

سنتر و تعیین ویژگی‌های جاذب جامد نانودندریمر مغناطیسی متقارن بهبود یافته با سایت‌های آمین فعال سطحی برای حذف رنگ‌های آلی

حامد تقوایی*

بخش مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

محمد ارشادی

بخش صنایع غذایی، دانشگاه کورنل، آمریکا

محمد رحیم پور، علی بختیاری، سعید سمیع پور

بخش مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

چکیده: در این پژوهش توسعه یک نانوجاذب نوین برای تصفیه پساب‌های رنگی، مورد توجه قرار گرفته است. نانوجاذب طراحی و ساخته شده شامل یک ساختار دندریمری با سایت‌های فعال آمینی اولیه متقارن و یک هسته مغناطیسی می‌باشد. با استفاده از فناوری‌های گوناگون شناسایی مانند *NMR*، *SEM*، *TEM*، *TGA*، پتانسیل زتا و تجزیه و تحلیل عناصر *CHN*، قابلیت جذب این ماده برای حذف رنگ متیل-اورانژ بررسی شده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که نانوجاذب پیشنهادی در فرایند جذب متیل-اورانژ، بازدهی در حدود ۶۸/۹ درصد با نرخ جذب ۱۶۶/۲ گرم در دقیقه ارایه می‌دهد. ثابت سرعت به دست آمده برای جذب متیل-اورانژ بر روی نانودندریمر بیش‌تر از جاذب‌های مطرح شده پیشین است که نشان‌دهنده سرعت جذب بالاتر می‌باشد. نتیجه‌های این نانوجاذب نوین نشان‌دهنده پتانسیل بالای آن در کاربرد این جاذب برای حذف متیل-اورانژ است.

واژگان کلیدی: نانودندریمر، رنگ آلی، جذب سطحی، ذره‌های نانومغناطیسی، تعیین ویژگی‌های نانومواد.

KEYWORDS: Nanodendrimer, organic dye, adsorption, nanomagnetic particles, nanomaterial characterization.

مقدمه

پلاستیک، حلال‌های صنعتی، و فراوری مواد غذایی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱-۳]. رنگ‌های صنعتی همچنین به طور گسترده

مواد رنگی به طور گسترده‌ای در صنایع گوناگون از جمله نساجی، تولید مواد شیمیایی رنگی، صنایع چرم، تولید کاغذ و

*Email: Taghvaei.h@gmail.com

* عهده‌دار مکاتبات

ریزمتخلخل [۲۴، ۱۳]، سیلیس مغناطیسی [۳۲]، MOF [۳۴، ۳۳، ۱]، خاک اره [۳۵] و اکسید منیزیم [۳۶]. همچنین در استفاده از جاذب‌های نوین مانند اکسید گرافن [۳۷، ۲۳]، کیتوسان [۳۸، ۲۸] و هیدروکسیدهای دو لایه [۴۰، ۳۹] نیز پژوهش‌هایی انجام پذیرفته است. علاوه بر این، حذف هم‌زمان MO و متیلن بلو^۴ (MB) با استفاده از کربن فعال [۴۲، ۴۱]، MOF [۳۳]، برخی جاذب‌های به‌دست آمده از مواد زیست‌توده [۴۳]، ضایعات دانه‌های کشاورزی [۴۴] و برخی مواد زیست‌پایه [۴۵، ۳۱] نیز انجام شده است. با این حال، چالش اصلی در به‌کارگیری این جاذب‌ها نیاز به صافی برای جداسازی این جاذب‌ها از پساب تصفیه‌شده است که عملیاتی شدن آن‌ها را محدود می‌کند. از این رو، لازم است که جاذب‌های نوین با کارایی بالا، برای استفاده مکرر به راحتی جدا شده و دوباره احیا و به سهولت به چرخه جذب بازگردند. همچنین این جاذب‌ها باید از نظر اقتصادی برای حذف رنگ‌ها از آب مناسب باشند.

اخیراً دندریمرها به عنوان جاذب‌های بالقوه پیشنهاد شده است [۴۷، ۴۶]. دندریمرها مولکول‌های پرشاخه با ساختار استریک به طور کامل مشخص هستند که می‌توانند به روش مرحله‌های واکنش تکرار شونده تولید شوند [۴۸]. مونومرهای شاخه‌ای در موقعیت کانونی (یعنی هسته چند منظوره) به گروه‌های عملکردی اضافه می‌شوند تا گروه‌های انتهایی را فراهم کنند که قادر به واکنش دوباره در موقعیت‌های پیرامونی هستند [۴۹، ۴۸]. اخیراً دندریمرهای دارای واحد قابل جانشینی که حالت‌های پایدار آن‌ها به روش محرک‌های بیرونی به‌دست می‌آیند، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند، زیرا تبدیل متقابل حالت‌های پایدار دندریمر می‌تواند توسط نور، pH، پروتون‌ها و الکترون‌ها کنترل و تنظیم شود [۵۰، ۴۸]. ویژگی‌های بارز دندریمرها مانند قابلیت کنترل آن‌ها با استفاده از انتخاب روش سنتز یا محرک‌های بیرونی، روزه‌های درون دانه‌های جاذب، توانایی کپسوله‌سازی مولکول‌های مهمان و نسبت سطح به حجم زیاد منجر به گسترش کاربردهای آن‌ها شده است [۵۲، ۵۱].

یکی از موارد بسیار ویژه برای کاربردهای جداسازی، دندریمرهای پلی‌آمیدوآمین (PAMAM) است که از سه جز اصلی شامل یک هسته اتیلن‌دی‌آمین، واحدهای تکرار شونده و گروه‌های ترمینال تشکیل شده است [۵۴، ۵۳]. همچنین رشد فزاینده‌ای برای استفاده از PAMAM برای مصرف‌های زیست محیطی مانند حذف مواد خطرناک وجود دارد [۵۶، ۵۵].

در پژوهش‌های کشاورزی و تاسیسات فوتوالکتروشیمیایی استفاده می‌شوند. لزوم حذف رنگ‌ها از پساب‌های صنعتی الزامات بیشماری را در پی دارند، زیرا این مواد آلودگی شایان توجهی را در محیط‌زیست ایجاد می‌کنند. همچنین خطر جدی برای سلامتی انسان از جمله سرطان و خطرهای شدیدی را برای زندگی گیاهان، آبزیان، و جانوران ایجاد می‌کنند [۴].

رنگ‌های آزو^۱ که ترکیب‌های آلی دارای گروه‌های عاملی آریل^۲ می‌باشند، به تقریب در ۷۰٪ از کاربردهای تجاری استفاده می‌شود. متیل‌اورانژ^۳ (MO) یک رنگ آزو اسیدی/آنیونی است که به طور گسترده‌ای به عنوان رنگ پایه و یا رنگ مینا در صنایع مورد استفاده قرار می‌گیرد [۵-۸]. هر چند در کنار استفاده گسترده از MO، مخاطرات و چالش‌های آن مانند مقاومت در برابر تجزیه زیستی و همچنین اثرهای بالقوه در سرطان‌زایی و ایجاد جهش ژنتیکی، MO را برای سلامتی جامعه جز مواد خطرناک قرار می‌دهد [۹]. از این رو، در پژوهش‌های این حوزه تمرکز زیادی بر روی حذف MO از پساب‌های صنعتی وجود دارد [۱۰-۱۶].

حذف رنگ‌ها به دلیل مقاومت بالا در برابر تجزیه نوری و تخریب هوازی و بازده پایین روش‌های حذف گرمای و اکسایش مستقیم، همچنان به عنوان یک چالش در این حوزه باقی‌مانده است. روش‌های گوناگونی از جمله فوتوکاتالیز [۱۸، ۱۷]، اکسایش مستقیم [۱۹] و تجزیه میکروزیستی یا آنزیمی [۲۰] برای رفع این مشکل پیشنهاد شده است که چند مورد از آن‌ها در کاربردهای با مقیاس بزرگ نیز استفاده شده‌اند [۲۱].

یک روش جایگزین برای رنگ‌زدایی آب آلوده، جذب رنگ و حذف آن از آب می‌باشد. در این روش یک ترکیب یا یک بستر جاذب به گونه‌ای طراحی می‌شود که بتواند به روش برهمکنش‌های غیرکووالانسی بر روی سطح خود با مولکول‌های رنگ آن را جذب کرده و از آب آلوده حذف نماید. از برتری‌های فرایندهای جذب می‌توان به عملکرد ساده، شرایط دمایی پایین، بازده بالا و امکان حذف هم‌زمان آلودگی‌های گوناگون موجود در پساب‌های واقعی اشاره کرد [۲۳، ۲۲].

تاکنون، جاذب‌های زیادی برای حذف MO مورد بررسی قرار گرفته است، از جمله جاذب‌های ساخته شده بر پایه کربن فعال [۲۵، ۲۴، ۱۳] و یا جاذب‌های کم هزینه‌تر با موادی مانند چوب، ذغال سنگ [۲۷، ۲۶]، پلیمرها [۲۹، ۲۸] و زیست‌پلیمرها [۳۱، ۳۰]، سیلیس

(۱) azo dyes

(۳) methyl orange

(۲) aryl functional groups

(۴) methylene blue

شد و هم‌زدن به مدت ۳۰ دقیقه ادامه یافت. تغییر رنگ محلول از قهوه‌ای به سیاه نشانه‌ای از تشکیل نانوذره‌های Fe_3O_4 است. برای جداسازی نانوذره‌های رسوب‌یافته از یک آهنربای بیرونی استفاده شده است. نانوذره‌های جمع‌آوری شده سپس با آب و اتانول شسته شدند.

