

# بررسی توانایی نانوذرات مغناطیسی پوشیده شده با هیومیک اسید در حذف رنگ از محیط‌های آبی

صدیقه طاطیان، صدیقه زینلی\*

بخش نانومهندسی شیمی، دانشکده فناوری‌های نوین، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران.

**چکیده:** در این پژوهش به کمک نانوجاذب‌های مغناطیسی پوشش داده شده با هیومیک اسید، روشی برای تصفیه فاضلاب‌های رنگی پیشنهاد می‌شود. سطح نانوجاذب مذکور به کمک هیومیک اسید به عنوان ترکیبی که شامل گروه‌های هیدروکسیل، کریوکسیل و آمین می‌باشد، اصلاح گردید. نانوذرات اکسید آهن (III) / هیومیک اسید به روش هم‌رسوبی تهیه شدند و با استفاده از تکنیک‌های پراکندگی نور پویا، میکروسکوپ الکترونی عبوری، طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوریه، طیف سنجی پراش پرتو ایکس و مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی مورد بررسی قرار گرفتند. قطر متوسط نانوذرات در حدود ۱۵ nm اندازه‌گیری شد. اثر دوز جاذب، زمان تماس و غلظت اولیه نیز بررسی گردید. بهترین نتایج با استفاده از ۱۵ mg/ml از نانوذرات در مدت زمان ۴۵ min برای رنگ متیلن بلو، ۲۰ mg/ml از نانوذرات در مدت زمان ۳۰ min برای رنگ ایندیگوکارمین و ۵ mg/ml از نانوذرات در مدت زمان ۲۰ min برای رنگ ۴-۲-پیریدیل آزو) رزورسینول به دست آمد. در این شرایط به ترتیب ۹۶/۹۵، ۹۹/۳۴ و ۹۹/۱۱ درصد از متیلن بلو، ایندیگوکارمین و ۴-۲-پیریدیل آزو) رزورسینول می‌توانند از محلول‌های ساخته شده در آزمایشگاه، حذف شوند. حداکثر ظرفیت جذب برای متیلن بلو، ایندیگوکارمین و ۴-۲-پیریدیل آزو) رزورسینول به ترتیب ۰/۰۸۵ mmol/gr، ۰/۰۴۳۹ و ۰/۰۳۰۷ بود که در رنگ متیلن بلو بر مبنای ایزوترم فرندلیش و در رنگ‌های ایندیگوکارمین و ۴-۲-پیریدیل آزو) رزورسینول بر مبنای ایزوترم لانگمویر منطبق گردید. در استفاده مجدد نانوجاذب‌ها به طور متوسط ۹۴/۱۲٪ از هر یک از رنگ‌ها از محیط آبی حذف شد. نتایج حاکی از کارایی نانوجاذب ساخته شده برای حذف پساب‌های رنگی می‌باشد.

**کلمات کلیدی:** حذف رنگ، نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی، هیومیک اسید، جذب، متیلن بلو، ایندیگوکارمین، ۴-۲-پیریدیل آزو) رزورسینول.

**KEYWORDS:** Water Decolorization; Magnetic Iron Oxide Nanoparticles; Humic acid; Adsorption; Methylene Blue, Indigo Carmine, 4-(2-pyridylazo) resorcinol

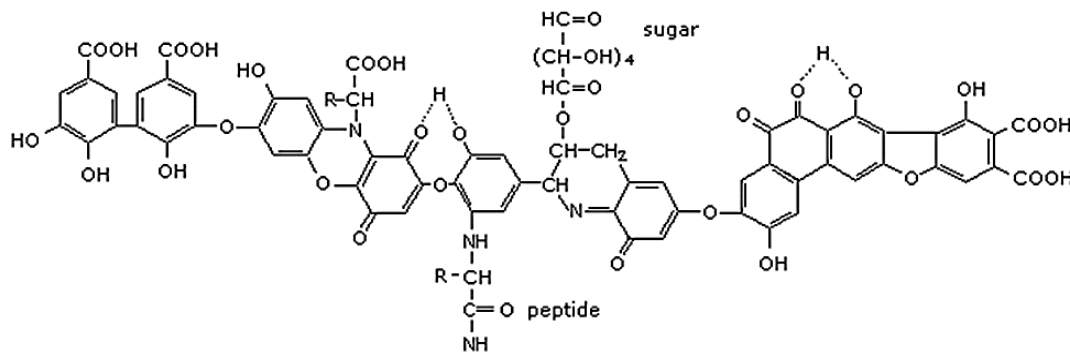
## مقدمه

و غیره از رنگ‌های مصنوعی جهت رنگ‌آمیزی محصولات خود استفاده می‌کنند. بنابراین فاضلاب‌های ناشی از این صنایع شامل انواع مواد رنگی مصنوعی است [۳-۶]. ورود این پساب‌ها به آب‌های اصلی می‌تواند زندگی انسان‌ها و آبیان را تحت تاثیر قرار دهد [۲،۷].

در سال‌های اخیر، محیط زیست در معرض آلودگی‌های صنایع مختلف قرار گرفته است. در میان آلاینده‌هایی که اکوسیستم را به خطر می‌اندازند، رنگ‌ها جزء آلاینده‌های اصلی به شمار می‌روند [۱،۲]. بسیاری از صنایع نظیر نساجی، محصولات آرایشی، رنگرزی، پلاستیک

\*E-mail: zeinali@shirazu.ac.ir

\*عهده‌دار مکاتبات



شکل ۱- مدل پیشنهادی استونسون برای ساختار هیومیک اسید (۱۹۸۲).

نانوذرات، فرایند تصفیه ارزان تر و سریع تری را فراهم می کند [۱۱، ۱۲]. در حال حاضر، نانو ذراتی مانند نانومواد کربنی و نانومواد اکسید فلزی به عنوان جاذب های موثر مورد مطالعه قرار گرفته اند [۱۳، ۱۴]. نانوذرات مغناطیسی به دلیل مزایایی که نسبت به دیگر مواد جاذب دارند جاذب مناسبی برای جمع آوری رنگ از آب و پساب هستند؛ از جمله این مزایا به سوپراپارامغناطیس بودن می توان اشاره نمود که به سبب این ویژگی این ذرات به راحتی با استفاده از یک میدان مغناطیسی استاتیک ساده، فیلتراسیون یا سانتریفیوژ جدا می شوند. علاوه بر این، نانوذرات مغناطیسی سمیت کمتری برای محیط های آبی و انسانی دارند [۱۵، ۱۶]. نانوذرات مغناطیسی بدون پوشش مستعد اکسید شدن در هوای آزاد هستند و به راحتی در سیستم های آبی تجمع می یابند [۱۷]. تحقیقات اخیر نشان می دهد هیومیک اسید<sup>۱</sup> به خوبی روی نانوذرات مغناطیسی پوشش داده می شود و به عنوان یک جاذب موثر معرفی شده است [۹، ۱۳، ۱۷]. هیومیک اسید نوعی از ماکرومولکول های آلی طبیعی موجود در زمین است که معمولاً از تجزیه بقایای گیاهان و حیوانات نشأت می گیرد. همان طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، هیومیک اسید به دلیل وجود گروه های عاملی مختلفی نظیر کربوکسیل، هیدروکسیل فنولی، کربونیل، متوکسیل، اتر و آمین در ساختار خود، واکنش پذیری بالایی دارد [۱۸، ۱۹].

در پژوهش حاضر هدف اصلی استفاده از نانو ذرات اکسید آهن (III) / هیومیک اسید به عنوان نانوجاذب به منظور حذف سه رنگ رایج در صنایع مختلف مورد بررسی قرار می گیرد. رنگ های آزو حدود ۷۰٪ از رنگ های مورد استفاده در صنعت نساجی را تشکیل می دهند، این دسته از رنگ ها سرطان زا بوده، به محیط زیست صدمه زده و مشکلاتی برای سلامتی ایجاد می کنند [۱۵، ۲۰، ۲۱]. ۴- (۲- پیریدیل آزو) رزورسینول<sup>۲</sup> با گروه های عاملی مختلف به عنوان شناخته شده ترین عضو گروه رنگ های آزو به حساب می آید.

پساب های صنعتی حاوی رنگ های مصنوعی موجب کاهش نفوذ نور در رودخانه ها و در نتیجه مانع فعالیت فتوسنتز گونه های آبی می شوند. حضور رنگ در پساب میزان اکسیژن را کاهش داده و در نتیجه بر روی زندگی آبزیان تاثیرگذار خواهد بود [۱، ۸]. به دلایل مذکور حذف رنگ از پساب های صنعتی حائز اهمیت می باشد.

از میان روش های فیزیکی و شیمیایی که برای تصفیه پساب های رنگی استفاده می شود می توان به روش های رسوب، انعقاد، فیلتراسیون غشایی، تبادل یونی و اکسیداسیون اشاره کرد. با این حال این فرآیندها هزینه بر هستند و نمی توانند به طور موثر برای تصفیه طیف وسیعی از فاضلاب های رنگی مورد استفاده قرار گیرند [۳، ۹]. روش جذب روشی با طراحی ساده، کارآمد و قابلیت بازیابی مناسب است و در مقایسه با سایر فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی مقرون به صرفه تر است، در سال های اخیر به طور موثر برای حذف آلایندگی های فلزی و رنگ ها از پساب مورد استفاده قرار گرفته است [۷، ۹، ۱۰].

تکنیک جذب در کنار مزایای زیادی که دارد، دارای معایبی از جمله هزینه بالای جاذب، جداسازی سخت جاذب از جذب شونده (رنگ) و سطح فعال کم است. بنابراین بسیاری از محققان تلاش خود را بر روی بهینه سازی فرآیند جذب و توسعه جاذب های جایگزین با ظرفیت جذب بالا و هزینه پایین متمرکز کرده اند. به همین منظور اخیراً توجه به تکنیک های شامل نانوفناوری معطوف شده است [۵، ۱۱، ۱۲]. نانوذرات به دلیل اندازه کوچک (۱۰۰-۱ nm) و واکنش پذیری بالا، ابزاری مناسب برای حذف آلودگی ها می باشند. آن ها می توانند به راحتی درون ماده حاوی آب جای گیرند، یا تحت فشار و وزن سنگین آلودگی ها به درون آن ها تزریق شوند و یا به طور موثر به وسیله جریان آب زیرزمینی به داخل مکان های آلوده فرستاده شوند. این خصوصیات بی نظیر فرصت های بی شماری را برای کاربردهایی مانند حذف آلودگی مواد جامد و رسوب های آلوده فراهم می کنند. در مقایسه با سایر روش های معمول، استفاده از

(۱) HA/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

(۲) 4-(2-Pyridylazo) resorcinol (PAR)

پراش پرتو ایکس<sup>۲۰</sup> تعیین شد. خصوصیات مغناطیسی نانوذرات پوشش داده شده با هیومیک اسید با استفاده از یک دستگاه مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی<sup>۲۱</sup> و غلظت رنگ‌ها با استفاده از دستگاه طیف سنجی مرئی-فرا بنفش<sup>۲۲</sup> اندازه گیری شد.

