

Investigating Lead Adsorption Behavior in the Presence of Carbon Dot (Kinetic, Isotherm and Thermodynamics)

Introduction

The rapid growth of technology, industry, and the rapid development of cities has led to an increase in heavy metal pollution in freshwater sources and greywater in the world. The use of different adsorbents in order to remove some heavy metals from aquatic environments is a topic that has been addressed many times in different studies. However, the use of inexpensive adsorbents with high adsorption capacity and high efficiency is the priority of many researchers especially when they are discussing the removal of heavy metals from the aquatic environment. Nanomaterials by having exceptional properties such as high efficiency of adsorption, high specific surface area, and fast adsorption can be used to remove metal pollutants from aquatic environments. Carbon dot (CD), among various nanomaterials (carbon-based nanomaterials (CNM), including carbon nanotubes (CNTs), graphene) are suitable adsorbents for heavy metals removal due to their specific surface area and many binding sites. Carbon dots are dimensionless nanoparticles categorized as carbon nanomaterials with >10 nm in size. CDs have several characteristics such as eco-friendly, easy to synthesize, high biocompatibility, high stability and quenchable (on/off) emission with excitation wavelength that can be functionalized based on their desired applications with a high carbon content (up to 99.9%) These attributes of CDs have made them a motivating substance to a wide range of investigators. In this study, the influence of the fungal carbon dots on the adsorption capacity and kinetics, isotherms, and thermodynamics of lead was investigated.

Materials and Methods

Alternaria alternata provided by the Department of plant protection at Ferdowsi university of Mashhad. It was re-cultured and fungal exopolysaccharide was extracted and then it was converted into carbon dot using the hydrothermal method. Fungal exopolysaccharide autoclaved in a Teflon container at a temperature of 200 °C. Lead adsorption of synthesized fungal carbon dots was investigated. Lead adsorption tests by fungal carbon dots were performed in laboratory conditions. Lead concentrations (100, 200, 300, 400, 500, 750 and 1000 mg/L), contact time (5, 10, 15, 20, 25, 30 and 60 minutes), pH (2, 4, 6, 7, 8, 9, 10 and 11), amount of carbon dots (nanosorbent) (50, 100, 200, 300, 400, 500, 750 and 1000 mg), ionic strength of the solution (0.1, 0.01 and 0.001 M potassium chloride) and solution temperature (25, 30, 35, 40 and 45 °C) was considered for kinetic tests. The data obtained from the kinetic tests were fitted using non-linear regression analysis using Statistica 7.0 software with the kinetic models of intraparticle diffusion, Lagergren (pseudo-first order) and pseudo-second-order. Thermodynamic results were calculated from the data of lead adsorption isotherms at temperatures of 25, 35 and 45 °C. Thermodynamic parameters to analyze the effect of temperature on metal adsorption, such as free energy change, enthalpy change and entropy change, were estimated using thermodynamic equations.

Results and Discussion

The initial lead concentration had a great effect on the adsorption rate it by carbon dot, and the highest and lowest percentage of lead adsorption with values of 90.65 and 44.2% were observed in two concentrations of 300 and 1000 mg/liter of lead, respectively. With the increase of pH up to 8, the amount of lead adsorption by fungal carbon dot increased significantly, however, with the increase of pH, the trend was reversed and the amount of adsorption decreased. The results showed that of lead adsorption by carbon dot increased with the decrease of potassium chloride molarity. By increasing the amount of carbon dot in the solution, the amount of lead adsorption increased, and the highest adsorption was observed at the concentration of 300 mg/liter of carbon dot. The results of the experiment also showed that with the increase in temperature, the adsorption rate increased at first and then decreased. Based on these results, with the increase in contact time of the adsorbent with lead, the amount of adsorption by carbon dot increased, with the maximum adsorption observed in 25 minutes and this time was considered as the equilibrium time. As shown in the results, the pseudo-second-order model shows the kinetics of Pb adsorption better than the two pseudo-first-order models and intraparticle diffusion. In this model, R^2 values are between 0.9989 and 0.9994, and Q_e is almost equal to the equilibrium value. According to these results, the values of ΔG° decrease with the increase in temperature, which means that the adsorption of lead increases with the increase in temperature, which shows that the adsorption process is more favorable with the increase in temperature, or in other words, it is a spontaneous reaction. Also, the

positivity of the reaction enthalpy value (ΔH°) shows the endothermic nature of the adsorption process. The positivity of the entropy value (ΔS°) indicates the increase of disorder of the system between the adsorbent material and the solution during the process of lead adsorption by the carbon dot.

