



سنتز کامپوزیت زیست سازگار جدید $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ کیتوسان و کاربرد آن در حذف رنگزا

مترجم: عباس حاجی پور

چکیده

کامپوزیت زیست سازگار جدید $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ /کیتوسان به روشی ساده سنتز شد و قابلیت آن در حذف رنگزای در این مطالعه مورد بررسی قرار گرفت. موفولوژی ماده بوسیله SEM و TEM مورد بررسی قرار گرفت و مشاهده شد که در ابعاد نانو و اسفروئیدی می باشد. ایزوترم‌های تعادل جذب و رفتارهای دینامیک فرآیند جذب به تفصیل مورد بررسی قرار گرفت. ماده اشباع شده با رنگزا می تواند بوسیله عملیات با محلول قوی قلیایی باز تولید شود. کامپوزیت ظرفیت جذب بالایی نسبت به رنگزاهای اسیدی ارائه شده *amaranth* و *tartrazine* دارد و تحت شرایطی اسیدی و قلیایی قوی بدون تغییر باقی می ماند. این ماده پتانسیل زیادی برای کاربرد در حذف رنگزاهای اسیدی از پساب صنعتی در مقیاس بزرگ را دارد.

مقدمه

انواع زیادی از رنگزاهای سنتزی وجود دارد که در صنایعی از قبیل نساجی، کاغذ، غذا و چرم استفاده می شوند. آنها می توانند سبب اختلالات زیادی برای محیط زیست شوند. مشاهده شده است که حتی در مقدار بسیار کوچک آنها می تواند سبب نابودی مستقیم آبزیان شود و می تواند برای انسان خطرناک باشد. از اینرو حذف آنها قبل از رها سازی پساب به محیط زیست مهم می باشد.

روش های شیمیایی و فیزیکی زیادی برای حذف رنگزا وجود دارد. در میان آنها، روش هایی که بر پایه جذب می باشند برای انجام دادن راحت می باشند. موادی از قبیل کربن فعال، ذغال کک، کیتین، سیلیکون به عنوان جاذب مورد استفاده قرار می گیرند و در بسیاری از حالات مفید می باشند. برای کاربردهای عملی، مطلوب است که مواد جاذب با ظرفیت بالا که تولیدشان ارزان و استفاده از آنها راحت می باشند، توسعه یابند.

کیتوسان (یک کوپلیمر خطی گلوکوسامین و N-استیل گلوکوسامین) به راحتی بوسیله دی استیلاسیون ترموشیمیایی کیتین سخت پوستان بدست آورده می شود. کیتوسان به عنوان یک زیست جاذب موثر، به دلیل قیمت کم و مقدار بالای گروه های عاملی آمین و هیدروکسیل که پتانسیل جذب قابل توجهی برای حذف آلودگی های مختلف مربوط به آب نشان می دهد، توجه زیادی به خود جلب کرده است. با وجود اینکه آنتی باکتریال، زیست سازگار و زیست تجزیه پذیر می باشد، اما کیتوسان خام به دلیل اشکالاتی از قبیل خواص نامناسب مکانیکی، تقلیل طول شدید، تغییر شکل پس از خشک کردن، و قابلیت انحلال در شرایط اسیدی، نمی تواند به صورت وسیع بکار رود. این معایب می تواند بوسیله شرکت دادن مناسب کیتوسان با مواد غیر آلی سخت برای تشکیل کامپوزیتها بر طرف شوند، زیرا مواد کامپوزیتی اغلب خواص خوبی دارند که از تاثیرات افزایشی و خواص موزون اجزایش

ناشی می شود.

زیرکونیوم (ZrO_2) یک ماده به طور فیزیکی سخت بدون تاثیرپذیری شیمیایی می باشد. این ماده مقاومت بالایی در مقابل حملات توسط اسیدها، قلیاها، اکسیدانها و احیاء کننده ها دارد. بعلاوه، ZrO_2 ، یک ماده بسیار زیست سازگار می باشد. این ماده به عنوان مواد ایمپلنت و دندانپزشکی مورد استفاده قرار می گیرد و به عنوان سلول سازگار و همو سازگار شناخته شده است. بازیافت ناکامل جاذب پس از عملیات آبیف معمول می باشد. اینکه مواد جاذب وارد زنجیره غذایی می شوند، اجتناب ناپذیر است. از اینرو، زیست تجزیه پذیری مواد جاذب مهم می باشد. انتظار می رود که کامپوزیت ZrO_2 /کیتوسان به خوبی به عنوان جاذب برای عملیات آبی عمل می کند. با این حال، استفاده از کامپوزیت ZrO_2 /کیتوسان برای حذف رنگزا در مقالات گزارش نشده است. در این مطالعه، کامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ /CS (بیانگر کیتوسان می باشد) سنتز شد و برای حذف رنگزا آزمایش شد. وارد کردن Fe_3O_4 یک ماده زیست تجزیه پذیر شناخته شده، برای آسان کردن جداسازی جاذب می باشد. مشخصات، و قابلیت جذب $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ /CS و همچنین ایزوترم جذب مربوط و سینتیکها در این مقاله گزارش شده است.

amaranth و *tartrazine* دو رنگزای آزو مواد غذایی می باشند، که به مقدار زیادی مورد استفاده قرار می گیرند. سمیت آنها برای چندین بیماری خطرناک از قبیل سرطان و سل گزارش شده است. در این مطالعه، دو رنگزا به عنوان رنگزاهای موردنظر برای آزمایش قابلیت جذب کامپوزیت انتخاب شد.

