

# سنتز نانو کامپوزیت کیتوسان / آهن اکسید: ساختارشناسی سطح و مطالعه ویژگی‌های جذبی در حذف رنگ آزو از محلول‌های آبی

مینا کشور دوست چوکامی

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

فرزانه اسلامی، عباسعلی زمانی\*<sup>+</sup>، عبدالحسین پری زنگنه

گروه علوم محیط زیست، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

فریده پیری

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

**چکیده:** کاربرد فراوان رنگ‌های آزو در صنایع گوناگون سبب شده است تا از این مواد به‌عنوان مهم‌ترین آلاینده‌های آلی آب نام برده شود. این رنگ‌ها از یک سو پتانسیل جهش‌زایی، سرطان‌زایی و ایجاد رنگ ناخواسته دارند و از سوی دیگر سبب تولید فراورده‌های جانبی سمی نیز در محیط‌های آبی می‌شوند. هدف کار حاضر سنتز و بررسی کارایی نانوکامپوزیت کیتوسان/آهن اکسید در حذف رنگ اریوکروم بلک T از آب‌های آلوده است. این جاذب در آزمایشگاه تهیه شد و ویژگی‌های آن با استفاده از طیف FT-IR، میکروسکوپ الکترونی روبشی از نوع گسیل میدانی (FE-SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، پراش پرتو ایکس (XRD) و آنالیز برنر - امت - تلر (BET) شناسایی شد. سپس کارایی این جاذب در آزمایشگاه برای حذف رنگ به روش ناپیوسته از محلول‌های آبی مطالعه شد. تأثیر غلظت رنگ، زمان تماس، مقدار جاذب و تغییر pH بر کارایی فرایند رنگ‌زدایی به روش "یک در زمان" بررسی شد که در شرایط بهینه بیش از ۹۵ درصد رنگ اریوکروم بلک T حذف شد. از مدل‌های فروندلیچ، تمکین و لانگمویر در تحلیل داده‌های تجربی هم‌دمایی استفاده شد. داده‌های سینتیکی فرایند جذب مطابقت خوبی با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم داشتند. داده‌های تجربی فرایند جذب از مدل لانگمویر ( $R^2 = 0.95$ ) پیروی می‌کنند و بیش‌ترین ظرفیت جاذب در نمونه‌های آبی ۲۰۰ میلی‌گرم بر گرم است. نتیجه‌ها نشان داد که این جاذب توانایی حذف رنگ‌های آزو از نمونه‌هایی با بافت حقیقی همانندسازی شده را نیز به میزان ۶۰ درصد دارد.

**واژه‌های کلیدی:** تصفیه آب؛ رنگ آزو؛ جذب؛ رنگ‌زدایی؛ آلودگی.

**KEYWORDS:** Water treatment; Azo dye; Adsorption; De-colorization; Pollution.

+E-mail: zamani@znu.ac.ir

\*عهدہ دار مکاتبات

## مقدمه

آب، به عنوان حیاتی‌ترین نیاز انسان، از نظر اقتصادی، اجتماعی، سیاسی و محیط زیستی اهمیت فراوانی در جهان دارد [۱]. افزایش جمعیت و پیشرفت تمدن شهرنشینی، توسعه صنایع و تولید پساب‌های صنعتی همراه با تغییرهای اقلیمی موجب افت کمی و کیفی منابع آبی در دسترس بشر شده و انواع آلاینده‌ها به محیط‌های آبی راه یابند. بنابراین برای مصرف دوباره آب لازم است تا منابع آبی آلوده تصفیه شوند. وجود مواد آلی رنگی در منابع آبی یکی از چالش‌های مهم محیط زیستی امروز دنیا است [۲]. بیش‌تر رنگ‌ها سمی، سرطان‌زا و جهش‌زا هستند به همین دلیل حذف رنگ از نمونه‌های آبی آلوده از اهمیت فراوانی برخوردار است [۳، ۲]. حذف رنگ از آب‌های آلوده هم‌چنین به دلیل تأثیر منفی آن‌ها بر شفافیت و منظر آب نیز از اهمیت ویژه برخوردار است. وجود رنگ در آب، پتانسیل تشکیل تری‌هالومتان‌ها را افزایش می‌دهد و ترکیب‌های مولد آن ممکن است در شبکه توزیع آب، رسوب کند و دوباره به حالت معلق درآیند. پساب‌های صنعتی ناشی از صنایع نساجی و عملیات رنگرزی، خمیر کاغذ و تولید ورق‌های کاغذ، صنایع غذایی و تولید مواد شیمیایی ممکن است سبب ورود رنگ به نهرها و رودخانه‌های طبیعی شوند [۴، ۵].

رنگ اریوکروم بلک T (EBT) از خانواده‌ی رنگ‌های آزو برای رنگرزی ابریشم، پشم و فیبرهای نایلونی استفاده می‌شود. هم‌چنین این ترکیب به‌عنوان شناساگر در حجم‌سنجی‌های کمپلکسومتری برای اندازه‌گیری یون‌های کلسیم، منیزیم، روی و رنگیزه‌های زیستی استفاده می‌شود. این رنگ به‌عنوان یک ترکیب بسیار سمی شناخته شده است چراکه از تجزیه آن در آب، یک ترکیب بسیار سرطان‌زا با نام نفتاکینون تشکیل می‌شود [۳، ۲].

در میان روش‌های متفاوتی که برای حذف رنگ و ترکیب‌های آلی دیگر از آب‌های آلوده وجود دارد روش جذب با استفاده از جاذب‌های ارزان مورد توجه است. ویژگی سطح و گروه‌های عاملی در کارایی انواع گوناگون جاذب‌ها در حذف آلاینده‌ها بسیار اهمیت دارد. مطالعه‌های زیادی در دنیا برای یافتن جاذب‌های کارآمد، ارزان و زیست سازگار متمرکز شده است. متداول‌ترین جاذب مورد استفاده برای حذف رنگ، کربن فعال است، اما یکی از عیب‌های اصلی استفاده از کربن فعال این است که تولید آن روشی پیچیده، گران و از نظر اقتصادی ناکارآمد است [۶ - ۲]، بنابراین پژوهش‌های فراوانی در سراسر جهان برای ساخت، شناسایی و

معرفی جاذب‌های زیستی کارآمدتر در حال انجام است [۸-۷]. برای حذف EBT از آب‌های آلوده مواد طبیعی گوناگونی مانند کربن تهیه شده از گیاه کنگر [۹]، پوست درخت اکالیپتوس [۱۰]، کربن به‌دست آمده از پوسته برنج [۱۱]، جاذب‌های سنتزی مغناطیسی  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  [۳] و فوم‌های بتا سیکلودکسترین/پلی‌اورتان [۱۲] استفاده شده است.