Conclusions

In total, the results showed that the carbon dot is a very good adsorbent for removing lead from the water environment. In the experimental condition when the initial concentration of lead was 300 mg/L, temperature was 25 °C, adsorbent concentration was 0.3 g/L, reaction time was 25 minutes, and pH 8, the amount of lead adsorption increased significantly. It seems that fungal carbon dot is a safe and relatively cheap adsorbent and suitable for removing lead metal from the solution environment.

Keywords: Exopolysaccharide, Heavy metal, Nano-adsorbent, Surface adsorption

مجله علمی دانشیار

بررسی رفتار جذب سرب در حضور کربن دات: سینتیک، هم‌دما و ترمودینامیک

جلال صادقی^۱، امیر لکزیان^۲، اکرم حلاج نیا^۳، مینا علیخانی مقدم^۴

چکیده

استفاده از جاذب‌های مختلف به منظور حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی موضوعی است که به فراوانی در مطالعات مختلف به آن پرداخته شده است. با این وجود همچنان استفاده از جاذب‌های ارزان با قابلیت جذب بالا؛ از جمله موضوعاتی است که در بحث حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی مطرح می‌باشد. در این مطالعه به بررسی تاثیر کربن دات قارچی بر سینتیک، هم‌دما و ترمودینامیک جذب سرب پرداخته شد. بدین صورت که پس از کشت قارچ *Alternaria alternata* آگزوپلی ساکارید این قارچ استخراج و با استفاده از روش هیدروترمال و به کمک اتوکلاو با پوشش تفلون در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت به کربن دات تبدیل شد. در ادامه جذب سینتیک، هم‌دما و ترمودینامیک جذب سرب توسط این نانو جاذب بررسی شد. در این آزمایش ۷ سطح غلظت سرب (۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰، ۷۵۰ و ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر)، ۷ زمان تماس (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۶۰ دقیقه)، ۸ سطح pH (۲، ۴، ۶، ۷، ۸، ۹، ۱۰ و ۱۱)، ۸ غلظت نانو جاذب (۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰، ۷۵۰ و ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر)، ۳ قدرت یونی محلول (۱/۱، ۱/۰۱ و ۰/۰۰۱ مولار کلرید پتاسیم) و ۵ نوع دمای محلول (۲۵، ۳۰، ۳۵، ۴۰ و ۴۵ درجه سلسیوس) بررسی شد. نتایج نشان داد که حداکثر میزان جذب سرب توسط این جاذب ۱۳/۵۹ میلی‌گرم بر گرم بود. از میان مدل‌های سینتیک جذب انتخاب شده (شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و پخشیدگی درون ذره‌ای)، داده‌ها به خوبی توسط مدل شبه مرتبه دوم با $R^2 = 0.99$ و $RMSE = 0.064$ توصیف شد. معادله لنگمویر بهترین برازش را برای هم‌دما جذب سرب در این مطالعه نشان داد که بیانگر جذب تک لایه‌ای و همگن سرب توسط جاذب مورد مطالعه بود. مقادیر مثبت ΔH° (۱۳/۳ kJ/mol^{-1}) و ΔS ($70/34 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) نشان دهنده گرماگیر بودن واکنش و افزایش بی‌نظمی در سطح مشترک جامد-مایع در طول جذب سرب توسط کربن دات قارچی بود. مقادیر منفی ΔG نیز نشان دهنده خود به خودی بودن واکنش جذب بود.

کلمات کلیدی: آگزوپلی ساکارید، جذب، فلز سنگین، نانو جاذب

مقدمه

^۱، ^۲ و ^۳ - به ترتیب دانشجوی دکتری خاک، استاد و استادیار، گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران.

