



Synthesis of activated carbon from walnut shell activated by phosphoric acid for reactive dye brilliant red HE-3B removal from textile wastewater

Soodabeh Khalili^{1*}, Fatemeh Bagheri², Zoya Salahshoor³

^{1,2} Department of Applied Industries engineering, Technical and Vocational University (TVU), Tehran, Iran.

³ Department of Arts, Technical and Vocational University (TVU), Tehran, Iran.

ARTICLE INFO	ABSTRACT
Article Type: Original Research	In the present work, walnut shell was used as the main raw material for synthesizing activated carbon adsorbent, and its efficiency was investigated for the removal of reactive dye Brilliant Red HE-3B from textile wastewater. Adsorption equilibrium experiments were conducted within the concentration range of 10–60 mg/L at three temperatures of 25, 35, and 45°C. According to the results, with the increase in temperature, the adsorption capacity decreases. Also, as the dye concentration increased, the adsorption capacity increased while the dye removal percentage decreased. The maximum adsorption capacity was 33.55 mg/g at an initial dye concentration of 60 mg/L, and the highest dye removal efficiency was 87.7% at $C_0=10$ mg/L and a temperature of 25°C. Equilibrium data at the three temperatures were analyzed by the Langmuir and Freundlich isotherm models, and the Langmuir isotherm presented a better agreement according to the higher correlation coefficient. Thermodynamic calculations revealed that the adsorption process was spontaneous ($\Delta G < 0$), exothermic ($\Delta H < 0$), and accompanied by a decrease in entropy ($\Delta S < 0$). The enthalpy of the reaction was obtained -35.97 kJ/mol, indicating that physical adsorption dominated and Van der Waals forces played a major role. The results of this study demonstrated that the synthesized adsorbent is effective for the removal of the reactive dye Brilliant Red HE-3B from aqueous wastewater.
Received: 2025.01.15	
Revised: 2025.03.30	
Accepted: 2025.04.26	
Keyword: Adsorption Activated carbon Reactive dye brilliant red HE-3B Thermodynamic studies Walnut shell	
*Corresponding Author: Soodabeh Khalili Email: s-khalili@tvu.ac.ir	



EXTENDED ABSTRACT

Introduction

Dyes are chemical substances commonly utilized in the food, paper, and textile sectors. Particularly in the textile sector, a variety of synthetic dyes that are more compatible with textile fibers are employed to color fabrics. Consequently, a significant amount of wastewater containing numerous and varied dyes is generated daily by these industries, potentially resulting in environmental and public health issues if not adequately treated. The adsorption process has attracted considerable attention for dye removal due to its low cost, environmental friendliness, and ease of operation. Activated carbon has extensive capabilities in wastewater treatment due to properties such as high specific surface area, the presence of abundant functional groups, chemical stability, high adsorption efficiency, porous structure, and thermal stability. Activated carbon production from biomass is carried out through physical or chemical activation.

In this research, the walnut shell was initially used as a raw material to produce activated carbon, with phosphoric acid as the activating agent, and then, the effectiveness of the created sorbent in eliminating the reactive dye brilliant red HE-3B found in textile wastewater was investigated. Additionally, equilibrium and thermodynamic data regarding adsorption were analyzed to comprehend the adsorption mechanism of this dye onto the activated carbon. It is important to emphasize that, until now, no research has been conducted on the removal of this dye using an adsorbent derived from walnut shell, making the application of this adsorbent for this purpose a novel aspect of this study.

Methodology

First, 0.1 g of the brilliant red reactive dye HE-3B with a molecular weight of $MW = 1430$ g/mol was dissolved in 1 liter of distilled water and then used to prepare the solutions with concentrations of 10, 20, 30, 40, 50, and 60 mg/L. 0.1 M NaOH and 0.1 M HCL adjusted the pH to 2. Dye adsorption experiments with the prepared activated carbon were performed at 25, 35, and 45 °C. The final concentration was detected by a vis-UV device with a wavelength of $\lambda = 530$ nm. The amount of dye adsorbed at equilibrium q_e (mg g⁻¹) was calculated by following equation:

$$q = \frac{C_0 - C_e}{w} * V \quad (1)$$

Then, the equilibrium and thermodynamic data of the adsorption were obtained to understand the adsorption mechanism of the dye onto activated carbon.

Results and discussion

It was observed that the adsorption equilibrium of the dye decreased with an increase in temperature, indicating the exothermic nature of the adsorption reaction. On the other hand, the adsorption equilibrium of dye increased with an increase in temperature, suggesting that the adsorption of this dye onto AC is an endothermic process. Figure 1 shows the nonlinear fitting of the experimental results with the two Langmuir and Freundlich models. The parameters obtained from fitting the experimental data with these two equilibrium adsorption models, along with the nonlinear regression correlation coefficients, are listed in Table 1. According to the obtained data, of the two models, the Langmuir isotherm adsorption model had a better fit than the Freundlich isotherm model. In fact, the

dye adsorption in the monolayer coating on the surface of the activated carbon occurred without significant intermolecular interactions with the adsorbed molecules. Furthermore, the parameters obtained from fitting the adsorption isotherms show that increasing the adsorption temperature caused a decrease in the values of all the parameters. The decrease in these parameters indicates the tendency of the adsorbent surface and its capacity to increase at lower adsorption temperatures.

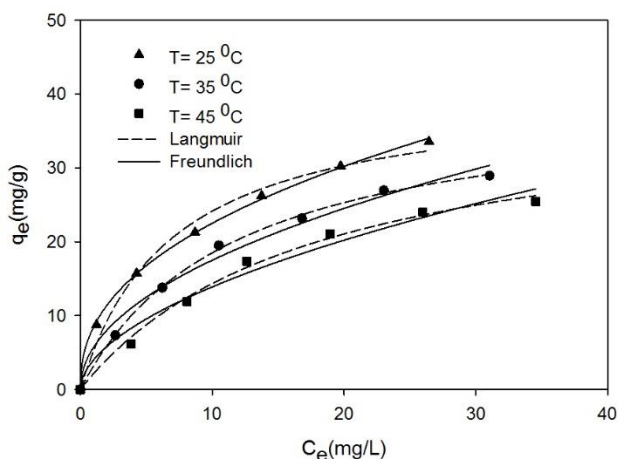


Figure 1. Nonlinear fit of experimental data with Langmuir and Freundlich models.

Table 1. Equilibrium model constants for dye adsorption by the prepared AC sample..

T (°C)	Freundlich			Langmuir			
	K _F	n	R ²	q _m	K _L	R ²	R _L
25	8.459	2.353	0.999	40.697	0.146	0.987	0.10-0.41
35	5.7128	2.057	0.987	40.019	0.086	0.999	0.16-0.54
45	3.9975	1.848	0.977	39.628	0.057	0.995	0.23-0.64

The results also demonstrated that with an increase in the initial concentration, the equilibrium adsorption capacity of the dye also increases. At lower initial concentrations, the formation of a monolayer on the adsorbent's external surface is likely the rate-controlling factor for adsorption. Under these conditions, the adsorption process occurs more rapidly. However, most of the active sites on the adsorbent remain unsaturated, leading to a decrease in adsorption capacity. Additionally, the removal efficiency decreases as the initial concentration increases. At higher concentrations, the ratio of dye molecules to adsorption sites rises, resulting in lower adsorption efficiency. In other words, at higher concentrations, more dye molecules remain in the solution, reducing the percentage of adsorption. These changes are less significant at lower concentration ranges, as the ratio of

dye molecules to available active sites is lower, making the adsorption efficiency less dependent on the initial concentration.

Conclusion

In this study, the walnut shell was used as the initial raw material for the synthesis of activated carbon adsorbent, and its efficiency for removing the reactive dye solution of brilliant red HE-3B was investigated at three temperatures of 25, 35, and 45 °C. The results showed that by increasing the initial concentration of the dye solution, the adsorption capacity increased, and in the highest case, at a concentration of 60 mg/L, 33.55 mg/g was achieved. In contrast, the percentage of dye removal decreased with increasing the initial concentration and reached a maximum dye separation rate of 87.7% at a concentration of 10 mg/L and a temperature of 25 °C. The results obtained from fitting the equilibrium adsorption data with adsorption models showed that the Langmuir model described the behavior of the experimental data better than the Freundlich model. The value of the dimensionless separation factor was in the range between 0-1, which indicated that the adsorption process was favorable, especially at lower temperatures. The obtained thermodynamic parameters showed that the adsorption process of the brilliant red reactive dye HE-3B on the synthesized adsorbent was exothermic, spontaneous, and physical. The results of this study illustrated that the synthesized adsorbent is effective for the removal of the reactive dye HE-3B from aqueous wastewater.



سنتز کربن فعال از پوست گردو با استفاده از فسفریک اسید برای حذف رنگ واکنشی قرمز درخشان HE-3B از پساب‌های نساجی

سودابه خلیلی^{۱*}، فاطمه باقری^۲، زویا سلحشور^۳

۱ و ۲- گروه آموزشی صنایع کاربردی، دانشگاه ملی مهارت، تهران، ایران.

۳- گروه آموزشی هنر، دانشگاه ملی مهارت، تهران، ایران.

