

بررسی کارایی نانو ذرات مگنتیت اصلاح شده با آلزینات سدیم در

حذف رنگ اسید رد ۱۸ از محلول‌های آبی

محمدرضا سمرقندی^۱، علیرضا رحمانی^۲، رضا شکوهی^۳، زهره بریزی^{۴*}

۱. دکتری مهندسی بهداشت محیط، دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، عضو مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشکده بهداشت،

دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

۲. دکتری مهندسی بهداشت محیط، استادگروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

۳. دکتری مهندسی بهداشت محیط، دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

۴. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، عضو کمیته تحقیقات، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۹۲/۶/۳ ؛ تاریخ پذیرش: ۹۲/۱۰/۲۵

چکیده

زمینه و هدف: رنگ‌های آزو کاربرد فراوانی در صنایع مختلف دارند. این مواد علاوه بر پتانسیل جهش‌زایی و سرطان‌زایی برای انسان، سبب تولید محصولات جانبی سمی در محیط‌های آبی می‌شوند. در این مطالعه نانو ذرات مگنتیت پس از سنتز با آلزینات سدیم اصلاح شده و کارایی آن در جذب رنگ اسید رد ۱۸ بررسی گردید.

روش بررسی: نانو ذرات مگنتیت به روش هم‌رسوبی شیمیایی سنتز و پس از اصلاح به عنوان جاذب جهت جذب اسید رد ۱۸ مورد بررسی قرار گرفت. جهت اثبات پوشش نانو ذرات مگنتیت اصلاح شده از تست TGA استفاده شد. تأثیر پارامترهای pH محیط، زمان تماس، غلظت نانو ذرات و غلظت رنگ اسید رد ۱۸ مورد مطالعه قرار گرفت. غلظت باقی مانده رنگ اسید رد ۱۸ با استفاده از اسپکتروفتومتر در طول موج ۵۰۸ نانومتر قرائت گردید. داده‌های حاصل با استفاده از مدل‌های ایزوترمی لانگمویر و فروند لیخ تشریح گردید.

یافته‌ها: در شرایط بهینه بهره برداری شامل $pH=5$ ، زمان تماس ۳۰ دقیقه، دوز جاذب ۰/۲ گرم در لیتر و غلظت اولیه رنگ اسید رد ۱۸، ۵۰ میلی‌گرم در لیتر کارایی حذف فرایند، بیش از ۹۵٪ به دست آمد. همچنین این مطالعات نشان داد که الگوی جذب اسید رد ۱۸ با مدل فروندلیخ انطباق بیشتری دارد.

نتیجه‌گیری: براساس نتایج به دست آمده مشخص گردید آلزینات سدیم علاوه بر پوشش بسیار مناسب و ارزان برای نانو ذرات مگنتیت، کارایی بالایی جهت جذب رنگ اسید رد ۱۸ در زمان کوتاهی دارد.

کلمات کلیدی: نانو ذرات مگنتیت، آلزینات سدیم، رنگ اسید رد ۱۸، ایزوترم جذب

مقدمه

محسوب می‌شود. رنگ‌ها مواد آلی با ساختار پیچیده، برخی سمی و سرطان‌زا و غیرقابل تجزیه بیولوژیکی و پایدار در محیط زیست می‌باشند. ورود این مواد بدون تصفیه به محیط باعث به خطر افتادن محیط زیست و سلامت انسان خواهد شد.^۱ رنگ‌ها جزء اولین آلاینده‌هایی هستند که در آب تشخیص

امروزه با توجه به محدود بودن منابع آب و گسترش روز افزون واحدهای صنعتی و افزایش تولید فاضلاب‌های این گونه صنعتی، آلوده شدن منابع آب یک معضل زیست محیطی

* دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، عضو کمیته تحقیقات، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
ایمیل: z.berizi@yahoo.com

داده می شوند، سمی بودن برخی از رنگ‌ها علاوه بر آسیب زدن به مناظر زیبای طبیعی باعث بروز برخی بیماری و نیز به علت عدم اجازه نفوذ نور به داخل آب راندمان فتوسنتز در گیاهان را کاهش می دهند. هم چنین این مواد منجر به بروز پدیده اتریفیکاسیون و تداخل در اکولوژی آبهای پذیرنده شده و اثرات مخربی بر رشد موجودات آبی خواهد داشت.^۲ از اینرو یافتن روش‌های مؤثر تصفیه امری ضروری و اجتناب ناپذیر است. اسید رد ۱۸ از انواع رنگ‌های آزو است که بطور گسترده‌ای در انواع صنایع مانند صنایع نساجی، کاغذ، آرایشی و بهداشتی، کشاورزی، پلاستیک و چرم مورد استفاده قرار می گیرند و به علت سرطان‌زایی و سمیت بالایی که دارند، می توانند معضلات زیست محیطی شدیدی را به وجود آورند.^{۳،۴} تاکنون روش‌های مختلفی برای تصفیه فاضلاب‌های رنگی توسط محققین مورد بررسی قرار گرفته است از جمله روش‌های بیولوژیکی، انعقاد و لخته سازی، اکسیداسیون شیمیایی، جذب با استفاده از کربن فعال و غیره.^{۵-۷} روش‌های بیولوژیکی به علت زمان‌بر بودن و عدم استفاده در پساب‌هایی که در مقابل تصفیه بیولوژیکی مقاومند نمی‌توانند مورد استفاده قرار گیرند. استفاده از روش‌های شیمیایی به علت گران قیمت بودن و تولید آلاینده‌های ثانویه مانند لجن و کم بازده بودن، کمتر مورد توجه قرار می‌گیرد.^{۶،۷} به همین دلیل محققان به دنبال روش‌های مناسب و دوستدار محیط زیست هستند تا بدون ایجاد هیچ آلاینده ثانویه به طور کامل آلاینده‌های موجود را حذف کنند. تکنولوژی جذب سطحی به دلیل سادگی و راندمان بالا و همچنین در دسترس بودن طیف وسیعی از جاذب‌ها بسیار مطلوب است. جذب سطحی به وسیله نانوذرات اکسیدهای آهن یک تکنولوژی سازگار با محیط زیست است که در سال‌های اخیر به عنوان عامل مؤثری برای از بین بردن آلودگی‌های آلی، معدنی و یون‌های فلزات سنگین از آب و فاضلاب مورد بررسی قرار گرفته است.^۷ در این میان نانوذرات مگنتیت به دلیل مزایایی از جمله: نسبت سطح به حجم بالا،

