

تهیه نانو کامپوزیت مغناطیسی کیتوسان-گرافن اکسید-منگنز فریت و کاربرد آن برای

حذف رنگ نفتول بلو بلک

زهرا مالایی^۱، مهشید حمزه لوئیان^{۱*}، کوثر قاسمی^۲، فاطمه سلیمانان^۱^۱ گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد جویبار، جویبار، ایران^۲ گروه شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۸/۲۴

تاریخ تصحیح: ۹۷/۰۸/۰۵

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۲/۲۶

چکیده

در این مطالعه، کامپوزیت کیتوسان-گرافن اکسید-منگنز فریت ($CS-GO-MnFe_2O_4$) تهیه و به عنوان یک جاذب زیستی مغناطیسی برای تصفیه آب استفاده شد. ریخت شناسی، ساختار شیمیایی و خصلت مغناطیسی کامپوزیت با کمک آنالیزهای $FTIR$ ، XRD ، SEM و VSM توصیف شد. کامپوزیت حاصل، ظرفیت جذب خوبی برای خارج کردن نفتول بلو بلک (NBB) به عنوان مدلی برای رنگ‌های اسیدی، از آب نشان داد. جذب NBB بر روی کامپوزیت $CS-GO-MnFe_2O_4$ با در نظر گرفتن pH زمان جذب، غلظت اولیه NBB و دما بررسی شد. مطالعه سینتیک جذب و ایزوترم‌ها در pH بهینه $6/0$ نشان داد که سینتیک شبه مرتبه دوم و مدل ایزوترم لانگمیر به خوبی فرایند جذب را توصیف می‌کنند. مقادیر کمیت‌های ترمودینامیکی (ΔG ، ΔH ، ΔS) نشان دادند که فرایند جذب دارای طبیعت خودبه خودی و گرماده است. نتایج نشان دادند که در 60 دقیقه زمان تماس با غلظت اولیه 40 mg L^{-1} می‌توان به خارج کردن بیش از 80% از رنگ دست یافت.

کلمات کلیدی: کامپوزیت $CS-GO-MnFe_2O_4$ ، جاذب زیستی، جداسازی مغناطیسی، نفتول بلو بلک.

۱- مقدمه

یکی از مشکلات جدی در سراسر جهان، آلودگی محیط زیست با پساب‌هایی است که شامل مقادیر زیادی از ترکیبات آلی از جمله رنگ‌ها می‌باشند [۱]. امروزه رنگ‌ها در صنایع نساجی، مواد غذایی، لوازم آرایشی و صنایع دارویی کاربرد دارند. بر اساس گزارشات، حدود ۲ درصد از $700,000$ تن رنگ تولید شده در سال، وارد پساب‌ها می‌شود [۲]. از روش‌های شیمیایی، فیزیکی و زیست شناختی متنوعی برای خارج کردن رنگ‌ها از آب‌های آلوده استفاده می‌شود. از جمله می‌توان فرآیندهای اکسیداسیون مانند استفاده از اوزون و سدیم هیپوکلریت، همچنین روش‌های جذب، تابش اشعه، ترسیب شیمیایی، تبادل یونی، جداسازی با کمک غشا، اسمز معکوس، استخراج، جذب به وسیله سیستم‌های زیست شناختی بی‌هوازی و یا زیست-توده‌های میکروبی مرده/زنده را نام برد [۳]. از میان این روش‌ها، جذب به دلیل طراحی و کاربرد ساده و کارایی بالا در جذب رنگ‌ها، روشی اقتصادی است. از کربن فعال، زئولیت، خاک رس، برخی فلزات، ذغال سنگ خام، تراشه‌های چوب، سیلیکا، اکسیدهای فلزی و رزین‌های پلیمری به عنوان سطوح مناسب برای جذب ترکیبات آلی استفاده شده است [۴-۳].

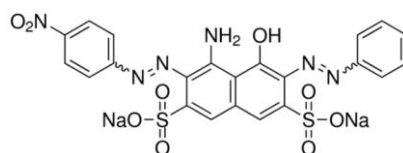
در حال حاضر عملکرد جاذبها با معرفی جاذبهای نانو، به دلیل افزایش سطح فعال، نسبت به جاذبهای قدیمی تر بهبود یافته است [۷-۱۰].

گرافن اکسید (GO) که به دلیل سطح و بهره وری بالا در جذب آلودگیهای آب، از پتانسیل بالایی برای پاکسازی محیط زیست برخوردار است، از طریق اکسیداسیون شیمیایی گرافن تشکیل می شود و شامل گروههای عاملی اکسیژن دار، از قبیل کربوکسیل و هیدروکسیل است [۱۱-۱۳]. این گروهها، پراکندگی GO را در حلالهای قطبی مانند آب بهبود می بخشد. هرچند، به دلیل کوچکی ذرات، جداسازی GO پس از جذب، از آب دشوار است و می تواند باعث ایجاد مشکلات زیست محیطی شود. بنابراین با تهیه کامپوزیت های متنوع و یا با استفاده از روش های جداسازی مغناطیسی، از GO برای جذب استفاده می شود [۱۹-۱۴].

فریت های اسپینل مواد مغناطیسی با فرمول کلی $M^{2+}Fe^{3+}_2O_4$ هستند که M یک یون دوظرفیتی مانند آهن، روی، منگنز، منیزیم، مس، نیکل و کبالت می باشد. این ترکیبات از خصلت مغناطیسی عالی، سطح ویژه بالا و پایداری شیمیایی خوبی برخوردارند [۲۰] و به دلیل قیمت مناسب، قابلیت جداسازی آسان، کارایی و سرعت جذب بالا، می توانند در تصفیه آب به کار روند [۲۱]. نانوذره Fe_3O_4 که سطح بالا و روش تهیه ساده ای دارد [۲۶-۲۲ و ۱۴]، در محیط اسیدی پایدار نیست و به تنهایی جذب قابل توجهی ندارد. از میان فریت ها، منگنز فریت $MnFe_2O_4$ بیشترین خاصیت ابرپارا مغناطیسی را نشان می دهد [۲۷] و به علاوه به دلیل پایداری بالا در محیط های اسیدی متوسط، می توان در محدوده وسیعتری از pH با آن کار کرد [۲۸]. این نانوذرات در انتقال دارو، زیست حسگرها و برای افزایش وضوح تصاویر در فناوری MRI به کار می روند [۲۹]. از $MnFe_2O_4$ به عنوان جاذب برای جداسازی رنگ های آزوی محلول در آب [۳۰] و خارج کردن کروم (VI) از محلول [۳۱] نیز استفاده شده است. از نانوهیبریدهای مغناطیسی گرافن اکسید و $MnFe_2O_4$ برای جدا کردن سرب و آرسنیک از آب استفاده شده است [۳۲]. از کیتوسان (CS) و مشتقاتش نیز به عنوان یک جاذب زیستی دارای گروه های آمینی و هیدروکسیل و دارای بهای ارزان، برای جذب آلاینده های آب از قبیل فلزات سنگین سمی [۳۳، ۳۴] و رنگ ها استفاده شده است [۳۵، ۳۶]. کامپوزیت های مغناطیسی متنوعی از کیتوسان تهیه شده و برای خارج کردن فلزات سمی و رنگ ها از محلول های آبی از آن ها استفاده شده است [۳۷]. در سال ۲۰۱۳ هیدروژل کیتوسان-گرافن اکسید تهیه و از آن برای جذب رنگ های کاتیونی و آنیونی و فلزات سنگین از آب استفاده شد [۳۸]. فن و همکارانش یک کامپوزیت جاذب زیستی از کیتوسان مغناطیسی و گرافن اکسید تهیه کردند و جذب رنگ آبی متیل [۱۸] و سرب [۳۹] را مطالعه کردند. از نانوذرات کیتوسان-منگنز فریت برای جذب یون های Cu^{+2} از آب [۴۰] و از نانوکامپوزیت گرافن اکسید/ کیتوسان برای حذف رنگ راکتیو بلک ۵ استفاده شده است [۴۱].

