استفاده از نانوذرات آهن در سنتز هیدروژل مهرههای مغناطیسی جهت حذف رنگزای بازیک آبی ۱۵۹ از محیطهای آبی

عطيه قاجاريه (، خسرو فريزاده ، محسن حسينخاني ً

۱ - کارشناسی ارشد مهندسی شیمی نساجی، عضو باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، دانشگاه آزاد اسلامی واحد یادگار امام خمینی (ره) شهر ری، تهران، ایران (نویسنده مسئول) atiyeh.ghajarieh@gmail.com ۲- استادیار و عضو هیئت علمی گروه نساجی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد یادگار امام خمینی (ره) شهر ری، تهران، ایران

(دریافت ۹٤/٦/۱ پذیرش ۹۵/۲/۵)

چکيده

رنگها از جمله آلایندهای اصلی موجود در فاضلابهای صنایع نساجی میباشند که بهدلیل ساختار پیچیده مولکولی، غالباً سمی و سرطانزا بوده و در محیط زیست پایدار میباشند. بنابراین هدف اصلی این پژوهش بررسی کارایی حذف رنگ بازیـک آبـی ۱۵۹ (BB159)ز محیطهای آبی توسط هیدروژل مهرههای مغناطیسی آلجینات سدیم بود. ابتدا هیدروژل مهرههای مغناطیسی آلجینات سدیم بر اساس روش راچر و با استفاده از CaCl بهعنوان کراس لینک کننده، سنتز شدند. سپس گروههای فعال موجود در سطح مهرههای مغناطیسی تولید شده توسط طیفسنچی مادون قرمز تبدیل فوریه مورد مطالعه قرار گرفت. خواص مغناطیسی مهرهها مهرههای مغناطیسی تولید شده توسط طیفسنچی مادون قرمز تبدیل فوریه مورد مطالعه قرار گرفت. خواص مغناطیسی مهرهها توسط مغناطیس سنچ نمونه ارتعاشی اندازه گیری و پارامترهای مغناطیسی محاسبه شد. اثر پارامترهای مختلف از جملـه مقـدار جذب، Hq، غلظت اولیه رنگزا و زمان تماس در میزان حذف رنگزای ۱۵۹ BB توسط این جاذب مورد بررسی قرار گرفت. ایزوترم جذب رنگزای PA اعلام روی هیدروژل مهرههای مغناطیسی آلجینات سدیم توسط مـدلهـای لاتگمیـر، فرونـدلیچ، تمکـین و بی.ای.تی بررسی شد. با توجه به نتایچ بهدست آمده میتوان دریافت که مهرههای مغناطیسی آلجینات سدیم دارای گـروههـای بی.ای.تی براسی شد. با توجه به نتایچ بهدست آمده میتوان دریافت که مهرههای مغناطیسی آلجینات سدیم دارای گـروههـای بی.ای.تی براسی شد. با توجه به نتایچ بهدست آمده میتوان دریافت که مهرههای مغناطیسی آلجینات سدیم دارای گـروههـای بی.ای.تی براسی شد. با توجه به نتایچ بهدست آمده میتوان داونه که مهرههای مغناطیسی آلجینات سدیم دارای گـروههـای الجینات بی.ای.تی براسی در این از ۲۱۸ بهدست آمد. نتایچ نشان داد که بیشترین میزان حذف رنگزا از محلول رنگی در H بر از ۱۱ مدیم/ نانو ذرات آهن کراه اله راه گرم جاذب صورت گرفته است. از نتایچ بهدست آمده میتوان دریافت که مودهای آلجینات مدیم ان او ذرات آهن و ۲۱۸ هو سرام باذب مورد گرفته است. از نتایچ بهدست آمده میتوان دریافت که حذف رنگزای مذکور از مدل ان ۲۰ دقیقه و مقدار ۹ گرم جاذب صورت گرفته است. از نتایچ بهدست آمده میتوان دریافت که حذف رنگزای مذکور از مدل از ۵ درصد) برای حذف رنگزای B۱۹۵ اله مای آبی میباشد.

واژههای کلیدی: هیدروژل مهرههای مغناطیسی، آلجینات سدیم، رنگزای آبی ۱۵۹، محیط آبی، ایزوترم جذب

۱ – مقدمه

حذف آلودگی از منابع آبی در علوم زیست محیطی از موارد بسیار قابل توجه و مورد بحث میباشد و امروزه کنترل آلودگی منابع آبی از اهمیت زیادی برخوردار است. رنگها در صنایع مختلفی از جمله صنایع نساجی و رنگرزی، صنایع داروسازی، صنایع غذایی، تولید مواد آرایشی و بهداشتی، کاغذ سازی، چرمسازی و صنایعی از این قبیل استفاده می شوند (Mok et al. 2008). رنگها، دارای ساختار پیچیده مولکولی، غالباً سمی، سرطانزا، جهش زا، غیر قابل

تجزیه بیولوژیکی و پایدار میباشند که با ورود به محیطزیست باعث ایجاد معضلات زیستمحیطی می شوند Samarghandi et). (2012)

فاضلابهای رنگی با ورود به محیط زیست و خصوصاً منابع آب باعث بر هم خوردن جنبههای زیبا شناختی محیط زیست و ایجاد پدیده اتروفیکاسیون در آبهای سطحی و تداخل در اکولوژی آبهای پذیرنده میشوند (Samarghandi et al. 2012). رنگهای مورد استفاده در صنایع نساجی به چندگروه تقسیم میشوند : ۱-

> دوره ۲۸ شماره ۵ سال ۱۳۹۲ www.SID.ir

م و درنگ زای آنی ونی (اسیدی، مستقیم و راکتی و)، ۲ - مواد رنگزای کاتیونی (رنگزاه ای بازی)، ۳ - مواد رنگزای غیریونی (رنگزاه ای دیسپرس) (Karadag et al. 2007). در این میان رنگهای کاتیونی بهدلیل سهولت حلالیت در آب، ثبات نوری، قدرت شویندگی بالا، جذب خوب بر روی الیاف و در خشندگی زیاد به طور گسترده ای در صنایع نساجی مورد استفاده قرار می گیرند (Djafarzadeh & Daneshvar 2006).

