



Available online: <http://ijhe.tums.ac.ir>

مقاله پژوهشی

حذف رنگ متیل اورانژ از محیط‌های آبی با استفاده از نانوذرات مغناطیسی نیکل: مطالعه تعادلی و سینتیکی

سهیل سبحان اردکانی^۱، راضیه زندی پاک^{۲*}

۱. دانشیار گروه محیط‌زیست، دانشکده علوم پایه، واحد همدان، دانشگاه آزاد اسلامی، همدان، ایران
۲. نویسنده مسئول: دانش‌آموخته کارشناسی ارشد محیط‌زیست، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد همدان، دانشگاه آزاد اسلامی، همدان، ایران

چکیده

زمینه و هدف: رنگ‌ها آلاینده‌های مهمی هستند که منجر به ایجاد خطرات جدی برای انسان، دیگر حیوانات و موجودات زنده می‌شوند. رنگ‌ها با فرایندهای تصفیه هوای قابل تجزیه نیستند. بنابراین، حذف آنها از پساب‌های صنعتی قبل از تخلیه به محیط زیست نیاز به توجه زیادی دارد. هدف از انجام این مطالعه بررسی کارایی حذف رنگ متیل اورانژ توسط نانوذرات مغناطیسی نیکل از محلول آبی است. روش بررسی: در این مقاله، نانوذرات مغناطیسی نیکل به روش هم‌رسوبی شیمیایی سنتز شدند و به عنوان جاذب برای حذف رنگ متیل اورانژ استفاده شدند. خصوصیات ظاهری نانوذرات مغناطیسی نیکل با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD)، نقطه صفر (pH_{pzc}) و آنالیز طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDX) بررسی شد. آزمایش به صورت ناپیوسته با ۲۰ mL محلول متیل اورانژ با غلظت ۴۰ mg/L در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. اثر متغیرهای pH (۲-۸)، مقدار جاذب (۰/۰۷g-۰/۰۹g) و زمان تماس (۲-۷۰ min) بر راندمان حذف رنگ بررسی گردید. در نهایت، داده‌های آزمایشگاهی با ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین و با مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و دوم مطابقت داده شد.

یافته‌ها: تصویر TEM نشان داد، نانوذرات مغناطیسی نیکل در اشکال ظاهری کروی و در اندازه ۱۲ nm هستند. نتایج بدست آمده نشان داد که با افزایش زمان تماس تا ۲۰ min و مقدار جاذب به میزان ۰/۰۴g کارایی حذف رنگ افزایش یافته است. بهترین pH برای حذف رنگ متیل اورانژ ۲ بود. همچنین تحت این شرایط جاذب از ایزوترم جذب لانگمویر با ضریب همبستگی ۰/۹۹۵ و مدل سینتیکی شبه درجه دوم با ضریب همبستگی ۰/۹۹۹ پیروی کرده است. بیشترین ظرفیت جذب جاذب تهیه شده برای ایزوترم لانگمویر ۱۳۵ mg/g برآورد شد.

نتیجه‌گیری: نانوذرات مغناطیسی نیکل می‌تواند به عنوان یک جاذب موثر و در دسترس جهت حذف رنگ متیل اورانژ از پساب‌های صنعتی مورد استفاده قرار گیرد.

اطلاعات مقاله:

تاریخ دریافت: ۹۴/۱۲/۱۹
تاریخ ویرایش: ۹۵/۰۳/۰۸
تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۳/۱۸
تاریخ انتشار: ۹۵/۰۶/۲۸

واژگان کلیدی: نانوذرات مغناطیسی نیکل، متیل اورانژ، جذب، ایزوترم

پست الکترونیکی نویسنده مسئول:

raziyeh.zandi@yahoo.com

مقدمه

آلودگی آب به دلیل تخلیه نامناسب فاضلاب شهری و صنعتی، وجود آلاینده‌های سمی و مدیریت نامناسب مواد زاید جامد، سلامتی بشر را به صورت جدی تحت تاثیر قرار می‌دهد. با توجه به حجم عظیم فاضلاب‌های تولیدی، تلاش برای دستیابی به نحوه دفع مناسب فاضلاب در محیط زیست ضروری است (۱، ۲).

تخلیه پساب‌های رنگی صنایع مختلف مانند نساجی، کاغذ، چوب، آرایشی و بهداشتی، کشاورزی، پلاستیک و چرم معضلات محیط‌زیستی شدیدی را به وجود می‌آورند. در بین صنایع نام برده، صنعت نساجی بیشترین مصرف را دارد و حجم زیادی فاضلاب با غلظت بالای رنگ در گستره $10-200 \text{ mg/L}$ تولید می‌کند (۳، ۴). برآوردها نشان می‌دهد که ۱۵-۲۰ درصد رنگ مصرفی در این صنایع وارد فاضلاب می‌شود. رنگ‌ها ترکیبات آلی آروماتیکی هستند که نور را در طول موج $350-700 \text{ nm}$ (ناحیه نور مرئی) جذب می‌کنند. تخلیه پساب حاوی مواد رنگی به محیط‌زیست و اکوسیستم‌های آبی علاوه بر آسیب رساندن به مناظر زیبای طبیعی، از نفوذ نور به داخل اعماق آب جلوگیری می‌کند و باعث مختل شدن فرایند فتوسنتز و از بین رفتن گیاهان آبی می‌شود (۷-۵). همچنین این مواد منجر به پدیده اتریفیکاسیون و تداخل در اکولوژی آب‌های پذیرنده شده و اثرات مخربی بر رشد موجودات آبی خواهد داشت. عمدتاً مواد رنگ از دارای یک یا چند حلقه بنزنی هستند که به دلیل سمی بودن و دیر تجزیه بودن می‌توانند سرطان‌زا باشند و چنانچه بدون تصفیه وارد محیط شوند صدمات جبران ناپذیری به محیط زیست وارد می‌کنند. رنگ آنیونی متیل اورانژ در زمره رنگ‌های آزو است که در صنعت نساجی کاربرد دارد. این رنگ اگر بلعیده و استنشاق شود به شدت سمی است و در مقابل نور و شستشو بسیار پایدار و مقاوم بوده و به آسانی قابل تجزیه نیست (۱۰-۸). اکثر رنگ‌های مورد استفاده در صنایع به دلیل ایجاد کمپلکس‌های قوی، غیر قابل تجزیه بیولوژیکی بوده و فرایندهای تصفیه متداول فاضلاب مانند فیلترهای غشایی، تبادل یونی، انعقاد

و لخته‌سازی و اکسیداسیون روش موثری برای حذف آنها محسوب نمی‌گردد. همچنین این روش‌ها معمولاً مقادیر قابل توجهی لجن تولید می‌نمایند که مشکلات زیست محیطی دیگری را به دنبال خواهد داشت (۱۴-۱۱). فرایند جذب سطحی یکی از معمول‌ترین فرایندهای مورد استفاده در تصفیه فاضلاب‌های صنعتی است (۱۵، ۱۶). معمولاً فرایند جذب سطحی بر روی کربن فعال انجام می‌گیرد. بدیهی است که کربن فعال به دلیل ویژگی‌های مثبت متعدد از جمله سطح ویژه و ظرفیت جذب بالا، شرایط فیزیکی و راندمان مناسب، یکی از پر مصرف‌ترین مواد در حذف آلاینده‌های آلی به خصوص رنگ‌ها از فاضلاب‌ها به حساب می‌آید. علیرغم وجود مزایای گفته شده به دلیل بعضی از محدودیت‌ها و معایب از جمله مشکل جداسازی پودر کربن فعال از پساب و هزینه بالای مربوط به مراحل تهیه، فعال‌سازی و احیای مجدد آن، مصرف این ماده را با محدودیت روبرو کرده است. بنابراین ساخت جاذب‌هایی با ظرفیت جذب بالا و جداسازی سریع و آسان آلاینده‌ها مورد نیاز است (۱۷، ۱۸).

