

Application of Porous Carbon in the Removal of Disperse Red 167 dye: Kinetic and Thermodynamic Study of the Adsorption Process

Soodabeh Khalili^{*1}, Nasim Hasani², Zoya Salahshoor²

1- Department of Applied Industries engineering, Technical and Vocational University (TVU), P.O. Box: 1435763811, Tehran, Iran

2- Department of Arts, Technical and Vocational University (TVU), P.O. Box: 1435763811, Tehran, Iran

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 09-07-2025

Accepted: 15-09-2025

Available online: 01-10-2025

Print ISSN: 1735-8779

Online ISSN: 2383-2169

DOI: 10.30509/jcst.2025.167594.1264

Keywords:

Adsorption

Activated Carbon

Disperse Red 167

Walnut Shell

ABSTRACT

In this research, walnut shell was utilized as a raw material for the production of activated carbon through chemical synthesis using phosphoric acid. The main objective was to explore the efficacy of this natural adsorbent in the extraction of Disperse Red 167 (DR167) dye from textile wastewater. The physical and chemical properties of the adsorbent were examined using BET, SEM, and elemental analysis methods. Several factors, including pH, contact duration, initial dye concentration, and temperature, were analyzed for their effect on the adsorption process. Both adsorption isotherms and pseudo-first-order as well as pseudo-second-order kinetic models were employed to interpret the experimental data. The findings demonstrated that the produced adsorbent has a high specific surface area and a porous configuration, making it effective in dye removal. The pseudo-second-order kinetic model yielded the best correlation with the data. Thermodynamic investigations indicated that the adsorption process is endothermic and occurs spontaneously. The isosteric heat of adsorption at lower levels of coverage for the synthesized sample was measured at 54.4 kJ/mol, reflecting the physicochemical characteristics and surface variability of the activated carbon.

*Corresponding author: s-khalili@tvu.ac.ir

soodabeh.khalili@yahoo.com





کاربرد کربن متخلخل در حذف رنگزای دیسپرس قرمز ۱۶۷: بررسی سینتیکی و ترمودینامیکی فرایند جذب

سودابه خلیلی^{۱*}، نسیم حسنی^۲، زویا سلحشور^۳

۱- استادیار، گروه آموزشی صنایع کاربردی، دانشگاه ملی مهارت، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۳۵۷۶۳۸۱۱

۲- کارشناس، گروه آموزشی هنر، دانشگاه ملی مهارت، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۳۵۷۶۳۸۱۱

۳- کارشناس ارشد، گروه آموزشی هنر، دانشگاه ملی مهارت، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۳۵۷۶۳۸۱۱

چکیده

در این تحقیق، از پوست گردو به عنوان ماده اولیه برای سنتز کربن فعال به روش شیمیایی با استفاده از فسفریک اسید استفاده شده است. هدف اصلی، بررسی توانایی این جاذب طبیعی در حذف رنگزای دیسپرس قرمز ۱۶۷ از پساب‌های نساجی است. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی جاذب با استفاده از آزمون‌های BET، SEM و عنصری بررسی شدند. تأثیر عوامل مختلفی مانند pH، زمان تماس، غلظت اولیه رنگزا و دما بر روی فرایند جذب مطالعه شد. ایزوترم‌های جذب، به همراه مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم، برای مدل‌سازی داده‌های تجربی استفاده گردید. نتایج نشان دادند که جاذب سنتز شده دارای سطح ویژه بالا و ساختار متخلخل مؤثر در حذف رنگزا است و مدل شبه مرتبه دوم، بهترین برازش را با داده‌ها داشته است. مطالعات ترمودینامیکی نشان داد که فرایند جذب گرماگیر و به صورت خودبه‌خودی است. گرمای ایزوستریک جذب در پوشش نسبتاً پایین از ماده جاذب، برای نمونه سنتز شده برابر با ۵۴/۴ کیلوژول بر مول گزارش شد، که نشان‌دهنده ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی و ناهمگنی سطح کربن فعال سنتز شده است.

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۴/۱۸

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۶/۲۴

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۴/۰۷/۰۹

شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۸۷۷۹

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۱۶۹

DOI: 10.30509/jcst.2025.167594.1264

واژه‌های کلیدی:

جذب سطحی

کربن فعال

رنگزای دیسپرس قرمز ۱۶۷

پوست گردو.

*Corresponding author: *s-khalili@tvu.ac.ir

soodabeh.khalili@yahoo.com



۱- مقدمه

صنعت رنگرزی نساجی از جمله مهم‌ترین منابع آلودگی زیست‌محیطی به شمار می‌رود، زیرا حجم زیادی از پساب حاوی غلظت بالای رنگزاهای مختلف را به محیط تخلیه می‌کند (۱، ۲). برای پاسخ به نیازهای صنعتی، سالانه حدود ۱،۶ میلیون تن رنگزا تولید می‌شود که حدود ۱۰ تا ۱۵ درصد آن به عنوان پساب دفع می‌گردد (۳-۵). با افزایش تقاضا برای رنگزاهای پساب‌های رنگی به تهدیدی جدی برای محیط زیست تبدیل شده‌اند؛ زیرا آنها حتی در مقادیر بسیار اندک در آب نیز به وضوح قابل مشاهده و از نظر زیست‌محیطی نامطلوب هستند (۶).

از آنجا که رنگزاهای دارای ساختارهای شیمیایی پیچیده و قابلیت تجزیه‌پذیری زیستی پایینی هستند، بسیاری از روش‌های مرسوم تصفیه آب در حذف آنها ناکارآمد عمل می‌کنند. بنابراین، برای پیشگیری مؤثر از مشکلات زیست‌محیطی ناشی از این آلاینده‌ها و اثرات زیان‌بار آنها بر موجودات زنده، توسعه روش‌هایی برای حذف رنگزا از پساب‌های نساجی پیش از تخلیه به منابع آبی امری ضروری است. در طول سال‌ها، روش‌های متعددی بر پایه اصول مختلف برای حذف مؤثر رنگزاهای توسعه یافته‌اند تا با بحران آب مقابله کرده و از اکوسیستم‌های آبی محافظت شود. روش‌هایی نظیر انعقاد، جداسازی غشایی، اکسایش شیمیایی، فتوکاتالیز (۷، ۸)، فلوکولاسیون و اسمز معکوس (۹، ۱۰) برای حذف رنگزا از پساب به کار گرفته شده‌اند، اما این روش‌ها با محدودیت‌هایی مانند مصرف زیاد مواد شیمیایی، تولید آلاینده‌های ثانویه و کارایی پایین در حذف کامل رنگزا، نیاز به تجهیزات گران‌قیمت و صرف زمان زیاد مواجه هستند. از این‌رو، فرایندهای جذب و زیست‌جذب به عنوان گزینه‌هایی برتر و مورد توجه پژوهشگران برای تصفیه پساب‌های آبی مطرح شده‌اند (۱۱-۱۳). از این‌رو، جذب سطحی به عنوان روشی مؤثر و جذاب برای تصفیه این نوع پساب‌ها شناخته شده است. در حال حاضر، جاذب‌های مختلفی برای حذف رنگزاهای از پساب مورد استفاده قرار می‌گیرند. در این میان، کربن فعال تجاری به عنوان جاذبی عمومی و کارآمد در مطالعات حذف رنگزا شناخته می‌شود، زیرا در میان گزینه‌های موجود، مزایای فراوانی دارد. با وجود توانایی جذب فوق‌العاده کربن فعال تجاری، هزینه‌های بالای تولید و بازیابی آن، استفاده گسترده از آن را در حذف آلاینده‌های خطرناک از پساب با محدودیت مواجه کرده است. در این راستا، تحقیقات بسیاری با هدف سنتز جاذب‌های کربنی متخلخل، ارزان‌قیمت و با کارایی بالا به عنوان جایگزینی برای کربن فعال تجاری از منابع زیست‌توده انجام شده است و مورد توجه قرار گرفته‌اند. بهره‌گیری از این ضایعات زیستی نقش مهمی در حفاظت از محیط زیست ایفا می‌کند، زیرا آنها باعث کاهش حجم

پسماندهای جامد شده و همچنین امکان تولید کربن‌های فعال با هزینه پایین و ارزش افزوده بالا را فراهم می‌سازد که قادر به کاهش آلاینده‌های موجود در پساب‌ها با صرف هزینه‌ای معقول هستند (۱۵) (۱۴).

با توجه به این موضوع، تاکنون کربن فعال از منابع زیستی مختلفی مانند پوسته برنج (۱۶)، الیاف نارگیل (۱۷)، پوسته نخل (۱۸)، پوست پرتقال (۱۹)، برگ درخت بادام (۲۰)، ساقه موز (۲۱) و پوست گردو (۲۲) تولید شده است.

کربن فعال را می‌توان با بهره‌گیری از زیست‌توده و از طریق روش‌های فعال‌سازی فیزیکی یا شیمیایی تولید کرد. در برخی موارد، فعال‌سازی شیمیایی به دلیل نیاز به دمای پایین‌تر، زمان فرایند کوتاه‌تر و بازده بالاتر، نسبت به روش فیزیکی برتری دارد که این موارد در نهایت موجب دستیابی به سطح ویژه بیشتری می‌شوند. در روش شیمیایی، ماده اولیه با مواد فعال‌ساز شیمیایی مناسبی نظیر فسفریک اسید، کلرید روی، هیدروکسید پتاسیم یا کربنات پتاسیم آغشته می‌شود و سپس تحت عملیات حرارتی یا کربن شدن قرار می‌گیرد. در این فرایند، عامل شیمیایی به داخل ساختار سلولزی زیست‌توده نفوذ کرده، پیوندهای اجزای لیگنوسلولزی را می‌شکند و باعث تخریب انتخابی ساختار آن می‌گردد. نتیجه این واکنش‌ها، ایجاد ساختاری متخلخل با سطح ویژه بالا، کاهش وزن مولکولی مواد و حذف ترکیبات فرار خواهد بود (۲۳، ۲۴).

فسفریک اسید یکی از پرکاربردترین مواد فعال‌ساز در این فرایند است، زیرا هم به عنوان عامل اسیدی برای تجزیه ترکیبات زیستی عمل می‌کند و هم با ممانعت از تراکم ساختار کربنی در حین کربن شدن، سطح ویژه بیشتری را فراهم می‌سازد. همچنین، استفاده از H_3PO_4 باعث شکل‌گیری گروه‌های عاملی اکسیژنه بر سطح کربن فعال می‌شود که در بهبود خواص جذب سطحی آن بسیار مؤثر است (۲۵، ۲۶). از دیگر مزایای فسفریک اسید می‌توان به زیست‌سازگاری بالاتر آن نسبت به کلرید روی و سهولت شست‌وشوی باقی‌مانده‌های آن از سطح کربن اشاره کرد. در مقابل، در فرایند فعال‌سازی فیزیکی، زغال حاصل از زیست‌توده در معرض یک گاز اکسیدکننده مانند دی‌اکسیدکربن، بخار آب، اکسیژن یا ترکیبی از آن‌ها در محدوده دمایی ۸۰۰ تا ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار می‌گیرد. این گازها با کربن موجود در زغال واکنش داده و موجب تشکیل گازهایی نظیر دی‌اکسیدکربن یا مونوکسیدکربن می‌شوند که با حذف انتخابی اتم‌های کربن، ساختاری متخلخل و جاذب را ایجاد می‌کنند (۲۷). در سال‌های اخیر، تولید کربن فعال از ضایعات کشاورزی، به‌ویژه پوست گردو، به عنوان یک مسیر پایدار و اقتصادی توجه زیادی را به خود جلب کرده است. پوست گردو یکی از فراوان‌ترین پسماندهای صنایع کشاورزی و غذایی است که به دلیل دارا بودن مقادیر بالای کربن ثابت، ساختار لیگنوسلولزی مناسب و میزان خاکستر پایین، یک ماده

نتایج نشان داد که این جاذب توانایی حذف رنگزای DR167 از محیط‌های آبی را دارد. رنگزای دیسپرس قرمز ۱۶۷ یک ترکیب آلی است که به دلیل فام درخشان و مقاومت بالا در برابر شست‌وشو و نور، به طور گسترده در رنگرزی پلی‌استر و نایلون مورد استفاده قرار می‌گیرد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- سنتز کربن فعال

ابتدا پوست گردو چندین بار با آب مقطر شسته شد تا ناخالصی‌ها و ذرات گرد و غبار حذف شوند. سپس نمونه‌ها به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد در آون خشک شدند. پس از خشک شدن، پوست گردو خرد شده و با استفاده از الک‌های استاندارد شماره ۴۵ و ۶۰ دانه‌بندی گردید. دانه‌های خرد شده با فسفریک اسید، به عنوان عامل فعال‌ساز، با نسبت فعال‌سازی ۱:۲ (فسفریک اسید: پوست گردو)، مخلوط شده و به مدت ۳ ساعت روی همزن مغناطیسی در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت تا فرایند نفوذ و فعال‌سازی اولیه انجام شود. در طول این فرایند، برای جلوگیری از تبخیر کامل رطوبت و حفظ حجم محلول، ظرف با درپوش پوشانده شده بود. سپس دوغاب به دست آمده به مدت ۲۴ ساعت در آون و در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. به منظور انجام فرایند تفکاکت و کربن شدن، نمونه‌ها در داخل راکتور شیشه‌ای کوارتز قرار گرفته و در کوره الکتریکی مجهز به جریان گاز نیتروژن، به مدت ۲ ساعت در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت اتمسفر خنثی کربن‌دار شدند. پس از پایان کربن شدن، نمونه‌ها از کوره خارج شده و تا رسیدن به دمای محیط، با عبور مداوم گاز نیتروژن خنک شدند. در مرحله بعد، نمونه‌های سنتز شده با محلول ۰/۵ مولار هیدروکلریک اسید به مدت ۳۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی در دمای اتاق شسته شدند تا ترکیبات باقی‌مانده ناشی از واکنش‌های دمای بالا از ساختار کربن فعال حذف شده و حفره‌ها باز شوند. سپس محلول شست‌شو با کاغذ صافی فیلتر شده و کربن فعال جدا گردید. جاذب حاصل چندین بار با آب مقطر گرم و سپس سرد شسته شد تا pH محلول فیلتر شده به محدوده خنثی برسد. در نهایت، کربن فعال خشک شده به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد در آون خشک شد.

