

## Microwaves as an Efficient, Controllable and Low-Cost Energy Source for Modifying the Structure and Surface Chemistry of Activated Carbon Adsorbent; Effective Removal of Congo Red from Industrial Wastewaters

Bahram Ebrahimi\*, Sirwan Mohammadiazar

Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Sanandaj Branch, Islamic Azad University, P.O. Box: 6616935391, Sanandaj, Iran.

### ARTICLE INFO

Article history:

Received: 13-05-2024

Accepted: 14-08-2024

Available online: 02-12-2024

Print ISSN: 1735-8779

Online ISSN: 2383-2169

DOI: [10.30509/jcst.2024.167315.1228](https://doi.org/10.30509/jcst.2024.167315.1228)

**Keywords:**

Walnut shell

Congo red

Modified adsorbent

Activated carbon

Microwaves

### ABSTRACT

*This study investigated the effectiveness of microwaves as a fast and highly controllable method to modify the structure of activated carbon (AC) adsorbent. The endemic walnut shell of the Kamyaran region was used as raw material. The adsorbent was prepared by chemical activation by  $ZnCl_2$  with a specific temperature program. Microwaves with 200, 400, and 600 watts powers were applied for one minute, and three adsorbent samples, AC-200, AC-400, and AC-600, were produced. The structural characteristics of the adsorbents were investigated by elemental analysis, SEM, FT-IR, and BET methods. SEM images and FT-IR spectra proved the change in the morphology and surface chemistry of the adsorbents. AC and AC-400 were used to remove congo red during a comparative study. The variables of contact time, adsorbent dosage, initial dye concentration, and the pH of the dye solution were optimized. In optimal conditions, the dye removal by AC and AC-400 at 130 mg/L was 61.38 and 94.36%, respectively. Kinetic and isotherm studies showed that the dye removal process follows the pseudo-second-order and Freundlich models.*

\*Corresponding author: \* [b\\_ebrahimi@iausdj.ac.ir](mailto:b_ebrahimi@iausdj.ac.ir)

[bahram302.ebrahimi@gmail.com](mailto:bahram302.ebrahimi@gmail.com)





## امواج ماکروویو به عنوان یک منبع انرژی کارآمد، قابل کنترل و ارزان برای اصلاح ساختار و شیمی سطح جاذب کربن فعال؛ حذف موثر کنگورد از پساب‌های صنعتی

بهرام ابراهیمی\*، سیروان محمدی آذر

استادیار، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد سنندج، دانشگاه آزاد اسلامی، سنندج، ایران، صندوق پستی: 6616935391.

### چکیده

در این مطالعه کارایی امواج ماکروویو به عنوان یک روش سریع با قابلیت کنترل بالا برای اصلاح ساختار جاذب کربن فعال (AC) بررسی گردید. پوست گردو بومی منطقه کامیاران به عنوان ماده خام استفاده شد. جاذب به روش فعال‌سازی شیمیایی توسط  $ZnCl_2$  با برنامه دمایی مشخص تهیه گردید. امواج ماکروویو با توان‌های ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ وات به مدت زمان یک دقیقه اعمال و سه نمونه جاذب AC-200، AC-400 و AC-600 تولید شدند. خصوصیات ساختاری جاذب‌ها با روش‌های آنالیز عنصری، SEM، FT-IR و BET بررسی شد. تصاویر SEM و طیف‌های FT-IR تغییر در ریخت و شیمی سطح جاذب را اثبات نمود. طی یک مطالعه مقایسه‌ای از AC و AC-400 برای حذف کنگورد استفاده شد. متغیرهای زمان تماس، مقدار جاذب، غلظت اولیه رنگزا و pH محلول بهینه گردیدند. در شرایط بهینه میزان حذف رنگزا توسط AC و AC-400 در سطح غلظتی ۱۳۰ mg/l به ترتیب ۶۱،۳۸ و ۹۴،۳۶ درصد حاصل شد. مطالعات سینتیکی و ایزوترمی پیروی فرایند حذف رنگزا از مدل شبه درجه دوم و فروندلیچ را نشان داد.

### اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۲/۲۴

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۵/۲۴

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۳/۰۹/۱۲

شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۸۷۷۹

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۱۶۹

DOI: 10.30509/jest.2024.167315.1228

### واژه‌های کلیدی:

پوست گردو

سرخ کنگو

جاذب اصلاح شده

کربن فعال

امواج ماکروویو

\*Corresponding author: \* [b\\_brahim@iausdj.ac.ir](mailto:b_brahim@iausdj.ac.ir)

[bahram302.ebrahimi@gmail.com](mailto:bahram302.ebrahimi@gmail.com)



## ۱- مقدمه

جاذب‌های کربنی بخش بزرگی از جاذب‌های مورد استفاده در شیمی استخراج، تصفیه و فراوری را به خود اختصاص داده‌اند. از جمله این جاذب‌ها می‌توان به گرافن و مشتقات آن، نانو لوله‌های کربنی، بیوجار (زیست توده کربنی) و کربن فعال اشاره نمود (۱). کربن فعال به عنوان یکی از جاذب‌های مرسوم دارای تاریخچه نسبتاً طولانی در میان انواع جاذب‌های به کار گرفته شده در فرایندهای تصفیه و پاکسازی است. مواد خام حاوی مقادیر مناسبی از ذخیره کربنی می‌توانند به عنوان پیش ماده تولید این جاذب مورد استفاده قرار گیرند. پیش ماده طی فرایندهای کربنی شدن و فعال سازی (فیزیکی یا شیمیایی) به جاذب کربن فعال تبدیل می‌گردد (۲). در مطالعات مختلف از مواد خام طبیعی غنی از کربن مانند پوسته و هسته میوه‌ها، ضایعات و باقی مانده محصولات کشاورزی برای تولید جاذب کربن فعال استفاده گردیده است (۳-۷). پوست سخت گردو یک پیش ماده بسیار مناسب برای تولید کربن فعال است. این ماده سخت دارای ذخیره بالایی از پلیمرهای طبیعی به ویژه لیگنین است که ساختمان بسیار منسجم و سختی را ایجاد می‌کند. همین خصوصیت این ماده را در میان مواد خام با قابلیت بالا برای تولید جاذب کربن فعال قرار داده است. همچنین فراوانی و سهولت دسترسی به آن به ویژه در مناطقی که درخت گردو به فراوانی پرورش داده می‌شود از دیگر دلایل مورد توجه است. دورانی و همکارانش (۸)، تولید کربن فعال نانو متخلخل از پوست گردو را مورد مطالعه قرار دادند. مطابق آنالیزهای انجام گرفته میزان ۲۷٫۷ درصد وزنی پلیمر لیگنین، ۲۰ درصد سلولز و ۴٫۶ درصد همی سلولز در ساختمان پوست گردو گزارش گردید. صالحی و همکارانش (۹) در مقیاس صنعتی تولید کربن فعال ریزدانه‌ای از پوست گردو را مطالعه نمودند. از کربنی شدن با جو بی اثر و روش فعال سازی فیزیکی در دمای بالا برای تولید جاذب کربن فعال استفاده شد. عدد یدی ۱۱۰۰ میلی گرم به گرم، سطح ویژه ۱۲۴۰ متر مربع بر گرم و چگالی ظاهری ۴۰۰ کیلوگرم بر متر مکعب گزارش گردید. ظرفیت جذب کربن فعال تولیدی از پوست گردو برای حذف ترکیبات آنتی بیوتیک از نمونه‌های آبی توسط سانتز<sup>۱</sup> و همکارانش (۱۰) مطالعه شد. از روش فعال سازی شیمیایی برای تولید کربن فعال استفاده گردید و آنالیزهای ساختمانی مقدار سطح ویژه ۹۳۴ متر مربع بر گرم و حجم حفرات ۰٫۴۵۷ سانتی متر مکعب بر گرم را نشان دادند. جاذب کربن فعال تولیدی قابلیت حذف مترونیدازول و سولفامتوکسازول را با ظرفیت جذب ۱۰۷٫۴ و ۹۳٫۵ میلی گرم بر گرم در اختیار گذاشت. همچنین می‌توان به مطالعات متعدد دیگری که قابلیت بالای پوست گردو به عنوان پیش ماده مناسب برای تولید کربن فعال را نشان داده‌اند اشاره کرد (۱۶-۱۲).

اگرچه کربن فعال یک جاذب شناخته شده با ظرفیت جذب

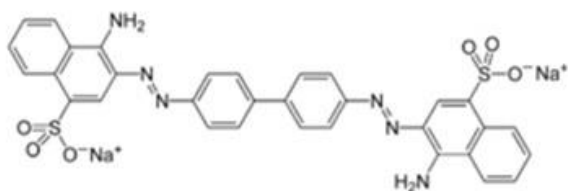
مناسب است، امکان به کارگیری روش‌های مختلف اصلاح ساختمان این جاذب برای ارتقای ظرفیت جذب و یا تغییر در رفتار جذبی آن (جذب انتخابی) مورد توجه قرار گرفته است. روش‌های مختلفی در این زمینه مورد بررسی قرار گرفته‌اند که می‌توان به روش‌های اصلاح اسیدی (۱۷)، اصلاح بازی (۱۸)، تلقیح فلزات (۱۹)، پلاسما و اوزون‌زنی (۲۱ و ۲۰) و اصلاح زیستی (۲۲) اشاره کرد.

امواج ماکروویو به علت توانایی که در ایجاد نقاط گرمایی با دمای بسیار بالا دارند، می‌توانند واکنش‌های حرارتی را در سطوح مولکولی و اتمی ماده ایجاد و در ساختمان آن تغییرات شیمیایی و فیزیکی به وجود آورند. تغییر در خواص فیزیکی و ساختمان تخلخلی جاذب کربن فعال با استفاده از امواج ماکروویو در تعدادی از مطالعات گزارش شده است (۲۳-۲۵). افزایش در اندازه و میانگین حجم حفرات و سطح ویژه از جمله تغییرات اساسی در اثر اعمال امواج ماکروویو بوده است. این تغییرات ساختمانی اثرات قابل توجهی را در میزان ظرفیت و رفتار جذبی مواد متخلخل و به ویژه کربن فعال می‌تواند سبب شود. وانگ و همکارانش (۲۳) کربن فعال تهیه شده از پوست درخت بامبو را تحت امواج ماکروویو قرار دادند. خصوصیات ساختاری جاذب پس از اعمال امواج ماکروویو به صورت قابل توجهی تغییر کرد. افزایش در اندازه میکرو حفرات و ایجاد تخلخل در گستره مزو حفرات موجب افزایش کلی حجم حفرات از ۰٫۶۲۵ به ۰٫۶۹۹ سانتی متر مکعب بر گرم شد. همچنین مطالعات شیمی سطح نشان داد یک کاهش تدریجی در گروه‌های عاملی اسیدی و افزایش خاصیت بازی سطح رخ داد. تغییرات ایجاد شده موجب افزایش ظرفیت جذب متیلن بلو توسط جاذب اصلاح شده گردید. ابراهیمی و همکارانش (۲۴) طی یک مطالعه نشان دادند اثر امواج ماکروویو بر جاذب کربن فعال تهیه شده از هسته سخت میوه آلبالوی خودرو می‌تواند موجب تغییر در ساختار جاذب گردد. جاذب کربن فعال ابتدا اصلاح اسیدی و سپس تحت امواج ماکروویو قرار گرفت. مساحت سطح جاذب از ۱۲۰ به ۱۶۱ متر مربع بر گرم افزایش یافت. جاذب اصلاح شده به عنوان فاز استخراج کننده جامد برای استخراج کاتیون مس در روش استخراج فاز جامد پخشی مورد استفاده قرار گرفت. در یک مطالعه نابایس و همکارانش (۲۵) از امواج ماکروویو برای اصلاح ساختمان الیاف کربن فعال استفاده کردند. نتایج تغییر در اندازه تخلخل‌ها از میکرو حفرات به حفرات با اندازه بزرگ‌تر در اثر به کارگیری امواج ماکروویو در ساختمان الیاف کربن فعال را نشان داد. همچنین یک تغییر مشخص در شیمی سطح جاذب الیافی در جهت تولید گروه‌های پیرون (با خاصیت بازی) توسط آنالیزهای FT-IR مشاهده گردید، به طوری که جاذب اصلاح شده pH نقطه ایزو الکتریک ۱۱ را نشان داد. با توجه به مطالعات انجام شده در مقایسه با سایر منابع ایجاد انرژی گرمایی، گرمایش از طریق امواج ماکروویو مزایای

2- Wild cherry

3- Activated Carbon Fiber (ACF)

1- Santoz



شکل ۱: ساختار شیمیایی کنگو رد.

