

## جذب سطحی ماده رنگزای ایندیگو با استفاده از نانو الیاف مغناطیسی کیتوسان-اسید ایتاکونیک و بررسی سینتیک و ایزوترم جذب آن

ریحانه سهرابزاده دابانلو<sup>۱</sup>، شاداب شهسواری<sup>۲\*</sup>، علی وزیری یزدی<sup>۱</sup>، علی اکبر سیف کردی<sup>۴</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه نفت و مهندسی شیمی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۵۱۵/۷۷۵

۲- استادیار، گروه مهندسی شیمی، واحد ورامین-پیشوا، دانشگاه آزاد اسلامی، ورامین، ایران، صندوق پستی: ۳۳۸۱۷-۴۴۸۹۵

۳- استادیار، گروه نفت و مهندسی شیمی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۵۱۵/۷۷۵

۴- استاد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده نفت و مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۱۱۵۵-۱۱۳۶۵

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱/۲۸ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۷/۸ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۹/۵/۱

### چکیده

امروزه تصفیه پساب صنعتی، از جمله پساب نساجی، بسیار حائز اهمیت است. کاربرد نانو مواد در حذف فاضلاب‌های رنگی، در سال‌های اخیر توجه گسترده‌ای یافته است. یکی از این آلاینده‌ها با طیف وسیع استفاده در صنایع، ماده رنگزای ایندیگو می‌باشد. در این پژوهش از نانو الیاف مغناطیسی کیتوسان-اسید ایتاکونیک برای تصفیه پساب ماده رنگزای ایندیگو به وسیله روش جذب سطحی استفاده شد. پس از طراحی آزمایش، سنتز نانوالیاف به روش الکتروریسی و فرمول‌بندی بهینه (کیتوسان ۲.۸٪، نانو آهن ۰.۴۶٪ و اسید ایتاکونیک ۰.۶۵٪)، به بررسی سینتیک و ایزوترم جذب آن پرداخته و مشخص شد الیاف سنتزی از سینتیک شبه مرتبه اول و ایزوترم فروندلیچ پیروی می‌کند. همچنین نانو الیاف سنتز شده با استفاده از آزمون‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف‌سنجی زیر قرمز، پراش پرتو ایکس، آزمون وزن‌سنجی حرارتی و مغناطیس‌سنجی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت و تأثیر غلظت اولیه آلاینده، زمان تماس و pH بر مقدار جذب مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که غلظت بهینه ماده رنگزای ایندیگو ۱۰۰ ppm، زمان بهینه ۴۵ دقیقه و pH بهینه ۳ است.

واژه‌های کلیدی: ایندیگو، جذب سطحی، تصفیه پساب، کیتوسان مغناطیسی، ایتاکونیک اسید، الکتروریسی.

## Adsorption of Indigo Dye Using Magnetic Chitosan-Itaconic Acid Nano Fibers and Investigation of Kinetics and Absorption Isotherm Models

R. Sohrabzadeh Dabanlou<sup>1</sup>, S. Shahsavari<sup>2\*</sup>, A. Vaziri Yazdi<sup>1</sup>, A. A. Seifkordi<sup>3</sup>

1- Oil and Chemical Engineering Department, Science and Research Branch, Islamic Azad University, P. O. Box: 14515-775, Tehran, Iran

2- Chemical Engineering Department, Varamin-Pishva Branch, Islamic Azad University, P. O. Box: 74895-33817, Varamin, Iran.

3- Chemical and Petroleum Engineering Department, Sharif University of Technology, P. O. Box: 11365-11155, Tehran, Iran

Received: 17-04-2019

Accepted: 30-09-2019

Available online: 22-07-2020

### Abstract

Today, the treatment of industrial wastewater, including textile is in a high importance. Actually the use of nanomaterials in the removal of wastewater from sewage has attracted widespread attention in recent years. The color of the Indigo is one of these pollutants. In this study, optimum nano fiber chitosan-itaconic acid was prepared using experimental design and in the following adsorption of Indigo dye wastewater treatment and the study of its kinetics and its isotherm was investigated. X-ray diffraction (XRD), Field Emission Scanning Electron Microscopes (FESEM), Infrared Fourier Transform (FT-IR), Vibrational Sampler Magnetic Meter (VSM) and thermal gravimetric analysis (TGA) are also used to study synthesize nano-fibers. Also, the effect of the initial concentrations of pollutants for absorbance, contact time, temperature and pH were investigated. In this study, the optimal concentration of Indigo 100 ppm, optimal time of 45 minutes and optimal pH 3 was obtained. The mechanism absorption of chitosan-itaconic acid follows the pseudo first-order kinetics and Freundlich isotherm model. J. Color Sci. Tech. 14(2020), 117-128©. Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Indigo, Adsorption, Wastewater treatment, Magnetic chitosan, Itaconic acid, Electrospinning.

## ۱- مقدمه

جذب، کاتالیزگر نوری و اکسایش پیشرفته که از میان این روش‌ها، فرآیند جذب به علت طراحی ساده و موثر و عملکرد آسان توجه زیادی را جلب کرده است. جاذب‌های گوناگونی مانند کربن فعال، زئولیت، و بسپارها و غیره در این جهت استفاده شده‌اند که در این میان جاذب‌های مغناطیسی دارای ظرفیت جذب بالا و همچنین جداسازی آسان مورد انتظار در این جهت می‌باشد [۶]. کیتوسان به‌عنوان یک جاذب زیستی پلیمری طبیعی برای حذف مواد حاوی حلقه‌های آروماتیک مورد استفاده قرار می‌گیرد. کیتوسان قادر است در محیط اسیدی، مواد رنگزای آنیونی را با ایجاد بارهای مثبت گروه‌های  $\text{NH}_3^+$  خود به‌صورت الکترواستاتیکی جذب نماید [۷، ۸]. بنابراین کیتوسان به‌عنوان یک جاذب ارزان قیمت و مؤثر، پتانسیل جذب زیادی برای کلیه مواد رنگزا به‌غیر از مواد رنگزای بازیگ را داشته و در اثر ورود به منابع آبی، کاهش چشم‌گیری کیفیت آب را ایجاد می‌کنند.

اخیراً روش‌های جذب با استفاده از کامپوزیت‌های بر پایه کیتوسان برای جذب مواد رنگزا از فاضلاب توسعه یافته است [۹]. در مطالعه‌ای که با استفاده از کامپوزیت کیتوسان/رس انجام شد، مشخص گردید که این جاذب قادر به حذف مؤثر ماده رنگزای متیلن آبی می‌باشد. همچنین نتایج ایزوترم جذب نشان داد که ظرفیت جذب این جاذب ۸۲ میلی‌گرم بر گرم بوده و سینتیک جذب داد که ۵۰ درصد جذب ماده رنگزا در ۱۳ دقیقه اول رخ داده است [۱۰]. نتایج یک مطالعه دیگر با استفاده از بنتونیت اصلاح شده با کیتوسان برای حذف ماده رنگزای آمیدو سیاه و کرم نشان داد که بیشینه ظرفیت جذب این جاذب با توجه به مدل ایزوترم لانگمویر ۵,۸۴۷ میلی‌گرم بر گرم برای آمیدو سیاه و ۶,۶۶ میلی‌گرم بر گرم برای کرم است [۱۱].

در این تحقیق حذف ماده رنگزای ایندیگو توسط سنتز جاذب جدید نانوالیاف مغناطیسی کیتوسان-ایتاکونیک بررسی شد و شرایط بهینه جذب ماده رنگزای ایندیگو و سپس مدل‌های مختلف ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک در فرآیند جذب به‌دست آمد.

## ۲- بخش تجربی

## ۲-۱- مواد مورد استفاده

کیتوسان با وزن مولکولی ۱۰۰ کیلو دالتون از شرکت سیگما، پلی وینیل الکل، اسید ایتاکونیک، نانو آهن، آمونیم پرسولفات و N-N متیلن بیس اکریل امید همگی از شرکت مرک و برای بررسی میزان جذب، ماده رنگزای ایندیگو (نیل) از شرکت آکروما تهیه شد. همچنین برای تمام محلول‌سازی‌ها نیز از آب دوبار تقطیر استفاده شد.

