

Kinetic and Thermodynamic Study of Methylene Blue Adsorption using Activated Syrian Phosphate

Dr. Ibrahim Raheb*
Dr. Hussam Alrakkad**
Emily mkhael***

(Received 19 / 2 / 2024. Accepted 15 / 7 / 2024)

□ ABSTRACT □

Water pollution is one of the most important problems facing humans and the environment, as it takes place from many human activity forms, such as pollution with detergents, pesticides, petroleum materials, and organic dyes. The introduction of large quantities of dyes into the industrial wastewater led to chemical and biological changes. Therefore, many researches focused on finding ways to treat wastewater based on adsorption using low-cost natural materials with modifications by using the least possible amount of chemicals.

This research was concerned with studying the possibility of removing methylene blue using activated Syrian phosphate using an acid / base treatment. The results showed that the adsorption process follows the langmuir model . and the adsorption value reached the maximum 24.27mg/g .when analyzing the adsorption data kinetically , it was found that this process is subject to an apparent second-order reaction and has the value of rate constant 0.1 . Thermodynamic study showed that the process is exothermic and that the process is spontaneous at temperatures 25 and 35 c° .

Keywords: pollution, dyes, industrial wastewater, treat, natural materials, methylene blue, thermodynamic study.

Copyright



:Tishreen University journal-Syria, The authors retain the copyright under a CC BY-NC-SA 04

*Professor, Department of chemistry, Faculty of sciences, Tishreen university, Latakia, Syria.

**Assistant Professor , Department of chemistry, Faculty of sciences, Tishreen university, Latakia, Syria.

*** Postgraduate student (Master in physical chemistry) Department of chemistry , Faculty of sciences, Tishreen university, Latakia, Syria. emilymkhael@gmail.com

دراسة حركية و ترموديناميكية لامتماز ازرق الميتلين من المحاليل باستخدام الفوسفات السوري المنشط

د. إبراهيم راهب*

د. حسام الركاد**

اميلي مخايل***

(تاريخ الإيداع 2024 / 2 / 19. قُبِلَ للنشر في 2024 / 7 / 15)

□ ملخص □

يعد تلوث المياه من أهم المشكلات التي تواجه الإنسان والبيئة ، وينتج التلوث بشكل أساسي عن النشاط البشري كاستخدام المنظفات والمبيدات والمواد النفطية والأصبغ العضوية. وأدى طرح كميات كبيرة من الأصبغة في مياه الصرف الصناعي إلى حدوث تغيرات كيميائية وبيولوجية لذلك اهتمت العديد من الأبحاث بإيجاد طرائق لمعالجة مياه الصرف اعتماداً على الامتماز باستخدام مواد طبيعية منخفضة التكلفة مع إجراء تعديلات باستخدام أقل كمية ممكنة من المواد الكيميائية. اهتم هذا البحث بدراسة إمكانية إزالة ازرق الميتلين باستخدام الفوسفات السوري المنشط باستخدام حمض /أساس . تبين أن عملية امتزاز أزرق الميتلين تتبع لنموذج لانغموير الامتمازي وقد بلغت كمية الامتماز الأعظمية عظمية 24.27mg/g.

- ومن تحليل بيانات الامتماز تبين أن هذه العملية تخضع لتفاعل المرتبة الثانية وكانت قيمة ثابت السرعة 0.1 .
- ولقد أظهرت الدراسة الترموديناميكية أن العملية ناشرة للحرارة وتكون تلقائية عند درجات الحرارة 25 c° و 35 c° .

الكلمات المفتاحية: التلوث، الأصبغة، الصرف الصناعي، معالجة، مواد طبيعية، ازرق الميتلين، دراسة ترموديناميكية.

حقوق النشر : مجلة جامعة تشرين- سورية، يحتفظ المؤلفون بحقوق النشر بموجب الترخيص



CC BY-NC-SA 04

* أستاذ - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

** مدرس - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

*** طالبة ماجستير - قسم الكيمياء الفيزيائية - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية. emilymkhael@gmail.com

مقدمة:

يعد أزرق الميتلين من الأصبغة العضوية التي تستخدم في الصناعات النسيجية لصبغ القطن والحرير وغيرها، وهو مركب كيميائي حلقي غير متجانس ذات الصيغة $C_{16}H_{18}ClN_3S$ يكون على شكل مسحوق أخضر. يحتوي على مراكز أساسية N: و مراكز حمضية S^+ ويتبلور مع ثلاث جزيئات ماء حيث تبلغ كتلته المولية 373.86 g/mol ، ودرجة انصهاره 180 c° .

