماده اولیه جامد با استفاده از روش‌هایی مانند پوشش دهی، اسپری شدن، سل-ژل و الکتروفورز استفاده می‌شود.

انواع گوناگون بسترها مانند: فایبرگلاس، فولاد ضد زنگ، کوارتز، کربن فعال، سیلیس، آلومینا سیلیکات، پشم، لاستیک، ژئولیت و رس مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در میان ساختارهای معدنی، پرلیت به عنوان جاذب طبیعی می‌تواند مورد استفاده قرار بگیرد [۲۰].

دانه‌های پرلیت دارای تخلخل بیش از ۹۵٪ و چگالی $۱۴۴-۶۴ \text{ kg/m}^3$ به آسانی روی سطح آب شناور می‌مانند و به عنوان ماده فوق سبک وزنی طبقه بندی می‌شوند. پرلیت ترکیب طبیعی و در واقع نوعی سنگ آتشفشانی است که با گرما دادن به ۲۰ برابر حجم اصلی می‌رسد [۲۱]. پرلیت به عنوان عایق گرما، ضد صدا، مقاوم در برابر آتش، دارای pH حدود ۷ است، ارزان و در دسترس است و کاربرد

ترکیب‌های زیست‌تخریب‌پذیر و میکروارگانیزم‌ها، شامل عیب‌هایی مانند بازده اندک می‌باشد [۳].

برای حذف رنگدانه‌ها برخی از جاذب‌ها مانند سیلیکاژل، آلومینا، کربن فعال و ژئولیت به کار برده می‌شوند که بازده جذب اندکی دارند. رزین‌ها به طور گسترده‌ای به عنوان جاذب در حذف رنگدانه‌ها به کار می‌روند ولی دارای مساحت سطحی کم و تولید دوباره مشکل هستند [۴]. برخی از روش‌های مورد استفاده در حذف آلاینده‌ها، به دلیل تولید پسماند یا لجن‌های دارای غلظت‌های بالا روش مناسبی نمی‌باشند. زیرا دفع نامناسب این ترکیب‌ها مشکل‌های زیست محیطی مهمی به وجود می‌آورد. بنابراین فرایندهایی که منجر به ایجاد شکل‌های بی‌خطر از آلاینده‌ها می‌شود روش مناسبی است [۴]. روش‌های فیزیکی متداول به کار رفته برای تصفیه آلودگی‌ها سبب انتقال ترکیب‌ها به جاذب می‌شوند در حالی که آلودگی باقی می‌ماند و در این حالت اصلاح دوره‌ای پسماندهای جامد ضروری است که روش پرهزینه‌ای محسوب می‌شود.

متیلن بلو یک ترکیب رنگی در صنایع نساجی می‌باشد که بوییدن آن باعث اختلال تنفسی و تماس با آن سبب آسیب‌های چشمی، ذهنی و خونی می‌شود [۵]. ترکیب‌های گوناگونی مانند کاتولین [۶]، کربن فعال [۷]، باقی‌مانده‌های چای [۸]، گرافن اکسید [۹]، مونت موریلونیت [۱۰]، کیتوسان-پلی‌آکریلات-مونت موریلونیت [۱۱] به عنوان جاذب برای متیلن بلو استفاده شده‌است. در این روش‌ها تنها انتقال فاز اتفاق می‌افتد و متیلن بلو از بین نمی‌رود.

یکی از روش‌های نوین برای حذف آلاینده‌های آلی، فرایند اکسایش پیشرفته است که در آن رادیکال‌ها برای تخریب آلاینده‌ها تولید می‌شوند. در بین روش‌های مورد استفاده فرایند فوتوکاتالیز ناهمگن، فناوری مؤثر برای تخریب آلاینده‌ها به حساب می‌آید. فرایند اکسایش پیشرفته براساس تحریک الکترون‌های لایه ظرفیت مواد کاتالیستی اکسند و انتقال آن‌ها به لایه هدایت است. انتقال الکترون‌ها سبب ایجاد روزه در لایه ظرفیت و تولید رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شود. از ویژگی‌های یگانه‌ای فوتوکاتالیست‌ها، تجزیه آلاینده‌ها به آب و کربن دی‌اکسید و سادگی روش حذف آلاینده‌ها در مدت زمان کوتاه می‌باشد [۱۲].

تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده‌های آلی با استفاده از مواد نیم‌رسانایی مانند SnO_2 ، ZrO_2 ، ZnO_2 و... تاکنون گزارش شده است [۱۳]. برخی از این ترکیب‌های گران، سمی و روش کار با آن‌ها مشکل می‌باشد. در سال‌های اخیر از کبالت اکسید به عنوان نیم‌رسانای ارزان برای تخریب آلودگی‌های آلی استفاده شده‌است. از سوی دیگر فعالیت فوتوکاتالیستی



شکل ۱ - پرلیت خالص

سپس ۵۰ میلی‌لیتر متانول و ۳۰ میلی‌لیتر اتانول به آن افزوده شد و روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. این واکنش در محیط تاریک به مدت ۱۲ ساعت انجام شد. رسوب به دست آمده با ۳۰ میلی‌لیتر اتانول و ۳۰ میلی‌لیتر متانول شسته شد تا ناخالصی‌های آلی جدا شوند. پس از شست‌وشو، رسوب در دستگاه آون با دمای ۸۰ درجه‌ی سلسیوس خشک شد، سپس ۲۰ میلی‌لیتر سود ۵ نرمال به آن افزوده شد و به مدت ۲۰ دقیقه روی گرم‌کن همزن مغناطیسی با دمای ۳۰ درجه سلسیوس قرار داده شد. رسوب به دست آمده پرلیت خالص است (شکل ۱) [۲۴].

ساخت پرلیت کبالت-اکسید

۱ گرم پرلیت خالص درون بشر کوچکی ریخته شد و ۱۵ میلی‌لیتر آب مقطر به آن افزوده شد و به مدت ۴ ساعت در دستگاه فراصوت قرار گرفت، سپس ۱/۵ گرم کبالت نیترات به آن افزوده شد و به مدت ۴ ساعت درون دستگاه فراصوت قرار داده شد. سپس ۱۵ میلی‌لیتر اتانول افزوده شد و به مدت ۲ ساعت با دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس تحت تقطیر برگشتی قرار گرفت. رسوب به دست آمده چندین مرتبه با آب مقطر شسته شد تا pH آن به ۷ برسد پس از شست‌وشو، رسوب به مدت ۳ ساعت در آون با دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس قرار گرفت، و به مدت ۳ ساعت در کوره با دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس قرار داده شد فراورده به دست آمده پرلیت-کبالت-اکسید است.

ساخت کامپوزیت پرلیت-کبالت اکسید-گرافن اکسید کاهش یافته

کامپوزیت در نسبت‌های گوناگون اجزای تشکیل دهنده ساخته شد و بر اساس آنالیزهای XRD و نتیجه‌های به دست آمده مقادیر مناسب انتخاب شد. ۰/۰۶ گرم گرافن اکسید در بشر کوچکی ریخته شد و

زیادی به عنوان افزاینده، صافی زیستی، جاذب برای آلاینده‌های گوناگون و حذف فلزهای سنگین مانند سرب، مس و کادمیم و... دارد. پرلیت دارای بیش از ۷۰٪ سیلیس است که باعث ویژگی‌های جذبی آن می‌شود [۲۲].