سنتر نانوذره‌های $Fe_3O_4@SiO_2$ هسته-پوسته^۱

برای سنتز نانوذره‌های هسته-پوسته $Fe_3O_4@SiO_2$ [۵۹]، ۱۵۰ میلی‌لیتر محلول با پراکندگی نانوذره‌های Fe_3O_4 در آب یون‌زدایی شده تحت اختلاط با میله سنجش فراصوت تهیه شده است. سپس در حالی که محلول به صورت مکانیکی هم‌زده می‌شود، ۵/۴ میلی‌لیتر محلول آمونیاک ۲۵٪ و ۱۵۰ میلی‌لیتر اتانول به آن افزوده شد [۶۰]. نانوذره‌های به‌دست آمده با استفاده از یک آهنربای بیرونی جمع‌آوری شد. نانوذره‌های جمع‌آوری شده سپس با آب، اتانول و استون شسته شدند. برای خشک کردن نانوذره‌های هسته-پوسته $Fe_3O_4@SiO_2$ جمع‌شده از آن مجهز به سامانه خلا به مدت ۱۲ ساعت استفاده شد.

سنتر $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$

برای سنتز نانوذره‌های عامل‌دار آمین‌پروپیل هسته-پوسته (به عنوان نمونه، $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$) [۶۱]، از ۲/۵ گرم نانوذره $Fe_3O_4@SiO_2$ با ۵ میلی‌لیتر APTES در ۱۰۰ میلی‌لیتر تولوئن در شرایط بازگردانی به مدت ۲۴ ساعت استفاده شد. نانوذره‌های تولید شده با استفاده از یک آهنربای بیرونی جمع‌آوری شد. نانوذره‌های جدا شده سپس با تولوئن، اتانول و استون شسته شدند. برای خشک کردن فراورده جمع‌شده در دمای ۷۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۲ ساعت از یک آن خلا استفاده شده است. ساختار فراورده یعنی $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ در شکل ۱ ترسیم شده است.

سنتر بیس(فتالوئیل) دی‌اتیلن‌تری‌آمین

بیس(فتالوئیل) دی‌اتیلن‌تری‌آمین^{۱۰} (BPA) برای اضافه کردن سایت‌های آمین متقارن در پایانی شاخه‌های دندریمر بر اساس یک روش که پیش‌تر توسعه داده شده [۶۲] (شکل ۱) سنتز شد. برای این کار مخلوطی متشکل از ۱۰/۳ گرم DETA ۰/۱ مول و ۳۳/۲ گرم

این مواد همچنین می‌توانند از ترکیب هسته‌های مغناطیسی برای جداسازی آسان‌تر بهره‌مند شوند [۴۶، ۴۷]. چنین ویژگی‌هایی دندریمرها را به عنوان گزینه‌ای امیدوارکننده برای فرایندهای کارآمد حذف رنگ نشان می‌دهد. اگرچه رفتار جذب برخی دندریمرها نسبت به رنگ‌های موجود در پساب در مطالعه‌های پیشین بررسی شده است [۴۷، ۵۷، ۵۸]، خلا پژوهش در مورد جذب MO توسط دندریمرهای مغناطیسی دیده می‌شود و این حوزه می‌تواند یک زمینه نوین باشد. بر این اساس، در این پژوهش سنتز، شناسایی و کاربرد نانوذره‌های Fe_3O_4 را که با PAMAM برای جذب MO فعال شده‌اند، مطالعه شده است. نتیجه‌های به‌دست آمده از روش سنتز پیشنهادی، توانایی نانوذره‌های Fe_3O_4 را با PAMAM برای جذب MO به طور انتخابی و برتری‌های آن در توسعه بیش‌تر فرایندهای تصفیه پساب نشان می‌دهد. دندریمر تازه طراحی شده و همچنین توانایی آن در حذف جذب MO برای اولین بار در این مطالعه بررسی شده است.

بخش تجربی

مواد

دی‌اتیلن‌تری‌آمین^۱ (DETA)، ۹۵٪ استیل‌استون^۲ (ACAC)، ۹۹٪ ۳-آمینوپروپیل-تری‌متوکسیلیتیران^۳ (APTES)، ۹۵٪ سیانوریک کلرید^۴ (CC)، ۹۵٪ $FeCl_3$ ، ۹۹٪ $FeCl_2$ ، ۹۵٪ NH_4OH ، ۲۵٪ تترائیل‌اورتوسیلیکات^۵ (TEOS)، ۹۵٪ ان و ان-دی-ایزوپروپیل‌اتیل‌آمین^۶ (DIPEA) ۹۹٪ از شرکت سیگما آلدردیج^۷ تهیه شده است. سایر مواد و حلال‌ها از جمله معرف‌های MO و MB از مرک^۸ خریداری شده است.

آماده‌سازی جاذب

آماده‌سازی نانوذره‌های اکسید آهن Fe_3O_4

نانوذره‌های Fe_3O_4 با استفاده از پیش‌ماده‌های آهن و نمک آهن سنتز شدند [۵۹]. برای این کار محلول ۲۰ میلی‌لیتر ۰/۴ مولار کلرید آهن (II) و ۰/۸ مولار کلرید آهن (III) با اضافه کردن مقدارهای مورد نیاز برای محلول‌سازی در دمای ۸۰ درجه سلسیوس تهیه شد. محلول به مدت ۲۵ دقیقه به صورت مکانیکی هم‌زده شد. ۸ میلی‌لیتر NH_4OH به صورت تریق قطره‌ای به محلول اضافه

(۱) Diethylenetriamine

(۳) 3-Aminopropyl-trimethoxysilane

(۵) Tetraethyl orthosilicate

(۷) Sigma Aldrich

(۹) core-shell

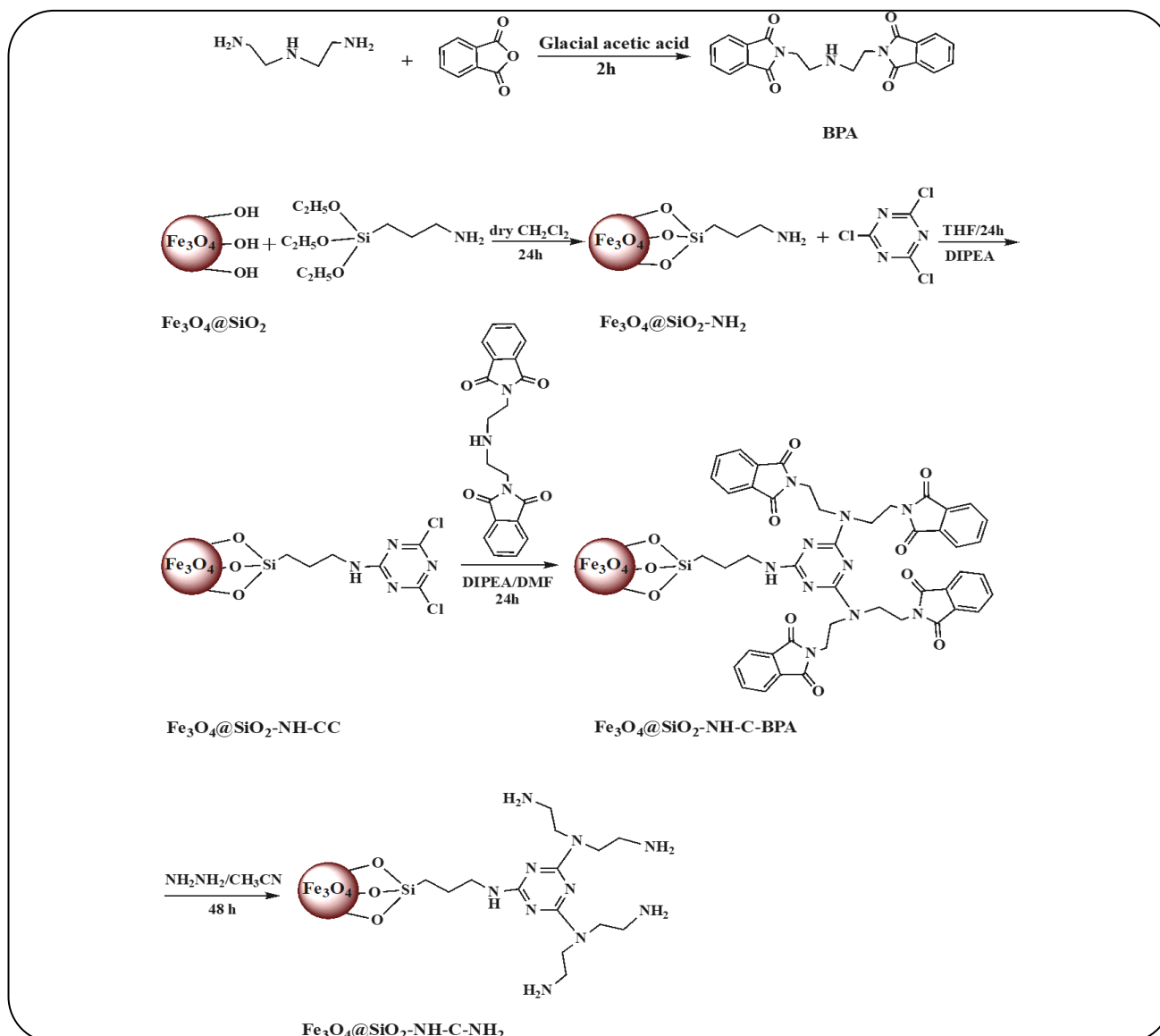
(۲) Acetylacetone

(۴) Cyanuric chloride

(۶) N,N-Diisopropylethylamine

(۸) Merck

(۱۰) Bis(phthaloyl) diethylenetriamine



شکل ۱- شمایی از مرحله‌های سنتز جاذب نانودندریمر.

