



A Comparative Investigation of Caraway and Synthesized Activated Carbon as Highly Effective Adsorbent for Acid Dye

S. A. Hosseini Moradi^{1*}, M. Amirzadeh²

1- Assistance Professor of Physics, Khatam Al-Anbia Air Defense University (PBUH)

2- Instructor of Physics, Imam Ali University

Email: physicphonic@yahoo.com

Abstract

In this study, the removal of acid blue 92 (AB92) dye was investigated using black cumin as a natural adsorbent and the resulting activated carbon. Activated carbon was produced from black cumin with the help of ultrasound and by Box-Behnken design. The results showed that activated carbon as an adsorbent requires a small amount to achieve maximum color removal. It was observed that increasing the AB92 concentration from 10 to 50 mg/L led to a decrease in the removal percentage, dropping from 96.75% to 89.38%. Adsorption isotherms and thermodynamics were studied to compare the adsorption capacity, rate, and mechanisms. The absorption process follows the Langmuir isotherm and pseudo-second order model, which shows its spontaneity and exothermic nature. As the dye concentration increases, the rate constant (k_2) decreases from 0.05 to 0.004 for black cumin and 0.135 to 0.003 activated carbon, which proves the competition for adsorption sites at higher concentrations. The results showed that the interaction between the active sites on the surface of the adsorbent and the dye molecules controls the adsorption process. Negative enthalpy values indicate an exothermic absorption process, where higher temperatures lead to increased dye removal.

Received: 13 March 2024

Accepted: 17 September 2024

Page Number: 53-70

Keywords:

Adsorption Process,
Caraway,
Activated Carbon,
Microwave,
RSM

Please Cite this Article Using:

Hosseini Moradi, S. A., & Amirzadeh, M. (2025). A Comparative Investigation of Caraway and Synthesized Activated Carbon as Highly Effective Adsorbent for Acid Dye. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 24(140), 53-70, [In Persian].



تصفیه پساب با استفاده از زیره سیاه و کربن فعال سنتز شده به عنوان جاذب بسیار مؤثر برای حذف رنگزای اسیدی

سید علی حسینی مرادی^{۱*}، مجید امیرزاده^۲

۱- استادیار فیزیک، دانشگاه پدافند هوایی خاتم الانبیاء (ص)

۲- مربی فیزیک، دانشگاه امام علی (ع)

پیام‌نگار: physicphotonic@yahoo.com

چکیده

در این مطالعه، حذف رنگزای اسیدی آبی ۹۲ (AB92) با استفاده از زیره سیاه به عنوان یک جاذب طبیعی و کربن فعال حاصل از آن بررسی شد. ضایعات زیره سیاه از تولیدکنندگان محلی زیره به دست آمد. در ابتدا، زیره سیاه آسیاب شد و سپس، کربن فعال با استفاده از چهار عامل فعال‌کننده مختلف، شامل: اسید فسفریک، اسید سولفوریک، هیدروکسید سدیم و هیدروکسید پتاسیم به‌طور جداگانه با استفاده از جریان نیتروژن و دستگاه ریزموج (مایکروویو) تولید شد. ابتدا، عوامل تأثیرگذار بر رنگبری به وسیله جاذب طبیعی بررسی و در ادامه، با استفاده از روش طراحی آزمایش *Box-Behnken* عوامل تأثیرگذار بر میزان و نوع کربن فعال تولید شده، بررسی شد. نتایج نشان داد که کربن فعال به عنوان یک جاذب، به مقدار کمی برای دستیابی به حداکثر حذف رنگ نیاز دارد. همچنین، در شرایط مشابه (مقدار جاذب: ۰/۱ گرم در لیتر، زمان رنگبری: ۶۰ دقیقه و غلظت رنگ ۵۰ mg/L) میزان حذف رنگ برای جاذب زیره سیاه و کربن فعال حاصل از آن به ترتیب مقدار ۶۱/۵ و ۹۸/۸۶٪ به دست آمد. این نتایج نشان می‌دهد که در شرایط مشابه، کربن فعال به دلیل تخلخل بسیار بالاتر، دارای میزان جذب رنگ بیشتری است. برای مقایسه ظرفیت جذب، نرخ جذب و سازوکارهای جذب، ایزوترم‌ها و ترمودینامیک جذب، برای هر دو جاذب طبیعی و کربن فعال مطالعه شد. فرایند جذب از مدل ایزوترم لانگمویر و شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند، که خود به خودی بودن و طبیعت گرم‌مازای آن را نشان می‌دهد. با افزایش غلظت رنگ، ثابت سرعت (k_2) از ۰/۰۵ به ۰/۰۴ برای زیره سیاه و ۰/۱۳۵ تا ۰/۰۳۳ کربن فعال کاهش می‌یابد که رقابت برای مکان‌های جذب را در غلظت‌های بالاتر اثبات می‌کند. نتایج نشان داد که برهم‌کنش بین مکان‌های فعال روی سطح جاذب و مولکول‌های رنگ، فرایند جذب را کنترل می‌کند. مقادیر منفی آنتالپی یک فرایند جذب گرم‌مازا را نشان می‌دهد که دماهای بالاتر منجر به افزایش دفع رنگ می‌شود.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱۲/۲۳

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۶/۲۷

شماره صفحات: ۷۰ تا ۵۳

کلیدواژه‌ها:

فرایند جذب،

زیره سیاه،

کربن فعال،

مایکروویو،

رویه - پاسخ

* تهران، دانشگاه پدافند هوایی خاتم الانبیاء (ص)

استناد به مقاله:

حسینی مرادی، سید علی، و امیرزاده، مجید. (۱۴۰۴). تصفیه پساب با استفاده از زیره سیاه و کربن فعال سنتز شده به عنوان جاذب بسیار مؤثر برای حذف رنگزای اسیدی، نشریه مهندسی شیمی ایران، ۲۴ (۱۴۰)، ۷۰-۵۳.

آب، حیاتی‌ترین و ضروری‌ترین ترکیب روی زمین است. همه موجودات برای زندگی به آب نیاز دارند. هیچ جای‌گزینی برای آب وجود ندارد و منابع آب محدود است. توسعه فناوری منجر به تولید فزاینده پساب‌های صنعتی حاوی مواد خطرناک مختلف شده است. یکی از این صنایع، صنعت نساجی است که در آن آب زیادی برای تولید محصول نهایی، مصرف و مقدار زیادی پساب نیز تولید می‌کند [۱ و ۲]. این پساب‌ها حامل رنگ و سایر مواد شیمیایی است. رنگ‌ها یکی از مهم‌ترین گروه‌های آلاینده و سرطان‌زا و بسیار خطرناک است [۳ و ۴]. حذف رنگ از پساب‌ها به دلایل یادشده ضروری است؛ زیرا انتشار آلاینده‌ها در محیط زیست باعث ایجاد بیماری‌های جدی برای انسان می‌شود، به زیست‌بوم آسیب می‌رساند و مناظر ناخوشایندی در طبیعت ایجاد می‌کند. روش‌های گوناگون حذف آلودگی براساس نوع و مقدار آلاینده، از جمله: فرایندهای زیستی، انعقادی و انعقاد الکتریکی، اکسایش، جذب و اکسایش پیشرفته استفاده شده است [۵ و ۶]. فرایند جذب، یک روش مقرون به صرفه است، کار با آن آسان است و از ضایعات طبیعی می‌توان به عنوان جاذب استفاده کرد. به طور کلی، در فرایند جذب، مولکول‌های آلاینده موجود در پساب در سطح یک جاذب، جذب می‌شوند که فصل مشترک دو فاز است [۷]. مشخصه‌های مختلفی مانند pH محلول، نوع جاذب، اندازه نوع ذرات جاذب، اندازه مولکول

جذب شده و دما بر فرایند جذب تأثیر می‌گذارد. جاذب‌ها می‌توانند طبیعی یا مصنوعی باشند؛ جاذب‌های طبیعی معمولاً ضایعات کشاورزی و مقرون به صرفه است [۸ و ۹]. جدول (۱) عملکرد حذف رنگ برخی از جاذب‌های طبیعی را نشان می‌دهد.

زیره سیاه میوه گیاهی است از خانواده Umbelliferae که به فرانسوی Cumin des pres می‌گویند و به انگلیسی Caraway می‌نامند. نام علمی گیاه Carum carvi L. و مترادف Bunium carvi M. B از طرف گیاه شناسان نام‌گذاری شده است [۱۹]. طبق مطالعات قبلی، ماده‌ای با این خواص می‌تواند تبدیل به کربن فعال و به عنوان جاذب استفاده شود؛ قابل استفاده برای انواع مختلف رنگ، سرعت و ظرفیت جذب بالا، گزینش پذیری و تحمل طیف وسیعی از شاخص‌های پساب است [۲۰].

کربن فعال به دلیل حجم بالای تخلخل با اندازه میکرو، سطح ویژه بالا، پایداری حرارتی و شیمیایی و توانایی جذب فازهای گاز و مایع، یکی از محبوب‌ترین جاذب‌ها در حذف آلاینده‌ها از پساب است [۲۱]. یکی از مهم‌ترین چالش‌های تولیدکنندگان، قیمت کربن فعال است. بنابراین، در سال‌های اخیر از مواد مختلفی برای تولید کربن فعال ارزان قیمت از جمله: پوست برنج، پوست نارگیل و الیاف روغن نخل استفاده شده است. علاوه بر مواد اولیه، روش تهیه نیز تأثیر شدیدی بر کیفیت، خلوص و قیمت کربن فعال تولیدی دارد. شگرد حرارتی یکی از رایج‌ترین و مفیدترین روش‌ها است. در این روش، بستر

جدول ۱. مطالعات قبلی در مورد استفاده از جاذب طبیعی برای حذف رنگ.

Table 1. Previous studies on the use of natural adsorbents for dye removal.

