

(OPEN ACCESS)

The elimination of the cationic dye Methylene Blue utilizing cross-linked nanocellulose-based spherical aerogel

Zhinoo Sheykhi Sanandaji^{*1}, Hossein Yousefi², Hassan Rezaei³,
Hamed Golmohammadi⁴, Taghi Tabarsa⁵

1. Corresponding Author, Ph.D. Student of Wood and Paper Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran. E-mail: zhinoo.sheykhi_s96@gau.ac.ir
2. Associate Prof., Dept. of Wood Technology and Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran. E-mail: hyousefi@gau.ac.ir
3. Associate Prof., Dept. of Environment, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran. E-mail: hassanrezaei@gau.ac.ir
4. Assistant Prof., Dept. of Analytical Chemistry, Iran Research Institute of Chemistry and Chemical Engineering (IRICC). E-mail: golmohammadi@ccerci.ac.ir
5. Professor, Dept. of Wood Technology and Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran. E-mail: tabarsa@gau.ac.ir

Article Info	ABSTRACT
Article type: Full Length Research Paper	Background and Objectives: Increasing population, industrial activity, and agricultural demand have significantly reduced the global supply of clean water. Consequently, wastewater treatment and recycling have become critically important. Among various pollutants, synthetic dyes are some of the most hazardous environmental contaminants. Methylene blue (MB), widely used in the textile and pharmaceutical industries, poses a serious ecological threat when released into the environment. Among water purification techniques, adsorption using natural lignocellulosic materials has emerged as one of the most efficient methods due to their high adsorption capacity, renewability, biodegradability, and cost-effectiveness. This study synthesized spherical nanocellulose aerogels from mechanically prepared cellulose nanofiber gel, which were chemically cross-linked and freeze-dried. The research focused on the adsorption of MB in a batch system to optimize key parameters, including pH, initial dye concentration, adsorbent dosage, contact time, and temperature. Equilibrium data were analyzed using Langmuir and Freundlich isotherm models, with the Freundlich model providing a better fit to the experimental data.
Article history: Received: 05.22.2025 Revised: 09.16.2025 Accepted: 09.20.2025	
Keywords: Cellulose aerogel, Cellulose nanofibers, Epichlorohydrin, Methylene blue pigment	
	Materials and Methods: Spherical aerogels were fabricated from a mechanically processed 1% cellulose nanofiber gel (Nanonovin Polymer Co.) using epichlorohydrin (Hubai Chemical Co.) as a cross-linker. The cross-linker was added at 12 wt% relative to the dry cellulose to enhance structural stability in aqueous environments. The gel was extruded dropwise into liquid nitrogen and subsequently freeze-dried for 48 hours. The resulting aerogels were evaluated for MB removal in triplicate using a factorial statistical design.
	Results: The optimal conditions for adsorption were a pH of 8, an initial MB concentration of 200 mg/L, an adsorbent dosage of 0.1 g/L, and a

contact time of 70 minutes. Under these conditions, the process achieved a maximum adsorption capacity of 197.76 mg/g and a removal efficiency of 98.88%. The Freundlich isotherm described the adsorption process more accurately than the Langmuir model. Thermodynamic analysis indicated that the adsorption was endothermic and non-spontaneous, as shown by positive values for the Gibbs free energy change (ΔG°) and enthalpy change (ΔH°).

Conclusion: The spherical nanocellulose aerogel proved to be an efficient and environmentally friendly adsorbent for removing methylene blue from aqueous solutions. Its high performance under optimized conditions suggests strong potential for application in wastewater treatment.

Cite this article: Sheykhi Sanandaji, Zhinoo, Yousefi, Hossein, Rezaei, Hassan, Golmohammadi, Hamed, Tabarsa, Taghi. 2025. The elimination of the cationic dye Methylene Blue utilizing cross-linked nanocellulose-based spherical aerogel. *Journal of Wood and Forest Science and Technology*, 32 (2), 125-143.



© The Author(s).

DOI: 10.22069/jwfst.2025.23672.2113

Publisher: Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources

حذف رنگ کاتیونی متیلن بلو توسط هواژل کروی نانوسلولزی حاوی پیونددهنده عرضی

ژینو شیخی سنندجی^{۱*}، حسین یوسفی^۲، حسن رضایی^۳، حامد گل محمدی^۴، تقی طبرسا^۵

۱. نویسنده مسئول، دانشجوی دکتری مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران. رایانامه: zhinoo.sheykhi_s96@gau.ac.ir
۲. دانشیار گروه تکنولوژی و مهندسی چوب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران. رایانامه: hyousefi@gau.ac.ir
۳. دانشیار گروه طراحی و ارزیابی محیط‌زیست، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران. رایانامه: hassanrezaei@gau.ac.ir
۴. استادیار گروه شیمی تجزیه پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران. رایانامه: golmohammadi@ccerci.ac.ir
۵. استاد گروه تکنولوژی و مهندسی چوب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران. رایانامه: tabarsa@gau.ac.ir

اطلاعات مقاله	چکیده
نوع مقاله: مقاله کامل علمی- پژوهشی	سابقه و هدف: با رشد جمعیت و گسترش صنعت و کشاورزی، میزان آب سالم در جهان کاهش یافته است، در نتیجه ضرورت تصفیه و بازیابی آب‌های مصرفی اهمیت ویژه‌ای پیدا کرده است. در میان آلاینده‌ها، مواد رنگ‌زا از مهم‌ترین آلاینده‌های محیط‌زیست هستند. متیلن‌بلو از جمله رنگ‌هایی است که در صنعت نساجی و داروسازی کاربرد فراوان دارد و وجود آن در محیط‌زیست باعث آسیب‌های جدی می‌شود. در بین روش‌های متعدد برای رفع آلودگی‌های آب، تکنیک جذب و استفاده از مواد جاذب طبیعی مانند مواد لیگنوسلولزی به دلیل ظرفیت جذب مناسب، قابلیت تجدیدپذیری، زیست‌تخریب‌پذیری و هزینه کم، یکی از مؤثرترین راهکارها برای پاکسازی آب آلوده است. در این مطالعه، هواژل نانوسلولزی به شکل کروی از ژل نانوفیبر سلولزی تهیه‌شده با روش مکانیکی و به همراه پیونددهنده عرضی از طریق خشک‌کن انجمادی تولید گردید. در مطالعات جذبی رنگدانه متیلن بلو توسط این هواژل نانوسلولزی به‌منظور تعیین شرایط بهینه حذف رنگینه تأثیر عواملی مانند pH، غلظت اولیه رنگدانه، مقدار جاذب، زمان تماس و دما بر روی راندمان جذب در یک سیستم ناپیوسته بررسی شدند. هم‌چنین داده‌های تعادل با مدل‌های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ تطبیق داده شد که حاصل امر نشانگر تطابق بهتر داده‌های حاصل از مطالعه با مدل جذب فروندلیچ نسبت به معادله جذب لانگمویر می‌باشد.
تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۳/۰۱ تاریخ ویرایش: ۱۴۰۴/۰۶/۲۵ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۶/۲۹	
واژه‌های کلیدی: اپی‌کلروهیدرین، رنگدانه متیلن بلو، نانوالیاف سلولز، هواژل سلولزی	

مواد و روش‌ها: در این پژوهش، ژل نانو فیبرسلولز تهیه شده به روش مکانیکی که از شرکت نانو نوین پلیمر و اتصال‌دهنده عرضی اپی کلروهیدرین توسط شرکت مواد شیمیایی هوپای^۱ تهیه شد برای تولید هواژل‌های کروی مورد بررسی قرار گرفت. ژل نانوسلولز مکانیکی با غلظت ۱٪ به‌عنوان ساختار اصلی هواژل استفاده شد. از فرآیند خشک‌کنی به روش خشک‌کن انجمادی برای تهیه هواژل استفاده شد. به‌منظور حفظ ثبات، پایداری ابعادی و افزایش استحکام در حالت تر از مواد پیونددهنده عرضی به نام اپی کلروهیدرین استفاده شد. پیونددهنده اپی کلروهیدرین عرضی در غلظت وزنی ۱۲٪ براساس وزن خشک سلولز به ژل نانوسلولز اضافه گردید و هدف از استفاده از آن پایدارسازی هواژل نانوسلولز در محیط آبی بوده است. ژل آماده‌شده برای تهیه هواژل کروی توسط سرنگ و به‌صورت قطره‌ای درون نیتروژن مایع قرار داده شد و سپس به درون دستگاه خشک‌کن انجمادی انتقال داده شد و درنهایت پس از ۴۸ ساعت با دستگاه خشک‌کن انجمادی، هواژل‌های نهایی تولید شده و مورد ارزیابی قرار گرفتند. سپس از هواژل‌های تهیه‌شده جهت حذف رنگ متیلن بلو در سه تکرار با روش آماری آزمون فاکتوریل مورد مطالعه قرار گرفت.

