

## جداسازی مغناطیسی مواد رنگزا از محیط‌های آبی

طاهره پورصابری<sup>۱</sup>، مصطفی حسینی سعدی<sup>۲\*</sup>

۱- استادیار، گروه تجزیه و ارزیابی مواد، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۳۷-۱۴۶۶۵

۲- استادیار، گروه تجزیه و ارزیابی مواد، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۳۷-۱۴۶۶۵

تاریخ پذیرش: ۹۰/۱۱/۲۶

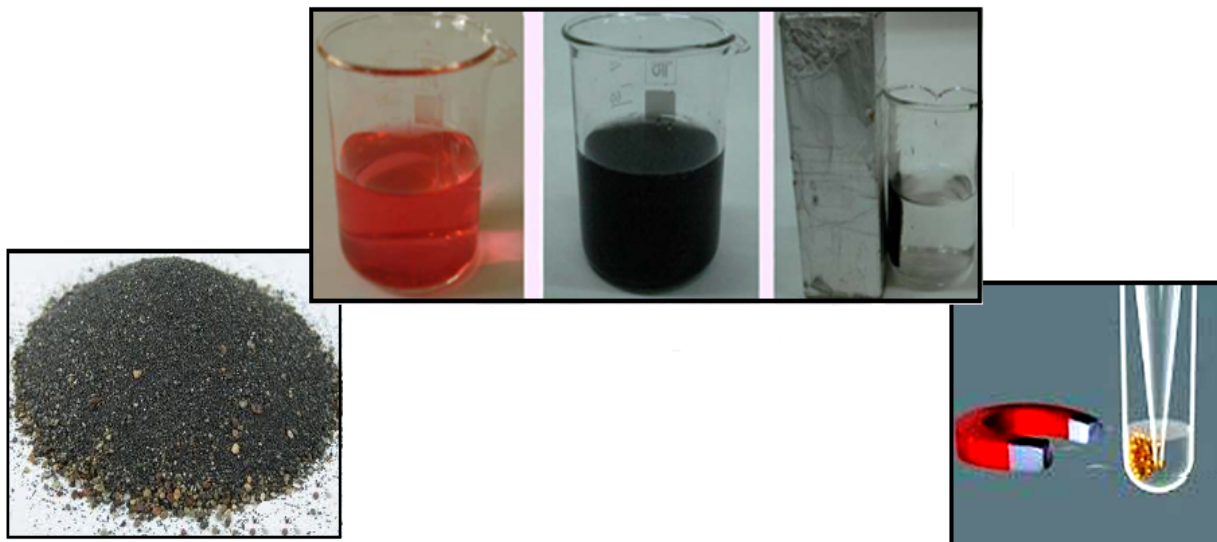
تاریخ دریافت: ۹۰/۱۱/۱۶

### چکیده

تحلیل‌گران بر این باورند که فناوری نانو یکی از قلمروهای علمی است که انقلاب سوم صنعتی را شکل می‌دهد. به علت داشتن ویژگی‌های بی‌نظیر، از نانوذرات به‌طور گسترده‌ای به عنوان جاذب استفاده می‌شود و در این میان فناوری استفاده از نانوذرات مغناطیسی در حذف آلاینده‌ها حرکت جدیدی است که نسبت به روش‌های قبلی اقتصادی‌تر و کارآمدتر می‌باشد، چرا که با استفاده از یک آهنربا، نانوذرات به سادگی از محلول جدا می‌شوند. از سوی دیگر امکان اصلاح و عامل‌دار کردن این نانوذرات با ترکیباتی که به‌طور انتخابی گونه مورد نظر را از محیط جذب می‌نمایند، ابزار توانمندی را جهت جداسازی آلاینده‌ها فراهم آورده است. هدف از این مقاله بررسی استفاده از نانوذرات مغناطیسی در حذف مواد رنگزا از پساب کارخانجات نساجی می‌باشد.

### واژه‌های کلیدی

حذف مواد رنگزا، نانوذرات مغناطیسی، پساب، کامپوزیت‌های مغناطیسی، جاذب‌های مغناطیسی کربنی، نساجی.



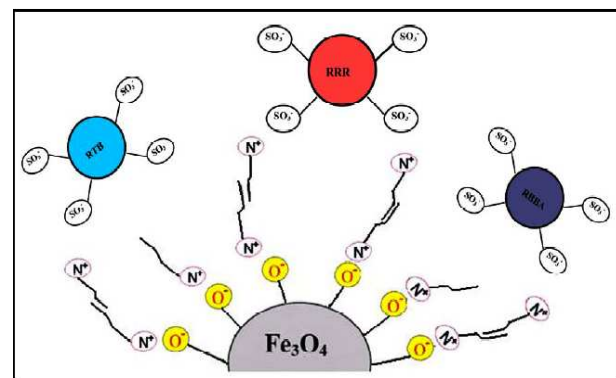
\*Corresponding author: [mhsaadi@ripi.ir](mailto:mhsaadi@ripi.ir)

۱- مقدمه

آکرلیک اسید طراحی کردند که خصلت تبادل یونی داشت و از آن در جذب سریع متیلن آبی - که یک رنگ بازی است - استفاده نمودند [۸].

