



سنتر نانوذرات کبالت - فریت پوشش داده شده روی کربن فعال به عنوان جاذب رنگ کریویودین جی با استفاده از اولتراسونیک

احسان دالوند، زینب پورقبادی*

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد خرم‌آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، خرم‌آباد، ایران

چکیده: رنگ‌های آلی یکی از مهم‌ترین آلاینده‌های آلی موجود در پساب صنایع هستند که باعث مشکلات فراوان محیط‌زیستی می‌شوند. از این رو، حذف و اندازه‌گیری رنگ‌ها از فاضلاب‌های آبی از لحاظ محیط‌زیستی، بسیار مهم است. هدف مطالعه حاضر، بررسی قابلیت کاربرد نانوذرات کبالت فریت (CoFe_2O_4) پوشش داده شده روی کربن فعال ($\text{CA-CoFe}_2\text{O}_4$)، به منظور حذف رنگ کریویودین جی در نمونه‌های آب است. در این پژوهش، نخست نانوذرات تهیه شده سپس ویژگی‌های آن با استفاده از طیف میکروسکوپ الکترونی SEM و آنالیز طیف‌سنجی تفکیک انرژی EDS بررسی شد. در این مطالعه، در محیط آبی نانوذرات به وسیله اولتراسونیک برای آسان شدن پراکندگی جاذب، پراکنده شده است. کبالت فریت - کربن فعال ($\text{CA-CoFe}_2\text{O}_4$) حاوی رنگ‌های استخراج شده به وسیله سانتریفیوژ از نمونه آبی جدا شدند. غلظت‌های باقی‌مانده از رنگ کریویودین جی به وسیله دستگاه فرابنفش - مرئی UV-Vis اندازه‌گیری شد. تأثیر فاکتورهای گوناگون همانند pH محلول و مقدار جاذب، غلظت اولیه رنگ کریویودین جی، روی مقدار حذف رنگ کریویودین جی با $\text{CA-CoFe}_2\text{O}_4$ مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌های تجربی نشان داد که فرایند جذب با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم و رفتار جذب با مدل فرنلچ مطابقت دارد. همچنین، ظرفیت جذب این رنگ ۲۸/۵۷ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد.

واژگان کلیدی: کریویودین جی، جذب سطحی، $\text{CA-CoFe}_2\text{O}_4$ ، نانو چندسازه، حذف رنگ

* zpourghobadi@gmail.com

۱- مقدمه

امروزه آلودگی آب به وسیله آلاینده‌های آلی موجب مشکلات زیست‌محیطی شده که می‌تواند موجب بیماری‌های فراوانی از جمله سرطان شود.

رنگ‌ها ترکیب‌های آروماتیکی هستند که به گروه‌های گوناگون تقسیم‌بندی می‌شوند. سالانه بیش از هزاران تن از رنگ‌دانه‌های آلی به وسیله صنایع متفاوت تولید می‌شوند. رنگ‌ها به وسیله صنایع گوناگون از جمله عامل‌های اصلی آلاینده‌های محیط‌زیست هستند، که به طور وسیعی در صنایع گوناگون از جمله، نساجی، غذایی، داروسازی، چرم‌سازی، چاپ و پرینت کاغذسازی،

چوب‌سازی و پلاستیک‌سازی مورد استفاده قرار می‌گیرند. حضور رنگ‌ها در آب، به دلیل سمی بودن و پایداری زیاد آن‌ها به مدت طولانی در محیط، بسیار مضر و خطرناک هستند. همچنین، ورود رنگ‌ها به صورت پساب از صنایع گوناگون به منابع آب، باعث اختلال در فرایند رشد گیاهان و چرخه حیات میکروارگانیسم‌های آبی می‌شود [۱ تا ۴]. کریویودین جی در صنایع رنگ ساختمانی به کار برده می‌شود و به صورت گسترده در صنایع چوب کاربرد دارد. این ماده رنگ‌زا دارای گروه آزومی است که به راحتی وارد پساب می‌شود، بنابراین در محیط‌زیست تجمع یافته و موج بروز

نانوذرات فریت کبالت توزیع کاتیونی آن در بین زیر شبکه‌های موجود در محل‌های تتراهدرال و اکتاهدرال است [۱۸]. مشخصات مغناطیسی مواد بستگی به اندازه، شکل و خلوص نانوذرات دارد [۱۹]. فریت کبالت CoFe_2O_4 به دلیل آن که فریت‌ها به‌طور معمول با اسپینل معکوس هستند، بیشتر مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۲۰]. فریت کبالت ویژگی فرومغناطیسی از خود نشان می‌دهد به طوری که یون‌های کبالت در جایگاه‌های اکتاهدرال و یون‌های Fe^{3+} به‌طور مساوی در جایگاه‌های اکتاهدرال و تتراهدرال قرار می‌گیرند [۲۱]. همچنین، نانومواد کبالت فریت دارای ساختار اسپینلی، به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد شیمیایی و فیزیکی، از جمله پایداری شیمیایی ساختار منظم دارای قابلیت بالایی در جذب مواد آلی و معدنی از آب و خاک را دارد [۲۲ تا ۲۵].

در این مطالعه با پوشش نانوذره با کربن فعال پایداری شیمیایی ذرات افزایش، بنابراین از انعقاد آن‌ها جلوگیری، و به دلیل بالا بودن سطح مخصوص و تعداد مکان‌های جذبی از سویی دیگر زیست‌سازگار بودن چندسازه به دست آمده و به دلیل اثر هم‌افزایی بین این نانوذره و کربن فعال آن‌ها مزید بر قابلیت کاربرد مناسب آن‌ها است [۹].

