

تهیه هیدروژل‌های زیست سازگار سوپرامولکولی بر پایه نانوذرات سلولزی عامل‌دار شده با ستریک اسید و آمینوپیریدین

ساناز زمانپور، عباس دادخواه تهرانی*⁺

گروه شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه لرستان، ایران

چکیده: امروزه هیدروژل‌های سوپرامولکولی به عنوان دسته جدیدی از ترکیبات سه بعدی مبتنی بر برهمکنش‌های غیر کووالانسی بدلیل روش‌های ساخت متنوع، آسان و ویژگی‌های منحصر بفرد نسبت به همتای کووالانسی خود توجه بسیاری از دانشمندان علوم مختلف را به خود جلب نموده‌اند. لذا در پژوهش حاضر، ابتدا نانوذرات سبز سلولزی با استفاده از فرایند هیدرولیز اسیدی از پنبه تهیه و سپس به صورت جداگانه با گروه‌های آویزان ستریک اسید و پیریدین به منظور ایجاد اجزا آنیونی و کاتیونی عامل‌دار شده. در ادامه هیدروژل‌های سوپرامولکولی از طریق برهمکنش‌های الکترواستاتیک بین اجزا یاد شده تهیه گردید. تهیه موفقیت آمیز هیدروژل با استفاده از تکنیک‌های پرتوسنجی فروسرخ تبدیل فوری، میکروسکوپ الکترونی روبشی و پراش اشعه ایکس مورد بررسی قرار گرفت. بررسی ریخت شناسی هیدروژل ساختار متخلخل حاوی حفرات با اندازه‌های متفاوت را نشان داد. همچنین بررسی ساختار بلوری هیدروژل بیانگر بلورینگی بالای آن می‌باشد. سرانجام، حذف رنگ کاتیونی متیلن بلو از پساب‌های صنعتی از طریق فرایند جذب و با استفاده از هیدروژل تهیه شده به عنوان جاذب مورد بررسی قرار گرفت. همچنین اثر فاکتورهای غلت متیلن بلو و زمان تماس در دما اتاق بر روی فرایند جذب بررسی شد. بررسی سینتیک جذب نشان داد که فرآید جذب از سینتیک جذب مرتبه دوم پیروی می‌کند. بیشترین ظرفیت جذب بدست آمده برای این جاذب ۹۷ میلی‌گرم بر گرم می‌باشد. مطالعه حاضر نشان داد که هیدروژل سوپرامولکولی تهیه شده علاوه بر ویژگی‌هایی مانند زیست سازگاری، قیمت ارزان و تهیه ساده و سریع، از پتانسیل مناسبی برای جذب متیلن بلو برخوردار می‌باشد.

کلمات کلیدی: هیدروژل، سوپرامولکول، نانوذرات سلولزی، تصفیه آب، جذب سطحی

KEYWORDS: Hydrogel, Supramolecule, Cellulose nanoparticle, Wastewater treatment, Adsorption

مقدمه

مختلف نظیر کاربردهای بیوپزشکی، سامانه‌های دارورسانی و تصفیه پساب‌های صنعتی انجام شده است [۱-۳].
هیدروژل‌های سوپرامولکولی به ساختارهای سه بعدی پلیمری اطلاق می‌گردد که برخلاف هم خانواده‌های سنتی خود بجای

در سال‌های اخیر هیدروژل‌های سوپرامولکولی به عنوان دسته‌ای از سیستم‌های سوپرامولکولی توجه بسیاری از محققان حوزه‌های مختلف را به خود جلب نموده‌اند و تلاش‌های زیادی در جهت طراحی و ساخت این نوع هیدروژل‌ها و به منظور بکارگیری آنها در زمینه‌های

+E-mail: Dadkhah.a@Lu.ac.ir

* عهده‌دار مکاتبات

گرفتند که به سهولت با کاتیون‌های فلزی نظیر روی برهمکنش داده و به تشکیل هیدروژل می‌انجامد [۱۲]. بایزیت^۳ و همکاران در کاری متفاوت ابتدا نانولوله‌های کربنی را با پیریدین عامل دار نموده و سپس از نانوذرات عامل‌دار شده بعنوان عوامل اتصال دهنده عرضی برای تهیه هیدروژل‌های سوپرامولکولی از ماتریس پلی آکرلیک اسید استفاده نموده‌اند [۱۳]. در واقع هیدروژل‌های سوپرامولکولی علیرغم مزایا و ویژگی‌های منحصر بفرد خود به دلیل استفاده از برهمکنش‌های ضعیف غیر کووالانسی در ساختار خود از لحاظ مکانیکی نسبت به همتای سنتی خود یک گام عقب‌تر بوده و این محدودیت یکی از چالش‌های پیش روی توسعه آنها محسوب می‌گردد. یکی از راهکارهای مورد توجه برای حل معضل مذکور استفاده از نانوذرات آلی و یا معدنی در ساختار هیدروژل و تهیه هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی می‌باشد [۱۴].

در پژوهش حاضر با توجه به اهمیت بالای هیدروژل‌های سوپرامولکولی و نیز با عنایت به خواص مکانیکی ضعیف این هیدروژل‌ها که یکی از معایب این دسته از هیدروژل‌ها می‌باشد، تهیه هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی سوپرامولکولی بر پایه نانووایسکرهای سلولزی^۴ مورد مطالعه قرار گرفت. نانوذرات سوزنی شکل سلولزی به سهولت از طریق هیدرولیز اسیدی منابع سلولزی نظیر کاغذ و پنبه با قیمت ارزان و به وفور به شکل تجدیدپذیر در دسترس بوده و از طرفی با توجه به زیست‌سازگاری و سمیت پایین به طور ویژه مورد توجه می‌باشند [۱۵]. همچنین نانوذرات مذکور به دلیل حضور گروه‌های هیدروکسیل سطحی براحتی قابل اصلاح شیمیایی هستند. در این کار تحقیقاتی ابتدا نانووایسکرهای سلولزی از طریق هیدرولیز اسیدی از پنبه تهیه و سپس توسط آمینوپیریدین و سیتریک اسید به طور جداگانه اصلاح گردیدند. از مزایای هیدروژل مذکور نسبت به جاذب‌های متداول می‌توان به ماهیت سوپرامولکولی آن، بهره‌گیری از شیمی سبز در طراحی نانومواد اولیه و هیدروژل نهایی، ارزان قیمت بودن و ایمن بودن نانوذرات با توجه به ماهیت پلی ساکاریدها اشاره نمود. برهمکنش‌های یونی بین نانوذرات حاصله منجر به تشکیل هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی سوپرامولکولی گردید که توسط روش‌های متداول طیف سنجی نظیر طیف سنجی فروسرخ شناسایی و سپس ساختار بلوری و ریخت شناسی آن با استفاده از تکنیک‌های پراش اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد ارزیابی قرار گرفت. در نهایت از هیدروژل‌های تهیه شده به منظور تصفیه پساب‌های صنعتی از ترکیبات رنگی نظیر متیلن بلو استفاده گردید.

استفاده از پیوندهای کووالانسی جهت ایجاد شبکه‌های پلیمری از برهمکنش‌های غیر کووالانسی نظیر پیوندهای هیدروژنی، برهمکنش‌های یونی، برهمکنش‌های هیدروفوبی و یا انباشتگی $\pi-\pi$ بهره می‌گیرند. با توجه به سهولت ایجاد پیوندهای عرضی با استفاده از برهمکنش‌های مذکور نسبت به اتصال دهنده‌های عرضی شیمیایی، استفاده کمتر از واکنش دهنده‌های شیمیایی که عموماً سازگاری مناسبی با محیط زیست ندارند و سینتیک متفاوت جذب و رهاسازی مولکول‌های کوچک توسط هیدروژل‌های یاد شده، هیدروژل‌های سوپرامولکولی از لحاظ کاربردی ویژگی‌های فوق‌العاده‌ای را از خود نشان داده و می‌توانند جایگزینی مناسب با کارایی بهتر و مؤثرتر برای هیدروژل‌های سنتی بویژه در مصارف بیوپزشکی و دارویی باشند [۴-۶]. شایان ذکر است که این دسته از هیدروژل‌ها به دلیل ماهیت پویای اتصالات عرضی براحتی می‌توانند تحت تأثیر محرک‌های خارجی مانند سیستم‌های اکسایش-کاهش، دما، اسیدیته محیط و ... بسته به ساختار پلیمرها و نوع برهمکنش مورد استفاده در طراحی، قرار گرفته و تغییرات فازی از حالت محلول به حالت ژل و یا بالعکس داشته باشند که عموماً چنین رفتاری در ژل‌های کلاسیک قابل طراحی نبوده یا همراه با دشواری‌ها و محدودیت‌های بسیاری است [۷-۹].