۲-۱-۱- نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده با سورفکتانتها

در سالهای اخیر تحقیقات گسترده‌ای در زمینه فرآیندهای جداسازی بر اساس سورفکتانتها انجام شده است [۹]. اگرچه اکسیدهای فلزی - مانند اکسید آهن - مساحت سطح بزرگی دارند، اما سطح آبدوست آنها تمایل اندکی به جذب ترکیبات آلی نشان می‌دهد [۱۰]. بنابراین اصلاح سطح آنها با پوشش سورفکتانت، باعث افزایش ظرفیت جذب ترکیبات آلی می‌شود. جذب سورفکتانتها بر سطح اکسیدهای فلزی از طریق جاذبه کولومی بین سطح باردار اکسید فلزی و سر با بار مخالف سورفکتانت انجام می‌شود. حال به واسطه برهم‌کنش‌های آب‌گریز بین دنباله‌های هیدروکربنی سورفکتانتها، توده‌هایی تشکیل می‌شود که می‌توانند ترکیبات آلی را در خود حل کنند [۱۱] که این فرآیند شدیداً به pH وابسته است. کیم<sup>۲</sup> و همکارانش نخستین بار در سال ۲۰۰۱ سنتز نانوذرات اکسید آهن پوشش داده شده با سورفکتانت سدیم اولئات را گزارش کردند [۱۲]. آنها با اعمال روش هم‌رسوبی کنترل شده توانستند ذرات تک اندازه‌ای را به‌دست آورند و کاربردهای پزشکی و جذب فیزیکی را توسط این نانوذرات پیشنهاد دادند. فرجی و همکارانش در سال ۲۰۱۰ از نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده با سورفکتانت کاتیونی ستیل تری متیل آمونیوم برمید (CTAB) شکل ۱ به‌عنوان جاذب موثری برای حذف سریع مواد رنگزای واکنش‌ده<sup>۳</sup> از فاضلاب کارخانجات نساجی استفاده کردند [۱۳]. نانوذرات به طریق هم‌رسوبی سنتز شد و مشخص شد دو عامل مقدار CTAB و درصد NaCl بیشترین تاثیر را بر جذب رنگ دارند.



شکل ۱- شمای سازوکار جذب RTB و RRR و RBBA بر سطح نانوذرات Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> پوشش داده شده با CTAB [۱۳]

شریعتی و همکارانش در سال ۲۰۱۱ از نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده با سورفکتانت آنیونی دودسیل سولفات (SDS) برای حذف ماده رنگزای سافرانین O<sup>۴</sup> شکل ۲ استفاده کردند [۱۴]. در حین سنتز نانوذرات،

سال‌هاست که آلودگی ایجاد شده به‌واسطه تخلیه پساب‌های صنایع نساجی، کاغذ، رنگ و چرم که حاوی مقادیر زیادی از مواد رنگزا هستند؛ مشکلات زیست محیطی زیادی را بوجود آورده است [۱]. مواد رنگزای موجود در پساب‌ها طی تغییرات شیمیایی و بیولوژیکی اکسیژن محلول در آب را مصرف می‌کنند و از طرفی میزان عبور نور خورشید به عمق آب را کاهش داده و با تاثیر بر واکنش فوتوسنتز زندگی آبیان را به خطر می‌اندازند به‌علاوه برخی از این مواد رنگزا و محصولات حاصل از تجزیه آنها سمی و سرطانزا هستند. بنابراین تصفیه پساب‌ها قبل از تخلیه به محیط زیست الزامی است. جذب یک روش متداول اما موثر در حذف مواد رنگزا از محیط‌های آبی محسوب می‌شود و جاذب‌های مختلفی برای مصارف متفاوت تهیه و تجاری شده‌اند [۵-۲]. دسته جدیدی از این جاذب‌ها که در سال‌های اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند نانوجاذب‌ها می‌باشند. با گذر از ذرات میکرو به ذرات نانو، با تغییر برخی از خواص فیزیکی روبرو می‌شویم، که از آن جمله می‌توان افزایش نسبت مساحت سطحی به حجم را نام برد. در کنار این مزیت، داشتن اندازه کوچک جداسازی نانوجاذب‌ها از محیط را دشوار می‌سازد. در این میان استفاده از نانوذرات مغناطیسی راه حل امید بخشی را در علم جداسازی ایجاد کرده است، چرا که علاوه بر سمیت اندک و قیمت پائین، کار با آنها ساده بوده و پس از انجام فرآیند جذب براحتمی توسط آهن‌ربا از محیط جدا می‌شوند.

۲- انواع نانو جاذب‌های مغناطیسی

۲-۱-۱- نانوجاذب‌های مغناطیسی بر اساس اکسید آهن

اکسید آهن به دلیل پایداری شیمیایی و نیز فرآیند تولید نسبتاً ساده نانوذرات مگنتیت (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) و ماگمیت (γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) بیشترین توجه را به خود جلب کرده است. این دو نانوذره را می‌توان از طریق رسوبدهی قلیایی نمک‌های یون‌های آهن (Fe<sup>2+</sup> و Fe<sup>3+</sup>) طی یک فرآیند تک مرحله‌ای سنتز کرد. ذرات نانومتری (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> و γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)، در دمای اتاق رفتاری ابرپارامغناطیسی از خود نشان می‌دهند. به‌عبارت دیگر، آنها تحت یک میدان مغناطیسی تا حد زیادی مغناطیسی می‌شوند که این مغناطیس دائمی نیست و با حذف میدان از بین می‌رود. به کمک این رفتار مغناطیسی، نانوذرات اکسید آهن تحت اعمال یک میدان مغناطیسی می‌توانند از محیط جداسازی شوند. محققان در حال جستجو برای یافتن پوششی مناسب برای جلوگیری از جذب و یکی شدن ذرات و همچنین حفظ پایداری شیمیایی آنها هستند. به علاوه با عامل‌دار کردن نانوذرات مغناطیسی می‌توان آنها را بر اساس کاربرد مورد نظر اصلاح سطح نمود. در این مسیر لیگاندهای آنالیت‌گزین بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۶، ۷]. حال خصلت مغناطیسی نانوجاذب باعث سهولت در جداسازی با استفاده از یک آهن‌ربا شده و برهم‌کنش انتخابی لیگاند با ترکیبات هدف امکان جداسازی را فراهم می‌آورد. به‌عنوان مثال ماک<sup>۱</sup> و همکارانش نانوجاذب مغناطیسی جدیدی را با استفاده از هسته اکسید آهن و پوسته پلی

<sup>2</sup> Kim

<sup>3</sup> Reactive

<sup>4</sup> Safranin O

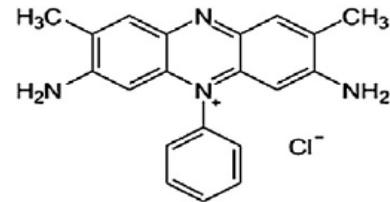
<sup>1</sup> Mak

سورفکتانت به محیط اضافه شد تا نانوذرات اصلاح شده حاصل شوند. عوامل موثر بر حذف موثر بر جذب دو ماده‌ی رنگزای فوق بر روی نانوجاذب مانند میزان نانوجاذب، غلظت مواد رنگزا، pH محلول، قدرت یونی و زمان تماس بهینه شدند. نتایج نشان می‌دهد که تحت شرایط بهینه نانوذرات IL-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> می‌توانند بیش از ۹۸٪ هر دو ماده‌ی رنگزا را حذف کنند.

