

Methyl Violet Dye Absorption from Aqueous Solutions by Nanomagnetic Hydrogels Based on κ -Carrageenan and Acrylic Acid

Hossein Ghasemzadeh* and Sahel Shidrang

Department of Chemistry, Imam Khomeini International University, P.O. Box: 288, Qazvin, Iran

Received: 31 May 2015, accepted: 26 June 2016

ABSTRACT

Nanomagnetic hydrogels, based on κ -carrageenan and acrylic acid, were prepared for removal of methyl violet from aqueous solutions. κ -Carrageenan/acrylic acid-based hydrogels were prepared in aqueous solution in the presence of methylene bisacrylamide (MBA) and ammonium persulfate (APS), the former as a crosslinking agent and the latter as an initiator. The nanomagnetic hydrogels were obtained by co-precipitation of Fe (II) and Fe (III) ions in presence of ammonia solution. The effects of different variables such as contact time, temperature, amount of adsorbent, and pH were examined in relation to the sorption behavior of the methyl violet. The structure of the nanomagnetic hydrogels were studied by infrared spectroscopy (IR), thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The results of scanning electron microscopy and transmission electron microscopy showed that the magnetic nanoparticles in the hydrogel matrix were dispersed satisfactorily with approximate size of 5-15 nm. The maximum amount of adsorption reached approximately 86% under optimum conditions of 60 min, pH 8 and initial dye concentration of 10 ppm. The adsorption capacity increased with temperature and pH. This study showed that the obtained nanomagnetic hydrogels with high removal efficiency and low reaction time could be used as effective adsorbents of methyl violet dyes from aqueous solution and for simple separation by a magnetic field. The equilibrium process of removing metal ions by nanomagnetic hydrogels could be evaluated efficiently using the Langmuir, Freundlich and Temkin models.

Keywords:

κ -Carrageenan,
hydrogel,
nanomagnetic,
methyl violet,
dye adsorption

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hoghasemzadeh@gmail.com

Please cite this article using:

Ghasemzadeh H., and Shidrang S., Methyl Violet Dye Absorption from Aqueous Solutions by Nanomagnetic Hydrogels Based on κ -Carrageenan and Acrylic Acid, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **29**, 365-376, 2016.

جذب رنگینه بنفش متیل از محلول‌های آبی به وسیله هیدروژل‌های نانومغناطیسی بر پایه کاپاکاراگینان و آکرلیک اسید

حسین قاسم‌زاده*، ساحل شیدرنگ

قزوین، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، صندوق پستی ۲۸۸

دریافت: ۱۳۹۴/۳/۱۰، پذیرش: ۱۳۹۵/۴/۶

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و نهم، شماره ۴،
صفحه ۳۶۶-۳۶۵، ۱۳۹۵
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883

چکیده

در این مطالعه، از هیدروژل‌های نانومغناطیسی تولید شده بر پایه کاپاکاراگینان و آکرلیک اسید برای حذف رنگینه بنفش متیل از محلول‌های آبی استفاده شد. ابتدا هیدروژل‌ها با استفاده از کاپاکاراگینان و آکرلیک اسید در مجاورت آمونیوم پرسولفات، به‌عنوان آغازگر رادیکالی و متیلن بیس‌آکریل‌آمید، به‌عنوان شبکه‌ساز در محیط آبی تهیه شدند. سپس، هیدروژل‌های نانومغناطیسی با فرایند هم‌رسوبی یون‌های آهن دو و سه‌ظرفیتی در محلول آمونیاک تهیه شدند. اثر متغیرهای مختلف، مانند زمان تماس، غلظت اولیه رنگینه، دما، مقدار جاذب و pH روی رفتارهای جذب رنگینه بنفش متیل در محیط آبی بررسی شد. ساختار هیدروژل نانومغناطیسی تهیه شده با روش‌های طیف‌سنجی زیرقرمز (IR)، گرماوزن‌سنجی (TGA)، میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM) و میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM) مطالعه شد. نتایج به‌دست آمده از تصاویر SEM و TEM نمونه‌ها نشان داد، نانوذرات مغناطیسی آهن پراکنندگی مناسبی در بستر هیدروژل دارند و اندازه تقریبی آن‌ها حدود ۱۵-۵ nm است. در شرایط بهینه شامل زمان ۶۰ min و pH برابر ۸ در شرایطی که غلظت اولیه رنگ برابر ۱۰ ppm بود، بیشترین مقدار جذب رنگینه حدود ۸۶٪ به‌دست آمد. با افزایش دما و pH محلول، درصد جذب رنگینه افزایش یافت. نتایج این مطالعه نشان داد، هیدروژل‌های نانومغناطیسی با بازده زیاد و زمان کوتاه واکنش می‌توانند به‌عنوان جاذب مؤثر برای حذف رنگینه بنفش متیل از محلول‌های آبی استفاده شوند و سپس به‌وسیله میدان مغناطیسی به سهولت جداسازی شوند. فرایند حذف تعادلی یون‌های فلزی به‌کمک هیدروژل‌های نانومغناطیسی به‌خوبی با الگوی لانگمیر، فروندلیچ و تمکین بیان شده است.

واژه‌های کلیدی

کاپاکاراگینان،
هیدروژل،
نانومغناطیسی،
رنگینه بنفش متیل،
جذب رنگینه

مقدمه

هیدروژل‌ها شبکه‌های سه‌بعدی از پلیمرهای آبدوست هستند که در آب نامحلول باقی می‌مانند و قابلیت جذب و نگهداری مقادیر زیادی آب و محلول‌های آبی را حتی زیر فشار دارند [۱]. تغییر کوچک در شرایط محیط مانند تغییر pH، دما و جریان الکتریکی می‌تواند تغییرات سریع و برگشت‌پذیر در هیدروژل‌های حساس به محیط ایجاد کند [۲]. هیدروژل‌ها در پزشکی و مهندسی پزشکی در تهیه پانسمان برای زخم و پوشش‌ها، ساخت عدسی‌های چشمی و سامانه‌های انتقال دارو، ساخت غشاهای زیستی و تولید حسگرهای زیستی؛ در کشاورزی برای تصفیه آب، کمک به کشت گیاهان در مناطق بیابانی و کمک به بیابان‌زدایی و تثبیت شن‌های روان و در بخش بهداشت برای تولید فراورده‌های بهداشتی همچون پوشک بچه، دستمال و به‌عنوان پرکننده و نگه‌دارنده رطوبت کاربردهای فراوانی دارند. سایر کاربردهای هیدروژل‌ها در حذف آلودگی ناشی از فلزات سنگین و رنگ‌هاست [۳،۴]. گروه‌های عاملی موجود در ساختار هیدروژل با گروه‌های شیمیایی رنگ‌دانه‌ها دارای برهم‌کنش‌های مختلف، مانند نیروی جاذبه الکتروستاتیک، جاذبه دوقطبی-دوقطبی و پیوند هیدروژنی هستند که امکان حذف آن‌ها را از پساب‌ها فراهم می‌کند [۵].

هیدروژل‌های نانومغناطیسی به دلیل سطح تماس زیاد دارای ظرفیت جذب زیاد هستند و به دلیل حذف مشکلاتی مانند صاف کردن و جداسازی مرکزگریزی [۶،۷] و سهولت جداسازی به‌کمک میدان مغناطیسی در سال‌های اخیر مورد توجه بسیار قرار گرفته‌اند [۸].

پلی‌ساکاریدها از متداول‌ترین مواد در تهیه هیدروژل‌های پایه طبیعی هستند. کاراگینان‌ها پلی‌ساکاریدهای خطی دارای گروه سولفات هستند که از سلول‌های گیاهی جلبک‌های قرمز ردوفیسی استخراج می‌شوند. همه کاراگینان‌ها دارای واحدهای تکراری با اتصالات β -D-۳-گالاکتوپیرانوزی و β -D-۴-گالاکتوپیرانوزی هستند [۹].

