

Synthesis of Dendritic Magnetic Graphene Oxide by Radical Polymerization as Adsorbent for Rapid Removal of Dye from Aqueous Solutions

S. A. Razavi Kia¹, S. A. Mousavi Parsa², M. Faramarzi³, H. Karimi⁴

1. PhD. Student, Dept. of Chemical Engineering, Yasuj Branch, Islamic Azad University, Yasuj, Iran
2. Assist. Prof., Dept. of Chemical Engineering, Yasuj Branch, Islamic Azad University, Yasuj, Iran
(Corresponding Author) aghadami80@gmail.com
3. Assist. Prof., Dept. of Chemical Engineering, Gachsaran Branch, Islamic Azad University, Gachsaran, Iran
4. Prof., Dept. of Chemical Engineering, College of Engineering, Yasuj University, Yasuj, Iran

(Received Jan. 19, 2022 Accepted April 25, 2022)

To cite this article:

Razavi Kia, S. A., Mousavi Parsa, S. A., Faramarzi, M., Karimi, H. 2022. "Synthesis of dendritic magnetic graphene oxide by radical polymerization as adsorbent for rapid removal of dye from aqueous solutions" Journal of Water and Wastewater, 33(4), 1-17. Doi:10.22093/wwj.2022.325598.3224. (In Persian)

Abstract

Disposal of dyes containing dyes from related industries has caused global concern. Therefore, removing dyes from aqueous solution is very important and necessary. In this work, a novel magnetic glycodendrimer is introduced as effective adsorbent for malachite green adsorption. Firstly, magnetic graphene oxide was prepared by co-precipitation method and then modified with ethylenediamine to generate amine group on the surface which was further reacted with mercaptoacetic acid to provide polymerizable MGO nanosheets. Thereafter, Allylamine was grafted onto nanosheets and subsequently, reacted with methacrylate in a Michael type reaction to generate methyl ester groups. Finally, amidation of the terminal methyl ester groups with chitosan resulted in the formation of glycodendrimer. The properties of the synthesized adsorbent were investigated using XRD, FTIR, BET, FESEM and TEM. The results showed that pH=5, temperature of 40 °C, initial concentration of 600 mg/mL and contact time of 10 min as optimal values for removing malachite green dye with nanosorbent (MGD) were obtained. The maximum adsorption capacity of green malachite was 452.97 µg/mg. The high correlation



coefficient ($R^2=0.9947$) for the Freundlich model confirms that the Freundlich model is suitable for fitting laboratory data. According to the compliance model, the heat absorption for malachite green is $B=8.1447$ j/mol and indicates that the process of dye adsorption with nanosorbent is physical. According to the results of fitting the kinetic models of dye adsorption kinetics by nanosorbent shows that Hu and McKay model with higher correlation coefficient ($R^2=0.994$) than other models is more consistent with experimental data. Due to the fact that a large decrease in dye removal is not observed in 10 consecutive recovery cycles and therefore nanosorbent has a high stability and can be used several times.

Keywords: Magnetic Graphene Oxide, Dendrimer, Radical Polymerization, Green Malachite.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۳، شماره ۴، صفحه: ۱۷-۱

سنتر گرافن اکساید مغناطیسی دندریمری شده توسط پلیمریزاسیون رادیکالی به عنوان جاذب برای حذف رنگ از محلول های آبی

سید علی رضوی کیا^۱، سید ابوطالب موسوی پارسا^۲، مهدی فرامرزی^۳، هجیر کریمی^۴

- ۱- دانشجوی دکترا، گروه مهندسی شیمی، واحد یاسوج، دانشگاه آزاد اسلامی، یاسوج، ایران
 ۲- استادیار، گروه مهندسی شیمی، واحد یاسوج، دانشگاه آزاد اسلامی، یاسوج، ایران
 (نویسنده مسئول) aghadami80@gmail.com
 ۳- استادیار، گروه مهندسی شیمی، واحد گچساران، دانشگاه آزاد اسلامی، گچساران، ایران
 ۴- استاد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران

(دریافت ۱۴۰۰/۱۰/۲۹ پذیرش ۱۴۰۱/۲/۵)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

رضوی کیا، س.ع.، موسوی پارسا، س.ا.، فرامرزی، م.، کریمی، ه.، ۱۴۰۱، "سنتر گرافن اکساید مغناطیسی دندریمری شده توسط پلیمریزاسیون رادیکالی به عنوان جاذب برای حذف رنگ از محلول های آبی" مجله آب و فاضلاب، ۳۳(۴)، ۱۷-۱. Doi:10.22093/wwj.2022.325598.3224

چکیده

تخلیه پساب حاوی رنگها از صنایع مربوطه باعث ایجاد نگرانی جهانی شده است، بنابراین حذف رنگها از محلول آبی بسیار مهم و ضروری است. در این پژوهش، اکسید گرافن مغناطیسی با روش هم رسوبی تهیه شد و سپس با اتیلن دی آمین اصلاح شد تا گروه آمین روی سطح تولید شود که بیشتر با مرکاپتو استیک اسید واکنش داده شد تا نانوصفحات MGO قابل پلیمریزاسیون فراهم شود. پس از آن، آلایل آمین بر روی نانوصفحات پیوند زده شد و با متاکریلات نوع مایکل واکنش داده شد تا گروه های متیل استر تولید شود. در نهایت، آمیداسیون گروه های متیل استر انتهایی با کیتوزان منجر به تشکیل گلیکودندریمر شد. ویژگی های جاذب سنتر شده با استفاده از XRD، FTIR، BET، FESEM و TEM بررسی شد. نتایج نشان داد که pH برابر ۵، دمای ۴۰ °C، غلظت اولیه ۶۰۰ mg/mL و زمان تماس ۱۰ min، به عنوان مقدار مطلوب برای حذف رنگ مالاشریت سبز با نانوجاذب به دست آمد که حداکثر ظرفیت جذب مالاشریت سبز ۴۵۲/۹۷ µg/mg محاسبه شد. ضریب تعیین بیش از $R^2 = ۰/۹۹۴۷$ برای مدل فروندلیچ تأیید می کند که این مدل برای برازش داده های آزمایشگاهی مناسب است. با توجه به مدل تمکین گرمای جذب برای رنگ مالاشریت سبز $B = ۸/۱۴۴۷$ j/mol بود و نشان دهنده آن بود که روند جذب رنگ با نانوجاذب از نوع فیزیکی است. با توجه به بررسی نتایج حاصل از برازش مدل های سینتیک جذب رنگ توسط نانوجاذب نشان داد که مدل هو و مک کی با ضریب تعیین بیش از $R^2 = ۰/۹۹۹۴$ نسبت به سایر مدل های دیگر مطابقت بهتری با داده های آزمایش دارد. با توجه به اینکه افت زیادی در حذف رنگ در ۱۰ سیکل بازیابی متوالی مشاهده نشد، بنابراین MGD سنتر شده پایداری زیادی داشت و توانست چندین بار قابل استفاده باشد.

واژه های کلیدی: گرافن اکساید مغناطیسی، دندریمر، پلیمریزاسیون رادیکالی، مالاشریت سبز



۱- مقدمه

آلودگی منابع آبی به دلیل رشد سریع صنعت جهانی و فعالیت‌های اقتصادی، مسئله بسیار حیاتی و جدی برای بقای بشریت و سایر زندگی‌ها شده است. از رنگ‌ها به‌طور گسترده‌ای در واحدهای صنعتی مانند کاغذ، رنگ، چرم، منسوجات، رنگ‌دانه‌ها، کالاهای آرایشی، رنگ‌های مصنوعی و بسیاری از کاربردهای دیگر استفاده شده است (Wang et al., 2015). بسیاری از رنگ‌های واکنشی سمی هستند و خطر جهش‌های تراژژنیک و سرطان‌زا را دارند. وجود این رنگ‌ها در آب ممکن است منجر به افزایش خطر سرطان، تحریک پوستی و مشکلات تنفسی در انسان شود (Wang et al., 2015). در حال حاضر تخمین زده شده است که بیش از ۱۰۰۰۰۰۰ رنگ تجاری موجود است و میزان تولید آنها حدود ۷۰۰۰۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰۰۰ تن در سال است. با این حال، وجود رنگ‌ها، حتی در غلظت کم، به طبیعت زیبایی محیط آسیب می‌رساند. رنگ‌ها ممکن است وقتی به آب آشامیدنی برسد، به انسان آسیب جدی وارد کنند. پژوهش‌ها نشان داده‌اند که سرطان‌زایی به انواع خاصی از مواد واسطه یا متابولیت مانند بنزیدین‌ها متصل می‌شود. مالاشیت سبز^۱ یک رنگ پایه ان‌متیل دی‌آمین تری فنیل متان، به‌طور گسترده‌ای در رنگرزی صنایع چرم، ابریشم، کاغذ و نساجی، استفاده می‌شود و حتی به دلیل کارآمدی بسیار زیاد آن در برابر باکتری‌کش‌ها و قارچ‌کش‌ها، در صنایع مختلف آبی‌پرووری در سراسر جهان استفاده می‌شود. با این حال، MG به دلیل جهش‌زایی، سرطان‌زایی آن برای جانوران، گیاهان و انسان‌ها بسیار سمی است (Gopinathan et al., 2015).

