

Preparation of a New Adsorbent Film Based on Magnetic Activated Carbon/Alginate and Evaluation of its Efficiency in Crystal Violet Removal from Water

Masoomeh Chaharkam¹, Maryam Tahmasebpoor^{*2}

Faculty of Chemical & Petroleum Engineering, University of Tabriz, P.O. Box: 51666-16471, Tabriz, Iran.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 20-05-2023

Accepted: 26-08-2023

Available online: 20-09-2023

Print ISSN: 1735-8779

Online ISSN: 2383-2169

DOR: 20.1001.1.17358779.1402.17.2.6.7

Keywords:

Adsorbent film
Activated carbon
Alginate
Adsorption
Crystal violet

ABSTRACT

This study aims to synthesize a novel low-cost adsorbent in the form of film prepared by natural and available sources of elderberry kernel, with an easy preparation method and an efficiency higher than 90% in the adsorption of crystal violet dye. By investigating the effects of various parameters, including pH, adsorbent dose, temperature, contact time and dye initial concentration, the optimum conditions to reach the maximum adsorption were determined. Results showed that the maximum adsorption efficiency is 94.24 %, which is obtained under optimal conditions of pH = 8, adsorbent dose 1 g/l, temperature 25 °C, contact time 90 min and dye initial concentration 10 mg/l. Isotherm and kinetic models reveal that the adsorption is physical and favourable, and equilibrium data are more compatible with Langmuir isotherm and pseudo-second-order kinetic models. The maximum adsorption capacity of adsorbent was calculated to be 30.30 mg/g. Thermodynamic investigation showed that the adsorption is spontaneous and exothermically. Desorption studies also stated that after several consecutive removal steps, the adsorption capacity is still favourable.

*Corresponding author: * tahmasebpoor@tabrizu.ac.ir





تهیه جاذب فیلمی نوین بر پایه کربن فعال مغناطیسی / آلزینات و ارزیابی کارایی آن در حذف رنگزای کریستال ویولت از آب

معصومه چهارکام^۱، مریم طهماسب پور^{۲*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران، صندوق پستی: ۱۶۴۷۱-۵۱۶۶۶

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران، صندوق پستی: ۱۶۴۷۱-۵۱۶۶۶

چکیده

این مطالعه با هدف سنتز یک جاذب جدید و ارزان قیمت به شکل فیلم از منبع طبیعی و در دسترس هسته سنجید، با روش تهیه آسان، و همچنین بازدهی بالاتر از ۹۰ درصد در جذب رنگزای کریستال ویولت انجام شده است. با بررسی تأثیر عوامل مختلف از قبیل pH مقدار جاذب، دما، زمان تماس و غلظت اولیه رنگزا، شرایط بهینه پیشینه جذب مشخص گردید. نتایج نشان دادند پیشینه بازده جذب ۹۴،۲۴ درصد بوده و در شرایط بهینه شامل $pH = 8$ مقدار جاذب ۱g/l، دمای ۲۵°C، زمان تماس ۹۰ min و غلظت اولیه رنگزا ۱۰ mg/l به دست می آید. با بررسی مدل های ایزوترمی و سینتیکی مشخص شد که جذب به صورت فیزیکی و مطلوب بوده و داده های تعادلی با مدل ایزوترم لانگمویر و مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم برازش بیشتری دارند. پیشینه ظرفیت جذب جاذب فیلمی ۳۰،۳۰ mg/g محاسبه شد. بررسی ترمودینامیکی نشان داد که جذب به صورت خودبه خودی و گرمازا اتفاق می افتد. مطالعات واجذبی نیز بیان کرد که بعد از چندین مرحله دفع متوالی، همچنان ظرفیت جذب جاذب مطلوب است.

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۲/۳۰

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۶/۴

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۲/۶/۲۹

شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۸۷۷۹

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۱۶۹

DOR: 20.1001.1.17358779.1402.17.2.6.7

واژه های کلیدی:

جاذب فیلمی

کربن فعال

آلزینات

جذب سطحی

کریستال ویولت



۱- مقدمه

هزینه‌های بالایی بوده و همچنین می‌توانند رادیکال‌های آزاد تشکیل دهند که گاهی سمی‌تر از آلاینده‌های اولیه هستند (۱۸). از میان تمامی روش‌های موجود در تصفیه فاضلاب‌های حاوی مواد رنگزا، روش جذب سطحی به دلیل مزایایی از قبیل مقرون‌به‌صرفه بودن، سهولت فرآیند، گستره وسیع جاذب‌ها و عدم حساسیت به مواد سمی، ترجیح داده می‌شود (۱۶، ۱۱). جاذب‌های مؤثر برای جذب بایستی از سرعت و ظرفیت جذب بالا، پایداری شیمیایی، خاصیت زیست تخریب‌پذیری، قابلیت احیا و استفاده مجدد برخوردار باشند (۱۹). جاذب‌های متعددی از قبیل آلومینا، سیلیس، هیدروکسیدهای فلزی، مواد آلی-فلزی، کربن فعال، زئولیت‌ها و غیره در زمینه حذف آلاینده‌های رنگی مورد استفاده قرار گرفته است که کربن فعال یکی از پرکاربردترین آنها محسوب می‌شود (۲۱، ۲۰). کربن فعال (AC) برای اولین بار در سال ۱۹۴۰ بعنوان یک جاذب استاندارد معرفی شده و از آن پس نقش برجسته‌ای در فناوری تصفیه آب ایفا کرده است (۲۲). این ماده می‌تواند با تجزیه حرارتی مواد با منشأ کربنی تولید شود. کربن فعال علیرغم مزایایی از قبیل ظرفیت جذب عالی، سطح متخلخل و پایداری در محدوده وسیع pH، دارای برخی معایب و محدودیت‌ها نظیر هزینه بالای تولید، مشکل احیا و غیرانتخابی بودن در برابر برخی از ترکیبات رنگی می‌باشد، که همین امر دانشمندان و محققان را به سمت تولید و استفاده از جاذب‌های کربنی کم هزینه سوق می‌دهد (۲۴، ۲۳، ۷، ۴). اخیراً جاذب‌های مبتنی بر ضایعات کشاورزی که استفاده قابل توجهی نداشته و در طبیعت به وفور یافت می‌شوند، مورد توجه ویژه‌ای قرار گرفته‌اند. این مواد معمولاً مقرون‌به‌صرفه، غیرسمی و زیست‌تخریب‌پذیر هستند و در ساختار خود گروه‌های عاملی بسیاری جهت پیوند با مولکول‌های مواد رنگزا دارند (۴). در همین راستا، تحقیقات متعددی برای استفاده از کربن فعال پودری شکل تهیه شده از ضایعات کشاورزی در حذف مواد رنگزا مورد استفاده قرار گرفته است (۳۲-۲۵). استفاده از نانومواد دارای خاصیت مغناطیسی به عنوان جاذب، به دلیل سهولت در جداسازی بدون نیاز به صاف کردن و سانتریفیوژ، تنها با استفاده از یک میدان مغناطیسی در زمینه تصفیه آب بسیار مورد توجه قرار گرفته است. با این حال استفاده از این نانوذرات به صورت خالص به عنوان محیط جاذب از نظر اقتصادی به صرفه نیست (۳۳). زیرا این مواد بدلیل داشتن خاصیت مغناطیسی و نیروهای ضعیف واندروالس تمایل زیادی به تجمع، تراکم و کلوخه شدن دارند، که این امر منجر به کاهش انتخاب‌پذیری و ظرفیت جذب آنها خواهد شد (۳۵، ۳۴). در همین راستا، استفاده از نانوذرات مغناطیسی جهت اصلاح جاذب‌هایی نظیر کربن فعال برای رفع مشکلات مذکور پیشنهاد می‌شود. از طرف دیگر این نانوذرات مغناطیسی مساحت سطح جاذب را نیز افزایش داده و معمولاً منجر به جذب آسان‌تر با بازدهی بیشتر می‌شوند (۳۶). در همین راستا، مطالعات زیادی نیز بر روی جاذب‌های کربن فعال پودری

آلودگی آب یک پدیده بسیار جدی بوده و همه مناطق شهری و روستایی را تحت تأثیر قرار می‌دهد (۱). رشد سریع جمعیت جهان، تغییرات آب و هوایی و توسعه صنعتی به طور قابل توجهی منجر به تضعیف کیفیت آب و افزایش بحران آب شیرین در سراسر جهان شده است (۲). مواد سمی متعددی از قبیل مواد رنگزای مصنوعی، فلزات سنگین، داروها، آفت‌کش‌ها و ترکیبات هیدروکربنی معطر در فاضلاب‌های تولید شده از صنایع مختلف وجود دارد (۳، ۱۰). امروزه مواد رنگزای آلی به دلیل کاربرد گسترده در صنایعی مانند رنگرزی، نساجی، پلاستیک، چرم و داروسازی یکی از منابع اصلی آلودگی آب به شمار می‌روند (۴). بیشترین مقدار مواد رنگزای سمی توسط صنایع نساجی تولید می‌شود (۵). حذف مواد رنگزای مصنوعی از فاضلاب‌های صنعتی به دلیل ساختارهای آروماتیکی پیچیده و عدم تجزیه زیستی‌شان نسبتاً دشوار است (۶، ۷). مواد رنگزا معمولاً براساس بار ذرات به سه دسته آنیونی، کاتیونی و غیریونی طبقه‌بندی می‌شوند (۹). رنگزای کاتیونی کریستال ویولت^۱ (CV) که اغلب به عنوان داروهای دامپزشکی، افزودنی‌های خوراک طیور برای جلوگیری از تکثیر قارچ‌ها، انگل‌های روده و کپک‌ها، رنگرزی پارچه و چاپ کاغذ مورد استفاده قرار می‌گیرد، یک رنگزای سرطان‌زا و سمی است (۱۱، ۱۰). فرمول مولکولی این ماده رنگزا $C_{25}H_{30}N_3Cl$ و وزن مولکولی آن ۴۰۷٫۹۸ گرم بر مول است (۱۲). کریستال ویولت به دلیل زیست تخریب‌ناپذیری، پایداری در محیط‌های مختلف و متابولیسم میکروبی ضعیف، یکی از مهم‌ترین منابع آلاینده‌های صنعتی به شمار می‌رود (۱۳). این ماده رنگزا حتی با غلظت ۱ ppm، قابل مشاهده است و اغلب به دلیل جلوگیری از نفوذ نور خورشید در آب، فرآیند فتوسنتز گیاهان آبی را مختل می‌کند (۱۴). مطابق گزارشات موجود، غلظت CV در فاضلاب در محدوده ۷۰-۵۰ ppm است که باعث آسیب‌های متعددی به آبزیان می‌شود. روش‌های مختلف حذف رنگ معمولاً شامل الف) روش‌های فیزیکی (جذب^۲، تبادل یونی^۳ و فیلتراسیون^۴ / انعقاد^۵) ب) روش‌های شیمیایی (ازن‌زنی^۶، واکنش فنتون^۷، واکنش‌های کاتالیزوری نوری^۸) و ج) روش‌های بیولوژیکی (تجزیه هوازی^۹، تجزیه بی‌هوازی^{۱۰}، جذب زیستی^{۱۱}) هستند (۱۷-۱۵). اغلب این روش‌ها نیازمند صرف

- 1- Crystal violet
- 2- Adsorption
- 3- Ion exchange
- 4- Filtration
- 5- Coagulation
- 6- Ozonisation
- 7- Fenton reagent
- 8- Photo catalytic reactions
- 9- Aerobic degradation
- 10- Anaerobic degradation
- 11- Biosorption

آرسنیک از کاربردهای دیگر آلزینات سدیم است (۵۱). با وجود انجام تحقیقاتی بر روی کارایی جاذب‌های کربن فعال دانه‌های شکل در جذب مواد رنگزا (۵۶-۵۲، ۱)، تاکنون تحقیقی در خصوص نوع فیلمی شکل این جاذب‌ها گزارش نشده است. ذکر این نکته ضروری است که تهیه جاذب‌های فیلمی شکل به مراتب نسبت به تهیه جاذب‌های دانه‌ای شکل راحت‌تر بوده و در صورت داشتن کارایی مناسب، این جاذبها می‌توانند گزینه بسیار مناسبی برای کاربردهای صنعتی در نظر گرفته شوند. در همین راستا، در این تحقیق، ابتدا کربن فعال از زیست توده هسته سنج (به عنوان یک زیست‌توده فراوان در کشور) سنتز شده و سپس نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 به منظور ایجاد خاصیت مغناطیسی بر روی آن نشانده می‌شود. سپس با استفاده از روش ژل شدن یونی آلزینات، جاذب پودری تولید شده به شکل فیلم تبدیل می‌گردد. ساختار فیلم تشکیل شده با استفاده از طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه^۴ (FTIR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی^۵ (SEM) و اندازه‌گیری سطح ویژه^۶ (BET) به منظور بررسی موفقیت آمیز بودن فرآیند سنتز بررسی شده و سپس فیلم‌های تهیه شده برای حذف رنگزای کریستال ویولت مورد استفاده قرار می‌گیرند. تأثیر عواملی از قبیل pH، مقدار جاذب، زمان تماس، دما و غلظت ماده رنگزا بر میزان جذب کریستال ویولت توسط جاذب فیلمی تهیه شده مورد بررسی قرار می‌گیرند. همچنین برای بررسی رفتار تعادلی جذب، کارایی جاذب و تعیین بیشینه ظرفیت جذب از ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوبینین رادشکوویچ استفاده می‌گردد. از مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم و الوویچ نیز برای بررسی رفتار سینتیکی فرآیند جذب سطحی استفاده شده و مطالعات ترمودینامیکی به منظور بررسی رفتار ترمودینامیکی جاذب نیز انجام می‌شود.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

در این تحقیق هسته سنج از بازار تبریز خریداری و به عنوان پایه کربنی در سنتز جاذب اصلی مورد استفاده قرار گرفت. اسید سولفوریک (H_2SO_4) و کلرید آهن (III) ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)، سولفات آهن ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)، هیدروکسید سدیم (NaOH) و کریستال ویولت ($C_{25}H_{30}N_3Cl$) از شرکت Merck خریداری شد. به منظور شکل‌دهی کربن فعال مغناطیسی به صورت فیلم از آلزینات سدیم خریداری شده از شرکت سامان شیمی استفاده شد. همچنین از اتانل (C_2H_5OH) شرکت نگین طب فام به منظور واجدبی جاذب فیلمی استفاده شد.

