

## Efficiency of Cobalt Ferrite and Modified Cobalt Ferrite Magnetic Nanoparticles in Removal of Direct Red 23 from Aqueous Solutions: Isotherm and Adsorption Study

Yavari S<sup>1</sup>, Mohammad N<sup>2</sup>, Shahmoradi B<sup>3</sup>, Gharibi F<sup>4</sup>, Maleki A\*<sup>5</sup>

1. Environmental Health Research Center, Kurdistan University of Medical Sciences, Sanandaj, Iran
  2. Assistant Prof., Institute for Color Science and Technology Tehran, Tehran, Iran
  3. Assistant Prof., Environmental Health Research Center, Kurdistan University of Medical Sciences, Sanandaj, Iran
  4. Master of Science, Deputy of Research, Kurdistan University of Medical Sciences, Sanandaj, Iran
  5. Professor, Environmental Health Research Center, Kurdistan University of Medical Sciences, Sanandaj, Iran.
- \* *Corresponding author.* Tel: +988733626969 Fax: +988733615131 E-mail: maleki43@yahoo.com

Received: Jun 29, 2014 Accepted: Feb 15, 2016

### ABSTRACT

**Background & objectives:** Discharge of dye containing effluent into water resources can pose hazardous effects to the environment and human health because of their carcinogenic, mutagenic, and toxic nature. The present research was performed to study the efficiency of cobalt ferrite magnetic nanoparticles and its modified type in removing Direct Red 23 from aqueous solutions.

**Methods:** In this applicable study magnetic nanoparticle of cobalt ferrite and modified cobalt ferrite were synthesized. Direct Red 23 dye was selected as a model to evaluate decolorization potential of the adsorbent. The effects of parameters such as initial dye concentrations (50-200 mg/L), adsorbent dose (0.1-0.4 g/L), pH (2-10) and the effect of inorganic salts (NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaHCO<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) on the adsorption process were also studied. Langmuir, Freundlich, and Tempkin isotherm models were applied for data evaluation.

**Results:** Maximum efficiencies of cobalt ferrite magnetic nanoparticles and modified cobalt ferrite magnetic nanoparticles for dye removal were 14.45 and 81%, respectively. The maximum adsorption capacity of modified cobalt ferrite magnetic nanoparticles for Direct Red 23 was 188.6792 mg/g of adsorbent. Adsorption of dye on modified adsorbent followed Langmuir isotherm.

**Conclusion:** Based on the obtained results, it is concluded that modified cobalt ferrite magnetic nanoparticles can be used as an effective adsorbent for removal of Direct Red 23 form colored effluents.

**Keywords:** Nanoparticle; Cobalt Ferrite; Aqueous Solution; Isotherms; Direct Red 23; Dye.

## بررسی کارایی نانوذرات مغناطیسی فریت کبالت و فریت کبالت اصلاح شده بر رنگبری رنگزای دایرکت قرمز ۲۳ از محلول‌های آبی - مطالعه ایزوترم و جذب

سارا یآوری<sup>۱</sup>، نیاز محمد محمودی<sup>۲</sup>، بهزاد شاهمرادی<sup>۳</sup>، فردین غریبی<sup>۴</sup>، افشین ملکی<sup>۵\*</sup>

۱. کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سنندج، ایران  
 ۲. استادیار مهندسی شیمی نساجی، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران ۳. استادیار، مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سنندج، ایران ۴. کارشناسی ارشد، مدیریت خدمات بهداشتی، معاونت تحقیقات، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سنندج، ایران ۵. استاد، مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سنندج، ایران  
 \* نویسنده مسئول. تلفن: ۰۸۷ ۳۳۶۲۶۹۶۹ فکس: ۰۸۷۳۳۶۱۵۱۳۱ ایمیل: maleki43@yahoo.com

### چکیده

**زمینه و هدف:** تخلیه پساب‌های حاوی رنگ‌زاهای به منابع آبی به دلیل ویژگی‌های سرطان زایی، جهش زایی و ماهیت سمی در آب می‌تواند آثار زیانباری بر سلامت انسان و محیط زیست بگذارد. مطالعه حاضر، با هدف بررسی کارایی نانوذرات مغناطیسی فریت کبالت و فریت کبالت اصلاح شده بر رنگبری رنگزای دایرکت قرمز ۲۳ از محلول‌های آبی انجام پذیرفت.

**روش کار:** این تحقیق، یک مطالعه کاربردی- توسعه‌ای است که طی آن نانوذرات مغناطیسی فریت کبالت و فریت کبالت اصلاح شده سنتز گردید. از رنگزای دایرکت قرمز ۲۳ به عنوان مدل جهت بررسی قابلیت رنگبری جاذب استفاده گردید. تاثیر متغیرهای موثر بر فرایند جذب مانند غلظت اولیه رنگزا (۲۰۰-۵۰ میلی گرم در لیتر)، مقدار جاذب (۴-۰/۱ گرم در لیتر)، pH (۱۰-۲) و اثر نمک‌های معدنی (سدیم کلراید، سدیم سولفات، سدیم بی‌کربنات و سدیم کربنات) نیز بررسی شد. جهت ارزیابی داده‌ها از مدل‌های ایزوترمی لانگمویر، فرن‌دلیچ و تمپکین استفاده گردید.

**یافته‌ها:** حداکثر راندمان رنگبری توسط نانوذرات مغناطیسی فریت کبالت و فریت کبالت اصلاح شده به ترتیب ۱۴/۴۵ و ۸۱ درصد بدست آمد. حداکثر ظرفیت جذب برای دایرکت قرمز ۲۳ بر روی نانوذرات مغناطیسی فریت کبالت اصلاح شده معادل ۱۸۸/۶۷۹۲ میلی گرم در گرم بدست آمد. همچنین جذب رنگزا روی جاذب اصلاح شده از ایزوترم لانگمویر پیروی می‌کند.

**نتیجه‌گیری:** با توجه به نتایج بدست آمده به نظر می‌رسد که نانوذرات مغناطیسی فریت کبالت اصلاح شده می‌تواند به عنوان جاذبی مناسب جهت رنگبری رنگزای دایرکت قرمز ۲۳ از پساب‌های رنگی مورد استفاده قرار گیرد.