### روش تهیه نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (III) با پوشش هیومیک اسید

برای سنتز این نانوجاذب از روش هم‌رسوبی تک مرحله‌ای استفاده شده است. در این روش، هم‌زمان با سنتز ذرات مغناطیسی اکسید آهن (III) با روش هم‌رسوبی مرحله‌ای پوشش دهی با هیومیک اسید نیز انجام می‌شود. ۲ gr نمک آهن (II) و ۵/۲ gr نمک آهن (III) و هم‌چنین ۱۰ ml محلول آمونیاک (۲۵٪) و ۰/۱ gr نمک سدیم هیومیک اسید که در ۵۰ ml آب حل شده بود را به ترتیب و به سرعت وارد سیستم می‌کنیم و به مدت ۳۰ min دقیقه در دمای ۹۰ °C تحت گاز نیتروژن به هم می‌زنیم. سپس با استفاده از مخلوط آب و یخ آن را به دمای ۲۵ °C می‌رسانیم. نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (III) / هیومیک اسید تولید شده به روش فوق را توسط یک آهن‌ربای قوی جداسازی کرده و چندین بار با آب مقطر شست و شو داده و در نهایت اجازه می‌دهیم تا در دمای محیط خشک شوند [۱۳].

### نتیجه‌ها و بحث

**مطالعه ویژگی‌های نانوذرات مغناطیسی سنتز شده با پوشش هیومیک اسید**  
در این مرحله جهت مشخصه‌یابی نانوذرات مغناطیسی پوشیده شده با هیومیک اسید از روش‌های مختلفی استفاده شده است. برای تعیین اندازه و توزیع نانوذرات از روش پراکندگی نور پویا و هم‌چنین اندازه و ریخت شناسی نانوذرات از روش میکروسکوپ الکترونی عبوری، به منظور اطمینان از پوشش دهی نانوذره اکسید آهن (III) با هیومیک اسید از طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوری، برای بررسی ساختار شبکه‌ی بلوری آنالیز پراش پرتو ایکس، برای اندازه‌گیری خاصیت مغناطیسی نانوذره اکسید آهن (III) بدون و با پوشش هیومیک اسید از مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی استفاده شده است.

از ایندیگوکارمین<sup>۱</sup> در رنگرزی الیاف پلی استر و منسوجات جین استفاده می‌شود [۲۲،۲۳]. متیلن‌بلو رنگی آلی است و کاربردهای گسترده‌ای در صنایع مختلف از جمله صنعت کاغذ و رنگ آمیزی پارچه و پشم دارد. در مقالات گزارش شده است که قرار گرفتن در معرض این رنگ موجب سرگیجه، تهوع، افزایش فشار خون و زردی می‌شود [۳،۲۴،۲۵].

نانوذرات اکسید آهن (III) / هیومیک اسید با استفاده از روش هم‌رسوبی سنتز شده و سپس با استفاده از روش‌های مختلف نظیر پراکندگی نور پویا<sup>۲</sup>، میکروسکوپ الکترونی عبوری<sup>۳</sup>، مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی<sup>۴</sup>، پراش پرتو ایکس<sup>۵</sup> و طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوری<sup>۶</sup> مورد بررسی قرار گرفت. سپس توانایی جذب نانوذرات تهیه شده در شرایط مختلف آزمایشگاهی ارزیابی شد. در تمامی آزمایش‌ها میزان رنگ موجود در محلول توسط طیف سنجی فرا بنفش-مرئی<sup>۷</sup> اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد نانوجاذب مذکور به میزان قابل توجهی توانایی حذف رنگ از نمونه‌های پساب‌های صنعتی را دارا می‌باشد.

### بخش تجربی

#### مواد مورد نیاز

نمک سدیم هیومیک اسید<sup>۸</sup>، کلرید آهن (II) چهارآبه<sup>۹</sup>، کلرید آهن (III) شش‌آبه<sup>۱۰</sup>، هیدروکسید آمونیوم<sup>۱۱</sup> و رنگ‌های متیلن‌بلو<sup>۱۲</sup>، ایندیگوکارمین<sup>۱۳</sup> و ۴-۲-پیریدیل آزو (رزورسینول)<sup>۱۴</sup> که همگی از شرکت مرک<sup>۱۵</sup> خریداری شده‌اند. هم‌چنین به منظور محلول‌سازی از آب دو بار تقطیر شده با دستگاه میلی پور<sup>۱۶</sup> استفاده شده است.

#### دستگاه‌ها

اندازه‌ی نانوذرات و توزیع اندازه‌ی آن‌ها بر مبنای پراکندگی نور پویا توسط دستگاه سنجش‌گر اندازه ذرات<sup>۱۷</sup> و هم‌چنین اندازه و ریخت شناسی نانوذرات توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری<sup>۱۸</sup> مورد بررسی قرار گرفت. پیوند هیومیک اسید بر روی سطح نانوذرات مغناطیسی به کمک دستگاه طیف سنج فروسرخ تبدیل فوری<sup>۱۹</sup> مشخص گردید. ساختار بلوری نانوذرات با روش

(۱) Indigo carmine (IC)

(۳) TEM

(۵) XRD

(۷) (UV-Vis)

(۹) FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O(۱۱) NH<sub>4</sub>OH(۱۳) C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>

(۱۵) Merck

(۱۷) SZ-100V2, Horiba

(۱۹) RX1, Perkin-Elmer

(۲۱) Megnatis Daghigh Kavir, ایران

(۲) DLS

(۴) VSM

(۶) FTIR

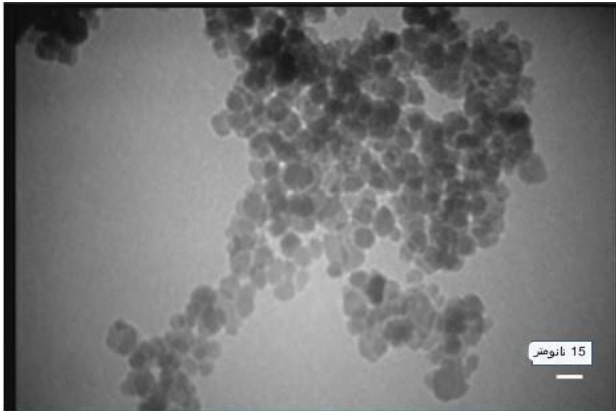
(۸) C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(۱۰) FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O(۱۲) SC<sub>13</sub>N<sub>18</sub>H<sub>16</sub>C(۱۴) C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>

(۱۶) Millipore

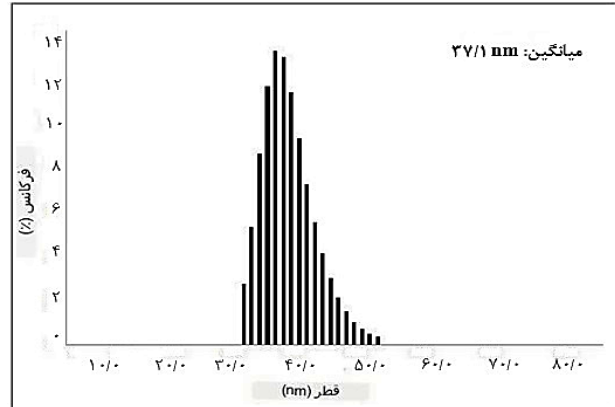
(۱۸) EM900, Zeiss Libra

(۲۰) D8 Advance, Bruker

(۲۲) UV-1800, SHIMADZU (UV-Vis)



شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن (III) پوشیده شده با هیومیک اسید.



شکل ۲- نمودار آنالیز اندازه‌ی ذرات برای نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن (III) با پوشش هیومیک اسید.

### آنالیز پراکندگی نور پویا

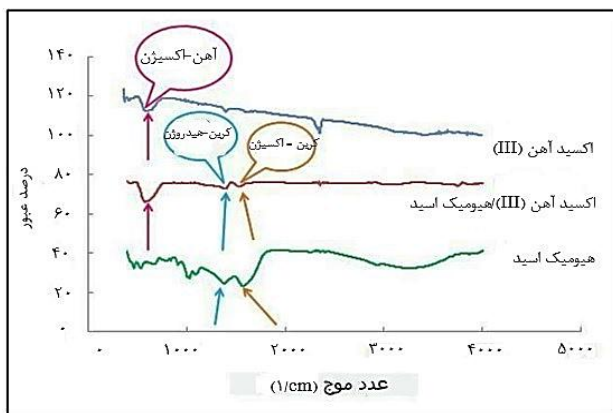
تجزیه و تحلیل اندازه ذرات با استفاده از آزمایش پراکندگی نور پویا در زاویه پراکندگی ثابت ۹۰ و در دمای ثابت ۲۵ °C انجام شد. در شکل ۲ نمودار توزیع اندازه برای نانوذرات اکسید آهن (III) با پوشش هیومیک اسید نشان داده شده است. همان طور که در نمودار مشاهده می‌شود توزیع نسبتاً باریکی برای نانوذرات حاصل شده است و میانگین اندازه‌ی نانوذرات اکسید آهن (III) با پوشش هیومیک اسید ۳۷/۱ nm می‌باشد. به دلیل این که در این روش اندازه ذرات به برهمکنش نور با ذره بستگی دارد، نور پراکنده شده بوسیله نانوذرات موجود در سوسپانسیون با زمان تغییر می‌کند که می‌تواند به قطر ذره ارتباط داده شود. در روش پراکندگی نور پویا قطر هیدرودینامیکی ذرات اندازه‌گیری می‌شود به همین دلیل همواره اندازه ذراتی که در آنالیز پراکندگی نور پویا گزارش می‌شود بزرگتر از اندازه حقیقی ذره است. این تفاوت اندازه در میکرو ذرات رقم قابل توجهی نیست ولی این اختلاف برای نانوذرات رقم قابل توجهی می‌تواند باشد.

### میکروسکوپ الکترونی عبوری

تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری برای بررسی اندازه و ریخت شناسی نانوذرات تهیه شده جمع آوری شد. شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده با اسید هیومیک را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود نانوذرات کروی با قطر متوسط حدود ۱۵ nm با استفاده از روش پیشنهادی سنتز شدند.

### طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه

برای تایید قرار گرفتن هیومیک اسید روی نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (III)، طیف فروسرخ تبدیل فوریه از نمونه‌های بدون پوشش،



شکل ۴- طیف فروسرخ تبدیل فوریه از نانوذرات اکسید آهن (III)، نانوذرات اکسید آهن (III) با پوشش هیومیک اسید و هیومیک اسید خالص.

هیومیک اسید و نانو ذرات مغناطیسی دارای پوشش در محدوده‌ی عدد موج ۵۰۰-۴۰۰ 1/cm گرفته شده و در شکل ۴ نشان داده شده است. برای اکسید آهن (III) بدون پوشش، پیک در عدد موجی ۵۸۵ 1/cm به گروه آهن - اکسیژن<sup>۱</sup> مربوط می‌باشد که این پیک در طیف نانوذرات پوشانده شده با هیومیک اسید در ۵۹۰ 1/cm دیده شد، در نانوذرات مغناطیسی پوشانده شده با هیومیک اسید پیک ۱۵۴۱ 1/cm به ارتعاش کشش کربن = اکسیژن<sup>۲</sup> نسبت داده می‌شود و ارتعاش غیرخطی نوع قیچی<sup>۳</sup> در پیک ۱۳۹۲ 1/cm ظاهر می‌شود [۱۳، ۱۷، ۲۶].