کیتوسان یک پلیمر زیستی مشتق شده از کیتین است و به دلیل دارا بودن گروه‌های هیدروکسیدی و آمینی پتانسیل مناسبی در جذب مواد آلاینده دارد [۷]. استفاده از ترکیب‌های کیتوسان به‌عنوان جاذب‌های کارآمد برای حذف انواع آلاینده‌های سمی از محلول‌های آبی رو به افزایش است [۱۳، ۸]. فراوانی، سمی نبودن و سازگاری با محیط‌زیست از جمله ویژگی‌های مناسب این ترکیب است. این ترکیب به روش‌های گوناگونی برای افزایش کارایی در حذف آلاینده‌های آلی و معدنی اصلاح شده است. از آن‌جاکه این ترکیب در محیط‌های اسیدی قابل‌حل است، با استفاده از مولکول‌های گوناگون و ایجاد پیوندهای عرضی در بین مولکول‌های کیتوسان کامپوزیت‌های گوناگونی تهیه و استفاده شده است. استفاده از انواع اکسیدهای فلزی سبب بهبود کارایی ویژگی‌های کاربردی و ساختاری کامپوزیت‌های تهیه‌شده از کیتوسان می‌شود و هم‌چنین انحلال‌پذیری آن را در محیط‌های اسیدی کم می‌کند. آهن و ترکیب‌های آن از جمله فلزهای پرکاربردی هستند که از یک سو ویژگی‌های مناسب جذبی و مغناطیسی دارند و از سوی دیگر از نظر محیط زیستی نیز آلاینده محسوب نمی‌شوند. پراستجه‌های مهم و تأثیرگذار بر کارایی فرایند حذف توسط این جاذب شامل نوع فلز استفاده‌شده، اثر وزن مولکولی کیتوسان و پیوندهای عرضی بین مولکول‌های کیتوسان است [۱۷-۱۴].

کارایی مناسب ترکیب‌های کیتوسان در جذب آلاینده‌های سمی گوناگون مانند فلزهای سنگین و انواع آلاینده‌های آلی در محلول‌های آبی و ویژگی‌های مناسب جذبی ترکیب‌های آهن [۱۶، ۱۷] انگیزه‌ای شد تا توسط این گروه پژوهشی، جاذب‌های کامپوزیتی متنوعی از ترکیب این مواد تهیه شود. در این پژوهش شناسایی و تحلیل کامل ویژگی‌های جاذب سنتز شده، تأثیر غلظت‌های گوناگون از رنگ اریوکروم بلک T با تغییرهای مقدار جاذب و زمان، کاربرد جاذب در نمونه‌های حقیقی و نیز امکان بازیابی جاذب مطالعه و گزارش شده است. نخست نانوکامپوزیت کیتوسان/آهن اکسید سنتز و ویژگی‌های ساختاری سطح آن تعیین شد،

در انجام آزمایش‌های جذب، ۰/۲ گرم از جاذب نانوکامپوزیت کیتوسان/ آهن اکسید تهیه شده با ترازوی ( Electronic Balance FX 400) چهار رقم اعشار توزین شد و به ۵۰ میلی لیتر محلول حاوی رنگ اریوکروم بلک T با غلظت ۱۰۰ ppm افزوده شد. مخلوط به مدت ۱ ساعت بر روی شیکر (IKA KS 260 BASIC) با سرعت هم زدن ۳۰۰ دور بر دقیقه قرار گرفت. پس از پایان آزمایش جذب، جاذب از محلول به وسیله سانتریفیوژ (Universal 320) جدا شد. برای اندازه‌گیری غلظت رنگ باقیمانده از دستگاه اسپکتروفوتومتری UV-Vis (Analytik Jena)، برای تنظیم pH محلول‌های حاوی رنگ از دستگاه pH متر Metrohm مدل ۸۲۷ و در تنظیم pH از محلول‌های رقیق شده هیدروکلریک اسید (مرک) و سدیم هیدروکسید (مرک) استفاده شد. درصد جذب توسط معادله‌ی (۱) محاسبه شد:

$$A(\%) = \frac{C_{Int} - C_{Fin}}{C_{Int}} \times 100 \quad (1)$$

A درصد جذب،  $C_{int}$  غلظت رنگ محلول اولیه،  $C_{fin}$  غلظت رنگ در محلول نهایی

## نتیجه‌ها و بحث

### شناسایی ویژگی‌های سطح نانوکامپوزیت کیتوسان/ آهن اکسید

طیف فروسرخ مربوط به نانوکامپوزیت در شکل ۱ آورده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود در نانوکامپوزیت سنتز شده پیک پهن در  $3448 \text{ cm}^{-1}$  برای ارتعاش کششی OH و NH، پیک در  $1597 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش خمشی NH، پیک در  $1384 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی C-N آمینی، پیک در  $1159 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی C-OH و پیک در  $1031 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی C-O-C است که مربوط به کیتوسان بوده و با منابع هم‌خوانی دارد [۱۸]. پیک در عدد موجی  $589 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند Fe-O آهن اکسید، دلیلی بر وجود  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  خالص در نانوکامپوزیت‌های سنتزی است [۱۹].

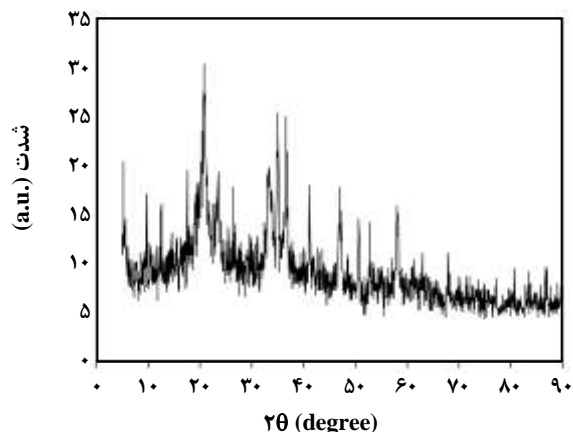
هم‌چنین الگوی پراش پرتو X (XRD) و شماره کارت‌های ۰۰-۰۶۱۵-۰۱۹ و ۰۰-۰۳۹-۰۲۳۸ وجود نانو ذره‌های  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  را در بستر کیتوسان اثبات می‌کند. کامپوزیت سنتز شده سطح‌های انعکاسی سازگار با  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  را نشان می‌دهد؛ از آنجایی که پیک‌های ظاهر شده پهن نیستند می‌توان نتیجه گرفت که نانوذره‌های بلوری است و برهم‌کنش بین پلیمر و نانوذره‌های آهن اکسید

سپس از آن برای پالایش آب‌های آلوده به رنگ EBT استفاده شد. تأثیر پراسنجه‌های گوناگون بر فرایند مانند pH محلول آبی، مقدار جاذب و زمان بر فرایند حذف بررسی شد. روش پیشنهاد شده در شرایط بهینه برای حذف رنگ اریوکروم بلک T از بافت‌های آبی حقیقی نیز استفاده شد. مطالعه حاضر در آزمایشگاه علوم محیط‌زیست دانشگاه زنجان در فاصله‌ی زمانی زمستان سال ۱۳۹۴ تا بهار ۱۳۹۵ انجام شده است.

