

حذف رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ از محلول آبی با استفاده از نانوذرات مغناطیسی

پوشش داده شده با کیتوزان

زهرا هجری^{۱*}، علی حسنی^۲، علی داودی راد^۱

گروه مهندسی شیمی، واحد قوچان، دانشگاه آزاد اسلامی، قوچان، ایران

گروه شیمی و علوم محیط زیست، دانشگاه فناوری نیوجرسی، نیوآرک، نیوجرسی، آمریکا

تاریخ پذیرش: ۹۷/۱۲/۲۶

تاریخ تصحیح: ۹۷/۱۲/۱۳

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۷/۱۹

چکیده

در این پژوهش از نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده با کیتوزان به منظور حذف رنگزای آزوی Reactive Red 120 از محلول آبی استفاده شده است. کیتوزان از معروف ترین پلیمرهای زیستی است که می تواند به عنوان جاذب در حذف مواد رنگزا به کار رود. نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 از ترکیب همزمان $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ و $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ، سنتز و با پلیمر کیتوزان با جرم مولکولی پایین، پوشش داده شدند. نانو ذرات مغناطیسی پوشش داده شده با کیتوزان سپس با کمک آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، تابش مادون قرمز (FTIR)، پراش پرتو ایکس (XRD) و مغناطیس سنجی ارتعاشی (VSM) مورد مشخصه یابی قرار گرفتند. در ادامه اثر سه پارامتر pH غلظت رنگزا و مقدار جاذب بر روی میزان جذب مورد بررسی قرار گرفتند. بیشترین مقدار جذب در $pH = 4$ ، غلظت اولیه رنگزای واکنشگر آزو 50 mg/l و مقدار جاذب 6 g/l اتفاق افتاد که برابر با $98/99$ درصد جذب می باشد. داده های جذب سطحی با مدل های همدمای لانگمویر و فروندلیچ تطبیق داده شدند. نتایج به دست آمده نشان داد که داده های حاصل از جذب رنگزا مورد نظر بر روی نانوکامپوزیت مغناطیسی کیتوزان با مدل فروندلیچ تطبیق بیشتری دارد. کلمات کلیدی: رنگزای آزو، کیتوزان، لانگمویر، فروندلیچ، محلول آبی.

۱- مقدمه

امروزه آلاینده های رنگزا از جمله خطرناک ترین ترکیبات موجود در اغلب پساب های کارخانجات و مراکز صنعتی بشمار می روند و محققین همواره به دنبال یافتن راه های نوین جهت حذف مؤثر آنها می باشند [۱]. یکی از مهم ترین مواد رنگزا در پساب صنایع مختلف همچون نساجی و کاغذ سازی، انواع رنگ های آزو هستند که شامل ترکیبات آلی طبیعی و مصنوعی می باشند [۲]. بسیاری از آلاینده های رنگزای آزو و واکنشگر را تو سط روش های پیش تصفیه نمی توان کاهش داد. رنگزاهای آزو حدود ۷۰-۵۰ درصد رنگ های مورد استفاده در صنایع را تشکیل می دهند و در مقایسه با سایر رنگ ها، رنگ هایی درخشان تر و با شدت بیشتر ایجاد می کنند و جزء مواد آلی سخت تجزیه پذیر و پایدار محسوب می شوند [۳].

رنگ‌های آزوی ساده همچون پیکریک اسید و رنگ‌های کاتیونی و آنیونی دارای گروه‌های هیدروکسیل در ساختار خود بوده و اتصال مستحکمی با بافت پارچه‌ها و الیاف کتان برقرار نمی‌کنند، لذا برای رنگرزی این نوع الیاف حجم بالایی از این رنگ‌ها وارد پساب خروجی خواهد شد [۴]. بررسی‌ها نشان داده‌اند که رنگ‌های آزو دارای دو نوع گروه عاملی کروموفور ($C=C$ ، $C=O$ ، $N=N$) و آگزوکروم ($-OH$ ، $-NH_2$ ، NR_2) می‌باشند [۵]. گروه‌های آزو عموماً به حلقه‌های بنزنی و نفتالینی متصل هستند، اما در مواردی نیز می‌توانند به گروه‌های آلیفاتیکی و هتروسیکلی متصل گردند. در این نوع رنگ‌ها، گروه‌های آمینی، هیدروکسیل، کربوکسیل و رادیکال‌های سولفونیک و دیگر مشتقات آنها عامل اتصال دهنده مابین رنگزا و الیاف پارچه هستند [۶]. این نوع رنگ‌ها به دلیل پایداری بالا، علاوه بر تغییر رنگ آب، باعث جلوگیری از نفوذ نور به درون آب، اختلال در عمل فتوسنتز و همچنین تخریب اکوسیستم آبی و نابودی برخی گونه‌های آبزیان می‌شوند. بنابراین فاضلاب حاوی رنگ‌های سنتزی با ساختار آزو تهدیدی جدی برای محیط زیست به شمار می‌رود [۷]. این ترکیبات به دلیل حضور هیدروکسیل بر روی شاخه‌های بنزنی، دارای جفت الکترون‌های آزاد فعالی بوده که به شدت با سایر عوامل محیطی تمایل به واکنش داشته و لذا در مقادیر زیاد می‌توانند آلاینده‌گی قابل ملاحظه‌ای ایجاد نمایند [۸]. حذف آلاینده‌های رنگی از پساب با روش‌های متداول به دلیل خواص خنثی و نیز غلظت کم مولکول‌های رنگزا در پساب دشوار و مستلزم صرف هزینه‌ی بالا است [۹]. یکی از روش‌هایی که به عنوان جایگزین مناسب برای فرآیندهای مرسوم تصفیه پساب‌های رنگی مورد توجه محققان قرار گرفته، جدا سازی به روش جذب سطحی با استفاده از ذرات مغناطیسی می‌باشد [۱۰]. همچنین اخیراً جذب سطحی با استفاده از جاذب‌های زیست تخریب‌پذیر مانند پلیمر کیتوزان، توسعه یافته است. کیتوزان، پلیمری آب دوست و کاتیونی بوده که از حذف گروه‌های استیل کیتین در محیط بازی به دست می‌آید و به عنوان جاذب به طور گسترده برای حذف انواع آلاینده‌ها همچون فلزات سنگین و نیز رنگ‌ها مورد بررسی قرار گرفته است [۱۱]. نانوکامپوزیت مغناطیسی کیتوزان نیز به دلیل ظرفیت جذب بالا، جذب انتخابی، صرفه اقتصادی، بازده زیاد، سازگاری با محیط زیست، مقاومت مکانیکی بسیار عالی، قابلیت استفاده مجدد و مقیاس‌پذیری مورد توجه قرار گرفته است [۱۲]. از طرفی در طبیعت، ذرات مغناطیسی تمایل به تجمع دارند، اما وقتی درون پلیمری چون کیتوزان قرار می‌گیرند اطراف یکدیگر تجمع نمی‌یابند [۱۳]. کیتوزان دارای سمیت سلولی کم و خواص شیمیایی منحصر به فرد می‌باشد و از کیتین که به راحتی از پوسته میگو و خرچنگ که مواد زائد صنعت غذاهای دریایی هستند، به دست می‌آید [۱۴]. کیتوزان یک گروه آمینه و دو گروه هیدروکسیل در بخش گلیکوزیدی دارد و دارای ماتریس مناسبی بوده که ساخت کامپوزیت‌های مغناطیسی را امکان‌پذیر می‌سازد. از آنجا که کیتوزان در محلول‌های اسیدی و آبی حل می‌شود، نیازی به استفاده از حلال‌های آلی خطرناک نیست [۱۵]. چنگ و همکاران، کاربرد نانو ذرات اکسید آهن (Fe_2O_3) را به عنوان جاذب جهت حذف سرب و روی از فاضلاب مورد بررسی قرار دادند. آنها به این نتیجه رسیدند که نانو ذرات اکسید آهن می

توانند فلزات مزبور را طی ۱۵ دقیقه تا حد اکثر ۹۰ درصد جذب کنند [۱۶]. ژو و همکاران، نانو ذرات اکسید آهن مغناطیسی پوشش داده شده با آلژینات کلسیم را به عنوان جاذب جهت حذف یون های سرب و نیکل از پساب مورد بررسی قرار دادند. مطالعات انجام شده نشان دادند که این جاذب می تواند بازدهی بالای ۹۰ درصد جهت حذف یون های فلزی را داشته باشد [۱۷]. چاودوری و همکاران، قابلیت جذب آرسنیک (III) و (V) و کروم (VI) بر روی نانوذرت مگنتیت با سایز ۴۰۰ nm - ۲۰۰ و سطح ویژه حدود ۴۹ m²/g در حضور یون فسفات به عنوان یون رقیب را مورد مطالعه قرار دادند [۱۸]. سان و همکاران، از ترکیب کیتوزان / سلولز برای جذب یون های سرب استفاده کرده و ظرفیت جذب ۱۳/۲۱ mg/g را گزارش نمودند [۱۹]. شیه و همکاران، میزان جذب کروم و مس را توسط نانو ذرات مغناطیسی مورد ارزیابی قرار دادند [۲۰]. کیتوزان علاوه بر جذب یون های فلزی، کاربرد زیادی در حذف رنگزا از پساب و محلول های آبی دارد. شو و همکاران در یک تحقیق بر روی حذف رنگزا از محلول آبی در محیط بازی از کیتوزان بهبود یافته با آمونیوم سولفات استفاده کردند. بر اساس تحقیق آن ها، کیتوزان این قابلیت را دارد که با گروه های عاملی متفاوت در محیط های بازی و اسیدی برای حذف رنگزا به کار گرفته شود [۲۱]. در پژوهشی دیگر مومن زاده و همکاران بیشترین حذف رنگزا را در محلول اسیدی با استفاده از کیتوزان و سدیم پلی فسفات گزارش کردند [۲۲].

