

# بررسی کارایی برگ کاسنی به عنوان جاذب طبیعی در جذب یون کبالت از محلول‌های آبی و مقایسه عملکرد آن با جاذب مبتنی بر نانولوله‌های کربنی اصلاح شده

مریم حقیقی زاده، حسین آقایی\*، کریم زارع

گروه شیمی، دانشکده علوم، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

مجید منجمی

گروه شیمی، دانشکده علوم، واحد تهران مرکزی، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

**چکیده:** در این مطالعه از پودر برگ کاسنی فرآوری شده به عنوان جاذب طبیعی برای حذف یون کبالت از محیط‌های آبی استفاده شد. جاذب بومی فرآوری شده توسط چندین روش از جمله پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، طیف سنجی تبدیل فوریه (FTIR)، تخلخل سنجی BET (Brunauer-Emmett-Teller) و آنالیزور اندازه ذرات (PSA) مشخصه‌یابی شد. مجموعه‌ای از آزمایش‌ها برای تشخیص شرایط بهینه و بررسی اثرات پارامترهای گوناگون مانند غلظت اولیه، زمان تماس، مقدار دوز جاذب، pH محلول و دما بر روی درصد جذب انجام شد. شرایط بهینه به دست آمده برای حذف کبالت عبارتند از: pH=6-8، زمان تماس ۲۰ دقیقه، دوز جاذب ۲۰ میلی گرم و غلظت اولیه ۱۵ (میلی گرم بر لیتر). داده‌های جذب نشان داد که روند جذب با ایزوترم لانگمویر سازگارتر است. داده‌های سینتیکی با مدل شبه مرتبه دوم با ضریب همبستگی معتبر مطابقت داشتند. محاسبه مقادیر ترمودینامیکی نشان داد که روند جذب به صورت خودبخودی، با کاهش آنتروپی و گرمازا است. سرانجام جاذب معرفی شده با جاذب قوی مانند نانولوله کربنی که با نانوذرات نقره دوپه شده بود (Ag<sub>2</sub>O-MWCNT) مقایسه شد. شرایط بهینه برای حذف یون کبالت توسط جاذب سنتزی فرآوری شده عبارت بودند از: غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم بر لیتر، زمان تماس ۴۰ دقیقه، مقدار جاذب ۳۰ میلی گرم و pH=7. داده‌های جذب نشان داد که فرایند جذب برای یون کبالت با ایزوترم فروندلیچ سازگار است. داده‌های سینتیکی با مدل شبه مرتبه دوم با ضریب همبستگی معتبر مطابقت داشتند. محاسبه مقادیر ترمودینامیکی نشان داد که روند جذب به صورت خودبخودی و گرمازا بوده است. نتایج این مقایسه نشان می‌دهد جاذب طبیعی معرفی شده حتی بهتر از جاذب سنتزی و گران قیمت عمل می‌کند و در صورتی که فراوری‌ها و اصلاحات بیشتری بر روی این جاذب انجام گیرد، چشم‌انداز امیدوارکننده‌ای را فراهم می‌کند.

**کلمات کلیدی:** برگ کاسنی، جاذب، فلزات سنگین، کبالت، جذب سطحی

**KEYWORDS:** Chicory, Adsorbent, Heavy metals, Cobalt, Adsorption Removal

## مقدمه

فلزات سنگین، از جمله آلاینده‌های زیست محیطی هستند که مواجهه انسان با آنها از طریق آب و مواد غذایی، می‌تواند مسمومیت‌های مزمن و حاد خطرناکی ایجاد نماید. آلودگی آب با فلزات سنگین، یک مشکل موجود و در حال توسعه در جهان است. فلزات سنگین مثل سرب و کبالت از جمله آلودگی‌های عمومی هستند که در پساب‌های صنعتی یافت می‌شوند. کبالت در فاضلاب صنایع گوناگون از جمله آبکاری، سرامیک، کاتالیزور، رشته لامپ، شیشه، رنگ، تولید نمک‌های کبالت در غلظت بالایی وجود دارد. سرطان‌زایی، ایجاد فایبروز ریه، سوءهاضمه، کاهش وزن، اسهال، شکم درد و استفراغ شدید، شکستگی استخوان، عقیم شدن، آسیب به سیستم عصبی مرکزی، آسیب به سیستم ایمنی، ناهنجاری‌های روانی و آسیب احتمالی به DNA از جمله عوارض خطرناک کبالت بر سلامتی انسان می‌باشد [۱]. تأثیری که حضور فلزات سنگین در محیط زیست بر سلامتی انسان‌ها دارد، خود را به شکل حاد و دائمی نشان می‌دهد و در سلامتی افراد و هزینه‌های درمانی رو به افزایش جامعه بازتاب می‌یابد. در واقع کنترل تخلیه فلزات سنگین و حذف آن‌ها از محلول‌های آبی به چالشی برای قرن بیست و یکم تبدیل شده است. روش‌های گوناگونی برای حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی به کار رفته است که از آن جمله می‌توان به تبادل یون، جذب سطحی، اسمز معکوس، الکترودیالیز، تبخیر غلظتی، حذف زیستی (جذب سطحی)، استخراج حلال، لخته شدن و فرآیند تفکیک پیوسته اشاره نمود [۲]. جذب زیستی، توانایی توده زیستی در جمع‌آوری فلزات سنگین از پساب‌ها از طریق فعالیت‌های متابولیکی غیرمستقیم یا راه‌های فیزیوشیمیایی جذب است. جلبک‌ها، کپک‌ها، مخمرها، باکتری‌ها و قارچ‌ها از جمله این جذب‌ها هستند. جذب زیستی شامل استفاده از مواد زیستی است که لیگاندها یا گروه‌های عاملی این مواد می‌توانند با فلزسنگین برهم کنش شیمیایی یا فیزیکی داشته باشند. به طور کلی جذب با مواد گوناگونی انجام می‌گیرد که مهمترین آنها شامل کربن فعال، اکسید فلزات، نانولوله‌های کربنی و بیوجاذب‌ها می‌باشد [۳]. استافیلج و همکاران در سال ۲۰۰۷ نانولوله‌های کربنی را به عنوان جاذب برای بررسی ویژگی‌های جذب برخی از یون‌های فلزی دوظرفیتی (Cu, Co, Cd, Zn, Mn, Pb) مورد استفاده قرار دادند. اثر شرایط محلول مانند pH و غلظت یون فلز مورد بررسی قرار گرفت. در pH ۹، میزان وابستگی یون‌های فلزی نسبت به CNT به ترتیب،  $Mn(II) > Zn(II) > Co(II) > Pb(II) > Cu(II)$  است [۴]. مدل جذب فروندلیچ با داده‌های تجربی همخوانی داشت. در این مطالعه،

میزان جذب یون کبالت بر روی پودر برگ کاسنی با توجه به فراوانی در ایران به عنوان جاذب طبیعی بررسی شده و میزان کارایی آن با نانو لوله کربنی چند دیواره کامپوزیت شده با نانوذرات اکسیدنقره (MWCNT-Ag<sub>2</sub>O) مقایسه گردید.

گیاه کاسنی در دو گونه است یک نوع آن کشت می‌شود و نوع دیگر وحشی است و خودرو است. خاستگاه اصلی گیاه کاسنی اروپای مرکزی، نواحی غربی و مرکزی آسیا و شمال آفریقا است و در مناطق گوناگون ایران پراکندگی گسترده ای دارد [۵، ۶]. نام علمی این گیاه Cichorium intybus است و متعلق به دسته Asteraceae است. کاسنی دارای مقدار مشخصی ویتامین، مواد معدنی (مانند منیزیم، فسفر، ویتامین C و ویتامین‌های گروه B) و ترکیبات فعال مانند اینولین، چربی‌ها و لاکتون‌های سسکوئی‌ترین است. در مجموع، بیست جز در بخش‌های هوایی این گیاه شناسایی شد. برخی از ترکیبات شیمیایی عبارتند از کارواکرول (۵۰/۱ درصد)، تیمول (۱۳/۳ درصد)، آلدئید سینامیک (۱۲/۴ درصد)، کافور (۴/۴ درصد)، لینالول (۳/۹ درصد) و ترپینول (۱/۲ درصد) [۷، ۸]. اختلاف بین این تحقیق و سایر مطالعات استفاده از جاذب طبیعی جدید است که به نظر می‌رسد علاوه بر ویژگی‌های دارویی آن، یک جاذب گیاهی واجد شرایط برای جذب آلاینده‌های یونی باشد. در مقالات، اثرات دارو و جذب سموم در کبد توسط گیاه کاسنی و ترکیبات آن بررسی شده است [۹]. استفاده از جاذب‌های طبیعی در حذف مزایای بسیاری دارد. از آنجایی که کلیه پسماندهای جامد کشاورزی مورد استفاده بصورت آزاد، فراوان و به صورت محلی در دسترس است، انتظار می‌رود جاذب‌های حاصل از لحاظ اقتصادی برای تصفیه فاضلاب به صرفه باشند. در مطالعه‌ای که در سال ۲۰۰۳ انجام گرفت کربن‌های فعال شده از زباله‌های جامد کشاورزی، پوسته ابریشمی، خاک اره درخت نارگیل، زباله‌های درخت نخل، چوب ذرت و میوه موز تهیه شده و برای حذف فلزات سنگین و رنگ‌ها از محلول آبی استفاده شد. جذب همه رنگ‌ها و یون‌های فلزی به زمان بسیار کمی نیاز داشت و باعث حذف کمی شد [۱۰]. در تحقیقی دیگر از کربن حاصل از گندم زباله‌های کشاورزی را به عنوان جاذب برای از بین بردن رنگ‌ها و یون‌های فلزی از محلول آبی استفاده شد [۱۱]. در تحقیق جامع دیگری که در سال ۲۰۰۶ و ۱۹۹۹ انجام گرفته شد از جاذب‌های کم‌هزینه غیر معمولی برای از بین بردن رنگ‌های صنعتی [۱۲] و فلزات سنگین [۱۳] استفاده شده است. حذف رنگ قرمز کنگو از محلول‌های آبی توسط جاذب کم هزینه‌ای که از کربن فعال تهیه شده از پوسته برگ آلوئه ورا آماده شده بود، در سال ۲۰۱۷ توسط امیدوی خانی آبادی و همکاران

و پردازش آنها توسط نرم افزار Excel نسخه ۲۰۱۰ انجام گرفت. ویژگی جاذب طبیعی و سنتزی توسط دستگاه FTIR و ویژگی جاذب طبیعی توسط دستگاه پراش اشعه X (XRD) و SEM و TEM بررسی شد.