## بخش تجربی

در سنتز نانوکامپوزیت کیتوسان/ آهن اکسید، نخست ۰/۴ گرم از ماده کیتوسان (وزن مولکولی پایین، درجه استیل زدایی ۷۵-۸۵٪ از شرکت سیگما آلدریج) در ۵۰ میلی لیتر محلول استیک اسید ۱ درصد حل و سپس در حمام اولتراسونیک ۰/۳ گرم نمک آهن (III) کلرید به آن افزوده شد. پس از گذشت ۵ دقیقه، با افزایش ۲۰ میلی لیتر سود ۸ مولار و ۱۰ دقیقه سونیکیت کردن (قرار دادن در برابر امواج فراصوت) رسوب نانوکامپوزیت کیتوسان/ آهن اکسید تهیه شد. رسوب حاصل به منظور کاهش pH چندین مرحله با آب مقطر شستشو و خشک شد. برای ریخت‌شناسی سطح نانوکامپوزیت تهیه شده از تصویر FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy; Mira 3-XMU) و تصویر TEM (Transmission Electron Microscopy; Zeiss EM900) و برای تعیین سطح اندازه منافذ و حجم حفره‌های نانوکامپوزیت تهیه شده از آنالیز برون-اممت-تلر (Brunauer-Emmett-Teller, BET; BELMAX, Japan Belsorp) استفاده شد.

به منظور یافتن یک ترکیب مناسب از جاذب و بررسی اثر افزایش آهن اکسید، نسبت‌های گوناگون ۰/۱:۰/۴:۰/۲:۰/۴:۰/۳:۰/۴ و ۰/۴:۰/۴:۰/۴ از آهن اکسید: کیتوسان در تهیه نانوکامپوزیت جاذب استفاده شد. استفاده از جاذب‌های تهیه شده با نسبت‌های گوناگون نشان می‌دهد که مقدار جذب با افزایش مقدار آهن اکسید ابتدا افزایش و سپس روندی ثابت دنبال می‌کند. روند افزایشی در حذف رنگ با افزایش مقدار آهن را می‌توان به برهم‌کنش بین عنصر آهن در سطح کامپوزیت تهیه شده و گروه‌های عاملی OH موجود در رنگ نسبت داد. مقدار درصد حذف در نسبت‌های گوناگون با افزایش مقدار آهن اکسید به ترتیب ۴۸، ۸۸، ۹۵ و ۹۵ درصد است. به همین دلیل در تمام مرحله‌های دیگر این مطالعه از جاذب نانوکامپوزیتی به نسبت آهن اکسید (۰/۳): کیتوسان (۰/۴) (که بهترین راندمان را داشت) استفاده شد.



شکل ۲- الگوی XRD مربوط به کامپوزیت نانو ذره‌های کیتوسان/آهن اکسید.

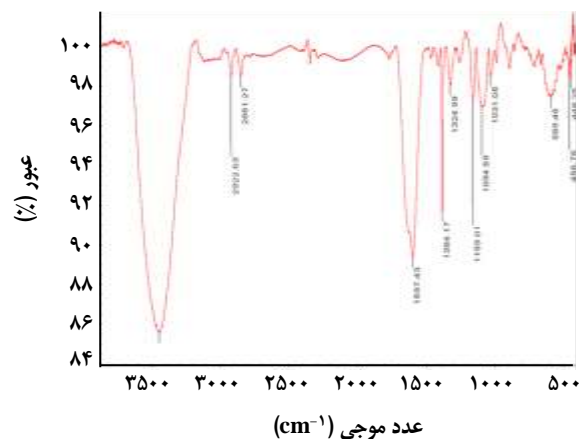
تنها مقدار ۳ درصد از جاذب کاهش یافته است. دلیل کاهش انحلال‌پذیری جاذب در pH های اسیدی، تشکیل کامپوزیت با وجود ترکیب‌های آهن در بین مولکول‌های کیتوسان است. در کارهای همانند نیز گزارش شده است که با استفاده از مولکول‌های گوناگون و ایجاد پیوندهای عرضی در بین مولکول‌های کیتوسان کامپوزیت‌های گوناگونی تهیه شده‌اند که انحلال‌پذیری آن‌ها در محیط‌های اسیدی کاهش یافته است [۱۴، ۱۵]. افزون بر آن بار سطحی جاذب نیز در محدوده pH ۲ تا ۱۲ مورد مطالعه قرار گرفت. به طوری که محلول ۰/۰۰۵ مولار از الکترولیت NaCl تهیه شد. ۲۰ سی‌سی از محلول با pH های گوناگون برابر با ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰ و ۱۲ تنظیم شد و پس از افزودن ۰/۰۵ گرم از جاذب موردنظر به محلول محتوی الکترولیت، پس از مدت ۲۴ ساعت pH آن‌ها دوباره خوانده شد [۲۰].

#### تأثیر مقدار جاذب بر مقدار حذف رنگ توسط نانوکامپوزیت کیتوسان/آهن اکسید

به منظور بررسی مقدار جاذب، فرایند حذف با مقدارهای ۰/۰۰۵، ۰/۰۱، ۰/۰۲، ۰/۰۴، ۰/۰۶ و ۰/۱ گرم از جاذب به محلول دارای رنگ اریوکروم بلک T با غلظت‌های اولیه ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ ppm با pH برابر ۷ انجام شد (شکل ۶).

#### تأثیر زمان و غلظت رنگ بر مقدار حذف رنگ توسط نانوکامپوزیت کیتوسان/آهن اکسید

اثر زمان و غلظت رنگ بر مقدار جذب، با انجام آزمایش‌هایی با ثابت نگه داشتن مقدار گرم جاذب و pH محلول در زمان‌های گوناگون

