

جذب رنگ بنفش بلوری از محلول‌های آبی با آب‌ژل‌های نانوجندسازه مغناطیسی بر پایه صمغ عربی حاوی نانوذرات کبالت

حسین قاسم‌زاده^{۱*}، فاطمه مهدوی^۲ و بهمن واشقانی فراهانی^۳

- ۱- استادیار شیمی آلی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران
- ۲- دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی آلی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران
- ۳- دانشیار شیمی فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران

دریافت: فروردین ۱۳۹۶، بازنگری: اردیبهشت ۱۳۹۶، پذیرش: خرداد ۱۳۹۶

چکیده: در این پژوهش، آب‌ژل‌های نانوجندسازه مغناطیسی تولیدشده بر پایه صمغ عربی برای حذف رنگ بنفش بلوری از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گرفت. ابتدا آب‌ژل‌ها به روش بسپارش رادیکالی با استفاده از صمغ عربی در حضور تکپارهای آکریل‌آمید (AAM) و ۲-آکریل‌آمید و ۲-متیل پروپان سولفونیک اسید (AMPS) با استفاده از آمونیم پرسولفات به‌عنوان آغازگر رادیکالی و متیلن بیس‌آکریل‌آمید به‌عنوان شبکه‌ساز در محیط آبی تولید شدند. سپس آب‌ژل‌های نانوجندسازه با کاهش یون‌های کبالت بارگذاری شده در آب‌ژل با محلول سدیم بور هیدرید تهیه شدند. اثر متغیرهای متفاوت مانند زمان تماس، غلظت اولیه رنگ، دما و pH بر رفتارهای جذب رنگ بنفش بلوری در محیط آبی بررسی شد. ساختار آب‌ژل‌های تهیه‌شده با طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه (FT-IR)، وزن‌سنجی گرمایی (TGA) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به‌دست آمده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌ها نشان می‌دهند که نانوذرات کبالت پراکنندگی مناسبی در بستر آب‌ژل دارند و اندازه تقریبی آن‌ها در حدود ۱۰ تا ۳۰ نانومتر است. نتایج این مطالعه نشان داد که آب‌ژل‌های نانوجندسازه با بازدهی مناسب در زمان کوتاه می‌توانند به‌عنوان یک جاذب مؤثر برای جذب رنگ بنفش بلوری از محلول‌های آبی استفاده شوند. همچنین، بررسی هم‌دهماهای جذب نشان داد که الگوی جذب رنگ بنفش بلوری بر روی آب‌ژل‌های نانوجندسازه مغناطیسی از الگوی تمکین پیروی می‌کند.

واژه‌های کلیدی: صمغ عربی، آب‌ژل نانوجندسازه، جذب رنگ بنفش بلوری، نانوذرات کبالت

مقدمه

و محلول‌های آبی را جذب کنند. عوامل زیادی در رفتار توری و آب‌ژل‌ها تأثیرگذارند که از جمله می‌توان به قدرت یونی محلول، pH و فشار اشاره کرد [۲]. آب‌ژل‌های تهیه‌شده از زیست‌بسپارها به‌عنوان ترکیبات سازگار با محیط‌زیست شناخته شده‌اند [۳]. صمغ عربی یک بسپار طبیعی و یک پلی‌ساکارید زنجیری است که

آب‌ژل‌ها به‌عنوان شبکه‌های بسپاری سه‌بعدی آبدوست می‌توانند محیط منحصر به فردی برای آماده‌سازی و پایداری نانوذرات فلزی فراهم آورند [۱]. آب‌ژل‌ها قادر به جذب مقدار زیادی آب هستند و می‌توانند بیش از چندین برابر وزن خود آب

محلول در آب [۴] ولی غیرمحلول در دی‌متیل‌سولفو اکسید است. محبوبیت صمغ عربی با توجه به ویژگی‌های فیزیکی آن از جمله حلالیت بالا و غیرسمی بودن آن است [۵].

آلودگی ناشی از رنگ‌ها در سال‌های اخیر به دلیل افزایش آسیب به زیست‌بوم طبیعی مورد توجه بسیار قرار گرفته است. رنگ‌های کاتیونی می‌توانند به راحتی به سلول‌های زنده وارد شده و در سیتوپلاسم آن تجمع یابند. آلودگی آب به دلیل استفاده از رنگ‌های مصنوعی باعث آسیب به محیط‌زیست شده و دارای عوارض جانبی بر سلامت عمومی است [۶]. حذف رنگ‌ها از پساب‌های صنعتی با فرایندهای متفاوتی مانند روش‌های زیست‌شناختی، روش‌های الکتروشیمیایی [۷]، انعقاد، سانوری، جذب [۸] و اکسایش [۹] صورت می‌گیرد. در میان این روش‌ها، جذب سطحی با توجه به بهره‌وری بالا، زمان کم و در دسترس بودن جاذب‌های متفاوت یک روش به‌طور کامل پذیرفته شده است [۱۰]. رنگ‌ها همچنین، به‌عنوان نخستین آلاینده در فاضلاب‌های صنعتی شناخته شده‌اند. حضور مقدار بسیار کمی از رنگ در آب (کمتر از یک ppm برای برخی از رنگ‌ها) بسیار نامطلوب و قابل مشاهده است [۱۱]. آب آلوده شده با رنگ‌های مصنوعی می‌تواند باعث آسیب به زندگی آبزیان شود. همچنین، وجود رنگ در آب از نفوذ نور خورشید به لایه‌های پایین تر می‌کاهد [۱۲]. رنگ‌ها به‌طور کلی به سه گروه رنگ‌های آنیونی (مستقیم، اسیدی و رنگ‌های واکنش‌پذیر)، کاتیونی (بازی، رنگ پایه) و غیر یونی تقسیم می‌شوند [۱۳]. بنفش بلوری یکرنگ کاتیونی [۱۴ تا ۱۵] است که به‌طور گسترده در رنگ‌آمیزی کاغذ و رنگ‌رزی پشم و پنبه استفاده می‌شود. بنفش بلوری می‌تواند باعث برخی از عوارض مانند افزایش ضربان قلب، تهوع، شوک و سیانوز شود [۱۶]. رنگ بنفش بلوری سمی است و ممکن است از طریق پوست جذب و سبب سوزش شود و استنشاق و بلعیدن آن نیز مضر است [۱۷].

