



Research Article



DOI: 10.22034/farayandno.2026.2087937.2042



This journal is an open access journal licensed under an Attribution-Non Commercial 4.0 International Licenses (CC BY-NC 4.0).

The Effect of Chemical Activator and Nanoscale Pore-Former on the Performance of Polyacrylonitrile-Based Carbon Adsorbent for Cationic Dye Removal from Aqueous Solution

Zahra Hosseini¹, Morteza Nasiri¹, Reza khoshbouy^{2*}

¹ Institute of Polymeric Materials and Faculty of Polymer Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

² Green Carbon Research Center, Faculty of Chemical Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

Received: 8 Mar 2026 Accepted: 10 May 2026

Abstract

This study investigated the effect of using polymethyl methacrylate (PMMA) as pore-forming agent along with potassium hydroxide (KOH) activator to synthesize polyacrylonitrile (PAN) carbon adsorbents with high porosity to enhance the adsorbent performance in methylene blue (MB) adsorption. PMMA nanoparticles were synthesized by mini-emulsion polymerization method. BET, FE-SEM-EDS and FTIR analyses were used to evaluate the carbon adsorbents. The specific surface area of PAN-based adsorbents increased from 10.6 to 393.6 m²/g with PMMA particles, and to 1897 m²/g after activation. FTIR results confirmed the removal of carbonyl groups and the presence of effective functional groups after activation. After simultaneous activation, the percentage of MB removal by the carbon adsorbent increased from 54% to 91%. The maximum adsorption capacity for the best sample was 2065 mg/g, which followed the Langmuir isotherm. The results showed that this combination method significantly increased the pore development, the adsorption capacity, and ultimately increased the performance of the carbon adsorbent.

Keyword: Polyacrylonitrile, Polymethyl Methacrylate, Potassium Hydroxide, Carbon Adsorbent, Methylene Blue.

* r.khoshbouy@sut.ac.ir

Please Cite This Article Using:

Hosseini, Z., Nasiri, M., khoshbouy, R., "The Effect of Chemical Activator and Nanoscale Pore-Former on the Performance of Polyacrylonitrile-Based Carbon Adsorbent for Cationic Dye Removal from Aqueous Solution", Journal of Farayandno – Vol. 21 – No. 93, pp. 47-62, In Persian, (2026).



DOI: 10.22034/farayandno.2026.2087937.2042



This journal is an open access journal licensed under an Attribution-Non Commercial 4.0 International Licenses (CC BY-NC 4.0).

بررسی تاثیر فعال سازی شیمیایی و حفره زای نانومتری بر عملکرد جاذب کربنی بر پایه پلی اکریلونیتریل جهت حذف رنگ کاتیونی از محلول آبی

زهرا حسینی¹، مرتضی نصیری²، رضا خوشبوی^{3*}

¹ دانشجوی، دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

² دانشیار، دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

³ استادیار، مرکز تحقیقات کربن سبز، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

دریافت: 1404/12/17 پذیرش: 1405/02/20

چکیده

این مطالعه، به بررسی تاثیر افزودن عامل حفره زای پلی متیل متاکریلات (PMMA) به همراه عامل فعال ساز هیدروکسید پتاسیم (KOH) به منظور سنتز جاذب های کربنی پلی اکریلونیتریل (PAN) با تخلخل بالا جهت افزایش عملکرد جاذب در جذب رنگ متیلن بلو (MB) می پردازد. نانو ذرات PMMA با روش پلیمریزاسیون مینی امولسیون سنتز شد. از آنالیزهای BET، FE-SEM-EDX و FTIR برای ارزیابی جاذب های کربنی استفاده گردید. مساحت سطح ویژه در PAN خالص از 10/6 به 393/6 m²/g در هنگام استفاده از ذرات PMMA، و پس از فعال سازی به 1897 m²/g افزایش یافت. نتایج FTIR حذف گروه های کربونیل و وجود گروه های عاملی مؤثر پس از فعال سازی را تأیید کرد. پس از فعال سازی همزمان، درصد حذف MB توسط جاذب کربنی از 54٪ به 91٪ افزایش یافت. حداکثر ظرفیت جذب برای بهترین نمونه، 2065 mg/g بوده که از ایزوترم لانگمویر پیروی می کند. نتایج نشان داد استفاده ترکیبی از این دو عامل در ساختار PAN، افزایش چشمگیری در توسعه حفرات، بهبود ظرفیت جذب و نهایتاً افزایش عملکرد جاذب کربنی داشته است.

کلمات کلیدی: پلی اکریلونیتریل، پلی متیل متاکریلات، پتاسیم هیدروکسید، جاذب کربنی، متیلن بلو.

* r.khoshbouy@sut.ac.ir

1- مقدمه

آب به عنوان یک منبع مهم حیاتی که به طور گسترده در زندگی روزمره انسان مورد استفاده قرار می‌گیرد تحت تاثیر رشد سریع صنایع، ورود آلاینده‌ها به منابع آبی را به دنبال داشته است [1]. این آلاینده‌ها شامل فاضلاب‌های صنعتی، رواناب کشاورزی و فاضلاب خانگی است که عمدتاً با آلاینده‌های آلی و معدنی آلوده شده‌اند. در میان منابع صنعتی، بخش نساجی یکی از عوامل اصلی در آلودگی منابع آبی به دلیل تخلیه مداوم پساب‌های حاوی رنگ به محیط زیست شناخته شده است. رنگ‌های سنتزی به دلیل خواص سمی که دارند بر تمام اشکال حیات تأثیر منفی می‌گذارند. رنگ‌های مصنوعی ترکیبات شیمیایی آلی هستند که معمولاً در آب یا روغن محلول بوده و به سطوح یا پارچه‌ها متصل می‌شوند تا به منسوجات رنگ بدهند [2, 3]. رنگ‌های سنتزی به طور گسترده‌ای در کاربردهای مختلف از جمله لوازم آرایشی، داروسازی، فرآوری نساجی و چرم و صنایع غذایی مورد استفاده قرار می‌گیرند [4]. طبقه‌بندی‌های مختلفی برای رنگ‌ها وجود دارد از جمله ساختار شیمیایی (یونی و غیر یونی)، ماهیت بازی (کاتیونی) و اسیدی (آنیونی)، منبع، رنگ و حلالیت [2]. رنگ متیلن بلو (MB)، به عنوان یک رنگ کاتیونی با فرمول شیمیایی $C_{16}H_{18}ClN_3S_3H_2O$ ، به طور گسترده در صنایع نساجی، شیمیایی و پزشکی مورد استفاده قرار می‌گیرد و یک آلاینده زیست‌محیطی قابل توجه تبدیل شده است [5, 6]. نام شیمیایی این رنگ، طبق اتحادیه بین‌المللی شیمی محض و کاربردی 3، 7-بیس (دی متیل آمینو)-فنوتیازین-5-ایم کلرید می‌باشد، این مولکول آروماتیک هتروسیکلیک کاربردهای متنوعی در رنگ‌آمیزی کاغذ، پنبه، ابریشم و رنگ مو دارد [7, 8]. یکی از پارامتر مؤثر بر کیفیت آب رنگ‌ها هستند که در غلظت‌های پایین (1ppm) به وضوح قابل مشاهده و نامطلوب هستند، توجه به حذف آن از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [9]. فرآیندهای فیزیکی مبتنی بر جذب سطحی به عنوان روشی مؤثر و اقتصادی برای تصفیه آب محسوب می‌شوند. این فرآیندها به دلیل سادگی و هزینه پایین بازیابی جاذب به طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرند. جذب سطحی به عنوان یکی از مؤثرترین و اقتصادی‌ترین روش‌های متعارف برای تصفیه پساب در نظر گرفته می‌شود، این روش به دلیل مزایایی نظیر هزینه پایین، سهولت عملیات، مصرف انرژی حداقلی، گزینش پذیری و انعطاف پذیری در طراحی و مقیاس پذیری است. برای دستیابی برای یک عملکرد بهینه جاذب باید دارای ویژگی‌هایی همچون ظرفیت جذب بالا، سینتیک جذب سریع، مقرون به صرفه بودن، غیرسمی بودن، سهولت جداسازی، دوام و قابلیت استفاده مجدد را داشته باشند [10-12]. رنگ متیلن بلو یک رنگ کاتیونی با ساختار آروماتیک حاوی نیتروژن و گوگرد است. به شدت تحت تأثیر حضور گروه‌های عاملی موجود در سطح کربن قرار دارد، این گروه‌های عاملی سطحی، مانند (حلقه آروماتیک، $-S=O$ ، $-C=N$ ، $-C=S$ ، $-NH_2$ ، $-C-O-C-OH$ ، $-C=C$) با بر برهمکنش با سطح کربن نقش مهمی در افزایش ظرفیت جذب کربن برای حذف متیلن بلو از محلول‌های آبی ایفا می‌کنند. این گروه‌ها با داشتن بار منفی در pH‌های بالا، جاذبه الکترواستاتیکی را با MB کاتیونی به شدت تقویت می‌کنند. علاوه بر این، گروه‌های حاوی نیتروژن و اکسیژن از طریق ایجاد قطبیت، پتانسیل تشکیل پیوند هیدروژنی و برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی (به خصوص گروه‌های اکسیژنی که بار منفی ایجاد می‌کنند)، به فرآیند جذب MB کمک می‌کنند [7, 13].

