

# Nanomagnetic Hydrogels Based on Carboxymethylcellulose/Diatomaceous Earth Grafted with Acrylamide for Adsorption of Cationic Crystal Violet Dye

Hossein Ghasemzadeh Mohammadi\*, Shohreh Jamshidbeigi, and Maryam Dargahi

Chemistry Group, Faculty of Chemistry, Imam Khomeini International University,  
P.O. Box: 288, Qazvin, Iran

Received: 26 November 2017, accepted: 27 June 2018

## ABSTRACT

**Hypothesis:** Removal of toxic dyes from wastewater has attracted considerable attention in recent years. Conventional methods are not usually effective for the removal of dyes. Much effort has been expended on the development of nanocomposite hydrogels with more efficient adsorption properties. In this research, a nanomagnetic hydrogel was synthesized using carboxymethyl cellulose (CMC), diatomaceous earth (celite), and acrylamide (AAm). The hydrogel was used for adsorption of crystal violet from aqueous solutions.

**Methods:** Initially, the hydrogels were synthesized using CMC, celite, and AAm in the presence of ammonium persulfate (APS) as initiator and methylene bisacrylamide (MBA) as a crosslinker. The nanomagnetic hydrogel was prepared by loading Fe(II) and Fe(III) ions into the hydrogel and subsequent co-precipitation of Fe(II) and Fe(III) ions in an alkaline solution. The hydrogel and nanomagnetic hydrogel were characterized by Fourier transmission infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), and a vibrating-sample magnetometer (VSM).

**Findings:** The results of SEM showed that the magnetic nanoparticles were well dispersed throughout the hydrogel. The TEM images indicated that the size of the magnetic nanoparticles was about 5-15 nm. The effects of various factors such as temperature, contact time, pH, and initial dye concentration on the dye adsorption behavior of the hydrogels were determined. The maximum adsorption at pH 7 in a 10 ppm of dye concentration reached 96% after 60 min at room temperature. The nanomagnetic hydrogel could be used as an effective adsorbent for the removal of cationic crystal violet dye from aqueous solutions and could be easily removed by an external magnetic field and reused. The adsorption behavior was modeled accurately using the Temkin model. The kinetics of adsorption followed a pseudo-second-order kinetic model.

### Keywords:

carboxymethylcellulose,  
diatomaceous earth,  
acrylamide,  
nanomagnetic hydrogel,  
crystal violet

(\*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hoghasemzadeh@gmail.com

Please cite this article using:

Ghasemzadeh H., Jamshidbeigi H., and Dargahi M., Nanomagnetic Hydrogels Based on Carboxymethylcellulose/Diatomaceous Earth Grafted with Acrylamide for Adsorption of Cationic Crystal Violet Dye, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 171-185, 2018.

# هیدروژل‌های نانومغناطیسی بر پایه کربوکسی‌متیل سلولوز - خاک دیاتومه پیوندخورده با آکریل‌آمید برای جذب رنگینه کاتیونی بنفش بلوری

حسین قاسم‌زاده محمدی<sup>\*</sup>، شهره جمشیدیگی، مریم درگاهی

قزوین، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، صندوق پستی: ۲۸۸

دریافت: ۱۳۹۶/۹/۵، پذیرش: ۱۳۹۷/۳/۶

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی‌ویکم، شماره ۲،

صفحه ۱۸۵-۱۷۱، ۱۳۹۷

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2018.1566

## چکیده

در سال‌های اخیر، جداسازی رنگینه‌ها از آب‌های آلوده توجه زیادی را به خود جلب کرده است. روش‌های سنتی برای پاک‌سازی رنگینه‌ها همیشه مؤثر نیستند. کوشش‌های زیادی در توسعه هیدروژل‌های نانوکامپوزیت برای جذب کارآمد رنگینه انجام شده است. در این پژوهش، هیدروژل نانومغناطیسی با استفاده از کربوکسی‌متیل سلولوز (CMC)، خاک دیاتومه و آکریل‌آمید (AAM) تهیه و برای جذب رنگینه بنفش بلوری به‌عنوان نمونه‌ای از رنگینه‌های کاتیونی، از محلول‌های آبی به‌کارگرفته شد. نخست، هیدروژل بر پایه کربوکسی‌متیل سلولوز و خاک دیاتومه با آغازگر رادیکالی آمونیوم پرسولفات (APS) و مونومر آکریل‌آمید و شبکه‌ای‌کننده متیلن بیس‌آکریل‌آمید (MBA) در محیط آبی سنتز شد. سپس، هیدروژل نانومغناطیسی با بارگذاری یون‌های آهن (II) و آهن (III) در هیدروژل و نیز هم‌رسوبی این یون‌ها در محیط بازی تهیه شد. ساختار نمونه‌ها با طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR)، تجزیه گرم‌وزن‌سنجی (TGA)، میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM) و میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM) تأیید و خواص مغناطیسی آن‌ها با مغناطیس‌سنج ارتعاشی (VSM) اندازه‌گیری شد. تصاویر SEM نشان داد، نانوذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4$  به‌خوبی در بستر متخلخل هیدروژل جای گرفته‌اند. اندازه تقریبی نانوذرات مغناطیسی بر اساس تصاویر TEM حدود ۵-۱۵ nm بود. در مرحله بعد، جذب رنگینه به‌وسیله هیدروژل نانومغناطیسی بررسی و اثر عواملی چون زمان تماس، pH، غلظت اولیه محلول رنگینه و دما بر مقدار جذب رنگینه با جذب ارزیابی شد. بیشترین درصد جذب رنگینه در دمای محیط و غلظت اولیه ۱۰ mg/L در pH برابر ۷ به‌مدت ۶۰ min نزدیک به ۹۶٪ بود. جذب سنتز شده قابلیت استفاده مجدد دارد که از شاخص‌ترین مزیت‌های آن داشتن خاصیت مغناطیسی است. بنابراین، جداسازی با آهن‌ربا از محلول، پس از حذف رنگینه بسیار آسان است. با بررسی الگوهای هم‌دمای جذب سطحی مشخص شد، الگوی Temkin تطابق خوبی با داده‌های تجربی حاصل دارد. مطالعات سینتیکی نیز نشان داد، فرایند جذب از الگوی سینتیکی شبه‌مرتبه دوم پیروی می‌کند.

## واژه‌های کلیدی

کربوکسی‌متیل سلولوز،  
خاک دیاتومه،  
آکریل‌آمید،  
هیدروژل نانومغناطیسی،  
بنفش بلوری

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

[hoghasemzadeh@gmail.com](mailto:hoghasemzadeh@gmail.com)

## مقدمه

پساب‌های ایجاد شده در صنایع تولید رنگ، منسوجات و رنگرزی که رنگ و مواد سمی دارند، از دغدغه‌های مهم زیست‌محیطی در سال‌های اخیر هستند [۱]. یکی از این مواد رنگی، رنگینه بنفش بلوری بوده که جزء رنگینه‌های کاتیونی سمی و محلول در آب است. بنفش بلوری عامل سرطان‌زای قوی است که باعث آسیب به چشم، دستگاه گوارش و سوزش مجاری تنفسی می‌شود. امروزه، برای حذف رنگینه‌ها از فاضلاب‌ها و پساب‌ها از روش‌های مختلفی مانند اکسایش و تخریب نورکاتالیزگری [۲]، انعقاد، روش‌های الکتروشیمیایی [۳]، جذب [۴، ۵] و فرایندهای غشایی استفاده می‌شود. اما بسیاری از این روش‌ها به هزینه و انرژی زیادی نیاز دارند. روش جذب کارآمد، با انرژی کم و مقرون به صرفه بودن در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است. از جاذب‌های ارزان‌قیمت زیادی مانند کربن فعال، کیتوسان، انواع جلبک‌ها، الیاف گیاهی، زئولیت‌ها و انواع مواد معدنی برای جذب رنگینه‌ها استفاده می‌شوند [۶-۸]، اما این جاذب‌ها هیچ پاسخ هوشمندی به عوامل محیطی نمی‌دهند و بسیاری از آن‌ها قابل استفاده مجدد نیستند.

هیدروژل‌ها، ترکیبات پلیمری سه‌بعدی با ظرفیت جذب آب زیاد و دارای اتصالات عرضی هستند که در تماس با آب متورم می‌شوند، اما حل نمی‌شوند. هیدروژل‌ها را می‌توان از جنبه‌های مختلف دسته‌بندی کرد. به‌عنوان مثال، از نظر منبع می‌توانند طبیعی یا سنتزی باشند. از نظر نوع اتصالات عرضی می‌توانند دارای اتصالات فیزیکی یعنی اتصالات موقتی یا اتصالات شیمیایی یعنی اتصالات دائم [۹] باشند. هیدروژل‌های هوشمند به انواع محرک‌های محیطی فیزیکی و شیمیایی می‌توانند حساس باشند. محرک‌های محیطی فیزیکی عبارت از دما، میدان الکتریکی و مغناطیسی، نور، فشار و صدا و از محرک‌های محیطی شیمیایی می‌توان به pH، قدرت یونی، ترکیب اجزای حلال و گونه‌های مولکولی اشاره کرد. ویژگی‌های منحصر به فرد مزبور، طیف گسترده‌ای از کاربردها را در استفاده از هیدروژل‌ها به‌طور مؤثر ایجاد کرده است [۱۰]. این کاربردها شامل مهندسی بافت [۱۱]، کشت سلولی، رهایش دارو [۱۲]، دستگاه‌های جداسازی، حسگرها [۱۳]، جذب رنگینه و فلزات [۱۴-۱۶] و صافی‌هاست. وارد کردن نانوذرات مغناطیسی مانند ذرات آهن اکسید درون هیدروژل‌ها، نانوکامپوزیت‌هایی را ایجاد می‌کند که می‌توانند به‌وسیله میدان مغناطیسی کنترل‌شده کاربردهای مختلف داشته باشند [۱۷، ۱۸]. این کاربردها از رهایش دارو تا استفاده در درمان بیماری سرطان گسترده است. [۱۹]. همچنین در سال‌های اخیر، انواع هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی و هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی مغناطیسی سنتز شده‌اند

