

Synthesis and Performance Evaluation of Carboxymethyl Cellulose Nanocomposite Hydrogel Adsorbent Grafted with Acrylic Acid and Itaconic Acid Copolymer Containing Carbon Black Nanoparticles for Fuchsin Dye Removal

Parisa Mohammadzadeh Pakdel¹, Seyed Jamaledin Peighambaroust^{1*},
Nasser Arsalani², Hassan Aghdasinia¹

1. Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, 2. Research Laboratory of Polymer, Department of Organic and Biochemistry, Faculty of Chemistry; University of Tabriz, Postal Code 5766616471, Tabriz, Iran

Received: 27 January 2022, accepted: 12 June 2022

ABSTRACT

Hypothesis: The presence of dyes in water sources has posed challenges for environmental scientists due to their high thermal and chemical stability against degradation by light, heat, and natural oxidants. The presence of dyes in water sources has not only reduced the penetration of sunlight into the water but also endangered the health of humans and living organisms. In this regard, hydrogels are effective adsorbents for the removal of dyes. In this study, carbon black nanoparticles were used to improve the removal performance of fuchsin dye by carboxymethyl cellulose grafted acrylic acid and itaconic acid copolymers hydrogel (carboxymethyl cellulose-*g*-poly(acrylic acid-*co*-itaconic acid)/carbon black nanocomposite).

Methods: Copolymer and nanocomposite hydrogels were synthesized by free radical polymerization method. The performance of their adsorption in different operating conditions was investigated in batch mode. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffractometry (XRD) and scanning electron microscopy equipped X-ray energy dispersive (SEM-EDS) were used to identify synthesized adsorbents.

Findings: The maximum removal efficiency of nanocomposite containing 5% (by weight) of nanoparticles in operating conditions of pH 7, adsorbent dose 1 g/L, initial concentration 10 mg/L and contact time 60 min was 98.76%. Kinetic analysis showed that the experimental data followed a pseudo-second-order model. Examination of the equilibrium data showed that the Langmuir model is the most suitable model for fitting the data. The maximum adsorption capacity for copolymer and nanocomposite hydrogels was 31.6036 and 33.75247 mg/g, respectively, showing the effectiveness of the addition of nanoparticles in improving the performance of the hydrogel for the removal of fuchsin dye. Finally, it can be concluded that the synthesized adsorbents have a high potential for the remediation of fuchsin dye.

Keywords:

nanocomposite hydrogel,
grafted copolymer,
carbon black,
adsorption,
fuchsin dye

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: j.peighambaroust@tabrizu.ac.ir

Please cite this article using:

Mohammadzadeh Pakdel P., Peighambaroust S.J., Arsalani N., Aghdasinia H., Synthesis and Performance Evaluation of Carboxymethyl Cellulose Nanocomposite Hydrogel Adsorbent Grafted with Acrylic Acid and Itaconic Acid Copolymer Containing Carbon Black Nanoparticles for Fuchsin Removal, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **35**, 39-51, 2022.

سنتز و ارزیابی عملکرد جاذب هیدروژل نانوکامپوزیتی کربوکسی متیل سلولوز پیوندخورده با کوپلیمر آکرلیک اسید و ایتاکونیک اسید دارای نانوذرات دوده برای حذف رنگینه فوشین

پریسا محمدزاده پاکدل^۱، سید جمال‌الدین پیغمبردوست^{۱*}، ناصر ارسلانی^۲، حسن اقدسی‌نیا^۱

تبریز، دانشگاه تبریز، کد پستی ۵۷۶۶۶۱۶۴۷۱

۱- دانشکده مهندسی شیمی و نفت، ۲- دانشکده شیمی، گروه شیمی آلی و بیوشیمی، آزمایشگاه تحقیقاتی پلیمر

دریافت: ۱۴۰۰/۱۱/۷، پذیرش: ۱۴۰۱/۳/۲۲

چکیده

فرضیه: وجود رنگینه‌ها در منابع آبی به دلیل پایداری گرمایی و شیمیایی زیاد در برابر تخریب با نور، گرما و اکسندهای طبیعی چالش‌هایی را برای دانشمندان محیط‌زیست ایجاد کرده است. وجود رنگینه‌ها در منابع آبی نه تنها به کاهش نفوذ نور خورشید به آب منجر شده بلکه سلامت انسان و موجودات زنده را نیز به خطر انداخته است. در این راستا، هیدروژل‌ها جاذب‌های مؤثری برای حذف رنگینه‌ها هستند. در این پژوهش، از نانوذرات دوده به منظور بهبود عملکرد حذف رنگینه فوشین به کمک هیدروژل کربوکسی متیل سلولوز پیوندخورده با کوپلیمر آکرلیک اسید و ایتاکونیک اسید استفاده شده است.

روش‌ها: هیدروژل‌های کopolymerی و نانوکامپوزیتی با روش پلیمرشدن رادیکال آزاد سنتز شدند. بررسی عملکرد جذب آن‌ها در شرایط عملیاتی مختلف به‌طور ناپیوسته انجام شد. به‌منظور شناسایی جاذب‌های سنتز شده از آزمون‌های طیف‌نمایی زیر قرمز تبدیل فوریه (FTIR)، پراش پرتو X (XRD) و میکروسکوپی الکترونی پویشی مجهز به پاشنده انرژی پرتو X (SEM-EDS) استفاده شد.

یافته‌ها: مقدار بیشینه بازده حذف هیدروژل نانوکامپوزیتی دارای ۵٪ وزنی نانوذرات دوده در شرایط عملیاتی pH برابر ۷، دُز جاذب ۱ g/L، غلظت اولیه ۱۰ mg/L و زمان تماس ۶۰ min، ۹۸/۷۶٪، به‌دست آمد. بررسی سینتیکی فرایند جذب سطحی نشان داد، داده‌های تجربی از مدل شبه‌درجه دوم پیروی می‌کند. بررسی داده‌های تعادلی نشان داد، مدل Langmuir مناسب‌ترین مدل برای برازش داده‌هاست. بیشترین مقدار ظرفیت جذب برای هیدروژل کopolymerی و نانوکامپوزیتی به ترتیب ۳۱/۶۰۳۶ و ۳۳/۷۵۲۴۷ mg/g به‌دست آمد که مؤثر بودن افزودن نانوذرات دوده در بهبود عملکرد هیدروژل در حذف رنگینه کاتیونی فوشین را نشان می‌دهد. در نهایت می‌توان نتیجه گرفت، جاذب‌های سنتز شده قابلیت زیادی در حذف رنگینه فوشین دارند.

واژه‌های کلیدی

هیدروژل نانوکامپوزیتی،

کوپلیمر پیوندخورده،

دوده،

جذب سطحی،

رنگینه فوشین

*مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

مقدمه

امروزه آلودگی منابع آبی با افزایش فعالیت‌های صنعتی و توسعه روزافزون شهرنشینی افزایش یافته است. حذف رنگینه‌ها از منابع آبی و پساب‌های صنعتی از مهم‌ترین چالش‌های پژوهشگران است. بیشتر رنگینه‌ها ساختار مولکولی پیچیده‌ای دارند و در صنایع مختلف مانند نساجی، کاغذسازی، دباغی چرم، آرایشی و پلاستیکی استفاده می‌شوند. رنگینه‌ها موادی زیست‌تخریب‌ناپذیر، سمی، جهش‌زا و سرطان‌زا هستند که حل‌پذیری زیادی در آب دارند. روش‌های مختلفی مانند جذب سطحی [۱]، اکسایش شیمیایی [۲] و صافش غشایی [۳] برای حذف رنگینه‌ها به کار برده می‌شود. در میان این روش‌ها، جذب سطحی به دلیل آسانی و بازده زیاد روش مؤثری در حذف رنگینه‌ها از پساب‌هاست [۴]. امروزه استفاده از هیدروژل‌ها و توسعه آن‌ها به عنوان جاذب‌های مؤثر توجه بسیاری از پژوهشگران را جذب کرده است. هیدروژل‌ها شبکه‌های سه‌بعدی متخلخل با وزن مولکولی زیاد بوده که شامل پلیمر، زنجیرهای پیوندی و عامل ایجاد اتصال عرضی هستند. وجود گروه‌های عاملی ویژه مانند $-OH$ ، $-NH_2$ ، $-SO_3H$ ، $-COOH$ و $-CONH_2$ در ساختار هیدروژل امکان جذب و بازیافت آلاینده‌های آبی را فراهم ساخته است [۵]. بسته به نوع و ساختار آلاینده‌ای که باید زدوده شود، هیدروژل‌های عامل‌دار ویژه‌ای باید تهیه شوند. پلیمرهای طبیعی مانند کیتوسان، کربوکسی متیل سلولوز، آلژینات و ژلاتین موادی زیست‌تخریب‌پذیر، غیرسمی و ارزان هستند که اخیراً جایگاه ویژه‌ای در تهیه هیدروژل‌ها پیدا کرده‌اند [۵]. کربوکسی متیل سلولوز، پلی‌ساکارید خطی آنیونی زیست‌تخریب‌پذیر و زیست‌سازگار است که اتم هیدروژن گروه هیدروکسیل سلولوز به وسیله کربوکسی متیل $(-CH_2-COO-)$ جایگزین شده است [۶]. به دلیل داشتن گروه اسیدی، هیدروژل‌های کربوکسی متیل سلولوز پلی‌الکترولیت‌های هوشمند حساس به pH با تورم و جذب زیاد هستند که قابلیت حذف رنگینه‌های کاتیونی را با برهم‌کنش الکتروستاتیکی دارند. هیدروژل‌های کربوکسی متیل سلولوز استحکام مکانیکی زیادی ندارند. بنابراین، افزودن بر ایجاد اتصال عرضی از سایر روش‌های معمول مانند پیوندزنی با مونومرهای سنتزی و افزودن نانوذرات برای غلبه بر این مشکل و ارتقای سایر خواص آن استفاده می‌شود [۷]. آکرلیک اسید مونومر وینیلی است که در ساختار آن یک گروه عاملی کربوکسیلیک اسید وجود داشته و این گروه نقش مهمی در خواص جذبی و تورمی هیدروژل‌ها دارد. ایتاکونیک اسید مونومر غیرسمی است که از منابع طبیعی تجدیدپذیر با فرایند تخمیر به کمک میکروارگانیسم‌ها به دست می‌آید. ماهیت آب‌دوست این مونومر ناشی از وجود دو گروه کربوکسیلیک اسید