مواد مختلفی جهت حذف این نوع آلاینده‌های رنگی مورد استفاده قرار می‌گیرد از جمله مواد مبتنی بر کربن شامل کربن فعال [14]، زئولیت‌ها [15]، چارچوب‌های فلز-آلی (MOFs) [16] و اکسیدهای فلزی [6] را می‌توان نام برد. پلیمرها به عنوان پیش‌ماده‌های کربنی انعطاف‌پذیر، قابلیت ایجاد تخلخل کنترل شده را فراهم می‌سازند. ساختارهای

کربنی متخلخل با دارا بودن سطح ویژه بالا امکان انتقال سریع یون‌ها را نیز فراهم می‌کند. پیش‌سازهای متنوعی برای تولید کربن استفاده شده‌اند، از جمله زغال‌سنگ، زیست‌توده، پلی‌آنیلین، پلی‌اتیلن، رزین‌های فنولی و پلی‌آکریلونیتریل (PAN). در میان این مواد، PAN به دلایل متعددی از جمله محتوای نیتروژن بالا که در هنگام استفاده به‌عنوان پیش‌ساز کربنی، نیازی به منابع اضافی نیتروژن یا فرآیندهای آلاینده برای دوپینگ نیتروژن در کربن‌های متخلخل وجود ندارد [17]، مورفولوژی قابل کنترل، بازده کربن‌دهی بالا، در دسترس بودن، هزینه پایین، مقاومت شیمیایی و حرارتی مناسب و خواص مکانیکی عالی، بیشتر مورد توجه قرار گرفته است [18, 19]. یکی از روش‌های رایج سنتز این ساختارها، استفاده از عوامل فناشونده (هموپلیمرهای استایرن، پلی‌متیل‌متاکریلات، پلی‌بوتیل‌آکریلات، نانوذرات معدنی) در ماتریس پلی‌آکریلونیتریل است [20]. PMMA به‌عنوان یک پلیمر فناشونده پس از قرار گرفتن در معرض دمای بالا کاملاً تجزیه می‌شود و یک ساختار متخلخل یکنواخت را تشکیل می‌دهد که می‌توان اندازه این منافذ را با کسر حجمی PMMA تغییر داد [21, 22]. فعال‌سازی شیمیایی یکی از روش‌های مؤثر برای بهبود خواص فیزیکی-شیمیایی مواد کربنی، به‌ویژه شیمی سطحی و تخلخل، محسوب می‌شود. در میان فعال‌کننده‌های قلیایی مانند KOH، NaOH، K_2CO_3 و $KHCO_3$ ، کربن‌های فعال شده با KOH عملکرد برتری دارند. این مواد با ایجاد شبکه‌های حفره‌ای توسعه‌یافته، مساحت سطحی بسیار بالایی بیش از $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ ارائه می‌دهند [20, 23]. دمای حرارت‌دهی بسته به نوع عامل شیمیایی متفاوت بوده و معمولاً در بازه $350-900^\circ\text{C}$ انجام می‌شود [24].

در این مطالعه، ساختارهای کربنی متخلخل مبتنی بر پلی‌آکریلونیتریل (PAN) با استفاده از نانوذرات پلی‌متیل‌متاکریلات (PMMA) و پتاسیم هیدروکسید (KOH) به‌عنوان عامل حفره‌زا و فعال‌کننده‌ی شیمیایی سنتز شدند. این پارامترها امکان ایجاد حفراتی با اندازه‌های مختلف و قابل کنترل در ماتریس PAN را فراهم کرده و منجر به بهبود نفوذپذیری سیال در ساختار جاذب می‌شوند.

مواد و روش‌ها

2-1- مواد

به منظور حذف بازدارنده موجود در مونومرها، آکریلونیتریل (AN) و اتیلن گلیکول دی‌متاکریلات (EGDMA) با عبور دادن از ستون آلومینای فعال خالص سازی شدند. متیل متاکریلات (MMA) نیز دو بار با محلول سدیم هیدروکسید 5% و آب دیونیزه شستشو داده شد و سپس با تقطیر در خلأ خالص‌سازی انجام گردید. هیدروکسید پتاسیم (KOH)، اسید کلریدریک (HCl)، دی‌متیل‌فرمامید (DMF)، پلی‌وینیل الکل (PVA)، بدون خالص‌سازی، به همان صورت مورد استفاده قرار گرفتند. تمامی مواد از شرکت Merck تهیه شده‌اند.

2-2- دستگاه‌ها

جهت شناسایی گروه‌های عاملی مواد از دستگاه FTIR مدل (BRUKER-TENSOR 27) استفاده شد. به منظور شناسایی مورفولوژی سطح، توزیع اندازه حفرات و تعیین درصد ترکیبات عنصری (EDS) از دستگاه FE-SEM، مدل MIRA3 TESCAN-XMU ساخت جمهوری چک استفاده گردید. همچنین اندازه‌گیری مساحت سطح، حجم و قطر منافذ از اندازه‌گیری سطح ویژه (BET) با جذب N_2 با دستگاه Asap2020 ساخت شرکت Micromeritics آمریکا

اندازه‌گیری شد. جهت بررسی میزان جذب رنگ متیلن بلو از دستگاه UV-Vis مدل C-7100 ساخت شرکت Peak Instruments کشور چین استفاده شد.

2-3- روش‌ها

2-3-1 سنتز هموپلیمر پلی‌متیل متاکریلات

به منظور تهیه نانوذرات پلی (متیل متاکریلات) (PMMA) به عنوان یکی از عوامل تشکیل دهنده حفرات از روش پلیمریزاسیون مینی‌امولسیون استفاده گردید. پلی‌وینیل الکل (PVA) (1 g) در آب دیونیزه (20g) حل شد و سپس متیل متاکریلات (MMA) (1 g)، اتیلن گلیکول دی‌متاکریلات (EGDMA) (2 g) و پراکسید بنزوئیل (BPO) (0/002 g) به صورت قطره‌ای سرنگ به ویال واکنش اضافه گردید. در ادامه از هموژنایزر التراسونیک با توان 40 وات به مدت پنج دقیقه برای بدست آوردن ذرات نانومتری و یکنواخت کردن محلول استفاده شد. پلیمریزاسیون به مدت 12 ساعت در دما 75°C انجام شد. نانوذرات بدست آمده در متانول رسوب داده شدند. ذرات در آون خلاء در دمای 120°C و مدت زمان 6 ساعت خشک شدند.