## ۲-۲- روش کار

## ۲-۲-۱- طراحی آزمایش

براساس مطالعات صورت گرفته روش آماری چندین مزیت را نسبت به

امروزه هزاران ماده رنگزای مختلف به‌صورت تجاری در صنایع مختلفی نظیر پلاستیک، کاغذ و چاپ، لوازم آرایشی و همچنین در نساجی جهت رنگ‌آمیزی محصولات مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرند. بررسی‌ها نشان می‌دهد که ۱۰٪ از کل مواد رنگزای مصرفی طی فرآیند تولید و فرآوری، به فاضلاب‌های خروجی تبدیل می‌شوند [۱]. کاربرد مواد رنگزا در صنایع مختلف باعث مصرف مقادیر زیادی آب می‌شود که نتیجه آن تولید حجم عظیمی از پساب رنگی است. به دلیل حلالیت زیاد مواد رنگزا در آب، این ترکیبات به‌عنوان آلاینده آب محسوب می‌شوند و همواره می‌توان مقدار کم آن‌ها را در پساب صنایع یافت. مواد رنگزا ممکن است بر فعالیت فوتوسنتزی در زیست‌بوم‌های آبی اثرگذار باشد زیرا مانع نفوذ نور به درون آب می‌شود. علاوه بر این حضور فلزات، آروماتیک‌ها و حضور مواد رنگزا ممکن است برای رشد آبزیان سمی باشد. سرطان‌زایی و جهش‌زایی، معلولیت، نقص در تولیدمثل و سیستم اعصاب مرکزی از جمله مخاطرات اصلی حضور مواد رنگزا در موجودات زنده گزارش شده است. در نتیجه مواد رنگزا یکی از مهم‌ترین آلاینده‌های آب به شمار می‌روند و تنها یک بار ورود آن‌ها به آب کافی است تا کیفیت آب به طور چشمگیری کاهش یابد، ضمن آنکه به دلیل منشا سنتزی و حضور مولکول‌های پیچیده در ساختار آن‌ها، فرآیند تصفیه در برخی موارد با مشکلاتی همراه خواهد بود [۲]. امروزه حذف مواد رنگزا و رنگ‌دانه‌ها از پساب، بخشی از مطالعات را به خود اختصاص داده است، زیرا نگرانی‌های عمومی به دلیل آلودگی فاضلاب توسط مواد رنگزا در حال افزایش است. عدم پذیرش عمومی حضور مواد رنگزا در آب حتی در غلظت‌های پایین علت اصلی این مطلب است. به علاوه این که چندین دسته از مواد رنگزا، مولکول‌های پایدار هستند که در برابر تجزیه توسط نور، مواد شیمیایی، زیستی و عوامل دیگر مقاوم هستند و به‌عنوان موتاژن برای انسان به شمار می‌روند [۳]. یکی از دسته‌بندی‌ها مواد رنگزای خمی می‌باشند که از نظر غیر محلول بودن در آب شبیه مواد رنگزای گوگردی هستند، به طوری که پس از واکنش با هیدروسولفیت سدیم به‌صورت محلول درمی‌آید. ایندیگو (نیل) یکی از مواد رنگزای طبیعی خمی است که در سراسر جهان به‌عنوان ماده رنگزایی که پارچه را به‌رنگ آبی عمیق می‌کند، شناخته شده است و امروزه در مقیاس صنعتی از قطران زغال‌سنگ نفتالین تهیه می‌شود و در نتیجه به‌وفور در پساب صنایع نساجی یافت می‌شود [۴].

تصفیه پساب‌های دارای مواد رنگزای آلی، بسیار مشکل است زیرا ساختار شیمیایی آن‌ها به‌گونه‌ای است که در مقابل تجزیه زیستی و برخی اکسیدکننده‌های مرسوم مقاوم هستند. بنابراین حذف مواد رنگزا از پساب‌های صنایع نساجی و سایر صنایع مصرف‌کننده مواد رنگزا به دلیل سمیت این مواد و اثرات نامطلوب آن‌ها بر آب‌های دریافت‌کننده پساب بسیار مورد توجه است [۵]. روش‌های گوناگونی برای حذف مواد رنگزا ارائه گردیده است. روش‌هایی مانند انعقاد، صاف کردن غشایی،

سرنگ ساخت نانو فناوریان مقیاس استفاده شد. ولتاژ اعمالی ۱۸ کیلوولت، دبی ۳ میکرولیتر بر دقیقه و فاصله نوک سوزن تا جمع کننده ۱۵ سانتی متر در نظر گرفته شد. در ادامه نانوالیاف مغناطیسی به دست آمده به عنوان نانوجاذب جهت جذب ماده رنگزای ایندیگو مورد آزمایش قرار گرفت.

### ۲-۲-۴- بررسی میزان جذب سطحی ماده رنگزا

جهت بررسی و اندازه گیری جذب، مقدار ۰.۰۰۱ گرم نانوجاذب در ۱۰ میلی لیتر محلول ماده رنگزا با غلظت اولیه ۵۰ ppm اضافه شده و پس از ۱۵ دقیقه جذب توسط دستگاه طیفسنج و در طول موج بیشینه ۵۹۶ نانومتر خوانده شد. سپس میزان غلظت ماده رنگزای ایندیگو در غلظت های مختلف (۵، ۱۰، ۲۰، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۱۵۰ میلی گرم در لیتر)، pH های مختلف (۱، ۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱) و زمان های مختلف (۵، ۱۰، ۱۵، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ دقیقه) جهت به دست آوردن مقادیر بهینه هریک از متغیرهای فوق محاسبه گردید [۱۶].

### ۳-۵- بررسی ایزوترم های فرآیند جذب

نتایج آزمایش ها با استفاده از پنج مدل هم دما یا ایزوترم معروف و شناخته شده شامل لانگمویر، فروندلیچ، تمکین، دابینین-رادوشکوویچ و هارکینز-جورا مورد بررسی قرار گرفت [۱۷]. رابطه های ۵-۱ به ترتیب بیان کننده مدل های ایزوترم بیان شده می باشند که در زیر آمده اند.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{k_a q_m} + \frac{1}{c_e} + \frac{1}{q_m} \quad (1)$$

$$\ln q_e = \ln q_m + \frac{1}{n} \cdot \ln c_e \quad (2)$$

$$q_e = a_i + B_0 \ln c_e \quad (3)$$

$$\ln q_e = \ln q_m - 2BR \ln \left( 1 + \frac{1}{c_e} \right) \quad (4)$$

$$\frac{1}{q_e} = \left( \frac{B}{A} \right) - \left( \frac{1}{A} \log c_0 \right) \quad (5)$$

در رابطه های بالا  $C_e$  (mg/l) غلظت تعادلی،  $q_e$  (mg/g) ظرفیت جذب،  $q_m$  و  $K_a$  ثابت های رابطه لانگمویر بوده و مشخص کننده کارایی فرآیند هستند.  $K_f$  ظرفیت جاذب و  $n$  شدت (توان) جذب را مشخص می کند و همچنین مقدار  $a_i$  (mg/g) و  $B_0$  (mg/l) براساس نتایج تجربی و پس از رسم منحنی ظرفیت جذب در مقابل لگاریتم غلظت تعادلی قابل تعیین است. مدل دابینین-رادوشکوویچ از عمومیت بیشتری نسبت به مدل لانگمویر برخوردار است چرا که التزام همگون بودن سطح در این مدل وجود ندارد و پتانسیل جذبی ثابتی را ارائه نمی کند. مدل هارکینز-جورا حضور منافذ ناهمگون را توجیه کرده و می تواند در محاسبات چند لایه ای بودن جذب اظهار نظر کند.

روش قدیمی پیشنهاد می کند: سریع و مطمئن است، به فهم روابط بین عوامل مختلف در مقادیر گوناگون کمک می کند، تعداد کل آزمایشات را کاهش داده و موجب صرفه جویی در زمان و هزینه می شود [۱۲].

به این جهت طراحی آزمایش ها برای بررسی اثر متغیرهای مستقل (عوامل) شامل کیتوسان، نانو آهن، اسید ایتاکونیک بر روی متغیرهای وابسته (پاسخها) درصد جذب در سه سطح (جدول ۱) و براساس آرایه دی اپتیمال و به وسیله نرم افزار طراحی آزمایش<sup>۱</sup> ورژن ۷،۰ انجام شد (۲۰ آزمایش)، سپس بهینه سازی با روش سطح پاسخ صورت گرفت. قابل ذکر است انتخاب سطوح متغیرهای مستقل براساس مطالعات قبلی انجام پذیرفت [۱۳].