اطلاعات مقاله	چکیده
نوع مقاله: مقاله پژوهشی دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۱۰/۲۶ بازنگری مقاله: ۱۴۰۴/۰۱/۱۰ پذیرش مقاله: ۱۴۰۴/۰۲/۰۶ کلید واژگان: جذب سطحی کربن فعال رنگ واکنشی قرمز درخشان HE-3B مطالعات ترمودینامیکی پوست گردو *نویسنده مسئول: سودابه خلیلی پست الکترونیکی: s-khalili@tvu.ac.ir	در این مطالعه از پوست گردو به عنوان ماده خام اولیه برای سنتز جاذب کربن فعال استفاده و کارایی آن برای حذف رنگ واکنشی قرمز درخشان HE-3B ناشی از پساب‌های نساجی بررسی شد. آزمایش‌های تعادلی جذب در محدوده غلظتی ۶۰-۱۰ میلی گرم بر لیتر و در سه دمای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ °C انجام شد. بر طبق نتایج، در دماهای بالاتر ظرفیت جذب جاذب کاهش یافت. همچنین با افزایش غلظت رنگ، ظرفیت جذب افزایش و درصد حذف رنگ کاهش یافت. بر این اساس ظرفیت جذب در بیشترین حالت ۳۳/۵۵ میلی گرم بر گرم در غلظت ۶۰ میلی گرم بر لیتر و حداکثر میزان جداسازی رنگ ۸۷/۷ درصد در غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر و در دمای ۲۵ °C بوده است. داده‌های تعادلی در سه دما، با همدمای‌های لانگمایر و فرندلیچ مدل سازی شد، که در این میان مدل لانگمایر به طور کلی با ضریب همبستگی بالا تطابق بهتری با داده‌های تعادلی داشت. محاسبات ترمودینامیکی نشان داد فرآیند جذب خودبهدودی ($\Delta G < 0$)، گرمازا ($\Delta H < 0$) و همراه با کاهش آنتروپی ($\Delta S < 0$) است. میزان آنتالپی واکنش ۳۵/۹۷- کیلوژول بر مول حاصل شد که نشان‌دهنده این است که جذب فیزیکی غالب بوده و نیروهای واندروالس نقش اصلی را بر عهده دارند. نتایج این مطالعه نشان داد که جاذب سنتز شده برای حذف رنگ واکنشی HE-3B از پساب‌های آبی موثر است.



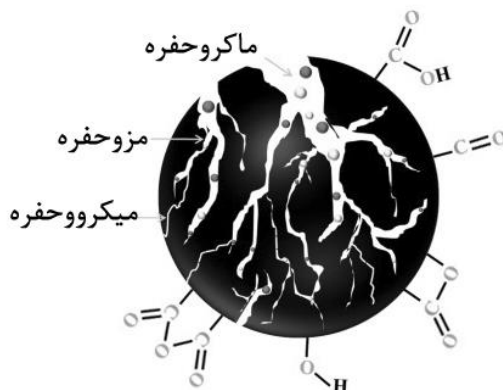
مقدمه

رنگ‌ها ترکیبات شیمیایی هستند که به‌طور گسترده در صنایع غذایی، کاغذ و پوشاک مورد استفاده قرار می‌گیرند. به‌ویژه در صنایع نساجی از انواع مختلف رنگ‌های مصنوعی که با الیاف نساجی سازگاری شیمیایی بیشتری دارند، استفاده می‌شود. در نتیجه، روزانه حجم زیادی از فاضلاب که حاوی رنگ‌های زیاد و متنوع می‌باشد توسط این صنایع تولید شده که در صورت عدم تصفیه صحیح آن می‌تواند به مشکلات زیست‌محیطی و سلامت عمومی منجر شود [۱]. بسیاری از رنگ‌های مورد استفاده در این صنایع به‌طور بالقوه سرطان‌زا، جهش‌زا و برای انسان و گونه‌های آبی سمی هستند [۲].

علاوه بر نگرانی‌های زیست‌محیطی مرتبط با فاضلاب‌ها، صنایع نساجی مقدار زیادی زباله جامد نیز تولید می‌کند که تکه‌های پارچه‌ای ساخته شده از انواع مختلف الیاف از جمله آن‌ها می‌باشند [۳]. پسماندهای جامدی که معمولاً توسط صنایع نساجی تولید می‌شوند شامل باقی‌مانده‌های پارچه‌ای است که پس از تولید لباس‌ها باقی می‌مانند. بیشتر این پسماندها معمولاً در محل‌های دفن زباله دور ریخته یا تحت فرآیندهای سوزاندن یا کمپوست قرار می‌گیرند [۴]. در حالی که فاضلاب‌های تولید شده توسط این صنایع معمولاً از طریق فرآیندهایی مانند جداسازی غشایی، رسوب‌گذاری، تصفیه با ازن، تابش فرابنفش، انعقاد، لخته‌سازی، جداسازی الکترو شیمیایی و جذب صورت می‌گیرد [۵-۷]. با این حال، این فرآیندها اغلب هزینه‌های بالایی دارند و در مقایسه با جذب، با نقایص و محدودیت‌های متعددی مواجه هستند. این روش‌ها ممکن است به مواد شیمیایی خارجی نیاز داشته باشند یا گونه‌های واکنش‌زایی ایجاد کنند که می‌توانند به موجودات زنده در آب آسیب برسانند [۸؛ ۹]. در میان روش‌های بیان شده، فرآیند جذب سطحی به دلیل هزینه پایین، سازگاری با محیط زیست و نیز سهولت در عملیات، توجه قابل توجهی را به خود جلب کرده است [۱۰؛ ۱۱]. جاذب‌های بسیاری در فرآیند جذب سطحی مورد استفاده قرار می‌گیرند که عبارتند از: ژئولیت [۱۲]، مواد چارچوب فلزی-آلی [۱۳]، هیدروکسیدهای دوتایی لایه‌ای [۱۴]، گرافن اکسید [۱۵]، سیلیکاهای نانو متخلخل [۱۶]، و جاذب‌های کربنی مانند کربن فعال.

کربن فعال به دلیل خواصی مانند سطح ویژه زیاد، وجود گروه‌های عاملی فراوان، پایداری شیمیایی، کارایی جذب بالا، ساختار متخلخل به دلیل وجود میکرو، مزو و ماکرو حفره‌ها در ساختار آن و نیز پایداری حرارتی توانایی‌های گسترده‌ای در تصفیه فاضلاب دارد [۱۷؛ ۱۸]. شکل ۱ حضور گروه‌های عاملی در سطح کربن فعال و نیز انواع حفره‌ها را در ساختار آن نشان می‌دهد.

با این حال، استفاده از کربن فعال تجاری معایبی همچون هزینه بالا به دلیل استفاده از مواد اولیه گران‌قیمت (مانند چوب یا زغال سنگ) دارد [۱۹]. به همین دلیل، در سال‌های اخیر تلاش‌های بسیاری برای تولید کربن فعال ارزان و در دسترس که عمدتاً با استفاده از زیست‌توده‌های لیگنوسلولزی مانند چوب انواع درختان، پوست انواع آجیل (پسته، تخمه، گردو، بادام زمینی، فندق و...) هسته انواع میوه‌ها (آلو، انگور، زیتون، هلو و...) و سایر ضایعات کشاورزی (ساقه گیاهان مانند پنبه و جaro، پوست برنج، کاه، میوه درخت کاج و...) به‌عنوان مواد اولیه متمرکز شده‌اند، صورت گرفته است. این رویکرد مزایای قابل توجهی مانند صرفه‌جویی در هزینه، دوام و تجدیدپذیری را به همراه داشته است [۲۰؛ ۲۱].



شکل ۱. ساختار کربن فعال حاوی میکرو، مزو و ماکرو حفرات همراه با گروه‌های عاملی در سطح آن

تولید کربن فعال از زیست‌توده از طریق فعال‌سازی فیزیکی یا شیمیایی انجام می‌شود [۲۲]. در برخی موارد، فرآیند فعال‌سازی شیمیایی نسبت به فعال‌سازی فیزیکی مزایای قابل‌توجهی دارد، از جمله دمای پایین‌تر، زمان فعال‌سازی کوتاه‌تر و بازده بالاتر، که در نهایت منجر به افزایش سطح ویژه جاذب می‌شود [۲۳]. در فعال‌سازی شیمیایی، ماده اولیه با یک عامل فعال‌ساز شیمیایی مناسب مانند فسفریک اسید، روی کلرید، پتاسیم هیدروکسید و پتاسیم کربنات آغشته شده و سپس در معرض فرآیند حرارتی (کربونیزاسیون) قرار می‌گیرد. در میان فعال‌سازهای شیمیایی، اسید فسفریک به دلیل سنتز سازگار با محیط زیست، سطح ویژه بالای محصول کربن فعال و نیز وجود گروه‌های عاملی اکسیژنه سطحی فراوان، بیشتر مورد توجه بوده است [۲۴].

فعال‌سازی فیزیکی، در واقع واکنش اکسیداسیون بین زغال و یک عامل فعال‌کننده گازی (دی‌اکسید کربن، بخار آب، اکسیژن یا مخلوطی از آن‌ها) در محدوده دمایی ۸۰۰-۱۱۰۰ درجه سانتیگراد می‌باشد. این عامل‌های فعال‌ساز با کربن زغال واکنش داده و آن را به صورت عامل گازی دی‌اکسید کربن یا مونوکسید کربن خارج می‌کنند. در نتیجه با حذف انتخابی بخشی از اتم‌های کربن، جاذبی با ساختاری متخلخل به دست خواهد آمد [۲۵].

در این مطالعه ابتدا از پوست گردو به عنوان ماده اولیه برای سنتز کربن فعال با عامل فعال‌ساز اسید فسفریک استفاده شده و سپس کارایی جاذب سنتز شده در حذف رنگ راکتیو قرمز درخشان HE-3B موجود در پساب نساجی مورد بررسی قرار گرفت. همچنین داده‌های تعادلی و ترمودینامیکی جاذب برای درک مکانیسم جذب این رنگ بر روی کربن فعال انجام شد. لازم به ذکر است که تاکنون مطالعه‌ای برای حذف این رنگ با استفاده از جاذب سنتز شده از پوست گردو صورت نگرفته است و استفاده از این جاذب در حذف این رنگ از جنبه‌های نوآوری این کار محسوب می‌شود.

