



تهیه و بررسی نانوجاذب مغناطیسی جدید بر پایه کیتوسان برای حذف رنگ متیلن بلو

بهالالدین رشیدزاده^{۱*}، ابراهیم شکری^{۲،۳*}، غلامرضا مهدوی نیا^۴، مهسا جمالی^۵، شیوا رشیدی^۶

۱. گروه شیمی، دانشگاه پیام نور کردستان - سقز، سقز، ایران

۲. باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد سقز، دانشگاه آزاد اسلامی، سقز، ایران

۳. آزمایشگاه تحقیقات نانو تکنولوژی، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مراغه، مراغه، ایران

۴. آزمایشگاه تحقیقات بسپار، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مراغه، مراغه، ایران

۵. گروه شیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه کاشان، کاشان ایران

۶. گروه شیمی، دانشگاه آزاد تبریز، تبریز

چکیده: رنگ‌ها از نظر علمی و عمومی نوع جدیدی از آلودگی‌های زیست محیطی هستند که باعث نگرانی در سطح جهانی شده‌اند. پژوهش‌های زیادی در این زمینه برای حذف رنگ‌ها از فاضلاب‌ها بر مبنای فرایند جذب سطحی به وسیله نانوجاذب‌ها انجام شده است. بر مبنای آن، این پژوهش سنتز نانوجاذب مغناطیسی جدیدی بر پایه هیدروژل بیدهای کیتوسان را برای حذف رنگ کاتیونی متیلن بلو از محلول‌های آبی را تشریح می‌کند. به طوری که هیدروژل بیدهای کیتوسان با سلولز شبکه‌ای شد و در حضور نانوذرات بنتونیت مغناطیسی ($Fe_3O_4/Bent$) سنتز شدند. نانوذرات $Fe_3O_4/Bent$ از سنتز نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 در حضور نانورس بنتونیت به روش هم‌رسوبی و درجا بدست آمد. ساختار نانوجاذب‌های بدست آمده با روش‌های FT-IR، XRD، FE-SEM، TEM و VSM مورد بررسی قرار گرفت. اثر پارامترهای مهم بر فرایند جذب سطحی رنگ متیلن بلو از جمله اثر pH، اثر زمان تماس، اثر غلظت اولیه رنگ و اثر دما بررسی و مطالعه شد. نتایج حاصل از فرایند جذب رنگ متیلن بلو نشان داد که داده‌های تجربی بدست آمده بترتیب از مدل سینتیک شبه مرتبه دوم و مدل همدمای لانگمویر مطابقت دارد. همچنین، سنج‌های ترمودینامیکی فرایند جذب (ΔG و ΔS ، ΔH)، جذبی گرماگیر و خودبه خودی را نشان داد.

واژگان کلیدی: نانوجاذب مغناطیسی، کیتوسان، فرایند جذب سطحی، نانورس بنتونیت مغناطیسی، حذف رنگ متیلن بلو.

b_rashidzadeh@pnu.ac.ir

ebrahim.shokri22@iausaghez.ac.i

از رفتار غیرمسولانه ما در قبال نظم طبیعت است که به قابلیت واقعی آن احترام نگذاشته‌ایم. در حقیقت پساب‌هایی که منشأ صنعتی، کشاورزی و خانگی دارند اغلب سرشار از آلاینده‌هایی هستند که قابل تجزیه بیولوژیکی نیستند یا اصلاً تجزیه نمی‌شوند. تأثیر آنها بر جانوران و گیاهان بسیار مضر است. برای مثال،

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۱۰/۱۲

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۱۱/۲۰

۱- مقدمه

امروزه همه اتفاق نظر دارند که اوضاع سیاره ما بد پیش می‌رود. در آینده نزدیک سیاره ما با مشکل آب روبرو خواهد بود که در حال حاضر در بعضی از نقاط آن احساس می‌شود. این پدیده ناشی

صنایعی در ارتباط با رنگرزی، پلاستیک‌سازی و کاغذسازی مقدار آب زیادی و مواد شیمیایی برای رنگ آمیزی محصولات استفاده می‌کنند و در نتیجه، مقدار زیادی فاضلاب رنگی تولید می‌کنند که اگر قبل از ورود این فاضلاب‌ها به محیط زیست و آبها تصفیه نشوند باعث مشکلات فراوانی از جمله مختل کردن فتوسنتز آب‌ها و مختل کردن فعالیت اکوسیستم‌ها می‌شوند [۱]. افزون بر این، ساختار پیچیده مولکولی و حلقه‌های آروماتیکی آنها سمی و سرطان‌زا هستند که می‌تواند بر سلامت انسان، میکروارگانیسم‌های آب‌ها و محیط زیست تأثیر بگذارد [۲، ۳].

نانوفیلتراسیون توسط غشا [۴]، مبادله یون [۵]، الترافیلتراسیون [۶]، تصفیه الکتروشیمیایی [۷]، تخریب فتوکاتالستی [۸]، انعقاد [۸] و جذب سطحی روش‌هایی هستند که برای حذف رنگ‌ها و آلاینده‌ها از پساب‌ها استفاده شده‌اند. با این حال، بیشتر روش‌های بالا به دلایلی مانند هزینه‌های عملیاتی، پسماندهای ثانویه، اثرات زیست محیطی و مشکلات مربوط به آن، کارایی و کاربرد محدودی دارند [۹، ۱۰]. در میان این روش‌ها جذب سطحی به دلیل هزینه اولیه کم، طراحی آسان، انعطاف‌پذیری مناسب و کارایی بالا نسبت به سایر روش‌های ذکر شده بالا از برتری بیشتری برخوردار است [۱۱-۱۳]. در این زمینه از جداسازی، جاذب‌های متعددی از جمله کربن فعال، زیست‌توده گیاهان و لیگنوسولوز، نانورس‌ها، جاذب‌های طبیعی و غیره مورد استفاده و بررسی قرار گرفته است [۱۴]. در میان این جاذب، کربن فعال مناسب‌ترین جاذب برای حذف انواع آلاینده است. اما قیمت بالا، عدم بازیافت و استفاده مجدد آن، کاربرد این جاذب را محدود کرده است [۱۵]. به تازگی، بر اساس طراحی ساده، ارزان و زیست‌تخریب پذیر بودن جاذب‌ها، جاذب‌های طبیعی مورد توجه ویژگی قرار گرفته‌اند [۱۵]. از میان این جاذب‌های طبیعی پلی-ساکاریدهایی مانند کیتوسان و مشتقات آن مورد توجه بیشتری قرار گرفته است. زیرا استفاده از جاذب‌هایی برپایه کیتوسان یکی از روش‌های عالی و مناسب در حذف رنگ‌ها و یون‌های فلزات سنگین حتی در غلظت‌های پایین است [۱۴، ۱۶].

هیدروژل ترکیباتی با ساختار سه بعدی آبدوست و دارای اتصالات عرضی فیزیکی و شیمیایی هستند که در تماس با آب متورم می‌شوند. این ترکیبات به شرایط محیطی مانند pH و قدرت یونی پاسخگو هستند [۱۷]. باوجود این مزیت‌های عالی کیتوسان،

معایب قابل توجهی مانند مقاومت مکانیکی ضعیف، مقاومت شیمیایی ضعیف و کریستال زیاد را دارد که استفاده از آن را به عنوان جاذب موثر محدود کرده است [۱۶، ۱۸]. زمانیکه کیتوسان به فرم هیدروژل در می‌آید میزان کریستالی آن کاهش یافته میزان جذب آن بهبود می‌یابد [۱۹]. اما باز تا حدی مقاومت مکانیکی آن ضعیف است [۱۶].

محققان زیادی اصلاح هیدروژل‌های کیتوسان را با انواع اتصال دهنده‌ها فیزیکی و شیمیایی مانند اتیلن گلیکول [۲۰]، گلوکارآلدئید [۲۱]، اپی کلروهیدرین [۲۲] و سدیم ترپلی فسفات [۲۰] را گزارش کرده‌اند. ایجاد پیوندهای عرضی شیمیایی میزان حالیت هیدروژل بیدهای کیتوسان را در محلول‌های آبی با مقادیر pH پایین کاهش داده است. از طرف دیگر، از مخلوط کردن ترکیبات بسپاری/زیست بسپاری با کیتوسان به طور فزاینده‌ای به عنوان روشی برای تهیه مواد بسپاری با ویژگی مطلوب استفاده شده است. علاوه بر این مقدار جذب بهبود یافته است [۲۳]. با وجود این، استفاده از هیدروژل‌های شبکه شده کیتوسان، کاربرد آن اغلب به سبب قدرت مکانیکی کم، وزن مخصوص کم، ساختار بیش از حد نرم و ویژگی پاسخ دهی ضعیف، محدود شده است [۲۴]. به تازگی، کارهایی گزارش شده که می‌توان با مشارکت دادن نانوذرات مانند نانورس‌ها و نانوذرات مغناطیسی در ماتریکس زیست بسپار کیتوسان، ویژگی مکانیکی و جذب سطحی هیدروژل‌های برپایه کیتوسان را بهبود بخشید [۱۶]. در واقع با این روش، می‌توان محدودیت جداسازی جاذب به ویژه حین فرایند جذب سطحی را بهبود بخشید [۱۶، ۲۵]. زیرا یکی از مشکلات اساسی جاذب‌ها حین فرایند جذب، جداسازی جاذب بعد از اتمام فرایند است. علاوه بر این ممکن است در طول فرایند جذب، جاذب همراه لجن ته نشین شده دور ریخته شود یا فیلترها را مسدود کند. بنابراین، با طراحی آنها بصورت مغناطیسی به راحتی می‌توان با میدان خارجی از فازها جداسازی کرد و فرایند تصفیه را تسریع بخشید [۲۶].