مغناطیسی شده و کارایی آنها در جذب رنگزاهای انجام شده است (۴۱-۳۷). به عنوان مثال، در تحقیقی که بر روی جذب مالاکیت سبز^۱ از محلول آبی توسط کربن فعال مغناطیسی تهیه شده از پوسته شاه بلوط انجام شد، جاذب‌های AC و Fe_3O_4 -AC در شرایط $pH = 6$ ، زمان اختلاط ۶۰ دقیقه و مقدار جاذب ۱ g/l به ترتیب دارای جذب ۱۰۶،۵۴-۱۰۳،۶۴ و ۳۱۱،۴۰-۲۱۷،۶۸ بودند. این نتیجه نشان داد که افزودن نانوذرات اکسید آهن، علاوه بر ایجاد خاصیت مغناطیسی در کربن فعال ظرفیت جذب ماده رنگزا را نیز به میزان قابل توجهی افزایش داده است (۴۲). ذکر این نکته ضروری است که استفاده از جاذب‌های به شکل پودری با توجه به مشکلاتی از قبیل ایجاد افت فشار و گرفتگی صافی‌ها و همچنین خردشدگی در حین فرآیند جذب، در سیستم‌های صنعتی چندان کارآمد نیست (۴۴، ۴۳، ۳۶). در همین راستا، استفاده از یک روش مناسب برای تبدیل پودرها به دانه‌های بزرگ‌تر (گرانول) یا فیلم می‌تواند علاوه بر حفظ کارایی جاذب‌ها در فرآیند جذب، مشکلات ایجاد شده را نیز برطرف نماید. به طور عمده بیشتر محققین از آلزینات سدیم و یک اتصال‌دهنده برای تهیه دانه‌سازی یا ایجاد فیلم از جاذب‌های پودری استفاده می‌کنند. آلزینات سدیم که با فرمول شیمیایی $(C_6H_7NaO_6)_n$ شناخته می‌شود، نمونه‌ای از پلیمرهای زیستی آنیونی طبیعی است و از جلبک دریایی قهوه‌ای استخراج می‌شود. این ماده متشکل از مونومرهای $-D\beta$ مانورونیک اسید و $-L\alpha$ گولورونیک اسید است که در طول زنجیر پلیمری با الگوی نامنظم تکرار می‌شوند. آلزینات سدیم در ساختار خود دارای گروه‌های عاملی الکلی، اتری و کربوکسیلی می‌باشد (۴۵). به دلیل غیرسمی بودن، قیمت ارزان، زیست‌تخریب‌پذیری و فرآیند ژل شدن سریع و ساده و همچنین تشکیل ژل پایدار کاربرد ویژه‌ای در زمینه تثبیت جاذب‌های پودری دارد (۴۶، ۸). آلزینات سدیم قابلیت تشکیل هیدروژل، غشاء، گرانول و فیلم را در انواع محلول‌ها مانند محلول کاتیون‌های فلزی دو ظرفیتی، اسید هیدروکلریک، اسید استیک و گلوکارآلدئید دارد (۴۷). برای مثال در مطالعه‌ای از فیلم آلزینات سدیم و کربن فعال برای حذف دیکلوفناک استفاده شده است (۴۸). در تحقیق دیگری فیلم سنتز شده از آلزینات سدیم و TiO_2 برای حذف کنگو قرمز^۲ از محلول آبی استفاده شده است (۴۹). همچنین اثر پوترسین^۳ به عنوان اتصال‌دهنده عرضی بر عملکرد فیلم آلزینات سدیم مورد بررسی قرار گرفته و نتایج نشان داد که استفاده از محلول پوترسین خواص فیزیکی و پایداری حرارتی و مکانیکی آن را بهبود بخشیده است (۵۰). تشکیل شبکه هیدروژل نانوکامپوزیتی مبتنی بر آلزینات سدیم، پلی وینیل الکل و اکسید گرافن در محلول اتصال‌دهنده عرضی گلوکارآلدئید برای تهیه فیلم (غشا) به منظور حذف

4- Fourier Transform Infrared Spectroscopy

5- Scanning Electron Microscope

6- Brunauer Emmett Teller

1- Malachite green

2- Congo Red

3- Putrescine

خشک شد و در نهایت جاذب تهیه شده بار دیگر با استفاده از غربال ۲۰۰ میکرونی الک گردید تا ذرات با اندازه مورد نظر حاصل شود. پودر مغناطیسی حاصل AC-Fe نامیده شد.

۲-۳-۲- روش تهیه جاذب کربن فعال مغناطیسی فیلمی (Film/AC-Fe)

برای تهیه جاذب فیلمی، از روش ژل شدن یونی استفاده شد. در این روش ابتدا، محلول آلژینات (۴٪ w/v) در ۱۰۰ ml آب مقطر بوسیله هم‌زن مکانیکی هم‌زده شد تا ترکیبی کاملاً همگن به‌دست آید، سپس جاذب پودری AC-Fe با نسبت ۱ به ۴ از آلژینات به جاذب، اضافه شده و تا رسیدن به حالت یکنواخت هم‌زده شد. مخلوط تهیه شده با استفاده از یک فیلم‌کش دستی برای تولید فیلم با ضخامت ۶۰۰ میکرون قالب‌گیری شد. برای تشکیل کامل و مناسب اتصالات عرضی، جاذب فیلمی در محلول اتصال‌دهنده کلرید آهن (III) (۳ w/v) ۲ درصد) قرار گرفت تا جاذبی مستحکم و مقاوم تشکیل شود. در نهایت، فیلم تشکیل شده بعد از چندین بار شستشو با آب مقطر، برای خشک شدن و تبخیر آب موجود، در دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت. جاذب تهیه شده به شکل فیلم Film/AC-Fe نام‌گذاری شد. شمایکی از مراحل تشکیل جاذب فیلمی و سازوکار آن در شکل ۱ ارائه شده است. با قرار گرفتن فیلم‌ها در محلول کلرید آهن (III) برهم‌کنش (جاذبه) الکترواستاتیکی ایجاد شده و یک پیوند قوی بین Fe^{3+} با گروه‌های کربوکسیلات (COO^-) ایجاد می‌گردد که منجر به تشکیل یک شبکه مستحکم از آلژینات می‌شود (۵۷، ۳۶).

۲-۳-۳- روش انجام آزمایش جذب

ابتدا، محلول رنگی 1000 mg/l از کریستال ویولت به عنوان محلول مادر برای تهیه محلول‌هایی با غلظت‌های مختلف، آماده شد. برای انجام آزمایش‌های جذب، ابتدا محلولی با غلظت اولیه رنگزای مشخص در دما و pH مشخص تهیه شده، سپس وزن مشخصی از جاذب به آن اضافه گردید، بعد از گذشت مدت زمان تعیین شده جاذب مورد استفاده با استفاده از آهن‌با از فاز محلول جدا شده و مقداری از محلول به منظور اندازه‌گیری غلظت رنگزای باقی‌مانده در طول موج تعریف شده بوسیله دستگاه طیف‌سنج UV-vis مورد استفاده قرار گرفت. درصد حذف (R%) و مقدار ماده رنگزای حذف شده (q_e) به ترتیب با استفاده از روابط ۱ و ۲ محاسبه شد.

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

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

در روابط فوق C_0 و C_e به ترتیب بیانگر غلظت اولیه و غلظت تعادلی رنگزا برحسب (mg/l)، V : حجم محلول رنگزا برحسب (l) و M : جرم جاذب برحسب (g) می‌باشد.

لازم به ذکر است که در تمامی مراحل از آب مقطر استفاده شده است.

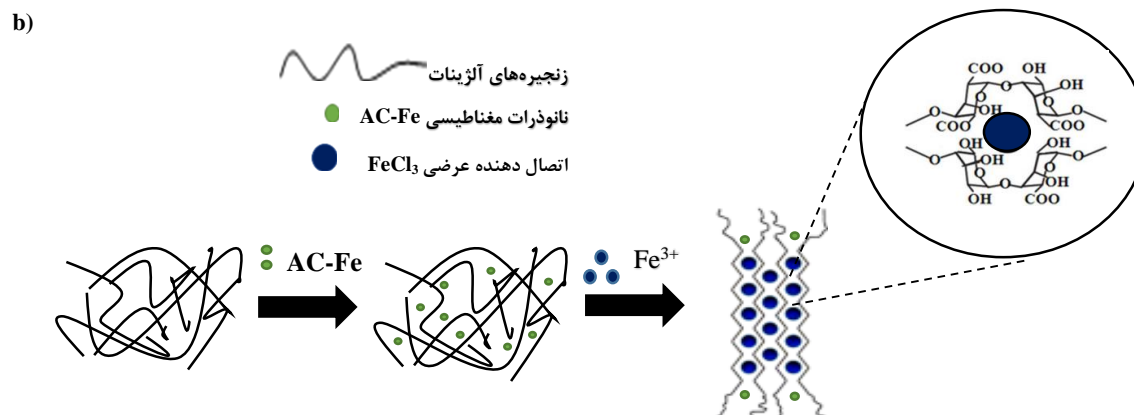
۲-۲- دستگاه‌ها

در این تحقیق برای آنالیز جاذب‌ها، از دستگاه طیف‌سنج زیر قرمز FTIR مدل Bruker, Tensor27 ساخت آلمان، دستگاه میکروسکوپ الکترون روبشی SEM مدل MIRA3 FEG-SEM, Tescan ساخت چک و دستگاه تخلخل‌سنج BET مدل BELSORP mini II ساخت ژاپن استفاده شد. همچنین به منظور تعیین غلظت رنگزا در محلول دستگاه طیف‌سنج UV-vis مدل Analytik Jena, Specord250 ساخت آلمان مورد استفاده قرار گرفت. عمل فیلم‌کشی در دستگاه فیلم‌کش قابل تنظیم مدل MODERN ساخت کمپانی شانگهای مدرن چین انجام شد.

۲-۳-۲- روش‌ها

۲-۳-۲-۱- روش تهیه کربن فعال مغناطیسی (AC-Fe)

ابتدا هسته سنجد چندین بار با آب مقطر شستشو داده شده و سپس در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد در آن به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. هسته آماده در کوره به مدت ۲ ساعت در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد پیرولیز شد تا زغال کربن حاصل شود. مواد پیرولیز شده به وسیله هاون خرد شده و توسط غربال ۲۰۰ میکرونی الک شد. برای انجام عمل فعال‌سازی کربن، از محلول ۳ مولار H_2SO_4 استفاده شد، به طوری که ۵ g از ماده پیرولیز شده به محلول اشاره شده افزوده شده و بر روی هم‌زن مغناطیسی به مدت ۳ ساعت در دمای ۱۰۰- ۸۰ درجه سانتی‌گراد هم‌زده شد. در ادامه، محلول به مدت ۲۴ ساعت در آن قرار گرفت تا تمام آب موجود آن تبخیر شود. سپس ماده جامد حاصل بار دیگر به مدت ۲ ساعت در کوره در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. پس از سرد شدن تا دمای اتاق، برای حذف عامل فعال‌ساز اضافی و خنثی‌سازی، کربن فعال تهیه شده، با محلول $NaOH$ (۳M) و آب مقطر شسته شد. در پایان، ماده حاصل در آن در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شده و برای دستیابی به ذرات هم‌اندازه با استفاده از غربال ۲۰۰ میکرونی الک گردید. کربن فعال حاصل با روش هم‌رسوبی به وسیله نانو ذرات آهن اصلاح گردید. برای این منظور ابتدا محلولی حاوی $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ و $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ با نسبت مولی ۲ به ۱ در ۲۵۰ ml آب مقطر تهیه شد، سپس ۵ g کربن فعال به این محلول اضافه و به مدت یک ساعت با هم‌زن مغناطیسی هم‌زده شد. با اضافه کردن محلول $NaOH$ ۳ M به صورت قطره قطره و رساندن محلول به ترکیب قلیایی قوی، رسوب سیاه رنگ تشکیل شد و هم‌زدن به مدت ۳۰ min دیگر در این حالت ادامه یافت. سپس ماده حاصل توسط آهن‌با از محلول جدا شده و چندین مرتبه با آب مقطر شسته شد تا pH آن به ۷ برسد. ماده جامد حاصل در آن به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد



شکل ۱: (a) شماتیکی از مراحل تهیه جاذب فیلمی، (b) مکانیزم تشکیل فیلم.

Figure 1: a) Schematic of the film adsorbent preparation, b) Mechanism of film formation.