بخش تجربی

ساخت جاذب کربن فعال

ابتدا به منظور حذف آلودگی‌ها و گرد و خاک، پوست گردو چندین مرتبه با آب مقطر شسته شده و سپس در آن به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد خشک، سپس خرد و با استفاده از الک‌های استاندارد

شماره ۴۵ و ۶۰ دانه بندی شدند. دانه‌های های خرد شده با عامل فعال ساز اسید فسفریک و با نسبت فعال سازی ۲ ترکیب و بر روی همزن مغناطیسی به مدت ۳ ساعت و در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد قرار داده شد. در طول این مدت، جهت جلوگیری از تبخیر کامل رطوبت و ثابت ماندن حجم محلول درب ظرف به وسیله درپوش بسته شده بود. دوغاب بدست آمده به مدت ۲۴ ساعت در آون و در دمای ۱۱۰ سانتیگراد خشک شد. به منظور انجام فرآیند پیرولیز و کربونیزاسیون، نمونه درون راکتوری از جنس شیشه کوارتز قرار داده شد و در یک کوره الکتریکی، تحت جریان گاز نیتروژن (به منظور جلوگیری از حضور اکسیژن)، در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت حرارت داده شد. پس از به اتمام رسیدن فرآیند کربونیزاسیون، نمونه از کوره خارج شد. لازم به ذکر است خنک شدن نمونه‌ها پس از اتمام واکنش با عبور دادن جریان گاز نیتروژن تا رسیدن به دمایی نزدیک دمای محیط ادامه یافت.

در این مرحله نمونه سنتز شده با محلول هیدروکلریک اسید ۰/۵ مولار به مدت ۳۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی در دمای محیط شستشو داده شد تا ترکیبات حاصل از تجزیه که در دمای بالا ایجاد می شوند از ساختار جاذب شسته شوند و حفره‌های ایجاد شده در دسترس قرار گیرند. سپس محلول حاصل با استفاده از کاغذ صافی فیلتر تا کربن فعال از محلول جدا شود. شستشوی جاذب چندین بار با آب مقطر گرم و سپس آب مقطر سرد تا رسیدن pH محلول حاصل از فیلتراسیون تا محدوده خنثی صورت گرفت. سپس جاذب آماده شده در آون در دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد به مدت یک شبانه روز خشک شد. بازده (Y) کربن سنتز شده از فرمول زیر به دست آمد [۲۶]:

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

که M جرم نهایی کربن فعال خشک شده بر حسب گرم و M_0 جرم خشک پوست گردو می باشد. بازده کربن فعال سنتز شده در این کار ۴۹/۶۷٪ به دست آمد.

مشخصات جاذب

روش‌های مختلفی برای بررسی ساختار کربن فعال سنتز شده به کار گرفته می شود تا اطلاعات مفیدی درباره ساختار آن به دست آورد. مورفولوژی کربن فعال تهیه شده از پوست گردو با استفاده از میکرو سکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل VEGA II Tescan-XMU ساخت اسلواکی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت تا اطلاعات تکمیلی در مورد جاذب به دست آید.

محتوای رطوبت، مواد فرار و خاکستر کربن فعال تهیه شده با استفاده از روش‌های استاندارد مطابق با ASTM D2867، ASTM D5832-98 و ASTM D2866-94 اندازه گیری شد. مقدار کربن (C)، هیدروژن (H)، نیتروژن (N) و گوگرد (S) در نمونه با استفاده از دستگاه آنالیز عنصری مدل Costech ECS 4010 ساخت کشور ایتالیا اندازه گیری شد و محتوای اکسیژن (O) با کم کردن مجموع مقادیر C، H، N و S بر حسب درصد از ۱۰۰ محاسبه گردید.

ویژگی‌های حفره‌ای نمونه تهیه شده، از طریق اندازه گیری جذب نیتروژن در دمای نیتروژن مایع (۷۷ کلوین) با استفاده از دستگاه BELsorp-miniII ساخت کشور ژاپن تعیین شد. پیش از انجام آنالیز، نمونه تحت خلأ در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۴ ساعت گاززدایی شد. مساحت سطح ویژه و حجم حفره‌ها به ترتیب با

استفاده از معادله استاندارد BET و ایزوترم جذب در $P/P_0 = 0.95$ محاسبه شدند. توزیع اندازه میکروحفره در جاذب متخلخل تهیه شده، با استفاده از روش تحلیل میکروحفره (MP method) مورد بررسی قرار گرفت.

آزمایشات جذب

جهت تهیه محلول های مختلف رنگ، ابتدا ۰/۱ گرم از رنگ واکنشی قرمز درخشان HE-3B با جرم مولکولی ($MW = 1430 \text{ g/mol}$) و با ساختار شیمیایی که در شکل ۲ نشان داده شده است را در ۱ لیتر آب مقطر حل کرده سپس از آن برای تهیه محلول های دیگر با غلظت های ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ میلی گرم در لیتر استفاده شد. برای تنظیم پی اچ از محلول NaOH ۰/۱ مولار و HCL ۰/۱ مولار استفاده شده و پی اچ بر روی ۲ تنظیم شد. آزمایشات جذب رنگ با ۰/۱ گرم جاذب در ۱۰۰ میلی لیتر از محلول رنگ با غلظت های متفاوت و در مدت ۱ ساعت و بر روی همزن و در دماهای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتیگراد صورت گرفت. پس از این مدت، محلول ها با کاغذ صافی فیلتر شده و محلول باقی مانده جهت تعیین غلظت نهایی توسط دستگاه vis-UV با طول موج $\lambda = 530$ نانومتر بررسی شد [۲۷]. ظرفیت جذب جاذب یا همان مقدار تعادلی جذب، از رابطه زیر محاسبه می شود [۲۸].

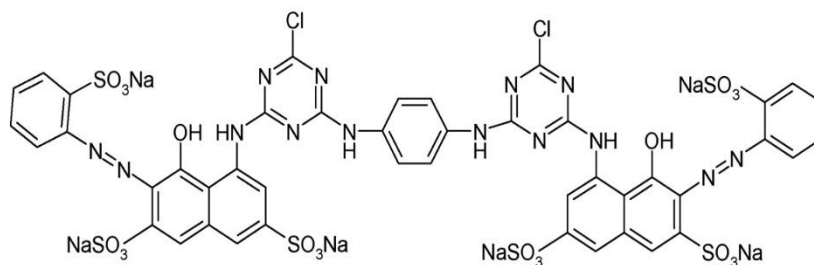
$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{w} * V \quad (2)$$

که در آن، q_e ظرفیت جذب جاذب (mg/g)، C_0 غلظت اولیه رنگ در محلول (mg/L)، C_e غلظت تعادلی رنگ در محلول (mg/L)، V حجم محلول (L) و m جرم جاذب (g) می باشند. همچنین در صد حذف یون های آهن ($\%R$)، از رابطه زیر محاسبه می شود. این پارامتر بازدهی فرآیند جذب را نشان می دهد. در این رابطه نیز C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه و رنگ در محلول (mg/L) می باشند.

$$\%R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$$

Error! No text of specified style)
(in document.

بالا بودن درصد حذف و ظرفیت جذب جاذب، نشان دهنده آن است که فرآیند جذب سطحی به خوبی و با کارایی بالایی صورت گرفته است.



شکل ۲. ساختار شیمیایی رنگ واکنشی قرمز درخشان HE-3B [۲۷].

هم‌دماهای جذب

رابطه بین داده‌های تعادلی، که اغلب با نام هم‌دماهای جذب شناخته می‌شوند، مبنای اولیه برای طراحی سیستم‌های جذب می‌باشند. به عبارت دیگر، هم‌دماهای جذب چگونگی برهم‌کنش بین ماده جذب‌شونده و جاذب را نشان می‌دهند. مدل جذب هم‌دما، رابطه ایست که مقدار ماده جذب شده بر روی ماده جاذب (q_e) را با باقی مانده آن در توده سیال (Ce)، در حالت تعادل و در دمای ثابت مرتبط می‌سازد. برای مطالعه رفتار تعادلی فرایند جذب، داده‌های تجربی به منظور به دست آوردن مدل جذب هم‌دمای تعادلی به کار برده می‌شوند. برخی از ایزوترم‌های شناخته شده مانند معادلات لانگمایر، فروندلیچ و سیپس برای مطالعه جذب رنگ بر روی سطح جاذب سنترشده مورد استفاده قرار گرفتند [۲۹]. ایزوترم لانگمایر نشان می‌دهد که جذب قابل برگشت بوده و در بیشینه مقدار جذب، فقط یک لایه از جذب شونده بر روی سطح جاذب قرار می‌گیرد. ایزوترم لانگمایر با استفاده از معادله زیر بیان می‌شود:

$$q_e = q_{\max} \frac{k_L C_A}{1 + k_L C_A} \quad (۴)$$

ثابت تعادل مدل هم‌دمای لانگمایر (k_L) می‌تواند به صورت یک فاکتور بی‌بعد جداسازی (R_L) به صورت زیر بیان شود.

$$R_L = \frac{1}{(1 + k_L C_0)} \quad (۵)$$

در این رابطه C_0 غلظت اولیه رنگ (mg/l) است. این فاکتور برای ارزیابی کارایی فرایند جذب سطحی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در صورتی که R_L برابر یک باشد، شکل منحنی هم‌دما خطی است. اگر R_L صفر باشد، جذب برگشت ناپذیر و اگر بزرگ‌تر از ۱ باشد، جذب نامطلوب است. جذب مطلوب تنها در صورتی اتفاق می‌افتد که R_L در دامنه صفر و یک قرار گیرد. فرضیات مدل لانگمایر همواره برای تمام سیستم‌ها صادق نمی‌باشند [۳۰]. مدل هم‌دمای فرندلیچ، یک مدل تجربی بوده که جذب در سیستم ناهمگن را توصیف می‌کند. این مدل طبق معادله زیر بیان می‌شود [۳۱]:

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (۶)$$

که در آن k_F ثابت فرندلیچ و تعیین کننده ظرفیت جاذب ($(\text{mg/g}) (L/\text{mg})^{1/n}$) و n توان فرندلیچ است که بی‌بعد بوده و سختی یا شدت جذب را بیان می‌کند و به ظرفیت جذب جاذب و توانایی جذب شدن مولکول‌های رنگ مربوط می‌شوند. برای $n > 1$ پدیده جذب سطحی فرایندی مطلوب است.