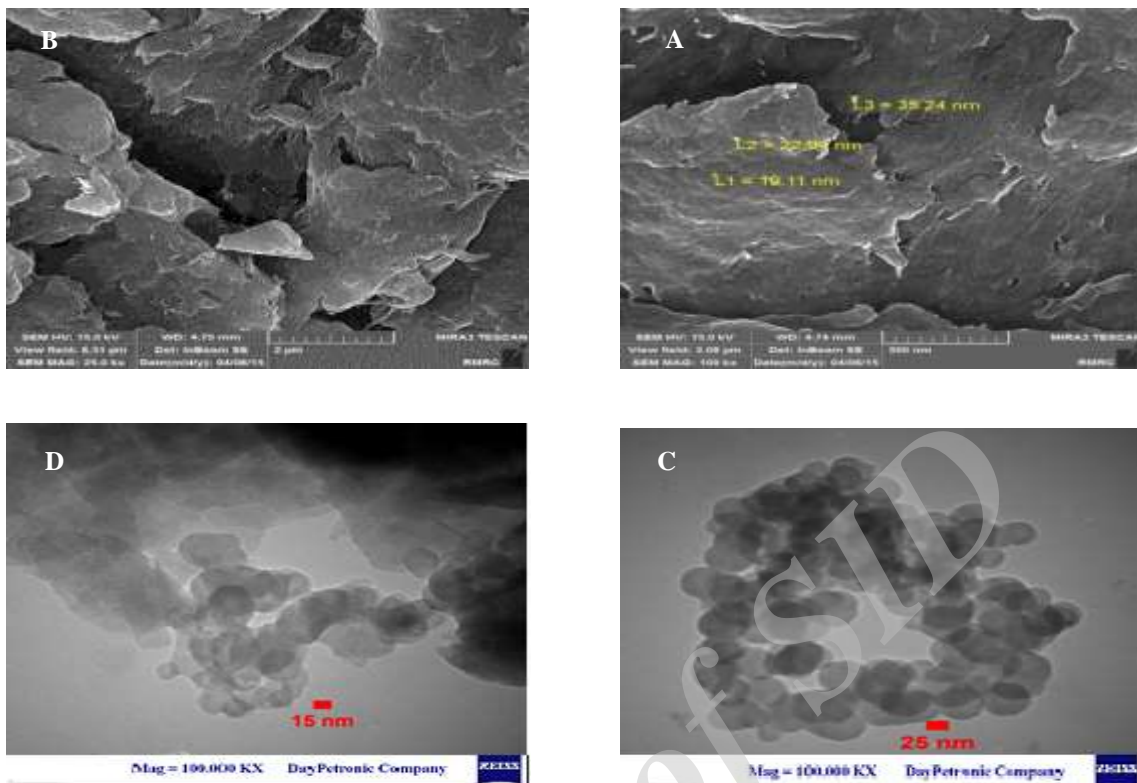


شکل ۱- طیف FT-IR مربوط به کامپوزیت نانو ذره‌های کیتوسان/آهن اکسید.

بر ریخت شناسی نانوذره‌های آهن اکسید تأثیری ندارد (شکل ۲). تصویر FE-SEM نانوکامپوزیت کیتوسان/آهن اکسید استفاده شده به منظور ریخت‌شناسی سطح جاذب در شکل ۳ آورده شده است. برای تأیید اندازه‌ی نانوذره‌ها از تصویر TEM نیز استفاده شد. همان‌گونه که در شکل ۳ دیده می‌شود نانوذره‌های آهن اکسید به دست آمده، ساختار به‌طور کامل کروی با اندازه ذره‌های کم‌تر از ۵۰ نانومتر دارند. شکل ۳C تصویر TEM با تمرکز بیش‌تر بر روی نانوذره‌های آهن اکسید تهیه شده است. در تصویر TEM شکل ۳D صفحه‌های کیتوسان موجود در نانوکامپوزیت کیتوسان/آهن اکسید به صورت صفحه‌هایی نازک به همراه آهن اکسید کروی شکل دیده می‌شود. شکل ۴ نتیجه آنالیز BET را نشان می‌دهد که برای اندازه‌گیری اندازه روزه‌ها و حجم حفره‌های نانوکامپوزیت کیتوسان/آهن اکسید استفاده شد.

#### تأثیر pH بر مقدار حذف رنگ توسط نانوکامپوزیت کیتوسان/آهن اکسید

با توجه به اهمیت pH محلول آبی در فرایندهای حذف رنگ، تأثیر pH محلول آبی بر کارایی فرایند مطالعه شد. با افزایش pH محلول، جذب رنگ افزایش می‌یابد. جذب رنگ اریوکروم بلک T در pH برابر ۷ و بیش‌تر، از نظر کمی چشمگیر است (شکل ۵). به منظور اطمینان از عدم انحلال جاذب تهیه‌شده در محلول‌های اسیدی در بازه‌ی pH مورد مطالعه پس از پایان آزمایش حذف، مقدار جاذب پس از صاف و خشک کردن توزین شد. نتیجه این بررسی نشان داد که مقدار انحلال جاذب در محلول‌های آبی با pH برابر ۳ و بیش‌تر از آن تغییر معنی‌داری ندارد و در pH برابر ۱

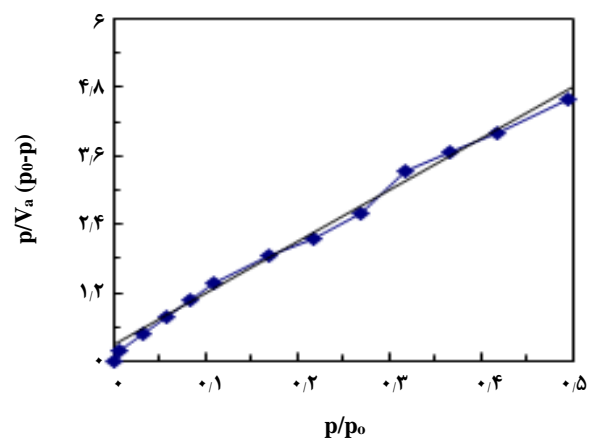


شکل ۳- (A و B) تصویرهای FE-SEM مربوط به نانوکامپوزیت کیتوسان/آهن اکسید (C) تصویر TEM نانوذره‌های آهن اکسید و (D) تصویر TEM نانوکامپوزیت کیتوسان/آهن اکسید.

افزایش زمان سبب خواهد شد تا زمان بیش‌تری نانوکامپوزیت تهیه‌شده در تماس با رنگ اریوکروم بلک T قرار گیرد و کارایی روش حذف افزایش یابد.

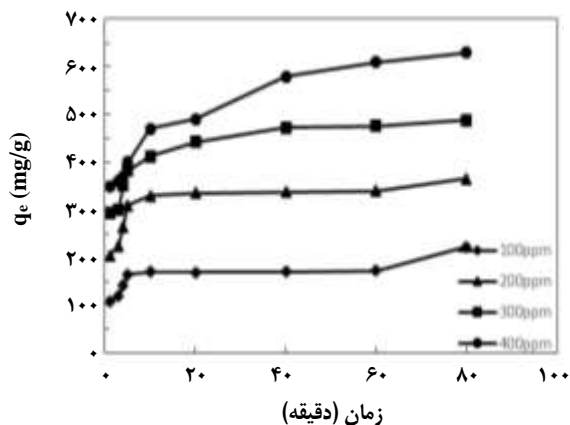
#### بررسی کارایی جاذب در نمونه‌ی شبیه‌سازی شده با بافت حقیقی