یافته‌ها: در این آزمایش، برای تعیین پارامترهای بهینه، آثار دما، زمان، pH اولیه محلول، میزان مصرف ماده جاذب و غلظت اولیه متیلن بلو بررسی شده است. نتایج مطالعه حاضر نشان می‌دهد که حداکثر ظرفیت جذب هواژل سلولزی معادل ۱۹۷/۷۶ mg/g در pH معادل ۸ و غلظت اولیه رنگ ۲۰۰ mg/L، میزان مصرف ماده جاذب ۰/۱ و در این شرایط راندمان حذف رنگ بیش از ۹۸/۸۸ درصد بود. همچنین، مدل هم‌دمای فروندلیچ نسبت به لانگمویر با داده‌های به‌دست‌آمده بهتر تطابق می‌کند. مثبت بودن تغییر انرژی آزاد گیبس در دمای زیاد و مثبت بودن تغییرات آنتالپی نیز بیانگر غیرخود به خودی و گرماگیر بودن واکنش است.

نتیجه‌گیری: نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که هواژل کروی نانوسلولزی می‌تواند به‌طور مؤثری برای حذف رنگینه متیلن بلو از میزان مصرف ۰/۱ g/L ماده جاذب و Ph=۸ محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گیرد، به‌طوری‌که بیش‌ترین بازده جذب در شرایط بهینه شامل غلظت اولیه رنگ ۲۰۰ mg/L و زمان ۷۰ دقیقه حاصل شد. با توجه به عملکرد این جاذب، می‌توان از هواژل کروی نانوسلولز به‌عنوان یک ماده جاذب کارآمد و سازگار با محیط‌زیست برای حذف متیلن بلو به‌طور موفقیت‌آمیز استفاده نمود.

استناد: شیخی سنندجی، ژینو، یوسفی، حسین، رضایی، حسن، گل محمدی، حامد، طبرسا، تقی (۱۴۰۴). حذف رنگ کاتیونی متیلن بلو توسط هواژل کروی نانوسلولزی حاوی پیونددهنده عرضی. *نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل*، ۳۲ (۲)، ۱۴۳-۱۲۵.

DOI: 10.22069/jwfst.2025.23672.2113



© نویسندگان

ناشر: دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

مقدمه

آلودگی آب یکی از مهم‌ترین چالش‌های دنیا و عامل اصلی شیوع انواع بیماری‌ها و مرگ‌ومیر در جهان است. آب‌های سطحی و زیرزمینی هر دو در معرض آلاینده‌های مختلف قرار دارند. این آلاینده‌ها از نظر ماهیت به سه گروه مواد آلی، مواد معدنی و عوامل فیزیکی تقسیم می‌شوند که می‌توانند اثرات بسیار مخرب بر محیط‌زیست داشته باشند. رنگ‌ها از جمله خطرناک‌ترین گروه‌های ترکیبات شیمیایی موجود در پساب‌های صنعتی بوده که بنا به دلایلی مانند کاهش قابلیت نفوذ نور و به دنبال آن ایجاد اختلال در انجام فرآیند فتوسنتز در منابع آبی از اهمیت قابل ملاحظه‌ای برخوردار می‌باشند (۱، ۲). این ترکیبات هم‌چنین از نقطه نظر ظاهری، مانند تغییر رنگ، بو یا شفافیت آب بر کیفیت آن برای مصارف شرب و سایر مصارف اثر منفی برجای گذاشته (۳) و در عین حال سبب بروز آلرژی، درماتیت، تحریک پوستی (۴)، سرطان (۵) و نیز جهش‌های ژنتیکی در انسان می‌شوند (۶). متیلن بلو، متداول‌ترین ترکیب رنگی مورد استفاده به منظور رنگ‌آمیزی پنبه، پشم و ابریشم است و: استنشاق آن می‌تواند سبب اختلال در تنفس شده و هم‌چنین مواجهه مستقیم با آن می‌تواند باعث بروز آسیب‌های دائمی به انسان و حیوانات، سوختگی‌های موضعی، تهوع، استفراغ، افزایش تعریق و اختلالات ذهنی شود (۷، ۸). تصفیه نامناسب و دفع غیراصولی فاضلاب‌های رنگی حاصل از صنایع نساجی، رنگرزی، چاپ و صنایع مرتبط زمینه‌ساز بروز مشکلات و معضلات زیست‌محیطی فراوانی در سرتاسر جهان شده است (۹، ۱۰). روش‌های زیادی برای حذف رنگ‌ها از فاضلاب‌های صنعتی همچون انعقاد (۱۱)، اکسایش شیمیایی (۱۲) تصفیه زیستی (۱۳)، فرایندهای غشایی (۱۴) و غیره استفاده شده‌اند. بسیاری از فناوری‌های رایج، از جنبه اقتصادی دارای

محدودیت‌هایی هستند؛ بنابراین لازم است در این رابطه راه‌حل‌های مناسب به لحاظ هزینه بدون داشتن تأثیر منفی برو کارایی اثربخشی فرایند ارائه شوند.

تکنیک جذب به دلیل کارایی بالا در میان روش‌های مختلف تصفیه آب از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. کارایی این روش به شدت تحت تأثیر ویژگی‌های ساختاری ماده جاذب است که از جمله آن‌ها می‌توان به اندازه تخلخل، حجم حفره‌ها و سطح ویژه اشاره کرد. امروزه با توسعه فناوری نانو، استفاده از نانوجاذب‌ها به طور گسترده افزایش یافته است. این مواد به دلیل ساختار منحصر به فرد خود، قادرند آلودگی‌های آب را به میزان قابل توجهی کاهش دهند و در نتیجه، خطرات زیست‌محیطی و تهدیدات علیه موجودات زنده را به حداقل برسانند (۱۵).

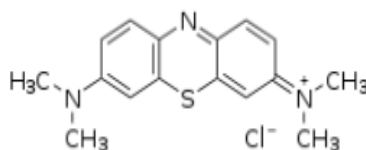
بر اساس نتایج بسیاری از پژوهش‌های انجام گرفته، کربن فعال برای حذف ترکیبات رنگی از فاضلاب مؤثر است. کربن فعال به علت برخورداری از سطح وسیع و تخلخل زیاد قطعاً برای تصفیه تقریباً تمامی آلودگی‌های موجود جاذب مناسبی است. با این وجود، قیمت زیاد مواد اولیه و پرهزینه بودن فرایند احیاء، باعث شده که این فرایند به لحاظ اقتصادی خیلی مقرون به صرفه نباشد (۱۶، ۱۷). بنابراین، جستجو برای جاذب‌های کم هزینه و قابل دسترسی سبب شده پژوهش‌های زیادی برای جستجوی روش‌های جدید و مؤثر برای بهره‌گیری از مواد طبیعی به عنوان جاذب انجام شود (۱۸، ۱۹). سلولز یکی از فراوان‌ترین و تجدیدپذیرترین پلیمرهای زیستی است که می‌توان آن را از زیست توده استخراج کرد و تخمین زده می‌شود که سالانه در حدود ده میلیارد تن توسط طبیعت تولید می‌شود. یکی از برنامه‌های امیدبخش کاربردی نانوفیبر سلولز استفاده از آن به عنوان ماده اولیه برای تهیه هواژل‌های نانوسلولزی است (۲۰). هواژل‌ها مواد جامد متخلخلی با ساختاری شبکه‌ای سه بعدی هستند

که فضاهای توخالی آن در حد مرزی بین ماده جامد و محیط با هوا (محتوی ۹۵-۹۹٪ هوا) پر شده است. این ساختار همگن حاوی نانو حفره‌های به هم پیوسته است که عامل تعیین کننده و ضروری در انتقال جرم مایعات و گازها می باشد. این مواد به دلیل سطح مخصوص ۱۰۰۰-۲۰۰۰ و تخلخل زیاد ۵-۱۰۰ نانومتر و دانسیته بسیار کم ۰/۱۵-۰/۰۳ گرم بر سانتی متر مکعب در علوم بسیاری مورد توجه دانشمندان هستند. تاکنون پژوهش‌گران بسیاری به مطالعه و بررسی تولید هواژل‌ها از مواد مختلف پرداخته‌اند.