بازده (Y) کربن سنتز شده از رابطه ۱ به دست آمد:

$$Y = \frac{M}{M_0} * 100 \quad (1)$$

که M جرم نهایی کربن فعال خشک شده بر حسب گرم و M_0 جرم خشک پوست گردو است. بازده کربن فعال سنتز شده در این

اولیه بسیار مطلوب برای سنتز کربن فعال به شمار می‌رود. مطالعات مختلفی به بررسی روش‌های فعال‌سازی شیمیایی (مانند K_2CO_3 و H_3PO_4) و فیزیکی (CO_2 یا بخار) پوست گردو پرداخته‌اند و نتایج نشان داده‌اند که می‌توان از آن‌ها کربن فعالی با سطح ویژه بالا، ساختار متخلخل مناسب و عملکرد جذب مطلوب تهیه کرد (۲۹، ۲۸). با این حال، چالش‌هایی مانند بهینه‌سازی شرایط فرایندی (دما، زمان، و نسبت عامل فعال‌ساز)، کاهش هزینه‌های تولید و مقیاس‌پذیری فرایندها همچنان مورد توجه پژوهشگران قرار دارد. در این راستا، فرایندهای ترکیبی مانند کربونیزاسیون هیدروترمال و فعال‌سازی دو مرحله‌ای (H_3PO_4 /پیرولیز) توسعه یافته‌اند که حجم تخلخل و سطح ویژه را افزایش داده‌اند. همچنین، بررسی‌های اخیر نشان می‌دهند که کربن فعال تهیه‌شده از پوست گردو نه تنها در حذف رنگزاهای فلزات سنگین و آلاینده‌های آلی مؤثر است، بلکه به خاطر مقاومت شیمیایی و مکانیکی بالا، قابلیت بازیابی و هزینه پایین، گزینه‌ای مقرون به صرفه و دوستدار محیط‌زیست برای کاربردهای صنعتی و محیط‌زیستی محسوب می‌شود (۳۳-۳۰).

در مقیاس صنعتی، تماس بین جاذب و پساب برای مدت زمان معینی برقرار است، از این رو پیش‌بینی زمان رسیدن به تعادل و نرخ جذب اهمیت ویژه‌ای دارد. به همین منظور، خصوصیات سینتیکی و تعادلی سامانه جاذب/جذب‌شونده مورد مطالعه قرار گرفته تا رفتار فرایند جذب به طور جامع تبیین شود. مدل‌سازی فرایندهای جذب معمولاً با بهره‌گیری از مدل‌های سینتیکی و ایزوترم‌های جذب معتبر صورت می‌گیرد. مدل‌های سینتیکی، اطلاعات مفیدی درباره سازوکارهای کنترل‌کننده جذب ارائه می‌دهند که می‌تواند شامل انتشار خارجی یا لایه‌ای، انتشار در منافذ، جذب روی سطح منافذ، یا ترکیبی از این مراحل باشد. ایزوترم جذب تعاملات بین مولکول‌های جذب‌شونده و جاذب را در حالت تعادل توصیف کرده و اطلاعات کیفی ارزشمندی درباره ماهیت این تعاملات ارائه می‌دهد که برای ارزیابی ظرفیت جذب کاربرد دارد (۳۵، ۳۴).

بنابراین هدف از این مطالعه، بررسی سینتیک و تعادل جذب رنگزای دیسپرس قرمز ۱۶۷ بر روی کربن فعال تهیه‌شده از پوست گردو با استفاده از فعال‌سازی فسفریک اسید است. هرچند تولید کربن فعال از ضایعات کشاورزی، به‌ویژه پوست گردو، در مطالعات پیشین گزارش شده است، اما تاکنون گزارشی از به‌کارگیری این جاذب برای حذف رنگزای دیسپرس قرمز ۱۶۷ از محیط‌های آبی ارائه نشده است. رنگزاهای دیسپرس به دلیل ماهیت غیریونی و آب‌گریز، فرایند جذب دشوارتری نسبت به رنگزاهای یونی دارند و بررسی رفتار آن‌ها بر روی جاذب‌های کربنی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در این پژوهش برای نخستین بار کارایی کربن فعال تهیه‌شده از پوست گردو در حذف DR167 بررسی گردید و عملکرد آن نیز با استفاده از مدل‌های ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک مورد ارزیابی قرار گرفت.

کار ۴۹/۶۷ درصد به دست آمد.

۲-۲-۲ ویژگی‌های جاذب

۲-۲-۲-۱ آنالیز تقریبی ماده اولیه و کربن فعال

میزان رطوبت نمونه‌ها براساس استاندارد ASTM D2867-17 اندازه‌گیری شد. ابتدا وزن بوته چینی خالی (A) و سپس وزن نمونه در بوته (B) اندازه‌گیری شد. بوته حاوی نمونه در آون با دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت قرار گرفت تا رطوبت کاملاً تبخیر شود. پس از آن، نمونه بلافاصله به دسیکاتور منتقل شد تا در حین خنک شدن از جذب مجدد رطوبت جلوگیری گردد. وزن بوته و نمونه خشک‌شده (C) اندازه‌گیری شد و درصد رطوبت با استفاده از رابطه ۲ محاسبه گردید.

$$(2) \quad \text{درصد رطوبت} = \frac{B-C}{C-A} * 100$$

میزان مواد فرار نمونه‌ها، شامل گازها و بخارات آزادشده در طی فرایند حرارتی، بر اساس استاندارد ASTM D5832-98 اندازه‌گیری شد. ابتدا وزن بوته چینی خالی (A) و سپس وزن نمونه در بوته (B) ثبت شد. بوته حاوی نمونه در کوره الکتریکی با دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت اتمسفر نیتروژن به مدت ۷ دقیقه حرارت داده شد تا مواد فرار آزاد شوند. پس از آن، نمونه به دسیکاتور منتقل شد تا در حین خنک شدن از جذب رطوبت جلوگیری گردد. وزن بوته و نمونه پس از حرارت‌دهی (C) اندازه‌گیری شد و درصد مواد فرار با استفاده از رابطه ۳ محاسبه شد.

$$(3) \quad \text{درصد مواد فرار} = \frac{B-C}{B-A} * 100$$

تعیین مقدار خاکستر براساس روش استاندارد ASTM D2866-94 انجام شد. در این روش، ابتدا وزن بوته چینی خالی (A) سپس بوته همراه با نمونه (B) وزن گردید. نمونه درون بوته در کوره با دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت سه ساعت قرار داده شد. پس از پایان عملیات، بوته از کوره خارج و در دسیکاتور گذاشته شد تا کاملاً خنک شود. در نهایت، وزن بوته حاوی نمونه پس از خاکستر شدن ثبت شد (C) و درصد خاکستر طبق رابطه ۴ محاسبه شد.

$$(4) \quad \text{درصد خاکستر} = \frac{C-A}{B-A} * 100$$

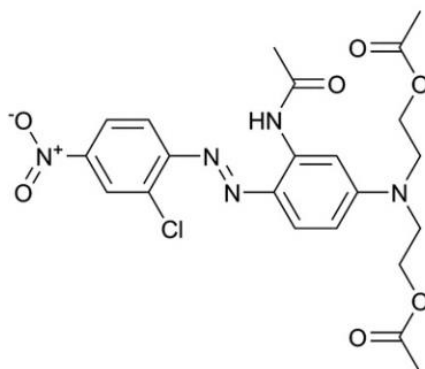
۲-۲-۲-۲ آنالیزهای ساختاری

برای شناخت بهتر ویژگی‌های ساختاری کربن فعال سنتز شده از پوست گردو، مجموعه‌ای از روش‌های تحلیلی به کار گرفته شد. برای مطالعه ریخت‌شناسی سطحی، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل VEGA II TESCAN-XMU ساخت کشور اسلواکی استفاده گردید که امکان مشاهده ساختار سطحی و بررسی تخلخل‌ها

را فراهم نمود. همچنین، ترکیب عنصری شامل کربن (C)، هیدروژن (H)، نیتروژن (N) و گوگرد (S) با بهره‌گیری از آنالیز عنصری مدل Costech ECS 4010 ساخت ایتالیا تعیین شد. مقدار اکسیژن (O) نیز از طریق تفاضل مجموع درصدهای عناصر یادشده از عدد ۱۰۰ محاسبه گردید. برای ارزیابی ویژگی‌های حفره‌ای جاذب، آزمون جذب نیتروژن در دمای ۷۷ کلوین (دمای نیتروژن مایع) با استفاده از دستگاه BELsorp-miniII ساخت ژاپن انجام شد. پیش از تحلیل، نمونه‌ها در شرایط خلأ و در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت گاززدایی شدند. محاسبه سطح ویژه و حجم تخلخل‌ها با بهره‌گیری از مدل استاندارد BET و ایزوترم جذب در نسبت فشار نسبی $P/P_0 = 0.95$ انجام شد. همچنین، توزیع اندازه میکروحفره‌ها و مزوحفره‌ها به ترتیب از طریق روش تحلیل میکروحفره‌ای^۱ و روش بارت-جوینر-هالند^۲ مورد بررسی قرار گرفت.

۲-۲-۲ مطالعات جذب ناپیوسته

برای انجام تحقیق حاضر، ابتدا محلول ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر رنگزا به وسیله حل کردن مقدار مناسبی از رنگزای دیسپرس قرمز ۱۶۷ در آب مقطر تهیه شد. ساختار شیمیایی رنگزای مورد نظر در شکل ۱ آورده شده است. سایر غلظت‌های مورد نیاز ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ میلی‌گرم در لیتر در آزمایش با رقیق‌سازی مقادیر مورد نظر از محلول استاندارد اولیه در آب مقطر حاصل گردید. برای انجام آزمایشات جذب مقدار ۰/۱ گرم از جاذب سنتز شده را در ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول رنگزا با غلظت مشخص قرار داده و به مدت ۱ ساعت بر روی هم‌زن مغناطیسی در دماهای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتی‌گراد هم‌زده شد.



شکل ۱: ساختار شیمیایی رنگزای دیسپرس قرمز ۱۶۷ (۳۵).

Figure 1: Chemical structure of Disperse Red 167 (35).

1. MP method
2. BJH method

جذب تک‌لایه روی سطحی حاوی تعداد محدودی از مکان‌های جذب با راهبردهای جذب یکنواخت و بدون برهم‌کنش بین مولکول‌های جذب شده روی سطح انجام می‌شود. این مدل رایج‌ترین رابطه تعادلی مورد استفاده است و به صورت رابطه ۷ ارائه می‌شود.

$$q_e = q_{\max} \frac{k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (7)$$

که در رابطه ۷ C_e (میلی‌گرم بر لیتر) غلظت تعادلی ماده جذب‌شونده، q_e (میلی‌گرم بر گرم) مقدار ماده جذب‌شونده بر واحد جرم جاذب، $q_{\max}$ (میلی‌گرم بر گرم) حداکثر مقدار ماده جذب‌شونده بر واحد وزن جاذب برای تشکیل یک تک‌لایه کامل روی سطح و K_L (لیتر بر میلی‌گرم) ثابت لانگمویر است.

ویژگی‌های اساسی ایزوترم لانگمویر را می‌توان با یک ثابت بدون بعد به نام پارامتر تعادل R_L بیان کرد که می‌تواند با رابطه ۸ تعریف شود.

$$R_L = \frac{1}{(1 + k_L C_0)} \quad (8)$$

مقدار R_L نوع ایزوترم جذب را نشان می‌دهد که می‌تواند نامطلوب ($R_L > 1$)، مطلوب ($0 < R_L < 1$) یا برگشت‌ناپذیر ($R_L = 0$) باشد.