رنگینه بنفش متیل، رنگ کاتیونی محلول در آب است که در صنایع رنگرزی برای رنگ‌آمیزی زیستی و در دامپزشکی به‌عنوان افزودنی به غذای مرغ و جلوگیری از انتشار باکتری‌های مضر استفاده می‌شود [۱۰]. به دلیل استفاده گسترده از رنگینه‌های کاتیونی، مثل بنفش متیل در فرایندهایی نظیر رنگ کردن کاغذ، رنگرزی پنبه و پشم و تولید رنگ مو، حجم تولید و مصرف و در نتیجه آلودگی حاصل از آن‌ها بسیار زیاد است [۱۱]. رنگینه‌های کاتیونی به‌طور معمول از رنگ‌های آنیونی سمی‌تر هستند [۱۲]. بنفش متیل عامل سرطان‌زای قوی است که باعث التهاب چشم، آسیب به قرنیه و حساس شدن چشم به نور می‌شود [۱۳]. استنشاق این رنگینه ممکن است، باعث سوزش مجاری تنفسی، استفراغ، اسهال، سردرد و سرگیجه شود و

قرارگرفتن طولانی‌مدت در معرض این رنگینه ممکن است، باعث آسیب دیدن غشای مخاطی و دستگاه گوارشی شود. وجود این رنگینه در آب، نفوذ نور خورشید به لایه‌های پایین‌تر را کاهش می‌دهد. بنابراین، روی زندگی آبزیان اثر می‌گذارد [۱۴]. در طول سال‌ها، برای حذف این رنگینه از روش‌هایی مانند تخریب اکسایشی [۱۵]، روش‌های الکتروشیمیایی [۱۶]، جداسازی غشایی [۱۷] و جذب و تخریب زیست‌شیمیایی [۱۸] استفاده شده است. اما، این روش‌ها به انرژی و هزینه زیاد نیاز دارد و کارایی زیادی ندارند. از طرف دیگر، روش جذب به دلیل ارزانی و سهولت بهره‌برداری روشی مؤثر برای حذف رنگینه‌هاست. استفاده از جاذب‌هایی مانند کربن فعال، اثربخشی زیادی برای حذف رنگینه دارند [۱۹]، اما مشکل استفاده از کربن فعال جداسازی آن از محلول است که پس از استفاده از آن، لجن حاصل دور ریخته شده و مجدداً باعث تولید آلودگی می‌شود. امروزه استفاده از هیدروژل‌ها و هیدروژل‌های نانومغناطیسی به‌عنوان جاذب‌های مؤثر توجه بسیاری را به خود جلب کرده است [۲۰].

در این پژوهش، جذب رنگینه بنفش متیل به‌کمک هیدروژل‌های نانومغناطیسی تهیه شده برپایه کاپاکاراگینان و آکرلیک اسید بررسی شد. تاکنون گزارشی مبنی بر استفاده از این هیدروژل‌های نانومغناطیسی برپایه کاپاکاراگینان و آکرلیک اسید تهیه شده برای جذب رنگینه گزارش نشده است. این هیدروژل‌ها با استفاده از کاپاکاراگینان و آکرلیک اسید به روش پلیمرشدن رادیکالی تهیه شدند. هیدروژل‌های نانومغناطیسی با استفاده از نمک‌های آهن دو و سه ظرفیتی و به روش هم‌رسوبی در محیط قلبیایی تهیه شدند. در مرحله بعد با تغییر عوامل مختلف مانند دما، pH، زمان و غلظت، جذب رنگینه به‌وسیله این ترکیبات بررسی شد. ساختار هیدروژل‌های نانومغناطیسی تهیه شده با استفاده از روش‌های مختلف دستگاهی مانند FTIR، SEM و TEM تأیید و پایداری گرمایی آن‌ها با TGA بررسی شد. همچنین، رفتار جذب با هم‌دمای لانگمیر، فروندلیچ و تمکین مطالعه شد.

تجربی

مواد

کاپاکاراگینان و آمونیم پرسولفات (APS) از شرکت Fluka سوئد، آکرلیک اسید (AA) از شرکت نوین شیمیایران، متیلن بیس آکریل آمید (MBA) و رنگینه بنفش متیل با ساختاری که در **طرح ۱** نشان داده شده به‌عنوان رنگ‌دانه کاتیونی از شرکت Sigma و نیز اتانول ۹۶ درجه از شرکت بیدستان ایران برای خشک کردن هیدروژل تهیه شد.

حل شده بود، به ظرف واکنش اضافه شد. سپس، 0.20 g کربن فعال به مخلوط واکنش افزوده شد و واکنش به مدت 30 min ادامه یافت. در مرحله بعد، ژل تشکیل شده از حمام آب خارج شده و در 100 mL اتانول 96 درجه غوطه‌ور شد تا کاملاً خشک شود. این ژل‌های خشک شده را پس از قطعه‌قطعه کردن روی شیشه ساعت قرار داده و سپس درون گرم‌خانه با دمای 50°C به مدت 20 h قرار داده شدند تا کاملاً خشک شوند.

سنتز هیدروژل‌های نانومغناطیسی

از روش هم‌رسوبی برای تولید هیدروژل‌های نانومغناطیسی استفاده شد. در این شیوه 0.103 g از آهن کلرید دوظرفیتی با 0.283 g از آهن کلرید سه‌ظرفیتی در آب مقطر به حجم 50 mL مخلوط شد. سپس، 0.10 g هیدروژل خشک پس از رسیدن به تورم تعادلی به ظرف واکنش اضافه شد و به مدت یک روز در دمای محیط قرار گرفت. سپس، حدود 7 mL محلول آمونیاک به ظرف‌های حاوی واکنش‌گرها اضافه شد تا pH محلول 10 شود. هم‌زدن این محلول‌ها به مدت $2-1 \text{ h}$ ادامه یافت و پس از صاف کردن، ژل باقی‌مانده با آب مقطر شسته شد. سپس، هیدروژل در 100 mL اتانول 96 درجه قرار گرفت تا آبگیری شود.

ژل‌های تیره‌رنگ حاصل به مدت 24 h در دمای 50°C درون گرم‌خانه خشک شدند. شکل ۱ تصویری از هیدروژل نانومغناطیسی را نشان می‌دهد.

اندازه‌گیری تورم هیدروژل‌ها

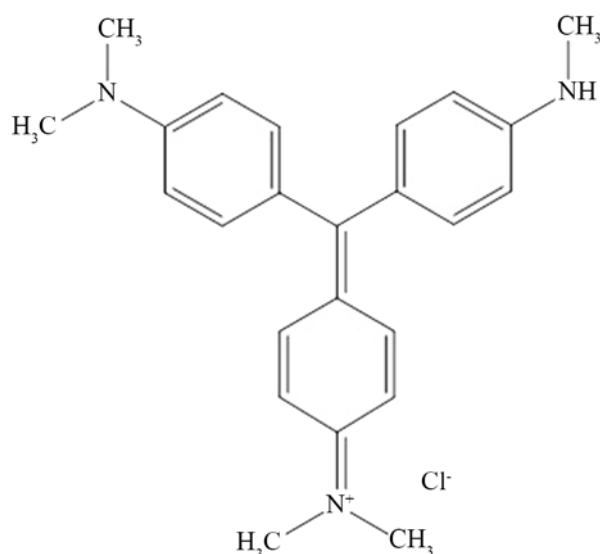
مقدار 0.10 g از پودر جامد هیدروژل‌های ساخته شده با اندازه ذرات $350-250 \mu\text{m}$ در 100 mL آب مقطر غوطه‌ور شده و به مدت



(ب)

(الف)

شکل ۱- (الف) هیدروژل نانومغناطیسی به‌دست آمده برپایه کاپاکاراگینان و آکرلیک اسید و (ب) جذب هیدروژل نانومغناطیسی به‌وسیله آهن‌ربا.



طرح ۱- ساختار رنگینه بنفش متیل [۲۱].

دستگاه‌ها و روش‌ها

طیف‌سنج زیرقرمز (IR) Brucker مدل Tensor 27 ساخت آلمان، دستگاه جذب فرابنفش-مرئی M 350 Double Beam ساخت انگلستان، گرم‌وزن‌سنج (TGA) Perkin Elmer SII ساخت آمریکا، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) Zeiss-EM10C 80 KV و میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) Asl 2100 Soren Technology هر دو ساخت آلمان به‌کار گرفته شد.