Figure 1: The chemical structure of congo red.

در مطالعه حاضر کارایی امواج ماکروویو برای اصلاح ساختار جاذب کربن فعال تهیه شده از پوست سخت گردو مورد بررسی قرار گرفت. از فعال کننده شیمیایی  $ZnCl_2$  و فرایند گرمایشیمیایی<sup>۲</sup> مرتبط برای تهیه جاذب مورد نظر با برنامه دمایی مشخص استفاده شد. جاذب تهیه شده تحت امواج ماکروویو با شدت‌های مختلف قرار گرفته و طی یک بررسی جامع تغییرات رخ داده در ساختار جاذب نشان داده شد. کنگو رد به عنوان یک آلاینده رنگی با جرم مولکولی بالا و حجم و اندروالسی بزرگ برای نشان دادن میزان کارایی جاذب AC اولیه و جاذب‌های اصلاح شده برای جذب و حذف انتخاب گردید. متغیرهای تاثیرگذار بر میزان جذب رنگ مورد مطالعه بررسی و بهینه شد. مطالعات تعادلی و سینتیکی فرایند جذب سطحی پیشنهاد شده انجام و مدل‌های با بیشترین تطابق مشخص شدند.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد و تجهیزات

پوست سخت گردو، به عنوان ماده خام اولیه تهیه شده از درخت گردو بومی منطقه کامیاران در استان کردستان پودر و مش بندی شد. روی کلرید ( $ZnCl_2$ ) از شرکت مرک آلمان (Merck Co.)، سدیم هیدروکسید و کلریدریک اسید برای تنظیم pH، از شرکت مجللی ایران (Mojalali Co.) خریداری شدند. پودر جامد کنگو رد با خلوص ۹۹٫۹ درصد از شرکت الوان ثابت همدان تهیه شد.

### ۲-۲- دستگاه‌ها

کوره الکتریکی با قابلیت ایجاد جو بی اثر ساخت شرکت آذر کوره (کرج، ایران) با قابلیت برنامه ریزی دمایی تا ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد استفاده شد. دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل PC ۲۱۰۰ به صورت تک‌شعاعی و ساخت آمریکا برای اندازه‌گیری جذب محلول‌های رنگی قبل و بعد از تماس با جاذب مورد استفاده قرار رفت. دستگاه ماکروویو Samsung ساخت کره جنوبی برای اعمال امواج ماکروویو و ترازو

متعددی را می‌تواند در اختیار بگذارد. از جمله اینکه به هیچ واسطه‌ای برای انتقال گرما (مانند یک سیال و غیره) نیاز نیست، انتقال گرما و نیز تغییر دما بسیار سریع است، تماس مستقیم بین ماده و منبع ماکروویو نیاز نیست، کنترل فرایند گرمایش آسان است، انرژی گرمایی بسیار متمرکز و قوی به ماده منتقل می‌شود و امکان ایجاد واکنش‌های شیمیایی را فراهم می‌سازد. به علاوه منابع ماکروویو تا حد زیادی کم حجم، قابل حمل و ارزان قیمت هستند. با توجه به مطالب ذکر شده به نظر می‌رسد توجه به این روش در شیمی جاذب‌ها به عنوان یک روش اصلاحی کمتر مورد توجه بوده است.

صنایعی مانند چاپ، چرم، کاغذ، پلاستیک، آرایشی و بهداشتی روزانه مقادیر بسیار زیادی از رنگزاهای مصنوعی را مصرف می‌کنند. پساب این صنایع می‌تواند حاوی مقادیر عظیمی از ترکیبات رنگی باشد که از طریق آب‌های جاری به بخش‌های مختلف محیط‌زیست وارد و در نهایت به آب‌های زیر زمینی راه پیدا می‌کنند (۲۶). رنگزاهای شیمیایی به دلیل پیچیدگی ساختاری و حضور حلقه‌های آروماتیکی متعدد در مقابل تصفیه طبیعی بسیار مقاوم هستند. این ترکیبات، دارای پتانسیل سمیت و سرطان‌زایی هستند و با پوشش سطح آب و جلوگیری از نفوذ نور خورشید، زندگی جانداران مختلف را تحت تاثیر قرار می‌دهند. رنگزاهای مصنوعی در مقیاس بسیار بزرگی در کارخانجات مرتبط تولید شده و سالانه عددی بیش از  $7 \times 10^7$  تن ترکیب رنگی به صنایع مختلف ارسال می‌گردد. در این میان تنها صنعت نساجی حدود ۱۵ درصد از رنگزاهای مصرفی خود را به صورت پساب به محیط زیست وارد می‌کند (۲۷، ۲۸)، که این رقم با وجود صنایع قدیمی می‌تواند تا ۵۰ درصد افزایش یابد. این داده‌ها وضعیت شکننده منابع آب در مواجهه با آلاینده‌های رنگی را به خوبی نشان می‌دهد. لذا می‌توان گفت اکنون محیط‌زیست و زندگی انسان و سایر اندامگان با مشکل بزرگی به نام آلاینده‌های رنگی مواجه است.

کنگو رد یکی از رنگزاهای پرمصرف مصنوعی است. این ماده نمک سدیم بنزیدین دی‌آزو- بیس-۱- نفتیل آمین-۴- سولفونیک اسید است. با توجه به تغییر رنگ آن در محیط‌های اسیدی و بازی به عنوان شناساگر اسید- باز مورد استفاده قرار می‌گیرد. همچنین به وفور در رنگ‌آمیزی ترکیبات بیولوژیکی کاربرد دارد. در واقع کنگو رد از رنگزاهای آنیونی آزو با خاصیت اسیدی است که علاوه بر موارد فوق در صنایع نساجی برای رنگ‌رزی پشم، ابریشم، صنایع چوب و چرم به وفور مورد استفاده قرار می‌گیرد. به دلیل وزن مولکولی بالا و وجود حلقه‌های آروماتیکی که با پیوندهای آزو ( $-N=N-$ ) به هم متصل هستند، امکان تجزیه آن بسیار سخت است (۲۹). همچنین اثرات سمیت و سرطان‌زایی آن در مطالعات مختلف گزارش شده است (۳۰). شکل ۱ ساختار مولکولی کنگو رد را نشان می‌دهد.

### ۲-۳-۲- اصلاح ماکروویو جاذب کربن فعال

مقدار ۵ گرم از جاذب کربن فعال تهیه شده (ذکر شده در بخش قبلی) به ظرف نمونه منتقل و در مخزن دستگاه ماکروویو قرار گرفت. نمونه به مدت زمان یک دقیقه تحت امواج ماکروویو با توان‌های ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ وات قرار گرفت. پس از اعمال امواج بدون باز کردن درب مخزن به نمونه زمان داده شد که به دمای آزمایشگاه برسد. نمونه‌های جاذب اصلاح شده در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد برای جلوگیری از جذب مولکول‌های آب در آن نگهداری گردید.

### ۲-۳-۳- روش انجام آزمایش‌های جذب

جاذب اولیه و جاذب‌های اصلاح شده برای جذب و حذف رنگزای کنگورد در یک سامانه غیر پیوسته، مورد استفاده قرار گرفتند. به این منظور ۵۰ میلی‌لیتر محلول آبی رنگزای مورد مطالعه برداشته شد و اثر متغیرهای زمان تماس، مقدار جاذب، pH محلول و غلظت رنگزا بر میزان حذف رنگزا مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از رابطه ۱ مقدار رنگزای جذب شده در زمان t محاسبه گردید.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{W} V \quad (1)$$

که در این رابطه،  $q_t$  مقدار رنگزای جذب شده در جاذب در زمان t بر حسب (mg/g)،  $C_0$  غلظت اولیه رنگزا در محلول بر حسب (mg/l)،  $C_t$  غلظت رنگزا در زمان t در محلول بر حسب (mg/l)، W مقدار جاذب بر حسب گرم (g) و V حجم محلول بر حسب لیتر (l) می‌باشد. همچنین برای محاسبه مقدار رنگزای جذب شده در شرایط تعادلی از رابطه ۲ استفاده شد.

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

در این رابطه  $q_e$  مقدار رنگزای جذب شده در زمان تعادل و  $C_e$  غلظت تعادلی رنگزا در محلول بر حسب mg/l است.

مطالعات سینتیکی جذب با استفاده از ۵۰ میلی‌لیتر محلول رنگزا در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و pH برابر ۷ در غلظت اولیه ۸۰ میلی‌گرم به لیتر در زمان‌های ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰ دقیقه با مقدار مشخص جاذب (۰، ۲۵ و ۰، ۱۵ گرم به ترتیب برای AC-400 و AC) انجام گرفت. مطالعات ترمودینامیکی و ایزوترم‌های جذبی در دمای ثابت (۲۵ درجه سانتی‌گراد) و مقدار pH بهینه ۷ برای غلظت‌های متغیری از محلول رنگزا با استفاده از مقادیر بهینه جاذب‌های AC و AC-400 (۰، ۲۵ و ۰، ۱۵ گرم) در زمان تعادل (۱۲۰ دقیقه) انجام گرفت.

دیجیتال Sartorius مدل TE 214 S ساخت آلمان برای توزین مواد مختلف استفاده شد. هم‌وزن مغناطیسی مدل AGIMTIC-S ساخت اسپانیا برای تسهیل فرایند انتقال جرم مولکول‌های رنگزا به سطح جاذب استفاده شد. pH متر مدل Metrohm ساخت کشور سوئد برای تنظیم pH محلول‌های رنگزا و کپسول حاوی گاز نیتروژن با خلوص ۹۹ درصد برای تولید جاذب کربن فعال استفاده شد. دستگاه اسپکتروسکوپی فروسرخ تبدیل فوریه Perkin Elmer Spectrum RXI، ساخت کشور آمریکا جهت ثبت طیف‌های IR مورد استفاده قرار گرفت. دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Hitachi, S4160 ساخت کشور ژاپن جهت ثبت تصاویر مورفولوژی سطح جاذب‌ها به کار گرفته شد. دستگاه BET آنالایزر مساحت سطح و تخلخل‌سنج مدل Belsorp mini II ساخت کشور ژاپن برای اندازه‌گیری خصوصیات تخلخلی جاذب‌ها مورد استفاده قرار گرفت.

