

Optimization of Red 46 Dye Removal Using Magnetic Polymeric Adsorbent Prepared from Polyacrylonitrile Fibers

K. Rahimi¹, R. Mirzaee², A. Akbari³, N. Mir Ghafari⁴, A. Younesnia Lahi⁵

1. Former Graduate Student, Dept. of Environment, Faculty of Natural Resources and Earth Science, University of Kashan, Kashan, Iran
2. Assist. Prof., Dept. of Environment, Faculty of Natural Resources and Earth Science, University of Kashan, Kashan, Iran
(Corresponding Author) i_mirzaei@yahoo.com
3. Assoc. Prof., Dept. of Art and Architecture, University of Kashan, Kashan, Iran
4. Assoc. Prof., Dept. of Environment, Isfahan University of Tech., Isfahan, Iran
5. PhD of Nanochemistry, University of Kashan, Kashan, Iran

(Received Jan. 5, 2018 Accepted Apr. 15, 2018)

To cite this article :

Rahimi, K., Mirzaee, R., Akbari, A., Mir Ghafari, N., Younesnia Lahi, A., 2019, "Optimization of red 46 dye removal using magnetic polymeric adsorbent prepared from polyacrylonitrile fibers." Journal of Water and Wastewater, 30(4), 109-121. Doi: 10.22093/wwj.2018.1103405.2585. (In Persian)

Abstract

Textile industry wastewater in addition to its toxicity for organisms led to changes such as decreased water transparency and sunlight penetration and increase in chemical oxygen demand. Therefore, this study was carried out with the aim of removal of cationic red 46 dye from aqueous solution. For this purpose, the magnetic polymeric composite of graphite oxide nanoparticles (GO) and magnetic nanoparticles (MNP) in the matrix of polyacrylonitrile fiber (WPAN) at micro size by electrospinning method was prepared. The XRD and SEM tests were used to determine the polymeric adsorbent characteristics. Magnetic properties of magnetic nanoparticles and polymeric adsorbent were measured using vibrating sample magnetometer (VSM) analysis. Batch adsorption tests were optimized using the L16 orthogonal array of Taguchi method. The effects of variables including pH, adsorbent dosage, initial dye concentration and contact time on the dye removal were examined and the most influential factor in the removal of dye was pH. The adsorption isotherm data were well-fitted to Freundlich isothermal model ($R^2 = 0.99$). Furthermore, adsorption kinetics of the dye followed pseudo-second-order model. Based on these results, the polymeric composite was an effective adsorbent for dye removal with efficiency over 96% and with quick separation for dye removal from aquatic solution.

Keywords: Polymeric Adsorbent, Cationic Red 46 Dye, Optimization, Dye Removal.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۰، شماره ۴، صفحه: ۱۲۱-۱۰۹

بهینه‌سازی حذف رنگزای قرمز ۴۶ به وسیله جاذب پلیمری - مغناطیسی تهیه شده از الیاف پلی‌اکریلونیتریل

کامران رحیمی^۱، روح اله میرزایی^۲، احمد اکبری^۳، نوراله میرغفاری^۴، آرش یونس نیالهی^۵

۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد، گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم زمین، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

۲- استادیار، گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم زمین، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

i_mirzaei@yahoo.com (نویسنده مسئول)

۳- دانشیار، دانشکده معماری و هنر، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

۴- دانشیار، گروه محیط زیست، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

۵- دانش آموخته دکترای نانوشیمی، پژوهشکده نانو، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

پذیرش ۹۷/۱/۲۶

دریافت ۹۷/۱۰/۱۵

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

رحیمی، ک.، میرزایی، ر.، اکبری، ا.، میرغفاری، ن.، یونس نیالهی، آ.، ۱۳۹۸، "بهینه‌سازی حذف رنگزای قرمز ۴۶ به وسیله جاذب پلیمری - مغناطیسی تهیه شده از الیاف پلی‌اکریلونیتریل" مجله آب و فاضلاب، ۳۰(۴): ۱۰۹-۱۲۱. Doi: 10.22093/wwj.2018.113405.2585

چکیده

فاضلاب صنایع نساجی برای موجودات زنده سمی است. این فاضلاب باعث تغییراتی مانند کاهش شفافیت آب، کاهش نفوذپذیری نور خورشید و افزایش COD می‌شود. از این رو، این پژوهش با هدف جداسازی رنگزای کاتیونی ۴۶ از محلول آبی انجام شد. به این منظور کامپوزیت پلیمری مغناطیسی در اندازه میکرو از نانوذرات اکسید گرافیت و نانوذرات مگنتیک (MNP) در ماتریسی از الیاف پلی‌اکریلونیتریل بر اساس روش الکترواسپینینگ تهیه شد. شناسایی ویژگی‌های جاذب پلیمری با استفاده از روش XRD و SEM انجام شد. با استفاده از آنالیز ارتعاشات مغناطیسی نمونه (VSM) میزان مغناطیس اشباع نانوذرات مگنتیک و جاذب پلیمری اندازه‌گیری شد. آزمایش‌های جذب سطحی با استفاده از روش تاگچی طرح‌ریزی شد. اثر متغیرهای pH، مقدار جاذب، غلظت اولیه رنگزا و زمان تماس بر حذف رنگزا مورد بررسی قرار گرفت و پارامتر pH مؤثرترین فاکتور در حذف رنگزا بود. داده‌های ایزوترم جذب نشان داد که جذب رنگزا با مدل فروندلیچ تطابق بهتری دارد ($R^2 = 0/99$). علاوه بر این، سینتیک جذب رنگزا از مدل شبه مرتبه دوم پیروی کرد. بر اساس نتایج، ترکیب پلیمری ساخته شده، جاذبی مؤثر برای حذف رنگزا با راندمان بیش از ۹۶ درصد و قابلیت جداسازی سریع و راحت از محلول آبی است.

واژه‌های کلیدی: جاذب پلیمری، رنگزای کاتیونی قرمز ۴۶، بهینه‌سازی، حذف رنگزا

۱- مقدمه

کردن ترکیبات آروماتیک و فلزات سنگین موجب بروز سمیت می‌شوند (Forgacs et al., 2004, Artica et al. and Bayramovglu, 2007) روش‌های متعدد فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی برای حذف رنگزا از محلول آبی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. این روش‌ها به علت هزینه‌های زیاد و عدم فراهم نمودن امکانات و شرایط لازم برای انجام آن‌ها، به صورت گسترده در مقیاس‌های بزرگ مورد استفاده نگرفته‌اند (Ramirez-Montoua et al., 2014, Reddy and Lee, 2013)

پساب حاصل از صنایع چرم، صنایع غذایی، تولید مواد آرایشی، کاغذسازی، رنگرزی و نساجی پساب‌های رنگزا هستند که از میان این صنایع، کارخانه‌های تولید فرش و کارگاه‌های رنگرزی بیشترین سهم را در تولید فاضلاب‌های رنگی دارند. به نحوی که حدود ۱۰-۲۰ درصد از رنگزای مصرفی در این صنایع وارد فاضلاب تولیدی می‌شود (El- Aassara et al., 2016). ورود رنگزا به اکوسیستم‌های آبی منجر به کاهش نفوذ نور و در نتیجه کاهش فتوسنتز می‌شود. علاوه بر این، رنگزاها از طریق وارد

که جداسازی آن‌ها سخت است (Khaled et al., 2009, Travlou et al. 2013).