**واژه‌های کلیدی:** نانوذرات، فریت کبالت، محلول‌های آبی، ایزوترم، رنگزای دایرکت قرمز ۲۳، رنگزا

دریافت: ۹۳/۴/۸ پذیرش: ۹۴/۱۱/۲۶

### مقدمه

به علت استفاده از تقریباً ده هزار نوع رنگ، کمیت و کیفیت پساب آن همواره باعث نگرانی دولتها بوده است (۳،۲). صنایع نساجی مقادیر زیادی از آب را طی مراحل رنگرزی، چاپ و شستشو مصرف می‌کنند (۴)، به طوری که میزان مصرف آب در این صنایع بین ۲۵ تا ۲۵۰ متر مکعب به ازاء هر تن محصول (با توجه به نوع فرایند تولید) می‌باشد (۵). بررسی‌ها نشان می‌دهد سالانه حدود ۴۰ میلیون تن منسوجات در

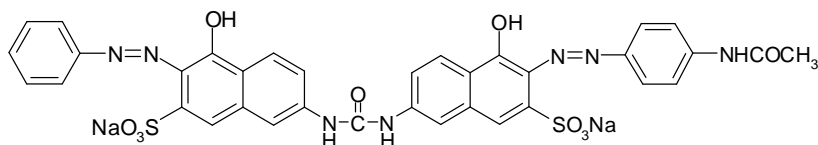
امروزه صنایع مختلف با سرعت بسیار زیاد در حال توسعه هستند. ولی عمدتاً به بعد اقتصادی آنها توجه شده و پیامدهای زیست محیطی در بسیاری از موارد نادیده گرفته می‌شود. از جمله صنایعی که باید به تصفیه پساب‌های آن توجه خاصی داشت، صنایع نساجی و رنگرزی می‌باشد (۱). صنایع نساجی یکی از مهمترین صنایع در چند دهه گذشته بوده که

مغناطیسی می‌تواند جاذب مناسبی برای آلاینده‌های آب باشد. گزارش‌های بسیاری در مورد استفاده از انواع مختلف نانوذرات مغناطیسی برای حذف و جداسازی رنگها (۱۶-۱۲) و یون‌های فلزی منتشر شده است (۲۰-۱۷). نانوذرات مغناطیسی فریت کبالت ( $\text{COFe}_2\text{O}_4$ ) با ساختار اسپینلی، پایداری شیمیایی قابل توجهی داشته و در زمینه‌های مختلف مورد استفاده قرار گرفته است (۲۱، ۲۲). افخمی و همکاران، نانوذرات مغناطیسی ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) را به روش هم‌رسوبی سنتز نموده و راندمان بالایی را در حذف رنگزای کنگو قرمز به نمایش گذاشتند (۲۳). در مطالعه دیگری که توسط گیری و همکاران انجام شد، استفاده از نانوذرات مغناطیسی برای رنگبری رنگزاهای کاتیونی و آنیونی نتایج قابل توجهی را نشان داد (۲۴). در این پژوهش، کاربرد نانوذرات فریت کبالت و فریت کبالت اصلاح شده برای حذف رنگزای دایرکت قرمز ۲۳ (DR23) مورد مطالعه قرار گرفت و پارامترهای مؤثر بر رنگبری از قبیل غلظت جاذب، غلظت رنگزا، pH محلول و اثر نمک‌های مختلف بر میزان حذف رنگزا بررسی گردید.

### روش کار

این تحقیق، یک مطالعه کاربردی- توسعه‌ای است که ضمن سنتز نانوذرات فریت کبالت به بررسی کارایی آن در حذف مواد رنگزا بر روی نمونه‌های سنتتیک حاوی غلظت‌های مختلفی از رنگزا که به حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر و به تعداد مورد نیاز آزمایشات تهیه گردید، پرداخته است. رنگزای مورد استفاده در این مطالعه، رنگزای دایرکت قرمز ۲۳ است که از شرکت سیبا تهیه شد و بدون خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفت. ساختار شیمیایی و خصوصیات این رنگزا در شکل ۱ و جدول ۱ نشان داده شده است. سایر مواد مورد استفاده مربوط به شرکت مرک آلمان است.

دنیا تولید می‌شود و پساب تولیدی این صنایع حدود ۴ تا ۸ میلیون متر مکعب در سال می‌باشد (۶). نسبت BOD/COD در پساب این صنایع که حدود ۰/۲۵ است که نشان می‌دهد که اکثر ترکیبات موجود در پساب خروجی این واحدها، قابلیت تجزیه بیولوژیکی نداشته و حتی ممکن است برای موجودات زنده نیز سمی باشد (۷، ۸). حذف رنگزا از پساب معمولاً با روش‌های فیزیکی، فیزیکی- شیمیایی، بیولوژیکی و یا شیمیایی انجام می‌پذیرد (۹). کارآمدترین روش جهت حذف رنگزاهای سنتتیک از پساب‌های صنعتی، فرایند جذب می‌باشد، زیرا ترکیبات رنگی موجود در فاضلاب، به سادگی به فاز جامد منتقل می‌شود. از طرفی، ماده جاذب مورد استفاده می‌تواند مجدداً احیا شده و در فرایند جذب مورد استفاده قرار گیرد و یا اینکه پس از استفاده در محلی خشک بدون تماس مستقیم با محیط نگهداری شود. همچنین ثابت شده است که فرایند جذب به دلیل صرفه اقتصادی، سهولت طراحی و بهره‌برداری و عدم حساسیت به ترکیبات سمی، یک روش تصفیه مطمئن می‌باشد. اما در عین حال استفاده از جاذب‌های گران قیمت، خود می‌تواند یک عامل محدودکننده محسوب شود (۱۰). علاوه بر این بازیافت این جاذب‌ها در سیستم‌های غیرهمگن هنوز یک چالش بزرگ است. در سال‌های اخیر برای غلبه بر این مشکل تکنیک‌های جداسازی مختلفی از جمله ته نشینی، سانتریفوژ و فیلترهای غشایی توسعه یافته‌اند. متاسفانه هزینه‌های بالای بهره‌برداری، تکنیک‌های پیچیده و مشکل استفاده طولانی مدت از این تجهیزات، از جمله محدودیت‌هایی است که تصفیه آب را با مشکل مواجه کرده است. جداسازی مغناطیسی به عنوان روشی مؤثر و اقتصادی می‌تواند گزینه مناسبی در مقایسه با روش‌های سانتریفوژ و فیلتراسیون باشد (۱۱). نانوذرات مغناطیسی به دلیل خصوصیات همچون سطح بالا و جداسازی آسان تحت میدان‌های



شکل ۱. ساختار شیمیایی رنگزای دایرکت قرمز ۲۳

جدول ۱. خصوصیات رنگزای دایرکت قرمز ۲۳

نوع رنگزا	طول موج حداکثر	وزن مولکولی (گرم در مول)	فرمول مولکولی	کلاس شیمیایی
C. I. Direct red 23	۴۹۲/۵	۸۱۳/۷۳	C <sub>35</sub> H <sub>25</sub> N <sub>7</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>10</sub> S <sub>2</sub>	Double azo class