به‌منظور بررسی کارایی روش و کارایی جاذب، آزمایشی با نمونه‌های واقعی آب شرب روستای تهم با pH برابر با ۷/۵ و هدایت الکتریکی برابر با  $225 \mu\text{s/cm}$ ، آب رودخانه‌ی زنجان رود با pH برابر با ۷/۲ و هدایت الکتریکی برابر با  $412 \mu\text{s/cm}$ ، نمونه‌ی آب شهری زنجان با pH برابر با ۷/۵۹ و هدایت الکتریکی برابر با  $235 \mu\text{s/cm}$  و نمونه‌ی آب لوله‌کشی دانشگاه زنجان با pH برابر با ۷/۸ و هدایت الکتریکی برابر با  $255 \mu\text{s/cm}$  انجام شد. از آن‌جا که در این نمونه‌ها رنگ وجود ندارد به صورت دستی به آن‌ها رنگ اریوکروم بلک T اضافه شد و حذف در شرایط بهینه توسط

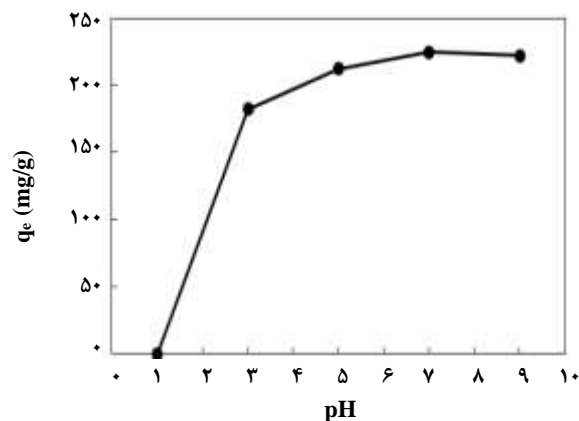


شکل ۴- نمودار BET مربوط به کامپوزیت نانو ذره‌های کیتوسان/آهن اکسید.

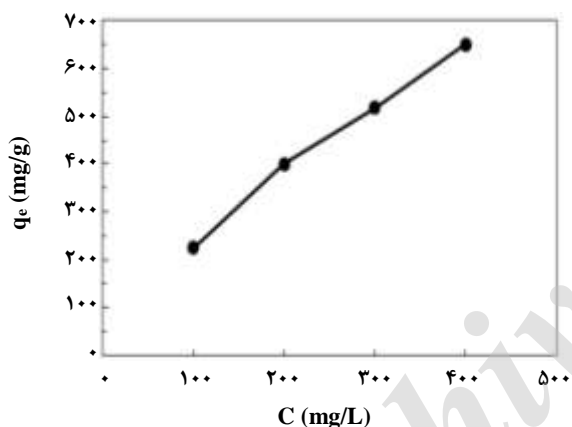
در بازه‌ی ۱ تا ۸۰ دقیقه و محلول‌های رنگ اریوکروم بلک T با غلظت ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ ppm انجام شد (شکل‌های ۷ و ۸).



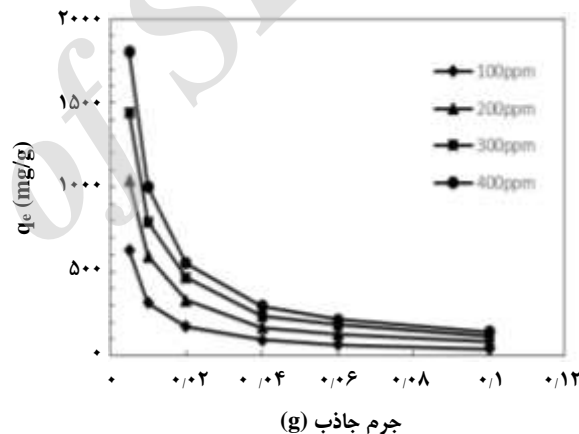
شکل ۷ - مطالعه زمان بر جذب اریوکروم بلک T با استفاده از جاذب نانوکامپوزیت کیتوسان/آهن اکسید در جذب رنگ اریوکروم بلک T. شرایط آزمایش: ۵۰ میلی لیتر محلول رنگ با غلظت ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ ppm و مقدار جاذب ۰/۰۲ گرم، سرعت هم زدن ۳۰۰ rpm. مقدار pH برابر ۷، مدت زمان تماس ۱ ساعت.



شکل ۵ - تأثیر pH در جذب اریوکروم بلک T با استفاده از جاذب نانوکامپوزیت کیتوسان/آهن اکسید. شرایط آزمایش: ۵۰ میلی لیتر محلول رنگ با غلظت ۱۰۰ ppm و مقدار جاذب ۰/۰۲ گرم، سرعت هم زدن ۳۰۰ rpm، مدت زمان تماس ۱ ساعت.



شکل ۸ - مطالعه غلظت رنگ اریوکروم بلک بر جذب اریوکروم بلک T با استفاده از جاذب نانوکامپوزیت کیتوسان/آهن اکسید. شرایط آزمایش: ۵۰ میلی لیتر محلول رنگ و مقدار جاذب ۰/۰۲ گرم، مقدار pH برابر ۷، سرعت هم زدن ۳۰۰ rpm، مدت زمان تماس ۱ ساعت.

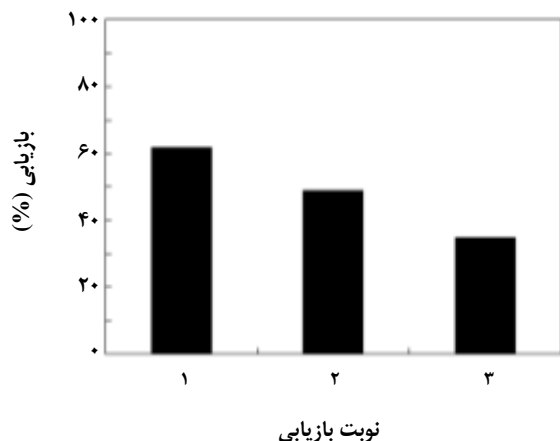


شکل ۶ - تأثیر مقدار کامپوزیت بر جذب اریوکروم بلک T با استفاده از جاذب نانوکامپوزیت کیتوسان/آهن اکسید. شرایط آزمایش: ۵۰ میلی لیتر محلول رنگ، مقدار pH برابر ۷، سرعت هم زدن ۳۰۰ rpm، مدت زمان تماس ۱ ساعت.