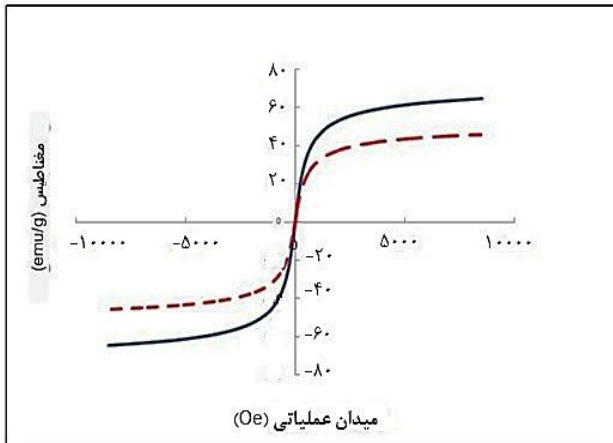
### آنالیز پراش پرتو ایکس

برای بررسی ساختار بلوری و اطمینان از سنتز نانوذرات اکسید آهن و همچنین تعیین اندازه‌ی آن‌ها آنالیز پراش پرتو ایکس به کار برده شده و منحنی مربوط به آن در شکل ۵ نشان داده شده است.

(۱) Fe-O

(۲) Scissoring

(۳) C=O

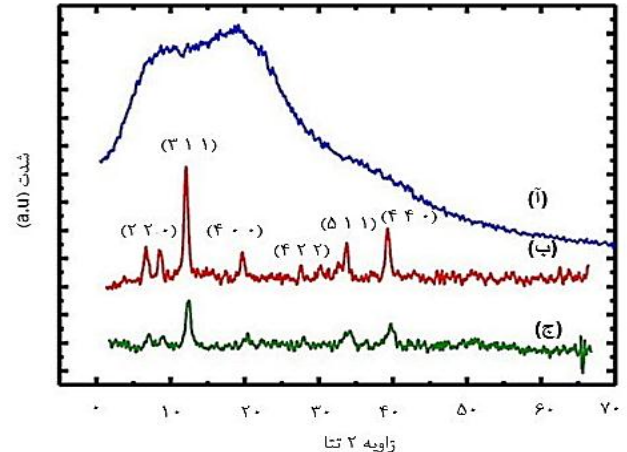


شکل ۶- نمودار پسماند مغناطیسی نانو ذرات اکسید آهن (III) خط کامل) بدون پوشش و نقطه چین) با پوشش هیومیک اسید.

مغناطس، مقدار مغناطس اشباع شده<sup>۳</sup> نانوذرات اکسید آهن (III) بدون پوشش ۶۰ emu/g می باشد در حالی که برای نانوذرات اکسید آهن (III) پوشانده شده با هیومیک اسید این مقدار تقریباً ۴۳ emu/g می باشد که به حضور لایه ی پوششی غیر مغناطیسی هیومیک اسید روی سطح نانوذرات نسبت داده می شود. نتایج بیان کننده آن است که پوشش دهی نانوذرات توسط هیومیک اسید کاهش چشم گیری در میزان مغناطس آن ها ایجاد نکرده و هم چنان می توان با اعمال میدان مغناطیسی خارجی آن ها را از محیط واکنش جدا کرد.

#### بررسی توانایی حذف نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده با هیومیک اسید در محیط های آبی

شکل ۷ ساختار و طیف جذبی رنگ های مورد بررسی در این پژوهش را در ناحیه مرئی در منطقه pH خنثی نشان می دهد. در ادامه تاثیر برخی فاکتورهای آزمایشگاهی نظیر دوز جاذب، زمان تماس و غلظت اولیه ی رنگ ها بر راندمان حذف رنگ ها بررسی شده است. در نهایت، در مقادیر بهینه به دست آمده از آزمایش ها، ظرفیت جذب محاسبه گردید. اثر دما بر حذف هر کدام از رنگ ها در شرایط بهینه دوز جاذب، غلظت و زمان تماس بررسی شد. نتایج نشان داد که هر کدام از رنگ ها با حرارت دهی رفتارهای متفاوتی از خود نشان می دهند (نتایج در اینجا آورده نشده است). بنابراین، با توجه به رفتار متفاوت رنگ ها تصمیم گرفتیم دمای اتاق را به عنوان بهترین شرایط انتخاب کنیم.



شکل ۵- الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به (A) هیومیک اسید، (B) نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (III) بدون پوشش و (C) نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (III) با پوشش هیومیک اسید.

پیک های مشخص شده در مقادیر  $2\theta$  با شاخص های متناظر آن ها که در مقالات گزارش شده مرتبط می باشند. بنابراین، پوشش دهی نانوذرات ساخته شده با هیومیک اسید تغییر فاز در ساختار آن ایجاد نمی کند [۲۶].

اندازه ی نانوذرات دارای پوشش هیومیک اسید از نمودار پراش پرتو ایکس با استفاده از رابطه ی شرر<sup>۱</sup> تعیین شد.

$$D_{hkl} = 0.9 \lambda / \beta \cos \theta \quad (1)$$

$D_{hkl}$  قطر متوسط بلوری،  $\lambda$  طول موج منبع پرتو ایکس،  $\beta$  پهنای نیمه باند پراش بر حسب رادیان و  $\theta$  زاویه ی براگ بر حسب درجه می باشند. طبق این رابطه، قطر بلورها، ۱۲/۹۳ nm به دست آمد. پیک (۳ ۱ ۱) که دارای بالاترین شدت در منحنی پراش پرتو ایکس است، برای تعیین اندازه ی قطر بلورها با استفاده از رابطه ی شرر به کار برده شد.

#### آنالیز مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی

خاصیت مغناطیسی نانوذرات بدون و با پوشش هیومیک اسید در دمای اتاق به وسیله ی مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی تعیین گردیده است. در شکل ۶ حلقه های پسماند<sup>۲</sup> که مشخصه ی رفتار ابرپارامغناطیسی هستند، به طور واضح هم برای نانوذرات مغناطیسی بدون پوشش و هم برای نانوذرات مغناطیسی دارای پوشش هیومیک اسید دیده می شود. خاصیت ابرپارامغناطیسی به معنای پاسخ به یک میدان مغناطیسی خارجی اعمال شده بدون حفظ خاصیت مغناطیسی آن بعد از حذف میدان می باشد. از منحنی

(۱) Scherrer

(۲) Saturation magnetization

(۲) Hysteresis

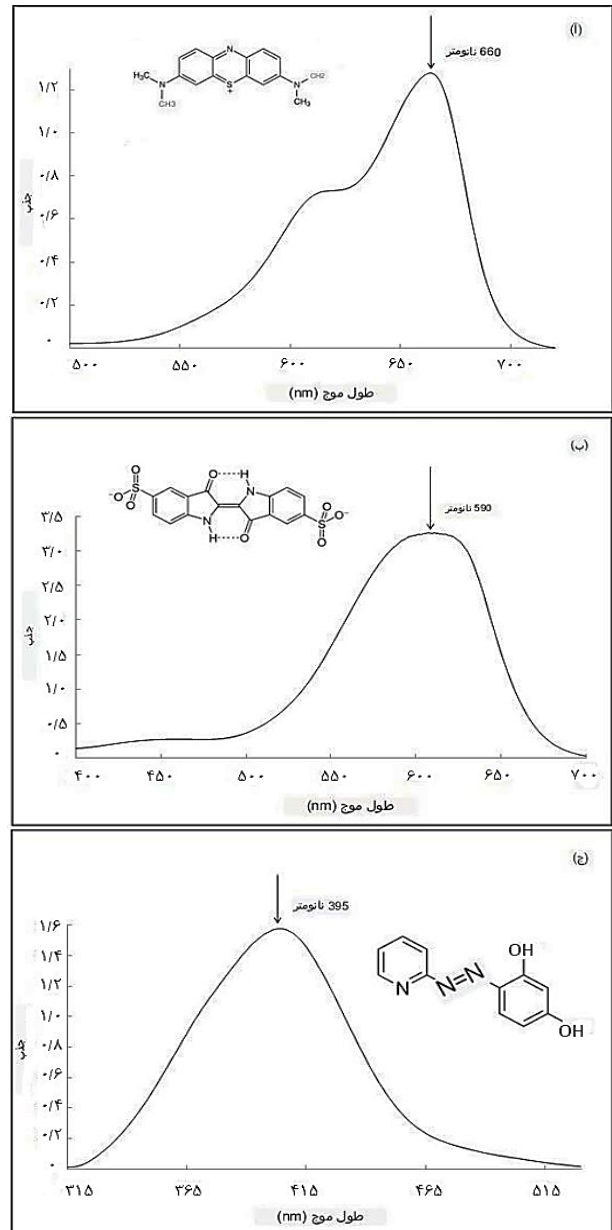
که با افزایش میزان نانوجاذب میزان جذب نوری رنگ در طول موج بیشینه کاهش می‌یابد که نشان از حذف رنگ توسط نانوجاذب دارد. طبق نتایج به دست آمده با افزایش مقدار نانوجاذب به ۱۵ mg/ml، ۹۷/۲۹٪ از متیلن‌بلو حذف می‌شود. در مورد ایندیگوکارمین و ۴-۲-پیریدیل آزو) رزورسینول، مقادیر دوز بهینه جاذب به ترتیب ۲۰ و ۵ mg/ml به دست آمد. برای توضیح می‌توان اشاره نمود که به طور کلی در فرآیند جذب برهمکنش بین جاذب و جذب شونده از نوع یکی از برهمکنش‌های الکترواستاتیک،  $\pi-\pi$ ، پیوند هیدروژنی و تبادل یونی است. حال با توجه به اینکه نوع اتصال نانوذره‌ی مغناطیسی فلزی اکسید آهن به هیومیک اسید از نوع کی‌لیتینگ<sup>۱</sup> است، بار جزئی در اطراف هیومیک اسید تولید می‌شود. بنابراین نوع برهمکنش هیومیک اسید با رنگ‌های باردار (متیلن‌بلو و ایندیگوکارمین) از نوع الکترواستاتیک پیش‌بینی می‌شود. همچنین پیشنهاد می‌گردد که نوع برهمکنش هیومیک اسید با ۴-۲-پیریدیل آزو) رزورسینول از نوع پر شدن اوربیتال خالی هیدروژن پروتونه شده‌ی هیومیک اسید (ناشی از فرآیند کی‌لیت) توسط جفت الکترون آزاد روی گروه آمین موجود در ساختار ۴-۲-پیریدیل آزو) رزورسینول باشد.

#### اثر زمان تماس

پس از مشخص شدن مقدار جاذب بهینه برای هر کدام از رنگ‌های مورد آزمایش، رنگ‌ها با نانوجاذب‌ها در بازه‌ی زمانی ۵-۱۲۰ min تماس داده شدند و نتایج حاصل در شکل ۹ گزارش شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش زمان تماس، مقدار جذب رنگ افزایش یافته است. زمان تماس بهینه برای جذب رنگ‌های مورد نظر بر روی نانوذرات جاذب به ترتیب ۴۵ min، ۳۰ و ۲۰ برای حذف متیلن‌بلو، ایندیگوکارمین و ۴-۲-پیریدیل آزو) رزورسینول به دست آمده است.