مواد و روش‌ها

در این پژوهش، از ژل نانوفیبرسلولز (روش مکانیکی) تهیه شده از شرکت نانو نوین پلیمر با غلظت

۱٪ به عنوان ماده اصلی تولید هواژل استفاده گردید. اپی کلروهیدرین از شرکت مواد شیمیایی هوهای چین (Hubei chemical technology, China) تهیه شد به عنوان پیونددهنده عرضی به کار می‌روند و از رنگدانه متیلن بلو که از شرکت مرک (Merck Co., Germany) تهیه گردید استفاده شد. فرمول شیمیایی متیلن بلو در شکل ۱ نشان داده شده است. برای انجام فرایند محلول‌های رنگی با غلظت ۵۰ mg/L تا ۲۰۰ mg/L از طریق رقیق کردن محلول استوک رنگ تهیه شد. از آب دو بار تقطیر برای محلول‌سازی‌ها استفاده شد. از pH متر مدل ZAG PTR79 که توسط دو بافر با pHهای ۴ و ۷ کالیبره شده بود، جهت اندازه‌گیری مقادیر pH محلول‌ها استفاده شد.



شکل ۱- ساختار شیمیایی ترکیب رنگ متیلن بلو (۲۱).

Figure 1. The chemical structure of the dye compound methylene blue (21).

جدول ۱- ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی متیلن بلو (۲۲).

Table 1. Physical and chemical properties of methylene blue (22).

فرمول ملکولی	وزن مولکولی	نقطه جوش	دانسیته	نقطه ذوب
Molecular Formula	Molecular Weight	Boiling Point	Density	Melting Point
C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SC	319.85 g/mol	100-110 °C	1.0 g/cm ³	180-190 °C

ژل نانوسلولز مکانیکی با غلظت ۱٪ به عنوان ماده اصلی تولید هواژل استفاده گردید. پیونددهنده عرضی در غلظت وزنی ۱۰٪ بر اساس وزن خشک سلولز به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۴- به ژل نانوسلولز اضافه و با همزن مغناطیسی هم زده شد. سپس جهت تولید هواژل تویی از روش تزریق ژل توسط سرنگ در

نیتروژن مایع استفاده شد و به مدت ۴۸ ساعت داخل دستگاه فریزدرایر با دمای ۵۰- درجه قرار داده شد تا در نهایت هواژل تویی تولید گردد. فرایند خشک‌کنی به روش خشک‌کن انجمادی می‌تواند تأثیر بسیار مهمی در ایجاد ساختار شبکه‌های نانو الیاف بگذارد، به دلیل این‌که آب موجود در نانوفیبر سلولز ابتدا یخ

زده و سپس در اثر خلأ، مستقیماً به بخار آب تبدیل شده و از بین نانوفیبرهای سلولزی خارج می‌گردد (۲۳).

برای تثبیت اتصالات عرضی زنجیره‌های سلولزی یک مرحله تکمیلی حرارتی نمونه در دمای 120°C به مدت ۳ ساعت داخل آون قرار گرفت، پس از انجام تیمار حرارتی پیونددهنده عرضی با برقراری پیوند کووالانسی بین زنجیره‌های سلولز بر پایداری و مقاومت هواژل سلولزی در حالت تر می‌افزاید (۲۴).

بررسی نقش پیونددهنده عرضی بر ثبات ابعادی نمونه: جهت بررسی مقدار استحکام در حالت تر هواژل سلولزی، نمونه‌های استوانه‌ای با ابعاد قطر و ارتفاع به ترتیب ۱۸ mm و ۱۴ mm در داخل آب یون‌زدایی شده قرار گرفت و ظرف حاوی نمونه بر روی همزن مغناطیسی با سرعت ۵۰۰ rpm همزنی شد. به‌منظور عملکرد هواژل‌های نانوسلولزی در دماهای زیاد، این فرایند مجدداً در آب با دمای 100°C انجام گرفت. بررسی ظرفیت جذب آب در هواژل‌های نانوسلولزی، روشی مناسب جهت ارزیابی تأثیر پیوند عرضی بر ساختار هواژل می‌باشد. بدین‌منظور هواژل‌های سلولزی با وزن تقریبی ۴ mg و ابعاد یکسان (قطر ۱۸ mm و ارتفاع ۱۴ mm) در داخل بشر شیشه‌ای حاوی ۵۰ ml آب قرار می‌گیرد. پس از گذشت ۳۰ دقیقه نمونه با احتیاط از بشر خارج شده، آب اضافی آن توسط فیلتر کاغذی جذب و درنهایت وزن نمونه با ترازو ارزیابی می‌گردد. درنهایت ظرفیت جذب آب توسط رابطه زیر محاسبه شد (۲۵).

$$Q_{H2O} = \frac{M_w - M_d}{M_d} \quad (1)$$

که در آن، M_w وزن نمونه پس از جذب آب و M_d وزن نمونه در حالت خشک.

در این مطالعه، با توجه به اهداف موردنظر در مورد هواژل کروی نانوسلولزی به‌عنوان جاذب استفاده شد. حذف رنگ توسط این هواژل در ارلن ۲۵۰ میلی‌لیتری روی همزن مغناطیسی با دور ۴۰۰ rpm انجام گرفت. برای انجام هر آزمایش ابتدا مقدار ۱۰۰ میلی‌لیتر نمونه با غلظت ۲۰۰ mg/L رنگ داخل ارلن ریخته شد. در صورت نیاز به تنظیم pH نمونه‌ها از محلول‌های NaOH و HCl با غلظت ۰/۱ مولار استفاده شد. در ادامه، مقدار مشخصی از ماده جاذب توزین و به نمونه داخل ارلن اضافه شد (در آزمایش بررسی دما، بعد از اینکه نمونه‌ها به دمای موردنظر رسیدند، جاذب اضافه شد) و سوسپانسیون حاصل برای مدت زمانی معین بر روی همزن مغناطیسی با سرعت اختلاط معین قرار داده شد. پس از سپری شدن مدت زمان تماس موردنظر، نمونه‌هایی با حجم ۱۰ میلی‌لیتر توسط پی‌پت برداشته و به‌وسیله کاغذ صافی فیلتر شدند. در ادامه غلظت نهایی رنگ متیلن‌بلو از طریق دستگاه طیف-نورسنج در طول‌موج ۶۶۴ نانومتر سنجیده شد. سپس ظرفیت جذب به کمک رابطه ۲ تعیین شد (۲۵):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (2)$$

در این رابطه، q_e ظرفیت جذب، C_0 و C_e غلظت اولیه و تعادلی رنگ در فاز مایع (mg/l) هستند. V حجم محلول (L) و M مقدار جاذب به‌کار رفته (g) است. درصد حذف رنگ نیز با استفاده از رابطه ۳ محاسبه شد:

$$\frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (3)$$

که، C_0 و C_e به ترتیب، غلظت‌های اولیه و نهایی رنگ پس از جذب هستند. برای اطمینان از تکرار نتایج تمامی آزمایش‌ها در مطالعه حاضر سه تکرار و

که، n و k_f ثابت‌های جذب فروندلیچ‌اند. با ترسیم منحنی کاهش تغییرات $\log q_e$ برحسب $\log c_e$ ، خط راستی به شیب $\frac{1}{n}$ و عرض مبدأ $\log k_f$ حاصل خواهد شد.

نتایج و بحث

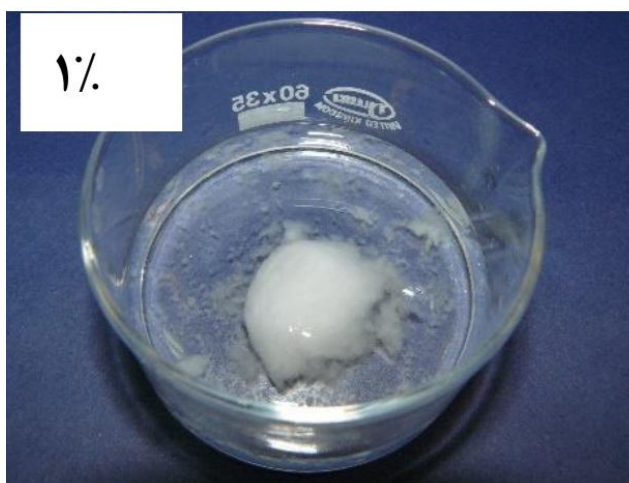
اثر پیونددهنده عرضی بر پایداری هواژل در آب: اگرچه هواژل‌های نانوسلولزی بدون ماده پیونددهنده عرضی از ثبات ابعادی در حالت خشک برخوردار هستند، اما هنگامی که در تماس با آب قرار می‌گیرند و مولکول‌های آب به داخل ساختار آن نفوذ می‌نماید، دچار از هم پاشیدگی شده و ساختار کروی آن از بین می‌رود. تصاویر هواژل‌های پس از یک روز قرارگیری در داخل آب در شکل ۲ آورده شده است. همان‌طور که مشخص است، پایداری نمونه در داخل آب بسیار کم بوده است. این آزمایش در شرایط ساکن (بدون استفاده از همزن مغناطیسی و بدون ایجاد هرگونه جابه‌جایی در نمونه) انجام شد.