عموماً روشهايي كه براي تصفيه اين يسابها استفاده مي شوند شامل فرايندهاي جذب سطحي، اكسيداسيون-ازناسيون، روش هاي بیولوژیکی، منعقدسازی – لختهسازی و روش های غشایی میباشند. جذب سطحي روشي است كه كارايي بالا و قابليت اجراي آساني دارد. امروزه استفاده از فرایند جذب سطحی توسط جاذب زیست سازگار یکی از روشهای فیزیکیای است که نسبت به سایر فرايندهاي تصفيه پساب، بهدليل قيمت ارزان تر، طراحي راحت تر، دسترسی بیشتر و توانایی تصفیه رنگزاها در حالت غلیظتر، دارای مزاياي عمدهاي است (Santos et al. 2008). آلجينات يك يليمر آنيوني طبيعي است که به فراواني در طبيعت موجود بوده و در جلبک قهوهای دریایی و برخبی باکتری ها یافت می شود (Farizadeh & Ghajarieh 2014). آلجينات ها به دليل خصوصيات ویژهای چون زیست سازگاری، زیست تخریب پذیری، سمیت پايين، عدم ايجاد آلودگي در محيط و هزينه نسبتاً پايين بهطور گستردهای در صنایع مختلف مورد استفاده قرار گرفتهاند (Ghajarieh & Farizadeh 2014). گرو، های کربوکسیلات این پلیساکارید در محیطهای خنثی و قلیایی بهطور ذاتی بار منفی دارند و از این رو تمایل بیشتری به کاتیونها دارند & Farizadeh). Ghajarieh 2014)

در سالهای اخیر به تکنولوژی جداسازی جذبی توسط میدان مغناطیسی توجه زیادی شده است Monier et al. 2010; Zhu et). al. 2014)

خواص مغناطیسی در مقایسه با روش های سانتریفوژ، با ایجاد یک میدان مغناطیسی سبب تسهیل به دام افتادن مولکول های رنگی از محلول آبی به درون جاذب بیولور یکی می مسی سود (Zhou et al. 2009; Zhu et al. 2011). مگنتیت (Fe₃O₄) با توجه به خواص مغناطیسی عالی، پایداری شیمیایی و زیست

تخریب پذیری به طور گستر دهای مورد استفاده قرار گرفته است. به تازگی تحقیقات بسیاری در مورد جاذبهای بیولوژیکی مغناطیسی و يا فوتوكاتاليستهايي بر يايه آلجينات و كاربردشان در تصفيه آب گزارش شده است (Zhu et al. 2014). به علاوه استفاده از نانوذرات آهن در هيدروژل مهر، اي آلجينات باعث سهولت جداسازي مهر،ها از جريان سيال مي شود (Shokouhi et al. 2011). در پژوهشی در سال یون مس (II) بهمیزان ۱۵۹/۲۴ میلیگرم بر گرم از محیط آبی توسط هیدروژل مهر،های مغناطیسی حـذف شـد. نتایج نشان داد که شرایط بهینه برای حذف یون مس (II) از محیط آبی pH برابر ۲، مقدار ۲ گرم در لیتر جاذب و ۲۵۰ میلیگرم در ليتر غلظت اوليه مس (II) است (Zhu et al. 2014). در يژوهشي در سال ۲۰۱۴ حذف ستیل پریدینیوم کلراید از محیط آبی توسط هیدروژل سدیم آلجینات /γ-Fe₂O₇ مورد مطالعه قرار گرفت. طبق نتایج بهدست آمده از این پژوهش، بیشینه جـذب در ۲۲–۲/۲ و غلظت ۲۴۵ / ۰ میلی مول در لیتر از سورفکتانت مورد بررسی می باشد (Obeid et al. 2014). در یژوهش دیگری در سال ۲۰۱۳ شرایط بهینه برای حذف دو رنگزای متیلن بلو و متیلن اورنج از محیط آبی به تر تیب PH= ۷ و PH=۴ ، مقدار ۲/۵ و ۵گرم جاذب معرفي شد. همچنين نتايج مطالعات ايزوترم جـذب ايـن رنگزاهـا توسط مهر های مغناطیسی آلجینات سدیم از سه مدل لانگمیر ، فروندليچ⁷ و دوبينين – رادشكويچ¹ تبعيت ميكند .(Navarro et al).

در مطالعهای در سال ۲۰۱۱ حذف دو رنگزای راکتیو بلو ۲۲۲ و اسید بلک ۲۳۴ توسط مهرههای آلجینات مغناطیسی مورد بررسی قرار گرفت. بیشترین درصد تخریب برای دو رنگزای راکتیو بلو ۲۲۲ و اسید بلک ۲۳۴ بهترتیب ۶۱/۹ درصد و ۳۲/۸ درصد در PH برابر ۸ بهدست آمد (Dong et al. 2010).