### تهیه و آماده سازی جاذب طبیعی

ابتدا برگ گیاه کاسنی را شسته و در دمای اتاق خشک گردید. سپس با دستگاه آسیاب خانگی پودر و با الک مش شماره ۱۰۰ الک گردید. سپس در محلول ۰/۰۱ مولار پتاسیم هیدروکسید به مدت ۱۵ ساعت قرار گرفت و به مدت ۲ ساعت در حمام اولتراسونیک قرار داده شد و بعد از این مدت محصول را صاف کرده و با آب مقطر شسته شد و در آن به مدت ۳-۴ ساعت در دمای ۹۰ درجه سلسیوس خشک گردید و تا زمان استفاده در دسیکاتور قرار داده شد.

### تهیه جاذب MWCNT/Ag<sub>2</sub>O

برای تهیه جاذب مورد نظر ۰/۵ گرم نانو لوله چند دیواره و ۰/۵ گرم نیترات نقره را با هم مخلوط شده و به مدت دو ساعت در اولتراسونیک قرار گرفت. سپس ۱۵ میلی لیتر سدیم هیدروکسید یک مولار قطره قطره به مخلوطی که در حال هم زدن است، اضافه می شد تا محلول زرد قهوه‌ای شود. رسوب حاصل صاف شده و دو بار شستشو می شود. رسوب حاصل به مدت ۵ ساعت در آن تحت دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس قرار داده شد تا کاملاً خشک شود و تا زمان استفاده در دسیکاتور قرار گرفت. در این فرایند انتظار می رود یون Ag<sup>+</sup> در محلول نیترات نقره با یون OH<sup>-</sup> از NaOH تشکیل Ag(OH)<sub>(s)</sub> بدهد و روی نانو لوله چند دیواره رسوب کند. البته این امکان هم هست که Ag(OH) در برابر نور تجزیه شود و به Ag<sub>2</sub>O تبدیل شود و Ag<sub>2</sub>O روی نانو لوله چند دیواره ته نشین شود.

### فرایند حذف کبالت در سیستم پیمانه‌ای

بر روی ۵۰ میلی لیتر از محلول کبالت دارای غلظت ۱۵ میلی گرم در لیتر تنظیم شده در pH بهینه، دوز مناسبی از جاذب اضافه نموده و به مدت بهینه هم زده می شود. دما در طول آزمون ثابت نگه داشته می شود. پس از طی زمان مناسب جاذب و محلول از هم جدا شده و غلظت کبالت باقیمانده در محلول به کمک دستگاه جذب اتمی تعیین گردید (شکل ۱). اگر میزان غلظت محلول اولیه (قبل از افزودن جاذب) برابر با C<sub>۰</sub> باشد و پس از انجام آزمایش و جدا کردن جاذب از فاز محلول برابر با C شود، آنگاه درصد جذب، A %، از معادله ۱ بدست خواهد آمد [۱۵]:

$$A_d \% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

انجام گرفت [۱۴] و مثال‌های بسیاری که ترکیبات طبیعی و یا فرآورده‌های آن‌ها در صنعت تصفیه آب و فاضلاب را مورد توجه قرار داده‌اند قابل ذکر است.

در این مطالعه از پودر برگ کاسنی به عنوان جاذب طبیعی برای حذف یون کبالت از محیط‌های آبی استفاده شد. مجموعه‌ای از آزمایشات برای تشخیص شرایط بهینه و بررسی اثرات پارامترهای گوناگون مانند غلظت اولیه، زمان تماس، مقدار دوز جاذب، pH محلول و دما بر روی درصد جذب انجام شد. ترمودینامیک و سینتیک جذب یون کبالت بر روی کاسنی مورد مطالعه قرار گرفت. سرانجام جاذب معرفی شده با جاذب قوی مانند نانولوله کربنی که با نانوذرات نقره اصلاح شده بود (Ag<sub>2</sub>O-MWCNT) مقایسه شد.

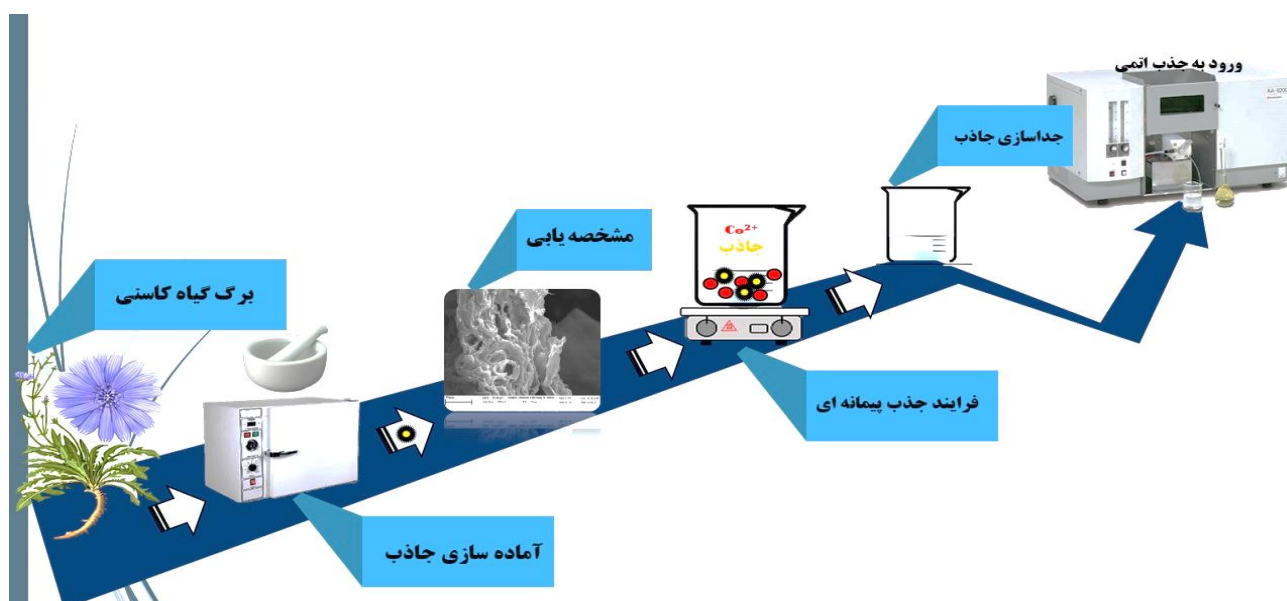
### بخش تجربی

#### مواد شیمیایی و معرف‌های مورد استفاده

برگ کاسنی به عنوان ماده جاذب طبیعی از منطقه دزفول (ایران) جمع‌آوری شد. هیدروکلریک اسید، سدیم هیدروکسید، پتاسیم هیدروکسید، نیترات نقره و نیترات کبالت ۶ آبه از شرکت مرک تهیه شدند و تمامی مواد شیمیایی مذکور بدون خالص‌سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. نانو لوله چند دیواره از کارخانه تحقیقاتی نانومواد US تهیه شد. محلول مادر کبالت در غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر در آب مقطر تهیه شد. محلول‌های استاندارد و کاری نیز از رقیق‌سازی محلول مادر در غلظت‌های مشخصی تهیه گردیدند. در تمام بررسی‌ها از آب دو بار تقطیر شده بدون یون به عنوان حلال استفاده شد. از سود و اسید کلریدریک ۱ مولار برای تنظیم pH استفاده شد.

#### دستگاه‌های مورد استفاده

در مجموعه آزمایش‌های انجام شده در این پژوهش توزین تمام مواد مورد نیاز توسط ترازوی دیجیتالی با دقت ۰/۰۵ ± میلی گرم مدل XT220A انجام گرفته است. به منظور الک کردن جاذب طبیعی و دستیابی به پودر یکنواخت، از الک با مش شماره ۱۰۰ (قطر روزنه الک ۰/۱۴۹ میلی متر) تحت استاندارد ASTM-E11 برای جداسازی ذرات استفاده شد. برای هم زدن محلول از همزن مغناطیسی استفاده شد. به منظور جداسازی جاذب از محلول از کاغذ صافی واتمن شماره ۴۲ استفاده شده است. اندازه‌گیری جذب یون فلزی با دستگاه اسپکتروسکوپی جذب اتمی مدل AA 3000 ساخت شرکت CAT (ژاپن) انجام شده است. همچنین اندازه‌گیری pH توسط pH متر مدل ۵۵۰۰ ساخت شرکت EUTECH انجام شد. انتقال داده‌ها به کامپیوتر