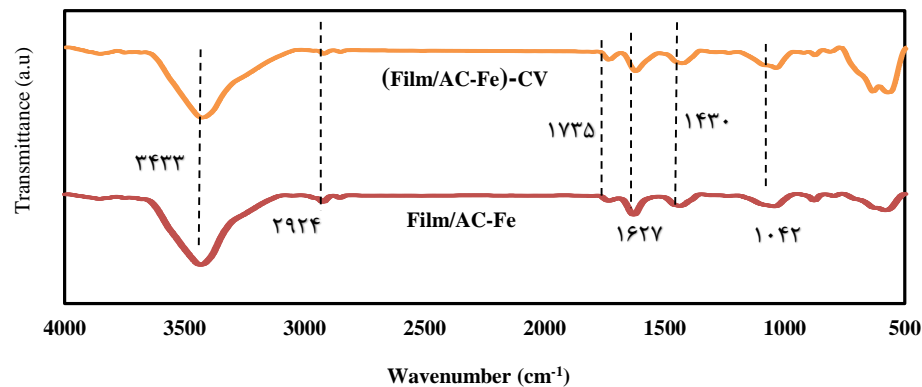
فعال می‌باشد (۵۹، ۶۰). گروه کتونی در ساختار کربن فعال با پیک‌های موجود در 1735 cm^{-1} شناخته می‌شود (۶۱). ارتعاشات کششی (هیدروکسیل) O-H نشان داده شده در نقطه 3433 cm^{-1} مربوط به ساختار آلژینات می‌باشد (۶۲). پیک‌های حاصل در طول موج 1627 cm^{-1} بیانگر گروه کربوکسیل موجود در ساختار آلژینات می‌باشد (۶۳). قله‌ها در نواحی $800 - 500 \text{ cm}^{-1}$ به ارتعاشات Fe-O نسبت داده می‌شود که بیانگر وجود نانوذرات آهن در ساختار جاذب است (۶۴، ۴۲). باتوجه به این که تفاوت چشمگیری در نمودار بعد از جذب کریستال ویولت رخ نداده است، احتمالاً بتوان پیش‌بینی نمود که جذب عمدتاً به صورت فیزیکی بوده و بیشتر پیوندهای تشکیل شده از نوع ضعیف واندروالسی است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی جاذب

۳-۱-۱- آنالیز FTIR

از آنالیز FTIR به منظور تعیین انواع و شدت گروه‌های عاملی سطح، تأیید فرآیند سنتز جاذب فیلمی و همچنین تعامل و برهمکنش بین این جاذب با رنگزای کریستال ویولت بعد از فرآیند جذب استفاده شده و نتایج حاصل در شکل ۲ ارائه شده است. پیک‌های موجود در نواحی 1430 و 1435 cm^{-1} حاصل ارتعاشات کششی C=C در ساختار کربن فعال می‌باشند (۵۸). قله نشان داده شده در نواحی 2924 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی C-H و پیک مشاهده شده در نواحی 1042 cm^{-1} ناشی از گروه C-O موجود در ساختار کربن



شکل ۲: آنالیز FTIR جاذب Film/AC-Fe قبل و بعد از جذب CV.

Figure 2: FTIR analysis of Film/AC-Fe adsorbent before and after CV adsorption.

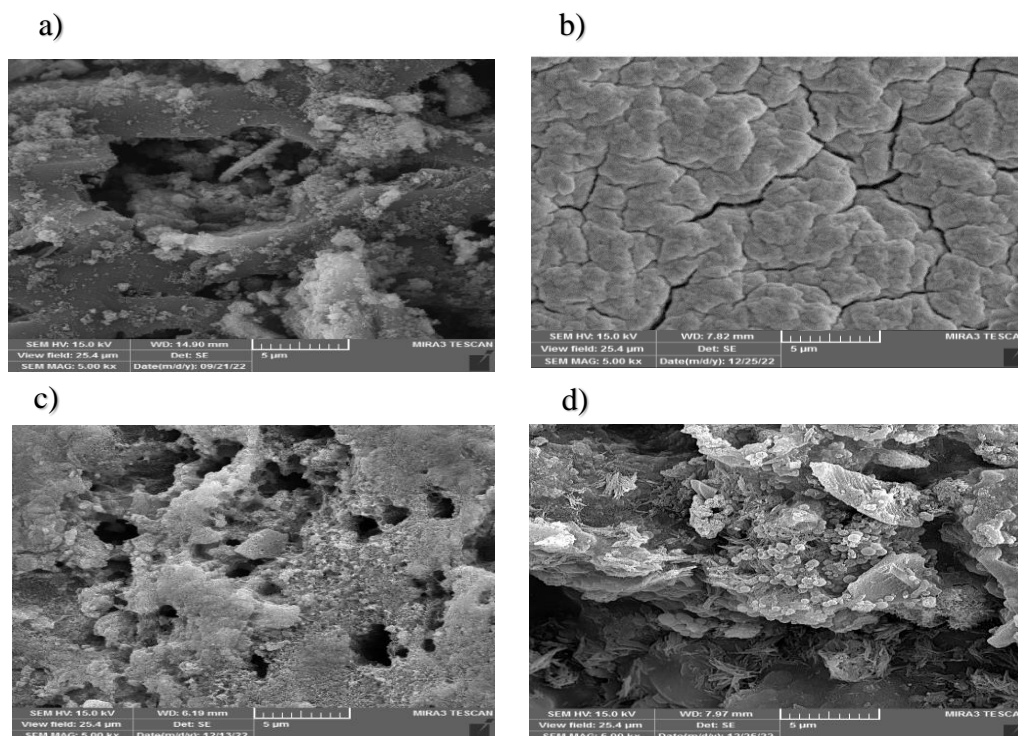
رنگزای CV است، تغییراتی که در ساختار جاذب ایجاد شده نشان می‌دهد که برخی از منافذ موجود از بین رفته و برخی از ذرات کوچک به سطح جاذب چسبیده‌اند. این نتایج وجود فعل و انفعالاتی بین سطح جاذب و مولکول‌های رنگزا را نشان می‌دهد که منافذ روی سطح توسط مولکول‌های رنگزا اشغال شده‌اند.

۳-۱-۳- آنالیز BET

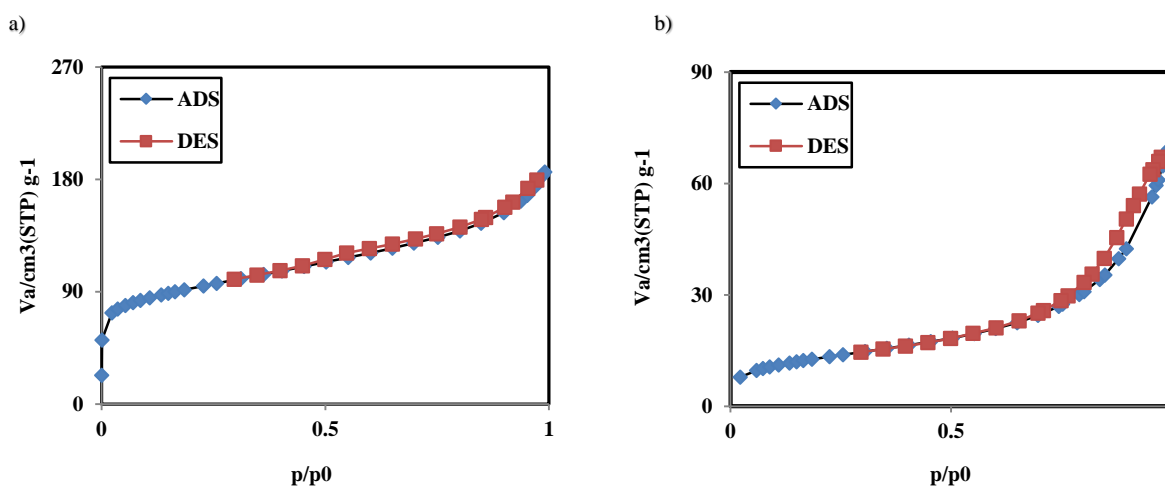
سطح ویژه جاذب و میزان تخلخل آن در ظرفیت جذب بسیار مؤثر است که برای اندازه‌گیری این مشخصه‌ها از آنالیز BET استفاده می‌شود. اساس کار آن سنجش حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده روی سطح ماده در دمای ثابت نیتروژن مایع (۷۷ درجه کلوین) می‌باشد. نمودار خطی جذب و واجذب برای AC-Fe و Film/AC-Fe برحسب فشار نسبی دردمای ثابت در شکل ۴ ارائه شده است. مشاهده می‌شود که در فشارهای نسبی بالاتر از ۰٫۸ شیب نمودار به شدت افزایش یافته که این نشان‌دهنده وجود حفرات مزو در ساختار جاذب Film/AC-Fe است که نقش مهمی را در جذب ماده رنگزا ایفا می‌کنند. سطح ویژه و حجم حفرات برای جاذب AC-Fe به ترتیب ۳۲۹٫۵۴ و ۷۵٫۷۱۴ m^3/g و برای جاذب Film/AC-Fe به ترتیب ۱۳۸٫۸۳ و ۳۱٫۸۹۶ m^3/g به دست می‌آید. نتایج نشان می‌دهد که با تشکیل فیلم سطح فعال نسبت به حالت پودری کاهش یافته که این به دلیل تجمع ذرات در شبکه پلیمری است.

۲-۱-۳- آنالیز SEM

به منظور تعیین ریخت‌شناسی و ساختار سطح جاذب Film/AC-Fe قبل از جذب و همچنین تغییرات ایجاد شده در سطح آن بعد از جذب رنگزا از آنالیز SEM استفاده شده و تصاویر مربوطه در شکل ۳ ارائه شده است. همچنین تصاویر SEM فیلم آلژینات سدیم و پودر اولیه سنتز شده به صورت کربن فعال AC-Fe نیز در این شکل ارائه شده‌اند. تصویر a وجود نانوذرات آهن را به خوبی در نمونه مربوط به جاذب مغناطیسی پودری AC-Fe نشان می‌دهد. تصویر b که مربوط به فیلم آلژینات سدیم خالص قبل از پوشش کربن فعال مغناطیسی می‌باشد، نشانگر تشکیل زنجیره‌های پلیمری و ساختار شبکه آلژینات است. مشاهده می‌شود که این ماده دارای ساختار نامنظم می‌باشد، که از تخلخل و خلل و فرج کمی برخوردار است که سطح کوچک‌تری را در جذب مواد رنگزا ایجاد کرده است. در تصویر c که جاذب Film/AC-Fe را قبل از جذب رنگزای CV نشان می‌دهد و مربوط به آلژینات سدیم با پوشش کربن فعال مغناطیسی می‌باشد، حفظ شبکه آلژینات بخوبی قابل مشاهده است. منافذ موجود روی سطح فیلم نشان می‌دهد که تخلخل به خوبی حفظ شده و به نظر می‌رسد که سطح در دسترس زیاد بوده و در نتیجه جاذب توانایی جذب مولکول‌های رنگزا را دارد. مقایسه تصاویر نشان می‌دهد که پوشش کربن فعال مغناطیسی در جاذب Film/AC-Fe در مقایسه با فیلم آلژینات خالص سطح را افزایش داده و می‌تواند سبب بهبود بازدهی جذب شود. تصویر d مربوط به جاذب فیلمی بعد از جذب



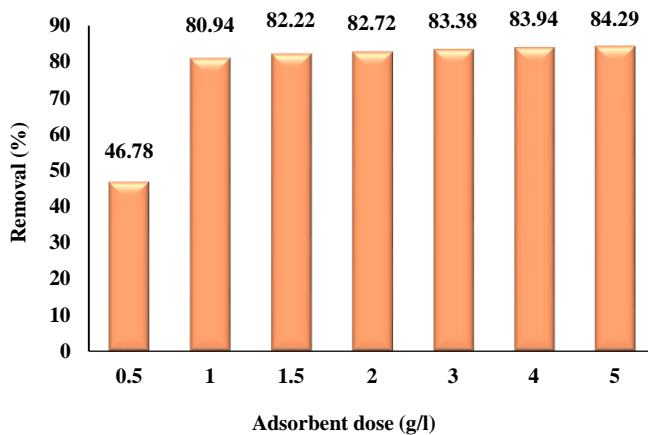
شکل ۳: تصاویر SEM مربوط به (a) AC-Fe، (b) فیلم آلزینات سدیم، (c) جاذب Film/AC-Fe قبل از جذب CV، (d) جاذب Film/AC-Fe بعد از جذب CV.
Figure 3: SEM images of (a) AC-Fe, (b) Sodium alginate film, (c) Film/AC-Fe adsorbent before CV adsorption, (d) Film/AC-Fe adsorbent after CV adsorption.



شکل ۴: نتایج آنالیز BET: نمودار خطی جذب و واجذب برای (a) AC-Fe و (b) Film/AC-Fe.
Figure 4: BET analysis results: adsorption and desorption linear graph for (a) AC-Fe and (b) Film/AC-Fe.

