

## Efficiency evaluating of modified fullerene nanofiltration on removal of heavy metals from aqueous media

Leila Mahdavian\*

Department of Chemistry, Doroud Branch, Islamic Azad University, P.O. Box: 133. Doroud. Iran.

Received: 17.07.2019

Final revised: 04.09.2019

Accepted: 12.02.2020

DOI: [10.22055/JRMBS.2020.15566](https://doi.org/10.22055/JRMBS.2020.15566)

### Abstract

The aim of this study has investigated the removal and reduction of heavy metals such as nickel and cadmium by filtration of modified Nano-fullerene ( $C_{60}$ ) with tetrahydrofuran. The optimum conditions have been evaluated for the removal of heavy metal ions by nano-adsorbents, which are pH, adsorbent concentration, adsorbent amount, time and temperature. The results show optimum conditions for both ions are almost the same amount. The adsorption of both ions was investigated with the two-oxidation number by adsorption isotherm models. The results show that the best absorption isotherm for  $Cd^{2+}$  is Dobbin-Raduskvich isotherm and for  $Ni^{2+}$  is Freundlich isotherm. The absorption process for both ions is physical, monolayers and exothermic. The data show that the modified nanofullerene has a high thermal and mechanical resistance and is completely stable, which can be used for more than 20 times with high efficiency of %91 without losing its activity.

**Keywords:** Nanofiltration of fullerene modified, Removal of heavy metal ions, Adsorption isotherm models, Tetrahydrofuran (THF).

---

\*Corresponding Author: Mahdavian@iau-doroud.ac.ir



## بررسی کارایی نانوفیلترهای فولرن اصلاح شده در حذف فلزات سنگین از

### محیط آبی

لیلا مهدویان\*

گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد دورود، دورود، ایران

دریافت: 1398/04/26 ویرایش نهائی: 1398/06/13 پذیرش: 1398/11/23

DOI: [10.22055/JRMBS.2020.15566](https://doi.org/10.22055/JRMBS.2020.15566)

#### چکیده

هدف از این تحقیق استفاده از روش فیلتراسیون توسط نانوفولرن اصلاح شده ( $C_{60}$ ) با تترا هیدرو فوران، جهت حذف و کاهش فلزات سنگین مانند نیکل و کادمیم می‌باشد. شرایط بهینه برای حذف یون فلزات سنگین توسط نانوجاذب‌ها عبارتند از: pH، غلظت جذب شونده، مقدار جاذب، زمان و دما می‌باشد که برای هر دو یون مورد ارزیابی قرار گرفته است، نتایج نشان می‌دهد برای هر دو یون، شرایط بهینه جذب توسط نانوجاذب فوق، تقریباً یکسان به دست آمد. همچنین جذب سطحی هر دو یون با عدد اکسایش دو، توسط مدل‌های ایزوترم جذب بررسی گردید. نتایج نشان می‌دهد که بهترین ایزوترم جذب برای یون کادمیم، ایزوترم دابینین-رادوشکوویچ و برای یون نیکل، ایزوترم فریندلیچ می‌باشد. فرایند جذب برای هر دو یون، فیزیکی و به صورت تک‌لایه و گرمازا است. نتایج کلی نشان می‌دهند که نانوفولرن اصلاح شده دارای مقاومت حرارتی و مکانیکی بالایی است و کاملاً پایدار بوده و می‌تواند بدون کم شدن فعالیت خود بیش از 20 بار با راندمان بالای 91% مورد استفاده قرار گیرد.

**کلیدواژگان:** نانوفیلترهای فولرن اصلاح شده، حذف فلزات سنگین، مدل ایزوترم جذب، تتراهیدروفوران

#### مقدمه

خصوصیات آن شبیه روی است. این عنصر و محلول ترکیبات آن حتی به میزان بسیار کم، سمی هستند و در اندام‌ها و محیط زیست، ذخیره می‌شوند. استنشاق گرد کادمیم به سرعت در دستگاه تنفسی و کلیه‌ها ایجاد مشکلاتی می‌کند که می‌تواند کشنده باشد. خوردن هر مقدار قابل ملاحظه‌ای از کادمیم موجب مسمومیت سریع کبد و کلیه‌ها می‌گردد. ترکیباتی حاوی کادمیم نیز باعث مسمومیت می‌شود [2-3]. نیکل به دو صورت فلزی و محلول در محیط زیست یافت شده که مهمترین ترکیبات آن سولفید، سولفات و اکسید نیکل می‌باشد. بخار سولفید نیکل سرطان‌زا می‌باشد که در موقع استفاده از آن باید دقت لازم را به عمل آورد [4]. یکی از عمده‌ترین کاربردهای نیکل، در صنعت فولاد است. از نیکل

یکی از تهدیدهای جدی برای محیط زیست، ورود آلاینده‌های صنعتی از جمله آلاینده‌های آلی و معدنی به خصوص فلزات سنگین توسط فعالیت‌های صنعتی می‌باشد که پس از ورود به بدن انسان، موجب اختلالات عصبی، پیری زودرس، نارسایی کبدی و کلیوی و سرطان‌زایی می‌شود. فلزات سنگین شامل کادمیم، نیکل، آرسنیک، سرب، جیوه و روی در لیست خطرناک‌ترین یون‌های فلزی قرار دارد که موجب افت رشد در موجودات زنده می‌گردد [1].

کادمیم از معدود عناصری است که هیچگونه نقش ساختاری در بدن انسان ندارد. این عنصر به عنوان محصول فرعی از تصفیه روی به دست می‌آید و بیشتر

\* نویسنده مسئول: [Mahdavian@iau-doroud.ac.ir](mailto:Mahdavian@iau-doroud.ac.ir)

به‌فردش دارای کاربردهای مختلفی است در حالی که کاربرد این مواد در تصفیه آب هنوز گسترش نیافته است. جهت حذف آلاینده‌های آلی از محیط آبی، فولرن استخراج شده از دوده به‌شکل پودر که توسط اتیلن‌دی‌آمین عامل‌دار شده است، مورد ارزیابی قرار گرفته است [16]. در این تحقیق از فولرن اصلاح شده با تتراهیدروفوران جهت حذف یون‌های فلزات سنگین (کادمیم و نیکل) از محیط آبی و همچنین اثر پارامترهای مختلف مانند pH، مقدار جاذب، سرعت هم‌زدن و دما بر فرایند جذب مورد ارزیابی قرار گرفت.