با توجه به مزایای یاد شده برای ژل‌های سوپرامولکولی به عنوان ترکیباتی هوشمند و کارآمد، تلاش‌های بسیاری برای طراحی آن‌ها توسط محققین انجام و در منابع علمی گزارش شده است. چنانچه اشاره گردید از برهمکنش‌های مختلف برای طراحی هیدروژل‌های سوپرامولکولی استفاده شده است به عنوان مثال *هارادا*^۱ و همکاران از برهمکنش میزبان میهمان بین ترکیبات آزو و سیکلودکسترین به این منظور استفاده نموده و موفق به طراحی هیدروژل‌های حساس به نور شدند. ترکیبات آزو در معرض نور می‌توانند تغییرات ساختاری بین حالت‌های سیس و ترانس داشته باشند و همین امر منجر به انتقالات فازی در هیدروژل می‌گردد [۱۰]. استفاده از گروه‌های آویزان حساس به فرایندهای اکسایش کاهش نظیر فروسن می‌تواند منجر به تشکیل روابط میزبان میهمان پاسخگو به سیستم‌های ردوکس گردد. در این راستا، هیدروژل‌های ابرمولکولی بر پایه پلی آکرلیک اسید حاوی گروه‌های آویزان سیکلودکسترین و فروسن برای تهیه ژل‌های حساس به اکسایش کاهش گزارش شده‌اند [۱۱]. *هایاشی*^۲ و همکاران از برهمکنش‌های فلز لیگاند و شیمی کتوردیناسیونی در طراحی هیدروژل‌ها استفاده نموده و به این منظور از گروه‌های پیریدینی در زنجیر پلیمری بهره

(۱) Harada

(۳) Bayazit

(۲) Hayashi

(۴) Cellulose Nanowhisker

روش‌های تهیه

سنتر نانویسگر سلولزی (CNW)

نانویسگرهای سلولزی از طریق فرآیند هیدرولیز اسیدی به دست آمدند. برای تهیه‌ی نانویسگرهای سلولزی ابتدا پنبه (۱۲ گرم) به قطعات کوچکی تبدیل شد و سپس ۱۵ گرم قرص سدیم هیدروکسید در ۳۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد و به آن اضافه شد. مخلوط به دست آمده به مدت ۱۲ ساعت در دمای محیط قرار داده شد و سپس تا رسیدن به pH خنثی (حدود ۷-۵) با آب مقطر شستشو داده شد. الیاف سلولزی به دست آمده در مجاورت هوا خشک شدند و سپس این الیاف سلولزی به قطعات کوچک تبدیل و محلول اسیدی شامل ۸۵ میلی‌لیتر سولفوریک اسید در ۵۸ میلی‌لیتر آب مقطر به آرامی و در چندین مرحله به آن اضافه شد و به مدت یک ساعت در دمای ۵۰ درجه سلسیوس با همزن مغناطیسی هم زده شدند. الیاف بدست آمده پس از هیدرولیز به سوسپانسیون کلوتیدی شیرین رنگی تبدیل شدند. سوسپانسیون کلوتیدی شیرین رنگ به دست آمده در سرعت ۶۰۰۰ دور بر دقیقه به طور مداوم سانتریفیوژ و با آب مقطر تا خنثی شدن کامل شستشو داده شد. سپس به مدت ۴ ساعت تحت ارتعاش فراصوت قرار گرفت. محصول به دست آمده خشک و در دمای ۲۵ درجه سلسیوس نگهداری شد. بازده واکنش در این مرحله ۹۲ درصد به دست آمد.

تهیه نانو ویسگر دی آلدئیدی (CNW-DA)

برای تهیه این ترکیب از سدیم پریدات به عنوان عامل اکسیدکننده استفاده گردید. مقدار ۱ گرم نانو بلور سلولز در ۷۵ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد و به مدت ۲۰ دقیقه تحت ارتعاش فراصوت قرار گرفت. سپس ۶/۵۸ گرم سدیم پریدات به مخلوط واکنش اضافه و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای محیط با هم زن مغناطیسی هم زده شد. پس از آن ۱۵ میلی‌لیتر محلول پروپانول از طریق تزریق به محلول اضافه شد و به مدت ۷۲ ساعت در دمای محیط با هم زن مغناطیسی هم زده شد و در نهایت برای پایان یافتن واکنش ۵ میلی‌لیتر اتیلن گلیکول به مخلوط واکنش اضافه شد. محلول حاصل به وسیله‌ی روش دیالیز به مدت ۲۴ ساعت و به وسیله‌ی حلال آب مقطر در دمای محیط خالص سازی شد.

تهیه نانو ویسگر آمینوپیریدین دار (CNW-AP)

ابتدا ۰/۲ گرم آمینوپیریدین در ۶ میلی‌لیتر DMF حل گردید و به مدت ۱۰ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفت. سپس ۰/۲ گرم از نانو ویسگر دی آلدئیدی به محلول اضافه شد. محلول حاصل پس از آنکه به مدت ۱۰ دقیقه تحت خالص قرار گرفت به مدت ۷۲ ساعت در حمام روغن با دمای ۷۰ درجه سلسیوس با همزن مغناطیسی هم زده شد.

جدول ۱- مواد و حلال‌های شیمیایی

نام ماده	شرکت سازنده	فرمول شیمیایی	درصد خلوص
سدیم پریدات	مرک	NaIO ₄	۹۹ درصد
۴-آمینوپیریدین	سیگما آلدریج	C ₅ H ₆ N ₂	۹۸ درصد
سدیم بور هیدرات	مرک	NaBH ₄	۹۸ درصد
سدیم هیدروکساید	مرک	NaOH	۹۹ درصد
اسید سیتریک	مرک	C ₆ H ₈ O ₇	۹۶ درصد
متیلن بلو	مرک	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCI	۹۹ درصد
اسید سولفوریک	مرک	H ₂ SO ₄	۹۸ درصد
۱- پروپانول	مرک	C ₃ H ₇ OH	۹۹ درصد
اتیلن گلیکول	مرک	C ₂ H ₆ O ₂	۹۹ درصد
دی متیل فرمامید (DMF)	مرک	C ₃ H ₇ NO	۹۹٫۸ درصد
استون	مرک	C ₃ H ₆ O	۹۹٫۸ درصد
اتانول	مرک	C ₂ H ₅ OH	۹۹ درصد
اسید کلریدریک ۳۷٪	مرک	HCl 37%	۳۷ درصد

بخش تجربی

مواد شیمیایی

در این پژوهش از پنبه تجاری به عنوان منبع سلولزی استفاده شد. حلال‌های مورد نیاز از منابع تجاری و شرکت سیگما آلدریج خریداری شدند و به طور مستقیم و بدون هرگونه خالص سازی مورد استفاده قرار گرفتند. کیسه دیالیز با (MWCO:2000 kDa) از شرکت (Biotech Cellulose Ester) برای خالص سازی سلولز نانویسگر دی آلدئید استفاده شد. لیست سایر ترکیبات شیمیایی استفاده شده در جدول ۱ آورده شده است.

دستگاه‌ها

طیف‌های فروسرخ (FT-IR) در حالت جامد و با استفاده از قرص پتاسیم برمید و با دستگاه طیف‌سنج مدل Shimadzu-8500S ثبت گردید. طیف‌های فرابنفش - مرئی (UV-Vis) با استفاده از اسپکتروفوتومتر مدل Shimadzu مدل JEIO tech DTRC ثبت شد. بررسی طیف پراش اشعه ایکس ترکیبات با استفاده از دستگاه مدل Halland Philips Xpert با ویژگی‌ها و طول موج (Cuk, radiation, $\lambda=0.154056$ nm) با سرعت روبش ۲°/min و در گستره‌ی ۸۰ - ۱۰ = ۲θ انجام شد. بررسی ریخت شناسی و ساختار سطح با استفاده از میکروسکوپ روبش الکترونی (SEM) مدل LEO 440i تحت خلأ و در ولتاژ ۱۰ Kv انجام شد. این دستگاه مجهز به یک سیستم میکروآنالیز پراکندگی انرژی اشعه ی ایکس (EDX) بود که توانایی شناسایی گونه‌های مختلف عناصر موجود در ترکیبات را داشت. نمونه‌های خشک شده‌ی مورد استفاده در SEM با یک لایه‌ی نازک از طلا پوشش داده شدند. همچنین به منظور بررسی مشخصات سطح و تخلخل جاذب از آنالیز BET توسط دستگاه Micromeritics استفاده گردید.

همچنین به منظور حذف خطاهای احتمالی هر اندازه گیری ۳ بار تکرار شد. میزان تورم تعادلی S% از معادله ذیل محاسبه شد:

$$\%S = \frac{W2 - W1}{W1} \times 100$$

W1 و W2 به ترتیب وزن هیدروژل خشک و متورم می‌باشند.

