

## کارایی هیدروژل نانوجندسازهای کربوکسی متیل سلولز و آلژینات حاوی نانوصفحه‌های گرافن اکسید برای حذف رنگزای متیلن بلو

سید جمال‌الدین پیغمبردوست<sup>۱\*</sup>، عباس مصطفایی<sup>۲</sup>، پریسا محمدزاده‌پاکدل<sup>۳</sup> و موسی محمدپورفرد<sup>۴</sup>

۱. استاد دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.
۲. دانشجوی کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.
۳. دانشجوی دکترا دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.
۴. دانشیار دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.

دریافت: شهریور ۱۴۰۲ بازنگری: خرداد ۱۴۰۳ پذیرش: خرداد ۱۴۰۳



<https://doi.org/10.30495/JACR1.1403.1044871>

### چکیده

امروزه با گسترش صنایع و شهرنشینی آلودگی منابع و نیاز به آب سالم افزایش یافته است. هیدروژل‌ها جاذب‌هایی مؤثر برای حذف آلاینده‌ها از منابع آبی هستند. در این پژوهش، از نانوصفحه‌های گرافن اکسید برای بهبود حذف رنگزای متیلن بلو با هیدروژل کربوکسی‌متیل سلولز و آلژینات که زیست‌سازگار هستند، استفاده شده است. هیدروژل‌های نانوجندساز کربوکسی‌متیل سلولز و آلژینات حاوی نانوصفحه‌های گرافن اکسید کارایی خوبی در مقایسه با هیدروژل‌های سنتز شده با روش شیمیایی نشان دادند. جاذب‌های سنتز شده با تجزیه وزن سنجی گرمایی و میکروسکوپ الکترونی روبشی شناسایی شدند. درصدهای وزنی متفاوتی از گرافن اکسید (۰ تا ۱۰ درصد وزنی) بر بستر هیدروژل بارگذاری شد و مقدار بهینه آن ۶ درصد وزنی به دست آمد. بازده حذف در شرایط بهینه (غلظت اولیه رنگزا برابر با ۵۶ میلی گرم بر لیتر، ۱/۵ گرم بر لیتر از جاذب، ۱۲۰ دقیقه زمان تماس و دمای ۲۵ درجه سلسیوس) برای جاذب‌های CMC/Alg و CMC/Alg/GO به ترتیب ۶۵/۳۷ و ۷۳/۱ درصد به دست آمد. بررسی داده‌های سنتزیکی نشان دادند که مدل شبه‌درجه دوم به ترتیب دارای ضریب تعیین ( $R^2$ ) برابر ۰/۹۸۶ و ۰/۹۸۳ برای جاذب‌های CMC/Alg و CMC/Alg/GO هستند. ظرفیت بر جذب تک‌لایه برای جاذب‌های CMC/Alg و CMC/Alg/GO به ترتیب ۹۱/۷۴ و ۹۶/۱۵ میلی گرم بر گرم به دست آمد که بهبود ظرفیت بر جذب با افزودن گرافن اکسید را نشان داد. بررسی ترمودینامیکی نشان داد فرایند بر جذب خودبه‌خودی و گرماگیر است. با توجه به نتیجه‌های به دست آمده هیدروژل نانوجندساز بهینه می‌تواند به‌عنوان جاذب مؤثر برای حذف رنگزای متیلن بلو به کار رود.

**واژه‌های کلیدی:** هیدروژل نانوکامپوزیتی، متیلن بلو، جاذب، گرافن اکسید، تصفیه پساب.

اسید ساخته شده است و ویژگی‌هایی مانند گرانروی بالا، ویژگی ژل شدن و پایداری بالا، آلزینات را به یک پلی‌ساکارید مهم صنعتی تبدیل کرده است [۹].

در سال‌های اخیر گرافن کاربرد گسترده‌ای در زمینه‌های متفاوت مانند الکترونیک، حسگرها و زیست‌پزشکی پیدا کرده است. ساختار دو بعدی ورقه‌ای و مساحت ویژه بالا مشخصه‌های مهم گرافن به‌عنوان جاذب هستند. ورقه‌های گرافن به‌دلیل برهم‌کنش  $\pi-\pi$  قوی تمایل به کلوخه‌شدن در محیط‌های آبی دارند. گرافن اکسید که از اکسایش ورقه‌های گرافن به‌دست می‌آید، از گروه‌های عاملی بسیاری مانند کربوکسیل، هیدروکسیل و اپوکسی تشکیل شده است. به‌دلیل وجود این گروه‌های قطبی، صفحه‌های گرافن اکسید به آسانی در آب پخش می‌شوند. از آنجایی که گرافن اکسید گروه‌های عاملی بسیار و سطح ویژه بالا دارد، افزودن آن به ساختار بسیار زیستی منجر به بهبود ویژگی مکانیکی، گرمایی و کارایی بر جذب آلزینده آن‌ها می‌شود [۱۰].

ماخادو و همکارانش<sup>۱</sup>، هیدروژل نانوجندسازه پلی‌آکرلیک اسید پیوندی با زانتان گام حاوی نانوصفحه‌های گرافن اکسید کاهش‌یافته را برای حذف رنگزای متیلن بلو و متیل یولت سنتز کردند. نتیجه‌های آن‌ها نشان داد که مدل شبه‌درجه دوم و لانگمویر مناسب‌ترین مدل‌ها برای برازش داده‌های سینتیکی و تعادلی است [۱۱]. میتال و همکارانش<sup>۲</sup>، هیدروژل نانوجندسازه کربوکسی‌متیل سلوز و کیتوسان شبکه‌دار شده با نانوصفحه‌های گرافن اکسید را برای حذف رنگزاهای متیلن بلو و متیل اورانژ سنتز کردند. بیشترین ظرفیت جذب تک‌لایه با جاذب سنتز شده برای رنگزاهای متیلن بلو و متیل اورانژ به ترتیب ۶۵۵/۹۸ و ۴۰۴/۵۲ میلی گرم بر گرم گزارش شد. همچنین، گزارش کردند که بازده حذف جاذب سنتز شده طی ۱۲ چرخه جذب و واجذب به‌تقریب ثابت بود. به‌بیان‌دیگر، جاذب سنتز شده قابلیت بالایی در به‌کارگیری متوالی داشت [۱۲]. دومان و همکارانش<sup>۳</sup>، هیدروژل

رنگزاهای مواد خطرناکی هستند که از پساب کارخانه‌های نساجی، رنگرزی، چرم‌سازی و کاغذسازی وارد منابع آبی می‌شوند. حضور این مواد حتی در غلظت پایین نفوذ نور خورشید به آب را محدود و منجر به کاهش سرعت فرایند فتوسنتز می‌شوند [۱]. متیلن بلو یک رنگزای کاتیونی است که در صورت ورود به بدن انسان موجب سوزش چشم، افزایش ضربان قلب، بافت‌مردگی و آشفتگی ذهنی می‌شود [۲]. بنابراین، حذف این آلزینده از پساب‌های صنعتی پیش از ورود به منابع آبی لازم است. در این راستا، روش‌های فیزیکی و شیمیایی متفاوتی برای حذف آلزینده‌ها مانند بر جذب [۳]، انعقاد [۴]، اکسایش [۵] و جداسازی غشایی [۶] گسترش یافته است. روش بر جذب یک روش شناخته شده مؤثر در زمینه حذف رنگزاهای فلزهای سنگین است. در سال‌های اخیر، بسپارهای زیستی به‌دلیل قیمت کم، زیست‌سازگاری و زیست‌تخریب‌پذیری به‌عنوان جاذب‌هایی کارآمد برای حذف آلزینده‌ها به‌کار برده شده‌اند [۷]. کیتوسان، سلولز، آلزینات و ژلاتین متداول‌ترین بسپارهای زیستی استفاده‌شده در زمینه تصفیه پساب هستند. کربوکسی‌متیل سلولز از پرکاربردترین مشتق‌های سلولز است که از جایگزینی گروه کربوکسی‌متیل به جای برخی از گروه‌های هیدروکسیل سلولز به‌دست می‌آید. این بسپار زیستی به‌دلیل توانایی تشکیل ژل، ویژگی حساس به pH و توانایی نگهداری آب، می‌تواند برای تهیه هیدروژل استفاده شود [۸]. کاتیون‌های فلزی سه‌ظرفیتی مانند  $Fe^{3+}$  و  $Al^{3+}$  می‌توانند برای شبکه‌دار کردن کربوکسی‌متیل سلولز به‌کار برده شوند، به‌طوری‌که این کاتیون‌ها با گروه کربوکسیل برهم‌کنش الکتروستاتیکی برقرار می‌کند و منجر به تشکیل شبکه سه‌بعدی می‌شوند. آلزینات یک پلی‌ساکارید آنیونی است که به‌طور عمده در جلبک‌های قهوه‌ای یافت می‌شود. آلزینات از دو هم‌بسپار، گولورونیک اسید و مانورونیک

1. Makhado et al.

2. Mittal et al.

3. Duman et al.

کارایی هیدروژل نانوجندسازهای کربوکسی متیل سلولوز و ...

سدیم هیدروکسید و هیدروکلریک اسید از شرکت سیگما - آلدریج تهیه شده‌اند. آب اکسیژنه نیز از شرکت دکتر مجلی تهیه شد.