این پژوهش با هدف ساخت پلیمرهای مغناطیسی اصلاح شده با نانوذرات اکسید گرافیت و استفاده از آن‌ها برای بهینه‌سازی حذف رنگزای کاتیونی قرمز ۴۶ با روش طراحی آزمایش‌های تاگوچی^۲ و مقایسه اثر متغیرهای زمان تماس، مقدار جاذب، غلظت اولیه محلول رنگزا و pH بر روند حذف رنگزای قرمز ۴۶ انجام شد.

۲- مواد و روش‌ها

الیاف پلی اکریلونیتریل از کارخانه فرش کاشان تهیه شد. نانوذرات اکسید گرافیت از شرکت نانومتريال^۳ آمریکا و سدیم هیدروکسید، اسید هیدروکلریک و محلول آمونیوم هیدروکسید ۲۰ درصد از شرکت مرک^۴ آلمان خریداری شد. رنگزای کاتیونی قرمز ۴۶ از رنگزاهای بازی با فرمول مولکولی $C_{12}H_{21}BrN_6$ و خلوص ۹۹ درصد با وزن مولکولی ۳۷۵/۵ از شرکت الوان ثابت تهیه شد.

۲-۱- ساخت جاذب

۲-۱-۱- ساخت نانوذرات مگنتیک

برای ساخت نانوذرات مگنتیک^۵، محلولی از آهن II و آهن III به نسبت مولی ۱ به ۲ تهیه شد. به این منظور ۰/۰۲ مول کلرید آهن II ۴ آب (FeCl₂.4H₂O) و ۰/۰۴ مول کلرید آهن III ۶ آب (FeCl₃.6H₂O) در بالن سه دهانه با ۷۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه مخلوط شد. بالن حاوی نمک‌های آهن و آب دیونیزه، در دمای ۷۰ درجه به مدت ۲ ساعت در داخل حمام آب بر روی دستگاه همزن مغناطیسی قرار گرفت. جریان گاز آرگون به میزان ۳۰ میلی‌گرم بر دقیقه از محلول عبور داده شد و محلول آمونیاک ۲۰ درصد، قطره قطره به آن اضافه شد تا pH محلول به حدود ۱۰ برسد. بعد از انجام واکنش، ترکیب حاصل چند مرتبه با آب دوبار تقطیر و یک مرتبه با اتانول شست‌وشو داده شد و سپس به مدت ۱۲ ساعت در آون با دمای ۶۰ درجه سلسیوس قرار داده شد. سپس نانوذرات مگنتیک در دمای اتاق سرد و برای استفاده بعدی نگهداری شد (Yang et al. 2015).

از میان روش‌های گسترده‌ای که برای حذف رنگزا مورد استفاده قرار گرفته‌اند، فرایند جذب سطحی به‌علت سادگی فرایند، انعطاف‌پذیری در انتخاب جاذب‌های گوناگون و ارزان قیمت، عدم تولید لجن و آلاینده‌های ثانویه ناشی از فرایند جذب و قابلیت استفاده برای حذف انواع مواد رنگزا، در میان سایر روش‌ها مناسب‌تر است (El-Haddad et al., 2013). در این فرایند، جاذب قابل استفاده مجدد است و ماده آلاینده از سطح آن بازیافت می‌شود (Fu and Wang, 2011).

تاکنون جاذب‌های گوناگونی مورد بررسی قرار گرفته‌اند که از میان آن‌ها می‌توان به خاکستر فرار، کربن فعال، اکسیدهای آهن و اکسید سایر فلزات، پلیمرها و نانوذرات اشاره کرد (Iram et al., 2010).

امروزه پژوهشگران زیادی کاربرد پلیمرهای طبیعی و مصنوعی را برای تصفیه آب و پساب مورد بررسی قرار دادند، به‌نحوی که سنتز و مشخصه‌یابی پلیمرهای مغناطیسی به‌عنوان موضوعی مهم و جدید در ۱۰ سال اخیر مورد بررسی پژوهشگران قرار گرفته است. پلیمرهای مغناطیسی یا پاسخگو به میدان مغناطیسی، به‌وسیله قرار دادن نانو یا میکروذرات مگنتیک (Fe₃O₄) درون دانه‌های پلیمری به‌وجود می‌آیند و این خصوصیت باعث می‌شود که در حضور یک میدان مغناطیسی خارجی، دانه‌های پلیمری به سمت میدان حرکت کنند (Philippova et al., 2011). این خاصیت پلیمرهای مغناطیسی در فرایند جذب سطحی آلاینده‌ها موجب می‌شود که با استفاده از یک میدان مغناطیسی خارجی به راحتی و در کمترین زمان و با حداقل هزینه، جاذب و ماده آلاینده جذب شده بر روی آن از محلول آبی جدا شوند (Miranda et al., 2014).

نانوذرات اکسید گرافیت^۱ با دارا بودن گروه‌های عاملی متعدد مانند کربوکسیل، هیدروکسیل و اپوکسی در سطح خود و بارهای منفی ناشی از این گروه‌ها بر روی صفحات کربنی، توانایی خوبی برای ایجاد پیوندهای شیمیایی با سایر ترکیبات دارند. همچنین، این گروه‌های عاملی به دلیل دارا بودن اتم‌های اکسیژن فراوان در ساختار خود (Kyzas et al., 2014, Travlou et al., 2013) موجب پراکندگی و انحلال کامل نانوذرات اکسید گرافیت در آب شده و مخلوطی پایدار از آب و اکسید گرافیت را به‌وجود می‌آورند

² Taguchi

³ Nanomaterials

⁴ Merck

⁵ Magnetic Nano Particles (MNP)

¹ Graphite Oxide (GO)



