

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

Amirhossein Farsijani, Saeed Nojavan*

Department of Analytical Chemistry and Pollutants, Faculty of Chemistry and Petroleum Sciences

Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

Introduction: The Earth is composed of 75% water, but only 3% of this is freshwater and merely 1% of that is accessible for human consumption. In most instances humans are the ones 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 study 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, Malachite Green, and Methylene Blue 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 was investigated. According to the results, the adsorption capacity of the adsorbent (CL-GA/Fe₃O₄) increased with increasing dye solution concentration, reaching its 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 of 99.49% and 97.47%, respectively, after 20 min. In contrast, CV reached its maximum removal efficiency of 96.62% within a 15-min time frame. In this investigation, it was observed that the Langmuir model showed a significantly better fit to the adsorption data compared to the Freundlich model, indicating its accuracy in describing monolayer adsorption.

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

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 nanoadsorbent (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

حذف رنگ‌های کاتیونی از نمونه‌های آبی با پلیمر صمغ عربی مغناطیسی

امیرحسین فارس‌جانی، سعید نوجوان[†]

گروه شیمی تجزیه و شیمی فیزیک، دانشکده شیمی و نفت، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

سابقه و هدف: زمین از ۷۵ درصد آب تشکیل شده است، اما تنها ۳ درصد آن آب شیرین است و از این مقدار ۱ 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 امکان پذیری اقتصادی و گزینش پذیری 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 به عنوان یک پلیمر طبیعی برای تهیه جاذب استفاده شده است. به منظور افزایش مساحت سطح و استحکام این جاذب طبیعی و همچنین کاهش خلالت آن در آب و یا عبارتی نامحلول سازی آن در آب، اسید سیتربک به عنوان اتصال دهنده عرضی مورد استفاده قرار گرفته است. علاوه بر این، پلیمر بسنتر 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 ۶ 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 به ترتیب ۹۹/۴۹ درصد و ۹۷/۴۷ درصد رسیدند. در مقابل، کریستال ویولت به حداکثر میزان حذف خود ۹۶/۶۲ درصد در یک بازه زمانی ۱۵ دقیقه‌ای رسید. در این بررسی مشاهده گردید که مدل لانگمویر در مقایسه با مدل فروندلیچ، تناسب قابل توجهی

[†] Corresponding Author Email Address: s_nojavan@sbu.ac.ir

نسبت به داده‌های جذب نشان می‌دهد. همچنین در این مطالعه مشخص گردید که داده‌های سینتیکی جذب به‌دست آمده با مدل شبه مرتبه دوم مطابقت دارد.

نتیجه‌گیری: در این تحقیق، از جاذب پلیمری صمغ عربی مغناطیسی (CL-GA/Fe₃O₄) به عنوان 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 اثبات کارآمدی 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

مقدمه

رنگ‌های مصنوعی آلی به سه دسته آنیونی، کاتیونی و غیر یونی تقسیم می‌شوند. چند نمونه از رنگ‌های کاتیونی رایج عبارتند از: کریستال ویولت (CV[‡])، متیلن آبی (MB[§]) و مالاشیت سبز (MG^{**}). متیلن آبی، یک رنگ آروماتیک هتروسیکلیک آبی تیره، به طور گسترده در صنایع مختلف از جمله چرم، پلاستیک، لوازم آرایشی و همچنین به عنوان 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 آنجایی که می‌تواند باکتری‌ها، انگل‌ها و قارچ‌ها را از بین ببرد، در بخش‌های مرتبط با آبروی پروری نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد. مالاشیت سبز به عنوان یک ماده ژنوتوکسیک، جهش‌زا و سرطان‌زا طبقه بندی می‌شود (Gopinathan, Kanhere et al. 2015). بنابراین، قبل از رهاسازی فاضلاب به منابع طبیعی آب، حذف کامل باقی مانده این رنگ‌ها از آب ضروری است. از آنجا که جذب سطحی، روشی آسان، ارزان و سازگار با محیط زیست برای حذف آلایندگی‌های محلول است، به عنوان جایگزینی برای روش‌های پرمصرف انرژی در نظر گرفته می‌شود (Choudhary, Sharma et al. 2023). به طور 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

[‡] Crystal violet

[§] Methylene blue

^{**} Malachite green

کرده است (Zolgharnein, Feshki et al. 2022). صمغ عربی (GA) یک پلی ساکارید شاخه دار و پیچیده است که می‌تواند خنثی یا کمی اسیدی باشد و به صورت نمک اسید پلی ساکاریدی که با کلسیم، منیزیم و پتاسیم ترکیب شده 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, Salehpour et al. 2022): الف) ثابت کردن روی نانومواد مختلف مانند نانوذرات مغناطیسی، دی اکسید تیتانیوم، نانومواد کربنی و غیره؛ ب) ثابت کردن روی تکیه گاه‌های 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 پلی ساکاریدها هستند (Halpern, Urbanski et al. 2014). اسید سیتریک، یک اسید آلی ضعیف با منشا طبیعی، غیر سمی و ارزان است که در طیف وسیعی از صنایع با پلی ساکاریدها واکنش می‌دهد (Castro-Cabado, Parra-Ruiz et al. 2016). در نتیجه، اتصال عرضی شیمیایی صمغ عربی (به عنوان پلیمر) با اسید سیتریک (CA) به عنوان 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) به عنوان 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.

مواد و روش‌ها

مواد

نانوذرات مغناطیسی آهن (Fe₃O₄، ۹۸ درصد، ۲۰ الی ۳۰ نانومتر) از شرکت مواد نانویی تحقیقات ایالات متحده (Houston, USA) خریداری شد. اسید سیتریک بدون آب (CA) و دی سدیم هیدروژن فسفات (Na₂HPO₄) از شرکت فلوکا (Switzerland, Buchs) تهیه شد. صمغ عربی، سود (NaOH)، اسید کلریدریک (HCl)، رنگ مالاشیت سبز (MG، $\lambda_{max} = 617$ نانومتر)، رنگ متیلن آبی (MB، $\lambda_{max} = 664$ نانومتر)، و رنگ کریستال ویولت (CV، $\lambda_{max} = 587$ 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 می شد در تمام محلول سازی ها استفاده شد. برای آزمایش های مختلف در این مطالعه ابتدا محلول مادر (۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر) از هر رنگ تهیه شد و سپس محلول های مورد آزمایش با رقیق کردن محلول مادر به صورت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر در آزمایش استفاده شدند (Özyonar, Gökkuş et al. 2020).

سنتز صمغ عربی پلیمریزه شده با سیتریک اسید (CL-GA)

فرآیند استری شدن به شرح زیر است: مقدار ۸ گرم صمغ عربی (GA)، مقدار ۴ گرم اسید سیتریک (CA) و مقدار ۲/۴ گرم $(\text{Na}_2\text{HPO}_4)$ به عنوان کاتالیزور در ۱۶۰ میلی لیتر آب با درجه خلوص بالا حل شده و تا زمانی که محلولی همگن به دست 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 میلی لیتر آب به مدت ۵ 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, Salehpour et al. 2022).

مغناطیسی کردن پلیمر صمغ عربی

در این مطالعه جهت مغناطیسی کردن (CL-GA)، ۲ گرم (CL-GA) پودر شده و ۲ گرم (Fe_3O_4) در ۲۰۰ میلی لیتر آب اضافه شده و به مدت ۱۰ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفت. سپس به مدت ۳ ساعت بر روی یک همزن مغناطیسی با دور ۷۰۰ همزده شد. در ادامه رسوب حاصل با فیلتراسیون خلاء فیلتر شد. پس از آن، (CL-GA) 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, Urbanski et al. 2014).