Adsorbant	Dye	Adsorption capacity (mg.g ⁻¹)	Reference
Wood	Acid blue 25	7-11.6	[10]
Chitosan	Acid orange 12	973.3	[11]
	Acid orange 10	922.39	
Orange peel	Direct red 23	10.72	[12]
	Direct red 80	21.05	
Nut shell	Acid green 25	-	[13]
	Acid red 80	-	
Lignin	Cationic dyes	-	[14]
Coal	Acid red 88	30.9	[15]
Sewage sludge	Acid blue 74	60.04	[16]
Zeolite	Basic red 22	14.91	[17]
Modified zeolite	Reactive yellow 176	88.5	[18]

کربنی تحت گرمای یک منبع حرارتی بیرونی قرار می‌گیرد. استفاده از ریزموج یکی از راه‌های تولید کربن فعال مقرون به صرفه است. از طرف دیگر، فرایند فعال سازی می‌تواند فیزیکی یا شیمیایی بر اساس ساختار متخلخل و ظرفیت جذب باشد. در فرایند شیمیایی، ماده خام مبتنی بر کربن با محلول اسید یا باز مخلوط می‌شود تا تجزیه حرارتی، تشکیل زغال سنگ و کاهش دمای تجزیه حرارتی به دست آید [۲۲-۲۴].

رنگزای acid blue 92 (AB92) یکی از رنگزاهای پر کاربرد در صنعت نساجی است. ابتدا ضایعات زیره سیاه از تولیدکنندگان محلی به دست آمد و آسیاب شد. سپس، کربن فعال با استفاده از چهار عامل فعال کننده مختلف، شامل اسید فسفریک، اسید سولفوریک، هیدروکسید سدیم و هیدروکسید پتاسیم به طور جداگانه با استفاده از جریان نیتروژن و دستگاه ریزموج تولید شد. در ادامه، با استفاده از روش طراحی آزمایش Box-Behnken عوامل تأثیرگذار بر میزان و نوع کربن فعال تولید شده، بررسی شد. در این تحقیق، فرایند حذف AB92 با استفاده از زیره سیاه و کربن فعال حاصل از آن انجام شد. تأثیر مشخصه‌های مختلف بر فرایند جذب، بررسی و مطالعات سینتیکی و ترمودینامیکی نیز انجام شد.

۲. مواد و روش‌ها

۲-۱ مواد شیمیایی

تمام مواد شیمیایی دارای درجه خلوص بالا (آنالیتیکال) بود. اسید سولفوریک، هیدروکسید سدیم، اسید فسفریک، هیدروکسید پتاسیم از Loba Chemmie خریداری شد. ماده رنگزا (اسیدی آبی ۹۲، AB92) از شرکت سیبا تهیه و بدون تصفیه بیشتر استفاده شد. برای تهیه محلول‌ها از آب مقطر (DW) استفاده شد.

۲-۲ دستگاه‌ها

آزمون تبدیل فوری به فرسوخ (FTIR) مدل Thermo Nicolet Avatar 360 ساخت کانادا در محدوده $4000-500 \text{ cm}^{-1}$ برای مطالعه گروه‌های عاملی زیره سیاه و کربن فعال سنتز شده استفاده شد. ریختمان سطح زیره سیاه و کربن فعال سنتز شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) مدل JSM-6700F، JEOL، Japan بررسی شد. یک pH متر مدل Lutron PH-208 (تایوان) با یک الکترود شیشه‌ای برای

تعیین مقادیر pH محلول‌ها در قسمت رنگبری استفاده شد. تجزیه و تحلیل ایزوترم جذب/واجذب BET و N_2 با استفاده از Belsorp mini II Bel (ژاپن) در ۷۷ K با فشار نسبی در محدوده 0.01 تا 0.99 . حجم کل منافذ جاذب در $P/P_0 = 0.99$ اندازه‌گیری شد. قبل از اندازه‌گیری‌ها، جاذب به مدت ۲۴ ساعت در آون خلأ در دمای ۴۰ درجه سلسیوس به طور کامل خشک شد.

۲-۳ تهیه جاذب زیره سیاه

ضایعات زیره سیاه از تولیدکنندگان محلی زیره به دست آمد. زیره سیاه آسیاب شد و ناخالصی‌ها و رنگ‌های موجود در آن با استفاده از آب مقطر در حال جوش در پنج مرحله شست و شو داده شد. در هر مرحله، زیره سیاه به مدت ۱۵ دقیقه با آب داغ شست و شو شد. سپس، در دمای ۵۰ درجه سلسیوس در فر به مدت ۱ ساعت خشک شد.

۲-۴ تولید کربن فعال و رنگبری با آن

زیره سیاه به عنوان یک عنصر مقرون به صرفه برای سنتز کربن فعال، با استفاده از روش ریزموج استفاده شد. در اولین مرحله، یک عامل فعال با بالاترین راندمان، تعیین و سپس، مشخصه‌های مختلف شامل: زمان، نسبت وزن عامل فعال کننده به وزن ماده و قدرت ریزموج بررسی شد. کربن فعال با استفاده از چهار عامل فعال کننده مختلف شامل: اسید فسفریک، اسید سولفوریک، هیدروکسید سدیم و هیدروکسید پتاسیم به طور جداگانه با استفاده از جریان نیتروژن تولید شد. سپس، یک چهارم مقدار بهینه جاذب زیره سیاه (0.2 میلی گرم در لیتر) به محلول رنگی 10 میلی گرم در لیتر در سه مقدار pH مختلف (۵، ۷، ۹) اضافه شد. محلول‌ها به مدت ۵ دقیقه در حمام فراصوت قرار داده شد. در ادامه، بازه جذب با استفاده از نور طیف سنج اندازه‌گیری شد. عامل فعال کننده و مقدار pH بهینه با استفاده از نتایج نورطیف سنجی انتخاب شد. همان طور که در جدول (۲) نشان داده شده است، اثر زمان عمل با فعال کننده، نسبت وزن ماده به عامل فعال کننده و قدرت ریزموج استفاده از آزمایش‌های طراحی شده با RSM، یک طرح سه سطحی مطالعه شد. RSM معادله ریاضی (۱) را ارائه می‌دهد که رابطه بین متغیرها را با پاسخ‌های آن‌ها مرتبط می‌کند.

مادر تهیه شد. پنج pH مختلف (۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱) با استفاده از ۲۵۰ میلی لیتر محلول رنگی ۱۰ میلی گرم در لیتر مطالعه شد. برای تنظیم pH قلیایی و اسیدی از هیدروکسید سدیم و اسید سولفوریک استفاده شد. جاذب به مدت ۶۰ دقیقه در محلول رنگ نگهداری شد و سپس، به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۵۰۰ rpm سانتریفیوژ شد. راندمان حذف AB92 با بررسی میزان جذب محلول قبل (A_0) و پس از (A_t) فرایند رنگبری در طول موج ۶۶۵ نانومتر با استفاده از نورطیف سنج Unico2100 اندازه گیری شد. سپس، با استفاده از معادله (۲) میزان حذف رنگ به دست آمد. در این معادله، A_0 میزان جذب رنگزا در زمان صفر، A_t میزان جذب رنگزا پس از گذشت زمان t ، است.

$$AB92 \text{ removal (\%)} = \left(\frac{A_0 - A_t}{A_0} \right) \times 100 \quad (2)$$

مقدار (q) رنگزا در واحد جرم جاذب زیره سیاه نیز با استفاده از معادله (۳) حساب شد. در این معادله C_0 و C_e به ترتیب غلظت رنگزا در حالت عادی و غلظت اولیه محلول رنگزا است. هم چنین V حجم محلول است.

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{C_e} \quad (3)$$

پس از تعیین مقدار هر مشخصه با توجه به نتایج نورطیف سنجی، ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیکی حذف رنگ با استفاده از جاذب زیره سیاه بررسی شد.

$$g(x) = a + \sum_{i=1}^m b_i x_i + \sum_{i=1}^m c_i x_i^2 \quad (1)$$

که در آن، $g(x)$ متغیر هدف و x_i متغیرهای مستقل است. در این تحقیق، از بین کلاس های رویه- پاسخ (RSM^1) شامل طراحی مرکب مرکزی (CCD)، طرح (BBD) Box-Behnken و طرح شاخص یل سه سطحی، از BBD استفاده شد. کربن فعال تولید شده پس از اتمام مرحله ریزموج برای خنثی سازی با استفاده از DW شست و شو شد. کربن فعال تولید شده برای حذف رنگزا در محلول ۱۰ میلی گرم در لیتر در رنگزای اسیدی آبی ۹۲ در $pH=7$ به مدت ۶۰ دقیقه استفاده شد. درصد حذف رنگ به عنوان متغیر پاسخ انتخاب شد. با توجه به نتایج به دست آمده از نرم افزار، شرایط بهینه سنتز کربن فعال تعیین شد. جذب چهار غلظت اولیه رنگزا (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ میلی گرم در لیتر) اندازه گیری شد و ایزوترم و سینتیک حذف رنگزا بررسی شد. در نهایت، آزمایش دفع برای بررسی برهم کنش احتمالی جاذب و رنگزا در سه مقدار pH (۳، ۷، ۱۱) انجام شد.

۲-۵ ایزوترم و سینتیک

ظرفیت جذب زیره سیاه و کربن فعال سنتز شده در رنگبری AB92 بررسی شد. مشخصه های مختلف شامل pH، غلظت اولیه رنگ، دوز جاذب و اثر الکترولیت تغییر کرد و شرایط بهینه برای هر مشخصه به دست آمد. در مرحله اول ۵۰۰ میلی گرم در لیتر از رنگزا تهیه شد. تمام محلول های رنگی مورد استفاده در این آزمایش ها از این محلول

جدول ۲. متغیرها و سطوح کدگذاری شده برای طراحی RSM.

Table 2. Coded variables and levels for RSM design.

