

Original Article

Removal of Cationic Dyes from Aqueous Samples Using Magnetic Gum Arabic Polymer

Received: 2024.05.25

Accepted: 2024.07.07

Amirhossein Farsijani, Saeed Nojavan*^{ID}

Department of Analytical
Chemistry and Pollutants,
Faculty of Chemistry and
Petroleum Sciences, Shahid
Beheshti University,
Tehran, Iran

EXTENDED ABSTRACT

Introduction: The Earth's surface is covered by 75% water. However, only 3% of this water is freshwater, and just 1% of that freshwater is accessible for human consumption. In most instances, humans are responsible for introducing pollutants into water. Dyes are among the most significant pollutants found in textile wastewater. As a result of its economic feasibility and high selectivity, adsorption has gained widespread popularity as a technique for treating organic dyes. In this research, a novel magnetic adsorbent was developed and utilized to remove certain toxic dyes.

Material and Methods: In this research, Gum Arabic has been utilized as a natural and biodegradable polymer for the preparation of an effective adsorbent. To enhance the surface area, efficiency and stability of this natural polymeric adsorbent, citric acid has been employed as a green crosslinker. According to our findings, Gum Arabic has been polymerized for the first time with citric acid as a crosslinker and utilized for the removal of cationic dyes. Additionally, a crosslinked Gum Arabic polymer synthesized using citric acid has been incorporated with magnetite nanoparticles, ensuring its facile recovery from the medium upon application of a magnetic field. Furthermore, the prepared magnetic Gum Arabic was employed for the removal of Crystal Violet (CV), Malachite Green (MG), and Methylene Blue (MB) dyes from aqueous samples.

Results and Discussion: In this study, the impact of various parameters, including initial dye solution concentration, solution pH, contact time between the adsorbent and the dye solution, adsorbent dosage, and dye solution temperature, on the removal efficiency of cationic dyes from aqueous samples was investigated. According to the results, the adsorption capacity of the adsorbent (CL-GA/Fe₃O₄) increased with increasing dye solution concentration, reaching maximum levels of 209.80, 205.12, and 177.12 mg/g for MB, CV, and MG, respectively. Additionally, the removal efficiency for these dyes increased with increasing solution pH, reaching 99.43% (MB), 97.13% (MG), and 96.62% (CV) at a pH of 6. Furthermore, the removal efficiency of dyes increased with increasing adsorption temperature, indicating an endothermic process. It is noteworthy that in this study, both MB and MG dyes reached their maximum removal efficiency after 20 min. In contrast, CV reached its maximum removal efficiency within a 15-min time frame. In this investigation, the Langmuir model showed a significantly better fit to the adsorption data compared to the Freundlich model, indicating its accuracy in describing monolayer adsorption. Additionally, this study revealed that the obtained adsorption kinetic data fit well with the pseudo-second-order model. This suggests that chemisorption likely plays a significant role in the rate-limiting step of the adsorption process.

Conclusion: In this research, a novel nano adsorbent (CL-GA/Fe₃O₄) based on crosslinked Gum Arabic with citric acid and magnetized with Fe₃O₄ nanoparticles was employed for the removal of cationic dyes. To validate the effectiveness of the (CL-GA/Fe₃O₄) adsorbent, various characterization techniques, including FT-IR, FESEM, EDX, Zeta potential, and VSM, were employed. The findings of this study demonstrate the development of an innovative and efficient adsorbent for dye removal, which holds significant importance in addressing environmental challenges.

Keywords: Adsorption, Gum Arabic, Isotherm models, Adsorption kinetics, Dye pollutants

How to cite this article:

Farsijani, A. and Nojavan, S., 2024. Removal of Cationic Dyes from Aqueous Samples Using Magnetic Gum Arabic Polymer. *Environ. Sci.* 22(3): 537-556

* Corresponding Author Email Address: s_nojavan@sbu.ac.ir

DOI: 10.48308/envs.2024.1400




Copyright: © 2024 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

حذف رنگ‌های کاتیونی از نمونه‌های آبی با پلیمر صمغ عربی مغناطیسی



تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۳/۰۵

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۴/۱۷

امیرحسین فارسیجانی، سعید نوجوان* گروه شیمی تجزیه و شیمی فیزیک،
دانشکده علوم شیمی و نفت، دانشگاه
شهید بهشتی، تهران، ایران

چکیده مبسوط

سابقه و هدف: بیش از ۷۵ درصد از سطح زمین با آب پوشیده شده است، اما تنها سه درصد آن آب شیرین است و از این مقدار یک درصد برای استفاده مردم در دسترس می‌باشد. اخیراً توجه زیادی به حذف رنگ‌ها از پساب جهت کنترل آلودگی آب معطوف شده است. جذب سطحی به دلیل امکان‌پذیری اقتصادی و گزینش‌پذیری عالی، یکی از محبوب‌ترین تکنیک‌ها برای تصفیه رنگ‌های آلی است. به همین دلیل ساخت جاذب‌های سبز با کارایی بالا امروزه بسیار مورد توجه قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها: در این کار پژوهشی از صمغ عربی بعنوان یک پلیمر طبیعی برای تهیه جاذب استفاده شده است. به منظور افزایش مساحت سطح و استحکام این جاذب طبیعی و همچنین کاهش حلالیت آن در آب و یا عبارتی نامحلول سازی آن در آب، اسید سیتربک بعنوان اتصال دهنده عرضی مورد استفاده قرار گرفته است. علاوه بر این، پلیمر سنتز شده با نانوذرات آهن مغناطیسی شد تا بازیابی آن از محیط را با اعمال میدان مغناطیسی آسان کند. در نهایت جاذب تهیه شده برای حذف رنگ‌های کاتیونی کریستال ویولت، مالاویت سبز و متیلن آبی از نمونه‌های آبی مورد استفاده قرار گرفت.

نتایج و بحث: در این مطالعه، اثر پارامترهای مختلف از جمله، pH محلول، مدت زمان تماس جاذب با محلول رنگ، مقدار جاذب و دمای محلول رنگی نیز بر راندمان حذف مورد بررسی قرار گرفتند. با توجه به نتایج حاصل، ظرفیت جذب جاذب (CL-GA / Fe₃O₄) با افزایش غلظت رنگ‌ها افزایش پیدا کرد و به ترتیب به سطوح ماکزیم خود یعنی ۲۰۹/۸۰، ۲۰۵/۱۲ و ۱۷۷/۱۲ میلی‌گرم در گرم جاذب برای متیلن آبی، کریستال ویولت و مالاویت سبز رسید. همچنین، راندمان حذف برای این رنگ‌ها با افزایش pH محلول نمونه افزایش یافت و به ۹۹/۴۳ درصد برای متیلن آبی، ۹۷/۱۳ درصد برای مالاویت سبز و ۹۶/۶۲ درصد برای کریستال ویولت در pH معادل شش رسید. علاوه بر این، با افزایش دمای جذب، راندمان حذف رنگ‌ها افزایش یافت. لازم به ذکر است که در این تحقیق، پس از ۲۰ دقیقه، هر دو رنگ متیلن آبی و مالاویت سبز به حداکثر میزان حذف خود رسیدند. در مقابل، کریستال ویولت به حداکثر میزان حذف خود در یک بازه زمانی ۱۵ دقیقه‌ای رسید. در این بررسی مشاهده گردید که مدل لانگمویر در مقایسه با مدل فروندلیچ، تناسب قابل توجهی نسبت به داده‌های جذب نشان می‌دهد. همچنین در این مطالعه مشخص گردید که داده‌های سینتیکی جذب بدست‌آمده با مدل شبه مرتبه دوم مطابقت دارد.

نتیجه‌گیری: در این تحقیق، از جاذب پلیمری صمغ عربی مغناطیسی (CL-GA / Fe₃O₄) بعنوان یک نانو جاذب نوین برای حذف رنگ‌های کاتیونی استفاده شد. در این مسیر، از روش‌های متنوعی از جمله FT-IR، FESEM، EDX و VSM برای مشخصه‌یابی جاذب (CL-GA / Fe₃O₄) استفاده شد. این جاذب با راندمان بسیار بالایی رنگ‌های مورد نظر را حذف کرد. اتصال عرضی صمغ عربی با اسید استیک نه تنها باعث کاهش حلالیت صمغ در نمونه‌های آبی شد بلکه با ایجاد گروه‌های کربوکسیل امکان حضور بارهای منفی در سطح جاذب را فراهم کرد و بدین طریق با ایجاد برهمکنش‌های الکتروستاتیک نقش مهمی را در فرایند جذب ایفا کرد.

واژه‌های کلیدی: جذب سطحی، صمغ عربی، سینتیک جذب، ایزوترم، آلایندگی رنگی

استناد به این مقاله: فارسیجانی، ا.

و.س. نوجوان. ۱۴۰۳. حذف

رنگ‌های کاتیونی از نمونه‌های آبی با

پلیمر صمغ عربی مغناطیسی.

فصلنامه علوم محیطی. ۲۲(۳):

۵۳۷-۵۵۶

* Corresponding Author Email Address: s_nojavan@sbu.ac.ir

DOI: 10.48308/envs.2024.1400



مقدمه

است یافت می‌شود. با این حال، حلالیت بالای صمغ عربی در آب و ماهیت بسیار آب دوست آن، کاربرد آن را در بسیاری از موارد محدود می‌کند. برای غلبه بر این محدودیت‌ها، بهبود خواص مکانیکی و تولید جاذب‌های جدید می‌توان از استراتژی‌های زیر استفاده کرد (Bayatloo *et al.*, 2022): الف) ثابت کردن روی نانومواد مختلف مانند نانوذرات مغناطیسی، دی‌اکسید تیتانیوم، نانومواد کربنی و غیره ب) ثابت کردن روی تکیه‌گاه‌های خنثی مانند سیلیس پ) در صورت امکان، پلیمریزاسیون با اتصال دهنده‌های خاص برای تولید نانوذرات اسفنجی. اسیدهای کربوکسیلیک چند منظوره مانند اسید سیتریک، علاوه بر برهمکنش‌های ثانویه از طریق پیوندهای هیدروژنی، گزینه‌های مناسبی برای واکنش‌های اتصال عرضی استری با پلی‌ساکاریدها هستند (Halpern *et al.*, 2014). اسید سیتریک، یک اسید آلی ضعیف با منشا طبیعی، غیر سمی و ارزان است که در طیف وسیعی از صنایع با پلی‌ساکاریدها واکنش می‌دهد (Castro-Cabado *et al.*, 2016). در نتیجه، اتصال عرضی شیمیایی صمغ عربی (بعنوان پلیمر) با اسید سیتریک (CA) بعنوان یک اتصال دهنده سبز ممکن است راه حل مفیدی برای مسئله حلالیت صمغ عربی باشد.

در این کار پژوهشی از طریق اتصال عرضی حرارتی صمغ عربی با اسید سیتریک (CL-GA / Fe₃O₄) بعنوان اتصال دهنده عرضی پلیمریزه و سپس به سادگی با استفاده از یک روش اتصال فیزیکی با استفاده از نانوذرات آهن مغناطیسی شد و برای حذف رنگ‌های کاتیونی متیلن آبی، کریستال ویولت و مالاشیت سبز بکار گرفته شد. همچنین در این مطالعه اثر پارامترهای مختلف مانند مدت زمان تماس، مقدار جاذب، دمای محلول و pH محلول بر رفتار جذب و اثربخشی چندین مدل سینتیکی، مدل‌های ایزوترم (لانگمویر، فروندلیچ) و خود فرآیند جذب مورد بررسی قرار گرفت.