در این تحقیق حذف رنگزای بازیک آبی ۱۵۹ از محیط آبی توسط هیدروژل مهر،های مغناطیسی آلجینات سدیم مورد بررسی قرار گرفت. گرو،های فعال موجود در سطح هیدروژل توسط FTIR و مقادیر مغناطیسی توسط آنالیز VSM بررسی شد. پارامترهای مختلفی از جمله مقدار جاذب، pH، غلظت اولیه رنگزا و زمان تماس در میزان جذب رنگزای بازیک ۱۵۹ توسط این جاذب مورد

¹ Pheaophyceae

² Langmuir

³ Freundlich

⁴ Dobinin-Radushkevich

Name and color index(C.I)	commercial name	Structure	Molecular weight (g/mol)
Basic Blue 159	C₅H₄BrNO₂S		222.05626

(BB 159) مشخصات رنگزای بازیک آبی ۱۵۹ (BB 159) **Table 1.** Specifications of BB159 dve

۲-۲- تهیه جاذب

براي تهيه جاذب، از روش راچر "با كمي تغييرات استفاده شد (Rocher et al. 2008). ابتدا محلولهاي آلجينات سديم ۲ درصد و نانواکسید آهن (Fe₃O₄) ۱ درصد تهیه شد. محلول نانوذرات Fe₃O₄ بهمدت ۱۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی همزده شد و سپس بهمدت ۱۰ دقیقه در حمام التراسونیک با شدت ۹۰ کیلووات قرار گرفت. سپس محلول آلجینات سدیم و نانوذرات Fe₃O₄ به آرامی به یکدیگر افزوده و توسط همزن مغناطیسی بهمدت ۱۰ دقیقه همزده شد. سوسیانسیون حاصل بهمدت ۳۰ دقیقه در حمام التراسونیک قرار گرفت و در نهایت مخلوط حاصل بهمدت ۱ ساعت با سرعت بالا در دمای اتاق همزده شد تا سوسپانسیونی یکنواخت و هموژن حاصل شود. سوسیانسیون سدیم آلجینات/نانوذرات Fe₃O₄ بهصورت قطرهای از فاصله ۳ سانتیمتری از سطح محلول به آرامی به حمام کلسیم کلرید ۴ درصد افزوده شد. به منظور جلوگیری از برخورد مهر،ها، در زیر حمام کلسیم کلرید آهنربایی قرار داده شد. به جهت كامل شدن واكنش تشكيل مهردهاي مغناطيسي، مهر دهاي تشکیل شده بهمدت ۲۴ ساعت در حمام کلسیم کلرید قرار گرفتند. سیس مهر ،ها چندین بار با آب شسته و به منظور جدا شدن كلسيمهايي كه با آلجينات سديم واكنش ندادهاند و همچنين بهدليل جلوگیری از خشک شدن و فرویاشی ساختار داخلی آنها، تا زمان انجام آزمایش های جذب در آب نگه داشته شدند. شکل ۱ فرایند تهيه هيدروژل مهرههاي مغناطيسي آلجينات سديم را نشان ميدهد.

بررسی قرار گرفت. دادههای حاصل از مطالعات جذب با استفاده از ایزوترمهای لانگمیر، فروندلیچ، تمکین ^۱ و BEI مورد تحقیق و بررسی قرار گرفت. نتایج این تحقیق میتواند در جداسازی رنگزاهای نساجی از محلولهای آبی به کمک یک جاذب با قابلیت جذب قابل قبول کمک شایانی نماید.

۲ - مواد و روش ها
۲ - ۱ - ۲ مواد
۲ - ۱ - ۲ مواد
۸ آلجینات سدیم (NaC₆H₇O₆) با وزن مولکولی بالا از شرکت مرک^۲ آلمان، نانوذرات مغناطیسی Fe₃O₄ با درجه خلوص ۹۹ درصد و قطر خارجی ۳۰ نانومتر از شرکت نوترینو نوآوران نانو درصد و قطر خارجی ۳۰ نانومتر از شرکت پارس فراسو ایران و ایران و ایران ، کلرید کلسیم (CaCl₂) از شرکت پارس فراسو ایران و ایران زلگزای بازیک آبی ۱۵۹ (BB۱۵۹) از نماینده شرکت سیبا در ایران خریداری شد. مشخصات و ساختار شیمیایی رنگزای ایران نمونهای از رنگزاهای بازیک است که در صنعت نساجی بسیار پرکاربرد مستند. اگرچه ممکن است که در صنعت نساجی بسیار پرکاربرد به مستند. اگرچه ممکن است این رنگزا جزء مواد سرطانزا نباشد اما رنگزاهای بازیک، حذف آن در این تحقیق بررسی شد. دیگر مواد رنگزاهای بازیک، حذف آن در این تحقیق بررسی شد. دیگر مواد استاه، مصرفی از شرکت مرک آلمان تهیه و بدون خالصسازی مورد استاه، مصرفی از شرکت مرک آلمان تهیه و بدون خالصسازی مورد

² Merck

¹ Temkin



nanoparticles suspension

Fig. 1. Schematic view of the process of forming magnetic sodium alginate hydrogel beads شکل ۱-فرایند تهیه هیدروژل مهرههای مغناطیسی آلجینات سدیم

۲-۳- شناسایی جاذب

۲-۳-۲ طيفسنجي مادون قرمز تبديل فوريه ((FTIR) طيف FTIR با دستگاه Brunker-TENSOR27 و با استفاده از قرص KBr بهمنظور بررسی گروههای عاملی موجود در ساختار هيدروژل مهرههاي مغناطيسي آلجينات سديم در محدوده ۴۰۰۰-۴۰۰۰cm⁻¹ در آزمایشگاه دانشگاه آزاد اسلامی واحد یادگار امام (ره) انجام شد.

