



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

احسان دالوند و زینب پورقبادی*

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد خرم آباد، خرم آباد، ایران

چکیده: رنگ‌های آلی یکی از مهمترین آلاینده‌های آلی موجود در پساب صنایع هستند که باعث مشکلات فراوان محیط زیستی می‌شوند. از این رو حذف و اندازه گیری رنگ‌ها از فاضلاب‌های آبی از لحاظ محیط زیستی بسیار مهم است. هدف پژوهش، حاضر بررسی قابلیت کاربرد نانوذرات کبالت فریت (CoFe_2O_4) پوشش داده شده بر کربن فعال ($\text{CA-CoFe}_2\text{O}_4$) و برای حذف رنگ کریویودین جی در نمونه‌های آب است. در این پژوهش، نخست نانوذرات تهیه شده ویژگی‌های آن با استفاده از طیف میکروسکوپ الکترونی SEM و آنالیز طیف‌سنجی تفکیک انرژی EDS بررسی شد. در این مطالعه، در محیط آبی نانوذرات بوسیله اولترا سونیک 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 گریزانه از نمونه آبی جدا شدند. غلظت‌های باقی مانده از رنگ کریویودین جی به وسیله دستگاه فرابنفش - مرئی UV-Vis اندازه‌گیری شد. تاثیر فاکتورهای گوناگون همانند pH محلول و مقدار جاذب، غلظت اولیه رنگ کریویودین جی، بر مقدار حذف رنگ کریویودین جی با $\text{CA-CoFe}_2\text{O}_4$ مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌های تجربی نشان داد که فرایند جذب بامدل سینتیکی شبه مرتبه دوم و رفتار جذب با مدل فرنلیچ مطابقت دارد. همچنین، ظرفیت جذب این رنگ ۲۸,۵۷ میلی گرم بر گرم بدست آمد.

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

۱- مقدمه

امروزه آلودگی آب با آلاینده‌های آلی موجب مشکلات زیست محیطی شده که می‌تواند موجب بیماری‌های فراوانی از جمله سرطان شود.

رنگ‌ها ترکیبات آروماتیکی هستند که به گروه‌های متفاوت تقسیم‌بندی می‌شوند. سالانه بیش از هزاران تن از رنگدانه‌های آلی به وسیله صنایع متفاوت تولید می‌شوند. رنگ‌ها به وسیله صنایع متفاوت از جمله عوامل اصلی آلاینده‌های محیط زیست هستند، که به طور وسیعی در صنایع متفاوت از جمله، نساجی، غذایی، داروسازی، چرم‌سازی، چاپ و پرینت کاغذسازی، چوب-سازی و پلاستیک سازی 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 [۱-۴]. کریویودین جی در صنایع رنگ ساختمانی بکار برده می‌شود و به صورت گسترده در صنایع چوب کاربرد دارد. این ماده رنگ‌زا دارای گروه آزومی است که براحتی وارد پساب می‌شود، بنابراین، در محیط زیست تجمع یافته و موجب بروز مشکلات گوناگون زیست محیطی 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 [۵-۱۰]. 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 زیست محیطی خواهند شد و روش موثری برای حذف رنگ محسوب نمی‌شوند [۶-۹]. جذب سطحی، بسیار کم هزینه، کاربرد آسان، کارایی بالا و قابلیت اجرای آسان و کاربرد زیادی در حذف رنگ‌ها از نمونه‌های آبی را دارد [۱۰]. تاکنون روش‌های متفاوتی برای حذف و اندازه‌گیری رنگ کریویبودین جی به کاررفته از جمله استفاده از روش استخراج با دیسک‌های پوشش داده شده با نانوفیبرها به علت مصرف بالای حلال آبی برای استخراج و بالابودن هزینه تهیه دیسک به‌عنوان روش مقرون بصره‌ای برای حذف رنگ محسوب نمی‌شود [۱۱]. حذف انواع ساختارهای رنگ کریویبودین در استفاده از ترکیب‌هایی همانند دانه‌های پنبه بدم افتاده در آلژینات کلسیم، مواد زاید بدست 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 پرکاربرد 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، نانوذرات فریت کبالت توزیع کاتیونی آن در بین زیر شبکه‌های موجود در محل‌های تتراهدرال و هشت-وجهی است [۱۸]. مشخصات مغناطیسی مواد بستگی به اندازه، شکل و خلوص نانوذرات دارد [۱۹]. فریت کبالت $CoFe_2O_4$

به دلیل آنکه فریت‌ها معمولاً با اسپینل معکوس هستند، بیشتر مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۲۰]. فریت کبالت خاصیت فرومغناطیسی از خود نشان می‌دهد به طوری که یون‌های کبالت در جایگاه‌های هشت‌وجهی و یون‌های Fe^{3+} به طور مساوی در جایگاه‌های هشت‌وجهی و چهاروجهی 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 موادی معدنی از آب و خاک را دارد [۲۲-۲۵].