یکی از روش‌هایی که در سال‌های اخیر مورد توجه ویژه محققان قرار گرفته، استفاده از نانو مواد در روش‌های تصفیه آب است. از میان نانو مواد مختلف نانوذرات مغناطیسی نیکل به دلیل داشتن مساحت سطحی بالا، انتخاب پذیری بهتر و جذب سریع‌تر بیشتر مورد توجه محققان بوده است. استفاده از نانوذرات مغناطیسی، مسیر مناسبی را برای جداسازی آلاینده‌ها با استفاده از میدان مغناطیسی خارجی فراهم می‌آورد که از نظر بازیافت و استفاده مجدد مقرون به صرفه است (۲۲-۱۹). به تازگی استفاده از نانوذرات مغناطیسی نیکل برای حذف آلاینده‌ها از آب مطالعه شده است که از جمله می‌توان به پژوهش‌های **Khosravi** و همکاران در سال ۲۰۱۳ به منظور حذف رنگ اسیدی (۲۱)، **Wang** و همکاران در سال ۲۰۱۲ در حذف رنگ کنگورد (۲۳) و **Hou** در سال ۲۰۱۱ در حذف رنگ‌های متیلن بلو و متیل ویولت اشاره نمود (۲۴). در این مطالعه نانوذرات مغناطیسی نیکل به روش هم‌رسوبی

آماده کردن نانوذرات مغناطیسی نیکل (NiFe_2O_4):

نمونه‌های نانوذرات مغناطیسی نیکل NiFe_2O_4 به روش هم‌رسوبی شیمیایی تهیه شدند. در یک سنتز ترتیبی، 0.2 M (20 mL) محلول نیترات آهن و 0.1 M (20 mL) از محلول نیترات نیکل آماده شد و به مدت 1 h در دمای 80°C به وسیله همزن مغناطیسی مخلوط شدند. سپس 0.2 g پلی اتیلن به محلول اضافه شد. در ادامه 5 mL هیدرات هیدرازین قطره قطره به داخل محلول اضافه شد و رسوباتی به رنگ قهوه‌ای تشکیل شد. در نهایت رسوبات بوسیله سانتریفیوژ جدا شدند و در آن به مدت 4 h در دمای 100°C حرارت داده شد. در پایان ماده بدست آمده به مدت 10 h در دمای 300°C هوا خشک شدند (۲۵). سپس مساحت ویژه جاذب با استفاده از روش جذب گاز نیتروژن و مدل ایزوترمی BET (S_{BET}) در آزمایشگاه تحقیقات کاتالیست پژوهشگاه صنعت نفت تهران تعیین گردید. ساختار نمونه تهیه شده با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) بررسی شد. همچنین مشخصات ساختاری نانوذرات مغناطیسی نیکل توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل CM10 مورد سنجش قرار گرفت.

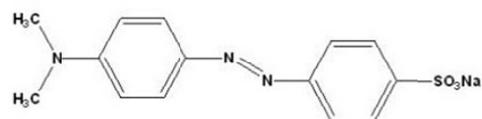
تعیین pH نقطه صفر جاذب (pH_{pzc}):

pH_{pzc} نقطه‌ای است که در آن بار سطحی جاذب خنثی است. این آزمایش به منظور تعیین pH نقطه صفر انجام شد. به این منظور 10 mL از محلول کلرید سدیم (0.01 M) در ظروف آزمایش جداگانه ریخته شد و محلول‌هایی در هشت pH متفاوت (۲ تا ۹) تنظیم گردید (نمودار ۱ الف). از اسید کلریدریک (0.1 M) و سود (هیدروکسید سدیم) (0.1 M) جهت تنظیم pH محلول‌ها استفاده شد. سپس 0.04 g جاذب به محلول‌ها افزوده شد و نمونه‌ها در شیکر با سرعت 150 rpm قرار داده شدند. پس از زمان 24 h ، جاذب‌ها از محلول جدا گردیده و مجدداً pH محلول‌ها اندازه‌گیری شد.

در آزمایشگاه سنتز شدند و برای جذب سطحی رنگ متیل اورانژ در محلول آبی مورد استفاده قرار گرفتند. مغناطیسی کردن نانوذرات نیکل توسط ذرات Fe_2O_4 علاوه بر اینکه سبب مغناطیسی شدن ذرات نیکل و تسهیل جداسازی ذرات آن می‌شوند همچنین خود عاملی جهت جذب متیل اورانژ می‌گردد. در ادامه، تاثیر پارامترهای مختلف نظیر pH اولیه، میزان جاذب و زمان تماس بر روی فرایند جذب سطحی ارزیابی شد. مدل‌های مختلف ایزوترم‌های جذب تعادلی از جمله لانگمویر، فروندلیچ و تمکین مورد مطالعه قرار گرفت و ثابت‌های مربوط تعیین شدند. به علاوه مطالعات سینتیکی با استفاده از مدل‌های شبه درجه اول و دوم انجام شد.

مواد و روش‌ها

این مطالعه یک پژوهش بنیادی- کاربردی بوده و با توجه به ماهیت آن در مقیاس آزمایشگاهی و در شرایط بسته انجام یافت. مواد مورد استفاده در این مطالعه شامل نیترات آهن، نیترات نیکل، پلی اتیلن اکساید، هیدرات هیدرازین، اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم بوده و از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. در پژوهش حاضر رنگ متیل اورانژ برای ساخت محلول استوک از شرکت مرک خریداری شد (شکل ۱). استوک متیل اورانژ به وسیله انحلال 1 g از ماده جامد کریستالی متیل اورانژ در 1 L آب دوبار تقطیر تهیه شد. سایر محلول‌های مورد استفاده در این تحقیق با رقیق سازی استوک اولیه متیل اورانژ تهیه و بلافاصله در آزمایش‌های جذب متیل اورانژ استفاده شدند. دستگاه اسپکتروفتومتر Perkin Elmer مدل CT 06484، دستگاه pH متر Jenway مدل ۳۵۱۰ و ترازوی دیجیتال آزمایشگاهی با دقت $0.001 \pm \text{g}$ مدل Sartorius ED124S مورد استفاده قرار گرفت.