که خواص هیدروژل‌ها را اصلاح کرده و بهبود بخشیده‌اند. سلیمانی و همکاران [۲۰] اخیراً هیدروژل کامپوزیتی را بر پایه گرافن اکسید و الیاف سلولوز اصلاح‌شده تهیه و گزارش کردند، در زمان کوتاه می‌تواند رنگ‌های کاتیونی را جذب کند. همچنین، هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی بر پایه کاپاکاراگینان و آکرلیک اسید شامل نانوذرات نقره کلرید قابلیت بسیار زیادی برای جذب رنگ‌های کاتیونی نشان داده‌اند [۲۱]. هیدروژل‌های مغناطیسی بر پایه پلی‌وینیل‌الکل) و کربوکسی‌متیل سلولوز پیوندخورده با پلی‌وینیل‌ایمیدازول برای خارج کردن رنگینه و یون‌های فلزی از محلول آبی به‌کار گرفته شده‌اند. ظرفیت جذب رنگ قرمز کنگو با این هیدروژل مغناطیسی برابر با  $470 \text{ mg/g}$  گزارش شده است و رفتار جذب از سینتیک شبه‌مرتبه دوم و الگوی Temkin پیروی می‌کند [۲۲]. پورجوادی و همکاران [۲۳] حذف مغناطیسی رنگینه بنفش بلوری را با هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی مغناطیسی بر پایه نشاسته و آکرلیک اسید گزارش کردند. این هیدروژل بیشتر از ۸۵٪ رنگ را جذب کرده و پس از شست‌وشو و بازیابی استفاده مجدد شده است. حسین‌زاده و همکاران [۲۴] هیدروژل‌های مغناطیسی بر پایه کربوکسی‌متیل سلولوز و آکرلیک اسید را در فرایند ساده‌ای با روش پلیمرشدن رادیکالی برای جذب سریع رنگ بنفش بلوری سنتز کردند. فرایند جذب رنگ گرمازا بوده و نیز انرژی آزاد گیبس منفی نشان می‌دهد، فرایند جذب خودبه‌خود است. بیشینه مقدار جذب حدود  $137 \text{ mg/g}$  است و رفتار سینتیکی جذب نیز از سینتیک شبه‌مرتبه دوم پیروی می‌کند. در این پژوهش، هیدروژل‌های نانومغناطیسی با استفاده از کربوکسی‌متیل سلولوز، خاک دیاتومه و آکریل‌آمید، با روش هم‌رسوبی در جای یون‌های آهن دو و سه ظرفیتی در محیط قلیایی سنتز شده و به‌عنوان جاذب مؤثری برای جذب رنگینه‌های کاتیونی ارزیابی شدند. کربوکسی‌متیل سلولوز مشتق محلول در آب و بسیار مهم سلولوز است که به‌علت زیست‌تخریب‌پذیری، ارزانی و سمی نبودن توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۲۵]. این ترکیب کاربردهای بسیار زیادی در صنایع غذایی، دارویی، صنایع شوینده، رنگ و رزین و چسب دارد. کربوکسی‌متیل سلولوز افزون بر غلظت‌دهندگی، چسبندگی و ایجاد استحکام، انتشار و نگهداری آب، تثبیت‌کننده و عامل تعلیق‌ساز است [۲۶]. خاک‌ها به دلیل سطح تماس زیاد، و پایداری مکانیکی و شیمیایی به‌عنوان جاذب می‌توانند استفاده شوند [۲۷، ۲۸]. خاک دیاتومه یا سلیت نوعی خاک رسوبی است که از بقایای فسیلی جلبک‌های تک‌سلولی دیاتومه به‌وجود می‌آید. از این خاک به‌عنوان جاذب در تصفیه، جذب مایعات، پوشش‌های پلاستیک و لاستیک، عایق‌های گرمایی و به‌عنوان کاتالیزگر استفاده می‌شود [۲۹].

ساخت انگلستان، برای اندازه‌گیری مقدار جذب، طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوریه Brucker (FT-IR) مدل Tensor 27 ساخت آلمان برای شناسایی گروه‌های عاملی، میکروسکوپ الکترونی پوششی (SEM) مدل EM3200 KYKY ساخت آمریکا برای بررسی شکل‌شناسی سطح، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل Zeiss-EM10C 80 KV ساخت آلمان برای تعیین اندازه نانوذرات، گرماوزن‌سنج Perkin Elmer (TGA-DTG) مدل SII ساخت آمریکا برای بررسی پایداری گرمایی نمونه‌ها و مغناطیس‌سنج ارتعاشی (VSM) ساخت ایران برای مطالعه رفتار مغناطیسی نمونه‌ها به‌کار گرفته شد.

### ستنز هیدروژل

برای ستنز هیدروژل، ابتدا ۰/۷۵ g پلی‌ساکارید کربوکسی متیل سلولوز و ۰/۲۵ g خاک دیاتومه در ۳۰ mL آب مقطر جوشیده و سرد حل شد. سپس، محلول حاصل در حمام آب با دمای ۸۰°C به‌کمک همزن مکانیکی با سرعت ۱۵۰ rpm همزده شد تا یکنواخت شود. در مرحله بعد ۰/۱ g آمونیوم پرسولفات (APS) به‌عنوان آغازگر رادیکالی (حل شده در ۵ mL آب مقطر) به محلول اضافه و به‌مدت ۲-۳ min همزده شد. در مرحله بعد، ۳/۰ g آکریل‌آمید به ظرف واکنش اضافه و این محلول به‌مدت ۱ min به‌کمک همزن مکانیکی همزده شد. سپس، ۰/۱ g متیلن بیس‌آکریل‌آمید (حل شده در ۵/۰ mL آب مقطر) به‌عنوان شبکه‌ای‌کننده به ظرف واکنش افزوده شد. پس از آن، زمان ژل‌شدن اندازه‌گیری و اجازه داده شد، واکنش به‌مدت ۳۰ min ادامه یابد. سپس، هیدروژل تهیه شده برای آبیگری در ۱۵۰ mL اتانول ۹۶ درجه قرار داده شد. برای آب‌زدایی کامل هیدروژل هر ۱۲ h اتانول تعویض شد (۲ تا ۳ مرتبه). هیدروژل‌های آبیگری شده پس از قطعه‌قطعه شدن به‌کمک قیچی روی شیشه ساعت به‌مدت ۱۲ h درون گرم‌خانه در دمای ۵۰°C قرار گرفتند تا به‌طور کامل خشک شوند.

### ستنز هیدروژل‌های نانومغناطیسی

ابتدا ۰/۲ g هیدروژل ستنز شده وزن و به‌مدت یک روز در آب مقطر در دمای محیط قرار داده شد تا به تورم تعادلی برسد. برای تهیه هیدروژل‌های نانومغناطیسی به روش هم‌رسوبی، ۰/۱۵ g از  $FeCl_2$  با ۰/۳۵ g از  $FeCl_3$  به بشری اضافه شد که دارای ۱۰۰ mL آب مقطر بود. سپس، هیدروژل با استفاده از صافی برای خارج شدن آب اضافی متصل به آن صاف شده و در محلول دارای نمک‌های آهن به‌مدت ۱ h قرار داده شد. در مرحله بعد، این هیدروژل‌ها صاف شده و به‌مدت ۱ h درون محلول رقیق آمونیاک با pH برابر با ۱۰ قرار گرفتند. سپس، هیدروژل‌ها صاف شده و پس از شست‌وشو با آب مقطر به

تاکنون گزارشی مبنی بر ستنز و استفاده از هیدروژل‌های نانومغناطیسی بر پایه کربوکسی متیل سلولوز، خاک دیاتومه و آکریل‌آمید برای جذب رنگینه گزارش نشده است. استفاده خاک دیاتومه و وجود نانوذرات مغناطیسی با سطح تماس زیاد موجب شده است که این جاذب در مقایسه با سایر جاذب‌ها قدرت جذب رنگینه بسیار زیاد در زمان بسیار کوتاه داشته باشد. از مزیت‌های دیگر این جاذب قابلیت جذب مجدد رنگینه و نیز آسانی جمع‌آوری آن به‌کمک میدان مغناطیسی پس از جذب رنگینه است. اثر عوامل مختلفی مانند زمان تماس، غلظت اولیه محلول رنگینه، pH و دما بر مقدار جذب رنگینه بررسی شد. همچنین، رفتار ترمودینامیکی فرایند جذب رنگینه به‌وسیله هم‌دمای‌های جذب و رفتار سینتیکی آن بررسی شد.

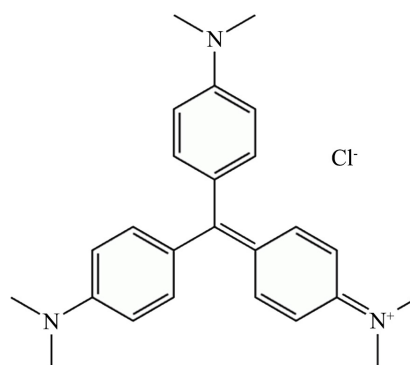
## تجربی

### مواد

کربوکسی متیل سلولوز و آمونیوم پرسولفات (APS) از شرکت Fluka سوئد، خاک دیاتومه از شرکت مواد معدنی world Minerals آمریکا، آکریل‌آمید (AAM) از شرکت LobaChemi هندوستان، متیلن بیس‌آکریل‌آمید (MBA) و سدیم بورهیدرید ( $NaBH_4$ ) از شرکت Merck آلمان و رنگینه کاتیونی بنفش بلوری از شرکت Sigma و نیز اتانول ۹۶ درجه از شرکت بیدستان تهیه و استفاده شدند. در تمام آزمون‌ها از آب مقطر برای جذب آب و تهیه هیدروژل و هیدروژل نانوکامپوزیتی استفاده شد. ساختار رنگینه کاتیونی بنفش بلوری در شکل ۱ نشان داده شده است.

### دستگاه‌ها و روش‌ها

دستگاه جذب فرابنفش-مرئی (UV-Vis) مدل M 350 Double Beam



شکل ۱- ساختار رنگینه بنفش بلوری.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)v}{m} \quad (4)$$

در این معادله،  $q_t$  ظرفیت جذب رنگینه در زمان  $t$  (mg/g)،  $C_0$  و  $C_t$  به ترتیب غلظت اولیه و غلظت محلول رنگینه در زمان  $t$  (mg/L)،  $v$  حجم محلول (L) و  $m$  جرم جاذب (g) است. دقت آزمون‌های انجام شده برای جذب رنگینه حدود ۳٪ بود.

