

Synthesis of Magnetic Chitosan/Poly (vinyl alcohol) Fe_3O_4 Nanocomposite and Evaluation of Its Efficiency in Removing Malachite Green Dye from Aqueous Solutions: A Kinetic, Isotherm, and Thermodynamic Analysis Approach

Samira Mehrejedi¹, Ali Yaghoubi², Sakine Shekoohiyan^{3*}

1. M.Sc. in Environmental Engineering (Water and Wastewater Engineering), Faculty of Marine Sciences and Technologies, Islamic Azad University, North Tehran Branch, Tehran, Iran.
2. M.Sc. in Environmental Health Engineering, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.
3. Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

Abstract

Objective: To address health concerns posed by cationic dyes such as malachite green in industrial effluents, this study aimed to synthesize a novel magnetic chitosan/poly (vinyl alcohol) ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CS/PVA}$) nanocomposite via in-situ co-precipitation and evaluate its dye removal efficiency through kinetic, isotherm, and thermodynamic analyses.

Methods: The $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CS/PVA}$ nanocomposite was prepared by immobilizing Fe_3O_4 nanoparticles within a CS/PVA polymer matrix. Characterization was performed using FT-IR, XRD, FE-SEM/EDX, BET, TGA, and VSM. Batch adsorption experiments were conducted at varying pH (3–11), adsorbent dosage (0.2–2 g/L), contact time (5–240 min), initial dye concentration (10–100 mg/L), and temperature (25–45 °C). Equilibrium data were fitted to Langmuir, Freundlich, and Temkin isotherms. Kinetic data were analyzed using pseudo-first-order, pseudo-second-order, and intraparticle diffusion models. Thermodynamic parameters were calculated using the van't Hoff equation.

Results: Fe_3O_4 nanoparticles were uniformly dispersed within the polymer matrix, with crystallite sizes of 11–13 nm, surface area of 66.8 m²/g, and saturation magnetization of 47.6 emu/g. Under optimal conditions (pH=7, dosage=1 g/L, time=120 min), removal efficiency reached 97.7%. Adsorption followed the Langmuir isotherm ($R^2=0.995$) with maximum capacity of 83 mg/g, and pseudo-second-order kinetics ($R^2=0.998$). Thermodynamic analysis revealed spontaneous ($\Delta G^\circ = -6.8$ to -9.5 kJ/mol), endothermic ($\Delta H^\circ = +33.5$ kJ/mol), and entropy-driven ($\Delta S^\circ = +135.1$ J/mol·K) adsorption. After five cycles, the adsorbent retained 87% of its initial efficiency.

Conclusion: The $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CS/PVA}$ magnetic nanocomposite, with high adsorption capacity, rapid kinetics, excellent stability, and easy magnetic separation, is an efficient and cost-effective adsorbent for removing malachite green from aqueous solutions.

Review History

Received: May 4, 2026

Revised: Jun 6, 2026

Accepted: Jun 6, 2026

Keywords

Magnetic nanocomposite;
Chitosan
poly (vinyl alcohol)
malachite gree
adsorption
Langmuir isotherm
pseudo-second-order
kinetics

* Corresponding Author Email: s.shekoohiyan@modares.ac.ir - Tel: (+98)2182884865 - Fax: (+98)2182884580



سنتز نانوکامپوزیت مغناطیسی کیتوسان/پلی (وینیل الکل) Fe_3O_4 و ارزیابی کارایی آن در حذف رنگ مالاشیت سبز از محلول‌های آبی: رویکردی مبتنی بر تحلیل‌های سینتیکی، ایزوترمی و ترمودینامیکی

سمیرا مهره‌جادی^۱، علی یعقوبی^۲، سکینه شکوهیان^{۳*}

۱. کارشناسی ارشد مهندسی محیط زیست (گرایش آب و فاضلاب)، دانشکده علوم و فنون دریایی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال، تهران، ایران.
۲. کارشناسی ارشد بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران.
۳. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران.

چکیده

تاریخچه داوری

هدف: مشکلات زیست‌محیطی ناشی از حضور رنگ‌های کاتیونی نظیر مالاشیت سبز در پساب‌های صنعتی، ضرورت روش‌های کارآمد برای حذف آن‌ها را ایجاب کرده است. هدف این مطالعه، سنتز نانوکامپوزیت مغناطیسی سه‌جزئی جدید بر پایه کیتوسان و پلی‌وینیل الکل ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CS/PVA}$) به روش هم‌رسوبی درجا و ارزیابی کارایی آن در حذف رنگ مالاشیت سبز با رویکردی مبتنی بر تحلیل‌های سینتیکی، ایزوترمی و ترمودینامیکی بود.

کلمات کلیدی

روش‌ها: نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CS/PVA}$ از طریق تثبیت نانوذرات Fe_3O_4 در بستر پلیمری CS/PVA تهیه شد. مشخصه‌یابی جاذب با آنالیزهای FT-IR، XRD، FE-SEM/EDX، BET، TGA و VSM انجام گرفت. آزمایش‌های جذب سطحی ناپیوسته با کنترل pH (۱۱-۳)، دوز جاذب (۲-۰/۲ g/L)، زمان تماس (۲۴۰-۵ min)، غلظت اولیه رنگ (۱۰۰-۱۰ mg/L) و دما (۲۵-۴۵ °C) اجرا شد. داده‌های تعادلی با مدل‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین و داده‌های سینتیکی با مدل‌های شبه‌مرتبه اول، شبه‌مرتبه دوم و نفوذ درون‌ذره‌ای برازش شدند.

نتایج: نانوذرات Fe_3O_4 به طور یکنواخت در ماتریس پلیمری توزیع شده بودند. در شرایط بهینه (pH = ۷، دوز جاذب ۱ g/L و زمان ۱۲۰ min)، راندمان حذف به ۹۷/۷ درصد رسید. جذب از ایزوترم لانگمویر ($R^2 = ۰/۹۹۵$) با ظرفیت بیشینه ۸۳ mg/g و سینتیک شبه‌مرتبه دوم ($R^2 = ۰/۹۹۸$) تبعیت کرد. جذب خودبه‌خودی (ΔG°) از ۸/۶- تا ۵/۹-، گرماگیر ($\Delta H^\circ = +۵/۳۳$) و همراه با افزایش آنتروپی ($\Delta S^\circ = +۱/۳۵$) بود. پس از پنج چرخه، جاذب ۸۷ درصد کارایی اولیه را حفظ کرد.

نتیجه‌گیری: نانوکامپوزیت مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CS/PVA}$ با ظرفیت جذب بالا، سینتیک سریع، پایداری عالی و جداسازی مغناطیسی آسان، جاذبی کارآمد و مقرون‌به‌صرفه برای حذف مالاشیت سبز از محلول‌های آبی است.

* رایانامه نویسنده مسئول: s.shekoohiyan@modares.ac.ir - تلفن: ۰۲۱۸۲۸۸۴۸۶۵ - فکس: ۰۲۱۸۲۸۸۴۵۸۰

۱- مقدمه

کمبود منابع آب شیرین و آلودگی منابع موجود، از چالش‌های جهانی عصر حاضر است (Mekonnen & Hoekstra, 2016). در این میان، تخلیه‌ی پساب‌های صنعتی تصفیه‌نشده به‌ویژه از صنایع نساجی و رنگرزی که تقریباً ۲۰ درصد از آلودگی آب صنعتی جهان را به خود اختصاص می‌دهند، تهدیدی جدی برای سلامت انسان و اکوسیستم‌ها محسوب می‌شود (Al-Tohamy et al., 2022). بیش از ۱۱ تا ۱۵ درصد از تولید سالانه‌ی رنگ‌های مصنوعی جهان، از جمله رنگ‌های کاتیونی مقاوم، بدون تصفیه‌ی کافی وارد محیط‌های آبی می‌شوند (Khan et al., 2024). مالاشیت سبز^۱، رنگی کاتیونی از خانواده‌ی تری‌آریل‌متان، به دلیل مصرف گسترده در صنایع نساجی، کاغذسازی و آبی‌پروری، از جمله آلاینده‌های آلی نگران‌کننده است. حضور این ترکیبات در آب‌ها، با کاهش نفوذ نور، اختلال در فتوسنتز و برهم‌زدن زنجیره‌ی غذایی آبزیان، پیامدهای اکولوژیکی زیان‌باری دارد (Tkaczyk et al., 2020). از منظر بهداشتی، پایداری شیمیایی و ساختار آروماتیک MG منجر به سمیت سلولی و ژنوتوکسیک آن شده است (de Almada Vilhena et al., 2023) و متابولیت حاصل از آن، لکو-مالاشیت سبز^۲، به دلیل قابلیت تجمع زیستی در بافت‌های بدن، می‌تواند وارد چرخه‌ی غذایی انسان شود (Sudova et al., 2007). این مخاطرات سبب ممنوعیت استفاده از MG در آبی‌پروری توسط نهادهای نظارتی شده، اما استفاده‌ی غیرمجاز از آن همچنان یک معضل جهانی باقی مانده است (Jiang et al., 2023). در نتیجه، حذف مؤثر MG از پساب‌های صنعتی، یک ضرورت فوری زیست‌محیطی و بهداشتی است.

از میان روش‌های مختلف تصفیه، جذب سطحی به‌دلیل سادگی طراحی، هزینه‌ی عملیاتی مناسب، بازدهی بالا و عدم تولید محصولات جانبی خطرناک، به‌عنوان یکی از مؤثرترین رویکردها شناخته می‌شود (Crini & Lichtfouse, 2019). در این راستا، توسعه‌ی جاذب‌های جدید با ظرفیت و گزینش‌پذیری بالا، به‌ویژه بر پایه‌ی مواد زیست‌سازگار، بسیار مورد توجه است. کیتوسان^۳، یک بیوپلیمر کاتیونی مشتق از کیتین، به دلیل فراوانی، قیمت پایین، زیست‌تخریب‌پذیری و تراکم بالای گروه‌های عاملی آمینی ($-NH_2$)

و هیدروکسیلی ($-OH$)، یک بستر ایده‌آل برای جذب آلاینده‌های آلی به‌شمار می‌رود که گروه‌های آمینی آن با $pK_a \approx 6/3-6/5$ در pHهای خنثی و اسیدی نقش کلیدی در تعیین بار سطحی ایفا می‌کنند (Karthikeyan et al., 2022). با این حال، حلالیت در محیط‌های اسیدی و استحکام مکانیکی پایین، استفاده از کیتوسان خالص را محدود می‌کند. آمیختن آن با پلیمری مانند پلی‌وینیل الکل^۳، از طریق ایجاد شبکه‌ی پیوند هیدروژنی، استحکام مکانیکی و پایداری شیمیایی ماتریس را به‌طور قابل توجهی افزایش می‌دهد (Khajavian et al., 2020). با این وجود، بازیابی آسان و کم‌هزینه‌ی جاذب از محیط آبی به‌عنوان یک چالش محیط زیستی و اقتصادی کلیدی باقی می‌ماند. رفع این چالش، با گنجاندن نانوذرات ابرپارامغناطیسی (Fe_3O_4) در ساختار جاذب امکان‌پذیر می‌شود. این کار نه تنها جداسازی ساده و سریع جاذب را با اعمال یک میدان مغناطیسی خارجی فراهم می‌کند، بلکه به بهبود سطح ویژه و مکان‌های فعال جذب نیز کمک می‌کند (Wu et al., 2023). در کنار روش جذب سطحی، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) نظیر فتوکاتالیست، ازن‌زنی و امواج فراصوت نیز به‌طور گسترده برای حذف آلاینده‌های آلی از آب و فاضلاب به‌کار رفته‌اند. به‌عنوان نمونه، تخریب فتوکاتالیستی رنگ متیلن بلو با استفاده از نانوذرات اکسید روی سنتز شده، با موفقیت بررسی و فرآیند با روش سطح پاسخ (RSM) بهینه‌سازی شده است (Khataei & Qaderi, 2024). همچنین، کاربرد حلال‌های سبز در یک سیستم جریان پیوسته همراه با بهینه‌سازی RSM، بازدهی بالایی در حذف هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای از خاک را به همراه داشته است (Rabieian & Qaderi, 2023). با این وجود، پیچیدگی عملیاتی، هزینه بالای مواد اولیه یا انرژی مصرفی در برخی از این روش‌ها، توسعه جاذب‌های ارزان، ساده و کارآمد نظیر نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی مبتنی بر زیست‌پلیمرها را کماکان ضروری می‌سازد.