در میان نانوذرات مغناطیسی که در این زمینه استفاده شده نانوذرات Fe_3O_4 بیشترین استفاده را داشته است زیرا به آسانی سنتز می‌شود و دارای ویژگی چون زیست سازگاری، مغناطیسی قوی، نسبت سطح به حجم بالا و سمیت کم است که آن را به عنوان یک بستر ایده آل برای کاربردهای جذب طبیعی تبدیل

۲-۲- سنتز نانوذرات Fe₃O₄/Bent

ابتدا ۱/۵ گرم نانورس بنتونیت در ۸۰ میلی لیتر آب مقطر در یک بشر ۲۵۰ میلی لیتر به مدت ۳۰ دقیقه همزده شد سپس به مدت ۱۰ دقیقه (۵+۵) تحت التراسونیک (۵۰ kHz، Bandelin SONOPULS HD 2200) کامل دیسپرس شد. بعد دیسپرس شدن سوسپانسیون نانورس به بالن سه دهانه (رفلاکس، انتقال گاز، دماسنج) ۵۰۰ میلی لیتری انتقال داده شد. سپس دمای سیستم در حمام آب به دما ۷۰ °C الی ۸۰ °C تنظیم و با سرعت بالا هم زده شد. سپس تحت جو گاز آرگون، مقدار ۳/۲ گرم کلرید آهن (FeCl₃) (III) و ۲ گرم کلرید آهن (II) چهار آبه (FeCl₂·4H₂O) به محلول افزوده شد. پس از آن، قطره قطره آمونیاک به محلول افزوده شد تا pH محلول به ۱۱-۱۲ رسید. پس از آن به محلول اجازه داده شد تا در آن دما و دور ۶۰۰ دور به مدت ۳ ساعت هم زده شود. در نهایت با آهن ربا نانوذرات از محیط آبی جدا شد. سپس محلول سرریز و نانوذرات با آب شستشو داده شد تا pH به ۷-۸ رسید. نانوذرات مغناطیسی Fe₃O₄/Bent بدست آمده در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد خشک شد.

۲-۳- سنتز نانوجاذب مغناطیسی کیتوسان/سلولز/-

بنتونیت

برای تهیه نانوجاذب، ابتدا برای بدست آوردن هیدروژل بیدهای کیتوسان/سلولز از روش لوئیس آلامو نولی و همکاران و همچنین، ربنی بای و همکارش استفاده شد [۲۳، ۲۹]. سپس، به منظور تهیه هیدروژل بیدهای مغناطیسی کیتوسان/سلولز/بنتونیت (نانوجاذب) (ch/cel/Fe₃O₄/Bent)، ابتدا مقدار گرم‌های مشخصی (۰، ۰/۱۵، ۰/۳ و ۰/۴۵) از نانوذرات Fe₃O₄/Bent در ۲۵ میلی لیتر آب مقطر به مدت ۱۰ دقیقه دیسپرس شد (۵۰ kHz). سپس مقدار ۱ گرم سلولز به سوسپانسیون نانوذرات افزوده و در دمای محیط هم‌زده شد تا کامل حل شود. در ظرف دیگری ۱ گرم کیتوسان در ۳۵ میلی لیتر (حاوی ۱٪ استیک اسید) در دمای ۵۰-۶۰ °C حل شد. پس از حل شدن کامل (محلول شفاف)، محلول سرد شد تا به دمای محیط برسد. سپس محلول حاوی کیتوسان به آهستگی به محلول سلولز و نانوذرات Fe₃O₄/Bent در حال هم زدن (با دور ۴۰۰ دور دقیقه)، افزوده شد. آنگاه محلول

کند [۲۷]. با وجود این مزیت‌های عالی، استفاده از نانوذرات Fe₃O₄ به تنهایی در برنامه های کاربردی، با کاستی‌هایی مانند کلوخه‌ای شدن در شرایط فیزیولوژیکی و محلول‌های آبی و همچنین، عدم انتخابی گزینی مواجه است که کاربردهای آن را محدود می‌کند [۲۸]. بنابراین، برای غلبه بر چنین محدودیت‌هایی، آن را در حضور بسپارهای آبدوست پلی اتیلن گلیکول، پلی (وینیل الکل)، کیتوسان، آلژینات و نشاسته یا مواد معدنی مانند نانو رس‌های طبیعی، سیلیس و فلزات گرانبها (به عنوان مثال Au و Ag) سنتز می‌کنند تا پایداری، زیست سازگاری، عملکرد شیمیایی و ویژگی شناخت زیستی افزایش یابد [۲۷، ۲۸].

هدف از این کار پژوهشی، تهیه نانوجاذبی جدید برپایه هیدروژل بیدهای مغناطیسی زیست بسپار کیتوسان و سلولز در حضور نانوذرات Fe₃O₄/Bent است. به منظور پایداری و بهبود کارایی نانوذرات Fe₃O₄، نانوذرات مغناطیسی Fe₃O₄ در حضور نانورس بنتونیت به روش هم‌رسوبی و درجا سنتز شدند. سلولز بعنوان شبکه ساز و جلوگیری از حل شدن بیدهای کیتوسان در محیط اسیدی استفاده شد. نانوذرات Fe₃O₄/Bent و هیدروژل بید بدست آمده با روش‌های FT-IR، XRD، FE-SEM، TEM و VSM مورد بررسی قرار گرفت. از رنگ کاتیونی متیلن بلو بعنوان مدل جذب سطحی بر نانوجاذب تهیه شده مورد بررسی قرار گرفت.

۲- مواد و روش

۲-۱- مواد

پودر زیست کیتوسان با گرانبوی ۸۰۰-۲۰۰۰ cp، وزن مولکولی ۳۱۰۰۰۰-۳۷۵۰۰۰ Da و با درجه استیل زدایی ۸۵ درصد و پودر میکرو کریستال‌های زیست بسپار سلولز (۲۰ میکرومتر) از شرکت Sigma-Aldrich خریداری شد. نانورس سدیم بنتونیت با جرم مولی ۴۲۲/۲۹ و فرمول ساختاری Al₂H₂Na₂O₁₃Si₄ از شرکت تتراچم (Tetrachem Company) ایران-تبریز تهیه شد. متیلن بلو (MB)، نمک‌های آهن دو و سه ظرفیتی (کلرید آهن (III) (FeCl₃) و کلرید آهن (II) چهار آبه (FeCl₂·4H₂O))، اسید کلریدریک (HCl)، استیک اسید (CH₃COOH)، پتاسیم کلراید (KCl) و سدیم هیدروکسید (NaOH) از شرکت مرک آلمان خریداری شد. آمونیاک ۲۵٪ و اتیلیک الکل ۹۶٪ از شرکت کیمیا تهران اسید-ایران خریداری شدند.

تمام آزمایش‌های جذب به روش ناپیوسته و در دمای آزمایشگاه حدود 25 ± 2 بر روی شیکر با دور ۱۱۰ دور در دقیقه انجام شد. برای اینکار ابتدا محلول ppm ۴۰۰ از رنگ متیلن بلو بعنوان محلول استوک تهیه شد. تمامی محلول سازی‌ها از این محلول استوک تهیه شد. برای بررسی ویژگی جذبی در تمام آزمایش‌ها مقدار ۰/۰۵ گرم از جاذب‌ها در ۵۰ میلی لیتر از محلول رنگ غوطه‌ور شدند. سپس، مقدار غلظت باقی مانده از رنگ متیلن بلو با دستگاه طیف‌سنجی UV-Vis (pg instrument T80+) در ماکزیمم جذب nm ۶۶۴ مورد بررسی قرار گرفت.

برای اثر pH بر جذب جاذب‌ها، محلول ppm ۱۰۰ از رنگ متیلن بلو با pH متفاوت (۲، ۳، ۴، ۶، ۸ و ۱۰) تهیه شد، سپس مقدار غلظت باقی مانده رنگ پس از ۲۴ ساعت بررسی شد. برای بررسی سینتیک جذب، محلول ppm ۱۰۰ از رنگ متیلن بلو با pH=۸ تهیه شد، سپس، در زمان‌های متوالی مقدار غلظت باقی مانده رنگ بررسی شد. برای بررسی ایزوترم جذب، محلول‌های ppm ۳۰۰-۵۰ با pH=۸ تهیه شد، سپس، مقدار غلظت باقی مانده رنگ بعد از ۲۴ ساعت بررسی شد. برای بررسی اثر دما بر جذب، محلول ppm ۱۰۰ از رنگ متیلن بلو با pH=۸ تهیه شد، سپس در دماهای 0°C ، 20°C ، 45°C و بعد ۳۰۰ دقیقه مقدار غلظت باقی مانده رنگ پس از ۵ ساعت بررسی شد.

برای حصول اطمینان از نتایج، تمام آزمایش‌ها برای سه بار تکرار شد. تمام نتایج به صورت میانگین گزارش شده است. مقدار متیلن بلو جذب شده بر جاذب‌ها در حالت تعادل q_e (mg/g) از معادله ۱ پیروی می‌کند:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)}{m} \times V \quad (1)$$

به طوریکه C_i و C_e بترتیب غلظت اولیه و غلظت تعادلی رنگ متیلن بلو در زمان تعادل، m (g) مقدار جاذب و V بر حسب لیتر (حجم ریخته شده‌ی از آلاینده بر جاذب است) است.