جذب رنگ در شرایط آزمایشگاهی

توانایی هیدروژل‌های سنتز شده به‌عنوان جاذب برای رنگ‌های کاتیونی در شرایط آزمایشگاهی و در pH های مختلف مورد بررسی قرار گرفت. مقدار ۲۵ میلی‌گرم از ماده‌ی موردنظر به ۵۰ میلی‌لیتر رنگ کاتیونی متیلن بلو با غلظت‌های مختلف اضافه شد. در فواصل زمانی معین هر نمونه به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۱۰۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ شده و فاز جامد از مایع تفکیک شده و غلظت رنگ در بیشینه طرل موج محلول جدا شده (بیشینه طول موج متیلن بلو = 664nm) به وسیله‌ی دستگاه UV اندازه گیری شد. راندمان حذف رنگ (RE%) توسط معادله ۱ محاسبه شد.

$$RE\% = (C_0 - C_t) / C_0 * 100 \quad (1)$$

ظرفیت جذب سطحی رنگ توسط جاذب با معادله ۲ محاسبه شد.

$$qt = (C_0 - C_t) V / m \quad (2)$$

همچنین شکل خطی معادله شبه مرتبه اول [۱۶] با استفاده از معادله ۳ محاسبه گردید.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k \cdot t / 2.303 \quad (3)$$

و نیز سینتیک شبه مرتبه دوم با استفاده از معادله ۴ محاسبه گردید. [۱۷].

$$t/q_t = 1/k q_e^2 + t/q_e \quad (4)$$

مدل نفوذ درون ذره‌ای موریس و وبر [۱۸] معمولاً برای تعیین مرحله‌ی کنترل کننده‌ی سرعت است و با استفاده از معادله ۵ محاسبه گردید.

$$q_t = K_{id} t^{1/2} + C_i \quad (5)$$

در معادلات فوق K ثابت سرعت جذب شبه مرتبه اول و شبه درجه دوم و q_e و q_t به ترتیب مقادیر رنگ جذب شده بر روی هیدروژل برحسب (mg/g) در تعادل و در زمان t دقیقه می‌باشند. $q_e \cdot cal$ ظرفیت جذب محاسبه شده می‌باشد.

مطالعه ترمودینامیک و اثر دما

فرایند جذب سطحی در دماهای ۲۹۸، ۳۰۶ و ۳۱۹ درجه کلونین مورد مطالعه قرار گرفته و تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG)، تغییرات آنتالپی (ΔH) و تغییرات آنتروپی (ΔS) به عنوان پارامترهای ترمودینامیکی استخراج گردیدند. معادلات ذیل جهت محاسبه پارامترهای مذکور

در ادامه محلولی شامل ۰/۲ گرم $NaBH_4$ به‌اضافه ۵ میلی‌لیتر DMF به مخلوط واکنش اضافه شد. بعد از گذشت ۲۴ ساعت محلول حاصل از طریق سانتریفیوژ با استون رسوب داده شد و خالص‌سازی شد.

تهیه نانو ویسکر سیتراته (CNW Citrate)

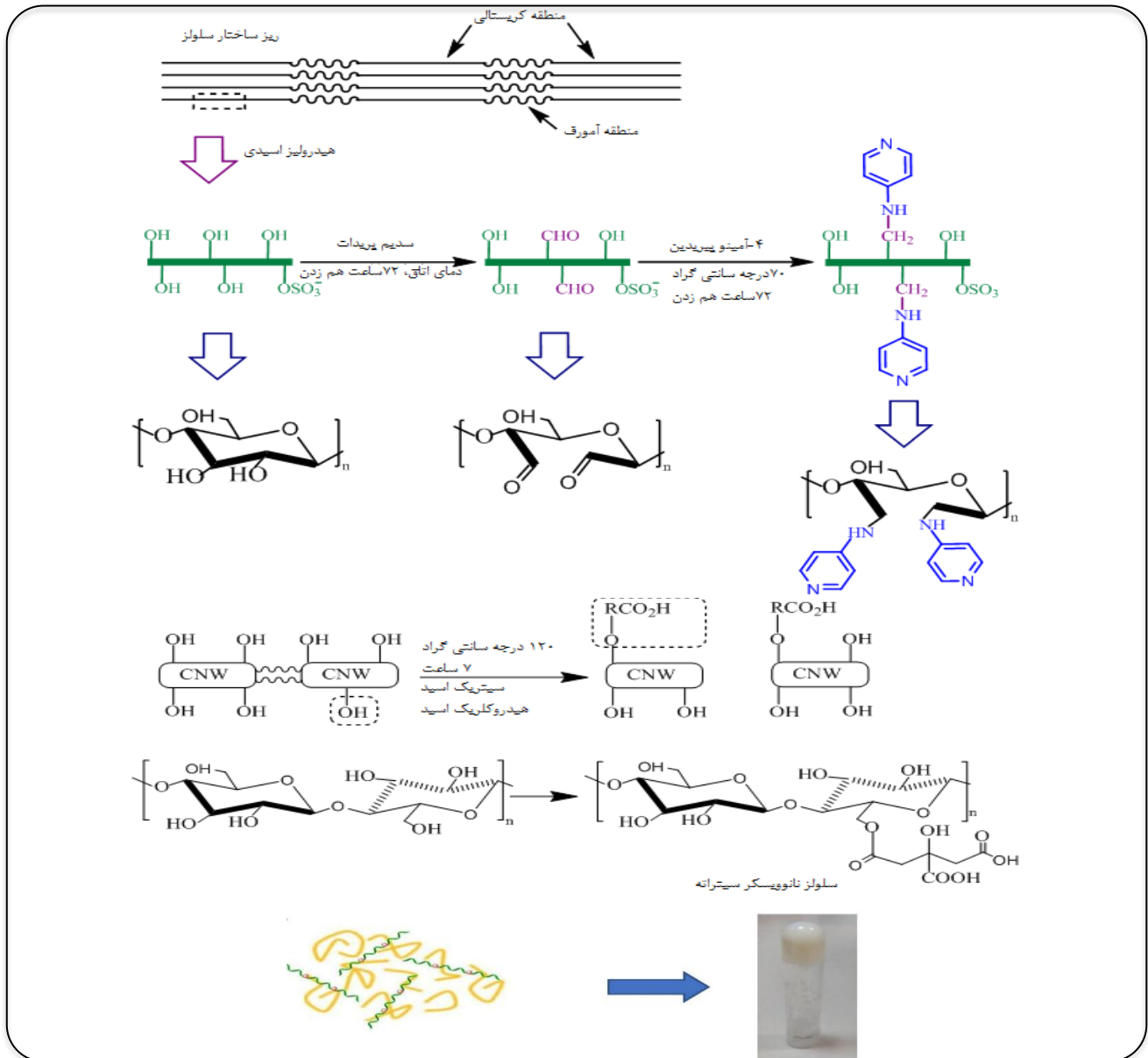
ابتدا ۵ گرم پنبه را وزن کرده و سپس به قطعات کوچک تبدیل کرده و ۴ گرم از قرص NaOH را که در ۲۴۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شده بود به آن اضافه کرده و به مدت ۱۲ ساعت در دمای محیط قرار داده شد. سپس با آب مقطر شستشو داده شد تا pH آن به ۷ برسد. الیاف سلولزی حاصله در مجاورت هوا خشک و دوباره با استفاده از قیچی به قطعات کوچکی بریده شدند. سپس ۵۰/۱ گرم سیتریک اسید را در ۱۲/۵ میلی‌لیتر آب مقطر حل کرده و به مدت ۵ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفت، بعد از آنکه اسید حل شد الیاف سلولزی را در آن حل می‌کنیم و ۱۰ میلی‌لیتر HCl ۰/۴ مولار را به همراه ۵ قطره اسید غلیظ به آن اضافه کرده و اجازه می‌دهیم در طول شب بماند. سپس مخلوط حاصل را به مدت ۷ ساعت رفلاکس می‌کنیم. پس از آن ۴۰ میلی‌لیتر آب مقطر به مخلوط واکنش اضافه کرده و به‌طور پیوسته سانتریفیوژ و با آب مقطر شستشو داده شد. در انتها مخلوط واکنش را به مدت ۵ دقیقه سونیک نموده و سوسپانسیون به دست آمده را خشک و در دمای ۲۵ درجه سلسیوس نگهداری می‌کنیم.

تهیه هیدروژل (Citrate CNW/CNW-AP)

ابتدا ۰/۱ گرم نانو ویسکر سیتراته را در ۰/۵ میلی‌لیتر آب مقطر دیسپرس شد و سپس در دستگاه اولتراسونیک تحت امواج فراصوت قرار گرفت، پس از آن ۰/۱ گرم نانووایسکر آمینوپیریدین دار وزن شده را در ۰/۲۵ میلی‌لیتر آب مقطر حل و پس از آنکه به‌خوبی سونیک شد به آرامی و در طول چندین مرحله به سوسپانسیون سلولز نانووایسکر سیتراته در حین سونیک شدن اضافه شد. پس از ۲۰ دقیقه هیدروژل موردنظر تشکیل گردید.