در سال‌های اخیر پژوهشگران آب‌ژل‌های هوشمند را برای حذف رنگ‌ها مورد بررسی قرار داده‌اند. درصد حذف رنگ با افزایش در زمان تماس و غلظت رنگ اولیه افزایش پیدا می‌کند [۱۸]. هیدروژل‌ها با ترکیب‌های متفاوت، توانایی خوبی برای جذب رنگ‌های کاتیونی و آنیونی دارند. آب‌ژل‌های آنیونی که بار منفی در ساختار خود دارند در

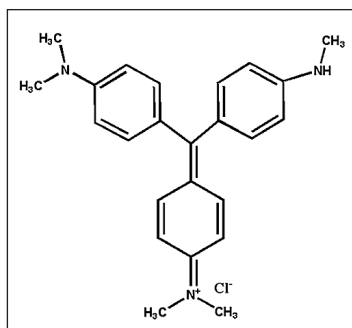
حذف رنگ‌های کاتیونی مؤثرند درحالی‌که آب‌ژل‌های کاتیونی برای از بین بردن رنگ آنیونی به کار می‌روند. آب‌ژل‌های دو یونی (که در ساختار خود هم آنیون و هم کاتیون دارند) را برای حذف هر دو رنگ کاتیونی و آنیونی می‌توان استفاده کرد.

در این پژوهش، جذب رنگ بنفش بلوری با آب‌ژل‌های مغناطیسی نانویچندسازه تهیه شده بر پایه صمغ عربی و تکپارهای AAM و AMPS مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس مطالعات انجام شده، تاکنون گزارشی مربوط به استفاده از این آب‌ژل‌های نانویچندسازه برای جذب رنگ بنفش بلوری در منابع علمی مشاهده نشده است. این آب‌ژل‌ها با استفاده از صمغ عربی به روش بسیاری شدن رادیکالی در محیط جو تهیه شدند. سپس آب‌ژل‌های نانویچندسازه با کاهش درجای یون‌های کبالت در بستر آب‌ژل تهیه شدند. در مرحله‌ی بعد با تغییر عوامل متفاوت مانند دما، pH، زمان و غلظت، مقدار جذب رنگ با این آب‌ژل‌های نانویچندسازه مورد بررسی قرار گرفت. همچنین رفتار جذب رنگ با هم‌دماهای لانگمویر و فروندلیچ و تمکین مورد مطالعه قرار گرفت.

بخش تجربی

مواد مورد استفاده

صمغ عربی، متیلن بیس آکریل‌آمید، کبالت نیترات، و سدیم بور هیدرید از شرکت مرک، آمونیم پرسولفات از شرکت فلوکا، و رنگ بنفش بلوری با ساختاری که در شکل ۱ نشان داده شده است به‌عنوان رنگ کاتیونی از شرکت سیگما و همچنین اتانول ۹۶ درجه از شرکت بیدستان ایران برای آب‌زدایی از آب‌ژل تهیه شد.



شکل ۱ ساختار رنگ بنفش بلوری [۷]

دستگاه‌ها

دستگاه‌های طیف‌سنج فروسرخ تبدیل فوریه ساخت آلمان (Bruker Tensor 27)، دستگاه جذب فرابنفش - مرئی ساخت انگلستان (UV-Vis Camspec M350 Double Beam)، دستگاه وزن‌سنجی گرمایی (TGA) ساخت آمریکا (Pyris Diamond (Perkin Elmer)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (Asl 2100 soren technology)، و میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل (Zeiss-EM10C-100 KV) به کار گرفته شد.

سنتر آب‌ژل

برای تهیه آب‌ژل ابتدا ۰/۱ گرم صمغ عربی در مقدار معینی آب مقطر جوشیده حل شد و در حمام آب با دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. سپس هم‌زدن با همزن مکانیکی با سرعت ۱۵۰ دور بر دقیقه ادامه یافت تا محلول یکنواختی به دست آید. در مرحله بعد مقدار ۰/۱ گرم آمونیم پرسولفات که در ۵ میلی‌لیتر آب مقطر حل شده بود به مخلوط واکنش افزوده شد و این محلول به مدت ۲ تا ۳ دقیقه با همزن مکانیکی هم‌زده شد. سپس مقدار ۰/۵ گرم از تکپار آکریل‌امید (AAM) و ۱/۵ گرم از تکپار ۲-متیل پروپان سولفونیک اسید (AMPS) به ظرف واکنش افزوده شد و به مدت ۱ دقیقه با همزن مکانیکی هم‌زده شد تا محلول یکنواختی ایجاد شود. در مرحله بعد ۰/۱ گرم متیلن بیس آکریل‌امید (MBA) که در ۵ میلی‌لیتر آب مقطر جوشیده و سرد، حل شده بود به ظرف واکنش افزوده شد. هم‌زدن این محلول ادامه یافت و پس از گذشت ۳۰ دقیقه ژل‌های تشکیل شده از حمام آب خارج شده و در ۱۰۰ میلی‌لیتر اتانول ۹۶ درجه غوطه‌ور شد تا آب‌زدایی شوند. ژل‌های به دست آمده پس از اطمینان از آب‌زدایی و قطعه‌قطعه شدن روی شیشه ساعت و در یک آون با دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت قرار داده شدند تا به طور کامل خشک شوند.

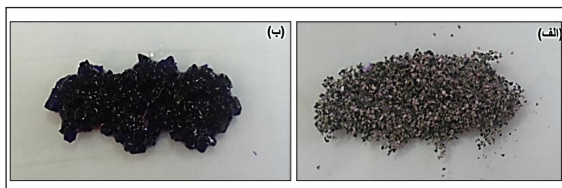
سنتر آب‌ژل‌های نانو چندسازه مغناطیسی

برای تهیه آب‌ژل‌های نانو چندسازه مغناطیسی، ۰/۵ گرم نمک کبالت نیترات در ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد. سپس ۰/۱ گرم آب‌ژل خشک پس از رسیدن به تورم تعادلی در آب مقطر، به ظرف

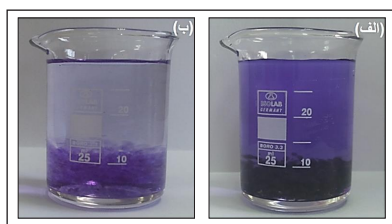
حاوی محلول کبالت نیترات افزوده شد و این مخلوط به مدت یک روز در دمای محیط قرار گرفت تا بارگذاری آب‌ژل با یون‌های کبالت انجام شود. پس از جدا کردن آب‌ژل‌های بارگذاری شده و شست‌وشوی آن‌ها با آب مقطر، این آب‌ژل‌ها به محلول شامل ۰/۱ گرم سدیم بور هیدرید که در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شده بود، افزوده شد. پس از گذشت ۳ ساعت، این محلول صاف و ژل به دست آمده با آب مقطر شسته شد. سپس آب‌ژل نانو چندسازه مغناطیسی در ۱۰۰ میلی‌لیتر اتانول ۹۶ درجه قرار گرفت تا آب‌گیری شود. پس از آب‌گیری، آب‌ژل‌های تیره‌رنگ به دست آمده به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد در آون خشک شدند. همان‌گونه که در شکل ۲ مشاهده می‌شود این آب‌ژل‌های مغناطیسی به راحتی جذب آهن‌ربا می‌شوند. نمایی از این آب‌ژل‌های نانو چندسازه مغناطیسی در شکل ۳ پیش و پس از جذب رنگ نشان داده شده است. همچنین، جذب رنگ با آب‌ژل‌های نانو چندسازه مغناطیسی در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ۲ تصویری از آب‌ژل‌های نانو چندسازه مغناطیسی در میدان مغناطیسی