با درجه تفکیک متفاوت است. بنابراین، واردکردن مقدار کمی از این مونومر به هیدروژل می‌تواند مقدار تورم، جذب آلاینده و رفتار حساس به pH را افزایش دهد.

ایتاکونیک اسید به راحتی با مونومرهای بسیار واکنش‌پذیر مانند آکرلیک اسید و آکریل‌آمید کوپلیمر شده و به پیکره زیست‌پلیمرها پیوندزده می‌شود و خواص آن را بهبود می‌دهد. Chaudhary و همکاران [۸] هیدروژل صمغ زانتان پیوندی با کوپلیمر آکرلیک اسید و ایتاکونیک اسید را سنتز و برای حذف رنگینه کاتیونی اورامین (auramine-O) و رنگینه آنیونی Eriochrome Black T استفاده کردند. این پژوهشگران اثر مقدار جاذب، غلظت اولیه و زمان تماس بر بازده حذف رنگینه‌ها را بررسی کردند. نتایج نشان داد، داده‌های سینتیکی جذب رنگینه‌ها تطابق خوبی با مدل شبه‌درجه دوم داشت. همچنین، بررسی ترمودینامیکی نشان داد، فرایند جذب خودبه‌خود و گرماگیر است. با بررسی فرایند جذب-واحد مشخص شد، این جاذب‌ها قابلیت استفاده دوباره را دارند، به طوری که مقدار بازده حذف رنگینه‌ها پس از شش چرخه برای اورامین و پس از سه چرخه برای Eriochrome Black T کاهش اندکی نشان داد.

Qi و همکاران [۹] هیدروژل‌های Salecan پیوندخورده با کوپلیمر آکریل‌آمید و ایتاکونیک اسید را با روش پلیمرشدن رادیکال آزاد به منظور حذف رنگینه متیلن آبی سنتز کردند. بررسی اثر مقدار Salecan بر تورم و جذب رنگینه متیلن آبی نشان داد، با افزایش مقدار پلیمر، مقدار تورم و جذب رنگینه افزایش یافت. بررسی اثر pH بر جذب رنگینه نشان داد، با افزایش pH از ۲ تا ۶، مقدار ظرفیت جذب افزایش یافت و افزایش بیشتر آن اثری بر ظرفیت جذب نداشت. همچنین با بررسی نتایج فرایند جذب سطحی مشخص شد، داده‌های تعادلی و سینتیکی به ترتیب تطابق خوبی با مدل‌های شبه‌درجه دوم و Freundlich دارند. محمدی‌نژاد و همکاران [۱۰] هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی را با کوپلیمرشدن پیوندی آکریل‌آمید و ایتاکونیک اسید در مجاورت نانولوله‌های کربن چنددیواره به کمک آغازگر آمونیوم پرسولفات و عامل ایجاد اتصال عرضی متیلن‌بیس‌آکریل‌آمید در شرایط فراصوتی سنتز کردند. بررسی اثر مقدار نانولوله‌های کربن بر تورم هیدروژل نشان داد، افزایش این ماده تا ۲/۵٪ وزنی موجب بهبود تورم شد و مقادیر بیشتر نانولوله‌های کربن به عنوان عامل اتصال عرضی عمل می‌کند و به کاهش تورم هیدروژل منجر شد. بررسی اثر pH بر فرایند جذب Pb^{2+} نشان داد، بیشترین مقدار ظرفیت جذب هیدروژل در pH برابر ۴/۵ اتفاق می‌افتد.

نانوذرات دوده کربنی صنعتی هستند که از تجزیه گرمایی یا اکسایشی هیدروکربن‌ها به دست می‌آید. خواص منحصر به فرد این

Sigma-Aldrich تهیه شدند.

دستگاه‌ها

در این مطالعه، طیف‌سنج ریزقرمز تبدیل فوریه (FTIR) مدل Tensor 27 ساخت شرکت Bruker آلمان برای شناسایی گروه‌های عاملی و پیوندهای شیمیایی هیدروژل نانوکامپوزیتی به کار گرفته شد. برای بررسی ساختار بلوری نانوذرات دوده و پراکندگی آن‌ها در ساختار هیدروژل نانوکامپوزیتی از پراش‌سنج پرتو X (XRD) مجهز به پرتو CuKa با طول موج ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) مدل Krisalloflex D500 ساخت شرکت Siemens استفاده شد. شکل‌شناسی نانوذرات دوده و سطح مقطع هیدروژل نانوکامپوزیتی با میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل MIRA3 ساخت شرکت Tescan کشور چک بررسی شد. برای تعیین غلظت ماده رنگینه از طیف‌سنج فرابنفش مرئی تک‌پرتوی مدل Specord 250 ساخت شرکت Analytik Jena آلمان استفاده شد.

روش‌ها

سنتر هیدروژل نانوکامپوزیتی دارای نانوذرات دوده

برای تهیه هیدروژل، ابتدا ۱ g کربوکسی‌متیل سلولوز در ۵۰ mL آب مقطر داخل بالن سه‌دهانه ریخته شد و بالن درون حمام آب در دمای ۷۰°C روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. پس از حل شدن کامل کربوکسی‌متیل سلولوز، محلول به مدت ۳۰ min در مجاورت گاز نیتروژن اکسیژن‌زدایی شد. سپس، مقدار مشخصی پتاسیم پرسولفات حل شده در ۵ mL آب مقطر به منظور ایجاد رادیکال‌های آزاد داخل بالن اضافه شد. محلول دارای مقدار مشخصی از دوده، ایتاکونیک اسید و متیلن‌بیس‌آکریل‌امید حل شده در آکرلیک اسید ۷۰٪ خنثی شده با سدیم هیدروکسید ۸ M به مدت ۳۰ min داخل حمام فراصوت قرار گرفت. در ادامه تعلیق به بالن اضافه شد و محلول تا زمان تشکیل ژل سفیدرنگ هم‌زده شد. پس از تشکیل ژل، بالن به مدت ۲ h داخل

ماده مانند تخلخل، سطح ویژه زیاد و رسانش الکتریکی به کاربرد آن به‌عنوان حسگر و جاذب منجر شده است. به دلیل وجود گروه‌های عاملی قطبی مانند هیدروکسیل، کربوکسیل و اپوکسی در ساختار دوده، این ماده آب‌دوست است و قابلیت جذب رنگینه از پساب را دارد. افزودن دوده در مقادیر کم به ساختار هیدروژل افزون بر بهبود خواص مکانیکی و گرمایی موجب بهبود تورم و بازده حذف می‌شود. در این پژوهش، هیدروژل نانوکامپوزیتی کربوکسی‌متیل سلولوز پیوندخورده با کاپلیمر آکرلیک اسید و ایتاکونیک اسید دارای نانوذرات دوده به‌منظور حذف رنگینه فوشین با روش پلیمرشدن رادیکال آزاد سنتز شده است. در پژوهش حاضر، برای اولین بار قابلیت افزون نانوذرات دوده در بهبود بازده حذف هیدروژل در شرایط عملیاتی مختلف بررسی شده است. ساختار و خواص هیدروژل نانوکامپوزیتی با آزمون‌های طیف‌نمایی زیر قرمز تبدیل فوریه (FTIR)، پراش پرتو X (XRD) و میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM-EDS) شناسایی شد. سازوکار جذب به‌کمک مدل‌های سینتیکی و هم‌دمای جذب بررسی شد.