۳-۲-۲- اثر مقدار جاذب

یکی دیگر از عوامل مؤثر بر کارایی و میزان جذب جاذب‌ها، مقدار جاذب مورد استفاده است. به منظور بررسی تأثیر این پارامتر مقدار جاذب در محدوده ۰.۵-۵ g/l تغییر کرده و غلظت ۱۰ mg/l از رنگزای کریستال ویولت در pH = ۸ و زمان تماس ۱ ساعت و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد تنظیم شدند. نتایج حاصل در شکل ۶ ارائه شده است. یافته‌ها نشان می‌دهند که درصد حذف CV در ابتدا با افزایش مقدار جاذب افزایش می‌یابد، اما بعد از رسیدن به دوز جاذب ۱ g/l به مقدار تقریباً ثابتی می‌رسد. در این حالت گفته می‌شود که جاذب به سطح اشباع خود در جذب رنگزای موجود در محلول رسیده است. از طرفی کاهش ظرفیت جذب با افزایش مقدار جاذب در غلظت و حجم رنگزای ثابت ممکن است به افزایش تعداد مکان‌های فعال در دسترس برای جذب نسبت داده شود (۵۵). همچنین، هم‌پوشانی یا تجمع محل‌های جذب منجر به کاهش سطح کل موجود برای جذب مولکول رنگزا می‌شود. زیرا با توجه به اینکه غلظت آلاینده در فرآیند ثابت است، با افزایش مقدار جاذب تعداد مکان‌های فعال افزایش یافته است، اما بدلیل عدم وجود مولکول‌های رنگزا و خالی بودن مکان‌های فعال جاذب‌ها، جذب کاهش می‌یابد (۴). در این تحقیق، مقدار جاذب ۱ g/l به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.



شکل ۶: اثر مقدار جاذب روی جذب CV در شرایط: pH = ۸، غلظت اولیه رنگزا ۱۰ mg/l، زمان تماس ۱ ساعت و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد.

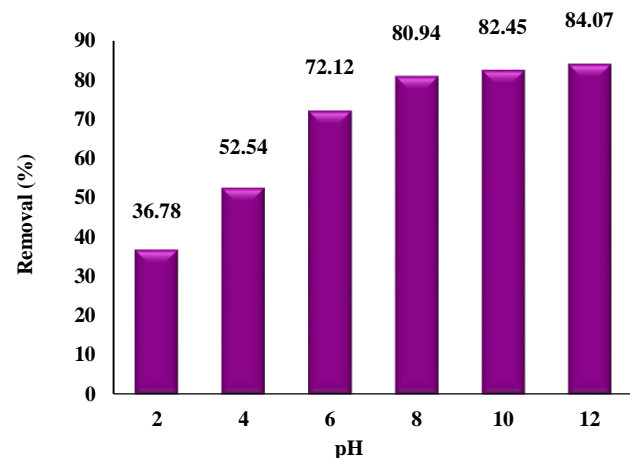
Figure 6: Effect of adsorbent dose on the adsorption of CV at the conditions of: pH = 8, initial dye concentration 10 mg/l, contact time 1 hour and temperature 25 °C.

۳-۲-۳- بررسی عوامل مؤثر بر بازدهی جذب کریستال ویولت

توسط جاذب Film/AC-Fe

۳-۲-۳-۱- اثر pH و قدرت یونی محلول

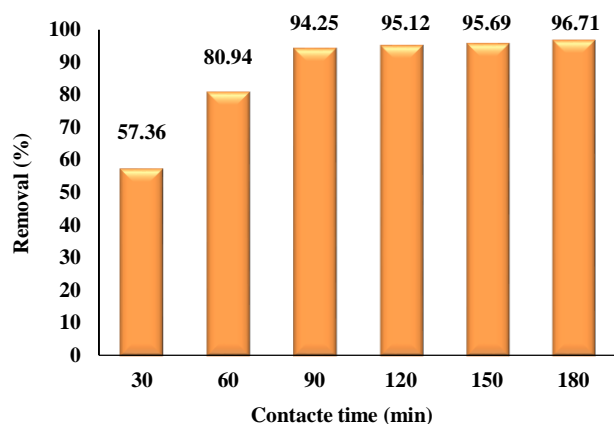
pH می‌تواند بارهای سطحی و میزان یونیزاسیون گروه‌های عاملی در سطح جاذب را تحت تأثیر قرار دهد. به‌همین دلیل در فرآیند جذب یکی از عوامل بسیار تأثیرگذار و مهم است. به منظور بررسی این اثر، محلولی از رنگزای کریستال ویولت تهیه و pH در محدوده ۲-۱۲ تنظیم شد. سایر عوامل از قبیل مقدار جاذب ۲ g/l، غلظت اولیه رنگزا ۱۰ mg/l، زمان تماس ۱ ساعت و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد ثابت نگه داشته شدند. بعد از گذشت مدت زمان تعیین شده، جاذب‌ها توسط آهنربا از محلول جدا شده و غلظت‌های تعادلی محاسبه گردید. نتایج حاصل در شکل ۵ ارائه شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌گردد، بازده جذب رنگزا با افزایش pH افزایش یافته و حذف رنگ قابل‌توجهی در محیط قلیایی اتفاق افتاده است. بعد از رسیدن به مقدار بهینه (pH = ۸) بازده جذب تقریباً ثابت مانده و دچار تغییر قابل‌توجهی نشده است. ظرفیت جذب کمتر، در pH اسیدی در جذب CV به دلیل وجود مقدار اضافی پروتون آزاد در محلول است که با مولکول‌های رنگزای CV برای مکان‌های فعال روی جاذب رقابت می‌کند (۶۵). همچنین منجر به ایجاد دافعه الکترواستاتیکی بین مولکول‌های CV و H⁺ در سطح جاذب می‌شود. افزایش میزان بازدهی جذب در محیط قلیایی به دلیل افزایش یون OH⁻ است که منجر به ایجاد یک جاذبه الکترواستاتیکی با رنگزای کاتیونی CV می‌شود (۶۶). در نهایت pH = ۸ به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.



شکل ۵: اثر pH روی جذب CV در شرایط: مقدار جاذب ۲ g/l، غلظت اولیه رنگزا ۱۰ mg/l، زمان تماس ۱ ساعت و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد.

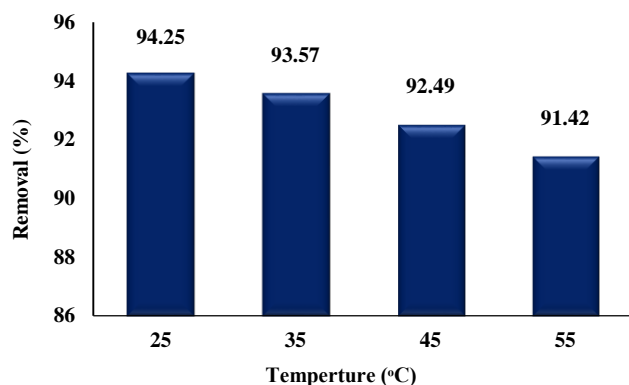
Figure 5: The effect of pH on the adsorption of CV at the conditions of: adsorbent dose 2 g/L, initial dye concentration 10 mg/l, contact time 1 hour and temperature 25 °C

محلول وجود دارند که مکان فعالی برای اتصال این رنگزها روی سطح موجود نیست و به همین دلیل برهم‌کنش بین مولکول‌های رنگزا و سطح جاذب کم می‌شود و جذب کاهش می‌یابد (۶۹). غلظت 10 mg/l به عنوان مقدار بهینه برای جذب کریستال ویولت توسط جاذب Film/AC-Fe انتخاب شد.



شکل ۷: اثر زمان تماس روی جذب CV در شرایط: $\text{pH} = 8$ ، غلظت اولیه رنگزا 10 mg/l ، مقدار جاذب 1 g/l و دمای 25 درجه سانتی‌گراد.

Figure 7: The effect of contact time on the adsorption of CV at the conditions of: $\text{pH} = 8$, initial dye concentration 10 mg/l , adsorbent dose 1 g/L , and temperature 25 °C.



شکل ۸: اثر دما روی جذب CV در شرایط: $\text{pH} = 8$ ، غلظت اولیه رنگزا 10 mg/l ، مقدار جاذب 1 g/l و زمان تماس 90 min .

Figure 8: The effect of temperature on the adsorption of CV at the conditions of: $\text{pH} = 8$, initial dye concentration 10 mg/l , adsorbent dose 1 g/l , and contact time 90 min .

۳-۲-۳- اثر زمان تماس

یکی دیگر از عوامل مهم و مؤثر در فرآیند جذب، مدت زمان تماس بین سطح جاذب و آلاینده است. به منظور بررسی این مشخصه مدت زمان‌های $30-180 \text{ min}$ در نظر گرفته شد. سایر پارامترها به صورت غلظت اولیه رنگزا برابر 10 mg/l ، $\text{pH} = 8$ ، مقدار جاذب 1 g/l و دمای 25 درجه سانتی‌گراد تنظیم شدند. نتایج حاصل در شکل ۷ ارائه شده است. مشاهده می‌شود که در مراحل اولیه، جذب با شدت و سرعت بالاتری پیشرفت می‌کند. سرعت جذب مواد رنگزا در ابتدا به دلیل دسترسی بودن مکان‌های خالی و گروه‌های عاملی فعال روی سطح جاذب‌ها سریع بوده، اما به تدریج با گذشت زمان این سطوح خالی پر می‌شوند که منجر به عدم دسترسی مولکول‌های رنگزا به مکان‌های فعال می‌شود (۶۷). در نهایت زمان 90 min به‌عنوان مدت زمان تماس بهینه انتخاب شد.

۳-۲-۴- اثر دما

برای بررسی اثر دما بر روی جذب مواد رنگزا توسط جاذب Film/AC-Fe محدوده دمایی $25-55$ درجه سانتی‌گراد در نظر گرفته شد. سایر عوامل به صورت غلظت اولیه رنگزا برابر 10 mg/l ، $\text{pH} = 8$ ، مقدار جاذب 1 g/l و مدت زمان 90 min ثابت نگه داشته شدند. نتایج مربوطه در شکل ۸ ارائه شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش دما از 25 تا 55 درجه سانتی‌گراد نیروهای پیوند بین جاذب و جذب‌ونده تضعیف شده که بیانگر گرمازا بودن فرآیند جذب است. همچنین افزایش دما سبب افزایش حلالیت رنگزا در محلول آبی شده و باعث ایجاد برهم‌کنش بین مولکول‌های رنگزا می‌شود (۶۸). برخورد بین مولکول‌های رنگزا و سطح جاذب کاهش یافته، همین امر منجر به افت بازدهی جذب می‌شود. در این تحقیق، دمای 25 درجه سانتی‌گراد دمای بهینه برای حذف کریستال ویولت توسط جاذب فیلمی انتخاب شد.

۳-۲-۵- اثر غلظت مواد رنگزا

غلظت اولیه رنگزا نیز می‌تواند به دلیل تأمین نیروی محرکه لازم برای انتقال جرم بین فاز آبی (محلول آبی حاوی رنگزا) و فاز جامد (جاذب) بر کارایی و ظرفیت جذب تأثیر بسزایی داشته باشد. غلظت مواد رنگزا در محدوده $10-50 \text{ mg/l}$ مورد بررسی قرار گرفت و مشابه تأثیر عوامل دیگر در این مرحله نیز سایر مشخصه‌ها به صورت $\text{pH} = 8$ ، مقدار جاذب 1 g/l و دمای 25 درجه سانتی‌گراد و مدت زمان 90 min ثابت نگه داشته شدند. نتایج در شکل ۹ بیانگر آن است که با افزایش غلظت اولیه رنگزا از 10 به 50 mg/l ، درصد حذف کریستال ویولت کاهش یافته است. زیرا در غلظت‌های کم مولکول‌های رنگزا به سطح جاذب جذب شده و مکان‌های فعال را پر می‌کنند، ولی در غلظت‌های بالا مولکول‌های رنگزای اضافی در

باشد جذب مطلوب، $R_L = 1$ بیانگر جذب خطی و $R_L > 1$ نشان دهنده جذب نامطلوب است (۷۰).

ایزوترم فروندلیچ، بر این فرض استوار است که جذب در سطوح ناهمگن با توزیع غیریکنواختی از گرمای جذب روی سطح جاذب، به صورت چند لایه رخ می‌دهد. در ایزوترم فروندلیچ ثابت $\frac{1}{n}$ شدت جذب سطحی یا ناهمگونی سطح و توزیع مکان‌های فعال را نشان می‌دهد، هرچه به صفر نزدیک باشد، سطح ناهمگن تر می‌شود. به طوری که اگر $\frac{1}{n} = 0$ باشد فرآیند جذب برگشت‌پذیر، اگر $1 < \frac{1}{n} < \infty$ باشد فرآیند جذب مطلوب و اگر $\frac{1}{n} > 1$ باشد جذب نامطلوب خواهد بود. رابطه فروندلیچ به صورت رابطه ۵ توصیف می‌شود (۷۱).

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

در رابطه ۵، K_F : ثابت فروندلیچ و نشان‌دهنده شدت جذب (mg/g) و $(L/g)^{1/n}$ و n : ثابت فروندلیچ، نشان‌دهنده ظرفیت جاذب می‌باشد. در ایزوترم تمکین، گرمای جذب و انرژی پیوند مولکول‌های جذب شده، در یک دمای معین به صورت خطی کاهش می‌یابد. توزیع انرژی پیوند نیز در طول فرآیند جذب یکنواخت است (۷۲). معادله ایزوترم تمکین به صورت رابطه ۶ تعریف می‌شود.

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_T + B \ln C_e \quad (6)$$

در رابطه ۶، K_T : ثابت پیوندی و نشان دهنده بیشینه انرژی پیوندی (L/g)، b : گرمای جذب سطحی (J/mol)، R : ثابت جهانی گازها (۸,۳۱۴ J/mol.K) و T : دما (K)، می‌باشد.