شکل ۳ (الف) تصویر جاذب پیش و (ب) پس از جذب کردن رنگ بنفش بلوری



شکل ۴ جذب محلول رنگ بنفش بلوری با آب‌ژل‌های نانو چندسازه مغناطیسی، (الف) پیش از جذب رنگ و (ب) پس از جذب رنگ (شرایط جذب: مقدار جاذب ۰/۰۵ گرم غلظت اولیه رنگ ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر)

اندازه‌گیری تورم آب‌ژل‌ها

برای اندازه‌گیری مقدار تورم آب‌ژل‌ها، ۰/۲ گرم از پودر جامد آب‌ژل‌های تهیه‌شده با مش ۴۰ تا ۶۰ در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر ریخته و به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط قرار داده شد تا به‌طور کامل متورم شوند. آب‌ژل‌های متورم با استفاده از یک توری با مش ۱۰۰ صاف و پس از گذشت ۱۰ دقیقه با ترازو وزن شد. مقدار تورم نمونه‌ها بر اساس معادله ۱ محاسبه شد.

$$S = \frac{(W_s - W_d)}{W_d} \quad (1)$$

که در این رابطه W_s وزن آب‌ژل متورم (g)، W_d وزن نمونه خشک (g) و S مقدار تورم آب‌ژل‌های (g/g) است [۶].

اندازه‌گیری جذب رنگ بنفش بلوری

برای اندازه‌گیری مقدار رنگ جذب‌شده با آب‌ژل‌های نانوجندساز، محلول‌هایی استاندارد (با غلظت ۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر) از رنگ بنفش بلوری آماده و جذب آن‌ها با دستگاه جذب فرابنفش - مرئی اندازه‌گیری شد. سپس تأثیر عوامل متفاوت مانند غلظت اولیه رنگ، pH، دما و زمان تماس بر درصد ظرفیت جذب رنگ آب‌ژل‌های نانوجندساز موردبررسی قرار گرفت. این آزمایش‌ها بر روی همزن مغناطیسی با سرعت ۸۰ دور بر دقیقه انجام گرفت. درصد جذب رنگ با آب‌ژل‌های نانوجندساز با استفاده از معادله ۲ محاسبه شد.

$$R (\%) = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

در این معادله، R درصد جذب تعادلی، C_i غلظت اولیه محلول رنگ و C_e غلظت نهایی محلول رنگ است [۱۰]. همچنین، ظرفیت جذب رنگ با معادله ۳ محاسبه شد.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{W} V \quad (3)$$

در این معادله، q_e ظرفیت جذب رنگ (mg/g)، C_0 غلظت اولیه محلول رنگ (mg/ml)، C_e غلظت نهایی محلول رنگ (mg/ml)، V حجم محلول (ml) و W جرم نمونه (g) است [۱۱].

جذب رنگ با استفاده مجدد از آب‌ژل‌های نانوجندساز

برای این کار ابتدا ۰/۰۵ گرم از جاذب را به‌دقت با ترازو وزن کرده و به محلولی که شامل ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول رنگ بنفش بلوری با غلظت ۱۰ ppm بود، افزوده شد. مخلوط به کمک همزن مغناطیسی به مدت یک ساعت هم‌زده شد. پس از صاف کردن محلول، مقدار جذب رنگ محلول باقی‌مانده با طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی در طول موج بیشینه ۵۹۰ اندازه‌گیری شد. سپس نمونه جاذب پس از شست‌وشو با اتانول ۹۶ درجه دوباره برای جذب رنگ استفاده شد. شستن جاذب به این‌صورت انجام گرفت که پس از پایان هر چرخه جذب، نمونه جاذب را خارج کرده و ۳ بار و هر بار به مدت ۱۰ دقیقه، مخلوط جاذب با ۱۰ میلی‌لیتر اتانول ۹۶ درجه به کمک همزن مغناطیسی، هم‌زده و شسته شد. نمونه‌ها پس از صاف‌شدن دوباره مورد استفاده قرار گرفتند. این آزمایش‌ها برای چرخه‌های متوالی جذب رنگ تکرار شد.

بررسی رفتار جذب رنگ

رفتار جذب رنگ با الگوهای جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین بررسی شد. کاربرد این معادلات هم‌دما به‌وسیله ضرایب همبستگی R^2 ارزیابی و مقایسه شدند. الگوی جذب لانگمویر یک الگوی فرضی برای جذب تک لایه به‌صورت یکنواخت است [۶]. فرض بر این است در حالت تعادل، تعداد مولکول‌هایی که در واحد زمان جذب و واجذب می‌شوند، برابرند. الگوی لانگمویر با معادله ۴ بیان می‌شود [۱۰].

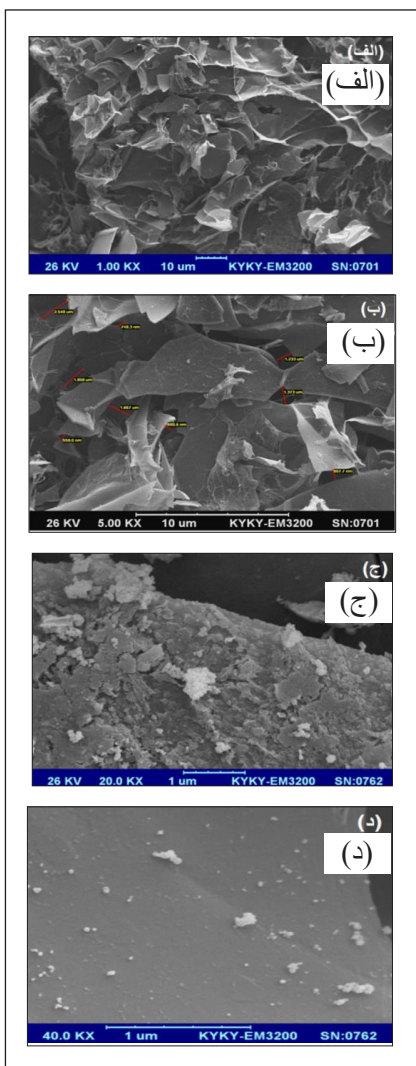
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bQ_{max}} + \frac{C_e}{Q_{max}} \quad (4)$$

در این معادله، q_e مقدار رنگ جذب‌شده در واحد جرم جاذب (mg/g)، C_e غلظت نهایی محلول (mg/l)، Q_{max} بیشینه مقدار رنگ موردنیاز برای تشکیل یک لایه و b ثابت تعادل لانگمویر (l/mg) است که به ظرفیت جذب بستگی دارد.