شکل ۱- ساختار مولکولی رنگ متیل اورانژ

آزمایش‌های ناپیوسته جذب:

به منظور بررسی اثر pH بر جذب سطحی رنگ متیل اورانژ توسط نانوذرات مغناطیسی نیکل، محلول‌هایی با غلظت اولیه 40 mg/L از ماده جذب شونده تهیه شد و pH آنها با استفاده از محلول‌های اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم 0.1 M در دامنه 2 تا 8 تنظیم گردید. سپس با اضافه نمودن 0.04 g جذب به هر محلول، نمونه‌ها به مدت 20 min توسط همزن مغناطیسی با سرعت 180 rpm و در دمای محیط بهم زده شدند. پس از اتمام فرایند همزدن و جدا کردن جاذب توسط آهنربای مغناطیسی، طیف جذبی از هر محلول توسط دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج 465 nm قرائت و در نهایت نرخ جذب متیل اورانژ توسط جاذب با استفاده از معادله 1 محاسبه گردید. لازم به ذکر است که به منظور افزایش دقت مطالعه آزمایشات برای هر متغیر سه بار تکرار و میانگین حاصل، در نظر گرفته شد.

پس از تعیین pH بهینه، محلول‌هایی با غلظت 40 mg/L از ماده جذب شونده و وزن‌های مختلف از نمونه جاذب در دامنه 0.09 تا 0.07 g (0.009، 0.01، 0.02، 0.03، 0.04، 0.05 و 0.07) در دمای محیط تهیه شد.

با تعیین مقدار بهینه pH محلول‌هایی با غلظت 40 mg/L از ماده جذب شونده و مقادیر بهینه از جاذب (g) در دامنه زمانی 2 تا 70 min (2، 5، 7، 10، 15، 20، 30، 45 و 70) تهیه شد.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{M} \times V \quad (1)$$

در معادله 1، q_e نرخ جذب ماده جذب شونده، C_0 غلظت اولیه رنگ متیل اورانژ (mg/L)، C_e غلظت تعادلی رنگ متیل اورانژ (mg/L)، M میزان جاذب مصرف شده (g) و V حجم نمونه (L) است.

با مطالعه سینتیک جذب سطحی می‌توان درباره سازوکار واکنش‌های جذب سطحی، سرعت جذب و واجذب اطلاعاتی بدست آورد. لذا آگاهی از سرعت جذب و واجذب به منظور طراحی و ارزیابی سیستم جذب سطحی مورد نیاز است. بدین منظور داده‌های آزمایشگاهی با دو مدل سینتیکی شبه درجه اول

و دوم مقایسه گردید. فرم خطی مدل درجه اول در معادله 2 نشان داده شده است (26).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (2)$$

که در این معادله:

q_e و q_t (mg/g) به ترتیب یون‌های متیل اورانژ جذب شده بر روی نانوذرات مغناطیسی نیکل در زمان تعادل و زمان t (min) هستند. ثابت سرعت معادله درجه اول (min) است. همچنین داده‌های آزمایشی توسط مدل شبه درجه دوم که در زیر آمده است، ارزیابی شد (26).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

که در این معادله:

K_p ثابت سرعت معادله شبه درجه دوم (g/mg min) است. همچنین به منظور بررسی ایزوترم‌های جذب تعادلی رنگ متیل اورانژ بر روی نانوذرات مغناطیسی نیکل، سه مدل لانگمویر، فروندلیچ و تمکین مورد مطالعه قرار گرفت. معادلات 4، 5 و 6 به ترتیب بیانگر فرم خطی معادلات ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و تمکین است (27-29).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m b_1} \quad (4)$$

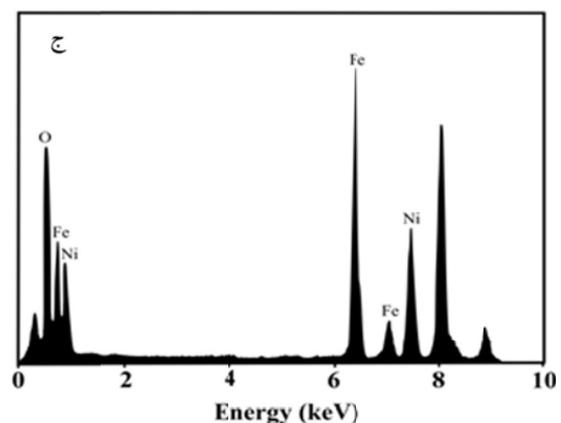
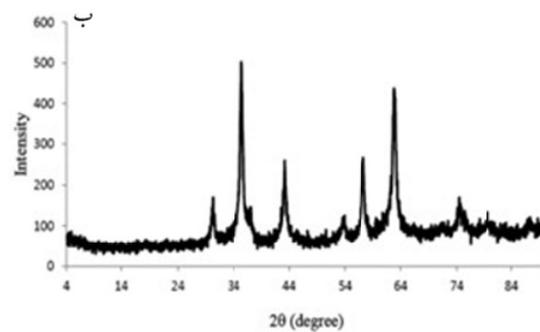
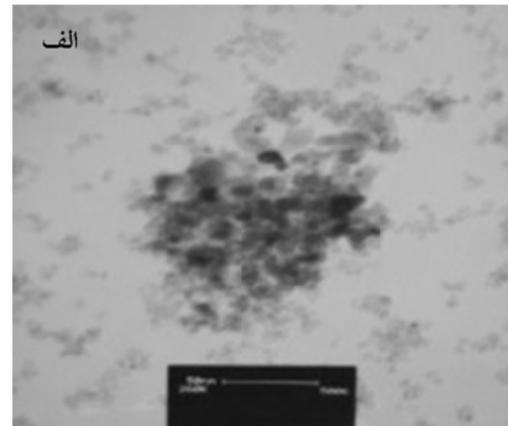
$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln k_f \quad (5)$$

$$q_e = B \ln K + B \ln C_e \quad (6)$$

در این معادلات، بیانگر غلظت تعادلی متیل اورانژ (mg/L)، بیانگر مقدار جذب متیل اورانژ بر روی جاذب است (mg/g). q_e و ثابت‌های لانگمویر و به ترتیب مربوط به حداکثر میزان جذب و انرژی جذب است. k_f و n نیز ثابت‌های فروندلیچ، به ترتیب بیانگر حداکثر میزان جذب و شدت جذب هستند. همچنین K و B ثابت‌های معادله تمکین هستند.

