

مقاله پذیرفته شده

عنوان مقاله: امواج ماکروویو به عنوان یک منبع انرژی کارآمد، قابل کنترل و ارزان جهت اصلاح ساختمان و شیمی سطح جاذب کربن فعال؛ حذف موثر سرخ کنگو از پساب های صنعتی

نویسندگان: بهرام ابراهیمی، سیروان محمدی آذر

JCST-2405-1228

شماره مقاله:

۱۴۰۳-۲-۲۴

تاریخ دریافت:

۱۴۰۳-۵-۳

تاریخ اصلاح:

۱۴۰۳-۵-۲۴

تاریخ پذیرش:

این فایل pdf مقاله ویرایش نشده است که برای چاپ پذیرفته شده است. مکتب مقاله توسط دفتر نشریه علوم و فناوری رنگ تهیه شده و قبل از چاپ برای ویرایش نهایی به نویسنده مسئول مقاله ارسال می‌شود.

Accepted Manuscript

Title: 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

Authors: Bahram Ebrahimi, Sirwan Mohammadiazar



To appear in: Journal of Color Science and Technology

Receives date: 13-05-2024

Revises date: 24-07-2024

Accepted date: 14-08-2024

Please cite this article as:

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): JCST-2405-1228.

This is a PDF file of an unedited manuscript that has been accepted for publication. The manuscript will undergo copyediting, typesetting, and review of the resulting proof before it is published in its final form.

امواج ماکروویو به عنوان یک منبع انرژی کارآمد، قابل کنترل و ارزان جهت اصلاح ساختمان و شیمی سطح جاذب کربن فعال؛ حذف موثر سرخ کنگو از پساب های صنعتی

بهرام ابراهیمی*^۱، سیروان محمدی آذر^۲

^۱ استادیار، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد سنندج، سنندج، ایران، صندوق پستی ۶۶۱۶۹۳۵۳۹۱

bahram302.ebrahimi@gmail.com

^۲ استادیار، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد سنندج، سنندج، ایران، صندوق پستی ۶۶۱۶۹۳۵۳۹۱

چکیده: در این مطالعه کارایی امواج ماکروویو به عنوان یک روش سریع با قابلیت کنترل بالا جهت اصلاح ساختار جاذب کربن فعال (AC) بررسی گردید. پوست گردو بومی منطقه کامیاران به عنوان ماده خام استفاده شد. جاذب به روش فعال سازی شیمیایی توسط $ZnCl_2$ با برنامه دمایی مشخص تهیه گردید. امواج ماکروویو با توان های 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 جاذب ها با روش های آنالیز عنصری، SEM، FT-IR و BET بررسی شد. تصاویر SEM و طیف های FT-IR تغییر در مورفولوژی و شیمی سطح جاذب را اثبات نمود. طی یک مطالعه مقایسه ای از AC و AC-400 جهت حذف سرخ کنگو استفاده شد. متغیرهای زمان تماس، مقدار جاذب، غلظت اولیه رنگ و pH محلول بهینه گردیدند. در شرایط بهینه میزان حذف رنگ 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 فرآیند حذف رنگ از مدل شبه درجه دوم و فروندلیچ را نشان داد. کلمات کلیدی: پوست گردو، سرخ کنگو، جاذب اصلاح شده، کربن فعال، امواج ماکروویو

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*¹, Sirwan Mohammadiazar²

¹ Assistant Professor, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Islamic Azad University, Sanandaj Branch, Sanandaj, Iran, PO Box 6616935391, Phone number 09181700539

² Assistant Professor, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Islamic Azad University, Sanandaj Branch, Sanandaj, Iran, PO Box 6616935391, Phone number 09183770615

In this study, the effectiveness of microwave as a fast and highly controllable method to modify the structure of activated carbon (AC) adsorbent was investigated. The endemic walnut shell of 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. During a comparative study, AC and AC-400 were used to remove congo red. 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 the level of 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.

Key words: Walnut shell, Congo red, Modified adsorbent, Activated carbon, Microwaves

جاذب های کربنی بخش بزرگی از جاذب های مورد استفاده در شیمی استخراج، تصفیه و فرآوری را به خود اختصاص داده اند. از جمله این جاذب ها می توان به گرافن و مشتقات آن، نانو لوله های کربنی، بیوجار (زیست توده کربنی) و کربن فعال اشاره نمود (۱). کربن فعال به عنوان یکی از جاذب های مرسوم دارای تاریخچه نسبتاً طولانی در میان انواع جاذب های به کار گرفته شده در فرآیندهای تصفیه و پاکسازی است. مواد خام حاوی مقادیر مناسبی از ذخیره کربنی می توانند به عنوان پیش ماده تولید این جاذب مورد استفاده قرار گیرند. پیش ماده طی فرآیندهای کربونیزاسیون و فعالسازی (فیزیکی یا شیمیایی) به جاذب کربن فعال تبدیل می گردد (۲). در مطالعات مختلف از مواد خام طبیعی غنی از کربن مانند پوسته و هسته میوه ها و ضایعات و باقیمانده محصولات کشاورزی جهت تولید جاذب کربن فعال استفاده گردیده است (۳-۷).

پوست سخت گردو یک پیش ماده بسیار مناسب جهت تولید کربن فعال است. این ماده سخت حاوی ذخیره بالایی از پلیمرهای طبیعی به ویژه لیگنین است که ساختمان بسیار منسجم و سختی را ایجاد می کند. همین خصوصیت این ماده را در میان مواد خام با قابلیت بالا جهت 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 می شود از دیگر دلایل مورد توجه است. دورانی و همکاران (۸)، تولید کربن فعال نانو پروس 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 همکاران (۹) در مقیاس صنعتی تولید کربن فعال گرانولی از پوست گردو را مطالعه نمودند. از کربونیزاسیون تحت اتمسفر بی اثر و روش فعال سازی فیزیکی در دمای بالا جهت تولید جاذب کربن فعال استفاده شد. عدد یدی ۱۱۰۰ میلی گرم به گرم، سطح ویژه ۱۲۴۰ متر مربع بر گرم و دانسیته ظاهری ۴۰۰ کیلوگرم بر متر مکعب گزارش گردید. ظرفیت جذبی کربن فعال تولیدی از پوست گردو جهت حذف ترکیبات آنتی بیوتیک از نمونه های آبی توسط Santoz و همکاران (۱۰) مطالعه شد. از روش فعالسازی شیمیایی جهت تولید کربن فعال استفاده گردید و آنالیزهای ساختمانی مقدار سطح ویژه ۹۳۴ متر مربع بر گرم و حجم حفرات ۰/۴۵۷ سانتیمتر مکعب بر گرم را نشان دادند. جاذب کربن فعال تولیدی قابلیت حذف مترونیدازول و سولفامتوکسازول را با ظرفیت جذبی ۱۰۷/۴ و ۹۳/۵ میلی گرم بر گرم در اختیار گذاشت. همچنین می توان به مطالعات متعدد دیگری که قابلیت بالای پوست گردو به عنوان پیش ماده مناسب جهت تولید کربن فعال را نشان داده اند اشاره کرد (۱۶-۱۲). اگرچه کربن فعال یک جاذب شناخته شده با ظرفیت جذبی مناسب است، امکان به کارگیری روشهای مختلف اصلاح ساختمان این جاذب جهت ارتقای ظرفیت جذبی و یا تغییر در رفتار جذبی آن (جذب انتخابی) مورد توجه قرار گرفته است. روشهای مختلفی در این زمینه مورد بررسی قرار گرفته اند که می توان به روش های اصلاح اسیدی (۱۷)، اصلاح بازی (۱۸)، تلقیح فلزات (۱۹)، پلاسما

مقاله پذیرفته شده

و اوزون زنی (۲۰ و ۲۱) و اصلاح بیولوژیکی (۲۲) اشاره کرد.

امواج ماکروویو به علت توانایی که در ایجاد نقاط گرمایی با دمای بسیار بالا دارند می توانند واکنش های 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. 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 می تواند سبب شود. وانگ و همکاران (۲۳) کربن فعال تهیه شده از پوست درخت بامبو را تحت امواج ماکروویو قرار دادند. خصوصیات ساختمانی 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 گروه های عاملی اسیدی و افزایش خاصیت بازی سطح رخ داد. تغییرات ایجاد شده موجب افزایش ظرفیت جذبی متیلن بلو توسط جاذب اصلاح شده گردید. ابراهیمی و همکاران (۲۴) طی یک مطالعه نشان دادند اثر امواج ماکروویو بر جاذب کربن فعال تهیه شده از هسته سخت میوه آلبالو خود رو^۱ می تواند موجب تغییر در ساختمان جاذب گردد. جاذب کربن فعال ابتدا اصلاح اسیدی و سپس تحت امواج ماکروویو قرار گرفت. مساحت سطح جاذب از ۱۲۰ متر مربع بر گرم به ۱۶۱ متر مربع بر گرم افزایش یافت. جاذب اصلاح شده به عنوان فاز استخراج کننده جامد جهت استخراج کاتیون مس در روش استخراج فاز جامد پخشی مورد استفاده قرار گرفت. در یک مطالعه نابایس و همکاران (۲۵) از امواج ماکروویو جهت اصلاح ساختمان فیبر کربن فعال^۲ استفاده کردند. نتایج تغییر در اندازه تخلخل ها از میکرو حفرات به حفرات با اندازه بزرگتر در اثر به کارگیری امواج ماکروویو در ساختمان فیبر کربن فعال را نشان داد. همچنین یک تغییر مشخص در شیمی سطح جاذب فیبری در جهت تولید گروه های پیرون (با خاصیت بازی) توسط آنالیز های 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 متعددی را می تواند در اختیار بگذارد. از جمله اینکه به هیچ واسطه ای برای انتقال گرما (مانند یک سیال و ...) نیاز نیست، انتقال گرما و نیز تغییر دما بسیار سریع است، تماس مستقیم بین ماده و منبع ماکروویو نیاز نیست، کنترل فرآیند گرمایش آسان است، انرژی گرمایی بسیار متمرکز و قوی به ماده منتقل می شود و امکان ایجاد واکنش های شیمیایی را فراهم می سازد. به علاوه منابع ماکروویو تا حد زیادی

^۱ Wild cherry

^۲ Activated Carbon Fiber (ACF)

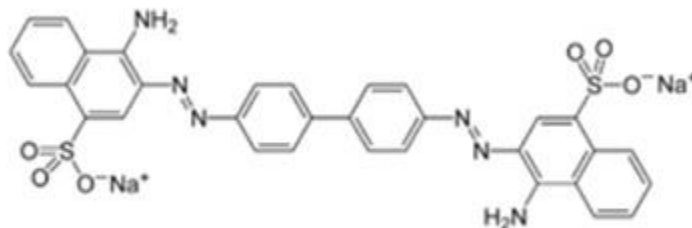
مقاله پذیرفته شده

کم حجم، قابل حمل و ارزان قیمت هستند. با توجه به مطالب ذکر شده به نظر می رسد توجه به این روش در شیمی جاذب ها به عنوان یک روش اصلاحی^۲ کمتر مورد توجه بوده است.