شکل ۱- شماتیکی از فرایند حذف با نانوجاذب طبیعی معرفی شده

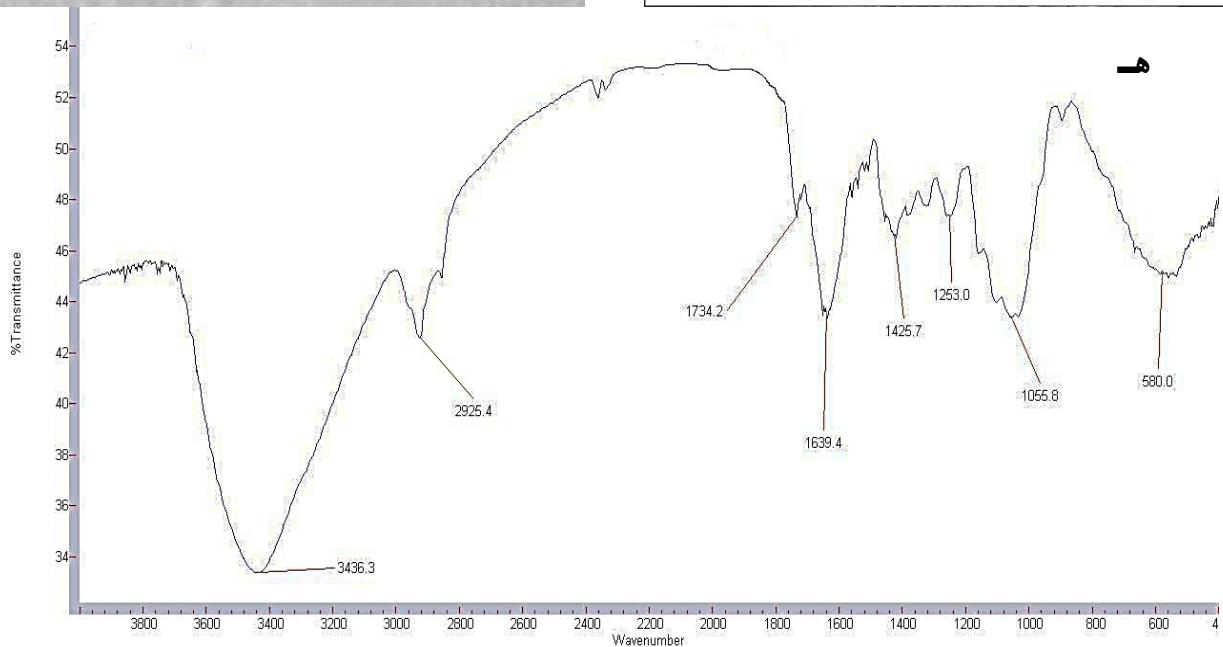
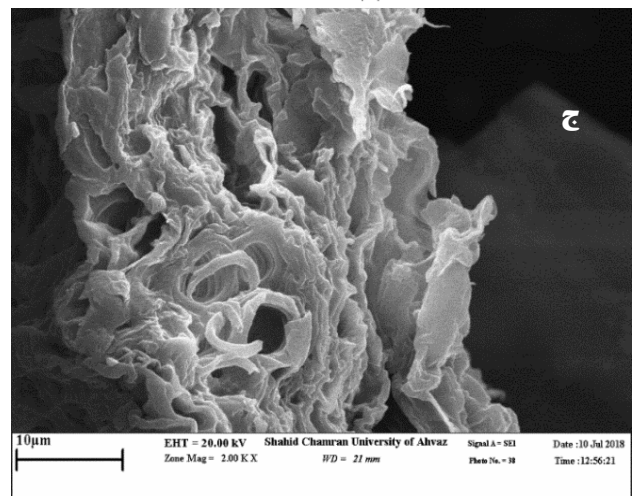
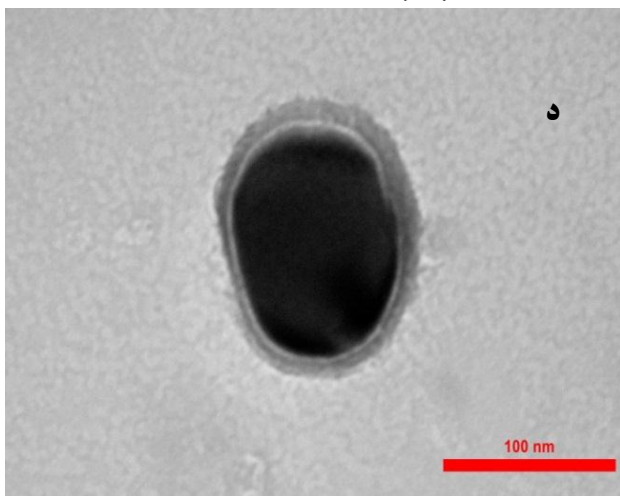
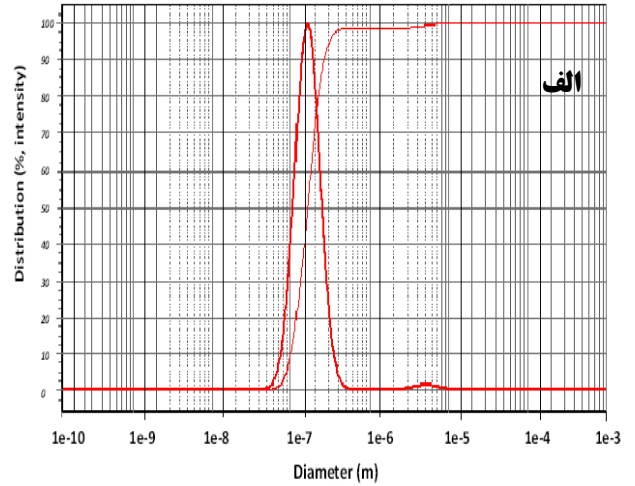
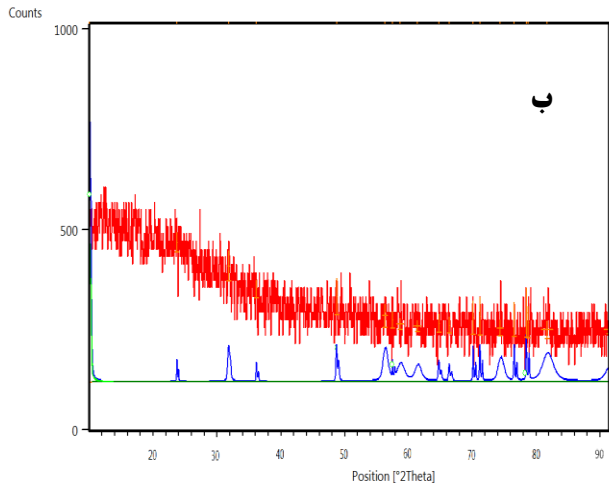
وجود گروه‌های عاملی محتمل در پودر برگ کاسنی مشخص شد. شکل ۲ هـ نمودار FT-IR مربوطه را نشان می‌دهد که دارای پیک‌هایی با ارتعاش و گروه عاملی  $3436 \text{ cm}^{-1}$  (O-H)،  $2925 \text{ cm}^{-1}$  (C-H)،  $1734 \text{ cm}^{-1}$  (C=O)،  $1253 \text{ cm}^{-1}$  (C-H)،  $1639 \text{ cm}^{-1}$  (C=C)،  $1056 \text{ cm}^{-1}$  (O-C) و اعداد موجی مربوط به  $1426$  و  $1639$  نشان‌دهنده وجود ساختارهای حلقه‌ای در ساختار برگ کاسنی می‌باشد، بطوری که طیف FT-IR پودر برگ کاسنی انطباق بسیار زیادی با طیف FT-IR سلولز موجود در گیاهان دارد [۱۷].

همچنین به منظور بررسی موفقیت‌آمیز بودن سنتز کامپوزیت MWCNT/Ag<sub>2</sub>O، طیف FTIR نانو جاذب مربوطه رسم گردید. همان‌طور که در شکل ۳ ج نشان داده شده است، وجود یک باند جذبی در ناحیه  $581/46 \text{ cm}^{-1}$  که نسبت به طیف FTIR مربوط به نانولوله تنها متمایز است، نشان‌دهنده وجود ساختار فلزی Ag<sub>2</sub>O روی سطح نانو لوله است [۱۸] در شکل ۳ الف و ب تصویر SEM نانولوله کربنی چند دیواره به ترتیب قبل و بعد از عامل‌دار شدن ارائه شده است. بنظر می‌رسد وجود لکه‌های سیاه در شکل ۳ ب وجود Ag<sub>2</sub>O بر روی نانولوله را اثبات می‌کند. طیف XRD نانو جاذب سنتز شده نیز در شکل ۳ د نشان داده شده است. این نمودار نشان می‌دهد که نانولوله عامل‌دار شده ساختار شبکه‌ای دارد و وجود گروه عاملی Ag<sub>2</sub>O را تایید می‌کند، بطوری که یک پیک تیز بین ۳۰ تا ۴۰ درجه به خوبی آشکار شده است و با توجه به مرجع [۱۹] می‌توان بیان کرد که این پیک مربوط به AgOH نمی‌باشد.

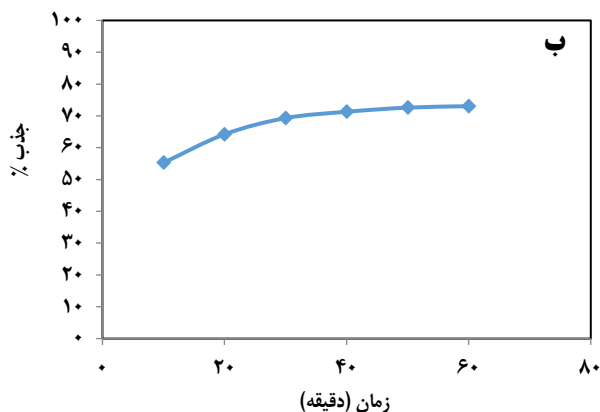
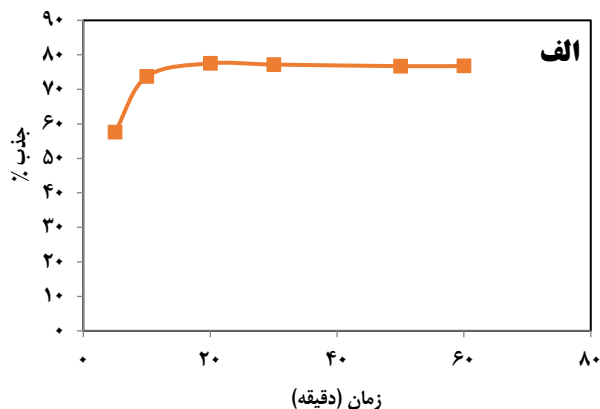
## بحث و نتیجه‌گیری