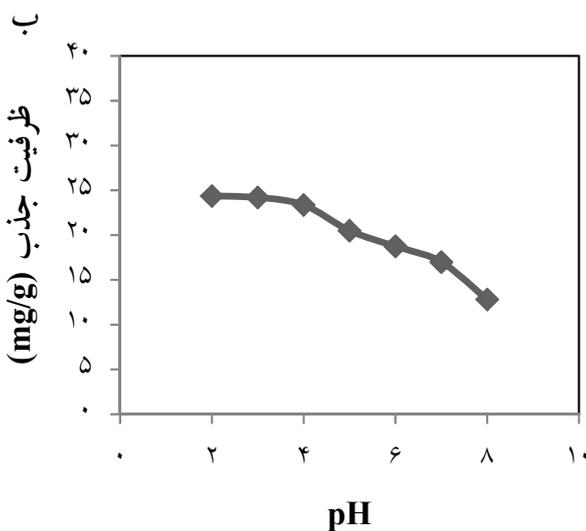
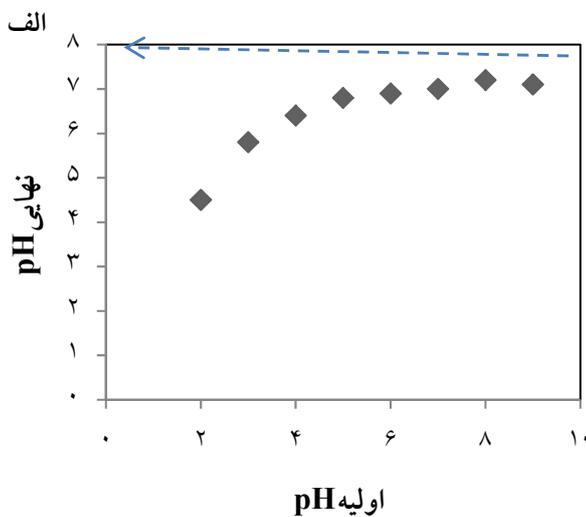
یافته‌ها

در شکل ۲ (الف) تصویر TEM نانوذرات مغناطیسی نیکل ارائه شده است. همچنین آنالیز XRD بر روی نانوذرات سنتز شده و آنالیز EDX نیز به ترتیب در شکل‌های ۲ (ب) و ۲ (ج) ارائه شده است.



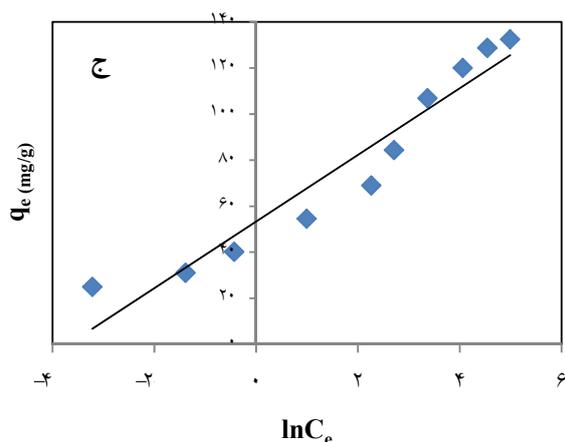
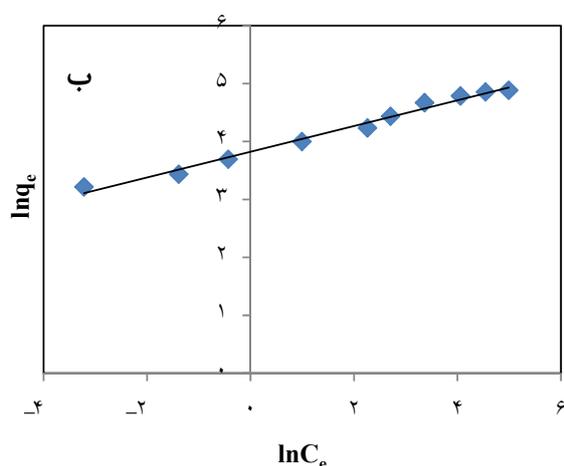
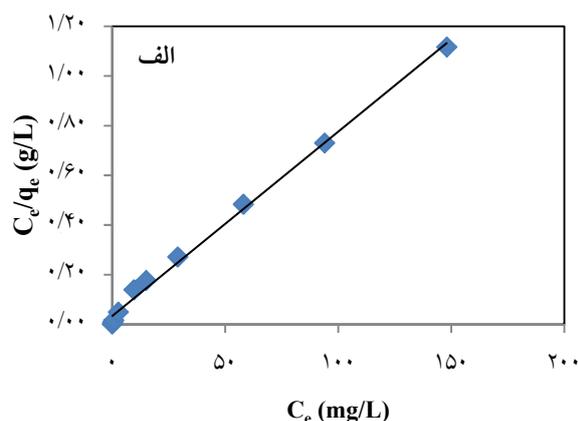
شکل ۲- (الف) تصویر TEM از نانوذرات مغناطیسی نیکل، (ب) طیف XRD بدست آمده از نانوذرات مغناطیسی نیکل، (ج) آنالیز EDX از نانوذرات مغناطیسی نیکل

در این مطالعه تاثیر pH بر روی حذف رنگ آنیونی متیل اورانژ بررسی شد. با توجه به آزمایش‌های انجام گرفته، مشخص گردید که pH_{pzc} نانوذرات مغناطیسی نیکل، ۷ است (نمودار ۱ (الف)). در نمودار ۱ (ب) نتایج حاصل از تاثیر pH بر روی کارایی حذف متیل اورانژ ارائه شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، با افزایش pH از ۲ به ۸ ظرفیت جذب رنگ از ۲۴/۳ به ۱۲/۸ mg/g کاهش یافت.



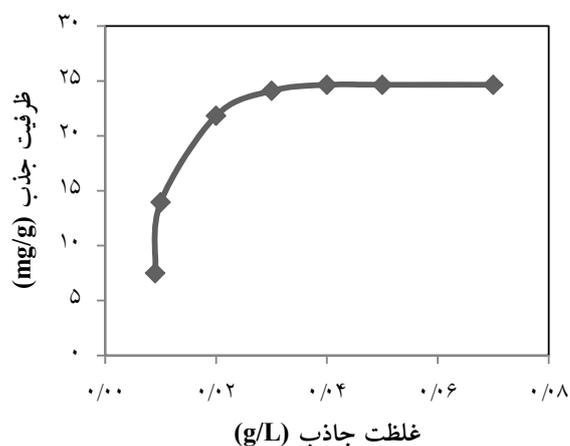
نمودار ۱- (الف) تعیین pH_{pzc} برای نانوذرات مغناطیسی نیکل، (ب) تاثیر pH اولیه محلول بر میزان جذب رنگ متیل اورانژ توسط نانوذرات مغناطیسی نیکل

در این پژوهش داده‌های تجربی تعادل جذب با مدل‌های ایزوترم جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در نمودار ۴ و جدول ۱ بیان شده است.