روش های مشخصه یابی و تجهیزات

در این پژوهش، مواد با استفاده از ترازوی (3M Mettler) با دقت ۰/۱ میلی گرم وزن شدند. همچنین، pH محلول با استفاده از پی اچ سنج دیجیتال (Metrohm) مدل ۸۲۷ تعیین شد. اندازه گیری های جذب با استفاده از یک طیف سنج دو پرتوی (Thermo Fisher 9423 Alpha Helios Visible-UV) با سل کوارتز جهت گرفتن طیف جذب و تعیین غلظت رنگ های متیلن آبی، مالاشیت سبز و کریستال ویولت انجام شد. در ضمن، به منظور توصیف گروه های عاملی جاذب، طیف بازتاب کلی تضعیف شده مادون قرمز (FTIR-ATR) 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 طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) برای بررسی ترکیب شیمیایی و مورفولوژی سطح جاذب مورد استفاده قرار گرفت. در ضمن، پتانسیل زتا توسط آنالایزر (

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 کره ای ویتگ 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^{□□} ($A = \epsilon bc$)، 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^{□□}

آزمایش جذب دسته‌ای برای حذف سه رنگ (CV، MG، MB) توسط جاذب (CL-GA/Fe₃O₄) 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 مدت‌زمان 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, Nagalingam 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 بر حسب 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 (بر حسب لیتر) و (M) وزن جاذب (بر حسب 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

^{□□} Beer-Lambert

^{□□} Batch adsorption

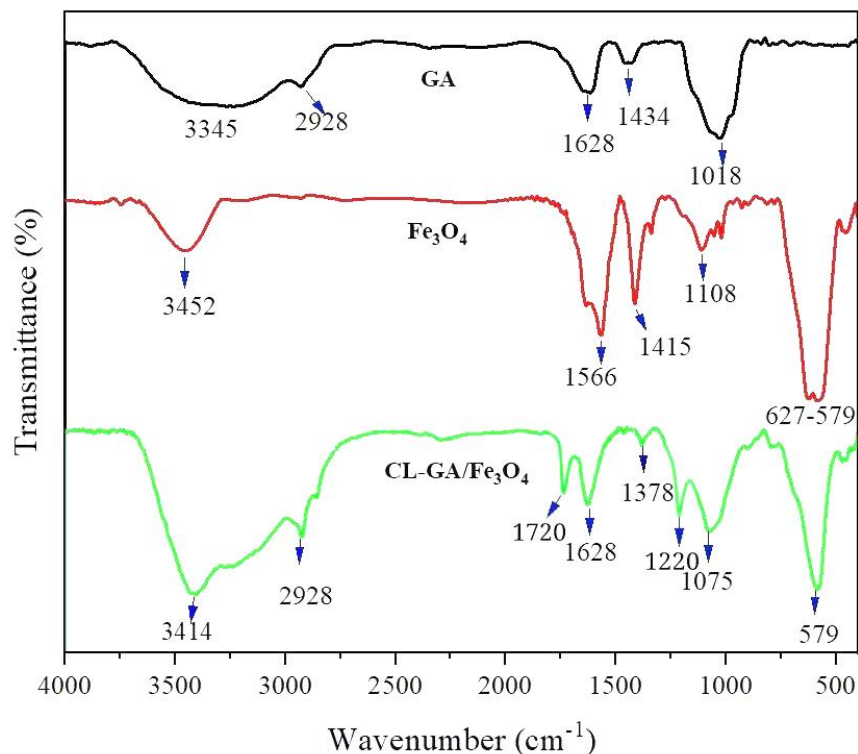
تأثیر می‌گذارند، مورد بررسی قرار گرفتند و شرایط بهینه که بیشترین راندمان جذب را به دست می‌آورند، تعیین شدند. تمام آزمایش‌ها سه بار تکرار شدند و میانگین‌ها ثبت شدند. آزمایشات جذب تحت نور طبیعی روز انجام شدند.

نتایج و بحث

مشخصه‌یابی

طیف سنجی (FTIR)

طیف‌های FTIR صمغ عربی (GA)، مگنتیت (Fe_3O_4) و صمغ عربی دارای اتصال عرضی مغناطیسی شده ($\text{CL-GA/Fe}_3\text{O}_4$) 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, Ramasesha et al. 2013). ارتعاش کششی پیوندهای C-H که در گروه‌های آلکانی یافت می‌شود با ظهور یک پیک در 2928 cm^{-1} تائید می‌گردد. همچنین ارتعاشات کششی پیوندهای C=O که مشخصه گروه‌های کربونیل می‌باشد توسط پیک واضح در 1628 cm^{-1} مشخص می‌شوند (Trivedi, Patil et al. 2015). پیک مشخص در 1018 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 cm^{-1} 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 نشان دهنده پیوند هیدروژنی است. 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 کششی C-O مولکول‌های آلی جذب شده بر روی سطح نانوذرات نسبت داده می‌شود (Devi, Nongthombam et al. 2020). در نهایت محدوده مشخصه ارتعاشات کششی Fe-O در 627 تا 579 cm^{-1} دیده می‌شود که نشان دهنده ساختار شبکه‌ای مگنتیت می‌باشد (Ilyas, Tahir et al. 2019).



شکل ۱- طیف FT-IR صمغ عربی (GA)، مگنتیت (Fe_3O_4) و صمغ عربی دارای اتصال عرضی مغناطیسی شده (CL-GA/ Fe_3O_4)