در این تحقیق رنگزای واکنشگر قرمز ۱۲۰ به دلیل کاربرد فراوان در صنعت به ویژه صنعت نساجی به عنوان رنگزا انتخاب گردیده و میزان جذب آن بر روی نانو ذرات مغناطیسی پوشش داده شده با کیتوزان مورد بررسی قرار گرفته است. در این مطالعه برای بررسی رفتار جذب از ایزوترم های دو مدل لانگمویر و فروندلیچ استفاده شده است.

۲- مواد و روش ها

۲-۱ مواد

بیوپلیمر کیتوزان با فرمول شیمیایی $(C_6H_{11}O_4N)_n$ و با درجه خلوص ۹۸٪ ساخت شرکت سیگما آلدریج، اسید استیک، کلرید آهن ۶ آبه $(FeCl_3 \cdot 6H_2O)$ ، کلرید آهن ۴ آبه $(FeCl_2 \cdot 4H_2O)$ و سدیم هیدروکسید ساخت مرک آلمان و رنگزای واکنشگر قرمز ۱۲۰، ساخت الوان ثابت همدان مورد استفاده قرار گرفتند.

۲-۲ تهیه نانو ذرات مغناطیسی پوشش داده شده با کیتوزان

ابتدا ۲ گرم پلیمر کیتوزان به طور تدریجی در محلول ۲٪ استیک اسید در آب حل شده و توسط همزن مغناطیسی با دور بالا (۱۲۰ rpm) هم زده شد. جهت اطمینان از انحلال کیتوزان، محلول به مدت ۲۰ دقیقه بوسیله امواج صوتی همگن شد. مقدار ۶/۱ گرم از کلرید فریک با ۴/۲ گرم از کلرید فروس (نسبت مولی ۲ به ۱) به مخلوط فوق افزوده شده و بوسیله امواج صوتی مجدداً همگن و سپس در حضور گاز نیتروژن، دمای بالاتر از ۷۰°C و سرعت اختلاط ۱۰۰۰ دور بر دقیقه اختلاط داده شد. به

طور همزمان محلول ۳۰ درصد سدیم هیدروکسید با دمای 70°C به آرامی به مخلوط اضافه گردید. پس از اتمام افزودن سدیم هیدروکسید، دمای مخلوط به 90°C افزایش داده شده عمل همزدن به مدت زمان ۲ ساعت ادامه یافت. در نهایت مخلوط حاصل، ۴ مرتبه با آب مقطر اکسیژن زدایی و با اتانول شسته شده و پس از خنثی سازی محلول فوقانی جدا گردیده، قسمت باقیمانده به مدت ۵ ساعت در دمای 70°C در آون قرار داده شد. در نهایت پس از پودر کردن و کریستاله کردن نانو ذرات در حضور میدان مغناطیسی جهت رطوبت زدایی در دسیکاتور قرار داده شد. برای جداسازی نانو ذرات کیتوزان از محلول، دستگاه سانتریفیوژ مدل SICMA2-16P ساخت کشور آلمان مورد استفاده قرار گرفت. نانوکامپوزیت کیتوزان مغناطیسی تهیه شده به منظور انجام آنالیزهای SEM و TEM و همچنین نگهداری برای انجام آزمایشات جذب، در دستگاه خشک کن انجمادی مدل Alpha1-4 ساخت کشور آلمان خشک گردید.

۲-۳ بررسی خواص مورفولوژیکی

به منظور بررسی وضعیت مورفولوژیکی نانوذرات تولید شده، تصاویر SEM و TEM از آنها گرفته شد. جهت آماده سازی نمونه برای انجام عکس برداری های SEM و TEM، از حمام التراسونیک مدل TI-H20 ساخت شرکت ELMA آلمان استفاده گردید؛ به منظور جلوگیری از توده ای شدن نانو ذرات، آنها را در آب دیونیزه به صورت محلول درآورده و به مدت ۱ ساعت در حمام التراسونیک قرار داده شدند تا نانو ذرات در محلول به صورت یکنواخت پخش شوند. برای بررسی وضعیت مورفولوژیکی نانوذرات تولید شده، آنالیز نمونه ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی صورت گرفت. این آنالیز با کمک دستگاه SEM مدل S360 ساخت کشور ژاپن با قدرت تفکیک ۳۵ نانومتر انجام گرفت. همچنین جهت بررسی دقیق تر مورفولوژی نانو ذرات مغناطیسی تولید شده و تعیین اندازه آنها آنالیز نمونه ها با میکروسکوپ الکترونی عبوری Philips مدل CM120 ساخت هلند با قدرت اندازه گیری اندازه ذرات در حد انگستروم انجام شد.

۲-۴ بررسی خاصیت مغناطیسی

دستگاه مغناطیس سنج ارتعاشی (VSM) جهت اندازه گیری خواص مغناطیسی مواد مغناطیسی به کار می رود. آنالیز VSM توسط دستگاه مغناطیس سنج ساخت شرکت مغناطیس کوپر در مرکز رشد دانشگاه کاشان انجام گرفت.

۲-۵ بررسی خواص ساختاری

همچنین، آزمون طیفسنجی مادون قرمز (FTIR) به کمک دستگاه مدل Tensor 27 ساخت کشور آلمان جهت بررسی ترکیبات و گروه های عاملی موجود در نانو ذرات سنتز شده انجام پذیرفت. علاوه بر این، تشخیص فازهای معدنی، ساختمان

¹ Vibrating Sample Magnetometer

² Fourier Transform Infrared Spectroscopy

بلوری مواد و سنجش ویژگی‌های ساختاری (ترکیب فازی، اندازه دانه، فصل مشترک‌ها و صفحات کریستالی این فازها) به وسیله آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)^۱ توسط دستگاه دیفرکتومتر Philips مدل PW 3040/60 انجام گرفت.

۲-۶ آزمایشات جذب

جهت بررسی اثر هر یک از سه فاکتور «pH»، «مقدار جاذب» و «غلظت رنگزا»، بر هر یک از پاسخ‌های «میزان جذب» و «ظرفیت جذب» در ابتدا طراحی آزمایشات طبق طرح آماری سطح پاسخ (RSM)^۲ نوع طراحی مرکب مرکزی^۳ با سه سطح برای هر فاکتور، انجام شده و پس از انجام آزمایشات، آنالیز داده‌ها برای هر یک از پاسخ‌های مورد نظر صورت پذیرفت؛ روش سطح پاسخ، قادر است با کمترین داده‌ها، مقدار بهینه چندین متغیر را به صورت همزمان تعیین کند. در این روش، با برآزش مدل مناسب بر داده‌های بدست آمده، منحنی‌های سطح پاسخ بدست می‌آید. محدوده سطوح هریک از فاکتورها با توجه به مطالعات و آزمون‌های اولیه، انتخاب گردیدند. به منظور انجام آزمایش‌های جذب آلاینده رنگزای مورد نظر، طراحی آزمایشات با استفاده از نرم افزار آماری Design Expert Ver.10 انجام گردید. آنالیز داده‌ها برای پاسخ‌های مورد نظر با در نظر گرفتن سطح معناداری ۹۵٪ صورت پذیرفت. متغیرهای بکار رفته در این مطالعه به همراه سطوح مربوطه در جدول (۱) آمده‌اند.

