

بهینه‌سازی جذب سطحی رنگزای آزوی Reactive Red 120 از محلول آبی با استفاده از نانوذرات مغناطیسی پوشش داده‌شده با کیتوزان

علی داودی راد، زهرا هجری و صادق رمضانیان باجگیران

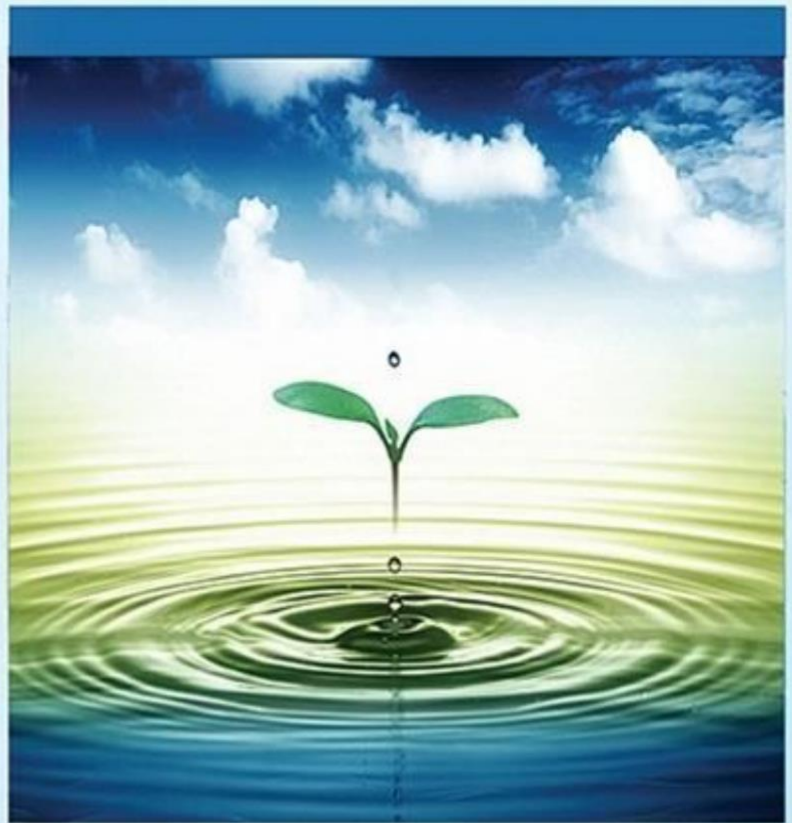
دوره ۵، شماره ۱، بهار ۱۳۹۸، صفحات ۴۷-۵۷

Vol. 5(1), Spring 2019, 47 – 57

DOI: 10.22034/jewe.2019.149047.1280

**Adsorption Optimization of Reactive Red 120  
Dye from Aqueous Media using Chitosan-  
Coated Magnetically Nanoparticles**

Davoudi Rad A., Hejri Z. and Ramezani Bajgiran S.



[www.jewe.ir](http://www.jewe.ir)

OPEN ACCESS

ارجاع به این مقاله: داودی راد، ع.، هجری ز. و رمضانیان باجگیران ص. (۱۳۹۸). بهینه‌سازی جذب سطحی رنگزای آزوی Reactive Red 120 از محلول آبی با استفاده از نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده با کیتوزان. مجله محیط‌زیست و مهندسی آب، دوره ۵، شماره ۱، صفحات: ۴۷ – ۵۷.

**Citing this paper:** Davoudi Rad A., Hejri Z. and Ramezani Bajgiran S. (2019). Adsorption optimization of reactive red 120 dye from aqueous media using chitosan-coated magnetically nanoparticles. J. Environ. Water Eng., 5(1), 47–57. DOI: 10.22034/jewe.2019.149047.1280.

## بهینه‌سازی جذب سطحی رنگ‌زای آزوی Reactive Red 120 از محلول آبی با

### استفاده از نانوذرات مغناطیسی پوشش داده‌شده با کیتوزان

علی داودی راد<sup>۱</sup>، زهرا هجری<sup>۲</sup> و صادق رمضانیان باجگیران<sup>۳\*</sup>

<sup>۱</sup> کارشناس ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد قوچان، قوچان، ایران

<sup>۲</sup> استاد، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد قوچان، قوچان، ایران

<sup>۳</sup> کارشناس ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه علوم و فنون مازندران، بابل، ایران

\* نویسنده مسئول: s.ramezaniyan@gmail.com

#### مقاله اصلی

تاریخ دریافت: [۱۳۹۷/۰۴/۱۱]

تاریخ بازنگری: [۱۳۹۷/۰۸/۱۸]

تاریخ پذیرش: [۱۳۹۷/۱۱/۲۵]

#### چکیده

در این پژوهش از نانوذرات مغناطیسی پوشش داده‌شده با کیتوزان به منظور حذف رنگ‌زای آزوی Reactive Red 120 از محلول آبی استفاده شد. کیتوزان از معروف‌ترین پلیمرهای زیستی است که می‌تواند به عنوان جاذب در حذف آلاینده‌های رنگی به کار رود. نانوذرات 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. نانوذرات مغناطیسی پوشش داده‌شده با کیتوزان سپس با کمک آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، تابش مادون قرمز (FTIR)، پراش پرتو ایکس (XRD) و مغناطیس سنجی ارتعاشی (VSM) مشخصه‌یابی شدند. در ادامه اثر سه پارامتر pH، غلظت رنگ‌زا و دوز جاذب بر روی میزان جذب مورد بررسی قرار گرفت. تحت این شرایط مقادیر بهینه جذب در pH برابر ۴، غلظت اولیه رنگ‌زای آزو برابر  $150 \text{ mg/l}$  و مقدار جاذب برابر  $2 \text{ g/l}$  به دست آمد. داده‌های جذب سطحی با مدل‌های هم‌دمای لانگمویر و فروندلیچ تطبیق داده شدند. نتایج به دست آمده نشان داد که داده‌های حاصل از جذب رنگ‌زای مورد نظر بر روی نانوذرات مغناطیسی کیتوزان با مدل لانگمویر تطبیق بیشتری دارد.

