

مطالعات سینتیک، تعادل و ترمودینامیک جذب زیستی جیوه از محلول‌های آبی توسط پسماند ساقه کانولا

محمدجواد امیری^{۱*}، احمد عمادی^۲ و صابر جمالی^۳

چکیده

امروزه حذف فلز سنگین جیوه از منابع آبی به دلیل مشکلاتی که برای سلامت انسان و محیط‌زیست به وجود می‌آورد، توجه زیادی را به خود معطوف کرده است. در این پژوهش، از پسماند ساقه کانولا برای حذف فلز سنگین جیوه از محلول‌های آبی در سیستم ناپیوسته و در شرایط مختلف (pH، دما، زمان تماس، غلظت اولیه جیوه و میزان جذب) استفاده شد. برای این منظور، خصوصیت جذب توسط روش‌های مختلفی نظیر طیف‌سنج مادون قرمز، میکروسکوپ الکترونی روبشی، سطح مخصوص و بار صفر بستر تعیین شد. نتایج نشان داد که مقادیر بهینه pH، میزان جذب، زمان تماس، غلظت اولیه و دما به ترتیب برابر با ۲، ۷، ۲ گرم بر لیتر، ۱۲۰ دقیقه، ۲ میلی‌گرم بر لیتر و ۶۰ درجه سانتی‌گراد است. از بین مدل‌های هم‌دمای مورد استفاده (لانگمویر، فروندلیچ، لانگمویر-فروندلیچ و ریدلیچ-پترسون)، مدل فروندلیچ برازش بهتری روی داده‌های آزمایشگاهی داشته که نشان‌دهنده جذب چندلایه فلز جیوه روی سطح جذب است. حداکثر ظرفیت جذب براساس معادله لانگمویر-فروندلیچ، ۵۸/۴ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. نتایج نشان داد که روند جذب یون جیوه پیروی بهتری از مدل شبه مرتبه دوم داشته که نشان‌دهنده جذب شیمیایی جیوه توسط جذب است. پارامترهای ترمودینامیکی (ΔG° ، ΔH° و ΔS°) نشان دادند که جذب جیوه روی پسماند ساقه کانولا در محدوده دمایی ۲۵ تا ۶۰ درجه سانتی‌گراد امکان‌پذیر، گرماگیر و خودبه‌خودی است. مقادیر مثبت آنتروپی نشان‌دهنده افزایش بی‌نظمی در فاز مشترک جذب و محلول جیوه در طول فرایند جذب با افزایش دما است. نتایج واجذب (بازیابی جذب) نیز نشان داد که در شرایط بهره‌گیری از اسیدکلریدریک ۰/۲ مولار، ۸۶ درصد جذب بازیابی می‌شود. این مطالعه نشان می‌دهد که پسماند ساقه کانولا پتانسیل تبدیل شدن به یک جذب مؤثر و اقتصادی برای حذف یون‌های جیوه را دارد.

واژه‌های کلیدی: جذب چندلایه، مدل شبه مرتبه دوم، مدل فروندلیچ، واجذب.

ارجاع: امیری م. ج. عمادی ص. ۱۴۰۲ مطالعات سینتیک، تعادل و ترمودینامیک جذب زیستی جیوه از محلول‌های آبی توسط پسماند ساقه کانولا. ۴۸: ۷۵-۶۱. <https://dx.doi.org/10.22034/IWRJ.2023.14180.2478>

۱- دانشیار گروه علوم و مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فسا، فسا، ایران.

۲- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، مهندسی و مدیریت منابع آب، دانشکده مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی استهبان.

۳- دانشجوی دکتری، گروه علوم و مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران.

* نویسنده مسئول: mj_amiri@fasau.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۰/۲۷

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۹/۱۶

مقدمه

آب مهم‌ترین عامل محدودکننده حیات در مناطق خشک و نیمه‌خشک جهان، از جمله ایران به‌شمار می‌آید. افزایش جمعیت، گسترش شهرنشینی و توسعه صنعت، تغییرات و عدم ثبات شرایط جوی و الگوهای استحصال و بازیافت آب و عدم توسعه فرهنگ عامه در حفاظت، بهره‌برداری و مصرف بهینه منابع آب از عمده‌ترین عوامل کم‌آبی در ایران است؛ بنابراین تصفیه پساب‌های صنعتی، بازیافت و استفاده مجدد از آن، نه تنها برای جلوگیری از آلودگی محیط‌زیست، بلکه برای حفظ منابع آب برای کاهش تنش آبی، بسیار ضروری است (امیری و همکاران، ۲۰۱۵). از بین انواع آلاینده‌ها، فلزات سنگین به دلیل غیرقابل تجزیه بودن و آثار زیان‌بار فیزیولوژیک بر جانداران حتی در غلظت‌های کم (الصالح و همکاران، ۲۰۲۰)، اهمیتی ویژه در آلودگی زیست‌بوم دارند که مقصد نهایی قسمت عمده آن‌ها به‌خصوص در کشورهای درحال توسعه منابع آب‌های سطحی و زیرزمینی، خاک و نهایتاً انسان است (ناتان و همکاران، ۲۰۲۲ الف؛ فیلوت و همکاران، ۲۰۲۱). از میان فلزات سنگین، جیوه یک فلز بسیار سمی است که حتی در دوزهای کم نیز سمیت بالایی دارد (ارشدی و همکاران، ۲۰۱۵). این فلز ممکن است از طریق پدیده‌های طبیعی، مانند فعالیت‌های آتش‌فشانی، فرسایش، ته‌نشست‌های معدنی یا از طریق فعالیت‌های انسانی از قبیل تولید زغال‌سنگ، تولید خمیر کاغذ، ذوب فلزات، استخراج معادن و سنتز شیمیایی وارد محیط زیست شود (ارشدی و همکاران، ۲۰۱۵؛ راغب و همکاران، ۲۰۲۱). تحقیقات نشان داده است که جیوه در سطوح بالا می‌تواند به مغز، قلب، ریه‌ها، کلیه‌ها و سیستم ایمنی انسان در همه سنین آسیب برساند (راغب و همکاران، ۲۰۲۱). حد مجاز غلظت جیوه در پساب و آب آشامیدنی به ترتیب ۵ و ۱ میکروگرم بر لیتر توسط اتحادیه اروپا پیشنهاد شده است (اتحادیه اروپایی، ۱۹۷۶). حد مجاز فلز جیوه در آب آشامیدنی براساس استاندارد ۱۰۵۳ آب ایران ۶ میکروگرم بر لیتر گزارش شده است (استاندارد ملی ایران، ۱۳۸۸).

در سال‌های اخیر، استفاده از جاذب‌های ارزان‌قیمت به‌عنوان جایگزینی برای کربن فعال، به دلیل هزینه بالای مراحل فعالسازی آن، مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است (امیری و همکاران، ۲۰۱۸؛ امیری و همکاران،

۲۰۱۹؛ لی و همکاران، ۲۰۲۱). جاذب‌های ارزان‌قیمت، عمدتاً از مواد زائد حاصل از فعالیت‌های صنعتی و به‌خصوص کشاورزی تهیه می‌شوند. این جاذب‌ها به فراوانی یافت شده و هزینه آماده‌سازی آن‌ها پایین است. استفاده از ضایعات کشاورزی به‌عنوان جاذب از دو جنبه حائز اهمیت است، اول اینکه محصولات کشاورزی و گونه‌های گیاهی منابع تجدیدپذیر هستند و دوم اینکه در مقایسه با مواد دیگر بسیار ارزان‌قیمت هستند (ارشدی و همکاران، ۲۰۱۴). در ذیل به بررسی پژوهش‌هایی که به جذب زیستی عناصر سنگین و به‌طور خاص جیوه پرداخته‌اند، اشاره شده است.

در مطالعه‌ای برای جذب زیستی جیوه، از جلبک *Brevundimonas IITISM22* استفاده شد و بالاترین جذب جیوه در pH برابر با ۶/۵ و زمان تماس ۴ ساعت مشاهده شد. مدل‌های شبه مرتبه دوم و لانگمویر به ترتیب بهترین برازش را بر داده‌های سینتیک و ایزوترم جذب داشتند. مقادیر مربوط به انرژی فعال‌سازی (Ea) جذب زیستی و پارامترهای ترمودینامیکی جذب نظیر ΔH ، ΔG و ΔS محاسبه شد. نتایج نشان داد که میزان انرژی فعال‌سازی، انرژی آزاد گیبس، آنتالپی و آنتروپی جذب به ترتیب برابر با ۱۳۱/۱ کیلوژول بر مول، ۱۶/۱۲- کیلوژول بر مول، ۳۶/۸۷- کیلوژول بر مول و ۱۹۴/۰۳- ژول بر مول به‌دست آمد. براساس یافته‌های این محققان، فرایند جذب، شیمیایی و دارای ماهیت گرمازا است (سینگ و همکاران، ۲۰۲۱). در پژوهشی دیگر از شش جاذب زیستی پوست موز، پوست سیب‌زمینی، پوسته تخم‌مرغ، پوست اکالیپتوس گلوبولوس، سنبل آبی و ضایعات قهوه، برای حذف جیوه از محلول‌های آبی استفاده شد. نتایج نشان داد که پوست موز دارای ظرفیت جذب بالاتری نسبت به سایر جاذب‌ها بوده، به‌گونه‌ای که بیش از ۹۰ درصد از غلظت اولیه جیوه (II) از محلول پس از ۷۲ ساعت حذف شد (فابر و همکاران، ۲۰۲۱). کامیابی و همکاران (۲۰۲۱)، در مطالعه‌ای از جاذب زیستی سیر برای حذف جیوه از محلول‌های آبی استفاده کردند و نشان دادند که حداکثر ظرفیت جذب تخمین زده شده در شرایط جذب پیوسته توسط مدل ایزوترم توماس ۲۳/۵ میلی‌گرم بر گرم بوده و زمان بهینه برای حداکثر حذف، ۱۳۵/۳ دقیقه است. در مطالعه‌ای که از قارچ‌های رشته‌ای برای جذب زیستی جیوه از محیط‌های آلوده استفاده شده