### ۲-۲-۲- بهینه سازی فرمول بندی

جهت انجام آزمایش های طراحی شده به وسیله نرم افزار و به دست آوردن مقادیر بهینه کیتوسان، اسید ایتاکونیک و نانو آهن توسط نرم افزار طراحی آزمایش، ابتدا نیاز به بررسی مقادیر بهینه آمونیم پر سولفات به عنوان آغازگر واکنش و  $N$ ،  $N$ -متیلن بیس آکریل آمید به عنوان پیوند دهنده عرضی بود تا آزمایش ها در مقادیر ثابت این دو ماده انجام شود. لذا با توجه به مطالعات گذشته، پرسولفات آمونیم در محدوده ۰.۰۶-۰.۰۲ و  $N$ ،  $N$ -متیلن بیس آکریل آمید در محدوده ۰.۲-۰.۸ جهت تعیین مقدار بهینه مورد بررسی قرار گرفتند [۱۴]. سپس طراحی آزمایش ها در مقدار ثابت بهینه به دست آمده آمونیم پرسولفات و  $N$ ،  $N$ -متیلن بیس آکریل آمید جهت بهینه سازی مقادیر کیتوسان، اسید ایتاکونیک و نانو آهن انجام شد.

### ۲-۲-۳- سنتز نانو الیاف مغناطیسی

جهت سنتز نانوالیاف مغناطیسی کیتوسان-ایتاکونیک از پرسولفات آمونیم به عنوان آغازگر و از  $N$ ،  $N$ -متیلن بیس آکریل آمید به عنوان پیوند دهنده عرضی استفاده شد [۱۵]. به این صورت که ابتدا کیتوسان و پلی وینیل الکل ۹٪ تحت هم وزن مغناطیسی به مدت ۱۵ دقیقه با هم مخلوط شدند. سپس، آمونیم پرسولفات را در آب حل کرده و به محلول اولی اضافه شد و محلول حاصل ۱۵ دقیقه در حمام آب ۷۰ درجه سانتی گراد قرار گرفت. سپس  $N$ ،  $N$ -متیلن بیس آکریل آمید و اسید ایتاکونیک به آن اضافه شده و به مدت ۱ ساعت در حمام ۷۰ درجه، تحت هم وزن قرار گرفت. در ادامه، نانو آهن اضافه شده و محلول حاصل به مدت ۱۵ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفت. در نهایت به منظور تولید نانو الیاف، از دستگاه الکتروریسی گاما ساخت آمریکا با جمع کننده ای ثابت و از جنس آلومینیم، و پمپ

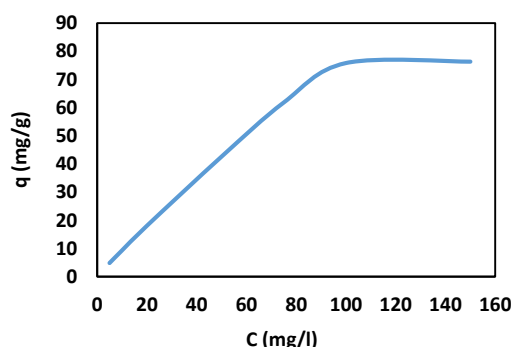
شد. ابتدا جهت مشخص کردن مقدار بهینه آمونیم پر سولفات و  $N, N$  - متیلن بیس آکریل آمید، طراحی آزمایش‌ها در مقادیر ثابت کیتوسان، نانو آهن و اسید ایتاکونیک به ترتیب ۰,۲، ۰,۴۶٪ و ۰,۶۵٪ و آمونیم پرسولفات در محدوده ۰,۰۰۲-۰,۰۰۶ و  $N, N$  - متیلن بیس آکریل آمید در محدوده ۰,۰۲-۰,۰۸ انجام شد. نتایج نشان داد که مقدار بهینه آمونیم پرسولفات و  $N, N$  - متیلن بیس آکریل آمید به ترتیب ۰,۰۴ و ۰,۰۲ می‌باشد. سپس طراحی آزمایش‌ها در مقدار ثابت بهینه به دست آمده آمونیم پرسولفات و  $N, N$  - متیلن بیس آکریل آمید جهت بهینه‌سازی مقادیر کیتوسان، اسید ایتاکونیک و نانو آهن انجام شد و درصد جذب برای هر یک از آزمایش‌ها اندازه‌گیری شد.

مقادیر داده‌های تجربی و طراحی آزمایش در جدول ۲ آورده شده است. پس از بررسی نتایج جذب و بهینه‌سازی، مقادیر بهینه توسط نرم‌افزار ارائه گردید. در نتیجه نانوالیاف مغناطیسی بهینه با مقادیر کیتوسان ۰,۲۸٪، نانو آهن ۰,۴۶٪ و اسید ایتاکونیک ۰,۶۵٪ جهت ادامه آزمایشات تهیه شدند.

### ۲-۳- بررسی میزان جذب سطحی ماده رنگزای ایندیگو

پس از به دست آوردن فرمول بندی جاذب بهینه، قابلیت جذب در غلظت‌های مختلف ماده رنگزای ایندیگو بررسی شد تا غلظت بهینه جذب به دست آید. با توجه به شکل ۱، میزان غلظت بهینه ماده رنگزای ایندیگو بعد از فرآیند جذب ۱۰۰ ppm و میزان بهینه قابلیت جذب ۷۵,۷۵ mg/g می‌باشد.

مقدار حذف ماده رنگزا به شدت وابسته به غلظت اولیه آن می‌باشد و ارتباط بین غلظت ماده رنگزا و مکان‌های موجود بر روی سطح جاذب وابسته است. به طور کلی، درصد حذف ماده رنگزا با افزایش غلظت اولیه آن که منجر به اشباع شدن مکان‌های جذب سطحی روی سطح جاذب می‌شود، کاهش می‌یابد. از سوی دیگر با افزایش غلظت اولیه ماده رنگزا، ظرفیت جاذب نیز افزایش می‌یابد. علت این امر ممکن است به دلیل نیروی محرکه بالا برای انتقال جرم در غلظت اولیه بالا باشد. در تحقیقی که بولوت و همکارانش در جذب متیلن آبی انجام دادند نیز نتایج مشابهی به دست آمد [۲۲].



شکل ۱: نمودار جذب برحسب غلظت‌های مختلف ماده رنگزای ایندیگو برای نانوجاذب مغناطیسی کیتوسان - اسید ایتاکونیک.

جدول ۱: سطوح متغیرهای مستقل در طراحی آزمایش.

متغیر مستقل	سطوح (درصد)
کیتوسان	۱-۳
نانو آهن	۰,۱-۱
اسید ایتاکونیک	۰,۱-۱

در نهایت با استفاده از رابطه‌های خط به دست آمده از رسم شکل‌ها و تطابق دادن آن‌ها با رابطه‌های ایزوترم جذب، مشخصه‌های ایزوترم جذب سطحی محاسبه شدند [۱۸].

### ۲-۲-۶- بررسی سینتیک‌های فرآیند جذب

جهت مشخص شدن نوع سینتیک جذب، سینتیک‌های شبه درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ بین ذرات برای نانوجاذب سنتز شده مورد بررسی قرار گرفت. شکل خطی سینتیک‌های مختلف در رابطه‌های ۶-۸ بیان شده است [۱۹].

$$\ln(q_{eq} - q) = \ln q_{eq} - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (6)$$

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t \quad (7)$$

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (8)$$

$K_1$  (min<sup>-1</sup>) ثابت سینتیک مرتبه اول،  $K_2$  (g (mg.min)<sup>-1</sup>) ثابت سینتیک مرتبه دوم و  $K_p$  (mg.g<sup>-1</sup>.min<sup>-1/2</sup>) و  $C$  (mg.g<sup>-1</sup>) به ترتیب ثابت سرعت نفوذ درون ذره‌ای و ثابت نفوذ درون ذره‌ای می‌باشند. سپس با استفاده از روابط خط به دست آمده از رسم شکل‌ها و تطابق دادن آن با روابط سینتیک جذب، مشخصه‌های سینتیک جذب سطحی محاسبه شدند [۲۰].