يشكل التلوث بأزرق الميتلين خطراً على البيئة حيث يقلل نفوذية الماء للضوء وبالتالي يعيق عملية التركيب الضوئي [1]، ويمتلك أزرق الميتلين بنية عطرية معقدة تجعله ثابتاً تجاه التحلل الضوئي [2] كذلك يسبب تهيج بالجلد والجهاز الهضمي وحروق للعين [3].

هنالك ثلاث طرق أثبتت فعاليتها في إزالة الأصباغ وهي طرق فيزيائية وكيميائية وبيولوجية، مثل التحلل الضوئي، عمليات الأكسدة المتقدمة، التخثر، الفصل الغشائي، التبادل الأيوني، التناضح العكسي، الامتماز [4].

من بين هذه الطرق تحظى عملية الامتماز باهتمام نظراً لكونها بسيطة وسهلة الاستخدام وكلفتها منخفضة [5]، حيث ركز الباحثين على إيجاد مواد مازة صديقة للبيئة وتكلفتها منخفضة لتكون بديلاً عن استخدام الكربون المنشط [6].

استخدم مصطلح الامتماز لأول مرة عام 1881 من قبل العالم الألماني erinrich kayser وعرف الامتماز بأنه عملية تجمع المادة الممتزة السائلة والغازية (Absorbate) على سطح مادة صلبة مازة (Adsorbent) و يتم اجراء الامتماز بشكل دفعي او بشكل مستمر ويقسم الامتماز الى امتماز فيزيائي وامتماز كيميائي.

من المواد المازة التي استخدمت لإزالة صبغة ازرق الميتلين من المحاليل المائية هي الزيوليت، نوى الزيتون، قشر الفول، مسحوق قشر البيض، قشر الأرز، قشر الجوز.

يعد الفوسفات السوري من الخامات الهامة في صناعة الأسمدة و تستهلك هذه الصناعة حوالي 90% من الإنتاج العالمي للفوسفات وكذلك صناعة أعلاف الحيوانات وكذلك تصنع العديد من مركبات الفوسفور ويقترّب الاستهلاك السنوي من خام الفوسفات من 150 مليون طن والطلب عليه يزداد يوماً بعد يوم خاصةً من قبل الدول المهتمة بالزراعة، ترتبط هذه الزيادة بانخفاض مصادر الفوسفات الخام الجديد.

تبين العديد من الدراسات تأثير الفوسفات الطبيعي والمنشط على امتماز أيونات المعادن الثقيلة من الأوساط المائية، لكن القليل منها استخدمت لإزالة الملوثات العضوية باستخدام الفوسفات، يعتبر الفوسفات قابل للتسويق اذا كان يحتوي على الأقل 30% من p_{205} ليستخدم مباشرة في الصناعة [7].

وتعد سوريا من الدول المتقدمة في إنتاج الفوسفات حيث تحتل المرتبة الثامنة في العالم وتنتج 2.4 % من الإنتاج العالمي [8] حيث يستثمر الفوسفات ضمن منجمين رئيسيين هما خنيفيس والشرقية ووصل الإنتاج السنوي إلى 3.85 مليون طن وهناك 200 نوع من الفوسفات الخام الطبيعي تختلف عن بعضها البعض في المواد الكيميائية والفيزيائية [9].

Fluor-apatite $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$.

Hydroxy-apatite $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$.

Carbonate-hydroxy-apatites $Ca_{10}(PO_4,CO_3)_6(OH)_2$.

Francolite $Ca_{10-x-y}N_xMgy(PO_4)_6_z(CO_3)_zF_{0.4z}F_2$.

Dahllite $3Ca_3(PO_4)_2CaCO_3$.

xH_2O . Collophane $3Ca_3(PO_4)_2.nCa(CO_3,F_2,O)$

Crandallite $CaAl_3(PO_4)_2(OH)_5 \cdot (H_2O)$.

Variscite $AlPO_4 \cdot 2H_2O$.

Strengite FePO₄·2H₂O

المتطلبات الواجب توافرها في المادة لمآزة [10] :

تكلفة منخفضة

القدرة على إزالة الملوثات المتنوعة .

انتقائية عالية لمختلف قيم التركيز .

مسامية عالية .

إمكانية إعادة استخدامها .

توفرها بكميات كبيرة .