VSM) مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM) خواص مغناطیسی مهرههای مغناطیسی آلجینات سدیم در میدان مغناطیسی اعمال شده در دمای اتاق با مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM) ساخته شده توسط شرکت دقیق کویر اندازهگیری شد.

۲-۴- آزمایش های جذب بهمنظور انجام آزمایش های جذب، مقادیر مختلفی از جاذب مغناطیسی آلجینات سدیم (۳ تا ۱۵گرم) در حمامی که حاوی غلظت های مختلفی (۰/۰۲ تا ۱۵/۰گرم در لیتر) از رنگزای بازیک آبی ۱۵۹ می باشد، در pHهای مختلف (۱۱–۳) و زمانهای مختلف (۲۴۰ – ۵ دقیقه) استفاده شد. سیس مخلوط از صافی عبور کرده و میزان رنگزای باقیمانده در پساب توسط دستگاه



درصد حذف
$$\frac{C_0 - C_e}{C_e}$$
 = درصد حذف (۱)

که در این رابطه

C0 غلظت اولیه محلول و Ce غلظت نهایی محلول یس از آزمایش می باشد. لازم به ذکر است از آنجا که عبور مخلوط از کاغذ صافی باعث می شود مقداری از رنگزا توسط آن جذب شود لذا ابتدا محلولهای رنگی (قبل از فرایند جذب) از کاغـذ صـافی عبـور داده شدند و مییزان جذب رنگزا توسط کاغذ صافی با استفاده از اسپکتروفتومتری بهدست آمد و در مراحل بعدی از مقادیر بـهدست آمده کسر شد.

۲-۵- ایزو ترم جذب

بهمنظور بررسی ایزوترم جذب، حمامهایی به حجم ۱۰۰ سی سی که حاوی غلظتهای مختلف رنگزای BB۱۵۹ (۰/۰۲ تـا ۱۵/۰گرم در لیتر) و مقدار ۹گرم جاذب هیدروژل مهر،های مغناطیسی آلجینات سدیم می باشد، در pH برابر ۱۱ آماده شد و به مدت ۱۲۰ دقیقه با شدت ۲۴۰ rpm همزده شد. مقدار رنگزای جذب شده توسط حاذب از رابطه ۲ محاسبه شد

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{\nu}{w} \tag{(Y)}$$

محله آب و فاضال 10 www.SID.ir

Fourier Transform Infrared Spectrometer(FTIR)

² Vibrating Sample Manetometer (VSM)

گلوکز در زنجیرههای آلجینات مربوط است و همچنین در این

طیف، پیک ^۱-۶۶۸ cm میباشد. پیکهای ۱۶۳۵ cm^{-۱} گروههای کربوکسیلات متقارن و

نامتقارن آلجينات را نشان ميدهند. ييك ¹-۱۰۳۷cm مربوط به

گروه C-O میباشد. با توجه به نتایج بهدست آمده می توان دریافت

که مهرههای مغناطیسی آلجینات سدیم دارای گروههای ۲۰۰۰ و

·OH بوده که در جذب رنگزای BB۱۵۹ با بار مثبت، نقس شایانی دارند. همچنین نتایج بهدست آمده از دستگاه طیف سنجی FTIR بر

روی هیدروژل مهر،های آلجینات سدیم خالص و هیدروژل

مهر،هاي مغناطيسي آلجينات سديم سنتز شده، صحت واكنش انجام

۲-۳- بررسی خواص مغناطیسی مهر دهای مغناطیسی

منحنی مغناطیس شدگی مهره های آلجینات سدیم / نانو Fe₃O4 در شکل ۳ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که مهره های آلجینات

سديم/ نـانو Fe₃O₄ بـهدليـل وادارنـدگي مغناطيسـي (H_c) و

مغناطیس شدگی پسماند (M_r) ناچیز، در دمای اتاق دارای رفتار

پارامغناطیسی هستند (Chantrell et al. 1978). مغناطیس شدگی

پسماند مهردهای مغناطیسی مورد آزمایش ۲۱/۸ emu/g بود که

برای جداسازی جاذب از محلول آبی کافی می باشد. زیرا

شده را تأييد كرد.

آلجينات سديم

که در این رابطه qe مقدار رنگزای جذب شده در زمان تعادل برحسب میلیگرم بر گرم، C۵ غلظت اولیه رنگزا در محلول بر حسب میلیگرم در لیتر، Ce غلظت نهایی رنگزا در محلول در زمان تعادل بر حسب میلیگرم در لیتر،V حجم محلول بر حسب میلیلیتر و W مقدار جاذب بر حسب گرم است.