رنگ‌های مصنوعی آلی به سه دسته آنیونی، کاتیونی و غیر یونی تقسیم می‌شوند. چند نمونه از رنگ‌های کاتیونی رایج عبارتند از: کریستال ویولت^۱ (CV)، متیلن آبی^۲ (MB) و مالاشیت سبز^۳ (MG). متیلن آبی، یک رنگ آروماتیک هتروسیکلیک آبی تیره، بطور گسترده در صنایع مختلف از جمله چرم، پلاستیک، لوازم آرایشی و همچنین بعنوان رنگ در آزمایشات پزشکی کاربرد دارد (Patel, 2006). کریستال ویولت، یک رنگ کاتیونی که در صنعت نساجی برای رنگ آمیزی پنبه، رنگ موی موقت و پشم بسیار مورد استفاده قرار می‌گیرد. این ماده اثرات منفی متعددی بر بدن انسان از جمله تحریک چشم و پوست، افزایش ضربان قلب و نارسایی شدید تنفسی و کلیوی دارد (Li, 2010). مالاشیت سبز، یک رنگ پایه محلول در آب است که در صنعت نساجی برای رنگرزی چرم، ابریشم و کاغذ استفاده می‌شود. از آنجاییکه می‌تواند باکتری‌ها، انگل‌ها و قارچ‌ها را از بین ببرد، در بخش‌های مرتبط با آبرزی پروری نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد. مالاشیت سبز بعنوان یک ماده زئونوتوکسیک، جهش‌زا و سرطان‌زا طبقه‌بندی می‌شود (Gopinathan *et al.*, 2015). بنابراین، قبل از رهاسازی فاضلاب به منابع طبیعی آب، حذف کامل باقی‌مانده این رنگ‌ها از آب ضروری است. از آنجا که جذب سطحی، روشی آسان، ارزان و سازگار با محیط زیست برای حذف آلاینده‌های محلول است، بعنوان جایگزینی برای روش‌های پرمصرف انرژی در نظر گرفته می‌شود (Choudhary *et al.*, 2023). در سال‌های اخیر، محققان علاقه زیادی به استفاده از نانوذرات در فرایند جذب نشان داده‌اند که توجه زیادی را برای بهبود کیفیت آب‌های سطحی به خود جلب کرده است (Zolgharnein *et al.*, 2022). صمغ عربی (GA) یک پلی‌ساکارید شاخه‌دار و پیچیده است که می‌تواند خنثی یا کمی اسیدی باشد و بصورت نمک اسید پلی‌ساکاریدی که با کلسیم، منیزیم و پتاسیم ترکیب شده

مواد و روش‌ها

مواد

نانوذرات مغناطیسی آهن (Fe_3O_4)، ۹۸ درصد، ۲۰ الی ۳۰ نانومتر) از شرکت مواد نانویی تحقیقات ایالات متحده (Houston, USA) خریداری شد. اسیدسیتریک بدون آب (CA) و دی‌سدیم‌هیدروژن فسفات (Na_2HPO_4) از شرکت فلوکا (Switzerland, Buchs) تهیه شد. صمغ عربی، سود (NaOH)، اسیدکلریدریک (HCl)، رنگ مالاشیت سبز ($\lambda_{\text{max}} = 617$, MG)، رنگ متیلن آبی ($\lambda_{\text{max}} = 664$ = نانومتر)، و رنگ کریستال ویولت (CV، $\lambda_{\text{max}} = 587$ نانومتر) از شرکت مرک (Darmstadt, Germany) تهیه شدند. محلول‌های ۰/۱ مولار سود و ۰/۱ مولار اسید کلریدریک برای تنظیم pH اولیه محلول‌ها استفاده شدند. از آب با درجه خلوص بالا (HPLC) که با استفاده از سیستم میلی کیو (Millipore, Milford, MA, USA) تهیه می‌شد در تمام محلول‌سازی‌ها استفاده شد. برای آزمایش‌های مختلف در این مطالعه ابتدا محلول مادر (۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) از هر رنگ تهیه شد و سپس محلول‌های مورد آزمایش با رقیق کردن محلول مادر بصورت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در آزمایش استفاده شدند (Özyonar et al., 2020).

سنتز صمغ عربی پلیمریزه شده با سیتریک

اسید (CL-GA)

فرآیند استری شدن به شرح زیر است: مقدار هشت گرم صمغ عربی (GA)، مقدار چهار گرم اسید سیتریک (CA) و مقدار ۲/۴ گرم (Na_2HPO_4) بعنوان کاتالیزور در ۱۶۰ میلی‌لیتر آب با درجه خلوص بالا حل شده و تا زمانی که محلولی همگن بدست آید، تحت امواج صوتی قرار داده شد. سپس محلول را در یک پتری دیش ریخته و در خشک کن در دمای ۱۴۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳/۵ ساعت حرارت داده شد. پس از سرد شدن تا دمای اتاق، صمغ پلیمریزه شده (CL-GA) نامحلول در آب را با خیساندن در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب به مدت پنج بار شستشو داده، و پس از صاف کردن با کاغذ صافی در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد خشک گردید. در نهایت پلیمر بدست آمده در

هاون کاملاً آسیاب شد (Bayatloo et al., 2022).

مغناطیسی کردن پلیمر صمغ عربی

در این مطالعه جهت مغناطیسی کردن جاذب (CL-GA)، دو گرم جاذب (CL-GA) پودر شده و دو گرم مگنتیت (Fe_3O_4) در ۲۰۰ میلی‌لیتر آب اضافه شده و به مدت ۱۰ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفت. سپس به مدت سه ساعت بر روی یک همزن مغناطیسی با دور ۷۰۰ همزده شد. در ادامه رسوب حاصل با فیلتراسیون خلاء فیلتر شد. پس از آن، جاذب مغناطیسی شده ($\text{CL-GA}/\text{Fe}_3\text{O}_4$) در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید. در نهایت در هاون عقیق آسیاب گردید (Halpern et al., 2014).

روش‌های مشخصه‌یابی و تجهیزات

در این پژوهش، مواد با استفاده از ترازوی (3M Mettler) با دقت ۰/۱ میلی‌گرم وزن شدند. همچنین، pH محلول با استفاده از پی‌اچ سنج دیجیتال (Metrohm) مدل ۸۲۷ تعیین شد. اندازه‌گیری‌های جذب با استفاده از یک طیف سنج دو پرتوی کوارتز جهت گرفتن طیف جذب و تعیین غلظت رنگ‌های متیلن آبی، مالاشیت سبز و کریستال ویولت انجام شد. در ضمن، به منظور توصیف گروه‌های عاملی جاذب، طیف بازتاب کلی تضعیف شده مادون قرمز (ATR-FTIR) با استفاده از دستگاه (Nicolet Thermo 870 NEXUS) در محدوده روبش cm^{-1} ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ ثبت گردید. علاوه بر این، یک میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی مدل (MIRA3) (TESCAN-XMU (FESEM) مجهز به طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) برای بررسی ترکیب شیمیایی و مورفولوژی سطح جاذب مورد استفاده قرار گرفت. در ضمن، پتانسیل زتا توسط آنالایز (HORIBA-SZ100) برای آشکارسازی ویژگی‌های بار سطحی ذرات جاذب تعیین شد. ویژگی‌های مغناطیسی با استفاده از یک مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) مدل (LBKFB) ساخت شرکت مغناطیس دقیق کویر (تهران) ارزیابی شد. همچنین یک دستگاه حمام مافوق صوت مدل WUC-D10H ساخت کمپانی کره‌ای ویتنگ

گرم) هستند. قابل توجه است که، در طول آزمایش، پارامترهای مهم مختلفی مانند: مقدار جاذب، مدت زمان تماس، pH محلول و دمای محلول که بر فرآیند جذب تأثیر می‌گذارند، مورد بررسی قرار گرفتند و شرایط بهینه که بیشترین راندمان جذب را بدست می‌آورند، تعیین شدند. تمام آزمایش‌ها سه بار تکرار شدند و میانگین‌ها ثبت شدند. آزمایشات جذب تحت نور طبیعی روز انجام شدند.

نتایج و بحث

مشخصه‌یابی

طیف سنجی (FTIR)

طیف‌های FTIR صمغ عربی (GA)، مگنتیت (Fe_3O_4) و صمغ عربی دارای اتصال عرضی مغناطیسی شده (CL-FT-IR) در شکل ۱ نشان داده شده‌اند. طیف FT-IR صمغ عربی یک پیک په‌ن در 3345 cm^{-1} نشان می‌دهد که به ارتعاش کششی پیوندهای O-H گروه‌های هیدروکسیل نسبت داده می‌شود (De Marco *et al.*, 2013). ارتعاش کششی پیوندهای C-H که در گروه‌های آلکانی یافت می‌شود با ظهور یک پیک در 2928 cm^{-1} تأیید می‌گردد. همچنین ارتعاشات کششی پیوندهای C=O که مشخصه گروه‌های کربونیل می‌باشد توسط پیک واضح در 1628 cm^{-1} مشخص می‌شوند (Trivedi *et al.*, 2015). پیک مشخص در 1434 cm^{-1} به ارتعاش خمشی پیوندهای C-H در گروه‌های آلکانی نسبت داده می‌شود. همچنین پیک ظاهر شده در 1018 cm^{-1} با ارتعاش کششی پیوندهای C-O (گروه‌های اتری یا الکلی) مرتبط است (Nejad and Sibert, 2021). طیف FT-IR مربوط به Fe_3O_4 پیک‌هایی را در $3452, 1566, 1415, 1108$ و $579-627$ نشان می‌دهد. پیک موجود در 3452 cm^{-1} به ارتعاشات کششی O-H مربوط می‌شود. این نتایج نشان دهنده وجود گروه‌های هیدروکسیل یا مولکول‌های آب جذب شده در سطح ذرات Fe_3O_4 می‌باشد. ماهیت په‌ن بودن این پیک اغلب نشان‌دهنده پیوند هیدروژنی است.

در مراحل مختلف مطالعه مورد استفاده قرار گرفت.

تعیین غلظت رنگ‌های کاتیونی

طول موج حداکثر جذب، λ_{max} (حداکثر جذب UV-Vis) برای همه رنگ‌ها در ناحیه مرئی به شرح زیر مشاهده شد: ۶۶۴ نانومتر برای متیلن آبی (MB)، ۶۱۷ نانومتر برای مالاشیت سبز (MG) و ۵۸۷ نانومتر برای کریستال ویولت (CV). در این تحقیق، برای آزمایش‌های جذب، غلظت‌های مختلفی از رنگ‌ها تهیه شدند و جذب آن‌ها در طول موج حداکثر مربوطه برای هر رنگ تعیین شد. با استفاده از قانون بیر-لامبرت^۴ ($A = \epsilon bc$)، منحنی‌های کالیبراسیون برای هر رنگ در بازه‌های غلظتی ۱ تا ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، برای (MB)، ۱ تا ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر برای (MG) و ۱ تا ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر برای (CV) ترسیم شدند.

مطالعات جذب دسته‌ای^۵

آزمایش جذب دسته‌ای برای حذف سه رنگ (CV, MG, MB) توسط جاذب (CL-GA/ Fe_3O_4) در یک ظرف شیشه‌ای حاوی ۲۰ میلی‌لیتر محلول رنگ که روی همزن مغناطیسی با سرعت ثابت ۷۰۰ دور در دقیقه قرار گرفته بود انجام شد. در ضمن، سطوح pH با استفاده از HCl و NaOH (۰/۱ مولار) تنظیم شدند. پس از مدت زمان مشخص، جاذب مغناطیسی به راحتی از محلول رنگ جدا شد. غلظت رنگ باقیمانده در محلول نمونه با استفاده از منحنی‌های کالیبراسیون در طول موج‌های جذب حداکثری انجام شد. درصد حذف (RE%) و ظرفیت جذب (q_e) با استفاده از معادلات (۱) و (۲) محاسبه شدند (Thillainayagam *et al.*, 2023).