بررسی میزان جذب آب هیدروژل

به منظور بررسی میزان جذب آب هیدروژل تهیه شده ابتدا ۱ گرم از هیدروژل بخوبی و به صورت کامل در هاون چینی پودر شده و در ۳۰ میلی‌لیتر آب مقطر ریخته شد تا متورم شود. سپس در زمان‌های مشخص با استفاده از کاغذ صافی صاف شد و پس از گذشت ۱۰ دقیقه پس از اطمینان از خروج آب جذب نشده وزن شد. برای حذف وزن کاغذ صافی ابتدا کاغذ صافی با آب مقطر اشباع شد و پس از ۱۰ دقیقه توزین گردید و وزن بدست آمده به عنوان وزن کاغذ صافی در نظر گرفته شد. اندازه گیری میزان جذب آب در دماهای مختلف تکرار شد.



شکل ۱- مسیر سنتزی برای تهیه هیدروژل نانوکامپوزیتی بر پایه نانو ویسکر سیتراته

مورد استفاده قرار گرفتند:

نتیجه ها و بحث

در این کار تحقیقاتی ابتدا نانو ویسکر سلولزی تهیه و هیدروکسیل‌های سطحی آن با سدیم پریدات اکسید شدند و پس از آن با آمینوپیریدین اصلاح شد. در ادامه به طور جداگانه نانو ویسکر سیتراته نیز سنتز شد. سپس هیدروژل مورد نظر به وسیله‌ی برهمکنش‌های الکتروستاتیک بین نانووایسکر سیتراته و نانو ویسکر سلولزی اصلاح شده با آمینوپیریدین تهیه شد. شمای سنتز نانو سلولز اصلاح شده با سیتریک اسید در شکل ۱ نشان داده شده است.

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln Kc \quad (۶)$$

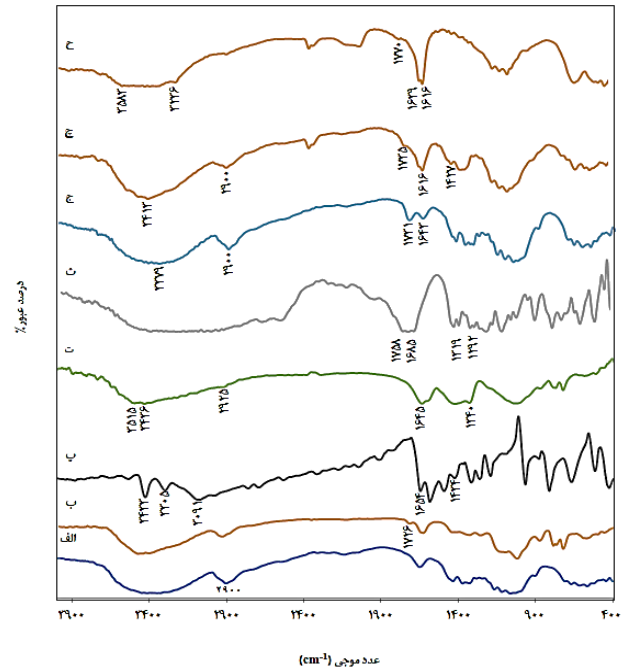
$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (۷)$$

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

$$Kc = qe/ce \quad (۹)$$

در معادلات بالا R ثابت جهانی گازها (۸/۳۱۴ J/mol.K) و Kc ثابت تعادلی ترمودینامیکی است.

همچنین باند جذبی در 1595 cm^{-1} که مربوط به ارتعاش خمشی گروه NH در آمین نوع اول می باشد، ملاحظه می گردد (شکل ۲ پ). این پیکها با تغییرات اندکی در طیف نانو ویسکر آمینوپیریدین دار مشاهده می شود. در طیف IR مربوط به سلولز نانو ویسکر آمینوپیریدین دار (CNW-AP) نیز ارتعاشات کششی حلقه آروماتیک و گروه آمین در نواحی 1645 cm^{-1} و 1427 cm^{-1} مشاهده می شود (شکل ۲ ت). همچنین نبود پیک آلدئیدی در نواحی 1726 cm^{-1} در طیف IR سلولز نانو ویسکر آمینوپیریدین دار (CNW-AP) نشان دهنده تشکیل پیوندهای آمینی بین نانویسکر سلولزی و آمینوپیریدین است. در طیف IR مربوط به اسید سیتریک باندهای جذبی در محدوده 2400 cm^{-1} تا 3400 cm^{-1} به صورت پهن دیده می شود که مربوط به ارتعاشات کششی گروه OH می باشد. همچنین باندهای جذبی در 1758 cm^{-1} و 1658 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه C=O می باشد. (شکل ۲ ث) در طیف IR سلولز نانو ویسکر سیتراته (Citrate CNW) باندهای جذبی در نواحی 1735 cm^{-1} و 1643 cm^{-1} ظاهر می شود که به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی گروه استری و اسید آزاد می باشد. باندهای جذبی مربوط به ارتعاشات هیدروکسیل در 3400 cm^{-1} و باندهای جذبی مربوط به ارتعاشات کششی گروه CH در 2900 cm^{-1} دیده می شود. تغییرات ایجاد شده در پیکهای مربوط به نانو ویسکر سیتراته نسبت به سیتریک اسید نشان دهنده تشکیل گروه استری است (شکل ۲ ج). در طیف IR مربوط به مخلوط فیزیکی Citrate CNW و CNW-AP باندهای جذبی مربوط به هر دو ترکیب مشاهده می شود، باندهای جذبی در نواحی 3413 cm^{-1} ، 2900 cm^{-1} ، 1735 cm^{-1} و 1616 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی گروههای OH، NH، C=O و C=C می باشند. همچنین ارتعاشات کششی در 1512 cm^{-1} که مربوط به حلقه آروماتیک می باشد نیز دیده می شود. باندهای جذبی در نواحی 1342 cm^{-1} ، 1161 cm^{-1} و 1060 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی گروههای C-N، C-O استری و C-O نانوویسکرپیریدین دار می باشند (شکل ۲ چ). پیکهای مربوط به مخلوطهای فیزیکی با جابه جایی اندکی در طیفهای مربوط به هیدروژل های نانوکامپوزیتی مشاهده می شود. در طیف IR مربوط به هیدروژل نانوکامپوزیتی سیتراته تشکیل شده از نانو ویسکر آمینوپیریدین دار و نانو ویسکر سلولزی سیتراته می توان باندهای جذبی در نواحی 1770 cm^{-1} ، 1616 cm^{-1} و 1639 cm^{-1} ملاحظه نمود که به ترتیب مربوط به گروههای عاملی C=O استری و اسیدهای آزاد می باشند، که این جابه جاییها در شکل طیفی می تواند دلیلی بر عامل دار شدن در سطح نانو ویسکر سلولزی سیتراته باشد (شکل ۲ ح).

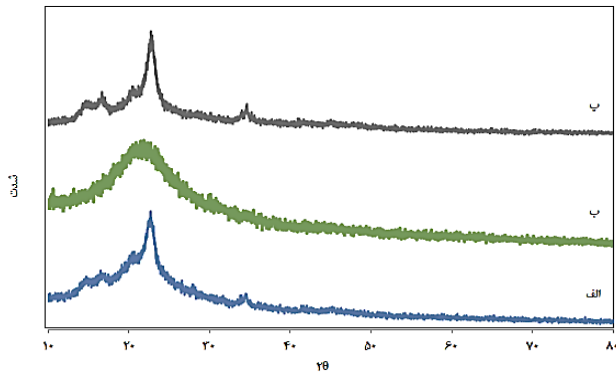


شکل ۲- طیفهای IR مربوط به (الف) CNW (ب) CNW-DA
 (پ) 4-Amino pyridine (ت) CNW-AP (ث) Citric Acid
 (ج) Citrate CNW (چ) Citrate CNW /CNW-AP
 (ح) Citrate CNW Gel

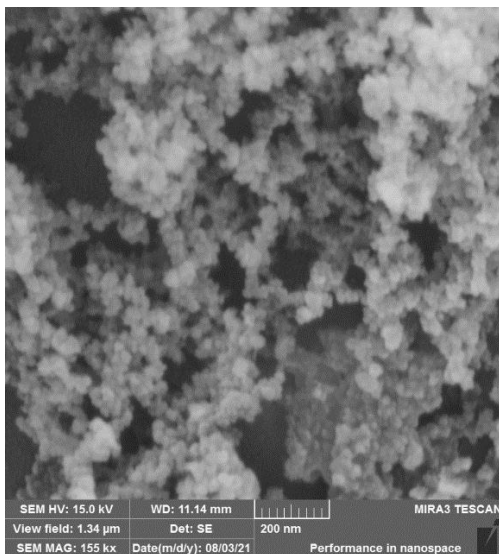
بررسی ساختار هیدروژل نانو کامپوزیتی با استفاده از روش طیفسنجی FT-IR