تجربی

مواد

پتاسیم پرسولفات (KPS) با خلوص ۹۸٪ به‌عنوان آغازگر از شرکت Samchun کره جنوبی خریداری شد. مونومر آکرلیک اسید (AA) با خلوص بیش از ۹۹٪، مونومر ایتاکونیک اسید با خلوص بیش از ۹۹٪ (IA)، عامل اتصال عرضی متیلن‌بیس‌آکریل‌امید (MBA) با خلوص بیش از ۹۹٪، دوده (CB) با متوسط اندازه ذرات ۴۲ nm، سطح ویژه ۷۳/۲۷۱ m²/g و ۹۵٪ و رنگینه فوشین همگی از شرکت Merck آلمان خریداری شدند. زیست‌پلیمر کربوکسی‌متیل سلولوز (CMC) با متوسط وزن مولکولی ۲۵۰۰۰۰، سدیم کلرید، سدیم هیدروکسید، هیدروکلریک اسید و کلسیم کلرید از شرکت

جدول ۱- ترکیب‌بندی هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی تهیه‌شده.

Table 1. Composition of prepared nanocomposite hydrogels (Hyd/CB).

Nanocomposite hydrogel	CMC (g)	AA (g)	IA (g)	KPS (g)	MBA (g)	CB (wt%)
Hyd (1)	1	6	1	0.18	0.03	0
Hyd/CB (2)	1	6	1	0.18	0.03	2.5
Hyd/CB (2)	1	6	1	0.18	0.03	5
Hyd/CB (3)	1	6	1	0.18	0.03	7.5
Hyd/CB (4)	1	6	1	0.18	0.03	10

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

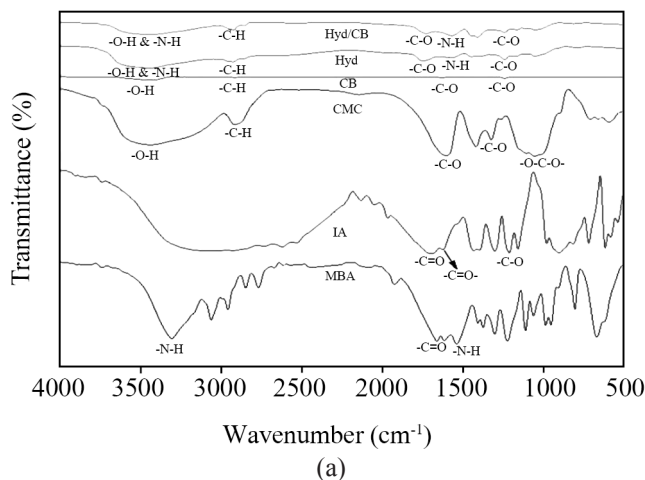
$$\text{Removal (\%)} = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

در این معادله، C_i (mg/L)، C_e (mg/L)، V (L) و m (g) به ترتیب غلظت اولیه، غلظت تعادلی، حجم آلاینده و مقدار جاذب است.

نتایج و بحث

بررسی نتایج طیف‌نمایی زیرقرمز تبدیل فوریه فوریه

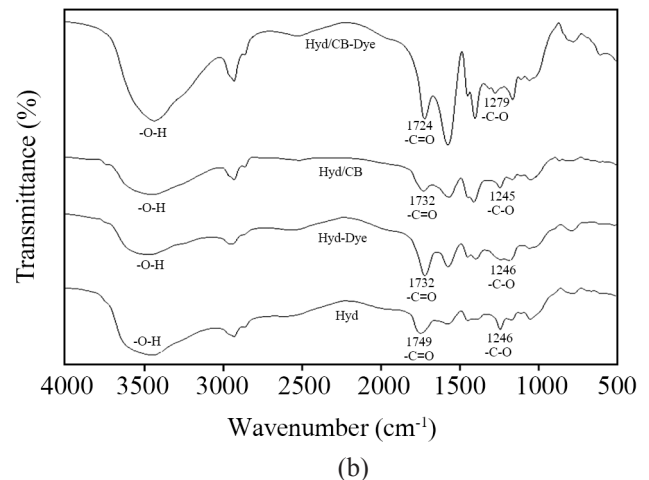
ساختار شیمیایی نانوذرات دوده، هیدروژل و هیدروژل نانوکامپوزیتی با طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) تعیین شد. با توجه به شکل ۱ (a)، در طیف FTIR متیلن بیس آکریل آمید پیک‌های 1670 ، 1540 و 1215 cm^{-1} به ترتیب به ارتعاش‌های کششی گروه هیدروکسیل، گروه کربونیل (C=O) و پیوند کربن-اکسیژن (C-O) و در طیف FTIR ایتاکونیک اسید پیک‌های 1702 ، 1635 و 1215 cm^{-1} به ترتیب به ارتعاش‌های کششی گروه کربونیل (C=O)، پیوند دوگانه کربن (C=C) و پیوند کربن-اکسیژن (C-O) مربوط هستند. در طیف FTIR کربوکسی متیل سلولوز پیک‌های 2916 ، 1608 ، 1400 ، 1000 و 700 cm^{-1} مشاهده شد.



حمام آب به منظور تکمیل واکنش پلیمر شدن نگهداری شد. سپس، ژل از بالن خارج و با قیچی به قطعه‌های کوچک‌تر برش داده شد. تکه‌های ژل چند مرتبه با محلول اتانول و آب با نسبت حجمی ۴:۱ برای زدودن مونومرهای واکنش نداده و هوموپلیمرهای تشکیل شده شست‌وشو داده شد. سپس تکه‌های متورم شده ژل داخل گرم‌خانه 50°C تا رسیدن به وزن ثابت خشک شد. ژل‌های خشک شده با آسیاب پودر شده و با استفاده از الک با اندازه $250 \mu\text{m}$ مش بندی شدند [۱۱، ۱۲]. برای انجام آزمایش‌های جذب از پودر ژل استفاده شد. ترکیب بندی هیدروژل‌های سنتز شده در جدول ۱ آمده است.

طرح آزمایش و نحوه آماده‌سازی نمونه

اثر غلظت اولیه (۸۰-۱۰ mg/L)، دُز جاذب (۲-۲۵ g/L)، pH (۲-۹) و زمان تماس (۵-۱۳۰ min) بر بازده حذف به‌طور ناپیوسته بررسی شد. بدین منظور مقدار معینی جاذب به ارلن 100 mL دارای 30 mL محلول فوشین اضافه شد و با سرعت ثابت 600 rpm در دمای محیط روی هم‌زن مغناطیسی هم‌زده شد. پس از پایان فرایند جذب، جاذب با دستگاه مرکزگریز با سرعت 4000 rpm جداسازی و غلظت نهایی رنگینه با خواندن مقدار جذب اندازه‌گیری شده با طیف‌سنج فرابنفش مرئی تک‌پرتو در طول موج بیشینه جذب فوشین ($\lambda = 540 \text{ nm}$) تعیین شد. ظرفیت جذب تعادلی جاذب (q_e) و بازده حذف (Removal/%) از معادله‌های (۱) و (۲) به دست آمد:



شکل ۱- طیف FTIR (a) متیلن بیس آکریل آمید (MBA)، ایتاکونیک اسید (IA)، کربوکسی متیل سلولوز (CMC)، دوده، هیدروژل کاپلیمری و هیدروژل نانوکامپوزیتی دارای ۵٪ وزنی نانوذرات دوده و (b) هیدروژل کاپلیمری و هیدروژل نانوکامپوزیتی دارای ۵٪ وزنی نانوذرات دوده پس از جذب رنگینه.

Fig. 1. FTIR spectrum of (a) MBA, IA, CMC, carbon black, copolymer hydrogel, and nanocomposite hydrogel containing 5 wt% carbon black nanoparticles and (b) copolymer hydrogel and nanocomposite hydrogel containing 5 wt% carbon black nanoparticles before and after dye adsorption.

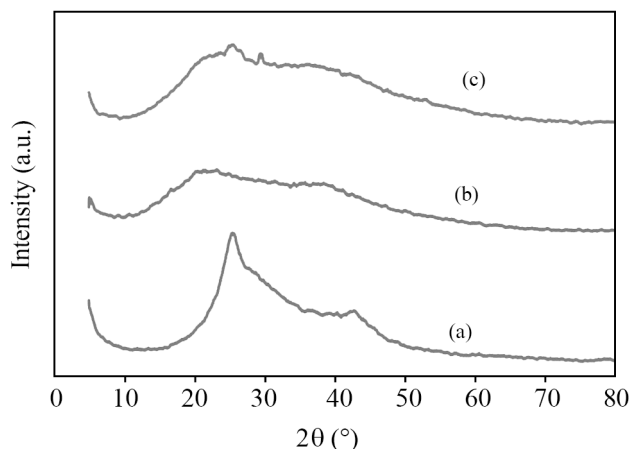
یافته است. پیک‌های گروه کربونیل از 1732 cm^{-1} به 1724 cm^{-1} تغییر کرده و شدت پیک این پیوند و پیوند نیتروژن-هیدروژن (N-H) افزایش یافته است. همچنین مقایسه طیف FTIR هیدروژل نانوکامپوزیتی پیش و پس از جذب فوشین، کاهش شدت پیک پیوند کربن-اکسیژن (C-O) و جابه‌جایی از 1246 cm^{-1} به 1279 cm^{-1} را نشان داد. با توجه به نتایج، جذب رنگینه به جاذب‌ها با پیوند هیدروژنی و برهم‌کنش الکتروستاتیکی انجام شده است.