*- نویسنده مسؤل: (Email: alakzian@yahoo.com)

^۴ - فارغ التحصیل دکتری شیمی، دانشگاه پیام نور

فلزات سنگین، با چگالی بیشتر از ۵ گرم بر سانتی‌متر مکعب، به دلیل سمیت و سرطان‌زا بودن، خطرات زیادی را برای اکوسیستم دارند (Li et al., 2017). تجزیه زیستی فلزات سنگینی غیرممکن بوده و بنابراین زمان ماندگاری طولانی‌تری در محیط‌زیست دارند. این فلزات در زنجیره غذایی تجمع یافته و متعاقباً مشکلات جدی برای سلامت انسان، رشد گیاهان و زیستگاه حیوانات ایجاد می‌کنند (Dehghani et al., 2020; Vesali-Naseh et al., 2016). از میان روش‌های حذف این فلزات از محیط، امیدوارکننده‌ترین تکنیک‌ها مبتنی بر رسوب شیمیایی، استخراج با حلال، فیلتراسیون غشایی، تبادل یونی، حذف الکتروشیمیایی، انعقاد و لخته‌سازی، جذب سطحی و غیره می‌باشند (Bassyouni et al., 2020; Burakov et al., 2018; Sadegh et al., 2016). هر یک از این روش‌ها دارای مزایا و معایب خاصی شامل هزینه‌های سرمایه‌گذاری و عملیات، تولید زباله‌های ثانویه سمی، سهولت اجرا، انتخاب‌پذیری، عملکرد متفاوت در طیف وسیعی از پارامترهای خاص (مانند pH)، مدت زمان، کارایی و توانایی حذف غلظت‌های پایین آلاینده‌های هدف می‌باشند. با این حال روش جذب سطحی به دلیل کارایی و اثربخشی بالا در حذف یون‌های فلزات سنگین از آب حتی در غلظت‌های کم، در دسترس بودن جاذب‌ها و سهولت در اجرا باعث شده که این روش نسبت به سایر روش‌های مرسوم برتری داشته باشد (Mobasherpour et al., 2012).

جاذب‌های معمولی مختلفی مانند کربن فعال و همچنین ترکیبات دیگری مانند هیدروکسیدها و اکسیدهای فلزی، بنتونیت و زئولیت برای حذف یون‌های فلزی مانند سرب استفاده شده‌اند (Bhattacharyya & Gupta, 2006; Pacheco et al., 2006). اخیراً، نانو تکنولوژی به یک فناوری نوظهور برای کاربردهای مختلف و همچنین تصفیه آب تبدیل شده است. دارا بودن خواصی استثنایی مانند راندمان بالای جذب، سطح ویژه بالا، سرعت جذب سریع باعث شده که همواره کاربرد این ترکیبات در فرآیندهای تصفیه آب افزایش یابد (Abd Rani et al., 2020). در میان نانو مواد مختلف، نانو مواد مبتنی بر کربن^۲ (CNM)، از جمله نانولوله‌های کربنی (CNTs^۳)، گرافن^۴، کربن‌دات^۵ (CD) و غیره به دلیل سطح خاص و مکان‌های اتصال زیاد، جاذب‌های مناسبی برای حذف فلزات سنگین هستند (Cao & Li, 2014; Yusuf et al., 2015). کربن‌دات‌ها (CD) نانو ذرات بدون بعد هستند که با اندازه کمتر از ۱۰ نانومتر به‌عنوان جدیدترین دسته نانو ذرات فلورسانس در نظر گرفته می‌شوند. این نانو کربن‌ها به طور مشخص از کربن، اکسیژن و نیتروژن تشکیل شده‌اند و عمدتاً آمورف تا نانوبلور با مخلوطی از شبکه‌های کربنی sp²/sp³ هستند (Yahaya Pudza et al., 2020). به طور کلی، سطح و قطبیت مواد جاذب دو عامل اصلی در فرآیند جذب هستند. با توجه به این اصل، کربن‌دات‌ها به دلیل مساحت سطح بزرگشان که می‌تواند تا ۱۶۹۰ متر مربع در گرم باشد، تاکنون به طور گسترده در مطالعه جذب استفاده شده‌اند (Ren et al., 2019). دلیل دیگر استفاده از این ترکیبات به‌عنوان جاذب را می‌توان به وجود مقادیر زیاد گروه‌های عاملی و بخش‌های قطبی مختلف بر روی سطوح کربن‌دات، مرتبط دانست که می‌تواند آن‌ها را به‌عنوان یک جاذب کارآمد در حذف مواد سمی از فاضلاب تبدیل نماید. گروه‌های عاملی

