

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

عطیه قاجاریه<sup>۱</sup>، خسرو فریزاده<sup>۲</sup>، محسن حسین‌خانی<sup>۲</sup>

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 ۹۴/۶/۱ پذیرش ۹۵/۲/۵)

## چکیده

رنگ‌ها از جمله آلاینده‌های اصلی موجود در فاضلاب‌های صنایع نساجی می‌باشند که به دلیل ساختار پیچیده مولکولی، غالباً سمی و سرطازنا بوده و در محیط زیست پایدار می‌باشند. بنابراین هدف اصلی این پژوهش بررسی کارایی حذف رنگ بازیک آبی ۱۵۹ (BB159) از محیط‌های آبی توسط هیدروژل مهره‌های مغناطیسی آلجینات سدیم بود. ابتدا هیدروژل مهره‌های مغناطیسی آلجینات سدیم بر اساس روش راجر و با استفاده از  $CaCl_2$  به عنوان کراس لینک کننده، سنتز شدند. سپس گروه‌های فعال موجود در سطح مهره‌های مغناطیسی تولید شده توسط طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه مورد مطالعه قرار گرفت. خواص مغناطیسی مهره‌ها توسط مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی اندازه‌گیری و پارامترهای مغناطیسی محاسبه شد. اثر پارامترهای مختلف از جمله مقدار جذب، pH، غلظت اولیه رنگزا و زمان تماس در میزان حذف رنگزای BB ۱۵۹ توسط این جاذب مورد بررسی قرار گرفت. ایزوترم جذب رنگزای BB ۱۵۹ بر روی هیدروژل مهره‌های مغناطیسی آلجینات سدیم توسط مدل‌های لانگمیر، فروندلیچ، تمکین و بی‌ای.تی بررسی شد. با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان دریافت که مهره‌های مغناطیسی آلجینات سدیم دارای گروه‌های -COOH و -OH بوده که در جذب رنگزای BB ۱۵۹ با بار مثبت، نقش شایانی دارند. مقدار مغناطش اشباع برای مهره‌های آلجینات سدیم/نانوذرات آهن ۲۱/۸ emu/g به دست آمد. نتایج نشان داد که بیشترین میزان حذف رنگزا از محلول رنگی در pH برابر ۱۱، مدت زمان ۱۲۰ دقیقه و مقدار ۹ گرم جاذب صورت گرفته است. از نتایج به دست آمده می‌توان دریافت که حذف رنگزای مذکور از مدل لانگمیر تبعیت می‌کند. نتایج این تحقیق نشان داد که هیدروژل مهره‌های مغناطیسی آلجینات سدیم دارای راندمان قابل قبولی (۸۵ درصد) برای حذف رنگزای BB159 از محیط‌های آبی می‌باشد.

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

## ۱- مقدمه

تجزیه بیولوژیکی و پایدار می‌باشند که با ورود به محیط زیست باعث ایجاد معضلات زیست‌محیطی می‌شوند (Samarghandi et al. 2012).

فاضلاب‌های رنگی با ورود به محیط زیست و خصوصاً منابع آب باعث برهم 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 چند گروه تقسیم می‌شوند: ۱-

حذف آلودگی از منابع آبی در علوم زیست‌محیطی 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 می‌شوند (Mok et al. 2008). رنگ‌ها، دارای ساختار پیچیده مولکولی، غالباً سمی، سرطازنا، جهش‌زا، غیر قابل

تخریب پذیری به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار گرفته است. به تازگی تحقیقات بسیاری در مورد جاذب‌های بیولوژیکی مغناطیسی و یا فوتوکاتالیست‌هایی بر پایه آلجینات و کاربردشان در تصفیه آب گزارش شده است (Zhu et al. 2014). به علاوه استفاده از نانوذرات آهن در هیدروژل مهره‌ای آلجینات باعث سهولت جداسازی مهره‌ها از جریان سیال می‌شود (Shokouhi et al. 2011). در پژوهشی در سال یون مس (II) به میزان ۱۵۹/۲۴ میلی‌گرم بر گرم از محیط آبی توسط هیدروژل مهره‌های مغناطیسی حذف شد. 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 لیتر غلظت اولیه مس (II) است (Zhu et al. 2014). در پژوهشی در سال ۲۰۱۴ حذف ستیل پریدینوم کلراید از محیط آبی توسط هیدروژل سدیم آلجینات/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- $\gamma$  مورد مطالعه قرار گرفت. طبق نتایج به دست آمده از این پژوهش، بیشینه جذب در pH=۳/۲-۱۲ و غلظت ۰/۲۴۵ میلی‌مول در لیتر از سورفکتانت مورد بررسی می‌باشد (Obeid et al. 2014). در پژوهش دیگری در سال ۲۰۱۳ شرایط بهینه برای حذف دو رنگزای متیلن بلو و متیلن اورنج از محیط آبی به ترتیب pH=۷ و pH=۴، مقدار ۲/۵ و ۵ گرم جاذب معرفی شد. همچنین نتایج مطالعات ایزوترم جذب این رنگزها توسط مهره‌های مغناطیسی آلجینات سدیم از سه مدل لانگمیر<sup>۲</sup>، فروندلیچ<sup>۳</sup> و دوینین-رادشکوچ<sup>۴</sup> تبعیت می‌کند (Navarro et al. 2013). 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 به ترتیب ۶۱/۹ درصد و ۳۲/۸ درصد در pH برابر ۸ به دست آمد (Dong et al. 2010). در این تحقیق حذف رنگزای بازیک آبی ۱۵۹ از محیط آبی توسط هیدروژل مهره‌های مغناطیسی آلجینات سدیم مورد بررسی قرار گرفت. گروه‌های 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

