

Nitric Acid-Induced Surface Chemical Modification of Walnut Shell-Derived Activated Carbon for Enhanced Adsorption of Reactive Brilliant Red HE-3B Dye from Aqueous Solution

Soodabeh Khalili^{*1}, Zoya Salahshoor², Kosar Toudarvari²

1- Department of Engineering sciences, 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: 10-07-2026

Accepted: 09-09-2026

Available online: 19-09-2026

Print ISSN: 1735-8779

Online ISSN: 2383-2169

DOI: 10.30509/jcst.2026.167835.1287

Keywords:

Activated carbon

Walnut shell

Nitric acid oxidation

Adsorption

Reactive Brilliant Red HE-3B dye.

ABSTRACT

In this study, activated carbon derived from walnut shells was chemically activated with phosphoric acid and subsequently oxidized with nitric acid to modify its surface chemistry. Its performance in removing reactive brilliant red HE-3B from aqueous solutions was investigated. The results showed that nitric acid oxidation, despite reducing the specific surface area from 1189 to 903 m² g⁻¹ and the total pore volume from 0.63 to 0.42 cm³ g⁻¹, improved adsorption performance. At pH 2, an initial dye concentration of 50 mg L⁻¹, a contact time of 60 min, and an adsorbent dosage of 0.1 g, the removal efficiencies of HE-3B by the pristine and oxidized activated carbons were 61 and 65 %, respectively. Furthermore, the thermodynamic parameters indicated that the adsorption process was spontaneous and exothermic. Overall, the results demonstrated that surface chemical modification enhanced HE-3B adsorption by increasing interactions with dye molecules, highlighting the importance of both structural and surface chemical properties in designing bio-based adsorbents.

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



اصلاح شیمی سطح کربن فعال مشتق شده از پوست گردو با نیتریک اسید و ارزیابی عملکرد آن در جذب رنگزای راکتیو قرمز درخشان HE-3B از محلول آبی

سودابه خلیلی^{۱*}، زویا سلحشور^۲، کوثر تودرواری^۳

۱- استادیار، گروه آموزشی علوم مهندسی، دانشگاه ملی مهارت، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۳۵۷۶۳۸۱۱

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

۳- دانشجوی کارشناسی، گروه آموزشی هنر، دانشگاه ملی مهارت، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۳۵۷۶۳۸۱۱

چکیده

در این پژوهش، کربن فعال حاصل از پوست گردو پس از فعال سازی شیمیایی با فسفریک اسید، به منظور اصلاح شیمی سطح با نیتریک اسید اکسید شده و قابلیت آن در حذف رنگزای راکتیو قرمز درخشان HE-3B از محلول های آبی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که اکسایش با نیتریک اسید، علی رغم کاهش سطح ویژه از ۱۱۸۹ به $90.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ و کاهش حجم کل منافذ از 0.63 به $0.42 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ موجب بهبود عملکرد جذب سطحی شد. در pH برابر ۲، غلظت اولیه رنگزای ۵۰ میلی گرم بر لیتر، زمان تماس ۶۰ دقیقه و مقدار جاذب ۰/۱ گرم، درصد حذف HE-3B برای کربن فعال اولیه و کربن اکسید شده به ترتیب ۶۱ و ۶۵ درصد به دست آمد. همچنین، عوامل ترمودینامیکی، خودبه خودی و گرماده بودن فرایند جذب سطحی را نشان دادند. نتایج نشان داد که اصلاح شیمیایی سطح، با افزایش برهم کنش با مولکول های رنگزا، جذب HE-3B را بهبود می دهد و اهمیت ویژگی های ساختاری و شیمیایی سطح را در طراحی جاذب های زیست پایه تأیید می کند.

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۵/۰۴/۱۹

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۵/۰۶/۱۸

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۵/۰۶/۲۸

شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۸۷۷۹

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۱۶۹

DOI: 10.30509/jcst.2026.167835.1287

واژه های کلیدی:

کربن فعال

پوست گردو

اکسایش با نیتریک اسید

جذب سطحی

رنگزای راکتیو HE-3B

۱- مقدمه

صنعت نساجی یکی از مهم ترین و گسترده ترین صنایع در سطح جهان به شمار می رود که نقش قابل توجهی در اقتصاد بسیاری از کشورها ایفا می کند. در این صنعت، فرایند رنگرزی به عنوان یکی از مراحل اساسی در تولید منسوجات، سهم عمده ای در مصرف آب و مواد شیمیایی دارد (۱، ۲). با این حال، به دلیل تثبیت ناقص رنگزها بر روی الیاف، بخش قابل توجهی از این ترکیبات وارد جریان پساب شده و منجر به تولید پساب های به شدت رنگی می شوند. این پساب ها علاوه بر ایجاد مشکلات ظاهری در منابع آبی، می توانند با کاهش نفوذ نور و ایجاد اختلال در فرایندهای فتوسنتزی، اثرات زیست محیطی مخربی به همراه داشته باشند. همچنین، بسیاری از رنگزهای صنعتی دارای ساختارهای آروماتیک پیچیده و مقاومت بالا در برابر تجزیه زیستی هستند که حذف آن ها را دشوارتر می سازد (۳-۵).

در سال های اخیر، روش های مختلفی برای حذف رنگزا از پساب های نساجی مورد بررسی قرار گرفته است که از جمله آن ها می توان به فرایندهای اکسایش پیشرفته (۶)، روش های زیستی (۷)، انعقاد و لخته سازی (۸) و صافش غشایی (۹) اشاره کرد. با وجود پیشرفت های حاصل شده، هیچ یک از این روش ها به تنهایی قادر به حذف کامل و اقتصادی رنگزا از پساب ها نیستند، به ویژه زمانی که غلظت آلاینده ها پایین، اما آلاینده ها پایدار باشند. در این شرایط، استفاده از یک مرحله تصفیه تکمیلی^۱ می تواند ضروری باشد. در این میان، فرایند جذب سطحی به دلیل سادگی، کارایی بالا، هزینه نسبتاً پایین و قابلیت استفاده مجدد از جاذب، به عنوان یکی از مناسب ترین گزینه ها برای حذف رنگزا از محلول های آبی مطرح شده است (۱۰-۱۲).

کربن فعال به عنوان یکی از مؤثرترین و پرکاربردترین جاذب ها در فرایندهای تصفیه آب و پساب، به دلیل برخورداری از سطح ویژه بالا، شبکه متخلخل توسعه یافته و قابلیت ایجاد طیف گسترده ای از برهم کنش های سطحی با آلاینده ها، همواره مورد توجه گسترده پژوهشگران قرار گرفته است. حضور هم زمان ریزمنافذ و مزومنافذ در ساختار کربن فعال، امکان نفوذ و نگهداری مؤثر مولکول های آلاینده را فراهم کرده و نقش تعیین کننده ای در ظرفیت جذب ایفا می کند. علاوه بر ویژگی های بافتی، ماهیت شیمیایی سطح کربن فعال، شامل نوع و مقدار گروه های عاملی اکسیژن دار، تأثیر قابل توجهی بر برهم کنش های الکترواستاتیکی، پیوندهای هیدروژنی و سایر سازوکارهای جذب دارد. با وجود این مزایا، کاربرد گسترده کربن فعال تجاری با چالش هایی همچون هزینه بالای تولید، وابستگی به منابع اولیه غیرتجدیدپذیر و ماهیت نسبتاً آب گریز و غیرقطبی سطح

آن همراه است که می تواند موجب کاهش تمایل آن به جذب برخی آلاینده های قطبی و یونی شود (۱۳-۱۵). در سال های اخیر، استفاده از مواد زیست توده ای به عنوان پیش ماده های کم هزینه و پایدار برای تولید کربن فعال، به دلیل دسترسی فراوان، تجدیدپذیری و مزایای زیست محیطی، مورد توجه ویژه قرار گرفته است. در این میان، پوست گردو به عنوان یکی از ضایعات کشاورزی فراوان، به دلیل ساختار لیگنوسلولزی مناسب، مقدار کربن بالا و قابلیت تبدیل به مواد کربنی متخلخل، گزینه ای مطلوب برای تولید جاذب های کربنی پایدار محسوب می شود. تبدیل این پسماند کشاورزی به کربن فعال نه تنها راهکاری مؤثر برای مدیریت ضایعات زیستی فراهم می کند، بلکه امکان تولید جاذب های اقتصادی با قابلیت کاربرد در تصفیه آلاینده های آلی را نیز ایجاد می نماید (۱۶، ۱۷). با این حال، عملکرد نهایی این جاذب ها به شدت به ویژگی های سطحی و تعادل میان توسعه ساختار متخلخل و ایجاد مکان های فعال شیمیایی وابسته است؛ از این رو، اصلاح هدفمند سطح کربن فعال برای بهبود برهم کنش با آلاینده ها و افزایش کارایی جذب سطحی، همچنان یکی از موضوعات مهم در تحقیقات اخیر به شمار می رود (۱۸، ۱۹). به منظور بهبود عملکرد کربن فعال، روش های مختلفی برای اصلاح سطح آن توسعه یافته است که شامل روش های فیزیکی، شیمیایی و ترکیبی می باشند. در میان این روش ها، اصلاح شیمیایی به ویژه اکسایش با استفاده از عواملی نظیر نیتریک اسید، به عنوان یکی از مؤثرترین رویکردها برای افزایش قطبیت و آب دوستی سطح شناخته می شود. این فرایند منجر به ایجاد گروه های عاملی اکسیژنی نظیر کربوکسیل، فنول، لاکتون و کربونیل بر روی سطح کربن فعال می شود که می توانند از طریق سازوکارهایی مانند برهم کنش های الکترواستاتیکی، پیوند هیدروژنی و تشکیل کمپلکس، تمایل جاذب به آلاینده ها را افزایش دهند (۲۰، ۲۱). با این وجود، اصلاح شیمیایی همواره با اثرات جانبی همراه است. مطالعات نشان داده اند که افزایش شدت تیمار اکسایشی، اگرچه منجر به افزایش میزان گروه های عاملی اکسیژنی می شود، اما می تواند به طور هم زمان باعث تخریب ساختار متخلخل، انسداد منافذ و در نتیجه کاهش سطح ویژه و حجم حفرات گردد. این موضوع بیانگر وجود یک رابطه پیچیده و گاه متضاد بین ویژگی های بافتی و شیمی سطح کربن فعال است. به عبارت دیگر، در حالی که بهبود شیمی سطح می تواند برهم کنش های جذب را تقویت کند، کاهش سطح ویژه ممکن است دسترسی به مکان های فعال را محدود نماید. در نتیجه، تعیین نقش غالب هر یک از این عوامل در فرایند جذب سطحی، یکی از چالش های اساسی در طراحی جاذب های کارآمد محسوب می شود (۲۲، ۲۳).

بخش عمده ای از مطالعات پیشین بر بررسی تأثیر اصلاح شیمیایی کربن فعال بر جذب فلزات سنگین متمرکز بوده و نشان داده اند که افزایش گروه های عاملی اکسیژنی، به ویژه گروه های

1. Polishing step

الکهای استاندارد با مش‌های ۴۵ و ۶۰ دانه‌بندی شدند. در این مطالعه، از محلول فسفریک اسید با غلظت ۸۵ درصد وزنی استفاده و نسبت اشباع‌سازی ۱:۲ (اسید به پوست گردو)، بر اساس جرم فسفریک اسید خالص به جرم پوست گردوی خشک، در نظر گرفته شد. با توجه به غلظت ۸۵ درصد وزنی محلول اسید، مقدار محلول مورد نیاز بر اساس جرم H_3PO_4 خالص محاسبه شد. لازم به ذکر است که فسفریک اسید به صورت تدریجی به پوست گردوی خشک افزوده شد. سپس مخلوط به مدت ۳ ساعت در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد روی همزن مغناطیسی قرار گرفت تا فرایند نفوذ عامل فعال‌ساز و فعال‌سازی اولیه به خوبی انجام شود. برای جلوگیری از تبخیر رطوبت و کاهش حجم محلول، ظرف واکنش در طول این مرحله پوشانده شد. دمای واکنش در طول این مرحله با استفاده از حمام روغن کنترل و در ۹۰ درجه سانتی‌گراد ثابت نگه داشته شد. پس از آن، دوغاب حاصل به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد در خشک‌کن خشک شد. به منظور انجام فرایند کربن‌شدن، نمونه‌های خشک شده در یک راکتور کوارتزی قرار داده شده و در کوره الکتریکی تحت جریان مداوم گاز نیتروژن و در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت تفکافت شدند. پس از اتمام این مرحله، نمونه‌ها در حضور جریان نیتروژن تا رسیدن به دمای محیط سرد شدند. در گام بعدی، محصول سنتز شده به مدت ۳۰ دقیقه با محلول ۰/۵ مولار هیدروکلریک اسید در دمای اتاق و بر روی همزن مغناطیسی شستشو داده شد تا باقی‌مانده ترکیبات معدنی و محصولات جانبی حذف و ساختار متخلخل باز شود. سپس مخلوط با کاغذ صافی صاف شده و کربن فعال سنتز شده جدا گردید. نمونه به دست آمده چندین مرتبه با آب مقطر گرم و در ادامه با آب مقطر سرد شسته شد تا pH محلول خروجی به محدوده خنثی برسد. در نهایت، کربن فعال تولید شده (AC) به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد.

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

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

که در آن M بیانگر جرم نهایی کربن فعال خشک شده (بر حسب گرم) و M_0 نشان دهنده جرم اولیه پوست گردوی خشک است. بر اساس این رابطه، بازده کربن فعال تولید شده در این مطالعه برابر با ۴۹/۶۷ درصد محاسبه گردید.

۲-۲-۲ اکسایش کربن فعال

به منظور انجام فرایند اکسایش جاذب کربنی، مقدار ۵ گرم

اسیدی، می‌تواند ظرفیت جذب سطحی این آلاینده‌ها را از طریق سازوکارهای تبادل یونی و تشکیل کمپلکس افزایش دهد (۲۴). با این حال، در مورد آلاینده‌های آلی پیچیده، به‌ویژه رنگ‌های نساجی، نتایج گزارش شده همواره یکسان نبوده و در برخی موارد حتی کاهش کارایی جذب پس از تیمار اسیدی مشاهده شده است. این اختلاف نتایج نشان دهنده آن است که سازوکارهای جذب سطحی رنگ‌ها پیچیده‌تر بوده و به عوامل متعددی از جمله نوع رنگ‌زا، بار سطحی جاذب، pH محیط و توزیع منافذ وابسته است (۲۶، ۲۵). از سوی دیگر، رنگ‌های راکتیو به عنوان یکی از مهم‌ترین گروه‌های رنگزای مورد استفاده در صنعت نساجی، به‌ویژه برای رنگ‌زای الیاف سلولزی، سهم قابل توجهی از بازار جهانی را به خود اختصاص داده‌اند. این رنگ‌ها به دلیل حلالیت بالا در آب و درجه تثبیت نسبتاً پایینی بر روی الیاف، به میزان زیادی وارد پساب شده و حذف آن‌ها را به یک چالش جدی تبدیل می‌کند (۲۷). با وجود مطالعات متعدد درباره حذف رنگ‌های راکتیو با کربن فعال حاصل از زیست‌توده و گزارش استفاده از کربن فعال برای حذف رنگزای راکتیو قرمز HE-3B، نقش هم‌زمان تغییرات شیمی سطح و ویژگی‌های بافتی در جذب این رنگ‌زا، به‌ویژه در مقایسه مستقیم یک کربن فعال قبل و پس از اصلاح اکسایشی، نیازمند بررسی بیشتری است. از این رو، پژوهش حاضر با هدف بررسی ارتباط بین تغییرات شیمی سطح ناشی از اکسایش با نیتریک اسید، تغییرات ساختار متخلخل و رفتار جذب رنگزای راکتیو HE-3B انجام شد. در این چارچوب، تلاش شده است مشخص شود که آیا افزایش برهم‌کنش‌های شیمیایی سطح-رنگ‌زا می‌تواند کاهش ویژگی‌های بافتی ناشی از اکسایش را جبران کرده و بر عملکرد نهایی جذب غلبه کند (۲۸، ۲۹).