انجام سریع واکنش جذب، خاصیت مغناطیسی زیاد، جداسازی آسان و سریع بدون نیاز به سانتریفیوژ و فیلتراسیون در مقایسه با نانو ذرات غیر مغناطیسی کاربرد گسترده‌ای یافته‌اند.^۱ امروزه نانو ذرات مگنتیت برای افزایش ظرفیت جذب با بیوپلیمرها ترکیب شده و برای اهداف مختلفی مورد استفاده قرار می‌گیرند. آلژینات سدیم بیوپلیمری ارزان، در دسترس، غیرسمی و مؤثر در حذف آلاینده‌ها از محیط آبی است که از جلبک‌های دریایی قهوه‌ای گرفته می‌شود. این پلیمر به دلیل داشتن ویژگی‌هایی مانند تجزیه پذیری زیستی، خصوصیات هیدروفیلیکی و ماهیت طبیعی بیشتر مورد توجه قرار گرفته است و از آن در جهت حذف رنگ و حتی فلزات سنگین استفاده شده است.^۸ در طول چند دهه گذشته نانوذرات مگنتیت پژوهش‌های زیادی را در زمینه اصلاح محیط زیست به خود اختصاص داده است. زائو و همکاران^۹ در سال ۲۰۰۸ نانو ذرات مگنتیت پوشیده شده با CTAB برای پیش تغلیظ و اندازه‌گیری ترکیبات فنلی مورد مطالعه قرار دادند. آنها برای برطرف کردن مشکل خوردگی اسیدی نانو ذرات مگنتیت آنها را با غلاف سیلیکا پوشش داده بودند. زو و همکاران^{۱۰} در سال ۲۰۱۲ مطالعه‌ای را بر روی تأثیر اضافه نمودن مواد آلی بر روی نانو ذرات مگنتیت انجام دادند و دریافتند که با اضافه نمودن مواد آلی میزان جذب این نانو ذرات افزایش می‌یابد. هدف از تحقیق حاضر بررسی کارایی نانو ذرات مگنتیت اصلاح شده با آلژینات سدیم (Magnetite Nanoparticles Coated With Sodium Alginate) برای حذف رنگ اسید رد ۱۸ بوده است.

مواد و روش‌ها

مطالعه حاضر یک مطالعه تجربی در مقیاس آزمایشگاهی بوده که در آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان در سال ۱۳۹۲ انجام پذیرفته است. مواد مورد استفاده شامل نمک آهن کلرید شش آبه

(FeCl₃.6H₂O)، نمک آهن کلرید چهار آبه (FeCl₂.4H₂O)، محلول آمونیاک (NH₃) ۲۶٪ و رنگ اسید رد ۱۸ بوده که تماماً ساخت کارخانه مرک آلمان است.

سنتز نانو ذرات مگنتیت

در این مطالعه سنتز نانو ذرات مگنتیت مطابق مطالعه سمرقندی و همکاران انجام گرفت.^۱ نانو ذرات مگنتیت با استفاده از روش هم رسوبی شیمیایی تهیه شد. جهت سنتز از نمک های FeCl₂.4H₂O، FeCl₃.6H₂O در حضور گاز نیتروژن و در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد با اضافه کردن محلول آمونیاک (۲۶٪) استفاده گردید. بعد از پایان واکنش، رسوب نانو ذرات مگنتیت توسط یک آهن ربا از محیط واکنش جدا و نهایتاً در شرایط خلاء خشک گردید.

اصلاح نانو ذرات مگنتیت

۰/۵ گرم از نانو ذرات مگنتیت سنتز شده در ۱۰۰ سی سی از آب مقطر حل گردید، سپس ۸۰ ml از این محلول را با ۲۰ ml از محلول ۱/۵ gr/L آلزینات سدیم در pH=۴ مخلوط شد. محلول حاصل جهت ایجاد سوسپانسیون کاملاً یکنواخت به مدت ۴۵ دقیقه در شیکر با دمای ۵۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد. سپس ذرات مگنتیت اصلاح شده با آلزینات سدیم توسط یک میدان مغناطیسی خارجی از مخلوط جمع آوری گردید و چندین بار با آب مقطر و اتانول شستشو داده شد تا هدایت الکتریکی سوپرناتانت رویی آن به زیر ۵۰ MS/cm برسد و در نهایت در دمای ۶۰ C در داخل کوره خشک گردید.^{۱۲} برای تعیین خصوصیات MNCSA از تست TGA (Thermo Gravimetric Analysis) استفاده گردید.