سنتز هیدروژل پایه

برای تهیه هیدروژل 0.10 g کاپاکاراگینان و 4 mL آکرلیک اسید به‌کار رفت که 30% آن با سدیم هیدروکسید خنثی شد. همچنین، 0.10 g آمونیم پرسولفات به‌عنوان آغازگر گرمایی و 0.10 g متیلن بیس‌آکریل آمید به‌عنوان عامل شبکه‌ساز استفاده شد. ابتدا کاراگینان در مقدار معینی آب مقطر جوشیده حل شد. سپس، درون حمام آب با دمای 80°C قرار گرفت و با هم‌زدن مکانیکی با سرعت 180 rpm هم‌زده شد تا محلول یکنواختی به‌دست آید. سپس، 0.10 g آمونیم پرسولفات، که در 5 mL آب مقطر سرد حل شده بود، به آن اضافه شد. این محلول به مدت 2 min تا 3 min با هم‌زدن مکانیکی هم‌زده شد. سپس، آکرلیک اسید جزئی خنثی شده (شامل 4 mL آکرلیک اسید همراه با 0.70 g سدیم هیدروکسید حل شده در 5 mL آب مقطر جوشیده و سرد) به ظرف واکنش اضافه و به مدت 1 min با هم‌زدن مکانیکی هم‌زده شد تا محلول یکنواختی ایجاد شود. در مرحله بعد، 0.10 g متیلن بیس‌آکریل آمید که در 5 mL آب مقطر جوشیده و سرد

بررسی رفتار جذب

رفتار جذب با الگوهای جذب لانگمیر، فروندلیچ و تمکین بررسی شدند. الگوی لانگمیر جذب تک‌لایه روی سامانه همگن را توصیف می‌کند [۲۴]. در الگوی جذب لانگمیر فرض بر این است که فرایند جذب، پویا باشد. در حالت تعادل، تعداد مولکول‌هایی که در واحد زمان جذب می‌شوند، برابر با تعداد مولکول‌هایی هستند که واجذب می‌شوند. الگوی لانگمیر با معادله (۵) بیان می‌شود [۲۵]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{(K_L q_m)} + \frac{C_e}{q_m} \quad (5)$$

در این معادله، q_e مقدار رنگ جذب شده در واحد جرم جاذب (mg/g) و C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه و نهایی محلول (mg/L) است. q_m بیشینه مقدار رنگ لازم برای تشکیل یک لایه، m جرم جاذب (g) و K_L ثابت تعادل لانگمیر (mg/L) است که به انرژی جذب بستگی دارد. الگوی هم‌دمای فروندلیچ معادله تجربی است که جذب روی سامانه ناهمگن را توصیف می‌کند و تنها به جذب تک‌لایه محدود نمی‌شود. الگوی فروندلیچ با معادله (۶) بیان می‌شود:

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \text{Log } C_e \quad (6)$$

در این معادله، q_e مقدار رنگ جذب شده در واحد جرم جاذب (mg/g)، C_e غلظت نهایی محلول (mg/L) و n ثابت فروندلیچ و نشان‌دهنده انرژی پیوندهای بین رنگینه و جاذب است. K_F ثابت هم‌دمای فروندلیچ (mg/g) و نشان‌دهنده قدرت جذب است. الگوی تمکین با معادله (۷) بیان می‌شود:

$$X = a_s + b \text{Ln } C_e \quad (7)$$

در این معادله، X مقدار رنگینه جذب شده در واحد جرم جاذب (mg/g)، C_e غلظت نهایی محلول (mg/L) و b مقداری ثابت است که به شدت جذب بستگی دارد. a_s ثابت دیگری است که به ظرفیت جذب بستگی دارد.

نتایج و بحث

بررسی پراکندگی و اندازه ذرات نانومغناطیسی با SEM و TEM
در شکل ۲ تصویر TEM هیدروژل‌های نانومغناطیسی سنتز شده

در ۲۴ h در دمای محیط قرار گرفت تا تورم هیدروژل‌ها کامل شود. هیدروژل‌های متورم از صافی عبور داده شد و پس از گذشت ۵ min مقدار تورم نمونه‌ها براساس معادله (۱) اندازه‌گیری شد [۲۲]:

$$SR = \frac{(w_2 - w_1)}{w_1} \quad (1)$$

در این معادله، w_1 وزن نمونه خشک (g)، w_2 وزن هیدروژل متورم (g) و SR مقدار تورم نمونه‌هاست (g/g). صحت اندازه‌گیری‌ها برابر $\pm 3\%$ بود. انحراف استاندارد برای داده‌ها براساس معادله (۲) به‌دست آمد:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N-1}} \quad (2)$$

که در آن $(X_i - \bar{X})^2$ برابر با انحراف از آمارین اندازه‌گیری و N برابر با تعداد تکرار هر اندازه‌گیری (در اینجا $N=3$) است.

اندازه‌گیری جذب رنگینه بنفش متیل

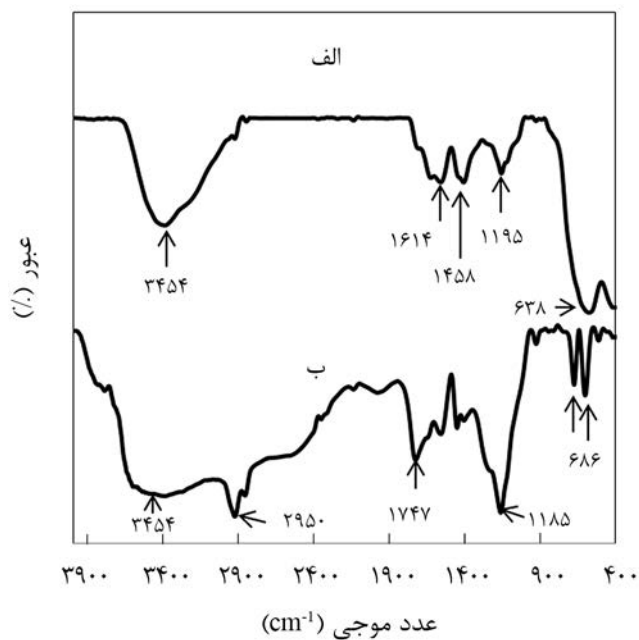
برای اندازه‌گیری مقدار جذب رنگینه بنفش متیل، محلول‌های استاندارد با غلظت‌های ۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰ mg/L از محلول رنگینه حاصل تهیه و جذب آن‌ها با دستگاه جذب فرابنفش - مرئی (UV-Vis) اندازه‌گیری شد. اثر عوامل مختلف مانند pH، دما، زمان تماس، مقدار جاذب و غلظت اولیه رنگ روی درصد جذب و ظرفیت جذب هیدروژل‌های نانومغناطیسی بررسی شد. تمام آزمون‌ها روی همزن مغناطیسی با سرعت ۷۰ rpm انجام شد. مقدار درصد جذب نهایی هیدروژل‌های نانومغناطیسی از معادله (۳) محاسبه شد:

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

در این معادله، RE درصد جذب تعادلی، C_0 و C_e غلظت اولیه و نهایی محلول رنگ (mg/L) است. ظرفیت جذب رنگ از معادله (۴) محاسبه شد [۲۳]:

$$Q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (4)$$

در این معادله، Q ظرفیت جذب رنگینه برحسب مقدار رنگینه جذب شده به ازای واحد وزن جاذب (mg/g)، C_0 و C_e غلظت اولیه و نهایی محلول رنگینه (mg/L)، m جرم نمونه (g) و V حجم محلول (L) است.