Variable	Variable	Level		
		-1	0	1
Time (min)	Time	4	8	12
Microwave power (watts)	Power	360	540	720
The ratio of the weight of the activator to the material	AA	0.75	1.25	1.75

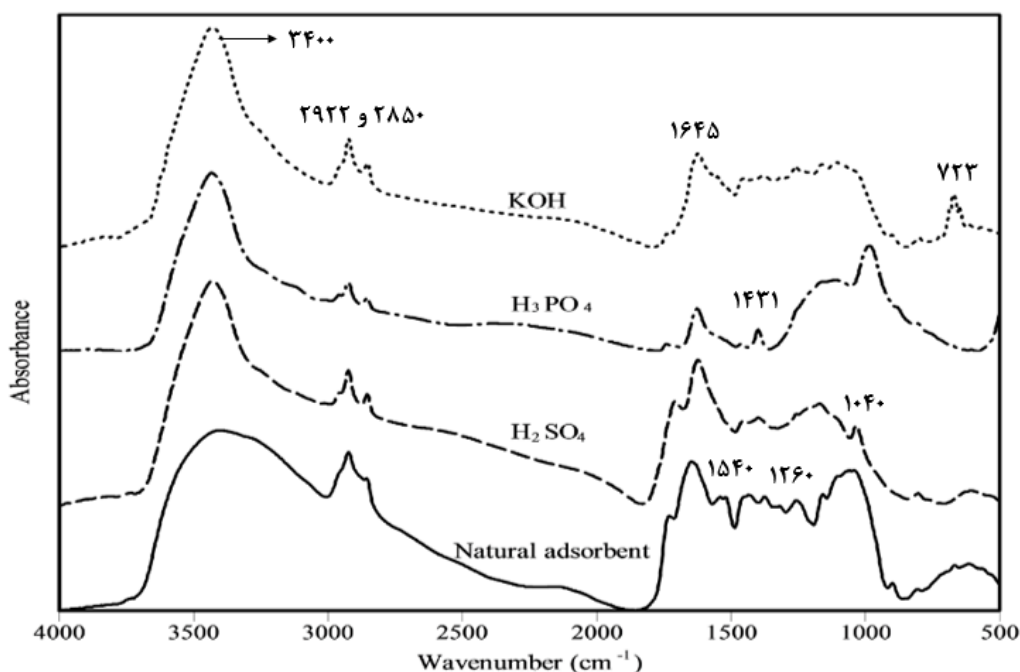
۳. نتایج و بحث

۳-۱ آزمون‌های شناسایی

شکل (۱)، طیف FTIR زیره سیاه و کربن فعال تولیدشده با استفاده از عوامل فعال‌کننده مختلف را نشان می‌دهد. در طیف زیره سیاه، پیک در 3400 cm^{-1} به ارتعاش کششی گروه‌های OH نسبت داده می‌شود. پیک‌های موجود در $1645, 1723, 1740$ و 1540 cm^{-1} به ترتیب با ارتعاشات کششی C=O کربوکسیلیک اسید، C=O آمیدها و ارتعاش خمشی N-H مطابقت دارد. قله‌های دیده شده در 1431 و 1377 cm^{-1} به ارتعاش خمشی C-H نسبت داده می‌شود. در تمام طیف‌ها، باندهای 2855 و 2923 cm^{-1} با ارتعاش کششی پیوند C-H مطابقت دارد. پیک ظاهر شده در 3430 cm^{-1} به ارتعاش گروه‌های آمین اختصاص داده می‌شود و پیک‌های مربوطه واقع در $1700 - 1740$ ارتعاشات پیوندهای C=O در ساختار کربن فعال سنتز شده هستند. پیک‌های مربوطه گروه C-O را می‌توان در $1040 - 1260\text{ cm}^{-1}$

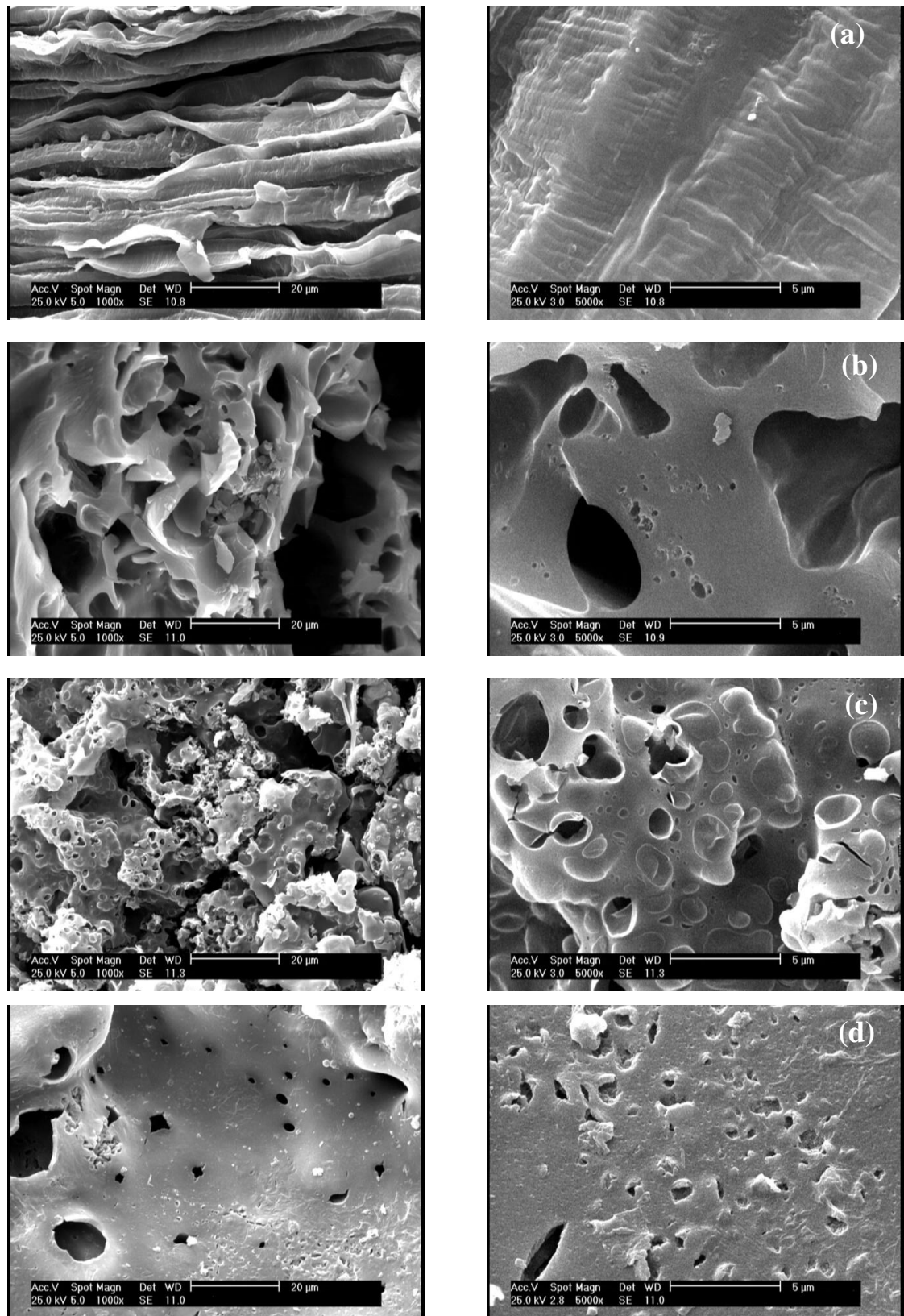
مشاهده کرد. در طیف نمونه فعال شده با اسید سولفوریک، پیک 1169 cm^{-1} مربوط به S=O و برای نمونه عمل شده با اسید فسفریک، پیک در عدد موجی 890 و 1160 cm^{-1} به P=O و P-O نسبت داده می‌شود. قله‌های طیف نمونه فعال شده با هیدروکسید پتاسیم در $815 - 819\text{ cm}^{-1}$ ظاهر شد که احتمالاً مربوط به گروه‌های اپوکسی است.

تصاویر SEM برای بررسی ریخت‌شناسی سطح زیره سیاه و کربن فعال تولیدشده با استفاده از عوامل فعال‌کننده مختلف استفاده شد. همان‌طور که در شکل (۲) نشان داده شده است، سطح زیره سیاه قبل از تصفیه آن با عوامل فعال‌کننده، صاف و همگن است و پس از تبدیل آن‌ها به کربن فعال، به دلیل شکسته شدن پیوندهای زنجیر پلیمری و تجزیه شدن ماده اولیه تحت حرارت و ماده فعال‌کننده، سطح ماده به صورت متخلخل درمی‌آید و این تخلخل در جذب آلاینده‌ها مهم است.



شکل ۱. طیف FTIR کربن فعال با استفاده از عوامل فعال‌کننده مختلف.

Figure 1. FTIR spectra of activated carbon using different activating agents.



شکل ۲. تصاویر SEM زیره سیاه (a)، کربن فعال تولیدشده با استفاده از (b) H₂SO₄، (c) KOH، (d) H₃PO₄.
 Figure 2. SEM images of black cumin (a), activated carbon produced using H₂SO₄ (b), KOH (c), and H₃PO₄ (d).