### ۲-۲-۷- بررسی ترمودینامیک فرآیند جذب

ترمودینامیک جذب در محدوده دمایی ۲۵ تا ۷۵ درجه سانتی‌گراد و بر طبق رابطه وانت هوف مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت [۲۱] و در ادامه پارامترهای ترمودینامیکی آنتروپی، آنتالپی و انرژی آزاد گیبس محاسبه شدند (رابطه‌های ۹-۱۱).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (9)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k \quad (10)$$

$$\ln k = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (11)$$

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- طراحی آزمایش

طراحی آزمایش با روش دی اپتیمال برای آزمون کارایی مدل، پیشنهاد

ایندیگو توسط نانوجاذب، ۴۵ دقیقه می‌باشد. در ابتدای فرآیند به دلیل وجود جایگاه‌های خالی که توانایی به دام انداختن مولکول‌های ماده رنگزا را در خود دارند، سرعت بالایی در جذب مشاهده می‌شود، این درحالی است که با افزایش زمان به علت اشباع شدن مکان‌های خالی موجود، کاهش بازده جذب اتفاق می‌افتد [۲۳].

### ۳-۳- بررسی ایزوترم‌های فرآیند جذب سطحی

نتایج آزمایش‌ها با استفاده از پنج ایزوترم معروف و شناخته شده لانگمیر، فروندلیچ، تمکین، دابینین-رادوشکوویچ و هارکینز-جورا مورد بررسی قرار گرفت و با استفاده از رابطه‌های خط به دست آمده از رسم شکل‌ها و تطابق دادن آن‌ها با رابطه‌های ایزوترم جذب، مشخصه‌های ایزوترم جذب سطحی محاسبه شدند. شکل ۴ ایزوترم‌های مختلف فرآیند جذب سطحی را نشان می‌دهد.

جهت بررسی اثر تغییر pH بر قابلیت جذب و با ثابت در نظر گرفتن غلظت بهینه (۱۰۰ ppm)، محلول‌هایی با pHهای مختلف از ماده رنگزا تهیه شد. شکل ۲ میزان جذب توسط نانوجاذب بر حسب pHهای مختلف ماده رنگزای ایندیگو را نشان می‌دهد.

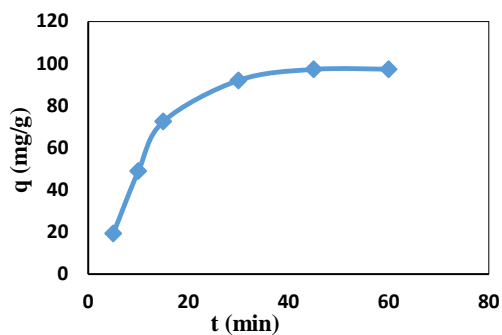
با توجه به شکل ۲ میزان pH بهینه برای جذب ایندیگو توسط نانوجاذب مغناطیسی کیتوسان-اسید ایتاکونیک برابر با ۳ می‌باشد. همان‌طوری که در شکل بالا مشاهده می‌شود با تغییر pH در قابلیت جذب تغییرات قابل توجهی دیده نمی‌شود. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که نانوجاذب مغناطیسی کیتوسان-اسید ایتاکونیک در تمام pHها قابل استفاده می‌باشد.

جهت بررسی زمان‌های مختلف بر قابلیت جذب، مقدار ۰.۰۱ گرم جاذب در محلول ۱۰۰ ppm از ماده رنگزا در pH بهینه برابر با ۳ ریخته شد و در زمان‌های مختلف جذب آن توسط دستگاه طیف‌سنج خوانده شد (شکل ۳).

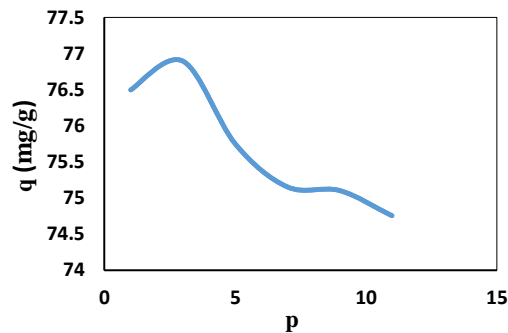
همان‌طوری که در شکل ۳ مشاهده می‌شود زمان بهینه جذب

جدول ۲: داده‌های طراحی آزمایش‌ها.

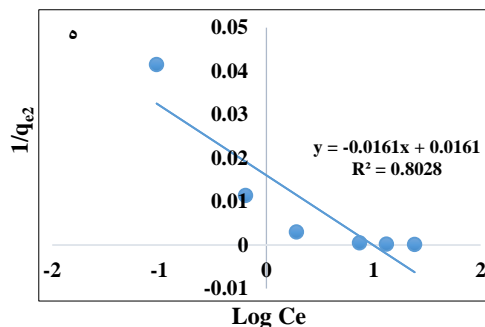
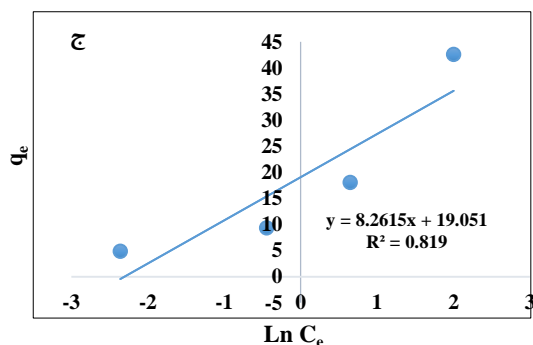
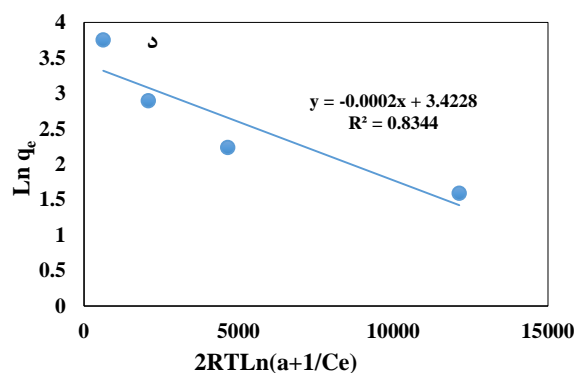
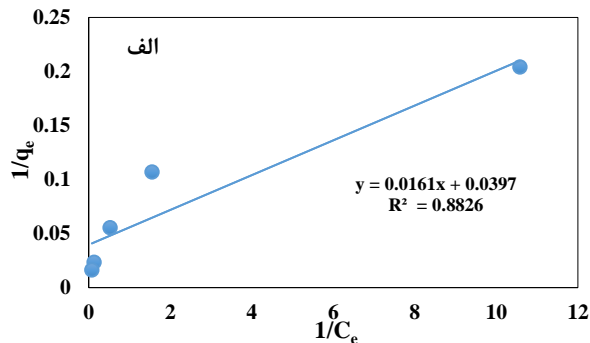
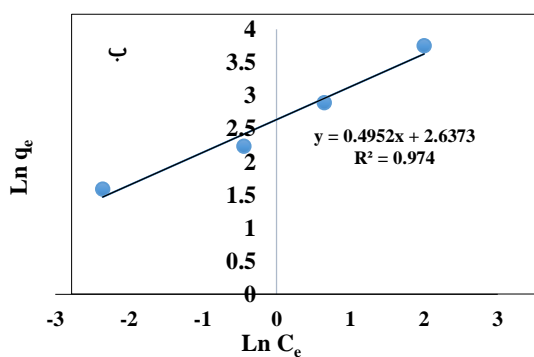
شماره آزمایش	کیتوسان (درصد)	نانو آهن (درصد)	اسید ایتاکونیک (درصد)	جذب (درصد)
۱	۱,۰۰	۰,۳۲	۰,۱۰	۴۰,۶۱
۲	۱,۰۰	۱,۰۰	۰,۱۰	۲۵,۰۶
۳	۱,۰۰	۱,۰۰	۰,۱۰	۲۵,۳۷
۴	۱,۰۰	۰,۴۶	۰,۴۶	۴۰,۷۹
۵	۱,۷۴	۰,۶۶	۰,۱۰	۳۰,۹۵
۶	۲,۱۹	۱,۰۰	۰,۴۶	۴۶,۰۹
۷	۱,۰۰	۰,۱۰	۱,۰۰	۳۳,۷۴
۸	۱,۷۱	۰,۱۰	۰,۱۰	۲۹,۹۸
۹	۲,۱۹	۰,۴۶	۱,۰۰	۴۷,۸۲
۱۰	۱,۰۰	۰,۱۰	۱,۰۰	۳۲,۲۲
۱۱	۳,۰۰	۱,۰۰	۱,۰۰	۵۵,۹۶
۱۲	۳,۰۰	۱,۰۰	۱,۰۰	۵۵,۸۳
۱۳	۱,۰۰	۱,۰۰	۱,۰۰	۳۷,۶۴
۱۴	۲,۲۰	۰,۴۴	۰,۴۶	۴۷,۷۶
۱۵	۲,۱۹	۰,۴۶	۱,۰۰	۴۷,۵۰
۱۶	۱,۰۰	۱,۰۰	۱,۰۰	۳۷,۲۳
۱۷	۳,۰۰	۰,۱۰	۰,۶۸	۵۳,۳۸
۱۸	۳,۰۰	۰,۶۷	۰,۶۶	۵۵,۱۸
۱۹	۳,۰۰	۰,۶۸	۰,۱۰	۵۵,۰۳
۲۰	۳,۰۰	۰,۱۰	۰,۱۰	۵۵,۶۷



شکل ۳: نمودار جذب برحسب زمان‌های مختلف ماده رنگزای ایندیگو مغناطیسی برای نانوجاذب مغناطیسی کیتوسان-اسید ایتاکونیک.