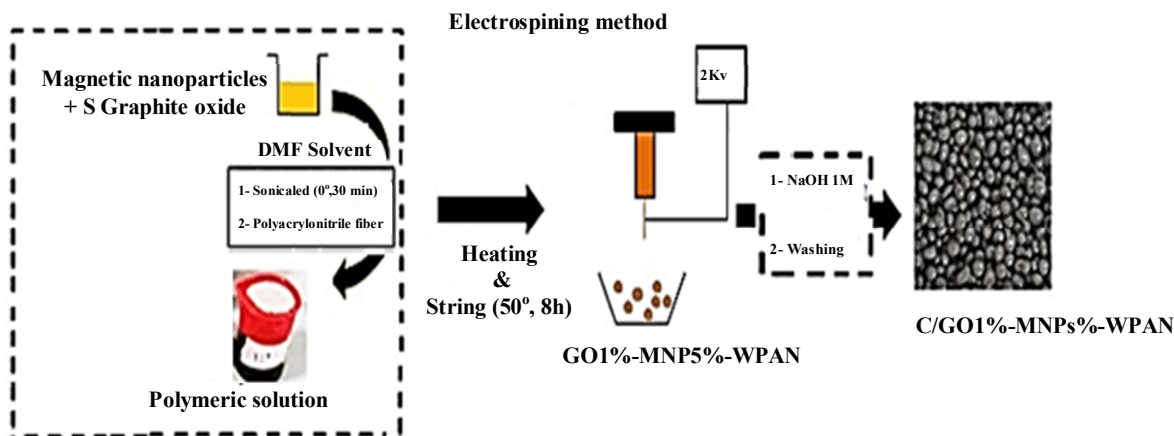


Fig. 1. Representation of spherical polymers from polyacrylonitrile fiber

شکل ۱ - فرایند تهیه جاذب پلیمری مغناطیسی از الیاف پلی‌اکریلونیتریل

۲-۱-۳- اصلاح سطح جاذب پلیمری

پلیمرهای مغناطیسی به منظور عامل دار شدن با گروه عاملی کربوکسیلات (C)، به مدت ۲ ساعت در محلول سود دو مولار غوطه‌ور شدند و پس از چند بار شست‌وشو با آب دوبار تقطیر، به مدت یک شبانه روز در آن با دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک شدند. سپس جاذب پلیمری مغناطیسی - C/GO1% -MNP5% WPAN در دمای اتاق سرد شد. شکل ۱ فرایند تهیه جاذب‌های پلیمری مغناطیسی را نشان می‌دهد.

۲-۲- شناسایی جاذب پلیمری

به منظور تعیین مشخصات نانوذرات مگنتیک و اکسید گرافیت و گوی‌های پلیمری از آنالیز XRD^۲ استفاده شد. الگوهای XRD نمونه‌ها با استفاده از دستگاه پراش سنج اشعه ایکس مجهز به پرتو تک فام k α با طول موج ۱/۵۴۰۶ آنگستروم و ولتاژ ۴۰ کیلو ولت و شدت جریان ۳۰ میلی‌آمپر در دانشگاه کاشان انجام شد. شناسایی شکل و اندازه نانوذرات و ترکیبات پلیمری ساخته شده با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی^۳ انجام شد. خاصیت مغناطیسی نانوذرات مگنتیک و پلیمرهای ساخته شده توسط دستگاه مغناطومتر ارتعاشی^۴ در دانشگاه کاشان اندازه‌گیری شد.

۲-۱-۲- ساخت جاذب پلیمری - مغناطیسی

ساخت جاذب پلیمری بر اساس ترکیب ۱۴ درصد وزنی الیاف پلی‌اکریلونیتریل در حلال دی‌متیل فرم‌آمید^۱ انجام شد. همچنین ترکیب نانوذرات مگنتیک و اکسید گرافیت در ساختار پلیمری به ترتیب بر اساس ۵ درصد و ۱ درصد از وزن الیاف پلی‌اکریلونیتریل انجام شد. به این صورت که برای ساخت ۱۰ گرم محلول ۱۴ درصدی از ترکیب پلیمری مورد نظر، مقدار ۰/۰۷ گرم نانوذرات مگنتیک به همراه ۰/۱۴ گرم نانوذرات اکسید گرافیت در یک بشر ۲۵ میلی‌لیتری ریخته شد. سپس، ۹/۱۵ میلی‌لیتر حلال DMF به آن اضافه شد. به منظور اختلاط کامل نانوذرات و حلال DMF، مخلوط حاصل به مدت ۳۰ دقیقه درون حمام آب التراسونیک قرار داده شد و ۱/۴ گرم الیاف پلی‌اکریلونیتریل (WPAN) به محلول اضافه شد. مخلوط حاصل به مدت ۸ ساعت بر روی دستگاه همزن مغناطیسی در دمای ۵۰ درجه سلسیوس قرار داده شد. سپس با سرنگ ۲ میلی‌لیتری مکش شد و در دستگاه الکتروروسی قرار گرفت. با اعمال نرخ جریان ۵ میلی‌گرم بر دقیقه و اعمال مقدار ولتاژ ۲ کیلو ولت بر نازل، مهره‌های پلیمری مغناطیسی اصلاح شده با نانوذرات اکسید گرافیت در ظرف آب مقطر جمع‌آوری شدند. سپس چند مرتبه با آب مقطر شست‌وشو شده و به مدت یک شبانه روز در آن با دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک شدند.

^۲ X-Ray Diffraction (XRD)

^۳ Scanning Electron Microscope (SEM)

^۴ Vibrating-Sample Magnetoeter (VSM)

^۱ Dimethyl Formamide (DMF)

۳-۲- پژوهش‌های حذف رنگزا

آزمایش‌های جذب سطحی رنگزای بازی قرمز ۴۶ در شرایط ناپیوسته در دمای آزمایشگاه 25 ± 2 درجه سلسیوس انجام شد. برای بهینه‌سازی فرایند حذف رنگزا، با استفاده از نرم‌افزار مینی تب^۱ ۱۰۱۷ آرایه ارتوگونالی (۴۴) Le انتخاب شد و شرایط آزمایشگاهی مطابق با جدول ۱ مشخص شد. مخلوط‌های تهیه شده در ارلن‌های ۱۰۰ میلی‌لیتری حاوی ۵۰ میلی‌لیتر از محلول رنگزا با سرعت ۱۴۰ دور بر دقیقه هم زده شد. برای تنظیم pH از محلول‌های HCl و NaOH با غلظت‌های ۱ و ۰/۱ مولار استفاده شد. در نهایت جذب با آهن ربای خارجی از مخلوط خارج شد. مقدار جذب رنگزا بلافاصله توسط دستگاه UV-Visible اسپکتروفوتومتری مدل Unico 2100 ساخت آمریکا در حداکثر طول موج برابر ۵۳۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. راندمان حذف آلودگی توسط معادله ۱ و مقدار رنگزای جذب شده به ازای واحد وزن جذب توسط معادله ۲ محاسبه شد

$$R\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_t)V}{M} \quad (2)$$

در این معادلات

C_0 غلظت اولیه محلول رنگزای و C_t غلظت در زمان t بر حسب میلی‌گرم بر لیتر، V حجم محلول رنگزا بر حسب لیتر و M جرم جذب بر حسب گرم است (Khaled et al., 2009).

جدول ۱ - فاکتورهای قابل کنترل و سطوح آن‌ها برای بهینه‌سازی حذف رنگزای بازی قرمز ۴۶

Table 1. Controllable factors and their levels for optimization of BR 46 dye removal

Factor	Discription	Level 1	Level 2	Level 3	Level 4
A	Concentration (mg/l)	20	40	60	80
B	Dose (g)	0.05	0.10	0.15	0.20
C	pH	5	6	8	11
D	Agitation time (min)	10	30	40	60

¹ Minitab

در این پژوهش رویکرد آماری آنالیز میانگین برای تعیین شرایط بهینه اجرا شد. همچنین، میانگین نسبت S/N (عوامل کنترل پذیر، عوامل سیگنال (S) به عوامل غیر قابل کنترل، عوامل نویز (N)) برای تمام آزمایش‌های به دست آمد. مدل‌های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای کنترل مکانیسم فرایند جذب مانند واکنش شیمیایی و انتقال جرم استفاده شدند. مدل‌های سینتیک جذب رنگزا در شرایط بهینه جذب و در زمان ۱، ۵، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۵ دقیقه رسم شد. شکل خطی مدل شبه مرتبه اول با معادله ۳ و شکل خطی مدل شبه مرتبه دوم با معادله ۴ محاسبه شد