2-3-2 پلیمریزاسیون پلی‌آکریلونیتریل در حضور ذرات پلی‌متیل متاکریلات

برای سنتز PAN در حضور ذرات PMMA، در ابتدا AN (2 g)، نانوذرات PMMA (2 g) و DMF (2 g) با هم مخلوط و هم زده شد. در مرحله بعد شروع کننده BPO (0/004 g) به ویال واکنش اضافه شد و تحت جریان نیتروژن قرار گرفت تا محیط واکنش عاری از اکسیژن باشد و پلیمریزاسیون انجام شود. مخلوط واکنش با افزایش دما از $^{\circ}\text{C}$ 120 تا 60 به صورت تدریجی افزایش یافت. جهت خشک شدن در خلأ در دمای 110°C به مدت 5 ساعت انجام شد.

2-3-3 پایدارسازی، کربنی شدن و فعال‌سازی

پس از سنتز بسترهای پلیمری، به منظور تبدیل این ساختارها به جاذب کربنی، در ابتدا فرآیند پایدارسازی انجام شد. جهت انجام این عملیات که در محیط هوا انجام شد، مقادیر مشخصی از نمونه‌های سنتز شده، از دمای محیط تا 210°C و سرعت گرمایش $10 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$ و از دمای 210°C تا 270°C با سرعت $1 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$ افزایش یافت و 2 ساعت در این دما نگهداری شد. پس از اتمام عملیات، نمونه‌ها تا دمای محیط خنک شدند. به منظور فرآیند کربنی شدن، نمونه بدست آمده از عملیات پایدارسازی، در کوره لوله‌ای تحت جریان گاز نیتروژن با دبی 200 ml/min و از دمای محیط تا دمای 700°C با سرعت گرمایش $10 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$ و مدت زمان 1 ساعت در این دما نگهداری شد. پس از اتمام این عملیات تا دمای محیط خنک شد. برای فعال‌سازی بسترهای جاذب از یک فرآیند دو مرحله‌ای استفاده شد، که در مرحله اول از نسبت وزنی 1:5 KOH: PAN استفاده شد. مقدار مشخصی از ماده بدست آمده از مرحله پایدارسازی شده در محلولی که شامل KOH و آب اضافه شد و به مدت 5:30 ساعت در دمای محیط همزده شد. همزدن باعث تسریع واکنش شیمیایی و افزایش سطح فعال‌سازی می‌شود. در ادامه جهت خشک کردن نمونه‌ها در دمای 105°C به مدت یک شب در آون فن‌دار قرار داده شد. در مرحله دوم همانند مرحله کربنی شدن، این فعال‌سازی انجام شد. پس از فعال‌سازی با KOH، جهت حذف یون‌های پتاسیم از بستر جاذب با محلول HCL شستشو داده شد که باعث افزایش

حفرات می شود. فرآیند شستشو به این صورت انجام گرفت که در ابتدا با آب دیونیزه در دمای 45°C شستشو شدند. افزایش دما باعث تسهیل انحلال و انتقال پتاسیم از سطح جاذب به محلول می شود. سپس، چندین بار با آب در دمای محیط شستشو ادامه یافت تا pH خنثی شود. در نهایت جاذب کربنی در آون خلا به مدت یک شب در دمای 70°C خشک شد.

4-2- آزمایش های جذب رنگ متیلن بلو

2-4-1- ایزوترم های جذب و واجذب

در ابتدا محلول MB در آب دیونیزه تهیه شد. سپس 20mg از جاذب PPM-K-700 به بالن حاوی 400ml محلول رنگ اضافه گردید و به طور یکنواخت در محلول پخش شد تا فرآیند جذب به شکل مؤثرتری انجام گیرد. آزمایش های جذب در غلظت های (25, 50, 75, 100, 200 و 500) با استفاده از دستگاه انکوباتور شیکردار در دمای 25°C و به مدت 24 ساعت انجام شد تا سیستم به تعادل برسد. به منظور بررسی ایزوترم جذب و واجذب در زمان های معین (15, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 180, 240, 360 و 1440 دقیقه)، نمونه برداری صورت گرفت. محلول حاوی جاذب به وسیله سانتریفیوژ و کاغذ صافی از ذرات معلق جدا شد و غلظت رنگ باقی مانده محلول با استفاده از دستگاه UV-Vis اندازه گیری شد تا میزان جذب رنگ تعیین شد.

با توجه به اینکه گروه های عاملی حاوی اکسیژن و نیتروژن بر روی سطح جاذب کربنی، در pH های بازی، دپروتونه شده و گروه های آنیونی بار منفی ایجاد می کنند و این امر باعث افزایش جاذبه الکترواستاتیکی سطح جاذب کربنی با کاتیون های MB می شود. بنابراین در این پژوهش، آزمایش های جذب MB از محلول آبی در pH طبیعی محلول های حاوی MB (حدوداً 8/2-8) انجام شد.

همچنین میزان ظرفیت جذب توسط جاذب با استفاده از معادله 1 محاسبه می شود:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (1)$$

همچنین، درصد حذف رنگ با استفاده از معادله 2 محاسبه می شود:

$$\text{Removal \%} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

که در این معادلات؛ C_0 : غلظت اولیه رنگ (mg/L)، C_e : غلظت تعادلی رنگ (mg/L)، V: حجم محلول جذب شونده (L)، W: جرم جاذب (g) می باشد.

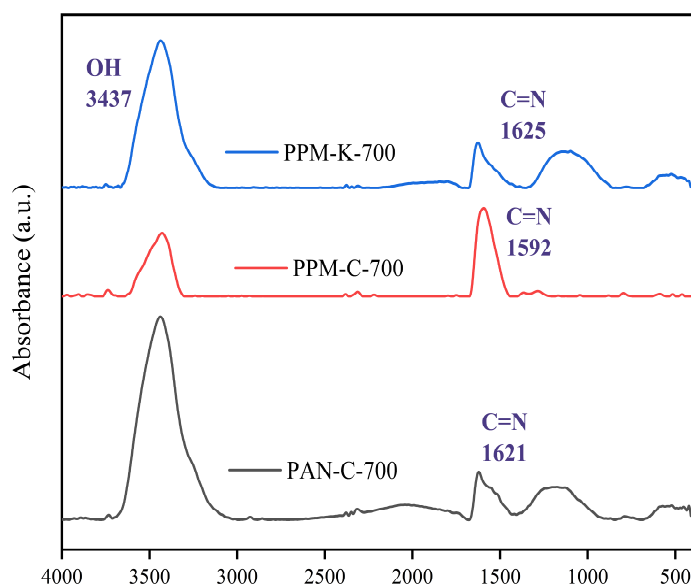
3- نتایج و بحث

مشخصات جاذب های کربنی بر پایه PAN در شرایط آماده سازی متفاوت در جدول 1، نشان داده شده است. نام گذاری و جزئیات مربوط به نمونه های سنتز شده، به طور مثال PPM-C-700، پلیمر PAN(P) در حضور ذرات PMMA(PM)، فرایند کربنی شده (C) در دمای 700°C انجام شده است.