مطالعات پیشین عمدتاً بر نانوکامپوزیت‌های دوجزئی Fe_3O_4/CS با پایداری بازیابی محدود (Li et al., 2021) و یا غشاهای غیرمغناطیسی CS/PVA با فرآیند جداسازی دشوار متمرکز بوده‌اند (Habiba et al., 2017). پژوهش‌های محدودی که سامانه‌ی سه‌جزئی $CS/PVA/Fe_3O_4$ را بررسی کرده‌اند، نیز عمدتاً

^۱ Malachite Green, MG^۲ Chitosan, CS^۳ Poly(vinyl alcohol), PVA

استفاده از پیش‌ماده‌های نمکی آهن شامل کلرید آهن (III) و کلرید آهن (II) و به روش شیمیایی در محیط آزمایشگاهی سنتز شدند. بدین منظور، $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ با نسبت مولی ۲:۱ در آب مقطر حل شده و پس از دگاز کردن با گاز N_2 ، در دمای 75°C با افزودن قطره‌ای NaOH (۱ M) به pH ۱۰/۵ رسانده شد. رسوب سیاه‌رنگ حاصل پس از ۴۵ دقیقه هم‌زدن، با آهنربا جداسازی، شستشو و برای استفاده در مرحله بعد آماده گردید. برای تهیه ماتریس پلیمری، محلول کیتوسان (۲٪ w/v) در اسید استیک (۱٪ v/v) و محلول PVA (۴٪ w/v) در آب مقطر (دمای $85-90^\circ\text{C}$) به‌طور جداگانه آماده شدند. این دو محلول با نسبت حجمی ۱:۱ مخلوط شده و سپس نانوذرات Fe_3O_4 (۱۰٪ وزنی نسبت به کل پلیمر) به آن افزوده و توسط حمام اولتراسونیک (۴۰ kHz) به مدت ۳۰ دقیقه پخش گردید. در ادامه، گلو تار آلدهید (غلظت نهایی ۰/۵٪ v/v) برای شبکه‌ای کردن ساختار افزوده و واکنش به مدت ۴ ساعت در دمای 25°C ادامه یافت. محصول نهایی با آهنربا جداسازی، شستشو و در دمای 60°C خشک شد.

۲-۳- انجام آزمایش‌های جذب ناپیوسته (Batch Adsorption Experiments)

آزمایش‌های جذب در سیستم ناپیوسته با حجم ۵۰ mL از محلول مالا شیت سبز با غلظت‌های اولیه مختلف (۱۰ تا ۱۰۰ mg/L) و مقدار ۰/۵ g از نانوکامپوزیت انجام شد. مخلوطها در شیکر گرمخانه‌ای با سرعت ۱۵۰ rpm و دمای ثابت 25°C قرار داده شدند. اثر پارامترهای عملیاتی با روش تغییر تک‌عاملی بررسی گردید: pH اولیه (۳ تا ۱۱)، دوز جاذب (۰/۲ تا ۲ g/L)، زمان تماس (۵ تا ۲۴۰ min)، دمای سیستم (۲۵ تا 55°C) و غلظت اولیه رنگ (پنج سطح). در فواصل زمانی مشخص، نمونه‌ها برداشته شده و فاز جامد با اعمال میدان مغناطیسی خارجی به سرعت جداسازی گردید. کلیه آزمایش‌ها در سه تکرار انجام و غلظت باقی‌مانده‌ی رنگ با طیف‌سنجی UV-Vis (مطابق بخش ۲-۴) اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری غلظت رنگ مالا شیت سبز با استفاده از طیف‌سنج جذب فرابنفش- مرئی دوپرتوی مدل Unico UV-2100PC (سازنده: Unico Instruments Co., China) مجهز به سیستم اصلاح خط مبنا خودکار انجام شد. بیشینه جذب در طول‌موج ۶۱۷ nm مشاهده شد و این طول‌موج برای تمامی

فاقد یک تحلیل یکپارچه و نظام‌مند از ویژگی‌های ساختاری و عملکردی برای حذف اختصاصی MG هستند. بنابراین، خلأ پژوهشی موجود، ضرورت انجام یک مطالعه‌ی جامع با رویکرد "ساختار-عملکرد" را آشکار می‌سازد. هدف اصلی این مطالعه، سنتز درجا و مشخصه‌یابی نانوکامپوزیت مغناطیسی سه‌جزئی $\text{CS/PVA/Fe}_3\text{O}_4$ و ارزیابی نظام‌مند کارایی آن در حذف مالا شیت سبز از محلول‌های آبی بود. نوآوری این پژوهش در تحلیل هم‌افزای ساختار-عملکرد و ارائه‌ی چارچوبی یکپارچه از سینتیک، ایزوترم و ترمودینامیک فرآیند جذب برای این سامانه‌ی هیبریدی خاص نهفته است.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد شیمیایی و معرف‌های مورد استفاده

در این پژوهش برای سنتز نانوکامپوزیت مغناطیسی و ارزیابی کارایی آن در حذف مالا شیت سبز از محلول‌های آبی، مواد شیمیایی زیر به کار گرفته شدند: کیتوسان (CS؛ وزن مولکولی ۱۰۰-۳۰۰ kDa، درجه دی‌استیلاسیون $\leq 85\%$)، پلی‌وینیل الکل (PVA؛ وزن مولکولی ۱۲۴-۸۵ kDa، درجه هیدرولیز $\leq 99\%$)، مالا شیت سبز (MG؛ فرمول شیمیایی: $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{ClN}_2$ ، وزن مولکولی: ۳۶۴/۹۱ g/mol، کد کاتالوگ: ۳۳۳۷۸۷)، $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ به‌عنوان پیش‌ماده‌های سنتز نانوذرات مغناطیسی که همگی از شرکت Sigma-Aldrich (USA) تهیه شدند. برای انحلال کیتوسان از اسید استیک (۱٪ v/v) و برای شبکه‌ای کردن ساختار پلیمری از گلو تار آلدهید (محلول آبی ۲۵٪) استفاده گردید. تنظیم pH محیط نیز توسط محلول‌های ۰/۱ M HCl و NaOH انجام شد. کلیه محلول‌ها با آب فوق‌خالص با مقاومت ویژه $18/2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ تهیه گردیدند. محلول مادر رنگ MG با غلظت ۱۰۰۰ mg/L در آب فوق‌خالص تهیه و محلول‌های کاری با غلظت‌های مورد نیاز (۱۰ تا ۱۰۰ mg/L) از طریق رقیق‌سازی متوالی آماده شدند.

۲-۲- سنتز نانوکامپوزیت مغناطیسی

نانوکامپوزیت مغناطیسی به روشی دو مرحله‌ای شامل سنتز نانوذرات Fe_3O_4 و تثبیت آن‌ها در ماتریس پلیمری Cs/PVA تهیه گردید. نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) به‌عنوان جزء مغناطیسی نانوکامپوزیت به کار گرفته شدند. این نانوذرات با

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (4)$$

که در آن، $q_{\max}$ بیشینه ظرفیت جذب تک‌لایه‌ای (mg/g) و K_L ثابت لانگمویر (L/mg) می‌باشد. مدل فروندلیچ یک رابطه تجربی است که برای توصیف جذب بر روی سطوح ناهمگن و سیستم‌هایی که در آن‌ها جذب چندلایه‌ای یا برهم‌کنش میان مولکول‌های جذب‌شده محتمل است، توسعه یافته است. فرم غیرخطی و خطی این مدل معادلات (۵) و (۶) هستند:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (6)$$

که K_F ثابت فروندلیچ و n ضریب شدت جذب (بی‌بعد) است. مدل تمکین، برخلاف دو مدل پیشین، اثر برهم‌کنش‌های غیرمستقیم جاذب-جذب‌شونده را در نظر می‌گیرد و فرض می‌کند که گرمای جذب برای تمامی مولکول‌های حاضر در لایه جذب‌شده، به‌صورت خطی با افزایش پوشش سطحی کاهش می‌یابد. فرم خطی این مدل در معادله (۷) ارائه شده است:

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (7)$$

که در آن، $B = RT/b$ ثابت مربوط به گرمای جذب (J/mol) و A ثابت تمکین (L/g) است.

برای تحلیل سینتیکی، مدل شبه‌مرتب اول که توسط لاگرگرن ارائه گردید، فرض می‌نماید که نرخ جذب با تعداد جایگاه‌های خالی متناسب است و عمدتاً برای مراحل آغازین جذب فیزیکی به‌کار می‌رود. فرم خطی آن معادله (۸) است:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (8)$$

که q_t ظرفیت جذب در زمان t (mg/g) و k_1 ثابت سرعت شبه‌مرتب اول (min^{-1}) است. مدل شبه‌مرتب دوم، که توسط هو و مک‌کی توسعه یافته است، مرحله‌ی کنترل‌کننده را واکنش شیمیایی جذب یا تشکیل پیوندهای ظرفیتی می‌داند و به‌صورت معادله (۹) بیان می‌شود:

اندازه‌گیری‌ها به کار رفت. اعتبارسنجی روش با یک منحنی کالیبراسیون خطی در گستره‌ی ۱ تا ۸۰ mg/L ($R^2=0.9992$) صورت پذیرفت و حدود تشخیص و کمی‌سازی به ترتیب ۰/۱۵ و ۰/۵ mg/L تعیین گردید.