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{K_1}{2.303}\right) t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

که در این معادلات

q_e و q_t به ترتیب مقدار رنگزا جذب شده در زمان تعادل و در زمان t بر حسب دقیقه، K_1 ثابت معادله شبه مرتبه اول بر حسب یک بر دقیقه و K_2 ثابت معادله شبه مرتبه دوم (min.g/mg) است (Ding et al., 2007)

به منظور توصیف همدمای جذب از مدل‌های ایزوترم استفاده شد. مدل ایزوترم لانگمیر^۲ پیشنهاد می‌کند که جذب به صورت تک لایه و در سطح همگن انجام شده است و همه مناطق دارای انرژی جذبی برابری هستند. مدل همدمای فروندلیچ^۳، جذب در سیستم ناهمگن را توصیف می‌کند (Chen et al., 2008). به منظور بررسی داده‌های جذب با مدل‌های ایزوترم، جذب رنگزا در غلظت ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۴۰ و ۶۰ میلی‌گرم در لیتر در شرایط بهینه جذب مورد بررسی قرار گرفت. معادلات ۵ و ۶ به ترتیب شکل خطی ایزوترم‌های لانگمیر و فروندلیچ را نشان می‌دهد

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (5)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} (\log C_e) \quad (6)$$

که در این معادلات

² Langmuir Adsorption Isotherm

³ Freundlich Adsorption Isotherm



حالت کلوخه شده نانوذرات، اندازه تقریبی آن‌ها را نیز نشان می‌دهد. بر این اساس، نانوذرات مگنتیک اکثراً حدود ۵۰ نانومتر و نانوذرات اکسید گرافیت نیز اکثراً حدود ۷۵ نانومتر هستند.

تصاویر SEM از سطح مقطع و سطح پلیمر ساخته شده در شکل ۳- c و d به ترتیب نشان داده است. بر اساس این تصویر، پلیمر ساخته شده دارای منافذ بزرگ و متوسط (مزو و ماکرو پورس) و دارای قطر متوسط ۱/۵۱ میلی‌متر است. آنالیز VSM نانوذرات مگنتیک در شکل ۴- a و جاذب پلیمری ساخته شد در شکل ۴- b نشان داده شده است. میزان مغناطیس اشباع نانوذرات مگنتیک برابر ۴۲ (emu/g) و جاذب پلیمری برابر ۲/۴ (emu/g) است. از طرف دیگر کاهش میزان مغناطیس اشباع در پلیمرهای ساخته شده به علت پوشش ماتریسی از پلیمرهای دیامغناطیس در سطح نانوذرات مگنتیک است (Liu et al., 2011).

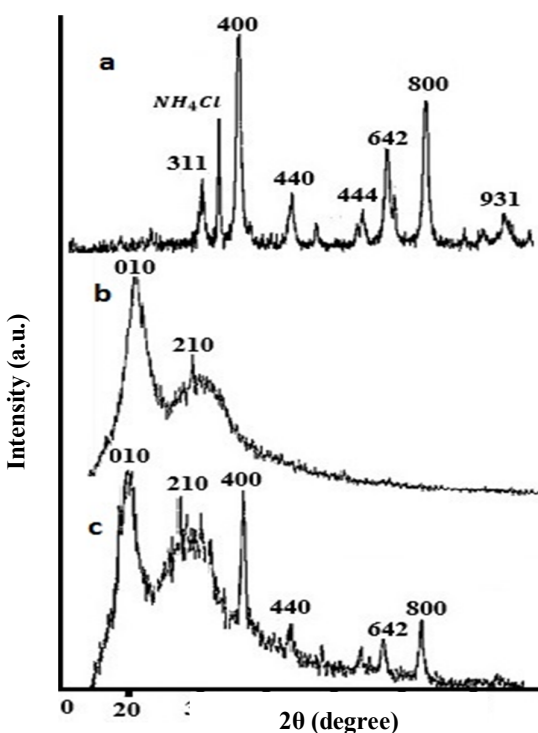


Fig. 2. XRD patterns of magnetic nanoparticles (a), graphite oxide (b) and polymeric adsorbent (c)
 شکل ۲- طیف XRD نانوذرات مگنتیک (a)، اکسید گرافیت (b) و جاذب پلیمری (c)

C_e غلظت تعادلی رنگزا در محلول بر حسب میلی‌گرم در لیتر، q_e مقدار جذب تعادلی بر حسب میلی‌گرم بر گرم، q_m حداکثر ظرفیت جذب سطحی بر حسب میلی‌گرم بر گرم و K_L ثابت لانگمیر است و انرژی جذب سطحی و میل ترکیبی مکان‌های اتصال را نشان می‌دهد. K_F ثابت فروندلیچ بر حسب میلی‌گرم بر گرم و نشان دهنده ظرفیت جذبی جاذب است، n توان فروندلیچ است که سختی یا شدت جذب را نشان می‌دهد (Rozada et al., 2007).

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی خصوصیات نانوذرات و جاذب پلیمری

آنالیز XRD مربوط به نانوذرات مگنتیک در شکل ۲- a نشان داده شده است. با توجه به این نمودار، نانوذرات مگنتیک دارای پیک‌هایی در زاویه $۳۰/۴۸$ ، $۳۵/۸۴$ ، $۴۳/۵۳$ ، $۵۳/۸۲$ ، $۵۷/۴۲$ ، $۶۳/۵۳$ و $۷۴/۳۸$ درجه است که به ترتیب مربوط به پراش صفحات ۳۱۱، ۴۰۰، ۴۴۰، ۴۴۴، ۶۴۲، ۸۰۰ و ۹۳۱ از ساختار مکعبی نانوذرات مگنتیک است. نتایج حاصل از طیف XRD مربوط به نانوذرات اکسید گرافیت در شکل ۲- b نشان داده شده است. این الگو دارای یک پیک بلند در زاویه $۲۴/۷۷$ درجه و یک پیک متوسط در زاویه $۴۳/۶۱$ درجه است که به ترتیب مربوط به پراش صفحات ۰۰۲ و ۱۰۱ از نانوذرات اکسید گرافیت است. مطابق با این طیف، نانوذرات اکسید گرافیت دارای کریستال‌های شش گوشه هستند. طیف XRD مربوط به ترکیب پلیمری ساخته شده در شکل ۲- c نشان داده شده است. در این طیف، پیک‌های موجود در زاویه ۲θ برابر $۱۶/۹۸$ درجه مربوط به پراش صفحه (۰۱۰) از ساختمان پلیمر اکریلیک، پیک $۳۵/۸۴$ ، $۴۳/۵۶$ ، $۵۷/۴۳$ و $۶۳/۰۳$ درجه به ترتیب مربوط به پراش صفحات ۴۰۰، ۶۴۲، ۴۴۰ از ساختار نانوذرات مگنتیک است.