رنگ نفتول بلو بلک (NBB) یکی از رنگ های دیازوی اسیدی با پایداری حرارتی و نوری بالا است و ساختار آن دارای گروه های آزو، فنول، آنیلین، نفتالین و سولفون است (شکل ۱) [۴۲]. با توجه به مقاومت بالا در برابر نور، از NBB در صنایع نساجی برای رنگرزی پشم، نایلون، ابریشم و پارچه استفاده می شود [۴۳]. این رنگ بسیار سمی که نسبت به تجزیه زیست شناختی نیز مقاوم

است، اثرات سوء بر محیط زیست و سلامت انسان دارد و باید از پساب حذف شود. برخی از روش‌هایی که برای بی رنگ کردن NBB گزارش شده شامل تخریب فوتوشیمیایی با کمک پرسولفات [۴۴]، تخریب کاهشی فوتوکاتالیتیکی با استفاده از پلی اکسومتالات‌ها [۴۵]، تخریب فوتوالکتروشیمیایی بر روی الکتروود WO_3 [۴۶]، بی رنگ کردن با استفاده از آنزیم هورسرادیش پراکسیداز^۱ [۴۷] و جذب توسط سلول‌های مخمر اصلاح شده مغناطیسی [۴۸] است. علی‌رغم کاربرد گسترده این رنگ، تنها گزارشی که در مورد جذب آن ارائه شده، استفاده از جاذب TiO_2 -بنتونیت فعال شده با اسید است که در $pH=3$ ، در محلول NBB با غلظت 25 mg/l با حضور 0.2 gr از جاذب پس از 120 دقیقه به حداکثر جذب خود که $1/496 \text{ mg/g}$ می‌رسد [۴۹]. در این تحقیق برای اولین بار نانوکامپوزیت کیتوسان-گرافن اکسید-منگنز فریت ($CS-GO-MnFe_2O_4$) به منظور جذب و جداسازی رنگ‌ها تهیه و ریخت شناسی، ساختار شیمیایی و خصلت مغناطیسی آن با کمک آنالیزهای XRD, TGA, SEM و VSM بررسی شد. سپس قابلیت این جاذب مغناطیسی برای جذب موثر رنگ آنیونی NBB، به عنوان یک مدل آلاینده، مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت مکانیسم جذب با کمک مدل‌های سینتیکی، ترمودینامیکی و ایزوترم‌ها بررسی شد.



شکل ۱- ساختار مولکولی رنگ دیازوی آنیونی نفتول بلو بلک (NBB) با فرمول شیمیایی $C_{22}H_{14}N_6Na_2O_9S_2$

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

پودر گرافیت طبیعی، کیتوسان با وزن مولکولی متوسط، کلرید آهن (III)، منگنز سولفات یک آبه، پتاسیم پرمنگنات، آب اکسیژنه، اسیدسولفوریک، سود و اسید استیک از شرکت سیگما آلدریج و رنگ نفتول بلو بلک ($616/49 \text{ g/mol}$ ، 613 nm) با اندیس 20470 و خلوص 80% از شرکت فلوکا تهیه و بدون هیچگونه خالص سازی استفاده شد. برای طیف‌های FTIR از دستگاه Bruker Vectore 22 مدل ساخت آلمان استفاده شد. اندازه‌گیری XRD با دستگاه مدل GNR-MPD 3000 ساخت کشور ایتالیا با لامپ آند مس، ولتاژ 40 ولت، جریان 30 میلی آمپر و $2\theta = 4-90^\circ$ انجام پذیرفت. میزان پایداری حرارتی نانوکامپوزیت‌ها با استفاده از دستگاه TGA با مدل STA-530 Baher ساخت آلمان در گستره دمایی $25-900$ درجه سانتیگراد و سرعت گرمادهی $10^\circ\text{C}/\text{min}$ انجام شد. بررسی اندازه و ریخت ذرات با استفاده از دستگاه SEM مدل KYKY-EM-3200 ساخت چین ولتاژ 30 KV و میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی مدل Mira 3-XMU بررسی شد. اندازه‌گیری خاصیت مغناطیسی با استفاده از دستگاه VSM-7400 انجام گرفت. مطالعه جذب رنگینه به وسیله‌ی نانوکامپوزیت

^۱ Horseradish Peroxidase

تولید شده با کمک دستگاه طیف سنجی UV-Vis مدل Unico ساخت کشور چین در $\lambda_{max} = 613 \text{ nm}$ انجام شد.

۲-۲- تهیه ذرات مغناطیسی منگنز فریت (MnFe_2O_4)

ابتدا ۲/۷ گرم FeCl_3 و ۰/۸۵ گرم $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ به ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه شد و پس از آن دمای محلول به کمک حمام بخار به دمای ۸۰ درجه سانتیگراد رسید. زمانی که دمای نمونه در 80°C ثابت شد، به آن کم کم و تا جایی که محلولی تیره نزدیک به مشکی با pH حدود ۱۰ بدست بیاید، سود ۸ مولار اضافه شد. در نهایت رسوب بدست آمده بوسیله آهنبای قوی خارجی جمع‌آوری شده و تا خنثی شدن pH با آب مقطر و استون شسته شده و در دمای محیط خشک شد [۵۰].

۲-۳- تهیه گرافن اکسید

طبق روش بهبود یافته گزارش شده [۵۱]، ابتدا ۱ گرم پودر گرافیت در بالن ۵۰۰ سی سی ریخته شده، ۱۲۰ میلی لیتر H_2SO_4 و ۱۳ میلی لیتر H_3PO_4 به مخلوط بالا اضافه شد و به هم خورد. سپس ۶ گرم KMNO_4 به تدریج در مدت ۳۰ دقیقه به آن اضافه شده و دمای مخلوط تا ۵۰ درجه سانتی گراد افزایش یافت و به مدت ۱۲ ساعت به هم خورد. زمانی که رنگ محلول به قهوه‌ای تغییر پیدا کرد، محلول واکنش را درون حمام یخ گذاشته و سپس به آن ۲۰۰ میلی لیتر آب مقطر به آهستگی اضافه کرده و ۲ میلی لیتر H_2O_2 ، ۳۰٪ نیز به آرامی اضافه گردید، که در این مرحله رنگ محلول متمایل به زرد شد. رسوب تشکیل شده با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ جدا و با ۱۰٪ HCl و سپس آب، شسته شد، تا pH آن خنثی شود. در نهایت گرافن اکسید بدست آمده در آون خلاء در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد.

