



یک نانوکامپوزیت ابرجاذب دوست‌دار محیط‌زیست بر پایه پلی (N- وینیل پیرولیدون-کو- مالتیک انیدرید) و کاربرد آن برای حذف ماده رنگزای قرمز کنگو از محلول‌های آبی

احسان نظرزاده زارع^{۱*}، مسلم منصور لکوراج^۲، مهسا معصومی^۳

۱- استادیار، دانشکده شیمی، دانشگاه دامغان، دامغان، ایران، صندوق پستی: ۴۱۱۶۷-۳۶۷۱۶

۲- استاد، گروه شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران، صندوق پستی: ۴۷۴۱۶-۹۵۴۴۷

۳- کارشناس ارشد، گروه شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران، صندوق پستی: ۴۷۴۱۶-۹۵۴۴۷

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۵/۱۸ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۷/۱۰ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۶/۱۰/۳۰

چکیده

نانوکامپوزیت دوست‌دار محیط‌زیست پلی (N- وینیل پیرولیدون-کو- مالتیک انیدرید) @ پوسته تخم مرغ @ اکسید آهن (PNVPMA@ES@Fe₃O₄) در دو مرحله سنتز شد. در مرحله اول، PNVPMA با استفاده از روش پلیمریزاسیون رادیکالی سنتز شد. در مرحله دوم، نانوکامپوزیت PNVPMA@ES@Fe₃O₄ با روش هم رسوبی درجا سنتز شد. نانوکامپوزیت PNVPMA@ES@Fe₃O₄ به عنوان یک جاذب دوست‌دار محیط‌زیست با قدرت جذب بالا برای حذف ماده رنگزای قرمز کنگو (CR) از محلول‌های آبی در شرایط مختلفی از قبیل pH، زمان تماس، مقدار جاذب و غلظت ماده رنگزا استفاده شد. نتایج نشان داد که درصد حذف ماده رنگزای CR با استفاده از نانوکامپوزیت سنتز شده بیش از ۹۵٪ در pH=۶ در مدت زمان ۳۰ دقیقه می‌باشد. نتایج نشان داد برهم‌کنش بین CR و نانوکامپوزیت در توافق با ایزوترم لانگمویر و مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم می‌باشد. همچنین مدل ترمودینامیکی نشان داد که فرآیند جذب ماده رنگزای CR روی نانوکامپوزیت سنتز شده به صورت خودبه‌خودی است.

واژه‌های کلیدی: سنتز، شناسایی، نانوکامپوزیت زیست‌سازگار، پلی (N- وینیل پیرولیدون-کو- مالتیک انیدرید)، حذف قرمز کنگو.

An Environmentally Friendly Super-Adsorbent Nanocomposite Based on Poly (N- Vinylpyrrolidone -Co- Maleic Anhydride) and Its Application for Congo Red Dye Removal from Aqueous Solutions

E. Nazarzadeh Zare^{*1}, M. Mansour Lakouraj², M. Masoumi²

1- School of Chemistry, Damghan University, P.O. Box: 36716-41167, Damghan, Iran

2- Department of Organic Chemistry, Faculty of chemistry, University of Mazandaran, P.O. Box: 47416-95447, Babolsar, Iran.

Received: 09-08-2017

Accepted: 02-10-2017

Available online: 20-01-2018

Abstract

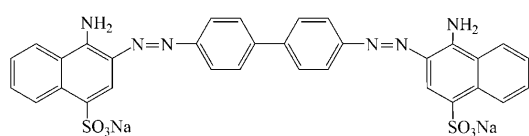
Poly (N- vinylpyrrolidone -co- maleic anhydride) @ eggshell @ Fe₃O₄ (PNVPMA@ES@Fe₃O₄) eco-friendly nanocomposite was synthesized by a two-step method. In the first step, the PNVPMA copolymer was synthesized via radical polymerization method. In the second step, the PNVPMA@ES@Fe₃O₄ nanocomposite was synthesized through an in-situ co-precipitation technique. The PNVPMA@ES@Fe₃O₄ nanocomposite was used as high performance eco-friendly adsorbent to remove Congo red (CR) dye from aqueous solutions at various conditions, such as pH effect, contact time, adsorbent dosage and dye concentration. Results showed that the percentage removal of CR by synthesized magnetic nanocomposite was more than 95% at pH=6 and contact time 30 min. The results showed that the interactions between CR and the PNVPMA@ES@Fe₃O₄ nanocomposite were in agreement with the Langmuir isotherm and pseudo second order kinetic model. Also, thermodynamic model showed that the CR adsorption on the synthesized nanocomposite was spontaneous. J. Color Sci. Tech. 11(2018), 275-286©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Synthesis, Characterization, Environmentally friendly nanocomposite, Poly (N-vinylpyrrolidone -co- maleic anhydride), Congo red removal.

۱- مقدمه

حذف ماده رنگزای سبز مالاویت را از آب با استفاده از نانوکامپوزیت مغناطیسی پلی آنیلین/ اکسید آهن مورد بررسی قرار دادند [۱۶]. وانگ و همکارانش از میکرو ذرات کامپوزیتی کیتوسان/ اکسید آهن برای حذف موثر قرمز کنگو از محلول‌های آبی استفاده کردند [۱۷]. رن و همکارانش حذف موثر و سریع مواد رنگزای کاتیونی نظیر بلور بنفش و متیلن آبی از محلول‌های آبی را با استفاده از کامپوزیت کیتوسان مغناطیسی اصلاح شده با اتیلن دی آمین تتراسدیک اسید مورد مطالعه قرار دادند [۱۸]. پور جوادی و همکارانش از کامپوزیت نشاسته پیوند شده با پلی وینیل الکل / اکسید آهن به عنوان یک جاذب موثر برای حذف مواد رنگزای سبز مالاویت و متیلن آبی استفاده کردند [۱۹]. لی و همکارانش حذف موثر ماده رنگزای متیلن آبی از آب را با استفاده از نانوکامپوزیت سه جزئی سدیم آلزینات/ کربن فعال/ اکسید آهن مورد مطالعه قرار دادند [۲۰].

در این راستا، هدف از تحقیق حاضر تهیه نانوکامپوزیت مغناطیسی دوست‌دار محیط‌زیست از کوپلیمر پلی (N- وینیل پیرولیدون-کو- مالئیک انیدرید)، پوسته تخم مرغ و اکسید آهن به عنوان یک ابرجاذب موثر برای حذف ماده رنگزای قرمز کنگو از محلول‌های آبی است. کلیه مواد سنتز شده با استفاده از روش‌های طیف‌سنجی زیر قرمز (FT-IR) و رزونانس مغناطیسی هسته (HNMR)، پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) و مغناطیس‌سنج ارتعاشی (VSM) مورد شناسایی قرار گرفتند. تاثیر عوامل موثر بر فرآیند رنگبری مانند: اثر pH، مقدار جاذب، زمان تماس و غلظت اولیه ماده رنگزا مورد مطالعه قرار گرفت. علاوه بر این، مدل‌های ایزوترم (لانگمویر و فرنلدلیچ)، سینتیک (شبه مرتبه اول و دوم) و ترمودینامیک مورد بررسی قرار گرفتند.



شکل ۱: ساختار شیمیایی ماده رنگزای قرمز کنگو.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

N- وینیل پیرولیدون (NVP)، مالئیک انیدرید (MA)، آمونیم هیدروکسید (۲۵ درصد)، آهن (III) کلرید شش آبه ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، آهن (II) کلرید چهار آبه ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)، سدیم هیدروکسید، اسید هیدروکلریک، دی متیل فرم آمید (DMF)، بنزوتیل پراکسید (BPO)، ۱، ۴- دی اکسان (DOX) که همگی آنها از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. ماده رنگزای قرمز کنگو (CR) که از شرکت آلدریچ خریداری شد.

در سال‌های اخیر با افزایش جمعیت و پیشرفت صنایع مختلفی از قبیل ورقه کردن فلزات، استخراج معادن، کودهای صنعتی، چرم‌سازی، نساجی، صنایع کاغذسازی، حشره‌کش‌ها و غیره، فلزات سنگین و مواد رنگزا به صورت مستقیم یا غیرمستقیم وارد فاضلاب‌های شهری و رودخانه‌ها می‌شوند و صدمات جبران‌ناپذیری را برای انسان و محیط‌زیست به دنبال دارند [۱].

یکی از موارد آلوده‌کننده آب، مواد رنگزای آلی هستند. زیرا برخی از مواد رنگزا سمی بوده و نه تنها سبب آسیب دیدن مناظر زیبای طبیعی می‌شوند بلکه به محیط‌زیست‌های آبی نیز ضرر می‌رسانند [۲]. برای نمونه رنگ‌های صنعتی از نفوذ نور به داخل آب جلوگیری کرده و باعث مختل شدن فرآیند فوتوسنتز می‌گردند [۳]. از این رو یافتن روش‌های موثر جهت تصفیه پساب‌های صنعتی و تبدیل آنها به آب قابل شرب از اهمیت فراوانی برخوردار است.

در میان مواد رنگزای آنیونی مختلف، قرمز کنگو یک ماده رنگزای دی‌آزو آنیونی بر پایه نمک سدیم از بنزیدین دی آزو- بیس-۱- نفتیل آمین -۴- سولفونیک اسید (شکل ۱) است که به خاطر ساختار آروماتیک پیچیده، در مقابل تجزیه زیستی بسیار مقاوم می‌باشد [۴]. این ماده رنگزا به عنوان جوهر زیستی و شناساگر اسید - باز به کار می‌رود. قرمز کنگو در محلول‌های بازی قرمز و در محلول‌های اسیدی آبی رنگ است.

در سالیان اخیر، روش‌های مختلفی مانند لخته‌سازی، جداسازی توسط غشا، تعویض یون، اکسایش شیمیایی، روش‌های الکتروشیمیایی و فرآیند جذب سطحی به منظور حذف قرمز کنگو از آب مورد استفاده قرار گرفته شده است [۵]. فرآیند جذب سطحی یکی از روش‌های فیزیکی است که نسبت به سایر فناوری‌های تصفیه پساب، به دلیل قیمت پایین، طراحی راحت، دسترسی بیشتر و توانایی تصفیه مواد رنگزا در غلظت‌های بالا، دارای مزایای عمده می‌باشد [۶]. از طرف دیگر جاذب‌های مختلفی برای حذف مواد رنگزا از آب معرفی شده است. یکی از جاذب‌های مهم و پرکاربرد برای حذف آلاینده‌ها، کامپوزیت‌های پایه پلیمری مغناطیسی می‌باشند که به دلیل کارایی و عملکرد بالا بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱۴-۶].

تاکنون تحقیقات گسترده‌ای در زمینه حذف مواد رنگزای آلی از محلول‌های آبی به وسیله کامپوزیت‌های پایه پلیمری مغناطیسی انجام گرفته است برای مثال زو^۱ و همکارانش از پلی‌اکریلیک اسید پوشیده شده با نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن به عنوان یک نانوکامپوزیت سوپراپارامغناطیس برای حذف ماده رنگزای آلی متیلن آبی از محلول‌های آبی استفاده کردند [۱۵]. ماهتو^۲ و همکارانش

1- Zhou

2- Mahto

۲-۲-۲- ایزار

برای شناسایی ترکیبات از طیف‌سنج‌های زیر قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) (Bruker Tensor ۲۷) ساخت کشور آلمان و رزونانس مغناطیسی هسته ($^1\text{H-NMR}$) (Avance DRX Bruker) ۴۰۰ MHz ساخت کشور آلمان استفاده شد. برای بررسی بلورینگی ترکیبات از الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) (Shibuya-ku, ساخت کشور ژاپن) استفاده شد. ریخت، ساختار و تخمین اندازه ذرات با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) (مدل KYKY-EM ۳۲۰۰ با ولتاژ ۲۴ Kv ساخت کشور ژاپن) بررسی شد. میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) با استفاده از Scan flex AFM (ساخت کشور سوئیس) انجام گرفت. اندازه‌گیری خاصیت مغناطیسی کامپوزیت با استفاده از مغناطیس‌سنج (VSM) (شرکت دقیق کویر ساخت ایران) انجام گرفت. مطالعه میزان جذب ماده رنگزا با استفاده از طیف‌سنج فرابنفش - مرئی (UV-Vis) مدل ۵۰۰۰ (شرکت Cecil ساخت کشور انگلستان) انجام گرفت.

۳-۲- روش کار

۱-۳-۲- سنتز پلی (N- وینیل پیرولیدون-کو- مالئیک

انیدرید) (PNVPMA)

ابتدا در یک بالن ۲۵۰ میلی‌لیتری ته‌گرد مقدار ۰٫۹۸ گرم (۹٫۹۹ میلی‌مول) مالئیک انیدرید با ۵۰ میلی‌لیتر حلال دی‌اکسان مخلوط گردید. سپس ۱٫۱ میلی‌لیتر (۱۰٫۲۹ میلی‌مول) منومر N- وینیل پیرولیدون به محلول بالا اضافه شد و سپس فرآیند اکسیژن‌زدایی به مدت ۲۰ دقیقه تحت گاز نیتروژن انجام گرفت. بعد از آن بالن در حمام روغن و در دمای ۹۴ درجه سانتی‌گراد (دمای بازتقطیر) روی هم‌زن مغناطیسی قرار داده شد. ۰٫۰۱ گرم (۰٫۰۴۱ میلی‌مول) آغازگر بنزوئیل پراکسید در دمای بازتقطیر به مخلوط واکنش تحت گاز بی اثر نیتروژن اضافه شد و واکنش به مدت ۲۴ ساعت در همین دما قرار گرفت. در پایان با اضافه کردن ۱۰۰ میلی‌لیتر دی‌اتیل اتر به محلول سرد واکنش، رسوب سفید رنگی حاصل گردید که پس از جمع‌آوری دو مرتبه با استن شستشو داده شد و در نهایت در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد.

FT-IR (در قرص KBr): ۱۸۵۲ و ۱۷۸۲ cm^{-1} (به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن حلقه‌های انیدریدی) ۱۷۲۵ cm^{-1} (گروه کربونیل حلقه پیرولیدون)، ۳۴۴۴ cm^{-1} (OH آب به دام افتاده در کوپلیمر) [۲۱].

$^1\text{H-NMR}$ (۴۰۰ مگاهرتز در حلال DMSO): δ ۴٫۸، ۴٫۰ و ۳٫۵ (پروتون‌های متیل حلقه NVP)، δ ۳٫۵-۲٫۵ (پروتون‌های CH_2 زنجیره)، δ ۶٫۲ (پروتون‌های حلقه MA) [۲۱].

۲-۳-۲- آبکافت پلی (N- وینیل پیرولیدون-کو- مالئیک

انیدرید) (HPNVPMA)

به محلول آبی سدیم هیدروکسید (۲۰ میلی‌لیتر، ۲ N) مقدار ۱ گرم PNVPMA اضافه شد و به مدت ۲ ساعت در دمای اتاق روی هم‌زن مغناطیسی قرار گرفت تا کاملاً حل شود. سپس به آن ۲۰ میلی‌لیتر محلول اسید هیدروکلریک (۲ نرمال) اضافه شد، رسوب ژله‌ای سفید رنگی حاصل شد که پس از دو بار شستشو با آب مقطر و سپس استن در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد در آون خلا خشک شد.

FT-IR (در قرص KBr): ۱۷۲۴ cm^{-1} (مربوط به ارتعاشات کششی کربونیل اسیدی)، ۱۶۴۴ cm^{-1} (گروه کربونیل آمیدی)، ۳۴۴۹ cm^{-1} (ارتعاشات کششی OH اسیدی) [۲۲].

$^1\text{H-NMR}$ (۴۰۰ مگاهرتز در حلال DMSO): ۱۳۵-۱۲ (پروتون‌های اسیدی حلقه انیدرید باز شده)، δ ۵-۴ (پروتون‌های CH_2 حلقه انیدریدی باز شده)، δ ۳٫۵-۲ (پروتون‌های حلقه NVP) [۲۲].

۲-۳-۲- تهیه پودر پوسته تخم مرغ در ابعاد نانو

ابتدا ۵ گرم پوسته تخم مرغ (ES) به وسیله هاون به یک پودر یکنواخت تبدیل شد. سپس پودر یکنواخت چندین بار با آب مقطر و سپس استن شستشو داده شد و در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. بعد از خشک شدن، پودر پوسته تخم‌مرغ به یک بالن تک دهانه منتقل شد و تحت گاز نیتروژن و حمام فراصوت (قدرت ۵۳ کیلو هرتز) به مدت ۲ ساعت در دمای اتاق قرار گرفت.

FT-IR (در قرص KBr): ۴۰۵ cm^{-1} (مربوط به ارتعاشات شبکه CaO)، ۱۴۲۴ cm^{-1} ، ۸۷۵ و ۷۱۰ (مربوط به کشش نامتقارن خمشی خارج از صفحه و داخل صفحه مولکول‌های CaCO_3) [۲۳].

۲-۳-۲- سنتز نانو کامپوزیت مغناطیسی دوست‌دار محیط

زیست از پلی (N- وینیل پیرولیدون-کو- مالئیک انیدرید)

آبکافت شده، پوسته‌ی تخم مرغ و اکسید آهن

(HPNVPMA@ES@Fe₃O₄)

نانو کامپوزیت مغناطیسی دوست‌دار محیط‌زیست از HPNVPMA، پوسته تخم مرغ و اکسید آهن با نسبت‌های وزنی ۱:۱، ۱:۰٫۵، ۰٫۵:۰، ۱ سنتز شد. در زیر یک نمونه از روش سنتز این نانوکامپوزیت شرح داده شده است. ابتدا ۵٫۸ گرم (۲۱٫۴۶ میلی‌مول) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و ۲٫۱۴ گرم (۱۰٫۷۶ میلی‌مول) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر به مدت ۱۵ دقیقه روی هم‌زن مغناطیسی در دمای محیط قرار گرفت. سپس به محلول واکنش یک گرم کوپلیمر HPNVPMA اضافه شد و به مدت ۳۰ دقیقه دیگر روی هم‌زن مغناطیسی قرار گرفت. سپس یک گرم پودر پوسته تخم مرغ به مخلوط بالا اضافه شد

مدل‌های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم) و ترمودینامیک جذب به وسیله مدل‌های مشهور مورد ارزیابی قرار گرفت. درصد جذب (%S) و ظرفیت جذب (Q_t) ماده رنگزای قرمز کنگو با استفاده از رابطه ۱ و ۲ به دست آمد.

$$S\% = \left(\frac{C_i - C_e}{C_i} \right) \times 100 \quad (1)$$

$$Q_t = (C_i - C_e) \times (V/W) \quad (2)$$

در این رابطه‌ها، C_i و C_e به ترتیب غلظت اولیه و ثانویه محلول حاوی ماده رنگزای قرمز کنگو می‌باشند. V و W به ترتیب حجم (لیتر) محلول مورد آزمایش و وزن (گرم) نمونه جاذب می‌باشند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی نانوکامپوزیت دوست‌دار محیط زیست

HPNVPMA@ES@Fe₃O₄

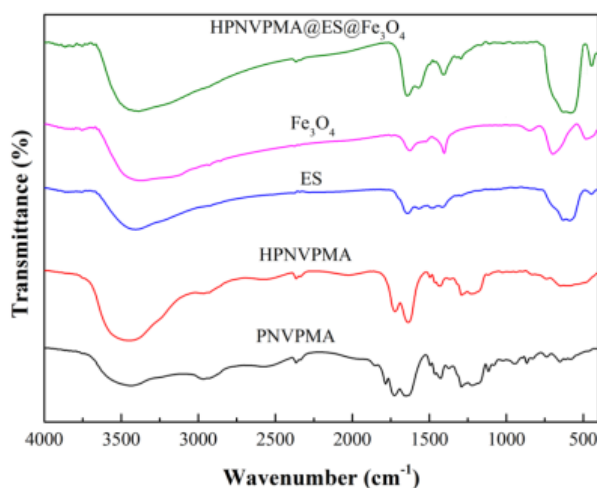
شکل ۲، طیف‌های FT-IR مربوط به PNPMA، HPNVPMA، ES، Fe₃O₄ و HPNVPMA@ES@Fe₃O₄ را نشان می‌دهد. با مقایسه داده‌های به دست آمده از طیف‌های FT-IR مربوط به HPNVPMA، ES، Fe₃O₄ و طیف FT-IR مربوط به نانوکامپوزیت HPNVPMA@ES@Fe₃O₄ به روشنی می‌توان وجود پیک‌های شاخص مربوط به هریک از مواد اولیه را با تغییراتی جزئی در شدت آنها در طیف FT-IR نانوکامپوزیت مشاهده کرد که نشان‌دهنده ساخت موفقیت‌آمیز نانو کامپوزیت مورد نظر است.

و مخلوط به مدت ۱۵ دقیقه در حمام فراصوت با قدرت ۱۵۰ W تحت تابش قرار گرفت. پس از آن محلول روی هم‌زن مغناطیسی در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد تحت گاز نیتروژن اکسیژن‌زدایی شد. بعد از قرار گرفتن محلول به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد، ۲۰ میلی‌لیتر محلول هیدروکسید آمونیم (۲۵ درصد) به ظرف واکنش اضافه شد تا رسوب سیاه رنگ تشکیل شود. در نهایت رسوب به دست آمده با استفاده از یک میدان مغناطیسی جداسازی و دو بار با آب و استن شستشو داده شد و در آون خلاء در دمای محیط خشک شد.

۳-۲- مطالعه میزان جذب ماده رنگزای قرمز کنگو روی

جاذب نانوکامپوزیتی

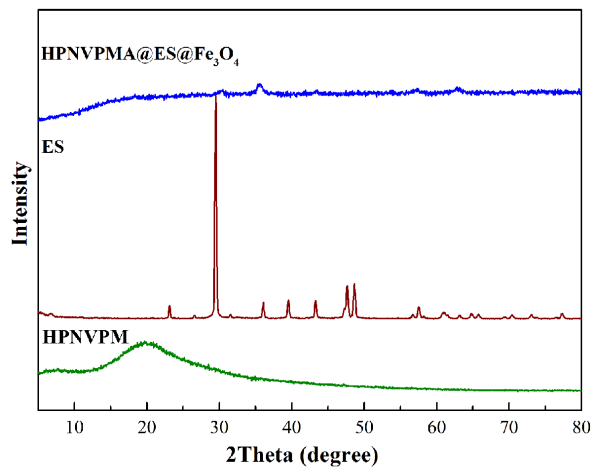
برای اندازه‌گیری میزان جذب ماده رنگزای قرمز کنگو ابتدا منحنی کالیبراسیون با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی UV-Vis در دامنه غلظت ۵ تا ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر از ماده رنگزا رسم شد تا غلظت ماده رنگزای آلی از شدت جذب آن قابل تشخیص باشد. در مرحله بعد برای تعیین قابلیت جذب ماده رنگزا به وسیله نانو کامپوزیت مغناطیسی تهیه شده، اثر متغیرهای تاثیرگذار بر جذب از جمله اثر pH (محدوده ۲ تا ۸)، زمان تماس واکنش (۱۰ تا ۹۰ دقیقه)، مقدار جاذب (۱۰۰-۱۲ میلی‌گرم)، غلظت اولیه ماده رنگزا (۱۰۰-۲۰ میلی‌گرم بر لیتر) و دما (۲۷۳-۳۲۳ K) در میزان حذف ماده رنگزا در طول موج بیشینه ۴۹۸ نانومتر با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی UV-Vis مورد بررسی قرار گرفت. همچنین رفتار جذب ماده رنگزا به وسیله ایزوترم‌های لانگمویر و فرندلیچ بررسی شد. در ادامه سینتیک



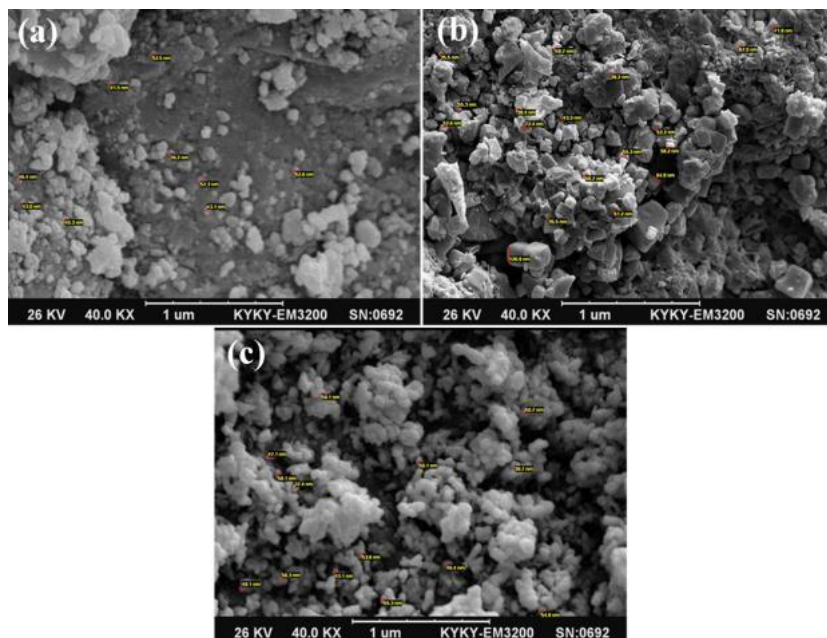
شکل ۲: طیف FT-IR مربوط به PNPMA، HPNVPMA، ES، Fe₃O₄ و HPNVPMA@ES@Fe₃O₄

شکل ۴ تصاویر SEM مربوط به HPNVPMA، ES و HPNVPMA@ES@Fe₃O₄ را نشان می‌دهند. تصویر SEM مربوط به ES به نانو ذراتی با ساختار کروی شکل با اندازه تقریبی بین ۵۰-۱۰۰ نانومتر را نشان می‌دهد (شکل ۴a). در حالی که تصویر SEM (شکل ۴b) مربوط به HPNVPMA ساختارهایی بی‌نظم با تجمع خوشه‌ای را نشان می‌دهند. اندازه تقریبی ذرات در این تصویر بین ۸۰-۱۲۰ نانومتر می‌باشند. تصویر SEM مربوط به نانو کامپوزیت HPNVPMA@ES@Fe₃O₄ (شکل ۴c) ساختارهای بی‌نظم و با اشکال چندوجهی و با اندازه ذرات تقریبی بین ۵۰-۱۰۰ نانومتر را نشان می‌دهد.

شکل ۳، الگوی XRD مربوط به HPNVPMA، ES و HPNVPMA@ES@Fe₃O₄ را نشان می‌دهد. الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به HPNVPMA یک ساختار بی شکل با یک پیک شاخص در $2\theta = 20^\circ$ را نشان می‌دهد. در حالی که الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به Fe₃O₄ (نشان داده نشده) و ES یک ساختار بلورین با تعداد زیادی پیک را نشان می‌دهد [۲۳، ۶]. مقایسه الگوی XRD نانوکامپوزیت با مواد اولیه بهبود بلورینگی را نسبت به HPNVPMA را نشان می‌دهد. قطر تقریبی ذرات با استفاده از رابطه معروف شرر [۲۴] برای نانوکامپوزیت HPNVPMA@ES@Fe₃O₄ در حدود ۶۰ نانومتر به دست آمد.



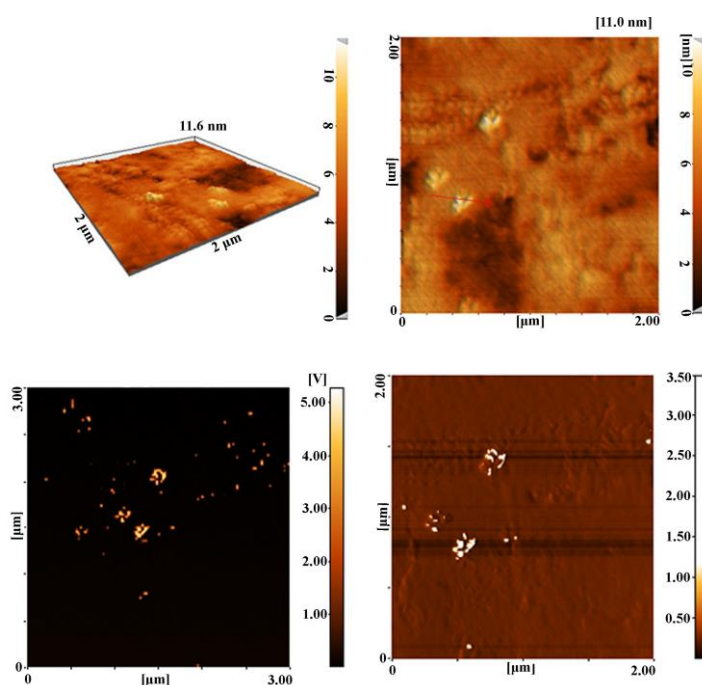
شکل ۳: الگوی XRD مربوط به HPNVPMA، ES و HPNVPMA@ES@Fe₃O₄.



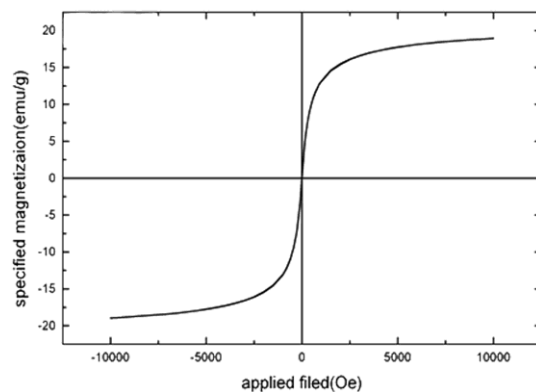
شکل ۴: تصاویر SEM مربوط به (a) HPNVPMA، (b) HPNVPMA@ES@Fe₃O₄ و (c) ES.

مغناطیس‌شدگی، استفاده از مغناطیس‌سنج ارتعاشی (VSM) می‌باشد. شکل ۶ منحنی VSM نانوکامپوزیت $\text{HPNVPMA@ES@Fe}_3\text{O}_4$ را نشان می‌دهند. حلقه پسماند نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 یک رفتار فرومغناطیس با اشباع مغناطیسی (M_s) 50 emu.g^{-1} را نشان می‌دهد [۷]. M_s برای نانوکامپوزیت $\text{HPNVPMA@ES@Fe}_3\text{O}_4$ $M_s=20 \text{ emu.g}^{-1}$ می‌باشد، به طوری که این عدد در مقایسه با نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 کمتر می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد که نانو کامپوزیت $\text{HPNVPMA@ES@Fe}_3\text{O}_4$ به دست آمده دارای خاصیت سوپر پارامغناطیس می‌باشند. زیرا منحنی مغناطیسی نانو کامپوزیت، باقی‌مانده مغناطیسی (M_r) و ضدپسماند مغناطیسی (H_c) صفر را نشان می‌دهد [۸].

برای بررسی بیشتر ریخت‌شناسی سطح، اندازه خلل و فرج‌های موجود و نیز مطالعه یکنواختی سطوح نانو کامپوزیت سنتز شده، از AFM استفاده شد (شکل ۵). تصاویر توپوگرافی به دست آمده از AFM نانوکامپوزیت $\text{HPNVPMA@ES@Fe}_3\text{O}_4$ حاوی اطلاعاتی از پستی و بلندی روی سطح نمونه است، به طوری که رنگ‌های روشن نشان‌دهنده برجستگی و رنگ‌های تیره، فرورفتگی‌های سطح نمونه را نمایش می‌دهند. تغییر رنگ موجود در تصاویر فازی نشان‌دهنده تغییر خواص مکانیکی سطح است. وجود حفره در سطح نانوکامپوزیت بیانگر جایگاه‌های مناسب برای ایجاد کمپلکس با ماده رنگزای آنیونی قرمز کنگو است. یکی از مهم‌ترین ابزارهای آزمایشگاهی برای اندازه‌گیری



شکل ۵: تصویر AFM مربوط به نانوکامپوزیت $\text{HPNVPMA@ES@Fe}_3\text{O}_4$.



شکل ۶: منحنی VSM مربوط به نانوکامپوزیت $\text{HPNVPMA@ES@Fe}_3\text{O}_4$.

در ۵۰ میلی‌لیتر از محلول ماده رنگزا با غلظت اولیه ۶۰ ppm در pH=۶ بررسی شد. شکل ۷c نشان می‌دهد که با افزایش مقدار جاذب نانوکامپوزیتی میزان جذب افزایش و سپس ثابت می‌شود، که به دلیل افزایش تعداد جایگاه‌های فعال قابل دسترس در مقابل مقدار ثابتی از غلظت ماده رنگزا می‌باشد. افزایش مقدار جاذب با افزایش احتمال ایجاد برهم‌کنش بین ذرات جاذب به کاهش مساحت سطح منجر می‌شود. براساس منحنی ۷c مقدار جاذب بهینه برای جذب ماده رنگزای قرمز کنگو ۷۰ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد.

اثر مقدار غلظت اولیه ماده رنگزا: اثر مقدار غلظت اولیه ماده رنگزای قرمز کنگو در میزان حذف توسط نانوجاذب کامپوزیتی در ۵۰ میلی‌لیتر از محلول ماده رنگزا با غلظت‌های ۱۰۰، ۸۰، ۶۰، ۴۰، ۲۰، مقدار نانو جاذب: ۰،۰۵ گرم، زمان تماس: ۳۰ دقیقه و در pH بهینه ۶، مورد مطالعه قرار گرفت. شکل ۷d نشان می‌دهد که بیشترین درصد حذف ماده رنگزای قرمز کنگو برای نانو کامپوزیت در غلظت ۶۰ ppm با درصد حذف ۹۴،۸۶٪ می‌باشد. شکل ۸، تصویر شمایی از نحوه جذب ماده رنگزای قرمز کنگو توسط نانوکامپوزیت مغناطیسی دوست‌دار محیط‌زیست را نشان می‌دهد.

۳-۳- مطالعه ایزوترم جذب ماده رنگزای قرمز کنگو

برای بررسی ایزوترم جذب ماده رنگزای قرمز کنگو از دو مدل معروف ایزوترم لانگمویر و فرندلیچ استفاده شد. مدل لانگمویر بیان می‌کند که سطوح و فازهای توده‌ای جاذب‌های همگن یک رفتار ایده‌آل را با تمام مکان‌های جذب با انرژی یکسان نشان می‌دهد و از این مدل به طور گسترده‌ای برای توصیف فرآیندهای جذب تک‌لایه و کوتاه مدت استفاده می‌شود. از سوی دیگر، مدل فرندلیچ براساس جذب برگشت‌پذیر در سطوح ناهمگن می‌باشد. شکل ریاضی معادلات ایزوترم لانگمویر و فرندلیچ به ترتیب در رابطه‌های ۳ و ۴ نشان داده شده است [۲۵].

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (3)$$

$$\text{Log } Q_e = \text{Log } K_F + \frac{1}{n} \text{Log } C_e \quad (4)$$

در این رابطه‌ها، Q_e و Q_{max} به ترتیب ظرفیت جذب تعادل (میلی‌گرم / گرم) و بیشینه ظرفیت جذب (میلی‌گرم / گرم) را نشان می‌دهند. C_e (میلی‌گرم / لیتر)، غلظت ماده رنگزا در حالت تعادل را بیان می‌کند. K_L و K_F به ترتیب ثابت لانگمویر و فرندلیچ را بیان می‌کنند. $1/n$ شدت جذب را بیان می‌کند. شکل ۹ منحنی مربوط به ایزوترم لانگمویر و فرندلیچ را نشان می‌دهد و نتایج به دست آمده از رابطه ایزوترم به صورت خلاصه در جدول ۱ نشان داده شده است.

۳-۲- مطالعه میزان جذب ماده رنگزای قرمز کنگو به وسیله

نانو کامپوزیت HPNVPMA@ES@Fe₃O₄

بررسی‌های اولیه ما نشان داد که نانوکامپوزیت HPNVPMA@ES@Fe₃O₄ با نسبت (۱:۱:۱) دارای جذب ماده رنگزای بالاتری نسبت به نانوکامپوزیت با نسبت ۱:۰،۵:۰،۵ است، بنابراین اثر pH، زمان تماس، مقدار جاذب و غلظت اولیه ماده رنگزا همراه با مطالعه ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک جذب برای این نسبت بررسی شد.

اثر pH: pH محلول‌های رنگی نقش مهمی در فرآیند جذب سطحی و به ویژه در ظرفیت جذب دارد که این مسئله ناشی از بار سطح جاذب، میزان یونیزاسیون مواد موجود در محلول و همچنین تفکیک گروه‌های عاملی موجود در مکان‌های فعال جاذب می‌باشد. از این رو تغییرات pH نقش مهمی در فرآیند حذف ماده رنگزا ایفا می‌کند. اثر pH محلول بر روی مقدار ماده رنگزای جذب شده، با تغییر pH در محدوده ۲ تا ۸ بررسی شد. شکل ۷a نمودار تاثیر pH بر درصد جذب ماده رنگزای قرمز کنگو را نشان می‌دهد. از آنجایی که ماده رنگزای قرمز کنگو در محیط اسیدی قوی (pH≤۲) تغییر ساختار می‌دهد و به شکل رسوب روی سطح جاذب نانوکامپوزیتی قرار می‌گیرد، در نتیجه جذب آن کاهش می‌یابد. از طرفی در محدوده pH ۴ تا ۶ تا میزان جذب آن افزایش می‌یابد و بعد از آن با بازی شدن محیط جذب آن کاهش می‌یابد. بنابراین سازوکار جذب توسط نانوکامپوزیت در pH های کم به دلیل اینکه مکان‌های فعال (گروه‌های کربوکسیلیک و آمید) موجود در ساختار کopolymer پروتونه می‌شوند و چگالی بار مثبت موجود بر سطح جاذب بیشتر می‌گردد در نتیجه میزان جذب ماده رنگزای آنیونی قرمز کنگو به دلیل جاذبه الکتروستاتیکی افزایش می‌یابد. لذا آزمایشات بعدی در pH=۶ به عنوان pH بهینه انجام گرفت.

اثر زمان تماس:

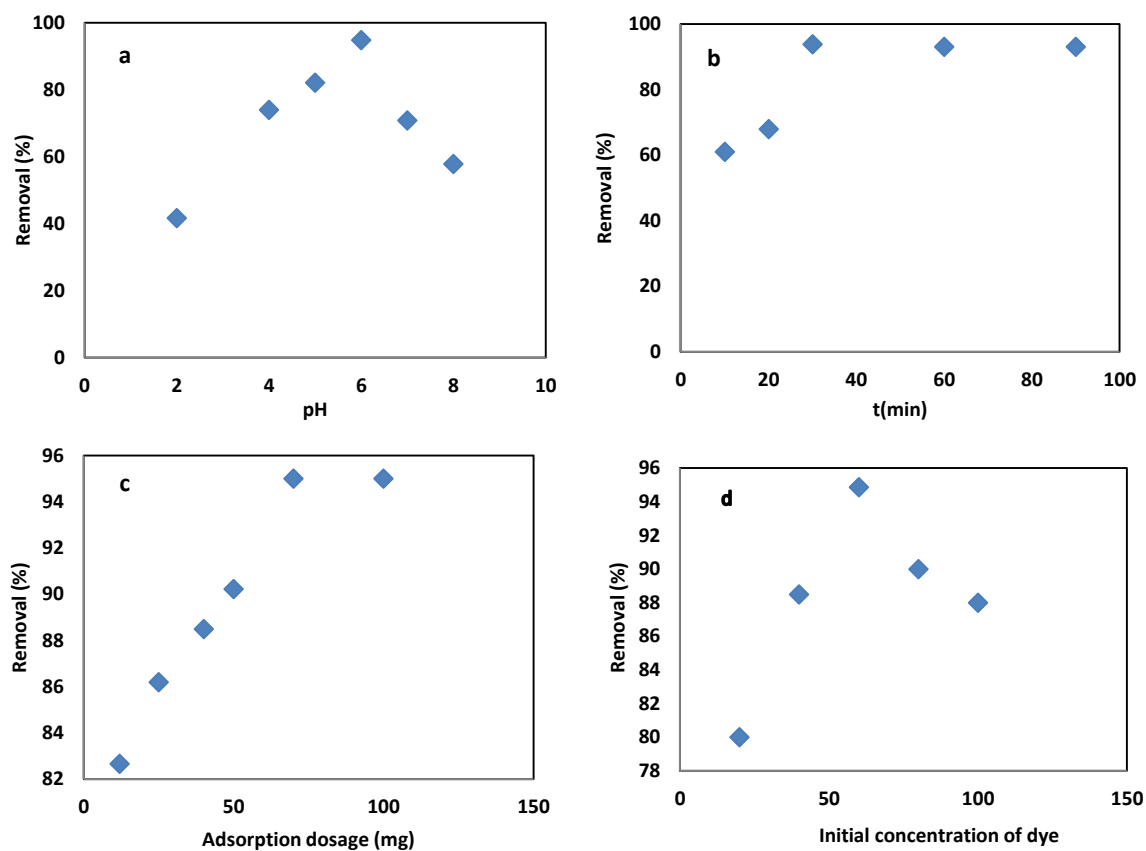
اثر زمان تماس بر میزان جذب ماده رنگزای قرمز کنگو در غلظت ۶۰ ppm از ماده رنگزا با مقدار ۰،۰۵ گرم جاذب نانوکامپوزیتی در ۵۰ میلی‌لیتر محلول اولیه و در pH بهینه ۶ در مدت زمان ۹۰-۱۰ دقیقه انجام شد. شکل ۷b نشان می‌دهد که با افزایش زمان تماس، به دلیل افزایش احتمال برخورد مولکول‌های ماده رنگزای قرمز کنگو با سطح جاذب نانوکامپوزیتی، جذب سطحی بیشتر می‌شود. افزایش جذب با افزایش زمان تماس تا رسیدن به زمان تعادل (مدت زمان ۳۰ دقیقه) اتفاق افتاد. به دلیل اینکه ماده رنگزای جذب شده بر روی جاذب با مقدار ماده رنگزای واجذب شده از جاذب در حالت تعادل دینامیکی قرار می‌گیرد و ماده رنگزای بیشتری از محلول حذف نمی‌شود.

اثر مقدار جاذب:

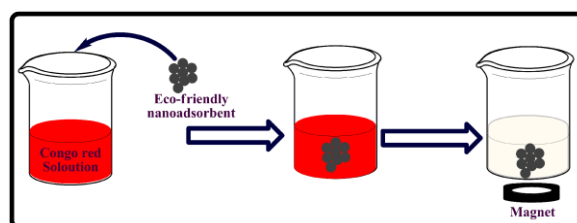
اثر مقدار جاذب (۱۰۰-۱۲ میلی‌گرم) بر درصد حذف ماده رنگزای قرمز کنگو در مدت زمان تماس بهینه ۳۰ دقیقه

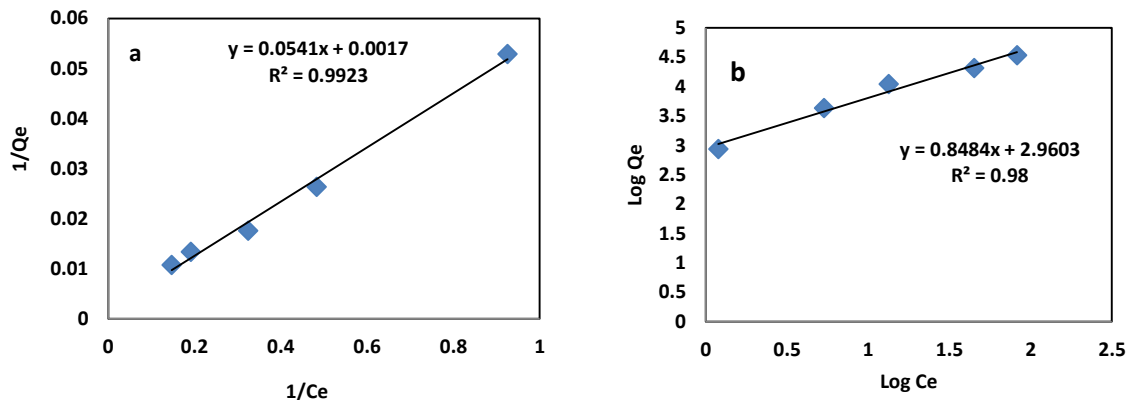
جدول ۱: متغیرها در مدل‌های ایزوترم جذب ماده رنگزای قرمز کنگو روی جاذب نانوکامپوزیتی HPNVPMA@ES@Fe₃O₄.

مدل لانگمویر			مدل فرندلیچ		
K _L (L/mg)	Q _{max} (mg/g)	R ²	K _F (L/mg)	1/n	R ²
۰,۰۳۰۴	۵۸۸,۲۳۵	۰,۹۹	۱۹,۳۰۳	۰,۸۴۸۴	۰,۹۸



شکل ۷: اثر pH (a)، زمان تماس (b)، مقدار جاذب (c) و غلظت ماده رنگزا (d) در میزان جذب ماده رنگزای قرمز کنگو توسط نانوکامپوزیت.

شکل ۸: تصویر شمایی از نحوه جذب ماده رنگزای قرمز کنگو توسط نانوکامپوزیت مغناطیسی HPNVPMA@ES@Fe₃O₄.



شکل ۹: مدل ایزوترم لانگمویر (a) و فرن‌دلیج (b).

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e} + \frac{1}{Q_e} t \quad (۶)$$

در این رابطه‌ها، Q_e و Q_t به ترتیب ظرفیت جذب تعادل (میلی‌گرم / گرم) و ظرفیت جذب (میلی‌گرم / گرم) در زمان t را نشان می‌دهند. k_1 و k_2 به ترتیب ثابت‌های سرعت شبه مرتبه اول و دوم را بیان می‌کنند. شکل ۱۰ منحنی مربوط به سینتیک شبه مرتبه اول و دوم را نشان می‌دهد و نتایج به دست آمده از روابط سینتیکی به صورت خلاصه در جدول ۲ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که جذب ماده رنگزای قرمز کنگو تقریباً بعد از ۳۰ دقیقه به تعادل رسیده است. مقایسه مقادیر $Q_{e,exp}$ با $Q_{e,cal}$ محاسبه شده ($Q_{e,cal}$) مدل سینتیکی مورد توافق را معین می‌کند، به طوری که هرچه قدر اختلاف این دو کمتر مدل سینتیکی مربوطه بیشتر مورد توافق است. در مدل سینتیکی شبه مرتبه اول، اختلاف بین مقادیر Q_e محاسبه شده ($Q_{e,cal}$) در مقایسه با مقادیر $Q_{e,exp}$ بسیار زیاد است، از این رو فرآیند جذب از مدل سینتیکی شبه مرتبه اول پیروی نمی‌کند در حالی که تطابق خوبی بین مقادیر Q_e محاسبه شده ($Q_{e,cal}$) در مقایسه با مقادیر $Q_{e,exp}$ وجود دارد. همچنین مجذور ضریب همبستگی مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم به عدد یک نزدیک‌تر است. این نتایج نشان دهنده این حقیقت است که جذب از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی کرده و برهم‌کنش شیمیایی کنترل‌کننده سرعت فرآیند جذب است.

مقایسه مقادیر R^2 (ضریب همبستگی) ایزوترم جذب سطحی لانگمویر با ایزوترم فرن‌دلیج برای ماده رنگزای قرمز کنگو توسط نانوکامپوزیتی نشان می‌دهد که فرم خطی ایزوترم لانگمویر مدل منطقی‌تری را برای جذب ماده رنگزای قرمز کنگو توسط جاذب نانوکامپوزیتی ارائه می‌دهد. تطابق خوب ایزوترم لانگمویر با داده‌های آزمایشگاهی پوشش تک‌لایه ماده رنگزا را روی نانوذرات جاذب کامپوزیتی و هم‌چنین توزیع همگن نقاط فعال روی جاذب نانوکامپوزیتی را تایید می‌کند.

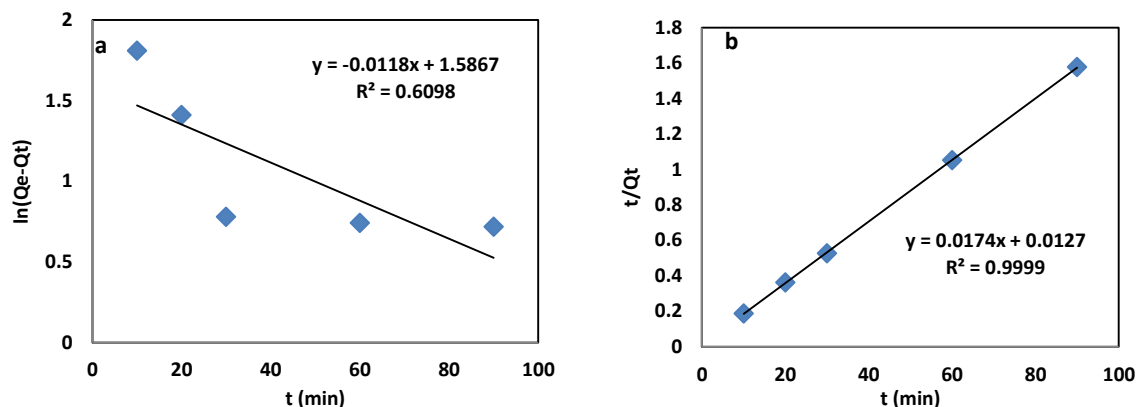
۳-۴- بررسی سینتیک جذب ماده رنگزای قرمز کنگو

به منظور تهیه اطلاعاتی در مورد عوامل موثر بر سرعت واکنش، ارزیابی سینتیک واکنش ضروری می‌باشد. دو مدل مشهور سینتیکی که به طور گسترده برای فرآیند جذب به کار می‌روند شامل مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم می‌باشند. وقتی جذب سطحی توسط نفوذ از داخل یک لایه (مرز) اتفاق می‌افتد، در اکثر مواقع سینتیک از شبه مرتبه اول پیروی می‌نماید. سینتیک شبه مرتبه دوم نشان می‌دهد که جذب شیمیایی مرحله‌کننده سرعت است و فرآیندهای جذب سطحی را کنترل می‌کند. رابطه‌های ریاضی مربوط به سینتیک شبه مرتبه اول و دوم به صورت رابطه‌های ۵ و ۶ بیان شده است [۲۵]:

$$\text{Log}(Q_e + Q_t) = \text{Log} Q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (۵)$$

جدول ۲: متغیرهای سینتیکی جذب قرمز کنگو روی جاذب نانوکامپوزیتی.

مرتبه اول		مرتبه دوم				
$Q_{e,exp}(\text{mg g}^{-1})$	$k_1(\text{min}^{-1})$	$Q_{e,cal}(\text{mg g}^{-1})$	R^2	$k_2(\text{min}^{-1})$	$Q_{e,cal}(\text{mg g}^{-1})$	R^2
۵۷۰۵	۰٫۰۱۱	۴٫۸۸	۰٫۶۰۹	۰٫۰۲۳	۵۷٫۴۷	۰٫۹۹۹



شکل ۱۰: مدل سینتیک (a) مرتبه اول و (b) مرتبه دوم.

۳-۶- مقایسه جذب $\text{HPNVPMA@ES@Fe}_3\text{O}_4$ با جاذب‌های

دیگر

برای نشان دادن کارایی قابل ملاحظه جاذب نانوکامپوزیتی $\text{HPNVPMA@ES@Fe}_3\text{O}_4$ نسبت به جاذب‌های دیگر، بیشینه ظرفیت جذب (Q_{\max}) مورد مقایسه قرار گرفت. ظرفیت جذب بالای یک جاذب نشان‌دهنده پتانسیل بالقوه جاذب برای حذف آلاینده‌ها از آب می‌باشد. جدول ۴ مقادیر بیشینه ظرفیت جذب جاذب‌های مختلف را برای حذف ماده رنگزای قرمز کنگو با جاذب نانوکامپوزیتی $\text{HPNVPMA@ES@Fe}_3\text{O}_4$ نشان می‌دهد. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد ظرفیت جذب جاذب نانوکامپوزیتی $\text{HPNVPMA@ES@Fe}_3\text{O}_4$ نسبت به سایر جاذب‌های استفاده شده برای حذف ماده رنگزای قرمز کنگو بیشتر می‌باشد و این نشان‌دهنده کارایی بهتر و موثر جاذب نانوکامپوزیتی $\text{HPNVPMA@ES@Fe}_3\text{O}_4$ نسبت به سایر جاذب‌ها می‌باشد. به نظر می‌رسد که وجود گروه‌های کربوکسیلیک اسید در زنجیره کوپلیمر، همراه با نانو ذرات اکسید آهن و پوسته تخم مرغ ظرفیت جذب نانوکامپوزیت را نسبت به سایر جاذب‌ها افزایش داده است.

۳-۵- بررسی ترمودینامیک جذب ماده رنگزای قرمز کنگو

متغیرهای ترمودینامیکی از قبیل تغییرات آنتالپی (ΔH°)، تغییرات آنتروپی (ΔS°) و تغییرات در انرژی آزاد گیبس (ΔG°) جذب ماده رنگزای قرمز کنگو روی نانو جاذب کامپوزیتی وابسته به ضریب توزیع ماده جذب شده بین فازهای جامد و مایع توسط رابطه ۷ تا ۹ بیان می‌شود [۲۶].

$$K_d = q_e/c_e \quad (7)$$

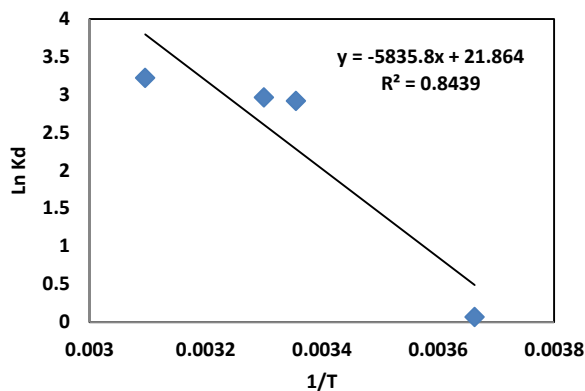
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (8)$$

$$\ln K_d = (\Delta S^\circ/R) - (\Delta H^\circ/RT) \quad (9)$$

در این رابطه‌ها K_d ضریب توزیع است. R و T به ترتیب ثابت جهانی گاز (۸,۳۱۴ ژول/مول × کلوین) و دمای مطلق (برحسب کلوین) می‌باشند. مقادیر ΔH° و ΔS° از شیب و عرض از مبدأ منحنی $\ln K_d$ در مقابل $1/T$ به دست می‌آیند. بر اساس نتایج به دست آمده (شکل ۱۱ و جدول ۳) می‌توان گفت مقادیر منفی ΔG° نشان‌دهنده خود به خودی بودن فرآیند، مقادیر مثبت آنتالپی نشان‌دهنده گرماگیر بودن و مقادیر مثبت آنتروپی افزایش بی‌نظمی را در سطح نانو جاذب‌ها برای ماده رنگزای مورد نظر نشان می‌دهند.

جدول ۳: متغیرهای ترمودینامیکی جذب ماده رنگزای قرمز کنگو روی جاذب نانوکامپوزیتی.

دما (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol K)
۲۷۳	-۰,۱۵۱	-	-
۲۹۸	-۷,۲۲۶	-	-
۳۰۳	-۷,۴۶۲	۴۸,۵۱۸	۰,۱۸۱
۳۲۳	-۸,۶۵۳	-	-



شکل ۱۱: منحنی وانت هوف جذب ماده رنگزای قرمز کنگو روی نانوکامپوزیت.

جدول ۴: مقایسه ظرفیت جذب ماده رنگزای قرمز کنگو روی نانوکامپوزیت سنتز شده با جاذب‌های دیگر.

مرجع	Q (mg/g)	انواع جاذب
	ماده رنگزای قرمز کنگو	
[۲۷]	۱۱,۸۸	خاکستر باگاس
[۲۸]	۶,۷۲	کربن لیف نارگیل
[۲۹]	۵۶,۸۰	زغال چوب
[۳۰]	۴۸,۱۰	نانوکامپوزیت کربن/اکسید آهن
[۳۱]	۳۷,۰۰	پلی پیرول/اکسید روی
تحقیق حاضر	۵۷,۰۵	HPNVPMA@ES@Fe ₃ O ₄

جاذب (۷۰ میلی گرم) و غلظت ماده رنگزا (۶۰ میلی گرم/لیتر) مناسب‌ترین مقادیر برای دستیابی به بیشترین درصد حذف ماده رنگزای قرمز می‌باشند. همچنین براساس نتایج تجربی و مقایسه با مدل‌های ایزوترم و سینتیک، ایزوترم لانگمویر و سینتیک مرتبه دوم به عنوان مناسب‌ترین مدل‌ها برای بیان جذب ماده رنگزای قرمز کنگو انتخاب شدند. مدل ترمودینامیکی یک جذب خودبه‌خودی را برای ماده رنگزای قرمز کنگو روی جاذب نانوکامپوزیتی نشان داد. براساس نتایج به دست آمده نانوکامپوزیت مغناطیسی دوست‌دار محیط‌زیست HPNVPMA@ES@Fe₃O₄ یک گزینه مناسب برای حذف کارآمد ماده رنگزای قرمز کنگو از پساب‌های صنعتی می‌باشد.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق نانوکامپوزیت مغناطیسی دوست‌دار محیط‌زیست HPNVPMA@ES@Fe₃O₄ به عنوان یک ابرجاذب کارآمد برای حذف ماده رنگزای آنیونی قرمز کنگو با روش هم‌رسوبی درجا تهیه شد و توسط ابزارهایی از قبیل FT-IR، ¹HNMR، XRD، SEM، AFM و VSM مورد شناسایی قرار گرفت. حضور نانو ذرات مغناطیسی به دلیل افزایش نسبت سطح به حجم و هم‌چنین استفاده از پوسته تخم مرغ، میزان جذب ماده رنگزای قرمز کنگو را افزایش داد. اثر عواملی از قبیل pH، زمان تماس، مقدار جاذب و غلظت محلول روی میزان جذب ماده رنگزای قرمز کنگو نشان داد که pH=۶، زمان تماس (۳۰ دقیقه)، مقدار

۵- مراجع

1. M. N. Khan, M. F. Wahab, Characterization of chemically modified corncobs and its application in the removal of metal ions from aqueous solution. *J. Hazardous. Mater.* 141 (2007), 237-244.
2. A. K. Meena, G. K. Mishra, P. K. Rai, C. Rajagopal, P. N. Nagar, Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent. *J. Hazardous. Mater.* 122(2005) 161-170.
۳. ر. انصاری، ع. محمدخواه، س. علائی، حذف رنگزای آنیونی قرمز کنگواز محلول‌های آبی با استفاده از خاک اره اصلاح شده با پلی آنیلین: بررسی ایزوترم و سینتیک جذب. *نشریه علمی-پژوهشی علوم و فناوری رنگ*، (۱۳۹۰) ۳۳۵-۳۴۴.
4. S. Mondal, Methods of dye removal from dye house effluent-an overview, *Environ. Eng. Sci.* 25 (2008) 383-396.
5. M. R. Unnithan, T.S. Anirudhan, The kinetics and thermodynamics of sorption of Cr(VI) onto the iron(III) complex of a carboxylated polymer acrylamide-grafted sawdust. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001), 2693-2701.
6. M. M. Lakouraj, F. Hasanzadeh, E. N. Zare, Nanogel and super-paramagnetic nanocomposite of thiacalix[4]arene functionalized chitosan: Synthesis, characterization and heavy metal sorption. *Iran. Polym. J.* 23 (2014), 933-945.
7. M. M. Lakouraj, F. Mojerlou, E. N. Zare, Nanogel and superparamagnetic nanocomposite based on sodium alginate for sorption of heavy metal ions. *Carbohydr. Polym.* 106 (2014), 34-41.
8. E.N. Zare, M. M. Lakouraj, A. Ramezani. Effective adsorption of heavy metal cations by super-paramagnetic poly(aniline-co-m-phenylenediamine)@Fe₃O₄ nanocomposite. *Adv. Polym. Tech.* 34 (2015) 21501(1 of 11).
9. X. Sun, L. Yang, Q. Li, Z. Liu, T. Dong, H. Liu, Polyethylenimine-functionalized poly(vinyl alcohol) magnetic microspheres as a novel adsorbent for rapid removal of Cr(VI) from aqueous solution. *Chemical. Eng. J.* 262 (2015), 101-108.
10. G. Zeng, Y. Liu, L. Tang, G. Yang, Y. Pang, Y. Zhang, Y. Zhou, Z. Li, M. Li, M. Lai, X. He, Y. He, Enhancement of Cd(II) adsorption by polyacrylic acid modified magnetic mesoporous carbon. *Chemical. Eng. J.* 259 (2015), 153-160.
11. Y.X. Zhang, X.Y. Yu, Z. Jin, Y. Jia, W.H. Xu, T. Luo, B.J. Zhu, J. H. Liu, X. J. Huang, Ultra high adsorption capacity of fried egg jellyfish-like γ -AlOOH(Boehmite)@SiO₂/Fe₃O₄ porous magnetic microspheres for aqueous Pb(II) removal. *J. Mater. Chem.* 2 (2011) 16550-16557.
12. Y. X. Zhang, Y. Jia, Z. Jin, X. Y. Yu, W. H. Xu, T. Luo, B. J. Zhu, J. H. Liu, X. J. Huang, Self-assembled, monodispersed, flower-like γ -AlOOH hierarchical superstructures for efficient and fast removal of heavy metal ions from water. *Cryst. Eng. Comm.* 14(2012), 3005-3007.
13. Y. X. Zhang, Z. L. Liu, B. Sun, W. H. Xu, J. H. Liu, An alternative hydrothermal route to amorphous carbon nanotubes for treatment of organic pollutants in water. *RSC Adv.* 3(2013), 23197-23206.
14. Y. X. Zhang, Y. Jia, A facile solution approach for the synthesis of akaganéite (β -FeOOH) nanorods and their ion-exchange mechanism toward As(V) ions. *Appl. Surf. Sci.* 290(2014), 102-106.
15. C. Zhou, W. Zhang, M. Xia, W. Zhou, Q. Wan, K. Peng, B. Zou, Synthesis of poly (acrylic acid) coated-Fe₃O₄ superparamagnetic nano-composites and their fast removal of dye from aqueous solution. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 13(2013), 4627-4633.
16. T. K. Mahto, A. R. Chowdhuri, S. K. Sahu, Polyaniline-functionalized magnetic nanoparticles for the removal of toxic dye from wastewater. *J. Appl. Polym. Sci.* 131(2014), 1-9.
17. P. Wang, T. Yan, L. Wang, Removal of Congo red from aqueous solution using magnetic chitosan composite microparticles. *Bioresources.* 8(4) (2013), 6026-6043.
18. Y. Ren, Y. Chen, M. Sun, H. Peng, K. Huang, Rapid and efficient removal of cationic dyes by magnetic chitosan adsorbent modified with EDTA. *Sep. Sci. Technol.* 49(2014), 2049-2059.
19. A. Pourjavadi, A. Abedin-Moghanaki, A. Tavakoli, Efficient removal of cationic dyes using a new magnetic nanocomposite based on starch-g-poly (vinylalcohol) and functionalized with sulfate groups. *RSC Adv.* 6(2016), 38042-38051.
20. C. Li, J. Lu, S. Li, Y. Tong, B. Ye, Synthesis of Magnetic microspheres with sodium alginate and activated carbon for removal of methylene blue. *Materials.* 10(2017), 1-14.
21. P. Hemalatha, M. K. Veeraiyah. S. Prasannakumar, K. V. Anasuya, Synthesis, characterisation and antibacterial activity of copolymer (N-vinylpyrrolidone-maleic anhydride) with N-diethylethanolamine. *Inter. Res. Eng. Tech.* 3(2014), 56-64.
22. P. N. Moghadam, E. N. Zareh, Synthesis of conductive nanocomposites based on polyaniline/poly (styrene-alt-maleic anhydride)/polystyrene. *Polym.* 10(2010), 588-596.
23. S. Hosseini, F. Eghbali Babadi, S. Masoudi Soltani, M. Kheireddine Aroua, S. Babamohammadi, A. Mousavi Moghadam, Carbon dioxide adsorption on nitrogen-enriched gel beads from calcined eggshell/sodium alginate natural composite. *Process. Saf. Environ.* 109 (2017), 387-399.
24. E. N. Zareh, P. N. Moghadam. Synthesis and characterization of conductive nanoblends based on poly (aniline-co-3-aminobenzoic acid) in the presence of poly (styrene-alt-maleic acid). *J. Appl. Polym. Sci.* 122(2011), 97-104.
25. E. N. Zare, M. M. Lakouraj, A. Ramezani. Efficient sorption of Pb (II) from an aqueous solution using a poly (aniline-co-3-aminobenzoic acid)-based magnetic core-shell nanocomposite. *New J. Chem.* 40 (2016), 2521-2529.
26. M. Arshadi, M. J. Amiri, S. Mousavi. Kinetic, equilibrium and thermodynamic investigations of Ni (II), Cd (II), Cu (II) and Co (II) adsorption on barley straw ash. *Water. Resour. Indus.* 6 (2014), 1-17.
27. I. D. Mall, V. C. Srivastava, N. K. Agarwal, I. M. Mishra, Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Chemosphere.* 61(2005), 492-501.
28. C. Namasivayam, D. Kavitha, Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. *Dyes Pigm.* 54(2002), 47-58.
29. S. Kaur, S. Rani, R. K. Mahajan, Adsorption kinetics for the removal of hazardous dye congo red by biowaste materials as adsorbents. *J. Chem.* 2013 (2013), 1-12.
30. T. Hao, X. Rao, Z. Li, C. Niu, J. Wang, X. Su, Synthesis of magnetic separable iron oxide/carbon nanocomposites for efficient adsorptive removal of Congo red. *J. Alloys. Compd.* 617(2014), 76-80.
31. A. Karamipour, N. Rasouli, M. Movahedi, H. Salavti, A kinetic study on adsorption of congo red from aqueous solution by ZnO-ZnFe₂O₄-polypyrrole magnetic nano-composite. *Phys. Chem. Res.* 4(2016), 291-301.