۲-۴- محاسبه پارامترهای جذب و مدل‌سازی ریاضی

پس از تعیین غلظت باقیمانده رنگ ملاشیت سبز در محلول با روش طیف‌سنجی UV-Vis، پارامترهای کلیدی عملکرد جاذب شامل ظرفیت جذب تعادلی (q_e) و درصد حذف رنگ ($R\%$) محاسبه گردیدند. ظرفیت جذب تعادلی، که بیانگر مقدار رنگ جذب‌شده بر واحد جرم جاذب در شرایط تعادل ترمودینامیکی است، با استفاده از رابطه (۱) محاسبه شد:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

در این رابطه، C_0 غلظت اولیه (mg/L) با عدم قطعیت $\pm 0.5\%$ ، C_e غلظت تعادلی (mg/L) با عدم قطعیت $\pm 1\%$ ، V حجم محلول (L) با عدم قطعیت $\pm 0.2\%$ و m جرم جاذب (g) با عدم قطعیت $\pm 0.1\%$ است. پارامتر q_e بازتاب مستقیم موازنه جرم بین فاز محلول و فاز جامد است. برای بیان کارایی فرآیند جذب به صورت یک شاخص بی‌بعد و قابل مقایسه، درصد حذف رنگ با استفاده از رابطه (۲) محاسبه شد:

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

در این معادله، $R(\%)$ درصد حذف ملاشیت سبز و C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه و تعادلی رنگ (mg/L) هستند. به‌منظور تبیین سازوکار جذب، داده‌های تعادلی و سینتیکی با مدل‌های ریاضی متنوعی برازش شدند. مدل لانگمویر، که از پایه‌های تئوری جذب سطحی محسوب می‌گردد، بر سه فرض کلیدی استوار است: (۱) جذب به‌صورت تک‌لایه‌ای و محدود به تعداد معینی جایگاه فعال سطحی رخ می‌دهد؛ (۲) سطح جاذب از منظر انرژی همگن بوده و تمامی جایگاه‌های فعال تمایل جذبی یکسانی نسبت به جذب‌شونده دارند؛ و (۳) هیچ‌گونه برهم‌کنش جانبی میان مولکول‌های جذب‌شده در جایگاه‌های مجاور وجود ندارد. فرم غیرخطی و خطی این مدل به‌ترتیب در معادلات (۳) و (۴) ارائه شده است:

نانوذرات در ماتریس پلیمری، از میکروسکوپ الکترونی روبشی FESEM (KYKY EM 3200) و نوع گسیل میدانی آن SEM (Mira 3 XMU, Tescan) استفاده گردید. در ادامه، آنالیز گرمایزنی (TGA) با دستگاه (STA 503 (Bähr Thermoanalyse) استفاده گردید. در ادامه، آنالیز گرمایزنی دمایی $25-800^\circ\text{C}$ تحت اتمسفر نیتروژن، پایداری حرارتی نانوکامپوزیت را مشخص نمود. نهایتاً، خواص مغناطیسی از طریق مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش (VSM) مدل (Lake Shore) 7400 در دمای اتاق اندازه‌گیری شد.

۳- یافته‌ها

۳-۱- مشخصه‌یابی ساختاری، مورفولوژیکی و مغناطیسی نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CS/PVA}$

در گام نخست، شناسایی گروه‌های عاملی و نحوه‌ی اتصال اجزای تشکیل‌دهنده با طیف‌سنجی FT-IR انجام شد (شکل ۱ الف). در طیف مربوط به کیتوسان خالص، باند جذبی پهن و قوی واقع در 3430 cm^{-1} به ارتعاشات کششی هم‌پوشانی‌شده گروه‌های هیدروکسیل ($-\text{OH}$) و آمین ($-\text{NH}_2$) اختصاص دارد. همچنین، پیک‌های شاخص آمید I در 1655 cm^{-1} (ارتعاش کششی $\text{C}=\text{O}$) و آمید II در 1590 cm^{-1} (ارتعاش خمشی $\text{N}-\text{H}$) مؤید حضور واحدهای استامیدی باقی‌مانده در ساختار کیتوسان می‌باشند. در طیف PVA خالص، پیک‌های مشاهده‌شده در 2940 cm^{-1} و 1090 cm^{-1} به ترتیب معرف ارتعاشات کششی نامتقارن پیوندهای $\text{C}-\text{H}$ آلیفاتیک و کششی $\text{C}-\text{O}$ گروه‌های استالی می‌باشند. پس از تشکیل نانوکامپوزیت سه‌جزئی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CS/PVA}$ ، تغییرات قابل‌توجهی در نیم‌رخ طیفی مشاهده گردید. جابه‌جایی باند پهن مربوط به گروه‌های $-\text{OH}$ و $-\text{NH}_2$ به سمت اعداد موجی پایین‌تر (3418 cm^{-1}) همراه با کاهش شدت و پهن‌شدگی آن، شواهد طیف‌سنجی محکمی بر تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی قوی میان گروه‌های عاملی کیتوسان (هیدروکسیل/آمین)، زنجیره‌های PVA (گروه‌های هیدروکسیل) و اتم‌های اکسیژن سطحی نانوذرات Fe_3O_4 می‌باشد. این شبکه پیوند هیدروژنی نه تنها عامل اصلی تقویت پایداری مکانیکی کامپوزیت است، بلکه نقش تعیین‌کننده‌ای در فعال‌سازی سطح جاذب برای

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (9)$$

که k_2 ثابت سرعت شبه‌مرتبه دوم ($\text{g/mg}\cdot\text{min}$) است. نهایتاً، برای تعیین سهم نفوذ درون‌ذره‌ای در کنترل سرعت کلی فرآیند، از مدل وبر-موریس (معادله ۱۰) استفاده گردید:

$$q_t = k_{id} t^{\frac{1}{2}} + C \quad (10)$$

در این رابطه، k_{id} ثابت سرعت نفوذ درون‌ذره‌ای و C ثابت لایه‌ی مرزی است. چنانچه نفوذ درون‌ذره‌ای تنها مرحله‌ی کنترل‌کننده باشد، نمودار q_t بر حسب $t^{1/2}$ باید خطی مستقیم و عبوری از مبدأ مختصات ($C = 0$) باشد. به‌منظور تعیین پارامترهای ترمودینامیکی، ثابت تعادلی ترمودینامیکی (K_c) برای هر دما از رابطه $K_c = q_e/C_e$ استخراج گردید و سپس با بهره‌گیری از معادله کلاسیک ونت‌هوف (معادله ۱۱)، رابطه خطی میان $\ln K_c$ و معکوس دمای مطلق ($1/T$) برقرار شد:

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (11)$$

که در آن R ثابت جهانی گازها ($8.314\text{ J/mol}\cdot\text{K}$) و T دمای مطلق (K) می‌باشد. شیب و عرض از مبدأ خط برازش‌شده بر روی نمودار ونت‌هوف ($\ln K_c$ در برابر $1/T$) به ترتیب مقادیر ΔH° و ΔS° را به دست دادند. متعاقباً، تغییرات انرژی آزاد گیبس استاندارد (ΔG°) برای هر دما با استفاده از معادله گیبس-هلمهولتز (معادله ۱۲) محاسبه گردید:

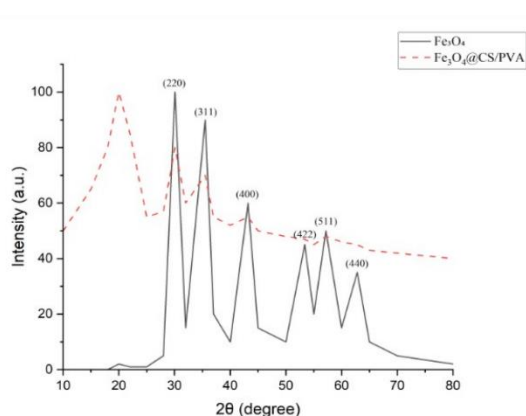
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (12)$$

تمامی برازش‌های ایزوترمی، سینتیکی و ترمودینامیکی با استفاده از نرم‌افزار OriginPro 2024 صورت پذیرفت.

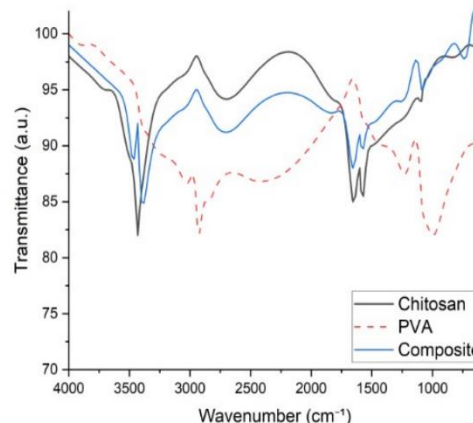
۲-۵- مشخصه‌یابی نانوکامپوزیت سنتز شده

شناسایی گروه‌های عاملی و نحوه برهم‌کنش‌های شیمیایی میان اجزای نانوکامپوزیت با طیف‌سنجی FT-IR (مدل Vector 22, Bruker) در بازه $400-4000\text{ cm}^{-1}$ صورت پذیرفت. ساختار بلوری و حضور فاز مغناطیسی Fe_3O_4 نیز به کمک پراش پرتو ایکس (XRD) با دستگاه GNR MPD 3000 (G.N.R., Italy) تأیید شد. برای مشاهده مستقیم ریخت‌شناسی، اندازه و پراکندگی

¹ Fourier Transform Infrared Spectroscopy



ب



الف

شکل ۱. (الف) طیف‌های FT-IR و (ب) الگوهای پراش XRD نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CS/PVA}$.

پلمیری در محدوده ۱۳–۱۱ nm برآورد گردید. این اندازه ریزدانه، که در محدوده تک‌دامنه بحرانی برای مگنتیت قرار دارد، پیش‌نیاز اصلی برای بروز رفتار ابرپارامغناطیسی در دمای اتاق می‌باشد. علاوه بر قله‌های تیز مربوط به فاز معدنی، ظهور یک هاله پهن و غیرمتقارن در محدوده $2\theta \approx 20^\circ$ ، گواهی بر ماهیت نیمه‌بلورین و عمدتاً آمورف بستر پلیمری CS/PVA است. این فاز آمورف انعطاف‌پذیری لازم برای نفوذ مولکول‌های آلاینده را فراهم می‌آورد (Jawad et al., 2022). الگوی مشاهده‌شده با نتایج گزارش‌شده برای نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی هیبریدی زیست‌پایه در پژوهش‌های اخیر مطابقت کامل دارد (Abdelrahman & Fathy, 2023).

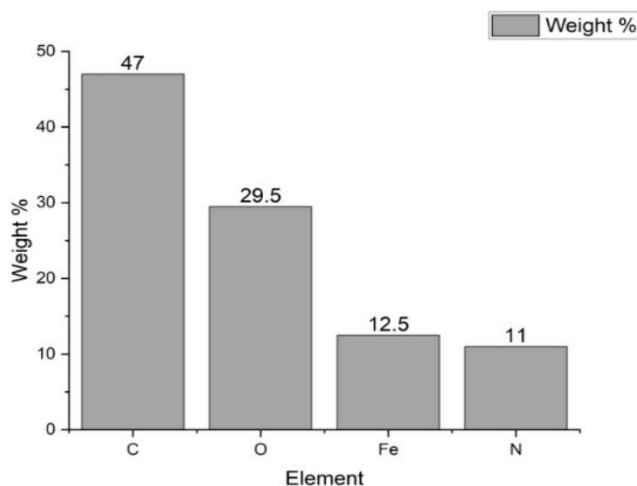
مورفولوژی سطحی و توزیع نانوذرات با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM^2) ارزیابی گردید (شکل ۲ الف). تصاویر میکروسکوپی، پراکندگی نسبتاً یکنواخت نانوذرات Fe_3O_4 کروی شکل را در سرتاسر ماتریس پلیمری CS/PVA به‌وضوح نشان می‌دهند. عدم مشاهده تجمعات بزرگ از ذرات مغناطیسی، حاکی از اثربخشی فرآیند سونیکاسیون و نقش پایدارکنندگی گروه‌های عاملی پلیمرها در جلوگیری از کلوخه‌ای شدن نانوذرات است. مورفولوژی سطح جاذب ساختاری نسبتاً زبر و ناهموار همراه با منافذ نامنظم و میکروحفرات را به نمایش می‌گذارد. این ناهمواری سطحی، نسبت سطح به حجم مؤثر را افزایش داده و تعداد جایگاه‌های فعال در دسترس برای به دام انداختن مولکول‌های رنگ را به‌طور چشمگیری ارتقا می‌بخشد (Abdelrahman & Fathy, 2023).