### ۳-۲- روش‌ها

#### ۳-۲-۱- تولید جاذب کربن فعال

پوست گردو تهیه شده آسیاب و پودر گردید. برای حذف آلاینده‌های محلول در آب، پودر حاصل با آب مقطر به صورت کامل شستشو داده شد و سپس در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت درون آن خشک گردید. با استفاده از سرند مش‌بندی ۵۰-۳۰، نمونه ماده خام خشک شده با اندازه ذرات در گستره ۰،۳-۰،۸۵ میلی‌متر سرند گردید. ۵۰ گرم پودر ماده خام با ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول روی کلرید ۲ مولار در یک بشر ۲۵۰ میلی‌لیتری، مخلوط شد. مخلوط حاصل به مدت ۸ ساعت تحت دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد هم زده شد. بعد از ته‌نشین شدن کامل ماده جامد، مازاد روی کلرید سرریز گردید. ماده خام تقریباً ویسکوز حاصل در ظرف مخصوص سرامیکی نمونه قرار داده شد. ظرف نمونه به کوره ویژه با قابلیت ایجاد جو گازی، منتقل و با گاز نیتروژن برای کربنی‌شدن و فعال‌سازی حرارتی با برنامه‌ریزی دمایی مشخص قرار گرفت. به این منظور دمای کوره از ۳۰ درجه سانتی‌گراد با نرخ ۲۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه به ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد افزایش یافت. نمونه به مدت ۹۰ دقیقه در دمای ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد باقی ماند و دما با نرخ ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه به ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد افزایش یافت. نمونه به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد نگه داشته شد. پس از اتمام برنامه دمایی، کوره به تدریج به دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد رسید. وزن جاذب حاصل در هر اجرای فرایند تعیین گردید (۳۲،۳ گرم به طور متوسط). جاذب کربن فعال تولید شده با مقادیر کافی آب مقطر شسته شد. سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد تا خشک‌شدن کامل نگهداری گردید.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- ویژگی‌های ساختاری جاذب‌های تهیه شده

##### ۳-۱-۱- آنالیز عنصری ماده خام و جاذب کربن فعال

به منظور بررسی عناصر موجود در ماده خام اولیه و جاذب‌های کربن فعال تهیه شده، آزمایش آنالیز عنصری انجام گرفت. جدول ۱ نتایج حاصل از این آنالیز را نشان می‌دهد. میزان غنای کربنی ماده خام (۶۵،۴۲ درصد) امکان تولید یک جاذب کربن فعال با سطح ویژه مناسب و تولید پایین خاکستر را فراهم می‌سازد. این نتیجه در تطابق با مطالعه دورانی و همکارانش است که بیش از ۵۲ درصد پوست گردو را پلیمرهای طبیعی مختلف گزارش کرده‌اند (۸). تغییر ترکیب درصد عناصر در ماده خام و جاذب کربن فعال تهیه شده نشان از اثر فرایندهای فعال‌سازی شیمیایی، کربنی‌شدن و فعال‌سازی حرارتی در مراحل مختلف دارد. کاهش قابل توجه در میزان کربن جاذب AC، خروج کربن از ساختمان ماده خام را به صورت گازهای CO<sub>2</sub> و CO برای تخلخل‌زایی نشان می‌دهد. اعمال امواج ماکروویو با شدت‌های مختلف به جاذب AC سبب تغییرات محسوس در درصد عناصر موجود در جاذب‌های اصلاح شده با این امواج شده است. این تغییرات به ویژه در میزان اکسیژن و نیتروژن موجود در ساختار جاذب‌ها قابل توجه است. به نظر می‌رسد انرژی گرمایی امواج ماکروویو منجر به تغییراتی در ساختار شیمیایی و نیز اکسایش جاذب‌های کربنی به ویژه در توان‌های بالا (۶۰۰ وات) گشته است. مجموع داده‌های حاصل اثر امواج ماکروویو را بر ساختار کربنی نشان می‌دهد.

#### ۳-۱-۲- تخلخل‌سنجی جذب و واجذب نیتروژن

برای تعیین خواص تخلخلی جاذب‌ها و برآورد سطح ویژه آنها از

آزمایش‌های جذب و واجذب نیتروژن به روش BET استفاده شد. نتایج در جدول ۱ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، سطح ویژه جاذب (S<sub>BET</sub> m<sup>2</sup>/g)، به عنوان یکی از شاخص‌های اصلی کارایی جاذب، مقدار ۴۲۰،۶ m<sup>2</sup>/g را برای AC تهیه شده قبل از اصلاح با امواج ماکروویو نشان می‌دهد. با اعمال امواج ماکروویو، با توان‌های ۲۰۰ و ۴۰۰ وات، مقدار سطح ویژه جاذب به ترتیب به ۵۳۸،۳۷ m<sup>2</sup>/g و ۶۵۲،۱۲ افزایش یافته است. افزایش بیشتر توان امواج ماکروویو به ۶۰۰ وات سبب کاهش قابل توجه در سطح ویژه جاذب اصلاح شده به کمتر از مقدار جاذب اولیه شد (۱۱۷،۲۹ m<sup>2</sup>/g). این مشاهدات را می‌توان به اثر انرژی امواج ماکروویو در توسعه تخلخل‌های موجود در ساختمان جاذب کربن فعال اولیه و ایجاد حفرات و خلل و فرج جدید مرتبط دانست. نتایج مشابهی را وانگ و همکارانش گزارش کرده‌اند (۲۳). اگرچه با افزایش بیش از حد توان امواج اثر این روش اصلاحی معکوس شده و به علت افزایش شدید انرژی گرمایی، جاذب دچار واکنش سوختن می‌گردد که نکته قابل توجهی است.

سایر خصوصیات تخلخلی از جمله اندازه متوسط قطر حفرات (D<sub>p</sub>) نشان داد، اندازه حفرات جاذب‌های تهیه شده مطابق تعریف آیوپاک در گستره میکرو و مزو تخلخل (کمتر از ۵۰ نانومتر) قرار می‌گیرد. این مقدار برای جاذب کربن فعال اولیه AC عمدتاً به ناحیه میکرو تخلخل‌ها (تا ۲ نانومتر) متمایل است. همچنین اندازه کل حجم حفرات (V<sub>total</sub> cm<sup>3</sup>/g) برای جاذب‌های اصلاح شده با توان مناسب امواج ماکروویو (۲۰۰ و ۴۰۰ وات) افزایش قابل توجهی را نسبت به جاذب اولیه نشان می‌دهد که در تطابق با میزان سطوح ویژه گزارش شده است. مجموع نتایج حاصل نشان داد، استفاده از امواج ماکروویو با توان مناسب می‌تواند روشی قابل کنترل در راستای تخلخل‌زایی و تغییر در خصوصیات تخلخلی جاذب‌های کربنی باشد.

جدول ۱: نتایج حاصل از آنالیز عنصری و تخلخل‌سنجی BET.

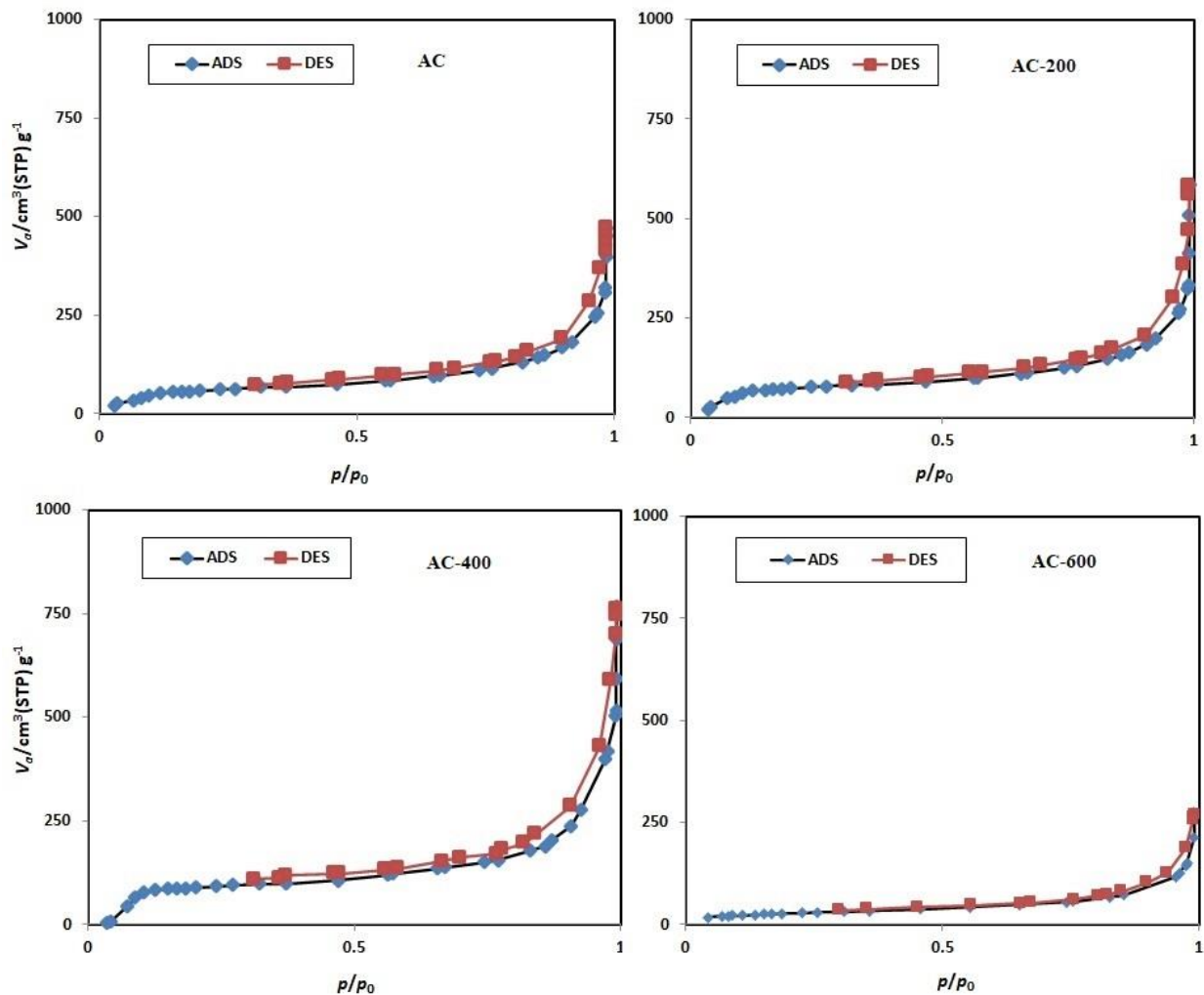
Table 1: The obtained results from elemental analysis and porosity analyses.

Adsorbent	Microwave Power (W)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	D <sub>p</sub> (nm)	V <sub>total</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	C %	N %	O %
Raw material	-	-	-	-	65.42	3.20	27.62
AC	-	420.60	1.95	0.326	58.26	3.82	24.86
AC-200	200	538.37	16.91	0.391	56.53	4.35	29.12
AC-400	400	652.12	25.18	0.437	55.17	4.91	32.28
AC-600	600	117.29	32.17	0.216	50.36	3.62	42.12

ظرفیت جذبی جاذب اولیه AC با اعمال امواج ماکروویو با توان بهینه افزایش یافته و میزان بیشتری گاز نیتروژن در ساختار جاذب‌های اصلاح شده جذب شده است. این نتایج در توافق با خصوصیات تخلخلی جاذب‌های تولید شده در جدول ۱ از جمله سطح ویژه است. همچنین ظاهر شدن یک زانویی در نمودارهای حاصل و تشکیل حلقه هیسترسیس در فشارهای نسبی گاز نیتروژن بیشتر از ۰,۴ نشان از تشکیل و توسعه مناسب میکرو و مزو حفره‌ها در ساختار جاذب‌ها به ویژه AC-400 دارد (۳۱).

#### 1- Hysteresis loop

نمودارهای ایزوترم جذب و واجذب گاز نیتروژن جاذب کربن فعال اولیه و نمونه‌های اصلاح شده در شکل ۲ نشان داده شده است. نمودارهای حاصل اطلاعات قابل توجهی را در خصوص تخلخل‌های ایجاد شده در ساختمان جاذب‌ها در اختیار می‌گذارند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در فشارهای نسبی مختلف منحنی جذب و واجذب نیتروژن برای جاذب‌های اصلاح‌شده با امواج ماکروویو با توان ۲۰۰ و ۴۰۰ وات مقادیر بالاتری جذب نیتروژن را نسبت به جاذب اولیه AC نشان می‌دهد. اگرچه شکل و شیب منحنی برای جاذب اصلاح‌شده با توان ۶۰۰ وات به نوعی تخریب ساختمان تخلخلی و اثر مخرب روش اصلاحی را در این شدت نشان می‌دهد. نتایج حاصل نشان داد،



شکل ۲: نمودارهای جذب و واجذب نیتروژن جاذب AC، AC-200، AC-400 و AC-600.