سنتز $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}-\text{C}-\text{NH}_2$

در مرحله بعد عملیات شاخه‌دار کردن ۳ گرم $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ را با ۱/۷ گرم سیانوریک کلرید انجام شد. عملیات شاخه‌دار کردن در محلولی ساخته شده از ۴۰ میلی‌لیتر تتراهیدروفوران^۱ و ۱/۵ میلی‌لیتر DIPEA اجرا شد. یک مرحله به مدت ۲ ساعت در محیط محبوس با آرگون و دمای زیر ۱۵ درجه سلسیوس $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}-\text{CCl}_3$ به دست آمد و به وسیله آهنربای بیرونی جدا شده و در شرایط خلا در دمای ۲۵ درجه سلسیوس خشک شد [۶۳]. سپس یک عملیات ۲۴ ساعته طی افزودن ۲ گرم $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}-\text{CCl}_3$ به ۱ گرم

(۰/۲ مول) انیدرید فتالیک و ۱۶۰ گرم اسید استیک بی‌آب به مدت ۲ ساعت تحت جریان برگشتی قرار گرفتند. برای حذف حلال از اوپراتور دوار با حمام آب جوش استفاده شد. سپس ۱۶۰ گرم اتانول داغ ۹۵٪ تحت هم‌زدن اضافه شد. هم‌زدن تا زمان ظاهر شدن ماده جامد ادامه داشت. سپس ماده جامد جمع‌آوری شده با اتانول سرد شسته شد. بازده فراورده ۱۵۱ گرم (۸۳٪) و مشخصه‌های آن mp 182-183 °C, ¹H NMR (DMSO-*d*₆), δ 2.76 and 3.59 (t, ³J_{HH} = 6.3 Hz, 2 × 4H, CH₂), 7.80 (m, 8H, arom). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆), δ 37.14 and 46.10 (NCH₂CH₂N), 122.70, 131.59 and 134.07 (arom), 167.81 (CO) بوده است.

(۱) Tetrahydrofuran

انجام شد. به منظور بررسی اثر pH، سه آزمایش جذب را در شرایط اسیدی، پایه و خنثی در دمای ۳۰ درجه سلسیوس انجام پذیرفت. آزمون‌های جذب سطحی در دماهای گوناگون (۶۰-۳۰ درجه سلسیوس) و زمان فرایند (۱۸۰-۲۰ دقیقه) انجام شد. برای این کار ۲۰ میلی‌لیتر محلول MO و ۲۰ میلی‌گرم جاذب جامد به یک ظرف ۵۰ میلی‌لیتری اضافه شد. در طول آزمایش‌های ناپیوسته محلول‌ها توسط همزن مکانیکی با سرعت ثابت ۵۰۰ دور در دقیقه هم‌زده شدند. محلول‌های تصفیه شده صافی شدند، ذره‌های جاذب توسط یک آهنربا جدا شده و سپس غلظت MO تعیین شد.

برای به‌دست آوردن منحنی کالیبراسیون MO و سپس غلظت MO در نمونه‌های واقعی پس از آزمایش‌ها، از دستگاه اسپکتروفتومتر^۸ مدل UV-Visible Thermo Scientific (GENESYS 10S) استفاده شد. منحنی کالیبراسیون در بازه غلظت ۱۰۰-۰ میکرومولار (۳۳ ppm-) تهیه شد و پس از استخراج معادله کالیبراسیون، از این معادله برای آنالیز غلظت نمونه‌های واقعی استفاده شد. میزان جذب توسط اختلاف غلظت محلول پیش و پس از فرایند جذب مشخص شد. برای تجزیه و تحلیل داده‌های ایزوترم جذب از معادله‌های لانگمویر^۹، فروندلیچ^{۱۰} و تمکین^{۱۱} استفاده شد. علاوه بر این، آزمایش‌های سینتیک جذب با بررسی محلول‌های فرآوری شده در زمان‌های جذب گوناگون انجام شد.

نتیجه‌ها و بحث

تعیین ویژگی‌های نانودندریمر

بررسی ساختار سطحی نانو جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH-C-}$ با استفاده از آنالیز SEM انجام شد. همان‌گونه که در شکل ۲ (A, B) نشان داده شده است، اندازه ذره‌ها در بازه ۲۰۰-۱۰۰ نانومتر می‌باشد. پس از سنتز دندریمر با سایت‌های آمین متقارن بر روی سطح Fe_3O_4 ، تصویربرداری TEM (C, D) ساختار هسته-پوسته مواد نشان‌دهنده اتصال موفقیت‌آمیز لایه سیلیس و دندریمر (که تشکیل‌دهنده پوسته بیرونی جاذب می‌باشند) بر روی سطح هسته در ساختار $(\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH-C-NH}_2)$ می‌باشد [۶۵، ۶۶]. تصویرها نشان‌دهنده این است که ذره‌ها

در BPA در N,N-دی‌متیل‌فرمامید در شرایط ریفلاکس (جریان برگشتی) انجام پذیرفت. نانوذره‌های به‌دست آمده (یعنی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH-C-BPA}$) سپس با استون شسته و در شرایط خلا و در دمای ۷۰ درجه سلسیوس به مدت ۵ ساعت خشک شدند [۶۴]. سایت‌های آمین متقارن در شاخه اصلی کربنی انتهای شاخه‌های دندریتیک با افزودن BPA به دست آمد.

این سایت‌ها با پایدار ساختن و محافظت از آمین‌های متقارن به‌دست آمد. این با واکنش ۴۸ ساعته هیدرازین هیدرات در استونیتریل هنگام ریفلاکس (جریان برگشتی) مدیریت شد. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH-C-NH}_2$ NP به‌دست آمده از آن جدا و با استفاده از یک آهنربای بیرونی جمع‌آوری و سپس با متانول، اتانول و استون شسته شد. سپس در آن خلا خشک می‌شود (شکل ۱).

مشخصه‌ها و ویژگی‌ها

pH آب یونیده شده توسط محلول‌های سدیم هیدروکسید/هیدروژن کلرید ۰/۱ مولار و pH سنج Metrohm تنظیم شد. طیف‌های ^1H و ^{13}C آنالیز NMR توسط یک طیف‌سنج بروکر^۲ مدل (AV300) در D_2O با تترامیل‌سیلان به عنوان استاندارد درونی داده برداری شد.

شکل نانوذره‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی^۳ Zeiss Gemini 500 و تصویرهای میکروسکوپ الکترونی عبوری^۴ FEI T12 Spirit که در ۱۲۰ کیلوولت کار می‌کند، مشخص شد. از یک دستگاه CHNO-Rapid Heraeus (Wellesley MA) برای آنالیز عنصری اولیه نانوذره‌ها استفاده شد.

آنالیز تجزیه گرمایی^۵ نمونه‌ها با استفاده از آنالیزر ترموگراویمتر Q500^۶ ساخت آمریکا انجام شد. پتانسیل‌های زتا^۷ (ζ) محلول‌های ۰/۱ میلی‌گرم در میلی‌لیتر نانوذره‌ها در آب مقطر و در pH مورد نظر تعیین شد.

مطالعه‌های فرایند جذب

آزمون‌های جذب ناپیوسته اولیه برای تعیین شرایط و ویژگی‌های تولید بهینه جاذب دندریمر، دمای جذب و pH محلول

(۱) Spectra

(۳) scanning electron microscopy (SEM)

(۵) Thermogravimetric analysis (TGA)

(۷) Zeta potential

(۹) Langmuir

(۱۱) Temkin

(۲) Bruker spectrometer

(۴) transmission electron microscopy (TEM)

(۶) Q500 Thermogravimetric Analyzer

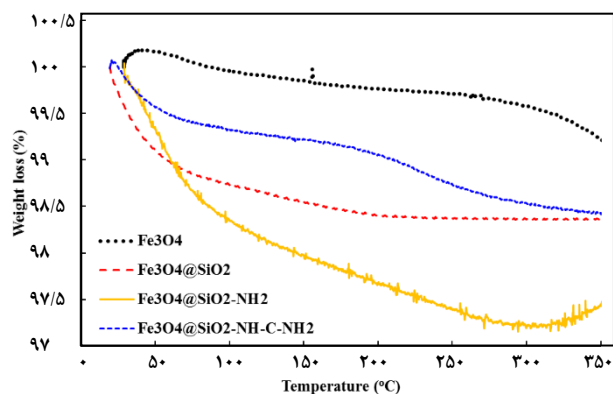
(۸) Spectrophotometer

(۱۰) Freundlich

جدول ۱ - تجزیه و تحلیل اولیه و شیمیایی نمونه‌ها.

Sample	عناصر ^a		سایت عاملی واکنشی ^b
	C	N	
Fe ₃ O ₄	۰/۸۳	-	-
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	۱/۱۳	-	-
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH ₂	۳/۹۱	۱/۷۲	۱/۲۳
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH-CC	۶/۱۳	۳/۲۱	۲/۲۹
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH-C-NH ₂	۸/۰۲	۳/۹۷	۲/۸۳

a: wt.%, b: mmol/g



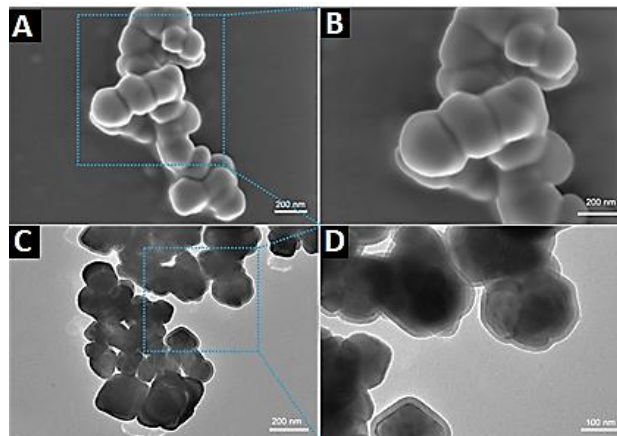
شکل ۳ - آنالیز ترموگراویمتری (TGA) مربوط به ماده جاذب در مرحله‌های گوناگون سنتز.