الگوی هم‌دما فروندلیچ یک الگوی تجربی است که جذب ناهمگن بر روی یک سامانه را توصیف می‌کند و تنها به جذب تک لایه محدود نمی‌شود. الگوی فروندلیچ با معادله ۵ بیان می‌شود.

$$\ln q_e = \ln K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad (5)$$

در شکل ۵-ج و ۵-د نشان داده شده است. تصویر ۵-د با بزرگنمایی ۴۰۰۰۰ برابر نشان می‌دهد که نانوذرات سنتز شده، پراکندگی مناسبی دارند و در برخی موارد تجمع و کلوخه‌ای شدن ذرات به دست آمده است. از آنجاکه سطح آب‌ژل با نانوذرات کبالت پوشیده شده است، می‌توان نتیجه گرفت که اصلاح آب‌ژل با نانوذرات کبالت، مقدار سطح تماس را افزایش می‌دهد.



شکل ۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی آب‌ژل با (الف) بزرگنمایی ۱۰۰۰ و (ب) ۵۰۰۰ برابر و تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی آب‌ژل‌های نانوجندسازه با بزرگنمایی (ج) ۲۰۰۰۰ و (د) ۴۰۰۰۰ برابر

در این معادله، q مقدار رنگ جذب‌شده در واحد جرم جاذب (mg/g)، C_e غلظت نهایی محلول (mg/l)، n ثابت فروندلیچ که وابسته به شدت جذب است و نشانه‌ای از فرایند جذب مطلوب را دارد و KF ثابت هم‌دمای فروندلیچ است که به ظرفیت جذب بستگی دارد [۱۱].

الگوی تمکین یک الگوی فرضی است که بر اساس آن گرمای جذب به صورت خطی با افزایش پوشش جاذب کاهش پیدا خواهد کرد و با معادله ۶ بیان می‌شود.

$$X = a_s + b \ln C_e \quad (6)$$

در این معادله، X مقدار رنگ جذب‌شده در واحد جرم جاذب (mg/g)، C_e غلظت نهایی محلول (mg/l) و b مقداری ثابت است که به شدت جذب بستگی دارد و a_s ثابت دیگری است که به ظرفیت جذب بستگی دارد.

نتیجه‌ها و بحث

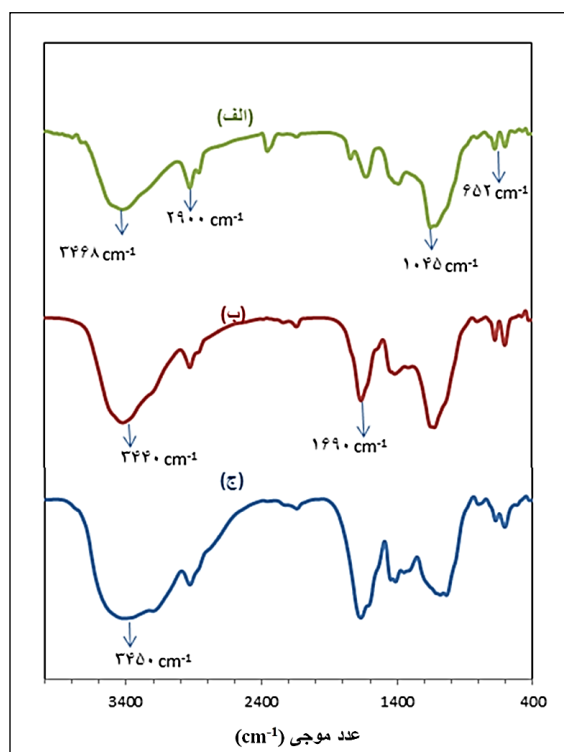
سنتز آب‌ژل‌های نانوجندسازه مغناطیسی

برای تهیه آب‌ژل‌های نانوجندسازه، ابتدا آب‌ژل‌هایی بر پایه صمغ عربی و تکپارهای AAM و AMPS با استفاده از آمونیم پرسولفات به‌عنوان آغازگر رادیکالی و متیلن بیس‌آکریل‌امید به‌عنوان شبکه‌ساز در محیط جو و در محلول آبی تهیه شدند. پس از بارگذاری یون‌های کبالت در بستر آب‌ژل، آب‌ژل‌های مغناطیسی نانوجندسازه با کاهش درجای یون‌های کبالت با محلول سدیم بورهیدرید در بستر آب‌ژل تهیه شدند.

مطالعات میکروسکوپی

در شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) آب‌ژل و آب‌ژل نانوجندسازه پس از خشک‌کردن به روش خشک‌شدن انجمادی، نشان داده شده است. شکل ۵-الف و ۵-ب نشان می‌دهند که آب‌ژل‌های سنتز شده ساختار متخلخل دارند. این تخلخل به عوامل متفاوتی مانند نوع آب‌ژل، روش تهیه و روش‌های خشک‌کردن آن بستگی دارد [۱۹].
تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی آب‌ژل‌های نانوجندسازه

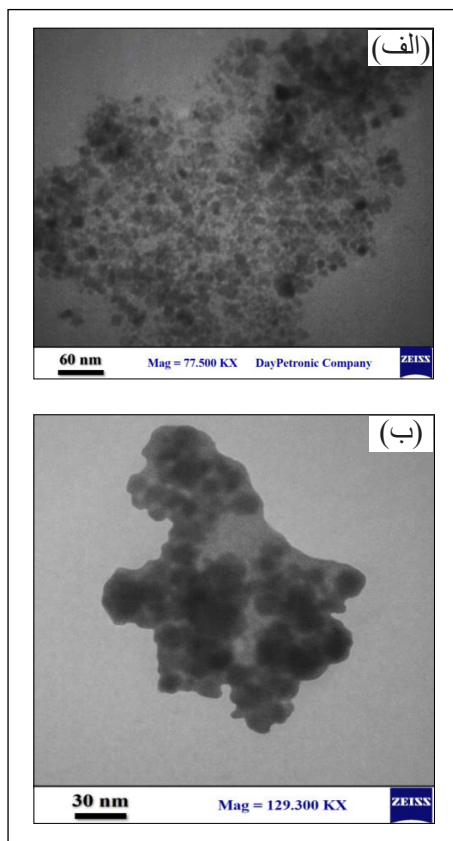
کششی آلیفاتیک است. جذب‌های ضعیف در ناحیه 652 cm^{-1} را می‌توان مربوط به ارتعاشات خمشی C-O دانست. در طیف مربوط به آب‌زل، ارتعاش کششی مربوط به گروه کربونیل آکریل آمید در ناحیه 1690 cm^{-1} مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده پیوند تکپارها با پلی‌ساکارید است. جذب مربوط به N-H آمید با جذب قوی‌تر مربوط به گروه هیدروکسی در ناحیه 3400 cm^{-1} پوشانده شده و قابل مشاهده نیست. در طیف مربوط به آب‌زل نانوجندسازه که حاوی ذرات کبالت هستند افزایش پهن‌شدگی در ناحیه 3100 تا 3680 cm^{-1} مشاهده می‌شود که احتمال دارد مربوط به تغییر در پیوندهای هیدروژنی باشد.