با توجه به مطالب فوق، هدف از این مطالعه بررسی تأثیر اکسایش کربن فعال با نیتریک اسید بر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی سطح آن و ارزیابی عملکرد جذب رنگزای راکتیو مورد نظر می‌باشد. در این راستا، تغییرات در سطح‌ویژه، ساختار تخلخل و گروه‌های عاملی سطحی مورد بررسی قرار گرفته و تلاش شده است تا ارتباط بین شیمی سطح و رفتار جذب سطحی به صورت جامع تحلیل شود. نتایج این تحقیق می‌تواند درک عمیق‌تری از نقش اصلاح شیمیایی در عملکرد کربن فعال فراهم آورده و به طراحی جاذب‌های کارآمدتر برای تصفیه پساب‌های رنگی کمک نماید.

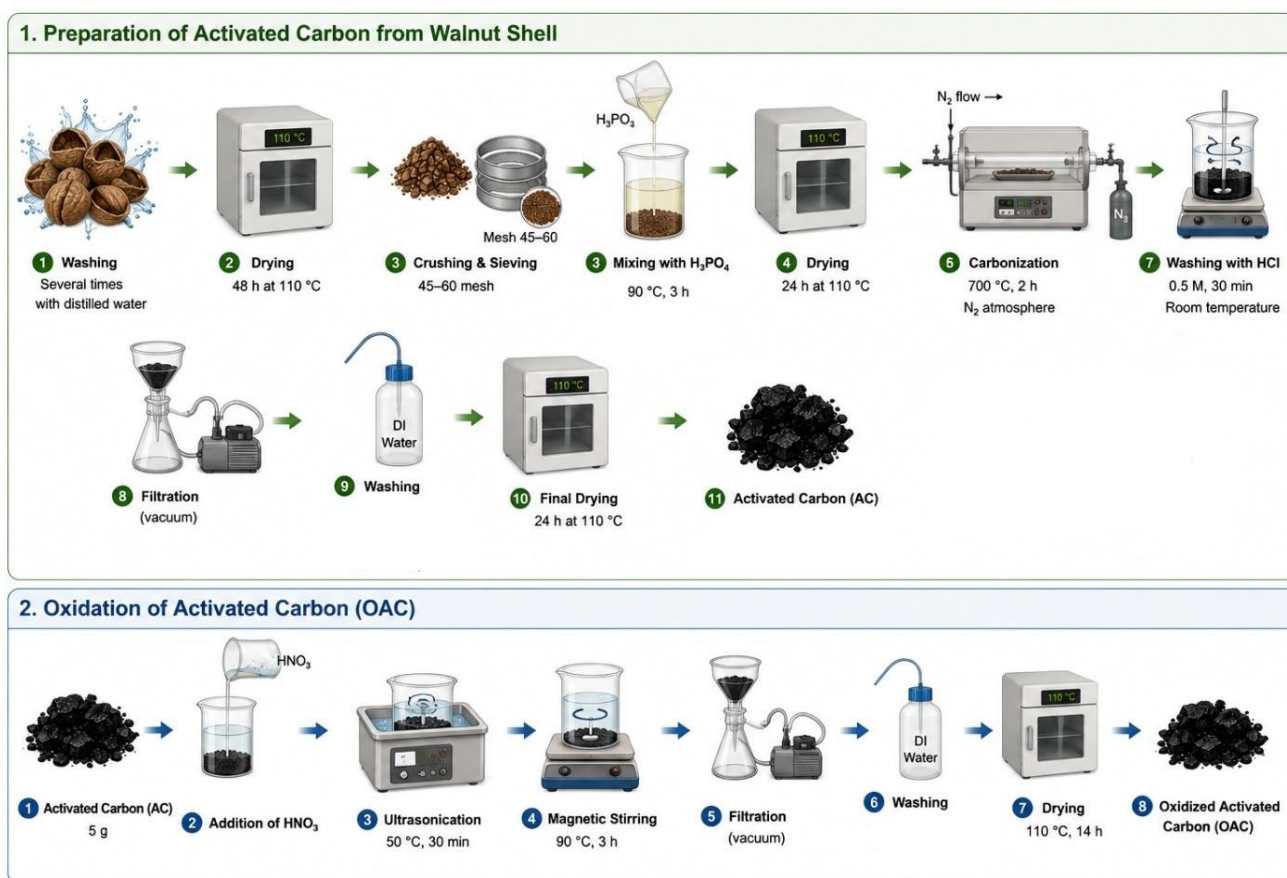
۲- بخش تجربی

۲-۱- سنتز کربن فعال

ابتدا پوست گردو به منظور حذف گردوغبار و سایر ناخالصی‌ها چندین مرتبه با آب مقطر شستشو داده شد. سپس نمونه‌ها به مدت ۴۸ ساعت در خشک‌کن و در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردیدند. پس از خشک شدن کامل، پوست‌ها خرد شده و به کمک

سانتی گراد ثابت نگه داشته شد. پس از پایان فرایند و سرد شدن مخلوط تا دمای محیط، محلول با آب مقطر رقیق گردید و به منظور جداسازی جاذب کربنی، عملیات صافش با استفاده از کاغذ صافی و در خلأ انجام شد. در ادامه، جاذب به دست آمده چندین بار با آب مقطر شستشو داده شد تا pH آن به مقدار خنثی برسد. در نهایت، کربن فعال اکسید شده (OAC) در خشک کن و در دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۴ ساعت خشک گردید. لازم به ذکر است که از آنجایی که مقدار آب مورد استفاده برای رقیق سازی و شست و شو پیش تعیین نشده بود، آب مقطر به صورت تدریجی و در چند مرحله به نمونه افزوده شد و فرایند شست و شو تا رسیدن pH محلول خروجی به محدوده خنثی ادامه یافت. شکل ۱ نمای کلی از مسیر سنتز کربن فعال مشتق شده از پوست گردو و فرایند اصلاح شیمیایی آن با نیتریک اسید را نشان می دهد.

کربن فعال به ۱۵۰ میلی لیتر محلول ۵ مولار نیتریک اسید افزوده شد. لازم به ذکر است که شرایط اکسایش شامل غلظت نیتریک اسید، نسبت جامد به مایع، زمان و دمای واکنش بر اساس شرایط گزارش شده در مطالعات پیشین و با توجه به ماهیت جاذب و هدف پژوهش حاضر انتخاب شد و در این مطالعه بهینه سازی مستقل این عوامل انجام نشد. مخلوط حاصل به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد در امواج فراصوت قرار گرفت تا نفوذ عامل اکسید کننده به ساختار جاذب تسهیل شود. این مرحله با استفاده از حمام فراصوت Grant XB2 (Grant Instruments, Cambridge, UK) با توان ۶۳ وات انجام شد. سپس، نمونه به مدت ۳ ساعت در دمای ۹۰ درجه سانتی گراد با استفاده از همزن مغناطیسی به طور یکنواخت هم زده شد. در این مرحله نیز دمای واکنش با استفاده از حمام روغن در ۹۰ درجه



شکل ۱: شمایی از فرایند سنتز و اصلاح شیمیایی کربن فعال حاصل از پوست گردو.

Figure 1: Schematic illustration of the synthesis and chemical modification process of walnut shell-derived activated carbon.

۳-۲- ویژگی‌های جاذب

۳-۲-۱- آزمون تقریبی ماده اولیه و جاذب های سنتز شده

آزمون تقریبی^۱ به منظور تعیین ترکیبات اصلی نمونه شامل رطوبت، مواد فرار و خاکستر انجام شد. اندازه‌گیری رطوبت برای تعیین میزان آب موجود در نمونه و ارزیابی تأثیر آن بر خواص و عملکرد حرارتی، بر اساس استاندارد ASTM D2867-17 صورت گرفت. مقدار مواد فرار، که نشان‌دهنده ترکیبات گازی و بخارات آزادشونده در اثر حرارت است، مطابق استاندارد ASTM D5832-98 تعیین شد. همچنین، مقدار خاکستر به عنوان شاخص مواد معدنی و غیرقابل احتراق باقی‌مانده پس از سوختن نمونه، بر اساس استاندارد ASTM D2866-94 اندازه‌گیری گردید.

۳-۲-۲- آزمون ساختاری

به منظور بررسی دقیق‌تر ویژگی‌های ساختاری کربن فعال تهیه‌شده از پوست گردو، از مجموعه‌ای از آزمون‌ها استفاده شد. جهت مطالعه ریخت سطح و ارزیابی ساختار تخلخلی، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با استفاده از دستگاه VEGA II TESCANA-XMU (ساخت اسلواکی) ثبت گردید. ترکیب عنصری نمونه‌ها شامل کربن، هیدروژن، نیتروژن و گوگرد به وسیله آزمون عنصری مدل Costech ECS 4010 (ساخت ایتالیا) تعیین شد و مقدار اکسیژن نیز از طریق اختلاف مجموع درصد عناصر اندازه‌گیری شده از ۱۰۰ محاسبه گردید. همچنین برای تعیین ویژگی‌های بافتی جاذب، آزمون جذب-واحد جذب نیتروژن در دمای ۷۷ کلوین با استفاده از دستگاه BELsorp-mini II (ساخت ژاپن) انجام شد. پیش از انجام آزمون، نمونه‌ها به مدت ۴ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت خلأ گاززدایی شدند. سطح ویژه و حجم کل تخلخل‌ها با استفاده از روش BET و بر اساس داده‌های ایزوترم جذب در نسبت فشار نسبی $P/P_0 = 0.05/0.95$ محاسبه گردید. همچنین، توزیع اندازه حفرات در محدوده میکرو به ترتیب با بهره‌گیری از روش MP مورد ارزیابی قرار گرفت.

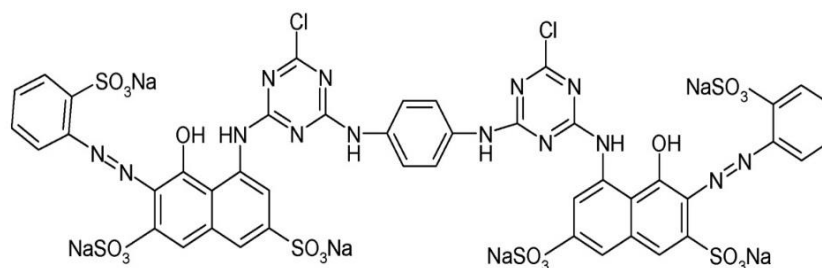
۴-۲- مطالعات جذب ناپیوسته^۲

به منظور انجام مطالعات جذب ناپیوسته، ابتدا محلول مادر رنگزا با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از طریق حل کردن مقدار مشخصی از رنگزای راکتیو قرمز درخشان HE-3B در آب مقطر تهیه گردید. ساختار شیمیایی این رنگزا در شکل ۲ ارائه شده است. سایر غلظت‌های مورد نیاز (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر) از طریق رقیق‌سازی محلول مادر با آب مقطر تهیه شدند. در آزمایش‌های جذب، مقدار ۰/۱ گرم از جاذب سنتز شده به ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول رنگزا با غلظت مشخص افزوده شد و مخلوط به مدت ۶۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی در دماهای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتی‌گراد هم‌زده شد. به منظور بررسی اثر pH بر فرایند جذب سطحی، pH محلول در بازه ۲ تا ۱۰ تنظیم گردید، در حالی که غلظت اولیه رنگزا (۵۰ میلی‌گرم بر لیتر)، مقدار جاذب (۰/۱ گرم در ۱۰۰ میلی‌لیتر) و دما (۲۵ درجه سانتی‌گراد) ثابت نگه داشته شدند. مقدار pH با استفاده از pH متر اندازه‌گیری شد. برای تعیین زمان تعادل، اثر زمان تماس در بازه ۱ تا ۸۰ دقیقه بررسی شد. در این آزمایش‌ها، pH حدود ۲، دما ۲۵ درجه سانتی‌گراد و غلظت اولیه رنگزا ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر ثابت نگه داشته شد. غلظت باقی‌مانده رنگزا با استفاده از طیف‌سنج UV-Vis در طول موج $\lambda = 530$ نانومتر اندازه‌گیری شد (۳۰) و ظرفیت جذب در حالت تعادل (q_e) و بازده حذف (%R) به ترتیب از روابط ۲ و ۳ محاسبه گردیدند (۳۱).

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

$$\%R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (3)$$

که در آن، q_e ظرفیت جذب در حالت تعادل (میلی‌گرم بر گرم)، C_0 غلظت اولیه رنگزا (میلی‌گرم بر لیتر)، C_e غلظت تعادلی رنگزا در محلول (میلی‌گرم بر لیتر)، m جرم جاذب (گرم) و V حجم محلول (لیتر) می‌باشند.



شکل ۲: ساختار شیمیایی رنگزای راکتیو قرمز درخشان HE-3B (۳۰).

Figure 2: Chemical structure of reactive brilliant red HE-3B dye (30).

1. Proximate analysis
2. Batch

۵-۲- ایزوترم های جذب سطحی^۱

رابطه میان داده های تعادلی، که معمولاً تحت عنوان ایزوترم های جذب سطحی شناخته می شوند، اساس طراحی و تحلیل سیستم های جذب را تشکیل می دهد. این هم دماها بیان می کنند که در شرایط تعادل، مولکول های فاز محلول چگونه میان فاز جامد جاذب و فاز مایع توزیع می شوند. یکی از مراحل کلیدی در توسعه یک مدل مناسب برای اهداف طراحی، تحلیل داده های تجربی ایزوترم و برازش آن ها با مدل های مختلف هم دما است.

در این مطالعه، چندین مدل شناخته شده از جمله ایزوترم های لانگمویر، فرنلچ و سیپس برای بررسی جذب رنگزا بر روی جاذب سنتر شده به کار گرفته شدند. مدل لانگمویر بر پایه فرض جذب تک لایه بر سطحی با تعداد محدودی مکان فعال یکنواخت و بدون برهم کنش میان مولکول های جذب شده استوار است. این مدل که یکی از پرکاربردترین روابط تعادلی در مطالعات جذب سطحی محسوب می شود، به رابطه ۴ بیان می گردد (۳۲).

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

در این رابطه، C_e (mg/L) نشان دهنده غلظت تعادلی ماده حل شونده در محلول، q_e (mg/g) مقدار جذب شده به ازای واحد جرم جاذب، q_{max} (mg/g) ظرفیت بیشینه جذب در تشکیل تک لایه کامل و k_L (L/mg) ثابت لانگمویر است. برای بررسی مطلوبیت فرایند جذب سطحی، از عامل بدون بعدی به نام ضریب تعادل R_L استفاده می شود که به صورت رابطه ۵ تعریف می گردد (۳۳).

$$R_L = \frac{1}{(1 + k_L C_0)} \quad (5)$$

که در آن C_0 غلظت اولیه ماده جذب شونده است. مقدار R_L نوع رفتار ایزوترم را مشخص می کند؛ به طوری که $R_L > 1$ نشان دهنده جذب نامطلوب، $0 < R_L < 1$ بیانگر جذب مطلوب، $R_L = 1$ نشان دهنده رفتار خطی و $R_L = 0$ بیانگر جذب برگشتناپذیر است. ایزوترم فرنلچ یک مدل تجربی است که برای سطوح ناهمگن و فرایندهای جذب چندلایه مورد استفاده قرار می گیرد. این مدل به صورت رابطه ۶ بیان می شود (۳۴).