#### بررسی همدمای جذب

رفتار جذب با الگوهای همدمای جذب Freundlich، Langmuir و Temkin بررسی شد. الگوی همدمای Langmuir، جذب را روی سامانه همگن به صورت تک‌لایه بیان می‌کند. در این الگو، فرایند جذب تعادلی است. معادله همدمای مربوط به الگوی Langmuir عبارت است از [۳۱]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (4)$$

در این معادله،  $q_e$  ظرفیت تعادلی جذب (mg/g) و  $C_0$  و  $C_e$  غلظت اولیه و تعادلی محلول (mg/L) است.  $q_m$  بیشترین ظرفیت جذب،  $m$  جرم جاذب (g) و  $K_L$  ثابت تعادل Langmuir (L/mg) است. الگوی Freundlich، معادله‌ای بر مبنای داده‌های تجربی است که می‌تواند جذب روی سامانه ناهمگن را به صورت یک یا چندلایه توصیف کند. الگوی Freundlich به کمک معادله (۶) ارائه می‌شود:

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

$n$  ثابت Freundlich و به انرژی پیوند بین رنگینه و جاذب وابسته است.  $K_F$  ثابت تعادل همدمای Freundlich و نشان‌دهنده قدرت جذب است. الگوی Temkin به کمک معادله (۷) بیان می‌شود:

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \quad (7)$$

در این معادله،  $B_T = R_T / b_T$  و  $b_T$  ثابت معادله Temkin بوده و به انرژی جذب وابسته هستند.  $K_T$  ثابت تعادل در الگوی Temkin است.

#### بررسی رفتار ترمودینامیکی جذب

انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G^\circ$ )، از جمله پارامترهای ترمودینامیکی مهم

منظور آب‌زدایی، در ۱۵۰ mL اتانول ۹۶ درجه قرار گرفتند. هیدروژل نانومغناطیسی حاصل با رنگ تیره، به مدت ۱۲ h در دمای ۵۰°C درون گرم‌خانه خشک شد.

#### بررسی مقدار تورم هیدروژل‌ها

مقدار ۰/۱۰ g هیدروژل خشک با مش ۶۰-۴۰، داخل بشر دارای ۱۵۰ mL آب مقطر ریخته و به مدت ۲۴ h در دمای محیط قرار داده شد تا به طور کامل متورم شود. سپس، هیدروژل با صافی خارج و پس از ۵ min وزن شد. نسبت تورم هیدروژل طبق معادله (۱) تعیین شد:

$$\text{نسبت تورم} = \frac{m_s - m_d}{m_d} \quad (1)$$

در این معادله،  $m_d$  وزن نمونه خشک (g) و  $m_s$  وزن هیدروژل متورم (g) است. دقت آزمایش‌های جذب آب انجام شده حدود ۴٪ بود. همچنین، درصد آکریل‌آمید پیوندخورده به CMC از معادله (۲) محاسبه شد:

$$\text{درصد پیوندزنی} = \frac{m_m - m_n}{m_m} \times 100 \quad (2)$$

در این معادله،  $m_w$  وزن اولیه مونومر و  $m_n$  وزن مونومر استخراج شده به وسیله حلال‌های آب و DMF است.

#### مطالعه حذف رنگینه بنفش بلوری به وسیله هیدروژل نانومغناطیسی

ابتدا محلول‌های استاندارد با غلظت‌های ۲ mg/L تا ۱۰ mg/L از رنگینه بنفش بلوری تهیه و طیف جذبی آن‌ها با دستگاه جذب فرابنفش- مرئی برای تعیین طول موج بیشینه جذب اندازه‌گیری شد. برای یافتن شرایط بهینه با حداکثر کارایی جاذب در حذف رنگینه از محلول، اثر عوامل مختلف از قبیل زمان تماس، دما، pH، مقدار جاذب و غلظت اولیه رنگینه بر درصد جذب و ظرفیت جذب هیدروژل‌های نانومغناطیسی بررسی شد. در آزمون‌های جذب رنگینه از همزن مغناطیسی با سرعت ۶۰ rpm استفاده شد. مقدار درصد جذب جاذب در زمان‌های مختلف از معادله (۳) محاسبه شد:

$$\text{Ad}\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (3)$$

در این معادله،  $\text{Ad}\%$  درصد جذب رنگینه در زمان  $t$ ،  $C_0$  و  $C_t$  به ترتیب غلظت اولیه و غلظت رنگینه در زمان  $t$  (mg/L) است. ظرفیت جذب جاذب از معادله (۴) به دست آمد [۳۰]:



۱۰ mg/L قرار داده شدند. این فرایند برای چرخه‌های مختلف جذب رنگینه تکرار شد.

است که در فرایند جذب در نظر گرفته شده و بر اساس معادله (۸) محاسبه می‌شود:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_p \quad (8)$$

در این معادله، T دما بر حسب کلونین،  $K_p$  ثابت تعادل جذب Temkin و R ثابت عمومی گازهاست (۸/۳۱۴ J/mol.K).

## نتایج و بحث

### هیدروژل‌های سنتزی نانومغناطیسی

ابتدا هیدروژل‌ها بر پایه کربوکسی‌متیل سلولوز، خاک دیاتومه و مونومر آکریل‌آمید از واکنش پلیمرشدن رادیکالی با آغازگر رادیکالی آمونیوم پرسولفات و شبکه‌ای‌کننده متیلن بیس آکریل‌آمید در محیط آبی سنتز شدند. درصد آکریل‌آمید پیوندخورده به CMC با توجه به معادله (۲)، حدود ۸۳٪ به دست آمد. سپس، هیدروژل‌های نانومغناطیسی با بارگذاری یون‌های آهن (II) و آهن (III) در هیدروژل و سپس هم‌رسوبی‌های این یون‌های آهن دو و سه‌ظرفیتی در محیط بازی تهیه شده و برای جذب رنگینه بنفش بلوری استفاده شدند.

### تأیید ساختار نمونه‌های سنتز شده با طیف‌سنجی FTIR

طیف FTIR کربوکسی‌متیل سلولوز، هیدروژل و هیدروژل نانومغناطیسی در شکل ۲ آمده است. در طیف مربوط به کربوکسی‌متیل سلولوز، جذب در ناحیه  $1043 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی C-O و جذب در نواحی  $1448$  و  $1655 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن گروه کربوکسیلات است. افزون بر این، جذب در ناحیه  $3400 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی گروه O-H است. در طیف مربوط به هیدروژل، ارتعاش کششی مربوط به گروه کربونیل پلی‌آکریل‌آمید در ناحیه  $1688 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود که نشانگر ورود آکریل‌آمید هنگام فرایند ژل شدن به واکنش است. جذب N-H آکریل‌آمید در ناحیه  $3300-3500 \text{ cm}^{-1}$  به وسیله جذب پهن O-H اسیدی پوشیده شده است. در طیف مربوط به هیدروژل نانومغناطیسی، جذب در ناحیه  $488 \text{ cm}^{-1}$  نشان‌دهنده وجود پیوند Fe-O است. همچنین، پهنای پیک در ناحیه  $3000-3500 \text{ cm}^{-1}$  تغییر یافته است که دلیل آن می‌تواند تغییر پیوندهای هیدروژنی و ایجاد برهم‌کنش‌های یون-دوقطبی بین یون‌های آهن و گروه‌های هیدروکسیل باشد.

### تعیین پایداری گرمایی با گرمای با گرمای سنجی

شکل ۳، نمودار تجزیه گرمایی مربوط به کربوکسی‌متیل سلولوز، هیدروژل و هیدروژل نانومغناطیسی را نشان می‌دهد. کاهش وزن اولیه نمونه‌ها تا دمای حدود  $150^{\circ}\text{C}$  مربوط به از دست دادن آب

### بررسی سینتیک جذب

برای مطالعه سینتیک فرایند جذب رنگینه به وسیله هیدروژل‌های نانومغناطیسی، از دو الگوی سینتیکی شبه‌مرتبه اول و شبه‌مرتبه دوم استفاده شد. الگوی سینتیکی شبه‌مرتبه اول نشان می‌دهد، نفوذ از یک لایه اتفاق می‌افتد و در آن تغییر جذب نسبت به زمان، متناسب با تعداد مکان‌های اشغال نشده در سطح جاذب است. این الگو به طور کلی با معادله (۹) بیان می‌شود [۳۲]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (9)$$

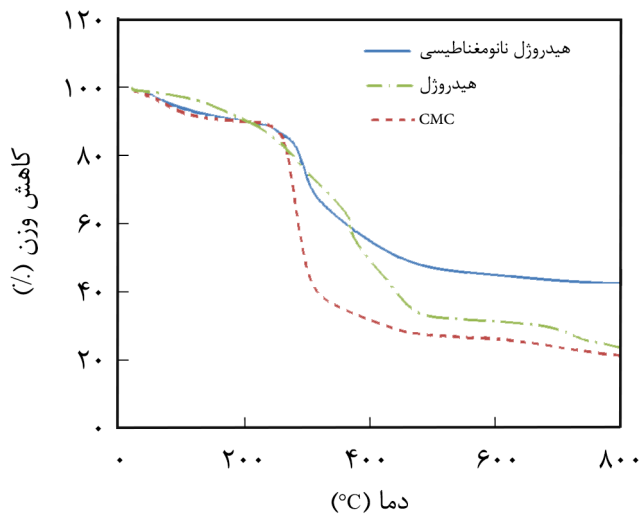
در این معادله،  $q_e$  ظرفیت جذب تعادلی و  $q_t$  ظرفیت جذب در زمان t و  $k_1$  ثابت سرعت است. الگوی سینتیکی شبه‌مرتبه دوم نشان می‌دهد، جذب شیمیایی مرحله تعیین‌کننده سرعت است و فرایندهای جذب سطحی را کنترل می‌کند و بر مبنای جذب فاز جامد است که در آن سرعت اشغال مکان‌های جذب، متناسب با مجذور تعداد مکان‌های اشغال نشده است. این الگو به طور کلی به شکل معادله (۱۰) بیان می‌شود [۳۳]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 (q_e)^2} + \frac{t}{q_e} \quad (10)$$

در این معادله،  $q_e$  و  $q_t$  به ترتیب ظرفیت جذب در زمان تعادل و ظرفیت جذب در زمان t (mg/g) است. مقادیر  $q_e$  و  $k_2$  می‌توانند از طریق شیب و عرض از مبدأ نمودار خطی  $t/q_t$  در مقابل t تعیین شوند.