جدول ۱- فاکتورهای مورد بررسی به همراه سطوح مربوطه

سطح			فاکتور
سطح ۳	سطح ۲	سطح ۱	
۸	۶	۴	A: pH
۶	۴	۲	B: مقدار جاذب (کیتوزان مغناطیسی) (گرم بر لیتر)
۱۵۰	۱۰۰	۵۰	C: غلظت رنگزا (میلی گرم بر لیتر)

به منظور انجام آزمایشات جذب براساس طرح آزمایشات مربوطه، در ارلن‌های ۲۵۰ میلی لیتری ۱۰۰ ml محلول آبی حاوی رنگزا با غلظت‌های (۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر) ریخته شده و محلول در pH های مورد نظر (۴، ۶ و ۸) تنظیم شد. برای تنظیم pH از محلول ۰/۱ مولار HCl و ۰/۱ مولار NaOH استفاده گردید. سپس مقادیر (۲، ۴ و ۶ گرم بر لیتر) نانو ذرات کیتوزان مغناطیسی به آنها اضافه گردید. نمونه‌ها به مدت ۶ ساعت در دمای محیط، تحت هم زدن با سرعت ۱۲۰ rpm قرار گرفته و پس از آن، به مدت ۱۲۰ دقیقه به صورت ساکن نگهداری شدند تا حالت تعادل برقرار شود. بعد از اتمام فرآیند جذب، نانو ذرات کیتوزان مغناطیسی از نمونه‌ها توسط سانتریفیوژ با دور ۳۶۰۰ rpm طی مدت ۱۵ دقیقه جدا شدند، رسوب باقی

¹ X-Ray Diffraction

² Response Surface Method (RSM)

³ Central Composite Design (CCD)

مانده با استفاده از آهنربا جدا گردیده و سپس غلظت رنگزای آزو واکنشگر باقی مانده در محلول توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis مدل 8454/4000 ساخت کشور امریکا اندازه گیری گردید. ظرفیت جذب تعادلی جاذب از رابطه (۱) و درصد جذب از رابطه (۲) محاسبه شدند [۲۱]:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (1)$$

$$\text{Adsorption Efficiency (\%)} = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100 \quad (2)$$

در این رابطه،

q_e : مقدار رنگزای جذب شده به ازای واحد جرم جاذب (mg/g)

C_o : غلظت اولیه رنگزا در محلول بر حسب (mg/l)

C_e : غلظت تعادلی رنگزا در محلول بر حسب (mg/l)

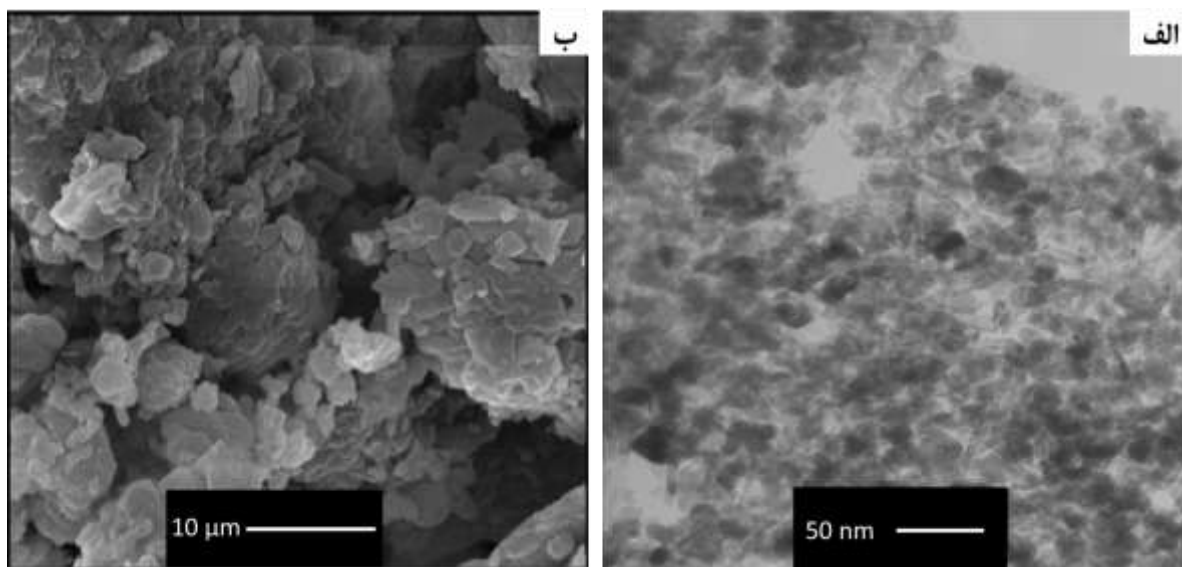
V : حجم محلول بر حسب لیتر (liter)

m : جرم جاذب بر حسب گرم g

۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱-۳ خواص مورفولوژیکی

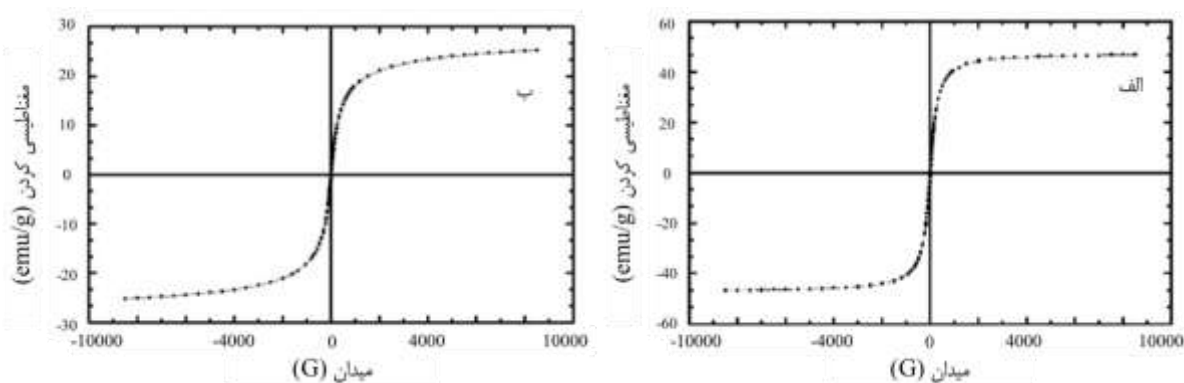
تصاویر SEM و TEM نانو ذرات کیتوزان مغناطیسی سنتز شده در شکل (۱) نشان داده شده اند. در تصویر TEM گرفته شده از نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن پوشش داده شده با کیتوزان، هسته ذرات با رنگ تیره تر به وضوح قابل مشاهده است؛ همچنین بر اساس تصاویر TEM، نانوکامپوزیت های حاصل تقریباً کروی شکل بوده و تجمعی نیز بین ذرات مشاهده نمی شود. عدم تجمع بین ذرات مغناطیسی سنتز شده، بدلیل حضور پوشش کیتوزان بر روی ذرات می باشد که در نتیجه ذرات جاذب از سطح جذب بالایی برخوردار می باشند. نانوذرات Fe_3O_4 در حالت معمولی و بدون پوشش دارای تجمع بالایی هستند. همچنین بر اساس نتایج حاصل، اندازه نانوذرات کیتوزان مغناطیسی از ۵۰ نانومتر کمتر می باشد که اندازه محاسبه شده از آنالیز XRD را نیز تأیید می نماید.



شکل ۱- وضعیت مورفولوژیکی نانو ذرات کیتوزان مغناطیسی سنتز شده الف. تصویر TEM نانو ذرات ب. تصویر SEM نانو ذرات

۲-۳-۲-۳ خاصیت مغناطیسی

رفتار مغناطیسی مواد مختلف دیامغناطیس، پارامغناطیس، فرومغناطیس و غیره، در شکل‌های مختلف پودر، جامد، فیلم نازک، تک بلور، مایع و غیره، به کمک دستگاه VSM با رسم منحنی پسماند، قابل اندازه‌گیری است. نمودار اثر مغناطیسی نانو ذرات Fe_3O_4 و نانوکامپوزیت مغناطیسی کیتوزان / Fe_3O_4 سنتز شده، در دمای محیط و در میدان‌های ۱۰۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰ اورستد در شکل (۲) نشان داده شده است. چنانچه ملاحظه می‌گردد، مغناطیسی شدن اشباع نانو ذره پوشش داده شده، $24/95 \text{ emu/g}$ به دست آمد که نسبت به مقدار $46/67 \text{ emu/g}$ برای نانو ذره Fe_3O_4 بدون پوشش کیتوزان، کاهش مغناطیسی شدن را به میزان $46/5\%$ نشان می‌دهد. این کاهش خاصیت مغناطیسی به دلیل پوشش غیرمغناطیسی کیتوزان بر روی نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 می‌باشد؛ اما نانوکامپوزیت سنتز شده همچنان از خاصیت مغناطیسی قابل توجهی برخوردار است [۲۳].