### بازیابی

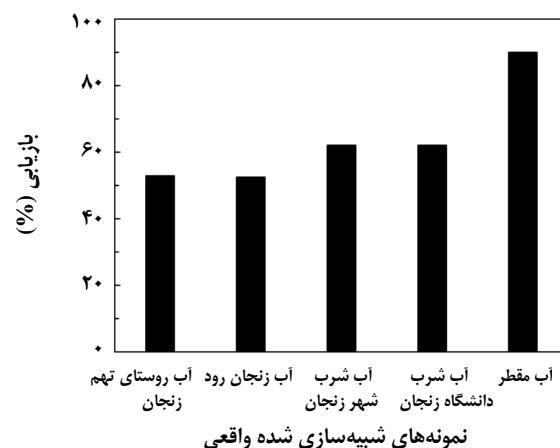
به منظور مطالعه و بررسی واجذب رنگ جذب شده توسط نانوکامپوزیت کیتوسان/آهن اکسید ۰/۰۲ گرم از آن که پیش از این برای حذف رنگ از محلول رنگ اریوکروم بلک T با غلظت ۱۰۰ ppm استفاده شده بود، در ۵۰ میلی لیتر متانول خالص به مدت ۱ ساعت بازروانی و پس از مدتی دیده می شود که رنگ جذب شده توسط نانوکامپوزیت موجب رنگی شدن متانول می شود. از نانوکامپوزیت کیتوسان/آهن اکسید واجذب شده دوباره برای

کامپوزیت کیتوسان/آهن اکسید انجام شد. آزمایش با ۵۰ میلی لیتر از محلول شبیه سازی شده آب دارای رنگ با غلظت ۱۰۰ ppm و pH برابر با ۷، مقدار جاذب ۰/۰۲ گرم برای کامپوزیت و دمای آزمایش ۲۵ سلسیوس انجام گرفت. محلول به مدت ۶۰ دقیقه هم زده شد و سپس مقدار حذف اندازه گیری شد. شکل ۹ کارایی حذف رنگ توسط جاذب مورد مطالعه را نشان می دهد. درصد حذف رنگ از آب شهری زنجان ۶۲ درصد، آب لوله کشی دانشگاه زنجان ۶۲ درصد، آب شرب روستای تهم زنجان ۵۳ درصد و آب رودخانه ی زنجان رود ۵۲/۵ درصد است.



شکل ۱۰ - آزمایش بازیابی رنگ از نانوکامپوزیت کیتوسان/ آهن اکسید. شرایط آزمایش:  $\text{pH}=7$ ،  $0.2 \text{ g}$  گرم جاذب، محلول رنگ با غلظت  $100 \text{ ppm}$  و مدت زمان ۱ ساعت.

[۲۳، ۲۴] در حدود ۲۲ نانومتر است. تصویر FE-SEM (شکل ۳) نیز نشان می‌دهد که خلل و فرج مناسبی بر روی سطح جاذب سنتز شده وجود دارد که می‌تواند کاربرد آن به‌عنوان جاذب را بهینه سازد. همچنین ذره‌هایی به‌اندازه‌ی  $19.11 - 35.34$  نانومتر نیز بر روی سطح کیتوسان پراکنده شده است که به نانوذره‌های آهن اکسید مرتبط است. تصویربرداری TEM نیز تشکیل نانوذره‌های کروی بر سطح نانوکامپوزیت به‌اندازه‌ی ۲۰ تا ۵۰ نانومتر را تأیید می‌کند (شکل ۳). اندازه نانوذره‌های  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  تهیه‌شده در کارهای همانند پیشین نیز در حدود ۱۸ تا ۲۰ نانومتر گزارش شده است [۲۴]. برای نانوذره‌های تهیه‌شده، سطح ذره‌ها به روش محاسباتی BJH [۲۴]  $0.83$  مترمربع در هر گرم جاذب به دست آمده است. حجم حفره‌ها نیز  $0.107$  میلی‌لیتر در هر گرم جاذب تعیین شد (شکل ۴). مطالعه‌ی تأثیر  $\text{pH}$  محلول در کارایی فرایند جذب به دلیل تغییر بار سطحی جاذب و درجه‌ی یونیزاسیون آلاینده‌های آلی با تغییر  $\text{pH}$  و همچنین جذب آسان یون‌های هیدروکسیل و هیدرونیوم بر روی جاذب اهمیت زیادی دارد. افزایش مقدار جذب رنگ با افزایش مقدار  $\text{pH}$  نشان می‌دهد که سازوکار فرایند از نوع تبادل یون است. در  $\text{pH}$ های اسیدی تا مقدار ۴ بار سطحی جاذب مثبت است و برای جذب یون‌های منفی EBT مناسب است. با افزایش مقدار  $\text{pH}$  گروه‌های  $\text{NH}_3^+$  روی سطح کامپوزیت به گروه‌های  $\text{NH}_2$  تبدیل می‌شود در نتیجه بار سطحی جاذب و جذب‌شونده منفی می‌شود. نتیجه به‌دست‌آمده نشان می‌دهد تا  $\text{pH}$  برابر ۹ هم‌چنان مقدار بار مثبت موجود



شکل ۹ - آزمایش حذف رنگ از نمونه‌های آبی با بافت حقیقی توسط نانوکامپوزیت کیتوسان/ آهن اکسید. شرایط آزمایش:  $\text{pH}=7$ ،  $0.2 \text{ g}$  گرم جاذب، محلول رنگ با غلظت  $100 \text{ ppm}$  و مدت زمان ۱ ساعت.

حذف رنگ اربوکروم بلک T از  $50$  میلی‌لیتر محلول با غلظت  $100 \text{ ppm}$  استفاده شد و راندمان جذب برای جاذب پس از اولین بازیابی ۶۲ درصد است. نتیجه‌های به دست آمده پس از سه مرتبه تکرار عمل بازیابی در شکل ۱۰ آورده شده است.

### سینتیک حذف

از آن جایی که با بررسی سینتیک واکنش‌ها می‌توان به سازوکار جذب و مرحله تعیین‌کننده سرعت پی برد، در کار حاضر معادله‌های سینتیکی شبه مرتبه دوم، معادله ساده ایلوچ و تابع توان بررسی شده‌اند [۲۱، ۲۲]. ضریب همبستگی معادله‌های سینتیکی در جدول ۱ نشان داده شده است که با همبستگی بسیار بالا، انطباق خوبی با معادله‌ی شبه مرتبه دوم دارد.

### هم‌دما حذف

برای حذف رنگ توسط نانوکامپوزیت کیتوسان/ آهن اکسید هم‌دماهای لانگمویر، فروندلیچ و تمکین نیز مورد مطالعه قرار گرفت [۲۲] و نتیجه‌های به دست آمده در جدول ۲ نشان می‌دهد که فرایند جذب از معادله‌ی لانگمویر پیروی می‌کند.

### بحث

الگوی پراش پرتو X تهیه‌شده از جاذب (شکل ۲) نشان می‌دهد که نانو ذره‌های  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  بر روی سطح کیتوسان تشکیل شده است. میانگین اندازه ذره نانوذره‌های  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  با استفاده از معادله شرر

جدول ۱- ضریب‌های همبستگی معادلات سینتیکی برای جذب سطحی رنگ توسط کامپوزیت.

ضریب همبستگی $R^2$ برای کامپوزیت			
رنگ اریوکروم بلک T	شبه مرتبه دوم	ساده ایلویچ	تابع توان
	۰٫۹۷	۰٫۷۶	۰٫۷۸

جدول ۲- ضریب‌های همبستگی هم‌دماهای بررسی شده برای کامپوزیت.