### بازایی جاذب

قابلیت جذب مجدد رنگینه به وسیله جاذب با قراردادن ۰/۰۵ g از نمونه جاذب در محلولی از رنگینه بنفش بلوری با غلظت ۱۰ mg/L و حجم ۱۰۰ mL بررسی شد. پس از گذشت زمان ۱ h، غلظت محلول باقی‌مانده با دستگاه فرابنفش-مرئی اندازه‌گیری شد. سپس، نمونه‌ها از محلول رنگینه خارج شده و پس از سه مرتبه شست‌وشو با ۱۰ mL اتانول، مجدداً داخل محلول دیگری از رنگینه بنفش بلوری با غلظت



شکل ۳- دمانگاشت تجزیه گرمایی کربوکسی‌متیل سلولوز (CMC)، هیدروژل و هیدروژل نانومغناطیسی.

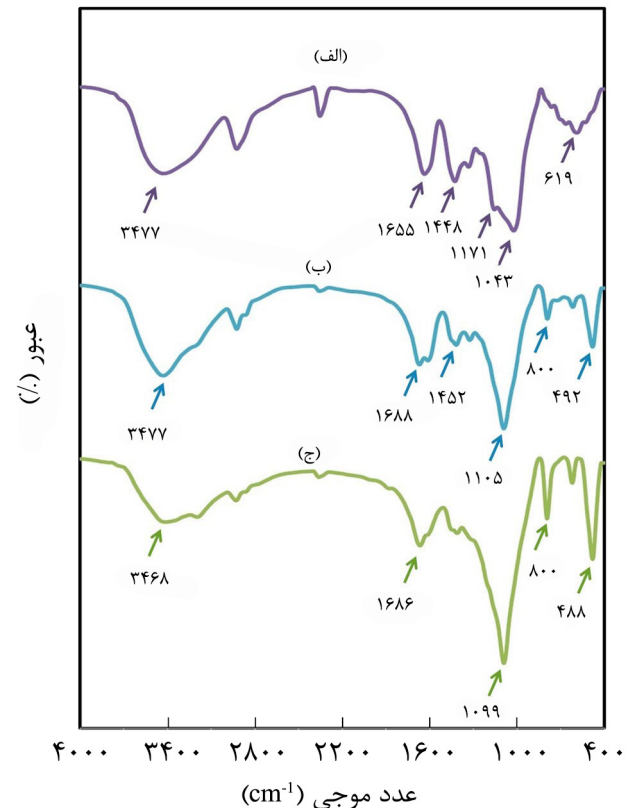
است. همچنین تصاویر مزبور نشان می‌دهد، ذرات نانومغناطیسی آهن اکسید در فضاهای متخلخل هیدروژل، پراکندگی خوبی دارد و موجب افزایش سطح تماس نسبت به هیدروژل اولیه شده‌اند. در شکل ۵ TEM هیدروژل‌های نانومغناطیسی نشان داده شده است. تصاویر TEM نیز نشان می‌دهد، نانوذرات مغناطیسی آهن پراکندگی یکنواخت و مناسبی در بافت هیدروژل دارند و متوسط اندازه آن‌ها حدود ۱۵-۵ nm است.

#### ارزیابی رفتار مغناطیسی

رفتار مغناطیسی نمونه‌ها با دستگاه مغناطیس‌سنج ارتعاشی بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد، هیدروژل‌ها رفتار ابرپارامغناطیسی دارند (شکل ۶) که به دلیل وجود نانوذرات مغناطیسی در بستر هیدروژل است. مقدار مغناطیسی شدن اشباع در دمای محیط برابر با  $7/8 \text{ emu/g}$  برای هیدروژل مغناطیسی سنتز شده است. نبود پسماند مغناطیسی نشان‌دهنده وجود نانوذرات مغناطیسی تک‌حوزه در نانوحفره‌های هیدروژل است. فضاهای موجود در شبکه هیدروژل به‌عنوان نانوواکنشگاه عمل می‌کنند و مانع از تجمع نانوذرات با گذشت زمان می‌شوند. در نتیجه، نانوذرات مغناطیسی پایداری را ایجاد می‌کنند.

#### مطالعه مقدار تورم هیدروژل با زمان

شکل ۷ روند جذب آب و تورم هیدروژل و هیدروژل نانومغناطیسی را نسبت به زمان نشان می‌دهد. تورم هیدروژل به دلیل آب‌پوشی گروه‌های آب‌دوست هیدروژل مانند گروه‌های هیدروکسیل و

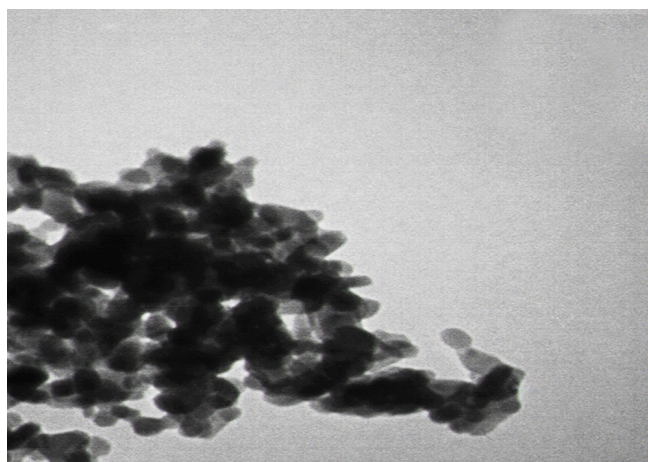


شکل ۲- طیف FTIR: (الف) کربوکسی‌متیل سلولوز، (ب) هیدروژل و (ج) هیدروژل نانومغناطیسی.

این نمودار نشان می‌دهد، کربوکسی‌متیل سلولوز پایداری کمتری از هیدروژل سنتز شده دارد. پایداری گرمایی هیدروژل نسبت به پلی‌ساکارید اولیه به دلیل تشکیل ساختار شبکه‌ای در هیدروژل و وجود پلی‌آکریل‌آمید است [۳۴]. همچنین مشاهده شد، به‌کارگیری نانوذرات آهن اکسید در بستر هیدروژل موجب افزایش پایداری گرمایی شده است. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، در دمای  $600^\circ\text{C}$  کاهش وزن ۵۵، ۶۸، و ۷۲٪ به ترتیب برای هیدروژل نانومغناطیسی، هیدروژل و CMC مشاهده می‌شود. برهم‌کنش قوی نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  پراکنده شده در هیدروژل با زنجیرهای پلیمری مانع تحرک مولکول‌ها در اثر گرما و تخریب گرمایی آن‌ها می‌شود [۳۵].

#### بررسی پراکندگی و اندازه ذرات نانومغناطیسی با SEM و TEM

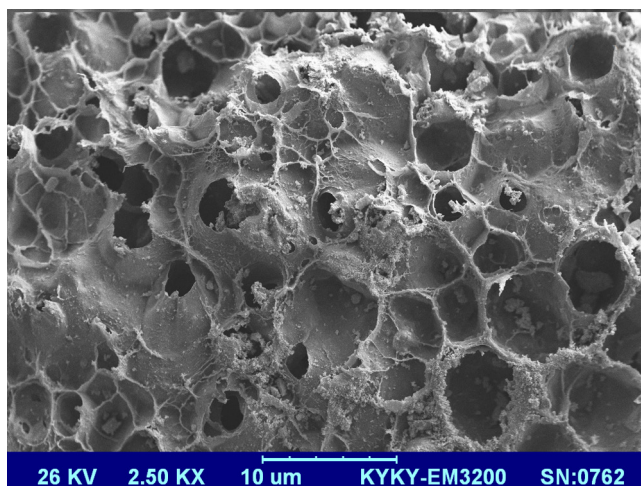
شکل ۴ تصاویر SEM هیدروژل‌های نانومغناطیسی را با بزرگ‌نمایی ۲۵۰۰ و ۴۰۰۰۰ برابر نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشخص است، هیدروژل نانوکامپوزیتی مغناطیسی تخلخل خوبی دارد که این تخلخل به دلیل روش تهیه و فراورش هیدروژل و نیز وجود خاک دیاتومه و نانوذرات مغناطیسی در بستر هیدروژل



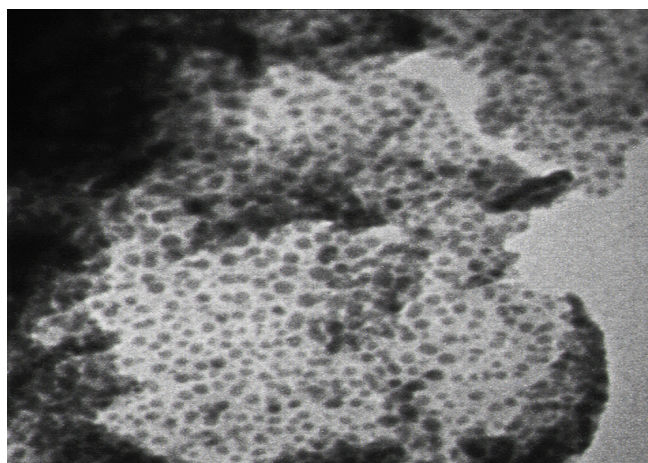
80 nm

Mag = 60.000 KX

(الف)



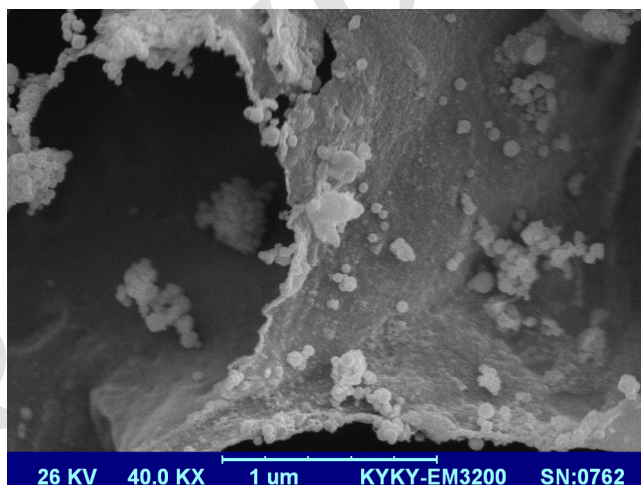
(الف)



50 nm

Mag = 100.000 KX

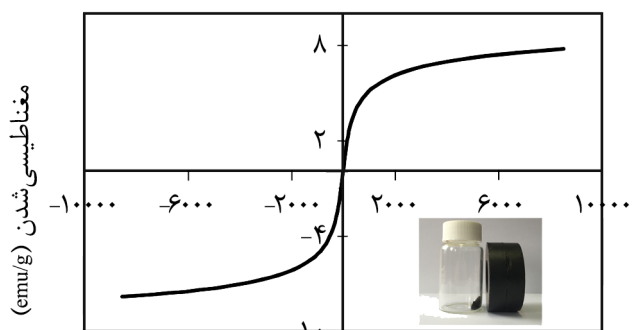
(ب)



(ب)

شکل ۵- تصاویر TEM هیدروژل نانومغناطیسی با بزرگ‌نمایی: (الف) ۶۰۰۰۰ و (ب) ۱۰۰۰۰۰ برابر.