**واژه‌های کلیدی:** پساب؛ جذب سطحی؛ رنگ‌زای آزو؛ فروندلیچ؛ کیتوزان؛ لانگمویر.

## ۱- مقدمه

سایر عوامل محیطی تمایل به واکنش داشته و لذا در مقادیر زیاد می‌توانند آلاینده‌گی قابل ملاحظه‌ای ایجاد نمایند. حذف آلاینده‌های رنگی از پساب با روش‌های متداول به دلیل خواص خنثی و نیز غلظت کم مولکول‌های رنگ در پساب دشوار و مستلزم صرف هزینه‌ی بالا است (Saxena et al. 2001; Tripathy and De. 2006).

یکی از روش‌هایی که به‌عنوان جایگزین مناسب برای فرآیندهای مرسوم تصفیه پساب‌های رنگی مورد توجه پژوهش‌گران قرار گرفته است، جداسازی به روش جذب سطحی با استفاده از ذرات مغناطیسی می‌باشد. همچنین اخیراً جذب سطحی با استفاده از جاذب‌های زیست-تخریب‌پذیر مانند پلیمر کیتوزان، توسعه یافته است. کیتوزان، پلیمری آب‌دوست و کاتیونی است که از حذف گروه‌های استیل کیتین در محیط بازی به‌دست می‌آید و به‌عنوان جاذب به‌طور گسترده برای حذف انواع آلاینده‌ها همچون فلزات سنگین و نیز رنگ‌ها مورد بررسی قرار گرفته است. نانوکامپوزیت مغناطیسی کیتوزان نیز به‌دلیل ظرفیت جذب بالا، جذب انتخابی، صرفه اقتصادی، بازده زیاد، سازگاری با محیط‌زیست، مقاومت مکانیکی بسیار عالی، قابلیت استفاده مجدد و مقیاس‌پذیری مورد توجه قرار گرفته است (Yang and Lee 2007; Dodi et al. 2012; Lee et al. 2012).

از طرفی در طبیعت، ذرات مغناطیسی تمایل به تجمع دارند، اما وقتی درون پلیمری چون کیتوزان قرار می‌گیرند اطراف یکدیگر تجمع نمی‌یابند. کیتوزان دارای سمیت سلولی کم و خواص شیمیایی منحصر به‌فرد می‌باشد و از کیتین که به‌راحتی از پوسته میگو و خرچنگ که مواد زائد صنعت غذاهای دریایی هستند، به‌دست می‌آید (Denkbaş et al. 2002; Muzzarelli 2009). کیتوزان یک گروه آمینه و دو گروه هیدروکسیل در بخش گلیکوزیدی دارد و دارای ماتریس مناسبی است 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 (Singh et al. 2011). در مورد دیگری با استفاده از نانوذرات آهن پوشش‌داده‌شده توسط سیکلودکسترین‌ها ( $Fe_3O_4$ NPs) به‌عنوان جاذب جهت حذف آرسنیک (III) موجود در فاضلاب‌های صنعتی، به این نتیجه رسیده شد

امروزه رنگ‌زاهای آلی از جمله خطرناک‌ترین ترکیبات موجود در اغلب پساب‌های کارخانه‌ها و مراکز صنعتی به‌شمار می‌روند. پژوهش‌گران همواره به دنبال یافتن راه‌های نوین جهت حذف مؤثر آنها می‌باشند (Singh et al. 2011). یکی از مهم‌ترین مولدهای رنگ در پساب صنایع مختلف همچون نساجی و کاغذسازی، انواع رنگ‌های آزو هستند که شامل ترکیبات آلی طبیعی و مصنوعی می‌باشند. بسیاری از آلاینده‌های رنگی آزو و واکنش‌گر را توسط روش‌های پیش‌تصفیه نمی‌توان کاهش داد. رنگ‌زاهای آزو حدود ۷۰-۵۰ درصد رنگ‌زاهای مورد استفاده در صنایع را تشکیل می‌دهند و در مقایسه با سایر رنگ‌زاهای درخشان‌تر و با شدت بیشتر ایجاد می‌کنند و جزء مواد آلی سخت تجزیه‌پذیر و پایدار محسوب می‌شوند. از طرفی رنگ‌زاهای آزو 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 (Arya and Kohli 2009).

بررسی‌ها نشان داده‌اند که رنگ‌زاهای آزو دارای دو نوع گروه عاملی کروموفور ( $C=C$ ،  $N=N$ ،  $C=O$ ) و آگزوکروم ( $-OH$ ،  $-NH_2$ ،  $-NR_2$ ) می‌باشند. گروه‌های آزو عموماً به حلقه‌های بنزنی و نفتالینی متصل هستند، اما در مواردی نیز می‌توانند به گروه‌های آلیفاتیک و هتروسیکلی متصل گردند. در این نوع رنگ‌زاهای گروه‌های آمینی، هیدروکسیل، کربوکسیل و رادیکال‌های سولفونیک و دیگر مشتقات آنها عامل اتصال‌دهنده مابین رنگ و الیاف پارچه هستند (O'Neil et al. 1999). این نوع رنگ‌زاهای به‌دلیل پایداری بالا، علاوه بر تغییر رنگ آب، باعث جلوگیری از نفوذ نور به درون آب، اختلال در عمل فروغ‌آمایی و همچنین تخریب بوم‌سازگان آبی و نابودی برخی گونه‌های آبزیان می‌شوند. بنابراین، فاضلاب حاوی رنگ‌زاهای سنتزی با ساختار آزو تهدیدی جدی برای محیط‌زیست به‌شمار می‌رود (Wang et al. 2011). این ترکیبات به‌دلیل حضور هیدروکسیل بر روی شاخه‌های بنزنی، دارای جفت الکترون‌های آزاد فعالی بوده که به‌شدت با

ادامه یافت. در نهایت مخلوط حاصل، ۴ مرتبه با آب مقطر اکسیژن‌زدایی و با اتانول شسته شده و پس از خشک‌سازی محلول فوقانی جدا گردیده، قسمت باقی‌مانده به مدت ۵ h در دمای  $70^{\circ}\text{C}$  در کوره قرار داده شد. در نهایت پس از پودر کردن و کریستاله کردن نانوذرات در حضور میدان مغناطیسی جهت رطوبت‌زدایی در خشکانه قرار داده شد.