اندازه گیری pH توسط متر مدل WTW-340I صورت گرفت. اسپکتروفوتومتر 2021 CECIL جهت اندازه گیری تغییرات غلظت رنگزا در طول موج ۴۹۲/۵ نانومتر مورد استفاده قرار گرفت. سنتز نانوذرات مغناطیسی فریت کبالت (CFN) به روش هم رسوبی انجام شد (۲۵). بدین منظور ۱۳/۴ گرم از Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O (نیترات آهن) و ۴/۸۳۱ گرم CO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (نیترات کبالت) به ترتیب در ۲۰ و ۳۰ میلی لیتر آب مقطر حل شده و به تدریج به مخلوط حاوی ۴/۲ گرم سود در ۷۰ میلی لیتر آب مقطر و ۴ میلی لیتر اتیلن دی آمین، اضافه شد. این محلول به مدت ۴۵ دقیقه تحت دمای ۹۰ درجه سلیسیوس تا تشکیل کی لیت کامل در حین هم خوردن بر روی همزن، حرارت دید. سپس مخلوط نانوذرات چندین بار با آب مقطر شسته شد تا ناخالصی‌های آن خارج شود. نانوذرات پس از خشک شدن در آون و خرد شدن در آسیاب به صورت پودر درآمد و در بوته آلومینا به مدت یک ساعت در کوره با دمای ۶۰۰ درجه سلیسیوس و با نرخ حرارتی ۱۰ درجه سلیسیوس در دقیقه قرار گرفتند. به منظور افزایش کارایی فرآیند جذب، اصلاح سطح فریت کبالت نیز انجام شد. برای این منظور از سطح فعال کاتیونی (3-(Triethoxysilyl)-Propylamine) خریداری شده از شرکت مرک آلمان استفاده شد. به منظور اصلاح سطح، ۲ میلی لیتر از N-(2-Amin6-ethyl)3-aminopropyltri-methoxy-

silan(3-Triethoxysilyl)-propylamin) به محلول حاوی ۲۰ میلی لیتر اتانول، یک میلی لیتر آب مقطر و یک گرم نانوذرات مغناطیسی، اضافه شد. سپس مخلوط حاصل به مدت سه ساعت به روی همزن و در دمای محیط هم زده شد. نانوذرات اصلاح شده فریت کبالت (ACFN) توسط آهنربا از مخلوط خارج شده و چندین بار به وسیله آب مقطر جهت خروج سطح فعال‌های اضافی و جذب نشده، شسته شد.

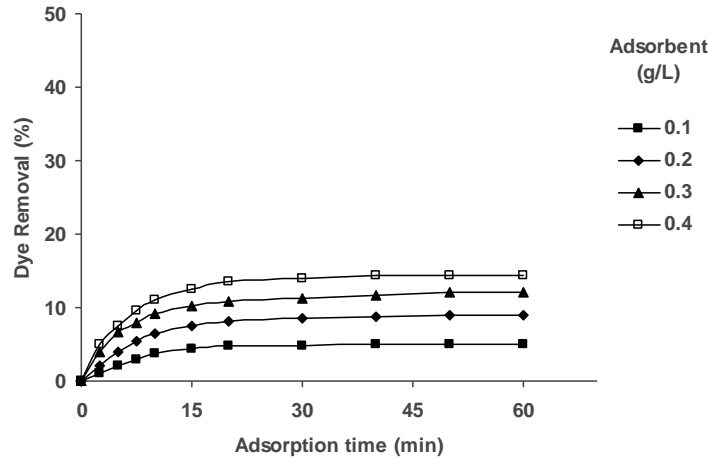
آزمایشات جذب با تعیین پارامترهای عملیاتی شامل دوز جاذب (۰/۱ تا ۰/۴ گرم بر لیتر) و غلظت رنگزا (۵۰ تا ۲۰۰ میلی گرم در لیتر) بر اساس نتایج بدست آمده از مطالعات مشابه انتخاب گردید، pH بین ۲ تا ۱۰ با استفاده از اسید کلریدریک و سدیم هیدروکسید تنظیم گردید، زمان جذب بر اساس آزمایشات اولیه بین ۰ تا ۶۰ دقیقه انتخاب گردید. همچنین اثر نمک (سدیم کلراید، سدیم سولفات، سدیم بیکربنات و سدیم کربنات) با غلظت ۰/۰۲ مول بر کارایی جذب مورد بررسی قرار گرفت. در تمامی آزمایشات در دمای ۲۵ درجه سلیسیوس و سرعت همزن ۲۰۰ دور بر دقیقه انجام شد. در پایان هر فرایند جذب، نمونه‌های سانتریفوژ شد و سپس غلظت رنگزا تعیین شد.

Downloaded from healthjournal.arums.ac.ir at 18:53 IRST on Sunday September 24th 2017

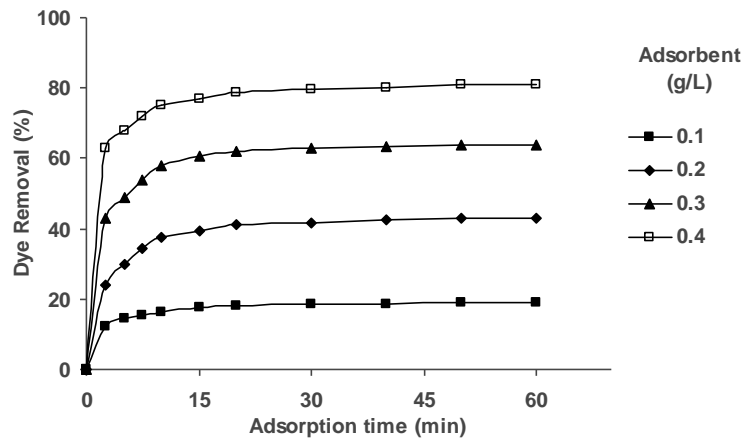
**یافته‌ها**

مقدار جاذب و تعیین مقدار بهینه آن از پارامترهای بسیار مهم در فرایند جذب است. نمودار حذف رنگ در برابر زمان در مقادیر مختلف نانوذرات مغناطیسی فریت کبالت و نانوذرات مغناطیسی فریت

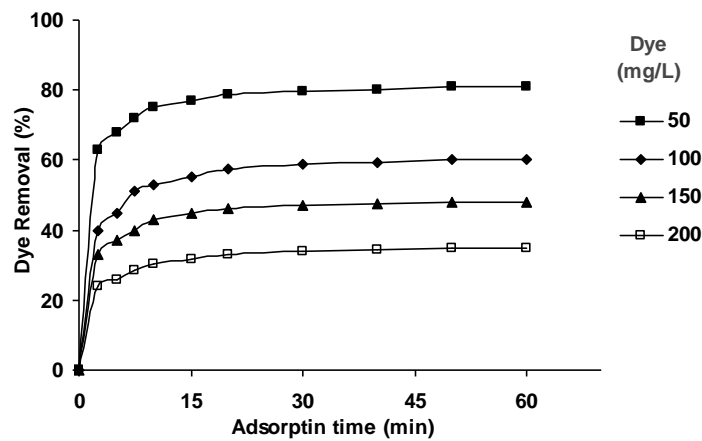
کبالت اصلاح شده در اشکال ۲ و ۳ نمایش داده شده است. تاثیر غلظت رنگزا بر بازده رنگبری نیز مطالعه گردید و نتایج آن در شکل ۴ ارائه شده است.