گرمای جذب

گرمای ایزواستریک جذب (ΔH_{sta}) که در واقع معیاری برای ارزیابی برهم‌کنش بین اتم‌های جاذب و مولکول‌های جاذب شونده می‌باشد در مقادیر q_e ثابت از معادله کلازیوس-کلاپیرون^۱ که به صورت زیر تعریف می‌شود محاسبه می‌گردد [۳۲]:

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

در رابطه بالا، C_e غلظت تعادلی (mg/L)، T دمای مطلق (K) و R ثابت گازها (۸/۳۱۴ Jmol⁻¹K⁻¹) می‌باشد. در نمودارهای $\ln C_e$ بر حسب $1/T$ ، شیب هر منحنی، گرمای ایزواستریک مربوط به جذب را می‌دهد. برای ارزیابی اثر دما بر جذب رنگ و برای درک ماهیت جذب، پارامترهای ترمودینامیکی شامل انرژی آزاد گیبس (ΔG)، تغییر آنتروپی (ΔS) و تغییر آنتالپی (ΔH) با استفاده از مقادیر K_d و نیز با معادله‌های زیر به دست می‌آیند [۳۳]:

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

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

با ترکیب معادله بالا با معادله انرژی آزاد گیبس که به صورت معادله ۱۰ بیان می‌شود معادله ۱۱ به دست می‌آید:

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

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

نتایج و بحث

مطالعات ساختاری

نتایج آنالیزهای تقریبی و نهایی انجام‌شده روی ماده خام و کربن فعال در جدول ۱ ارائه شده است. محتوای کربن و مواد فرار بالا و خاکستر کم پوست گردو نشان می‌دهد که این پیش ساز برای تهیه کربن فعال مناسب است. بعد از تهیه کربن فعال میزان کربن در جاذب سنتز شده نسبت به پوست گردو خام افزایش یافته است، در حالی که مقادیر اکسیژن، هیدروژن و گوگرد تغییرات متفاوتی نشان داده‌اند. کاهش میزان اکسیژن به دلیل تخریب جزئی ترکیبات فرار و حذف گروه‌های اکسیژن‌دار طی فرآیند کربونیزا سیون بوده است. همچنین، میزان

^۱ Clausius–Clapeyron

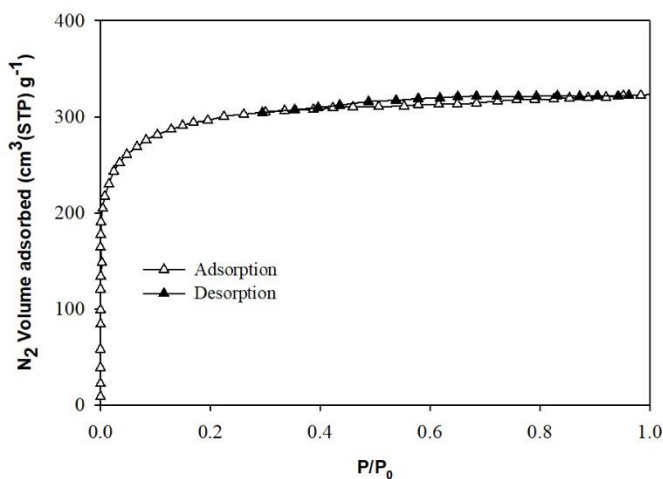
نیتروژن در کربن فعال نسبت به ماده اولیه کاهش یافته که نشان می‌دهد فرآیند کربونیزاسیون موجب حذف ترکیبات نیتروژن‌دار از ساختار کربن فعال شده است.

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

نمونه	آنالیز تقریبی (%wt)				آنالیز نهایی (%wt)			
	کربن ثابت *	خاکستر	مواد فرار	رطوبت	C	H	N	S
پوست گردو	26.65	2.38	64.79	6.18	42.83	6.05	1.73	0.18
کربن فعال	67.43	3.45	24.78	4.34	84.12	2.54	0.56	0.00

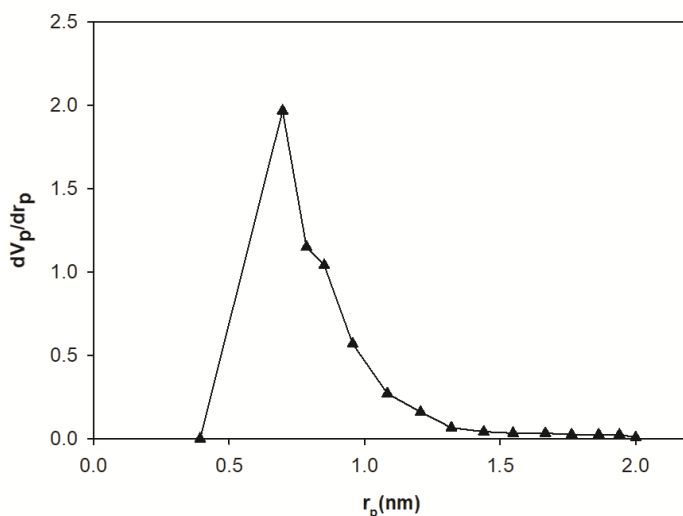
* محاسبه شده بر اساس تفاوت

شکل ۳ نمودارهای ایزوترم جذب- و جاذب نیتروژن را برای کربن فعال نشان می‌دهد. در واقع این نمودار حجم گاز نیتروژن جذب و نیز و جاذب شده توسط جاذب را بر اساس فشار نسبی بیان می‌کند. شکل این نمودار معرف بازه‌ی ابعادی حفره‌های ماده نیز می‌باشد. بر اساس طبقه‌بندی آیوپاک، ایزوترم جذب از نوع I است که نشان‌دهنده‌ی وجود میکرو حفره‌ها در کربن فعال سنتز شده و داشتن سطح خارجی نسبتاً کوچک است. بنابراین، بیشتر جذب نیتروژن در ناحیه فشار نسبی پایین رخ داده است که به دلیل تشکیل میکرو حفره‌های زیاد در ساختار کربن فعال بوده است. این مطلب نشان‌دهنده‌ی توزیع اندازه حفره عمدتاً "در محدوده میکرو است. بخش اولیه جذب مربوط به جذب در میکرو حفره‌ها، و جذب در فشارهای بالاتر نشان‌دهنده جذب نیتروژن در مزو حفره‌ها می‌باشد.



شکل ۳. ایزوترم جذب- و جاذب گاز نیتروژن برای کربن فعال سنتز شده

توزیع قطر میکروحفرة که از نمودار میکروحفرة (MP) به دست آمده در شکل ۴ نشان داده شده است. نتایج حاصل از نمودار MP نشان می‌دهد که حجم ویژه در محدوده میکروحفرة‌ها (کمتر از ۲ نانومتر) به‌طور قابل‌توجهی افزایش یافته است. این افزایش، به‌ویژه در بازه ۰/۲ تا ۱/۲ نانومتر، نشان‌دهنده‌ی حضور تعداد زیادی میکروحفرة در ساختار کربن فعال است. این ویژگی می‌تواند نقش مؤثری در افزایش سطح ویژه و بهبود عملکرد جذب این ماده داشته باشد. هرچند که ساختار کربن فعال عمدتاً متشکل از میکروحفرة‌ها است، اما حضور مقدار کمی از مزوحفرة‌ها نیز می‌تواند انتقال مولکول‌های جذب‌شده به درون ساختار را تسهیل کرده و کارایی فرآیندهای جذب را بهبود بخشد. نتایج حاصل از توزیع اندازه حفرة‌ها نشان می‌دهد که کربن فعال تهیه‌شده دارای سطح ویژه بالا و ظرفیت جذب قابل‌توجهی برای آلاینده است. این ویژگی، همراه با حضور محدود مزوحفرة‌ها، باعث می‌شود که این ماده برای تصفیه آلاینده‌های محیطی مناسب باشد. ویژگی‌های ساختاری جاذب سنتز شده در جدول ۲ آورده شده است.



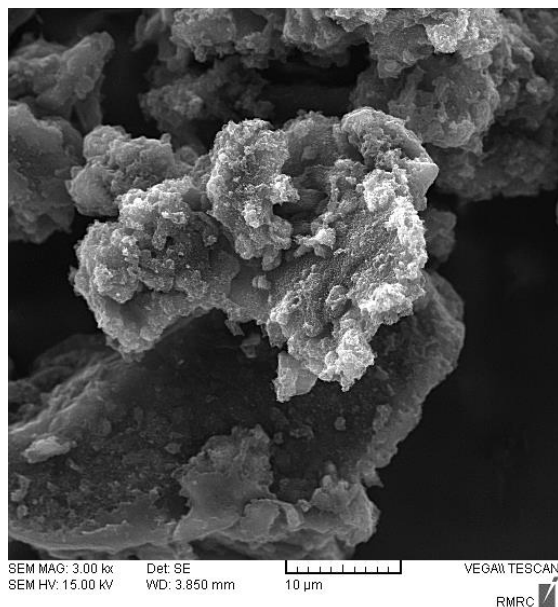
شکل ۴. توزیع اندازه میکروحفرة به‌دست‌آمده از نمودار MP در کربن فعال

جدول ۲. مشخصات ساختاری مربوط به نمونه سنتز شده .