#### سنتز گرافن اکسید

برای تهیه نانوصفحه‌های گرافن اکسید، روش هامر اصلاح شده به کار گرفته شد. ۰/۳ گرم گرافیت به ۷۰ میلی لیتر سولفوریک اسید (۹۸٪) در دمای اتاق افزوده و هم زده شد. سپس ۱/۵ گرم سدیم نیترات افزوده شد و محلول تا دمای صفر درجه سلسیوس خنک شد. ۹ گرم پتاسیم پرمنگنات به آرامی به محلول افزوده شد و به مدت نیم ساعت به یک حمام آب با دمای ۳۵ تا ۴۰ درجه سلسیوس منتقل شد. به خمیر ضخیم ایجاد شده ۱۴۰ میلی لیتر آب افزوده شد و محلول به مدت ۱۵ دقیقه هم زده شد. سپس، ۲۰ میلی لیتر آب اکسیژنه به آرامی به تعلیق به دست آمده افزوده شد و رنگ آن از قهوه‌ای به زرد تغییر کرد. گرافن اکسید تشکیل شده با سانتریفیوژ جداسازی و با آن خشک شد [۱۴].

#### سنتز هیدروژل‌های نانوجندسازهای حاوی نانوصفحه‌های گرافن اکسید

۰/۷ گرم کربوکسی متیل سلولوز و ۰/۳ گرم آلژینات به ۷۰ میلی لیتر آب مقطر افزوده و تا حل شدن کامل هم زده شدند. محلول ژل به دست آمده با سرنگ داخل محلول ۰/۲ مولار آهن کلرید چکانده شد تا با یون‌های آهن موجود در محلول به مدت ۲۰ دقیقه برهم کنش الکترواستاتیکی داشته باشند. یون‌های  $Fe^{3+}$  با گروه‌های کربوکسیل آلژینات و کربوکسی متیل سلولوز جاذبه الکترواستاتیکی برقرار می‌کنند و پیوند عرضی تشکیل می‌دهند که منجر به ایجاد گرانول در این محلول می‌شود.

آگار و کاراگینان را با روش رادیکال آزاد با تری اتیل گلیکول شبکه‌دار برای حذف رنگزای متیلن بلو استفاده کردند. نتیجه‌های طیف‌سنجی فرورسرخ تبدیل فوریه نشان داد که حذف رنگزا با جاذب سنتز شده از راه سازوکارهای برهم کنش الکترواستاتیکی و پیوند هیدروژنی انجام می‌گیرد [۱۳]. پاشایی فخری و همکارانش<sup>۱</sup>، هیدروژل نانوجندساز پلی‌آکریل آمید پیوندی با آلژینات حاوی نانو صفحه‌های گرافن اکسید را با روش اسپارش رادیکال آزاد برای حذف رنگزای بلور دیو لت سنتز کردند. نتیجه‌های آن‌ها نشان داد که افزودن نانوصفحه‌های گرافن اکسید تا ۵ درصد وزنی منجر به بهبود بازده حذف ماده رنگزا می‌شود [۱۴].

در این پژوهش، هیدروژل نانوجندساز زیست‌سازگار کربوکسی متیل سلولوز و آلژینات حاوی نانوصفحه‌های گرافن اکسید برای حذف رنگزای متیلن بلو سنتز شد. ساختار و ویژگی هیدروژل نانوجندساز با روش‌های وزن سنجی گرمایی<sup>۲</sup> (TGA) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) شناسایی شدند. در صدهای وزنی متفاوتی از گرافن اکسید در ساختار هیدروژل CMC/Alg بارگذاری و مقدار آن بهینه شد. اثر غلظت اولیه رنگزا، pH، مقدار جاذب، زمان تماس و دما بر بازده حذف جاذب‌های سنتز شده به صورت ناپیوسته بررسی و بهینه شد. برای بررسی سازوکار بر جذب مدل‌های سینتیکی و هم‌دمای بر جذب بررسی شد.

#### بخش تجربی

مواد

پتاسیم پرمنگنات<sup>۳</sup>، سدیم نیترات، سولفوریک اسید، آهن کلرید<sup>۴</sup>، گرافیت، سدیم کلرید، کلسیم کلرید<sup>۵</sup> و متیلن بلو همگی از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. کربوکسی متیل سلولوز<sup>۶</sup> (CMC) با میانگین وزن مولکولی ۲۵۰۰۰۰، سدیم آلژینات<sup>۷</sup>،

1. Pashaei et al.

2. Thermogravimetric Analysis (TGA)

3.  $KMnO_4$

4.  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$

5.  $CaCl_2$

6. Carboxymethyl Cellulose, CMC

7. Sodium Alginate

### چگونگی آماده‌سازی نمونه آزمایشگاهی

در این پژوهش بر سی تأثیر غلظت اولیه رنگزا (۲۶ تا ۹۶ میلی‌گرم بر لیتر)، pH (۲ تا ۹)، مقدار جاذب (۰/۵ تا ۲/۵ گرم بر لیتر)، زمان تماس (۲۰ تا ۱۸۰ دقیقه) و دما (۲۵ تا ۴۵ درجه سلسیوس) بر بازده حذف به صورت ناپیوسته انجام گرفت. بدین منظور مقدار معینی جاذب به ارلن ۲۵۰ میلی‌لیتر حاوی ۱۵۰ میلی‌لیتر محلول متیلن بلو با غلظت و pH مشخص افزوده و با سرعت ثابت ۱۴۰ دور بر دقیقه در دمای محیط با لرزاننده هم‌زده شد. برای تنظیم pH محلول رنگزا، از سدیم هیدروکسید و هیدروکلریک اسید ۰/۱ نرمال استفاده شد. پس از پایان فرایند بر جذب، جاذب با دستگاه گریزانه با دور ۴۰۰۰ دور بر دقیقه جداسازی و غلظت نهایی رنگزا با خواندن مقدار جذب اندازه‌گیری شده با دستگاه طیف سنج فرابنفش مرئی تک‌پرتو در طول موج بیشینه جذب متیلن بلو ( $\lambda = 664 \text{ nm}$ ) تعیین شد. ظرفیت بر جذب تعادلی جاذب ( $q_e$ ) و بازده حذف با معادله‌های ۱ و ۲ محاسبه شد [۱۵].

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

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

که در آن‌ها،  $C_0$  (mg/l)،  $C_e$  (mg/l)،  $V$  (l) و  $m$  (g) به ترتیب غلظت اولیه رنگزا، غلظت تعادلی، حجم آلاینده و مقدار جاذب است.

### چگونگی آزمون قابلیت به‌کارگیری دوباره از جاذب‌ها

برای مطالعه جذب و وا جذب متیلن بلو با جاذب‌های CMC/Alg و CMC/Alg/GO، ۰/۱۵ گرم از هر جاذب در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول آبی حاوی متیلن بلو با غلظت اولیه ۵۶ میلی‌گرم بر لیتر به مدت ۱۲۰ دقیقه هم‌زده شدند. سپس جاذب‌ها از محلول جدا و به مدت ۲۴۰ دقیقه در محلول نیتریک اسید ۰/۱ مولار به‌منظور دفع رنگزای جذب شده هم‌زده شدند. جاذب‌های جدا شده دوباره در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول آبی حاوی متیلن بلو با غلظت اولیه ۵۶ میلی‌گرم بر لیتر به مدت ۱۲۰ دقیقه

گرانول‌های تشکیل شده با صافی جدا و با آب مقطر شسته شدند، تا آهن اضافی حذف شود.

هیدروژل‌های به‌دست‌آمده داخل آون با دمای ۵۰ درجه سلسیوس در مدت ۲۴ ساعت خشک و با آسیاب پودر و با الک مش‌بندی شدند. لازم به ذکر است که سنتز هیدروژل‌های نانوچندسازه‌ای مشابه این روش بود با این تفاوت مقدار معینی گرافن اکسید در آب مقطر به مدت ۳۰ دقیقه با حمام فراصوت پخش شد [۱۰]. سپس، بسپارهای یادشده به تعلیق به‌دست‌آمده افزوده شد. ترکیب هیدروژل‌های نانوچندسازه سنتز شده در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱ ترکیب هیدروژل‌های نانوچندسازه‌ای سنتز شده

(CMC/Alg/GO)				
GO (wt. %)	FeCl <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O (mol/L)	Alg (g)	CMC (g)	هیدروژل نانوکامپوزیتی
۰	۰/۲	۰/۳	۰/۷	نمونه ۱
۲	۰/۲	۰/۳	۰/۷	نمونه ۲
۴	۰/۲	۰/۳	۰/۷	نمونه ۳
۶	۰/۲	۰/۳	۰/۷	نمونه ۴
۸	۰/۲	۰/۳	۰/۷	نمونه ۵
۱۰	۰/۲	۰/۳	۰/۷	نمونه ۶

### دستگاه‌ها

ریخت‌شناسی هیدروژل و هیدروژل نانوچندسازه‌ای با میکرو سکوپ الکترونی روبشی مدل MIRA3 ساخت شرکت Tescan کشور چک انجام شد. تجزیه وزن‌سنجی گرمایی جاذب‌های سنتز شده با دستگاه وزن‌سنج گرمایی مدل Q600 ساخت شرکت TA کشور آمریکا انجام گرفت. نمونه‌ها در دمای ۲۵ تا ۷۰۰ درجه سلسیوس با سرعت ۲۰ °C/min تحت اتمسفر گاز نیتروژن گرمادهی شدند. برای تعیین غلظت ماده رنگزا، دستگاه طیف‌سنج فرابنفش مرئی تک‌پرتو مدل Specord 250 ساخت شرکت Analytik Jena آلمان به کار گرفته شد.

کارایی هیدروژل نانوجندسازهای کربوکسی متیل سلولوز و ...