مواد و روش ها

کیتوسیان (درجه دی استیلاسیون: ۹۵٪؛ وزن متوسط مولکولی: ۲۰۰ kDa) و نانو Fe_3O_4 از شرکت Aladdin تهیه شدند و همانگونه که دریافت شدند،



۱۵۰). در انتهای یک مدت زمان مشخص، جاذب از محلول بوسیله میدان مغناطیسی جدا شد و غلظت رنگزا در مایع بوسیله اسپکتروفتومتر UV-Vis تعیین گردید.

ایزوترم تعادل جذب

ایزوترم تعادل جذب بوسیله غلظت اولیه رنگزا که از صفر تا ۲۰۰ mg/L متغیر بود، بررسی شد. pH آنکوباسیون در ۲ نگه داشته شد. شرایط دیگر آزمایش همانطور که قبلاً گفته شد، بودند. مدل‌های ایزوترم لانگمیر و فرنلیدج برای آنالیز داده‌های تعادل جذب مورد استفاده قرار گرفتند. مقدار رنگزا (mg/g) جذب شده بر اساس رابطه تعادلی جرم داده شده در زیر، محاسبه شدند:

$$q = \frac{(C_0 - C_{eq}) \times V}{W} \quad (1)$$

که q ظرفیت جاذب، C_0 غلظت رنگزا در محلول (mg/L)، C_{eq} غلظت نهایی یا تعادلی رنگزاها در محلول (mg/L)، V حجم محلول مورد آزمایش (L)، W وزن جاذب (g) می باشند.

مطالعه سینتیک

سرعت جذب رنگزا در غلظت‌های مختلف اولیه در pH ۲ و دمای ۲۵ درجه سانتیگراد در فواصل زمانی تا ۱۴۴۰ دقیقه باشد با نمونه گیری در فواصل زمانی مختلف بررسی شد. شرایط دیگر آزمایش مشابه آنچه که قبلاً ذکر شد، بودند.

مطالعه دفع

پس از بررسی تعادل با غلظت اولیه رنگزای ۲۵ mg/L، جاذب‌های اشباع شده با رنگزاها بوسیله میدان مغناطیسی جمع-آوری شدند و کاملاً با آب دی یونیزه شسته شدند و خشک گردیدند. سپس، جاذب به بالن ارلن مایر ۱۰۰ ml منتقل شد و pH ۱۰/۰، ۱۱/۰، یا ۱۲/۰ تنظیم شدند. بالن در دمای اتاق برای مدت ۲۴ ساعت تکان داده شد (۱۵۰ rpm). غلظت رنگزای تمییز شده بوسیله رابطه زیر اندازه گیری شد:

$$\text{Desorption ratio (\%)} = \frac{\text{Amount of desorbed dye}}{\text{Amount of adsorbed dye}} \times 100 \quad (2)$$

نتایج و بحث

مشخصات فیزیکی و شیمیایی

ذرات جاذب می‌توانند به راحتی با استفاده از یک میدان مغناطیسی جمع آوری شوند. این پدیده نشان می‌دهد که خاصیت مغناطیسی بالای Fe_3O_4 در این کامپوزیت نگهداری می‌شود. بر طبق تصاویر SEM و TEM، ذرات جاذب در ابعاد نانو و مورفولوژی آنها اسفروئیدی بود (شکل ۱). طیف $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZrO}_2/\text{CS}$ FTIR در شکل ۲، وجود پیک‌های برجسته‌ای در 3352 cm^{-1} (ارتعاش کششی -OH و -NH)، 1638 cm^{-1} (ارتعاش خمشی -NH₂ در -NH)، 11393 cm^{-1} (ارتعاش تغییر شکلی -NH₂ در -NH) و 1066 cm^{-1} (ارتعاش کششی -CO) نشان می‌دهد. پیک‌های شناسایی

مورد استفاده قرار گرفتند. نانو ZrO_2 از Qianlong Ltd.، جیانگشی، چین خریداری شد. رنگزاهای آنیونیک amaranth و tartrazine از Jinchun Ltd.، چین خریداری شدند و بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. تمام مواد شیمیایی دیگر از درجه آزمایشگاهی بودند. pH محلول‌ها بوسیله اضافه کردن مقدار مناسب HCl یا NaOH یک مولار تنظیم شد.