در مدل ایزوترم دوبینین رادشکوویچ D-R، فرض می‌شود که جذب روی سطوح ناهمگن جاذب اتفاق می‌افتد. همچنین برای بیان شیمیایی یا فیزیکی بودن فرآیند جذب مورد استفاده قرار می‌گیرد (۷۳). رابطه‌های ۷-۹ روابط ایزوترم D-R را نشان می‌دهند.

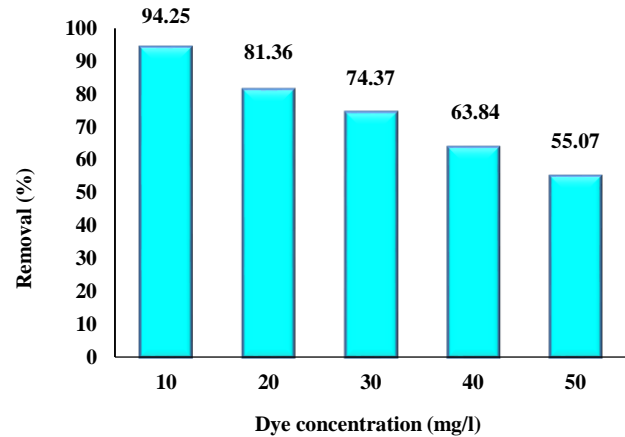
$$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (7)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (8)$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (9)$$

در این رابطه‌ها، β : ثابت D-R نشان‌دهنده انرژی جذب، ε : ضریب پولانی نشان‌دهنده پتانسیل جذب (mol²/kJ²) و E : مقدار متوسط انرژی جذب (kJ/mol) می‌باشد.

نتایج حاصل از ایزوترم‌ها در شکل ۱۰ ارائه شده است. مشخصه‌ها و داده‌های محاسبه شده از ایزوترم‌ها نیز در جدول ۱ گردآوری شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، مقدار ضریب همبستگی (R^2) برای ایزوترم لانگمویر توسط جاذب فیلمی ۰,۹۹۳۴، به دست آمده و بیشینه ظرفیت جذب کریستال ویولت توسط این جاذب ۳۰,۳۰ mg/g



شکل ۹: اثر غلظت اولیه رنگزا روی جذب CV در شرایط: pH = ۸، مقدار جاذب ۱g/l، زمان تماس ۹۰ min و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد.

Figure 9: The effect of dye initial concentration on the adsorption of CV at the conditions of: pH = 8, adsorbent dose 1g/L, contact time 90 min and temperature 25 °C.

۳-۳- مطالعه ایزوترم‌های جذب

ایزوترم‌های جذب ابزاری برای بیان کردن ظرفیت جذب و رفتار جاذب در برابر جذب آلاینده است. به منظور به دست آوردن حداکثر ظرفیت جذب در جاذب‌ها و همچنین اطلاعات بیشتر در رابطه با نحوه جذب، داده‌های تعادلی حاصل از جذب توسط جاذب Film/AC-Fe، با ایزوترم‌های لانگمویر^۱، فروندلیچ^۲، دوبینین رادشکوویچ^۳ و تمکین^۴ مطابقت داده شدند. ایزوترم لانگمویر، بر این فرض استوار است که جذب، بصورت تک لایه و همگن صورت می‌گیرد و رابطه خطی این ایزوترم به صورت رابطه ۳ بیان می‌شود:

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

در این رابطه C_e : غلظت تعادلی (mg/l)، C_0 : غلظت اولیه (mg/l)، q_e : ظرفیت جذب تعادلی (mg/g)، q_{max} : بیشینه ظرفیت جذب (mg/g)، K_L ثابت لانگمویر (L/mg) و R_L شاخص لانگمویر می‌باشد که از رابطه ۴ محاسبه می‌شود.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4)$$

در مدل لانگمویر، عامل R_L (رابطه ۴) نشان دهنده نوع فرآیند است، به طوری که، اگر $R_L = 0$ باشد جذب برگشت‌ناپذیر، اگر $0 < R_L < 1$

- 1- Langmuir
- 2- Freundlich
- 3- Dubinin-Radushkevich
- 4- Temkin

می‌افتد که با ظرفیت جاذب متناسب است (۷۴) (رابطه ۱۰).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (10)$$

در رابطه ۱۰، q_e : مقدار جذب تعادلی (mg/g)، t : زمان (min)، q_t : مقدار ماده جذب شده در زمان t (mg/g) و k_1 : ثابت سرعت جذب مدل شبه درجه اول (min^{-1}) می‌باشد.

مدل شبه مرتبه دوم، به کنترل جذب سطحی می‌پردازد و یکی از مهمترین و پرکاربردترین مدل‌های سینتیکی است که برای بررسی سینتیک جذب آلاینده‌ها بویژه مواد رنگزا مورد استفاده قرار می‌گیرد. شکل کلی رابطه این مدل به صورت رابطه ۱۱ می‌باشد:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (11)$$

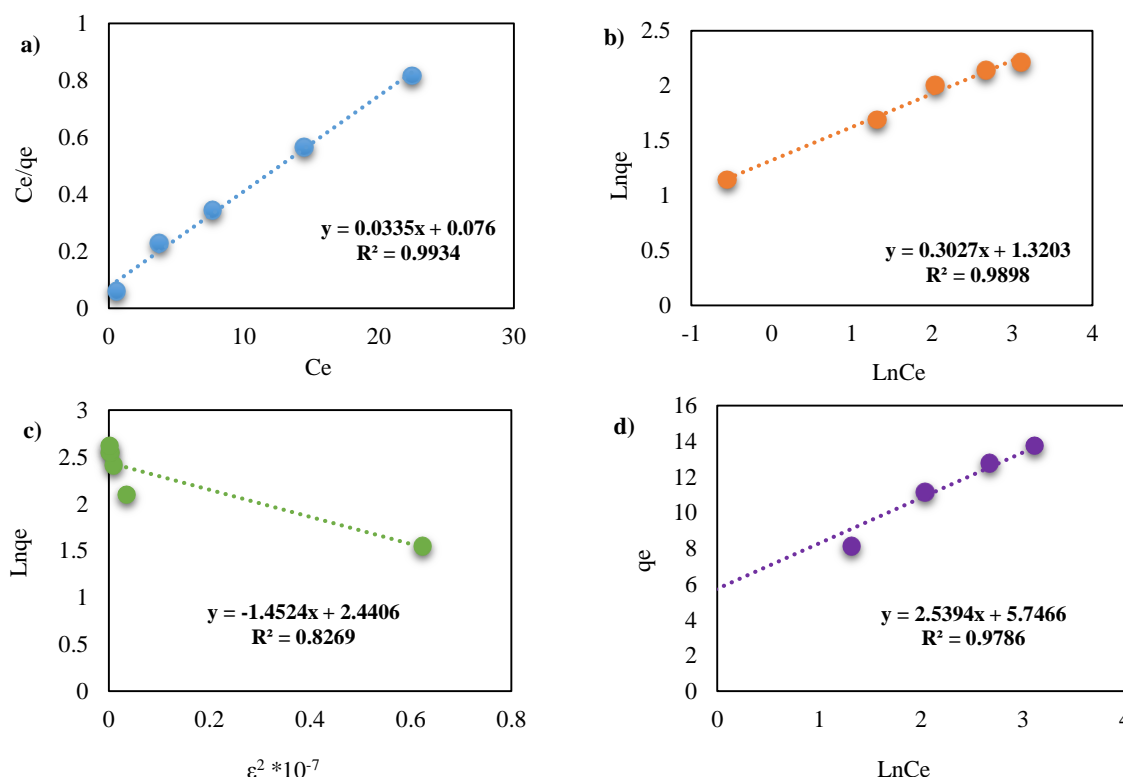
در رابطه ۱۱، k_2 : ثابت سرعت جذب مدل شبه درجه دوم (min^{-1}) می‌باشد.

محاسبه شد. مقادیر R_L در محدوده غلظت اولیه رنگزا ۵۰-۱۰ mg/l برای جاذب فیلمی ۰،۱۸۷-۰،۴۴۵ و ۰،۱۸۶-۰،۴۳۷ محاسبه گردید که نشان‌دهنده مطلوب بودن فرآیند جذب است. در رابطه فروندلیچ مقدار n حاصل ۳،۳۰ به دست آمد و با توجه به اینکه مقادیر $1/n$ بین ۰ و ۱ قرار دارد فرآیند جذب، مطلوب و عمدتاً به صورت فیزیکی می‌باشد. در مدل D-R مقدار $E = 1,027 < 8 \text{ kJ/mol}$ محاسبه شد که بیانگر جذب فیزیکی می‌باشد. اگر چه تمامی ایزوترم‌ها فرآیند جذب مطلوب و فیزیکی را تایید کردند، اما بیشترین تطابق با داده‌های تجربی مربوط به ایزوترم لانگمویر می‌باشد.

۳-۴- مطالعه سینتیک جذب

از مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و مدل الوویچ جهت مطالعه سینتیک جذب استفاده شد و نمودار حاصل از رگرسیون خطی آن‌ها در شکل ۱۱ ارائه شده است.

در مدل سینتیکی شبه مرتبه اول، فرض بر این است که جذب روی سطح جامد به صورت یک فرآیند تعادلی برگشت‌پذیر اتفاق



شکل ۱۰: رابطه خطی ایزوترم‌های جذب بر روی داده‌های جذب CV (a) لانگمویر، (b) فروندلیچ، (c) دووبینین-رادشکوویچ، (d) تمکین

Figure 10: Linear relationship of adsorption isotherms on CV adsorption data (a) Langmuir (b) Freundlich (c) Dubinin-Radshkevich and (d) Temkin

جدول ۱: ثوابت و مشخصه‌های تعیین شده از مدل‌های ایزوترمی مختلف برای حذف CV توسط جاذب فیلمی.

Table 1: Constants and parameters determined using different isotherm models for the removal of CV dye by film adsorbent.

Isotherms	Parameter	Film/AC-Fe
Langmuir	$q_m(\text{mg/g})$	30.3030
	$K_L(\text{l/min})$	0.4342
	R_L	0.044-0.187
	R^2	0.9934
Freundlich	n	3.3036
	$K_F(\text{l/min})$	3.7445
	R^2	0.9898
D-R	$q_m(\text{mg/g})$	11.0231
	$\beta \times 10^{-7}(\text{mol}^2/\text{kJ}^2)$	1.4524
	$E(\text{kJ/mol})$	1.0270
	R^2	0.8269
Temkin	$\beta(\text{KJ/mol})$	2.5394
	$K_T(\text{L/g})$	9.6116
	R^2	0.9786

(رابطه‌های ۱۵-۱۳) استفاده شده و بارسم نمودار مربوطه که در شکل ۱۲ ارائه شده است، این مقادیر محاسبه شدند. مشخصه‌های محاسبه شده نیز در جدول ۳ قابل مشاهده است.

$$k_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (13)$$

$$\ln k_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (14)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k_d \quad (15)$$

در رابطه‌های ۱۵-۱۳، k_d : ثابت تعادلی، q_e : ظرفیت جذب تعادلی (mg/g)، C_e : غلظت تعادلی (mg/L)، R : ثابت جهانی گازها، T : دما (K) می‌باشد. $(8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$

مقادیر منفی آنتالپی برای جذب کریستال ویولت (-11 kJ/mol) به گرمازا بودن فرآیند جذب اشاره دارد که با نتایج قبلی مبنی بر کاهش مقدار جذب با افزایش دمای محلول سازگار است. از طرفی مقادیر کم آنتالپی نشان‌دهنده پیوند ضعیف بین جاذب و رنگزای CV است که این پیوندهای ضعیف واندروالس، به منزله جذب فیزیکی است (۷۷). همچنین مقدار آنتروپی -16 J/mol بدست آمد که به کاهش برخوردهای تصادفی بین جاذب و مواد رنگزا اشاره دارد که کاهش این برخوردها نیز با کاهش بازدهی جذب متناسب است. به علاوه، مقادیر منفی انرژی آزاد گیبس (ΔG°) بیانگر خودبه‌خودی بودن فرآیند جذب است (۷۸).

رابطه الوویچ، بیانگر جذب شیمیایی می‌باشد و به توصیف انرژی لازم برای انجام فرآیند جذب یا انرژی فعالسازی می‌پردازد (۷۵). شکل کلی رابطه این مدل به صورت رابطه ۱۲ تعریف می‌شود.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (12)$$

در رابطه ۱۲، α : مقدار جذب اولیه (mg. g/min)، β : ثابت وا جذبی (g/mg) می‌باشد.

ثوابت و مقادیر به دست آمده از مدل‌های سینتیکی در جدول ۲ ارائه شده است. نتایج حاصل نشان می‌دهد که فرآیند جذب رنگزای کریستال ویولت توسط جاذب سنتز شده با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم (با مقدار ضریب همبستگی 0.9939) مطابقت بیشتری دارد، که بیانگر توانایی این مدل در توصیف رفتار سینتیکی فرآیند جذب و نشان‌دهنده برهم‌کنش فیزیکی بین مولکول‌های مواد رنگزا و سطح جاذب می‌باشد. در مدل الوویچ بیشتر بودن مقدار ثابت α نسبت به β ، گویای این مطلب است که مولکول‌های رنگزا روی سطح جاذب متمرکز شده‌اند، که این نشان‌دهنده تمایل بیشتر مواد رنگزا به جاذب است (۷۶).