جذب آلاینده‌ها ایفا می‌کند. حضور موفقیت‌آمیز فاز مغناطیسی نیز با ظهور پیک تیز و مشخص در ناحیه 580 cm^{-1} تأیید می‌شود که به ارتعاش کششی پیوند Fe-O در شبکه بلوری اسپینل مگنتیت نسبت داده می‌شود (Beh et al., 2020). این مجموعه تغییرات طیفی با مکانیسم تشکیل کمپلکس پلیمری-معدنی در نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی بر پایه زیست‌پلیمرها هم‌خوانی کامل دارد (Khajavian et al., 2020; Beh et al., 2020).

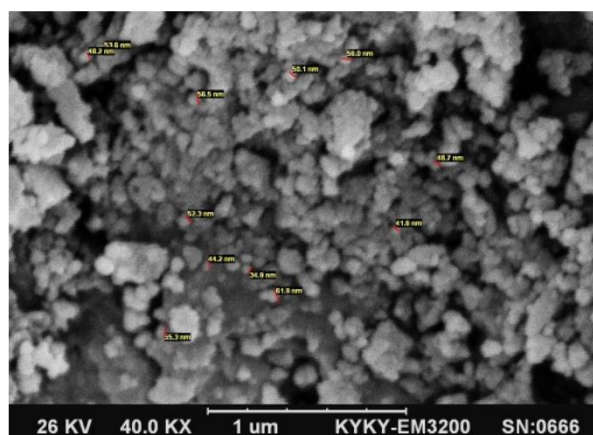
جهت مطالعه‌ی ساختار بلوری و تأیید حضور فاز مغناطیسی، آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD^1) انجام شد (شکل ۱ ب). در الگوی مربوط به نانوذرات Fe_3O_4 ، شش قله پراش مشخص در زوایای 30.1° ، 35.5° ، 43.2° ، 53.4° ، 57.2° و 62.8° مشاهده می‌شود که به ترتیب به صفحات بلوری (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) ساختار اسپینل معکوس مگنتیت (Fe_3O_4) منتسب می‌گردند. تطابق کامل این موقعیت‌ها با کارت استاندارد JCPDS شماره ۱۹-۰۶۲۹، سنتز موفقیت‌آمیز فاز بلوری خالص مگنتیت را بدون حضور ناخالصی‌های متداول نظیر هماتیت ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) تأیید می‌کند. در الگوی پراش نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CS/PVA}$ ، کلیه قله‌های مشخصه مربوط به فاز مگنتیت با اندکی کاهش در شدت و پهن‌شدگی جزئی حفظ شده‌اند. این پدیده مؤید آن است که فرآیند سنتز درجا منجر به پوشش یکنواخت سطح نانوذرات مغناطیسی توسط ماتریس پلیمری CS/PVA گردیده، بدون آنکه تغییری در ماهیت بلورین هسته مغناطیسی ایجاد نماید. با استفاده از معادله شرر و بر مبنای پهنای قله پراش صفحه (۳۱۱)، میانگین اندازه بلورک‌های مگنتیت درون بستر

² Field Emission Scanning Electron Microscopy

¹ X-ray Diffraction



ب



الف

شکل ۲. (الف) تصویر FE-SEM و (ب) طیف EDX نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CS/PVA}$.

برای فراهم‌سازی بستر مناسب جهت پدیده جذب سطحی کافی است. وجود مزوحفرات با قطر میانگین $8/4 \text{ nm}$ یک ویژگی ساختاری حیاتی است، چرا که مسیرهای نفوذ با مقاومت کمتری برای انتقال مولکول‌های حجیم رنگ مالا شیت سبز به سمت جایگاه‌های فعال جذب فراهم می‌آورد و نقش مهمی در بهبود سینتیک جذب ایفا می‌کند (Mittal et al., 2014).

پایداری حرارتی و درصد وزنی اجزای تشکیل‌دهنده نانوکامپوزیت با آنالیز گرماوزنی ($\text{TGA}^3/\text{DTG}^4$) مطالعه شد (الف). نیمرخ تخریب حرارتی سه مرحله کاهش وزن متمایز را نشان می‌دهد: (۱) مرحله نخست ($150-250^\circ\text{C}$): کاهش وزن جزئی در حدود 5% که عمدتاً به دفع رطوبت و مولکول‌های آب جذب‌شده فیزیکی نسبت داده می‌شود. (۲) مرحله دوم ($250-380^\circ\text{C}$): کاهش وزن عمده و سریع ناشی از تخریب حرارتی زنجیره‌های اصلی بیوپلیمری شامل شکست پیوندهای گلیکوزیدی کیتوسان و حذف گروه‌های جانبی هیدروکسیل از اسکلت PVA می‌باشد. (۳) مرحله سوم (بالا تر از 500°C): پلاتو پایانی که عمدتاً به باقی‌مانده کربنی حاصل از تجزیه پلیمرها و اکسید آهن پایدار (Fe_3O_4) مربوط می‌شود. میزان خاکستر باقی‌مانده در دمای 800°C حدود 42% درصد وزنی اندازه‌گیری شد که این مقدار به‌طور قابل‌توجهی بیش از پلیمرهای خالص CS و PVA است و حضور تقریبی 40% درصد وزنی فاز معدنی Fe_3O_4 را

صحت تثبیت فاز معدنی در بستر پلیمری و خلوص عنصری جاذب نیز به کمک طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX^1) تأیید گردید (شکل ۲ ب). طیف EDX حضور عناصر کلیدی مورد انتظار شامل آهن (Fe)، اکسیژن (O)، کربن (C) و نیتروژن (N) را با درصدهای وزنی تقریبی به ترتیب $12-13\%$ ، $29-30\%$ ، $46-47\%$ و $11-10\%$ تأیید می‌کند. حضور پیک مشخص نیتروژن به‌عنوان امضای عنصری گروه‌های آمینی ($-\text{NH}_2$) موجود در کیتوسان و مشاهده پیک‌های قوی آهن، گواه محکمی بر تشکیل موفقیت‌آمیز ساختار هیبریدی نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CS/PVA}$ با توزیع عنصری همگن می‌باشد.

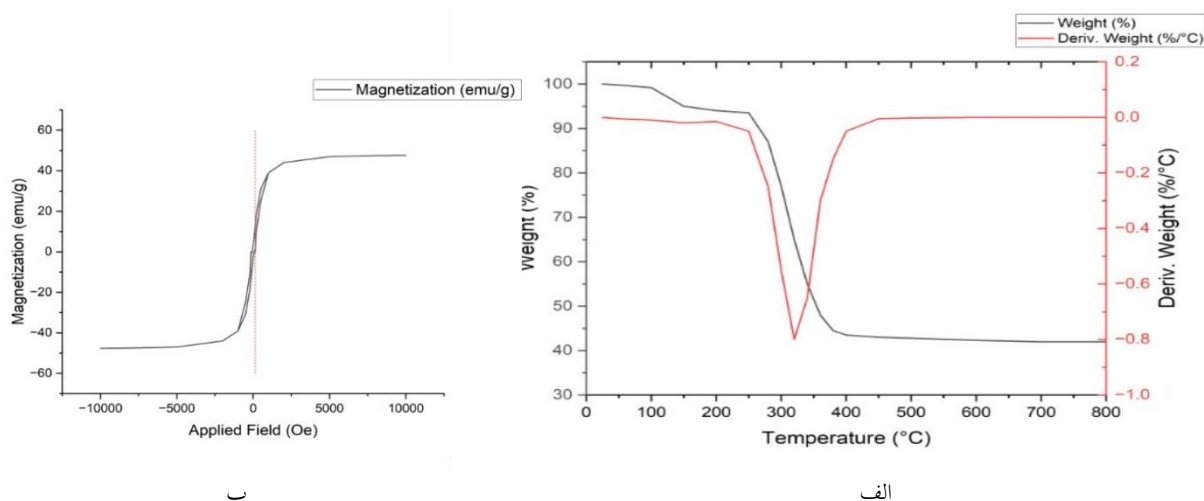
ویژگی‌های بافت‌شناسی جاذب با استفاده از ایزوترم جذب-واحد جذب نیتروژن در دمای 273 K ارزیابی شد. براساس طبقه‌بندی IUPAC، ایزوترم به‌دست‌آمده از نوع IV با حلقه هیستریزس نوع H3 شناسایی گردید. این مشخصه ایزوترمی، گویای وجود ساختارهای مزومتخلخل به‌همراه حفرات شکاف‌مانند ناشی از تجمع لایه‌ای ذرات پلیمری است. تحلیل کمی داده‌ها به روش BET^2 نشان داد که سطح ویژه، حجم کل حفرات و میانگین قطر حفرات نانوکامپوزیت به ترتیب برابر با $66/8 \text{ m}^2/\text{g}$ ، $66/8 \text{ cm}^3/\text{g}$ و $0/14 \text{ nm}$ می‌باشد. اگرچه سطح ویژه این نانوکامپوزیت نسبت به نانوذرات Fe_3O_4 توده‌ای کمتر است، اما میزان سطح ویژه ثبت‌شده به‌طور قابل‌توجهی از سطح ویژه بیوپلیمرهای خالص بالاتر بوده و

¹ Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy

² Brunauer-Emmett-Teller method for surface area and porosity analysis

³ Thermogravimetric Analysis

⁴ first derivative curve of TGA



شکل ۳. (الف) منحنی‌های TGA/DTG و (ب) منحنی مغناطش VSM نانوکامپوزیت Fe₃O₄@CS/PVA

عملیاتی و جلوگیری از آلودگی ثانویه ناشی از باقی ماندن نانوذرات در پساب تصفیه شده محسوب می‌گردد (Karthikeyan et al., 2022; Zhu et al., 2012). در مجموع، نتایج مشخصه‌یابی چندبعدی، سنتز موفق یک جاذب مغناطیسی هیبریدی با گروه‌های عاملی پرچگالی، ساختار مزومختلخل بهینه، پایداری حرارتی مطلوب و خاصیت ابرپارامغناطیسی کافی را تأیید نمود که بستری ایده‌آل برای جذب مؤثر آلاینده‌های کاتیونی فراهم می‌آورد.