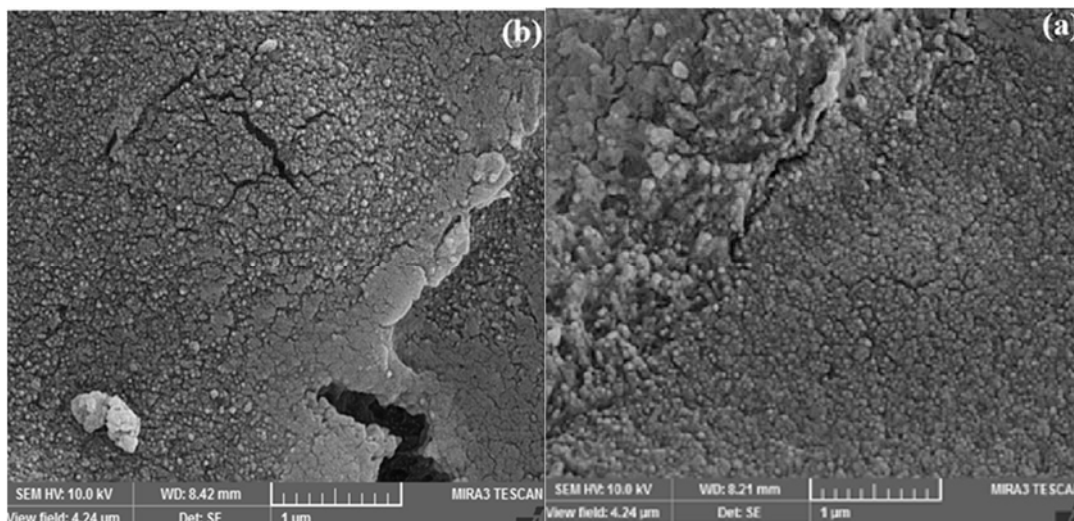
این پژوهش، برای بررسی ریزساختار جاذب‌های سنتز شده، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) به کار گرفته شد. شکل ۱ تصویرهای هیدروژل CMC/Alg و هیدروژل نانوجندساز CMC/Alg/GO را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، هیدروژل CMC/Alg سنتز شده، سطحی غیریکنواخت دارد. مقایسه تصویرهای الف و ب نشان می‌دهد که افزودن نانوصفحه‌های گرافن اکسید به ساختار هیدروژل منجر به افزایش فاصله بین ذره‌های ژل شده است. در نتیجه امکان نفوذ مولکول‌های رنگزا به نمونه و برهم‌کنش آن‌ها با گروه‌های عاملی افزایش می‌یابد.

هم‌زده شدند و پس از جداسازی جاذب‌ها، غلظت رنگزای باقی‌مانده در محلول برای محاسبه بازده حذف اندازه‌گیری شد. این چرخه، ۱۰ بار تکرار شد.

## نتیجه‌ها و بحث

### شناسایی نمونه‌ها

تخلخل و میانگین اندازه حفره‌ها از جمله عامل‌های مؤثر بر کارایی جاذب‌ها در حذف آلاینده‌ها است. بررسی این عامل‌ها بایستی از طریق شناسایی ریزساختار جاذب‌ها انجام گیرد. در

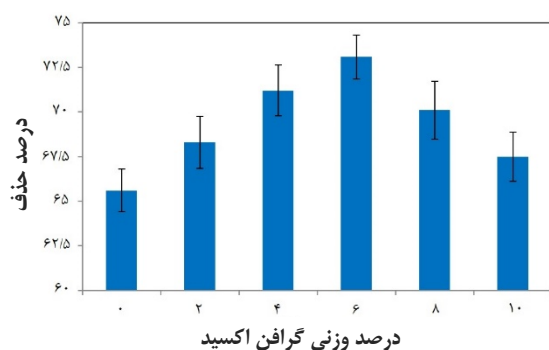


شکل ۱ تصویرهای SEM نمونه‌های CMC/Alg (a) و CMC/Alg/GO (b)

انجام شده است. تخریب گرمایی هیدروژل CMC/Alg و هیدروژل نانوجندساز CMC/Alg/GO نیز در سه مرحله انجام شد. مرحله اول مربوط به تبخیر رطوبت جذب شده است. مرحله دوم که به تقریب از دمای ۲۵۰ شروع و تا دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس ادامه دارد مربوط به واپسپارش زنجیره‌های بسپار و تخریب گرمایی اکسید گرافن است. در مرحله سوم تخریب، پیوندهای C-C شکسته و تجزیه کامل ترکیب‌های کربنی رخ می‌دهد [۱۰]. لازم به ذکر است که پایداری گرمایی هیدروژل

شکل ۲ منحنی TGA مربوط به کربوکسی متیل سلولوز، هیدروژل CMC/Alg و هیدروژل نانوجندساز حاوی ۶ درصد وزنی نانوذره‌های گرافن اکسید CMC/Alg/GO را نشان می‌دهد. تخریب گرمایی کربوکسی متیل سلولوز در سه مرحله صورت گرفته است که مرحله اول در بازه دمایی ۵۰ تا ۲۵۰ درجه سلسیوس مربوط به تبخیر رطوبت جذب شده است. مرحله دوم تخریب مربوط به کربوکسیل‌زدایی در بازه دمایی ۲۵۰ تا ۲۹۰ درجه سلسیوس و در مرحله سوم تفکافت پیکره سلولوز

نانوصفحه‌ها، گروه‌های عاملی که به‌عنوان مکان‌های جذب عمل می‌کنند، افزایش می‌یابند. در نتیجه بازده افزایش پیدا می‌کند [۱۴]. با افزایش بیشتر مقدار نانوصفحه‌های گرافن اکسید از ۶ تا ۱۰ درصد وزنی، بازده حذف کاهش یافته است که ناشی از کلوخه شدن نانوصفحه‌های گرافن اکسید و انسداد حفره‌های جاذب با آن‌ها است. در ادامه پژوهش مقدار ۶ درصد وزنی نانو صفح‌های گرافن اکسید به‌عنوان مقدار بهینه انتخاب شد [۱۵].

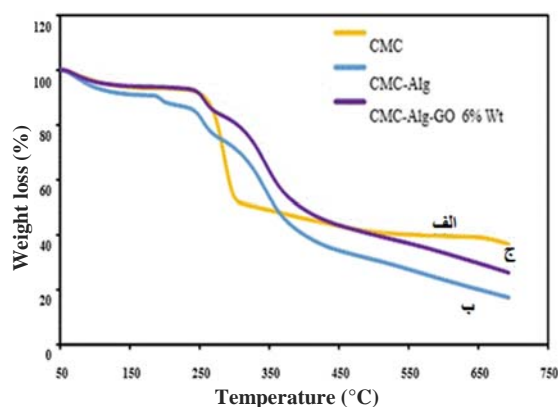


شکل ۳ اثر درصد وزنی نانوصفحه‌های گرافن اکسید بر درصد حذف (غلظت اولیه رنگزا: ۵۶ میلی‌گرم بر لیتر، pH=۷، زمان تماس: ۱۲۰ دقیقه، مقدار جاذب: ۱/۵ گرم بر لیتر و دما: ۲۵ درجه سلسیوس)

#### اثر غلظت اولیه رنگزا

بررسی اثر غلظت اولیه رنگزا بر بازده حذف جاذب‌های سنتز شده در بازه ۲۶ تا ۹۶ میلی‌گرم بر لیتر در حضور ۱/۵ گرم بر لیتر جاذب، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، pH برابر با ۷ و دمای ۲۵ درجه سلسیوس انجام شد که نتیجه‌های آن در شکل ۴ ارائه شده است. با توجه به این شکل، کاهش بازده حذف جاذب‌های سنتز شده تا غلظت ۵۶ میلی‌گرم بر لیتر ناچیز بوده است که مربوط به وجود مکان‌های جذب کافی برای برهم‌کنش با مولکول‌های رنگزا است. در غلظت‌های بیشتر از ۵۶ میلی‌گرم بر لیتر بازده حذف، به دلیل سیر شدن مکان‌های فعال جاذب از مولکول‌های متیلن بلو، کاهش یافته است [۱۶].

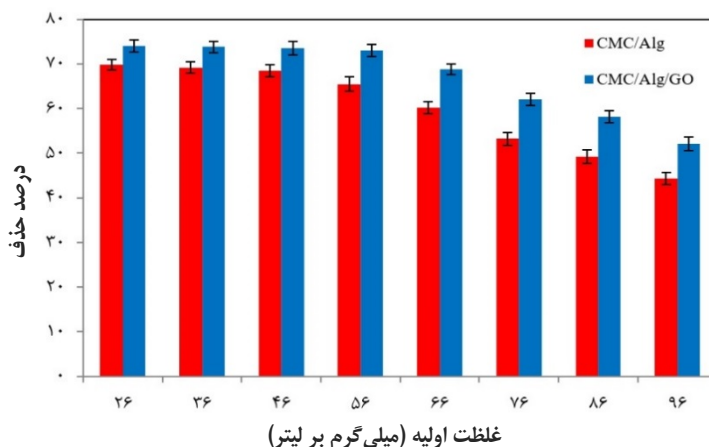
نانوچندسازه بیشتر از هیدروژل بود که مربوط به حضور نانوصفحه‌های گرافن اکسید و ایجاد پیوند هیدروژنی این صفحه‌ها با زمینه بسیار است. همچنین، درصد باقی‌مانده نهایی از هیدروژل و هیدروژل نانو کامپوزیتی به ترتیب ۱۶/۷ و ۲۵/۷ درصد بود.