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

در این رابطه، k_F و n ثابت های فرنلچ هستند که به ترتیب نشان دهنده ظرفیت جذب و شدت یا مطلوبیت فرایند جذب می باشند. مقدار n علاوه بر توصیف شدت جذب، شاخصی از ناهمگنی سطح جاذب نیز محسوب می شود؛ به طوری که $n > 1$ نشان دهنده جذب مطلوب تر و $n < 1$ بیانگر جذب ضعیف تر است.

۶-۲- مطالعات ترمودینامیکی

بررسی عوامل ترمودینامیکی فرایند جذب، اطلاعات ارزشمندی در خصوص ماهیت، خودبه خودی بودن و سازوکار برهم کنش میان جاذب و ماده جذب شونده فراهم می کند. یکی از مهم ترین عوامل مورد استفاده در این زمینه، گرمای ایزواستریک جذب (ΔH_{st}) است که بیانگر تغییرات آنتالپی جذب در یک مقدار ثابت از ماده جذب شده می باشد. این عامل معیاری از شدت نیروهای برهم کنش بین مولکول های جذب شونده و سطح جاذب بوده و با استفاده از معادله کلازیوس-کلاپیرون محاسبه می شود (رابطه ۷) (۳۵).

$$\Delta H_{st} = R \left[\frac{d \ln C_e}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_q \quad (7)$$

علاوه بر گرمای ایزواستریک، ارزیابی عوامل ترمودینامیکی شامل تغییر انرژی آزاد گیبس (ΔG°)، تغییر آنتالپی استاندارد (ΔH°) و تغییر آنتروپی استاندارد (ΔS°) نیز برای درک بهتر رفتار سامانه جذب ضروری است. این عوامل می توانند از روابط ترمودینامیکی ۸ و ۹ زیر به دست آیند (۳۶).

$$\Delta G = -RT \ln(K_d) \quad (8)$$

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (9)$$

ثابت تعادل ترمودینامیکی (K) با عوامل فوق مرتبط بوده و از طریق رابطه وانت هوف می توان مقادیر ΔH° و ΔS° را تعیین نمود. همچنین، با ترکیب معادله وانت هوف و رابطه انرژی آزاد گیبس که در روابط ۱۰ و ۱۱ ارائه شده است، رابطه ۸ حاصل می شود.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (10)$$

$$\ln(K_d) = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (11)$$

مقدار منفی ΔG° نشان دهنده خودبه خودی بودن فرایند جذب است، در حالی که علامت و مقدار ΔH° اطلاعاتی در خصوص گرماگیر یا گرماده بودن فرایند ارائه می دهد. از سوی دیگر، ΔS° بیانگر میزان تغییر در بی نظمی یا آرایش مولکول ها در سطح مشترک جامد-مایع طی فرایند جذب است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصات ساختاری جاذب

۳-۱-۱- آزمون تقریبی و عنصری

نتایج آزمون عنصری و تقریبی نمونه های پوست گردو، کربن فعال و

جاذب و مولکول های آلاینده و در نتیجه افزایش عملکرد جذب نقش داشته باشند.

۳-۱-۲- آزمون SEM

مطابق شکل ۳a، تصاویر SEM جاذب سنتز شده وجود تعداد زیادی حفره و کانال بر روی سطح کربن فعال را نشان می دهد که بیانگر توسعه مناسب تخلخل و مساحت سطح ویژه بالای جاذب است. نتایج حاصل از آزمون BET نیز این ویژگی را تأیید می کند. تشکیل این ساختار متخلخل را می توان به نقش فسفریک اسید در فرایند فعال سازی نسبت داد. فسفریک اسید با ایفای نقش عامل فعال کننده، موجب تسهیل شکست پیوندهای موجود در ساختار اولیه و افزایش واکنش های حلقه زایی، تراکم و ایجاد پیوندهای عرضی می شود. علاوه بر این، برهم کنش اسید با ترکیبات آلی منجر به تشکیل گونه های فسفاتی و پلی فسفاتی شده که در اتصال بخش های مختلف پلیمر زیستی مؤثر هستند. مجموعه این فرایندها در نهایت باعث توسعه شبکه ای متخلخل و افزایش سطح ویژه جاذب می شود.

تصویر SEM مربوط به کربن فعال اکسید شده با نیتریک اسید شکل ۳b، نشان می دهد که فرایند اکسایش موجب تغییرات در ریخت سطح جاذب شده است. در مقایسه با نمونه اولیه، سطح جاذب ناهمگن تر و زبرتر شده و تجمع ذرات ریز بر روی سطح مشاهده می شود. این تغییرات ناشی از اثر اکسید کنندگی نیتریک اسید و اصلاح ساختار سطحی کربن فعال است. همچنین، اکسایش منجر به فرسایش موضعی برخی نواحی سطح و تغییر شکل ساختار متخلخل شده است. این تغییرات ساختاری نشان دهنده تأثیر تیمار اسیدی بر ویژگی های فیزیکی و شیمیایی سطح جاذب بوده و موجب ایجاد گروه های عاملی اکسیژن دار و افزایش تعداد مکان های فعال سطحی شده است. آزمون های تقریبی و عنصری مربوط به جاذب ها نیز موید این مطلب است.

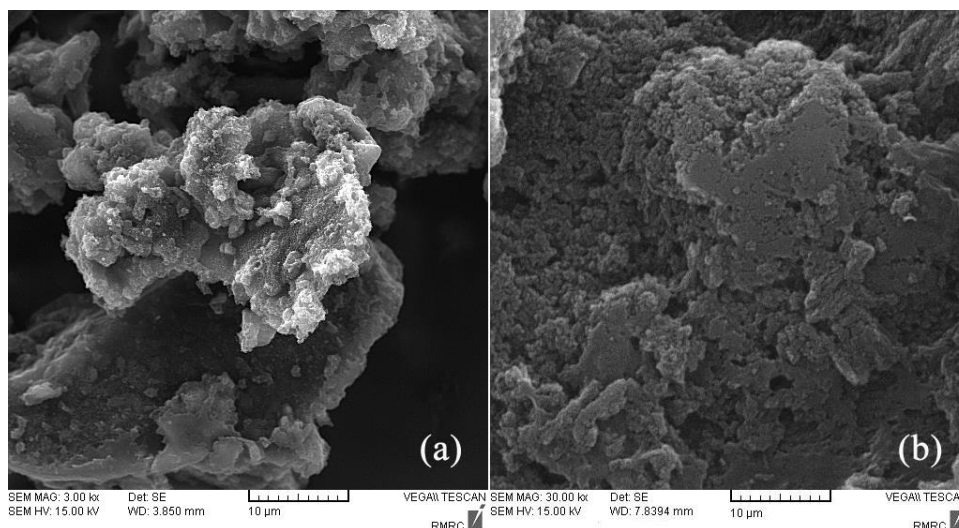
کربن فعال اکسید شده در جدول ۱ ارائه شده است. فرایند کربن شدن و فعال سازی موجب تغییرات قابل توجهی در ترکیب شیمیایی ماده اولیه گردیده است، به طوری که درصد کربن از ۴۲/۸۳ به ۸۴/۱۲ درصد افزایش یافته که بیانگر حذف ترکیبات فرار و توسعه بستر کربنی غنی می باشد. هم زمان، کاهش اکسیژن از ۴۹/۲۱ به ۱۲/۷۸ درصد نشان دهنده تجزیه گروه های عاملی اولیه و تشکیل ساختار آروماتیک پایدار تر است. اکسایش کربن فعال با نیتریک اسید منجر به افزایش مجدد اکسیژن تا ۲۱/۴۷ درصد شده که بیانگر ایجاد گروه های عاملی اکسیژنی بر سطح جاذب است. این گروه ها، شامل کربوکسیل، هیدروکسیل و کربونیل، نقش مهمی در افزایش قطبیت سطح و بهبود برهم کنش های جاذب- جذب شونده ایفا می کنند. در مقابل، کاهش درصد کربن به ۷۳/۲۸ درصد را می توان به ورود اتم های اکسیژن و تخریب نسبی ساختار کربنی نسبت داد. همچنین افزایش جزئی نیتروژن در نمونه اکسید شده احتمالاً ناشی از تشکیل گروه های نیتروژن سطحی در طی فرایند اکسایش است.

بر اساس آزمون تقریبی، کاهش مواد فرار از ۶۴/۷۹ در ماده اولیه به ۲۴/۷۸ درصد در کربن فعال نشان دهنده افزایش پایداری حرارتی و حذف اجزای ناپایدار است. با این حال، افزایش این مقدار به ۳۶/۴۲ درصد پس از اکسایش می تواند نشان دهنده تغییر در ترکیب و ماهیت سطح کربن در اثر تیمار اکسایشی باشد. همچنین افزایش مقدار خاکستر در نمونه اکسید شده احتمالاً ناشی از باقی ماندن ترکیبات معدنی یا اثرات جانبی فرایند اکسایش است. تغییرات کربن ثابت نیز روندی مشابه آزمون عنصری داشته و پس از فعال سازی افزایش و پس از اکسایش کاهش یافته است. در مجموع، نتایج نشان می دهد که فعال سازی منجر به تشکیل ساختار کربنی پایدار با محتوای کربن بالا شده، در حالی که تیمار اکسایشی با نیتریک اسید موجب تغییر در ترکیب شیمیایی سطح و افزایش محتوای اکسیژن جاذب شده است. این تغییرات شیمیایی سطح می توانند در بهبود برهم کنش میان سطح

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

Table 1: Proximate and ultimate analyses of walnut shell and synthesized activated carbon adsorbents derived from it.

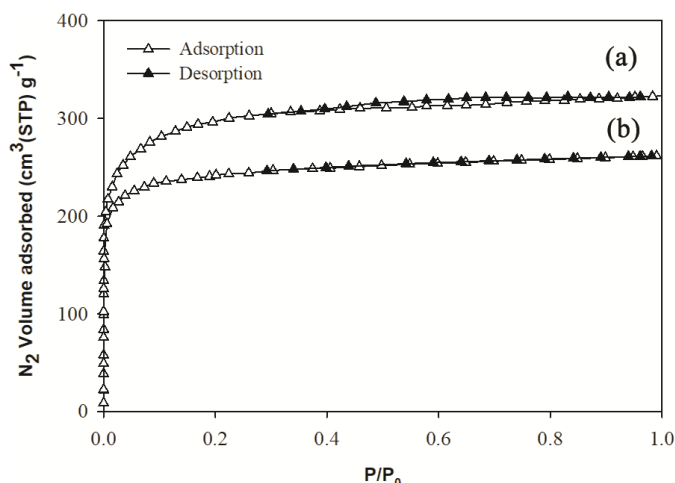
Sample	Proximate analysis (wt. %)				Ultimate analysis (wt. %)				
	Moisture	Ash	Volatile matter	Fixed carbon*	C	H	N	S	O*
Walnut shell	6.18	2.38	64.79	26.65	42.83	6.05	1.73	0.18	49.21
AC	4.34	3.45	24.78	67.43	84.12	2.54	0.56	0.00	12.78
OAC	5.79	4.51	36.42	53.28	73.28	4.36	0.89	0.00	21.47



شکل ۳: تصویر SEM مربوط به (a) کربن فعال سنتز شده از پوست گردو و کربن فعال اکسید شده (b).

Figure 3: SEM images of (a) synthesized walnut shell AC, and (b) OAC.

مزوحفره‌ها نیز از 0.09 به $0.06 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ کاهش یافت، اما شکل کلی منحنی BJH تغییر محسوسی نشان نداد. این موضوع بیانگر آن است که فرایند اکسایش عمدتاً موجب اصلاح شیمی سطح و انسداد نسبی بخشی از منافذ موجود شده و منجر به ایجاد مزوحفره‌های جدید یا تخریب گسترده ساختار متخلخل نشده است. بنابراین، ماهیت میکروحفره‌ای جاذب پس از اکسایش حفظ شده و کاهش حجم منافذ بیشتر ناشی از استقرار گروه‌های عاملی اکسیژنی در دهانه و دیواره منافذ است.



شکل ۴: ایزوترم جذب-وا جذب گاز نیتروژن برای جاذب‌های سنتز شده.

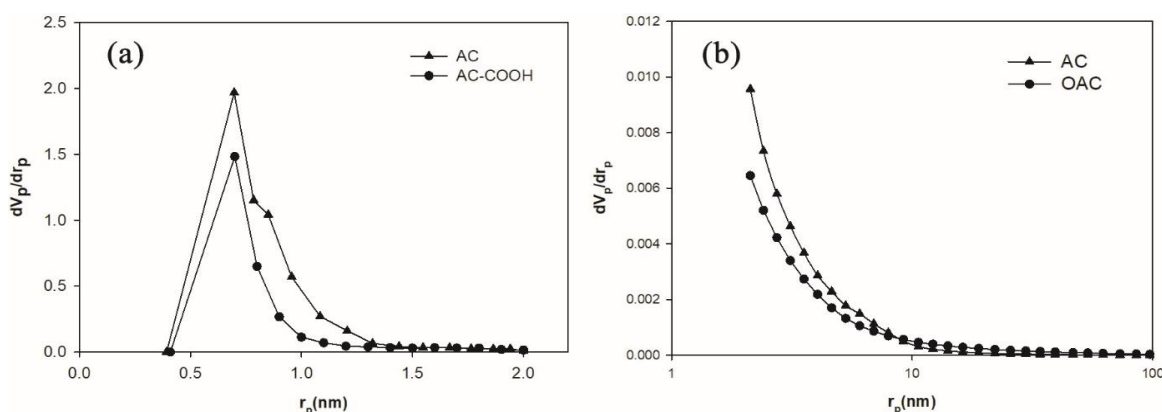
Figure 4: Nitrogen adsorption-desorption isotherm of the synthesized adsorbents.

۳-۱-۳-۲-آزمون BET

ایزوترم‌های جذب-وا جذب نیتروژن (N_2) جاذب‌های سنتز شده در شکل ۴ ارائه شده‌اند. بر اساس طبقه‌بندی IUPAC، ایزوترم به دست آمده از نوع I است که مشخصه مواد عمدتاً میکروحفره‌ای محسوب می‌شود. افزایش سریع میزان جذب نیتروژن در فشارهای نسبی پایین نشان‌دهنده پر شدن میکروحفره‌های موجود در ساختار جاذب است. با افزایش فشار نسبی، میزان جذب به تدریج به حالت پایدار نزدیک شده که بیانگر تکمیل فرایند پر شدن حفره‌ها و اشباع سطح جاذب است.

توزیع اندازه میکروحفره‌ها (MP) برای نمونه‌های AC و OAC در شکل ۵a ارائه شده است. هر دو نمونه دارای بیشترین حجم میکروحفره در محدوده قطری حدود 0.06 تا 0.08 نانومتر هستند که بیانگر غلبه ساختار میکروحفره‌ای در جاذب سنتز شده است. با این حال، پس از اکسایش با نیتریک اسید، شدت قله توزیع میکروحفره‌ها کاهش یافته و حجم میکروحفره‌ها نیز از 0.54 به $0.36 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ کاهش پیدا کرده است. این تغییرات را می‌توان به تشکیل گروه‌های عاملی اکسیژنی، به ویژه گروه‌های کربوکسیلی و هیدروکسیلی، بر روی دیواره میکروحفره‌ها نسبت داد که موجب اشغال بخشی از فضای داخلی منافذ و کاهش دسترسی مولکول‌های نیتروژن به ساختار متخلخل شده‌اند.

نمودار توزیع اندازه مزوحفره‌ها (BJH) در شکل ۵b نیز نشان می‌دهد که هر دو نمونه تنها مقدار محدودی مزوحفره دارند و سهم اصلی حجم منافذ مربوط به میکروحفره‌ها است. پس از اکسایش، حجم



شکل ۵: ایزوترم جذب-وا جذب گاز نیتروژن جاذب های کربن فعال و کربن فعال اکسید شده با نیتریک اسید.

