

Modeling and optimization of nickel (II) ion removal from aqueous solutions using sodium carboxymethyl cellulose hydrogel crosslinked with ferric chloride

Received: 22 October, Accepted: 02 December 2024

Ensieh Alasadat Alavi¹, Mahboub Saffari^{2*}, Sina Modiri¹, Hossein Yari³

¹ Polymer Engineering Group, Chemistry and Chemical Engineering Department, Graduate University of Advanced Technology, Kerman, Iran

² Department of Environment, Institute of Science and High Technology and Environmental Sciences, Graduate University of Advanced Technology, Kerman, Iran

³ Department of Surface Coatings and Corrosion, Institute for Color Science and Technology (ICST), Tehran, Iran

***Corresponding Author:**
mahboobsaffari@gmail.com

How to Cite This Article:
Alavi EA, Saffari M, Modiri S, Yari H. Modeling and optimization of nickel (II) ion removal from aqueous solutions using sodium carboxymethyl cellulose hydrogel crosslinked with ferric chloride. Journal of Environmental Health Engineering. 2025; 12(2):171-90.

ABSTRACT

Background: Recent years have witnessed a growing interest in utilizing biocompatible and renewable polymers as efficient adsorbents for removing heavy metals from aqueous solutions. This study investigates the efficacy of carboxymethyl cellulose (CMC) hydrogel crosslinked with ferric chloride as a low-cost and effective adsorbent for nickel (Ni) removal from aqueous solutions.

Materials and Methods: In this research, CMC hydrogel was synthesized through a chemical crosslinking process with ferric chloride. The structural properties of the hydrogel were evaluated using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Scanning Electron Microscopy (SEM). Optimal conditions for Ni removal were determined using Response Surface Methodology (Box-Behnken design) by examining the influence of key variables, including initial Ni concentration, pH, adsorbent dosage, and contact time.

Results: FTIR and SEM analyses revealed that the carboxyl and hydroxyl functional groups present in the hydrogel structure, along with its unique morphology, facilitate Ni adsorption from aqueous solutions through potential mechanisms such as chelation, electrostatic interactions, and the formation of coordination bonds. The highest Ni removal efficiency (87.88%) was achieved under conditions with an initial concentration of 80 ppm, pH of 7.5, adsorbent dosage of 1.5 g/L, and contact time of 30 minutes. The study of variable effects demonstrated that increasing pH enhances Ni removal, while adsorbent dosage and contact time exhibit a lesser impact on removal efficiency. Additionally, results indicated that the reduced second-order statistical model (Box-Behnken) effectively describes the experimental data, and the predicted values align well with observed values.

Conclusion: The findings of this study highlight the high efficiency of CMC hydrogel as an effective polymeric adsorbent for removing Ni ions from moderately polluted aqueous solutions. Furthermore, the results clearly indicate that Ni removal by this adsorbent is significantly influenced by the initial Ni concentration and solution pH. However, the effects of contact time and adsorbent dosage were not significant in the subsequent stages of the process. For future studies, it is recommended to modify the CMC structure through advanced crosslinking methods and combine it with minerals to increase specific surface area, surface charge, and ultimately enhance performance and adsorption capacity.

Keywords: Heavy metals, Adsorption, Response Surface Methodology, Biocompatible Polymers, Optimization

DOI:

[10.61186/jehe.12.2.171](https://doi.org/10.61186/jehe.12.2.171)

مدل‌سازی و بهینه‌سازی حذف یون نیکل (II) از محلول‌های آبی توسط هیدروژل سدیم

کربوکسی‌متیل‌سلولز اتصال عرضی شده با کلرید فریک

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۸/۰۱ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۹/۱۲

انسیه السادات علوی^۱، محبوب صفاری^{۲*}، سینا مدیری^۱، حسین یاری^۳^۱ گروه مهندسی پلیمر، دانشکده شیمی و مهندسی شیمی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفت، کرمان، ایران^۲ گروه محیط‌زیست، پژوهشگاه علوم و تکنولوژی پیشرفت، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفت، کرمان، ایران^۳ گروه پوشش‌های سطح و خوردگی، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران

چکیده

زمینه و هدف: در سال‌های اخیر، استفاده از پلیمرهای زیست‌سازگار و تجدیدپذیر به عنوان جاذب‌های کارآمد برای حذف فلزات سنگین از منابع آبی، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. در این پژوهش، کارایی هیدروژل سدیم کربوکسی‌متیل‌سلولز (CMC) اتصال عرضی شده با کلرید فریک به عنوان یک جاذب ارزان‌قیمت و مؤثر برای حذف نیکل از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها: در این پژوهش، هیدروژل CMC از طریق فرآیند اتصال عرضی شیمیایی با کلرید فریک ستزش. ویژگی‌های ساختاری این هیدروژل با استفاده از طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد ارزیابی قرار گرفت. شرایط بهینه برای حذف نیکل با بهره‌گیری از روش سطح پاسخ (مدل باکس-بنکن) و بررسی تأثیر متغیرهای کلیدی شامل غلظت اولیه نیکل، pH، دوز جاذب و زمان تماس تعیین شد.

یافته‌ها: تحلیل‌های FTIR و SEM نشان دادند که گروه‌های عامل کربوکسیل و هیدروکسیل موجود در ساختار هیدروژل و مورفرلوژی خاص آن، جذب نیکل از محلول‌های آبی را از طریق مکانیسم‌های احتمالی مانند کلاتاسیون، برهمکنش‌های الکترواستاتیکی و تشکیل پیوندهای کوئوردیناسیونی تسهیل می‌کنند. بالاترین میزان حذف نیکل (%) در شرایطی با غلظت اولیه ۸۰ ppm، ۷/۵ pH، مقدار جاذب ۱/۵ گرم در لیتر و زمان تماس ۲۰ دقیقه حاصل شد. بررسی اثر متغیرها نشان داد که افزایش pH باعث بهبود حذف نیکل می‌شود، در حالی که دوز جاذب و زمان تماس تأثیر کمتری بر میزان حذف داشتند. همچنین، نتایج نشان داد که مدل آماری درجه دوم کاهش‌یافته (باکس-بنکن) به طور مؤثر داده‌های آزمایشگاهی را توصیف کرده و مقادیر پیش‌بینی شده آن با مقادیر مشاهده شده تطابق خوبی دارد.

نتیجه گیری: نتایج مطالعه حاضر نشان از کارایی بالای هیدروژل CMC به عنوان یک جاذب پلیمری مؤثر در حذف یون نیکل از محلول‌های آبی با آلدگی متوسط، داشت. همچنین، نتایج به طور واضح بیان می‌کنند که حذف نیکل توسط این جاذب بهشدت تحت تأثیر عوامل غلظت اولیه نیکل و pH محلول قرار دارد. در عین حال، اثرات زمان و دوز جاذب در مراحل بعدی فرایند از اهمیت زیادی برخوردار نبودند. برای مطالعات آینده، پیشنهاد می‌شود که ساختار CMC از طریق روش‌های پیشرفت، اتصال عرضی اصلاح شده و ترکیب آن با مواد معدنی به منظور افزایش سطح ویژه، بار سطحی و در نهایت بهبود عملکرد و افزایش ظرفیت جذب مورد بررسی قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: عناصر سنگین، جذب سطحی، روش سطح پاسخ، پلیمرهای زیست‌سازگار، بهینه‌سازی

*پست الکترونیکی نویسنده مسئول:

mahboobsaffari@gmail.com

نحوه استناد به این مقاله:

Alavi EA, Saffari M, Modiri S, Yari H. Modeling and optimization of nickel (II) ion removal from aqueous solutions using sodium carboxymethyl cellulose hydrogel crosslinked with ferric chloride. Journal of Environmental Health Engineering. 2025; 12(2):171-90.

DOI:

[10.61186/jehc.12.2.171](https://doi.org/10.61186/jehc.12.2.171)

و سطح ویژه جاذب‌ها نیز نقش مهمی در فرآیند جذب فیزیکی ایفا می‌کنند و می‌توانند به افزایش ظرفیت جذب کمک کنند. این فرآیندها آب آلوده را تصفیه و آبی با کیفیت بالا تولید می‌کنند. در سال‌های اخیر، استفاده از انواع جاذب‌ها از جمله کربن فعال، نانو‌کامپوزیت‌های فلزی نظری هیدروکسیدهای فلزی و دیگر مواد جاذب، برای حذف فلزات سنگین از آب به‌شکل قابل توجهی افزایش یافته است.^۵ با این حال، هزینه بالای تولید و اثرات زیست‌محیطی برخی از این جاذب‌ها، به عنوان چالشی عمده مطرح است. از این رو، محققان به‌دبانی جاذب‌هایی کم‌هزینه، زیست‌تخربی‌پذیر و کارآمد مانند ترکیبات پلیمری به عنوان جایگزینی مؤثر هستند.

امروزه، توجه به ساختارهای آب‌دوست، به‌ویژه هیدروژل‌ها، به‌طور چشمگیری افزایش یافته است. این مواد به دلیل ویژگی‌های منحصر به‌فردی که در جذب و نگهداری آب دارند، در صنایع مختلف نظیر پزشکی، محیط‌زیست و کشاورزی کاربردهای گسترده‌ای پیدا کرده‌اند. توانایی بالای هیدروژل‌ها در تعامل با مولکول‌های آب باعث شده است که به عنوان گزینه‌ای کارآمد برای حل مسائل مختلف زیست‌محیطی و صنعتی مطرح شوند. علاوه بر این، حضور گروه‌های عاملی متنوع در شبکه ساختاری هیدروژل‌ها، امکان تشکیل پیوندهای پیچیده با آلاینده‌ها را فراهم کرده و این ویژگی‌ها به افزایش اثربخشی آن‌ها در فرآیندهای تصفیه و جذب آلاینده‌ها کمک شایانی می‌کند.^۶ این هیدروژل‌ها که معمولاً از موادی مانند کیتوسان، سلولز، آژینات، نشاسته و مشتقات آن‌ها تولید می‌شوند، به دلیل زیست‌تخربی‌پذیری، غیرسمی بودن، قابلیت استفاده مجدد و تجدیدپذیری، از مزایای قابل توجهی برخوردارند.^۷ در سال‌های اخیر، پژوهش‌های گسترده‌ای بر روی کاربرد این پلیمرها در حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی صورت گرفته است.^۸^۹

این جاذب‌ها معمولاً از پلیمرها یا کامپوزیت‌های پلیمری ساخته می‌شوند که دارای گروه‌های عاملی خاصی برای جذب یون‌های فلزی هستند. این گروه‌ها از طریق

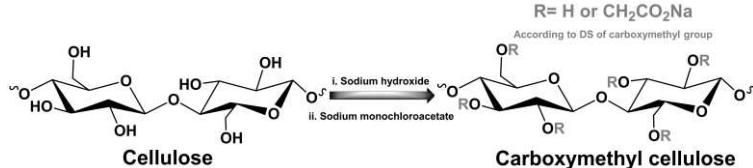
مقدمه

در دهه‌های اخیر، پیشرفت‌های چشمگیر در فناوری‌ها و صنایع مختلف، منجر به افزایش انتشار آلاینده‌ها، به‌ویژه فلزات سنگین، در منابع زیست‌محیطی شده است. برخلاف آلاینده‌های آلی که معمولاً تجزیه‌پذیرند، فلزات سنگین به دلیل پایداری بالا و مقاومت در برابر تجزیه زیستی، به‌شدت برای موجودات زنده سمی هستند.^۱ این ویژگی‌ها موجب می‌شود که فلزات سنگین به‌راحتی وارد زنجیره غذایی شوند و در بافت‌های موجودات زنده تجمع یابند. تجمع این فلزات می‌تواند منجر به مشکلاتی از قبیل سمیت، اختلال در عملکرد آنزیم‌ها، سرطان‌زاگی و جهش‌زاگی در سطح سلولی گردد.^۲ نیکل یکی از مهم‌ترین فلزات سنگین است که از طریق فرآیندهای صنعتی نظیر ذوب معدن نیکل، دفع زباله‌های صنعتی، آبکاری الکتریکی و تولید باتری، وارد محیط‌زیست می‌شود.^۳ بر اساس تحقیقات انجام گرفته، قرار گرفتن طولانی‌مدت در معرض نیکل می‌تواند مشکلات مزمن در سیستم‌های مختلف بدن از جمله ریه‌ها، دستگاه گوارش، کلیه‌ها، پوست و استخوان‌ها ایجاد کند.^۴ این مسائل ضرورت پاکسازی یا کاهش غلظت نیکل در محیط‌زیست را به‌وضوح نمایان می‌سازد.