جدول 1- مشخصات جاذب‌های کربنی بر پایه PAN در شرایط آماده‌سازی مختلف

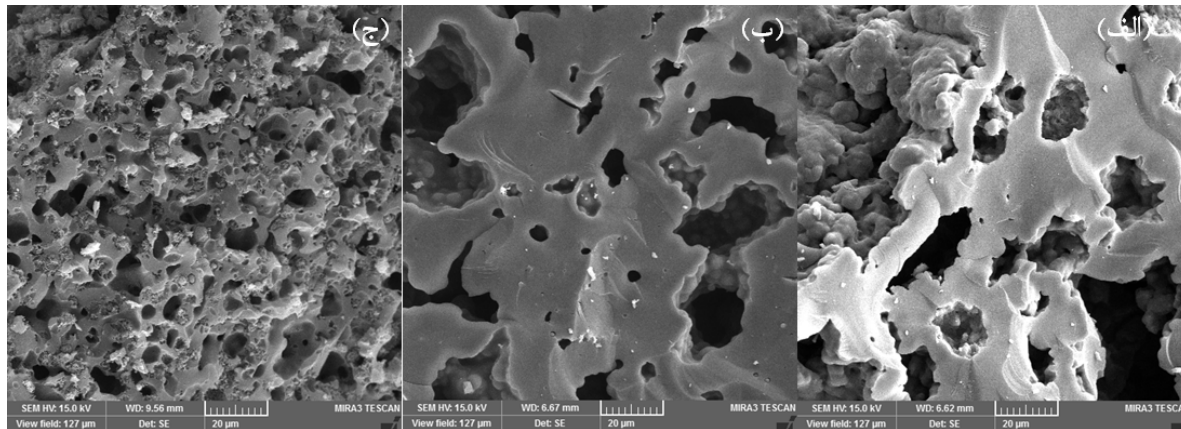
KOH: PAN	Activation temp (°C)	Carbonization tem (°C)	O (wt%)	C (wt%)	N (wt%)	V _t (cm ³ /g)	V ₀ (cm ³ /g)	S _{BET} (m ² /g)	کد نمونه
-	-	700	6,4	73,6	19,9	0/004	0/003	10,64	PAN-C-700
-	-	700	6,3	66,8	26,8	0/21	0/13	393	PPM-C-700
1,5	700	-	15,8	71,5	12,3	0/93	0/4	1897	PPM-K-700

طیف FTIR در شکل 1، مربوط به PAN بعد از عملیات کربنی شدن را نشان می‌دهد که در طول این عملیات، ارتعاش کششی C=N در حدود 1621 cm^{-1} ظاهر شده که نشانه تشکیل ساختار مزدوج و آروماتیک است. در این مرحله، کاهش پیک $\text{C}\equiv\text{N}$ مربوط به پیوندهای دوگانه‌ی مزدوج و بیانگر حذف تدریجی گروه‌های نیتروژنی می‌باشد. طیف‌های مربوط به PAN حاوی ذرات PMMA، پیک مشخصی در حدود 1731 cm^{-1} را نشان می‌دهد که ناشی از ارتعاشات کششی گروه کربونیل استری (C=O) است. پس از انجام فرآیند کربنی شدن، به دلیل حذف پیک گروه کربونیل (C=O) در PMMA نشان دهنده تشکیل ساختار متخلخل در بستر کربنی است. همچنین پس از فرآیند کربنی شدن، پیک $\text{C}\equiv\text{N}$ حذف شده و پیک جدید C=N در حدود 1592 cm^{-1} ظاهر شده است که تشکیل ساختار مزدوج و آروماتیک را تایید می‌کند. در طی فعال‌سازی با KOH، شدت پیک C=N در 1625 cm^{-1} کاهش یافته است. همچنین، تغییرات در شدت پیک مربوط به گروه‌های هیدروکسیل (OH) در 3437 cm^{-1} ، وجود گروه‌های عاملی را در ساختار کربنی جاذب را تایید می‌کند.


شکل 1- طیف FT-IR مربوط به: PAN-C-700، PPM-C-700، PPM-K-700

تصاویر FE-SEM از سطح شکست، مربوط به جاذب‌های کربنی پس از فرایندهای کربنی شدن و فعال‌سازی است. همانطور که در نمونه PAN-C-700 (شکل 2 الف)) مشاهده می‌شود، کربنی شدن موجب تشکیل حفرات ناشی از

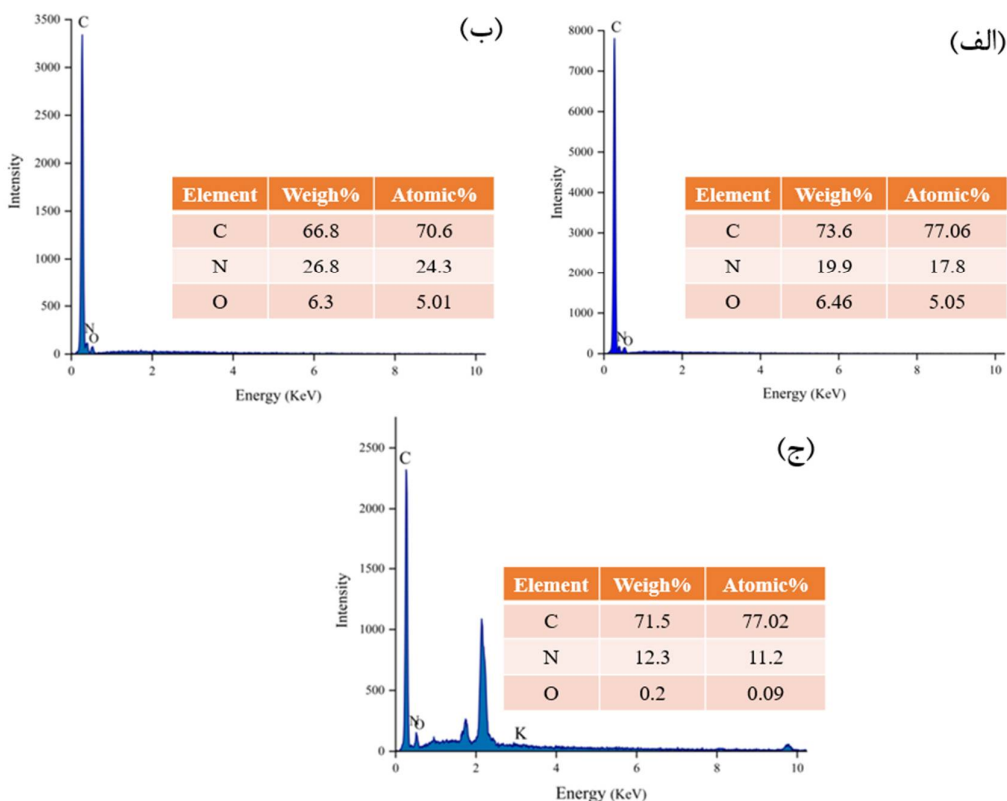
خروج سایر عوامل از جمله (HCN , NH_3 , CO_2) در طی این فرایند حرارتی بوده و موجب تغییراتی به صورت حفره در مورفولوژی گردیده است. تاثیر استفاده از ذرات PMMA بر بستر PAN، با هدف افزایش تخلخل و بهبود فرآیند جذب، مورد بررسی قرار گرفت. حفرات تشکیل شده در اثر تجزیه PMMA و خروج گازهای فرار منجر به تشکیل تخلخل بیشتری شده که تایید کننده نقش موثر این در استفاده از این پلیمر می باشد. پس از مرحله پایدارسازی و کربنی شدن (شکل 2 (ب))، که با تجزیه PMMA، حفرات تشکیل شده در نمونه PPM-C-700، از نظر اندازه و عمق گسترش یافته اند. با توجه به استفاده از این ذرات، انتظار می رود اندازه و حجم حفرات متناسب با میزان مصرف عوامل حفره زا در ساختار تشکیل شود. استفاده از این ذرات حفره زا منجر به تشکیل حفرات نانومتری در ساختار کربنی می شود، و موجب افزایش نفوذپذیری سیال به درون جاذب می گردد. این نتایج نشان می دهند که با کنترل مقدار این ذرات و سایر پارامترهای فرآیند، می توان اندازه حفرات متنوعی را تنظیم و در نتیجه، ظرفیت جاذب را به طور مؤثری افزایش داد. به منظور بررسی اندازه حفرات با استفاده از نرم افزار تجزیه و تحلیل تصاویر¹ در نمونه PPM-C-700، قطر حفرات تشکیل شده در حدود $2 \mu\text{m}$ - $5 \mu\text{m}$ بدست آمده است. این اندازه حفرات ممکن است به دلیل وجود حلال و یا کاهش حجم هنگام پلیمریزاسیون، تشکیل شده باشد. پس از فعال سازی شیمیایی با KOH (شکل 2 (ج))، تغییرات ساختاری قابل توجهی در سطح جاذب مشاهده می شود. این فرایند منجر به تشکیل حفراتی با اندازه های، نانومتری و میکرومتری شده است که قطر این حفرات، در حدود $2 \mu\text{m}$ - 120 nm بدست آمد. حفرات نانومتری درون حفرات میکرومتری قرار گرفته اند که بیانگر توزیع چند مقیاسی تخلخل است. علاوه بر این، استفاده از این ذرات نقش مهمی در بهبود ویژگی های ساختاری حفرات در پی داشته و نفوذپذیری KOH را افزایش داده است.