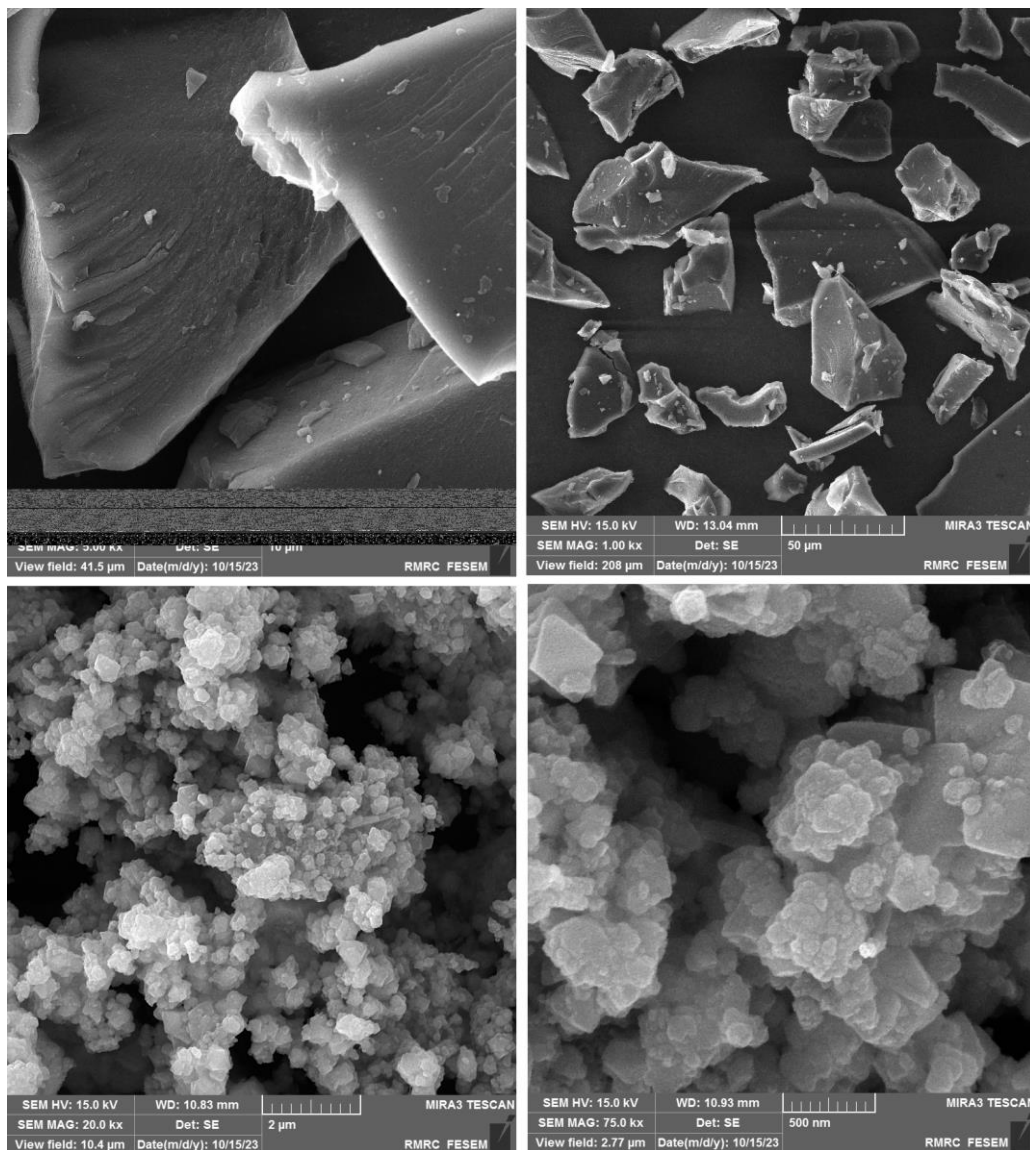
Fig. 1- FT-IR spectrum of Gum Arabic (GA), magnetite (Fe_3O_4) and crosslinked and magnetized Gum Arabic (CL-GA/ Fe_3O_4)

طیف FT-IR صمغ عربی دارای اتصال عرضی مغناطیسی شده (CL-GA/ Fe_3O_4) پیک‌هایی را در 3414 ، 2928 ، 1720 ، 1628 ، 1378 ، 1220 ، 1075 ، $627-579$ ، 579 cm^{-1} نشان می‌دهد. 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, Li et al. 2015). پیک‌های موجود در 2928 و 1628 cm^{-1} می‌تواند نشان دهنده 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، به ویژه در گروه‌های CH_3 (متیل) با ظاهر شدن پیکی در 1378 cm^{-1} اعلام حضور می‌کنند. ارتعاشات کششی C-O که در گروه‌های الکی، 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 نشان دهنده وجود مگنتیت در داخل ماده می‌باشد (Yagi, Li et al. 2015). حضور پیک جذبی در حدود $1628/01$ 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 $1720/53$ و $1720/28$ 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, Escudero-Onate et al.)
(2021).

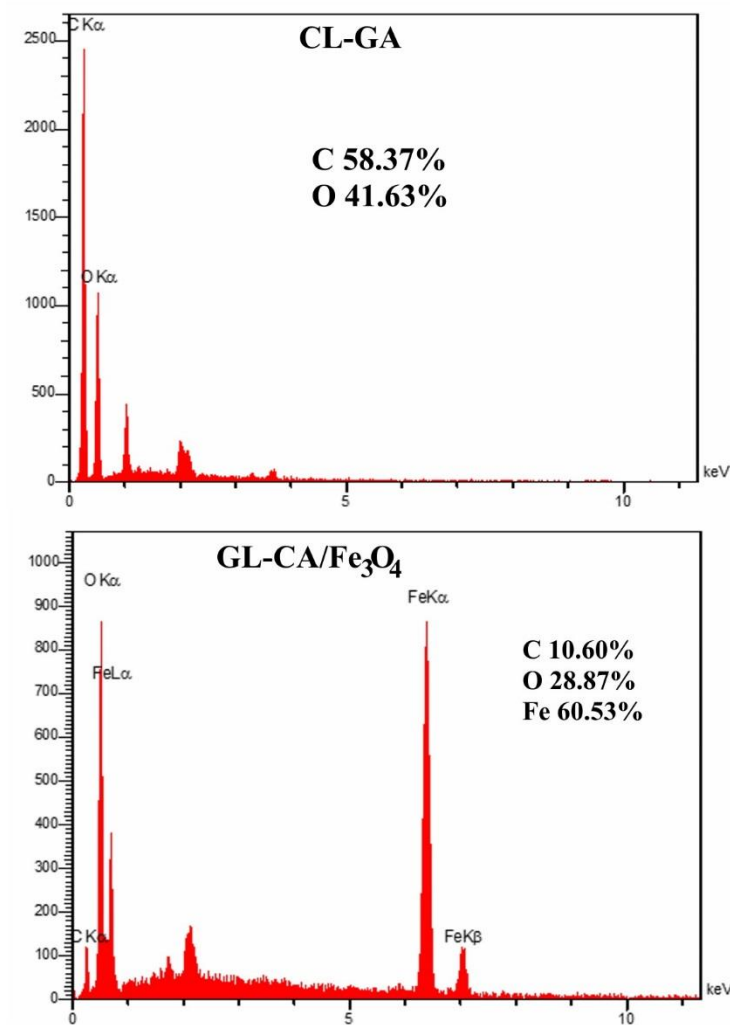
بررسی تصاویر (FESEM)

تصاویر SEM و EDX پلیمر صمغ و پلیمر صمغ مغناطیسی در شکل های 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 (Fe_3O_4) در (CL-GA) در شکل ۳، درصد عناصر C و O به ترتیب به ۱۰/۶۰ درصد و ۲۸/۸۷ درصد کاهش یافت. به‌طور همزمان، نسبت عنصر آهن به ۶۰/۵۳ درصد افزایش یافت. این تغییر نشان می‌دهد که نانوذرات (Fe_3O_4) به‌طور کامل در شبکه پلیمری جاسازی شده‌اند و در نتیجه باعث مغناطیس شدن پلیمر شده است (Irianti, Sutanto et al. 2021, Al-Zuhairi, Azeez et al. 2023). تصاویر (FESEM) جاذب (CL-GA) و ($CL-GA/Fe_3O_4$) در شکل ۲ ارائه شده‌اند. این تصاویر، (CL-GA) را به صورت قطعاتی نامنظم با سطوح صاف و یکنواخت نشان می‌دهند که شیارهای جزئی دارند. با مغناطیسی شدن با نانوذرات (Fe_3O_4)، نانوذرات (Fe_3O_4) منشوری در داخل ماتریس پلیمری جاسازی می‌شوند، همان‌طور که با رنگ روشن‌تر در تصویر مشخص شده است (Sharma and Jeevanandam 2013) قابل ذکر است که، 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)