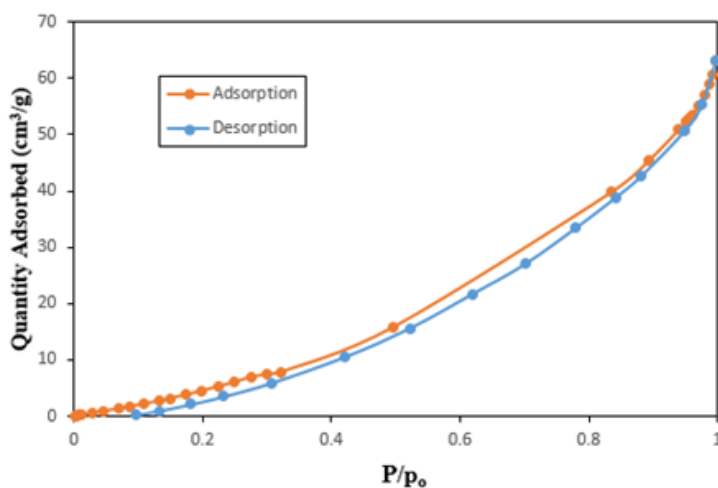
(۱۱) انتخاب و سایر مشخصه‌ها ثابت نگهداشته شدند. جذب گروه‌های عاملی رنگ در سطح جاذب وابسته به بار الکتریکی است. بار سطحی جاذب با تغییر pH تغییر می‌کند. زیره سیاه یک جاذب سلولزی است که دارای بار سطحی منفی است که می‌تواند رنگ‌های کاتیونی را جذب کند. همان‌طور که در شکل (۴) پیدا است، سرعت جذب و بالاترین کارایی زمانی رخ می‌دهد که مقادیر pH برابر با ۷ باشد. در مقادیر pH اسیدی، راندمان حذف رنگ به دلیل نیروی دافعه بین بارهای مثبت رنگ و بار سطحی جاذب و هم‌چنین، کاتیون‌های رنگی که با هیدرونیوم رقابت می‌کند، کمترین میزان را دارد. یون‌ها برای رسیدن به مکان‌های جاذب باهم رقابت می‌کنند [۲۴].

همان‌گونه که در شکل (۳) مشاهده می‌شود، اندازه‌گیری BET نشان داد که جاذب دارای مساحت سطح ویژه $32/2365 \text{ m}^2/\text{g}$ ، حجم منافذ کل $0/080798 \text{ cm}^3/\text{g}$ و متوسط قطر منافذ $9/18$ نانومتر است که خواص بسیار مناسبی برای حذف مولکول‌های رنگ از پساب‌ها است.

۳-۲ عوامل مؤثر بر حذف رنگ‌ها با زیره

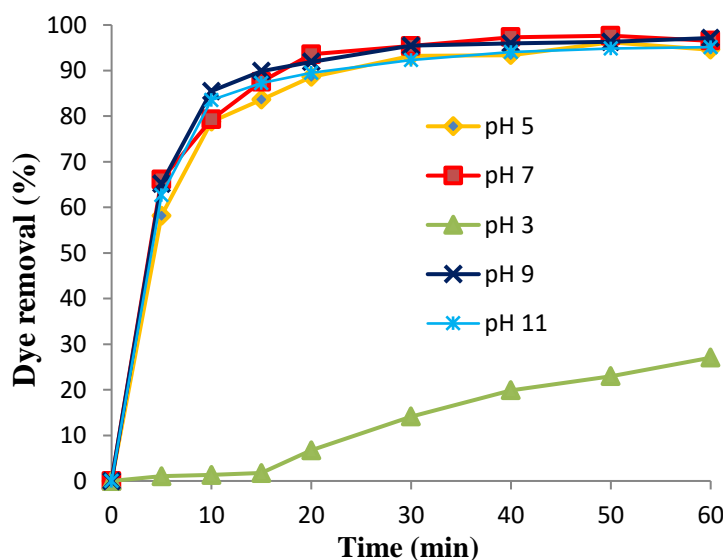
pH ۱-۲-۳

pH محلول عامل مهمی در فرایند جذب رنگ‌ها است. برای بررسی اثر pH بر فرایند حذف AB92، پنج مقدار مختلف pH (۳، ۵، ۷، ۹ و



شکل ۳. نتایج آزمون BET برای جاذب.

Figure 3. BET diagram for adsorbent.



شکل ۴. تأثیر pH بر حذف AB92 با استفاده از زیره سیاه (مقدار $0/8 \text{ g.L}^{-1}$)، غلظت اولیه رنگ: 10 mg.L^{-1} .

Figure 4. The effect of pH on the removal of AB92 using black cumin (0.8 g.L^{-1}), initial dye concentration: 10 mg.L^{-1} .

۲-۲-۳ مقدار جاذب

اثر دوز جاذب بر فرایند حذف رنگزا با افزودن ۵ مقدار مختلف زیره سیاه (۰/۱، ۰/۲، ۰/۴، ۰/۸، ۱/۲ گرم در لیتر) به محلول ۱۰ میلی گرم در لیتر رنگزای اسیدی در pH=7 و دمای ۲۵ درجه سلسیوس بررسی شد. نتایج نشان می دهد (شکل (۴)) که با افزایش دوز جاذب، مقدار رنگ جذب شده افزایش می یابد که با افزایش مقدار جاذب، تعداد مکان های فعال انتهایی که مولکول های رنگ و سطح ویژه جاذب را جذب می کنند و در نتیجه، راندمان جذب افزایش می یابد. از نتایج (شکل (۵)) می توان نتیجه گرفت که افزایش دوز جاذب، راندمان حذف رنگ را به میزان قابل توجهی افزایش نمی دهد؛ زیرا مقدار مولکول های رنگ در محلول در سامانه ثابت است و به مقدار خاصی از جاذب نیاز دارد. بنابراین، افزایش دوز جاذب بیش از مقدار مورد نیاز، مقرون به صرفه نیست [۲۵]. با توجه به راندمان حذف، ۰/۸ گرم در لیتر به عنوان دوز بهینه جاذب انتخاب شد.

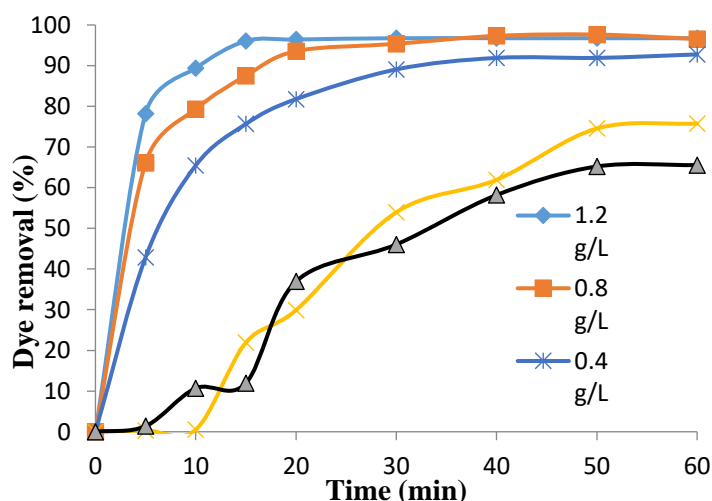
۳-۲-۳ غلظت اولیه رنگزا

برای بررسی تأثیر غلظت اولیه رنگزا بر فرایند جذب، غلظت های مختلف رنگ (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ گرم بر میلی لیتر) برای انجام فرایند حذف رنگزا با استفاده از جاذب ۰/۸ گرم در لیتر در pH=7 و دمای ۲۵ درجه سلسیوس انتخاب شد. شکل (۶)، نشان می دهد که با افزایش غلظت اولیه رنگزا، راندمان حذف رنگزا به دلیل کاهش مکان های فعال موجود برای جذب، کاهش می یابد. هنگامی که دوز

جاذب ثابت است، با افزایش غلظت اولیه رنگ، به دلیل افزایش نیروی محرکه گرادیان غلظت، جذب در سطح جاذب افزایش می یابد. در غلظت های پایین تر رنگ، سرعت جذب بالا است و به دلیل تعداد کم مولکول های رنگ که یک لایه روی سطح جاذب ایجاد می کنند، به سرعت به حالت تعادل می رسد. با افزایش غلظت اولیه رنگ، مکان های خالی جاذب اشباع می شود و مولکول های رنگ روی سطح جاذب تجمع می کند که منجر به وضعیتی می شود که عامل اختلاف غلظت رنگ در جاذب و محلول - که نیروی محرکه اصلی انتقال رنگ بین فاز آبی و جامد است - کم اثر می شود و در نتیجه، حذف رنگزا کاهش می یابد [۲۶].

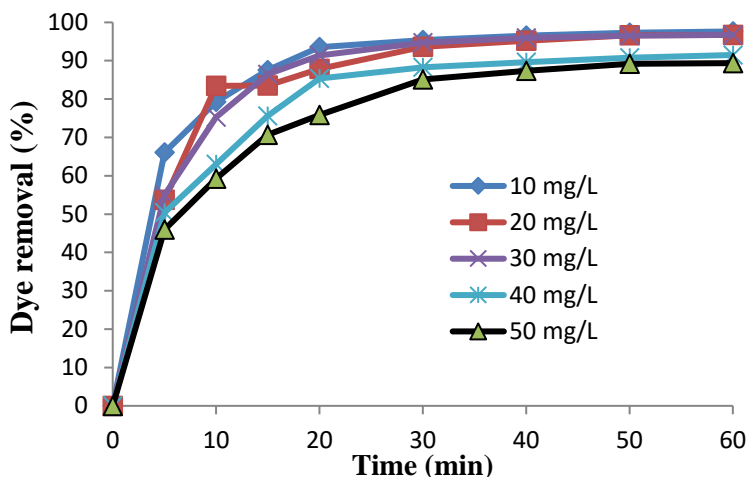
۴-۲-۳ اثر نمک

اثر الکترولیت بر جذب رنگ با استفاده از NaCl و Na₂SO₄ بررسی شد. آزمایش ها در شرایط بهینه با استفاده از سه مقدار مختلف (۰/۱، ۰/۰۵، ۰/۱ mol.L⁻¹) از هر الکترولیت انجام شد. نتایج با شکل (۷) نشان می دهد که راندمان حذف AB92 با استفاده از جاذب زیره سیاه از ۹۶٪ به ۷۹٪ و از ۹۶٪ به ۸۲٪ در حضور ۰/۱ مولار NaCl و ۰/۱ Na₂SO₄ به ترتیب کاهش می یابد. با افزودن الکترولیت، کاتیون های کوچکی از مولکول های الکترولیت و رنگ برای رسیدن به مکان های فعال جاذب رقابت می کنند [۲۷]. بنابراین، راندمان حذف رنگ کاهش می یابد.