شکل ۷ طیف فرورسرخ (الف) صمغ عربی، (ب) آب‌زل، (ج) آب‌زل نانوجندسازه

بررسی پایداری گرمایی نمونه‌ها با روش وزن‌سنجی گرمایی نمودار تجزیه گرمایی مربوط به صمغ عربی، آب‌زل و آب‌زل نانوجندسازه در شکل ۸ آمده است. کاهش وزن اولیه تا دمای 120 تا 130 درجه سانتی‌گراد مربوط به از دست دادن رطوبت نمونه‌ها

شکل ۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری آب‌زل‌های نانوجندسازه را با بزرگنمایی‌های متفاوت نشان می‌دهد. همان‌طور که این تصاویر نشان می‌دهند نانوذرات به خوبی در بستر آب‌زل پراکنده شده‌اند و اندازه تقریبی آن‌ها در گستره 5 تا 30 نانومتر قرار دارد.

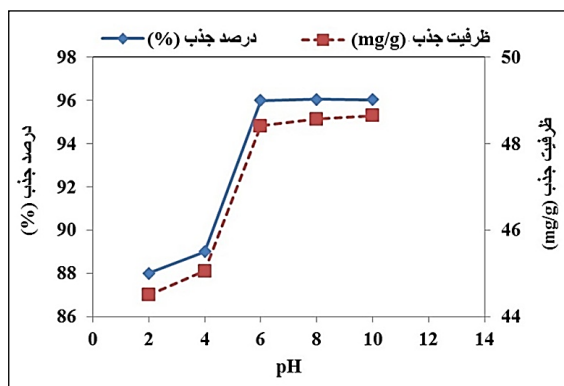


شکل ۶ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری آب‌زل‌های نانوجندسازه با حدود بزرگنمایی‌های متفاوت

بررسی ساختار آب‌زل‌ها با طیف فرورسرخ

طیف فرورسرخ صمغ عربی، آب‌زل و آب‌زل نانوجندسازه در شکل ۷ نشان داده شده است. در طیف مربوط به صمغ عربی، جذب در ناحیه 3468 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه O-H و جذب در ناحیه 1045 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C-O است. همچنین جذب در ناحیه 2900 cm^{-1} مربوط به گروه C-H

بلوری در pH اسیدی ممکن است به دلیل حضور یون‌های H⁺ اضافی در رقابت با کاتیون‌های رنگ برای اشغال محل‌های جذب باشد [۱۷ و ۱۸]. در نتیجه مشاهده می‌شود که در محیط خنثی بیشترین درصد حذف رنگ صورت می‌گیرد. کاهش مقدار جذب رنگ در محیط قلیایی می‌تواند مربوط به کاهش تورم آب‌ژل در محیط قلیایی و کاهش سطح تماس جاذب باشد.



شکل ۹ نمودار درصد جذب و ظرفیت جذب رنگ بنفش بلوری با آب‌ژل نانوجندسازه در pH متفاوت (شرایط جذب: غلظت اولیه رنگ ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۰.۰۵ گرم، زمان ۶۰ دقیقه)

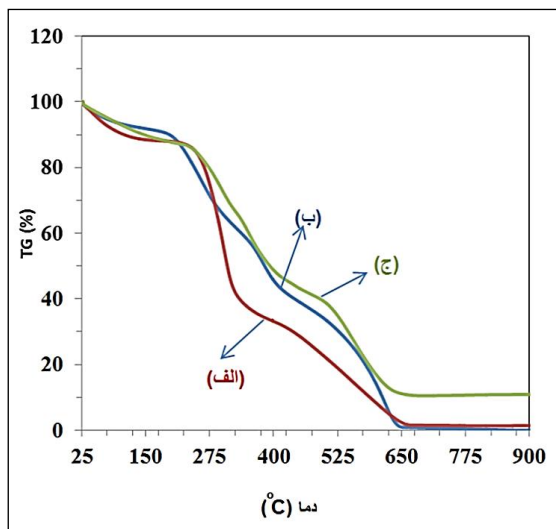
اثر زمان تماس بر روی مقدار جذب رنگ بنفش بلوری

اثر زمان تماس بر مقدار جذب رنگ بنفش بلوری در شکل ۱۰ مشخص شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود که جذب رنگ در مراحل اولیه به سرعت انجام شده، به طوری که در ۱۰ دقیقه اول نزدیک به ۸۰ درصد رنگ جذب جاذب می‌شود. سپس سرعت جذب رنگ کاهش یافته و بعد از ۲ ساعت به حال تعادل می‌رسد. این روند به این دلیل است که سطح خالی جاذب در مراحل اولیه جذب، به دلیل انتشار و برهم‌کنش‌های الکتروستاتیک مولکول‌های رنگ با سطح جاذب از مولکول‌های رنگ پوشیده شده و بنابراین جذب مولکول‌های رنگ در زمان‌های بعدی با سرعت کمتری انجام می‌شود.

اثر دما بر جذب رنگ بنفش بلوری

اثر افزایش دما بر روی جذب رنگ بنفش بلوری آب‌ژل‌های

است. همان‌گونه که در شکل ۸ مشاهده می‌شود آب‌ژل سنتز شده بر پایه صمغ عربی به دلیل تشکیل ساختار شبکه‌ای در آب‌ژل و پیوند خوردن تکپارها پایداری بیشتری از پلی‌ساکارید اولیه دارد. همچنین، مشاهده می‌شود که به کارگیری نانوذرات کبالت در بستر آب‌ژل موجب افزایش پایداری گرمایی شده است. همان‌طور که در شکل ۸ دیده می‌شود در دمای ۵۲۵ درجه سانتی‌گراد برای صمغ عربی، آب‌ژل و آب‌ژل نانو به ترتیب ۸۳/۲۱، ۶۸/۳ و ۶۲/۸ درصد کاهش وزن مشاهده می‌شود. همچنین، مقدار خاکستر باقیمانده در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد در حدود ۱۱ درصد برای آب‌ژل نانوجندسازه است در حالی که مقدار خاکستر باقیمانده برای صمغ عربی و آب‌ژل در این دما ناچیز است.