## ۲-۲- تعیین خواص ریخت‌شناسی

به‌منظور بررسی وضعیت ریخت‌شناسی نانوذرات تولید شده، تصاویر SEM و TEM از آنها گرفته شد. جهت آماده‌سازی نمونه برای انجام عکس‌برداری‌های SEM و TEM، از حمام التراسونیک مدل TI-H20 ساخت شرکت ELMA آلمان استفاده گردید؛ به‌منظور جلوگیری از توده‌ای شدن نانوذرات، آنها را در آب دیونیزه به‌صورت محلول درآورده و به‌مدت ۱ h در حمام التراسونیک قرار داده شدند تا نانوذرات در محلول به‌صورت یکنواخت پخش شوند. برای تعیین وضعیت ریخت‌شناسی نانوذرات تولید شده، آنالیز نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی صورت گرفت. این آنالیز با کمک دستگاه SEM مدل S360 ساخت کشور ژاپن با قدرت تفکیک ۳۵ nm انجام گرفت. همچنین جهت بررسی دقیق‌تر ریخت‌شناسی نانوذرات مغناطیسی تولیدی و تعیین اندازه آنها آنالیز نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی عبوری Philips مدل CM120 ساخت هلند با قدرت اندازه‌گیری اندازه ذرات در حد انگستر انجام شد.

## ۲-۳- آزمایش‌های جذب

به‌منظور انجام آزمایش‌های جذب آلاینده رنگی آزو، طراحی آزمایش‌های با استفاده از نرم‌افزار آماری Design Expert Ver.8 به‌روش سطح پاسخ (RSM) و مدل مکعب مرکزی انجام گردید. متغیرهای به‌کار رفته در این پژوهش به‌همراه سطوح مربوطه در جدول (۱) آمده‌اند.

جدول ۱ فاکتورهای مورد بررسی به‌همراه سطوح مربوطه

Table 1 Studied parameters along with the related levels

سطح	سطح	سطح	سطح	فاکتور
۳	۲	۱		
8	6	4		pH
150	100	50		غلظت رنگ‌زای آزو (mg/l)
6	4	2		دوز جذب (g/l)

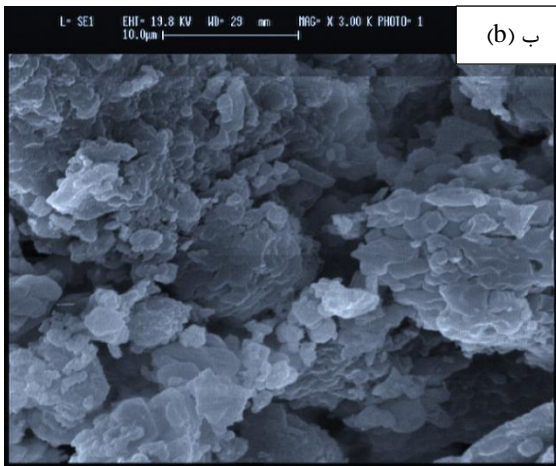
که ظرفیت جذب برای خواص فیزیکوشیمیایی مورد مطالعه  $100/2 \text{ mg/g}$  می‌باشد (Kumar and Jiang 2017). در پژوهشی که با استفاده از نانوذرات اکسید آهن به‌عنوان جاذب برای حذف کروم و کبالت موجود در آلاینده‌های آوزونی صورت گرفت، مشاهده شد که کاتالیست‌ها می‌توانند با تجزیه  $\text{O}_3$  به شکل رادیکال‌های هیدروکسیل و استفاده از جاذب نانوذرات آهن ظرفیت جذب این کاتالیست‌ها را افزایش دهند (Li et al. 2016). در پژوهشی دیگر، نانوذرات اکسید آهن طی ۱۵ min تا حداکثر ۹۰ درصد سرب و روی را جذب کردند (Cheng et al. 2012). همچنین، پژوهش‌های انجام‌شده روی جذب یون‌های فلزی سرب و نیکل با استفاده از نانوذرات آهن اکسید پوشش‌ده شده با آلژینات کلسیم کارایی بالای ۹۰ درصد به‌دست آمد (Xu et al. 2012).

در این پژوهش، رنگ‌زای واکنش‌گر قرمز ۱۲۰ به‌دلیل کاربرد فراوان در صنعت به‌ویژه صنعت نساجی به‌عنوان آلاینده رنگی انتخاب و میزان جذب آن بر روی نانوذرات مغناطیسی پوشش‌ده شده با کیتوزان مورد بررسی قرار گرفت. در این مطالعه برای تعیین رفتار جذب از ایزوترم‌های دو مدل لانگمویر و فروندلیچ استفاده شد.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- تهیه نانوذرات مغناطیسی پوشش‌ده شده با کیتوزان

ابتدا ۲g پلیمر کیتوزان (Sigma Aldrich, 98%, Germany) به‌طور تدریجی در محلول ۲٪ استیک اسید (Merck, Germany, 100%) در آب حل شده و توسط همزن مغناطیسی با دور بالا (۱۲۰rpm) هم‌زده شد. جهت اطمینان از انحلال کیتوزان، محلول به مدت ۲۰min به‌وسیله امواج صوتی همگن شد. مقدار ۶/۱ g از کلرید فریک با ۴/۲ g از کلرید فروس (نسبت مولی ۲ به ۱) (Merck, Germany, 99%) به مخلوط فوق افزوده شده و به‌وسیله امواج صوتی مجدداً همگن و سپس در حضور گاز نیتروژن، دمای بالاتر از  $70^{\circ}\text{C}$  و سرعت اختلاط rpm ۱۰۰۰ اختلاط داده شد. به‌طور هم‌زمان محلول ۳۰٪ سدیم هیدروکسید (Merck, Germany, 99.9%) با دمای  $70^{\circ}\text{C}$  به آرامی به‌مخلوط اضافه گردید. پس از اتمام افزودن سدیم هیدروکسید، دمای مخلوط به  $90^{\circ}\text{C}$  افزایش داده شده و عمل هم‌زدن به مدت زمان ۲ ساعت

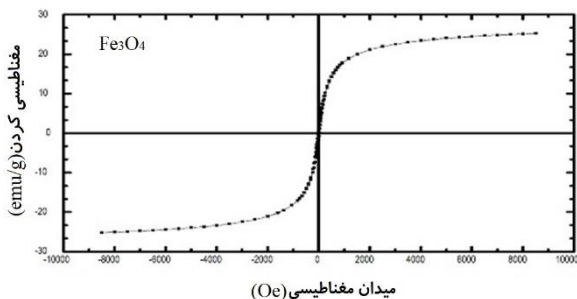


شکل ۱- وضعیت ریخت‌شناسی نانوذرات کیتوزان مغناطیسی سنتز شده: (الف)- تصویر TEM و (ب)- تصویر SEM

Fig. 1 Morphology of chitosan-coated magnetically nanoparticles: a) TEM and b) SEM

### 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. چنانچه در شکل (۲) ملاحظه می‌گردد، مغناطیسی شدن اشباع نانوذره پوشش داده شده،  $24/95 \text{ emu/g}$  بدست آمد که نسبت به مقدار  $46/67 \text{ emu/g}$  برای نانو ذره  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  بدون پوشش کیتوزان، کاهش مغناطیسی شدن را به میزان  $46/5\%$  نشان می‌دهد. این کاهش خاصیت مغناطیسی به دلیل پوشش غیرمغناطیسی کیتوزان بر روی نانوذرات مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  می‌باشد.