### مشخصه‌یابی و بررسی ریخت‌شناسی جاذب پودر برگ کاسنی و MWCNT/Ag<sub>2</sub>O

طیف XRD جاذب طبیعی در شکل ۲ الف نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، عدم وجود پیک شاخص و تیز در جاذب طبیعی نشان می‌دهد که این ماده ساختاری آمورف داشته و فاقد شبکه کریستالی خاصی است. هر میزان پهن‌شدگی بیشتر باشد شبکه کریستالی نامنظم‌تر خواهد بود، به عبارتی پیک‌های پهن و بهم چسبیده نشان‌دهنده عدم وجود شبکه کریستالی در جاذب برگ کاسنی است. این امر در شکل مربوط به میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نیز خود را کامل نشان می‌دهد (شکل ۱ د). این تصویر یک ساختار چروکیده و با حفره‌هایی در ساختار را نشان می‌دهد به ویژه اینکه حفره‌های میکرو و نانو با توزیع مناسبی در سطح این جاذب شکل گرفته، که می‌تواند بستر مناسبی را برای جذب فراهم کند. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) در شکل ۲ ج نشان داده شده است. در این تصویر اندازه و شکل ذرات جاذب طبیعی را می‌توان مشاهده کرد، که اندازه ذرات پودر فراوری شده برگ کاسنی حدود ۱۰۰ نانومتر و یا کمتر می‌باشد. همچنین اندازه ذرات توسط اندازه‌گیری توزیع شدتی اندازه ذرات (PSA) نیز تایید می‌کند که متوسط اندازه ذرات حدود ۱۰۰ نانومتر می‌باشد (شکل ۲ ب) و با استفاده از دستگاه تخلخل‌سنج (BET) مساحت سطح ویژه و حجم منافذ پودر برگ کاسنی اندازه‌گیری شدند که به ترتیب  $6/09$  مترمربع بر گرم و  $0/692$  مترمکعب بر گرم بدست آمدند [۱۶]. با استفاده از دستگاه FT-IR



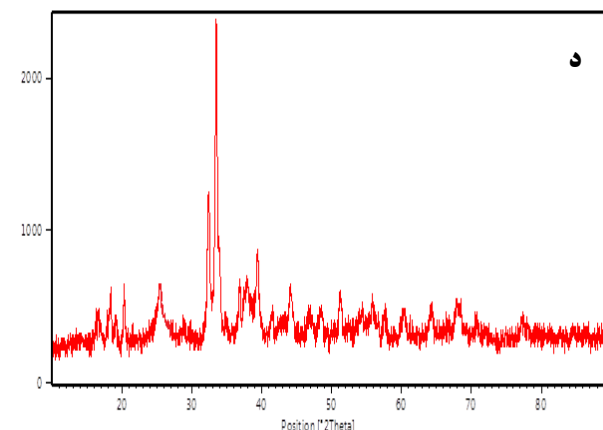
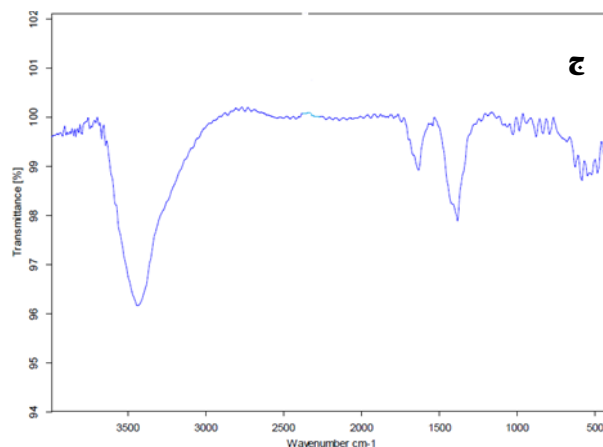
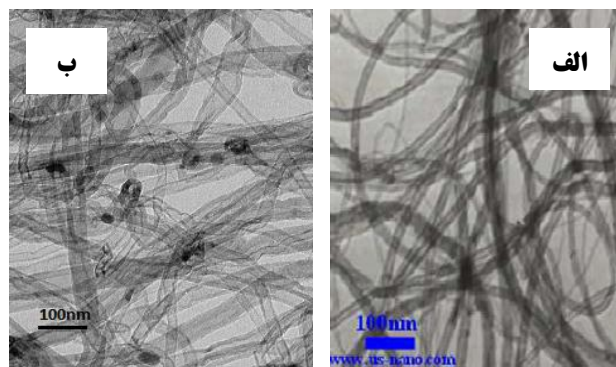
شکل ۲- (الف) طیف XRD، (ب) توزیع شدنی اندازه ذرات، (ج) تصویر TEM، (د) تصویر SEM با بزرگنمایی ۲k و (ه) طیف FTIR پودر برگ کاسنی



شکل ۴- اثر زمان در میزان حذف یون کبالت توسط نانوجاذب (الف) پودر برگ کاسنی و (ب) MWCNT/Ag<sub>2</sub>O شرایط آزمایش: حجم نمونه: ۵۰ mL، ۲۵°C = دما (دمای اتاق)، ۱۵ mg L<sup>-1</sup> = غلظت اولیه و دوز جاذب = ۲۰ mg و pH= ۶-۸

#### اثر زمان تماس

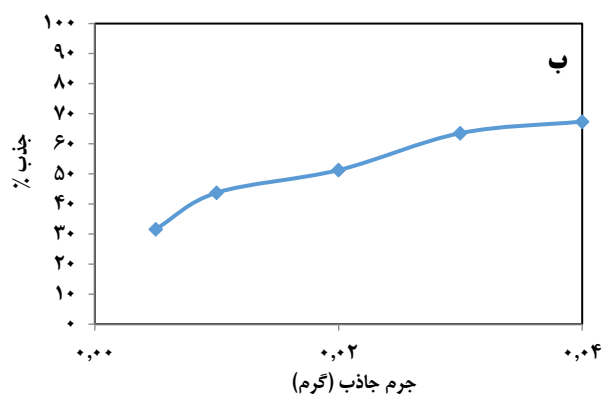
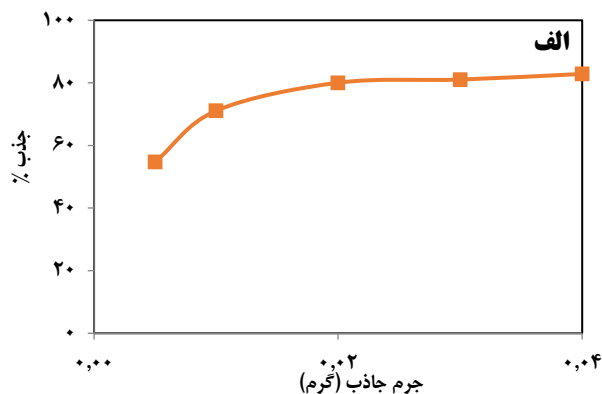
عامل زمان در بازدهی جذب سطحی تاثیر زیادی دارد و در واقع با افزایش زمان شانس برخورد ذرات جذب شونده با سطح جاذب بیشتر می‌شود و از این راه، بازدهی جذب با زمان افزایش می‌یابد. در عین حال، با گذشت زمان، سیستم شامل جذب شونده و جاذب به سمت تعادل پیش می‌رود و پس از گذشت زمان مناسب تعادل حاصل می‌شود [۲۰ و ۲۱]. به همین دلیل در هر آزمایش جذب سطحی باید زمان بهینه مربوط به آن راه آزمایش تعیین کرد. اثر زمان تماس بر میزان جذب یون Co<sup>2+</sup> توسط جاذب طبیعی فرآوری شده و جاذب سنتزی MWCNT/Ag<sub>2</sub>O به طور مستقل و جداگانه در زمان‌های گوناگون مورد بررسی قرار گرفت که نتیجه آن در شکل ۴ قابل مشاهده است. با توجه به نتایج به نظر می‌رسد که زمان تماس بهینه برای جذب یون Co<sup>2+</sup> بر روی جاذب طبیعی ۲۰ دقیقه (شکل ۴ ب) و بر روی جاذب MWCNT/Ag<sub>2</sub>O ۴۰ دقیقه (شکل ۴ الف) می‌باشد و می‌توان نتیجه گرفت جاذب طبیعی در زمان کمتر به کارایی بالاتری دست می‌باید که یک مزیت بر جاذب پیشنهادی است.



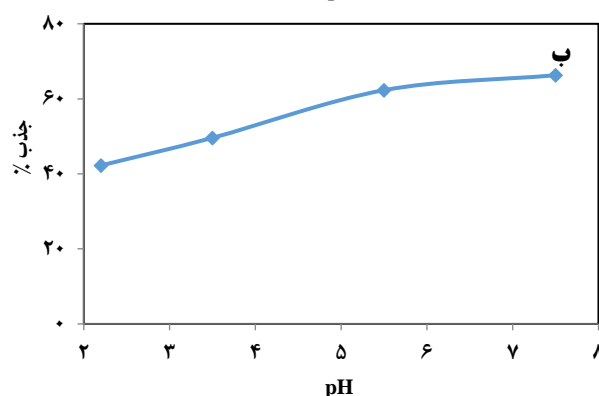
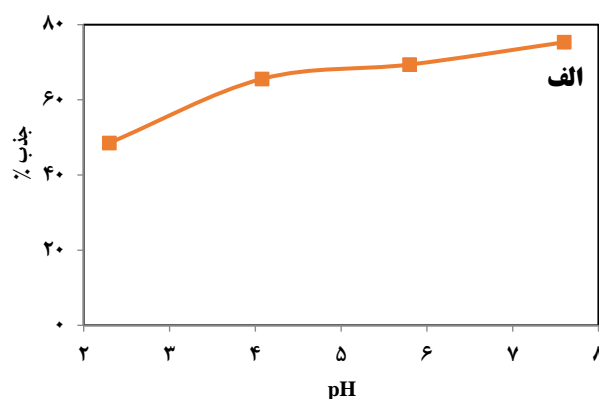
شکل ۳- (الف) تصویر SEM، نانولوله کربنی چند دیواره، (ب) تصویر SEM، (ج) طیف FTIR و (د) طیف XRD مربوط به نانوکامپوزیت MWCNT/Ag<sub>2</sub>O

#### بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر بر جذب کبالت

به منظور دستیابی به بالاترین راندمان حذف توسط جاذب پیشنهادی اثر پارامترهای گوناگون بر کارایی حذف به شیوه یک متغیر در یک زمان مورد بررسی قرار گرفت. همچنین در هر مرحله از کار به جهت مقایسه عملکرد جاذب طبیعی در مقابل جاذب سنتزی آزمایشات در مورد جاذب MWCNT/Ag<sub>2</sub>O نیز تکرار شده و نتایج آن به صورت مقایسه‌ای در ادامه اشاره می‌گردد.