نانوذره‌های سنتز و اصلاح شده کاهش وزن کم‌تری را در حین فرایند خشک‌شدن از خود نشان دادند. این مشاهددها ممکن است به دلیل تراکم بالای سایت‌های فعال در انتهای شاخه‌های دندریمر در آن باشد که امکان ایجاد برهمکنش‌های هماهنگی بین لیگاند با کاتیون‌های آهن (Fe) در ساختار اصلی (Fe₃O₄) باشد. این پدیده سرانجام باعث آزاد شدن و تخریب آن‌ها در دمای بالا در نتیجه ایجاد ثبات در سطح Fe₃O₄ می‌شود [۶۸،۶۶،۶۱].

نتیجه‌های فرایند جذب

نتیجه‌های فرایند جذب پایه (اصلی)

حذف MO به واسطه فرایندهای مبتنی جذب سطحی و همچنین پتانسیل‌های زتا در نسل‌های گوناگون جاذب نانوذندریمر در شکل ۴ مقایسه شده است. جاذب‌ها در دمای ۳۰ درجه سلسیوس در معرض محلول‌های ۵۰ میکرومولار و شرایط فرایندی جذب با سرعت ثابت ۵۰۰ دور در دقیقه به مدت ۲ ساعت قرار گرفتند. جاذب نسل سوم (به عنوان نمونه Fe₃O₄@SiO₂-NH-C-NH₂) بازده جذب و تغییر رنگ بیش‌تری را از خود نشان می‌دهد. این افزایش ممکن است به دلیل وجود گروه‌های عاملی آمین بیش‌تر در ساختار سطحی باشد.

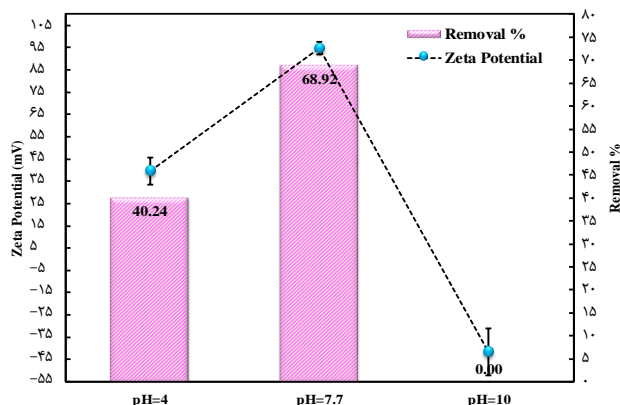
شکل ۲ - تصویرهای SEM و TEM (A, B) و (C, D) مربوط به Fe₃O₄@SiO₂-NH-C-NH₂

دارای شکل به تقریب کروی است. همچنین لایه بیرونی پوسته کروی که در واقع محل رشد لایه دندریمری است. این ناحیه با رنگ روشن در تصویرهای C و D مشخص است.

پایداری گرمایی نمونه‌های Fe₃O₄@SiO₂، Fe₃O₄، Fe₃O₄@SiO₂-NH-C-NH₂ و Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ در جو نیتروژن در بازه دمایی ۲۵ تا ۳۵۰ درجه سلسیوس با نرخ افزایش دمای ۴ درجه سلسیوس در دقیقه اندازه‌گیری شد (شکل ۳). بررسی نتیجه‌ها TGA نانوذره‌های خالص Fe₃O₄ کاهش وزن ۰/۹٪ در بازه دمایی ۳۰-۳۵۰ درجه سلسیوس را نشان می‌دهد که شاید مربوط به واجذب مولکول‌های آب، آب بلور و آب جزئی موجود در ساختار مولکولی می‌باشد [۶۷].

جدول ۱ داده‌های تجزیه و تحلیل عنصری اولیه نمونه‌های CHN آماده شده را ارائه می‌دهد. شایان ذکر است که با افزایش محتوای آلی جاذب، درصد C و N افزایش یافته و درصد وزنی نیتروژن در سطح نانوذیمر به ۲/۸۳ میلی‌مول در گرم رسیده است که بدین معنی است که سایت‌های فعال عاملی آمین بیش‌تری در سطح Fe₃O₄@SiO₂-NH-C-NH₂ نسبت به نمونه‌های دیگر وجود دارد.

همچنین برای نانوذره‌های Fe₃O₄@SiO₂، Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ و Fe₃O₄@SiO₂-NH-C-NH₂ به ترتیب ۱/۶، ۲/۶ و ۱/۶٪ کاهش وزن را در دمای ۳۵۰ درجه سلسیوس نشان دادند. از ۲۰ تا ۱۰۰ درجه سلسیوس، نخست مولکول‌های متصل آب آزاد غیر پیوندی واجذب می‌شوند و با افزایش دما تا ۳۵۰ درجه سلسیوس، آبیگری و کاهش وزن افزایش می‌یابد. در واقع در دمای بالاتر از ۱۰۰ درجه سلسیوس بیش‌تر شاهد پدیده‌های تخریب، اکسایش و تجزیه نمونه‌ها می‌باشیم. Fe₃O₄@SiO₂-NH-C-NH₂ در مقایسه با سایر



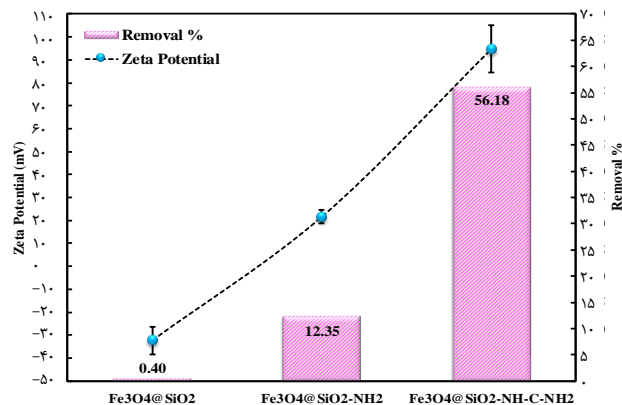
شکل ۵ - اثر pH بر حذف MO توسط نانودندیمر $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH-C-NH}_2$ ($20 \mu\text{M}$ ، $20 \text{ میلی لیتر محلول}$ ، $30 \text{ میلی گرم دندیرمر}$ ، 2 درجه سلسیوس ، 2 ساعت).

pH خنثی محلول MO منجر به افزایش مقدار کاتیون‌های آمونیوم در $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH-C-NH}_2$ می‌شود. اگرچه در شرایط خنثی یا اسیدی، یون‌های با بار مخالف از مولکول‌های MO محافظت می‌کنند. از این رو برهمکنش الکترواستاتیکی بین مولکول‌های MO و سطح جاذب به طور شایان توجهی کاهش می‌یابد و باعث کاهش رنگ‌زدایی به واسطه جذب سطحی می‌شود. از این رو، می‌توان گفت که هیچ گونه جذبی اتفاق نمی‌افتد. در pH برابر با 7/7 که در آن یک بار مثبت بالاتر در سطح $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH-C-NH}_2$ ایجاد می‌شود، افزایش برهم‌کنش‌ها و بازده حذف بالاتر می‌تواند به دست آمده شود. بنابراین pH برابر با 7/7 به عنوان مقدار دلخواه برای مطالعه جذب MO انتخاب شد.

فرایند جذب یک پدیده گرمازا است [۷۲، ۷۲، ۲۷]. از این رو، افزایش دما می‌تواند روند جذب را تحت تأثیر قرار دهد. شکل ۶ اثر دما (بازه ۳۰-۶۰ درجه سلسیوس) بر جذب و راندمان حذف رنگ توسط جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH-C-NH}_2$ را نشان می‌دهد. همان گونه که نشان داده شده است، با افزایش دما مقدار MO جذب و کارایی حذف کاهش می‌یابد که به دلیل گرمایی پدیده‌های جذب است [۷۲، ۷۱]. در حقیقت از آن جا که دما افزایش می‌یابد، نیروهای بین سطح جاذب و رنگ در دماهای بالاتر از ۵۰ درجه سلسیوس ضعیف می‌شوند. برای پژوهش‌های بیش‌تر دمای جذب ۳۰ درجه سلسیوس انتخاب شد.

ایزوترم‌های جذب

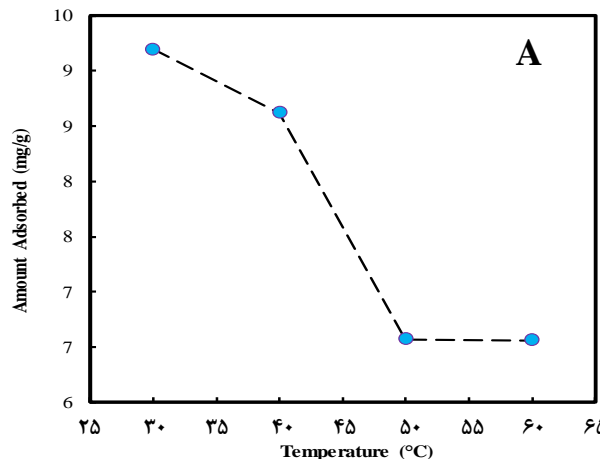
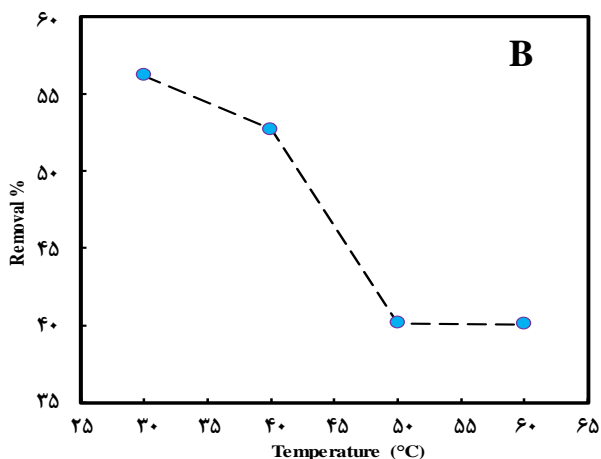
مقدارهای تعادلی به‌دست آمده از فرایند جذب MO بر روی جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH-C-NH}_2$ را می‌توان با معادله‌های ایزوترم جذب