Figure 2: N<sub>2</sub> Sorption-desorption graphs of AC, AC-200, AC-400 and AC-600.

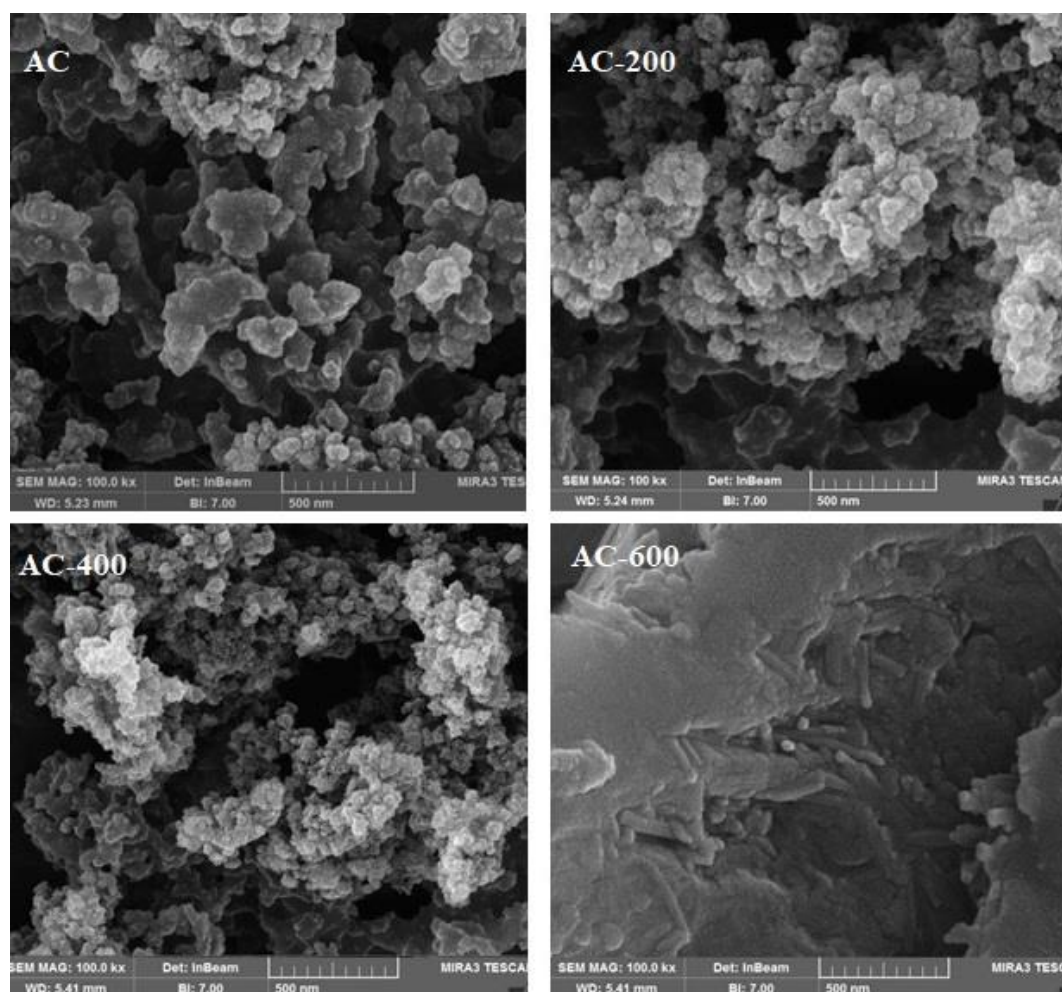
### ۳-۱-۳- تصاویر ریخت‌شناسی سطح

در شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) جذب کربن فعال اولیه AC و سه نمونه جذب AC-200، AC-400 و AC-600 مشاهده می‌شود. این تصاویر به وضوح شکل‌گیری یک ساختار متخلخل در جذب اولیه را نشان می‌دهد که با اعمال امواج ماکروویو با توان مناسب تغییرات مشخصی در ساختمان تخلخل جذب‌ها و توسعه آنها رخ داده است (AC-200، AC-400). در نمونه AC-600 به طور ویژه ساختمان جذب یک سطح پوشیده شده و تغییر شکل یافته است که ساختمان متفاوتی را به نمایش می‌گذارد. این تغییرات به احتمال زیاد در اثر توان بالای امواج اعمالی و واکنش‌های شدید اکسایش رخ داده است.

### ۴-۱-۳- طیف‌های FT-IR

در شکل ۴ طیف FT-IR جذب‌های تهیه شده مشاهده می‌شود. اگرچه الگوی کلی طیف‌های حاصل مشابهت زیادی با یکدیگر دارند، مقایسه این طیف‌ها نشان می‌دهد با اعمال امواج ماکروویو تغییراتی در

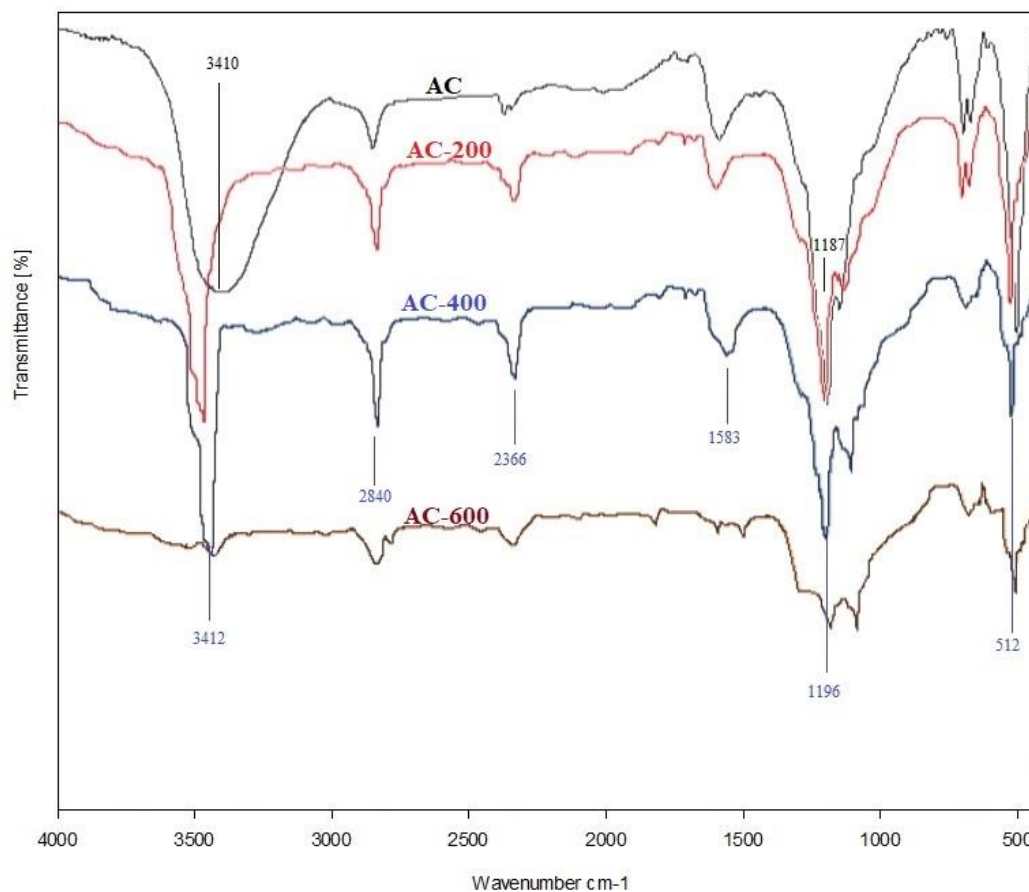
شیمی سطح جذب‌های اصلاح شده رخ داده است. در خصوص جذب اولیه AC یک نوار جذبی قوی و پهن در ناحیه  $3200$  تا  $3600$   $\text{cm}^{-1}$  قابل مشاهده است که وجود گروه عاملی OH- را به صورت احتمالا گروه عاملی الکلی ناشی از ارتعاشات کششی نشان می‌دهد. این نوار جذبی در بیشتر طیف‌های IR جذب کربن فعال تهیه شده از پوست گردو در مطالعات دیگر نیز گزارش شده است (۱۶). همچنین یک نوار جذبی قوی در  $1187$   $\text{cm}^{-1}$  در AC مشاهده می‌گردد که می‌توان آن را به C-O اتری یا الکلی نسبت داد. این نوار جذبی ناشی از ارتعاشات کششی C-O در دو نمونه اصلاح شده AC-200 و AC-400 نیز با اندکی جابجایی و در حدود  $1196$   $\text{cm}^{-1}$  وجود دارد. با اعمال امواج ماکروویو، نوار جذبی تقریبا پهن ناحیه  $3200$  تا  $3600$   $\text{cm}^{-1}$  از شدت پهنای آن کاسته شده و نوار جذبی تقریبا قوی در  $3400$   $\text{cm}^{-1}$  تا  $3500$  در نمونه‌های AC-200 و AC-400 ظاهر شده است که این تغییر تقریبا اصلی‌ترین تغییر ایجاد شده در اثر اعمال امواج است.



شکل ۳: تصاویر SEM جذب AC اولیه و نمونه‌های اصلاح شده با امواج ماکروویو.

Figure 4: The SEM images of the primary AC adsorbent and modified samples with microwaves.





شکل ۴: طیف IR جاذب کربن فعال اولیه AC و جاذب‌های اصلاح شده توسط امواج ماکروویو با توان‌های ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ وات.

**Figure 4:** The FT-IR spectrum of the primary activated carbon (AC) adsorbent and the modified adsorbents using microwave with 200, 400 and 600 w powers.

که نوعی اکسایش شدید در اثر شدت بالای انرژی امواج ماکروویو است. در عمل نیز نمونه جاذب در توان ۶۰۰ وات دچار اشتعال و سوختگی در محفظه ماکروویو گردید.

### ۳-۲- بررسی عوامل موثر بر میزان جذب سرخ کنگو

به منظور بررسی اثر امواج ماکروویو بر کارایی جذبی جاذب‌های کربنی تهیه شده، طی یک بررسی مقایسه‌ای جذب و حذف رنگزای آزو کنگورد به عنوان یک رنگزا با وزن مولکولی بالا و حجم مولکولی بزرگ توسط دو جاذب AC و AC-400 مورد توجه قرار گرفت. به این منظور اثر متغیرهای تاثیرگذار بر یک فرایند جذب سطحی به روش یک متغیر در یک زمان بررسی گردید. با توجه به مطالعات ساختاری و خصوصیات تخلخلی نتیجه شده در بخش‌های قبل، از میان سه نمونه جذبی که تحت امواج ماکروویو تهیه شدند، نمونه AC-400 انتخاب شد.