۲-۶- دستگاه‌ها

برای بررسی گروه‌های عاملی و شناسایی ترکیبات موجود در نمونه‌ها از روش FT-IR مدل دستگاه AVATAR ساخت کشور آمریکا، از شرکت Thermo، برای بررسی و شناسایی نانوذرات پراکنده شده در جاذب‌ها از پرتو ایکس (XRD)، مدل

نهایی در دمای ۷۰-۶۰ با دور ۳۰۰ دور در دقیقه به مدت ۳ ساعت هم‌زده شد تا محلول کاملاً یکنواخت شد (محلول وسکوز). بعد آن محلول به سرنگ پلاستیکی ریخته شد و قطره قطره و به آهستگی به محلول سدیم هیدروکسید ۰/۵ مولار افزوده شد تا بیدهای مغناطیسی کیتوسان/سلولز/بنتونیت (نانوجاذب مغناطیسی) بدست آید. بیدهای بدست آمده به مدت ۱۲ ساعت در محلول سدیم هیدروکسید به آرامی هم‌زده شدند تا کاملاً سخت شوند. سپس بیدها از محلول جداسازی شده و چندین بار با آب مقطر شستشو داده شدند تا pH نهایی آنها به ۷-۸ برسد. در نهایت بیدهای بدست آمده در دمای محیط خشک شدند. هیدروژل بیدهای دیگر نیز از این روش بدست آمدند. هیدروژل بیدهای (جاذب‌های) بدست آمده متناسب با مقادیر نانوذرات مغناطیسی (۰، ۰/۱۵، ۰/۳ و ۰/۴۵) موجود در ماتریکس آنها به ترتیب ch/cel/Fe₃O₄/Bent0، ch/cel/Fe₃O₄/Bent1، ch/cel/Fe₃O₄/Bent2 و ch/cel/Fe₃O₄/Bent3 نامگذاری شدند.

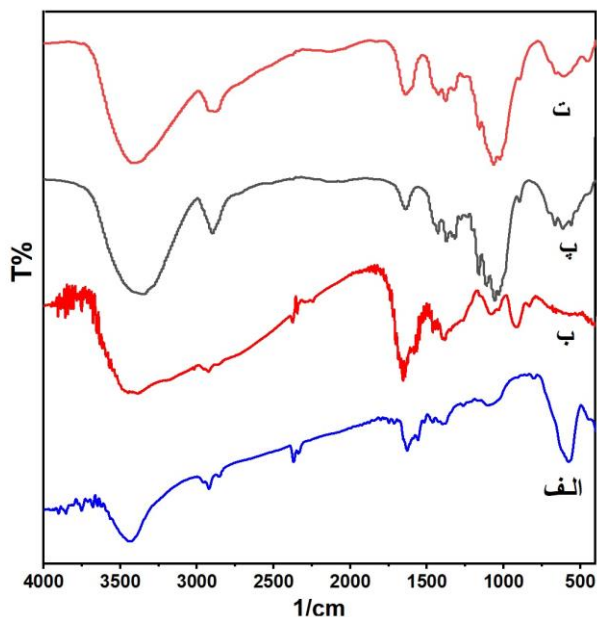
۲-۴- تعیین بار سطحی جاذب‌ها

برای بدست آوردن بار سطحی جاذب‌ها از روش غلامرضا مهدوی‌نیا و همکارانش استفاده شد [۱۷]. به منظور بررسی تاثیر شرایط pH ماده جذب شوند موجود در الکترولیت، تعیین بار سطحی جاذب در انواع pH انجام می‌شود. برای تعیین بار سطحی، ابتدا محلول ۰/۱ مولار KCl تهیه شد. سپس، مقدار ۰/۰۵ گرم از جاذب‌ها در ۵۰ میلی لیتر محلول‌هایی با pHهای مشخص (۲-۱۱) (تنظیم این محلول‌ها با HCl و NaOH ۰/۱ مولار و دستگاه pH متر متروهم انجام شد) ریخته شدند و به مدت ۲۴ ساعت بروی شیکر هم‌زده شدند. بعد از ۲۴ ساعت pHهای ثانویه اندازه گیری شدند. از رسم اختلاف pHهای اولیه و ثانویه ($\text{pH}_i - \text{pH}_f$) برحسب pH اولیه (pH_i) نمودار بار سطحی بدست می‌آید. نقطه‌ای که $\text{pH}_i = \text{pH}_f$ است به نقطه بار صفر یا ایزوالکتریک و یا به اصطلاح انگلیسی نقطه zero point of charge (pH_{pzc}) معروف است.

۲-۵- بررسی ویژگی جذبی جاذب‌ها

بررسی فرایند جذب طبق گزارش‌های ارائه شده در منابع علمی انجام شد [۱۷، ۲۹].

بنتونیت را تایید می‌کند [۱۸، ۳۱]. همچنین، با سنتز $ch/cel/Fe_3O_4/Bent3$ شدت نوارهای سلولز و کیتوسان دست خوش تغییر شده است. این تغییرات ناشی از برهکنش‌ها بین سلولز و کیتوسان و نیز نانوذرات مغناطیسی $Fe_3O_4/Bent$ است. اگرچه فقط از FT-IR نمی‌توان به خوبی وجود نانوذرات را استدلال کرد. در نتیجه بررسی‌های بیشتری با دیگر روش‌ها مانند XRD، TEM و VSM پرداخته شده است.



شکل ۱: طیف FT-IR (الف) نانوذرات Fe_3O_4 ، (ب) کیتوسان خالص، (پ) سلولز خالص و (ت) نانوجاذب مغناطیسی کیتوسان/سلولز/بنتونیت

۳-۱-۲- بررسی الگوی XRD

شکل ۲، الگوی XRD زیست بسپار کیتوسان، نانوذرات $Fe_3O_4/Bent$ و $ch/cel/Fe_3O_4/Bent3$ بین 8° تا 15° 2θ را نشان می‌دهد. در الگوی XRD کیتوسان، پیک مشخصه‌ای که در $2\theta = 20^\circ$ ظاهر شده مربوط به ساختار کریستالی کیتوسان است [۳۲]. پیک مشخصه‌هایی که در 2θ های $30^\circ/389^\circ$ ، $35^\circ/530^\circ$ ، $43^\circ/558^\circ$ ، $53^\circ/642^\circ$ ، $57^\circ/598^\circ$ و $63^\circ/361^\circ$ ظاهر شده به ترتیب مربوط به شاخص‌های میلر (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) ساختار مکعبی نانوذرات Fe_3O_4 موجود در ساختار نانوذرات $Fe_3O_4/Bent$ است [۱۸]. مطابق با معادل براگ، برای 2θ های بالا فاصله صفحات به ترتیب $2/94 \text{ \AA}$ ، $2/505 \text{ \AA}$ ، $2/077 \text{ \AA}$ ، $1/706 \text{ \AA}$ ، $1/599 \text{ \AA}$ و $1/469 \text{ \AA}$ بدست آمد (PDF JCPDS، No. 029129 دیتابیس). نتایج بدست آمده ساختار

دستگاه PW1730، از شرکت فیلیپس کشور هلند، برای بررسی ریخت‌شناسی سطح جاذب‌ها از روش تصویر برداری الکترون روبشی میدانی (FE-SEM) ساخت جمهوری چک از شرکت میرا ۳ (Vega, Tescan, MIRA III, Czech)، برای بررسی ساختار داخلی نانوجاذب مغناطیسی بدست آمده از دستگاه TEM ساخت کشور هلند، از شرکت PHILIPS، برای اندازه‌گیری ویژگی مغناطیسی از دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی VSM، ساخت کشور ایران، از شرکت مغناطیس دقیق کویر کاشان، و برای بررسی ویژگی مکانیکی جاذب‌ها از روش آنالیز حرارتی (TGA) مدل Q600 ساخت آمریکا استفاده شد.