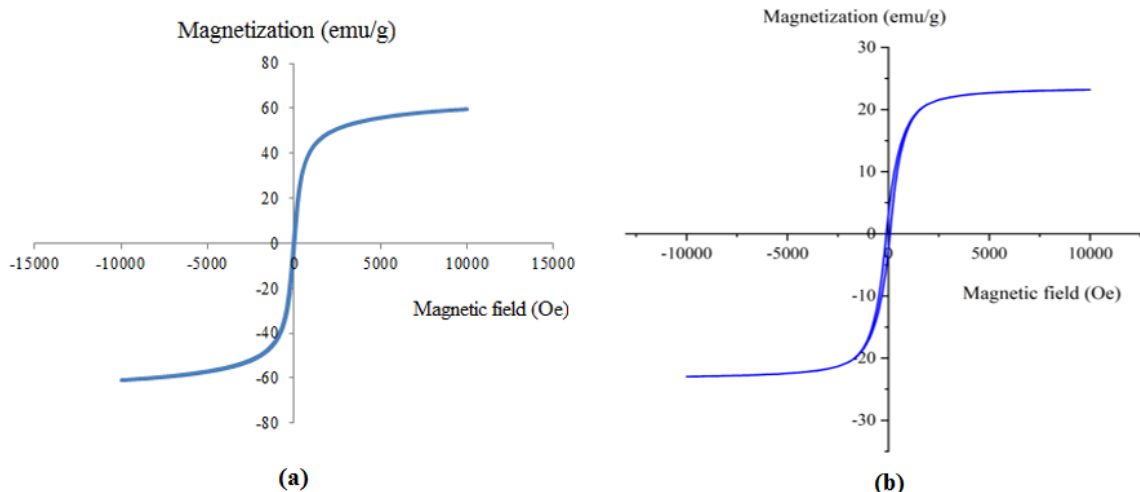


شکل ۳- تصاویر EDX مربوط به CL-GA و CL-GA/Fe₃O₄

Fig. 3- EDX images of CL-GA and CL-GA/Fe₃O₄

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 ۲۳/۴ emug⁻¹ برای جاذب ثبت شد که نشان می‌دهد جاذب دارای خواص مغناطیسی است در حالی که برای نانوذرات آهن تنها این مقدار معادل ۵۷/۴ 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 آهن ربای قوی کفایت می‌کند (Bayatloo, Salehpour et al. 2022, Mufti, Sari et al. 2020).

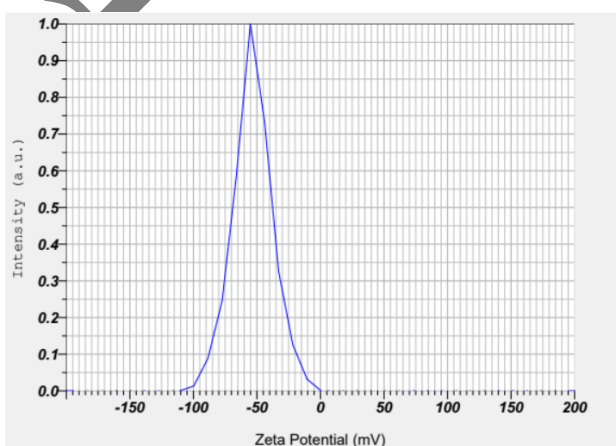


شکل ۴- (a) نمودار VSM مربوط به Fe_3O_4 خالص (b) نمودار VSM مربوط به $CL-GA/Fe_3O_4$

Fig. 4- (a) VSM diagram of pure Fe_3O_4 (b) VSM diagram of $CL-GA/Fe_3O_4$

بررسی پتانسیل زتا

این تحقیق همچنین شامل مطالعه پتانسیل زتا، با اندازه گیری بار الکتریکی روی سطح ذره در یک محیط مایع بود که به طور قابل توجهی بر پایداری ذرات، تجمع و برهمکنش با مواد دیگر، به عنوان بخشی از خصوصیات $(CL-GA/Fe_3O_4)$ تأثیر می گذارد. یافته‌ها (شکل ۵) نشان می دهند 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. به عنوان یک پلیمر آبدوست، (GA) این قابلیت را دارد که یک پروتون آزاد کند و یک بار منفی روی سطح آن ایجاد شود (Shi, Jiang et al. 2023).



شکل ۵- نمودار پتانسیل زتای مربوط به $CL-GA/Fe_3O_4$

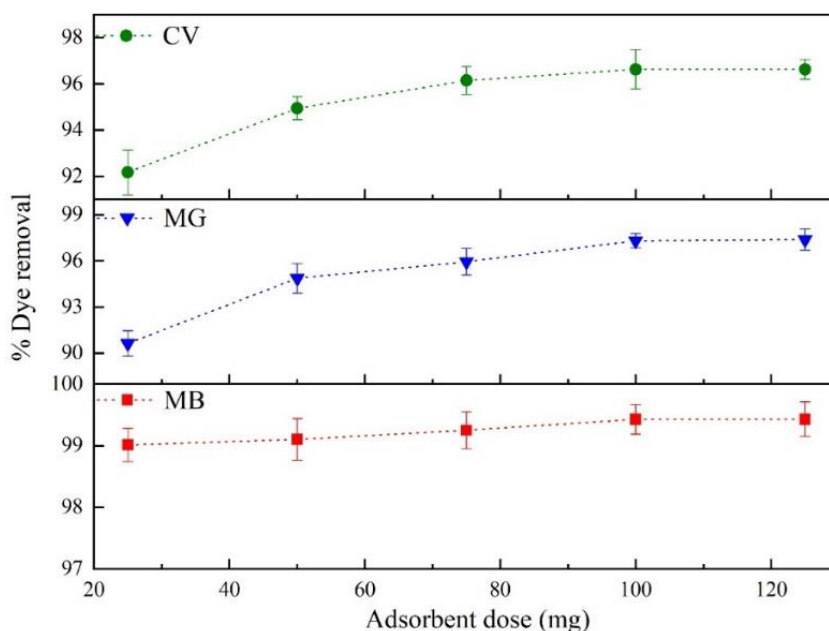
Fig. 5- Zeta potential plot of $CL-GA/Fe_3O_4$

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 زمانی که 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.



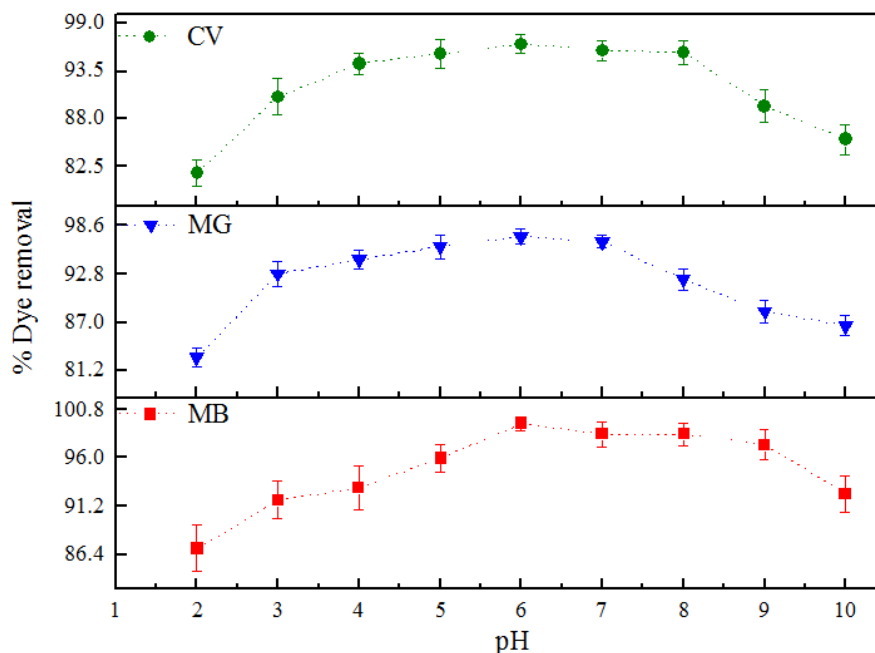
شکل ۶- اثر مقدار جاذب بر حذف رنگ (شرایط: دما: ۲۵ درجه سانتی‌گراد، pH: ۶، زمان جذب: ۱۵ دقیقه، و غلظت اولیه رنگ: ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر (۲۰ میلی‌لیتر))