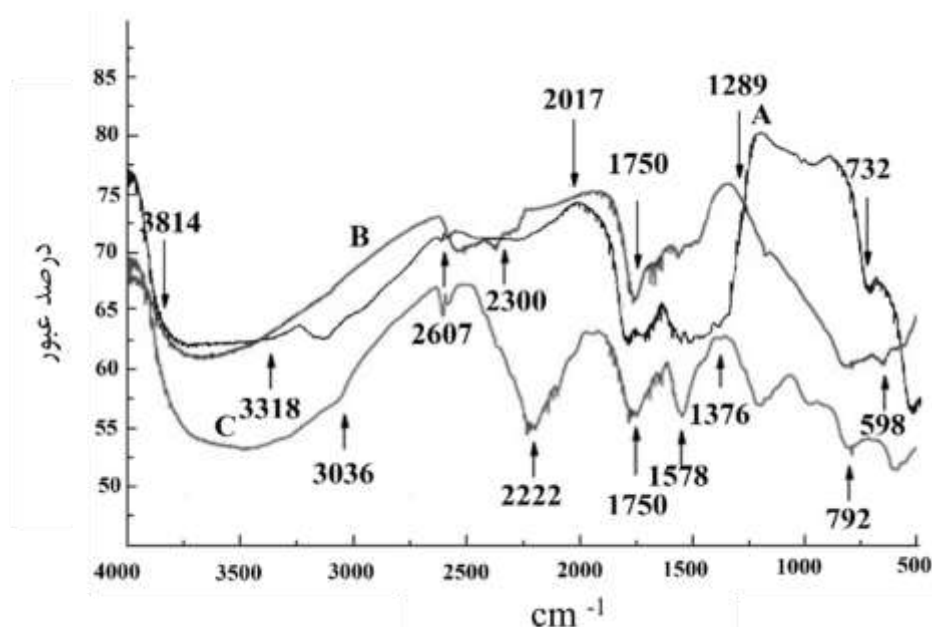


شکل ۲- آنالیز VSM الف- Fe_3O_4 ب- نانو ذره مغناطیسی کیتوزان / Fe_3O_4

بر اساس آنالیز VSM ساختار سوپر پارامغناطیسی نانو ذرات تایید شده است. فقدان حلقه پسماند در نمودار VSM دال بر رفتار سوپر پارامغناطیسی نانوذرات بوده و علیرغم اینکه پوشش کیتوزان باعث کاهش شدت آن شده، اما برای جداسازی کامپوزیت‌های مغناطیسی با آهن‌ریا کافی می باشد. خاصیت مغناطیسی مگنتیت به ساختار نمونه بسیار حساس بوده و خاصیت سوپر پارامغناطیسی زمانی اتفاق می افتد که ذرات به اندازه کافی کوچک هستند به طوری که نوسانات حرارتی می تواند باعث تغییرات مغناطیسی گردد. فقدان حلقه پسماند در مشخصات VSM، یک معیار مهم مورد نیاز برای رفتار سوپر پارامغناطیسی نانو ذرات است [۲۴].

۳-۳ طیف سنجی مادون قرمز

طیف تبدیل فوریه (FTIR) برای هر یک از مواد خالص مورد استفاده در تهیه نانو کامپوزیت مغناطیسی یعنی Fe_3O_4 ، کیتوزان و Fe_3O_4 پوشش داده شده با کیتوزان در شکل (۳) نشان داده شده است.



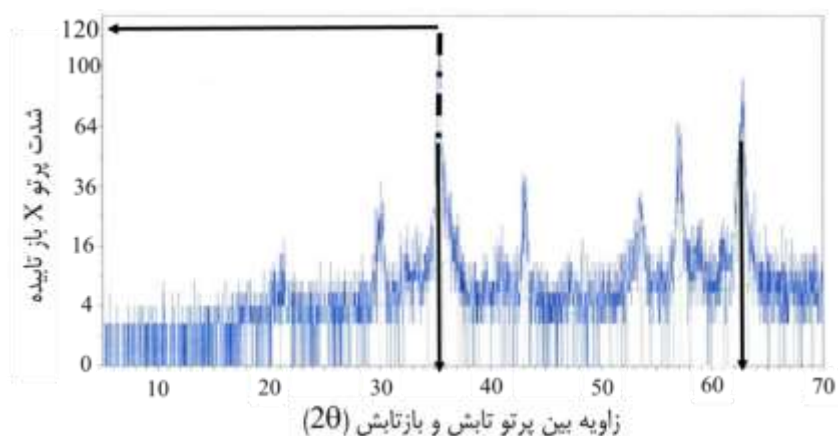
شکل ۳- طیف FTIR: A: کیتوزان B: Fe_3O_4 C: Fe_3O_4 پوشش داده شده

در طیف کیتوزان، پیک های مربوط به پیوند های C-H در 2875 cm^{-1} ، N-H در 1650 cm^{-1} و C-O-C در 1066 cm^{-1} مشاهده می شوند. در طیف نانو ذرات پوشش داده شده با کیتوزان نیز تمامی پیک های فوق قابل تشخیص هستند. پیک های 1578 cm^{-1} و 1289 cm^{-1} ایجاد شده و پیک 2300 cm^{-1} در کیتوزان به پیک بزرگتر 2222 cm^{-1} در نانو ذرات مغناطیسی با پوشش کیتوزان تبدیل شده است. تغییرات حاصل در طیف نانو کامپوزیت سنتز شده حاکی از ترکیب Fe_3O_4 با کیتوزان می باشد. علاوه بر این پیک مربوط به پیوند Fe-O نیز در 570 cm^{-1} نیز قابل تشخیص است که نشان دهنده حضور نانو ذره

مغناطیسی اکسید آهن در نمونه های سنتز شده بوده و در واقع همان پیک 598 cm^{-1} مربوط به Fe-O-Fe در Fe_3O_4 می باشد که در نانو ذرات پوشش داده شده تغییر شکل پیدا کرده است [۲۵].

۳-۴ پراش پرتو ایکس

الگوی پراش پرتو X مربوط به نانو ذرات کیتوزان مغناطیسی سنتز شده در شکل (۴) نشان داده شده است. نانو ذرات کیتوزان مغناطیسی سنتز شده دارای پیک های اصلی در موقعیت های 63° و $36^\circ \cong 2\theta$ می باشد. با قرار دادن داده های پیک اصلی فاز نانو ذرات مغناطیسی پوشش داده شده با کیتوزان در فرمول شرر^۱ ($D=K\lambda/\beta\cos\theta$) اندازه متوسط نانو ذرات سنتز شده محاسبه گردید. در این رابطه، D میانگین اندازه دانه های نانو ذرات، K عدد ثابت برابر 0.149 ، λ طول موج اشعه تابش شده $\alpha\text{Cu-K}$ ، β عرض پیک اصلی در نصف شدت آن (بر حسب رادیان) و θ (زاویه پراش) موقعیت پیک اصلی بر حسب درجه می باشد. در این مطالعه اندازه نانو ذرات سنتزی در پیک اصلی با شدت 120 ، در موقعیت $36^\circ \cong 2\theta$ برابر با $35/5$ نانومتر تعیین گردید.



شکل ۴- تصویر پراش پرتو X از نمونه نانو ذرات کیتوزان مغناطیسی سنتز شده

۳-۵ نتایج حاصل از آزمایشات جذب

۳-۵-۱ اثر pH بر راندمان جذب

اندازه pH محلول بر میزان جذب بسیار تأثیر گذار است؛ در شرایط اسیدی سطح جاذب پروتونه شده و دارای بار مثبت بیشتری می گردد. این امر موجب برهمکنش الکترواستاتیکی بین جاذب و یون های دارای بار منفی موجود در آب می گردد و بالعکس در شرایط بازی سطح جاذب دارای بار منفی شده و برهمکنش بین جاذب و یون های مثبت افزایش خواهد یافت. در آزمایشات انجام گرفته، اثر pH در محدوده ۴ تا ۸ بر میزان جذب رنگزا توسط نانوذرات مغناطیسی کیتوزان مورد بررسی قرار گرفته است. شکل (۵-الف) تأثیر pH بر جذب مولکول های رنگزای آزو توسط نانو جاذب مغناطیسی سنتز شده و اثر متقابل