آزمایش های جذب

بررسی جذب رنگ اسید رد ۱۸ توسط MNCSA در یک سیستم ناپیوسته در دمای آزمایشگاه و بر روی نمونه های

سنتتیک انجام گرفت. تأثیر فاکتور های pH برابر ۳، ۵، ۷، ۹، نانو ذرات مگنتیت اصلاح شده به میزان ۰/۲، ۰/۱۵، ۰/۱، ۰/۰۷۵ و ۰/۰۵ گرم، زمان واکنش ۵، ۸، ۱۵، ۳۰ دقیقه، و غلظت اولیه رنگ اسید رد معادل ۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر بر کارایی حذف و ظرفیت جذب نانو ذرات مگنتیت اصلاح شده با آلزینات سدیم مورد بررسی قرار گرفت. پس از اتمام هر آزمایش نانو ذرات توسط یک میدان مغناطیسی خارجی جداسازی شده، سپس فاز مایع رویی ظرف برداشته شد و غلظت باقیمانده رنگ با استفاده از اسپکتروفتومتر DR5000، بعد از تعیین طول موج ماکزیمم ۵۰۸ نانومتر از طریق اسکن و رسم منحنی کالیبراسیون در این طول موج سنجش شد. سپس مقدار رنگ اسید رد ۱۸ جذب شده، q_e (mg/gr) و راندمان حذف رنگ اسید رد ۱۸ با استفاده از معادله های ۱ و ۲ تعیین شد.^{۱۳} در معادله ۱: V حجم محلول (L)، C_0 و C_e غلظت اولیه و تعادلی رنگ در فاز مایع (mg/L) و m مقدار جذب مورد استفاده (gr) است.

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (۱)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (۲)$$

در معادله ۲: R راندمان حذف (%). است.

بررسی نقطه ایزوالکتریک

برای تعیین pH_{zpc} نانو ذرات مگنتیت اصلاح شده با آلزینات سدیم محلول ۰/۱ gr نانو ذرات در حجم ۳۰ mL نمک طعام ۰/۰۱ مولار در مقادیر pH (۳، ۵، ۷، ۹، ۱۱) تهیه و به مدت ۲۴ ساعت شیک گردید و نهایتاً pH ثانویه محلول ها با استفاده از دستگاه pH متر مدل ۳۷۵ Ion Sense اندازه گیری شد.

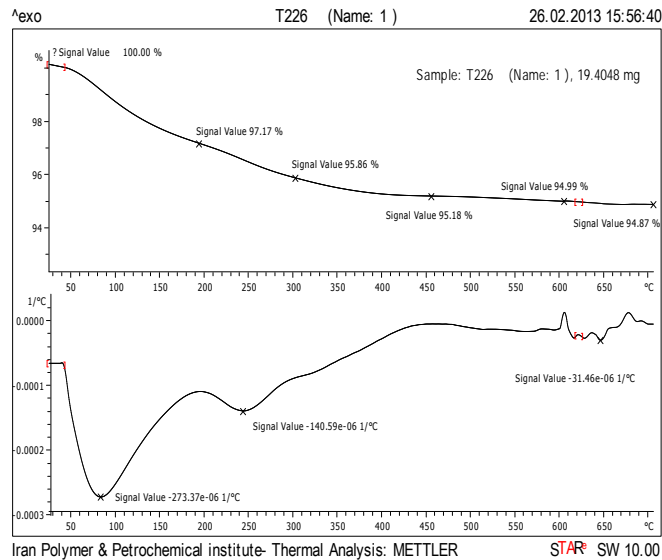
یافته ها

خصوصیات نانو ذرات اصلاح شده با آلزینات سدیم

بررسی کارایی نانو ذرات مگنتیت اصلاح شده با آلژینات سدیم در حذف رنگ اسید رد ۱۸ از محلول‌های آبی

تکنیک TGA برای نانو ذرات مگنتیت اصلاح شده با بیوپلیمر آلژینات سدیم در نمودار ۱ آورده شده است.

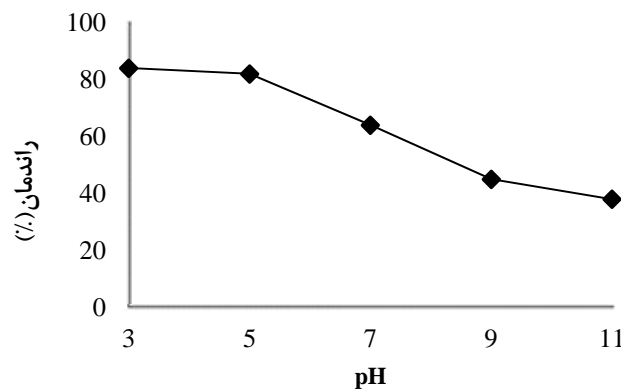
جهت اثبات اصلاح نانو ذرات مگنتیت و قرار گرفتن پوشش پلیمر آلژینات سدیم بر روی آن از آنالیز گرما وزن سنجی (TGA) استفاده گردید. گرما وزن سنج برای اندازه‌گیری جرم نمونه بعنوان تابعی از دما بکار می‌رود. تصویر مربوط به



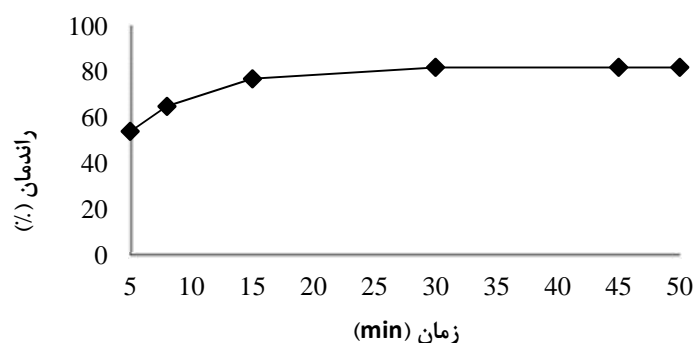
نمودار ۱: منحنی TGA مربوط به MNCSA

دقیقه، سرعت همزنی ۱۶۰ دور در دقیقه، مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در نمودار ۲ مشاهده می‌شود، با کاهش pH از ۹ به ۳، راندمان حذف افزایش یافته است، به طوری که راندمان حذف از ۴۵٪ به ۸۴٪ افزایش می‌یابد.