این نتایج به‌خوبی نشان داد که نانوذرات Fe_3O_4 با ساختار مکعبی در پلیمر سنتز شده وجود دارد. علاوه بر این، پیک مربوط به صفحه ۰۰۲ از نانوذرات اکسید گرافیت، در محدود 2θ برابر ۲۰ تا ۳۰ درجه احتمالاً در زیر نویزهای طیف XRD پلیمر پلی‌اکریلونیتریل قرار گرفته است. تصاویر SEM مربوط به نانوذرات مگنتیک و نانوذرات اکسید گرافیت در شکل ۳- a و b به ترتیب نشان داده شده است. این تصاویر علاوه بر نشان دادن

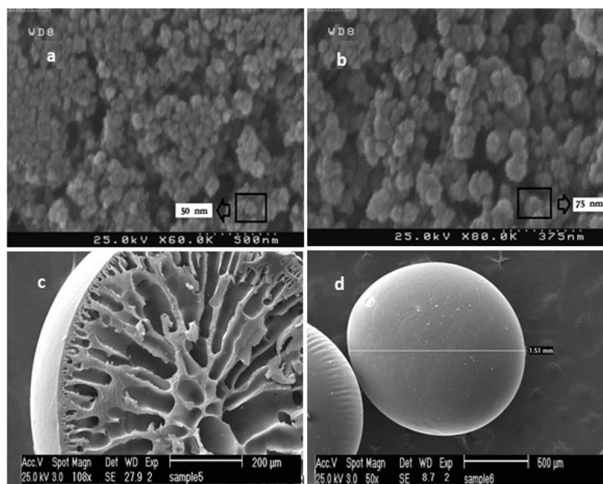


Fig. 3. SEM images of magnetic nanoparticles (a), graphite oxide nanoparticles (b), cross section (c) and surface (d) of polymeric adsorbent

شکل ۳ - تصویر SEM از نانوذرات مگنتیک (a)، نانوذرات اکسید گرافیت (b)، مقطع (c) و سطح (d) جاذب پلیمری

۳-۲-۱- غلظت اولیه محلول رنگزا

نتایج حاصل از بهینه‌سازی حذف رنگزا نشان داد که با افزایش مقدار غلظت اولیه، نسبت S/N و حذف رنگزا کاهش پیدا می‌کند (شکل ۵-۵) که احتمالاً به دلیل اشباع سایت‌های فعال در جاذب با افزایش غلظت رنگزا است. از طرف دیگر، این امر به دلیل افزایش دافعه میان مولکول‌های رنگزا ناشی از افزایش غلظت آن است که مانع از جذب شدن آنها توسط جاذب می‌شود (Kaouah et al., 2013).

۳-۲-۲- مقدار جاذب

با افزایش مقدار جاذب نسبت S/N افزایش پیدا می‌کند (شکل ۵-۵). پس از مدتی افزایش جاذب تأثیر چندانی در حذف ندارد که این امر احتمالاً به دلیل آن است که با افزایش جاذب، کل فضای فعال در جذب سطحی افزایش پیدا می‌کند و در همان زمان، به دلیل افزایش مقدار جاذب، دافعه میان جاذب‌ها با یکدیگر بیشتر از جاذبه میان پلیمرها و رنگزا است (Moradi Dehghani et al., 2014).

۳-۲-۳- pH

تغییر آشکار نسبت S/N در برابر تغییر pH مربوط به ماهیت رنگزا (کاتیونی بودن آن) و همچنین، گروه‌های عاملی آنیونی کربوکسیلات بر سطح جاذب است (شکل ۵-۵). با توجه به اینکه

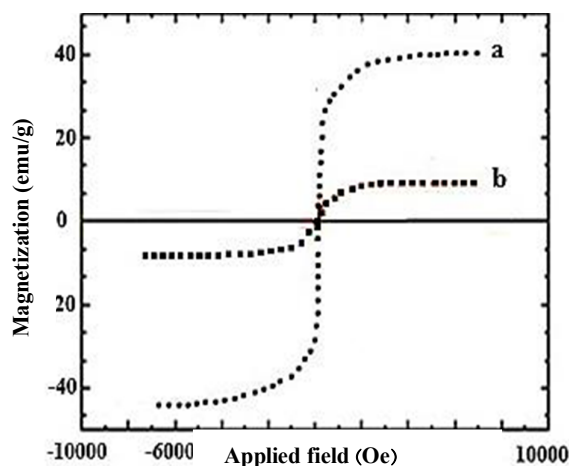


Fig. 4. VSM image of magnetic nanoparticles (a) and polymeric adsorbent (b)

شکل ۴ - تصویر VSM از نانوذرات مگنتیک (a) و جاذب پلیمری (b).

۳-۲-۲- بهینه‌سازی حذف رنگزا

جدول ۲ نتایج به دست آمده و مقادیر S/N مربوط به هر کدام از آزمایش‌ها را نشان می‌دهد. این نتایج نشان می‌دهد که آزمایش ۴ دارای حداکثر مقدار نسبت S/N برابر ۳۹/۸۱ و همچنین حداکثر میانگین درصد حذف ۹۷/۸۴ درصد است. شکل ۵ نشان‌دهنده مقادیر S/N برای سطوح پارامترهای موجود در بهینه‌سازی حذف رنگزا است.



جدول ۲- مقادیر حذف و نسبت‌های S/N برای هر آزمایش

Table 2. Removal and S/N ratio for each experiment

Test	Factor				PRE(%)			S/N
	A	B	C	D	C	B	Mean R	
1	20	0.05	5	10	42.30	42.36	42.33	32.53
2	20	0.10	6	30	68.25	68.00	65.12	36.66
3	20	0.15	8	40	78.13	78.90	78.51	37.89
4	20	0.20	11	60	97.80	97.89	97.84	39.81
5	40	0.05	6	40	36.20	36.90	36.55	31.25
6	40	0.10	5	60	38.20	37.25	37.72	31.53
7	40	0.15	11	10	79.70	78.71	79.20	37.97
8	40	0.20	8	30	60.89	58.90	59.89	35.54
9	60	0.05	8	60	44.10	44.80	44.45	32.95
10	60	0.10	11	40	56.37	56.02	56.19	34.99
11	60	0.15	5	30	34.00	3.60	33.80	30.57
12	60	0.20	6	10	36.60	36.80	36.70	31.29
13	80	0.05	11	30	50.28	51.00	50.64	34.08
14	80	0.10	8	10	40.46	40.50	40.48	32.14
15	80	0.15	6	60	38.40	38.80	38.60	31.73
16	80	0.20	5	40	36.96	36.99	36.98	31.35