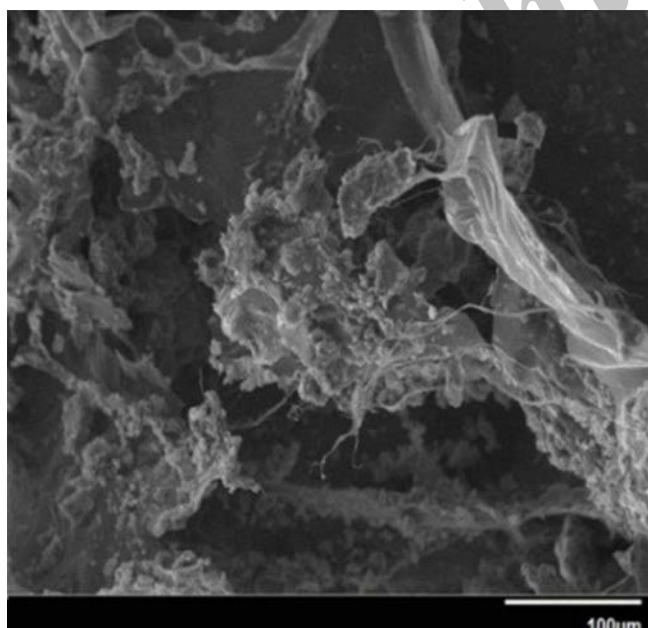


شکل ۴- طیف FTIR: (الف) هیدروژل نانومغناطیسی و (ب) هیدروژل به دست آمده برپایه کاپاکاراگینان و آکرلیک اسید.

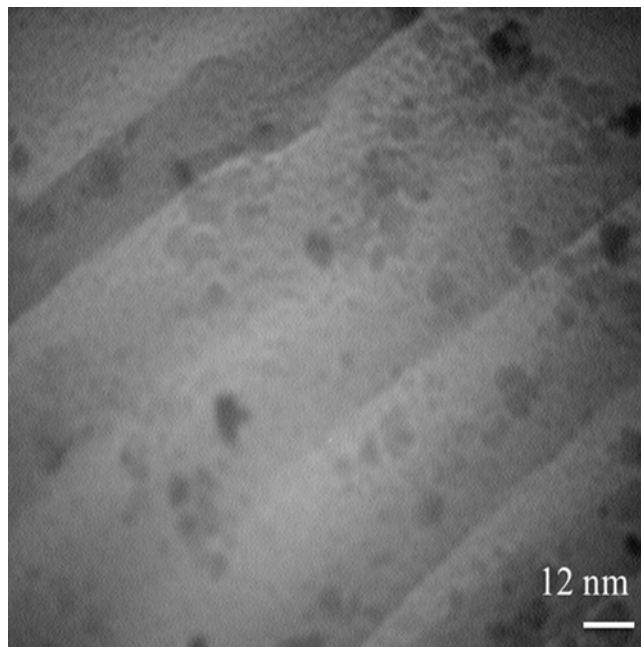
تماس افزایش می‌یابد.

تأیید ساختار نمونه‌های سنتز شده با طیف‌سنجی زیرقرمز

طیف زیرقرمز هیدروژل و هیدروژل نانومغناطیسی در شکل ۴ نشان داده شده است. در طیف مربوط به هیدروژل، ارتعاش کششی مربوط

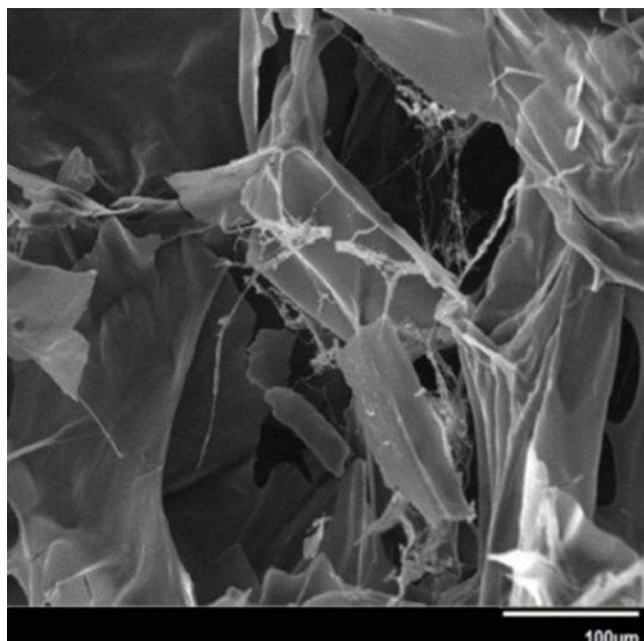


(ب)



شکل ۲- تصویر TEM هیدروژل نانومغناطیسی با بزرگ‌نمایی ۱۶۰۰۰۰.

نشان داده شده است. این تصویر نشان می‌دهد، اندازه این نانوذرات در محدوده ۵-۱۵ nm قرار دارد. تصاویر SEM نمونه هیدروژل نانومغناطیسی در شکل ۳ مشاهده می‌شود. همان‌طور که در این تصویرها مشاهده می‌شود، سطح پلیمر در بین حفره‌های هیدروژل به وسیله نانوذرات مغناطیسی پوشیده شده است. می‌توان نتیجه گرفت، با اصلاح هیدروژل به وسیله ذرات نانومغناطیسی مقدار سطح



(الف)

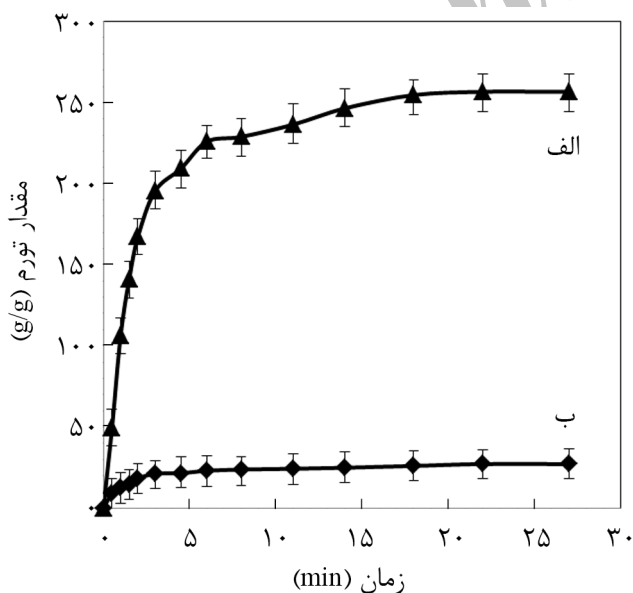
شکل ۳- تصاویر SEM: (الف) هیدروژل و (ب) هیدروژل نانومغناطیسی با بزرگ‌نمایی ۵۰۰.

بررسی سینتیک تورم هیدروژل‌ها

شکل ۶ نمودار سینتیک تورم مربوط به هیدروژل تهیه شده برپایه کاپاکاراگینان و آکرلیک اسید و هیدروژل نانومغناطیسی را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، مقدار تورم در هیدروژل نانومغناطیسی نسبت به نمونه دیگر خیلی کمتر است. احتمالاً دلیل این است که نانوذرات مغناطیسی می‌توانند تا حدودی نقش شبکه‌ساز را داشته باشند و مانع نفوذ آب درون شبکه هیدروژل می‌شوند. مقدار جذب آب ابتدا به‌طور فزاینده‌ای افزایش می‌یابد و سپس به‌تدریج کم می‌شود. در نهایت، جذب به تعادل می‌رسد. زمان لازم برای رسیدن به ظرفیت تورم تعادلی پس از تقریباً ۳ min فراهم می‌شود. بنابراین، سرعت جذب آب در این هیدروژل زیاد بوده و برای کاربردهایی که به جذب سریع حلال نیاز است، می‌تواند به‌عنوان گزینه‌ای مناسب مورد توجه قرار گیرد. سرعت جذب آب می‌تواند براساس معادله (۸) بیان شود [۲۶]:

$$S_t = S_e (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \quad (8)$$

در این معادله، S_t مقدار تورم در زمان t (g/g)، S_e مقدار تورم تعادلی در زمان t (g/g) (min) و τ پارامتر سرعت است و زمانی را نشان می‌دهد که هیدروژل ۶۳٪ تورم تعادلی را کسب کرده باشد. مقدار τ برای هیدروژل و هیدروژل نانومغناطیسی به‌ترتیب برابر با ۲/۰۷ و ۲/۷۰ min است.