شکل ۴ - مقایسه حذف متیل-اورانژ توسط حدواسط‌های مرحله‌های سنتر جاذب ($20 \text{ میلی لیتر محلول}$ ، $50 \mu\text{M}$ ، $20 \text{ میلی گرم دندیرمر}$ ، 30 درجه سلسیوس ، $\text{pH} = 7/7$ ، 2 ساعت)

افزون بر این موقعیت قرارگیری متقارن احتمالی سایت‌های آمینی ممکن است نتیجه‌های جذب را تحت تأثیر قرار دهد [۶۹، ۶۴]. پتانسیل زتا نمونه‌های آماده شده نشان داد که با افزایش تولید و تراکم سایت‌های آمین، بار سطحی نانوذره‌ها از $3/3 -$ میلی‌ولت به $8/8$ میلی‌ولت برای $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH-C-NH}_2$ افزایش یافته است که نشان می‌دهد افزایش بار مثبت سطح باعث افزایش ظرفیت جذب مواد رنگی (در اینجا MO) می‌شود. این پدیده می‌تواند به دلیل برهمکنش MO با بارهای منفی و گروه‌های SO_3^- با بار مثبت در سطح $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH-C-NH}_2$ باشد. همچنین شایان ذکر است که محلول رنگی MO تهیه شده برای انجام آزمایش‌ها تولید محلولی با pH برابر با 7/7 می‌کند. در این pH، $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH-C-NH}_2$ دارای یک سطح با بار مثبت به دلیل گروه‌های فعال عاملی آمین است که از نتیجه‌های آنالیز اندازه‌گیری پتانسیل زتا نشان داده شده در شکل ۴ دیده می‌شود. بر این اساس، با افزایش سایت‌های آمین در جاذب دندیرمر می‌توان یک بار سطحی افزایش یافته را انتظار داشت که باعث افزایش برهمکنش‌های الکترواستاتیکی شده و به دنبال آن منجر به جذب و بازده رنگ‌زدایی بالاتر می‌شود [۷۰]. در اینجا جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH-C-NH}_2$ برای پژوهش‌های بعدی انتخاب شد.

pH محلول رنگی تأثیر مشهودی بر عملکرد فرایند جذب دارد. با تنظیم pH محلول می‌توان میزان جذب در سطح آب و جاذب را کنترل کرد. شکل ۵ پتانسیل زتا و همچنین درصد حذف MO توسط $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH-C-NH}_2$ را در این شرایط نشان می‌دهد. واضح است که حذف MO با افزایش pH از ۴ به 7/7 افزایش می‌یابد.



شکل ۶- اثر دما بر مقدار جذب (A) در واحد جرم جاذب و (B) راندمان حذف MO توسط نانودریمر $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH-C-NH}_2$ (۲۰ میلی لیتر محلول، $50 \mu\text{M}$ ، 20 mg میلی گرم دندریمر، 30°C درجه سلسیوس، $\text{pH}=7/7$ ، ۲ ساعت)

C_e/q_e بر مبنای C_e ، مقدارهای Q_0 و b را می دهد.

طبق ایزوترم جذب فروندلیچ که در آن توزیع انرژی غیریکنواختی را در سایت های جذب و در نتیجه یک سطح جاذب ناهمگن فرض می کند، معادله زیر تعادل جذب را توصیف می کند [۷۳، ۱۲]:

$$\log(q_e) = \log(K_F) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (2)$$

که در آن n شدت جذب و K_F ($\text{mg/g} \cdot (\text{l/mg})^n$) ظرفیت جذب است. شیب و عرض از مبدا نمودار (q_e) در مقابل ورود (C_e) را می توان برای تعیین n و K_F استفاده کرد.

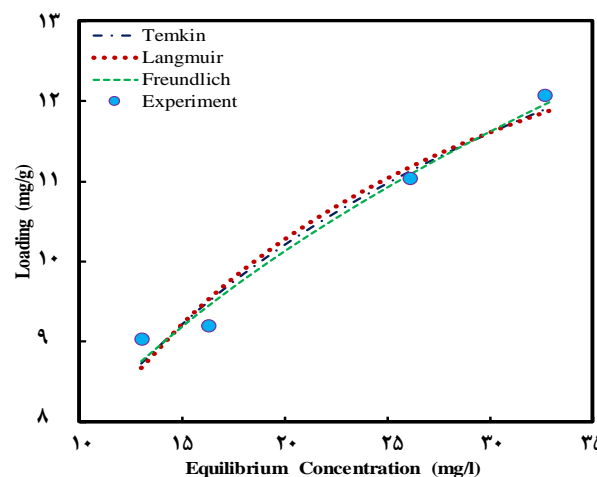
معادله ایزوترم تمکین که تغییرات خطی گرمای جذب را با پوشش در نظر می گیرد، به صورت زیر است [۷۳، ۱۲]:

$$q_e = A \ln(B) + A \ln(C_e) \quad (3)$$

که در آن A انرژی تمکین و B ثابت ایزوترم جذب است. برای تعیین این پارامترها از شیب q_e در مقابل $\ln(C_e)$ استفاده می شود. ثابت های محاسبه شده مدل های ایزوترم و همچنین ضریب های تعیین (یعنی R^2) و همچنین p -values، در جدول ۲ شرح داده شده است. علاوه بر این، p -values به دست آمده، که کم تر از 0.05 است، اهمیت پارامترها را اثبات می کند.

بررسی سینتیک جذب

در شکل ۸ تأثیر زمان فرایند در حذف MO به واسطه فرایند جذب سطحی نشان داده شده است. این آزمایش در دمای 30°C درجه سلسیوس و $\text{pH}=7/7$ برای محلول MO با غلظت $40 \mu\text{M}$ میکرومولار و 20 mg میلی گرم از جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH-C-NH}_2$ اجرا شد. برای مدل سازی سینتیک جذب MO در جاذب مورد نظر مدل سینتیک



شکل ۷ - مقایسه ایزوترم های جذب MO بر روی نانودریمر (۲۰ میلی لیتر محلول، 20 mg میلی گرم دندریمر، 30°C درجه سلسیوس، $\text{pH}=7/7$ ، ۲ ساعت).

مانند لانگمویر، فروندلیچ و تمکین توصیف کرد [۷۳، ۱۲]. نتیجه های ارزیابی شده در جدول ۲ و شکل ۷ کاربرد این مدل ها را در داده های تجربی جذب MO توسط نانودریمر نشان می دهد. با توجه به ایزوترم لانگمویر پوشش سطحی تک لایه در سایت های جاذب و همگن پیشنهاد می شود. برای تعادل جذب معادله زیر اعمال می شود [۷۴، ۷۳]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (1)$$

که در آن C_e (mg/l)، q_e (mg/g)، Q_0 (mg/g) و b (l/mg) به ترتیب نشان دهنده غلظت تعادل، ظرفیت جذب تعادلی، بیش ترین ظرفیت جذب و ضریب جذب می باشند. شیب و عرض از مبدا نمودار خطی

جدول ۴ - مقایسه ثابت سرعت مرتبه شبه-دوم جذب MO بر روی نانوذره‌ها با جاذب‌های گوناگون گزارش شده در مراجع

منبع	$k_2 \times 10^4$ (g/min.mg)	جاذب
[۷۵]	۱۴۵	Ultrafine coal powder
[۷۵]	۳۰۲	Modified ultrafine coal powder
[۷۶]	۱۴/۹۴-۴/۰	Lapindo mud
[۷۷]	۰/۰-۰۱۶/۰۹۶	Phragmites australis activated carbon
[۷۸]	۲۳/۴۵-۱/۷	Multi-walled carbon nanotube
[۷۹]	۲۰/۰	Activated carbon nanotubes
[۸۰]	۴۰/۰	Mesoporous carbon CMK-3
[۸۱]	۶۷/۴	Magnetic chitosan γ -Fe ₂ O ₃ multiwalled carbon nanotube
[۲۹]	۰/۱۸۲۲۳	Functionalized hypercrosslinked polymer
[۸۲]	۲۲/۹۶	Organo-modified silkworm exuviae
[۸۳]	۰/۲-۴۶/۷۶	Acid-modified carbon coated monolith
[۳۳]	۷/۹-۶۹/۱۰	Iron terephthalate metal-organic framework
[۸۴]	۱/۶-۳۶/۰۷	Multi-walled carbon nanotube
[۸۵]	۸/۴	Mesoporous alumina nanofibers
[۸۶]	۲۲۰-۲۰	Chitosan-alumina-iron oxide
این کار	۱۶۶/۹۲	Nanodendrimer

از مقدارهای R^2 به دست آمده به روشنی مشخص است که جذب MO در جاذب $Fe_3O_4@SiO_2-NH-C-NH_2$ از مدل جنبشی مرتبه شبه-دوم پیروی می‌کند. مقایسه کمی ثابت سرعت جذب مرتبه شبه-دوم MO بر روی جاذب $Fe_3O_4@SiO_2-NH-C-NH_2$ با موارد گزارش شده در مطالعه‌های گذشته در جدول ۴ نشان داده شده است. همان گونه که مشاهده می‌شود، ثابت سرعت نانودندریمر برای MO بیش‌تر از سایر جاذب‌ها است، که نشان‌دهنده میزان بالاتر جذب MO بر روی این جاذب است.