۱۳۹۹). در مطالعه‌ای از گیاه حرا برای حذف فلز جیوه به عنوان یک آلاینده مهم در منطقهٔ عسلویه از محلول آبی استفاده شد و نتایج نشان داد که بیشترین جذب این فلز در pH برابر با ۷/۸ به دست آمد (محمدی و همکاران، ۱۳۹۹). قنبریان و همکاران (۱۳۹۹)، در مطالعهٔ خود از نانوکمپوزیت مگنتیت بیوسیلیکا آلزینات سدیم برای حذف جیوه از محلول‌های آبی استفاده کردند. در این مطالعه پارامترهای بهینهٔ pH، میزان جاذب، زمان و دمای جذب به ترتیب برابر با ۵، ۰/۲ گرم بر لیتر، ۸۰ دقیقه و ۴۵ درجهٔ سلسیوس به دست آمد؛ از طرفی نتایج پژوهش این محققان نشان داد که بهترین برازش مدل‌های هم‌دما و سینتیک جذب روی داده‌های آزمایشگاهی مربوط به مدل‌های لانگمویر و شبه مرتبهٔ دوم بود و همچنین از نظر ترمودینامیک جذب، جذب این فلز سنگین خودبه‌خودی و گرماگیر است. توسلی طباطبایی و همکاران (۱۴۰۰)، در پژوهش خود از مخمر رودوترولا تورلویدس سویهٔ IR-1395 برای حذف جیوه استفاده کرده و نتایج ایشان نشان داد که غلظت، دما و زمان بهینهٔ جذب برای حداکثر حذف فلز جیوه توسط این جاذب زیستی به ترتیب برابر با ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر جیوه، ۱۵ درجهٔ سلسیوس و ۱۰ دقیقه بود. فراهانی و همکاران (۱۴۰۱)، از باکتری‌های اکسیدکنندهٔ آهن جداشده از محیط‌های آبی برای حذف جیوه استفاده کرده و نتایج ایشان نشان داد که کارایی حذف جیوه به‌وسیلهٔ آن از پساب کارخانه فرآوری آهن برابر با ۹۵ درصد است.

ساقهٔ کانولا یکی از پسماندهای لیگنوسلولزی است که تولید آن در ایران و جهان به دلیل افزایش تولید و مصرف روغن‌های گیاهی در حال افزایش است. فراوانی و در دسترس بودن، جرم حجمی کم و تخلخل زیاد از مهم‌ترین عوامل مؤثر انتخاب ساقهٔ لیگنوسلولزی کانولا به‌عنوان جاذب است (یلارک و همکاران، ۱۳۹۵). ساقهٔ لیگنوسلولزی کانولا و فرم اصلاح‌شدهٔ آن به‌صورت موفقیت‌آمیزی در حذف اسید بلو ۱۱۳ (زوزولی و همکاران، ۱۳۹۱)، رنگ اسید اورانژ ۷ (همزه و همکاران، ۱۳۹۰)، فنل (دیانتی تیلکی و همکاران، ۱۳۹۳)، پنی‌سیلین G (یلارک و همکاران، ۱۳۹۵) و علف‌کش ۲ و ۴ دی کلرو فنوکسی استیک اسید (امیری و همکاران، ۲۰۲۰) به‌کار برده شد.

بود، نتایج نشان داد که ظرفیت جذب زیستی جیوه توسط گونه‌های مورد بررسی از ۳۳/۸ تا ۵۴/۹ میلی‌گرم بر گرم وزن خشک، با ظرفیت حذف از ۴۷ تا ۹۷ درصد متغیر بود (واکار و همکاران، ۲۰۲۱). دیاس و همکاران (۲۰۲۱)، در مطالعه‌ای از جاذب زیستی پوست فندق برای حذف جیوه استفاده کرده و نشان دادند که این جاذب قابلیت حذف ۹۰ درصدی جیوه را از محلول‌های آبی دارد. در مطالعه‌ای از جاذب زیستی پوست کیوی برای حذف فلزات سنگین استفاده شده و نتایج نشان داد که استفاده از این جاذب سبب حذف ۸۰ درصدی غلظت اولیهٔ جیوه از محلول‌های آبی شده است (ناتان و همکاران، ۲۰۲۲). در مطالعه‌ای دیگر محققان به مقایسهٔ نتایج جذب جیوه به‌وسیلهٔ جاذب زیستی ضایعات انگور تهیه‌شده با استفاده از اسیدسیتریک (GM-CA) و HCl (GM-HCl) به‌عنوان عوامل شست‌وشو پرداختند. هر دو عامل شست‌وشو نتایج مشابهی داشته و حداکثر ظرفیت جذب ۳۶/۳۹ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. مطالعات ایزوترمال جذب نیز جذب فیزیکی ناهمگن جیوه (II) را روی جاذب‌های زیستی، نشان داد. علاوه‌براین، تجزیه‌وتحلیل FTIR از جاذب زیستی مبتنی بر ضایعات انگور بدون/با جیوه (II)، برهمکنش‌های یونی را در جاذب زیستی تأیید کرد؛ همچنین نتایج گویای این مهم است که بهترین برازش مدل‌های سینتیک بر داده‌های مشاهداتی مربوط به مدل شبه مرتبهٔ دوم است (دلسول و همکاران، ۲۰۲۲).

باقری و صادقی (۱۳۹۸) در تحقیقی برای حذف جیوه با غلظت ۴۵ میلی‌گرم بر لیتر از نانوذرات مغناطیسی عامل‌دار شده با ۳-مرکاپتوپروپیل استفاده کرده و نشان دادند که pH، مقدار جاذب و زمان بهینهٔ جذب برای حداکثر حذف فلز جیوه توسط این جاذب به ترتیب برابر با ۶، ۳۰ میلی‌گرم و ۱۵ دقیقه بود. براساس نتایج ایشان بهترین مدل‌های سینتیک و هم‌دمای جذب جیوه به‌خوبی با مدل سینتیکی شبه مرتبهٔ دوم و فروندلیچ توصیف می‌شود. در پژوهشی که برای حذف جیوه از محلول‌های آبی از نانوکیتوزان عامل‌دار شده با کربن دی سولفید استفاده شد، نتایج نشان داد که مدل هم‌دمای لانگمویر و مدل سینتیکی شبه مرتبهٔ دوم بهترین برازش را بر داده‌های آزمایشگاهی داشت. همچنین نتایج ترمودینامیکی نیز گویای این مهم است که فرایند جذب جیوه خودبه‌خودی و گرماده است (حسینی و همکاران،

قابل ملاحظه‌ای داشته است. برای تهیه جاذب، بقایای ساقه گیاه کانولا به‌عنوان جاذبی ارزان و در دسترس از مزارع استان فارس جمع‌آوری شد و توسط آب مقطر شسته و زیر نور خورشید خشک شدند. سپس نمونه‌ها آسیاب و از الک با اندازه ۳۰۰ میکرون عبور داده شدند. سپس پودر حاصل توسط آب دوبار تقطیر شسته شد تا علاوه بر از بین بردن ناخالصی‌های موجود در سطح جاذب، pH زه‌آب آن نیز بین 7 ± 0.2 تثبیت شود. در انتها روی پمپ خلأ قرار گرفته و سپس در آن به مدت ۲۴ ساعت با دمای 105°C خشک شد (شکل ۱).

بررسی تأثیر عوامل مختلف بر جذب

اثر پارامترهای مختلف جذب مانند pH (۲ تا ۱۱)، غلظت اولیه جاذب (۰/۲ تا ۰/۲ گرم)، زمان (۰ تا ۳۶۰ دقیقه)، دما (۲۵ تا ۶۰ درجه سانتی‌گراد) و غلظت اولیه گیوه (۲ تا ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) روی راندمان جذب و مقدار یون جذب‌شده در سیستم آزمایش ناپیوسته و در آزمایشگاه گروه علوم و مهندسی آب، دانشگاه فسا مورد بررسی قرار گرفت. غیر از آزمایش‌های ترمودینامیک، همه آزمایش‌ها در دمای ثابت و در محدوده ۲۵ درجه سانتی‌گراد انجام شد. در نهایت راندمان جذب و مقدار یون جذب‌شده با استفاده از معادلات (۱) و (۲) به دست آمد.

$$E = \left(\frac{C_0 - C_s}{C_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

$$q = \left(\frac{C_0 - C_s}{m} \right) \times V \quad (2)$$

که در آن E، راندمان جذب (%)، q، مقدار یون جذب شده (mg g^{-1})، C_0 ، غلظت اولیه یون مورد نظر در محلول (mg L^{-1})، C_s ، غلظت ثانویه یون فلز در محلول بر حسب (mg L^{-1})، m، جرم جاذب (g) و V، حجم محلول (L) است (آرشدی و همکاران، ۲۰۱۷). محلول‌ها به مدت مورد نیاز و با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه روی همزن قرار گرفت و پس از اتمام اختلاط، محلول حاوی یون گیوه با استفاده از سانتریفیوژ با دور ۶۰۰۰ rpm به مدت ۵ دقیقه از جاذب جدا و در نهایت غلظت نمونه‌های حاصل از آزمایش با استفاده از دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. برای تنظیم pH، از محلول اسید هیدروکلریک و هیدروکسید سدیم ۰/۱ نرمال استفاده شد. همه آزمایش‌ها در سه تکرار انجام و میانگین نتایج گزارش شد.

فلز سنگین گیوه به دلیل افزایش فعالیت‌های صنعتی و کشاورزی به‌وفور در محیط‌زیست موجود بوده و به‌عنوان یک آلاینده بالقوه سامانه‌های آبی شناخته می‌شود، به‌طوری‌که اثرات خطرناکی بر محیط‌زیست و سلامت انسان داشته و نیاز به حذف از فاضلاب حتی در غلظت‌های کمی دارد؛ از این‌رو هدف از پژوهش حاضر بررسی زیست مواد پسماند ساقه کانولا به‌عنوان جاذب برای حذف فلز سنگین گیوه از آب‌های آلوده است که می‌توان اهداف مورد مطالعه در این تحقیق را به‌صورت زیر بیان کرد: (۱) استفاده از جاذب پسماند ساقه کانولا در حذف آلودگی گیوه در سیستم ناپیوسته، (۲) اثر پارامترهای کاربردی نظیر زمان، دما، غلظت اولیه جاذب، غلظت اولیه آلاینده و pH بر جذب گیوه، (۳) بررسی مطالعات سینتیک، ایزوترم و ترمودینامیک جذب و (۴) بررسی خصوصیت‌یابی جاذب با استفاده از آنالیز دستگاهی XRD، FTIR، SEM، BET و pH_{ZPC} .

مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی

مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش شامل اسیدکلریدریک (HCl)، هیدروکسید سدیم (NaOH)، کلرید گیوه (HgCl_2) و نیترات پتاسیم (KNO_3) است که همگی ساخت شرکت مرک آلمان بودند.

دستگاه‌های مورد استفاده

دستگاه‌های مورد نیاز برای انجام تحقیق حاضر به شرح زیر است: (۱) pH meter مدل Metrohm 827 ساخت کشور سوئیس، (۲) دستگاه آنالیز FTIR مدل Jasco FT/IR-680 ساخت کشور آمریکا، (۳) دستگاه آنالیز SEM مدل Seron AIS2100 ساخت کشور کره جنوبی، (۴) دستگاه آنالیز XRD مدل Philips X ' PERT MPD ساخت کشور هلند، (۵) دستگاه BET مدل Belsorp mini II instrument ساخت کشور ژاپن، (۶) دستگاه اسپکترومتری اتمی (ICP) مدل Perkin Elmer-1100B ساخت کشور آمریکا.

تهیه جاذب

ساقه کانولا پسماند لیگنوسلولزی گیاه کانولاست که به‌دلیل افزایش مقدار کاشت این گیاه در ایران، افزایش



شکل ۱- تهیه جاذب پسماند ساقه کانولا

مطالعات سینتیک

مطالعه سینتیک جذب اطلاعات مفیدی در رابطه با شرایط آزمایش‌ها و سرعت واکنش‌های شیمیایی و در نتیجه زمان لازم برای برقراری تعادل فراهم می‌کند. برای برآورد پارامترهای سینتیک جذب، از نرم‌افزار Excel و روش تحلیل رگرسیون خطی استفاده شد. برای بررسی مطالعات سینتیک، تعدادی ارلن ۱۰۰ میلی‌لیتری اسیدشویی و سپس با آب مقطر شسته شد. مقدار ۰/۱ گرم از جاذب به هریک از ارلن‌ها حاوی ۵۰ میلی‌لیتر محلول جیوه با غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر اضافه و pH آن روی مقدار بهینه جذب که از آزمایش‌های قبل محاسبه شده تنظیم شد. محلول‌ها برای مدت زمان ۳۶۰ دقیقه با تواتر زمانی ۱۵ دقیقه و سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه روی شیکر به هم زده شد. بعد از سپری شدن زمان‌های فوق، نمونه‌ها به ترتیب از روی شیکر برداشته شده و محلول حاوی جیوه با استفاده از سانتریفیوژ با دور ۶۰۰۰ rpm به مدت ۵ دقیقه از جاذب جدا و در نهایت غلظت نمونه‌های حاصل از آزمایش با استفاده از دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. سپس معادلات سینتیک جذب سطحی بر پایه شیب مرتبه اول و شیب مرتبه دوم به ترتیب توسط معادلات (۳) و (۴) روی داده‌های جذب برآزش داده شد (هو و مک‌کی، ۲۰۰۰).

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (4)$$

که در معادلات فوق q_e ظرفیت جذب تعادلی (mg g^{-1})، q_t مقدار یون جذب شده در زمان t (mg g^{-1})، k_1 نرخ ثابت جذب مدل شیب مرتبه اول (min^{-1})، k_2 نرخ ثابت جذب مدل شیب مرتبه دوم ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) و t زمان جذب (min) است.

مطالعات تعادل

بعد از تعیین زمان تعادل جذب در آزمایش‌های جذب سینتیک، مطالعات مربوط به آزمایش‌های جذب ایزوترم در دمای آزمایشگاه انجام شد. ایزوترم‌های جذب، معادلات ریاضی هستند که رابطه بین یک یون در فاز جامد و غلظت آن در محلول تعادلی را در دمای ثابت نشان می‌دهند و به‌عنوان ابزارهایی برای توصیف و پیش‌بینی میزان جذب به کار می‌روند. برای برآورد پارامترهای ایزوترم جذب، از نرم‌افزار Minitab و روش تحلیل رگرسیون غیرخطی استفاده شد. بدین‌منظور مدل‌های ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ، ردلیچ-پترسون و لانگمویر-فروندلیچ بر نتایج حاصل از آزمایش‌های جذب تعادلی برآزش داده شدند. در این معادله، تعدادی ارلن ۱۰۰ میلی‌لیتری اسیدشویی و سپس با آب مقطر شسته شد. مقدار ۰/۱ گرم از جاذب به هریک از ارلن‌ها اضافه شد و سپس ۵۰ میلی‌لیتر محلول جیوه با غلظت‌های مختلف در هریک از ارلن‌ها ریخته و pH آن روی مقدار بهینه جذب که از آزمایش‌های قبل محاسبه شده، تنظیم شد. محلول‌ها با سرعت ۱۲۰ دور بر دقیقه روی شیکر به هم زده شد و پس از زمان تعادل تعیین شده در آزمایش‌های جذب سینتیک، نمونه‌ها از روی شیکر برداشته و پس از فیلتراسیون مقدار جیوه باقی‌مانده در محلول اندازه‌گیری شد. در انتها معادلات هم‌دمای جذب سطحی جیوه روی داده‌های تعادل جذب برآزش داده شد. در این مطالعه، مدل‌های جذب لانگمویر، فروندلیچ، لانگمویر-فروندلیچ و ردلیچ-پترسون برای تعریف هم‌دمای جذب به ترتیب توسط معادلات (۵) تا (۸)، استفاده شدند (دو، ۱۹۹۸).

$$q_e = \frac{k_L q_m C_e}{1 + k_L C_e} \quad (5)$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

تعیین بار بستر جاذب

برای اندازه‌گیری بار بستر، در ابتدا pH ۵۰ میلی‌لیتر محلول KNO_3 با غلظت ۰/۱ مول بر لیتر در محدوده ۱ تا ۱۲ با استفاده از HCL/NaOH ۰/۱ مولار، تنظیم شد. سپس، ۰/۱ گرم از جاذب را به هر ارلن اضافه کرده و محلول‌های حاصل، با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه روی شیکر برای مدت زمان ۲۴ ساعت و دمای ۲۵ درجه سلسیوس به هم زده شد. در ادامه pH نهایی محلول‌ها اندازه‌گیری و اختلاف بین pH ابتدایی و نهایی در مقابل pH ابتدایی رسم شد. نقطه‌ای که محور افقی را قطع می‌کند، به‌عنوان بار صفر بستر شناخته شد (امیری و همکاران، ۲۰۲۰).

آزمایش‌های واجذب

برای انجام آزمایش واجذب، ۴۰ میلی‌لیتر اسید هیدروکلریک و اسید نیتریک با غلظت‌های مختلف به مقادیر بهینه جاذب اضافه کرده و روی دستگاه شیکر با سرعت ۱۲۰ دور بر دقیقه گذاشته شد. پس از اختلاط لازم، غلظت محلول واجذب شده با استفاده از سانتی‌فیوژ با دور ۶۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۵ دقیقه از جاذب جدا و با استفاده از دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. درصد جیوه واجذب شده از جاذب توسط معادله زیر تعیین شد.

$$(13) \quad \text{درصد واجذب} = \frac{\text{مقدار جیوه واجذب شده}}{\text{مقدار جیوه جذب شده}} \times 100$$

تجزیه و تحلیل داده‌ها

پس از انجام آزمایش‌های ناپیوسته، داده‌های به‌دست‌آمده از آزمایش با استفاده از نرم‌افزار Sigma Plot مورد بررسی قرار گرفت. سپس مدل‌های سینتیک جذب (مدل‌های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم) و ایزوترم‌های جذب (ایزوترم‌های فروندلیچ، لانگمویر، لانگمویر-فروندلیچ و ریدلیچ-پترسون) به ترتیب با استفاده از نرم‌افزار Excel و Minitab بر داده‌ها برازش داده شد و از بین آن‌ها یک مدل انتخاب و معرفی شد. برای این منظور، از معیار میزان خطای استاندارد تخمین (Standard Error of Estimate) که توسط معادله (۱۴) تعیین شد، استفاده شد.

$$(14) \quad SEE = 1 - \left(\frac{\sum_i^n (q_e - q_p)^2}{n - 2} \right)$$

$$(7) \quad q_e = \frac{k_L q_m C_e^{\frac{1}{n}}}{(1 + k_L C_e^{\frac{1}{n}})}$$

$$(8) \quad q_e = \frac{k_{RP} C_e}{(1 + a_{RP} C_e^{n_{RP}})}$$

که در معادلات فوق k_L ($L \text{ mg}^{-1}$), k_{RP} ($L \text{ mg}^{-1}$) و k_F ($L \text{ mg}^{-1}$) به ترتیب ثابت‌های ایزوترم جذب معادلات لانگمویر، فروندلیچ و ریدلیچ-پترسون است. q_m ماکزیمم ظرفیت جذب تعادلی تک‌لایه (mg g^{-1})، $1/n$ توان بدون بُعد معادله فروندلیچ که نشان‌دهنده ناهمگنی سطح جاذب است، C_e غلظت جیوه در حالت تعادل در فاز مایع (mg L^{-1})، q_e مقدار فلز جیوه جذب‌شده در حالت تعادل بر سطح جاذب (mg g^{-1})، a_{RP} ثابت مدل ریدلیچ-پترسون ($L \text{ mg}^{-1}$) و n_{RP} توان مدل ریدلیچ-پترسون و بدون بُعد است.

