

Preparation and Characterization of Magnetic Chitosan/ κ -Carrageenan Nanocomposite and its Application for Removal of Eriochrome black-T from Aqueous Solutions

Gh. Mahdavinia

Assoc. Prof., Faculty of Sciences, Maragheh University, Maragheh, Iran
(Corresponding Author) grmnia@maragheh.ac.ir

(Received Jan. 20, 2017 Accepted Sep. 21, 2017)

To cite this article :

Mahdavinia, Gh. 2018, "Preparation and characterization of magnetic chitosan/ κ -carrageenan nanocomposite and its application for removal of eriochrome black-T from aqueous solutions." *Journal of Water and Wastewater*, (In press).
Doi: 10.22093/wwj. 2017.73908.2333. 29(5), 12-26.

Abstract

Due to the non-biodegradability of some dyes especially water soluble dyes, dye can pollute surface and groundwaters. Subsequently, discharging dye-contaminated wastewaters in the environment can endanger the human and aquatic life. In this work, a chitosan-based magnetic adsorbent was used for removal of anionic eriochrome black T. Magnetic nanoparticles were synthesized in situ in the presence of chitosan. The obtained magnetic chitosan was then crosslinked with kappa-carrageenan in order to overcome the solubility of chitosan under acidic conditions. The structure of magnetic adsorbent was investigated by XRD, SEM, TEM, FT-IR, and VSM techniques. The removal of eriochrome black T by magnetic adsorbent was studied regarding dye concentration, pH, temperature, ionic strength, and contact time. The experimental adsorption isotherms were in good accordance with the Langmuir model. According to the Langmuir constants, the maximum adsorption capacity of magnetic adsorbent was acquired 150 mg/g. The adsorption kinetic data were properly described according to the pseudo-second-order kinetic model. A decrease in dye adsorption capacity of the adsorbent was observed as the pH of dye solution was increased. The ease of preparation for magnetic adsorbent and its high adsorption capacity for eriochrome black T makes it a good candidate for removal of pollutants.

Keywords: Magnetic, Chitosan, κ - Carrageenan, Eriochrome Black-T.



تهیه و بررسی نانو کامپوزیت مغناطیسی کیتوسان/کاپا-کاراگینان و کاربرد آن در حذف رنگ اریوکروم بلاک تی

غلامرضا مهدوی نیا

دانشیار، آزمایشگاه تحقیقاتی پلیمر، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مراغه، مراغه، ایران
grmnia@maragheh.ac.ir

(دریافت ۹۵/۱۱/۱ پذیرش ۹۶/۷/۳۰)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

مهدوی نیا، غ. ر.، ۱۳۹۷، "تهیه و بررسی نانو کامپوزیت مغناطیسی کیتوسان/کاپا-کاراگینان و کاربرد آن در حذف رنگ اریوکروم بلاک تی مجله آب و فاضلاب، ۲۹(۵)، ۲۶-۱۲. Doi: 10.22093/wwj.2017.73908.2333

چکیده

رنگ آلاینده‌ای است که به دلیل عدم تجزیه پذیری زیستی باعث آلودگی محیط زیست و آب‌های سطحی می‌شود. پژوهش‌های زیادی به منظور حذف این مواد از فاضلاب توسط فرایند جذب سطحی انجام شده است. در این پژوهش جاذب مغناطیسی بر پایه کیتوسان برای حذف رنگ آنیونی اریوکروم بلاک تی تهیه و بررسی شد. نانوذرات مغناطیسی به صورت درجا در حضور کیتوسان تهیه شد و کیتوسان مغناطیسی به دست آمده با کاپا-کاراگینان شبکه‌ای شد تا مشکل انحلال آن در محیط اسیدی برطرف شود. ساختار نانوکامپوزیت مغناطیسی کیتوسان با استفاده از روش‌های معمول شامل XRD، SEM، TEM، FT-IR، و VSM شناسایی شد. اثر عوامل مختلف از جمله غلظت رنگ، زمان تماس، pH محلول، دما و اثر نیروی یونی در جذب رنگ بررسی شد. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که داده‌های جذب هم‌دما به خوبی با هم‌دمای لانگمیر مطابقت دارد. حداکثر ظرفیت جذب جاذب تحت شرایط بهینه بر مبنای ایزوترم لانگمیر ۱۵۰ میلی گرم بر گرم بود. سینتیک جذب اریوکروم بلاک تی بر روی نانو کامپوزیت مغناطیسی با مدل شبه درجه دوم مطابقت داشت. با افزایش pH مقدار جذب سطحی رنگ بر روی کیتوسان مغناطیسی کاهش یافت. با توجه به روش تهیه آسان جاذب مغناطیسی کیتوسان و راندمان جذب بالای آن برای رنگ اریوکروم بلاک تی می‌توان این نمونه جاذب را برای مصارف کاربردی پیشنهاد داد.

واژه‌های کلیدی: مغناطیسی، کیتوسان، کاپا-کاراگینان، اریوکروم بلاک تی

۱- مقدمه

روش‌های متعددی برای حذف این آلاینده‌ها از پساب و فاضلاب وجود دارد که از جمله می‌توان به ته‌نشین، تبادل یونی، فیلتراسیون، انعقاد، تکنیک‌های الکترولیت، تصفیه الکتروشیمیایی و جذب سطحی اشاره کرد (Pamukoglu et al., 2006). در میان روش‌های مختلف تصفیه، جذب سطحی به سبب هزینه اولیه کم، انعطاف پذیری، طراحی آسان و کارایی نسبت به دیگر روش‌ها از برتری بیشتری برخوردار است (Rafatullah et al., 2010). در این شیوه از جداسازی، جاذب‌های مختلف بیولوژیکی مانند جلبک‌ها، قارچ‌ها، مخمرها و باکتری‌ها، کربن فعال، سیلیکاژل‌ها،

صنایع نساجی، رنگرزی، پلاستیک‌سازی و کاغذسازی مقدار زیادی آب و مواد شیمیایی برای رنگ‌آمیزی محصولات استفاده می‌کنند و در نتیجه، مقدار زیادی فاضلاب رنگی تولید می‌کنند. جریان‌های خروجی سمی آنها منبع اصلی آلودگی منابع آبی است و اگر بدون تصفیه تخلیه شوند، موجب آسیب رساندن به انسان و جانوران آبی خواهند شد (Crini and Bodot, 2008). بیشتر رنگ‌ها دارای ساختار پیچیده مولکولی و حلقه‌های آروماتیک و سرطان‌زا هستند و غالباً غیر قابل تجزیه و پایدارند و در نتیجه اثرات مخرب زیادی را در محیط به جای می‌گذارند (Mishra et al.,



استفاده از هیدروژل‌های شبکه‌ای شده کیتوسان، کاربرد آنها اغلب به علت قدرت مکانیکی کم، وزن مخصوص کم، ساختار بیش از حد نرم و خواص پاسخ‌دهی ضعیف، محدود شده است (Schexnaider and Schmidt, 2009, Dincer et al., 2011). اخیراً کارهایی گزارش شده که می‌توان خواص هیدروژل‌های کیتوسان (مثل قدرت مکانیکی و خواص پاسخ‌دهی) را با افزودن نانو ذراتی شامل نانوذرات خاک رس و مغناطیسی در طی ساخت هیدروژل‌ها بهبود داد (Jiang et al., 2014, Azzam et al., 2016). پس از فرایند جذب، جدا سازی فازها از محلول‌های آبی با استفاده از روش‌های جداسازی سنتی مثل فیلتراسیون و ته‌نشینی مشکل است. زیرا ممکن است جاذب موجب مسدود شدن فیلتر شود. علاوه بر این، ماده جاذب دور انداخته با لجن، تولید آلودگی ثانویه می‌کند. برای غلبه بر مشکلات مربوط به جداسازی فازها، احیای جاذب‌ها و قابلیت استفاده مجدد از آنها، پژوهش‌های اخیر بر روی فناوری جداسازی مغناطیسی متمرکز شده است (Barquist and Larsen, 2010, Wu et al., 2010). مزیت اصلی این فناوری این است که می‌توان مقدار زیادی از فاضلاب را در یک دوره زمانی بسیار کوتاه، با استفاده از کمترین انرژی و بدون تولید آلاینده ثانویه تصفیه کرد (Yavuz et al., 2009). نانو ذرات مغناطیسی مختلفی شامل $ZnFe_2O_4$, Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , $NiFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$, $CuFe_2O_4$ با هیدروژل کیتوسان پوشش داده شده و مورد استفاده قرار گرفته‌اند (Singh et al., 2011). از این میان نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن Fe_3O_4 به دلیل زیست سازگاری، خاصیت پارامغناطیسی قوی، سمیت کم و سهولت سنتز آن از محبوبیت بیشتری برخوردار است (Pisanic et al., 2007). هدف از این کار پژوهشی تهیه هیدروژل بیونانوکامپوزیتی بر پایه دو بیوپلیمر کیتوسان و کاپا-کاراگینان در حضور نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 به روش سبز است. علت استفاده از کاپا-کاراگینان به عنوان شبکه ساز برای تهیه جاذب مغناطیسی کیتوسان، فراوانی آن و نیز قدرت تفکیک اسیدی پایین آن است که در گستره وسیعی از pH می‌تواند با کیتوسان تشکیل شبکه دهد. بیوپلیمر کیتوسان در حضور یون‌های آهن (II) و آهن (III) به روش هم رسوبی مغناطیس شده و کیتوسان مغناطیسی تهیه شده با استفاده شبکه ساز پلی آنیونی کاپا-کاراگینان از طریق برهم کنش‌های