امروزه، حذف رنگ‌ها و رنگ‌دانه‌ها از پساب‌های صنعتی بخشی از پژوهش‌ها را به خود اختصاص داده است، زیرا نگرانی‌های عمومی به دلیل آلودگی فاضلاب توسط رنگ‌ها در حال افزایش است. تاکنون روش‌های زیادی در خصوص حذف مؤثر مواد خطرناک از محلول‌های آبی مانند روش‌های بیولوژیکی، فیزیکی، انعقاد الکتریکی، شیمیایی، تجزیه فتوکاتالیستی و اکسیداسیون گزارش شده‌اند (Elsehly et al., 2016).

در میان فنون پیشنهادی، جذب یک روش مطلوب بوده و نتایج خوبی را نیز ارائه کرده است زیرا کارآمد، ساده و کم‌هزینه است.

از این رو این مسئله موجب شده است تا پژوهشگران به دنبال جذب‌های با قابلیت دسترسی فراوان و مقرون‌به‌صرفه باشند. امروزه، حجم زیادی از جذب‌های کم‌هزینه بررسی شده‌اند از جمله جذب‌های رایج، محصولات کشاورزی و صنعتی مانند کربن فعال، نانولوله‌های کربنی، سرباره فعال، نیشکر، گرد و غبار چوب، پوست میوه، خاکستر ضایعات چای، پوسته برنج، (Banerjee and Chattopadhyaya, 2017) چارچوب آلی فلزی، با این حال، هنوز نیاز زیادی به بررسی و کشف جذب‌های مقرون‌به‌صرفه و جدید با ظرفیت جذب زیاد، انتخاب‌پذیری بالا و زمان تماس کم برای جذب رنگ‌ها وجود دارد (Bankole et al., 2019).

در پژوهشی، از نانوجاذب فریت منیزیم پوشیده شده با سیلیس (MgFe₂O₄ @ SiO₂ NPs) برای حذف انتخابی متیلن‌بلو^۲ استفاده شد (Hoiyang et al., 2020). آزمایش‌های بازیافت نشان داد که بازده حذف MB پس از ۱۰ چرخه جذب هنوز در سطح بالا باقی مانده است. در کل، MgFe₂O₄ @ SiO₂ NPs به‌عنوان جذب‌های کارآمد، انتخابی و قابل استفاده مجدد برای حذف MB شناخته شدند. در پژوهشی از کامپوزیت گرافن اکسید پایدار در آب (ZIF-67 @ GO) برای حذف رنگ مالاشیت سبز از آب استفاده شد (Shah et al., 2021). نتایج نشان داد که داده‌های جذب با $R^2 = 0.99999$ از مدل فروندلیچ تبعیت می‌کند. کارایی حذف پس از چرخه‌های مختلف، تنها ۶ درصد کاهش می‌یابد. در میان نانوجاذب، دندریمرها به دلیل ساختار بسیار شاخه‌دار، حفره‌های داخلی بزرگ، اندازه در مقیاس نانو، ساختار تک پراکنده، گروه‌های عملکردی انتهایی متعدد و خاصیت گیر افتادن میزبان- میهمان، مورد توجه ویژه‌ای قرار گرفته‌اند. بارگذاری رنگ در این ساختارهای ماکرومولکولی بر اساس پیوند هیدروژنی، برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی، یا کپسوله‌سازی در داخل حفره‌های مرکزی یا درون کانال‌های چندگانه دندریتی است (Banisheykholeslami et al., 2021).

دندریمرها از یک هسته مرکزی چند منظوره سرچشمه می‌گیرند و در بسیاری از گروه‌های واکنشی در اطراف محیط‌هایشان خاتمه می‌یابند که محل‌هایی را تشکیل می‌دهند که ساکاریدهای زیست فعال معمولاً در گلیکودندریمرها به آنها متصل می‌شوند.

² Methylene Blue (MB)¹ Malachite Green (MG)

کربودیامید^۶، هیدروکسید سدیم (NaOH)، اسید هیدروکلریک (HCl)، اسید مرکاپتو استیک^۷، آلایل آمین، ایزوبوتیرونتریل آزوبیس^۸، کیتوزان، متیل آکریلات^۹، اتانول (۹۹ درصد)، استون و رنگ مالاشیت سبز (C₅₂H₅₄N₄O₁₂) از شرکت مرک^{۱۰} آلمان تهیه شد. تمام محلول‌های به کار رفته با غلظت دلخواه با رقیق کردن محلول استوک با آب مقطر تهیه شد.

الگوهای پراش اشعه ایکس^{۱۱} با دستگاه پراش اشعه X XRD Philips PW1730، میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار^{۱۲} بر روی هیتاچی^{۱۳} مدل S-4160، دستگاه آنالیز مساحت سطح BET^{۱۴} روی هیتاچی^{۱۳} مدل S-4160، دستگاه آنالیز مساحت سطح BET^{۱۴} روی هیتاچی^{۱۳} مدل S-4160، دستگاه آنالیز گرما وزن سنجی/آنالیز حرارتی تفاضلی^{۱۵} BK132F، دستگاه آنالیز مساحت سطح ویژه (BET) و سائز حفرات مدل JW-Pyris Diamond، آنالیز مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی^{۱۶} با دستگاه MDKB، دستگاه آنالیز TEM Philips EM 208S، طیف جذب FTIR^{۱۷} نمونه‌های انتخابی طیف سنج مدل Shimadzu TIR-8300 و طیف UV-DRS با دستگاه اسپکتروفتومتر V-670، JASCO استفاده شد.

۲-۲- تهیه MGO

MGO با روش هم‌رسوبی تهیه شد. 1.35 g, 6.8 mmole FeCl₃·6H₂O و 3.68 g, 13.6 mmole FeCl₂·4H₂O (1 g) در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه در اتمسفر N₂ با هم زدن شدید در دمای اتاق به مدت ۳۰ دقیقه مخلوط شدند. سپس مخلوط را تا دمای ۸۵ درجه سلسیوس گرم کرده و ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول (۲۵ درصد) به صورت قطره‌ای به مدت ۲ ساعت اضافه کرد. کامپوزیت MGO حاصل، از نظر مغناطیسی جدا شده و چندین بار با آب دیونیزه و اتانول شسته شد.

"گلیکودندریمر" یک اصلاح کلی است که برای توصیف معماری‌های مختلف دندریمرها (و دندرون‌ها) که کربوهیدرات‌ها را در ساختار خود ادغام می‌کنند، استفاده می‌شود. گلیکودندریمرها به فرم کربوهیدرات محور، کاملاً مبتنی بر کربوهیدرات‌ها پوشش داده شده با کربوهیدرات طبقه‌بندی می‌شوند. کیتوزان یکی از فراوان‌ترین و کم‌هزینه‌ترین پلی‌ساکاریدهای جهان است که به دلیل در دسترس بودن گروه‌های عاملی آمین و هیدروکسیل، به طور بالقوه میل ترکیبی زیادی برای جذب آلودگی‌هایی مانند فلزات سنگین و رنگ‌ها دارد (Vakili et al., 2014).

در این پژوهش، اکسید گرافن مغناطیسی^۱ توسط آلایلمین از طریق روش پلیمریزاسیون پیوندی اصلاح شد. سپس از طریق سنتز واگرا، رشد دندرون کیتوزان گلیکودندریمر را تشکیل داد. تاکنون پژوهش‌های متعددی برای ارزیابی توانایی دندریمرها در جذب رنگ انجام شده است. با این حال تا به امروز، هیچ اثری در مورد سنتز گلیکودندریمر مغناطیسی^۲ برای مالاشیت سبز بر اساس MGO به عنوان هسته و کیتوزان به عنوان دندرون منتشر نشده است. نکته جدید این پژوهش، سنتز گلیکودندریمر و همچنین استفاده از MGD معادله نهایی برای حذف مولکول‌های مالاشیت سبز بود. سنتز شده، ظرفیت جذب زیادی را برای مالاشیت سبز نشان داد. MGD قابلیت استفاده مجدد بالا و همچنین جداسازی سریع از محلول آبی را در پاسخ به میدان مغناطیسی خارجی نشان می‌دهد. همچنین MGD می‌تواند به‌طور مؤثر نیاز به فیلتراسیون و اولترافیلتراسیون را برطرف کند که نشان‌دهنده کاربرد بالقوه آن به عنوان یک نانوجاذب مؤثر در تصفیه فاضلاب است. بر اساس موارد بیان شده، MGD یک استراتژی امیدوارکننده برای طراحی منطقی نانوجاذب‌های مغناطیسی جدید در تصفیه و احیای فاضلاب ارائه می‌کند.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد و وسایل

اکسید گرافن^۳، آمونیاک (NH₃)، اتیلن دی‌آمین^۴، ان-هیدروکسی سوکسینیمید^۵، ۱-اتیل-۳-(۳-دی‌متیل‌آمینوپروپیل)

¹ Magnetic Graphene Oxide (MGO)

² Magnetic Glycodendrimer (MGD)

³ Graphene oxide (GO)

⁴ Ethylene Diamine (EDA)

⁵ N-Hydroxysuccinimide (NHS)

⁶ 1-Ethyl-3-(3-Dimethylaminopropyl) Carbodiimide Carbodiimide (EDC)

⁷ Mercaptoacetic Acid (MAA)

⁸ Azobis Isobutyronitrile (AIBN)

⁹ Methyl Acrylate (MA)

¹⁰ Merck

¹¹ X-Ray Diffraction (XRD)

¹² Scanning Electron Microscope (SEM)

¹³ Hitachi

¹⁴ Brunauer Emmett Teller (BET)

¹⁵ Thermogravimetric Analysis (TGA)

¹⁶ Vibrating Sample Magnetometer (VSM)

¹⁷ Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)



۲-۳- اتصال EDA به MGO

ترکیب EDA به MGO از طریق واکنش آمیدی در بین گروه‌های آمینی EDA و گروه کربوکسیلیک اسید در سطح MGO انجام شد. ابتدا، ۵۰ میلی‌لیتر محلول ۲ درصد MGO (وزنی/وزنی) در آب دیونیزه، NHS (23 mg, 0.2 mmol) و EDC (31 mg, 0.2 mmol) اضافه شد و به مدت ۲ ساعت در دمای ۲۵ درجه سلسیوس هم زده شد تا گروه‌های کربوکسیل MGO فعال شود. pH محلول با استفاده از هیدروکسید سدیم (1M) به ۸ تنظیم شد و با EDA (0.2 mmol) در دمای ۴۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت مخلوط شد. ذرات MGO-I حاصل از نظر مغناطیسی جدا شده و قبل از خشک شدن در خلأ با آب دیونیزه (5x) شسته شد.