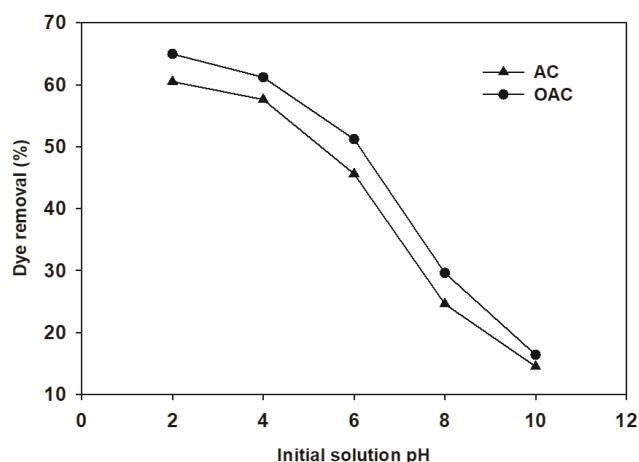
Figure 5: N₂ adsorption-desorption isotherms of AC and OAC.

۶۱ و ۶۵ درصد بود، در حالی که در pH = ۱۰ این مقادیر به حدود ۱۵ و ۱۷ درصد کاهش یافت. این نتایج نشان می دهد که محیط اسیدی شرایط مناسب تری برای جذب رنگزا بر روی هر دو جاذب فراهم می کند.

جدول ۲: مشخصات ساختاری مربوط به جاذب های سنتز شده

Table 2: Textural properties of synthesized adsorbents.

Sample	SBET (m ² /g)	V _{mic} (cm ³ /g)	V _{mes} (cm ³ /g)	V _{total} (cm ³ /g)	Dp (nm)
AC	1189	0.54	0.09	0.63	1.82
OAC	903	0.36	0.06	0.42	1.71



شکل ۶: تأثیر pH اولیه محلول بر حذف رنگزای راکتیو قرمز درخشان-HE-3B (زمان تماس: ۱ ساعت، غلظت اولیه رنگزا: ۵۰ میلی گرم بر لیتر، و دما: ۲۵ درجه سانتی گراد).

Figure 6: Effect of the initial solution pH on the removal of Reactive Red HE-3B dye (contact time: 1 h, initial dye concentration: 50 mg L⁻¹, and temperature: 25 °C).

نتایج حاصل از آزمون BET و عوامل ساختاری نمونه های AC و OAC در جدول ۲ ارائه شده است. ایزوترم های جذب-وا جذب نیتروژن نشان دادند که هر دو نمونه دارای ساختاری عمدتاً میکرو پرفره ای هستند که با مقادیر قطر متوسط حفرات کمتر از ۲ نانومتر نیز تأیید می شود. حجم میکرو پرفره ها بخش عمده ای از حجم کل حفرات را تشکیل می دهد؛ به طوری که نسبت V_{mic}/V_{total} برای نمونه های AC و OAC به ترتیب حدود ۸۶ و ۸۵ درصد به دست آمد. این نتایج بیانگر آن است که ساختار متخلخل جاذب پس از فرایند اکسایش همچنان ماهیت میکرو پرفره ای خود را حفظ کرده است. سطح ویژه BET پس از اکسایش از ۱۱۸۹ به ۹۰۳ m² g⁻¹ کاهش یافت و حجم کل منافذ نیز از ۰/۶۳ به ۰/۴۲ cm³ g⁻¹ رسید. کاهش سطح ویژه و حجم منافذ پس از اکسایش نشان می دهد که اصلاح نیتریک اسید علاوه بر تغییر شیمی سطح، موجب اشغال بخشی از فضای منافذ توسط گروه های اکسیژن دار شده است. با وجود این، همان طور که در بخش نتایج جذب مشاهده شد، نمونه OAC بازده حذف بالاتری نسبت به AC از خود نشان داد. این رفتار بیانگر آن است که در سامانه حاضر، افزایش گروه های عاملی اکسیژنی و بهبود خواص شیمی سطح نقش مؤثرتری نسبت به کاهش ویژگی های بافتی ایفا کرده و موجب افزایش تعداد مراکز فعال و تقویت برهم کنش های جاذب-جذب شونده شده است.

۳-۲- اثر pH اولیه محلول بر فرایند جذب

اثر pH اولیه محلول بر بازده حذف رنگزای راکتیو قرمز درخشان HE-3B توسط کربن فعال (AC) و کربن فعال اکسید شده (OAC) در شکل ۶ ارائه شده است. همان گونه که مشاهده می شود، pH محلول تأثیر قابل توجهی بر عملکرد هر دو جاذب داشته است، به طوری که با افزایش pH از ۲ به ۱۰، بازده حذف به طور پیوسته کاهش یافت. بیشترین بازده حذف در محیط اسیدی (pH=۲) به دست آمد؛ به طوری که بازده حذف برای نمونه های AC و OAC به ترتیب حدود

برای انتقال جرم از فاز محلول به سطح جاذب است؛ به طوری که افزایش یا کاهش آن می تواند بر روند جذب و تعادل نهایی سیستم تأثیر بگذارد. اثر غلظت اولیه رنگزا بر ظرفیت جذب تعادلی (q_e) و بازده حذف ($R\%$) توسط کربن فعال (AC) و کربن فعال اکسید شده (OAC) در دماهای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتی گراد در شکل ۷ نشان داده شده است. همان گونه که مشاهده می شود، افزایش غلظت اولیه رنگزا از ۱۰ به ۶۰ mg L^{-1} موجب افزایش تدریجی ظرفیت جذب تعادلی برای هر دو جاذب در تمامی دماهای مورد مطالعه شد، در حالی که درصد حذف روندی معکوس داشته و به طور پیوسته کاهش یافت.

افزایش ظرفیت جذب تعادلی با افزایش غلظت اولیه را می توان به افزایش نیروی محرکه انتقال جرم میان محلول و سطح جاذب نسبت داد. در غلظت های بالاتر، اختلاف غلظت بین فاز مایع و سطح جاذب افزایش یافته و احتمال برخورد مولکول های رنگزا با مکان های فعال بیشتر می شود؛ در نتیجه مقدار بیشتری از رنگزا بر واحد جرم جاذب جذب شده و مقدار q_e افزایش می یابد. از سوی دیگر، کاهش درصد حذف در غلظت های اولیه بالاتر ناشی از محدود بودن تعداد مراکز فعال جاذب است. در غلظت های پایین، تعداد مکان های فعال نسبت به تعداد مولکول های رنگزا کافی بوده و بخش عمده رنگزا از محلول حذف می شود، اما با افزایش غلظت اولیه، این مکان ها به تدریج اشباع شده و بخش بیشتری از مولکول های رنگزا در محلول باقی می ماند که در نهایت موجب کاهش بازده حذف می شود (۴۲، ۴۱).

نتایج همچنین نشان داد که در تمامی غلظت ها و دماهای بررسی شده، نمونه اکسید شده (OAC) ظرفیت جذب بالاتر و در اغلب موارد بازده حذف بیشتری نسبت به کربن فعال اولیه (AC) از خود نشان داد. این رفتار را می توان به افزایش گروه های عاملی اکسیژنی بر سطح جاذب در اثر اکسایش با نیتریک اسید نسبت داد. حضور این گروه های عاملی موجب افزایش قطبیت سطح، ایجاد مراکز فعال جدید و تقویت برهم کنش های میان مولکول های رنگزا و سطح جاذب می شود. بنابراین، اگرچه فرایند اکسایش موجب کاهش نسبی سطح ویژه و حجم منافذ گردید، اما بهبود خواص شیمی سطح توانست این کاهش را جبران کرده و عملکرد جذب نمونه OAC را نسبت به AC ارتقا دهد.

همچنین، مقایسه نتایج در دماهای مختلف نشان می دهد که با افزایش دما از ۲۵ به ۴۵ درجه سانتی گراد، ظرفیت جذب تعادلی در هر دو جاذب کاهش یافته و هم زمان درصد حذف نیز روند نزولی نشان می دهد. این رفتار بیانگر آن است که افزایش دما سبب تضعیف برهم کنش میان مولکول های رنگزا و سطح جاذب شده و احتمال واجذب مولکول های جذب شده را افزایش می دهد. در نتیجه، فرایند جذب رنگزای راکتیو قرمز درخشان HE-3B بر روی هر دو جاذب ماهیتی گرماده دارد که این نتیجه با عوامل ترمودینامیکی به دست آمده در ادامه این پژوهش نیز مطابقت دارد. در مجموع، نتایج نشان می دهد که اگرچه افزایش غلظت اولیه

کاهش بازده جذب با افزایش pH را می توان به تغییر بار سطحی جاذب و گونه های یونی رنگزا نسبت داد. رنگزای راکتیو قرمز درخشان HE-3B دارای گروه های سولفونات (SO_3^-) بوده و در محلول آبی عمدتاً به صورت آنیونی حضور دارد. در محیط اسیدی، گروه های عاملی اکسیژنی موجود بر سطح کربن فعال، به ویژه گروه های کربوکسیل و هیدروکسیل، تا حد زیادی پروتون دار شده و در نتیجه بار منفی سطح کاهش می یابد. این وضعیت موجب کاهش دافعه الکترواستاتیکی میان سطح جاذب و مولکول های آنیونی رنگزا شده و امکان برقراری برهم کنش هایی نظیر نیروهای واندروالس، پیوند هیدروژنی و برهم کنش های $\pi-\pi$ میان حلقه های آروماتیک رنگزا و صفحات گرافیتی کربن را فراهم می کند. از این رو، بیشترین جذب در pH های اسیدی مشاهده شد. با افزایش pH، گروه های کربوکسیلی سطح به تدریج به یونی شده و به گونه های (COO^-) تبدیل شده و بار منفی سطح جاذب افزایش می یابد. در نتیجه، دافعه الکترواستاتیکی میان سطح جاذب و مولکول های آنیونی رنگزا تشدید شده و دسترسی مولکول های رنگزا به مکان های فعال کاهش می یابد. علاوه بر این، حضور یون های هیدروکسید در محیط قلیایی می تواند با مولکول های رنگزا برای برخی مراکز فعال سطحی رقابت کرده و در نهایت موجب کاهش بازده حذف شود. کاهش تدریجی بازده جذب با افزایش pH در هر دو جاذب بیانگر آن است که برهم کنش های الکترواستاتیکی نقش مهمی در فرایند جذب این رنگزا ایفا می کنند. همچنین، در تمام محدوده pH، نمونه اکسید شده (OAC) عملکرد بهتری نسبت به کربن فعال اولیه از خود نشان داد. این بهبود را می توان به ایجاد و افزایش گروه های عاملی اکسیژنی بر اثر اکسایش با نیتریک اسید نسبت داد که تعداد مراکز فعال سطحی را افزایش داده و امکان برقراری برهم کنش های مؤثرتر میان سطح جاذب و مولکول های رنگزا را فراهم کرده اند. اگرچه نتایج آزمون BET نشان داد که فرایند اکسایش موجب کاهش سطح ویژه، حجم کل حفرات و حجم میکرو حفره ها شده است، اما افزایش قطبیت سطح و توسعه گروه های عاملی اکسیژنی سبب شده است که نقش شیمی سطح بر کاهش ویژگی های بافتی غلبه کرده و در نهایت بازده جذب نمونه اکسید شده در کل محدوده pH بیشتر از کربن فعال اولیه باشد. با توجه به اینکه بیشترین بازده حذف برای هر دو جاذب در $\text{pH}=2$ حاصل شد، این مقدار به عنوان pH بهینه برای انجام سایر آزمایش های جذب در نظر گرفته شد (۴۰-۳۷).

۳-۳-۳ اثر غلظت اولیه رنگزا بر ظرفیت جذب و بازده حذف

یکی از عوامل کلیدی و مؤثر در فرایند جذب سطحی، غلظت اولیه رنگزا در محلول است. تغییرات این عوامل می تواند تأثیر قابل توجهی بر میزان حذف رنگزا، ظرفیت جذب و کارایی جاذب داشته باشد. این اثرگذاری عمدتاً ناشی از نقش غلظت اولیه در ایجاد نیروی محرکه لازم

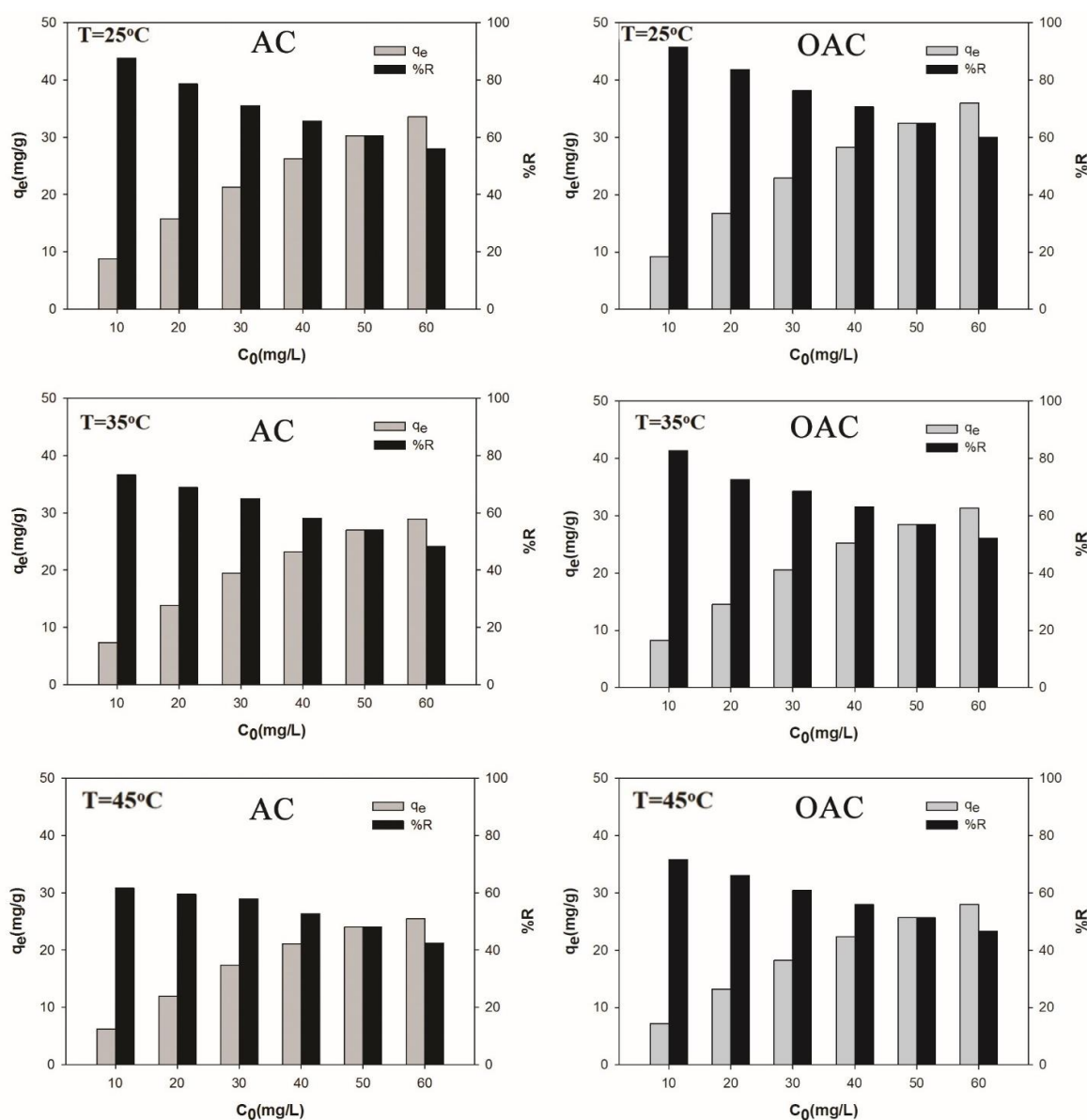
می شود، در غلظت های تعادلی پایین، به دلیل فراوانی مکان های فعال و در دسترس بودن مراکز جذب، شیب اولیه منحنی ها زیاد بوده و ظرفیت جذب با سرعت افزایش می یابد. با افزایش غلظت تعادلی، مکان های فعال به تدریج اشغال شده و با نزدیک شدن سطح جذب به حالت اشباع، نرخ افزایش ظرفیت جذب کاهش یافته و منحنی ها به تدریج به حالت تعادل نزدیک می شوند. این رفتار نشان دهنده محدود بودن تعداد مراکز فعال و تشکیل تدریجی یک لایه جذب بر روی سطح جذب است.