شکل 2- تصاویر FE-SEM مربوط به: (الف) PAN-C-700 (ب) PPM-C-700 (ج) PPM-K-700

نتایج آنالیز EDS، به منظور شناسایی عناصر موجود در ساختار کربن مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در شکل 3 مشاهده می شود، بعد از فرایند فعال سازی در نمونه PPM-K-700 مقدار نیتروژن به $12/3$ درصد وزنی کاهش یافته است. که این امر نشان می دهد KOH با گروه های عاملی نیتروژن دار واکنش داده و موجب خروج آن ها از ساختار کربنی می شود. در این فرآیند، KOH در دمای بالا با گروه های نیتروژنی موجود بر سطح کربن واکنش می دهد و در نتیجه، محتوای نیتروژن کاهش می یابد.

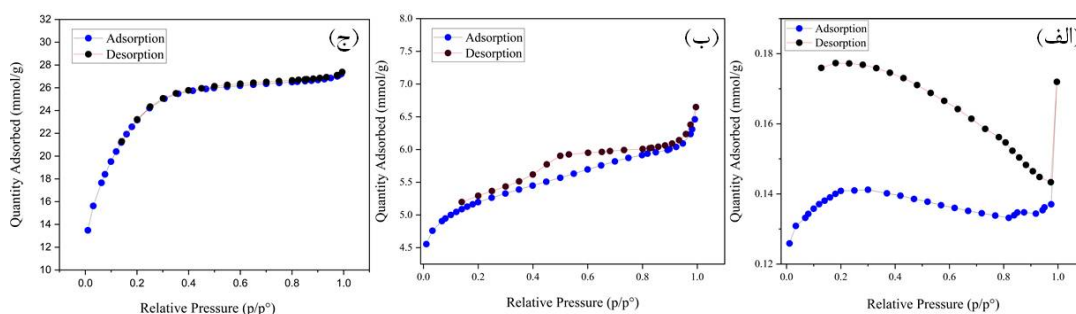
¹ Image J



شکل 3- تصاویر EDS مربوط: (الف) PAN-C-700، (ب) PPM-C-700، (ج) PPM-K-700

به منظور اندازه‌گیری مساحت سطح ویژه از آنالیز جذب-واجذب نیتروژن (BET) استفاده شد. نتایج حاصل نشان داد که جاذب PAN-C-700 (شکل 4 الف))، دارای سطح ویژه‌ای معادل $10/64 \text{ m}^2/\text{g}$ و میانگین قطر حفراتی برابر $17/8 \text{ \AA}$ است. علاوه بر این، حجم کل تخلخل‌ها در این نمونه در حدود $0/003 \text{ cm}^3/\text{g}$ اندازه‌گیری شد که نشان‌دهنده تخلخل بسیار پایین و تعداد محدود ریزتخلخل‌ها در ساختار جاذب می‌باشد. ضعیف بودن برهم‌کنش‌های بین سطح جاذب و مولکول‌های نیتروژن جذب‌شونده منجر به طبقه‌بندی همدمای جذب این نمونه در دسته نوع III می‌شود [25, 26]. بر اساس طبقه‌بندی IUPAC، حضور فاصله قابل توجه میان شاخه‌های جذب و واجذب در منحنی همدمای حلقه پسماند (هیستریزیس) این نمونه را در حلقه‌های نوع H3 قرار می‌دهد. این نوع حلقه هیستریزیس، بیانگر وجود حفراتی با دهانه باریک، ساختاری فشرده و برهم‌کنش‌های ضعیف بین سطح جاذب و مولکول‌های جذب‌شونده است. جهت ارزیابی تأثیر ذرات PMMA بر سطح ویژه جاذب‌های کربنی، نمونه PAN-C-700 به‌عنوان نمونه مرجع مورد استفاده قرار گرفت. بر اساس نتایج حاصل، افزودن ذرات PMMA به ماتریس کربنی (شکل 4 ب)) منجر به افزایش سطح ویژه تا مقدار $393 \text{ m}^2/\text{g}$ گردید. این افزایش قابل توجه، نقش مؤثر استفاده از این ذرات را در شکل‌گیری ساختارهای متخلخل و ارتقای ظرفیت جذبی جاذب کربنی به‌روشنی نشان می‌دهد. میانگین قطر حفرات در نمونه PAN-PMMA برابر با $21/9 \text{ \AA}$ اندازه‌گیری شد که در مقایسه با نمونه PAN-C-700، افزایش قابل ملاحظه‌ای را نشان می‌دهد که حجم حفرات میکرو برابر با $0/003 \text{ cm}^3/\text{g}$ بوده، در حالی که حضور ذرات PMMA در ساختار PPM-C-700 موجب افزایش این مقدار به $0/13 \text{ cm}^3/\text{g}$ شد. این تغییر بیانگر وجود ترکیبی از حفرات میکرو و مزو در ساختار جاذب است که نوع همدمای جذب-واجذب نیز تأیید کننده این امر می‌باشد. همدمای جذب-واجذب نیتروژن از نوع IV است که

مشخصه مواد مزومتخلخل بوده و بیانگر جذب تک لایه و چندلایه بر دیواره‌های حفرات و به دنبال آن تراکم موئینه‌ای درون تخلخل‌ها است [27]. علاوه بر این، در این نوع ایزوترم، حضور همزمان میکرو حفرات و مزو حفرات مشهود است. از ویژگی‌های شاخص این نوع همدما، افزایش حجم ماده جذب شده در نسبت‌های فشار نسبی بالا (p/p_0) در نتیجه جذب در مزو حفرات و همچنین بروز حلقه پسماند (هیستریزیس) می‌باشد. حلقه پسماند مشاهده شده از نوع H4 است که مربوط به وجود منافذ باریک، شکاف‌مانند و ساختار ترکیبی میکرو-مزومتخلخلی است. وجود ساختار ترکیبی میکرو-مزومتخلخلی در نمونه PPM-K-700 نقش حیاتی در بهبود سینتیک جذب ایفا می‌کند. در حالی که میکرو حفرها (Micropores) مسئول اصلی ظرفیت جذب بالا به دلیل مساحت سطح وسیع هستند، اما به دلیل قطر کم، دسترسی مولکول‌های بزرگ متیلن بلو به آن‌ها می‌تواند با محدودیت انتقال جرم مواجه شود. در این میان، مزو حفرها (Mesopores) به عنوان بزرگراه‌های انتقال عمل کرده و مسیر دسترسی مولکول‌های رنگ را به درون شبکه میکرو حفرها تسهیل می‌کنند. این ساختار سلسله‌مراتبی باعث کاهش مقاومت در برابر انتقال جرم و افزایش سرعت رسیدن به تعادل شده است. به منظور دستیابی به سطح ویژه بالاتر، فرآیند فعال‌سازی شیمیایی با KOH بر روی جاذب حاوی PMMA اعمال گردید. مطابق با نتایج ارائه شده (شکل 4 ج))، سطح ویژه نمونه PPM-K-700 پس از فعال‌سازی، افزایش قابل توجهی تا مقدار $1897 \text{ m}^2/\text{g}$ را نشان داد و رفتار جذب چندلایه‌ای از خود نشان داد. این بهبود چشمگیر، اثربخشی فعال‌سازی شیمیایی با KOH را در توسعه، گسترش حفرات و تقویت ساختار متخلخل که پیش‌تر توسط PMMA ایجاد شده بود، به خوبی تأیید می‌کند. افزایش حجم کل حفرات و سطح ویژه، کاهش میانگین قطر حفرات را تا حدود $19/7 \text{ \AA}$ به دنبال داشت. حجم حفرات میکرو به $0/4 \text{ cm}^3/\text{g}$ ارتقا یافت و ساختار تخلخلی ماده به صورت ریز-مزومتخلخل طبقه‌بندی شد. همدمای جذب نیتروژن نمونه فعال شده از نوع IV بوده و دارای حلقه پسماند نوع H4 است که نشان دهنده وجود ساختارهای متخلخل باریک و توسعه یافته در جاذب کربنی نهایی می‌باشد. نتایج مربوط به این آنالیز در جدول 2 نشان داده شده است.