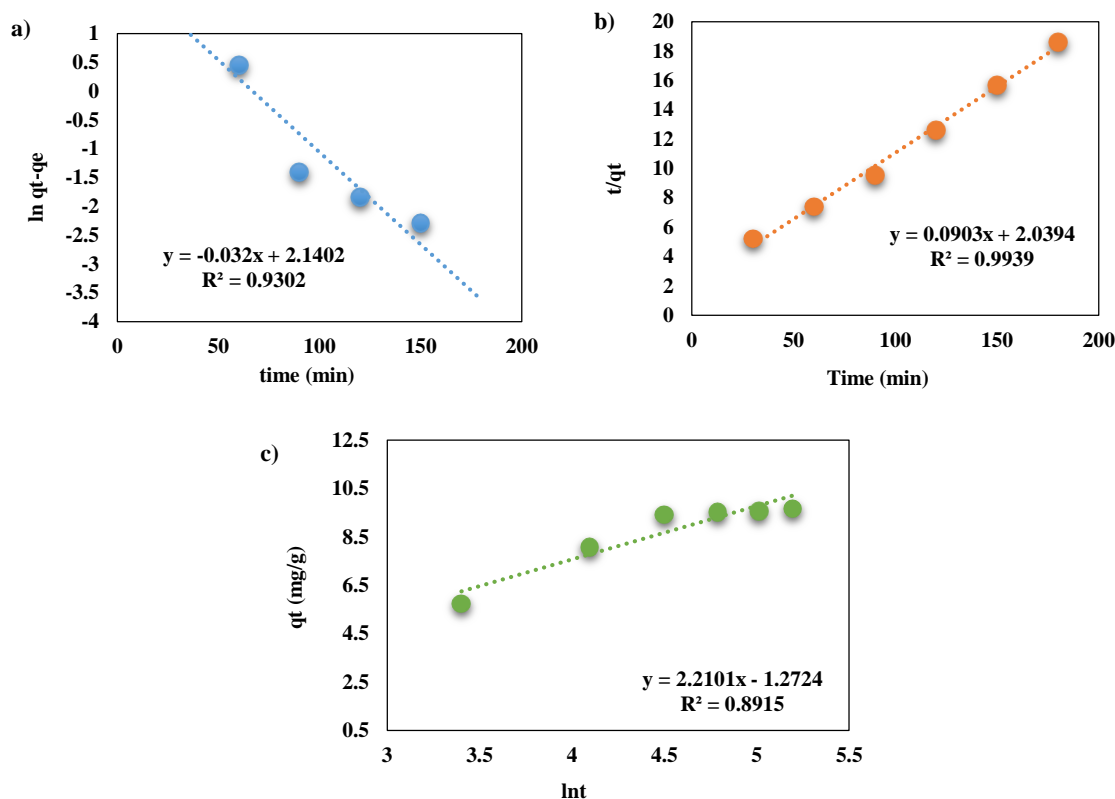
۳-۵- مطالعه ترمودینامیک جذب

به منظور بررسی و محاسبه مشخصه‌های ترمودینامیکی برای فرآیند جذب CV توسط جاذب Film/AC-Fe از رابطه وانست-هوف

جدول ۲: مشخصه‌های سینتیکی تعیین شده توسط مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم و الویچ در جذب CV.

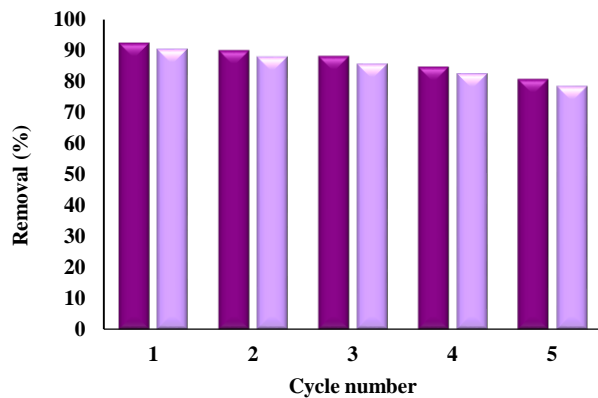
Table 2: Kinetic characteristics determined using different kinetic models in the adsorption of CV.

Kinetic	Parameter	.Fe- Film/AC
Pseudo-first-order	$q_{e,cal}(mg/g)$	8.1661
	$q_{e,exp}(mg/g)$	9.6710
	$K_1(l/min)$	0.0736
	R^2	0.9302
Pseudo-second-order	$q_{e,cal}(mg/g)$	11.1111
	$q_{e,exp}(mg/g)$	9.6710
	$K_2(l/min)$	0.0039
	R^2	0.9939
Elovich model	$\alpha(mg/g \cdot min)$	3.9261
	$\beta(g/mg)$	0.4524
	R^2	0.8915



شکل ۱۱: بررسی مدل‌های سینتیکی بر روی داده‌های جذب CV (a) شبه مرتبه اول، (b) شبه مرتبه دوم و (c) الویچ.

Figure 11: Kinetic models on CV adsorption data (a) pseudo-first-order, (b) pseudo-second-order, and (c) Elovich.



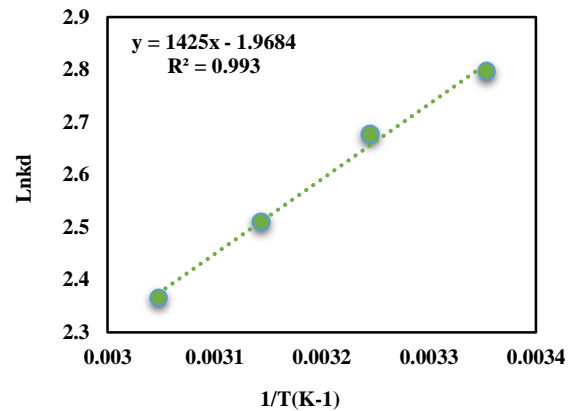
شکل ۱۳: بررسی رفتار واجذبی جاذب Film/AC-Fe در محلول اتانل.

Figure 13: Desorption behavior of Film/Fe-AC adsorbent in ethanol solution.

بازده جذب CV از مقدار ۹۴٫۲۵ در مرحله اول به مقادیر ۹۲٫۱۵، ۸۹٫۷۴، ۸۷٫۸۸، ۸۴٫۴۵ و ۸۰٫۵۸ درصد در مراحل دیگر کاهش یافته است. این کاهش اندک در جذب بعد از هر مرحله واجذب توانایی و قابلیت این جاذب‌ها در استفاده مجدد را نشان می‌دهد.

مقایسه نتایج این تحقیق با مطالعات دیگر

بیشینه ظرفیت جذب جاذب سنتز شده در مطالعه حاضر با جاذب‌های مختلف در حذف کریستال ویولت مقایسه شده و نتایج در جدول ۵ ارائه شده است. نتایج حاصل توانایی جاذب Film/AC-Fe را در حذف رنگزای کریستال ویولت بخوبی نمایان می‌کند. علی‌رغم اینکه تشکیل فیلم سطح ویژه جاذب را کاهش داده، با این حال جاذب فیلمی مورد استفاده در این تحقیق همچنان از ظرفیت جذب بالاتری نسبت به جاذب‌های گرانولی و حتی پودری مورد مقایسه برخوردار است. لازم به ذکر است که سنتز جاذب کربن فعال به شکل فیلم و بررسی کارایی آن در حذف مواد رنگزا در هیچ یک از مطالعات قبلی مورد بررسی قرار نگرفته است. سنتز آسان، استفاده از مواد اولیه ارزان، ظرفیت جذب بالا و غلبه بر مشکلات جاذب‌های پودری، از ویژگی‌های بارز جاذب سنتز شده در این تحقیق است. انتظار می‌رود که جاذب Film/AC-Fe را بتوان به عنوان یک جاذب مناسب و امیدوار کننده جهت حذف مواد رنگزا در صنعت معرفی کرد.



شکل ۱۲: رسم رابطه خطی در مقابل 1/T به منظور تعیین مشخصه‌های ترمودینامیکی جذب CV.

Figure 12: Linear relationship between ln kd and 1/T in order to determine the thermodynamic parameters of CV adsorption.

جدول ۴: مشخصه‌های ترمودینامیکی تعیین شده برای فرآیند جذب CV.

Table 4: Thermodynamic parameters determined for the adsorption process of CV.

Adsorbent	T(K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol)	ΔH° (kJ/mol)
Film/AC-Fe	298.15	-6.933	-16	-11
	308.15	-6.860		
	318.15	-6.641		
	328.15	-6.455		

۳-۶ رفتار واجذبی جاذب

به منظور بررسی توانایی بازیابی و استفاده مجدد از جاذب در جذب کریستال ویولت از محلول اتانل استفاده شد. نتایج حاصل از بررسی واجذبی CV در شکل ۱۳ ارائه شده است. این نتایج طی ۵ مرحله جذب و واجذب حاصل شده است. بعد از هر مرحله جذب، جاذب‌ها از محلول خارج شده و چندین بار با آب مقطر شستشو داده شدند، سپس در محلول اتانل به مدت ۵ ساعت هم‌زده شدند و بعد از گذشت مدت زمان لازم بار دیگر جاذب‌ها به وسیله آهن‌ربا جدا شده و غلظت رنگزای باقی‌مانده در محلول توسط دستگاه طیف‌سنج اندازه‌گیری شد و در محاسبه مقدار واجذبی با استفاده از رابطه ۱۶ مورد استفاده قرار گرفت.

$$Desorption\% = \left(\frac{C_m}{C_e}\right) \times 100 \quad (16)$$

در رابطه ۱۶، C_m : غلظت رنگزای آزاد شده (mg/l)، C_e : غلظت اولیه رنگزا بعد از فرآیند جذب (mg/l) است.

جدول ۵: مقایسه q_{max} جاذب‌های مختلف در حذف رنگزای CV.

Table 5: Comparison of q_{max} of different adsorbents in CV dye removal.

Adsorbents	q_{max} (mg/g)	Reference
Biochar derived from palm kernel shell (Powder)	24.45	(13)
Nanomagnetic iron oxide (Powder)	16.50	(79)
Activated Carbon of Lemon Wood (Powder)	23.60	(80)
Eichhornia crassipes live roots (Powder)	20.84	(81)
Chenopodium album ash (Powder)	9.42	(12)
Rubber seed shell (Powder)	23.81	(82)
Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ (Powder)	16.37	(83)
Anatolian black pine (Powder)	12.36	(84)
Yeast treated Peat (Powder)	17.95	(85)
Azolla and fig leaves/magnetite iron oxide nanoparticles (Powder)	25.00	(86)
Soil-silver nanocomposite (Powder)	1.91	(87)
Chitosan composite (Granule)	2.37	(88)
Carbon/Zn/Alginate granules (Granule)	6.69	(89)
sodium magnesium silicate hydrate nanostructures by chitosan (Granule)	23.51	(90)
Alg/Clin/Fe ₃ O ₄ (Granule)	11.77	(44)
Biosilica/alginate nanobiocomposite (Granule)	21.32	(91)
Grafted sodium alginate/ZnO/graphene oxide composite (Granule)	13.85	(92)
Alginate-Calcium composite beads (Granule)	29.00	(77)
Fe (Film)-AC/Film	30.30	This study

۴- نتیجه‌گیری

جاذب مغناطیسی پودری سنتز شده از هسته سنجد، با استفاده از بیوپلیمر آلژینات با روش ژل شدن یونی برای اولین بار به جاذب فیلمی تبدیل شد و در جذب رنگزای کریستال ویولت مورد استفاده قرار گرفت. ویژگی‌های جاذب فیلمی سنتز شده توسط آنالیزهای FTIR، BET و SEM بررسی شد. آنالیزها کاهش تخلخل و سطح ویژه جاذب فیلمی را نسبت به پودر تایید کردند با این حال این جاذب همچنان ظرفیت جذب بالایی نشان داد. تأثیر عوامل مختلف از قبیل pH، مقدار جاذب، دما، زمان تماس و غلظت اولیه رنگزا، به منظور دستیابی به شرایط بهینه جذب، مورد بررسی قرار گرفت. شرایط بهینه برای حذف رنگزای کریستال ویولت توسط جاذب فیلمی، pH = ۸، مقدار جاذب ۱ g/l، زمان تماس ۹۰ min، غلظت

ماده رنگزا ۱۰ mg/l و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد تعیین شد. بیشترین بازدهی جذب کریستال ویولت در شرایط بهینه، ۹۴٫۲۵ درصد به دست آمد. ایزوترم لانگمیر نسبت به سایر مدل‌ها بیشترین تطابق را با داده‌های تجربی ارائه کرد، به طوری که بیشینه ظرفیت جذب CV توسط این مدل به وسیله جاذب فیلمی، ۳۰٫۳۰ mg/g محاسبه گردید. مطالعات سینتیکی، مطابقت و برازش بالای مدل شبه مرتبه دوم را نسبت به سایر مدل‌ها بیان کرد. مطالعات ترمودینامیکی نشان داد که جذب به صورت گرمازا و خودبه‌خودی است به طوری که با افزایش دما درجه خودبه‌خودی کاهش می‌یابد و جذب کمتر اتفاق می‌افتد. نتایج بدست آمده از مطالعات واجدبی نشان داد که جاذب مورد استفاده بعد از ۵ مرحله احیا همچنان از توانایی مطلوبی در حذف رنگزای کریستال ویولت برخوردار است.