بررسی نتایج آزمون پراش پرتو X

طیف پراش پرتو X (XRD) دوده، هیدروژل کاپلیمری و هیدروژل نانوکامپوزیتی دارای ۵٪ وزنی نانوذرات دوده در شکل ۲ (a)-(c) نشان داده شده است. با توجه به شکل ۲ (a) در الگوی XRD دوده، پیک تیز در 2θ برابر $25/4^\circ$ دیده می‌شود که به بازتاب میان‌لایه‌ای صفحه‌های (002) مربوط بوده و نشان‌دهنده ساختار بلوری این ماده است. فاصله بین لایه‌های دوده با استفاده از معادله Bragg، $0/35 \text{ nm}$ محاسبه شده است. پهن شدن پیک در 2θ برابر $25/4^\circ$ در الگوی پراش هیدروژل نانوکامپوزیتی دارای ۵٪ وزنی نانوذرات دوده حاکی از پراکنش مطلوب نانوذرات دوده در ماتریس هیدروژل است (شکل ۲ (c)).

بررسی نتایج میکروسکوپی الکترونی پویشی

ریزساختار دوده، هیدروژل کاپلیمری و هیدروژل نانوکامپوزیتی با



شکل ۲- طیف XRD: (a) دوده، (b) هیدروژل کاپلیمری و (c) هیدروژل نانوکامپوزیتی دارای ۵٪ وزنی نانوذرات دوده.

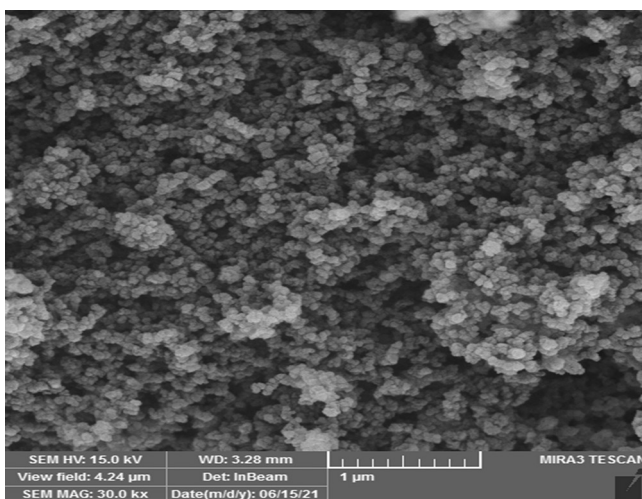
Fig . 2. XRD spectrum of: (a) carbon black, (b) copolymer hydrogel, and (c) nanocomposite hydrogel containing 5 wt% carbon black nanoparticles.

1427 ، 1263 و 1056 cm^{-1} به ترتیب به ارتعاش‌های کششی گروه هیدروکسیل، پیوند کربن-هیدروژن (C-H)، گروه کربونیل (C=O)، پیوند کربن-کربن در حلقه ساکاریدی (C-C)، پیوند کربن-اکسیژن (C-O) و پیوند اتری (C-O-C) مربوط است. در طیف FTIR دوده پیک‌های $1117/05 \text{ cm}^{-1}$ و $1246/01$ ، $1775/47$ ، $2916/27$ ، $3444/09$ به ترتیب به ارتعاش‌های کششی گروه هیدروکسیل، پیوند کربن-هیدروژن (C-H)، گروه کربونیل (C=O)، پیوند کربن-اکسیژن (C-O) و پیوند اتری (C-O-C)، پیک $1635/77 \text{ cm}^{-1}$ به ارتعاش‌های خمشی گروه هیدروکسیل آب جذب‌شده و پیک $467/75 \text{ cm}^{-1}$ به پیوند C-O-C مربوط هستند [۱۵-۱۳]. در شکل ۱ (a)، پیک‌های هیدروژل کاپلیمری در 1749 ، $2928/20$ ، $3446/86$ و 1246 cm^{-1} به ترتیب نمایانگر ارتعاش‌های کششی ناشی از هم‌پوشانی گروه هیدروکسیل و پیوند نیتروژن-هیدروژن (N-H)، پیوند کربن-هیدروژن (C-H)، پیوند دوگانه کربن-اکسیژن (C=O) مربوط به گروه کربوکسیل و پیوند کربن-اکسیژن (C-O) گروه کربوکسیل است. وجود پیک در $1578/63$ و $1452/54 \text{ cm}^{-1}$ به ترتیب نشان‌دهنده ارتعاش‌های خمشی پیوند نیتروژن-هیدروژن عامل ایجاد اتصال عرضی (N-H) و گروه متیلن آکرلیک اسید و ایتاکونیک اسید است [۱۷، ۱۶]. وجود پیک‌های نام‌برده در طیف FTIR هیدروژل کاپلیمری وجود مونومرهای آکرلیک اسید و ایتاکونیک اسید و عامل ایجاد اتصال عرضی را در ساختار هیدروژل تأیید می‌کند.

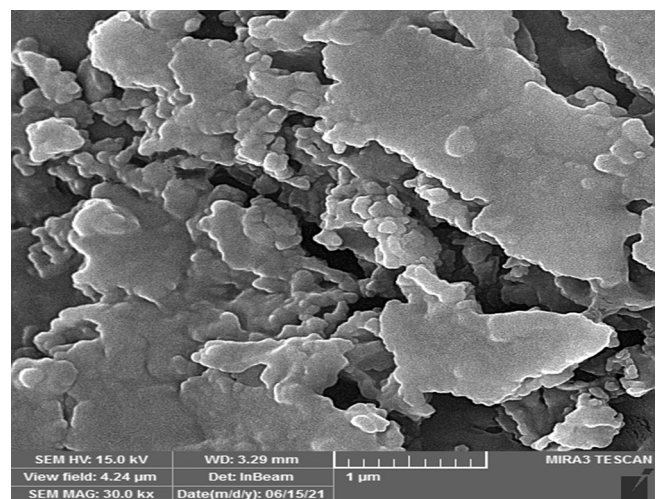
در شکل ۱ (a)، طیف FTIR هیدروژل نانوکامپوزیتی دارای ۵٪ وزنی نانوذرات دوده نشان داده شده است. در این طیف، طول موج و شدت تمام پیک‌ها مشابه هیدروژل کاپلیمری است، با این تفاوت که شدت پیک‌های گروه هیدروکسیل در $3446/86 \text{ cm}^{-1}$ و پیوند کربونیل مربوط به گروه کربوکسیل در 1749 cm^{-1} کاهش و به $1732/83 \text{ cm}^{-1}$ انتقال یافته است. تغییرات ناچیز این پیک‌ها نمایانگر ایجاد پیوندهای فیزیکی ضعیف بین نانوذرات دوده و هیدروژل است [۱۸]. شکل ۱ (b) طیف FTIR هیدروژل کاپلیمری و هیدروژل نانوکامپوزیتی دارای ۵٪ وزنی نانوذرات دوده پیش و پس از جذب رنگینه فوشین است. پیک‌های جذبی گروه هیدروکسیل و کربونیل هیدروژل کاپلیمری پس از جذب رنگینه به ترتیب از $3446/86 \text{ cm}^{-1}$ به $3469/51 \text{ cm}^{-1}$ و از 1749 cm^{-1} به 1732 cm^{-1} تغییر یافته و شدت پیک‌های مربوط به پیوند کربن-اکسیژن (C-O) کاهش پیدا کرده است. در طیف FTIR هیدروژل نانوکامپوزیتی دارای ۵٪ وزنی نانوذرات دوده پس از جذب رنگینه فوشین، پیک جذبی گروه هیدروکسیل هیدروژل نانوکامپوزیتی پس از جذب رنگینه از $3446/39 \text{ cm}^{-1}$ به $3432/86 \text{ cm}^{-1}$ منتقل شده و شدت آن افزایش

نشان می دهد، افزودن نانوذرات دوده به ماتریس هیدروژل به افزایش زبری سطح منجر شده و بنابراین سطح تماس جاذب با مولکول های آب و رنگینه افزایش یافته است. با افزایش سطح تماس جاذب مقدار جذب رنگینه و تورم هیدروژل نانوکامپوزیتی در مقایسه با هیدروژل کاپلیمری افزایش پیدا می کند. به منظور بررسی پخش نانوذرات در ساختار هیدروژل از آزمون نقشه EDS استفاده شد (شکل ۳ (d)). پراکندگی یکنواخت عناصر اکسیژن و کربن در ماتریس هیدروژل نانوکامپوزیتی دارای ۵٪ وزنی نانوذرات دوده، پراکنش یکنواخت نانوذرات دوده را در ماتریس پلیمری تأیید کرد.