#### اثر غلظت اولیه

همان‌طور که در بخش‌های قبلی ذکر شد، نانوذرات اکسید آهن(III) // هیومیک اسید ظرفیت جذب مناسبی را برای رنگ‌های مختلف در مقادیر بهینه ذکر شده از مقدار جاذب و زمان تماس فراهم می‌آورند. غلظت اولیه از ۰/۰۱-۰/۲ mmol/L از متیلن‌بلو، ۰/۰۱-۰/۳ mmol/L از ایندیگوکارمین و ۰/۰۱-۰/۵ mmol/L از ۴-۲-پیریدیل آزو) رزورسینول تهیه شد. در غلظت‌های کم‌تر راندمان حذف بالا مشاهده شده است اما با افزایش غلظت رنگ‌ها از میزان جذب کاسته شد (شکل‌های ۱۲-۱۰). این رفتار را می‌توان با محدود بودن مکان‌های جذب در جاذب توجیه کرد که پس از افزایش غلظت آلاینده بیش‌ترین مکان‌های جذب اشغال می‌شوند.

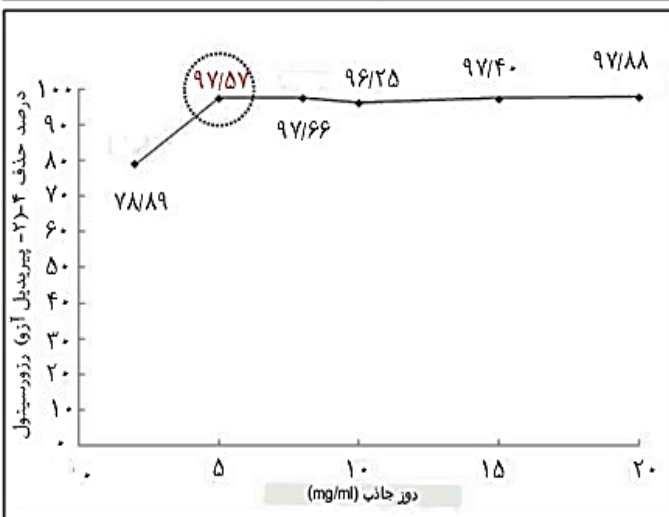
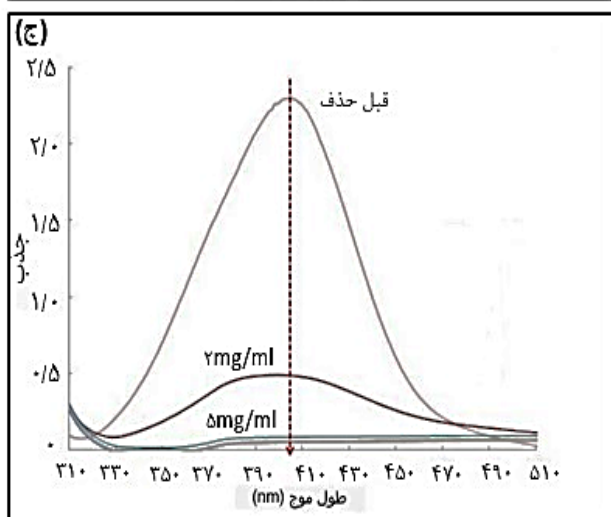
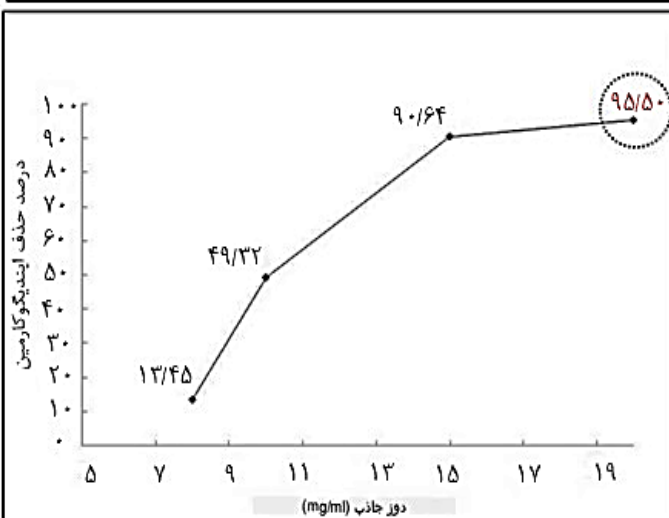
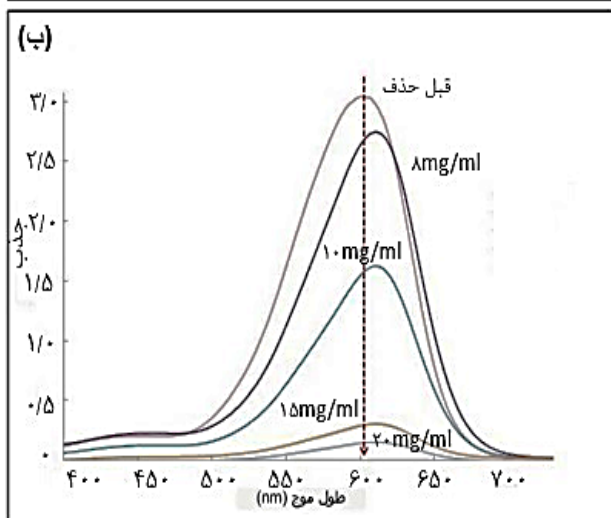
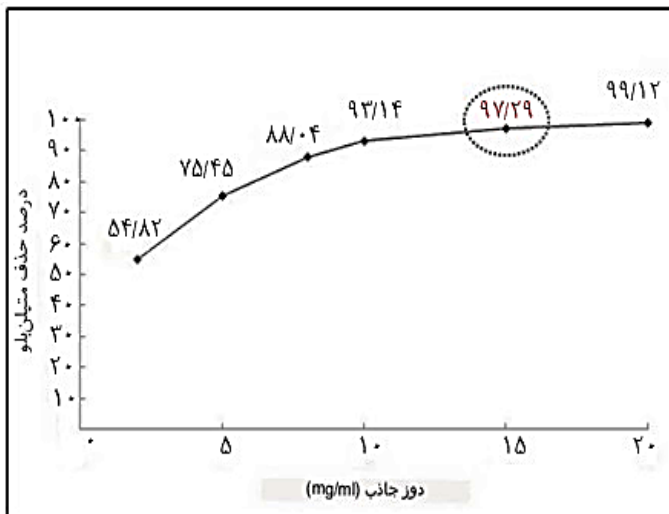
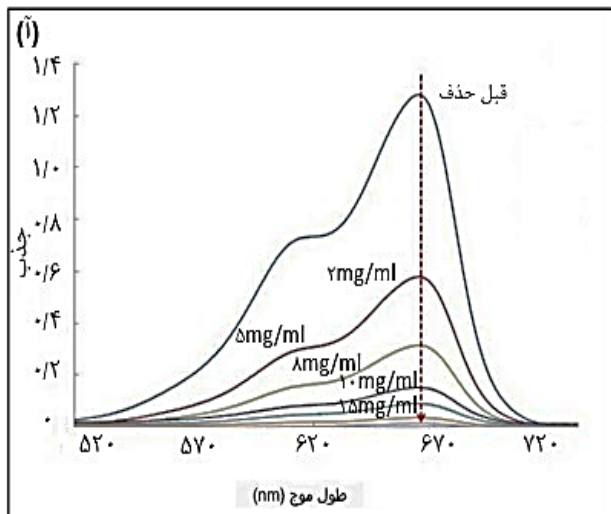


شکل ۷- ساختار شیمیایی و طیف جذبی رنگ‌های (آ) متیلن‌بلو، (ب) ایندیگوکارمین، (ج) ۴-۲-پیریدیل آزو) رزورسینول در ناحیه‌ی مرئی در pH خنثی.

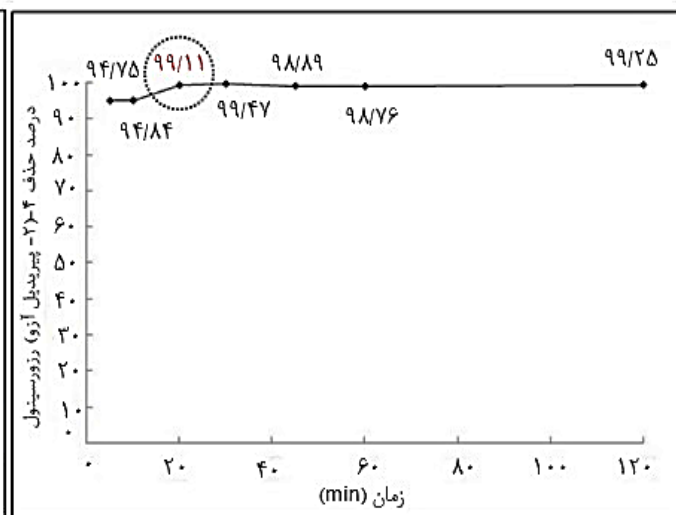
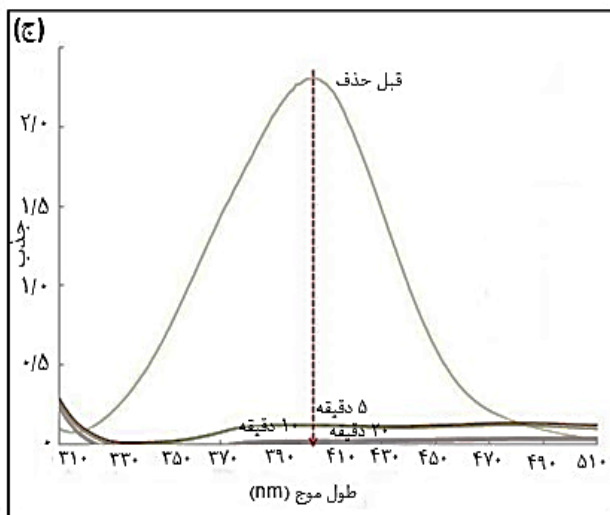
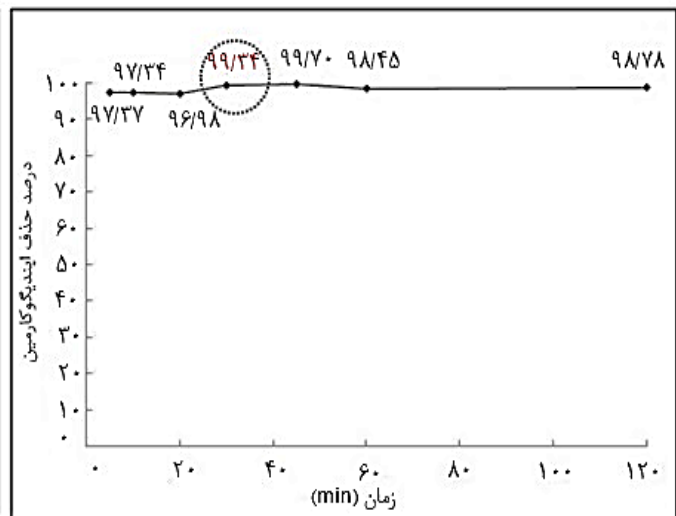
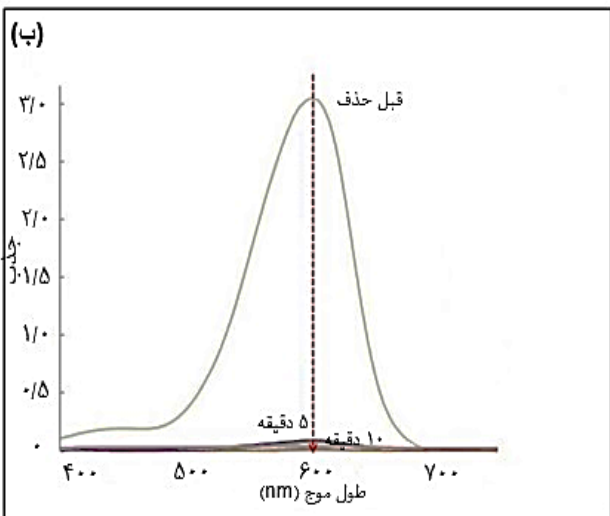
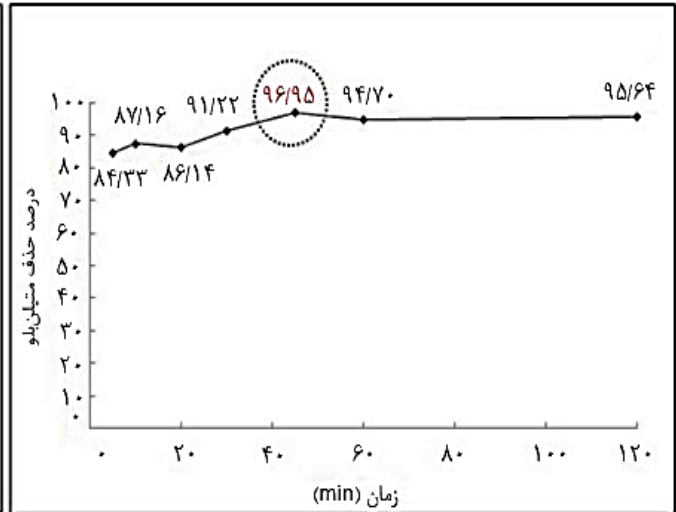
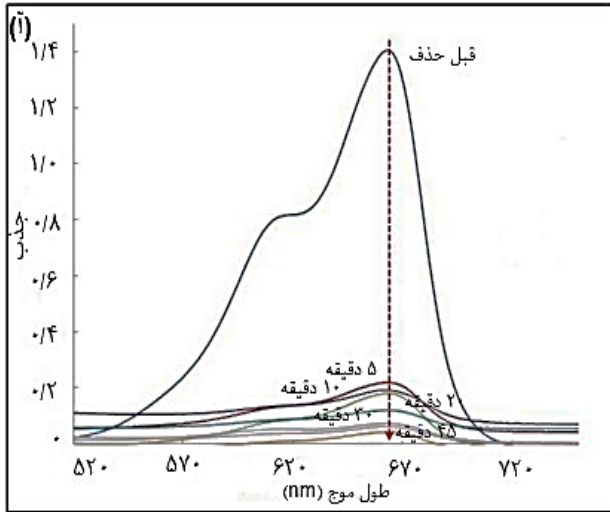
#### اثر مقدار نانوجاذب