۲-۴- تهیه نانو کامپوزیت کیتوسان-گرافن اکسید-منگنز فریت ($\text{CS-GO-MnFe}_2\text{O}_4$)

ابتدا ۱ گرم کیتوسان به ۵۰ میلی لیتر اسید استیک ۳ درصد اضافه شد و در دمای اتاق تا حل شدن کامل کیتوسان هم‌زده شد. سپس ۰/۵ گرم منگنز فریت به آن افزوده شده و بعد از حل شدن کامل، ۰/۵ گرم اکسید گرافن نیز به آرامی به این مخلوط اضافه و با همزن مکانیکی به مدت ۲ ساعت در دمای اتاق هم زده شد. سپس ۱۰۰ میلی لیتر محلول سود ۰/۱ مولار قطره قطره به مخلوط نهایی اضافه گردید و با دور آرام به هم زده شد. ترکیب حاصل با کمک آهن‌ربای قوی تا مرحله خنثی شدن pH شسته و صاف و در آون در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد.

۲-۵- مطالعات جذب

در بررسی سینتیک جذب، اثر گذشت زمان بر حذف رنگینه توسط جاذب در ۵۰ میلی لیتر محلول رنگینه با غلظت ۴۰ ppm در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد با مقدار جاذب ۰/۰۵ گرم در گستره زمانی ۱۰۵-۱۵ دقیقه ارزیابی شد. اثر pH محلول بر میزان حذف رنگینه در گستره ۱۱-۲ pH در همان شرایط بررسی شد. مقدار pH محلول‌ها با استفاده از محلول‌های ۰/۱ مولار HCl و NaOH تنظیم شد. نتایج پس از گذشت زمان ۶۰ دقیقه با دستگاه UV-Vis در $\lambda_{max} = 613 \text{ nm}$ به صورت نمودار گزارش

شد. در بررسی ایزوترمها، اثر غلظت محلول رنگینه بر حذف رنگینه در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و حجم ۵۰ میلی‌لیتر و مقدار جاذب ۰/۰۵ گرم با غلظت‌های ppm ۱۱۰-۴۰ ارزیابی شد. محاسبه درصد جذب رنگینه (%R) توسط جاذب و مقدار جذب در زمان تعادل از معادله‌های ۱ و ۲ محاسبه شد که در آن C_i غلظت اولیه محلول حاوی رنگینه، C_e غلظت محلول پس از جذب رنگینه توسط نانو کامپوزیت بر حسب (mg/L)، V حجم محلول به لیتر و W مقدار جاذب به گرم است.

$$\%R = \left(\frac{C_i - C_e}{C_i} \right) 100 \quad (1)$$

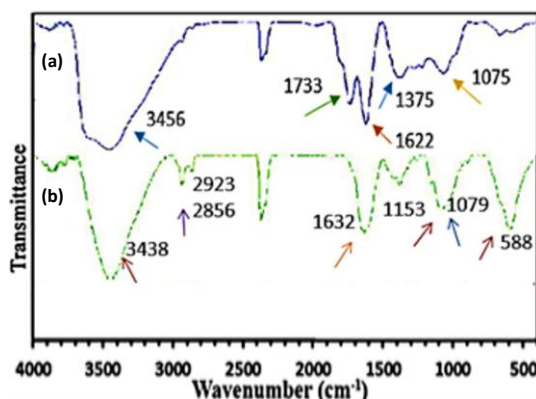
$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{W} \quad (2)$$

۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱- بررسی ویژگی‌های نانو کامپوزیت CS-GO-MnFe₂O₄

۳-۱-۱- مطالعه طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)

برای تایید تشکیل کامپوزیت CS-GO-MnFe₂O₄، از طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه استفاده شد. همان طور که در شکل ۲ آمده است، در طیف FTIR نانو ذرات اکسید گرافن GO تهیه شده، ارتعاشات کششی مربوط به گروه‌های C=O در 1733 cm^{-1} ، 1733 cm^{-1} و 1375 cm^{-1} ، [۱۴، ۱۸، ۳۹، ۵۲]، O-H در 3456 cm^{-1} ، و ارتعاشات خمشی C-OH در 1375 cm^{-1} و 1075 cm^{-1} مشاهده شد. همچنین پیام مربوط به ارتعاش کششی C-O-C در 1079 cm^{-1} و پیام C=C حلقه آروماتیک در 1622 cm^{-1} مربوط به بخشی از اسکلت گرافن است که اکسید نشده است [۳۹، ۵۲، ۵۳].

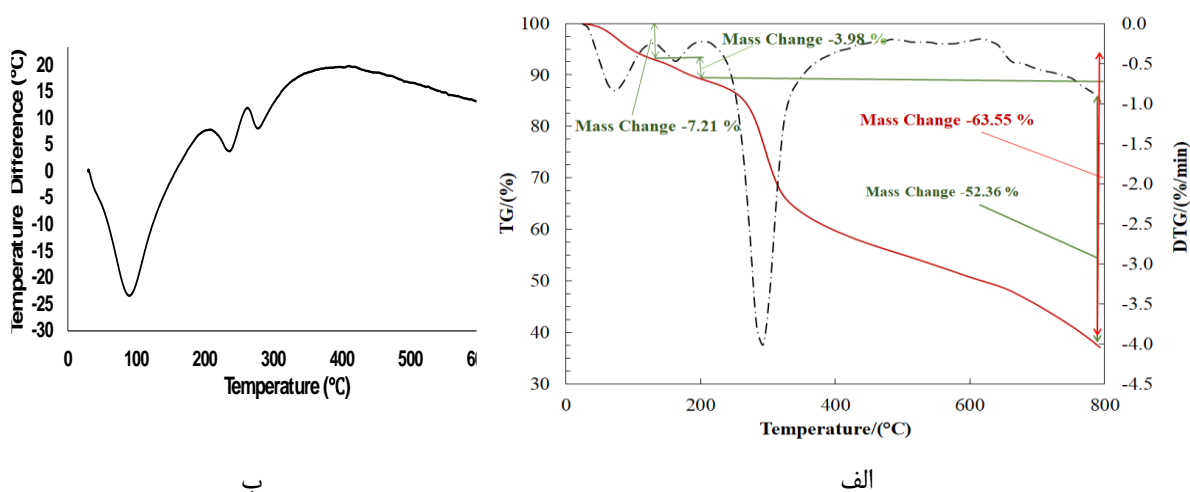


شکل ۲: طیف FT_IR (a)؛ (b) CS-GO-MnFe₂O₄

در طیف FTIR نانو کامپوزیت CS-GO-MnFe₂O₄، ارتعاش کششی مربوط به گروه C=O آمیدی در ناحیه 1632 cm^{-1} مشاهده می‌شود که تایید کننده واکنش گروه‌های کربوکسیل گرافن اکسید با NH₂ کیتوسان است [۲۲]. پیام‌های O-H و N-H در 3438 cm^{-1} و 2923 cm^{-1} و پیام‌های مشاهده شده در نواحی 1079 cm^{-1} و 1153 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های C-O-C و پیوندهای گلیکوزیدی موجود در اسکلت پلی ساکاریدی کیتوسان است [۱۸، ۲۴، ۳۹، ۴۱] و پیام مشاهده شده در ناحیه 588 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی M-O (M: Fe, Mn) می‌باشد (شکل ۲) [۳۲].