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 سوی دیگر زیست سازگار بودن چند سازه به دست آمده و به علت اثر هم افزایی 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 آن که تغییری در ویژگی‌های تعادل سیستم جاذب و یا جذب کننده ایجاد کند [۱۶ و ۱۷]. هدف از این پژوهش، مطالعه جذب سطحی سنتز نانوجندسازه کبالت - فریت/کربن فعال ($CA-CoFe_2O_4$) بررسی کاربرد آن برای حذف رنگ کریویبودین جی به روش جذب سطحی، در محلول‌های آبی است. در این بررسی، با توجه به کاربرد و توسعه مواد نانو می‌توان با ترکیب مزایای نانوجندسازه $CA-CoFe_2O_4$ و امواج اولتراسونیک که باعث افزایش مقدار جذب و حساسیت روش می‌شود، تاثیر پارامترهای گوناگون همانند pH، غلظت اولیه رنگ، مقدار جاذب و زمان اولتراسونیک بررسی شده است. داده‌های تجربی برای بررسی تعادل جذب یا ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دابینین-راد اشکوبیج تطبیق داده شد و مطالعات سینتیکی با استفاده از دومدل شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم انجام شد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد مورد استفاده

مواد نیترات آهن (III) نه آبه، نیترات کبالت (II) شش آبه، سدیم هیدروکسید، کربن فعال و کریزیودین جی (Chrysoidine G) و سایر مواد مورد نیاز از شرکت مرک آلمان تهیه شدند.

۲-۲- دستگاههای مورد استفاده

درانجام این مطالعه از دستگاههای pH مترمدل ۸۲۷ مترام، طیف سنجی UV-Vis مدل Perkin Elmer Lambda 25 ساخت کشور آمریکا، اولتراسونیک مدل Sonica، ترازوی دیجیتال Sartorius مدل TE214S با دقت ۰/۰۰۰۱ ساخت کشور آلمان استفاده شد.

۲-۳- سنتز نانوذره CoFe₂O₄

نخست، ۴/۶۴ گرم از نیترات آهن (III) نه آبه را در ۱۰ میلی لیتر آب مقطر حل سپس به آن ۱/۴۵۲ گرم نیترات کبالت (II) شش آبه به آن افزوده تا به طور کامل حل شود. سپس، در مدت ۳۰ دقیقه آرام آرام سدیم هیدروکسید ۱ مولار به محلول همراه با هم زدن افزوده تا pH به ۹ برسد. پس از آن دمای محلول را به ۸۰ درجه سانتی گراد رسانده و به مدت ۲ ساعت در این دما بهم زده تا نانوذره تهیه شود. رسوب به دست آمده را با کمک آهن ربا شست و شو تا pH به ۷ برسد. رسوب به دست آمده را در دمای محیط خشک تا CoFe₂O₄ به دست آید.

۲-۴- سنتز نانوذرسازه CA-CoFe₂O₄

۰/۲۵ گرم از نانوذره CoFe₂O₄ در ۵۰ میلی لیتر آب مقطر دیسپرس کرده و به آن ۵ گرم کربن فعال افزوده و به مدت یک ساعت همراه به هم زدن شدید قرارداده و رسوب را گریزانه و با آب مقطر شست و شو در دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد خشک تا نانو چندسازه کبالت فریت-کربن فعال CA-CoFe₂O₄ به دست آید.