برای تصفیه سیستم‌های آبی، استراتژی‌های متعددی مورد بررسی قرار گرفته‌اند که عمدتاً شامل روش‌های فیزیکی، شیمیایی و زیستی هستند. در میان این روش‌ها، جذب سطحی به عنوان روشی ساده، کارآمد و مقرن به صرفه شناخته می‌شود. در این فرآیند، مولکول‌های آلاینده به سطح یک جاذب متصل شده و در آنجا متتمرکز می‌شوند.^۵ مکانیسم این فرآیند بر اساس تعاملاتی همچون نیروهای واندروالس، پیوندهای هیدروژنی و برهمکنش‌های الکترواستاتیکی میان مولکول‌های آلاینده و سطح جاذب صورت می‌گیرد.^۶ با غوطه‌ور شدن یک جاذب در محلول‌های آبی، گروه‌های عاملی فعلی آن، مانند هیدروکسیل، آمین، کربوکسیلات، فسفات و سولفیدریل، قادر به برقراری پیوند با یون‌های فلزی بوده و مقدار زیادی از آن‌ها را جذب می‌کنند.^۷ تخلخل

بسیار خوبی با آب دارد و می‌تواند هیدروژل‌ها با ویژگی‌های ساختاری ویژه، تشکیل دهد. این ماده در برابر دماهای بالا مقاوم است و ساختار آن در محدوده pH بین ۲ تا ۱۱ پایدار باقی می‌ماند. علاوه بر این، دارای تجزیه‌پذیری زیستی و خواص جذب خوبی است^{۱۰}. این پلیمر به عنوان یک پلی‌ساکارید یونی، به دلیل هزینه پایین، فراوانی و قابلیت تجزیه‌پذیری زیستی، به عنوان ماده‌ای جذاب برای تهیه جاذب‌ها شناخته می‌شود^{۱۱}. از این‌رو، جاذب‌های مبتتنی بر CMC در سال‌های اخیر به دلیل کارایی مؤثر در حذف یون‌های فلزی و رنگ‌ها، مورد توجه فراوان قرار گرفته‌اند^{۱۱-۱۴}. بر اساس یافته‌های مطالعات گذشته، این پلیمر غنی از گروه‌های کربوکسیل است و می‌تواند به عنوان محل‌های اتصال برای جذب کاتیون‌های فلزی عمل کند^{۱۵-۱۷}.

مکانیسم‌هایی مانند پیوندهای کوئوردیناسیونی و برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی، با یون‌های فلزی موجود در محلول واکنش داده و آن‌ها را از محلول جدا می‌کنند.^{۱۸} کربوکسی‌متیل‌سلولز (CMC) یک پلیمر آنیونی و محلول در آب است که از سلولز به عنوان منبع اصلی ساخته می‌شود. این پلی‌ساکارید خطی که از واحدهای آنیدروگلوكز ساخته شده، از طریق پیوندهای گلیکوزیدی β -1,4 به هم متصل می‌شود^{۱۹}. تفاوت اصلی CMC با سلولز، وجود گروه‌های آنیونی کربوکسی‌متیل (-CH₂COOH) در ساختار آن است که با برخی گروه‌های هیدروکسیل موجود در سلولز جایگزین شده‌اند^{۱۸} (شکل ۱). این پلیمر به دلیل ویژگی‌های شیمیایی و خواص رئولوژیکی منحصر به فرد، در صنایع مختلفی از جمله پزشکی، داروسازی، نساجی و محیط‌زیست کاربردهای وسیعی دارد^{۲۰}. این پلیمر به طور خاص سازگاری



^{۱۸}CMC - ستز و ساختار شیمیایی

شوند. یون آهن سه‌ظرفیتی (Fe³⁺) به عنوان یک عامل اتصال‌دهنده زیست‌سازگار و غیررسمی، گزینه‌ای مناسب برای تهیه هیدروژل‌های CMC محسوب می‌شود^{۲۱-۲۵}. با این‌حال، تاکنون استفاده اختصاصی از Fe³⁺ برای اتصال عرضی CMC در مطالعات به طور مستقل بررسی نشده است و بیشتر تحقیقات بر روی کامپوزیت‌های کربوکسی‌متیل‌سلولز کراس‌لینک شده با ترکیبات غیر آهن متumerکز بوده‌اند. مطالعه حاضر برای اولین بار تلاش می‌کند این عامل اتصال‌دهنده عرضی را به صورت ویژه در فرآیند جذب نیکل توسط این پلیمر بررسی و ارزیابی کند.

عملکرد جذب آلاینده‌ها در محلول‌های آبی عمدها تحت تأثیر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی جاذب و همچنین شرایط محیطی خارجی، مانند pH محلول، مقدار جاذب، دمای محیط، زمان تماس بین جاذب و آلاینده و غلظت

در شیمی پلیمر، هیدروژل‌ها شبکه‌های سه‌بعدی از زنجیره‌های پلیمری آب‌دوست هستند که توانایی جمع‌شدنش، متورم شدن و جذب مقداری زیادی آب را دارند^{۲۶}. این دسته از مواد، در محلول‌های آبی به خوبی متورم می‌شوند، اما به دلیل وجود اتصالات عرضی شیمیایی یا فیزیکی بین زنجیره‌های پلیمری، همچنان نامحلول باقی می‌مانند^{۲۷}. به منظور بهبود خواص فیلم‌های هیدروژل بر پایه پلیمرها، ایجاد اتصالات عرضی یک روش مؤثر محسوب می‌شود. این فرآیند موجب افزایش پایداری و استحکام مکانیکی شده و یک ماتریس پایدار با ظرفیت تورم بالا، خواص مکانیکی مطلوب، پایداری حرارتی و مقاومت بیشتر در برابر انحلال در آب فراهم می‌آورد^{۲۸}. بر اساس مطالعات گذشته، چندین نوع یون از جمله Zn^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} می‌توانند برای تشکیل هیدروژل‌های یونی CMC استفاده

مواد و روش‌ها

ستنتر هیدروژل CMC و ویژگی‌های آن

در این تحقیق، به منظور ستنتر جاذب CMC کراس‌لینک شده با کلرید فریک، ۱/۲۵ گرم نمک سدیم کربوکسی‌متیل سلولز (Sigma-Aldrich) در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد. این فرآیند با استفاده از همزن مکانیکی به طور تدریجی طی مدت ۳۰ دقیقه انجام گرفت. سپس، ترکیب حاصل به آرامی با استفاده از سرنگ به محلول ۱ درصد کلرید آهن (FeCl₃.6H₂O) افزوده شد و به مدت ۳ ساعت در این محلول نگهداری گردید تا ساقچمه‌هایی با استحکام مکانیکی بالا تشکیل شوند. پس از آن، ساقچمه‌ها از محلول جدا شده، سه بار با آب مقطر شستشو داده شدند و در دمای اتاق خشک شدند تا برای آزمایش‌های حذف نیکل آماده گردند. به منظور بررسی ویژگی‌های هیدروژل تهیه شده، از تکنیک‌های طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)، TENSOR II from Bruker FE-SEM: TESCAN MIRA3 استفاده شد. این تکنیک‌ها به ترتیب برای شناسایی گروه‌های عامل و تحلیل ساختار مورفولوژی سطح جاذب مورد مطالعه، به کار گرفته شدند.

بهینه‌سازی حذف نیکل در حضور جاذب CMC

در این پژوهش، بهینه‌سازی حذف نیکل از محلول‌های آبی با استفاده از هیدروژل CMC، به روش ناپیوسته و با Response surface methodology: RSM (Box-Behnken design) بهره‌گیری از روش سطح پاسخ (methodology: RSM) و طرح آزمایش باکس بنکن (Ni(NO₃)₂.6H₂O) انجام شد. متغیرهای مؤثر بر فرایند جذب شامل غلظت اولیه نیکل، pH محلول، مقدار جاذب و زمان تماس بودند. برای این منظور، محلول‌های آبی نیکل با غلظت‌های ۴۰، ۸۰ و ۱۲۰ میلی‌گرم بر لیتر (از منبع HCl NaOH و HCl NaOH و ۰/۱ مولار تنظیم شده توسط محلول‌های

آلینده، قرار دارد. بررسی تأثیر این عوامل نیازمند انجام آزمایش‌های متعدد و صرف زمان و هزینه زیاد است. به منظور کاهش تعداد آزمایش‌ها و هزینه‌های مربوطه، استفاده از روش‌های ریاضی برای تحلیل و شبیه‌سازی روابط میان متغیرها پیشنهاد می‌شود.^۷ یکی از این روش‌ها، روش سطح پاسخ است که یک تکنیک آماری و ریاضی بوده و برای مدل‌سازی و تحلیل روابط بین متغیرهای مستقل و یک متغیر وابسته به کار می‌رود.^۷ این روش به ویژه در طراحی آزمایش‌ها و بهینه‌سازی فرآیندها برای یافتن شرایط بهینه در سیستم‌ها و فرآیندها مفید است و به پژوهشگران کمک می‌کند تا تأثیرات متغیرهای مختلف را بر پاسخ نهایی سیستم به طور دقیق‌تر درک کنند.

با وجود انجام مطالعات گسترده در زمینه جذب آلینده‌ها، تحقیقات مربوط به جذب عناصر سنگین توسط هیدروژل CMC (به ویژه CMC کراس‌لینک شده با کلرید فریک) بسیار محدود است و اطلاعاتی در مورد حذف آلینده نیکل با این پلیمر موجود نیست. هدف از مطالعه حاضر، بررسی کارایی هیدروژل CMC فعال شده با کلرید فریک در حذف نیکل از محلول‌های آبی است. در این مطالعه، تأثیر متغیرهای مختلف از جمله pH، مقدار جاذب، زمان تماس و غلظت اولیه نیکل با استفاده از روش سطح پاسخ بررسی و مورد ارزیابی قرار گرفت. علاوه بر این، به منظور تحلیل مکانیسم‌های احتمالی جذب نیکل توسط هیدروژل CMC، از آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز فوریه برای شناسایی تعاملات شیمیایی انجام شده، استفاده شد. این تحقیق علاوه بر افزایش درک ما از مکانیسم‌های جذب فلزات سنگین توسط هیدروژل‌های پلیمری، می‌تواند به بهبود و بهینه‌سازی فرآیندهای تصفیه آب جهت کاهش آلینده فلزی نیکل کمک شایانی نماید.