شکل ۲ نمودارهای TGA نمونه‌های CMC (الف)، CMC/Alg (ب) و CMC/Alg/GO (ج)

#### اثر درصد وزنی گرافن اکسید بر برجذب رنگزا

بررسی تأثیر درصد وزنی نانوصفحه‌های گرافن اکسید بر کارایی برجذب جاذب‌های سنتز شده در غلظت اولیه رنگزا برابر با ۵۶ میلی‌گرم بر لیتر، مقدار جاذب برابر با ۱/۵ گرم بر لیتر، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، pH برابر با ۷ و دمای ۲۵ درجه سلسیوس انجام گرفت. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، با افزایش درصد وزنی نانوصفحه‌های گرافن اکسید تا ۶ درصد حذف رنگزای متیلن بلو از ۶۵/۶ به ۷۳/۰۷ درصد افزایش یافته است. با مقایسه تصاویر SEM هیدروژل CMC/Alg و هیدروژل نانوچندسازه CMC/Alg/GO حاوی ۶ درصد وزنی نانوصفحه‌های گرافن اکسید مشاهده می‌شود که حضور این نانوصفحه‌ها منجر به افزایش تخلخل و اندازه حفره‌ها شده است. بنابراین، مولکول‌های رنگزا بیشتری به ساختار جاذب نفوذ کرده و با مکان‌های جذب بیشتری برهم‌کنش می‌دهند. همچنین، با افزایش مقدار



شکل ۴ اثر غلظت اولیه رنگزا بر درصد حذف

(pH=۷، زمان تماس: ۱۲۰ دقیقه، مقدار جاذب: ۱/۵ گرم بر لیتر و دما: ۲۵ درجه سلسیوس)

هیدروکسیل جاذب و مولکول‌های رنگزا است. با افزایش pH، سطح جاذب به دلیل یونش گروه‌های کربوکسیلیک اسید کربوکسی‌متیل سلولز، آلژینات و گرافن اکسید به آنیون‌های کربوکسیل منفی می‌شود. بنابراین، افزون بر پیوند هیدروژنی، جاذبه الکترواستاتیکی بین سطح جاذب و رنگزای کاتیونی در بهبود بازده حذف بسیار مؤثر است [۱۸]. همچنین، بهبود بازده حذف با افزایش pH را می‌توان مربوط به کاهش رقابت یون‌های  $H^+$  و مولکول‌های رنگزا برای تصاحب مکان‌های فعال جاذب دانست. برپایه نتیجه‌های به دست آمده، بازده حذف متیلن بلو در pH برابر با ۷، بیشترین مقدار است.

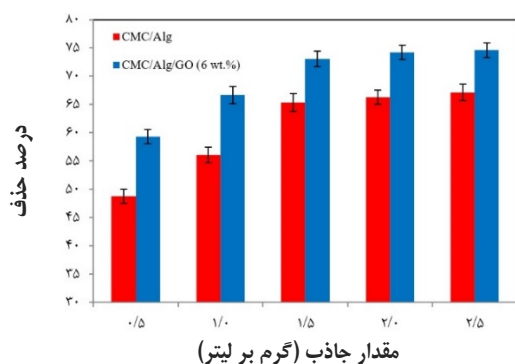
#### اثر مقدار جاذب

بررسی اثر مقدار جاذب بر بازده حذف جاذب‌های سنتز شده در بازه ۰/۵ تا ۲/۵ گرم بر لیتر در غلظت اولیه رنگزا برابر با ۵۶ میلی‌گرم بر لیتر، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، pH برابر با ۷ و دمای ۲۵ درجه سلسیوس انجام شد. نتیجه‌ها نشان داد (شکل ۶) که با افزایش مقدار جاذب تا ۱/۵ گرم بر لیتر، بازده حذف جاذب‌های سنتز شده به‌طور چشمگیری افزایش می‌یابد. با افزایش مقدار جاذب تعداد مکان‌های فعال و سطح تماس جاذب با مولکول‌های

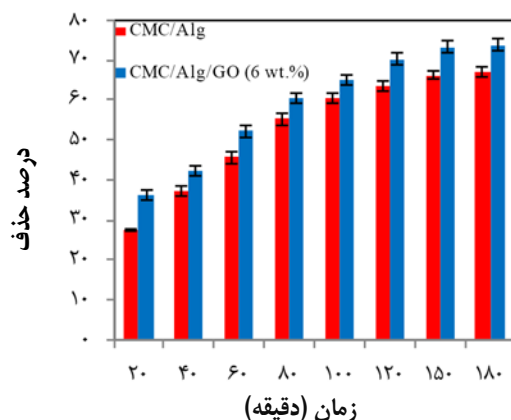
#### اثر pH

یکی از عامل‌های مهمی که بر کارایی جاذب‌ها تأثیر می‌گذارد، pH است. برای بررسی دقیق اثر pH بر بازده حذف جاذب‌های سنتز شده بایستی  $pH_{zpc}$  تعیین شود. در  $pH_{zpc}$  بار سطح جاذب به دلیل برابری بارهای گروه‌های عاملی مثبت و منفی، خنثی است. نمودار شکل ۵-الف،  $pH_{zpc}$  بر حسب  $pH_i$  را برای جاذب‌های سنتز شده نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود  $pH_{zpc}$  جاذب‌های CMC/Alg/GO و CMC/Alg به ترتیب برابر با ۳/۱۲ و ۲/۵ است. در pH‌های بیشتر از مقدارهای یادشده بار سطحی جاذب‌ها منفی است. بنابراین، می‌توانند برهم‌کنش الکترواستاتیکی قوی با رنگزای کاتیونی برقرار کنند. شکل ۵-ب اثر pH بر بازده حذف جاذب‌های سنتز شده را نشان می‌دهد. در  $pH < 3$  (شرایط اسیدی قوی)، بازده حذف پایین را می‌توان به بار مثبت سطحی جاذب‌ها و حضور یون‌های  $H^+$  در محلول رنگزا نسبت داد که با مولکول‌های متیلن بلو برای جذب به مکان‌های فعال هیدروژل نانوجندساز رقابت می‌کنند [۱۷]. مقدار برجذب کم متیلن بلو در شرایط اسیدی قوی به دلیل وقوع پیوند هیدروژنی بین گروه‌های

بررسی شد که نتیجه آن در شکل ۷ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود بازده حذف با افزایش زمان تماس افزایش می یابد که ناشی از خالی بودن مکان های فعال جاذبها است که با گذر زمان پر می شود. مقدار بازده حذف پس از ۱۲۰ دقیقه به تعادل می رسد. افزایش بیشتر زمان تماس از ۱۲۰ دقیقه تاثیری بر بازده حذف ندارد که ناشی از سیر شدن مکان های فعال جاذب های سنتز شده است [۱۹].

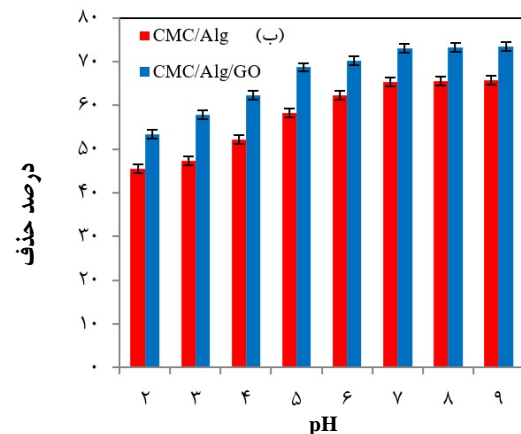
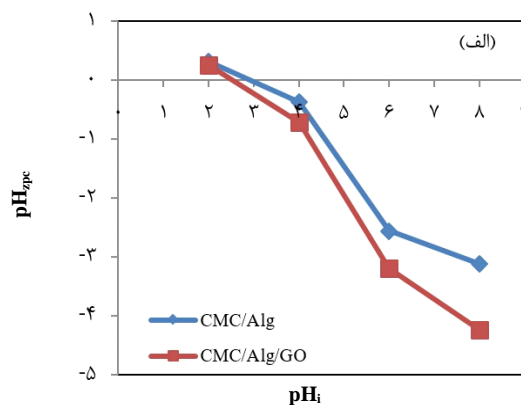


شکل ۶ اثر مقدار جاذب بر بازده حذف (غلظت اولیه رنگزا: ۵۶ میلی گرم بر لیتر، pH=7، زمان تماس: ۱۲۰ دقیقه و دما: ۲۵ درجه سلسیوس)



شکل ۷ اثر زمان تماس بر بازده حذف (غلظت اولیه رنگزا: ۵۶ میلی گرم بر لیتر، pH=7، مقدار جاذب: ۱٫۵ گرم بر لیتر و دما: ۲۵ درجه سلسیوس)

جذب شونده افزایش می یابد. همان طور که در شکل ۶ مشاهده می شود، افزایش بیشتر مقدار جاذب از ۱٫۵ گرم بر لیتر تاثیری بر بازده حذف جاذبها ندارد که این نتیجه را می توان به کلوخه شدن جاذبها که منجر به کاهش سطح تماس می شود، مربوط نسبت داد [۱۶].