مطالعات ترمودینامیک

به‌منظور بررسی مطالعات ترمودینامیک، آزمایش‌ها در سه دمای مختلف شامل ۲۵، ۴۰ و ۶۰ درجه سانتی‌گراد توسط دستگاه شیکرانکوباتور صورت گرفت. بدین‌منظور، ۰/۱ گرم از جاذب در ظروف شیشه‌ای توزین و به هرکدام ۵۰ میلی‌لیتر محلول جیوه افزوده شد. محلول‌ها با سرعت ۱۲۰ دور بر دقیقه و زمان تعادل بهینه تکان داده شدند. پس از اختلاط، نمونه‌ها از روی شیکر برداشته و پس از فیلتراسیون مقدار جیوه باقی‌مانده در محلول اندازه‌گیری شد. در انتها پارامترهای ترمودینامیکی شامل انرژی آزاد گیبس^۱ (ΔG^0)، تغییرات آنتالپی^۲ (ΔH^0) و تغییرات آنتروپی^۳ (ΔS^0) محاسبه شد (ساری و همکاران، ۲۰۰۹).

$$(9) \quad \Delta G^0 = -RT \ln K_d$$

$$(10) \quad \Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

$$(11) \quad \ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}$$

$$(12) \quad K_d = \frac{q_t}{C_e}$$

در معادلات بالا R ، T و K_d به ترتیب بیانگر ثابت جهانی گازها ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)، دما برحسب کلونین (K) و ضریب توزیع است. پارامترهای ترمودینامیکی ΔS^0 و ΔH^0 به ترتیب از شیب و عرض از مبدأ معادله خط $\ln K_d$ در برابر $\frac{1}{T}$ به‌دست می‌آید.

1- Gibbs free energy

2- Enthalpy

3- Entropy

است که امکان تشکیل پیوند هیدروژنی را فراهم می‌کند (امیری و همکاران، ۲۰۲۰). از طرفی خصوصیات آبدوستی^۲ جاذب با حضور گروه‌های هیدروکسیل افزایش پیدا می‌کند که خود می‌تواند به عنوان سایت‌های اتصال فلزات سنگین عمل کند. باند در محدوده 2800 cm^{-1} - 3000 cm^{-1} به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن C-H مربوط است. باند در محدوده 1740 cm^{-1} به ارتعاشات کششی گروه‌های C=O مرتبط است که نشان‌دهنده وجود آمینواسیدها یا مواد آلی در بافت این بقایا است که توانایی پسماند ساقه کانولا در حذف فلزات سنگین را افزایش می‌دهد. حضور باند در محدوده 1090 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی C-O است. طیف مادون قرمز به دست آمده برای پسماند ساقه کانولا شباهت زیادی به طیف بافت سلولزی استاندارد دارد که نشان‌دهنده سلولز زیاد این جاذب است (لی و همکاران، ۲۰۲۱). طیف مادون قرمز جاذب بعد از جذب جیوه نشان‌دهنده تغییر در شدت پیک‌های C=O و OH است. آنالیز EDX نشان داد که پسماند ساقه کانولا از عناصر کربن، هیدروژن، نیتروژن و اکسیژن تشکیل شده است. درصد وزنی عناصر کربن، هیدروژن، نیتروژن و اکسیژن به ترتیب ۴۷/۸، ۷/۶۳، ۳/۸۵ و ۴۰/۷۲ به دست آمد. شکل‌های ۲-ج و ۲-د تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی قبل و بعد از جذب عنصر سنگین جیوه را نمایش می‌دهند. همان‌گونه که شکل ۱-ج نشان می‌دهد پسماند ساقه کانولا دارای سطح صاف، یکنواخت و بدون خلل و فرج است. آنالیز BET هم نشان می‌دهد که سطح مخصوص جاذب ۱/۲ مترمربع بر گرم است که تأییدکننده نتایج SEM است. بعد از جذب جیوه، سطح پسماند ساقه کانولا غیریکنواخت و ناهمگن شده که نشان‌دهنده تثبیت یون‌های جیوه بر سطح جاذب است (شکل ۱-د). به‌طور کلی سطح یک جاذب دارای ترکیبی از مکان‌های مثبت و خنثی روی طرف اسیدی ZPC^۳ و ترکیبی از مکان‌های منفی و خنثی روی طرف بازی است (لیو و همکاران، ۲۰۲۱). براساس نتایج شکل ۳، pH_{zpc} برای جاذب ۶/۹ به دست آمده است به طوری که قبل از $\text{pH} = 6/9$ جاذب دارای بار بستر مثبت و بعد از آن دارای بار منفی است. هرچه تعداد سایت‌هایی که بار مثبت دارند بیشتر و

که q_p و q_e به ترتیب میزان جیوه اندازه‌گیری شده و تخمین زده شده جذب شده بر سطح جاذب و n تعداد مشاهدات است.

نتایج و بحث

خصوصیت یابی جاذب

خواص منحصر به فرد هر جاذب شدیداً وابسته به ترکیب شیمیایی، اندازه دانه‌ها، ساختار سطحی و برهم‌کنش‌های بین ذرات تشکیل‌دهنده آن است؛ بنابراین مشخصه‌یابی این خواص در توسعه و کاربرد جاذب‌ها بسیار مهم است (ارشدی و همکاران، ۲۰۱۴). برای مشخصه‌یابی جاذب پسماند ساقه کانولا، آزمایش‌های گوناگونی شامل طیف‌سنج مادون قرمز، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، کانی‌شناسی نمونه‌ها و سطح مخصوص جاذب‌ها انجام گرفت. پراش اشعه X یک روش غیرتخریبی است که اطلاعات جامعی درباره ترکیبات شیمیایی و ساختار کریستالین مواد طبیعی و صنعتی ارائه می‌دهد. شکل ۲- الف پراش پرتو X جاذب پسماند ساقه کانولا را نشان می‌دهد. الگوی XRD یک باند وسیع را بین ۲۰ تا ۴۰ درجه نشان می‌دهد. با توجه به شکل، باند گسترده دیگری مشاهده نمی‌شود که نشان‌دهنده آمورفوس^۱ (غیربلوری) بودن جاذب است. به‌منظور تعیین گروه‌های عاملی موجود در هر جاذب، از دستگاه FTIR استفاده شد. با توجه به فرکانسی که هر پیوند را به ارتعاش درمی‌آورد، می‌توان نوع پیوند را مشخص کرد. از آنجا که هر پیوند در یک فرکانس خاص به ارتعاش درمی‌آید، با توجه به فرکانس ارتعاشی می‌توان به نوع پیوند و گروه‌های عاملی موجود در یک ترکیب پی برد (لی و همکاران، ۲۰۲۱)؛ از این‌رو، از طیف‌سنج مادون قرمز برای تعیین بررسی خصوصیات ارتعاشی گروه‌های عامل شیمیایی استفاده شد. یک گروه عاملی خاص تمایل به جذب اشعه مادون قرمز در دامنه عدد موج خاصی دارد؛ بنابراین حضور یا تغییر گروه‌های عامل را می‌توان توسط باندهای مادون قرمز یا شیفیت آن‌ها اثبات کرد. از این روش برای تشخیص گروه‌های عامل روی سطح پسماند ساقه کانولا قبل و بعد از جذب جیوه (شکل ۲- ب) استفاده شد. پیک پهن در باند 3500 cm^{-1} مربوط به گروه‌های هیدروکسیل

2- hydrophilic
3- Zero point charge

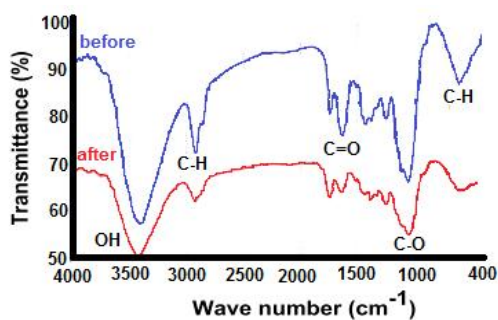
1- Amorphous

تأثیرگذار هستند، اثر تغییرات هر یک از این عوامل بر میزان حذف جیوه از محلول مورد بررسی قرار گرفت. سینتیک جذب، مطالعه سرعت فرایندهای شیمیایی به‌منظور درک فاکتورهای مؤثر در فرایندهای جذب و زمان رسیدن به تعادل تعریف می‌شود. زمانی را که راندمان جذب ثابت شده و با گذشت زمان تغییر محسوسی در آن ایجاد نشود را زمان تعادل گویند (ارشدی و همکاران، ۲۰۱۴).

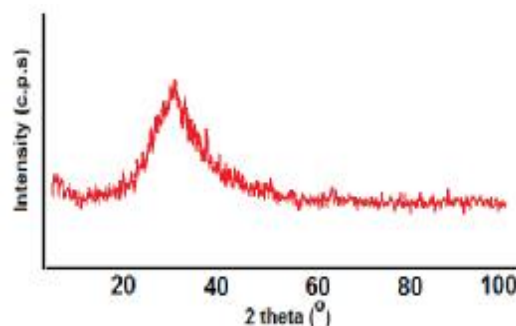
تعداد سایت‌هایی که بار منفی دارند کمتر باشد، به دلیل نیروی جاذبه الکترواستاتیک، برای جذب سطحی یون جیوه مناسب‌تر است (بهرامی و همکاران، ۲۰۲۱).

بررسی عوامل تأثیرگذار بر جذب یون جیوه

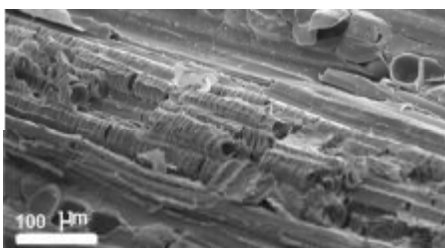
با توجه به اینکه عوامل مختلفی مانند زمان تماس جاذب با محلول فلزی، pH محلول، غلظت اولیه آلاینده، میزان جاذب و دما در جذب جیوه توسط پسماند ساقه کانولا



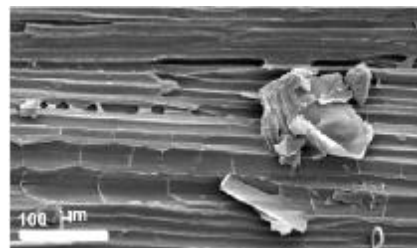
(ب)



(الف)



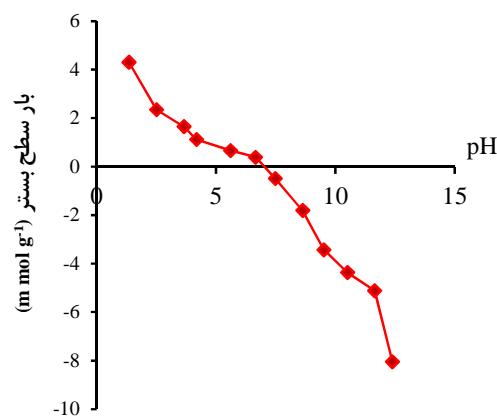
(د)



(ج)

شکل ۲- طیف پراش پرتوی X (الف)، طیف‌سنجی مادون قرمز (ب)، تصویر پسماند ساقه کانولا قبل (ج) و پس از جذب جیوه (د) با بزرگنمایی ۵۰ میکرون.