شکل ۲. تاثیر مقدار نانوذرات مغناطیسی فریت کبالت و زمان تماس بر فرایند رنگبری DR23 (غلظت اولیه ماده رنگزا ۵۰ میلی گرم در لیتر، زمان ۶۰ دقیقه و pH=۲)



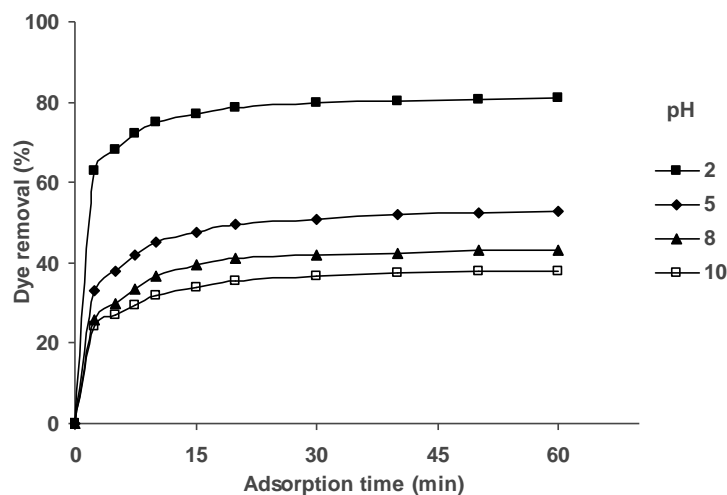
شکل ۳. تاثیر مقدار نانوذرات مغناطیسی فریت کبالت اصلاح شده و زمان تماس بر فرایند رنگبری DR23 (غلظت اولیه ماده رنگزا ۵۰ میلی گرم در لیتر، زمان ۶۰ دقیقه و pH=۲)



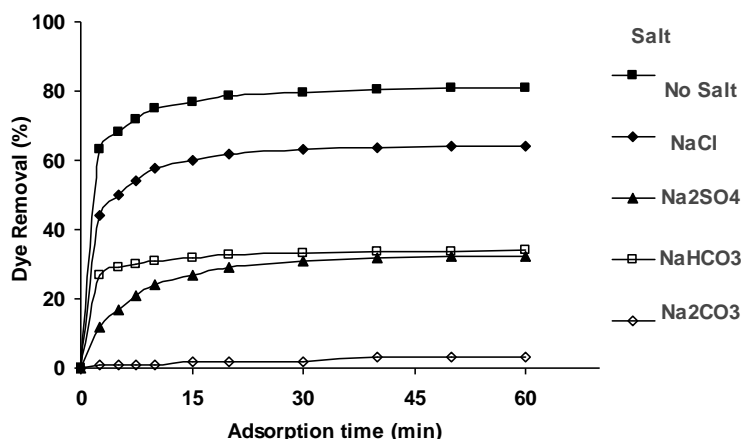
شکل ۴. تاثیر غلظت رنگزا و زمان تماس بر فرایند رنگبری DR23 با نانوذرات مغناطیسی فریت کبالت اصلاح شده (مقدار جاذب ۰/۴ گرم در لیتر، زمان ۶۰ دقیقه و pH=۲)

نشان داد که ظرفیت جذب و راندمان حذف رنگزا توسط جاذب با زمان رابطه مستقیم دارد، به طوری که میزان رنگبری در ابتدا بسیار زیاد است و بعد شیب نمودار کاهش یافته و در زمان حدود ۱ ساعت به تعادل می‌رسد.

نتایج اثر pH بر میزان رنگبری با جاذب نانوذرات مغناطیسی فریت کبالت اصلاح شده در شکل ۵ نشان داده شده است. مشخص است که ظرفیت جذب با افزایش pH کاهش می‌یابد. در رنگزاهای آنیونی حداکثر جذب در pH اسیدی (pH=۲) اتفاق می‌افتد. در خصوص تاثیر زمان تماس بر میزان رنگبری نتایج



شکل ۵. تاثیر pH و زمان تماس بر میزان رنگبری DR23 توسط نانوذرات مغناطیسی فریت کبالت اصلاح شده (مقدار جاذب ۰/۴ گرم در لیتر، غلظت اولیه ماده رنگزا ۵۰ میلی‌گرم در لیتر و زمان ۶۰ دقیقه)



شکل ۶. تاثیر نمک و زمان تماس بر فرایند رنگبری DR23 با نانوذرات مغناطیسی فریت کبالت اصلاح شده (مقدار جاذب ۰/۴ گرم در لیتر، غلظت اولیه ماده رنگزا ۵۰ میلی گرم در لیتر، زمان ۶۰ دقیقه و pH=۲)

که در روابط ذکر شده:

$q_e$ : میزان رنگ جذب شده در واحد جرم جاذب (میلی گرم در گرم)

$C_e$ : غلظت رنگ باقی مانده در محلول بعد از رسیدن به حالت تعادل (میلی گرم در لیتر)

$Q_0$ : حداکثر رنگ جذب شده (ظرفیت جذب) (میلی گرم در گرم)

$K_1$ : ثابت لانگمویر

$n$  و  $K_f$ : ثابت فروندلیچ

$K_t$  و  $B_1$ : ثابت تمپکین

نمودارهای جذب توسط معادلات لانگمویر، فروندلیچ

و تمپکین در شکل‌های ۷ تا ۹ نشان داده شده است.

جدول ۲ نیز نشان دهنده ضرایب معادلات لانگمویر،

فروندلیچ و تمپکین است.

در خصوص تاثیر حضور نمک‌های معدنی بر فرایند رنگبری از نمک‌های سدیم کلراید، سدیم سولفات، سدیم بیکربنات و سدیم کربنات در غلظت ۰/۰۲ مول استفاده شد. نتایج این بررسی در شکل ۷ نمایش داده شده است و مشخص شد که حضور نمک‌ها باعث کاهش راندمان رنگبری شده است. جهت تحلیل نتایج جذب و بررسی ایزوترم‌های آن ۳ مدل لانگمویر (رابطه ۱)، فروندلیچ (رابطه ۲) و تمپکین (رابطه ۳) بررسی شدند. معادلات این مدل‌ها به ترتیب به صورت زیر است (۲۸-۲۶).