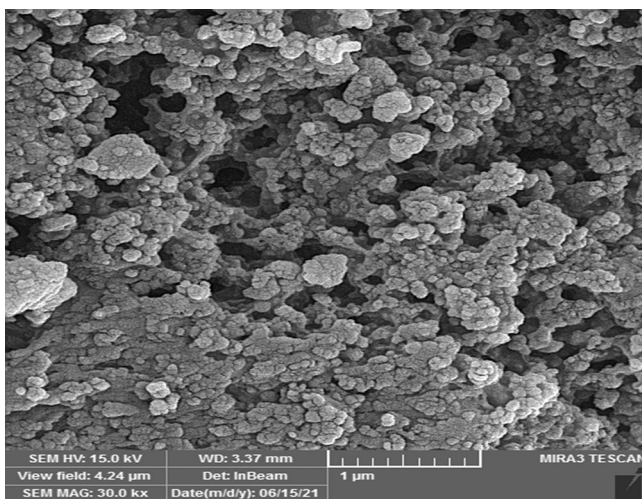
میکروسکوپی الکترونی پوششی (SEM) بررسی شد. شکل ۳ ریزنگارهای SEM دوده، هیدروژل کاپلیمری و هیدروژل نانوکامپوزیتی دارای ۵٪ وزنی نانوذرات دوده را نشان می دهد. در شکل ۳ (a) توزیع یکنواخت اندازه نانوذرات دوده با شکل هندسی کروی نسبتاً یکنواخت دیده می شود. شکل های ۳ (b) ریزساختار هیدروژل کاپلیمری را نشان می دهد. همان طور که در این تصویر نمایان است، هیدروژل سنتز شده ساختاری متخلخل با اندازه منافذهای متفاوت متصل به هم، سطح نایکنواخت و زبر دارد. وجود منافذها در ساختار هیدروژل، نفوذ مولکول های آب و رنگینه را به ساختار هیدروژل امکان پذیر می سازد. مقایسه شکل ۳ (b) و (c)



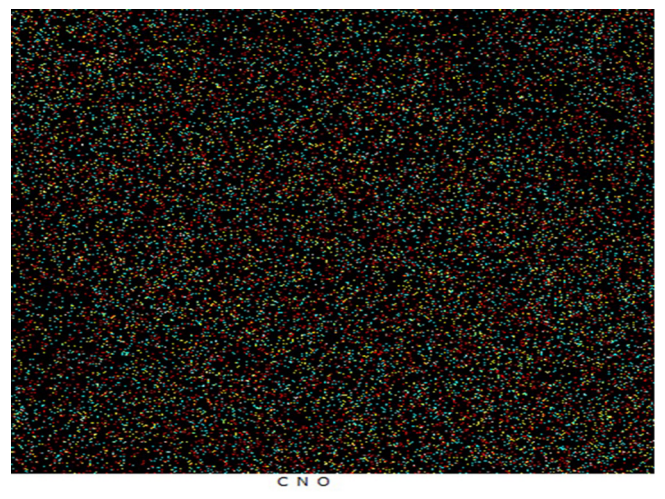
(a)



(b)



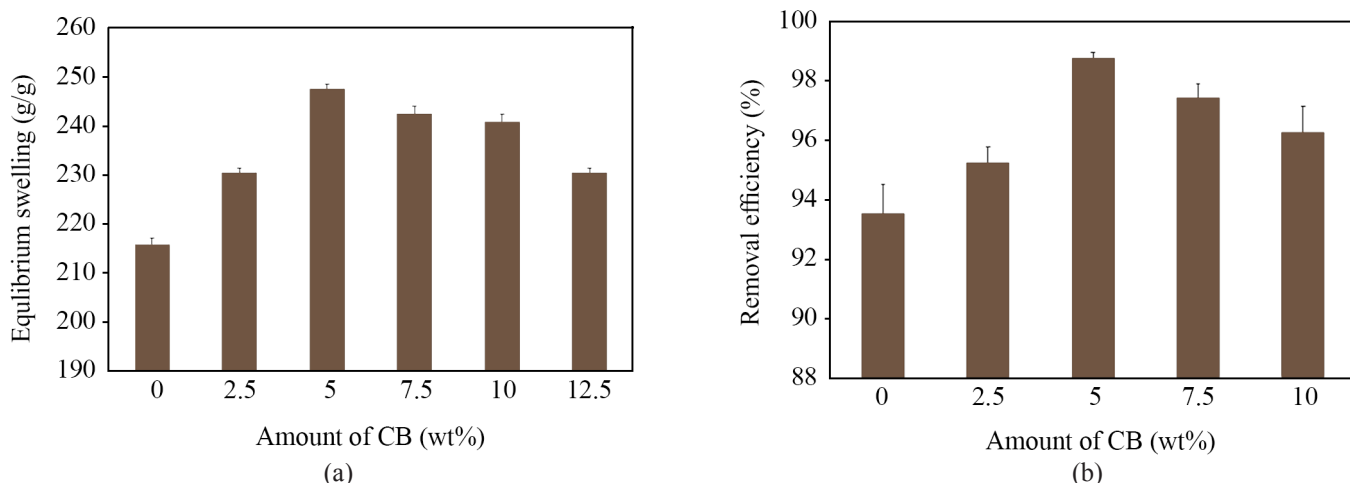
(c)



(d)

شکل ۳- ریزنگارهای SEM: (a) دوده، (b) هیدروژل کاپلیمری و (c) هیدروژل نانوکامپوزیتی و (d) نقشه EDS هیدروژل نانوکامپوزیتی دارای ۵٪ وزنی نانوذرات دوده.

Fig 3. SEM micrographs of: (a) carbon black, (b) copolymer hydrogel, (c) nanocomposite hydrogel, and (d) EDS-Mapping of nanocomposite hydrogel containing 5 wt% carbon black nanoparticles.



شکل ۴- اثر نانوذرات دوده بر (a) تورم تعادلی و (b) بازده حذف رنگینه فوشین (زمان تماس ۶۰ min، دُز جاذب ۱ g/L، دما ۲۵°C، pH=۷، غلظت اولیه رنگینه ۱۰ mg/L و سرعت اختلاط ۶۰۰ rpm).

Fig. 4. Effect of carbon black nanoparticles on (a) equilibrium swelling and (b) removal efficiency of fuchsin dye (contact time 60 min, adsorbent dose 1 g/L, temperature 25°C, pH=7, initial dye concentration 10 mg /L, and mixing speed 600 rpm).

دیگر کاهش بازده حذف را می‌توان به تجمع نانوذرات دوده نسبت داد که موجب گرفتگی منافذهای هیدروژل نانوکامپوزیتی می‌شود. بنابراین هیدروژل نانوکامپوزیتی دارای ۵٪ وزنی دوده به‌عنوان نمونه بهینه برای بررسی‌های بیشتر مدنظر قرار گرفت.

اثر دُز جاذب

تعداد موقعیت‌های فعال جاذب بر سطح جاذب عامل مهمی در فرایند جذب آلاینده‌ها از محیط آبی است. شکل ۵ اثر دُز جاذب در بازه ۰/۲۵ g/L تا ۲ g/L بر بازده حذف رنگینه فوشین را در غلظت ۱۰ mg/L نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود، با افزایش دُز جاذب از ۰/۲۵ g/L تا ۱ g/L، بازده حذف رنگینه به‌سرعت افزایش می‌یابد و به‌ترتیب به مقادیر ثابت ۹۴٪ و ۹۸/۷۶٪ برای هیدروژل کولیمیری و نانوکامپوزیتی می‌رسد. با افزایش دُز جاذب، سطح تماس و تعداد موقعیت‌های فعال جاذب برای برهم‌کنش با مولکول‌های رنگینه افزایش می‌یابد. بنابراین بازده حذف رنگینه افزایش می‌یابد. اگرچه با افزایش دُز جاذب تعداد و دسترسی به موقعیت‌های فعال جاذب افزایش می‌یابد، اما پس از مقدار ۱ g/L موقعیت‌های فعال جاذب اشباع می‌شود و بازده حذف ثابت می‌ماند [۱۹]. در ادامه پژوهش، مقدار بهینه دُز جاذب ۱ g/L در نظر گرفته شد.

اثر غلظت اولیه

غلظت اولیه آلاینده نقش مهمی در فرایند جذب دارد، زیرا نیروی

اثر مقدار دوده بر تورم و جذب رنگینه

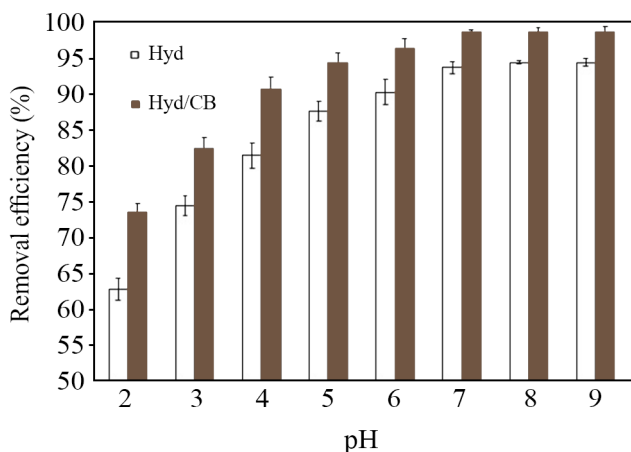
شکل ۴ (a) اثر درصد وزنی نانوذرات دوده بر تورم را در بازه ۰ تا ۱۰٪ وزنی نشان می‌دهد. با افزایش مقدار نانوذرات دوده تا ۵٪ وزنی تورم تعادلی افزایش می‌یابد. اما افزایش بیشتر آن از این مقدار به کاهش تورم تعادلی منجر می‌شود. افزایش تورم ناشی از دافعه الکتروستاتیکی بین گروه‌های کربوکسیل نانوذرات و هیدروژل است که به انبساط هیدروژل و ورود بیشتر مولکول‌های آب منجر می‌شود. اما، در مقادیر بیش از ۵٪ وزنی اثر عامل ایجاد اتصال عرضی این نانوذرات (به‌دلیل ایجاد پیوند هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسیل نانوذرات و کربوکسی‌متیل سلولوز) بر دافعه الکتروستاتیکی بین گروه‌های کربوکسیل غلبه کرده و به کاهش تورم تعادلی منجر شده است.