ایزوترم جذب فرندلیچ یک مدل تجربی برای توصیف جذب سطحی بوده که بر فرضیاتی همچون عدم یکنواختی سطح و جذب چندلایه‌ای استوار است. این مدل طبق رابطه ۹ بیان می‌شود (۳۶).

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (9)$$

در رابطه ۹، k_F و n ثابت‌های فرندلیچ هستند که n شاخص میزان مطلوبیت فرایند جذب (شدت جذب) و k_F ظرفیت جذب جاذب بر حسب $(\text{mg/g})^{1/n}$ است. در این مدل مقادیر n کمتر از یک نشان‌دهنده جذب ضعیف و مقادیر بیشتر از یک بیانگر جذب مطلوب است.

ایزوترم سیپس را می‌توان ترکیبی از دو مدل همدمای لانگمویر و فرندلیچ دانست که با رابطه ۱۰ تعریف شده است.

$$q = q_m \frac{(bC_e)^{\frac{1}{n}}}{1 + (bC_e)^{\frac{1}{n}}} \quad (10)$$

که در آن، q_m بیشینه جذب، b ثابت از نوع ثابت لانگمویر و n فاکتور عدم تجانس است که از برازش داده‌های آزمایشگاهی با این رابطه حاصل خواهند شد. مقادیر $n > 1$ نشان‌دهنده ناهمگنی سطح جاذب بوده در صورتی که مقادیر مساوی یک، نشان‌دهنده همگنی سطوح فعال ماده جاذب و تبدیل این معادله به معادله لانگمویر می‌باشد.

برای بررسی تأثیر pH بر فرایند جذب رنگزا، مقدار pH در بازه‌ای از ۲ تا ۱۰ تغییر داده شد، در حالی که غلظت اولیه رنگزا برابر با ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، مقدار جاذب (کربن فعال) برابر با ۰/۱ گرم در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول، و دمای جذب در ۴۵ درجه سانتی‌گراد ثابت نگه داشته شد. مقدار pH محلول‌ها با استفاده از pH متر اندازه‌گیری شد. در مطالعات جذب، تعیین زمان تماس موردنیاز برای رسیدن به تعادل جذب، گامی ضروری برای بررسی ایزوترم‌های تعادل و تحلیل سینتیک فرایند به‌شمار می‌رود. بر همین اساس، تأثیر زمان تماس بر میزان جذب رنگزا بررسی شد. برای این منظور، زمان تماس در بازه‌ای از ۱ تا ۸۰ دقیقه تغییر داده شد، در حالی که مقدار pH حدود ۲، دمای جذب ۲۵ درجه سانتی‌گراد، و غلظت اولیه رنگزا ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر ثابت نگه داشته شد.

برای تعیین غلظت باقی‌مانده DR167، میزان جذب نوری محلول رنگزای جذب نشده با استفاده از طیف‌سنج UV-Vis در طول موج برابر با ۴۶۴ نانومتر اندازه‌گیری شد. مقدار رنگزای جذب شده توسط جاذب با استفاده از رابطه ۵ محاسبه شد.

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{w} * V \quad (5)$$

که در آن، q_e ظرفیت جذب رنگزای جاذب (میلی‌گرم بر گرم)، C_0 غلظت اولیه رنگزا (میلی‌گرم بر لیتر) و C_e غلظت باقی‌مانده رنگزا (میلی‌گرم بر لیتر)، m مقدار جاذب (گرم) و V حجم محلول (لیتر) است.

همچنین درصد حذف رنگزا (R %)، از رابطه ۶ محاسبه می‌شود.

$$\%R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100 \quad (6)$$

در این رابطه R بازده حذف رنگزا (برحسب درصد)، C_0 غلظت اولیه رنگزا (میلی‌گرم بر لیتر) و C_e غلظت باقی‌مانده رنگزا (میلی‌گرم بر لیتر) است.

۴-۲- ایزوترم‌های جذب سطحی

رابطه بین داده‌های تعادلی، که اغلب با نام ایزوترم‌های جذب شناخته می‌شوند، مبنای اولیه برای طراحی سیستم‌های جذب هستند. ایزوترم جذب نشان می‌دهد که در حالت تعادل چگونه مولکول‌های مایع بین فاز جامد و فاز مایع توزیع می‌شوند. یک گام اساسی برای یافتن مدلی مناسب که می‌تواند برای اهداف طراحی استفاده شود، تجزیه و تحلیل داده‌های ایزوترم تجربی با برازش آنها با مدل‌های همدمای مختلف است. برخی از ایزوترم‌های شناخته‌شده مانند معادلات لانگمویر، فرندلیچ و سیپس برای مطالعه جذب رنگ بر روی سطح جاذب سنتز شده مورد استفاده قرار گرفتند. ایزوترم لانگمویر فرض می‌کند که

۵-۲- سینتیک جذب

مطالعات سینتیکی در جذب رنگ برای توضیح سرعت جذب رنگ، فرایند انتشار و همچنین سازوکار جذب، که می‌تواند نشان دهد ماده جذب‌شونده به صورت فیزیکی یا شیمیایی روی سطح جاذب جذب می‌شود، مهم هستند. به منظور بررسی سازوکار جذب، مطالعات سینتیکی مختلفی مانند مدل‌های شبه درجه اول و شبه درجه دوم مورد استفاده قرار گرفت. معادله شبه درجه اول یک مدل سینتیکی پرکاربرد برای تحلیل داده‌های سیستم‌های جذب است که نشان دهنده حاکم بودن برهم‌کنشی ضعیف بین یون‌های جذب‌شونده و جاذب است که فرم غیرخطی آن به صورت رابطه ۱۱ تعریف می‌شود:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (11)$$

در این رابطه، q_e و q_t به ترتیب ظرفیت جذب (mg/g) در زمان t (min) و در زمان تعادل و k_1 (1/min) میزان ثابت سرعت معادله شبه درجه یک است.

مدل شبه درجه دوم بر مبنای فرض برهم‌کنشی قوی‌تر بین یون‌های جذب‌شونده و جاذب استوار است و به صورت رابطه ۱۲ تعریف می‌شود.

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2}{1 + k_2 q_e t} t \quad (12)$$

آن چنان که قبل‌تر هم عنوان شد، q_e و q_t به ترتیب ظرفیت جذب (mg/g) در زمان t (min) و در زمان تعادل و k_2 میزان ثابت سرعت تعادلی سینتیک درجه دوم (g/mg.min) است.

۶-۲- مطالعات ترمودینامیکی

گرمای ایزواستریک جذب (ΔH_{sta}) به تغییرات گرما در فرایند جذب مولکول رنگزا بر روی سطح جامد در مقدار ثابتی از رنگزای جذب شده اشاره دارد. این مفهوم، معیاری از قدرت و ماهیت برهم‌کنش‌های بین رنگزا و جاذب ارائه می‌دهد و به صورت معادله کلایزوس-کلاپیرون (رابطه ۱۳)، تعریف می‌شود.

$$\Delta H_{st} = R \left[\frac{d \ln C_e}{d(1/T)} \right]_q \quad (13)$$

عوامل ترمودینامیکی، مانند تغییر انرژی آزاد گیبس (ΔG)، آنتالپی استاندارد (ΔH) و آنتروپی استاندارد (ΔS)، را می‌توان با استفاده از روابط ۱۷-۱۴ محاسبه کرد.

$$\Delta G = -RT \ln(K_d) \quad (14)$$

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (15)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (16)$$

$$\ln(K_d) = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (17)$$

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصات ساختاری جاذب

۳-۱-۱- آزمون تقریبی و عنصری

نتایج آزمون‌های نهایی و تقریبی انجام‌شده بر روی ماده اولیه (پوست گردو) و کربن فعال سنتز شده در جدول ۱ ارائه شده است. همان‌طور که داده‌ها نشان می‌دهند، پوست گردو دارای محتوای بالای کربن و مواد فرار همراه با مقدار نسبتاً کم خاکستر است. این ترکیب نشان‌دهنده مناسب بودن این پیش‌ساز طبیعی برای تهیه کربن فعال می‌باشد. پس از انجام فرایند کربن شدن و فعال‌سازی، محتوای کربن جاذب نهایی به میزان قابل‌توجهی افزایش یافته است. این افزایش، به همراه کاهش قابل‌ملاحظه در میزان مواد فرار و رطوبت، بیانگر تکامل ساختاری ماده و حذف مؤثر ترکیبات آلی سبک طی فرایند حرارتی است. همچنین، کاهش میزان اکسیژن نیز عمدتاً ناشی از حذف گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار در طول کربن شدن و ایجاد ساختار کربنی پایدارتر می‌باشد.

جدول ۱: آزمون تقریبی و نهایی پوست گردو و جاذب سنتز شده از آن.

Table 1: Ultimate and proximate analysis of walnut shell and prepared adsorbent.

Sample	Ultimate analysis(%wt)					Proximate analysis (%wt)			
	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	*Oxygen	Moisture	Volatile matter	Ash	*Fixed carbon
walnut shell	42.83	6.05	1.73	0.18	49.21	6.18	64.79	2.38	26.65
AC	84.12	2.54	0.56	0.00	12.78	4.34	24.78	3.45	67.43

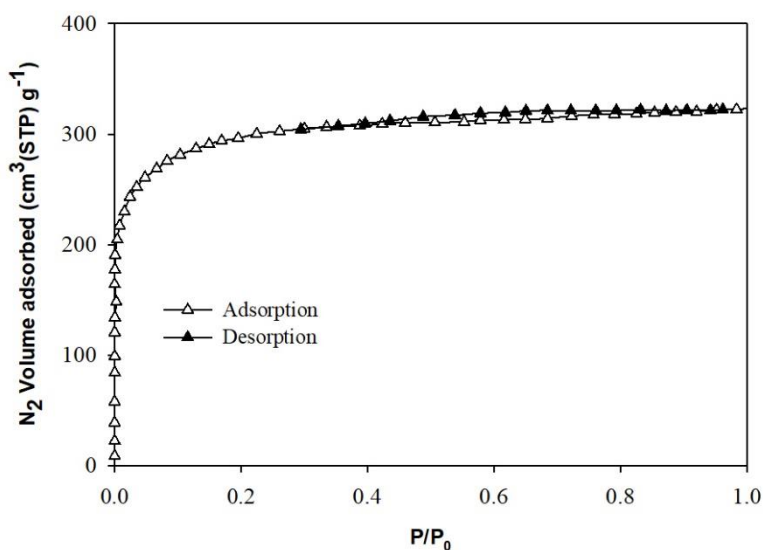
* Calculated by difference

اگرچه ساختار غالب کربن فعال از میکرو حفره‌ها تشکیل شده است، وجود مقدار محدودی مزو حفره نیز می‌تواند انتقال مولکول‌های جذب‌شونده به درون شبکه متخلخل را تسهیل کرده و موجب افزایش کارایی فرایند جذب گردد. تحلیل توزیع اندازه حفره‌ها نشان می‌دهد که کربن فعال سنتز شده، ضمن برخورداری از سطح ویژه بالا، ظرفیت جذب مناسبی برای حذف آلاینده‌ها دارد. این خصوصیات، همراه با حضور اندک مزو حفره‌ها، استفاده از این ماده را در فرایندهای تصفیه محیط‌زیست مؤثر می‌سازد. ویژگی‌های ساختاری حاذب تهیه‌شده در جدول ۲ گزارش شده‌اند.

از سوی دیگر، مقادیر عناصر هیدروژن و نیتروژن به ترتیب پس از فرایند کربن شدن در کربن فعال کاهش یافته‌اند. این روند نشان‌دهنده تخریب یا حذف ترکیبات آلی حاوی این عناصر در طی فرایند حرارتی است. به‌ویژه کاهش نیتروژن حاکی از آن است که گروه‌های نیتروژن‌دار، نظیر پروتئین‌ها یا آمین‌ها، در طول کربن شدن تجزیه شده‌اند. نکته قابل توجه دیگر، افزایش میزان خاکستر در کربن فعال است، که ممکن است به تمرکز نسبی مواد معدنی غیرآلی پس از حذف مواد آلی مرتبط باشد. همچنین، افزایش قابل توجه در کربن ثابت مؤید ساختار پایدارتر و ظرفیت بیشتر برای کاربردهای جذب می‌باشد.