مقدار جاذب پارامتر مهمی در تعیین توانایی آن به حساب می‌آید. با افزایش دوز جاذب، مکان‌های جذب موجود برای رنگ‌ها افزایش می‌یابد و به همین دلیل منجر به جذب موثرتر می‌شود. برای دستیابی به مقدار نانوجاذب بهینه در فرآیند جذب، آزمایش را با مقدار جاذب‌های مختلف در محدوده‌ی ۲-۲۰ mg/ml بر روی رنگ‌ها انجام داده و نتایج به دست آمده در شکل ۸ به نمایش درآمده‌اند. نتایج حاکی از آن است

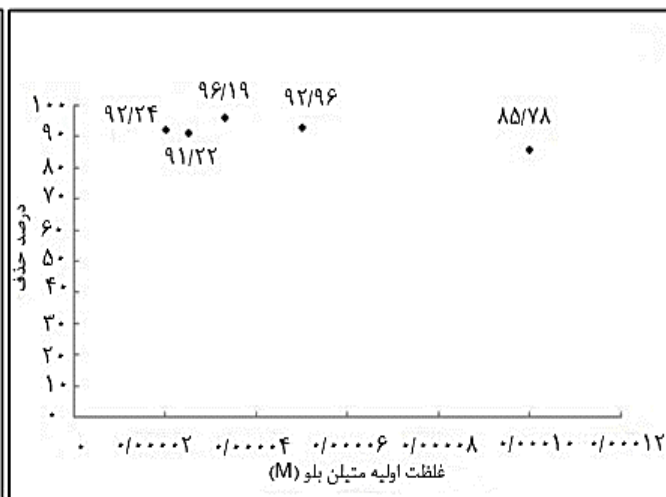
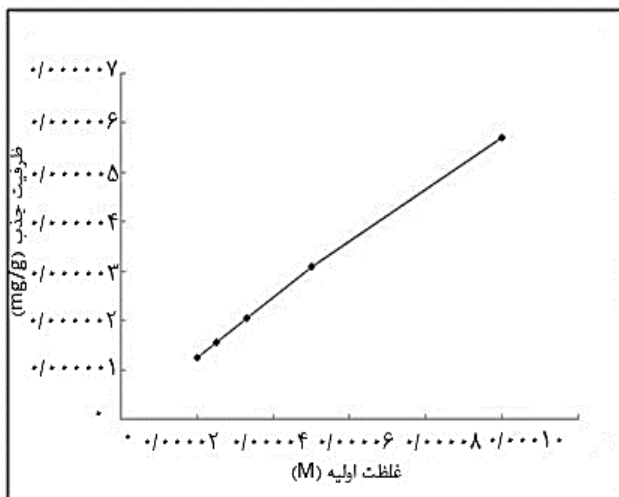
(۱) chelating



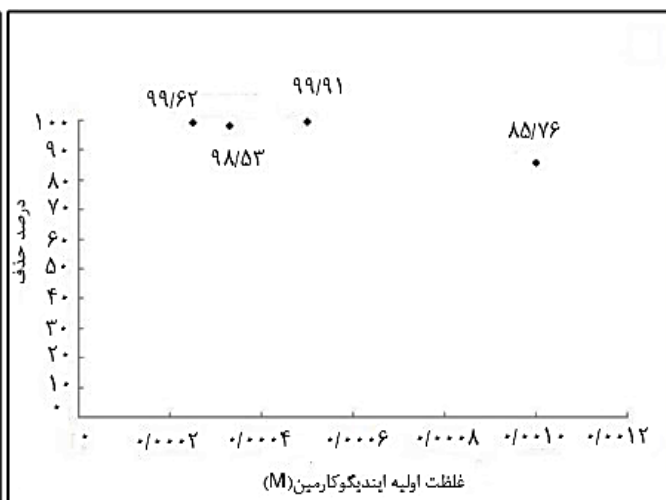
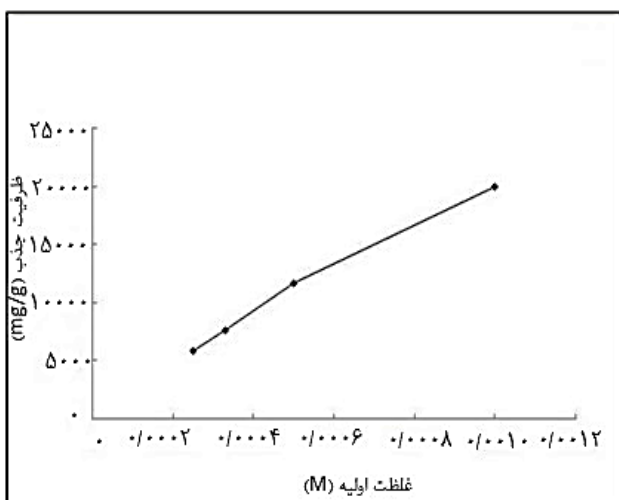
شکل ۸- اثر مقدار نانوجاذب مغناطیسی بر روی حذف رنگ (آ) متبلبلو (ب) ایندیگوکارمین (ج) ۴- (۲- پیریدیل آزی) رزورسینول. تغییرات طیف جذبی رنگ ها در سمت راست شکل ها نمایش داده شده است (جهت فلش نشان دهنده افزایش مقدار نانوجاذب).



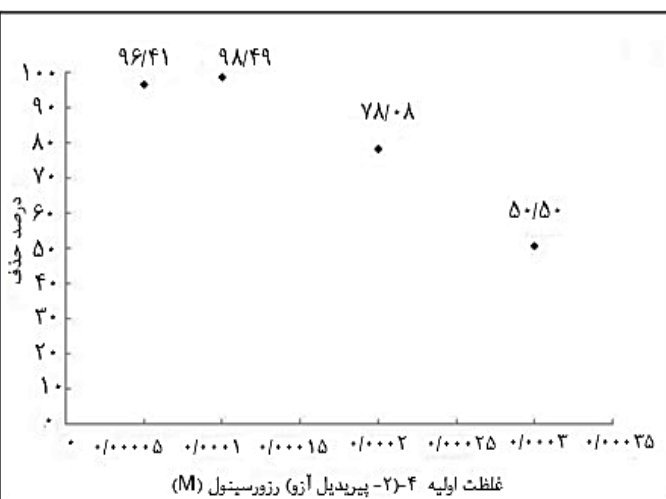
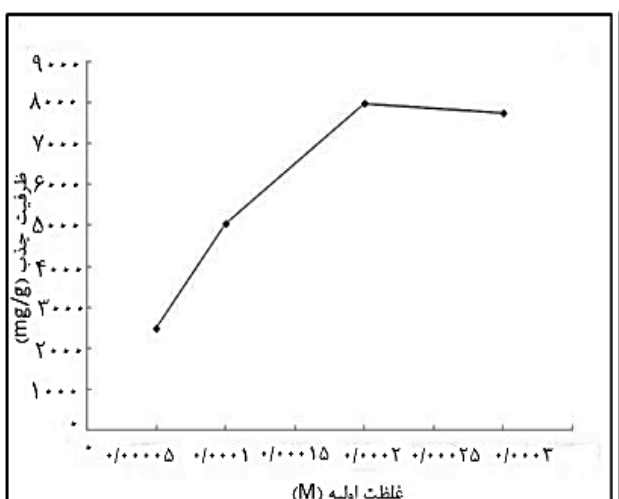
شکل ۹- اثر زمان تماس بر روی حذف رنگ (آ) متیلن بلو (ب) ایندیگوکارمین (ج) ۴- (۲- پیریدیل آزو) رزورسینول. تغییرات طیف جذبی رنگ ها در سمت راست شکل ها نمایش داده شده است (جهت فلش نشان دهندهی افزایش مقدار نانوجاذب).