Methylene blue

صبغة أزرق الميتيلين Mb :

اكتشف وليم هنري اول صبغة اصطناعية عام 1856 واطلق عليها اسم Mouveine صبغة الايتلين العضوية [11]. يتم تطبيق الاصباغ على الركائز لمنحها اللون الدائم ويستخدم أزرق الميتيلين لتلوين الحرير والصوف والقطن والورق [12-14]، وهو عبارة عن صبغة حلوقية أساسية غير متجانسة عطرية بلغ الوزن الجزيئي 319,85g/mol ، وتسمية IUPAC لأزرق الميتيلين هي:

{ [3,7-bis(dimethylamino) phenothiazine chloride tetra methylthionine chloride }

و تم تصنيع MB بواسطة Heinrich Caro عام 1800 [15]

الهيكل [16] كما موضح في الشكل :



درست إمكانية إزالة أزرق الميتيلين باستخدام الفوسفات السوري المنشط وإجراء دراسة حركية ودراسة ترموديناميكية.

أهمية البحث و أهدافه:

يهدف هذا البحث الى دراسة إمكانية إزالة أزرق الميتيلين من المحاليل المائية باستخدام الفوسفات السوري بعد معالجته و تنشيطه بحمض/أساس وتعد هذه الدراسة ذات أهمية كبيرة حيث يتم استخدام هذه الاصبغة في أغلب الصناعات ، ويتم تصريف كميات كبيرة سنويا في الأنهار و البحار، هذه الأصباغ شديدة السمية و مسرطنة و نظرا

لأن الأصباغ شديدة ذوبان في الماء ومستقرة للضوء و الحرارة والعوامل المؤكسدة هذا يجعل فصلها صعب ، هناك عدة طرق أثبتت فعاليتها أهمها الامتماز نظراً لبساطتها وكلفتها المنخفضة.

معالجة الفوسفات :

استخدم في هذا العمل عينات من الفوسفات الطبيعي السوري من منطقة خنيفيس وهي عبارة عن صخر رسوبي حيث قمنا بما يلي:

- غسل العينة بالماء عدة مرات لإزالة الأملاح والشوائب.
- التجفيف بفرن كهربائي عند الدرجة 105 لمدة 4 ساعات.
- أخذ كمية من الفوسفات ومعالجته بحمض /أساس.
- الغريلة باستخدام منخل قطره 90 ميكرومتر .

تحضير محلول أزرق الميتلين MB:

حُضِر محلول أزرق الميتلين بوزن 1 gr من أزرق الميتلين وحُلت هذه الكمية في 1000ml ماء مقطر في حوجلة عيارية سعة 1L، تقلب الحوجلة حتى يصبح المحلول متجانس ويكون التركيز لهذا المحلول الأم 1000 mg /l، تحضر من المحلول الأم محاليل عدة مختلفة التركيز تغطي مجال واسع من التراكيز (0-60-80-100-200) mg/l. تعيين طول الموجة المناسب لإنشاء المنحني القياسي (تركيز -امتصاصية) لمحلول قياسي لأزرق الميتلين باستخدام جهاز uv/vis عند درجة الحرارة 25 C° فكان 659 nm .

النتائج والمناقشة:

1. حركية امتزاز ازرق الميتلين على الفوسفات المنشط :

1.1 علاقة المرتبة الأولى ظاهرياً:

تعتبر دراسة حركية الامتماز على السطح الفوسفات المنشط مهمة لفهم الآلية التي تتحكم بعملية الامتماز : استخدم لدراسة حركية امتزاز ازرق الميتلين على الفوسفات السوري المنشط نموذجان حركيان وهما نموذج من المرتبة الأولى ظاهرياً ونموذج من المرتبة الثانية ظاهرياً. يعبر عن الحركية من المرتبة الأولى ظاهرياً بالعلاقة :

$$\text{Log} (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (1)$$

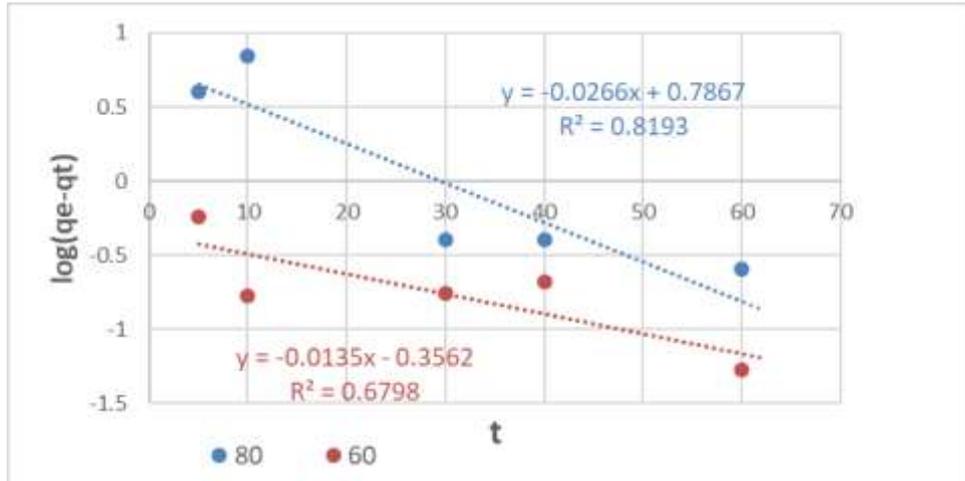
حيث k_1 هو ثابت سرعة تفاعل من المرتبة الأولى ظاهرياً بوحدة min^{-1}