### مواد، وسایل و روش‌های آزمایشگاهی

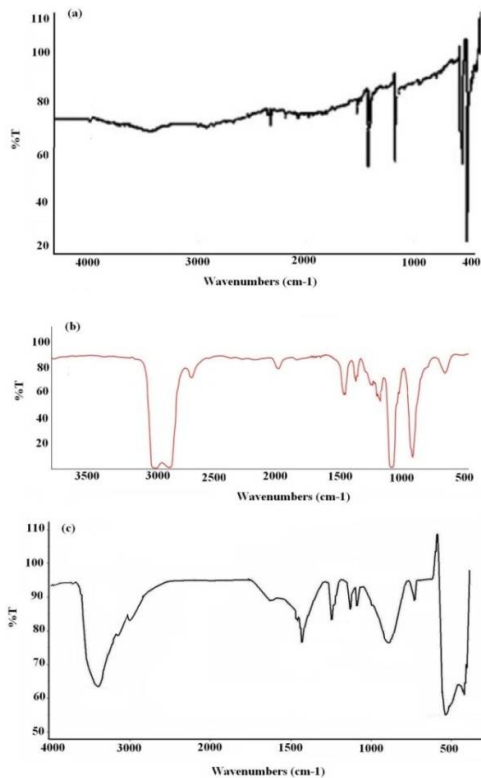
همه مواد شیمیایی مورد نیاز با خلوص تجزیه‌ای بالا از شرکت مرک آلمان تهیه شده‌اند که عبارتند از: تترا هیدرو فوران، اسید کلریدریک، هیدروکسید سدیم، اسید نیتریک، نیترات کادمیم  $Cd(NO_3)_2$  و نیترات نیکل  $Ni(NO_3)_2$ .

برای ارزیابی پارامترها و نتایج آن از دستگاه جذب اتمی مدل PG-990 ساخت کشور انگلستان جهت تعیین غلظت یون کادمیم و نیکل از دستگاه pHmeter metrohm مدل 827 ساخت کشور سوئیس برای اندازه‌گیری و تنظیم pH محلول‌ها، دستگاه تراسونیک bandelin مدل DK203 H ساخت کشور آلمان برای پراکنده کردن نانوفولرن و ترازوی چهار رقم اعشار مدل AND جهت توزین مواد شیمیایی ساخت کشور آلمان. برای تهیه محلول حاوی کادمیم و نیکل از نمک فلزی آنها و برای تنظیم pH محیط از HCl و NaOH استفاده شد. ابتدا یک محلول 1000 ppm از نیترات کادمیم و نیکل به‌عنوان محلول استاندارد تهیه و سپس با اسید نیتریک 50 درصد حجمی به‌حجم رسانده شد. از این محلول و با استفاده از آب دیونیزه، محلول 100 ppm تهیه گردید که در انتها غلظت‌های 2، 4، 6، 8 و 10 ppm برای رسم منحنی کالیبراسیون تهیه شد. نانوفولرن خریداری شده ساخت کشور اسپانیا، با 99/9% خلوص،

به‌عنوان یکی از اجزای سازنده فولاد و سایر محصولات فلزی استفاده می‌شود. حتی از نیکل در جواهرات هم استفاده می‌شود [5]. راه‌های ورود نیکل به بدن انسان از طریق هوا، آشامیدن آب، خوردن غذا و سیگار کشیدن است. ممکن است بر اثر تماس پوست با خاک یا آب آلوده به نیکل، مقداری نیکل وارد بدن انسان شود. مقدار اندک نیکل برای انسان ضروری است اما اگر مقدار آن افزایش یابد، برای سلامت انسان خطرناک است که موجب مبتلا شدن به سرطان ریه، سرطان بینی، سرطان حنجره و سرطان پروستات می‌گردد [6]. حداکثر مجاز یون نیکل در آب آشامیدنی، معادل با 0/07ppm می‌باشد [7]. روش‌های مختلف تصفیه فلزات سنگین عبارتند از: ترسیب شیمیایی [8]، تبادل یونی [9]، گیاه پالایی [10]، اسمز معکوس [11] و جذب سطحی [6،12] است. هرکدام از این روش‌ها دارای مزایا و معایبی می‌باشند، به‌طوری‌که ترسیب شیمیایی علاوه بر هزینه سرمایه‌گذاری پایین، تولید لجن زیاد نموده که هزینه دفع آن بالاست. مزایای روش تبادل یونی، عدم تولید لجن و زمان اندک است اما دارای هزینه سرمایه‌گذاری بالاست. بنابراین جذب سطحی در مقایسه با دیگر روش‌ها با توجه به بازدهی بالا، کنترل آسان و هزینه‌های عملیاتی کمتر می‌تواند یک فرآیند جایگزین مناسب تلقی گردد [13]. فرایند جذب سطحی به جاذبی با ویژگی‌هایی مانند مساحت سطح ویژه بالا، بازدهی زیاد، عمر و مقاومت مکانیکی مناسب نیاز دارد [14]. این مواد جاذب باید به‌آسانی در دسترس بوده و ضمن ارزان بودن به‌سادگی بازیافت شوند.

نانوجاذب‌های کربنی در سال‌های اخیر پیشرفت زیادی در جهت حذف آلاینده‌های آلی و معدنی داشته‌اند. نانوفولرن‌ها دارای ابعاد و اندازه‌ای متفاوت با خواص شیمیایی منحصر به‌فرد بوده که پایدارترین و فراوان‌ترین فولرن‌ها،  $C_{60}$  و  $C_{70}$  هستند. بنابراین بیشتر خواص ذکر شده در مورد نانوفولرن‌ها نیز روی این دو نوع متمرکز شده است [15]. نانوفولرن به‌خاطر ساختار منحصر

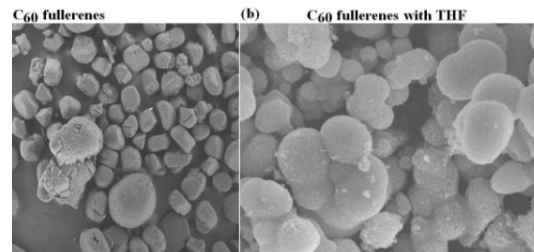
سانتریفوژ کردن به کمک کاغذ صافی، فیلتر و پس از خشک کردن فاز جامد، جهت حذف یون نیکل و کادمیم به کار برده شد که شکل 2 طیف FT-IR نانوفولرن C<sub>60</sub>، تترا هیدرو فوران و نانوفولرن اصلاح شده با تترا هیدرو فوران را نشان می‌دهد.