صنایعی مانند چاپ، چرم، کاغذ، پلاستیک، آرایشی و بهداشتی روزانه مقادیر بسیار زیادی از رنگ های سنتزی را مصرف می کنند. پساب این صنایع می تواند حاوی مقادیر عظیمی از ترکیبات رنگی باشد که از طریق آب های جاری به بخش های مختلف محیط زیست وارد و در نهایت به آب های زیر زمینی راه پیدا می کنند (۲۶). رنگ های شیمیایی به دلیل پیچیدگی ساختمانی و حضور حلقه های آروماتیکی متعدد در مقابل تصفیه طبیعی بسیار مقاوم هستند. این ترکیبات، دارای پتانسیل سمیت و سرطان زایی می باشند و با پوشش سطح آب و جلوگیری از نفوذ نور خورشید، زندگی جانداران مختلف را تحت تاثیر قرار می دهند. رنگ های سنتزی در مقیاس بسیار بزرگی در کارخانجات مرتبط تولید شده و سالانه عددی بیش از 7×10^7 تن ترکیب رنگی به صنایع مختلف ارسال می گردد. در این میان تنها صنعت نساجی حدود ۱۵ درصد از رنگ مصرفی خود را به صورت پساب در محیط زیست وارد می کند (۲۷ و ۲۸) که این رقم با وجود صنایع قدیمی می تواند تا ۵۰ درصد افزایش یابد. این داده ها وضعیت شکننده منابع آب در مواجهه با آلاینده های رنگی را به خوبی نشان می دهد. لذا می توان گفت اکنون محیط زیست و زندگی انسان و سایر ارگانیسم ها با مشکل بزرگی به نام آلاینده های رنگی مواجه است.

سرخ کنگو یکی از رنگ های پر مصرف سنتزی می باشد این ماده نمک سدیم بنزیدین دی آزو-بیس-۱-نفتیل آمین-۴-سولفونیک اسید است. با توجه به تغییر رنگ آن در محیط های اسیدی و بازی به عنوان شناساگر اسید-باز مورد استفاده قرار می گیرد. همچنین به وفور در رنگ آمیزی ترکیبات بیولوژیکی کاربرد دارد. در واقع سرخ کنگو از رنگ های آنیونی آزو با خاصیت اسیدی است که علاوه بر موارد فوق در صنایع نساجی جهت رنگرزی پشم و ابریشم و صنایع چوب و چرم به وفور مورد استفاده قرار می گیرد. به دلیل وزن مولکولی بالا و وجود حلقه های آروماتیکی که با پیوندهای دی آزو ($-N=N-$) به هم متصل هستند، امکان تجزیه آن بسیار سخت می باشد (۲۹). همچنین اثرات سمیت و سرطان زایی آن در مطالعات مختلف گزارش شده است (۳۰). شکل ۱ ساختمان مولکولی سرخ کنگو را نشان می دهد.

^۲ Modification method



شکل ۱: ساختمان شیمیایی سرخ کنگو

Figure 1: The chemical structure of congo red

در مطالعه حاضر کارایی امواج ماکروویو جهت اصلاح ساختمان جاذب کربن فعال تهیه شده از پوست سخت گردو مورد بررسی قرار گرفت. از فعال کننده شیمیایی ZnCl₂ و فرآیند ترمو شیمیایی مرتبط جهت تهیه جاذب مورد نظر با برنامه دمایی مشخص استفاده شد. جاذب تهیه شده تحت امواج ماکروویو با شدت های مختلف قرار گرفته و طی یک بررسی جامع تغییرات رخ داده در ساختمان جاذب نشان داده شد. سرخ کنگو به عنوان یک آلاینده رنگی با جرم مولکولی بالا و حجم واندروالسی بزرگ جهت نشان دادن میزان کارایی جاذب AC اولیه و جاذب های اصلاح شده جهت جذب و حذف انتخاب گردید. متغیرهای تاثیر گذار بر میزان جذب رنگ مورد مطالعه بررسی و بهینه گشت. مطالعات تعادلی و سینتیکی فرآیند جذب سطحی پیشنهاد شده انجام و مدل های 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 شده، روی کلرید (ZnCl₂) به عنوان عامل فعالساز شیمیایی ماده خام تهیه شده از شرکت مرک آلمان (Merck Co.)، سدیم هیدروکسید و کلریدریک اسید جهت تنظیم pH تهیه شده از شرکت مواد شیمیایی مجلی ایران (Mojalali Co.)، پودر جامد سرخ کنگو با خلوص ۹۹/۹ درصد از شرکت الوان ثابت همدان.

۲-۲- دستگاه ها

کوره الکتریکی با قابلیت ایجاد اتمسفر بی اثر ساخت شرکت آذر کوره (کرج، ایران) با قابلیت برنامه ریزی دمایی تا ۱۲۰۰ درجه

مقاله پذیرفته شده

سانتیگراد، دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل PC ۲۱۰۰ تک شعاعی ساخت آمریکا جهت اندازه گیری جذب محلول های رنگی قبل و بعد از تماس با جاذب، دستگاه ماکروویو Samsung ساخت کره جنوبی جهت اعمال امواج ماکروویو، ترازو دیجیتال Sartorius مدل TE 214 S ساخت آلمان جهت توزین مواد مختلف، دستگاه همزن مغناطیسی مدل AGIMTIC-S ساخت اسپانیا جهت تسهیل فرآیند انتقال جرم مولکولهای رنگ به سطح جاذب، دستگاه pH متر مدل Metrohm ساخت کشور سوئد جهت تنظیم pH محلول های رنگ، کیسول حاوی گاز نیتروژن با خلوص ۹۹ درصد جهت خنثی سازی اتمسفر تولید جاذب کربن فعال.

۳-۲- روش ها

۳-۲-۱- تولید جاذب کربن فعال

پوست گردو تهیه شده آسیاب و پودر گردید. جهت حذف آلاینده های محلول در آب، پودر حاصل با آب مقطر به صورت کامل شستشو شد. سپس در دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت درون آون خشک گردید. با استفاده از سردند مش بندی ۵۰-۳۰، نمونه ماده خام خشک شده با اندازه ذرات در گستره ۰/۳-۰/۸۵ میلی متر سردند گردید. مقدار ۵۰ گرم پودر ماده خام با ۱۰۰ میلی لیتر محلول روی کلرید ($ZnCl_2$) ۲ مولار در یک بشر ۲۵۰ میلی لیتری، مخلوط شد. مخلوط حاصل به مدت زمان ۸ ساعت تحت دمای ۸۰ درجه سانتیگراد هم زده شد. بعد از ته نشین شدن کامل ماده جامد، مازاد روی کلرید دکانته گردید. ماده خام تقریباً ویسکوز حاصل در ظرف مخصوص سرامیکی نمونه قرار داده شد. ظرف نمونه به کوره ویژه با قابلیت ایجاد اتمسفر گازی، منتقل و تحت گاز نیتروژن جهت کربونیزاسیون و فعال سازی حرارتی با برنامه ریزی دمایی مشخص قرار گرفت. به این منظور دمای کوره از دمای آزمایشگاه (۳۰ درجه سانتیگراد) با نرخ ۲۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه به ۳۵۰ درجه سانتیگراد رسید. 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 رسید. نمونه به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد نگه داشته شد. پس از اتمام برنامه دمایی، کوره به تدریج به دمای آزمایشگاه رسید و نمونه خارج و وزن گردید. 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 خشک شدن کامل نگهداری گردید.

۳-۲-۲- 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 توان های 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. نمونه های جاذب اصلاح شده در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد جهت جلوگیری از جذب مولکول های آب در آون نگهداری گردید.