q_e سعة الامتماز عند التوازن بوحدة mg/g

q_t هي الكمية الممتزة في لحظة t بوحدة mg/g

t هو الزمن بوحدة h

وبرسم العلاقة بين $\log (q_e - q_t)$ و الزمن t نحصل على المنحني المبين في الشكل (1) حيث يلاحظ من هذا المنحني ان النقاط لا تقع على خط مستقيم و قيمة معامل الارتباط صغيرة.



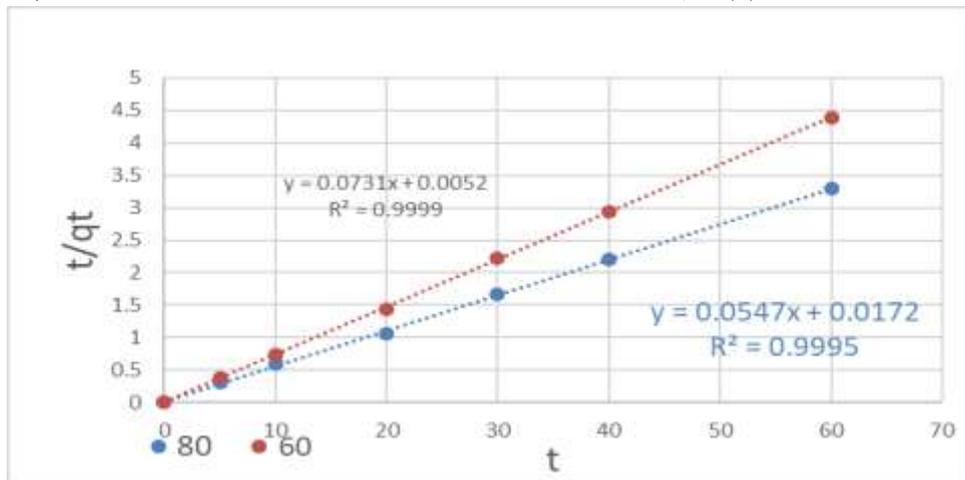
الشكل (1) : العلاقة بين $\log(qe - qt)$ و الزمن t

1.2 علاقة المرتبة الثانية الظاهرية:

تعتمد على افتراض حدوث امتزاز كيميائي للمادة المُنحلة على الماز الصلب، يعبر عن علاقة حركية المرتبة الثانية الظاهرية بالعلاقة (2):

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 qe^2} + \frac{t}{qe}$$

حيث تمثل k_2 ثابت سرعة تفاعل من المرتبة الثانية ظاهرياً بوحدة $g/mg.h$ ، ويعرف مقلوب التقاطع أي $k_2 qe^2$ بالسرعة الابتدائية v_0 ويبين الشكل (2) رسم t/qt بدلالة الزمن t ويلاحظ ان العلاقة خطية ومعامل الارتباط يساوي 0.999.



الشكل (2) : العلاقة بين t/qt بدلالة الزمن t

تحسب من ميل الخط المستقيم وتقاطعه قيم ثابت السرعة الظاهري k_2 وسعة الامتزاز التوازني q_e .

الجدول (1) بارامترات الامتزاز ازرق الميثلين على الفوسفات السوري المنشط

C0(mg/l)	Pseudo first order			Pseudo second order		
	k1 (min-1)	qe. cal (mg/g)	R2	K2 (g.mg-1.min-1)	qe. cal(mg/g)	R2
60	0.005862	0.7003	0.6798	1.027	13.69	0.9999
80	0.01155	2.19	0.8193	0.173	18.28	0.9995

نلاحظ من الجدول والاشكال ان امتزاز ازرق الميتلين على الفوسفات السوري المنشط يتبع المعادلة من المرتبة الثانية الظاهرية.