۲-۴- ترکیب MAA به MGO-I

MAA به عنوان عامل انتقال زنجیره‌ای برای پلیمریزاسیون رادیکال، با استفاده از واکنش آمیدی به MGO-I وصل شد. ابتدا، به ۵۰ میلی‌لیتر محلول ۵ (v/v) MAA در DMSO بدون آب، EDC (31 mg, 0.2 mmol) و NHS (23 mg, 0.2 mmol) اضافه شد و به مدت ۲ ساعت در دمای ۲۵ درجه سلسیوس هم زده شد. سپس، یک سوسپانسیون MGO-I (3 g dispersed in 30 mL of MGO-I anhydrous DMSO) به محلول افزوده شد و مخلوط در دمای ۲۵ درجه سلسیوس به مدت ۵ روز هم زده شد. محصول MGO-II به صورت مغناطیسی جدا شد و سپس با DMSO، آب دیونیزه و استون شسته شد و در خلأ در دمای اتاق خشک شد.

۲-۵- پلیمریزاسیون رادیکال

آلیل آمین با استفاده از پلیمریزاسیون رادیکال آزاد بر روی ذرات MGO-II پیوند شد. ۱ گرم ذرات MGO-II و ۱۵ میلی‌لیتر آلیل آمین و ۱/۰ گرم AIBN به عنوان آغازگر در اتمسفر N₂ در محیط اتانولی (۳۰ میلی‌لیتر) در دمای ۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد. ذرات MGO-III حاصل از نظر مغناطیسی جدا شد و با ۲۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه و اتانول شسته و سپس در دمای ۵۰ درجه سلسیوس در خلأ خشک شد.

۲-۶- تهیه گلیکودندردریم

گلیکودندردریم به روش دو مرحله‌ای و طبق (Pooresmaeil et al., 2020) با تغییراتی سنتز شد. این تغییرات شامل واکنش افزودن مایکل MA با گروه‌های آمینه MGO-III و سپس واکنش آمیداسیون کیتوزان با گروه‌های متیل استر انتهایی بود.

واکنش افزودن مایکل MA با گروه‌های آمینه MGO-III به شرح زیر انجام شد: ابتدا MGO-III در متانول بی‌آب پراکنده شد. دمای واکنش روی ۵۰ درجه سلسیوس تنظیم شد و سپس MA به آرامی به مخلوط واکنش فوق در اتمسفر نیتروژن اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۱ روز در این شرایط به طور مداوم هم زده شد. در ادامه MGO-IV تهیه شده به صورت مغناطیسی جدا شد. خلوص بالای MGO-IV از طریق شستشوی مکرر با اتانول بی‌آب و جمع‌آوری با آهن‌ریا به دست آمد. در پایان پودر به دست آمده در آن خلأ به مدت ۱ روز با دمای ۵۰ درجه سلسیوس خشک شد.

واکنش آمیداسیون کیتوزان با گروه‌های متیل استر انتهایی MGO-IV به شرح زیر انجام شد: MGO-IV در متانول بی‌آب با استفاده از حمام اولتراسونیک پراکنده شد. دمای واکنش در ۵۰ درجه سلسیوس تنظیم شد. پس از آن، تحت اتمسفر نیتروژن، کیتوزان به مخلوط دارای MGO-IV اضافه شد. پس از ۵ روز، MGD حاصل به عنوان یک نانوجاذب جدید به صورت مغناطیسی جدا شد و سپس با اتانول بی‌آب به طور مکرر شسته و سپس به مدت یک روز در خلأ خشک شد.

۲-۷- بهینه‌سازی شرایط جذب

فرایند جذب رنگ توسط نانوجاذب با استفاده از روش جذب سطحی، تحت تأثیر پارامترهای مانند pH محلول، زمان تماس و دما است. همچنین به علت مرتبط بودن مکان‌های فعال سطح جاذب برای جذب، مقدار غلظت رنگ نیز، یکی از عوامل مؤثر بر میزان جذب است. به عبارت دیگر نانوجاذب در یک pH، دما، زمان تماس و یک غلظت خاص از رنگ بهترین عملکرد را دارد. بنابراین بهینه‌سازی شرایط جذب رنگ، امری مهم است. برای انجام آزمایش‌ها ۵۰ mL محلول رنگ مطابق شرایط بهینه‌سازی به تعدادی لوله آزمایش اضافه شد و درون دستگاه شیکر حرارتی قرار گرفت. پس از اتمام زمان آزمایش در هر مرحله با استفاده از آهن‌ربایی با قدرت ۱/۳ تسلا فاز مایع از نانوجاذب مغناطیسی



مدل فروندلیچ k_F ضریب ثابت برحسب $[(\mu\text{g}/\text{mg})(\text{L}/\mu\text{g})]^{1/n}$ و $1/n$ فاکتور ناهمگنی و شدت جذب را نشان می‌دهد. چنانچه $1/n=1$ باشد، فرایند جذب خطی است. اگر $1/n < 1$ باشد، یعنی جذب مطلوب است. اگر $1/n < 1$ باشد، فرایند جذب شیمیایی است. اگر $1/n > 1$ باشد، یعنی فرایند جذب فیزیکی است. مدل فروندلیچ نشان‌دهنده جذب چند لایه (ایجاد پیوندهای سطحی ناهمگن) در سیستم ناهمگن است. بر اساس نظریه تمکین جذب سطحی به صورت تک لایه است و مکان‌های جذب از لحاظ انرژی با هم برابر هستند. مدل تمکین با معادله زیر تعریف می‌شود (Nechifor et al., 2015)

$$\text{Temkin: } q_e = A + B \ln C_e \quad (5)$$

ثابت تمکین $A = B \ln k_T$ و $B = RT/b_T$ هستند که k_T برحسب (mL/mg) و B بدون بعد است. T دما برحسب درجه سلسیوس، $R = 8.314 \text{ j/mol.K}$ ثابت عمومی گازها و b_T گرمای جذب رنگ برحسب (j/mol) است. چنانچه مقدار b_T کمتر از $40 = \text{j/mol}$ باشد، جذب سطحی از نوع فیزیکی است (Nechifor et al., 2015). برای تشخیص ماهیت فیزیکی یا شیمیایی فرایند جذب سطحی، ایزوترم دوبینین - رادوشکوویچ استفاده می‌شود (Dubinin, 1960)

$$\text{Dubinin-Radushkevitch: } q_e = q_m e^{-he^2} \quad (6)$$

که در آن

q_e میزان رنگ جذب شده بر روی نانوجاذب برحسب میکروگرم بر میلی‌گرم، q_m حداکثر ظرفیت جذب برحسب میکروگرم بر میلی‌گرم و h ثابت مرتبط با انرژی جذب برحسب مجذور مول بر مجذور ژول است. همچنین ε پتانسیل پلانی برحسب مجذور ژول بر مجذور مول است که با استفاده از معادله زیر تعیین می‌شود

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (7)$$

که در آن

R ثابت عمومی گازها برابر با 8.314 j/mol.K دما برحسب

جدا شد تا برای تعیین مقدار غلظت رنگ جذب نشده توسط دستگاه جذب اتمی آماده باشند. مقدار رنگ جذب شده در هر میلی‌گرم از نانوجاذب از معادله زیر به دست می‌آید

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

که در آن

$q_e (\mu\text{g}/\text{mg})$ مقدار رنگ جذب شده در هر میلی‌گرم از جاذب برحسب C_i و C_e به ترتیب غلظت اولیه رنگ و غلظت رنگ جذب نشده برحسب $\mu\text{g}/\text{mL}$ در فاز مایع هستند. V حجم فاز مایع برحسب mL و M جرم نانوجاذب استفاده شده برحسب mg است. برای بررسی مکانیسم جذب رنگ بر روی نانوجاذب، داده‌های آزمایشگاهی q_e و C_e به دست آمده با ایزوترم‌های فروندلیچ، لانگمیر (Dehghani et al., 2018)، تمکین و دوبینین - رادوشکوویچ ارزیابی می‌شود. ایزوترم‌های لانگمیر و فروندلیچ به فرم زیر هستند

$$\text{Langmuir: } q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (2)$$

$$\text{Freundlich: } q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

که در آنها

$q_e (\mu\text{g}/\text{mg})$ مقدار رنگ جذب شده در هر میلی‌گرم از نانوجاذب و $C_e (\mu\text{g}/\text{mL})$ غلظت رنگ جذب نشده هستند. در مدل لانگمیر $q_m (\mu\text{g}/\text{mg})$ حداکثر ظرفیت جذب و k_L ثابت لانگمیر برحسب $(\text{ML}/\mu\text{g})$ است. مدل لانگمیر نشان‌دهنده جذب تک لایه در سیستم همگن است. در ارتباط با ایزوترم لانگمیر، فاکتور جداسازی (R_L) مطرح است که با معادله زیر تعیین می‌شود