مقاله پذیرفته شده

۳-۳-۲- روش انجام آزمایش های جذب

جاذب اولیه و جاذب های اصلاح شده جهت جذب و حذف رنگ سرخ کنگو در یک سیستم غیر پیوسته، مورد استفاده قرار گرفتند. به این منظور ۵۰ میلی لیتر محلول آبی رنگ مورد مطالعه برداشته شد و اثر متغیرهای زمان تماس، مقدار جاذب، pH محلول و غلظت رنگ بر میزان حذف رنگ مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از معادله (۱) مقدار رنگ جذب شده در ساختمان جاذب در زمان t محاسبه گردید:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{W} V \quad \text{معادله ۱}$$

که در این معادله q_t مقدار رنگ جذب شده در ساختمان جاذب در زمان t بر حسب (mg/g)، C_0 غلظت اولیه رنگ در محلول بر حسب (mg/L)، C_t غلظت رنگ در زمان t در محلول بر حسب (mg/L)، W مقدار جاذب بر حسب گرم (g) و V حجم محلول بر حسب لیتر (L) می باشد. همچنین جهت محاسبه مقدار رنگ جذب شده در شرایط تعادلی از معادله (۲) استفاده شد.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{W} V \quad \text{معادله ۲}$$

در این معادله q_e مقدار رنگ جذب شده در زمان تعادل و C_e غلظت تعادلی رنگ در محلول بر حسب mg/L می باشد. مطالعات سینتیکی جذب با استفاده از ۵۰ میلی لیتر محلول رنگ در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و pH ۷ در غلظت اولیه ۸۰ میلی گرم به لیتر در زمان های ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰ دقیقه با مقدار مشخص جاذب (۰/۲۵ و ۰/۱۵ گرم به ترتیب برای AC و AC-400) انجام گرفت. مطالعات ترمودینامیکی و ایزوترم های جذبی در دمای ثابت (۲۵ درجه سانتیگراد) و مقدار pH بهینه (۷) برای غلظت های متغیری از محلول رنگ با استفاده از مقادیر بهینه جاذب های AC و AC-400 (۰/۲۵ و ۰/۱۵ گرم) در زمان تعادل (۱۲۰ دقیقه) انجام گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ویژگی های ساختمانی جاذب های تهیه شده

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

به منظور بررسی عناصر موجود در ماده خام اولیه و جاذب های کربن فعال تهیه شده، آزمایش آنالیز عنصری انجام گرفت. جدول ۱ نتایج حاصل از این آنالیز را نشان می دهد. میزان غنای کربنی ماده خام (۶۵/۴۲٪) امکان تولید یک جاذب کربن فعال با سطح ویژه مناسب و تولید پایین خاکستر را فراهم می سازد. این نتیجه در تطابق با مطالعه دورانی و همکاران است که بیش از ۵۲ درصد پوست گردو را پلیمرهای طبیعی مختلف گزارش کرده اند (۸). تغییر ترکیب درصد عناصر در ماده خام و جاذب کربن فعال تهیه شده نشان

مقاله پذیرفته شده

از اثر فرآیندهای فعالسازی شیمیایی، کربونیزاسیون و فعال سازی حرارتی در مراحل مختلف دارد. کاهش قابل توجه در میزان کربن جذب AC، خروج کربن از ساختمان ماده خام را به صورت گازهای CO₂ و CO جهت تخلخل زایی نشان می دهد. اعمال امواج ماکروویو با شدت های مختلف به جذب AC سبب تغییرات محسوسی در درصد عناصر موجود در جذب های اصلاح شده با این امواج شده است. این تغییرات به ویژه در میزان اکسیژن و نیتروژن موجود در ساختمان جذب ها قابل توجه است. به نظر می رسد انرژی گرمایی امواج ماکروویو منجر به تغییراتی در ساختمان شیمیایی و نیز اکسیداسیون جذب های کربنی به ویژه در توان های بالا (۶۰۰ وات) گشته است. مجموع داده های حاصل اثر امواج ماکروویو را بر ساختمان های کربنی نشان می دهد.

۲-۱-۳- تخلخل سنجی جذب و واجذب نیتروژن

جهت تعیین خواص تخلخلی جذب ها و برآورد سطح ویژه آنها از آزمایش های جذب و واجذب نیتروژن به روش BET استفاده شد. نتایج در جدول ۱ آورده شده است. همانطور که مشاهده می گردد، سطح ویژه جذب (S_{BET} m²/g)، به عنوان یکی از شاخص های اصلی کارایی جذب، مقدار ۴۲۰/۶ m²/g را برای AC تهیه شده قبل از اصلاح با امواج ماکروویو نشان می دهد. با اعمال امواج ماکروویو، با توان های ۲۰۰ و ۴۰۰ وات، مقدار سطح ویژه جذب به ترتیب به ۵۳۸/۳۷ و ۶۵۲/۱۲ افزایش یافته است. افزایش بیشتر توان امواج ماکروویو به ۶۰۰ وات سبب کاهش قابل توجه در سطح ویژه جذب اصلاح شده به کمتر از مقدار جذب اولیه شد (۱۱۷/۲۹ m²/g). این مشاهدات را می توان به اثر انرژی امواج ماکروویو در توسعه تخلخل های موجود در ساختمان جذب کربن فعال اولیه و ایجاد حفرات و خلل و فرج جدید مرتبط دانست. نتایج مشابهی را وانگ و همکاران گزارش کرده اند (۲۳). اگرچه با افزایش بیش از حد توان امواج اثر این روش اصلاحی معکوس شده و به علت افزایش شدید انرژی گرمایی، جذب دچار واکنش سوختن می گردد که نکته قابل توجهی است.

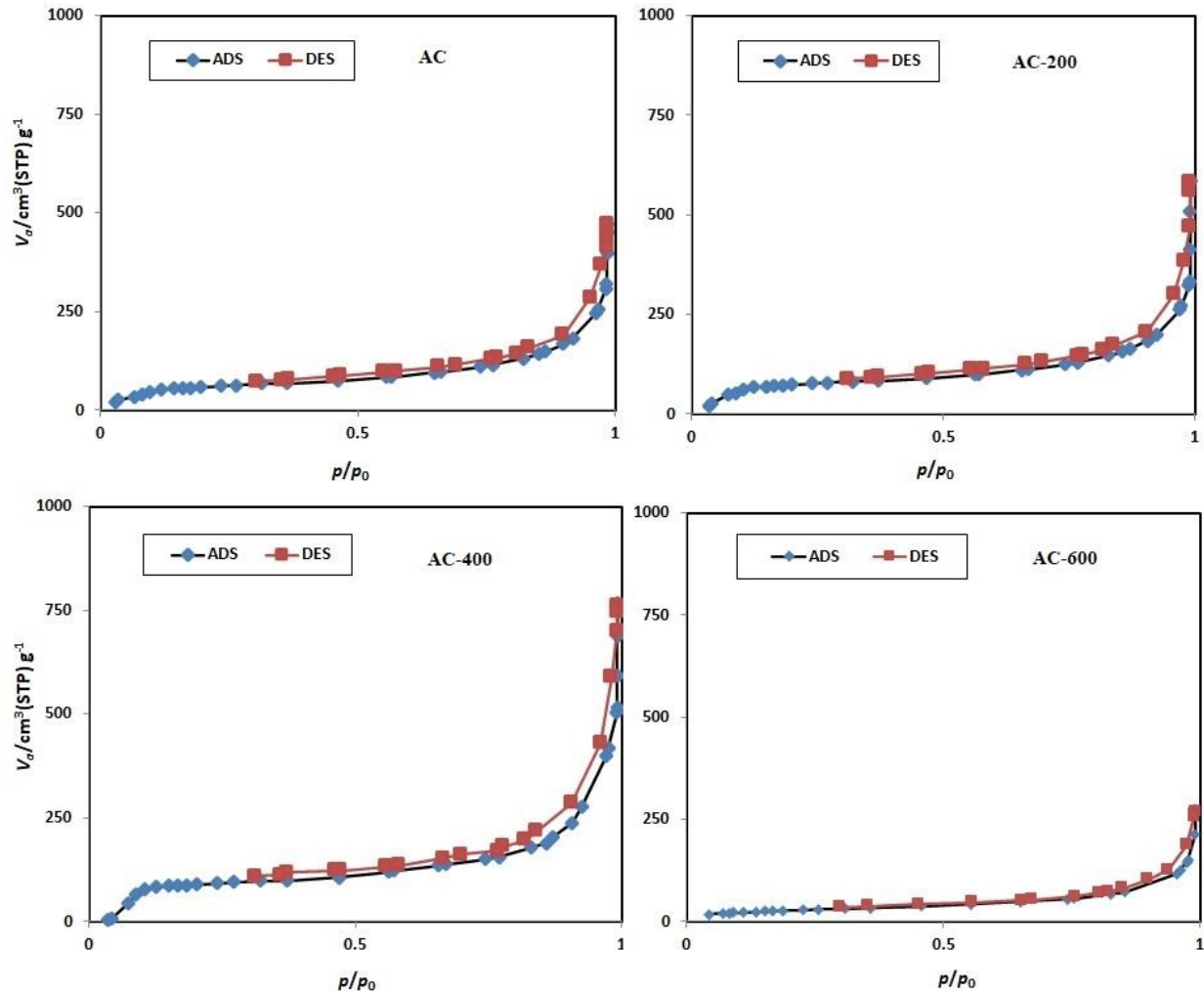
سایر خصوصیات تخلخلی از جمله اندازه متوسط قطر حفرات (Dp nm) نشان داد جذب های تهیه شده اندازه حفرات آنها مطابق تعریف آیوپاک در گستره میکرو و مزو تخلخل (کمتر از ۵۰ نانومتر) قرار می گیرد. این مقدار برای جذب کربن فعال اولیه AC عمدتاً به ناحیه میکرو تخلخل ها (تا ۲ نانومتر) متمایل می باشد. همچنین اندازه کل حجم حفرات (V_{total} cm³/g) برای جذب های اصلاح شده با توان مناسب امواج ماکروویو (۲۰۰ و ۴۰۰ وات) افزایش قابل توجهی را نسبت به جذب اولیه نشان می دهد که در تطابق با میزان سطوح ویژه گزارش شده است. مجموع نتایج حاصل نشان داد، استفاده از امواج ماکروویو با توان مناسب می تواند روشی قابل کنترل در راستای تخلخل زایی و تغییر در خصوصیات تخلخلی جذب های کربنی باشد.