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

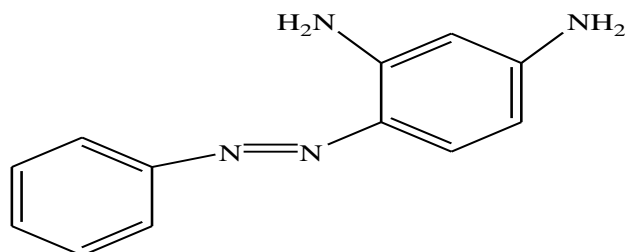
آزمایش های فرایند حذف رنگ و جذب سطحی برای تعیین پارامترهای همانند pH، غلظت اولیه رنگ، زمان گریزانه و مقدار جاذب انجام شد. در تمام این آزمایش های ۰/۰۲ گرم از نانوذرسازه CA-CoFe₂O₄ به عنوان جاذب وزن و به ۱۰ میلی لیتر محلول حاوی رنگ کریزیودین جی با غلظت ۱۵ ppm

افزوده شد. مخلوط به مدت ۳ دقیقه اولتراسونیک کرده و پس از آن محلول را به مدت ۲ دقیقه گریزانه کرده و با کمک آهن ربا نانوذرسازه را جدا و جذب محلول را به وسیله دستگاه طیف سنجی UV-Vis در طول موج ۴۶۳ نانومتر خوانده شد. برای محاسبه درصد رنگ و مقدار جذب از معادله های ۱ و ۲ استفاده شده است.

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

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

C₀ غلظت اولیه محلول رنگ (mg/L)، C_e غلظت محلول باقی مانده 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 حل شده در واحد جرم جاذب (mg/g).



شکل ۱: ساختار شیمیایی کریزیودین جی

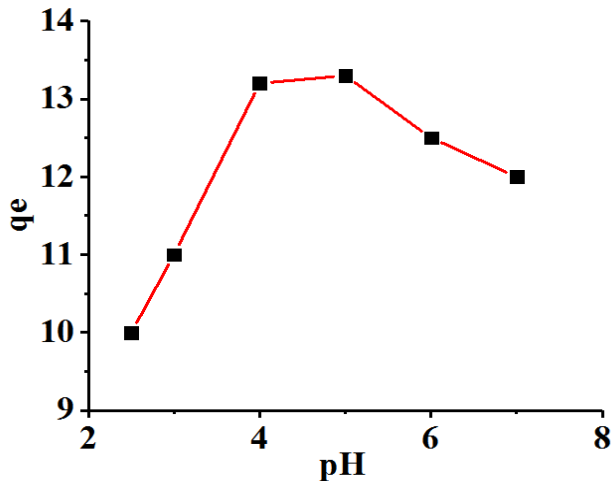
۳- نتیجه ها و بحث

۳-۱- شناسایی ویژگی های سطح نانوذرسازه

کبالت - فریت / کربن فعال

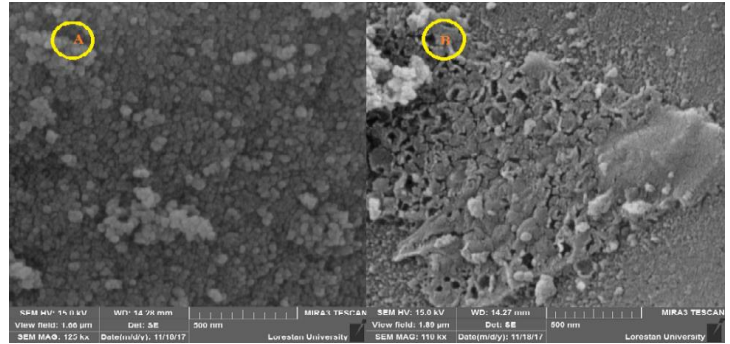
مشخصات نانوذره CoFe₂O₄ و نانوذرسازه CA-CoFe₂O₄ سنتز شده با استفاده از SEM (Scanning electron microscope) و EDS (Energy Dispersive X-ray spectroscopy) مورد بررسی قرار گرفت. تصویرهای SEM در شکل ۲ به وضوح ریخت شناسی سطح نانو چندسازه را نشان می دهد. در تصویر B، شکل ۲ کربن فعال به عنوان بستری با سطح تماس زیاد برای تثبیت نانوذرات کبالت - فریت عمل کرده است. از طرفی، در تصویر A شکل ۳ با مقایسه EDX نانوذره CoFe₂O₄ و در تصویر B نانوذرسازه CA-CoFe₂O₄ گروه های کربن و اکسیژن افزون بر کبالت و آهن در شکل B-۳ تایید کننده حضور کربن در چندسازه کربن فعال با نانوذرات کبالت - فریت است.