شکل ۸ گرم‌انگاشت مربوط به (الف) صمغ عربی، (ب) آب‌ژل، (ج) آب‌ژل نانوجندسازه

اثر pH بر روی مقدار جذب رنگ بنفش بلوری

کارایی آب‌ژل‌های نانوجندسازه مغناطیسی تولیدشده برای جذب رنگ با تغییر متغیرهای متفاوت مورد بررسی قرار گرفت. در شکل ۹ درصد جذب و ظرفیت جذب رنگ بنفش بلوری با تغییر pH آمده است. هنگامی که pH از ۲ تا ۸ تغییر می‌کند، افزایش در جذب رنگ بنفش بلوری مشاهده می‌شود. جذب پایین‌تر رنگ بنفش

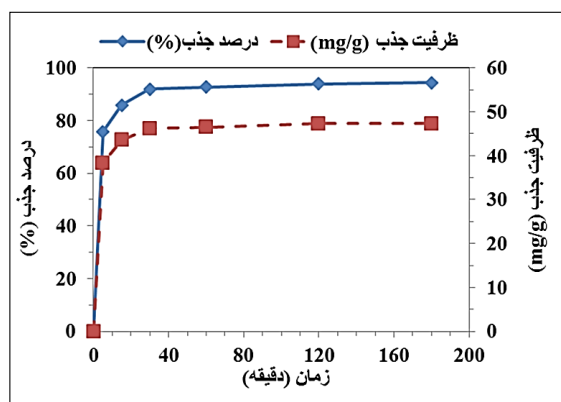
اثر غلظت رنگ بر روی مقدار جذب

اثر غلظت رنگ بنفش بلوری بر ظرفیت جذب آب‌ژل‌های نانوجندسازه در شکل ۱۲ آمده است. با افزایش غلظت اولیه رنگ از ۲ تا ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر ظرفیت جذب رنگ افزایش می‌یابد. با افزایش غلظت اولیه رنگ، تعداد بیشتری از مولکول‌های رنگ بنفش بلوری با سطح جاذب برهم‌کنش داشته، برخورد مؤثر بیشتر شده و در نهایت سبب افزایش مقدار جذب می‌شود. همچنین، نیروی محرک برای غلبه بر مقاومت انتقال جرم مولکول‌های رنگ از فاز آبی به فاز جامد در غلظت رنگ بالاتر، بیشتر می‌شود. اثر غلظت‌های بالاتر رنگ بنفش بلوری بر روی ظرفیت جذب آب‌ژل‌های نانوجندسازه سنتز شده در شکل ۱۳ نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل مشخص است با افزایش غلظت اولیه رنگ از ۱۰ تا ۷۰۰ میلی‌گرم بر لیتر ظرفیت جذب رنگ افزایش می‌یابد. به طوری که ظرفیت جذب رنگ در غلظت ۷۰۰ میلی‌گرم بر لیتر رنگ بنفش بلوری برابر با ۳۴۷٫۵۹ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. همچنین، درصد جذب رنگ تا غلظت ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر رنگ بنفش بلوری افزایش یافته و سپس به تقریب ثابت می‌شود.

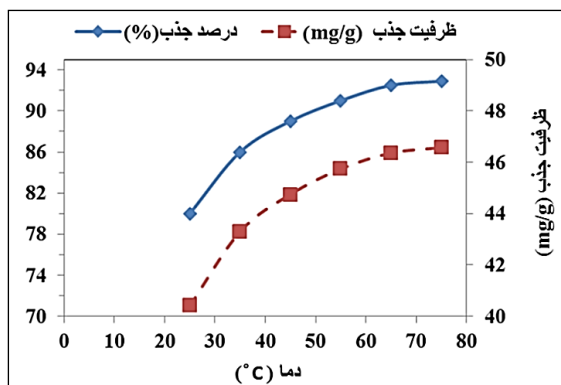
بررسی قابلیت استفاده مجدد از آب‌ژل‌های نانوجندسازه مغناطیسی

در این آزمایش قابلیت استفاده مجدد از آب‌ژل‌های نانوجندسازه مغناطیسی برای جذب رنگ بنفش بلوری مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۱۴ مشخص شده است نانوجندسازه مغناطیسی سنتز شده قابلیت بسیار خوبی برای جذب مجدد رنگ بنفش بلوری دارد به طوری که پس از شش چرخه جذب، بیش از ۷۰ درصد قابلیت جذب اولیه باقی ماند. کاهش مقدار جذب پس از چرخه‌های متوالی را می‌توان به از دست رفتن مقداری از جاذب پس از شست‌وشوی متوالی و نیز شسته‌نشدن کامل جاذب با حلال اتانول نسبت داد.

نانوجندسازه مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۱۱ مشخص شده، هنگامی که دما از ۲۵ تا ۷۵ درجه سانتی‌گراد افزایش می‌یابد مقدار جذب نیز به مقدار کمی افزایش می‌یابد. بیشترین درصد جذب در دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد مشاهده شد که برابر با ۹۲ درصد بود. این رفتار می‌تواند به افزایش تحرک مولکول‌های رنگ با افزایش دما و افزایش برخورد مؤثر مولکول‌های رنگ با مکان‌های فعال جاذب نسبت داده شود. به عبارتی دیگر با افزایش دما مولکول‌های رنگ می‌توانند برهم‌کنش مؤثرتری را با مکان‌های فعال سطح جاذب داشته باشند. رفتار مشابهی توسط علی پورجوادی و همکارانش گزارش شده است [۱۰].