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))

افزایش در دسترس پذیری مکان‌های جذب روی سطح جاذب (CL-GA/Fe₃O₄) و افزایش مساحت سطح آن در اثر افزایش مقدار، مسئول افزایش مشاهده شده 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 به دست می‌آید. هنگامی که 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 جذب شده بر روی جاذب، میزان یونیزاسیون آن‌ها در محلول و توزیع گروه‌های عاملی روی سطح آن که همگی به مقدار pH محلول وابسته هستند، به طور قابل توجهی بر تعداد مولکول‌ها یا یون‌های جذب شده 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 (MG و CV، MB) افزایش قابل توجهی را با افزایش مقدار pH محلول از ۲ به ۶ 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 (H⁺) 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 به دست می‌آید. از این رو، یون‌های هیدرونیوم به دلیل اندازه کوچک‌تر آن‌ها با رنگ کاتیونی برای جذب بر روی جاذب رقابت می‌کنند (Elella, Sabaa et al. 2019).



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))

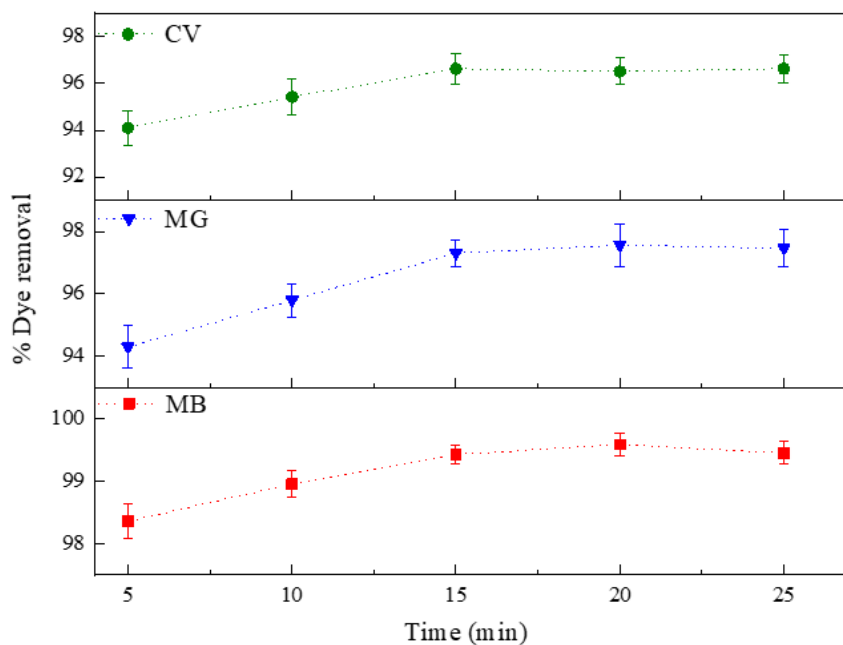
Fig. 7- The effect of pH on color removal (conditions: temperature: 25 °C, adsorption time: 15 min, adsorbent dose: 100 mg and initial concentration of color: 100 mg/liter (20 ml))

در مقادیر pH تقریباً خنثی (حدود 6 pH)، یونیزاسیون گروه‌های کربوکسیل، آنیون‌های کربوکسیلات را آزاد می‌کند که به صورت الکترواستاتیکی رنگ‌های کاتیونی را جذب می‌کنند. در نتیجه، جاذب به‌عنوان یک سطح دارای بار منفی در این pH عمل می‌کند و جذب رنگ‌های کاتیونی را امکان‌پذیر می‌سازد. توجه شود که کاهش جزئی در حذف رنگ از (pH 6) به (pH 8) مشاهده می‌شود و به دنبال آن کاهش بارزتری در راندمان حذف رنگ تا (pH 10) مشاهده می‌گردد. رقابت بین یون‌های جاذب و هیدروکسیل برای مولکول‌های رنگی که باید جذب شوند، ممکن است این پدیده را توضیح دهد. همچنین می‌توان گفت که آنالیت‌ها در این (pH) دارای بار مثبت کمتری هستند و به همین دلیل راندمان حذف اندکی کاهش می‌یابد. لازم بذکر است این مطالعه نشان می‌دهد بدون تنظیم pH هم جاذب توسعه یافته توانایی حذف بیش از ۹۰ درصد رنگ‌ها را دارد، لذا امکان استفاده صنعتی و بدون نیاز به تنظیم pH برای این جاذب فراهم است.

اثر زمان تماس جذب

جاذب‌های موفق برای تصفیه فاضلاب به بررسی دقیق تأثیر زمان تماس بر قابلیت جذب جاذب‌ها به‌عنوان یک پارامتر بحرانی نیاز دارند. برای اینکه یک جاذب مقرون‌به‌صرفه باشد، فرآیند جذب باید سریع باشد. شکل ۸ نشان می‌دهد که در حالتی که سایر پارامترها

(دما ۲۵ درجه سانتی‌گراد، pH معادل ۶، غلظت اولیه رنگ ۱۰۰ ppm (۲۰ میلی‌لیتر)، مقدار جاذب ۱۰۰ میلی‌گرم) ثابت نگه داشته می‌شود جذب رنگ‌های متیلن آبی، کریستال ویولت و مالاویت سبز روی سطح جاذب (CL-GA/Fe₃O₄) با افزایش مدت زمان تماس افزایش می‌یابند. درضمن، پس از ۲۰ دقیقه، میزان حذف برای متیلن آبی و مالاویت سبز به حداکثر مقادیر مربوطه یعنی ۹۹/۴۹ درصد و ۹۷/۴۷ درصد می‌رسد. در مقابل، کریستال ویولت به حداکثر میزان حذف خود ۹۶/۶۲ درصد پس از ۱۵ دقیقه دست یافت. این امر نشان‌دهنده اشباع کامل مکان‌های فعال جاذب با مولکول‌های رنگ است. این اشباع شدن و برهمکنش‌های جاذبه و دافعه بین مولکول‌های رنگ جذب‌شده و باقی‌مانده در محلول احتمالاً از جذب بیشتر مولکول‌های رنگ جلوگیری می‌کند (Rápó and Tonk 2021).