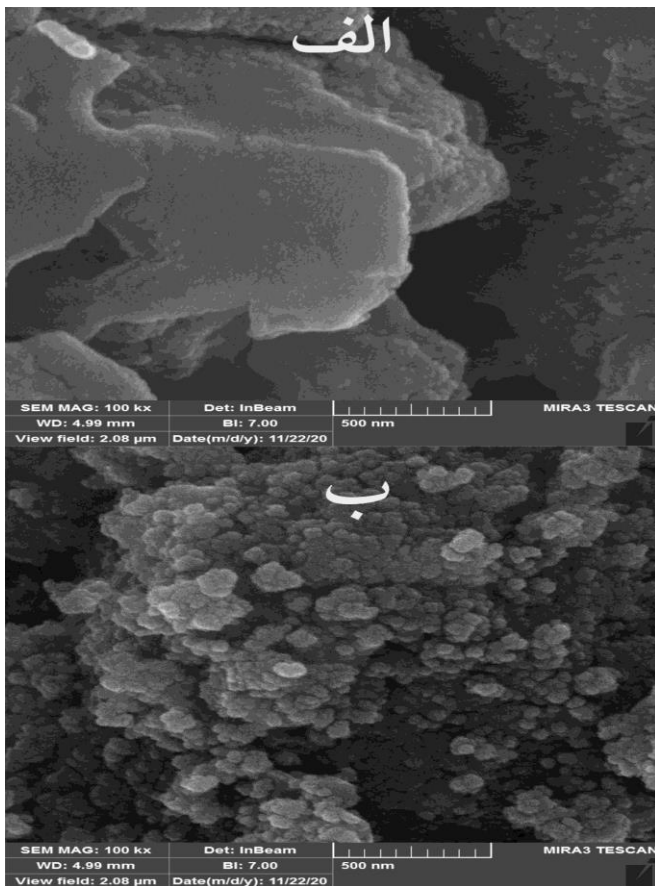
۳- نتایج و بحث

۳-۱-۳- شناسایی جاذب‌ها

۳-۱-۱- بررسی طیف FT-IR

شکل ۱، طیف FT-IR نانوذرات Fe_3O_4 ، کیتوسان خالص، سلولز خالص و نانوجاذب مغناطیسی کیتوسان/سلولز/بنتونیت را نشان داده است. طیف نانوذرات Fe_3O_4 ، پیک‌هایی که در اطراف cm^{-1} ۴۶۰، ۵۷۵ و ۳۴۰۰ مشاهده شده است به ترتیب مربوط به باند کششی گروه اکسیدی فلزی Fe-O و OH است [۱۸، ۳۰]. در طیف زیست بسپار کیتوسان نوارهایی که در اطراف cm^{-1} ۱۰۸۰، ۱۵۹۲، ۱۶۵۸ و ۳۵۰۰ ظاهر شده به ترتیب مربوط به گروه‌های آمیدی نوع ۱ و ۲، گلیکوزید و باند کششی گروه هیدروکسیل است [۱۸]. در طیف سلولز، پیک‌های که در cm^{-1} ۳۳۰۰-۳۴۵۰ ظاهر شده مربوط به باند کششی گروه‌های هیدروکسیل موجود در ساختار سلولز است [۱۸]. با توجه به نمودار طیف FT-IR نانوجاذب مغناطیسی کیتوسان/سلولز/بنتونیت ($ch/cel/Fe_3O_4/Bent3$)، تمام پیک‌های مشخصه مهم از جمله نانوذرات Fe_3O_4 ، کیتوسان، سلولز و همچنین، لایه‌های سیلیکاتی موجود در نانوذرات $Fe_3O_4/Bent$ (موجود در ماتریس هیدروژل بیدهای مغناطیسی)، به ترتیب گروه هیدروکسیل و N-H نوع دوم (cm^{-1} ۳۵۰۰)، گروه‌های پلی‌الی پیوند آمید نوع دوم (cm^{-1} ۱۵۹۲)، لایه‌های سیلیکاتی بین cm^{-1} ۱۱۰۰ و cm^{-1} ۱۰۳۹/۴۶، باند خمشی گروه Si-O (cm^{-1} ۵۰۰-۶۰۰) [۳۱] و نوار مشاهده شده در cm^{-1} ۴۰۰-۵۷۵ مربوط به باند خمشی اکسیدهای فلزی Fe-O است، وجود نوارها حضور نانوذرات Fe_3O_4 در پایه نانورس

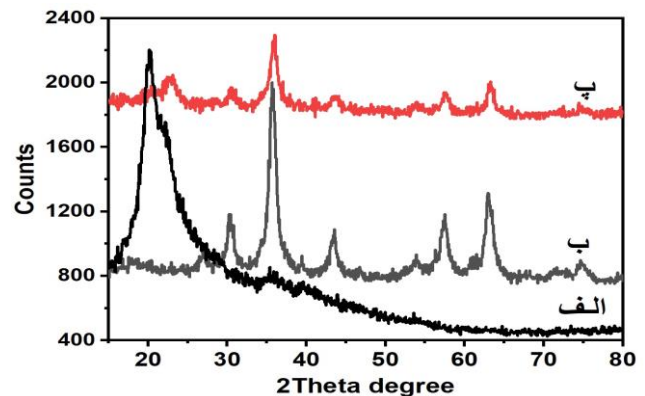
برای درک بهتر از چگونگی توزیع نانوذرات در ساختار داخلی نانوجاذب $ch/cel/Fe_3O_4/Bent3$ از روش TEM استفاده شد.



شکل ۳: تصاویر FE-SEM مربوط به (الف) $ch/cel/Fe_3O_4/Bent0$ و (ب) $ch/cel/Fe_3O_4/Bent3$ اسکیل هر دو (۵۰۰ nm)

شکل ۴ تصویر TEM مربوط به نانوجاذب فوق را نشان می‌دهد که نانوذرات $Fe_3O_4/Bent$ درون بافت زمینه قابل مشاهده است. تصویر TEM نشان می‌دهد که نانوذرات $Fe_3O_4/Bent$ به صورت کروی و بدون انباشتگی در داخل ساختار هیدروژل بیدهای $ch/cel/Fe_3O_4/Bent3$ پایدار شده‌اند. همچنین، از تصویر بر می‌آید که نانوذرات $Fe_3O_4/Bent$ در بافت زمینه توزیع به نسبت مناسبی دارند.

مغناطیسی، اسپنالی و کریستالی با مکعب مرکز وجوه پر (fcc) نانوذرات Fe_3O_4 پایدار شده در ساختار نانوذرات $Fe_3O_4/Bent$ را نشان می‌دهد [۳۳]. از الگوی $ch/cel/Fe_3O_4/Bent3$ XRD نیز بر می‌آید که پیک مشخصه‌های مانند نانوذرات (نانوهیپرید) $Fe_3O_4/Bent$ ظاهر شده است. این نتایج به خوبی نشان می‌دهند که نانوذرات به خوبی سنتز و در ساختار ماتریکسی بیدهای بیوسپار کیتوسان بعنوان پرکننده قرار گرفته‌اند. اما پیک مشخصه کریستالی کیتوسان پس از تشکیل هیدروژل بیدهای مغناطیسی ($ch/cel/Fe_3O_4/Bent3$) مورد نظر از بین رفته است. ناپدید شدن پیک‌های کیتوسان در ساختار نانوجاذب مغناطیسی تشکیل شده ناشی از برهمکنش ماتریس بسپاری با نانوذرات $Fe_3O_4/Bent$ پراکنده شده و ساختار بی‌شکل آن است.



شکل ۲: الگوی XRD کیتوسان، نانوذرات $Fe_3O_4/Bent$ و نانوجاذب $ch/cel/Fe_3O_4/Bent3$

۳-۱-۳- بررسی ریخت‌شناسی سطحی با FE-SEM

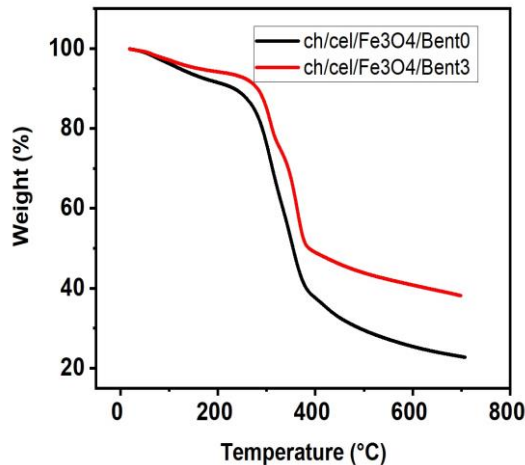
شکل ۳، تصاویر FE-SEM هیدروژل بیدهای (جاذب) $ch/cel/Fe_3O_4/Bent0$ و نانوجاذب $ch/cel/Fe_3O_4/Bent3$ را نشان می‌دهد. همانطور که از تصاویر پیدا است، سطح جاذب $ch/cel/Fe_3O_4/Bent0$ دارای ناهمواری‌های نامنظم و صاف است. اما هیدروژل $ch/cel/Fe_3O_4/Bent3$ دارای سطحی خشن و وجود ذراتی در سطح آن است که بنابر روش XRD این ذرات، نانوذرات $Fe_3O_4/Bent$ است که بطور منظم و یکنواخت بر روی سطح آن پایدار و بدون انباشتگی تجمع یافته‌اند.

۳-۱-۴- بررسی TEM

می‌دهد. باتوجه به نمودار و داده‌های بدست آمده از روش TGA، ویژگی مکانیکی نانوجاذب $ch/cel/Fe_3O_4/Bent3$ در مقایسه با هیدروژل بیدهای $ch/cel/Fe_3O_4/Bent0$ در دمای $700^\circ C$ ، حدود ۱۵٪ درصد بهبود یافته است. این میزان بهبود یافتگی به دلیل حضور نانوذرات $Fe_3O_4/Bent$ در ساختار نانوجاذب $ch/cel/Fe_3O_4/Bent3$ نسبت به $ch/cel/Fe_3O_4/Bent0$ است.

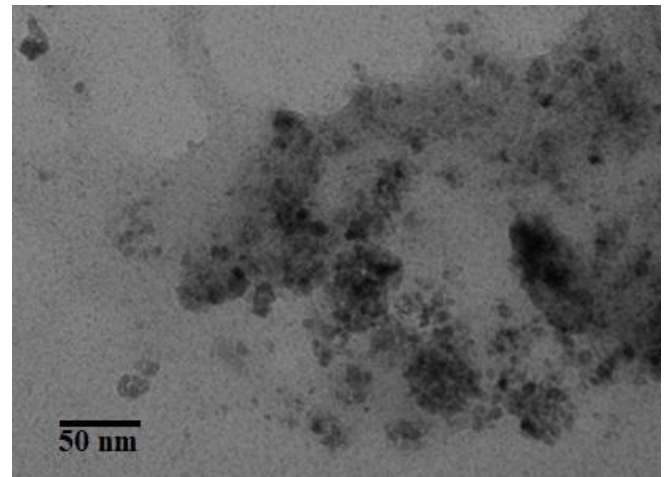
۲-۳- بررسی pH_{pzc} یا بار سطحی

به منظور درک بهتر از اثر pH الکترولیت ماده جذب شونده بر جاذب‌ها بررسی pH_{pzc} انجام شد. شکل ۷ نمودار pH_{pzc} را نشان می‌دهد. از نمودار پیداست که pH_{pzc} برای هیدروژل بیدهای سنتز شده برابر $3/9-4/1$ بدست آمده است. بر اساس آنچه در گزارش‌ها دیده شده است در pH های بالاتر از pH_{pzc} جاذب دارای بار سطحی منفی و در pH های پایین‌تر از pH_{pzc} جاذب دارای بار سطحی مثبت است [۱۷].