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_i} \quad (4)$$

مقدار فاکتور جداسازی با سه بازه تحلیل می‌شود: اگر $R_L = 0$ باشد، یعنی واکنش جذب برگشت پذیر است. اگر $R_L = 1$ باشد، یعنی جذب خطی، اگر $R_L > 1$ باشد، یعنی جذب مطلوب و اگر $R_L > 1$ باشد، فرایند جذب مطلوب نخواهد بود (Dehghani et al., 2018). در



می‌شود. می‌توان بر اساس آنها پارامترهای ترمودینامیکی فرایند جذب را به دست آورد. انرژی آزاد گیبس (ΔG) به صورت معادله ۱۳ تعریف می‌شود (Shen et al., 2015)

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (13)$$

که در آن

K ثابت مدل لانگمیر یا ضریب توزیع است و معرف ثابت تعادلی ترمودینامیک است. R ثابت عمومی گازها و T دما است. از طرفی انرژی آزاد گیبس توسط معادله ۱۴ با آنتالپی (ΔH) و آنتروپی (ΔS) مرتبط می‌شود

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (14)$$

از ترکیب معادلات ۱۳ و ۱۴ معادله وانت-هوف به صورت معادله ۱۵ به دست می‌آید

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (15)$$

بنابراین می‌توان با استفاده از شیب و عرض از مبدأ $\ln K$ بر حسب $1/T$ به ترتیب آنتالپی و آنتروپی جذب را به دست آورد. نتایج حاصل از این قسمت، در ادامه پژوهش بیان شده است.

۲-۸- احیای جاذب

کارایی نانوجاذب در احیا و استفاده مجدد از آن با ۱۰ سیکل متوالی از جذب-دفع بررسی شد. بعد از هر سیکل، جاذب کاملاً با آب دیونیزه برای خنثی شدن و مهیاسازی شرایط نمونه‌ها برای جذب در سیکل‌های بعدی، شستشو داده شد. برای هر سیکل، رنگ تحت شرایط بهینه جذب سطحی شد. قابلیت استفاده مجدد از جاذب از طریق چرخه‌های متوالی جذب رنگ تحت شرایط بهینه آزمایشگاهی بررسی شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ویژگی‌های نانوجاذب

تکنیک FTIR برای تعیین گروه‌های عاملی در نانوجاذب سنتز شده، به کار گرفته شد و نتایج در شکل ۱ نشان داده شده است.

درجه سلسیوس و C_e غلظت رنگ جذب نشده بر حسب ($\mu\text{g/mL}$) است. انرژی آزاد متوسط جذب رنگ (E) با استفاده از مقدار h به دست آمده از معادله ۷ بر اساس معادله ۸ تعیین می‌شود (Radushkevich, 1949)

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2h}} \quad (8)$$

با استفاده از مقدار E می‌توان به ماهیت جذب پی برد. اگر مقدار E بین ۸ تا ۱۶ کیلوژول بر مول باشد، ماهیت جذب شیمیایی است و در صورتی که کمتر از ۸ کیلوژول بر مول باشد، جذب فیزیکی خواهد بود.

به منظور مطالعه سینتیک جذب داده‌های آزمایشگاهی q_e و t به دست آمده، با مدل‌های لاگ‌گرن (Kundu and Gupta, 2006)، هو و مک‌کی (Ho and McKay, 2000)، نفوذ بین ذره‌ای (McKay, 2001) و الوویچ (Kundu and Gupta, 2006) برازش شدند

$$\text{Lagergren model: } q_t = q_e(1 - e^{-kt}) \quad (9)$$

$$\text{Ho and McKay model: } q_t = \frac{kq_e^2 t}{1 + q_e k t} \quad (10)$$

$$\text{Intraparticle diffusion model: } q_t = C + kt^{1/2} \quad (11)$$

$$\text{Elovich model: } q_t = \alpha + \beta \ln t \quad (12)$$

که در آنها

q_t مقدار رنگ جذب شده توسط نانوجاذب در زمان t بر حسب میلی‌گرم بر گرم، q_e ظرفیت جذب نانوجاذب در حالت تعادل، C عرض از مبدأ و k ثابت سرعت است. ثابت سرعت مدل لاگ‌گرن بر حسب min^{-1} است. ثابت سرعت مدل هو و مک‌کی بر حسب $\mu\text{g/mg.min}$ است. در مدل الوویچ $\alpha = \left(\frac{1}{Q}\right) \ln(PQ)$ و $\beta = (1/Q)$ هستند، P سرعت جذب اولیه بر حسب $\mu\text{g/mg.min}$ و Q ثابت و جذب بر حسب ($\text{mg}/\mu\text{g}$) هستند. با افزایش مقدار P و کاهش مقدار Q، سرعت جذب افزایش می‌یابد. آزمایش‌های سینتیک در دما، pH و غلظت بهینه به مدت ۶۰ دقیقه بررسی



ارتعاشات کششی C=O در 1743 cm^{-1} در طیف MGO-IV شد. گروه‌های آمین در همان پیک قبلی هم‌پوشانی داشت. این پیک‌ها نشان داد MA از طریق واکنش افزایش مایکل با موفقیت به آلایل آمین پیوند شده است. پس از رشد دندرون‌های کیتوسان بر روی MGO-IV، پیک جدید ظاهر شده در طیف MGD سنتز موفقیت آمیز گلیکودندریمر مغناطیسی را به عنوان یک نانوجاذب مغناطیسی تأیید می‌کند.

شکل ۲ آنالیز BET را نشان می‌دهد. آنالیز BET برای اندازه‌گیری مساحت ویژه و تخلخل نانوجاذب سنتز شده استفاده شد. نتایج به دست آمده نشان داد که سطح نانوجاذب، حدود $22/24$ مترمربع بود. تجزیه و تحلیل BET نشان داد که حجم بین ناحیه‌ای، حجم کل منافذ و سطح $19/501 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ، $0/2644$ و $84/878 \text{ m}^2/\text{g}$ است. همچنین طبق تجزیه و تحلیل انجام شده میانگین قطر حفره‌های نانوجاذب $12/462 \text{ nm}$ بود، بنابراین با توجه به اینکه میانگین قطر حفره‌های نانوجاذب کمتر از 50 nm بود می‌توان نتیجه گرفت که بیشتر حفره‌های مشاهده شده از نوع مزو حفره یا مزو متخلخل بودند. بنابراین، جذب مولکول‌های رنگ بر روی سطح نانوجاذب سنتز شده در محلول آبی به دلیل وجود نقاط تماس سطحی زیاد افزایش می‌یابد (Gibson et al., 2020).

در جداسازی مغناطیسی، لازم است که نانوجاذب بارگیری شده با آلاینده، خاصیت سوپر پارامغناطیس داشته باشد تا بتواند توسط یک میدان مغناطیسی خارجی از محلول‌های آبی جدا شود. خاصیت مغناطیسی MGD سنتز شده با آنالیز VSM، بررسی شد.

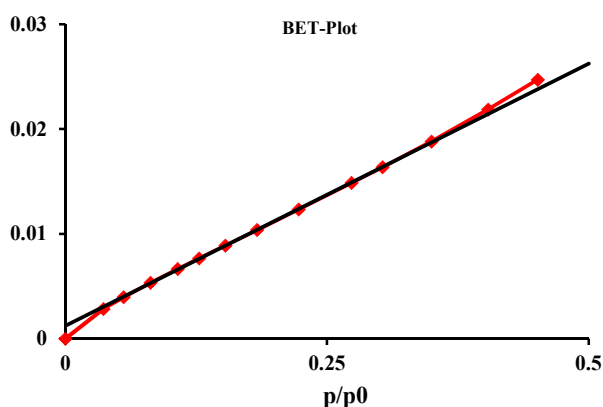


Fig. 2. BET analysis
شکل ۲- آنالیز BET

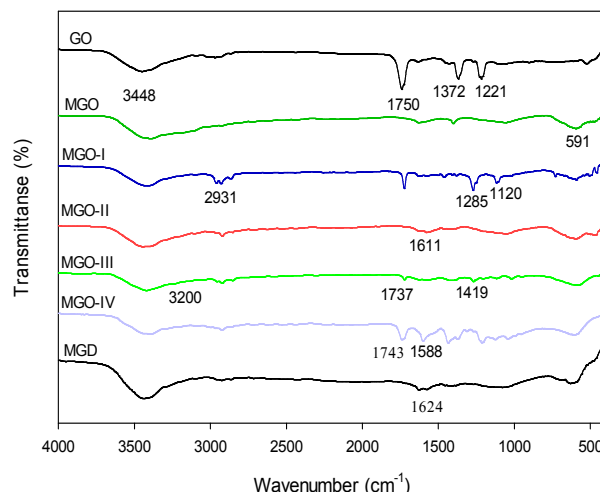


Fig. 1. FTIR spectrum of GO, MGO-I, MGO-II, MGO-III, MGO-IV and MGD
شکل ۱- طیف FTIR از GO، MGO-I، MGO-II، MGO-III، MGO-IV و MGD

GO گروه‌های حاوی اکسیژن با پیک‌های مشخصه در 1221 cm^{-1} (ارتعاشات کششی C-OH)، 1372 cm^{-1} (ارتعاشات کششی O=C=O گروه‌های کربوکسیلیک اسید)، 1750 cm^{-1} (O-H) و 1743 cm^{-1} (ارتعاشات کششی C=O گروه‌های کربوکسیلیک اسید) را نشان می‌دهد (Zhang et al., 2021).