بخش تجربی

آماده سازی $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZrO}_2/\text{CS}$

نانو ZrO_2 (۱ گرم) در ۲۰۰ میلی لیتر سدیم دودسیل بنزن سولفونات (SDBS) در pH ۴ دیسپرس شد. پس از ۶ ساعت هم زدن، مخلوط فیلتر شد. ماده جامد بدست آمده با آب دی یونیزه شسته شد و در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد در اتمسفر خشک شد تا پودر سفید ZrO_2 اصلاح سطحی شده بدست آید. هدف از اصلاح سطحی، بهبود دیسپرسیون ZrO_2 در محلول کیتوسان بود. ZrO_2 اصلاح شده و نانو Fe_3O_4 به محلول ۱٪ کیتوسان (جرم موجود در ۰/۰۵ مولار HAC اضافه شد و مخلوط برای مدت ۱ ساعت به طور مداوم هم زده شد و سپس ۱۵ دقیقه عملیات اولتراسونیک، برای تشکیل محلول کلوئیدی بسیار دیسپرس شده « Fe_3O_4 : کیتوسان: ZrO_2 » با نسبت جرمی ۱:۱:۱ انجام شد. مخلوط بدست آمده به اتانول هم حجم اضافه شد و مواد سیاه جمع آوری شد (با بکارگیری یک میدان مغناطیسی خارجی) و بوسیله آب دی یونیزه و اتانول (سه بار) شسته شد. پس از آن، جامد بدست آمده بوسیله میدان مغناطیسی خارجی جمع شد و در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد در خلأ خشک شد.

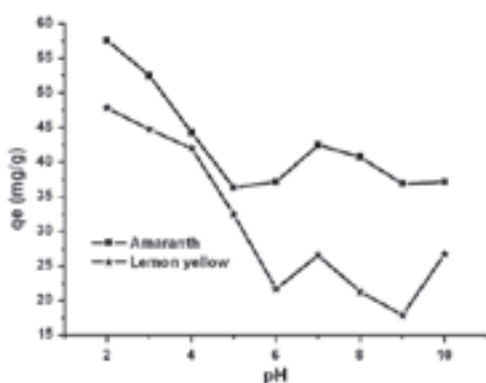
مشخصات فیزیکی و شیمیایی $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZrO}_2/\text{CS}$

طیف‌های FT-IR نمونه (در پودر KBr) در محدوده $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ بر روی دستگاه Nicolet 380 (ایالات متحده آمریکا) ثبت گردید. بررسی میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) کامپوزیت بر روی یک میکروسکوپ الکترونی روبشی (FEI Quanta 200F؛ فشار کمتر از $5 \times 10^{-2} \text{ Pa}$) انجام گرفت. مورفولوژی کامپوزیت نیز بوسیله میکروسکوپ الکترونی انتقالی (TEM، JEM-1011) در ۱۰۰ kV مشاهده گردید.

مساحت سطح BET (Brunauer-Emmett-Teller) نمونه بوسیله روش جذب N_2 در دمای N_2 مایع بر روی مساحت سطح V-Sorb ۴۸۰۰ و آنالیزور اندازه منفذ (Gold APP Instrument Corporation، چین) پس از گاززدایی نمونه در ۱۵۰ درجه سانتیگراد برای مدت ۵ ساعت اندازه گیری شد. اسپکتروفتومتر UV-Vis (UNICO؛ WFZ UV-2000، ایالات متحده آمریکا) برای ارزیابی های جذب نمونه‌ها بکار برده شد. طول موج‌های پذیرفته شده برای تعیین غلظت amaranth و tartrazine در مایع به ترتیب ۵۲۴ و ۴۲۶ بودند.

تاثیر pH

اثرات pH بر روی جذب رنگزا در محدوده ۱۰/۰-۲/۰ مورد مطالعه قرار گرفت. جاذب (۵۰ میلی گرم) به ارلن مایر ۱۰۰ میلی لیتری که حاوی ۵۰ میلی لیتر رنگزای با pH مشخص بود (غلظت اولیه ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر بود)، اضافه شد. ارلن در دمای اتاق ($25 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$) کنترل شده توسط Thermostat Shaker) برای مدت ۲۴ ساعت تکان داده شد (rpm)



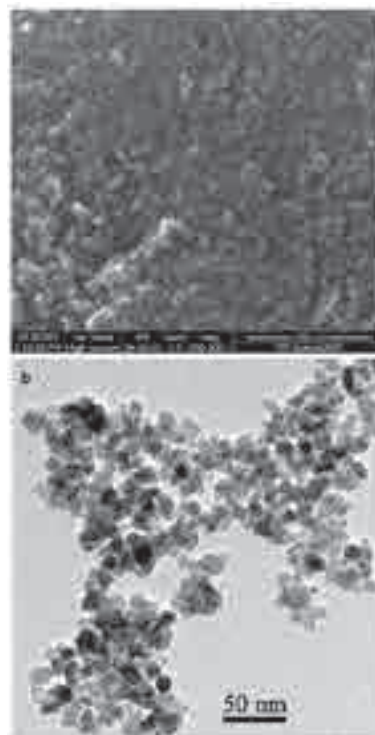
شکل ۳. تاثیر pH بر روی جذب رنگزها بر روی $Fe_3O_4/ZrO_2/CS$