ژئولیت‌ها، جاذب‌های طبیعی، جاذب‌های زیستی و غیره مورد بررسی و استفاده قرار گرفته است (Zhou et al., 2004). کربن فعال به علت داشتن سطح تماس زیاد و ظرفیت جذب بالا، مناسب‌ترین جاذب برای حذف آلاینده‌های مختلف است. اما قیمت زیاد و عدم بازیافت و استفاده مجدد از این جاذب کاربرد آن را محدود می‌کند. استفاده از جاذب‌های متشکل از پلیمرهای طبیعی، توجه زیادی به خود جلب کرده است، که از این میان پلی‌ساکاریدهایی مانند کیتوسان و مشتقات آن مورد توجه بیشتری قرار گرفته است (Muzzarelli, 2011, Reddy and Lee, 2013). کیتوسان از استیل‌زدایی کیتین که دومین پلی‌ساکارید فراوان بعد از سلولز در طبیعت است، به دست می‌آید (Metin et al., 2013). کیتوسان به خاطر ویژگی‌هایی مثل زیست سازگاری، آبدوستی، غیر سمی بودن، خواص ضد باکتریایی، مقرون به صرفه بودن و همچنین فراوانی در طبیعت یک جاذب مؤثر در مقایسه با کربن فعال و دیگر جاذب‌های مورد استفاده در تصفیه آب است (Dragan et al., 2013, Chang and Juang, 2004). هیدروژل‌ها شبکه‌های سه بعدی آبدوست و دارای اتصالات عرضی فیزیکی یا شیمیایی هستند که در تماس با آب متورم می‌شوند اما حل نمی‌شوند. این ترکیبات به شرایط محیطی مانند pH و قدرت یونی محلول حساس هستند (Shang et al., 2008). کیتوسان با وجود مزایای زیاد، دارای مقاومت مکانیکی و شیمیایی کمی است و در محیط‌های اسیدی به راحتی حل می‌شود (Jin and Bai, 2002). بنابراین برای تهیه هیدروژل‌های بر پایه کیتوسان باید عمل شبکه‌ای شدن روی کیتوسان انجام شود تا مقاومت شیمیایی آن در محیط‌های اسیدی بیشتر شود. هیدروژل‌های کیتوسان توسط اتصال دهنده‌های عرضی شیمیایی و فیزیکی مثل گلو تار آل‌دئید، اتیلن گلیکول دی گلسیدیل اتر، اپی کلروهیدرین و همچنین توسط تری پلی فسفات گزارش شده‌اند (Garnica-Palafox and Sánchez-Arévalo, 2016, Tirtom et al., 2012; Chen et al., 2011). کیتوسان شبکه‌ای شده، به دلیل داشتن گروه‌های فعال آمین ($-NH_2$) و هیدروکسیل ($-OH$) به عنوان جاذب برای حذف فلزات سنگین، پروتئین‌ها و رنگ استفاده می‌شود (Wan et al., 2012). به علت پرتونه شدن گروه‌های آمین، کیتوسان در محیط اسیدی یک جاذب مؤثر برای حذف رنگ‌های آنیونی است (Cho et al., 2005, Chang and Chen, 2015). با وجود مزایای زیاد در



۲-۲- دستگاہ‌ها

تعیین گروه‌های عاملی ماده سنتز شده توسط طیف مادون قرمز فوریه (FT-IR) با استفاده از قرص KBr در حالت جامد در مرکز تحقیقات دارویی و ریز فناوری تبریز انجام شد. الگوی بلوری هیدروژل نانوکامپوزیتی، با استفاده از پراش اشعه ایکس (XRD) در بازه زاویه ای $2\theta = 2^\circ - 8^\circ$ در دانشگاه تهران صورت گرفت. برای تعیین و میزان اشباعیت مغناطیس جاذب‌ها از دستگاہ VSM مدل ۷۴۰۰ شرکت Lakeshore آمریکا موجود در دانشگاه کاشان استفاده شد. تعیین مورفولوژی سطحی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) در مرکز پژوهش‌های متالورژی رازی کرج انجام شد. همچنین برای بررسی دقیق‌تر شکل نمونه در ابعاد نانومتری از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مرکز تحقیقات دارویی و ریز فناوری تبریز استفاده شد. برای بررسی جذب رنگ از طیف نورسنج UV - Vis دو پرتوی دانشگاه مراغه استفاده شد. برای پراکنده سازی (دیسپرس) مواد از دستگاہ اولتراسونیک D-12207 Bandelin ساخت کشور آلمان مدل UW ۲۲۰۰ واقع در آزمایشگاه شیمی، دانشگاه مراغه استفاده شد.

۳-۲- روش

۳-۲-۱- تهیه هیدروژل مغناطیسی کیتوسان

ابتدا ۱ گرم کیتوسان در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر که بر روی همزن مغناطیسی در حال چرخش بود، ریخته شد و سپس برای حل شدن کیتوسان در آب، مقدار ۱ میلی‌لیتر اسید استیک به مخلوط آب و کیتوسان اضافه شد.

برای حل شدن کامل کیتوسان، محلول به مدت ۱ ساعت در دمای 70°C درجه سلسیوس بر روی همزن مغناطیسی هم زده شد تا کیتوسان به طور کامل در آب حل شود و یک محلول شفاف حاصل شود.

برای اکسیژن زدایی، گاز نیتروژن به مدت نیم ساعت به محلول کیتوسان دمیده شد. برای القای خاصیت مغناطیسی، نانوذرات مغناطیسی به روش چو و همکاران تهیه شدند (Cho et al. 2015). برای این منظور، به میزان ۴ گرم از نمک آهن (III) کلرید شش آب به عنوان منبع Fe^{3+} و همچنین به میزان ۲/۵ گرم از نمک آهن (II) سولفات چهار آب به عنوان منبع Fe^{2+} در ظرفی جداگانه در 20°C

الکترواستاتیک شبکه‌ای شد. ساختار جاذب مغناطیسی تهیه شده با استفاده از تکنیک‌های طیف سنجی زیرقرمز، طیف پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ الکترونی عبوری، میکروسکوپ الکترونی پویشی و مغناطیس سنجی نمونه مرتعش (VSM) شناسایی شد. خواص جذبی این بیونانوکامپوزیت مغناطیسی به منظور حذف رنگ آنیونی اریوکروم بلاک تی (EBT) از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت. سینتیک و ایزوترم جذب این رنگ آنیونی نیز بررسی نانو کامپوزیت مغناطیسی تهیه و ارزیابی شد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

کیتوسان به عنوان یک بیوپلیمر به کار رفته در تهیه جاذب با ویسکوزیته ۸۰۰-۲۰۰۰ cp و با درجه استیل زدایی ۸۵ درصد از شرکت Sigma-Aldrich خریداری شده است. بیوپلیمر کاپا-کاراگینان با خلوص ۹۶ درصد و وزن مولکولی ۹۰۰۰ Da از شرکت Condinson دانمارک خریداری شد. نمک‌های کلرید آهن شش آب ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) و سولفات آهن چهار آب ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) به منظور مغناطیس کردن از شرکت نوین شیمیاریان خریداری شد. اریوکروم بلاک تی از شرکت مرک آلمان خریداری شد و ساختار شیمیایی آن در شکل ۱ نشان داده شده است. دیگر مواد آزمایشگاهی مانند آمونیاک، سود، اسید کلریدریک و غیره در مقیاس آزمایشگاهی و تجزیه‌ای نیز از شرکت نوین شیمیاریان تهیه شدند.

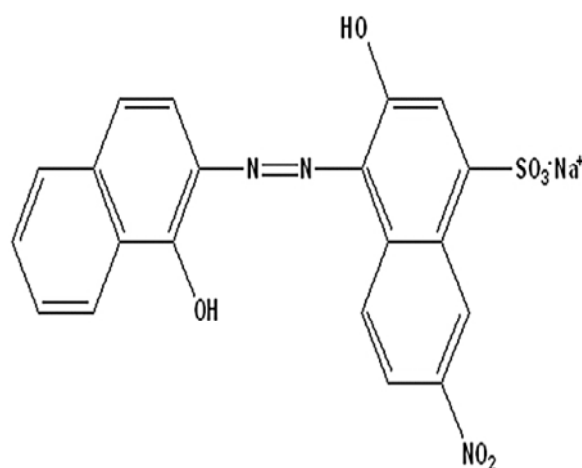


Fig. 1. Molecular structure of EBT dye.