طیف FTIR نانوذرات MGO نوار کششی Fe-O مربوط به نانوذرات مغناطیسی را در 590 cm^{-1} نشان می‌دهد. پس از اصلاح با EDA، پیک 1120 cm^{-1} به ارتعاش خمشی C-N نسبت داده شد (طیف MGO-II). همچنین ارتعاشات کششی C-H به ترتیب در 2931 cm^{-1} ظاهر شد و پیک جذب ارتعاش خمشی CH_2 -در 1285 cm^{-1} ظاهر شد. این نتایج پیوند موفقیت آمیز EDA به سطح MGO را تأیید می‌کند. پس از کاتز وگه کردن MAA با MGO-II، طیف FTIR نانوذرات MGO-III موفقیت این واکنش را اثبات کرد. طیف FTIR مربوط به MGO-III یک پیوند مشخصه از گروه عاملی -NHCO- (آمید I) را در 1611 cm^{-1} نشان می‌دهد. پس از پیوند شدن آلایل آمین به MGO-III پیک موجود در 1419 cm^{-1} و پیک 3200 cm^{-1} به ترتیب مربوط به پیوندهای کششی گروه‌های N-H و NH_2 هستند که نشان می‌دهد فرایند پلیمریزاسیون به درستی انجام شده است (Periakaruppan et al., 2021). واکنش گروه NH_2 از MGO-III با گروه OCH_3 از MA منجر به ظاهر شدن



با توجه به شکل ۷ واضح است که در pH های قلیایی محلول رنگ، جذب رنگ کاتیونی بر روی جاذب مطلوب تر است. بنابراین برای نانوجاذب، مقدار بار صفر (ΔpH) در pH برابر ۷ قرار گرفته است که این عدد به عنوان نقطه بار صفر (pH_{pzc}) ثبت شد.

۳-۳- اثر pH

شکل ۸ تأثیر مقدار pH بر میزان ظرفیت جذب رنگ مالاشیت سبز توسط نانوجاذب در دمای $25^\circ C$ ، غلظت $10 \mu g/mL$ و زمان تماس 60 min ، را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود بیشترین میزان جذب برای رنگ مالاشیت سبز در pH برابر ۸ به دست آمد. با توجه به نتایج مربوط به پارامتر pH_{pzc} ، سطح نانوجاذب در $pH < pH_{pzc}$ ، بار مثبت دارد، بنابراین در این محدوده جاذبه الکترواستاتیک بین جاذب کاتیونی شده و رنگ های آنیونی ایجاد می شود و فرایند جذب در pH بسیار قوی است.

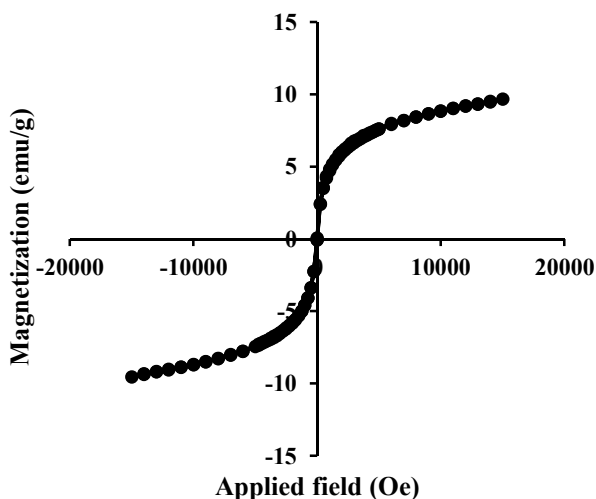


Fig. 3. VSM analysis
شکل ۳- آنالیز VSM

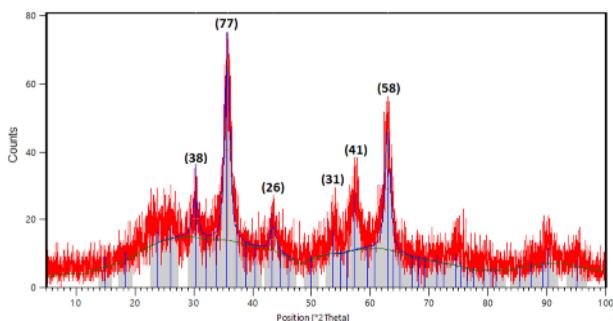


Fig. 4. XRD adsorbent analysis
شکل ۴- آنالیز XRD جاذب

همان طور که شکل ۳ نشان می دهد در منحنی هیستریزیس^۱، هیچ وادارندگی مغناطیسی^۲ و پسماند^۳ مشاهده نمی شود که نشانگر سوپر پارامغناطیس بودن ذرات سنتز شده است (Zhu et al., 2017).

خاصیت مغناطیسی MGD، عددی در حدود 23 emu/g را نشان داد که نشانگر بالا بودن خاصیت مغناطیسی MGD است و می تواند در جداسازی مغناطیسی استفاده شود. آنالیز XRD مربوط به نانوجاذب است که در شکل ۴ نشان داده شده است. قله های 30 ، $35/5$ ، $57/5$ و 63 ، درجه فاز کریستالی ایده آل هستند که ویژگی بلوری مواد را تأیید می کند. در این شکل، قله های کمتر و وسیع تری آشکار شده است که نشان دهنده تشکیل یک ماده آمورف و در نتیجه اصلاح موفقیت آمیز جاذب است (Mashkoor et al., 2022).

تصاویر SEM نانوجاذب MGD شکل ۵ نشان داد که نانوذرات مغناطیسی آهن اکسید، به طور یکنواخت بر روی سطح GO توزیع شده است. علاوه بر این، تصاویر TEM شکل ۶ نشان داد که مقدار زیادی نانوذرات مغناطیسی آهن اکسید کروی شکل با موفقیت بر روی سطح GO قرار گرفته اند. بر این اساس، در این پژوهش روش های اصلاح سطح GO به ساختار ورقه ای GO آسیب نمی رسانند (Cigeroğlu et al., 2021).

۳-۲- بررسی بار سطحی نانوجاذب

pH_{pzc} پارامتری مرتبط با پدیده جذب سطحی است که شرایطی را توصیف می کند که دانسیته بار الکتریکی سطح برابر صفر است. شکل ۷ نقطه بار صفر نانوجاذب را نشان می دهد. در این شکل مشاهده می شود که در pH کمتر از pH_{pzc} بار کاملاً مثبت بر سطح نانوجاذب ایجاد می شود و باعث جذب رقابتی بین یون های H^+ و مولکول های رنگ کاتیونی در محلول محل اتصال می شود. علاوه بر این، تعداد سایت های جذب کننده با بار مثبت با کاهش pH افزایش یافته که مولکول های رنگ کاتیونی را به صورت الکترواستاتیک دفع می کند. در حالی که در محدوده قلیایی ($pH > pH_{pc}$)، ظرفیت جذب به طور قابل توجهی افزایش می یابد، ممکن است به دلیل برون زدایی گروه های عملکردی سطحی باشد که بخش کاتیونی مولکول های MG را به شدت جذب می کند (Parvin et al., 2020).