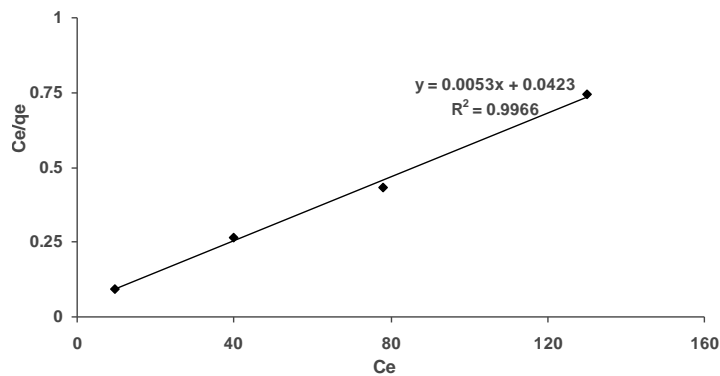
$$C_e/q_e = (1/K_1 Q_0) + (C_e/Q_0) \quad (1)$$

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_f + 1/n \text{ Log } C_e \quad (2)$$

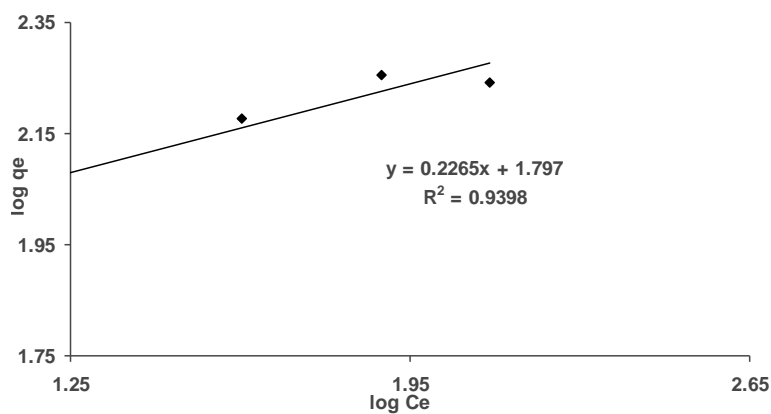
$$q_e = B_1 \text{Ln} K_t + B_1 \text{Ln} C_e \quad (3)$$

جدول ۲. پارامترها و ضرایب همبستگی مدل‌های ایزوترم جذب رنگزای DR23 بر روی نانوذرات مغناطیسی فریت کبالت اصلاح شده

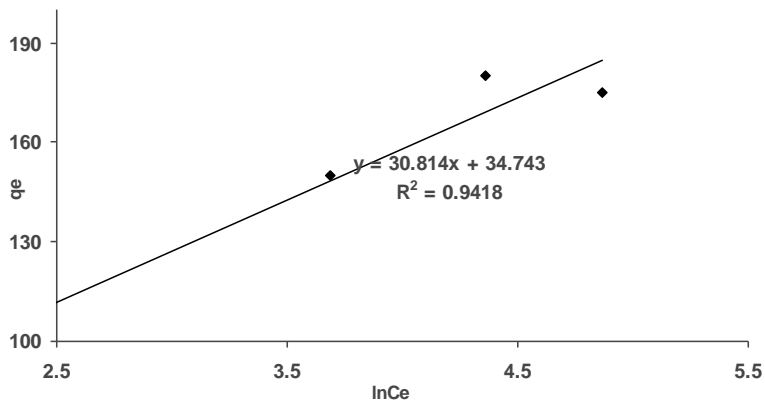
تمپکین				فروندلیچ			لانگمویر			
$R^2$	$K_t$	$b$	$B1$	$R^2$	$K_f$	$1/n$	$R^2$	$R_L$	$K_L$	$Q_0$
۰/۹۴۲	۳/۰۷۷۳	۸۰/۴۰۴۱	۳۰/۸۱۴	۰/۹۴	۶۲/۶۶۱۴	۰/۲۲۶۵	۰/۹۹۷	-۰/۱۳۷۶	-۰/۱۲۵۳	۱۸۸/۶۸



شکل ۷. نمودار ایزوترم جذب DR23 توسط نانوذرات مغناطیسی فریت کبالت اصلاح شده بر اساس مدل لانگمویر



شکل ۸. نمودار ایزوترم جذب DR23 توسط نانوذرات مغناطیسی فریت کبالت اصلاح شده بر اساس مدل فروندلیچ



شکل ۹. نمودار ایزوترم جذب DR23 توسط نانوذرات مغناطیسی فریت کبالت اصلاح شده بر اساس مدل تمپکین

### بحث

جذب رنگ افزایش می‌یابد که می‌تواند به افزایش میزان مساحت سطحی جاذب و قابلیت دسترسی مولکول‌های ماده رنگزا به سایت‌های جذب مربوط باشد. با این حال باید اشاره نمود که افزایش بیشتر مقدار جاذب تاثیر چندانی در حذف رنگ ندارد، زیرا

در خصوص تاثیر دوز جاذب بر میزان رنگبری مشاهده می‌شود با افزایش مقدار جاذب، مقدار حذف ماده‌ی رنگزا افزایش می‌یابد. این امر نشان می‌دهد که با افزایش مقدار جاذب تعداد سایت‌های



با اینکه مقدار جاذب افزایش یافته است ولی مقدار ماده رنگزا در سیستم ثابت است و این مقدار ماده رنگزا به مقدار مشخصی از جاذب نیاز دارد و افزایش بیش از این مقدار جاذب تنها هدر دادن جاذب است (۳۰،۲۹). همچنین مقایسه دو شکل ۲ و ۳ نشان می‌دهد که حذف رنگزا توسط فریت کبالت اصلاح شده خیلی بیشتر از فریت کبالت است. نتیجه حاصل به دلیل وجود گروه‌های  $\text{NH}_2$  در سطح فریت کبالت اصلاح شده است که با کاهش pH محیط به گروه‌های  $\text{NH}_3^+$  تبدیل شده و می‌تواند با گروه‌های  $\text{SO}_3^-$  در سطح رنگزا پیوند الکترواستاتیک ایجاد کند (۳۱). نتایج تاثیر غلظت رنگزا بر بازده رنگبری در شکل ۴ نشان می‌دهد که با افزایش غلظت رنگزا، مقدار رنگزای جذب شده روی جاذب افزایش می‌یابد. این پدیده به خاطر افزایش نیرومحرکه گرادیان غلظت با غلظت اولیه بالاتر رنگزا است. در غلظت‌های پایین، سرعت فرایند جذب روی جاذب زیاد است و به سرعت به تعادل می‌رسد که به دلیل کم بودن تعداد مولکول‌های ماده رنگزا و تشکیل پوششی تک لایه از آنها در سطح خارجی جاذب است. به بیان دیگر، در غلظت‌های پایین‌تر، نسبت تعداد مولکول‌های رنگزا به مکان‌های جذب در دسترس کم است در نتیجه مقدار جذب مستقل از غلظت اولیه خواهد بود. در حالی که در غلظت‌های بالاتر، این نسبت زیاد بوده و جذب به غلظت اولیه بستگی دارد. همچنین در غلظت‌های بالا مقاومت در برابر حذف رنگ با افزایش نیروی محرکه در انتقال جرم کاهش می‌یابد که در این شرایط به نظر نمی‌رسد که مولکول‌های رنگزا در سطح خارجی جاذب به صورت تک لایه جذب شوند (۳۲).