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

تصویر میکروسکوپ الکترونی کربن فعال که در شکل ۵ نشان داده شده است نشان‌دهنده ساختار متخلخل جاذب با اندازه حفرات مختلف است که اندازه‌های متنوع این منافذ منجر به سطح ویژه بالایی خواهد شد که این

امر برای جذب و جداسازی رنگ ها بسیار مفید است. به نظر می رسد که تبخیر اسید فسفریک در طی فرآیند کربنیزاسیون سبب ایجاد حفره در سطح جاذب شده است.



شکل ۵. تصویر SEM مربوط به کربن فعال سنتز شده از پوست گردو.

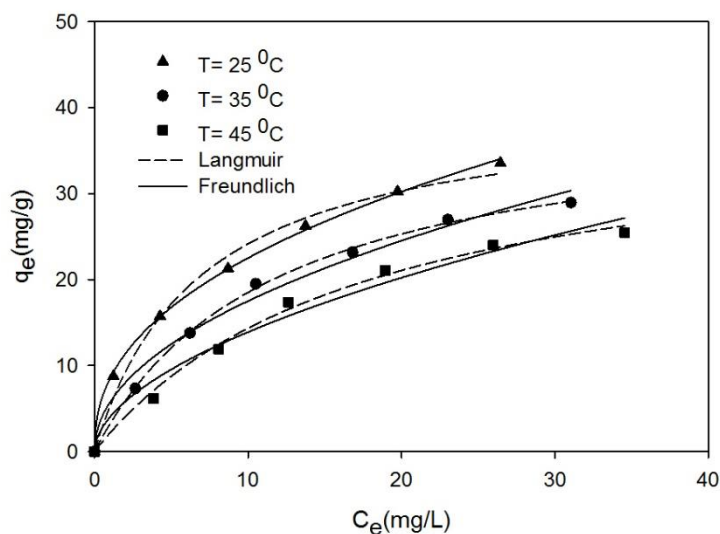
بررسی میزان جذب و مدل سازی فرآیند جذب تعادلی بر روی کربن فعال

میزان جذب رنگ با کربن فعال سنتز شده در ۳ دمای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتیگراد مورد مطالعه قرار گرفت. شکل ۶ نتایج حاصل از این بررسی را نشان می دهد. در غلظت های پایین به دلیل وجود مکان های خالی بیشتر برای جذب، یک شیب تند در جذب رنگ قابل مشاهده است اما در غلظت های بالاتر به دلیل افزایش میزان رنگ جذب شده و اشغال فضاهای فعال جذب میزان جذب رنگ با افزایش غلظت، افزایش کمتری را نشان می دهد. همچنین نتایج نشان می دهد که ظرفیت جذب سطحی رنگ با افزایش دما از ۲۵ تا ۴۵ درجه سانتیگراد کاهش یافته است که نشان دهنده گرمازا بودن فرآیند جذب بر روی کربن فعال سنتز شده بوده است. در واقع با افزایش دما، پیوند بین مولکول های رنگ و مکان های فعال جاذب ضعیف می شود. در نتیجه مولکول های جذب شده بر روی سطح جاذب انرژی کافی برای غلبه بر نیروی بین مولکول های رنگ و جاذب را پیدا کرده و به فاز مایع برمی گردند و در نتیجه میزان جذب رنگ با افزایش دما کاهش می یابد [۳۴]. از طرفی با افزایش غلظت محلول به دلیل اینکه مولکول های رنگ بیشتری می توانند با مکان های فعال جذب برخورد کنند، میزان جذب مایع بیشتر می شود.

شکل ۶ همچنین برازش غیرخطی نتایج آزمایشگاهی با دو مدل لانگمایر و فرنرلیچ را نشان می‌دهد. پارامترهای بدست آمده از برازش داده‌های آزمایشگاهی با این دو مدل جذب تعادلی همراه با ضرایب همبستگی رگرسیون غیر خطی در جدول ۳ درج گردیده‌اند. با توجه به داده‌های به دست آمده، از دو مدل مذکور مدل جذب همدمای لانگمایر برازش بهتری نسبت به مدل همدمای فرنرلیچ داشته است. در واقع، جذب رنگ در پوشش تک لایه روی سطح کربن فعال بدون برهمکنش بین مولکولی مهم با مولکول‌های جذب شده رخ داد. همچنین پارامترهای بدست آمده از برازش ایزوترم‌های جذب نشان می‌دهد که افزایش دمای جذب باعث کاهش مقادیر تمام پارامترها شده است. کاهش این پارامترها نشان‌دهنده تمایل سطح جاذب و افزایش ظرفیت آن در دمای جذب پایین‌تر است.

حداکثر ظرفیت جذب (q_{max}) که از معادله لانگمایر تخمین زده شده است، با افزایش دما کاهش یافته و این موضوع گرمازا بودن جذب رنگ با کربن فعال سنتز شده را نشان می‌دهد. مقادیر K_F نیز با افزایش دما از ۲۵ به ۴۵ درجه سانتیگراد کاهش یافت، که نشان‌دهنده کاهش ظرفیت جذب در دماهای بالاتر است. مقدار پارامتر n در مدل فرنرلیچ نشان‌دهنده تغییرات انرژی‌های پیوندی با دانسیته سطح می‌باشد. تمامی مقادیر n به دست آمده بزرگتر از ۱ بوده که نشان‌دهنده مطلوب بودن فرآیند جذب می‌باشد. همچنین می‌توان قضاوت کرد که در جذب رنگ با جاذب سنتز شده انرژی‌های پیوندی با دانسیته سطح کاهش می‌یابد. مقادیر ضریب بی بعد جداسازی به دست آمده از ثابت لانگمایر (معادله (۵)) در محدوده ۰-۱ قرار گرفته‌اند که نشان‌دهنده مطلوب بودن فرآیند جذب رنگ بر روی جاذب سنتز شده است. شکل ۷ وابستگی فاکتور بی بعد جداسازی رنگ به غلظت اولیه محلول رنگی را در سه دما نشان می‌دهد. مشخص است که در دماهای بالاتر مقادیر این فاکتور در غلظت ثابت بیشتر است که نشان‌دهنده مطلوب بودن فرآیند جذب در دماهای پایین‌تر است. مشاهدات تجربی نیز درستی این ادعا را تصدیق می‌کنند.

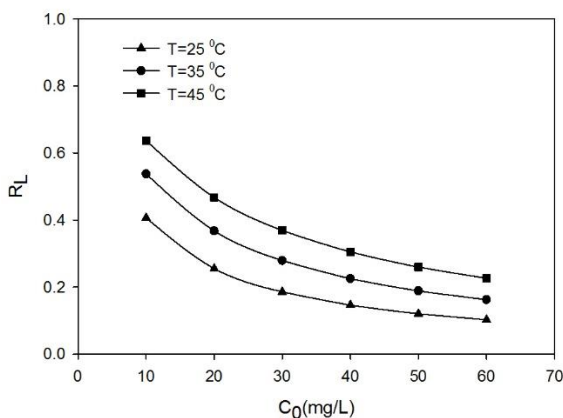
از جمله پارامترهای مؤثر بر فرآیند جذب سطحی، که بر حذف رنگ نیز بسیار مؤثر است غلظت اولیه محلول رنگی است. این قضیه می‌تواند به دلیل اثرات انتقال جرم باشد زیرا نیرو محرکه انتقال جرم مستقیماً با غلظت اولیه پیررنگ در محلول رنگی متناسب است [۳۵؛ ۳۶]. شکل ۸ وابستگی درصد حذف و نیز میزان جذب به غلظت اولیه محلول رنگ در دماهای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتیگراد را نشان می‌دهد.



شکل ۶. داده‌های آزمایشگاهی مربوط به جذب رنگ بر روی کربن فعال سنتز شده و برازش آن‌ها با ایزوترم - های لانگمایر و فرنرندلیچ

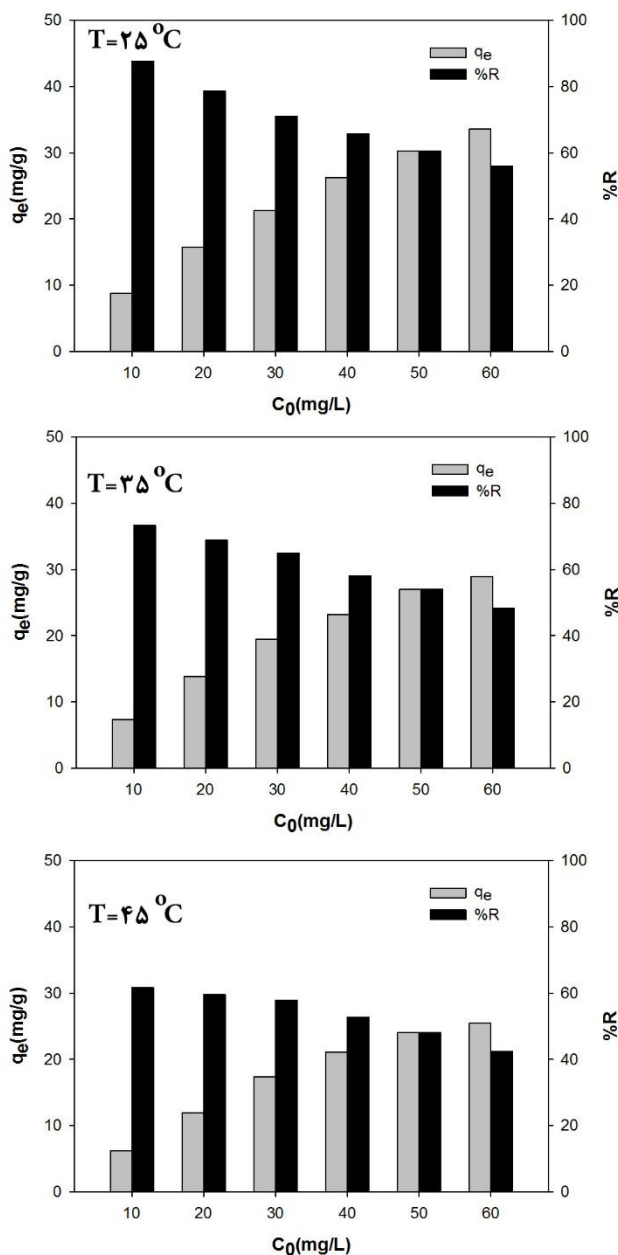
جدول ۳. ثابت‌های مدل‌های هم‌دمای لانگمایر و فرنرندلیچ برای جذب رنگ توسط کربن فعال