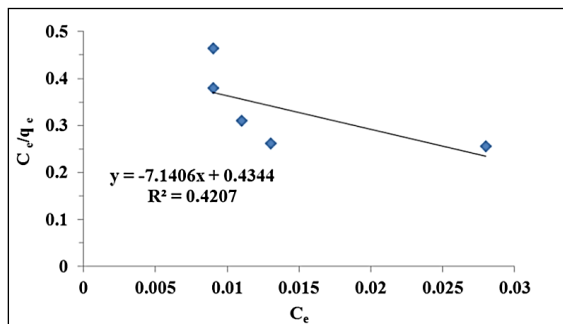
شکل ۱۰ نمودار درصد جذب و ظرفیت جذب رنگ بنفش بلوری آب‌ژل‌های نانوجندسازه در زمان‌های متفاوت (شرایط جذب: غلظت رنگ ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۰٫۰۵ گرم، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد)



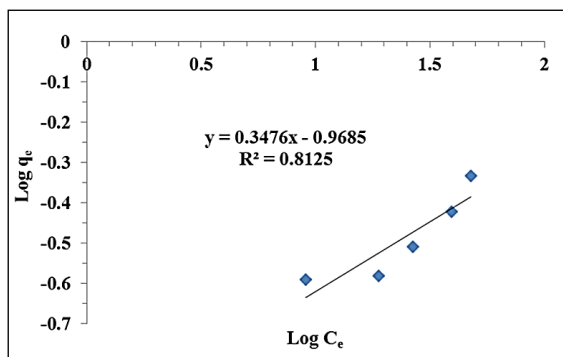
شکل ۱۱ نمودار درصد جذب و ظرفیت جذب رنگ بنفش بلوری آب‌ژل‌های نانوجندسازه در دماهای متفاوت (شرایط جذب: غلظت اولیه رنگ ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۰٫۰۵ گرم، زمان ۶۰ دقیقه)

بررسی هم‌دماهای جذب

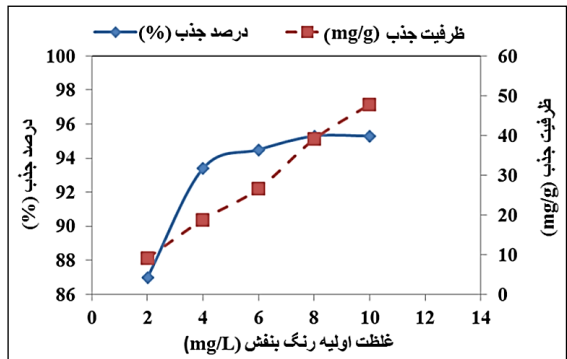
جذب رنگ بنفش بلوری با آب‌ژل‌های نانوجندسازه، به‌وسیله هم‌دماهای جذب موردبررسی قرار گرفت. آزمایش‌ها در pH برابر ۸ و در غلظت‌های اولیه متفاوت از رنگ بنفش بلوری انجام شد. نمودار هم‌دماهای لانگمویر، فروندلیچ و تمکین با توجه به داده‌های به‌دست آمده از آزمایش جذب رنگ بنفش بلوری با آب‌ژل نانوجندسازه رسم شد که به ترتیب در شکل‌های ۱۵، ۱۶ و ۱۷ آمده‌اند. همان‌گونه که در این نمودارها مشخص است، بهترین الگوی جذب رنگ مربوط به هم‌دما تمکین است. ضریب همبستگی (R^2) در هم‌دمای تمکین برای جذب رنگ بنفش بلوری ۰٫۹۵۴ به‌دست آمده که بالاتر از مقادیر (R^2) در هم‌دما فروندلیچ و لانگمویر بوده است. ثابت‌های مربوط به هم‌دماهای تمکین و فروندلیچ در جدول ۱ آمده است.



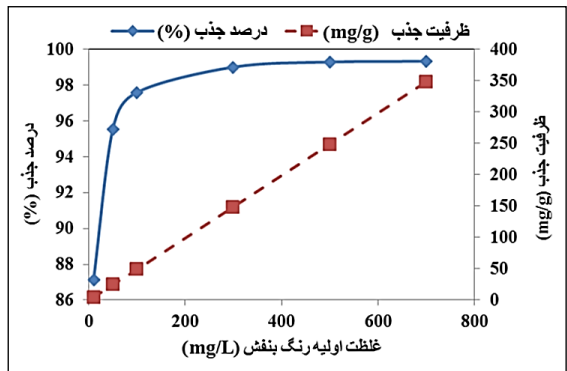
شکل ۱۵ نمودار لانگمویر برای جذب رنگ به‌وسیله آب‌ژل نانوجندسازه (شرایط جذب: مقدار جاذب ۰٫۰۵ گرم، دما ۲۵ درجه سانتی‌گراد) (زمان ۶۰ دقیقه)



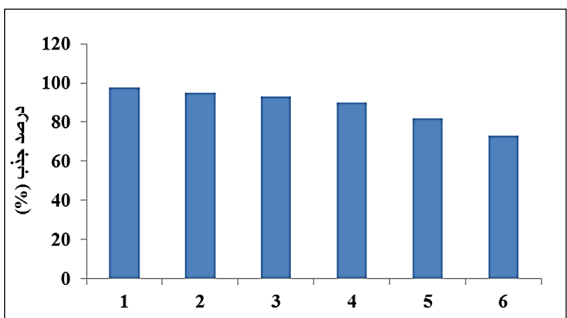
شکل ۱۶ نمودار فروندلیچ برای جذب رنگ به‌وسیله آب‌ژل نانوجندسازه (شرایط جذب: مقدار جاذب ۰٫۰۵ گرم، دما ۲۵ درجه سانتی‌گراد)



شکل ۱۲ نمودار درصد جذب و ظرفیت جذب و ظرفیت جذب رنگ بنفش بلوری آب‌ژل‌های نانوجندسازه در غلظت‌های متفاوت (شرایط جذب: مقدار جاذب ۰٫۰۵ گرم، دما ۲۵ درجه سانتی‌گراد، زمان ۶۰ دقیقه)



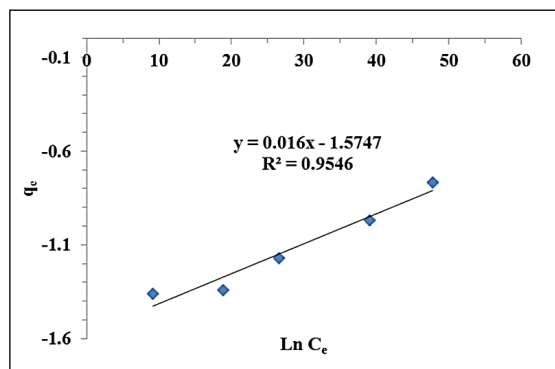
شکل ۱۳ نمودار درصد جذب و ظرفیت جذب رنگ بنفش بلوری آب‌ژل‌های نانوجندسازه در غلظت‌های بالا (شرایط جذب: مقدار جاذب ۰٫۱ گرم، دما ۲۵ درجه سانتی‌گراد و زمان ۶۰ دقیقه)



شکل ۱۴ درصد جذب رنگ بنفش بلوری آب‌ژل‌های نانوجندسازه در چرخه‌های متفاوت شرایط جذب (مقدار جاذب ۰٫۰۲ گرم جاذب غلظت اولیه رنگ ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر)