در فرایندهای فتوکاتالیستی از لامپ‌های بخار جیوه و نور LED به عنوان منبع تابش استفاده می‌شود. عیب‌های لامپ‌های بخار جیوه که در حال حاضر به عنوان منبع پرتو در فرایندهای تلفیقی برای حذف آلاینده‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند، شامل اندازه بزرگ، مقاومت کم به شوک و حساسیت بالا نسبت به تغییرهای دمایی است. همچنین لامپ‌های یادشده به عنوان آلاینده اصلی محیط زیست به شمار می‌روند. در مطالعه‌های اخیر به جای لامپ‌های بخار جیوه از نور LED به عنوان منبع تابش استفاده شده است. واکنش‌های فوتوکاتالیستی در سطح ماده فوتوکاتالیست اتفاق می‌افتد بنابراین اکسایش مؤثر فوتوکاتالیستی بستگی زیادی به ظرفیت جذب فوتوکاتالیست دارد [۲۳].

در پژوهش حاضر، نانوذره‌های کامپوزیت پرلیت-کبالت-اکسید-گرافن اکسید کاهش‌یافته یا PC-RGO ساخته و مورد شناسایی قرار گرفت و کارایی نانو کامپوزیت برای حذف متیلن بلو از محلول‌های آبی و تأثیر pH، زمان، جرم رنگدانه و نانو کامپوزیت مورد بررسی قرار گرفت.

بخش تجربی

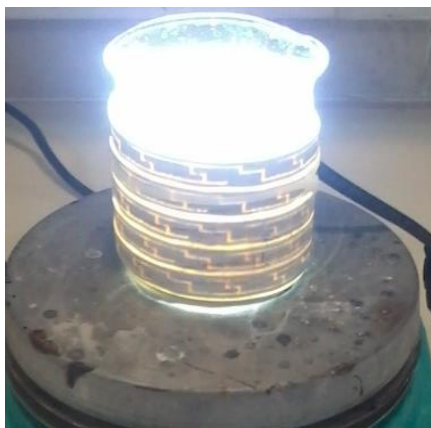
مواد و تجهیزات

همه مواد مورد استفاده از شرکت مرک و سیگما-آلدریچ خریداری شده‌اند. نمونه پرلیت از معدنی در استان خراسان رضوی تهیه شده است. طیف‌های IR مواد جامد سنتز شده توسط دستگاه UNICAM FT-IR مدل GALAXY 5000، ریخت شناسی ترکیب‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی (SEM) مدل Company:TESCAN MIRA3-LMU، طیف سنج پراش (XRD) مدل Company: Panalytical Xpertpro، تعیین pH به وسیله دستگاه pH متر مدل PTR 79 انجام شد و دستگاه فراصوت S10H، 90W مدل D-78224 مورد استفاده قرار گرفت.

خالص‌سازی پرلیت

پرلیت خالص مخلوطی از مواد معدنی شامل سیلیس اکسید ۷۰-۷۵٪ و آلومینیوم اکسید ۱۸-۱۲٪ است که ذره‌های ناخالصی سیاه رنگ ناشی از مواد آلی در پرلیت وجود دارد. برای حذف این ناخالصی‌ها نخست ۵ گرم پرلیت درون بالن ته گرد ریخته شد.

(۱) Perlite Cobalt oxide-Reduced Graphene Oxide



شکل ۲ - شمای دستگاه LED برای تخریب فوتوکاتالیستی

به هر یک از ارلن‌ها افزوده کرده و ۶۰ دقیقه روی همزن قرار داده شد. بعد از گذشت ۲۴ ساعت جاذب‌ها از محلول جدا شدند سپس pH پایانی هر ارلن مجدداً اندازه‌گیری شد. در نهایت، نمودار pH اولیه در برابر pH پایانی ترسیم شد و $pH=7/4$ به عنوان pH نقطه صفر به دست آمد. کارایی سامانه برحسب مقدار جزء جذب شده در واحد جرم جسم جاذب برحسب میلی‌گرم بر گرم و درصد حذف به ترتیب مطابق معادله‌های (۱) و (۲) محاسبه شد. C_i و C_e غلظت تعادلی و اولیه رنگ در فاز مایع برحسب میلی‌گرم بر لیتر، m مقدار جاذب برحسب گرم، V حجم محلول برحسب لیتر می‌باشد [۲۵].

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad (1)$$

$$R_e = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

بررسی حذف متیلن بلو به وسیله کامپوزیت پرلیت-کبالت اکسید-گرافن اکسید کاهش یافته در شرایط تاریکی

۵۰ میلی‌لیتر از محلول ۲۰ ppm متیلن بلو، ۰/۱ گرم جاذب در pH و دمای بهینه و شرایط تاریکی قرار داده شد. سپس نمونه را صاف کرده محلول زیرین داخل سانتریفیوژ ریخته شد تا جاذب ته نشین شود. سپس جذب محلول با دستگاه اسپکتروفوتومتر مرئی - فرابنفش به دست آمد، که نشان داد میزان جذب در تاریکی نسبت به شرایط LED، ۴۰ درصد کاهش یافته است. این آزمایش در برابر نور خورشید انجام شد که نتیجه‌ها بیانگر کاهش ۲۲ درصدی نسبت به شرایط LED است.

بررسی مدل سینتیکی شبه مرتبه اول

معادله سرعت از گسترده‌ترین معادله‌ها برای توصیف جذب

۱۵ میلی‌لیتر آب مقطر به آن افزوده شد و ۳ ساعت و نیم در دستگاه فراصوت قرار گرفت، یک سوسپانسیون به دست آمد، سپس ۰/۷ گرم پرلیت کبالت به آن افزوده و به مدت ۳ ساعت روی همزن مغناطیسی قرار داده شد، سپس ۱/۴ میلی‌لیتر هیدرازین به عنوان کاهنده افزوده شد و به مدت ۲ ساعت با دمای ۸۰ درجه سلسیوس تحت تقطیر برگشتی قرار گرفت، مخلوط صاف شد و به مقدار مساوی آب و اتانول افزوده شد. رسوب به دست آمده در آن خشک شد. این رسوب، کامپوزیت پرلیت-کبالت اکسید-گرافن اکسید کاهش یافته است که توسط روش‌های گوناگون مورد شناسایی و تأیید قرار گرفت.