شکل 2. طیف FT-IR از (a) نانوفولرن C<sub>60</sub>، (b) تترا هیدرو فوران و (c) نانوفولرن C<sub>60</sub> اصلاح شده با تترا هیدرو فوران.

با مقایسه طیف نانوفولرن و نانوفولرن اصلاح شده، ظاهر شدن پیک‌های جدید نشان دهنده ترکیب تترا هیدرو فوران با نانوفولرن فعال شده می‌باشد. ارتعاشات قوی و پهن C-O که در ناحیه (1000-1300 cm<sup>-1</sup>) ظهور می‌یابد، بیان کننده وجود پیوند C-O-C تترا هیدرو فوران بر نانوجاذب اصلاح شده می‌باشد و همچنین جذب‌های با اعداد 2850، 1470، 2952 cm<sup>-1</sup> ظاهر شده که مشخص کننده گروه متیلن هستند. علاوه بر آن پیک‌های قوی و پهن ظاهر شده در ناحیه بالای 3000 cm<sup>-1</sup> بیان کننده فعال شدن سطح نانوفولرن قبل از اتصال با لیگاند می‌باشد.

وزن مولکولی 720/64 گرم، دانستیه 1/72 g.cm<sup>-3</sup>، نقطه ذوب 280°C و نقطه جوش 527°C و شار حرارتی 0/4 W.mK<sup>-1</sup> بود که تصویر SEM نانوفولرن C<sub>60</sub> قبل و بعد از اصلاح شدن توسط تترا هیدرو فوران در شکل 1 قابل رویت است.



شکل 1. تصویر SEM از نانوفولرن C<sub>60</sub> و نانوفولرن اصلاح شده با تترا هیدرو فوران.

### فعال کردن سطح نانوفولرن

برای افزایش فعالیت سطح نانوفولرن، نمونه در محلول‌های اسیدی و یا بازی اصلاح شد. برای این منظور مقدار مشخصی از نانوفولرن به طور جداگانه در مقدار 20 میلی‌لیتر از هر یک از محلول‌های هیدرو کلریدریک اسید غلیظ، نیتریک اسید غلیظ، فسفریک اسید غلیظ، سود 4 نرمال، و محلول هیدرو کلریدریک اسید و نیتریک اسید یک نرمال به نسبت 1:1 قرار گرفت و به مدت یک ساعت در دمای اتاق توسط همزن مغناطیسی مخلوط گردید. پس از گذشت یک ساعت، مخلوط را سانتریفوژ کرده، سپس رسوب یکبار توسط 5 میلی‌لیتر آب دیونیزه شسته شده و در آن تحت خلاء در شرایط محیط خشک می‌گردد.

### اتصال لیگاند تترا هیدرو فوران به سطح فعال شده

#### نانوفولرن

جهت اتصال لیگاند تترا هیدرو فوران به سطح نانوجاذب، مقدار مشخصی از نانوفولرن فعال شده را در مقدار 20 میلی‌لیتر حلال تترا هیدرو فوران ریخته و به مدت 30 دقیقه توسط همزن مغناطیسی هم‌زده شد (یا توسط دستگاه التراسونیک). سپس نمونه پس از

## بررسی و بهینه کردن پارامترهای مؤثر بر جذب

برای تعیین منحنی کالیبراسیون، غلظت‌های متفاوتی از محلول هر دو یون با غلظت‌های 2، 4، 6، 8 و 10 ppm در دمای محیط 303K تهیه و سپس جذب آنها توسط دستگاه جذب اتمی خوانده و منحنی کالیبراسیون رسم شد. مقدار فلز جذب شده (q) به ازای واحد گرم جذب با رابطه زیر تعیین می‌شود [15].

$$q = (C_0 - C_t) \frac{V}{m} \quad 1$$

در این رابطه q مقدار میلی‌گرم یون فلزی جذب شده بر واحد گرم جذب (mg/g)،  $C_0$  و  $C_t$  غلظت اولیه یون فلز و غلظت نهایی یون فلز در زمان t ( $\text{mg.L}^{-1}$ )، V حجم محلول (L) و m جرم جذب استفاده شده (g) می‌باشد. با ترسیم منحنی کالیبراسیون برای نمونه‌های استاندارد و با غلظت‌های مختلف (جذب در برابر غلظت) غلظت نمونه‌های مجهول با اندازه‌گیری جذب آنها و استفاده از نمودار کالیبراسیون قابل محاسبه است. هر چه شیب نمودار کالیبراسیون بیشتر باشد، حساسیت یعنی تغییرات جذب نسبت به غلظت آن بیشتر می‌شود. همچنین با استفاده از رابطه ذیل می‌توان راندمان جذب را محاسبه نمود [16]:

$$\%R = [(C_0 - C_e) / C_e] \times 100 \quad 2$$

در این رابطه  $C_e$  غلظت‌های یون فلزی در تعادل برحسب ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) می‌باشد. منحنی کالیبراسیون در جدول 1 مشاهده می‌گردد.

جدول 1. مقادیر جذب برای غلظت‌های مختلف از محلول نیترات کادمیم و نیکل توسط نانوفولرن اصلاح شده.

C <sub>0</sub> (ppm)		2	4	6	8	10
Absorption	Cd <sup>2+</sup>	0,064	0,119	0,179	0,214	0,269
	Ni <sup>2+</sup>	0,079	0,151	0,212	0,301	0,381

### بررسی اثر pH

جهت پراکنده کردن نانوفولرن، 50 میلی‌لیتر محلول از هر دو یون با غلظت 6ppm را در pHهای متفاوت به

0/1 گرم جذب نانوفولرن اصلاح شده، افزوده و در دمای محیط و به مدت زمان 3 ساعت در دستگاه التراسونیک قرار گرفت و سپس محلول‌ها را سانتریفوژ و از کاغذ صافی گذرانده و نهایتاً جذب آنها توسط دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. نتایج حاصل نشان می‌دهد (جدول 2) که بیشترین درصد حذف یون Cd<sup>2+</sup> با استفاده از جذب نانوفولرن در pH=6 و برای نیکل در pH=5 اتفاق می‌افتد. کاهش در حذف یون‌های فلزی در pHهای پایین به علت وجود غلظت بالای یون‌های H<sup>+</sup> در محلول می‌باشد که با یون‌های فلزی برای مکان‌های جذب در سطح جذب رقابت می‌کند و نیز کاهش جذب در pHهای بالاتر به دلیل تشکیل گروه‌های هیدروکسیل قابل حل می‌باشد. در صورتی که مقدار pH از 6 بالاتر رود، یون‌های فلزی رسوب کرده و حذف یون فلزی از محلول و جداسازی آنها با کاهش راندمان جذب همراه است.