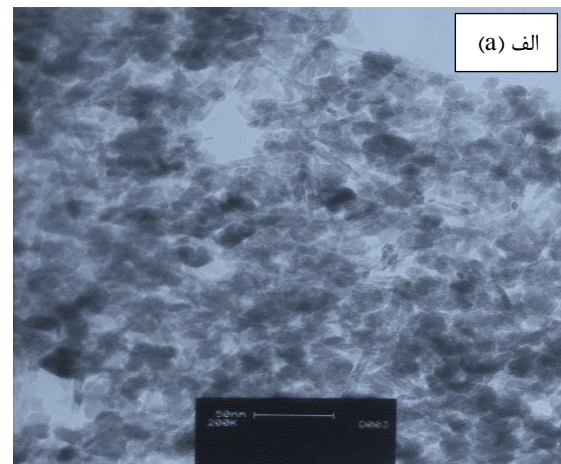


آنالیز داده‌ها برای پاسخ مورد نظر یعنی «میزان جذب» با در نظر گرفتن سطح معناداری  $95\%$  صورت پذیرفت. محدوده سطوح هر یک از فاکتورها با توجه به مطالعات و آزمون‌های اولیه، انتخاب گردیدند. به‌منظور انجام آزمایش‌ها جذب براساس طرح آزمایش‌ها مربوطه، در ارل‌های  $250 \text{ ml}$ ،  $100 \text{ ml}$  محلول آبی حاوی آلاینده رنگی آزو با غلظت‌های  $(50, 100, 150 \text{ mg/l})$  ریخته شده و محلول در pH های مورد نظر ( $4, 6$  و  $8$ ) تنظیم شد. سپس مقادیر  $(2, 4, 6 \text{ g/l})$  نانوذرات کیتوزان مغناطیسی به آنها اضافه گردید. نمونه‌ها به مدت  $6 \text{ h}$  در دمای محیط ( $25^\circ\text{C}$ )، تحت هم‌زدن با سرعت  $120 \text{ rpm}$  قرار گرفته و پس از آن، به مدت  $120 \text{ min}$  به صورت ساکن نگهداری شدند تا حالت تعادل برقرار شود (Travlou et al. 2013). بعد از اتمام فرآیند جذب، نانو ذرات کیتوزان مغناطیسی از نمونه‌ها توسط سانتریفیوژ با دور  $3600 \text{ rpm}$  طی مدت  $15 \text{ min}$  جدا شدند، رسوب باقی‌مانده با استفاده از آهن‌ربا جدا گردیده و سپس غلظت رنگ آزو واکنش‌گر باقی‌مانده در محلول توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Visible اندازه‌گیری گردید.

### ۳- یافته‌ها و بحث

#### ۱-۳- خواص ریخت‌شناسی

تصاویر SEM و TEM نانو ذرات کیتوزان مغناطیسی سنتز شده در شکل (۱) نشان داده شده‌اند. در تصویر TEM گرفته شده از نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن پوشش داده شده با کیتوزان، هسته ذرات با رنگ تیره‌تر به‌وضوح قابل مشاهده است، همچنین بر اساس تصاویر TEM اندازه نانوذرات کیتوزان مغناطیسی از  $50 \text{ nm}$  کمتر می‌باشد.





شده با کیتوزان نیز تمامی پیک‌های فوق قابل تشخیص هستند. پیک‌های  $1578 \text{ cm}^{-1}$  و  $1250 \text{ cm}^{-1}$  ایجاد شده و پیک  $2300 \text{ cm}^{-1}$  در کیتوزان به پیک بزرگتر  $\text{cm}^{-1}$  تبدیل شده است. علاوه بر این پیک مربوط به پیوند Fe-O نیز در  $570 \text{ cm}^{-1}$  نیز قابل تشخیص است که نشان دهنده حضور نانو ذره مغناطیسی اکسید آهن در نمونه‌های سنتز شده بوده و در واقع همان پیک  $598 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به Fe-O-Fe در  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  می‌باشد که در نانو ذرات پوشش داده شده تغییر شکل پیدا کرده است.

### ۳-۴ نتایج حاصل از آزمایش‌های جذب

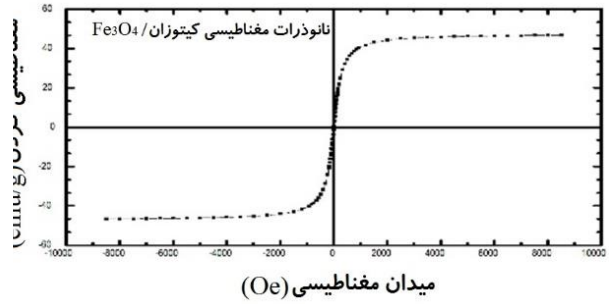
ظرفیت جذب تعادلی جاذب از رابطه (۱) و درصد جذب از رابطه (۲) به دست می‌آیند (Travlou, Kyzas et al. 2013).

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

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

که،  $q_e$ : مقدار رنگ‌زای جذب شده به ازای واحد جرم جاذب ( $\text{mg/g}$ );  $C_o$ : غلظت اولیه رنگ‌زا در محلول ( $\text{mg/l}$ );  $C_e$ : غلظت تعادلی رنگ‌زا در محلول ( $\text{mg/l}$ );  $V$ : حجم محلول ( $l$ );  $m$ : جرم جاذب ( $g$ ).

