

نانوچندسازه مزوحفره مغناطیسی شده پوسته-هسته پوشیده شده با تیتانیوم دی اکسید و اصلاح شده با ماده سطح فعال برای حذف رنگدانه متیلن بلو از نمونه آب های محیطی

مریم عزالدین^{۱*} و لاله عدل نسب^۲

۱. استادیار گروه شیمی، دانشگاه پیام نور تهران، ایران

۲. استادیار گروه شیمی و پلیمر، دانشکده شیمی و مهندسی پتروشیمی، پژوهشکده استاندارد، کرج، ایران

دریافت: شهریور ۱۳۹۸، بازنگری: شهریور ۱۳۹۸، پذیرش: اردیبهشت ۱۳۹۹

چکیده: در این پژوهش، یک نانوچندسازه مزوحفره مغناطیسی شده پوسته-هسته پوشیده شده با تیتانیوم اکسید $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MCM}@\text{TiO}_2$ به عنوان جاذب تهیه و با یک ماده سطح فعال آنیونی برای حذف یک رنگدانه کاتیونی (متیلن بلو) از نمونه های آب چاه و آب فاضلاب اصلاح شد. آهن اکسید بر مزوحفره MCM-41 قرار گرفت و با تیتانیوم اکسید به عنوان یک پوسته پوشیده شد. سدیم دودسیل سولفات به عنوان ماده سطح فعال آنیونی (SDS) از راه فرایند نیم ریشال / بر جذب ریشال جاذب را اصلاح و از تجمع و کلوخه شدن جاذب جلوگیری کرد. ویژگی های جاذب با روش های پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) و جذب و واجذب نیتروژن و نیز به کارگیری میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) بررسی شدند. حذف متیلن بلو در نمونه های آب محیطی در حضور جاذب تهیه شده و تاثیر عامل های متفاوت برای حذف مورد مطالعه قرار گرفت. داده های جذب با مدل لانگمویر همخوانی داشت و زمان تعادل کوتاهی را با حداکثر ظرفیت جذب 227.27 میلی گرم بر گرم نشان داد. حذف متیلن بلو در حضور جاذب تهیه شده با بازایی مناسب در گستره 89% و 94.2% صورت گرفت.

واژه های کلیدی: نانو چندسازه، مزوحفره مغناطیسی شده، متیلن بلو، سدیم دودسیل سولفات، حذف

مقدمه

حتی در غلظت کم در محیط می تواند برای زندگی موجودات آبی مشکل ایجاد کند [۲]. متیلن بلو به عنوان یک رنگدانه در رنگ آمیزی کتان، چوب و پشم به کار برده می شود. این رنگدانه می تواند به چشم انسان و حیوان آسیب برساند. همچنین، عمل تنفس را با مشکل همراه می کند و خوردن آن باعث تهوع، استفراغ،

ترکیب های آلی، مانند رنگ هایی که از صنایع متفاوت تولید می شوند، در سامانه های آبی وجود دارند. تصفیه فاضلاب حاوی رنگ ها، بسیار دشوار است زیرا ساختارهای پیچیده رنگ ها در برابر تخریب زیستی و نور آفتاب مقاوم هستند [۱]. وجود رنگدانه ها

یکنواخت، بسیار مورد توجه پژوهشگران است [۱۵]. در بین مواد مزوحفره، یکی از رایج‌ترین مواد سیلیکاتی مزوحفره MCM-41 است که به‌عنوان نوع جدیدی از جاذب با منافذی با آرایش شش‌ضلعی، مساحت سطح بالا، حجم بالا حفره‌ها و پایداری گرمایی بالا در نظر گرفته شده است [۱۶ و ۱۷]. به‌تازگی، تیتانیوم اکسید بر سطح MCM-41 از راه پوشش تیتانیوم با گروه‌های هیدروکسیل مزوحفره MCM-41 و Si-O-Ti یک تک‌لایه در دیواره داخلی آن تشکیل می‌دهد [۱۸ و ۱۹]. داده‌های تجربی نشان می‌دهند که تیتانیوم اکسید مزوحفره ظرفیت جذب بالایی برای آنالیت‌ها و قابلیت استفاده دوباره در مقایسه با تیتانیوم دی‌اکسید خالص دارد [۲۰]. مزایای این جاذب، کاهش مسیر نفوذ، افزایش مساحت موثر برای جذب، جداسازی آسان و ظرفیت جذب بالا ناشی از ساختار مزوحفره پوسته-هسته و داشتن ویژگی مغناطیسی است [۲۱]. از طرف دیگر، سطح جاذب را می‌توان به آسانی با فرایند تشکیل نیم‌ریشال^۱ / برجذب‌ریشال^۲ اصلاح کرد [۲۱]. در این بررسی، نانوچندسازه $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MCM-41}@\text{TiO}_2$ تهیه شد و در روش استخراج فاز جامد پختی برای حذف متیلن بلو از نمونه‌های چاه و فاضلاب مورد استفاده قرار گرفت. استفاده از مزوحفره و همچنین، تیتانیوم دی‌اکسید می‌تواند سطح موثر را افزایش دهد، مسیر انتشار برای جذب را کاهش و در نتیجه، ظرفیت استخراج را در یک زمان کوتاه، بهبود بخشد. افزون بر این، پخش شدن جاذب در محلول نمونه می‌تواند منجر به برهم‌کنش جاذب و آنالیت هدف در یک زمان کوتاه و در نتیجه، افزایش بازده استخراج شود. SDS به‌عنوان یک ماده سطح‌فعال سطح آنیونی بر سطح مثبت جاذب از راه فرایند برجذب‌ریشال / نیم‌ریشال قرار گرفت. بنابراین، ظرفیت برای استخراج رنگ کاتیونی بهبود یافت. داده‌های تعادلی با استفاده از لانگمویر و فرنرلیچ، بررسی شدند. در نهایت، این جاذب برای حذف متیلن بلو از نمونه‌های آب با بازده خوب به کار برده شد.