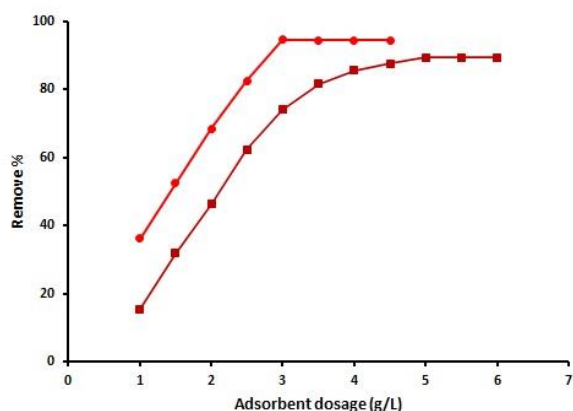
### ۳-۲-۱- اثر زمان تماس

اثرات انتقال جرم به صورت مستقیم بر زمان کامل شدن فرایند جذب

وانگ و همکارانش نتایج مشابهی را در تایید کاهش گروه‌های اسیدی سطح و افزایش تدریجی شدت گروه‌های عاملی بازی گزارش نموده‌اند (۲۳). وجود یک نوار جذبی تقریباً قوی در  $2366 \text{ cm}^{-1}$  برای نمونه‌های اصلاح شده AC-200 و AC-400 را می‌توان به نوارهای جذبی کششی  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$  نسبت داد که در مقایسه با جاذب AC شدت آن بیشتر شده است به گونه‌ای که در AC-400 بیشترین شدت را دارد. این مشاهده را می‌توان به تاثیر انرژی گرمایی امواج ماکروویو در اکسایش و شکل‌گیری کربن دی‌اکسید نسبت داد. نوار جذبی مشاهده شده در  $2840 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی C-H یک نوار جذبی عمومی در جاذب‌های کربنی می‌باشد که در نمونه‌های اصلاح شده تا حدی شدت آن افزایش یافته که احتمالاً به علت توسعه ساختمان تخلخلی جاذب پس از به کارگیری امواج است. اما نکته قابل توجه در مقایسه طیف‌های IR آورده شده مربوط به نمونه جاذب AC-600 است. طیف حاصل برای این نمونه وضوح خاصی را نشان نمی‌دهد. تقریباً بیشتر نوارهای جذبی در این نمونه از بین رفته و یا بسیار ضعیف شده‌اند. این نتیجه در تطابق با تصویر SEM این نمونه است که یک ساختمان غیر متخلخل و پوشیده را نشان می‌دهد

### ۳-۲-۲- اثر مقدار جاذب

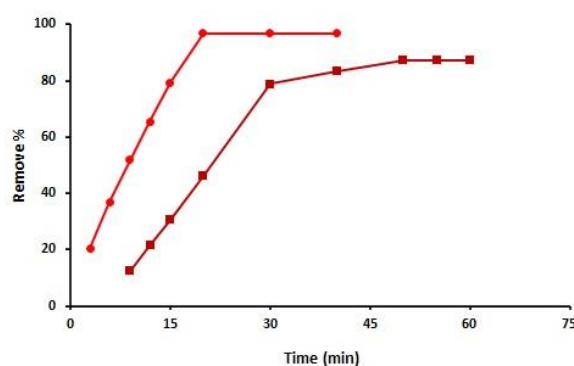
بهینه‌سازی مقدار جاذب مورد نیاز برای به حداکثر رساندن بازده یک فرایند جذب سطحی می‌تواند اطلاعات مناسبی را در خصوص میزان ظرفیت جذبی در اختیار بگذارد. در مطالعات مقایسه‌ای این بررسی می‌تواند برتری نسبی یک جاذب نسبت به دیگری را نشان دهد. بنابراین در زمان بهینه و با ثابت نگه‌داشتن مقادیر سایر متغیرها اثر مقدار جاذب‌های AC و AC-400 بر کارایی جذبی آنها برای جذب و حذف کنگورد بررسی گردید. شکل ۶ اثر این متغیر را بر میزان بازدهی فرایند پیشنهادی نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار جاذب AC-400 تا ۳ g/l مقدار جذب کنگورد افزایش یافته و بعد از این مقدار افزایش بیشتر جاذب تاثیری بر میزان حذف رنگزا ندارد. بنابراین مقدار بهینه ۳ g/l تعیین گردید. با استفاده از جاذب AC نیز افزایش بازدهی فرایند با افزایش میزان جاذب مشاهده و مقدار بهینه جاذب ۵ g/l مشخص شد. افزایش بازده فرایند جذب سطحی با افزایش میزان جاذب در مطالعات دیگر نیز گزارش شده است (۳۳). این نتایج نشان داد جاذب اصلاح شده با امواج ماکروویو (AC-400) نسبت به جاذب AC از ظرفیت جذبی بالاتری برای جذب و حذف رنگزا مورد مطالعه برخوردار است. به عبارت دیگر امکان اشباع‌شدگی مکان‌های جذبی در مقادیر پایین جاذب AC-400 توسط مولکول‌های کنگورد کمتر بوده و در شرایط یکسان ظرفیت جذبی جاذب اصلاح شده بالاتر است.



شکل ۶: اثر مقدار جاذب AC-400 (●) و AC (■) بر میزان حذف کنگورد. (pH=7، غلظت رنگزا ۵۰ mg/l، زمان ۲۰ و ۵۰ دقیقه به ترتیب برای AC-400 و AC و دمای ۲۵ °C).

**Figure 6:** Effect of adsorbent dosage of AC-400 (●) and AC (■) on the removal of congo red. (pH=7, dye concentration 50 mg/L, contact time 20 and 50 min for AC-400 and AC respectively, temperature 25 °C).

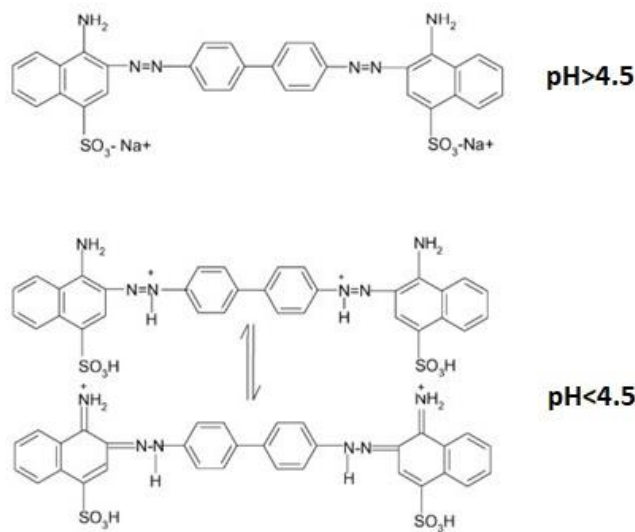
سطحی تاثیر می‌گذارند. بنابراین زمان تماس جاذب‌های AC و AC-400 با محلول رنگ مورد مطالعه بهینه گردید. به این منظور سایر متغیرهای تاثیرگذار دیگر از جمله غلظت رنگزا، pH محلول و مقدار جاذب ثابت نگه داشته شدند. نتایج حاصل نشان داد با استفاده از هر دو جاذب، با افزایش زمان، بازدهی فرایند جذب بیشتر می‌گردد. این مشاهده در تطابق با نتایج مطالعات مشابه است که افزایش کارایی فرایند جذب سطحی ترکیبات رنگی را با افزایش زمان گزارش نموده‌اند (۳۲). شکل ۵ اثر زمان بر میزان حذف رنگ کنگورد توسط دو جاذب مورد استفاده را نشان می‌دهد. با استفاده از جاذب AC-400، در زمان ۲۰ دقیقه منحنی به حالت پایدار رسیده و افزایش بیشتر زمان تاثیری بر میزان حذف رنگ ندارد. همچنین شیب نمودار در ناحیه افزایشی ثابت است که نشان از امکان دسترسی به تمام مکان‌های جذبی جاذب با سرعتی برابر برای تمام مولکول‌های رنگزا دارد. این مشاهده را می‌توان به اثرات امواج ماکروویو در توسعه ساختار تخلخلی جاذب و افزایش قطر حفرات نسبت داد. در مورد جاذب AC، جذب در مدت ۵۵ دقیقه به تعادل رسید و در ناحیه افزایشی نمودار به وضوح دو شیب متفاوت دیده شد. در این خصوص می‌توان بیان داشت که بعد از یک زمان مشخص سرعت فرایند جذب مولکول‌های رنگزا کند شده و مکان‌های جذبی در دسترس جاذب اشباع شده‌اند. این مشاهده با توجه به ساختمان حجیم و وزن مولکولی بالای کنگورد، قابل قبول به نظر می‌رسد. مجموع مشاهدات حاصل در این بخش نشان داد، امواج ماکروویو تاثیر معناداری بر زمان تعادل فرایند جذب سطحی و افزایش سینتیک این فرایند با استفاده از جاذب اصلاح شده داشته است.



شکل ۵: اثر زمان بر کارایی حذف کنگورد با استفاده از جاذب‌های AC-400 (●) و AC (■). (pH=7، غلظت رنگزا ۵۰ mg/l، مقدار جاذب ۵ g/l و دمای ۲۵ °C).

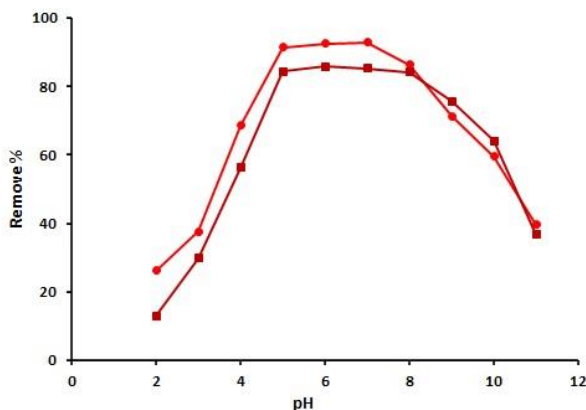
**Figure 8:** Effect of time on the removal efficiency of congo red using AC-400 (●) and AC (■) adsorbents. (pH=7, dye concentration 50 mg/L, adsorbent dosage 5g/L, temperature 25 °C).

## ۲-۳-۲- اثر pH



شکل ۷: تغییر بارهای سطحی گروه‌های عاملی مولکول کنگورد با تغییر pH.

Figure 7: Changing the surface charge of congo red functional groups by changing pH.



شکل ۸: اثر pH محلول کنگورد بر کارایی حذف آن توسط جاذب‌های AC-400 (●) و AC (■). (مقدار جاذب ۵ و ۳ گرم به لیتر به ترتیب برای AC و AC-400، غلظت رنگزا ۵۰ mg/l، زمان ۲۰ و ۵۰ دقیقه به ترتیب برای AC-400 و AC و دمای ۲۵ °C).

Figure 8: Effect of congo red solution pH on its removal efficiency by AC-400 (●) and AC (■) adsorbents. (adsorbent dosage 3.5 and 5 g/l for AC-400 and AC respectively, dye concentration 50 mg/l, contact time 20 and 50 min for AC-400 and AC respectively, temperature 25 °C).

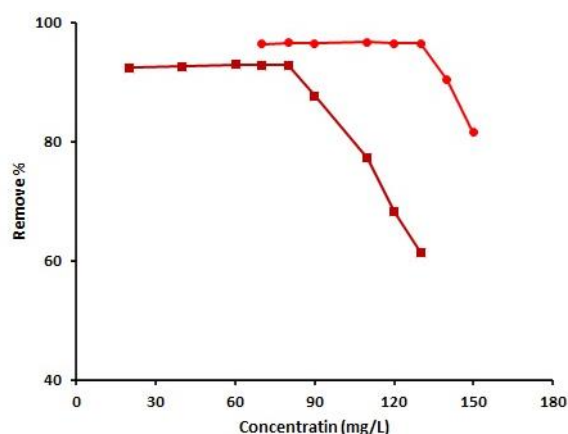
مورد استفاده و یا جذب یون‌های هیدروکسید در غلظت بالا بر سطح جاذب و القای بار منفی در این سطح وجود دارد. این اتفاقات می‌تواند منجر به دافعه‌های الکترواستاتیکی و برهم‌کنش‌های دفعی شده به‌گونه‌ای که به صورت کاهش میزان جذب مولکول‌های رنگزا در pHهای بازی مشاهده می‌گردد. بنابراین بیشترین میزان جذب و بازده

کنگورد یک رنگزای آزی مستقیم با pKa برابر ۴٫۵ است (۳۴). با توجه به ساختمان مولکول این رنگزا و وجود گروه‌های عاملی مختلف که امکان پروتون‌دار شدن و پروتون‌زدایی آنها در اثر تغییر pH محلول وجود دارد و نیز وجود گروه‌های عاملی سطح جاذب‌های AC-400 که در طیف‌های IR مرتبط مورد بحث قرار گرفت، امکان تغییر بازدهی فرایند جذب در اثر تغییرات pH محیط وجود دارد. شکل ۷ ساختار مولکولی کنگورد در pHهای کمتر و بیشتر از pKa مولکول رنگزا را نشان می‌دهد. تغییر بار گروه‌های عاملی می‌تواند منجر به تغییر در شدت برهم‌کنش‌های میان جاذب و حل‌شونده گردد. بنابراین در گستره pHهای ۲ تا ۱۱ میزان بازدهی فرایند جذب کنگورد توسط جاذب‌های مورد استفاده بررسی گردید. شکل ۸ تغییرات میزان بازده حذف رنگزا با تغییر pH محلول را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌گردد در مورد هر دو جاذب بازده فرایند جذب تحت تاثیر pH محلول رنگزا قرار گرفته است. گستره pH بهینه با استفاده از جاذب AC در ناحیه ۵-۸ و برای AC-400 در ناحیه pHهای ۵-۷ قرار دارد.