نتیجه‌گیری

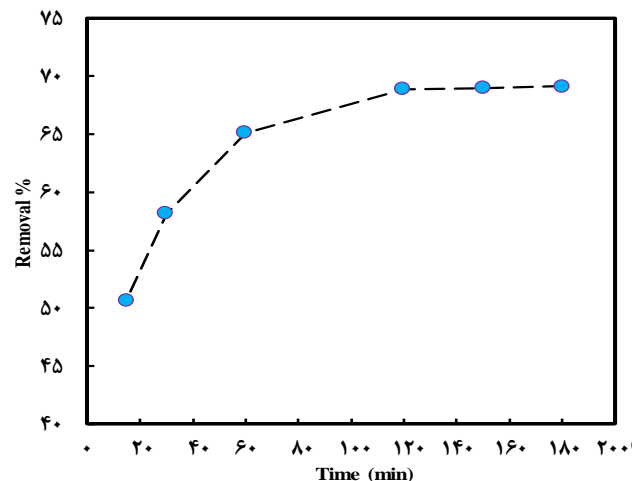
در این پژوهش یک جاذب نوین نانودندریمر برای حذف ماده رنگی MO طراحی، سنتز و بررسی شد. ساختار هسته-پوسته نانوذره‌های پایه $Fe_3O_4@SiO_2$ توسط پروپیل‌آمین عامل‌دار شد و سپس برای رسیدن به $Fe_3O_4@SiO_2-NH-C-NH_2$ آلکیل‌دار شد. نتیجه‌ها نشان داد که نانودندریمر آماده‌شده انتخاب‌پذیری زیادی برای جذب مولکول‌های MO در pH خنثی دارد. جاذب دندریمر راندمان تغییر

جدول ۲ - ثابت معادله‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین برای جذب MO در نانوذره‌های $Fe_3O_4@SiO_2-NH-C-NH_2$

لانگمویر			
Q ₀ (mg/g)	b (l/mg)	R ²	p-value
۱۵/۸۹	۰/۰۹۱۱	۰/۹۹۰	۰/۰۰۵
فروندلیچ			
n	K _F (mg/g.(l/mg) ⁿ)	R ²	p-value
۳/۰۲	۳/۷۵۵۰	۰/۹۷۲	۰/۰۱۴
تمکین			
A (mg/g)	B	R ²	p-value
۳/۴۴	۰/۹۷۳۵	۰/۹۶۷	۰/۰۱۷

جدول ۳ - ثابت سینتیک جذب MO بر روی نانودندریمر

مدل سینتیکی شبه مرتبه-دوم		
q _e (mg/g)	k _{ads,2} (g/mg.min)	R ²
۹/۴۲	۰/۰۱۶۶۹	۰/۹۹۹



شکل ۸ - تأثیر زمان فرایند بر حذف MO توسط نانودندریمر (۲۰ میلی‌لیتر محلول، ۴۰ میکرومولار، ۲۰ میلی‌گرم دندریمر، ۳۰ درجه سلسیوس، pH=۷/۷).

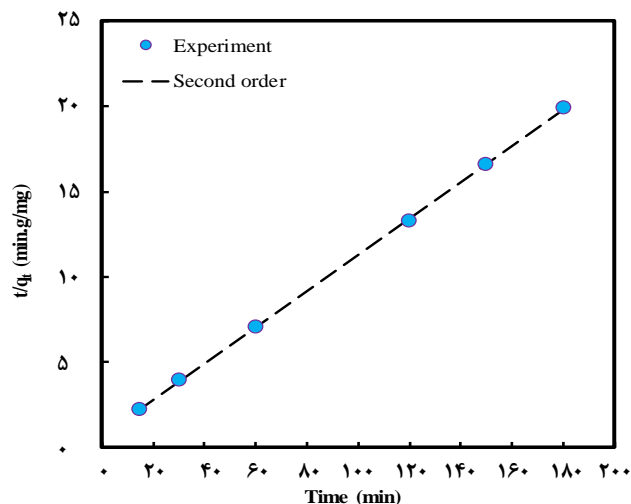
شبه مرتبه-دوم لاگ‌گرن^۱ مورد استفاده قرار گرفت. معادله (۴) معادله شبه مرتبه-دوم را ارایه می‌دهد [۷۳].

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 \cdot k_{ads,2}} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

که در آن $k_{ads,2}$ ثابت سرعت در مدل مرتبه شبه-دوم را نشان می‌دهد. نمودار خطی مدل مورد اشاره در شکل ۹ نشان داده شده است. علاوه بر این، ثابت به‌دست آمده، خطای محاسبه‌ها و همچنین مقدار R^2 محاسبه شده در جدول ۳ نشان داده شده است.

(۱) Lagergren

رنگ ۶۸/۹٪ و سینتیک مرتبه شبه-دوم جذب MO را نشان داد. بیشترین میزان ثابت جذب آن برای MO برابر با ۱۶۶/۹۲ (g/mg.min) که نشان دهنده عملکرد دلخواه جاذب نانو برای تغییر رنگ پساب آلوده به ماده رنگی است. این ثابت سرعت که بیش تر از جاذب‌های پیشین است، میزان بالاتری از حذف MO را نشان می‌دهد. نتیجه‌های پتانسیل زتا نشان داد جذب MO در سایت‌های فعال جاذب به روش برهمکنش الکترواستاتیک بین گروه سولفونات MO و سایت‌های آمین اولیه متقارن رخ می‌دهد. علاوه بر این، ویژگی مغناطیسی نانوجاذب جداسازی و صافی آن را در کاربردهای بزرگ تسهیل می‌کند.



شکل ۹ - سینتیک مرتبه دوم در جذب MO بر روی نانودندیمر (۲۰ میلی لیتر محلول ۴۰ میکرومول، ۲۰ میلی گرم دندریمر، ۳۰ درجه سلسیوس، pH=۷/۷).

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۷/۱۲؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۱/۱۵

مراجع

- [1] Haque E., Lee J.E., Jang I.T., Hwang Y.K., Chang J.-S., Jegal J., Jung S.H., [Adsorptive Removal of Methyl Orange from Aqueous Solution with Metal-Organic Frameworks, Porous Chromium-Benzenedicarboxylates](#), *Journal of hazardous materials*, **181(1-3)**: 535-542 (2010).
- [2] Panda S.K., Aggarwal I., Kumar H., Prasad L., Kumar A., Sharma A., Vo D.-V.N., Van Thuan D., Mishra V., [Magnetite Nanoparticles as Sorbents for Dye Removal: A Review](#), *Environmental Chemistry Letters*, **19(3)**: 2487-2525 (2021).
- [3] Dutta S., Gupta B., Srivastava S.K., Gupta A.K., [Recent Advances on the Removal of Dyes from Wastewater Using Various Adsorbents: A Critical Review](#), *Materials Advances*: (2021).
- [4] Cheng J., Chang P.R., Zheng P., Ma X., [Characterization of Magnetic Carbon Nanotube-Cyclodextrin Composite and Its Adsorption of Dye](#), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **53(4)**: 1415-1421 (2014).
- [5] Saratale R.G., Saratale G.D., Chang J.-S., Govindwar S.P., [Bacterial Decolorization and Degradation of Azo Dyes: A Review](#), *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **42(1)**: 138-157 (2011).
- [6] Marçal L., de Faria E.H., Saltarelli M., Calefi P.S., Nassar E.J., Ciuffi K.J., Trujillano R., Vicente M.A., Korili S.A., Gil A., [Amine-Functionalized Titanosilicates Prepared by the Sol-Gel Process as Adsorbents of the Azo-Dye Orange II](#), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **50(1)**: 239-246 (2011).
- [7] Bahrudin N.N., Nawi M.A., Jawad A.H., Sabar S., [Adsorption Characteristics and Mechanistic Study of Immobilized Chitosan-Montmorillonite Composite for Methyl Orange Removal](#), *Journal of Polymers and the Environment*, **28(7)**: 1901-1913 (2020).

- [8] Uddin M.K., Baig U., [Synthesis of CO₃O₄ Nanoparticles and Their Performance Towards Methyl Orange Dye Removal: Characterisation, Adsorption and Response Surface Methodology](#), *Journal of Cleaner Production*, **211**: 1141-1153 (2019).
- [9] Chung K.-T., [The Significance of Azo-Reduction in the Mutagenesis and Carcinogenesis of Azo Dyes](#), *Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology*, **114(3)**: 269-281 (1983).
- [10] Lü X.-f., Ma H.-r., Zhang Q., Du K., [Degradation of Methyl Orange by Uv, O₃ and Uv/O₃ Systems: Analysis of the Degradation Effects and Mineralization Mechanism](#), *Research on Chemical Intermediates*, **39(9)**: 4189-4203 (2013).
- [11] Nguyen V.N., Tran D.T., Nguyen M.T., Le T.T.T., Ha M.N., Nguyen M.V., Pham T.D., [Enhanced Photocatalytic Degradation of Methyl Orange Using ZnO/Graphene Oxide Nanocomposites](#), *Research on Chemical Intermediates*, **44(5)**: 3081-3095 (2018).
- [12] Tang Y., Wang X., Zhu L., [Removal of Methyl Orange from Aqueous Solutions with Poly \(Acrylic Acid-Co-Acrylamide\) Superabsorbent Resin](#), *Polymer bulletin*, **70(3)**: 905-918 (2013).
- [13] Xu D., Cheng F., Zhang Y., Song Z., [Degradation of Methyl Orange in Aqueous Solution by Microwave Irradiation in the Presence of Granular-Activated Carbon](#), *Water, Air, & Soil Pollution*, **225(6)**: 1983 (2014).
- [14] Sun X., Zhou Y., Zheng X., [Comparison of Adsorption Behaviors of Fe-La Oxides Co-Loaded Mgo Nanosheets for the Removal of Methyl Orange and Phosphate in Single and Binary Systems](#), *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **8(5)**: 104252 (2020).
- [15] Yönten V., Sanyürek N.K., Kivanç M.R., [A Thermodynamic and Kinetic Approach to Adsorption of Methyl Orange from Aqueous Solution Using a Low Cost Activated Carbon Prepared from Vitis Vinifera L](#), *Surfaces and Interfaces*, **20**: 100529 (2020).
- [16] Simonescu C.M., Tătăruş A., Culiţă D.C., Stănică N., Ionescu I.A., Butoi B., Banici A.-M., [Comparative Study of Cofe₂o₄ Nanoparticles and CoFe₂O₄-Chitosan Composite for Congo Red and Methyl Orange Removal by Adsorption](#), *Nanomaterials*, **11(3)**: 711 (2021).
- [17] Kumar R., Kumar G., Umar A., [Zinc Oxide Nanomaterials for Photocatalytic Degradation of Methyl Orange: A Review](#), *Nanoscience and Nanotechnology letters*, **6(8)**: 631-650 (2014).
- [18] Wang Z., Li Y., Xie X., Wang Z., [Bifunctional MnFe₂O₄/Chitosan Modified Biochar Composite for Enhanced Methyl Orange Removal Based on Adsorption and Photo-Fenton Process](#), *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **613**: 126104 (2021).
- [19] Gupta V., [Application of Low-Cost Adsorbents for Dye Removal—a Review](#), *Journal of environmental management*, **90(8)**: 2313-2342 (2009).
- [20] Sudha M., Saranya A., Selvakumar G., Sivakumar N., [Microbial Degradation of Azo Dyes: A Review](#), *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, **3(2)**: 670-690 (2014).
- [21] Forgacs E., Cserhádi T., Oros G., [Removal of Synthetic Dyes from Wastewaters: A Review](#), *Environment international*, **30(7)**: 953-971 (2004).