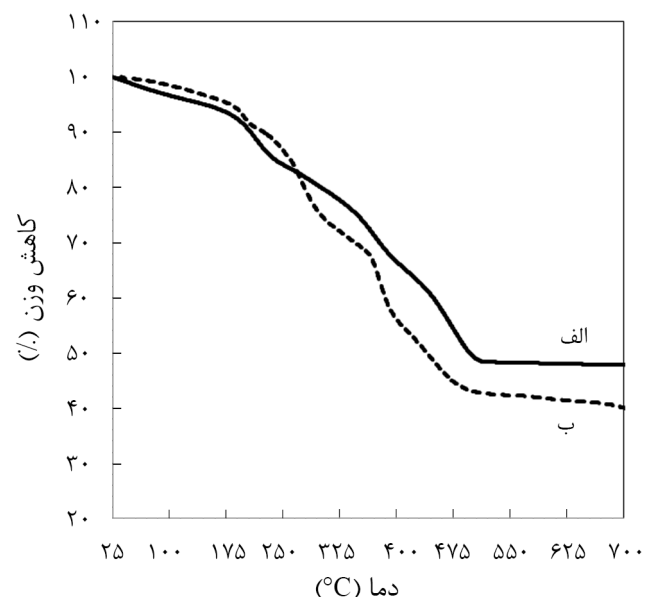


شکل ۶- سینتیک تورم: (الف) هیدروژل و (ب) هیدروژل نانومغناطیسی شامل ۳/۷٪ وزنی کربن فعال.

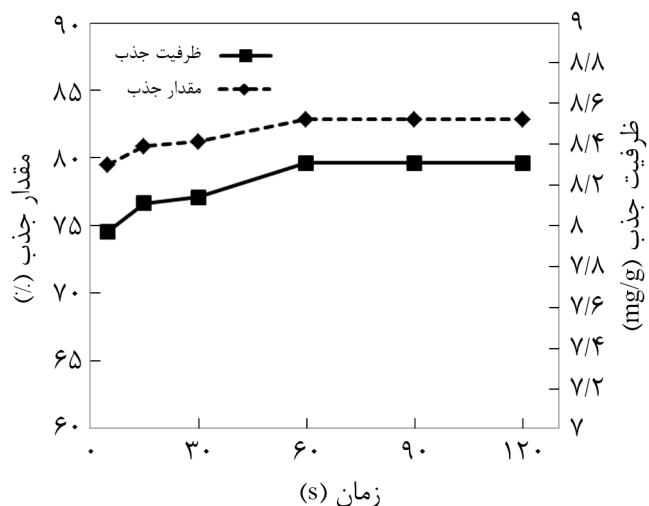
به گروه کربونیل کربوکسیلیک اسید در ناحیه 1743 cm^{-1} مشاهده می‌شود. جذب O-H گروه کربوکسیلیک اسید به شکل جذب خیلی پهن در ناحیه $2500-3500 \text{ cm}^{-1}$ مشاهده می‌شود. جذب N-H در ناحیه $3300-3400 \text{ cm}^{-1}$ به علت وجود جذب پهن O-H اسیدی پوشانده شده است. همچنین، جذب در ناحیه $1043, 924, 842 \text{ cm}^{-1}$ و 1152 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های پیوندهای D-گالاکتوز-۴-سولفات، ۶،۳-انیدرو-D-گالاکتوز، اتصال گلیکوزیدی و جذب کششی سولفات استراست. در طیف مربوط به هیدروژل نانومغناطیسی، جذب موجود در 638 cm^{-1} وجود گروه Fe-O را تأیید می‌کند. همچنین، پهنای پیک در ناحیه $2500-3500 \text{ cm}^{-1}$ کاهش یافته است که احتمالاً به دلیل کاهش پیوندهای هیدروژنی و تشکیل برهم‌کنش‌های یون-دوقطبی میان گروه‌های هیدروکسیل و یون‌های آهن است.

بررسی پایداری گرمایی نمونه‌ها با گرماوزن‌سنجی

شکل ۵ دمانگاشت هیدروژل، آکرلیک اسید و هیدروژل نانومغناطیسی را نشان می‌دهد. طبق شکل، هیدروژل نانومغناطیسی پایداری بیشتری از هیدروژل سنتز شده برپایه کاپاکاراگینان دارد. همچنین مشاهده می‌شود، به‌کارگیری نانوذرات آهن اکسید در بستر هیدروژل موجب افزایش پایداری گرمایی شده است. در دمای 650°C برای هیدروژل و هیدروژل مغناطیسی به ترتیب ۵۸/۸۹ و ۵۲/۹۳٪ کاهش وزن مشاهده می‌شود.



شکل ۵- دمانگاشت TGA: (الف) هیدروژل نانومغناطیسی و (ب) هیدروژل برپایه کاپاکاراگینان و آکرلیک اسید.



شکل ۸- نمودار درصد جذب و ظرفیت جذب رنگینه بنفش متیل به وسیله هیدروژل نانومغناطیسی در زمان‌های متفاوت (شرایط جذب: غلظت رنگینه ۱۰ mg/L، مقدار جاذب ۰/۰۵ g، دمای ۲۵°C و pH برابر ۸).

جذب با سرعت کمتری افزایش می‌یابد.

اثر دما بر جذب رنگینه بنفش متیل

جذب رنگینه بنفش متیل در دماهای مختلف (۲۵°C تا ۹۰°C) بررسی شد. دما می‌تواند نقش مهمی بر فرایند جذب داشته باشد. نتایج نشان می‌دهد، با افزایش دمای محلول ظرفیت جذب هیدروژل‌های نانومغناطیسی به مقدار کمی افزایش می‌یابد. با توجه به شکل ۹، در دماهای بیشتر، مکان‌های فعال بیشتری برای جذب رنگینه کاتیونی در دسترس است که به دلیل افزایش تحرک بیشتر رنگینه‌های کاتیونی، مقدار جذب افزایش یافته است.

اثر غلظت رنگینه بر مقدار جذب

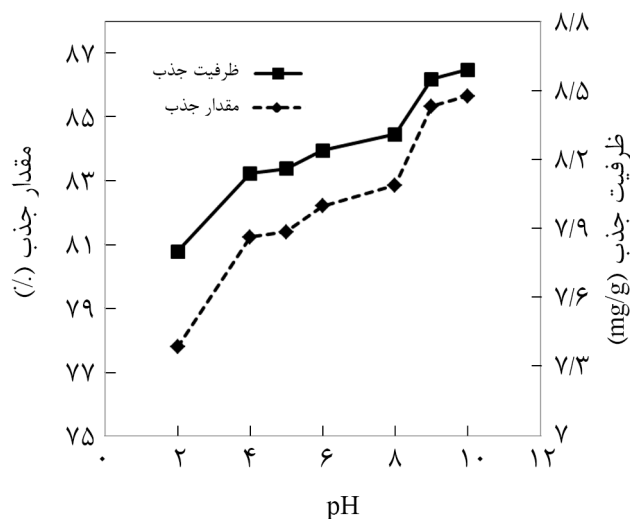
اثر غلظت رنگینه بنفش متیل روی ظرفیت جذب هیدروژل‌های نانومغناطیسی با تغییر غلظت اولیه رنگینه از ۲ mg/L به ۱۰ mg/L مطالعه شد. نتایج در شکل ۱۰ نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل مشخص شده است، با افزایش غلظت اولیه رنگینه از ۲ mg/L به ۱۰ mg/L مقدار جذب آن افزایش یافته است. با افزایش غلظت اولیه رنگینه مقدار بیشتری از رنگینه با سطح جاذب برهم‌کنش دارد و سبب افزایش مقدار جذب می‌شود. مطالعات مشابهی را پژوهشگران در بررسی غلظت اولیه برای حذف رنگینه بنفش متیل انجام داده‌اند. طبق این مطالعات، با افزایش غلظت اولیه