بخش تجربی

مواد

متیلن بلو، کلریدهای آبدار آهن دو و سه ظرفیتی

عرق کردن فراوان و اغتشاش روحی می‌شود [۳]. بنابراین، باید روشی برای حذف این رنگدانه به کار برده شود. روش‌های متفاوت برای حذف رنگ‌ها مانند فرایند الکتروشیمیایی، استخراج حلال، روش‌های تخریب فتوکاتالیستی، رسوب شیمیایی، صاف شدن و جذب سطحی توسعه پیدا کرده‌اند [۴ تا ۸]. در بین روش‌های متفاوت، روش جذب بر پایه استخراج فاز جامد (SPE) به‌عنوان روشی موثر برای حذف ترکیب‌های متفاوت از محلول‌های نمونه به دلیل هزینه پایین، سهولت عملیات بدون پسماند مضر و امکان بازسازی جاذب معرفی شده است. عامل مهم در روش SPE نوع جاذب است. انواع متفاوتی از جاذب‌ها برای حذف ترکیب‌های آلی از نمونه‌های آب، به کار برده شده‌اند [۹]. به‌تازگی، نانوذره‌های مغناطیسی به‌عنوان جاذب‌های جدید با ویژگی‌های خاص مثل مساحت سطح بزرگ و جداسازی سریع‌تر به دلیل استفاده از یک مغناطیس خارجی و بدون نیاز به مرحله گریزانه اضافی یا صافش‌دن به کار برده شده‌اند [۱۰ و ۱۱]. با این حال، نانوذره‌های مغناطیسی خالص، به علت بازیافت ضعیف، تغییر ویژگی مغناطیسی و همچنین، گزینش‌پذیری نامناسب، کاربردهای آن‌ها را در جداسازی در بافت‌های متفاوت محدود کرده است. بنابراین، برای چیرگی بر چنین محدودیت‌ها و همچنین، داشتن ظرفیت جذب بالا، نواحی سطحی بزرگ‌تر و پایداری شیمیایی خوب، توسعه سامانه‌های جداسازی مغناطیسی لازم است [۱۲]. نانوساختارهای هسته-پوسته مغناطیسی می‌توانند به‌عنوان یک رویکرد مهم برای بهبود فرایند جداسازی و در نتیجه غلبه بر محدودیت‌های بالا در نظر گرفته شود. نانوچندسازه‌های مغناطیسی تیتانیوم دی‌اکسید همراه با مواد مزوحفره به دو شکل پوسته-هسته و مخلوط تهیه شده‌اند که در نوع هسته-پوسته، لایه TiO_2 به شکل پوسته بر هسته نشانداده شده است. این لایه باعث حفظ ماده مغناطیسی در برابر محیط‌های متفاوت می‌شود و بهره‌گیری از نانوذره‌های مغناطیسی به شکل هسته نیز، موجب افزایش سرعت جداسازی شده است [۱۳ و ۱۴]. جاذب‌های اصلاح شده به‌دست آمده از عامل‌دار کردن سیلیکا مزوحفره به دلیل داشتن سطح ویژه بالا، تخلخل زیاد، کنترل‌پذیری و اندازه حفره‌های

1. Ad-micelle 2. Hemimicelle

تهیه $MCM-41@TiO_2$

۳۰ میلی لیتر اتانول و ۳۰ میلی لیتر آب مقطر در یک بشر مخلوط شدند. این مخلوط به مدت ۵ دقیقه با کمک حمام فراصوت پراکنده شد. پس از آن، MCM-41 تهیه شده (۰٫۱ گرم) و TEOS (۰٫۱ میلی لیتر) به مخلوط بالا افزوده و به مدت ۱ ساعت مخلوط هم‌زده شد. سپس، پودر TiO_2 (۰٫۱ گرم) به مخلوط به دست آمده افزوده شد. سرانجام، مخلوط به مدت ۲ ساعت هم‌زده شد.

تهیه $Fe_3O_4@SiO_2$

برای تهیه نانوذره‌های Fe_3O_4 از روش هم‌رسوبی شیمیایی استفاده شد. در ابتدا، $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (۲٫۹۲ گرم) و $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (۱٫۰۷۵ گرم) به ۵۰ میلی لیتر آب مقطر افزوده و تا $50^\circ C$ تحت گاز آرگون گرمادهی و ۱ ساعت با یک همزن مغناطیسی، هم‌زده شد. پس از آن، ۳ میلی لیتر محلول آمونیاک به مخلوط افزوده و برای ۳۰ دقیقه هم‌زده شد. این مخلوط در دمای $80^\circ C$ برای ۱ ساعت گرمادهی شد. سپس، نانوذره‌های Fe_3O_4 تولیدشده با یک آهنربای قوی جدا شدند. نانوذره‌های Fe_3O_4 چندین بار با آب مقطر و محلول سدیم کلرید ۰٫۲ مولار شسته شدند. به منظور پوشش‌دادن نانوذره‌های Fe_3O_4 با یک لایه نازک سیلیکا برای حفظ هسته مغناطیسی، روش سل ژل به کار برده شد. از این رو، ۴۰ میلی لیتر از محلول حاوی آب مقطر و اتانول (به ترتیب با نسبت ۱ به ۲ حجمی) به مخلوط افزوده شد. سپس، ۰٫۲ میلی لیتر TEOS تحت گاز آرگون قطره قطره افزوده و مخلوط ۱۷ ساعت در دمای $38^\circ C$ در حمام روغن هم‌زده شد. در پایان، نانوذره‌های $Fe_3O_4@SiO_2$ به دست آمده با اتانول چند بار شسته شده و در دمای $75^\circ C$ به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند [۲۳ و ۲۴].

تهیه $Fe_3O_4@MCM-41@TiO_2$

۰٫۴ گرم $Fe_3O_4@SiO_2$ به ۶۰ میلی لیتر از محلول حاوی آب مقطر و اتانول افزوده شد و مخلوط ۱۵ دقیقه تحت فراصوت قرار گرفت. سپس، ۰٫۱ گرم $MCM-41@TiO_2$ و ۰٫۱ میلی لیتر TEOS به مخلوط افزوده و مخلوط ۱ ساعت به شدت هم‌زده شد.

$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ، سدیم سیلیکات $(NaSiO_3 \cdot 4H_2O)$ ، سدیم هیدروکسید (۹۹٪)، پودر TiO_2 با خلوص بالا، متانول، استونیتریل، هگزان (با درجه تجزیه‌ای) و محلول آمونیاک از شرکت مرک تهیه شدند. محلول استاندارد متیلن بلو (۱۰ میلی گرم بر لیتر) با آب مقطر تهیه شد. محلول‌های کاری با محلول‌های مورد نیاز روزانه آماده می‌شدند. سدیم دودسیل سولفات (SDS)، ستیل آمونیم برومید (CTAB) با درصد خلوص بالا، تترااتیل اورتوسیلیکات (TEOS) (۹۸٪) از شرکت سیگما خریداری شدند.

دستگاه‌ها

برای اندازه‌گیری مساحت سطح ویژه و قطر حفره‌ها از روش BET و دستگاه Belsorp mini II ساخت ژاپن استفاده شد. میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل TESCAN Vega III ساخت چک برای تعیین اندازه ذره‌ها و ریخت‌شناسی نانوذره‌های تهیه شده، به کار گرفته شد. ساختار نمونه‌های تهیه شده با پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه (FTIR) به ترتیب با به کارگیری پراش‌سنج STOE و طیف‌سنج مدل پرکین المر هر دو ساخت آلمان، بررسی شدند.

تهیه MCM-41

به منظور تهیه MCM-41، ۱٫۲۷۵ گرم از ماده سطح‌فعال CTAB به ۱۰۰ میلی لیتر از آب مقطر افزوده و محلول به مدت ۱۰ دقیقه با همزن مغناطیسی هم‌زده شد. سپس، ۲ میلی لیتر سدیم سیلیکات به صورت قطره قطره و به مدت ۲ ساعت به محلول افزوده شد. پس از تنظیم pH تا ۱۰، محلول به مدت ۴۸ ساعت در دمای $100^\circ C$ تحت هم‌زدن بازروانی شد. پس از آن، رسوب به دست آمده صاف و با آب مقطر شسته شد. سپس، فرآورده به دست آمده در دمای $80^\circ C$ خشک و در پایان، رسوب خشک‌شده در کوره الکتریکی در دمای $500^\circ C$ به مدت ۶ ساعت کلسینه شد [۲۲].

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MCM}@\text{TiO}_2$ و Fe_3O_4 ، MCM، $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MCM}$ را نشان می‌دهد. در طیف نمونه‌های دربرگیرنده Fe_3O_4 ، نوار پهن در اطراف 3400 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های OH نانوذره‌های Fe_3O_4 و مولکول‌های آب بین لایه‌ای است. نوارهای جذبی در گستره 580 تا 610 cm^{-1} مربوط به ارتعاش پیوند Fe-O در نمونه‌های تهیه شده است. با این حال، شدت نوارها به دلیل حضور ساختار $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MCM}@\text{TiO}_2$ کاهش یافته است. در این میان، نوار جذبی در ناحیه 1051 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه Si-O در طیف‌های حاوی Fe_3O_4 است. همچنین، نوار جذبی پهن در ناحیه 2800 تا 3700 cm^{-1} به دلیل گروه‌های Si-O-H/TiO-H در نمونه‌های حاوی TiO_2 است [22 تا 25]. تمام نوارهای جذبی در طیف $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MCM}@\text{TiO}_2$ دیده می‌شوند.

میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی برای تعیین ریخت‌شناسی، اندازه و شکل $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MCM}@\text{TiO}_2$ به کار برده شد. شکل ۲ تصویر FESEM را برای $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MCM}-41$ با بزرگنمایی ۱۰۰ برابر نشان می‌دهد. مشاهده‌های به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی نشان داد که ذره‌های تشکیل شده همگی کروی شکل با اندازه تقریبی یکسان و به صورت یکنواخت با سطح بالا هستند. برپایه تصویرهای FESEM اندازه ذره‌های $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MCM}-41$ در حدود ۲۶ نانومتر بود.

شکل ۳ الگوهای XRD نمونه‌های Fe_3O_4 ، MCM-41 و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MCM}@\text{TiO}_2$ را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، الگوهای XRD نمونه MCM-41 پیک‌های انعکاسی تیز در 2θ کمتر از ۱۰ درجه را نشان می‌دهد که با ساختار مزوحفره‌ای MCM-41 همخوانی دارد. الگوهای مربوط به Fe_3O_4 در الگوی نانوچندسازه $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MCM}@\text{TiO}_2$ دیده می‌شود. شدت این پیک‌ها در جاذب نهایی در مقایسه با Fe_3O_4 خالص کاهش یافته است که با توجه به حضور MCM و TiO_2 در نمونه منطقی است. برخی پیک‌ها در 2θ برابر با ۲۶٫۵، ۴۰٫۴، ۴۵٫۸، ۵۴٫۵ و ۶۸٫۵ وجود TiO_2 را در ساختار تایید می‌کنند [۲۳ تا ۲۶]. میانگین اندازه بلورهای Fe_3O_4 برپایه 2θ برابر

سپس، محلول ۱ مولار NaOH قطره قطره تا رسیدن به pH برابر با ۹٫۵ تا ۱۰ به مخلوط افزوده شد. سپس، با یک آهن‌ربا $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MCM}@\text{TiO}_2$ به دست آمده از مخلوط واکنش جدا شد. فرآورده به دست آمده چندین بار با اتانول شسته و به مدت یک شب در دمای 50°C خشک شد.

روش آزمون جذب

به یک میلی‌لیتر از آب مقطر، ۲۰ میلی‌گرم از نانوچادب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MCM}@\text{TiO}_2$ و ۱۰ میلی‌گرم از SDS، تحت فراصوت به مدت ۱ دقیقه افزوده شد. تعلیق به دست آمده به سرعت با یک سرنگ به ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول نمونه حاوی متیلین بلو افزوده شد در حالی که، pH محلول نمونه با ۲۰ میلی‌لیتر محلول بافر در ۴ تنظیم شد. سپس، مخلوط به مدت ۱۰ دقیقه فراصوت شد. در این مرحله، نیم‌ریشال‌های تشکیل شده بر سطح جاذب، رنگدانه را جذب کردند. سپس، یک آهن‌ربای قوی برای جدا کردن جاذب از محلول به کار گرفته شد. در نهایت، مقدار رنگ باقی‌مانده در محلول با بررسی جذب آن در طول موج ۶۶۵ نانومتر، اندازه‌گیری شد. درصد حذف رنگ (%R) در محلول برپایه معادله ۱، محاسبه شد.

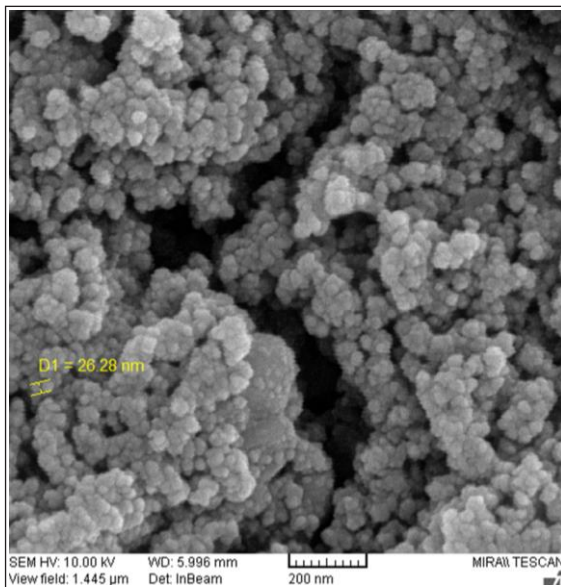
$$\% R = (C_0 - C_e) / C_0 \quad (1)$$

که در آن، C_0 غلظت اولیه متیلین بلو در محلول (میلی‌گرم بر لیتر)، C_e غلظت تعادلی متیلین بلو در محلول (میلی‌گرم بر لیتر) است. برای مرحله واجذبی، جاذب ته‌نشین شده با ۱ میلی‌لیتر متانول شسته شد. محلول واجذب شده با ۲ میلی‌لیتر آب مقطر رقیق و جذب آن اندازه‌گیری شد.

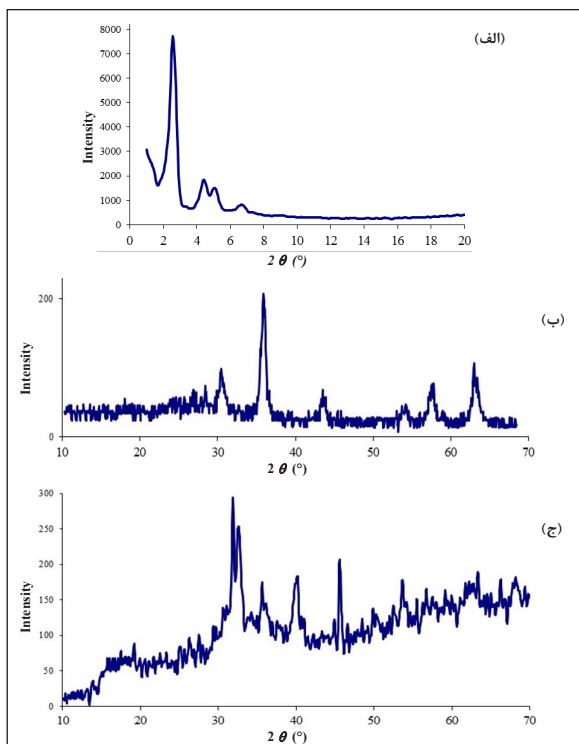
نتیجه‌ها و بحث

شناسایی نانوچادب‌های تهیه شده

برای بررسی گروه‌های عاملی نمونه‌های تهیه شده از طیف‌سنجی FTIR استفاده شد. شکل ۱، طیف‌های FTIR برای



شکل ۲ تصویر FESEM از نانو جاذب $Fe_3O_4@MCM@TiO_2$



شکل ۳ الگوهای XRD نمونه MCM-41 (الف)، نانو ذرات آهن Fe_3O_4 (ب) و نانو جاذب $Fe_3O_4@MCM@TiO_2$ (ج)

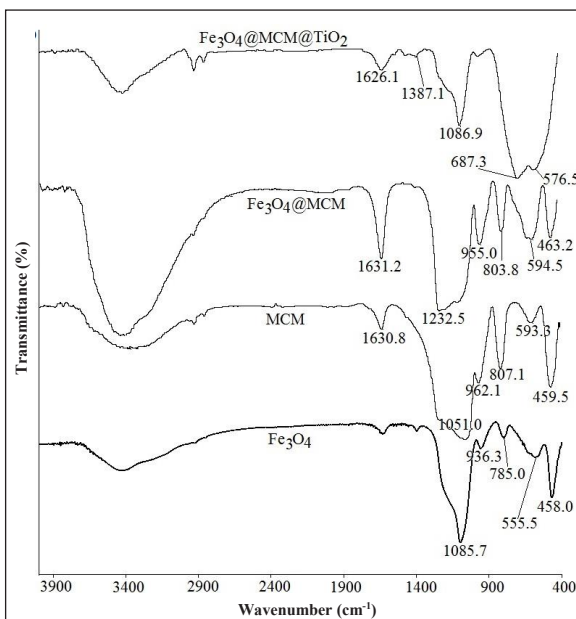
با ۳۵ درجه از معادله دبای شرر به دست آمد که در حدود ۴۰ نانومتر بود.

ساختار فیزیکی $Fe_3O_4@MCM@TiO_2$ ، توزیع اندازه حفره‌ها و مساحت سطح با روش BJH و نمودار BET مورد بررسی قرار گرفتند (شکل ۴). با توجه به این بررسی، حجم و میانگین قطر حفره‌ها و مساحت سطح BET در جدول ۱ نشان داده شده‌اند.

جدول ۱ مساحت سطح، حجم حفرات و میانگین اندازه حفره‌های نانوجاذب $Fe_3O_4@MCM@TiO_2$

جاذب	میانگین قطر حفره‌ها (nm)	حجم کل حفره‌ها (cm ³ /g)	مساحت سطح* (m ² /g)
$Fe_3O_4@MCM@TiO_2$	۹،۶۴۴	۰،۵۰۵	۲۰۹

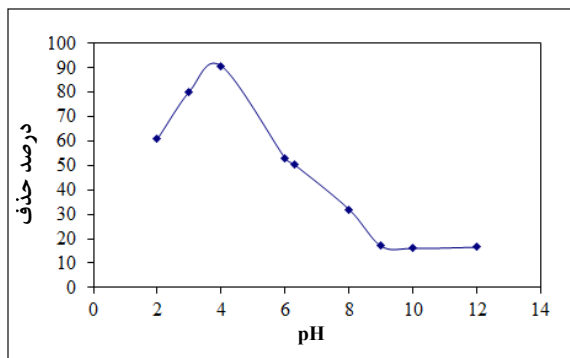
* با روش BET محاسبه شده است.



شکل ۱ طیف‌های FTIR مزوحفره MCM-41 (a)، تیتانیم دی‌اکسید (b)، $Fe_3O_4@MCM@TiO_2$ (c) و نانوجندسازه $Fe_3O_4@MCM@TiO_2$ (d)

اثر pH

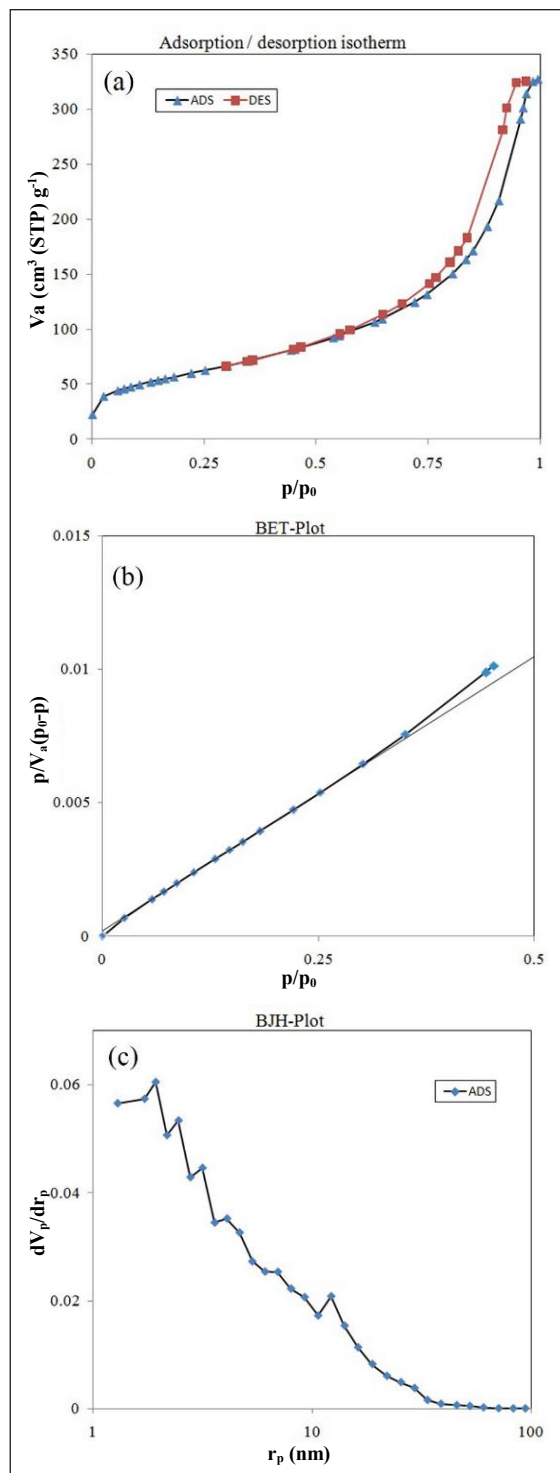
pH محلول در گستره ۲ تا ۱۲ بررسی شد. همان‌طور که در شکل ۵ دیده می‌شود، جذب با افزایش pH کاهش یافت. با توجه به نقطه ایزوالکترونیکی جاذب (۹)، در pH بالاتر از ۹، سطح جاذب بار منفی داشت، بنابراین، دافعه الکترواستاتیکی بین SDS و جاذب مانع از تشکیل نیم‌ریشال شد و در نتیجه منجر به جذب پایین‌تر رنگ بر سطح جاذب شد. از طرف دیگر، بار مثبت بر سطح در pH اسیدی وجود دارد. بنابراین، مولکول‌های SDS می‌توانند بر سطح جاذب جذب شوند. همچنین، متیلن بلو یک رنگ بازی است و در pH پایین‌تر پروتون‌دار می‌شود و می‌تواند در pH‌های اسیدی در ریشال‌ها قرار گیرد. بنابراین، pH برابر با ۴ برای آزمایش‌های بعدی انتخاب شد.



شکل ۵ تاثیر pH بر حذف رنگدانه با نانوجاذب $Fe_3O_4@MCM@TiO_2$

تاثیر مقدار جاذب

برای بررسی جذب متیلن بلو بر جاذب مقادیر متفاوتی از جاذب در گستره ۲ تا ۸۰ میلی‌گرم بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد که بازده استخراج آنالیت با افزایش مقدار جاذب تا ۲۰ میلی‌گرم افزایش پیدا کرد و سپس، کم شد. در حقیقت با افزایش مقدار جاذب جایگاه‌های فعال بیشتری برای به‌دام‌انداختن آنالیت بر جاذب در دسترس بودند. کاهش در جذب پس از ۲۰ میلی‌گرم، ممکن است به همپوشانی مکان‌های فعال جاذب در اثر افزودن ذره‌های جاذب و اتصال تقریبی تمام رنگ بر سطح جاذب مرتبط



شکل ۴ هم‌دم‌های جذب و واجذب در ۷۷ کلونین (a) نمودار BET، (b) نمودار توزیع اندازه حفرات BJH (c) برای نانوجاذب $Fe_3O_4@MCM@TiO_2$

و تشکیل نیم‌ریشال و برجذب‌ریشال بر سطح جاذب، حلال‌های آلی متفاوتی بررسی شدند. حلال‌های متفاوت شامل استونیتریل، متانول، سدیم کرنات و سدیم هیدروژن فسفات مورد بررسی قرار گرفتند. بیشترین درصد حذف با ۱ میلی‌لیتر متانول به‌دست آمد.

هم‌دم‌جذب

فرایند جذب متیلن بلو بر جاذب برپایه دو مدل لانگمویر و فریندلیچ بررسی شد. بر این پایه، داده‌های تجربی از حذف متیلن بلو بر جاذب در غلظت‌های متفاوت اولیه (۱ تا 250 mg l^{-1}) مورد بررسی قرار گرفتند (جدول ۲). مدل لانگمویر یک ساختار همگن از جاذب را با جذب تک لایه رنگ بر سطح بیان می‌کند [۲۴] تا [۲۷]. مدل فریندلیچ بیانگر جذب آنالیت بر سطح ناهمگن است. هم‌دم‌های لانگمویر و فریندلیچ به ترتیب برپایه معادلات ۲ و ۳ تفسیر می‌شوند [۲۵ تا ۲۸].

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

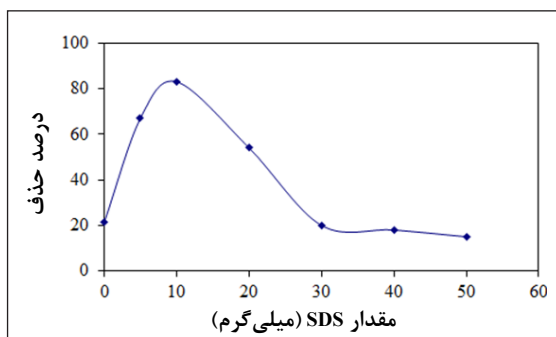
$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3)$$

که در آن، q_{\max} (mg g^{-1}) بیشترین جذب رنگ در یک تک‌لایه، C_e (mg l^{-1}) غلظت تعادلی آنالیت، q_e (mg g^{-1}) ظرفیت جذب رنگ در محلول نمونه در تعادل و K_L (l mg^{-1}) ثابت جذب لانگمویر است. ثابت K_L و q_{\max} می‌تواند از شیب نمودار C_e/q_e در مقابل C_e تعیین شود (شکل ۴-الف). همچنین، n و K_f ثابت‌های مدل فریندلیچ هستند که ظرفیت جذب و شدت جذب را به ترتیب نشان می‌دهند. K_f و $1/n$ به ترتیب از عرض از مبدا و شیب نمودار ($\log q_e$) در مقابل ($\log C_e$) به‌دست می‌آیند (شکل ۴-ب). K_f بیان‌کننده مقدار جذب رنگ به ازای هر واحد غلظت تعادل است و n بیانگر چگونگی توزیع ذره‌های مواد جذب‌شونده پیوندخورده به سطح ماده جاذب است. در مدل فریندلیچ اگر مقدار $1/n$ بین صفر و ۱ باشد، نشان‌دهنده ناهمگنی سطح و جذب مطلوب است [۱]. هر چه n به صفر نزدیکتر شود، ناهمگنی سطح

باشد. بنابراین، ۲۰ میلی‌گرم از مقدار جاذب انتخاب شد.

اثر SDS

به منظور بررسی کارایی غلظت SDS در جذب رنگ، مقدار ماده سطح‌فعال در گستره صفر تا ۵۰ میلی‌گرم بررسی شد. نتایج در شکل ۶ شکل نشان می‌دهد که در غیاب SDS جذب متیلن بلو به‌سختی بر سطح جاذب انجام می‌شود. با افزودن SDS تا ۱۰ میلی‌گرم، درصد حذف متیلن بلو به‌طور قابل‌توجهی افزایش یافت. در حقیقت می‌توان بیان کرد که متیلن بلو درون ریشال‌ها و نیم‌ریشال‌های تشکیل شده در سطح جاذب از راه برهم‌کنش‌های آب‌گریز و الکترواستاتیک جذب شده، به این ترتیب، مقدار ۱۰ میلی‌گرم SDS برای حذف رنگ انتخاب شد.



شکل ۶ تاثیر مقدار SDS بر حذف رنگدانه

تاثیر زمان تعادل

زمان تعادل که زمان لازم برای نفوذ آنالیت به جاذب است، یک عامل مهم است و می‌تواند در بازده استخراج تاثیر بگذارد. برای این بررسی، اثر زمان تعادلی در حذف رنگ بین صفر تا ۳۰ دقیقه موردنظر قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان داد که درصد حذف بیش از ۹۰٪ در ۱۰ دقیقه انجام می‌شود.

شرایط واجذب

از نظر اقتصادی، لازم است که از جاذب برای چند بار استفاده شود. برای واجذبی متیلن بلو از جاذب و با توجه به گروه‌های عاملی

اندازه‌گیری نمونه‌های حقیقی

کارایی روش برپایه تعیین مقدار متیلن بلو در نمونه‌های چاه و فاضلاب برپایه روش افزودن استاندارد بررسی شد. همان‌طور که در جدول ۳ دیده می‌شود، بازده استخراج رضایت‌بخش همراه با دقت خوب، قابلیت روش پیشنهادی را برای تعیین رنگ در نمونه‌های واقعی با بسترهای پیچیده نشان می‌دهد.

جدول ۳ تجزیه متیلن بلو در نمونه آب‌های چاه و فاضلاب

نمونه	دقت (n=5) (%)	درصد بازیابی	غلظت افزوده شده (mg l ⁻¹)
آب چاه	۵٫۹	۹۲٫۵	۵
	۵٫۱	۹۴٫۲	۱۰
آب فاضلاب	۶٫۷	۸۹٫۰	۵
	۵٫۵	۹۱٫۱	۱۰

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، یک نانوجاذب $Fe_3O_4@MCM@TiO_2$ کارآمد، پس از اصلاح سطح آن با SDS، برای استخراج متیلن بلو از نمونه‌های آب و با روش استخراج فاز میکرو جامد پخشی به‌کارگرفته شد. TiO_2 که در MCM-41 مغناطیسی دوپه شده بود، سطح ویژه و ظرفیت جذب بالا را فراهم کرد. به‌منظور تعیین هم‌دما جذب، مدل‌های جذبی لانگمویر و فروندلیچ مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که جذب ماده رنگزا بر جاذب با مدل جذبی لانگمویر همخوانی دارد و بیشترین ظرفیت جذب ۲۲۷٫۲۷ میلی-گرم در گرم به‌دست آمد. مزایای استفاده از این جاذب، انتخابگری عالی نسبت به رنگ و جداسازی در یک زمان کوتاه بود. بنابراین، روش توسعه‌یافته می‌تواند قابلیت بالایی برای حذف سایر رنگ‌ها در نمونه‌های متفاوت فراهم کند.

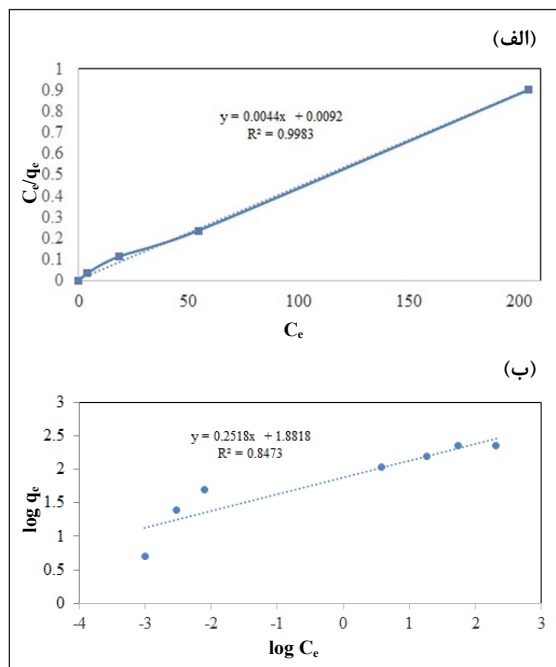
سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله مراتب سپاس و قدردانی خود را از پژوهشکده استاندارد کرج و دانشگاه پیام نور که شرایط این پژوهش را فراهم آوردند، اعلام می‌کند.

افزایش می‌یابد. همچنین، اگر مقدار $1/n$ کمتر از ۱ شود، بیانگر جذب هم‌دما فروندلیچ خواهد بود [۲۹]. ثابت‌های به‌دست آمده برای هم‌دماهای لانگمویر و فروندلیچ برای متیلن بلو محاسبه و در جدول ۲ آورده شده است. برپایه مدل لانگمویر، q_{max} و K_L به ترتیب $227/27 \text{ mg g}^{-1}$ و $0/47 \text{ l mg}^{-1}$ به‌دست آمد. بنابراین، برپایه نتایج گفته‌شده و بررسی ضریب همبستگی (r^2) بالا مشخص می‌شود که جذب مورد بررسی از هم‌دما لانگمویر پیروی می‌کند. بنابراین، توزیع جایگاه‌های فعال بر سطح جاذب یکنواخت بوده و به‌دنبال آن جذب ماده رنگزا در مکان‌های همگن رخ داده است. بنابراین، با توجه این نتایج می‌توان گفت که جاذب تعداد مشخصی از نقاط جذب رنگزا دارد که به‌گونه یکنواختی در سطح جاذب پراکنده شده‌اند.

جدول ۲ داده‌های هم‌دماهای لانگمویر و فروندلیچ

مدل لانگمویر			مدل فروندلیچ		
q_{max} (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R^2	K_F (mg ^{-1/n} L ^{1/n} g ⁻¹)	R^2	$1/n$
۲۲۷٫۲۷	۰٫۴۷	۰٫۹۹۸۳	۷۶٫۱۷	۰٫۸۴۷۳	۳٫۹۷



شکل ۷ هم‌دماهای جذبی برای جذب متیلن بلو بر نانوجاذب $Fe_3O_4@MCM@TiO_2$: نمودار لانگمویر (الف) و فروندلیچ (ب)

- [1] Lei, Y.; Cui, Y.; Huang, Q.; Dou, J.; Gan, D.; Deng, F.; Liu, M.; Li, X.; Zhang, X.; Wei, Y.; *Ceram Int.* 45, 17653-17661, 2019.
- [2] Pan, X.; Cheng, S.; Su, T.; Zuo, Ga.; Zhao, W.; Qi, X.; Wei, W.; Dong, W.; *Colloid Surface B* 181, 226-233, 2019.
- [3] Wu, X. L.; Shi, Y.; Zhong, S.; Lin, H.; Chen, J.R.; *Appl Surf Sc.* 37880–86, 2016.
- [4] Ghaemi, N.; Safari, P.; *J. Hazard. Mater.* 358, 376-388, 2018.
- [5] Rajeshwar, K.; Osugi, M.E.; Chanmanee, W.; Chenthamarakshan, C.R.; Zanoni, M.V.; Kajitvichyanukul, P.; Krishnan-Ayer R.; *J. Photochem. Photobiol. C* 9, 171-192, 2008.
- [6] Han, F.; Kambala, V.S.R.; Srinivasan, M.; Rajarathnam, D.; Naidu R.; *Appl. Catal. A* 359, 25-40, 2009.
- [7] He, Y.; Jiang, B.; Chen, J.; Jiang, Y.; Zhang, Y.X.; *J Colloid Interface Sci.* 510, 207-220, 2018.
- [8] Zanjanchi, M.A.; Sajjadi, H.; Arvand, M.; Mohamadkhah, A.; Ghalami Choobar, B.; *Clean-Soil, Air, Water.* 39, 1007-1013, 2011.
- [9] Gholivand, M.B.; Yamini, Y.; Dayeni, M.; Shokoohinia, Y.; *J. Iran. Chem. Soc.* 12, 707-714, 2015.
- [10] Jiaqi, Z.; Yimi, D.; Danyang, L.; Shengyun, W.; Liling, Z.; Yi, Z.; *Colloid Surface A* 572, 58-66, 2019.
- [11] Al-Sabagh, A.M.; Moustafa, Y.M.; Hamdy, A.; Killa, H.M.; Ghanem, R.T.M.; Morsi, R.E.; *Egypt. J. Pet.* 27(3), 403–413, 2018.
- [12] Shao, M.; Ning, F.; Zhao, J.; Wei, M.; Evans, D.G.; Duan, X.; *J. Am. Chem. Soc.* 134, 1071-1077, 2012.
- [13] Habila, M.A.; Allothman, Z.A.; El-Toni, A. M.; Labis, J. P.; Soylak, M.; *Talanta* 154, 539-547, 2016.
- [14] Cheng, J.P.; Yu, J.; Shi, D.; Wang, D.S.; Liu, Y.F.; Liu, F.; Zhang, X.B.; *Appl. Phys. A Mater.* 106, 837-842, 2012.
- [15] Sun, B.; Reddy, E.P.; Smirniotis, P.G.; *J. Catal.* 237(2), 314-321, 2006.
- [16] Han, B.; Zhang, F.; Feng, Z.; Liu S.; Deng, S.; Wang, Y.; Wang, Y. A.; *Ceram. Int.* 40, 8093–8101, 2014.
- [17] Costa, J.A.S.; de Jesus, R.A.; da Silva, C.M.P.; Romão, L.P.C.; *Powder Technol.* 308, 434-441, 2017.
- [18] Sharma, M.P.; Kumari, V.D.; Subrahmanyam M.; *Chemosphere* 272, 644-651, 2008.
- [19] Lihitkar, N.B.; Abyaneh, M.K.; Samuel, V.; Pasricha, R.; Gosavi, S.W.; Kulkarni, S.K.; *J. Colloid Interface Sci.* 314, 310–316, 2007.
- [20] Chen, D.; Hu B.; He, M.; Huang, C.; *Microchem J.* 95, 90–95, 2010.
- [21] Zhao, X.; Liu, S.; Wang, P.; Tang, Z.; Niu, H.; Cai, Y.; Wu, F.; Wang, H.; Meng, W.; Giesy, J.P.; *J. Chromatogr. A* 1414, 22-30, 2015.
- [22] Adlnasab, L.; Ezoddin, M.; Karimi, M.A.; Hatamikia, N.; *Res. Chem. Intermed.* 44, 3249-3265, 2018.
- [23] Khorshidi, A.; Shariati, S.; *RSC Adv.* 4, 41469–41475, 2014.
- [24] Adlnasab, L.; Ezoddin, M.; Shabanian, M.; Mahjoob, B.; *Microchem. J.* 146, 1–11, 2019.
- [25] Enayati Ahangar, L.; Movassaghi, K.; Emadi, M.; Yaghoobi, F.; *Nano. Chem. Res.* 1, 33-39 2016.
- [26] Tartaj, P.; *Chem. Comm.* 47, 256-258, 2011.
- [27] Allafchian, A.; Mousavi, Z.S.; Hosseini, S.S. *Int. J. Biol. Macromol.* 136, 199-208, 2019.
- [28] Abdolmohammad-Zadeh, H.; Rezvani, Z.; Sadeghi, G.H.; Zorufi, E.; *Anal. Chim. Acta* 685, 212–219, 2011.
- [29] Amin, N.K.; *Desalination* 223, 152–161, 2008.

Core-shell TiO₂ coated magnetic mesoporous Nanocomposite modified with a surfactant for the removal of methylene blue dye from environmental water samples

Maryam Ezoddin^{1,*}, Laleh Adlnasab²

1. Assistant Prof. in Department of Chemistry, Payame Noor University, Tehran, Iran

2. Assistant Prof. in Department of chemistry and Polymer, Faculty of Chemistry and Petrochemical Engineering, Tehran, Iran

Received: September 2017, Revised: September 2017, Accepted: May 2016

Abstract: In this study, a core-shell TiO₂ coated magnetic mesoporous nanocomposite (Fe₃O₄@MCM@TiO₂) was synthesized and modified with an anionic surfactant for the removal of a cationic dye, (methylene blue) from well and wastewater samples. Fe₃O₄ was loaded on mesopore (MCM-41) and coated with TiO₂ as a nano platelet shell. An anionic surfactant, sodium dodecyl sulfate (SDS), was used to modify the adsorbent through hemimicelles/admicelles process and also to prevent the agglomeration of the adsorbent. The surface chemical characteristics and morphology of the prepared Fe₃O₄@MCM@TiO₂ were studied by the Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), Field emission scanning electron microscope (FESEM), and Brunauer-Emmett-Teller (BET) analytical techniques. The effect of effective parameters for the removal of methylene blue was also studied. The adsorption data fitted with the Langmuir model showed a short equilibrium time with the maximum capacity uptake of 227.27 mg g⁻¹. This method was successfully applied for removal of methylene blue in environmental water samples with an appropriate recovery in the range of 89.0 and 94.2%.

Keywords: Nanocomposite; Magnetic mesoporous; Methylene blue; Sodium dodecyl sulfate; Removal