میانگین نتایج گزارش مهم‌ترین متغیرهای مورد بررسی در این آزمایش عبارت بودند از غلظت اولیه رنگ (۲۰۰-۵۰ ppm)، pH اولیه محلول (۹-۲)، دوز جاذب (۰/۱-۰/۱)، زمان تماس (۷۰-۱۰) و دما بین ۵۰-۱۰ درجه سانتی‌گراد، به‌منظور هم‌دمایی جذب، از مدل هم‌دمایی لانگمویر و فروندلیچ استفاده شد. شکل خطی مدل لانگمویر از این قرار استاسست (۲۶):

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m k_l c_e} \quad (۴)$$

که در این معادله، q_e مقدار رنگ جذب‌شده به ازای مقدار معین جاذب مصرفی (mg/g)، c_e غلظت تعادلی محلول (mg/l)، q_m مقدار حداکثر رنگ متیلن بلو مورد نیاز برای تشکیل یک لایه تکی (mg/g) و k_l ثابت لانگمویر است. با ترسیم منحنی کاهش تغییرات $\frac{1}{q_e}$ برحسب $\frac{1}{c_e}$ ، خطی راست به شیب $\frac{1}{q_m k_l}$ و عرض از مبدأ $\frac{1}{q_m}$ به‌دست‌آمده می‌آید. شکل خطی معادله فروندلیچ از این قرار است (۲۶، ۲۸):

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} (\log c_e) \quad (۵)$$



شکل ۲- بررسی پایداری و ثبات ابعادی هواژل سلولزی بدون پیونددهنده عرضی.

Figure 2. Investigation on the stability and dimensional integrity on cellulose aerogel without cross-linking agent.

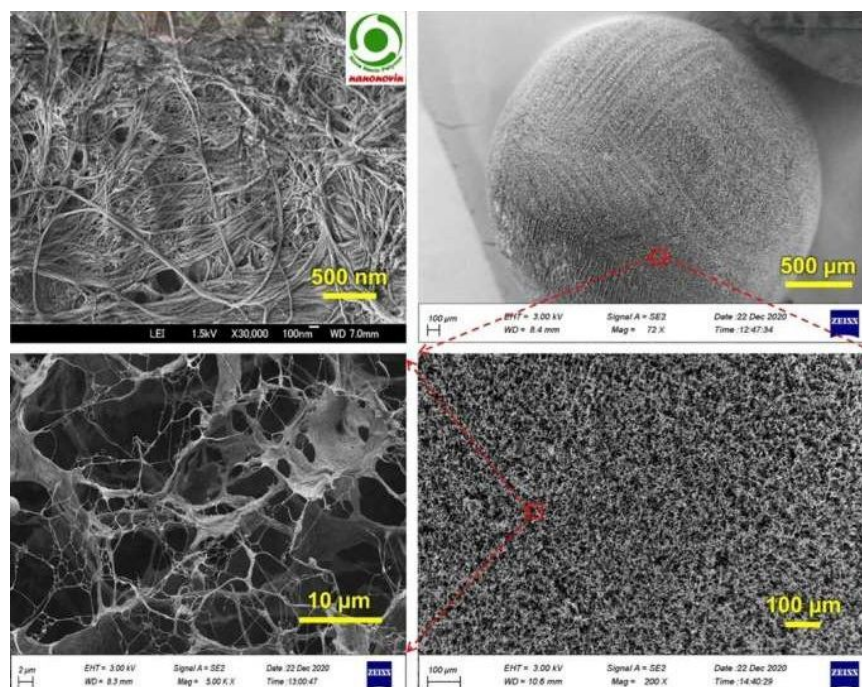
تر افزایش می‌یابد. این آزمایش به‌طور مجدد در آب در حال جوش تکرار شد و نتایج مشابهی به‌دست‌آمده آمد که بیانگر تأثیر مثبت پیونددهنده عرضی بر حفظ ساختار هواژل نانوسلولزی است.

تصویر هواژل‌های نانوسلولزی حاوی پیونددهنده عرضی در شکل ۳ آمده است. نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی هم زده شد. بر اساس مشاهدات این آزمایش، با افزایش پیونددهنده عرضی استحکام و پایداری ساختار هواژل سلولزی در حالت



شکل ۳- ثبات ابعادی هواژل نانوسلولزی حاوی پیونددهنده عرضی.

Figure 3. Dimensional stability of nanocellulose aerogel containing cross-linking agent.

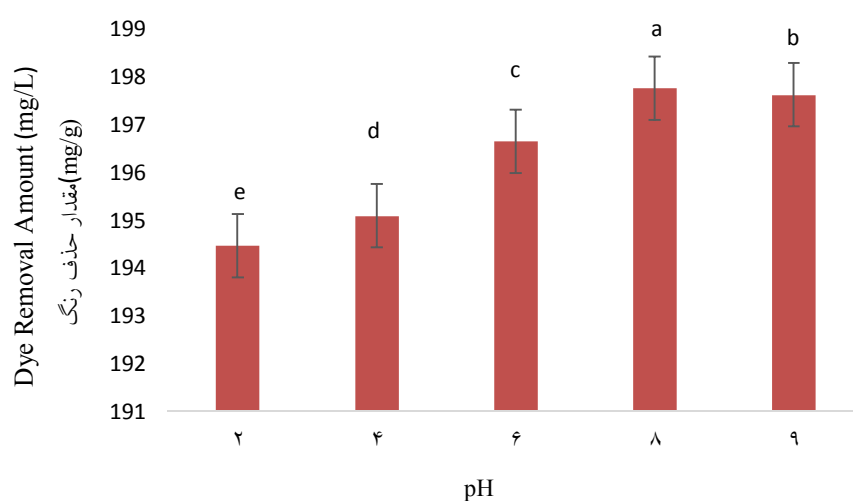


شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع هواژل‌های سلولزی.

Figure 4. Scanning electron microscopy (SEM) images of the cross-section of cellulose aerogels.

تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع هواژل نانوسلولزی نشان‌دهنده ساختار متخلخل با حفره‌هایی در ابعاد یک تا چند صد میکرومتر است که این حفره‌ها در هواژل به صورت همگن توزیع یافته‌اند. در واقع رشد بلورهای یخ در حین فرآیند پیش انجماد تأثیر به‌سزایی در خودآرایی فیبریل‌های سلولزی دارد. بلورهای یخ هم‌زمان با رشد خود فیبریل‌های منفرد سلولزی را با فشار در فضای بین بلورها محبوس می‌سازد (۲۹، ۳۰)، با انجام فرآیند تصعید در خشک‌کن انجمادی حفره‌ها جایگزین بلورهای یخ می‌شود و تجمعات فیبریل‌های سلولزی در حد فواصل این حفره‌ها بر جای می‌ماند.

اثر pH: اثر pH بر جذب متیلن بلو را در شکل ۵ مشاهده می‌کنید. برای تعیین pH بهینه، محلول‌هایی با pHهای مختلف بین ۲ تا ۹ ساخته شدند که در تمامی آن‌ها غلظت متیلن بلو ثابت و معادل ۲۰۰ mg/L مقدار جذب معادل ۰/۱ gr/L و مدت زمان همزدن ۷۰ دقیقه بود. براساس نتایج به‌دست‌آمده آمده، با افزایش pH میزان جذب افزایش می‌یابد و در pH=۸، به بیش‌ترین مقدار خود می‌رسد و پس‌از آن دوباره مقدار جذب تغییر چندانی نمی‌کند؛ بنابراین، pH=۸ مقداری بهینه به‌دست‌آمده آمد. همچنین به‌ازای pH=۲ ظرفیت جذب معادل ۱۹۴/۴۷۰ mg/g (درصد حذف رنگ معادل ۹۷/۲۳ درصد) و در pH=۸ ظرفیت جذب معادل ۱۹۷/۷۶۹ mg/g (درصد حذف معادل ۹۸/۸۸ درصد) است.



شکل ۵- اثر pH بر فرآیند جذب.

Figure 5. Effect of pH on the adsorption process.