- [22] Yuan D., Zhou L., Fu D., [Adsorption of Methyl Orange from Aqueous Solutions by Calcined Znmgal Hydrotalcite](#), *Applied Physics A*, **123(2)**: 146 (2017).
- [23] Yusuf M., Elfghi F., Zaidi S.A., Abdullah E., Khan M.A., [Applications of Graphene and Its Derivatives as an Adsorbent for Heavy Metal and Dye Removal: A Systematic and Comprehensive Overview](#), *RSC Advances*, **5(62)**: 50392-50420 (2015).
- [24] He C., Hu X., [Anionic Dye Adsorption on Chemically Modified Ordered Mesoporous Carbons](#), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **50(24)**: 14070-14083 (2011).
- [25] Bekhoukh A., Moulefera I., Zeggai F.Z., Benyoucef A., Bachari K., [Anionic Methyl Orange Removal from Aqueous Solutions by Activated Carbon Reinforced Conducting Polyaniline as Adsorbent: Synthesis, Characterization, Adsorption Behavior, Regeneration and Kinetics Study](#), *Journal of Polymers and the Environment*, **30**: 886-895 (2021).
- [26] Annadurai G., Juang R.-S., Lee D.-J., [Use of Cellulose-Based Wastes for Adsorption of Dyes from Aqueous Solutions](#), *Journal of hazardous materials*, **92(3)**: 263-274 (2002).
- [27] Li L., Li X., Yan C., Guo W., Yang T., Fu J., Tang J., Hu C., [Optimization of Methyl Orange Removal from Aqueous Solution by Response Surface Methodology Using Spent Tea Leaves as Adsorbent](#), *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, **8(4)**: 496-502 (2014).
- [28] Vakili M., Rafatullah M., Salamatinia B., Abdullah A.Z., Ibrahim M.H., Tan K.B., Gholami Z., Amouzgar P., [Application of Chitosan and Its Derivatives as Adsorbents for Dye Removal from Water and Wastewater: A Review](#), *Carbohydrate polymers*, **113**: 115-130 (2014).
- [29] Huang J.-H., Huang K.-L., Liu S.-Q., Wang A.-T., Yan C., [Adsorption of Rhodamine B and Methyl Orange on a Hypercrosslinked Polymeric Adsorbent in Aqueous Solution](#), *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **330(1)**: 55-61 (2008).
- [30] Crini G., [Non-Conventional Low-Cost Adsorbents for Dye Removal: A Review](#), *Bioresource technology*, **97(9)**: 1061-1085 (2006).
- [31] Rocher V., Siaugue J.-M., Cabuil V., Bee A., [Removal of Organic Dyes by Magnetic Alginate Beads](#), *Water research*, **42(4-5)**: 1290-1298 (2008).
- [32] Asuha S., Gao Y., Deligeer W., Yu M., Suyala B., Zhao S., [Adsorptive Removal of Methyl Orange Using Mesoporous Maghemite](#), *Journal of Porous Materials*, **18(5)**: 581-587 (2011).
- [33] Haque E., Jun J.W., Jhung S.H., [Adsorptive Removal of Methyl Orange and Methylene Blue from Aqueous Solution with a Metal-Organic Framework Material, Iron Terephthalate \(Mof-235\)](#), *Journal of hazardous materials*, **185(1)**: 507-511 (2011).
- [34] Nazir M.A., Najam T., Zarin K., Shahzad K., Javed M.S., Jamshaid M., Bashir M.A., Shah S.S.A., Rehman A.U., [Enhanced Adsorption Removal of Methyl Orange from Water by Porous Bimetallic Ni/Co MOF Composite: A Systematic Study of Adsorption Kinetics](#), *Inter. Jour. Envir. Anal. Chem.* 1-16 (2021).
- [35] Ansari R., Mosayebzadeh Z., [Application of Polyaniline as an Efficient and Novel Adsorbent for Azo Dyes Removal from Textile Wastewaters](#), *Chemical Papers*, **65(1)**: 1-8 (2011).

- [36] Ahmed S., Rehman H.U., Ali Z., Qadeer A., Haseeb A., Ajmal Z., [Solvent Assisted Synthesis of Hierarchical Magnesium Oxide Flowers for Adsorption of Phosphate and Methyl Orange: Kinetic, Isotherm, Thermodynamic and Removal Mechanism](#), *Surfaces and Interfaces*, **23**: 100953 (2021).
- [37] Gong J., Gao X., Li M., Nie Q., Pan W., Liu R., [Dye Adsorption on Electrochemical Exfoliated Graphene Oxide Nanosheets: Ph Influence, Kinetics and Equilibrium in Aqueous Solution](#), *International journal of environmental science and technology*, **14(2)**: 305-314 (2017).
- [38] Saha T.K., Bhoumik N.C., Karmaker S., Ahmed M.G., Ichikawa H., Fukumori Y., [Adsorption of Methyl Orange onto Chitosan from Aqueous Solution](#), *Journal of water resource and protection*, **2(10)**: 898 (2010).
- [39] Ni Z.-M., Xia S.-J., Wang L.-G., Xing F.-F., Pan G.-X., [Treatment of Methyl Orange by Calcined Layered Double Hydroxides in Aqueous Solution: Adsorption Property and Kinetic Studies](#), *Journal of Colloid and Interface Science*, **316(2)**: 284-291 (2007).
- [40] Zheng Y.-M., Xiong L., Zhang W.-D., [Highly Efficient Removal of Methyl Orange in Aqueous Solutions by Calcined-Layered Double Hydroxides](#), *Research on Chemical Intermediates*, **41(9)**: 6803-6814 (2015).
- [41] Singh K.P., Mohan D., Sinha S., Tondon G., Gosh D., [Color Removal from Wastewater Using Low-Cost Activated Carbon Derived from Agricultural Waste Material](#), *Industrial & engineering chemistry research*, **42(9)**: 1965-1976 (2003).
- [42] Luo X., Zhang L., [High Effective Adsorption of Organic Dyes on Magnetic Cellulose Beads Entrapping Activated Carbon](#), *Journal of hazardous materials*, **171(1-3)**: 340-347 (2009).
- [43] Ayar A., Gezici O., Küçükosmanoğlu M., [Adsorptive Removal of Methylene Blue and Methyl Orange from Aqueous Media by Carboxylated Diaminoethane Sporopollenin: On the Usability of an Aminocarboxylic Acid Functionality-Bearing Solid-Stationary Phase in Column Techniques](#), *Journal of hazardous materials*, **146(1-2)**: 186-193 (2007).
- [44] Beltrán-Heredia J., Sánchez-Martín J., Delgado-Regalado A., [Removal of Carmine Indigo Dye with Moringa Oleifera Seed Extract](#), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **48(14)**: 6512-6520 (2009).
- [45] Metin A.Ü., Çiftçi H., Alver E., [Efficient Removal of Acidic Dye Using Low-Cost Biocomposite Beads](#), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **52(31)**: 10569-10581 (2013).
- [46] Sharahi F.J., Shahbazi A., [Melamine-Based Dendrimer Amine-Modified Magnetic Nanoparticles as an Efficient Pb \(II\) Adsorbent for Wastewater Treatment: Adsorption Optimization by Response Surface Methodology](#), *Chemosphere*, **189**: 291-300 (2017).
- [47] Yen C.-H., Lien H.-L., Chung J.-S., Yeh H.-D., [Adsorption of Precious Metals in Water by Dendrimer Modified Magnetic Nanoparticles](#), *Journal of hazardous materials*, **322**: 215-222 (2017).
- [48] Juris A., [6 Recent Developments in Photo-and Redox-Active Dendrimers](#), *Annual Reports Section "C"(Physical Chemistry)*, **99**: 177-241 (2003).