فرندلیچ				لانگمایر			دما ($^{\circ}\text{C}$)
R^2	n	K_F	R_L	R^2	K_L	q_m	
0.999	2.353	8.459	0.10-0.41	0.987	0.146	40.697	25
0.987	2.057	5.7128	0.16-0.54	0.999	0.086	40.019	35
0.977	1.848	3.9975	0.23-0.64	0.995	0.057	39.628	45



شکل ۷. منحنی فاکتور بی بعد جداسازی رنگ بر حسب غلظت اولیه در دماهای مختلف.

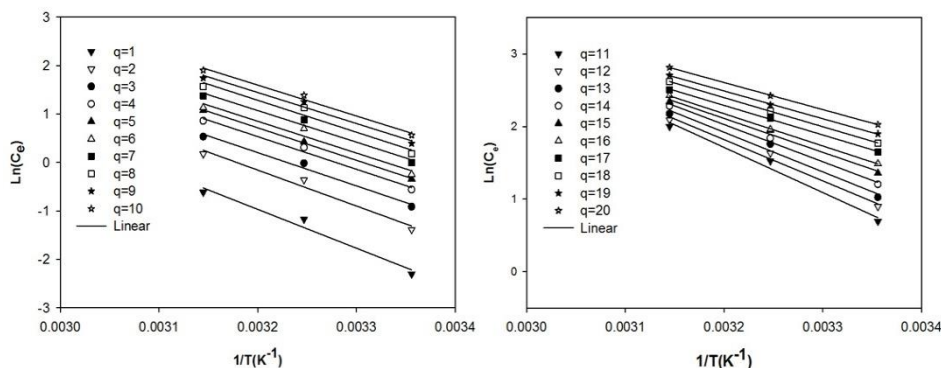
نمودارها در شکل ۸ نشان می‌دهند که با افزایش غلظت اولیه، ظرفیت جذب تعادلی رنگ نیز افزایش می‌یابد. در غلظت‌های اولیه پایین، احتمالاً تشکیل یک لایه تک‌مولکولی روی سطح خارجی جاذب، عامل کنترل‌کننده سرعت جذب است. در این شرایط، فرآیند جذب با سرعت بیشتری انجام می‌شود. با این حال، بیشتر مکان‌های فعال جاذب غیر اشباع باقی می‌مانند که باعث کاهش ظرفیت جذب می‌شود. از سوی دیگر، در غلظت‌های اولیه بالا، نیروی محرکه ناشی از گرادیان غلظت افزایش می‌یابد و مکان‌های جذب توسط تعداد بیشتری از یون‌های رنگ اشغال می‌شوند. در این حالت، یون‌های رنگ علاوه بر سطح خارجی جاذب، به درون ذرات آن نیز نفوذ می‌کنند که این امر موجب افزایش ظرفیت جذب می‌شود [۳۶؛ ۳۷]. در این پژوهش، بیشینه ظرفیت جذب برابر با ۳۳/۵۵ میلی‌گرم بر گرم برای غلظت اولیه ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به دست آمد. همچنین، بازده حذف با افزایش غلظت اولیه کاهش یافت. در غلظت‌های بالاتر، نسبت مولکول‌های رنگ موجود به مکان‌های جذب افزایش یافته و در نتیجه بازده جذب کمتر می‌شود. به عبارت دیگر، در غلظت‌های بالاتر، تعداد بیشتری از مولکول‌های رنگ در محلول باقی می‌مانند که باعث کاهش درصد جذب می‌شود. این تغییرات در محدوده غلظت‌های پایین کمتر است، زیرا نسبت مولکول‌های رنگی به مکان‌های فعال جذب در دسترس کمتر بوده و بازده جذب کمتر به غلظت اولیه وابسته است. با این حال، با افزایش غلظت، این تغییرات چشمگیرتر می‌شوند. بیشترین بازده حذف، معادل ۸۷/۷ درصد، برای غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد گزارش شده است.



شکل ۸. اثر غلظت اولیه محلول بر ظرفیت جذب تعادلی جاذب و درصد حذف رنگ در دماهای مختلف.

ترمودینامیک جذب

گرمای ایزوستریک جذب رنگ بر روی کربن فعال از شیب خطوط نمودار $\ln P$ بر حسب $1/T$ در میزان جذب ثابت به دست آمد (شکل ۹). شیب‌های منفی نشان‌دهنده شده در شکل ۹ تأیید می‌کند که فرآیند جذب رنگ توسط کربن فعال یک فرآیند گرمازا است. مقادیر گرمای جذب به دست آمده از شیب نمودار به عنوان تابعی از میزان جذب در شکل ۱۰ نشان داده شده است. کاهش گرمای جذب با افزایش میزان جذب سطحی برای مشاهده شد، که نشان‌دهنده واکنش گرمازا بین رنگ و سایت‌های فعال جاذب سنتز شده است. نتایج نشان می‌دهد که گرمای ایزوستریک برای رنگ به پوشش سطحی بستگی دارد. این روند ناهمگونی جذب را آشکار می‌کند، که در آن تعاملات بین رنگ و سایت‌های فعال به‌طور یکنواخت پیش نمی‌روند [۳۸].

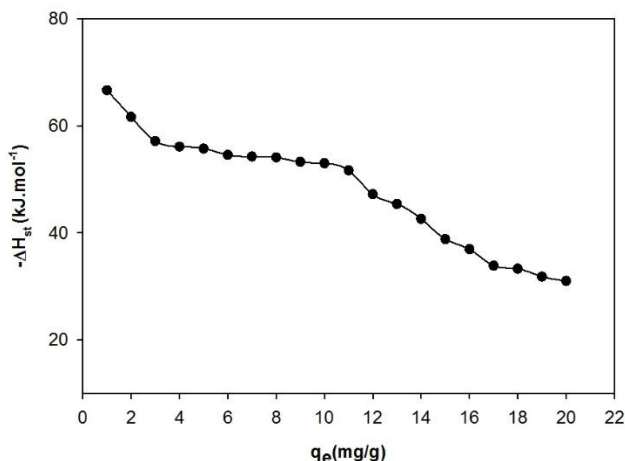


شکل ۹. محاسبه گرمای ایزوستریک جذب برای جذب رنگ بر روی جاذب کربن فعال در پوشش‌های سطحی متفاوت.

همچنین از شکل ۱۰ مشخص است که گرمای ایزوستریک جذب در بار سطحی کم (بین ۱ تا ۳ میلی گرم بر گرم) به سرعت کاهش یافته و در بار سطحی بالا (۴ تا ۱۱ میلی گرم) به صورت جزئی کاهش می‌یابد و در بار سطحی بالاتر به سرعت کاهش می‌یابد. این رفتار نشان‌دهنده غلبه تعاملات بین جاذب و ماده جذب‌شونده در میزان جذب کم رنگ است، در حالی که با افزایش میزان جذب رنگ، مکان‌های فعال جاذب‌ها اشباع شده و تعاملات بین مولکول‌های جذب‌شونده غالب می‌شوند [۳۹]. در واقع تغییر گرمای جذب با مقدار جذب سطحی بیان‌کننده حضور سطوح مختلف انرژی سطح و ناهمگنی سطح جاذب است.

با این حال، گرمای جذب برای کربن فعال در پوشش سطحی کم (بین ۱ تا ۳ میلی گرم بر گرم) نسبتاً بالا است، که می‌تواند به جذب رنگ در منافذ باریک و گروه‌های عاملی روی سطح کربن فعال نسبت داده شود. بر اساس منابع موجود، برای گرمای جذب پایین‌تر از ۲۵ تا ۵۰ کیلوژول بر مول، فرآیند فیزیکی جذب (جذب ضعیف) غالب است و گرمای جذب بین ۶۰ تا ۹۰ کیلوژول بر مول به فرآیند شیمیایی جذب (جذب قوی) نسبت داده می‌شود [۴۰]. مقادیر گرمای جذب رنگ بر روی کربن فعال سنتز شده در این مطالعه کمتر از انرژی پیوند کووالانسی (جذب شیمیایی) است. بنابراین، جذب رنگ توسط جاذب‌های سنتز شده در این مطالعه می‌تواند به

فرآیند جذب فیزیکی- شیمیایی نسبت داده شود و نه پدیده‌های صرفاً فیزیکی یا شیمیایی جذب [۴۱]. از آنجا که گرمای جذب نشان‌دهنده میزان انرژی موردنیاز برای بازسازی جاذب است (که باید تا حد امکان پایین باشد)، جاذب سنتز شده در این مطالعه می‌تواند برای فرآیندهای چرخه‌ای جذب-واجذب مناسب باشند.