شکل ۱- ساختار مولکولی اریوکروم بلاک تی (EBT)



۲-۳-۲- بررسی خواص جذبی هیدروژل نانوکامپوزیتی

بررسی فرایند جذب طبق گزارش‌های ارائه شده در منابع علمی انجام شد (Pamukoglu and Kargi, 2006, Rafatullah et al., 2010, Chang and Juang 2004, Shang et al., 2008).

تمام آزمون‌های جذب به روش ناپیوسته و در دمای آزمایشگاه حدود ۲۵ درجه سلسیوس و بر روی یک شیکر با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه انجام شدند.

تمام محلول‌ها با هر غلظت از محلول استوک ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر اریوکروم بلاک تی تهیه شدند. pH محلول‌ها با اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم تنظیم شد. در هر مرحله، پس از تنظیم pH محلول‌ها و افزودن جاذب به آنها لازم بود که محلول‌ها در شرایط یکسان همزده شوند.

سینتیک جذب اریوکروم بلک تی بر روی نانو کامپوزیت با ریختن مقدار ۰/۰۵ گرم از جاذب در ۵۰ میلی‌لیتر از محلول رنگ با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر مورد بررسی قرار گرفت. به طوری که در فواصل زمانی معین مقدار ۱ میلی‌لیتر از محلول رنگ برداشته شد و مقدار باقیمانده رنگ آنیونی به روش طیف نورسنجی با استفاده از UV-Vis دوپرتوی در $\lambda_{max} = 527 \text{ nm}$ اندازه‌گیری شد.

برای حصول اطمینان از نتایج، تمام آزمون‌ها سه بار تکرار شد و از میانگین آنها به عنوان غلظت مورد سنجش استفاده شد. مقدار رنگ جذب شده توسط نانوکامپوزیت مغناطیسی از معادله ۱ محاسبه شد.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \times V \quad (1)$$

که در این معادله

q_t نشان دهنده میزان جذب رنگ توسط جاذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم، C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه رنگ و غلظت رنگ در لحظه t بر حسب میلی‌گرم در لیتر است.

همچنین در این رابطه m میزان ماده جاذب استفاده شده بر حسب گرم و V حجم محلول رنگ مورد استفاده بر حسب لیتر است. همدمای جذب با غوطه‌ور کردن ۰/۰۵ گرم از جاذب به ۵۰ میلی‌لیتر از محلول‌های رنگ با غلظت‌های اولیه ۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۵۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ میلی‌گرم در لیتر در دمای اتاق بررسی شد.

میلی‌لیتر آب مقطر حل شد و به محلول کیتوسان اضافه شد. با افزودن آمونیاک به صورت قطره قطره به محلول، نانوذرات مغناطیسی آهن تشکیل شدند. افزودن آمونیاک تا pH برابر ۱۰ ادامه یافت و سپس محلول به مدت یک ساعت همزده شد. کیتوسان مغناطیسی با آهنربای معمولی جدا شد و برای حذف مواد اضافی و نیز خنثی شدن ۴ بار با آب مقطر اضافی شستشو داده شد.

در پایان حجم محلول با افزودن آب مقطر به ۲۰۰ میلی‌لیتر رسانده شد و به مدت ۱۰ دقیقه (در دو بازه ۵ دقیقه‌ای) تحت امواج التراسونیک قرار داده شد تا ذرات کاملاً پراکنده شوند. این محلول دیسپرس بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد تا همزده شود.

برای تهیه کمپلکس‌های مغناطیسی کیتوسان/کاراگینان از روش مهدوی‌نیا و همکاران (۲۰۱۷ استفاده شد، Mahdavinia et al., 2017)

در ظرف جداگانه‌ای مقدار ۰/۲ گرم از کاپا-کاراگینان در ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر بر روی همزن مغناطیسی در دمای ۷۰ درجه سلسیوس حل شد و به مدت یک ساعت بر روی شبکه قرار گرفت تا کاپا-کاراگینان به طور کامل در آب حل شود. محلول کاپا-کاراگینان به منظور شبکه‌ای شدن کیتوسان مغناطیسی، به آرامی به کیتوسان اضافه شد و به مدت ۱ ساعت در دمای ۷۰ درجه سلسیوس به هم زده شد.

پس از همگن شدن، pH محلول حاصل با افزودن محلول رقیق اسید کلریدریک (۰/۱ مولار) به ۶ رسانده شد تا کمپلکس مغناطیسی کیتوسان/کاپا-کاراگینان تشکیل شود. سپس محلول از روی همزن مغناطیسی برداشته شد و بر روی آهنربا قرار داده شد.

پس از چند دقیقه ذرات نانوکامپوزیت مغناطیسی رسوب کرد و مایع شفاف بالای رسوب باقیمانده با احتیاط از بشر خارج شده سپس این رسوب ۴ مرتبه با آب مقطر شسته شد تا ناخالصی‌های موجود خارج شوند.

برای خشک نمودن نانوکامپوزیت تهیه شده از روش (انجماد-خشک کن) استفاده شد.

در این روش هیدروژل در دمای ۲۰- تا ۳۰- درجه سلسیوس منجمد شد و فشار آن از ۷۶۰ میلی‌متر جیوه به ۴ میلی‌متر جیوه رسانده شد تا عمل تصعید صورت گیرد و آب موجود در هیدروژل خارج شود. راندمان واکنش با توجه به مواد اولیه به کار برده شده حدود ۸۸ درصد بود.



۳- نتایج و بحث

۱-۳- شناسایی هیدروژل نانوکامپوزیت

۱-۱-۳- بررسی طیف زیرقرمز هیدروژل نانوکامپوزیتی

طیف‌های FT-IR کیتوسان و کاپا-کاراگینان خالص و نیز هیدروژل مغناطیسی در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. در طیف FT-IR مربوط به کاپا-کاراگینان پیک‌های 1268 cm^{-1} ، 921 cm^{-1} و 845 cm^{-1} به ترتیب مربوط به گروه‌های سولفات، ۳ و ۶-انیدروگالاکتوز و گروه گلاکتوز-۴-سولفات است. در مورد طیف FT-IR مربوط به بیوپلیمر کیتوسان پیک‌های 1654 cm^{-1} ، 1594 cm^{-1} و 1081 cm^{-1} به ترتیب مربوط به گروه‌های آمید نوع اول و دوم و پیوندهای گلیکوزیدی می‌باشد. در طیف بیونانوکامپوزیت مغناطیسی پیک 1637 cm^{-1} که یک پیک تند و عمیق است مربوط به پیوند N-H کیتوسان است و همچنین پیک‌های 1255 cm^{-1} ، 1030 cm^{-1} و 838 cm^{-1} و 582 cm^{-1} متعلق به کاپا-کاراگینان است که وجود این بیوپلیمر را نشان می‌دهد. نتایج حاصل از طیف، حضور فعال و آمیخته شدن این دو بیوپلیمر در یکدیگر را اثبات می‌کند. پیک موجود در ناحیه 582 cm^{-1} به پیوند اتم آهن و اکسیژن (Fe-O) در نانوذرات Fe_3O_4 موجود در ساختار نانوکامپوزیت مرتبط است.

۲-۱-۳- شناسایی با الگوی پراش پرتو X

نتایج حاصل از آنالیز XRD با استفاده از پرتو Cu K α تحت دمای 25°C در شکل ۳ نشان می‌دهد که حداکثر پیک $35/8^\circ$ با توجه به استاندارد (JCPDS: PDF No. 65-3107) مربوط به بلورهای مکعبی شکل ذرات اکسید آهن Fe_3O_4 در ساختار هیدروژل مغناطیسی است (Liu et al., 2008). این آنالیز در واقع وجود و یا حضور ذرات Fe_3O_4 در ساختار نانوکامپوزیت جاذب را تأیید می‌نماید. فاصله بین صفحات بر اساس رابطه براگ محاسبه شد که نتایج زیر به دست آمد: $2\theta = 30/48^\circ$ ($2\theta = 30/48^\circ$)، $2/94^\circ$ ($2\theta = 35/8^\circ$)، $2/51^\circ$ ($2\theta = 43/42^\circ$)، $2/08^\circ$ ($2\theta = 53/8^\circ$)، $1/702^\circ$ ($2\theta = 57/29^\circ$)، $1/61^\circ$ ($2\theta = 62/9^\circ$) که این نتایج به ترتیب مشخص کننده اندیس میلر ۲۲۰، ۳۱۱، ۴۰۰، ۴۲۲، ۵۱۱ و ۴۴۰ هستند. اندازه متوسط کریستالیت‌ها بر اساس معادله شرر محاسبه شد