۳-۲- بررسی اثر پارامترهای عملیاتی بر حذف مالاشیت سبز

pH به‌عنوان یکی از تعیین‌کننده‌ترین عوامل، هم‌زمان بار سطحی جاذب، درجه یونیزاسیون گروه‌های عاملی و گونه‌های شیمیایی رنگ را تحت تأثیر قرار می‌دهد. اثر pH اولیه در محدوده ۳ تا ۱۱ مطالعه شد (شکل ۴ الف)). نتایج بیانگر وابستگی شدید راندمان حذف به pH بود؛ به‌گونه‌ای که در pH=۳، راندمان به کمینه مقدار خود (۲۳٪/۸ ± ۲/۴) رسید. این کاهش شدید در محیط‌های اسیدی به پروتوناسیون گسترده گروه‌های آمینی (-NH₂) کیتوسان نسبت داده می‌شود که با ایجاد بار سطحی مثبت (-NH₃⁺) موجب دفعه الکترواستاتیکی با مولکول‌های کاتیونی MG⁺ و رقابت یون‌های H⁺ برای جایگاه‌های فعال می‌گردد (Karthikeyan et al., 2022). با افزایش pH به سمت ناحیه خنثی، کاهش درجه پروتوناسیون، سطح جاذب را به تدریج برای جذب الکترواستاتیک مساعدتر ساخت، به‌طوری که بیشینه راندمان در محدوده ۶/۵ تا ۷ حاصل گردید. در این شرایط بهینه، درصد حذف به ۹۷/۷ ± ۱/۲٪

در ساختار نانوکامپوزیت تأیید می‌کند. جابه‌جایی دمای بیشینه تخریب (T_{max}) به سمت دماهای بالاتر نسبت به CS/PVA خالص، دلیلی آشکار بر بهبود پایداری حرارتی کامپوزیت در اثر شبکه‌ای شدن پلیمرها و حضور پرکننده معدنی Fe₃O₄ است (Zare et al., 2024).

در نهایت، خواص مغناطیسی جاذب با استفاده از مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش (VSM^۱) در دمای اتاق ارزیابی گردید (شکل ۳ ب)). حلقه هیستریزس باریک با میدان وادارندگی ناچیز (H_c ≈ ۱۳۲ Oe) و مغناطش باقی‌مانده بسیار کوچک (Mr^۲ ≈ ۳/۲ emu/g)، رفتار ابرپارامغناطیسی ذرات Fe₃O₄ را درون ماتریس پلیمری تأیید می‌کند. این ویژگی تضمین می‌نماید که نانوکامپوزیت تنها در حضور یک میدان مغناطیسی خارجی به سرعت تجمع می‌یابد، اما به محض حذف میدان، به راحتی در محلول آبی بازپخش می‌گردد. حداکثر پاسخ مغناطیسی (Ms^۳) برای نانوکامپوزیت برابر با ۴۷/۶ emu/g به دست آمد. اگرچه این مقدار در قیاس با نانوذرات Fe₃O₄ برهنه کمتر است، که این کاهش به دلیل پوشش غیرمغناطیسی بستر پلیمری منطقی و قابل انتظار است، اما میزان Ms حاصله همچنان برای جداسازی سریع و کامل فاز جامد از فاز مایع ظرف چند ثانیه با یک آهنربای تجاری ساده کاملاً کافی است. این قابلیت، نقطه عطفی در کاهش هزینه‌های

^۱ Vibrating Sample Magnetometry

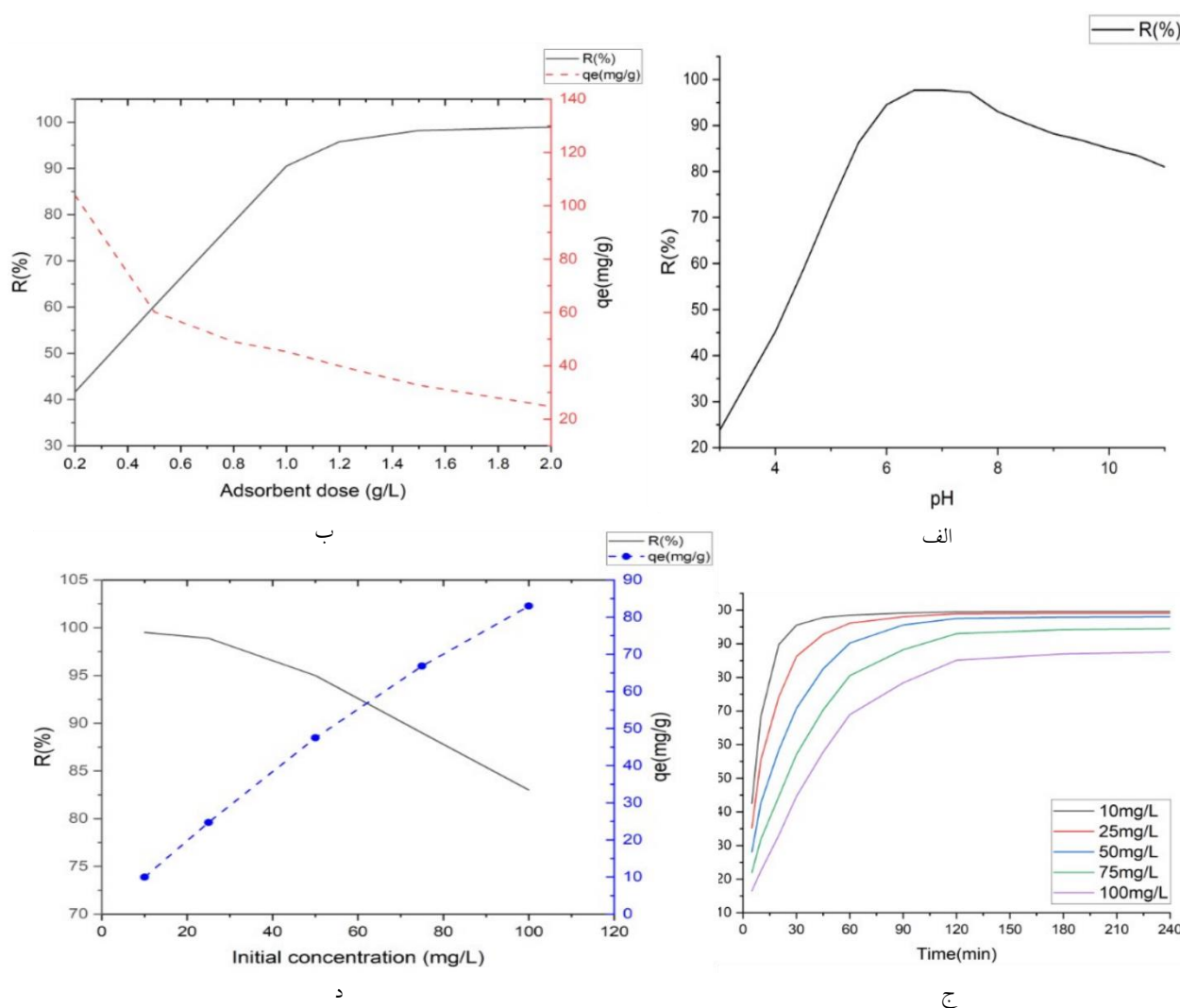
^۲ Mr: Remanent Magnetization (the residual magnetic response after removing the applied field).

^۳ Ms: Saturation Magnetization (the maximum magnetic response of the material under an applied magnetic field).

(شکل ۴ ب). با افزایش دوز جاذب از 0.2 g/L به 1.2 g/L ، راندمان حذف به‌طور تصاعدی از $2/6 \pm 41\%/6$ به $1/8 \pm 96\%/2$ افزایش یافت که ناشی از افزایش متناسب تعداد جایگاه‌های فعال جاذب بود. با افزایش بیشتر دوز به 2 g/L ، شیب افزایش راندمان کاهش یافت و به یک پلاتو در حدود $98\%/8$ رسید. این پدیده نشان‌دهنده تجمع و روی هم افتادگی ذرات جاذب در دوزهای بالا است که بخشی از سطح مؤثر را از دسترس خارج می‌سازد (Jawad et al., 2022). از سوی دیگر، با افزایش دوز جاذب، ظرفیت جذب تعادلی (q_e) به دلیل اشباع‌نشدن کامل جایگاه‌ها، از $104/2 \text{ mg/g}$ به $24/8 \text{ mg/g}$ کاهش یافت. بدین ترتیب، دوز 1 g/L به‌عنوان مقدار بهینه از منظر کارایی و صرفه اقتصادی تعیین گردید.

رسید. افزایش بیشتر pH به ناحیه قلیایی (۸-۱۱) با کاهش ملایم راندمان تا حدود ۹۰٪ همراه بود که می‌تواند ناشی از رقابت یون‌های هیدروکسید (OH^-) با مولکول‌های رنگ یا آغاز فرآیند رسوب‌دهی باشد. این الگوی رفتاری با مطالعات پیشین بر روی جاذب‌های Cs/PVL الکل تطابق کامل دارد (Khajavian et al., 2020). با عنایت به pKa گزارش‌شده برای گروه‌های آمینی کیتوسان (حدود ۳/۵-۶/۶)، می‌توان استنباط نمود که pH_{pzc} جاذب در محدوده‌ی خنثی-اسیدی ضعیف قرار داشته و در pH بهینه (۷)، سطح جاذب دارای بار خالص منفی برای برهم‌کنش الکترواستاتیک مطلوب با کاتیون‌های MG^+ است.

پس از تعیین pH بهینه، اثر دوز جاذب در محدوده 0.2 تا 2 g/L تحت شرایط ثابت (غلظت اولیه 50 mg/L ، $\text{pH}=7$) ارزیابی شد



شکل ۴. اثر پارامترهای عملیاتی بر حذف مالاخیت سبز: (الف) pH، (ب) دوز جاذب، (ج) زمان تماس، (د) غلظت اولیه

جدول ۱. پارامترهای ایزوترم‌های جذب مالاشیت سبز

ردیف	مدل	پارامتر	یکا	مقدار
۱	Langmuir	q_{max}	mg/g	۸۳
۲		K_L	L/mg	۲/۳۶
۳		R_L		۰/۰۰۴ ~ ۰/۰۴
۴		R^2		۰/۹۹۵
۵	Freundlich	K_F		۳۰/۵
۶		n		۲/۸
۷		R^2		۰/۹۶۳
۸	Temkin	A	L/g	۱۷/۷
۹		B	J/mol	۱۲/۵
۱۰		R^2		۰/۹۴۲

بهینه برای حذف مالاشیت سبز توسط نانوکامپوزیت $Fe_3O_4@CS/PVA$ در pH اولیه ۷، دوز جاذب ۱ g/L و زمان تماس ۱۲۰ دقیقه در دمای اتاق ($25^\circ C$) خلاصه می‌گردد. شایان ذکر است غلظت اولیه رنگ بسته به هدف آزمایش (تعیین سینتیک یا ظرفیت بیشینه) در بازه ۱۰ تا ۱۰۰ mg/L متغیر بود.