## ۲-۲- کامپوزیت‌های مغناطیسی

فرآیند جذب اگرچه یکی از موثرترین روش‌ها در حذف آلاینده‌هاست، اما گاهی در مورد مواد سمی نیاز است پس از جداسازی از محیط، آنها را به‌گونه‌ای به محصولاتی با سمیت کمتر تبدیل کرد. بنابراین ترکیب جذب با سایر فرآیندها مانند اکسایش کاتالیزوری در تصفیه آب مورد توجه بوده است. در این حالت نیاز به موادی مانند اکسیدهای فلزی داریم که علاوه بر ویژگی جاذب‌ها، خصلت کاتالیزوری نیز داشته باشند. هرآ<sup>۱</sup> و همکارانش تاثیر ذرات پودری هماتیت را به‌عنوان جاذب / کاتالیزور در فرآیند جذب و احتراق کاتالیستی ماده‌ی رنگزای اورانژ II بررسی کردند [۲۰]. اگرچه این جاذب تمایل خوبی به جذب ماده رنگزا از خود نشان می‌داد ولی جداسازی جامد / مایع مشکل بود. اگر جاذب / کاتالیزور استفاده شده خصلت مغناطیسی داشته باشد، به سادگی از محیط جدا می‌شود. از آنجا که فریت مس یک ماده مغناطیسی است، رونگ چنگ<sup>۲</sup> و همکارانش در سال ۲۰۰۴ حذف رنگ آزوی اسید قرمز B (ARB) شکل ۴ را از طریق جذب - احتراق کاتالیستی بر روی پودر مغناطیسی CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> بررسی نمودند [۲۱]. جاذب استفاده شده در pH < ۵/۵ بیشترین تمایل را به ماده رنگزا داشته و حتی پس از هفت مرتبه احیا تغییری در خواص جذبی جاذب ایجاد نمی‌شد.

سورفکتانت به محیط اضافه شد تا نانوذرات اصلاح شده حاصل شوند. عوامل موثر بر حذف بهینه و واکنش جذب از لحاظ سینتیکی بررسی شد. دلالتی و همکارانش در سال ۲۰۱۱ حذف مغناطیسی مواد رنگزای اسیدی از فاضلابها با استفاده از نانو ذرات مغناطیسی پوشش داده شده با سورفکتانت CTAB را گزارش کردند [۱۵].



شکل ۲- ساختار ماده رنگزای بررسی شده در تحقیق [۱۴].

## ۲-۱-۲- نانو ذرات مغناطیسی پوشش داده شده با مایعات

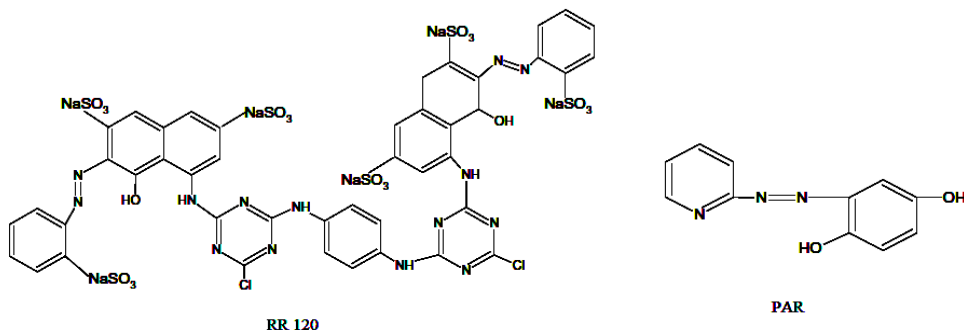
### یونی

قابلیت‌های منحصر به فرد مایعات یونی - که به عنوان حلال‌های سبز نامیده می‌شوند - مانند فشار بخار جزئی، هدایت الکتریکی بالا، مایع بودن در محدوده وسیع دمائی و حلالیت مناسب [۱۶،۱۷]، این ترکیبات را جایگزین مناسبی برای حلال‌های آلی فاقد چنین ویژگی‌هایی می‌کند. اگرچه از مایعات یونی در زمینه‌های مختلفی استفاده شده است اما کاربرد عملیاتی آنها تحت تاثیر عواملی نظیر جداسازی و بازیابی مجدد و همچنین استفاده از مقادیر نسبتاً بالا و جنبه‌ی اقتصادی مسئله محدود می‌شود. برای حل این مشکل اخیراً مبحث «مایعات یونی نگهداری شده» مطرح شده است [۱۸]. آپسالان و همکارانش در سال ۲۰۱۱ از نانوذرات مغناطیسی Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> اصلاح شده با مایع یونی (IL-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) برای حذف مواد رنگزای قرمز واکنش‌ده ۱۲۰ (RR-۱۲۰) و ۴- (۲- پیریدیل‌ازو) رسورسینول (PAR) شکل ۳ به عنوان الگوی از مواد رنگزای آزو از نمونه‌های آبی استفاده کردند [۱۹]. نانوذرات اصلاح شده با روش‌های TEM، DLS،