جدول ۱: نتایج حاصل از آنالیز عنصری و تخلخل سنجی BET

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

Adsorbent	Microwave Power (W)	S _{BET} (m ² /g)	Dp (nm)	V _{total} (cm ³ /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

نمودارهای ایزوترم جذب و واجذب گاز نیتروژن جاذب کربن فعال اولیه و نمونه های اصلاح شده در شکل ۲ نشان داده شده است. نمودارهای حاصل اطلاعات قابل توجهی را در خصوص تخلخل های ایجاد شده در ساختمان جاذب ها در اختیار می گذارند. همانطور که مشاهده می گردد، در فشارهای نسبی مختلف منحنی جذب و واجذب نیتروژن برای جاذب های اصلاح شده با امواج ماکروویو با توان ۲۰۰ و ۴۰۰ وات مقادیر بالاتری جذب نیتروژن را نسبت به جاذب اولیه AC نشان می دهد. اگرچه شکل و شیب منحنی برای جاذب اصلاح شده با توان ۶۰۰ وات به نوعی تخریب ساختمان تخلخلی و اثر مخرب روش اصلاحی را در این شدت نشان می دهد. نتایج حاصل نشان داد، ظرفیت جذبی جاذب اولیه AC با اعمال امواج ماکروویو با توان بهینه افزایش یافته و میزان بیشتری گاز نیتروژن در ساختمان جاذب های اصلاح شده جذب شده است. این نتایج در توافق با خصوصیات تخلخلی جاذب های تولید شده در جدول ۱ از جمله سطح ویژه می باشد. همچنین ظاهر شدن یک زانویی در نمودارهای حاصل و تشکیل حلقه هیستریسیس (Hysteresis loop) در فشارهای نسبی گاز نیتروژن بیشتر از ۰/۴ نشان از تشکیل و توسعه مناسب میکرو و مزو حفره ها در ساختمان جاذب ها به ویژه AC-400 دارد (۳۱).

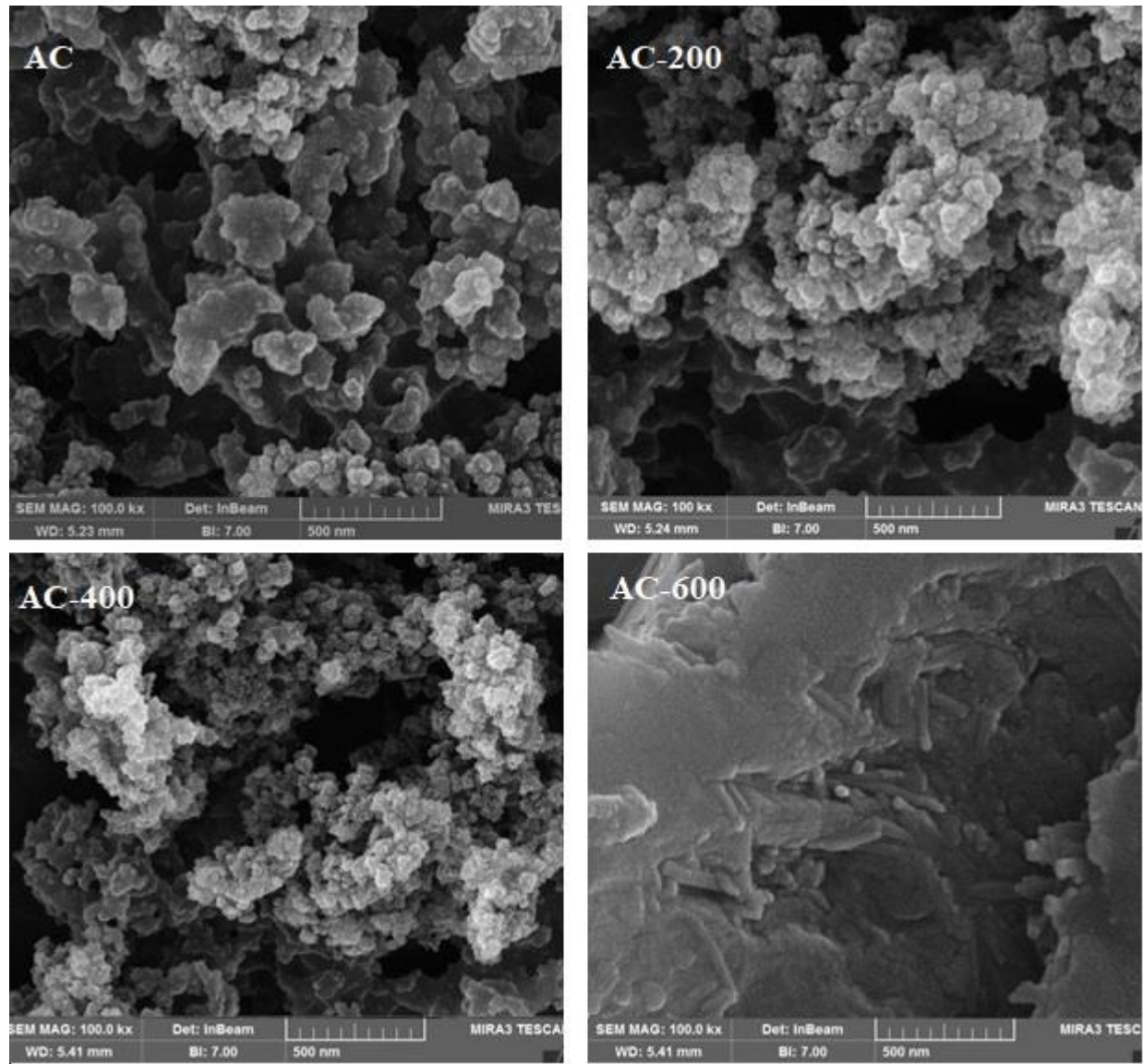


شکل ۲: نمودارهای جذب و واجذب نیتروژن جاذب AC، AC-400، AC-600 و AC-600

Figure 2: N₂ Sorption-desorption graphs of AC, AC-400, AC-600 and AC-600

۳-۱-۳- تصاویر مورفولوژی سطح

در شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) جاذب کربن فعال اولیه AC و سه نمونه جاذب AC-200، AC-400 و AC-600 مشاهده می‌گردد. این تصاویر به وضوح شکل گیری یک ساختار متخلخل در جاذب اولیه را نشان می‌دهد که با اعمال امواج ماکروویو با توان مناسب تغییرات مشخصی در ساختمان تخلخل جاذب‌ها و توسعه آنها رخ داده است (AC-200، AC-400). در نمونه AC-600 به طور ویژه ساختمان جاذب 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 اکسیداسیون رخ داده است.



شکل ۳: تصاویر SEM جاذب AC اولیه و نمونه های اصلاح شده با امواج ماکروویو

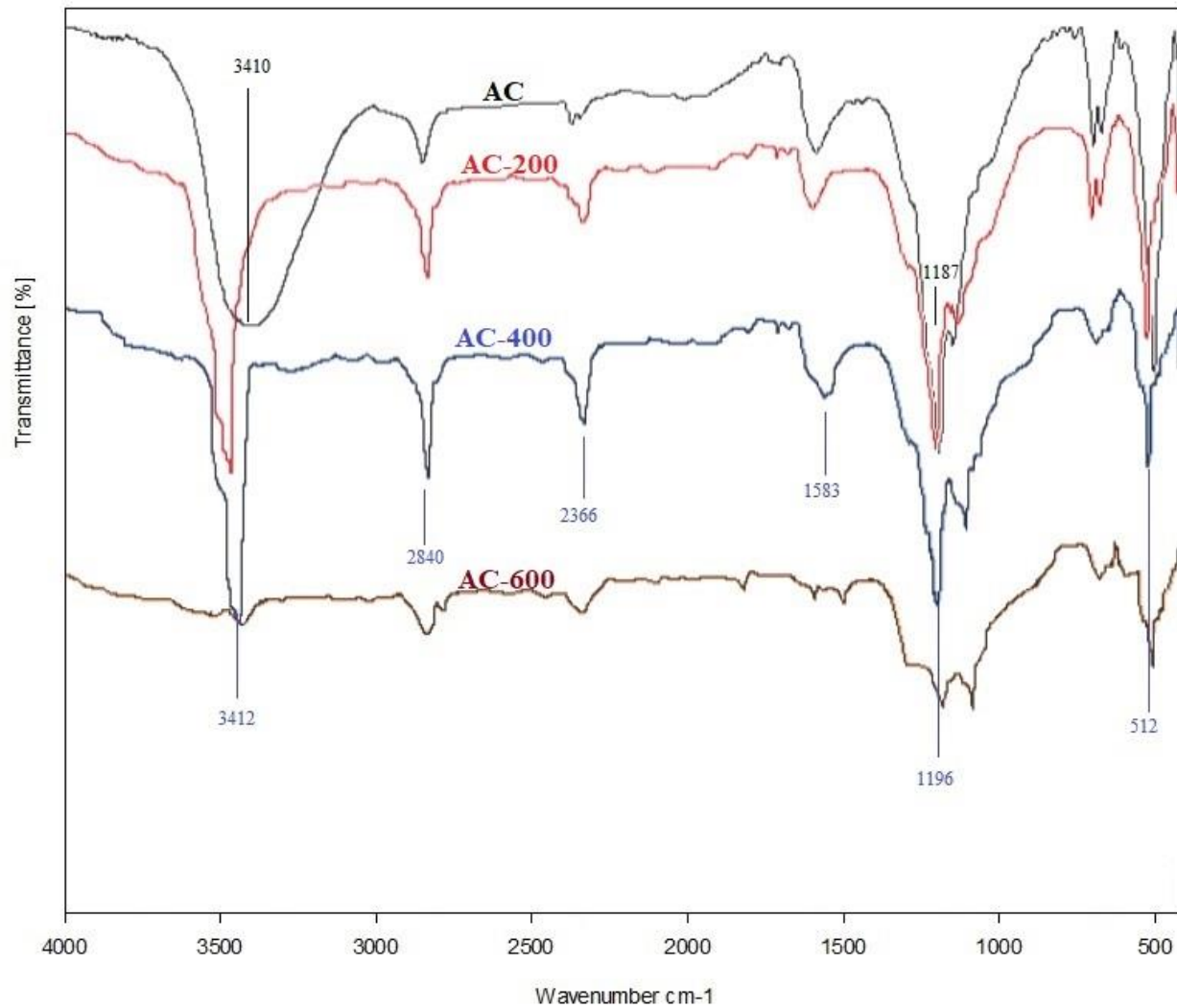
Figure 4: The SEM images of the primary AC adsorbent and modified samples with microwaves.