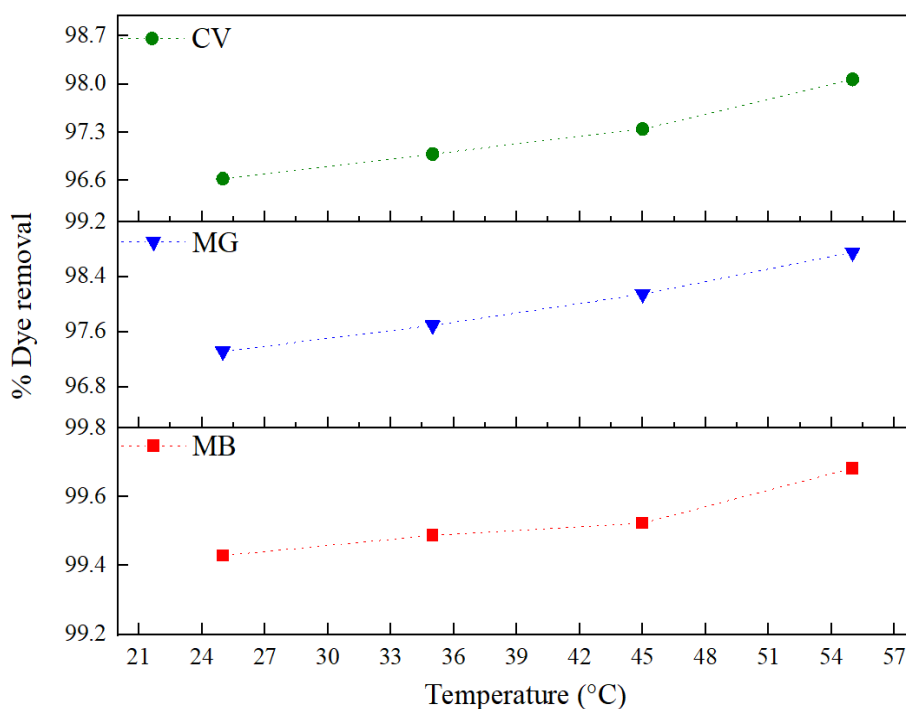
شکل ۸- اثر مدت زمان جذب (شرایط: دما: ۲۵ درجه سانتی‌گراد، مقدار جاذب: ۱۰۰ میلی‌گرم، pH: ۶، و غلظت اولیه رنگ: ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر (۲۰ میلی‌لیتر))

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))

اثر دما

شکل ۹ اثر دما را بر درصد جذب رنگ‌های MB، CV 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 مالاشیت سبز و از ۹۶/۶۲ درصد به ۹۷/۰۷ درصد برای 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. پارلایچی^{۵۵} و همکارانش در سال ۲۰۱۹ (Parlayici 2019) دانه‌های پرلیت پوشش داده‌شده با آلزینات را برای حذف متیلن آبی، مالاشیت 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



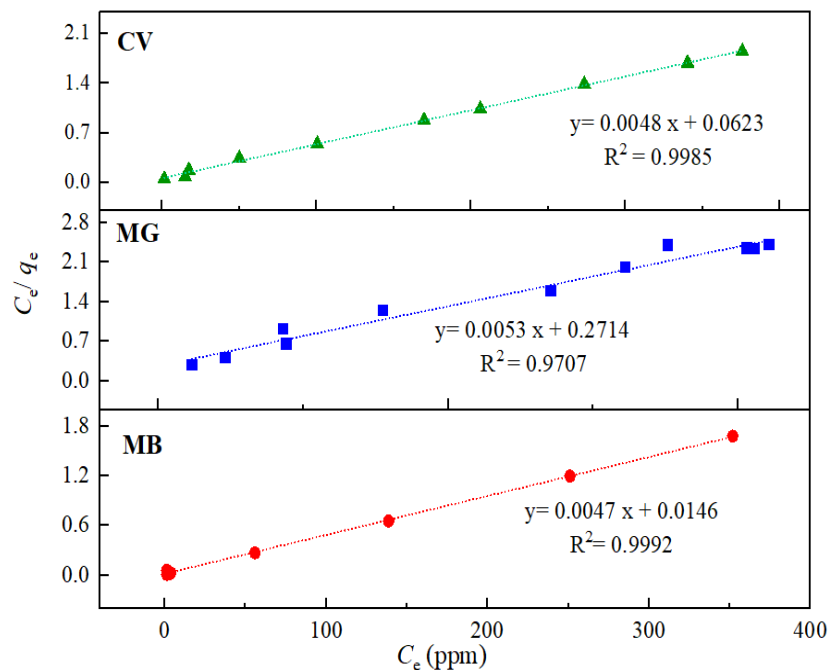
شکل ۹- اثر دما (شرایط: غلظت اولیه رنگ: ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر (۲۰ میلی‌لیتر)، pH: ۶، مقدار جاذب: ۱۰۰ میلی‌گرم، مدت زمان جذب: ۲۰ دقیقه برای MB و MG و ۱۵ دقیقه برای CV)

^{۵۵} Parlayici

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))

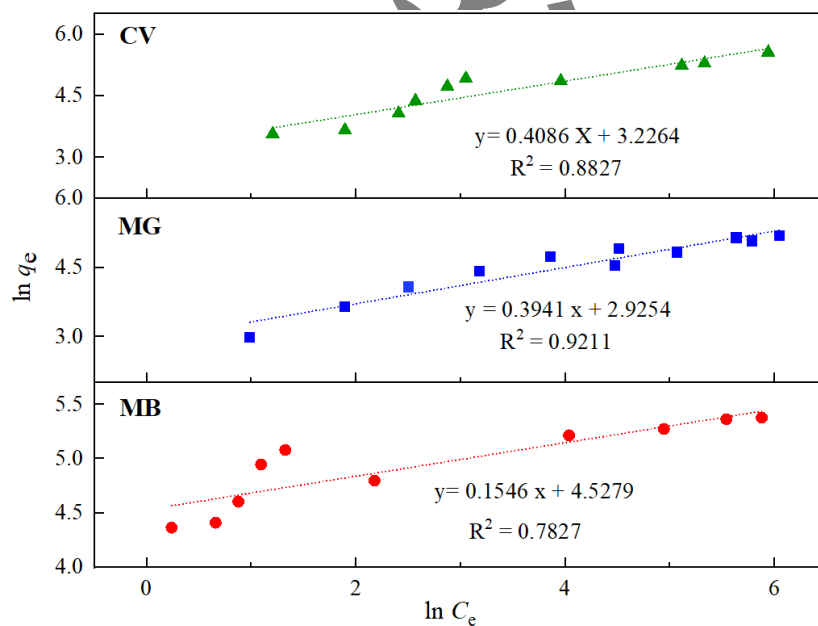
ایزوترم‌های جذب و مطالعات سینتیکی

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 MB و CV $(208/33 \text{ mg g}^{-1})$ را از آب دارد. ثابت K_L در معادله لانگمویر به‌طور 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, Mekhemer et al. 2008, Pathan, Pandita et al. 2019). 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. به‌طور 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, Sengupta et al. 2021, Ghaedi 2021). ثابت‌های جذب به‌دست‌آمده از ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ همراه با ضریب رگرسیون خطی تحت شرایط ارزیابی شده در شکل‌های ۱۰ و ۱۱ و جدول ۱ ارائه شده‌اند.



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.