۵- مراجع

- Amina A, Khodja HD, Zaghouane-Boudiaf H. Textile dyes removal from wastewater using recent promising composites: A review. *Algerian J. Chem. Eng.* 2021;1(2):49-65. <http://doi.org/10.5281/zenodo.5451775>.
- Samsami S, Mohamadizani M, Sarrafzadeh MH, Rene ER, Firoozbahr M. Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives. *Process Saf. Environ. Prot.* 2020;143:138-63. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.05.034>.
- Quesada H, Araújo T, Vareschini D, Barros MA, Gomes R, Bergamasco R. Chitosan, alginate and other macromolecules as activated carbon immobilizing agents: A review on composite adsorbents for the removal of water contaminants. *Int. J. Biol. Macromol.* 2020;164: 2535-2549. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.08.118>.
- AL-Shehri HS, Almudaifer E, Alorabi AQ, Alanazi HS, Alkorbi AS, Alharthi FA. Effective adsorption of crystal violet from aqueous solutions with effective adsorbent: equilibrium, mechanism studies and modeling analysis. *Environ. Pollut. Bioavailab.* 2021;33(1):214-26. <https://doi.org/10.1080/26395940.2021.1960199>.
- Saha SN, K A. Kinetic and Equilibrium Studies of Biosorption of Methylene Blue and Crystal Violet Using Leaf Biomass as Adsorbent. *Chem. Eng. Sci.* 2022;7(1):1-6. <https://doi.org/10.12691/ces-7-1-1>.
- Mahamadi C, Mawere E. Continuous flow biosorptive removal of methylene blue and crystal violet dyes using alginate-water hyacinth beads. *Cogent Environ. Sci.* 2019;5(1):1594513. <https://doi.org/10.1080/23311843.2019.1594513>.
- Benhachem FZ, Attar T, Bouabdallah F. Kinetic study of adsorption methylene blue dye from aqueous solutions using activated carbon. *Chem. Rev. Lett.* 2019;2(1):33-9. <https://doi.org/10.22034/CRL.2019.87964>.
- Noori M, Tahmasebpour M, Hosseini Nami S. Adsorption removal of crystal violet in single and binary systems onto low-cost iron oxide nanoparticles coated clinoptilolite powders/granules. *Life Sci.* 2022. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-1727993/v1>.
- Prasad R, Yadav KD. Optimisation of Crystal Violet and Methylene Blue Dye Removal from Aqueous Solution onto Water Hyacinth using RSM. *Pollution.* 2021;7(4):799-814. <https://doi.org/10.22059/POLL.2021.322778.1072>.
- MJ Alshamri A, M Aljeboree A, B Alqaragully M, F Alkaim A. Removal of toxic textile dyes from aqueous solution through adsorption onto coconut husk waste: Thermodynamic and isotherm studies. *Casp. J. Environ. Sci.* 2021;19(3):513-22. <https://doi.org/10.22124/CJES.2021.4937>.
- Haki M, Imgharn A, Aarab N, Hsini A, Essecri A, Laabd M, et al. Efficient removal of crystal violet dye from aqueous solutions using sodium hydroxidemodified avocado shells: Kinetics and isotherms modeling. *Water Sci. Technol.* 2021;85(1). https://doi.org/10.2166/wst.2021_451.
- Arora C, Sahu D, Bharti D, Tamrakar V, Soni S, Sharma S. Adsorption of hazardous dye crystal violet from industrial waste using low-cost adsorbent *Chenopodium album*. *Desalin. Water Treat.* 2019;167:324-332. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.24595>.
- Kyi PP, Quansah JO, Lee C-G, Moon J-K, Park S-J. The removal of crystal violet from textile wastewater using palm kernel shell-derived biochar. *Appl. Sci.* 2020;10(7):2251. <https://doi.org/10.3390/app10072251>.
- Fabryanty R, Valencia C, Soetaredjo FE, Putro JN, Santoso SP, Kurniawan A, et al. Removal of crystal violet dye by adsorption using bentonite-alginate composite. *J. Environ. Chem. Eng.* 2017;5(6):5677-87. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.10.057>.
- Kandisa RV, Saibaba KN, Shaik KB, Gopinath R. Dye removal by adsorption: a review. *J. bioremediat. biodegrad.* 2016;7(6):371. <https://doi.org/10.4172/2155-6199.1000371>.
- Nasrullah A, Bhat A, Naeem A, Isa MH, Danish M. High surface area mesoporous activated carbon-alginate beads for efficient removal of methylene blue. *Int. J. Biol. Macromol.* 2018;107:1792-1799. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.10.045>.
- Dutta S, Gupta B, Srivastava SK, Gupta AK. Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: a critical review. *Mater. Adv.* 2021;2(14):4497-4531. <https://doi.org/10.1039/D1MA00354B>.
- Aziz F, Achaby ME, Lissaneddine A, Aziz K, Ouazzani N, Mamouni R, et al. Composites with alginate beads: A novel design of nano-adsorbents impregnation for large-scale continuous flow wastewater treatment pilots. *Saudi J. Biol. Sci.* 2020;27(10):2499-2508. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2019.11.019>.
- Buhani, Suharso, Aditiya I, Al Kausar R, Sumadi, Rinawati. Production of a *Spirulina* sp. algae hybrid with a silica matrix as an effective adsorbent to absorb crystal violet and methylene blue in a solution. *Sustain. Environ. Res.* 2019;29(1):27. <https://doi.org/10.1186/s42834-019-0027-2>.
- Omokpariola D. Experimental Modelling Studies on the removal of Crystal Violet, Methylene blue and Malachite green dyes using *Theobroma cacao* (Cocoa Pod Powder). *J. Chem. Lett.* 2021; 2(1):9-24. <https://doi.org/10.22034/JCHEMLETT.2021.272842.1020>.
- Boucherdoud A, Kherroub D, Benaouda B, Benderdouche N, Douinat O. Fixed-bed adsorption dynamics of methylene blue from aqueous solution using alginate-activated carbon composites adsorbents. *ASJP.* 2020; 8(1). ISSN : 2437-1114.
- Daud M, Hai A, Banat F, Wazir MB, Habib M, Bharath G, et al. A review on the recent advances, challenges and future aspect of layered double hydroxides (LDH) – Containing hybrids as promising adsorbents for dyes removal. *J. Mol. Liq.* 2019;288:110989. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.110989>.
- Yagub MT, Sen TK, Afroze S, Ang HM. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2014;209(1):172-84. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>.
- Priya R, Nithya R, Anuradha R, Kamachi T. Removal of colour from crystal violet dye using low cost adsorbents. *Int J Chemtech Res.* 2014;6(9):4346-4351. ISSN : 0974-4290.
- Jasri K, Abdulhameed AS, Jawad AH, Alothman ZA, Yousef TA, Al Duaij OK. Mesoporous activated carbon produced from mixed wastes of oil palm frond and palm kernel shell using microwave radiation-assisted K₂CO₃ activation for methylene blue dye removal: Optimization by response surface methodology. *Diam Relat Mater.* 2023;131(4):109581. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109581>.
- Raji Y, Nadi A, Mechnou I, Saadouni M, Cherkaoui O, Zyade S. High adsorption capacities of crystal violet dye by low-cost activated carbon prepared from Moroccan *Moringa oleifera* wastes: Characterization, adsorption and mechanism study. *Diam Relat Mater.* 2023;135: 109834. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.109834>.

27. Goswami R, Dey AK. Synthesis and application of treated activated carbon for cationic dye removal from modelled aqueous solution. *Arab. J. Chem.* 2022;15(11):104290. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.104290>.
28. Jabbar JM, Adebayo MA, Owokotomo IA, Odusote YA, Yılmaz M. Synthesis of high surface area mesoporous ZnCl₂-activated cocoa (*Theobroma cacao* L) leaves biochar derived via pyrolysis for crystal violet dye removal. *Heliyon.* 2022;8(10):e10873. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e10873>
29. Neolaka YAB, Riwu AAP, Aigbe UO, Ukhurebor KE, Onyancha RB, Darmokoeseomo H, et al. Potential of activated carbon from various sources as a low-cost adsorbent to remove heavy metals and synthetic dyes. *Results Chem.* 2023;5:100711. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2022.100711>.
30. Setiawan A, Dianti LR, Mayangsari NE, Widiana DR, Dermawan D. Removal of methylene blue using heterogeneous Fenton process with Fe impregnated kepok banana (*Musa acuminata* L.) peel activated carbon as catalyst. *Inorg Chem Commun.* 2023;152(3):110715. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.110715>.
31. Mahmoodi NM, Hayati B, Arami M. Isotherm and Kinetic Studies of Dye Removal from Colored Textile Wastewater Using Date Seed. *JCST* 2011;5(4):325-333. [In persian]
32. Athari MJ, Tahmasebpour M. Experimental Study on the Crystal Violet Dye Removal from Water Using Activated Carbon Prepared from Oleaster Seed and Peel. *JCST.* 2023;16(4):325-41. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.110715>
33. Badeenezhad A, Azhdarpoor A, Bahrami S, Yousefinejad S. Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by natural clinoptilolite and clinoptilolite modified by iron oxide nanoparticles. *Mol Simul.* 2019;45(7):564-571. <https://doi.org/10.1080/08927022.2018.1564077>.
34. Kumar R, Chawla J. Removal of cadmium ion from water/wastewater by nano-metal oxides: a review. *Water Qual Expo Health.* 2014;5:215-226. <https://doi.org/10.1007/s12403-013-0100-8>.
35. Mohseni-Bandpi A, Al-Musawi TJ, Ghahramani E, Zarrabi M, Mohebi S, Vahed SA. Improvement of zeolite adsorption capacity for cephalixin by coating with magnetic Fe₃O₄ nanoparticles. *J. Mol. Liq.* 2016;218(5):615-24. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.02.092>.
36. Tahmasebpour M, Hosseini Nami S, Khatamian M, Sanaei L. Arsenate removal from contaminated water using Fe₂O₃-clinoptilolite powder and granule. *Environ. Technol.* 2022;43(1):116-30. <https://doi.org/10.1080/09593330.2020.1779821>.
37. Ren Z, Yang X, Zhang W, Zhao Z. Preparation, characterization and performance of a novel magnetic Fe-Zn activated carbon for efficient removal of dyes from wastewater. *J. Mol. Struct.* 2023;1274:134407. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.134407>.
38. Wu W, Wu C, Zhang G, Liu J, Li Y, Li G. Synthesis and characterization of magnetic K₂CO₃-activated carbon produced from bamboo shoot for the adsorption of Rhodamine b and CO₂ capture. *Fuel.* 2023;332(11):126107. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126107>.
39. Subbaiah Munagapati V, Wen H-Y, Gollakota ARK, Wen J-C, Shu C-M, Andrew Lin K-Y, et al. Enhanced removal of anionic Methyl orange azo dye by an iron oxide (Fe₃O₄) loaded lotus leaf powder (LLP@Fe₃O₄) composite: Synthesis, characterization, kinetics, isotherms, and thermodynamic perspectives. *Inorg. Chem. Commun.* 2023;151:110625. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.110625>.
40. Zhou Q-Q, Qiu L, Zhu M-Q. Eucommia ulmoides Oliver derived magnetic activated carbon for eliminating methylene blue from dyeing wastewater and its economic efficiency assessment. *Ind. Crops Prod.* 2022;187:115537. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115537>.
41. Kakavandi B, Rezaei Kalantary R, Esrafil A, Jonidi Jafari A, Azari A. Isotherm, Kinetic and Thermodynamic of Reactive Blue 5 (RB5) Dye Adsorption Using Fe₃O₄ Nanoparticles and Activated Carbon Magnetic Composite. *JCST.* 2013;7(3):237-48 [In persian]
42. Altintig E, Onaran M, Sari A, Altundag H, Tuzen M. Preparation, characterization and evaluation of bio-based magnetic activated carbon for effective adsorption of malachite green from aqueous solution. *Mater. Chem. Phys.* 2018;220:313-21. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.05.077>
43. Noori M, Tahmasebpour M, Khazini L. Effective Parameters on the Formation of Natural Zeolite-Based Granules to Remove Cationic Dyes from Contaminated Water. *JIPST.* 2021;34(3):267-79. <https://doi.org/10.22063/JIPST.2021.1823> [In persian]
44. Sanaei L, Tahmasebpour M. Physical appearance and arsenate removal efficiency of Fe(III)-modified clinoptilolite beads affected by alginate-wet-granulation process parameters. *Mater. Chem. Phys.* 2021;259:124009. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.124009>.
45. Thakur S, Sharma B, Verma A, Chaudhary J, Tamulevicius S, Thakur VK. Recent progress in sodium alginate based sustainable hydrogels for environmental applications. *J. Clean. Prod.* 2018 ;198 :143-59. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.259>.
46. Chen J, Ouyang J, Cai X, Xing X, Zhou L, Liu Z, et al. Removal of ciprofloxacin from water by millimeter-sized sodium alginate/H₃PO₄ activated corncob-based biochar composite beads. *Sep. Purif. Technol.* 2021;276:119371. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119371>.
47. Zhang Z-H, Xu J-Y, Yang X-L. MXene/Sodium Alginate Gel Beads for Adsorption of Methylene Blue. *Mater. Chem. Phys.* 2020;260:124123. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.124123>.
48. Shamsudin MS, Azha SF, Sellaoui L, Badawi M, Bonilla-Petriciolet A, Ismail S. Performance and interactions of diclofenac adsorption using Alginate/Carbon-based Films: Experimental investigation and statistical physics modelling. *Chem. Eng. J.* 2022;428(5):131929. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131929>.
49. Reveendran Gap, Ong S-T. Application of experimental design for dyes removal in aqueous environment by using sodium alginate-TiO₂ thin film. *Chem. Data Collect.* 2018;15-16:32-40 <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2018.03.002>.
50. Zhong Y, Yang M, Chen J, Mi H, Ge Y, Lv J, et al. Pre-crosslinking with putrescine improves mechanical and thermal properties of alginate film. *Int. J. Food Eng.* 2023;340:111314. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2022.111314>.
51. Amiri S, Vatanpour V, He T. Antifouling thin-film nanocomposite NF membrane with polyvinyl alcohol-sodium alginate-graphene oxide nanocomposite hydrogel coated layer for As(III) removal. *Chemosphere.* 2023;322:138159. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138159>.
52. Zainol Abidin NA. Activated Carbon-Limestone-Alginate Beads for the Simultaneous Removal of Color and Turbidity