در رابطه با تاثیر pH همانطور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، در رنگزاهای آنیونی حداکثر جذب در pH اسیدی (۲ = pH) اتفاق می‌افتد. در pH اسیدی به دلیل تبدیل گروه‌های  $\text{NH}_2$  در سطح فریت کبالت به گروه‌های  $\text{NH}_3^+$  جاذبه الکترواستاتیک با گروه‌های  $\text{SO}_3^-$  در سطح رنگزا ایجاد می‌شود. ولی در pHهای قلیایی گروه‌های بین جاذب و رنگزا دافعه الکترواستاتیک تولید کرده و باعث کاهش میزان حذف رنگزا می‌شود (۳۳). یکی دیگر از پارامترهای موثر در جذب سطحی، زمان تماس می‌باشد. فرایند جذب از دو مرحله تشکیل می‌شود که در مرحله اول، جذب سریع است و مقدار قابل توجهی از جذب ماده رنگزا در این مرحله از فرایند صورت می‌گیرد و پس از آن در فاز کند، روند جذب آهسته می‌شود تا اینکه در یک زمان مشخص به مقدار ثابتی (حالت تعادل) می‌رسد. در این لحظه مقدار رنگزای جذب شده با مقدار رنگزای واجذب شده در حالت تعادل دینامیکی قرار دارند. این امر به دلیل آن است که در مراحل اولیه جذب سطحی، تعداد مکان‌های سطحی خالی در دسترس زیاد می‌باشند و با گذشت زمان از تعداد این مکان‌ها کاسته شده و سطح جاذب توسط مولکول‌های ماده رنگزا مسدود می‌شود، بنابراین در ادامه جاذب نمی‌تواند مولکول‌های رنگزای بیشتری را جذب کند، زیرا بین مولکول‌های جذب شده بر روی سطح جاذب و مولکول‌های موجود در فاز محلول دافعه به وجود می‌آید (۳۴،۳۵).

همانطور که از نتایج تاثیر نمک‌های معدنی بر میزان رنگبری قابل مشاهده است به دلیل این که نمک‌ها اندازه مولکولی کوچکتری دارند با رنگزاهای موجود در پساب جهت دستیابی به مکان‌های فعال سطحی بر روی جاذب رقابت نموده و قبل از آنکه مولکول‌های رنگزا بر روی سطح جاذب جذب شوند این مواد، مکان‌های سطحی جاذب را اشغال نموده و مانع از حذف رنگزا از پساب می‌گردند. به عبارتی دیگر سرعت فرایند رنگبری رنگزاهای مورد نظر کاهش یافته و از کارایی جاذب می‌کاهد. همچنین با اضافه کردن دو نمک سدیم کربنات و سدیم بیکربنات میزان رنگبری به مقدار قابل توجهی کاهش یافت که

با اینکه مقدار جاذب افزایش یافته است ولی مقدار ماده رنگزا در سیستم ثابت است و این مقدار ماده رنگزا به مقدار مشخصی از جاذب نیاز دارد و افزایش بیش از این مقدار جاذب تنها هدر دادن جاذب است (۳۰،۲۹). همچنین مقایسه دو شکل ۲ و ۳ نشان می‌دهد که حذف رنگزا توسط فریت کبالت اصلاح شده خیلی بیشتر از فریت کبالت است. نتیجه حاصل به دلیل وجود گروه‌های  $\text{NH}_2$  در سطح فریت کبالت اصلاح شده است که با کاهش pH محیط به گروه‌های  $\text{NH}_3^+$  تبدیل شده و می‌تواند با گروه‌های  $\text{SO}_3^-$  در سطح رنگزا پیوند الکترواستاتیک ایجاد کند (۳۱). نتایج تاثیر غلظت رنگزا بر بازده رنگبری در شکل ۴ نشان می‌دهد که با افزایش غلظت رنگزا، مقدار رنگزای جذب شده روی جاذب افزایش می‌یابد. این پدیده به خاطر افزایش نیرومحرکه گرادیان غلظت با غلظت اولیه بالاتر رنگزا است. در غلظت‌های پایین، سرعت فرایند جذب روی جاذب زیاد است و به سرعت به تعادل می‌رسد که به دلیل کم بودن تعداد مولکول‌های ماده رنگزا و تشکیل پوششی تک لایه از آنها در سطح خارجی جاذب است. به بیان دیگر، در غلظت‌های پایین‌تر، نسبت تعداد مولکول‌های رنگزا به مکان‌های جذب در دسترس کم است در نتیجه مقدار جذب مستقل از غلظت اولیه خواهد بود. در حالی که در غلظت‌های بالاتر، این نسبت زیاد بوده و جذب به غلظت اولیه بستگی دارد. همچنین در غلظت‌های بالا مقاومت در برابر حذف رنگ با افزایش نیروی محرکه در انتقال جرم کاهش می‌یابد که در این شرایط به نظر نمی‌رسد که مولکول‌های رنگزا در سطح خارجی جاذب به صورت تک لایه جذب شوند (۳۲).

در رابطه با تاثیر pH همانطور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، در رنگزاهای آنیونی حداکثر جذب در pH اسیدی (۲ = pH) اتفاق می‌افتد. در pH اسیدی به دلیل تبدیل گروه‌های  $\text{NH}_2$  در سطح فریت کبالت به گروه‌های  $\text{NH}_3^+$  جاذبه

علت این پدیده می‌تواند به قلیایی شدن محیط توسط این دو نمک نسبت داده شود (۳۶، ۳۷).