در آزمایش‌های انجام گرفته، اثر pH در محدوده ۴ تا ۸ بر میزان جذب رنگ‌زای واکنش‌گر آزو توسط نانوذرات مغناطیسی کیتوزان مورد بررسی قرار گرفته است. شکل (۴) تأثیر pH بر جذب مولکول‌های رنگ آزو توسط نانو ذرات کیتوزان را نشان می‌دهد. در pH های پایین‌تر، پروتون‌ها بیشتر حضور دارند، لذا گروه‌های آمین موجود در کیتوزان پروتونه شده و نیروی الکترواستاتیک بین رنگ‌های دارای بار منفی و جایگاه‌های فعال جاذب که دارای بار مثبت هستند، افزایش یافته و جذب بیشتر اتفاق می‌افتد. در pH های بیشتر،  $\text{OH}^-$  با محیط با رنگ برای ترکیب با کیتوزان رقابت می‌کنند و لذا میزان جذب آلاینده رنگی آنیونی بر روی جاذب کاتیونی کاهش نشان می‌دهد. در یک پژوهش مشابه، بیشینه ظرفیت جذب برای رنگ RB5 توسط کیتوزان در pH برابر با ۴/۵ و در حالت اسیدی به دست آمد (Travlou et al. 2013).



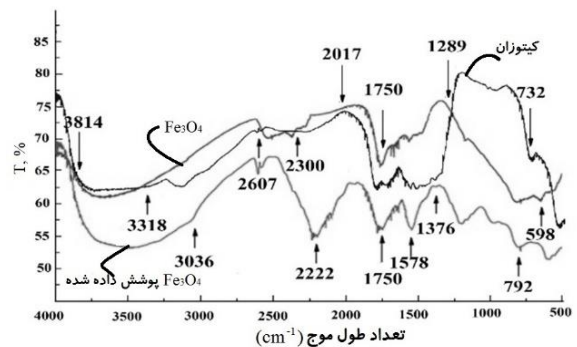
شکل ۲ آنالیز VSM

Fig. 2 VSM analysis

فقدان حلقه پسماند در نمودار VSM (شکل ۲) دال بر رفتار سوپرپارامغناطیسی نانوذرات بوده و علیرغم این‌که پوشش کیتوزان باعث کاهش شدت آن شده، اما برای جداسازی کامپوزیت‌های مغناطیسی با آهن‌ریا کافیست. بر اساس آنالیز VSM ساختار سوپرپارامغناطیسی نانوذرات تأیید شده است. خاصیت مغناطیسی مگنتیت به ساختار نمونه بسیار حساس است و خاصیت سوپر پارامغناطیسی زمانی اتفاق می‌افتد که ذرات به اندازه کافی کوچک هستند طوری که نوسانات حرارتی می‌تواند باعث تغییرات مغناطیسی گردد. فقدان حلقه پسماند در مشخصات VSM، یک معیار مهم مورد نیاز برای رفتار سوپر پارامغناطیسی از نانوذرات است.

### ۳-۳ طیف‌سنجی مادون قرمز

طیف تبدیل فوریه (FTIR) برای هر یک از مواد خالص مورد استفاده در تهیه نانو کامپوزیت مغناطیسی یعنی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و کیتوزان به همراه  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  پوشش داده شده با کیتوزان در شکل (۳) نشان داده شده است.



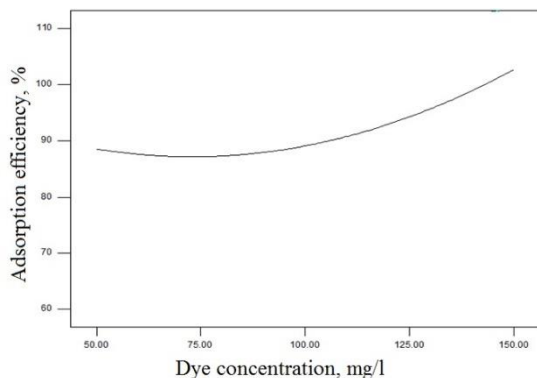
شکل ۳- طیف FTIR

Fig. 3 FTIR spectra

در طیف کیتوزان، پیک‌های مربوط به پیوندهای C-H در  $2875 \text{ cm}^{-1}$ ، N-H در  $1650 \text{ cm}^{-1}$  و C-O-C در  $1066 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند. در طیف نانو ذرات پوشش داده

دلیل کاهش جذب در غلظت‌های بیشتر جاذب آن است که هرچه جاذب بیشتر باشد رنگ بیشتر جذب شده و از یک حدی به بعد مقدار رنگ کمتر خواهد شد (Huang and Chen 2009, Travlou, Kyzas et al. 2013). نتایج بدست آمده در این خصوص منطبق بر نتایج الوکیل (۲۰۰۹)، در مورد جذب رنگ واکنشگر مشکی ۵ از محلول‌های آبی توسط کیتوزان مغناطیسی است. آنها نیز به این نتیجه رسیدند که بیشینه ظرفیت جذب در مقدار دوز جاذب ۳ گرم بر لیتر، برابر ۳۸/۷ میلی‌گرم بر گرم می‌باشد (Huang and Chen 2009).

اثر غلظت اولیه آلاینده رنگی نیز در سه مقدار (mg/L) ۱۵۰-۱۰۰-۵۰) بر درصد جذب به‌وسیله نانو ذرات کیتوزان، در محدوده pH (۴، ۶، ۸) و مقدار جاذب (g/L) ۴، ۶، ۸) مورد بررسی قرار گرفت. با افزایش غلظت اولیه آلاینده رنگی، درصد جذب رنگ افزایش داشته است. بیشترین درصد جذب، ۱۰۰ درصد، در غلظت ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر و کمترین درصد جذب، ۸۸/۶ درصد، در غلظت ۵۰ mg/L با مقدار جاذب ۴ g/L و pH برابر با ۶ به‌دست آمد. شکل (۶) اثر غلظت اولیه رنگ واکنشگر آزو را در pH برابر ۶ و مقدار جاذب ۴ گرم بر لیتر بر درصد جذب رنگ توسط نانو ذرات کیتوزان نشان می‌دهد.