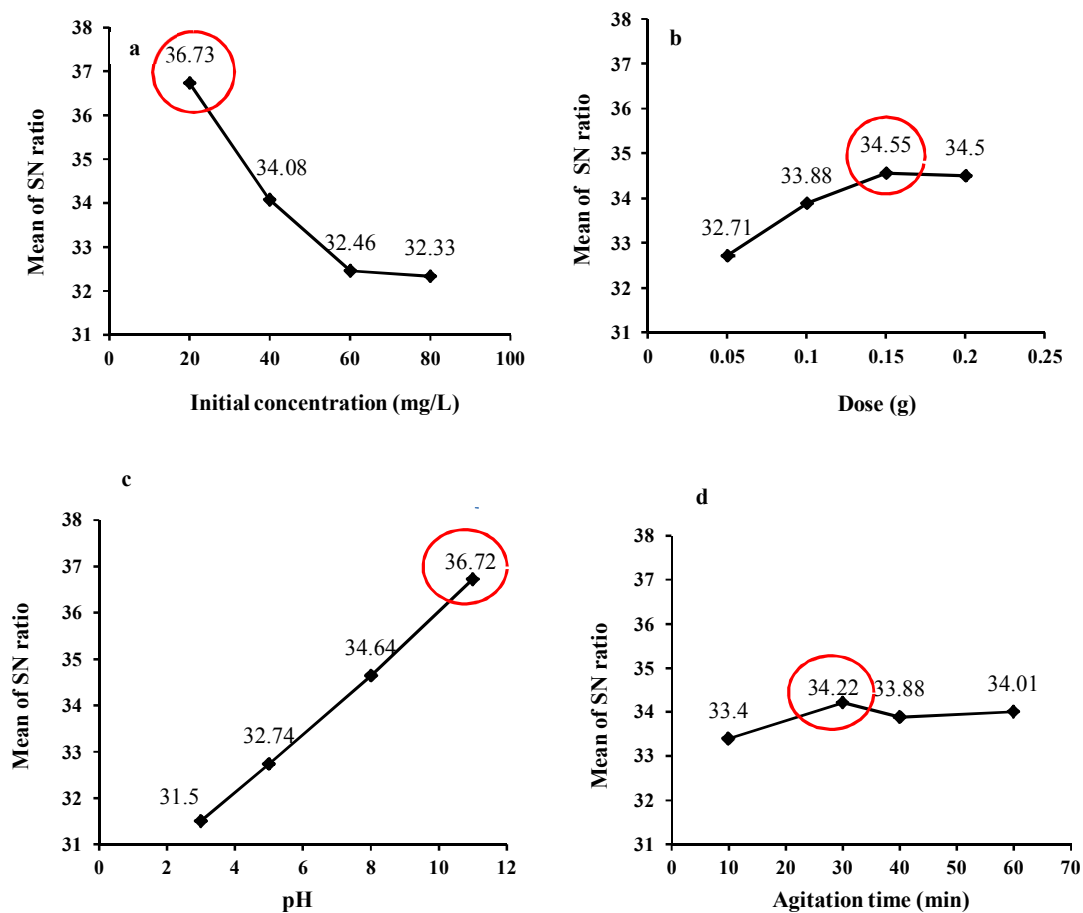


Fig. 5. Mean effects plot for S/N ratio of controllable factors

شکل ۵- اثر فاکتورهای قابل کنترل بر روی نسبت S/N

جدول ۳- آنالیز واریانس میانگین جذب رنگزای بازی

Table 3. Analysis of variance for S/N ratio of each factor

Factor	Degree of freedom	Sum of squares	Mean square	F-value	Percentage of contribution
Initial concentration	3	2324	774.67	16.53	41.97
Dose	3	554.12	184.71	3.94	9.9
pH	3	2509.24	836.55	17.85	44.96
Agitation time (min)	3	52.46	17.49	0.37	0.94
Error	3	140.56	46.85		2.5
Total	15	5580.78			100

خارجی جاذب جذب می‌شوند و پس از آن به حفرات و لایه‌های داخلی راه می‌یابند.

بر این اساس با توجه به انتخاب حداکثر مقدار S/N به‌عنوان پاسخ بهتر، مطابق با شکل ۵، مقدار غلظت ۲۰ میلی‌گرم در لیتر به‌عنوان غلظت بهینه انتخاب شد. همچنین، مقدار جاذب ۰/۱۵ گرم، pH برابر با ۱۱ و زمان ۳۰ دقیقه به‌عنوان مقدار بهینه انتخاب شدند. جدول ۳ نتایج حاصل از انجام آنالیز واریانس^۱ مربوط به فاکتورهای مؤثر در جذب رنگزا را نشان می‌دهد. بر این اساس، فاکتور pH در میان سایر پارامترها با ۴۴/۹۶ درصد بیشترین تأثیر را در حذف رنگزا دارد.

با اسیدی شدن محلول، جذب یون‌های H^+ بر روی جاذب C/GO1%-MNP5%-WPAN منجر به تبدیل گروه عاملی کربوکسیلات به گروه عاملی کربوکسیل شده و دافعه الکترواستاتیک بین بارهای مثبت ایجاد شده بر سطح جاذب و بارهای مثبت رنگزای بازی قرمز ۴۶ مانع از جذب رنگزا بر سطح جاذب می‌شوند (Cengiz et al., 2012).

در pH های بالا به دلیل وجود مقدار کافی از یون‌های OH^- ، سطح جاذب پلیمری دارای بار منفی شده و جاذبه الکترواستاتیک میان رنگزا و سطح جاذب منجر به افزایش جذب می‌شود (Saeed et al., 2008). در نتیجه در pH های قلیایی ۸ و ۱۱ نسبت به pH نسبتاً خنثی ۶ و pH اسیدی ۲ و ۳، مقدار جذب رنگزا بیشتر است. پارامترهای غلظت اولیه، مقدار جاذب و زمان تماس به ترتیب به

رنگزای قرمز ۴۶ یک ترکیب کاتیونی است، با کاهش pH و افزایش یون‌های H^+ بین این یون‌ها و کاتیون‌های رنگزا بر سر اتصال به جایگاه‌های فعال بر روی جاذب‌ها رقابت به وجود می‌آید و جذب رنگزا کاهش می‌یابد (Karim et al., 2009). از طرفی، pH محلول بر روی تفکیک گروه‌های عاملی جاذب نیز اثر گذار بود. با اسیدی شدن محلول، جذب یون‌های H^+ بر روی جاذب منجر به تبدیل گروه عاملی کربوکسیلات به گروه عاملی کربوکسیل شده (Oh et al., 2000) و دافعه الکترواستاتیک بین بارهای مثبت ایجاد شده بر سطح جاذب و بارهای مثبت رنگزای قرمز ۴۶ مانع از جذب رنگزا بر سطح جاذب می‌شوند که این تغییر یکی دیگر از دلایل کاهش جذب رنگزا در محیط اسیدی است (Cengiz et al., 2012).

در pH بالا احتمالاً به دلیل وجود مقادیر کافی از یون‌های OH^- ، سطح جاذب‌های پلیمری دارای بار منفی شده و جاذبه الکترواستاتیک میان رنگزا و سطح جاذب منجر به افزایش جذب می‌شود (Saeed et al., 2008).