۴-۱-۳- طیف های FT-IR

در شکل ۴ طیف FT-IR جاذب های تهیه شده مشاهده می گردد. اگرچه الگوی کلی طیف های حاصل مشابهت زیادی با یکدیگر دارند، مقایسه این طیف ها نشان می دهد با اعمال امواج ماکروویو تغییراتی در شیمی سطح جاذب های اصلاح شده رخ داده است. در خصوص جاذب اولیه AC یک باند جذبی قوی و پهن در ناحیه 3200 تا 3600 Cm^{-1} قابل مشاهده است که وجود گروه عاملی

مقاله پذیرفته شده

OH- را به صورت احتمالا گروه عاملی الکلی ناشی از ارتعاشات کششی نشان می دهد. این باند جذبی در بیشتر طیف های IR جاذب کربن فعال تهیه شده از پوست گردو در مطالعات دیگر نیز گزارش شده است (۱۶). همچنین یک باند جذبی قوی در 1187 cm^{-1} در ساختمان AC مشاهده می گردد که می توان آن را به C-O اتری یا الکلی نسبت داد. این باند جذبی ناشی از ارتعاشات کششی C-O در دو نمونه اصلاح شده AC-200 و AC-400 نیز با اندکی جابجایی حدود 1196 cm^{-1} وجود دارد. با اعمال امواج ماکروویو، باند جذبی تقریبا پهن ناحیه 3200 تا 3600 cm^{-1} از شدت پهنای آن کاسته شده و باند جذبی تقریبا قوی مشابه گروه های آمینی N-H- در 3400 تا 3500 cm^{-1} در نمونه های AC-200 و AC-400 ظاهر گشته است که این تغییر تقریبا اصلی ترین تغییر ایجاد شده در اثر اعمال امواج است. وانگ و همکاران نتایج مشابهی را در تایید کاهش گروه های اسیدی سطح و افزایش تدریجی شدت گروه های عاملی بازی گزارش نموده اند (۲۳). وجود یک باند جذبی تقریبا قوی در 2366 cm^{-1} برای نمونه های اصلاح شده AC-200 و AC-400 را می توان به باند های جذبی کششی O=C=O نسبت داد که در مقایسه با جاذب AC شدت آن بیشتر شده است به گونه ای که در AC-400 بیشترین شدت را دارد. این مشاهده را می توان به تاثیر انرژی گرمایی امواج ماکروویو در اکسیداسیون و شکل گیری کربن دی اکسید نسبت داد. باند جذبی مشاهده شده در 2840 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی C-H یک باند جذبی عمومی در جاذب های کربنی می باشد که در نمونه های اصلاح شده تا حدی شدت آن افزایش یافته که احتمالا به علت توسعه ساختمان تخلخلی جاذب پس از به کارگیری امواج است. اما نکته قابل توجه در مقایسه طیف های IR آورده شده مربوط به نمونه جاذب AC-600 است. طیف حاصل برای این نمونه وضوح خاصی را نشان نمی دهد. تقریبا بیشتر باندهای جذبی در این نمونه از بین رفته و یا بسیار ضعیف شده اند. این نتیجه در تطابق با تصویر SEM این نمونه است که یک ساختمان غیر متخلخل و پوشیده را نشان می دهد 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.



شکل ۴: طیف IR جاذب کربن فعال اولیه AC و جاذب های اصلاح شده توسط امواج ماکروویو با توان های 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.

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

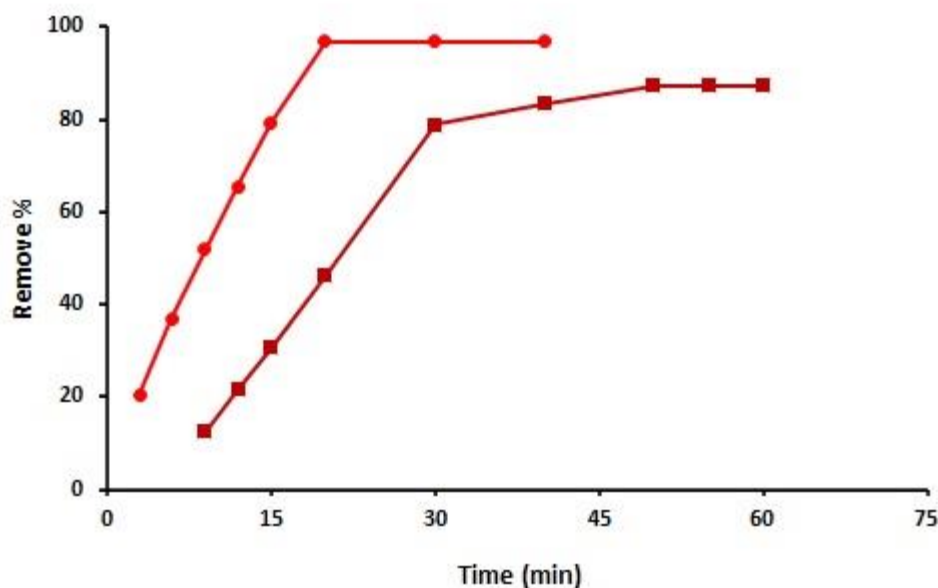
به منظور بررسی اثر امواج ماکروویو بر کارایی جذبی جاذب های کربنی تهیه شده، طی یک بررسی مقایسه ای جذب و حذف رنگ آزو و اسیدی سرخ کنگو به عنوان یک رنگ با وزن مولکولی بالا و حجم مولکولی بزرگ توسط دو جاذب AC و AC-400 مورد توجه قرار گرفت. به این منظور اثر متغیرهای تاثیر گذار بر یک فرآیند جذب سطحی به روش یک متغیر در یک زمان بررسی گردید. با

مقاله پذیرفته شده

توجه به مطالعات ساختمانی و خصوصیات تخلخلی نتیجه شده در بخش های قبل، از میان سه نمونه جاذبی که تحت امواج ماکروویو تهیه شدند، نمونه AC-400 انتخاب شد.

۱-۲-۳- اثر زمان تماس

اثرات انتقال جرم به صورت مستقیم بر زمان کامل شدن فرآیند جذب سطحی تاثیر می گذارند. بنابراین زمان تماس جاذب های AC و AC-400 با محلول رنگ مورد مطالعه بهینه گردید. به این منظور سایر متغیرهای تاثیر گذار دیگر از جمله غلظت رنگ، pH محلول و مقدار جاذب ثابت نگه داشته شدند. نتایج حاصل نشان داد با استفاده از هر دو جاذب، با افزایش زمان، بازدهی فرآیند جذب بیشتر می گردد. این مشاهده در تطابق با نتایج مطالعات مشابه است که افزایش کارایی فرآیند جذب سطحی ترکیبات رنگی را با افزایش زمان گزارش نموده اند (۳۲). شکل ۵ اثر زمان بر میزان حذف رنگ سرخ کنگو توسط دو جاذب مورد استفاده را نشان می دهد. 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 سایت های جذبی جاذب با سرعتی برابر برای تمام مولکول های رنگ دارد. این مشاهده را می توان به اثرات امواج ماکروویو در توسعه ساختمان تخلخلی جاذب و افزایش قطر حفرات نسبت داد. در مورد جاذب AC، در مدت ۵۵ دقیقه تعادل جذب رخ داد و در ناحیه افزایشی نمودار به وضوح دو شیب متفاوت دیده شد. در این خصوص می توان بیان داشت که بعد از یک زمان مشخص سینتیک فرآیند جذب مولکول های رنگ کند شده و سایت های جذبی در دسترس جاذب اشباع گشته اند. این مشاهده با توجه به ساختمان حجیم و وزن مولکولی بالای سرخ کنگو، قابل قبول به نظر می رسد. مجموع مشاهدات حاصل در این بخش نشان داد، امواج مایکروویو تاثیر معناداری بر زمان تعادل فرآیند جذب سطحی و افزایش سینتیک این فرآیند با استفاده از جاذب اصلاح شده داشته است.



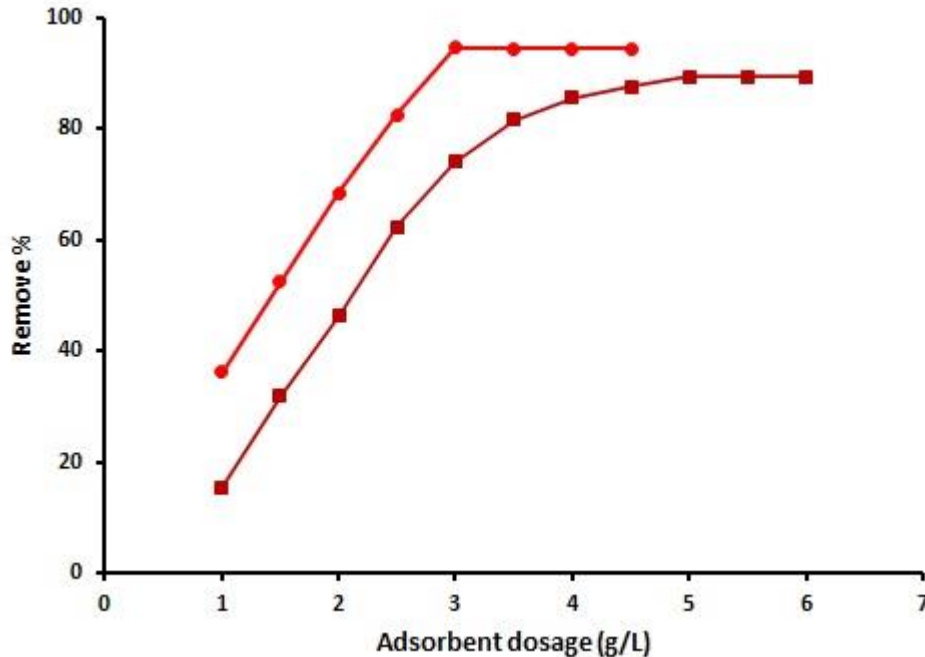
شکل ۵: اثر زمان بر کارایی حذف سرخ کنگو با استفاده از جاذب های AC-400 (●) و AC (■). (pH=7، غلظت رنگ ۵۰ mg/L، مقدار جاذب ۵ g/L و دمای ۲۵ °C).