شکل ۴- تصاویر SEM هیدروژل نانومغناطیسی با بزرگ‌نمایی: (الف) ۲۵۰۰ و (ب) ۴۰۰۰۰ برابر.



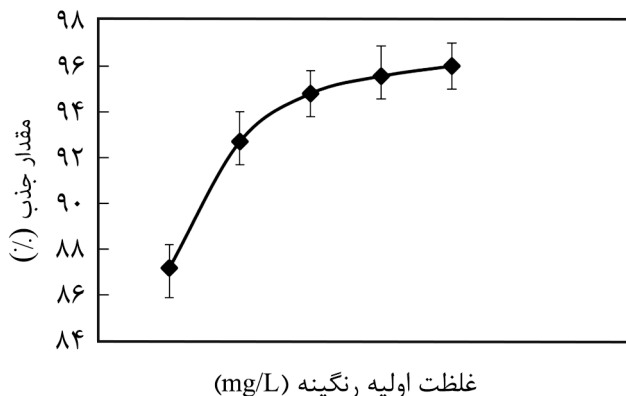
میدان مغناطیسی اعمال شده (G)

شکل ۶- رفتار مغناطیسی هیدروژل نانومغناطیسی.

کربوکسیلات پلی ساکارید و گروه آمید مربوط به آکریل آمید است. هیدروژل نسبت به هیدروژل نانوکامپوزیتی مغناطیسی تورم بیشتری دارد، زیرا نانوذرات مانند شبکه‌ای‌کننده عمل می‌کنند و فضای در اختیار برای جذب آب را کاهش می‌دهند. سرعت جذب آب و متورم شدن در ابتدا بسیار زیاد است، به طوری که هیدروژل و هیدروژل نانومغناطیسی در ۴ min اول به ترتیب ۶۶ و ۴۳ برابر وزن اولیه جذب آب دارند. سپس شیب منحنی تورم نسبت به زمان کاهش یافته و در نهایت پس از حدود ۶۰ min به تعادل می‌رسد.

اثر زمان تماس روی عملکرد جاذب برای جذب رنگینه از محلول آبی شکل ۸ نشان می‌دهد، فرایند جذب مولکول‌های رنگینه به وسیله





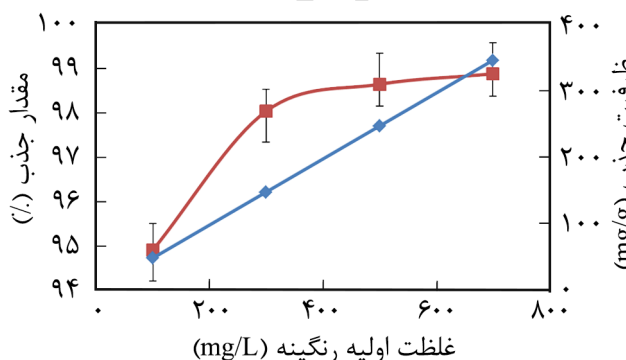
غلظت اولیه رنگینه (mg/L)

شکل ۹- اثر غلظت اولیه محلول رنگینه بر ظرفیت جذب آن به وسیله هیدروژل نانومغناطیسی.

غلظت ۲ mg/L تا ۱۰ mg/L استفاده شد. مطابق شکل ۹، با افزایش غلظت اولیه رنگینه، ظرفیت جذب جذب افزایش می‌یابد، به طوری که با افزایش غلظت رنگینه از ۲ mg/L تا ۱۰ mg/L، درصد جذب رنگینه از ۸۷٪ به حدود ۹۶٪ می‌رسد. در واقع، با افزایش غلظت رنگینه تعداد جایگاه‌های فعال بیشتری در سطح جاذب به وسیله مولکول‌های رنگینه اشغال می‌شود. در غلظت‌های بیشتر نیز روند مشابهی دیده می‌شود و افزایش غلظت اولیه باعث افزایش درصد جذب می‌شود (شکل ۱۰). همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، هنگامی که غلظت اولیه رنگینه ۷۰۰ mg/L است، بیشترین ظرفیت و درصد جذب رنگینه به ترتیب برابر با ۳۴۶ mg/g و ۹۸/۹٪ است. نتایج نشان می‌دهد، جاذب نانومغناطیسی سنتز شده در غلظت‌های کم و نیز در غلظت‌های زیاد رنگینه قابلیت جذب مقادیر مناسبی از آن را دارند.

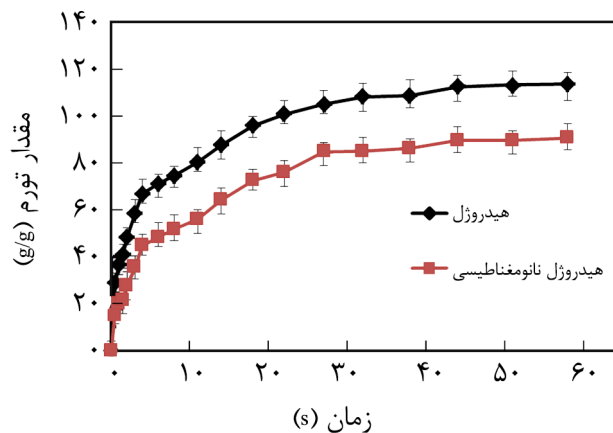
#### اثر دما بر مقدار جذب رنگینه

مقدار جذب رنگینه بنفش بلوری به وسیله هیدروژل‌های نانومغناطیسی



غلظت اولیه رنگینه (mg/L)

شکل ۱۰- اثر غلظت‌های بیشتر رنگینه بر ظرفیت جذب آن به وسیله هیدروژل نانومغناطیسی.



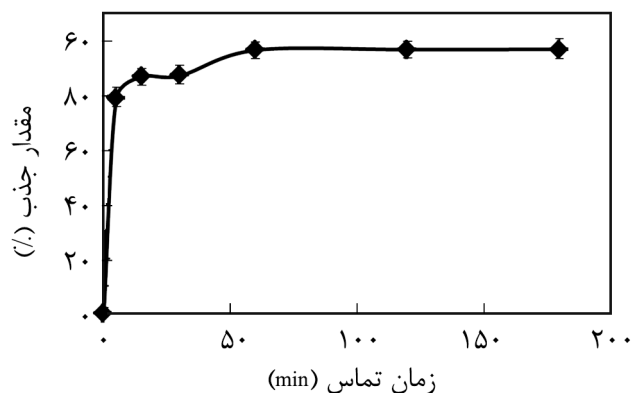
زمان (s)

شکل ۷- تورم هیدروژل و هیدروژل نانومغناطیسی نسبت به زمان.

هیدروژل نانومغناطیسی ابتدا سریع است، به طوری که در ۵ min اول حدود ۷۸٪ جذب رنگینه به سرعت اتفاق می‌افتد. پس از گذشت ۶۰ min به علت کاهش جایگاه‌های فعال روی سطح جاذب، فرایند جذب کند می‌شود و به تعادل می‌رسد. جذب سریع مولکول‌های رنگینه در مراحل اولیه ناشی از سطح تماس زیاد جاذب نانومغناطیسی سنتز شده به دلیل تخلخل هیدروژل و وجود نانوذرات مغناطیسی و خاک دیاتومه است. بررسی‌ها نشان داد، وجود نانوذرات مغناطیسی و خاک‌ها در بستر هیدروژل‌ها موجب افزایش سطح تماس آن‌ها می‌شوند [۳۶]. شکل ۸ نشان می‌دهد، پس از یک مرحله سریع جذب رنگینه، در ادامه با اشغال شدن مکان‌های فعال جاذب، روند جذب رنگینه کند می‌شود تا به تعادل برسد.

#### اثر غلظت اولیه محلول رنگینه بر ظرفیت جذب

برای بررسی اثر غلظت اولیه بر ظرفیت جذب، از محلول‌هایی با



زمان تماس (min)

شکل ۸ اثر زمان تماس بر جذب رنگینه بنفش بلوری از محلول آبی به وسیله هیدروژل نانومغناطیسی.

جدول ۱- انرژی آزاد گیبس مربوط به فرایند جذب رنگ بنفش بلوری به وسیله هیدروژل نانومغناطیسی.

$\Delta G$ (kJ/mol)	$\ln K_{Temkin}$	T(K)
-۳/۹۸	۱/۶	۲۹۸/۱۵

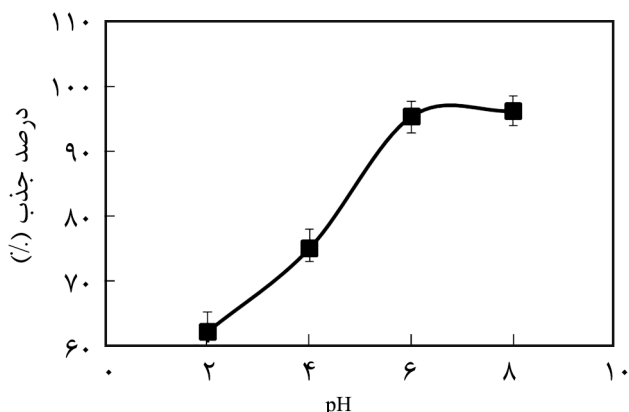
نیست. بنابراین، مقدار بهینه درصد جذب مربوط به pH ختشی است. رفتار مشابهی برای افزایش جذب رنگینه با افزایش pH به وسیله هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی بر پایه کربوکسی متیل سلولوز گزارش شده است [۳۸].