الکترواستاتیک بین رنگزا (با بار منفی) و جاذب می‌شود. بارهای سطح هم کیتوسان و هم ZrO_2 در pH اسیدی مثبت می‌باشند و بار سطحی به تدریج با افزایش pH کاهش می‌یابد و در حدود pH ۶ منفی می‌باشد. (نقاط ایزوالکتریک برای کیتوسان و ZrO_2 به ترتیب در pH ۶/۴ و ۵/۷ می‌باشند) وقتی pH بالاتر از ۶ می‌باشد، برهمکنش الکترواستاتیک بین رنگزا و جاذب بسیار ضعیف می‌شود که قابل چشم پوشی است. با این وجود، هنوز مقدار محسوسی از رنگزا جذب شده بر روی کامپوزیت تحت این شرایط وجود دارد. این نتایج نشان می‌دهد که نیروهای فیزیکی درگیر در جذب می‌باشد. نیروهای فیزیکی از قبیل آنهایی که به نفوذ رنگزا مربوط می‌باشند، رفتار مواد جذب شده در اطراف جاذب را تحت تاثیر قرار می‌دهند. در شکل ۳، می‌توان مشاهده کرد که تغییرات زیادی در روند جذب دو رنگزا در $pH < 6$ به دلیل رفتارهای متفاوت رنگزا در زمانیکه که برهمکنش الکترواستاتیک بین رنگزا و جاذب قابل چشم پوشی است، وجود دارد.

مطالعه سینتیک

پیش بینی سینتیک ناپیوسته برای طراحی سیستم‌های جذب ضروری است و مطالعه سینتیک برای ارزیابی کارایی جذب مهم می‌باشد. رفتارهای سینتیکی این فرآیند در pH بهینه و دمای اتاق در ۴ غلظت متفاوت ابتدائی رنگزا مورد مطالعه قرار گرفت. از شکل ۴ مشهود است که سینتیک به نظر شامل ۲ فاز می‌باشد، یک فاز ابتدائی که جذب بسیار سریع می‌باشد و یک فاز دوم که فرآیند برداشت آهسته تر است و در انتها به تعادل می‌رسد. در فاز ابتدائی سرعت بالای برداشت رنگزا احتمالاً به دلیل دسترسی بیشتر مکان‌های اتصال نزدیک سطح جاذب می‌باشد. منحنی q_e بر حسب t نیز نشان می‌دهد که جذب رنگزا با افزایش غلظت اولیه رنگزا افزایش می‌یابد، اما زمان مورد نیاز برای دستیابی به تعادل مستقل از غلظت اولیه رنگزا می‌باشد. به منظور بررسی مکانیزم‌های کنترل جذب سطحی، مدل سرعت سینتیک شبه درجه یک لارگرگن، مدل سرعت مکانیزم شبه درجه ۲، مدل نفوذ داخل ذره ویر و موریس برای مطالعه اطلاعات سینتیکی آزمایش مورد استفاده قرار می‌گیرد. مدل شبه درجه یک لارگرگن می‌تواند به این صورت بیان شود:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (3)$$

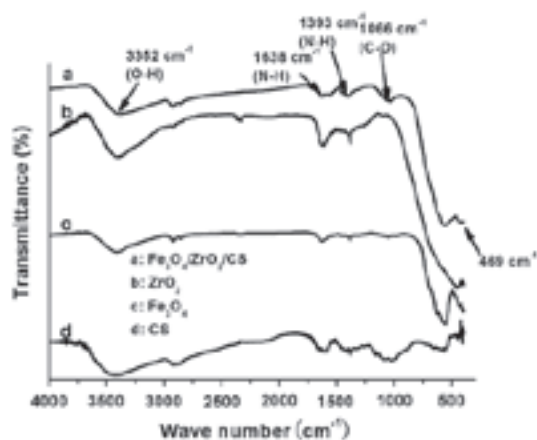


شکل ۴. تصاویر SEM و TEM، $Fe_3O_4/ZrO_2/CS$

کیتوسان وجود دارد. پیک در 469 cm^{-1} می‌تواند به ارتعاش کششی اکسیژن فلز کامپوزیت Fe-Zr مربوط باشد. طیف FTIR وجود این اجزا را تایید می‌کند. مساحت سطح BET ماده، $36 \text{ m}^2/\text{g}$ می‌باشد

تاثیر pH

تاثیر pH بر روی جذب رنگزها بر روی $Fe_3O_4/ZrO_2/CS$ در شکل ۳ نشان داده شده است. این تصویر نشان داد که مقادیر pH بهینه برای دو رنگزا ۲ بود. بنابراین آزمایشات دیگر در این شرایط بهینه pH انجام شدند. با توجه به شکل مشاهده می‌شود که در زیر pH ۶، جذب دو رنگزا با کاهش pH همواره افزایش می‌یابد. کاهش در pH محلول بدین معناست که پروتون‌های بیشتری برای پروتونه شدن آمین و هیدروکسید در دسترس می‌باشند. این امر سبب بهبود جذب رنگزا بر روی کامپوزیت به دلیل افزایش برهمکنش