آزمایش‌های بهینه‌سازی با بررسی اثرات چهار متغیر اصلی شامل غلظت اولیه نیکل، pH محلول، زمان تماس، و میزان جاذب در سه سطح مختلف ذکر شده (بالا، متوسط و پایین) انجام شدند. تعداد آزمایش‌های مورد نیاز با استفاده از مدل باکس بنکن از رابطه $C = N=2K(K-1)+C$ محاسبه شد، که در آن N تعداد نمونه‌های آزمایشی، K تعداد متغیرها (۴ متغیر) و C تعداد متغیرهای مرکزی (۵ نقطه مرکزی) است. در این تحقیق، تعداد ۲۹ آزمایش بر اساس مدل باکس بنکن انجام شد. در روش سطح پاسخ، برای هر متغیر وابسته (راندمان حذف نیکل)، یک مدل تعریف می‌شود که اثرات اصلی و مقابله عوامل را بروی هر متغیر مستقل توضیح می‌دهد. معادله مدل روش سطح پاسخ به صورت ذیل تعریف شده است:

(تهیه شد. سپس، مقادیر مختلفی از هیدروژل CMC (۰/۵ و ۱/۵ گرم بر لیتر) به صورت جداگانه و بر اساس طراحی آزمایشات به محلول‌ها اضافه و محلول‌ها به مدت ۱۵، ۳۰ و ۴۵ دقیقه در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و سرعت هم زدن ۱۵۰ دور بر دقیقه تکان داده شدند. پس از سانتریفیوژ و فیلتراسیون، غلظت نیکل در محلول‌ها با استفاده از دستگاه جذب اتمی (Varian SpectrAA-10) اندازه‌گیری شد. در صد حذف نیکل بر اساس فرمول ذیل محاسبه گردید:

$$q = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100$$

در این معادله، C_i و C_f به ترتیب غلظت اولیه و نهایی نیکل (میلی گرم بر لیتر) هستند.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^m \beta_i X_i + \sum_{i=1}^m \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{j=i+1}^m \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon$$

یافته‌ها

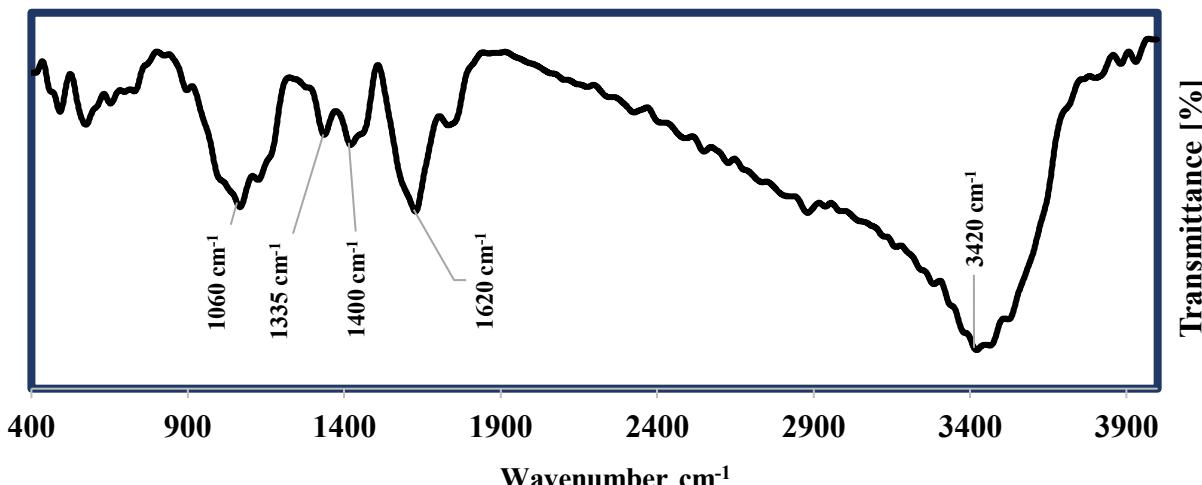
شناسایی گروههای عامل و مورفولوژی سطح هیدروژل CMC

شکل ۲، طیف سنجی FTIR نمونه CMC، قبل از فرآیند حذف نیکل را نشان می‌دهد. بر اساس نتایج بدست آمده، وجود باند عریض و قوی در ناحیه 3420 cm^{-1} ، نشان از حضور گروههای عامل هیدروکسیل ($\text{OH}-$) و پیوندهای هیدروژنی دارد، که از ویژگی‌های اصلی هیدروژل CMC به شمار می‌آید. در طرف مقابل، حضور یک پیک نسبتاً قوی در ناحیه 1620 cm^{-1} ، نشان‌دهنده ارتعاشات کششی گروههای عامل کربوکسیل است که بیانگر وجود گروههای کربوکسیل آزاد یا درگیر در پیوند هیدروژنی در ساختار نمونه می‌باشد.^{۲۸}

که در این معادله، Y به عنوان مقدار پیش‌بینی شده برای پاسخ یا راندمان حذف، β_0 به عنوان ضریب رگرسیون ثابت، β_i به عنوان ضریب اثر خطی برای متغیر X_i و β_{ii} به عنوان ضریب اثر درجه دوم برای متغیر X_i و β_{ij} به عنوان ضریب اثر مقابله متغیرهای X_i و X_j و ε به عنوان خطای مشاهده است. برای ارزیابی دقت مدل‌های برازش شده، از معیارهای همچون ضریب تعیین (R^2)، ضریب تعیین پیش‌بینی شده Adjusted R^2 (Predicted R^2)، ضریب تعیین متعادل شده (Precision adequacy) و پارامتر کفايت دقت (Precision adequacy) استفاده شد. معادلات رگرسیون و نمودارهای سطح پاسخ با استفاده از نرم‌افزار Design-Expert (نسخه ۷) برای تعیین بهترین شرایط حذف نیکل محاسبه و ارزیابی شدند.

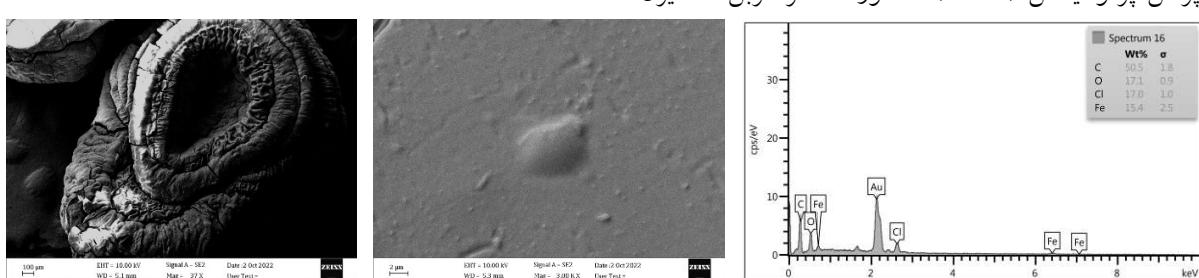
محدوده جذبی وسیع در محدوده $950\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ (1060 cm^{-1} ، نشان دهنده وجود ساختار سلولزی با پیوندهای C-C و C-O-C فراوان است²⁹، که از ویژگی های زنجیره های اصلی CMC محسوب می شود.

پیک های مشاهده شده در نواحی 1400 و 1335 cm^{-1} به ترتیب به ارتعاشات گروه های کربوکسیل و متیلن (CH_2) مربوط می شوند. این پیک ها، نشان دهنده حضور موفق گروه های کربوکسیل در ساختار CMC هستند. همچنین،



شکل ۲- طیف سنجی مادون قرمز هیدروژل CMC اتصال عرضی شده با کلرید فریک قبل از فرآیند حذف نیکل آهن و کلر را در نمونه تایید می کند. وجود آهن در ترکیب نمونه، نشان دهنده موفقیت آمیز بودن فرآیند کراس لینکینگ و تشکیل پیوندهای عرضی بین زنجیره های پلیمری و یون های فلزی است. این ساختار متخلخل و ناهموار، سطح تماس ویژه ای را فراهم آورده و باعث افزایش ظرفیت جذب یون های فلزات سنگین می شود.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی ارائه شده در شکل ۳، ساختاری کم تخلخل و نسبتا ناهموار را برای نمونه CMC اصلاح شده با یون های آهن نشان می دهد. این مورفولوژی ناهموار، ناشی از فرآیند کراس لینکینگ و تشکیل شبکه سه بعدی بین زنجیره های پلیمری CMC و یون های آهن است. همچنین، طیف انرژی پراش پرتو ایکس (EDX) حضور عنصر کربن، اکسیژن،



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی و طیف سنجی پرتو ایکس CMC اتصال عرضی شده با کلرید فریک

جدول ۱ تأثیر متغیرهای مختلف بر درصد حذف نیکل توسط هیدروژل CMC را بر اساس طرح آزمایش های باکس-بنکن نشان می دهد. نتایج نشان داد که میزان حذف

حذف نیکل متأثر از متغیرهای مختلف در حضور CMC هیدروژل

مقابل، بیشترین میزان حذف نیکل در شرایطی با غلظت اولیه pH ۸.۰، مقدار جاذب ۱/۵ گرم در لیتر و زمان تماس مشابه (۳۰ دقیقه) مشاهده گردید.

نیکل در تیمارهای مختلف بین ۶۸/۹۳ تا ۸۷/۸۸ درصد، متغیر می‌باشد. کمترین میزان حذف نیکل در شرایطی با غلظت اولیه pH ۱۲.۰ معادل ۲/۵ گرم در لیتر، نسبت جاذب ۱/۵ گرم در لیتر و زمان تماس ۳۰ دقیقه حاصل شد. در طرف

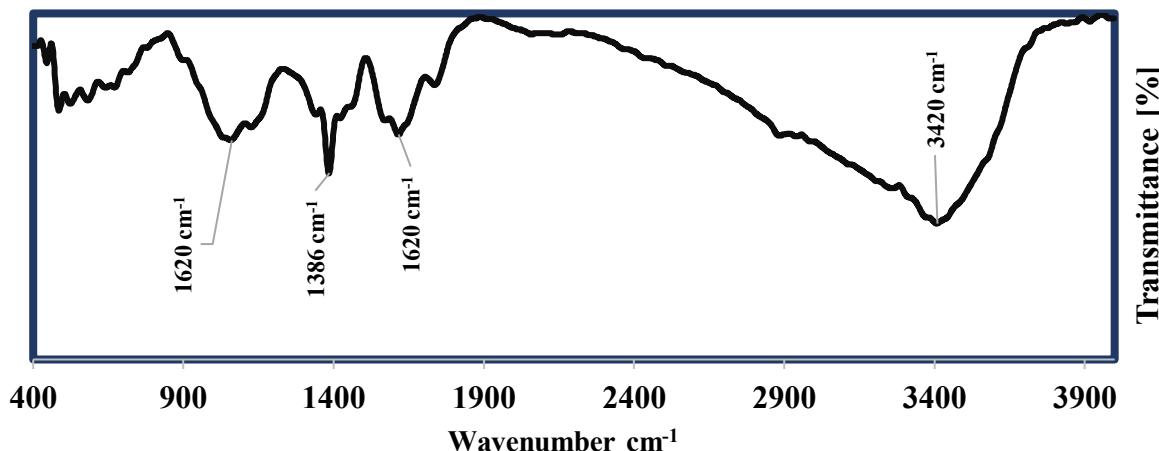
جدول ۱- مقادیر حذف نیکل متأثر از فاکتورهای مختلف در حضور جاذب CMC