#### مقایسه جاذب تهیه شده با سایر جاذب‌ها

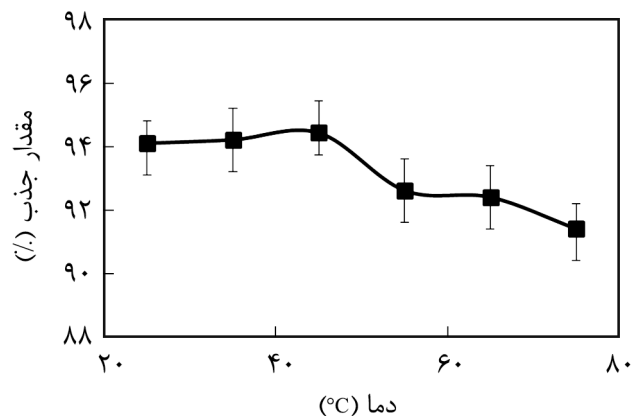
**جدول ۲** مقایسه جاذب نانومغناطیسی تهیه شده با سایر جاذب‌ها برای جذب رنگینه بنفش بلوری را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این جدول مشخص است، هیدروژل‌های نانومغناطیسی تهیه شده در این پژوهش در مقایسه با سایر جاذب‌ها سرعت جذب خوبی داشته و نیز قابلیت زیادی برای جذب مجدد رنگ دارند. مزیت دیگر این جاذب‌ها سهولت جمع‌آوری آن به کمک میدان مغناطیسی پس از جذب رنگینه است.

#### بررسی الگوهای هم‌دمای جذب و سینتیک فرایند جذب

برای مطالعه بیشتر فرایند جذب رنگینه، الگوهای خطی هم‌دمای Freundlich، Langmuir و Temkin با توجه به داده‌های حاصل از آزمون‌های جذب رنگینه بنفش بلوری رسم شد. بهترین الگوی جذب رنگینه طبق **جدول ۳** و **شکل‌های ۱۳، ۱۴ و ۱۵** هم‌دمای Temkin است. در الگوی Temkin فرض می‌شود، با افزایش پوشش، گرمای جذب به‌طور خطی کاهش می‌یابد. ضریب هم‌بستگی ( $R^2$ ) در هم‌دمای



شکل ۱۲- تغییرات درصد جذب رنگینه بنفش بلوری به وسیله جاذب با تغییرات pH.



شکل ۱۱- اثر دما بر مقدار جذب رنگینه بنفش بلوری به وسیله هیدروژل نانومغناطیسی.

در دماهای ۲۵°C تا ۷۰°C بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد، با افزایش دمای محلول، ظرفیت جذب رنگینه هیدروژل‌های نانومغناطیسی ابتدا ثابت است و سپس کاهش می‌یابد. همان‌طور که در شکل ۱۱ مشاهده می‌شود، از دمای محیط تا دمای ۴۰°C، درصد جذب تغییر چندانی نمی‌کند و ثابت است. از دمای ۵۰°C تا دماهای بیش از آن، به دلیل افزایش بیشتر انرژی جنبشی مولکول‌ها و در نتیجه کاهش برهم‌کنش بین مولکول‌های رنگینه و سطح جاذب، درصد جذب رنگینه کاهش می‌یابد. روند مشابهی برای کاهش جذب رنگینه با افزایش دما با سایر جاذب‌ها گزارش شده است [۳۷]. از آنجا که با افزایش دما مقدار جذب رنگینه کاهش می‌یابد، بنابراین فرایند جذب رنگ گرم‌زا است. **جدول ۱**، انرژی آزاد گیبس محاسبه شده بر اساس معادله (۸) و خودبه‌خود بودن فرایند جذب را نشان می‌دهد. مقدار عددی کوچک انرژی آزاد گیبس نشان می‌دهد، فرایند جذب رنگینه از نوع فیزیکی است.

#### اثر pH بر مقدار جذب رنگینه

درصد حذف رنگینه بنفش بلوری با تغییرات pH در **شکل ۱۲** نشان داده شده است. در محیط اسیدی درصد جذب رنگینه کم است و این به دلیل رقابت میان یون‌های  $H^+$  با کاتیون‌های رنگینه برای جذب روی مکان‌های جاذب است. به عبارت دیگر، در محیط اسیدی پروتون‌دار شدن مکان‌های فعال جذب رنگینه، موجب می‌شود تا کاتیون‌های رنگینه تمایلی برای جذب روی این مکان‌ها نداشته باشند. با افزایش pH تا حدود ۸ به دلیل از دست رفتن پروتون موجود روی گروه کربوکسیل پلی‌ساکارید CMC و افزایش یون‌های کربوکسیلات و ایجاد جاذبه بیشتر با رنگینه کاتیونی، مقدار جذب رنگینه افزایش یافته است. در pH های بیش از ۸ به دلیل واکنش بین مولکول رنگینه و یون  $OH^-$  و تخریب ساختار رنگینه، بررسی مقدار جذب معتبر

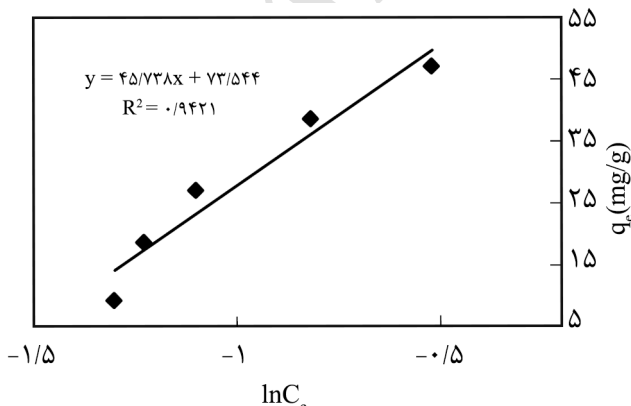
جدول ۲- مقایسه عملکرد جذب رنگینه با جاذب‌های مختلف.

مرجع	جذب به وسیله میدان مغناطیسی خارجی	قابلیت استفاده مجدد پس از ۴ چرخه (%)	زمان جذب ۸۰٪ غلظت اولیه رنگینه (min)	نسبت ظرفیت جذب به غلظت اولیه رنگینه	غلظت اولیه رنگینه (mg/L)	ظرفیت جذب رنگینه تعادلی (mg/g)	نوع جاذب
۳۷	خیر	-	-	۱/۷	۱۰۰	۱۷۰	مونت‌موریلونیت
۳۸	بله	۹۵/۵	۵	۲/۸	۲۵۰	۷۰۰	هیدروژل مغناطیسی بر پایه گرافن اکسید
۳۹	بله	۹۶	>۵۰	۱/۷	۱۰	۱۷	هیدروژل مغناطیسی بر پایه کاراگینان و پلی وینیل الکل
۴۰	خیر	-	۵۰	۰/۵۵	۲۵۰	۱۳۸/۷	نانوکامپوزیت آلومینوسیلیکات متخلخل سولفات‌دار شده
۴۱	خیر	-	۱۵۰۰	۲/۸۶	۱۰	۲۸/۶	هیدروژل بر پایه پلی آکرلیک اسید، آکریل‌آمید و آمیلوز
۴۲	خیر	-	۵۰	۰/۸۳	۳۰	۲۵	هیدروژل نانوکامپوزیتی پلی (N-ایزوپروپیل آکریل‌آمید) و خاک رس
۴۳	بله	-	۵	۰/۸۳۱	۱۰	۸/۳۱	هیدروژل نانو مغناطیسی بر پایه کاپاکاراگینان و آکرلیک اسید
-	بله	۹۵	۵	۰/۴۹	۷۰۰	۳۴۶	کار حاضر

نشان می‌دهد و معادله آن با داده‌های تجربی برازش خوبی دارد. در بسیاری دیگر از سامانه‌های جذب رنگینه بر پایه هیدروژل‌ها نیز رفتار منطبق با الگوی سینتیک جذب شبه‌مرتبه دوم گزارش شده است [۴۴]. داده‌های سینتیک حاصل از این بررسی در **جدول ۴** آمده است.

#### بازیابی جاذب و بررسی قابلیت جذب مجدد رنگینه

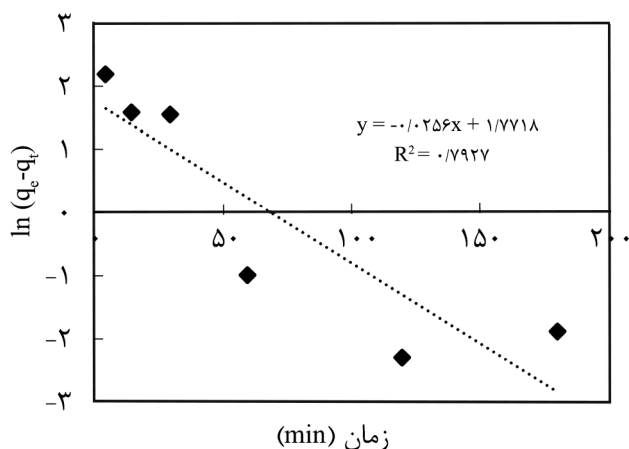
از ویژگی‌های بسیار مهم جاذب‌ها قابلیت جذب مجدد ماده جذب‌شونده است. این ویژگی از نظر اقتصادی بسیار با اهمیت است و موجب می‌شود، جاذب بتواند چند مرتبه استفاده شود [۴۵]. از این رو، جاذب نانومغناطیسی سنتز شده در این پژوهش بررسی شد.



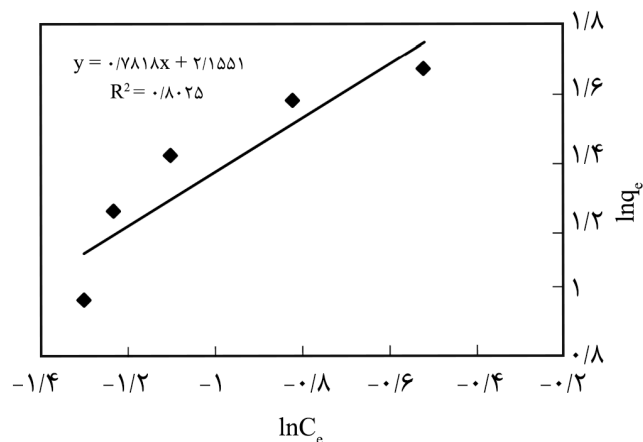
شکل ۱۳- الگوی خطی هم‌دمای Temkin برای جذب رنگینه بنفش بلوری به وسیله جاذب.