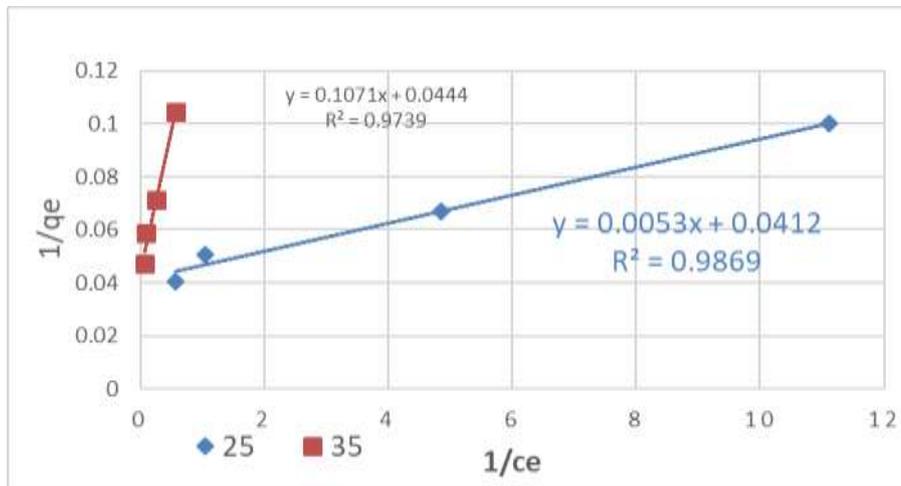
3 تحليل البيانات الامتزاز :

3.1 منحنى الامتزاز وفق نموذج لانغموير :

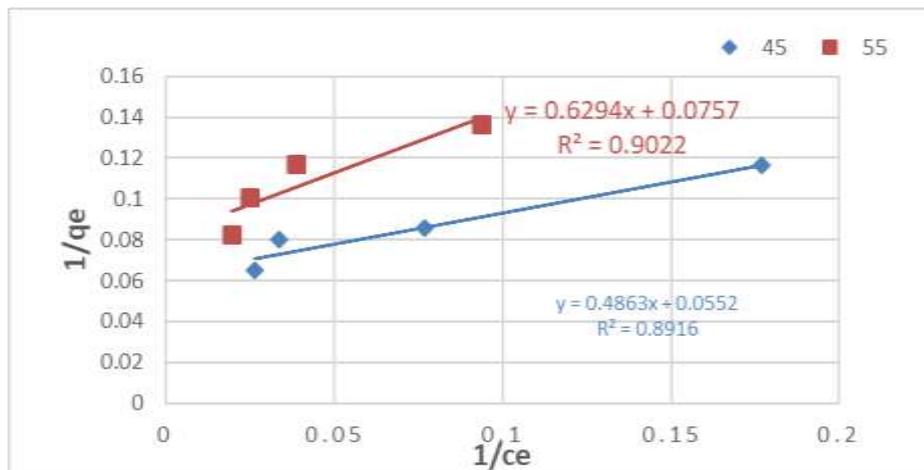
افترض ان الامتزاز احادي الطبقة وان السطح متجانس بحيث تكون جميع المراكز الامتزازية متماثلة طاقياً وان التأثيرات المتبادلة بين الممتزات مهملة ، تكتب علاقة لانغموير بالشكل الخطي (3).

$$\frac{1}{qe} = \frac{1}{qmax} + \frac{1}{kl \cdot qmax} * \frac{1}{ce}$$

برسم العلاقة 1/qe بدلالة 1/ ce تعطي خط مستقيم ميله 1/qmax وتقاطعها 1/kl.qmax ومنهما نحسب سعة الطبقة الأحادية وثابت لانغموير .