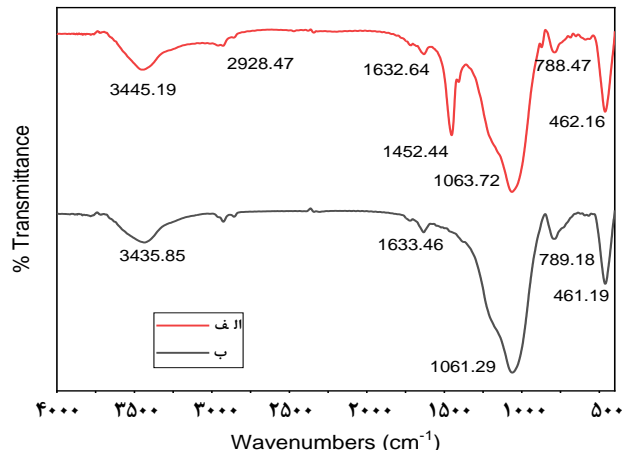
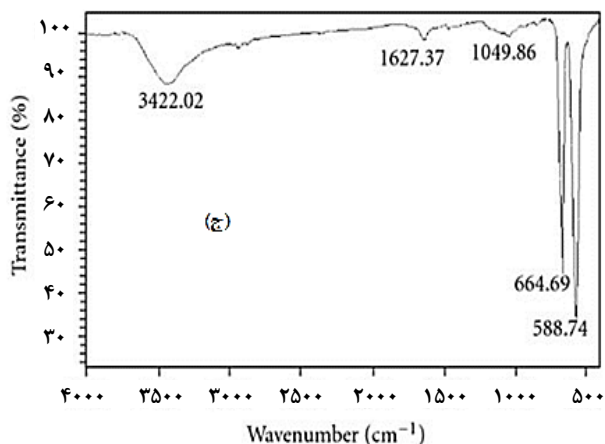
روش تکباری ناپیوسته

در روش تکباری ۵۰ میلی‌لیتر از محلول متیلن بلو ۲۰ ppm استفاده شد و پس از افزودن به جاذب و تنظیم pH از ۱۲-۲ در ظرف واکنش در فاصله ۱ سانتی‌متر در شرایط نور LED (۵ W و ۴۵۰ nm) روی همزن مغناطیسی قرار گرفت (شکل ۲). سپس نمونه‌ها را صاف کرده محلول زیرین داخل لوله‌های سانتریفیوژ با دور ۱۴۰۰ rpm ریخته شد، تا جاذب ته نشین شود. سپس جذب محلول توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر مرئی-فرابنفش در $\lambda_{max}=665$ به دست آمد. پس از بهینه سازی pH، تعیین زمان، دما، مقدار جاذب و متیلن بلو بهینه انجام گرفت.

برای تعیین زمان در pH بهینه، واکنش در زمان‌های ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. برای اندازه‌گیری مقدار متیلن بلو در غلظت‌های ۱۰-۱۰۰ ppm به جاذب در pH بهینه افزوده شد. مقدارهای گوناگون نانو کامپوزیت PC-RGO از ۰/۱۶-۰/۱۰ گرم مورد بررسی قرار گرفت و مقدار جاذب بهینه به دست آمد. تنظیمات دمایی در دماهای ۱۵ تا ۴۵ درجه سلسیوس مورد بررسی قرار گرفت و شرایط بهینه به دست آمد. ۵۰ میلی‌لیتر از محلول ۲۰ ppm متیلن بلو را با ۰/۰۵ g از جاذب مخلوط شد و با استفاده از سود ۰/۱ و هیدروکلریک اسید ۰/۱ مولار، pH از ۲ تا ۱۲ تنظیم شد، و ۳ ساعت در شرایط نور LED روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. بعد از گذشت ۳ ساعت محلول صاف شده سپس نمونه به مدت ۵ دقیقه سانتریفیوژ شد تا جاذب ته نشین شود و با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر مرئی فرابنفش در طول موج ۶۶۴ nm جذب گرفته شد و pH بهینه مشخص شد (شکل ۲).

۱۱ ارلن ۱۰۰ میلی‌لیتری دارای ۳۰ میلی‌لیتر آب یون‌زدایی شده با pH اولیه در بازه ۱۲-۲ تهیه شد. برای تنظیم pH ها از محلول‌های ۰/۱ مولار سود و ۰/۱ مولار هیدروکلریک اسید استفاده شد. ۰/۱ گرم جاذب

(۱) Light emitting diode



شکل ۳ - طیف FT-IR (الف) پرلیت پیش از خالص سازی (ب) پرلیت خالص (ج) پرلیت-کبات اکسید-گرافن اکسید کاهش یافته

گونه‌های شیمیایی به کار می‌رود. در شکل ۳ طیف FT-IR پرلیت و کامپوزیت پرلیت-کبات اکسید-گرافن اکسید کاهش یافته مورد بررسی قرار گرفته است. طبق شکل ۳ به دلیل اختلاف ضعیف بین بار پایه و دوقطبی الکتریکی القا شده بسیار ضعیف، تقارن زیادی برای پرلیت دیده شده است.

در شکل ۳ (الف) پرلیت ناخالص با پیوندهای هیدروژنی با ناخالصی‌های اسیدی دیده می‌شود. در طیف پرلیت خالص شکل ۳ (ب)، باند جذبی مهمی در بازه $1200-900 \text{ cm}^{-1}$ سانتی‌متر دیده شده که مربوط به پیوند Si-O-Si است. در شکل ۳ (ج)، پیک دیده شده در 558 cm^{-1} مربوط به پیوند Co-O است. طبق شکل دیده می‌شود که طیف IR کامپوزیت پرلیت-کبات اکسید-گرافن اکسید کاهش یافته همانند طیف IR پرلیت خالص است که این تشابه می‌تواند به دلیل کم بودن مقدار کبات اکسید و گرافن اکسید کاهش یافته نسبت به پرلیت در نانو کامپوزیت می‌باشد.

بررسی نمودار XRD

XRD یا همان پراش پرتو ایکس یک فناوری قدیمی و پرکاربرد در بررسی ویژگی‌های بلورها می‌باشد. در این روش از پراش پرتو ایکس برای بررسی ویژگی‌های نمونه استفاده می‌شود. در شکل ۴ نمودار XRD پرلیت خالص و پرلیت-کبات اکسید-گرافن اکسید کاهش یافته نشان داده شده است. طبق شکل ۴ (الف) پیک واضح دیده شده در 2θ درجه مربوط به صفحه پایه (مبتنی بر) کرین گرافیتی (002) در پرلیت است. شکل ۴ (ب) ساختار ترکیب پرلیت-کبات اکسید را نشان می‌دهد که تأییدکننده قرار گرفتن کبات اکسید بر روی پرلیت است. در شکل ۴ (ج) که مربوط به پرلیت-کبات اکسید-گرافن اکسید کاهش یافته است سه پیک واضح در 37° ، 43° و 61° ظاهر شده

سطحی ماده جذب شده از فاز مایع می‌باشد. فرم خطی معادله شبه مرتبه اول به صورت معادله (۳) می‌باشد:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \text{معادله (۳)}$$