شکل ۴: نمودار جذب برحسب pHهای مختلف ماده رنگزای ایندیگو نانوجاذب مغناطیسی کیتوسان-اسید ایتاکونیک.



شکل ۴: نمودار ایزوترم‌های مختلف فرآیند جذب سطحی؛ الف) لانگمویر، ب) فروندلیچ، ج) تمکین، د) دابینین-رادوشکوویچ و ه) هارکینز-جو.

مدل‌های شبه درجه اول، شبه درجه دوم و سینتیک جذب نفوذ بین ذرات مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۵، سینتیک جذب با استفاده از مدل‌های مختلف را نشان می‌دهد.

با توجه به نتایج، ضرایب همبستگی سینتیک جذب برای مدل‌های شبه درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ بین ذرات به ترتیب برابر ۰،۹۹۴۵، ۰،۸۱۲۷ و ۰،۹۷۰۱ به دست آمد.

از بین مدل‌های بالا، ضریب همبستگی سینتیک شبه مرتبه اول به ۱ نزدیک تر است که می‌توان نتیجه گرفت جاذب مغناطیسی کیتوسان- اسید ایتاکونیک از سینتیک جذب شبه مرتبه اول پیروی می‌کند [۲۵].

با استفاده از رابطه خط به دست آمده از رسم شکل و تطابق دادن آن با روابط سینتیک جذب شبه مرتبه اول، مشخصه‌های سینتیک جذب محاسبه شد که مقادیر  $K_1$  و  $q$  به ترتیب برای ضرایب  $K_1$  و  $q$  مشخص شد.

### ۳-۵- بررسی ترمودینامیک فرآیند جذب

جهت بررسی مشخصه‌های ترمودینامیکی شامل آنتالپی، آنتروپی و انرژی آزاد گیبس اثر دما در محدوده دمایی ۲۵ تا ۷۵ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفت.

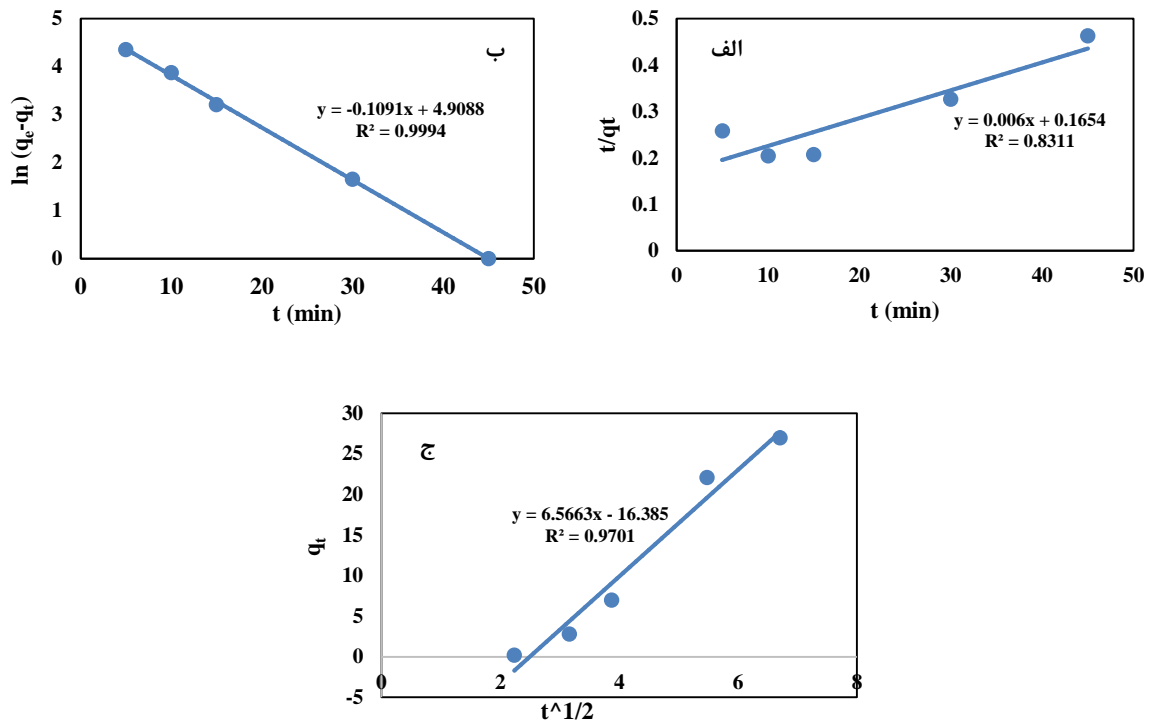
با توجه به ضرایب همبستگی که در شکل ۴ گزارش شده است می‌توان نتیجه گرفت که نانوجاذب مغناطیسی کیتوسان- اسید ایتاکونیک از ایزوترم فروندلیچ پیروی می‌کند. یعقوب و همکارانش در جذب ماده رنگزای متیلن آبی گزارش کردند که پیروی از این ایزوترم در نتیجه فرآیند جذب به صورت هتروژن و غیریکنواخت می‌باشد [۲۴].

جهت محاسبه مشخصه‌های ایزوترم جذب سطحی، با استفاده از رابطه خط به دست آمده از رسم شکل و تطابق دادن آن با روابط ایزوترم جذب فروندلیچ، ضرایب  $n$  و  $K_f$  به ترتیب برابر با ۲۰۱۹ و ۲۰۷۱۸ محاسبه شدند.

ضریب ثابت فروندلیچ ( $n$ ) وابسته به شدت جذب است و مقدار عددی بزرگ‌تر از ۱ نشان دهنده فرآیند جذب مطلوب است. با توجه به مقدار محاسبه شده برای  $n$  (۲۰۱۹) می‌توان نتیجه گرفت که جذب مولکول‌های ماده رنگزا توسط نانو الیاف مغناطیسی کیتوسان- اسید ایتاکونیک در شرایط مورد استفاده در این تحقیق مطلوب است و نانوجاذب سنتز شده با پیروی از ایزوترم فروندلیچ از توانایی بالایی در جذب ایندیگو برخوردار است.

### ۳-۴- بررسی سینتیک‌های فرآیند جذب سطحی

جهت تعیین سینتیک واکنش، داده‌های حاصل از جذب با استفاده از



شکل ۵: نمودار سینتیک‌های مختلف فرآیند جذب سطحی، (الف) شبه درجه اول، (ب) شبه درجه دوم و (ج) نفوذ بین ذرات.

### ۳-۶-۲- آزمون طیف‌سنجی زیر قرمز<sup>۲</sup>

برای بررسی ساختار شیمیایی نانو الیاف قبل و بعد از جذب از دستگاه طیف‌سنجی زیر قرمز مدل نکسوز ساخت کشور آمریکا استفاده شد. طیف زیر قرمز نانوالیاف مغناطیسی قبل و بعد از جذب ماده رنگزا در شکل ۷ به تصویر کشیده شده‌اند.

از مقایسه طیف کیتوسان خالص [۲۸] با طیف جاذب سنتز شده اطلاعات زیر حاصل شد.