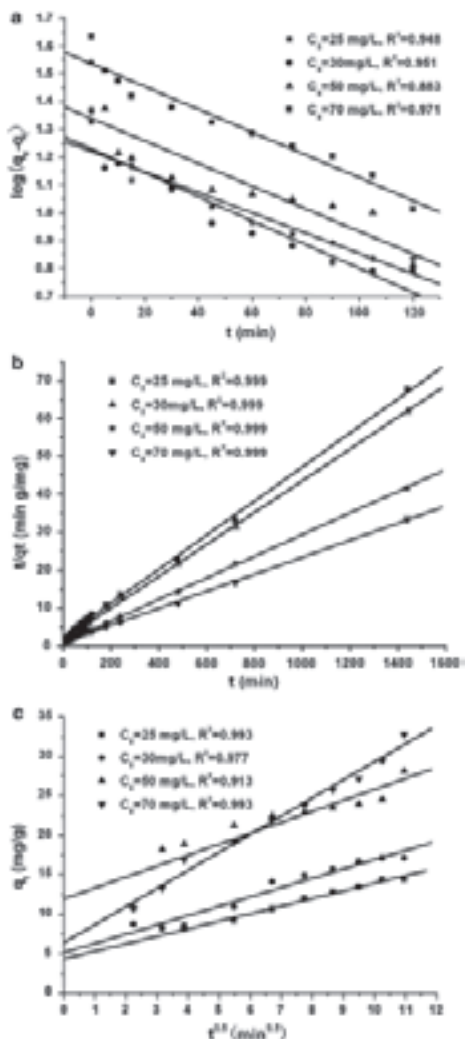
شکل ۵. FTIR $Fe_3O_4/ZrO_2/CS$ a، Fe_3O_4 b، ZrO_2 c، Fe_3O_4 و کیتوسان d



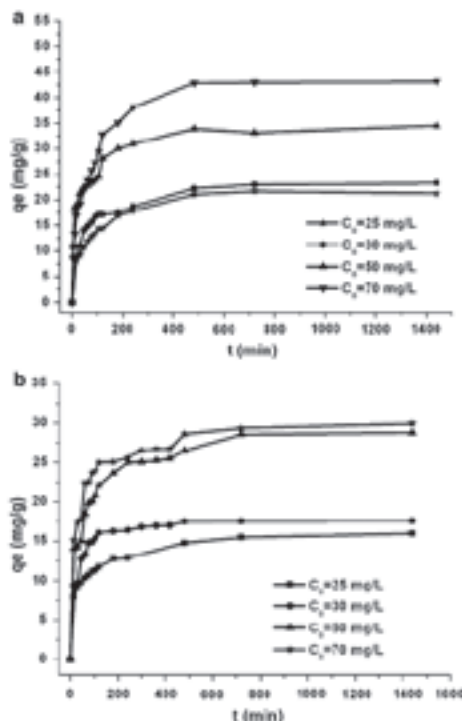
مدل نفوذ داخل ذره و بر و موریس می‌تواند به صورت زیر بیان شود:

$$q_t = K_p t^{0.5} \quad (5)$$

K_p ثابت سرعت نفوذ داخل ذره ای ($\text{mg/g min}^{0.5}$) می‌باشد. تنها داده‌های اولیه سینتک بالاتر از ۱۲۰ دقیقه برای نمودار q_t بر حسب $t^{0.5}$ مورد استفاده قرار گرفت؛ زیرا رابطه ۵ برای نتایج اولیه سینتیک صدق می‌کند. ثابت سرعت نفوذ داخل ذره (K_p) با افزایش غلظت اولیه رنگزها افزایش می‌یابد، زیرا K_p مستقیماً به q_e و ضریب نفوذ داخل ذره وابسته می‌باشد. خطیت خوب نمودارها نشان می‌دهد که نفوذ داخل ذره می‌تواند نقش مهمی در مرحله اولیه جذب داشته باشد. اگر خطوط از مبدا عبور کنند، مدل نفوذ داخل ذره می‌تواند مدل کنترل فرآیند جذب باشد. با این حال، این خطوط از مبدا عبور نکردند (شکل‌های ۵ c و ۶ c). بر پایه این اطلاعات، نتیجه گرفته می‌شود که نفوذ داخل ذره، تنها مرحله کنترل سرعت برای فرآیند جذب نبوده است و مکانیزم شامل همزمان، جذب و نفوذ داخل ذره می‌باشد.