Temkin برای جذب رنگینه ۰/۹۸۲ به دست آمده است که بیشتر از ضرایب همبستگی ( $R^2$ ) در هم‌دمای Freundlich و Langmuir است. **شکل ۱۶** نمودار سینتیک شبه‌مرتبه اول و **شکل ۱۷** نمودار سینتیک شبه‌مرتبه دوم را برای فرایند جذب رنگینه بنفش بلوری به وسیله هیدروژل نانومغناطیسی نشان می‌دهد. الگوی سینتیک شبه‌مرتبه اول نسبت به الگوی شبه‌مرتبه دوم، توصیف ضعیفی از داده‌های سینتیک جذب رنگینه بنفش بلوری دارد. همان‌طور که در شکل ۱۷ مشخص است، الگوی شبه‌مرتبه دوم انطباق بسیار مناسبی با این سامانه جذب جدول ۳- ثابت‌های هم‌دمای ترمودینامیکی جذب رنگینه بنفش بلوری به وسیله هیدروژل نانومغناطیسی.

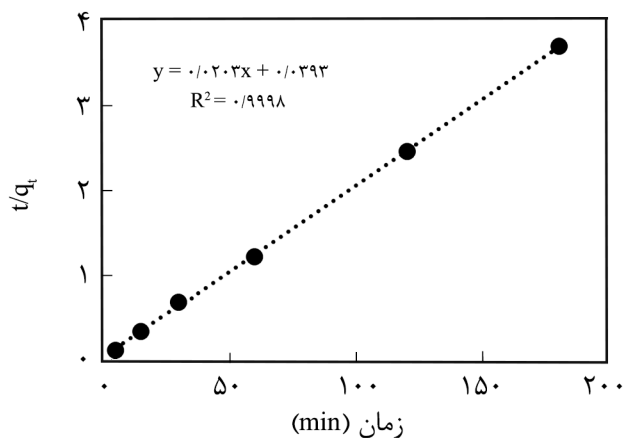
الگوی هم‌دمای	پارامتر	مقدار	ضریب همبستگی ( $R^2$ )
Freundlich	$K_F, ((\text{mg/g}) (\text{mg/L})^{1/n})$	۸/۶۲۸۷	۰/۸۰۲۵
Langmuir	$q_{m, \text{calc}}, K_L, R_L$	۳۰/۹۵۹۷ ۱/۱۲۱۵ ۰/۰۸۱۸	۰/۳۱۹۹
Temkin	$K_T (L/\text{mg}), B$	۴/۹۹۲۵ ۴۵/۷۳۸۰	۰/۹۴۲۱



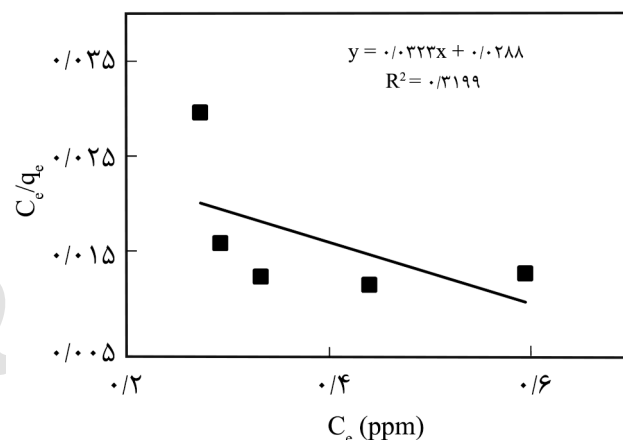
شکل ۱۶- نمودار سینتیکی شبه مرتبه اول برای فرایند جذب رنگینه بنفش بلوری به وسیله هیدروژل نانومغناطیسی.



شکل ۱۴- الگوی خطی هم‌دمای Freundlich برای جذب رنگینه بنفش بلوری به وسیله جاذب.



شکل ۱۷- نمودار سینتیکی شبه مرتبه دوم برای فرایند جذب رنگینه بنفش بلوری به وسیله هیدروژل نانومغناطیسی.



شکل ۱۵- الگوی خطی هم‌دمای Langmuir برای جذب رنگینه بنفش بلوری به وسیله جاذب.

مرتبه استفاده در چرخه جذب-واجذب، حدود ۹۰٪ رنگینه محلول را جذب کنند و باز هم دوباره پس از شست‌وشو استفاده شود. نتایج نشان می‌دهد، فرایند جذب رنگینه برگشت‌پذیر بوده و ساختار جاذب نیز پایدار است. به طوری که پس از هر بار استفاده، تغییر شایان توجهی نمی‌کند. در نتیجه می‌تواند مجدداً رنگینه جذب شده و سپس به کمک میدان مغناطیسی خارجی جداسازی شود. همچنین، برگشت‌پذیری جذب رنگینه و وجود چرخه‌های جذب و واجذب شاهد دیگری است که نشان می‌دهد، فرایند جذب رنگینه از نوع فیزیکی است.

نتایج در شکل ۱۸ آمده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، هیدروژل‌های نانومغناطیسی حاصل می‌توانند حتی پس از ۸ جدول ۴- داده‌های سینتیکی جذب رنگینه بنفش بلوری به وسیله هیدروژل نانومغناطیسی.

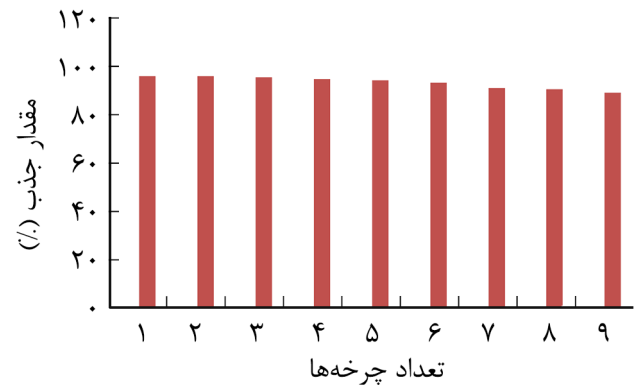
الگوی سینتیکی جذب	پارامتر	مقدار	ضریب هم‌بستگی (R <sup>2</sup> )
شبه مرتبه اول	q <sub>e, calc</sub> (mg/g) k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	۵/۸۱۴ ۰/۰۲۵۶	۰/۷۹۲۷
شبه مرتبه دوم	q <sub>e, calc</sub> (mg/g) k <sub>2</sub> (g/mg.min)	۴۹/۲۶۱۱ ۰/۰۱۰۵	۰/۹۹۹۸



به کار گرفته شدند. این هیدروژل‌ها در مجاورت نمک‌های آهن دو و سه‌ظرفیتی در محیط قلیایی از هیدروژل اولیه تهیه شدند. در pH برابر با ۷ و زمان ۶۰ min، بیشترین مقدار ظرفیت و درصد جذب رنگینه بنفش بلوری به ترتیب برابر با ۳۴۶ mg/g و ۹۸/۸٪ برای غلظت اولیه ۷۰۰ mg/L به دست آمد. بررسی قابلیت جذب مجدد رنگینه نشان داد، هیدروژل‌های نانومغناطیسی حاصل می‌توانند حتی پس از ۸ مرتبه استفاده در چرخه جذب-واجذب، حدود ۹۰٪ رنگینه محلول را مجدداً جذب کنند. باز هم دوباره پس از شست‌وشو استفاده شده و به آسانی با میدان مغناطیسی جداسازی شوند. الگوی جذب مطابق هم‌دمای Temkin بوده و توصیف خوبی از رفتار جذب ارائه داده است. ضریب هم‌بستگی در هم‌دمای Temkin برای جذب رنگینه ۰/۹۸۲ به دست آمده است که بیشتر از ضرایب هم‌بستگی در هم‌دمای Freundlich و Langmuir است. مطالعات سینتیکی نیز نشان داد، فرایند جذب از الگوی سینتیکی شبه‌مرتبه دوم پیروی می‌کند. فرایند جذب رنگینه خودبه‌خود و از نوع فیزیکی است. این هیدروژل‌ها برای جذب انواع رنگینه‌های کاتیونی با غلظت‌های مختلف مؤثرند و به راحتی بازیابی استفاده مجدد می‌شوند.

## مراجع

- Bai H., Zhang Q., He T., Zheng G., Zhang G., Zheng L., and Ma S., Adsorption Dynamics, Diffusion and Isotherm Models of Poly(NIPAm/LMSH) Nanocomposite Hydrogels for the Removal of Anionic Dye Amaranth from an Aqueous Solution, *Appl. Clay Sci.*, **124-125**, 157-166, 2016.
- Zangeneh H., Zinatizadeh A.A.L., Habibi M., Akia M., and Hasnain Isa M., Photocatalytic Oxidation of Organic Dyes and Pollutants in Wastewater using Different Modified Titanium Dioxides: A Comparative Review, *J. Ind. Eng. Chem.* **26**, 1-36, 2015.
- Martínez-Huitle C.A. and Brillas E., Decontamination of Wastewaters Containing Synthetic Organic Dyes by Electrochemical Methods: A General Review, *Appl. Catal. B: Environ.*, **87**, 105-145, 2009.
- Sandeman S.R., Gun'ko V.M., Bakalinska O.M., Howell C.A., Zheng Y., Kartel M.T., Phillips G.J., and Mikhalovsky S.V., Adsorption of Anionic and Cationic Dyes by Activated Carbons, PVA Hydrogels, and PVA/AC Composite, *J. Colloid Interf. Sci.*, **358**, 582-592, 2011.
- Mu B. and Wang A., Adsorption of Dyes onto Palygorskite and its Composites: A Review, *J. Environ. Chem. Eng.* **4**, 1274-1294, 2016.
- Wang L., Xin X., Yang M., Ma X., Shen J., Song Z., and Yuan S., Effects of Graphene Oxide and Salinity on Sodium Deoxycholate Hydrogels and Their Applications in Dye Absorption, *Colloid Surf. A.*, **483**, 112-120, 2015.
- Ullah F., Othman M.B., Javed F., Ahmad Z., and Md Akil H., Classification, Processing and Application of Hydrogels: A Review, *Mater. Sci. Eng. C.*, **57**, 414-433, 2015.
- Varaprasad K., Raghavendra G.M., Jayaramudu T., Yallapu M.M., and Sadiku R.: A Mini Review on Hydrogels Classification and Recent Developments in Miscellaneous Applications, *Mater. Sci. Eng. C.*, **79**, 958-971, 2017.
- Yanagawa F., Sugiura S., and Kanamori T., Hydrogel Microfabrication Technology Toward Three Dimensional Tissue Engineering, *Regen. Ther.*, **3**, 45-57, 2016.
- Fakhari A. and Anand Subramony J., Engineered In-situ Depot-Forming Hydrogels for Intratumoral Drug Delivery, *J. Control.*



شکل ۱۸- چرخه جذب-واجذب رنگینه بنفش بلوری به وسیله هیدروژل نانومغناطیسی.