با در نظر گرفتن ثابت اسیدی کنگورد و شیمی سطح جاذب‌های مورد استفاده در فرایند جذب سطحی پیشنهادی، می‌توان اثر pH را به عنوان عاملی که تاثیر هم‌زمان بر ساختار شیمیایی رنگزا و شیمی سطح جاذب می‌گذارد تشریح نمود. در pHهای ناحیه اسیدی به ویژه pHهای کمتر از ۴٫۵ (کنگورد، pKa) توسط  $H^+$ های موجود در محیط و همچنین سولفونیک ( $SO_3^-$ ) توسط  $H^+$ های موجود در محیط و همچنین پروتون‌دار شدن گروه‌های آزی ( $-N=N-$ ) و نیز آمونیم ( $-NH_2$ ) در ساختار مولکول رنگزا وجود دارد به گونه‌ای که در این pHها مولکول رنگزا در یک تعادل رزونانسی بار مثبت به خود می‌گیرد (شکل ۷). همچنین امکان پروتون‌دار شدن سطح جاذب‌های مورد استفاده در این pHهای اسیدی بسیار محتمل است. این هم‌نامی بارهای سطحی و اثر هم‌زمان pH می‌تواند موجب برهم‌کنش‌های دفعی شده و میزان جذب مولکول‌های رنگزا را به سطح جاذب بسیار کاهش دهد. همچنین محتمل است مکان‌های جذبی جاذب‌ها توسط یون‌های پروتونیم ( $H_3O^+$ ) که در غلظت بالا حضور دارند اشباع گردند. بنابراین می‌توان کاهش میزان جذب مولکول‌های رنگزا را در pHهای اسیدی به عوامل مذکور نسبت داد. در pHهای ناحیه بازی نیز یک کاهش قابل توجه در میزان جذب مولکول‌های رنگزا دیده می‌شود. در واقع از pHهای خنثی و نزدیک به خنثی (۷ و ۸) به بالا به تدریج این کاهش شدیدتر می‌شود. با افزایش غلظت یون‌های OH<sup>-</sup> امکان اثر هم‌زمان بر مولکول‌های رنگزا و گروه‌های عاملی سطح جاذب فراهم می‌گردد. پروتون‌زدایی گروه‌های عاملی سولفونیک اسیدی همان‌طور که در شکل ۷ مشاهده می‌گردد، بار سطحی منفی را به ساختمان مولکول‌های رنگزا القا نموده و از طرف دیگر امکان پروتون‌زدایی گروه‌های عاملی سطح جاذب‌های

این نتایج نشان داد، مدل فروندلیچ با بالاترین ضریب همبستگی  $R^2$  و کمترین ریشه میانگین خطا (RSMF) مناسب ترین مدل برای توصیف فرایند جذب سطحی توسط جاذب های مورد استفاده در این مطالعه است. ماندال و همکارانش نتایج مشابهی را با استفاده از جاذب کربن فعال مزوپور برای حذف کنگورد از محلول های آبی گزارش کرده اند (۳۵).

پیش فرض ایزوترم جذبی فروندلیچ، وجود مکان های جذبی ناهمگن با انرژی های متفاوت است. بنابراین می توان نتیجه گرفت جاذب های تولید شده مکان های جذبی ناهمگن با انرژی های متفاوت را برای جذب مولکول های رنگزا مورد بررسی در اختیار می گذارند. مقادیر n حاصل در این مدل ایزوترمی (به عنوان ثابت مهمی در نشان دادن کیفیت فرایند جذب) بالاتر از عدد یک است که مطلوب بودن فرایند را تایید می کنند. همچنین مقادیر متغیر  $R_L$  محاسبه شده در مدل ایزوترمی لانگمویر برای هر دو جاذب AC و AC-600 بین صفر و یک است. این مقادیر مطلوب بودن فرایند جذب توسط جاذب اولیه AC و جاذب اصلاح شده AC-400 را نشان می دهند. به علاوه مقدار متغیر E در مدل ایزوترمی دوبینین-رادشکویچ کمتر از ۸ KJ/mol است که نشان از انرژی فرایند جذب سطحی در محدوده جذب های فیزیکی دارد. اگرچه پارامتر مقدار E برای AC-600 به صورت معنی داری بزرگ تر از جاذب AC است و می توان این اختلاف در سطح انرژی جذب های اتفاق افتاده را به تغییرات اتفاق افتاده در گروه های عاملی سطح جاذب پس از اعمال امواج ماکروویو مرتبط دانست.



شکل ۹: اثر غلظت اولیه محلول کنگورد بر میزان حذف آن توسط جاذب های AC-400 (●) و AC (■). (مقدار جاذب ۵ و ۳ گرم به لیتر به ترتیب برای AC و AC-400، زمان ۲۰ و ۵۰ دقیقه به ترتیب برای AC-400 و AC و دمای ۲۵ °C).

Figure 9: Effect of initial concentration of Congo red solution on its removal by AC-400 (●) and AC (■). (adsorbent dosage 3.5 and 5 g/l for AC-400 and AC respectively, pH=7, contact time 20 and 50 min for AC-400 and AC respectively, temperature 25 °C).

فرایند جذب سطحی در pH های خنثی و نزدیک به خنثی مشاهده گردید. اگرچه باید ذکر کرد در مطالعات مختلف حذف رنگزا توسط فرایند جذب سطحی و استفاده از جاذب های بر پایه کربن گزارش های مختلفی از اثر pH بر بازده فرایند در منابع آورده شده و تنها نیروهای برهم کنشی نیروهای الکترواستاتیکی نیستند. به عبارت دیگر اثر متغیر pH بر میزان حذف رنگزا می تواند تحت تاثیر عوامل مختلفی از جمله pH نقطه ایزوالکتریک جاذب، تمایل جاذب به معاوضه یون های  $H^+$  و  $OH^-$  با مولکول های رنگزا در گستره pH های بسیار اسیدی و بازی و غیره قرار گیرد. با توجه به نتایج حاصل و برتری pH خنثی از نظر اجرای ساده تر آن و نزدیک بودن به محیط های واقعی، در آزمایش های بعدی pH محلول ها در ۷ تنظیم گردیدند.

### ۳-۲-۴- تاثیر غلظت اولیه رنگ

اثر غلظت اولیه رنگزا بر میزان بازده فرایند جذب سطحی توسط جاذب های AC و جاذب اصلاح شده AC-400 پیشنهادی بررسی شد. نتایج در شکل ۹ نشان داده شده است. همان طور که دیده می شود در غلظت های بیشتر از ۱۳۰ mg/l میزان جذب و حذف رنگزای کنگورد با استفاده از جاذب AC-400 کاهش می یابد این روند کاهش برای جاذب AC از غلظت ۸۰ mg/l به بعد رخ می دهد. این مشاهدات نشان داد با افزایش غلظت رنگزا به دلیل اشباع شدن مکان های جذبی، به تدریج از بازده فرایند کاسته می شود. نکته قابل ذکر مقایسه غلظت های بیشینه قابل جذب توسط دو جاذب مورد استفاده است. این مقایسه نشان می دهد ظرفیت جذبی جاذب اصلاح شده (AC-400) بالاتر از جاذب اولیه AC است. این برتری را می توان به عوامل متعدد از جمله افزایش سطح ویژه جاذب، توسعه تخلخل ها و غنی شدن شیمی سطح نسبت داد.

### ۳-۳- ایزوترم های جذبی

تعیین مدل جذب و نوع برهم کنش حل شونده با جاذب از طریق بررسی ایزوترم های جذبی ممکن می گردد. مدل های ایزوترمی اطلاعات مفیدی را در خصوص انواع جذب های اتفاق افتاده در فرایند جذب سطحی در اختیار می گذارند. در این میان می توان به جذب های تک لایه، چند لایه، جذب های شیمیایی در کنار جذب های فیزیکی اشاره کرد. در این مطالعه ایزوترم های جذبی در شرایط بهینه حاصل برای جاذب های AC و AC-400 در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه (برای اطمینان کامل از حصول شرایط تعادلی) با تغییر غلظت کنگورد از ۱۰ تا ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر مطالعه و داده های جذبی به مدل های ایزوترمی لانگمویر، فروندلیچ، دوبینین-رادشکویچ و تمکین برازش گردیدند. نتایج حاصل از برازش داده های جذبی به مدل های ایزوترمی مذکور در جدول ۲ نشان داده شده است.

جدول ۲: ثابت‌های ایزوترم‌های جذبی برای جذب کنگورد توسط جاذب‌های AC و AC-400.

Table 2: Adsorption isotherm constants for congo red adsorption using AC and AC-400 adsorbents.

Isotherm Model	Equation	Variables	AC	AC-400
Langmuir	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$q_m$ (mg/g)	80.74	123.57
		$K_L$ (L/g)	0.0142	0.006
	$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_t}$	$R_L$	0.992	0.859
		$R^2$	0.8623	0.7482
		RSME	1.48	1.96
Ferundlich	$q_e = K_f C_e^{1/n}$	n	1.26	1.75
		$K_f$ ((mg/g) (l/mg) <sup>1/n</sup> )	0.095	0.3683
		$R^2$	0.9945	0.9921
		RMSE	0.892	0.726
Dubinin-Radushkevich	$\ln q_e = \ln q_m - K_{D-R} E^2$	E (KJ/mol)	2.35	7.85
		$q_m$ (mg/g)	8.54	14.38
		$K_{D-R} \times 10^{-8}$ (mol <sup>2</sup> J <sup>2</sup> )	8.12	63.1
	$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{D-R}}}$	$R^2$	0.6522	0.5637
		RMSE	3.38	3.95
Temkin	$q_e = B \ln(A_T C_e)$	B	1.42	5.02
		$A_T$ (l/g)	0.208	0.2139
		$R^2$	0.9142	0.9254
		RMSE	1.28	1.34

بالاترین ضریب همبستگی  $R^2$  و کمترین ریشه مربعات خطا (RMSE) را دارا می‌باشد. کارایی این مدل سینتیکی در توصیف رفتار سینتیکی کنگورد در مطالعات دیگر نیز گزارش شده است (۳۶).