<sup>1</sup> Supported ionic liquid

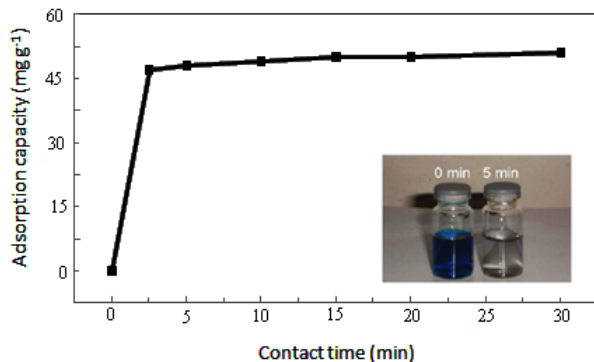
<sup>2</sup> Herrera

<sup>3</sup> Rongcheng



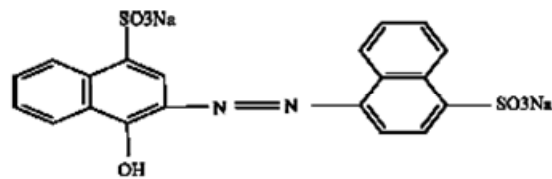
شکل ۳- ساختار ماده رنگزای بررسی شده در تحقیق [۱۹].

با اندازه‌ی ذرات در محدوده‌ی ۲۰-۱۴ nm بر سطح کربن فعال نشاندگی شده و این کامپوزیت به‌طور موثری قادر به حذف ماده رنگزا می‌باشد.



شکل ۴- اثر زمان تماس بر جذب MG بر روی AC/CFO [۲۵]

نانو لوله‌های کربنی<sup>۳</sup> (CNTs) از زمان کشف توسط آییجیما<sup>۴</sup> در سال ۱۹۹۱، به علت خواص مکانیکی، الکتریکی و حرارتی، مرکز بسیاری از تحقیقات بوده‌اند [۲۶]. بر اساس لایه‌های گرافینی، CNTs به دو دسته تک دیواره (SCNTs)<sup>۵</sup> و چند دیواره (MWCNTs)<sup>۶</sup> تقسیم می‌شوند [۲۷]. CNTs نخستین بار توسط لونگ و یانگ<sup>۷</sup> به جای کربن فعال در حذف موثر دی اکسید استفاده شدند [۲۸] و از آن زمان به علت مساحت سطح زیاد، اندازه کوچک و ساختار توخالی و لایه به لایه‌شان به‌عنوان جاذب‌های جدید توجه بسیاری از محققین را به خود جلب کردند، با این حال تحقیقات اندکی بر روی جذب مواد رنگزا توسط CNTs انجام شده است. مشکل اساسی آنها فرآیند جداسازی خسته کننده توسط سانتریفیوژ است که این مشکل با وارد کردن خصلت مغناطیسی به نانولوله‌های کربنی رفع می‌شود. کیو<sup>۸</sup> و همکارانش در سال ۲۰۰۸ حذف مغناطیسی مواد رنگزا از محیط‌های آبی را با استفاده از نانولوله‌های کربنی چند دیواره‌ی پر شده از نانوذرات  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  شکل ۶ بررسی کردند [۲۹]. نانوذرات اکسید آهن به‌طریق شیمی تر<sup>۹</sup> به درون نانولوله‌ها وارد شده و محصول تعیین ساختار شد. مواد رنگزای مورد بررسی متیلن آبی و قرمز خنثی بودند که طی ۶۰ دقیقه حذف شدند. گنگ<sup>۱۰</sup> و همکارانش در سال ۲۰۰۹ حذف مواد رنگزای کاتیونی از محلول‌های آبی با استفاده از نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی نانولوله‌ای کربن چند دیواره شکل ۷ را بررسی کردند [۳۰]. این نانوکامپوزیت متشکل از نانولوله‌های کربنی چند دیواره تجاری و نانوذرات اکسید آهن بود. ویژگی‌های این جاذب مغناطیسی با SEM و XRD بررسی شد و عملکرد جذبی آن بر روی سه ماده رنگزای کاتیونی (متیلن آبی، قرمز خنثی و آبی کرزلی درخشان<sup>۱</sup>) امتحان شد. جذب مواد رنگزای کاتیونی با



شکل ۴- ساختار مواد رنگزای بررسی شده در تحقیق [۲۰]

رونک چنگ و همکارانش مجدداً با تحقیق در زمینه فرآیند جذب و احتراق کاتالیزوری در سال ۲۰۰۵ این بار از پودر کامپوزیت مغناطیسی MnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> به عنوان ماده جدیدی در حذف رنگ‌های آزو از آب استفاده کردند [۲۲]. در این کار چهار کامپوزیت پودری مغناطیسی ارزان قیمت MnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> با نسبت‌های مولی مختلف Fe:Mn به‌عنوان جاذب تهیه و تعیین ساختار شدند. عملکرد آنها در حذف رنگ آزوی اسید قرمز B از محیط آبی و احیای نانوجاذب پس از عملیات حذف مورد بررسی قرار گرفت. مشخص شد که بیشترین میزان جذب تحت شرایط اسیدی حاصل می‌شود. جذب به سرعت انجام شده و با افزایش میزان آهن و با مساحت سطحی جاذب‌ها، میزان جذب نیز افزایش می‌یابد. ضمناً با احتراق کاتالیزوری جاذب حاوی ARB در هوا و در دمای ۴۰۰ °C امکان احیای جاذب و استفاده مجدد از آن وجود دارد.