شکل ۶ نمودار TGA نانوجاذب $ch/cel/Fe_3O_4/Bent0$ و $ch/cel/Fe_3O_4/Bent3$

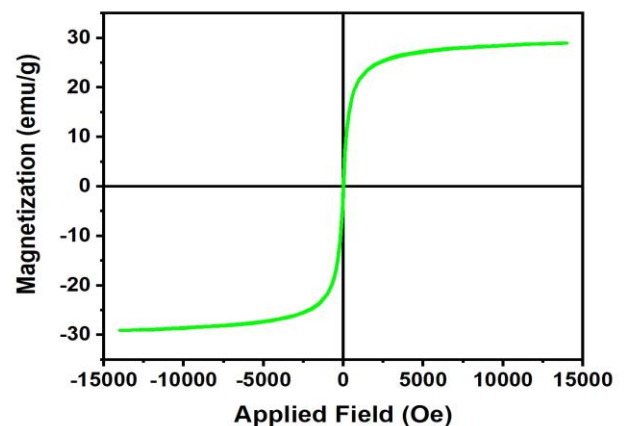
بنابراین، در $pH < pH_{pzc}$ هیدروژل بیدهای سنتز شده برای حذف رنگ‌های کاتیونی مناسب است زیرا سطح هیدروژل بیدهای سنتز شده دارای بار منفی است و چون در این پژوهش از رنگ متیلن بلو (یک رنگ کاتیونی است) بعنوان مدل برای جذب سطحی استفاده شده است بنابراین انتظار می‌رود این رنگ با pH های بالاتر از ۴ بیشترین جذب را نشان دهد.



شکل ۴: تصویر TEM مربوط به نانوجاذب $ch/cel/Fe_3O_4/Bent3$

۳-۱-۵- بررسی VSM

VSM روشی است که به منظور بررسی ویژگی مغناطیسی نانوذرات آهن در ساختار هیدروژل از آن استفاده می‌شود. شکل ۵ نمودار VSM مربوط به نانوجاذب $ch/cel/Fe_3O_4/Bent3$ را در محدوده میدان مغناطیسی $15000 \pm$ Oe در دمای ۲۹۸ کلوین را نشان می‌دهد. مقدار اشباعیت مغناطیسی نانوجاذب فوق تقریباً برابر 29 emu/g است. این میزان خاصیت مغناطیسی کاملاً برای جذب آنها با میدان مغناطیسی خارجی کفایت می‌کند که بتوان بعد از فرایند جذب، جاذب را از محیط آلاینده استخراج کرد.

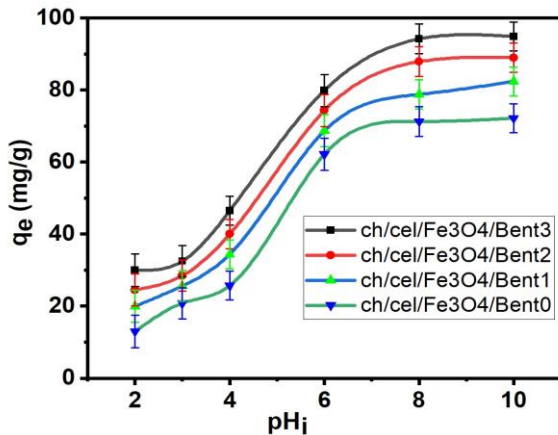


شکل ۵: نمودار VSM نانوجاذب $ch/cel/Fe_3O_4/Bent3$

۶-۱-۳- بررسی TGA

TGA روشی است که بررسی ویژگی مکانیکی جاذب‌ها را با آن می‌سنجند. شکل ۶ نمودار TGA مربوط به جاذب‌های $ch/cel/Fe_3O_4/Bent0$ و $ch/cel/Fe_3O_4/Bent3$ را نشان

این جذب استفاده شد. همچنین، باتوجه به نمودار، چون در $pH=8$ به بالا تقریباً قدرت جذبها به یک صورت بوده و نیز بخاطر تغییرات ساختاری متیلن بلو تمام مطالعات دیگر در این pH انجام شد.

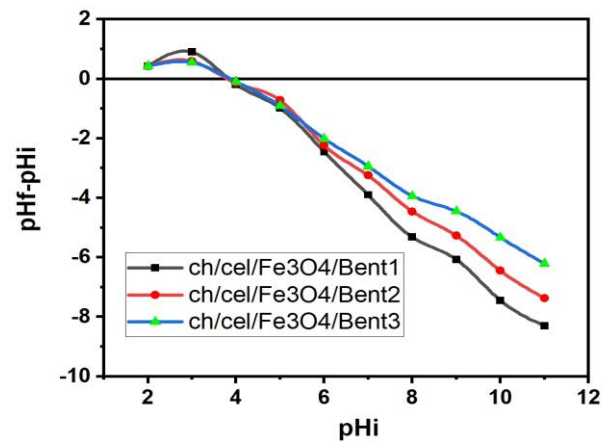


شکل ۸: نمودار اثر pH بر حذف رنگ متیلن بلو بر جاذبهای سنتز شده

۳-۳-۲- سینتیک جذب

شکل ۹ (الف) و (ب) بترتیب نمودار تاثیر زمان تماس بر جذب و سینتیک جذب را نشان می‌دهد. از شکل ۹ (الف) بر می‌آید که میزان جذب بر روی جاذب $ch/cel/Fe_3O_4/Bent3$ با گذشت زمان افزایش یافته است. با بررسی داده‌ها مشخص شد که میزان جذب تا زمان ۸۰ دقیقه اولیه به صورت انفجاری صعودی بوده و پس از آن روند سرعت جذب کاهش یافته و سپس، به تعادل می‌رسد. این روند که باعث کندتر شدن جذب شده به پر شدن سایت‌های فعال جذب بر $ch/cel/Fe_3O_4/Bent3$ بر می‌گردد، که با پر شدن این سایت‌ها مقدار جذب کاهش یافته و به تعادل رسیده است.

برای طراحی هر چه بهتر سیستم‌های جدید جذبی، بررسی و ارتباط بین داده‌های تجربی تعادلی و مدل‌های تئوری می‌تواند اطلاعات مهمی در اختیار بگذارد. به همین منظور برای بررسی سینتیک جذب رنگ متیلن بلو از مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم استفاده شده و در شکل ۹ (ب) آورده شده است. با توجه به نتایج بدست آمده از این دو مدل، این نتیجه حاصل شد که داده‌های سینتیک جذب از مدل سینتیک شبه مرتبه دوم به خوبی قابل انطباق بوده و نیز از این مدل پیروی می‌کند. شکل



شکل ۷: نمودار pH_{pzc} مربوط به نانوجاذب‌های مغناطیسی

۳-۳-۳- بررسی جذب سطحی رنگ متیلن بلو

۳-۳-۳-۱- بررسی اثر pH

pH های متفاوت می‌تواند را ساختار، حلالیت رنگ و روی جاذبها اثر گذاشته و روند جذب را تغییر دهد. گروه‌های موجود روی جاذبها معمولا گروه‌های اسیدی و بازی ضعیف هستند که در pH های بالاتر و یا پایین‌تر از ثابت تفکیک اسیدی (pK_a) آنها تحت تاثیر قرار می‌گیرند. در نتیجه آن سطح می‌تواند دارای بار سطحی مثبت یا منفی باشد. این تعویض سطح مستقیم بر ظرفیت جذب جاذبها برای حذف آلاینده‌ها در شرایط تعادلی اثر می‌گذارد. بنابراین، اثر pH آلاینده‌ها یک فاکتور مهم در حذف آلاینده‌ها بشمار می‌آید. شکل ۸ نمودار اثر pH رنگ متیلن بلو بر جاذب‌های سنتز شده را نشان می‌دهد. از نمودار نمایان است با افزایش pH و مقدار نانوذرات $Fe_3O_4/Bent$ ، مقدار جذب جاذبها افزایش یافته است. از طرفی، بر اساس pH_{pzc} ، از $pH=4$ به بعد شیب نمودار جذب افزایش یافته است زیرا چون سطح جاذبها از این نقطه به بعد دارای بار منفی بوده و چون رنگ متیلن بلو کاتیونی بوده به راحتی به سطح جاذب می‌چسبد و ظرفیت جذب افزایش یافته است. علاوه بر این با افزایش مقدار نانوذرات در ماتریس جاذبها میزان جذب افزایش یافته است. این افزایش جذب از افزایش سطح با نانوذرات $Fe_3O_4/Bent$ ناشی می‌شود. زیرا یکی از ویژگی مهم نانوذرات افزایش سطح نسبت به حجم است. آنچه از نمودار پیدا است نانوجاذب $ch/cel/Fe_3O_4/Bent3$ نسبت به سایر جاذب‌های دیگر از قدرت جذب بیشتری برخوردار بوده است (حدود ۹۵ درصد) بنابراین در سایر مطالعات دیگر از

در نتیجه جذب رنگ متیلن بلو بر جاذب ch/cel/Fe₃O₄/Bent3 به صورت فیزیکی رخ داده است و شیمیایی نیست.