### ۳-۵- کارایی جاذب‌های تهیه شده در نمونه‌های حقیقی

کارایی جاذب‌های AC و جاذب اصلاح شده AC-400 برای حذف کنگورد در نمونه‌های حقیقی با اضافه نمودن رنگزا مورد مطالعه در غلظت‌های مختلف به پساب یک کارخانه رنگ نساجی با نام محفوظ بررسی شد (شکل ۱۰). پس از انتقال نمونه پساب به آزمایشگاه، در دمای ۵ درجه سانتی‌گراد نگهداری شد. برای حذف مواد معلق و اضافی، نمونه توسط کاغذ صافی صاف گردید. سپس در دو غلظت متفاوت رنگزای کنگورد به پساب صاف شده اضافه گردید. نتایج حاصل از اعمال روش پیشنهادی در شرایط بهینه برای حذف غلظت‌های اضافه شده در جدول ۴ نشان داده شده است. نتایج مطالعات حذفی نشان داد در نمونه‌های پساب کارایی جذبی AC-400 اصلاح شده بیش از ۸۲٫۶ درصد بود. این مقدار برای AC ۷۴٫۶

### ۳-۴- مطالعات سینتیکی

پدیده‌های مختلفی مانند انتقال جرم، نفوذ و واکنش‌های شیمیایی سینتیک فرایند جذب سطحی را کنترل می‌کنند. داده‌های سینتیکی فرایند از جنبه اندازه‌گیری سرعت آن و تعیین متغیرهای کنترل کننده اهمیت بالایی دارند. این داده‌ها کمک زیادی به توسعه روش غیرپیوسته جذب سطحی به فرایندهای پیوسته و در مقیاس صنعتی می‌کنند. برای مطالعه سینتیک فرایند جذب توسط جاذب‌های تهیه شده از مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم استفاده شد. مدل سینتیکی شبه مرتبه اول، توصیف فرایند جذب به صورت تعادلی و برگشت‌پذیر است که با ظرفیت جذبی جاذب متناسب است. در مدل سینتیکی شبه درجه دوم، سینتیک فرایند توسط یک مرحله جذب سطحی شیمیایی کنترل می‌شود. بنابراین در شرایط بهینه و در زمان‌های متفاوت داده‌های سینتیکی به مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و دوم برازش شدند. جدول ۳ مدل‌های مورد استفاده و داده‌های مرتبط را نشان می‌دهد. بررسی داده‌ها و آزمون‌های آماری نشان داد برای هر دو جاذب AC و AC-400 مدل شبه درجه دوم

درصد حاصل گردید. داده‌های حاصل به وضوح اثر بافت نمونه‌های حقیقی بر کارایی جاذب‌های مورد استفاده را نشان می‌دهد. همچنین تفاوت قابل توجهی در بازدهی فرایند حذف رنگزا مورد مطالعه توسط

جاذب اصلاح شده نسبت به جاذب اولیه مشاهده گردید.

- 1- Chemisorption
- 2- Matrix

جدول ۳: ثابت‌های مدل‌های سینتیکی برای جذب کنگورد با استفاده از جاذب‌های AC و AC-600.

Table 3: Kinetic model constants for congo red adsorption using AC and AC-400 adsorbents.

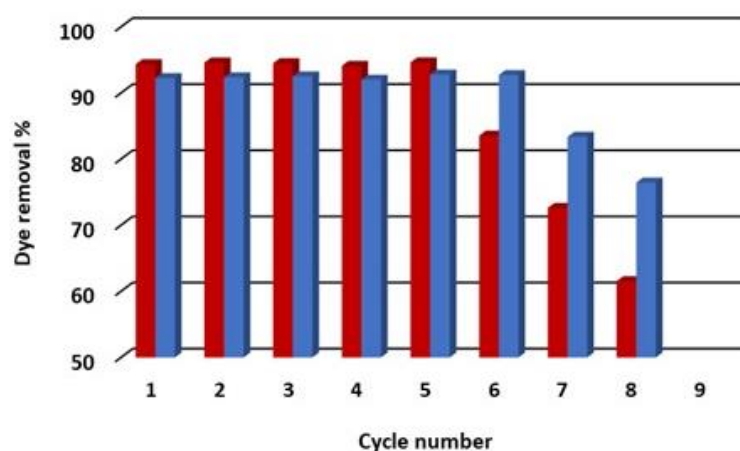
Kinetic model	Parameters	AC	AC-400
Pseudo-First-order	$k_1 \text{ min}^{-1}$	0.12	0.08
	$q_e \text{ mg g}^{-1}$	69.38	115.71
$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log} q_e - \left(\frac{K_1 t}{2.303}\right)$	$R^2$	0.7843	0.6925
	RMSE	1.73	1.92
Pseudo-Second-Order	$k_2 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$	0.196	0.285
	$q_e \text{ mg g}^{-1}$	85.92	129.87
$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	$R^2$	0.9756	0.9852
	RMSE	0.821	0.726
	$q_{e,\text{exp}} \text{ (mg/g)}$	82.36	127.55

جدول ۴: نتایج میزان حذف کنگورد در نمونه‌های آب و پساب در شرایط بهینه با استفاده از جاذب‌های AC و AC-400.

Table 4: The results of the removal quantities of congo red in water and wastewater samples in optimal conditions using AC and AC-400 adsorbents.

Sample	Adsorbent	Spiked level (mg/L)	Remove* %
Waste water	AC	25.0, 50.0	75.1, 74.6
Wastewater	AC-400	50.0, 100.0	83.4, 82.6
Water	AC	25.0, 50.0	91.4, 90.6
Water	AC-400	50.0, 100.0	95.1, 94.7

\* n=3



شکل ۱۰: کارایی جذبی جاذب‌های AC (آبی) و AC-400 (قرمز) بعد از سیکل‌های متعدد جذب و واجذب کنگورد.

Figure 10: Adsorption efficiency of AC (blue) and AC-400 (red) adsorbents after several cycles of adsorption and desorption of congo red.

جدول ۵: مقایسه روش پیشنهادی با مطالعات مشابه.

Table 5: Comparison of the proposed method with similar studies.

Adsorbent	Raw material	Equilibrium Time (min)	Adsorption capacity mg/g	Adsorbent dosage (g/l)	Reference
Commercial-AC	Coal	90.0	48.70	1.0	[37]
AC	Coir pith	45.0	6.7	18.0	[38]
Organ-Attapulgate	Attapulgate clay	150.0	189.0	6.5	[39]
AC	Ground nut shell	80.0	117.6	1.2	[40]
Ca-bentonite	Bentonite clay	400.0	85.3	2.0	[41]
Gum ghatti/Acrylamide grafted copolymer	Gum	25.0	153.8	0.2	[42]
AC	Walnut shell	50.0	85.9	5.0	This study
AC-400	Walnut shell	20.0	129.8	3.5	This study

به روش جذب سطحی و به ویژه جاذب‌های اصلاح شده را نشان می‌دهد. اطلاعات آورده شده در جدول ۵ نشان می‌دهد روش پیشنهادی قابلیت رقابت با سایر روش‌های حذف این رنگ آزو را داشته و در تعدادی از خصوصیات نیز برتری مشخصی دارد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه کارایی امواج ماکروویو به عنوان یک منبع انرژی گرمایی متمرکز برای اصلاح و تغییرات ساختمانی در جاذب کربن فعال مورد بررسی قرار گرفت. پوست سخت گردو به عنوان یک نمونه ماده خام مناسب برای تولید جاذب کربن فعال مطابق یک روش گرمایشیمیایی با بهره‌گیری از  $ZnCl_2$  به عنوان فعال‌ساز شیمیایی انتخاب گردید. جاذب AC تهیه شده با امواج ماکروویو و توان‌های مختلف ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ وات در یک مدت زمان ثابت (یک دقیقه) قرار گرفت. جاذب‌های تهیه شده به کمک روش‌های آنالیز عنصری، طیف‌سنجی FT-IR تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی SEM و تخلخل‌سنجی جذب و جاذب نیتروژن مشخصه‌یابی شدند. نتایج آنالیزهای مذکور نشان داد اعمال امواج ماکروویو منجر به تغییرات قابل توجه در ساختمان جاذب اولیه AC و تغییر در مشخصات تخلخلی آن و شیمی سطح جاذب می‌گردد. این تغییرات به طور ویژه موجب افزایش سطح ویژه جاذب از مقدار  $420.6 \text{ m}^2/\text{g}$  در جاذب اولیه AC به  $538.37$  و  $652.12$  جاذب‌های AC-200 و AC-400 شد. همچنین تغییرات مشخصی در شیمی سطح جاذب در راستای افزایش خواص بازی و تولید گروه‌های عاملی مبتنی بر نیتروژن را ایجاد نمود. در توان بالای ۶۰۰ وات امواج، نمونه AC-600 در عمل دچار واکنش اکسایش شده و ساختمان آن تخریب گردید. برای مقایسه کارایی جذب، جاذب اولیه AC و جاذب AC-400 انتخاب و آزمایش‌های جذب و حذف رنگزای کنگورد در یک سامانه غیرپیوسته انجام شد. نتایج نشان داد جاذب اصلاح شده در متغیرهای مختلف از جمله مقدار جاذب مورد نیاز، زمان تعادل جذب و

#### ۳-۶ دیدگاه اقتصادی و عملکردی

در فرایند جذب سطحی کارایی جاذب و میزان بازده فرایند جذب همواره مورد توجه است. بنابراین امکان به کارگیری روش‌های ساده، در دسترس و ارزان قیمت برای تولید و در اختیار گذاشتن جاذب‌هایی با کارایی و عملکرد تصفیه‌ای بالاتر هدف بسیاری از مطالعات به ویژه در مقیاس کاربردی و صنعتی است. لذا فرایند جذب سطحی از جنبه‌های اقتصادی و سهولت عمل نیز باید مورد توجه قرار گیرد. اگرچه دسترسی آسان به ماده خام ارزان قیمت بسیار اهمیت دارد اما باید به میزان مصرف معرف‌ها و مواد شیمیایی نیز توجه گردد. در این میان استفاده از روش‌های اصلاحی برای تغییر در خصوصیات ساختمانی جاذب‌های تهیه شده به منظور افزایش بازدهی و یا انتخابگری آنها یک روش هدفمند برای ایجاد یک ارزش افزوده است. استفاده از امواج ماکروویو در این مطالعه و بررسی جوانب مختلف آن یک روش اصلاحی ساده، در دسترس و ارزان قیمت است که کنترل آن آسان و امکان اجرای آن در بیشتر آزمایشگاه‌ها و مقیاس‌های بزرگ نیز وجود دارد. قابلیت کنترل بالای توان و مدت زمان امواج، امکان ایجاد تغییرات مورد نظر و کنترل شده را در جاذب‌های کربنی فراهم نموده و جاذب اصلاح شده خصوصیات متفاوتی می‌تواند داشته باشد. بنابراین می‌توان نقطه قوت این مطالعه را از دیدگاه اقتصادی و عملکردی استفاده از مواد خام در دسترس طبیعی و نیز ارائه یک روش اجرایی ساده اصلاح ساختمان جاذب کربنی برای تولید جاذبی با بازدهی بالا در حذف رنگ‌های آزو مستقیم دانست.

#### ۳-۷ مقایسه با مطالعات دیگر

با توجه به مصرف حجم فراوانی از رنگزای کنگورد در زمینه‌های مختلف آزمایشگاهی و صنعتی، مطالعات مختلفی در خصوص حذف این ماده از نمونه‌های آبی به روش‌های متفاوت گزارش شده است. جدول ۵ تعدادی از مطالعات انجام گرفته برای حذف رنگزای کنگورد

کربنی پایین) تولید می‌شوند در راستای افزایش خصوصیات جذبی و تصفیه‌ای آنها می‌تواند بسیار مفید و کاربردی باشد. همچنین این روش برای اصلاح سریع ساختمان جاذب‌های کربن فعال تجاری مورد استفاده در صنایع بزرگ که معمولاً از خصوصیات قابل توجه جذبی برخوردار نمی‌باشند، پیشنهاد می‌گردد.

### تشکر و قدردانی

از حمایت مالی و آزمایشگاهی دانشگاه آزاد اسلامی واحد سنندج، در انجام این پژوهش کمال قدردانی را داریم.