شکل ۴-الف، تغییرات درصد جذب با زمان تماس را در pH برابر ۷، برای جاذب پسماند ساقه کانولا در مدت زمان ۳۶۰ دقیقه نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل مشاهده می‌شود، فرایند جذب به دو قسمت زمانی تقسیم می‌شود. در ابتدای تماس جاذب با محلول جیوه سرعت جذب بالا است که این امر را می‌توان به فراوانی سایت‌های فعال در ابتدای فرایند نسبت داد. با گذشت زمان و پر شدن سایت‌های جذبی موجود بر جاذب این فرایند کندتر می‌شود و در نهایت تقریباً به مقدار ثابتی میل می‌کند به طوری که گذشت بیشتر زمان تأثیر چندانی روی بالارفتن جذب ندارد (ارشدی و همکاران، ۲۰۱۴؛ بهرامی و همکاران، ۲۰۱۷؛ امیری و همکاران، ۲۰۱۹)؛ بنابراین مقدار جذب برای جاذب بعد از ۱۲۰ دقیقه به حداکثر



شکل ۳- بار سطحی جاذب در pHهای مختلف

پسماند ساقه کائولا برای حذف آلاینده، لازمه شناخت بازده جاذب برای جذب یون جیوه به عنوان تابعی از میزان جاذب است. شکل ۴-ج نشان دهنده این مطلب است که درصد جذب جاذب با افزایش جاذب تا حد ۰/۱ گرم افزایش می یابد. همان گونه که مشاهده می شود با افزایش جاذب از میزان ۰/۲ به ۰/۱ گرم، درصد جذب جیوه به وسیله پسماند ساقه کائولا از میزان ۲۳/۴۶ درصد به ۹۳ درصد افزایش یافت. به این دلیل که با افزایش میزان جاذب، تعداد مکان های خالی آماده روی سطح جاذب برای قرارگرفتن یون جیوه افزایش می یابد (ارشدی و همکاران، ۲۰۱۴). به کاربردن چنین مقدار کمی از جاذب برای حذف جیوه نشان دهنده کارایی اقتصادی بالای جاذب معرفی شده است. به همین دلیل از میزان ۰/۱ گرم جاذب برای آزمایش های بعدی استفاده شد. مطالعات فابر و همکاران (۲۰۲۱) نشان داد که با افزایش میزان جاذب زیستی از ۱ gr/L به ۵gr/L، جذب جیوه از میزان ۷۹ درصد به ۹۰ درصد افزایش یافت و با افزایش بیشتر میزان جاذب افزایش چشم گیری در میزان جذب رخ نداد. همان گونه که شکل ۴-ج نشان می دهد، افزایش بیشتر جاذب تأثیر چندانی در جذب جیوه ندارد. غلظت اولیه محلول فلزی عامل تأثیرگذاری در راندمان حذف فلزات از محلول توسط جاذب است. مکانیسم جذب فلزات در غلظت های پایین و بالا تا حدودی باهم متفاوت است. در غلظت های کم سایت های خاصی مسئولیت جذب فلزات را برعهده دارند که در غلظت های زیاد این سایت ها اشباع می شوند. همان طور که شکل ۴-د نشان می دهد، میزان جذب با افزایش غلظت اولیه افزایش می یابد (به عبارتی دیگر راندمان حذف فلز سنگین جیوه با افزایش غلظت اولیه محلول کاهش می یابد، به گونه ای که بالاترین کارایی حذف فلز فوق در غلظت ۲ میلی گرم بر لیتر مشاهده شد). در غلظت های کم، سطح ویژه و مکان های جذب جاذب بالا بوده و یون های فوق قادرند با موقعیت های جذب موجود بر سطح جاذب برهم کنش داشته باشند؛ بنابراین راندمان جذب بیشتر بوده است. با افزایش غلظت اولیه، هرچند مقدار وزنی جذب بالا رفته، اما چون نسبت جاذب به محلول ثابت است به دلیل اشباع بودن مکان های جذبی توسط ماده جذب شونده، در غلظت های زیاد، راندمان جذب کاهش یافته است؛ بنابراین به دلیل ثابت بودن مقدار جاذب، میزان جذب افزایش، اما

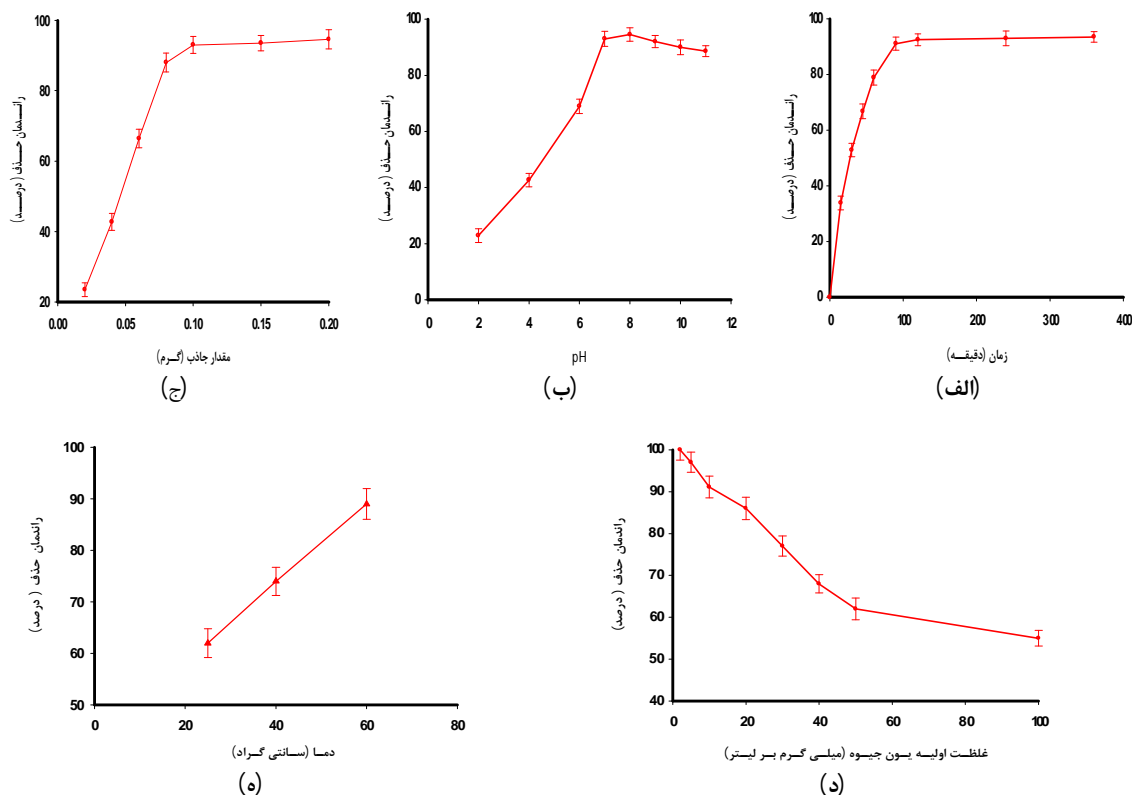
مقدار خود می رسد و پس از آن تغییر چندانی نمی کند. pH محلول یک پارامتر مهم در بررسی فرایند جذب است؛ بنابراین لازم است آزمایش های مربوط به تأثیر این پارامتر در میزان جذب، بعد از آزمایش زمان تماس مورد بررسی قرار گیرد. تحقیقات انجام شده توسط برخی از محققان نشان داده که pH بهینه جذب جیوه، اغلب بین ۲ تا ۱۰ متغیر است (ارشدی و همکاران، ۲۰۱۵). این پارامتر به طور مشخص به رقابت بین یون های هیدروژن و یون های فلزی برای نشستن در مکان های فعال روی سطح جاذب بستگی دارد. تأثیر pH بر جذب یون فلزی جیوه توسط پسماند ساقه کائولا در pH های ۲ تا ۱۱ با غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت. نتایج مربوط به اثر pH بر جذب این فلزها در شکل ۴-ب نشان داده شده است. با افزایش pH از ۲ به ۷، درصد جذب جیوه از ۲۲/۹ درصد به ۹۳ درصد افزایش یافت. حداکثر درصد جذب جیوه ۹۴ درصد در pH برابر با ۸ به دست آمد؛ البته در pH های بالاتر از ۷ فلز جیوه به صورت $Hg(OH)_2$ رسوب می کند که نمی توان آن را جزو جذب جاذب به حساب آورد (امیری و همکاران، ۲۰۱۷). در محلول های اسیدی با pH های ۲ و کمتر از ۲، سایت های فعال بر سطح جاذب بار مثبت پیدا می کنند. به این صورت که یون های H_3O^+ با یون های مثبت فلزی برای قرارگرفتن روی سایت های تبدالی رقابت می کنند و از آنجا که تمرکز یون های H_3O^+ بسیار بیشتر از یون های فلزی است، این امر سبب کاهش جذب این یون ها می شود. هنگامی که pH از ۲ به ۸ افزایش می یابد، سطح جاذب پروتون از دست داده و بار منفی بیشتری پیدا کرده و برای یون های فلزی شرایط لازم به منظور جذب ایجاد می شود (امیری و همکاران، ۲۰۱۷). برای اطمینان از اینکه یون جیوه به صورت هیدروکسید در محلول رسوب نکرده است در آزمایش های بعدی از pH برابر با ۷ استفاده شد. امیری و همکاران (۲۰۱۸) نشان دادند که جذب یون های جیوه توسط استخوان شترمرغ اصلاح شده با افزایش pH افزایش یافته و در $pH = 6$ به حداکثر میزان خود می رسد. باقری و صادقی (۱۳۹۸) نیز نشان دادند که جذب یون های جیوه با غلظت ۴۵ میلی گرم بر لیتر به وسیله نانو ذرات مغناطیسی عامل دار شده با $pH = 3$ -مرکاپتوپروپیل با افزایش pH افزایش یافته و در $pH = 6$ به حداکثر میزان خود می رسد. شناخت میزان بهینه