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

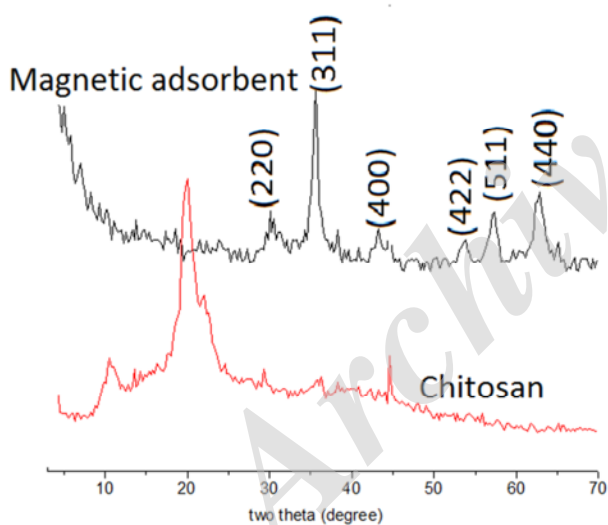


Fig. 3. XRD patterns of chitosan and magnetic adsorbent
شکل ۳- الگوی پراش پرتو X (XRD) کیتوسان و جاذب مغناطیسی

که D اندازه متوسط کریستالیت بر حسب نانومتر، λ طول موج تیوب تولید کننده پرتو ایکس بر حسب نانومتر (اگر از تشعشع K_{α} مس استفاده شده باشد، برابر با 0.154 نانومتر است) و β پهنای پیک در نصف ارتفاع پیشینه است. بر اساس معادله شرر اندازه متوسط کریستالیت نانوکامپوزیت مغناطیسی 9 نانومتر بود. پراش

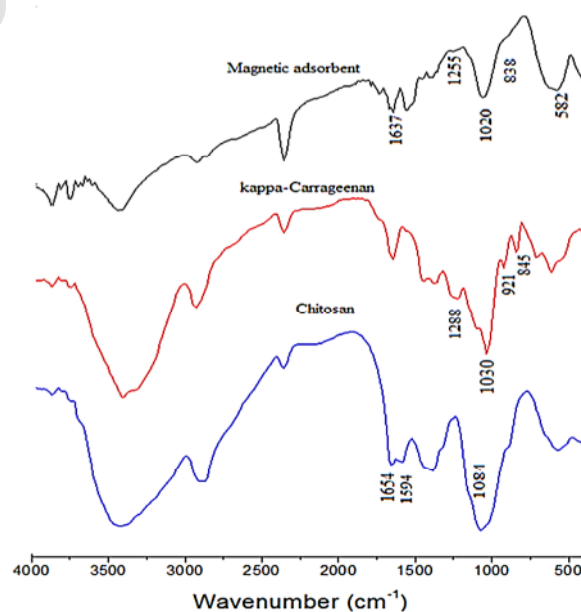


Fig. 2. FTIR spectra of chitosan, kappa-carrageenan, and magnetic adsorbent

شکل ۲- طیف زیرقرمز مربوط به کیتوسان، کاپا-کاراگینان، و جاذب مغناطیسی کیتوسان-کاراگینان



می‌دهد. همان گونه که از شکل پیداست، سطح نمونه کیتوسان یک سطح خشن و دارای پستی و بلندی‌های زیاد است. وجود نانوذرات مغناطیسی که به صورت تجمعی دیده می‌شوند، باعث تغییر موفولوژی سطح شده و یک نوع زبری خاصی را به سطح نمونه داده است. وجود پراکندگی یکنواخت نانوذرات مغناطیسی در ساختار نانوکامپوزیت به استحکام مکانیکی آن کمک کرده و بنابراین باعث می‌شود که فرایند جذب به خوبی و با سرعت مناسب انجام شود.

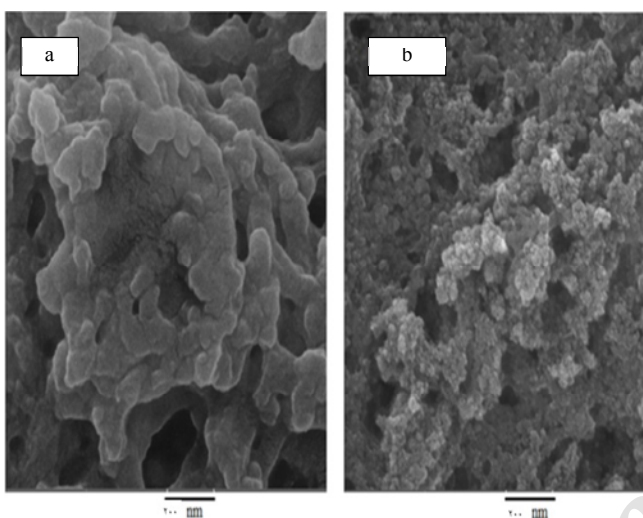


Fig. 5. SEM images of chitosan (a) and magnetic nanocomposite adsorbent (b).

شکل ۵- تصویر میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM) کیتوسان (a) و نانوکامپوزیت مغناطیسی (b)

۳-۱-۵- شکل شناسی نانوذرات با میکروسکوپی الکترونی عبوری^۲

تصاویر گرفته شده با میکروسکوپ الکترونی عبوری حاصل عبور الکترون‌ها از داخل نمونه است. این موضوع کاملاً برخلاف تصاویر دستگاه SEM است.

دستگاه TEM این قابلیت را دارد که نانوساختارهای داخل نمونه را آشکار سازد. با توجه به شکل ۶ می‌توان توزیع نانوذرات سنتز شده درون بافت زمینه را مشاهده کرد. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نشان می‌دهد که نانوذرات مگنتیت Fe_3O_4 به صورت کروی تجمعی و داخل بیوپلیمر توزیع نسبتاً مناسبی دارند.

² Transmission Electron Microscope (TEM)

اشعه ایکس کیتوسان خالص با نوع مغناطیسی آن مقایسه شد. پیک مشخصه کیتوسان در $2\theta = 20^\circ$ که مربوط به ساختار کریستالی کیتوسان است پس از مغناطیسی کردن ناپدید شد. ناپدید شدن این پیک کیتوسان در ساختار نانوکامپوزیت مغناطیسی نشان دهنده برهمکنش ماتریس پلیمری با نانوذرات پخش شده و وجود ساختار آمورف آن است.

۳-۱-۳- طیف سنجی تفکیک انرژی (EDAX)

الگوی طیف سنجی تفکیک انرژی (EDAX) نیز حضور نانوذرات مغناطیسی در ساختار نانوکامپوزیت مغناطیسی را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۴ می‌توان دریافت که عمده‌ترین عنصر تشکیل دهنده نانوذرات عنصر آهن است. بیشترین طیف حاصل مربوط به آهن متعلق به انتقال الکترونی لایه‌های L و M به لایه K یعنی $FeK\alpha$ و $FeK\beta$ است.

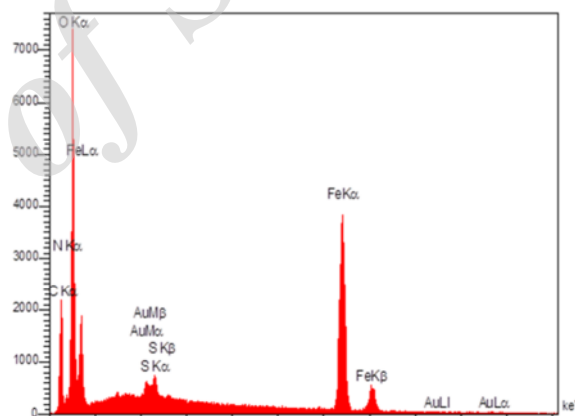


Fig. 4. EDAX spectra of nanocomposite hydrogel
شکل ۴- طیف تفکیک انرژی هیدروژل نانوکامپوزیتی (EDAX)

۳-۱-۴- بررسی شکل شناسی هیدروژل نانوکامپوزیتی با میکروسکوپی الکترونی روبشی^۱

در میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) حرکت یک پرتو الکترونی روی نمونه سیگنال‌هایی را فراهم می‌کند که بر این اساس میکروسکوپ الکترونی می‌تواند تصویری از سطح نمونه را نشان دهد. شکل ۵، تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی کیتوسان و هیدروژل نانوکامپوزیت مغناطیسی را نشان می‌دهد. تصاویر SEM وجود تخلخل‌هایی در هیدروژل نانوکامپوزیت مغناطیسی را نشان

¹ Scanning Electron Microscope (SEM)



جاذب را پس از اتمام فرایند جذب از محیط حاوی آلاینده جدا کرد (شکل ۷).