مواد رنگزای آنیونی (اسیدی، مستقیم و راکتیو)، ۲- مواد رنگزای کاتیونی (رنگزهای بازی)، ۳- مواد رنگزای غیریونی (رنگزهای دیسپرس) (Karadag et al. 2007). در این میان رنگ‌های کاتیونی به دلیل سهولت حلالیت در آب، ثبات نوری، قدرت شویندگی بالا، جذب خوب بر روی الیاف و درخشندگی زیاد به طور گسترده‌ای در صنایع نساجی مورد استفاده قرار می‌گیرند (Djafarzadeh & Daneshvar 2006).

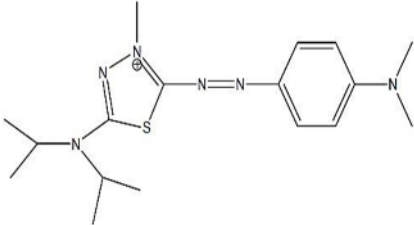
عموماً روش‌هایی که برای تصفیه این پساب‌ها استفاده می‌شوند شامل فرایندهای جذب سطحی، اکسیداسیون-ازناسیون، روش‌های بیولوژیکی، منعقدسازی-لخته‌سازی و روش‌های غشایی می‌باشند. جذب سطحی روشی است که کارایی بالا و قابلیت اجرای آسانی دارد. امروزه استفاده از فرایند جذب سطحی توسط جاذب زیست سازگار یکی از روش‌های فیزیکی‌ای است که نسبت به سایر فرایندهای تصفیه پساب، به دلیل قیمت ارزان‌تر، طراحی راحت‌تر، دسترسی بیشتر و توانایی تصفیه رنگزها در حالت غلیظ‌تر، دارای مزایای عمده‌ای است (Santos et al. 2008). آلجینات یک پلیمر آنیونی طبیعی است که به فراوانی در طبیعت موجود بوده و در جلبک قهوه‌ای دریایی<sup>۱</sup> و برخی باکتری‌ها یافت می‌شود (Farizadeh & Ghajarieh 2014). آلجینات‌ها به دلیل خصوصیات ویژه‌ای چون زیست سازگاری، زیست تخریب پذیری، سمیت پایین، عدم ایجاد آلودگی در محیط و هزینه نسبتاً پایین به طور گسترده‌ای در صنایع مختلف مورد استفاده قرار گرفته‌اند (Ghajarieh & Farizadeh 2014). گروه‌های کربوکسیلات این پلی‌ساکارید در محیط‌های خنثی و قلیایی به طور 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 روش‌های سانتریفوژ، با ایجاد یک میدان مغناطیسی سبب تسهیل به دام افتادن مولکول‌های رنگی از محلول آبی به درون جاذب بیولوژیکی می‌شود (Zhou et al. 2009; Zhu et al. 2011). مگنتیت (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) با توجه به خواص مغناطیسی عالی، پایداری شیمیایی و زیست

<sup>2</sup> Langmuir<sup>3</sup> Freundlich<sup>4</sup> Dobinin-Radushkevich<sup>1</sup> Pheophyceae

جدول ۱- مشخصات رنگزای بازیکی آبی ۱۵۹ (BB 159)

Table 1. Specifications of BB159 dye

Name and color index(C.I)	commercial name	Structure	Molecular weight (g/mol)
Basic Blue 159	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> BrNO <sub>2</sub> S		222.05626