الشكل (2): منحنى الامتزاز وفق نموذج لانغموير عند الدرجة 25, 35 °C



منحنى الامتزاز وفق نموذج لانغموير عند الدرجة 45, 55 °C

الجدول (2): ثوابت لانغموير

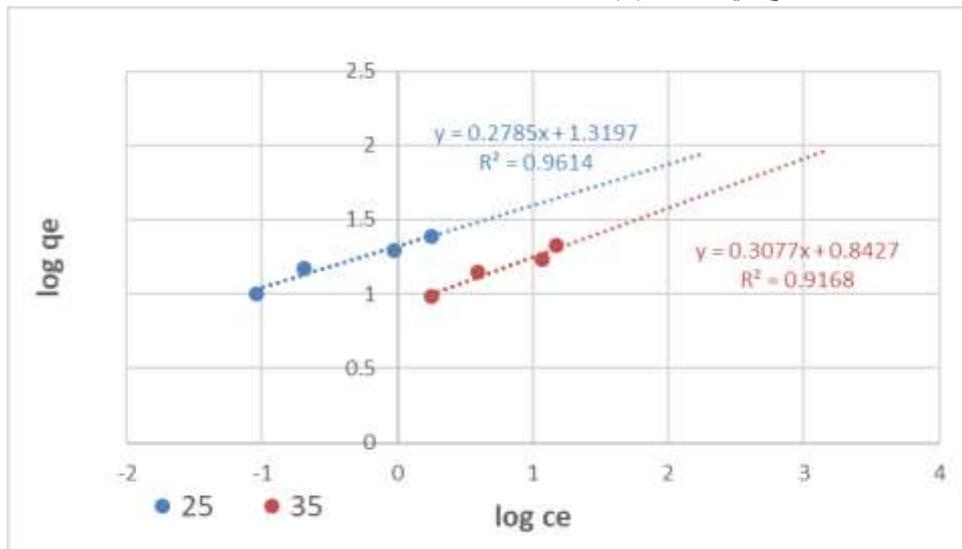
modal	Parameters				
		25	35	45	55
Langmuir	qmax (mg/g)	24.27	23.69	18.11	13.51
	Kl (1/g)	7.77	0.392	0.1135	0.12
	R ²	0.9869	0.9739	0.8916	0.902

2.2.2 نموذج فريندلش :

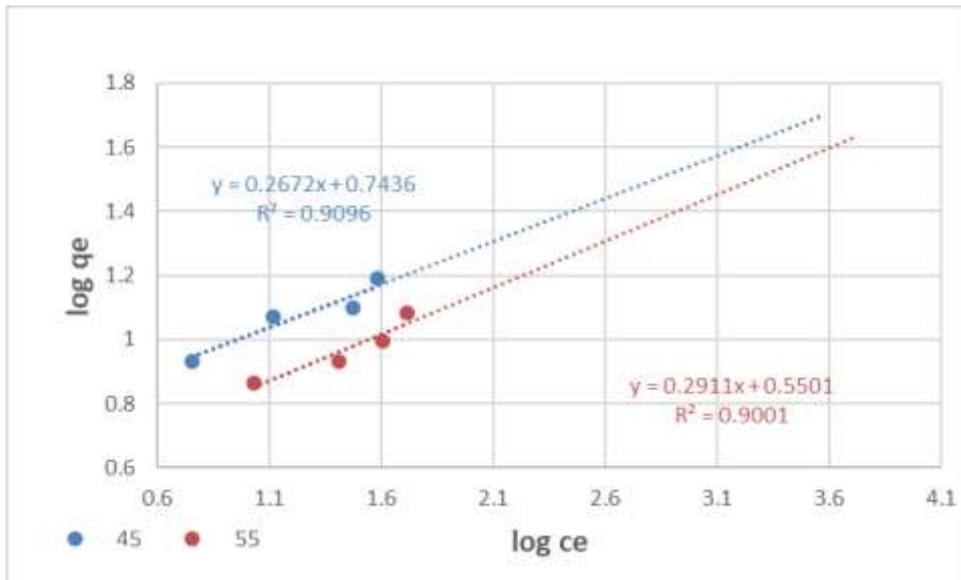
يعبر هذا النموذج عن الامتزاز على السطوح غير المتجانسة طاقياً حيث تمتلك المراكز قيم طاقية مختلفة لذلك المراكز ذات الطاقة الأعلى سوف تشغل أولاً، ويعبر عن نموذج فريندلش بالعلاقة الخطية:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$$

حيث kf: ثابت فريندلش يعبر عن السعة الامتزازية العظمى و n: ثابت فريندلش يعبر عن قوة الامتزاز. ويرسم العلاقة بين $\log q_e$ و $\log C_e$ تعطي خط مستقيم ميله $1/n$ يمثل شدة الامتزاز وتقاطع $\log kf$ ويمثل سعة الامتزاز كما موضح في الشكل (3).



الشكل (3) منحنى الامتزاز وفق نموذج فريندلش عند الدرجة 25 °C، 35 °C



منحني الامتماز وفق نموذج فريندلش عند درجات الحرارة 45,55

الجدول (3) ثوابت فريندلش

	T	25	35	45	55
freundlish	Kf (mg/g)	3.742	2.322	2.103	1.733
	n	0.278	0.3077	0.2672	0.2911
	R ²	0.9614	0.9168	0.909	0.9

نلاحظ من الجداول (2) و(3) قيمة معامل الارتباط للانغموير ومعامل الارتباط لفريندلش بالتالي عملية امتزاز ازرق الميتلين على الفوسفات السوري المنشط يتبع نموذج لانغموير وفريندلش.