- [49] Gao F., Pan B.-F., Zheng W.-M., Ao L.-M., Gu H.-C., [Study of Streptavidin Coated onto Pamam Dendrimer Modified Magnetite Nanoparticles](#), *Journal of Magnetism and Magnetic materials*, **293(1)**: 48-54 (2005).
- [50] Dirksen A., Zuidema E., Williams R., De Cola L., Kauffmann C., Vögtle F., Roque A., Pina F., [Photoactivity and Ph Sensitivity of Methyl Orange Functionalized Poly \(Propyleneamine\) Dendrimers](#), *Macromolecules*, **35(7)**: 2743-2747 (2002).
- [51] Kim L.-J., Jang J.-W., Park J.-W., [Nano TiO₂-Functionalized Magnetic-Cored Dendrimer as a Photocatalyst](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **147**: 973-979 (2014).
- [52] Tomalia D.A., Naylor A.M., Goddard III W.A., [Starburst Dendrimers: Molecular-Level Control of Size, Shape, Surface Chemistry, Topology, and Flexibility from Atoms to Macroscopic Matter](#), *Angewandte Chemie International Edition in English*, **29(2)**: 138-175 (1990).
- [53] Newkome G.R., Moorefield C.N., Vögtle F., ["Dendrimers and Dendrons: Concepts, Syntheses, Applications"](#), Wiley-VCH Verlag GmbH, (2001).
- [54] Crooks R.M., Zhao M., Sun L., Chechik V., Yeung L.K., [Dendrimer-Encapsulated Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Applications to Catalysis](#), *Accounts of chemical research*, **34(3)**: 181-190 (2001).
- [55] Vunain E., Mishra A., Mamba B., [Dendrimers, Mesoporous Silicas and Chitosan-Based Nanosorbents for the Removal of Heavy-Metal Ions: A Review](#), *International journal of biological macromolecules*, **86**: 570-586 (2016).
- [56] Rajesh R., Kumar S.S., Venkatesan R., [Efficient Degradation of Azo Dyes Using Ag and Au Nanoparticles Stabilized on Graphene Oxide Functionalized with Pamam Dendrimers](#), *New Journal of Chemistry*, **38(4)**: 1551-1558 (2014).
- [57] Arshadi M., Faraji A., Amiri M., [Modification of Aluminum-Silicate Nanoparticles by Melamine-Based Dendrimer L-Cysteine Methyl Esters for Adsorptive Characteristic of Hg \(II\) Ions from the Synthetic and Persian Gulf Water](#), *Chemical Engineering Journal*, **266**: 345-355 (2015).
- [58] Arshadi M., Mousavinia F., Khalafi-Nezhad A., Firouzabadi H., Abbaspourrad A., [Adsorption of Mercury Ions from Wastewater by a Hyperbranched and Multi-Functionalized Dendrimer Modified Mixed-Oxides Nanoparticles](#), *Journal of colloid and interface science*, **505**: 293-306 (2017).
- [59] Hui C., Shen C., Tian J., Bao L., Ding H., Li C., Tian Y., Shi X., Gao H.-J., [Core-Shell Fe₃O₄@SiO₂ Nanoparticles Synthesized with Well-Dispersed Hydrophilic Fe₃O₄ Seeds](#), *Nanoscale*, **3(2)**: 701-705 (2011).
- [60] Hui C., Shen C., Tian J., Bao L., Ding H., Li C., Tian Y., Shi X., Gao H.-J., [Core-Shell Fe₃O₄@SiO₂ Nanoparticles Synthesized with Well-Dispersed Hydrophilic Fe₃O₄ Seeds](#), *Nanoscale*, **3(2)**: 701-705 (2011).
- [61] Arshadi M., Taghvaei H., Abdolmaleki M., Lee M., Eskandarloo H., Abbaspourrad A., [Carbon Dioxide Absorption in Water/Nanofluid by a Symmetric Amine-Based Nanodendritic Adsorbent](#), *Applied Energy*, **242**: 1562-1572 (2019).

- [62] Ng C.Y., Motekaitis R.J., Martell A.E., [New Multidentate Ligands. 18. Synthesis of 1, 4-Bis \(Bis \(2-Aminoethyl\) Aminomethyl\) Benzene: Binuclear Chelating Tendencies and Mixed-Ligand Binuclear Chelate Formation](#), *Inorganic Chemistry*, **18(11)**: 2982-2986 (1979).
- [63] Arshadi M., Eskandarloo H., Karimi Abdolmaleki M., Abbaspourrad A., [A Biocompatible Nanodendrimer for Efficient Adsorption and Reduction of Hg \(II\)](#), *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **6(10)**: 13332-13348 (2018).
- [64] Arshadi M., Abdolmaleki M., Eskandarloo H., Abbaspourrad A., [A Supported Dendrimer with Terminal Symmetric Primary Amine Sites for Adsorption of Salicylic Acid](#), *Journal of colloid and interface science*, **540**: 501-514 (2019).
- [65] Kierulf A., Azizi M., Eskandarloo H., Whaley J., Liu W., Perez-Herrera M., You Z., Abbaspourrad A., [Starch-Based Janus Particles: Proof-of-Concept Heterogeneous Design Via a Spin-Coating Spray Approach](#), *Food Hydrocolloids*, **91**: 301-310 (2019).
- [66] Azizi M., Kierulf A., Lee M.C., Abbaspourrad A., [Improvement of Physicochemical Properties of Encapsulated Echium Oil Using Nanostructured Lipid Carriers](#), *Food chemistry*, **246**: 448-456 (2018).
- [67] Zhang X., Qin Y., Zhang G., Zhao Y., Lv C., Liu X., Chen L., [Preparation of PvdF/Hyperbranched-Nano-Palygorskite Composite Membrane for Efficient Removal of Heavy Metal Ions](#), *Polymers*, **11(1)**: 156 (2019).
- [68] Valdes Lizama O., Vilos C., Durán-Lara E., [Techniques of Structural Characterization of Dendrimers](#), *Current Organic Chemistry*, **20(24)**: 2591-2605 (2016).
- [69] Zhou F., Man R., Huang J., [Hyper-Cross-Linked Polymers Functionalized with Primary Amine and Its Efficient Adsorption of Salicylic Acid from Aqueous Solution](#), *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **131**: 387-392 (2019).
- [70] Yang Q., Ren S., Zhao Q., Lu R., Hang C., Chen Z., Zheng H., [Selective Separation of Methyl Orange from Water Using Magnetic Zif-67 Composites](#), *Chemical Engineering Journal*, **333**: 49-57 (2018).
- [71] Bhatti H.N., Akhtar N., Saleem N., [Adsorptive Removal of Methylene Blue by Low-Cost Citrus Sinensis Bagasse: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Characterization](#), *Arabian Journal for Science and Engineering*, **37(1)**: 9-18 (2012).
- [72] Chern J.-M., Wu C.-Y., [Desorption of Dye from Activated Carbon Beds: Effects of Temperature, Ph, and Alcohol](#), *Water research*, **35(17)**: 4159-4165 (2001).
- [73] Mittal A., Mittal J., Malviya A., Kaur D., Gupta V., [Adsorption of Hazardous Dye Crystal Violet from Wastewater by Waste Materials](#), *Journal of Colloid and Interface Science*, **343(2)**: 463-473 (2010).
- [74] Langmuir I., [The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. Part I. Solids](#), *Journal of the American chemical society*, **38(11)**: 2221-2295 (1916).
- [75] Zhuannian L., Anning Z., Guirong W., Xiaoguang Z., [Adsorption Behavior of Methyl Orange onto Modified Ultrafine Coal Powder](#), *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **17(6)**: 942-948 (2009).

- [76] Jalil A.A., Triwahyono S., Adam S.H., Rahim N.D., Aziz M.A.A., Hairom N.H.H., Razali N.A.M., Abidin M.A., Mohamadiah M.K.A., [Adsorption of Methyl Orange from Aqueous Solution onto Calcined Lapindo Volcanic Mud](#), *Journal of Hazardous Materials*, **181(1-3)**: 755-762 (2010).
- [77] Chen S., Zhang J., Zhang C., Yue Q., Li Y., Li C., [Equilibrium and Kinetic Studies of Methyl Orange and Methyl Violet Adsorption on Activated Carbon Derived from Phragmites Australis](#), *Desalination*, **252(1-3)**: 149-156 (2010).
- [78] Yao Y., Bing H., Feifei X., Xiaofeng C., [Equilibrium and Kinetic Studies of Methyl Orange Adsorption on Multiwalled Carbon Nanotubes](#), *Chemical Engineering Journal*, **170(1)**: 82-89 (2011).
- [79] Ma J., Yu F., Zhou L., Jin L., Yang M., Luan J., Tang Y., Fan H., Yuan Z., Chen J., [Enhanced Adsorptive Removal of Methyl Orange and Methylene Blue from Aqueous Solution by Alkali-Activated Multiwalled Carbon Nanotubes](#), *ACS applied materials & interfaces*, **4(11)**: 5749-5760 (2012).
- [80] Mohammadi N., Khani H., Gupta V.K., Amereh E., Agarwal S., [Adsorption Process of Methyl Orange Dye onto Mesoporous Carbon Material–Kinetic and Thermodynamic Studies](#), *Journal of Colloid and Interface Science*, **362(2)**: 457-462 (2011).
- [81] Zhu H., Jiang R., Xiao L., Zeng G., [Preparation, Characterization, Adsorption Kinetics and Thermodynamics of Novel Magnetic Chitosan Enwrapping Nanosized \$\Gamma\$ -Fe₂O₃ and Multi-Walled Carbon Nanotubes with Enhanced Adsorption Properties for Methyl Orange](#), *Bioresource technology*, **101(14)**: 5063-5069 (2010).
- [82] Chen H., Zhao J., Wu J., Dai G., [Isotherm, Thermodynamic, Kinetics and Adsorption Mechanism Studies of Methyl Orange by Surfactant Modified Silkworm Exuviae](#), *Journal of hazardous materials*, **192(1)**: 246-254 (2011).
- [83] Cheah W., Hosseini S., Khan M.A., Chuah T., Choong T.S., [Acid Modified Carbon Coated Monolith for Methyl Orange Adsorption](#), *Chemical Engineering Journal*, **215**: 747-754 (2013).
- [84] Zhao D., Zhang W., Chen C., Wang X., [Adsorption of Methyl Orange Dye onto Multiwalled Carbon Nanotubes](#), *Procedia Environmental Sciences*, **18**: 890-895 (2013).
- [85] Shen J., Li Z., Wu Y.-n., Zhang B., Li F., [Dendrimer-Based Preparation of Mesoporous Alumina Nanofibers by Electrospinning and Their Application in Dye Adsorption](#), *Chemical Engineering Journal*, **264**: 48-55 (2015).
- [86] Tanhaei B., Ayati A., Lahtinen M., Sillanpää M., [Preparation and Characterization of a Novel Chitosan/Al₂O₃/Magnetite Nanoparticles Composite Adsorbent for Kinetic, Thermodynamic and Isotherm Studies of Methyl Orange Adsorption](#), *Chemical Engineering Journal*, **259**: 1-10 (2015).