در این مطالعه با پوشش نانوذره با کربن فعال پایداری شیمیایی ذرات افزایش یافته، بنابراین از انعقاد آن‌ها جلوگیری می‌کند، و به دلیل بالا بودن سطح مخصوص و تعداد مکان‌های جذبی از سویی دیگر زیست‌سازگار بودن چندسازه به دست آمده و به علت اثر هم‌افزایی بین این نانوذره و کربن فعال آن‌ها مزید بر قابلیت کاربرد مناسب آن‌ها است [۹]. بنابراین، با ترکیب مزایای کربن فعال CA (Carbon active) و نانوذرات کبالت فریت CoFe_2O_4 (ferrite nanoparticles carbon) چندسازه به دست آمده جذب بسیار عالی را با استفاده از روش جداسازی مغناطیسی نشان می‌دهد. امواج اولتراسونیک با ایجاد حباب‌های ریز، سرعت انتقال جرم بین فازهای گوناگون را افزایش می‌دهد بدون آن‌که تغییری در ویژگی‌های تعادل سیستم جاذب و یا جذب‌کننده ایجاد کند [۱۶] و [۱۷]. هدف از این پژوهش، مطالعه جذب سطحی سنتز نانوجندسازه کبالت - فریت/کربن فعال ($\text{CA-CoFe}_2\text{O}_4$) بررسی کاربرد آن برای حذف رنگ کریویودیون جی به روش جذب سطحی، در محلول‌های آبی است. در این مطالعه، با توجه به کاربرد و توسعه مواد

مشکلات گوناگون زیست‌محیطی می‌شود. از این رو، حذف این آلاینده رنگی بسیار ضروری است.

پژوهش‌های کمی به منظور حذف این آلاینده رنگی انجام گرفته است، از میان مطالعات انجام شده می‌توان به اندازه‌گیری این رنگ به روش استخراج فاز جامد اشاره کرد [۵]. بنابراین، حذف رنگ از نمونه‌های آبی آلوده امری بسیار مهم و ضروری است.

روش‌هایی که برای حذف رنگ از پساب صنایع وجود دارد شامل، فیلتراسیون، انعقاد، لخته‌سازی، هم‌رسوبی، روش‌های الکتروشیمیایی و جذب سطحی هستند [۵ تا ۱۰]. در میان این روش‌ها، روش‌های فیلتراسیون عمر مفید محدود و هزینه بالایی دارند [۵]. از طرفی فرایندهای تصفیه، لخته‌سازی و الکتروشیمیایی به دلیل تولید مقادیر زیاد لجن، سبب مشکلات زیست‌محیطی خواهند شد و روش مؤثری برای حذف رنگ محسوب نمی‌شوند [۶ تا ۹]. جذب سطحی، بسیار کم هزینه، کاربرد آسان، کارایی بالا و قابلیت اجرای آسان و کاربرد زیادی در حذف رنگ‌ها از نمونه‌های آلی را دارد [۱۰]. تاکنون روش‌های متفاوتی برای حذف و اندازه‌گیری رنگ کریویودیون جی به کار گرفته از جمله استفاده از روش استخراج با دیسک‌های پوشش داده شده با نانوفیبرها به علت مصرف بالای حلال آلی برای استخراج و بالابودن هزینه تهیه دیسک به عنوان روش مقرون به صرفه‌ای برای حذف رنگ محسوب نمی‌شود [۱۱]. حذف انواع ساختارهای رنگ کریویودیون در استفاده از ترکیب‌هایی همانند دانه‌های پنبه به دام افتاده در آلژینات کلسیم، مواد زاید به دست آمده از دانه‌های سویا و خاکستر فلس ماهی، گزارش شده است [۱۲ تا ۱۴]. مشکلی که این ترکیب‌ها برای جذب دارند این است که در مقابل جاذب‌های نانومقیاس همانند سولفید مس کارایی پایین‌تری برای جذب رنگ دارند [۱۵]. از این رو، استفاده از مواد نانو برای توسعه راهکارهای عملی مناسب به منظور حذف رنگ، بسیار مفید است. کربن فعال به دلیل ویژگی‌های غیرسمی بودن، ارزان بودن، ساده، درجه تخلخل بالا دارای مساحت سطح بالا، یکی از جاذب‌های بسیار پر کاربرد است. کربن فعال دارای گروه‌های عاملی گوناگون همانند OH ، COOH و آمین است که ظرفیت جذب را بالا می‌برند. از طرف دیگر نانوذراتی همانند نانومواد آهن با فرمول کلی MFe_2O_4 دارای مساحت سطح بالا هستند که کاربردهای فراوانی در زمینه‌های گوناگون در صنایع دارند [۱۶ و ۱۷]. در بین نانومواد آهن،

ساعت همراه بهم‌زدن شدید قراردادده و رسوب را سانتریفیوژ و با آب مقطر شست‌وشو در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد خشک تا نانو چندسازه کبالت فریت-کربن فعال $CA-CoFe_2O_4$ به‌دست آید.