در خصوص بررسی ایزوترمی همانطور که مشاهده می‌شود در مقدار بهینه جذب  $0.4 \text{ g/l}$  ضریب همبستگی ( $R^2$ ) در تمام معادلات از  $0.90$  بیشتر است و ایزوترم لانگمویر با ضریب همبستگی  $0.997$  با نتایج بدست آمده هم‌خوانی بیشتری دارد (بر اساس ایزوترم لانگمویر حداکثر مقدار جذب رنگزا در واحد جرم جذب برابر  $188/68$  میلی‌گرم در گرم بدست آمد). این موضوع بیانگر این است که جذب رنگ DR23 روی جاذب ACFN به صورت تک لایه اتفاق می‌افتد. مقدار  $R_L$  بین صفر و یک است که نشان‌دهنده مطلوب بودن فرایند جذب رنگزای DR23 بر روی جاذب مغناطیسی است. پارامتر  $K_L$  محاسبه شده برای مدل لانگمویر میزان تمایل ماده رنگزا برای پیوند با جاذب را نشان می‌دهد. مقدار  $K_L$  بزرگتر نشان‌دهنده پیوند قوی‌تر است (۳۸). رابطه فروندلیچ یک معادله تجربی است و ظرفیت محدود جذب ماده برای جاذب را نمی‌تواند نشان دهد، بنابراین فقط می‌تواند برای غلظت‌های کم تا متوسط به کار رود (۳۹). در مدل تمپکین هم فرضیات زیر برقرار است: ۱- حرارت جذب به صورت خطی با افزایش پوشش سطح جاذب با جذب شونده کاهش می‌یابد، ۲- یکی از ویژگی‌های جذب در این مدل توزیع یکنواخت انرژی پیوند است و ۳- این مدل بر وجود روابط متقابل غیرمستقیم میان جاذب و جذب شونده تأکید می‌کند و بر این فرض استوار است که به دلیل این روابط متقابل، حرارت جذب تمامی مولکول‌ها در لایه جذب به صورت خطی همراه با پر شدن لایه کاهش می‌یابد (۲۸). ایزوترم لانگمویر بیانگر جذب تک لایه آلاینده بر روی جاذب است. در ایزوترم لانگمویر مفروضات زیر صادق است: ۱- جذب در مکان‌های خاص و همگن روی جاذب اتفاق می‌افتد، ۲- تمام مکان‌های جذب از لحاظ سطح انرژی و آنتالپی جذب یکسان هستند، ۳- یک

مولکول جذب شونده با یک جایگاه فعال بر روی سطح جاذب، واکنش می‌دهد و ۴- مقدار ظرفیت جاذب به منظور جذب جذب شونده مشخص و محدود می‌باشد (۴۰، ۴۱). بررسی‌ها نشان می‌دهد که حذف رنگزای DR23 با استفاده از نانوذرات فریت روی نیز از مدل لانگمویر پیروی می‌کند (۴۲). در پژوهش دیگری که برای حذف DR23 انجام شد، ایزوترم لانگمویر بیشترین تطابق را در بین سایر ایزوترم‌ها داشت (۴۳).

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش جاذب فریت کبالت و فریت کبالت اصلاح شده سنتز شد و کارایی آن‌ها در حذف رنگزای DR23 مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاکی از آن است که فریت کبالت قابلیت کمی برای رنگبری دارد (راندمان  $14/45$  درصد)، از این رو نمی‌تواند جاذب مناسبی باشد و نیاز به اصلاح سطح دارد. فریت کبالت اصلاح شده توانسته مقادیر قابل توجهی از رنگزای DR23 را حذف کند (راندمان معادل  $81\%$ ) پس می‌تواند جاذب مناسبی برای رنگبری باشد. با افزایش مقدار جاذب، به دلیل افزایش سایت‌های جذب، میزان جذب نیز افزایش می‌یابد. هر چه غلظت اولیه رنگزا بالاتر باشد راندمان رنگبری کاهش می‌یابد. pH مناسب برای حذف رنگزای دایرکت قرمز ۲۳ برابر ۲ است و با افزایش pH راندمان رنگبری کاهش می‌یابد. حضور نمک‌ها در محیط از کارایی جاذب می‌کاهد، زیرا مولکول‌های نمک برای اشغال سایت‌ها با مولکول‌های رنگزا رقابت می‌کنند. نتایج حاصل از بررسی ایزوترم‌های جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمپکین نشان داد که جذب رنگزای DR23 بر روی فریت کبالت اصلاح شده از مدل لانگمویر پیروی می‌کند.

**تشکر و قدردانی**

این مقاله مستخرج از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم سارا یآوری و مصوب مرکز تحقیقات بهداشت محیط کردستان است که با حمایت مالی دانشگاه

علوم پزشکی کردستان انجام شده است (شماره ۱۴/۴۲۲۱۴ مورخ ۱۳۹۲/۱۱/۶). لذا نویسندگان این مقاله از حامیان مالی طرح و همکاران اجرایی قدردانی می‌نمایند.

**References**

- 1- Daneshvar N, Salari D, Khataee A. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2003; 157(1): 111-6.
- 2- Gharbani P, Tabatabaie S, Mehrizad A. Removal of Congo red from textile wastewater by ozonation. *International Journal of Environmental Science & Technology* 2008; 5: 495-500.
- 3- Tantak NP, Chaudhari S. Degradation of azo dyes by sequential Fenton's oxidation and aerobic biological treatment. *Journal of Hazardous Materials* 2006; 136(3): 698-705.
- 4- Kaur S, Singh V. TiO<sub>2</sub> mediated photocatalytic degradation studies of Reactive Red 198 by UV irradiation. *Journal of Hazardous Materials* 2007; 141(1): 230-6.
- 5- Lucas MS, Peres JA. Degradation of Reactive Black 5 by Fenton/UV-C and ferrioxalate/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/solar light processes. *Dyes and Pigments* 2007; 74(3): 622-9.
- 6- Wang LK, Hung Y-T, Lo HH, Yapijakis C. Handbook of industrial and hazardous wastes treatment: CRC Press; 2004: 1-1368.
- 7- Sevimli MF, Sarikaya HZ. Ozone treatment of textile effluents and dyes: effect of applied ozone dose, pH and dye concentration. *Journal of chemical Technology and Biotechnology* 2002; 77(7): 842-50.
- 8- Metcalf L, Eddy HP, Tchobanoglous G. Wastewater engineering: treatment, disposal, and reuse: McGraw-Hill; 3<sup>rd</sup> Edition, 1991: 1-1334.
- 9- Vijayaraghavan K, Yun YS. Biosorption of CI Reactive Black 5 from aqueous solution using acid-treated biomass of brown seaweed *Laminaria* sp. *Dyes and Pigments* 2008; 76(3): 726-32.
- 10- Bazrafshan E, Kord Mostafapour F, Barikbin B. Decolorization of Reactive Red 198 by means of pistachio-nut shell ash. *Journal of Birjand University of Medical Sciences* 2012; 19(3): 266-76.
- 11- Wang L, Li J, Wang Y, Zhao L, Jiang Q. Adsorption capability for Congo red on nanocrystalline MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M= Mn, Fe, Co, Ni) spinel ferrites. *Chemical Engineering Journal* 2012; 181: 72-9.
- 12- Iram M, Guo C, Guan Y, Ishfaq A, Liu H. Adsorption and magnetic removal of neutral red dye from aqueous solution using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hollow nanospheres. *Journal of Hazardous Materials* 2010; 181(1): 1039-50.
- 13- Hou X, Feng J, Liu X, Ren Y, Fan Z, Zhang M. Magnetic and high rate adsorption properties of porous Mn(1-x) Zn(x) Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0 < x < 0.8) adsorbents. *Journal of colloid and interface science* 2011; 353(2): 524-9.
- 14- Ai L, Zhou Y, Jiang J. Removal of methylene blue from aqueous solution by montmorillonite/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite with magnetic separation performance. *Desalination* 2011; 266(1): 72-7.
- 15- Zhou L, Gao C, Xu W. Magnetic dendritic materials for highly efficient adsorption of dyes and drugs. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2010; 2(5): 1483-91.
- 16- Zargar B, Parham H, Hatamie A. Fast removal and recovery of amaranth by modified iron oxide magnetic nanoparticles. *Chemosphere* 2009; 76(4): 554-7.
- 17- Zhang S, Niu H, Cai Y, Zhao X, Shi Y. Arsenite and arsenate adsorption on coprecipitated bimetal oxide magnetic nanomaterials: MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Chemical Engineering Journal* 2010; 158(3): 599-607.
- 18- DelaiáSun D. Fabrication of magnetic cryptomelane-type manganese oxide nanowires for water treatment. *Chemical Communications* 2011; 47(6): 1890-2.
- 19- Zhong LS, Hu JS, Liang HP, Cao AM, Song WG, Wan LJ. Self-Assembled 3D flowerlike iron oxide nanostructures and their application in water treatment. *Advanced Materials* 2006; 18(18): 2426-31.