هیدروژل نانوکامپوزیتی تهیه شده با استفاده از طیفسنجی IR شناسایی شد. شکل ۲ مشخصات طیفی ترکیبات تهیه شده در مراحل مختلف را نشان می دهد. نوارهای جذبی گروههای عاملی در هر مرحله دلیلی بر پیشرفت واکنش می باشد. همان طور که ملاحظه می شود در طیف IR مربوط به نانو ویسکر سلولزی (CNW)، باندهای جذبی مشخص مربوط به ارتعاشات هیدروکسیل در 3400 cm^{-1} ، باندهای جذبی مربوط به ارتعاشات کششی گروه CH در 2900 cm^{-1} و باندهای جذبی مربوط به ارتعاشات نامتقارن گلیکوزیدی در ناحیه جذبی $1000-1130 \text{ cm}^{-1}$ ظاهر شده اند. (شکل ۲ الف)

در طیف IR مربوط به نانو ویسکر سلولزی دی آلدئیدی (CNW-DA)، باندهای جذبی در ناحیه 1726 cm^{-1} ظاهر می شود، که مربوط به ارتعاشات کششی گروه آلدئیدی می باشد (شکل ۲ ب). در طیف IR مربوط به 4-Amino pyridine باندهای جذبی مشخصی در نواحی 3305 cm^{-1} و 3433 cm^{-1} به صورت دو نوار مشاهده می شود که مربوط به ارتعاشات کششی گروه NH آمین نوع اول می باشد و باندهای جذبی در 1645 cm^{-1} ، 1434 cm^{-1} و 1309 cm^{-1} ملاحظه می شوند که مربوط به ارتعاشات کششی گروههای CH و C=C می باشند.



شکل ۳- الگوی پراش اشعه X مربوط به الف) Citrate CNW ب) CNW-AP/Citrate CNW Gel ج) CNW-AP



شکل ۴- تصویر FE-SEM مربوط به CNW-AP/Citrate CNW Gel با درشت‌نمایی ۱۵۵ Kx

بررسی ساختاری نانو مواد سنتزی با استفاده از طیف‌سنجی اشعه X انرژی پراکنده (EDX)

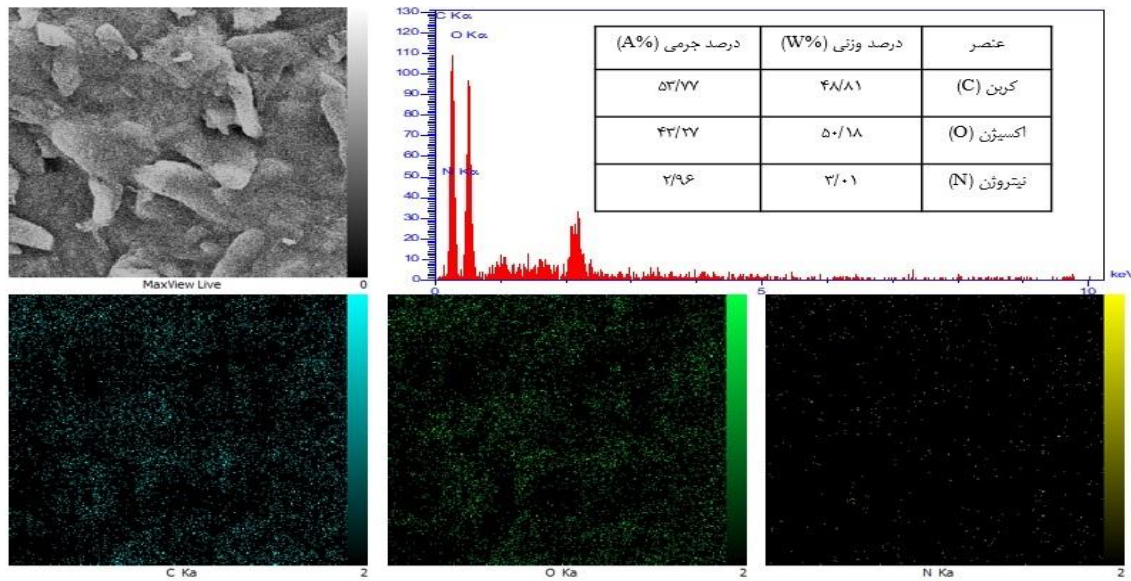
عناصر و همچنین درصد جرمی عناصر موجود مربوط به هر نمونه با استفاده از پراکنش اشعه EDX مورد بررسی قرار گرفت. طیف‌های EDX هیدروژل (CNW-AP/Citrate Gel) شامل سه عنصر کربن، اکسیژن و نیتروژن می‌باشد که در شکل ۵ نمایش داده شده است، حضور عنصر نیتروژن، بارگیری نانو ویسکر سلولزی حاوی پیریدین بر روی سطح نانو ویسکر سیتراته را تأیید می‌کند و علاوه بر این، نقشه‌های پراکنش عنصری کربن، اکسیژن و نیتروژن در ترکیب هیدروژل به خوبی به وسیله EDX نشان داده شده است.

بررسی ساختاری نانو مواد سنتزی با استفاده از طیف‌سنجی پراش اشعه ایکس

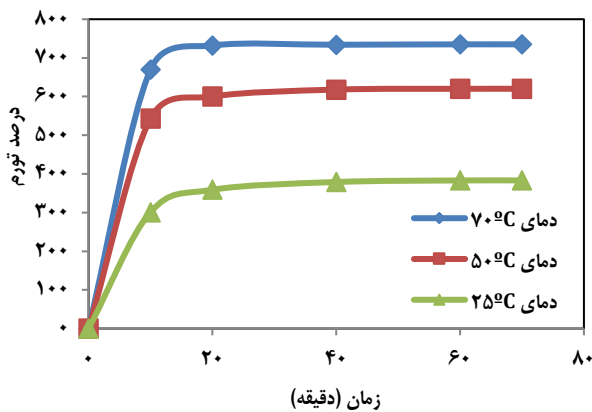
اثر اصلاح شیمیایی روی نانو ویسکر سلولزی سیتراته و همچنین تشکیل هیدروژل نانوکامپوزیتی بر ساختار نانو ویسکر سیتراته بوسیله طیف‌سنجی پراش اشعه ایکس بررسی شد. در الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به نانویسکر سلولزی سیتراته، پیک‌هایی در $14/8^\circ$ ، $16/7^\circ$ ، $20/2^\circ$ ، $34/3^\circ$ به ترتیب مربوط به صفحات 101 ، 101^- ، 101 و 004 مشاهده شد که همخوانی خوبی با نتایج گزارش شده در منابع دارد [۲۰]. هیدرولیز ناحیه‌ی بی‌شکل باعث ایجاد حالت بلوری بالای نانو ویسکر سلولزی شده است. الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به نانویسکر عامل‌دار شده با پیریدین (۳) ساختاری کاملاً آمورف را نشان می‌دهد با توجه به مرحله اکسایش در تهیه این ترکیب و لذا از بین رفتن پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسیل که نقش موثری در ایجاد ساختار بلوری دارند رویت چنین الگویی برای این ترکیب قابل انتظار می‌باشد. همچنین در الگوی هیدروژل‌های نانو کامپوزیتی (CNW-AP/Citrate CNW Gel) پیک‌های کریستالی مربوط به نانویسکر سیتراته مجدداً ظاهر شده‌اند با توجه به اینکه میزان سلولز نانویسکر سیتراته در هیدروژل تهیه شده نسبت به نانویسکر عامل‌دار شده با پیریدین بسیار زیاد (۹۰٪) می‌باشد، ظهور پیک‌های بلوری مربوطه منطقی به نظر می‌رسد.

بررسی ساختاری نانو مواد سنتزی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM)

با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) اندازه و ریخت‌شناسی هیدروژل سنتز شده (CNW-AP/Citrate Gel) به دست آمد. در شکل ۴ تصاویر FE-SEM مربوط به هیدروژل سنتز شده نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، هیدروژل‌های نانو کامپوزیتی یک شبکه‌ی متخلخل با حفراتی با اندازه‌ای در محدوده‌ی ۲۰ تا ۳۰۰ نانومتر می‌باشند. این حفرات در اثر برهمکنش نانو ویسکر سلولزی با نانو ویسکر سیتراته به وجود می‌آیند که در تمام سطح هیدروژل وجود دارند، در نتیجه مولکول‌های رنگ می‌توانند در این حفرات و فضاهای گسترده‌ای که در سرتاسر هیدروژل وجود دارند، قرار گیرند و بدین صورت جذب هیدروژل می‌شوند. علاوه بر این، در اثر تشکیل پیوند هیدروژنی و برهمکنش‌های الکتروستاتیک حالت‌های متخلخل در هیدروژل مشاهده می‌شود.



شکل ۵- تصاویر طیف EDX و MAX View مربوط به CNW-AP/Citrate CNW Gel



شکل ۶- میزان جذب آب هیدروژل در زمان ها و دماهای مختلف

سلولزی سیتراته و همچنین ساختار متخلخل هیدروژل سنتز شده باعث نفوذ رنگ به درون ساختار نرم، مرطوب و متخلخل هیدروژل نانو کامپوزیتی می‌شود، از طریق گروه‌های عاملی قطبی و مولکول‌های آروماتیک، رنگ توانایی جذب به سطح نانو ویسکر سلولزی را پیدا می‌کند و از این طریق از آب آلوده حذف می‌گردد.