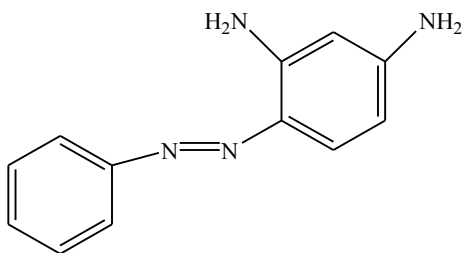
۲-۵- آزمایش حذف رنگ با استفاده از نانو جاذب

آزمایش‌های فرایند حذف رنگ و جذب سطحی برای تعیین پارامترهای همانند pH، غلظت اولیه رنگ، زمان سانتریفیوژ و مقدار جاذب انجام شد. در تمام این آزمایش‌های ۰/۰۲ گرم از نانوحندسازه $CA-CoFe_2O_4$ به‌عنوان جاذب وزن و به ۱۰ میلی‌لیتر محلول حاوی رنگ کریویبودین جی با غلظت ۱۵ ppm افزوده شد. مخلوط به مدت ۳ دقیقه اولتراسونیک کرده و پس‌از آن محلول را به مدت ۲ دقیقه سانتریفیوژ کرده و با کمک آهن‌ربا نانوحندسازه را جدا و جذب محلول را به‌وسیله دستگاه طیف‌سنجی UV-Vis در طول موج ۴۶۳ نانومتر خوانده شد. برای محاسبه درصد رنگ و مقدار جذب از معادله‌های ۱ و ۲ استفاده شده است.

$$\%R = (C_0 - C_e) / C_0 * 100 \quad (1)$$

$$q_e = (C_0 - C_e) / W * V \quad (2)$$

C_0 غلظت اولیه محلول رنگ (mg/L)، C_e غلظت محلول باقی‌مانده ماده پس از حذف رنگ (mg/L)، V حجم محلول در تماس برحسب لیتر (L)، m مقدار جاذب برحسب گرم (g) و q_e مقدار جذب محلول ماده حل‌شده در واحد جرم جاذب (mg/g).



شکل ۱: ساختار شیمیایی کریویبودین جی

۳- نتیجه‌ها و بحث

۳-۱- شناسایی ویژگی‌های سطح نانوحندسازه کبالت - فریت /کربن فعال

مشخصات نانوذره $CoFe_2O_4$ و نانوحندسازه $CA-CoFe_2O_4$ سنتز شده با استفاده از SEM (Scanning electron microscope) و EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر SEM در شکل ۲ به‌وضوح

نانو می‌توان با ترکیب مزایای نانوحندسازه $CA-CoFe_2O_4$ و امواج اولتراسونیک که باعث افزایش مقدار جذب و حساسیت روش می‌شود، تأثیر پارامترهای گوناگون همانند pH، غلظت اولیه رنگ، مقدار جاذب و زمان اولتراسونیک بررسی شده است. داده‌های تجربی جهت بررسی تعادل جذب یا ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و داینین-راد اشکوبیچ تطبیق داده شد و مطالعات سینتیکی با استفاده از دو مدل شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم انجام شد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد مورد استفاده

مواد نیترات آهن (III) نه‌آبه، نیترات کبالت (II) شش‌آبه، سدیم هیدروکسید، کربن فعال و کریویبودین جی (Chrysoidine G) و سایر مواد مورد نیاز از شرکت مرک آلمان تهیه شدند.

۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده

در انجام این مطالعه از دستگاه‌های: pH متر مدل ۸۲۷ متر اهم، طیف‌سنجی UV-Vis مدل Perkin Lambda 25 Elmer ساخت کشور امریکا، اولتراسونیک مدل Sonica، ترازوی دیجیتالی Sartorius مدل TE 214S با دقت ۰/۰۰۰۱ ساخت کشور آلمان استفاده شد.

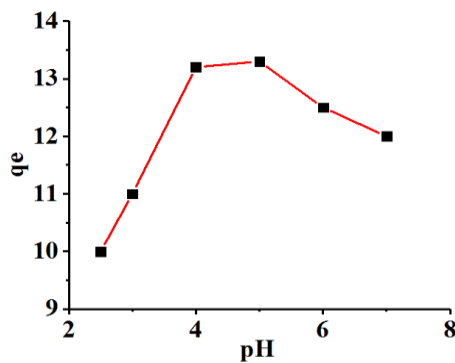
۲-۳- سنتز نانوذره $CoFe_2O_4$

نخست ۴/۶۴ گرم از نیترات آهن (III) نه‌آبه را در ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل سپس به آن ۱/۴۵۲ گرم نیترات کبالت (II) شش‌آبه به آن افزوده تا به‌طور کامل حل شود سپس در طی ۳۰ دقیقه آرام‌آرام سدیم هیدروکسید ۱ مولار به محلول همراه با هم‌زدن افزوده تا pH به ۹ برسد. پس‌از آن دمای محلول را به ۸۰ درجه سانتی‌گراد رسانده و به مدت ۲ ساعت در این دما بهم‌زده تا نانوذره تهیه شود. رسوب به‌دست آمده را به کمک آهن‌ربا شست‌وشو تا pH به ۷ برسد. رسوب به‌دست آمده را در دمای محیط خشک تا $CoFe_2O_4$ به‌دست آید.