۳-۳- نتایج ایزوترم، سینتیک، ترمودینامیک و بازیافت جاذب

براساس برآزش داده‌های تجربی (جدول ۱)، مدل لانگمویر با ضریب تعیین ۰/۹۹۵ بهترین تطابق را نشان داد که دلیلی قاطع بر همگنی نسبی سطح جاذب از منظر انرژی جذب است. بیشینه ظرفیت جذب تک‌لایه‌ای (q_{max}) محاسبه‌شده از این مدل برابر با ۸۳ mg/g به‌دست آمد که با توجه به سطح ویژه $66/8 \text{ m}^2/\text{g}$ جاذب، بازتابی از چگالی بالای گروه‌های عاملی فعال سطحی است. تحلیل ضریب بی‌بعد جداسازی (R_L) نیز مقادیری در بازه ۰/۰۰۴ تا ۰/۰۴ را برای غلظت‌های اولیه ۱۰ تا ۱۰۰ mg/L نتیجه داد که مؤید کاملاً مطلوب بودن ترمودینامیکی فرآیند جذب است. مدل فروندلیچ با ضریب تعیین ۰/۹۶۳ و پارامتر n برابر با ۲/۸، ماهیت فیزیکی و بسیار مطلوب جذب را تأیید نمود. ثابت K_F نیز برابر با ۳۰/۵ به‌دست آمد که گویای ظرفیت ذاتی قابل توجه جاذب است. در مقابل، مدل تمکین با $R^2 = 0/942$ و پارامتر B معادل ۱۲/۵ J/mol، انرژی جذب را در محدوده‌ی برهم‌کنش‌های فیزیکی-الکترواستاتیک قرار داد. این نتایج در مجموع نشان می‌دهد که جذب مالاشیت سبز عمدتاً به‌صورت تک‌لایه و بر سطحی نسبتاً همگن رخ می‌دهد و نیروهای الکترواستاتیک و پیوندهای هیدروژنی نقش غالب را ایفا می‌کنند.

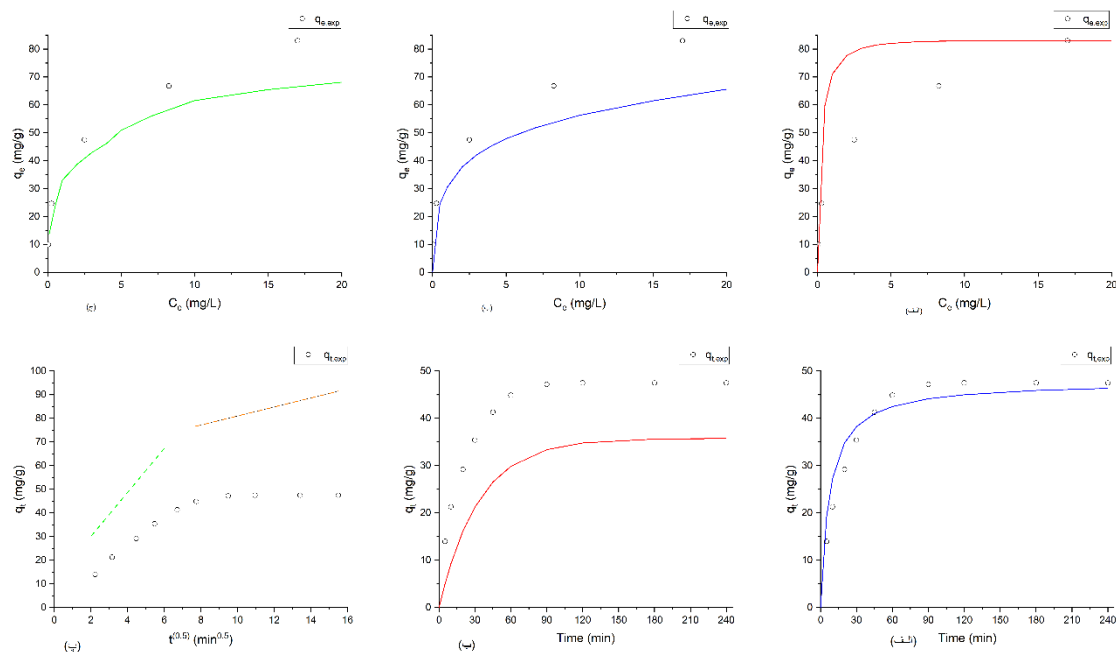
مطالعه‌ی سینتیکی (جدول ۲)، برتری کامل مدل شبه‌مرتب دوم ($R^2 \geq 0/998$) و خطای نسبی کمتر از ۲٪ میان ظرفیت‌های تعادلی محاسباتی و تجربی را آشکار ساخت. این نتیجه نقش غالب برهم‌کنش‌های شبه‌شیمیایی مانند پیوندهای هیدروژنی قوی و جاذبه‌ی الکترواستاتیک را تأیید می‌کند و مجموعه شواهد طیف‌سنجی، سینتیکی و تعادلی ارائه‌شده در این مطالعه، برای اثبات این موضوع کفایت می‌نماید، حتی اگر تکنیک‌های پیشرفته‌تری نظیر XPS به‌کار گرفته نشده باشند. ثابت سرعت شبه‌مرتب دوم (k_2) با افزایش غلظت اولیه از ۱۰ به ۱۰۰ mg/L به‌طور معکوس از $4/9 \times 10^{-3} \text{ g/mg} \cdot \text{min}$ به $2/1 \times 10^{-3} \text{ g/mg} \cdot \text{min}$ کاهش یافت که منطبق بر رقابت بیشتر مولکول‌ها برای جایگاه‌های فعال است. مدل شبه‌مرتب اول به‌دلیل ناتوانی در پیش‌بینی دقیق q_e (R^2 در محدوده ۰/۹۲۰ تا ۰/۹۵۲)، کارایی لازم را نداشت. تحلیل وبر-موریس نیز یک سازوکار

در گام بعدی، اثر زمان تماس و غلظت اولیه رنگ بر سینتیک فرآیند بررسی شد (شکل ۴ ج). فرآیند جذب یک روند دو مرحله‌ای را نشان داد: یک مرحله سریع اولیه در ۳۰ دقیقه نخست که در آن بیش از ۷۰-۶۵٪ از ظرفیت نهایی جذب تحقق یافت که این امر به گرادیان غلظت بالای اولیه نسبت داده می‌شود، و یک مرحله آهسته‌تر که به تدریج سرعت آن کاهش یافته و پس از حدود ۱۲۰ دقیقه به حالت تعادل رسید. این زمان به‌عنوان زمان تماس بهینه در نظر گرفته شد. سپس، اثر غلظت اولیه رنگ در بازه ۱۰ تا ۱۰۰ mg/L مطالعه شد (شکل ۴ د). با افزایش غلظت اولیه، ظرفیت جذب تعادلی از ۹/۹ mg/g به ۸۳ mg/g ارتقا یافت. این رفتار که حاکی از غلبه نیروی محرکه انتقال جرم ناشی از افزایش گرادیان غلظت است، مطابق با اصول پذیرفته‌شده جذب سطحی و یافته‌های تجربی پیشین می‌باشد (bdelrahman & Fathy, 2023). در مقابل، درصد حذف ($R\%$) سیر نزولی را از ۹۹٪ به ۸۳٪ تجربه کرد. این پدیده به محدودیت ذاتی تعداد جایگاه‌های فعال جذب بر روی جرم ثابت جاذب نسبت داده می‌شود (Mittal et al., 2014).

مطالعه اثر دما در سه سطح ۲۵، ۳۵ و $45^\circ C$ تحت شرایط بهینه (غلظت اولیه ۵۰ mg/L، دوز ۱ g/L، pH=۷) نشان داد که افزایش دما به‌طور پیوسته ظرفیت جذب تعادلی (q_e) را از ۴۴/۴ mg/g به ۴۹/۷ mg/g افزایش می‌دهد. این وابستگی مثبت، ماهیت گرماگیر فرآیند را تأیید می‌نماید. سازوکارهای تسهیل‌کننده شامل افزایش تحرک مولکولی، کاهش ویسکوزیته و تورم جزئی ماتریس پلیمری است (Mittal et al., 2014). با این وجود، دمای $25^\circ C$ به‌عنوان شرایط عملیاتی مرجع برای سایر آزمایش‌ها انتخاب شد. در مجموع، شرایط

دوم و موفقیت RSM در مدل‌سازی رفتار جذب، با نتایج پژوهش‌های پیشین در حوزه تخریب فتوکاتالیستی رنگ‌ها و بهینه‌سازی فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته هم‌خوانی دارد (Khataei & Qaderi, 2024; Rabieian & Qaderi, 2023). برازش گرافیکی مدل‌های ایزوترمی و سینتیکی به‌ترتیب در شکل ۵ (الف - ب) ارائه شده‌اند.

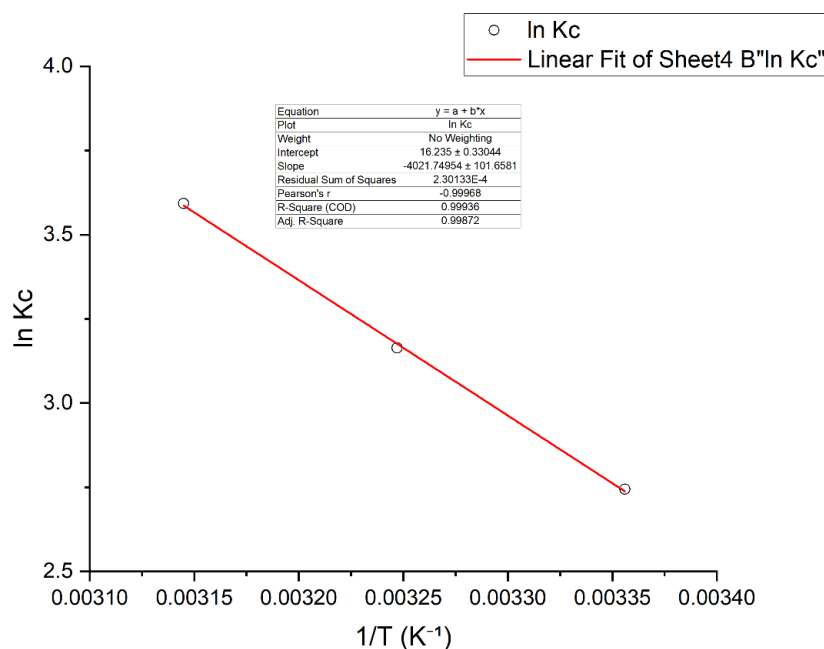
سه مرحله‌ای (انتقال جرم خارجی، نفوذ درون‌ذره‌ای و تعادل) را تأیید کرد که با ساختار مزومخلخل جاذب (قطر میانگین ۸/۴ nm) هم‌خوانی کامل دارد. مقادیر بزرگ ثابت C در مراحل اول و دوم (به‌ویژه C_1 تا ۲۲/۲ mg/g) نشان‌دهنده‌ی تأثیر قابل‌توجه مقاومت لایه مرزی در فرآیند جذب است. این یافته‌ها، به‌ویژه برتری مدل شبه‌مرتبه



شکل ۵. برازش داده‌های تجربی: (الف-۱ تا الف-۳) مدل‌های ایزوترمی و (ب-۱ تا ب-۳) مدل‌های سینتیکی