جدول ۱: پارامترهای سینتیکی حذف رنگ متیلن بلو در pH=۸ و غلظت

۱۰۰ppm

شبه مرتبه دوم			شبه مرتبه اول		
R ²	K ₂ ×10 ³ g/min mg	q _e mg/g	R ²	q _e mg/g	K ₁ l/min
۰/۹۹۵	۰/۳۳	۷۸/۲	۰/۹۳۵	۷۰/۲	۰/۰۱۰۱

۳-۳-۳- بررسی ایزوترم جذب رنگ

ایزوترم جذب روشی برای بررسی ارتباط مقدار جذب شونده در فاز مایع بر جاذب در حالت تعادل و دمای ثابت است. در حقیقت، ایزوترم جذب نحوه تعامل بین سطوح جاذب و جذب شونده را توصیف می‌کند. بنابراین، همیشه به عنوان یک عامل اساسی برای تعیین ظرفیت جاذب و بهینه سازی جاذب‌ها در نظر گرفته می‌شود. در این پژوهش از دو مدل معروف ایزوترم جذب تعادلی یعنی لانگمویر (Langmuir) و فرندلیچ (Freundlich) به منظور بررسی جذب تعادلی رنگ متیلن بلو بر روی جاذب چ/سل/Fe₃O₄/Bent3 استفاده شد. بررسی داده تجربی بدست آمده از جذب در حال تعادل با مدل‌های تئوری و بدست آوردن ارتباط بین آنها، اطلاعات مهمی برای طراحی هر چه بهتر یک سیستم جاذب را در اختیار می‌گذارد. مدل تعادلی لانگمویر جذب تک لایه با سایت‌های هم انرژی و یکنواخت را تشریح می‌کند اما در مدل تعادلی فرندلیچ جذب به صورت چند لایه رخ می‌دهد و میزان مطلوبیت جذب در مدل فرندلیچ به ۱/n بستگی دارد به طوری که باید ۱ < ۱/n < ۱۰ باشد [۳۴]. فرم غیر خطی دو مدل برترتیب از معادلات ۴ و ۵ پیروی می‌کنند:

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

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

که در آن Ce (mg/L) غلظت تعادلی محلول، qe (mg/g) مقدار ماده‌ی جذبی بر جاذب در تعادل، qm و KL نشان دهنده توانایی بیشترین مقدار جذب تک لایه و ثابت جذب هستند. در معادله ۵، n و KF به ترتیب توانایی جذب و شدت جذب را بیان می‌کنند. در

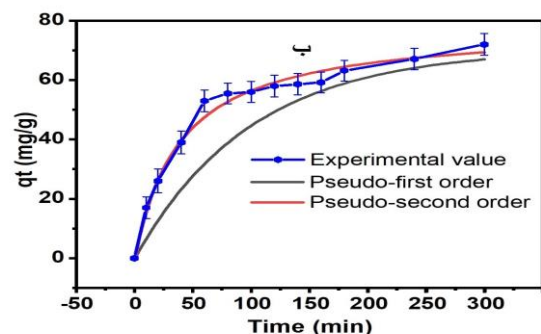
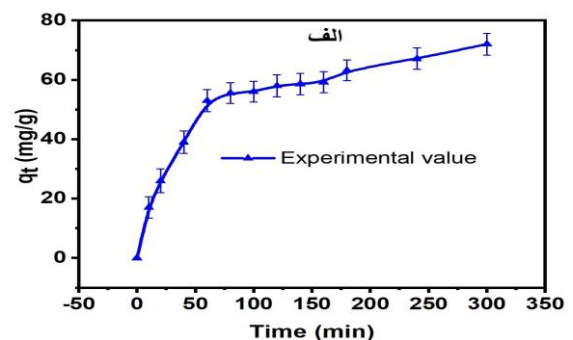
غیرخطی معادلات سینتیک شبه مرتبه اول (pseudo-first-order) و دوم (pseudo-second-order) از معادلات ۲ و ۳ پیروی می‌کند [۱۵، ۱۷]:

$$q_t = q_{e1}(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t} \quad (3)$$

به طوریکه qt (mg/g) مقدار حذف رنگ متیلن بلو در زمان t (min)، K₁ (min⁻¹) و K₂ (g.min⁻¹.mg⁻¹) ثابت‌های سرعت مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول و دوم، qe1 و qe2 مقدار جذب رنگ متیلن بلو در حالت تعادل است.

جدول ۱، داده‌های بدست آمده از دومدل را نشان می‌دهد. همانطور از جدول پیدا است، مطابق با ضریب همبستگی (R²) در مدل شبه مرتبه دوم، سینتیک جذب رنگ متیلن بلو بر هیدروژل بیدهای ch/cel/Fe₃O₄/Bent3 جذب بهتر نشان می‌دهد.



شکل ۹: الف) نمودار تاثیر زمان تماس بر جذب و ب) سینتیک جذب در pH=۸ و غلظت ۱۰۰ppm رنگ متیلن بلو

از آنجا که سینتیک جذب بر روی نانوجاذب مغناطیسی از مدل شبه مرتبه دوم پیروی نموده است بنابراین نتیجه می‌شود که بر همکنش‌های غیر شیمیایی بر سطح جاذب رخ می‌دهد [۱۵].

۴-۳-۳- بررسی اثر دما بر جذب

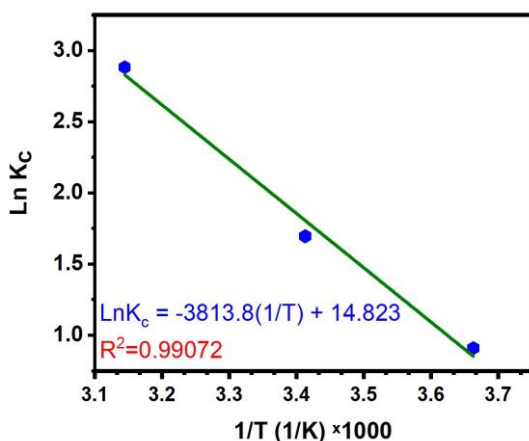
دما نیز یکی از مهمترین و مؤثرترین عوامل جذب رنگ است. برای محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی، تأثیر دما بر فرایند جذب نیز باید بررسی شود. به منظور بررسی ترمودینامیک جذب، پارامترهای مهمی مانند انرژی آزاد گیبس جذب (ΔG , KJmol⁻¹)، آنتالپی جذب (ΔH , KJmol⁻¹) و آنتروپی جذب (ΔS , KJK⁻¹mol⁻¹) بر جاذب ch/cel/Fe₃O₄/Bent3 در دماهای متفاوت (۲۷۳، ۲۹۳ و ۳۱۸ K) برای جذب سطحی رنگ متیلن بلو (MB) بررسی شد. روابط ترمودینامیکی جذب از معادلات ۶-۸ پیروی می کنند [۳۴]:

$$K_c = \frac{q_e}{C_e} \quad (6)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (7)$$

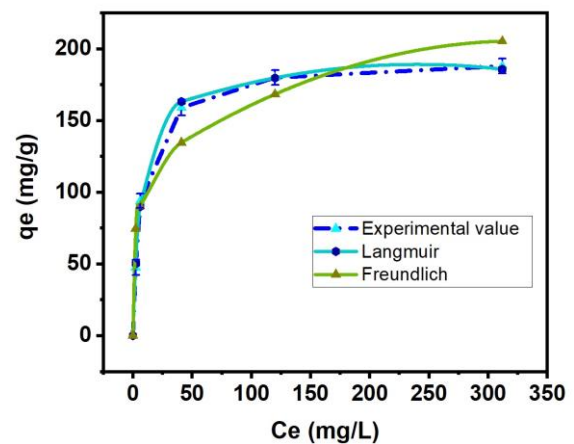
$$\ln K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (8)$$

K_c ثابت تعادل (L/g)، R ثابت گازها برابر ۸/۳۱۴ J/mol K و T برحسب دمای کلون است. با رسم نمودار $\ln K_c$ برحسب $1/T$ می توان ΔS و ΔH را تعیین کرد. شکل ۱۱ نمودار $\ln K_c$ برحسب $1/T$ برای حذف رنگ متیلن بلو را نشان می دهد. همچنین، جدول ۳ مقدار متغیرهای ترمودینامیکی حذف رنگ متیلن بلو بر جاذب ch/cel/Fe₃O₄/Bent3 را نشان می دهد.



ر شکل ۱۱: نمودار $\ln K_c$ برحسب $1/T$ برای حذف رنگ متیلن بلو ب دماهای متفاوت در $pH=8$ و غلظت ۱۰۰ ppm

مدل فرندلیچ هر چه K_F بزرگتر باشد مقدار به معنی افزایش جذب است و از طرفی دیگر، هر چه مقدار $1/n$ در $0.1 < 1/n < 1$ باشد جاذب به کار رفته در فرایند جذب سطحی، مطلوبتر است. نمودار ایزوترم دو مدل جذب تعادلی و پارامترهای بدست آمده در دو مدل بترتیب در شکل ۱۰ و جدول ۲ آورده شده است. بر اساس نمودار و ضریب همبستگی R^2 در جدول، جذب تعادلی رنگ کاتیونی متیلن بلو بر روی جاذب ch/cel/Fe₃O₄/Bent3 از مدل تک لایه و یکنواخت لانگمویر پیروی می کند. بر اساس بیشترین مقدار جذب بدست آمده در مدل لانگمویر (q_m)، میزان جذب جاذب سنتز شده ی ما ($q_m=190$) توانایی مقایسه با دیگر جاذبها را دارد. از جاذبهای استفاده شده در این زمینه (رنگ متیلن بلو) می توان به کامپوزیت کیتوسان/نانولیگنین ($q_m=74/0.7$) [۳۵]، میکروسفرهای کیتوسان مغناطیسی ($q_m=103$) [۳۶]، بیدهای کیتوسان مغناطیسی ($q_m=20/41$) [۳۷] و بیو جاذب *Scolymus hispanicus* L ($q_m=263/92$) [۳۴] اشاره کرد.