¹ Hysteresis
² Coercivity
³ Remanenc



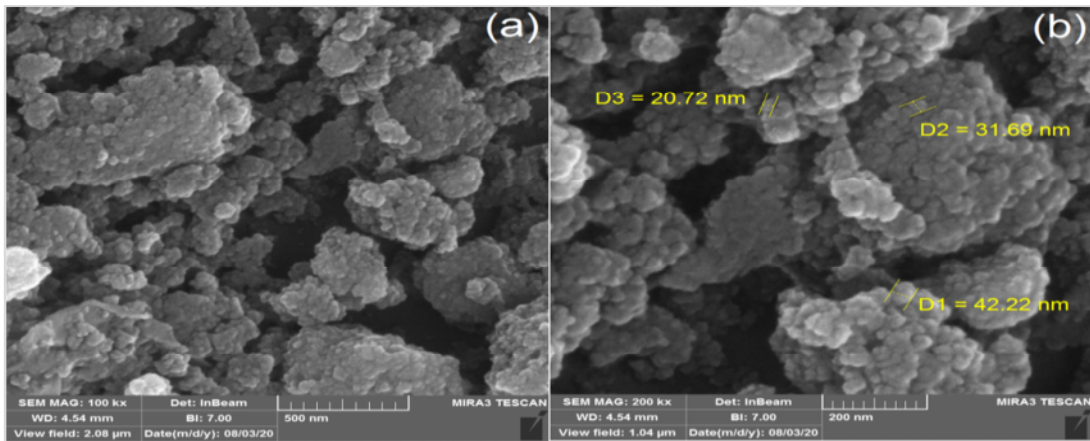


Fig. 5. Nanoadsorbent SEM image with a magnification of a) 500 nm and b) 200 nm

شکل ۵- تصویر SEM نانوجاذب با بزرگ‌نمایی (a) ۵۰۰ nm و (b) ۲۰۰ nm

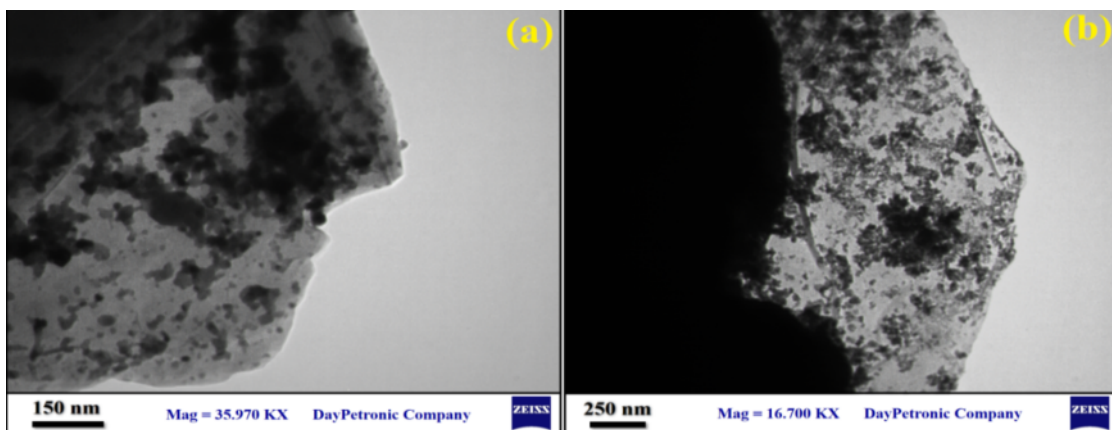


Fig. 6. Nanoadsorbent TEM image with a magnification of a) 150 nm and b) 250 nm

شکل ۶- تصویر TEM نانوجاذب با بزرگ‌نمایی (a) ۱۵۰ nm و (b) ۲۵۰ nm

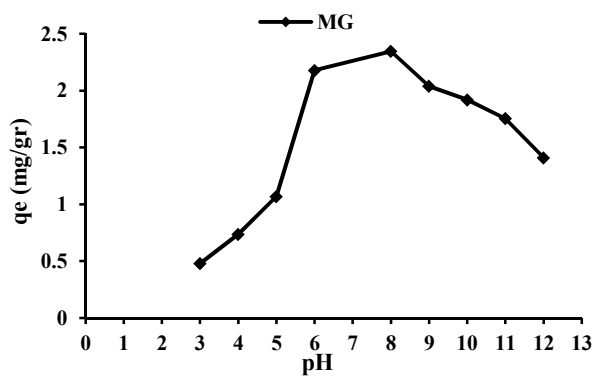


Fig. 8. Effect of pH on the adsorption rate of malachite green dye by nanoadsorbent at 25 °C, concentration 10 μg/mL and contact time 60 min

شکل ۸- اثر pH بر میزان جذب رنگ مالا شیت سبز، توسط نانوجاذب

در دمای ۲۵ °C، غلظت ۱۰ μg/mL و زمان تماس ۶۰ min

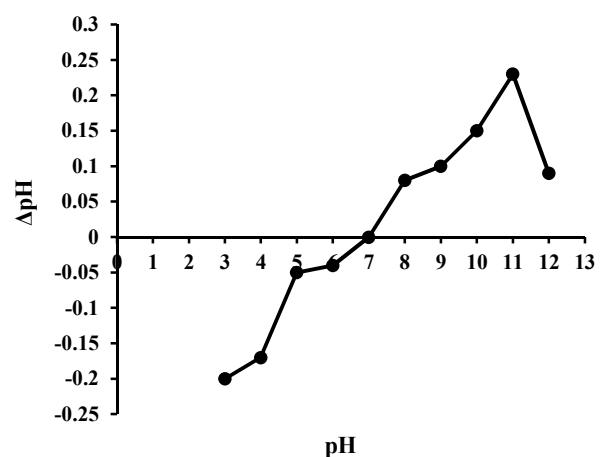


Fig. 7. Zero charge point of nanoadsorbent

شکل ۷- نقطه بار صفر نانوجاذب



۳-۴- اثر دما

شکل ۹ تأثیر مقدار دما بر میزان جذب رنگ مالاشیت سبز توسط نانوجاذب در غلظت $10 \mu\text{g/mL}$ ، زمان تماس 60 min و pH برابر ۸ را نشان می‌دهد.

نتایج حاصل از شکل‌ها نشان داد که دمای بهینه جذب برای فرایند جذب رنگ مالاشیت سبز با نانوجاذب برابر 40°C است. همان طوری که مشاهده می‌شود جذب رنگ با بالا رفتن دما از 25°C تا 40°C افزایش می‌یابد.

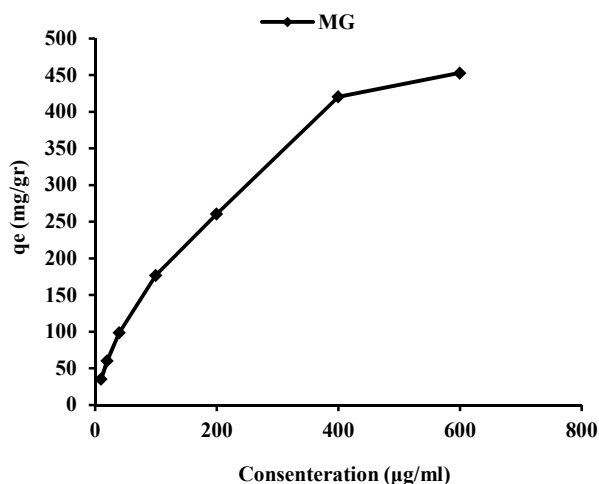


Fig. 10. Effect of dye concentration on the adsorption of malachite green by nanoadsorbent at $\text{pH}=8$, temperature 40°C and contact time 60 min

شکل ۱۰- اثر غلظت رنگ بر میزان جذب مالاشیت سبز توسط نانوجاذب در pH برابر ۸، دمای 40°C و زمان تماس 60 min

مختلف مطابقت داده شدند. پارامترهای حاصل از برازش ایزوترم‌ها در جدول ۱ آمده است.

ضریب تعیین بالای R^2 برای مدل فروندلیچ تأیید می‌کند که مدل فروندلیچ برای برازش داده‌های آزمایشگاهی مناسب است. مدل فروندلیچ بیان می‌کند که سطح نانوجاذب ناهمگن، همگن است و با توزیع غیریکنواختی از گرمای جذب در روی سطح به دست می‌آید. همچنین، مقدار K_F نیز $1/0.11$ به دست آمد که نشان داد رنگ مطلوب توسط نانوجاذب جذب می‌شوند.

از طرفی با توجه به $1/n=0.591$ برای مالاشیت سبز نشان‌دهنده جذب مطلوب بود. از طرف دیگر با توجه به مقدار q_{max} مدل لانگمیر برای رنگ مالاشیت سبز برابر با $339/97 \mu\text{g/mg}$ بود، ولی در مقایسه با مدل فروندلیچ، مدل تمکین مطابقت بهتری با داده‌های تجربی دارد.

با توجه به مدل تمکین گرمای جذب برای رنگ مالاشیت سبز $B=8/1447 \text{ j/mol}$ بود و نشان‌دهنده آن بود که روند جذب رنگ با نانوجاذب از نوع فیزیکی است.

مدل ایزوترم دوینین - رادشویچ ویژگی‌های فرایند جذب و انرژی آزاد را تعیین می‌کند. با به جدول مقدار E به دست آمده برای رنگ (کمتر از 8 kJ/mol) است می‌توان برآورد کرد که فرایند جذب رنگ از نوع جذب فیزیکی است.

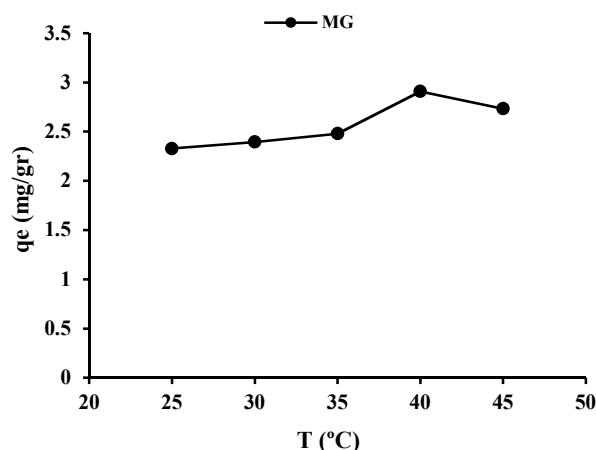


Fig. 9. Effect of temperature on the adsorption of malachite green by nanoadsorbent at a concentration of $10 \mu\text{g/mL}$, contact time 60 min , and $\text{pH}=8$

شکل ۹- اثر دما بر میزان جذب مالاشیت سبز توسط نانوجاذب در غلظت $10 \mu\text{g/mL}$ ، زمان تماس 60 min و pH برابر ۸

۳-۵- اثر غلظت رنگ و بررسی ایزوترم‌های جذب

شکل ۱۰ میزان جذب رنگ مالاشیت سبز توسط نانوجاذب در pH برابر ۸، دمای 40°C ، زمان تماس 60 min و غلظت‌های مختلف محلول رنگ را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود، نانوجاذب سنتر شده توانایی جذب رنگ را در غلظت‌های مختلف دارد ولی میزان آن در غلظت‌های مختلف متفاوت است. ماکسیمم مقدار q_e برای رنگ مالاشیت سبز در غلظت $600 \mu\text{g/mL}$ معادل با $452/97 \mu\text{g/mg}$ به دست آمد. برای این روند افزایشی می‌توان این توجیه را بیان کرد که با افزایش غلظت محلول رنگ تعداد گروه‌های فعال سطحی که قادر به برقراری پیوند بین رنگ و نانوجاذب هستند افزایش می‌یابد که منجر به جذب بیشتر رنگ می‌شود.