## ۲-۲- تهیه جاذب

برای تهیه جاذب، از روش راجر<sup>۳</sup> با کمی تغییرات استفاده شد (Rocher et al. 2008). ابتدا محلول‌های آلجینات سدیم ۲ درصد و نانوآکسید آهن (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) ۱ درصد تهیه شد. محلول نانوذرات Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> به مدت ۱۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی همزده شد و سپس به مدت ۱۰ دقیقه در حمام التراسونیک با شدت ۹۰ کیلووات قرار گرفت. سپس محلول آلجینات سدیم و نانوذرات Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> به آرامی به یکدیگر افزوده و توسط همزن مغناطیسی به مدت ۱۰ دقیقه همزده شد. سوسپانسیون حاصل به مدت ۳۰ دقیقه در حمام التراسونیک قرار گرفت و در نهایت مخلوط حاصل به مدت ۱ ساعت با سرعت بالا در دمای اتاق همزده شد تا سوسپانسیونی یکنواخت و هموزن حاصل شود. سوسپانسیون سدیم آلجینات/نانوذرات Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> به صورت قطره‌ای از فاصله ۳ سانتی متری از سطح محلول به آرامی به حمام کلسیم کلرید ۴ درصد افزوده شد. به منظور جلوگیری از برخورد مهره‌ها، در زیر حمام کلسیم کلرید آهنربایی قرار داده شد. به جهت کامل شدن واکنش تشکیل مهره‌های مغناطیسی، مهره‌های تشکیل شده به مدت ۲۴ ساعت در حمام کلسیم کلرید قرار گرفتند. سپس مهره‌ها چندین بار با آب شسته و به منظور جدا شدن کلسیم‌هایی که با آلجینات سدیم واکنش نداده‌اند و همچنین به دلیل جلوگیری از خشک شدن و فروپاشی ساختار داخلی آن‌ها، تا زمان انجام آزمایش‌های جذب در آب نگه داشته شدند. شکل ۱ فرایند تهیه هیدروژل مهره‌های مغناطیسی آلجینات سدیم را نشان می‌دهد.

بررسی قرار گرفت. داده‌های حاصل از مطالعات جذب با استفاده از ایزوترم‌های لانگمیر، فروندلیچ، تمکین<sup>۱</sup> و BEI<sup>۱</sup> 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 روش‌ها

### ۲-۱- مواد

آلجینات سدیم (NaC<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>) با وزن مولکولی بالا از شرکت مرک<sup>۲</sup> آلمان، نانوذرات مغناطیسی Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> با درجه خلوص ۹۹ درصد و قطر خارجی ۳۰ نانومتر از شرکت نوترینو نوآوران نانو ایران، کلرید کلسیم (CaCl<sub>2</sub>) از شرکت پارس فراسو ایران و رنگزای بازیکی آبی ۱۵۹ (BB۱۵۹) از نماینده شرکت سیبا در ایران خریداری شد. مشخصات و ساختار شیمیایی رنگزای BB۱۵۹ در جدول ۱ ارائه شده است. این رنگزا به عنوان نمونه‌ای از رنگزاهای بازیکی است که در صنعت نساجی بسیار پرکاربرد هستند. اگرچه ممکن است این رنگزا جزء مواد سرطانزا نباشد اما به علت آلودگی‌های زیست محیطی ایجاد شده توسط طیف وسیع رنگزاهای بازیکی، حذف آن در این تحقیق بررسی شد. دیگر مواد مصرفی از شرکت مرک آلمان تهیه و بدون خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفت.

<sup>3</sup> Rocher

<sup>1</sup> Temkin  
<sup>2</sup> Merck

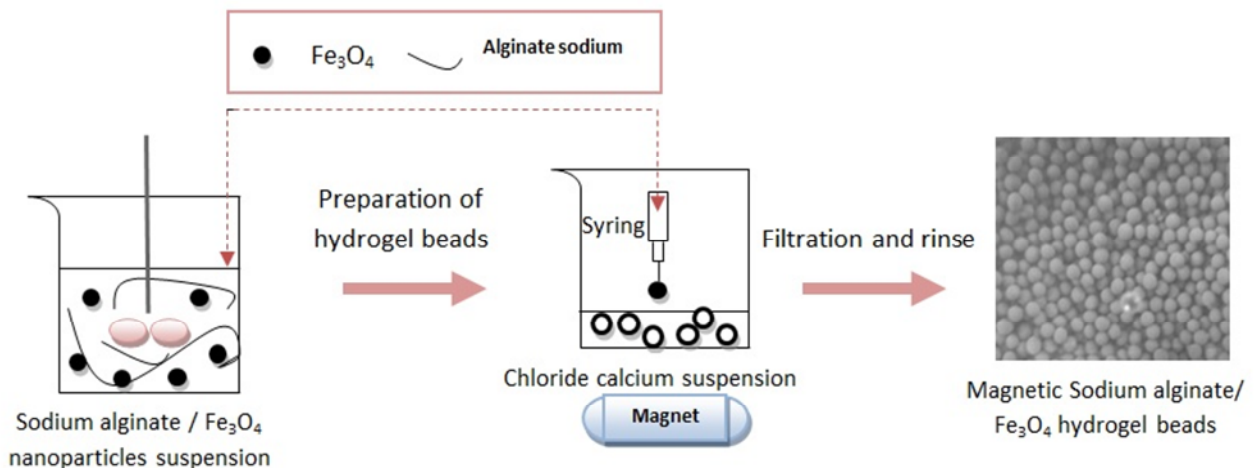


Fig. 1. Schematic view of the process of forming magnetic sodium alginate hydrogel beads