در این رابطه q_e مقدار ماده جذب شده در هنگام تعادل برحسب (g/g) و q_t مقدار ماده جذب شده در زمان t بر حسب mg/g و k_1 ثابت سرعت شبه مرتبه اول بر حسب min^{-1} است. با رسم منحنی خطی $\log(q_e - q_t)$ برحسب t و با استفاده از شیب و عرض از مبدأ می‌توان پارامترهای سینتیکی شبه مرتبه اول را استخراج کرد. با استفاده از داده‌های جدول و رسم منحنی خطی $\frac{t}{q_t}$ برحسب زمان و به دست آوردن معادله سینتیکی شبه مرتبه دوم در سال ۱۹۹۹ میلادی توسط هو بیان شد. فرم خطی به صورت معادله (۴) می‌باشد.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{معادله (۴)}$$

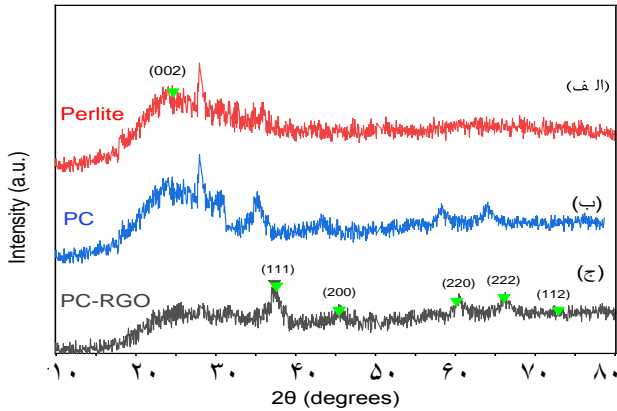
که در این رابطه q_e مقدار ماده جذب شده در هنگام تعادل برحسب (g/g) و q_t مقدار ماده جذب شده در زمان t بر حسب mg/g و k_2 ثابت سرعت شبه مرتبه دوم بر حسب (min^{-1}) است. با رسم منحنی خطی $\frac{t}{q_t}$ بر حسب t و با استفاده از شیب و عرض از مبدأ می‌توان پارامترهای سینتیکی شبه مرتبه دوم را استخراج کرد [۲۶].

نتیجه‌ها و بحث

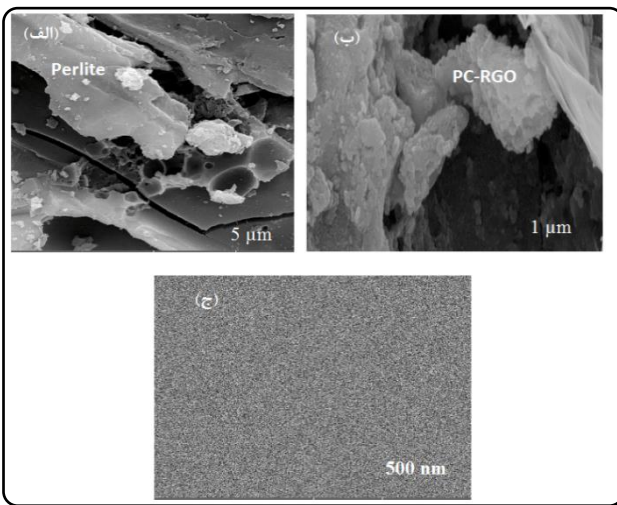
مشخصه یابی نانو کامپوزیت پرلیت-کبات اکسید-گرافن اکسید کاهش یافته

بررسی طیف FT-IR

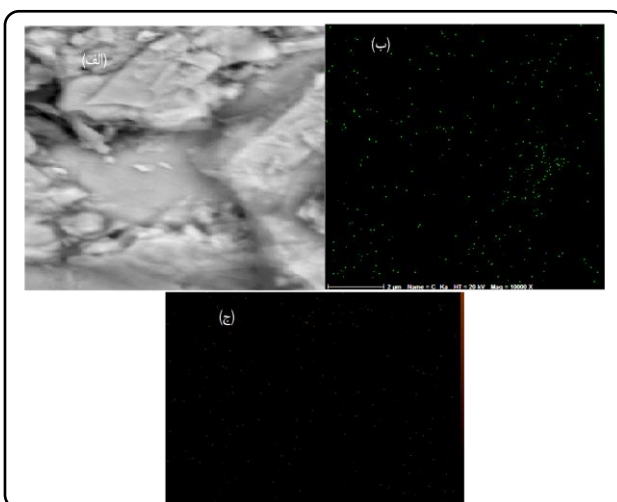
طیف‌سنجی فروسرخ براساس جذب تابش و بررسی جهش‌های ارتعاشی مولکول‌ها و یون‌های چنداتمی صورت می‌گیرد. به عنوان روشی پر قدرت و توسعه یافته برای تعیین ساختار و اندازه‌گیری



شکل ۴ - الگوی XRD (الف) پرلیت (ب) پرلیت-کبالت اکسید (ج) پرلیت-کبالت اکسید - گرافن اکسید کاهش یافته



شکل ۵ - تصویرهایی از طیف SEM (الف) پرلیت (ب) پرلیت - کبالت - گرافن اکسید - کاهش یافته



شکل ۶ - تصویرهای (الف) SEM و (ب) و (ج) EDX کربن و کبالت ترکیب پرلیت کبالت-گرافن اکسید - کاهش یافته

است که می‌تواند به‌عنوان ساختار مکعبی کبالت اکسید برای صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) به مطابق با کارت (NO.43-1003) JCPDS شناسایی شود.

دو پیک واضح دیگر کبالت اکسید در $67/5^\circ$ و $73/5^\circ$ مربوط به (۲۲۲)، (۱۱۲) دیده شده است. نمودار XRD مربوط به پرلیت-کبالت اکسید-گرافن اکسید کاهش یافته به روشنی نشان‌دهنده تشکیل این نانوکامپوزیت با اندازه ۴۰-۵۰ nm، با پیک‌های همانند با کبالت اکسید (Co_3O_4) است.

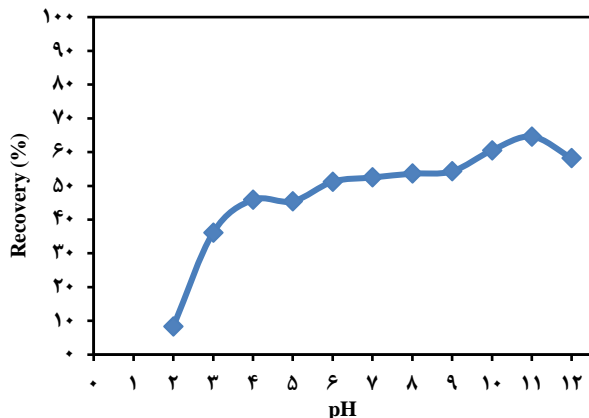
بررسی تصویرهای SEM

میکروسکوپ الکترونی روبشی که به آن Scanning Electron Microscope یا به اختصار SEM گویند، میکروسکوپ الکترونی روبشی یکی از بهترین روش‌های آنالیزی است که کاربردهای بسیاری در فناوری نانو پیدا کرده است. ریخت شناسی سطح نانوکامپوزیت پرلیت-کبالت اکسید-گرافن اکسید کاهش یافته با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت و در شکل ۵ نشان داده شده است. در شکل ۵-الف صفحه‌های مربوط به پرلیت دیده می‌شود ولی هنگام قرار گرفتن گرافن اکسید و کبالت اکسید تداخل بالا روی صفحه‌های پرلیت دیده می‌شود. که تصویرهای PC-RGO (شکل ۵-ب و ج) تداخل بالایی گرانول‌های پرلیت را به عنوان یک حمایت کننده خوب برای کبالت اکسید تأیید می‌کنند و حضور ورقه‌های گرافن و کبالت اکسید را روی پرلیت نشان می‌دهد.