اثر pH بر جذب رنگینه بنفش متیل

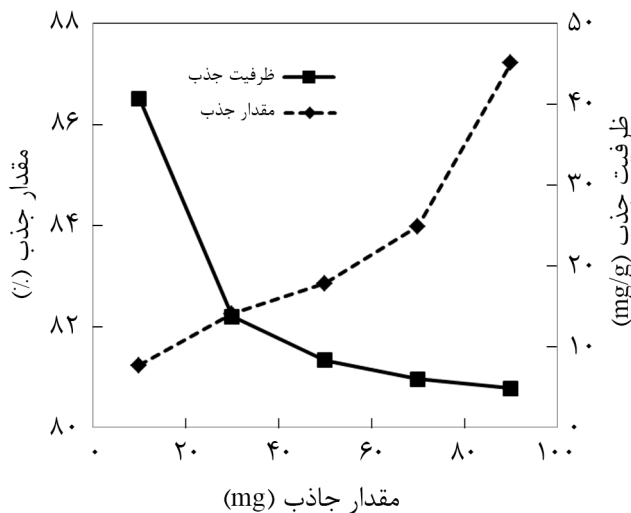
شکل ۷ نمودار ظرفیت و درصد حذف رنگینه بنفش متیل را نسبت به pH نشان می‌دهد. هنگامی که pH از ۲ به ۱۰ تغییر می‌کند، افزایش جذب رنگ بنفش متیل مشاهده می‌شود. با افزایش pH به دلیل افزایش یون‌های کربوکسیلات و جاذبه بیشتر با رنگینه کاتیونی، مقدار جذب افزایش یافته است. در pH کمتر از ۷، یون‌های کربوکسیلات به گروه کربوکسیلیک تبدیل شده و جذب کاهش می‌یابد. به عبارت دیگر، در شرایط اسیدی رقابتی بین یون‌های H^+ موجود در محیط و رنگینه کاتیونی برای جذب شدن بر سطح جاذب وجود دارد. بنابراین، مقدار جذب رنگینه کاهش می‌یابد. در نتیجه ملاحظه می‌شود، در محیط خنثی و قلیایی بیشترین درصد حذف رنگینه مشاهده می‌شود [۲۷].

اثر زمان تماس بر جذب رنگینه بنفش متیل

اثر زمان تماس بر جذب رنگینه بنفش متیل بررسی شد. همان‌طور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود، فرایند جذب رنگینه بنفش متیل به وسیله هیدروژل‌های نانومغناطیسی ابتدا سریع بوده و پس از گذشت حدود ۵ min از شروع هم‌خوردن مقدار جذب تقریباً با سرعت کمتری افزایش یافته است. به عبارت دیگر، جذب سریع رنگینه بنفش متیل به وسیله جاذب‌ها را می‌توان به دلیل سطح جذب زیاد نسبت داد [۲۸] و از آنجا که تعداد مکان‌های فعال برای جذب رنگ در هر سامانه معین و محدود است، با گذشت زمان و سپردن مکان‌های فعال مقدار



شکل ۷- نمودار درصد جذب و ظرفیت جذب رنگینه بنفش متیل به وسیله هیدروژل نانومغناطیسی برحسب pH (شرایط جذب: غلظت رنگینه ۱۰ mg/L، مقدار جاذب ۰/۰۵ g، زمان تماس ۶۰ min و دمای ۲۵°C).



شکل ۱۱- نمودار درصد جذب و ظرفیت جذب رنگینه بنفش متیل به وسیله هیدروژل نانومغناطیسی در مقادیر مختلف جاذب (شرایط جذب: غلظت رنگینه ۱۰ mg/L، زمان تماس ۶۰ min، دمای ۲۵°C و pH برابر ۸).

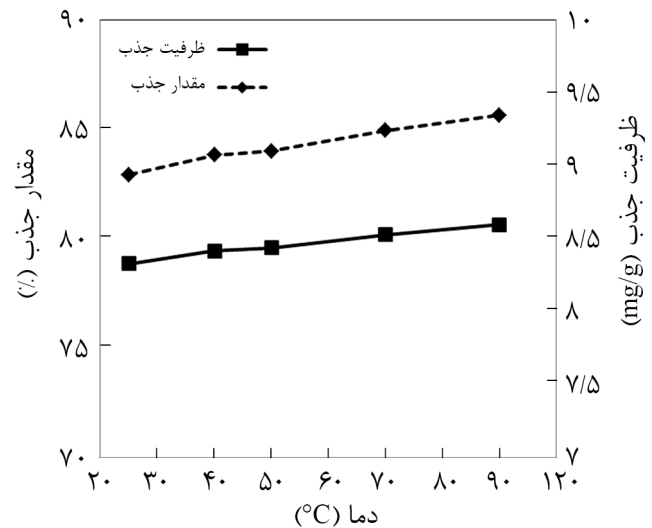
۸۸٪ به ۷۱٪ کاهش می‌یابد.

اثر مقدار هیدروژل‌های نانومغناطیسی بر جذب رنگینه بنفش متیل

اثر مقدار جاذب بر ظرفیت جذب هیدروژل‌های نانومغناطیسی با تغییر مقدار جاذب از ۱۰ mg به ۹۰ mg مطالعه شد. نتایج حاصل در شکل ۱۱ نشان داده شده است. از نتایج مشخص می‌شود، با افزایش مقدار جاذب درصد جذب رنگینه به دلیل افزایش تعداد مکان‌های فعال سطح، افزایش یافته است [۳۱]. از طرف دیگر، مقدار ظرفیت جذب کاهش یافته است. این کاهش را می‌توان این چنین توضیح داد، با افزایش مقدار جاذب به دلیل خالی بودن مکان‌های فعال سطح جاذب، جذب کمتری مشاهده می‌شود.

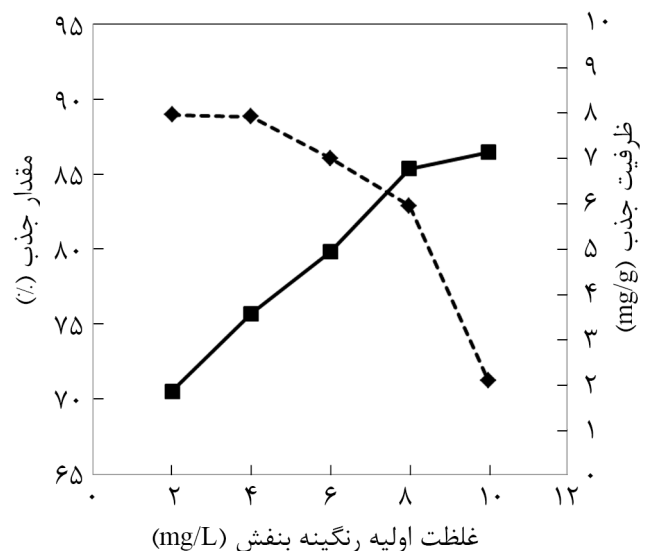
هم‌دمای جذب

برای تعیین هم‌دمای جذب از هیدروژل‌های نانومغناطیسی به عنوان جاذب استفاده شد. آزمون‌ها در pH برابر ۸ و غلظت‌های اولیه مختلف از رنگینه بنفش متیل انجام شد. الگوی خطی هم‌دمای لانگمیر، فروندلیچ و تمکین با توجه به داده‌های حاصل از آزمون‌های جذب رنگینه بنفش متیل روی هیدروژل نانومغناطیسی رسم شد. بهترین الگوی جذب رنگینه طبق جدول ۱ و شکل ۱۲ هم‌دمای لانگمیر است. ضریب هم‌بستگی (R^2) در هم‌دمای لانگمیر برای جذب رنگ ۰/۹۸۲ به دست آمده است که بیشتر از مقادیر (R^2) در هم‌دمای



شکل ۹- نمودار درصد جذب و ظرفیت جذب رنگینه بنفش متیل به وسیله هیدروژل نانومغناطیسی در دماهای متفاوت (شرایط جذب: غلظت رنگینه ۱۰ mg/L، مقدار جاذب ۰/۰۵ g، زمان تماس ۶۰ min و pH برابر ۸).