### ۳-۲- جاذب‌های مغناطیسی کربنی

کربن فعال انتخاب قابل توجه و ارزانی برای حذف آلاینده‌های آلی از آب است چرا که علاوه بر مساحت سطحی بالا دارای ساختار متخلخل می‌باشد [۲۳]. اما صاف کردن که روش مرسوم جداسازی کربن فعال است، می‌تواند منجر به مسدود شدن صافی و یا از دست رفتن کربن فعال شود. بنابراین در روش سنتی پس از تصفیه آب یا پساب، کربن فعال را با لجن حاصل از فرآیند دور می‌ریختند که منجر به ایجاد آلودگی ثانویه می‌شد [۲۴]. مشکلات موجود در بازیافت و جداسازی کربن فعال استفاده شده استفاده از آن را عملاً محدود می‌ساخت، که امروزه جداسازی مغناطیسی این محدودیت‌ها را مرتفع ساخته است. فریت‌های با فرمول MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> که M یک کاتیون فلزی دو ظرفیتی است، مواد مغناطیسی هستند که به‌طور گسترده‌ای طی دهه گذشته استفاده شده‌اند. به‌عنوان مثال MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> و CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> در تصفیه آب به‌کار رفته‌اند. آی<sup>۱</sup> و همکارانش در سال ۲۰۱۰ مزایای کربن فعال را با خصلت مغناطیسی CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ترکیب نموده و از کامپوزیت CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> / کربن (AC/CFO) سنتز شده در حذف ماده رنگزای مالاشیت<sup>۲</sup> سبز (MG) از آب استفاده کردند شکل ۵ [۲۵]. MG ماده رنگزایی است که به‌طور گسترده‌ای در رنگرزی چرم، پشم و ابریشم به‌کار می‌رود. این ماده برای پستانداران بسیار خطرناک بوده و به‌عنوان عامل غده‌ی کبدی عمل می‌کند. کامپوزیت، طی یک رفلکس ساده‌ی تک مرحله‌ای سنتز شد و ساختار آن با TEM، SEM، XRD و VSM بررسی شد. نتایج نشان داد که در کامپوزیت، ذرات CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> به‌طور یکنواخت و

<sup>3</sup> Carbon nanotubes

<sup>4</sup> Iijima

<sup>5</sup> Single-wall CNTs

<sup>6</sup> Multi-Wall CNTs

<sup>7</sup> Long and Yang

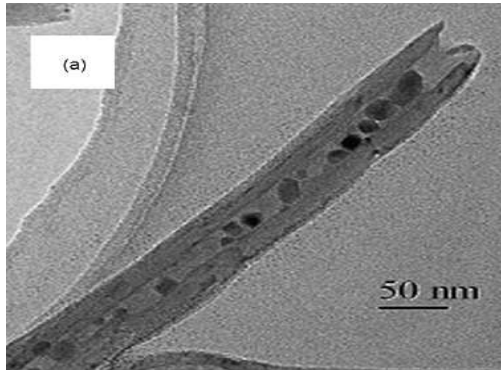
<sup>8</sup> Qu

<sup>9</sup> Wet

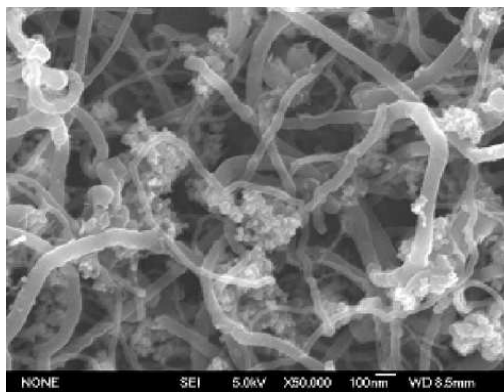
<sup>10</sup> Gong

<sup>1</sup> Ai

<sup>2</sup> Malachite



شکل ۶- تصویر TEM نانولوله‌های کربنی که از نانوذرات  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  پر شده‌اند [۲۹]



شکل ۷- تصویر SEM نانوکامپوزیت MMWCNT [۳۰]

افزایش pH افزایش می‌یافت که به علت جاذبه الکترواستاتیک بین جاذب با بار منفی و ماده رنگزای کاتیونی با بار مثبت بود. تلاش‌هایی در جهت جداسازی مغناطیسی مزوپورهای سیلیکاتی که نانوذرات اکسید آهن یا کبالت داخل آنها شده صورت گرفته است [۳۱،۳۲]. در این حالت ماده مزوپور به‌عنوان بستری که فضای کافی برای بارگذاری نانوذرات را دارد در نظر گرفته می‌شود، اما تهیه و صنعتی کردن این بسترها عملاً دشوار است. سیوس برنج ماده‌ای است که به‌وفور یافت می‌شود، بنابراین کربن متخلخل بر مبنای سیوس برنج می‌تواند بستر مناسب و ارزانی برای ورود نانوذرات باشد. یانگ<sup>۲</sup> و همکارانش در سال ۲۰۰۸ سنتز نانوکامپوزیت کربن فعال از سیوس برنج  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  -  $(\text{RHC}-\text{Fe}_3\text{O}_4)$  را جهت حذف ماده‌ی رنگزای متیلن بلو بررسی کردند شکل ۸ [۳۳]. اصلاح سطح کربن فعال به‌دست آمده از سیوس برنج آن را آبدوست نمود و در نهایت وارد نمودن نانوذرات اکسید آهن درون حفرات قرار گرفته منجر به ایجاد جاذبی با مساحت سطح بالا گردید که توانست از طریق برهم‌کنش بین گروه‌های هتروآتمی<sup>۴</sup> موجود بر سطح کربن فعال با متیلن بلو آن را به‌طور موثر حذف نماید. یکی از روش‌های موفقیت آمیز حذف آلاینده‌ها، جذب آنها بر روی زیست جاذب‌ها می‌باشد. در این زمینه پلیمرهای تجزیه پذیر توجه خاصی را به خود جلب کرده‌اند. قیمت بالا و مشکلات احیای پلیمرهای سنتزی، محققان را وادار به یافتن جایگزین‌های مناسبی نموده است [۳۴]. در این رویکرد نانوذرات مغناطیسی و کربن فعال را می‌توان درون مهره‌های زیست پلیمری مانند آلجینات<sup>۵</sup> [۳۵]، چیتوسان [۳۶] و یا سلولز محبوس نمود و جاذب مغناطیسی جدیدی با ظرفیت جذب بالا بدست آورد. لو<sup>۶</sup> و همکارانش در سال ۲۰۰۹ حذف موثر مواد رنگزای آلی توسط مهره‌های سلولزی مغناطیسی (MCB) که کربن فعال (AC) داخل آنها محبوس بود (شکل ۹) را بررسی کردند [۳۷]. نانوذرات ماگنیت ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) به‌روش رسوبدهی سنتز شده، سپس با سلولز و کربن فعال آمیخته شده، جاذب  $\text{MCB}-\text{AC}$  تهیه شد که برای حذف متیلن آبی و متیل نارنجی به‌کار گرفته شد. راجر<sup>۸</sup> و همکارانش در سال ۲۰۰۹ حذف مواد رنگزای آلی توسط مهره‌های آلجینات مغناطیسی (شکل ۱۰) را بررسی کردند [۳۸].