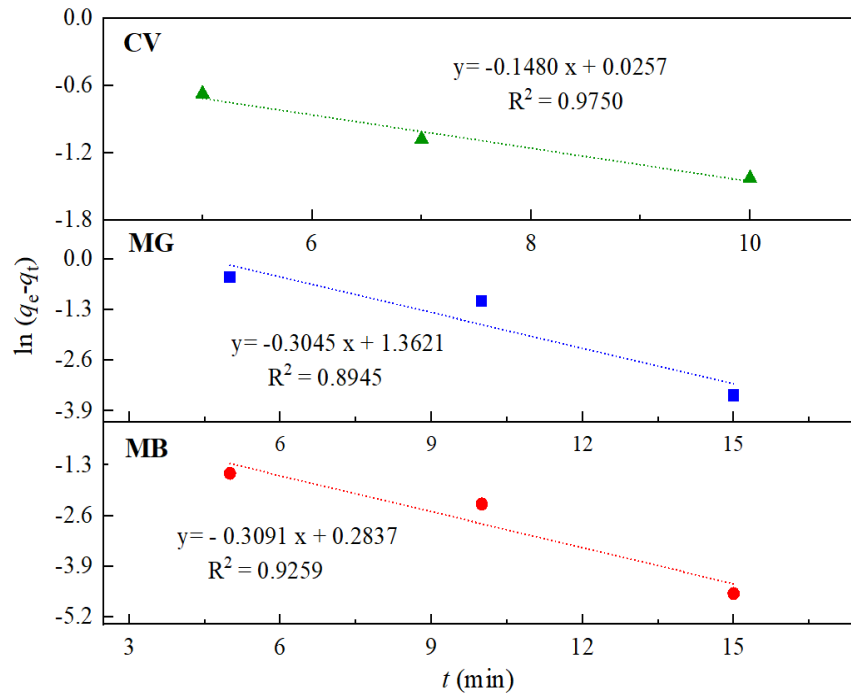
جدول ۱- ثابت‌های جذب به دست آمده از مدل‌های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ

Table 1. Adsorption constants obtained from Langmuir and Freundlich isotherm models

لانگمویر	q_m (mg. g ⁻¹)	K_L	R^2
MB	۲۱۲/۷۷	۰/۳۲۲	۰/۹۹۹
MG	۱۸۸/۶۸	۰/۰۲۰	۰/۹۷۱
CV	۲۰۸/۳۳	۰/۰۷۷	۰/۹۹۸
فروندلیچ	N	K_f	R^2
MB	۶/۴۶۸	۹۲/۵۵۵	۰/۷۸۳
MG	۲/۵۳۷	۱۸/۶۴۲	۰/۹۲۱
CV	۲/۴۴۷	۲۵/۱۸۹	۰/۸۸۳

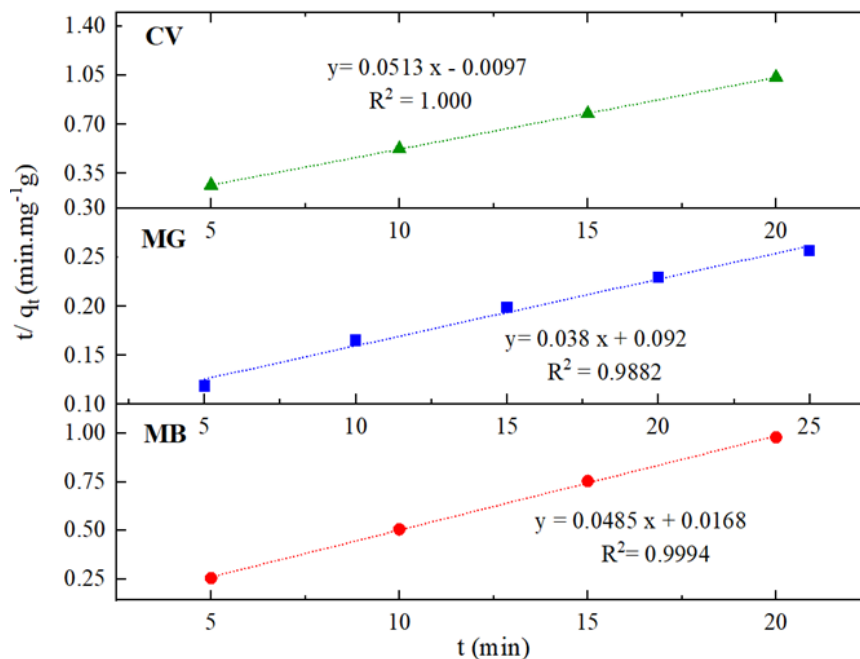
مقایسه مقادیر ضرایب همبستگی مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ، تناسب قوی‌تر داده‌های جذب با مدل لانگمویر را نشان می‌دهد. این نشان‌دهنده مناسب بودن مدل لانگمویر در توصیف دقیق داده‌ها است. از آنجایی که مدل لانگمویر بر اساس جذب تک‌لایه عمل می‌کند می‌توان استنباط کرد که مولکول‌های رنگ ترجیحاً سطح جاذب را در یک لایه اشغال می‌کنند (Khayyun and Mseer 2019). پارامترهای ثابت مدل‌های سرعت شبه مرتبه اول، سرعت شبه مرتبه دوم در جدول ۲ و شکل‌های ۱۲ تا ۱۳ ارائه شده‌اند. مقادیر k_1 و k_2 که نشان‌دهنده ثابت سرعت شبه مرتبه اول و شبه مرتبه 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 شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم نشان‌دهنده ظرفیت بالای جاذب برای جذب می‌باشند. در مدل شبه درجه دوم، جذب شیمیایی به‌عنوان 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 (Revellame, Fortela et al., Hubbe, Azizian 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 منحصر به فرد 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, Emik 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.



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 شبه مرتبه اول (PFO)، ثابت‌های نرخ شبه مرتبه 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
۰/۹۲۶	۱/۳۲۷	۰/۳۰۹	MB
۰/۸۹۵	۳/۹۰۰	۰/۳۰۵	MG
۰/۹۷۵	۱/۰۱۹	۰/۱۴۸	CV
R ²	q _e (cal)	K ₂	PSO
۰/۹۹۹	۲۰/۶۲	۰/۱۴۰	MB
۰/۹۸۸	۲۶/۳۲	۰/۰۱۶	MG
۱/۰۰۰	۱۹/۴۹	۰/۲۶۸	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	حداکثر ظرفیت جذب (mg/g)	ایزوترم	مدل سینتیکی	آنالیت	جاذب
Sharma, Kaith et al.) (2019)	۳/۰۶ ۷/۵۵	الویج	سینتیک مرتبه اول	MG CV	GA-SA
Gaurav Sharma, Amit) (Kumar et al. 2018)	۹۰/۹۰	لانگمویر	PSOD	CV	GA-cl-poly(AAm)
Abu Elella, ElHafeez et) (al. 2019)	۴۵۰ ^a	لانگمویر	PSOD-ID	CV	TMC/XG
Sharma, Kaith et al.) (2019)	-	فردولیج لانگمویر	PSOD-ID	CV EY	Xan-Aca-cl- poly(AAm)
(Liang, He et al. 2019)	۱۸۴/۲	لانگمویر	PSOD	GV	CoFe ₂ O ₄ / AC
(Elella, Sabaa et al. 2019)	۶۲۵	لانگمویر	PSOD-ID	CV	XG-PVI
Jabli, Almalki et al.) (2020)	۵/۸ ۷/۵ ۶/۸ ۶/۵	فردولیج	PSOD	MB	SAB SAB@Ce545 SAB@ λ-carr-Cp SAB@CMC
Gautam, Hooda et al.) (2020)	۴۰۳/۷۸ ۳۳۲/۶۱	لانگمویر	PSOD	CV MB	MGO/CH
Mittal, Morajkar et al.) (2020)	۷۶۶/۵۲	لانگمویر	PSOD	MG	GA-cl-PAM
Wadhera, Jindal et al.) (2020)	۱۶/۵۰	لانگمویر فردولیج	PSOD		(GrA-Psy)-cl-PAA