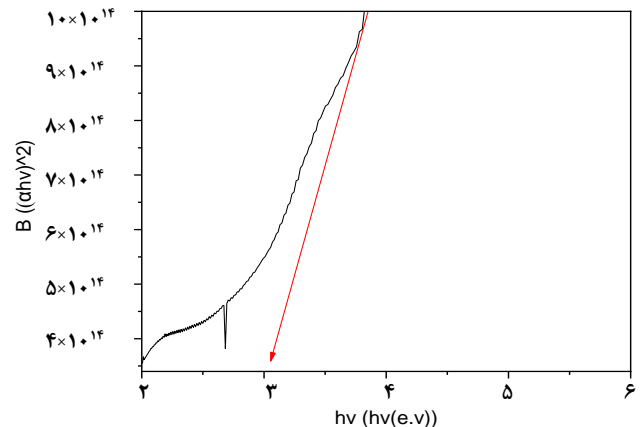
در شکل ۶ نتیجه‌های آنالیز عنصری (EDX) نانوکامپوزیت نشان داده شده است. شکل ۶-الف تصویر SEM و شکل ۶-ب و ج حضور کربن و کبالت در این ترکیب را نشان می‌دهد که ترکیب ساخته شده از درصد خلوص بالایی و توزیع یکنواختی از عنصرها برخوردار است.

بررسی طیف UV-DRS

طیف سنجی بازتاب نفوذی (DRS) میزان شدت جذب و درصد انعکاس را نشان می‌دهد. این نوع طیف سنجی برای طیف‌گیری از نمونه‌های جامد در ناحیه UV-Vis براساس فناوری اسپکتروسکوپی انعکاسی به کار می‌رود، به کمک این فناوری می‌توان انواع نمونه‌های جامد آلی و معدنی را بدون نیاز به تهیه محلول‌های مورد نظر بررسی کرد. طیف‌های DRS افزون بر شناسایی مواد از اهمیت بالایی در تعیین گاف انرژی برای ارزیابی فعالیت الکترونی مواد برخوردارند. طیف UV-DRS نانوکامپوزیت به‌دست‌آمد. همان‌گونه که در شکل ۷ دیده می‌شود هنگام قرار گرفتن گرافن اکسید بر روی پرلیت شکاف نوار به $4/2$ افزایش پیدا که پس از افزوده کردن کبالت اکسید



شکل ۸ - تأثیر pH در میزان جذب رنگ متیلن بلو توسط کامپوزیت پرلیت-کبالت اکسید-گرافن اکسید کاهش یافته (۵۰ ml محلول ۸ ppm متیلن بلو، مقدار ۰/۱۵ g جذب و ۳ h روی همزن مغناطیسی تحت نور LED)



شکل ۷ - طیف UV-DRS پرلیت کبالت-گرافن اکسید-کاهش یافته و تشکیل نانو کامپوزیت شکاف نوار به ۳/۲ eV کاهش پیدا کرده است.

بررسی عامل‌های بهینه

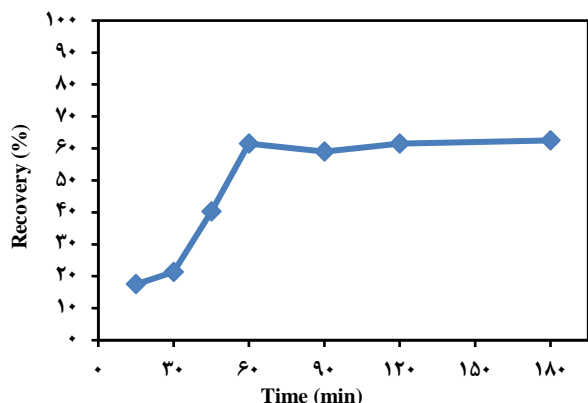
بررسی pH

سرعت تجزیه متیلن بلو با افزایش غلظت آن افزایش می‌یابد ولی وقتی به مقدار زیادی افزایش می‌یابد سرعت کاهش می‌یابد. با افزایش غلظت اولیه متیلن بلو واکنش بین مولکول و گونه‌های اکسیدکننده افزایش می‌یابد و باعث افزایش سرعت تخریب می‌شود. در غلظت‌های بالا مکان‌های فعال فوتوکاتالیست به وسیله یون‌های متیلن بلو پوشیده می‌شوند و تولید رادیکال‌های هیدروکسیل کاهش می‌یابد. در غلظت‌های بالا مقداری از تابش به وسیله مولکول‌های متیلن بلو جذب می‌شود و مقدار تابشی که در اختیار فوتوکاتالیست قرار می‌گیرد و غلظت رادیکال‌ها و کارایی تخریب کاهش می‌یابد. در مورد غلظت اولیه که یکی دیگر از متغیرهای مهم و تأثیرگذار بر فرایند جذب به حساب می‌آید. طبق شکل ۹ برای متیلن بلو بیشترین بازده در غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر و کمترین غلظت ۸۰ میلی‌گرم بر لیتر بود و بعد از آن غلظت‌های دیگر روند کاهشی داشتند (شکل ۹).

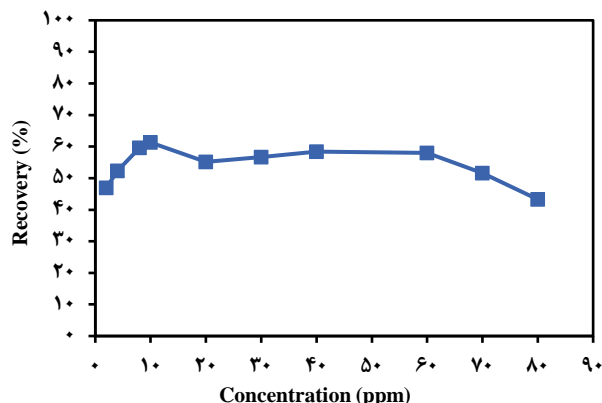
بررسی اثر مقدار جاذب

نخست با افزایش غلظت فوتوکاتالیست بازده تخریب افزایش می‌یابد. افزایش مقدار فوتوکاتالیست سبب افزایش تعداد مکان‌های فعال روی سطح فوتوکاتالیست و افزایش تعداد رادیکال‌های هیدروکسیل و سوپراکسید می‌شود. با افزایش غلظت فوتوکاتالیست از مقدار بهینه راندمان کاهش می‌یابد که به علت جلوگیری از ورود نور توسط سوسپانسیون و انباشت ذره‌ها اتفاق می‌افتد. در این پژوهش تأثیر مقدار جاذب بر فرایند جذب در شکل ۱۰ نمایش داده شده است.