تأثیر pH
در مطالعه حاضر، اثر pH بر روی ظرفیت جذب رنگ اسید رد ۱۸ توسط MNCSA، در گستره ۳-۹ با غلظت اولیه رنگ ۵۰ mg/L و دوز جاذب ۰/۱ g/L برای مدت زمان واکنش ۳۰



نمودار ۲: تأثیر pH اولیه بر جذب رنگ اسید رد ۱۸ بر روی MNCSA (غلظت ۵۰ mg/L رنگ، زمان ۳۰ دقیقه، دوز جاذب ۰/۱ گرم بر لیتر)



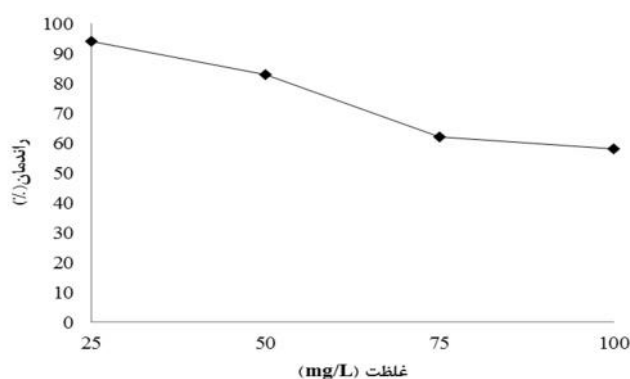
نمودار ۳: تأثیر زمان تماس بر جذب سطحی رنگ اسید رد ۱۸ توسط جاذب MNCSA (pH=۵، غلظت رنگ ۵۰ mg/L)

تأثیر زمان تماس

نتایج مربوط به اثر زمان تماس ۵ تا ۳۰ دقیقه در دوز ثابت ۰/۲ g/L، غلظت اولیه رنگ اسید رد ۱۸ معادل ۵۰ mg/L و pH در پهنه برابر ۵، در نمودار ۳ نمایش داده شده است. بر اساس نتایج ارائه شده در این نمودار، با افزایش زمان تماس، راندمان حذف رنگ نیز به میزان قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته است. در زمان ۵ دقیقه راندمان حذف رنگ معادل ۵۴٪ بوده که در زمان ۳۰ دقیقه به ۸۲٪ افزایش یافته است و بعد از این زمان میزان جذب تغییر نمی‌یابد.

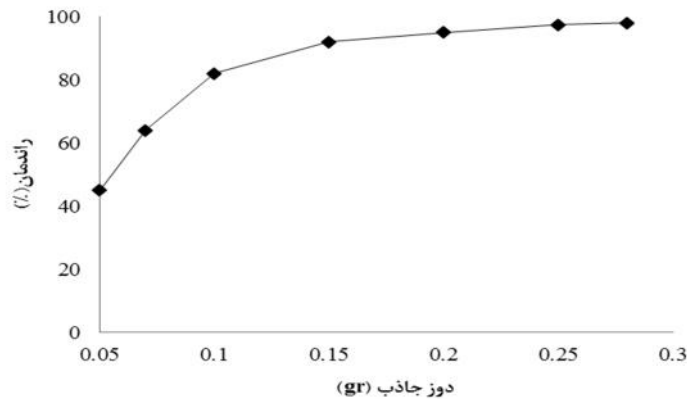
تأثیر غلظت اولیه رنگ اسید رد ۱۸

در نمودار ۴ راندمان حذف رنگ در pH معادل ۵، دوز جاذب ۰/۱ g/L و زمان تماس ۳۰ دقیقه در غلظت‌های مختلف رنگ (۲۵-۱۰۰ mg/L) نمایش داده شده است. همان‌طور که در این نمودار نشان داده شده است، با افزایش غلظت اولیه رنگ، راندمان حذف، روندی نزولی را از خود نشان داده است، به طوری که راندمان حذف در غلظت ۲۵ mg/L رنگ از ۹۴٪ به ۵۸٪ در غلظت رنگ ۱۰۰ mg/L کاهش یافت.



نمودار ۴: تأثیر غلظت اولیه رنگ اسید رد ۱۸ بر جذب سطحی توسط جاذب MNCSA (pH=۵، زمان ۳۰ دقیقه، دوز ۰/۱ g/L MNCSA)

بررسی کارایی نانو ذرات مگنتیت اصلاح شده با آلژینات سدیم در حذف رنگ اسید رد ۱۸ از محلول‌های آبی



نمودار ۵: تأثیر دوز جاذب بر جذب سطحی رنگ اسید رد ۱۸ توسط جاذب MNCSA (pH=۵، زمان ۳۰ min، غلظت ۵۰ mg/L)

تأثیر دوز جاذب MNCSA

به منظور تعیین اثر دوز جاذب مورد نظر بر روی فرایند جذب سطحی، مقدار ۰/۲۵-۰/۰۵ g/L از MNCSA، به عنوان جاذب برای آزمایشات جذب، در مقدار ثابت pH اولیه برابر ۵ (pH بهینه حاصل از انجام مرحله اول آزمایشات جذب)، غلظت اولیه رنگ ۵۰ mg/L، در دمای آزمایشگاه برای مدت ۳۰ دقیقه مورد استفاده قرار گرفت. همانطور که در نمودار ۵ نشان داده شده است با افزایش دوز جاذب راندمان حذف نیز افزایش یافته است. در دوز جاذب ۰/۰۵ g/L راندمان حذف برابر ۴۴/۵٪ بوده است که با افزایش دوز جاذب به ۰/۲۵ g/L، راندمان حذف به ۹۷/۵٪ افزایش یافته است.