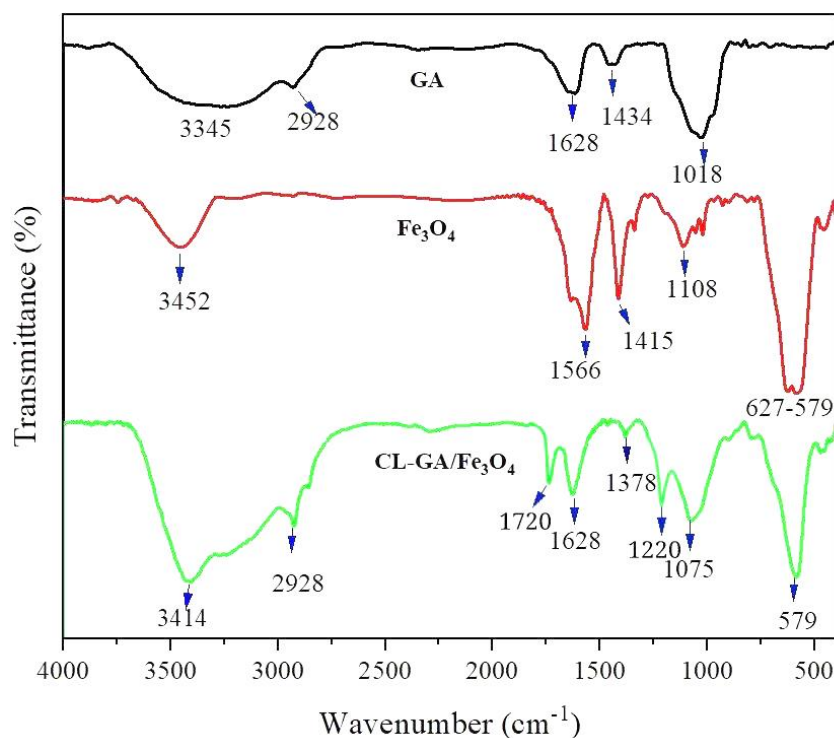
$$RE\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{M} \times V \quad (2)$$

که در آن q_e ظرفیت جذب جاذب برحسب میلی‌گرم رنگ جذب‌شده به ازای هر گرم جاذب است، (C_0) و (C_e) به ترتیب غلظت‌های اولیه و تعادلی رنگ می‌باشند و (V) حجم محلول رنگ (برحسب لیتر) و (M) وزن جاذب (برحسب

کششی C-O مولکول‌های آلی جذب شده بر روی سطح نانوذرات نسبت داده می‌شود (Devi *et al.*, 2020). در نهایت محدوده مشخصه ارتعاشات کششی Fe-O در 627 تا 579 cm^{-1} دیده می‌شود که نشان‌دهنده ساختار شبکه‌ای مغناطیسی می‌باشد (Ilyas *et al.*, 2019).

پیک ظاهر شده در 1566 cm^{-1} به ارتعاشات خمشی مولکول‌های آب جذب شده در سطح یا گروه‌های عاملی سطحی جزئی مربوط است که در طول سنتز بر روی سطح نانوذرات قرار گرفته‌اند. همچنین پیک‌های ضعیف موجود در 1415 و 1108 cm^{-1} به ترتیب به ارتعاشات خمشی و



شکل ۱- طیف FT-IR صمغ عربی (GA)، مگنتیت (Fe_3O_4) و صمغ عربی دارای اتصال عرضی مغناطیسی شده ($\text{CL-GA/Fe}_3\text{O}_4$)
Fig. 1- FT-IR spectrum of Gum Arabic (GA), magnetite (Fe_3O_4) and crosslinked and magnetized Gum Arabic ($\text{CL-GA/Fe}_3\text{O}_4$)

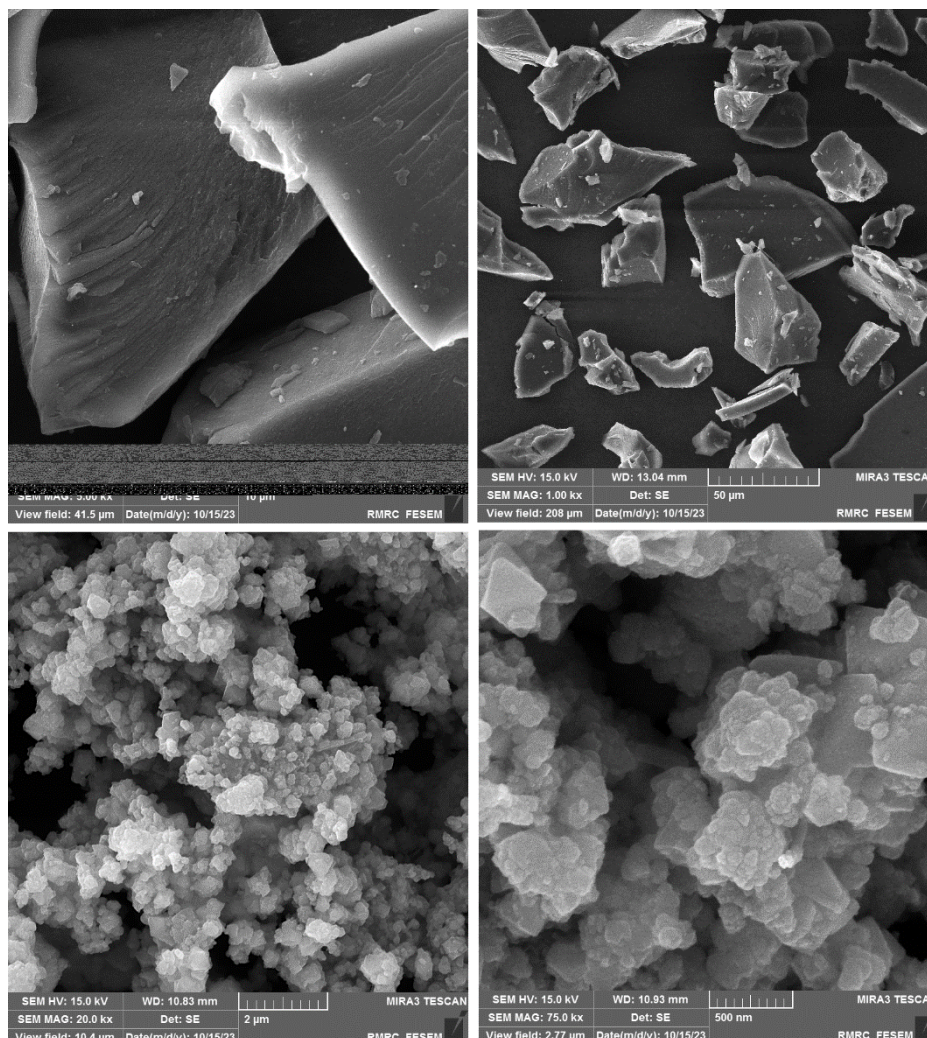
کششی C-O که در گروه‌های الکلی، اتری و استری اسید سیتریک یا صمغ عربی وجود دارد با پیکی در 1075 cm^{-1} مشخص می‌شوند. همچنین پیک موجود در 579 cm^{-1} به دلیل ارتعاشات کششی Fe-O در نانوذرات (Fe_3O_4) است که نشان‌دهنده وجود Fe_3O_4 در داخل ماده می‌باشد (Yagi *et al.*, 2015). حضور پیک جذبی در حدود $1628/0.1$ cm^{-1} می‌تواند به دلیل مولکول‌های آب جذب شده در سطح نیز باشد. استری شدن صمغ عربی با سیتریک اسید را می‌توان با وجود نوارهای جذبی جدید در $1720/28$ و $1220/53$ cm^{-1} به دلیل ارتعاش کششی C=O گروه‌های کربوکسیل / استر و ارتعاش کششی C-O گروه‌های استری تشخیص داد (Almomani and Bhosale, 2021; Plöhn *et al.*, 2021).

طیف FT-IR صمغ عربی دارای اتصال عرضی مغناطیسی شده ($\text{CL-GA/Fe}_3\text{O}_4$) پیک‌هایی را در 2928 ، 3414 و 3452 cm^{-1} پیک ظاهر شده در 3414 cm^{-1} به ارتعاشات کششی O-H گروه‌های هیدروکسیل مربوط می‌شود که می‌تواند به دلیل وجود آب یا گروه‌های هیدروکسیل در اسید سیتریک یا صمغ عربی باشد (Yagi *et al.*, 2015). پیک‌های موجود در 2928 و 1628 cm^{-1} می‌تواند نشان‌دهنده ارتعاشات کششی C-H زنجیره‌های آلکیل در صمغ عربی و ارتعاش کششی گروه‌های C=O در اسید سیتریک مربوط باشد. ارتعاشات خمشی یا تغییر شکل C-H، بویژه در گروه‌های CH_3 (متیل) با ظاهر شدن پیکی در 1378 cm^{-1} اعلام حضور می‌کنند. ارتعاشات

بررسی تصاویر (FESEM)

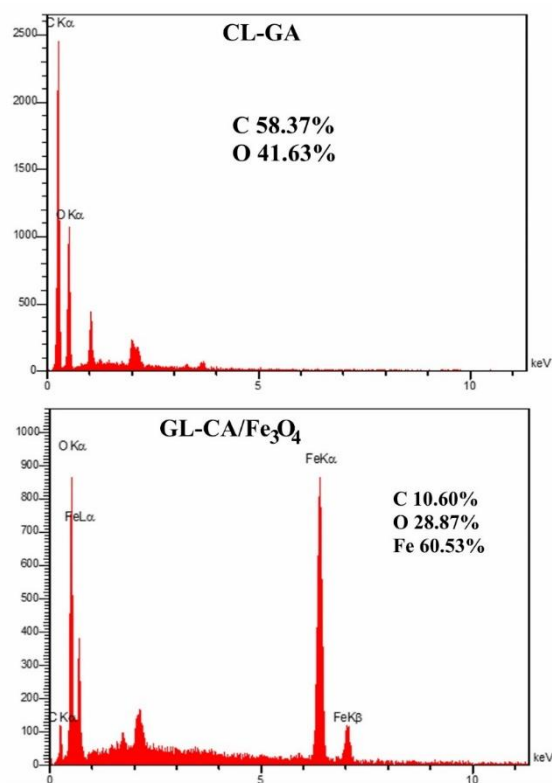
تصاویر SEM و EDX پلیمر صمغ و پلیمر صمغ مغناطیسی در شکل‌های ۲ و ۳ نشان داده شده است. طیف (EDX) مربوط به (CL-GA) در شکل ۳ حضور عناصر کربن (۵۸/۳۷ درصد) و اکسیژن (۴۱/۶۳ درصد) را نشان می‌دهد که بیانگر حضور غالب C و O می‌باشد. سایر عناصر به دلیل حضور ناچیز آن‌ها مورد تجزیه و تحلیل قرار نگرفتند. پس از وارد کردن نانوذرات (Fe₃O₄) در (CL-GA) در شکل ۳، درصد عناصر C و O به ترتیب به ۱۰/۶۰ درصد و ۲۸/۸۷ درصد کاهش یافت. به طور همزمان، نسبت عنصر آهن به ۶۰/۵۳ درصد افزایش یافت. این تغییر نشان می‌دهد که جاذب (Fe₃O₄) بطور کامل در شبکه پلیمری

جاسازی شده‌اند و در نتیجه باعث مغناطیس شدن پلیمر شده است (Al-Zuhairi *et al.*, 2023; Irianti *et al.*, 2021). تصاویر (FESEM) جاذب (CL-GA) و (CL-GA/Fe₃O₄) در شکل ۲ ارائه شده‌اند. این تصاویر، (CL-GA) را بصورت قطعاتی نامنظم با سطوح صاف و یکنواخت نشان می‌دهند که شیارهای جزئی دارند. با مغناطیسی شدن نانوذرات مگنتیت نانوذرات (Fe₃O₄) منشوری در داخل ماتریس پلیمری جاسازی می‌شوند، همان‌طور که با رنگ روشن‌تر در تصویر مشخص شده است (Sharma and Jeevanandam, 2013). این فرآیند منجر به از بین رفتن جزئی سطح صاف (CL-GA) و افزایش تخلخل می‌شود.