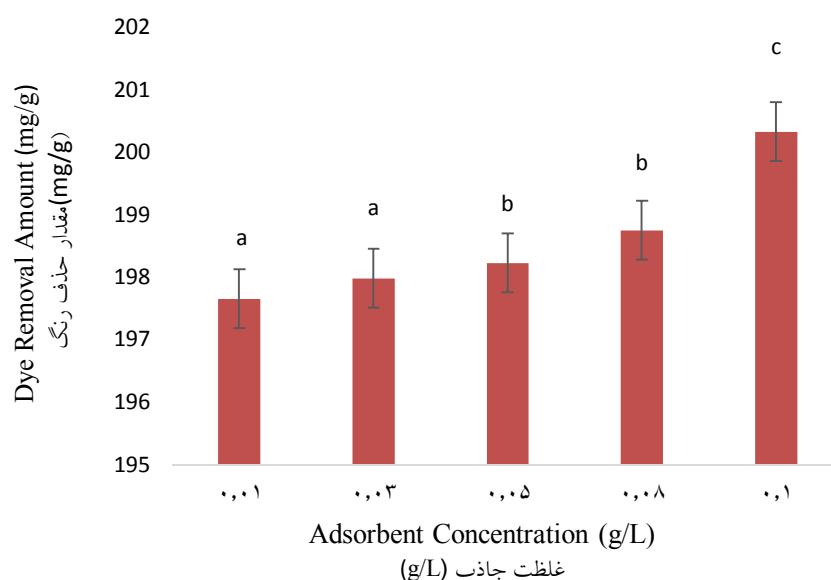
هیدروژن اضافی، با مولکول‌های رنگ کاتیونی برای جذب بر روی جایگاه‌های فعال رقابت می‌کنند؛ بنابراین، ظرفیت جذب سطحی جاذب‌ها به میزان زیادی در مقادیر pH کم کاهش می‌یابد. وقتی pH

pH محلول می‌تواند بر بار سطحی جاذب، درجه یونش آلانده‌های مختلف، تفکیک گروه‌های کاربردی بر جایگاه‌های فعال جاذب و نیز ساختار مولکول رنگ اثر گذارد (۳۱). در مقادیر کم pH محلول، یون‌های

به نحوی که در غلظت جاذب $0/1 \text{ g/L}$ ، بازده حذف رنگ به ۱۰۰ درصد رسیده است. دلیل افزایش بازده حذف با افزایش دوز جاذب، افزایش تعداد جایگاه‌های قابل دسترس جاذب برای متیلن بلو در محلول است؛ بنابراین، محل‌های بیش‌تری در اختیار متیلن بلو قرار گرفته و در نتیجه درصد حذف افزایش می‌یابد. بنا بر نتایج به دست آمده، با افزودن مقدار معینی از جاذب، حداکثر جذب حاصل می‌شود در این پژوهش بیش‌ترین درصد حذف در مقدار جاذب معادل $0/1 \text{ g/L}$ به دست آمده آمد. همچنین، زمانی که مقدار جاذب افزایش می‌یابد، مقدار رنگ متیلن بلو جذب شده به ازای هر گرم جاذب مصرفی کاهش می‌یابد، چون در این حالت غلظت ماده جذب شونده ثابت اما مقدار جاذب افزایش می‌یابد و همین امر باعث کاهش ظرفیت جذب متیلن بلو خواهد شد. نتایج این پژوهش با نتایج سایر پژوهش‌گران همخوانی دارد (۳۳، ۳۴، ۳۵).

محلول افزایش می‌یابد، تعداد مکان‌هایی با بار منفی افزایش پیدا می‌کند. در نتیجه کنش و واکنش بین جاذب‌ها و مولکول‌های رنگی کاتیونی نیز افزایش می‌یابد، بنابراین، ظرفیت جذب سطحی جاذب‌ها با افزایش مقدار pH افزایش می‌یابد (۳۲).

تأثیر میزان مصرف جاذب: تأثیر مقدار جاذب بر فرایند جذب در شکل ۶ مشاهده می‌شود. محدوده مصرف ماده جاذب از $0/01 \text{ g/L}$ تا $0/1 \text{ g/L}$ تعیین شد که تمامی آزمایش‌ها در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد، غلظت رنگ ۲۰۰ و $\text{pH}=8$ و مدت زمان ۷۰ دقیقه انجام گرفتند. با افزایش میزان مصرف جاذب، درصد حذف افزایش یافت که بیش‌ترین درصد حذف در مقدار $0/1 \text{ g/L}$ جاذب به دست آمده آمد که معادل ۹۹/۹۰ درصد است؛ اما با افزایش مقدار مصرف ماده جاذب، ظرفیت جذب کاهش یافته است. همان‌طوری که در شکل ۶ مشاهده می‌شود درصد حذف رنگ متیلن بلو با افزایش مقدار جاذب افزایش می‌یابد،

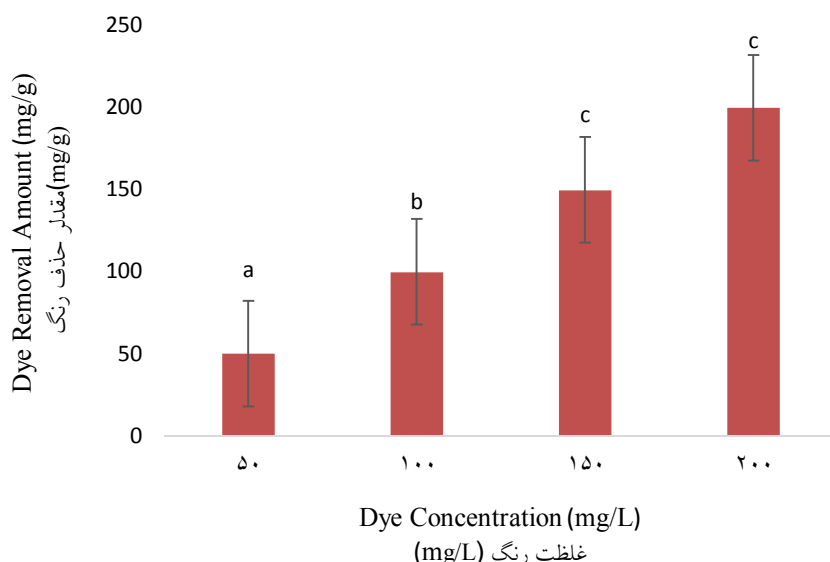


شکل ۶- اثر مقدار مصرف جاذب بر فرایند جذب.

Figure 6. Effect of adsorbent dosage on the adsorption process.

جذب افزایش می‌یابد. ظرفیت جذب در غلظت اولیه ۵۰ mg/L معادل ۴۹/۸۹ mg/g و در غلظت ۲۰۰ mg/L معادل ۱۹۹/۵۳ mg/g است.

اثر غلظت اولیه رنگ: اثر غلظت اولیه متیلن بلو بر فرایند جذب آن بر روی نانوسلولز در شکل ۷ مشاهده می‌شود. با افزایش غلظت متیلن بلو، مقدار



شکل ۷- تأثیر غلظت متیلن بلو بر فرایند جذب.

Figure 7. Effect of methylene blue concentration on the adsorption process.

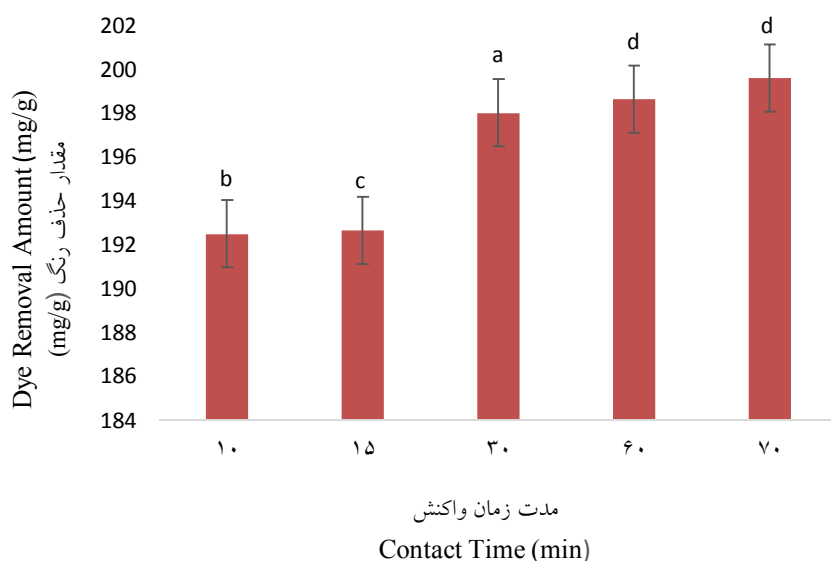
۲۰۰ mg/L، مقدار جاذب معادل ۰/۱ g/L و pH=۸ انجام شده‌اند. همان‌طور که مشخص است، با طولانی شدن مدت زمان تماس، مقدار جذب افزایش می‌یابد، به‌طوری‌که برای مقدار ۰/۱ g/L جاذب در غلظت ۲۰۰ mg/L از متیلن بلو، مقدار جذب در مدت زمان ۱۰ دقیقه معادل ۱۹۲/۴۹ mg/g و در مدت زمان ۷۰ دقیقه معادل ۱۹۷۹/۵۹ mg/g است. یکی دیگر از پارامترهای تأثیرگذار بر فرایند جذب، مدت زمان تماس جاذب با ماده جذب‌شونده است. براساس نتایج به‌دست‌آمده آمده، در ۱۰ دقیقه اول تماس، ظرفیت جذب سطحی و درصد حذف رنگ متیلن بلو توسط جاذب با سرعت بیش‌تری افزایش می‌یابد و سپس با روندی کندتر متناسب با زمان روند صعودی را تا رسیدن به حالت تعادل طی می‌کند. این پدیده ناشی از این واقعیت است که در ابتدای فرایند جذب شمار

با افزایش مقدار متیلن بلو سرعت انتقال متیلن بلو به مکان‌های موجود بر روی جاذب افزایش می‌یابد که به افزایش ظرفیت جذب‌شده می‌انجامد. درواقع، غلظت اولیه رنگ یک عامل پیش‌برنده قوی و مهم برای غلبه بر مقاومت انتقال جرم بین فازهای آبی و جامد تأمین می‌کند، به‌نحوی‌که افزایش غلظت‌های اولیه سبب تحریک و افزایش ظرفیت جذب رنگ می‌شود. از سوی دیگر، با افزایش غلظت متیلن بلو بازده حذف کاهش می‌یابد که این امر به دلیل کاهش جایگاه‌های در دسترس برای متیلن بلو افزوده شده است. این نتایج با یافته‌های سایر پژوهش‌گران همخوانی دارد (۳۶، ۳۷).