شکل ۱- فرایند تهیه هیدروژل مهره‌های مغناطیسی آلجینات سدیم

اسپکترومتر جذبی (Brite-BT600 plus) در طول موج ماکزیمم ۶۰۰ نانومتر اندازه‌گیری شده و درصد حذف رنگزا توسط فرایند جذب از رابطه ۱ محاسبه شد

$$\text{درصد حذف} = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (1)$$

که در این رابطه

$C_0$  غلظت اولیه محلول و  $C_e$  غلظت نهایی محلول پس از آزمایش می‌باشد. لازم به ذکر است از آنجا که عبور مخلوط از کاغذ صافی باعث می‌شود مقداری از رنگزا توسط آن جذب شود لذا ابتدا محلول‌های رنگی (قبل از فرایند جذب) از کاغذ صافی عبور داده شدند و میزان جذب رنگزا توسط کاغذ صافی با استفاده از اسپکترومتری به دست آمد و در مراحل بعدی از مقادیر به دست آمده کسر شد.

## ۲-۵- ایزوترم جذب

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

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{v}{w} \quad (2)$$

## ۲-۳- شناسایی جاذب

### ۲-۳-۱- طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه<sup>۱</sup> (FTIR)

طیف FTIR با دستگاه Brunker-TENSOR27 و با استفاده از قرص KBr به منظور بررسی گروه‌های عاملی موجود در ساختار هیدروژل مهره‌های مغناطیسی آلجینات سدیم در محدوده  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  در آزمایشگاه آزاد اسلامی واحد یادگار امام (ره) انجام شد.

### ۲-۳-۲- مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی<sup>۲</sup> (VSM)

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

## ۲-۴- آزمایش‌های جذب

به منظور انجام آزمایش‌های جذب، مقادیر مختلفی از جاذب مغناطیسی آلجینات سدیم (۳ تا ۱۵ گرم) در حمامی که حاوی غلظت‌های مختلفی (۰/۰۲ تا ۰/۱۵ گرم در لیتر) از رنگزای بازیک آبی ۱۵۹ می‌باشد، در pHهای مختلف (۱۱-۳) و زمان‌های مختلف (۲۴۰-۵ دقیقه) استفاده شد. سپس مخلوط از صافی عبور کرده و میزان رنگزای باقیمانده در پساب توسط دستگاه

<sup>1</sup> Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR)

<sup>2</sup> Vibrating Sample Magnetometer (VSM)

گلوکز در زنجیره‌های آلجینات مربوط است و همچنین در این طیف، پیک  $668\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات Fe-O می‌باشد. پیک‌های  $1635\text{ cm}^{-1}$  و  $1431\text{ cm}^{-1}$  گروه‌های کربوکسیلات متقارن و نامتقارن آلجینات را نشان می‌دهند. پیک  $1037\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه C-O می‌باشد. با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان دریافت که مهره‌های مغناطیسی آلجینات سدیم دارای گروه‌های  $\text{COO}^-$  و  $\text{OH}^-$  بوده که در جذب رنگزای BB159 با بار مثبت، نقش شایانی دارند. همچنین نتایج به دست آمده از دستگاه طیف سنجی FTIR بر روی هیدروژل مهره‌های آلجینات سدیم خالص و هیدروژل مهره‌های مغناطیسی آلجینات سدیم سنتز شده، صحت واکنش انجام شده را تأیید کرد.

### ۳-۲- بررسی خواص مغناطیسی مهره‌های مغناطیسی آلجینات سدیم

منحنی مغناطیس‌شدگی مهره‌های آلجینات سدیم / نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  در شکل ۳ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که مهره‌های آلجینات سدیم / نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  به دلیل وادارندگی مغناطیسی ( $H_c$ ) و مغناطیس‌شدگی پسماند ( $M_r$ ) ناچیز، در دمای اتاق دارای رفتار پارامغناطیسی هستند (Chantrell et al. 1978). مغناطیس‌شدگی پسماند مهره‌های مغناطیسی مورد آزمایش  $21/8\text{ emu/g}$  بود که برای جداسازی جاذب از محلول آبی کافی می‌باشد. زیرا مغناطیس‌شدگی اشباع برابر با  $16/3\text{ emu/g}$  برای جداسازی

که در این رابطه مقدار رنگزای جذب شده در زمان تعادل بر حسب میلی‌گرم بر گرم،  $C_0$  غلظت اولیه رنگزا در محلول بر حسب میلی‌گرم در لیتر،  $C_e$  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.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- بررسی ساختار هیدروژل

به منظور شناسایی گروه‌های عاملی موجود در هیدروژل مهره‌های مغناطیسی آلجینات سدیم و هیدروژل مهره‌های آلجینات سدیم سنتز شده، از طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) در محدوده  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  استفاده شد. در شکل ۲ طیف FTIR مربوط به مهره‌های آلجینات سدیم و مهره‌های مغناطیسی آلجینات سدیم ارائه شده است. با توجه به شکل ۲- الف، پیک ناحیه  $3431\text{ cm}^{-1}$  نشانگر گروه هیدروکسیل و پیک ناحیه  $1634\text{ cm}^{-1}$  و  $1433\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به گروه کربوکسیلات متقارن و نامتقارن می‌باشد. در شکل ۲- ب پیک  $3431\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه هیدروکسیل است، پس از واکنش مولکول‌های آلجینات سدیم با یون‌های  $\text{Fe}^{3+}$ ، در طیف مهره‌های مغناطیسی آلجینات سدیم به میزان کمی در موقعیت قرارگیری پیک و میزان شدت به  $3434\text{ cm}^{-1}$  تغییر کرده است. پیک  $2924\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش کششی جذبی C-H واحدهای