شکل ۲- الف) تصاویر SEM در دو بزرگنمایی مختلف مربوط به CL-GA (بالا) و CL-GA/Fe₃O₄ (پایین)

Fig. 2- SEM images of CL-GA (top) and CL-GA/Fe₃O₄ (bottom)

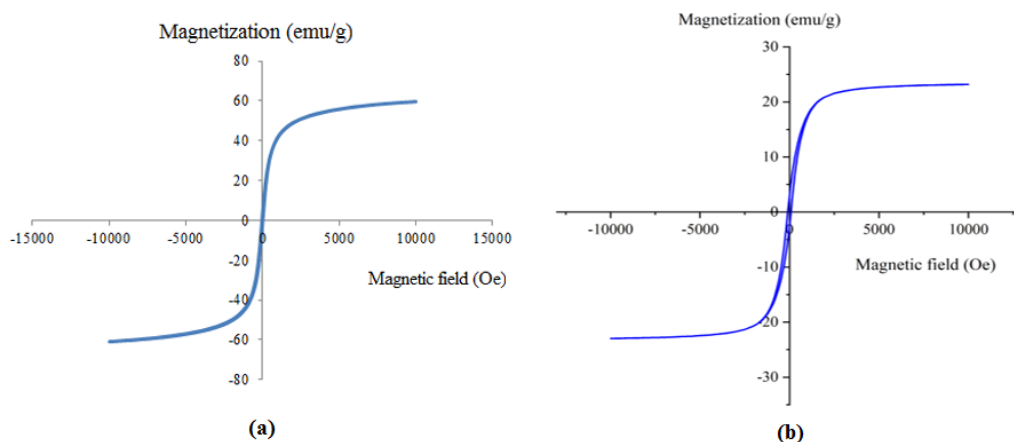


شکل ۳- تصاویر EDX مربوط به CL-GA و CL-GA/Fe₃O₄
 Fig. 3- EDX images of CL-GA and CL-GA/Fe₃O₄

این مقدار معادل $57/4 \text{ emug}^{-1}$ می‌باشد. مقدار کمتر مشاهده شده برای جاذب نشان می‌دهد که افزودن (CL-GA) به نانوذرات (Fe₃O₄) منجر به کاهش خواص مغناطیسی آن شده است ولی همین مقدار نیز برای جداسازی جاذب با یک آهن‌ربای قوی کفایت می‌کند (Bayatloo *et al.*, 2022).

بررسی خواص مغناطیسی

داده‌های مغناطیسی برای (CL-GA) مغناطیسی شده با (Fe₃O₄) و (Fe₃O₄) تنها در شکل ۴ نشان داده شده‌اند. در این مطالعه، مقدار مغناطش (مغناطیسی شدن) اشباع $23/4 \text{ emug}^{-1}$ برای جاذب ثبت شد که نشان می‌دهد جاذب دارای خواص مغناطیسی است در حالیکه برای نانوذرات آهن تنها

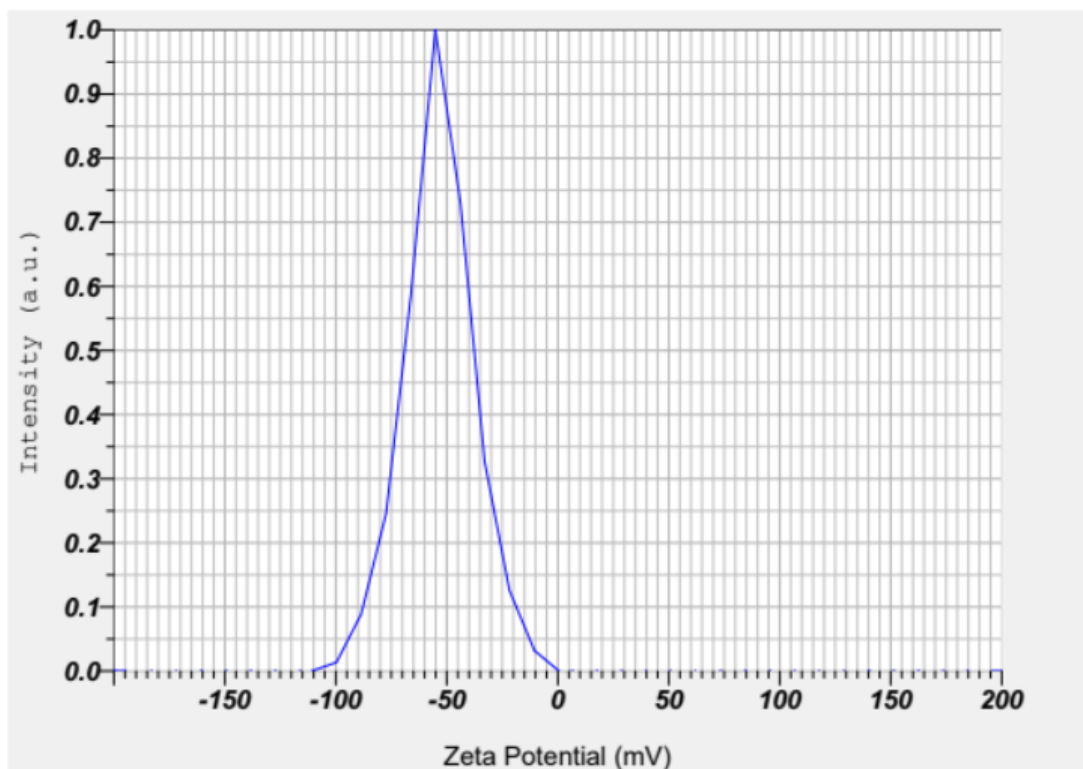


شکل ۴- (a) نمودار VSM مربوط به Fe₃O₄ خالص (b) نمودار VSM مربوط به CL-GA/Fe₃O₄
 Fig. 4- (a) VSM diagram of pure Fe₃O₄, (b) VSM diagram of CL-GA/Fe₃O₄

بررسی پتانسیل زتا

این تحقیق همچنین شامل مطالعه پتانسیل زتا، با اندازه‌گیری بار الکتریکی روی سطح ذره در یک محیط مایع بود که بطور قابل توجهی بر پایداری ذرات، تجمع و برهمکنش با مواد دیگر، بعنوان بخشی از خصوصیات (CL-GA / Fe₃O₄) تأثیر می‌گذارد. یافته‌ها (شکل ۵) نشان می‌دهند که جاذب دارای

پتانسیل زتا منفی است که بیانگر بار سطحی منفی جاذب است. این بار منفی به دلیل وجود گروه‌های عاملی کربوکسیل یا هیدروکسیل در سطح (GA) دارای اتصال عرضی با (CA) است. بعنوان یک پلیمر آبدوست، (GA) این قابلیت را دارد که یک پروتون آزاد کند و یک بار منفی روی سطح آن ایجاد شود (Shi et al., 2023).



شکل ۵- نمودار پتانسیل زتای مربوط به CL-GA/Fe₃O₄

Fig. 5- Zeta potential plot of CL-GA/Fe₃O₄

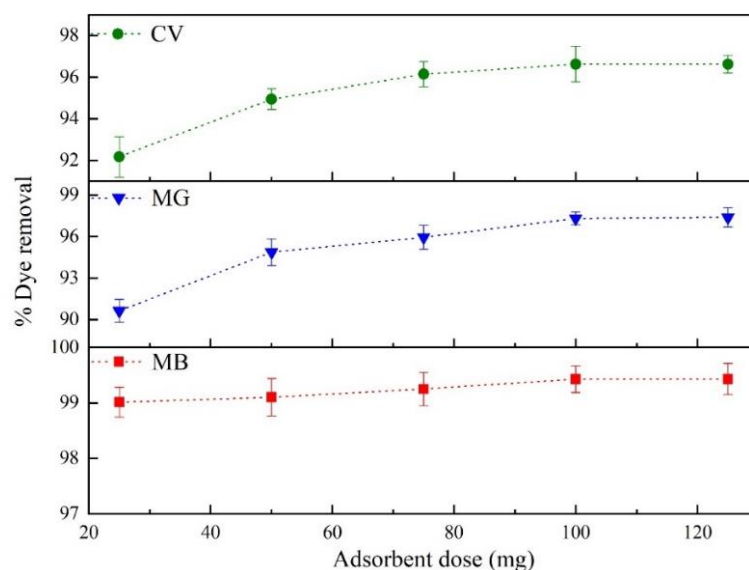
بهینه‌سازی شرایط جذب

در این بخش، تأثیر هر یک از پارامترها بر راندمان جذب جاذب (CL-GA/Fe₃O₄) در حذف رنگ‌ها از محیط‌های آبی بررسی خواهد شد. بیشترین حذف رنگ با بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر بر حذف نظیر: مقدار جاذب، pH محلول، دما و مدت زمان جذب قابل دستیابی است

اثر مقدار جاذب

ظرفیت جذب تحت تأثیر مقدار جاذب قرار می‌گیرد. شکل ۶ ارتباط بین مقدار جاذب (CL-GA/Fe₃O₄) در مقدار (۲۵ تا ۱۲۵ میلی‌گرم) و راندمان حذف رنگ‌های کاتیونی از

محلول‌های آبی را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، داده‌ها نشان می‌دهند که با افزایش مقدار جاذب از ۲۵ به ۱۲۵ میلی‌گرم، راندمان حذف (MB) از ۹۹/۰۱ درصد به ۹۹/۴۳ درصد، راندمان حذف (MG) از ۹۰/۶۴ درصد به ۹۷/۳۹ درصد و راندمان حذف (CV) از ۹۲/۱۷ درصد به ۹۶/۶۲ درصد افزایش می‌یابد البته زمانیکه سایر پارامترهای تجربی مانند دما (۲۵ درجه سانتی‌گراد)، pH (۶)، مدت زمان جذب (۱۵ دقیقه) و غلظت اولیه رنگ (۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، ۲۰ میلی‌لیتر) ثابت نگه داشته شوند.



شکل ۶- اثر مقدار جاذب بر حذف رنگ (شرایط: دما: ۲۵ درجه سانتی‌گراد، pH: ۶، زمان جذب: ۱۵ دقیقه، و غلظت اولیه رنگ: ۱۰۰

میلی‌گرم بر لیتر (۲۰ میلی‌لیتر))

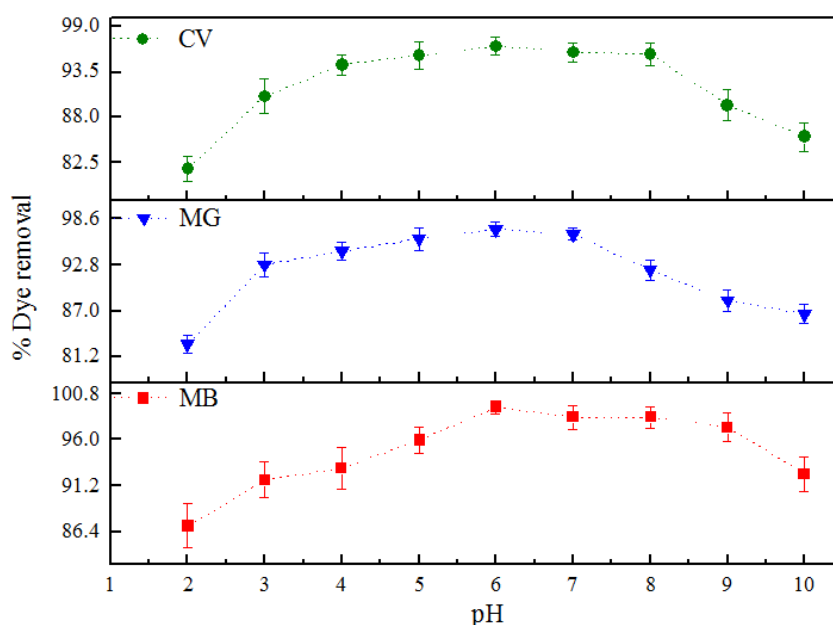
Fig. 6- Effect of adsorbent dose on dye removal (conditions: temperature: 25°C, pH: 6, adsorption time: 15 min, and initial dye concentration: 100 mg/L (20 mL))

همگی به مقدار pH محلول وابسته هستند، بطور قابل توجهی بر تعداد مولکول‌ها یا یون‌های جذب‌شده تأثیر می‌گذارند. داده‌های ظرفیت جذب حاصل در شکل ۷ به تصویر کشیده شده‌اند. در مقدار جاذب ۱۰۰ میلی‌گرم، غلظت اولیه رنگ (ppm) ۱۰۰ در ۲۰ میلی‌لیتر، زمان ۱۵ دقیقه و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، راندمان حذف (MB، CV و MG) افزایش قابل توجهی را با افزایش مقدار pH محلول از دو به شش نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌گردد با افزایش pH مقادیر درصد حذف از ۸۷/۰۳ درصد تا ۹۹/۴۳ درصد برای متیلن آبی، ۸۲/۸۲ درصد تا ۹۷/۳۱ درصد برای مالاشیت سبز و ۸۱/۸۲ درصد تا ۹۶/۶۲ درصد برای کریستال ویولت تغییر می‌کنند. در (pH) های اسیدی، غلظت بالای یون‌های هیدرونیوم مانع برهمکنش بین مولکول‌های رنگ و جاذب (CL-GA/Fe₃O₄) می‌شود زیرا گروه‌های الکل، اتر و کربوکسیلات در جاذب پروتونه می‌شوند و در نتیجه کمترین کارایی حذف رنگ در حالت اسیدی بدست می‌آید. از این رو، یون‌های هیدرونیوم به دلیل اندازه کوچک‌تر آن‌ها با رنگ کاتیونی برای جذب بر روی جاذب رقابت می‌کنند (Elella et al., 2019).