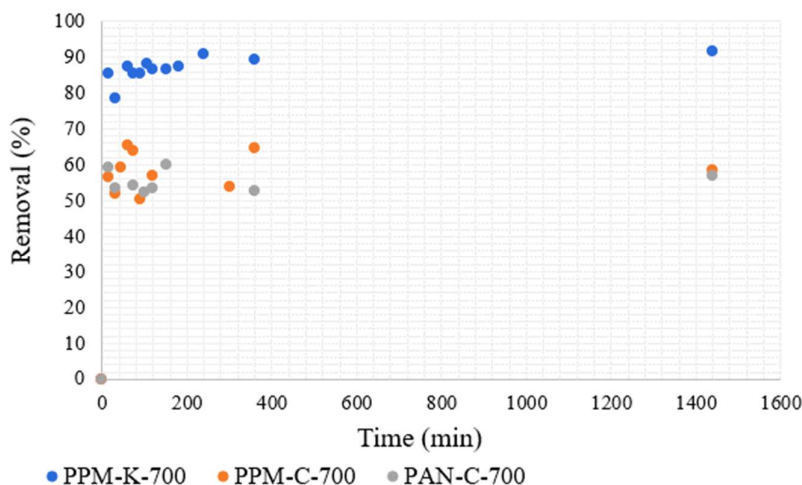


شکل 4- تصاویر BET مربوط به: (الف) PAN-C-700، (ب) PPM-C-700، (ج) PPM-K-700

جدول 2- نتایج مربوط به BET جاذب‌های کربنی سنتز شده

Surface Area (m^2/g)	Total pore volume (cm^3/g)	Micropore volume (cm^3/g)	جاذب
10/64	0/004	0/003	PAN-C-700
393	0/21	0/13	PPM-C-700
1897	0/93	0/4	PPM-K-700

ظرفیت جذب رنگ MB توسط جاذب کربنی مبتنی بر PAN در یک بازه زمانی 24 ساعته مورد ارزیابی قرار گرفت. مطابق با نتایج ارائه شده در شکل 5 و جدول 3، درصد حذف MB در طول مدت 24 ساعت تماس، برابر با 56/7 به دست آمد. با توجه به حجم تخلخل بسیار پایین نمونه اولیه PAN-C-700 ($0/003 \text{ cm}^3/\text{g}$) این میزان حذف رنگ قابل پیش بینی بوده است. بر اساس این یافته‌ها، به منظور افزایش ظرفیت جذب و ارتقای راندمان حذف رنگ، از عوامل ایجادکننده تخلخل از جمله ذرات PMMA و فعال سازی شیمیایی با KOH بهره گیری شد. نتایج نشان داد که جاذب PAN-C-700 درصد حذف رنگ برابر با $53/2 \text{ mg/g}$ را پس از 2 ساعت نشان داد. افزودن ذرات PMMA تأثیر نسبتاً مناسبی بر بازدهی جذب داشته است به طوری که در نمونه PPM-C-700، درصد حذف رنگ را به $56/9 \text{ mg/g}$ پس از مدت زمان 2 ساعت افزایش داد که حاکی از تأثیر مثبت این ذرات بر ویژگی‌های جذبی جاذب است. علاوه بر این، فعال سازی با KOH در نمونه PPM-K-700، منجر به ارتقای چشمگیر عملکرد جذب شد، به طوری که ظرفیت جذب پس از 2 ساعت به $86/5 \text{ mg/g}$ و پس از 24 ساعت به $91/4 \text{ mg/g}$ رسید. این نتایج بیانگر نقش مؤثر ذرات PMMA و فرآیند فعال سازی در بهبود عملکرد جاذب‌های کربنی مبتنی بر PAN است.



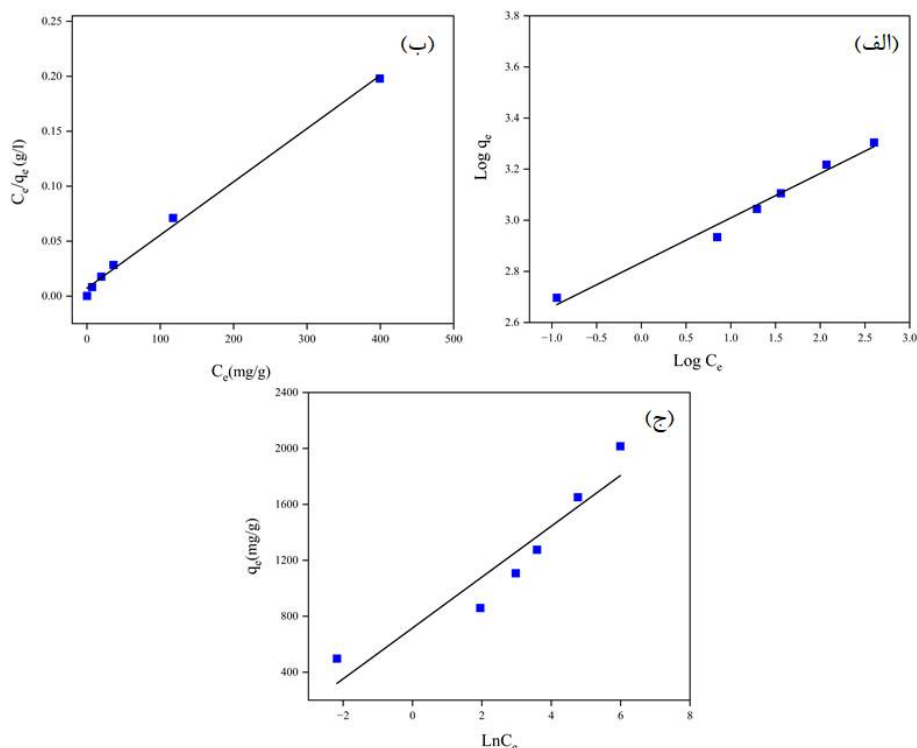
شکل 5- نتایج مربوط به مقدار جذب رنگ MB در نمونه‌های PAN-C-700، PPM-C-700 و PPM-K-700 (دما 25°C)
 (0/4 رنگ، 0/02 g جاذب)