¹ Scherrer equation

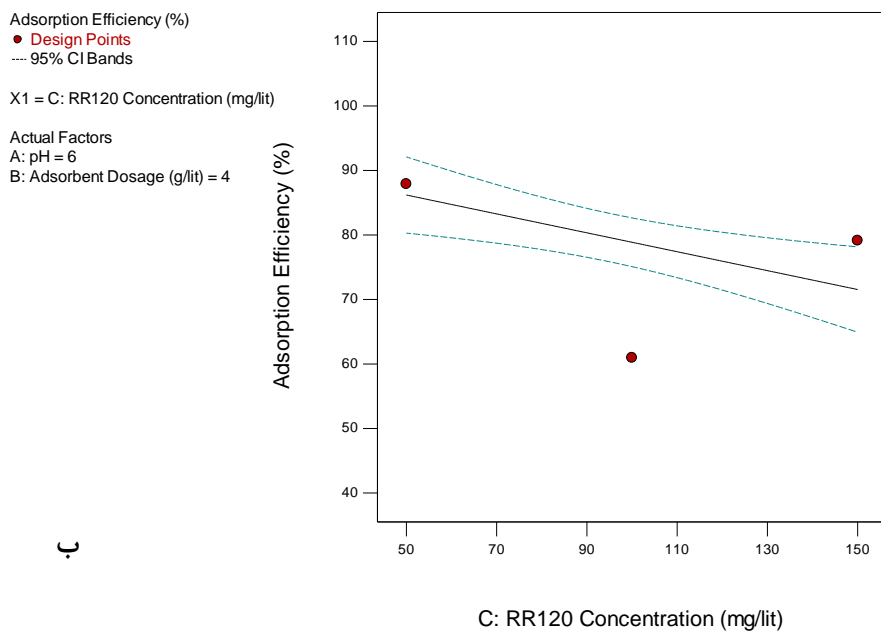
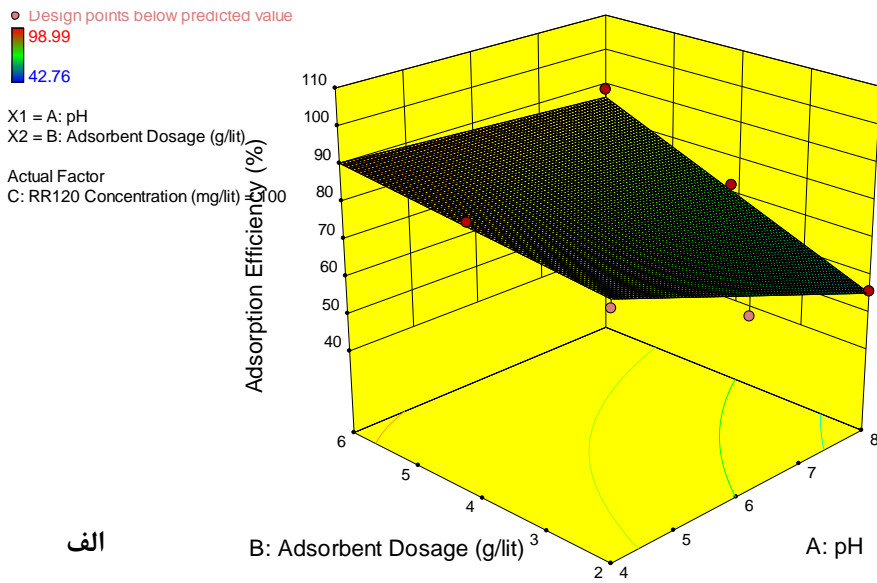
آن با فاکتور مقدار جاذب را نشان می‌دهد. چنانکه ملاحظه می‌گردد، با افزایش pH راندمان جذب رنگزا کاهش قابل ملاحظه‌ای می‌یابد. در pH های پایین‌تر، پروتون‌ها بیشتر حضور دارند، لذا گروه‌های آمین موجود در کیتوزان پروتونه شده و نیروی الکترواستاتیک بین مولکول‌های رنگزا دارای بار منفی و جایگاه‌های فعال جاذب که دارای بار مثبت هستند، افزایش یافته و جذب بیشتری اتفاق می‌افتد. در pH های بالاتر، یون‌های OH موجود در محیط با رنگزا برای ترکیب با کیتوزان رقابت می‌کنند و لذا میزان جذب رنگزای آنیونی بر روی جاذب کاتیونی کاهش نشان می‌دهد. نتایج مشابهی توسط تراولو و همکاران به دست آمد. آنها بیشینه ظرفیت جذب برای رنگزا RB5 توسط کیتوزان را در pH برابر با ۴/۵ و در حالت اسیدی به دست آوردند [۲۶].

۳-۵-۲ اثر میزان جاذب بر راندمان جذب

تأثیر مقدار جاذب در مقادیر (۲، ۴ و ۶ گرم در لیتر) و اثر متقابل آن با فاکتور pH بر درصد جذب رنگزای واکنشگر آزو توسط نانو ذرات مغناطیسی کیتوزان در شکل (۵-الف) ملاحظه می‌گردد. چنانکه مشاهده می‌شود، میزان جذب رنگزا با افزایش مقدار جاذب بهبود قابل توجهی می‌یابد؛ دلیل این امر، افزایش میزان مکان‌های جذب بر روی سطح جاذب می‌باشد. دلیل اندکی کاهش جذب در غلظت‌های بیشتر جاذب آن است که هرچه جاذب بیشتر باشد در هر میزان رنگزای اولیه، رنگزای بیشتری جذب شده و مقدار آن در محیط آبی کاهش می‌یابد؛ همچنین این نتیجه می‌تواند به دلیل تجمع ذرات جاذب در غلظت‌های بالای آن باشد. چراکه با تجمع ذرات سطح جذب رنگزا کاهش می‌یابد. نتایج به دست آمده در این خصوص منطبق بر نتایج روزادا، در مورد جذب رنگزای واکنشگر مشکی ۵ از محلول‌های آبی توسط کیتوزان مغناطیسی است. آنها نیز به این نتیجه رسیدند که بیشینه ظرفیت جذب در مقدار جاذب ۳ گرم بر لیتر، برابر $38/7 \text{ mg/g}$ می‌باشد [۲۷].

۳-۵-۳ اثر غلظت اولیه رنگزا بر راندمان جذب

اثر غلظت اولیه رنگزا نیز در سه مقدار (۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر) بر درصد جذب بوسیله نانو ذرات کیتوزان مغناطیسی، در pH های (۸، ۶، ۴) و مقدار جاذب (6 g/l ، ۴، ۲) مورد بررسی قرار گرفت. شکل (۵-ب) اثر غلظت اولیه رنگزای واکنشگر آزو را بر راندمان جذب نشان می‌دهد. چنانکه ملاحظه می‌گردد، با افزایش غلظت اولیه رنگزا، درصد جذب آن کاهش یافته است. دلیل امر اشباع شدن سطح جاذب در غلظت‌های بالاتر رنگزا و در نتیجه کاهش میزان جذب می‌باشد. چرا که در هر مقدار معین از جاذب و در نتیجه تعداد ثابت جایگاه‌های جذب، تعداد مولکول‌های جذب شونده افزایش می‌یابد. بیشترین درصد جذب، در غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر و کمترین درصد جذب، در غلظت 150 mg/l اتفاق افتاد.



شکل ۵ - الف: اثر متقابل میزان جاذب و pH، ب: اثر غلظت اولیه رنگزا، بر راندمان جداسازی آن توسط ذرات کیتوزان مغناطیسی

۳-۵-۴ تأثیر متغیرهای pH، میزان جاذب و غلظت اولیه رنگزا بر ظرفیت جذب

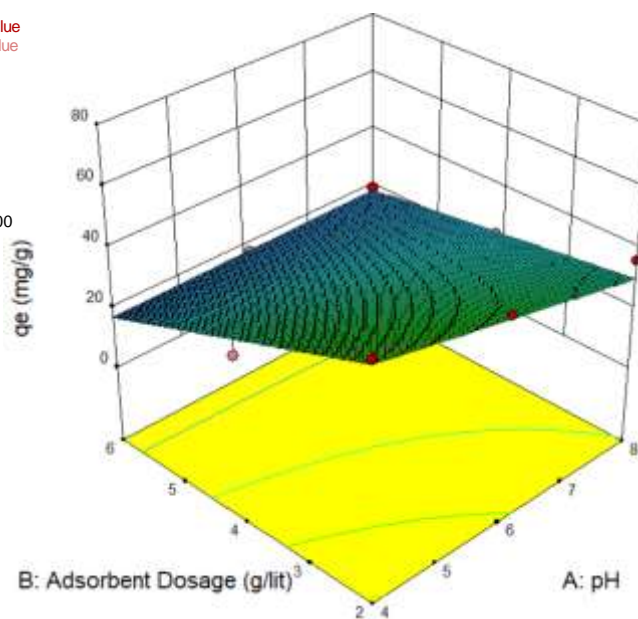
اثر متقابل متغیرها بر روی ظرفیت جذب رنگزا بوسیله ذرات کیتوزان مغناطیسی نیز مورد بررسی قرار گرفته و نمودارهای مربوطه در شکل‌های (۶-الف و ب) نشان داده شده‌اند. چنانکه در شکل مشاهده می‌گردد، افزایش pH و مقدار جاذب هر دو اثر کاهشی بر ظرفیت جذب نانوجاذب سنتز شده دارند اما، افزایش غلظت اولیه رنگزا، موجب افزایش نیروی محرکه گرادیان غلظت گردیده و ظرفیت جذب جاذب را بالا می‌برد. از طرفی در غلظت‌های بالای رنگزا، هر مکان جذب فعال توسط رنگزای بیشتری