ایزوترم‌های لانگمیر، فروندلیچ و تمکین با داده‌های آزمایشگاهی جذب رنگ در pH و دمای بهینه در غلظت‌های



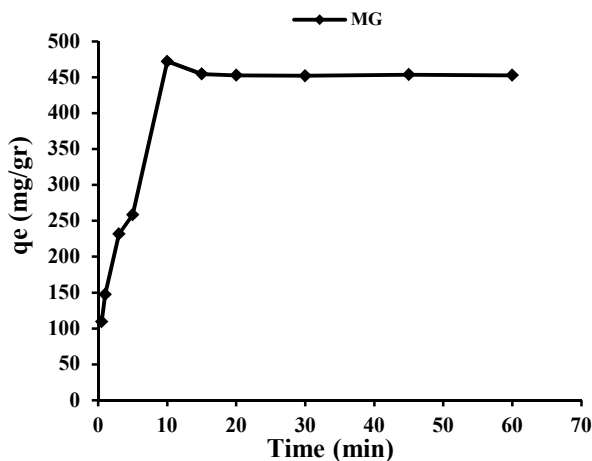


Fig. 11. The effect of time on the amount of dye adsorption

شکل ۱۱- اثر زمان بر میزان جذب رنگ

شد. در این شرایط ضریب توزیع ($K_D = C_e/q_e$) محاسبه شد. سپس با استفاده از شیب خط ($-\Delta H/R$) و عرض از مبدأ ($\Delta S/R$) نمودار $\ln k_D$ در مقابل $1/T$ ، به ترتیب آنتالپی و آنتروپی جذب محاسبه می‌شود. مقدار پارامترها نیز در جدول ۳ آمده است. نتایج حاصل نشان‌دهنده آن بود که مقدار ΔG به‌دست آمده از بررسی ترمودینامیک، برای رنگ‌ها منفی است که این موضوع بیانگر آن است که ماهیت رنگ توسط نانوجاذب، به‌صورت خودبه‌خودی است.

جدول ۲- پارامترهای سینتیک جذب

Table 2. Adsorption kinetics parameters

Kinetic models	Parameters	MG
Lagergren	q_e ($\mu\text{g}/\text{mg}$)	350.14
	K	0.2266
	R^2	0.9522
Ho and McKay	q_e ($\mu\text{g}/\text{mg}$)	472.75
	K	0.1036
	R^2	0.9963
Intraparticle diffusion	C	19.798
	K	4.8808
	R^2	0.6764
Elovich model	Q	0.2448
	P	230.28
	R^2	0.8694

جدول ۱- پارامترهای ایزوترم برای جذب سطحی رنگ

Table 1. Isotherm parameters for dye adsorption

Isotherm model	Parameters	MG
Langmuir	q_m ($\mu\text{g}/\text{mg}$)	339.77
	K_L	0.1927
	R^2	0.9874
Freundlich	K_F	1.311
	$1/n$	0.391
	R^2	0.9947
Temkin	A	17.273
	B	8.1447
	R^2	0.9307
Dubinin–Radushkevich	q_m ($\mu\text{g}/\text{mg}$)	111.30
	h ($\text{J}^2 \text{mol}^{-2}$)	2×10^{-5}
	E (kJ/mol)	0.03535
	R^2	0.6165

۳-۶- اثر زمان تماس

برای بررسی تأثیر زمان تماس بر ظرفیت جذب که به مطالعات سینتیک معروف است، جذب رنگ مالاشیت سبز در شرایط دمایی 40°C ، pH برابر ۸، غلظت اولیه $600 \mu\text{g}/\text{mL}$ و 10 mg از نانوجاذب در محدوده زمانی ۵/۰ تا ۶۰ min بررسی شد.

شکل ۱۱ نشان می‌دهد که حداکثر جذب رنگ توسط نانوجاذب در ۱۰ دقیقه اول با سرعت بسیار زیاد به دلیل خالی یا آسان بودن محل‌های واکنش در سطح خارجی نانوجاذب و افزایش زمان جذب افزایش یافته است.

در زمان ۳۰ دقیقه جذب سطحی رنگ به تعادل رسیده است. بنابراین به دلیل کاهش در دسترس بودن سایت‌های فعال باقیمانده و همچنین به دلیل انتشار طولانی‌مدت در ریز منافذ نانوجاذب، دستیابی به تعادل به زمان بیشتری نیاز دارد (Du et al., 2014).

با توجه به بررسی نتایج حاصل از برآزش مدل‌های سینتیک جذب رنگ توسط نانوجاذب نشان داد که مدل هو و مک‌کی با ضریب تعیین بیشتر ($R^2 = 0.9994$) نسبت به سایر مدل‌های دیگر مطابقت بیشتری با داده‌های آزمایش دارد. نتایج حاصل از برآزش مدل‌های سینتیک در جدول ۲ آمده است.

۳-۷- بررسی ترمودینامیک جذب

بررسی ترمودینامیک جذب رنگ در دمای بین ۲۵ تا 45°C انجام



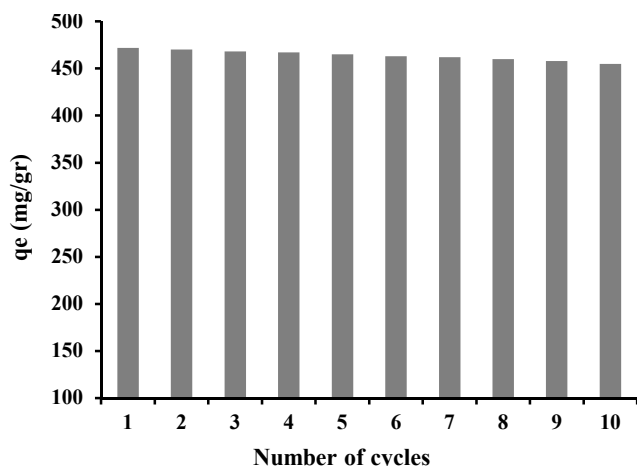


Fig. 12. Regeneration of adsorbent at pH=8, initial concentration 600 µg/mL, temperature 40 °C, 10 mg and 10 min

شکل ۱۲- احیای جاذب در شرایط pH برابر ۸، غلظت اولیه ۶۰۰ µg/mL، دمای ۴۰ °C، ۱۰ mg و ۱۰ min

می تواند چندین بار قابل استفاده باشد.

۳-۹- مقایسه برخی از جاذب های گزارش شده برای جذب مالاشیت سبز

جاذب های مختلفی برای حذف رنگ مالاشیت سبز از محلول آبی استفاده شده است. در جدول ۴ خلاصه ای از مقایسه بین میزان جذب جاذب های مختلف آمده است. بدیهی است که جاذب پیشنهادی MGD در این پژوهش قابلیت جذب فوق العاده زیاد در مقایسه با سایر جاذب های گزارش شده، دارد.

جدول ۴- مقایسه ظرفیت جذب MGD با سایر جاذب های گزارش شده

Table 4. Comparison of MGD adsorption capacity with other reported adsorbents

Adsorbents	pH	Time (min)	Temperature (°C)	qe(mg/g)	Ref.
MGD	8	10	40	452.97	Current study
SnO ₂ -NP-AC	5	30	25	142.87	(Shamsizadeh et al., 2014)
Chemically modified cellulose by anhydride	7	180	30	370	(Zhou et al., 2015)
Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs)	8	10	35	62.11	(Ghaedi et al., 2016)
CoFe ₂ O ₄ SiO ₂	6	70	25	75.5	(Amiri et al., 2017)
Cu-MOFs/Fe ₃ O ₄	7	40	35	113.67	(Shi et al., 2018)
Boron doped mesoporous carbon nitride (BMCN)	5	30	25	310	(Azimi et al., 2019)
MOF	8	50	25	198.1	(Li et al., 2021)
Graphene-Silver oxide nanocomposite (GO-Ag)	8	10	35	65.21	(Ahmad et al., 2021)

جدول ۳- نتایج به دست آمده از بررسی ترمودینامیک جذب

Table 3. Results obtained from the study of adsorption thermodynamics

Temperature (°C)	K _D (mL/µg)	Ln k _D	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (j/mol.k)
298	7.21	1.97	-4.77	-19.62	-48.62
303	6.62	1.89	-4.64		
308	5.79	1.75	-4.09		
313	5.16	1.64	-3.69		
318	4.88	1.58	-4.36		

۳-۸- احیای جاذب

شکل ۱۲ قابلیت استفاده مجدد از جاذب از طریق چرخه های متوالی جذب رنگ تحت شرایط بهینه آزمایشگاهی در شرایط pH برابر ۸، غلظت اولیه ۶۰۰ µg/mL، دمای ۴۰ °C، ۱۰ mg و ۱۰ min را نشان می دهد. بنابراین برای حذف رنگ جاذب در ابتدا پس از آزمایش جذب از محیط آبی خارج و سپس ۱۰ میلی لیتر هیدرواکسید سدیم (NaOH) ۰/۱ مولار اضافه شد و به مدت ۱۵ دقیقه تحت هم زدن قرار گرفت و سپس نانوجاذب از محلول جدا شد.