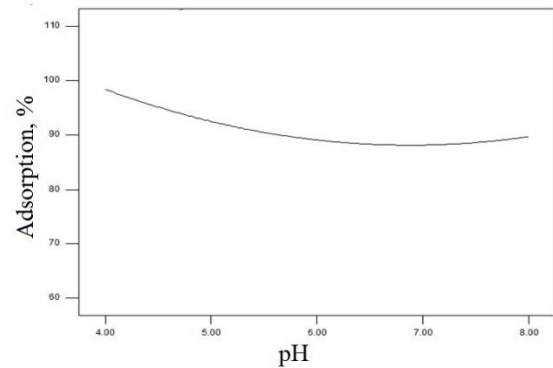


شکل ۶- اثر غلظت اولیه رنگ‌زا بر درصد جذب رنگ‌زا

توسط نانوذرات کیتوزان (pH = ۶ و مقدار جاذب ۴ g/l)

Fig. 6 Effect of initial dye concentration on the adsorption efficiency using chitosan nanoparticles (pH = 6 and adsorbent dosage = 4 g/l)

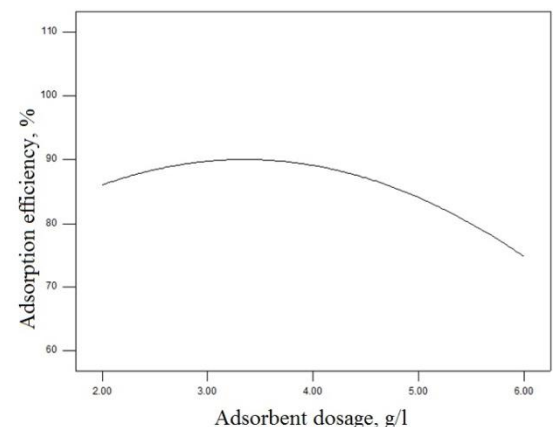
افزایش غلظت اولیه رنگ‌زا موجب افزایش نیروی محرکه گرادیان غلظت گردیده و ظرفیت جذب را بالا می‌برد. در غلظت‌های پایین همه ملکول‌های آلاینده رنگی با مکان‌های جذب فعال درجاذب واکنش داده ولی هنوز



شکل ۴- تأثیر pH بر راندمان جذب

Fig. 4 Effect of pH on the adsorption efficiency

تأثیر مقدار جاذب بر درصد جذب و ظرفیت جذب رنگ واکنشگر آزو توسط نانوذرات کیتوزان در شکل (۵) ملاحظه می‌گردد. مقدار بهینه جاذب، با در نظر گرفتن کمترین مقدار جاذب که می‌تواند بیشترین میزان جذب را داشته باشد، تعیین می‌شود. لذا تأثیر مقدار جاذب در مقادیر (۲، ۴، ۶) در pH ها و میزان آلاینده‌های متفاوت بررسی شد. با افزایش مقدار جاذب از ۲ به ۴ g/l، درصد جذب رنگ‌بر روی سطح جاذب به ترتیب از ۹۱٪ افزایش و در دوز ۴ به ۶ g/l از ۹۱ به ۶۴٪ کاهش یافت. شکل (۵) تأثیر مقدار جاذب بر درصد جذب رنگ آزو واکنشگر در pH برابر ۴ و غلظت اولیه ۵۰ mg/l توسط نانوذرات کیتوزان را نشان می‌دهد.



شکل ۵- تأثیر مقدار جاذب بر درصد جذب رنگ‌زای واکنشگر آزو توسط نانوذرات کیتوزان در غلظت ۵۰ mg/l و pH = ۴

Fig. 5 Effect of adsorbent dosage on the adsorption efficiency of dye using chitosan nanoparticles (Ce = 50 mg/l, pH = 4)

با افزایش مقدار جاذب شمار مکان‌های جذب در دسترس افزایش می‌یابد که منجر به افزایش جذب رنگ می‌شود.

### ۳-۶ بررسی ایزوترم جذب رنگ‌زای واکنش‌گر آزو توسط نانوذرات مغناطیسی کیتوزان

عملکرد جاذب برای جذب آلاینده رنگی موردنظر 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. رابطه (۳) معادله لانگمویر را توصیف می‌کند.

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

که،  $q_e$ : مقدار یون‌های جذب شده تعادلی رنگ (mg/g)،  $q_m$ : بیشینه ظرفیت جذب سطحی (mg/g)،  $C_e$ : غلظت تعادلی رنگ در محلول (mg/l)، و  $K_f$ : ثابت لانگمویر است که انرژی سطحی مکان‌های اتصال را نشان می‌دهد (Lee, Song et al. 2012, Travlou, Kyzas et al. 2013)

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 مبدأ آن به دست می‌آید.

مدل ایزوترم فروندلیچ، جذب در سیستم ناهمگن را توصیف می‌کند. رابطه (۴) و در نهایت شکل ساده‌تر (رابطه ۵) معادله فروندلیچ را بیان می‌کند (Lee, Song et al. 2012).

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

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

که،  $q_e$ : مقدار یون‌های جذب شده تعادلی رنگ (mg/g)،  $C_e$ : غلظت تعادلی یون رنگ‌زا در محلول (mg/l)،  $k_f$ : ثابت فروندلیچ و تعیین کننده ظرفیت جاذب (بدون بعد)، و  $n$ : توان فروندلیچ است که شدت جذب را بیان می‌کند.

برای به دست آوردن ثابت فروندلیچ با رسم نمودار  $\log q_e$  بر حسب  $\log C_e$  خطی به دست می‌آید که شیب آن برابر  $1/n$  که بیانگر شدت جذب سطحی و عرض از مبدأ آن  $k_f$  که بیانگر ظرفیت جذبی می‌باشد.

ایزوترم‌های جذب، با توجه به شیب قسمت اولیه منحنی-هایشان، در دسته‌های مختلفی طبقه‌بندی می‌شوند. یکی از مرسوم‌ترین ایزوترم‌های موجود است که در آن تمایل

مکان‌های جذب آزاد در سطح جاذب وجود دارد. در غلظت‌های بالای رنگ، هر مکان جذب فعال توسط آلاینده رنگی واکنشگر آزو بیشتری احاطه می‌شود بنابراین با اشغال شدن بیشتر مکان‌های جذب درصد بیشتری از رنگ جذب می‌شود. با توجه به نتایج به دست آمده، در غلظت‌های بالاتر از  $150 \text{ mg/L}$  ظرفیت جذب تقریباً ثابت است و این ناشی از اشباع شدن مکان‌های جذب است (Travlou, Kyzas et al. 2013). نتایج به دست آمده در این خصوص، منطبق بر نتایج الوکیل (۲۰۰۹) می‌باشد که در تحقیق خود از رزین کیتوزان مغناطیسی برای حذف رنگ واکنشگر مشکی ۵ استفاده نمود (Zhu, Jiang et al. 2011).