جدول 2. میزان جذب یون کادمیم و نیکل در pHهای مختلف توسط نانوجذب اصلاح شده.

Cd <sup>2+</sup>				Ni <sup>2+</sup>			
pH	%T	C <sub>e</sub> /ppm	%R	pH	%T	C <sub>e</sub> /ppm	%R
2	0,0987	3,31	81,46	2	0,118	3,16	89,99
3	0,0970	3,25	84,10	3	0,109	3,12	92,49
4	0,0961	3,22	86,08	4	0,098	3,10	93,42
5	0,0955	3,20	87,40	5	0,091	3,03	97,75
6	0,0913	3,06	96,37	6	0,095	3,14	90,96
6,5	0,0913	3,06	96,37	6,5	0,095	3,14	90,96
7	0,0979	3,28	82,72	7	0,099	3,25	84,67

### بررسی اثر مقدار نانوجذب

برای بررسی تأثیر مقدار نانوجذب بر حذف یون فلزات سنگین نیکل و کادمیم، 50 میلی‌لیتر محلول نیترات کادمیم (II) با غلظت 6ppm و pH=6 و نیکل با غلظت 6ppm و pH=5 را به مقدارهای متفاوت از جذب نانوفولرن اصلاح شده برحسب گرم افزوده و مطابق مراحل قبل میزان جذب یون‌ها باقی مانده در محیط توسط دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. از نتایج به دست آمده، مشاهده می‌شود که بیشترین درصد حذف

از مکان‌های فعال سطحی جدا شده، که نشان دهنده گرماگیر بودن فرایند جذب می‌باشد.

جدول 4. نتایج محاسبات مربوط به جذب یون کادمیم و نیکل در دماهای مختلف توسط نانوفولرن اصلاح شده.

Cd <sup>2+</sup>				Ni <sup>2+</sup>			
T(K)	%T	Ce/ppm	%R	T(K)	%T	Ce/ppm	%R
303	0,0913	3,06	96,37	303	0,135	3,061	96,01
313	0,0982	3,29	82,37	313	0,123	3,210	86,93
323	0,1002	3,36	78,40	323	0,139	3,101	93,49
333	0,1029	3,45	73,75	333	0,141	3,302	81,71
343	0,1101	3,69	62,75	343	0,142	3,417	75,59

### بررسی اثر زمان

برای ارزیابی تأثیر زمان تماس مابین جاذب و جذب شونده، 50 میلی‌لیتر محلول نیترات کادمیم با pH=6 و نیترات نیکل با pH=5 هر دو با غلظت 6 ppm را به 0,1 گرم از جاذب نانوفولرن اصلاح شده افزوده و در دمای 303 کلوین و در زمان‌های متفاوت در دستگاه التراسونیک قرار گرفت و سپس محلول‌ها را سانتریفیوژ و از کاغذ صافی گذرانده و نهایتاً جذب آنها توسط دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد (جدول 5).

جدول 5. تأثیر زمان ماندگاری نانوجاذب برای جذب یون کادمیم و نیکل.

Cd <sup>2+</sup>				Ni <sup>2+</sup>			
Time min	%T	Ce/ppm	%R	Time min	%T	Ce/ppm	%R
10	0,1080	3,62	65,83	10	0,163	3,69	62,51
20	0,1047	3,51	70,85	20	0,159	3,43	60,59
30	0,0981	3,29	82,43	30	0,144	3,32	80,83
40	0,0937	3,14	90,98	40	0,139	3,29	82,26
60	0,0931	3,12	92,06	60	0,131	3,11	91,38
90	0,0908	3,04	97,04	90	0,129	3,08	94,93
120	0,0928	3,11	92,68	120	0,132	3,04	97,37
180	0,0931	3,12	92,35	180	0,135	3,15	90,48

نتایج جدول 5 نشان می‌دهد که بیشترین درصد حذف یون کادمیم دو ظرفیتی توسط جاذب نانوفولرن اصلاح شده در مدت زمان 90 دقیقه و برای یون نیکل در زمان 120 دقیقه صورت گرفته است. هرچه زمان تماس و جرم جاذب کمتری در فرایند جذب استفاده شود، این فرایند می‌تواند از نظر صنعتی کاربردی‌تر باشد. در این مطالعه،

یون کادمیم دو ظرفیتی با مقدار 0,2 گرم و برای نیکل 0,1 گرم از جاذب نانوفولرن اصلاح شده، رخ داده که در جدول 3 قابل مشاهده است. با توجه به نزدیک بودن راندمان جذب برای مقادیر 0,1 با 0,2 گرم جاذب و بحث مقرون به صرفه بودن روش، مقدار بهینه نانوجاذب اصلاح شده برای هر دو یون 0,1 گرم در نظر گرفته شد. با افزایش مقدار جاذب، میزان جذب یون فلزی در واحد جرم جاذب کاهش می‌یابد زیرا مقدار یون‌های فلزی موجود در سیستم ثابت است، استفاده از مقدار بیشتر جاذب، میزان جذب کمتری را در واحد جرم جاذب ایجاد می‌کند.

جدول 3. راندمان جذب یون کادمیم و نیکل با مقدارهای متفاوت از جاذب نانوفولرن اصلاح شده.