مطالعه ایزوترم‌های جذب

عملکرد جذب و توانایی جاذب برای جذب رنگ اسید رد ۱۸ از محلول‌های آبی با مدل‌های ایزوترمی لانگمویر و فروندلیخ مورد ارزیابی قرار گرفت. مدل لانگمویر پیشنهاد می‌کند که جذب در تک لایه یا شمار ثابتی از مکان‌های جذب در سطح صورت گرفته، همه مکان‌های جذب انرژی برابر دارند و ساختار جاذب همگن است.^{۱۴} آزمایشات جذب در ارلن‌های ۲۵۰ mL شامل ۱۰۰ mL محلول رنگ اسید رد ۱۸ با غلظت‌های مختلف (۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰)، در شرایط (سرعت ۱۴۰ دور در دقیقه، مدت زمان ۱۲۰ دقیقه، در دمای محیط، ۵=

pH و دوز جاذب MNCSA برابر ۰/۲) انجام شد و نتایج با مدل‌های ایزوترمی لانگمویر و فروندلیخ مطابقت داده شد. رابطه لانگمویر در معادله ۳ بیان شده است.

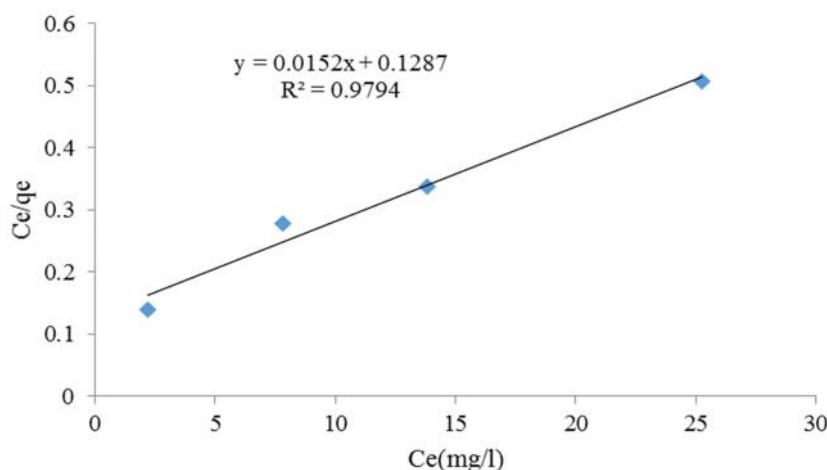
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{1}{q_m} C_e \quad \text{معادله (۳)}$$

که در این معادله، q_e : میزان ماده جذب شده بر واحد جرم جاذب بر حسب (mg/g)، q_m : ظرفیت جذب، b : ثابت لانگمویر، C_e : غلظت ماده جذب شده در زمان معین بر حسب (mg/L). مدل ایزوترمی فروندلیخ جذب در سیستم ناهمگن را توصیف می‌کند. این مدل به صورت معادله ۴ است.^{۱۵}

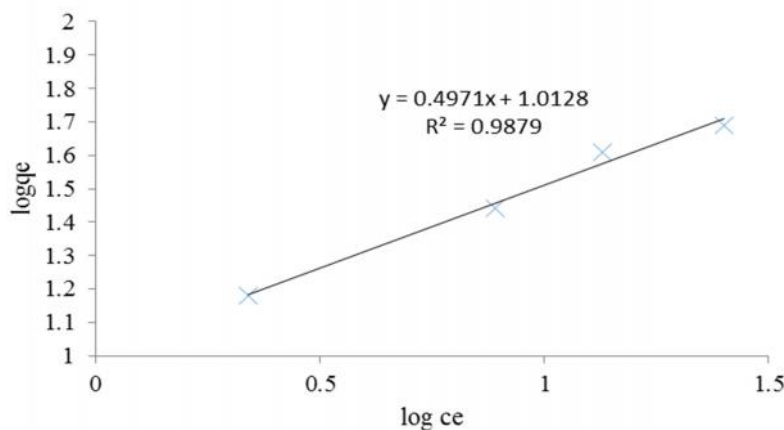
$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_f + \frac{1}{n} (\text{Log } C_e) \quad \text{معادله (۴)}$$

n و K_f : ثابت‌های فروندلیخ

نتایج حاصل از ترسیم ایزوترم‌های مدل جذب لانگمویر و فروندلیخ در نمودارهای ۶ و ۷ نمایش داده شده است. همچنین ضرایب مربوط به این ایزوترم‌ها در جدول ۱ ارائه گردیده است. براین اساس مشاهده می‌شود که داده‌های حاصل از مطالعه حاضر، از تناسب بهتری با معادله جذب لانگمویر برخوردار بوده است به نحوی که ضریب رگرسیون (R^2) برای ایزوترم لانگمویر برابر ۰/۹۷۷۷ و برای ایزوترم جذب فروندلیخ برابر ۰/۹۷۱۸ است.



نمودار ۶: ایزوترم جذب لانگمویر برای جذب سطحی رنگ اسید رد ۱۸ بر روی MNCSA



نمودار ۷: ایزوترم جذب فروندلیخ برای جذب سطحی رنگ اسید رد ۱۸ بر روی MNCSA

جدول ۱: پارامترهای ایزوترم جذب برای جذب سطحی رنگ اسید رد ۱۸ بر روی جاذب MNCS

ایزوترم فروندلیخ		ایزوترم لانگمویر			جاذب
K_f (lit/mg)	N	R^2	Q_{max} (mg/g)	b (lit/mg)	R^2
۱۰/۲	۲/۰۱	۰/۹۸۷۹	۶۵/۷۸	۰/۱۱۸	۰/۹۷۹۴