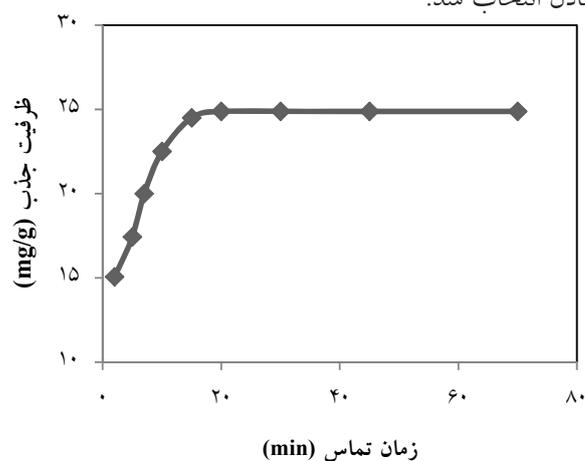
نمودار ۴- جذب سطحی رنگ متیل اورانژ توسط نانوذرات مغناطیسی نیکل براساس مدل جذب (الف) لانگمویر، (ب) فروندلیچ و (ج) تمکین

نتایج مربوط به تعیین اثر میزان جاذب بر روی فرایند جذب سطحی رنگ متیل اورانژ توسط نانوذرات مغناطیسی نیکل در نمودار ۲ مشاهده می‌شود که میزان جذب رنگ با افزایش مقدار جاذب افزایش می‌یابد.

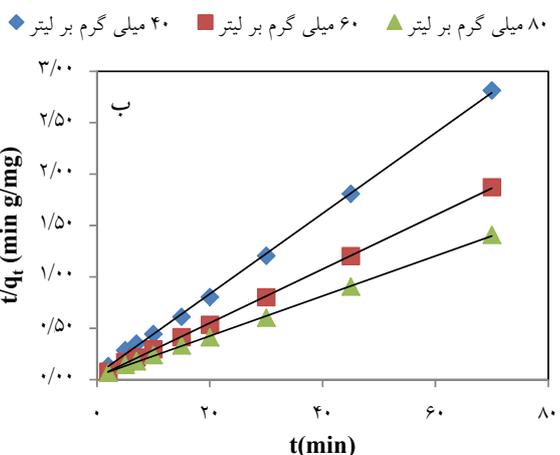
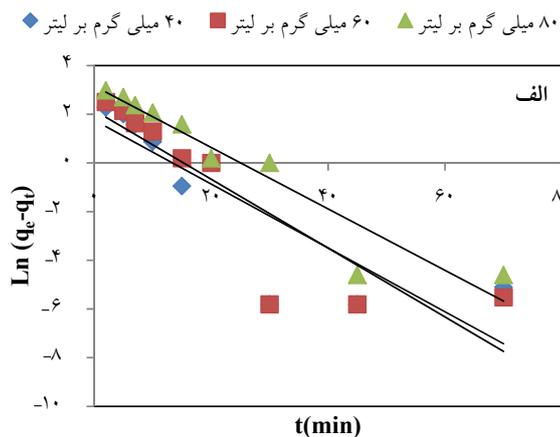


نمودار ۲- تاثیر مقدار جاذب بر میزان جذب رنگ متیل اورانژ توسط نانوذرات مغناطیسی نیکل

نمودار ۳ تاثیر زمان تماس بر روی حذف رنگ متیل اورانژ توسط نانوذرات مغناطیسی نیکل را نشان می‌دهد. همانطور که در نمودار ۳ مشاهده می‌شود، با گذشت زمان میزان جذب رنگ افزایش اما شدت جذب کاهش یافت، تا اینکه بعد از ۲۴/۸۸ min زمان تماس، ظرفیت جذب رنگ به ۲۴/۸۸ mg/g رسید و پس از آن ثابت شد. از این رو ۲۰ min به عنوان زمان تعادل انتخاب شد.



نمودار ۳- تاثیر مدت زمان تماس جاذب بر میزان جذب رنگ متیل اورانژ توسط نانوذرات مغناطیسی نیکل



نمودار ۵- جذب سطحی رنگ متیل اورانژ توسط نانوذرات مغناطیسی نیکل بر اساس مدل سینتیکی (الف) شبه درجه اول و (ب) شبه درجه دوم

جدول ۱- پارامترهای ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و تمکین

مقدار	پارامتر	مدل ایزوترم
۰/۲۱۷	b (L/mg)	لانگمویر
۱۳۵	q _m (mg/g)	
۰/۱۰۳	R _L	
۰/۹۹۵	R ^۲	
۴۵/۷۸	K _F (mg ^{۱-(۱/n)} L ^{۱/n} /g)	فروندلیچ
۴/۵۰	n	
۰/۹۸۶	R ^۲	
۱۴/۴۷	B	تمکین
۳۹/۶۴	K _T (L/mg)	
۰/۹۲۵	R ^۲	

به منظور تعیین سینتیک واکنش حذف رنگ آنیونی متیل اورانژ از محلول آبی از روش رگرسیون خطی استفاده شد. نتایج حاصل از آزمایش‌های سینتیک حذف اورانژ توسط نانوذرات مغناطیسی نیکل با استفاده از مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و دوم در نمودار ۵ و جدول ۲ ارائه شده است.

بحث

شکل ۲ (الف) تصویر TEM گرفته شده از نانوذرات مغناطیسی نیکل (NiFe₂O₄) را نشان می‌دهد. با توجه به تصویر مشاهده می‌شود ذرات نانو ساختار نیکل (NiFe₂O₄)

جدول ۲- پارامترهای سینتیک شبه درجه اول و دوم برای جذب رنگ متیل اورانژ توسط نانوذرات مغناطیسی نیکل

پارامتر	غلظت اولیه متیل اورانژ (mg/L)			مدل سینتیک
	۸۰	۶۰	۴۰	
q _{e1} (mg/g)	۲۳/۵۷	۸/۷۳	۵/۸۱	سینتیک شبه درجه اول
k ₁ (۱/min)	۰/۱۲۶	۰/۱۴۱	۰/۱۳۱	
R ^۲	۰/۹۱۰	۰/۷۷۵	۰/۷۳۵	
q _{e2} (mg/g)	۵۱/۲۸	۳۸/۱۶	۲۵/۵۷	سینتیک شبه درجه دوم
k _۲ (g/mg min)	۰/۰۱۹	۰/۰۲۶	۰/۰۲۹	
R ^۲	۰/۹۹۹	۰/۹۹۹	۰/۹۹۹	
q _{e exp} (mg/g)	۴۹/۷۱	۳۷/۴	۲۴/۸۸	

دارای اندازه ۱۲ nm هستند. همچنین نتیجه آنالیز XRD بر روی نمونه‌های تولیدی در شکل ۲ (ب) صفحات کریستالی (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰) و (۵۱۱) را نشان می‌دهد که مربوط به فریت نیکل (NiFe_2O_4) است. در شکل ۲ (ج) آنالیز EDX به منظور تعیین ترکیبات موجود در ساختار جاذب سنتز شده قابل مشاهده است. نتایج حاصل از این آنالیز نشان داد که فقط نیکل، آهن و اکسیژن در نمونه‌های جاذب سنتز شده مشاهده می‌شود. طبق نتایج روش جذب گاز نیتروژن و مدل ایزوترمی BET، مساحت ویژه جاذب مورد مطالعه $63/7 \text{ m}^2/\text{g}$ است.