نانوچندسازه کبات 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 5 مشاهده می شود (شکل ۴) [۲۳].

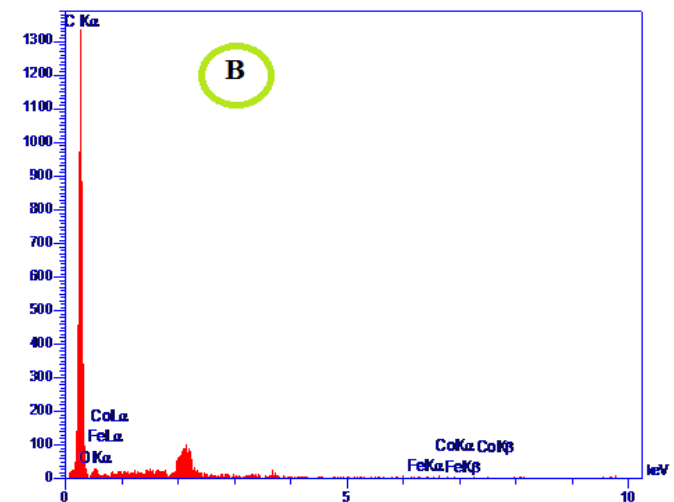
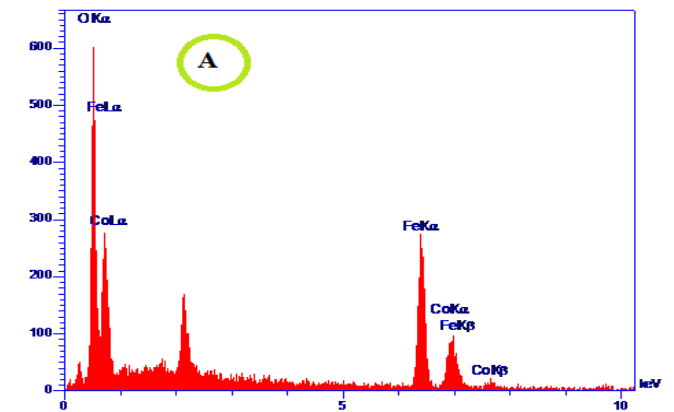


شکل ۴: اثر pH بر مقدار حذف رنگ کریزیودین جی توسط نانوچندسازه کبات فریت-کربن فعال

۳-۳- اثر مقدار جاذب بر مقدار حذف رنگ کریزیودین جی به وسیله نانوچندسازه کبات فریت/کربن فعال به منظور بررسی، مقدار جاذب، فرایند حذف رنگ با مقدارهای متفاوت ۰/۰۱، 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 ۵ انجام شد و نتیجه‌های به دست آمده در شکل ۵ نشان داده شده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش مقدار جاذب (۰/۰۱- ۰/۰۰۱) مقدار حذف رنگ افزایش و پس از آن (۰/۰۱۲- ۰/۰۱) ثابت می‌ماند. زیرا با افزایش مقدار نانوچندسازه، مساحت سطح و تعداد مکان فعال سطح افزایش وظرفیت جاذب برای حذف رنگ افزایش پیدا می‌کند. بنابراین، مقدار بهینه جاذب ۰/۰۱ گرم انتخاب شد.



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- تاثیر pH بر مقدار حذف رنگ به وسیله نانوچندسازه کبات فریت/کربن فعال

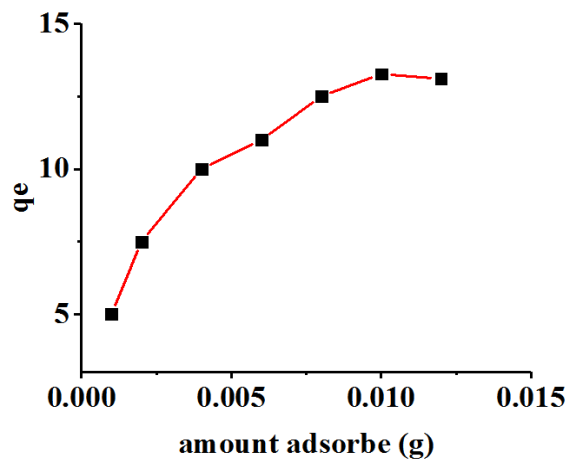
باتوجه به این که pH محلول نقش مهمی در فرایند حذف رنگ دارد، تاثیر pH محلول بر کارایی فرایند حذف رنگ مطالعه شد. همان طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، بیشترین حذف رنگ در pH برابر ۵ مشاهده می‌شود. باتوجه به این که سطح