درصد حذف نیکل (پیش‌بینی شده)	درصد حذف نیکل (داده‌های آزمایشگاهی)	زمان تماس جاذب (دقیقه)	سطح جاذب (گرم در لیتر)	pH	غلظت اولیه نیکل (PPM)	شماره آزمایش
۸۲/۲۸	۸۳/۹	۳۰	۱	۵	۸۰	۱
۸۱/۸	۸۳/۳	۳۰	۱	۲/۵	۴۰	۲
۷۲/۰۲	۷۰/۶	۱۵	۱	۵	۱۲۰	۳
۸۶/۶۵	۸۶/۸۵	۱۵	۱	۷/۵	۸۰	۴
۸۵/۳۸	۸۶/۵۴	۴۵	۰/۵	۵	۸۰	۵
۶۷/۳	۶۸/۹۳	۳۰	۱	۲/۵	۱۲۰	۶
۸۰/۵۸	۷۹/۷۸	۴۵	۱	۲/۵	۸۰	۷
۸۵/۳	۸۴/۶۷	۳۰	۱/۵	۵	۴۰	۸
۷۹/۱۴	۷۸/۴۵	۳۰	۰/۵	۲/۵	۸۰	۹
۸۳/۶۸	۸۳/۴۰	۴۵	۱/۵	۵	۸۰	۱۰
۸۵/۱۸	۸۵/۱۵	۱۵	۱/۵	۵	۸۰	۱۱
۸۲/۲۸	۸۲/۴۰	۳۰	۱	۵	۸۰	۱۲
۸۲/۲۸	۸۱/۷۵	۳۰	۱	۵	۸۰	۱۳
۷۳/۷۲	۷۴/۴۰	۳۰	۱/۵	۵	۱۲۰	۱۴
۷۹/۰۸	۷۸/۸۵	۳۰	۱/۵	۲/۵	۸۰	۱۵
۷۳/۴۶	۷۲/۹۳	۴۵	۱	۵	۱۲۰	۱۶
۷۸/۳۶	۷۷/۶۰	۱۵	۱	۲/۵	۸۰	۱۷
۸۷/۸۳	۸۷/۶۴	۳۰	۱	۷/۵	۴۰	۱۸
۸۵/۰۵	۸۵/۶۷	۱۵	۱	۵	۴۰	۱۹
۷۱/۰۴	۷۰/۷۳	۳۰	۰/۵	۵	۱۲۰	۲۰
۸۱	۸۶/۶۵	۱۵	۰/۵	۵	۸۰	۲۱
۷۶/۲۹	۷۶/۲۳	۳۰	۱	۷/۵	۱۲۰	۲۲

۸۶/۴۹	۸۶/۸۰	۴۵	۱	۵	۴۰	۲۳
۸۷/۳	۸۷/۴۵	۴۵	۱	۷/۵	۸۰	۲۴
۸۲/۲۸	۸۱/۴۵	۳۰	۱	۵	۸۰	۲۵
۸۷/۸۸	۸۸/۳۸	۳۰	۱/۵	۷/۵	۸۰	۲۶
۸۲/۲۸	۸۱/۲۵	۳۰	۱	۵	۸۰	۲۷
۸۵/۳۵	۸۵/۴۰	۳۰	۰/۵	۷/۵	۸۰	۲۸
۸۵/۵۱	۸۳/۹	۳۰	۰/۵	۵	۴۰	۲۹
۶۷/۳	۶۸/۹۳				حداقل	
۸۷/۸۸	۸۸/۳۸				حداکثر	
۸۱/۲۶	۸۱/۲۷				میانگین	

به طور قابل توجهی کاهش یافته است. همچنین، جابجایی پیک های مربوط به گروه های کربوکسیل (1400cm^{-1}) و متیلن (1335cm^{-1}) به سمت فرکانس پایین تر (1386cm^{-1}) در نمونه جذب شده، نشان دهنده برهمکنش بین یون های نیکل و گروه های عاملی هیدروژل است.

شکل ۴ طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه هیدروژل CMC پس از فرآیند جذب نیکل را نشان می دهد (نمونه تهیه شده پس از آزمایش شماره ۱۱). همانطور که در شکل مشاهده می شود، شدت پیک های مربوط به گروه هیدروکسیل (3420cm^{-1} ، 3420cm^{-1} ، 1620cm^{-1}) و پیوند C-O-C (1060cm^{-1}) در نمونه پس از جذب نیکل



شکل ۴- طیف سنجی مادون قرمز هیدروژل CMC اتصال عرضی شده با کلرید فریک پس از فرآیند حذف نیکل

p-value CMC را نشان می دهد. بر اساس نتایج، مقادیر p-value مدل پایین تر از 0.001 و همچنین مقادیر p-value از 0.1 در پارامتر مقدار عدم برازش (Lack of Fit) در

جدول ۲، مقادیر بدست آمده از تجزیه واریانس رگرسیون درجه دوم کاهش یافته) برازش داده شده بر داده های آزمایشگاهی حاصل از راندمان حذف نیکل توسط هیدروژل

و پیش‌بینی شده (جدول ۱) و در نتیجه قدرت بالای مدل در پیش‌بینی شرایط آزمایشی حاضر با استفاده از هیدروژل CMC می‌باشد (جدول ۲). همچنین، مقادیر بالاتر از ۴ در پارامتر کفايت دقت (Adeq Precision)، که نشان‌دهنده نسبت مناسب سیگنال به نویز است، در مدل برآورده شده، حاکی از دقت و صحت مدل موجود می‌باشد.

مدل بدست آمده، نشان از تایید مدل برآورش شده در پیش‌بینی دقیق از مقادیر حذف نیکل تحت تاثیر متغیرهای مختلف، دارد.

مقادیر بالا و نسبتاً نزدیک پارامترهای R^2 (۰/۹۷)، $Pred R-Squared$ (۰/۹۵) و درجه دوم کاهش‌یافته بر داده‌های حذف نیکل بدست آمده‌اند، نشان‌دهنده همبستگی قوی بین مقادیر مشاهده شده

جدول ۲- تجزیه واریانس مدل برآورش شده (مدل درجه دوم کاهش یافته) بر حذف نیکل در محلول‌های آبی متاثر از جاذب هیدروژل CMC

منابع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	F Value	p-value Prob > F
Model	۸۳۴/۴۲	۱۲	۶۹/۰۳	۵۲/۰۵	< ۰/۰۰۰۱ significant
Lack of Fit	۱۶/۷۹	۱۲	۱/۴	۱/۲۲	۰/۴۶۲۸ not significant

$R^2: ۰/۹۷۵$; $Adj R^2: ۰/۹۵۶$; $Pred R^2: ۰/۹۰۳$; Adeq Precision: ۲۶/۵۹

هیدروژل CMC شده است، که معادله چند جمله‌ای مربوطه به صورت زیر بدست آمد:

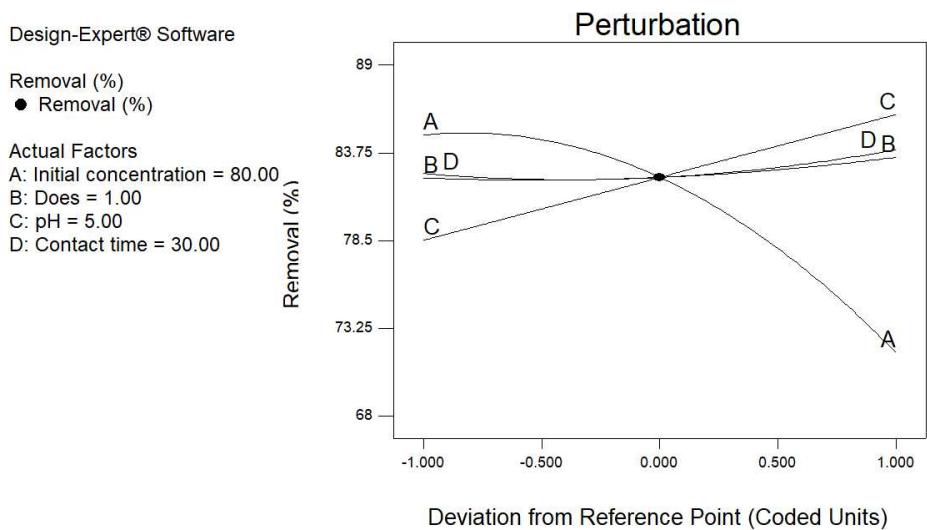
برآورش نتایج به دست آمده از حذف نیکل، سبب ایجاد رابطه تجربی بین متغیرهای مستقل و کارایی حذف نیکل توسط

Ni Removal (%)

$$\begin{aligned}
 &= 76.34 + (0.16 \times Initial Concentration) - (3.03 \times Adsorbent Dose) \\
 &+ (0.70 \times pH) + (0.043 \times Contact Time) \\
 &+ (0.036 \times Initial Concentration \times Adsorbent Dose) \\
 &+ (7.40 \times 10^{-3} \times Initial Concentration \times pH) \\
 &+ (0.51 \times pH \times Adsorbent Dose) \\
 &- (0.19 \times Contact Time \times Adsorbent Dose) \\
 &- (0.01 \times pH \times Contact Time) - (2.4 \times 10^{-3} \times Initial Concentration^2) \\
 &+ (2.34 \times Adsorbent Dose^2) + (4.21 \times 10^{-3} \times Contact Time^2)
 \end{aligned}$$

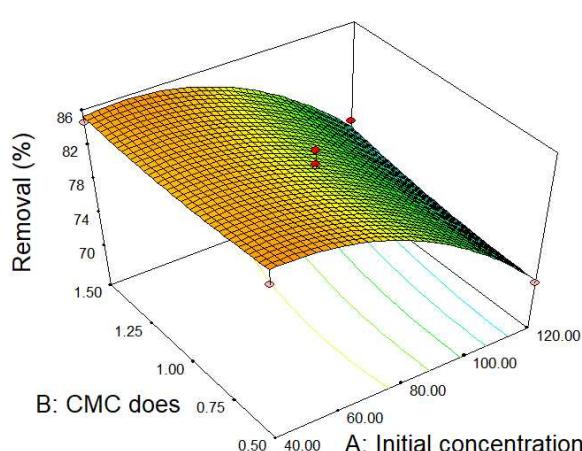
مختلف بر حذف نیکل در حضور جاذب CMC را به تصویر می‌کشد. نتایج بدست آمده نشان داد که افزایش غلظت اولیه نیکل به صورت نمایی منجر به کاهش میزان حذف آن شده است. در مقابل، با افزایش pH، روند حذف نیکل به صورت خطی افزایش یافته است. تأثیر دوز جاذب و زمان تماس بر میزان حذف نیکل ناچیز بوده است.