<sup>1</sup> Brilliant cresyl blue

<sup>2</sup> Yang

<sup>3</sup> Rice Husk based activated Carbon (RHC)

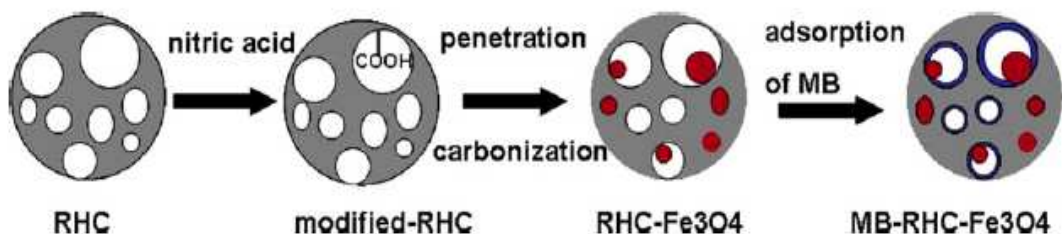
<sup>4</sup> Heteroatomic

<sup>5</sup> Alginate

<sup>6</sup> Liu

<sup>7</sup> Magnetic cellulose bead

<sup>8</sup> Rocher

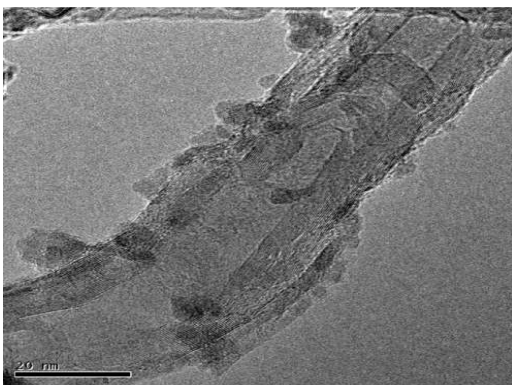


شکل ۸- فرآیند تشکیل  $\text{RHC}-\text{Fe}_3\text{O}_4$  و کاربرد آن به عنوان جاذب [۳۳]

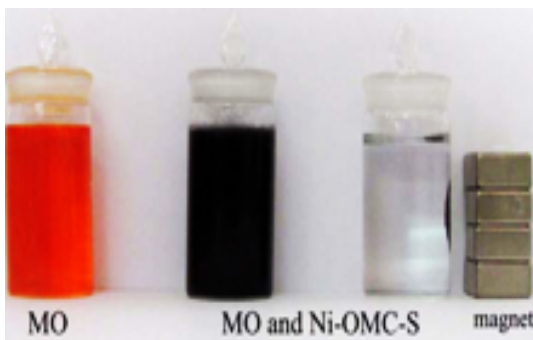
خصلت مغناطیسی می‌شوند. لیو<sup>۴</sup> و همکارانش از OMCs حاوی Ni (شکل ۱۲) به‌عنوان جاذب مغناطیسی استفاده کردند [۴۱]. نانوذرات نیکل (با اندازه متوسط ۱۰ nm) به‌طور یکنواخت بر سطح OMCs قرار گرفته و جاذب حاصله (Ni-OMCs) به‌طور موفقیت آمیزی در حذف متیل نارنجی استفاده شد.



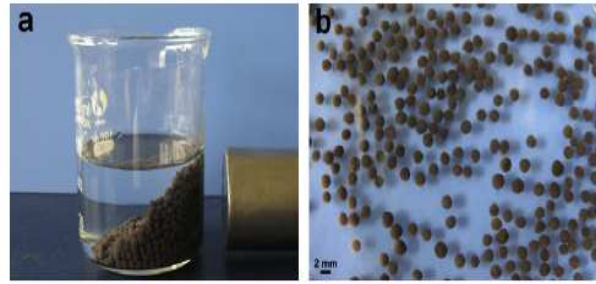
شکل ۱۰- تصویر مهره‌های آلجینات مغناطیسی که توسط آهنربا جذب شده‌اند [۳۸].



شکل ۱۱- تصویر TEM نانولوله‌های کربنی پرشده از نانوذرات  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [۴۰].



شکل ۱۲- جداسازی مغناطیسی متیل نارنجی توسط Ni-OMCs [۴۱].



شکل ۹- (a) تصویر مهره‌های MCB-AC جذب شده توسط آهنربا، (b) تصویر مهره‌ها [۳۷].