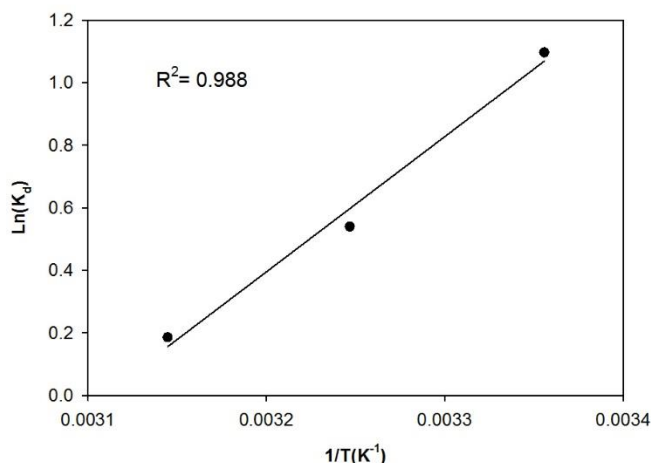


شکل ۱۰. میزان گرمای جذب ایزواستریک محاسبه شده از معادله کلایوس-کلایرون به صورت تابعی از مقدار جذب رنگ بر روی کربن فعال سنتز شده.

شکل ۱۱ منحنی $\ln K_d$ بر حسب $1/T$ را نشان می‌دهد. از شیب و عرض از مبدأ این منحنی مقادیر ΔH و ΔS محاسبه می‌شوند. مقادیر تخمینی پارامترهای ترمودینامیکی ΔH ، ΔS و ΔG برای رنگ در جدول ۴ فهرست شده‌اند. مقادیر منفی ΔG نشان می‌دهند که فرآیند جذب رنگ بر روی جاذب سنتز شده در این مطالعه به‌طور خودبه‌خودی رخ می‌دهد. همچنین با افزایش دما، مقادیر ΔG کاهش می‌یابند که کاهش امکان‌پذیری جذب در دماهای بالاتر را تأیید می‌کند. این امر به دلیل شکل‌گیری پیوندهای فیزیکی ضعیف بین مولکول‌های رنگ و جاذب در دماهای بالاتر است، که در این شرایط برگشت جذب (یعنی واجذب) مطلوب می‌شود. به عبارتی، تعادل در جهت معکوس فرآیند تغییر می‌کند [۴۲].

مقدار منفی ΔS نیز کاهش نامنظمی و بی‌نظمی در سطح مایع-جامد را در طول فرآیند جذب نشان می‌دهد [۴۳]. در واقع، در مرحله ابتدایی جذب، حفره‌های جاذب خالی است و مکان‌های زیادی برای جذب در میکرو حفره‌ها وجود دارد. بنابراین، تعامل قوی بین ماده جذب‌شونده و جاذب رخ می‌دهد که منجر به محدود شدن حرکت مولکول‌ها می‌شود. همان‌طور که در جدول ۴ مشاهده می‌شود، مقدار ΔH نیز منفی بوده که نشان می‌دهد فرآیند جذب رنگ در این مطالعه با جاذب تهیه شده یک فرآیند گرمازا است. علاوه بر این، در فرآیندهای گرمازا، برای جذب مطلق فیزیکی، مقادیر ΔH کمتر از ۴۰ کیلوژول بر مول هستند، در حالی که برای گرمای جذب بالاتر

از ۶۰ کیلوژول بر مول، جذب مطلق شیمیایی (جذب قوی) غالب است [۴۰؛ ۴۲]. بنابراین در این مطالعه، جذب فیزیکی غالب بوده و نیروهای واندروالس نقش اصلی را بر عهده دارند.



شکل ۱۱. منحنی $\ln K_{eq}$ بر حسب $1/T$.

جدول ۴. پارامترهای ترمودینامیکی جذب رنگ با کربن فعال.

R^2	ΔS (J/mol.K)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	K_d	دما ($^{\circ}C$)
0.988	-111.825	-35.972	-2.71776	2.995	25
			-1.38277	1.716	35
			-0.49083	1.204	45

مقایسه با کارهای دیگر

بررسی های صورت گرفته نشان می دهد که پژوهش های اندکی در زمینه حذف این رنگ با روش های مختلف انجام شده است. جدول ۵ مقایسه بین گزارش های قبلی و کار حاضر در حذف رنگ واکنشی قرمز درخشان HE-3B با جاذب های گوناگون را نشان می دهد. همانطور که از جدول مشخص است بسته به نوع جاذب و شرایط عملیاتی، ظرفیت جذب متفاوتی برای این رنگ گزارش شده است.

جدول ۵. مقایسه بین گزارش‌های قبلی و کار حاضر در حذف رنگ واکنشی قرمز درخشان HE-3B با فرآیند جذب

سطحی.

جاذب	دما (°C)	غلظت اولیه (mg/L)	پی اچ (pH)	ظرفیت جذب (mg/g)	مرجع
HPAN	45	300	2	84	[۲۷]
Industrial Lignin	40	300	1.5	13	[۴۴]
seashells powder	60	300	1.2	61	[۴۵]
activated charcoal	55	50	5-11	60.2	[۴۶]
AC	25	60	2	33.55	این مطالعه

نتیجه‌گیری

در این مطالعه از پوست گردو به عنوان ماده خام اولیه برای سنتز جاذب کربن فعال استفاده شد و کارایی آن برای حذف محلول رنگ واکنشی قرمز درخشان HE-3B در سه دمای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ °C مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اولیه محلول رنگ، ظرفیت جذب افزایش یافته و در بیشترین حالت در غلظت ۶۰ میلی گرم بر لیتر، ۳۳/۵۵ میلی گرم به گرم حاصل شد. اما از طرفی درصد حذف رنگ با افزایش غلظت اولیه کاهش یافت و به حداکثر میزان جداسازی رنگ ۸۷/۷ درصد در غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر و در دمای ۲۵°C رسید. نتایج حاصل از برازش داده‌های جذب تعادلی با مدل‌های جذب نشان داد که مدل لانگمیر رفتار داده‌های تجربی را بهتر از مدل فرندلیچ توصیف کرده است. همچنین مقدار فاکتور بی بعد جداسازی در محدوده بین ۰-۱ قرار گرفته که نشان‌دهنده مطلوب بودن فرآیند جذب به خصوص در دماهای پایین تر بوده است. پارامترهای ترمودینامیکی به دست آمده نشان داد که فرآیند جذب رنگ واکنشی قرمز درخشان HE-3B بر روی جاب سنتز شده فرآیندی گرمازا، خودبه‌خودی و به‌صورت فیزیکی بوده است. نتایج این مطالعه نشان داد که جاذب سنتز شده برای حذف رنگ واکنشی HE-3B از پساب‌های آبی موثر است.

تشکر و قدردانی

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

فهرست منابع

- [1] Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., & Ang, H. M. (2014). *Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review*. Advances in colloid and interface science, 209, 172-184. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>.
- [2] Karimidavani, Z., & Moshtaghi, M. (2022). *Nickel Removal from Industrial Wastewater Using Electrocoagulation Process*. Karafan Journal, 19(3), 553-569. <https://doi.org/10.48301/KSSA.2022.353077.2219>. (In persian)
- [3] van Bommel, H., & Goorhuis, M. (2014). *Design jeans for recycling: A supply chain case study in The Netherlands*. Waste management & research, 32(11), 1142-1144. <https://doi.org/10.1177/0734242X14549097>.

- [4] Wang, Y. (2010). *Fiber and textile waste utilization*. Waste and biomass valorization, 1(1), 135-143. <https://doi.org/10.1007/s12649-009-9005-y>.
- [5] Ihaddaden, S., Aberkane, D., Boukerroui, A., & Robert, D. (2022). *Removal of methylene blue (basic dye) by coagulation-flocculation with biomaterials (bentonite and Opuntia ficus indica)*. Journal of water process engineering, 49, 102952. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102952>.
- [6] Das, L., Saha, N., Ganguli, A., Das, P., Bhowal, A., & Bhattacharjee, C. (2021). *Calcium alginate–bentonite/activated biochar composite beads for removal of dye and Biodegradation of dye-loaded composite after use: Synthesis, removal, mathematical modeling and biodegradation kinetics*. Environmental Technology & Innovation, 24, 101955. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101955>.
- [7] Li, P., Zhang, J., Yu, Y., Jia, W., & Zhao, S. (2024). *A collaborative coagulation strategy for algae-laden and dye-containing water treatment*. Journal of Cleaner Production, 442, 141146. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.141146>.
- [8] Moradihamedani, P. (2022). *Recent advances in dye removal from wastewater by membrane technology: a review*. Polymer Bulletin, 79(4), 2603-2631. <https://doi.org/10.1007/s00289-021-03603-2>.
- [9] Mansour, M., Farid, Y., Nosier, S., Adli, O., & Abdel-Aziz, M. (2023). *Removal of Eosin Yellow dye from industrial wastewater using UV/H₂O₂ and photoelectro-Fenton techniques*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 436, 114411. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2022.114411>.
- [10] Hosseini, Y., Najafi, M., Khalili, S., Jahanshahi, M., & Peyravi, M. (2025). *Preparation of N-Enriched GO Adsorbents and Their Properties for Selective CO₂ Capture: Y. Hosseini et al.* Korean Journal of Chemical Engineering, 42(2), 291-306. <https://doi.org/10.1007/s11814-024-00274-3>.
- [11] Silva, T. L., Cazetta, A. L., Souza, P. S., Zhang, T., Asefa, T., & Almeida, V. C. (2018). *Mesoporous activated carbon fibers synthesized from denim fabric waste: efficient adsorbents for removal of textile dye from aqueous solutions*. Journal of Cleaner Production, 171, 482-490. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.034>.
- [12] Popaliya, M., & Mishra, A. (2023). *Modified zeolite as an adsorbent for dyes, drugs, and heavy metal removal: a review*. International Journal of Environmental Science and Technology, 20(11), 12919-12936. <https://doi.org/10.1007/s13762-022-04603-Z>.
- [13] Sağlam, S., Türk, F. N., & Arslanoğlu, H. (2023). *Use and applications of metal-organic frameworks (MOF) in dye adsorption*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 11(5), 110568. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110568>.
- [14] George, G., Ealias, A. M., & Saravanakumar, M. P. (2024). *Advancements in textile dye removal: a critical review of layered double hydroxides and clay minerals as efficient adsorbents*. Environmental Science and Pollution Research, 31(9), 12748-12779. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-32021-w>.
- [15] Houshmand, F., & Nazari, M. (2022). *Removal of trace amounts of heavy metals using silica aerogel nanocomposite with ionic liquid and graphene oxide: Optimization By Response Surface Methodology*. Karafan Journal, 19(3), 587-607. <https://doi.org/10.48301/KSSA.2022.324646.1944>. (in Persian)
- [16] Tolba, G. M., Barakat, N. A., Bastaweesy, A., Ashour, E., Abdelmoez, W., El-Newehy, M. H., Al-Deyab, S. S., & Kim, H. Y. (2015). *Effective and highly recyclable nanosilica produced from the rice husk for effective removal of organic dyes*.

- Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 29, 134-145. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.03.025>.
- [17] Wang, X., Cheng, H., Ye, G., Fan, J., Yao, F., Wang, Y., Jiao, Y., Zhu, W., Huang, H., & Ye, D. (2022). *Key factors and primary modification methods of activated carbon and their application in adsorption of carbon-based gases: A review*. Chemosphere, 287, 131995. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131995>.
- [18] Qiu, C., Jiang, L., Gao, Y., & Sheng, L. (2023). *Effects of oxygen-containing functional groups on carbon materials in supercapacitors: A review*. Materials & Design, 230, 111952. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2023.111952>.
- [19] Srivastava, A., Gupta, B., Majumder, A., Gupta, A. K., & Nimbhorkar, S. K. (2021). *A comprehensive review on the synthesis, performance, modifications, and regeneration of activated carbon for the adsorptive removal of various water pollutants*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 9(5), 106177. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106177>.
- [20] Manoj Kumar Reddy, P., Krushnamurthy, K., Mahammadunnisa, S., Dayamani, A., & Subrahmanyam, C. (2015). *Preparation of activated carbons from bio-waste: effect of surface functional groups on methylene blue adsorption*. International Journal of Environmental Science and Technology, 12(4), 1363-1372. <https://doi.org/10.1007/s13762-014-0506-2>.
- [21] Yahya, M. A., Al-Qodah, Z., & Ngah, C. Z. (2015). *Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review*. Renewable and sustainable energy reviews, 46, 218-235. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.051>.
- [22] De Smedt, J., Arauzo, P. J., & Ronsse, F. (2025). *Optimisation of activated carbon from fruit stones and shells derived via molten salt activation for dye removal*. Bioresource Technology, 419, 132040. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2025.132040>.
- [23] Yang, I., Jung, M., Kim, M.-S., Choi, D., & Jung, J. C. (2021). *Physical and chemical activation mechanisms of carbon materials based on the microdomain model*. Journal of Materials Chemistry A, 9(15), 9815-9825. <https://doi.org/10.1039/D1TA00765C>.
- [24] Neme, I., Gonfa, G., & Masi, C. (2022). *Activated carbon from biomass precursors using phosphoric acid: a review*. Heliyon 8: e11940. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e11940>.
- [25] Jjagwe, J., Olupot, P. W., Menya, E., & Kalibbala, H. M. (2021). *Synthesis and application of granular activated carbon from biomass waste materials for water treatment: a review*. Journal of Bioresources and Bioproducts, 6(4), 292-322. <https://doi.org/10.1016/j.jobab.2021.03.003>.
- [26] Khalili, S., & Jahanshahi, M. (2021). *Selective CO2 adsorption using N-rich porous carbon derived from KOH-activated polyaniline*. Korean Journal of Chemical Engineering, 38(4), 862-871. <https://doi.org/10.1007/s11814-020-0691-2>.
- [27] Bilba, D., Suteu, D., & Malutan, T. (2008). *Removal of reactive dye brilliant red HE-3B from aqueous solutions by hydrolyzed polyacrylonitrile fibres: equilibrium and kinetics modelling*. Central European Journal of Chemistry, 6(2), 258-266. <https://doi.org/10.2478/s11532-008-0019-2>.

- [28] Fakharzadeh, M. (2021). *Removal of zinc from wastewater using green pea pods as bio-adsorbent*. Karafan Quarterly Scientific Journal, 18(1), 223-235. <https://doi.org/10.48301/KSSA.2021.131059>. (In Persian)
- [29] Dryaz, A. R., Shaban, M., AlMohamadi, H., Al-Ola, K. A. A., Hamd, A., Soliman, N., & Ahmed, S. A. (2021). *Design, characterization, and adsorption properties of Padina gymnospora/zeolite nanocomposite for Congo red dye removal from wastewater*. Scientific Reports, 11(1), 21058. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-00025-y>.
- [30] Mahamad, M. N., Zaini, M. A. A., & Zakaria, Z. A. (2015). *Preparation and characterization of activated carbon from pineapple waste biomass for dye removal*. International Biodeterioration & Biodegradation, 102, 274-280. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.03.009>.
- [31] Doke, K. M., & Khan, E. M. (2017). *Equilibrium, kinetic and diffusion mechanism of Cr (VI) adsorption onto activated carbon derived from wood apple shell*. Arabian journal of chemistry, 10, S252-S260. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.07.031>.
- [32] Kaur, P., Kumar, S., Rani, J., Babu, J., & Mittal, S. (2024). *Comparison of surface adsorption efficacies of eco-sustainable agro/animal biomass-derived activated carbon for the removal of rhodamine B and hexavalent chromium*. Environmental Science and Pollution Research, 31(39), 52371-52390. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-34686-9>.
- [33] Konicki, W., Aleksandrak, M., Moszyński, D., & Mijowska, E. (2017). *Adsorption of anionic azo-dyes from aqueous solutions onto graphene oxide: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies*. Journal of colloid and interface science, 496, 188-200. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.02.031>.
- [34] Al-Ghouti, M., Khraisheh, M., Ahmad, M., & Allen, S. (2005). *Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: a kinetic study*. Journal of colloid and interface science, 287(1), 6-13. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.02.002>.
- [35] Wan, M.-W., Kan, C.-C., Rogel, B. D., & Dalida, M. L. P. (2010). *Adsorption of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solution on chitosan-coated sand*. Carbohydrate Polymers, 80(3), 891-899. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.12.048>.
- [36] Crini, G., & Badot, P.-M. (2008). *Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature*. Progress in polymer science, 33(4), 399-447. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.11.001>.
- [37] Ghorbani, F., Younesi, H., Ghasempouri, S. M., Zinatizadeh, A. A., Amini, M., & Daneshi, A. (2008). *Application of response surface methodology for optimization of cadmium biosorption in an aqueous solution by Saccharomyces cerevisiae*. Chemical engineering journal, 145(2), 267-275. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.04.028>.
- [38] Goswami, R., & Dey, A. (2022). *Cationic dye removal using surface treated activated carbon as an adsorbent*. Environmental Science: Water Research & Technology, 8(11), 2545-2566. <https://doi.org/10.1039/D2EW00460G>.
- [39] Qezelsefloo, E., Khalili, S., Jahanshahi, M., & Peyravi, M. (2020). *Adsorptive removal of CO₂ on Nitrogen-doped porous carbon derived from polyaniline: Effect of*

- chemical activation*. Materials Chemistry and Physics, 239, 122304. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122304>.
- [40] Abd, A. A., Naji, S. Z., Hashim, A. S., & Othman, M. R. (2020). *Carbon dioxide removal through physical adsorption using carbonaceous and non-carbonaceous adsorbents: a review*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 8(5), 104142. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104142>.
- [41] Bhanja, P., Das, S. K., Patra, A. K., & Bhaumik, A. (2016). *Functionalized graphene oxide as an efficient adsorbent for CO₂ capture and support for heterogeneous catalysis*. RSC advances, 6(76), 72055-72068. <https://doi.org/10.1039/C6RA13590K>.
- [42] Raganati, F., Alfe, M., Gargiulo, V., Chirone, R., & Ammendola, P. (2018). *Isotherms and thermodynamics of CO₂ adsorption on a novel carbon-magnetite composite sorbent*. Chemical engineering research and design, 134, 540-552. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.04.037>.
- [43] Du, X., Pang, D., Cheng, Y., Zhao, Y., Hou, Z., Liu, Z., Wu, T., & Shu, C. (2021). *Adsorption of CH₄, N₂, CO₂, and their mixture on montmorillonite with implications for enhanced hydrocarbon extraction by gas injection*. Applied Clay Science, 210, 106160. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106160>.
- [44] Suteu, D., Malutan, T., & Bilba, D. (2010). *Removal of reactive dye Brilliant Red HE-3B from aqueous solutions by industrial lignin: Equilibrium and kinetics modeling*. Desalination, 255(1-3), 84-90. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.01.010>.
- [45] Suteu, D., Bilba, D., Doroftei, F., & Malutan, T. (2011). *Sorption of brilliant red HE-3B reactive dye from aqueous solution onto seashells waste: equilibrium and kinetic studies*. Separation Science and Technology, 46(9), 1462-1471. <https://doi.org/10.1080/01496395.2011.561514>.
- [46] Suteu, D., & Bilba, D. (2005). *Equilibrium and kinetic study of reactive dye Brilliant Red HE-3B adsorption by activated charcoal*. Acta Chim. Slov, 52(1), 73-79. <https://doi.org/10.3986/acs.52.1.73>.