### ۳-۵ 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 نرم‌افزار، جهت به حداکثر رسیدن میزان جذب (براساس مقدار desirability) در جدول (۲) آمده است.

جدول ۲- شرایط بهینه پیش‌بینی شده

Table 2 Predicted optimum conditions

pH	Adsorbent (g/l)	Dye concentration (mg/l)	Adsorption (%)	Desirability
4.04	2.79	146.60	98.934	۱

جهت بررسی و تأیید صحت مدل، آزمایش اعتبارسنجی در شرایط بهینه پیش‌بینی شده انجام گردید، همان‌طور که در جدول (۳) 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.

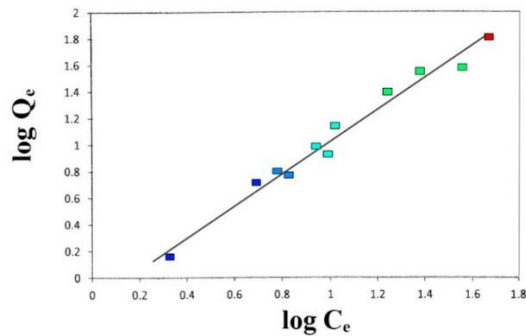
جدول ۳- مقادیر بهینه حاصل از آزمایش تأییدی

Table 3 Optimum values resulted from the confirmed tests

مقدار جذب پیش‌بینی شده	مقدار جذب واقعی	اختلاف درصد خطا
98.934	98.874	0.001



به صورت تک لایه انجام می‌گیرد. پارامترهای مدل لانگمویر در جذب آلاینده‌های رنگی از لحاظ آماری در سطح اطمینان بالاتر از ۹۹ درصد هستند.



شکل ۸ -  $\log q_e$  بر حسب  $\log C_e$  جهت محاسبه ثابت‌های فروندلیچ

Fig. 8  $\log q_e$  Vs.  $\log C_e$  for calculating Freundlich coefficients

نتایج نشان داده شده در جدول (۴) حاکی از آن است که داده‌های حاصل از جذب رنگ موردنظر بر روی نانوکامپوزیت مغناطیسی کیتوزان با مدل لانگمویر تطبیق بیشتری دارد. این مدل حداکثر ظرفیت جذب را  $mg/g$   $94/67$  پیش‌بینی می‌کند.

جدول ۴- پارامترهای مدل‌های ایزوترمی جذب رنگ‌زای RR120 توسط نانوذرات مغناطیسی کیتوزان

Table 4 Parameters of the isotherms models for adsorption of RR120 dye using chitosan-coated magnetically nanoparticles

$R^2$	n	$K_f$	$R^2$	$K_L$	$q_m$ (mg/g)	$q_e$ (mg/g)	رنگ‌زا
0.86	0.93	14.25	0.97	0.781	94.67	74.18	RR120

$q_e$ : بیشینه ظرفیت جذب تجربی (mg/g)،  $q_m$ : بیشینه ظرفیت جذب لانگمویر (mg/g)،  $K_L$ : ثابت لانگمویر،  $K_f$ : بیشینه ظرفیت جذب

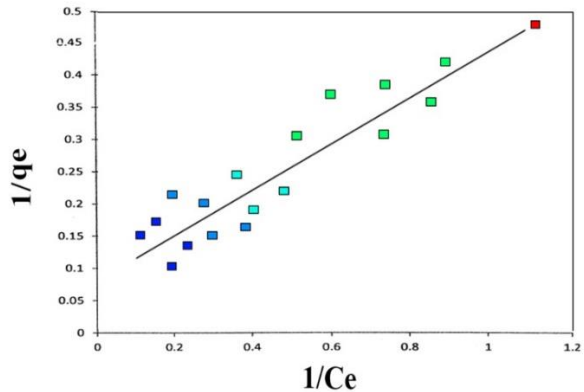
فروندلیچ، و n: توان فروندلیچ (شدت جذب)

۱- با توجه به آنالیزهای TEM انجام شده اندازه نانوذرات مغناطیسی سنتز شده کم‌تر از  $50\text{ nm}$  بود.

۲- نتایج جذب حاکی از آن بود که بیشترین مقدار جذب در  $pH=4$ ، غلظت اولیه رنگ‌زای واکنشگر آزو برابر  $150\text{ mg/l}$  و مقدار جاذب برابر  $2\text{ g/l}$  صورت می‌پذیرد.

۳- مطالعه ایزوترمی نشان داد که ایزوتوم لانگمویر نسبت به فروندلیچ بهتر می‌تواند جذب آلاینده‌های رنگی با نانوذرات کیتوزان را

بالایی بین جاذب و جذب شونده وجود دارد و به همین دلیل هیچ رقابتی بین حلال و حل شونده وجود ندارد. ایزوترم‌های جذب به دست آمده توسط دو جاذب در شکل‌های زیر نشان داده شده‌اند.



شکل ۷-  $1/q_e$  بر حسب  $1/C_e$  جهت محاسبه ثابت‌های لانگمویر

Fig. 7  $1/C_e$  Vs.  $1/q_e$  for calculating Langmuir coefficients

ایزوترم‌های جذب لانگمویر و فروندلیچ به ترتیب در شکل‌های (۷) و (۸) نشان داده شده‌اند. با توجه به نتایج مشاهده می‌شود که ایزوترم لانگمویر نسبت به فروندلیچ بهتر می‌تواند جذب آلاینده‌های رنگی با نانو ذرات کیتوزان مغناطیسی را پیش‌بینی کند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که سطح جاذب همگن است و جذب سطحی عمدتاً

#### ۴- نتیجه‌گیری

نانوذرات  $Fe_3O_4$  از ترکیب همزمان  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  و  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ ، در حضور نیتروژن به دست آمده و با کمک امواج التراسونیک با پلیمر کیتوزان پوشش‌دهی شدند. نانوکامپوزیت‌های حاصل توسط آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، پراش پرتو ایکس (XRD)، تابش مادون قرمز (FTIR) و مغناطیس‌سنجی ارتعاشی (VSM) مورد مشخصه‌یابی قرار گرفتند. اهم نتایج بدین صورت بود:

پارامترهای مدل لانگمویر در جذب آلاینده‌های رنگی آماری در سطح اطمینان بالاتر از ۹۷ درصد هستند.

پیش‌بینی کند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که سطح جاذب همگن است و جذب سطحی عمدتاً به‌صورت تک‌لایه انجام می‌گیرد.