شکل ۶- اثر جرم جاذب در میزان حذف یون کبالت توسط نانوجاذب (الف) پودر برگ کاسنی و (ب) MWCNT/Ag<sub>2</sub>O، شرایط آزمایش: حجم نمونه: ۵۰ mL، ۲۵°C = دما (دمای اتاق)، ۱۵ mg L<sup>-1</sup> = غلظت اولیه، و در زمان تماس بهینه pH = ۷-۸



شکل ۵- اثر pH در میزان حذف یون کبالت توسط نانوجاذب (الف) پودر برگ کاسنی و (ب) MWCNT/Ag<sub>2</sub>O، شرایط آزمایش: حجم نمونه: ۵۰ mL، ۲۵°C = دما (دمای اتاق)، ۱۵ mg L<sup>-1</sup> = غلظت اولیه و ۲۰ mg = دوز جاذب، در زمان تماس بهینه

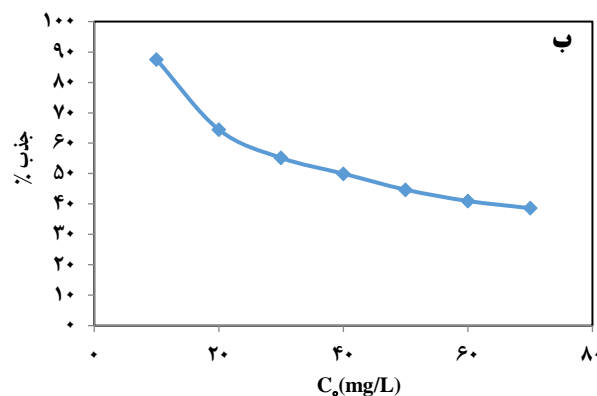
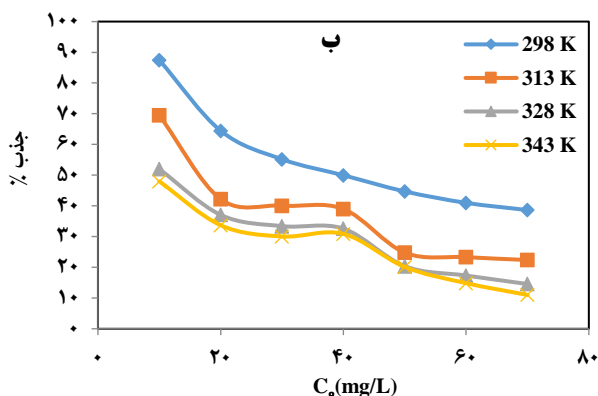
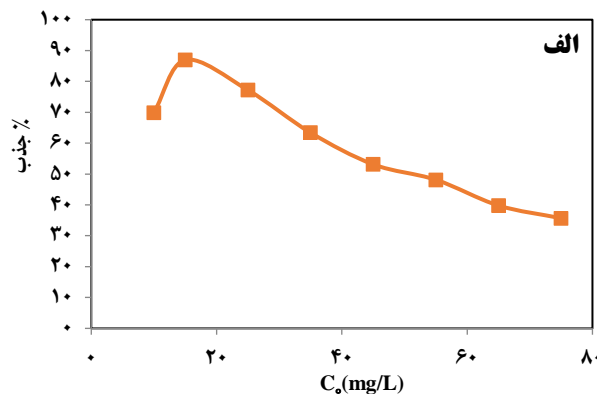
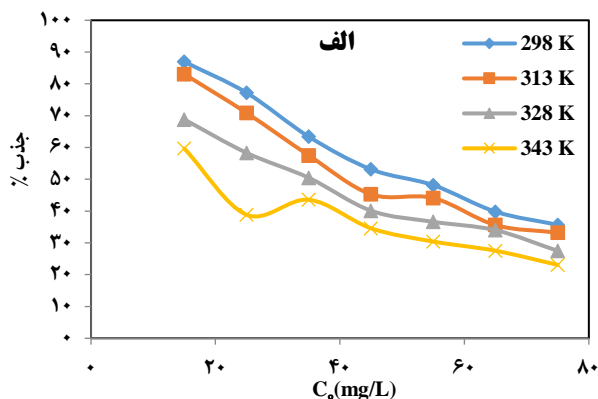
#### اثر pH

pH یکی از عوامل بسیار مهم در بازدهی فرایندهای جذب سطحی است. در واقع pH محلول خواص جاذب و جذب شونده را تحت تاثیر قرار می‌دهد و از این راه ممکن است درصد جذب را تغییر دهد. علاوه بر آن در pH های پایین و بالا به ترتیب یون‌های H<sub>aq</sub><sup>+</sup> و OH<sub>aq</sub><sup>-</sup> در فرایند جذب با جذب شونده‌های اصلی رقابت خواهند کرد و کسری از مکان‌های آزاد جذب را اشغال خواهند نمود و باعث بازدهی جذب خواهند شد. بعلاوه در موقعی که یون‌های فلزات سنگین به عنوان جذب شونده باشند، در pH های بالا این امکان وجود دارد که کاتیون‌های جذب شونده به شکل هیدروکسید رسوب کنند که باعث اشتباه بزرگی در بازدهی جذب شونده می‌شود. از این رو، در موقعی که کاتیون‌هایی که هیدروکسید آنها نامحلول است و به عنوان جذب شونده می‌باشند، باید pH را طوری انتخاب کرد که تشکیل رسوب هیدروکسید امکان‌پذیر نباشد. برای این منظور باید حاصل ضرب حلالیت غلظت یون‌های مربوط به هیدروکسید در محلول مورد آزمایش کوچکتر از حاصل ضرب حلالیت هیدروکسید، K<sub>sp</sub> باشد. با لحاظ این موارد اقدام به بررسی اثر pH بر کارایی جذب هر دو جاذب شد.

مقادیر pH بطور تقریبی ۲، ۴، ۶ و ۸ انتخاب شدند (شکل ۵). نتایج کار نشان داد که هر دو جاذب در pH های خنثی عملکرد بهتری دارند و در این مورد هیچ مزیتی بر یکدیگر ندارند [۲۲ و ۲۳].

#### اثر جرم جاذب

زمانی که دوز جاذب افزایش یابد، به طور نسبی مکان‌های جذب بیشتری برای جذب در اختیار ذرات جذب شونده قرار می‌گیرد که این امر باعث افزایش بازدهی جذب می‌شود [۲۴]. برای بررسی اثر جرم جاذب روی کارایی جذب، آزمایش جذب یون Co<sup>2+</sup> بر روی جاذب طبیعی و سنتزی در هر یک از دوزهای جاذب ۵ mg، ۱۰ mg، ۲۰ mg، ۳۰ mg و ۴۰ mg به طور مستقل و جداگانه انجام شد. با توجه به نتایج بدست آمده می‌توان دوز مناسب جاذب برای پودر برگ کاسنی و جاذب به ترتیب برابر ۲۰ و ۳۰ میلی‌گرم انتخاب نمود. این مزیتی برای پودر برگ کاسنی محسوب می‌شود که با جرم کمتر از جرم جاذب سنتزی همان کارایی را در حذف کبالت از خود نشان می‌دهد (شکل ۶).



شکل ۸- اثر دما در میزان حذف یون کبالت توسط نانوجاذب (الف) پودر برگ کاسنی و (ب) MWCNT/Ag<sub>2</sub>O، شرایط آزمایش: حجم نمونه: ۵۰ mL، ۲۵°C = دما (اتاق)، pH = ۷-۸، در زمان تماس بهینه، pH بهینه، جرم جاذب بهینه

شکل ۷- اثر غلظت اولیه یون کبالت در میزان حذف یون کبالت توسط نانوجاذب (الف) پودر برگ کاسنی و (ب) MWCNT/Ag<sub>2</sub>O، شرایط آزمایش: حجم نمونه: ۵۰ mL، ۲۵°C = دما (اتاق)، pH = ۷-۸، در زمان تماس بهینه ثابت، و جرم جاذب بهینه ثابت

بدست آمده می‌توان مشاهده کرد (شکل ۷) که جذب برای پودر برگ کاسنی و جاذب MWCNT/Ag<sub>2</sub>O به ترتیب در غلظت‌های اولیه ۱۵ و ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر به حداکثر کارایی خود می‌رسند. این مزیتی برای پودر برگ کاسنی محسوب می‌شود که با جرم کمتر از جرم جاذب سنتزی مقدار بیشتری از کبالت را می‌تواند با افت کارایی حذف کند [۲۶].

#### اثر دما و مطالعات ترمودینامیکی

اثر دما بر میزان جذب برای یون Co<sup>2+</sup> بر روی جاذب طبیعی و سنتزی در شرایط بهینه و در هر یک از دماهای ۲۵°C، ۴۰°C، ۵۵°C و ۷۰°C انجام گرفت. همانگونه که در شکل ۸ الف و ب ملاحظه می‌شود، درصد جذب با افزایش دما با شیب ملایمی کاهش می‌یابد و این نشان می‌دهد که فرایند یک فرایند گرمازا می‌تواند باشد. ضمناً در هر یک از دماهای مورد آزمایش ثابت تعادلی شرطی به صورت  $K(T) = \frac{q_e}{C_e}$  با افزایش دما با روند کاهشی همراه است که این مطلب نیز به نوبه خود موید این امر است که در دمای بالاتر برای انجام فرایند جذب مورد مطالعه به گرمای بیشتری نیاز است [۲۷].