- 20- Panneerselvam P, Morad N, Tan KA. Magnetic nanoparticle ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) impregnated onto tea waste for the removal of nickel (II) from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* 2011; 186(1): 160-8.
- 21- Sato Turtelli R, Duong GV, Nunes W, Grössinger R, Knobel M. Magnetic properties of nanocrystalline  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  synthesized by modified citrate-gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2008; 320(14): e339-e42.
- 22- Murdock ES, Simmons RF, Davidson R. Roadmap for 10 Gbit/in<sup>2</sup> media: challenges. *IEEE Transactions on Magnetics* 1992; 28(5): 3078-83.
- 23- Afkhami A, Moosavi R. Adsorptive removal of Congo red, a carcinogenic textile dye, from aqueous solutions by maghemite nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials* 2010; 174: 398-403.
- 24- Giri SK, Das NN, Padham GC. Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles using waste iron ore tailings for adsorptive removal of dyes from aqueous solution. *Journal of colloids and surfaces A* 2011; 389: 43-9.
- 25- Cozzoli, PD, Pellegrino T, Manna L. Synthesis, properties and perspectives of hybrid nanocrystal structures. *Chemical Society Reviews* 2006; 35: 1195–1208.
- 26- Dang VBH, Doan HD, Dang-Vu T, Lohi A. Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium(II) and copper(II) ions by wheat straw. *Bioresource Technology* 2009; 100: 211-9.
- 27- Ebrahimi R, Maleki A, Shahmoradi B, Daraei H, Mahvi AH, Barati AH, Eslami A. Elimination of arsenic contamination from water using chemically modified wheat straw. *Desalination and Water Treatment* 2013; 51 (10-12): 2306-16.
- 28- Kim Y, Kim C, Chio I, Rengaraj S, Yi J. Arsenic removal using mesoporous alumina prepared via a templating method. *Environmental Science & Technology* 2004; 38: 924-31.
- 29- Tehrani-Bagha A, Mahmoodi N, Markazi M, Talaei E. Removal of a cationic dye from wastewater by low-cost kaolin. *Journal of Color Science Technology* 2009; 3: 145-55.
- 30- Tong DS, Zhou CHC, Lu Y, Yu H, Zhang GF, Yu WH. Adsorption of acid red G dye on octadecyl trimethylammonium montmorillonite. *Applied Clay Science* 2010; 50(3): 427-31.
- 31- Crini G, Badot P-M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science* 2008; 33(4): 399-447.
- 32- Karagozoglu B, Tasdemir M, Demirbas E, Kobya M. The adsorption of basic dye (Astrazon Blue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite, fly ash and apricot shell activated carbon: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials* 2007; 147(1): 297-306.
- 33- Zohra B, Aicha K, Fatima S, Nourredine B, Zoubir D. Adsorption of Direct Red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide. *Chemical Engineering Journal* 2008; 136(2): 295-305.
- 34- Al-Khatib L, Fraige F, Al-Hwaiti M, Al-Khashman O. Adsorption from aqueous solution onto natural and acid activated bentonite. *American Journal of Environmental Sciences* 2012; 8(5): 510-22 .
- 35- Guo Z-J, Yu X-M, Guo F-H, Tao Z-Y. Th (IV) adsorption on alumina: Effects of contact time, pH, ionic strength and phosphate. *Journal of Colloid and Interface Science* 2005; 288(1): 14-20.
- 36- Mahmoodi NM, Arami M, Zhang J. Preparation and photocatalytic activity of immobilized composite photocatalyst (titania nanoparticle/activated carbon). *Journal of Alloys and Compounds* 2011; 509(14): 4754-64.
- 37- Szyguła A, Guibal E, Ruiz M, Sastre AM. The removal of sulphonated azo-dyes by coagulation with chitosan. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2008; 330(2): 219-26.
- 38- Sismanoglu T, Kismir Y, Karakus S. Single and binary adsorption of reactive dyes from aqueous solution onto clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials* 2010; 184: 164-9.
- 39- Aksu Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochemistry* 2005; 40: 997-1026.
- 40- Salehi R. Removal of acid dye by chitosan modified with nanoparticle from textile effluent. M.Sc. Thesis, Tehran, Textile Engineering Department, Amirkabir University of Technology, 2010.
- 41- Greluk M, Hubicki Z. Kinetic, isotherm and thermodynamic studies of reactive black 5 removal by acid acrylic resins. *Journal of Chemical Engineering* 2010; 162: 919-26.

42- Abdi J. Synthesis and Modification of  $ZnFe_2O_4$  Nanoparticles surface for separation of pigments, M.Sc. Thesis, Tehran, Chemical & Petroleum Engineering Department, Sharif University of Technology, 2013.

43- Arami M, Yousefi Limae N, Mahmoodi NM, Salman Tabrizi N. Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: Equilibrium and kinetic studies, Journal of Colloid and Interface Science 2005; 288: 371-6.