ضریب همبستگی $R^2$ برای کامپوزیت			
رنگ اریوکروم بلک T	فروندلیچ	تمکین	لانگمویر
	۰٫۹۳	۰٫۷۰	۰٫۹۵

کاهش می‌یابد (شکل ۸). این آزمایش تأیید کرد که سطح جذب در غلظت‌های زیاد رنگ برای حذف کافی نیست. بیشینه ظرفیت جذب نانوکامپوزیت کیتوسان/اکسید آهن در کار حاضر برابر با ۲۰۰ میلی‌گرم رنگ برحسب گرم جذب و برای نانوذره‌های جذب مغناطیسی  $Ni_2Fe_2O_4$  [۳] ۴۷ میلی‌گرم رنگ به ازای گرم جذب است (جدول ۳). کارایی جذب سنتز شده در pHهای بازی تا ۱۰ نیز مقدار مناسبی بیش از ۹۰ درصد است. در استفاده از نانوذره‌های جذب مغناطیسی  $Ni_2Fe_2O_4$  [۳] و کربن تهیه شده از گیاه تریداکس [۲] به ترتیب با افزایش pH به بیش از ۴ و ۶ با منفی شدن سطح جذب، میزان جذب کاهش پیدا می‌کند. ضریب همبستگی معادله‌های سینتیکی و هم‌دما بررسی شدند که با همبستگی بسیار مناسب، انطباق خوبی با معادله‌ی شبه مرتبه دوم و لانگمویر نشان دادند.

### نتیجه‌گیری

آزمایش‌های استفاده از جذب نانو کامپوزیت کیتوسان/آهن اکسید برای حذف رنگ اریوکروم بلک T از آب‌های آلوده نشان داد که این جذب می‌تواند با راندمان مناسبی رنگ اریوکروم بلک T را حذف نماید. بیشینه ظرفیت جذب برای حذف رنگ برابر با ۲۰۰ میلی‌گرم رنگ بر گرم جذب است. مقایسه کارایی جذب تهیه شده با جذب‌های دیگر نشان می‌دهد که کار حاضر از نظر بیشینه ظرفیت جذب و محدوده pH دارای برتری است. آزمایش بازیابی جذب تهیه شده با استفاده از متانول نشان داد که می‌توان رنگ جذب شده را از سطح جذب به راحتی جداسازی کرد. همچنین کاربرد جذب تهیه شده در حذف رنگ از چند نمونه آب با بافت حقیقی شبیه‌سازی شده نشان داد که می‌توان از این جذب در محیط‌هایی با بافت پیچیده نیز استفاده کرد.

بر روی سطح جذب برای جذب اریوکروم بلک T کافی و مناسب است. روند جذب با بار سطحی جذب تهیه شده با تغییر pH نیز مطابقت دارد. تعیین بار سطحی جذب مورد مطالعه نشان داد که تا pH برابر با ۴ سطح جذب بار مثبت و در بازه‌ی pH برابر با ۴ تا ۱۰ بار سطحی این جذب خنثی و در pHهای بیش‌تر از ۱۰، بار جذب منفی می‌شود. در کار حاضر در بازه‌ی pH مورد مطالعه برابر با ۱ تا ۹ کاهشی در حذف رنگ EBT با توجه به بار جذب مورد استفاده دیده نشد. در کارهای مشابه با بیش‌تر شدن بار منفی سطح جذب کارایی جذب کاهش می‌یابد چراکه اریوکروم بلک T در محیط بازی بار منفی دارد و با بار منفی جذب دفع می‌شود [۲،۳]. تأثیر نانوذره‌های آهن اکسید در حذف رنگ نیز باید مورد توجه قرار گیرد. مقایسه نتیجه کار حاضر با مطالعه‌های همانند [۲، ۳، ۲۵] نشان داد تأثیر pH بر سازوکار فرایند جذب EBT همانند است با این تفاوت که جذب به کار برده شده در مطالعه‌ی همانند درصد حذف EBT تنها تا pH برابر ۳، ۴ و ۶ افزایش می‌یافت و پس از آن به دلیل کم بودن دامنه بار خنثی و منفی شدن بار سطح جذب، کاهشی در مقدار حذف دیده شد [۲، ۳، ۲۵]. برتری جذب استفاده شده در کار حاضر نسبت با کارهای همانند [۲، ۳، ۲۵] امکان استفاده آن در دامنه‌ی وسیع‌تری از pH است. شکل ۶ نشان می‌دهد با افزایش مقدار جذب و افزایش سطح بیش‌تر در اختیار مولکول‌های رنگ، مقدار حذف رنگ نیز افزایش می‌یابد. همچنین افزایش برهم‌کنش‌های جذب و جذب‌شونده در افزایش زمان سبب افزایش کارایی حذف یون‌های رنگ تا مقدار نزدیک به ۱۰۰ درصد می‌شود (شکل ۷). با افزایش غلظت رنگ مکان‌های فعال در سطح جذب به سرعت اشغال می‌شوند و برای سایر مولکول‌های رنگ جایگاه فعالی وجود نخواهد داشت در نتیجه کارایی حذف رنگ اریوکروم بلک T



جدول ۳- شرایط واکنش و ظرفیت جذب جاذب‌های گوناگون برای حذف اریوکروم بلک T.

منبع	هم‌دما	مدل سینتیکی	ظرفیت جذب (mg/g)	شناسایی	جاذب
کار حاضر	لانگمویر	شبه مرتبه دوم	۲۰۰	FTIR, XRD, TEM, FE-SEM, BET	نانوکامپوزیت کیتوسان/ آهن اکسید
[۳]	تاس	شبه مرتبه دوم	۷۷٫۱۶	-	گیاه اسکیموس هیسپانیکوس
[۲۶]	لانگمویر	شبه مرتبه دوم	۴۷	FTIR, XRD, TEM, SEM	نانوذره‌های مغناطیسی $\text{NiFe}_2\text{O}_4$

## قردانی

کد ۱۸۵۰۲ در سال ۱۳۹۵-۱۳۹۲ است که با حمایت معاونت پژوهشی دانشگاه زنجان اجرا شده است. نویسندگان کلیه نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده‌ها و داده‌سازی را در این مقاله رعایت کرده‌اند.