## References

- Arya D. and P. Kohli (2009). Environmental Impact of Textile Wet Processing, India. Dyes and Chemicals.
- Cheng Z., Tan A. L. K., Tao Y., Shan D., Ting K. E. and Yin X. J. (2012). Synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles and applications in the removal of heavy metals from industrial wastewater. *Int. J. Photo.* 2012, Article ID:608298.
- Chowdhury S. R. and Yanful E. K. (2010). Arsenic and chromium removal by mixed magnetite–maghemite nanoparticles and the effect of phosphate on removal. *J. Environ. Manag.*, 91(11), 2238-2247.
- Denkbaş E. B., Kiliçay E., Birlikseven C. and Öztürka E. (2002). Magnetic chitosan microspheres: preparation and characterization. *React. Func. Polymer.*, 50(3), 225-232.
- Dodi G. Hritcu D., Lisa G. and Popa M. I. (2012). Core-shell magnetic chitosan particles functionalized by grafting: synthesis and characterization. *Chem. Eng. J.*, 203, 130-141.
- Huang, S.-H. and Chen D.-H. (2009). Rapid removal of heavy metal cations and anions from aqueous solutions by an amino-functionalized magnetic nano-adsorbent. *J. Hazard. Mater.*, 163(1), 174-179.
- Kumar, A. S. K. and Jiang S.-J. (2017). Synthesis of magnetically separable and recyclable magnetic nanoparticles decorated with  $\beta$ -cyclodextrin functionalized graphene oxide an excellent adsorption of As (V)/(III). *J. Mole. Liquid.*, 237, 387-401.
- Lee H. U., Song Y. S., Suh Y. J., Park C. and Kim S. W. (2012). Synthesis and characterization of glucose oxidase-core/shell magnetic nanoparticle complexes into chitosan bead. *J. Mole. Catal. B: Enzym.*, 81, 31-36.
- Li L., Gong L., Wang Y-X., Liu Q., Zhang J., Mu Y. and Yu H-Q. (2016). Removal of halogenated emerging contaminants from water by nitrogen-doped graphene decorated with palladium nanoparticles: Experimental investigation and theoretical analysis. *Water Res.*, 98, 235-241.
- Muzzarelli R. A. (2009). Chitins and chitosans for the repair of wounded skin, nerve, cartilage and bone. *Carbohydr. Polymer.*, 76(2), 167-182.
- O'Neill, C., Hawkes F. R., Hawkes D. L., Lourenço N. D., Pinheiro H. M. and Delee W. (1999). Colour in textile effluents—sources, measurement, discharge consents and simulation: a review. *J. Chem. Technol. Biotech.*, 74(11), 1009-1018.
- Saxena S., Prasad M., Amritphale S. S. and Chandra N. (2001). Adsorption of cyanide from aqueous solutions at pyrophyllite surface. *Separ. Purif. Technol.*, 24(1), 263-270.
- Singh J., Srivastava M., Dutta J. and Dutta P. K. (2011). Preparation and properties of hybrid monodispersed magnetic  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based chitosan nanocomposite film for industrial and biomedical applications. *Int. J. Bio. Macromole.*, 48(1), 170-176.
- Travlou N. A., Kyzas G. Z., Lazaridis N. K. and Deliyanni. (2013). Functionalization of graphite oxide with magnetic chitosan for the preparation of a nanocomposite dye adsorbent. *Langmuir*, 29(5), 1657-1668.
- Tripathy T. and De B. R. (2006). Flocculation: a new way to treat the waste water. *J. Phys. Sci.* 10, 93-127.
- Wang Z., Xue M., Huang K. and Liu Zizheng. (2011). Textile dyeing wastewater treatment. INTECH Open Access Publisher.
- Xu P., Zeng G. M., Huang D. L., Lai C., Zhao M. H., Wei Z., Li N. J., Huang C. and Xie G. X. (2012). Adsorption of Pb(II) by iron

- oxide nanoparticles immobilized Phanerochaete chrysosporium: equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanisms analysis. Chem. Eng. J., 203, 423-431.
- Yang P.-F. and Lee C.-K. (2007). Hyaluronic acid interaction with chitosan-conjugated magnetite particles and its purification. Biochem. Eng. J., 33(3), 284-289.
- Zhu H. Y., Jiang R., Fu Y.-Q., Jiang J.-H., Xiao L. and Zeng G.-M. (2011). Preparation, characterization and dye adsorption properties of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/chitosan composite. Appl. Surf. Sci., 258(4), 1337-1344.

## Adsorption Optimization of Reactive Red 120 Dye from Aqueous Media using Chitosan-Coated Magnetically Nanoparticles

Ali Davoudi Rad<sup>1</sup>, Zahra Hejri<sup>2</sup> and Sadegh Ramezani Bajgiran<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>M.Sc., Department of Chemical Engineering, Islamic Azad University of Quchan Branch, Quchan, Iran

<sup>2</sup>Professor, Department of Chemical Engineering, Islamic Azad University of Quchan Branch, Quchan, Iran

<sup>3</sup>M.Sc., Department of Chemical Engineering, Mazandaran University of Science and Technology (MUST), Babol, Iran

\*Corresponding author: [s.ramezani@gmail.com](mailto:s.ramezani@gmail.com)

### Original Paper

Received: September 17, 2018

Revised: February 18, 2019

Accepted: March 21, 2019

### Abstract

In this study, chitosan-coated magnetically nanoparticles were used to remove the Reactive Red 120 dye from aqueous solution. Chitosan is one of the most famous biological polymers that can be used as adsorbent in the removal of color pollutants. Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized by mixing FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O and FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O were coated on low molecular weight chitosan polymer. Magnetic nanoparticles coated with chitosan were then characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), Fourier transform infrared (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and vibrating sample magnetometer (VSM) analysis. The effect of three parameters of pH, dye concentration, and the adsorbent dosage on adsorption was investigated. Under these conditions, the optimal adsorption was obtained at pH = 4, initial dye concentrations = 150 mg/l, and the adsorbent dosage of 2 g/l. Adsorption data were adapted to Langmuir and Freundlich isothermic models. The results showed that the data obtained from the dye adsorption on the chitosan-coated magnetically nanoparticles fit better with Langmuir model.

**Keywords:** Adsorption; Azodye; Chitosan; Freundlich; Langmuir; Wastewater.