ارتعاش کششی N-H و O-H از  $3436,27$  به  $3387,75$   $\text{cm}^{-1}$ ، کششی متقارن  $\text{CH}_3$  از  $2879,02$  به  $2911,99$   $\text{cm}^{-1}$ ، ارتعاش کششی C=O از  $1605,68$  به  $1727,25$   $\text{cm}^{-1}$ ، ارتعاش کششی C-N از  $1422,00$  به  $1539,65$   $\text{cm}^{-1}$ ، ارتعاش خمیده  $\text{CH}_3$  از  $1379,60$  به  $1454,17$   $\text{cm}^{-1}$ ، ارتعاش کششی  $\text{NH}_2$  از  $1255,43$  به  $1242,06$   $\text{cm}^{-1}$ ، ارتعاش کششی C-OH از  $1089,91$  به  $837,77$   $\text{cm}^{-1}$ ، همچنین پیک  $953,70$   $\text{cm}^{-1}$  شیف پیدا کرده است. مربوط به پیوند N-O و پیک  $734,07$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به پیوند N-O و پیک  $619,51$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به پیوند O=N=O می‌باشد. همچنین از مقایسه طیف جاذب سنتز شده بعد از جذب ماده رنگزا با طیف جاذب سنتز شده قبل از جذب اطلاعات زیر به دست آمد:

ارتعاش کششی N-H و O-H از  $3387,75$  به  $3401,20$   $\text{cm}^{-1}$ ، کششی متقارن  $\text{CH}_3$  از  $2911,99$  به  $2881,49$   $\text{cm}^{-1}$ ، ارتعاش کششی C=O از  $1727,25$  به  $1733,81$   $\text{cm}^{-1}$ ، ارتعاش کششی C-N از  $1539,65$  به  $1566,34$   $\text{cm}^{-1}$ ، ارتعاش خمیده  $\text{CH}_3$  از  $1454,17$  به  $1457,43$   $\text{cm}^{-1}$ ، ارتعاش کششی  $\text{NH}_2$  از  $1242,06$  به  $1161,95$   $\text{cm}^{-1}$ ، ارتعاش خمیده C-O-C از  $1093,19$  به  $1068,75$   $\text{cm}^{-1}$ ، ارتعاش کششی C-OH از  $953,70$  به  $837,77$   $\text{cm}^{-1}$ ، پیک  $837,77$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به پیوند Fe-O به  $841,97$   $\text{cm}^{-1}$ ، پیک  $734,07$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به پیوند N-O به  $742,50$   $\text{cm}^{-1}$  و پیک  $619,51$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به پیوند O=N=O به  $626,82$   $\text{cm}^{-1}$  شیف پیدا کرده است. پیک  $1379,60$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به پیوند  $\text{CH}_3$ ، پیک  $2119,74$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به پیوند C=C، پیک  $2357,46$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به پیوند O-H و پیک  $2723,21$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به پیوند C-H می‌باشد.

### ۳-۶-۳- آزمون پراش پرتو ایکس<sup>۳</sup>

جهت تشخیص فازهای تشکیل شده و مقدار بلورینگی نانو الیاف از دستگاه پراش پرتو ایکس شرکت فیلیپس ساخت کشور هلند استفاده شد. شکل ۸ تصویر مربوط به پراش پرتو ایکس نانوالیاف مغناطیسی را نشان می‌دهد.

آنتالپی مثبت، گرماگیر بودن فرآیند جذب را نشان می‌دهد به طوری که با افزایش دما میزان جذب ماده رنگزای ایندیگو توسط جاذب مغناطیسی کیتوسان-اسید ایتاکونیک افزایش می‌یابد [۲۶]. در حالی که آنتروپی مثبت، یک جذب تصادفی را در فاز مشترک جامد و مایع در طی فرآیند جذب ایندیگو نشان می‌دهد [۲۷].

همان‌طور که در جدول ۳ مشاهده می‌شود انرژی آزاد گیبس به دست آمده در دو دمای ۲۵ و ۷۵ درجه سانتی‌گراد دارای مقادیر منفی می‌باشد که این موضوع خود به خودی بودن فرآیند جذب را نشان می‌دهد.

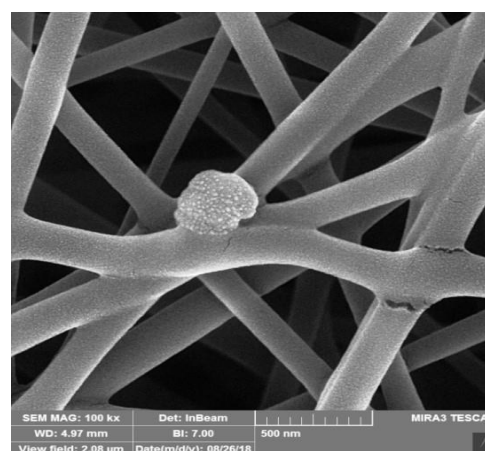
### ۳-۶-۳- بررسی خصوصیات نانوالیاف مغناطیسی بهینه

#### ۳-۶-۱- آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۱</sup>

به منظور سنجش شکل سطحی نانوالیاف بهینه از میکروسکوپ الکترونی روبشی ساخت شرکت تی‌اسکن کشور چک استفاده شد. تصویر میکروسکوپ الکترونی به دست آمده از نانو الیاف مغناطیسی کیتوسان-اسید ایتاکونیک بررسی شد و مشخص شد که نانوالیاف دارای سطحی صاف و دارای شبکه منظم با قطر الیاف حدوداً ۱۲۰ نانومتر می‌باشند (شکل ۶). همچنین ذرات نانو آهن نیز در بین الیاف سنتزی مشاهده شد.

جدول ۳: مشخصه‌های ترمودینامیک جذب.

مقادیر	پارامتر ترمودینامیکی
۱۱۰۹۳۳	آنتروپی
۷۴۹۰۵۱۵	آنتالپی
-۲۸۰۶۰۵۲	(۲۵ °C)
-۳۴۰۳۰۱۷	(۷۵ °C)



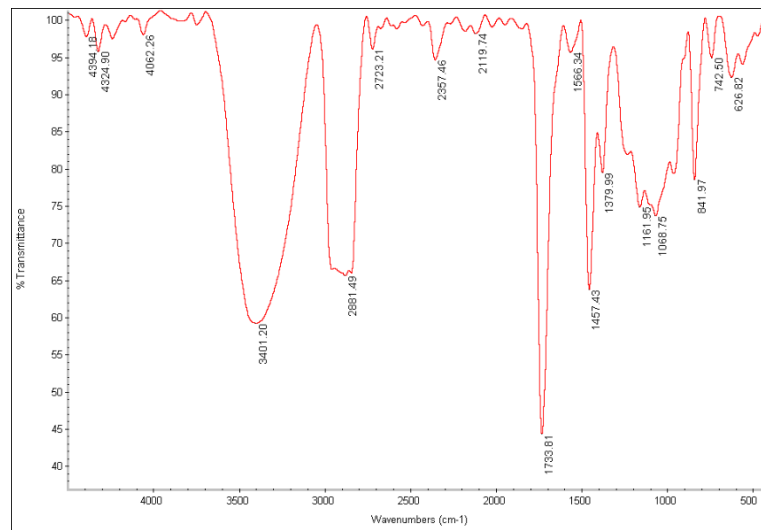
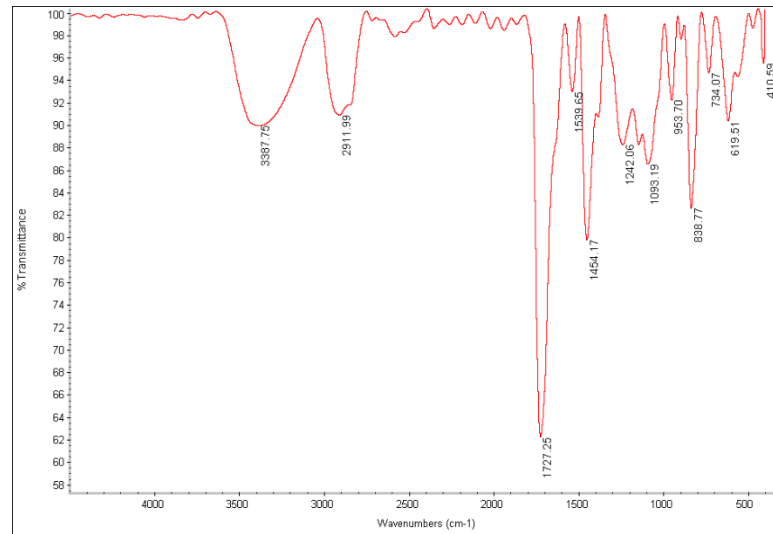
شکل ۶: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانو الیاف مغناطیسی کیتوسان-اسید ایتاکونیک.