جدول ۲. پارامترهای سینتیکی جذب مالاشیت سبز در غلظت‌های اولیه‌ی مختلف (دوز ۱ g/L، pH=۷، دمای ۲۹۸ K)

ردیف	مدل سینتیکی	پارامتر	یکا	غلظت اولیه MG (mg/L)				
				۱۰	۲۵	۵۰	۷۵	۱۰۰
۱	تجربی	$q_{e,exp}$	mg/g	۹/۹	۲۴/۷	۴۷/۵	۶۶/۸	۸۳
۲	شبه‌مرتبه اول (PFO)	$q_{e,cal}$	mg/g	۷/۳	۱۸/۲	۳۵/۸	۴۹/۹	۶۲/۴
۳		$k_1 \times 10^2$	min^{-1}	۳	۳/۲	۳	۳/۲	۳/۵
۴		R^2	—	۰/۹۵۲	۰/۹۴۰	۰/۹۳۰	۰/۹۲۵	۰/۹۲۰
۵	شبه‌مرتبه دوم (PSO)	$q_{e,cal}$	mg/g	۱۰/۱	۲۵/۱	۴۷/۸	۶۷/۱	۸۳/۷
۶		$k_2 \times 10^3$	g/mg·min	۴/۹	۳/۲	۲/۸	۲/۴	۲/۱
۷		R^2	—	۰/۹۹۹	۰/۹۹۹	۰/۹۹۸	۰/۹۹۸	۰/۹۹۸
۸	نفوذ درون‌ذره‌ای (IPD)	$k_{id,1}$	$\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$	۱/۹	۴/۶	۹/۳	۱۴	۱۸/۵
۹	(مرحله اول)	C_1	mg/g	۳/۵	۷	۱۱/۵	۱۷	۲۲/۲
۱۰		R^2	—	۰/۹۸۰	۰/۹۷۵	۰/۹۸۲	۰/۹۷۰	۰/۹۷۴
۱۱	نفوذ درون‌ذره‌ای (IPD)	$k_{id,2}$	$\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$	۰/۵	۱/۲	۱/۹	۲/۵	۳/۴
۱۲	(مرحله دوم)	C_2	mg/g	۱۲/۸	۳۳/۸	۶۲	۹۴/۴	۱۲۶/۸
۱۳		R^2	—	۰/۹۹۰	۰/۹۸۷	۰/۹۸۶	۰/۹۸۴	۰/۹۸۱



شکل ۶. نمودار ونت هوف برای تعیین پارامترهای ترمودینامیکی

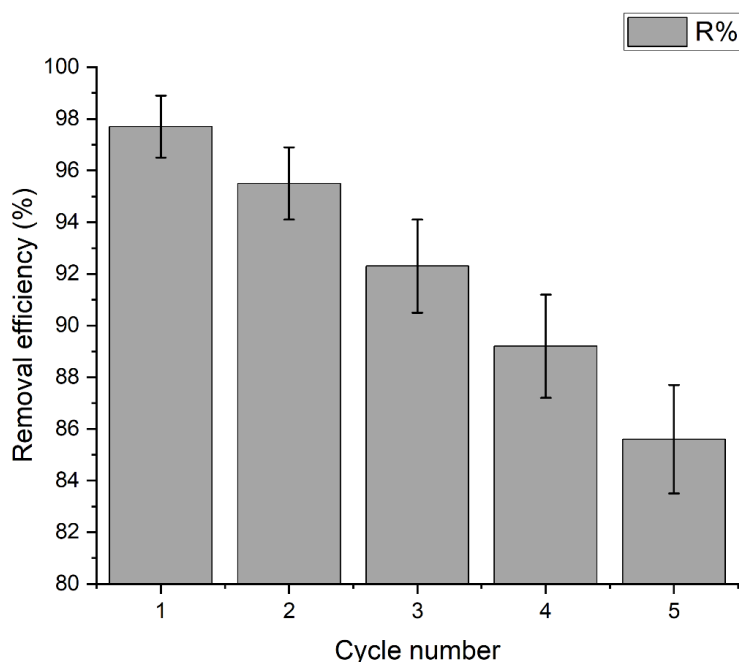
جدول ۳. پارامترهای ترمودینامیکی جذب مالاخیت سبز

ردیف	دما (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol·K)	R^2 (ونت هوف)
۱	۲۹۸	$-۶/۸ \pm ۰/۴$			
۲	۳۰۸	$-۸/۱ \pm ۰/۳$	$+۳۳/۵ \pm ۱/۵$	$+۱۳۵/۱ \pm ۴/۲$	۰/۹۹۹
۳	۳۱۸	$-۹/۵ \pm ۰/۴$			

وا جذب متوالی بررسی شد. فرآیند واجذب با استفاده از اتانول ۹۰٪ اسیدی شده و جداسازی مغناطیسی سریع انجام گرفت. راندمان حذف در چرخه‌ی نخست ۹۷/۷٪ بود و پس از پنج چرخه به ۸۵/۶٪ رسید که معادل حفظ بیش از ۸۷٪ از کارایی اولیه است (جدول ۴). این کاهش تدریجی ناشی از انسداد مویرگی برگشت‌ناپذیر، پروتوناسیون موقت گروه‌های آمینی و تلفات اندک جاذب (کمتر از ۴٪) می‌باشد. بدین ترتیب، نانوکامپوزیت $Fe_3O_4@CS/PVA$ پایداری عملیاتی بسیار خوبی از خود نشان داد، هرچند پایش نشت یون‌های آهن در چرخه‌های متوالی و مقایسه‌ی نظام‌مند اثربخشی سایر عوامل شوینده، می‌تواند به بهینه‌سازی بیشتر فرآیند بازیافت در مطالعات آتی کمک کند. روند کاهش راندمان حذف در شکل ۷ به‌تصویر کشیده شده است.

از منظر ترمودینامیکی (جدول ۳)، مقادیر منفی ΔG° (از $-۶/۸$ تا $-۵/۹$ kJ/mol) در دماهای ۲۹۸، ۳۰۸ و ۳۱۸ کلوین، خودبه‌خودی بودن ذاتی فرآیند را تأیید کرد. با افزایش دما، ΔG° منفی‌تر شد که نشان‌دهنده‌ی تقویت نیروی محرکه و ماهیت گرماگیر جذب است. مقدار ΔH° برابر با $+۲۹/۴$ kJ/mol و ΔS° معادل $+۱۳۵/۱$ J/mol·K محاسبه گردید. علامت مثبت ΔH° ماهیت گرماگیر را تأیید می‌کند و ΔS° بزرگ مثبت، گواه آزادسازی مولکول‌های آب از سطح جاذب به‌عنوان پیش‌ران آنتروپی غالب است. این الگو (ΔH° مثبت و ΔS° مثبت بالا) با جذب فیزیکی تقویت‌شده توسط برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک و پیوندهای هیدروژنی هم‌خوانی کامل دارد. نمودار ونت هوف حاصل از این تحلیل در شکل ۶ ارائه شده است.

در ادامه، پایداری عملیاتی جاذب در پنج چرخه‌ی جذب-



شکل ۷. رانده‌مان حذف مالا‌شیت سبز در پنج چرخه‌ی متوالی جذب-واجذب

جدول ۴. کارایی حذف مالا‌شیت سبز در چرخه‌های جذب-واجذب

شماره چرخه	درصد حذف (R%)	ظرفیت جذب (q_e , mg/g)	درصد حفظ کارایی نسبت به چرخه اول
۱	97.7 ± 1.2	48.8 ± 1.3	۱۰۰
۲	95.5 ± 1.4	47.8 ± 1.6	۹۷.۷
۳	92.3 ± 1.8	46.2 ± 1.9	۹۴.۵
۴	89.2 ± 2.0	44.6 ± 2.2	۹۱.۳
۵	85.6 ± 2.1	42.8 ± 2.5	۸۷.۶

جدول ۵. مقایسه‌ی عملکرد جاذب سنتز شده با جاذب‌های مشابه بر پایه $\text{CS/PVA/Fe}_3\text{O}_4$

ردیف	جاذب	آلاینده هدف	$q_{\max}$ (mg/g)	شرایط pH	پایداری (حفظ کارایی)	منبع
۱	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CS/PVA}$	مالا‌شیت سبز	۸۳	۷ (خنثی)	۸۷٪ (پنج چرخه)	این مطالعه
۲	$\text{CS/PVA/Fe}_3\text{O}_4$ beads	متیلن بلو	۷۴	۹ (قلیایی)	۸۰٪ (چهار چرخه)	Zhu et al., 2012
۳	Magnetic PVA/xanthan gum	مالا‌شیت سبز	۸۲	۶	گزارش نشده	Mittal et al., 2014
۴	CS/PVA/ZIF-8 membrane	متیلن بلو	۶۲	۷	۷۵٪ (سه چرخه)	Khajavian et al., 2020
۵	Magnetic chitosan composite	مالا‌شیت سبز	۵۸	۸	۷۰٪ (سه چرخه)	Li et al., 2021

هیدروژل $\text{CS/PVA/Fe}_3\text{O}_4$ (Zhu et al., 2012) و غشای CS/PVA/ZIF-8 (Khajavian et al., 2020) به‌ترتیب تنها ۷۴ و ۶۲ mg/g را به‌دست داده‌اند. افزون بر ظرفیت جذب، پایداری عملیاتی جاذب این مطالعه (حفظ ۸۷٪ کارایی پس از پنج چرخه) نسبت به بسیاری از رقبا که پایداری کمتری گزارش کرده‌اند، یک مزیت رقابتی کلیدی محسوب می‌شود. همچنین،

مقایسه‌ی عملکرد جاذب سنتز شده با سایر جاذب‌های مشابه بر پایه‌ی کیتوسان/پلی‌وینیل الکل (جدول ۵) نشان می‌دهد که $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CS/PVA}$ با ظرفیت جذب بیشینه‌ی ۸۳ mg/g، بالاترین کارایی را در میان گزینه‌های مشابه ارائه می‌کند. برای نمونه، جاذب مغناطیسی گزانتان/PVA (Mittal et al., 2014) با وجود ترکیب نسبتاً مشابه، ظرفیت ۸۲ mg/g را گزارش کرده است، در حالی که

خودبه‌خودی (ΔG° از $-6/8$ تا $-9/5$ kJ/mol)، گرماگیر ($\Delta H^\circ = +33/5$ kJ/mol) و همراه با افزایش آنتروپی ($\Delta S^\circ = +135/1$ J/mol·K) فرآیند را تأیید کرد. این الگو (ΔH° مثبت و ΔS° مثبت بالا) نشان می‌دهد که نیروی محرکه اصلی، افزایش آنتروپی ناشی از آزادسازی مولکول‌های آب سازمان‌یافته از سطح جاذب است، که مشخصه بارز جاذب فیزیکی تقویت‌شده می‌باشد. افزون بر این، جاذب پایداری عملیاتی بسیار خوبی با حفظ ۸۷٪ کارایی اولیه پس از پنج چرخه متوالی جاذب-واجذب از خود نشان داد. کاهش تدریجی راندمان عمدتاً به انسداد مویرگی برگشت‌ناپذیر برخی مزوحفرات و تلفات اندک جاذب (کمتر از ۴٪) نسبت داده شد. در مقایسه با سایر جاذب‌های مغناطیسی زیست‌پایه (جدول ۵)، $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CS}/\text{PVA}$ تعادل مطلوبی میان ظرفیت جاذب، پایداری، سهولت جداسازی مغناطیسی و هزینه سنتز ارائه می‌دهد. در مجموع، این پژوهش نشان داد که $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CS}/\text{PVA}$ یک جاذب کارآمد، مقرون‌به‌صرفه و قابل بازیافت برای حذف مالاشریت سبز است. ترکیب ظرفیت جاذب 83 mg/g ، سینتیک سریع، پایداری عالی و قابلیت جداسازی مغناطیسی، این نانوکامپوزیت را به گزینه‌ای آماده برای توسعه در مقیاس پایلوت و کاربردهای صنعتی تصفیه پساب تبدیل می‌کند. یافته‌ها می‌توانند به‌عنوان نقشه راهی برای طراحی نسل آینده جاذب‌های مغناطیسی با کارایی بالا و سازگار با اصول شیمی سبز به کار گرفته شوند. با این وجود، لازم به ذکر است که این مطالعه بر روی محلول‌های سنتزی انجام شده و بررسی عملکرد جاذب در حضور سایر آنیون‌ها و مواد آلی موجود در پساب‌های واقعی، موضوع تحقیقات آتی خواهد بود.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مراتب سپاس و قدردانی خود را از حمایت‌های علمی و زیرساختی دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال و دانشگاه تربیت مدرس که بستر لازم برای انجام این پژوهش را فراهم نمودند، ابراز می‌دارند.