٣-١-٢-آزمون BET

ایزوترم‌های جذب/ واجذب نیتروژن (N_2) در شکل ۲ نشان داده شده است. ایزوترم جذب جاذب کربن فعال سنتز شده مطابق با طبقه‌بندی IUPAC از نوع I است، که به دلیل جذب بالای نیتروژن در ناحیه فشار پایین، نشان‌دهنده آن است که این جاذب عمدتاً دارای میکروحفره بوده و مقدار کمی مزو حفره دارد. در فشارهای نسبی پایین این ایزوترم، جذب نیتروژن با افزایش فشار به‌طور ناگهانی افزایش می‌یابد که به علت پرشدن میکروحفره‌هاست. در ناحیه فشارهای بالاتر، پرشدن حفره‌های جاذب رخ می‌دهد که باعث می‌شود میزان جذب به یک مقدار ثابت برسد. توزیع قطر



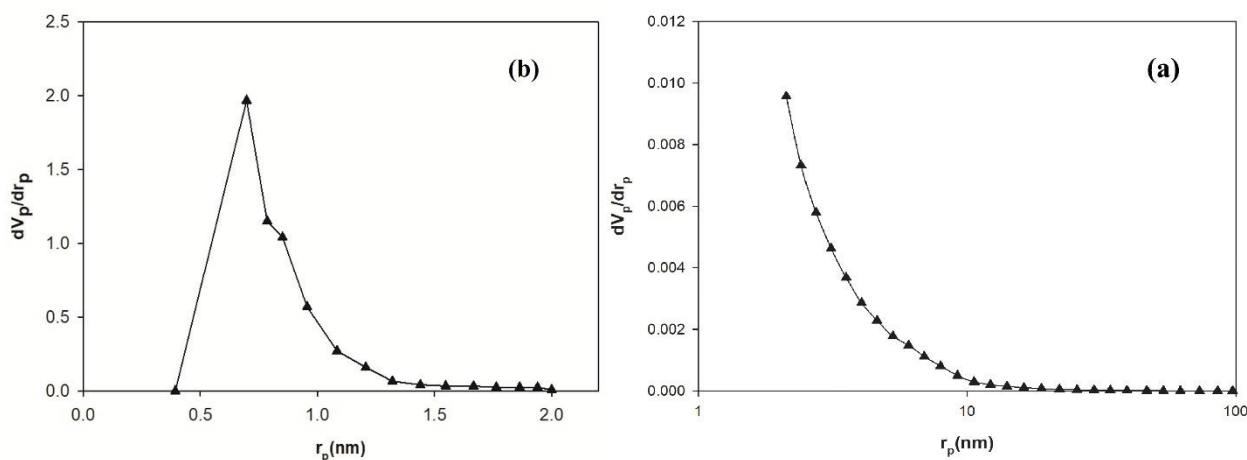
شکل ۲: ایزوترم جذب- واجذب گاز نیتروژن برای کربن فعال سنتز شده.

Figure 2: Nitrogen adsorption–desorption isotherm of the synthesized activated carbon.

جدول ۲: ویژگی‌های ساختاری نمونه کربن فعال آماده‌شده.

Table 2: Textural Properties of the Prepared Activated Carbon Sample

Sample	S _{BET} (m ² /g)	V _{mic} (cm ³ /g)	V _{mes} (cm ³ /g)	V _{total} (cm ³ /g)	D _p (nm)
AC	1189	0.54	0.09	0.63	1.82



شکل ۳: توزیع اندازه مزوحفره و میکرو حفره به دست آمده از نمودار (a) BJH و (b) MR در کربن فعال.

Figure 3: a) Mesopore and b) micropore size distributions of walnut shell-based AC obtained by BJH and MP.

بررسی تأثیر pH بر فرایند جذب نه تنها در تعیین شرایط عملیاتی بهینه کاربرد دارد، بلکه می‌تواند در درک مکانیزم جذب نیز مفید واقع شود.

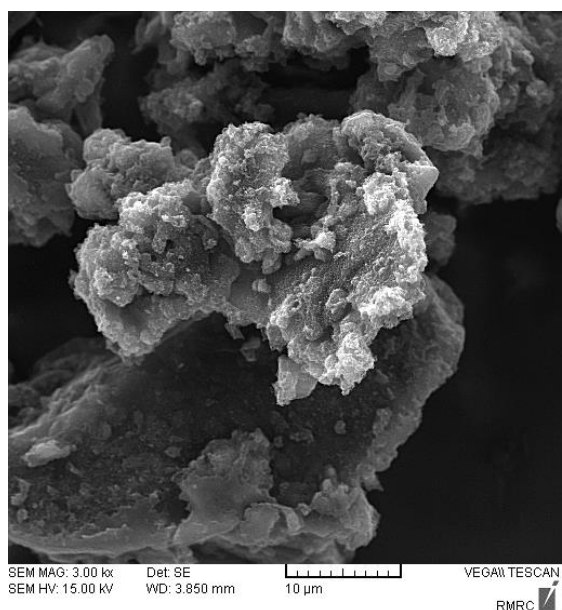
SEM ۳-۱-۳-آزمون

همان‌طور که در تصویر ۴ مربوط به SEM جاذب سنتز شده مشخص است سطح خارجی کربن فعال کانال‌ها و سطح متخلخل زیادی را نشان می‌دهد که نشان‌دهنده مساحت سطح نسبتاً بالای آن است. این مشاهده توسط آزمون مساحت سطح BET مربوط به جاذب سنتز شده نیز تأیید شد. این ساختار متخلخل احتمالاً به نقش فسفریک اسید در فرایند فعال‌سازی نسبت داده می‌شود. فسفریک اسید به‌عنوان یک کاتالیزور اسیدی عمل کرده و با تسهیل شکستن پیوندها، واکنش‌های حلقه‌زایی و تراکم را برای ایجاد پیوندهای عرضی تحریک می‌کند. همچنین، این اسید با ترکیبات آلی وارد واکنش شده و پل‌های فسفات و پلی‌فسفات ایجاد می‌کند که موجب اتصال و پیوند عرضی قطعات زیست‌پلیمری می‌شوند. این فرایندها در نهایت به ایجاد ساختار متخلخل مشاهده‌شده منجر می‌شوند.

٣-٢. مطالعات جذب

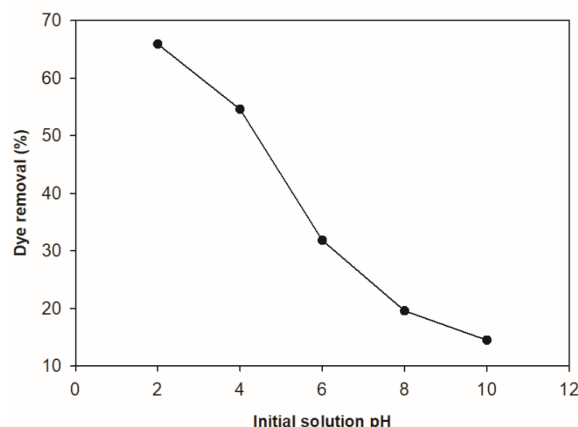
۳-۲-۱- تأثیر pH اولیه محلول بر فرایند جذب

pH اولیه محلول رنگ نقش تعیین‌کننده‌ای در کارایی جذب رنگ دارد، زیرا مستقیماً بر ویژگی‌های سطحی جاذب و همچنین حالت یونی‌اسیون یا تفکیک مولکول‌های رنگ تأثیر می‌گذارد. از این رو،



شکل ۴: تصویر SEM مربوط به جاذب تهیه شده.

Figure 4: SEM image of prepared activated carbon.



شکل ۵: تأثیر pH اولیه محلول بر حذف رنگزای DR167 (زمان تماس: ۱ ساعت، غلظت اولیه رنگزا: ۵۰ میلی گرم بر لیتر، و دما: ۴۵ درجه سلسیوس).

Figure 5: Effect of the initial solution pH on the removal of DR167 dye (contact time: 1 h, initial dye concentration: 50 mg L⁻¹, and temperature: 45°C).

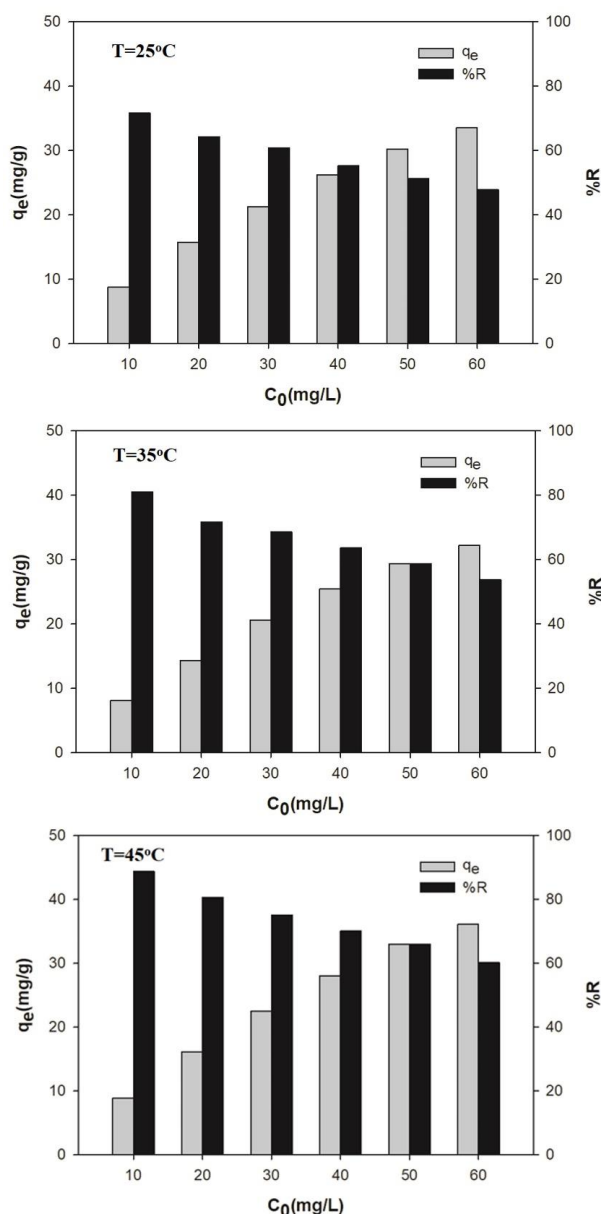
۳-۲-۲- تعیین زمان تماس

همان طور که پیش تر ذکر شد، تعیین زمان تماس مورد نیاز برای رسیدن به تعادل جذب، برای مطالعه تعادل و سینتیک جذب در کربن فعال در شرایط شبیه سازی شده، امری ضروری است. برای این منظور، مقدار ۰/۱ گرم از کربن فعال به ۱۰۰ میلی لیتر محلول DR167 با غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر و pH برابر ۲ اضافه شد. آزمایش جذب سطحی به مدت ۸۰ دقیقه انجام و نتایج در شکل ۶ ارائه شده است. مقدار DR167 جذب شده (q_t) در طی ۵۰ دقیقه ابتدایی به طور سریع افزایش یافت و سپس به مقدار ثابتی رسید. این روند نشان می دهد که نرخ جذب اولیه به دلیل وجود تعداد زیاد جایگاه های فعال روی سطح کربن فعال بالا بوده و سپس با اشباع شدن این جایگاه ها، نرخ افزایش آهسته تر شده و در نهایت در حدود ۶۰ دقیقه به تعادل رسیده است. پس از حدود ۶۰ دقیقه، نرخ جذب به تدریج کاهش یافت، که نشان دهنده رسیدن سیستم به حالت تعادل است. در این مرحله، فرایند واجذب و جذب مجدد مولکول های DR167 بر روی سطح کربن متخلخل به حالت تعادل پویا رسید. مدت زمانی که برای رسیدن به این حالت نیاز است، زمان تعادل نامیده می شود که به طور معمول برای ارزیابی میزان تمایل جذب شونده به ماده جاذب استفاده می شود. بنابراین می توان این زمان را به عنوان زمان تماس بهینه برای جذب DR167 بر روی کربن های فعال تهیه شده در نظر گرفت. زمان تماس یکی از عوامل مهم در فرایند جذب است و بهینه سازی آن برای توسعه روش های جذب مقرون به صرفه ضروری می باشد (۳۹، ۴۰).