Cd <sup>2+</sup>				Ni <sup>2+</sup>			
m/g	%T	Ce/ppm	%R	m/g	%T	Ce/ppm	%R
0,02	0,1063	3,63	65,42	0,02	0,121	3,47	72,91
0,05	0,1065	3,57	68,05	0,05	0,111	3,24	85,19
0,1	0,0913	3,06	96,37	0,1	0,090	3,02	98,68
0,2	0,0908	3,04	97,04	0,2	0,090	3,02	98,68
0,3	0,0908	3,04	97,04	0,3	0,090	3,02	98,68

### بررسی اثر دما

جهت بررسی اثر دما، 50 میلی‌لیتر محلول نیترات-کادمیم (II) با غلظت 6 ppm و pH=6 و برای یون نیکل pH=5 را به 0,1 گرم از جاذب نانوفولرن اصلاح شده افزوده و در دماهای متفاوت پس از مجاورت با یون کادمیم و نیکل، جذب مقدار یون باقی مانده در محیط اندازه‌گیری گردید که نتایج به دست آمده نشان می‌دهد (جدول 4) بیشترین درصد حذف یون کادمیم و نیکل دو ظرفیتی توسط جاذب نانوفولرن اصلاح شده در دمای 303K اتفاق افتاده است.

مطابق جدول 4، درصد جذب با افزایش دما کاهش می‌یابد که می‌تواند دلالت بر ماهیت فیزیکی جذب سطحی داشته باشد در حقیقت افزایش دما باعث افزایش آنتروپی و سست شدن پیوند میان گونه‌های جذب شونده و جاذب می‌گردد. بنابراین یون‌های جذب شده

در شرایط بهینه: pH 6 و 5، دما 303 کلوین در برابر 0/1 گرم جاذب قرار گرفت و میزان جذب آن توسط دستگاه جذب اتمی اندازه گیری شد.

جهت تحلیل و ارزیابی ایزوترم‌های جذب جاذب‌ها از مدل‌های لانگمیر [17]، فرنلچ (که برای جذب روی سطح ناهمگن معتبر است) [18]، تمکین (به برهم کنش جاذب و جذب شونده مرتبط است و تابع دمای محیط است) [19،20] و دابینین-رادشکوچ که به طور کلی به مکانیسم جذب با یک تابع توزیع گوسی بر روی سطوح ناهمگن بیان می‌شود (و بیشتر برای حل شونده‌های بسیار فعال با غلظت‌های متوسط سازگار است) [21]، [22] استفاده گردید. برای جذب تک لایه‌ای روی سطوح با تعداد محدودی از موقعیت‌های جذب یکسان، به کار می‌رود. تمامی روابط این مدل‌ها در جدول 7 قابل رؤیت

است که در روابط فوق نمادهای  $q$  میزان یون جذب شده توسط جاذب ( $\text{mg.g}^{-1}$ )،  $C_0$ ،  $C$ ، غلظت باقیمانده و اولیه فلز در محلول ( $\text{mg.L}^{-1}$ )،  $K_L$  ثابت تعادل لانگمیر وابسته به انرژی جذب ( $\text{L.mg}^{-1}$ )،  $q_m$  میزان یون فلز مورد نیاز برای تشکیل یک لایه ( $\text{mg.g}^{-1}$ )،  $K$  ثابت ایزوترم فرنلچ که نشان دهنده قدرت جذب ( $\text{mg.g}^{-1}$ )،  $n$  ثابت تعادل فرنلچ که نشان دهنده انرژی پیوندی یون فلز و جاذب،  $b_T$  ثابت ایزوترم تمکین،  $A_T$  ثابت پیوند تعادل ایزوترم تمکین ( $\text{L.g}^{-1}$ )،  $R$  ثابت عمومی گازها،  $T$  دمای جذب،  $q_s$  میزان اشباع یون جذب شده و  $K_{ad}$  ثابت ایزوترم دابینین-رادشکوچ ( $\text{mol}^2.\text{kJ}$ )<sup>2</sup> که متوسط انرژی آزاد  $E$  برای واجذب مولکول‌های جذب شده ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )  $E = \left[ \frac{1}{\sqrt{2B_{DR}}} \right]$  و  $B_{DR}$  ثابت هم‌دمای ایزوترم دابینین-رادشکوچ است، تشریح می‌گردد. یکی از پارامترهای مهم در مدل ایزوترم لانگمیر، پارامتر  $R_L$  می‌باشد، که اگر مقدار  $R_L$  بزرگتر از یک باشد فرایند جذب غیرمطلوب و اگر بین یک و صفر باشد فرایند جذب به صورت مطلوب رخ داده است [23]. چهار احتمال برای مقدار  $R_L$  وجود دارد.

زمان 60 دقیقه برای هر دو یون جذبی بالاتر از 90% را نشان می‌دهد که بیان کننده توانایی بالای جاذب در حذف یون‌های کادمیم و نیکل از محیط آبی می‌باشد.

### بررسی اثر غلظت

به منظور بررسی اثر غلظت جذب شونده، 50 میلی‌لیتر محلول نیترات کادمیم با pH=6 و نیترات نیکل با pH=5 هر دو یون با غلظت‌های 2، 4، 6، 8 و 10 ppm را به 0/1 گرم از جاذب نانوفولرن اصلاح شده افزوده و در دمای 303 کلوین و به مدت زمان 90 و 120 دقیقه پس از مجاورت نانوجاذب با یون کادمیم و نیکل، پس از جداسازی، مقدار جذب یون‌های باقی مانده توسط دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری گردید.

جدول 6. راندمان جذب یون کادمیم و نیکل در غلظت‌های مختلف.

$\text{Cd}^{2+}$				
$C_0/\text{ppm}$	%T	$C_e/\text{ppm}$	$q_e/\text{mg.g}^{-1}$	%R
2	0,0463	1,116	0,474	79,25
4	0,0958	2,140	0,758	86,91
6	0,1328	3,041	1,071	97,04
8	0,1159	4,214	1,076	89,83
10	0,1534	5,292	1,112	88,97
$\text{Ni}^{2+}$				
2	0,0492	1,32	0,340	51,51
4	0,0974	2,35	0,825	70,21
6	0,1321	3,04	1,480	97,36
8	0,1781	4,25	1,875	88,23
10	0,2021	5,64	2,180	77,30

نتایج به دست آمده در جدول 6 نشان می‌دهد که با افزایش غلظت، درصد جذب کاهش می‌یابد، زیرا با افزایش غلظت یون‌های فلزی به دلیل اشغال شدن سریع مکان‌های جذبی (زیاد شدن بارگذاری سطحی) ناشی از غلظت زیاد، نفوذ یون فلزی به داخل منافذ جاذب کاهش یافته و در نتیجه راندمان جذب کاهش می‌یابد.