بررسی میزان حذف رنگ

درصد حذف رنگ (RE%) با استفاده از معادله ۱ توسط هیدروژل‌های نانو کامپوزیتی برای غلظت‌های (۵-۵۰ mg/L) بررسی و محاسبه شد. هیدروژل نانو کامپوزیتی تهیه شده توانایی حذف رنگ ۱۰۰٪ برای هر چهار غلظت در کمتر از ۶۰ دقیقه را دارد، که قابلیت این مواد سنتز شده را برای حذف رنگ در صنعت نشان می‌دهد. نتایج نشان داده شده در شکل ۷ این یافته را تأیید می‌کند.

بررسی میزان جذب آب هیدروژل

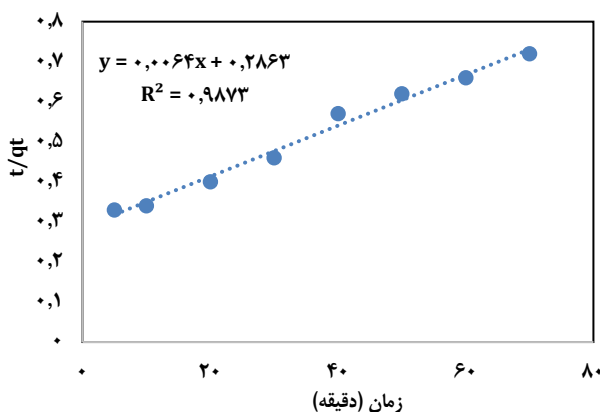
رفتار تورمی هیدروژل‌ها یکی از ویژگی‌های بسیار مهم این ترکیبات محسوب می‌گردد. میزان جذب آب برای هیدروژل تهیه شده در زمان‌ها و دماهای مختلف در شکل ۶ آورده شده است. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که هیدروژل مذکور به سرعت جذب آب را انجام داده و در محدوده زمانی حدود ۲۰ دقیقه به حداکثر میزان جذب آب خود می‌رسد. بالاترین میزان جذب آب مشاهده شده برای هیدروژل ۷۳۵٪ می‌باشد. همچنین نتایج بدست آمده بیانگر آن است که افزایش دما باعث افزایش میزان جذب آب هیدروژل شده است. با توجه به اینکه ساختارهای سلولزی موجود در هیدروژل گروه‌های سطحی هیدروکسیل فراوانی دارند که باعث برهمکنش‌های هیدروژنی بین اجزا می‌شوند و با عنایت به اینکه پیوندهای هیدروژنی به عنوان اتصالات عرضی فیزیکی تحت تاثیر دما قرار گرفته و می‌شکنند، افزایش میزان جذب آب در دماهای بالاتر در انتظار نیست.

بررسی و مطالعه جذب رنگ

توانایی هیدروژل نانو کامپوزیتی تهیه شده برای حذف رنگ صنعتی متیلن بلو به وسیله طیف‌سنجی UV-Vis بررسی شد. به منظور بررسی اثر کل سیستم به عنوان جاذب، آزمایش کنترل با استفاده از CNW-AP، Citrate CNW، GO، CNW به عنوان جاذب مورد بررسی قرار گرفت. مشاهدات انجام شده به خوبی این نتایج را تأیید می‌کنند و توانایی بالای هیدروژل نانو کامپوزیتی برای حذف رنگ از آب‌های آلوده را نشان می‌دهند. زیرا حضور نانو ویسکر

جدول ۲- پارامترهای سینتیکی برای جذب MB بر روی هیدروژل نانوکامپوزیتی

CNW-AP/Citrate Gel	
مدل سینتیکی شبه مرتبه اول	
K_1 (1/min)	۰,۰۲۴۴
Q_e (mg/g)	۲۲,۳۰
R^2	۰,۷۹۴۹
مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم	
K_2 (g/mg/min)	۰,۰۰۰۱
Q_e (mg/g)	۱۵۶,۲۵
R^2	۰,۹۸۷۳

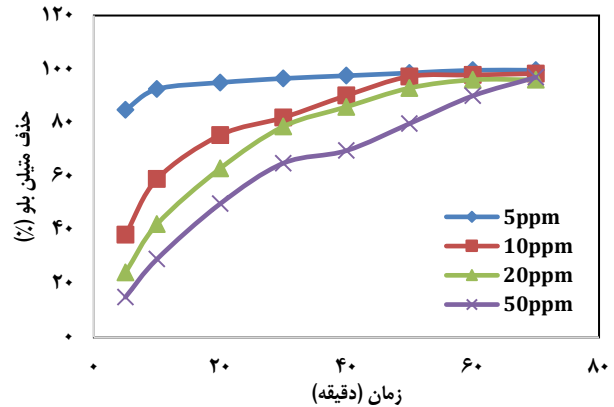
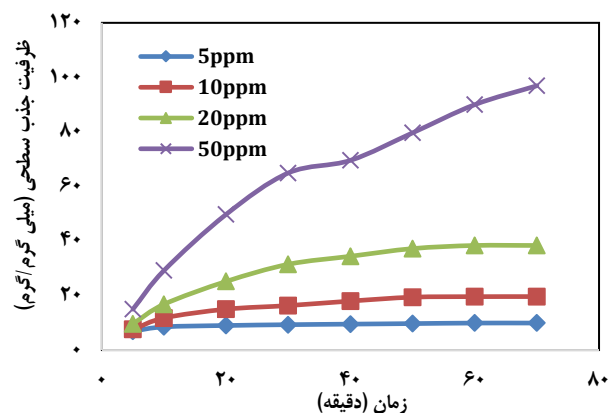
شکل ۹- منحنی مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم در جذب متیلن بلو توسط هیدروژل در $pH = 7$ (50 mg/L)

و 25 mg/L میلی گرم هیدروژل در $pH = 7$ اندازه گیری شد. مقادیر K_1 و $q_{e,cal}$ از شیب و عرض از مبدأ منحنی خط $\log(q_e - q_t)$ در مقابل t به دست می‌آیند که در شکل ۷ و جدول ۲ ارائه شده‌اند. برای هیدروژل نانوکامپوزیتی CNW-AP/Citrate CNW Gel ضریب همبستگی R^2 برای مدل شبه مرتبه اول برای متیلن بلو 0.7949 می‌باشد. در معادله ۴، ثابت سرعت جذب شبه مرتبه دوم است. مقادیر $q_{e,cal}$ و K_2 از شیب و عرض از مبدأ منحنی خط t/q_t در مقابل t به دست می‌آیند که در شکل ۹ و جدول ۲ ارائه شده‌اند. برای جذب متیلن بلو توسط CNW-AP/Citrate CNW Gel، رابطه خطی با ضریب همبستگی $R^2 = 0.9873$ ، بین t/q_t و t را نشان می‌دهد. بنابراین فرایند جذب می‌تواند به خوبی با استفاده از مدل شبه مرتبه دوم توصیف شود.

همچنین نتایج بدست آمده در این کار تحقیقاتی بصورت مقایسه‌ای با کارهای گزارش شده در منابع در جدول ۳ آورده شده است.

مطالعه ترمودینامیک و اثر دما

در پژوهش حاضر دما به عنوان یکی از پارامترهای اثر گذار بر روی فرایند جذب مورد بررسی قرار گرفت. بررسی اثر دما با توجه به اینکه

شکل ۷- نمودار درصد حذف رنگ MB (25 mg مقدار جاذب، حجم محلول = 50 میلی لیتر) توسط CNW-AP/Citrate CNW Gelشکل ۸- اثر مدت زمان تماس بر ظرفیت جذب (25 mg مقدار جاذب، $pH=7$ و 25 C°) توسط CNW-AP/Citrate CNW Gel

اثر مدت زمان تماس و غلظت اولیه‌ی رنگ بر میزان جاذب

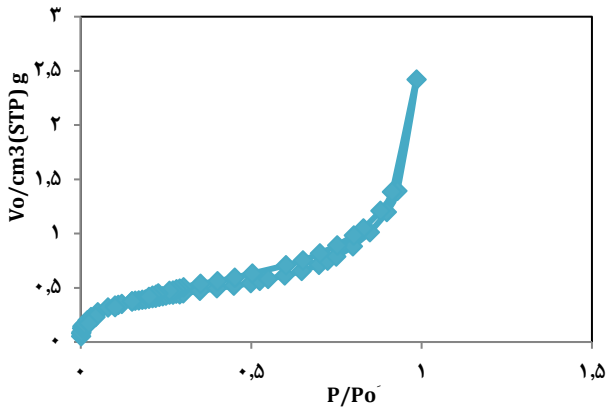
شکل ۸ اثر مدت زمان تماس بر جذب رنگ متیلن بلو را نمایش می‌دهد. میزان جذب با افزایش بیشتر زمان، کاهش می‌یابد. نتایج بدست آمده از شکل، زمان تعادل برای جذب متیلن بلو در شرایط گفته شده را حدود 50 دقیقه نشان می‌دهد. ظرفیت جذب (q_t) بر طبق معادله ۲ محاسبه شد. ظرفیت جذب (q_t) نیز افزایش می‌یابد. با افزایش غلظت اولیه متیلن بلو، ظرفیت جذب جاذب افزایش می‌یابد. حداکثر ظرفیت جذب برای CNW-AP/Citrate CNW Gel حدود 99.92 mg/g در غلظت رنگ 50 mg/L برای متیلن بلو است.