۳-۱-۲- بررسی خصوصیات حرارتی نانوکامپوزیت تهیه شده

پایداری حرارتی کامپوزیت با استفاده از آنالیز TGA با برنامه دمایی بین ۰ تا ۸۰۰ درجه سانتی گراد در سرعت گرمادهی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ، بررسی شد. برای این منظور حدود ۶/۴ میلی گرم از نمونه در محل نمونه‌های دستگاه قرار گرفته و ترموگرام حاصل طبق برنامه‌ی دمایی فوق ثبت شد. شکل ۳ نشان می‌دهد که با افزایش دما سه مرحله تخریب مشاهده شد، اولین مرحله در دمای کمتر از ۱۳۳ درجه سانتیگراد مشاهده شد. که مربوط به از دست دادن آب می‌باشد. نمودار DTA گرماگیر بودن این فرایند را نشان می‌دهد. دومین مرحله کاهش وزن در شکل ۳-الف، در محدوده دمایی ۲۰۳ درجه سانتی‌گراد مربوط به تجزیه گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن مانند کتون، کربوکسیل، اپوکسی و ... موجود در ساختار گرافن اکسید است. در نمودار DTA در این محدوده یک پیک گرماده مشاهده شد [۱۹]. سومین مرحله در محدوده دمایی ۲۶۳ درجه سلسیوس مشاهده شد، که مربوط به تخریب کیتوسان می‌باشد [۲۲] و پیک گرماده دوم در DTA در این محدوده، تایید کننده این امر است [۱۹]. تخریب بعد از این دما به پیرولیز اسکلت کربنی نسبت داده می‌شود [۵۴]. باقی‌مانده کامپوزیت دارای ماده معدنی MnFe_2O_4 می‌باشد.



شکل ۳- الف) ترموگرام نانوکامپوزیت $\text{CS-GO-MnFe}_2\text{O}_4$ ، ب) نمودار DTA در نیتروژن

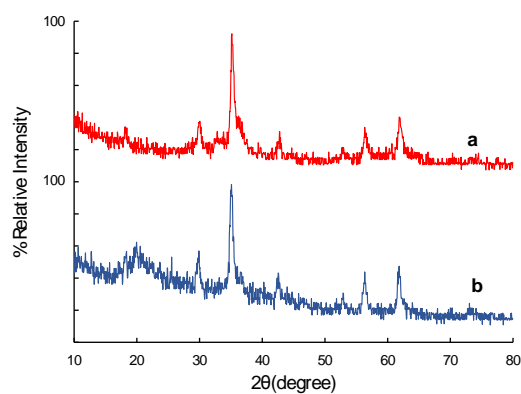
۳-۱-۳- خواص مغناطیسی نانوکامپوزیت تهیه شده $\text{CS-GO-MnFe}_2\text{O}_4$:

منحنی VSM مربوط به کامپوزیت مغناطیسی تهیه شده و نانوذرات مغناطیسی منگنز فریت در شکل (الف-۴) نمایش داده شده است. منحنی‌های VSM خاصیت سوپرپارامغناطیسی را برای این مواد نشان می‌دهد. مغناطیس اشباع M_s برای نانوذره منگنز فریت و جاذب $\text{CS-GO-MnFe}_2\text{O}_4$ به ترتیب 15 emu/g و $8/35\text{ emu/g}$ می‌باشد. مقایسه منحنی‌های VSM منگنز فریت و نانوکامپوزیت در شکل ۵ نشان می‌دهند که پس از پوشش دهی با بسیار از قدرت مغناطیسی نانو ذرات MnFe_2O_4 کاسته می‌شود. مطابق انتظار، این پدیده به دلیل اثر پوششی کیتوسان و گرافن اکسید که غیر مغناطیسی است اتفاق می‌افتد. با توجه به شواهد تجربی، قدرت مغناطیسی کامپوزیت برای جداسازی آسان آن با آهنربای خارجی مناسب است.

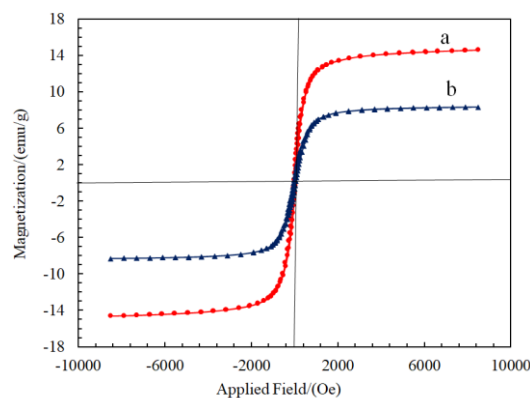
۳-۱-۴- پراش پرتو ایکس (XRD)

در الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات منگنزفریت پیک‌های $2\theta = 18^\circ, 30^\circ, 35^\circ, 43^\circ, 53^\circ, 56^\circ, 62^\circ$ مشاهده می‌شود، که در تطابق با استاندارد JCPDS ۹۸-۴۰۷۳، نشان دهنده ساختار بلورین ژاکوبسیت می‌باشد [۲۰ و ۵۰]. این پیک‌ها متناظر با صفحات کریستالی (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) ساختار اسپینل مکعبی می‌باشند. در الگوی پرتو ایکس نانوکامپوزیت تهیه شده نیز پیک‌های تیزی با الگوی مشابه (شکل ب-۴) مشاهده می‌شود، که نشان دهنده وجود نانوذرات منگنزفریت در ساختار کامپوزیت، بدون تغییر ساختار کریستالی آن ذرات، است [۳۲]. مشاهده پیک پهن گرافن اکسید در ناحیه $2\theta = 11^\circ$ و عدم مشاهده پیک واضح، تیز و متمایز گرافیت در $2\theta = 26^\circ$ نیز شاهدهی بر تشکیل گرافن اکسید است [۲۲]. اگرچه در این ناحیه پیک کوچکی حاصل از بقایای گرافیت مشاهده می‌شود [۵۳]. در الگوی پراش پرتو ایکس نانوکامپوزیت تهیه شده نیز بر اساس گزارشات قبلی پیک شاخص کیتوسان در $2\theta = 20^\circ$ ظاهر شد [۲۷ و ۴۱]. با استفاده از معادله شرر می‌توان اندازه ذرات نانوکامپوزیت را محاسبه کرد (معادله ۳)، که در آن D اندازه بلورک (نانومتر)، K ثابت، λ طول موج پرتو ایکس (نانومتر)، β عرض در نصف ارتفاع پیک (قله فاز) و θ زاویه پراش می‌باشد. اندازه بلورک‌های منگنزفریت در نانوکامپوزیت با این روش $17/68$ نانومتر تخمین زده شد.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3)$$



(ب)