### مدل‌های جذب

برای ارزیابی ایزوترم‌های جذب یون کادمیم و نیکل بر روی نانوفولرن، غلظت‌های متفاوت از این یون‌ها را

معادله هم‌دمای فرندلیچ هیچ‌گونه پیش‌بینی در مورد اشباع شدن سطح جاذب با ماده جاذب شونده ارائه نمی‌دهد. بنابراین با این هم‌دمای جاذب، ایجاد یک پوشش سطحی نامحدود و جاذب چند لایه‌ای بر سطح قابل پیش‌بینی است [24].

i: برای جذب سطحی مطلوب  $0 < R_L < 1$ ; ii: برای جذب سطحی نامطلوب  $R_L > 1$ ; iii: برای جذب سطحی خطی  $R_L = 1$ ; iv: برای جذب سطحی برگشت ناپذیر  $R_L = 0$ .

جدول 7. معادلات ایزوترم به‌کار رفته در بررسی جذب یون کادمیم و نیکل توسط نانوفولرن اصلاح شده.

مدل	رابطه اصلی	رابطه خطی	
		Cd <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
لانگمیر	$q = \frac{(q_m \cdot K_L \cdot C)}{(1 + K_L \cdot C)}$ $R_L = \frac{1}{1 + C_0 K_L}$	$q_m = 1,261 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$q_m = 3,704 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$
		$K_L = 1,552 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$	$K_L = 0,442 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$
فرندلیچ	$q = KC^n$	$n = 2,624$	$n = 1,812$
		$K = 0,676 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$	$K = 1,104 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
تمکین	$q = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C)$	$b_T = 0,391 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$	$b_T = 0,806 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$
		$A_T = 4,705 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1}$	$A_T = 4,454 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1}$
ایزوترم دابینین-رادشکوچ	$q = q_s \exp(-K_{ad} \varepsilon^2)$ $\varepsilon = RT \ln \left[ 1 + \frac{1}{C} \right]$ $E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}}$	$\beta = 4 \cdot 10 \text{ mol}^2 \cdot \text{kJ}^{-2}$	$\beta = 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol}^2 \cdot \text{kJ}^{-2}$
		$q_m = 1,149 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$q_m = 2,216 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$
		$E = 2,239 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$E = 1,581 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
		$R^2 = 0,989$	$R^2 = 0,897$

اگر انرژی جذب کمتر از  $8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  باشد، جذب را می‌توان از نوع فیزیکی دانست. در صورتی که انرژی جذب بین  $8$  تا  $16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  باشد، نوع جذب را می‌توان به‌وسیله ساز و کار تعویض یونی در نظر گرفت و اگر انرژی جذب بیشتر از  $16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  باشد، ساز و کار جذب یک ساز و کار شیمیایی قوی‌تر از تعویض یونی می‌باشد [25].

#### عملکرد و پایداری نانوفولرن اصلاح شده

یکی از عوامل بسیار مهم در فرایند جذب و فیلتراسیون، پایداری و استفاده مجدد نانوجاذب به‌کار رفته در محیط تجربی می‌باشد که موجب کاهش هزینه‌ها می‌گردد.

هم‌دمای تمکین نوعی هم‌دمای جذب سطحی است که اغلب برای جذب سطحی روی سطوح جامد به‌کار برده می‌شود. در واقع این نوع هم‌دمایی از تئوری نیروی الکترواستاتیک بین مولکولی مشتق شده است. هم‌دمای جذب سطحی دوبینین-رادشکوچ عمده‌تاً برای توصیف رفتار جذب فلزات سنگین بر سطح جاذب‌های طبیعی مورد استفاده قرار می‌گیرد.  $E$  پتانسیل جذب سطحی به دما بستگی دارد ولی باید توجه داشت که تغییر در طبیعت ماده جذب شونده و ماده جاذب نیز باعث تغییر در آن می‌شود. اندازه‌گیری این انرژی، با توجه به این نوع تک‌دمای جذب می‌توان شاخص مناسبی برای تعیین نوع جذب به‌دست آورد. به‌طوری‌که



جدول 9. مقایسه جذب یون کادمیم و نیکل توسط نانوفولرن اصلاح شده با جاذب‌های دیگر.

مرج ع	%R	pH	زمان	مقدار	یون	نمونه
		ب	تماس	جاذب	مورد	جاذب
		هی	(دقیق	ب	مطال	
		نه	ه)	(g.L)	عه	
				( <sup>1</sup> )		
[26]	71,1 93	5	60	0,5	Ni <sup>2+</sup> Cd <sup>2+</sup>	نانوکامپوزی ت پلی وینیل الکل/ نانوزئولیت
[27]	9,36 2	4	60	11	Cd <sup>2+</sup>	خاکستر برگ درخت نخل
[28]	9,91 0	6	60	0,5	Cd <sup>2+</sup>	نانوذرات اکسید آهن/ گرانول پوست پرتقال
[29]	9,26 4	6	30	0,4	Cd <sup>2+</sup>	نانوکامپوزی ت نیکل فریت/ اکسید تیتانیم
[30]	96 93 96	6 7 6	30	0,2	Cr <sup>3+</sup> Ni <sup>2+</sup> Cd <sup>2+</sup>	کیتوسان- دندریمر
[31]	4,05 3 3,73 4 5,81 2	11	1440	0,8	Ni <sup>2+</sup> Cr <sup>3+</sup> Cd <sup>2+</sup>	بیوسوفکتنت رامنولیبید
	مطال عه حا ضر	9,68 8 9,04 7	5 6	120 90	0,1 Ni <sup>2+</sup> Cd <sup>2+</sup>	نانوفولرن اصلاح شده با تتراهیدروف وران

حذف یون کادمیم و نیکل توسط جاذب‌های دیگر جهت مقایسه با نانوفولرن اصلاح شده در جدول 9 قابل مشاهده است.

نانوفولرن اصلاح شده پس از هر بار استفاده برای جذب هر دو یون، در محیط اسیدی رقیق (HCl 0.5M) به مدت 5 ساعت قرار گرفت و با افزایش دما تا 363 K، آلاینده‌های جذب شده از نانوفیلتر جدا شد. سپس محلول سانتریفوژ گردید و رسوب حاصل پس از چند بار شستشو با آب جوش و جداسازی از آن، به مدت شش ساعت در آون بادمای 40°C خشک و مجدد مورد استفاده قرار گرفت. جدول 8 کارایی دفعات استفاده از نانوجاذب به کار رفته شده در شرایط بهینه را برای هر دو یون نشان می‌دهد.