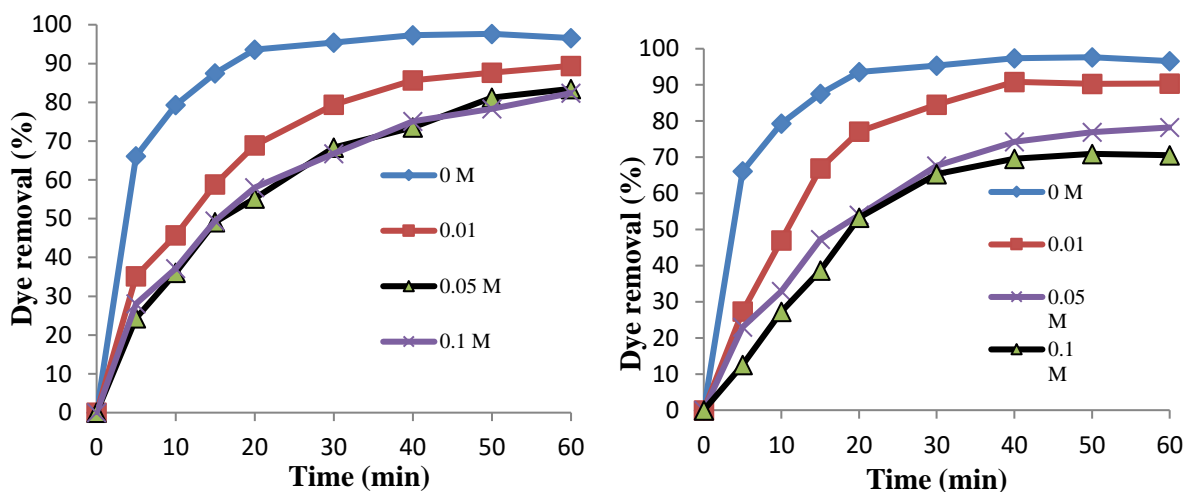
شکل ۵. اثر مقدار زیره سیاه بر حذف AB92 غلظت اولیه رنگ: ۱۰ میلی گرم در لیتر، pH=7.

Figure 5. The effect of the amount of black cumin on the removal of AB92. Initial dye concentration: 10 mg/L, pH=7.



شکل ۶. اثر غلظت اولیه ماده رنگزا بر فرایند حذف، دوز جاذب = ۰.۸ گرم در لیتر، pH=7.

Figure 6. The effect of the initial concentration of the dye on the removal process, adsorbent dose = 0.8 g/liter, pH = 7.



شکل ۷. تأثیر غلظت الکترولیت بر حذف AB92، (a) NaCl و (b) Na₂SO₄.

Figure 7. Effect of electrolyte concentration on removal of AB92, (a) NaCl and (b) Na₂SO₄.

هستند [۲۸] (P-value < 0.05). معادله (۴)، مدل رویه- پاسخ حذف رنگزا را نشان می‌دهد.

$$Y_{AB92} = 98.864 + 4.827(Time) + 5.275(Power) + 17.052(AA) - 5.942(Time)^2 - 1.966(Power)^2 - 17.441(AA)^2 - 5.344(Time.Power) + 4.381(Time.AA) - 4.732(Power.AA) \quad (4)$$

برای به دست آوردن حداکثر راندمان حذف رنگ از نرم افزار Minitab استفاده شد. جدول (۵)، نتیجه بهینه سازی مشخصه را نشان می‌دهد. برای آزمون اعتبار مدل، کربن فعال با استفاده از شرایط بهینه سنتز شد و حذف AB92 با استفاده از کربن فعال حاصل انجام شد.

۳-۳ بهینه سازی شرایط سنتز کربن فعال و رنگبری با آن از روش BBD برای بررسی متغیرهای فرایند (زمان، قدرت ریزموج و نسبت عامل فعال کننده به ماده) استفاده شد. بر اساس طرح BBD، ۱۵ آزمایش انجام شد. درصد حذف رنگزا با استفاده از مقدار کربن فعال (۲۵ درصد بهینه زیره سیاه)، غلظت رنگزای ۱۰ میلی گرم در لیتر و pH=7 در ۶۰ دقیقه به عنوان متغیر پاسخ، انتخاب شد. جدول (۳) مشخصه‌ها و سطوح آن‌ها را نشان می‌دهد.

جدول (۴) ضرایب و مقادیر p مورد استفاده برای تعیین متغیر مؤثر بر متغیر پاسخ را نشان می‌دهد. نتایج ANOVA مدل در جدول (۴) پیدا است. این نتایج، نشان می‌دهد که مدل‌های پیشنهادی معنی دار

جدول ۳. مشخصه‌ها و پاسخ‌های طراحی آزمایشی.

Table 3. Experimental design parameters and responses.

Run	Time (X_1 ,min)	Power (X_2 ,W)	Ratio(X_3)	Dye removal (%)	
				Predicted	Experimental data
1	8	360	1.75	95.07	96.07
2	12	540	0.75	58.88	56.22
3	8	720	0.75	72.41	72.30
4	4	360	1.25	72.74	75.50
5	4	540	0.75	85.97	83.32
6	12	360	1.25	989.90	95.85
7	8	720	1.75	97.05	97.45
8	12	720	1.25	95.71	98.47
9	4	720	1.25	96.75	93.7
10	8	540	1.25	98.86	98.86
11	8	360	0.75	52.39	52.00
12	8	540	1.25	98.86	98.23
13	4	540	0.75	57.98	61.14
14	8	540	1.25	98.86	97.45
15	12	540	1.25	101.74	98.85

جدول ۴. ضریب رگرسیون محاسبه شده برای حذف رنگزا.

Table 4. Regression coefficient calculated for dye removal.

Response	Dye removal (%)	
	coefficient	p-value
constant	98.864	0
Time	4.827	0.014
Power	5.275	0.010
AA	17.052	0
Time ²	- 5.942	0.027
Power ²	- 1.966	0.353
AA ²	- 17.44	0
[C ₀] ²	- 12.970	0
Time.Power	- 5.344	0.034
Time.AA	4.381	0.034
Power.AA	- 4.732	0.05

جدول ۵. مشخصه‌های آماری به دست آمده از مدل‌های ANOVA.

Table 5. Statistical parameters obtained from ANOVA models.

	Degree of Freedom	Dye			
		مجموع مربعات	میانگین مربعات	F-value	P-value
Regression	9	4217.72	468.64	43.37	0.001
Linear	3	2735.05	911.68	66.86	0
Square	3	1202.08	400.69	29.39	0.001
Interference	3	280.59	93.53	6.86	0.032
Residual error	5	68.18	13.64	-	-
Lack of fit	3	68.18	22.73	-	-
Error	2	0	0	-	-
Sum	14	2485.89	-	-	-

شکل (۷)، نمودارهای سطح پاسخ را نشان می‌دهد که در آن حذف رنگ متغیر پاسخ است. همان‌طور که در شکل (۸) پیدا است، با افزایش نسبت عامل فعال‌کننده به ماده، راندمان حذف رنگ، افزایش و هم‌چنین، با افزایش زمان و قدرت ریزموج، بازده واکنش (حذف رنگ) به دلیل تعامل بیشتر بین عامل فعال‌کننده و بستر کربن افزایش می‌یابد.

همان‌طور که در جدول (۳) مشخص شده است، نمونه شماره ۱۰ که در زمان ۸ دقیقه، قدرت ریزموج ۵۴۰ وات و نسبت عامل فعال‌کننده به ماده جاذب ۱/۲۵ به دلیل بیشترین میزان حذف (۹۸/۸۶٪) به عنوان نمونه بهینه انتخاب شد. هم‌چنین، در شرایط مشابه (مقدار جاذب: ۰/۱ گرم در لیتر، زمان رنگبری: ۶۰ دقیقه و غلظت رنگ: ۵۰ mg/L) میزان حذف رنگ برای جاذب زیروترم سیاه مقدار ۶۱/۵٪ به دست آمد. این نتایج، نشان می‌دهد که در شرایط مشابه، کربن فعال به دلیل تخلخل بسیار بالاتر، دارای میزان جذب رنگ بیشتری است. شکل (۸)، نشان می‌دهد که تخلخل کربن فعال تحت شرایط بهینه بیشتر شده است و نیز، راندمان حذف رنگ با استفاده از شرایط بهینه بالاتر است. در شکل (۹) سطح کربن فعال با مولکول‌های رنگ پوشیده شده است.