2- FT-IR

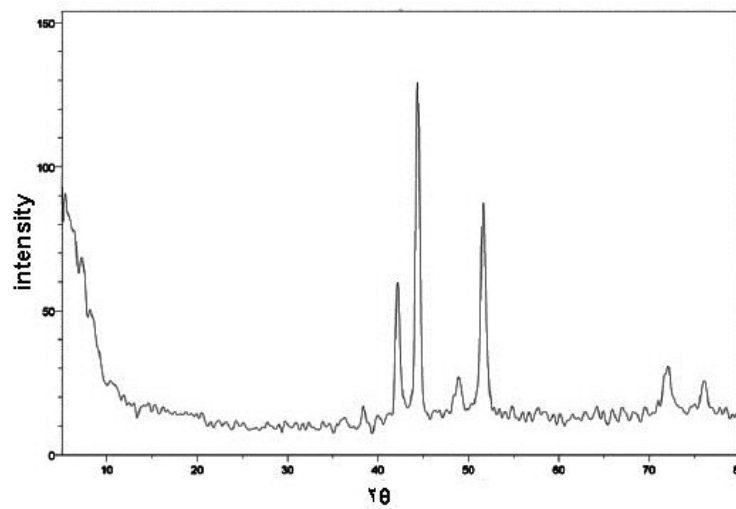
3- XRD

1- SEM





شکل ۷: طیف‌سنجی زیر قرمز نانوالیاف مغناطیسی کیتوسان-ایتاکونیک اسید؛ الف) قبل از جذب و ب) بعد از جذب.



شکل ۸: پراش پرتو ایکس نانوالیاف مغناطیسی کیتوسان-اسید ایتاکونیک.

توجه به شکل ۹، سرعت تخریب نانوالیاف سنتز شده در دمای حدود ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد و تا دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد تقریباً ۸۰ درصد وزن آن کاهش می‌یابد. کاهش دمای تخریب را می‌توان به علت نانوالیاف شدن کیتوسان دانست، چرا که مساحت سطح به حجم آن افزایش یافته و زودتر می‌تواند تخریب شود. همچنین وجود نانوآکسید آهن می‌تواند این تخریب را تسریع نموده و آن نیز می‌تواند به علت تمرکز گرما فلز در بین نانوالیاف باشد. در تحقیقی که توسط عسگرزاده و همکارانش بر روی کیتوسان انجام شد، نتایج مشابهی در آزمون وزن‌سنجی حرارتی به‌دست آمد. به‌طوری‌که کاهش ۱۰٪ وزن تا دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد به دلیل تبخیر آب ذخیره شده و سپس تا دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد حدود ۶۰٪ از وزن بر اثر تجزیه شدن کیتوسان کاهش می‌یابد و در مرحله آخر و در دمای بیشتر از ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد فقط ۳۰٪ از وزن اولیه آن به دلیل تجزیه شدن گروه‌های عاملی باقی می‌ماند [۳۱]. می‌توان نتیجه گرفت استفاده بهینه از این نانوجاذب در پساب‌هایی با دمای کمتر از ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد کاربرد دارد.

#### ۴-۶-۵- آزمون مغناطیس‌سنجی<sup>۲</sup>

خواص مغناطیسی نانوالیاف مغناطیسی سنتز شده بهینه با استفاده از دستگاه مغناطیس‌سنج ساخت شرکت کوپر کاشان اندازه‌گیری شد. شکل ۱۰ تحلیل خواص مغناطیسی نانوالیاف بهینه را نشان می‌دهد.

- 1- TGA  
2- VSM

از آنجایی که کیتوسان دارای ساختار منظم و بلورینگی بالا می‌باشد، هنگامی که این ساختار به علت پیوند با منومرهای مختلف از حالت خطی و منظم خود خارج می‌شود، پیک‌های شاخص آن بسیار ضعیف می‌شوند. با توجه به شکل ۸، پیک‌های ضعیف به دست آمده مربوط به کیتوسان می‌باشند. همچنین پیک موجود در دوتتا برابر با ۴۳ درجه مربوط به کیتوسان ترکیب شده با  $Fe_3O_4$  و پیک در ۵۳ درجه مربوط به اسید ایتاکونیک می‌باشد [۲۹].

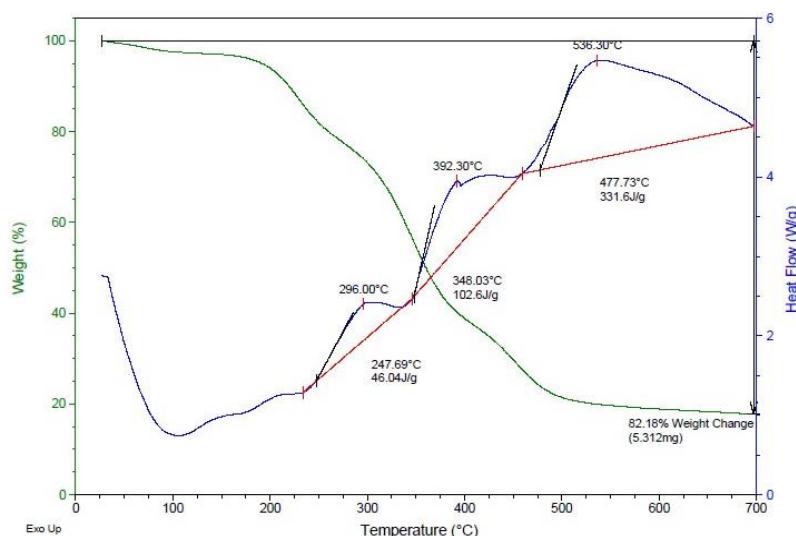
محسنی و همکارانش به نتایج مشابهی در سنتز کیتوسان مغناطیسی دست یافتند، بطوری‌که پیک‌هایی در دوتتا برابر با ۳۸ و ۴۳ درجه در نتیجه ترکیب کیتوسان و اکسید آهن بوجود آمد [۳۰].

#### ۳-۶-۴- آزمون وزن‌سنجی حرارتی<sup>۱</sup>

آزمون وزن‌سنجی حرارتی برای پیش‌بینی پایداری حرارتی نانوالیاف به‌دست آمده توسط دستگاه Q600 ساخت آمریکا انجام گردید. بر این اساس نمونه در گستره دمایی ۲۵ تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد با سرعت ۲۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه تحت اتمسفر نیتروژن قرار گرفت و تغییرات فیزیکی ماده به صورت تابعی از دما رسم شد.

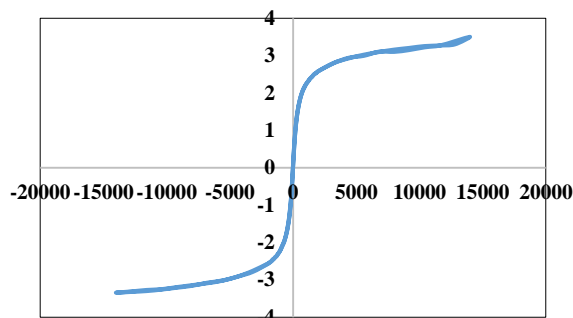
شکل ۹ منحنی وزن‌سنجی حرارتی نانوالیاف مغناطیسی را بر اساس کاهش وزن در مقابل حرارت نشان می‌دهد. با استفاده از این تحلیل می‌توان رابطه بین کاهش وزن نمونه‌ها را در مقابل افزایش دما ارزیابی کرد.

با بررسی نتایج آزمون وزن‌سنجی حرارتی کیتوسان مشخص می‌شود، بیشترین سرعت تخریب کیتوسان در دمای ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد و سپس حدود ۶۰ درصد از وزن خود را بر اثر تجزیه شدن تا دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد از دست می‌دهد [۳۱].



شکل ۹: منحنی وزن‌سنجی حرارتی نانوالیاف مغناطیسی کیتوسان - اسید ایتاکونیک.

پراش پرتو ایکس نشان دادند که برهم کنش خوبی بین نانوذرات اکسید مغناطیسی آهن و گروه‌های اسید ایتاکونیک رخ داده است و همچنین حضور نانو آهن را در نانو الیاف سنتزی تایید می‌کند. همچنین مطالعه دمایی، پایداری نانو الیاف را تا دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد مشخص کرد. در نتیجه مشخص شد کاربرد بهینه این نانوجاذب در پساب‌هایی با دمای کمتر از ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد است. همچنین با توجه به نتایج آزمون مغناطیس‌سنجی، می‌توان نتیجه گرفت که نانو الیاف مغناطیسی کیتوسان- اسید ایتاکونیک به خوبی مغناطیسی شده و به صورت فری مغناطیس است.