افزایش در دسترس‌پذیری مکان‌های جذب روی سطح جاذب (CL-GA/Fe₃O₄) و افزایش مساحت سطح آن در اثر افزایش مقدار، مسئول افزایش مشاهده‌شده در راندمان حذف رنگ می‌باشند. تحقیقات بیشتر نشان می‌دهد که تفاوت قابل توجهی بین میزان حذف رنگ با استفاده از ۱۰۰ میلی‌گرم و ۱۲۵ میلی‌گرم جاذب وجود ندارد. بنابراین، با در نظر گرفتن جنبه اقتصادی، می‌توان نتیجه گرفت که مقدار بهینه جاذب ۱۰۰ میلی‌گرم است، جایی که حداکثر سرعت حذف بدست می‌آید. هنگامیکه مقدار جاذب از مقدار بهینه فراتر می‌رود، درصد حذف رنگ به یک سطح ثابت می‌رسد، زیرا مکان‌های فعال جذب روی سطح جاذب (CL-GA/Fe₃O₄) با مولکول‌های رنگ اشباع می‌شوند.

تأثیر (pH) محلول

مقدار pH محلول بر یونیزاسیون رنگ و جذب کل رنگ در مکان‌های فعال تأثیر می‌گذارد و آن را به یک عامل مهم در تحقیقات جذب سطحی رنگ توسط جاذب تبدیل می‌کند. قابل ذکر است که بار خالص سطح جاذب، مقدار مولکول‌ها یا یون‌های جذب‌شده بر روی جاذب، میزان یونیزاسیون آن‌ها در محلول و توزیع گروه‌های عاملی روی سطح آن که



شکل ۷- اثر pH محلول بر حذف رنگ (شرایط: دما: ۲۵ درجه سانتی گراد، مدت زمان جذب: ۱۵ دقیقه، مقدار جاذب: ۱۰۰ میلی گرم و غلظت اولیه رنگ: ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر (۲۰ میلی لیتر))

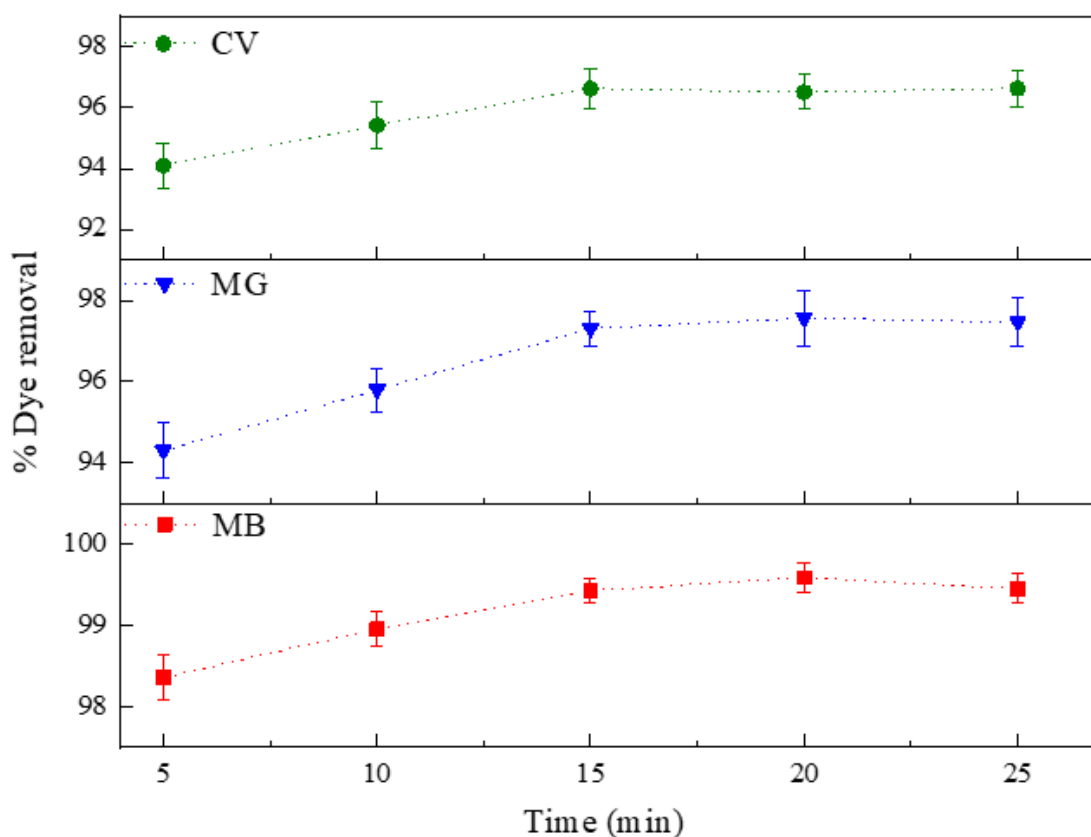
Fig. 7- The effect of pH on color removal (conditions: temperature: 25 °C, adsorption time: 15 min, adsorbent dose: 100 mg and initial concentration of color: 100 mg/liter (20 ml))

زمان تماس بر قابلیت جذب جاذبها بعنوان یک پارامتر بحرانی نیاز دارند. برای اینکه یک جاذب مقرون به صرفه باشد، فرآیند جذب باید سریع باشد. شکل ۸ نشان می دهد که در حالتی که سایر پارامترها (دما ۲۵ درجه سانتی گراد، pH معادل شش، غلظت اولیه رنگ ۱۰۰ ppm (۲۰ میلی لیتر)، مقدار جاذب ۱۰۰ میلی گرم) ثابت نگه داشته می شود جذب رنگ های متیلن آبی، کریستال ویولت و مالاشیت سبز روی سطح جاذب (CL-GA/Fe₃O₄) با افزایش مدت زمان تماس افزایش می یابند. در ضمن، پس از ۲۰ دقیقه، میزان حذف برای متیلن آبی و مالاشیت سبز به حداکثر مقادیر مربوطه یعنی ۹۹/۴۹ درصد و ۹۷/۴۷ درصد می رسد. در مقابل، کریستال ویولت به حداکثر میزان حذف خود ۹۶/۶۲ درصد پس از ۱۵ دقیقه دست یافت. این امر نشان دهنده اشباع کامل مکان های فعال جاذب با مولکول های رنگ است. این اشباع شدن و برهمکنش های جاذبه و دافعه بین مولکول های رنگ جذب شده و باقی مانده در محلول احتمالاً از جذب بیشتر مولکول های رنگ جلوگیری می کند (Rápó and Tonk, 2021).

در مقادیر pH تقریباً خنثی (حدود 6)، یونیزاسیون گروه های کربوکسیل، آمیون های کربوکسیلات را ایجاد می کند که بصورت الکترواستاتیکی رنگ های کاتیونی را جذب می کنند. در نتیجه، جاذب بعنوان یک سطح دارای بار منفی در این pH عمل می کند و جذب رنگ های کاتیونی را امکان پذیر می سازد. توجه شود که کاهش جزئی در حذف رنگ از (pH 6) به (pH 8) مشاهده می شود و به دنبال آن کاهش بارزتری در راندمان حذف رنگ تا (pH 10) مشاهده می گردد. رقابت بین یون های جاذب و هیدروکسیل برای مولکول های رنگی که باید جذب شوند، ممکن است این پدیده را توضیح دهد. همچنین می توان گفت که آنالیت ها در این (pH) دارای بار مثبت کمتری هستند و به همین دلیل راندمان حذف اندکی کاهش می یابد. لازم بذکر است این مطالعه نشان می دهد بدون تنظیم pH هم جاذب توسعه یافته توانایی حذف بیش از ۹۰ درصد رنگ ها را دارد، لذا امکان استفاده صنعتی و بدون نیاز به تنظیم pH برای این جاذب فراهم است.

اثر زمان تماس جاذب

جاذب های موفق برای تصفیه فاضلاب به بررسی دقیق تأثیر



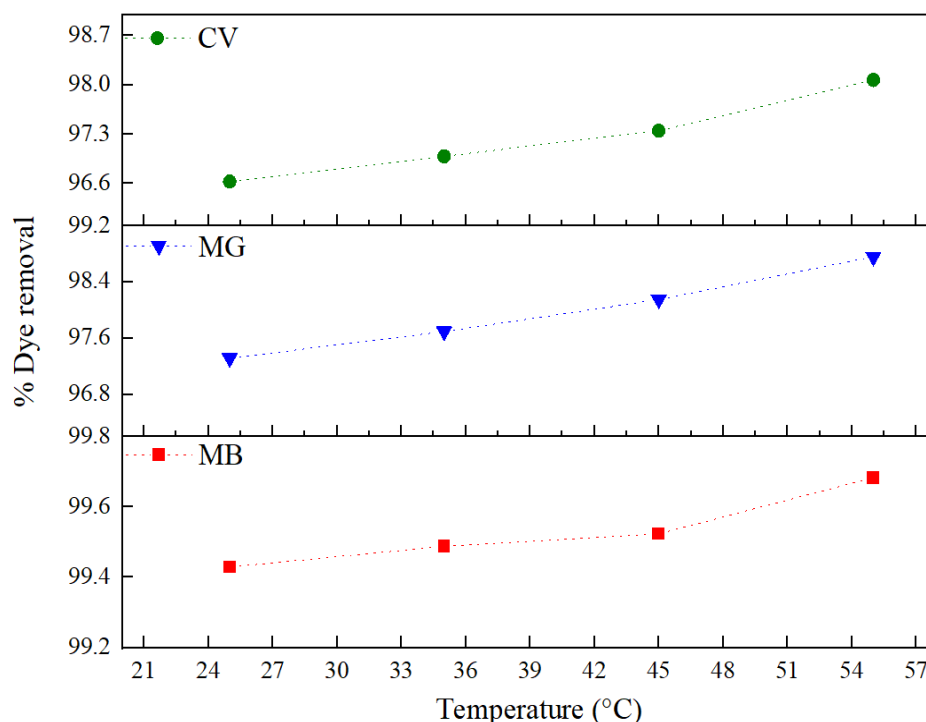
شکل ۸- اثر مدت زمان جذب (شرایط: دما: ۲۵ درجه سانتی‌گراد، مقدار جاذب: ۱۰۰ میلی‌گرم، pH: ۶، و غلظت اولیه رنگ: ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر (۲۰ میلی‌لیتر))

Fig. 8- The effect of adsorption time (conditions: temperature: 25 °C, adsorbent dose: 100 mg, pH: 6, and initial dye concentration: 100 mg/L (20 ml))

کریستال ویولت افزایش می‌یابد که نشان می‌دهد دمای ۵۵ درجه سانتی‌گراد دمای بهینه می‌باشد. قابل ذکر است که رنگ‌هایی با انرژی‌های جنبشی بالاتر می‌توانند در بافت جاذب (CL-GA / Fe₃O₄) منتشر شده و منجر به بهبود راندمان جذب شوند. با افزایش دما، سرعت جذب تشدید می‌شود که نشان‌دهنده یک فرآیند گرماگیر است. پارلانیچی و همکارانش در سال ۲۰۱۹ (Parlayici, 2019) دانه‌های پرلیت پوشش داده‌شده با آلزینات را برای حذف متیلن آبی، مالاویت سبز و کریستال ویولت از محلول‌های آبی در ۲۵ تا ۵۵ درجه سانتی‌گراد استفاده کردند. ویژگی گرماگیر بودن فرآیند جذب توسط داده‌های آن‌ها نشان داد که ظرفیت جذب با افزایش دما افزایش می‌یابد.