نتیجه‌گیری

در این پژوهش آب‌ژل‌های نانوجندسازه مغناطیسی بر پایه صمغ عربی و تکپارهای آکریل آمید و ۲-آکریل آمیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید حاوی نانوذرات کبالت سنتز شده و به‌عنوان جاذب مؤثر برای حذف رنگ کاتیونی بنفش بلوری از محلول‌های آبی به‌کار رفت. بیشترین درصد جذب رنگ بنفش بلوری از محلول آبی در pH برابر ۸ و با غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر برابر با ۹۵٫۳٪ به‌دست آمد. همچنین، با افزایش دما ظرفیت جاذب برای جذب رنگ به‌مقدار کمی افزایش یافت. نانوجندسازه مغناطیسی سنتز شده قابلیت بسیار خوبی برای جذب مجدد رنگ بنفش بلوری دارد به‌طوری‌که پس از شش چرخه جذب، بیش از ۷۰ درصد قابلیت جذب اولیه را دارد. الگوی جذب رنگ بنفش بلوری بر روی آب‌ژل‌های نانوجندسازه مغناطیسی از الگوی تمکین تبعیت می‌کند. جداسازی آسان آب‌ژل‌های نانوجندسازه مغناطیسی با آهنربا، این جاذب‌ها را نسبت به جاذب‌های دیگر متمایز می‌کند.



شکل ۱۷ نمودار تمکین برای جذب رنگ به‌وسیله آب‌ژل نانوجندسازه (شرایط جذب: مقدار جاذب ۰٫۰۵ گرم، دما ۲۵ درجه سانتی‌گراد)

جدول ۱ ثابت‌های هم‌دما تمکین و فروندلیچ برای جذب رنگ با آب‌ژل نانوجندسازه

b	a_s	R^2	متغیرهای تمکین
۰٫۰۱۶	-۱٫۵۷۴۷	۰٫۹۵۴۶	
n	K_F (mg/g)(l/g) ⁿ	R^2	متغیرهای فروندلیچ
۱٫۸۶۰	۴٫۳۷	۰٫۹۰۳۸	

مراجع

- [1] Mahdavinia, G.R.; Aghaie, H.; Sheykhloie, H.; Vardini, M.T.; Etemadi, H.; Carbohydr. Polym. 98, 358–365, 2013.
- [2] Butun, S.; Sahiner, N.; Polymer 52, 4834–4840, 2011.
- [3] Sahiner, N.; Ozgur, O.; Inger, E.; Aktas, N.; Appl. Catal. B: Environ. 102, 201–206, 2011.
- [4] Reis, V.; Guilherme, R.; Osvaldo, A.; Rubira, F.; Edvani, C.; Polymer 47, 2023–2029, 2006.
- [5] Gils, P.S.; Rayb, D.; Sahoo, P.K.; Int. J. Bio-olo. Macromol. 46, 237–244, 2010.
- [6] Qin, J.; Qiu, F.; Rong, X.; Yan, J.; Zhao, H.; Yang, D.; Appl. Polym. Sci. 132, 41845–41828, 2015.
- [7] Gholami, M.; Vardini, M.T.; Mahdavinia, G.R.; Carbohydr. Polym. 136, 772–781, 2016.
- [8] Mitta, A.; Kurup, L.; Gupta, V.K.; J. Hazard. Mater. 117, 171–178, 2005.
- [9] Gozmen, B.; kayan, B.; Gizir, A.M.; Hesenov, A.; J. Hazard. Mater. 168, 129–136, 2009.
- [10] pourjavadi, A.; Nazari, M.; Hosseini, H.; RSC Adv. 5, 32263–32271, 2015.
- [11] Ahmad, R.; J. Hazard. Mater. 171, 767–773, 2009.
- [12] Saeed, A.; Sharif, M.; Iqbal, M.; J. Hazard. Mater. 179, 564–572, 2010.
- [13] Shirsath, S.R.; Patil, A.P.; Bhanvase, B.A.; Sonawane, S.H.; J. Environ. Chem. Eng. 3, 1152–1162, 2015.
- [14] Singh, P.K.; Gupta, S.; Singh, A.K.; Sinha, S.; J. Hazard. Mater. 186, 1462–1473, 2011.

- [15] Lim, L.B.L.; Priyantha, N.; Zehra, T.; Then, Ch-W.; Chan, Ch-M.; *Desalination* 57, 10246-10260, 2016.
- [16] Shengfang, L.; *Bioresource Technol.* 101, 2197–2202, 2010.
- [17] Chakraborty, S.; Chowdhury, Sh.; Saha, P.D.; *Carbohydr. Polym.* 86, 1533– 1541, 2011.
- [18] El-Sayed, G.O.; *Desalination* 272, 225–232, 2011.
- [19] Annabi, N.; Nichol, J.; Zhong, X.; Ji, C.H.; Koshy, S.; Khademhosseini, A.; Deghani, F.; *Tissue Eng. Part B* 16, 371-383, 2010.

Adsorption of crystal violet from aqueous solutions by nanomagnetic hydrogels based on arabic gum containing Co nanoparticles

H. Ghasemzadeh^{1,*}, F. Mahdavi² and B. Vasheghani-Farahani³

1. Assistant Prof. of Organic Chemistry, Department of Chemistry, Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran
2. MSc Student in Organic Chemistry, Department of Chemistry, Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran
3. Associate Prof. of Physical Chemistry, Department of Chemistry, Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran

Received: April 2017, Revised: May 2017, Accepted: June 2017

Abstract: In this work, nanomagnetic hydrogels based on arabic gum (AG) were used for removal of crystal violet in aqueous solution. The hydrogels were first prepared by free radical polymerization of acrylamide (AAm) and 2-Acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid (AMPS) in the presence of arabic gum using N,N'-methylenebis (acrylamide) (MBA) as a crosslinker agent and ammonium persulfate (APS) as an initiator. Then, nanocomposite hydrogels were prepared via in situ reduction of loaded Co²⁺ ions by using sodium borohydride. The effect of different variables, such as contact time, initial concentration of dye, temperature, and pH of solution, were investigated on the sorption behavior of the crystal violet. The structure of the hydrogels was characterized by FT-IR spectroscopy, thermal gravimetric analysis (TGA), and scanning electron microscopy (SEM). The results of scanning electron microscopy show that the magnetic nanocomposite has a good dispersion in the hydrogel matrix and the approximate size of the particles are about 10-30 nm. The results of this study show that the nanomagnetic hydrogels with high removal efficiency and low reaction time can be used as effective adsorbents for the removal of crystal violet dyes from aqueous solution. The adsorption isotherm show that the adsorption of crystal violet on the nanocomposite hydrogels follow the Temkin adsorption model.

Keywords: Arabic gum, Nanomagnetic hydrogel, Crystal violet, Cobalt nanoparticle