در این جا نتیجه تأثیر مقدار pH بر فرایند جذب در شکل ۸ نمایش داده شده است. با توجه به شکل مشخص شد که بیشترین جذب مربوط به pH=۱۱ و کمترین بازده در pH=۲ است. با توجه به نمودار می‌توان به این نتیجه رسید که فرایند جذب در pH بازی شرایط بهتری دارد در فرایند جذب، OH⁻ و H⁺ دو یون تعیین کننده برای بار سطحی هستند. ویژگی جذب به تعداد گروه‌های هیدروکسیل موجود در سطح ذره‌های و خاصیت واجد به ترکیب یون‌های محلول و ویژگی فیزیکی شیمیایی مولکول‌ها بستگی دارد. در pHهای پایین یون‌های مثبت هیدروژن بر روی سایت‌های جذب غلبه می‌کنند و سطح جاذب مثبت‌تر شده و دافعه بین متیلن بلو که یک رنگ کاتیونی است و جاذب بیش‌تر می‌شود و جذب کمتری صورت می‌گیرد. در pHهای بالا یون‌های منفی هیدروکسید در سطح جاذب بیشتر هستند و جاذبه بین متیلن بلو و سطح جاذب بیش‌تر شده و جذب بیش‌تری صورت می‌گیرد. در فوتوکاتالیستی رادیکال‌های هیدروکسیل از واکنش بین یون‌های هیدروکسید و روزه‌های مثبت تشکیل می‌شوند. روزه‌های مثبت گونه‌های اکسیدکننده مهمی در pH پایین هستند و رادیکال‌های هیدروکسیل گونه‌های غالب در pH خنثی یا بالاتر هستند. در محلول‌های قلیایی یون هیدروکسید در سطح نانوذره‌ها آسان‌تر تولید می‌شود. در مطالعه‌های دیگری که با استفاده از گرانول مرجان آهکی، کربن فعال لوفاسیلندریکای ایرانی، Co/OMC انجام شده است جذب متیلن بلو در محیط بازی تأیید شده است [۲۷-۲۸].



شکل ۱۱ - تأثیر زمان واکنش در میزان جذب متیلن بلو توسط کامپوزیت پرلیت-کبالت اکسید-گرافن اکسید کاهش یافته (۵۰ mL محلول ۱۰ ppm متیلن بلو، pH=۱۱، مقدار ۰/۱ g جاذب و دما ۳۵-۳۰ تحت نور LED)



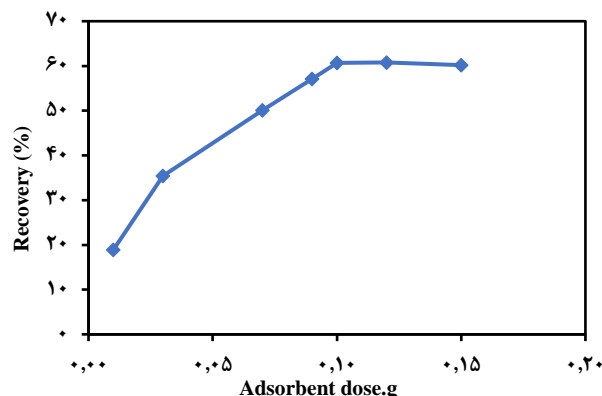
شکل ۹ - تأثیر مقدار غلظت اولیه رنگ در میزان جذب رنگ متیلن بلو توسط کامپوزیت پرلیت - کبالت اکسید - گرافن اکسید کاهش یافته (pH=۱۱، مقدار ۰/۱۵ g جاذب و ۳ h روی همزن مغناطیسی تحت نور LED)

فاصله از لامپ LED

بررسی تأثیر فاصله از LED به گونه‌ای صورت گرفت که محلول را درون ظرف کوچک‌تری با قطر ۴/۵ cm ریخته و درون ظرف اصلی واکنش با قطر ۶/۵ cm که دارای لامپ LED است قرار داده شد و فاصله از نور LED را ۲ cm زیاد کرده و دیده شد که میزان جذب به مقدار اندکی کاهش یافت. بنابراین فاصله از لامپ LED تأثیر چندانی بر جذب ندارد.

سینتیک تخریب فوتوکاتالیست

تلاش پژوهشگران بر این است که جاذب‌های ارزان و با قابلیت تهیه آسان طراحی شود تا بتوان به طور کارا و با دقت بالا در کمترین زمان ممکن فرایند جذب را انجام داد. به این منظور انجام مطالعه‌های سینتیکی لازم است. بنابراین آزمایش‌هایی برای جذب متیلن بلو روی نانو کامپوزیت پرلیت-کبالت اکسید-گرافن اکسید کاهش یافته در شرایط بهینه انجام شد و مدل‌های سینتیکی گوناگون بر داده‌های تجربی اعمال شد که از آن‌ها برای بررسی سرعت فرایند جذب و پتانسیل مرحله تعیین کننده سرعت استفاده شد. شکل ۱۱ منحنی‌های سینتیکی مربوط به حذف متیلن بلو را نشان می‌دهد. پارامترهای سینتیکی k_1 ، k_2 ، q_e در جدول ۱ ارایه شده است. با توجه به نمودارها و نتیجه‌های مربوطه فرایند جذب متیلن بلو روی نانو کامپوزیت پرلیت-کبالت اکسید-گرافن اکسید کاهش یافته از مدل سینتیک شبه درجه اول تبعیت می‌کند. پژوهش‌های دیگری که برای تخریب رنگ‌ها توسط فوتوکاتالیست‌ها انجام گرفته تأییدکننده حذف رنگ‌ها با سینتیک درجه یک است.

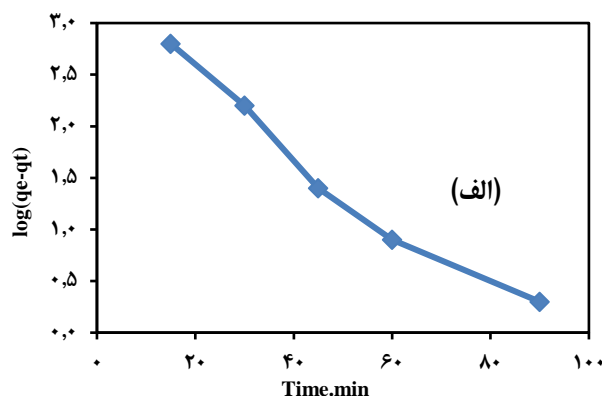
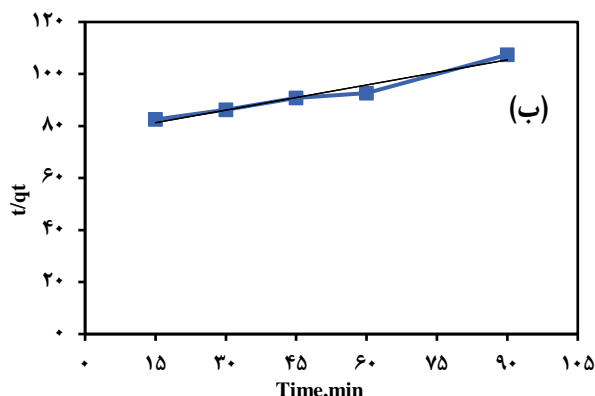


شکل ۱۰: تأثیر مقدار جاذب در میزان جذب متیلن بلو توسط کامپوزیت پرلیت - کبالت اکسید - گرافن اکسید کاهش یافته (۵۰ mL محلول ۱۰ ppm متیلن بلو، pH=۱۱ و ۳ h روی همزن مغناطیسی تحت نور LED)

با توجه به نتیجه‌ها، بیشترین مقدار جذب مربوط به مقدار جاذب ۰/۱ گرم و کمترین ۰/۰۱ گرم است.