شکل ۴ (b) اثر درصد وزنی نانوذرات دوده بر بازده حذف رنگینه فوشین را در بازه ۰ تا ۱۰٪ وزنی نشان می‌دهد. همان‌طورکه مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار وزنی دوده از ۰ تا ۵٪ وزنی مقدار بازده حذف رنگینه فوشین از ۹۳/۵۴٪ به ۹۸/۷۶٪ افزایش می‌یابد. با افزایش مقدار وزنی دوده، تورم و جاذبه الکتروستاتیکی بین گروه‌های کربوکسیلات دوده و رنگینه کاتیونی فوشین افزایش و نیز مقدار بازده حذف افزایش پیدا می‌کند. با افزایش مقدار وزنی دوده از ۵٪ تا ۱۰٪ وزنی، بازده حذف از ۹۸/۷۶٪ به ۹۶/۷۲٪ کاهش می‌یابد. کاهش بازده حذف را می‌توان به کاهش مقدار تورم هیدروژل نانوکامپوزیتی مربوط دانست. زیرا، کاهش تورم نفوذ مولکول‌های رنگینه را به ساختار هیدروژل نانوکامپوزیتی محدود می‌کند. دلیل

به شدت کاهش می‌یابد که ناشی از اشباع‌شدگی موقعیت‌های فعال جاذب با مولکول‌های رنگینه است [۲۰].

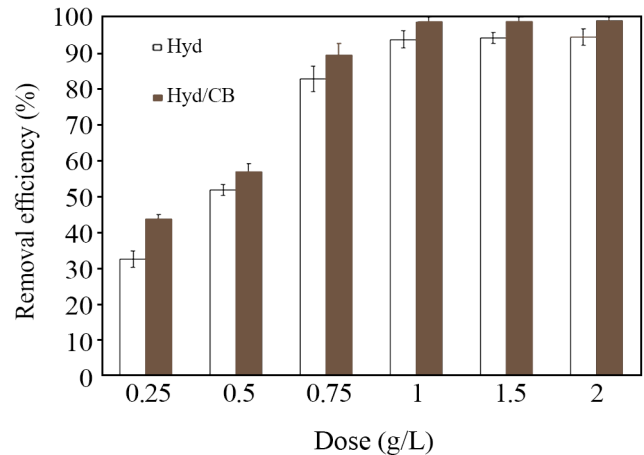
اثر pH

pH یکی از مهم‌ترین پارامترهای فرایند جذب است که بر ساختار شیمیایی هیدروژل و محلول رنگینه اثر می‌گذارد. شکل ۷ اثر pH در محدوده ۲ تا ۹ بر بازده حذف رنگینه را در غلظت اولیه ۱۰ mg/L، زمان تماس ۶۰ min و دمای ۲۹۸ K نشان می‌دهد. نتایج حاکی از افزایش بازده حذف با افزایش مقدار pH از ۲ به ۸ است و در محدوده ۷ تا ۹ تقریباً ثابت باقی می‌ماند. در pHهای اسیدی، دافعه الکتروستاتیکی بین مولکول‌های رنگینه و سطح جاذب که بار مثبت دارند، موجب کاهش بازده حذف می‌شود. همچنین رقابت یون‌های هیدروژن (H^+) موجود در محلول و مولکول‌های رنگینه برای جذب به موقعیت‌های فعال جاذب عامل دیگری در کاهش بازده حذف است [۲۱]. با افزایش pH، گروه‌های کربوکسیل مونومرهای ایتاکونیک اسید ($pK_{a1}=3/85$ و $pK_{a2}=5/75$) و آکرلیک اسید ($pK_a=4/26$) یونیده می‌شوند. بنابراین، بار سطحی جاذب منفی می‌شود. با افزایش چگالی بار منفی در سطح جاذب و افزایش جاذبه الکتروستاتیکی بین گروه‌های کربوکسیلات و رنگینه کاتیونی، بازده حذف زیاد می‌شود. در ادامه پژوهش به منظور دستیابی به بیشترین مقدار بازده حذف، pH محلول رنگینه مقدار بهینه ۷ در نظر گرفته شد.



شکل ۷- اثر pH بر بازده حذف رنگینه فوشین (زمان تماس ۶۰ min، دما ۲۵°C، دُز جاذب ۱ g/L، غلظت اولیه ۱۰ mg/L و سرعت اختلاط ۶۰۰ rpm).

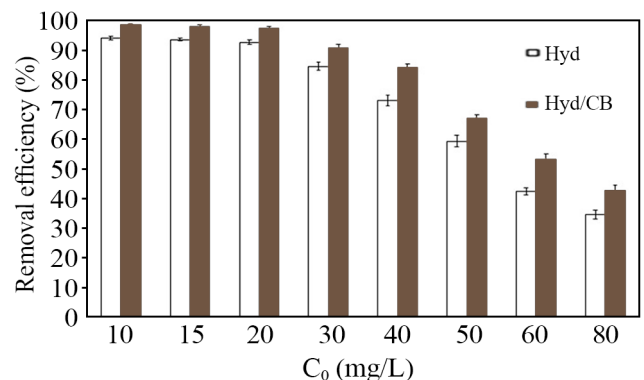
Fig. 7. Effect of pH on the removal efficiency of fuchsin dye (contact time 60 min, temperature 25°C, adsorbent dose 1 g/L, initial concentration 10 mg/L, and mixing speed 600 rpm).



شکل ۵- اثر دُز جاذب بر بازده حذف رنگینه فوشین (زمان تماس ۶۰ min، دما ۲۵°C، pH=۷، غلظت رنگینه ۱۰ mg/L و سرعت اختلاط ۶۰۰ rpm).

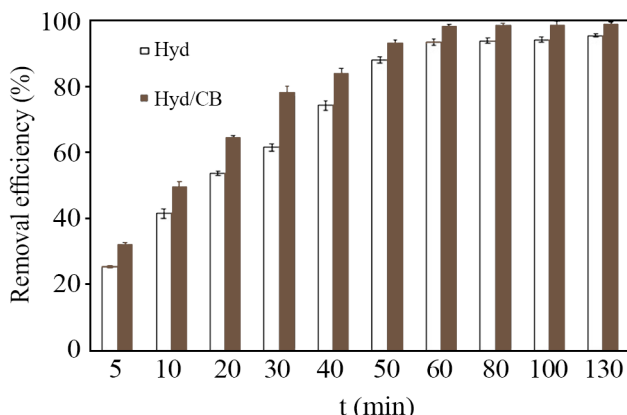
Fig. 5. Effect of adsorbent dose on the removal efficiency of fuchsin dye (contact time 60 min, temperature 25°C, pH=7, dye concentration 10 mg/L, and mixing speed 600 rpm).

محركه لازم برای انتقال آلاینده از محیط آبی به سطح جاذب فراهم می‌کند. در این پژوهش، اثر غلظت اولیه بر بازده حذف در محدوده ۱۰ mg/L تا ۸۰ mg/L بررسی شده است. با توجه به شکل ۶ بازده حذف تا غلظت ۲۰ mg/L به مقدار ناچیزی کاهش می‌یابد که ناشی از وجود تعداد کافی موقعیت‌های جذب برای برهم‌کنش با مولکول‌های رنگینه است. با افزایش غلظت از ۲۰ mg/L بازده حذف



شکل ۶- اثر غلظت اولیه بر بازده حذف رنگینه فوشین (زمان تماس ۶۰ min، دما ۲۵°C، دُز جاذب ۱ g/L، pH = ۷ و سرعت اختلاط ۶۰۰ rpm).

Fig. 6. Effect of initial concentration on the removal efficiency of fuchsin dye (contact time 60 min, temperature 25°C, adsorbent dose 1 g/L, pH=7, and mixing speed 600 rpm).



شکل ۸- اثر زمان تماس بر بازده حذف رنگینه فوشین (دما ۲۵°C، دُز جاذب ۱ g/L، pH=۷، غلظت رنگینه ۱۰ mg/L و سرعت اختلاط ۶۰۰ rpm).

Fig. 8. Effect of contact time on the removal efficiency of fuchsin dye (temperature 25°C, adsorbent dose 1 g/L, pH=7, dye concentration 10 mg/L, and mixing speed 600 rpm).