مقادیر محاسبه شده درصد حذف نیکل تحت تأثیر فاکتورهای مورد بررسی در حضور هیدروژل CMC در جدول ۱ (درصد حذف نیکل پیش‌بینی شده) نشان داده شده است. نزدیکی مقادیر آزمایشگاهی و پیش‌بینی شده بیانگر دقت بالای مدل بدست آمده در پیش‌بینی میزان حذف نیکل در محیط آبی می‌باشد. شکل ۵ نمودار ترکیبی اثرات عوامل

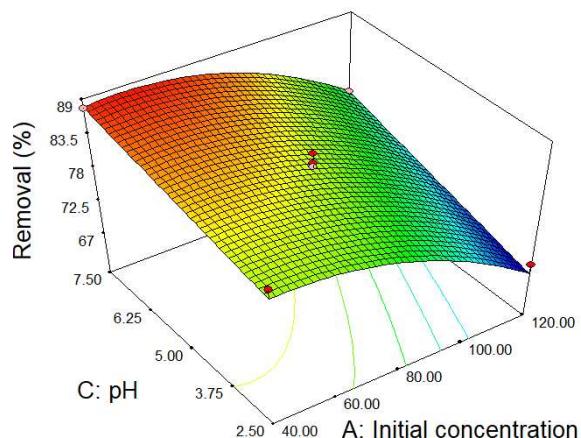


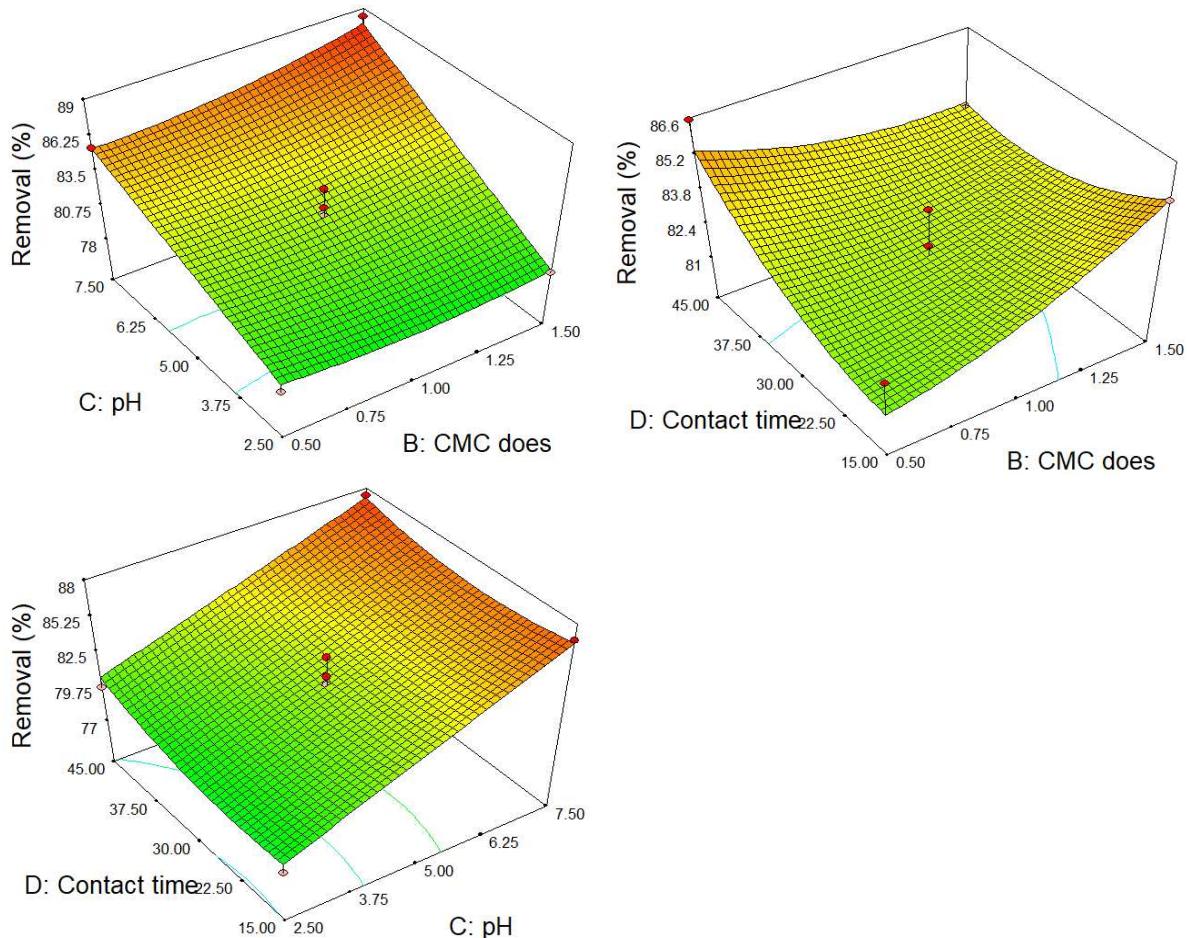
شکل ۵- نمودار ترکیبی اثرات فاکتورهای مختلف بر حذف نیکل در حضور جاذب CMC اتصال عرضی شده با کلرید فریک

تأثیر کمتری بر میزان حذف دارد که ممکن است به دلیل اشباع شدن سایت‌های فعال یا پدیده واجذب مجدد یون‌های نیکل از سطح جاذب باشد. به طور مشابه، در زمان‌های تماس کوتاه، افزایش سطوح جاذب منجر به افزایش قابل توجهی در حذف نیکل می‌شود. این امر به دلیل افزایش تعداد سایت‌های فعال در دسترس برای جذب یون‌های نیکل است. با این حال، در زمان‌های تماس طولانی‌تر، افزایش دوز جاذب تأثیر کمتری بر میزان حذف دارد که می‌تواند به دلیل پدیده واجذب یا رسیدن به تعادل جذب-واجدب باشد.



شکل ۶ تأثیر متقابل عوامل مختلف بر حذف نیکل توسط CMC را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که تغییرات تک‌بعدی pH و غلظت اولیه نیکل بیشترین تأثیر را بر میزان حذف دارند. با این حال، بررسی اثرات متقابل عوامل، الگوهای پیچیده‌تری را نشان می‌دهد. نمودار برهم‌کنش زمان تماس و دوز جاذب حاکی از آن است که در سطوح پایین جاذب، افزایش زمان تماس منجر به افزایش قابل توجهی در حذف نیکل می‌شود. این امر نشان‌دهنده اشغال تدریجی سایت‌های فعال جاذب توسط یون‌های نیکل است. با این حال، در سطوح بالای جاذب، افزایش بیشتر زمان تماس





شکل ۶- نمودار ۳ بعدی اثرات متقابل فاکتورهای مختلف بر حذف نیکل در حضور جاذب CMC اتصال عرضی شده با کلرید فریک

بهینه پیشنهادی تولید شد. بهترین مجموعه شرایط که منجر به بالاترین میزان حذف نیکل می‌شود، در جدول ۲ و شکل ۷ ارائه شده است. این شرایط بهینه به عنوان نقطه شروع مناسبی برای انجام آزمایش‌های تاییدی و مقیاس‌بندی فرآیند می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد.

بهینه سازی مدل

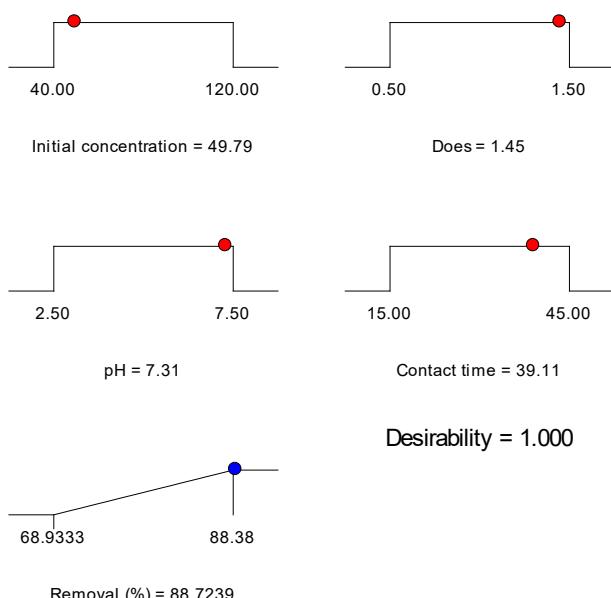
هدف اصلی این پژوهش، تعیین شرایط بهینه برای حداکثر حذف نیکل توسط هیدروژل CMC با استفاده از روش‌های بهینه‌سازی عددی بوده است. برای دستیابی به این هدف،تابع مطلوبیت کلی تعریف شد که در آن، حداکثر شدن میزان حذف نیکل به عنوان هدف اصلی در نظر گرفته شد و متغیرهای مستقل (pH، غلظت اولیه نیکل، دوز جاذب و زمان تماس) در محدوده‌های مشخصی قرار گرفتند. با استفاده از روش‌های بهینه‌سازی عددی، ۳۰ مجموعه شرایط

جدول ۳- مقادیر بهینه متغیرهای مستقل و متغیر پاسخ حذف نیکل در حضور جاذب CMC

مطابق	حذف نیکل (%)	زمان تماس جاذب (دقیقه)	سطح جاذب (گرم در لیتر)	pH	غلظت اولیه نیکل (ppm)	راه حل
۱	۸۸/۷۲	۳۹/۱۱	۱/۴۵	۷/۳۱	۴۹/۷۹	۱

در این شرایط ۸۹/۴ درصد بوده است. اگرچه این مقدار با مقدار پیش‌بینی شده توسط مدل تفاوت دارد، اما جهت‌گیری کلی نتایج (یعنی افزایش میزان حذف نیکل در شرایط بهینه) تایید می‌شود. این تفاوت ممکن است به دلایل مختلفی از جمله خطاهای آزمایشگاهی، نوسانات در خصوصیات جاذب یا ساده‌سازی‌های انجام شده در مدل باشد.

با توجه به نتایج بهینه‌سازی، حداقل راندمان حذف نیکل ۸۸/۷۲٪ در غلظت اولیه نیکل ۴۹/۷۹ میلی گرم بر لیتر، pH ۷/۳۱، میزان جاذب ۱/۴۵ گرم بر لیتر و زمان تماس ۳۹/۱۱ دقیقه با مطابق یک، بدست آمد. برای تأیید صحت مدل بهینه‌سازی، آزمایش‌هایی در شرایط بهینه پیش‌بینی شده انجام شد. نتایج آزمایشگاهی نشان داد که میزان حذف نیکل



شکل ۷- نمودار مورب بهینه سازی راه حل اول از حداقل حذف نیکل در حضور جاذب CMC

موجود در CMC نیز می‌تواند با تشکیل پیوندهای هیدروژنی با مولکول‌های آب اطراف یون‌های فلزی، به تثیت این یون‌ها بر روی سطح جاذب کمک کنند. به همین دلیل، CMC توانایی بالایی در جذب و حذف آلاینده‌های فلزی سنگین از محلول‌های آبی دارد. هیدایت و همکاران (۲۰۱۸) با استفاده از طیفسنجی مادون قرمز، ساختار گروه‌های عاملی در پودر CMC تولید شده از دانه‌های میوه

بحث

نتایج طیفسنجی مادون قرمز نشان داد که CMC دارای گروه‌های عملکردی مؤثری مانند هیدروکسیل، کربوکسیل، متیلن و پیوندهای C-O است. گروه‌های کربوکسیل (COO-) به دلیل دارا بودن بار منفی، قادر به برقراری پیوندهای یونی قوی با یون‌های فلزی با بار مثبت مانند نیکل هستند. علاوه بر پیوندهای یونی، گروه‌های هیدروکسیل

نتایج بررسی مقادیر حذف نیکل نشان داد که هیدروژل CMC پتانسیل بالایی برای جذب یون‌های نیکل از محلول‌های آبی دارد. فرآیند جذب به عوامل مختلفی از جمله pH، غلاظت اولیه نیکل و مقدار جاذب حساس است. نتایج نشان داد که حداکثر جذب در شرایط نزدیک به خشی (pH ۷/۵) و غلاظت اولیه ۸۰ ppm رخ می‌دهد.