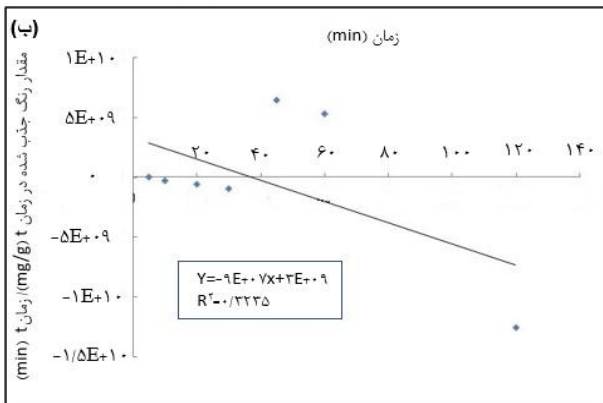
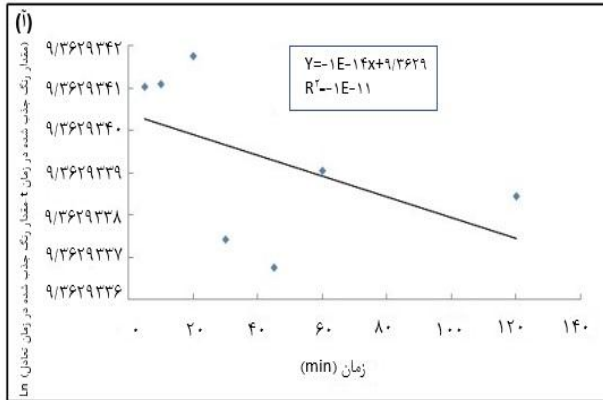
شکل ۱۰- ظرفیت جذب رنگ متیلن بلو بر مبنای غلظت اولیه (نمودار سمت راست)، درصد حذف بر مبنای غلظت اولیه (نمودار سمت چپ).



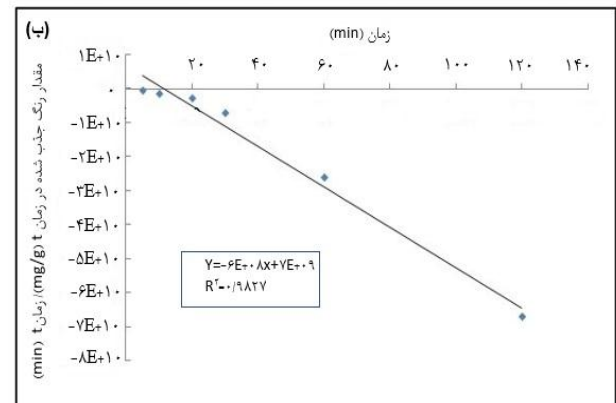
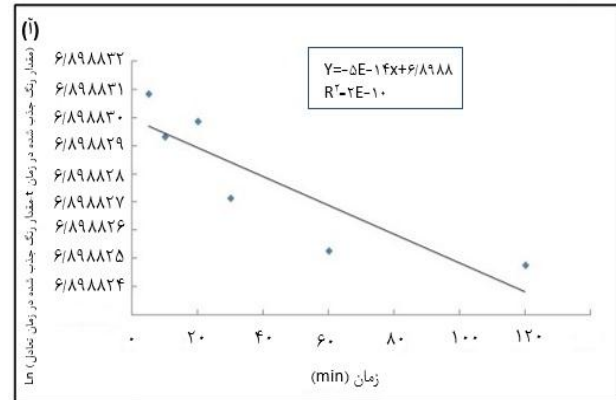
شکل ۱۱- ظرفیت جذب رنگ ایندیگوکارمین بر مبنای غلظت اولیه (نمودار سمت راست)، درصد حذف بر مبنای غلظت اولیه (نمودار سمت چپ).



شکل ۱۲- ظرفیت جذب رنگ ۴-۲-پیریدیل آزو رزورسینول بر مبنای غلظت اولیه (نمودار سمت راست)، درصد حذف بر مبنای غلظت اولیه (نمودار سمت چپ).



شکل ۱۴- نمودار معادلات سینتیکی (آ) شبه درجه اول، و (ب) شبه درجه دوم در مطالعه سینتیک جذب ایندیگوکارمین.



شکل ۱۳- نمودار معادلات سینتیکی (آ) شبه درجه اول، و (ب) شبه درجه دوم در مطالعه سینتیک جذب متیلن بلو.

#### محاسبه ظرفیت جذب

در مطالعات جذب q اساساً بازده جذب را نشان می‌دهد که به صورت (مقدار جاذب جذب شده بر حسب mmol/L) / (مقدار جاذب مورد استفاده برای جذب بر حسب mmol/L) تعریف می‌شود:

$$q = (C_0 - C_e) / m \quad (2)$$

در این پژوهش،  $C_0$  معرف غلظت اولیه رنگ‌ها بر حسب mmol/L،  $C_e$  غلظت تعادلی رنگ‌ها پس از فرآیند جذب توسط نانوجاذب مغناطیسی بر حسب mmol/L و m مقدار جاذب می‌باشد. (متیلن بلو: ۱۵ mg/ml، ایندیگوکارمین: ۲۰، ۴۰-۲) پیریدیل آزو) رزورسینول: ۵ mg/ml)

#### بررسی و محاسبه پارامترهای سینتیکی فرایند جذب

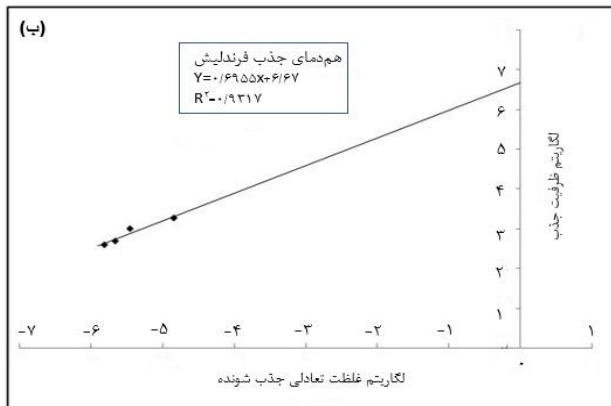
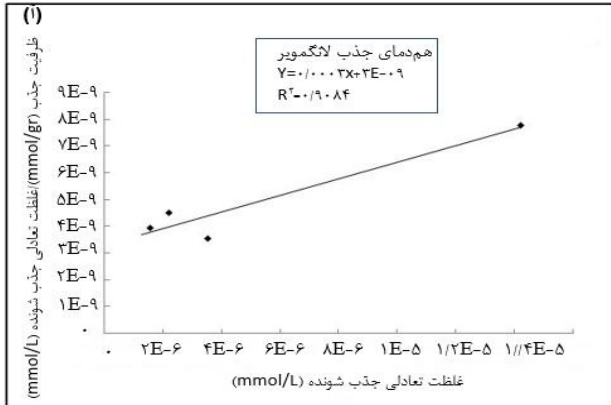
همان‌طور که در بخش‌های قبل ذکر شد، زمان تماس محلول آلوده با نانوجاذب می‌تواند به طور موثری در حذف رنگ‌ها از محیط مورد آزمایش تاثیرگذار باشد، به همین دلیل بررسی رفتار جنبشی سیستم حائز اهمیت خواهد بود. به منظور بررسی مکانیزم سینتیک جذب، و محاسبه پارامترهای آن از معادلات شبه درجه اول  $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$  و شبه درجه دوم  $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$

کمک گرفتیم که در آن  $q_e$  و  $q_t$  (mg/gr) به ترتیب مقدار رنگ جذب شده توسط هر واحد از نانوذرات اکسید آهن (III) / هیومیک اسید در شرایط تعادل و در زمان t است [۲۷].

$k_1$  و  $k_2$  به ترتیب ثابت‌های معادلات شبه درجه اول و شبه درجه دوم هستند. می‌توان نمودار  $\frac{t}{q_t}$  بر حسب t را رسم کرده و مقدار  $k_2$  را محاسبه کرد (شکل‌های ۱۵-۱۳). با مقایسه مقادیر ضریب همبستگی می‌توان نتیجه گرفت معادله شبه مرتبه دوم می‌تواند برای همه‌ی داده‌های تجربی بهتر مدل شود.

#### منحنی‌های هم‌دمای جذب

معمولاً در دمای ثابت مقدار ماده جذب شده توسط جاذب مورد ارزیابی قرار می‌گیرد و هم‌دمای جذب به دست می‌آید. برای بررسی مکانیزم جذب رنگ‌های مورد آزمایش توسط نانوذرات مغناطیسی با پوشش هیومیک اسید، مدل‌های ایزوترم جذب لانگمویر و فرنلیچ برای توصیف آزمایش‌های جذب در شرایط بهینه تعیین شده و برای غلظت‌های مختلفی از هر کدام از رنگ‌ها در دمای اتاق انجام شده است. می‌توان از مدل‌های هم‌دمای جذب برای بیان خصوصیات سطحی جاذب استفاده کرد [۲۸].



شکل ۱۶- هم‌دمای (ا) لانگمویر و (ب) فرندلیش جذب متیلن‌بلو بر روی نانوجاذب مغناطیسی اکسید آهن (III) با پوشش هیومیک اسید در دمای اتاق.

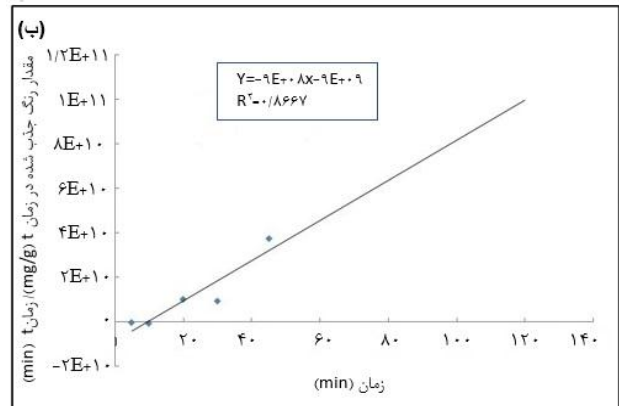
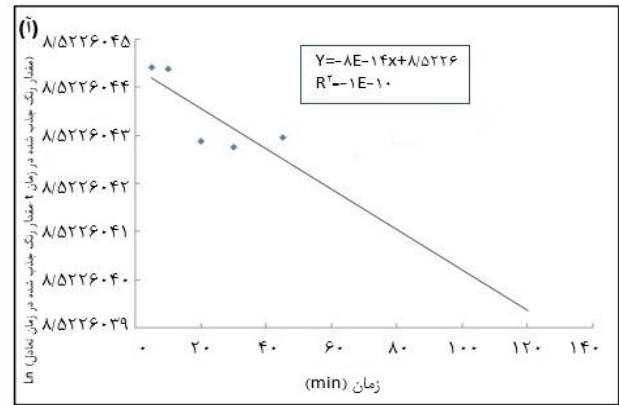
لانگمویر می‌باشد که برای سطوح ناهمگن بیان شده است. این معادله فرایندهای جذب برگشت‌پذیر را توصیف می‌کند و به جذب تک‌لایه محدود نمی‌شود. معادله‌ی فرندلیش به صورت زیر است:

$$q_e = K_F C_e^{b_F} \quad (۶)$$

$K_F$  ثابت فرندلیش، و  $b_F$  توان فرندلیش می‌باشند. با لگاریتم گرفتن از این معادله شکل خطی آن به صورت زیر تبدیل می‌شود:

$$\ln q_e = b_F \ln C_e + \ln K_F \quad (۷)$$

نتایج به دست آمده از این آزمایش‌ها با مدل‌های لانگمویر و فرندلیش ارزیابی شده و نتایج آن در شکل‌های ۱۶ و ۱۷ و ۱۸ ارائه شده‌اند. ضریب همبستگی بالاتر محاسبه شده در مدل فرندلیش در شکل ۱۶ نشان داد که این مدل برای متیلن‌بلو ارجح است. شکل‌های ۱۷ و ۱۸ نیز ضریب همبستگی بیشتری را در مدل لانگمویر برای جذب ایندیگوکارمین و ۴-۲- پیریدیل آزو) رزورسینول نشان داد، که بیانگر تطابق مدل جذب این دو رنگ با مدل لانگمویر است.