شکل ۱۰: مغناطیس‌سنجی نانو الیاف مغناطیسی کیتوسان- اسید ایتاکونیک.

با توجه به شکل ۱۰ مشاهده می‌شود که نانو الیاف کیتوسان- اسید ایتاکونیک با ایجاد شدت جریان الکتریکی، مغناطیسی شده و تحت میدان مغناطیسی از خود واکنش نشان می‌دهد. همچنین با محاسبه مقدار عددی نسبت تراکم، مقدار آن ۰٫۲۵ به دست آمد که با توجه به این مقدار می‌توان دریافت که نانو الیاف مغناطیسی کیتوسان- اسید ایتاکونیک به صورت فری مغناطیس می‌باشند [۳۲].

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش نانو الیاف مغناطیسی کیتوسان- اسید ایتاکونیک با روش الکتروسی تهیه شدند. هدف از تهیه این نانوجاذب، استفاده از آن در صنعت جهت حذف ماده رنگزای ایندیگو به عنوان یک ترکیب

#### ۵- مراجع

1. A. Asfaram, M. R. Fathi, Removal of direct red 12b dye from aqueous solutions by wheat straw: isotherms, kinetics and thermodynamic studies. *J. Color. Sci. Tech.* 7(2013), 223-235.
2. S. P. Moussavi, M. Mohammadian Fazli, Acid violet 17 dye decolorization by multi-walled carbon nanotubes from aqueous solution. *J. Hum. Environ. Health Promot.* 1(2016), 110-117.
3. E. Forgacs, T. Cserhati, G. Oros, Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environ. Int.* 30(2004), 953-71.
4. G. Crini, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresour. Technol.* 97(2006), 1061-85.
5. A. M. Mashhadzadeh, A. M. Vahedi, M. Ardjmand, M. G. Ahangari, Investigation of heavy metal atoms adsorption onto graphene and graphdiyne surface: a density functional theory study. *Superlattic Microstruct.* 100(2016), 1094-1102.
6. L. Zhou, C. Gao, W. Xu, Magnetic dendritic materials for highly efficient adsorption of dyes and drugs. *Appl. Mater. Interfaces*, 2(2010), 1483-1491.
7. G. Gibbs, J. Tobin, E. Guibal, Influence of chitosan pre-protonation on reactive black 5 sorption isotherms and kinetics. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43(2004), 1-11.
8. N. K. Lazaridis, G. Z. Kyzas, A. Vassiliou, D. N. Bikiaris, Chitosan derivatives as biosorbents for basic dyes. *Langmuir.* 23(2007), 7634-7643.
9. R. Tang, Z. Yu, Y. Zhang, Biopolymer, Synthesis, characterization and properties of antibacterial dye based on chitosan. *Cellulose.* 23(2016), 1741-1749.
10. A. Bée, L. Obeid, R. Mbolantenaina, M. Welschbillig, D. Talbot, Magnetic chitosan/clay beads: Amagsorbent for the removal of cationic dye from water. *J. Magn. Mater.* 421(2017), 59-64.
11. P. Hu, J. Wang, R. Huang, Simultaneous removal of Cr (VI) and Amido black 10B (AB10B) from aqueous solutions using quaternized chitosan-coated bentonite. *Int. J. Biol. Macromol.* 92(2016), 694-701.
12. Sh. Shahsavari, E. Vashghani-Farahani, M. Ardjmand, FA. Dorkoosh, Design and characterization of acyclovir loaded nanoparticles for controlled delivery system. *Curr. Nanosci.* 10(2014), 521-531.
13. S. k. Jesudoss, J. J. Vijaya, L. John Kennedy, P. I. Rajan, H. A. Al-Lohedan, Studies on the efficient dual performance of  $M_{n1-x}Ni_xFe_2O_4$  spinel nanoparticles in photodegradation

- and antibacterial activity. *J. Photochem. Photobiol. B.* 165(2016), 121-131.
14. Y. Zheng, A. Wang, Superadsorbent with three-dimensional networks: From bulk hydrogel to granular hydrogel. *Eur. Polym. J.* 72(2015), 661-686.
  15. Y. Achour, A. Hafid, L. My Rachid, M. Khouili, DFT investigations and experimental studies for competitive and adsorptive removal of two cationic dyes onto an eco-friendly material from aqueous media. *Int. J. Environ. Res.* 12(2016), 789-802.
  16. K. Bing Tan, M. Vakili, Bahman Amini Horri, P. Eong Poh, A. Zuhairi Abdullah, B. Salamatinia, Adsorption of dyes by nanomaterials: recent developments and adsorption mechanisms. *Sep. Purif. Technol.* 150(2015) 229-242.
  17. S. Gu, J. Xie, C. M. Li, Hierarchically porous graphitic carbon nitride: large-scale facile synthesis and its application toward photocatalytic dye degradation. *RSC Adv.* 4(2014), 436-439.
  18. L. Lili, C. Xueling, W. Yuqing, L. Dawei, H. Dandan, Synthesis of organofunctionalized magnetic microspheres and application for anionic dye removal, *J. Taiwan. Inst. Chem. E.* 44 (2013) 67-73.
  19. J. Zhang, Q. Zhou, L. Ou, Kinetic, Isotherm, and Thermodynamic Studies of the Adsorption of Methyl Orange from Aqueous Solution by Chitosan/Alumina Composite. *J. Chem. Eng. Data.* 57(2012), 412-419.
  20. R. G. Saratale, G. D. Saratale, J. S. Chang, S. P. Govindwar, Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review. *J. Taiwan. Inst. Chem.* 42(2011), 138-157.
  21. F. Bari, N. Begum, S.B. Jamaludin, K. Hussin, Extraction and separation of Cu (II), Ni (II) and Zn (II) by sol-gel silica immobilized with Cyanex 272. *Hydrometallurgy.* 96(2009), 140-147.
  22. Y. Bulut, H. Aydın, A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination.* 194(2006), 259-267.
  23. Z. Zhou, Adsorption of food dyes from aqueous solution by glutaraldehyde cross-linked magnetic chitosan nanoparticles. *J. Food Eng.* 126(2014), 133-141.
  24. M. T. Yagub, TK. Sen, H. Ang, Equilibrium, kinetics, and thermodynamics of methylene blue adsorption by pine tree leaves. *Water Air Soil Pollut.* 223(2012), 5267-5282.
  25. Y. Zheng, A. Wang, Superadsorbent with three-dimensional networks: From bulk hydrogel to granular hydrogel. *Eur. Polym. J.* 72(2015), 661-686.
  26. R.G. Saratale, R. Saratale, J. S. Chang, S. P. Govindwar, Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: a review. *J. Taiwan. Inst. Chem. E.* 42(2011), 138-157.
  27. L. Fan, C. Luo, Z. Lv, F. Lu, H. Qiu, preparation of magnetic modified chitosan and adsorption of Zn<sup>2+</sup> from aqueous solution. *Colloids Surf. B.* 88(2011), 574-581.
  28. S. Sundaram, R. Jayaprakasam, M. Dhandapani, T. S. Senthil, V. N. Vijayakumar, Theoretical (DFT) and experimental studies on multiple hydrogen bonded liquid crystals comprising between aliphatic and aromatic acids. *J. Mol. Liq.* 243(2017), 14-21.
  29. H. Salehi, M. Mirzaee, Experimental study of influencing factors and kinetic in catalytic removal of methylene blue with TiO<sub>2</sub> nano power. *Am. J. Environ. Eng.* 2(2012), 1-7.
  30. A. Mohseni-Bandpei, B. Kakavandi, R. Rezaei kalantary, A. Azari, Development of a novel magnetite-chitosan composite for the removal of fluoride from drinking water: adsorption modeling and optimization. *Rsc Advances.* 89(2015), 73279-73289.
  31. M. Asgarzadeh, Sh. Shahsavari, A. Vaziri-Yazdi, E. Moniri, Design of magnetic chitosan nanoparticles for targeted cancer therapy using 5-fluorouracil in glycerol-monooleate. *J. Appl. Res. Chem. Polym. Eng.* 2(2018), 45-56.
  32. Sh. Lehyani, R. Hassan, A. Alharbi, T. Alomayri, H. Alamri. Magnetic Hyperthermia using cobalt ferrite nanoparticles: the influence of particle size. *Int. J. Adv. Technol.* 8(2017), 567-579.