۲-۳- بررسی جذب سطحی رنگ اریوکروم بلک تی

۱-۲-۳- بررسی همدمای جذب رنگ

همدمای جذب به منظور بررسی ارتباط بین جذب شونده در فاز مایع و مقدار جذب شونده روی سطح جاذب در حال تعادل و در دمای ثابت به کار می‌رود. در این پژوهش، از مدل‌های همدمای جذب فروندلیچ^۱ و لانگمیر^۲ برای مدل‌سازی ریاضی فرایند جذب EBT در نانوکامپوزیت مغناطیسی تهیه شده استفاده شد. ارتباط بین داده‌های تجربی در حالت تعادلی و مدل‌های تئوری حاوی اطلاعات بسیار مهمی برای طراحی هر چه بهتر سیستم‌های جذب است. مدل لانگمیر جذب سطحی تک لایه رنگ بر روی سایت‌های همگن خاصی درون بیونانوکامپوزیت را تشریح می‌کند. معادله غیر خطی مدل لانگمیر به صورت زیر است

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

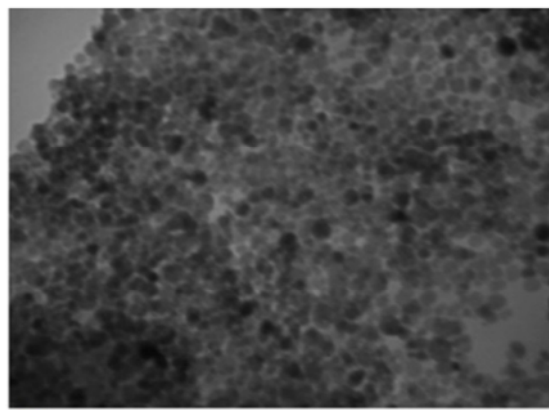
که در این معادله

C_e غلظت تعادلی رنگ در محلول در حالت تعادل بر حسب میلی‌گرم در لیتر است. K_L ثابت جذب لانگمیر بر حسب لیتر بر میلی‌گرم که به انرژی جذب مربوط می‌شود و q_m نیز حداکثر ظرفیت جذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم را نشان می‌دهد. در مقایسه با مدل لانگمیر، در مدل فروندلیچ جذب به صورت چند لایه و همچنین بر روی سطوح ناهمگن رخ می‌دهد. معادله غیر خطی مدل فروندلیچ نیز به صورت معادله ۴ بیان می‌شود (Bhattacharyya & Sharma 2005)

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

که در آن

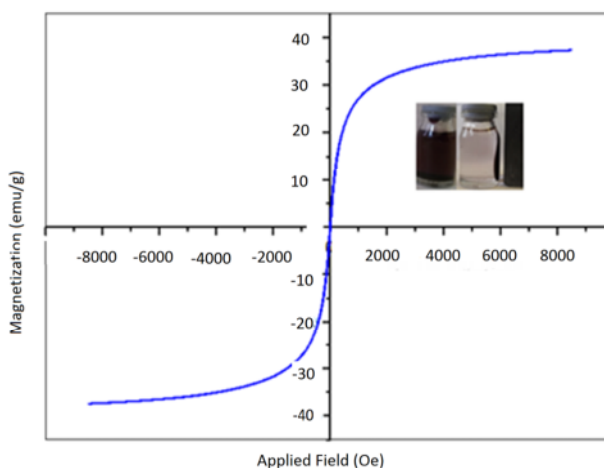
K_F نشان دهنده ظرفیت جذب و n شدت جذب است. هر چقدر مقدار K_F افزایش یابد، ظرفیت جذب جاذب نیز افزایش می‌یابد. نتایج تعیین ضرایب و معادلات همدمای لانگمیر و فروندلیچ در



شکل ۶- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نانوکامپوزیت مغناطیسی

۳-۱-۶- بررسی مغناطیسی سنجی نمونه مرتعش VSM

مغناطیسی سنجی نمونه مرتعش (VSM) روشی برای بررسی خواص مغناطیسی نانوذرات آهن در ساختار هیدروژل است. اندازه‌گیری خاصیت مغناطیسی مربوط به بیونانوکامپوزیت مغناطیسی با اعمال میدان مغناطیسی در محدوده $10000 \pm$ Oe در دمای 298 درجه کلوین انجام گرفت (شکل ۷). اشباعیت مغناطیسی کیتوسان مغناطیسی تهیه شده تقریباً برابر با 37 emu/g است. این میزان خاصیت مغناطیسی کاملاً برای جذب آنها توسط میدان مغناطیسی کفایت می‌کند به طوری که به راحتی می‌توان



شکل ۷- نمودار مغناطیسی سنجی نمونه مرتعش (VSM) هیدروژل نانوکامپوزیتی

¹ Freundlich
² Langmuir



بلک تی می توان به نانوذرات مغناطیسی NiFe_2O_4 (Moeinpour et al. 2014)، کربن فعال (de Luna et al. 2013) و نیز *Scolymus hispanicus* L. (Barka et al. 2013) اشاره کرد که بیشینه ظرفیت جذب سطحی آنها برای رنگ اریو کروم بلک تی به ترتیب ۴۷، ۱۶۰/۴ و ۲۳۶/۹ میلی گرم بر گرم به دست آمده است.

۳-۲-۲- بررسی سینتیک جذب رنگ

برای بررسی سینتیک جذب رنگ از محلول ۱۰۰ میلی گرم در لیتر رنگ EBT استفاده شد. نتایج در شکل ۹-ا نشان داده شده است. با

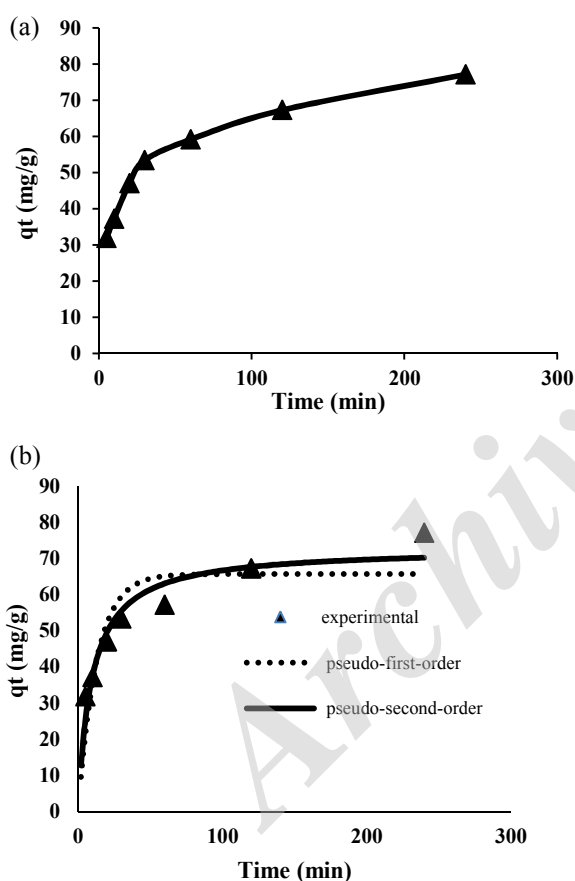


Fig. 9. (a) Effect of contact time on adsorption of EBT on magnetic nanocomposite (b) Non-linear fitting curves adsorption process according to pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models

شکل ۹- (a) اثر زمان بر جذب سطحی رنگ EBT بر روی کامپوزیت مغناطیسی (b) نمودار غیر خطی مقایسه داده های تجربی (جذب رنگ EBT) با مدل های سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم به وسیله نانوکامپوزیت مغناطیسی

جدول ۱ آمده است. هر چه مقدار n در همدمای فروندلیچ بزرگ تر از ۱ باشد، جاذب به کار رفته در فرایند جذب سطحی، مطلوب تر و دارای شدت جذب بیشتر است. پارامترهای ایزوترم رنگ بر EBT بر روی بیونانوکامپوزیت بر اساس شکل ۸ در جدول ۱ آورده شده است. با در نظر گرفتن ضریب تعیین (R^2) و مشاهده مقادیر بالای R^2 (نزدیک به یک) در مدل لانگمیر، این مدل بهترین مدل برای توجیه فرایند جذب رنگ EBT بر روی بیونانوکامپوزیت است. در نتیجه جذب سطحی رنگ بر روی جاذب به صورت تک لایه و همگن صورت می گیرد. طبق مدل لانگمیر، بیشترین جذب تعادلی (q_m) جاذب برای رنگ اریو کروم بلک تی مقدار ۱۶۷/۹ میلی گرم بر گرم به دست آمد که مقدار به دست آمده با نتایج تجربی جاذب های گزارش شده برای حذف رنگ ذکر شده قابل مقایسه است. از جاذب های استفاده شده برای حذف رنگ آنیونی اریو کروم

جدول ۱- ضرایب همدمای لانگمیر و فروندلیچ (جذب رنگ EBT) برای جذب سطحی رنگ EBT به وسیله نانوکامپوزیت مغناطیسی

Table 1. Langmuir and Freundlich constants for adsorption of EBT on magnetic nanocomposite

Freundlich constants			Langmuir constants		
K_F	n	R^2	q_m	K_L	R^2
22.22	2.73	0.95	167.9	0.036	0.98

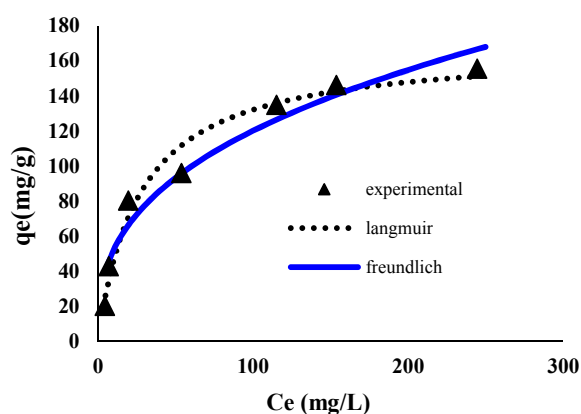


Fig. 8. Non-linear fitting of experimental data by Freundlich and Langmuir isotherm models for adsorption of EBT on magnetic nanocomposite.