شکل ۱۵- نمودار معادلات سینتیکی (ا) شبه درجه اول، و (ب) شبه درجه دوم در مطالعه سینتیک جذب ۴-۲- پیریدیل آزو) رزورسینول.

به طور کلی در مدل لانگمویر فرض شده است که جذب شونده تنها به صورت تک‌لایه روی جاذب قرار می‌گیرد و تمام جایگاه‌های جذب از لحاظ سطح انرژی و انتالپی جذب دارای موقعیت مشابه می‌باشند. مدل لانگمویر با رابطه زیر بیان می‌شود:

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (۳)$$

که فرم خطی آن به صورت زیر می‌باشد:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{a_L}{K_L} C_e \quad (۴)$$

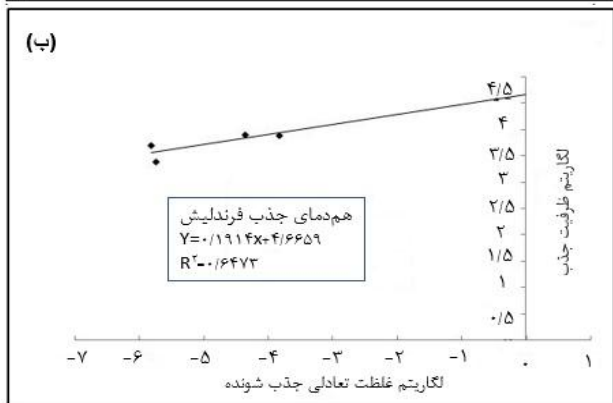
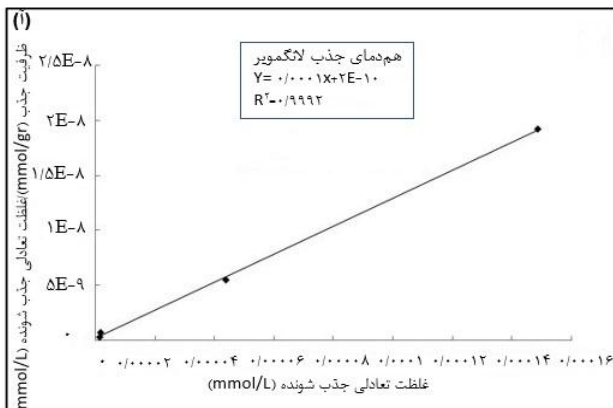
که  $q_e$  ظرفیت جذب تعادلی،  $C_e$  غلظت تعادلی جذب شونده،  $K_L$  ثابت تعادلی لانگمویر و  $a_L$  ثابت انتالپی جذب لانگمویر می‌باشد. مطابق معادله لانگمویر بیشینه جذب برحسب (mmol/g) از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$q_m = \frac{K_L}{a_L} \quad (۵)$$

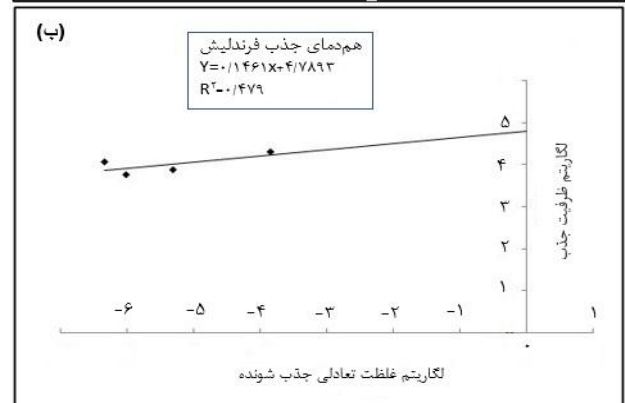
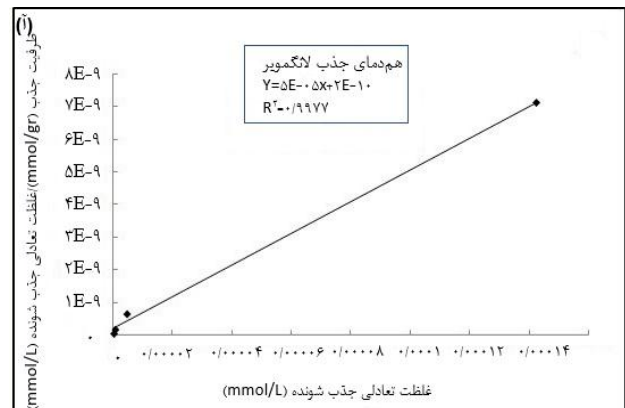
هم‌دمای فرندلیش بیان می‌کند با افزایش غلظت جذب شونده، مقدار جذب نیز افزایش می‌یابد. این هم‌دما شکل دیگری از هم‌دمای

جدول ۱- عملکرد واجذب نانوجاذب مورد استفاده در محیط آبی به کمک شوینده‌های مختلف.

درصد بازیابی	درصد واجذب	درصد جذب	زمان تماس (min)	حلال مورد استفاده
متیلن بلو				
۹۰/۴۹	۹۰/۶۳	۹۱/۲۲	۳۰	اسید هیدروکلریدریک
-	۱/۶۸	۹۱/۲۲	۳۰	اسید استیک
ایندیگو کارمین				
۹۷/۰۱	۹۹/۱۲	۹۹/۳۴	۳۰	اسید هیدروکلریدریک
۳/۷۴	۵/۲۳	۹۹/۳۴	۳۰	اسید استیک
۴- (۲- پیریدیل آزو) رزورسینول				
۹۴/۸۷	۹۶/۴۳	۹۹/۱۱	۳۰	اسید هیدروکلریدریک
۱/۴۲	۳/۶۲	۹۹/۱۱	۳۰	اسید استیک



شکل ۱۸- همدمای (ا) لانگمویر و (ب) فرنلیش جذب ۴- (۲- پیریدیل آزو) رزورسینول بر روی نانوجاذب مغناطیسی اکسید آهن (III) با پوشش هیومیک اسید در دمای اتاق.



شکل ۱۷- همدمای (ا) لانگمویر و (ب) فرنلیش جذب ایندیگوکارمین بر روی نانوجاذب مغناطیسی اکسید آهن (III) با پوشش هیومیک اسید در دمای اتاق.

## بازیابی و استفاده مجدد از جاذب

اسید هیدروکلریدریک می‌تواند به طور متوسط موجب آزاد شدن ۹۵٪/۳۹ رنگ‌ها از نانوجاذب شود. بنابراین می‌توان آن را به عنوان بهترین شوینده برای بازیابی مجدد نانوذرات اکسید آهن(III)/هیومیک اسید در نظر گرفت. در استفاده مجدد نانوجاذب‌ها به طور متوسط ۹۴/۱۲٪ رنگ‌ها از محیط آبی حذف شد. این نتایج حاکی از کارایی نانوجاذب ساخته شده برای حذف پساب‌های رنگی می‌باشد.

کارایی فناوری جذب به نوع جاذب و امکان بازیابی آن‌ها برای استفاده‌ی مجدد بستگی دارد. به طور معمول مواد آلی و معدنی مختلف نظیر اسیدها یا بازها می‌توانند به منظور حذف گونه‌ی جذب شده از سطح نانوجاذب استفاده شوند. در این مطالعه، اسید هیدروکلریدریک و اسید استیک به عنوان شوینده مورد بررسی قرار گرفتند و نتایج در جدول ۱ نشان داده شده‌اند. شواهد نشان می‌دهد که محلول ۰/۱ M

جدول ۲- مقایسه‌ی حداکثر ظرفیت جذب چند نوع جاذب برای جذب رنگ‌های مورد نظر

رنگ	مطالعه حاضر		مطالعات پیشین (۱)		مطالعات پیشین (۲)	
	نوع جاذب	حداکثر ظرفیت جذب (mmol/gr)	نوع جاذب	حداکثر ظرفیت جذب (mmol/gr)	نوع جاذب	حداکثر ظرفیت جذب (mmol/gr)
متیلن بلو	اکسید آهن(III)/ هیومیک اسید	۰/۰۰۸۵	میکروکلین [۲۹]	۰/۰۰۶۲	کامپوزیت اکسیدتیتانیوم و لجن آوم [۳۰]	۰/۰۰۷۸
ایندیگو کارمین	اکسید آهن(III)/ هیومیک اسید	۰/۰۴۳۹	کربن فعال از پوست آجیل [۳۱]	۰/۰۴	ضایعات پوست ذرت [۳۲]	۰/۰۲۸
۴- (۲- پیریدیل آزو) رزورسینول	اکسید آهن(III)/ هیومیک اسید	۰/۰۳۰۷	کائولین [۳۳]	۰/۰۱۵	باگاس نیشکر [۳۴]	۰/۰۲۶

## نتیجه‌گیری

نانوذرات اکسید آهن(III)/ هیومیک اسید با استفاده از نمک‌های آهن و هیومیک اسید به روش هم‌رسوبی تهیه شده و قابلیت آن‌ها در حذف رنگ‌های متیلن بلو، ایندیگو کارمین و ۴- (۲- پیریدیل آزو) رزورسینول از محلول آبی بررسی شد. بررسی خصوصیات نانوذرات سنتز شده با روش‌های گوناگون سنتز نانوذرات کروی با قطر nm ۱۵ را تایید کرد. نانوذرات اکسید آهن(III)/ هیومیک اسید را می‌توان به راحتی در عرض چند دقیقه با جداکننده‌های مغناطیسی از سطح آب جمع‌آوری نمود. برخی عوامل اثرگذار در شرایط آزمایشگاهی بر توانایی حذف نانوجاذب مورد بررسی قرار گرفتند و بهترین نتایج به دست آمده در دمای اتاق به شرح زیر است:

(متیلن بلو: ۱۵ mg/ml و ۴۵ min، ایندیگو کارمین: ۲۰ mg/ml و ۳۰ min، ۴- (۲- پیریدیل آزو) رزورسینول: ۵ mg/ml و ۲۰ min)

در شرایط بهینه میزان جذب متیلن بلو، ایندیگو کارمین و ۴- (۲- پیریدیل آزو) رزورسینول بر روی نانوذرات اکسید آهن(III)/ هیومیک اسید به ترتیب ۹۶/۹۵، ۹۹/۳۴ و ۹۹/۱۱ درصد رسید و به خوبی با مدل جذب لانگمویر مطابقت داشت و حداکثر ظرفیت جذب ۰/۰۰۸۵ mmol/gr، ۰/۰۴۳۹ و ۰/۰۳۰۷ میلی مول بر گرم حاصل شد. پس از بازیابی مجدد جاذب به کمک اسید هیدروکلریدریک، در استفاده مجدد نانوجاذب‌ها به طور متوسط ۹۴/۱۲٪ رنگ‌ها از محیط آبی حذف شد. این نتایج حاکی از کارایی نانوجاذب ساخته شده برای حذف پساب‌های رنگی می‌باشد. حداکثر ظرفیت جذب مطالعه‌ی حاضر و مطالعات پیشین در جدول ۲ مقایسه و گزارش شده است.