1. Exothermic

موجب افزایش ظرفیت جذب می شود، اما به دلیل محدود بودن تعداد مکان های فعال، بازده حذف کاهش می یابد. علاوه بر این، اصلاح سطح کربن فعال با نیتریک اسید سبب بهبود عملکرد جذب در کل محدوده غلظت های مورد مطالعه شده است که نقش مؤثر اصلاح شیمی سطح در حذف رنگ را تأیید می کند.

۳-۴- بررسی اثر دما و مدل سازی تعادل جذب

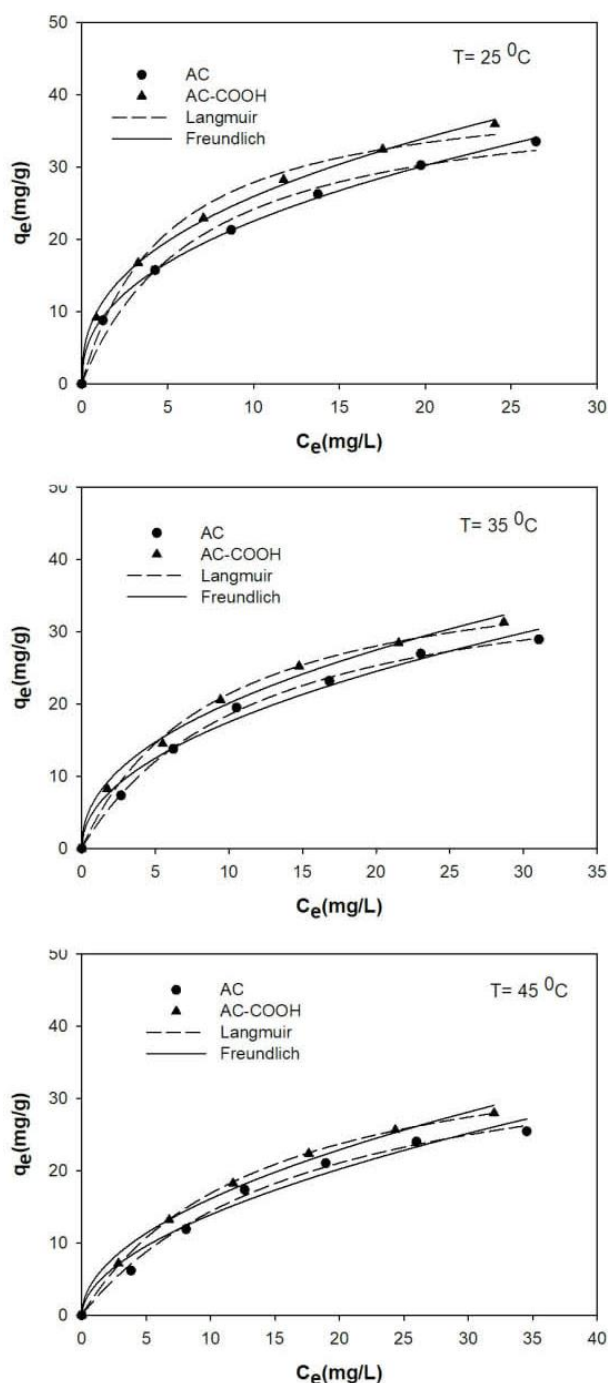
به منظور بررسی رفتار تعادلی جذب رنگرای راکتیو قرمز درخشان HE-3B بر روی کربن فعال (AC) و کربن فعال اکسید شده (OAC)، آزمایش های جذب در سه دمای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتی گراد انجام شد و نتایج حاصل در شکل ۸ ارائه شده است. همان گونه که مشاهده



شکل ۷: اثر غلظت اولیه رنگزا بر ظرفیت جذب (q_e) و بازده حذف (%R) توسط AC و OAC در دماهای مختلف.

Figure 7: Effect of initial dye concentration on the adsorption of Reactive Brilliant Red HE-3B by AC and OAC at different temperatures.

فعال خام و اکسید شده عمدتاً بر روی سطحی ناهمگن و با انرژی‌های جذب متفاوت انجام می‌شود. علاوه بر این، کاهش مقادیر q_m ، KL و KF با افزایش دما، ماهیت گرماده فرایند جذب را تأیید می‌کند، در حالی که عملکرد بهتر نمونه OAC نسبت به AC بیانگر نقش مؤثر اصلاح شیمی سطح در افزایش کارایی جذب است.



شکل ۸: برازش غیرخطی داده‌های تجربی جذب با مدل‌های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ.

Figure 8: Nonlinear fitting of experimental adsorption data using Langmuir and Freundlich isotherm models.

نتایج همچنین نشان داد که ظرفیت جذب تعادلی برای هر دو جاذب با افزایش دما از ۲۵ به ۴۵ درجه سانتی‌گراد کاهش می‌یابد. به‌طوری‌که بیشترین ظرفیت جذب در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و کمترین مقدار آن در ۴۵ درجه سانتی‌گراد مشاهده شد. این رفتار بیانگر آن است که افزایش دما موجب تضعیف برهم‌کنش میان مولکول‌های رنگزا و سطح جاذب شده و احتمال واجذب مولکول‌های جذب شده را افزایش می‌دهد. بنابراین، فرایند جذب رنگزای راکتیو قرمز درخشان HE-3B بر روی هر دو جاذب ماهیتی گرماده دارد.

همچنین، در تمامی دماهای مورد بررسی، ظرفیت جذب نمونه OAC اندکی بیشتر از نمونه AC بود که این موضوع به افزایش گروه‌های عاملی اکسیژنی و ایجاد مراکز فعال جدید بر اثر اکسایش با نیتریک اسید نسبت داده می‌شود. اگرچه اصلاح شیمیایی سطح موجب کاهش سطح ویژه و حجم منافذ شده است، اما افزایش قطبیت سطح و ایجاد گروه‌های عاملی اکسیژنی توانسته است بر این کاهش غلبه کرده و ظرفیت جذب نمونه اکسید شده را افزایش دهد.

به‌منظور تبیین رفتار تعادلی جذب، داده‌های تجربی با استفاده از مدل‌های همدمای لانگمویر و فروندلیچ برازش شدند و عوامل حاصل در جدول ۳ ارائه شده‌اند. نتایج حاصل از مدل‌های ایزوترمی لانگمویر و فروندلیچ نشان داد که هر دو مدل قادر به توصیف مناسب داده‌های تجربی جذب رنگزا بر روی AC و OAC هستند. با توجه به نزدیک بودن مقادیر R^2 در برخی دماها، نمی‌توان برتری مطلق یکی از مدل‌ها را صرفاً بر اساس این معیار تعیین کرد. با این حال، در برخی شرایط مدل فروندلیچ برازش اندکی بهتری نسبت به مدل لانگمویر نشان داد که می‌تواند با ناهمگنی نسبی سطح جاذب سازگار باشد. بر اساس مدل لانگمویر، ظرفیت جذب تک‌لایه (q_m) برای هر دو جاذب با افزایش دما کاهش یافت. همچنین مقدار ثابت لانگمویر (KL) نیز برای هر دو جاذب روند کاهشی نشان داد که بیانگر کاهش میل ترکیبی سطح جاذب نسبت به مولکول‌های رنگزا در دماهای بالاتر است.

در مدل فروندلیچ نیز مقادیر ثابت جذب (KF) با افزایش دما کاهش یافت؛ به‌طوری‌که برای نمونه AC از ۸/۴۵۹ به ۳/۹۹۸ و برای نمونه OAC از ۱۰/۴۸۴ به ۵/۰۰۷ رسید. کاهش هم‌زمان KF و KL با افزایش دما، بار دیگر گرماده بودن فرایند جذب را تأیید می‌کند. همچنین، مقادیر ثابت شدت جذب (n) برای هر دو جاذب در تمامی دماها بزرگ‌تر از یک به دست آمد که بیانگر مطلوب بودن فرایند جذب و وجود برهم‌کنش مناسب میان سطح جاذب و مولکول‌های رنگزا است.

در مجموع، نتایج نشان داد که هر دو مدل قادر به توصیف رفتار تعادلی جذب هستند، اما مدل فروندلیچ به دلیل ضرایب همبستگی بالاتر، تطابق بهتری با داده‌های تجربی دارد. این موضوع نشان می‌دهد که جذب رنگزای راکتیو قرمز درخشان HE-3B بر روی کربن

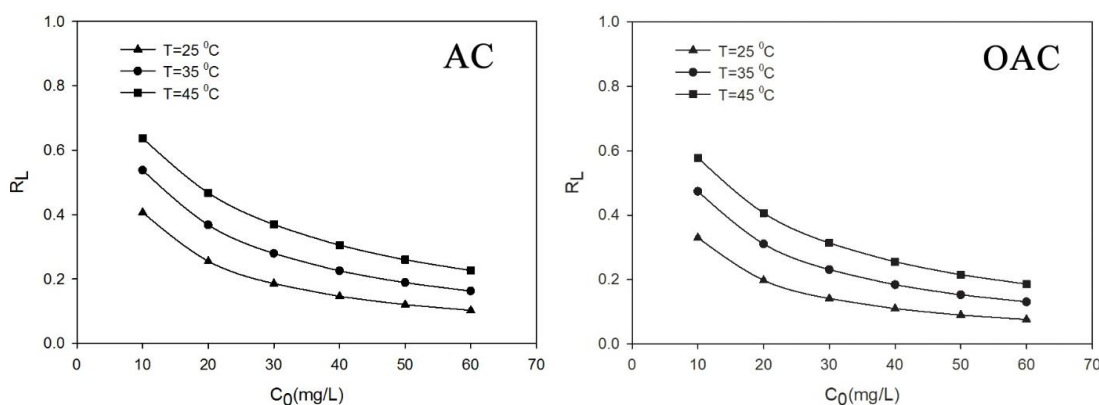
جدول ۳: ثوابت مدل های ایزوترم های لانگمویر و فرندلیچ برای جذب رنگزا توسط کربن فعال.

Table 3: Isotherm parameters of the Langmuir and Freundlich models for dye adsorption by activated carbon.

Adsorbent	T (°C)	Langmuir			RL	Freundlich		
		qm	KL	R2		KF	n	R2
AC	25	40.697	0.146	0.987	0.10-0.41	8.459	2.353	0.999
	35	40.019	0.086	0.999	0.16-0.54	5.7128	2.057	0.987
	45	39.628	0.057	0.995	0.23-0.64	3.9975	1.848	0.977
OAC	25	41.580	0.203	0.952	0.08-0.33	10.484	2.544	0.988
	35	40.609	0.111	0.995	0.13-0.47	7.124	2.219	0.995
	45	39.903	0.073	0.999	0.19-0.58	5.007	1.971	0.993

از سوی دیگر، با افزایش دما از ۲۵ به ۴۵ درجه سانتی گراد، مقادیر RL در هر دو جاذب افزایش یافت. این افزایش بیانگر کاهش مطلوبیت فرایند جذب در دماهای بالاتر است که با کاهش مقادیر KL و ظرفیت جذب تعادلی (qm) در مدل لانگمویر مطابقت دارد. بنابراین، افزایش دما سبب کاهش میل ترکیبی میان مولکول های رنگزا و سطح جاذب شده و مؤید ماهیت گرماده فرایند جذب است. مقایسه دو جاذب نیز نشان می دهد که نمونه OAC در تمامی غلظت ها دارای مقادیر RL پایین تری نسبت به AC است. از آنجا که مقادیر کمتر RL نشان دهنده جذب مطلوب تر هستند، این نتیجه بیانگر آن است که اصلاح سطح کربن فعال با نیتریک اسید موجب افزایش تمایل سطح جاذب نسبت به مولکول های رنگزا شده است. این رفتار را می توان به افزایش گروه های عاملی اکسیژنی، ایجاد مراکز فعال جدید و بهبود برهم کنش های میان سطح جاذب و مولکول های رنگزا نسبت داد. این نتایج با افزایش مقادیر KL و KF برای نمونه OAC و همچنین عملکرد بهتر آن در آزمایش های جذب کاملاً هم خوانی دارد.

به منظور ارزیابی مطلوب بودن فرایند جذب، فاکتور جدایش بدون بعد لانگمویر (RL) برای جذب رنگزای راکتیو قرمز درخشان HE-3B بر روی کربن فعال (AC) و کربن فعال اکسید شده (OAC) در دماهای مختلف محاسبه شد. تغییرات RL بر حسب غلظت اولیه رنگزا در شکل ۹ نشان داده شده است. همان گونه که مشاهده می شود، در تمامی غلظت های اولیه و دماهای مورد بررسی، مقادیر RL در محدوده $0 < RL < 1$ قرار دارند که نشان دهنده مطلوب بودن فرایند جذب بر اساس مدل لانگمویر است. همچنین با افزایش غلظت اولیه رنگزا، مقدار RL برای هر دو جاذب به تدریج کاهش یافت. این رفتار نشان می دهد که در غلظت های بالاتر، فرایند جذب از دیدگاه مدل لانگمویر مطلوب تر شده و میل جاذب به جذب مولکول های رنگزا افزایش می یابد. علت این پدیده، افزایش نیروی محرکه انتقال جرم و احتمال بیشتر برخورد مولکول های رنگزا با مراکز فعال سطح جاذب در غلظت های اولیه بالاتر است.



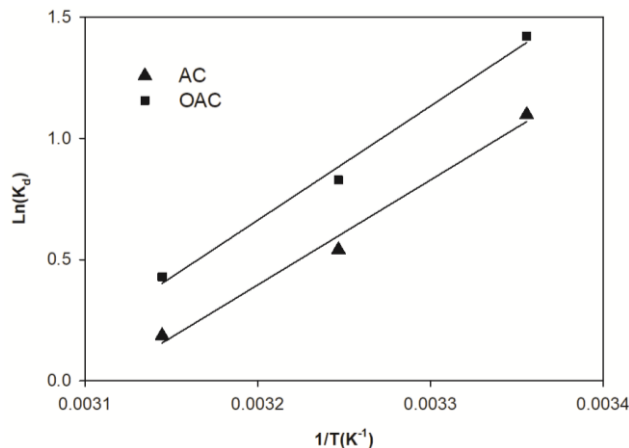
شکل ۹: تغییرات فاکتور جدایش لانگمویر (RL) برای AC و OAC در دماهای مختلف.

Figure 9: Variation of the Langmuir separation factor (RL) for AC and OAC at different temperatures.

افزایش میل سطح جاذب به جذب رنگزا است.

مقادیر منفی آنتالپی استاندارد (ΔH°) برای هر دو جاذب نشان می‌دهد که فرایند جذب ماهیتی گرماده دارد؛ بنابراین، افزایش دما موجب کاهش ظرفیت جذب می‌شود. این نتیجه با نتایج مطالعات تعادلی و کاهش ظرفیت جذب و همچنین کاهش مقادیر ثابت‌های تعادلی K_L و K_F با افزایش دما کاملاً مطابقت دارد. از سوی دیگر، مقادیر منفی آنتروپی (ΔS°) بیانگر کاهش بی‌نظمی در فصل مشترک جامد-مایع طی فرایند جذب است. این رفتار نشان می‌دهد که مولکول‌های رنگزا پس از انتقال از محلول به سطح جاذب، آرایش منظم‌تری یافته و آزادی حرکتی آن‌ها کاهش می‌یابد؛ بنابراین، سامانه در حین جذب به سمت وضعیت ترمودینامیکی منظم‌تری حرکت می‌کند.