ترموديناميك الامتماز:

يترافق حدوث عملية الامتماز بتغيرات في قيم التتابع الطاقية الانتروبية ΔS والانتالبية ΔH وطاقة جيبس ΔS حيث تشير هذه التغيرات الى كيفية حدوث الامتماز وتوصيف هذه العملية ونستخدم من اجل ذلك العلاقة:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (3)$$

$$\ln kl = -\frac{\Delta G}{RT} = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (4)$$

حيث: K ثابت لانغموير.

R ثابت الغازات العام 8.3J/Mol.k

T درجة الحرارة K

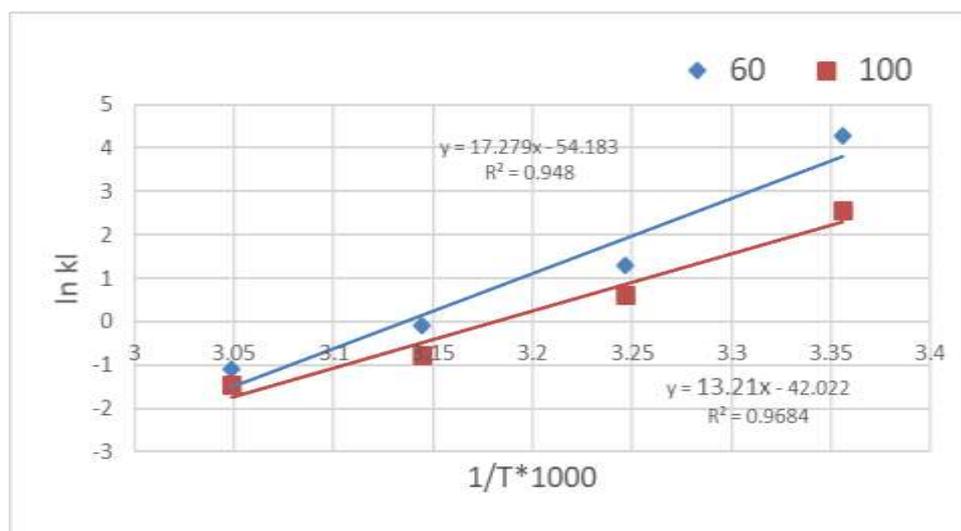
الجدول (4) : $C_0=60 \text{ mg/l}$, $T(25-55)^\circ\text{C}$, $m=0.1\text{g}$, $v=25 \text{ ml}$

T K°	1/T*1000	Ce	qe	Kd (qe/ce)	Ln kd
298	3.3557	0.206	14.9485	72.5655	4.2894
308	3.2467	3.874	14.0315	3.621	1.287
318	3.1444	13.04	11.74	0.9003	-0.1050
328	3.048	25.8	8.55	0.3313	-1.1044

الجدول (5) : $C_0 = 100 \text{ mg/l}$, $T(25-55)^\circ\text{C}$, $m=0.1\text{g}$, $v=25 \text{ ml}$

T K°	1/T*1000	Ce	qe	Kd (qe/ce)	Ln kd
298	3.3557	1.77	24.55	13.8742	2.6300
308	3.2467	11.8	22.05	1.8686	0.62521
318	3.1444	38.2	15.45	0.40445	-0.9052
328	3.048	51.72	12.07	0.233372	-1.4551

تحتسب قيم ΔG من العلاقة (4) بعد برسم العلاقة بين $1/T$ و $\ln kd$ وفق العلاقة نحصل على خط مستقيم يمكن من خلال الميل والتقاطع تعيين ΔH و ΔS كما يظهر في الشكل.



الشكل (5): علاقة $\ln kd$ بتابعة $1/T$

الجدول (5): قيم التوابع الطاقية لامتماز ازرق الميتلين على الفوسفات السوري المنشط عند درجات حرارة $25,35,45,55 \text{ c}^\circ$

C ₀ mg/l	ΔH KJ/mol	ΔS j/mol	ΔG KJ/mol			
			25	35	45	55
60	-143.416	-449.71	-9.4	-4.91	-0.41	4.1
100	-109.643	-348.78	-5.71	-2.22	1.27	4.76

نلاحظ ازدياد قيم ΔG بازدياد درجة الحرارة وبالتالي هنالك ارتباط واضح بين عدم التلقائية ودرجة الحرارة ، تبين قيمة ΔH السالبة ان عملية امتزاز ازرق الميتلين على الفوسفات السوري المنشط هي عملية ناشرة للحرارة وهي كيميائية وهذا يتوافق مع الدراسة المرجعية.