نتایج طیف‌سنگی مادون قرمز بعد از فرآیند جذب نیکل، نشان‌دهنده تغییرات ساختاری در هیدروژل CMC بود. کاهش شدت پیک‌ها و جابجاگایی پیک‌های مشخص به موقعیت‌های جدید، تأیید می‌کند که نیکل با گروه‌های عاملی هیدروکسیل و کربوکسیل موجود در ساختار CMC برهم‌کنش کرده است. این تغییرات ساختاری می‌توانند به عنوان نشانه‌ای از بروز واکنش‌های شیمیایی میان نیکل و گروه‌های فعال CMC در نظر گرفته شوند. مطالعات پیشین نشان داده‌اند که CMC به دلیل دارا بودن گروه‌های عاملی متنوع از جمله گروه‌های کربوکسیلات و هیدروکسیل، توانایی بالایی در کلاته کردن یون‌های فلزی دارد.^{۳۱} این قابلیت عمده‌تاً به ساختار شیمیایی آن بازمی‌گردد که شامل اتم‌های هتروژن اکسیژن با جفت‌الکترون‌های ناپیوندی است. این اتم‌ها به عنوان باز لوئیس عمل می‌کنند و با فراهم کردن الکترون‌های خود، قادر به تشکیل پیوندهای کوئوردیناسیونی قوی با یون‌های فلزی هستند که در نقش اسید لوئیس ظاهر می‌شوند.^{۳۲} گروه‌های کربوکسیلات موجود در CMC نقش ویژه‌ای در این تعاملات دارند، زیرا از یک سو از طریق برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک با یون‌های فلزی، جذب اولیه را تسهیل می‌کنند و از سوی دیگر با تشکیل پیوندهای کوئوردیناسیونی چند دندانه‌ای، موجب پایداری کمپلکس‌های فلزی می‌شوند. در طرف مقابل، گروه‌های هیدروکسیل، از طریق تشکیل پیوندهای هیدروژنی و نیز دخالت در ایجاد شبکه‌های سه‌بعدی کمپلکس‌های کوئوردیناسیونی، می‌توانند به افزایش پایداری و کارایی این سیستم کمک کنند.^{۳۳} این توانایی‌های منحصر به فرد CMC آن را به گزینه‌ای ایده‌آل برای کاربردهای مختلف از جمله

سالاک را بررسی کردند. نتایج نشان داد که حداکثر جذب در طول موج‌های ۱۶۰۰ و ۱۴۳۸ cm^{-۱}، به ترتیب مربوط به گروه‌های کربوکسیل یونیزه شده (COO-) و کربوکسیل به شکل نمک سدیم (COO-Na) است. حضور گروه‌های کربوکسیل یونیزه شده در CMC، نقش کلیدی در توانایی این پلیمر برای جذب یون‌های فلزی ایفا می‌کند. علاوه بر این، پیک‌های جذب قوی در ناحیه ۹۵۰-۱۲۵۰ cm^{-۱} به پیوندهای اتر، پیک جذبی در ۱۳۲۱ cm^{-۱} به تغییر شکل گروه‌های متیلن (CH₂) و پیک جذبی در ۳۴۰۰ cm^{-۱} به کشش گروه هیدروکسیل (OH-) نسبت داده می‌شود.^{۲۸} یافته‌های تحقیق هیدایت و همکاران (۲۰۱۸)^{۲۸} با نتایج به دست آمده در این مطالعه همخوانی دارد.

مطالعات میکروسکوپی و طیف‌سنگی نشان داد که افزودن یون‌های آهن به هیدروژل CMC، ساختار آن را تغییر داده و باعث ایجاد یک شبکه سه بعدی متراکم و ناهموار شده است. این ساختار جدید، سطح تماس هیدروژل با مواد دیگر را افزایش داده و در نتیجه، ظرفیت جذب یون‌های فلزی سنگین مانند نیکل را بهبود بخشیده است. همچنین، حضور یون‌های آهن باعث افزایش فعالیت سطحی هیدروژل و انتخاب‌پذیری آن شده است. در پژوهشی که توسط جین و همکاران (۲۰۱۹) انجام شد، کارایی CMC خالص و کامپوزیت CMC/چارچوب فلزی-آلی (CMC/MOF) در حذف یون‌های سرب از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج SEM نشان داد که سطح CMC خالص ساختاری بسیار زبر و ناهموار با ذراتی فشرده دارد. این ساختار منجر به افزایش سطح تماس و در نتیجه بهبود جذب یون‌های فلزی سنگین می‌شود. در مقابل، تصاویر SEM از کامپوزیت CMC/MOF مورفولوژی سطحی زبر و نامنظمی را نشان داد، که به دلیل تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های عاملی کربوکسیل و هیدروکسیل در این کامپوزیت است. این ساختار نیز به نوبه خود، بر عملکرد جذب یون‌های سرب تأثیر مثبت گذاشته است.^{۳۰}

ایجاد پیوندهای هیدروژنی و تقویت تعاملات، این فرایند را پشتیبانی می‌کنند. هونگ و همکاران (۲۰۱۸) در مطالعه‌ای به بررسی عملکرد جذب کامپوزیت CMC و پلی‌اورتان در حذف آلاینده‌های فلزی مختلف از آب‌های صنعتی پرداختند. نتایج نشان داد که این کامپوزیت دارای ظرفیت بالایی برای جذب آلاینده‌های یونی مختلف است، به نحوی که به ازای هر گرم از جاذب، مقادیر قابل توجهی از یون‌های سرب (۲۱۶/۱ میلی‌گرم)، مس (۷۸/۷ میلی‌گرم)، و کادمیم (۹۸ میلی‌گرم) از محلول‌های آبی حذف شد.^{۳۶} در پژوهشی دیگر، منظور و همکاران (۲۰۱۹) جاذب‌های هیریدی مبتنی بر کیتوسان/CMC را با استفاده از کراس‌لینکرهای آرژنین سنتز کردند و عملکرد جذب آن‌ها را در حذف یون‌های فلزی کادمیم و سرب در شرایط آزمایشگاهی ارزیابی نمودند. نتایج نشان داد که این جاذب‌های هیریدی ظرفیت جذب بالاتری نسبت به سایر جاذب‌ها از خود نشان دادند، به طوری که توانستند به ترتیب تا ۱۶۸/۵ میلی‌گرم/گرم یون Cd^{2+} و ۱۸۲/۵ میلی‌گرم/گرم یون Pb^{2+} را جذب کنند. این عملکرد بهبود یافته، پتانسیل این جاذب‌ها را برای کاربرد در تصفیه آب‌های آلوده به فلزات سنگین بر جسته می‌سازد.^{۳۷} قاسملو و همکاران (۲۰۱۹) فناوری غشای نانو فیلتر مبتنی بر CMC سولفاته شده (کراس‌لینک شده با گلوتارالدئید) را معرفی کردند که کارایی بالای در حذف Cr(VI) در شرایط بهینه نشان داد. حداقل میزان حذف آلودگی برابر با ۷۹/۸٪ در فشار ۳ بار و pH برابر با ۴ به دست آمد.^{۳۸} عبدالمالکی و همکاران (۲۰۱۲) در پژوهش خود به بررسی تهیه پلی‌پیروف به عنوان جاذب برای حذف یون نیکل از محلول‌های آبی پرداختند. پلی‌پیروف از طریق پلیمریزاسیون شیمیایی اکسایشی پیروف با استفاده از FeCl₃ به عنوان اکسیدکننده تهیه شد. تأثیر عواملی مانند pH محلول، میزان جاذب و زمان تماس بررسی شد و نتایج با جاذب‌هایی مانند آنتراسیت، پیورولایت و کربن فعال مقایسه گردید. نتایج نشان داد که درصد حذف با افزایش غلظت جاذب کاهش می‌یابد و بیشترین راندمان حذف در محیط قلیایی حاصل

حذف یون‌های فلزی سنگین از محیط‌های آبی و خاکی، توسعه جاذب‌های هیریدی پیشرفت، و بهبود خواص شیمیایی و مکانیکی مواد تبدیل کرده است. از منظر ترمودینامیکی، تشکیل کمپلکس‌های فلزی با کربوکسی‌متیل‌سلولز (CMC) به دلیل تغییرات منفی انرژی آزاد گیس (ΔG < 0) نشان‌دهنده خودبه‌خودی بودن این فرایند است.^{۳۹} این تغییر منفی به تمایل طبیعی یون‌های فلزی برای برقراری پیوند با گروه‌های عاملی فعال CMC، به ویژه گروه‌های کربوکسیلات و هیدروکسیل، مرتبط است. انرژی آزاد کاهش یافته به دلیل ایجاد پیوندهای کوئور‌دیناسیونی بین یون‌های فلزی (مانند نیکل) و این گروه‌های عاملی، نشان‌گر ثبات بالای سیستم است.^۹ علاوه بر این، این فرضیه وجود دارد که پایداری بالای کمپلکس‌های تشکیل شده نتیجه انرژی بالای پیوندهای کوئور‌دیناسیونی است که میان یون نیکل و CMC ایجاد می‌شود. این پایداری، عملکرد مؤثر CMC را در حذف یون‌های نیکل از محیط‌های آبی تضمین می‌کند. به طور خاص، دو جنبه مهم در این زمینه قابل توجه است. ۱) افزایش ظرفیت جذب: پیوندهای کوئور‌دیناسیونی قوی و پایدار باعث استفاده بهینه از گروه‌های عاملی موجود در CMC شده و ظرفیت جذب یون‌های نیکل را افزایش می‌دهد.^۹ هرچه فرایند ترمودینامیکی پایدارتر باشد، کارایی حذف یون‌های نیکل از محیط آبی به طور چشمگیری بهبود خواهد یافت. ۲) کاهش رهایش مجدد یون‌های نیکل: پایداری کمپلکس‌های CMC با نیکل، احتمال آزاد شدن مجدد این یون‌ها در شرایط محیطی مختلف را کاهش می‌دهد. این ویژگی، مانع از بازگشت آلاینده‌ها به محیط آبی شده و اینمی طولانی مدت فرایند تصفیه را تضمین می‌کند. در مطالعه حاضر، حذف یون نیکل از آب به واسطه این ویژگی‌ها بهینه شده است. به عنوان یک اسید لوثیس، یون نیکل تمایل بالایی برای کلاتاسیون با بازه‌های لوثیس قوی دارد و گروه‌های کربوکسیلات موجود در CMC نقش کلیدی در جذب و تثبیت آن ایفا می‌کنند. همچنین، گروه‌های هیدروکسیل با