شکل ۸- نمودار غیر خطی مقایسه داده های تجربی (جذب رنگ EBT) با همدمای لانگمیر و فروندلیچ برای جذب سطحی EBT به وسیله نانوکامپوزیت مغناطیسی



جدول ۲- پارامترهای مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم (جذب یون جذب رنگ EBT) به وسیله نانوکامپوزیت مغناطیسی

Table 2. Kinetic model parameters of EBT adsorption on magnetic nanocomposite calculated from pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models.

Model	R ²	q _e	K
Pseudo-1 st -order	0.76	65.665	0.07856
Pseudo-2 nd -order	0.92	72.93	0.00145

۳-۲-۳- بررسی اثر pH روی جذب رنگ

pHهای مختلف می‌تواند بر روی ساختار، حلالیت رنگ و نیز بر روی جاذب اثر گذاشته و روند جذب را تغییر دهد. گروه‌های یونی موجود در جاذب‌ها معمولاً گروه‌های اسیدی و بازی ضعیف می‌باشند. این گروه‌ها ثابت تفکیک اسیدی (pKa) دارند که در pHهای بالاتر و یا پایین‌تر از مقادیر ثابت‌های تفکیک اسیدی ماهیت گروه‌های یونی جاذب‌ها عوض می‌شود. این تغییر در ماهیت گروه‌های یونی مستقیماً روی ظرفیت جذب تعادلی جاذب‌ها برای آلاینده‌ها تأثیر مستقیم می‌گذارد. به منظور بررسی تأثیر pH بر روی جذب رنگ EBT، محلول‌های ۱۰۰ ppm از رنگ با pHهای ۲، ۳، ۴، ۵، ۷، ۹ تهیه شد بعد از آن ۰/۰۵ گرم از جاذب مغناطیسی به ۵۰ میلی‌لیتر از محلول‌های تهیه شده اضافه شد و در دمای محیط به مدت ۵ ساعت بر روی شیکر با دور ۱۲۰ دور در دقیقه به هم زده شد. مقدار بهینه pH برای حذف رنگ توسط نانوکامپوزیت مغناطیسی برابر ۲ به دست آمد (شکل ۱۰-a). pKa گروه‌های آمینی روی کیتوسان حدود ۶/۵ است. در pHهای پایین‌تر از ۶/۵ تحت شرایط اسیدی گروه‌های آمینی روی کیتوسان پروتونه شده (NH₃⁺)، بنابراین نانوکامپوزیت مغناطیسی خاصیت کاتیونی پیدا کرده که این امر به علت زیاد شدن جاذبه الکترواستاتیک، موجب افزایش جذب رنگ آنیونی EBT بر روی نانوکامپوزیت می‌شود (Chang & Chen 2005; Mahdavinia et al. 2012). در pHهای بالا، تعداد گروه -NH₂ پروتونه نشده کاهش یافته و به علت کاهش نیروهای جاذبه الکترواستاتیکی بین رنگ آنیونی و گروه‌های (-NH₂) روی نانوکامپوزیت مغناطیسی، ظرفیت جذب رنگ EBT در pHهای بالا بر روی نانوکامپوزیت مغناطیسی کمتر می‌شود. همچنین کاهش جذب رنگ در pHهای بازی را می‌توان به رقابت بین یون‌های OH⁻ و رنگ آنیونی در جذب توسط گروه‌های آمینی پروتونه شده (NH₃⁺) روی کیتوسان

بررسی داده‌ها مشخص شد که میزان جذب تا ۷۰ دقیقه ابتدایی روند صعودی داشته و پس از آن سرعت جذب کمتر شده و سپس به تعادل می‌رسد. عامل اصلی در کند شدن و به تعادل رسیدن فرایند جذب همان پر شدن سایت‌های فعال موجود در نانوکامپوزیت سنتزی است.

ارتباط بین داده‌های تجربی در حالت تعادلی و مدل‌های تئوری می‌تواند حاوی اطلاعات بسیار مهمی برای طراحی هر چه بهتر سیستم‌های جذب باشد. به همین منظور برای بررسی سینتیک جذب رنگ EBT از مدل‌های معادله شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم استفاده شد که نتایج در شکل ۹-b آورده شده است. با توجه به بررسی داده‌های تجربی سینتیک جذب با معادلات تئوری، این نتیجه حاصل شد که داده‌های سینتیک جذب بر معادله شبه مرتبه دوم به خوبی منطبق می‌شود و به این معنی است که سینتیک جذب از معادله شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند. شکل غیرخطی معادله سینتیکی شبه درجه اول به صورت معادله ۵ است (Radnia et al. 2014)

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (5)$$

معادله غیر خطی مدل شبه درجه دوم نیز به صورت معادله ۶ بیان می‌شود (Rout et al. 2015)

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + q_e K_2 t} \quad (6)$$

که q_t و q_e (mg/g) به ترتیب مقدار جسم جذب شده در سطح جاذب در حال تعادل و در زمان t هستند. K_1 و K_2 ثابت سرعت بر حسب لیتر بر دقیقه هستند.

همان‌طور که داده‌های جدول ۲ نشان می‌دهند، با توجه به ضرایب تعیین (R²) مدل شبه درجه دوم، سینتیک جذب رنگ EBT روی نانوکامپوزیت مغناطیسی را بهتر نشان می‌دهد.

سینتیک درجه دوم جذب تعادلی رنگ بر روی جاذب مغناطیسی، برهمکنش‌های غیر شیمیایی را نشان می‌دهد و نتیجه‌گیری می‌شود که جذب سطحی بیشتر از طریق برهمکنش‌های فیزیکی و نه شیمیایی اتفاق می‌افتد.



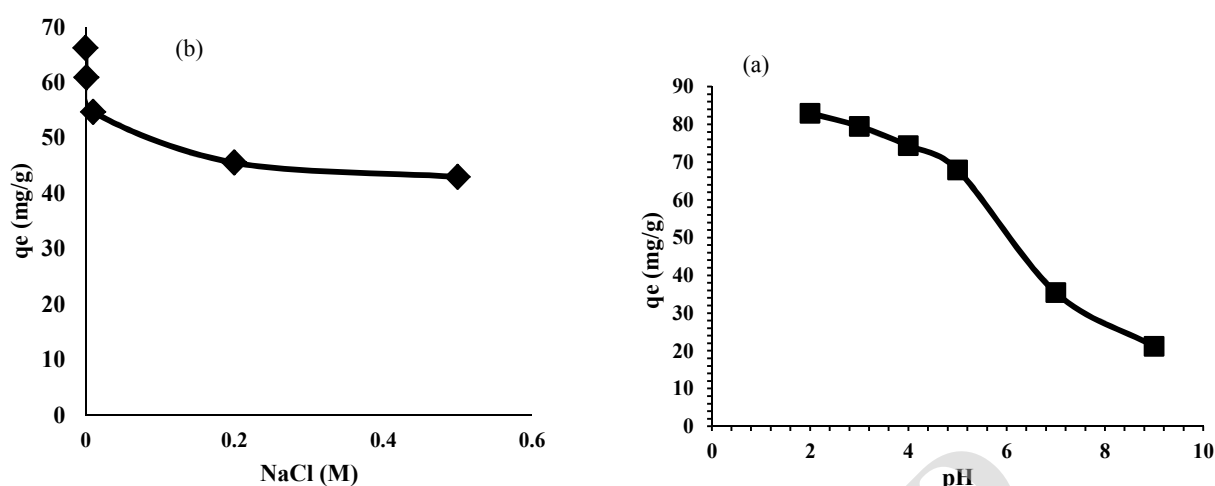


Fig. 10. (a) Effect of pH on removal of EBT by nanocomposite hydrogel and (b) Effect of NaCl concentration on adsorption of EBT on magnetic nanocomposite hydrogel

شکل ۱۰- (a) اثر pH محلول بر حذف رنگ EBT به وسیله نانوکامپوزیت هیدروژل (b) اثر غلظت محلول (NaCl) بر مقدار جذب رنگ در هیدروژل نانوکامپوزیتی مغناطیسی

شکل ۱۰-b نشان داده شده است با افزایش غلظت نمک مقدار جذب تعادلی رنگ کاهش می‌یابد. با اضافه کردن محلول NaCl به علت اثر یون مشترک یون‌های Na^+ حاصل از انحلال نمک موجب کاهش حلالیت رنگ آنیونی ($\text{Dye-SO}_3^- \text{Na}^+$) شده و در نتیجه از جاذبه الکترواستاتیکی بین گروه‌های آنیونی رنگ با گروه‌های کاتیونی (NH_3^+) کیتوسان در جاذب مغناطیسی کاسته می‌شود که این عامل موجب کاهش جذب رنگ آنیونی با افزایش غلظت نمک می‌شود (Ignat et al. 2012) و همچنین با افزایش غلظت NaCl، غلظت یون‌های Cl^- نیز زیاد شده و به علت رقابت بین این یون‌ها و رنگ آنیونی EBT در جذب توسط جاذب مغناطیسی، از میزان جذب رنگ کاسته می‌شود.