۳-۲-۴- زمان تماس

اثر زمان تماس بر روی نسبت S/N نشان داد که جذب رنگزا در زمان ۳۰ دقیقه پس از شروع واکنش به تعادل می‌رسد و در زمان‌های بعدی به کندی صورت می‌گیرد (شکل ۵-d). در ابتدا بیشتر مولکول‌های رنگزا بر روی مکان‌های فعال موجود در سطوح

¹ Analysis of Variance (ANOVA)



جدول ۴- ثابت‌های همدمای لانگمیر و فروندلیچ
Table 4. Langmuir and Freundlich parameters

Langmuir isotherm model			Freundlich isotherm model		
$q_{max}(mg/g)$	$K_L(L/mg)$	R^2	$K_f(mg/g)(L/mg)^{1/n}$	n	R^2
19.80	0.4799	0.95	5.5744	2.175	0.99

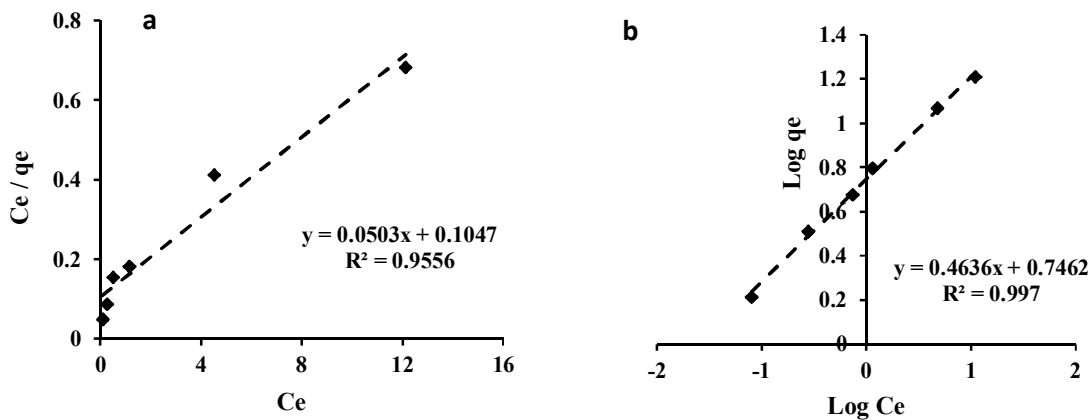


Fig. 6. Langmuir (a) and Freundlich (b) isotherms
شکل ۶- مدل‌های همدمای لانگمیر (a) و فروندلیچ (b)

(غلظت تعادلی) در شکل ۶- b نشان داده شده است. بر اساس نتایج حاصل، ثابت فروندلیچ $(K_f)(m/g)(L/mg)^{1/n}$ برابر ۵/۵۷۴۴ تعیین شد. ثابت n که شاخص بزرگی نسبی و گوناگونی انرژی‌های وابسته به جذب برای رنگزا است، برای جاذب پلیمری بیشتر از ۱ (۲/۱۵۷) است که نشان دهنده زیاد بودن شاخص شدت جذب است (Benhamou et al., 2009, Sheet et al., 2014). در نتیجه، ضرایب تعیین برای مدل فروندلیچ $R^2 = 0.99$ و برای مدل لانگمیر $R^2 = 0.95$ بود. در نتیجه ضرایب تعیین دلالت می‌کند که فرایند جذب با مدل فروندلیچ نسبت به مدل لانگمیر تناسب بیشتری دارد. در نتیجه، فرایند جذب به وسیله جاذب بر روی سطوح ناهمگن و با تشکیل پوشش چند لایه تشریح شد.

۳-۳-۲- سینتیک جذب سطحی

پارامترهای سینتیکی و مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم به ترتیب در جدول ۵ و شکل ۷-a و b نشان داده شده است. در مدل شبه مرتبه اول، ثابت شبه مرتبه اول K_1 برابر ۰/۱۱۴۶ لیتر بر دقیقه و ضریب رگرسیون خطی برابر ۰/۷۹ بود.

میزان ۴۱/۹۷، ۹/۹ و ۰/۹۴ درصد در حذف رنگزا مؤثر هستند. سهم خطا در آزمایش‌ها ۲/۵ درصد بود.

۳-۳-۳- پژوهش‌های تعادلی جذب

۳-۳-۳-۱- ایزوترم جذب سطحی

مدل لانگمیر برای تعیین مقدار حداکثر ظرفیت جذب به کار می‌رود. در این مدل فرض بر این است که جذب بر روی سطوحی با انرژی یکنواخت انجام می‌شود و هیچ‌گونه برخوردی بین مولکول‌های جذب شده صورت نمی‌پذیرد (Cengiz et al., 2012).

ایزوترم فروندلیچ برای نمایش جذب در سطوح ناهمگن یا جذب چند لایه قابل ارائه است. پارامترهای ایزوترمی و مدل همدمای لانگمیر و فروندلیچ به ترتیب در جدول ۴ و شکل ۶ نشان داده شده است. مدل همدمای لانگمیر از رسم نمودار Ce/qe به Ce حاصل می‌شود (شکل ۶-a). بر اساس نتایج حاصل، q_{max} حداکثر ظرفیت جذب تک لایه برابر ۱۹/۸۰ میلی‌گرم بر گرم و K_L حداکثر تمایل جذب برابر ۰/۴۷۹۹ لیتر بر میلی‌گرم بود. مدل همدمای فروندلیچ از رسم نمودار $\log C_e$ حسب بر (تعادلی جذب ظرفیت) $\log q_e$

جدول ۵- پارامترهای سینتیک جذب سطحی
Table 5. Kinetic parameters for adsorption

Pseudo-first-order model				Pseudo-second-order model			
K_1	$q_e(\text{exp})$	$q_e(\text{cal})$	R^2	K_2	$q_e(\text{exp})$	$q_e(\text{cal})$	R^2
0.1146	6.355	6.279	0.79	0.381	6.355	6.393	0.999

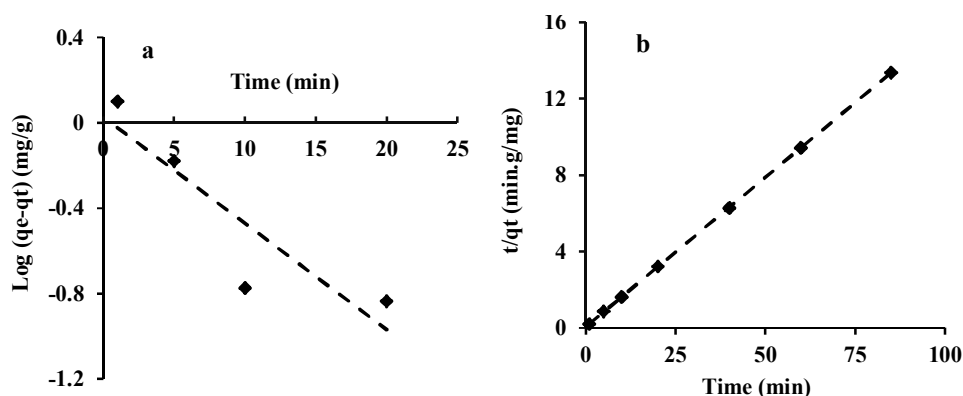


Fig. 7. Adsorption kinetics. (a) pseudo-first-order and (b) pseudo-second-order kinetic models
شکل ۷- مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول (a) و دوم (b).

پساب همان صنعت استفاده شد. از این رو، ضمن کاهش پسماند تولیدی، راهکاری نیز برای حذف رنگزا از پساب ارائه شد. بر اساس نتایج این پژوهش، ترکیب پلیمری مغناطیسی ساخته شده از الیاف پلی‌اکریلونیتریل به‌عنوان جاذبی مفید، کارا، ارزان‌قیمت و سازگار با محیط زیست می‌تواند برای حذف ترکیبات رنگزا و به‌خصوص رنگزای کاتیونی قرمز ۴۶ از پساب صنایع نساجی مورد استفاده قرار گیرد. به‌خصوص اینکه ترکیب حاصله در چند مرحله جذب رنگزا قابل استفاده است. این پژوهش در شرایط آزمایشگاهی و با استفاده از محلول رنگزای ساختگی انجام شد و کارایی آن برای پساب واقعی صنایع نساجی باید مورد بررسی قرار گیرد.