حذف همزمان فلزات سنگین نیکل و کادمیم از محیط‌های آبی است.^{۴۱}

تأثیرات متغیرهای مختلف مانند غلظت اولیه نیکل، pH دوز جاذب و زمان تماس در فرآیند حذف نیکل در مطالعه حاضر نشان داد که با افزایش غلظت اولیه نیکل، میزان حذف به طور نمایی کاهش می‌یابد، که به طور عمده به اشباع ظرفیت جذب و رقابت بین یون‌های فلزی بر می‌گردد. در مقابل، افزایش pH منجر به افزایش کارایی جذب نیکل شد. این روند ممکن است به تغییرات در پروتونه شدن گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل در ساختار CMC مرتبط باشد که به کاهش دافعه الکترواستاتیک میان یون‌های فلزی و گروه‌های جذب کمک می‌کند.^{۳۷} در pH پایین، گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل به شدت پروتونه می‌شوند و این امر منجر به ایجاد دافعه الکترواستاتیک میان یون‌های فلزی نیکل و سایت‌های جذب می‌گردد. همچنین، غلظت بالای یون‌های H⁺ یا H₃O در محلول اسیدی با یون‌های فلزی رقابت کرده و از دسترسی یون‌های فلزی به سایت‌های جذب جلوگیری می‌کند. با افزایش pH، گروه‌های کربوکسیل به کربوکسیلات (COO⁻) تبدیل شده و گروه‌های هیدروکسیل نیز می‌توانند دپروتونه شده و به بار منفی دست یابند.^{۱۵} این بارهای منفی باعث تقویت جاذبه الکترواستاتیک بین یون‌های فلزی مثبت و سایت‌های جذب منفی می‌شود.^{۱۵} سطوح جاذب نیز یکی از عوامل کلیدی در فرآیند حذف فلزات سنگین است و نتایج نشان می‌دهد که افزایش سطوح جاذب CMC تا حد معینی می‌تواند راندمان حذف نیکل را به دلیل افزایش تعداد سایت‌های جذب و سطح فعال جاذب افزایش دهد. در مقایسه با pH و غلظت اولیه محلول که تأثیر غالب‌تری بر فرآیند جذب داشتند، تأثیر زمان تماس و سطوح جاذب به طور نسبی کمتر بود. به ویژه در شرایطی که دوز جاذب به مقدار کافی بالا بود، افزایش زمان تماس تأثیر محسوسی بر حذف نیکل نداشت و احتمالاً پدیده واجذب بر فرآیند غالب شد.^{۳۷} این نتایج حاکی از آن است که بهینه‌سازی pH و غلظت اولیه محلول برای دستیابی

می‌شود. در این مطالعه، تصاویر SEM نشان داد که سورفکتانت تأثیر قابل توجهی بر مورفولوژی سطح و فرآیند حذف یون‌های نیکل دارد.^{۳۹}

نتایج حاصل از تجزیه واریانس و برازش مدل درجه دوم کاهش یافته برای پیش‌بینی راندمان حذف نیکل توسط CMC، نشان از دقت بالای مدل در پیش‌بینی مقادیر حذف نیکل تحت تأثیر متغیرهای مختلف داشت. مقادیر p-value پایین و همچنین مقادیر R² و Adj R² بالا نشان دادند که مدل به طور مناسبی برای پیش‌بینی مقادیر حذف نیکل تنظیم شده است و همبستگی خوبی بین داده‌های مشاهده شده و پیش‌بینی شده وجود دارد. این نتایج تأییدکننده صحت و دقت مدل در توصیف فرآیند حذف نیکل است. در مطالعه گارگ و همکاران (۲۰۰۸)، تأثیر سطوح جاذب، pH و سرعت همزدن بر حذف یون نیکل از محلول آبی با استفاده از ضایعات باگاس نیشکر مورد مطالعه قرار گرفت. تأثیر این سه پارامتر بر حذف نیکل با استفاده از روش سطح پاسخ و Central Composite Face-Centered ارزیابی شد. نتایج نشان داد که شرایط بهینه برای حداکثر حذف نیکل از محلول آبی با غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم در لیتر به ترتیب شامل دوز جاذب ۱۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر، pH ۷/۵۲ و سرعت همزدن ۱۵۰ دور در دقیقه است. مقدار بالای ضریب تعیین (R^۲: ۰/۹۷۸۳)، نشان دهنده دقت بالای مدل در پیش‌بینی نتایج و کارایی مطلوب فرآیند جذب بود.^{۴۰} در پژوهش انجام شده توسط عابدپور و کامیاب‌قدس (۲۰۱۹)، از جاذب پلیمری پلی‌اکریلامید برای حذف همزمان یون‌های نیکل و کادمیم از محلول‌های آبی استفاده شد. نتایج این مطالعه نشان داد که در شرایط بهینه pH برابر ۶/۴۸، مقدار جاذب ۰/۰۱۶ گرم، زمان تماس ۴/۸۶ دقیقه و غلظت اولیه یون‌های نیکل و کادمیم به ترتیب ۱۵/۰۱ و ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر، به ترتیب ۸۴/۵٪ و ۸۱/۰۳٪ از این یون‌ها حذف شدند. این یافته‌ها نشان دهنده پتانسیل بالای جاذب پلیمری پلی‌اکریلامید به عنوان یک جاذب کارآمد برای

CMC به تعامل بهینه چندین پارامتر از جمله pH، غلظت اولیه نیکل، دوز جاذب و زمان تماس بستگی دارد. با استفاده از روش بهینه‌سازی، شرایطی به دست آمد که در آن مطلوبیت کلی فرآیند به حداکثر مقدار (۱) رسیده و بیشترین راندمان حذف نیکل حاصل شده است. تطابق خوب نتایج آزمایشگاهی (۴/۸۹ درصد اختلاف) با مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل، نشان‌دهنده دقت بالای مدل بهینه‌سازی و کارایی روش به کار رفته است. صفاری (۲۰۱۸) در مطالعه خود، از طرح آزمایشی باکس-بنکن برای تعیین شرایط بهینه حذف کادمیم از محلول‌های آبی استفاده کرد. نتایج این پژوهش نشان داد که این مدل آماری قادر است با دقت قابل توجهی، شرایط عملیاتی را برای حداکثر جذب کادمیم پیش‌بینی کند. مقادیر مطلوبیت نزدیک به ۱، گویای کارایی بالای مدل در پیش‌بینی رفتار سیستم است. این مطالعه، بر اهمیت استفاده از مدل باکس-بنکن در بهینه‌سازی فرآیندهای تصفیه آب و حذف آلاینده‌های فلزی تأکید می‌کند.^{۴۲}.

نتیجه گیری کلی

در سال‌های اخیر، استفاده از مواد پلیمری جاذب، به ویژه هیدروژل‌ها، برای کاهش آلاینده‌های فلزی سنگین در محلول‌های آبی به سرعت گسترش یافته است. در مطالعه حاضر، بهمنظر حذف نیکل از محلول‌های آبی، از هیدروژل CMC کراس لینک شده با کلرید فریک به عنوان جاذبی زیست‌سازگار و مؤثر استفاده شد. در این مطالعه، ساختار CMC به دلیل دارا بودن گروه‌های عاملی کربوکسیلات و هیدروکسیل، امکان جذب بالای نیکل را از طریق مکانیسم‌هایی مانند کلاتاسیون، برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی، تشکیل پیوندهای کوئوردیناسیونی و جذب فیزیکی ناشی از ساختار متخخل خود فراهم کرد. بررسی اثرات متغیرهای مختلف نشان داد که افزایش pH باعث بهبود جذب نیکل به دلیل افزایش بار منفی سطحی و کاهش رقابت یون‌های H⁺ می‌شود. همچنین، مقادیر جاذب و زمان تماس تأثیرات محدودی داشتند، در حالی که غلظت اولیه

به حداکثر راندمان جذب نیکل توسط هیدروژل CMC از اهمیت بیشتری برخوردار است. در غلظت‌های پایین نیکل، میزان حذف نیکل توسط جاذب CMC به دلیل در دسترس بودن تعداد زیادی سایت فعال بر سطح جاذب، بالا بود. در این شرایط، یون‌های نیکل به راحتی به سایت‌های جذب متصل می‌شوند و فرآیند جذب به طور مؤثر صورت می‌گیرد.^۷ اما با افزایش غلظت اولیه نیکل، میزان حذف به طور نسبی کاهش می‌یابد. این کاهش می‌تواند به دلایل مختلفی باشد، از جمله: ۱) با افزایش غلظت نیکل، ممکن است سایت‌های فعال جاذب به سرعت اشباع شوند و دیگر نتوانند یون‌های اضافی نیکل را جذب کنند. در این حالت، ظرفیت جذب جاذب به محدودیت می‌رسد. ۲) علاوه بر این، در غلظت‌های بالاتر، یون‌های نیکل ممکن است به یکدیگر برخورد کرده و تجمعاتی تشکیل دهنده که باعث کاهش سطح فعال جاذب و مسدود شدن سایت‌های جذب شود. در نتیجه، در غلظت‌های بالاتر، فرآیند حذف نیکل به شدت کاهش یافته و دیگر افزایش قابل توجهی در میزان حذف مشاهده نمی‌شود. نتایج همچنین حاکی از آن بود که تغییر زمان تماس جاذب با محلول حاوی نیکل تأثیر قابل توجهی بر میزان حذف این فلز سنگین نداشته است. با توجه به اصول اولیه جذب سطحی، انتظار می‌رفت که با افزایش زمان تماس جاذب با محلول حاوی یون‌های نیکل، فرست بیشتری برای برهم‌کنش و در نتیجه افزایش میزان جذب فراهم شود. اما نتایج تجربی نشان داد که پس از مدت زمان کوتاهی، فرآیند جذب به تعادل رسید و افزایش بیشتر زمان تماس تأثیر قابل توجهی بر بهبود راندمان حذف نیکل نداشت. این امر حاکی از آن است که سایت‌های فعال جاذب به سرعت اشباع شده و ظرفیت جذب محدودی دارند. به عبارت دیگر، پس از گذشت مدت زمان مشخصی، جذب بیشتر نیکل به دلیل اشباع شدن سطح جاذب، به طور قابل توجهی محدود می‌شود.

نتایج بهینه‌سازی عددی نشان داد که دستیابی به حداکثر راندمان حذف نیکل (۷۲/۸۸ درصد) توسط هیدروژل

حمایت مالی

پژوهش حاضر با حمایت مالی دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفتی استان کرمان انجام گرفته است. نویسندهان مقاله، از این دانشگاه به خاطر همکاری‌ها و حمایت‌های مالی و معنوی آن، کمال تشکر و قدردانی را دارد.

ملاحظات اخلاقی

نویسندهان مقاله متعهدند که تمام ملاحظات اخلاقی پژوهش، از جمله رعایت استانداردهای علمی و عدم تقلب، در طی انجام این مطالعه رعایت شده است.