در این مطالعه، جذب رنگزای دیسپرس قرمز ۱۶۷ بر روی کربن فعال در بازه pH بین ۲ تا ۱۰ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل در شکل ۵ نشان می دهد که با افزایش pH، کارایی حذف رنگزا به طور قابل توجهی کاهش می یابد. در pH پایین، گروه های عاملی سطح کربن فعال، از جمله گروه های هیدروکسیل (-OH) و کربوکسیل (-COOH)، تحت تأثیر یون های H⁺ پروتونه می شوند. این پروتون دار شدن باعث افزایش بار مثبت نسبی یا کاهش بار منفی سطح جاذب می شود، که تمایل مولکول های رنگزا به تشکیل پیوندهای هیدروژنی با گروه های عاملی پروتون دار را افزایش می دهد. زیرا گروه های سطحی مانند -OH و -COOH پس از پروتونه شدن می توانند با گروه های قطبی مولکول رنگزا پیوند هیدروژنی برقرار کنند. همچنین، در محیط اسیدی، رنگزای دیسپرس به دلیل حلالیت کم و ماهیت هیدروفوبیک خود، به صورت مولکول های منفرد پراکنده شده و به راحتی وارد میکرو حفره های کربن فعال می شود، که این امر ظرفیت جذب را بهبود می بخشد. در مقابل، در محیط قلیایی، گروه های عاملی سطح کربن فعال پروتون زدایی شده و بار منفی سطح افزایش می یابد. حضور یون های OH⁻ در غلظت بالا با مولکول های رنگزا برای اشغال جایگاه های جذب رقابت می کند و امکان تشکیل پیوندهای هیدروژنی را کاهش می دهد. علاوه بر این، رنگزای دیسپرس در شرایط قلیایی تمایل بیشتری به تجمع و تشکیل خوشه های بزرگ تر دارد، که ورود آن ها به میکرو حفره های جاذب را محدود می کند. این عوامل به صورت هم زمان باعث کاهش بازدهی جذب در pH قلیایی می شوند. بنابراین برهم کنش های هیدروفوبیک و نیروهای واندروالسی نیز در کنار پیوندهای هیدروژنی، نقش مهمی در جذب این رنگزای غیریونی ایفا می کنند (۳۶-۳۹). بنابراین، بالاترین بازده حذف در pH پایین حاصل شده و با افزایش pH کارایی جذب به طور محسوسی کاهش می یابد. بنابراین با توجه به نتایج به دست آمده pH برابر ۲ برای آزمایشات جذب در نظر گرفته شد. لازم به ذکر است که برهم کنش های آب گریز نیز یکی از سازوکارهای مؤثر در جذب رنگزاهای غیر یونی مانند دیسپرس است. این رنگزاها به دلیل حلالیت کم در آب، تمایل بیشتری به جذب در فاز جامد دارند و بنابراین با سطح جاذب برهم کنش قوی تری نشان می دهند. علاوه بر این، جاذب در محدوده pH ملایم تر (۴-۶) نیز عملکرد خوبی در حذف از خود نشان داده است، که نشان دهنده قابلیت استفاده عملی آن در شرایط نزدیک به خنثی و کاربرد آن در فرایندهای صنعتی است. در چنین شرایطی می توان با تنظیم پارامترهایی مانند مقدار جاذب، زمان تماس یا دما، بازده جذب را به سطح مطلوب برای کاربردهای صنعتی رساند.

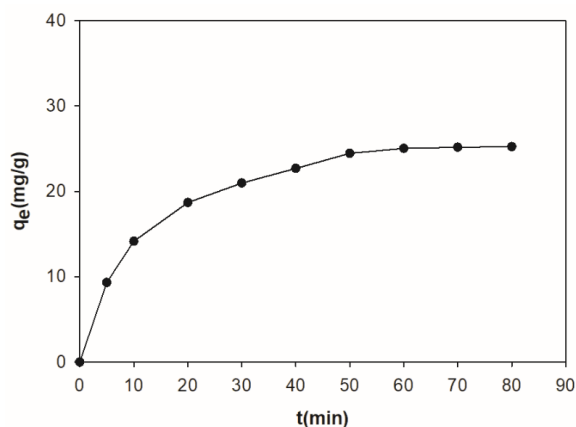
1. Hydrophobic

تمامی مکان‌های فعال اشباع شده و مولکول‌های اضافی در محلول باقی می‌مانند. بنابراین، در شرایط غلظت پایین‌تر، جذب به صورت کامل‌تر و با بازده بالاتری انجام می‌شود، در حالی که در غلظت‌های بالا به دلیل محدودیت سطح جاذب، بخشی از مولکول‌های رنگزا بدون جذب باقی می‌مانند (۴۳، ۴۴).



شکل ۷: اثر غلظت اولیه محلول بر ظرفیت جذب تعادلی جاذب و درصد حذف رنگزا در دماهای مختلف.

Figure 7: The effect of initial solution concentration on the equilibrium adsorption capacity of the adsorbent and the percentage of dye removal at different temperatures.



شکل ۶: تأثیر زمان تماس بر جذب سطحی DR167 روی نمونه آماده شده در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، pH=۲ و $C_0=50$ mg/g.

Figure 6: Effect of contact time on the adsorptive uptake of DR167 onto prepared sample at 25 °C, pH=2, and $C_0=50$ mg/g.

۳-۲-۳- تأثیر غلظت اولیه رنگزا بر فرایند جذب سطحی

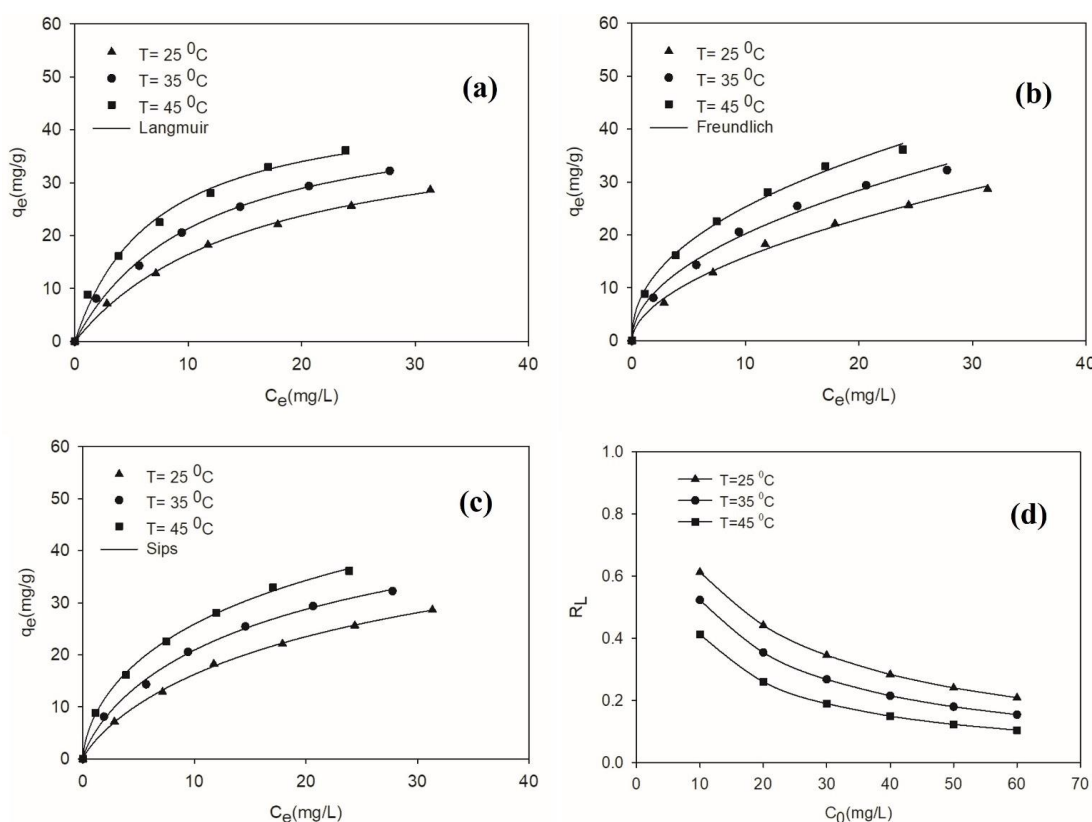
یکی از عوامل مهم و تأثیرگذار در فرایند جذب سطحی، غلظت اولیه رنگزا در محلول است. عملکرد جاذب در حذف رنگزا به شدت تحت تأثیر این عامل قرار دارد، به گونه‌ای که با تغییر در غلظت اولیه، ظرفیت و بازدهی جذب نیز به طور محسوسی تغییر می‌کند. این وابستگی عمدتاً به دلیل نقش مؤثر غلظت اولیه در ایجاد نیروی محرکه برای انتقال جرم است. در واقع، افزایش غلظت اولیه باعث افزایش گرادیان غلظت بین فاز محلول و سطح جاذب شده و به دنبال آن، نرخ انتقال یون‌ها به سطح جاذب تسهیل می‌شود (۴۱، ۴۲). شکل ۷ تغییرات ظرفیت جذب تعادلی و درصد حذف رنگزای DR167 را نسبت به غلظت اولیه آن در دماهای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد. مطابق با داده‌های تجربی، با افزایش غلظت اولیه رنگزا، ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. این امر به ویژه در غلظت‌های بالا، ناشی از فراهم شدن تعداد بیشتری از مولکول‌های رنگزا برای اشغال مکان‌های فعال جاذب است. در این شرایط، مولکول‌های رنگزا علاوه بر سطح خارجی، به درون ساختار متخلخل جاذب نیز نفوذ کرده و فرایند جذب عمیق‌تری را رقم می‌زنند. چنین افزایشی در ظرفیت جذب با افزایش اشباع جاذب تا رسیدن به حالت تعادل همراه است. در غلظت‌های پایین، به دلیل نسبت پایین مولکول‌های رنگزا به مکان‌های فعال جاذب، امکان تشکیل پوشش تک‌لایه‌ای بر سطح جاذب فراهم است که منجر به جذب سریع‌تر و مؤثرتر می‌شود. اما از آنجا که بخش قابل توجهی از سطح جاذب اشغال نشده باقی می‌ماند، ظرفیت کل جذب در این شرایط پایین‌تر است. از سوی دیگر، با افزایش غلظت اولیه، درصد حذف کاهش می‌یابد. این کاهش بازدهی به دلیل افزایش نسبت مولکول‌های رنگزا به مکان‌های جذب فعال است؛ به گونه‌ای که در غلظت‌های بالا،

با اشباع تدریجی سطح جاذب و کاهش مکان‌های آزاد، نرخ افزایش جذب کاهش یافته و نمودار به حالت تقریباً پایدار نزدیک می‌شود. یافته‌ها همچنین نشان می‌دهند که با افزایش دما از ۲۵ به ۴۵ درجه سانتی‌گراد، ظرفیت جذب رنگزا افزایش یافته است. این رفتار دمایی بیانگر گرماگیر بودن فرایند جذب است. در واقع، دمای بالاتر موجب تحرک بیشتر مولکول‌های رنگزا، افزایش نفوذپذیری در منافذ جاذب، افزایش انرژی برهم‌کنش بین جاذب و جذب‌شونده بوده و تسهیل در غلبه بر موانع انرژی فعال‌سازی جذب می‌گردد. بنابراین، افزایش دما موجب افزایش کارایی جذب DR167 شده است. از سوی دیگر، با بالا رفتن غلظت اولیه رنگزا در محلول، تعداد بیشتری از مولکول‌های رنگزا قادر به برخورد با مکان‌های فعال جاذب بوده و در نتیجه میزان جذب نهایی افزایش می‌یابد. این امر بیانگر نقش مهم غلظت اولیه در افزایش نرخ و مقدار جذب در مراحل اولیه فرایند است. نتایج به دست آمده از جذب رنگزا در غلظت‌های نهایی گوناگون در شکل ۸(a-c) آورده شده است.

براساس نتایج به‌دست‌آمده، حداکثر ظرفیت جذب در این مطالعه معادل ۳۶/۱۳ میلی‌گرم بر گرم در غلظت اولیه ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر و در دمای ۴۵ °C گزارش شد. همچنین، بیشینه درصد حذف برابر با ۸۸/۸ درصد برای غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر در همین دما به‌دست آمد. این نتایج مؤید آن هستند که طراحی بهینه سامانه‌های جذب، نیازمند در نظر گرفتن دقیق غلظت اولیه آلاینده‌ها است تا بتوان بین بازدهی حذف و ظرفیت جذب تعادل مناسبی برقرار کرد.

۴-۲-۳- بررسی تاثیر دما و مدل‌سازی فرایند جذب تعادلی بر روی کربن فعال

فرایند جذب رنگزا توسط کربن فعال سنتز شده در سه دمای مختلف ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتی‌گراد مورد ارزیابی قرار گرفت و در شکل ۸ نشان داده شده است. در غلظت‌های پایین، به دلیل فراوانی مکان‌های فعال و در دسترس برای جذب، شیب اولیه نمودار جذب تند بوده و میزان جذب به سرعت افزایش می‌یابد. اما در غلظت‌های بالاتر،



شکل ۸: برازش غیرخطی داده‌های تجربی جذب با استفاده از مدل‌های ایزوترم (a) لانگمویر، (b) فرندلیچ و (c) سیپس و (d) منحنی فاکتور بی‌بعد جداسازی رنگزا بر حسب غلظت اولیه در دماهای مختلف (d).

Figure 8: Nonlinear fitting of experimental adsorption data using the a) Langmuir, b) Freundlich, and c) Sips isotherm models, and d) the plot of the dimensionless separation factor (R_L) as a function of initial dye concentration at different temperatures.

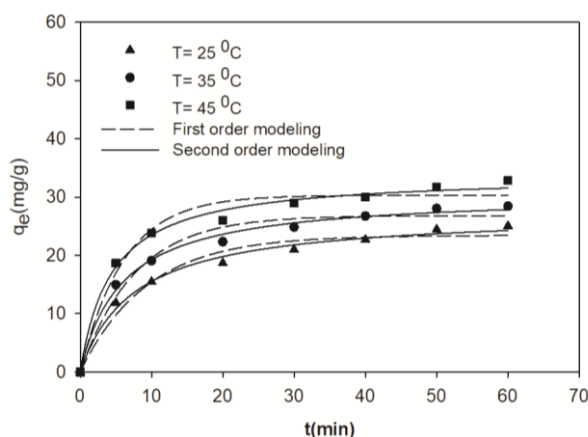
جدول ۳: ثابت‌های مدل‌های هم‌دمای جذب برای رنگزا توسط جاذب سنتز شده.