امکان جذب در pH خنثی (۷) و دمای اتاق، برخلاف برخی مطالعات که نیازمند محیط قلیایی هستند، سادگی و صرفه‌ی اقتصادی فرآیند را تقویت می‌کند. در مجموع، $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CS}/\text{PVA}$ نه تنها از منظر ظرفیت جاذب، بلکه به دلیل پایداری بالا، روش سنتز ساده و قابلیت جداسازی مغناطیسی، ترکیبی متوازن و رقابتی را برای کاربردهای عملی تصفیه‌ی پساب ارائه می‌دهد.

۴- بحث و نتیجه‌گیری

مطالعه حاضر به طراحی و سنتز موفق نانوکامپوزیت مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CS}/\text{PVA}$ انجامید که کارایی چشمگیری در حذف مالاشریت سبز از محلول‌های آبی نشان داد. مشخصه‌یابی جامع، توزیع یکنواخت نانوذرات Fe_3O_4 (با اندازه بلورک ۱۱-۱۳ nm) در ماتریس هیبریدی را تأیید کرد. عملکرد جذبی مستقیماً از ویژگی‌های ساختاری نشئت می‌گیرد: فراوانی گروه‌های عاملی -OH و -NH₂ (تأییدشده توسط FT-IR و EDX) جذب الکترواستاتیک مؤثر Mg^{2+} را در pH بهینه ۷ امکان‌پذیر می‌سازد، ساختار مزومتخلخل با قطر متوسط ۸/۴ nm (حاصل از آنالیز BET) مسیرهای نفوذ کم‌مقاومتی برای مولکول‌های رنگ فراهم می‌آورد و سینتیک سریع اولیه را توجیه می‌کند، و مغناطش اشباع $47/6$ emu/g جداسازی مغناطیسی سریع را بدون قربانی کردن سطح ویژه قابل توجه ($66/8$ m²/g) تضمین می‌نماید. نوآوری بنیادین این پژوهش، فراتر از معرفی یک جاذب دیگر، در تحلیل هم‌افزای ساختار-عملکرد و ارائه چارچوبی یکپارچه برای درک سازوکار جذب در این سامانه هیبریدی نهفته است.

بررسی‌های تعادلی و سینتیکی نشان داد که فرآیند جذب به‌طور کامل از مدل لانگمویر ($R^2 = 0/995$) و سینتیک شبه‌مرتبه دوم ($R^2 \geq 0/998$) تبعیت می‌کند که به ترتیب گواه جذب تک‌لایه بر سطحی نسبتاً همگن و نقش غالب برهم‌کنش‌های شبه‌شیمیایی (پیوندهای هیدروژنی و الکترواستاتیک) است. بیشینه ظرفیت جذب تک‌لایه‌ای 83 mg/g به دست آمد. تحلیل ایزوترم تمکین با پارامتر B معادل $12/5$ J/mol، انرژی جذب را در محدوده فیزیکی-الکترواستاتیک قرار داد. تحلیل ترمودینامیکی ماهیت

References

- [1] Jawad, A. H., Hameed, B. H., & Abdulhameed, A. S. (2022). Synthesis of biohybrid magnetic chitosan-polyvinyl alcohol/MgO nanocomposite blend for remazol brilliant blue R dye adsorption: solo and collective parametric optimization. *Polymer Bulletin*, 80, 4927–4947. <https://doi.org/10.1007/s00289-022-04299-8>
- [2] Zhu, H. Y., Fu, Y. Q., Jiang, R., Yao, J., Xiao, L., & Zeng, G. M. (2012). Novel magnetic chitosan/poly(vinyl alcohol) hydrogel beads: Preparation, characterization and application for adsorption of dye from aqueous solution. *Bioresource Technology*, 105, 24-30. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.11.057>
- [3] Abdelrahman, E. A., & Fathy, M. (2023). Sustainable and efficient removal of malachite green from aqueous solution using magnetic chitosan/polyvinyl alcohol/ Fe_3O_4 nanocomposite. *International Journal of Biological Macromolecules*, 253, 127123.
- [4] Beh, J. H., Lim, T. H., Lew, J. H., & Lai, J. C. (2020). Magnetized chitosan nanocomposite as an effective adsorbent for the removal of methylene blue and malachite green dyes. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 12, 1235–1248. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00888-7>
- [5] Mittal, H., Parashar, V., Mishra, S. B., & Mishra, A. K. (2014). Fe_3O_4 MNPs and gum xanthan-based hydrogels nanocomposites for the efficient capture of malachite green from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 255, 471-482. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.059>
- [6] Crini, G., & Lichtfouse, E. (2019). Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*, 17, 145–155. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0784-0>
- [7] Karthikeyan, P., Elanchezhian, S. S., Preethi, J., Meenakshi, S., & Park, C. M. (2022). Mechanistic performance of chitosan-based adsorbents for removal of dyes and heavy metals from wastewater—A review. *Sustainable Materials and Technologies*, 32, e00413. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2022.e00413>
- [8] Khajavian, M., Salehi, E., & Vatanpour, V. (2020). Chitosan/polyvinyl alcohol thin membrane adsorbents modified with zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) nanostructures: Batch and fixed-bed adsorption of methylene blue. *Carbohydrate Polymers*, 229, 115428. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115428>
- [9] Al-Tohamy, R., Ali, S. S., Li, F., Okasha, K. M., Mahmoud, Y. A. G., Elsamahy, T., Jiao, H., Fu, Y., & Sun, J. (2022). A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 231, 113160. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2022.113160>
- [10] Tkaczyk, A., Mitrowska, K., & Posyniak, A. (2020). Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. *Science of the Total Environment*, 717, 137222. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137222>
- [11] Khan, S., Achazhiyath Edathil, A., & Banat, F. (2024). Photocatalytic dye degradation from textile wastewater: A review. *ACS Omega*, 9(20), 21751–21767. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c09987>
- [12] de Almada Vilhena, A. O., Lima, K. M. M., de Azevedo, L. F. C., Rissino, J. D., de Souza, A. C. P., Nagamachi, C. Y., & Pieczarka, J. C. (2023). The synthetic dye malachite green found in food induces cytotoxicity and genotoxicity in four different mammalian cell lines from distinct tissues. *Toxicology Research*, 12(4), 693–701. <https://doi.org/10.1093/toxres/tfad056>
- [13] Sudova, E., Machova, J., Svobodova, Z., & Vesely, T. (2007). Negative effects of malachite green and possibilities of its replacement in the treatment of fish eggs and fish: A review. *Veterinarni Medicina*, 52(12), 527–539. <https://doi.org/10.17221/2026-VETMED>
- [14] Culp, S. J., & Beland, F. A. (1996). Malachite green: A toxicological review. *Journal of the American College of Toxicology*, 15(3), 219–238. <https://doi.org/10.3109/10915819609008715>
- [15] Jiang, H., Ping, M., Luo, Y.-S., & Yang, P.-H. (2023). Strategies for solving the issue of malachite green residues in aquatic products: A review. *Aquaculture and Fisheries*, 8(5), 501–515. <https://doi.org/10.1016/j.aaf.2023.05.005>
- [16] Adegoke, K. A., & Bello, O. S. (2015). Dye sequestration using agricultural wastes as adsorbents. *Water Resources and Industry*, 12, 8–24. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2015.09.002>
- [17] Shindhal, T., Rakholiya, P., Varjani, S., Pandey, A., Ngo, H. H., Guo, W., Ng, H. Y., & Taherzadeh, M. J. (2021). A critical review on advances in the practices and perspectives for the treatment of dye industry wastewater. *Bioengineered*, 12(1), 70–87. <https://doi.org/10.1080/21655979.2020.1863034>
- [18] Li, Z., Wang, J., Zhong, Y., Bai, F., Xu, Z., & Xie, H. (2021). Fe_3O_4 /chitosan magnetic composite: Synthesis, characterization, and application for methylene blue adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(6), 106590. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106590>
- [19] Habiba, U., Afifi, A. M., Salleh, A., & Ang, B. C. (2017). Chitosan/(polyvinyl alcohol)/zeolite electrospun composite nanofibrous membrane for adsorption of Cr^{6+} , Fe^{3+} and Ni^{2+} . *Journal of Hazardous Materials*, 322, 182–194. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.06.015>
- [20] Wu, X., Zhang, Y., Han, T., Wu, H., Guo, S., & Zhang, J. (2023). Composite of graphene quantum

- dots and Fe_3O_4 nanoparticles: Peroxidase activity and application in phenolic compound removal. *RSC Advances*, 13, 8767. <https://doi.org/10.1039/D3RA00531C>
- [21] Mohammadi, A., Daemi, H., & Barikani, M. (2022). Magnetic Fe_3O_4 -containing nanocomposites for environmental applications. In *Magnetic Nanoparticle-Based Hybrid Materials* (pp. 323-364). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823688-8.00011-9>
- [22] Mekonnen, M. M., & Hoekstra, A. Y. (2016). Four billion people facing severe water scarcity. *Science Advances*, 2(2), e1500323. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1500323>
- [23] Boretti, A., & Rosa, L. (2019). Reassessing the projections of the World Water Development Report. *npj Clean Water*, 2, 15. <https://doi.org/10.1038/s41545-019-0039-9>
- [24] Khataei, B., & Qaderi, F. (2024). Photocatalytic treatment of dye wastewater using synthesized ZnO nanoparticles: Optimization and kinetic study. *Journal of Mining and Environment*, 16(1), 321–369.
- [25] Rabieian, M., & Qaderi, F. (2023). Modeling and optimization of PAHs contaminated soil remediation using green solvent in a continuous flow by response surface methodology. *Environment, Development and Sustainability*, 26, 121–130.