جدول 3- نتایج مربوط به مقدار جذب رنگ MB در جاذب‌های کربنی سنتز شده

PPM-K-700		PPM-C-700		PAN-C-700		زمان تماس (دقیقه)
C_i (mg/l)	Removal (%)	C_i (mg/l)	Removal (%)	C_i (mg/l)	Removal (%)	
50	0	50	0	50	0	0
7,2	85,4	21,7	56,4	20,3	59,2	15
6,7	86,5	21,5	56,9	23,3	53,2	120
5,2	89,4	23,1	64,5	23,7	52,5	360
4,2	91,4	20,7	58,4	21,6	56,7	1440

به منظور بررسی برهم کنش میان جاذب PPM-K-700 و رنگ MB از طریق ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیش و تمکین انجام گرفت، که در شکل 6 مشاهده می‌شود. این بررسی‌ها نشان دادند که مدل لانگمویر، با ضریب همبستگی بالا ($R^2 > 0/995$) نزدیک به 1 بوده و بهترین تطابق را با داده‌های تجربی دارد. پارامترهای این ایزوترم‌ها به همراه ضرایب همبستگی در جدول 4 ارائه شده‌اند. براساس نظریه لانگمویر، جذب به صورت تک لایه‌ای بر روی سطح همگن صورت می‌گیرد؛ به طوری که هر محل فعال تنها یک مولکول جذب شونده را اشغال می‌کند.

لذا پس از اشغال هر سایت فعال توسط یک مولکول رنگ، برهم کنش‌های جانبی میان مولکول‌های جذب شده ناچیز بوده و امکان جذب بیشتر در آن نقطه وجود ندارد. برهم کنشی میان مولکول‌های جذب شده بر سطح جاذب وجود ندارد. در این پژوهش اگرچه طی فرآیند فعال‌سازی شیمیایی در دمای بالا، حذف گروه‌های عاملی نیتروژن دار مشاهده شد، اما این فرآیند علاوه بر ایجاد تخلخل فیزیکی، همزمان منجر به اکسیداسیون سطح کربن و با ایجاد گروه‌های عاملی اکسیژن دار باعث تغییر شیمیایی در سطح کربن شده است. از آنجایی که متیلن بلو (MB) یک رنگ کاتیونی با بار مثبت است، این گروه‌های اکسیژن دار، سایت‌های فعال جدیدی را برای برهم کنش‌های الکترواستاتیک و پیوندهای هیدروژنی با مولکول‌های متیلن بلو فراهم می‌کنند که نقش مستقیمی در بهبود پارامترهای ایزوترم جذب و در نتیجه باعث افزایش چشمگیر ظرفیت جذب ترکیبات رنگی از محلول آبی می‌شود.



شکل 6- مدل‌های خطی (الف) ایزوترم جذب فروندلیش، (ب) لانگمویر و (ج) جذب تمکین مربوط به جاذب PPM-K-700 برای جذب رنگ MB با استفاده از (دما 25°C ، $0/4\text{ L}$ رنگ با غلظت‌های $25, 50, 75, 100, 200, 500\text{ mg/l}$ ، $0/02\text{ g}$ جاذب)

جدول 4- پارامترهای ایزوترم جذب برای جذب رنگ MB توسط جاذب کربنی

ایزوترم‌ها	پارامترها	مدل خطی
لانگمویر	q_{max} ($mg\ g^{-1}$)	2065
	K_L (Lmg^{-1})	0/067
	R^2	0/995
	R_L	0/22
	n	5,73
فروندلیش	$K_F(Lg^{-1})$	683/92
	R^2	0/982
	$B_T(Jmol^{-1})$	181,9
تمکین	$K_T(Lmg^{-1})$	51,2
	R^2	0/894

در ادامه، حداکثر ظرفیت جذب PPM-K-700 سنتز شده نسبت به MB در مقایسه با سایر جاذب‌ها در جدول 5 ارایه شده است. که در این مقایسه جاذب PPM-K-700 ظرفیت جذب نسبتاً بیشتری به سایر جاذب‌ها را دارد. که این میزان ظرفیت جذب را می‌توان به سطح ویژه بالای جاذب PPM-K-700 نسبت داد.

جدول 5- مقایسه ظرفیت جذب MB و MG با جاذب‌های گزارش شده

Ref	Dye	q_{max} ($mg\ g^{-1}$)	S_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)	جاذب
[28]	MG	1666,6	-	ZIF-8/PAN nanofiber
[29]	MB	111,1	-	(ME-MA amide polymer/PAN)
[30]	MB	308,6	26,3	TA-poly (AN-co-AA)
[31]	MB	45,9	522,8	Am/PAN/Ni-nl
[32]	MB	22,2	-	Amidoxime PAN-g-cotton fabrics
[33]	MB	704,2	1534,1	Sucrose (Hydrothermal treatment)
[34]	MB	351,7	833,9	p-DES-GHC _{KOH}
[35]	MB	136,5	709,3	Sugarcane bagasse waste (KOH)
[36]	MB	213,2	-	SAP-AC
[37]	MB	232,5	-	SLS-C
در این مطالعه	MB	2065	1897	PPM-K-700

4- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نتایج حاصل نشان می‌دهد که پلی‌آکریلونیتریل پیش‌ساز مؤثری برای سنتز جاذب‌های کربنی است. استفاده هم‌زمان از پلی‌متیل متاکریلات و پتاسیم هیدروکسید، به‌عنوان عوامل حفره‌زا و فعال‌کننده، ظرفیت جذب رنگ متیلن بلو را به طور قابل توجهی افزایش داد. فعال‌سازی شیمیایی در دمای بالا، نه تنها موجب ایجاد ساختار

متخلخل شد، بلکه با ایجاد گروه‌های عاملی، تغییرات شیمیایی مفیدی را در سطح کربن ایجاد نمود که این تغییرات تأثیر بسزایی در افزایش سطح ویژه و ظرفیت جذب ایفا می‌کنند. برآزش مناسب داده‌های تجربی با مدل ایزوترم لانگمویر، حاکی از همگن بودن سایت‌های فعال و انجام فرآیند جذب به صورت تک‌لایه است. با توجه به ثابت بودن غلظت متیلن‌بلو و نسبت جاذب به آلاینده، جاذب قادر خواهد بود که از حد اکثر ظرفیت جذب خود برای جذب آلاینده استفاده کند.