شکل ۸ pH<sub>qpc</sub> جاذب های سنتز شده (الف) و اثر pH بر بازده حذف (ب) (غلظت اولیه رنگزا: ۵۶ میلی گرم بر لیتر، زمان تماس: ۱۲۰ دقیقه، مقدار جاذب: ۱٫۵ گرم بر لیتر و دما: ۲۵ درجه سلسیوس)

#### اثر زمان تماس

تأثیر زمان تماس بر بازده حذف جاذب های سنتز شده در حضور ۱٫۵ گرم بر لیتر از جاذب، غلظت اولیه رنگزا برابر با ۵۶ میلی گرم بر لیتر، pH برابر با ۷ و دمای ۲۵ درجه سلسیوس،



اثر دما

شکل ۸ اثر دما بر بازده حذف جاذب‌های سنتز شده در شرایط عملیاتی مقدار جاذب ۱/۵ گرم بر لیتر، غلظت اولیه رنگزا ۵۶ میلی گرم بر لیتر، pH=۷ و زمان تماس ۱۲۰ دقیقه را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش دما از ۲۵ به ۴۵ °C، بازده حذف جاذب‌های CMC/Alg و CMC/Alg/GO به ترتیب از ۶۵/۳۷٪ به ۷۹/۴۳٪ و از ۷۳/۱٪ به ۹۴/۳٪ افزایش یافته است. با افزایش دما، جنبش و تحرک مولکول‌های رنگزا افزایش می‌یابد که منجر به نفوذ بیشتر مولکول‌های رنگزا به ساختار جاذب‌های سنتز شده می‌شود [۱۱].

اثر قدرت یونی

نمک‌های متفاوتی در پساب‌های صنعتی وجود دارد که کارایی جاذب‌ها را تحت تاثیر قرار می‌دهد. اثر قدرت یونی بر بازده حذف جاذب‌های سنتز شده در شکل ۹ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت نمک‌های سدیم کلرید و کلسیم کلرید بازده حذف به‌طور چشمگیری کاهش یافته است که مربوط به رقابت یون‌های فلزی با مولکول‌های رنگزا برای جذب به مکان‌های فعال جاذب‌ها است [۲۰].

بررسی سینتیک بر جذب

در این پژوهش برای بررسی سازوکار بر جذب رنگزای متیلن بلو با جاذب‌های سنتز شده، مدل‌های سینتیکی خطی شبه‌درجه اول (معادله ۳) و شبه‌درجه دوم (معادله ۴) به کار گرفته شد [۱۶].

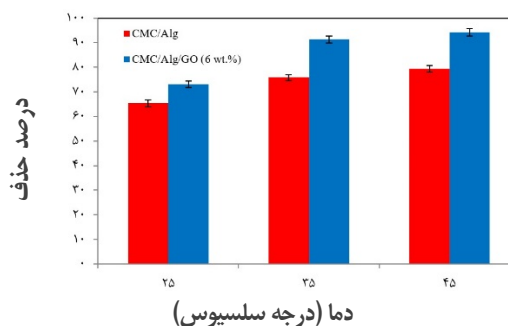
$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (4)$$

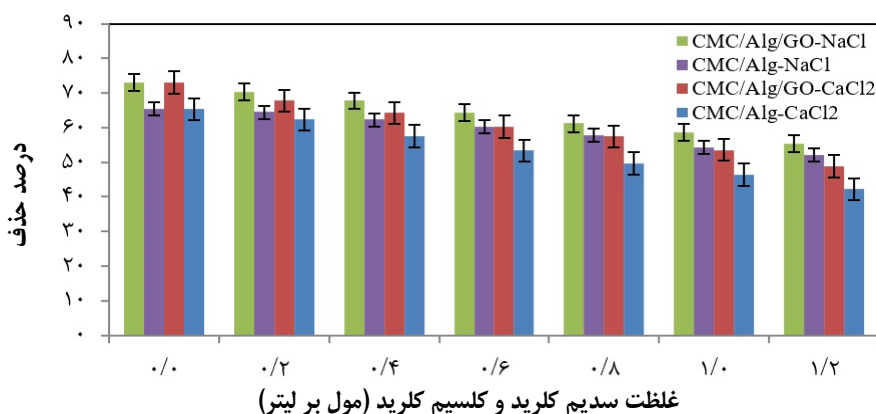
که در آن‌ها،  $q_t$  و  $q_e$  به ترتیب ظرفیت بر جذب تعادلی و ظرفیت بر جذب در زمان معین و  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) و  $k_2$  ( $\text{g/mg}\cdot\text{min}$ ) به ترتیب ثابت سرعت مدل شبه‌درجه اول و دوم است. با توجه به نتیجه‌های ارائه شده در جدول ۲ و شکل ۱۰ می‌توان نتیجه گرفت که مدل شبه‌درجه دوم مناسب‌ترین مدل برای برازش داده‌های سینتیکی است. چرا که ضریب تعیین ( $R^2$ ) بیشتری در مقایسه با مدل شبه‌درجه اول دارد. همخوانی داده‌های سینتیکی با مدل شبه‌درجه دوم نشان می‌دهد که جذب شیمیایی واپایش‌کننده فرایند بر جذب است [۱۵].

جدول ۲ ضرایب مدل‌های سینتیکی شبه‌درجه اول و شبه‌درجه دوم

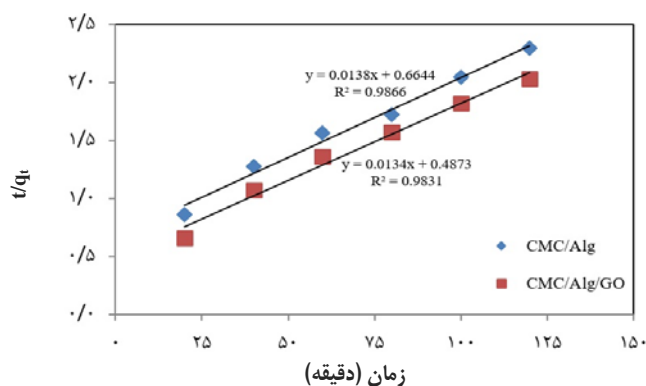
جاذب		مدل سینتیکی	
CMC/Alg/GO	CMC/Alg		
۷۴٫۶۳	۷۲٫۴۶	$q_{e,cal}$ (mg/g)	شبه درجه اول
۰٫۰۲۴۲	۰٫۰۲۲۶	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	
۰٫۹۶۷	۰٫۹۵۵	$R^2$	
۶۱٫۵	۵۵٫۵	$q_{e,exp}$ (mg/g)	شبه درجه دوم
۶۲٫۹	۵۷٫۷	$q_{e,cal}$ (mg/g)	
۰٫۰۰۰۳۷	۰٫۰۰۰۲۹	$k_2$ (g/mg.min)	
۰٫۹۸۳	۰٫۹۸۶	$R^2$	



شکل ۸ اثر دما بر بازده حذف (غلظت اولیه رنگزا: ۵۶ میلی گرم بر لیتر، pH=۷، زمان تماس: ۱۲۰ دقیقه و مقدار جاذب: ۱/۵ گرم بر لیتر)



شکل ۹ اثر قدرت یونی بر بازده حذف (غلظت اولیه رنگزا: ۵۶ میلی گرم بر لیتر، pH=۷، زمان تماس: ۱۲۰ دقیقه، مقدار جاذب: ۱/۵ گرم بر لیتر و دما: ۲۵ درجه سلسیوس)



شکل ۱۰ نمودار مدل سینتیکی شبه درجه دوم

#### بررسی همدمای برجذب

که در آن ها،  $q_m$  و  $K_L$  (میلی گرم بر لیتر) به ترتیب بیشینه ظرفیت برجذب تک لایه و ثابت لانگمویر را نشان می دهند.  $n$  و  $K_F$  ( $\text{mg/g} \cdot (\text{l/mg})^{1/n}$ ) ثابت های فرندلیچ هستند. در مدل هم دما دوبینین-رادوشکویچ  $q_s$  ( $\text{mg/g}$ ) و  $\beta$  ( $\text{mol}^2/\text{J}^2$ ) و  $\epsilon$  ( $\text{J/mol}$ ) و  $E_a$  ( $\text{kJ/mol}$ ) به ترتیب ظرفیت برجذب سیر شده نظری، ثابت دوبینین-رادوشکویچ، پتانسیل پولانی و انرژی برجذب میانگین هستند.

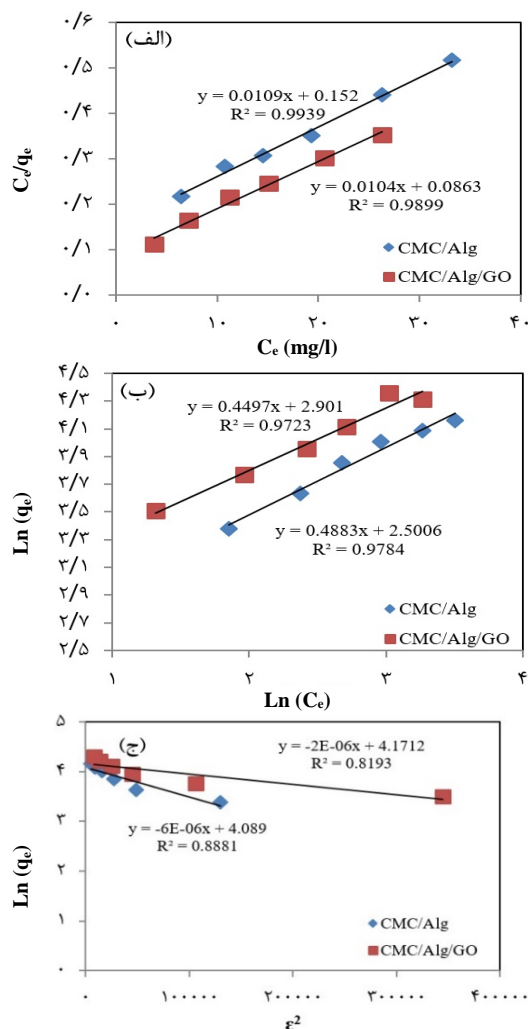
برای درک بهتر سازوکار فرایند برجذب و محاسبه بیشترین مقدار ظرفیت جذب جاذب ها، مدل های هم دما به کار گرفته شد. مدل های هم دما اطلاعات مفیدی را در باره چگونگی توزیع مولکول های جذب شونده بین فاز های مایع و جامد و برهم کنش آن ها در دمای ثابت ارائه می دهند. در این پژوهش، داده های تعادلی با مدل های خطی لانگمویر (معادله ۵)، فرندلیچ (معادله ۶) و دوبینین-رادوشکویچ (معادله ۷) برازش شدند [۱۶].