### تعارض منافع

هیچ‌گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

بیشینه غلظت قابل حذف سرخ کنگو برتری قابل توجهی نسبت به جاذب اولیه دارد. این برتری در نمونه حقیقی پساب یک کارخانه تولید رنگ نیز نشان داده شد. در یک نتیجه‌گیری کلی علاوه بر خلاصه نمودن داده‌های حاصل باید بیان داشت این مطالعه به منظور نشان دادن کارایی بالای امواج ماکروویو به عنوان یک منبع انرژی متمرکز که قادر به تغییرات در سطح مولکولی در یک ساختمان کربنی می‌باشد انجام گردید. این روش اصلاحی پیچیدگی خاصی ندارد، اجرای آن ساده، هزینه آن پایین، میزان کنترل آزمایشگر بر اجرای فرایند بسیار بالاست و در تمامی آزمایشگاه‌ها با وجود یک دستگاه ماکروویو قابل اجرا است. تغییرات در ساختمان و شیمی جاذب کربنی رخ داده و خصوصیات جذبی با اعمال توان مناسب امواج ارتقا می‌یابد. افزایش قابل توجهی در سطح ویژه جاذب ایجاد نموده و به ویژه در اصلاح ساختمان جاذب‌هایی که از مواد خام با کیفیت پایین (میزان ذخیره

### ۵- مراجع

1. Sabzehmeidani MM, Mahnaee S, Ghaedi M, Heidari H, Roy VAL. Carbon based materials: a review of adsorbents for inorganic and organic compounds. *Mater Adv.* 2021; 2:598–627. <https://doi.org/10.1039/d0ma00087f>.
2. Marsh H, Reinoso FR, Activated Carbon. 1<sup>st</sup> ed. Elsevier; 2006.
3. Elboughdiri N, Lakikza I, Boublia A, Aouni SI, El Houda Hammoudi N, Georgin J, et al. Application of statistical physical, DFT computation and molecular dynamics simulation for enhanced removal of crystal violet and basic fuchsin dyes utilizing biosorbent derived from residual watermelon seeds (*Citrullus lanatus*). *Process Safet Environ Prot.* 2024; 186:995–1010. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2024.03.093>.
4. El Hadj Ali YA, Hejji L, Seddik NB, Azzouz A, Pérez-Villarejo L, Stitou M, et al. Remediation of malachite-green dye from textile wastewater using biosorbent almond shell-based cellulose. *J Mol Liq.* 2024; 399:124435. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.124435>.
5. Ofomaja AE, Ukpebor EE, Uzoekwe SA. Biosorption of Methyl violet onto palm kernel fiber: Diffusion studies and multistage process design to minimize biosorbent mass and contact time. *Biomass Bioenergy.* 2011;35:4112–23. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.05.024>.
6. Rajesh Y, Boricha H, Suryavanshi A, Gajare A, Jain S, Suresh K. Synthesis, characterization and adsorption studies on activated carbon adsorbent synthesized from *Kigelia africana* for removal of acid blue 113 dye from synthetic solution. *Mater Today: Proceedings.* 2023. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.11.046>.
7. 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 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> activation for methylene blue dye removal: Optimization by response surface methodology. *Diamond Related Mater.* 2023;131:109581. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109581>.
8. Davrani A, Production of Nano Prussian Activated Carbon from Walnut Shell Waste. *New Tech. News. Agri.* 2008; 10:1 [In Persian].
9. Salehi E, Bayat F, Kiaei S A, Akbari R, Asgari M. Production of granular activated carbon from walnut hard shell in full scale and comparing specifications with similar products. *Farayandno.* 2017; 12(57):23-33. <https://dorl.net/dor/20.1001.1.17356466.1396.12.57.2.9> [In Persian]
10. Teixeira S, Delerue-Matos C, Santos L. Application of experimental design methodology to optimize antibiotics removal by walnut shell based activated carbon. *Sci Total Environ.* 2019; 646: 168-176. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.204>.
11. Yazid H, Grich A, Bahsis L, Regti A, El Himri M, El Haddad M. Exploring and studying the adsorption mechanisms of the herbicides 2,4,5-T and 2,4-D on activated carbon from walnut shells, using theoretical DFT analyses and a central composite design. *Results Surf Interfaces.* 2024; 14:100192. <https://doi.org/10.1016/j.rsurfi.2024.100192>.
12. Bouzid T, El Himri M, Regti A, El Haddad M. Bisphenol A (BPA) remediation using walnut shell as activated carbon employing experimental design for parameter optimization and theoretical study to establish the adsorption mechanism. *Inorganic Chem Commun.* 2024; 161:112064. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.112064>.
13. Yang L, Yungang W, Tao L, Li Z, Yanyuan B, Haoran X. High-performance sorbents from ionic liquid activated walnut shell carbon: an investigation of adsorption and regeneration. *RSC Adv.* 2023;13:22744-57. <https://doi.org/10.1039/d3ra03555g>.
14. Heibati B, Rodriguez-Couto S, Al-Ghouthi MA, Asif M, Tyagi I, Agarwal S, et al. Kinetics and thermodynamics of enhanced adsorption of the dye AR 18 using activated carbons prepared from walnut and poplar woods. *J Mol Liq.* 2015; 208:99-105. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.03.057>.
15. Mohseni E, Rahmani A, Hamdi Z, Ghorbanzadeh P. Efficiency of response surface method based on central composite design in optimizing the adsorption process of cadmium metal from aqueous solutions using activated charcoal prepared from walnut shell. *Desalin Water Treat.* 2024; 317:100250. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100250>.
16. Zheng X, Lin H, Tao Y, Zhang H. Selective adsorption of phenanthrene dissolved in Tween 80 solution using activated carbon derived from walnut shells. *Chemosphere.* 2018; 208:951-9. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.025>.



17. Fang R, Huang H, Huang W, Ji J, Feng Q, Shu Y, et al. Influence of peracetic acid modification on the physicochemical properties of activated carbon and its performance in the ozone-catalytic oxidation of gaseous benzene. *Appl Surf Sci.* 2017; 420:905–10. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.228>.
18. Graça CAL, Zema R, Orge CA, Restivo J, Sousa J, Pereira MFR, et al. Temperature and nitrogen-induced modification of activated carbons for efficient catalytic ozonation of salicylic acid as a model emerging pollutant. *J Environ Manage.* 2023;344:118639. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.118639>.
19. Bhatti AH, Waris M, Kazmi WW, Bhatti UH, Min GH, Park BC, et al. Metal impregnated activated carbon as cost-effective and scalable catalysts for amine-based CO<sub>2</sub> capture. *J Environ Chem Eng.* 2023; 11:109231. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.109231>.
20. Nabavi E, Sabour M, Dezvareh GA. Ozone treatment and adsorption with granular activated carbon for the removal of organic compounds from agricultural soil leachates. *J Cleaner Prod.* 2022; 335:130312. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.130312>.
21. Saka C, Baytar O, Yardim Y, Şahin Ö. Improvement of electrochemical double-layer capacitance by fast and clean oxygen plasma treatment on activated carbon as the electrode material from walnut shells. *Biomass Bioenergy.* 2020; 143:105848. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105848>.
22. Tahmasebi AA, Salimi Beni A, Azhdarpoor A, Moeini Z. The application of granular and biological activated carbon columns in removal of organochlorine and organophosphorus pesticides in a water treatment plant. *J Water Process Eng.* 2023; 56:104383. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.104383>.
23. Liu Q-S, Zheng T, Li N, Wang P, Abulikemu G. Modification of bamboo-based activated carbon using microwave radiation and its effects on the adsorption of methylene blue. *Appl Surf Sci.* 2010;256:3309–15. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.12.025>.
24. Ebrahimi B, Mohammadiazar S, Ardalan S. New modified carbon-based solid phase extraction sorbent prepared from wild cherry stone as natural raw material for the pre-concentration and determination of trace amounts of copper in food samples. *Microchem J.* 2019; 147:666–73. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.03.062>.
25. Valente Nabais JM, Carrott PJM, Ribeiro Carrott MML, Menéndez JA. Preparation and modification of activated carbon fibres by microwave heating. *Carbon.* 2004; 42:1315–20. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.01.033>.
26. Srivastava AK, Kumar D, Singh D, Singh RK. *Xenobiotics in Chemical Carcinogenesis.* 1th ed. Mysore: Elsevier; 2022.
27. Chandanshive V, Kadam S, Rane N, Jeon BH, Jadhav J, Govindwar S. In situ textile wastewater treatment in high rate transpiration system furrows planted with aquatic macrophytes and floating phytobeds. *Chemosphere.* 2020; 252:126513. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126513>.
28. Bhatia D, Sharma NR, Singh J, Kanwar RS. Biological Methods for Textile Dye Removal from Wastewater: A Review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2017; 47: 1836–1876. <https://doi.org/10.1080/10643389.2017.1393263>.
29. Jasim RA, Salman RH. Congo red removal from aqueous solution by electrocoagulation– electro-oxidation combined system with Al and Cu–Mn–Ni nano composite as efficient electrodes. *Case Stud Chem Environ Eng.* 2024; 9:100747. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.100747>.
30. Siddiqui SI, Allehyani ES, Al-Harbi SA, Hasan Z, Abomuti MA, Rajor HK, et al. Investigation of Congo Red Toxicity towards Different Living Organisms: A Review. *Processes.* 2023; 11:807. <https://doi.org/10.3390/pr11030807>.
31. Tien C. *Introduction to Adsorption Basics, Analysis, and Applications.* 1<sup>st</sup> ed. Amsterdam: Elsevier; 2019.
32. Wang J, Ma J, Sun Y. Adsorption of Methylene Blue by Coal-Based Activated Carbon in High-Salt Wastewater. *Water.* 2022; 14:3576. <https://doi.org/10.3390/w14213576>.
33. Shirzad F, Ebrahimi B, Roostaie A, Mohammadiazar S. Acid Modified Activated Carbon Derived from Chestnut Oak Shells for Adsorption and Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution. *Prog. Color. Colorants Coat.* 2023;16. <https://doi.org/10.30509/pccc.2022.166980.1170>.
34. Rasilingwani TE, Gumbo JR, Masindi V, Foteinis S. Removal of Congo red dye from industrial effluents using metal oxide-clay nanocomposites: Insight into adsorption and precipitation mechanisms. *Water Resour Ind.* 2024; 31:100253. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2024.100253>.
35. Mandal S, Calderon J, Marpu SB, Omary MA, Shi SQ. Mesoporous activated carbon as a green adsorbent for the removal of heavy metals and Congo red: Characterization, adsorption kinetics, and isotherm studies. *J Contam Hydrol.* 2021; 243:103869. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2021.103869>.
36. Ma M, Ying H, Cao F, Wang Q, Ai N. Adsorption of congo red on mesoporous activated carbon prepared by CO<sub>2</sub> physical activation. *Chinese J Chem Eng.* 2020; 28:1069–1076. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.01.016>.
37. Purkait MK, Maiti A, DasGupta S, De S. Removal of congo red using activated carbon and its regeneration. *J Hazard Mater.* 2007; 145:287–95. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.11.021>.
38. Namasivayam C, Kavitha D. Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. *Dyes Pigm.* 2002; 54:47–58. [https://doi.org/10.1016/s0143-7208\(02\)00025-6](https://doi.org/10.1016/s0143-7208(02)00025-6).
39. Chen H, Zhao J. Adsorption study for removal of Congo red anionic dye using organo-attapulgite. *Adsorpt.* 2009; 15:381–9. <https://doi.org/10.1007/s10450-009-9155-z>.
40. Kaur S, Rani S, Mahajan RK. Adsorption Kinetics for the Removal of Hazardous Dye Congo Red by Biowaste Materials as Adsorbents. *J Chem.* 2013; 2013:1–12. <https://doi.org/10.1155/2013/628582>.
41. Lian L, Guo L, Guo C. Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Ca-bentonite. *J Hazard Mater.* 2009; 161:126–31. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.063>.
42. Goddeti SMR, Bhaumik M, Maity A, Ray SS. Removal of Congo red from aqueous solution by adsorption using gum ghatti and acrylamide graft copolymer coated with zero valent iron. *International J Biol Macromol.* 2020; 149:21–30. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.01.099>.

**How to cite this article:**

Ebrahimi B, Mohammadiazar S. Microwaves as an Efficient, Controllable and Low-Cost Energy Source for Modifying the Structure and Surface Chemistry of Activated Carbon Adsorbent; Effective Removal of Congo Red from Industrial Wastewaters. *J Color Sci Tech.* 2024;18(3):163-179. <https://doi.org/10.30509/jcst.2024.167315.1228>. [In Persian].