۲-۴- سنتز نانوحندسازه $CA-CoFe_2O_4$

۰/۲۵ گرم از نانوذره $CoFe_2O_4$ در ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر دیسپرس کرده و به آن ۵ گرم کربن فعال افزوده و به مدت یک

با توجه به این که pH محلول نقش مهمی در فرایند حذف رنگ دارد، تأثیر pH محلول روی کارایی فرایند حذف رنگ مطالعه شد. همان طور که در شکل مشاهده می شود، بیشترین حذف رنگ در pH برابر با ۵ مشاهده می شود. با توجه به این که سطح نانوچندسازه کبالت فریت-کربن فعال در $pH > 4$ دارای بار منفی است [۱۲] و رنگ کریزیودین بار مثبت دارد ($pKa < 5.41$) بیشترین حذف رنگ در pH برابر با ۵ مشاهده می شود (شکل ۴) [۲۳].



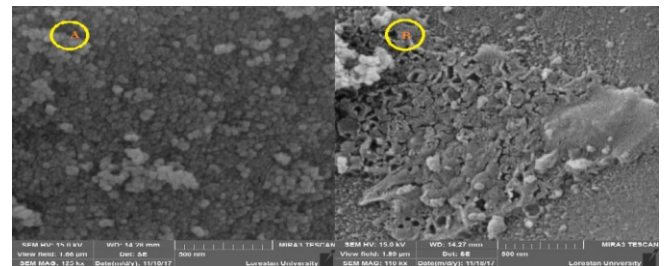
شکل ۴: اثر pH بر مقدار حذف رنگ کریزیودین جی به وسیله نانوچندسازه کبالت فریت-کربن فعال

۳-۳- اثر مقدار جاذب بر مقدار حذف رنگ کریزیودین جی

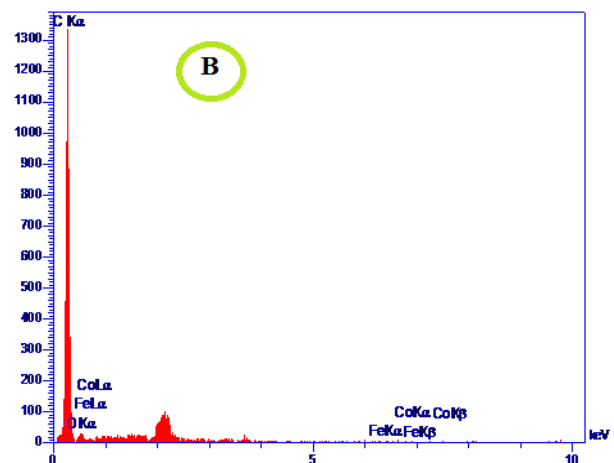
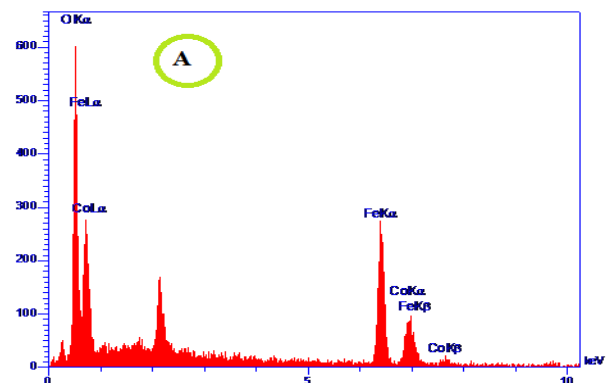
به وسیله نانوچندسازه کبالت فریت/کربن فعال

به منظور بررسی مقدار جاذب، فرایند حذف رنگ با مقدارهای متفاوت ۰/۰۰۱، ۰/۰۰۲، ۰/۰۰۴، ۰/۰۰۶، ۰/۰۰۸، ۰/۰۱، و ۰/۰۱۲ گرم از جاذب به محلول حاوی رنگ کریزیودین جی با غلظت ۲۰ ppm با pH برابر با ۵ انجام شد و نتیجه های به دست آمده در شکل ۵ نشان داده شده است. نتیجه ها نشان می دهد که با افزایش مقدار جاذب (۰/۰۰۱-۰/۰۱) مقدار حذف رنگ افزایش و پس از آن (۰/۰۱-۰/۰۱۲) ثابت باقی می ماند. زیرا با افزایش مقدار نانوچندسازه، مساحت سطح و تعداد مکان فعال سطح افزایش و ظرفیت جاذب جهت حذف رنگ افزایش پیدا می کند. بنابراین مقدار بهینه جاذب ۰/۰۱ گرم انتخاب شد.

ریخت شناسی سطح نانو چندسازه را نشان می دهد. در تصویر B شکل ۲ کربن فعال به عنوان بستری با سطح تماس زیاد برای تثبیت نانوذرات کبالت - فریت عمل کرده است. از طرفی در تصویر A شکل ۳ با مقایسه EDX نانوذره $CoFe_2O_4$ و در تصویر B نانوچندسازه $CA-CoFe_2O_4$ حضور گروه های کربن و اکسیژن افزون بر کبالت و آهن در شکل B-۳ تأیید کننده حضور کربن در چندسازه کربن فعال با نانوذرات کبالت - فریت است.