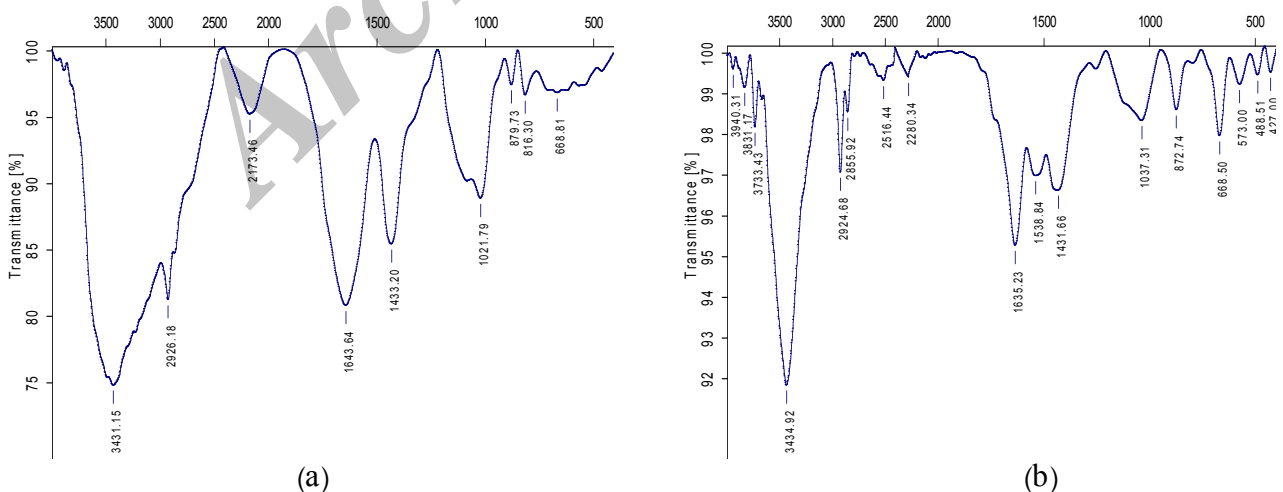


Fig. 2. FTIR spectra: a) sodium alginate hydrogel beads, and b) magnetic sodium alginate hydrogel beads

شکل ۲- طیف FTIR مربوط به الف) هیدروژل مهره‌های آلجینات سدیم و ب) هیدروژل مهره‌های مغناطیسی آلجینات سدیم

اسید ( $\text{COO}^-$ ) اشغال شده و باعث جذب کمتر رنگزا می شود. اما با افزایش pH محلول، دپروتونه شدن کربوکسیلیک اسید اتفاق افتاده و سایت های جذب با بار منفی بیشتری ایجاد شده که باعث افزایش ظرفیت جذب در هیدروژل مهره های مغناطیسی آلجینات سدیم می شود.

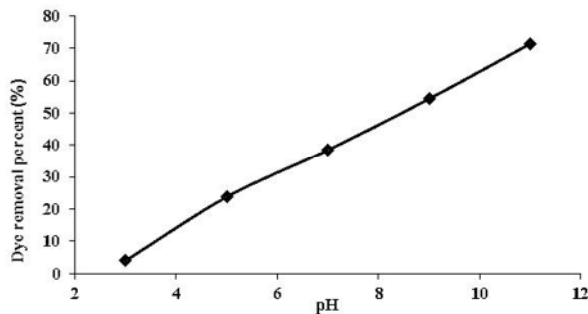


Fig. 4. Effect of pH on BB159 removal efficiency of magnetic sodium alginate hydrogel beads

شکل ۴- تأثیر pH بر درصد حذف رنگزای BB ۱۵۹ توسط هیدروژل مهره های مغناطیسی آلجینات سدیم

### ۳-۴- بررسی اثر مقدار جاذب

به منظور بررسی تأثیر مقدار جاذب در میزان جذب رنگزای BB۱۵۹، حمام هایی به حجم ۱۰۰ سی سی که حاوی ۰/۰۱ گرم در لیتر رنگزای BB۱۵۹ و مقادیر مختلف جاذب (۳-۱۵ گرم) بوده در pH ۱۱ آماده شد و به مدت 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 مهره های مغناطیسی آلجینات سدیم نشان داده شده است. از نتایج به دست 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 توجیه کند. الف) همانطور که مقدار جاذب افزایش می یابد، مکان های جذب در طول فرایند جذب غیر اشباع باقی می ماند. در نتیجه ظرفیت جذب کاهش پیدا می کند. ب) تجمع مولکولی جاذب در مقادیر بالاتر، منجر به کاهش سطح تماس و افزایش طول مسیر انتشار می شود (Aravindhan & Fathima 2011)

### ۳-۵- بررسی اثر زمان تماس

به منظور بررسی تأثیر زمان در میزان جذب، حمام هایی به حجم

مغناطیسی توسط یک آهنربای دائمی معمولی کافی است (Gong et al. 2012). پارامترهای مغناطیسی مهره های آلجینات سدیم / نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  در جدول ۲ ارائه شده است.