شکل ۵. برآزاندن منحنی با مدل‌های مختلف سینتیک در غلظت‌های مختلف اولیه
 a: amaranth؛ مدل شبه درجه ۱ لاگرگن؛ b مدل شبه درجه ۲؛ و
 c مدل نفوذ داخل ذره و بر و موریس



شکل ۶. تاثیر زمان تماس بر روی جذب رنگزها بوسیله $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZrO}_2/\text{CS}$
 a amaranth، b tartrazine؛ غلظت‌های مختلف اولیه رنگزها:

که q_e (mg/g) و q_t (mg/g) به ترتیب مقادیر رنگزای جذب شده در تعادل و در فواصل زمانی مختلف می‌باشند. K_1 ($1/\text{min}$) ثابت سرعت فرآیند جذب شبه درجه یک لاگرگن می‌باشد. از نمودارهای خطی $\log(q_e - q_t)$ بر حسب t برای پیش بینی K_1 و q_e به ترتیب از ضریب زاویه شیب و عرض از مبدا استفاده شد (شکل‌های ۵a و ۵b). تنها داده‌های اولیه سینتیک (بالاتر از ۱۲۰ دقیقه) برای مدل کردن با مدل سرعت شبه درجه یک لاگرگن مورد استفاده قرار می‌گیرد، زیرا در بسیاری از حالات مدل سرعت شبه درجه یک لاگرگن به خوبی برای تمام محدوده زمان تماس برآزش نمی‌شود و عموماً در سرتاسر مرحله سریع اولیه فرآیندهای جذب قابل اجرا می‌باشد. ضرایب همبستگی از 0.883 تا 0.971 برای amaranth و از 0.884 تا 0.977 برای tartrazine می‌باشد که نشان می‌دهد که این نمودارها خطیت خوبی دارند. رابطه شبه درجه ۲ می‌تواند به صورت زیر بیان شود:

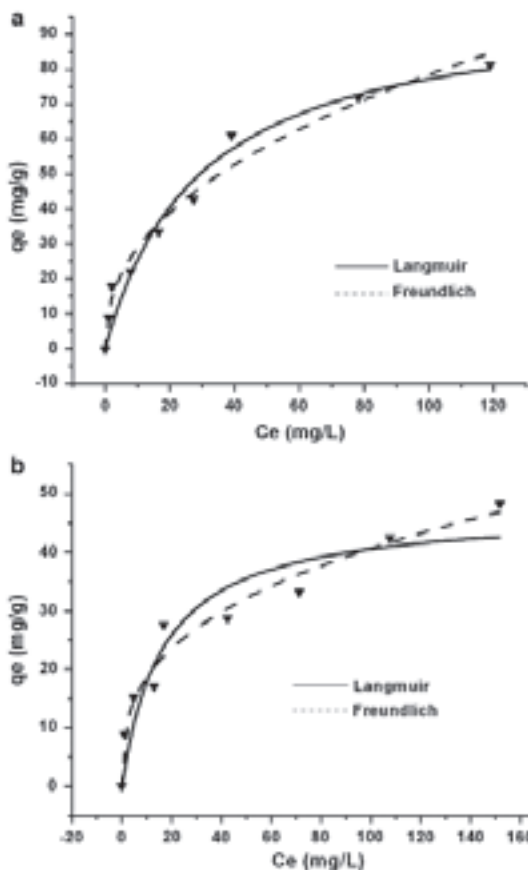
$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

که q_e و q_t مشابه بالا می‌باشند و K_2 (g/mg min)، ثابت سرعت جذب شبه درجه ۲ می‌باشد. مقادیر K_2 و q_e می‌توانند به ترتیب از ضریب زاویه شیب و عرض از مبدا نمودار t/q_t بر حسب t تعیین شوند (شکل‌های ۵b و ۶b). مقادیر ضرایب همبستگی این نمودارها بسیار بیشتر از نمودارهای شبه درجه ۱ (0.999 برای amaranth و 0.999 برای tartrazine) می‌باشند. بعلاوه، از جدول ۱ می‌توان مشاهده کرد که مقادیر q_e محاسبه شده مدل سینتیک‌های شبه درجه ۲ به q_e تجربی نزدیک می‌باشند؛ که این نزدیکی با نتایج سینتیک شبه درجه ۱ وجود ندارد. بنابراین، مدل سینتیک شبه درجه ۲ برای فرآیند جذب مناسب‌تر می‌باشد.