احاطه می‌شود؛ بنابراین با اشغال شدن بیشتر مکان‌های جذب درصد بیشتری از رنگزا جذب می‌گردد. در غلظت‌های پایین همه ملکول‌های رنگزا توسط مکان‌های جذب فعال در سطح جاذب جذب شده ولی هنوز مکان‌های جذب آزاد در سطح جاذب وجود دارد. نتایج به دست آمده در این خصوص، منطبق بر نتایج تحقیق لئون و همکاران در مورد استفاده از رزین کیتوزان مغناطیسی برای حذف رنگزا و اکشگر مشکی ۵ می‌باشد [۲۸].

qe (mg/g)
 ● Design points above predicted value
 ○ Design points below predicted value
 74.183
 9.68672

X1 = A: pH
 X2 = B: Adsorbent Dosage (g/lit)

Actual Factor
 C: RR120 Concentration (mg/lit) = 100

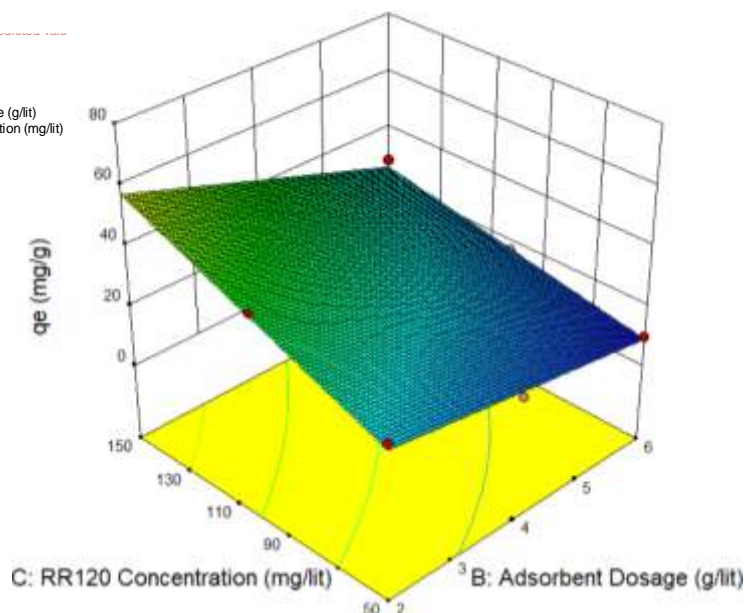


الف

● Design points above predicted value
 ○ Design points below predicted value
 74.183
 9.68672

X1 = B: Adsorbent Dosage (g/lit)
 X2 = C: RR120 Concentration (mg/lit)

Actual Factor
 A: pH = 6



ب

شکل ۶- اثر متقابل: الف: میزان جاذب و pH، ب: میزان جاذب و غلظت اولیه رنگزا، بر ظرفیت جذب آن توسط نانو ذرات کیتوزان مغناطیسی

۳-۵-۵ تجزیه و تحلیل آماری نتایج بدست آمده برای راندمان جداسازی و ظرفیت جذب رنگزا

تحلیل آماری نتایج توسط نرم افزار نشان داد که مدل های خطی و 2FI انتخاب شده با P-value $0/0001$ و کمتر از آن، به ترتیب برای برای راندمان جداسازی و ظرفیت جذب رنگزا مناسب می باشند. براساس نتایج آنالیز ANOVA انجام شده (جدول ۲ و ۳)، فاکتورهای A، B، C، AB برای راندمان جداسازی و فاکتورهای A، B، C، AB، BC برای ظرفیت جذب، براساس مقادیر F-value و P-value فاکتورهای با اهمیت مدل می باشند. فاکتورهای دیگر مانند A^2 ، AC و ... به دلیل مقادیر P-value بیشتر از $0/05$ ، که نشان دهنده تأثیر بسیار پایین آنها در مدل می باشد، حذف شده اند.

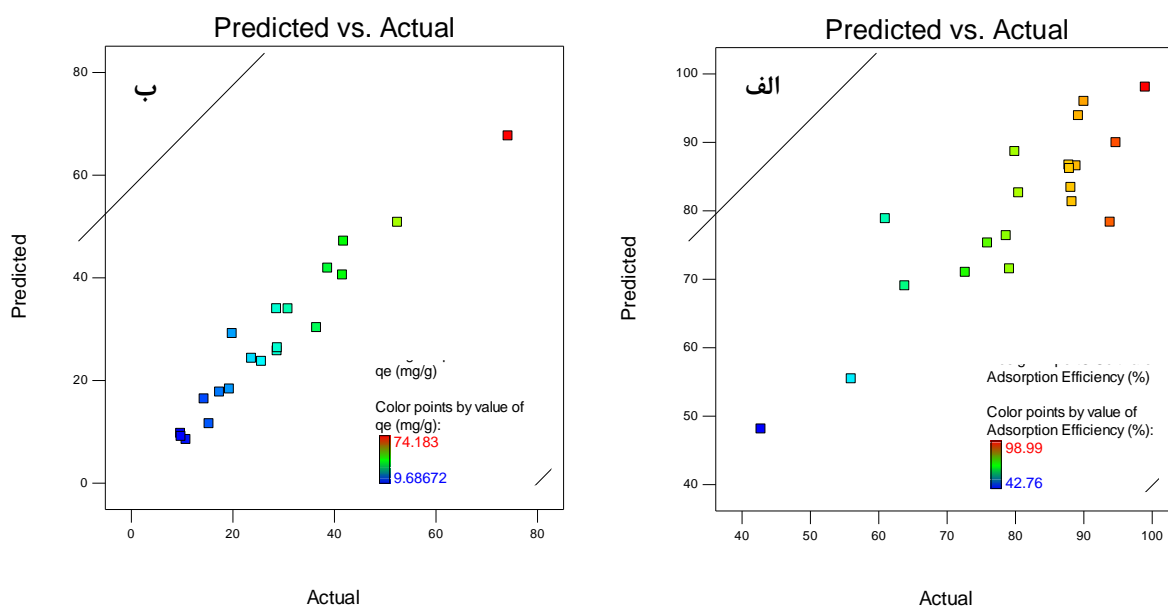
جدول ۲- جدول آنالیز واریانس برای راندمان جداسازی رنگزا توسط نانو ذرات کیتوزان مغناطیسی

منابع تغییر	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	F Value	p-value Prob > F
مدل	۳۰۲۶/۴۱	۴	۷۵۶/۶۰	۱۲/۲۷	$0/0001$
A-pH	۷۱۹/۹۹	۱	۷۱۹/۹۹	۱۱/۶۸	$0/0038$
B-Adsorbent Dosage (g/lit)	۱۳۱۹/۲۹	۱	۱۳۱۹/۲۹	۲۱/۴۰	$0/0003$
C-RR120 Concentration (mg/lit)	۶۰۰/۱۹	۱	۶۰۰/۱۹	۹/۷۴	$0/0070$
AB	۲۷۹/۳۹	۱	۲۷۹/۳۹	۴/۵۳	$0/0502$
باقیمانده	۹۲۴/۶۶	۱۵	۶۱/۶۴		
Cor Total	۳۹۵۱/۰۷	۱۹			
Std. Dev.	۷/۸۵		R-Squared	۰/۷۶۶۰	
Mean	۷۹/۸۹		Adj R-Squared	۰/۷۰۳۶	
C.V. %	۹/۸۳		Pred R-Squared	۰/۶۵۳۳	
PRESS	۱۳۶۹/۷۲		Adeq Precision	۱۲/۷۲۴	

جدول ۳- جدول آنالیز واریانس برای ظرفیت جذب رنگزا توسط نانو ذرات کیتوزان مغناطیسی

منابع تغییر	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	F Value	p-value Prob > F
مدل	۴۵۹۸/۲۰	۹	۹۱۹/۶۴	۴۴/۲۳	$< 0/0001$
A-pH	۲۶۴/۱۹	۱	۲۶۴/۱۹	۱۲/۷۱	$0/0031$
B-Adsorbent Dosage (g/lit)	۱۷۷۴/۶۹	۱	۱۷۷۴/۶۹	۸۵/۳۵	$< 0/0001$
C-RR120 Concentration (mg/lit)	۱۸۰۶/۸۷	۱	۱۸۰۶/۸۷	۸۶/۸۹	$< 0/0001$
AB	۲۴۸/۳۷	۱	۲۴۸/۳۷	۱۱/۹۴	$0/0039$
BC	۱۴۳/۲۶	۱	۱۴۳/۲۶	۶/۸۹	$0/0200$
باقیمانده	۲۹۱/۱۲	۱۰	۲۰/۷۹		
Cor Total	۴۸۸۹/۳۲	۱۹			
Std. Dev.	۴/۵۶		R-Squared	۰/۹۴۰۵	
Mean	۲۸/۳۸		Adj R-Squared	۰/۹۱۹۲	
C.V. %	۱۶/۰۷		Pred R-Squared	۰/۸۵۱۶	
PRESS	۷۲۵/۷۴		Adeq Precision	۲۳/۶۷۶	