شکل ۲: A- تصویر SEM نانوذرات $CoFe_2O_4$ و B- تصویر SEM کربن فعال پوشش داده شده با نانوذرات $CoFe_2O_4$

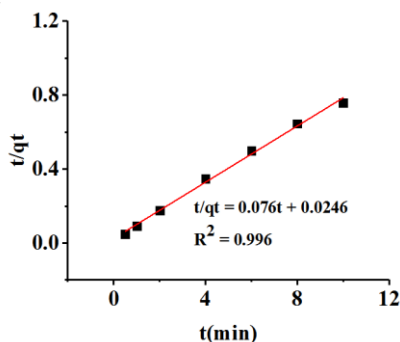


شکل ۳: A - طیف EDX نانوذرات $CoFe_2O_4$ و B- طیف EDX کربن فعال پوشش داده شده با نانوذرات $CoFe_2O_4$

۳-۲- تأثیر pH بر مقدار حذف رنگ به وسیله نانوچندسازه کبالت فریت/کربن فعال

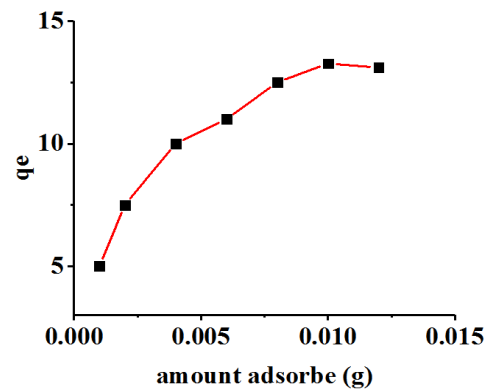
$$qt = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (5)$$

که در این معادله‌ها، q_e مقدار رنگ بر روی جاذب در حالت تعادل، q_t مقدار رنگ جذب‌شده روی جاذب در هر لحظه به ازای واحد جرم جاذب هردو برحسب (mg g^{-1}) در زمان t برحسب دقیقه. K_1 و K_2 به ترتیب ثابت‌های سرعت سینتیک شبه درجه اول (min^{-1}) و شبه مرتبه دوم ($\text{gmg}^{-1} \text{min}^{-1}$) هستند. نتیجه‌های به‌دست آمده از بررسی سینتیک‌های جذب سطحی متفاوت برای جذب رنگ کریویودین جی روی نانو چندسازه کبالت فریت-کربن فعال نشان داد که مقدارهای پارامترهای سینتیک، برای مدل سینتیک شبه مرتبه اول به ترتیب $k_1 = 0.201$ ، $Q_e(\text{calc}) = 3.9$ و $R^2 = 0.846$ ، برای مدل سینتیک شبه مرتبه دوم $k_2 = 0.084$ و $Q_e(\text{calc}) = 13.15$ و $R^2 = 0.996$ و برای مدل الویج، $\beta = 1.21$ و $\alpha = 1.9$ و $R^2 = 0.846$ است. همان‌طور که مشاهده می‌شود مدل الویج کمترین ضریب همبستگی ($R^2 = 0.846$) و مدل شبه مرتبه دوم بالاترین ضریب همبستگی ($R^2 = 0.996$) را داشته‌اند. بنابراین، مدل سینتیک شبه مرتبه دوم، بیشترین سازگاری را با داده‌های آزمایش دارد. به عبارت دیگر، جذب سطحی رنگ کریویودین جی روی جاذب نانوحندسازه از مدل شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند. تبعیت فرایند جذب رنگ روی سطح نانوحندسازه از مدل شبه مرتبه دوم، نشان‌دهنده آن است که سرعت کل فرایند جذب رنگ، تحت کنترل برهم‌کنش‌های شیمیایی قرار دارد. به‌طور احتمال با توجه به این که رنگ کریویودین دارای ساختار آروماتیک و دارای پیوندهای دوگانه است از راه برهم‌کنش π - π با سطح نانوحندسازه که حاوی یون‌های آهن و کبالت است، برهم‌کنش داشته و روی سطح، جذب و حذف رنگ انجام می‌شود.



شکل ۷: نمودار سینتیک شبه مرتبه دوم در حذف رنگ کریویودین جی در زمان‌های متفاوت

۳-۵- هم‌دماهای جذب

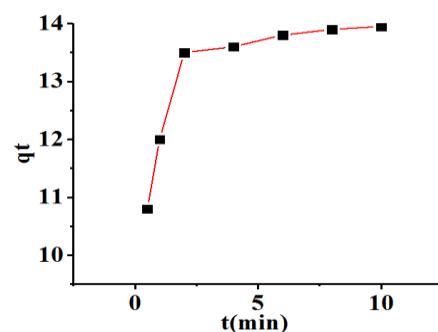


شکل ۵: اثر مقدار جاذب بر مقدار حذف رنگ کریویودین جی به‌وسیله نانوحندسازه کبالت فریت/کربن فعال

۳-۴- اثر زمان اولتراسونیک و غلظت رنگ بر مقدار حذف رنگ

کریویودین جی به‌وسیله نانوحندسازه کبالت فریت/کربن فعال

تأثیر زمان اولتراسونیک در محدوده زمانی ۱ تا ۱۰ دقیقه با ثابت نگه‌داشتن سایر پارامترها مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که از نتیجه‌های شکل ۶ مشخص است، زمان اولتراسونیک ۳ دقیقه، بیشترین کارایی حذف رنگ را با نانوحندسازه را دارد و پس‌از آن، مقدار پخش ذرات و تماس با رنگ، شکل ثابتی را به خود خواهد گرفت. بنابراین، زمان ۳ دقیقه به‌عنوان مقدار بهینه در نظر گرفته شد. همچنین، غلظت در محدوده غلظتی ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۱۵ و ۱۸ ppm با ثابت نگه‌داشتن سایر پارامترها مورد بررسی قرار گرفت. با افزایش غلظت، مقدار حذف رنگ افزایش می‌یابد.