راندمان جذب با افزایش غلظت یون‌های فلزی، کاهش یافته است (ارشدی و همکاران، ۲۰۱۴؛ ارشدی و همکاران، ۲۰۱۵؛ امیری و همکاران، ۲۰۱۹). شکل ۴-۵، تغییرات راندمان جذب جیوه را با افزایش درجه حرارت از ۲۵ به ۶۰ درجه سانتی‌گراد برای غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر جیوه نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، با افزایش میزان دما از ۲۵ به ۶۰ درجه سانتی‌گراد، راندمان جذب جیوه از ۶۲ درصد به ۸۹ درصد افزایش می‌یابد. افزایش جذب فلز جیوه ناشی از ازدیاد دما را می‌توان به در دسترس بودن بیشتر مکان‌های فعال جاذب، توسعه اندازه خلل و فرج یا فعال‌سازی سطح جاذب در دماهای بالا مربوط دانست. این اثر همچنین به دلیل افزایش تحرک یون‌های جیوه از توده محلول به سمت سطح جاذب و افزایش نفوذ به داخل جاذب نسبت داده می‌شود. افزایش ظرفیت جذب با افزایش دما نشان‌دهنده طبیعت گرماگیر فرایند جذب است. افزایش دما نه تنها باعث پخشیدگی یون‌های جیوه موجود در توده محلول به سمت جاذب‌ها، بلکه باعث افزایش سرعت تشکیل کمپلکس جیوه با گروه‌های عامل سطح جاذب می‌شود (امیری و همکاران، ۲۰۱۸).

بررسی سینتیک، هم‌دما و ترمودینامیک جذب

به‌منظور برآورد بهترین مدل سینتیک جذب، نتایج حاصل از آزمایش‌های جذب فلز جیوه توسط پسماند ساقه کانولا در غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر بر دو مدل شبه مرتبه اول و دوم برازش داده شد و نتایج حاصل از آن در جدول ۱ و شکل ۵ ارائه شده است. با توجه به جدول بالا، مدل شبه مرتبه دوم با R^2 بزرگ‌تر و SEE کوچک‌تر، برازش بهتری بر داده‌های آزمایشگاهی داشته است. مدل شبه مرتبه دوم مقدار جیوه جذب‌شده توسط جاذب را $10/1 \text{ mg g}^{-1}$ محاسبه کرد که تطابق بسیار خوبی با داده‌های اندازه‌گیری شده (۹/۳۵) دارد. مدل شبه مرتبه اول، مقدار جیوه جذب‌شده توسط جاذب را $11/76 \text{ mg g}^{-1}$ محاسبه کرد که تطابق خوبی با ارقام اندازه‌گیری شده ندارد. نرخ ثابت جذب مدل شبه مرتبه دوم $0/05 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ به دست آمد. نتایج مشابه توسط محققان زیادی برای جذب جیوه گزارش شده است (زری‌فلاح و همکاران، ۱۳۹۸؛ ارشدی و همکاران، ۲۰۱۵؛ امیری و همکاران، ۲۰۱۸). به‌منظور برآورد بهترین مدل ایزوترم جذب، نتایج حاصل از آزمایش‌های جذب فلز جیوه توسط پسماند ساقه کانولا

در زمان تعادل ۱۲۰ دقیقه بر مدل‌های ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ، ریدلیچ-پترسون و لانگمویر-فروندلیچ برازش داده شد و نتایج حاصل از آن در جدول ۲ و شکل ۶ ارائه شد. همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، در محور افقی مقادیر غلظت تعادلی ماده جذب‌شونده در محلول و در محور عمودی ظرفیت جاذب برای جذب جیوه رسم شده است. نتایج نشان داد که هر چهار مدل به‌طور کلی قادر به توصیف داده‌های آزمایشگاهی جذب جیوه توسط پسماند ساقه کانولا هستند. مقایسه مقادیر SEE و R^2 در بین مدل‌های مختلف نشان می‌دهد که مدل فروندلیچ در برآورد مقادیر جیوه توسط پسماند ساقه کانولا از عملکرد بهتری نسبت به ایزوترم‌های دیگر برخوردار است. مقادیر SEE و R^2 برای مدل فروندلیچ به ترتیب $1/81$ و $0/989$ به دست آمد. این در حالی است که در عمل نیز ایزوترم‌های دو پارامتری در مقایسه با سه پارامتری دارای کاربرد بیشتری هستند (امیری و همکاران، ۲۰۱۸). در مدل فروندلیچ پارامترهای k_F و n به ترتیب بیانگر حداکثر ظرفیت جذب و شدت جذب است (عابدی و همکاران، ۲۰۲۰)، که در این مطالعه $(\text{L mg}^{-1})^{1/n} (\text{mg g}^{-1})$ $8/95$ و $2/15$ به دست آمد. مقدار $1/n$ ، $0/465$ به دست آمد که در محدوده صفر تا یک و نشان‌دهنده شرایط مطلوب جذب جیوه توسط پسماند ساقه کانولا است (عابدی و همکاران، ۲۰۲۰). پارامتری که در هر دو مدل لانگمویر و لانگمویر-فروندلیچ به کار گرفته شده، q_m است که نشان‌دهنده حداکثر ظرفیت جذب است (عابدی و همکاران، ۲۰۲۰). میزان q_m تخمین زده شده به‌وسیله مدل‌های لانگمویر و لانگمویر-فروندلیچ در جذب جیوه توسط پسماند ساقه کانولا به ترتیب برابر با $69/1$ و $58/4$ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد که برآورد مدل لانگمویر-فروندلیچ با نتایج حاصل از آزمایشگاه (۵۵ میلی‌گرم بر گرم) تطابق نزدیکی دارد. از مقادیر جیوه جذب‌شده به‌وسیله جاذب در دماهای مختلف برای به‌دست‌آوردن پارامترهای ترمودینامیک فرایند جذب استفاده شد (جدول ۳). مقادیر تغییرات انرژی آزاد گیبس (معادله ۱۰) برای جذب جیوه در دماهای مختلف محاسبه و در جدول ۳ ارائه شده است. مقادیر منفی پارامتر ΔG^0 نشان می‌دهد که فرایند جذب جیوه توسط جاذب به لحاظ ترمودینامیک مطلوب بوده و از طریق فرایندهای خودبه‌خودی رخ می‌دهد (کاتال و همکاران، ۲۰۱۲؛ ارشدی و همکاران، ۲۰۱۴؛ عابدی و همکاران، ۲۰۲۰).



شکل 4- تأثیر زمان تماس (الف)، pH (ب)، میزان جاذب (ج)، غلظت اولیه جیوه (د) و دما (ه) بر جذب جیوه از محلول‌های آبی

جدول ۱- پارامترهای مدل‌های سینتیک برازش داده‌شده بر جذب یون جیوه

مدل	R^2	SEE	q_e (mg g ⁻¹)	k
سینتیک شبه مرتبه اول	۰/۹۸۳	۰/۱۹۶	۱۱/۷۶	$k_1 = ۳۶/۲۵ \text{ min}^{-1}$
سینتیک شبه مرتبه دوم	۰/۹۹۶	۰/۰۷۱	۱۰/۱	$k_2 = ۰/۰۰۵ \text{ (g mg}^{-1} \text{ min}^{-1})$

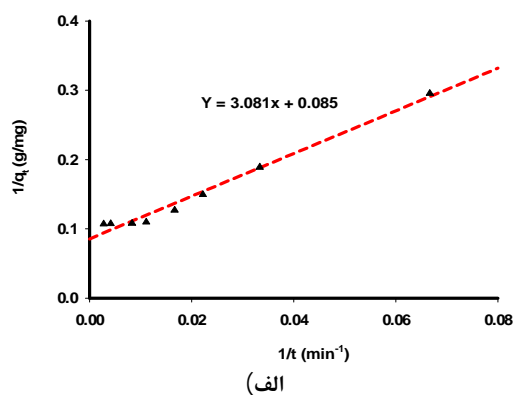
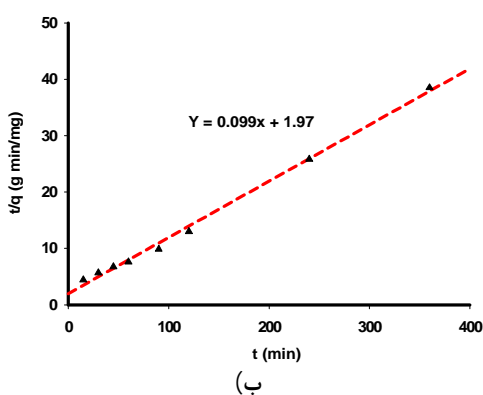
منفی‌تر پارامتر ΔG^0 در دماهای بالاتر نشان می‌دهد که فرایند جذب جیوه توسط جاذب در دماهای بالاتر مطلوب‌تر بوده و از طریق فرایندهای خودبه‌خودی رخ می‌دهد (کاتال و همکاران، ۲۰۱۲؛ ارشدی و همکاران، ۲۰۱۴؛ عابدی و همکاران، ۲۰۲۰).