نانوذرات مگنتیت اصلاح شده با آلزینات سدیم

بحث

ترموگرام TGA

جهت اثبات قرار گرفتن بیوپلیمر آلزینات سدیم بر روی سطح نانو ذرات مگنتیت از تکنیک TGA استفاده گردید. در این تکنیک به ازای هر لایه، یک مرحله کاهش وزن خواهیم داشت. در نمودار ۱ ترموگرام مربوط به MNCSA نشان داده شده است. با توجه به ترموگرام رسم شده می توان بیان داشت

که نمونه سنتز شده در دمای 85°C با خارج شدن تدریجی آب شروع به کاهش وزن کرد. بنابراین کاهش وزن $2/83\%$ که در این اتفاق افتاده مربوط به رطوبت و آب موجود در نمونه است. در ادامه وزن نمونه بعد از دمای 200°C با شیب تندی شروع به افت می کند که این کاهش وزن $4/14\%$ که در دمای حدود 250°C ایجاد شده را میتوان به از دست رفتن بیوپلیمر آلزینات سدیم از سطح نانو ذرات مگنتیت نسبت داد که با

مطالعات Yao و همکاران^{۱۶} که در سال ۲۰۱۰ انجام گرفته است مطابقت دارد.

تأثیر pH

یکی از مهم‌ترین عوامل محیطی مؤثر در میزان جذب آلاینده‌ها در سطوح جاذب، وضعیت پراکندگی بارهای سطحی مثبت و منفی در سطح جاذب می‌باشد که تابعی از pH محیط واکنش است. این عامل با تغییر در تعادل بارهای الکتریکی میزان جذب آلاینده‌های مختلف را در سطوح متعدد تحت تأثیر قرار می‌دهد بر همین اساس تعیین تأثیر این پارامتر در جذب آلاینده‌های مختلف توسط جاذب‌های گوناگون ضروری است. رنگ اسید رد ۱۸ در محلول‌های آبی دارای بار منفی است پس حذف این رنگ زمانی اتفاق می‌افتد که جاذب‌های مورد استفاده دارای بار سطحی مثبت باشند.^{۱۷} با توجه به اینکه pH_{zpc} برای MNCSA طی آزمایشات مربوطه تقریباً ۶/۸ به دست آمد. لذا در نقاط زیر نقطه pH_{zpc} سطوح MNCSA دارای بار مثبت می‌شود و در این نقاط pH، جذب سطحی بین رنگ آنیونی اسید رد ۱۸ و جاذب MNCSA دارای بار سطحی مثبت را افزایش می‌یابد. با افزایش مقدار pH تعداد محل‌های دارای بار مثبت روی سطح جاذب کاهش و تعداد محل‌ها با بار منفی افزایش می‌یابد که این امر سبب کاهش حذف رنگ می‌گردد.^{۱۸،۱۷} مطالعات صورت گرفته در این خصوص نیز مانند مطالعات Zarabi و همکاران^{۱۸} در سال ۲۰۱۰ و همچنین مطالعات Mahvi و همکاران^{۱۹} در سال ۲۰۱۲ بهترین عملکرد جذب رنگ اسید رد ۱۸ را در pH اسیدی گزارش کردند.

تأثیر زمان تماس

مطالعه بررسی اثر زمان تماس نشان داد که کارایی جذب با افزایش زمان تماس، افزایش یافت و پس از طی زمان ۳۰ دقیقه به یک مقدار ثابتی رسید و افزایش زمان تماس تأثیری در میزان جذب رنگ نداشت. میزان جذب سریع و بالا در مراحل اولیه

به دلیل وجود محل‌های خالی بسیار بر روی سطح جاذب است. با گذشت زمان این محل‌ها به طور تدریجی توسط مولکول‌های رنگ اشغال می‌گردد و در نتیجه نیروی دافعه بین مولکول‌های رنگ، اشغال محل‌های باقی مانده خالی بسیار مشکل می‌گردد.^{۲۰،۲۱} نتایج اخذ شده در این مطالعه در خصوص تغییرات زمان تماس، با مطالعه Madrakian و همکاران^{۲۲} که در سال ۲۰۱۳ برای جذب رنگ‌های کاتیونی و آنیونی از نانوذرات مگنتیت اصلاح شده با کربن فعال استفاده کرده بودند مطابقت دارد.

تأثیر غلظت اولیه رنگ اسید رد ۱۸

یکی دیگر از فاکتورهای مورد بررسی میزان غلظت اولیه رنگ است که در مطالعه حاضر آزمایشات بر روی محلول‌های سنتتیک رنگ با غلظت‌های اولیه مختلف انجام پذیرفت. همانطور که در نمودار ۷ ارائه شده، نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اولیه میزان حذف کاهش می‌یابد. غلظت اولیه می‌تواند راندمان حذف را تحت تأثیر قرار دهد به طوری که برای غلظت‌های بالاتر سطوح قابل دسترسی در جاذب کاهش می‌یابد.^{۲۳،۲۴} این امر با نتایج پژوهشی Moussavi و همکاران^{۲۵} در مطالعه‌ای که به بررسی کارایی حذف رنگ‌های اسیدی و رادیواکتیو فاضلاب‌های صنعتی پرداخته است، مطابقت دارد.

تأثیر دوز جاذب MNCSA

تعیین تأثیر دوز جاذب به دلیل تاثیر آن بر اقتصاد فرآیند جذب جهت طراحی سیستم‌های بزرگ تجاری-صنعتی از مهم‌ترین مسائل مورد توجه در این سیستم‌ها است. همانطوری که در نمودار ۵ مشاهده می‌گردد با افزایش مقدار جاذب، جایگاه‌های جذب قابل دسترس برای رنگ افزایش یافته و جذب بهتر صورت می‌گیرد بنابراین با توجه به ثابت بودن غلظت اولیه رنگ بازده جذب افزایش یافت، اما ظرفیت جذب یعنی مقدار رنگ جذب شده به ازای واحد جرم جاذب کاهش

نشان دهنده ظرفیت بالای MNCSA جهت جذب رنگ اسید رد ۱۸ است.