سینتیک جذب

سینتیک جذب متیلن بلو بر روی هیدروژل نانو کامپوزیتی با کمک دو مدل سینتیکی شامل مدل‌های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم بررسی شد. در فواصل زمانی مختلف، داده‌های تجربی با استفاده از 50 میلی لیتر محلول متیلن بلو با غلظت اولیه 50 mg/L

جدول ۴- پارامترهای ترمودینامیکی جذب متیلن بلو بر روی هیدروژل سوپرامولکولی

Tem (K)	ΔH (KJ/mol)	ΔS (KJ/mol K)	ΔG (KJ/mol)	R^2
۲۹۸	۲۵/۸۱	-۰/۰۹۳	-۲/۲۳	۰/۹۹
۳۰۶	۲۵/۸۱	-۰/۰۹۳	-۲/۸۴	۰/۹۹
۳۱۹	۲۵/۸۱	-۰/۰۹۳	-۴/۱۸	۰/۹۹



شکل ۱۱- همدمای جذب-واجذب نیتروژن برای جاذب هیدروژل سوپرامولکولی

بررسی سطح ویژه و حفرات جاذب

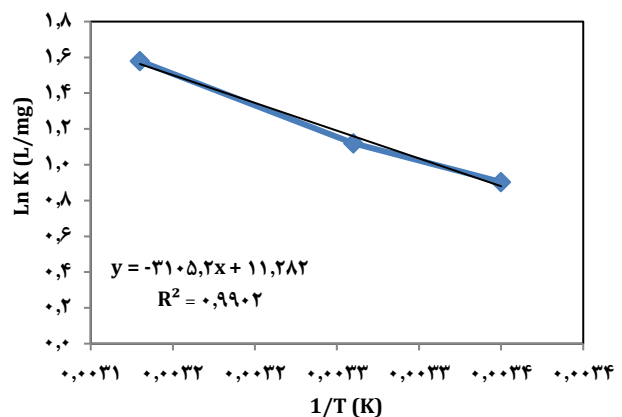
خصوصیات سطح و حفرات جاذب یکی از پارامترهای مهم عملکرد جاذب‌ها محسوب می‌گردد. بررسی خصوصیات سطح جاذب با استفاده از آنالیز BET قابل مطالعه می‌باشد. نمودار هم‌دمای جذب-واجذب گاز نیتروژن برای جاذب تهیه شده در شکل ۱۱ آورده شده است. چنانچه در شکل مشاهده می‌شود نمونه از همدمای نوع IV طبق طبقه بندی آیوپاک تبعیت می‌کند همچنین حاوی یک حلقه پسماند از نوع HI می‌باشد که بیانگر وجود حفرات از نوع مزوپروس در جاذب می‌باشد. علاوه بر آن اندازه سطح ویژه بدست آمده برای جاذب $۱/۴۱ \text{ m}^2/\text{g}$ گزارش گردیده است.

قابلیت استفاده مجدد از جاذب

یکی دیگر از جنبه‌های مهم کاربرد عملی برای حذف آلاینده‌های رنگ، ثبات و قابلیت استفاده مجدد از جاذب‌ها است. برای مطالعه قابلیت استفاده مجدد، ابتدا $۰/۰۲۵$ گرم از هیدروژل نانو کامپوزیتی به ۵۰ mg/L با غلظت ۵۰ mg/L اضافه گردید. جاذب در نوبت اول همه‌ی رنگ را به‌طور کامل جذب کرد. پس از شستشوی مکرر با اتانول، متانول و استون مولکول‌های رنگ به‌طور کامل از جاذب، واجذب شدند. سپس قبل از استفاده مجدد برای جذب بعدی، جاذب در دمای ۷۰ درجه سلسیوس خشک شد. شکل ۱۲ نتایج کارایی حذف رنگ پس از چهار دوره را نمایش می‌دهد، بنابراین جاذب تهیه شده دارای قابلیت استفاده مجدد می‌باشد.

جدول ۳- ظرفیت جذب رنگ متیلن بلو بر روی جاذب‌های مختلف

مرجع	ظرفیت جذب (mg g ⁻¹)	جاذب	رنگ
[۲۱]	۸۷/۶۳	P25-graphen hydrogel	متیلن بلو
[۲۲]	۱۰	Fe304@Mno2	متیلن بلو
[۲۳]	۸/۷۷	Activated Carbon	متیلن بلو
[۲۴]	۹۲/۳	SRHG	متیلن بلو
[۲۵]	۵۵	PES-GO-PVP	متیلن بلو
[۲۶]	۳۴/۳۶	PolypiroI-Sawdust	متیلن بلو
[۲۷]	۱۶/۷۵	Pinus-Sawdust	متیلن بلو
-	۹۶/۹۲	هیدروژل تهیه شده در کار تحقیقاتی حاضر	متیلن بلو



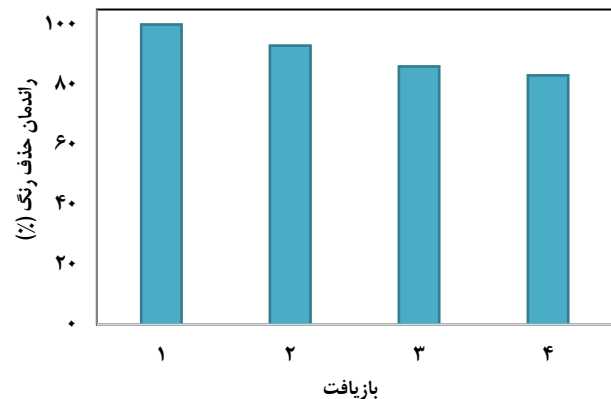
شکل ۱۰- نمودار ترمودینامیک جذب رنگ متیلن بلو بر روی جاذب

اطلاعات مفیدی در خصوص ماهیت فرایند به لحاظ گرمازا بودن و یا گرما گیر بودن در اختیار می‌گذارد و نیز می‌تواند منجر به استخراج پارامترهای ترمودینامیکی فرایند نظیر ΔS ، ΔG و ΔH گردد بسیار حایز اهمیت می‌باشد. لذا به منظور مطالعه تاثیر دما بر روی جذب متیلن بلو با جاذب سوپرامولکولی تهیه شده، محلول‌هایی از متیلن بلو با غلظت ۵۰ ppm تهیه شده و جذب آن‌ها در دماهای ۲۹۸ ، ۳۰۶ و ۳۱۹ درجه کلوین اندازه گیری شد. نتایج حاصله نشان داد با افزایش دما میزان جذب نیز افزایش می‌یابد. لذا می‌توان چنین نتیجه گرفت که فرایند جذب، فرایندی گرماگیر می‌باشد. ΔS و ΔH با استفاده از رسم $\text{Ln}Kc$ بر حسب $1/T$ و محاسبه عرض از مبدا و شیب خط حاصله با توجه به معادلات ۶-۹ بدست آمد (شکل ۱۰). چنانچه در جدول ۴ نیز آورده شده است ΔH های محاسبه شده همگی مثبت و تایید کننده گرماگیر بودن فرایند هستند. از طرفی ΔG های محاسبه شده طبق معادله ۷ همگی منفی و مقادیری بین $۲/۲۳۷ \text{ kJ/mol}$ تا $۴/۱۸۷$ دارند که نشان دهنده خودبخودی و فیزیکی بودن فرایند جذب می‌باشد.

کاندیداهای مناسبی برای تهیه هیدروژل‌های سوپرامولکولی می‌باشند. لذا در این کار تحقیقاتی نانوذرات سلولزی ابتدا از طریق فرایند هیدرولیز اسیدی تهیه و سپس با گروه‌های آویزان اسید سیتریک و پیریدین عامل‌دار و در انتها هیدروژل‌های سوپرامولکولی به کمک برهمکنش‌های الکترواستاتیک بین گروه‌های کربوکسیلات و پیریدینی تهیه گردید. همچنین حذف آلاینده متیلن بلو توسط هیدروژل یاد شده به عنوان جاذب بررسی شد. نتیجه‌های به دست آمده از این پژوهش به شرح زیر می‌باشد:

- تهیه هیدروژل مربوطه توسط پرتو سنجی فرو سرخ تبدیل فوریه مورد بررسی و تایید قرار گرفت.
- بررسی الگوهای پراش پرتو ایکس بیانگر درجه بلوری بالای هیدروژل در اثر برهمکنش‌های سوپرامولکولی بود.
- بررسی‌های ریخت شناسی نشان دهنده وجود بافت متخلخل مناسب جهت جذب مولکول‌های رنگ می‌باشد.
- هیدروژل تهیه شده دارای قابلیت حذف متیلن بلو با حداکثر ظرفیت جذب ۹۷ میلی گرم بر گرم جاذب می‌باشد.
- سینتیک جذب از سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۶/۱۲؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۵/۱۶



شکل ۱۲ - نتایج واجذب رنگ MB (۵۰ mg/L) در چهار چرخه توسط هیدروژل بعنوان جاذب

این جاذب به دلیل داشتن ظرفیت جذب بالا، سینتیک جذب و قابلیت بازیافت، در کاربردهای صنعتی می‌تواند دارای قابلیت بالقوه باشد.