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

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

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

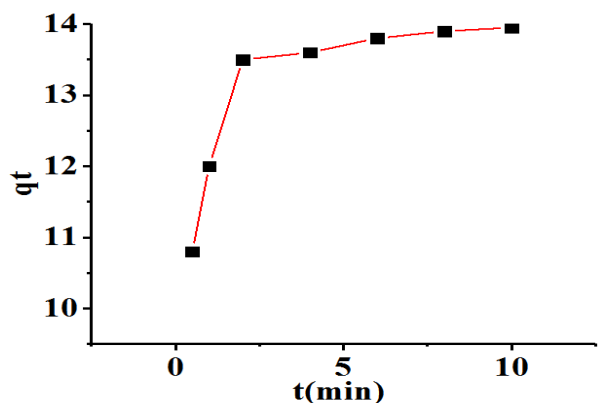
که در این معادله‌ها، q_e مقدار رنگ بر جاذب در حالت تعادل، q_t مقدار رنگ جذب شده بر جاذب در هر لحظه به ازای واحد جرم جاذب هر دو بر حسب (mg g^{-1}) در زمان t بر حسب دقیقه. K_1 و K_2 به ترتیب ثابت های سرعت سینتیک شبه درجه اول (min^{-1}) و شبه مرتبه دوم $(\text{gmg}^{-1} \text{min}^{-1})$ هستند. نتیجه های به دست آمده از بررسی سینتیک های جذب سطحی متفاوت برای جذب رنگ کریویبودین جی بر نانوچندسازه کبالت فریت-کربن فعال نشان داد که مقدارهای پارامترهای سینتیکی، برای مدل سینتیکی شبه مرتبه اول به ترتیب $k_1=0.201$ ؛ $Q_e(\text{calc})=3.9$ و $R^2=0.846$ برای مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم $k_2=0.084$. $Q_e(\text{calc})=13.15$ و $R^2=0.996$ برای مدل الوویج $\alpha=1.9$ ، $\beta=1.21$ ، و همان طور که مشاهده می‌شود، مدل الوویج کمترین ضریب همبستگی $(R^2=0.846)$ و مدل شبه مرتبه دوم بالاترین ضریب همبستگی $(R^2=0.996)$ را داشته‌اند. بنابراین، مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم، بیشترین سازگاری را با داده های آزمایش دارد. به عبارت دیگر، جذب سطحی رنگ کریویبودین جی بر جاذب نانوچندسازه از مدل شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند. تبعیت فرایند جذب رنگ بر سطح نانوچندسازه از مدل شبه مرتبه دوم، نشان دهنده آن است که سرعت کل فرایند جذب رنگ، تحت کنترل برهم‌کنش‌های شیمیایی قرار دارد. به طوراحتمال باتوجه به این که رنگ کریویبودین دارای ساختار آروماتیک و دارای پیوندهای دوگانه است، از راه برهم‌کنش $\pi-\pi$ با سطح نانوچندسازه که حاوی یون های آهن و کبالت است، برهم‌کنش داشته و بر سطح، جذب و حذف رنگ انجام می‌شود.



شکل ۵: اثر مقدار جاذب بر مقدار حذف رنگ کریویبودین جی توسط نانوچندسازه کبالت فریت/کربن فعال

۳-۴- اثر زمان اولتراسونیک و غلظت رنگ بر مقدار حذف رنگ کریویبودین جی به وسیله نانوچندسازه کبالت فریت/کربن فعال

تأثیر زمان اولتراسونیک در گستره زمانی ۱ تا ۱۰ دقیقه با ثابت نگه داشتن سایر پارامترها مورد بررسی قرار گرفت. همان طور که از نتایج شکل ۶ مشخص است، زمان اولتراسونیک ۳ دقیقه، بیشترین کارایی حذف رنگ را با نانو چندسازه را دارد و پس از آن، مقدارپخش ذرات و تماس با رنگ، شکل ثابتی را به خود خواهد گرفت. بنابراین، زمان ۳ دقیقه به عنوان مقدار بهینه در نظر گرفته شد. همچنین، غلظت در گستره غلظتی ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۱۵ و ۱۸ ppm با ثابت نگه داشتن سایر پارامترها مورد بررسی قرار گرفت. با افزایش غلظت، مقدار حذف رنگ افزایش می‌یابد.