- of Kerian River. *Int. J. Integr. Eng.* 2019;11(2): 032–039. <https://doi.org/10.30880/ijie.2019.11.02.004>.
53. Alamin NU, Khan AS, Nasrullah A, Iqbal J, Ullah Z, Din IU, et al. Activated carbon-alginate beads impregnated with surfactant as sustainable adsorbent for efficient removal of methylene blue. *Int. J. Biol. Macromol.* 2021;176:233-43. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.02.017>.
54. Purnaningtyas M, Sudiono S, Siswanta D. Synthesis of Activated Carbon/Chitosan/Alginate Beads Powder as an Adsorbent for Methylene Blue and Methyl Violet 2B Dyes. *Indones. J. Chem.* 2020;20(5):1119. <https://doi.org/10.22146/ijc.49026>.
55. Yaqub A, Syed SM, Ajab H, Zia Ul Haq M. Activated carbon derived from *Dodonaea Viscosa* into beads of calcium-alginate for the sorption of methylene blue (MB): Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *J. Environ. Manage.* 2023;327:116925. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.116925>
56. Jung K-W, Choi BH, Hwang M-J, Jeong T-U, Ahn K-H. Fabrication of granular activated carbons derived from spent coffee grounds by entrapment in calcium alginate beads for adsorption of acid orange 7 and methylene blue. *Bioresour. Technol.* 2016;219:185-95. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.07.098>.
57. Dong Y, Dong W, Cao Y, Han Z, Ding Z. Preparation and catalytic activity of Fe alginate gel beads for oxidative degradation of azo dyes under visible light irradiation. *Catal. Today.* 2011;175(1):346-55. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.03.035>.
58. Peighambardoust SJ, Foroutan R, Peighambardoust SH, Khatooni H, Ramavandi B. Decoration of Citrus limon wood carbon with Fe₃O₄ to enhanced Cd²⁺ removal: A reclaimable and magnetic nanocomposite. *Chemosphere.* 2021;282:131088. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131088>.
59. Noori M, Tahmasebpour M. Simultaneous Removal of Methylene Blue and Crystal Violet Dyes from Aqueous Solutions Using Magnetic Granular Adsorbent Based on Clinoptilolite/Alginate. *JCST* 2023;17(1):33-50. <https://doi.org/10.1001.1.17358779.1402.17.1.3.2> [In persian]
60. Borghai SA, Zare MH, Ahmadi M, Sadeghi MH, Marjani A, Shirazian S, et al. Synthesis of multi-application activated carbon from oak seeds by KOH activation for methylene blue adsorption and electrochemical supercapacitor electrode. *Arabian J. Chem.* 2021;14(2):102958. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.102958>.
61. Thabede PM, Shooto ND, Naidoo EB. Removal of methylene blue dye and lead ions from aqueous solution using activated carbon from black cumin seeds. *S. Afr. J. Chem. Eng.* 2020;33:39-50. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2020.04.002>.
62. Anyika C, Asri NAM, Majid ZA, Yahya A, Jaafar J. Synthesis and characterization of magnetic activated carbon developed from palm kernel shells. *Nanotechnol. Environ. Eng.* 2017;2(1):1-25. <https://doi.org/10.1007/s41204-017-0027-6>.
63. Lalmunsiama L, Pawar DR, Hong S-M, Jin K, Lee S-M. Iron-oxide modified sericite alginate beads: A sustainable adsorbent for the removal of As(V) and Pb(II) from aqueous solutions. *J. Mol. Liq.* 2017;240: 497-503. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.05.086>.
64. Hakim L, Sedyadi E. Synthesis and Characterization of Fe₃O₄ Composites Embedded on Coconut Shell Activated Carbon. *JPKP.* 2020;5(3):9. <https://doi.org/10.20961/jpkp.v5i3.46543>.
65. Yang X, Li Y, Du Q, Sun J, Chen L, Hu S, et al. Highly effective removal of basic fuchsin from aqueous solutions by anionic polyacrylamide/graphene oxide aerogels. *J. Colloid Interface Sci.* 2015;453(122):107-14. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.04.042>.
66. Mouni L, Belkhir L, Bollinger J-C, Bouzaza A, Assadi A, Tirri A, et al. Removal of Methylene Blue from aqueous solutions by adsorption on Kaolin: Kinetic and equilibrium studies. *Appl. Clay Sci.* 2018;153:38-45. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.11.034>.
67. Benhalima T, Ferfera-Harrar H. Eco-friendly porous carboxymethyl cellulose/dextran sulfate composite beads as reusable and efficient adsorbents of cationic dye methylene blue. *Int. J. Biol. Macromol.* 2019;132:126-41. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.03.164>.
68. Elsherif K, El-Dali A, Alkarewi A, Ewlad-Ahmed A, Treban A. Adsorption of crystal violet dye onto olive leaves powder: Equilibrium and kinetic studies. *KM Elsherif, A El-Dali, AA Alkarewi, AM Ewlad-Ahmed and A Treban Adsorption of crystal violet dye onto olive leaves powder: Equilibrium and kinetic studies. ChemInt.* 2021;7(2):79-89. <https://doi.org/10.5281/zenodo.4441851>.
69. Nwosu-Obieogu K, Okolo BI. Biosorption of chromium (VI) from textile waste water using luffa cylindrica activated carbon. *Environ. Qual. Manag.* 2020;29(4):2331. <https://doi.org/10.1002/tqem.21687>
70. Abdolhosseinzadeh M, Peighambardoust SJ, Erfan-Niya H, Mohammadzadeh Pakdel P. Swelling and auramine-O adsorption of carboxymethyl cellulose grafted poly(methyl methacrylate)/Cloisite 30B nanocomposite hydrogels. *Iran. Polym. J.* 2018;27(10):807-18. <https://doi.org/10.1007/s13726-018-0654-1>.
71. Ali RM, Hamad HA, Hussein MM, Malash GF. Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: Adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism and economic analysis. *Ecol. Eng.* 2016;91:317-32. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.03.015>.
72. Foroutan R, Mohammadi R, Ahmadi A, Bikhbar G, Babaei F, Ramavandi B. Impact of ZnO and Fe₃O₄ magnetic nanoscale on the methyl violet 2B removal efficiency of the activated carbon oak wood. *Chemosphere.* 2022;286(1):131632. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131632>.
73. Hu Q, Zhang Z. Application of Dubinin–Radushkevich isotherm model at the solid/solution interface: A theoretical analysis. *J. Mol. Liq.* 2019;277:646-8. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.005>.
74. Simonin J-P. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. *Chem. Eng. J.* 2016;300:254-63. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.079>.
75. Joshi NC, Sharma R, Singh A. Biosorption: A review on heavy metal toxicity and advances of biosorption on conventional methods. *J Chem Chem Sci.* 2017;7(9):714-24.
76. Wang Y, Zhang Y, Li S, Zhong W, Wei W. Enhanced methylene blue adsorption onto activated reed-derived biochar by tannic acid. *J. Mol. Liq.* 2018;268:658-66. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.07.085>
77. Djelad A, Mokhtar A, Khelifa A, Bengueddach A, Sassi M. Alginate-whey an effective and green adsorbent for crystal violet removal: Kinetic, thermodynamic and mechanism studies. *Int. J. Biol. Macromol.* 2019;139(1):944-54. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.08.068>
78. Nanthamathee C, Dechatiwongse P. Kinetic and

- thermodynamic studies of neutral dye removal from water using zirconium metal-organic framework analogues. *Mater. Chem. Phys.* 2021;258: 123924. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123924>.
79. Hamidzadeh S, Torabbeigi M, Shahtaheri SJ. Removal of crystal violet from water by magnetically modified activated carbon and nanomagnetic iron oxide. *J Environ Health Sci Eng.* 2015;13(1):8. <https://doi.org/10.1186/s40201-015-0156-4>.
80. Foroutan R, Peighambardoust SJ, Peighambardoust SH, Pateiro M, Lorenzo JM. Adsorption of Crystal Violet Dye Using Activated Carbon of Lemon Wood and Activated Carbon/Fe₃O₄ Magnetic Nanocomposite from Aqueous Solutions: A Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Study. *Molecules.* 2021;26(8):2241. <https://doi.org/10.3390/molecules26082241>.
81. Akram M, Salman M, Rehman R, Farooq U, Tahir S, Nazir H. Kinetic and Isothermal Investigations of Cost-Effective Sorptive Elimination of Gentian Violet Dye from Water Using *Haplophragma adenophyllum* Biowaste. *J. Chem.* 2021;2021:1-12. <https://doi.org/10.1155/2021/5549536>.
82. Tan IAW, Hameed B. Removal of crystal violet dye from aqueous solutions using rubber (*hevea brasillensis*) seed shell-based biosorbent. *Desalin. Water Treat.* 2012;48(1):174-181. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.698810>.
83. Maleki S, Falaki F, Karimi M. Synthesis of SDS micelle-coated Fe₃O₄/SiO₂ magnetic nanoparticles as an excellent adsorbent for facile removal and concentration of crystal violet from natural water samples. *J NANOSTRUCTURE CHEM* 2019;9(2):129-39. <https://doi.org/10.1007/s40097-019-0303-z>.
84. Gemicı B, Ucuñ Ozel H, Ozel H. Adsorption behaviors of crystal violet from aqueous solution using Anatolian black pine (*Pinus nigra* Arnold.): kinetic and equilibrium studies. *Sep. Sci. Technol.* 2019;55(6):1-9. <https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1577268>.
85. Zehra T, Priyantha N, Lim LBL. Removal of crystal violet dye from aqueous solution using yeast-treated peat as adsorbent: thermodynamics, kinetics, and equilibrium studies. *Environ. Earth Sci.* 2016;75(4):357. <https://doi.org/10.1007/s12665-016-5255-8>.
86. Alizadeh N, Shariati S, Besharati N. Adsorption of Crystal Violet and Methylene Blue on Azolla and Fig Leaves Modified with Magnetite Iron Oxide Nanoparticles. *Int J Environ Res.* 2017;11(2):197-206. <https://doi.org/10.1007/s41742-017-0019-1>
87. Satapathy MK, Das P. Optimization of crystal violet dye removal using novel soil-silver nanocomposite as nanoadsorbent using response surface methodology. *J. Environ. Chem. Eng.* 2014; 2(1):708-14. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.11.012>.
88. Jayasanthā Kumari H, Krishnamoorthy P, Arumugam TK, Radhakrishnan S, Vasudevan D. An efficient removal of crystal violet dye from waste water by adsorption onto TLAC/Chitosan composite: A novel low cost adsorbent. *Int. J. Biol. Macromol.* 2017;96:324-33. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.11.077>.
89. Duraipandian J, Rengasamy T, Vadivelu S. Experimental and Modeling Studies for the Removal of Crystal Violet Dye from Aqueous Solutions using Eco-friendly *Gracilaria corticata* Seaweed Activated Carbon/Zn/Alginate Polymeric Composite Beads. *J Polym Environ.* 2017;25(4):1062-71. <https://doi.org/10.1007/s10924-016-0879-z>.
90. Albishri WS, Katouah HA. Functionalization of sodium magnesium silicate hydroxide/sodium magnesium silicate hydrate nanostructures by chitosan as a novel nanocomposite for efficient removal of methylene blue and crystal violet dyes from aqueous media. *Arab. J. Chem.* 2023;16(7):104804. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.104804>.
91. Darvishi Cheshmeh Soltani R, Khataee A, Godini H, Safari M, Ghanadzadeh M, Rajaei M. Response surface methodological evaluation of the adsorption of textile dye onto biosilica/alginate nanobiocomposite: thermodynamic, kinetic, and isotherm studies. *Desalin. Water Treat.* 2015 ;56(5):1389-402. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.950344>.
92. Mohamed S, Hegazy SH, Abdelwahab N, Ramadan A. Coupled adsorption-photocatalytic degradation of crystal violet under sunlight using chemically synthesized grafted sodium alginate/ZnO/graphene oxide composite. *Int. J. Biol. Macromol.* 2018;108(211):1185-98. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.11.028>.

How to cite this article:

Chaharkam M, Tahmasebpour M, Preparation of a New Adsorbent Film Based on Magnetic Activated Carbon/ alginate and Evaluation of its Efficiency in Crystal Violet Removal from Water. *J Color Sci Tech.* 2023;17(2):169-188. DOR: 20.1001.1.17358779.1402.17.2.6.7. [In Persian]