آلجینات یک پلی ساکارید طبیعی است که از نوعی جلبک دریایی استخراج می‌شود و مزایایی مانند قیمت اندک، در دسترس بودن، سمی نبودن، سازگاری زیستی و قابل تجزیه بودن را دارد. این جاذب حاوی نانوذرات مغناطیسی و کربن فعال بود و دو رنگ الگوی متیل نارنجی و متیلن آبی را با موفقیت حذف نمود. مشکل کار قبلی راجر و همکارانش این بود که زمان تعادل طولانی (۳ ساعت) بود و کاربرد عملی آن در صنعت را محدود می‌کرد. برای رفع این مشکل آنها در سال ۲۰۱۰ از مهره‌های آلجیناتی دارای اتصال عرضی با اپی کلروهیدرین شکل ۱۱ استفاده کردند [۳۹]. به این طریق مهره‌هایی با تخلخل بیشتر حاصل گردید که سینتیک جذب سریع‌تری داشتند. در این جاذب نیز از نانوذرات مغناطیسی و کربن فعال استفاده شده بود و حذف دو رنگ الگوی متیل نارنجی و متیلن آبی در زمان کمتری (۶۰ دقیقه) صورت پذیرفت. صمغ گوار<sup>۱</sup> (GG) نیز یک زیست پلیمر طبیعی (پلی ساکارید آب‌دوست) است که توسط یان<sup>۲</sup> و همکارانش در سال ۲۰۱۲ به نانولوله‌های کربنی مغناطیسی پیوند زده شد تا جاذب مغناطیسی جدیدی جهت حذف مواد رنگزا تهیه شود [۴۰]. آب‌گریزی نانولوله‌های کربنی (CNTs) کاربرد گسترده آنها را محدود می‌سازد که می‌توان با اصلاح آنها به کمک زیست پلیمرها، بر این محدودیت فائق آمد. در این کار GG به‌طور کووالانسی بر سطح نانولوله‌های کربنی چند دیواره پیوند زده شد تا کامپوزیت جدیدی (GG-MWCNT) حاصل شود. نانوذرات اکسید آهن بر سطح (GG-MWCNT) سنتز شدند تا (GG-MWCNT- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) مغناطیسی حاصل شود. ماده حاصله به‌طور موفقیت آمیزی توانست دو ماده‌ی رنگزای متیل نارنجی و متیلن آبی را حذف نماید. اگر چه کربن‌های مزوپور منظم<sup>۳</sup> (OMCs) با داشتن ویژگی‌های بی نظیر مانند مساحت سطح ویژه‌ی بالا، حجم منافذ، قطر یکنواخت منافذ، آب‌گریزی، خنثی بودن شیمیائی و پایداری حرارتی به‌طور گسترده‌ای در فرآیندهای جذبی به‌کار رفته‌اند، اما مشکل جد کردن آنها از محیط توسط صاف کردن یا سانتریفوژ پابرجاست. زمانیکه نانوذرات مغناطیسی مانند Ni، Co،  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  و غیره با اندازه بزرگتر از اندازه منافذ OMCs بر سطح قرار می‌گیرند، بدون مسدود کردن منافذ باعث ایجاد

<sup>1</sup> Guar gum

<sup>2</sup> Yan

<sup>3</sup> Magnetic ordered mesoporous carbons

<sup>4</sup> Luo

حذف مواد رنگزا از پساب‌های صنعتی شد. اصلاح سطح نانوذرات مغناطیسی، جاذب جدیدی را بوجود می‌آورد که هم ظرفیت جذب بالایی از مواد رنگزا را دارد و هم با استفاده از یک آهنربا به سادگی بازیابی می‌شود.

## ۳- نتیجه گیری

با توجه به توانمندی‌های فناوری نانو در حذف آلودگی‌های زیست محیطی و ورود آن به‌عنوان فناوری سبز به عرصه‌ی تصفیه پساب‌ها، در این مقاله مروری بر فعالیت‌های انجام شده در زمینه‌ی نانو جاذب‌های مغناطیسی در