اثر دما

شکل ۹ اثر دما را بر درصد جذب رنگ‌های CV، MB و MG توسط جاذب CL-GA / Fe₃O₄ نشان می‌دهد. شرایط اعمالی در هنگام بررسی اثر دما (pH 6)، مدت زمان جذب ۱۵ دقیقه برای کریستال ویولت و ۲۰ دقیقه برای متیلن آبی و مالاویت سبز و غلظت رنگ اولیه (ppm) ۱۰۰ در ۲۰ میلی‌لیتر و مقدار جاذب ۱۰۰ میلی‌گرم می‌باشد. بر اساس یافته‌ها، کارایی جذب رنگ‌های مورد مطالعه با افزایش دمای جذب (از ۲۵ درجه سانتی‌گراد به ۵۵ درجه سانتی‌گراد) افزایش می‌یابد. راندمان جذب از ۹۹/۴۳ درصد به ۹۹/۶۸ درصد برای متیلن آبی، از ۹۷/۳۱ درصد به ۹۸/۷۶ درصد برای مالاویت سبز و از ۹۶/۶۲ درصد به ۹۷/۰۷ درصد برای



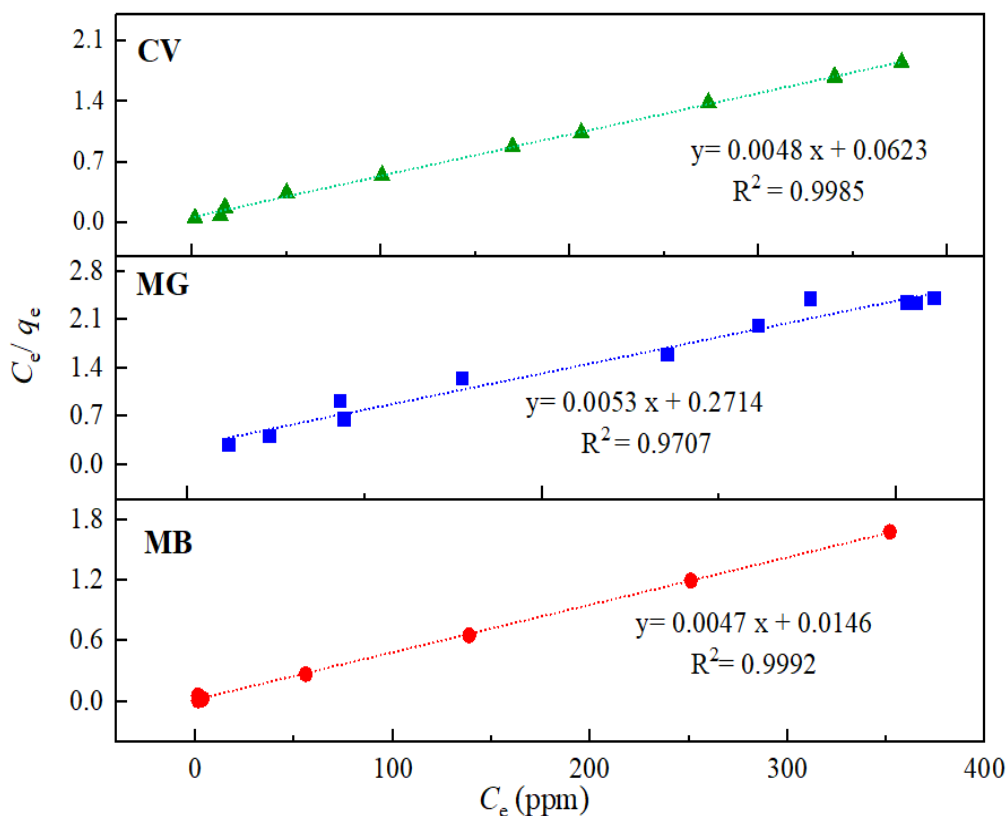
شکل ۹- اثر دما (شرایط: غلظت اولیه رنگ: ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر (۲۰ میلی لیتر)، pH: ۶، مقدار جاذب: ۱۰۰ میلی گرم، مدت زمان جذب: ۲۰ دقیقه برای CV و ۱۵ دقیقه برای MB و MG))

Fig. 9- Effect of temperature (conditions: initial dye concentration: 100 mg/L (20 ml), pH: 6, adsorbent dose: 100 mg, adsorption time: 20 min for MB and MG and 15 min for CV))

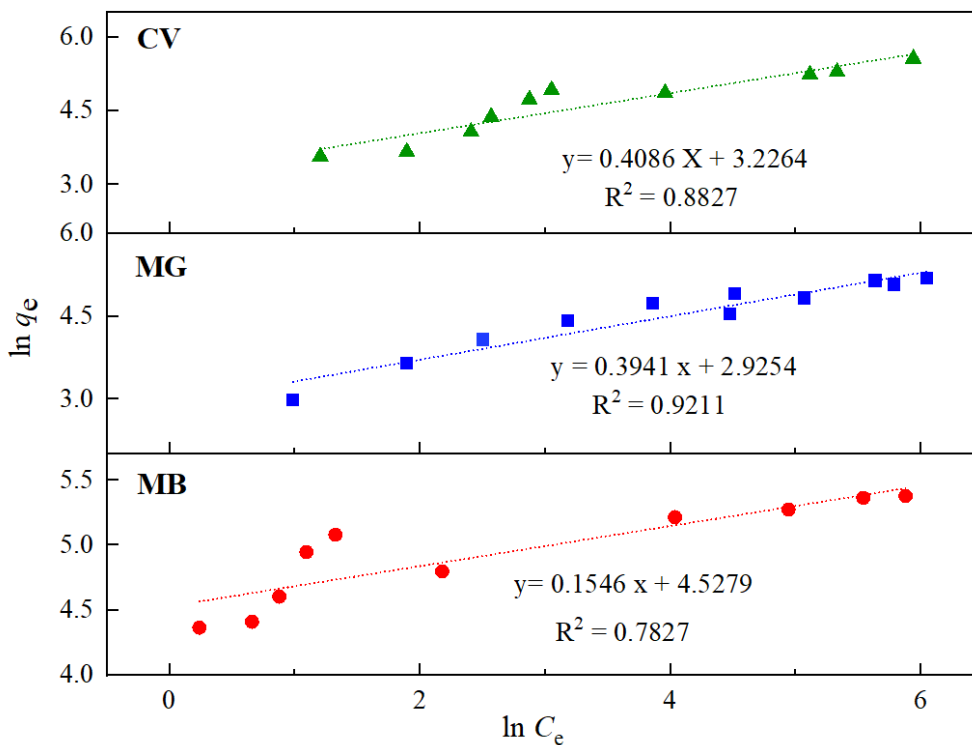
پارامترهای فروندلیچ سرخ‌هایی در مورد رفتار جذب ارائه می‌دهد. اگرچه K_f معیاری برای انرژی نیست اما به ظرفیت بالاتر با مقادیر بزرگ‌تر اشاره می‌کند. بطور مشابه، n منعکس‌کننده توزیع انرژی‌های جذب در سراسر سطح است و به شدت برهمکنش‌ها اشاره می‌کند. مقادیر n بالاتر ($n > 1$) نشان‌دهنده یک فرآیند جذب مطلوب با افزایش برهمکنش بین ماده جذب‌شده و سطح است. برعکس، مقادیر n پایین‌تر ($n < 1$) برهمکنش ضعیف‌تر و انرژی جذب متوسط را نشان می‌دهد. برای رنگ‌های انتخاب شده در این مطالعه، مقادیر n برای هر سه رنگ بالای ۱ است که نشان‌دهنده جذب بهینه می‌باشد. ظرفیت جذب برای MB در مقایسه با سایرین بیشتر و برای MG در مقایسه با سایرین کمتر است، که با مدل لانگمویر همراستا است (Das et al., 2021; Ghaedi, 2021). ثابت‌های جذب بدست‌آمده از ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ همراه با ضریب رگرسیون خطی تحت شرایط ارزیابی شده در شکل‌های ۱۰ و ۱۱ و جدول ۱ ارائه شده‌اند.

ایزوترم‌های جذب و مطالعات سینتیکی

در این مطالعه بیشترین مقدار q_m یا حداکثر ظرفیت جذب (پوشش تک لایه) معادل $(212/77 \text{ mg g}^{-1})$ برای (MB) و کمترین مقدار معادل $(188/68 \text{ mg g}^{-1})$ برای (MG) بدست آمد. این نتایج نشان می‌دهد که (CL-GA/Fe₃O₄) ظرفیت بالایی برای حذف CV و MB ($208/33 \text{ mg g}^{-1}$) را از آب دارد. ثابت K_L در معادله لانگمویر بطور غیرمستقیم قدرت جاذبه بین مولکول‌های جاذب و سطح جاذب را نشان می‌دهد و انرژی درگیر در فرآیند جذب را منعکس می‌کند. مقادیر بیشتر K_L معمولاً بالا بودن انرژی جذب را نشان می‌دهد که به معنای اتصال محکم‌تر بین مولکول‌های رنگ و سطح جاذب است. با توجه به اینکه حداکثر ظرفیت جذب برای MB نیز بالاترین است، مقدار K_L بالا برهمکنش قوی‌تر بین مولکول‌های رنگ MB و جاذب را تأیید می‌کند. این موضوع نشان‌دهنده حذف مؤثرتر MB در مقایسه با دو رنگ دیگر است (Hefne et al., 2008; Pathan et al., 2019).



شکل ۱۰- نمودار ایزوترم لانگمویر جذب MB، MG و CV روی سطح CL-GA / Fe₃O₄.
 Fig. 10- Langmuir isotherm diagram of MB, MG and CV adsorption on CL-GA/Fe₃O₄ surface.



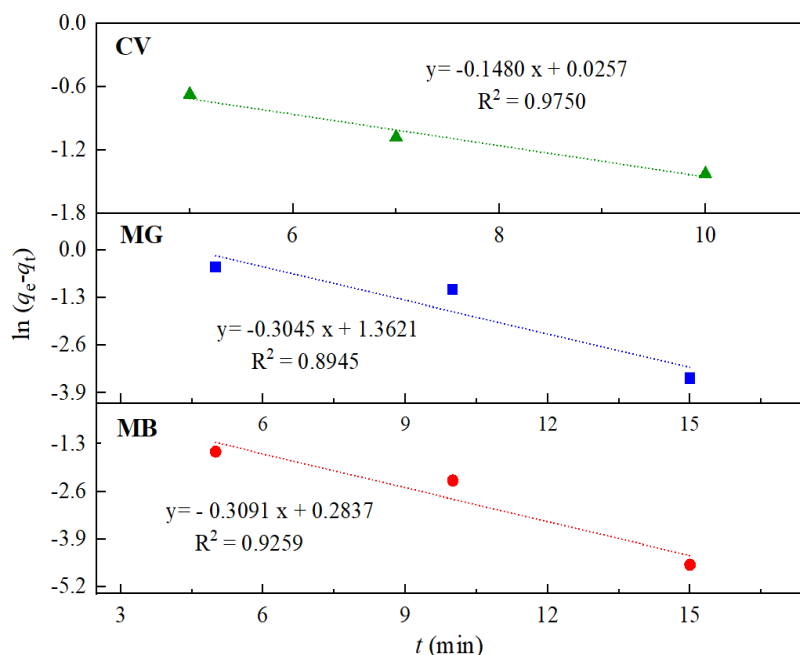
شکل ۱۱- نمودار ایزوترم فروندلیچ جذب MB، MG و CV روی سطح CL-GA / Fe₃O₄.
 Fig. 11- Freundlich isotherm diagram of MB, MG and CV adsorption on CL-GA/Fe₃O₄ surface.