بررسی اثر زمان

واکنش تخریب فوتوکاتالیستی از رابطه سرعت شبه مرتبه اول پیروی می‌کند. پس از بازه زمانی خاصی سرعت تخریب فوتوکاتالیست به دلیل تخریب متیلن بلو و واکنش آهسته ترکیب‌های آلیفاتیک زنجیره کوتاه با رادیکال‌های هیدروکسیل و غیرفعال شدن مکان‌های فوتوکاتالیست بر اثر رسوب فراورده‌های جانبی کاهش می‌یابد. زمان‌های ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت که زمان ۶۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه انتخاب شد و کمترین تخریب در زمان ۱۵ دقیقه به دست آمد (شکل ۱۱).



شکل ۱۲ - الف) نمودار شبه مرتبه اول (ب) نمودار شبه دوم در جذب متیلن بلو توسط کامپوزیت پرلیت-کبالت اکسید-گرافن اکسید کاهش یافته

مثبت برای خنثی شدن، الکترون مورد نیاز خود را از (OH^-) موجود در فضا تأمین می‌کند. (OH^-) به (OH) رادیکالی که بسیار اکسنده و ناپایدار است تبدیل شده و با گرفتن الکترون از نزدیک ترین ماده آلی موجود در اطراف خود که همان آلاینده‌هاست آن‌ها را تجزیه نموده و پایدار می‌شود. الکترون خارج شده از سطح نیز با اکسیژن موجود در فضا واکنش داده و تولید (O^{2-}) کرده که آن نیز طی فرایند همسانی به تجزیه شدن آلاینده‌ها کمک می‌کند.

نتیجه‌گیری

این مطالعه با هدف بررسی کارایی نانو کامپوزیت پرلیت-کبالت اکسید-گرافن اکسید کاهش یافته در تخریب متیلن بلو انجام شد. پس از سنتز نانو کامپوزیت پرلیت-کبالت اکسید-گرافن اکسید کاهش یافته، مشخصه یابی نانو کامپوزیت به وسیله طیف‌های FT-IR، SEM، EDX، XRD و UV-DRS صورت گرفت و نانو کامپوزیت شناسایی شد. در این مطالعه متیلن بلو که از مهم‌ترین رنگ‌های کاتیونی است به‌عنوان آلاینده مورد بررسی قرار گرفته است، این رنگ ترکیبی آلی و محلول در آب است. مکانیسم واکنش به گونه‌ای است که آلاینده جذب نانو کامپوزیت شده و فوتوکاتالیست با جذب فوتون از نظر کاتالیستی فعال می‌شود. واکنش در شرایط نور LED صورت گرفت نتیجه‌های آزمایش‌ها نشان داد بیش‌ترین درصد تخریب برای متیلن بلو در $pH=11$ و با مقدار جاذب 0.1 گرم با غلظت اولیه 10 میلی گرم بر لیتر رخ داد. نتیجه‌ها نشان داد که تخریب متیلن بلو از سیستمیک درجه ۱ پیروی می‌کند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۸/۱۰؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۱۱/۱۴

جدول ۱ - پارامترهای سینتیکی به‌دست آمده برای متیلن بلو توسط نانو کامپوزیت پرلیت-کبالت اکسید-گرافن اکسید کاهش یافته

شبه درجه اول		
$q_e(mg/g)$	R^2	$k_1(min^{-1})$
۲۳/۲۴	۰/۹۶	۰/۰۷۶۸۹
شبه درجه دوم		
$q_e(mg/g)$	R^2	$k_2(min^{-1})$
۳/۱۰	۰/۹۵	۰/۰۰۱

در واقع مشارکت پرلیت-کبالت اکسید-گرافن اکسید کاهش یافته به عنوان جاذب به صورت زیر است:

- متیلن بلو به عنوان یک آلاینده آلی کاتیونی است که در واقع مقدار زیاد بار منفی در سطح کامپوزیت پرلیت-کبالت اکسید-گرافن اکسید کاهش یافته سبب جذب بهتر ترکیب متیلن بلو می‌شود.
- با توجه به اهمیت تخریب آلاینده‌ها از ترکیب کبالت اکسید به عنوان یک فوتوکاتالیست نیم رسانا استفاده شد. به علت ترکیب سریع جفت الکترون و روزنه از فعالیت فوتوکاتالیستی کبالت اکسید کاسته می‌شود به همین منظور از ترکیب گرافن اکسید کاهش یافته به عنوان پذیرنده الکترون استفاده می‌شود. پرلیت و گرافن اکسید کاهش یافته به عنوان جاذب با فعالیت بالا به کار می‌روند. حضور کبالت اکسید سبب اتصال پایدار گرافن به پرلیت می‌شود.
- با بالا رفتن سطح ترکیب، ظرفیت جذب به دلیل برهمکنش $\pi-\pi$ بین نانو کامپوزیت پرلیت-کبالت اکسید-گرافن اکسید کاهش یافته و متیلن بلو افزایش پیدا می‌کند.
- تابش نور به فوتوکاتالیست و برانگیخته شدن، منجر به انتقال الکترون به لایه‌های بالایی ظرفیت می‌شود. اگر این انرژی به حد کافی باشد الکترون از سطح خارج شده و از لحاظ الکتریکی یک روزنه مثبت در سطح جسم (نوار ظرفیت) به وجود می‌آید. روزنه