تأثیر مدت زمان تماس: در شکل ۸ تأثیر مدت زمان تماس بر فرایند جذب را مشاهده می‌کنید. تمامی آزمایش‌ها در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد، غلظت رنگ

سطح جاذب جامد و توده مایع باشد. با طولانی شدن مدت زمان، ظرفیت جذب افزایش یافت که علت آن از این قرار است که با طولانی شدن زمان، فرصت بیش‌تری در اختیار جاذب و جذب‌شونده قرار گرفته تا عمل جذب بهتر صورت بگیرد. در این ارتباط، قانیدی و همکاران (۲۰۱۴) و چنگیز و همکاران (۲۰۰۸)، نتایج مشابهی را (۳۸، ۳۹) گزارش دادند.

زیادی از جایگاه‌های سطحی خالی برای انجام جذب در دسترس بوده اما با گذشت زمان و با کم شدن جایگاه‌های جذب سطحی، متیلن بلو به‌صورت چندلایه‌ای و یا به‌صورت نفوذ به حفره‌های درونی جاذب جذب می‌شود که به کاهش سرعت جذب می‌انجامد. هم‌چنین، این امر می‌تواند ناشی از تأثیر نیروهای بازدارنده بین مولکول‌های جذب‌شونده بر



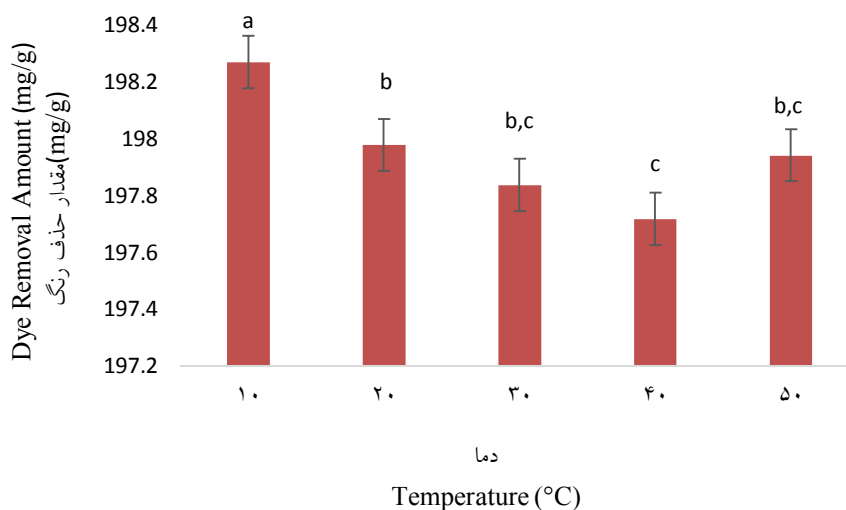
شکل ۸- تأثیر مدت زمان بر فرآیند جذب.

Figure 8. Effect of contact time on the adsorption process.

می‌تواند باعث کاهش چگالی شده و بر تعادل جذب اثرگذار باشد. در فرآیندهای جذب فیزیکی، افزایش دما معمولاً به افزایش آهنگ رسیدن به تعادل و از سوی دیگر، کاهش ظرفیت جذب تعادلی منجر می‌شود. کاهش ظرفیت جذب با افزایش دما ممکن است به دلیل تأثیر نیروهای جذب ضعیف بین جایگاه‌های فعال روی جاذب و کاتیون مولکول رنگ باشد (۴۰). در مطالعه دیگری که روی حذف رنگ آنیونی K-2BP قرمز درخشانی واکنشی^۱ انجام شد، نتایج نشان دادند که با افزایش دما مقدار حذف رنگ تا ۹۸/۹۰ درصد افزایش می‌یابد (۴۱، ۴۲).

دما یکی از پارامترهای مهم در فرآیند جذب است. در شکل ۹ تأثیر دما بر فرآیند جذب مشاهده می‌شود. تمامی آزمایش‌ها در غلظت رنگ ۲۰۰، مدت زمان ۷۰ دقیقه، مقدار جذب ۰/۱ g/l و pH=۸ انجام شده‌اند. مطابق نتایج به دست آمده، بیش‌ترین مقدار جذب در دمای ۱۰ درجه سانتی‌گراد به دست آمده آمد. در این دما بیش‌ترین مقدار جذب معادل ۹۸/۹۷ درصد است. این کاهش جذب رنگ با افزایش دما می‌تواند به این دلیل باشد که در دماهای بالاتر جذب فیزیکی ضعیف می‌شود و مولکول‌های جذب‌شده از سطح جدا می‌شوند، هم‌چنین دماهای بالا ممکن باعث تجزیه مولکول‌های رنگ قبل از جذب شود و افزایش دما نیز

1- Reactive Brilliant Red K-2BP Anionic Dye



شکل ۹- تأثیر دما بر فرآیند جذب.

Figure 9. Effect of temperature on the adsorption process.

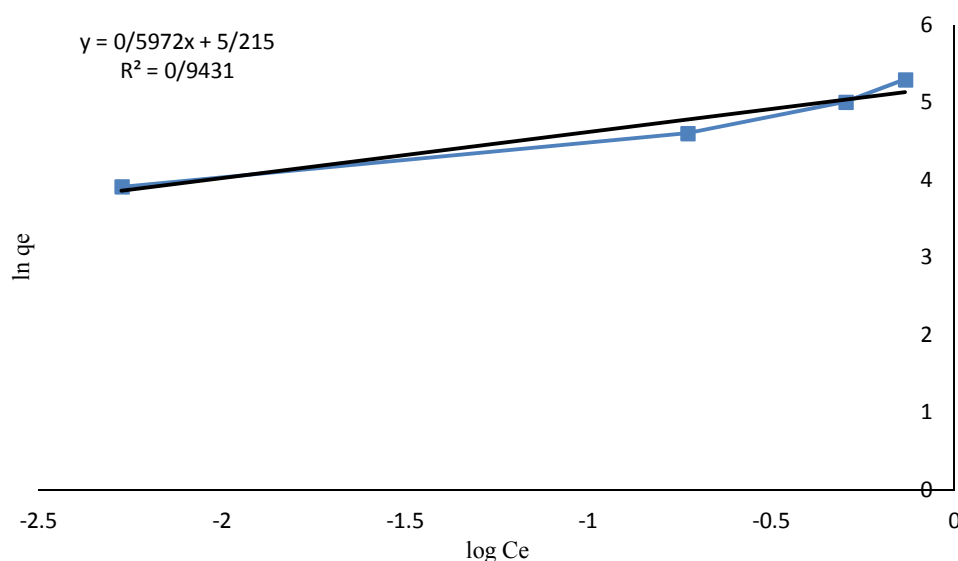
سطح جاذب دارد. این ناهمگنی باعث حضور گروه‌های عاملی مختلف بر سطح و سازوکارهای متفاوت برهمکنش بین جاذب و جذب‌شونده می‌شود (۷). این مدل همدمای به صورت زیر نمایش داده می‌شود:

$$q_e = k_f c_e^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

داده‌های حاصل از مطالعات مربوط به معادلات جذب بیانگر آن‌اند که مدل فروندلیچ به علت ضریب همبستگی بالاتر معادل ($R=0.9431$)، نسبت به مدل لانگمویر ($R=0.7539$) با دقت بیشتری رفتار جذب سطحی را توصیف می‌کند که این ممکن است به دلیل ناهمگن بودن سطح جاذب یا وجود سطوح جاذب با انرژی‌های مختلف باشد.