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 مقدار جاذب

بهینه سازی مقدار جاذب مورد نیاز برای به حداکثر رساندن بازده یک فرآیند جذب سطحی می تواند اطلاعات مناسبی را در خصوص میزان ظرفیت جذبی در اختیار بگذارد. در مطالعات مقایسه ای این بررسی می تواند برتری نسبی یک جاذب نسبت به دیگری را نشان دهد. بنابراین در زمان بهینه و با ثابت نگه داشتن مقادیر سایر متغیرها اثر مقدار جاذب های AC و AC-400 بر کارایی جذبی آنها جهت جذب و حذف سرخ کنگو بررسی گردید. شکل ۶ اثر این متغیر را بر میزان بازدهی فرآیند پیشنهادی نشان می دهد. همانطور که مشاهده می گردد، با افزایش مقدار جاذب AC-400 تا ۳ g/L مقدار جذب سرخ کنگو افزایش یافته و بعد از این مقدار افزایش بیشتر جاذب تاثیری بر میزان حذف رنگ ندارد. بنابراین مقدار بهینه ۳ g/L تعیین گردید. با استفاده از جاذب AC نیز افزایش بازدهی فرآیند با افزایش میزان جاذب مشاهده و مقدار بهینه جاذب ۵ g/L مشخص شد. افزایش بازده فرآیند جذب سطحی با افزایش میزان جاذب در مطالعات دیگر نیز گزارش گردیده 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 رنگ مورد مطالعه برخوردار است. به عبارت دیگر امکان اشباع شدگی

سایت های جذبی در مقادیر پایین جاذب AC-400 توسط مولکول های سرخ کنگو کمتر بوده و در شرایط یکسان ظرفیت جذبی جاذب اصلاح شده بالاتر است.



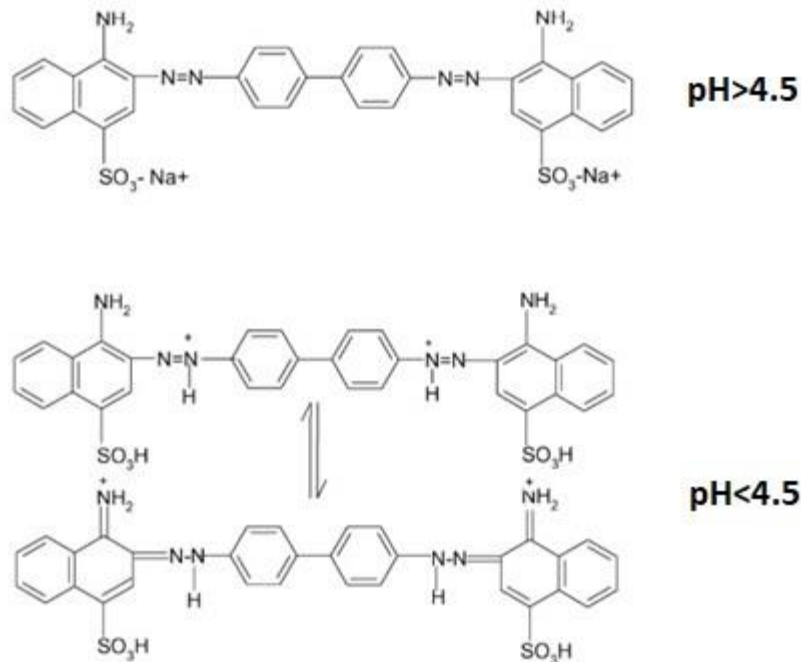
شکل ۶: اثر مقدار جاذب AC-400 (●) و AC (■) بر میزان حذف سرخ کنگو. (pH=7، غلظت رنگ ۵۰ mg/L، زمان ۲۰ و ۵۰ دقیقه به ترتیب برای AC و AC-400 و دمای ۲۵ °C).

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).

۳-۲-۳- اثر pH

سرخ کنگو یک رنگ آزو اسیدی با pKa برابر ۴/۵ است (۳۴). با توجه به ساختمان مولکول این رنگ و وجود گروه های عاملی مختلف که امکان پروتونه شدن و دیپروتونه شدن آنها در اثر تغییر pH محلول وجود دارد و نیز وجود گروه های عاملی سطح جاذب های AC و AC-400 که در طیف های IR مرتبط مورد بحث قرار گرفت، امکان تغییر بازدهی فرآیند جذب در اثر تغییرات pH محیط وجود دارد. شکل ۷ ساختمان مولکولی رنگ سرخ کنگو در pH های کمتر و بیشتر از pKa مولکول رنگ را نشان می دهد. تغییر بار گروه های عاملی می تواند منجر به تغییر در شدت برهمکنش های میان جاذب و حل شونده گردد.

مقاله پذیرفته شده



شکل ۷: تغییر بارهای سطحی گروه های عاملی مولکول سرخ کنگو با تغییر pH.

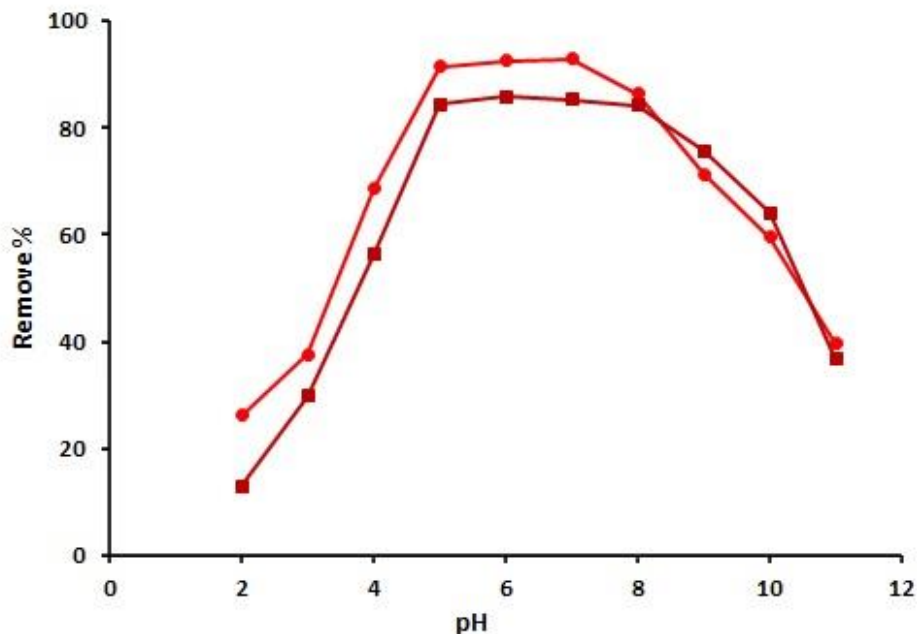
Figure 7: Changing the surface charge of congo red functional groups by changing pH.

بنابراین در گستره pH های ۲ تا ۱۱ میزان بازدهی فرآیند جذب سرخ کنگو توسط جاذب های مورد استفاده بررسی گردید. شکل ۸ تغییرات میزان بازده حذف رنگ با تغییر pH محلول را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می گردد در مورد هر دو جاذب بازده فرآیند جذب تحت تاثیر pH محلول رنگ قرار گرفته است. گستره pH بهینه با استفاده از جاذب AC در ناحیه ۵-۸ و برای AC-400 در ناحیه pH های ۵-۷ قرار دارد.

با در نظر گرفتن ثابت اسیدی سرخ کنگو و شیمی سطح جاذب های مورد استفاده در فرآیند جذب سطحی پیشنهادی، می توان اثر pH را به عنوان عاملی که تاثیر همزمان بر ساختمان مولکول های رنگ و شیمی سطح جاذب می گذارد تشریح نمود. در pH های ناحیه اسیدی به ویژه pH های کمتر از ۴/۵ (pKa سرخ کنگو)، امکان خنثی شدن بار منفی گروه های سولفونیک ($-\text{SO}_3^-$) توسط H^+ های موجود در محیط و همچنین پروتونه شدن گروه های آزو ($-\text{N}=\text{N}-$) و نیز آمونیم ($-\text{NH}_2$) در ساختار مولکول های رنگ وجود دارد به گونه ای که در این pH ها مولکول رنگ در یک تعادل رزونانسی بار مثبت به خود می گیرد (شکل ۷). همچنین امکان پروتونه شدن سطح جاذب های مورد استفاده در این pH های اسیدی بسیار محتمل است. این همانمی بارهای سطحی و اثر همزمان pH می تواند موجب برهمکنش های دفعی شده و میزان جذب مولکول های رنگ را به سطح جاذب بسیار کاهش دهد. همچنین محتمل

مقاله پذیرفته شده

است سایت های جذبی جاذب ها توسط یونهای پروتونیم (H_3O^+) که در غلظت بالا حضور دارند اشباع گردند. بنابراین می توان کاهش میزان جذب مولکول های رنگ را در pH های اسیدی به عوامل مذکور نسبت داد. در pH های ناحیه بازی نیز یک کاهش قابل توجه در میزان جذب مولکول های رنگ دیده می شود. در واقع از pH های خنثی و نزدیک به خنثی (۸ و ۷) به بالا به تدریج این کاهش شدیدتر می شود. با افزایش غلظت یون های OH^- امکان اثر همزمان بر مولکول های رنگ و گروه های عاملی سطح جاذب فراهم می گردد. دپروتونه شدن گروه های عاملی سولفونیک اسیدی همانطور که در شکل ۷ مشاهده می گردد، بار سطحی منفی را به ساختمان مولکول های رنگ القا نموده و از طرف دیگر امکان دپروتونه شدن گروه های عاملی سطح جاذب های مورد استفاده و یا جذب یونهای هیدروکسید در غلظت بالا بر سطح جاذب و القای بار منفی در این سطح وجود دارد. این اتفاقات می تواند منجر به دفعه های الکترواستاتیکی و برهم کنش های دفعی شده به گونه ای که به صورت کاهش میزان جذب مولکول های رنگ در pH های بازی مشاهده می گردد. بنابراین بیشترین میزان جذب و بازده فرآیند جذب سطحی در pH های خنثی و نزدیک به خنثی مشاهده گردید. اگرچه باید ذکر کرد در مطالعات مختلف حذف رنگ توسط فرآیند جذب سطحی و استفاده از جاذب های بر پایه کربن گزارش های مختلفی از اثر pH بر بازده فرآیند در منابع آورده شده و تنها نیروهای برهمکنشی نیروهای الکترواستاتیکی نیستند. به عبارت دیگر اثر متغیر pH بر میزان حذف رنگ می تواند تحت تاثیر عوامل مختلفی از جمله pH نقطه ایزوالکتریک جاذب، تمایل جاذب به معاوضه یونهای H^+ و OH^- با مولکول های رنگ در گستره pH های بسیار اسیدی و بازی و ... 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.