مشارکت نویسندهان

- طراحی ساختار پژوهش: محبوب صفاری، سینا مدیری، حسین یاری
- جمع‌آوری داده‌ها: انسیه السادات علوی
- اجرای آزمایش‌ها: انسیه السادات علوی
- تحلیل اولیه نتایج: انسیه السادات علوی
- تحلیل آماری: محبوب صفاری، سینا مدیری، حسین یاری
- تهیه نسخه اولیه مقاله: انسیه السادات علوی
- بازنگری و ویرایش نهایی مقاله: محبوب صفاری، سینا مدیری، حسین یاری

نیکل تأثیری معکوس بر حذف آن نشان داد. استفاده از روش سطح پاسخ با معادله درجه دوم کاهش یافته، دقت بالای پیش‌بینی مدل در شرایط بهینه را تأیید کرد. بهینه‌سازی شرایط عملیاتی نشان داد که در غلظت اولیه نیکل ۴۹/۷۹ میلی گرم بر لیتر، $pH = ۷/۳۱$ ، میزان جاذب $۱/۴۵$ گرم بر لیتر و زمان تماس $۳۹/۱۱$ دقیقه، راندمان حذف نیکل به $۸۸/۷۲$ درصد می‌رسد. اعتبارسنجی مدل در شرایط آزمایشگاهی نیز این نتایج را تأیید کرد. نتایج این پژوهش، به وضوح توانایی بالای هیدروزول CMC در حذف یون‌های نیکل از محیط‌های آبی را نشان می‌دهد و پتانسیل قابل توجهی از این ماده برای کاربردهای زیست‌محیطی را آشکار می‌سازد. با توجه به یافته‌های بدست‌آمده، پیشنهاد می‌شود در مطالعات آتی، بر روی بهینه‌سازی ساختار CMC تمرکز بیشتری شود. این بهینه‌سازی می‌تواند از طریق روش‌هایی همچون کراس‌لینکینگ دقیق‌تر، اصلاح شیمیایی با افزودنی‌های معدنی یا آلی و بررسی تأثیر شرایط محیطی متنوع، به منظور ارتقای کارایی جذب فلزات سنگین، محقق گردد.

سیاست‌گذاری

مقاله حاضر بخشی از پایان‌نامه دوره کارشناسی ارشد مصوب دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفتی، کرمان، می‌باشد. بدین‌وسیله نویسندهان از حمایت‌های این دانشگاه تشکر می‌نمایند.

تعارض منافع

هیچ‌گونه تعارض منافعی از طرف نویسندهان وجود ندارد.

References

1. Sodhi KK, Mishra LC, Singh CK, et al. Perspective on the heavy metal pollution and recent remediation strategies. *Curr Res Microbiol Sci.* 2022; 3: 100166.
2. Genchi G, Carocci A, Lauria G, et al. Nickel: Human health and environmental toxicology. *Int J Environ Res Public Health.* 2020; 17(3): 679.
3. Satyam S, Patra S. Innovations and challenges in adsorption-based wastewater remediation: A comprehensive review. *Heliyon.* 2024; 10: e29573.
4. Godiya CB, Liang M, Sayed SM, et al. Novel alginate/polyethyleneimine hydrogel adsorbent for cascaded removal and utilization of Cu^{2+} and Pb^{2+} ions. *J Environ Manage.* 2019; 232: 829-841.
5. Ismail UM, Vohra MS, Onaizi SA. Adsorptive removal of heavy metals from aqueous solutions: Progress of adsorbents development and their effectiveness. *Environ Res.* 2024; 118562.
6. Hossain MS, Hossain MM, Khatun MK, et al. Hydrogel-based superadsorbents for efficient removal of heavy metals in industrial wastewater treatment and environmental conservation. *Environ Functional Mater.* 2024; 2(2): 142-158.
7. Mittal H, Ray SS, Okamoto M. Recent progress on the design and applications of polysaccharide-based graft copolymer hydrogels as adsorbents for wastewater purification. *Macromol Mater Eng.* 2016; 301(5): 496-522.
8. Kanikireddy V, Varaprasad K, Jayaramudu T, et al. Carboxymethyl cellulose-based materials for infection control and wound healing: A review. *Int J Biol Macromol.* 2020; 164: 963-975.
9. Rahman MS, Hasan MS, Nitai AS, et al. Recent developments of carboxymethyl cellulose. *Polymers.* 2021; 13(8): 1345.
10. Kurt BZ, Uckaya F, Durmus Z. Chitosan and carboxymethyl cellulose based magnetic nanocomposites for application of peroxidase purification. *Int J Biol Macromol.* 2017; 96: 149-160.
11. Yang S, Fu S, Liu H, et al. Hydrogel beads based on carboxymethyl cellulose for removal heavy metal ions. *J Appl Polym Sci.* 2011; 119(2): 1204-1210.
12. Hiroki A, Tran HT, Nagasawa N, et al. Metal adsorption of carboxymethyl cellulose/carboxymethyl chitosan blend hydrogels prepared by Gamma irradiation. *Radiat Phys Chem.* 2009; 78(12): 1076-1080.
13. Zhang Y, Liu Y, Wang X, et al. Porous graphene oxide/carboxymethyl cellulose monoliths, with high metal ion adsorption. *Carbohydr Polym.* 2014; 101: 392-400.
14. Salama A, Shukry N, El-Sakhawy M. Carboxymethyl cellulose-g-poly (2-(dimethylamino) ethyl methacrylate) hydrogel as adsorbent for dye removal. *Int J Biol Macromol.* 2015; 73: 72-75.
15. Wei W, Kim S, Song MH, et al. Carboxymethyl cellulose fiber as a fast binding and biodegradable adsorbent of heavy metals. *J Taiwan Inst Chem Eng.* 2015; 57: 104-110.
16. Shui T, Feng S, Chen G, et al. Synthesis of sodium carboxymethyl cellulose using bleached crude cellulose fractionated from cornstalk. *Biomass Bioenergy.* 2017; 105: 51-58.
17. Lakshmi DS, Trivedi N, Reddy CRK. Synthesis and characterization of seaweed cellulose derived carboxymethyl cellulose. *Carbohydr Polym.* 2017; 157: 1604-1610.
18. Chen G, Tang W, Wang X, et al. Applications of hydrogels with special physical properties in biomedicine. *Polymers.* 2019; 11(9): 1420.
19. Buhus G, Popa M, Desbrieres J. Hydrogels based on carboxymethylcellulose and gelatin for inclusion and release of chloramphenicol. *J Bioact Compat Polym.* 2009; 24(6): 525-545.
20. Tavera-Quiroz MJ, Díaz JJ F, Pinotti A. Characterization of methylcellulose based hydrogels by using citric acid as a crosslinking agent. *Int J Appl Eng Res.* 2018; 13(17): 13302-13307.
21. Uyanga KA, Iampahaojen Y, Daoud WA. Effect of zinc ion concentration on crosslinking of carboxymethyl cellulose sodium-fumaric acid composite hydrogel. *Polymer.* 2021; 225: 123788.
22. Tuan Mohamood NFAZ, Abdul Halim AH, Zainuddin N. Carboxymethyl cellulose hydrogel from biomass waste of oil palm empty fruit bunch using calcium chloride as crosslinking agent. *Polymers.* 2021; 13(23): 4056.
23. Ouyang K, Zhuang J, Chen C, et al. Gradient diffusion anisotropic carboxymethyl cellulose hydrogels for strain sensors. *Biomacromolecules.* 2021; 22(12): 5033-5041.
24. Liu J, Zhang C, Zhang L, et al. Preparation and properties of carboxymethyl cellulose hydrogels. *Ferroelectrics.* 2019; 547(1): 37-43.
25. Riyajan SA, Nuim J. Interaction of green polymer blend of modified sodium alginate and carboxymethyl cellulose encapsulation of turmeric extract. *Int J Polym Sci.* 2013; 2013(1): 364253.
26. Bulut E, Şanlı O. Novel ionically crosslinked acrylamide-grafted poly (vinyl alcohol)/sodium alginate/sodium carboxymethyl cellulose pH-sensitive microspheres for delivery of Alzheimer's drug donepezil hydrochloride: Preparation and optimization of release conditions. *Artif Cells Nanomed Biotechnol.* 2016; 44(2): 431-442.
27. Saffari M, Moazzallahi M. Comparative evaluation of nickel ions removal from aqueous solutions using hydrochar and biochar of cypress cones. *Int J Global Warming.* 2022; 27(3): 247-270.
28. Hidayat S, Ardiaksa P, Rivelin N, et al. Synthesis and characterization of carboxymethyl cellulose (CMC) from salak-fruit seeds as anode binder for lithium-ion battery. *J Phys Conf Ser.* 2018; 1080(1): 012017.
29. Fan L, Peng M, Zhou X, et al. Modification of carboxymethyl cellulose grafted with collagen peptide and its antioxidant activity. *Carbohydr Polym.* 2014; 112: 32-38.
30. Jin HX, Xu HP, Wang N, et al. Fabrication of carboxymethylcellulose/metal-organic framework beads for removal of Pb (II) from aqueous solution. *Materials.* 2019; 12(6): 942.
31. Grzadka E, Matusiak J, Bastrzyk A, et al. CMC as a stabiliser of metal oxide suspensions. *Cellulose.* 2020; 27(4): 2225-2236.
32. Nadagouda MN, Varma RS. Synthesis of thermally stable carboxymethyl cellulose/metal biodegradable nanocomposites for potential biological applications. *Biomacromolecules.* 2007; 8(9): 2762-2767.
33. Wang LY, Wang MJ. Removal of heavy metal ions by poly (vinyl alcohol) and carboxymethyl cellulose composite hydrogels prepared by a freeze-thaw

- method. ACS Sustainable Chem Eng. 2016; 4(5): 2830-2837.
34. Zong P, Cao D, Cheng Y, et al. Carboxymethyl cellulose supported magnetic graphene oxide composites by plasma induced technique and their highly efficient removal of uranium ions. Cellulose. 2019; 26: 4039-4060.
35. Basivi PK, Pasupuleti VR, Hamieh T. Surface thermodynamic properties of sodium carboxymethyl cellulose by inverse gas chromatography. Chem Eng J Adv. 2022; 9: 100207.
36. Hong HJ, Lim JS, Hwang JY, et al. Carboxymethylated cellulose nanofibrils (CMCNFs) embedded in polyurethane foam as a modular adsorbent of heavy metal ions. Carbohydr Polym. 2018; 195: 136-142.
37. Manzoor K, Ahmad M, Ahmad S, et al. Removal of Pb (ii) and Cd (ii) from wastewater using arginine cross-linked chitosan-carboxymethyl cellulose beads as green adsorbent. RSC Adv. 2019; 9(14): 7890-7902.
38. Gasemloo S, Khosravi M, Sohrabi MR, et al. Response surface methodology (RSM) modeling to improve removal of Cr (VI) ions from tannery wastewater using sulfated carboxymethyl cellulose nanofilter. J Clean Prod. 2019; 208: 736-742.
39. Abdolmaleki AY, Eisazadeh H, Taghipour Z, et al. Effect of various agents on removal of Nickel from aqueous solution using polypyrrole as an adsorbent. J Eng Sci Technol. 2012; 7: 540-551.
40. Garg UK, Kaur MP, Garg VK, et al. Removal of nickel (II) from aqueous solution by adsorption on agricultural waste biomass using a response surface methodological approach. Bioresour Technol. 2008; 99(5): 1325-1331.
41. Abedpour M, Kamyab Moghadas B. Investigation of removing ionic metals of Ni (II) and Cd (II) from aqueous solution by a polyacryl amid adsorbent. Iranian Chem Eng J. 2019; 18(103): 6-19.
42. Saffari M. Optimization of cadmium removal from aqueous solutions using walnut-shell residues biochar supported/unsupported by nanoscale zero-valent iron through response surface methodology. J Chem Health Risks. 2018; 8(1).