تغییرات آنتالپی جذب جیوه از شیب نمودارهای خطی $\ln K_d$ در برابر $1/T$ براساس معادله (۱۱) محاسبه و در جدول ۳ ارائه شده است. براین اساس، مقدار ΔH^0 برای جذب جیوه $۳۸/۰۶ \text{ mol}^{-1} \text{ KJ}$ محاسبه شد. مقدار مثبت ΔH^0 برای جاذب حاکی از گرماگیر بودن فرایند جذب است که افزایش جذب جیوه با افزایش دما آن را تأیید می‌کند (ارشدی و همکاران، ۲۰۱۴؛ امیری و همکاران، ۲۰۱۸؛ عابدی و همکاران، ۲۰۲۰). تغییرات آنتروپی

همان‌گونه که جدول ۳ نشان می‌دهد، مقادیر ΔG^0 با افزایش دما منفی‌تر شده که نشان‌دهنده جذب کارآمدتر در دماهای بالاتر است. در دماهای بالاتر، کاتیون‌ها با سهولت بیشتری حلال‌زدایی شده و بنابراین جذب آن‌ها مطلوب‌تر می‌شود. همچنین پخشیدگی یون‌های فلزات از خلال لایه‌های آب و دسترسی آن‌ها به مکان‌های جذب با افزایش دما تسهیل می‌شود (کاتال و همکاران، ۲۰۱۲؛ ارشدی و همکاران، ۲۰۱۴؛ عابدی و همکاران، ۲۰۲۰). با افزایش دما از ۲۵ به ۴۰ درجه سانتی‌گراد مقادیر ΔG^0 برای جذب فلز جیوه از $-۱/۰۵ \text{ KJ mol}^{-1}$ تا $-۴/۳۳ \text{ KJ mol}^{-1}$ کاهش یافت. همچنین با افزایش دما از ۴۰ به ۶۰ درجه سانتی‌گراد مقادیر ΔG^0 برای جذب فلز جیوه از $-۴/۳۳ \text{ mol}^{-1}$ تا $-۸/۲۶ \text{ KJ mol}^{-1}$ کاهش یافت. مقادیر

با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان گفت اسیدکلریدریک نسبت به نیتریک اسید توانایی بهتری برای احیای جاذب دارد. همچنین با افزایش غلظت اسید، میزان واجذب فلز جیوه افزایش می‌یابد. با افزایش غلظت اسید از ۰/۰۵ به ۰/۲ مولار، درصد واجذب جیوه برای اسیدکلریدریک از ۲۳ به ۸۶ درصد و برای نیتریک اسید از ۱۴ به ۶۹/۶ درصد افزایش می‌یابد. همچنین نتایج نشان می‌دهند که درصد واجذب جاذب برای فلز جیوه مناسب است که این موضوع امکان استفاده مجدد، بازیافت و همچنین صنعتی شدن آن را فراهم می‌کند.

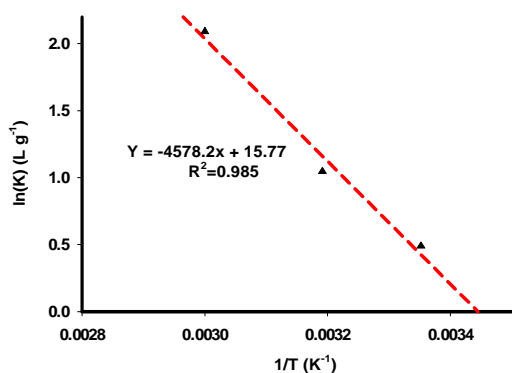
جذب جیوه از عرض از مبدأ نمودار خطی $\ln K_d$ در برابر $\frac{1}{T}$ براساس معادله (۱۱) محاسبه و در شکل ۷ ارائه شده است. براین اساس، مقدار ΔS° برای جذب جیوه ۱۳۱/۱۱ محاسبه شد. مقادیر مثبت به دست آمده ΔS° ، نشان‌دهنده افزایش بی‌نظمی با افزایش دما در فاز مشترک جامد و مایع در طول فرایند جذب است (کرانن و همکاران، ۲۰۱۵؛ عابدی و همکاران، ۲۰۲۰). جدول ۴، نتایج احیای جاذب مورد مطالعه را توسط دو محلول اسیدکلریدریک و اسید نیتریک با غلظت‌های مختلف نشان می‌دهد.



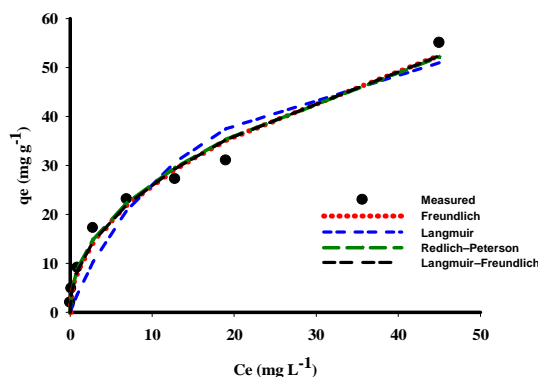
شکل ۵- برازش سینتیک شبه مرتبه اول (الف) و شبه مرتبه دوم (ب) بر روی داده‌های اندازه‌گیری شده

جدول ۲- نتایج حاصل از برازش مدل‌های ایزوترم بر جذب جیوه، توسط پسماند ساقه کانولا

مدل	فروندلیچ				لانگمویر				ردلیچ-پیترسون				لانگمویر-فروندلیچ					
	k_f	n	R^2	SEE	q_m ($mg\ g^{-1}$)	k_L ($L\ mg^{-1}$)	R^2	SEE	q_m ($mg\ g^{-1}$)	k_{RP} ($L\ mg^{-1}$)	a_{RP}	n_{RP}	R^2	SEE	q_m ($mg\ g^{-1}$)	k_L ($L\ mg^{-1}$)	n	R^2
مقادیر	۱/۹۵	۱/۱۵	۱/۹۸۹	۱/۸۱	۱	۱/۰۶۲	۱/۹۵۲	۱/۶۷	۸۶۴	۱	۱	۱/۵۴۸	۱/۹۸۹	۱/۸۵	۱/۰۰۴	۱/۱۲	۱/۹۸۶	۱/۰۹
بر	۸	۲	۰	۱	۶۹	۰	۳	۱	۹۲۶	۰	۰	۰	۰	۱	۵۸	۲	۰	۲



شکل ۷- تغییرات $\ln K_d$ در برابر $\frac{1}{T}$



شکل ۶- برازش مدل‌های ایزوترم بر داده‌های آزمایشگاهی جذب جیوه توسط پسماند ساقه کانولا

جدول ۳- مقادیر پارامترهای ترمودینامیک جذب جیوه به وسیله پسماند ساقه کانولا

ΔG (KJ mol ⁻¹)	T(K)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH (KJ mol ⁻¹)
-۱/۰۵	۲۹۸		
-۴/۳۳	۳۱۳	۱۳۱/۱۱	۳۸/۰۶
-۸/۲۶	۳۳۳		

نتیجه گیری

نتایج کلی این مطالعه نشان داد که مقادیر بهینه pH، میزان جاذب، زمان تماس، غلظت اولیه و دما به ترتیب برابر با ۷، ۲ گرم بر لیتر، ۱۲۰ دقیقه، ۲ میلی گرم بر لیتر و ۶۰ درجه سانتی گراد است. همچنین در بین مدل های همدمای مورد استفاده (لانگمویر، فروندلیچ، لانگمویر-فروندلیچ و ریدلیچ-پترسون)، مدل فروندلیچ برازش بهتری بر داده های آزمایشگاهی نشان داد. از طرفی براساس نتایج روند جذب یون جیوه و برازش مدل های سینتیک جذب (شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم) روی داده های آزمایشگاهی، مدل شبه مرتبه دوم برازش بهتری را بر داده ها نشان داد. نتایج ترمودینامیک جذب نیز بیانگر گرماگیر و خودبه خودی بودن، فرایند جذب است. نتایج واجذب (بازیابی جاذب) نیز نشان داد که در شرایط بهره گیری از اسیدکلریدریک ۰/۲ مولار، حدود ۸۶ درصد جاذب بازیابی می شود. به طور کلی نتایج نشان داد که استفاده از پسماند ساقه کانولا به عنوان جاذبی ارزان قیمت و در دسترس، توانایی حذف یون جیوه را به مقدار مجاز و مورد نیاز دارد.

منابع

۱. باقری ا. و صادقی م. ۱۳۹۸. یک جاذب مؤثر و قابل احیا برای حذف یون های جیوه از سامانه های آبی: نانو ذرات مغناطیسی هسته پوسته عامل دار شده. پژوهش های شیمی. ۲(۱): ۱۰۵-۱۱۷.
۲. بلارک د. کرد مصطفی پور ف. و رخس خورشید ع. ۱۳۹۵. مطالعه ایزوترمی و سینتیکی جذب سطحی پنی سیلین G از محلول های آبی با استفاده از کانولای اصلاح شده. مجله دانشگاه علوم پزشکی رفسنجان. ۱۵(۲): ۱۰۱-۱۱۴.
۳. توسلی طباطبایی ن. صعودی م. تاجر محمد قزوینی پ. نصر ش. و بهرامی بوانی م. ۱۴۰۰. بررسی برهمکنش strain IR-1395

- Rhodotorula toruloides با جیوه به منظور فرایندهای زیست پالایی جیوه از محیط های آبی، فصلنامه زیست شناسی میکروارگانیسم ها. ۳۷: ۲۵-۳۶.
۴. حسینی س.م. یونسی ح. وجدی ر. و بهرامی فر ن. ۱۳۹۹. جذب انتخابی جیوه (II) از محلول آبی با استفاده از نانوذرات کیتوزان عامل دار شده با کربن دی سولفید. آب و فاضلاب. ۱۲۶: ۵۷-۷۵.
 ۵. زری فلاح ز. نصر اصفهانی ح. تاج بخش م. تشکریان ح. و عمویی ع. ۱۳۹۸. بررسی رفتار جذب بیونانو کامپوزیت سلولز-تری آزول-دی اکسید تیتانیوم برای حذف یون جیوه از محیط آبی. شیمی کاربردی. ۵۰: ۳۰۵-۳۲۰.
 ۶. دیانتی تیلکی ر. یوسفی ذ. یزدانی چراتی ج. و بلارک د. ۱۳۹۳. بررسی مقایسه ای جذب فنل از محلول های آبی توسط گیاهان آزولا و کانولا اصلاح شده: مطالعه ایزوترمی و سینتیکی. مجله بهداشت و توسعه. ۳(۳): ۲۳۱-۲۴۴.
 ۷. ززولی م. ع. یزدانی ج. بلارک د. ابراهیمی م. و مهدوی ی. ۱۳۹۱. بررسی میزان جذب رنگ اسید بلو ۱۱۳ توسط گیاه کانولا از محیط آبی. مجله دانشگاه علوم پزشکی مازندران. ۲۱(۲): ۷۱-۷۸.
 ۸. فراهانی س. اخوان سپهری ع. شجاع الساداتی س. ع. و حسینی ف. ۱۴۰۱. حذف زیستی جیوه و کادمیوم توسط باکتری های اکسیدکننده آهن، جدا شده از محیط های آبی. زیست شناسی میکروارگانیسم ها. ۴۱: ۲۱-۳۱.
 ۹. قنبریان م. یگانه بادی م. اسرافیلی ع. بهبهانی م. حسینی م. و صبحی ح. ۱۳۹۹. بررسی کارایی نانوکامپوزیت مگنتیت/لیوسیلیکا/آلژینات سدیم (MBSA) در حذف فلز جیوه از محیط های آبی: مطالعات سینتیک، ایزوترم و ترمودینامیک. مهندسی بهداشت محیط. ۷(۴): ۴۹۵-۵۰۹.