مقدار R^2 معادل ۰/۷۶۶۰ برای راندمان جداسازی و ۰/۹۴۰۵ برای ظرفیت جذب نشان دهنده این است که تغییر پذیری داده‌ها به خوبی توسط مدل‌ها شرح داده شده است. مقادیر ضریب تأثیر تنظیم شده (Adj R-Squared) برابر ۰/۷۰۳۶ و ۰/۹۱۹۲ بدست آمده‌اند که نشان از دقت بالای مدل انتخاب شده برای پاسخ‌های راندمان جداسازی رنگزا و ظرفیت جذب توسط نانو ذرات کیتوزان مغناطیسی می‌باشد. نزدیک بودن مقادیر ضریب تعیین تنظیم شده و ضریب تعیین پیش‌بینی (با اختلاف کمتر از ۰/۲) در مورد هر دو پاسخ، نشان‌دهنده مناسب بودن مدل انتخاب شده است. شکل‌های (۷-الف و ب) نشان دهنده مقادیر پیش‌بینی شده راندمان جداسازی رنگزا و ظرفیت جذب توسط نانو ذرات کیتوزان مغناطیسی بر حسب مقادیر واقعی آنها می‌باشند. چنانکه ملاحظه می‌گردد، تمام نقاط در اطراف خط راست قرار دارند و لذا مقادیر واقعی نسبت به مقادیر پیش‌بینی شده توسط نرم‌افزار، انحراف چشمگیری نشان نمی‌دهند.



شکل ۷- مقادیر پیش‌بینی شده بر حسب مقادیر واقعی: الف) راندمان جداسازی رنگزا، ب) ظرفیت جذب رنگزا

معادله بدست آمده برای راندمان جداسازی و ظرفیت جذب رنگزا توسط نانو ذرات کیتوزان مغناطیسی، بر اساس فاکتورهای کد شده پس از حذف فاکتورهای بی‌اهمیت:

$$\text{Adsorption} = +78.87 - 7.84 * A + 9.81 * B - 7.33 * C + 5.75 * AB \quad (۳)$$

Efficiency(%)

$$q_e \text{ (mg/g)} = +29.18 - 4.83 * A - 11.41 * B + 12.74 * C + 5.42 * AB - 4.10 * BC \quad (۴)$$

۳-۶- تعیین شرایط بهینه جذب

برای تعیین شرایط بهینه جذب در محدوده مورد آزمایش برای هر فاکتور، از نرم‌افزار آماری Design Expert استفاده گردید. شرایط بهینه به دست آمده توسط نرم افزار، جهت به حداکثر رسیدن میزان جذب (بر اساس مقدار desirability) در جدول (۳) آمده است. قابل ذکر است، مقدار بهینه جاذب، با در نظر گرفتن کمترین مقدار جاذب که می تواند بیشترین میزان جذب را داشته باشد، تعیین گردید.

جدول ۴. شرایط بهینه پیش‌بینی شده توسط نرم‌افزار

pH	Adsorbent (g/lit)	RR120 Concentration (mg/lit)	Adsorption (%)	Desirability y
۴/۰۴	۲/۷۹	۱۴۶/۶۰	۹۸/۹۳۴	۱

جهت بررسی و تأیید صحت مدل، آزمایش اعتبار سنجی در شرایط بهینه پیش‌بینی شده انجام گردید، همانطور که در جدول (۴) مشاهده می‌گردد، مقادیر به دست آمده در شرایط بهینه با دقت بالایی به مقادیر پیش‌بینی شده توسط نرم‌افزار Design Expert نزدیک است. خطای به دست آمده نشان‌دهنده دقت بالا و صحت مدل پیش‌بینی شده است.

جدول ۵. مقادیر بهینه حاصل از آزمایش تأییدی

مقدار جذب پیش‌بینی شده	مقدار جذب واقعی	اختلاف	درصد خطا
۹۸/۹۳۴	۹۸/۸۷۴	۰/۰۶	۰/۰۰۱

۳-۷- بررسی ایزوترم جذب رنگزا واکنشگر آزو توسط نانو ذرات مغناطیسی کیتوزان

عملکرد جاذب برای جذب رنگزای مورد نظر از محلول آبی با مدل‌های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ تطبیق داده شد. مدل لانگمویر بر پایه این فرض قرار دارد که جذب در تک لایه یا در شمار ثابتی از مکان‌های جذب در سطح صورت گرفته، همه مکان‌های جذب انرژی برابر دارند و ساختار جاذب همگن است [۲۶]. رابطه (۳) معادله لانگمویر را توصیف می‌کند.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_1 q_m} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (3)$$

که در این رابطه:

q_e : مقدار یونهای جذب شده تعادلی رنگزا mg/g

q_m : بیشینه ظرفیت جذب سطحی بر حسب mg/g

C_e : غلظت تعادلی رنگزا در محلول بر حسب mg/l

K_1 : ثابت لانگمویر است که انرژی سطحی مکانهای اتصال را نشان می‌دهد [۱۵، ۶].

برای به دست آوردن ثابت لانگمویر با رسم نمودار $1/q_e$ بر حسب $1/C_e$ خطی به دست می‌آید که با محاسبه شیب آن ثابت لانگمویر و عرض از مبدا آن به دست می‌آید.

مدل ایزوترم فروندلیچ، جذب درسیستم ناهمگن را توصیف می کند. رابطه (۴) معادله فروندلیچ را بیان می کند [۶].

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

دراین رابطه:

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e$$

q_e : مقدار یونهای جذب شده تعادلی رنگزا برحسب mg/g

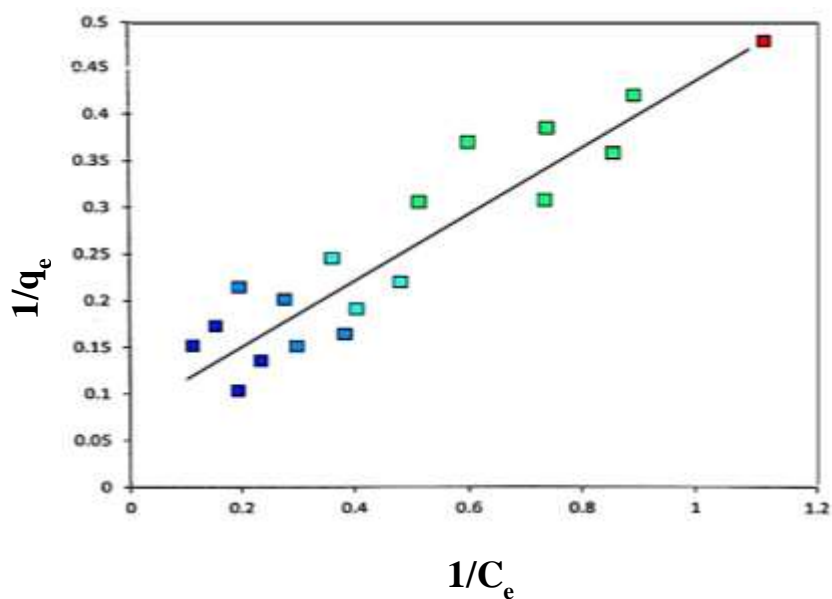
C_e : غلظت تعادلی یون رنگزا در محلول برحسب mg/l

k_f : ثابت فروندلیچ و تعیین کننده ظرفیت جاذب

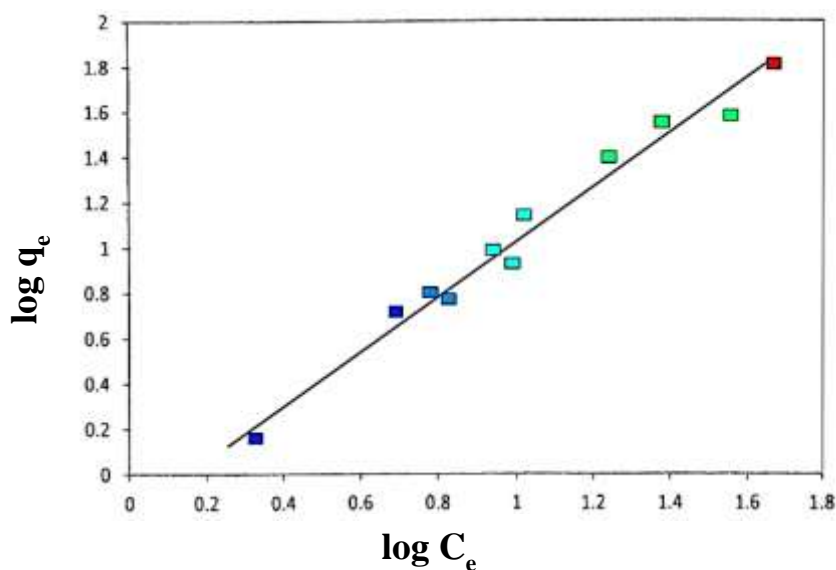
n : توان فروندلیچ است که شدت جذب را بیان می کند.