5- منابع

- [1] H. D. Beyene and T. G. Ambaye, "Application of sustainable nanocomposites for water purification process," in *Sustainable polymer composites and nanocomposites*: Springer, 2019, pp. 387-412.
- [2] E. Rápó and S. Tonk, "Factors affecting synthetic dye adsorption; desorption studies: a review of results from the last five years (2017–2021)," *Molecules*, vol. 26, no. 17, pp. 5419, 2021.
- [3] R. Kant, "Textile dyeing industry an environmental hazard," 2011.
- [4] F. Kordbacheh and G. Heidari, "Water pollutants and approaches for their removal," *Materials Chemistry Horizons*, vol. 2, no. 2, pp. 139-153, 2023.
- [5] A. Yar and Ş. Parlayıcı, "Carbon nanotubes/polyacrylonitrile composite nanofiber mats for highly efficient dye adsorption," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 651, pp. 129703, 2022.
- [6] D. Nie et al., "Preparation of ZnO-incorporated porous carbon nanofibers and adsorption performance investigation on methylene blue," *ACS omega*, vol. 7, no. 2, pp. 2198-2204, 2022.
- [7] E. Santoso, R. Ediati, Y. Kusumawati, H. Bahruji, D. Sulistiono, and D. Prasetyoko, "Review on recent advances of carbon based adsorbent for methylene blue removal from waste water," *Materials Today Chemistry*, vol. 16, pp. 100233, 2020.
- [8] Y. Zhou, J. Lu, Y. Zhou, and Y. Liu, "Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: a review," *Environmental pollution*, vol. 252, pp. 352-365, 2019.
- [9] P. Dutta, M. Rabbi, M. Sufian, and S. Mahjebin, "Effects of textile dyeing effluent on the environment and its treatment: A review," *Engineering and Applied Science Letters (EASL)*, vol. 5, pp. 1-17, 2022.
- [10] L. Domínguez-Ramos, D. Gómez-Díaz, M. S. Freire, G. Malucelli, M. Lazzari, and J. González-Álvarez, "Effect of fabrication conditions on the porous structure of polyacrylonitrile-derived carbons and their influence on dye adsorption and gas separation," *Surfaces and Interfaces*, pp. 107571, 2025.
- [11] H. Reynel-Ávila, K. Camacho-Aguilar, A. Bonilla-Petriciolet, D. Mendoza-Castillo, H. González-Ponce, and R. Trejo-Valencia, "Engineered magnetic carbon-based adsorbents for the removal of water priority pollutants: an overview," *Adsorption Science & Technology*, vol. 2021, pp. 9917444, 2021.
- [12] L. Wang, C. Shi, L. Pan, X. Zhang, and J.-J. Zou, "Rational design, synthesis, adsorption principles and applications of metal oxide adsorbents: a review," *Nanoscale*, vol. 12, no. 8, pp. 4790-4815, 2020.
- [13] Z.-y. Zhang and X.-c. Xu, "Wrapping carbon nanotubes with poly (sodium 4-styrenesulfonate) for enhanced adsorption of methylene blue and its mechanism," *Chemical Engineering Journal*, vol. 256, pp. 85-92, 2014.
- [14] V. Gomez, M. S. Larrechi, and M. P. Callao, "Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbon," *Chemosphere*, vol. 69, no. 7, pp. 1151-1158, 2007.
- [15] E. Altıntig, A. Alsancak, H. Karaca, D. Angın, and H. Altundag, "The comparison of natural and magnetically modified zeolites as an adsorbent in methyl violet removal from aqueous solutions," *Chemical Engineering Communications*, vol. 209, no. 4, pp. 555-569, 2022.

- [16] J. Tang, Y. Chen, S. Wang, D. Kong, and L. Zhang, "Highly efficient metal-organic frameworks adsorbent for Pd (II) and Au (III) recovery from solutions: Experiment and mechanism," *Environmental Research*, vol. 210, p. 112870, 2022.
- [17] C. Ma, J. Bai, X. Hu, Z. Jiang, and L. Wang, "Nitrogen-doped porous carbons from polyacrylonitrile fiber as effective CO₂ adsorbents," *Journal of Environmental Sciences*, vol. 125, pp. 533-543, 2023.
- [18] G. Liu, "Block copolymer derived porous carbon fiber: an emerging structural functional material," *Macromolecules*, vol. 56, no. 24, pp. 9939-9951, 2023.
- [19] U. Kamran, J. R. Choi, and S.-J. Park, "A role of activators for efficient CO₂ affinity on polyacrylonitrile-based porous carbon materials," *Frontiers in Chemistry*, vol. 8, pp. 710, 2020.
- [20] J. M. Serrano, A. U. Khan, T. Liu, Z. Xu, A. R. Esker, and G. Liu, "Capacitive organic dye removal by block copolymer based porous carbon fibers," *Advanced Materials Interfaces*, vol. 7, no. 16, pp. 2000507, 2020.
- [21] A. Zia, Y. Zhang, A. P. Parekh, and G. Liu, "Block Copolymer Based Porous Carbon Fiber—Synthesis, Processing, and Applications," *Accounts of Materials Research*, vol. 6, no. 3, pp. 366-378, 2025.
- [22] K. Yan et al., "Design and preparation of highly structure-controllable mesoporous carbons at the molecular level and their application as electrode materials for supercapacitors," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, no. 45, pp. 22781-22793, 2015.
- [23] N. Ali, A. A. Babar, X. Wang, J. Yu, and B. Ding, "Hollow, Porous, and Flexible Co₃O₄-Doped Carbon Nanofibers for Efficient CO₂ Capture," *Advanced Engineering Materials*, vol. 25, no. 6, pp. 2201335, 2023.
- [24] J. Menéndez-Díaz and I. Martín-Gullón, "Types of carbon adsorbents and their production," in *Interface science and technology*, vol. 7: Elsevier, 2006, pp. 1-47.
- [25] M. Thommes et al., "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," *Pure and applied chemistry*, vol. 87, no. 9-10, pp. 1051-1069, 2015.
- [26] F. Ambroz, T. J. Macdonald, V. Martis, and I. P. Parkin, "Evaluation of the BET Theory for the Characterization of Meso and Microporous MOFs," *Small methods*, vol. 2, no. 11, pp. 1800173, 2018.
- [27] S. Storck, H. Bretinger, and W. F. Maier, "Characterization of micro- and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis," *Applied Catalysis A: General*, vol. 174, no. 1-2, pp. 137-146, 1998.
- [28] Y. Zhan, X. Guan, E. Ren, S. Lin, and J. Lan, "Fabrication of zeolitic imidazolate framework-8 functional polyacrylonitrile nanofibrous mats for dye removal," *Journal of Polymer Research*, vol. 26, no. 6, pp. 145, 2019.
- [29] A. E. Alprol, M. Abu-Saied, W. M. Thabet, O. Abdelwahab, and M. A. A. El-Ghaffar, "Melamine-maleic acid polyamide adduct/polyacrylonitrile nanofibers as a novel adsorbent for removal of methylene blue dye from aqueous solutions," *Water, Air, & Soil Pollution*, vol. 235, no. 7, pp. 425, 2024.
- [30] A. A. Adeyi, S. N. A. M. Jamil, L. C. Abdullah, T. S. Y. Choong, K. L. Lau, and M. Abdullah, "Adsorptive removal of methylene blue from aquatic environments using thiourea-modified poly (acrylonitrile-co-acrylic acid)," *Materials*, vol. 12, no. 11, pp. 1734, 2019.
- [31] H. Dolas, "Effective removal of methylene blue from wastewater using NiO and triethanolamine-modified electrospun polyacrylonitrile nanofiber," *Processes*, vol. 13, no. 7, p. 2032, 2025.

- [32] M. Mohy Eldin, M. Gouda, M. Youssef, Y. M. El-Shazly, and H. Farag, "Removal of methylene blue by amidoxime polyacrylonitrile-grafted cotton fabrics: Kinetic, equilibrium, and simulation studies," *Fibers and Polymers*, vol. 17, no. 11, pp. 1884-1897, 2016.
- [33] K. C. Bedin, A. C. Martins, A. L. Cazetta, O. Pezoti, and V. C. Almeida, "KOH-activated carbon prepared from sucrose spherical carbon: Adsorption equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for Methylene Blue removal," *Chemical Engineering Journal*, vol. 286, pp. 476-484, 2016.
- [34] Y. Cao, L. Yang, F. Liu, and Q. Yu, "Adsorption experiments and mechanisms of methylene blue on activated carbon from garden waste via deep eutectic solvents coupling KOH activation," *Biomass and Bioenergy*, vol. 182, pp. 107074, 2024.
- [35] A. H. Jawad et al., "Microporous activated carbon developed from KOH activated biomass waste: surface mechanistic study of methylene blue dye adsorption," *Water Science and Technology*, vol. 84, no. 8, pp. 1858-1872, 2021.
- [36] S. S. Shah, B. Ramos, and A. C. S. C. Teixeira, "Adsorptive removal of methylene blue dye using biodegradable superabsorbent hydrogel polymer composite incorporated with activated charcoal," *Water*, vol. 14, no. 20, pp. 3313, 2022.
- [37] Y. Kuang, X. Zhang, and S. Zhou, "Adsorption of methylene blue in water onto activated carbon by surfactant modification," *Water*, vol. 12, no. 2, pp. 587, 2020.