Fig. 2. FTIR spectra: a) sodium alginate hydrogel beads, and b) magnetic sodium alginate hydrogel beads فربا هدروژل مهر،های مغناطیسی آلجینات سدیم مخاطیسی آلجینات سدیم و ب) هیدروژل مهر،های مغناطیسی آلجینات سدیم و ب

دوره ۲۸ شماره ۵ سال ۱۳۹۲

500

اسید (⁻COO) اشغال شده و باعث جذب کمتر رنگزا می شود. اما با افزایش pH محلول، دپروتونه شدن کربوکسیلیک اسید اتفاق افتاده و سایتهای جذب با بار منفی بیشتری ایجاد شده که باعث افزایش ظرفیت جذب در هیدروژل مهرههای مغناطیسی آلجینات



magnetic sodium alginate hydrogel beads

شکل ۴– تأثیر pH بر درصدحذف رنگزای BB ۱۵۹ توسط هیدروژل مهرههای مغناطیسی آلجینات سدیم

۳-۴- بررسی اثر مقدار جاذب بهمنظور بررسی تأثیر مقدار جاذب در میزان جذب رنگزای BB۱۵۹، حمامهایی به حجم ۱۰۰ سی سی که حاوی ۰۱/۰گرم در ليتر رنگزاي BB۱۵۹ و مقادير مختلف جاذب (۳–۱۵ گرم) بوده در ۲۴۰ rpm آماده شد و بهمدت زمان ۲۴۰ دقیقه با شدت ۲۴۰ rpm در دمای ۲۰ درجه سلسیوس همزده شد. در شکل ۵ تأثیر مقدار جاذب در میزان جذب رنگزای BB۱۵۹ توسط هیدروژل مهر،های مغناطیسی آلجینات سدیم نشان داده شده است. از نتایج بهدست آمده می توان دریافت که با افزایش مقدار جاذب تا ۱۵ گرم، ظرفیت جذب (q_e) کاهش یافته است. عوامل متعددی می تواند این رفتار جاذب را توجيه كند. الف) همانطور كه مقدار جاذب افزايش می یابد، مکان های جذب در طول فرایند جذب غیراشباع باقی میمانند. در نتیجه ظرفیت جـذب کـاهش پیـدا مـیکنـد. ب) تجمع مولكولي جاذب در مقادير بالاتر، منجر به كاهش سطح تماس و افزايش طول مسير انتشار مي شود Aravindhan & Fathima). 2011)

۳–۵– بررسی اثر زمان تماس بهمنظور بررسی تأثیر زمـان در میـزان جذب، حمامهایی به حجم مغناطیسی توسط یک آهنربای دائمی معمولی کافی است (Gong et al. 2012). پارامترهای مغناطیسی مهرههای آلجینات سدیم/ نانو Fe₃O4در جدول ۲ ارائه شده است.



Fe₃O₄ پارامترهای مغناطیسی مهر،های آلجینات سدیم/نانو **Table 2.** Magnetic parameters of sodium alginate suspension/Fe3O4 nanoparticle

Sample	X _i	M _s (emu/g)	H _c (Oe)	M _r (emu/g)
sodium alginate /Nano Fe ₃ O ₄	0.033	21.8	2.91	1.09

۳–۳– بررسی اثر pH

برای بررسی تأثیر pH در میزان جذب رنگزای BB۱۵۹ توسط هیدروژل مهر،های مغناطیسی آلجینات سدیم، حمامهایی به حجم ۱۰۰ سی سی که حاوی ۰/۰۱ گرم در لیتر رنگزای BB۱۵۹ و ۹ گرم جاذب در pH های مختلف (۱۱–۳) آماده شد و بهمدت ۲۴۰ دقیقه با شدت ۲۴۰ rpm و در دمای ۲۰ درجه سلسیوس همزده شد. در شکل ۴ تأثیر pH در میزان جذب رنگزای BB۱۵۹ توسط هیدروژل مهر،های مغناطیسی آلجینات سدیم ارائه شده است. اگرچه در پژوهشهای مختلف اثر pH در جذب رنگزاهای آنیونی و کاتیونی توسط هیدروژل مهر،های مغناطیسی آلجینات سدیم تأثیرگذار نبوده و یا به طور جزئی اثر مثبت داشته است ekon

ولی آزمایش های این مطالعه نشان داد که افزایش pH از ۳ تا ۱۰ باعث افزایش درصد حذف رنگزا شده است. به نظر میرسـد در pHهای اسیدی، بهعلت حضور یـون ⁺H، گـروههای کربوکسـیلیک

> ۱۷ مجله آب و فاضلاب *www.SID.ir*



۱۰۰ سی سی حاوی ۰/۰۱ گرم در لیتر رنگزای BB۱۵۹ و مقدار ۹ گرم جاذب با ۱۹ ۱۱ آماده شد و طی زمان های متفاوت (۲۴۰ ، ۹ گرم جاذب با ۲۹ ۱۱ آماده شد و طی زمان های متفاوت (۲۴۰ ، ۱۲۰ ، ۶۰ ، ۲۰ ، ۵۰ ، ۱۰ ، ۵ دقیقه) با شدت ۲۴۰ در دمای ۲۰ درجه سلسیوس همزده شد. در شکل ۶ تأثیر زمان در میزان جذب رنگزای BB۱۵۹ توسط هیدروژل مهر های مغناطیسی آلجینات سدیم نشان داده شده است. از نتایج به دست آمده می توان دریافت که جذب در ابتدای فرایند سریع بوده که این به علت خالی بودن تمام مکان های واکنش دهنده جاذب در ابتدای فرایند است. پس از یک جذب اولیه سریع، مرحله انتقال وجود دارد که در آن، میزان جذب نسبتاً کند است تا زمانی که به یک مقدار ثابت برسد.