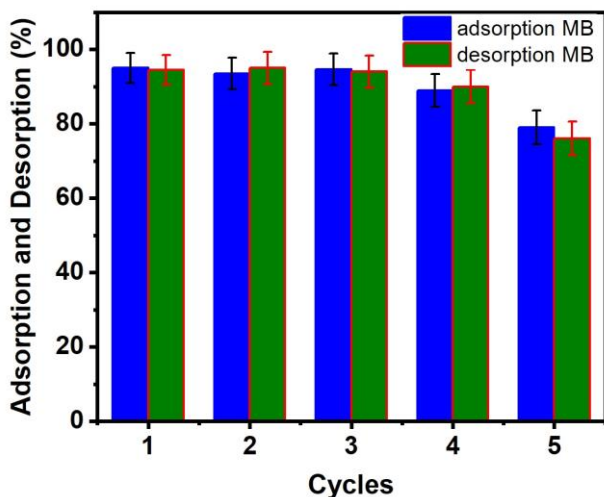


شکل ۱۰: نمودار ایزوترم های جذب تعادلی لانگمویر و فرندلیچ و مقدار تجربی برای حذف رنگ متیلن بلو در $pH=8$ و غلظت ۱۰۰ ppm

جدول ۲: داده های مربوط به دو مدل ایزوترم تعادلی لانگمویر و فرندلیچ

لانگمویر			فرندلیچ		
K_L (L/g)	q_m (mg/g)	R^2	K_F ((mg/g)(L/mg) ^{1/n})	n	R^2
۰/۱۵۱	۱۹۰	۰/۹۹۸	۶۲/۲۵	۰/۲۰۸	۰/۹۴۰

در این رنج از pH از سطح جاذب رهایش می‌یابد. هنگامی که جاذب حاوی رنگ متیلن بلو در ۵۰ میلی لیتر از محلول pH=۳ پراکنده شد حدود ۹۶ درصد واجذب مشاهده شد. چرخه جاذب و واجذب برای ۵ چرخه پیاپی انجام شد به طوری که ۴ چرخه جاذب ch/cel/Fe₃O₄/Bent3 توانست مقدار بالایی از متیلن بلو را جاذب کند و پایداری خود را حفظ کند. با توجه به ظرفیت جاذب زیاد، قابلیت بازیافت و پایداری زیاد جاذب ch/cel/Fe₃O₄/Bent3 می‌توان به عنوان کاندیدای مناسب و کاربردی برای حذف آلاینده‌ها از پساب استفاده کرد. شکل ۱۲ نمودار میله‌ای عمل جاذب و واجذب رنگ متیلن بلو بر روی جاذب ch/cel/Fe₃O₄/Bent3 را نشان می‌دهد.



شکل ۱۲ نمودار عمل جاذب و واجذب رنگ متیلن بلو بر روی نانوجاذب ch/cel/Fe₃O₄/Bent3

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش ما موفق به سنتز نانوجاذب مغناطیسی جدید بر پایه هیدروژل بیدهای کیتوسان شدیم، به طوری که هیدروژل بیدهای بدست آمده از مخلوط دو زیست بسپار کیتوسان و سلولز در حضور نانوذرات مغناطیسی Fe₃O₄/Bent سنتز و بدست آمدند. نانوذرات Fe₃O₄ به طور موفق در حضور نانورس بنتونیت به روش هم‌رسوبی و درجا سنتز شد. ساختار و ویژگی نانوجاذب مغناطیسی بدست آمده با استفاده از روش‌های XRD، FT-IR، FE-SEM، TEM و VSM شناسایی شدند. به منظور بررسی توانایی جاذب سطحی نانوجاذب بدست آمده از رنگ کاتیونی متیلن بلو بعنوان مدل جاذب در محلول‌های آبی استفاده شد. به منظور بررسی شرایط جاذب سطحی و بیشترین درصد حذف رنگ

مقادیر مثبت ΔH و ΔS بیانگر گرماگیر بودن و افزایش آنتروپی جاذب در فرایند جذب را نشان می‌دهند. یعنی در گستره‌ی دمایی مورد نظر جذب رنگ متیلن بلو به صورت گرماگیر رخ داده است و همچنین، با افزایش دما آنتروپی سطحی بر روی جاذب افزایش یافته یعنی درجات آزادی بر جاذب افزایش یافته است. از طرفی دیگر مقادیر منفی ΔG بیانگر خود به خودی یک واکنش است و باتوجه به آنکه مقادیر آن منفی بدست آمده و با افزایش دما مقادیر آن منفی‌تر شده، این تاییدی بر خود به خود بودن فرایند جذب رنگ متیلن بلو بر روی نانوجاذب مورد نظر را بیان می‌کند. علاوه بر این چون آنتروپی جاذب مقدار آن کمتر از یک بدست آمد بنابراین جذب رنگ متیلن بلو بر روی جاذب مورد نظر به صورت برگشت پذیر است [۳۸].

جدول ۳: مقدار پارامترهای ترمودینامیکی حذف رنگ متیلن بلو بر روی جاذب ch/cel/Fe₃O₄/Bent3 در pH=۸ و غلظت ۱۰۰ppm

ΔS (kJ K ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	T(K)
		-۲/۰۶۵۴	۲۷۳
+۰/۱۲۳	+۳۱/۷	-۴/۱۳۱۲	۲۹۳
		-۷/۶۲۲۲	۳۱۸

۵-۳-۳- استفاده مجدد جاذب

از نکات مهم در مورد یک جاذب کارآمد برای تصفیه فاضلاب‌ها، بازیابی و قابلیت استفاده مجدد جاذب از فاضلاب بعد از فرایند جذب سطحی است. بازیابی و قابلیت استفاده مجدد جاذب، یک نقطه عطف مهم در توسعه فن‌آوری جاذب است زیرا نیازمند روش‌های جداسازی اضافی و گران‌قیمت است. در این کار پژوهشی ما برای جبران هزینه جدا سازی اضافی و غیره، جاذب را به صورت مغناطیسی سنتز کردیم زیرا اگر جاذب مغناطیسی باشد به راحتی با میدان خارجی از محلول‌های آبی و فاضلاب قابل جدا شدن است. به منظور بررسی قابلیت استفاده مجدد و بررسی پایداری جاذب تست بازیافت و استفاده مجدد تحت روش جذب و واجذب رنگ متیلن بلو انجام شد. باتوجه به رفتار pH جاذب، عمل واجذب در pH=۳ انجام شد زیرا در این گستره از pH جاذب سطح آن دارای بار مثبت بوده و توانایی جذب رنگ‌های کاتیونی را ندارد. در نتیجه باتوجه به مثبت بودن رنگ متیلن بلو،

solution onto low-cost NaOH treated saw dust,” *Desalination* 273(2-3), 321-329, 2011.

[6] Y. Ying, P. He, G. Ding, X. Peng, “Ultrafast adsorption and selective desorption of aqueous aromatic dyes by graphene sheets modified by graphene quantum dots,” *Nanotechnology* 27(24), 245703, 2016.

[7] N. Mohan, N. Balasubramanian, C.A. Basha, “Electrochemical oxidation of textile wastewater and its reuse,” *Journal of hazardous materials* 147(1-2), 644-651, 2007.

[8] L. Pereira, M. Alves, “Dyes—Environmental Impact and Remediation BT—Environmental Protection Strategies for Sustainable Development. A. Malik and E. Grohmann, Dordrecht:” Springer Netherlands, 2012.

[9] D.-W. Cho, B.-H. Jeon, C.-M. Chon, F.W. Schwartz, Y. Jeong, H. Song, “Magnetic chitosan composite for adsorption of cationic and anionic dyes in aqueous solution,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 28, 60-66, 2015.

[10] L. Fan, C. Luo, X. Li, F. Lu, H. Qiu, M. Sun, “Fabrication of novel magnetic chitosan grafted with graphene oxide to enhance adsorption properties for methyl blue,” *Journal of Hazardous Materials* 215-216, 272-279, 2012.

[11] S.S. Gupta, K.G. Bhattacharyya, “Adsorption of metal ions by clays and inorganic solids,” *Rsc Advances* 4(54), 28537-28586, 2014.

[12] B. Yu, B. Yang, G. Li, H. Cong, “Preparation of monodisperse cross-linked poly (glycidyl methacrylate)@ Fe₃O₄@ diazo resin magnetic microspheres with dye removal property,” *Journal of materials science* 53(9), 6471-6481, 2018.

متیلن بلو، اثر پارامترهای متفاوت و مؤثر بر فرایند جذب انجام شد. شرایط بهینه با مقدار ۵۰ mg جذب در محلول ۱۰۰ ppm رنگ متیلن بلو و pH=۸ بدست آمد. مطالعات سینتیکی و ایزوترمی جذب، پیروی فرایند جذب از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم و ایزوترم جذب لانگمویر را نشان داد. بیشینه جذب تحت مدل لانگمویر، مقدار ۱۹۰ ppm بدست آمد. نتایج ترمودینامیکی نیز نشان داد که جذب رنگ متیلن بلو بر روی جاذب $ch/cel/Fe_3O_4/Bent3$ دارای ماهیتی خود به خودی و گرماگیر بود.

مراجع

[1] Q. Peng, M. Liu, J. Zheng, C. Zhou, “Adsorption of dyes in aqueous solutions by chitosan-halloysite nanotubes composite hydrogel beads,” *Microporous and Mesoporous Materials* 201,190-201, 2015.

[2] A. Oussalah, A. Boukerroui, A. Aichour, B. Djellouli, “Cationic and anionic dyes removal by low-cost hybrid alginate/natural bentonite composite beads: adsorption and reusability studies,” *International journal of biological macromolecules* 124, 854-862, 2019.