جدول ۱- ثابت‌های جذب بدست‌آمده از مدل‌های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ
Table 1. Adsorption constants obtained from Langmuir and Freundlich isotherm models

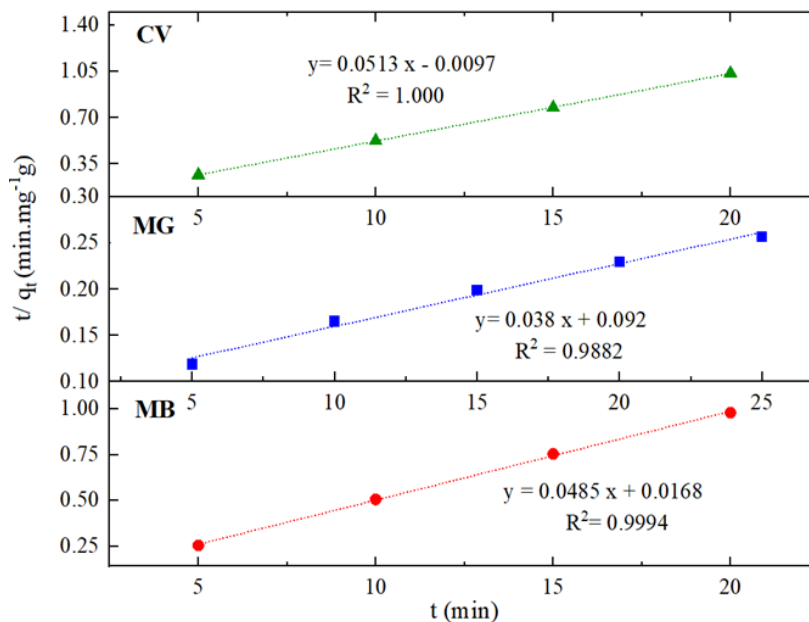
R ²	K _L	q _m (mg. g ⁻¹)	لانگمویر Langmuir
0.999	0.322	212.77	MB
0.971	0.020	188.68	MG
0.998	0.077	208.33	CV
R ²	K _f	N	فروندلیچ Freundlich
0.783	92.555	6.468	MB
0.921	18.642	2.537	MG
0.883	25.189	2.447	CV

جذب می‌باشند. در مدل شبه درجه دوم، جذب شیمیایی بعنوان مرحله محوری ظاهر می‌شود که دلالت بر این دارد که پیوند بین جاذب و جذب‌شونده میزان جذب را کنترل می‌کند. همچنین می‌توان بیان کرد که میزان جذب، بیشتر به ظرفیت جذب بستگی دارد تا به غلظت جاذب (Hubbe *et al.*, 2019). این مطلب برهمکنش‌های قوی بین رنگ و جاذب و همچنین پیچیدگی فرآیند جذب تأکید دارد. قابل توجه است که جذب به یک مرحله منحصربه‌فرد محدود نمی‌شود و شامل فازهای انتشار، تعامل و پیوند شیمیایی می‌باشد. علاوه بر این، افزایش حذف رنگ با افزایش دما (همانطور که در بخش اثر دما مشاهده شد) نشان می‌دهد که پیوندهای شیمیایی با افزایش دما ضعیف می‌شوند و قدرت محدودی دارند (Kajjumba *et al.*, 2018). MB سرعت انتشار آهسته‌تری را در حفره‌های جاذب در مقایسه با سایر رنگ‌ها نشان می‌دهد که این را می‌توان به تعامل قوی‌تر آن با سطح جاذب نسبت داد که نفوذ بیشتر به داخل را محدود می‌کند. جاذب‌های مختلفی بر پایه صمغ عربی به منظور حذف رنگ‌ها تهیه و گزارش شده‌اند که برخی از آنها برای مقایسه با نتایج این مطالعه در جدول ۳ ارائه شده‌اند.

مقایسه مقادیر ضرایب همبستگی مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ، تناسب قوی‌تر داده‌های جذب با مدل لانگمویر را نشان می‌دهد. این نشان‌دهنده مناسب بودن مدل لانگمویر در توصیف دقیق داده‌ها است. از آنجاییکه مدل لانگمویر بر اساس جذب تک‌لایه عمل می‌کند می‌توان استنباط کرد که مولکول‌های رنگ ترجیحاً سطح جاذب را در یک لایه اشغال می‌کنند (Khayyun and Mseer, 2019). پارامترهای ثابت مدل‌های سرعت شبه‌مرتبه اول (PFO)، سرعت شبه‌مرتبه دوم (PSO) در جدول ۲ و شکل‌های ۱۲ تا ۱۳ ارائه شده‌اند. مقادیر k_1 و k_2 که نشان‌دهنده ثابت سرعت شبه‌مرتبه اول و شبه‌مرتبه دوم می‌باشند، سرعت جذب را نشان می‌دهند و برهمکنش بین جاذب و جذب‌شونده را منعکس می‌کنند. مقادیر k_1 و k_2 بالاتر، جذب سریع‌تر را نشان می‌دهند که نشان‌دهنده برهمکنش مطلوب‌تر است. از سوی دیگر، q_e یک پارامتر ضروری است که ظرفیت جذب تعادلی را نشان می‌دهد و حداکثر مقداری را که جاذب می‌تواند در شرایط متعادل نگه دارد، برجسته می‌کند. مقادیر q_e بالاتر در دو مدل شبه‌مرتبه اول و شبه‌مرتبه دوم نشان‌دهنده ظرفیت بالای جاذب برای



شکل ۱۲- مدل شبه درجه اول برای جذب MB، MG و CV توسط CL-GA/Fe₃O₄.
 Fig. 12- Pseudo-first-order model for adsorption of MB, MG and CV by CL-GA/Fe₃O₄



شکل ۱۳- مدل شبه درجه دوم برای جذب MB، MG و CV توسط CL-GA/Fe₃O₄.
 Fig. 13- Pseudo-second-order model for adsorption of MB, MG and CV by CL-GA/Fe₃O₄

جدول ۲- پارامترهای ثابت‌های سرعت شبه‌مرتبه اول (PFO)، ثابت‌های نرخ شبه‌مرتبه دوم (PSO)

Table 2. Constant parameters of pseudo-first-order rate constants (PFO), pseudo-second-order rate constants (PSO)

R ²	q _e (cal)	K ₁	PFO
0.926	1.327	0.309	MB
0.895	3.900	0.305	MG
0.975	1.019	0.148	CV
R ²	q _e (cal)	K ₂	PSO
0.999	20.62	0.140	MB
0.988	26.32	0.016	MG
1.000	19.49	0.268	CV

جدول ۳- جاذب‌های مختلف بر پایه صمغ اصلاح‌شده گزارش‌شده در منابع علمی برای حذف رنگ.
Table 3- Various adsorbents based on modified Gum reported in scientific sources for color removal.

مرجع Reference	حداکثر ظرفیت جذب Maximum adsorption capacity (mg/g)	ایزوترم Isotherm	مدل سینتیکی Kinetic Model	آنالیت Analyte	جاذب Adsorbent
(Sharma, Kaith <i>et al.</i> 2019)	3.06 7.55	الویچ	PFO	MG CV	GA-SA
(Gaurav Sharma, Amit Kumar <i>et al.</i> 2018)	90.90	لانگمویر	PSO	CV	GA-cl-poly(AAm)
(Abu Elella, ElHafeez <i>et al.</i> 2019)	450	لانگمویر	PSO	CV	TMC/XG
(Sharma, Kaith <i>et al.</i> 2019)	-	فردنولچ لانگمویر	PSO	CV EY	Xan-Aca-cl-poly(AAm)
(Liang, He <i>et al.</i> 2019)	184.2	لانگمویر	PSO	GV	CoFe ₂ O ₄ / AC
(Elella, Sabaa <i>et al.</i> 2019)	625	لانگمویر	PSO	CV	XG-PVI
(Jabli, Almalki <i>et al.</i> 2020)	5.8 7.5 6.8 6.5	فردنولچ	PSO	MB	SAB SAB@Ce545 SAB@λ-carr-Cp SAB@CMC MGO/CH
(Gautam, Hooda <i>et al.</i> 2020)	403.78 332.61	لانگمویر	PSO	CV MB	GA-cl-PAM
(Mittal, Morajkar <i>et al.</i> 2020)	766.52	لانگمویر	PSO	MG	(GrA-Psy)-cl-PAA
(Wadhera, Jindal <i>et al.</i> 2020)	16.50	لانگمویر فردنولچ	PSO		GA/AA/AHPS
(Ibrahim, Elkony <i>et al.</i> 2021)	655.2	لانگمویر	PSO	MB	GG/NiWO ₄
(Hussain, Khan <i>et al.</i> 2021)	220.21 170.42	لانگمویر	PSO	PB CV	GG/BC
(Nguyen, Ngwabebhoh <i>et al.</i> 2022)	13.49	فردنولچ	PSO	CV	GG/BC
مطالعه حاضر	212.77 188.68 208.33	لانگمویر	PSO	MB MG CV	CL-GA/Fe ₃ O ₄

نتیجه‌گیری

سینتیک شبه مرتبه دوم و مدل لانگمویر پیروی می‌کند و همچنین با افزایش دما، راندمان جذب افزایش می‌یابد که نشان دهنده یک فرایند گرماگیر و خودبه‌خودی است. نتایج این پژوهش نشان دهنده ارائه یک جاذب جدید و مؤثر در حوزه حذف رنگ‌ها می‌باشد که اهمیت بالایی در حل چالش‌های محیط زیستی دارد. از این رو، بهبود کارایی حذف رنگ‌های مضر با استفاده از CL-GA / Fe₃O₄ بعنوان یک راهکار جدید به محققان و صنعتگران توصیه می‌شود.

سپاسگزاری

از معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه شهید بهشتی برای حمایت از فعالیت‌های پژوهشی قدردانی می‌شود.