همچنین بر اساس این نتایج در مدل شبه مرتبه اول، q_e آزمایشگاهی با مقدار محاسبه شده از نمودار توافق ندارد. در مدل شبه مرتبه دوم، ثابت سرعت شبه مرتبه دوم K_2 برابر $0.999/\text{min.g/mg}$ و ضریب رگرسیون خطی برابر با 0.999 بود. در نتیجه، در مدل شبه مرتبه دوم، مقدار q_e آزمایشگاهی با مقدار حاصل برای آن از مدل تطابق زیادی دارد. در نتیجه جذب رنگزا از سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند و از نوع شیمیایی است (Benhamou et al., 2009).

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش از ضایعات صنعت نساجی برای حذف آلاینده‌ای از

References

- Arıca, M. Y. & Bayramoğlu, G. 2007. Biosorption of Reactive Red-120 dye from aqueous solution by native and modified fungus biomass preparations of *Lentinus sajor-caju*. *Journal of Hazardous Materials*, 149, 499-507.
- Benhamou, A., Baudu, M., Derriche, Z. & Basly, J.-P. 2009. Aqueous heavy metals removal on amine-functionalized Si-MCM-41 and Si-MCM-48. *Journal of Hazardous Materials*, 171, 1001-1008.
- Cengiz, S., Tanrikulu, F. & Aksu, S. 2012. An alternative source of adsorbent for the removal of dyes from textile waters: *Posidonia oceanica* (L.). *Chemical Engineering Journal*, 189-190, 32-40.



- Chen, A. H., Liu, S. C., Chen, C. Y. & Chen, C. Y. 2008. Comparative adsorption of Cu(II), Zn(II), and Pb(II) ions in aqueous solution on the crosslinked chitosan with epichlorohydrin. *Journal of Hazardous Materials*, 154, 184-191.
- Ding, P., Huang, K. L., Li, G. Y. & Zeng, W. W. 2007. Mechanisms and kinetics of chelating reaction between novel chitosan derivatives and Zn(II). *Journal of Hazardous Material*, 146, 58-64.
- El-Aassar, M., Elkady, M., Hassan, H. & Al-Deyab, S. 2015. Synthesis and characterization of surface modified electrospun poly (acrylonitrile-co-styrene) nanofibers for dye decolorization. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 58, 274-282.
- El Haddad, M., Slimani, R., Mamouni, R., ElAntri, S. & Lazar, S. 2013. Removal of two textile dyes from aqueous solutions onto calcined bones. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 14, 51-59.
- Forgacs, E., Cserháti, T. & Oros, G. 2004. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment International*, 30, 953-971.
- Fu, F. & Wang, Q. 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of Environmental Management*, 92, 407-418.
- Iram, M., Guo, C., Guan, Y., Ishfaq, A. & Liu, H. 2010. Adsorption and magnetic removal of neutral red dye from aqueous solution using Fe₃O₄ hollow nanospheres. *Journal of Hazardous Materials*, 181, 1039-1050.
- Kaouah, F., Boumaza, S., Berrama, T., Trari, M. & Bendjama, Z. 2013. Preparation and characterization of activated carbon from wild olive cores (oleaster) by H₃PO₄ for the removal of Basic Red 46. *Journal of Cleaner Production*, 54, 296-306.
- Karim, A. B., Mounir, B., Hachkar, M., Bakasse, M. & Yaacoubi, A. 2009. Removal of Basic Red 46 dye from aqueous solution by adsorption onto Moroccan clay. *Journal of Hazardous Materials*, 168, 304-309.
- Khaled, A., El-Nemr, A., El-Sikaily, A. & Abdelwahab, O. 2009. Treatment of artificial textile dye effluent containing Direct Yellow 12 by orange peel carbon. *Desalination*, 238, 210-232.
- Kyzas, G. Z., Bikiaris, D. N. & Deliyanni, E. A. 2014. Advanced low-swelling chitosan/graphite oxide-based biosorbents. *Materials Letters*, 128, 46-49.
- Liu, Z., Bai, H. & Sun, D. D. 2011. Facile fabrication of porous chitosan/TiO₂/Fe₃O₄ microspheres with multifunction for water purifications. *New Journal of Chemistry*, 35, 137-140.
- Miranda, L. D., Bellato, C. R., Fontes, M. P., de Almeida, M. F., Milagres, J. L. & Minim, L. A. 2014. Preparation and evaluation of hydrotalcite-iron oxide magnetic organocomposite intercalated with surfactants for cationic methylene blue dye removal. *Chemical Engineering Journal*, 254, 88-97.
- Moradi Dehaghi, S., Rahmanifar, B., Moradi, A. M. & Azar, P. A. 2014. Removal of permethrin pesticide from water by chitosan-zinc oxide nanoparticles composite as an adsorbent. *Journal of Saudi Chemical Society*, 18, 348-355.
- Oh, N. W., Jegal, J. & Lee, K. H. 2001. Preparation and characterization of nanofiltration composite membranes using polyacrylonitrile (PAN). I. Preparation and modification of PAN supports. *Journal of Applied Polymer Science*, 80, 1854-1862.



- Philippova, O., Barabanova, A., Molchanov, V. & Khokhlov, A. 2011. Magnetic polymer beads: recent trends and developments in synthetic design and applications. *European Polymer Journal*, 47, 542-559.
- Ramírez-Montoya, L. A., Hernández-Montoya, V. & Montes-Morán, M. A. 2014. Optimizing the preparation of carbonaceous adsorbents for the selective removal of textile dyes by using Taguchi methodology. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 109, 9-20.
- Reddy, D. H. K. & Lee, S.-M. 2013. Application of magnetic chitosan composites for the removal of toxic metal and dyes from aqueous solutions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 201-202, 68-93.
- Rozada, F., Otero, M., García, A. I. & Morán, A. 2007. Application in fixed-bed systems of adsorbents obtained from sewage sludge and discarded tyres. *Dyes and Pigments*, 72, 47-56.
- Saeed, K., Haider, S., Oh, T.-J. & Park, S.-Y. 2008. Preparation of amidoxime-modified polyacrylonitrile (PAN-oxime) nanofibers and their applications to metal ions adsorption. *Journal of Membrane Science*, 322, 400-405.
- Sheet, I., Kabbani, A. & Holail, H. 2014. Removal of heavy metals using nanostructured graphite oxide, silica nanoparticles and silica/graphite oxide composite. *Energy Procedia*, 50, 130-138.
- Travlou, N. A., Kyzas, G. Z., Lazaridis, N. K. & Deliyanni, E. A. 2013. Functionalization of graphite oxide with magnetic chitosan for the preparation of a nanocomposite dye adsorbent. *Langmuir*, 29, 1657-1668.
- Yang, X., Shi, Z. & Liu, L. 2015. Adsorption of Sb(III) from aqueous solution by QFGO particles in batch and fixed-bed systems. *Chemical Engineering Journal*, 260, 444-453.