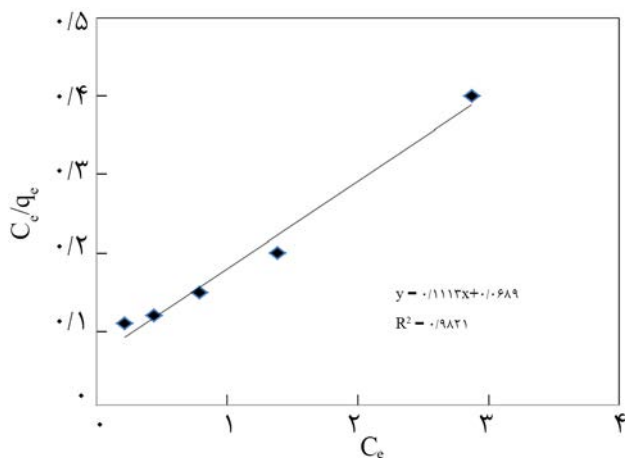
ظرفیت جذب رنگینه افزایش یافته است [۲۹،۳۰]. از سوی دیگر، در غلظت‌های بیشتر درصد جذب رنگینه کاهش می‌یابد. با افزایش غلظت از ۲ mg/L به ۱۰ mg/L، درصد جذب رنگینه بنفش متیل از



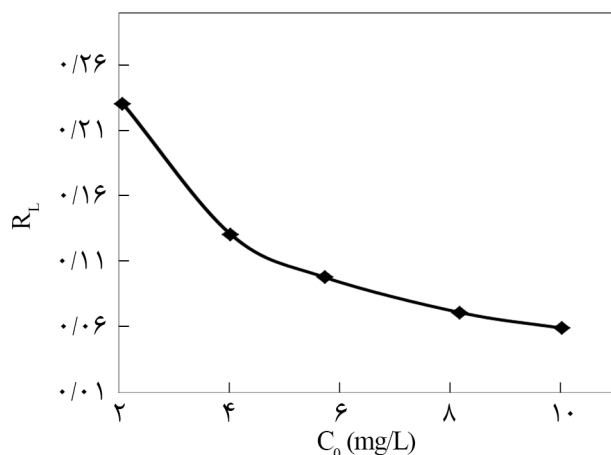
شکل ۱۰- نمودار درصد جذب و ظرفیت جذب رنگینه بنفش متیل به وسیله هیدروژل نانومغناطیسی در غلظت‌های متفاوت (شرایط جذب: مقدار جاذب ۰/۰۵ g، زمان تماس ۶۰ min، دمای ۲۵°C و pH برابر ۸).

جدول ۱- متغیرهای خطی هم‌دمای لانگمیر، فروندلیچ و تمکین برای جذب رنگینه به‌وسیله هیدروژل نانومغناطیسی.

متغیر	لانگمیر	فروندلیچ	تمکین
R^2	۰/۹۸۲	۰/۹۰۳	۰/۹۶۴
k_L (L/mg)	۱/۶۱	-	-
k_F (mg/g)(L/g) ⁿ	-	۴/۹۰	-
a_s	-	-	-۰/۹۰۸
q_{max} (mg/g)	۸/۹۸	-	-
R_L	۰/۰-۰۵۸/۲۳	-	-
n	-	۱/۸۴	-
b	-	-	۳/۹۳



شکل ۱۲- نمودار لانگمیر برای جذب یون‌های فلزی به‌وسیله هیدروژل نانومغناطیسی (شرایط جذب: مقدار جاذب ۰/۰۵ g و دمای ۲۵°C).



شکل ۱۳- مقدار R_L برای جذب یون‌های فلزی به‌وسیله هیدروژل نانومغناطیسی (شرایط جذب: مقدار جاذب ۰/۰۵ g و دمای ۲۵°C).

فروندلیچ و تمکین بوده است. همچنین، معادله لانگمیر می‌تواند پیش‌بینی کند که مقدار R_L در سامانه جذب مطلوب ($0 < R_L < 1$)، خطی ($R_L = 1$) یا نامطلوب ($R_L > 1$) است. طبق شکل ۱۳ گستره R_L حدود $0 < R_L < 1$ است که نشان‌دهنده جذب مطلوب رنگینه روی هیدروژل نانومغناطیسی است.

در جدول ۲ ظرفیت جذب رنگینه بنفش متیل با جاذب‌های مختلف آمده است. طبق نتایج، هیدروژل مغناطیسی به‌کار رفته در این پژوهش به دلیل سطح تماس زیاد با توجه به غلظت اولیه رنگینه به‌کار رفته دارای ظرفیت جذب قابل توجهی است. همچنین، مزیت دیگر این هیدروژل‌های نانومغناطیسی نسبت به سایر جاذب‌ها، سهولت جداسازی آن‌ها به‌وسیله آهن‌رباست.

جدول ۲- مقایسه بیشترین ظرفیت جذب (qm) حذف رنگینه بنفش متیل به‌وسیله جاذب‌های مختلف.

جاذب	ظرفیت جذب (mg/g)	غلظت اولیه رنگینه (ppm)	مقدار جذب (%)	مرجع
هیدروژل برپایه آکرلیک اسید-آکریل آمید-متاکریلات	۲۸/۶۰	۵۰	-	۳۲
هیدروژل برپایه پلی آکریل آمید-کائولن	۱۴	۳۰	۸۷	۳۳
هیدروژل برپایه آکرلیک اسید-پلی اتیلن گلیکول	۴/۱	۵	-	۳۴
هیدروژل برپایه متاکریلیک اسید-N-وینیل پیرولیدون	۵/۹۹	۱۰	۹۵/۹۵	۳۵
کامپوزیت مغناطیسی	۱۲	۹۰	۹۸	۳۶
هیدروژل برپایه هوموپلیمرهای آکرلیک-سدیم آلژینات	۲۷۵	۵۰۰	-	۳۷
هیدروژل نانومغناطیسی برپایه کاراگینان و آکرلیک اسید	۸/۳۱	۱۰	۸۶	این مطالعه

نتیجه‌گیری

کاپاکاراگینان با آغازگر آمونیوم پرسولفات (APS) و عامل شبکه‌ساز متیلن بیس‌آکریل‌آمید (MBA) با استفاده از کربن فعال برای افزایش مقدار جذب رنگینه تهیه شدند. بیشترین مقدار جذب رنگینه بنفش متیل در pH برابر ۱۰، زمان ۶۰ min، برای غلظت اولیه ۱۰ mg/g به دست آمد. بیشترین درصد جذب رنگینه بنفش متیل از محلول آبی برابر ۸۶٪ بود که با توجه به غلظت اولیه رنگینه به کار رفته و سهولت جداسازی این هیدروژل‌های نانومغناطیسی به وسیله آهن‌ربا، این جاذب‌ها را از سایر جاذب‌ها متمایز می‌کند.

هیدروژل نانومغناطیسی تهیه شده برپایه کاپاکاراگینان و آکرلیک اسید به‌عنوان جاذب مؤثر برای حذف رنگینه کاتیونی بنفش متیل از محلول‌های آبی به کار گرفته شد. این هیدروژل‌های نانومغناطیسی با استفاده از نمک‌های آهن دو و سه‌ظرفیتی در مجاورت آمونیاک از هیدروژل‌های اولیه تهیه شد. هیدروژل‌های اولیه از هوموپلیمر شدن پیوندی مونومر آبدوست آکرلیک اسید روی پلی‌ساکارید