پس از آن، تمام مراحل به جای هیدروکسید سدیم با ۱۰ میلی لیتر آب روی نانوجاذب جدا شده انجام شد. بنابراین با توجه به اینکه افت زیادی در حذف رنگ در ۱۰ سیکل بازیابی متوالی مشاهده نمی شود، بنابراین نانوجاذب پایداری زیادی دارد و



۴- نتیجه گیری

رنگ با نانوجاذب از نوع فیزیکی است. با توجه به بررسی نتایج حاصل از برازش مدل‌های سینتیک جذب رنگ توسط نانوجاذب نشان داد که مدل هو و مک کی با ضریب تعیین بیشتر $(R^2=0/9994)$ نسبت به سایر مدل‌های دیگر مطابقت بیشتری با داده‌های آزمایش دارد. مقدار ΔG به دست آمده از بررسی ترمودینامیک، برای رنگ منفی است که این موضوع بیانگر آن است که ماهیت رنگ توسط نانوجاذب، به صورت خودبه خودی است. با توجه به اینکه افت زیادی در حذف رنگ در ۱۰ سیکل بازیابی متوالی مشاهده نمی‌شود، بنابراین نانوجاذب، پایداری زیادی دارد و می‌تواند چندین بار قابل استفاده باشد.

۵- قدردانی

نویسندگان پژوهش از دانشگاه آزاد اسلامی واحد یاسوج، به خاطر حمایت‌هایی که در انجام این پژوهش انجام داده‌اند، قدردانی می‌کنند. این پژوهش استخراج شده از پایان‌نامه دکتر بود.

ابتدا MGO به روش هم‌رسوبی سنتز شد و گرافن اکساید توسط واکنش آمیداسیون در حضور EDA، آمین دار شد. سپس فرایند پلیمریزاسیون رادیکالی به منظور الکل آلایل آمین بر روی آن انجام شد و در مرحله بعد به منظور دندریمری کردن گرافن اکساید، کیتوسان توسط واکنش مایکیل به آلایل آمین متصل شد. به منظور اطمینان از تشکیل نانوجاذب سنتز شده و وجود گروه‌های عاملی، FTIR استفاده شد. ساختار و مورفولوژی نانوحامل ساخته شده با استفاده از TEM بررسی شد. بیشترین میزان جذب برای رنگ مالاشیت سبز در pH برابر ۸ به دست آمد. ضریب تعیین بالا $(R^2=0/9947)$ برای مدل فروندلیچ تأیید می‌کند که مدل فروندلیچ برای برازش داده‌های آزمایشگاهی مناسب بود. این مدل بیان کرد که سطح نانوجاذب ناهمگن همگن است و با توزیع غیریکنواختی از گرمای جذب در روی سطح به دست می‌آید. با توجه به مدل تمکین گرمای جذب برای رنگ مالاشیت سبز $B=8/1447 \text{ J/mol}$ است و نشان‌دهنده آن است که روند جذب

References

- Banerjee, S. & Chattopadhyaya, M. 2017. Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-product. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S1629-S1638.
- Banishaykholeslami, F., Hosseini, M. & Darzi, G. N. 2021. Design of PAMAM grafted chitosan dendrimers biosorbent for removal of anionic dyes: adsorption isotherms, kinetics and thermodynamics studies. *International Journal of Biological Macromolecules*, 177, 306-316.
- Bankole, M. T., Abdulkareem, A. S., Mohammed, I. A., Ochigbo, S. S., Tijani, J. O., Abubakre, O. K., et al. 2019. Selected heavy metals removal from electroplating wastewater by purified and polyhydroxybutyrate functionalized carbon nanotubes adsorbents. *Scientific Reports*, 9, 1-19.
- Ciğeroğlu, Z., Küçükyıldız, G., Erım, B. & Alp, E. 2021. Easy preparation of magnetic nanoparticles-rGO-chitosan composite beads: optimization study on cefixime removal based on RSM and ANN by using genetic algorithm approach. *Journal of Molecular Structure*, 1224, 129182.
- Dehghani, M. H., Tajik, S., Panahi, A., Khezri, M., Zarei, A., Heidarinejad, Z., et al. 2018. Adsorptive removal of noxious cadmium from aqueous solutions using poly urea-formaldehyde: a novel polymer adsorbent. *MethodsX*, 5, 1148-1155.
- Du, Q., Sun, J., Li, Y., Yang, X., Wang, X., Wang, Z., et al. 2014. Highly enhanced adsorption of congo red onto graphene oxide/chitosan fibers by wet-chemical etching off silica nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, 245, 99-106.



- Dubinin, M. 1960. The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces. *Chemical Reviews*, 60, 235-241.
- Elsehly, E. M., Chechenin, N., Makunin, A., Motaweh, H., Vorobyeva, E., Bukunov, K., et al. 2016. Characterization of functionalized multiwalled carbon nanotubes and application as an effective filter for heavy metal removal from aqueous solutions. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 24, 1695-1702.
- Gibson, N., Kuchenbecker, P., Rasmussen, K., Hodoroaba, V. D. & Rauscher, H. 2020. Volume-specific surface area by gas adsorption analysis with the BET method. *Characterization of Nanoparticles*, 265-294.
- Gopinathan, R., Kanhere, J. & Banerjee, J. 2015. Effect of malachite green toxicity on non target soil organisms. *Chemosphere*, 120, 637-644.
- Ho, Y. S. & Mckay, G. 2000. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Research*, 34, 735-742.
- Hoijsang, S., Wangkarn, S., Ieamviteevanich, P., Pinitsoontorn, S., Ananta, S., Lee, T. R., et al. 2020. Silica-coated magnesium ferrite nanoadsorbent for selective removal of methylene blue. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 606, 125483.
- Kundu, S. & Gupta, A. 2006. Investigations on the adsorption efficiency of iron oxide coated cement (IOCC) towards As (V)- kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 273, 121-128.
- Mashkoo, F., Nasar, A. & Jeong, C. 2022. Magnetized chitosan nanocomposite as an effective adsorbent for the removal of methylene blue and malachite green dyes. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-13.
- Mckay, G. 2001. Solution to the homogeneous surface diffusion model for batch adsorption systems using orthogonal collocation. *Chemical Engineering Journal*, 81, 213-221.
- Nechifor, G., Pascu, D. E., Pascu, M., Traistaru, G. A. & Albu, P. C. 2015. Comparative study of Temkin and Flory-huggins isotherms for adsorption of phosphate anion on membranes. *UPB Scientific Bulletin, Series B*, 77, 63-72.
- Parvin, N., Babapoor, A., Nematollahzadeh, A. & Mousavi, S. M. 2020. Removal of phenol and β -naphthol from aqueous solution by decorated graphene oxide with magnetic iron for modified polyrhodanine as nanocomposite adsorbents: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Reactive and Functional Polymers*, 156, 104718.
- Periakaruppan, R., Chen, X., Thangaraj, K., Jeyaraj, A., Nguyen, H. H., Yu, Y., et al. 2021. Utilization of tea resources with the production of superparamagnetic biogenic iron oxide nanoparticles and an assessment of their antioxidant activities. *Journal of Cleaner Production*, 278, 123962.
- Pooresmaeil, M., Namazi, H. & Salehi, R. 2020. Synthesis of photoluminescent glycodendrimer with terminal β -cyclodextrin molecules as a biocompatible pH-sensitive carrier for doxorubicin delivery. *Carbohydrate Polymers*, 246, 116658.
- Radushkevich, L. 1949. Potential theory of sorption and structure of carbons. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 23, 1410-1420.
- Shah, H. U. R., Ahmad, K., Naseem, H. A., Parveen, S., Ashfaq, M., Rauf, A., et al. 2021. Water stable graphene oxide metal-organic frameworks composite (ZIF-67@ GO) for efficient removal of malachite green from water. *Food and Chemical Toxicology*, 154, 112312.



- Shen, H., Wang, Z., Zhou, A., Chen, J., Hu, M., Dong, X., et al. 2015. Adsorption of phosphate onto amine functionalized nano-sized magnetic polymer adsorbents: mechanism and magnetic effects. *RSC Advances*, 5, 22080-22090.
- Vakili, M., Rafatullah, M., Salamatinia, B., Abdullah, A. Z., Ibrahim, M. H., Tan, K. B., et al. 2014. Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: a review. *Carbohydrate Polymers*, 113, 115-130.
- Wang, Y., Yao, M., Chen, Y., Zuo, Y., Zhang, X. & Cui, L. 2015. General synthesis of magnetic mesoporous FeNi/graphitic carbon nanocomposites and their application for dye adsorption. *Journal of Alloys and Compounds*, 627, 7-12.
- Zhang, Y., Wang, H., Eberhardt, T. L., Gu, Q. & Pan, H. 2021. Preparation of carboxylated lignin-based epoxy resin with excellent mechanical properties. *European Polymer Journal*, 150, 110389.
- Zhu, Y., Xue, J., Xu, T., He, G. & Chen, H. 2017. Enhanced photocatalytic activity of magnetic core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Bi}_2\text{O}_3$ -RGO heterojunctions for quinolone antibiotics degradation under visible light. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28, 8519-8528.



This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