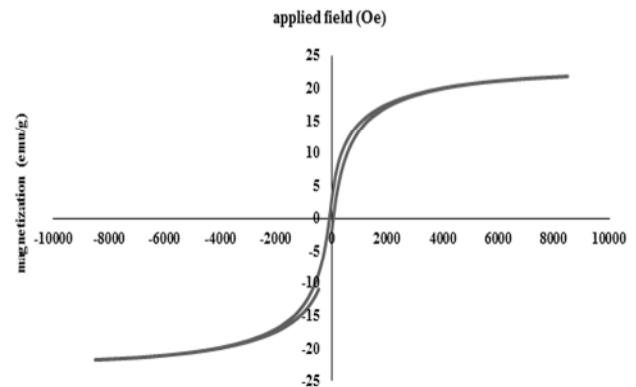


Fig. 3. Magnetization diagram of Sodium alginate suspension/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticle

شکل ۳- منحنی مغناطیس شدگی VSM مهره های آلجینات سدیم / نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

جدول ۲- پارامترهای مغناطیسی مهره های آلجینات سدیم / نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Table 2. Magnetic parameters of sodium alginate suspension/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticle

Sample	$X_i$	$M_s$ (emu/g)	$H_c$ (Oe)	$M_r$ (emu/g)
sodium alginate / Nano $\text{Fe}_3\text{O}_4$	0.033	21.8	2.91	1.09

### ۳-۳- بررسی اثر pH

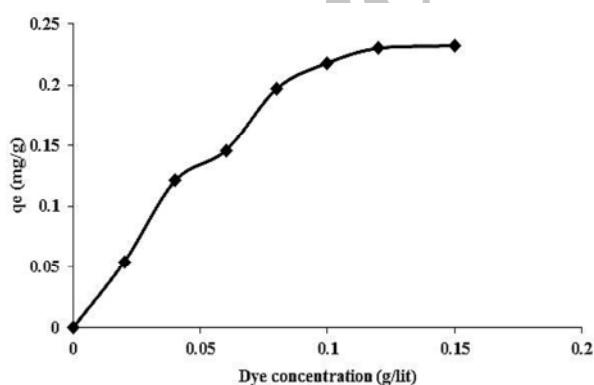
برای بررسی تأثیر pH در میزان جذب رنگزای BB۱۵۹ توسط هیدروژل مهره های مغناطیسی آلجینات سدیم، حمام هایی به حجم ۱۰۰ سی سی که حاوی ۰/۰۱ گرم در لیتر رنگزای BB۱۵۹ و ۹ گرم جاذب در pH های مختلف (۳-۱۱) آماده شد و به مدت ۲۴۰ دقیقه با شدت ۲۴۰ rpm و در دمای ۲۰ درجه سلسیوس همزده شد. در شکل ۴ تأثیر pH در میزان جذب رنگزای BB۱۵۹ توسط هیدروژل مهره های مغناطیسی آلجینات سدیم ارائه شده است. اگرچه در پژوهش های مختلف اثر pH در جذب رنگزاهای آنیونی و کاتیونی توسط هیدروژل مهره های مغناطیسی آلجینات سدیم تأثیرگذار نبوده و یا به طور جزئی اثر مثبت داشته است (Rocher et al. 2008; Nageswara et al. 2011)

ولی آزمایش های این مطالعه نشان داد که افزایش pH از ۳ تا ۱۰ باعث افزایش درصد حذف رنگزا شده است. به نظر می رسد در pH های اسیدی، به علت حضور یون  $\text{H}^+$ ، گروه های کربوکسیلیک

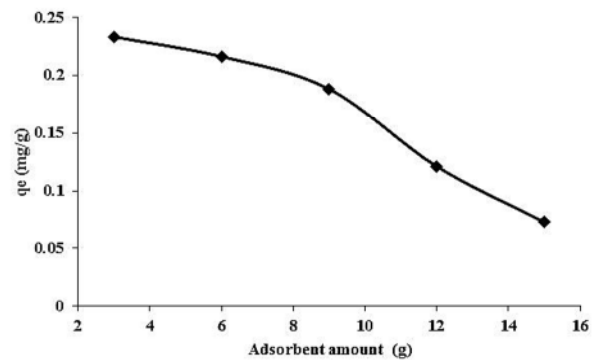
افتاده و پس از آن سرعت جذب کند شده تا اینکه در زمان ۱۲۰ دقیقه به تعادل برسد. این نتیجه با مطالعه دیگری در حذف سرب توسط مهره‌های مغناطیسی آلجینات سدیم مطابقت دارد (Ani et al. 2012).