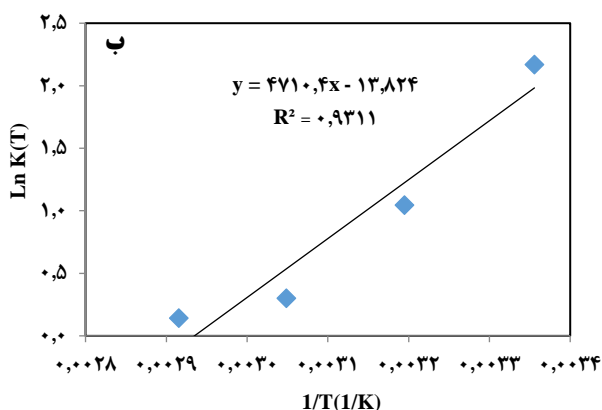
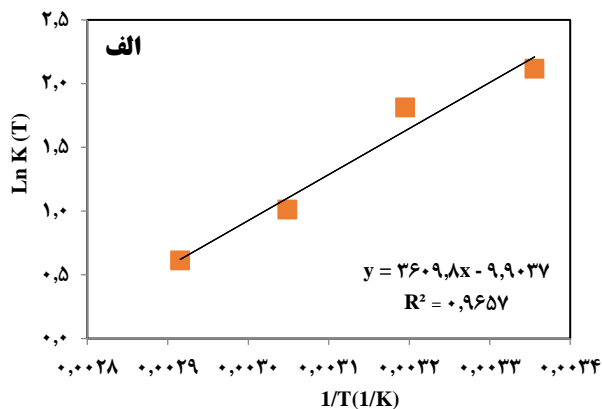
#### اثر غلظت ابتدایی یون کبالت

آزمایش جذب برای اثر غلظت یون Co<sup>2+</sup> بر روی کارایی جاذب در هر یک از غلظت‌های اولیه ۱۰ mg/L، ۲۰ mg/L، ۳۰ mg/L، ۴۰ mg/L، ۵۰ mg/L، ۶۰ mg/L و ۷۰ mg/L از یون Co<sup>2+</sup> بر روی مقادیر بهینه هر یک از جاذب‌ها به طور مستقل و جداگانه انجام شد [۲۵]. همانگونه که انتظار می‌رود، درصد جذب با افزایش غلظت اولیه جذب شونده ابتدا دارای روند افزایشی است که می‌تواند به کاهش مقاومت نفوذی برای یون‌های کبالت و همچنین افزایش برخوردی موثر بین یون‌ها با سطح جاذب مربوط شود. ولی در ادامه دارای روند کاهشی است که از نظر استدلال علمی درست است. q، با افزایش غلظت اولیه جذب شونده دارای روند افزایشی است سرانجام روی مقدار بهینه خود ثابت باقی می‌ماند. دلیل این روند آن است که در دوز ثابت از جاذب، با افزایش غلظت اولیه جذب شونده مکان‌های جذب بیشتری از سطح جاذب اشغال می‌شوند که باعث افزایش مقدار ظرفیت جذب، q، می‌شود و سرانجام یک موقعیت تعادلی که با ثابت ماندن تقریبی q همراه است حاصل می‌شود. با توجه به نتایج



جدول ۱- توابع ترمودینامیکی فرایند جذب یون  $Co^{2+}$  بر روی جاذب

T(K)	جاذب پودر برگ کاسنی			MWCNT/Ag <sub>2</sub> O		
	$\Delta H_{ad}^{\circ} (\frac{kJ}{mol})$	$\Delta S_{ad}^{\circ} (\frac{J}{mol.K})$	$\Delta G_{ad}^{\circ} (\frac{kJ}{mol})$	$\Delta H_{ad}^{\circ} (\frac{kJ}{mol})$	$\Delta S_{ad}^{\circ} (\frac{J}{mol.K})$	$\Delta G_{ad}^{\circ} (\frac{kJ}{mol})$
۲۹۸	-۳۰/۰۱۱	-۸۲	-۵/۵	-۳۹/۱۷	-۱۰۶	-۷/۵
۳۱۳	-۳۰/۰۱۱	-۸۲	-۴/۲	-۳۹/۱۷	-۱۰۶	-۶/۰
۳۲۸	-۳۰/۰۱۱	-۸۲	-۳/۰۱	-۳۹/۱۷	-۱۰۶	-۴/۳
۳۴۳	-۳۰/۰۱۱	-۸۲	-۱/۸۰	-۳۹/۱۷	-۱۰۶	-۲/۸



شکل ۹- نمودار ترمودینامیکی فرایند جذب کبالت توسط نانوجاذب (الف) پودر برگ کاسنی و (ب) MWCNT/Ag<sub>2</sub>O

ایزوترم‌های جذب انواع گوناگونی دارند که می‌توانند بصورت معادلات غیرخطی یا خطی مورد استفاده قرار گیرند. معادله هم‌دمای جذب لانگمویر اغلب به صورت معادله ۶ بیان می‌شود، اگر چه به صورت‌های دیگر نیز قابل بیان است:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \left(\frac{1}{q_m K_L}\right) \frac{1}{C_e} \quad (6)$$

که در این رابطه  $q_e$  مقدار (بر حسب گرم) جذب شونده که بر روی یک گرم جاذب جذب شده (در موقع تعادل) می‌باشد  $q_m$  مقدار بیشینه  $q$  است

در این جا لازم است اشاره گردد با مطالعه تغییر ثابت تعادل شرطی مورد بحث با دما و به کار بردن معادله‌های ترمودینامیکی لازم می‌توان به راحتی توابع ترمودینامیکی جذب  $\Delta H_{ad}^{\circ}$  و  $\Delta S_{ad}^{\circ}$  و  $\Delta G_{ad}^{\circ}$  را طبق معادلات زیر محاسبه نمود.

$$\Delta G_{ad}^{\circ} = -RT \ln K(T) \quad (2)$$

در شرایط ثابت بودن دما  $\Delta S_{ad}^{\circ}$  و  $\Delta H_{ad}^{\circ}$  به معادله وانتروف می‌رسیم:

$$\ln K(T) = -\frac{\Delta H_{ad}^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta S_{ad}^{\circ}}{R} \quad (3)$$

از سویی، ارتباط میان  $\Delta G_{ad}^{\circ}$  و  $\Delta S_{ad}^{\circ}$  و  $\Delta H_{ad}^{\circ}$  به صورت زیر است:

$$\Delta G_{ad}^{\circ} = \Delta H_{ad}^{\circ} - T \Delta S_{ad}^{\circ} \quad (4)$$

با رسم نمودار  $\ln K(T)$  بر حسب  $\frac{1}{T}$  (دما در مقیاس کلونین) (شکل ۹)، از شیب و عرض از مبدا نمودار مذکور مقادیر  $\Delta H_{ad}^{\circ}$  و  $\Delta S_{ad}^{\circ}$  در ارتباط با جذب  $Co^{2+}$  بر روی جاذب‌های مورد بررسی حاصل می‌شود که نتایج آن در جدول ۱ قابل مشاهده است. در مورد هر دو جاذب تغییرات انرژی آزاد گیبس، آنتروپی و آنتالپی منفی هستند و این بدین معنی است که فرایند جذب کبالت بر روی جاذب‌های مورد بررسی خودبخودی، با کاهش آنتروپی و گرم‌زاست [۲۸ و ۲۹].

#### مطالعه ایزوترم‌های جذبی

توزیع ماده حل‌شده بین محلول و سطح جاذب به صورت تابعی از  $C_e$  و  $q_e$  در دمای ثابتی را ایزوترم جذب<sup>۱</sup> گویند. ظرفیت جذب تابعی از غلظت ماده‌ی حل‌شده در دمای ثابت است. معمولاً مقدار  $q_e$  با افزایش غلظت ماده‌ی حل‌شده در محلول افزایش می‌یابد [۳۰].

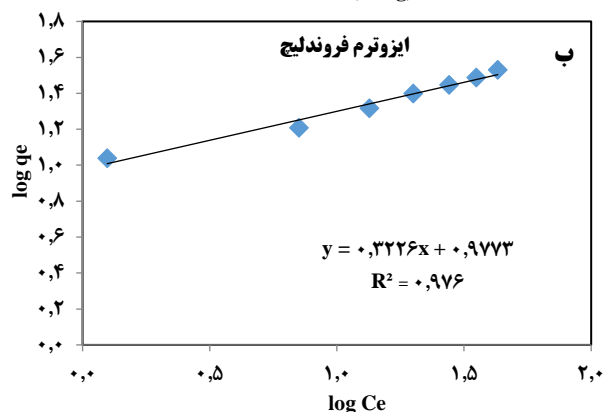
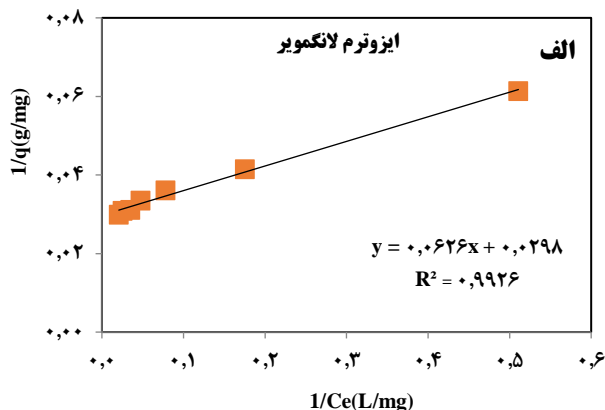
$$q_e = f(C_e) \quad (5)$$

در این رابطه  $q_e$  جرم ماده جذب‌شده به ازای واحد جرم جاذب (ظرفیت جاذب) و  $C_e$  غلظت تعادلی ماده حل‌شده در محلول می‌باشد.