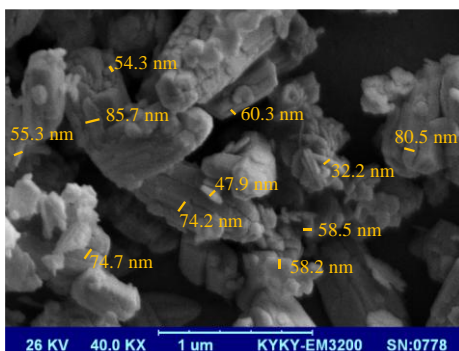
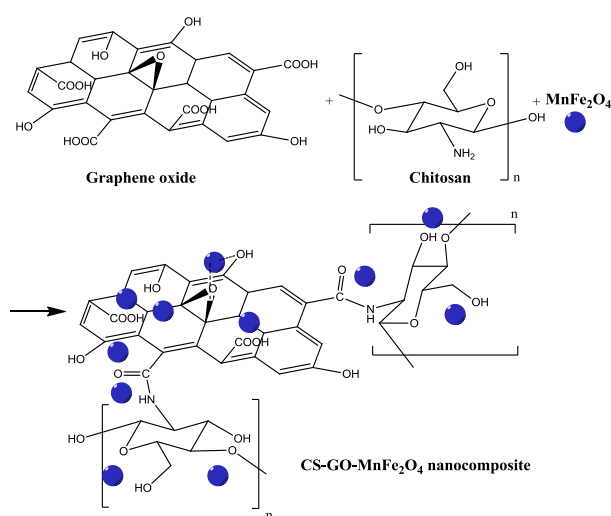


(الف)

شکل ۴- (الف) منحنی‌های VSM، (ب) - الگوی پراش پرتو ایکس. (a) منگنز فریت، (b) نانوکامپوزیت CS-GO-MnFe₂O₄

۳-۱-۵- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

بر اساس تصویر SEM نشان داده شده در شکل ۵، نانوکامپوزیت CS-GO-MnFe₂O₄ ساختاری متخلخل با سطح ناهموار و نامنظم و با اندازه ذرات کوچکتر از ۱۰۰ نانومتر ایجاد کرده است، که به دلیل افزایش سطح تماس موثر، جذب رنگینه بهبود یافته است. نمایش پیشنهادی چگونگی تشکیل این نانوکامپوزیت، از طریق تشکیل پیوندهای آمیدی بین کیتوسان و گرافن اکسید و کئوردینه شدن با منگنز فریت در شمای ۱ آورده شده است.

شکل ۵- تصویر SEM نانو کامپوزیت $CS-GO-MnFe_2O_4$ شما ۱- نمایش پیشنهادی تشکیل نانو کامپوزیت $CS-GO-MnFe_2O_4$

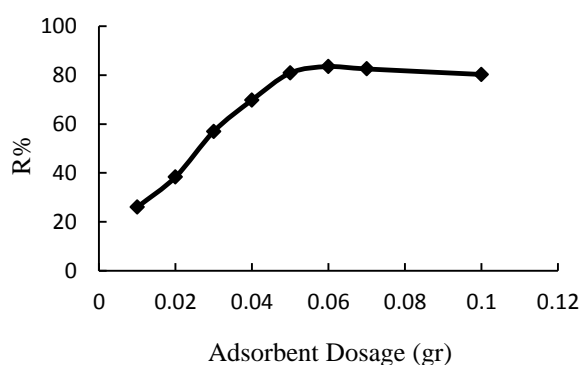
۳-۲- بهینه کردن کمیت‌های موثر بر فرایند جذب

۳-۲-۱- بررسی اثر pH

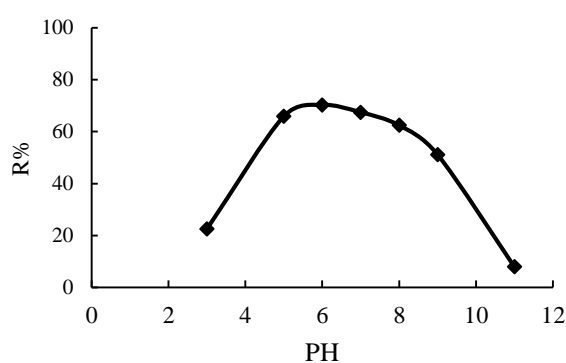
اثر تغییرات pH بر حذف رنگینه NBB در شکل ۶-الف نمایش داده شد. جذب این رنگینه بر سطح نانوجاذب تهیه شده می‌تواند در نتیجه بر هم کنش‌های الکتروستاتیک و بر هم کنش‌های واندروالس مانند $\pi-\pi$ باشد [۲۲]. همان‌طور که مشاهده می‌شود بیشترین مقدار جذب رنگینه آنیونی NBB توسط جاذب تهیه شده در حدود $pH=6/0$ می‌باشد. در محیط اسیدی گروه‌های آمینو روی سطح جاذب به صورت پروتونه در می‌آیند و با آنیون‌های رنگینه، جاذبه الکتروستاتیک برقرار می‌کنند و این باعث افزایش جذب می‌شود [۳۷]. در شرایط اسیدی‌تر، گروه‌های سولفونه رنگینه نیز با H^+ ترکیب می‌شوند و با کاهش خصلت آنیونی رنگینه، جذب رنگ کاهش می‌یابد [۲۲ و ۱۸]. در محیط‌های بازی تمامی گروه‌های کربوکسیلیک اسید گرافن اکسید به آنیون کربوکسیلات تبدیل می‌شوند و به دلیل دافعه با رنگ آنیونی جذب به شدت کاهش پیدا می‌کند [۱۸]. از آنجاییکه بیشترین مقدار جذب NBB در $pH=6/0$ مشاهده شد، در ادامه کار، مدل‌های سینتیکی و کمیت‌های ترمودینامیکی، در این pH مطالعه شدند.

۳-۲-۲- اثر مقدار جاذب CS-GO-MnFe₂O₄ بر حذف رنگینه NBB

هدف از بررسی این کمیت، انتخاب کمترین مقدار جاذبی است که به طور تکرارپذیر بیشترین درصد حذف رنگینه را داشته باشد. اثر مقدار جاذب بر حذف رنگینه در گستره ۰/۰۱-۰/۱ گرم در ۵۰ میلی لیتر از محلول ۴۰ ppm از رنگینه در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد ارزیابی شد و رنگ باقیمانده پس از گذشت زمان ۶۰ دقیقه به روش طیف سنجی UV-Vis تحلیل و به صورت نمودار گزارش گردید. همان طور که در شکل ۶-ب مشاهده می شود، مقدار جذب با افزایش مقدار جاذب از ۰/۰۱ تا ۰/۰۵ گرم افزایش می یابد و در ۰/۰۵ گرم از جاذب، به جذب بهینه می رسد. افزایش بیشتر مقدار جاذب، تاثیر قابل توجهی در جذب رنگینه ندارد. بنابراین، ادامه مطالعه جذب با میزان بهینه جاذب یعنی ۰/۰۵ گرم انجام شد.