Table 3: Equilibrium model constants for dye adsorption by prepared activated carbon sample

T(°C)	Langmuir				Freundlich			Sips			
	q_m	K_L	R^2	R_L	K_F	n	R^2	q_m	b	n	R^2
25	42.615	0.063	0.9983	0.21-0.61	4.584	1.858	0.9962	55.373	0.035	1.209	0.9990
35	44.861	0.091	0.9961	0.15-0.52	6.502	2.031	0.9937	59.303	0.047	1.269	0.9980
45	46.004	0.142	0.9911	0.11-0.41	9.056	2.243	0.9968	84.940	0.056	1.598	0.9990

دما در هر دو مدل شبه‌مرتبه اول و دوم افزایش یافتند که نشان‌دهنده گرماگیر بودن فرایند جذب و تسریع واکنش‌های سطحی با افزایش انرژی جنبشی مولکول‌های رنگ است. این روند افزایشی سرعت جذب در دماهای بالاتر با نتایج ترمودینامیکی که در بخش بعدی آمده است هماهنگ بوده و نشان‌دهنده بهبود کارایی جذب در شرایط دمایی بالاتر است.

تطابق بهتر داده‌ها با مدل شبه‌مرتبه دوم نسبت به مدل شبه‌مرتبه اول، نشان می‌دهد که سرعت فرایند جذب بیشتر وابسته به واکنش‌های شیمیایی و برهم‌کنش‌های قوی سطحی تا انتقال جرم ساده یا جذب سطحی صرفاً فیزیکی است (۴۶، ۴۷). در نتیجه، می‌توان گفت جذب رنگزای دیسپرس بر روی کربن فعال فرایندی ترکیبی از واکنش‌های شیمیایی سطحی و برهم‌کنش‌های فیزیکی است که با افزایش دما، هم سرعت و هم ظرفیت جذب بهبود می‌یابد. این موضوع اهمیت ویژه‌ای در طراحی و بهینه‌سازی سیستم‌های تصفیه آب با استفاده از کربن فعال برای حذف رنگ‌ها و آلاینده‌های مشابه دارد.



شکل ۹: سینتیک جذب CH_4 و CO_2 توسط کربن فعال ساخته شده از پوست گردو در دماهای مختلف.

Figure 9: Kinetics of dye adsorption by walnut shell-based AC at different temperatures.

عوامل برآزش به‌دست‌آمده از مدل‌های ایزوترم جذب لانگمویر و فروندلیش در جدول ۳ ارائه شده‌اند. ضریب همبستگی (R^2) مربوط به مدل سیپس از دو مدل لانگمویر و فروندلیچ بالاتر است که این مسئله می‌تواند بیانگر وجود سطحی ناهمگن در ساختار کربن فعال باشد. همچنین، مقادیر q_{max} محاسبه‌شده از مدل سیپس، در تمامی نمونه‌ها بالاتر از مقادیر پیش‌بینی‌شده توسط مدل لانگمویر بوده است. افزایش مقادیر q_{max} با افزایش دما نشان می‌دهد که مکان‌های جذب به‌صورت یکنواخت بر سطح خارجی و منافذ داخلی ماده کربنی توزیع شده‌اند (۴۵). همچنین با افزایش دما، مقدار ثابت‌های لانگمویر (K_L) و فروندلیچ (K_f) افزایش یافتند که بر گرماگیر بودن فرایند جذب دلالت دارد. مقادیر ضریب بی‌بعد جداسازی (R_L) به دست آمده از ثابت لانگمویر همگی کمتر از یک بودند که نشان‌دهنده مطلوب بودن فرایند جذب رنگزا بر روی جاذب سنتز شده در شرایط بررسی‌شده است. شکل ۸ d وابستگی فاکتور بی‌بعد جداسازی رنگزا به غلظت اولیه محلول رنگی را در سه دما نشان می‌دهد. کاملاً واضح است که در دماهای بالاتر مقادیر این فاکتور در غلظت ثابت کمتر است که نشان‌دهنده مطلوب بودن فرایند جذب در دماهای بالاتر است. مشاهدات تجربی نیز درستی این ادعا را تصدیق می‌کنند.

۳-۵- بررسی سینتیک واکنش

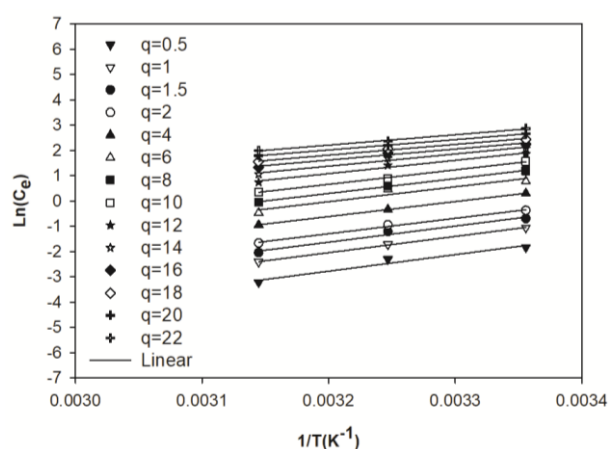
برای بررسی رفتار سینتیکی جذب رنگزای دیسپرس قرمز ۱۶۷ بر روی کربن فعال، از برآزش غیرخطی مدل‌های سینتیکی شبه‌مرتبه اول و شبه‌مرتبه دوم استفاده شد (شکل ۹). عوامل به‌دست‌آمده برای این دو مدل سینتیکی در جدول ۴ ارائه شده‌اند. نتایج نشان داد که مدل شبه‌مرتبه دوم بهترین برآزش را با داده‌های تجربی دارد، به‌طوری که ضرایب همبستگی بسیار بالا ($R^2 > 0.99$) و نزدیکی مقادیر جذب تجربی و محاسبه‌شده (q_e) این موضوع را تأیید می‌کند. این امر بیانگر غالب بودن سازوکار جذب شیمیایی است، زیرا مدل شبه‌مرتبه دوم معمولاً برای فرایندهایی که تحت تأثیر واکنش‌های شیمیایی سطحی قرار دارند مناسب‌تر است. همچنین، با افزایش دما از ۲۵ به ۴۵ درجه سانتی‌گراد، ظرفیت جذب و ثابت‌های K_1 و K_2 با

جدول ۴: عوامل سینتیکی مدل‌های مختلف سینتیک جذب سطحی.

Table 4: Kinetic parameters of the different adsorption kinetics models.

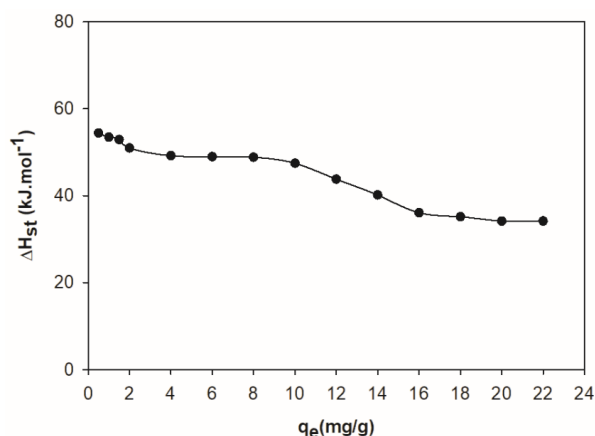
T(°C)	q _e (exp)	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
		K ₁ *10 ²	q _e (cal)	R ²	K ₂ *10 ²	q _e (cal)	R ²
25	25.62	10.74	23.43	0.9692	0.48	27.32	0.9914
35	29.36	13.04	26.81	0.9727	0.55	30.57	0.9939
45	32.96	16.40	30.32	0.9718	0.67	33.86	0.9924

به‌دست‌آمده، فرایند جذب با این جاذب سنتز شده، یک فرایند جذب فیزیکی - شیمیایی و نه جذب صرفاً فیزیکی یا شیمیایی است.



شکل ۱۰: محاسبه گرمای ایزواستریک جذب رنگزا بر روی جاذب کربن فعال در پوشش‌های سطحی متفاوت.

Figure 10: Calculation of the isosteric heat of dye adsorption onto activated carbon adsorbent with different surface coatings.



شکل ۱۱: میزان گرمای جذب ایزواستریک محاسبه شده از معادله کلایپوس-کلاپیرون به صورت تابعی از مقدار جذب رنگزا بر روی کربن فعال سنتز شده.

Figure 11: The isosteric heat of adsorption calculated from the Clausius-Clapeyron equation as a function of dye uptake on the synthesized activated carbon.

۳-۲-۶- مطالعات ترمودینامیکی

مقادیر گرمای ایزواستریک جذب از تحلیل شیب منحنی‌های $\ln P$ مقابل $1/T$ در شرایط جذب ثابت به‌دست آمدند (شکل ۱۰). وجود شیب‌های مثبت در این نمودارها به‌روشنی نشان‌دهنده ماهیت گرماگیر فرایند جذب رنگزا توسط کربن فعال سنتز شده است. در واقع، افزایش دما باعث تقویت تعامل میان جاذب و ماده جذب‌شونده شده و کارایی جذب را بهبود می‌بخشد.

شکل ۱۱ تغییرات گرمای ایزواستریک را به‌عنوان تابعی از میزان ماده جذب‌شده نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که در مقادیر جذب پایین، گرمای جذب مقدار بیشتری دارد و در سطوح بالاتر از جذب، این مقدار روند کندتری به خود می‌گیرد. این رفتار می‌تواند ناشی از اشغال تدریجی مکان‌های فعال با انرژی‌های متفاوت روی سطح جاذب باشد و نشان از ناهمگنی انرژی سطحی جاذب دارد. به‌عبارتی، مکان‌های با انرژی بالاتر در مراحل اولیه جذب فعال می‌شوند و در مراحل بعدی، مکان‌های کم‌انرژی‌تر وارد واکنش می‌شوند. با افزایش میزان رنگزای جذب‌شده، مقدار گرمای واکنش تغییر محسوسی ندارد و در محدوده‌ای نسبتاً ثابت باقی می‌ماند. این ثبات در گرمای جذب بیانگر آن است که سطح کربن فعال از نظر توزیع انرژی جذب، ساختاری نسبتاً یکنواخت دارد و مولکول‌های رنگزا در تمامی مراحل جذب با مکان‌هایی دارای انرژی مشابه برهم‌کنش می‌کنند. چنین رفتاری به وجود مکان‌های فعال یکنواخت و هم‌ارز بر سطح جاذب اشاره دارد که باعث می‌شود حتی با افزایش بار سطحی، تغییر محسوسی در انرژی جذب رخ ندهد. برای جذب فیزیکی مطلق، مقادیر ΔH کمتر از ۴۰ کیلوژول بر مول است، در حالی که برای گرمای جذب بالاتر از ۶۰ کیلوژول بر مول، جذب شیمیایی مطلق (جذب قوی) غالب است. برای جاذب سنتز شده، در ابتدای فرایند جذب به دلیل برهم‌کنش‌های قوی‌تر (پیوندهای هیدروژنی و برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$) با مکان‌های پرانرژی سطح کربن فعال، مقادیر بالاتری از گرمای ایزواستریک به‌دست آمده است. با افزایش بار سطحی، مقادیر گرمای ایزواستریک کاهش یافت که این موضوع به اشغال مکان‌های اشغال مکان‌های کم‌انرژی‌تر و تعاملات بین مولکول‌های جذب‌شده رنگزا در پوشش سطحی بالاتر نسبت داده می‌شود. بنابراین، براساس نتایج

نوع جذب معمولاً در جاذب‌هایی با سطح ناهمگن و دارای گروه‌های عاملی فعال مشاهده می‌شود.