۳-۲-۵- بررسی ترمودینامیک جذب سطحی

دما نیز یکی از موارد مهم و تأثیرگذار در جذب رنگ است. برای محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی باید اثر دما بر فرایند جذب نیز بررسی شود. پارامترهای ترمودینامیکی مثل انرژی آزاد گیبس (ΔG° , J/mol)، آنتالپی (ΔH° , J/mol) و آنتروپی (ΔS° , J/K mol) اطلاعات بسیار مهمی در مورد نحوه انجام فرایند جذب مانند امکان‌پذیری این فرایند و همچنین خود به خودی بودن فرایند را در

در ساختار نانوکامپوزیت نسبت داد (Ben-Ali et al. 2012).

۳-۲-۴- بررسی اثر نمک (نیروی یونی) محلول، بر جذب رنگ EBT

از آنجا که پساب‌های صنعتی و فاضلاب‌ها دارای نمک‌های مختلف هستند، بنابراین حضور مواد شیمیایی دیگر همراه محلول‌های رنگی بر شدت جذب جاذب‌ها اثر می‌گذارد. در این کار پژوهشی به منظور بررسی اثر قدرت یونی، ابتدا محلول‌های ۱۰۰ میلی‌گرم بر گرم رنگ EBT با غلظت ۰/۰۰۱، ۰/۰۱، ۰/۲، ۰/۵، ۱/۰ مولار از سدیم کلرید (NaCl) تهیه شد. سپس ۰/۰۵ گرم از جاذب مغناطیسی به ۵۰ میلی‌لیتر از محلول‌های تهیه شده اضافه شد و در دمای محیط به مدت ۵ ساعت بر روی شیکر با دور ۱۲۰ دور در دقیقه به هم زده شد و نتایج جذب تعادلی رنگ با استفاده از اسپکترومتر دوپرتوی در طول موج ۵۲۷ نانومتر اندازه‌گیری شد که این نتایج در شکل ۱۰-b آورده شده است. به طور کلی، وجود نمک در محلول‌های رنگی معمولاً اثر شدیدی در مقدار ظرفیت جذب تعادلی جاذب‌های یونی دارد. این کاهش جذب سطحی آلاینده می‌تواند مربوط به اثرات غربالی باشد. یعنی یون‌های با بار مخالف در محلول گروه‌های یونی جاذب را احاطه کرده و در نتیجه گروه‌های یونی جاذب توانایی جذب رنگ را از دست می‌دهند. همان‌طور که در

جدول ۳- پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه شده (جذب یون جذب رنگ EBT) به وسیله هیدروژل نانوکامپوزیت مغناطیسی

Table 3. Thermodynamic parameters of EBT adsorption on magnetic nanocomposite.

T(K)	q _e (mg/L)	C _e (mg/L)	K _c (L g ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (kJ K ⁻¹ mol ⁻¹)
273	76.21	23.79	3.203	-2.642	+26.55	+0.108
293	89.47	10.26	8.75	-5.37		
318	95.61	4.39	21.78	-8.15		

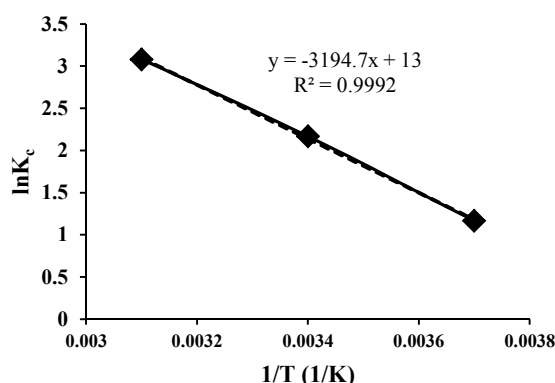


Fig. 11. Effect of temperature on adsorption process for calculating thermodynamic parameters

شکل ۱۱- نمودار مربوط به اثر دما بر جذب سطحی برای محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی

آلاینده مورد نیاز داشته باشد و به علاوه قابلیت مناسبی داشته باشد. با در نظر گرفتن اثر pH بر رفتار جذب سطحی رنگ روی جاذب، کاهش قابل توجهی در جذب رنگ در محیط بازی مشاهده می‌شود. این نتیجه نشان می‌دهد که با استفاده از شرایط بازی ضعیف (محلول با pH = 9) بازیافت جاذب مورد نظر صورت می‌پذیرد. هنگامی که جاذب بارگذاری شده با رنگ اریوکروم بلک تی در ۵۰ میلی‌لیتر از محلول بازی با pH=9 پراکنده شد، حدود ۹۶ درصد واجذب مشاهده شد. این رفتار واجذب با راندمان زیاد را می‌توان به حساسیت pH فرایند جذب نسبت داد. در شرایط بازی، پروتون‌زدایی گروه‌های -NH₃⁺ در کیتوسان اتفاق می‌افتد، که می‌تواند منجر به تخلیه اریوکروم بلک تی آنیونی شود. قابل استفاده بودن زیست جاذب برای ۵ سیکل انجام شد و تغییرات راندمان حذف رنگ در حدود ۷ درصد بود، که نشان دهنده بازتولید خوب جاذب مغناطیسی کیتوسان است. با توجه به ظرفیت جذب زیاد و قابلیت بازیافت زیاد جاذب، جاذب مورد مطالعه می‌تواند در برنامه‌های کاربردی عملی برای حذف آلاینده از پساب‌ها مورد توجه قرار گیرد.

اختیار قرار می‌دهند. در این پژوهش تأثیر دما بر جذب سطحی رنگ در دماهای ۲۷۳، ۲۹۸ و ۳۱۸ درجه کلوین مورد بررسی قرار گرفت (جدول ۳). پارامترهای ترمودینامیکی از طریق معادله‌های زیر محاسبه می‌شوند

$$K_c = \frac{q_e}{C_e} \quad (7)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (8)$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (9)$$

که در این معادلات

q_e ظرفیت جذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم، K_c ثابت تعادل ترمودینامیکی، T دمای مطلق بر حسب کلوین و R ثابت عمومی گازها (۸/۳۱۴ J/mol K) است (Bulut and Aydin, 2006). در ابتدا تغییرات ln K_c بر حسب 1/T مطابق شکل ۱۱ رسم شد. سپس با استفاده از شیب و عرض از مبدأ این نمودار به ترتیب مقادیر ΔH⁰ و ΔS⁰ محاسبه شد. با توجه به داده‌های جدول ۳ مقدار مثبت ΔH⁰ نشان دهنده گرماگیر بودن فرایند جذب رنگ روی جاذب مغناطیسی است. همچنین منفی بودن مقدار ΔG⁰ در محدوده دمایی مورد بررسی دلیل بر خودبه خودی بودن فرایند جذب رنگ EBT است. گرماگیر بودن فرایند جذب اریوکروم بلک تی را می‌توان از افزایش مقادیر منفی ΔG⁰ نتیجه‌گیری کرد به طوری که با افزایش دما مقدار انرژی آزاد گیبس افزایش یافته و فرایند جذب بهبود نشان می‌دهد. مقدار مثبت ΔS⁰ نیز خودبه خودی بودن و افزایش بی‌نظمی طی فرایند جذب سطحی را نشان می‌دهد.