Ibrahim, Elkony et al.) (2021	۶۵۵/۲	لانگمویر	PSOD	MB	GA/AA/AHPS
Hussain, Khan et al.) (2021	۲۲۰/۲۱ ۱۷۰/۴۲	لانگمویر	PSOD	PB CV	GG/NiWO ₄
Nguyen, Ngwabebhoh et) (al. 2022	۱۳/۴۹	فرندولیج	PSOD	CV	GG/BC

نتیجه گیری

در این مطالعه، از نانو کامپوزیت CL-GA/Fe₃O₄ به عنوان 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 مغناطیس مناسبی برخوردار است و در حضور میدان مغناطیسی براحتی 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 به عنوان 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 سینتیک شبه مرتبه دوم و مدل لانگمویر پیروی می‌کند و همچنین با افزایش دما، راندمان جذب افزایش می‌یابد که نشان دهنده یک فرآیند گرماگیر و خودبه خودی است. نتایج این پژوهش نشان دهنده ارائه یک جاذب جدید و مؤثر در حوزه حذف رنگ‌ها هست که اهمیت بالایی در حل چالش‌های محیط زیستی دارد. از این رو، بهبود کارایی حذف رنگ‌های مضر با استفاده از CL-GA/Fe₃O₄ به عنوان 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.

References

منابع

Abu Elella, M. H., et al. (2019). "Smart bactericidal filter containing biodegradable polymers for crystal violet dye adsorption." 26: 9179-9206.

Al-Zuhairi, F. K., et al. (2023). "Biosynthesis of Fe₃O₄ MNPs from *Vicia faba* L. peels: promising catalyst for enhanced biogas production from wheat straw." *Biomass Conversion and Biorefinery*: 1-13.

Almomani, F. and R. R. J. S. o. t. T. E. Bhosale (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." 755: 142654.

Bayatloo, M. R., et al. (2022). "Introduction of maltodextrin nanosponges as green extraction phases: Magnetic solid phase extraction of fluoroquinolones." *Carbohydrate Polymers* 297: 119992.

Castro-Cabado, M., et al. (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., et al. (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., et al. (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., et al. (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., et al. (2020). Correlation Between IV and Bonding Network of Fe₃O₄/rGO Nanocomposite. 2020 IEEE VLSI DEVICE CIRCUIT AND SYSTEM (VLSI DCS), IEEE.

Elella, M. H. A., et al. (2019). "Crystal violet dye removal using crosslinked grafted xanthan gum." *International Journal of Biological Macromolecules* 137: 1086-1101.

Gaurav Sharma, G. S., et al. (2018). "Fabrication and characterization of gum arabic-el-poly (acrylamide) nanohydrogel for effective adsorption of crystal violet dye".

Gautam, D., et al. (2020). "Magnetic graphene oxide/chitin nanocomposites for efficient adsorption of methylene blue and crystal violet from aqueous solutions." 65(8): 4052-4062.

Ghaedi, M. (2021). *Adsorption: Fundamental processes and applications*, Academic press.

Gopinathan, R., et al. (2015). "Effect of malachite green toxicity on non target soil organisms." *Chemosphere* 120: 637-644.

Halpern, J. M., et al. (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., et al" (٢٠٠٨) .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., et al. (2019). "Implications of apparent pseudo-second-order adsorption kinetics onto cellulosic materials: a review." *BioResources* 14(3.(

Hussain, D., et al. (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." 44: 100488.

Ibrahim, A. G., et al. (2021). "Methylene blue uptake by gum arabic/acrylic amide/3-allyloxy-2-hydroxy-1-propanesulfonic acid sodium salt semi-IPN hydrogel." 186: 268-277.

Ilyas, S., et al. (2019). Structural and bonding properties of honeycomb structure of composite nanoparticles Fe₃O₄ and activated carbon. *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing.

Irianti, F., et al. (2021). Characterization structure of Fe₃O₄@ PEG-4000 nanoparticles synthesized by co-precipitation method. *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing.

Jabli, M., et al. (2020). "An insight into methylene blue adsorption characteristics onto functionalized alginate bio-polymer gel beads with λ-carrageenan-calcium phosphate, carboxymethyl cellulose, and celite 545." 156: 1091-1103.

Kajjumba, G. W., et al. (2018). "Modelling of adsorption kinetic processes—errors, theory and application." *Advanced sorption process applications*: 1-19.

Khayyun, T. S. and A. H. Mseer (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., et al. (2019). "Adsorptive removal of gentian violet from aqueous solution using CoFe₂O₄/activated carbon magnetic composite." 27: 77-88.

Mittal, H., et al. (2020). "In-situ synthesis of ZnO nanoparticles using gum arabic based hydrogels as a self-template for effective malachite green dye adsorption." 28: 1637-1653.

Mufti, N., et al. (2020). Analyses of magnetic properties and crystal size on Fe₃O₄ nanoparticle from local iron sand using PEG as soft template. *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing.

Nejad, A. and E. L. Sibert (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(6).

Nguyen, H. T., et al. (2022). "Gellan gum/bacterial cellulose hydrogel crosslinked with citric acid as an eco-friendly green adsorbent for safranin and crystal violet dye removal." 222: 77-89.

Özyonar, F., et al. (2020). "Removal of disperse and reactive dyes from aqueous solutions using ultrasound-assisted electrocoagulation." 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., et al. (2019). "Acid functionalized-nanoporous carbon/MnO₂ composite for removal of arsenic from aqueous medium." *Arabian Journal of Chemistry* 12(8): 5200-5211.

Plöhn, M., et al. (2021). "Biosorption of Cd (II) by Nordic microalgae: Tolerance, kinetics and equilibrium studies." 59: 102471.

Rápó, E. and S. Tonk (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., et al. "Cleaner Engineering and Technology".

Sharma, A. K., et al. (2019). "Efficient capture of eosin yellow and crystal violet with high performance xanthan-acacia hybrid super-adsorbent optimized using response surface methodology." 175: 314-323.

Sharma, A. K., et al. (2019). "Selective removal of cationic dyes using response surface methodology optimized gum acacia-sodium alginate blended superadsorbent." 124: 331-345.

Sharma, G. and P. Jeevanandam (2013). "Synthesis of self-assembled prismatic iron oxide nanoparticles by a novel thermal decomposition route." *RSC advances* 3(1): 189-200.

Shi, T.-T., et al. (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., et al. (2023). "Batch and column studies on removal of methylene blue dye by microalgae biochar." *Biomass Conversion and Biorefinery* 13(11): 10327-10342.

Trivedi, M., et al. (2015). "Effect of biofield treatment on spectral properties of paracetamol and piroxicam." *Chemical Sciences Journal* 3(6).

Wadhera, P., et al. (2020). "Insight into adsorption kinetics and isotherms for adsorption of methylene blue using gum rosin alcohol/psyllium-based green adsorbent." 29: 501-514.

Yagi, K., et al. (2015). "A weight averaged approach for predicting amide vibrational bands of a sphingomyelin bilayer." *Physical Chemistry Chemical Physics* 17(43): 29113-29123.

Zolgharnein, J., et al. (2022). "Simultaneous removal of Basic blue and Toluidine blue O dyes by Magnetic Fe_3O_4 @polydopamine nanoparticle as an efficient adsorbent using derivative spectrophotometric determination and central composite design optimization." *Inorganic Chemistry Communications*: 110203.