شکل ۶: اثر زمان اولتراسونیک بر مقدار حذف رنگ کریویودین جی به‌وسیله نانوحندسازه کبالت فریت/کربن فعال

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}(q_e) - K_1/2.303t \quad (3)$$

$$(t/q_t) = 1/(K_2 q_e^2) + 1/q_e(t) \quad (4)$$

جاذب است. همچنین، ثابت فرندلیچ n مقدار انحراف از جذب خطی است.

پارامترهای فرندلیچ شامل $(\text{mg L}^{-1})(\text{mg g}^{-1})$ $K_f = 4.76$, $n = 0.719$ به ترتیب از شیب و عرض از مبدأ نمودار $\ln q_e$ برحسب $\ln C_e$ به دست آمده‌اند. ایزوترم جذب تمکین یا معادله تمکین (ایزوترم‌های جذب) شامل فاکتوری است که به‌طور صریح برهم‌کنش‌های بین جاذب و جذب‌شونده را در نظر می‌گیرد. پارامترهای تمکین، $B_1 = 8.84$ ثابت تمکین مرتبط به گرمای جذب سطحی و ثابت اتصال $K_T = 2.05 (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$ با استفاده از نمودار q_e برحسب $\ln C_e$ محاسبه می‌شوند.

$$q_e = B_1 \ln K_T + B_1 \ln C_e \quad (8)$$

با توجه به نتیجه‌های به دست آمده از مطالعه‌های مدل‌های ایزوترم‌های جذبی، ضریب همبستگی مدل لانگمویر، فرندلیچ و تمکین به ترتیب عبارت است از 0.947، 0.997 و 0.867. این نتیجه‌ها نشان داد که مدل لانگمویر دارای ضریب همبستگی ($R^2 = 0.947$) بیشتر از تمکین ($R^2 = 0.867$) اما کمتر از ضریب همبستگی ایزوترم فرندلیچ ($R^2 = 0.997$) است. بنابراین، جذب سطحی رنگ کریویزودین جی بیشتر از ایزوترم جذبی فرندلیچ پیروی می‌کند.

۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه جذب سطحی کریویزودین جی با استفاده از کربن فعال پوشش داده‌شده با نانوذرات کبالت فریت (نانوچندسازه کبالت فریت/کربن فعال) بررسی شد. نتیجه‌های آنالیز SEM، EDX نمونه‌های CoFe_2O_4 و $\text{CA-CoFe}_2\text{O}_4$ نشان می‌دهد که کبالت، آهن و اکسیژن فقط در نانوذره CoFe_2O_4 وجود دارد اما با تهیه نانوچندسازه کربن فعال با نانوذره کبالت- فریت یعنی در نمونه $\text{CA-CoFe}_2\text{O}_4$ حضور گروه‌های کربن و اکسیژن در تصویر B (شکل ۳) به خوبی مشاهده می‌شود. همچنین، تصویر SEM در شکل B توزیع یکنواختی از ذرات را بر روی سطح کربن فعال نشان می‌دهد. براساس نتیجه‌های به دست آمده از مطالعه پارامترهای سینتیکی می‌توان نتیجه گرفت مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم بیشترین سازگاری را با داده‌های آزمایش دارد و فرایند حذف رنگ بر روی سطح نانوچندسازه از مدل شبه مرتبه دوم نشان‌دهنده آن است که سرعت کل فرایند جذب رنگ تحت

هم‌دمای جذب سطحی، به ارتباط بین مقدار گونه جذب سطحی شده و غلظت تعادلی آن در محلول و در دمای ثابت، گفته می‌شود. ایزوترم‌های جذبی گوناگون مانند لانگمویر، فرندلیچ و تمکین مورد استفاده در جذب وجود دارد. در صورتی که داده‌های تجربی، انطباق خوبی با داده‌های به دست آمده از هم‌دمای لانگمویر داشته باشند، جذب رنگ روی سطح جاذب به صورت تک‌لایه بوده و مکان‌های مشابه محدودی روی سطح جاذب وجود دارد و در تمامی سطح‌های جاذب، جذب یکسان و پیوندهای جذب، برگشت‌پذیر فرض می‌شوند. رابطه ایزوترم لانگمویر به صورت زیر بیان می‌شود [۱۶]:

$$C_e/q_e = 1/K_a Q_m + C_e/Q_m \quad (6)$$

که در آن q_e مقدار ماده جذب‌شده در واحد جرم جاذب یا ظرفیت جذب تعادلی $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ ، C_e غلظت تعادلی نهایی ماده جذب‌شونده پس از برقراری تعادل $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ ، K_a ثابت تعادلی جذب که به انرژی جذب مربوط می‌شود $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ ، Q_m ماکزیمم ظرفیت جذب به صورت تک‌لایه $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ و b ثابت ایزوترم لانگمویر است که برای هر سیستم در دمای معین تعیین می‌شود. بر اساس ایزوترم لانگمویر ماکزیمم ظرفیت جذب تئوری $Q_m = 11.62 (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ و ثابت جذب لانگمویر $K = 0.55 (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ به ترتیب با استفاده از شیب و عرض از مبدأ نمودار C_e/q_e برحسب C_e به دست آمده‌اند.