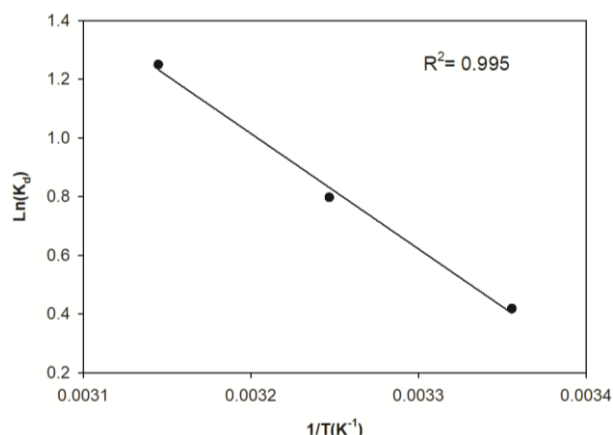
۳-۲-۷- مقایسه با کارهای پیشین

به منظور روشن‌تر شدن جایگاه عملکردی کربن فعال سنتز شده از پوست گردو، ظرفیت جذب به‌دست‌آمده در این پژوهش با نتایج گزارش شده از سایر جاذب‌های کربنی و معدنی در حذف رنگزاهای دیسپرس مقایسه شد (جدول ۶). براساس جدول ۶، مشخص است که ظرفیت جذب و بازده حذف جاذب این مطالعه در محدوده برخی از جاذب‌های گزارش شده قرار دارد. هرچند برخی رزین‌های پلیمری یا مواد معدنی اصلاح شده ظرفیت بالاتری نشان داده‌اند، اما پیچیدگی سنتز و هزینه بالای تولید آن‌ها، استفاده عملی را محدود می‌سازد. در مقابل، کربن فعال تهیه شده از پوست گردو با وجود تفاوت در نوع رنگزا و شرایط عملیاتی، توانسته است بازده حذف قابل‌قبولی برای رنگزای دیسپرس قرمز ۱۶۷ ارائه دهد. این امر نشان می‌دهد که استفاده از جاذب‌های کم‌هزینه و زیست‌پایه می‌تواند راهکاری عملی و پایدار برای حذف رنگزاهای دیسپرس باشد. لازم به ذکر است که تفاوت‌های مشاهده شده در کارایی جاذب‌ها در مطالعات مختلف به ترکیب پیچیده‌ای از ویژگی‌های رنگزا، روش آماده‌سازی جاذب، و شرایط آزمایش نسبت داده می‌شود.

جدول ۵: پارامترهای ترمودینامیکی جذب رنگزا با کربن فعال.

Table 5: Thermodynamic parameters of dye adsorption onto activated carbon.

R ²	ΔS (J/mol.K)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	K _d	T (°C)
0.995	113.079	32.700	-1.03739	1.52	25
			-2.04219	2.22	35
			-3.30456	3.49	45



شکل ۱۲: منحنی $\ln K_d$ بر حسب $1/T$.

Figure 12: Plot of $\ln K_d$ versus $1/T$.

جذب رنگزای دیسپرس قرمز ۱۶۷، به‌عنوان یک رنگزای غیریونی، به دلیل ماهیت هیدروفوبیک و پراکندگی کلوئیدی در محلول آبی، عمدتاً از طریق برهم‌کنش‌های غیرالکترواستاتیکی شامل نیروهای هیدروفوبیک، واندروالسی، پیوندهای هیدروژنی، و برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ انجام می‌شود. سطح کربن فعال شامل گروه‌های عاملی قطبی و واکنش‌پذیر مانند هیدروکسیل، کربونیل، و کربوکسیل است که در pH پایین پروتون‌دار شده و پیوندهای هیدروژنی با گروه‌های قطبی محدود در ساختار رنگزا تشکیل می‌دهند. همچنین به دلیل وجود حلقه‌های آروماتیک و امکان برقراری تعاملات $\pi-\pi$ با ساختارهای گرافیتی یا صفحات کربن، موجب تشکیل پیوندهای نیمه‌شیمیایی می‌شود که انرژی جذب را افزایش می‌دهد. علاوه بر این، آزادسازی مولکول‌های آب ساختاری از سطح کربن و بازآرایی گروه‌های عاملی سطحی در فرایند جذب باعث افزایش بی‌نظمی و تسهیل ایجاد پیوندهای ضعیف شیمیایی می‌گردد. ناهمگنی سطح کربن فعال نیز باعث می‌شود که در ابتدا جذب روی مکان‌های پرانرژی‌تر و واکنش‌پذیرتر با ماهیت شیمیایی ضعیف انجام شود و سپس مکان‌های کم‌انرژی‌تر با جذب بیشتر فیزیکی اشغال شوند. به این ترتیب، مقادیر گرمای جذب که در بازه‌ای بین جذب فیزیکی و شیمیایی قرار دارند، تأییدی بر سازوکار ترکیبی و فیزیکی - شیمیایی بودن جذب رنگزای دیسپرس روی کربن فعال است (۴۹، ۴۸).

در مرحله بعد، با استفاده از رابطه وانت‌هوف، مقادیر ΔH و ΔS از داده‌های ترمودینامیکی استخراج شدند (شکل ۱۲ و جدول ۵). مقدار مثبت ΔH تأیید می‌کند که جذب نیازمند انرژی ورودی از محیط است و در دماهای بالاتر کارآمدتر عمل می‌کند. همچنین، ΔS مثبت به‌وضوح نشان می‌دهد که در طول فرایند، میزان بی‌نظمی در فصل مشترک جامد-مایع افزایش می‌یابد. این افزایش می‌تواند نتیجه آزادسازی مولکول‌های آب از ساختار جاذب یا تغییر در ساختار مولکولی رنگزای جذب شده باشد. مقادیر منفی ΔG در همه دماها نیز گواهی بر خودبه‌خودی بودن فرایند جذب است. نکته مهم دیگر، روند ΔG با دماست. مشاهده می‌شود که با افزایش دما، ΔG منفی‌تر می‌شود که این موضوع نشان می‌دهد فرایند جذب در دماهای بالا از نظر ترمودینامیکی پایدارتر و خودبه‌خودی‌تر است. اگرچه جذب در دماهای پایین نیز خودبه‌خودی است، اما شرایط حرارتی بالاتر، شرایط بهینه‌تری برای عملکرد جاذب فراهم می‌آورند. از این رو، می‌توان نتیجه گرفت که جذب رنگزا بر سطح کربن فعال سنتز شده در این تحقیق تحت تأثیر مثبت افزایش دما قرار دارد. به‌طور کلی، مقادیر گرمای ایزوستریک و آنتالپی کل فرایند جذب (۳۲/۷ کیلوژول بر مول) نشان‌دهنده غالب بودن برهم‌کنش‌های فیزیکی هستند، اما مشارکت پیوندهای هیدروژنی و برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ با انرژی بالاتر در پوشش‌های سطحی پایین‌تر، فرایند را از حالت صرفاً فیزیکی خارج کرده و به یک سازوکار فیزیکی-شیمیایی تبدیل می‌کند. این

جدول ۶: مقایسه ظرفیت جذب و بازده حذف جاذب‌های مختلف برای رنگزاهای دیسپرس.

Table 6: Comparison of adsorption capacities and removal efficiencies of various adsorbents for disperse dyes.

Ref.	Adsorption Capacity/ Removal Efficiency	Experimental conditions	Adsorbent	Dye
50	86.1 mg/g	pH=6, C ₀ =500 mg/L, T=298 K	HPMA-co-EGDMA-co-GMA)-SO ₃ H terpolymer resin	Direct Red R
50	179.7 mg/g	pH=6, C ₀ =500 mg/L, T=298 K	HPMA-co-EGDMA-co-GMA)-SO ₃ H terpolymer resin	Disperse Violet 28
51	118.93 mg/g	pH=7, C ₀ =125 mg/L, T=293 K	AC	Disperse Orange 25
52	45.52 mg/g	pH=1.2, C ₀ =50 mg/L, T=296 K	polyepichlorohydrin-dimethylamine/bentonite	Disperse Yellow Brown S-2RFL
52	51.16 mg/g	pH=1.2, C ₀ =50 mg/L, T=296 K	polyepichlorohydrin-dimethylamine/bentonite	Disperse Red S-R
52	43.94 mg/g	pH=1.2, C ₀ =50 mg/L, T=296 K	polyepichlorohydrin-dimethylamine/bentonite	Disperse Blue SBL
52	28.46 mg/g	pH=1.2, C ₀ =50 mg/L, T=296 K	polyepichlorohydrin-dimethylamine/bentonite	Disperse Yellow
53	93%	pH=6, C ₀ =40 mg/L, T=318K	zeolite	Disperse Orange 25
53	89%	pH=6, C ₀ =40 mg/L, T=318K	zeolite	Disperse Blue 79
54	q _{max} =122.13 mg/g	pH=7, C ₀ =30 mg/L, T=room temperature	AC	Disperse scarlet RR
55	80.56 mg/g	pH=3, C ₀ =30 mg/L, T= 297K	montmorillonite	Disperse Blue 56
55	97.72 mg/g	pH=3, C ₀ =30 mg/L, T= 297K	montmorillonite	Disperse Red 135
56	79 %	pH=6, C ₀ =40 mg/L, T=318K	AC	Disperse Orange 25
56	76%	pH=6, C ₀ =40 mg/L, T=318K	AC	Disperse Blue 79
57	99%	pH=7, C ₀ =200 mg/L, T=333K	cellulose-based adsorbent	Disperse Red 3B
This study	88%	pH=2, C ₀ = 50 mg/L, T=318K	AC	Disperse Red 167

۴- نتیجه گیری

نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که کربن فعال سنتز شده از پوست گردو با فعال‌سازی شیمیایی توسط H_3PO_4 ، دارای سطح ویژه بالا ($1189 \text{ m}^2/\text{g}$)، حجم حفره مناسب و ساختار متخلخل بوده است. آزمایشات جذب سطحی نشان دادند که بازده حذف رنگزای DR167 در شرایط بهینه $\text{pH}=2$ ، دمای 45°C درجه سانتی‌گراد، زمان تماس 60 دقیقه، و غلظت اولیه 50 mg/L به بیش از 88% درصد می‌رسد. بررسی ایزوترم‌های جذب نشان داد که مدل سیپس با ضریب همبستگی بالاتر، تطابق بهتری با داده‌ها داشته است. مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم نیز رفتار دینامیکی جذب را با دقت خوبی پیش‌بینی کرده است. عوامل ترمودینامیکی ($\Delta G < 0$ ، $\Delta H > 0$ ، $\Delta S > 0$) نشان دادند که فرایند جذب به صورت خود به خودی، گرماگیر و همراه با

افزایش بی‌نظمی در سطح مشترک جاذب - محلول است. با توجه به قیمت پایین، فراوانی ماده اولیه، بازده مناسب و قابلیت حذف رنگزا با بازده بالا، استفاده از کربن فعال سنتز شده از پوست گردو می‌تواند راهکاری پایدار و اقتصادی برای تصفیه پساب صنایع نساجی محسوب شود.

تشکر و قدردانی

نویسندگان از دانشگاه ملی مهارت برای حمایت از این پژوهش سپاسگزاری می‌کنند.

تعارض منافع

هیچ‌گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

۵- مراجع

- Lin J, Ye W, Xie M, Seo DH, Luo J, Wan Y, Van der Bruggen B. Environmental impacts and remediation of dye-containing wastewater. *Nature Reviews Earth Environ*. 2023; 4(11):785-803. <https://doi.org/10.1038/s43017-023-00489-8>.
- Khan S, Noor T, Iqbal N and Yaqoob L. Photocatalytic dye degradation from textile wastewater: a review. *ACS omega*, 2024;9(20),21751-21767. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c00887>.