(ب)



(الف)

شکل ۶-الف) اثر تغییرات pH بر درصد حذف رنگینه (حجم ۵۰ میلی لیتر و مقدار جاذب ۰/۰۵)، (ب) درصد حذف بر حسب مقدار جاذب در محلول رنگینه (حجم ۵۰ میلی لیتر و غلظت ۴۰ ppm)

۳-۲-۳- ایزوترم های جذب

در این تحقیق از دو ایزوترم جذب سطحی لانگمیر [۵۵] و فرنللیچ [۵۶] برای برآزش داده های تجربی جذب NBB استفاده شد. ایزوترم لانگمیر مهم ترین مدل جذب تک لایه روی یک سطح جاذب همگن است. معادله لانگمیر به صورت:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m b c_e} + \frac{1}{q_m} \quad (4)$$

توصیف می شود. q_e (mg/g) میزان میلی گرم جذب شده به وسیله یک گرم از جاذب در شرایط تعادل، C_e (mg/l) باقی مانده غلظت رنگ در محلول در زمان تعادل، q_m (mg/g) بیشینه ظرفیت جذب جاذب و b (1/mg) ضریب لانگمیر است. ایزوترم فرنللیچ به تشکیل تک لایه، محدود نشده و بیان کننده ی افزایش میزان جذب با افزایش غلظت در محلول می باشد. شکل عمومی معادله فرنللیچ به صورت زیر است، که K_f و n ثابت های فرنللیچ ظرفیت جذب در غلظت واحد و شدت جذب سطحی می باشند.

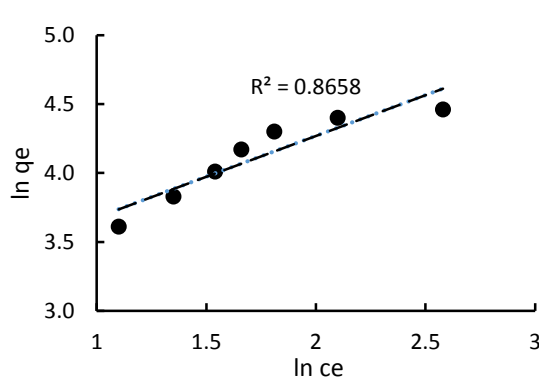
$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (5)$$

در بررسی مکانیسم جذب رنگینه بر روی جاذب تهیه شده، غلظت محلول NBB بین ۴۰-۱۱۰ ppm و pH= ۶ می باشد و بررسی جذب به مدت ۶۰ دقیقه در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد انجام شد و نتایج در نمودارهای شکل ۷ آمده است. با توجه به

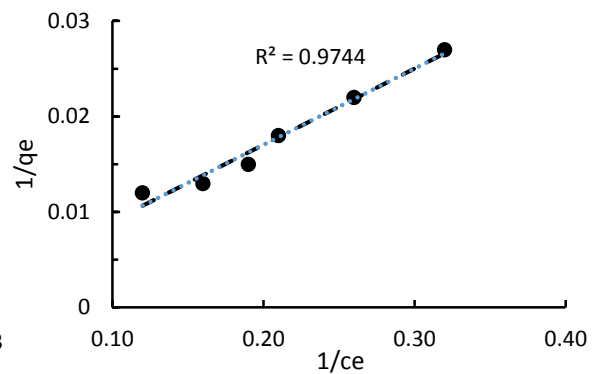
ضرایب همبستگی بدست آمده، می توان نتیجه گرفت که فرایند جذب با ایزوترم لانگمیر منطبق است و این نشان دهنده طبیعت یکنواخت جاذب است.

جدول ۱- کمیت های بدست آمده از ایزوترم های لانگمیر و فرنلیدج

ایزوترم فرنلیدج			ایزوترم لانگمیر		
K_f	N	R^2	$q_m(\text{mg/g})$	B	R^2
۲۷/۴۳	۱/۲۳	۰/۸۶۵۸	۹۰۹	۰/۰۱۴	۰/۹۷۴۴



(ب)

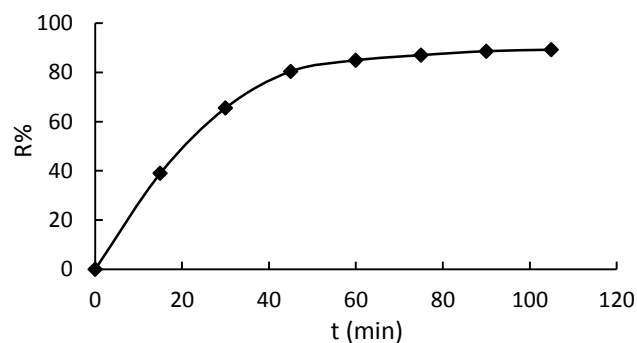


(الف)

شکل ۷- نمودار خطی سازی: (الف) ایزوترم لانگمیر، (ب) ایزوترم فرنلیدج

۳-۲-۴- سینتیک جذب

بررسی سینتیک جذب به درک مکانیسم فرایند جذب کمک می کند. بررسی اثر زمان بر مقدار رنگینه جذب شده بر سطح کامپوزیت تهیه شده در محلول ۴۰ ppm رنگینه انجام شد. با گذشت زمان جذب رنگینه بر سطح جاذب افزایش پیدا کرده است و در ۶۰ دقیقه ابتدایی بیش از ۸۰٪ رنگینه جذب شد. (شکل ۸). بنابراین زمان تعادل برای جذب رنگینه بر روی سطح جاذب ۶۰ دقیقه در نظر گرفته شد.



شکل ۸- اثر زمان بر جذب رنگینه بر روی نانوکامپوزیت CS-GO-MnFe₂O₄

عمومی ترین مدل‌های سینتیکی جذب، مدل شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم است. معادله شبه مرتبه اول به صورت زیر است:

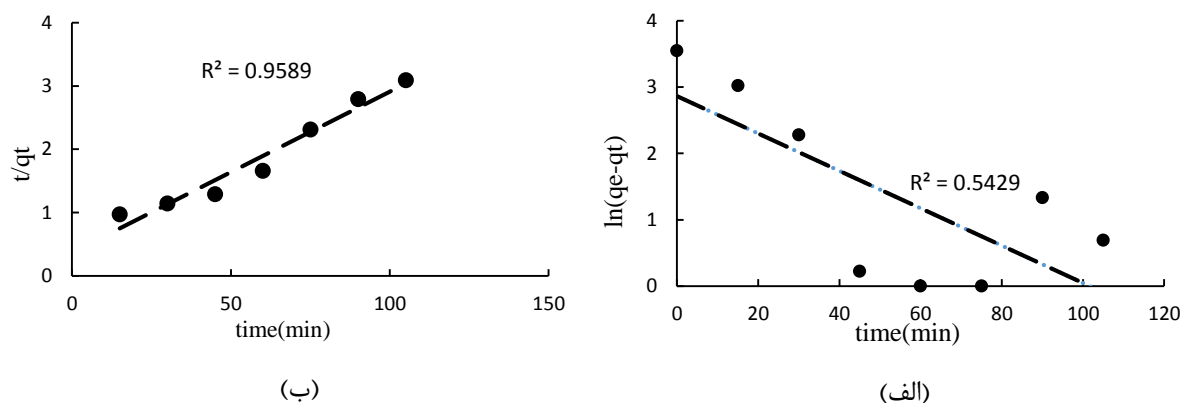
$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (6)$$

q_e ظرفیت جذب در تعادل، q_t ظرفیت جذب در لحظه t و k_1 (min⁻¹) ثابت سرعت جذب است. معادله شبه مرتبه دوم به صورت

$$\frac{t}{k_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (7)$$

است که k_2 ثابت جذب شبه مرتبه دوم است. بر اساس نمودار خطی سازی معادلات سینتیک جذب شبه مرتبه اول و شبه مرتبه

دوم که در شکل ۹ آمده، جذب رنگینه‌ها بر سطح نانوکامپوزیت از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند.