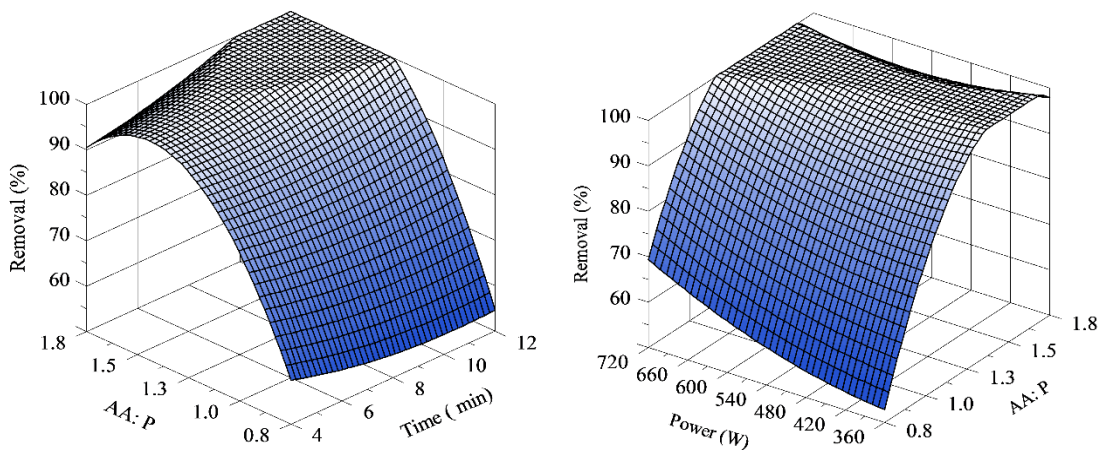
۳-۴ ایزوترم‌های جذب

ایزوترم‌های جذب در فرایند جذب رنگ با جاذب طبیعی (زیره) و کربن فعال حاصل از آن، مطالعه شد. ایزوترم‌ها واکنش بین جاذب و جاذب‌ها را توضیح می‌دهند. ایزوترم‌های جذب، نقش اساسی در طراحی یک سامانه جذب دارند. علاوه بر این، می‌تواند ظرفیت جذب جاذب‌ها را نشان دهد. در این مطالعه، ایزوترم‌های جذبی مختلف از جمله: لانگمویر، تمکین و فروندلیچ بررسی شده است [۲۹].

۳-۴-۱ ایزوترم‌های بررسی شده

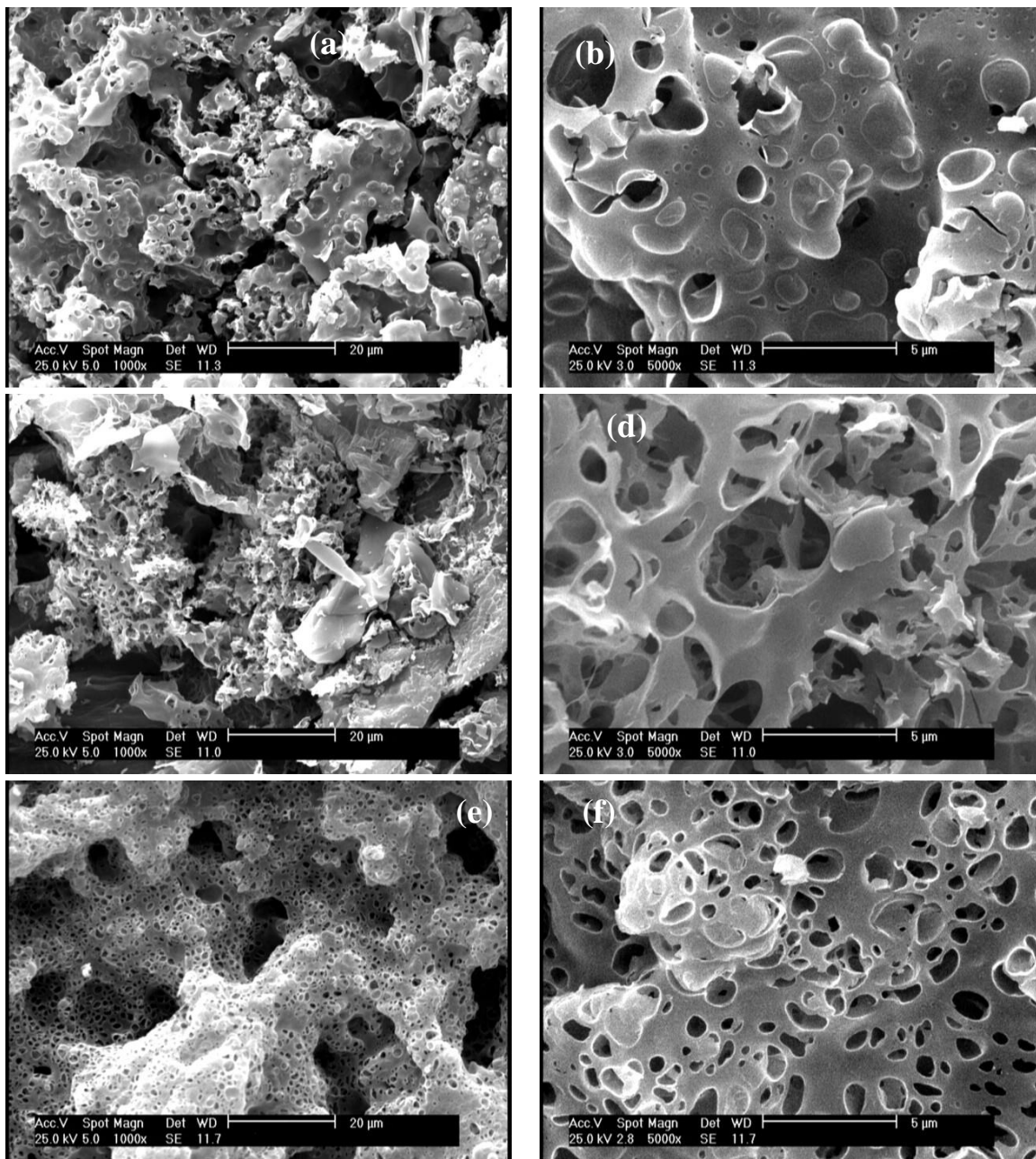
ایزوترم لانگمویر تعامل بین جاذب و جذب‌شونده را به عنوان یک جذب تک‌لایه تعریف می‌کند. مکان‌های جذب تمایل به جذب یکسانی دارند و هر محل، فقط یک مولکول را می‌تواند جذب کند. بنابراین، جاذب دارای حداکثر ظرفیت جذب محدودی است. معادله (۵) شکل خطی ایزوترم لانگمویر را نشان می‌دهد.

فروندلیچ یک ایزوترم برای جذب بر روی سطوح ناهمگن است که دارای سطوح مختلف است و در هر سطح، جذب از ایزوترم لانگمویر پیروی می‌کند. در این مدل، فرض می‌شود که تعداد مکان‌های شرکت‌کننده در فرایند جذب با همان انرژی ویژه آزاد سطحی با افزایش انرژی سطح آزاد به صورت لگاریتمی کاهش می‌یابد. شکل خطی ایزوترم فروندلیچ در معادله (۴) ارائه شده است.



شکل ۸. نمودار سه‌بعدی رابطه بین عوامل مستقل.

Figure 8. 3D diagram of relationship between independent factors.



شکل ۹. تصاویر SEM کربن فعال تولیدشده: زمان = ۸ دقیقه، توان = ۵۴۰ وات، و AA: 1.25 (a) و (b) زمان = ۴.۹۳ دقیقه، قدرت = ۷۲۰ وات، و AA: 1.246 (c) و (d)، پس از جذب رنگ (e) و (f).

Figure 9. SEM images of activated carbon produced: time = 8 min, power = 540 W, and AA: 1.25 (a) and (b) time = 4.93 min, power = 720 W, and AA: 1.246 (c) and (d), after dye absorption (e) and (f).

جایی که q_e مقدار رنگ جذب شده در واحد جرم زیره سیاه (mg.g^{-1}) است، C_e غلظت هر رنگ در شرایط تعادل (mg.L^{-1}) است. K_L ثابت تعادل لانگمویر (L.mg^{-1}) و q_m حداکثر مقدار فرضی ظرفیت جذب برای جاذب (mg.g^{-1}) است.

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}k_f + \frac{1}{n} \text{Ln}c_e \quad (۶)$$

ایزوترم تمکین، توضیح می‌دهد که براساس برهم‌کنش‌های جاذب-جاذب، گرمای جذب مولکول‌ها به صورت خطی کاهش می‌یابد. فرم خطی ایزوترم تمکین به صورت معادله (۵) ارائه می‌شود.

$$\frac{c_m}{q_m} = \left(\frac{1}{k_1 q_m}\right) + \frac{c_e}{q_m} \quad (۵)$$

بهتری برای جذب AB92 نسبت به زیره سیاه از خود نشان می‌دهد. از طرفی، کربن فعال ظرفیت جذب بیشتری دارد. این ممکن است به دلیل مساحت سطحی بیشتر در نتیجه تخلخل بیشتر کربن فعال باشد که با تصاویر SEM تأیید می‌شود.

۳-۵ مطالعه سینتیک

مطالعه سینتیک جذب برای تعیین سرعت واکنش‌ها ضروری است. هم‌چنین، سینتیک برای طراحی راکتور جذب با مشخصه‌های عملیاتی بهینه مهم است. مدل‌های سینتیکی مختلفی از جمله: شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و انتشار درون ذره برای مطالعه سازوکارهای جذب استفاده می‌شود. این مدل‌ها، برای تعیین سازوکار کنترل فرایندهای جذب مانند جذب سطحی، واکنش شیمیایی یا سازوکار انتشار استفاده می‌شود [۳۰].

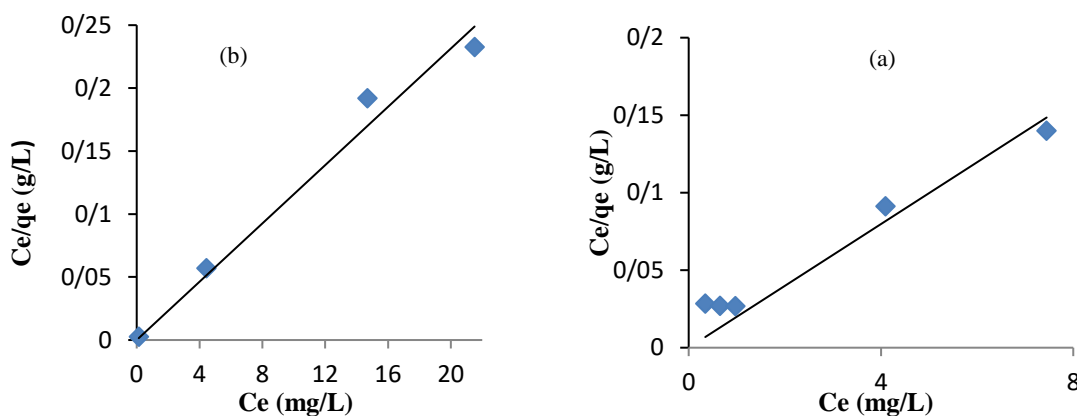
جایی که k_f ظرفیت جذب را نشان می‌دهد و قدرت جذب را نشان می‌دهد.

$$q_e = B_t L n k t_t + B_t L n c_e \quad (7)$$

در جایی که B_t و K_t ثابت هستند، T دمای مطلق (K) است. R ثابت گاز است ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

شکل (۱۰) ایزوترم‌های حذف AB92 را نشان می‌دهد که با استفاده از زیره سیاه و کربن فعال در آن داده‌های تجربی و فیت شده نشان داده شده است.