(۱) Absorption isotherm

جدول ۲- مقادیر ثابت‌های هم‌دمای جذب لانگمویر و فروندلیچ

هم‌دمای لانگمویر			هم‌دمای فروندلیچ			نوع جاذب
$K_L(L/mg)$	$q_m(mg/g)$	$R^2$	$K_F(mg^{1-\frac{1}{n}}L^{\frac{1}{n}}g^{-1})$	$n$	$R^2$	
۰/۴۷	۳۳/۵۵	۰/۹۹	۱۵/۱۳	۴/۷۴	۰/۹۴	نانوپودر برگ کاسنی
۰/۵۱	۲۷/۷۸	۰/۸۵	۹/۳۳	۳/۱۵	۰/۹۷	MWCNT/Ag2O



شکل ۱۰- نمودار ایزوترم جذبی لانگمویر برای فرایند جذب کبالت بر روی نانوپودر برگ کاسنی (الف) و ایزوترم جذبی فروندلیچ برای فرایند جذب کبالت بر روی MWCNT/Ag2O (ب)

در مورد جاذب MWCNT/Ag2O، داده‌های تجربی با مدل فروندلیچ همخوانی بیشتری داشته و می‌توان گفت جذب کبالت بر روی جاذب MWCNT/Ag2O بر روی سطوح ناهمگن رخ داده و هم جذب فیزیکی و هم جذب شیمیایی را شامل می‌شود.

#### مطالعه سینتیک جذب

سینتیک جذب<sup>۱</sup>، بیان‌کننده تغییرات فشار یا غلظت با زمان تا رسیدن به حالت تعادل در سیستم می‌باشد [۳۱]. سرعت جذب یون‌های فلزی از محلول‌های آبی با استفاده از جامدهای متخلخل

که باعث پوشیدگی تمام مکان‌های جذب می‌شود و  $C_e$  غلظت یون جذب شده در فاز محلول در زمان تعادل را می‌رساند.  $K_L(\frac{L}{mg})$  ثابت تعادل هم‌دمای جذب لانگمویر است. با استفاده از رسم نمودار  $\frac{1}{q_e}$  بر حسب  $\frac{1}{C_e}$  می‌توان مقدار هر یک از  $K_L$  و  $q_m$  را بدست آورد (شکل ۱۰ الف). این نمودار خطی است و شیب آن برابر با  $\frac{1}{q_m K_L}$  است و مقدار ثابت آن برابر با  $\frac{1}{q_m}$  است. شکل دیگر معادله لانگمویر به صورت معادله ۷ می‌باشد:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} (C_e) + \frac{1}{K_L q_m} \quad (7)$$

این معادله نیز خطی است و شیب آن برابر با  $\frac{1}{q_m}$  و ثابت آن برابر با  $\frac{1}{q_m K_L}$  است.

یک ایزوترم مهم دیگر ایزوترم فروندلیچ می‌باشد. شکل کاربردی معادله جذب هم‌دمای فروندلیچ عبارت است از:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (8)$$

که  $K_F(\frac{mg}{g})(\frac{L}{mg})^{\frac{1}{n}}$  و  $n$  دو ثابت هستند که  $K_F$  با ظرفیت جذب و  $n$  با شدت جذب ارتباط دارند. با رسم نمودار  $\log q_e$  بر حسب  $\log C_e$  می‌توان  $n$  و  $K_F$  را بدست آورد (شکل ۱۰ ب) [۲۷].

هر کدام از این معادلات ایزوترم نشان‌دهنده نوع مکانیسم جذب و اندرکنش بین جاذب و جذب‌شونده یا برهم‌کنش‌های احتمالی است. هم‌چنین اطلاعاتی از سطح جاذب بدست می‌دهد. با مقایسه ضرایب همبستگی بین تمام ایزوترم‌ها مشاهده گردید که فرم خطی ایزوترم لانگمویر بیشترین تطابق را با داده‌های تجربی مربوط به جذب کبالت بر روی جاذب پودر برگ کاسنی دارد (جدول ۲). این مدل نشان‌دهنده جذب سطحی عمدتاً شیمیایی است و طبق آن می‌توان نتیجه گرفت که سطح جاذب یکنواخت است به طوری که همه‌ی سایت‌های جذب یکسان هستند و جذب در مکان‌های همگن رخ داده است. بین مولکول‌های جذب‌شده هیچ واکنشی وجود ندارد و حداکثر مقدار قابل جذب بصورت تک لایه‌ای از ماده جذب سطحی شونده می‌باشد.

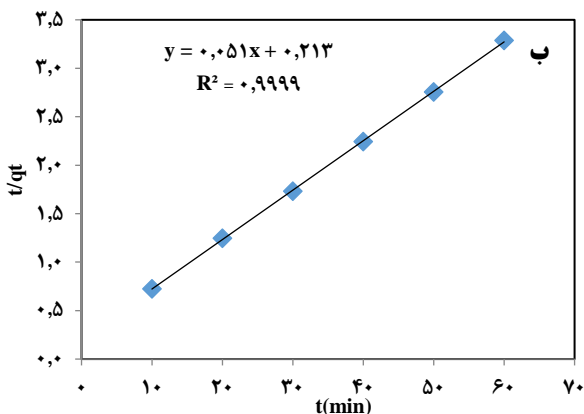
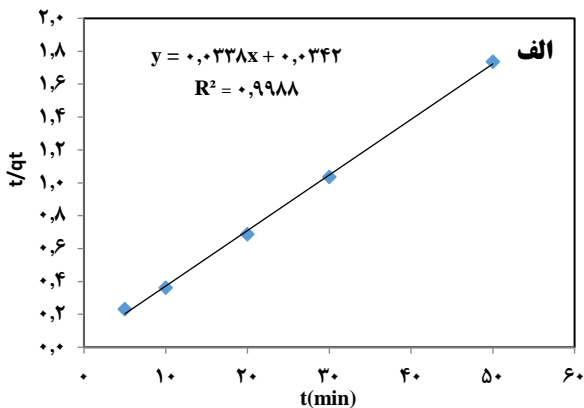
(۱) Kinetic adsorption

جدول ۳- پارامترهای سینتیکی فرایند

پارامترها			نوع جاذب	معادله	مدل
R <sup>2</sup>	k <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )			
۰/۹۹	۰/۰۲	۳۳/۳۳	پودر برگ کاسنی	t/q <sub>t</sub> = 1/k <sub>2</sub> q <sub>e</sub> <sup>2</sup> + t/q <sub>e</sub>	شبه مرتبه دوم
۰/۹۹	۰/۰۱۲	۱۹/۶	MWCNT/Ag <sub>2</sub> O		
R <sup>2</sup>	k <sub>1</sub> (1/min)	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )			
۰/۶۱	۰/۰۶	۳/۸۰	پودر برگ کاسنی	ln(q <sub>e</sub> - q) = ln q <sub>e</sub> - k <sub>1</sub> t	شبه مرتبه اول
۰/۹۸	۰/۰۸	۱۲/۵۵	MWCNT/Ag <sub>2</sub> O		

جدول ۴- خلاصه شرایط بهینه فرایند جذب کبالت بر روی جاذب‌های مورد مطالعه

نوع جاذب	زمان (دقیقه)	pH	دوز جاذب (گرم)	غلظت اولیه (mg L <sup>-1</sup> )	دما (°C)	ایزوترم	مدل سینتیک	شرح ترمودینامیکی
پودر برگ کاسنی	۲۰	خنثی	۰/۰۲	۱۵	محیط	لانگمویر	شبه مرتبه دوم	خود به خودی، کاهش آنتروپی، گرماده
MWCNT/Ag <sub>2</sub> O	۴۰	خنثی	۰/۰۳	۱۰	محیط	فروندلیچ	شبه مرتبه دوم	خود به خودی، کاهش آنتروپی، گرماده



شکل ۱۱- نمودار سینتیکی شبه مرتبه دوم برای فرایند جذب کبالت بر روی نانوپودر برگ کاسنی (الف) و نمودار سینتیکی شبه مرتبه دوم برای فرایند جذب کبالت بر روی MWCNT/Ag<sub>2</sub>O (ب)

سینتیک واکنش هم از مدل شبه درجه دوم پیروی می‌کند که نشان می‌دهد جذب با سرعت مطلوب‌تری انجام می‌شود و فرایند از نظر ترمودینامیکی خود به خودی و گرمازا و همراه با کاهش بی‌نظمی بود. با توجه به مقادیر  $\Delta H_{ad}^{\circ}$  به نظر می‌رسد که جذب‌های مطالعه شده از نوع جذب

در سیستم‌های ناپیوسته به مقاومت‌های انتقال جرمی که در مسیر جذب یون فلزی قرار دارند، هندسه ذرات جاذب و نوع هم‌دما بستگی پیدا می‌کند. تفاوت مدل‌های سینتیکی گوناگون، به تفاوت در مقاومت‌های انتقال جرمی در نظر گرفته شده بستگی پیدا می‌کند [۲۰]. نمودارهای مربوط به مدل سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای فرایند جذب یون کبالت بر روی جاذب پودر برگ کاسنی و جاذب MWCNT/Ag<sub>2</sub>O رسم شده و با مقایسه ضرایب همبستگی دو مدل سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم در جدول ۳ می‌توان نتیجه گرفت که فرایند جذب کبالت روی جاذب‌های مورد مطالعه از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند (شکل ۱۱). با توجه به مقادیر شیب و عرض از مبدا معادلات سینتیکی بدست آمده می‌توان کمیت‌های سینتیکی فرایند جذب کبالت بر روی نانوپودر برگ کاسنی و MWCNT/Ag<sub>2</sub>O را محاسبه کرد. میزان q<sub>e</sub> محاسبه‌ای (q<sub>e</sub>=۳۳/۳) که از معادله سینتیک شبه مرتبه دوم برای جاذب پودر برگ کاسنی استخراج شده است با q<sub>e</sub> تجربی (q<sub>e,exp</sub>=۳۲/۶) که از آزمایش به دست می‌آید نزدیک است [۳۲].