pH محلول‌های رنگی نقش مهمی در فرایندهای جذب سطحی و به ویژه ظرفیت جذب دارد که ناشی از بار سطحی جاذب، میزان یونیزاسیون مواد موجود در محلول و همچنین تفکیک گروه‌های عاملی موجود در جایگاه‌های جذب است. نتایج بررسی تاثیر pH بر فرایند جذب سطحی رنگ متیل اورانژ بیانگر این بود که با افزایش pH ظرفیت جذب کاهش می‌یابد، به گونه‌ای که بیشترین ظرفیت جذب در pH برابر ۲ مشاهده شد (نمودار ۱ (ب)). با توجه به نمودار ۱ (الف)، مشخص گردید که pH_{pzc} نانوذرات مغناطیسی نیکل، ۷ است. در نتیجه در $\text{pH} > 7$ سطح جاذب دارای بار منفی و در $\text{pH} < 7$ سطح جاذب با بار مثبت پوشیده می‌گردد. از طرفی رنگ متیل اورانژ یک ترکیب آنیونی است، بنابراین نیروی جاذبه الکترواستاتیکی بین جاذب و رنگ‌زا عامل اصلی افزایش ظرفیت جذب در شرایط اسیدی است. در pHهای بالا به دلیل وجود نیروهای دافعه الکترواستاتیکی بین مولکول‌های رنگ آنیونی و جایگاه‌های دارای بار منفی در سطح جاذب، عمل جذب مطلوب نیست. زیرا در pHهای قلیایی تولید گروه‌های عاملی هیدروکسید در محیط افزایش خواهد یافت که این موضوع منفی شدن بار الکتریکی سطح جاذب را به دنبال خواهد داشت، بنابراین برهم‌کنش ضعیفی و یا حتی نیروی دافعه بین رنگ‌زا و سطح جاذب ایجاد خواهد شد که باعث کاهش میزان جذب می‌شود. در پژوهشی که Gupta

در سال ۲۰۱۳ بر روی جذب رنگ متیل اورانژ از محلول آبی با استفاده از فیبر درخت انجیر عامل دار شده انجام داد، نتیجه گرفت که در pHهای پایین، بالاترین ظرفیت جذب رنگ متیل اورانژ مشاهده می‌شود (۳۰).

مقدار جاذب، عامل مهمی است که تعیین کننده ظرفیت جذب جاذب برای غلظت اولیه مشخص است. نتایج بررسی تاثیر مقدار جاذب بر فرایند جذب سطحی رنگ متیل اورانژ توسط نانوذرات مغناطیسی نیکل، بیانگر این بود که با افزایش دز جاذب از ۰/۰۹ به ۰/۰۴ g، میزان ظرفیت جذب رنگ نیز از ۷/۵ به ۲۴/۶ mg/g بهبود یافت (نمودار ۲). زیرا با افزایش دز جاذب، تعداد سایت‌های آزاد برای جذب افزایش می‌یابد، تا جایی که تمام مولکول‌های رنگ، جذب سایت‌های فعال بر روی سطح جاذب می‌شود و افزایش بیشتر دز جاذب (با ثابت ماندن غلظت رنگ) و در نتیجه افزایش بیشتر سطوح آزاد سبب خالی ماندن آن شده و به کار گرفته نمی‌شود. این نتایج با دستاورد پژوهش Lafi در سال ۲۰۱۵، که بر روی حذف رنگ متیل اورانژ از محیط آبی انجام شده و نتیجه گرفتند که حذف رنگ با افزایش میزان جاذب افزایش می‌یابد، مطابقت دارد (۳۱).

زمان تماس یکی از متغیرهای بسیار مهم در فرایند جذب سطحی است. نتایج بررسی تاثیر زمان تماس بر فرایند جذب سطحی رنگ متیل اورانژ توسط نانوذرات مغناطیسی نیکل بیانگر این است که با افزایش زمان تماس تا ۲۰ min، ظرفیت جذب رنگ افزایش یافته و در زمان‌های بالاتر ثابت شده است (نمودار ۳). بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که عملیات جذب در دو مرحله انجام می‌شود. مرحله اول که مرحله سریع جذب روی سطح جاذب و مرحله دوم، مرحله آهسته انتقال جرم داخلی است. در مرحله اول به سبب اینکه بیشتر سایت‌های جاذب خالی است، فرایند جذب به سرعت روی جاذب انجام می‌شود و با گذشت زمان و پر شدن تدریجی سایت‌ها نفوذ آنیون رنگی از بین آنیون‌های جذب شده و اتصال به سایت‌های خالی باعث کندتر شدن فرایند و در نهایت ثابت شدن روند جذب می‌شود. این نتایج با مطالعه Obeid و همکاران در سال

آن بود که مولکول‌های جذب شونده با یکدیگر برهم‌کنشی ندارند. همچنین مولکول‌های جذب شده بر روی سایت‌های مشخصی از جاذب قرار گرفته و در نهایت جذب رنگ توسط جاذب فقط به صورت تک لایه‌ای و یکنواخت اتفاق افتاده است. بیشترین ظرفیت جذب (q_m) بدست آمده براساس مدل لانگمویر برای جذب متیل اورانژ در دمای 25°C برابر با 135 mg/g جاذب است. در جدول ۳، بیشترین ظرفیت جذب نانوذرات مغناطیسی نیکل برای جذب متیل اورانژ با جاذب‌های دیگر مقایسه شده است. داده‌های جدول ۳ حاکی از آن است که بیشترین ظرفیت جذب نانوذرات مغناطیسی نیکل بیشتر از سایر جاذب‌ها است. همچنین مقدار عددی R_L در جدول ۱ نشان می‌دهد که در این مطالعه جذب مطلوبی صورت گرفته است. این نتایج با دستاورد پژوهش Yao و همکاران در سال ۲۰۱۱ که به منظور حذف رنگ متیل اورانژ از محلول آبی انجام شد و نتیجه گرفت که فرایند جذب سطحی از ایزوترم جذب لانگمویر تبعیت می‌کند، مطابقت دارد (۳۳).

۲۰۱۳، که بر روی حذف رنگ متیل اورانژ از محلول آبی انجام شد و نتیجه گرفتند که با افزایش زمان تماس ظرفیت جذب رنگ افزایش می‌یابد، مطابقت دارد (۳۲).