پی‌نوشت‌ها

- ¹ Crystal Violet
- ² Methylen Blue
- ³ Malashit Green
- ⁴ Beer-Lambert
- ⁵ Batch adsorption

در این مطالعه، از نانوکامپوزیت CL-GA / Fe₃O₄ بعنوان یک نانوجاذب نوین برای حذف رنگ‌های کاتیونی استفاده شد. در این مسیر، از روش‌های متنوعی از جمله FT-IR، XRD، FESEM، EDX، BET، Zeta potential و VSM برای مشخصه‌یابی کامل جاذب استفاده شد. از طریق FE-SEM مشخص شد که وارد کردن نانوذرات Fe₃O₄ منجر به تغییراتی در مورفولوژی کامپوزیت شده و مواد زبرتر و متخلخل‌تری ایجاد شده است. در ضمن، آنالیز VSM نشان داد جاذب سنتز شده از مغناطش مناسبی برخوردار است و در حضور میدان مغناطیسی به راحتی از محیط آبی جدا خواهد شد. علاوه بر این، پتانسیل زتای مثبت شده برای CL-GA/Fe₃O₄ سطح دارای بار منفی را برای این جاذب نشان داد. نتایج حاصل از این تحقیق نشان داد که CL-GA/Fe₃O₄ بعنوان جاذب، با افزایش غلظت و pH محلول، قابلیت حذف بالاتری دارد. نتایج بدست آمده از مطالعات سینتیکی و ایزوترم‌های جذب سطحی دلالت بر این دارد که فرآیند جذب به ترتیب از

References

منابع

- Abu Elella, M.H., ElHafeez, E.A., Goda, E.S., Lee, S. and Yoon, K.R.J.C., 2019. Smart bactericidal filter containing biodegradable polymers for crystal violet dye adsorption. *Cellulose*. 26, 9179-9206.
- Al-Zuhairi, F.K., Azeez, R.A. and Shakor, Z.M., 2023. Biosynthesis of Fe₃O₄ MNPs from *Vicia faba* L. peels: promising catalyst for enhanced biogas production from wheat straw. *Biomass Conversion and Biorefinery*. <https://doi.org/10.1007/s13399-023-04761-1>.
- Almomani, F. and Bhosale, R.R., 2021. Bio-sorption of toxic metals from industrial wastewater by algae strains *Spirulina platensis* and *Chlorella vulgaris*: Application of isotherm, kinetic models and process optimization. *Science of The Total Environment*. 755, 142654.
- Bayatloo, M.R., Salehpour, N., Alavi, A. and Nojavan, S., 2022. Introduction of maltodextrin nanospheres as green extraction phases: Magnetic solid phase extraction of fluoroquinolones. *Carbohydrate Polymers*. 297, 119992.
- Castro-Cabado, M., Parra-Ruiz, F.J., Casado, A. and Roman, J.S., 2016. Thermal crosslinking of maltodextrin and citric acid. Methodology to control the polycondensation reaction under processing conditions. *Polymers and polymer composites*. 24(8), 643-654.
- Choudhary, S., Sharma, K., Sharma, V. and Kumar, V., 2023. Performance Evaluation of Gum Gellan-Based Hydrogel as a Novel Adsorbent for the Removal of Cationic Dyes: Linear Regression Models. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 15(4), 5942-5953.
- Das, L., Sengupta, S., Das, P., Bhowal, A. and Bhattacharjee, C., 2021. Experimental and Numerical modeling on dye adsorption using pyrolyzed mesoporous biochar in Batch and fixed-bed column reactor: Isotherm, Thermodynamics, Mass transfer, Kinetic analysis. *Surfaces and Interfaces*. 23, 100985.
- De Marco, L., Ramasesha, K. and Tokmakoff, A., 2013. Experimental evidence of Fermi resonances in isotopically dilute water from ultrafast broadband IR spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*. 117(49), 15319-15327.
- Devi, N.A., Nongthombam, S., Sinha, S., Bhujel, R., Rai, S., Singh, W.I. and Swain, B.P., 2020. Correlation Between IV and Bonding Network of Fe₃O₄/rGO Nanocomposite. 2020 IEEE VLSI DEVICE CIRCUIT AND SYSTEM (VLSI DCS), Kolkata, India, pp. 138-141, doi: 10.1109/VLSIDCS47293.2020.9179905.
- Elella, M.H.A., Sabaa, M.W., Abd ElHafeez, E. and Mohamed, R.R., 2019. Crystal violet dye removal using crosslinked grafted xanthan gum. *International Journal of Biological Macromolecules*. 137, 1086-1101.
- Gaurav Sharma, G.S., Amit Kumar, A.K., Naushad, M., García-Peñas, A., Al-Muhtaseb, A., Ghfar, A., Vikrant Sharma, V.S., Tansir Ahmad, T.A. and Stadler, F., 2018. Fabrication and characterization of gum arabic-cl-poly (acrylamide) nanohydrogel for effective adsorption of crystal violet dye. *Carbohydrate Polymers*. 202, 444-453.
- Gautam, D. and Hooda, S., 2020. Magnetic graphene oxide/chitin nanocomposites for efficient adsorption of methylene blue and crystal violet from aqueous solutions. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 65(8), 4052-4062.
- Ghaedi, M., 2021. Adsorption: Fundamental processes and applications. Academic press.
- Gopinathan, R., Kanhere, J. and Banerjee, J., 2015. Effect of malachite green toxicity on non target soil organisms. *Chemosphere*. 120, 637-644.
- Halpern, J.M., Urbanski, R., Weinstock, A.K., Iwig, D.F., Mathers, R.T. and Von Recum, H.A., 2014. A biodegradable thermoset polymer made by esterification of citric acid and glycerol. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. 102(5), 1467-1477.
- Hefne, J., Mekhemer, W., Alandis, N., Aldayel, O. and Alajyan, T., 2008. Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Pb (II) from aqueous solution to the natural and treated bentonite. *International Journal of Physical sciences*. 3(11), 281-288.
- Hubbe, M.A., Azizian, S. and Douven, S., 2019. Implications of apparent pseudo-second-order adsorption kinetics onto cellulosic materials: a review. *BioResources*. 14, 7582-7626.
- Hussain, D., Khan, S.A., Khan, T.A., 2021. Fabrication and characterization of mesoporous guar gum/NiWO₄ nanocomposite for efficient adsorption of phloxine B and crystal violet from aqueous solution and evaluation of its antioxidant activity. *Colloid and Interface Science Communications*. 44, 100488.
- Ibrahim, A.G., Elkony, A.M. and El-Bahy, S.M., 2021. Methylene blue uptake by gum arabic/acrylic amide/3-allyloxy-2-hydroxy-1-propanesulfonic acid sodium salt semi-IPN hydrogel. *International Journal of Biological Macromolecules*. 186, 268-277.
- Ilyas, S., Tahir, D., Abdullah, B. and Fatimah, S., 2019. Structural and bonding properties of honeycomb structure of composite nanoparticles Fe₃O₄ and activated carbon. *Journal of Physics: Conference Series*. 1317, 012058.

- Irianti, F., Sutanto, H., Priyono, P., Wibowo, A., Syahida, A. and Alkian, I., 2021. Characterization structure of Fe₃O₄@PEG-4000 nanoparticles synthesized by co-precipitation method. *Journal of Physics: Conference Series*. 1943, 012014.
- Jabli, M., Almalki, S.G. and Agougui, H., 2020. An insight into methylene blue adsorption characteristics onto functionalized alginate biopolymer gel beads with λ-carrageenan-calcium phosphate, carboxymethyl cellulose, and celite 545. *International Journal of Biological Macromolecules*. 156, 1091-1103.
- Kajjumba, G.W., Emik, S., Öngen, A., Özcan, H.K. and Aydın, S., 2018. Modelling of adsorption kinetic processes-errors, theory and application. *Advanced sorption process applications*, 1-19. DOI: 10.5772/intechopen.80495.
- Khayyun, T.S. and Mseer, A.H., 2019. Comparison of the experimental results with the Langmuir and Freundlich models for copper removal on limestone adsorbent. *Applied Water Science*. 9(8), 170.
- Li, S., 2010. Removal of crystal violet from aqueous solution by sorption into semi-interpenetrated networks hydrogels constituted of poly (acrylic acid-acrylamide-methacrylate) and amylose. *Bioresource Technology*. 101(7), 2197-2202.
- Liang, Y.-D., He, Y.-J., Wang, T.-T. and Lei, L.-H., 2019. Adsorptive removal of gentian violet from aqueous solution using CoFe₂O₄/activated carbon magnetic composite. *Journal of Water Process Engineering*. 27, 77-88.
- Mittal, H., Morajkar, P.P., Al Alili, A. and Alhassan, S.M., 2020. In-situ synthesis of ZnO nanoparticles using gum arabic based hydrogels as a self-template for effective malachite green dye adsorption. *Journal of Polymers and the Environment*. 28, 1637-1653.
- Nejad, A. and Sibert, E.L., 2021. The Raman jet spectrum of trans-formic acid and its deuterated isotopologs: Combining theory and experiment to extend the vibrational database. *The Journal of Chemical Physics*. 154, 064301.
- Nguyen, H.T., Ngwabebhoh, F.A., Saha, N., Saha, T. and Saha, P., 2022. Gellan gum/bacterial cellulose hydrogel crosslinked with citric acid as an eco-friendly green adsorbent for safranin and crystal violet dye removal. *International Journal of Biological Macromolecules*. 222, 77-89.
- Özyonar, F., Gökkuş, Ö. and Sabuni, M.J.C., 2020. Removal of disperse and reactive dyes from aqueous solutions using ultrasound-assisted electrocoagulation. *Chemosphere*. 258, 127325.
- Parlayici, Ş., 2019. Alginate-coated perlite beads for the efficient removal of methylene blue, malachite green, and methyl violet from aqueous solutions: kinetic, thermodynamic, and equilibrium studies. *Journal of Analytical Science and Technology*. 10(1), 1-15.
- Patel, P.N., 2006. Methylene blue for management of ifosfamide-induced encephalopathy. *Annals of Pharmacotherapy*. 40(2), 299-303.
- Pathan, S., Pandita, N. and Kishore, N., 2019. Acid functionalized-nanoporous carbon/MnO₂ composite for removal of arsenic from aqueous medium. *Arabian Journal of Chemistry*. 12(8), 5200-5211.
- Plöhn, M., Escudero-Onate, C. and Funk, C., 2021. Biosorption of Cd (II) by Nordic microalgae: Tolerance, kinetics and equilibrium studies. *Algal Research* 59, 102471.
- Rápó, E. and Tonk, S., 2021. Factors affecting synthetic dye adsorption; desorption studies: a review of results from the last five years (2017–2021). *Molecules*. 26(17), 5419.
- Revellame, E.D., Fortela, D.L., Sharp, W., Hernandez, R. and Zappi, M.E., 2020. Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review. *Cleaner Engineering and Technology*. 1, 100032.
- Sharma, A.K., Kaith, B.S., Bajaj, S., Bhatia, J.K., Panchal, S., Sharma, N., Tanwar, V.J.C. and Biointerfaces, S.B., 2019. Efficient capture of eosin yellow and crystal violet with high performance xanthan-acacia hybrid super-adsorbent optimized using response surface methodology. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 175, 314-323.
- Sharma, A.K., Kaith, B.S., Sharma, N., Bhatia, J.K., Tanwar, V., Panchal, S. and Bajaj, S., 2019. Selective removal of cationic dyes using response surface methodology optimized gum acacia-sodium alginate blended superadsorbent. *International Journal of Biological Macromolecules* 124, 331-345.
- Sharma, G. and Jeevanandam, P., 2013. Synthesis of self-assembled prismatic iron oxide nanoparticles by a novel thermal decomposition route. *RSC advances*. 3(1), 189-200.
- Shi, T.-T., Jiang, X.-Y. and Yu, J.-G., 2023. Efficient and Selective Removal of Organic Cationic Dyes by Peel of Brassica juncea Coss. var. gemmifera Lee et Lin-Based Biochar. *Molecules*. 28(8), 3353.
- Thillainayagam, B.P., Nagalingam, R. and Saravanan, P. (2023). Batch and column studies on removal of methylene blue dye by microalgae biochar. *Biomass Conversion and Biorefinery*. 13(11), 10327-10342.
- Trivedi, M., Patil, S., Shettigar, H., Bairwa, K. and Jana, S., 2015. Effect of biofield treatment on spectral properties of paracetamol and piroxicam. *Chemical Sciences Journal*. 6, 100098.
- Wadhwa, P., Jindal, R. and Dogra, R., 2020. Insight into adsorption kinetics and isotherms for adsorption of methylene blue using gum rosin alcohol/psyllium-

based green adsorbent. Iranian Polymer Journal 29, 501-514.

Yagi, K., Li, P.-C., Shirota, K., Kobayashi, T. and Sugita, Y., 2015. A weight averaged approach for predicting amide vibrational bands of a sphingomyelin bilayer. Physical Chemistry Chemical Physics. 17(43), 29113-29123.

Zolgharnein, J., Feshki, S., Rastgordani, M. and Ravansalar, S., 2022. Simultaneous removal of Basic blue and Toluidine blue O dyes by Magnetic

Fe₃O₄@polydopamine nanoparticle as an efficient adsorbent using derivative spectrophotometric determination and central composite design optimization. Inorganic Chemistry Communications. 146, 110203.



*This page is intentionally
left blank.*