## نتیجه‌گیری

در این پژوهش، هیدروژل‌های نانومغناطیسی تهیه شده بر پایه کربوکسی‌متیل سلولوز، خاک دیاتومه و آکریل‌آمید به‌عنوان جاذب مؤثر برای حذف رنگینه کاتیونی بنفش بلوری از محلول‌های آبی

- Release*, **220**, 465-475, 2015.
11. Le Goff G.C., Srinivas R.L., Hill W.A., and Doyle P.S., Hydrogel Microparticles for Biosensing, *Eur Polym. J.*, **72**, 386-412, 2015.
  12. Sekhavat Pour Z. and Ghaemy M., Removal of Dyes and Heavy Metal Ions from Water by Magnetic Hydrogel Beads Based on Poly(vinyl alcohol)/Carboxymethyl Starch-g-Poly(vinyl imidazole), *RSC Adv.*, **5**, 64106-64118, 2015.
  13. Marandi Bagheri Gh. and Seyrani R., Carrageenan-based Hydrogel Nanocomposites Prepared in Presence of Carbon Nanotubes and Their Adsorption of Brilliant Green, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **28**, 517-528, 2016.
  14. Nazarzadeh Zare E., Mansour Lakouraj M., and Kasirian N., Fabrication and Characterization of Dextrin-g-Polypyrrole/ Graphene Oxide Nanocomposite for Effective Removal of Pb(II) and Methylene Blue Dye from Aqueous Solution, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **30**, 447-462, 2017.
  15. Ozay O., Ekici S., Baran Y., Kubilay S., Aktas N., and Sahiner N., Utilization of Magnetic Hydrogels in the Separation of Toxic Metal Ions from Aqueous Environments, *Desalination*, **260**, 57-64, 2010.
  16. Zhang J., Huang Q., and Du J., Recent Advances in Magnetic Hydrogels, *Polym. Int.*, **65**, 1365-1372, 2016.
  17. Lai W.F. and He Z.D., Design and Fabrication of Hydrogel-Based Nanoparticulate Systems for In-Vivo Drug Delivery, *J. Control. Release*, **243**, 269-282, 2016.
  18. Soleimani K., Tehrani A.D., and Adeli M., Bioconjugated Graphene Oxide Hydrogel as an Effective Adsorbent for Cationic Dyes Removal, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **147**, 34-42, 2018.
  19. Dargahi M., Ghasemzadeh H., and Bakhtiary A., Highly Efficient Absorption of Cationic Dyes by Nano Composite Hydrogels Based on  $\kappa$ -Carrageenan and Nano Silver Chloride, *Carbohydr. Polym.* **181**, 587-595, 2018.
  20. Sekhavat Pour Z. and Ghaemy M., Removal of Dyes and Heavy Metal Ions from Water by Magnetic Hydrogel Beads Based on Poly(vinyl alcohol)/Carboxymethyl Starch-g-Poly(vinyl imidazole), *RSC Adv.*, **5**, 64106-64118, 2015.
  21. Pourjavadi A., Hosseini S.H., Seidi F., and Soleyman R., Magnetic Removal of Crystal Violet from Aqueous Solutions Using Polysaccharide-Based Magnetic Nanocomposite Hydrogels, *Polym. Int.*, **62**, 1038-1044, 2013.
  22. Hosseinzadeh H. and Javadi A., Fabrication and Characterization of CMC-Based Magnetic Superabsorbent Hydrogel Nanocomposites for Crystal Violet Removal, *Polym. Adv. Technol.*, **27**, 1609-1616, 2016.
  23. Lin Q., Gao M., Chang J., and Ma H., Adsorption Properties of Crosslinking Carboxymethyl Cellulose Grafting Dimethyldiallylammonium Chloride for Cationic and Anionic Dyes, *Carbohydr. Polym.*, **151**, 283-294, 2016.
  24. Pourjavadi A. and Ghasemzadeh H., CMC-g-Poly(sodium acrylate)/Kaolin Superabsorbent Hydrogel Composites: Synthesis, Characterization and Swelling Behaviour, *Polym. Polym. Compos.*, **14**, 701-712, 2006.
  25. Zhang Q., Zhang T., He T., and Chen L., Removal of Crystal Violet by Clay/PNIPAm Nanocomposite Hydrogels with Various Clay Contents, *Appl. Clay Sci.*, **90**, 1-5, 2014.
  26. Bagheri Marandi G., and Baharlou M., Synthesis of Hydrogel Nanocomposites of Acrylamide- Itaconic Acid Using Laponite and Study of Crystal Violet Dye Adsorption, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **24**, 505-514, 2012.
  27. Pourjavadi A., Soleyman R., Ghasemzadeh H., and Salimi H., CMC Celite Superabsorbent Composites: Effect of Reaction Variables on Saline-Absorbency under Load, *Iran. Polym. J.*, **19**, 571-579, 2010.
  28. Jeon Y. S., Lei J., and Kim J.H., Dye Adsorption Characteristics of Alginate/Polyaspartate Hydrogels, *J. Ind. Eng. Chem.*, **14**, 726-731, 2008.
  29. Yu C., Wang F., Zhang C., Fu S., and Lucia L.A., The Synthesis and Absorption Dynamics of a Lignin-Based Hydrogel for Remediation of Cationic Dye-Contaminated Effluent, *React. Funct. Polym.*, **106**, 137-142, 2016.
  30. Gupta V.K., Tyagi I., Agarwal S., Sadegh H., Shahyari-Ghoshekandi R., Yari M., and Yousefi-nejat O., Experimental Study of Surfaces of Hydrogel Polymers HEMA, HEMA-EEMA-MA, and PVA as Adsorbent for Removal of Azo Dyes from Liquid Phase, *J. Mol. Liq.*, **206**, 129-136, 2015.
  31. Haque M.M. and Wong D.K., Kinetic Model and Thermodynamic Study of Acid Red 1 Entrapment at Electropolymerised Polypyrrole Films, *J. Colloid Interf. Sci.*, **457**, 188-194, 2015.
  32. Ghasemzadeh H. and Ghanaat F., Antimicrobial Alginate/PVA Silver Nanocomposite Hydrogel, Synthesis and Characterization, *J. Polym. Res.*, **21**, 355-369, 2014.
  33. Ramesan M.T., Poly(ethylene-co-vinyl acetate)/Magnetite Nanocomposites: Interaction of Some Liquid Fuels, Thermal and Oil Resistance Studies, *Polym. Polym. Compos.*, **23**, 85-92, 2015.

34. Mahdavinia G.R., Aghaie H., Sheykhloie H., Vardini M.T., and Etemadi H., Synthesis of CarAlg/MMt Nanocomposite Hydrogels and Adsorption of Cationic Crystal Violet, *Carbohydr. Polym.*, **98**, 358-365, 2013.
35. Wang L., Zhang J., and Wang A., Fast Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Adsorption onto Chitosan-g-Poly(acrylic acid)/Attapulgit Composite, *Desalination*, **266**, 33-39, 2011.
36. Hosseinzadeh H. and Bahador N., Novel CdS Quantum Dots Templated Hydrogel Nanocomposites: Synthesis, Characterization, Swelling and Dye Adsorption Properties, *J. Mol. Liq.*, **240**, 630-641, 2017.
37. Sarma G.K., Gupta S.S., and Bhattacharyya K.G., Adsorption of Crystal Violet on Raw and Acid-Treated Montmorillonite, K10, in Aqueous Suspension, *J. Environ. Manage.*, **171**, 1-10, 2016.
38. Pourjavadi A., Nazari M., and Hosseini S.H., Synthesis of Magnetic Graphene Oxide-Containing Nanocomposite Hydrogels for Adsorption of Crystal Violet from Aqueous Solution, *RSC Adv.*, **5**, 32263-32271, 2015.
39. Mahdavinia Gh.R., Massoudi A., Baghban A., and Shokri E., Study of Adsorption of Cationic Dye on Magnetic Kappa-Carrageenan/PVA Nanocomposite Hydrogels, *J. Environ. Chem. Eng.*, **2**, 1578-1587, 2014.
40. Monash P. and Pugazhenth G., Adsorption of Crystal Violet Dye from Aqueous Solution Using Mesoporous Materials Synthesized at Room Temperature, *Adsorption*, **15**, 390-405, 2009.
41. Shengfang Li., Removal of Crystal Violet from Aqueous Solution by Sorption into Semi-Interpenetrated Networks Hydrogels Constituted of Poly(acrylic acid-acrylamide-methacrylate) and Amylose, *Bioresour. Technol.*, **101**, 2197-2202, 2010.
42. Zhang Q., Zhang T., He T., and Chen L., Removal of Crystal Violet by Clay/PNIPAm Nanocomposite Hydrogels with Various Clay Contents, *Appl. Clay Sci.*, **90**, 1-5, 2014.
43. Ghasemzadeh H. and Shidrang S., Methyl Violet Dye Adsorption from Aqueous Solutions by Nanomagnetic Hydrogels Based on  $\kappa$ -Carrageenan and Acrylic Acid, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **29**, 365-376, 2015.
44. Sharma R., Kalia S., Kaith B.S., Pathania D., Kumar A., and Thakur P., Guar-Based Biodegradable and Conducting Interpenetrating Polymer Network Composite Hydrogels for Adsorptive Removal of Methylene Blue Dye, *Polym. Degrad. Stab.*, **122**, 52-65, 2015.
45. Zhuang Y., Yu F., Chen J., and Ma J., Batch and Column Adsorption of Methylene Blue by Graphene/Alginate Nanocomposite: Comparison of Single-Network and Double-Network Hydrogels, *J. Environ. Chem. Eng.*, **4**, 147-156, 2016.