efficiency of sodium alginate hydrogel beads BB ۱۵۹ تأثیر زمان تماس بر روی میزان جذب رنگزای توسط هیدروژل مهرههای مغناطیسی آلجینات سدیم

افتاده و پس از آن سرعت جذب کند شده تا اینکه در زمان ۱۲۰ دقیقه به تعادل برسد. این نتیجه با مطالعه دیگری در حذف سرب توسط مهرههای مغناطیسی آلجینات سدیم مطابقت دارد Ani et). al. 2012)

۳-۶- بررسی اثر غلظت رنگزا

برای بررسی تأثیر غلظت رنگزا، حمامهایی به حجم ۱۰۰ سی سی حاوی رنگزای BB۱۵۹ با غلظت های مختلف (۰/۰۲ تا BB۱۵۹ گرم در لیتر) و مقدار ۹ گرم جاذب با pH برابر ۱۱ آماده و به مدت ۱۲۰ دقیقه با شدت ۲۴۰ rpm در دمای ۲۰ درجه سلسیوس همزده شد. در شکل ۷ تأثیر غلظتهای اولیه رنگزای BB۱۵۹ در میزان جذب آن توسط هیدروژل مهرههای مغناطیسی آلجینات سدیم ارائه شده است. نتايج نشان ميدهـ دكه بـ افزايش غلظت اوليـ مرنگـزا میزان جذب توسط مهر،های مغناطیسی آلجینات سدیم افزایش یافته است تا به حد اشباع برسد. در واقع پس از رسیدن به نقطه اشباع، افزایش میزان جذب حتی با افزایش غلظت اولیه رنگزا امکانپذیر نیست. با توجه به اینکه جاذب یک ظرفیت جذب حقیقی دارد، لذا در ابتدا که غلظت اولیه رنگزا کم است و مکان های جذب زیادی در جاذب وجود دارد، جذب به سرعت اتفاق افتاده و با افزایش بیشتر غلظت اولیه رنگزا، مکانهای قابل جـذب در جـاذب اشباع شده وجذب بيشتر رنگزا توسط جاذب اتفاق نخواهد افتاد. در مطالعه راچر و همکاران نیز با افزایش غلظت رنگ تا رسیدن به Qmax (حداکثر ظرفیت جذب جاذب) افزایش جذب توسط



Fig. 7. Effect of initial dye concentration on BB159 removal efficiency of sodium alginate hydrogel beads BB ۱۵۹ تأثیر غلظت اولیه رنگزا بر روی میزان جذب رنگزای توسط هیدروژل مهر،های مغناطیسی آلجینات سدیم

مهرههای مغناطیسی آلجینات سدیم مشاهده شده است Rocher et). (2008) al

۳-۷-ایزوترم جذب

ایزوترم جذب سطحی رابطه تعادلی بین غلظت در فاز سیال و غلظت در ذرات جاذب در دمای معینی است . (Fouladgar et al). (2012

این روابط تعادلی یکی از نیازمندی های مهم و ضروری برای طراحی سامانه های جذب به شمار می روند که اطلاعات مفیدی را در خصوص ظرفیت جاذب و میزان لازم از آن به منظور خروج یک واحد از آلودگی تحت شرایط سامانه فراهم می کنند Fouladgar et واحد از آلودگی تحت شرایط سامانه فراهم می کنند Fouladgar et (2011) معادلات مربوط به مهم ترین مدل های ایزو ترم جذب که در این تحقیق برای بررسی جذب رنگزای BB۱۵۹ توسط هیدروژل مهرهای مغناطیسی آلجینات سدیم مورد استفاده قرار گرفته، ارائه شده است. در شکل ۸ ایزو ترم جذب مهرهای مغناطیسی آلجینات ارائه شده است. همچنین در جدول ۴ مهرهای مغناطیسی آلجینات ارائه شده است. همچنین در جدول ۶ مقادیر حاصله برای پارامترهای مدل های لانگمیر، فروندلیچ، تمکین و بی.ای.تی ارائه شده است. نایج نشان داده است که جذب رنگزای مقادیر ماصله برای پارامترهای مدل های لانگمیر، فروندلیچ، تمکین او بی.ای.تی ارائه شده است. نایج نشان داده است که جذب رنگزای مقادیر ماصله برای میدروژل مهرهای مغناطیسی آلجینات از مدل

مطابق با مدل لانگمیر، جذب ماده رنگزا در مکانهای همگن صورت میگیرد. مدل ایزوترمی لانگمیر بیانگر این است که یک لایه (لایه هم سان) از رنگزا سطح جاذب را پوشانده است و جذب به صورت تک لایهای میباشد. در این مدل، پیوندهای سطحی ناشی از نیروهای فیزیکی در نظر گرفته میشوند. براساس تئوریهای مدل لانگمیر زمانی که فرایند جذب از این مدل پیروی مینماید، بیانگر این است که جذب سوبسترای یونی (کاتیونی یا آنیونی) با رقابت ضعیفی از سوی مولکولهای حلال روبه رو است.