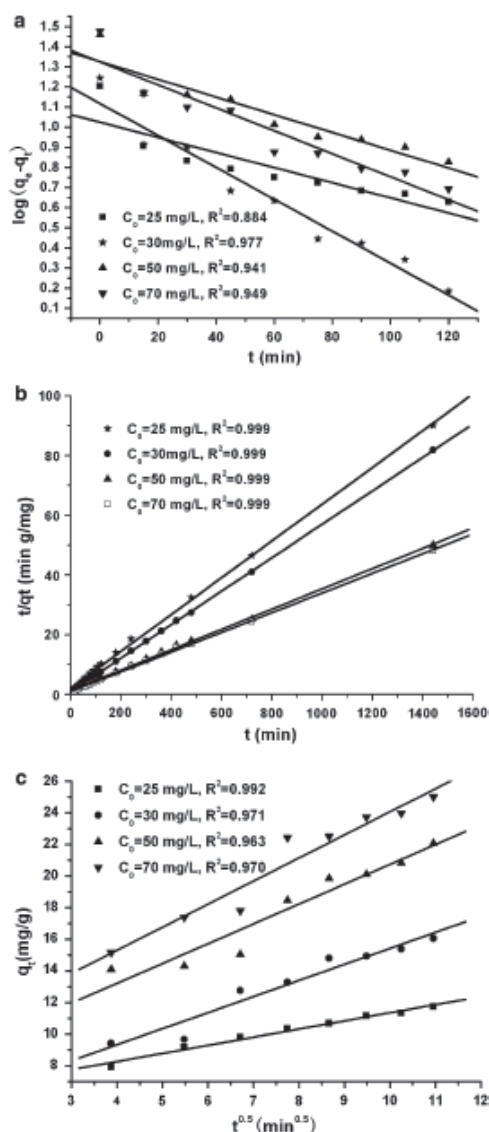


ایزوترم تعادلی جذب

ایزوترم‌های جذب رنگ‌ها در محدوده غلظت با استفاده از مدل‌های ایزوترم مختلف برای دریافت برهمکنش ماده جذب شده-جاذب رسم شدند (شکل ۷). مدل ایزوترم لانگمیر نشان می‌دهد که جاذب از نظر ساختاری یکنواخت می‌باشد و فرآیند جذب، پوشش تک لایه با انرژی‌های یکنواخت جذب می‌باشد و هیچ برهمکنشی بین مولکول‌های ماده جذب شده وجود ندارد (جدول ۲).



شکل ۷. نمودارهای ایزوترم برای جذب رنگ‌ها بر روی Fe3O4/ZrO2/CS: Amaranth a; Tartrazine b



شکل ۶. برآزاندن منحنی با مدل‌های مختلف سینتیک در غلظت‌های مختلف اولیه a: Tartrazine مدل شبه درجه ۱ لارگرگن؛ b: مدل شبه درجه ۲؛ و c: مدل نفوذ داخل ذره وبر و موریس

جدول ۱. ثابت‌های مدل‌های مختلف سرعت

C ₀ (mg/L)	q _{e(exp)} (mg/g)	Pseudo-first-order		Pseudo-second-order		Intra-particle diffusion K _p (mg/g min ^{0.5})
		q _{e(calc)} (mg/g)	K ₁ (1/min)	q _{e(calc)} (mg/g)	K ₂ (g/mg min)	
Amaranth						
25	21.25	16.58	8.43 × 10 ⁻³	22.22	9.3 × 10 ⁻⁴	0.960
30	23.29	16.96	9.91 × 10 ⁻³	23.82	1.2 × 10 ⁻³	1.177
50	34.54	21.83	9.35 × 10 ⁻³	35.00	1.1 × 10 ⁻³	1.384
70	43.11	34.32	9.44 × 10 ⁻³	44.54	5.7 × 10 ⁻⁴	2.288
Tartrazine						
25	15.98	10.56	8.66 × 10 ⁻³	16.24	1.7 × 10 ⁻³	0.515
30	17.59	13.10	1.83 × 10 ⁻²	17.84	3.2 × 10 ⁻³	1.017
50	28.78	21.27	1.02 × 10 ⁻²	29.45	8.2 × 10 ⁻⁴	1.254
70	29.93	21.10	1.32 × 10 ⁻²	30.35	1.1 × 10 ⁻³	1.460



داشته باشند. ضرایب همبستگی مدل لانگمیر برای amaranth و هم tartrazine بیشتر از ۰/۹ می باشد. از اینرو تصور که مقادیر q_m بدست آورده شده از مدل لانگمیر می تواند قابلیت جذب کامپوزیت را نشان دهد. در مقایسه با برخی جاذب های دیگر در مقالات، کامپوزیت Fe_3O_4/ZrO_2 /CS به خوبی برای حذف amaranth عمل می کند، و q_m آن (۹۹/۶) بیشتر از اکسی هیدروکسید آهن (q_m برابر با ۰/۲ mg/g)، پوست بادام زمینی (q_m برابر با ۱۴/۹ mg/g)، آلومین تقویت شده توسط پلی استایرن (q_m برابر با ۲۰/۲ mg/g)، نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده اکسید آهن (q_m برابر با ۱/۱ mg/g) می باشد. همچنین برای جذب q_m tartrazine آن (۴۷/۳ mg/g) بیشتر از خاکستر رسوب یافته (q_m برابر با ۱۲/۶ mg/g)، سویا روغن گرفته شده (q_m برابر با ۲۴/۶ mg/g)، اما کمتر از پر مرغ (q_m برابر با ۶۴/۱ mg/g) و Amberlite FPA51 و یک رزین تجاری تبادل آنیون تولید شده توسط Rohm & Haas Co (فرانسه) [q_m برابر با ۲۴/۶ mg/g) می باشد.