[3] P.A. Carneiro, G.A. Umbuzeiro, D.P. Oliveira, M.V.B. Zanoni, “Assessment of water contamination caused by a mutagenic textile effluent/dyehouse effluent bearing disperse dyes,” *Journal of hazardous materials* 174(1-3), 694-699, 2010.

[4] S. Zinadini, A. Zinatizadeh, M. Rahimi, V. Vatanpour, H. Zangeneh, M. Beygzadeh, “Novel high flux antifouling nanofiltration membranes for dye removal containing carboxymethyl chitosan coated Fe₃O₄ nanoparticles,” *Desalination* 349, 145-154, 2014.

[5] V.S. Mane, P.V. Babu, “Studies on the adsorption of Brilliant Green dye from aqueous

Chemical Communications 48(59), 7350-7352, 2012.

[20] C.-Y. Chen, J.-C. Chang, A.-H. Chen, "Competitive biosorption of azo dyes from aqueous solution on the templated crosslinked-chitosan nanoparticles," Journal of Hazardous Materials 185(1), 430-441, 2011.

[21] I. Garnica-Palafox, F. Sánchez-Arévalo, "Influence of natural and synthetic crosslinking reagents on the structural and mechanical properties of chitosan-based hybrid hydrogels," Carbohydrate polymers 151, 1073-1081, 2016.

[22] V.N. Tirtom, A. Dinçer, S. Becerik, T. Aydemir, A. Çelik, "Comparative adsorption of Ni (II) and Cd (II) ions on epichlorohydrin crosslinked chitosan-clay composite beads in aqueous solution," Chemical Engineering Journal 197, 379-386, 2012.

[23] N. Li, R. Bai, "Copper adsorption on chitosan-cellulose hydrogel beads: behaviors and mechanisms," Separation and purification technology 42(3), 237-247, 2005.

[24] A. Dinçer, S. Becerik, T. Aydemir, "Immobilization of tyrosinase on chitosan-clay composite beads," International Journal of Biological Macromolecules 50(3), 815-820, 2012.

[25] W. Jiang, W. Wang, B. Pan, Q. Zhang, W. Zhang, L. Lv, "Facile fabrication of magnetic chitosan beads of fast kinetics and high capacity for copper removal," ACS Applied Materials & Interfaces 6(5), 3421-3426, 2014.

[26] K. Barquist, S.C. Larsen, "Chromate adsorption on bifunctional, magnetic zeolite composites," Microporous and Mesoporous Materials 130(1-3), 197-202, 2010.

[13] H. Xu, S. Zhu, M. Xia, F. Wang, "Rapid and efficient removal of diclofenac sodium from aqueous solution via ternary core-shell CS@PANI@LDH composite: Experimental and adsorption mechanism study," Journal of Hazardous Materials 402, 123815, 2021.

[14] W.W. Ngah, L. Teong, M.M. Hanafiah, "Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review," Carbohydrate polymers 83(4), 1446-1456, 2011.

[15] M.H. Karimi, G.R. Mahdavinia, B. Massoumi, A. Baghban, M. Saraei, "Ionically crosslinked magnetic chitosan/ κ -carrageenan bioadsorbents for removal of anionic eriochrome black-T," International journal of biological macromolecules 113, 361-375, 2018.

[16] I.O. Saheed, O.W. Da, F.B.M. Suah, "Modifications for Adsorption of Pollutants-A review," Journal of Hazardous Materials, 408, 124889, 2020.

[17] G.R. Mahdavinia, A. Massoudi, A. Baghban, E. Shokri, "Study of adsorption of cationic dye on magnetic kappa-carrageenan/PVA nanocomposite hydrogels," Journal of Environmental Chemical Engineering 2(3), 1578-1587, 2014.

[18] S. Peng, H. Meng, Y. Ouyang, J. Chang, "Nanoporous magnetic cellulose-chitosan composite microspheres: preparation, characterization, and application for Cu (II) adsorption," Industrial & Engineering Chemistry Research 53(6), 2106-2113, 2014.

[19] Z. Liu, H. Wang, C. Liu, Y. Jiang, G. Yu, X. Mu, X. Wang, "Magnetic cellulose-chitosan hydrogels prepared from ionic liquids as reusable adsorbent for removal of heavy metal ions,"

- [34] N. Barka, M. Abdennouri, M.E. Makhfouk, "Removal of Methylene Blue and Eriochrome Black T from aqueous solutions by biosorption on *Scolymus hispanicus* L.: Kinetics, equilibrium and thermodynamics," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 42(2), 320-326, 2011.
- [35] S. Sohni, R. Hashim, H. Nidaullah, J. Lamaming, O. Sulaiman, "Chitosan/nano-lignin based composite as a new sorbent for enhanced removal of dye pollution from aqueous solutions," *International journal of biological macromolecules* 132, 1304-1317, 2019.
- [36] S. Yu, J. Cui, H. Jiang, C. Zhong, J. Meng, "Facile fabrication of functional chitosan microspheres and study on their effective cationic/anionic dyes removal from aqueous solution," *International journal of biological macromolecules* 134, 830-837, 2019.
- [37] I. Mustafa, "Methylene blue removal from water using H₂SO₄ crosslinked magnetic chitosan nanocomposite beads," *Microchemical Journal* 144, 397-402, 2019.
- [38] B. Agarwal, C. Balomajumder, P.K. Thakur, "Simultaneous co-adsorptive removal of phenol and cyanide from binary solution using granular activated carbon," *Chemical engineering journal* 228, 655-664, 2013.
- [27] M. Soleymani, A. Akbari, G.R. Mahdavinia, "Magnetic PVA/laponite RD hydrogel nanocomposites for adsorption of model protein BSA," *Polymer Bulletin* 76(5), 2321-2340, 2019.
- [28] M.K. Masud, J. Na, M. Younus, M.S.A. Hossain, Y. Bando, M.J. Shiddiky, Y. Yamauchi, "Superparamagnetic nanoarchitectures for disease-specific biomarker detection," *Chemical Society Reviews* 48(24), 5717-5751, 2019.
- [29] A.L. Vega-Negron, L. Alamo-Nole, O. Perales-Perez, A.M. Gonzalez-Mederos, C. Jusino-Olivencia, F.R. Roman-Velazquez, "Simultaneous adsorption of cationic and anionic dyes by chitosan/cellulose beads for wastewaters treatment," *International Journal of Environmental Research* 12(1), 59-65, 2018.
- [30] O. Stoilova, H. Penchev, T. Ruskov, I. Spirov, N. Manolova, I. Rashkov, "One-pot preparation of magnetic chitosan beads," *Bulg. Chem. Commun.* 40, 491-497, 2008.
- [31] H. Zhang, A. Omer, Z. Hu, L.-Y. Yang, C. Ji, X.-k. Ouyang, "Fabrication of magnetic bentonite/carboxymethyl chitosan/sodium alginate hydrogel beads for Cu (II) adsorption," *International journal of biological macromolecules* 135, 490-500, 2019.
- [32] S. Kumar, J. Koh, "Physicochemical, optical and biological activity of chitosan-chromone derivative for biomedical applications," *International Journal of Molecular Sciences* 13(5), 6102-6116, 2012.
- [33] X. Liu, Q. Hu, Z. Fang, X. Zhang, B. Zhang, "Magnetic chitosan nanocomposites: a useful recyclable tool for heavy metal ion removal," *Langmuir* 25(1), 3-8, 2009.

Preparation and characterization of novel magnetic nano-adsorbent based on chitosan for removal of methylene blue

B. Rashidzadeh^{a,*} | E. Shokri^{b,c,*} | Gh. Mahdavinia^d | M. Jamali^e | Sh. Rashidi^f

^aDepartment of Chemistry, Payame Noor university, 19395-3697, Tehran, Iran

^bNanotechnology Research Laboratory, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Maragheh, 55181-83111, Maragheh, Iran

^cYoung Researchers and Elite Club, Saghez Branch, Islamic Azad University, Saghez, Iran

^dPolymer Research Laboratory, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Maragheh, 55181-83111, Maragheh, Iran

^eInstitute of Nanoscience and Nanotechnology, University of Kashan, 8731753153, Kashan, Iran.

^fDepartment of Chemistry, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz 5157944533, Tabriz, Iran

Abstract: Dyes are scientifically and generally a new type of environmental pollutions, which has caused worldwide concern. Many research has been done in this field to remove dyes from wastewater based on the adsorption process via nano-adsorbents. This study described the synthesis of a new magnetic nano-adsorbent based on chitosan hydrogel beads to remove methylene blue as the cationic dye from aqueous solutions. Chitosan hydrogel beads were cross-linked with cellulose and synthesized in the presence of magnetic bentonite nanoparticles ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Bent}$). $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Bent}$ nanoparticles were obtained from the synthesis of Fe_3O_4 magnetic nanoparticles in the presence of bentonite nanoclay by co-precipitation and *in situ* method. The structure of nano-adsorbents were investigated by FT-IR, XRD, FE-SEM, TEM, and VSM techniques. The adsorption capacities of hydrogel beads for Methylene blue dye were studied via different important parameters including the effect of pH, contact time, the effect of initial dye concentration and the effect of temperature. The results showed that the kinetic data and adsorption isotherm were best-correlated to the pseudo-second-order model and Langmuir model, respectively. The thermodynamic data (ΔG , ΔS , and ΔH) indicated that the adsorption process was spontaneous, favorable and endothermic.

Keywords: Magnetic nano-adsorbent, Chitosan, Adsorption process, Magnetic bentonite nanoclay, removal of methylene blue