مراجع

- [1] Pekdemir T., Keskinler B., Yildiz E., Akay G., [Process Intensification in Wastewater Treatment: Ferrous Iron Removal by a Sustainable Membrane Bioreactor System](#), *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **78(7)**: 773-780 (2003).
- [۲] صباغی، ص.، دوراقی، ف.، [تخریب فتوکاتالیستی متیلن بلو به کمک نانوکامپوزیت 2ZnO/SnO₂](#). نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **(۲) ۳۶**: ۱۴۱ تا ۱۴۹ (۱۳۹۶).
- [3] Nassar M.M., El-Geundi M.S., [Comparative Cost of Color Removal from Textile Effluents using Natural Adsorbents](#), *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **50(2)**: 257-264 (1991).
- [4] Kunde G.B., Sehgal, B., Ganguli A.K., [Synthesis of Mesoporous Rebar MWCNT/Alumina Composite \(RMAC\) Nodules for the Effective Removal of Methylene Blue and Cr \(VI\) from an Aqueous Medium](#), *J. Hazard. Mater.*, **374**: 140-151 (2019).
- [5] Ali S.A., Yaagoob I.Y., Mazumder M.A.J., Al-Muallem H.A., [Fast Removal of Methylene Blue and Hg\(II\) from Aqueous Solution using a Novel Super-Adsorbent Containing Residues of Glycine and Maleic Acid](#), *J. Hazard. Mater.*, **369**: 642-654 (2019).
- [6] Rida K., Bouraoui S., Hadnine S., [Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution by Kaolin and Zeolite](#), *Appl. Clay Sci.*, **83-84**: 99-105 (2013).
- [7] Hoc Thang N., Sy Khang D., Duy Hai T., Thi Nga D., Dinh Tuan P., [Methylene Blue Adsorption Mechanism of Activated Carbon Synthesised from Cashew Nut Shells](#), *RSC Adv.* **11**: 26563-26570 (2021).
- [8] Uddin M.T., Islam M.A., Mahmud S., Rukanuzzaman M., [Adsorptive Removal of Methylene Blue by Tea Waste](#), *J. Hazard. Mater.*, **164**: 53-60 (2009).
- [9] Zhang W., Zhou C., Zhou W., Lei A., Zhang Q., Wan Q., Zou B., [Fast and Considerable Adsorption of Methylene Blue Dye onto Graphene Oxide](#), *Bull Environ Contam Toxicol.*, **87**: 86-90 (2011).
- [10] Almeida C.A.P., Debacher N.A., Downs A.J., Cottet L., Mello C.A.D., [Removal of Methylene Blue from Colored Effluents by Adsorption on Montmorillonite Clay](#), *J. Colloid Interface Sci.*, **332**: 46-53 (2009).
- [11] Wang L., Wang A., [Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution using Chitosan-g-poly\(Acrylic Acid\)/Montmorillonite Superadsorbent Nanocomposite](#), *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng.*, **322**: 47-53 (2008).
- [12] Koe W.S., Lee J.W., Chong W.C., Pang Y.L., Sim L.C., [An Overview of Photocatalytic Degradation: Photocatalysts, Mechanisms, and Development of Photocatalytic Membrane](#), *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **27**: 2522-2565 (2020).
- [13] Asif S.A.B., Khan S.B., Asiri A.M., [Efficient Solar Photocatalyst based on Cobalt Oxide/Iron Oxide Composite Nanofibers for the Detoxification of Organic Pollutants](#), *Nanoscale Res. Lett.*, **9**: 510 (2014).

- [14] Tang L., Cai Y., Yang G., Liu Y., Zeng G., Zhou Y., Li S., Wang J., Zhang S., Fang Y., He Y., Cobalt Nanoparticles-Embedded Magnetic Ordered Mesoporous Carbon for Highly Effective Adsorption of Rhodamine B, *Appl. Surf. Sci.*, **314**: 746-753 (2014).
- [15] Qu Y., Wu Z., Huang R., Qi W., Su R., He Z., Adsorptive Removal of Ni(ii) Ions from Aqueous Solution and the Synthesis of a Ni-Doped Ceramic: An Efficient Enzyme Carrier Exhibiting Enhanced Activity of Immobilized Lipase, *RSC Adv.*, **6**: 64581-64588 (2016).
- [16] Khan M.J., Husain Q., Ansari S.A., Polyaniline-Assisted Silver Nanoparticles: A Novel Support for the Immobilization of α -Amylase, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **97**: 1513-1522 (2013).
- [17] Devi R., Pundir C.S., Construction and Application of an Amperometric Uric Acid Biosensor based on Covalent Immobilization of Uricase on Iron Oxide Nanoparticles/Chitosan-g-Polyaniline Composite Film Electrodeposited on Pt Electrode, *Sens. Actuators B Chem.*, **193**: 608-615 (2014).
- [18] Zhu Y., Murali S., Cai W., Li X., Suk J.W., Potts J.R., Ruoff R.S., Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications, *Adv. Mater. Lett.*, **22**: 3906-3924 (2010).
- [19] Namasivayam C., Prabha D., Kumutha M., Removal of Direct Red and Acid Brilliant Blue by Adsorption on to Banana Pith, *Bioresour. Technol.*, **64(1)**: 77-79 (1998).
- [20] Rashad AM., A Synopsis about Perlite as Building Material – A Best Practice Guide for Civil Engineer, *Construction and Building Materials*, **121**: 338-53 (2016).
- [21] Yilmazer S., Ozdeniz M.B., The Effect of Moisture Content on Sound Absorption of Expanded Perlite Plates, *Build. Environ.*, **40(3)**: 311-318 (2005).
- [22] Sengul O., Azizi S., Karaosmanoglu F., Tasdemir M.A., Effect of Expanded Perlite on the Mechanical Properties and Thermal Conductivity of Lightweight Concrete, *Energ. Buildings.*, **43(2)**: 671-676 (2011).
- [23] Huang Z., Zeng X., Li K., Gao S., Wang Q., Lu J., Z-Scheme NiTiO₃/g-C₃N₄ Heterojunctions with Enhanced Photoelectrochemical and Photocatalytic Performances under Visible LED Light Irradiation, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **9**: 41120-41125 (2017).
- [24] Kolvari E., Koukabi N., Hosseini M.M., Perlite: a Cheap Natural Support for Immobilization of Sulfonic Acid as a Heterogeneous Solid Acid Catalyst for the Heterocyclic Multicomponent Reaction, *J. Mol. Catal. A. Chem.*, **397**: 68-75 (2015).
- [۲۵] انصاری ر.، محمودی ن.، استوار ف.، سنتز و کاربرد نانوذرات منگنز دی اکسید برای حذف مالاخیت سبز از آب: مطالعات ایزوترم، ترمودینامیک و سنتیکی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱) ۳۸: ۱۷ تا ۲۸ (۱۳۹۶).
- [26] Sultan M., Javeed A., Uroos M., Imran M., Jubeen F., Nouren S., Saleem N., Bibi I., Masood R., Ahmed W., Linear and Crosslinked Polyurethanes based Catalysts for Reduction of Methylene Blue, *J. Hazard. Mater.*, **344**: 210-219 (2018).

[۲۷] آل یاسین س.ا.، خوش گفتار م.، مختاری م.، مختارانی ن.، یوسف زاده ع.، بررسی مقایسه‌ای کارایی جذب رنگ Methylene Blue با استفاده از گرانول مرجان آهکی و گرانول لیکا از فاضلاب مصنوعی، مجله دانش و تندرستی، (۲) ۱۲: ۳۲ تا ۴۱ (۱۳۹۶).

[28] Baharlouei A., Jalilnejad E., Sirousazar M., Investigation of the Adsorption Efficiency of Methylene Blue on Iranian Luffa Cylindrica: Effects of Temperature and pH, *Appl. Chem.*, **12**: 193-212 (2017).