### ۳-۶- بررسی اثر غلظت رنگزا

برای بررسی تأثیر غلظت رنگزا، حمام‌هایی به حجم ۱۰۰ سی سی حاوی رنگزای BB۱۵۹ با غلظت‌های مختلف (۰/۰۲ تا ۰/۱۵) 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. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش غلظت اولیه رنگزا میزان جذب توسط مهره‌های 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 مکان‌های جذب زیادی در جاذب وجود دارد، جذب به سرعت اتفاق افتاده و با افزایش بیشتر غلظت اولیه رنگزا، مکان‌های قابل جذب در جاذب اشباع شده و جذب بیشتر رنگزا توسط جاذب اتفاق نخواهد افتاد. در مطالعه راجر و همکاران نیز با افزایش غلظت رنگ تا رسیدن به  $Q_{max}$  (حداکثر ظرفیت جذب جاذب) افزایش جذب توسط



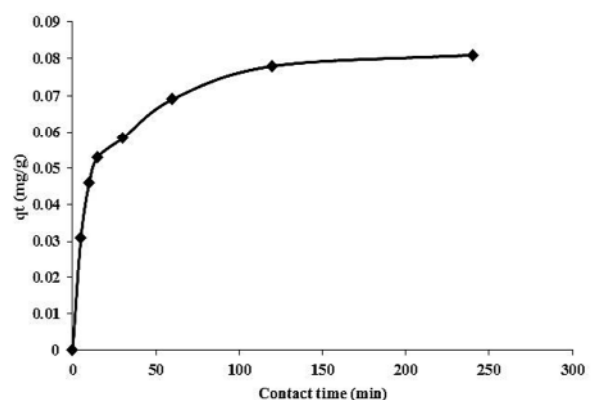
**Fig. 7.** Effect of initial dye concentration on BB159 removal efficiency of sodium alginate hydrogel beads  
شکل ۷- تأثیر غلظت اولیه رنگزا بر روی میزان جذب رنگزای BB ۱۵۹ توسط هیدروژل مهره‌های مغناطیسی آلجینات سدیم



**Fig. 5.** Effect of magnetic sodium alginate hydrogel bead dosage on BB159 removal efficiency

شکل ۵- تأثیر مقدار هیدروژل مهره‌های مغناطیسی آلجینات سدیم بر روی میزان جذب رنگزای BB ۱۵۹

۱۰۰ سی سی حاوی ۰/۰۱ گرم در لیتر رنگزای BB۱۵۹ و مقدار ۹ گرم جاذب با pH ۱۱ آماده شد و طی زمان‌های متفاوت (۲۴۰، ۱۲۰، ۶۰، ۳۰، ۱۵، ۱۰، ۵ دقیقه) با شدت ۲۴۰ rpm در دمای ۲۰ درجه سلسیوس همزده شد. در شکل ۶ تأثیر زمان در میزان جذب رنگزای BB۱۵۹ توسط هیدروژل مهره‌های مغناطیسی آلجینات سدیم نشان داده شده است. از نتایج به دست آمده می‌توان دریافت که جذب در ابتدای فرایند سریع بوده که این به علت خالی بودن تمام مکان‌های 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. در واقع یک جذب سریع از ابتدا تا زمان ۶۰ دقیقه در جاذب اتفاق



**Fig. 6.** Effect of contact time on BB159 removal efficiency of sodium alginate hydrogel beads  
شکل ۶- تأثیر زمان تماس بر روی میزان جذب رنگزای BB ۱۵۹ توسط هیدروژل مهره‌های مغناطیسی آلجینات سدیم



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 روست.

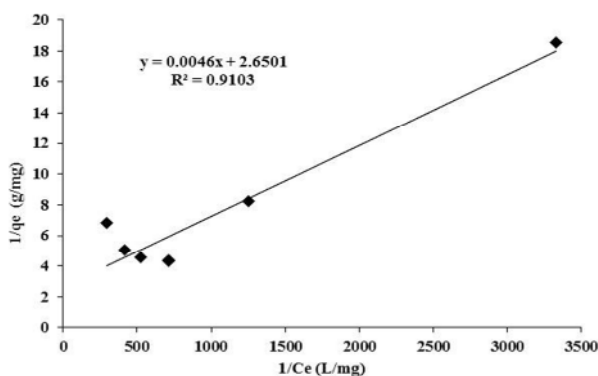


Fig. 8. Langmuir model for BB159 removal by sodium alginate hydrogel beads

شکل ۸- مدل لانگمیر برای جذب رنگزای BB ۱۵۹ توسط هیدروژل مهره‌های مغناطیسی آلجینات سدیم