شکل ۶: اثر زمان اولتراسونیک بر مقدار حذف رنگ کریویبودین جی توسط نانوچندسازه کبالت فریت/کربن فعال

ایزوترم فرندلیج نخستین منحنی هم دمایی است که در بررسی فرایند جذب استفاده می‌شود. مقدار ماده جذب شده، تابع مشخصات ماده جذب شونده، غلظت آن در محلول و همچنین، دما است. در مدل فرندلیج، انرژی جذب به طور نمایی با کامل شدن مراکز جذبی بر جاذب کاهش می‌یابد. ایزوترم‌های جذب به منظور تعریف جرم جذب شده از ماده جذب شونده به ازای واحد جرم ماده جاذب استفاده می‌شوند [۱۶ و ۱۷].

n ، میزان 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].

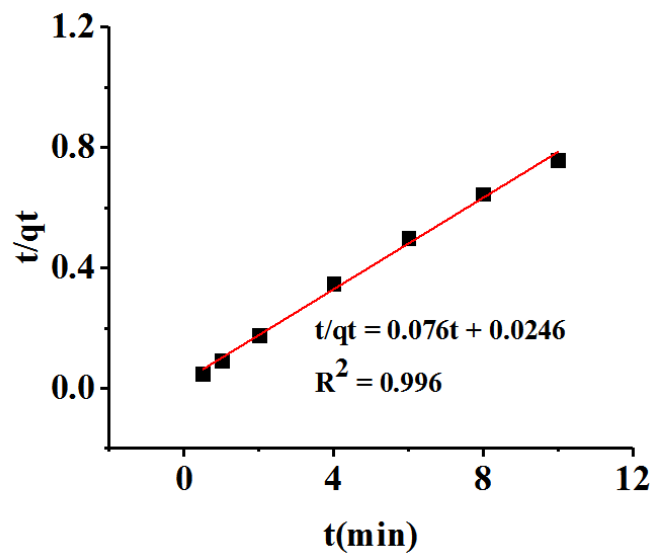
$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}K_F + (1/n)\text{Ln}C_e \quad (7)$$

K_f ثابت فرندلیج (l/g)، بیان کننده ضریب توزیع (جذب) است و نشان‌دهنده مقدارگونه جذب شده در غلظت تعادلی واحد، ربر جاذب است. همچنین، ثابت فرندلیج n مقدار انحراف از جذب خطی است.

پارامترهای فرندلیج شامل، $n=0.719$ ، $K_f=4.76 \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$ ، $\text{Ln}q_e$ (mg L^{-1}) به ترتیب از شیب و عرض از مبدا نمودار $\text{Ln}C_e$ بر حسب $\text{Ln}C_e$ به دست آمده‌اند. ایزوترم جذب تمکین یا معادله تمکین (ایزوترم‌های جذب) شامل فاکتوری است که به طور صریح بر هم‌کنش‌های بین جاذب و جذب شونده را در نظر می‌گیرد. پارامترهای تمکین، $B_1=8.84$ ثابت تمکین مرتبط به گرمای جذب سطحی و ثابت اتصال (L mg^{-1}) $K_T=2.05$ با استفاده از نمودار q_e بر حسب $\text{Ln}C_e$ 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، فرندلیج 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 فرندلیج ($R^2=0.997$) است. بنابراین، جذب سطحی رنگ کریوزودین جی بیشتر از ایزوترم جذبی فرندلیج پیروی می‌کند.



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

۳-۵ هم دماهای جذب

هم‌دمای جذب سطحی، به ارتباط بین مقدار گونه جذب سطحی شده و غلظت تعادلی آن در محلول و دردمای ثابت، گفته شود. ایزوترم‌های جذبی گوناگون مانند لانگمویر، فرندلیج 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 بر سطح جاذب به صورت تک لایه بوده و مکان‌های مشابه محدودی بر سطح جاذب وجود دارد و در تمامی سطح‌های جاذب، جذب یکسان و پیوندهای جذب، برگشت پذیر فرض می‌شوند. رابطه ایزوترم لانگمویر به صورت زیر بیان می‌شود [۱۶]:

$$C_e/q_e = 1/K_a Q_m + C_e/Q_m \quad (9)$$

که در آن q_e مقدار ماده جذب شده در واحد جرم جاذب یا ظرفیت جذب تعادلی (mg g^{-1})، C_e غلظت تعادلی نهایی ماده جذب شونده پس از برقراری تعادل (mg L^{-1})، K_a ثابت تعادلی جذب که به انرژی جذب مربوط می‌شود (mg L^{-1})، Q_m ماکزیم ظرفیت جذب به صورت تک لایه (mg g^{-1}) و b ثابت ایزوترم لانگمویر است که برای هر سیستم در دمای معین تعیین می‌شود. براساس ایزوترم لانگمویر ماکزیم ظرفیت جذب تئوری (mg.g^{-1}) $Q_m=11.62$ و ثابت جذب لانگمویر (mg^{-1}) $K=0.55$ به ترتیب با استفاده از شیب و عرض از مبدا نمودار C_e/q_e بر حسب C_e بدست آمده‌اند.

۴- نتیجه گیری

در این مطالعه، جذب سطحی کریویزودین جی با استفاده از کربن فعال پوشش داده شده با نانوذرات کبالت فریت (نانوچندسازه کبالت فریت/کربن فعال) بررسی شد. نتیجه های آنالیز SEM، EDX نمونه های $CoFe_2O_4$ و $CA-CoFe_2O_4$ نشان می دهد 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 $CA-CoFe_2O_4$ حضور گروه های کربن و اکسیژن در تصویر B (شکل ۳) به خوبی مشاهده می شود. همچنین، تصویر SEM در شکل B توزیع یکنواختی از ذرات را بر سطح کربن فعال نشان می دهد. براساس نتیجه های به دست آمده از مطالعه پارامترهای سینتیکی می توان نتیجه گرفت، مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم بیشترین سازگاری را با داده های آزمایش دارد و فرایند حذف رنگ بر سطح نانوچندسازه از مدل شبه مرتبه دوم نشان دهنده آن است که سرعت کل فرایند جذب رنگ تحت کنترل برهم کنش های شیمیایی قرار دارد. همچنین، با توجه به نتیجه های بدست آمده از مطالعه ایزوترم های جذب، جذب رنگ بر سطح نانوچندسازه از ایزوترم فرنرندلیچ تبعیت می کند. با توجه به اینکه مقدار $1/n$ بین ۰ تا ۱ است می توان نتیجه گرفت که سطح جاذب حالت ناهمگنی دارد. همچنین، با توجه به جدول مقایسه ای ۱ می توان نتیجه گرفت که جاذب $CA-CoFe_2O_4$ از کارایی لازم در حذف رنگ برخوردار است.

جدول ۱. مقایسه جاذب های متفاوت در حذف رنگ کریویزودین

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- $CoFe_2O_4$

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت های مادی و معنوی دانشگاه آزاد اسلامی واحد خرم آباد در این کار پژوهشی قدردانی و تشکر می کنند.

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 ZrO_2 . *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 TiO_2 nanoparticles on polyester support: central composite design approach. *Micro & Nano Letters*, 8, 958-963, 2011.
- [4]* حامد زنداور، معصومه فروتن کوهی، سید مهدی پور مرتضوی، میر مهدی زاهدی و عباس شارتی سیدانی، حذف ۲,۴-تری نیتروتولونن از پساب با استفاده از غشا نانوالیاف پلی وینیلیدن فلئورید، 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 $Fe_2O_3-ZnO-ZnFe_2O_4$ /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*

- [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 پوشش های نوین، دوره ۵، شماره ۱۹، زمستان ۱۳۹۵
- [22] احسن نادری، محمود ناصری، مقایسه خواص فیزیکی نانوکامپوزیت‌های $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{PVA}$ 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 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. W u, Y. Du, Chitosan/ Al_2O_3 -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.
- assisted extraction of Maxilon Red GRL dye from water samples using cobalt ferrite nanoparticles loaded on activated carbon 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.
- [18] N. Somaiah, T.V. Jayaraman, P.A. Joy, & D. Das, Magnetic and magneto elastic properties of Zn-doped cobalt-ferrites— $\text{CoFe}_2-x\text{Zn}_x\text{O}_4$ ($x= 0, 0.1, 0.2, \text{ and } 0.3$). *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.



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-COFe2O4, Nanocomposite, Removal of dye