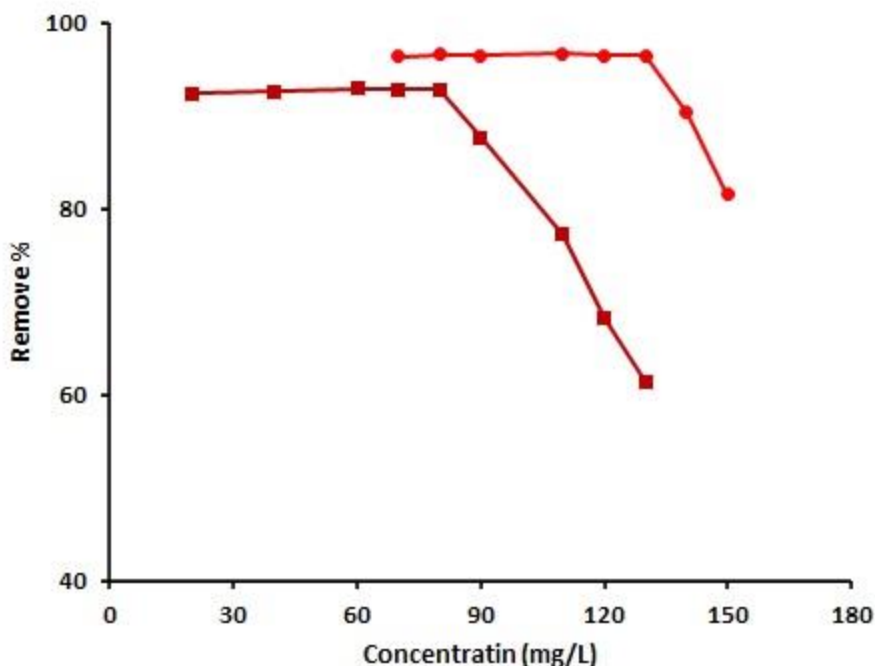


شکل ۸: اثر pH محلول سرخ کنگو بر کارایی حذف آن توسط جاذب های AC-400 (●) و AC (■). (مقدار جاذب ۵ و ۳ گرم به لیتر به ترتیب برای AC و AC-400، غلظت رنگ ۵۰ mg/L، زمان ۲۰ و ۵۰ دقیقه به ترتیب برای AC-400 و AC و دمای ۲۵ °C).

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).

۴-۲-۳- تاثیر غلظت اولیه رنگ

اثر غلظت اولیه رنگ بر میزان بازده فرآیند جذب سطحی توسط جاذب های AC و جاذب اصلاح شده AC-400 پیشنهادی بررسی گردید. نتایج در شکل ۹ نشان داده شده است. همانطور که دیده می شود در غلظت های بیشتر از ۱۳۰ mg/L میزان جذب و حذف رنگ سرخ کنگو با استفاده از جاذب AC-400 کاهش می یابد این روند کاهشی برای جاذب AC از غلظت ۸۰ mg/L به بعد رخ می دهد. این مشاهدات نشان داد با افزایش غلظت رنگ به دلیل اشباع شدن سایت های جذبی، به تدریج از بازده فرآیند 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.



شکل ۹: اثر غلظت اولیه محلول سرخ کنگو 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 °C ۲۵).

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).

۳-۳- ایزوترم های جذبی

تعیین مدل جذب و نوع برهمکنش حل شونده با ساختمان جاذب از طریق بررسی ایزوترم های جذبی ممکن می گردد. مدل های ایزوترمی اطلاعات مفیدی را در خصوص انواع جذب های اتفاق افتاده در فرآیند 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 سرخ کنگو از ۱۰ تا ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر مطالعه و داده های جذبی به مدل های ایزوترمی لانگمویر، فروندلیچ، دوینین-رادشکوویچ و تمکین برازش گردیدند. نتایج حاصل از برازش داده های جذبی به مدل های ایزوترمی مذکور در جدول ۲ نشان داده شده است. این نتایج نشان داد، مدل فروندلیچ با بالاترین ضریب همبستگی R^2 و کمترین ریشه میانگین خطا (RSME) مناسب ترین مدل برای توصیف فرآیند جذب سطحی توسط جاذب های مورد استفاده در این مطالعه می باشد. ماندال و همکاران نتایج

مقاله پذیرفته شده

مشابهی را با استفاده از جاذب کربن فعال مزوپور جهت حذف سرخ کنگو از محلول های آبی گزارش کرده اند (۳۵). ایزوترم جذبی فروندلیچ پیش فرض آن وجود سایت های جذبی هتروژن با انرژی های متفاوت است. بنابراین می توان نتیجه گرفت جاذب های تولید شده سایت های جذبی ناهمگن با انرژی های متفاوت را جهت جذب مولکول های رنگ مورد بررسی در اختیار می گذارند. مقادیر n حاصل در این مدل ایزوترمی (به عنوان ثابت مهمی در نشان دادن کیفیت فرآیند جذب) بالاتر از عدد یک می باشد که مطلوب بودن فرآیند 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 فرآیند جذب توسط جاذب اولیه AC و جاذب اصلاح شده AC-400 را نشان می دهند. به علاوه مقدار متغیر E در مدل ایزوترمی دوینین-رادشکوچ کمتر از 8 KJ/mol است که نشان از انرژی فرآیند 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.

۳-۴- مطالعات سینتیکی

پدیده های مختلفی مانند انتقال جرم، نفوذ و واکنش های شیمیایی سینتیک فرآیند جذب سطحی را کنترل می کنند. داده های سینتیکی فرآیند از جنبه اندازه گیری سرعت آن و تعیین متغیرهای کنترل کننده اهمیت بالایی دارند. این داده ها کمک زیادی به توسعه روش غیر پیوسته جذب سطحی به فرآیندهای پیوسته و در مقیاس صنعتی می کنند. جهت مطالعه سینتیک فرآیند جذب توسط جاذب های تهیه شده از مدل های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم استفاده شد. مدل سینتیکی شبه مرتبه اول توصیف فرآیند جذب به صورت تعادلی و برگشت پذیر است که با ظرفیت جذبی جاذب متناسب است. در مدل سینتیکی شبه درجه دوم سینتیک فرآیند توسط یک مرحله جذب سطحی شیمیایی^۴ کنترل می شود. بنابراین در شرایط بهینه و در زمان های متفاوت داده های سینتیکی به مدل های سینتیکی شبه درجه اول و دوم برازش شدند. جدول ۳ مدل های مورد استفاده و داده های مرتبط را نشان می دهد. بررسی داده ها و آزمون های آماری نشان داد برای هر دو جاذب AC و AC-400 مدل شبه درجه دوم بالاترین ضریب همبستگی R^2 و کمترین ریشه مربعات خطا (RMSE) را دارا می باشد. کارایی این مدل سینتیکی در توصیف رفتار سینتیکی سرخ کنگو در مطالعات دیگر نیز گزارش شده است (۳۶).

⁴ Chemisorption

جدول ۲: ثابت های ایزوترم های جذبی برای جذب سرخ کنگو توسط جاذب های 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	$qe = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	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) ^{1/n})	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 ² J ²)	8.12	63.1
	R^2	0.6522	0.5637	
	$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{D-R}}}$	RMSE	3.38	3.95
Temkin	$qe = B Ln(A_T C_e)$	B	1.42	5.02
		A_T (L/g)	0.208	0.2139
		R^2	0.9142	0.9254
		RMSE	1.28	1.34

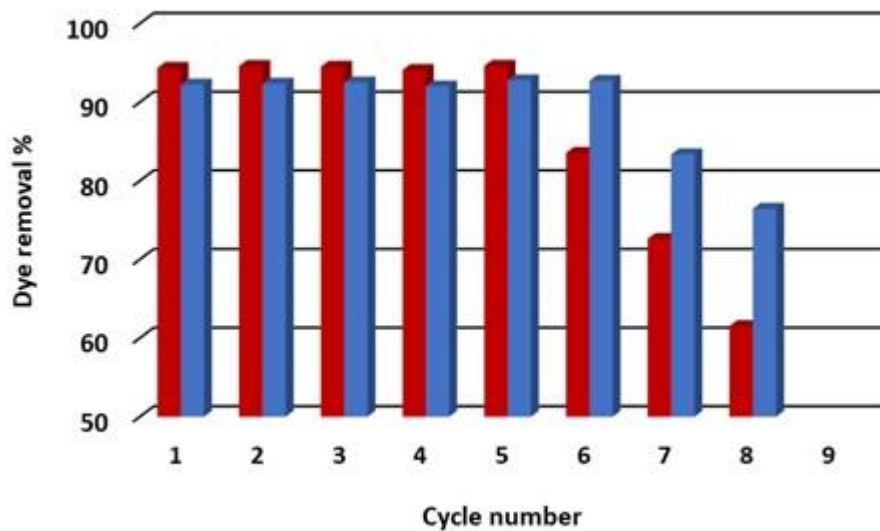
جدول ۳- ثابت های مدل های سینتیکی برای جذب سرخ کنگو با استفاده از جاذب های AC و AC-600.