جدول 8. راندمان جذب Cd<sup>2+</sup> و Ni<sup>2+</sup> در استفاده مجدد از نانوفولرن اصلاح شده.

تعداد سیکل	%R	
	Cd <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
1	97,04	97,37
3	97,01	97,37
5	95,98	97,03
7	95,04	96,69
9	94,47	96,12
11	94,00	95,53
13	93,56	94,82
15	93,58	94,26
20	91,21	92,79

کاهش درصد جذب با افزایش سیکل می‌تواند دلایل مختلفی داشته باشد برای مثال: تغییر شکل هندسی نانوفولرن، مسدود شدن سایت‌های فعال توسط یون‌های جدا نشده و ... را بیان نمود.

### مقایسه جذب یون کادمیم و نیکل با استفاده

### از نانوفولرن اصلاح شده با دیگر مواد جاذب

مقایسه حداکثر جذب یون کادمیم و نیکل با استفاده از نانوفولرن اصلاح شده نشان می‌دهد که اثر حذف یون کادمیم و نیکل با نانوفولرن اصلاح شده به دلیل ظرفیت جذب بالاتر نسبت به دیگر جاذب‌ها (جدول 9) بهتر می‌باشد.

[3] M.S.M. Li, F.P. Filice, J.D. Henderson, Z. Ding. Probing Cd<sup>2+</sup>-Stressed Live Cell Membrane Permeability with Various Redox Mediators in Scanning Electrochemical Microscopy, *Journal of Physical Chemistry C* **120(11)** (2016) 6094-6103.

<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b00453>

[4] X. Guo, S. Tang, Y. Song, J. Nan. Adsorptive removal of Ni<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> from wastewater using a green longan hull adsorbent, *Adsorption Science & Technology* **36(1-2)** (2018) 762-773.

<https://doi.org/10.1177/0263617417722254>

[5] C. Sarka, J. KumarBasu, A.N. Samanta. Removal of Ni<sup>2+</sup> ion from waste water by Geopolymeric Adsorbent derived from LD Slag, *Journal of Water Process Engineering* **17** (2017) 237-244.

<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.04.012>

[6] A. Hosseini-Abari, B.G. Kim, S.H. Lee, G. Emtiazi, W. Kim, J.H. Kim. Surface display of bacterial tyrosinase on spores of *Bacillus subtilis* using CotE as an anchor protein. *Journal of Basic Microbiology* **56(12)** (2016) 1331-1333.

DOI: [10.1002/jobm.201600203](https://doi.org/10.1002/jobm.201600203)

[7] ISIRI-1053(Institute of Standards and Industrial Research of Iran). *Drinking water Physical and chemical specifications*.(1376).ICS:13.060.020.

[8] B.H. Devmunde, A.V. Raut, S.D. Birajdar, S.J. Shukla, D.R. Shengule, K.M. Jadhav. Structural, Electrical, Dielectric, and Magnetic Properties of Cd<sup>2+</sup> Substituted Nickel Ferrite Nanoparticles, *Journal of Nanoparticle* **2016** (2016) Article ID 4709687, 1-8.

<https://doi.org/10.1155/2016/4709687>

[9] M.Wang, Z. Wang, X. Zhou, S. Li. Efficient Removal of Heavy Metal Ions in Wastewater by Using a Novel Alginate-EDTA Hybrid Aerogel. *Applied Science* **9(547)** 2019 1-14.

<https://doi.org/10.3390/app9030547>

[10] R. Valizadeh, L. Mahdavian. Phytoremediation and absorption isotherms of heavy metal ions by *Convolvulus tricolor* (CTC), *International Journal of Phytoremediation* **18(4)** (2016) 329-36.

DOI: [10.1080/15226514.2015.1094449](https://doi.org/10.1080/15226514.2015.1094449)

[11] S. Keykhosravi, I. B. Rietveld, D. Couto, J.L. Tamarit, M. Barrio, R. Céolin, F. Moussa. [60] Fullerene for Medicinal Purposes, A Purity Criterion towards Regulatory Considerations. *Materials* **12(2571)** (2019) 1-16.

DOI: [10.3390/ma12162571](https://doi.org/10.3390/ma12162571)

[12] P. Tan, J. Wen, V. Hu, X.Tan. Adsorption of Cu<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> from aqueous solution by novel electrospun poly(vinyl alcohol)/graphene oxide nanofibers, *RSC Advances* **6** (2016) 79641-79650.

<https://doi.org/10.1039/C6RA18052C>

## نتیجه‌گیری

جذب سطحی یون کادمیم و نیکل توسط نانوفولرن با تتراهیدروفوران در شرایط بهینه 0/1 گرم جاذب، غلظت یون کادمیم 6 ppm، مدت زمان 90 دقیقه و pH=6 برای کادمیم و 120 دقیقه و pH=5 برای نیکل و دمای 303 K بیشترین درصد حذف یون‌ها را نشان می‌دهد که معادل 97/04% و 98/68% می‌باشد. هم‌دماهای جذب سطحی یون کادمیم (II) توسط نانوفولرن، برتری مدل دابینین-رادوشکویچ را با داشتن ماکزیمم رگرسیون ( $R^2=0/989$ )، نسبت به سایر مدل‌ها نشان می‌دهد و برای یون نیکل مدل فریندلیچ با ( $R^2=0/998$ ) به‌دست آمده است. ماکزیمم ظرفیت جذب با استفاده از مدل لانگمیر برابر با  $1/261 \text{ mg.g}^{-1}$  برای یون کادمیم و برای یون نیکل برابر با  $3/704 \text{ mg.g}^{-1}$  به‌دست آمده و مقادیر فاکتور جداسازی در غلظت‌های متفاوت اولیه، مطلوب بودن فرایند را نشان داد. با توجه به مقدار انرژی پتانسیل به‌دست آمده از مدل دابینین-رادوشکویچ، جذب هر دو یون بر روی نانوفولرن C<sub>60</sub> اصلاح شده، فیزیکی می‌باشد که می‌توان با استفاده از افزایش دما، یون جذب شده را پس از تصفیه پساب، جدا نمود و نانوجاذب را بازیافت و مجدد به پروسه حذف آلاینده از پساب برگرداند، داده‌های جدول 5 نشان می‌دهد با افزایش دما، راندمان حذف آلاینده کاهش می‌یابد که مصدق بر این مطلب است.