این مقاله برآمده از بخشی از پایان‌نامه کارشناسی ارشد خانم فرزانه اسلامی با عنوان "حذف اریوکروم بلک T از آب‌های آلوده با استفاده از نانوکامپوزیت‌های چیتوسان" کد ۱۷۴۸۲ و رساله دکترای خانم مینا کشوردوست چوکامی با عنوان "سنتز نانویوکامپوزیت‌ها بر پایه کیتوسان و بررسی کاربرد آن‌ها"

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱۰/۳ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۲/۴

## مراجع

- [1] Savenije H.H., *Why Water Is Not an Ordinary Economic Good, or Why the Girl is Special*, *Phys. Chem. Earth.*, **27**: 741-744 (2002).
- [2] Raveendra R., Prashanth P., Malini B., Nagabhushana B., *Adsorption of Eriochrome Black-T Azo Dye from Aqueous solution on Low cost Activated Carbon Prepared from Tridax Procumbens*, *Res. J. Chem. Sci.*, **5**: 9-13 (2015).
- [3] Moeinpour F., Alimoradi A., Kazemi M., *Efficient Removal of Eriochrome black-T from Aqueous Solution Using  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  Magnetic Nanoparticles*, *J. Environ. Health Sci. Eng.*, **12**: 1-7 (2014).
- [۴] قربانی، محسن؛ باقریان، عباس؛ بهینه‌سازی جذب سطحی با روش طراحی آزمایش پاسخ سطح برای رنگ آسترزون آبی توسط رزین کوپلیمر استایرن- دی وینیل بنزن سولفونه شده، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۱) ۳۵: ۲۵ تا ۳۵ (۱۳۹۵).
- [۵] قادری، فرهاد؛ آیتی، بیتا؛ گنجی‌دوست، حسین؛ صراف ماموری، رسول؛ حذف رنگزای اسید اورانژ ۷ توسط سامانه ازرنی/ فتوکاتالیستی ارتقا یافته، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۲) ۳۴: ۴۷ تا ۶۱ (۱۳۹۴).
- [6] Reddy D.H.K., Lee S. M., *Application of Magnetic Chitosan Composites for the Removal of Toxic Metal and Dyes from Aqueous Solutions*, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **201**: 68-93 (2013).
- [7] Bouguettoucha A., Reffas A., Chebli D., Amrane A., *Adsorption of the Cationic Dye Ethyl Violet on Acid and Alkali-Treated Wild Carob Powder, A Low-Cost Adsorbent Derived from Forest Waste*, *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **36**: 87-96 (2017).

- [8] Auta M., Hameed B., Chitosan–Clay Composite as Highly Effective and Low-Cost Adsorbent for Batch and Fixed-Bed Adsorption of Methylene Blue, *Chem. Eng. J.*, **237**: 352-361 (2014).
- [9] Barka N., Abdennouri M., Makhfouk M.E., Removal of Methylene Blue and Eriochrome Black T from Aqueous Solutions by Biosorption on *Scolymus Hispanicus L.*: Kinetics, Equilibrium and Thermodynamics, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **42**(2): 320-326 (2011).
- [10] Dave P.N., Kaur S., Khosla E., Removal of Eriochrome Black-T by Adsorption Onto *Eucalyptus Bark* Using Green Technology, *Indian J. Chem. Technol.*, **18**: 53-60 (2011).
- [11] Luna de M.D.G., Flores E.D., Genuino D.A.D., Futralan C.M., Wan M.-W., Adsorption of Eriochrome Black T (EBT) Dye Using Activated Carbon Prepared from Waste Rice Hulls Optimization, Isotherm and Kinetic Studies, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **44**(4): 646-653 (2013).
- [12] Dong K., Qiu F., Guo X., Xu J., Yang D., He K., Adsorption Behavior of Azo Dye Eriochrome Black T from Aqueous Solution by  $\beta$ -cyclodextrins/Polyurethane Foam Material, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **52**(5): 452-460 (2013).
- [13] Vanamudan A., Pamidimukkala P., Chitosan, Nanoclay and Chitosan-Nanoclay Composite as Adsorbents for Rhodamine-6G and the Resulting Optical Properties, *Int. J. Biol. Macromol.*, **74**: 127-135 (2015).
- [14] Sirviö J. A., Visanko M., Liimatainen H., Synthesis of Imidazolium-Crosslinked Chitosan Aerogel and its Prospect as a Dye Removing Adsorbent, *RSCAdv.*, **6**: 56544–56548 (2016).
- [15] Sabourian V., Ebrahimi A., Naseri F., Irani M., Rahimi A., Fabrication of Chitosan/Silica Nanofibrous Adsorbent Functionalized with Amine Groups for the Removal of Ni(II), Cu(II) and Pb(II) from Aqueous Solutions: Batch and Column Studies, *RSCAdv.*, **46**: 40354-40365 (2016).
- [16] Devi R.R., Umlong I.M., Das B., Borah K., Thakur A.J., Raul P.K., Banerjee S., Singh L., Removal of Iron and Arsenic (III) from Drinking Water Using Iron Oxide-Coated Sand and Limestone, *Appl. Water Sci.*, **4**: 175-182 (2014).
- [۱۷] اسلامی، فرزانه؛ زمانی، عباسعلی؛ پری‌زنگنه، عبدالحسین؛ کشوردوست‌چوکامی، مینا؛ سنتز نانو کامپوزیت چیتوسان/اکسید آهن و کاربرد آن در حذف رنگ اریوکروم بلک T از آب‌های آلوده، هشتمین همایش ملی و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست، دانشگاه تهران، آبان‌ماه، (۱۳۹۵).
- [18] Huang G., Zhang H., Shi J., Langrish T., Adsorption of Chromium(VI) from Aqueous Solutions Using Cross-Linked Magnetic Chitosan Beads, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**: 2646-2651 (2009).
- [19] Ding Y., Shen S.Z., Sun H., Sun K., Liu F., Qi Y., Yan J., Design and Construction of Polymerized-Chitosan Coated  $Fe_3O_4$  Magnetic Nano-Particles and its Application for Hydrophobic Drug Delivery, *Mater. Sci. Eng. C.*, **48**: 487-498 (2015).
- [20] Tahir H., Sultan M., Qadir Z., Physicochemical Modification and Characterization of Bentonite Clay and Its Application for the Removal of Reactive Dyes, *Int. J. Chem.*, **5**: 19-32 (2013).

- [21] Febrianto J., Kosasih A.N., Sunarso J., Ju Y.H., Indraswati N., Ismadji S., [Equilibrium and Kinetic Studies in Adsorption of Heavy Metals Using Biosorbent: A Summary of Recent Studies](#), *J. Hazard. Mater.*, **162**: 616-645 (2009).
- [22] Zamani A.A., Shokri R., Yaftian M.R., Parizanganeh A.H., [Adsorption of Lead, Zinc and Cadmium Ions from Contaminated Water onto Peganum Harmala Seeds as Biosorbent](#), *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, **10**: 93-102 (2013).
- [23] Tran H.V., Dai Tran L., Nguyen T.N., [Preparation of Chitosan/Magnetite Composite Beads and their Application for Removal of Pb \(II\) and Ni \(II\) from Aqueous Solution](#), *Mater. Sci. Eng. C*, **30**: 304-310 (2010).
- [24] Unsoy G., Yaclin S., Khodadoust R., Gunduz G., Gunduz U., [Synthesis Optimization and Characterization of Chitosan-Coated Iron Oxide Nanoparticles Produced for Biomedical Applications](#), *J. Nanopart. Res.*, **14**, **964**: 1-14 (2012).
- [25] Barka N., Abdennouri M., Makhfouk M.El., [Removal of Methylene Blue and Eriochrome Black T from Aqueous Solutions by Biosorption on Scolymus Hispanicus L.: Kinetics, Equilibrium and Thermodynamics](#), *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **42**: 320-326 (2011).