جدول (۶)، ثابت‌های ایزوترم لانگمویر، تمکین و فروندلیچ را برای حذف AB92 نشان می‌دهد. مقادیر R^2 بالاتر ایزوترم‌های لانگمویر نشان می‌دهد که جذب آبی ۹۲ با استفاده از هر دو جاذب از ایزوترم لانگمویر پیروی می‌کند. بنابراین، برهم‌کنش بین سطح جاذب و رنگ را می‌توان به عنوان جذب تک‌لایه در نظر گرفت. با مقایسه شکل (۹) (a,b) می‌توان دریافت که کربن فعال عملکرد



شکل ۱۰. ایزوترم لانگمویر برای جذب AB92، زیره سیاه (a) و کربن فعال (b).

Figure 10. Langmuir isotherm for adsorption of AB92, black cumin (a) and activated carbon (b).

جدول ۶. مشخصه‌های ایزوترم برای جذب رنگزا بر روی زیره سیاه.

Table 6. Isotherm parameters for dye adsorption on black cumin.

Adsorbant	Langmuir			Tempkin			Freundlich		
	q_m	K_L	R^2	B_T	K_T	R^2	K_F	$1/n$	R^2
black cumin	59.88	0.95	0.989	12.27	11.01	0.93	25.79	1.41	0.821
Activated carbon	90.09	1.42	0.980	7.3	67.12	0.902	62.58	0.11	0.931

۳-۵-۱ شبه مرتبه اول

این معادله مدل در زیر ارائه شده است (معادله (۸)):

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}(q_e) - \frac{k_1}{t(2.303)} \quad (8)$$

که در آن q_e و q_t (mg g^{-1}) به ترتیب مقدار رنگ جذب شده در تعادل و زمان t (min) هستند. k_1 (min^{-1}) ثابت نرخ شبه مرتبه اول است.

۳-۵-۲ شبه مرتبه دوم

شبه مرتبه دوم یک مدل سینتیکی بسیار کاربردی شناخته شده است. معادله (۹)، شکل خطی این مدل را نشان می دهد:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(k_2 q_e^2)} + \left(\frac{1}{q_e}\right)t \quad (9)$$

که در آن، k_2 ثابت سرعت شبه مرتبه دوم ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) است. $1/q_t$ در مقابل t برای محاسبه q_e و k_2 استفاده می شود.

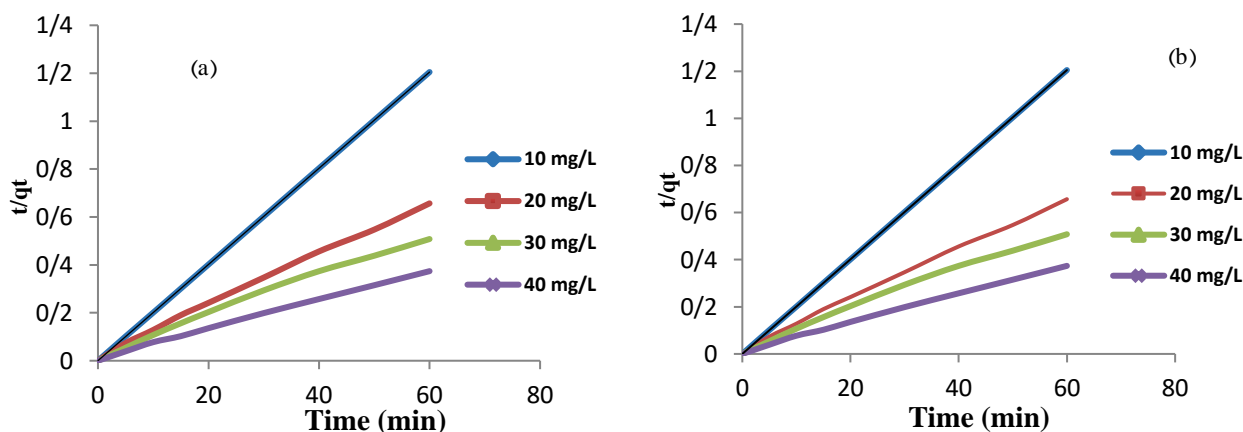
۳-۵-۳ مدل انتشار درون ذره

جذب، یک فرایند چندمرحله ای است که شامل انتقال مولکول جذب شده از فاز مایع به سطح جاذب و سپس، انتشار مولکول های جذب شده از سطح جاذب به تخلخل ها و مکان های جاذب می شود که کند است و می تواند سرعت فرایند را کنترل کند [۳۱]. معادله (۱۰) سرعت انتشار مولکول جذب شده به ساختار جاذب را در

مدل انتشار درون ذره نشان می دهد.

$$q_t = K_p + t^{0.5} \quad (10)$$

جایی که K_p ثابت انتشار درون ذره است ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$). جدول (۷)، نتایج سینتیک جذب AB92 را با استفاده از زیره سیاه و کربن فعال نشان می دهد. براساس نتایج، هر دو سازوکار جذب به دلیل داشتن مقدار ضریب همبستگی (R^2) بالاتر و کمترین اختلاف بین مقدار تجربی و نظری q_e ، از سازوکار شبه مرتبه دوم پیروی می کنند. شکل (۱۱) (a,b) جذب شبه مرتبه دوم AB92 را با جاذب طبیعی و کربن فعال مشتق شده از آن نشان می دهد. به وضوح می توان آن را از شکل پیدا کرد. شکل (۱۱) (a,b) که رنگها سریع تر روی کربن فعال جذب شده اند. این واقعیت که مدل شبه مرتبه دوم بهتر با جذب AB92 بر روی کربن فعال و زیره سیاه مطابقت دارد، نشان می دهد که برهم کنش های مناسبی بین AB92 و جاذبها به دلیل تخلخل و گروه های عملکردی (برهم کنش شیمیایی از راه انتقال الکترون) وجود دارد. این بدان معنا است که برهم کنش مکان های فعال روی سطح جاذب و مولکول های رنگ، فرایند جذب را کنترل می کند. واضح است که با افزایش غلظت رنگ برای زیره سیاه و کربن فعال، ثابت سرعت k_2 از ۰/۰۵ به ۰/۰۴ و ۰/۱۳۵ به ۰/۰۳ کاهش می یابد. این کاهش را می توان به رقابت برای مکان های جذب در غلظت بالا نسبت داد.



شکل ۱۱. جذب شبه درجه دوم AB92 با: جاذب طبیعی (a) و کربن فعال (b).

Figure 11. Pseudo-second order absorption of AB92 with: natural adsorbent (a) and activated carbon (b).

جدول ۷. مشخصه‌های سینتیکی برای جذب رنگزا بر روی زیره سیاه و کربن فعال.

Table 7. Kinetic parameters for adsorption of dyes on cumin and activated carbon.

	Pseudo-first order					Pseudo-second order			Intraparticle diffusion		
	C ₀	q _e	q _{e(c)}	k ₁	R ²	q _e	k ₂	R ²	C	k _{diff}	R ²
Black cumin	10	12.06	8.30	0.13	0.979	12.40	0.05	0.99	3.83	1.34	0.722
	20	24.18	20.37	0.11	0.947	25.15	0.017	0.997	6.59	2.80	0.767
	30	36.28	28.02	0.12	0.994	37.73	0.011	0.997	9.66	4.27	0.781
	40	44.88	47.16	0.11	0.968	47.61	0.005	0.994	9.25	5.49	0.868
	50	53.25	55.05	0.10	0.963	57.14	0.004	0.989	9.97	6.78	0.836
Activated Carbon	10	49.79	1.87	0.016	0.115	49.75	0.135	1	43.5	1.44	0.479
	20	91.35	29.05	0.059	0.973	93.45	0.006	0.998	62.04	4.13	0.958
	30	118.3	44.56	0.050	0.857	117.4	0.003	0.993	81.7	4.22	0.942
	40	160.5	44.07	0.060	0.971	163.9	0.003	0.999	121.5	5.15	0.887

با استفاده از هر دو جاذب از ایزوترم لانگمویر پیروی می‌کند. همچنین، سنتیک جذب رنگزا از سازوکار شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند. از نوآوری‌های این مقاله، می‌توان به موارد زیر اشاره کرد: (۱) زیره سیاه به‌عنوان یک عنصر مقرون‌به‌صرفه برای سنتز کربن فعال با استفاده از روش ریزموج استفاده شد. (۲) در اولین مرحله، چند عامل فعال‌کننده بررسی و یک عامل فعال با بالاترین راندمان تعیین شد و (۳) سپس، مشخصه‌های مختلف شامل: زمان، نسبت عامل فعال‌کننده به ماده جاذب و قدرت ریزموج بررسی شد.