مدل‌های ایزوترم جذب، نشان‌دهنده رابطه تعادلی بین ماده جذب شده در سطح نانوذرات مغناطیسی نیکل و غلظت ماده جذب شونده باقیمانده در داخل محلول است. برای بدست آوردن اطلاعات در مورد مدل جذب سیستم مورد مطالعه، نتایج بر روی سه ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و تمکین اعمال شد (نمودار ۴). مقادیر R^2 و ثابت‌های مربوط به ایزوترم‌های جذب براساس نتایج بدست آمده از نمودارهای ایزوترم در جدول ۱ نشان داده شده است. همانطور که در جدول ۱ نشان داده شده است، ضریب همبستگی R^2 ایزوترم لانگمویر برابر با $0/995$ ، ایزوترم فروندلیچ برابر با $0/986$ و ایزوترم تمکین برابر با $0/925$ است. از میان R^2 های ارائه شده، بیشترین میزان برای ایزوترم لانگمویر است. مدل جذب لانگمویر برای جذب متیل اورانژ توسط جاذب مورد استفاده در این مطالعه، بیانگر

جدول ۳- مقایسه بیشترین ظرفیت جذب جاذب‌های مختلف مورد استفاده برای حذف رنگ متیل اورانژ

منبع	بیشترین ظرفیت جذب (mg/g)	جاذب
(۳۰)	۵۱/۵۵	فیبر درخت انجیر عامل دار شده
(۳۱)	۶۲/۵	ضایعات قهوه اصلاح شده
(۳۳)	۶۴	نانوتیوب کربن
(۳۴)	۷۷/۶	کرم ابریشم عامل دار شده با سورفاکتانت
(۳۵)	۲۱	پوست موز
مطالعه حاضر	۱۳۵	نانوذرات مغناطیسی نیکل

از محاسبات، تطابق بیشتری با داده‌ها نسبت به مدل شبه درجه اول دارد (نمودار ۵). این مدل نشانگر این موضوع است که جذب شیمیایی کنترل‌کننده فرایند جذب است. در پژوهش Chen و همکاران در سال ۲۰۱۱ بر روی حذف رنگ متیل اورانژ توسط کرم ابریشم عامل دار شده با سورفاکتانت، فرایند

براساس پارامترهای بدست آمده توسط دو مدل سینتیکی شبه درجه اول و دوم که در جدول ۲ ارائه شده‌اند، مدل شبه درجه دوم با داشتن R^2 برابر با $0/999$ برای تمامی غلظت‌های اولیه 40 ، 60 و 80 mg/L و همچنین مشابه بودن ظرفیت جذب بدست آمده از این مدل با ظرفیت جذب بدست آمده

نانوذره مشاهده می‌شود. نتایج آزمایش‌های مربوط به جذب رنگ نشان داد که بهترین شرایط برای جذب رنگ متیل اورانژ، pH برابر با ۲، زمان تماس ۲۰ min و مقدار جاذب ۰/۰۴ g بود. با توجه به ضرایب همبستگی R^2 ، داده‌های جذب از مدل سینتیکی شبه درجه دوم و داده‌های تعادلی از ایزوترم لانگمویر بهتر پیروی می‌کنند. براساس پارامترهای بدست آمده از مدل‌های سینتیکی و ایزوترمی مشخص گردید که جذب شیمیایی کنترل‌کننده فرایند جذب است. در مجموع نتایج حاصل از آزمایش‌ها مشخص کرد که نانوذرات مغناطیسی نیکل، ظرفیت جذب چشمگیری برای جذب رنگ آنیونی متیل اورانژ داشته و کاربرد آن در تصفیه پساب‌های حاوی این رنگ پیشنهاد می‌شود.

منابع

- Ghaedi M, Hajjati S, Mahmudi Z, Tyagi I, Agarwal S, Maity A, et al. Modeling of competitive ultrasonic assisted removal of the dyes – Methylene blue and Safranin-O using Fe₃O₄ nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*. 2015;268:28-37.
- Awual MR. A novel facial composite adsorbent for enhanced copper(II) detection and removal from wastewater. *Chemical Engineering Journal*. 2015;266:368-75.
- Ahmad MA, Alrozi R. Removal of malachite green dye from aqueous solution using rambutan peel-based activated carbon: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*. 2011;171(2):510-16.
- Gao H, Zhao S, Cheng X, Wang X, Zheng L. Removal of anionic azo dyes from aqueous solution using magnetic polymer multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent. *Chemical Engineering Journal*. 2013;223:84-90.
- Zhang Y-R, Wang S-Q, Shen S-L, Zhao B-X. A novel water treatment magnetic nanomaterial for removal of anionic and cationic dyes under severe condition. *Chemical Engineering Journal*. 2013;233:258-64.
- Jiang X, Sun Y, Liu L, Wang S, Tian X. Adsorption of C.I. Reactive Blue 19 from aqueous solutions by porous particles of the grafted chitosan. *Chemical Engineering Journal*. 2014;235:151-57.
- Wang X, Liu Z, Ye X, Hu K, Zhong H, Yu J, et al. A facile one-step approach to functionalized graphene

جذب از مدل شبه درجه دوم با ضرایب همبستگی ۰/۹۹۹ تبعیت بیشتری داشت (۳۴). از جمله محدودیت‌های پژوهش می‌توان به هزینه بالای سنتز نانوذرات مغناطیسی نیکل به عنوان جاذب آلاینده‌های محیطی اشاره نمود. همچنین پیشنهاد می‌شود، اثرات کاربرد این جاذب بر محیط زیست در مقایسه با سایر فناوری‌های رایج، مورد ارزیابی قرار گیرد.

نتیجه‌گیری

با توجه به مطالعه صورت گرفته، نانوذرات مغناطیسی نیکل که به روش هم‌رسوبی شیمیایی ساخته شده بودند در حذف رنگ آنیونی متیل اورانژ استفاده شدند. نتایج آنالیز EDX نمونه‌های تهیه شده، نشان داد که فقط نیکل، آهن و اکسیژن در نمونه‌های

- oxide-based hydrogels used as effective adsorbents toward anionic dyes. *Applied Surface Science*. 2014;308:82-90.
- Yu L, Luo Y-m. The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2014;2(1):220-29.
 - Xu Y-Y, Zhou M, Geng H-J, Hao J-J, Ou Q-Q, Qi S-D, et al. A simplified method for synthesis of Fe₃O₄@PAA nanoparticles and its application for the removal of basic dyes. *Applied Surface Science*. 2012;258(8):3897-902.
 - Ghaedi M, Mosallanejad N. Study of competitive adsorption of malachite green and sunset yellow dyes on cadmium hydroxide nanowires loaded on activated carbon. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014;20(3):1085-96.
 - Madrakian T, Afkhami A, Jalal NR, Ahmadi M. Kinetic and Thermodynamic Studies of the Adsorption of Several Anionic Dyes From Water Samples on Magnetite-Modified Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Separation Science and Technology*. 2013;48(17):2638-48.
 - Hassani A, Vafaei F, Karaca S, Khataee AR. Adsorption of a cationic dye from aqueous solution using Turkish lignite: Kinetic, isotherm, thermodynamic studies and neural network modeling. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014;20(4):2615-24.