شبه درجه دوم برای هیدروژل کاپلیمری و نانوکامپوزیتی به ترتیب ۹/۷۵ و ۱۰/۳۲ mg/g است که تطابق بیشتری با ظرفیت‌های جذب تعادلی تجربی دارد. این مدل نشان می‌دهد، جذب شیمیایی مرحله کنترل‌کننده سرعت فرایند جذب رنگینه است [۱۸].

بررسی هم‌دمای جذب

در این پژوهش، از مدل‌های غیرخطی هم‌دمای Langmuir (معادله (۵)) و Freundlich (معادله (۶)) برای درک بهتر برهم‌کنش جاذب و جذب‌شونده استفاده شده است:

$$q_e = \frac{q_m k_1 C_e}{1 + k_1 C_e} \quad (5)$$

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

اثر زمان تماس

در این پژوهش، بررسی اثر زمان تماس بر درصد حذف رنگینه فوشین در غلظت اولیه ۱۰ mg/L، دز ۱ g/L، pH=۷ و دمای ۲۹۸ K انجام شده است. با توجه به شکل ۸، مقدار بازده حذف در ۶۰ min نخست با افزایش زمان تماس به سرعت افزایش پیدا می‌کند که به وجود موقعیت‌های فعال جذب خالی زیاد و گرادیان غلظت زیاد رنگینه بین محلول آلاینده و سطح جاذب مربوط است. سپس، بازده حذف با کاهش گرادیان غلظت و اشباع‌شدن موقعیت‌های فعال جاذب به مقداری تقریباً ثابت می‌رسد و افزایش زمان تماس اثری بر مقدار حذف رنگینه ندارد [۲۲]. در این پژوهش، زمان تماس بهینه برای جذب رنگینه با هر دو جاذب ۶۰ min در نظر گرفته شده است.

بررسی سینتیک جذب

در این پژوهش از مدل‌های غیرخطی شبه‌درجه اول (معادله (۳)) و شبه‌درجه دوم (معادله (۴)) به منظور بررسی سازوکار جذب استفاده شد که به شرح زیر است:

$$q_t = q_e (1 - \exp(-k_1 t)) \quad (3)$$

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

در این معادله q_e و q_t به ترتیب ظرفیت جذب تعادلی و ظرفیت جذب در زمان معین و k_1 (min^{-1}) و k_2 (g/mg.min) به ترتیب ثابت سرعت مدل شبه‌درجه اول و دوم است. نتایج حاصل از برازش داده‌های سینتیکی در جدول ۲ آمده است. مقایسه ضریب هم‌بستگی (R^2) مدل‌های سینتیکی نشان می‌دهد، بیشترین مقدار این ضریب به مدل شبه‌درجه دوم مربوط است.

ظرفیت‌های جذب تعادلی محاسبه‌شده ($q_{e,cal}$) بر مبنای مدل

جدول ۲- ضرایب مدل‌های سینتیکی شبه‌درجه اول و شبه‌درجه دوم.

Table 2. Coefficients of pseudo first order and pseudo second order kinetic models.

Kinetic model	Adsorbent		Kinetic model	Adsorbent	
	Hyd	Hyd/CB		Hyd	Hyd/CB
Pseudo first order			Pseudo second order		
$q_{e,cal}$ (mg/g)	11.58	10.3	$q_{e,cal}$ (mg/g)	9.75	10.32
k_1 (min^{-1})	0.04314	0.06027	k_2 (g/mg.min)	0.00435	0.00677
R^2	0.90	0.86	R^2	0.96498	0.984
$q_{e,exp}$ (mg/g)	9.582	9.926			

جدول ۳- ضرایب مدل‌های هم‌دمای Freundlich و Langmuir

Table 3. Coefficients of Langmuir and Freundlich isothermal models.

Isotherm model	Adsorbent		Isotherm model	Adsorbent	
	Hyd	Hyd/CB		Hyd	Hyd/CB
	Langmuir		Freundlich		
q_m (mg/g)	31.6036	33.75246	n	5.26858	6.24712
k_L (L/mg)	0.87473	2.83489	K_F (mg/g.(L/mg) ^{1/n})	16.14816	20.53491
R^2	0.99154	0.97924	R^2	0.84205	0.88965

جدول ۴- مقایسه عملکرد جاذب‌های سنتز شده با سایر جاذب‌ها.

Table 4. Evaluation of the performance of synthesized adsorbents in comparison with other adsorbents.

Adsorbent	q_{max} (mg/g)	Reference
De-oiled biomass (Sargassum myriocystum)	9.9	25
Guggle-g-p(AAm-co-AA)/bismuth ferrite	0.439	26
Graphite oxide modified polyurethane foam	1.834	27
Iron-manganese oxide coated kaolinite	10.36	28
Guar gum bonded with β -cyclodextrin microspheres	24	29
CMC-g-P(AA-co-IA)	31.6	This work
CMC-g-P(AA-co-IA)/CB	33.75	This work

است. مقدار بیشتر K_F دلالت بر تمایل بیشتر مولکول‌های رنگینه برای اتصال به هیدروژل نانوکامپوزیتی را دارد.

مقایسه ظرفیت جذب هیدروژل کوپلیمری و نانوکامپوزیتی با سایر جاذب‌ها
مقایسه ظرفیت جذب هیدروژل کوپلیمری و نانوکامپوزیتی با سایر جاذب‌ها در جدول ۴ آمده است. نتایج نشان می‌دهد، جاذب‌های سنتز شده عملکرد مطلوبی در جذب رنگینه فوشین دارند.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، هیدروژل نانوکامپوزیتی کربوکسی‌متیل سلولوز پیوندخورده با کوپلیمر آکریلیک اسید و ایتاکونیک اسید دارای نانوذرات دوده برای حذف رنگینه فوشین از محلول آبی با روش پلیمر شدن رادیکال آزاد سنتز شد. به‌منظور بهبود عملکرد هیدروژل کوپلیمری از نانوذرات دوده استفاده شد که مقدار بهینه آن ۵wt% به‌دست آمد. ویژگی جاذب‌های سنتز شده با آزمون‌های FTIR، XRD و SEM شناسایی شد. چون هیدروژل سنتز شده در پژوهش حاضر

در این معادله‌ها C_e غلظت تعادلی جذب‌شونده، q_m حداکثر ظرفیت جذب تک‌لایه‌ای جاذب (L/mg) ، K_L ، (L/mg) ، K_F (mg/g.(L/mg)^{1/n}) و n به‌ترتیب ثابت جذب Langmuir و ثابت و توان Freundlich هستند. نتایج حاصل از برازش داده‌های تعادلی با مدل‌های غیرخطی نام‌برده در جدول ۳ نشان داده شده است. با توجه به جدول ۳، مدل Langmuir بیشترین مقدار ضریب هم‌بستگی را در مقایسه با سایر مدل‌ها برای هر دو جاذب دارد. با توجه به این مدل می‌توان پیش‌بینی کرد، مولکول‌های رنگینه فوشین به‌صورت تک‌لایه جذب می‌شوند و با موقعیت‌های فعال مجاور برهم‌کنش ندارند. مقدار ظرفیت جذب بیشینه محاسبه‌شده با استفاده از این مدل به‌ترتیب برای هیدروژل کوپلیمری و نانوکامپوزیتی دارای ۵٪ وزنی نانوذرات دوده ۳۱/۶۰۳۶ و ۳۳/۷۵۲۴۷ mg/g است. بنابراین، با افزودن نانوذرات دوده به ساختار هیدروژل کوپلیمری ظرفیت جذب بهبود می‌یابد. مقدار ضریب n مدل Freundlich برای هیدروژل کوپلیمری و نانوکامپوزیتی به‌ترتیب ۵/۲۶۸ و ۶/۲۴۷ است. مقدار ضریب n بزرگ‌تر از ۱ نشان می‌دهد، فرایند جذب مطلوب و فیزیکی است [۲۳، ۲۴]. مقدار ضریب K_F به‌ترتیب برای هیدروژل کوپلیمری و نانوکامپوزیتی دارای ۵٪ وزنی نانوذرات دوده ۱۶/۱۴۸ و ۲۰/۵۳۴ mg/g(L/mg)^{1/n} محاسبه شده

بیشترین ظرفیت جذب با استفاده از مدل Langmuir برای هیدروژل کپلیمری و نانوکامپوزیتی به ترتیب $31/6036$ و $33/75246$ mg/g محاسبه شد. در راستای تکمیل پژوهش حاضر و ارتقای آن، می‌توان اثر وجود و مقدار نانوذرات دوده را بر خواص رئولوژیکی و خواص مکانیکی هیدروژل بررسی کرد. همچنین، عملکرد نانوذرات دوده در بهبود بازده حذف، خواص مکانیکی و خواص رئولوژیکی هیدروژل با سایر نانوذرات پایه کربنی مانند گرافن اکسید، نانولوله‌های کربن تک‌دیواره و چنددیواره می‌تواند مقایسه شود.