نتیجه گیری

نتایج حاصل از تحقیق حاضر نشان داد که آلزینات سدیم به عنوان یک پوشش مناسب، مانع از اکسید شدن این نانوذرات در مجاورت هوا شده، از اینرو باعث بهبود راندمان جذب می شود. جاذب مورد استفاده در این تحقیق به دلیل داشتن گروه های عاملی کربوکسیل، آمین و همچنین مساحت سطحی بالا به طور مؤثر قادر به حذف رنگ اسید رد ۱۸ می باشد. عواملی مانند pH، مقدار جاذب و غلظت اولیه رنگ بر بیشینه ظرفیت جذب تأثیر می گذارد. بیشترین راندمان حذف در $pH=5$ ، مقدار جاذب 0.2 g/L و غلظت 50 mg/L رنگ در حدود ۹۵٪ حاصل گردید.

تشکر و قدردانی

این مقاله برگرفته از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط مصوب دانشگاه علوم پزشکی همدان است. نویسندگان از حوزه معاونت پژوهشی این دانشگاه که این طرح را از لحاظ مالی حمایت نموده اند تشکر و قدردانی می نمایند.

یافت، بعد از راندمان بهینه غلظت MNCSA تأثیری بر روی جذب رنگ اسید رد ۱۸ نداشت^{۱۰،۲۵} نتایج مشابهی که توسط Peng و همکاران^۷ در سال ۲۰۱۲ برای حذف رنگ با استفاده از نانوذرات مگنتیت اصلاح شده با اسید هیومیک گزارش گردید مؤید این شرایط بود.

بررسی ایزوترم های جذب

نمودار ۶ و ۷ به ترتیب نشان دهنده ی نتایج ایزوترم جذب لانگمویر و فروندلیخ است. هر دو مدل با داده های تعادلی جذب مطابقت دارند. با توجه به نمودارها و داده های جدول مشاهده می شود که ایزوترم لانگمویر R^2 پایین تری نسبت به ایزوترم فروندلیخ دارد. بنابراین می توان نتیجه گرفت که سطح جاذب ناهمگن است و به دلیل داشتن گروه های عاملی متفاوت و همچنین وجود حلقه های بنزنی در ساختار این نوع رنگ، جذب سطحی اسید رنگ اسید رد ۱۸ عمدتاً به صورت هتروژن (غیریکنواخت) انجام می شود و مناطق جذب درجسم جامد دارای قدرت جذب متفاوتی می باشند. مقادیر ضریب K_f با توجه به منحنی و معادله مربوطه برابر $10/29$ است. که این نشان دهنده بالا بودن قدرت جذب و مطلوب بودن فرایند جذب رنگ اسید رد ۱۸ بر روی MNCSA است. در این مطالعه حداکثر مقدار جذب $65/78 \text{ mg/g}$ به دست آمد که

منابع

1. Afkhami A, Saber-Tehrani M, Bagheri H. Modified maghemite nanoparticles as an efficient adsorbent for removing some cationic dyes from aqueous solution. *Desalination* 2010;263:240-8.
2. M.Yosuf A.Mollah JAGG, Kamol K. Das, David L. Cocke. Electrochemical treatment of OrangeII dye solution-use of aluminum sacrificial electrodes and floc characterization. *J. Hazard. Mater.* 2010; 174:851-858.
3. Muhammad Ridwan Fahmi CZAA, Nazerry Rosmady R. Characteristic of Color and cod Removal of Azo Dye by Advanced Oxidation Process and Biological Treatment. *IACSIT Press.* 2011; 18:13-8.
4. Peng L, Qin P, Lei M, Zeng Q, Song H, Yang J, et al. Modifying Fe_3O_4 nanoparticles with humic acid for removal of Rhodamine B in water. *J. Hazard. Mater.* 2012; 209-210:193-198
5. Basiri Parsa J, Vahidian HR, Soleymani AR, Abbasi M. Removal of Acid Brown 14 in aqueous media by electrocoagulation: Optimization parameters and minimizing of energy consumption. *Desalination* 2011; 278:295-302.
6. Dehghani MH, Jalil Jaafari AA, Porkar G. Using Medium Pressure Ultraviolet Reactor for Removing Azo Dyes in Textile Wastewater Treatment Plant. *World Appl. Sci. J.* 2011; 12:797-802.