نتیجه‌گیری

پژوهش حاضر در جهت توسعه و استفاده از ساختارهای سه بعدی سوپرامولکولی نوین به منظور طراحی جاذب‌های زیست سازگار برای حذف آلاینده‌های پسابهای صنعتی انجام پذیرفته است. نانوذره‌های سلولزی با توجه به قیمت ارزان، روش تهیه آسان، قابلیت اصلاح شیمیایی با تنوع بالا و نسبت سطح به حجم بالا

مراجع

- [1] Fang G., Yang X., Chen S., Wang Q., Zhang A., Tang B., [Cyclodextrin-Based Host-Guest Supramolecular Hydrogels for Local Drug Delivery](#). *Coordination Chemistry Reviews*, **454**: 214352 (2022).
- [2] Qi C., Dong Z., Huang Y., Xu J., Lei C., Tough, [Anti-Swelling Supramolecular Hydrogels Mediated by Surfactant-Polymer Interactions for Underwater Sensors](#). *ACS Applied Materials & Interfaces*, **14(26)**: 30385-30397 (2022).
- [3] Zhang H., Liu K., Gong Y., Zhu W., Zhu J., Pan F., Chen Q., [Vitamin C Supramolecular Hydrogel for Enhanced Cancer Immunotherapy](#). *Biomaterials*, **287**: 121673(2022).
- [4] Le X., Lu W., Zhang J., Chen T., [Recent Progress in Biomimetic Anisotropic Hydrogel Actuators](#). *Advanced science*, **6(5)**: 1801584 (2019).

[۵] مرضیه السادات عبدی خانی، فلورا حشمت پور، سنتز، شناسایی و بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت روی اکسید آلاییده با نقره و سریم/ پلی آنیلین در تخریب همزمان پارا نیتروفنول و متیلن بلو تحت تابش نور فرابنفش، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۴۰(۲): ۱۵ تا ۲۵ (۱۴۰۰).

- [6] Wang L., Shi X., Wang J., **A temperature-Responsive Supramolecular Hydrogel: Preparation, Gel–Gel Transition and Molecular Aggregation.** *Soft matter*, **14(16)**: 3090-3095(2018).
- [7] Sugiura T., Kanada T., Mori D., Sakai H., Shibata A., Kitamura Y., Ikeda M., **Chemical Stimulus-Responsive Supramolecular Hydrogel Formation and Shrinkage of a Hydrazone-Containing Short Peptide Derivative.** *Soft Matter*, **16(4)**: 899-906(2020).
- [8] Wu C., Li R., Yin Y., Wang J., Zhang L., Zhong, W., **Redox-Responsive Supramolecular Hydrogel Based on 10-Hydroxy Camptothecin-Peptide Covalent Conjugates with High Loading Capacity for Drug Delivery.** *Materials Science and Engineering: C*, **76**: 196-202(2017).
- [9] Wang L., Shi X., Zhang J., Zhu Y., Wang J., **Self-Assembled pH-Responsive Supramolecular Hydrogel for Hydrophobic Drug Delivery.** *RSC advances*, **8(55)**: 31581-31587(2018).
- [10] Tamesue S., Takashima Y., Yamaguchi H., Shinkai S., Harada A., **Photoswitchable Supramolecular Hydrogels Formed by Cyclodextrins and Azobenzene Polymers.** *Angewandte Chemie International Edition*, **49(41)**: 7461-7464(2010).
- [11] Nakahata M., Takashima Y., Yamaguchi H., Harada A., **Redox-Responsive Self-Healing Materials Formed from Host–Guest Polymers.** *Nature communications*, **2(1)**: 1-6 (2011).
- [12] Hayashi M., Obara H., Shibata K., Sugimoto K., Takasu A., **Glass Transition Analysis of Model Metallosupramolecular Polyesters Bearing Pendant Pyridine Ligands with a Controlled Ligand–Ligand Distance.** *Polymer Journal*, **52(5)**: 505-514(2020).
- [13] Bayazit M.K., Clarke L.S., Coleman K.S., Clarke N., **Pyridine-Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes as Gelators for Poly (Acrylic Acid) Hydrogels.** *Journal of the American Chemical Society*, **132(44)**: 15814-15819 (2010).
- [14].Xing W., Ghahfarokhi A.J., Xie C., Naghibi S., Campbell J.A., Tang Y., **Mechanical Properties of a Supramolecular Nanocomposite Hydrogel Containing Hydroxyl Groups Enriched Hyper-Branched Polymers.** *Polymers*, **13(5)**: 805(2021).
- [۱۵] صمد صباغی، فاطمه دوراقی، تخریب فوتوکاتالیستی متیلن بلو به کمک نانوکامپوزیت ZnO/SnO₂، نشریه شیمی و مهندسی شیمی، **۳۶(۲): ۱۴۱ تا ۱۴۹** (۱۳۹۶).
- [16] Santhy K., Selvapathy P., **Removal of Reactive Dyes from Wastewater by Adsorption on Coir Pith Activated Carbon.** *Bioresource Technology*, **97(11)**: 1329-1336 (2006).
- [17] Ho Y.-S., McKay G., **Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes.** *Process biochemistry*, **34(5)**: 451-465 (1999).
- [18] Kausar A., Bhatti H.N., MacKinnon G., **Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies on the Removal of U (VI) by Low Cost Agricultural Waste.** *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **111**: 124-133 (2013).
- [۱۹] افسانه علی محمد زاده، احمد دادوند کوهی، سنتز کامپوزیت زانتان/ایتاکونیک اسید/خاک رس و بررسی ساختاری و کاربردی آن در حذف یون مس (II) از محلول آبی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۷(۴): ۸۹ تا ۱۰۸**، (۱۳۹۷).

- [20] Spinella S., Maiorana A., Qian Q., Dawson N.J., Hepworth V., McCallum S.A., Ganesh M., Singer K.D., Gross, R.A., [Concurrent Cellulose Hydrolysis and Esterification to Prepare a Surface-Modified Cellulose Nanocrystal Decorated with Carboxylic Acid Moieties](#). *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **4(3)**:1538-1550 (2016).
- [21] Hou C., Zhang Q., Li Y., Wang, H., [P25-Graphene Hydrogels: Room-Temperature Synthesis and Application for Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution](#). *Journal of hazardous materials*, **205**: 229-235 (2012).
- [22] Pan X., Cheng S., Su T., Zuo G., Zhao W., Qi X., Wei W., Dong W., [Fenton-Like Catalyst Fe₃O₄@ Polydopamine-MnO₂ for Enhancing Removal of Methylene Blue in Wastewater](#). *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **181**: 226-233 (2019).
- [23] Ijagbemi C.O., Chun J.I., Han D.H., Cho H.Y., O S.J., Kim, D.S., [Methylene Blue Adsorption from Aqueous Solution by Activated Carbon: Effect of Acidic and Alkaline Solution Treatments](#). *Journal of Environmental Science and Health Part A*, **45(8)**: 958-967 (2010).
- [24] Soleimani K., Tehrani A.D., Adeli M., [Preparation of New GO-Based Slide Ring Hydrogel Through a Convenient One-Pot Approach as Methylene Blue Absorbent](#). *Carbohydrate polymers*, **187**: 94-101 (2018).
- [25] Nik Abdul Ghani N.R., Sulaiman S.S., Tahreen A., Jami M.S., [Polyether Sulfone-Graphene Oxide-Polyvinyl Pyrrolidone Nanocomposite Adsorptive Membrane for Arsenic Removal from Wastewater](#). *Journal of Water and Environmental Nanotechnology*, **6(2)**: 121-137 (2021).
- [26] Ansari R., Mosayebzadeh Z., [Removal of Basic Dye Methylene Blue from Aqueous Solutions Using Sawdust and Sawdust Coated with Polypyrrole](#). *Journal of the Iranian Chemical Society*, **7(2)**: 339-350 (2010).
- [27] Cheng G., Sun L., Jiao L., Peng L.X., Lei Z.H., Wang Y.X., Lin J., [Adsorption of Methylene Blue by Residue Biochar from Copyrolysis of Dewatered Sewage Sludge and Pine Sawdust](#). *Desalination and Water Treatment*, **51(37-39)**:7081-7087 (2013).