## قدردانی

نویسندگان این مقاله از پژوهشکده فناوری نانو دانشگاه شیراز و وزارت علوم و فناوری به عنوان تامین کنندگان منابع مالی و امکانات مورد نیاز این پژوهش کمال قدردانی را دارند.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۲/۲۳؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۵/۱۶

## فهرست نمادها

نانومتر	nm
میلی گرم بر میلی لیتر	mg/ml
دقیقه	min
میلی مول بر گرم	mmol/gr
گرم	gr
میلی لیتر	ml
درجه سلسیوس	°C
بر سانتی متر	1/cm
مولار	M
واحد الکترومغناطیسی بر گرم	emu/g
پی-اچ	pH
پیوند پای-پای	$\pi$ - $\pi$
قطر متوسط بلوری	$D_{hkl}$
طول موج پرتو ایکس	$\lambda$
پهنای نیمه باند پراش بر حسب رادیان	$\beta$
زاویه‌ی براگ بر حسب درجه	$\theta$
بازده جذب	q
غلظت اولیه	$C_0$
غلظت تعادلی	$C_e$
مقدار جاذب	m
مقدار رنگ جذب شده در شرایط تعادل	$q_e$
زمان	t
مقدار رنگ جذب شده در زمان t	$q_t$
ظرفیت جذب تعادلی	$q_e$
غلظت تعادلی جذب شونده	$C_e$
ثابت تعادلی لانگمویر	$K_L$
انتالپی ثابت جذب لانگمویر	$a_L$
بیشینه جذب	$q_m$
ثابت فرندلیش	$K_F$
توان فرندلیش	$b_F$

## مراجع

- [1] Pavithra KG., Jaikumar V., Removal of Colorants from Wastewater: A Review on Sources and Treatment Strategies, *J Ind Eng Chem*, **75**: 1-19, (2019).
- [2] Konicki W., Helminiak A., Arabczyk W., Mijowska E., Removal of Anionic Dyes Using Magnetic Fe@ Graphite Core-Shell Nanocomposite as An Adsorbent from Aqueous Solutions, *J Colloid Interface Sci*, **497**: 155-164, (2017).
- [3] Sharma YC., Upadhyay SN., Removal of A Cationic Dye from Wastewaters by Adsorption on Activated Carbon Developed from Coconut Coir, *Energy & Fuels*, **23(6)**: 2983-2988, (2009).
- [4] Wawrzekiewicz M., Wiśniewska M., Wołowicz A., Gun'ko VM., Zarko VI., Mixed Silica-Alumina Oxide as Sorbent for Dyes and Metal Ions Removal from Aqueous Solutions and Wastewaters, *Microporous Mesoporous Mater*, **250**: 128-147, (2017).
- [5] Absalan G., Asadi M., Kamran S., Sheikhan L., Goltz DM., 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(2)**: 476-484, (2011).
- [6] Madrakian T., Afkhami A., Mahmood-Kashani H., Ahmadi M., Adsorption of Some Cationic and Anionic Dyes on Magnetite Nanoparticles-Modified Activated Carbon from Aqueous Solutions: Equilibrium and Kinetics Study, *J Iran Chem Soc*, **10(3)**: 481-489, (2013).
- [7] Ghaedi AM., Vafaei A., Applications of Artificial Neural Networks for Adsorption Removal of Dyes from Aqueous Solution: A Review, *Adv Colloid Interface Sci*, **245**: 20-39, (2017).
- [8] Chládková B., Evgenidou E., Kvítek L., Panáček A., Zbořil R., Kovář P., Lambropoulou D., Adsorption and Photocatalysis of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Particles for Reactive Red 195 Removal: Effect of Humic Acids, Anions and Scavengers, *Environ Sci Pollut Res*, **22(21)**: 16514-16524, (2015).
- [9] Peng L., Qin P., Lei M., Zeng Q., Song H., Yang J., Shao J., Liao B., Modifying Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles with Humic Acid for Removal of Rhodamine B in Water, *J Hazard Mater*, **209**: 193-198, (2012).
- [10] Shi C., Lv C., Wu L., Hou X., Porous Chitosan/Hydroxyapatite Composite Membrane for Dyes Static and Dynamic Removal from Aqueous Solution, *J Hazard Mater*, **338**: 241-249, (2017).
- [11] Liu X., Tian J., Li Y., Sun N., Mi S., Xie Y., Chen Z., Enhanced Dyes Adsorption from Wastewater Via Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Functionalized Activated Carbon, *J Hazard Mater*, **373**: 397-407, (2019).
- [12] Gao F., An Overview of Surface-Functionalized Magnetic Nanoparticles: Preparation and Application for Wastewater Treatment, *ChemistrySelect*, **4(22)**: 6805-6811, (2019).
- [13] Zhang X., Zhang P., Wu Z., Zhang L., Zeng G., Zhou C., Adsorption of Methylene Blue onto Humic Acid-Coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles, *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp*, **435**: 85-90, (2013).

- [14] Nasirimoghaddam S., Zeinali S., Sabbaghi S., [Chitosan Coated Magnetic Nanoparticles as Nano-Adsorbent for Efficient Removal of Mercury Contents from Industrial Aqueous and Oily Samples](#), *J Ind Eng Chem*, **27**: 79-87, (2015).
- [15] Jain R., [Recent Advances of Magnetite Nanomaterials to Remove Arsenic from Water](#), *RCS Advances*, **12(50)**: 32197-209, (2022).
- [16] Das C., Ghosh NN., Pulhani V., Biswas G., Singhal P., [Bio-Functionalized Magnetic Nanoparticles for Cost-Effective Adsorption of U \(vi\): Experimental and Theoretical Investigation](#), *RSC advances*, **13(22)**: 15015-23 (2023).
- [17] Liu J-F., Zhao Z., Jiang G., [Coating Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Magnetic Nanoparticles with Humic Acid for High Efficient Removal of Heavy Metals in Water](#), *Environ Sci Technol*, **42(18)**: 6949-6954, (2008).
- [18] Xue S., Xiao Y., Wang G., Fan J., Wan K., He Q., Gao M., Miao Z., [Adsorption of Heavy Metals in Water by Modifying Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles with Oxidized Humic Acid](#), *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **5**: 616:126333, (2021).
- [19] Wan K., Wang G., Xue S., Xiao Y., Fan J., Li L., Miao Z., [Preparation of Humic Acid/L-Cysteine-Codecorated Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles for Selective and Highly Efficient Adsorption of Mercury](#), *ACS omega*, **12**: 6(11):7941-50, (2021).
- [20] Sasmal D., Maity J., Kolya H., Tripathy T., [Study of Congo Red Dye Removal from Its Aqueous Solution Using Sulfated Acrylamide and N, N-Dimethyl Acrylamide Grafted Amylopectin](#), *J water Process Eng*, **18**: 7-19, (2017).
- [21] Ogugbue CJ., Sawidis T., Oranusi NA., [Evaluation of Colour Removal in Synthetic Saline Wastewater Containing Azo Dyes Using An Immobilized Halotolerant Cell System](#), *Ecol Eng*, **37(12)**: 2056-2060, (2011).
- [22] Gutiérrez-Segura E., Solache-Ríos M., Colín-Cruz A., [Sorption of Indigo Carmine by A Fe-Zeolitic Tuff and Carbonaceous Material from Pyrolyzed Sewage Sludge](#), *J Hazard Mater*, **170(2-3)**: 1227-1235, (2009).
- [23] Mittal A., Mittal J., Kurup L., [Batch and Bulk Removal of Hazardous Dye, Indigo Carmine from WasteWater through Adsorption](#), *J Hazard Mater*, **137(1)**: 591-602, (2006).
- [24] Hamed MM., Ahmed IM., Metwally SS., [Adsorptive Removal of Methylene Blue as Organic Pollutant by Marble Dust as Eco-Friendly Sorbent](#), *J Ind Eng Chem*, **20(4)**: 2370-2377, (2014).
- [25] Hameed BH., Ahmad AA., [Batch Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution by Garlic Peel, An Agricultural Waste Biomass](#), *J Hazard Mater*, **164(2-3)**: 870-875, (2009).
- [26] Carlos L., Cipollone M., Soria Delia B., Sergio Moreno M., Ogilby P.R., García Einschlag F.S., Mártire D.O., [The Effect of Humic Acid Binding to Magnetite Nanoparticles on the Photogeneration of Reactive Oxygen Species](#), *Sep Purif Technol*, **91**: 23-29, (2012).
- [27] Hao Y-M., Man C., Hu Z-B., [Effective Removal of Cu \(II\) Ions from Aqueous Solution by Amino-Functionalized Magnetic Nanoparticles](#), *J Hazard Mater*, **184(1-3)**: 392-399, (2010).

- [28] Yao Z-Y., Qi J-H., Wang L-H., [Equilibrium Kinetic and Thermodynamic Studies on the Biosorption of Cu \(II\) onto Chestnut Shell](#), *J Hazard Mater*, **174(1-3)**: 137-143, (2010).
- [29] Pernyeszi T., Farkas R., Kovács J., [Methylene Blue Adsorption Study on Microcline Particles in the Function of Particle Size Range and Temperature](#), *Minerals*, **9(9)**: 555-563, (2019).
- [30] Geng Y., Zhang J., Zhou J., Lei J., [Study on Adsorption of Methylene Blue by A Novel Composite Material of TiO<sub>2</sub> and Alum Sludge](#), *RSC advances*, **8(57)**: 32799-807, (2018).
- [31] Tiotsop Kuete IH., Tchuifon Tchuifon RD., Bopda A., Sadeu Ngakou C., Nche GN., Gabche Anagho S., [Adsorption of Indigo Carmine onto Chemically Activated Carbons Derived from the Cameroonian Agricultural Waste Garcinia Cola Nut Shells and Desorption Studies](#), *Journal of Chemistry*, **2022**: 1-19, (2022).
- [32] Handayani T., Emriadi E., Deswati D., Ramadhani P., Zein R., ["Effective Removal of Indigo Carmine in Aqueous Solutions Using A Low-Cost Adsorbent Developed from Corn Husk Waste: Synthesis, Batch, and Optimization Studies"](#), *Pollution*, (2023).
- [33] Bendjeffal H., Mamine H., Djebli A., Rebbani N., Bouhedja Y., [Removal of 4-\(2-Pyridylazo\)-Resorcinol from Aqueous Solution Using Natural and Activated Algerian Kaolin](#), *Sensor Letters*, **15(8)**: 668-675, (2017).
- [34] Abdel-Galil EA., Eid MA., Shahr El-Din AM., [Adsorptive Removal of PAR and Arsenazo-III from Radioactive Waste Solutions by Modified Sugarcane Bagasse as Eco-Friendly Sorbent](#), *Radiochimica Acta*, **108(10)**: 785-98, (2020).