- mechanism studies. *Journal of Water and Health*. 7(4): 556-567.
19. Amiri M. J. Roohi R. Arshadi M. and Abbaspourrad A. 2020. 2,4-D adsorption from agricultural subsurface drainage by canola stalk-derived activated carbon: insight into the adsorption kinetics models under batch and column conditions. *Environmental Science and Pollution Research*. 27(14): 16983-16997.
 20. Arshadi M. Amiri M. J. and Mousavi S. 2014. Kinetic equilibrium and thermodynamic investigations of Ni (II) Cd (II) Cu (II) and Co (II) adsorption on barley straw ash. *Water resources and industry*. 6: 1-17.
 21. Arshadi M. Faraji A. R. and Amiri M. J. 2015. Modification of aluminum-silicate nanoparticles by melamine-based dendrimer l-cysteine methyl esters for adsorptive characteristic of Hg(II) ions from the synthetic and Persian Gulf water. *Chemical Engineering Journal*. 266: 345-355.
 22. Arshadi M. Mousavinia F. Abdolmaleki MK. Amiri MJ. And Khalafi-Nezhad A. 2017. Removal of salicylic acid as an emerging contaminant by a polar nano-dendritic adsorbent from aqueous media. *Journal of Colloid and Interface Science*. 493: 138-149.
 23. Bahrami M. Amiri M. J. and Koochaki S. 2017. Removal of caffeine from aqueous solution using multi-wall carbon nanotubes: kinetic, isotherm, and thermodynamics studies. *Pollution*. 3(4): 539-552.
 24. Bahrami M. Amiri M. J. and Dehkhoaie F. 2021. Effect of different thermal activation on hydroxyapatite to eliminate mercury from aqueous solutions in continuous adsorption system. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 101(14): 2150-2170.
 25. Del Sole R. Maggio A. and Mergola L. 2022. Green grape marc biosorbents preparation for mercury removal in aqueous media. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*. 29(1): 1-10.
 26. Dias M. Pinto J. Henriques B. Figueira P. Fabre E. Tavares D. Vale C. and Pereira E. 2021. Nutshells as efficient biosorbents to remove cadmium lead and mercury from contaminated solutions. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 18(4): 1580.
 27. Do D. D. 1998. *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, Imperial College Press, London.
 28. Fabre E. Vale C. Pereira E. and Silva C. M. 2021. Sustainable water treatment: use of agricultural and industrial wastes to remove
 ۱۰. کمیته ملی استاندارد غذا و کشاورزی، ۱۳۸۸. مشخصات فیزیکی و شیمیایی آب آشامیدنی (ICS:13.60.20)، استاندارد ۱۰۵۳، چاپ پنجم، مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، تهران، ایران.
 ۱۱. محمدی س. شعبانی ز. خرم ب. دانه‌کار ا. و تنها زیارتی م. ۱۳۹۹. بررسی توانایی گیاه حرا (*Avicennia marina*) در کاهش فلزات سنگین (سرب، جیوه، وانادیوم و کبالت) موجود در آب منطقهٔ عسلویه. پژوهش‌های محیط‌زیست. ۲۱: ۲۶۱-۲۷۲.
 ۱۲. همزه ی. ایزدیار س. آزاده ا. ابیض ع. اسدلهپی ی. ۱۳۹۰. استفاده از پسماند کانولا به‌عنوان جاذب رنگ اسید اورانژ ۷ از محلول آبی. سلامت و محیط‌زیست. ۴(۱): ۴۹-۵۶.
 13. Abedi E. Amiri M. J. Sahari M. A. 2020. Kinetic, isotherm and thermodynamic investigations on adsorption of trace elements and pigments from soybean oil using high voltage electric field-assisted bleaching: A comparative study. *Process Biochemistry*. 91: 208-222.
 14. Alsaleh A. Astarai A. R. Emami H. and Lakzian A. 2020. Impact of *Pseudomonas putida* Inoculation on Alleviating Mercury Stress in Turnip Planted on a Saline Soil. *Malaysian Journal of Soil Science*. 24(2): 71-89.
 15. Amiri M. J. Eslamian S. Arshadi M. and Khozaei M. 2015. Water recycling and community. In *Urban Water Reuse Handbook*; Eslamian, S., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA. pp. 261-273.
 16. Amiri M. J. Abedi-Koupai J. Jafari Jalali S. M. and Mousavi S. F. 2017. Modeling of fixed-bed column system of Hg (II) ions on ostrich bone ash/nZVI composite by artificial neural network. *Journal of Environmental Engineering*. 143(9): 04017061.
 17. Amiri M. J. Arshadi M. Giannakopoulos E. and Kalavrouziotis I. K. 2018. Removal of mercury (II) and lead (II) from aqueous media by using a green adsorbent: kinetics thermodynamic and mechanism studies. *Journal of Hazardous Toxic and Radioactive Waste*. 22(2): 04017026.
 18. Amiri M. J. Bahrami M. and Dehkhoaie F. 2019. Optimization of Hg(II) adsorption on bio-apatite based materials using CCD-RSM design: characterization and

- liquid-liquid microextraction (DES-USA-DLLME) for preconcentration of mercury (II). *Microchemical Journal*. 166: 106209.
39. Sari A. Mendil D. Tuzen M. Soylak M. 2009. Biosorption of palladium(II) from aqueous solution by moss (*Racomitrium lanuginosum*) biomass: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials*. 162: 874-879.
 40. Singh S. Kumar V. Gupta P. Ray M. and Kumar A. 2021. The synergy of mercury biosorption through *Brevundimonas* sp. IITISM22: Kinetics isotherm and thermodynamic modeling. *Journal of Hazardous Materials*. 415: 125653.
 41. The Council of the European Communities, Directive 82/176/ECC-on pollution caused by certain dangerous substances discharged into the aquatic environment of the community [76/464/EEC], Off. J. Eur. Commun, No. L 129/23, 1976.
 42. Văcar C. L. Covaci E. Chakraborty S. Li B. Weindorf D. C. Frentiu T. Pârvu M. and Podar D. 2021. Heavy metal-resistant filamentous fungi as potential mercury bioremediators. *Journal of Fungi*. 7(5): 386.
 - mercury by biosorption. *Water, Air and Soil Pollution*. 232(7): 1-17.
 29. Filote C. Roșca M. Hlihor R. M. Cozma P. Simion I. M. Apostol M. and Gavrilescu M. 2021. Sustainable application of biosorption and bioaccumulation of persistent pollutants in wastewater treatment: Current practice. *Processes*. 9(10): 1696.
 30. Ho Y. S. and McKay G. 2000. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, *Water Research*. 34: 735-742.
 31. Kamyabi M. A. Kazemi D. Bikas R. and Soleymani-Bonoti F. 2021. Investigation of the Hg (II) biosorption from wastewater by using garlic plant and differential pulse voltammetry. *Analytical Biochemistry*. 627: 114263.
 32. Katal R. Baei M. S. Rahmati H. T. and Esfandian H. 2012. Kinetic isotherm and thermodynamic study of nitrate adsorption from aqueous solution using modified rice husk. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 18(1): 295-302.
 33. Keränen A. Leiviskä T. Salakka A. and Tanskanen J. 2015. Removal of nickel and vanadium from ammoniacal industrial wastewater by ion exchange and adsorption on activated carbon. *Desalination and Water Treatment*. 53(10): 2645-2654.
 34. Li M. Zhang S. Cui S. Qin K. Zhang Y. Li P. Cao Q. Xiao H. and Zeng Q. 2021. Pre-grafting effect on improving adsorption efficiency of cellulose based biosorbent for Hg (II) removal from aqueous solution. *Separation and Purification Technology*, 277: 119493.
 35. Liu T. Chen Z. Li Z. Fu H. Chen G. Feng T. and Chen Z. 2021. Preparation of magnetic hydrochar derived from iron-rich *Phytolacca acinosa* Roxb. for Cd removal. *Science of the Total Environment*. 769: 145159.
 36. Nathan R. J. Jain A. K. and Rosengren R. J. 2022a. Biosorption of heavy metals from water: mechanism critical evaluation and translatability of methodology. *Environmental Technology Reviews*. 11(1): 91-117.
 37. Nathan R. J. Barr D. and Rosengren R. J. 2022b. Six fruit and vegetable peel beads for the simultaneous removal of heavy metals by biosorption. *Environmental technology*. 43(13): 1935-1952.
 38. Ragheb E. Shamsipur M. Jalali F. Sadeghi M. Babajani N. and Mafakheri N. 2021. Magnetic solid-phase extraction using metal-organic framework-based biosorbent followed by ligandless deep-eutectic solvent-ultrasounds-assisted dispersive