ایزوترم فرندلیچ نخستین منحنی هم‌دمایی است که در بررسی فرایند جذب استفاده می‌شود. مقدار ماده جذب‌شده، تابع مشخصات ماده جذب‌شونده، غلظت آن در محلول و همچنین، دما است. در مدل فرندلیچ، انرژی جذب به‌طور نمایی با کامل شدن مراکز جذبی روی جاذب کاهش می‌یابد. ایزوترم‌های جذب به‌منظور تعریف جرم جذب‌شده از ماده جذب‌شونده به ازای واحد جرم ماده جاذب استفاده می‌شوند [۱۶ و ۱۷].

n مقدار انحراف از جذب خطی است. اگر این پارامتر برابر یک باشد، جذب به صورت خطی و اگر کوچک‌تر از یک باشد، جذب شیمیایی و اگر بزرگ‌تر از یک باشد، فرایند جذب به صورت فیزیکی و مطلوب رخ می‌دهد. این رابطه به شکل لگاریتمی به صورت خطی بر اساس معادله زیر در می‌آید [۱۶].

$$\ln q_e = \ln K_f + (1/n) \ln C_e \quad (7)$$

K_f ثابت فرندلیچ (l/g) ، بیان‌کننده ضریب توزیع (جذب) است و نشان‌دهنده مقدار گونه جذب‌شده در غلظت تعادلی واحد، روی

پساب با استفاده از غشا نانوالیاف پلی وینیلیدن فلوئورید، مجله نانومواد، سال دهم، شماره ۳۶، ۱۳۹۷.

[5] M.Ghaedi, H. Khajehsharifi, A.H. Yadkuri, M. Roosta, & A. Asghari, Oxidized multiwalled carbon nanotubes as efficient adsorbent for bromothymol blue. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 94, 873-883, 2012.

[6] F. Delval, G. Crini, N. Morin, J. Vebrel, S. Bertini, & G. Torri, The sorption of several types of dye on crosslinked polysaccharides derivatives. *Dyes and Pigments*, 53, 79-92, 2002.

[7] M. Ghaedi, A.M. Ghaedi, F. Abdi, M. Roosta, A. Vafaei, & A. Asghari, Principal component analysis-adaptive neuro-fuzzy inference system modeling and genetic algorithm optimization of adsorption of methylene blue by activated carbon derived from Pistacia khinjuk. *Ecotoxicology and environmental safety*, 96, 110-117, 2013.

[8] K.V. Kumar, Linear and non-linear regression analysis for the sorption kinetics of methylene blue onto activated carbon. *Journal of hazardous materials*, 137, 1538-1544, 2006.

[9] A. Mohammadzadeh, M. Ramezani, A.M. Ghaedi, Synthesis and characterization of Fe₂O₃-ZnO-ZnFe₂O₄/carbon nanocomposite and its application to removal of bromophenol blue dye using ultrasonic assisted method: Optimization by response surface methodology and genetic algorithm. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 59, 275-284, 2016.

[10] F. Mehrabi, A. Vafaei, M. Ghaedi, A.M. Ghaedi, E.A. Dil, & A. Asfaram, Ultrasound assisted extraction of Maxilon Red GRL dye from water samples using cobalt ferrite nanoparticles loaded on activated carbon

کنترل برهم‌کنش‌های شیمیایی قرار دارد. همچنین، با توجه به نتیجه‌های به‌دست آمده از مطالعه ایزوترم‌های جذب، جذب رنگ بر روی سطح نانو چندسازه از ایزوترم فرندلیج تبعیت می‌کند. و با توجه به این که مقدار $1/n$ بین ۰ تا ۱ است می‌توان نتیجه گرفت که سطح جاذب حالت ناهمگنی دارد. همچنین، با توجه به جدول مقایسه‌ای ۱ می‌توان نتیجه گرفت که جاذب CA-CoFe₂O₄ از کارایی لازم در حذف رنگ برخوردار است.

جدول ۱. مقایسه جاذب‌های متفاوت در حذف رنگ کریویویدین

منابع	ظرفیت جذب (mg g ⁻¹)	جاذب
۱۳	۱۸,۰۸	Bottom ash
۱۳	۸,۳۳	De-oiled soya
۲۲	۲۳,۲۶	Chitosan/Al ₂ O ₃ -HA
This work	۲۸,۵۷	CA-CoFe ₂ O ₄

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مادی و معنوی دانشگاه آزاد اسلامی واحد خرم‌آباد در این کار پژوهشی قدردانی و تشکر می‌کنند.

مراجع

[1] R.S. Raveendra, P.A. Prashanth, B.R. Malini and B.M. Nagabhushana, *Research Journal of Chemical*, 5, 9-13, 2015.

[2] Sudrajat, H., Babel, S., Sakai, H., & Takizawa, S., Rapid enhanced photocatalytic degradation of dyes using novel N-doped ZrO₂. *Journal of environmental management*, 8, 224-234, 2016.

[3] R. Marandi, M. Khosravi, M.E. Olya, B. Vahid, M. Hatami, Photocatalytic degradation of an azo dye using immobilised TiO₂ nanoparticles on polyester support: central composite design approach. *Micro & Nano Letters*, 8, 958-963, 2011.