علاوه بر این، منفی‌تر بودن مقدار ΔH° برای نمونه OAC نسبت به AC نشان می‌دهد که اصلاح سطح با نیتریک اسید موجب افزایش استحکام برهم‌کنش میان مولکول‌های رنگزا و سطح جاذب شده است. حضور گروه‌های عاملی اکسیژنی نظیر کربوکسیل، هیدروکسیل و کربونیل موجب ایجاد مراکز فعال جدید و افزایش برهم‌کنش‌های مؤثر میان جاذب و رنگزا شده و در نتیجه پایداری گونه‌های جذب‌شده را افزایش داده است. این نتیجه با عملکرد بهتر OAC در آزمایش‌های جذب و افزایش مقادیر ثابت تعادل کاملاً همخوانی دارد.



شکل ۱۰: منحنی $\ln K_d$ بر حسب $1/T$.

Figure 10: Plot of $\ln K_d$ versus $1/T$.

در مجموع، نتایج حاصل از بررسی فاکتور جدایش نشان می‌دهد که فرایند جذب رنگزای راکتیو قرمز درخشان HE-3B بر روی هر دو جاذب در تمامی شرایط بررسی‌شده مطلوب، برگشت‌پذیر و از دیدگاه مدل لانگمویر امکان‌پذیر است. با این حال، نمونه اکسیدشده به دلیل مقادیر کمتر R_L و ظرفیت جذب بیشتر، رفتار جذب مطلوب‌تری نسبت به کربن فعال اولیه از خود نشان می‌دهد.

۳-۵. مطالعه ترمودینامیکی فرایند جذب

به منظور بررسی اثر دما بر فرایند جذب رنگزای راکتیو قرمز درخشان HE-3B توسط کربن فعال (AC) و کربن فعال اکسیدشده (OAC)، عوامل ترمودینامیکی از طریق معادله وانت‌هوف محاسبه شدند. نمودار تغییرات $\ln K_d$ بر حسب $1/T$ برای هر دو جاذب در شکل ۱۰ ارائه شده و مقادیر انرژی آزاد گیبس (ΔG°)، آنتالپی (ΔH°) و آنتروپی (ΔS°) در جدول ۴ آورده شده است.

همان گونه که در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود، رابطه‌ای خطی بین $\ln K_d$ و $1/T$ برای هر دو جاذب برقرار است که بیانگر تبعیت فرایند جذب از معادله وانت‌هوف و قابلیت تعیین عوامل ترمودینامیکی با دقت مناسب است. همچنین ضرایب همبستگی بالای به‌دست‌آمده برای هر دو نمونه سنتز شده نشان‌دهنده انطباق مناسب داده‌های تجربی با مدل ترمودینامیکی مورد استفاده است. قرار گرفتن منحنی مربوط به نمونه OAC در مقادیر بالاتر $\ln K_d$ نسبت به AC نیز بیانگر افزایش ثابت تعادل و تمایل بیشتر سطح اکسیدشده به جذب مولکول‌های رنگزا است که نقش مؤثر اصلاح شیمیایی سطح در بهبود فرایند جذب را تأیید می‌کند.

مقادیر منفی انرژی آزاد گیبس (ΔG°) در تمامی دماهای مورد بررسی نشان می‌دهد که جذب رنگزا بر روی هر دو جاذب به‌صورت خودبه‌خودی انجام می‌شود. با این حال، با افزایش دما از ۲۵ به ۴۵ درجه سانتی‌گراد، مقدار ΔG° به سمت مقادیر کمتر منفی تغییر می‌کند؛ به‌طوری‌که برای نمونه AC از -2.718 به -0.490 kJ mol^{-1} و برای نمونه OAC از -3.521 به -1.136 kJ mol^{-1} می‌رسد. این روند بیانگر کاهش نیروی محرکه ترمودینامیکی فرایند در دماهای بالاتر بوده و نشان می‌دهد که افزایش دما از مطلوبیت جذب می‌کاهد. همچنین منفی‌تر بودن ΔG° در نمونه OAC نسبت به AC در تمامی دماها، بیانگر خودبه‌خودی‌تر بودن فرایند جذب پس از اکسایش و

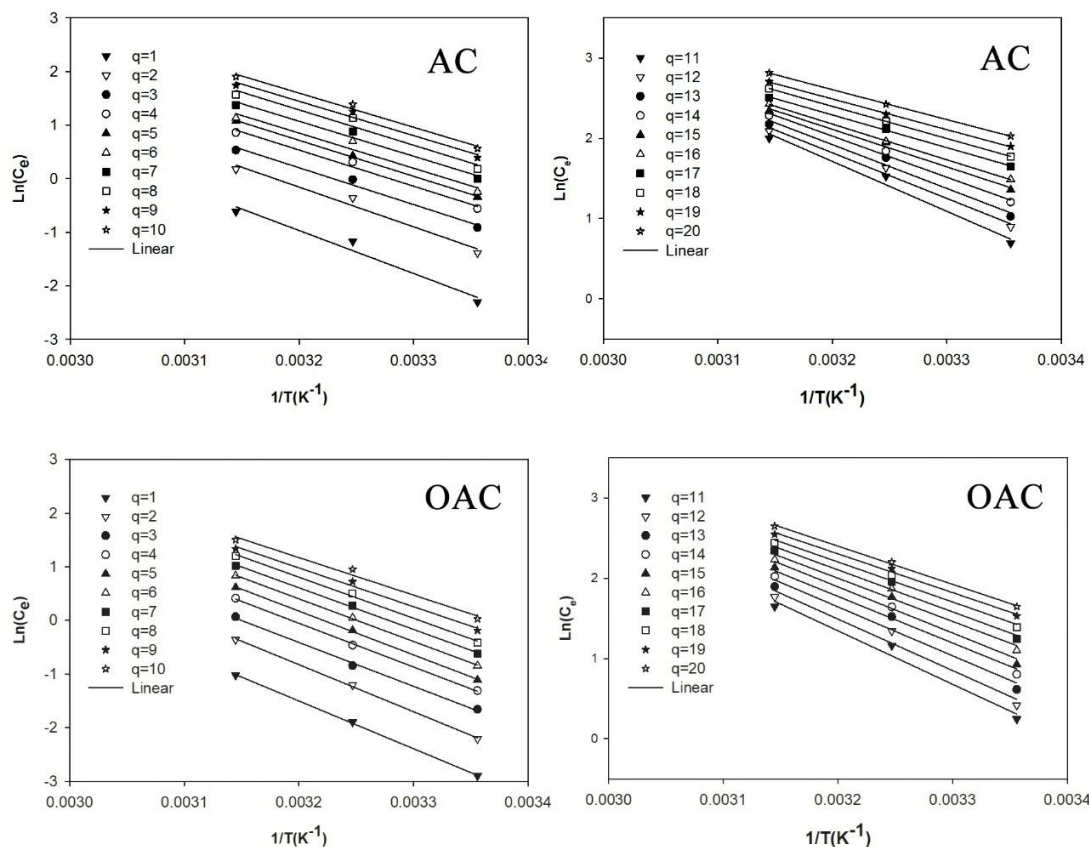
جدول ۴: عوامل ترمودینامیکی جذب رنگزا با کربن فعال

Table 4: Thermodynamic parameters of dye adsorption on activated carbon.

Adsorbent	T(°C)	K _d	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	R ²
AC	25	2.995	-2.718	-35.972	-111.825	0.988
	35	1.716	-1.383			
	45	1.204	-0.490			
OAC	25	4.142	-3.521	-39.126	-119.703	0.991
	35	2.289	-2.120			
	45	1.537	-1.136			

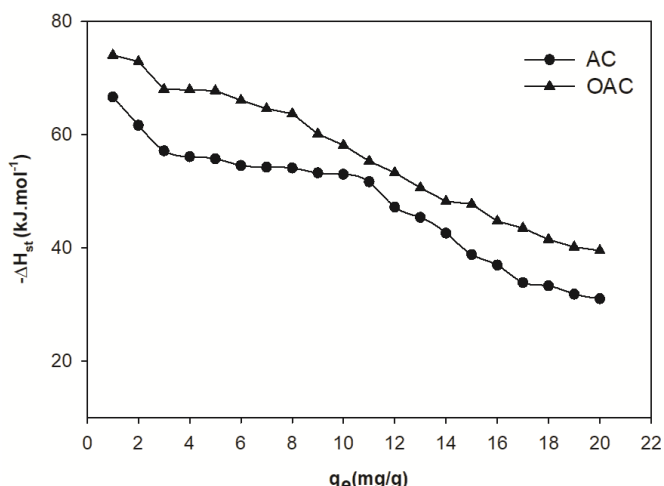
مدل برای محاسبه گرمای ایزوستریک در هر دو جاذب است. همچنین مشاهده می شود که با افزایش ظرفیت جذب (q_e) محل قرارگیری خطوط به صورت منظم تغییر می کند، در حالی که خطی بودن روابط همچنان حفظ می شود. این رفتار نشان می دهد که اگرچه انرژی جذب با افزایش پوشش سطحی تغییر می کند، اما سازوکار کلی جذب در محدوده ظرفیت های مورد بررسی ثابت باقی مانده و فرایند از روابط ترمودینامیکی تبعیت می کند.

به منظور تعیین گرمای ایزوستریک جذب، نمودارهای $\ln(C_e)$ بر حسب $1/T$ در ظرفیت های جذب ثابت (q_e ثابت) برای کربن فعال (AC) و کربن فعال اکسید شده (OAC) رسم شدند که نتایج آن در شکل ۱۱ ارائه شده است. مطابق معادله کلایزوس-کلاپیرون، شیب هر یک از این خطوط بیانگر گرمای ایزوستریک جذب در همان میزان بارگذاری سطحی است. همان گونه که در شکل مشاهده می شود، داده های تجربی در تمامی ظرفیت های جذب از رابطه ای تقریباً خطی تبعیت می کنند که نشان دهنده اعتبار استفاده از این



شکل ۱۱: محاسبه گرمای ایزوستریک جذب رنگزا بر روی جاذب های کربن فعال با در پوشش های سطحی متفاوت.

Figure 11: Calculation of the isosteric heat of dye adsorption onto activated carbon adsorbents with different surface coatings.



شکل ۱۲: ارتباط بین گرمای ایزوستریک جذب رنگزا محاسبه شده با استفاده از معادله کلازیوس-کلاپیرون و ظرفیت جذب جاذب‌های سنتز شده.

Figure 12: Relationship between the calculated isosteric heat of dye adsorption (obtained from the Clausius–Clapeyron equation) and the adsorption capacity of synthesized adsorbents.

سطح پروتون دار جاذب و گروه‌های آنیونی رنگزا قرار دارد؛ همچنین برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ و پیوندهای هیدروژنی احتمالی می‌توانند در تثبیت مولکول‌های جذب شده نقش مکمل داشته باشند. عملکرد بهتر نمونه OAC نسبت به AC نیز نشان می‌دهد که افزایش گروه‌های عاملی اکسیژنی حاصل از اکسایش با نیتریک اسید، موجب تقویت این برهم‌کنش‌ها و افزایش پایداری مولکول‌های رنگزا بر روی سطح جاذب شده است. بنابراین، سازوکار جذب در این سامانه را می‌توان به‌عنوان یک فرایند فیزیکی-شیمیایی با غلبه برهم‌کنش‌های سطحی ناشی از اصلاح شیمیایی جاذب توصیف کرد (۴۳، ۴۴).

۳-۶- سازوکار احتمالی جذب رنگزای راکتیو قرمز درخشان HE-3B توسط OAC

ویژگی‌های سطحی جاذب، از جمله مساحت سطح ویژه، ساختار متخلخل، توزیع اندازه منافذ، گروه‌های عاملی سطح و بار سطحی، نقش مهمی در فرایند جذب رنگزا دارند. جذب رنگزای راکتیو قرمز درخشان HE-3B بر روی جاذب می‌تواند تحت تأثیر مجموعه‌ای از برهم‌کنش‌های فیزیکی و شیمیایی، از جمله برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی، پیوند هیدروژنی، برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ ، پرشدن منافذ و نیروهای واندروالس صورت گیرد.

ساختار مولکولی رنگزای راکتیو قرمز درخشان HE-3B دارای گروه‌های عاملی و بخش‌های آروماتیک متعددی است که می‌توانند با گروه‌های عاملی موجود در سطح جاذب سنتز شده برهم‌کنش داشته باشند. در محیط اسیدی، پروتون‌دار شدن برخی از گروه‌های عاملی

از سوی دیگر، اختلاف شیب خطوط در ظرفیت‌های مختلف بیانگر آن است که انرژی برهم‌کنش میان مولکول‌های رنگزا و سطح جاذب در طول فرایند جذب ثابت نیست. این موضوع نشان‌دهنده ناهمگنی انرژی سطح جاذب و وجود مکان‌های فعال با انرژی‌های متفاوت است؛ به‌طوری‌که در ابتدای فرایند، مولکول‌های رنگزا ابتدا بر روی مکان‌های پرانرژی جذب شده و با افزایش میزان جذب، مکان‌های با انرژی کمتر نیز به تدریج اشغال می‌شوند. این نتیجه با برازش بهتر مدل فروندلیچ نسبت به مدل لانگمویر که در بخش ایزوترم‌ها گزارش شد، کاملاً سازگار است.

مقایسه نمودارهای AC و OAC نیز نشان می‌دهد که اصلاح شیمیایی سطح با نیتریک اسید موجب تغییر شیب خطوط و در نتیجه تغییر گرمای ایزوستریک جذب شده است. این رفتار بیانگر آن است که افزایش گروه‌های عاملی اکسیژنی پس از اکسایش، انرژی برهم‌کنش بین مولکول‌های رنگزا و سطح جاذب را افزایش داده و زمینه را برای جذب پایدارتر فراهم کرده است. مقادیر کمی گرمای ایزوستریک استخراج شده از این نمودارها در شکل بعدی ارائه و مورد بحث قرار گرفته‌اند.

تغییرات گرمای ایزوستریک جذب ($-\Delta H_{st}$) بر حسب ظرفیت جذب در شکل ۱۲ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، مقدار گرمای ایزوستریک در ابتدای فرایند جذب برای هر دو جاذب بیشترین مقدار را داشته و با افزایش میزان جذب به تدریج کاهش می‌یابد. این روند نشان می‌دهد که در مراحل اولیه، مولکول‌های رنگزا ابتدا بر روی مکان‌های فعال با انرژی بالاتر جذب شده و با افزایش پوشش سطحی، مکان‌های با انرژی کمتر نیز به تدریج اشغال می‌شوند. بنابراین، کاهش تدریجی گرمای ایزوستریک بیانگر ناهمگن بودن توزیع انرژی مکان‌های جذب است که این نتیجه با برازش مناسب‌تر مدل فروندلیچ نسبت به مدل لانگمویر نیز مطابقت دارد.

همچنین مشاهده می‌شود که مقدار $-\Delta H_{st}$ برای نمونه OAC در تمامی مقادیر ظرفیت جذب بیشتر از نمونه AC است. این موضوع نشان می‌دهد که اصلاح شیمیایی سطح با نیتریک اسید موجب افزایش انرژی برهم‌کنش میان مولکول‌های رنگزا و سطح جاذب شده است. افزایش گروه‌های عاملی اکسیژنی بر سطح OAC علاوه بر افزایش تعداد مراکز فعال، شرایط مناسبی برای برقراری برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی، پیوندهای هیدروژنی و برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ میان ساختار آروماتیکی رنگزا و صفحات گرافیتی کربن فعال فراهم می‌کند و در نتیجه موجب افزایش پایداری مولکول‌های جذب شده می‌شود.