کارایی هیدروژل نانوجندسازه‌های کربوکسی‌متیل سلولوز و ...

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (R_L = \frac{1}{1 + K_L C_e}) \quad (5)$$

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (6)$$

$$\ln(q_e) = \ln(q_s) - \beta \varepsilon^2 \quad (\varepsilon = R T \ln(1 + \frac{1}{C_e}) \quad E_a = \frac{1}{\sqrt{2\beta}}) \quad (7)$$



شکل ۱۱ نمودارهای هم‌دمای برجذب مدل‌های لانگمویر (الف)، فرندلیچ (ب) و دوینین-رادوشکویچ (ج) برای نمونه‌های سنتز شده

با توجه به داده‌های جدول ۳ و شکل ۱۱، مقدار ضریب تعیین مدل لانگمویر برای هیدروژل و هیدروژل نانوجندسازه به ترتیب ۰/۹۹۳ و ۰/۹۸۹ به‌دست آمد که در مقایسه با سایر مدل‌ها بیشترین مقدار نزدیک به یک را دارد. بنابراین، این مدل، بهترین مدل برای برازش داده‌های تعادلی هر دو نمونه است. بیشترین مقدار ظرفیت بر جذب تک‌لایه برای هیدروژل و هیدروژل نانوجندسازه به ترتیب ۹۱/۷۴ و ۹۶/۱۵۳ میلی‌گرم بر گرم محاسبه شد که بهبود بیشینه ظرفیت بر جذب تک‌لایه‌ای هیدروژل با افزودن نانوصفحه‌های گرافن اکسید را نشان داد. بررسی ضریب جداسازی ( $R_L$ ) برای هیدروژل (در بازه ۰/۱۵۵ تا ۰/۳۵) و هیدروژل نانوجندسازه (در بازه ۰/۰۹۸ تا ۰/۲۴۱) نشان داد که فرایند بر جذب مطلوب است. مقدار ضریب  $n$  هم‌دمای فرندلیچ برای هیدروژل و هیدروژل نانوجندسازه به ترتیب ۲/۰۵ و ۲/۳۹ به‌دست آمد.

با توجه به این که مقدار این ضریب برای هر دو نمونه بیشتر از یک است، می‌توان نتیجه گرفت که فرایند بر جذب، فیزیکی و مطلوب است [۲۱]. همچنین، مقدار ضریب  $K_F$  برای هیدروژل نانوجندسازه بیشتر از هیدروژل بود که پیوند قوی مولکول‌های جذب شونده با جاذب نانوجندسازه را نشان داد. بررسی هم‌دمای دوینین-رادوشکویچ نشان داد که مقدار میانگین انرژی آزاد بر جذب  $E_a$  برای هیدروژل و هیدروژل نانوجندسازه کمتر از ۸ kJ/mol است که بیانگر فیزیکی بودن فرایند بر جذب است [۲۲].

جدول ۳ ضرایب هم‌دمای مدل‌های لانگمویر، فروندلیچ و

دوبینین-رادوشکوویچ

جاذب		مدل هم‌دما	
CMC/Alg/GO	CMC/Alg		
۹۶/۱۵	۹۱/۷۴	$q_m$ (mg/g)	لانگمویر
۰/۱۲۱	۰/۰۷۱۷	$k_1$ (l/mg)	
۰/۹۸۹	۰/۹۹۳	$R^2$	
۶۴/۷۹	۵۹/۶۸	$q_s$ (mg/g)	دوبینین-رادوشکوویچ
۰/۵۰۰	۰/۲۸۹	$E_a$ (kJ/mol)	
۰/۸۱۹	۰/۸۸۸	$R^2$	
۲/۳۹	۲/۰۵	$n$	فروندلیچ
۱/۵۲	۱/۶۳	$(\text{mg/g} \cdot (\text{l/mg})^{1/n}) K_F$	
۰/۹۷۳	۰/۹۷۸	$R^2$	

مقایسه ظرفیت بر جذب هیدروژل‌های CMC/Alg و

CMC/Alg/GO با سایر جاذب‌ها

مقایسه ظرفیت بر جذب برای بررسی کارایی نمونه‌های

سنتز شده با سایر جاذب‌ها در بر جذب رنگزای متیلن بلو در جدول

۴ انجام شده است. با توجه به داده‌های این جدول، جاذب‌های

سنتز شده کارایی مناسبی در حذف رنگزای متیلن بلو دارند و می-

توانند به عنوان جاذب‌های مؤثر در حذف رنگزا به کار برده شوند.

جدول ۴ مقایسه کارایی جاذب‌های سنتز شده با سایر جاذب‌ها در حذف متیلن بلو

مرجع	$q_{max}$ (میلی گرم بر گرم)	غلظت اولیه (میلی گرم بر لیتر)	جاذب
[۲۳]	۲۰/۴	-	دانه نانوچندسازه‌ای کیتوسان مغناطیسی شبکه‌دار شده با سولفوریک اسید
[۲۴]	۲۲/۸	۲۵-۱۰۰	بیوکامپوزیت آلژینات/مغز بادام زمینی
[۱۶]	۲۷/۳	۱۰-۱۰۰	کربوکسی متیل سلولز پیوندی با پلی آکریل آمید/دوده
[۲۵]	۳۲/۱	۵-۲۵	صمغ گوار پیوندی با هم‌پسپار آکرلیک اسید و آکریل آمید و آکریل آمیدوپروپانئیک اسید)
[۲۶]	۱۰/۸	۱۰۰-۵۰۰	کربوکسی متیل سلولز/کاراگینان/مونت موریلونیت فعال شده
پژوهش حاضر	۹۱/۷	۹۶-۲۶	CMC/Alg
پژوهش حاضر	۸۶/۲	۹۶-۲۶	CMC/Alg/GO

۵۰ درجه سل سیوس به دست آمد که در جدول ۵ ارائه شده‌اند

بررسی ترمودینامیکی

[۸].

بررسی ترمودینامیکی فرایند بر جذب رنگزا با هیدروژل‌های

$$\ln K_D = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (۸)$$

CMC/Alg و نانوچند سازه CMC/Alg/GO در بازه دمایی ۲۵

$$K_D = \frac{q_e}{C_e} \quad (۹)$$

تا ۵۰ درجه سل سیوس انجام شده است. مقدارهای عامل‌های

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_D) \quad (۱۰)$$

ترمودینامیکی مانند انرژی آزاد گیبس استاندارد ( $\Delta G^\circ$ )، آنتالپی

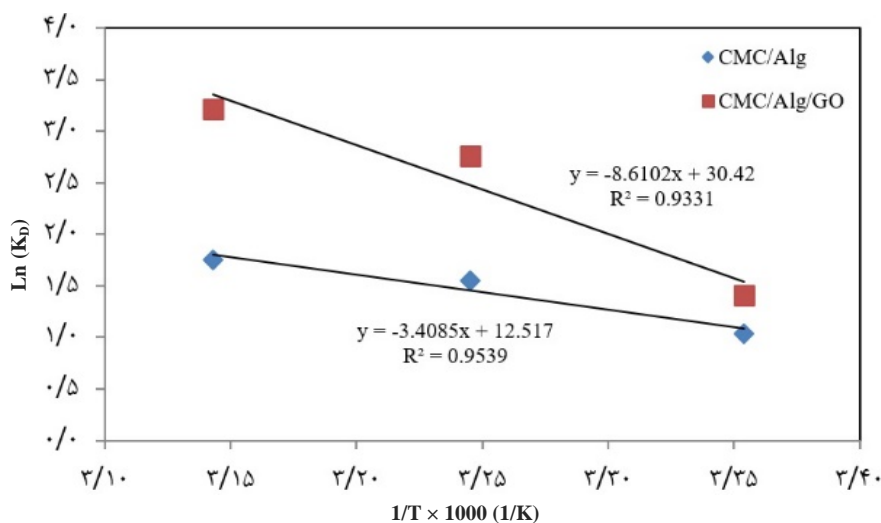
استاندارد ( $\Delta H^\circ$ ) و آنتروپی استاندارد ( $\Delta S^\circ$ ) با معادله‌های ۸ تا

۱۰ و رسم نمودار  $\ln(K_D)$  بر حسب  $1/T$  در بازه دمایی ۲۵ تا

کارایی هیدروژل نانوجندسازهای کربوکسی متیل سلولز و ...

هر دو نمونه بیانگر افزایش برهم کنش بین سطح مشترک جاذب و محلول رنگزا با افزایش دما است [۲۷]. با افزایش دما، انرژی آزاد گیبس کاهش یافته است، پس امکان پذیری فرایند بر جذب در دمای بالا بیشتر است [۲۸]. همچنین، فرایند بر جذب رنگزا با هیدروژل نانوجندساز امکان پذیرتر است، چرا که انرژی آزاد گیبس استاندارد هیدروژل نانوجندساز در مقایسه با هیدروژل کمتر است [۸].