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

### 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 نیازمندی‌های مهم و ضروری برای طراحی سامانه‌های جذب به شمار می‌روند که اطلاعات مفیدی را در خصوص ظرفیت جاذب و میزان لازم از آن به منظور خروج یک واحد از آلودگی تحت شرایط سامانه فراهم می‌کنند (Fouladgar et al. 2011). در جدول ۳ معادلات مربوط به مهم‌ترین مدل‌های ایزوترم جذب که در این تحقیق برای بررسی جذب رنگزای BB۱۵۹ توسط هیدروژل مهره‌های مغناطیسی آلجینات سدیم مورد استفاده قرار گرفته، ارائه شده است. در شکل ۸ ایزوترم جذب لانگمیر برای جذب رنگزای کاتیونی BB۱۵۹ توسط هیدروژل مهره‌های مغناطیسی آلجینات ارائه شده است. همچنین در جدول ۴ مقادیر حاصله برای پارامترهای مدل‌های لانگمیر، فروندلیچ، تمکین و بی.ای.تی ارائه شده است. نتایج نشان داده است که جذب رنگزای BB۱۵۹ بر روی هیدروژل مهره‌های مغناطیسی آلجینات از مدل ایزوترم لانگمیر پیروی می‌کند. این گونه می‌توان نتیجه گرفت که

جدول ۳- 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	$q_e = \frac{q_m C_e b}{1 + b C_e}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q} + \frac{1}{Q b C_e}$
Freundlich	$q_e = K_f C_e^{1/n}$	$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e$
Temkin	$q_e = \beta \ln(K_T \cdot C_e)$	$q_e = \beta_T \ln K_T + \beta_T \ln C_e$
B.E.T	$q_e = \frac{B C Q}{(C_s - C)[1 + (B-1)(\frac{C}{C_s})]}$	$\frac{C}{(C_s - C) q_e} = \frac{1}{B Q} + \left[ \frac{B-1}{B Q} \right] \left[ \frac{C}{C_s} \right]$

جدول ۴- پارامترهای مهم در مدل‌های لانگمیر، فروندلیچ، تمکین و بی.ای.تی در جذب رنگزای BB ۱۵۹

توسط هیدروژل مهره‌های مغناطیسی آلجینات سدیم

Table 4. Major parameters 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
	R <sup>2</sup>	0.9103
Langmuir	K <sub>L</sub> (mg/g)	1.7*10 <sup>-3</sup>
	q <sub>1</sub>	217.391
Freundlich	R <sup>2</sup>	0.5901
Temkin	R <sup>2</sup>	0.2338
B.E.T	R <sup>2</sup>	0.1935



## ۴- نتیجه گیری

آزمایش به‌طور ذاتی دارای خاصیت پارامغناطیسی هستند. آزمایش‌های جذب برای حذف رنگزای BB159 از محلول آبی انجام شد. اثر پارامترهای مختلف از جمله مقدار جاذب، pH اولیه، غلظت اولیه رنگزا، و زمان تماس مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از آزمایش‌ها نشان داد که برای جذب رنگزای بازیک BB159 مقادیر بهینه pH برابر با ۱۱، مقدار جاذب بهینه برابر با ۹ گرم و مدت زمان بهینه ۱۲۰ دقیقه می‌باشد. نتایج به‌دست آمده از مطالعات ایزوترم جذب رنگزای BB159 بر روی هیدروژل مهره‌های مغناطیسی آلجینات سدیم نشان داد که حذف رنگزای مذکور از مدل لانگمیر تبعیت می‌کند. نتایج این تحقیق نشان داد که هیدروژل مهره‌های مغناطیسی آلجینات سدیم دارای راندمان قابل قبولی برای حذف رنگزا از محلول‌های آبی می‌باشد.

این مطالعه با هدف دستیابی به اطلاعات کاربردی جهت توسعه و ارزیابی کارایی یکی از جدیدترین فناوری‌های نوین به‌منظور حذف رنگزاهای نساجی از محیط آبی صورت گرفت. در این تحقیق هیدروژل مهره‌های مغناطیسی حاوی بیوپلیمر آلجینات سدیم و نانوذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4$  سنتز شد. ساختار مهره‌های مغناطیسی آلجینات سدیم توسط طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) و آنالیز مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) بررسی شد. نتایج به‌دست آمده از آزمون FTIR نشان داد که مهره‌های مغناطیسی آلجینات سدیم دارای گروه‌های  $COO^-$  و  $OH^-$  بوده که در جذب رنگزای BB159 با بار مثبت، نقش شایانی دارند. نتایج حاصل از VSM نشان داد که مهره‌های مغناطیسی مورد

## References

- 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", *2<sup>nd</sup> National Conf. of Nanotechnology from Theory to Application*, 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", *14<sup>th</sup> National Congress of Chemical Engineering*, Sharif University of Tehran, Iran. (In Persian)
- Fouladgar, M., Beheshti, M. & Sabzin, H., 2012, "Kinetics and isothermal modeling of copper adsorption by  $\gamma$ -alumina nanoparticles", *14<sup>th</sup> 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, Advantages and Applications*, Hegmataneh Community Environmental, Hamadan, Iran. (In Persian)

- 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., Welschilling, 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/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/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.