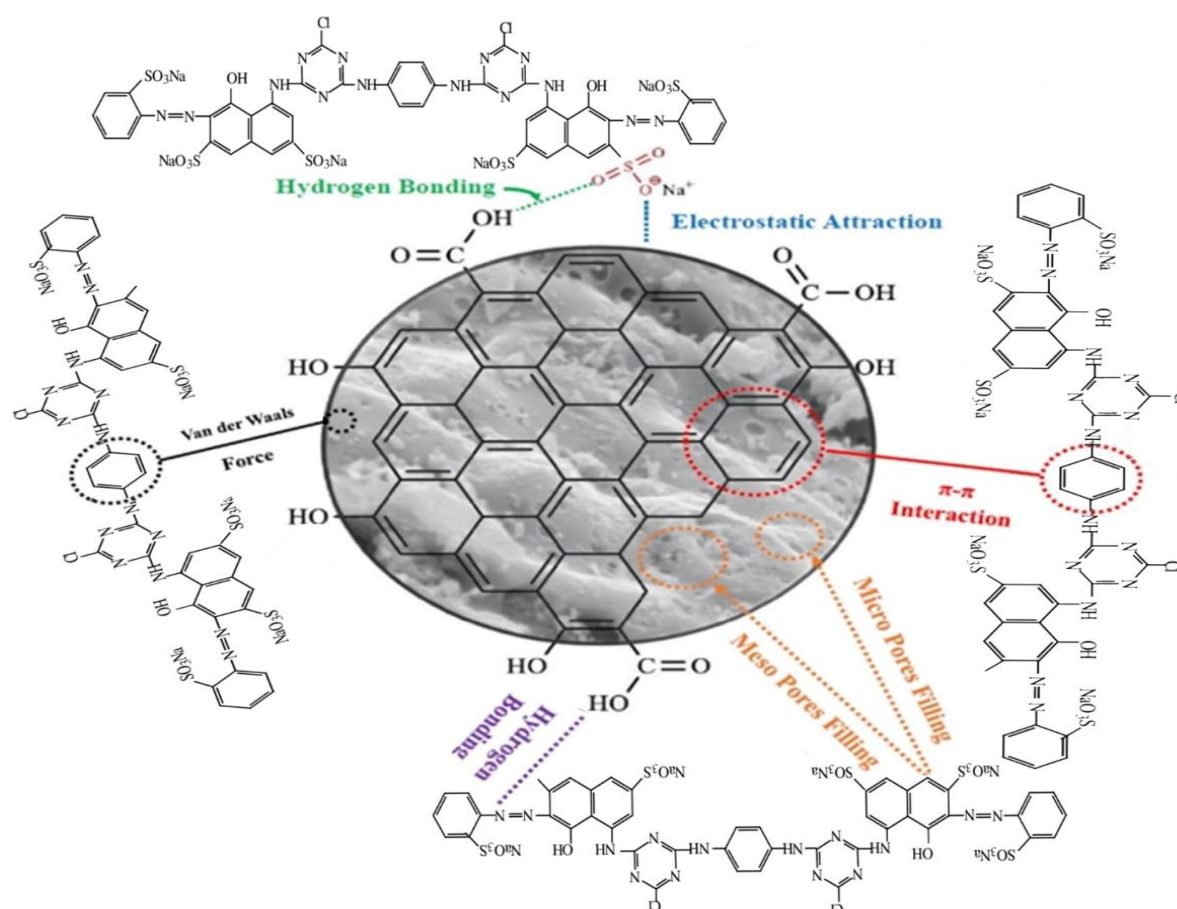
با توجه به اینکه مقادیر ΔH° و همچنین گرمای ایزوستریک جذب در محدوده بین جذب فیزیکی و شیمیایی قرار دارند، می‌توان نتیجه گرفت که جذب رنگزای راکتیو قرمز درخشان HE-3B بر روی هر دو جاذب از یک سازوکار فیزیکی-شیمیایی تبعیت می‌کند. در این فرایند، جذب رنگزا عمدتاً تحت تأثیر برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی میان

گیرنده پیوند هیدروژنی با گروه‌های قطبی موجود در ساختار مولکول رنگزا عمل کنند. این برهم کنش‌ها می‌توانند موجب تثبیت مولکول‌های رنگزا بر روی سطح OAC شوند.

همچنین، ساختار کربنی آروماتیک OAC می‌تواند امکان ایجاد برهم کنش‌های $\pi-\pi$ را با حلقه‌های آروماتیک موجود در ساختار رنگزا فراهم کند. در این برهم کنش، سیستم π موجود در صفحات آروماتیک کربن می‌تواند با سیستم π موجود در بخش‌های آروماتیک مولکول رنگزا برهم کنش داشته باشد. این نوع برهم کنش می‌تواند به جذب و تثبیت مولکول‌های رنگزا بر سطح کربن کمک کند. از سوی دیگر، ساختار متخلخل OAC نقش مهمی در فرایند جذب دارد. وجود میکرو حفره‌ها و مزو حفره‌ها می‌تواند مساحت سطح در دسترس و تعداد جایگاه‌های جذب را افزایش داده و امکان نفوذ مولکول‌های رنگزا به داخل ساختار متخلخل جاذب را فراهم کند. در نتیجه، پر شدن منافذ و نیروهای بین مولکولی ضعیف، از جمله نیروهای واندروالس، نیز می‌توانند در کنار برهم کنش‌های شیمیایی و الکترواستاتیکی در نگهداشت مولکول‌های رنگزا در ساختار OAC مشارکت داشته باشند.

سطح جاذب، مانند گروه‌های هیدروکسیل، کربوکسیل و سایر گروه‌های اکسیژن دار، می‌تواند موجب افزایش بار مثبت سطح جاذب شود. از طرف دیگر، وجود گروه‌های سولفونات با بار منفی در ساختار این رنگزا می‌تواند موجب ایجاد جاذبه الکترواستاتیکی بین مولکول‌های رنگزا و سطح جاذب شود. بنابراین، برهم کنش‌های الکترواستاتیکی می‌توانند یکی از عوامل مهم در جذب این رنگزا، به‌ویژه در شرایط اسیدی، باشند. با افزایش pH، پروتون‌زدایی گروه‌های عاملی سطح جاذب می‌تواند موجب افزایش بار منفی سطح شود. در چنین شرایطی، به دلیل وجود گروه‌های دارای بار منفی در ساختار رنگزا، دافعه الکترواستاتیکی میان رنگزا و سطح جاذب افزایش یافته و می‌تواند فرایند جذب را کاهش دهد. از این‌رو، pH محلول می‌تواند از طریق تغییر بار سطحی جاذب و وضعیت یونش گروه‌های عاملی رنگزا، نقش مهمی در فرایند جذب داشته باشد.

علاوه بر برهم کنش‌های الکترواستاتیکی، پیوندهای هیدروژنی نیز می‌توانند در جذب رنگزای راکتیو قرمز درخشان HE-3B نقش داشته باشند. گروه‌های اکسیژن دار ایجاد شده بر سطح OAC در اثر اصلاح با HNO_3 ، مانند $-\text{OH}$ ، $-\text{COOH}$ و $\text{C}=\text{O}$ ، می‌توانند به‌عنوان دهنده یا



شکل ۱۲: سازوکار جذب رنگزای راکتیو قرمز درخشان HE-3B بر روی سطح OAC.

Figure 12: Mechanism of adsorption of Reactive Brilliant Red HE-3B onto the OAC surface.

جاذب، نوع و ساختار شیمیایی رنگزا، بار سطحی جاذب، pH محلول و شرایط عملیاتی نیز می‌توانند بر میزان جذب تأثیرگذار باشند. برای مثال، در برخی سامانه‌ها، سطح‌ویژه و ساختار متخلخل جاذب نقش غالبی در افزایش ظرفیت جذب دارند، درحالی‌که در برخی دیگر، برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی، برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ ، پیوند هیدروژنی و برهم‌کنش‌های بین گروه‌های عاملی سطح جاذب و مولکول‌های رنگزا می‌توانند سهم بیشتری در فرایند جذب داشته باشند. بنابراین، مقایسه ظرفیت جذب جاذب‌های مختلف صرفاً بر اساس مقدار عددی ظرفیت جذب، بدون در نظر گرفتن ویژگی‌های ساختاری، شیمیایی و شرایط آزمایش، می‌تواند گمراه‌کننده باشد.

به‌منظور ارزیابی بهتر عملکرد جاذب تهیه‌شده در مطالعه حاضر و تعیین جایگاه آن در میان جاذب‌های زیست‌پایه گزارش‌شده در مطالعات پیشین، مقایسه‌ای میان کربن فعال حاصل از پوست گردو در این پژوهش و برخی کربن‌های فعال زیست‌پایه مورد استفاده برای حذف رنگزاهای ارائه شده است. همان‌طور که در جدول ۵ مشاهده می‌شود، نوع ماده اولیه، روش فعال‌سازی یا اصلاح سطح، نوع آلاینده، شرایط فرایند جذب، ظرفیت جذب و درصد حذف در مطالعات مختلف متفاوت بوده است. این تفاوت‌ها نشان می‌دهد که عملکرد نهایی جاذب حاصل برهم‌کنش مجموعه‌ای از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی جاذب و شرایط فرایند جذب است. با این حال، مقایسه انجام‌شده می‌تواند دید مناسبی نسبت به عملکرد جاذب تهیه‌شده در این مطالعه و قابلیت آن برای استفاده در حذف رنگزاهای محیط‌های آبی فراهم کند. همچنین، استفاده از پوست گردو به‌عنوان یک پسماند زیست‌توده‌ای فراوان و کم‌هزینه و تبدیل آن به کربن فعال با قابلیت جذب آلاینده، می‌تواند از منظر استفاده مجدد از پسماند و توسعه جاذب‌های اقتصادی و پایدار، دارای اهمیت باشد.

بنابراین، سازوکار احتمالی حذف رنگزای راکتیو قرمز درخشان HE-3B توسط OAC را می‌توان حاصل مجموعه‌ای از برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی، پیوندهای هیدروژنی، برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ ، پرشدن منافذ و نیروهای واندروالس دانست. اصلاح کربن فعال با HNO_3 و ایجاد گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار بیشتر می‌تواند تعداد و ماهیت جایگاه‌های فعال سطح OAC را تغییر داده و در نتیجه بر برهم‌کنش آن با مولکول‌های رنگزا تأثیر بگذارد. سهم هر یک از این سازوکارها به pH محلول، ویژگی‌های سطح OAC، ساختار شیمیایی رنگزا و خصوصیات ساختاری جاذب متخلخل وابسته است.

۳-۷- مقایسه عملکرد جاذب تهیه‌شده در این کار با مطالعات

پیشین

همانگونه که پیش‌تر اشاره شد مطالعات متعددی در سال‌های اخیر به بررسی تهیه و کاربرد کربن‌های فعال زیست‌پایه، حاصل از مواد اولیه مختلف، در حذف آلاینده‌های آلی به‌ویژه رنگزاهای محیط‌های آبی پرداخته‌اند. استفاده از پسماندهای کشاورزی و زیست‌توده‌های مختلف به‌عنوان پیش‌ماده تولید کربن فعال، علاوه بر کاهش هزینه‌های تهیه جاذب، امکان تبدیل پسماندهای کم‌ارزش به مواد جاذب با ارزش افزوده بالا را فراهم می‌کند. از این‌رو، کربن‌های فعال زیست‌پایه همچنان به‌عنوان یکی از جاذب‌های مورد توجه برای حذف انواع رنگزاهای محلول‌های آبی مطرح هستند.

با وجود شباهت در کاربرد، عملکرد کربن‌های فعال تهیه‌شده از مواد اولیه مختلف می‌تواند تفاوت قابل‌توجهی داشته باشد. این اختلاف عمدتاً به تفاوت در ویژگی‌های ساختاری و شیمیایی جاذب‌ها، از جمله سطح‌ویژه، حجم و توزیع اندازه حفرات، تخلخل، نوع و مقدار گروه‌های عاملی سطحی و همچنین ماهیت ماده اولیه و شرایط کربن‌شدن و فعال‌سازی مربوط می‌شود. علاوه بر ویژگی‌های

جدول ۵: مقایسه عملکرد کربن فعال پوست گردو با جاذب‌های کربنی زیست‌پایه.

Table 5: Comparison of walnut shell-based activated carbon with bio-based carbonaceous adsorbents.

Adsorbent	Activation / Modification Method	Dye	Experimental Conditions	pH	Adsorption capacity (mg g ⁻¹)	Adsorbent Dosage (g/L)	Removal (%)	Reference
Ficus carica bast based AC	Activation with H ₂ SO ₄	Methylene blue	(C ₀ = 50 -100 mg/L t=80min, T=50 °C,	8		0.5	47.62	45
Palm Tree Fiber Waste based AC	Activation with H ₃ PO ₄	Congo red	(C ₀ = 25 mg/L t=120min, T=25 °C)	2	10.4	0.15	98.24	46
Palm Tree Fiber Waste based AC	Activation with H ₃ PO ₄	Rhodamine B	(C ₀ = 25 mg/L t=120 min, T=25 °C)	2	26.5	0.1	99.86	46
AGDPA@AC	Modified with HNO ₃ and 2-amino-5-guanidinopentanoic acid	Methylene blue	(C ₀ = 15 mg/L t=120 min, T=25 °C)	8	219.9	0.08	–	47
date palm seeds	Activation with H ₂ SO ₄	Rhodamine 6G	(C ₀ = 30 mg/L t=70 min, T=25°C	6	59.64	0.7	88.06	48

جدول ۵: ادامه.

Table 5: Continue.

Adsorbent	Activation / Modification Method	Dye	Experimental Conditions	pH	Adsorption capacity (mg g ⁻¹)	Adsorbent Dosage (g/L)	Removal (%)	Reference
Argan shell waste-based AC	Activation with H ₃ PO ₄	Methylene blue	(C ₀ = 100mg/L t=180min, T=25°C)	10	70	0.5	-	49
Argan shell waste-based AC	Activation with H ₃ PO ₄	Methyl orange	(C ₀ = 100mg/L t=240min, T=25°C)	2	31	0.5	-	49
Charcoal-based AC	Modified with NaOH and Chloroacetic acid	Methylene blue	(C ₀ = 65mg/L t=15min, T=20°C)	10	123.75	0.4	62	50
Charcoal-based AC	Modified with NaOH and Chloroacetic acid	Crystal violet	(C ₀ = 65mg/L t=15min, T=20°C)	7	120	0.4	50	50
walnut shell-based AC	Activation with H ₃ PO ₄	Reactive Brilliant Red HE-3B	(C ₀ = 100mg/L t=180min, T=25°C)	2	40.7	0.1	61	This study
walnut shell-based AC	Modified with HNO ₃	Reactive Brilliant Red HE-3B	(C ₀ = 50mg/L t=60min, T=25°C)	2	41.6	0.1	65	This study

۴- نتیجه گیری

دسترس برای برهم کنش با مکان های فعال سطحی است؛ در حالی که کاهش درصد حذف در غلظت های بالاتر، محدودیت تعداد مراکز جذب و نزدیک شدن سطح جاذب به حالت اشباع را نشان داد. مدل سازی تعادلی نشان داد که مدل فروندلیچ تطابق بهتری با داده های تجربی دارد که نشان دهنده ناهمگنی سطح جاذب و تفاوت انرژی مکان های جذب است. همچنین، نتایج ترمودینامیکی بیانگر آن بود که فرایند جذب به صورت خودبه خودی و گرماده انجام می شود. بررسی سازوکار جذب نشان داد که جاذبه های الکترواستاتیکی میان سطح پروتون دار جاذب و گروه های آنیونی رنگزا، نقش اصلی را در حذف HE-3B ایفا می کنند. در کنار آن، برهم کنش های $\pi-\pi$ و پیوندهای هیدروژنی احتمالی نیز می توانند در تثبیت مولکول های رنگزا بر سطح جاذب مؤثر باشند. عملکرد بهتر نمونه OAC نشان داد که اصلاح شیمیایی سطح، عامل مهمی در افزایش کارایی کربن های فعال زیست پایه است. در مجموع، کربن فعال حاصل از پوست گردو پس از اصلاح با نیتریک اسید، یک جاذب مناسب برای حذف رنگزاهای راکتیو محسوب می شود و نتایج این پژوهش نشان می دهد که بهبود عملکرد جاذب های کربنی تنها به افزایش سطح ویژه وابسته نیست، بلکه کنترل هم زمان ساختار منافذ و شیمی سطح نقش تعیین کننده ای دارد.