13. İyim TB, Güçlü G. Removal of basic dyes from aqueous solutions using natural clay. *Desalination*. 2009;249(3):1377-79.
14. Shan R-r, Yan L-g, Yang K, Yu S-j, Hao Y-f, Yu H-q, et al. Magnetic Fe₃O₄/MgAl-LDH composite for effective removal of three red dyes from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*. 2014;252:38-46.
15. Cheung WH, Szeto YS, McKay G. Enhancing the adsorption capacities of acid dyes by chitosan nano particles. *Bioresource Technology*. 2009;100(3):1143-48.
16. Jiang L, Liu P, Zhao S. Magnetic ATP/FA/Poly(AA-co-AM) ternary nanocomposite microgel as selective adsorbent for removal of heavy metals from wastewater. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2015;470:31-38.
17. Gholamvaisy D, Azizian S, Cheraghi M. Preparation of Magnetic-Activated Carbon Nanocomposite and Its Application for Dye Removal from Aqueous Solution. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2014;35(9):1264-69.
18. Ribeiro RS, Fathy NA, Attia AA, Silva AMT, Faria JL, Gomes HT. Activated carbon xerogels for the removal of the anionic azo dyes Orange II and Chromotrope 2R by adsorption and catalytic wet peroxide oxidation. *Chemical Engineering Journal*. 2012;195-196:112-21.
19. Sivakumar P, Ramesh R, Ramanand A, Ponnusamy S, Muthamizhchelvan C. Synthesis, studies and growth mechanism of ferromagnetic NiFe₂O₄ nanosheet. *Applied Surface Science*. 2012;258(17):6648-52.
20. Patil JY, Nadargi DY, Gurav JL, Mulla IS, Suryavanshi SS. Synthesis of glycine combusted Ni-Fe₂O₄ spinel ferrite: A highly versatile gas sensor. *Materials Letters*. 2014;124:144-47.
21. Khosravi I, Eftekhari M. Characterization and evaluation catalytic efficiency of NiFe₂O₄ nano spinel in removal of reactive dye from aqueous solution. *Powder Technology*. 2013;250:147-53.
22. Teymourian H, Salimi A, Khezrian S. Fe₃O₄ magnetic nanoparticles/reduced graphene oxide nanosheets as a novel electrochemical and bioelectrochemical sensing platform. *Biosensors and Bioelectronics*. 2013;49:1-8.
23. Wang L, Li J, Wang Y, Zhao L, Jiang Q. Adsorption capability for Congo red on nanocrystalline MFe₂O₄ (M= Mn, Fe, Co, Ni) spinel ferrites. *Chemical Engineering Journal*. 2012;181:72-79.
24. Hou X, Feng J, Liu X, Ren Y, Fan Z, Wei T, et al. Synthesis of 3D porous ferromagnetic NiFe₂O₄ and using as novel adsorbent to treat wastewater. *Journal of colloid and interface science*. 2011;362(2):477-85.
25. Sivakumar P, Ramesh R, Ramanand A, Ponnusamy S, Muthamizhchelvan C. Synthesis and characterization of NiFe₂O₄ nanoparticles and nanorods. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013;563:6-11.
26. Azizian S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2004;276(1):47-52.
27. Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*. 1918;40(9):1361-403.
28. Freundlich H, Heller W. The Adsorption of cis- and trans-Azobenzene. *Journal of the American Chemical Society*. 1939;61(8):2228-30.
29. Temkin M, Pyzhev V. Recent modifications to Langmuir isotherms. *Acta Physicochimica USSR*. 1940;12:217-222.
30. Gupta VK, Pathania D, Sharma S, Agarwal S, Singh P. Remediation and recovery of methyl orange from aqueous solution onto acrylic acid grafted Ficus carica fiber: Isotherms, kinetics and thermodynamics. *Journal of Molecular Liquids*. 2013;177:325-34.
31. Lafi R, Hafiane A. Removal of methyl orange (MO) from aqueous solution using cationic surfactants modified coffee waste (MCWs). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2016;58:424-33.
32. Obeid L, Bée A, Talbot D, Jaafar SB, Dupuis V, Abramson S, et al. Chitosan/maghemite composite: A magsorbent for the adsorption of methyl orange. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2013;410:52-58.
33. Yao Y, Bing H, Feifei X, Xiaofeng C. Equilibrium and kinetic studies of methyl orange adsorption on multiwalled carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal*. 2011;170(1):82-89.
34. Chen H, Zhao J, Wu J, Dai G. Isotherm, thermodynamic, kinetics and adsorption mechanism studies of methyl orange by surfactant modified silkworm exuviae. *Journal of Hazardous Materials*. 2011;192(1):246-54.
35. Annadurai G, Juang R-S, Lee D-J. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*. 2002;92(3):263-74.



Available online: <http://ijhe.tums.ac.ir>

Original Article



Removal of Methyl Orange Dye from Aqueous Solutions using NiFe₂O₄ Nanoparticles: Equilibrium and Kinetic Studies

S Sobhanardakani¹, R Zandipak^{2,*}

1. Department of the Environment, College of Basic Sciences, Hamedan Branch, Islamic Azad University, Hamedan, Iran

2. Young Researchers and Elite Club, Hamedan Branch, Islamic Azad University, Hamedan, Iran

ARTICLE INFORMATION:

Received: 9 March 2016

Revised: 28 May 2016

Accepted: 7 June 2016

Published: 18 September 2016

Key words: NiFe₂O₄ Nanoparticles, Methyl orange, Adsorption, Isotherm

*Corresponding Author:

raziyeh.zandi@yahoo.com

Tel: 08134494170 - 09393172286

ABSTRACT

Background and Objective: Dyes are important pollutants that lead to producing serious hazards to human, other animals and organisms. Dyes are not biodegradable by aerobic treatment processes. Therefore, their removal from industrial effluents before discharging into the environment requires extreme and great attention. The aim of this research was to evaluate removal efficacy of methyl orange dye from aqueous solutions using NiFe₂O₄ nanoparticles.

Materials and Methods: This study was an empirical investigation in which NiFe₂O₄ nanoparticles were synthesized by co-precipitation method and were used as an adsorbent for the removal of methyl orange from aqueous solution. NiFe₂O₄ nanoparticles were characterized using X-Ray Diffraction (XRD), Transmission Electronic Microscopy (TEM), pH_{pzc} and SEM-EDX elemental analysis methods. Experiments were conducted discontinuously using 20 mL methyl orange solution of 40 mg/L. The effect of variables such as pH (2-8), amount of adsorbent (0.009-0.07 g) and contact time (2-70 min) on the efficacy of dye removal was studied. Finally, experimental data were compared by Langmuir, Freundlich, and Temkin isotherms and pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models.

Results: TEM images showed that the NiFe₂O₄ nanoparticles had spherical shapes with the size of 12 nm. The results indicated that removal efficiency increased up to 0.04 g adsorbent and 20 min contact time. The optimum pH for methyl orange removal was 2. Moreover, under these conditions, the adsorption process followed the Langmuir adsorption isotherm with a correlation coefficient of 0.995 and pseudo-second-order kinetic model with a correlation coefficient of 0.999. Also, the maximum adsorption capacity of the prepared adsorbent was 135 (mg/g) for Langmuir isotherm.

Conclusion: The NiFe₂O₄ nanoparticles are effective and available adsorbents for the removal of methyl orange from industrial wastewater.

Please cite this article as: Sobhanardakani S, Zandipak R. Removal of methyl orange dye from aqueous solutions using NiFe₂O₄ nanoparticles: equilibrium and kinetic studies. Iranian Journal of Health and Environment. 2016;9(2):247-58.