دفع

مطالعات دفع به محققان کمک می کند تا ماهیت جذب و همچنین امکان بازتولید جاذب را دریابند. مشخصات جذب جاذب در جدول ۳ نشان داده شده است. در pH بالاتر از ۱۰، تقریباً بالای ۵۰٪ رنگزاهای جذب شده می توانند از جاذب حذف شوند: Amaranth، ۷۹٪ در pH ۱۲ بود و tartrazine، ۵۹٪ در pH ۱۱ بود. مقدار دفع بالای رنگزاهای در pH ۱۱ و pH ۱۲ نشان می دهد که تضعیف برهمکنش الکترواستاتیک بین رنگزا و جاذب، حذف رنگزاهای از کامپوزیت $Fe_3O_4/ZrO_2/CS$ تسهیل می بخشد.

جدول ۳. دفع رنگزاهای از جاذب اشباع شده

pH	Desorption (%)
Amaranth	
10	2
11	46
12	79
Tartrazine	
10	7
11	59
12	54

نتیجه گیری

$Fe_3O_4/ZrO_2/CS$ به صورت موفق سنتز شد. این جاذب خاصیت منحصر بفردی دارد که خاصیت جذب کیتوسان، خاصیت پایداری شیمیایی ZrO_2 و ویژگی های مغناطیسی Fe_3O_4 با هم ترکیب شده اند. کامپوزیت $Fe_3O_4/ZrO_2/CS$ قابلیت جذب خوبی برای دو رنگزای amaranth و tartrazine نشان می دهد. حداکثر ظرفیت های جذب ۹۹/۶ و ۴۷/۳ mg/g به ترتیب برای amaranth و tartrazine می باشد. در حالیکه کیتوسان معمولاً به طور کامل در زیر pH تقریباً ۵ محلول می باشد، کامپوزیت به صورت عالی در pH ۲ کار می کند. به علت مزایایی از قبیل قابلیت جذب خوب، زیست سازگاری، هزینه کم و ساخت آسان، کامپوزیت پتانسیل بالایی برای رفع آلودگی پساب در مقیاس بزرگ دارد.

Amaranth		
Langmuir isotherm model		
q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2
99.6	0.034	0.970
Freundlich isotherm model		
K_F (L/g)	$1/n$	R^2
10.658	0.433	0.980
Tartrazine		
Langmuir isotherm model		
q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2
47.3	0.060	0.913
Freundlich isotherm model		
K_F (L/g)	$1/n$	R^2
8.529	0.339	0.972

جدول ۲. ضرایب ایزوترم در جذب رنگزاهای

رابطه مدل لانگمیر می تواند بدین صورت بیان شود:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (6)$$

که q_e ، C_e ، K_L و q_m ، به ترتیب مقدار رنگزای جذب شده بر روی $Fe_3O_4/ZrO_2/CS$ در حالت تعادل (mg/g)، غلظت تعادلی محلول رنگزاهای (mg/L)، ثابت لانگمیر (L/g) و ظرفیت حداکثر جذب (mg/g) می باشند. مدل ایزوترم فرندلیچ می تواند برای جذب چند لایه بر روی سطوح با توزیع یکنواخت انرژی مکان های فعال بکار گرفته شود و بین مولکول های جذب شده برهمکنش وجود دارد. رابطه فرندلیچ می تواند بدین صورت نوشته شود:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (7)$$

که K_F (L/g) ثابت فرندلیچ می باشد و $1/n$ شدت جذب می باشد. بر اساس مقادیر $1/n$ ، می توان تشخیص داد که نوع ایزوترم برگشت ناپذیر ($1/n = 0$)، مطلوب ($0 < 1/n < 1$)، یا نامطلوب ($1/n > 1$) می باشد.

مقادیر ضرایب همبستگی مدل ایزوترم فرندلیچ بسیار بیشتر از مدل ایزوترم لانگمیر می باشد که نشان می دهد که فرآیند جذب مدل فرندلیچ را بهتر از مدل لانگمیر برآزش می کند. مقادیر $1/n$ مدل فرندلیچ ۰/۴۳۳ و ۰/۳۳۹ به ترتیب برای amaranth و tartrazine می باشند که نشان می دهد که برآزش مدل فرندلیچ مطلوب می باشد. روند مشابهی نیز در تمام جاذب های کامپوزیتی دیگر مشاهده شد. با این حال، مشاهده شد که فرآیندهای جذب جاذب های تک جزء، از جمله بیشتر جاذب های یک جهتی کیتوسان، مدل ایزوترم لانگمیر را بهتر برآزش می کنند. اعتقاد بر این است که اتم های اکسیژن و گروه های هیدروکسیل بر روی سطح ZrO_2 وجود دارند. در pH متوسط اسیدی، گروه های هیدروکسیل ZrO_2 و همچنین گروه های عاملی آمین و هیدروکسیل کیتوسان می توانند به علت پروتون شدن مثبت شوند و جذب رنگزاهای منفی شوند. بنابراین مکان های فعال جاذب در این مطالعه ممکن است ناهمگون باشند، یعنی، کیتوسان و ZrO_2 ممکن است برای بهبود قابلیت جذب کامپوزیت تاثیر