[۴] حامد زنداور، معصومه فروتن کودهی، سید مهدی پورمرتضوی، میر مهدی زاهدی و عباس شارتیسیدانی، حذف ۴,۶-تری نیتروتولون از

- [18] N. Somaiah, T.V. Jayaraman, P.A. Joy, & D. Das, Magnetic and magneto elastic properties of Zn-doped cobalt-ferrites— $\text{CoFe}_2-x\text{Zn}_x\text{O}_4$ ($x= 0, 0.1, 0.2,$ and 0.3). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324, 2286-2291, 2012.
- [19] K. Maaz, A. Mumtaz, S.K. Hasanain, & A. Ceylan, Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanoparticles prepared by wet chemical route. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 308, 289-295, 2007.
- [20] J.H. Shim, S. Lee, J.H. Park, S.J. Han, Y.H. Jeong, & Y.W. Cho, Coexistence of ferromagnetic and antiferromagnetic ordering in Fe-inverted zinc ferrite investigated by NMR. *Physical Review B*, 73 (6), 064404 (2006).
- [۲۱] محمود ناصری، مهشید چیره، مصطفی عسکری، بررسی خواص مغناطیسی و ساختاری نانوذرات فریت کبالت روی سنتز شده به روش عملیات گرمایی، نشریه علمی پژوهشی مواد پیشرفته و پوشش‌های نوین، دوره ۵، شماره ۱۹، زمستان ۱۳۹۵
- [۲۲] احسن نادری، محمود ناصری، مقایسه خواص فیزیکی نانوچندسازه‌های $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{PVA}$ و $\text{PVA}/\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ، نشریه نانومقیاس، شماره چهارم، سال چهارم، زمستان ۱۳۹۶
- [23] O. Hamdaoui, & E. Naffrechoux, Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *Journal of hazardous materials*, 147, 381-394, 2007.
- [24] H. Freundlich, Über die adsorption in lösungen. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 57, 385-470, 1907.
- [25] M.M. Dávila-Jiménez, M.P. Elizalde-González, & A.A. Peláez-Cid, Adsorption as sorbent: optimization and modeling. *Ultrasonics sonochemistry*, 38, 672-680, 2017.
- [11] F. Qi, X. Li, J. Liu, K. Huang, F. Rong, Q. Xu, A simple, fast and green nanofibers mat-based disk solid-phase extraction technique for chrysoidine analysis in soybean products. *Analytical Methods*, 8, 2837-2844, 2016.
- [12] V.M. Nurchi, M. Crespo-Alonso, R. Biesuz, G. Alberti, M.I. Pilo, N. Spano, & G. Sanna, Sorption of chrysoidine by row cork and cork entrapped in calcium alginate beads. *Arabian Journal of Chemistry*, 7, 133-138, 2014.
- [13] A. Mittal, J. Mittal, A. Malviya, & V.K. Gupta, Removal and recovery of Chrysoidine Y from aqueous solutions by waste materials. *Journal of colloid and interface science*, 344, 497-507, 2010.
- [14] M. Matheswaran, T. Karunanithi, Adsorption of Chrysoidine R by using fly ash in batch process. *Journal of hazardous materials*, 145, 154-161, 2007.
- [15] A.R. Bagheri, M. Ghaedi, S. Hajati, A.M. Ghaedi, A. Goudarzi, & A. Asfaram, Random forest model for the ultrasonic-assisted removal of chrysoidine G by copper sulfide nanoparticles loaded on activated carbon; response surface methodology approach. *RSC Advances*, 5, 59335-59343, 2015.
- [16] O.M. Lemine, Effect of milling conditions on the formation of ZnFe_2O_4 nanocrystalline. *International Journal of Physical Sciences*, 8, 380-387, 2013.
- [17] A. Kumar, B. Narasimhan, & D. Kumar, Synthesis, antimicrobial, and QSAR studies of substituted benzamides. *Bioorganic & medicinal chemistry*, 15, 4113-4124, 2007.

interaction between natural adsorbents and textile dyes in aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 254, 107-114, 2005.

[26] L. Li, J. Iqbal, Y. Zhu, F. Wang, F. Zhang, W. Chen, T. Wu, Y. Du, Chitosan/Al₂O₃-HA nanocomposite beads for efficient removal of estradiol and chrysoidin from aqueous solution. *International Journal of Biological Macromolecules*, *International Journal of Biological Macromolecules*, 145, 686-693, 2020.



Synthesis CoFe_2O_4 nanoparticles loaded on activated carbon composite as an efficient adsorbent in removal Chrysoidine G dye using ultrasound

E.Dalvand, Z. Pourghobadi*

Department of Chemistry, Khorramabad Branch, Islamic Azad University, Khorramabad, Iran

Abstract: Dyes colors are one of the most important organic pollutants in the industry which cause a lot of environmental problems. Therefore, the determination and removal of dyes from aqueous effluents is one of the most significant environmental importance. The aim of the present study was to investigate the potential of applicability of CoFe_2O_4 nanoparticles loaded on activated carbon (AC) (CA- CoFe_2O_4) for the removal and adsorption of Chrysoidine in water samples. In this research, nanocomposite (CA- CoFe_2O_4) was prepared. Then, the properties of sorbent (nanocomposite) are characterized by Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS), and Scanning Electron Microscope (SEM) techniques. In this study, nanoparticles are dispersed in aqueous media by ultrasonic were to facilitate the dispersion of the sorbent. The CA- CoFe_2O_4 containing the extracted dyes was separated from the sample aqueous by centrifuge. The residual Chrysoidine G concentrations were determined by UV-Vis spectroscopy. The factors affecting such as pH, ultrasonic time, adsorbent mass and initial Chrysoidine G concentration on the Chrysoidine G removal of CA- CoFe_2O_4 was investigated. The experimental results also showed that the adsorption followed with pseudo second-order kinetics model, and the adsorption behavior was accordance with the Freundlich isotherm model. Also, the adsorption capacity of 28.57 mg/g was achieved by CA- CoFe_2O_4 .

Keywords: Chrysoidine G, Adsorption, CA- CoFe_2O_4 , Nanocomposite, Removal of dye