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
	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
	R^2	0.9756	0.9852
	RMSE	0.821	0.726
	$q_{e.exp} \text{ (mg/g)}$	82.36	127.55

۴- مطالعه واجذبی سرخ کنگو

ظرفیت استفاده مجدد از جاذب های سنتز شده طی سیکل های متعدد جذب و واجذب سرخ کنگو مورد مطالعه قرار گرفت. بنابراین در شرایط بهینه فرآیند جذب رنگ مورد مطالعه توسط جاذب های AC اولیه و AC-400 اصلاح شده با امواج ماکروویو انجام شد. جهت واجذب مولکول های رنگ از ساختمان جاذب ها از محلول کلردریک اسید با pH برابر ۲ و طی زمان ۴۰ دقیقه با همزدن محلول با سرعت ۵۰۰ دور بر دقیقه استفاده شد. سپس محلول اسیدی حاوی جاذب صاف و جاذب باقیمانده با آب مقطر کاملاً شسته شد. جاذب پس از خشک شدن کامل، مجدداً در شرایط مشابه آزمایش اولیه مورد استفاده قرار گرفت. نتایج میزان حذف سرخ کنگو نسبت به تعداد سیکل های جذب و واجذب در شکل ۱۰ نشان داده شده است. نتایج حاصل نشان داد جاذب AC-400 تا ۵ سیکل جذب و واجذب بدون کاهش قابل توجه در ظرفیت جذبی (کمتر از ۵ درصد) قابل استفاده مجدد است. این مقدار برای AC، ۶ سیکل بود. این نتایج نشان داد تفاوت زیادی در این خصوصیت جاذب AC اولیه و جاذب اصلاح شده AC-400 وجود ندارد. به نظر می رسد در جاذب اصلاح شده به علت غنی تر شدن شیمی سطح جاذب و نیز توسعه تخلخل ها ناشی از فرآیند اصلاح با امواج ماکروویو امکان واجذب کامل مولکول های رنگ کمتر از جاذب اولیه است.



شکل ۱۰: کارایی جذبی جاذب های AC (آبی) و AC-400 (قرمز) بعد از سیکل های متعدد جذب و واجذب سرخ کنگو.

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

۵- کارایی جاذب های تهیه شده در نمونه های حقیقی

کارایی جاذب های AC و جاذب اصلاح شده AC-400 جهت حذف سرخ کنگو در نمونه های حقیقی با اسپایک رنگ مورد مطالعه در غلظت های مختلف به پساب یک کارخانه رنگ نساجی با نام محفوظ بررسی شد. پس از انتقال نمونه پساب به آزمایشگاه، در دمای ۵ درجه سانتیگراد نگهداری شد. جهت حذف مواد معلق و اضافی، نمونه توسط کاغذ صافی فیلتر و صاف گردید. سپس در دو غلظت متفاوت رنگ سرخ کنگو به پساب صاف شده اسپایک گردید. نتایج حاصل از اعمال روش پیشنهادی در شرایط بهینه برای حذف غلظت های اضافه شده در جدول ۵ نشان داده شده است. نتایج مطالعات حذفی نشان داد در نمونه های پساب کارایی جذبی AC-400 اصلاح شده بیش از ۸۲/۶ درصد بود. این مقدار برای AC ۷۴/۶ درصد حاصل گردید. داده های حاصل به وضوح اثر بافت^۵ نمونه های حقیقی بر کارایی جاذب های مورد استفاده را نشان می دهد. همچنین تفاوت قابل توجهی در بازدهی فرآیند حذف رنگ مورد مطالعه توسط جاذب اصلاح شده نسبت به جاذب اولیه مشاهده گردید.

^۵ Matrix

جدول ۴: نتایج میزان حذف سرخ کنگو در نمونه های آب و پساب در شرایط بهینه با استفاده از جاذب های 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

۶- دیدگاه اقتصادی و عملکردی

در فرآیند جذب سطحی کارایی جاذب و میزان بازده فرآیند جذب همواره مورد توجه است. بنابراین امکان به کارگیری روش های ساده، در دسترس و ارزان قیمت جهت تولید و در اختیار گذاشتن جاذب هایی با کارایی و عملکرد تصفیه ای بالاتر هدف بسیاری از مطالعات به ویژه در مقیاس کاربردی و صنعتی می باشد. لذا فرآیند جذب سطحی از جنبه های اقتصادی و سهولت عمل نیز باید مورد توجه قرار گیرد. اگرچه آسانی دسترسی به ماده خام اولیه و ارزان بودن آن بسیار مورد توجه است، فرآیند تولید جاذب نیز با در نظر گرفتن میزان مصرف معرف ها و مواد شیمیایی و ... باید به آن دقت شود. در این میان استفاده از روش های اصلاحی جهت تغییر در خصوصیات ساختمانی جاذب های تهیه شده به منظور افزایش بازدهی و یا انتخابگری آنها یک روش هدفمند جهت 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 آزمایشگاه ها و مقیاس های بزرگ نیز وجود دارد. قابلیت کنترل بالای توان و مدت زمان امواج، امکان ایجاد تغییرات مورد نظر و کنترل شده را در جاذب های کربنی فراهم نموده و جاذب اصلاح شده خصوصیات متفاوتی می تواند داشته باشد. بنابراین می توان 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 جهت تولید جاذبی با بازدهی بالا در حذف رنگ های آزو اسیدی دانست.

۷- مقایسه با مطالعات دیگر

با توجه به مصرف حجم فراوانی از رنگ سرخ کنگو در زمینه های مختلف آزمایشگاهی و صنعتی، مطالعات مختلفی در خصوص حذف این ماده از نمونه های آبی به روش های متفاوت گزارش شده است. جدول ۵ تعدادی از مطالعات انجام گرفته جهت حذف رنگ سرخ کنگو به روش جذب سطحی و به ویژه جاذب های اصلاح شده را نشان می دهد. اطلاعات آورده شده در جدول مذکور نشان می دهد روش پیشنهادی قابلیت رقابت با سایر روش های حذف این رنگ آزو اسیدی را داشته و در تعدادی از خصوصیات نیز برتری مشخصی دارد.

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

در این مطالعه کارایی امواج ماکروویو به عنوان یک منبع انرژی گرمایی متمرکز جهت اصلاح و تغییرات ساختمانی در جاذب کربن فعال مورد بررسی قرار گرفت. پوست سخت گردو به عنوان یک نمونه ماده خام مناسب جهت تولید جاذب کربن فعال مطابق یک روش ترمو شیمیایی با بهره گیری از $ZnCl_2$ به عنوان فعال ساز شیمیایی انتخاب گردید. جاذب AC تهیه شده تحت امواج ماکروویو با توان های مختلف ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ وات در یک مدت زمان ثابت (یک دقیقه) قرار گرفت. جاذب های تهیه شده به کمک روشهای آنالیز عنصری، طیف سنجی FT-IR، تصویر برداری میکروسکوپ الکترونی SEM و تخلخل سنجی جذب و واجذب نیتروژن مشخصه یابی ساختمانی 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 می گردد. 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 $652/12$ جاذب های AC-200 و AC-400 شد. همچنین تغییرات مشخصی در شیمی سطح جاذب در راستای افزایش خواص بازی و تولید گروه های عاملی مبتنی بر نیتروژن را ایجاد نمود. در توان بالای ۶۰۰ وات امواج، نمونه AC-600 در عمل دچار واکنش اکسیداسیون شده و ساختمان آن تخریب گردید.

جهت مقایسه کارایی جذبی، جاذب اولیه AC و جاذب AC-400 انتخاب و آزمایش های جذب و حذف رنگ سرخ کنگو در یک سیستم غیر پیوسته انجام شد. نتایج نشان داد جاذب اصلاح شده در پارامترهای مختلف از جمله دوز جاذب مورد نیاز، زمان تعادل جذب و بیشینه غلظت قابل حذف کمی 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 نتیجه گیری کلی علاوه بر خلاصه نمودن داده های 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 می باشد انجام گردید. این روش اصلاحی پیچیدگی خاصی ندارد، اجرای آن ساده، هزینه آن پایین، میزان کنترل آزمایشگر بر اجرای فرآیند بسیار بالاست و در تمامی آزمایشگاه ها با وجود یک دستگاه ماکروویو قابل اجرا می باشد. تغییرات در ساختمان و شیمی جاذب کربنی رخ داده و خصوصیات جذبی با اعمال توان مناسب امواج ارتقا می یابد. افزایش قابل توجهی در سطح ویژه جاذب ایجاد نموده و به ویژه در اصلاح ساختمان جاذب هایی که از مواد خام با کیفیت پایین (میزان ذخیره کربنی پایین) تولید می شوند در راستای افزایش خصوصیات جذبی و تصفیه ای آنها می تواند بسیار مفید و کاربردی باشد. همچنین این روش جهت اصلاح سریع ساختمان جاذب های کربن فعال تجاری مورد استفاده در صنایع بزرگ که معمولاً از خصوصیات قابل توجه جذبی برخوردار نمی باشند پیشنهاد می گردد.

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

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*. 1st 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 Safety and Environmental Protection* 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. *Journal of Molecular Liquids* 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 and 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. *Materials 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 K₂CO₃ activation for methylene blue dye removal: Optimization by response surface methodology. *Diamond and Related Materials* 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. *Science of The Total Environment* 2019; 646:168–76. <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 in Surfaces and 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 Chemistry Communications* 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-Ghouti 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. *Journal of Molecular Liquids* 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. *Desalination and Water*

Treatment 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. *Applied Surface Science* 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. *Journal of Environmental Management* 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 CO₂ capture. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 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. *Journal of Cleaner Production* 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 and 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. *Journal of Water Process Engineering* 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. *Applied Surface Science* 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. *Microchemical Journal* 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 Studies in Chemical and Environmental Engineering* 2024; 9:100747. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2024.100747>.
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*. 1st 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 Resources and Industry* 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. *Journal of Contaminant Hydrology* 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 CO₂ physical activation. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 2020; 28:1069–76. <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. *Journal of Hazardous Materials* 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 and Pigments* 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. *Adsorption* 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. *Journal of Chemistry* 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. *Journal of Hazardous Materials* 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 Journal of Biological Macromolecules* 2020; 149:21–30. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.01.099>.

مقاله پذیرفته شده