۳-۲-۶- عمل احیا و بازیافت جاذب

جاذب مؤثر و کارآمد جاذبی است که ظرفیت جذب بالا برای



۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش جاذب نانوکامپوزیت مغناطیسی کیتوسان با استفاده از شبکه ساز پلی آنیونی کاپا-کاراگینان به‌روش سبز تهیه شد. ساختار و خواص نانوکامپوزیت مغناطیسی با استفاده از روش‌های XRD، SEM، TEM، FT-IR، VSM شناسایی شد. حذف رنگ EBT از محلول‌های آبی توسط این جاذب بررسی شد. به‌منظور دستیابی به بیشترین درصد حذف، بهینه‌سازی پارامترهای مختلف مؤثر بر حذف رنگ انجام شد. شرایط بهینه برای حذف رنگ EBT مقدار ۰/۰۵ گرم جاذب در محلول ۱۰۰ ppm رنگ

در این پژوهش جاذب نانوکامپوزیت مغناطیسی کیتوسان با استفاده از شبکه ساز پلی آنیونی کاپا-کاراگینان به‌روش سبز تهیه شد. ساختار و خواص نانوکامپوزیت مغناطیسی با استفاده از روش‌های XRD، SEM، TEM، FT-IR، VSM شناسایی شد. حذف رنگ EBT از محلول‌های آبی توسط این جاذب بررسی شد. به‌منظور دستیابی به بیشترین درصد حذف، بهینه‌سازی پارامترهای مختلف مؤثر بر حذف رنگ انجام شد. شرایط بهینه برای حذف رنگ EBT مقدار ۰/۰۵ گرم جاذب در محلول ۱۰۰ ppm رنگ

References

- Azzam, E. M., Eshaq, G., Rabie, A. M., Bakr, A. A., Abd-Elaal, A. A., El Metwally, A. E., et al. 2010. Preparation and characterization of chitosan-clay nanocomposites for the removal of Cu (II) from aqueous solution. *International Journal of Biological Macromolecules*, 89(6), 507-517.
- Barka, N., Abdennouri, M. & Makhfouk, M.E. 2011. Removal of methylene blue and eriochrome black T from aqueous solutions by biosorption on *Scolymus hispanicus L.*: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineering*, 42(2), 320-326.
- Barquist, K. & Larsen, S. C. 2010. Chromate adsorption on bifunctional, magnetic zeolite composites. *Microporous Mesoporous Materials*, 130(1), 197-202.
- Ben-Ali, H., Hentati, S. B., Al-Deyab, S. S. & Rzaigui, M. 2012. The influence of the chemical structures of chitosan and acid dye on the adsorption process. *Journal of Chemistry*, 9(4), 2415-2423.
- Bhattacharyya, K. G. & Sharma, A. 2005. Kinetics and thermodynamics of methylene blue adsorption on neem (*Azadirachta indica*) leaf powder. *Dyes and Pigments*, 65(1), 51-59.
- Bulut, Y. & Aydın, H. 2006. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination*, 194(1-3), 259-267.
- Chang, Y. C., & Chen, D. H. 2005. Adsorption kinetics and thermodynamics of acid dyes on a carboxymethylated chitosan-conjugated magnetic nano-adsorbent. *Macromolecular Bioscience*, 5(3), 254-261.
- Chang, M. Y. & Juang, R. S. 2004. Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay. *Journal of Colloid and Interface Science*, 278(1), 18-25.
- Chen, C. Y., Chang, J. C. & Chen, A. H. 2011. Competitive biosorption of azo dyes from aqueous solution on the templated crosslinked-chitosan nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 185(1), 430-441.
- Cho, D. W., Jeon, B. H., Chon, C. M., Schwartz, F. W., Jeong, Y. & Song, H. 2015. Magnetic chitosan composite for adsorption of cationic and anionic dyes in aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 28(2), 60-66.
- Crini, G. & Badot, P. M. 2008. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science*, 33(3), 399-447.
- de Luna, M.D.G., Flores, E.D., Genuino, D.A.D., Futralan, C.M. & Wan, M. W. 2013. Adsorption of eriochrome black T (EBT) dye using activated carbon prepared from waste rice hulls-optimization, isotherm and kinetic studies. *Journal of Taiwan Institute Chemical Engineering*, 44(4), 646-653.



- Dincer, A., Becerik, S. & Aydemir, T. 2011. Immobilization of tyrosinase on chitosan–clay composite beads. *International Journal of Biological Macromolecules*, 50(3), 815-820.
- Dragan, E. S., Dinu, M. V. & Timpu, D. 2010. Preparation and characterization of novel composites based on chitosan and clinoptilolite with enhanced adsorption properties for Cu^{2+} . *Bioresource Technology*, 101(2), 812-817.
- Garnica-Palafox, I. M. & Sánchez-Arévalo, F. M. 2016. Influence of natural and synthetic crosslinking reagents on the structural and mechanical properties of chitosan-based hybrid hydrogels. *Carbohydrate Polymers*, 151(5), 1073-1081.
- Ignat, M. E., Dulman, V. & Onofrei T. 2012. Reactive red 3 and direct brown 95 dyes adsorption onto chitosan. *Cellulose Chemistry and Technology*, 46(5-6), 357-367.
- Jiang, W., Wang, W., Pan, B., Zhang, Q., Zhang, W. & Lv, L. 2014. Facile fabrication of magnetic chitosan beads of fast kinetics and high capacity for copper removal. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6(5), 3421-3426.
- Jin, L. & Bai, R. 2002. Mechanisms of lead adsorption on chitosan/PVA hydrogel beads. *Langmuir*, 18(25), 9765-9770.
- Liu, X., Hu, Q., Fang, Z., Zhang, X. & Zhang, B. 2008. Magnetic chitosan nanocomposites: A useful recyclable tool for heavy metal ion removal. *Langmuir*, 25(1), 3-8.
- Mahdavinia, G. R., Massoumi, B., Jalili, K. & Kiani, G. 2012. Effect of sodium montmorillonite nanoclay on the water absorbency and cationic dye removal of carrageenan-based nanocomposite superabsorbents. *Journal of Polymer Research*, 19(9), 1-13.
- Mahdavinia, G. R., Mosallanezhad, A.A., Soleymani, M. & Sabzi, M. 2017. Magnetic- and pH-responsive κ -carrageenan/chitosan complexes for controlled release of methotrexate anticancer drug. *International Journal of Biological Macromolecules*, 97(3), 209-217.
- Metin, A. U., Çiftçi, H. & Alver, E. 2013. Efficient removal of acidic dye using low-cost biocomposite beads. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52(31), 10569-10581.
- Mishra, A. K., Arockiadoss, T. & Ramaprabhu, S. 2010. Study of removal of azo dye by functionalized multi walled carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, 162(3), 1026-1034.
- Moeinpour, F., Alimoradi, A. & Kazemi, M. 2014. Efficient removal of eriochrome black-T from aqueous solution using NiFe_2O_4 magnetic nanoparticles. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 12(1), 112.
- Muzzarelli, R.A. 2011. Potential of chitin/chitosan-bearing materials for uranium recovery: An interdisciplinary review. *Carbohydrate Polymers*, 84(1), 54-63.
- Pamukoglu, M.Y. & Kargi, F. 2006. Removal of copper (II) ions from aqueous medium by biosorption onto powdered waste sludge. *Process Biochemistry*, 41(5), 1047-1054.
- Pisanic, T. R., Blackwell, J. D., Shubayev, V. I., Fiñones, R. R. & Jin, S. 2007. Nanotoxicity of iron oxide nanoparticle internalization in growing neurons. *Biomaterials*, 28(16), 2572-2581.
- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R. & Ahmad, A. 2010. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1), 70-80.
- Radnia, H., Ghoreyshi, A. A. & Younesi, H. 2011. Isotherm and kinetics of Fe (II) adsorption onto chitosan in a batch process. *Iranica Journal of Energy and Environment*, 2(3), 250-257.
- Reddy, D. H. K. & Lee, S. M. 2013. Synthesis and characterization of a chitosan ligand for the removal of copper from aqueous media. *Journal of Applied Polymer Science*, 130(6), 4542-4550.



- Rout, S., Kumar, A., Ravi, P. M. & Tripathi, R. M. 2015. Pseudo second order kinetic model for the sorption of U (VI) onto soil: A comparison of linear and non-linear methods. *International Journal of Environmental Science*, 6(1), 145-154.
- Schexnailder, P. & Schmidt, G. 2009. Nanocomposite polymer hydrogels. *Colloid and Polymer Science*, 287(1), 1-11.
- Shang, J., Shao, Z. & Chen, X. 2008. Electrical behavior of a natural polyelectrolyte hydrogel: Chitosan/carboxymethylcellulose hydrogel. *Biomacromolecules*, 9(4), 1208-1213.
- Singh, J., Srivastava, M., Dutta, J. & Dutta, P. K. 2011. Preparation and properties of hybrid monodispersed magnetic $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ based chitosan nanocomposite film for industrial and biomedical applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 48(1), 170-176.
- Tirtom, V.N., Dinçer, A., Becerik, S., Aydemir, T. & Çelik, A. 2012. Comparative adsorption of Ni (II) and Cd (II) ions on epichlorohydrin crosslinked chitosan-clay composite beads in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 197(10), 379-386.
- Wan, N. W. S., Teong, L. C., Wong, C. S. & Hanafiah, M. A. K. M. 2012. Preparation and characterization of chitosan-zeolite composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 125(3), 2417-2425.
- Wu, W., He, Q. & Jiang, C. 2008. Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis and surface functionalization strategies. *Nanoscale Research Letters*, 3(11), 397-304.
- Yavuz, C.T., Prakash, A., Mayo, J. T. & Colvin, V. L. 2009. Magnetic separations: From steel plants to biotechnology. *Chemical Engineering Science*, 64(10), 2510-2521.
- Zhou, D., Zhang, L., Zhou, J. & Guo, S. 2004. Cellulose/chitin beads for adsorption of heavy metals in aqueous solution. *Water Research*, 38(11), 2643-2650.