شکل ۹- مدل سینتیکی الف) شبه مرتبه اول و ب) شبه مرتبه دوم برای جذب رنگینه (در حجم ۵۰ میلی‌لیتر و مقدار جاذب ۰/۵ گرم)

جدول ۲- کمیت‌های سینتیکی جذب رنگینه NBB بر روی سطح جاذب

شبه مرتبه اول			شبه مرتبه دوم			
q_e (cal)	K_1	R^2	q_e (exp)	K_2	R^2	q_e (cal)
۱۷/۵۸	۰/۰۳	۰/۵۴	۳۹/۳۷	۱/۷۰	۰/۹۶	۳۶/۰۰

۳-۲-۵- تعیین کمیت‌های ترمودینامیکی

از کمیت‌های ترمودینامیکی مانند انرژی آزاد گیبس، تغییرات آنتالپی و تغییرات آنتروپی برای تخمین امکان پذیری فرایند جذب، طبق معادله زیر می‌توان استفاده کرد.

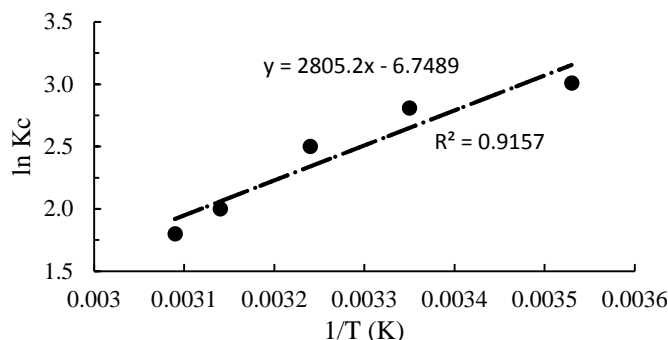
$$\ln K_c = \Delta S^\circ / R - \Delta H^\circ / RT \quad (8)$$

$$K_c = q_e / c_e \quad (9)$$

که K_c ثابت تعادل، q_e مقدار رنگینه جذب شده و C_e غلظت تعادلی می‌باشد. R ثابت عمومی گازها (۸/۳۱۴ J/mol K) و T دمای واکنش بر حسب کلون است. همچنین مقدار انرژی آزاد گیبس را می‌توان از معادله زیر به دست آورد.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (10)$$

با رسم $\ln k_c$ برحسب $1/T$ ، برطبق معادله بالا، مقدار ΔH و ΔS محاسبه شد (شکل ۱۰). کاهش مشاهده شده در مقدار $\ln k_c$ با بالا رفتن دما، نشان دهنده طبیعت گرماده پدیده جذب است و مقدار ΔH محاسبه شده این امر را نشان می دهد. بنابراین جذب تک لایه NBB در دماهای پایین تر بهتر صورت می گیرد. مقادیر کمیت‌های ترمودینامیکی در جدول ۳ گزارش داده شد. مقادیر منفی ΔG° نشان می دهد که فرایند جذب رنگینه بر روی جاذب تهیه شده از لحاظ ترمودینامیکی مطلوب و خودبخودی می باشد.



شکل ۱۰- نمودار خطی $\ln k_c$ برحسب $1/T$ برای محاسبه کمیت‌های ترمودینامیکی

جدول ۳- کمیت‌های ترمودینامیکی جذب NBB بر روی نانوکامپوزیت MnFe₂O₄-CS-GO

T (K)	ΔS° (J/mol.K)	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)	R ²
۲۸۳			-۷/۴۱	
۲۹۸			-۶/۵۷	
۳۰۸	-۵۶/۱۲	-۲۳/۳	-۵/۷۲	۰/۹۱۵۷
۳۱۸			-۵/۴۵	
۳۲۳			-۵/۱۷	

۴- نتیجه گیری

در این مطالعه با استفاده از کیتوسان، گرافن اکسید و MnFe₂O₄ یک نانوکامپوزیت مغناطیسی تهیه شد، که به عنوان یک جاذب، کارایی خوبی برای حذف رنگ NBB از محیط آبی نشان داد. مزیت‌های تهیه این کامپوزیت جدید در مقایسه با گزارش قبلی [۴۹] در این است که علاوه بر این که خاصیت مغناطیسی قوی دارد و به راحتی با کمک آهن ربا جدا می شود، ظرفیت جذب بالایی نسبت به رنگ NBB نشان می دهد و در طی فرایند ساده ای که لازمی کاربرد عملی آن است، تهیه می شود. خصوصیات ساختاری این نانوجاذب با استفاده از طیف سنجی مادون قرمز و آنالیزهای TGA، DTA، XRD، SEM، VSM بررسی شد. عوامل موثر بر جذب، شامل pH، دما، زمان و مقدار جاذب مطالعه شدند. کمیت‌های بهینه شده عبارت از pH= ۶/۰، زمان بهینه ۶۰ دقیقه و مقدار جاذب ۰/۰۵ gr می باشد. جذب رنگینه NBB بر روی این نانوکامپوزیت به خوبی با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم مطابقت دارد. مدل ایزوترمی لانگمیر بهتر از مدل فرنللیچ با داده‌های تعادلی مطابقت دارد. بررسی کمیت‌های ترمودینامیکی نشان می دهد که ΔH و ΔG فرایند جذب منفی است. بنابراین جذب بصورت مطلوب و خودبخودی انجام می گیرد

و گرماده است. با توجه به کاربردهای گسترده NBB و محدودیت جاذب‌های گزارش شده برای خارج کردن آن از آب، این تحقیق حائز اهمیت می باشد. همچنین کامپوزیت تهیه شده، طبیعی و زیست تخریب پذیر می باشد، این کار در توسعه جاذب‌های زیستی مغناطیسی مفید خواهد بود و جداسازی جاذب به واسطه مغناطیسی بودن این نانوکامپوزیت ساده و سریع است.

۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان از دانشگاه آزاد اسلامی واحد جویبار بابت حمایت‌های انجام شده تقدیر و تشکر می نمایند.