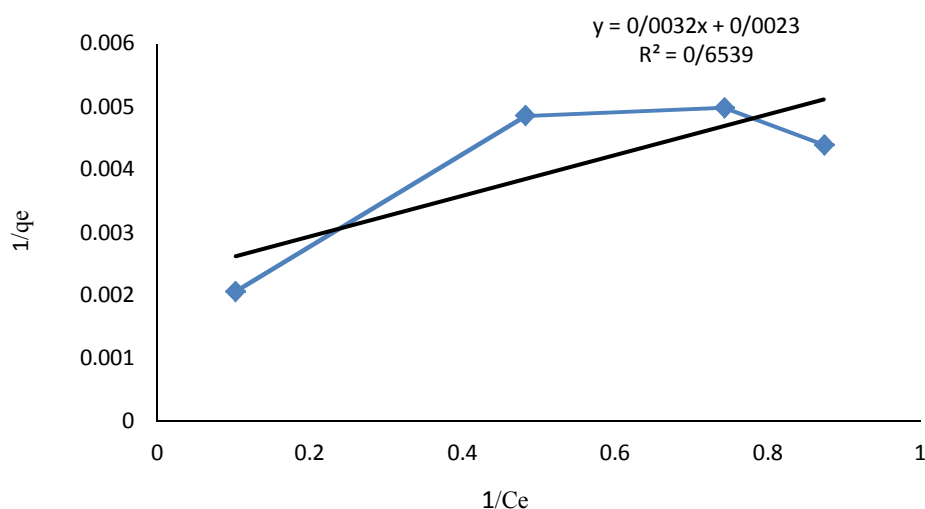
بررسی همدمای تعادلی: در این مطالعه، از مدل‌های همدمای لانگمویر و فروندلیچ برای جذب سطحی رنگ متیلن بلو به وسیله هواژل کروی نانوسلولزی استفاده شد که در شکل‌های ۱۰ و ۱۱ مشاهده می‌شوند. مدل همدمای لانگمویر بر اساس این فرضیه استوار است که پوششی تک‌لایه از مواد جاذب بر روی ساختار یکنواخت سطحی جاذب قرار می‌گیرند و هیچ برهمکنشی بین مولکول‌های جاذب برقرار نیست و جایگاه‌های جذب یکسان و مشابه‌اند. به علاوه، هنگامی که مولکول‌های جذب‌شونده بر روی سطح جاذب جذب می‌شوند از آن جدا نشوند معادله جذب آن از این قرار است:

معادله همدمای فروندلیچ بر این اساس استوار است که جذب بر روی سطح به طور ناهمگن اتفاق می‌افتد و انرژی فرآیند جذب توزیع غیریکنواختی بر



شکل ۱۰- همدمای فروندلیچ برای جذب رنگ متیلن بلو بر روی جاذب ساخته شده نانوسلولز.

Figure 10. Freundlich isotherm for methylene blue adsorption on the fabricated nanocellulose adsorbent.



شکل ۱۱- همدمای لانگمویر برای جذب رنگ متیلن بلو بر روی جاذب ساخته شده از نانوسلولز.

Figure 11. Langmuir isotherm for methylene blue adsorption on the fabricated nanocellulose-based adsorbent.

به دست می آیند (۴۳). به این ترتیب که از ترسیم منحنی تغییرات $n k_1$ برحسب $\frac{1}{T}$ و ممبداه شیب و عرض از مبدا خط، به ترتیب ΔH^0 و ΔS^0 به دست می آیند.

ترمودینامیک جذب: معیار دیگری که در توصیف فرآیند جذب اهمیت ویژه ای دارد، تعیین پارامترهای ترمودینامیکی جذب است. پارامترهای ترمودینامیکی مانند تغییرات آنتالپی، ΔH^0 ، تغییرات آنتروپی، ΔS^0 ، تغییرات انرژی آزاد گیبس، ΔG^0 ، با رابطه های ۷ و ۸

قابل‌دسترس جاذب برای حذف متیلن‌بلو در محلول است؛ بنابراین، محل‌های بیش‌تری در اختیار متیلن‌بلو قرار گرفته و در نتیجه درصد حذف افزایش می‌یابد. یکی دیگر از پارامترهای تأثیرگذار بر فرایند جذب، مدت زمان تماس جاذب با ماده جذب‌شونده است. بنا بر نتایج به‌دست‌آمده، در ۱۰ دقیقه اول تماس، ظرفیت جذب سطحی و درصد حذف رنگ متیلن‌بلو توسط جاذب با سرعت بیش‌تری افزایش می‌یابد و سپس با روندی کندتر متناسب با زمان روند صعودی را تا رسیدن به حالت تعادل طی می‌کند. به‌طوری‌که برای مقدار ۰/۱ g/L جاذب در غلظت ۲۰۰ از متیلن‌بلو، مقدار جذب در مدت زمان ۱۰ دقیقه معادل ۱۹۲/۴۹ mg/g و در مدت زمان ۷۰ دقیقه معادل ۱۹۷۹/۵۹ mg/g است. با افزایش دما، مقدار جذب رنگ توسط جاذب کاهش یافت، بیش‌ترین جذب در دمای ۱۰ درجه سانتی‌گراد به‌دقت آمد. از مدل‌های هم‌دمای لانگمویر و فروندلیچ برای بررسی فرایند جذب استفاده شد داده‌های حاصل از مطالعات مربوط به معادلات جذب بیانگر آن‌اند که مدل فروندلیچ به‌علت ضریب همبستگی بیش‌تر معادل ($R=0/9431$)، نسبت به مدل لانگمویر ($R=0/6539$) با دقت بیش‌تری رفتار جذب سطحی را توصیف می‌کند هم‌چنین مثبت بودن تغییر انرژی آزاد گیبس در دماهای زیاد و مثبت بودن تغییرات آنتالپی بیانگر غیرخود به‌خودی بودن و گرماگیر بودن واکنش است.

$$\ln k_1 = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (7)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (8)$$

مقادیر ΔH^0 در این فرایند مثبت است که نشان می‌دهد جذب رنگ متیلن‌بلو گرماگیر است. ΔS^0 در این فرایند مثبت است که افزایش تصادفی بودن رابطه بین جذب‌شونده در فرایند جذب را نشان می‌دهد. (۴۴). مثبت شدن انرژی آزاد گیبس در دماهای بالا بیانگر غیرخودبخودی شدن فرایند جذب در دماهای زیاد است. (۴۵).

نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از قابلیت هواژل کروی نانوسلولز برای حذف متیلن‌بلو نشان می‌دهد نانوجاذب تهیه‌شده کارایی مناسبی برای حذف متیلن‌بلو دارد. تأثیر pH، مقدار مصرف جاذب، غلظت اولیه متیلن‌بلو، دما و مدت زمان تماس بررسی شد و نتایج نشان داد: افزایش pH باعث افزایش مقدار جذب می‌شود و بیش‌ترین درصد جذب (۹۸/۸۸ درصد) در pH معادل ۸ به‌دست‌آمد؛ و پس‌از آن مقدار جذب تغییر چندانی نمی‌کند. با افزایش میزان ماده جاذب مقدار جذب کاهش می‌یابد اما درصد حذف افزایش می‌یابد که بیش‌ترین درصد حذف در مقدار جاذب معادل ۰/۱ g/L به‌دست‌آمده آمد که برابر ۱۰۰ درصد به‌دست‌آمده آمد. دلیل افزایش بازده حذف با افزایش میزان مصرف جاذب، افزایش تعداد سایت‌های فعال

منابع

1. Royer, B., Cardoso, N. F., Lima, E. C., Vaghetti, J. C., Simon, N. M., Calvete, T., & Veses, R. C. (2009). Applications of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions-Kinetic and equilibrium study. *Journal of Hazardous Materials*. 164(2), 1213-1222.
2. Lima, E. C., Royer, B., Vaghetti, J. C., Simon, N. M., da Cunha, B. M., Pavan, F. A., Benvenutti, E. V., Cataluña-Veses, R., & Aioldi, C. (2008). Application of Brazilian pine-fruit shell as a biosorbent