در این معادله‌ها  $K_D$  (l/mg) ثابت تعادل،  $R$  ثابت جهانی گاز و  $T$  (K) دمای مطلق است.  $\Delta H^\circ$  و  $\Delta S^\circ$  به ترتیب از شیب و عرض از مبدا نمودار  $\ln(K_D)$  بر حسب  $1/T$  به دست می‌آید (شکل ۱۲). مقادیر  $R^2$  به دست آمده از رسم این نمودار برای جاذب‌های CMC/Alg/GO و CMC/Alg/GO به ترتیب ۰٫۹۵ و ۰٫۹۳ است. مقادیر مثبت آنتالپی استاندارد و منفی انرژی آزاد گیبس استاندارد هر دو نمونه، به ترتیب گرماگیر و خودبه‌خود بودن فرایند بر جذب را بیان کرده و مثبت بودن تغییر آنتروپی استاندارد



شکل ۱۲ نمودار  $\ln(K_D)$  بر حسب  $1/T$

#### قابلیت به‌کارگیری دوباره جاذب

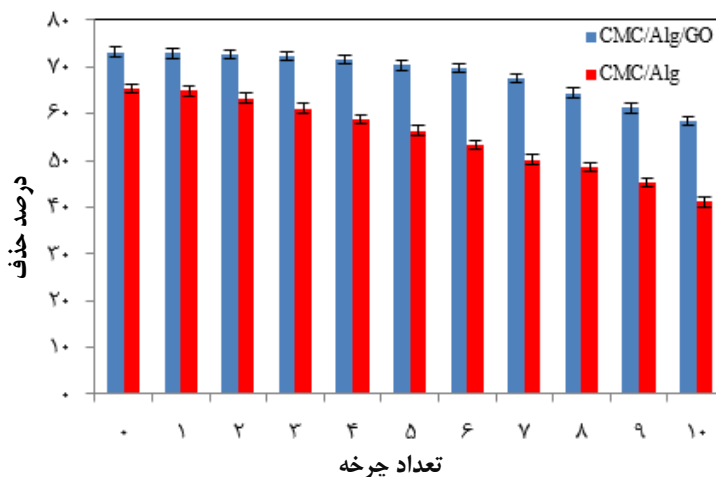
از دید اقتصادی، یک جاذب زمانی برای انجام فرایند بر جذب مناسب است که بتوان آن را چندین بار به‌کار گرفت کرد. در این پژوهش، برای واجد رنگزای جذب‌شده با جاذب‌ها از محلول نیتریک اسید ۰٫۱ مولار استفاده شد. برپایه شکل ۱۳ بازده حذف در طی شش چرخه برای هیدروژل نانوجندساز حاوی نانوصفحه‌های گرافن اکسید بیشتر از ۶۹ درصد و طی دو چرخه بیشتر از ۷۳ درصد بود. همچنین، بازده حذف برای هیدروژل بدون نانوصفحه‌های گرافن اکسید طی شش چرخه بیشتر از ۵۴ درصد و طی دو چرخه بیشتر از ۶۳ درصد بود.

جدول ۵ عامل‌های ترمودینامیکی بر جذب متیلن بلو بر جاذب‌های سنتز شده

$\Delta S^\circ$ (kJ/mol.K)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	T (°C)	جاذب
۰٫۱۰۴	۲۸٫۳۳	-۲٫۵۶	۲۵	CMC/Alg
		-۳٫۹۴	۳۵	
		-۴٫۶۲	۴۵	
۰٫۲۵۳	۷۱٫۵۸	-۳٫۴۶	۲۵	CMC/Alg/GO
		-۷٫۰۲	۳۵	
		-۸٫۴۳	۴۵	

قابلیت به کارگیری چندباره از آن را نیز بهبود بخشیده است. در پایان می‌توان نتیجه گرفت که هیدروژل نانوچندسازه نانوصفحه‌های گرافن اکسید، قابلیت بالایی برای کاربرد صنعتی دارد.

کاهش بازده حذف پس از چندین چرخه را می‌توان به مسدود شدن مکان‌های فعال و تغییر ریخت جاذب‌ها مربوط دانست [۲۹ و ۳۰]. با توجه به شکل ۱۳، افزودن نانوصفحه‌ها به ساختار هیدروژل نه تنها سبب افزایش بازده حذف شده، بلکه



شکل ۱۳ قابلیت به کارگیری دوباره جاذب‌ها

ظرفیت بر جذب تک‌لایه برای هیدروژل و هیدروژل نانوچندسازه به ترتیب ۹۱/۷۴ و ۹۶/۱۵ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد که بهبود کارایی هیدروژل با افزودن نانوصفحه‌های گرافن اکسید را نشان داد. جاذب‌های زیست سازگار سنتز شده در مقایسه با هیدروژل‌های شیمیایی کارایی مناسبی در حذف رنگزا را نشان دادند. برر سی ترمودینامیکی فرایند بر جذب نشان داد که فرایند بر جذب خودبه‌خودی و گرماگیر است. در نهایت نتیجه‌های به دست آمده نشان دادند که هیدروژل نانوچندسازه CMC/Alg/GO می‌تواند به‌عنوان جاذب مؤثر برای تصفیه پساب‌های صنعتی حاوی ماده رنگزا به کار برده شود.

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش، هیدروژل نانوچندسازه کربوکسی‌متیل سلولز و آلژینات حاوی نانوصفحه‌های گرافن اکسید برای نخستین بار برای حذف رنگزای متیلن بلو سنتز و استفاده شد. برای بهبود کارایی هیدروژل سنتز شده درصدهای متفاوتی از نانوصفحه‌های گرافن اکسید در بستر هیدروژل وارد شد و مقدار بهینه آن ۶ درصد وزنی به دست آمد. عامل‌های فرایند بر جذب شامل غلظت اولیه رنگزا، pH، مقدار جاذب، زمان تماس و دما بهینه شدند. همخوانی داده‌های سینتیکی با مدل شبه‌درجه دوم نشان داد که سازوکار فرایند بر جذب به صورت شیمیایی است.

### مراجع

[1] Mohammadzadeh Pakdel P, Peighambardoust SJ. A review on acrylic based hydrogels and their applications in wastewater treatment. Journal of

Environmental Management. 2018;217:123-143. doi: [org/10.1016/j.jenvman.2018.03.076](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.03.076)

- [2] Makhado E, Pandey S, Nomngongo PN, Ramontja J. Preparation and characterization of xanthan gum-cl-poly(acrylic acid)/o-MWCNTs hydrogel nanocomposite as highly effective re-usable adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2018;513:700-714. doi :**org/10.1016/j.jcis.2017.11.060**
- [3] Wang W, Wang A. Perspectives on green fabrication and sustainable utilization of adsorption materials for wastewater treatment. *Chemical Engineering Research and Design*. 2022;187:541-548. doi :**org/10.1016/j.cherd.2022.09.006**
- [4] Zhang Y, Li M, Zhang G, Liu W, Xu J, Tian Y, Wang Y, Xie X, Peng Z, Li A, R. Zhang, D. Wu, X. Xie. Efficient treatment of the starch wastewater by enhanced flocculation-coagulation of environmentally benign materials. *Separation and Purification Technology*. 2023;307:122788. doi: **org/10.1016/j.seppur.2022.122788**
- [5] Saravanan A, Deivayanai VC, Kumar PS, Ranganamy G, Hemavathy RV, Harshana T, Gayathri N, Alagumalai K. A detailed review on advanced oxidation process in treatment of wastewater: Mechanism, challenges and future outlook. *Chemosphere*. 2022;308:136524. doi: **org/10.1016/j.chemosphere.2022.136524**
- [6] Yang C, Xu W ,Nan Y, Wang Y, Hu Y, Gao C, Chen X. Fabrication and characterization of a high performance polyimide ultrafiltration membrane for dye removal. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2020;562:589-597. doi: **org/10.1016/j.jcis.2019.11.075**
- [7] Mohammadzadeh Pakdel P, Peighambardoust SJ. Review on recent progress in chitosan-based hydrogels for wastewater treatment application. *Carbohydrate Polymers*. 2018;201:264-279. doi: **org/10.1016/j.carbpol.2018.08.070**
- [8] Mohammadzadeh Pakdel P, Peighambardoust SJ, Foroutan R, Arsalani N, Aghdasinia H. Decantation of Fuchsin dye by carboxymethyl cellulose-graft-poly(acrylic acid-co-itaconic acid)/carbon black nanocomposite hydrogel. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2022;222:2083-2097. doi: **org/10.1016/j.ijbiomac.2022.10.007**
- [9] Preman NK, Jain S, Sanjeeva SG, Johnson RP. Alginate derived nanoassemblies in drug delivery and tissue engineering. *Polysaccharide Nanoparticles*. 2022:247-280. doi: **org/10.1016/B978-0-12-822351-2.00011-5**
- [10] Allouss D, Essamlali Y, Chakir A, Khadhar S, Zahouily M. Effective removal of Cu(II) from aqueous solution over graphene oxide encapsulated carboxymethylcellulose-alginate hydrogel microspheres: towards real wastewater treatment plants. *Environmental Science and Pollution Research*. 2020;27(7):7476-7492. doi: **org/10.1007/s11356-019-06950-w**
- [11] Makhado E, Ramontja J. Microwave assisted synthesis of xanthan gum-cl-pol (acrylic acid) based-reduced graphene oxide hydrogel composite for adsorption of methylene blue and methyl violet from aqueous solution. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2018;119:1546-557. doi: **org/10.1016/j.ijbiomac.2018.07.104**
- [12] Mittal H, Al Alili A, Morajkar PP, Alhassan SM. GO crosslinked hydrogel nanocomposites of chitosan/carboxymethyl cellulose – A versatile adsorbent for the treatment of dyes contaminated wastewater. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2021;167:1248-1261. doi: **org/10.1016/j.ijbiomac.2020.11.079**
- [13] Duman O, Polat TG, Diker CÖ, Tunç S. Agar/κ-carrageenan composite hydrogel adsorbent for the removal of methylene blue from water. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2020;160:823-835. doi: **org/10.1016/j.ijbiomac.2020.05.191**
- [14] Pashaei-Fakhri S, Peighambardoust SJ, Foroutan R, Arsalani N, Ramavandi B. Crystal violet dye sorption over acrylamide/graphene oxide bonded sodium alginate nanocomposite hydrogel. *Chemosphere*. 2021;270:129419. doi: **org/10.1016/j.chemosphere.2020.129419**
- [15] Mohammadzadeh Pakdel P, Peighambardoust SJ, Arsalani N, Aghdasinia H. Safranin-O cationic dye removal from wastewater using carboxymethyl