۶- مراجع

- [1] Z. Cheng, J. Liao, B. He, F. Zhang, F. Zhang, X. Huang, L. Zhou, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **3** (2015)1677.
- [2] J.A. González, M.E. Villanueva, L.L. Piehl, G.J. Copello, *Chem. Eng. J.* **280** (2015)41.
- [3] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, *Bioresour. Technol.* **77** (2001)247.
- [4] S. Kacha, Z. Derriche, S. Elmaleh, *Water Environ. Res.* **75** (2003)15.
- [5] A. Mehdinia, M. Akbari, T. Baradaran Kayyal, M. Azad, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **22** (2015)2155.
- [6] S.K. Sharma, *Green Chemistry for Dyes Removal from Waste Water: Research Trends and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2015.
- [7] S. Dubey, S. Banerjee, S.N. Upadhyay, Y.C. Sharma, *J. Mol. Liq.* **240** (2017)656.
- [8] R. Reza, M. Amir, R. G. Esmail, K. Hossein, *J. Of Applied Chemistry*, **46** (1397) 219, in persian.
- [9] T. Habib-Allah, *J. Of Applied Chemistry*, **43** (1396) 65, in persian.
- [10] E. Hossein, H. asefeh, *J. Of Applied Chemistry*, **42** (1396) 139, in persian.
- [11] D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev.* **39** (2010)228.
- [12] Z. Dong, D. Wang, X. Liu, X. Pei, L. Chen, J. Jin, *J. Mater. Chem. A* **2** (2014)5034.
- [13] F. Liu, S. Chung, G. Oh, T.S. Seo, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4** (2012)922.
- [14] G. Xie, P. Xi, H. Liu, F. Chen, L. Huang, Y. Shi, F. Hou, Z. Zeng, C. Shao, J. Wang, *J. Mater. Chem.* **22** (2012)1033.
- [15] S. Dong, Y. Wang, *RSC Adv.* **6** (2016)63922.
- [16] R. Sahraei, K. Hemmati, M. Ghaemy, *RSC Adv.* **6** (2016)72487.
- [17] L. Ai, C. Zhang, Z. Chen, *J. Hazard. Mater.* **192** (2011)1515.
- [18] L. Fan, C. Luo, X. Li, F. Lu, H. Qiu, M. Sun, *J. Hazard. Mater.* **215-216** (2012)272.
- [19] L. Li, L. Fan, M. Sun, H. Qiu, X. Li, H. Duan, C. Luo, *Colloids Surf., B*, **107** (2013)76.
- [20] D.H.K. Reddy, Y.S. Yun, *Coord. Chem. Rev.* **315** (2016)90.
- [21] X. Hou, J. Feng, Y. Ren, Z. Fan, M. Zhang, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **363** (2010)1.
- [22] K. Gul, S. Sohni, M. Waqar, F. Ahmad, N.A.N. Norulaini, A. K.M. Omar, *Carbohydr. Polym.* **152** (2016)520.
- [23] F. He, J. Fan, D. Ma, L. Zhang, Ch. Leung, H.L. Chan, *Carbon*, **48** (2010)3139.

- [24] S. Sheshmani, A. Ashori, S. Hasanzadeh, *Int. J. Biol. Macromol.* **68** (2014)218.
- [25] Y. Chen, J. Geng, Y. Zhuang, J. Zhao, L. Chu, X. Luo, Y. Zhao, Y. Guo, *Carbohydr. Polym.* **152** (2016)327.
- [26] P.I.P. Soares, D. Machado, C. Laia, L.C.J. Pereira, J.T. Coutinho, I.M.M. Ferreira, C.M.M. Novo, J.P. Borges, *Carbohydr. Polym.* **149** (2016)382.
- [27] K.-X. Liu, F. Lan, W. Jiang, X.-B. Zeng, H. Hu, Y. Wu, Z.-W. Gu, J. Nanosci, *Nanotechnol.* **12** (2012)8437.
- [28] S. Dubey, S. Banerjee, S.N. Upadhyay, Y.C. Sharma, *J. Mol. Liq.* **240** (2017)656.
- [29] H. Yang, C. Zhang, X. Shi, H. Hu, X. Du, Y. Fang, Y. Ma, H. Wu, S. Yang, *Biomaterials*, **31** (2010)3667.
- [30] R. Wu, J. Qu, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **80** (2005)20.
- [31] J. Hu, I.M.C. Lo, G. Chen, *Langmuir*, **21** (2005)11173.
- [32] S. Kumar, R.R. Nair, P.B. Pillai, S.N. Gupta, M.A.R. Iyengar, A.K. Sood, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6** (2014)17426.
- [33] O. Cota-Arriola, M. Onofre Cortez-Rocha, A. Burgos-Hernández, J. Marina Ezquerro-Brauer, M. Plascencia-Jatomea, *J. Sci. Food Agric.* **93** (2013)1525.
- [34] L. Zhang, Y. Zeng, Z. Cheng, *J. Mol. Liq.* **214** (2016)175.
- [35] M. Vakili, M. Rafatullah, B. Salamatinia, A. Zuhairi, M. Hakimi, K. Bing, Z. Gholami, P. Amouzgar, *Carbohydr. Polym.* **113** (2014)115.
- [36] A. Bhatnagar, M. Sillanpää, *Adv. Colloid Interface Sci.* **152** (2009)26.
- [37] D.H.K. Reddy, S. Lee, *Adv. Colloid Interface Sci.* **201–202** (2013)68.
- [38] Y. Chen, L. Chen, H. Bai, L. Li, *J. Mater. Chem. A*, **1** (2013)1992.
- [39] L. Fan, C. Luo, M. Sun, X. Li, H. Qiu, *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **103**, (2013)523.
- [40] Y. Meng, D. Chen, Y. Sun, D. Jiao, D. Zeng, Z. Liu, *Appl. Surf. Sci.* **324** (2015)745.
- [41] N.A. Travlou, G.Z. Kyzas, N.K. Lazaridis, E.A. Deliyanni, *Langmuir*, **29** (2013)1657.
- [42] K. Hunger, R. Hamprecht, P. Miederer, C. Heid, A. Engel, K. Kunde, W. Mennicke, J. Griffiths, in: *Ind. Dye.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG, n.d., pp. 113–338.
- [43] X. Gu, S. Lu, L. Li, Z. Qiu, Q. Sui, K. Lin, Q. Luo, *Ind. Eng. Chem. Res.* **50** (2011)11029.
- [44] H. Ferkous, S. Merouani, O. Hamdaoui, C. Pétrier, *Ultrason. Sonochem.* **34** (2017)580.
- [45] A. Troupis, E. Gkika, T. Triantis, A. Hiskia, E. Papaconstantinou, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **188** (2007)272.
- [46] J. Luo, M. Hepel, *Electrochim. Acta*, **46** (2001)2913.
- [47] S. Onder, M. Celebi, M. Altikatoglu, A. Hatipoglu, H. Kuzu, *Appl. Biochem. Biotechnol.* **163** (2011)433.
- [48] M. Šafaříková, L. Ptáčková, I. Kibriková, I. Šafařík, *Chemosphere*, **59** (2005)831.
- [49] S. Lubis, S.S. Nika, V.P. Putra, *Orient. J. Chem.*, **32** (2016)1789.

- [50] R.V. Upadhyay, K.J. Davies, S. Wells, S.W. Charles, *J. Magn. Magn. Mater.* **132** (1994)249.
- [51] D.C. Marcano, D.V. Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, J.M. Tour, *ACS Nano*, **4** (2010)4806.
- [52] D. Depan, B. Girase, J.S. Shah, R.D.K. Misra, *Acta Biomater.* **7** (2011)3432.
- [53] Y.H. Khan, A. Islam, A. Sarwar, N. Gull, S.M. Khan, M.A. Munawar, S. Zia, A. Sabir, M. Shafiq, T. Jamil, *Carbohydr. Polym.* **146** (2016)131.
- [54] A. Konwar, S. Kalita, J. Kotoky, D. Chowdhury, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8** (2016) 20625.
- [55] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **40** (1918)1361.
- [56] H. Freundlich, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **57** (1907)385.