مراجع

- [1] Al-Kazragi, M. A. U. R., Al-Heetimi, D. T., & Wilson, L. D. (2024). Adsorption of methyl orange on low-cost adsorbent natural materials and modified natural materials: a review. *International Journal of Phytoremediation*, 26(5), 639-668.
- [2] Rostami, Atta Elah, Portalabi, Burhan, Abdoli, Seyed Majid, & Akbari, Ali. (1403). Investigating the effect of key characteristics on COD reduction in synthetic wastewater containing detergents using electrocoagulation process. *Journal of Iranian Chemical Engineering*, 23(132), 44-55. doi: 10.22034/ijche.2023.368645.1250, [In Persian].
- [3] Tolkou, A. K., Tsoutsas, E. K., Kyzas, G. Z., & Katsoyiannis, I. A. (2024). Sustainable use of low-cost adsorbents prepared from waste fruit peels for the removal of selected reactive and basic dyes found in wastewaters. *Environmental Science and Pollution Research*, 31(10), 14662-14689.

۴. نتیجه‌گیری

در این مطالعه، ابتدا حذف رنگزای اسیدی آبی ۹۲ از محلول آبی با استفاده از زیره سیاه بررسی شد. سپس، کربن فعال با استفاده از روش مقرون‌به‌صرفه با کمک ریزموج سنتز شد. روش رویه- پاسخ برای بهینه‌سازی مشخصه‌های سنتز استفاده شد. مشخصه‌های جذب رنگزا با جاذب طبیعی (دوز جاذب، غلظت اولیه رنگ، pH و غلظت الکترولیت) بهینه شدند. حداکثر جذب رنگ در pH=7 تا نیروی جاذبه الکتروستاتیکی بین بار منفی جاذب و بار مثبت مولکول‌های رنگ بود. همچنین، با افزایش غلظت اولیه رنگزا یا کاهش دوز جاذب، راندمان حذف به دلیل کاهش محل‌های جذب موجود کاهش می‌یابد. با افزودن الکترولیت، جذب AB92 کاهش یافت، زیرا کاتیون‌های الکترولیت برای رسیدن به مکان‌های جذب با مولکول رنگ رقابت می‌کنند. در سنتز کربن فعال، زمان = ۴/۹۳ دقیقه، قدرت ریزموج = ۷۲۰ w و نسبت عامل فعال‌کننده به ماده ۱/۲۴۶ به‌عنوان مقادیر بهینه انتخاب شد. همچنین، در شرایط مشابه (مقدار جاذب: ۰/۱ گرم در لیتر، زمان رنگبری ۶۰ دقیقه و غلظت رنگ ۵۰ mg/L) میزان حذف رنگ برای جاذب زیره سیاه و کربن فعال حاصل از آن به ترتیب مقدار ۶۱/۵ و ۹۸/۸۶٪ به دست آمد. این نتایج، نشان می‌دهد که در شرایط مشابه، کربن فعال به دلیل تخلخل بسیار بالاتر، دارای میزان جذب رنگ بیشتری است. ایزوترم مطالعه شده برای جاذب طبیعی و کربن فعال حاصل از آن نشان داد که حذف AB92

- [4] Rashidi, Zahra, Masoumi, Haditha, & Qanadzadeh Gilani, Hossein. (1401). Experimental study of photocatalytic decomposition of basic red azo dye 46 using response surface method-A. *Journal of Iranian Chemical Engineering*, 21(122), 7-23. doi: 10.22034/ijche.2021.288245.1117, [In Persian].
- [5] Amalina, F., Abd Razak, A. S., Krishnan, S., Zularisam, A. W., & Nasrullah, M. (2022). Dyes removal from textile wastewater by agricultural waste as an absorbent—a review. *Cleaner Waste Systems*, 3, 100051.
- [6] Akerdi, A. G., Bahrami, S. H., Arami, M., & Pajootan, E. (2016). Photocatalytic discoloration of Acid Red 14 aqueous solution using titania nanoparticles immobilized on graphene oxide fabricated plate. *Chemosphere*, 159, 293-299.
- [7] Mazaheri, H., Ghaedi, M., Asfaram, A., & Hajati, S. (2016). Performance of CuS nanoparticle loaded on activated carbon in the adsorption of methylene blue and bromophenol blue dyes in binary aqueous solutions: using ultrasound power and optimization by central composite design. *Journal of Molecular Liquids*, 219, 667-676.
- [8] Ahmad, M. A., Ahmed, N. A. B., Adegoke, K. A., & Bello, O. S. (2019). Sorption studies of methyl red dye removal using lemon grass (*Cymbopogon citratus*). *Chemical Data Collections*, 22, 100249.
- [9] Moradzadeh, Asma, Malek Mohammadi, Mohammad Mahdi, & Akhlikian, Frank. (1402). The use of turnip skin biosorbent in the removal of chromium (VI) from water. *Journal of Iranian Chemical Engineering, In Press*. doi: 10.22034/ijche.2023.406957.1333. In Persian
- [10] Poots, V. J. P., Mckay, G., & Healy, J. J. (1976). The removal of acid dye from effluent using natural adsorbents—I peat. *Water research*, 10(12), 1061-1066.
- [11] Tolkou, A. K., Maroulas, K. N., Theologis, D., Katsoyiannis, I. A., & Kyzas, G. Z. (2024). Comparison of Modified Peels: Natural Peels or Peels-Based Activated Carbons for the Removal of Several Pollutants Found in Wastewaters. *C*, 10(1), 22.
- [12] Arami, M., Limaee, N. Y., Mahmoodi, N. M., & Tabrizi, N. S. (2005). Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: equilibrium and kinetic studies. *Journal of Colloid and interface Science*, 288(2), 371-376.
- [13] Aydin, A. H., Bulut, Y., & Yavuz, O. (2004). Acid dyes removal using low cost adsorbents. *International journal of environment and pollution*, 21(1), 97-104.
- [14] Liu, M. H., & Huang, J. H. (2006). Removal and recovery of cationic dyes from aqueous solutions using spherical sulfonic lignin adsorbent. *Journal of applied polymer science*, 101(4), 2284-2291.
- [15] Liu, M. H., & Huang, J. H. (2006). Removal and recovery of cationic dyes from aqueous solutions using spherical sulfonic lignin adsorbent. *Journal of applied polymer science*, 101(4), 2284-2291.
- [16] Otero, M., Rozada, F., Calvo, L. F., Garcia, A. I., & Moran, A. (2003). Elimination of organic water pollutants using adsorbents obtained from sewage sludge. *Dyes and Pigments*, 57(1), 55-65.
- [17] Meshko, V., Markovska, L., Mincheva, M., & Rodrigues, A. E. (2001). Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite. *Water research*, 35(14), 3357-3366.
- [18] Ozdemir, O., Armagan, B., Turan, M., & Celik, M. S. (2004). Comparison of the adsorption characteristics of azo-reactive dyes on mesoporous minerals. *Dyes and pigments*, 62(1), 49-60.
- [19] Tsai, W. T., Chang, C. Y., & Lee, S. L. (1998). A low cost adsorbent from agricultural waste corn cob by zinc chloride activation. *Bioresource Technology*, 64(3), 211-217.
- [20] Ebrahimi, A., Arami, M., Bahrami, H., & Pajootan, E. (2013). Fish bone as a low-cost adsorbent for dye removal from wastewater: response surface methodology and classical method. *Environmental Modeling & Assessment*, 18, 661-670.
- [21] Mosaffa, E., Patel, R. I., Banerjee, A., Basak, B. B., & Orouzadeh, M. (2024). Comprehensive analysis of cationic dye removal from synthetic and industrial wastewater using a semi-natural curcumin grafted biochar/poly acrylic acid composite hydrogel. *RSC advances*, 14(11), 7745-7762.
- [22] Qu, W., Yuan, T., Yin, G., Xu, S., Zhang, Q., & Su, H. (2019). Effect of properties of activated carbon on malachite green adsorption. *Fuel*, 249, 45-53.
- [23] Park, J. H., Hwang, R. H., Yoon, H. C., & Yi, K. B. (2019). Effects of metal loading on activated carbon on its adsorption and desorption characteristics. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 74, 199-207.
- [24] Ahmad, M. A., Ahmed, N. A. B., Adegoke, K. A., & Bello, O. S. (2019). Sorption studies of methyl red dye removal using lemon grass (*Cymbopogon citratus*). *Chemical Data Collections*, 22, 100249.
- [25] Huang, J., Liu, Y., Jin, Q., Wang, X., & Yang, J. (2007). Adsorption studies of a water soluble dye, Reactive Red MF-3B, using sonication-surfactant-modified attapulgite clay. *Journal of Hazardous Materials*, 143(1-2), 541-548.
- [26] Piri, F., Mollahosseini, A., & Hosseini, M. M. (2019). Enhanced adsorption of dyes on microwave-assisted synthesized magnetic zeolite-hydroxyapatite nanocomposite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(5), 103338.

- [27] Karadag, D., Akgul, E., Tok, S., Erturk, F., Kaya, M. A., & Turan, M. (2007). Basic and reactive dye removal using natural and modified zeolites. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 52(6), 2436-2441.
- [28] Hivechi, A., Bahrami, S. H., & Gholami Akerdi, A. (2019). Cellulose fabric with enhanced water absorbance and permeability using microwave radiation: modeling and optimization by RSM. *The journal of the Textile Institute*, 110(1), 117-123.
- [29] Rahimdokht, M., Pajootan, E., & Arami, M. (2016). Central composite methodology for methylene blue removal by *Elaeagnus angustifolia* as a novel biosorbent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(2), 1407-1416.
- [30] Fard, F. S., Akbari, S., Pajootan, E., & Arami, M. (2016). Enhanced acidic dye adsorption onto the dendrimer-based modified halloysite nanotubes. *Desalination and Water Treatment*. 57. 1-18.
- [31] Tunali, S., Özcan, A. S., Özcan, A., & Gedikbey, T. (2006). Kinetics and equilibrium studies for the adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto calcined-alunite. *Journal of hazardous materials*, 135(1-3), 141-148.