مراجع

1. Agnihotri S.H., Mukherji S., and Mukherji S., Antimicrobial Chitosan-PVA Hydrogel as a Nanoreactor and Immobilizing Matrix for Silver Nanoparticles, *Appl. Nanosci.*, **2**, 79-180, 2012
2. Chen J., Liu M.Z., Liu H.L., Ma L.W., Gao C.M., and Zhu S.Y., Synthesis and Properties of Thermo- and pH-Sensitive Poly(diallyldimethylammoniumchloride)/Poly(N,N-diethyl acrylamide) Semi-IPN Hydrogel, *J. Chem. Eng.*, **159**, 247-256, 2010.
3. Kim J.H. and Lee T.R., Thermo-and pH- Responsive Hydrogel-Coated Gold Nanoparticles, *Chem. Mater.*, **16**, 3647-3651, 2004.
4. Liu J., Li Q., Su Y., Yue Q., and Gao B., Characterization and Swelling-Deswelling Properties of Wheat Straw Cellulose Based Semi-IPNs Hydrogel, *Carbohydr. Polym.*, **107**, 232-240, 2014.
5. Seyrani R. and Marandi G.B., Carrageenan-Based Hydrogel Nanocomposites Prepared in Presence of Carbon Nanotubes and Their Adsorption of Brilliant Green, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **28**, 517-528, 2016.
6. Hu J., Lo I.M.C., and Chen G., Removal of Cr (VI) by Magnetite Nanoparticle, *Water Sci. Technol.*, **50**, 139-146, 2004.
7. Tang S.C.N., Wang P., Yin K., and Lo I.M.C., Synthesis and Application of Magnetic Hydrogel for Cr (VI) Removal from Contaminated Water, *Environ. Eng. Sci.*, **27**, 947-954, 2010.
8. Schwickardi M., Olejnik S., Salabas E.L., Schmidt W., and Schuth F., Scalable Synthesis of Activated Carbon with Superparamagnetic Properties, *Chem. Commun.*, **38**, 3987-3989, 2006.
9. Strmecki S. and Plavsic M., An ex Situ Electrocatalytic Analysis of KI and Carrageenan on Mercury Electrode in Seawater, *J. Electroanal. Chem.*, **712**, 1-7, 2014.
10. Eiichi I., Ogawa T., Yatome T.C., and Horisu H., Behavior of Activated Sludge with Dyes, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **35**, 729-734, 1985.
11. Marandi G.B. and Baharloui M., Synthesis of Hydrogel Nanocomposites of Acrylamide-Itaconic Acid Using Laponite and Study of Crystal Violet Dye Adsorption, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **24**, 505-514, 2012.
12. Hao O.J., Kim H., and Chiang P.C., Decolorization of Wastewater, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 449-505, 2000.
13. Jone J.J. and Falkinham J.O., Decolorization of Malachite Green and Crystal Violet by Waterborne Pathogenic Mycobacteria, *Antimicrob. Agents Chemother.*, **47**, 2323-2326, 2003.
14. Huang J., Huang K., Liu S., Wang A., and Yan C., Adsorption of Rhodamine B and Methyl Orange on a Hypercrosslinked Polymeric Adsorbent in Aqueous Solution, *Colloid. Surf. A.*, **330**, 55-61, 2008.
15. Gozmen B., kayan B., Gizir A.M., and Hesenov A., Oxidative Degradation of Reactive Blue 4 Dye by Different Advanced Oxidation Methods, *J. Hazard. Mater.*, **168**, 129-136, 2009.
16. Khansorthong S. and Hunsom M., Remediation of Waste Water from Pulp and Paper Mill Industry by the Electrochemical Technique, *J. Chem. Eng.*, **151**, 228-234, 2009.
17. Purkait M.K., Dasgupta S., and De S., Micellar Enhanced Ultrafiltration of Eosin Dye Using Hexadecyl Pyridinium Chloride, *J. Hazard. Mater.*, **136**, 972-977, 2006.
18. Kagalkar A.N., Jagtap U.B., Jadhav J.P., Bapat V.A., and Govindwar S.P., Biotechnological Strategies for Phytoremediation of the Sulfonated Azo Dye Direct Red 5B Using *Blumea Malcolmii* Hook, *Bioresour. Technol.*, **100**, 4104-

- 4110, 2009.
19. Panneer Selvam P., Preethi S., Basakaralingam P., Thinakaran N., Sivasamy A., and Sivanesan S., Removal of Rhodamine B from Aqueous Solution by Adsorption onto Sodium Montmorillonite, *J. Hazard. Mater.*, **155**, 39-44, 2008.
20. Ai L., Huang H., Chen Z., Wei X., and Jiang J., Activated Carbon/COFe₂O₄ Composite: Facile Synthesis, Magnetic Performance and Their Potential Application for the Removal of Malachite Green from Water, *J. Chem. Eng.*, **156**, 243-249, 2010.
21. Kunwar P.S., Shikha G., Arun K.S., and Sarita S., Optimizing Adsorption of Crystal Violet Dye from Water by Magnetic Nanocomposite Using Response Surface Modeling Approach, *J. Hazard. Mater.*, **186**, 1462-1473, 2011.
22. Pourjavadi A., Ghasemzadeh H., and Soleymann R., Synthesis, Characterization, and Swelling Behavior of Alginate-g-Poly (sodium acrylate)/Kaolin Superabsorbent Hydrogel Composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **105**, 2631-2639, 2007.
23. Hua R. and Li Z., Sulfhydryl Functionalized Hydrogel with Magnetism: Synthesis, Characterization, and Adsorption Behavior Study for Heavy Metal Removal, *J. Chem. Eng.*, **249**, 189-200, 2014.
24. Suzuki M., *Adsorption Engineering*, Kodansha, Tokyo, 1990.
25. Foo K.Y. and Hameed B.H., Insights into the Modeling of Adsorption Isotherm Systems, *J. Chem. Eng.*, **156**, 2-10, 2010.
26. Zohuriaan-Mehr M.J. and Kabiri K., Superabsorbent Polymer Materials: A Review, *Iran. Polym. J.*, **17**, 451-477, 2008.
27. Mittal A., Gajbe V., and Mittal J., Removal and Recovery of Hazardous Triphenylmethane Dye and Methyl Violet Through Adsorption over Granulated Waste Materials, *J. Hazard. Mater.*, **15**, 364-375, 2008.
28. Duan J., Liu R., Chen T., Zhang B., and Liu J., Halloysite Nanotube-Fe₃O₄ Composite for Removal of Methyl Violet from Aqueous Solutions, *Desalination*, **293**, 46-52, 2012.
29. Hameed B.H., Din A.T.M., and Ahmad A.L., Adsorption of Methylene Blue onto Bamboo-Based Activated Carbon: Kinetics and Equilibrium Studies, *J. Hazard. Mater.*, **141**, 819-825, 2007.
30. Tan I.A.W. Hameed B.H., and Ahmad A.L., Equilibrium and Kinetic Studies on Basic Dye Adsorption by Oil Palm Fibre Activated Carbon, *J. Chem. Eng.*, **127**, 111-119, 2007.
31. Cardoso N.F., Pinto R.B., Lima E.C., Calvete T., Amavisca C.V., Royer B., Cunha M.L., Fernandes T.H.M., and Pinto I.S., Removal of Remazol Black B Textile Dye from Aqueous Solution by Adsorption, *Desalination*, **269**, 92-103, 2011.
32. Li Sh., Removal of Crystal Violet from Aqueous Solution by Sorption into Semi-Interpenetrated Networks Hydrogels Constituted of Poly(acrylic acid-acrylamide-methacrylate) and Amylose, *Bioresource Technol.*, **101**, 2197-2202, 2010.
33. Shirsath S.R., Patil A.P., Bhanvase B.A., and Sonawane S.H., Ultrasonically Prepared Poly(acrylamide)-Kaolin Composite Hydrogel for Removal of Crystal Violet Dye from Wastewater, *J. Environ. Chem. Eng.*, **629**, 1-11, 2015.
34. Bhattacharyya R. and Ray S.K., Removal of Congo Red and Methyl Violet from Water Using Nanoclay Filled Composite Hydrogels of Polyacrylic Acid and Polyethylene Glycol, *J. Chem. Eng.*, **260**, 269-283, 2015.
35. Solpan D. and Kolge Z., Adsorption of Methyl Violet in Aqueous Solutions by Poly(N-vinylpyrrolidone-co-methacrylic acid) Hydrogels, *Radiat. Phys. Chem.*, **75**, 120-128, 2006.
36. Bonetto L.R., Ferrarini F., Marcoa C., Crespoa J.S., Guéganb R., and Giovanela M., Removal of Methyl Violet 2B Dye from Aqueous Solution Using a Magnetic Composite as an Adsorbent, *J. Water Proc. Eng.*, **6**, 11-20, 2015.
37. Bhattacharyya R. and Ray S.K., Adsorption of Industrial Dyes by Semi-IPN Hydrogels of Acrylic Copolymers and Sodium Alginate, *J. Ind. Eng. Chem.*, **22**, 92-102, 2015.