برای به دست آوردن ثابت فروندلیچ با رسم نمودار $\log q_e$ برحسب $\log C_e$ خطی به دست می آید که شیب آن برابر $1/n$ که بیانگر شدت جذب سطحی و عرض از مبدا آن k_f که بیانگر ظرفیت جذبی می باشد.

ایزوترمهای جذب لانگمویر و فروندلیچ به ترتیب در شکل های (۸) و (۹) نشان داده شده اند. با توجه به نتایج مشاهده می شود که ایزوترم فروندلیچ نسبت به لانگمویر بهتر می تواند جذب رنگزا با نانوذرات کیتوزان مغناطیسی را پیش بینی کند. بنابراین می توان نتیجه گرفت که سطح جاذب ناهمگن است و جذب سطحی عمدتاً به صورت چند لایه انجام می گیرد. پارامترهای مدل فروندلیچ در جذب رنگزا از لحاظ آماری در سطح اطمینان بالاتر از ۹۹ درصد هستند.



شکل ۸- $1/q_e$ برحسب $1/C_e$ جهت محاسبه ثابت های لانگمویر



شکل ۹- $\log q_e$ برحسب $\log C_e$ جهت محاسبه ثابت‌های فروندلیچ

جدول ۶. پارامترهای مدل‌های ایزوترمی لانگمویر و فروندلیچ جذب رنگزا RR120 توسط نانوکامپوزیت مغناطیسی کیتوزان

فروندلیچ			لانگمویر			رنگ
R^2	n	K_f	R^2	K_L	q_e (mg/g)	RR120
۰/۹۹	۰/۹۳	۹۴/۶۷	۰/۹۲	۰/۷۸۱	۷۴/۱۸	

در این جدول :

q_e : بیشینه ظرفیت جذب تجربی (mg/g)

K_L : ثابت لانگمویر

K_f : بیشینه ظرفیت جذب فروندلیچ

n: توان فروندلیچ (شدت جذب)

نتایج نشان داده شده در جدول (۵) حاکی از آن است که داده‌های حاصل از جذب رنگزای موردنظر بر روی نانوکامپوزیت مغناطیسی کیتوزان با مدل فروندلیچ تطبیق بیشتری دارد. این مدل حداکثر ظرفیت جذب را $94/67 \text{ mg/g}$ پیش‌بینی می‌کند. نتایج حاصل از تطبیق داده‌های جذب با مدل فروندلیچ قابل مقایسه با نتایج به دست آمده توسط آگبووی و همکاران است [۲۹]. اژدری و همکاران نیز بیان داشتند که جذب سطحی مس از محلول آبی توسط سیلیکای اصلاح شده با باز شیف تطابق بالایی با مدل فروندلیچ دارد [۳۰].

۴- نتیجه گیری

نانوذرات Fe_3O_4 از ترکیب همزمان $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ و $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ، در حضور نیتروژن به دست آمده و با کمک امواج التراسونیک با پلیمر کیتوزان پوشش دهی شدند. نانوکامپوزیت های حاصل توسط آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، پراش پرتو ایکس (XRD)، تابش مادون قرمز (FTIR) و مغناطیس سنجی ارتعاشی (VSM) مورد مشخصه یابی قرار گرفتند. با توجه به آنالیزهای TEM انجام شده اندازه نانوذرات مغناطیسی سنتز شده کمتر از ۵۰ نانومتر بود. سپس جذب سطحی رنگزا بر روی نانوذرات مغناطیسی کیتوزان مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج حاصل، حاکی از آن بود که بیشترین مقدار جذب در $pH = 4$ ، غلظت اولیه رنگزا واکنشگر آزو برابر 150 mg/l و مقدار جاذب برابر 4 g/l صورت می پذیرد. با توجه به نتایج مشاهده گردید که ایزوتوم فروندلیچ نسبت به لانگمویر بهتر می تواند جذب رنگزا با نانوذرات کیتوزان را پیش بینی کند. بنابراین می توان نتیجه گرفت که سطح جاذب نا همگن است و جذب سطحی عمدتاً به صورت چندلایه انجام می گیرد.

۵- تشکر و قدردانی

آزمایشات مربوط به این پژوهش در آزمایشگاه های تحقیقاتی دانشگاه آزاد اسلامی واحد قوچان انجام شده است؛ بدینوسیله از مسئولین محترم مربوطه سپاس و قدردانی بعمل می آید.

۶- مراجع

- [1] D. Arya and P. Kohli, *India. Dyes and Chemicals*. (2009).
- [2] C. Neill, F. Hawke, D. Hawkes, N. Lourenco, H. Pinheiro, W. Delee, *Journal of chemical technology and biotechnology*. **74** (1999) 1009.
- [3] Z. Wang, M. Xue, K. Huang, Z. Liu, *Huazhong University of Science and Technology*. (2011).
- [4] T. Tripathy and De BR, *Journal of Physical Science*. **10** (2006) 93.
- [5] T. Alizadeh and Z. Goodarzi, *Journal of Applied Chemistry*. **48** (2018) 9.
- [6] E. Chung, H. Kim, G. Lee, B. Kwak, J. Jung, H. Kuh, *Carbohydrate Polymer*. **90** (2012) 1725.
- [7] H. Lee, Y. Song, Y. Suh, C. Park, S. Kim, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzyme*. **81** (2012) 31.
- [8] G. Dodi, D. Hritcu, G. Lisa, *Chemical Engineering Journal*. **203** (2012) 130.
- [9] P. Yang, C. Lee, *Biochemical Engineering Journal*. **33** (2007) 284.
- [10] E. Denkbaş, E. Kiliçay, C. Birlikseven, E. Öztürk, *Reactive and Functional Polymers*. **50** (2002) 225.
- [11] R. Muzzarelli, *Carbohydrate Polymer*. **76** (2009) 167.
- [12] J. Singh, M. Srivastava, J. Dutta, P. Dutta, *International Journal of Biological Macromolecules*. **48** (2011) 170.
- [13] C. Shen, Y. Shen, Y. Wen, H. Wang, W. Liu, *Water Research*. **45** (2011) 5200.

- [14] H. Zhu, R. Jiang, Y. Fu, J. Jiang, L. Xiao, G. Zeng, *Applied Surface Science*. **258** (2011) 1337.
- [15] H. Zhu, R. Jiang, L. Xiao, G. Zeng, *Bioresource Technology*. **101** (2010) 5063.
- [16] Z. Cheng and A. Tan, *International Journal of Photo energy*. (2012) 608298.
- [17] P. Xu and G.M.Zeng, *Chemical Engineering Journal*. (2012) 423.
- [18] R. Chowdhury and K. Yanful, *Journal of environmental management*. **91** (2010) 2238.
- [19] X. Sun, B. Peng, Y. Ji, J. Chen, D. Li, *Journal of AIChE*. **55** (2009) 2062.
- [20] H. Shih and H. Dong, *Journal of Hazardous Materials*. **163** (2009) 174.
- [21] D. Xu, S. Hein, S. Leslie Loo, K. Wang, *Industrial & engineering chemistry research*. **47** (2008) 8796.
- [22] H. Momenzadeh, A.R. Tehrani-Bagh, A. Khosravi, K. Gharanjig, K. Holmberg, *Desalination*. 271 (2011) 225.
- [23] L. Zhou, J. Jin, Z. Liu, X. Liang, C. Shang, *Journal of hazardous materials*. **185** (2011) 1045.
- [24] L. Fan, C. Luo, X. Li, F. Lu, H. Qiu, M. Sun, *Journal of hazardous materials*. **215** (2012) 272.
- [25] A. Ramesh, H. Hasegawa, W. Sugimoto, T. Maki, K. Ueda, *Journal of Bioresource Technology*. **99** (2008) 3801.
- [26] N. Travlou, G. Kyzas, N. Lazaridis, E. Deliyanni, *Langmuir*. **29** (2013) 1657.
- [27] F. Rozada, M. Otero, A. Garcia, A. Moran, *Journal of Dyes and Pigments*. **72** (2007) 47.
- [28] O. León, A. Muñoz-Bonilla, D. Soto, D. Pérez, M. Rangel, M. Colina, M. Fernández-García, *Carbohydrate Polymers*. **194** (2018) 375.
- [29] H. K. Agbovi and Lee D.Wilson, *Carbohydrate Polymers*. **189** (2018) 360.
- [30] F. Boorboor Ajdari and M. Behzad, *Journal of Applied Chemistry*. **37** (2016) 101.