## مرجع‌ها

[1] V.N. Thekkudan, V. K. Vaidyanathan, S. K. Ponnusamy, C. Charles, S. Sundar, D. Vishnu, S. Anbalagan, V. K. Vaithyanathan. S. Subramanian. Review on Nano Adsorbents: A Solution For Heavy Metal Removal From Waste Water. *IET Nanobiotechnology* **11 3** (2016) 1-12. DOI:10.1049/iet-nbt.2015.0114

[2] S. Ahmadzadeh, I. Kazeminezhad. Effect of pH on the removal of copper ions from aqueous solutions using iron oxide nanoparticles and iron oxide/hydroxyapatite nanocomposites. *Journal of Research on Many-body Systems* **3 5** (2014) 41-49.

[http://jrmb.scu.ac.ir/article\\_10715.html](http://jrmb.scu.ac.ir/article_10715.html)

- materials, *Chemical Engineering Journal* **148** (2009) 354-364  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.09.009>
- [25] R. Sakurovs, S. Day, S. Weir, G. Duffy. Application of a modified Dubinin–Radushkevich equation to adsorption of gases by coals under supercritical conditions, *Energy Fuels* **2(2)** (2007) 992-997.  
DOI: [10.1021/ef0600614](https://doi.org/10.1021/ef0600614)
- [26] L. Roshanfekar Rad, A. Momeni, B. Farshi Ghazani, M. Irani, M. Mahmoudi, B. Noghreh. Removal of Ni<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions using electrospun PVA/zeolite nanofibrous adsorbent, *Chemical Engineering Journal* **256** (2014) 119-127.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.066>
- [27] M. Amini, M. A. Ziaei Madbouni, A. Sharifi. Investigating the Potential of Cadmium Ions Removal from Aqueous Solutions using Date-palm Leaf Ash. *J. Env. Sci. Tech* **20(4)** (2019) 153-163.  
DOI: [10.22034/jest.2019.13708](https://doi.org/10.22034/jest.2019.13708)
- [28] M. Abedi, M. Hossien Salmani, Z. Reisi. Cadmium Removal from Aqueous Solutions by Magnetic Iron Oxide Bio Adsorbents. *Journal of Applied Chemistry* **8(28)** (2014) 91-102.  
DOI: [10.22075/chem.2017.654](https://doi.org/10.22075/chem.2017.654)
- [29] H. Shekari, M.H. Sayadi, M.R. Rezaei, A. Alahresani. An Investigation of Cadmium Removal by Nickel Ferrite-Titanium Oxide Nanocomposite from Aqueous Solutions. *JRUMS* **16 (8)** (2017) 703-714.  
<http://journal.rums.ac.ir/article-1-3876-fa.htm>
- [30] M.R. Fathi, D. Almaseifar. Simultaneous removal of Cd(II), Ni(II), and Cr(III) ions from industrial wastewater by chitosan- dendrimer composite using ICP-OES. *Journal of Applied Chemistry* **12 (43)** (2017) 151-170.  
DOI: [10.22075/chem.2017.2368](https://doi.org/10.22075/chem.2017.2368)
- [31] N. Kholghi, H. Amani, S. Malek Mahmoudi, A.R. Amiri. The removal of heavy metals (Ni, Cr, Cd) from soil contamination with crude oil using rhamnolipid biosurfactant. *Journal of Microbial World* **12 (1)** (2019) 62-72.  
<http://creativecommons.org/licenses/bync/4.0/>
- [13] L. Mahdavian. A study of B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> nanocage as potential sensor for detection and reduction of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzodioxin, *Russian Journal of Applied Chemistry* **89(9)** (2016) 1528-1535. DOI: [10.1134/S1070427216090226](https://doi.org/10.1134/S1070427216090226)
- [14] D. Zhao, J. Ning, S. Li, M. Zuo. Synthesis and Thermoelectric Properties of C<sub>60</sub>/Cu<sub>2</sub>GeSe<sub>3</sub> Composites, *Journal of Nanomaterials* **2016** (2016) Article ID 5923975, 1-7.  
DOI: [10.1155/2016/5923975](https://doi.org/10.1155/2016/5923975)
- [15] A. Husen, K.S. Siddiqi. Carbon and fullerene nanomaterials in plant system, *Journal of Nanobiotechnology* **12:16** (2016) 2-10.  
<https://doi.org/10.1186/1477-3155-12-16>
- [16] A. Almasi Nahnaji, L. Mahdavian. The removal of chromium (VI) by Nanocomposites Chitosan-tragacanth solution from aqueous solution, *Environmental Health Engineering* **3(2)** (2016) 129-142.  
DOI: [10.18869/acadpub.jeh.3.2.129](https://doi.org/10.18869/acadpub.jeh.3.2.129)
- [17] I. Langmuir. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *Journal of the American Chemical Society* **38** (1916) 2221-2295.
- [18] H.M.F. Freundlich. Über die Adsorption in Lösungen. *Zeitschrift für physikalische Chemie* **57** (1906) 385-470.
- [19] M.I. Tempkin, V. Pyzhev. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst, *Acta physicochimica USSR* **12** (1940) 327-356.
- [20] C. Aharoni, M. Ungarish. Kinetics of activated chemisorption. Part 2-Theoretical models, *Journal Chemical Society Faraday Transactions* **73** (1977) 456-464.
- [21] A. Gunay, E. Arslankaya, I. Tosun. Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetics, *Journal of Hazardous Materials* **146** (2007) 362-371.  
DOI: [10.1016/j.jhazmat.2006.12.034](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.034)
- [22] A. Dabrowski. Adsorption — from theory to practice, *Advanced Colloid Interface Science* **93 (1-3)** (2001) 135-224.  
[https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8)
- [23] A.O. Dada, A.P. Olalekan, A.M. Olatunya, O. Dada Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn<sup>2+</sup> onto phosphoric acid modified rice husk, *IOSR Journal of Applied Chemistry* **3** (2012) 38-45.  
DOI: [10.9790/5736-0313845](https://doi.org/10.9790/5736-0313845)
- [24] V. Vimonses, S. Lei, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint. Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay