



## رنگبری مواد رنگزای آنیونی از محلول‌های آبی با استفاده از نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده با نشاسته عامل دار شده با دی‌تیوکاربامات

فضه آریانسب<sup>۱\*</sup>، شهلا مظفری<sup>۲</sup>، سیده فرناز هادی<sup>۳</sup>

۱- استادیار، گروه پژوهشی شیمی و پلیمر، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، پژوهشگاه استاندارد، کرج، ایران، صندوق پستی: ۳۱۷۴۵-۱۳۹

۲- استادیار، گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران، صندوق پستی: ۳۶۹۷-۱۹۳۹۵

۳- کارشناس ارشد، گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران، صندوق پستی: ۳۶۹۷-۱۹۳۹۵

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۲/۱۹ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱۰/۲۴ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۷/۳/۸

### چکیده

پلی‌ساکاریدهای طبیعی مواد دوست‌دار محیط‌زیست هستند که برای جداسازی آلاینده‌ها از محلول‌های آبی استفاده می‌شوند و بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. در این میان، نشاسته ماده اولیه طبیعی فراوان، ارزان، تجدیدپذیر و کاملاً زیست‌تخریب‌پذیر است که به دلیل ظرفیت جذب پایین و پایداری کم، کاربرد آن در جداسازی مواد رنگزا محدود است. برای حل این مشکلات، نشاسته‌های اصلاح‌شده سنتز گردیده و به‌عنوان جاذب برای جذب مواد رنگزای آنیونی استفاده شده‌اند. در این تحقیق نشان داده شد که نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن پوشیده با نشاسته عامل‌دار شده با دی‌تیوکاربامات (DTCS-MNPs) می‌تواند به‌عنوان جاذب موثر، برای جداسازی مواد رنگزای آنیونی از محلول‌های آبی استفاده شود. همچنین نشان داده شده است که ظرفیت جذب DTCS-MNPs برای مواد رنگزای مورد بررسی به pH محلول وابسته بوده و جذب به‌صورت الکترواستاتیکی است. نتایج مطالعات واجذب نشان داده است که درصد واجذب مواد رنگزا از محلول ۰,۲۵ mol/l  $Na_2SO_3$  و در دمای ۲۵ °C به میزان ۸۰٪ است.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات مغناطیسی، نشاسته عامل‌دار شده با دی‌تیوکاربامات، جذب سطحی ماده رنگزا، پساب.

## Removal of Water-Soluble Anionic Dyes from Wastewaters by Using Dithiocarbamate Modified Starch-Coated Magnetic Nanoparticles

F. Aryanasab<sup>1</sup>, Sh. Mozaffari<sup>2</sup>, F. Hadi<sup>2</sup>

1- Department of Petrochemical Engineering, Standard Research Institute (SRI), P.O. Box: 31745-139, Karaj, Iran.

2- Faculty of Payame Noor University, Department of chemistry, P.O. Box: 19395-3697, Tehran, Iran.

Received: 09-05-2017

Accepted: 14-01-2018

Available online: 29-05-2018

### Abstract

Natural polysaccharides are environmentally friendly materials for removing toxic pollutants from aqueous solutions, and attracted much attention. Among numerous polysaccharides, starch is an abundant, inexpensive, renewable and fully biodegradable natural raw material. However, its application in dyes removal is limited due to its low capacity and stability. To circumvent these problems, modified starches has been synthesized and applied as adsorbent for anionic dyes. We showed that the  $Fe_3O_4$  magnetic nanoparticles coated with dithiocarbamate-modified starch (DTCS-MNPs) is an efficient adsorbent for the removal of water-soluble anionic dyes from wastewaters. It is found that the capacity of DTCS-MNPs for each dye is pH dependent, and the adsorption is governed by electrostatic attractions. The desorption data shows that the removal percent of dye from the dye loaded DTCS-MNP is over 80% in 0,25 mol/l  $Na_2SO_4$  solutions at 25 °C. J. Color Sci. Tech. 12(2018), 57-72©. Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Magnetic nanoparticles, Dithiocarbamate-modified starch, Dye adsorption, Wastewater.

## ۱- مقدمه

یافته و مورد توجه زیادی قرار گرفته است [۲۱]. در میان پلی ساکاریدهای متعدد، نشاسته ماده طبیعی فراوان، ارزان، تجدیدپذیر و کاملاً زیست تخریب پذیر است. با وجود این، به دلیل ظرفیت جذب پایین و پایداری کم، کاربرد نشاسته در حذف مواد رنگزا محدود است. به منظور افزایش کارایی این ترکیب در فرآیند جذب سطحی، می توان با وارد کردن گروه های عاملی مختلف به ساختار نشاسته آن را اصلاح کرد [۳، ۲۲]. یکی از بهترین گروه های عاملی برای این منظور، گروه دی تیوکاربامات است. دی تیوکاربامات قادر به جذب بسیاری از فلزات سنگین و یون های مثبت است.

در این تحقیق از نشاسته عامل دار شده با دی تیوکاربامات (DTCS) برای حذف مواد رنگزای آنیونی از محیط های آبی استفاده شده است. به منظور افزایش پایداری و بازیابی راحت تر جاذب بعد از اتمام فرآیند جذب، جاذب بر روی بستر نانوذرات مغناطیسی آهن قرار داده شده است. نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده با نشاسته عامل دار شده با دی تیوکاربامات (DTCS-MNPs) به عنوان جاذبی موثر در جذب سطحی مواد رنگزای آنیونی به کار گرفته شده است.

## ۲- بخش تجربی

## ۲-۱- مواد

نمک کلرید آهن (III) ۶ آبه، نمک کلرید آهن (II) ۴ آبه، محلول آمونیاک ۳۰٪، نشاسته محلول در آب<sup>۱</sup> و اپی کلروهیدرین<sup>۲</sup> سولفیت سدیم و هیدروکسید سدیم از شرکت مرک آلمان تهیه شده اند. کربن دی سولفید (CS<sub>2</sub>)، مواد رنگزای اریوکرم سیاه T، هیدروکسی نفتول آبی و آلکالی آبی از شرکت سیگما آلد ریچ تهیه شدند. مواد مورد استفاده همگی با خلوص تجزیه ای بودند و بدون خلوص سازی بیشتر استفاده شدند. تمام مراحل سنتز از آب دیونیزه استفاده شده است. ساختار شیمیایی مواد رنگزا در شکل ۱ نشان داده شده است.

## ۲-۲- روش کار

## ۲-۲-۱- سنتز جاذب

## ۲-۲-۱-۱- تهیه نانوذرات مغناطیسی پوشیده شده با نشاسته (S-MNPs)

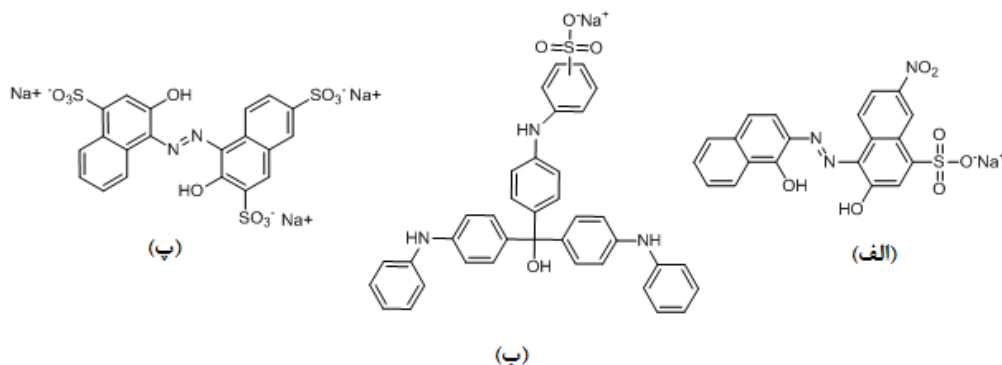
برای تهیه جاذب، ابتدا نانوذرات مغناطیسی پوشیده شده با نشاسته با استفاده از روش توصیف شده توسط سی<sup>۵</sup> و همکارانش [۲۳]

در سال های اخیر، رنگدانه ها<sup>۱</sup> و مواد رنگزا<sup>۲</sup> به طور گسترده ای برای رنگ کردن محصولات در صنایع مختلف از جمله نساجی، چرم، پلاستیک، صنعت چاپ، لاستیک، داروسازی، آرایشی و بهداشتی، صنایع غذایی، کاغذ و فرش مورد استفاده قرار گرفته اند [۱]. سالانه در جهان ۱۰۰۰۰ تن نوع رنگدانه و ماده رنگزای مختلف با وزنی بیش از ۷×۱۰<sup>۵</sup> تن تولید می شود [۱، ۲]. به طور کلی مواد رنگزا به سه دسته کاتیونی (مواد رنگزای بازی)، آنیونی (مواد رنگزای مستقیم، اسیدی، آزو و راکتیو) و مواد رنگزای غیر یونی (دیسپرس ها) تقسیم بندی می شوند [۳-۵]. بسیاری از مواد رنگزا و به ویژه مواد رنگزای آنیونی، سمی، جهش زا و سرطان زا هستند و باعث ایجاد مخاطرات جدی برای سلامت انسان و موجودات زنده آبری می شوند. مواد رنگزا معمولاً ساختار آروماتیک پیچیده ای دارند و در نتیجه بسیاری از آنها تحت تاثیر روش های فیزیکی، شیمیایی و زیستی قرار نمی گیرند و تجزیه نمی شوند [۶، ۷]. بخش قابل توجهی از مواد رنگزای مورد استفاده در فرآیند رنگرزی در صنایع مختلف به دلیل حلالت قابل توجه آنها در آب وارد پساب این صنایع می شود. ورود پساب های حاوی این مواد رنگزا به آب های سطحی باعث کدوری آب و کاهش سرعت انتقال اکسیژن به آب شده و تاثیر سویی بر فوتوسنتز گیاهان آبری و تاثیرات جدی بر سلامت جانداران و انسان دارد [۸].

بنابراین، به منظور حفظ سلامت و جلوگیری از آلودگی محیط زیست، حذف مواد رنگزا از پساب ها، قبل از ورود آنها به محیط زیست، ضروری است. برخی از روش های فیزیکی و شیمیایی متعددی که جهت تصفیه پساب های حاوی آلاینده های رنگی استفاده می شوند عبارتند از: روش های انعقاد و لخته سازی [۹]، روش جذب سطحی [۴]، روش های تصفیه الکتروشیمیایی [۱۰]، تصفیه با استفاده از غشاء [۱۱]، از ندهی [۱۲] و رنگبری با استفاده از ریز جاندارها [۱۳، ۱۴]. در میان این روش ها، روش جذب سطحی به دلیل سادگی، کارایی و صرفه اقتصادی، در مقایسه با سایر روش ها از اهمیت ویژه ای برخوردار است. جذب سطحی روشی فیزیکوشیمیایی برای تصفیه آب است که در آن مولکول های حل شده در آب توسط نیروهای فیزیکی یا شیمیایی به سطح یک جاذب وصل می شوند، از این رو می توان از این روش برای حذف مواد رنگی متنوعی از محیط های آبی استفاده کرد [۳].

انتخاب جاذب مناسب برای استفاده در فرآیند جذب سطحی تاثیر به سزایی در کارایی این فرآیند برای تصفیه پساب دارد. جاذب های متنوعی برای حذف یون های مواد رنگزا از محلول های آبی توسعه یافته اند، به عنوان مثال کربن فعال [۱۵]، ضایعات کشاورزی [۱۶، ۱۷]، ترکیبات معدنی مانند لیگنیت، سیلیکا، کائولینیت، هیدروکسی آپاتیت و مونتموریلونیت [۱۸-۲۰] و پلیمر های طبیعی و سنتزی مختلف [۴، ۵]. اخیراً استفاده از پلی ساکارید های طبیعی به عنوان مواد دوست دار محیط زیست، برای حذف آلاینده های سمی از محیط های آبی توسعه

- 1 - Pigments
- 2 - Dyes
- 3 - Soluble Starch
- 4 - Epichlorohydrine
- 5 - Si



شکل ۱: ساختار شیمیایی مواد رنگزا (الف) اریوکرم سیاه T، (ب) آلکالی آبی و (پ) هیدروکسی نفتول آبی.

روی سرریز شد. ۲۰ ml محلول آمونیاک ۳۰٪ به بالن اضافه شد. این مخلوط در دمای ۲۵ °C به مدت ۸ ساعت هم‌زده شد. در این واکنش گروه عاملی کلرو (-Cl) به گروه عاملی آمینو (-NH<sub>2</sub>) تبدیل شده و نانوذرات مغناطیسی پوشیده شده با نشاسته آمین‌دار شده (AS-MNPs) تهیه شد که توسط یک آهن‌ربای خارجی از مخلوط حاصل جدا شدند و محلول رویی سرریز شد.

#### ۲-۱-۲-۴- تبدیل گروه‌های آمینو به دی‌تیوکاربامات

گروه‌های آمینو موجود در ساختار نانوذرات تهیه شده در مرحله قبل به آسانی به گروه‌های دی‌تیوکاربامات تبدیل شدند. به این منظور، به نانوذرات حاصل از مرحله قبل ۲۰ ml کربن دی‌سولفید (CS<sub>2</sub>) اضافه شد. مخلوط حاصل تا دمای ۴۰ °C گرم شد. بعد از ۱۲ ساعت، مخلوط تا دمای اتاق سرد شد و نانوذرات مغناطیسی پوشیده شده با نشاسته عامل‌دار شده با دی‌تیوکاربامات (DTCS-MNPs) حاصل با استفاده از آهن‌ربای خارجی جدا شد. نانوذرات حاصل به ترتیب با آب یون‌زدایی شده، محلول اسید هیدروکلریک رقیق، هیدروکسید سدیم رقیق و استن شستشو داده شد و به مدت ۲۴ ساعت در آون خلا با دمای ۶۰ °C قرار داده شده تا خشک شود. شمایی از مراحل سنتز جاذب در شکل ۲ نشان داده شده است.

#### ۲-۲-۲- آزمایش‌های جذب سطحی

مواد رنگزای اریوکرم سیاه T، هیدروکسی نفتول آبی و آلکالی آبی با طول موج‌های بیشینه جذب به ترتیب ۵۳۰، ۵۶۰ و ۵۹۶ nm به عنوان آلاینده برای ارزیابی ظرفیت جذب نانوجاذب DTCS-MNPs انتخاب شدند. تغییرات غلظت مواد رنگزا در طول زمان نسبت به عوامل مختلف مانند مدت زمان تماس، مقدار جاذب، pH محلول و غلظت اولیه مواد رنگزا مورد ارزیابی قرار گرفت. به منظور اندازه‌گیری

و سپس توسط هی<sup>۱</sup> و همکارانش [۲۴] با اندکی تغییرات سنتز شدند. به طور خلاصه در یک بالن سه دهانه ۲۵۰ میلی‌لیتری، ۰٫۲ g نشاسته در ۲۵ ml آب یون‌زدایی شده در دمای ۸۰ °C حل شد. به محلول فوق در حالی که تحت گاز آرگن به خوبی هم‌زده می‌شد، ۲۵ ml محلول کلرید آهن (III) ۰٫۵ M و ۲۵ ml محلول کلرید آهن (II) ۰٫۲۵ M قطره قطره اضافه شد. سپس با اضافه کردن محلول هیدروکسید سدیم ۰٫۵ M، pH محلول فوق در pH=۱۱ تنظیم شد. محلول فوق به مدت یک ساعت هم‌زده شد. سپس در دمای اتاق به مدت ۲۴ ساعت ثابت باقی‌ماند. نانوذرات مغناطیسی حاصل با استفاده از آهن‌ربای خارجی جداسازی شد و سه بار با آب یون‌زدایی شده شستشو داده شد. نانوذرات مغناطیسی آهن پوشیده شده با نشاسته (S-MNPs) به مدت ۲۴ ساعت در آون خلاء با دمای ۶۰ °C قرار داده شده تا خشک شوند.

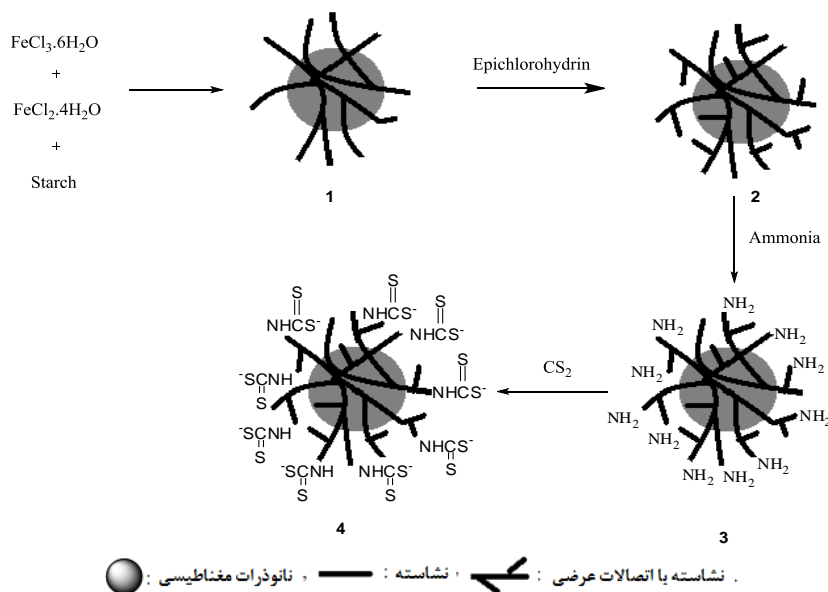
#### ۲-۱-۲-۲- ایجاد اتصالات عرضی بین زنجیرهای نشاسته

به منظور پایداری بیشتر S-MNPs سنتز شده، با استفاده از آبی کلروهیدرین، بین زنجیرهای نشاسته اتصالات عرضی برقرار شد. به این منظور، در یک بالن ۱۰۰ ml مقدار ۱٫۵ g از S-MNPs سنتز شده در مرحله قبل به ۲۶ ml محلول سدیم هیدروکسید ۶ M اضافه شد و سوسپانسیون فوق به مدت ۱۵ دقیقه هم‌زده شد. سپس ۱۳ ml آبی کلروهیدرین به مخلوط فوق اضافه شد و در دمای ۲۵ °C به مدت ۱۰ ساعت هم‌زده شد. در این مرحله علاوه بر ایجاد اتصالات عرضی بین زنجیرهای نشاسته، گروه‌های عاملی کلرو (-Cl) به ساختار نانوذرات اضافه می‌شوند که امکان ورود گروه‌های عاملی بیشتر با جانشین کردن آنها میسر می‌شود.

#### ۲-۱-۲-۳- آمین‌دار کردن نانوذرات

به منظور وارد کردن گروه‌های عاملی بیشتر به ساختار نشاسته و بالا بردن ظرفیت جذب آن، ابتدا نانوذرات تهیه شده در مرحله قبل توسط یک آهن‌ربای خارجی از مخلوط حاصل جدا شدند و محلول

1- He



شکل ۲: مراحل سنتز جاذب: ۱ = S-MNPs، ۲ = Crosslinked S-MNPs، ۳ = AS-MNPs، ۴ = DTC-MNPs.

تخریب پذیر است و استفاده از آن منجر به آلودگی محیط زیست نمی‌شود. با وجود این، به دلیل ظرفیت جذب پایین و پایداری کم، کاربرد نشاسته در حذف مواد رنگزا محدود است. در سال‌های اخیر تلاش‌های بسیاری به منظور افزایش کارایی پلی‌ساکاریدها، از جمله نشاسته، در فرآیند جذب سطحی انجام شده است. به این منظور، استفاده از روش‌های مختلف بین زنجیره‌های تشکیل‌دهنده ساختار نشاسته با اتصالات عرضی برقرار می‌شود تا پایداری نشاسته افزایش یابد [۲۵، ۲۶]. از طرفی، به دلیل اینکه در ساختار نشاسته تنها گروه‌های عاملی هیدروکسیل (O-H) وجود دارد که ظرفیت جذب بالایی ندارند، سعی می‌شود که همراه با برقراری اتصالات عرضی، گروه‌های عاملی با ظرفیت جذب بالاتر، مانند آمین [۲۷-۲۹] یا دی‌تیوکاربامات [۳۰]، به ساختار نشاسته اضافه شود. با توجه به ظرفیت جذب بالایی گروه عاملی دی‌تیوکاربامات، وارد کردن این گروه عاملی در ساختار نشاسته ظرفیت جذب آن را به میزان زیادی بالا می‌برد و در سال‌های اخیر گزارش‌هایی در این زمینه ارائه شده است [۳۱]. لازم به ذکر است که در برخی از این گزارش‌ها، از کمپلکس فلزات سنگین مانند مس [۳۲] یا نیکل [۳۳] با دی‌تیوکاربامات استفاده شده است که از نظر زیست‌محیطی بهتر است که کاربرد فلزات سنگین به حداقل رسانده شود.

نکته دیگری که در فرآیند جذب سطحی از اهمیت زیادی برخوردار است، خارج کردن جاذب از محیط و بازیابی آن است. در این تحقیق، از نشاسته به عنوان جاذب برای جذب مواد رنگزای آلی استفاده شده است. به منظور افزایش پایداری نشاسته با استفاده از اپی‌کلرو هیدرین بین زنجیره‌های نشاسته اتصالات عرضی برقرار شده و

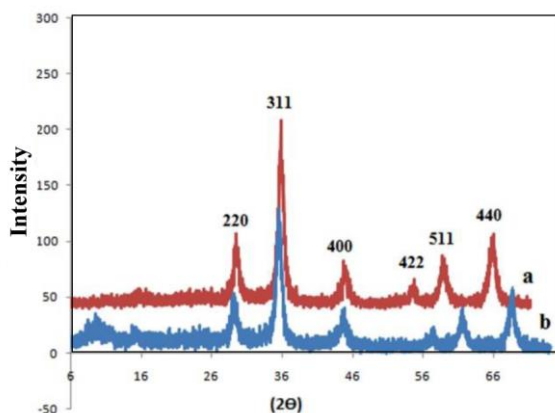
میزان جذب هر ماده رنگزا توسط جاذب، مقدار ۵ mg از جاذب DTCS-MNP توزین و به یک لوله آزمایش تمیز منتقل و به آن ۱۰ ml محلول ۳۰ mg/l از هر ماده رنگزا اضافه شد، محلول فوق ۳۰ دقیقه درون حمام فراصوت و سپس روی یک مغناطیس خارجی قرار داده شد و پس از ته نشین شدن جاذب با استفاده از آهن‌ربای خارجی، جذب محلول رویی در طول موج بیشینه هر ماده رنگزا توسط دستگاه طیف‌سنج UV-Vis (مدل ۷۲۰۵ شرکت JENWAY ساخت انگلستان) تعیین و غلظت آن با استفاده از نمودار کالیبراسیون محاسبه شد. در هر آزمایش مقدار ماده رنگزای جذب شده بر روی سطح جاذب (ظرفیت جذب)، بر حسب میلی‌گرم جذب شونده بر گرم جاذب، از رابطه ۱ محاسبه شد.

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

در این رابطه،  $q_e$  ظرفیت جذب،  $C_e$  غلظت تعادلی ماده رنگزا در فاز مایع،  $C_i$  غلظت اولیه ماده رنگزا در محلول،  $V$  حجم برداشته شده از محلول رنگزا و  $m$  جرم جاذب است.

### ۳- نتایج و بحث

در سال‌های اخیر استفاده از پلی‌ساکاریدها به عنوان جاذب برای جذب سطحی فلزات سنگین و مواد رنگزای سمی مورد توجه زیادی قرار گرفته است [۲۱]. نشاسته یکی از این پلی‌ساکاریدها است که استفاده از آن به عنوان جاذب مزایای بسیاری دارد زیرا نشاسته ترکیبی طبیعی، فراوان و ارزان است، این ماده کاملاً زیست



شکل ۴: الگوهای پراش پرتو ایکس (a) نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن و (b) نانوجاذب DTCS-MNP.

در طیف FT-IR مربوط به نانوجاذب DTCS-MNPs علاوه بر پیک‌های ذکر شده، دو پیک مشخص در عدد موجی  $1453$  و  $1214$   $\text{cm}^{-1}$  ظاهر شده که به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای N-CS<sub>2</sub> و S=C-N بوده و تایید کننده حضور گروه عاملی دی‌تیوکاربامات است [۳۸، ۳۹].

در شکل ۴ الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) مربوط به نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن و نانوجاذب سنتز شده نشان داده شده است. این الگوها پیک‌های مشخصی را در مقادیر  $2\theta$  حدود  $30.1$ ،  $35.8$ ،  $43.3$ ،  $53.7$ ،  $57.7$  و  $63.1$  درجه نشان می‌دهند که به ترتیب به فازهای  $220$ ،  $311$ ،  $400$ ،  $422$ ،  $511$  و  $440$  نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  مربوط می‌شود (مطابق با کارت استاندارد JCPDS به شماره ۳۸۵۴-۸۹) [۴۰]. با توجه به این الگوها می‌توان نتیجه گرفت که نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  به طور موفقیت‌آمیزی در نانوجاذب سنتز شده ساخته شده‌اند. علاوه بر این، در الگوی XRD مربوط به نانوجاذب سنتز شده برخی پیک‌های جدید در ناحیه  $2\theta = 15-20^\circ$  اضافه شده‌اند که ممکن است مربوط به پیک بلور لایه نشاسته باشد [۴۱]. همچنین اندازه متوسط نانوذرات با استفاده از پهنای بلندترین پیک (FWHM) در فاز  $311$  و زوایای  $2\theta$  طیف XRD، با استفاده از رابطه دبای-شرر (رابطه ۲) محاسبه شد. با توجه به این محاسبات اندازه متوسط نانوذرات  $11.6$  به دست آمد.

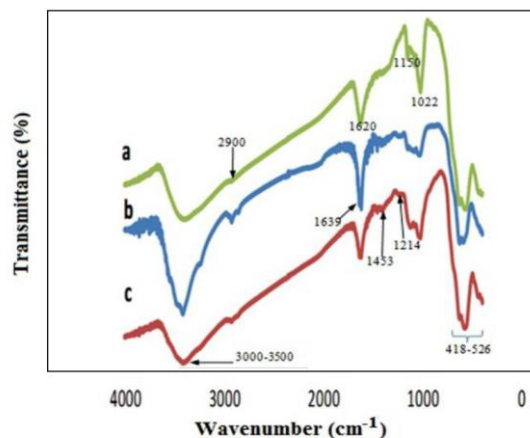
$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

به منظور مطالعه و بررسی ریخت‌شناسی ساختار نانوجاذب سنتز شده از تصویربرداری توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) استفاده گردید. تصویر TEM نانوجاذب DTCS-MNP در شکل ۵ نشان داده شده است. ذرات تیره رنگ قابل مشاهده در تصویر TEM

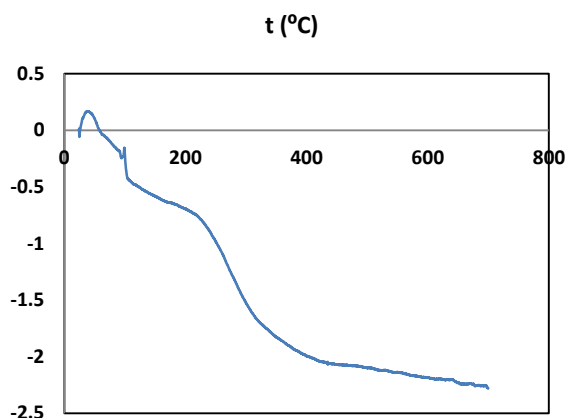
سپس با وارد کردن گروه‌های عاملی آمین و تبدیل آنها به گروه عاملی دی‌تیوکاربامات، ظرفیت جذب نشاسته افزایش یافته است. به منظور خارج نمودن جاذب از محیط پس از انجام فرآیند جذب، نشاسته بر روی نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن پوشش داده شده است. در نتیجه با استفاده از یک آهن‌ربای خارجی، خارج کردن نانوجاذب از محیط به سهولت انجام می‌شود. سهولت جداسازی جاذب از محیط، عدم استفاده از کمپلکس فلزات سنگین دی‌تیوکاربامات و استفاده از مواد ارزان و در دسترس برای ایجاد اتصالات عرضی بین زنجیرهای نشاسته، این تحقیق را از تحقیقات گزارش شده متمایز می‌سازد.

### ۳-۱- بررسی ویژگی‌های جاذب

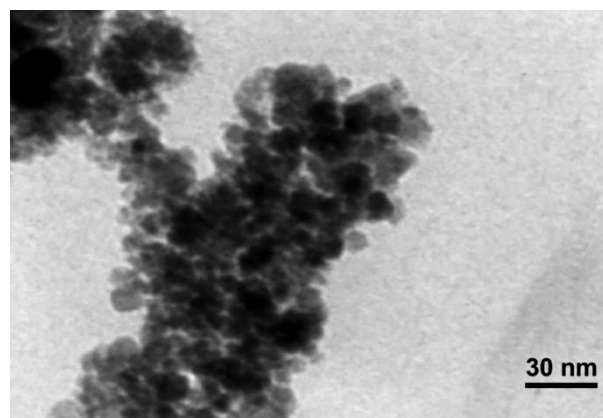
برای اطمینان از صحت انجام مرحله به مرحله سنتز نانوجاذب، در هر مرحله از سنتز طیف زیر قرمز (FT-IR) نانوذرات سنتز شده ثبت و با یکدیگر مقایسه شد. طیف FT-IR مربوط به نانوذرات در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پیک‌های پهن مشاهده شده در  $3500-3000$   $\text{cm}^{-1}$ ، که به دلیل ارتعاشات کششی پیوندهای O-H است، نشان دهنده حضور نشاسته می‌باشد. در این طیف‌ها پیک‌های مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H نشاسته در حدود  $2900$   $\text{cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود. همچنین پیک‌های مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-O نشاسته در  $1150$  و  $1022$   $\text{cm}^{-1}$  ظاهر شده‌اند [۳۴]. در این طیف‌ها پیک‌های مربوط به نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $418-526$  و  $1620$   $\text{cm}^{-1}$ ) به خوبی قابل مشاهده هستند [۳۵، ۳۶]. همچنین پیک ظاهر شده عدد موجی  $1639$   $\text{cm}^{-1}$  در طیف ترکیب AS-MNPs که مربوط به ارتعاشات کششی پیوند N-H آمین نوع اول است، نشان‌دهنده حضور گروه عاملی  $\text{NH}_2$  در این ترکیب است [۳۷].



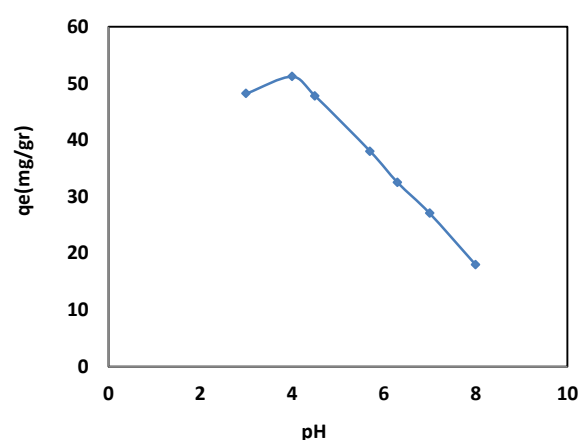
شکل ۳: طیف FT-IR نانوذرات سنتز شده (a) S-MNPs، (b) AS-MNPs و (c) DTCS-MNPs.



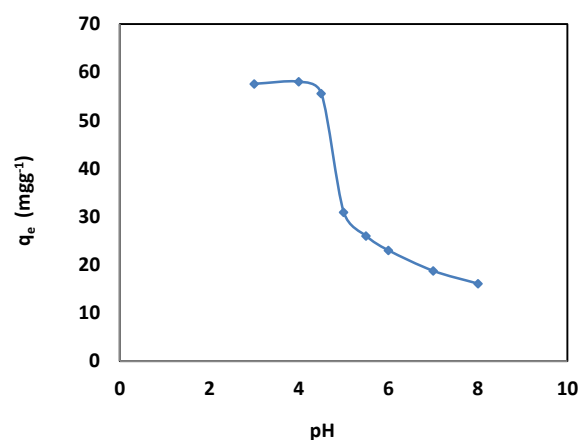
شکل ۶: نمودار TGA جاذب DTCS-MNPs.



شکل ۵: تصویر TEM نانوجاذب DTCS-MNPs.



شکل ۷: اثر pH بر میزان جذب هیدروکسی نفتول آبی توسط ۵ میلی گرم جاذب DTCS-MNP. حجم محلول ماده رنگزا ۱۰ ml و غلظت ماده رنگزا ۳۰ mg/l.



شکل ۸: اثر pH بر میزان جذب ماده رنگزا آلکالی آبی توسط ۵ میلی گرم جاذب DTCS-MNP. حجم محلول ماده رنگزا ۱۰ ml و غلظت ماده رنگزا ۳۰ mg/l.

نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن  $Fe_3O_4$  و هاله‌های روشن اطراف آنها، پوشش‌دهی حاصل از نشاسته اصلاح شده با دی‌تیوکاربامات است. متوسط اندازه نانوذرات سنتز شده حدود ۱۰ nm است.

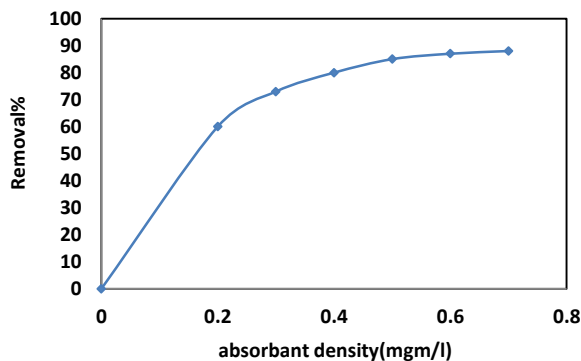
به کمک آزمون تجزیه گرمایی، میزان پایداری گرمایی نانوجاذب سنتز شده مورد بررسی قرار گرفت. نمودار تجزیه گرما وزن‌سنجی (TGA) نانوجاذب DTCS-MNPs در شکل ۶ نشان داده شده است. بر اساس نتایج، در دمای بین  $120^\circ C$  -  $50^\circ C$  مولکول‌های آب تبخیر شده است. در دمای  $300^\circ C$  -  $100^\circ C$  ترکیب  $Fe_3O_4$  به  $Fe_2O_3$  اکسید شده است [۴۲]. افت شدید وزنی در دمای بالاتر از  $300^\circ C$  نشان‌دهنده وجود گروه‌های آلی و ترکیبات کربنی بوده که در این دما تجزیه می‌شوند.

### ۳-۲- مطالعات رنگبری

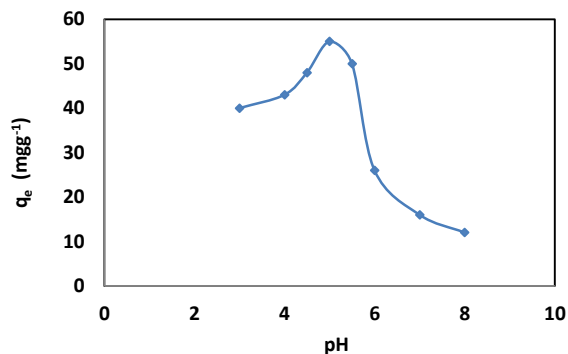
#### ۳-۲-۱- اثر pH

pH عامل بسیار مهم و تاثیرگذار بر میزان جذب مواد رنگزا توسط جاذب است زیرا pH محلول، بار سطحی جاذب و گروه‌های عاملی موجود بر روی آن و نیز بار جزء جاذب شونده را تحت تاثیر قرار می‌دهد. لذا محلول‌هایی با pH در محدوده ۳-۸ تهیه و تاثیر pH در فرآیند جذب مواد رنگزا بر روی نانوجاذب DTCS-MNP بررسی شد. تنظیم pH با استفاده از محلول‌های استاندارد هیدروکسید سدیم ۰٫۱ N و اسید هیدروکلریک ۰٫۱ N انجام شد.

نمودار حاصل از جذب خوانده شده بر اساس تغییر pH برای هر ماده رنگزا، که با استفاده از رابطه ۱ تعیین شده است، در شکل‌های ۷ تا ۹ نشان داده شده است. نتایج به‌طور خلاصه در جدول ۱ آورده شده است.



شکل ۱۰: اثر میزان جاذب DTCS-MNP بر میزان جذب مواد رنگزا.



شکل ۹: اثر pH بر میزان جذب ماده رنگزا اریوکرم سیاه T توسط ۵ میلی‌گرم جاذب DTCS-MNP حجم ماده رنگزا ۱۰ ml و غلظت ماده رنگزا ۳۰ mg/l.

### ۳-۲-۲- اثر میزان جاذب

جهت بهینه‌سازی میزان جاذب و به دست آوردن حداکثر میزان جذب در ازای حداقل میزان جاذب، مقادیر متفاوتی از جاذب DTCS-MNP در گستره ۲-۷ mg برای جذب مقدار مشخص از مواد رنگزا مورد استفاده قرار گرفت. نمودار حاصل از میزان جذب خوانده شده برحسب میزان جاذب در شکل ۱۰ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش میزان جاذب، موقعیت‌های فعال جذب و در پی آن میزان جذب مواد رنگزا بر روی جاذب افزایش می‌یابد، تا جایی که دیگر افزایش میزان جاذب تاثیری در میزان جذب ندارد. در نتیجه مقدار جاذب بهینه DTCS-MNP برای ۱۰ ml محلول حاوی ۳۰ mg/l ماده رنگزا برابر ۰.۵ mg/l است.

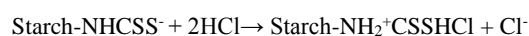
### ۳-۲-۳- اثر مدت زمان تماس

برای بررسی اثر مدت زمان تماس، در لوله آزمایش‌های مجزا ۵ mg از جاذب DTCS-MNP به ۱۰ ml از مواد رنگزای اریوکرم سیاه T، هیدروکسی نفتل آبی و آلکالی آبی، با غلظت ۳۰ mg/l در pH بهینه هر ماده رنگزا در دمای ۲۵ °C اضافه شد. مخلوط‌های حاصل به‌طور هم‌زمان در دستگاه فراصوت قرار داده شد. پس از مدت زمان ۳، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰، ۳۵ و ۴۵ دقیقه به ترتیب از دستگاه فراصوت خارج و جهت جداسازی جاذب روی یک مغناطیسی خارجی قرار داده شد. پس از ته‌نشین شدن جاذب، جذب محلول روپی در طول موج بیشینه هر ماده رنگزا توسط دستگاه طیف‌سنجی UV-Vis خوانده شد. نتایج حاصل از بررسی تاثیر زمان در فرآیند جذب برای هر ماده رنگزا در شکل ۱۱ نشان داده شده است.

جدول ۱: pH بهینه برای جذب سه ماده رنگزا توسط جاذب DTCS-MNP.

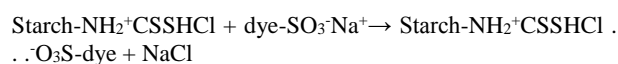
ماده رنگزا	pH بهینه
هیدروکسی نفتول آبی	۴
اریوکرم سیاه T	۵
آلکالی آبی	۴

همان‌طور که مشاهده می‌شود جذب مواد رنگزا توسط جاذب به pH محلول بستگی دارد. با توجه به نتایج به دست آمده میزان جذب در pHهای قلیایی افت کرده و در pH اسیدی جذب افزایش می‌یابد. دلیل این امر ناشی از پروتونه شدن گروه‌های عاملی دی‌تیوکاربامات در محیط‌های اسیدی است که در واکنش ۱ نشان داده شده است.



واکنش ۱

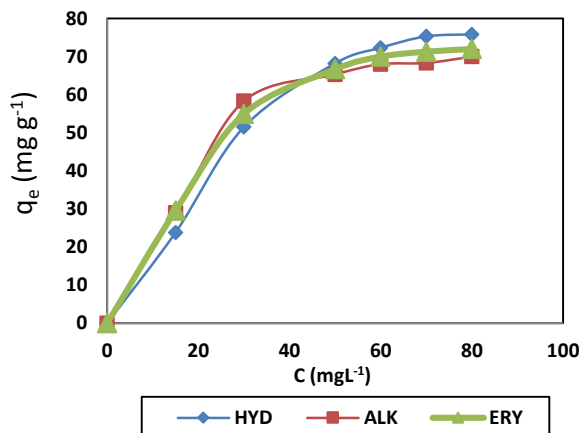
سپس مواد رنگزای آنیونی می‌توانند از طریق جاذبه الکترو استاتیک (واکنش ۲)، جذب سطح جاذب شوند:



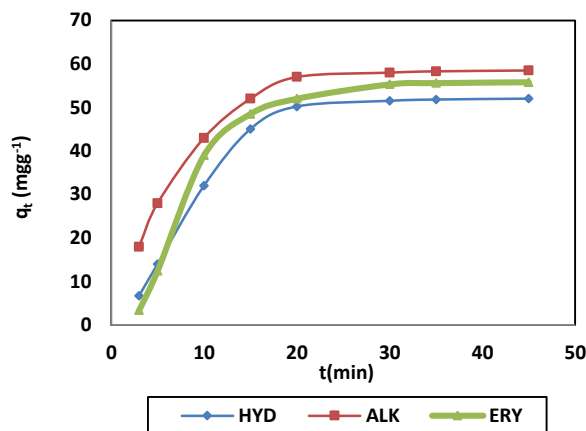
واکنش ۲

در محیط قلیایی به دلیل جذب  $\text{H}^+$  سطح جاذب DTCS-MNP توسط باز، سطح جاذب دارای بار منفی می‌شود. در نتیجه به دلیل دافعه الکترواستاتیکی قدرت جذب جاذب کاهش و به دنبال آن با افزایش pH جذب کاهش می‌یابد به طوری که در  $\text{pH} = ۸$  میزان جذب مواد رنگزا توسط جاذب به شدت کاهش یافته است.





شکل ۱۲: اثر غلظت بر ظرفیت جذب مواد رنگزا اریوکرم سیاه T (ERY)، هیدروکسی نفتل آبی (HYD) و آلکالی آبی (ALK).



شکل ۱۱: اثر زمان بر ظرفیت جذب مواد رنگزا اریوکرم سیاه T (ERY)، هیدروکسی نفتل آبی (HYD) و آلکالی آبی (ALK) با غلظت ۳۰ mg/l، حجم ماده رنگزا ۱۰ ml و ۵ mg جذب DTCS-MNP.

### ۳-۲-۵- ایزوترم جذب

مدل‌های ایزوترم به منظور درک صحیح‌تر سازوکار جذب، خواص سطحی جاذب، تمایل جاذب به مواد جذب شونده و توصیف داده‌های تجربی جذب به کار می‌روند. مدل‌های متفاوتی برای توصیف ایزوترم جذب به کار می‌روند که در سیستم‌های جامد/مایع روابط ایزوترم تعادلی لانگمیور و فرویندلیش بیشترین کاربرد را دارند [۴۳-۴۶].

تئوری لانگمیور بر مبنای این فرض که جذب در یک سری مکان‌های همگن خاص در داخل جاذب و بدون هیچ برهم‌کنشی بین مولکول‌های جذب شونده و جاذب اتفاق می‌افتد استوار است. در ایزوترم فرویندلیش، یک سطح ناهمگن با توزیع ناپیکنواختی از گرمای جذب در روی سطح فرآیند جذب را انجام می‌دهد. روابط خطی و عوامل مربوط به این دو مدل ایزوترم در جدول ۲ آورده شده است.

چنانچه جذب تک لایه (همگن) باشد با نمودارهای لانگمیور و چنانچه چند لایه (ناهمگن) باشد، با نمودارهای فرویندلیش مطابقت خواهد داشت. هر چقدر این نمودارها خطی‌تر ( $R^2$  به یک نزدیک‌تر) باشند، جذب ایزوترم به آن مدل نزدیک‌تر است. ضرایب ایزوترم‌های لانگمیور و فرویندلیش و ضریب همبستگی برای جذب مواد رنگزا بر روی جاذب DTCS-MNPs در جدول ۳ ارائه شده است. با توجه به مقادیر  $R^2$  و همچنین با توجه به نمودارهای جذب ایزوترم فرویندلیش و لانگمیور مربوط به هر سه ماده رنگزا، کاملاً مشهود است که مدل ایزوترم جاذب سنتز شده به جذب لانگمیور شبیه‌تر بوده و در نتیجه جاذب همگن (تک لایه) است. نمودارهای جذب ایزوترم فرویندلیش و لانگمیور برای هر ماده رنگزا در شکل‌های ۱۳ تا ۱۵ نشان داده شده است. در این نمودارها  $q_e$  و  $C_e$  به ترتیب، ظرفیت جذب و غلظت تعادلی است.

با توجه به نتایج به دست آمده، مدت زمان بهینه برای فرآیند جذب مواد رنگزا اریوکرم سیاه T، هیدروکسی نفتول آبی و آلکالی آبی، ۳۰ دقیقه تعیین شد. به دلیل وجود گروه‌های عاملی موجود روی جاذب DTCS-MNP و میل ترکیبی بالای گروه‌های عاملی دی‌تیوکاربامات به ماده رنگزا در مدت زمان ۳۰ min قرار گرفتن در حمام فراصوت، حدود ۹۲٪ از محلول حاوی ۳۰ mg/l ماده رنگزا توسط جاذب جذب شد. در واقع در لحظات اولیه، تعداد جایگاه‌های در دسترس بر روی سطح جاذب جهت جذب مواد رنگزا بسیار زیاد بوده اما به تدریج و با گذشت زمان، مکان‌های جذب سطحی اشباع شده و سرعت جذب توسط پدیده انتقال از جایگاه‌های بیرونی به درونی نانوذرات کنترل می‌شود.

### ۳-۲-۴- اثر غلظت اولیه مواد رنگزا

جهت مطالعه اثر غلظت اولیه مواد رنگزا در میزان جذب سطحی آنها، آزمایش‌ها در غلظت‌های مختلفی از مواد رنگزا (۱۵، ۳۰، ۵۰، ۷۰، ۶۰ mg/l و ۸۰ mg/l) در pH بهینه هر ماده رنگزا و با استفاده از ۵ mg جاذب در دمای ۲۵ °C انجام شد. نتایج حاصل از بررسی تاثیر غلظت در فرآیند جذب برای هر ماده رنگزا در شکل ۱۲، نشان داده شده است. طبق شکل ۱۲، با افزایش غلظت ماده رنگزا تا میزان ۴۵ mg/l افزایش جذب برای هر سه ماده رنگزا مشاهده شد و برای غلظت‌های ۴۵-۸۰ mg/l میزان جذب تقریباً ثابت شد. در واقع ثابت بودن تعداد جایگاه‌های فعال نانوجاذب در برابر افزایش تعداد مولکول‌های ماده رنگزا و اشباع شدن سطح جاذب دلیل اصلی این روند است.



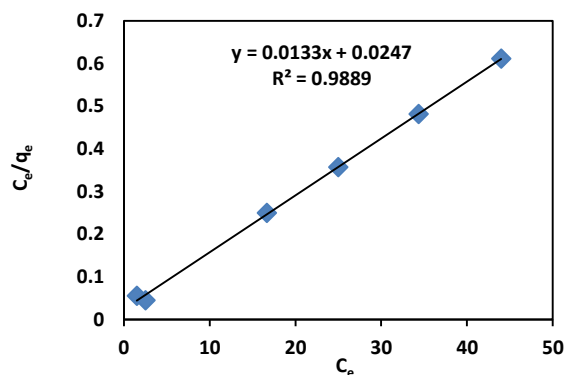
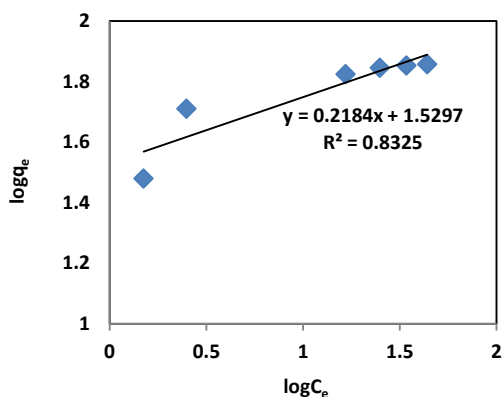
جدول ۲: ایزوترم جذب لانگمیر و فرویندلیش و مقادیر مربوط به آن.

نوع نمودار	پارامترها	رابطه خط	نوع جذب
$\frac{C_e}{q_e} vs C_e$	$C_e$ : غلظت تعادلی $mg\ l^{-1}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L q_m} + \frac{C_e}{q_m}$	لانگمیر
	$C_o$ : غلظت اولیه $mg\ l^{-1}$		
	$q_e$ : ظرفیت جذب تعادلی $mg\ g^{-1}$		
	$q_m$ : بیشترین ظرفیت جذب $mg\ g^{-1}$		
$\ln q_e vs \ln C_e$	$k_L$ : ثابت تعادلی جذب لانگمیر $l\ mg^{-1}$	$R_L = 1/(1 + k_L C_o)$	فرویندلیش
	$R_L$ : ثابتی بی بعد جهت ارزیابی نمودار لانگمیر		
	$k_f$ : ثابت فرویندلیش	$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e$	
	$n$ : مقدار تجربی مربوط به شدت جذب		

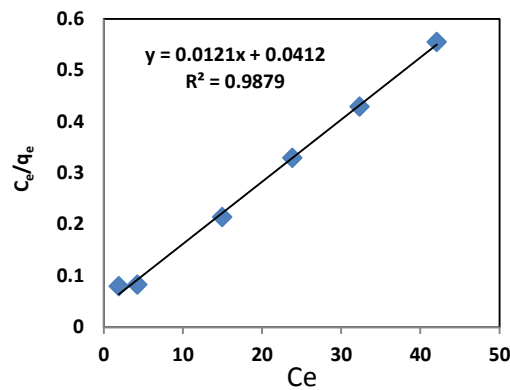
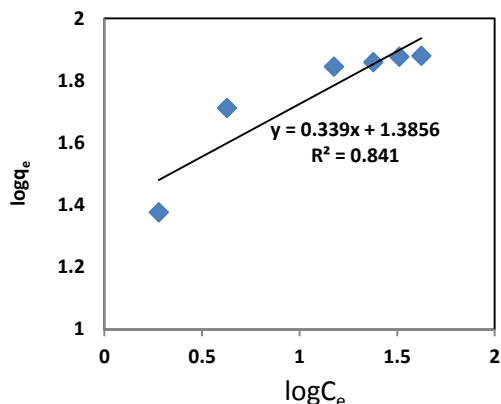
\*جذب می‌تواند برگشت‌ناپذیر، مطلوب، خطی، یا نامطلوب باشد در شرایطی که به ترتیب  $R_L > 1$  و  $R_L = 1$ ،  $0 < R_L < 1$ ،  $R_L = 0$  و  $R_L < 0$  قرار گیرد. \*\* برای جذب مطلوب،  $n$  بایستی در محدوده ۱-۱۰ قرار گیرد.

جدول ۳: ثابت‌های ایزوترم برای جذب مواد رنگزا.

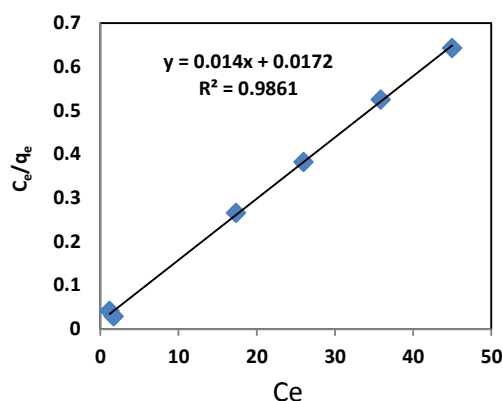
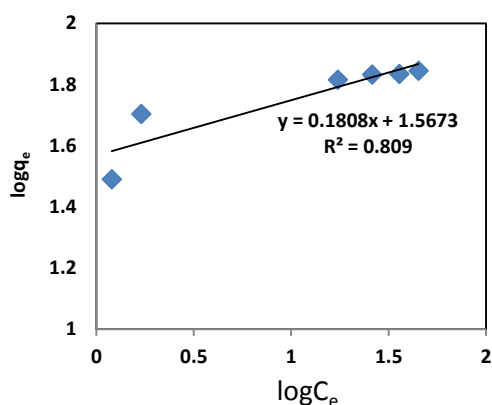
ماده رنگزا	لانگمیر			فرویندلیش		
	$R^2$	$K_L (L\ mg^{-1})$	$q_m (mg\ g^{-1})$	$R^2$	$n$	$K_f (L\ g^{-1})$
اریوکرم سیاه T	۰,۹۸۹	۰,۵۳۶	۷۵,۱۸	۰,۸۳۲	۵۷۸,۴	۳۳,۸۶
هیدروکسی نفتول آبی	۰,۹۸۸	۰,۲۹۴	۸۲,۶۴	۰,۸۴۱	۹,۲	۲۴,۳
آلکالی آبی	۰,۹۸۶	۰,۸۱۴	۷۱,۴۲	۰,۸۰۹	۵,۵۳۱	۳۶,۹۲



شکل ۱۳: نمودار ایزوترم لانگمیر (سمت راست) و فرویندلیش (سمت چپ) ماده رنگزای اریوکرم سیاه T.



شکل ۱۴: نمودار ایزوترم لانگمیر (سمت راست) و فرویندلش (سمت چپ) ماده رنگزای هیدروکسی نفتل آبی.



شکل ۱۵: نمودار ایزوترم لانگمیر (سمت راست) و فرویندلش (سمت چپ) ماده رنگزای آلکالی آبی.

جدول ۴: ضرایب سینتیکی حاصل از بررسی مدل های متفاوت سینتیکی روی نتایج تجربی.

مدل سینتیکی	رابطه خط	ضرایب
شبه درجه اول	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	$q_e$ : ظرفیت جذب تعادل ( $\text{mgg}^{-1}$ ) $q_t$ : ظرفیت جذب در زمان $t$ $k_1$ : ثابت سرعت رابطه شبه درجه اول ( $\text{min}^{-1}$ )
شبه درجه دوم	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$ $h = k_2 q_e^2$	$q_e$ : ظرفیت جذب تعادل ( $\text{mgg}^{-1}$ ) $q_t$ : ظرفیت جذب در زمان $t$ $k_2$ : ثابت سرعت رابطه شبه درجه دوم ( $\text{gmg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) $h$ : سرعت جذب اولیه ( $\text{mgg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )

### ۳-۲-۶- سینتیک جذب

در بررسی داده‌های سینتیکی تجربی، یکی از عوامل مهمی که در فرآیند جذب باید مورد توجه قرار گیرد، پیش‌بینی مرحله تعیین کننده سرعت واکنش است. برای این منظور، روابط شبه درجه اول و شبه درجه دوم استفاده می‌شوند [۴۷، ۴۸]. روابط و عوامل مربوط به این دو مدل سینتیکی در جدول ۴ آورده شده است. با توجه به روابط درج شده در جدول ۴، چنانچه نمودار  $\ln(q_e - q_t)$  بر حسب  $t$  رسم شده و خطی باشد، جاذب شبه درجه اول و چنانچه نمودار  $t/q_t$  بر حسب  $t$  رسم شده خطی باشد، جاذب شبه درجه ۲ است. در شکل‌های ۱۶ تا ۱۸ نمودار سینتیک شبه درجه ۲ و شبه درجه اول مربوط به مواد رنگزا نشان داده شده است. در این نمودارها،  $t$ ، زمان بر حسب دقیقه،  $q_t$  جذب در زمان‌های مذکور و  $q_e$  جذب تعادلی است. ضرایب سینتیکی محاسبه شده برای هر ماده رنگزا در جدول ۵ آورده شده است.

۳-۲-۷- اثر دما و بررسی ترمودینامیک جذب

توابع ترمودینامیکی استاندارد مانند انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G^0$ )، آنتالپی ( $\Delta H^0$ ) و آنتروپی ( $\Delta S^0$ ) در مطالعه جذب سطحی از اهمیت زیادی برخوردار هستند. از تغییرات ثابت تعادل ترمودینامیکی ( $K_0$ ) به ازاء تغییرات دما می‌توان توابع ترمودینامیکی را محاسبه کرد (رابطه‌های ۳ تا ۵).

$$K_0 = \frac{q_e}{C_e} \quad (3)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_0 \quad (4)$$

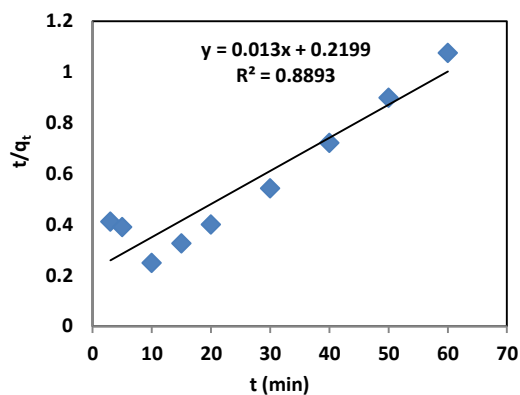
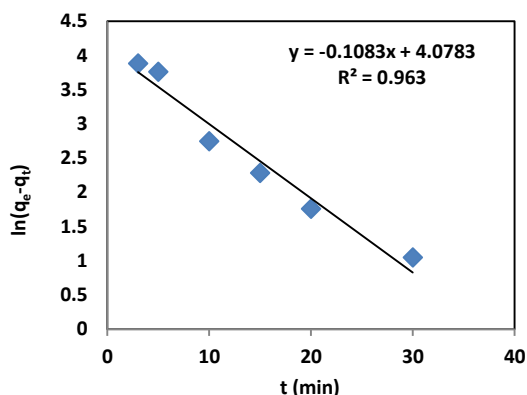
$$\ln K_0 = -\frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (5)$$

در این رابطه‌ها  $R$  ثابت عمومی گازها ( $8,314 \text{ J/mol.K}$ ) و  $T$  دما در مقیاس کلوین است. با استفاده از معادله ۵ و از رسم نمودار تغییرات  $\log K_0$  (یا  $\log q_e/C_e$ ) نسبت به  $1/T$  می‌توان از شیب و عرض از مبدا خط رسم شده به ترتیب مقدار تغییرات آنتالپی استاندارد جذب سطحی (گرمای جذب سطحی) و آنتروپی استاندارد جذب سطحی را به دست آورد. این نمودار برای مواد رنگزا در شکل ۱۹ نشان داده شده است.

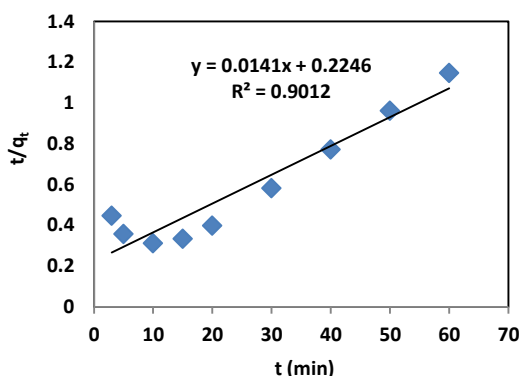
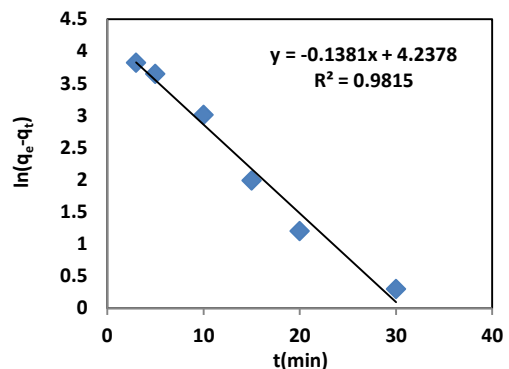
جدول ۵: ضرایب سینتیکی محاسبه شده برای هر رنگزا

معادله سینتیک	ماده رنگزا		
	آلکالی آبی	هیدروکسی نفتول آبی	اریوکریم سیاه T
شبه درجه اول	$q_e : 65,77$	$q_e : 48,471$	$q_e : 64,27$
	$k_1 : 0,1422$	$k_1 : 0,1186$	$k_1 : 0,1317$
	$R^2 : 0,9663$	$R^2 : 0,9815$	$R^2 : 0,9630$
شبه درجه دوم	$q_e : 74,62$	$q_e : 70,92$	$q_e : 76,92$
	$k_2 : 0,00108$	$k_2 : 0,0088$	$k_2 : 0,0007$
	$h : 6,0135$	$h : 4,426$	$h : 4,1414$
	$R^2 : 0,9482$	$R^2 : 0,9012$	$R^2 : 0,8893$

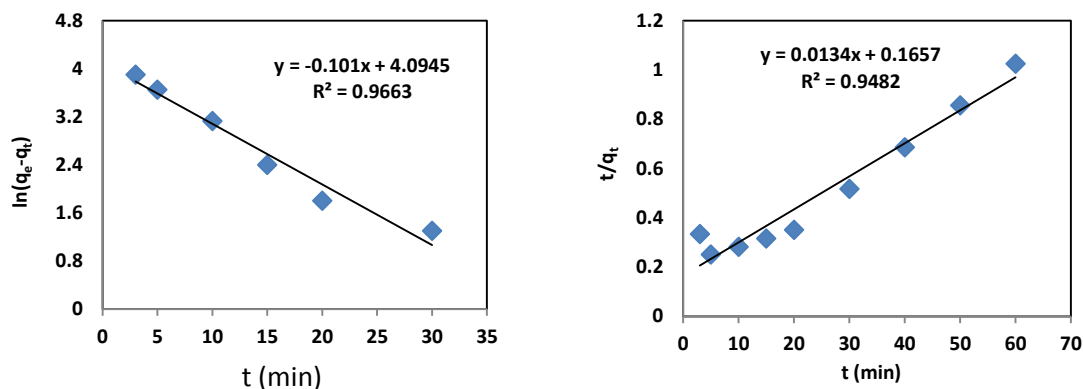
نتایج نشان می‌دهد که مدل سینتیک شبه درجه اول از اعتبار بیشتری برای توصیف رفتار جذبی مولکول‌های مواد رنگزا بر روی جاذب DTCS-MNPs برخوردار می‌باشد.



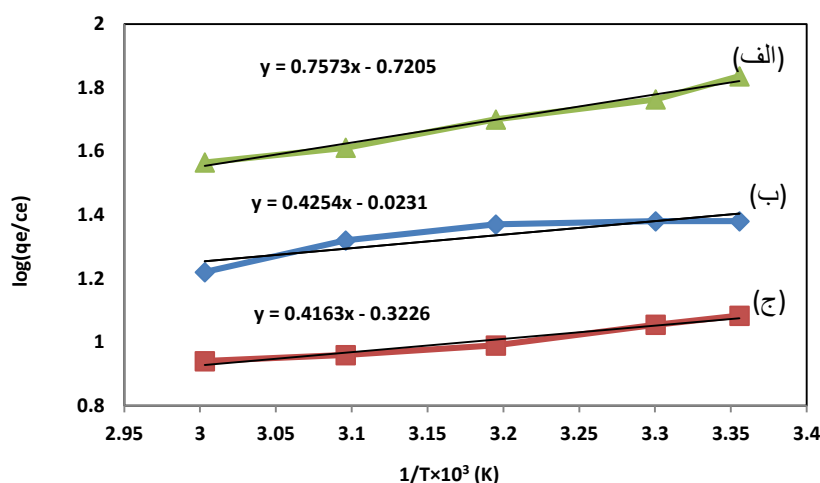
شکل ۱۶: نمودار سینتیک شبه درجه دوم (سمت راست) و شبه درجه اول (سمت چپ) ماده رنگزای اریوکریم سیاه T



شکل ۱۷: نمودار سینتیک شبه درجه دوم (سمت راست) و شبه درجه اول (سمت چپ) ماده رنگزای هیدروکسی نفتول آبی.



شکل ۱۸: نمودار سینتیک شبه درجه دوم (سمت راست) و شبه درجه اول (سمت چپ) ماده رنگزای آلكالی آبی.



شکل ۱۹: نمودار ترمودینامیکی  $\log(q_e/c_e)$  برحسب  $1/T(K)$ ، (الف) آلكالی آبی، (ب) اریوكرم سیاه T، (ج) هیدروكسی نفتول آبی.

بر روی واجذب رنگزای اریوكرم سیاه T انجام شد. در شکل ۲۰ نتایج حاصل از تاثیر سه حلال انتخابی دی‌متیل سولفوکسید (DMSO)، اسید نیتریک ( $HNO_3$ ) و محلول سولفیت سدیم  $Na_2SO_3$  برای واجذب ماده رنگزای اریوكرم سیاه T از سطح جاذب نشان داده شده است. بر اساس نتایج به‌دست آمده محلول سولفیت سدیم به عنوان حلال بهینه جهت واجذب انتخاب گردید.

بررسی‌ها برای تعیین غلظت بهینه حلال واجذب نشان داد که غلظت مناسب برای واجذب ماده رنگزای اریوكرم سیاه T توسط محلول سولفیت سدیم،  $0.25 \text{ mol/l}$  است. این نتایج در شکل ۲۱ نشان داده شده است.

همچنین برای تعیین pH بهینه واجذب ماده رنگزای اریوكرم سیاه T، محلول‌هایی از سولفیت سدیم  $0.25 \text{ mol/l}$  با pH های ۵، ۶، ۷، ۸، ۹ و ۱۰ تهیه و واجذب بررسی شد. نتایج در شکل ۲۲ نشان داده شده است. با توجه به نتایج، pH بهینه برای عملیات واجذب ماده رنگزای اریوكرم سیاه T با سولفیت سدیم  $0.25 \text{ mol/l}$  در  $pH=9$  تعیین شد.

مقادیر محاسبه شده متغیرهای ترمودینامیکی برای هر ماده رنگزا در جدول ۶ نشان داده شده است. با توجه به جدول ۶ و نتایج حاصل، منفی بودن  $\Delta G^\circ$  حاکی از آن است که فرآیند جذب خود به خودی است. همچنین افزایش مقدار  $\Delta G^\circ$  با افزایش دما، حاکی از کاهش جذب با افزایش دما است. علت این امر این است که دما باعث تجزیه کمپلکس تشکیل شده بین ماده رنگزا و جاذب می‌شود و همچنین باعث افزایش حلالیت مواد رنگزا می‌گردد. در صورتی که  $\Delta G^\circ$  بین ۰ تا ۲۰ باشد، جذب فیزیکی و اگر بین  $-80$  تا  $-400$  باشد، جذب از نوع شیمیایی است. همچنین، منفی بودن  $\Delta H^\circ$  نشان از گرمازا بودن فرآیند جذب و منفی بودن  $\Delta S^\circ$  نشان دهنده کاهش بی‌نظمی است.

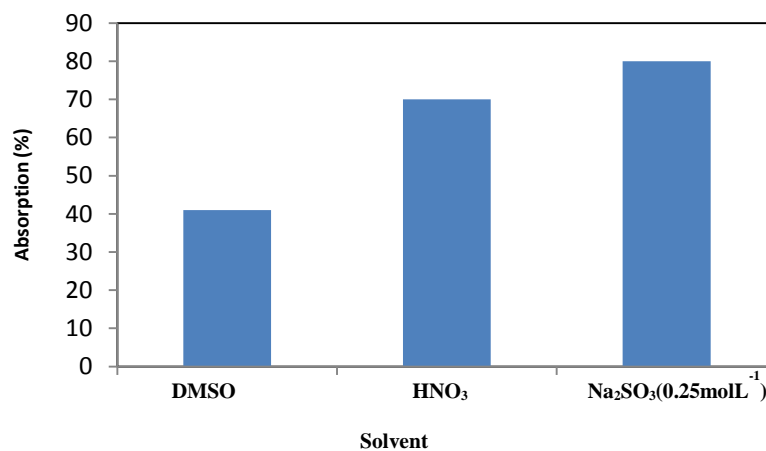
### ۳-۲-۸- واجذب و بازیابی جاذب

واجذب جاذب از محیط و استفاده مجدد از آن از اهمیت زیادی برخوردار است. عوامل مهمی که بر میزان واجذب موثر هستند عبارتند از: حجم، غلظت و pH حلال استفاده شده برای واجذب ماده رنگزا از جاذب است. برای تعیین شرایط بهینه واجذب، ابتدا مطالعات

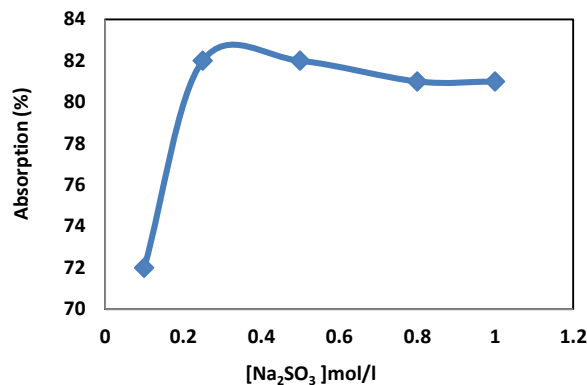
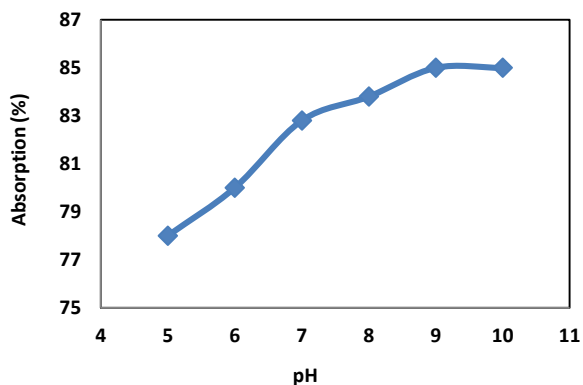
پس از تعیین شرایط بهینه، واجذب سایر مواد رنگزا در شرایط بهینه حاصل مورد بررسی قرار گرفت. نتایج واجذب مواد رنگزا در شکل ۲۳ نشان داده است. با توجه به شکل ۲۳ واجذب مواد رنگزای اسیدی از جاذب DTCS-MNP، با استفاده از محلول سولفیت سدیم با غلظت ۰.۲۵ mol/l و pH=۹، حدود ۸۰٪ جاذب، بازیابی شده است.

جدول ۶: داده‌های ترمودینامیکی جذب سطحی مواد رنگزا بر روی جاذب DTCS-MNP.

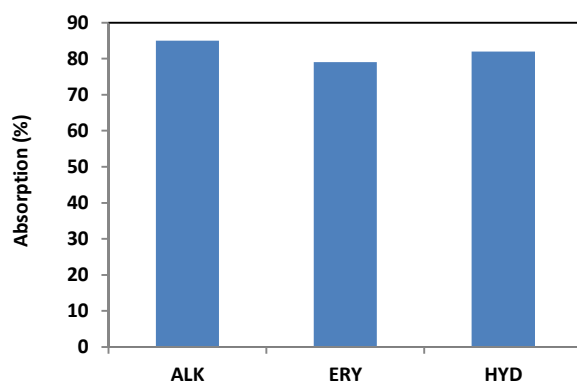
ماده رنگزا	دما (کلوین)	$\Delta G^\circ (KJ mol^{-1})$	$\Delta H^\circ (KJ mol^{-1})$	$\Delta S^\circ (J mol^{-1} K^{-1})$
اریوکرم سیاه T	۲۹۸	-۸,۰۱۴	-۸,۱۴۵۱	-۰,۴۴
	۳۰۳	-۸,۰۱۰		
	۳۱۳	-۸,۰۰۷		
	۳۲۳	-۸,۰۰۳		
هیدروکسی نفتول آبی	۲۹۸	-۶,۱۳	-۷,۹۷۰۹	-۶,۱۷
	۳۰۳	-۶,۱۰		
	۳۱۳	-۶,۰۴		
	۳۲۳	-۵,۹۷		
آلکالی آبی	۲۹۸	-۱۰,۳۹	-۱۴,۵	-۱۳,۷۹
	۳۰۳	-۱۰,۳۲		
	۳۱۳	-۱۰,۱۸		
	۳۲۳	-۱۰,۰۴		
	۳۳۳	-۹,۹۰		



شکل ۲۰: تاثیر نوع حلال بر میزان واجذب ماده رنگزای اریوکرم سیاه T.



شکل ۲۱: تاثیر غلظت سولفیت سدیم بر میزان واجذب ماده رنگزای اریوکرم سیاه T. شکل ۲۲: تاثیر pH محلول سولفیت سدیم  $0.25 \text{ mol l}^{-1}$  بر میزان واجذب.



شکل ۲۳: واجذب ماده رنگزای آلکالی آبی (ALK)، اریوکرم سیاه T (ERY) و هیدروکسی نفتول آبی (HYD) توسط محلول سولفیت سدیم با غلظت  $0.25 \text{ mol l}^{-1}$  در  $\text{pH}=9$ .

همچنین سینتیک فرآیند جذب و معادلات و منحنی‌های ایزوترم مورد ارزیابی قرار گرفتند. نتایج نشان داد، مدل ایزوترم جاذب سنتز شده به مدل لانگمیور شبیه‌تر بوده و در نتیجه جاذب همگن (تک لایه) است. بیشترین ظرفیت جذب در روابط ایزوترم لانگمیور برای مواد رنگزای اریوکرم سیاه T، هیدروکسی نفتول آبی و آلکالی آبی به ترتیب،  $75.17$ ،  $82.64$  و  $71.42 \text{ mg/g}$  در دمای  $25^\circ \text{C}$  مشاهده شد. سینتیک فرآیند جذب، شبه درجه اول بوده و نوع جذب، با توجه به سرعت جذب روی جاذب، از نوع الکترواستاتیک است. ضرایب ترمودینامیکی نشان می‌دهند که فرآیند جذب خودبه‌خودی است و مطالعات بازیابی جاذب DTCS-MNPs نشان می‌دهد که فرآیند جذب می‌تواند در دفعات متعدد با جاذب مذکور تکرار شود بدون اینکه کارایی آن کاهش چشمگیری داشته باشد.

#### ۴- نتیجه گیری

نتایج این پژوهش نشان داد که نانوذرات مغناطیسی پوشیده شده با نشاسته عامل دار شده با دی‌تیوکاربامات (DTCS-MNPs) به عنوان جاذبی موثر برای حذف مواد رنگزای آنیونی آلکالی آبی، اریوکرم سیاه T و هیدروکسی نفتول آبی از محیط‌های آبی عمل می‌کند. این جاذب علاوه بر داشتن خاصیت مغناطیسی که منجر به جداسازی آسان و سریع آن از محیط می‌شود، به دلیل استفاده از پلیمر طبیعی نشاسته در ساختار آن، آلودگی زیست‌محیطی کمی داشته و با اصلاح سطح آن توسط دی‌تیوکاربامات از پایداری و ظرفیت جذب بالایی برخوردار است. ویژگی‌های جاذب توسط آزمون‌های FT-IR، TGA و TEM مورد ارزیابی قرار گرفت و ساختار آن تایید شد. عوامل موثر بر جذب مواد رنگزا توسط جاذب از قبیل مدت زمان تماس، مقدار جاذب، pH محلول و غلظت اولیه ماده رنگزا مورد بررسی شد.

## ۵- مراجع

- H. Zollinger, Color chemistry: Syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments, VCH, 1991.
- V. K. Gupta, S. Khamparia, I. Tyagi, D. Jaspal, A. Malviya, Decolorization of mixture of dyes: A critical review. *Global J. Environ. Sci. Manage.* 1(2015), 71-94.
- S. Dawood, T. K. Sen, Review on dye removal from Its aqueous solution into alternative cost effective and non-conventional adsorbents. *J. Chem. Proc. Eng.* 1(2014), 1-11.
- P. Sharma, H. Kaur, M. Sharma, V. Sahore, A review on applicability of naturally available adsorbents for the removal of hazardous dyes from aqueous waste. *Environ. Monit. Assess.* 183(2011), 151-195.
- G. Z. Kyzas, M. Kostoglou, Green adsorbents for wastewaters: A critical review. *Materials.* 7(2014), 333-364.
- M. Ghaedi, M. Pakniat, Z. Mahmoudi, S. Hajati, R. Sahraei, A. Daneshfar, Synthesis of nickel sulfide nanoparticles loaded on activated carbon as a novel adsorbent for the competitive removal of Methylene blue and Safranin-O. *Spectrochimica Acta A* 123(2014), 402-409.
- A. Ebadi, A. A. Rafati, Preparation of silica mesoporous nanoparticles functionalized with  $\beta$ -cyclodextrin and its application for methylene blue removal. *J. Mol. Liq.* 209(2015), 239-245.
- Z. Aksu, Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: Equilibrium and kinetic modeling. *Biochem. Eng. J.* 7(2001), 79-84.
- Y. F. Wang, B. Y. Gao, Q. Y. Yue, Y. Wang, Z. L. Yang, Removal of acid and direct dye by epichlorohydrin-dimethylamine: Flocculation performance and floc aggregation properties. *Bioresour. Technol.* 113(2012), 265-271.
- Y. Sun, G. Wang, Q. Dong, B. Qian, Y. Meng, J. Qiu, Electrolysis removal of methyl orange dye from water by electrospun activated carbon fibers modified with carbon nanotubes. *Chem. Eng. J.* 253(2014), 73-77.
- Z. A. AlOthman, Y. E. Unsal, M. Habila, Membrane filtration of Sudan orange G on a cellulose acetate membrane filter for separation-preconcentration and spectrophotometric determination in water, chili powder, chili sauce and tomato sauce samples. *Food Chem. Toxicol.* 50(2012), 2709-2713.
- N. M. Mahmoodi, Photocatalytic ozonation of dyes using multiwalled carbon nanotube. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 366(2013), 254-260.
- K. Sarayu, S. Sandhya, Current technologies for biological treatment of textile wastewater- A review. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 167(2012), 645-661.
- M. Asgher, Biosorption of Reactive dyes: A review. *Water Air Soil Pollut.* 223(2012), 2417-2435.
- S. Y. Wang, M. H. Tsai, S. F. Lo, M. J. Tsai, *Bioresour. Technol.* 99 (2008), 7027-7033.
- E. A. Ashour, M. A. Tony, P. J. Purcell, Use of agriculture-based waste for basic dye sorption from aqueous solution: kinetics and isotherm studies. *Am. J. Chem. Eng.* 2(2014), 92 - 98.
- A. E. A. A. Said, A. G. Ludwick, H. A. Aglan, Usefulness of raw bagasse for oil absorption: A comparison of raw and acylated bagasse and their components. *Bioresour. Technol.* 100(2009), 2219-2222.
- T. Motsi, N. A. Rowson, M. J. H. Simmons, Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. *Int. J. Miner. Process.* 92(2009), 42-48.
- S. R. Shirsath, A. P. Hage, M. Zhou, S. H. Sonawane, M. Ashokkumar, Ultrasound assisted preparation of nanoclay Bentonite-FeCo nanocomposite hybrid hydrogel: A potential responsive sorbent for removal of organic pollutant from water. *Desalination* 281(2011), 429-437.
- M. Fayazi, D. Afzali, M. A. Taher, A. Mostafavi, V. K. Gupta, Removal of Safranin dye from aqueous solution using magnetic mesoporous clay: Optimization study. *J. Mol. Liq.* 212(2015), 675-685.
- G. Crini, Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment, *Prog. Polym. Sci.* 30 (2005), 38-70.
- S. Xu, J. Wang, R. Wu, J. Wang, H. Li, Adsorption behaviors of acid and basic dyes on crosslinked amphoteric starch, *Chem. Eng. J.* 117(2006), 161-167.
- S. Si, A. Kotal, T. K. Mandal, S. Giri, H. Nakamura, T. Kohara, Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles in the presence of polyelectrolytes. *Chem. Mater.* 16(2004), 3489-3496.
- F. He, D.Y. Zhao, Preparation and characterization of a new class of starch stabilized bimetallic nanoparticles for degradation of chlorinated hydrocarbons in water. *Environ. Sci. Technol.* 39(2005), 3314-3320.
- G. Crini, Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Prog. Polym. Sci.* 30(2005), 38-70.
- J. Hu, T. Tian, Z. Xiao, Preparation of cross-linked porous starch and its adsorption for chromium (VI) in tannery wastewater. *Polym. Adv. Technol.* 26(2015), 1259-66.
- R. Cheng, S. Ou, M. Li, Y. Li, B. Xiang, Ethylenediamine modified starch as biosorbent for acid dyes. *J. Hazard. Mater.* 172(2009), 1665-1670.
- Z. Wang, B. Xiang, R. Cheng, Y. Li, Behaviors and mechanism of acid dyes sorption onto diethylenetriamine-modified native and enzymatic hydrolysis starch. *J. Hazard. Mater.* 183(2010), 224-32.
- G. Xie, X. Shang, R. Liu, J. Hu, S. Liao, Synthesis and characterization of a novel amino modified starch and its adsorption properties for Cd(II) ions from aqueous solution. *Carbohydr. Polym.* 84(2011), 430-38.
- R. Cheng, B. Xiang, Y. Li, M. Zhang, Application of dithiocarbamate-modified starch for dyes removal from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* 188(2011), 254-260.
- X. Cheng, R. Cheng, S. Ou, Y. Li, Synthesis and adsorption performance of dithiocarbamate-modified glycidyl methacrylate starch. *Carbohydr. Polym.* 96(2013), 320-25.
- B. Xiang, W. Fan, X. Yi, Z. Wang, F. Gao, Y. Li, H. Gu, Dithiocarbamate-modified starch derivatives with high heavy metal adsorption performance. *Carbohydr. Polym.* 136(2016), 30-37.
- R. Cheng, B. Xiang, Y. Li, Application of Nickel (II) Complex of Dithiocarbamate Modified Starch for Anionic Dyes Removal from Aqueous Solutions, *J. Appl. Polym. Sci.* 123(2012), 2439-2444.
- A. K. Bajpai, S. Likhitar, Investigation of magnetically enhanced swelling behavior of superparamagnetic starch nanoparticles, *Bull. Mater. Sci.* 36(2013), 15-24.
- P. R. Chang, J. Yua, X. Maa, D. P. Anderson, Polysaccharides as stabilizers for the synthesis of magnetic nanoparticles. *Carbohydr. Polym.* 83(2011), 640-644.
- R. D. Waldron, Infrared Spectra of Ferrites. *Phys. Rev.* 99(1955), 1727-1735.
- H. Sarikahya, R. D. Scalzo, A. Alawaed, V. Niri, F. Damkaci, Synthesis and metal-ion uptake properties of a new



- dithiocarbamate-base resin. *Water Air Soil Pollut.* (2017), 228-286.
38. A. McClain, Y.-L. Hsieh, Synthesis of polystyrene-supported dithiocarbamates and their complexation with metal ions, *J. Appl. Polym. Sci.* 92(2004), 218-225.
39. L. Baia, H. Hua, W. Fua, J. Wana, X. Chengb, L. Zhugeb, L. Xiong, Q. Chen, Synthesis of a novel silica-supported dithiocarbamate adsorbent and its properties for the removal of heavy metal ions. *J. Hazard. Mater.* 195(2011), 261- 275.
40. G. Xie, P. Xi, H. Liu, F. Chen, L. Huang, Y. Shi, F. Hou, Z. Zeng, C. Shaob, J. Wang, A facile chemical method to produce superparamagnetic graphene oxide-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hybrid composite and its application in the removal of dyes from aqueous solution. *J. Mater. Chem.* 22(2012), 1033-1039.
41. J. S. Jiang, Z. F. Gan, Y. Yang, B. Du, M. Qian, P. Zhang, A novel magnetic fluid based on starch-coated magnetite nanoparticles functionalized with homing peptide. *J. Nanopart. Res.* 11(2009), 1321-1330.
42. M. Hu, Y. Jiang, M. Yan, Scalable synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C composites with enhanced electrochemical performance as anode materials for lithium-ion batteries. *J. Alloys Compd.* 582(2014), 563-568.
43. I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *Am. Chem. Soc.* 38(1916), 2221-2295.
44. H. Freundlich, Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem.* 57(1906), 385- 470.
۴۵. ن. م. محمودی، ب. حیاتی، م. آرامی. بررسی ایزوترم و سینتیک رنگبری پساب رنگی نساجی حاوی رنگزاهای مستقیم و اسیدی با استفاده از هسته خرما. *مجله علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ.* ۵(۱۳۹۰)، ۳۳۳-۳۲۵.
۴۶. س. خلقی، خ. بدیعی، س. ح. احمدی، بررسی ایزوترم و سینتیک جذب زیستی رنگزای اسیدی قرمز ۱۴ از محلول آبی با استفاده از گیاه آژولای گونه *Filiculodes*. *مجله علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ.* ۶(۱۳۹۱)، ۳۳۷-۳۴۶.
47. S. Lagergren, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *K. Sven. Vetenskapsakad. Handl.* 24(1898), 1- 39.
48. Y. S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 34(1999), 451-465.