به دلیل وجود دو نوع کومونومر و نیز عامل اتصال‌های عرضی به اندازه کافی ساختار پیچیده‌ای دارد، بنابراین افزودن نانوذرات دوده موجب بهبود عملکرد این هیدروژل نانوکامپوزیتی از لحاظ خواص فیزیکی مثل خواص گرمایی و نیز خواص مکانیکی می‌شود. مقدار بازده حذف فوشین با هیدروژل نانوکامپوزیتی در شرایط بهینه پارامترهای عملیاتی pH، غلظت اولیه، زمان تماس و دز جاذب، $98/76\%$ به دست آمد. بررسی داده‌های سینتیکی و تعادلی نشان داد، نتایج به ترتیب تطابق بیشتری با مدل‌های شبه‌درجه دوم و Langmuir دارند. مقدار

مراجع

- Shen B., Guo Z., Huang B., Zhang G., Fei P., and Hu S., Preparation of Hydrogels Based on Pectin with Different Esterification Degrees and Evaluation of Their Structure and Adsorption Properties, *Int. J. Biol. Macromol.*, **202**, 397-406, 2022.
- Ismail G.A. and Sakai H., Review on Effect of Different Type of Dyes on Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Textile Color Removal, *Chemosphere*, 132906, 2021.
- Zhao J., Liu H., Xue P., Tian S., Sun S., and Lv X., Highly-Efficient PVDF Adsorptive Membrane Filtration Based on Chitosan@CNTs-COOH Simultaneous Removal of Anionic and Cationic Dyes, *Carbohydr. Polym.*, **274**, 118664, 2021.
- Foroutan R., Mohammadi R., Ahmadi A., Bikhbar G., Babaei F., and Ramavandi B., Impact of ZnO and Fe₃O₄ Magnetic Nanoscale on the Methyl Violet 2B Removal Efficiency of the Activated Carbon Oak Wood, *Chemosphere*, **286**, 131632, 2022.
- Mohammadzadeh Pakdel P. and Peighambaroust S.J., A Review on Acrylic Based Hydrogels and Their Applications in Wastewater Treatment, *J. Environ. Manage.*, **217**, 123-143, 2018.
- Sinha V. and Chakma S., Synthesis and Evaluation of CMC-g-AMPS/Fe/Al/AC Composite Hydrogel and Their Use in Fluoride Removal from Aqueous Solution, *Environ. Technol. Innov.*, **17**, 100620, 2020.
- Mandal B. and Ray S.K., Removal of Safranin T and Brilliant Blue Dyes from Water by Carboxy Methyl Cellulose Incorporated Acrylic Hydrogels: Isotherms, Kinetics and Thermodynamic Study, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **60**, 313-327, 2016.
- Chaudhary S., Sharma J., Kaith B.S., Yadav S., Sharma A.K., and 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, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **149**, 150-158, 2018.
- Qi X., Wei W., Su T., Zhang J., and Dong W., Fabrication of a New Polysaccharide-Based Adsorbent for Water Purification, *Carbohydr. Polym.*, **195**, 368-377, 2018.
- Mohammadinezhad A., Marandi G.B., Farsadrooh M., and Javadian H., Synthesis of Poly(acrylamide-co-itaconic acid)/MWCNTs Superabsorbent Hydrogel Nanocomposite by Ultrasound-Assisted Technique: Swelling Behavior and Pb (II) Adsorption Capacity, *Ultrason. Sonochem.*, **49**, 1-12, 2018.
- Gharekhani H., Olad A., Mirmohseni A., and Bybordi A., Superabsorbent Hydrogel Made of NaAlg-g-Poly(AA-co-AAm) and Rice Husk Ash: Synthesis, Characterization, and Swelling Kinetic Studies, *Carbohydr. Polym.*, **168**, 1-13, 2017.
- Peighambaroust S.J., Aghamohammadi-Bavil O., Foroutan R., and Arsalani N., Removal of Malachite Green Using Carboxymethyl Cellulose-g-Polyacrylamide/Montmorillonite Nanocomposite Hydrogel, *Int. J. Biol. Macromol.*, **159**, 1122-1131, 2020.
- Wang L., Wang Y., Li A., Yang Y., Tang Q., Cao H., Qi T., and Li C., Electrocatalysis of Carbon Black- or Poly(diallyldimethylammonium chloride)-Functionalized Activated Carbon Nanotubes-Supported Pd-Tb Towards Methanol Oxidation in Alkaline Media, *J. Power Sources*, **257**, 138-146, 2014.

14. Zappiello C., Nanicuacua D., Santos W., Silva D., Dall'Antonia L., de Oliveira F., Clausen D., and Tarley C., Solid Phase Extraction to On-Line Preconcentrate Trace Cadmium Using Chemically Modified Nano-Carbon Black with 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane, *J. Braz. Chem. Soc.*, **27**, 10-22, 2016.
15. Soltani R.D.C., Mahmoudi M., Boczkaj G., Khataee A., Activation of Peroxymonosulfate Using Carbon Black Nano-Spheres/Calcium Alginate Hydrogel Matrix for Degradation of Acetaminophen: Fe₃O₄ Co-immobilization and Microbial Community Response, *J. Ind. Eng. Chem.*, **91**, 240-25, 2020.
16. Wang Y., Liu M., Ni B., Xie L., and Zhang X., Preparation and Properties of Novel Slow-Release PK Agrochemical Formulations Based on Carboxymethylcellulose-Graft-Poly(acrylic acid-co-itaconic acid) Superabsorbents, *J. Macromol. Sci., Part A*, **48**, 806-815, 2011.
17. Yin Y., Dang Q., Liu C., Yan J., Cha D., Yu Z., Cao Y., Wang Y., and Fan B., Itaconic Acid Grafted Carboxymethyl Chitosan and Its Nanoparticles: Preparation, Characterization and Evaluation, *Int. J. Biol. Macromol.*, **102**, 10-18, 2017.
18. Pashaei-Fakhri S., Peighambaroust S.J., Foroutan R., Arsalani N., and Ramavandi B., Crystal Violet Dye Sorption Overacrylamide/Graphene Oxide Bonded Sodium Alginate Nanocomposite Hydrogel, *Chemosphere*, **270**, 129419, 2021.
19. Bessashia W., Berredjem Y., Hattab Z., and Bououdina M., Removal of Basic Fuchsin from Water by Using Mussel Powdered Eggshell Membrane as Novel Bioadsorbent: Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamic Studies, *Environ. Res.*, **186**, 109484, 2020.
20. Zheng M., Cai K., Chen M., Zhu Y., Zhang L., and Zheng B., pH-Responsive Poly(gellan gum-co-acrylamide-co-acrylic acid) Hydrogel: Synthesis, and Its Application for Organic Dye Removal, *Int. J. Biol. Macromol.*, **153**, 573-582, 2020.
21. Verma A., Thakur S., Mamba G., Prateek S., Gupta R.K., Thakur P., and Thakur V.K., Graphite Modified Sodium Alginate Hydrogel Composite for Efficient Removal of Malachite Green Dye, *Int. J. Biol. Macromol.*, **148**, 1130-1139, 2020.
22. Hosseini H., Zirakjou A., McClements D.J., Goodarzi V., and Chen W.-H., Removal of Methylene Blue from Wastewater Using Ternary Nanocomposite Aerogel Systems: Carboxymethyl Cellulose Grafted by Polyacrylic Acid and Decorated with Graphene Oxide, *J. Hazard. Mater.*, **421**, 126752, 2022.
23. Khan T.A., Dahiya S., and Ali I., Use of Kaolinite as Adsorbent: Equilibrium, Dynamics and Thermodynamic Studies on the Adsorption of Rhodamine B from Aqueous Solution, *Appl. Clay Sci.*, **69**, 58-66, 2012.
24. Togue Kamga F., Modeling Adsorption Mechanism of Paraquat onto Ayous (*Triplochiton scleroxylon*) Wood Sawdust, *Appl. Water Sci.*, **9**, 1, 2018.
25. Renita A.A., Kumar P.S., and Jabasingh S.A., Redemption of Acid Fuchsin Dye from Wastewater Using De-Oiled Biomass: Kinetics and Isotherm Analysis, *Bioresour. Technol. Rep.*, **7**, 100300, 2019.
26. Priya D., Kaith B.S., Shanker U., and Gupta B., One-Pot Green Synthesis of Polymeric Nanocomposite: Biodegradation Studies and Application in Sorption-Degradation of Organic Pollutants, *J. Environ. Manage.*, **234**, 345-356, 2019.
27. Qin J., Qiu F., Rong X., Yan J., Zhao H., and Yang D., Removal of Basic Fuchsin Dye from Aqueous Solutions Using Graphite Oxide Modified Aromatic Polyurethane Foam Material, *Toxicol. Environ. Chem.*, **96**, 849-860, 2014.
28. Khan T.A. and Khan Shahjahan E.A., Removal of Basic Dyes from Aqueous Solution by Adsorption onto Binary Iron-Manganese Oxide Coated Kaolinite: Non-Linear Isotherm and Kinetics Modeling, *Appl. Clay Sci.*, **107**, 70-77, 2015.
29. Zhang X., Zheng S., Lin Z., and Tan S., Preparation of Guar Gum Bonded with Cyclodextrin Microspheres and the Absorption on Basic Fuchsin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **123**, 2250-2256, 2012.