جدول۳ - مدلهای ایزوترم جذب لانگمیر، فروندلیچ، تمکین و بی.ای.تی				
Table 3. Langmuir, Freundlich, Temkin, and B.E.T adsorption isotherm models				
Isotherm models	Nonlinear equations	Linear Equations		
Langmuir	$q_e = \frac{q_m Ceb}{1+bCe}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q} + \frac{1}{QbCe}$		
Freundlich	q _e =K _f Ce ^{1/n}	$Log_{qe} = log_{kf} + \frac{1}{n} logCe$		
Temkin	q _e =β ln(K _T .Ce)	$q_e = \beta_T \ln K_T + \beta_T \ln Ce$		
B.E.T	$q_e = \frac{BCQ}{(C_s - C)[1 + (B - 1)\left(\frac{C}{C_s}\right)]}$	$\frac{C}{(C_s - C)qe} = \frac{1}{BQ} + \left[\frac{B - 1}{BQ}\right] \left[\frac{C}{C_s}\right]$		

جدول ۴- یارامترهای مهم در مدل های لانگمویر، فرندلیچ، تمکین و بی.ای.تی در جذب رنگزای BB ۱۵۹

توسط هيدروژل مهرههاي مغناطيسي آلجينات سديم

 Table 4. Major paprameters of Langmuir, Freundlich, Temkin, and B.E.T adsorption

 isotherm models for BB159 removal by sodium alginate

 hydrogel beads

Isotherm model	Important parameter	Cationic dye BB159
	\mathbb{R}^2	•/0.9103
Langmuir	$K_L(mg/g)$	1.7*10 ⁻³
	\mathbf{q}_1	217.391
Freundlich	\mathbf{R}^2	0.5901
Temkin	\mathbf{R}^2	0.2338
B.E.T	\mathbb{R}^2	0.1935

آزمایش بهطور ذاتی دارای خاصیت پارامغناطیسی هستند.

۴- نتيجەگىرى

آزمایش های جذب برای حـذف رنگـزای BB۱۵۹ از محلـول آبی این مطالعه با هدف دستیابی به اطلاعات کاربردی جهت توسعه و انجام شد. اثر يارامترهاي مختلف از جمله مقدار جاذب، pH اوليه، ارزيابي كارايي يكي از جديدترين فناوريهاي نوين بهمنظور حذف غلظت اولیه رنگزا، و زمان تماس مورد بررسی قرار گرفت. نتایج رنگزاهای نساجی از محیط آبی صورت گرفت. در این تحقیق حاصل از آزمایش ها نشان داد که برای جذب رنگزای بازیک هيدروژل مهر،هاي مغناطيسي حاوي بيويليمر آلجينات سديم و BB۱۵۹ مقادیر بهینه pH برابر با ۱۱، مقدار جاذب بهینه برابر با ۹ نانوذرات مغناطیسی Fe₃O₄ سے نتز شد. سے اختار مہر ، ہے ای گرم و مدت زمان بهینه ۱۲۰ دقیقه میباشد. نتایج بهدست آمده از مغناطيسي آلجينات سديم توسط طيفسنجي مادون قرمز تبديل مطالعات ایزوترم جذب رنگزای BB۱۵۹ بر روی هیدروژل فوريه (FTIR) و آناليز مغناطيس سنج نمونه ارتعاشي (VSM) مهر های مغناطیسی آلجینات سدیم نشان داد که حذف رنگزای بررسی شد. نتایج بهدست آمده از آزمون FTIR نشان داد که مذكور از مدل لانگمير تبعيت ميكند. نتايج اين تحقيق نشان داد كه مهر ،های مغناطیسی آلجینات سدیم دارای گرو ،های -COO و هيدروژل مهرههاي مغناطيسي آلجينات سديم داراي راندمان قابل - OH بوده که در جذب رنگزای BB۱۵۹ یا بار مثبت، نقش شایانی قبولی برای حذف رنگزا از محلولهای آبی می باشد. دارند. نتایج حاصل از VSM نشان داد که مهرههای مغناطیسی مورد

Referecnes

- Ani, I., Ismail, M., Suriani, N., Nursia, H., Effaliza, M. & Audrey Flore, N., 2012, "Synthesis of magnetic alginate beads based on maghemite nanoparticles for Pb(II) removal in aqueous solution", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18 (6), 1582-1589.
- Aravindhan, R., Fathima, N. N., & Rao, J. R., 2007, "Equilibrium and thermodynamic studies on the removal of basic black dye using calcium alginate beads", *Colloids surf. A: Physicochem, Eng. Aspects*, 299 (1-3), 232-238.
- Chantrell, R., Popplewell, J., Charles, S., Chantrell, R. & Popplewell, J., 1978, "Measurement of particle size distribution parameters in ferrofluids", *IEEE Trans. Magn.*, 14, 975-977.
- Djafarzadeh, N. & Daneshvar, N., 2006, "Treatment of textile wastewater containing basic dyes by electrocoagulation process", *Journal of Water and Wastewater*, Vol. 17 No.1 (57), 22-29. (In Persian)
- Dong, Y., Dong, W., Cao, Y., Han, Zh. & Ding, Zh., 2010, "Preparation and catalytic activity of Fe alginate gel beads for oxidative degradation of azo dyes under visible light irradiation", *Catalysis Today*, 175(1), 346-355.
- Farizadeh, Kh. & Ghajarieh, A., 2014, "A review on application of alginate nanocomposites in textile wastewater treatment", 2nd National Conf. of Nanotechnology from Theory to Applicaton, Jami Institute, Isfahan, Iran. (In Persian)
- Fouladgar, M., Beheshti, M. & Sabzian, H., 2011, "Kinetics and nickel from aqueous solution by adsorption isotherm model of gamma-alumina nanoparticles", 14th National Congress of Chemical Engineering, Sharif University of Tehran, Iran. (In Persian)
- Fouladgar, M., Behesthti, M. & Sabzin, H., 2012, "Kinetics and isothermal modeling of copper adsorbtion by γalumina nanoparticles", *14th National Congress of Chemical Engineering*, Sharif University of Technology, Tehran, Iran. (In Persian)
- Ghajarieh, A. & Farizadeh, Kh., 2014, "A review on alginate nanocomposites application in removal of heavy metals", *The First National Conf. of Nanotechnology, Advvantages and Applications*, Hegmataneh Community Environmental, Hamadan, Iran. (In Persian)

مجله آب و فاضلاب ۲۰

دوره ۲۸ شماره ۵ سال ۱۳۹۲ www.SID.ir

۲۱ هجله آب و فاضلاب

www.SID.ir

- Gong, J.-L., Wang, X.-Y., Zeng, G.-M., Chen, L., Deng, J.-H. & Zhang, X.-R., 2012, "Copper (II) removal by pectin–iron oxide magnetic nanocomposite adsorbent", *Journal of Chemical Engineering*, 185,100-107.
- Karadag, D., Akgul, E., Tok, S., Erturk, F., Kaya, M. A. & Turan, M., 2007, "Basic and reactive dye removal using natural and modified zeolites", *Journal of Chem. Eng. Data*, 52, 2436-2441.
- Mok, Y.S., Jo, J. O. & Whitehead, J. C., 2008, "Degradation of an azo dye orange II using a gas phase dielectric barrier discharge reactor submerged in water", *Chemical Engineering Journal*, 142, 56-64.
- Monier, M., Ayad, D. M., Wei, Y. & Sarhan, A. A., 2010, "Adsorption of Cu(II), Co(II), and Ni(II) ions by modified magnetic chitosan chelating resin", *Journal of Hazardous Materials*, 177 (1-3), 962-970.
- Nageswara Rao, M., Hanumantha Rao, Y., Chakrapani, Ch., Suresh Babu, Ch., Rajeswara Reddy, B. V. & Haritha, P., 2011, "Adsorption studies of methylene blue dye using prepared low-cost activated Kaza's carbons", *Journal of Chem. Pharm. Res.*, 3(5), 363-375.
- Navarro, A. E., Chang, E., Chang, P., Yoon, S. Y. & Manrique, A., 2013, "Separation of dyes from aqueous systems by magnetic alginate beads", *Chromatography*, 8, 31-41.
- Obeid, L., El kolli, N., Dali, N., Talboot, D., Abramson, S., Welschbilling, M. et al., 2014, "Adsorption of a cationic surfactant by a magsorbent based on magnetic alginate beads", *Journal of Colloid and Interface Science*, 432, 182-189.
- Rocher, V., Siaugue, J., Cabuil, V. & Bee, A., 2008, "Removal of organic dyes by magnetic alginate beads", *Water Research*, 42, 1290-1298.
- Samarghandi, M.R., Zarrabi, M., Amrane, A., Noori Sepehr, M., Noroozi, M., Namdari, S. et al., 2012, "Kinetic of degradation of two azo dyes from aqueous solutions by zero iron powder: determination of the optimal conditions", *Desalin Water Treat*, 49 (3) 137-143.
- Samarghandi, M.R., Zarrabi, M., Noori Sepehr, M., Amrane, A., Safari, G.H. & Bashiri, S., 2012, "Application of acidic treated pumice as an adsorbent for the removal of azo dye from aqueous solutions: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies", *Iran Journal of Environ. Health Sci. Eng.*, 9 (4), 1-9.
- Santos, S. C. R. & Boaventura, R. A. R., 2008, "Adsorption modelling of textile dyes by sepiolite", *Appl. Clay. Sci.*, 42, 137-145.
- Shokouhi, R., Hosseinzadeh, E., Zare, M., Torabi, E. & Rahimi, Sh., 2011, "Sodium alginate magnetic beads for removal of acid cyanine 5R from aqueous solution", *Hormozgan Medical Journal*, 16 (2), 101-111. (In Persian)
- Zhou, L., Wang, Y., Liu, Z. & Huang, Q., 2009, "Characteristics of equilibrium, kinetics studies for adsorption of Hg(II), Cu(II), and Ni(II) ions by thiourea-modified magnetic chitosan microspheres", *Journal of Hazardous Materials*, 161(2-3), 995-1002.
- Zhu, H. Y., Fu, Y. Q., Jiang, R., Yao, J., Xiao, L. & Zeng, G. M., 2012, "Novel magnetic chitosan/poly (vinyl alcohol) hydrogel beads: Preparation, characterization and application for adsorption of dye from aqueous solution", *Bioresour. Technol.*, 105, 24-30.
- Zhu, H. Y., Fu,Y. Q., Jiang, R., Jiang, J. H., Xiao, L., Zeng, G. M., Zhao, S. L., & Wang, Y., 2011, "Adsorption removal of congo red onto magnetic cellulose/Fe₃O₄/activated carbon composite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies", *Journal of Chemical Engineering*, 173(2), 494-502.
- Zhu, H., Fu, Y., Jiang, R., Yao, J., Xiao, L. & Zeng, G., 2014, "Optimization of copper (II) adsorption onto novel magnetic calcium alginate/maghemite hydrogel beads using response surface methodology", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53(10), 4059-4066.