3. Tan KB, Vakili M, Horri BA, Poh PE, Abdullah AZ, Salamatinia B. Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms, Sep. Purif. Technol. 2015;150:229-242. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.07.009>.
4. N. Sivarajasekar, R. Baskar, T. Ragu, K. Sarika, N. Preethi, T. Radhika, Biosorption studies on waste cotton seed for cationic dyes sequestration: equilibrium and thermodynamics, Appl. Water Sci. 2017;7:1987-1995. <https://doi.org/10.1007/s13201-016-0379-2>.
5. Sivarajasekar N, Baskar R, Biosorption of basic violet 10 onto activated Journal Pre-proof Journal Pre-proof 16 Gossypium hirsutum seeds: Batch and fixed-bed column studies, Chinese J Chem Eng. 2015;23:1610-1619. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2015.08.029>.
6. Fahira N, Gareso PL, Tahir D. Exploring wood-based strategies for dye removal: A comprehensive literature review. Bioresource Technology Reports. 2025, 102048. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2025.102048>.
7. Rabeie B, Mahmoodi NM (2024) Heterogeneous MIL-88A on MIL-88B hybrid: a promising eco-friendly hybrid from green synthesis to dual application (adsorption and photocatalysis) in tetracycline and dyes removal. J Colloid Interface Sci 654:495–522. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.10.060>
8. Iqbal MA, Akram S, Lal B, Hassan SU, Ashraf R, Kezembayeva G, et al. Advanced photocatalysis as a viable and sustainable wastewater treatment process: A comprehensive review. Environ Res. (2024)253; 118947. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.118947>
9. Cui T, Wang X, Chen Y, Chen Y, Fu B, Tu Y. Reverse Osmosis coupling Multi-Catalytic Ozonation (RO-MCO) in treating printing and dyeing wastewater and membrane concentrate: Removal performance and mechanism. Water Resources and Industry. 2023 Dec 1;30:100217. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2023.100217>
10. Signorelli SC, Costa JM, de Almeida Neto AF. Electrocoagulation-flotation for orange II dye removal: Kinetics, costs, and process variables effects. Journal of Environmental Chemical Engineering. 2021 Oct 1;9(5):106157. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106157>
11. Naderahmadian A, Eftekhari-Sis B, Jafari H, Zirak M, Padervand M, Mahmoudi G, Samadi M. Cellulose nanofibers decorated with SiO₂ nanoparticles: Green adsorbents for removal of cationic and anionic dyes; kinetics, isotherms, and thermodynamic studies. International Journal of Biological Macromolecules. 2023 Aug 30;247:125753. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.125753>
12. Alatawi RA. Electrospun nanofiber chitosan/polyvinyl alcohol loaded with metal organic framework nanofiber for efficient adsorption and removal of industrial dyes from waste water: Adsorption isotherm, kinetic, thermodynamic, and optimization via Box-Behnken design. International Journal of Biological Macromolecules. 2025 Jan 20:140086. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.140086>
13. Date M, Dipika J. Dyes and heavy metals: removal, recovery and wastewater reuse—a review. Sustain Water Resour Manag. 2024;10. <https://doi.org/10.1007/s40899-024-01073-8>
14. Zhang J, Duan C, Huang X, Meng, M, Li Y, Huang H, Tang X. A review on research progress and prospects of agricultural waste-based activated carbon: preparation, application, and source of raw materials. J Mater Sci. 2024;59(13): 5271-5292. <https://doi.org/10.1007/s10853-024-09526-3>.
15. Husien S, El-taweel RM, Salim AI, Fahim IS, Said LA, Radwan AG. Review of activated carbon adsorbent material for textile dyes removal: Preparation, and modelling. Current Res Green Sustainable Chem. 2022;5:100325. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2022.100325>.
16. Romero-Hernandez JJ, Paredes-Laverde M, Silva-Agredo J, Mercado DF, Ávila-Torres Y, Torres-Palma RA. Pharmaceutical adsorption on NaOH-treated rice husk-based activated carbons: Kinetics, thermodynamics, and mechanisms. J Cleaner Prod. 2024;434:139935. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.139935>.
17. Lei J, Wu HW, Fu SQ, Li CX. Low-cost coconut petiole fiber-based adsorbent material for cyclic adsorption of Cu (II) ions in aqueous media. React Funct Polym. 2025;215: 106354 <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2025.106354>.
18. Lawal A, Yusof N A, Abdullah AH, Wahid, MH, Ismail S, Abd Rahman SF. Synthesizing nanoporous carbon from palm kernel shell as a newly designed green absorbent for removing mercury. Chem Pap. 2024;78(3), 1959-1974. <https://doi.org/10.1007/s11696-023-03219-y>.
19. Khalil A, Mangwandi C, Salem MA, Ragab S, El Nemr A. Orange peel magnetic activated carbon for removal of acid orange 7 dye from water. Scientific Reports. 2024;14(1):119. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-50273-3>.
20. Kamaraj M, Nithya TG, Shyamalagowri S, Aravind J, Mythili R (2022) Activated carbon derived from almond tree dry leaves waste for enhanced multi dye removal from aqueous solutions. Mater Lett 308:131216. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.131216>.
21. Milani LAP, Zanette ACC, Dauzacher NBRO, Crippa DD, Possenti GVB, Battisti R. Sustainable Bio-Adsorbents From Banana Post-Harvest Agricultural Residues: Kinetics, Equilibrium, and Mechanism Prospection of Methylene Blue Dye Adsorption. CLEAN–Soil, Air, Water. 2025;53(1), e202400020. <https://doi.org/10.1002/clen.202400020>.
22. Abid LH, Mussa ZH, Deyab IF, Al-Ameer LR, Al-Saedi HFS, Al-Qaim FF, Yaseen ZM. Walnut Shell as a bio-activated carbon for elimination of malachite green from its aqueous solution: Adsorption isotherms, kinetics and thermodynamic studies. Results Chem. 2025;14: 102124. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2025.107315>.
23. Smedt JD, Arauzo, PJ, Ronse F. Optimisation of activated carbon from fruit stones and shells derived via molten salt activation for dye removal. Bioresour Technol. 2025; 132040. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2025.132040>.
24. Yang I, Jung M, Kim MS, Choi D, Jung JC. Physical and chemical activation mechanisms of carbon materials based on the microdomain model. J Mater Chem A. 2021;9(15), 9815-9825. <https://doi.org/10.1039/D1TA00765C>.
25. Neme I, Gonfa G, Masi C. Activated carbon from biomass precursors using phosphoric acid: A review. Heliyon. 2022;8(12). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e11940>.
26. Lawal S, Ahmad Zaini MA. Adsorption of water pollutants using H₃PO₄-activated lignocellulosic agricultural waste: a mini review. Toxin Rev. (2023);42(1):349-361. <https://doi.org/10.1080/15569543.2022.2062775>.
27. Jjagwe J, Olupot PW, Menya E, Kalibbala HM. Synthesis and application of granular activated carbon from biomass waste materials for water treatment: A review. J Bioresour Bioprod. 2021;6(4):292-322. <https://doi.org/10.1016/j.jobab.2021.03.003>.
28. Albatrni H, Abou Elezz A, Elkhatat A, Qiblawey H, Almamani F. A green route to the synthesis of highly porous activated carbon from walnut shells for mercury removal. J Water Process Eng. 2024;58:104802. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.104802>.

29. Wu L, Shang Z, Wang H, Wan W, Gao X, Li Z, Kobayashi, N. Production of activated carbon from walnut shell by CO₂ activation in a fluidized bed reactor and its adsorption performance of copper ion. *J Mater Cycles Waste Manage.* 2018;20(3): 1676-1688. <https://doi.org/10.1007/s10163-018-0730-9>.
30. Albatrni H, Qiblawey H, Al-Marri MJ. Walnut shell based adsorbents: A review study on preparation, mechanism, and application. *J Water Process Eng.* 2022;45:102527. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102527>
31. He W, Ni Z, Liu M, Cui M, Shi L, Zhao Y, Zhang Z. Evaluation of four preparation methods and electrochemical properties of walnut shell-based activated carbon. *J Anal Appl Pyrolysis.* 2025;192:107315. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2025.107315>.
32. Reza MS, Yun CS, Afroze S, Radenahmad N, Bakar MSA, Saidur R, Azad AK. Preparation of activated carbon from biomass and its' applications in water and gas purification, a review. *Arab J Basic Appl Sci.* 2020;27(1): 208-238. <https://doi.org/10.1080/25765299.2020.1766799>.
33. Li X, Qiu, J, Hu Y, Ren X, He L, Zhao N, Zhao X. Characterization and comparison of walnut shells-based activated carbons and their adsorptive properties. *Adsorpt Sci Technol.* 2020;38(9-10):450-463. <https://doi.org/10.1177/026361742094652>.
34. Bouchelkia N, Tahraoui H, Amrane A, Belkacemi H, Bollinger JC, Bouzaza A, Zoukel A, Zhang J, Mouni L. Jujube stones based highly efficient activated carbon for methylene blue adsorption: Kinetics and isotherms modeling, thermodynamics and mechanism study, optimization via response surface methodology and machine learning approaches. *Process Saf Environ Prot.* 2023;170:513-35. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.12.028>.
35. Wang J, Guo X. Adsorption kinetics and isotherm models of heavy metals by various adsorbents: An overview. *Crit Rev Environ Sci Technol.* 2023;53(21):1837-65. <https://doi.org/10.1080/10643389.2023.2221157>
36. Sriram G, Dhanabalan K, Vishwanath RS, Oh TH. Progress in porous carbon-based adsorbents for the removal of dyes from single and binary systems and their adsorption mechanism—a review. *Inorg Chem Front.* 2025;12:5563-5628. <https://doi.org/10.1039/D5QI00952A>
37. Wang L. Removal of disperse red dye by bamboo-based activated carbon: optimisation, kinetics and equilibrium. *Environ Sci Pollut Res.* 2013;20:4635-4646. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1421-z>.
38. Vojnović B, Cetina M, Franjković P, Sutlović A. Influence of initial pH value on the adsorption of reactive black 5 dye on powdered activated carbon: kinetics, mechanisms, and thermodynamics. *Mol.* 2022;27(4),1349. <https://doi.org/10.3390/molecules27041349>
39. Meskel AG, Kwikima MM, Meshesha BT, Habtu NG, Naik SC, Vellanki BP. Malachite green and methylene blue dye removal using modified bagasse fly ash: Adsorption optimization studies. *Environ Challenges.* 2024;14:100829.
40. Harja M, Buema G, Bucur D. Recent advances in removal of Congo Red dye by adsorption using an industrial waste. *Sci Rep.* 2022;12(1):6087. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-10093-3>.
41. Hu J, Song Z, Chen L, Yang H, Li J, Richards R. Adsorption properties of MgO (111) nanoplates for the dye pollutants from wastewater. *J Chem Eng Data.* 2010;55(9):3742-3748. <https://doi.org/10.1021/je100274e>.
42. Guo T, Bulin C, Ma Z, Li B, Zhang Y, Zhang B, Xing R, Ge X. Mechanism of Cd (II) and Cu (II) adsorption onto few-layered magnetic graphene oxide as an efficient adsorbent. *ACS omega.* 2021;16(6(25):16535-45. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c01770>
43. Crini G, Badot PM. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Prog Polym Sci.* 2008;33(4), 399-447. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.11.001>.
44. Ghorbani F, Younesi H, Ghasempouri SM, Zinatizadeh AA, Amini M, Daneshi A. Application of response surface methodology for optimization of cadmium biosorption in an aqueous solution by *Saccharomyces cerevisiae*. *Chem Eng J.* 2008;145(2),267-275. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.04.028>
45. Lin L, Zhai SR, Xiao ZY, Song Y, An QD, Song XW. Dye adsorption of mesoporous activated carbons produced from NaOH-pretreated rice husks. *Bioresource technology.* 2013; 1;136:437-43. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.048>.
46. Al-Harby NF, Albahly EF, Mohamed NA. Kinetics, isotherm and thermodynamic studies for efficient adsorption of Congo Red dye from aqueous solution onto novel cyanoguanidine-modified chitosan adsorbent. *Polym.* 2021;18;13(24):4446. <https://doi.org/10.3390/polym13244446>.
47. Wu J, Wang J, Du Y, Li H, Jia X. Adsorption mechanism and kinetics of azo dye chemicals on oxide nanotubes: A case study using porous CeO₂ nanotubes. *J Nanopart Res.* 2016;18:1-13. <https://doi.org/10.1007/s11051-016-3497-8>.
48. Gupta VK. Application of low-cost adsorbents for dye removal—a review. *J Environ manage.* 2009;90(8):2313-2342. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.11.017>.
49. Pereira MF, Soares SF, Órfão JJ, Figueiredo JL. Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups. *Carbon.* 2003;41(4):811-821. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00406-2](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00406-2).
50. Bayramoglu G, Kunduzcu G, Arica MY. Preparation and characterization of strong cation exchange terpolymer resin as effective adsorbent for removal of disperse dyes. *Polym Eng Sci.* 2020;60(1),192-201. <https://doi.org/10.1002/pen.25272>.
51. Gerçel Ö, Gerçel HF, Koparal AS, Ögütveren ÜB. Removal of disperse dye from aqueous solution by novel adsorbent prepared from biomass plant material. *J Hazard Mater.* 2008; 160(2-3),668-674. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.039>.
52. Yue QY, Li Q, Gao BY, Wang Y. Kinetics of adsorption of disperse dyes by polyepichlorohydrin-dimethylamine cationic polymer/bentonite. *Sep Purif Technol.* 2007;54(3), 279-290. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.10.024>.
53. Markandeya N, Shukla SP, Dhiman N, Mohan D, Kisku GC, Roy S. An efficient removal of disperse dye from wastewater using zeolite synthesized from cenospheres. *J Hazard Toxic Radioact Waste.* 2017;21(4):04017017. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)HZ.2153-5515.000036](https://doi.org/10.1061/(ASCE)HZ.2153-5515.000036).
54. Mittal N, Kaur M, Singh V. Adsorption studies on hydrophobic disperse dye using cellulose derived mesoporous activated carbon. *Mater Today.* 2022;62:7595-7599. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.04.765>.
55. Ahmadishoar J, Bahrami HS, Movassagh B, Amirshahi HS, Arami M. Removal of disperse blue 56 and disperse red 135 dyes from aqueous dispersions by modified montmorillonite nanoclay. *Chem Ind Cheml Eng Q.* 2017;23(1), 21-29. <https://doi.org/10.2298/CICEQ150116049A>.
56. Markandeya Shukla SP, Dhiman N. Characterization and adsorption of disperse dyes from wastewater onto cenospheres

activated carbon composites. Environl Earth Sci. 2017;76(20), 702. <https://doi.org/10.1007/s12665-017-7030-x>.
57. Hu J, Liu W, Xia L, Yu G, Huang H, Guo H, et al. Preparation

of a cellulose-based adsorbent and its removal of Disperse Red 3B dye. Cellul. 2021;28(12), 7909-7924. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04042-y>.

How to cite this article:

Khalili S, Hasani N, Salahshoor Z. Application of porous carbon in the removal of Disperse Red 167 dye: Kinetic and thermodynamic study of the adsorption process. J Color Sci Tech. 2025;19(1):81-99. <https://doi.org/10.30509/jcst.2025.167594.1264> [In Persian]