7. Bahrami M, Boroomandnasab S, Kashkooli HA, Firoozi F, Babaei AA. Synthesis of Magnetite Nanoparticles (Fe₃O₄) and its Efficiency Cadmium Removal from Aqueous Solutions. *J. w.w.c.e.* 2012; 3: 54-62.[In Persian]
8. Mahmoodi NM. Magnetic ferrite nanoparticle–alginate composite: Synthesis, characterization and binary system dye removal. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2013; 44: 322-30.
9. Zhao X, Shi Y, Wang T, Cai Y, Jiang G. Preparation of silica-magnetite nanoparticle mixed hemimicelle sorbents for extraction of several typical phenolic compounds from environmental water samples. *J. Chromatogr A.* 2008; 1188:140-147.
10. Zhu YM, Luo BB, Wan SC, Ma ZJ, Li YJ. Influence of Organic Additives on Shape and Adsorbing Properties of Nano-Fe₃O₄ Particles. *Adv. Mater. Res.* 454:41-5.
11. Samarghandi M, Ahmadzadeh A, Asgari G, Hamadan I. Synthesis of Fe₃O₄ Nanoparticles and Its Performance on the Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solutions. *J Mazand Univ Med Sci* 2013; 23: 175-187.[In Persian]
12. Xu X, Shen H, Xu J, Xie M, Li X. The colloidal stability and core-shell structure of magnetite nanoparticles coated with alginate. *Appl. Surf. Sci.* 2006;253:2158-64.
13. Han XL, Wang W, Ma XJ. Adsorption characteristics of methylene blue onto low cost biomass material lotus leaf. *Chem Eng J* 2011; 171:1-8.
14. Ekhlesi L, Younesi H, Mehraban Z, Bahramifar N. Synthesis and Application of Chitosan Nanoparticles for Removal of Lead Ions from Aqueous Solutions. *J w.w.c.e.* 2011; 24(1):10-18. [In Persian]
15. Duranoglu D, Trochimczuk AW, Beker U. Kinetics and thermodynamics of hexavalent chromium adsorption on to activated carbon derived from acrylonitrile-divinylbenzene copolymer. *Chem. Eng. J.* 2012;187:193-202.
16. Yao B, Ni C, Xiong C, Zhu C, Huang B. Hydrophobic modification of sodium alginate and its application in drug controlled release. *Bioprocess. Biosyst. Eng.* 2010;33:457-63.
17. Shirmardi M, Khodarahmi F, Heidari F, Naeimabadi A, Vosughi Niri M, Jafari J. Application of oxidized multiwall carbon nanotubes as a novel adsorbent for removal of Acid Red 18 dye from aqueous solution. *J. North Khorasan Univ Med Sci.* 2012;4 :335-347. [In Persian]
18. Shokoohi R, Vatanpoor V, Zarrabi M, Vatani A. Adsorption of Acid Red 18 (AR18) by activated carbon from poplar wood-A kinetic and equilibrium study. *E-J. Chem.* 2010; 7:65-72.
19. Shirmardi M, Mesdaghinia A, Mahvi AH, Nasser S, Nabizadeh R. Kinetics and equilibrium studies on adsorption of acid red 18 (Azo-Dye) using multiwall carbon nanotubes (MWCNTs) from aqueous solution. *E-J. Chem.* 2012;9:2371-2383.
20. Luo P, Zhao Y, Zhang B, Liu J, Yang Y, Liu J. Study on the adsorption of Neutral Red from aqueous solution onto halloysite nanotubes. *Water. Res.* 2010; 44:1489-1497.
21. Mohamed M, Ouki SK. Kinetic and Removal Mechanisms of Ethylbenzene from Contaminated Solutions by Chitin and Chitosan. *Water Air Soil Pollut.* 2011;220:131-140.
22. Madrakian T, Afkhami A, Mahmood-Kashani H, Ahmadi M. Adsorption of some cationic and anionic dyes on magnetite nanoparticles-modified activated carbon from aqueous solutions: equilibrium and kinetics study. *J Iran Chem Soc.* 2013; 10:481-9.
23. Bonyadinejad GR, Nateghi R, Mehdi Amin M, Assadi A. Nickel oxide nanoparticles application as an efficient adsorbent for dye removal from synthetic wastewater treatment. *J Health Syst.* 2010;6:1015-1021.[In Persian]
24. Ghaneian MT, Ehrampoush MH, Rahimi S, Ghanizadeh GH, Askarshahi M. Adsorption of Reactive Red 198 Dye on TiO₂ Nano-particle from Synthetic Wastewater. *J Sch Health Yazd.* 2010;9 :59-70. [In Persian]
25. Moussavi G, Mahmoudi M. Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles. *J Hazard Mater.* 2009;168:806-812.

Performance Evaluation of Magnetite Nanoparticles Modified with Sodium Alginate for the Removal of Acid Red 18 Dye from Aqueous Solutions

Mohammad Reza Samarghandi¹, Alireza Rahmani², Reza Shokoohi³, zohreh Berizi^{4*}

1. Department of Environmental Health, Health Sciences Research Center, Faculty of Health, Hamadan University of Medical Sciences and Health Services, Hamadan, Iran

2. Department of Environmental Health, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

3. Department of Environmental Health, Faculty of Health, Hamadan University of Medical Sciences and Health Services, Hamadan, Iran

4. MSc Student in Environmental Health, Faculty of Health, Hamadan University of Medical Sciences and Health Services, Hamadan, Iran

E-mail: z.berizi@yahoo.com

Received: 25 Aug 2013 ; Accepted: 15 Jan 2014

ABSTRACT

Background: Azo dyes have many applications in various industries. In addition to Mutagenic and carcinogenic potential to humans, these materials cause the production of toxic byproducts in the aqueous solutions. In this study, magnetite nanoparticles were synthesized with modified sodium alginate. Then their efficiencies in absorbing Acid Red 18 dye were investigated.

Methods: First, magnetite nanoparticles were synthesized by chemical co-precipitation method and then modified magnetite nanoparticles were evaluated as an adsorbent for Acid Red 18 dye adsorption. TGA test was used for proving modified magnetite nanoparticles coating.

The effects of pH, contact time, nanoparticles and Acid Red 18 dye concentrations were studied.

Residual concentration of Acid Red 18 dye was read using a spectrophotometer at a wavelength of 508 nm. Data was explained by the Langmuir isotherm and Freundlich models.

Results: In optimal conditions of operation including pH = 5, contact time = 30 minutes, adsorbent dose 0/2gr/l and the initial concentration of Acid Red 18 dye = 50 mg/l, removal efficiency of the process was obtained over 95 %. These studies also showed that Acid Red 18 absorption pattern has more conformity with the Freundlich model.

Conclusion: The results showed that sodium alginate is a convenient and inexpensive coating for magnetite nanoparticles; also it has high efficiency to absorb dye Acid Red 18 in a short time.

Keywords: Magnetite nanoparticles, sodium alginate, Acid Red 18 dye, adsorption isotherm