## ۴- مراجع

- G. Crini, "Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review", *Bioresour. Technol.*, 97, 1061-1085, **2006**.
- M. Hirata, N. Kawasaki, T. Nakamura, K. Matsumoto, M. Kabayama, T. Tamura, S. Tanada, "Adsorption of dyes onto carbonaceous materials produced from coffee grounds by microwave treatment", *J Colloid Interface Sci.*, 254(1), 17-22, **2002**.
- D. Ghosh, K. G. Bhattacharyya, "Adsorption of methylene blue on kaolinite", *Appl. Clay Sci.*, 20(6), 295-300, **2002**.
- C. K. Lee, K. S. Low, L. C. Chung, "Removal of some organic dyes by hexane-extracted spent bleaching earth", *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 69(1), 93-99, **1997**.
- F. Delval, G. Crini, N. Morin, J. Vebrel, S. Bertini, G. Torri, "The sorption of several types of dye on crosslinked polysaccharides derivatives", *Dyes and Pigments*, 53(1), 79-92, **2002**.
- M. H. Liao, D. H. Chen, "Preparation and characterization of a novel magnetic nano-adsorbent", *J. Mater. Chem.*, 12(12), 3654-3659, **2002**.
- D. H. Chen, M. H. Liao, "Preparation and characterization of YADH-bound magnetic nanoparticles", *J. Mol. Catal. B. Enzymatic*, 16(5-6), 283-291, **2002**.
- S. Y. Mak, D. H. Chen, "Fast adsorption of methylene blue on polyacrylic acid-bound iron oxide magnetic nanoparticles", *Dyes and Pigments*, 61, 93-98, **2004**.
- A. S. Gawade, A. K. Vanjara, M. R. Sawant, "Removal of herbicide from water with sodium chloride using surfactant treated alumina for wastewater treatment", *Sep. Purif. Technol.*, 41, 65-71, **2005**.
- K. T. Valsaraj, "Adsorption of trace hydrophobic compounds from water on surfactant-coated alumina", *Sep. Sci. Technol.*, 27, 1633-1642, **1992**.
- J. Wu, J. H. Harwell, E. A. O'Rear, "Two-dimensional reaction solvents: surfactant bilayers in the formation of ultrathin films", *Langmuir*, 3, 531-537, **1987**.
- D. K. Kim, Y. Zhang, W. Voit, K. V. Rao, M. Muhammed, "Synthesis and characterization of surfactant-coated superparamagnetic monodispersed iron oxide nanoparticles.", *J. Magn. Mater.*, 225, 30-36, **2001**.
- M. Farajia, Y. Yaminia, E. Tahmasebia, A. SalehaT, F. Nourmohammadian, "Cetyltrimethylammonium Bromide-Coated Magnetite Nanoparticles as Highly Efficient Adsorbent for Rapid Removal of Reactive Dyes from the Textile Companies Wastewaters", *J. Iran. Chem. Soc.*, 7, S130-S144, **2010**.
- S. Shariati, M. Faraji, Y. Yamini, A. A. Rajabi, "Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles modified with sodium dodecyl sulfate for removal of safranin O dye from aqueous solutions", *Desalination*, 270(1-3), 160-165, **2011**.
- N. Dalali, M. Khoramzad, M. Habibzadehand, M. Faraji, "Magnetic removal of acidic dyes from waste waters using surfactant-coated magnetite nanoparticles: Optimization of Process by Taguchi Method", *International Conference on environmental and agriculture engineering IPCBEE*, vol.15, 45195-313, Department of Chemistry, Tarbiat Modares University, Iran, **2011**.
- A. L. Zhu, T. Jiang, D. Wang, B. Han, L. Liu, J. Huang, J. Zhang, D. H. Sun, "Direct aldol reactions catalyzed by 1,1,3,3-tetramethylguanidine lactate without solvent", *Green Chem.*, 7, 514-517, **2005**.
- D. Zhao, Y. Liao, and Z. Zhang, "Toxicity of Ionic Liquids", *Clean*, 35, 42-48, **2007**.
- S. Laurent, D. Forge M. Port, A. Roch, C. Robic, L. Vander Elst, R. N. Muller, "Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications", *Chem. Rev.*, 108, 2064-2110, **2008**.
- Gh. Absalan, M. Asadi, S. Kamran, L. Shekhian, D. M. Goltz, "Removal of reactive red-120 and 4-(2-pyridylazo) resorcinol from aqueous samples by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles using ionic liquid as modifier", *J. Hazard. Mater.*, 192, 476- 484, **2011**.
- F. Herrera, A. Lopez, G. Mascolo, P. Albers, J. Kiwi, "Catalytic combustion of orange II on hematite: Surface species responsible for the dye degradation", *Appl. Catal. B*, 29, 147-162, **2001**.
- R. Wu, J. Qu, H. He, Y. Yu, "Removal of azo-dye Acid Red B (ARB) by adsorption and catalytic combustion using magnetic CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powder", *Appl. Catal. B*, 48, 49-56, **2004**.
- R. Wu, J. Qu, Y. Chen, "Magnetic powder MnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite-a novel material for the removal of azo-dye from water", *Water Research*, 39, 630-638, **2005**.
- P. Pendleton, S.H. Wu, "Kinetics of dodecanoic acid adsorption from caustic solution by activated carbon", *J. Colloid Interface Sci.*, 226, 245-250, **2003**.
- G. Zhang, J. Qu, H. Liu, A. T. Cooper, R. Wu, "CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/activated carbon composite: a novel magnetic adsorbent for the removal of acid orange II and catalytic regeneration", *Chemosphere*, 68, 1058-1066, **2007**.
- L. Ai, H. Huang, Z. Chen, X. Wei, J. Jiang, "Activated carbon/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composites: Facile synthesis, magnetic performance and their potential application for the removal of malachite green from water", *Chem. Eng. J.*, 156, 243-249, **2010**.
- S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature*, 354, 56-58, **1991**.
- M. Trojanowicz, "Analytical applications of carbon nanotubes: a review", *Trend Anal. Chem.*, 25, 480-489, **2006**.
- R. Q. Long, R. T. Yang, "Carbon nanotubes as superior sorbent for dioxin removal", *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 2058-2059, **2001**.
- S. Qu, F. Huang, S. Yu, G. Chen, J. Kong, "Magnetic removal of dyes from aqueous solution using multi-walled carbon nanotubes filled with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles", *J. Hazard. Mater.*, 160, 643-647, **2008**.
- J. L. Gong, B. Wang, G. M. Zeng, C. P. Yang, C. G. Niu, Q. Y. Niu, W. J. Zhou, Y. Liang, "Removal of cationic dyes from aqueous solution using magnetic multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent", *J. Hazard. Mater.*, 164, 1517-1522, **2009**.
- A. H. Lu, W. C. Li, A. Kiefer, W. Schmidt, E. Bill, G. Fink, S. Angew, "Fabrication of magnetically separable mesostructured

- silica with an open pore system", *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 8616-8617, **2004**.
32. A. H. Lu, S. Wolfgang, M. Nina, B. Helmut, S. Bernd, T. Bernd, B. Eckhard, K. Wolfgang, F. S. Angew, "Nanoengineering of a magnetically separable hydrogenation catalyst.", *Chem. Int. Ed. Engl.*, 43, 4303-4306, **2004**.
33. N. Yang, S. Zhu, D. Zhang, S. Xu, "Synthesis and properties of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-activated carbon nanocomposite particles for dye removal", *Mater. Lett.*, 62, 645-647, **2008**.
34. P. Francesca, M. Sara, "New biosorbent materials for heavy metal removal: product development guided by active site characterization", *Water Res.*, 42, 2953-2962, **2008**.
35. Y. Sağ, Y. Aktay, "Mass transfer and equilibrium studies for the sorption of chromium ions onto chitin", *Process Biochem.*, 36, 157-173, **2000**.
36. G. Crini, "Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment", *Prog. Polym. Sci.*, 30, 38-70, **2005**.
37. X. Luo, L. Zhang, "High effective adsorption of organic dyes on magnetic cellulose beads entrapping activated carbon", *J. Hazard. Mater.*, 171, 340-347, **2009**.
38. V. Rocher, J. M. Siaugue, V. Cabuil, A. Bee, "Removal of organic dyes by magnetic alginate beads", *Water research*, 42, 1290-1298, **2008**.
39. V. Rocher, A. Bee, J. M. Siaugue, V. Cabuil, "Dye removal from aqueous solution by magnetic alginate beads crosslinked with epichlorohydrin", *J. Hazard. Mater.*, 178, 434-439, **2010**.
40. L. Yan, P. R. Chang, P. Zheng, X. Ma, "Characterization of magnetic guar gum-grafted carbon nanotubes and the adsorption of the dyes", *Carbohydrate Polymers*, 87(3), 1919-1924, **2012**.
41. N. Liu, L. Yin, L. Zhang, C. Wang, N. Lun, Y. Qi, C. Wang, "Ferromagnetic Ni decorated ordered mesoporous carbons as magnetically separable adsorbents for methyl orange", *Mater. Chem. Phys.*, 131(1-2), 52-59, **2011**.