### نتیجه‌گیری

استفاده از جاذب پودر برگ کاسنی برای حذف کبالت به عنوان آلاینده‌ای سمی از پساب‌ها روشی ارزان، کارآمد و قابل دسترس می‌باشد. در این پژوهش از ضایعات برگ کاسنی عنوان جاذب استفاده شد که عملکرد آن در شرایط بهینه با جاذب سنتزی مانند MWCNT/Ag<sub>2</sub>O مقایسه شد که بطور خلاصه این نتایج در جدول ۴ ارائه شده است. مکانیسم جذب بر روی برگ کاسنی با مدل لانگمویر مطابقت دارد که بخوبی نشان‌دهنده فرایند جذب به صورت تک‌لایه و همگن می‌باشد.

### تقدیر و تشکر

نویسندگان از گروه شیمی دانشگاه آزاد اسلامی تهران واحد علوم تحقیقات جهت حمایت‌های مالی و معنوی کار پژوهشی حاضر صمیمانه تقدیر و تشکر می‌نمایند.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۵/۰۴؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۸/۰۲

فیزیکی باشند. در نتیجه می‌توان نیروهای ضعیف واندروالس را به عنوان عامل انجام فرایند جذب سطحی معرفی کرد. لازم به ذکر است میزان ظرفیت جذب و درصد جذب پودر برگ کاسنی در شرایط بهینه به ترتیب ۳۲/۶ و ۸۶/۹۴ بوده که قابل قبول و نسبت به ظرفیت جذب و درصد جذب MWCNT/Ag<sub>2</sub>O با مقادیر نزدیک به ۱۴/۶ و ۸۷/۵ قابل مقایسه است. در کل کارایی جاذب طبیعی تهیه شده برای جذب کبالت راضی‌کننده بود. از آنجایی که جاذب طبیعی ارزان قیمت است می‌تواند با کاربردی‌های قابل توجهی همراه باشد.

### مراجع

- [1] Leyssens L., Vinck B., Van Der Straeten C., Wuyts F., Maes L., [Cobalt toxicity in humans—A review of the potential sources and systemic health effects](#), *Toxicology*, **387**: 43-56 (2017)
- [2] Sheshmani S., ARAB F.M., Amini R., [Iron \(III\) Hydroxide / Graphene Oxide Nano Composite and Investigation of Lead Adsorption](#), *Journal of Applied Researches in Chemistry (Jarc)*, **6**: 17-23 (2013)
- [3] Belfort G., [Membrane modules: comparison of different configurations using fluid mechanics](#), *Journal of Membrane Science*, **35**: 245-270 (1988)
- [4] Pyrzynska K., [Carbon Nanotubes as a New Solid-Phase Extraction Material for Removal and Enrichment of Organic Pollutants in Water](#), *Separation & Purification Reviews*, **37**: 372-389 (2008)
- [5] Shkolnikov V., Bahga S.S., Santiago J.G., [Desalination and Hydrogen, Chlorine, and Sodium Hydroxide Production Via Electrophoretic Ion Exchange and Precipitation](#), *Physical Chemistry Chemical Physics*, **14**: 11534-11545 (2012)
- [6] Demirbas A., [Heavy Metal Adsorption onto Agro-Based Waste Materials: A Review](#), *Journal of hazardous materials*, **157**: 220-229 (2008)
- [7] Abdel Ghafar H.H., Ali G.A., Fouad O.A., Makhlof S.A., [Enhancement of Adsorption Efficiency of Methylene Blue on Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> Nanocomposite](#), *Desalination and Water Treatment*, **53**: 2980-2989 (2015)
- [8] Dhara S., [Formation, Dynamics, and Characterization of Nanostructures by Ion Beam Irradiation](#), *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, **32**: 1-50 (2007)
- [9] Adler A. D., Longo F. R., Finarelli J. D., Goldmacher J., Assour J., Korsakoff L., [A Simplified Synthesis for Meso-Tetraphenylporphine](#), *Journal Organic Chememistry*, **32**: 476-476 (1967)
- [10] Gupta V., [Application of Low-Cost Adsorbents for Dye Removal--A Review](#), *Journal of environmental management*, **90**: 2313-2342 (2009)
- [11] Kadirvelu K., Kavipriya M., Karthika C., Radhika M., Vennilamani N., Pattabhi S., [Utilization of Various Agricultural Wastes for Activated Carbon Preparation and Application for the Removal of Dyes and Metal Ions from Aqueous Solutions](#), *Bioresource technology*, **87**: 129-132 (2003)

- [12] Sivakumar S., Senthilkumar P., Subburam V., [Carbon from Cassava Peel, an Agricultural Waste, as an Adsorbent in the Removal of Dyes and Metal Ions from Aqueous Solution](#), *Bioresource technology*, **80**: 233-235 (2001)
- [13] Crini G., [Non-Conventional Low-Cost Adsorbents for Dye Removal: A Review](#), *Bioresource technology*, **97**: 1061-1085 (2006)
- [14] Khaniabadi Y.O., Mohammadi M.J., Shegerd M., Sadeghi S., Saeedi S., Basiri H., [Removal of Congo Red Dye from Aqueous Solutions by a Low-Cost Adsorbent: Activated Carbon Prepared from Aloe Vera Leaves Shell](#), *Environmental health engineering and management journal*, **4**: 29-35 (2017)
- [15] Robati D., Mirza B., Rajabi M., Moradi O., Tyagi I., Agarwal S., Gupta VK., [Removal of Hazardous Dyes-BR 12 and Methyl Orange using Graphene Oxide as an Adsorbent from Aqueous Phase](#), *Chemistry Engineering Journal*, **284**: 687-697 (2016)
- [16] Awual R., [Amino-Rich Polymer-Coated Fe-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles with High Adsorption Capacity and Rapid Magnetic Separation for Anionic Dye Removal](#), *Journal of Molecule Liquid*, **284**: 502-510 (2019)
- [17] Chen W., He H., Zhu H., Cheng M., Li Y., Wang Sh., [Thermo-Responsive Cellulose-Based Material with Switchable Wettability for Controllable Oil/Water Separation](#), *Polymers*, **10**: 592 (2018)
- [18] Workneh M. Shume H.C., Murthy A, and Zereffa E.A, [A Review on Synthesis and Characterization of Ag<sub>2</sub>O Nanoparticles for Photocatalytic Applications](#), *Journal of Chemistry*, 15 (2020)
- [19] Lui C.H., Huang C.Y., Lee P.C., Chen G.C., Yang Z.R., Lin C.B., [AgCl-Based Selective Laser Melting Photocatalytic Module for Degradation of Azo Dye and E. Coli](#), *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, **115**: 1127-1138 (2021)
- [20] Singha B., Das S.K., [Adsorptive Removal of Cu\(II\) from Aqueous Solution and Industrial Effluent Using Natural/Agricultural Wastes](#), *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **107**: 97-106 (2013)
- [21] Saadi R., Saadi Z., Fazaeli R., Elmi Fard N., [Monolayer and Multilayer Adsorption Isotherm Models for Sorption from Aqueous Media](#), *Korean Journal Chemistry Engineering*, **32(5)**: 787 (2015)
- [22] Deghani M.H., Mostofi M., Alimohammadi M., McKay G., Yetilmezsoy K., Ahmad Albadarin B., Heibati B., AlGhouti M., Mubarak N.M., Sahu J.N., [High-Performance Removal of Toxic Phenol by Single-Walled and Multi-Walled Carbon Nanotubes: Kinetics, Adsorption, Mechanism and Optimization Studies](#), *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **35**: 63-74 (2016)
- [23] Dashti Khavidaki H., Fekri M.H., [Removing Thallium \(I\) Ion from Aqueous Solutions Using Modified ZnO Nanopowder](#), *Journal of Advance Chemistry*, **11**: 3777 (2015)

- [24] Ebrahimzadeh Rajaei G., Aghaie H., Zare K., Aghaie M., [Adsorption of Cu \(II\) and Zn \(II\) Ions from Aqueous Solutions onto Fine Powder of Typha Latifolia L. Root: Kinetics and Isotherm Studies](#), *Journal of Physical and Theoretical Chemistry*, **9**: 137 (2013)
- [25] Haghdoost G., Aghaie H., [Application of Corn Cob as a Natural Adsorbent for the Removal of Mn\(II\) Ion from Aqueous Solutions and Thermodynamic](#), *Fundamental and Applied Life Science*, **5**: 615 (2015)
- [26] López-Muñoz M.J., Arencibia A., Cerro L., Pascual, Melgar A., Assessment of the Effectiveness of Combined Adsorption and Photocatalysis for Removal of the Herbicide Isoproturon, *Applied Surface Science*, **367**: 91 (2016)
- [27] Huang Z-n., Wang X-n., Yang D-s., [Adsorption of Cr\(VI\) in Wastewater Using Magnetic Multi-Wall Carbon Nanotubes](#), *Water Science and Engineering*, **8(3)**: 226 (2015)
- [28] Maa J., Li F., Qian T., Liu H., Liu W., Zhao D., [Natural Organic Matter Resistant Powder Activated Charcoal Supported Titanate Nanotubes for Adsorption of Pb\(II\)](#), *Chemical Engineering Journal*, **315**: 191–200 (2017)
- [29] Gharbani P., Mehrizad A., Jafarpour I., [Adsorption of Penicillin by Decaffeinated Tea Waste](#), *Polish Journal Chemistry Technology*, **17(3)**: 95 (2015)
- [30] Kaewsarn P., [Biosorption of Copper\(II\) from Aqueous Solutions by Pre-Treated Biomass of Marine Algae PADINA Sp.](#) *Chemosphere*, **47**: 1081-1085 (2002)
- [31] Do D.D., [Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics](#), *Imperial college press London*, (2008)
- [۳۲] شکراله زاده طهرانی، علی، شادروان، آروین، کاشفی الاصل، مرتضی، بررسی سینتیک و هم‌دمای جذب بوراز نمونه آب توسط جاذب کلینوپتیلیت طبیعی و کلینوپتیلیت اصلاح شده با سولفوریک اسید، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۵(۴): ۲۱ تا ۳۵** (۱۳۹۵)