الاستنتاجات والتوصيات:

- يمكن للفوسفات السوري أن يكون مادة مازة جديدة.
- يكون منحني امتزاز أزرق الميتلين على عينة الفوسفات من النموذج لانغموري أي امتزاز احادي الطبقة .
- يمكن استخدام الفوسفات السوري في إزالة الألوان والصبغة العضوية من المحاليل المائية .
- عملية امتزاز ازرق الميتلين على عينة الفوسفات عملية تلقائية وناشرة للحرارة.

References:

- 1- KADIRVELU K.; KARTHIKA C.; VENNILAMANI N.; PATTABHI S., 2005- Activated carbon from industrial solid waste as an absorbent for the removal of rhodamine-B from aqueous solution: kinetic and equilibrium studies. *Chemosphere.*, 60, 1009-1017.
- 2- LORENC-GRABOWSKA E.; GRYGLEWICZ G., 2007- Adsorption characteristics of Congo red on coal-based mesoporous activated carbon. *Dyes and Pigments*, 74, 34-40.
- 3- MALANA A M.; IJAZ S.; ASHIQ N M, 2010- Removal of various dyes from aqueous media onto polymeric gels by adsorption process: Their kinetics and thermodynamics. *Desalination*, 263. 249-257.
- 4- Samsami, S.; Mohamadizani, M.; Sarrafzadeh, M.-H.; Rene, E.R.; Firoozbahr, M. Recent Advances in the Treatment of Dye-Containing Wastewater from Textile Industries: Overview and Perspectives. *Process Saf. Environ. Prot.* **2020**, 143, 138–163.
- 5- Tan, K.L.; Hameed, B.H. Insight into the Adsorption Kinetics Models for the Removal of Contaminants from Aqueous Solutions. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2017, 74, 25–48.
- 6- Zhou, Y.; Lu, J.; Zhou, Y.; Liu, Y. Recent Advances for Dyes Removal Using Novel Adsorbents: A Review. *Environ. Pollut.* **2019**, 252, 352-365
- 7- Abouzeid, Abdel-Zaher, M., 2008. Physical and thermal treatment of phosphate ores – an overview. *Int. J. Miner. Process.* 85, 59–84.
8. Jasinski, S.M., 2009. Phosphate Rock: US Geological Survey Mineral commodity , 120-121.
9. Straaten, P.V., 2002. Rocks for Crops, *Agro Minerals of Sub-Sahara Africa*, pp. 7–24.
10. Mok, C.F.; Ching, Y.C.; Muhamad, F.; Abu Osman, N.A.; Hai, N.D.; Che Hassan, C.R. Adsorption of Dyes Using Poly(Vinyl Alcohol) (PVA) and PVA-Based Polymer Composite Adsorbents: A Review. *J. Polym. Environ.* **2020**, 28, 775–793.
11. Tara, N.; Siddiqui, S.I.; Rathi, G.; Chaudhry, S.A.; Inamuddin; Asiri, A.M. Nano-engineered Adsorbent for the Removal of Dyes from Water: A Review. *Curr. Anal. Chem.* **2019**, 16, 14–40.
12. Derakhshan, Z.; Baghapour, M.A.; Ranjbar, M.; Faramarzi, M. Adsorption of Methylene Blue Dye from Aqueous Solutions by Modified Pumice Stone: Kinetics and Equilibrium Studies. *Health Scope* **2013**, 2, 136–144.
13. Allouche, F.N.; Yassaa, N. Potential adsorption of methylene blue from aqueous solution using green macroalgae *Posidonia oceanica*. In *Proceedings of the IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, International Conference on Functional Materials and Chemical Engineering (ICFMCE 2017), Dubai, UAE, 24–26 November 2017; Volume 323, p. 012006.*
14. Han, T.H.; Khan, M.M.; Kalathil, S.; Lee, J.; Cho, M.H. Simultaneous enhancement of methylene blue degradation and power generation in a microbial fuel cell by gold nanoparticles. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, 52, 8174–8181.
15. Pomicpic, J.; Dancel, G.C.; Cabalar, P.J.; Madrid, J. Methylene blue removal by poly(acrylic acid)-grafted pineapple leaf fiber/polyester nonwoven fabric adsorbent and its

comparison with removal by gamma or electron beam irradiation. *Radiat.Phys. Chem.* **2020**, 172, 108737.

16. Zhang, J.; Zhang, Y.; Lei, Y.; Pan, C. Photocatalytic and degradation mechanisms of anatase TiO₂: A HRTEM study. *Catal. Sci.Technol.* **2011**, 1, 273–278.