تشکر و قدردانی

انجام این طرح از محل اعتبارات پژوهشی دانشگاه ملی مهارت تامین گردیده است.

تعارض منافع

هیچ گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

در این پژوهش، کربن فعال حاصل از پوست گردو سنتز و سپس با استفاده از اکسایش نیتریک اسید اصلاح شد تا اثر تغییرات شیمی سطح بر فرایند جذب رنگزای راکتیو قرمز درخشان HE-3B از محلول های آبی مورد بررسی قرار گیرد. اصلاح اکسایشی موجب تغییر هم زمان در ویژگی های ساختاری و شیمیایی جاذب شد؛ به گونه ای که اگرچه کاهش سطح ویژه و حجم منافذ پس از تیمار با نیتریک اسید مشاهده گردید، عملکرد بهتر نمونه اکسید شده نشان داد که افزایش گروه های عاملی فعال و تغییر ماهیت شیمیایی سطح، نقش مهم تری از ویژگی های بافتی در کنترل فرایند جذب ایفا می کند. نتایج مشخصه یابی نشان داد که کربن فعال سنتز شده دارای ساختار متخلخل توسعه یافته با غالبیت میکرو حفره ها است. بررسی SEM تغییرات ریخت سطح پس از اکسایش را تأیید کرد و تشکیل سطحی ناهمگن تر را نشان داد. همچنین، نتایج BET بیانگر کاهش سطح ویژه و حجم منافذ پس از اصلاح شیمیایی بود که احتمالاً ناشی از استقرار گروه های اکسیژن دار در دهانه و دیواره منافذ است. با این حال، افزایش ظرفیت جذب نمونه OAC در مقایسه با AC نشان داد که ایجاد مکان های فعال جدید و افزایش قطبیت سطح می تواند اثر کاهش نسبی ویژگی های بافتی را جبران کند. مطالعات جذب نشان دادند که pH محلول عامل مؤثری در تعیین رفتار جذب رنگزای HE-3B است و بیشترین بازده حذف در شرایط اسیدی به دست آمد. افزایش عملکرد نمونه اکسید شده در کل محدوده pH مورد بررسی، به افزایش گروه های عاملی اکسیژن دار و بهبود برهم کنش میان سطح جاذب و مولکول های رنگزا نسبت داده شد. همچنین، افزایش غلظت اولیه رنگزا موجب افزایش ظرفیت جذب تعادلی شد که نشان دهنده افزایش نیروی محرکه انتقال جرم و افزایش تعداد مولکول های در

۵- مراجع

- Al-Tohamy R, Ali SS, Li F, Okasha KMG, Mahmoud YAG, Elsamahy T, et al. A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. *Ecotoxicol Environ Saf.* 2022;231:113160. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.113160>.
- Olisah C, Adams JB, Rubidge G. The state of persistent organic pollutants in South African estuaries: A review of environmental exposure and sources. *Ecotoxicol Environ Saf.* 2021;219:112316. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112316>.
- Almroth BC, Cartine J, Jönander C, Karlsson M, Langlois J, Lindström M, et al. Assessing the effects of textile leachates in fish using multiple testing methods: From gene expression to behavior. *Ecotoxicol Environ Saf.* 2021;207:111523. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111523>.
- Cansado IPDP, Mourão PAM, Castanheiro JEF, Geraldo PF, Suhas, Suero SR, et al. Review on treatment pathways and adsorptive approaches for dye-contaminated wastewater. *Processes.* 2026;14(6):898. <https://doi.org/10.3390/pr14060898>.
- Janani R, Pius A. Mechanistic elucidation and real water application of a band-engineered CoMgAl-LTH/CdS S-scheme heterojunction as an efficient advanced oxidation process-based catalyst for textile dye degradation and environmental safety evaluation. *Environ Sci Water Res Technol.* 2026. <https://doi.org/10.1039/d5ew01043h>.
- Shi J, Huang S, Yu X, Zhai W, Xie G, Guo L, et al. A photo-driven iodate-iron synergistic advanced oxidation process for efficient Orange II degradation in water treatment. *J Taiwan Inst Chem Eng.* 2026;182:106604. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2025.106604>.
- Periyasamy AP. A review of bioremediation of textile dye containing wastewater. *Cleaner Water.* 2025;4:100092. <https://doi.org/10.1016/j.clwat.2025.100092>.
- Lucas MS, Teixeira AR, Jorge N, Peres JA. Industrial wastewater treatment by coagulation-flocculation and advanced oxidation processes: A review. *Water.* 2025;17(13):1934. <https://doi.org/10.3390/w17131934>.
- Fothedar DK, Hou J, Balu R, Vongsivut J, Arundhati B, Sahu N, et al. Electropun mixed matrix nanofiber membranes for sustainable dye removal from textile wastewater. *Chem Eng J.* 2026;532:174239. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2026.174239>.
- Kulkarni O, Dongare P, Shanmughan B, Nighojkar A, Pandey S, Kandasubramanian B. Machine learning-assisted prediction of engineered carbon systems' capacity to treat textile dyeing wastewater via adsorption technology. *Environ Monit Assess.* 2025;197(2):223. <https://doi.org/10.1007/s10661-025-13664-9>.
- Adeoye JB, Lau SY, Tan YH, Tan YY, Chiong T, Mubarak NM, et al. A comprehensive review on adsorption technologies for methylene blue elimination: Efficiency, mechanisms, and future perspectives. *Discov Appl Sci.* 2025;7(11):1285. <https://doi.org/10.1007/s42452-025-07250-4>.
- Allafi F, Ab Kadir MO, Lalung J. Removal of reactive dye from textile wastewater using durian seed activated carbon. *Water Environ Res.* 2025;97(8):e70076. <https://doi.org/10.1002/wer.70076>.
- Pan X, Zhou C, Wang H, Ruan F, Wang H, Feng Q. Biomass waste-derived activated carbon for effective Cr(VI) removal from textile wastewater. *Inorg Chem Commun.* 2025;115196. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2025.115196>.
- Takele T, Angassa K, Abewaa M, Kebede AM, Tessema I. Adsorption of methylene blue from textile industrial wastewater using activated carbon developed from H3PO4-activated khat stem waste. *Biomass Convers Biorefin.* 2025; 15(3):4085-4108. <https://doi.org/10.1007/s13399-023-05245-y>.
- Saad S, Hassen A, Ben Slimane A. Removal of cationic and anionic dyes from textile waste effluent using a magnetic nanocomposite made of activated carbon and magnesium-doped bismuth ferrite. *J Iran Chem Soc.* 2026;23(3):90. <https://doi.org/10.1007/s13738-026-03380-7>.
- Kitenge V, Shams Khameneh A, Heshmatian S, Matinise N, Botha N, Madiba I, et al. Walnut-shell-derived porous carbon for efficient room-temperature adsorption of organic dyes. *Sci Rep.* 2026;16(1):9756. <https://doi.org/10.1038/s41598-026-38102-9>.
- Ozalp O, Oguz F, Soylak M. Activated carbon from green walnut shells as the adsorbent for the solid-phase extraction of indigo carmine from food and textiles. *Instrum Sci Technol.* 2025;53(2):167-181. <https://doi.org/10.1080/10739149.2024.2368190>.
- Patra C, Gupta R, Bedadeep D, Narayanasamy S. Surface treated acid-activated carbon for adsorption of anionic azo dyes from single and binary adsorptive systems: A detail insight. *Environ Pollut.* 2020;266:115102. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115102>.
- Patra C, Gupta R, Bedadeep D, Narayanasamy S. Surface treated acid-activated carbon for adsorption of anionic azo dyes from single and binary adsorptive systems: A detail insight. *Environ Pollut.* 2020;266:115102. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115102>.
- Kim MI, Bai BC. Effect of nitric acid treatment on the pitch properties and preparation of activated carbon. *Carbon Lett.* 2022;32(1):99-107. <https://doi.org/10.1007/s42823-021-00256-z>.
- Xue Y, Cheng W, Cao M, Gao J, Chen J, Gui Y, et al. Development of nitric acid-modified activated carbon electrode for removal of Co²⁺/Mn²⁺/Ni²⁺ by electrosorption. *Environ Sci Pollut Res.* 2022;29(51):77536-77552.
- Hosseini Y, Najafi M, Khalili S, Jahanshahi M, Peyravi M. Preparation of N-enriched GO adsorbents and their properties for selective CO₂ capture. *Korean J Chem Eng.* 2025;42(2):291-306. <https://doi.org/10.1007/s11814-024-00274-3>.
- Khalili S, Khoshandam B, Jahanshahi M. Synthesis of activated carbon/polyaniline nanocomposites for enhanced CO₂ adsorption. *RSC Adv.* 2016;6(42):35692-35704. <https://doi.org/10.1039/C6RA00884D>.
- Dutta S, Gupta B, Srivastava SK, Gupta AK. Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: A critical review. *Mater Adv.* 2021; 2(14):4497-4531. <https://doi.org/10.1039/D1MA00354B>.
- Yang X, Wan Y, Zheng Y, He F, Yu Z, Huang J, et al. Surface functional groups of carbon-based adsorbents and their roles in the removal of heavy metals from aqueous solutions: A critical review. *Chem Eng J.* 2019; 366:608-621. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.119>.
- Yagub MT, Sen TK, Afroze S, Ang HM. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Adv Colloid Interface Sci.* 2014;209:172-184. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>.

27. Rajabhoj R, Saravanan D, Jugade RM. Multi-component adsorption of reactive dyes using iron(III)-crosslinked alginate-chitosan composite: A statistical approach via RSM. *Int J Biol Macromol*. 2025; 327:147213. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.147213>.
28. Suteu D, Malutan T, Bilba D. Removal of reactive dye Brilliant Red HE-3B from aqueous solutions by industrial lignin: Equilibrium and kinetics modeling. *Desalination*. 2010;255(1-3):84-90. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.01.010>.
29. Suteu D, Bilba D. Equilibrium and kinetic study of reactive dye Brilliant Red HE-3B adsorption by activated charcoal. *Acta Chim Slov*. 2005;52(1):73-79.
30. Bilba D, Suteu D, Malutan T. Removal of reactive dye Brilliant Red HE-3B from aqueous solutions by hydrolyzed polyacrylonitrile fibres: Equilibrium and kinetics modelling. *Cent Eur J Chem*. 2008;6:258-266. <https://doi.org/10.2478/s11532-008-0019-2>.
31. Tanzifi M, Jahanshahi M, Peyravi M, Khalili S. Photocatalytic dynamic membrane containing graphitic carbon nitride/zirconium dioxide nanocomposite for MB and CR dye removal under household LED lamp. *J Water Environ Nanotechnol*. 2023;8(3):215-228. <https://doi.org/10.22090/jwent.2023.03.002>.
32. Loutfi M, Mariouch R, Mariouch I, Belfaquir M, ElYoubi MS. Adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions onto natural clay: Equilibrium and kinetic studies. *Mater Today Proc*. 2023;72:3638-3643. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.08.412>.
33. Mahamad MN, Zaini MAA, Zakaria ZA. Preparation and characterization of activated carbon from pineapple waste biomass for dye removal. *Int Biodeterior Biodegrad*. 2015; 102:274-280. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.03.009>.
34. Hasan H, Imragaa A, Emrayed H, Abdel-Gany K. Removal of the medical dye safranin from aqueous solutions by sea grasses activated carbon: A kinetic study. *AlQalam J Med Appl Sci*. 2025;428-434. <https://doi.org/10.54361/ajmas.258161>.
35. 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].
36. Konicki W, Aleksandrak M, Moszyński D, Mijowska E. Adsorption of anionic azo-dyes from aqueous solutions onto graphene oxide: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *J Colloid Interface Sci*. 2017;496:188-200. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.02.031>.
37. 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. <https://doi.org/10.1039/D5QI00952A>.
38. 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>.
39. Vojnović B, Cetina M, Franjkočić P, Sutlović A. Influence of initial pH value on the adsorption of reactive black 5 dye on powdered activated carbon: Kinetics, mechanisms, and thermodynamics. *Molecules*. 2022;27(4):1349. <https://doi.org/10.3390/molecules27041349>.
40. 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. <https://doi.org/10.1016/j.envc.2023.100829>.
41. Gwadera M, Brzoskwinia P, Hnatyk S, Kazberuk G. Mass transfer resistance considerations for dye adsorption on activated carbon. *Purification*. 2025;1(1):4. <https://doi.org/10.3390/purification1010004>.
42. Lansari I, Tizaoui K, Benguella B, Bensaid FZ, Chekroun A, Kruchinina N, et al. Kinetic study of removal of reactive violet and bemacid yellow from aqueous solution by adsorption onto activated carbon derived from human hair. *React Kinet Mech Catal*. 2025;138(4):2597-2611. <https://doi.org/10.1007/s11144-025-02864-6>.
43. 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>.
44. Pereira MFR, Soares SF, Órfão JJM, 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).
45. Pathania D, Sharma S, Singh P. Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from Ficus carica bast. *Arab J Chem*. 2017;10:S1445-S1451. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.04.021>.
46. Alhogbi BG, Altayeb S, Bahaidarah EA, Zawrah MF. Removal of anionic and cationic dyes from wastewater using activated carbon from palm tree fiber waste. *Processes*. 2021;9(3):416. <https://doi.org/10.3390/pr9030416>.
47. Naushad M, Alqadami AA, AlOthman ZA, Alsohaimi IH, Algami MS, Aldawsari AM. Adsorption kinetics, isotherm and reusability studies for the removal of cationic dye from aqueous medium using arginine modified activated carbon. *J Mol Liq*. 2019;293:111442. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111442>.
48. Din H, Kiran M, Haq F, Osman AI, Khan IA, Aziz T, et al. Synergizing date palm seeds-derived oxidized activated carbon: Sustainable innovation for enhanced water retention, efficient wastewater treatment, and synthetic dye removal. *Chem Eng Res Des*. 2024;204:212-227. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2024.02.040>.
49. Ouedrhiri A, Ennabely M, Lghazi Y, Chafi M, Alougayl S, Youbi B, et al. Adsorption of anionic and cationic dyes in aqueous solution by a sustainable and low-cost activated carbon based on argan solid waste treated with H₃PO₄. *Environ Sci Pollut Res*. 2024;31(53):62010-62021. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-26550-z>.
50. Gohr MS, Abd-Elhamid AI, El-Shanshory AA, Soliman HM. Adsorption of cationic dyes onto chemically modified activated carbon: Kinetics and thermodynamic study. *J Mol Liq*. 2022;346:118227. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.118227>.

How to cite this article:

Khalili S, Salahshoor Z, Toudarvari K. Nitric Acid-Induced Surface Chemical Modification of Walnut Shell-Derived Activated Carbon for Enhanced Adsorption of Reactive Brilliant Red HE-3B Dye from Aqueous Solution. *J Color Sci Tech*. 2026;20(1):51-72. <https://doi.org/10.30509/jcst.2026.167835.1287> [In Persian]