- to removal of reactive red 194 textile dye from aqueous solution: kinetics and equilibrium study. *Journal of Hazardous Materials*. 155(3), 536-550.
3. Royer, B., Cardoso, N. F., Lima, E. C., Macedo, T. R., & Airolidi, C. (2010). A useful organofunctionalized layered silicate for textile dye removal. *Journal of Hazardous Materials*. 181, 366-374.
 4. Brookstein, D. S. (2009). Factors associated with textile pattern dermatitis caused by contact allergy to dyes, finishes, foams, and preservatives. *Dermatologic clinics*. 27(3), 309-322.
 5. De Lima, R. O. A., Bazo, A. P., Salvadori, D. M. F., Rech, C. M., de Palma Oliveira, D., de Aragão & Umbuzeiro, G. (2007). Mutagenic and carcinogenic potential of a textile azo dye processing plant effluent that impacts a drinking water source. *Mutation Research/ Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*. 626(1), 53-60.
 6. Carneiro, P. A., Umbuzeiro, G. A., Oliveira, D. P., & Zanoni, M. V. B. (2010). Assessment of water contamination caused by a mutagenic textile effluent/dyehouse effluent bearing disperse dyes. *Journal of Hazardous Materials*. 174, 694-699.
 7. Ponnusami, V., Madhuran, R., Krithika, V., & Srivastava, S. N. (2008). Effects of process variables on kinetics of methylene blue sorption onto untreated Guava (*Psidium guajava*) leaf powder: Statistical analysis. *Chemical Engineering Journal*. 140, 609.
 8. Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., & Ahmad, A. (2010). Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal of Hazardous Materials*. 177, 70-78.
 9. Koyuncu, I. (2002). Reactive dye removal in dye/salt mixtures by nanofiltration membranes containing vinylsulphone dyes: effects of feed concentration and cross flow velocity. *Desalination*. 143, 243-253.
 10. Liu, H. L., & Chiou, Y. R. (2006). Optimal decolorization efficiency of reactive red 239 by UV/ZnO photocatalytic process. *Journal of the Chinese Institute of Engineers*. 37, 289-298.
 11. Bratby, J. (2006). Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment. *Water Intelligence Online*. 5(9781780402321).
 12. Vogelpohl, A., & Kim, S. M. (2004). Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 10(1), 33-40.
 13. Ma, D. Y., Wang, H., Song, C., Wang, S. G., Fan, M. H., & Li, X. M. (2011). Aerobic granulation for methylene blue biodegradation in a sequencing batch reactor. *Desalination*. 276(1), 233-238.
 14. Verma, A. K., Dash, R. R., & Bhunia, P. (2012). A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of Environmental Management*. 93(1), 154-168.
 15. Deylmian, M., & Norouzi, B. (2019). Removal of oil and organic solvents from aqueous environments using cellulose aerogel prepared from rice straw. *Journal of Wood and Forest Science and Technology*. 26(2), 105-125.
 16. Gupta, V. K., & Suhas. (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. *Journal of Environmental Management*, 90(8), 2313-2342.
 17. Hameed, B. H., & El-Khaiary, M. I. (2008). Batch removal of malachite green from aqueous solutions by adsorption on activated carbon derived from bamboo. *Journal of Hazardous Materials*. 157(2-3), 344-351.
 18. Borah, L., Goswami, M., & Phukan, P. (2015). Adsorption of methylene blue and eosin yellow using porous carbon prepared from tea waste: adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 3(2), 1018-1028.
 19. Wang, H., Gao, H., Chen, M., Xu, X., Wang, X., Pan, C., & Gao, J. (2016). Microwave-assisted synthesis of reduced

- graphene oxide/titania nanocomposites as an adsorbent for methylene blue adsorption. *Applied Surface Science*. 360, 840-848.
20. Azizi Samir, M. A. S., & Alloin, F. (2005). Dufresne, A., Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. *Biomacromolecules*. 6(2), 612-626.
21. Wang, S., Zhu, Z., Coomes, A., Haghseresht, F., & Lu, G. (2005). The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from wastewater. *Journal of Colloid and Interface Science*. 284(2), 440-446.
22. Nasuha, N., Hameed, B., & Din, A. T. M. (2010). Rejected tea as a potential low-cost adsorbent for the removal of methylene blue. *Journal of Hazardous Materials*. 175(1), 126-132.
23. Jamali, A., Yousefi, H., Mashkour, M., & Khazaeian, A. (2024). Construction and evaluation of the properties of a respiratory filter absorbent layer using wood cellulose nanofibers [Original title in Persian]. *Journal of Wood and Forest Science and Technology Research*. Print ISSN: 2322-2077, Online ISSN: 2322-2786.
24. Meng, Y., Young, T. M., Liu, P., Contescu, C. I., Huang, B., & Wang, S. (2014). Ultralight carbon aerogel from nanocellulose as a highly selective oil absorption material. *Cellulose*. 22(1), 447-435.
25. Ai, L., Zhang, C., Liao, F., Wang, Y., Li, M., Meng, L., & Jiang, J. (2011). Removal of methylene blue from aqueous solution with magnetite loaded multi-wall carbon nanotube: kinetic, isotherm and mechanism analysis. *Journal of Hazardous Materials*. 198, 282-290.
26. Yu, S., Liu, M., Ma, M., Qi, M., Lü, Z., & Gao, C. (2010). Impacts of membrane properties on reactive dye removal from dye/salt mixtures by asymmetric cellulose acetate and composite polyamide nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*. 350(1), 83-91.
27. Ghaedi, M., Nasab, A. G., Khodadoust, S., Rajabi, M., & Azizian, S. (2014). Application of activated carbon as adsorbents for efficient removal of methylene blue: Kinetics and equilibrium study. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 20(4), 2317-2324.
28. Ansari, R., Mahmoudi, N., & Estowar, F. (2017). Synthesis and application of manganese dioxide nanoparticles for the removal of malachite green from water: Isotherm, thermodynamic, and kinetic Studies. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*. 38(1), 17-28.
29. Jiang, F., & Hsieh, Y. L. (2014). Amphiphilic superabsorbent cellulose nanofibril aerogels. *Journal of Materials Chemistry A*. 2(18), 6337.
30. Zhang, X., Yu, Y., Jiang, Z., & Wang, H. (2015). The effect of freezing speed and hydrogel concentration on the microstructure and compressive performance of bamboo-based cellulose aerogel. *Journal of Wood Science*. 61(6), 595-601.
31. Chatterjee, P. K., & Gupta, B. S. (2002). *Absorbent technology*. Elsevier, 13.
32. Alihosseini, A., Taghikhani, V., Safekordi, A., & Bastani, D. (2010). Equilibrium sorption of crude oil by expanded perlite using different adsorption isotherms at 298.15 K. *International Journal of Environmental Science & Technology*. 7(3), 590-591.
33. Feng, J., Nguyen, S. T., Fan, Z., & Duong, H. M. (2015). Advanced fabrication and oil absorption properties of super-hydrophobic recycled cellulose aerogels. *Chemical Engineering Journal*. 270, 168-175.
34. Marković, S., Stanković, A., Lopičić, Z., Lazarević, S., Stojanović, M., & Uskoković, D. (2015). Application of raw peach shell particles for removal of methylene blue. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 3(2), 716-724.

35. Guo, J. Z., Li, B., Liu, L., & Lv, K., (2014). Removal of methylene blue from aqueous solutions by chemically modified bamboo. *Chemosphere*. 111, 225-231.
36. Gokce, Y., & Aktas, Z. (2014). Nitric acid modification of activated carbon produced from waste tea and adsorption of methylene blue and phenol. *Applied Surface Science*. 313, 352-359.
37. Ghaedi, M., Nasab, A.G., Khodadoust, S., Rajabi, M., & Azizian, S. (2014). Application of activated carbon as adsorbents for efficient removal of methylene blue: Kinetics and equilibrium study. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 20(4), 2317-2324.
38. Cengiz, S., & Cavas, L. (2008). Removal of methylene blue by invasive marine seaweed: *Caulerpa racemosa* var. *cylindracea*. *Bioresource Technology*. 99(7), 2357-2363.
39. Yan, B., Chen, Z., Cai, L., Chen, Z., Fu, J., & Xu, Q. (2015). Fabrication of polyaniline hydrogel: Synthesis, characterization and adsorption of methylene blue. *Applied Surface Science*. 356, 39-47.
40. Ofomaja, A., & Ho, Y. S. (2007). Equilibrium sorption of anionic dye from aqueous solution by palm kernel fibre as sorbent. *Dyes and Pigments*. 74(1), 60-66.
41. Li, Y., Gao, B., Wu, T., Wang, B., & Li, X. (2009). Adsorption properties of aluminum magnesium mixed hydroxide for the model anionic dye Reactive Brilliant Red K-2BP. *Journal of hazardous materials*. 164(2), 1098-1104.
42. Baghapour, M. A., Pourfadakari, S., & Mahvi, A. H. (2014). Investigation of Reactive Red Dye 198 removal using multiwall carbon nanotubes in aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 20(5), 2921-2926.
43. Nandi, B., Goswami, A., & Purkait, M. (2009). Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: kinetic and equilibrium studies. *Applied Clay Science*. 42(3), 583-590.
44. Sahmoune, M. N. (2019). Evaluation of thermodynamic parameters for adsorption of heavy metals by green adsorbents. *Environmental Chemistry Letters*. 17, 697-704.
45. Weil, K. G. Jaycock, M. J., & Parfitt, G. D. (1981). *Chemistry of Interfaces*. Ellis Horwood Limited Publishers Chichester 1981. 279 Seiten, Preis: £ 27, 50", *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. 85(9), 718-718.