- cellulose-grafted-poly(acrylic acid-co-itaconic acid) nanocomposite hydrogel. *Environmental Research*. 2022;212:113201. doi: [org/10.1016/j.envres.2022.113201](https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113201)
- [16] Peighambardoust SJ, Ghergherehchi E, Mohammadzadeh Pakdel P, Aghdasinia H. Facile removal of methylene blue using carboxymethyl cellulose grafted polyacrylamide/carbon black nanocomposite hydrogel. *Journal of Polymers and the Environment*. 2022;31(3):939-953. doi: [org/10.1007/s10924-022-02660-6](https://doi.org/10.1007/s10924-022-02660-6)
- [17] Safarzadeh H, Peighambardoust SJ, Peighambardoust SH. Application of a novel sodium alginate-graft-poly(methacrylic acid-co-acrylamide)/montmorillonite nanocomposite hydrogel for removal of malachite green from wastewater". *Journal of Polymer Research*. 2023;30(4):1-12. doi: [org/10.1007/s10965-023-03531-x](https://doi.org/10.1007/s10965-023-03531-x)
- [18] Jana S, Ray J, Mondal B, Tripathy T. Efficient and selective removal of cationic organic dyes from their aqueous solutions by a nanocomposite hydrogel, katira gum-cl-poly(acrylic acid-co-N, N-dimethylacrylamide)@bentonite. *Applied Clay Science*. 2019;173:46-64. doi: [org/10.1016/j.clay.2019.03.009](https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.03.009)
- [19] Hosseini H, Zirakjou A, McClements DJ, Goodarzi V, Chen WH. Removal of methylene blue from wastewater using ternary nanocomposite aerogel systems: Carboxymethyl cellulose grafted by polyacrylic acid and decorated with graphene oxide. *Journal of Hazardous Materials*. 2022;421:126752. doi: [org/10.1016/j.jhazmat.2021.126752](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126752)
- [20] Foroutan R, Mohammadi R, Ahmadi A, Bikhbar G, Babaei F, Ramavandi B. Impact of ZnO and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoscale on the methyl violet 2B removal efficiency of the activated carbon oak wood. *Chemosphere*. 2022;286:131632. doi: [org/10.1016/j.chemosphere.2021.131632](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131632)
- [21] Peighambardoust SJ, Foroutan R, Peighambardoust SH, Khatooni H, Ramavandi B. Decoration of Citrus limon wood carbon with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> to enhanced Cd<sup>2+</sup> removal: A reclaimable and magnetic nanocomposite. *Chemosphere*. 2021;282:131088. doi: [org/10.1016/j.chemosphere.2021.131088](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131088)
- [22] Foroutan R, Mohammadi R, Peighambardoust SJ, Jalali S, Ramavandi B. Application of nano-silica particles generated from offshore white sandstone for cadmium ions elimination from aqueous media. *Environmental Technology & Innovation*. 2020;19:101031. doi: [org/10.1016/j.eti.2020.101031](https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101031)
- [23] Rahmi, Ishmaturrehmi, Mustafa I. Methylene blue removal from water using H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> crosslinked magnetic chitosan nanocomposite beads. *Microchemical Journal*. 2019;144:397-402. doi: [org/10.1016/j.microc.2018.09.032](https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.09.032)
- [24] Hachi M, Chergui A, Selatnia A, Cabana H. Valorization of the spent biomass of pleurotus mutilus immobilized as calcium alginate biobeads for methylene blue biosorption. *Environmental Processes*. 2016;3(2):413-430. doi: [org/10.1016/j.microc.2018.09.032](https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.09.032)
- [25] Singha NR, Mahapatra M, Karmakar M, Dutta A, Mondal H, Chattopadhyay PK. Synthesis of guar gum-g-(acrylic acid-co-acrylamide-co-3-acrylamido propanoic acid) IPN via in situ attachment of acrylamido propanoic acid for analyzing superadsorption mechanism of Pb(II)/Cd(II)/Cu(II)/MB/MV. *Polymer Chemistry*. 2017;8(44):6750-6777. doi: [org/10.1039/C7PY01564J](https://doi.org/10.1039/C7PY01564J)
- [26] Liu C, Omer AM, Ouyang XK. Adsorptive removal of cationic methylene blue dye using carboxymethyl cellulose/k-carrageenan/activated montmorillonite composite beads: Isotherm and kinetic studies. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2018;106:823-833. doi: [org/10.1016/j.ijbiomac.2017.08.084](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.08.084)
- [27] Foroutan R, Peighambardoust SJ, Esvandi Z, Khatooni H, Ramavandi B. Evaluation of two cationic dyes removal from aqueous environments using CNT/MgO/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> magnetic composite powder: A comparative study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021;9(2):104752. doi: [org/10.1016/j.jece.2020.104752](https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104752)



- [28] Priya, Sharma AK, Kaith BS, Tanwar V, Bhatia JK, Sharma N, Bajaj S, Panchal S. RSM-CCD optimized sodium alginate/gelatin based ZnS-nanocomposite hydrogel for the effective removal of biebrich scarlet and crystal violet dyes. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2019;129:214-226. **doi: org/10.1016/j.ijbiomac.2019.02.034**
- [29] Sharma G, Kumar A, Naushad M, Thakur B, Vo DVN, Gao B, Al-Kahtani AA, Stadler FJ. Adsorptional-photocatalytic removal of fast sulphon black dye by using chitin-cl-poly(itaconic acid-co-acrylamide) / zirconium tungstate nanocomposite hydrogel. *Journal of Hazardous Materials*. 2021;416:125714. **doi: org/10.1016/j.jhazmat.2021.125714**
- [30] Chaudhary S, Sharma J, Kaith BS, Yadav S, Sharma AK, Goel A. Gum xanthan-psyllium-cl-poly(acrylic acid-co-itaconic acid) based adsorbent for effective removal of cationic and anionic dyes: Adsorption isotherms, kinetics and thermodynamic studies. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2018;149:150-158. **doi: org/10.1016/j.ecoenv.2017.11.030**

## Performance of carboxymethyl cellulose and alginate nanocomposite hydrogel containing graphene oxide nanosheets for removal of methylene blue dye

S.J. Peighambardoust\*, A. Mostafaei, P. Mohammadzadeh Pakdel, M. Mohammadpourfard

1. Professor of Faculty of Chemical & Petroleum Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran.
2. MSc Student of Faculty of Chemical & Petroleum Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran.
3. PhD Student of Faculty of Chemical & Petroleum Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran.
4. Associate Prof. of Faculty of Chemical & Petroleum Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran.

**Abstract:** Today, with the development of industries and urbanization, the need for healthy water have increased. Hydrogels are effective adsorbents for removing pollutants from water sources. In this research, graphene oxide (GO) nanosheets were used to improve the performance of methylene blue dye removal by carboxymethyl cellulose hydrogel and alginate, which were biocompatible. Carboxymethyl cellulose and alginate nanocomposite hydrogels containing graphene oxide nanosheets showed good performance compared to hydrogels synthesized by chemical method. The synthesized adsorbents were characterized by thermal gravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscopy (SEM). Different weight percentages of GO (0-10 wt. %) were incorporated in the hydrogel matrix and obtained optimal value was 6 wt. %. The obtained removal efficiency was 65.4 and 73.1 % for CMC/Alg and CMC/Alg/GO, respectively, under optimal conditions (initial concentration of 56 mg/l, adsorbent dose of 1.5 g/l, 120 min contact time, and 25 °C temperature). Analysis of kinetic data showed that the pseudo-second-order model had  $R^2$  order of 0.986 and 0.983 for CMC/Alg and CMC/Alg/GO adsorbents, respectively. Therefore, it was the most suitable model for kinetic data fitting. Monolayer adsorption capacity for CMC/Alg and CMC/Alg/GO adsorbents was 91.74 and 96.15 mg/g, respectively, which showed the improvement of the adsorption by incorporation of GO. Thermodynamic investigation showed that the adsorption process is spontaneous and endothermic. Finally, it can be concluded that the synthesized nanocomposite hydrogel can be used as an effective adsorbent for the decontamination of methylene blue dye.

**Keywords:** Nanocomposite hydrogel, Methylene blue, Absorbent, Graphene oxide, Wastewater treatment.