۲. Carbon Nano Material

۳. Carbon Nano Tubes

۴. Graphene

۵. Carbon dot

مختلف مانند گروه‌های آمین و کربوکسیل، می‌توانند به‌عنوان مکان‌های فعال برای اتصال یون‌های فلزی از طریق جاذبه الکترواستاتیکی و برهم‌کنش‌های انباشتگی π - π عمل کنند (Huang et al., 2017; Zhang et al., 2017). با این وجود تعداد گزارشات در زمینه بررسی تاثیر کربن‌دات‌ها در جذب فلزات سنگین به فراوانی مطالعه در مورد نانولوله‌های کربنی نبوده و محدود می‌باشد. در این بین مطالعاتی نیز صورت گرفته که به‌عنوان مثال گزارش شده که حضور N-CD ها می‌توانند ۳۷٪ از کادمیم و ۷۵٪ از یون سرب را از محلول آبی جذب کنند (Sabet & Mahdavi, 2019). در مطالعه دیگری از کامپوزیت CQDs/ZnAl-LDH به منظور حذف کادمیم استفاده و گزارش شده که بیشترین میزان جذب، ۲۰ دقیقه پس از جذب به مقدار ۱۲/۶ میلی‌گرم بر گرم بوده است (Rahmanian et al., 2018). همچنین این پژوهشگران بیان داشتند که معادله شبه مرتبه دوم بهترین برازش را برای داده‌های سینتیکی و دو مدل لنگمویر و نفوذ دورن ذره‌ای نیز بهترین مدل‌ها در بحث هم‌دمای جذب بوده است.

با توجه به نقش نوع و قیمت جاذب در فرآیند جذب و حذف فلزات سنگین و از طرف دیگر کمبود مطالعات در زمینه نقش کربن‌دات به‌عنوان جاذب فلزات سنگین، این مطالعه با هدف تولید و شناسایی کربن‌دات به‌عنوان یک نانوکربن ارزان قیمت بر پایه اگزوپلی‌ساکارید قارچ آلترناریا بررسی تاثیر این کربن‌دات بر سینتیک، هم‌دما و مطالعات ترمودینامیکی جذب سرب در محیط آبی طراحی و اجرا شد.

مواد و روش‌ها

تولید و استخراج اگزوپلی‌ساکارید قارچ

قارچ *Alternaria alternata* از گروه گیاه‌پزشکی دانشگاه فردوسی مشهد تهیه و روی محیط کشت PDA کشت و به مدت ۷۲ ساعت در دمای ۳۰ درجه سلسیوس گرما گذاری شد. زیست‌توده قارچی در ارلن ۲۵۰ میلی‌لیتری، هر کدام با ۱۰۰ میلی‌لیتر محیط کشت (گلوکز، ۴۰، عصاره مخمر، ۰/۱، پپتون، ۰/۵، KH_2PO_4 و $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ، ۰/۵ گرم در لیتر) قرار داده شد و نمونه‌ها برای مدت زمان ۱۰ روز در ۲۸ درجه سلسیوس و ۱۲۰ دور در دقیقه گرما گذاری شدند. در نهایت، اگزوپلی‌ساکارید تولید شده توسط اتانول استخراج شد (Dubois et al., 1956).

تهیه کربن‌دات

کربن‌دات از اگزوپلی‌ساکارید استخراج شده با استفاده از روش کربنیزاسیون هیدروترمال یک مرحله‌ای سنتز شد (Lin et al., 2018). بدین منظور اگزوپلی‌ساکارید قارچی در ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر دیونیزه (غلظت نهایی ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر) حل شد. این محلول به اتوکلاو ۱۰۰ میلی‌لیتری با پوشش تفلون منتقل و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس نگهداری شد. محلول قهوه‌ای تیره به‌دست‌آمده را تا دمای اتاق سرد کرده و به مدت ۱۵ دقیقه با سرعت ۱۳۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ گردید. مایع رویی از فیلتر ۰/۲۲ میکرونی عبور داده شد و برای آزمایش‌های بعدی توسط فریزدرای خشک شده و به رنگ قهوه‌ای و پودری تبدیل و در سایر آزمایشات مورد استفاده قرار گرفت. طیف مادون قرمز با تهیه قرص KBr توسط دستگاه FT-IR 8400-SHIMADZU در ناحیه $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ثبت گردید. میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و میکروسکوپ الکترونی پویشی گسیل میدانی (FESEM) ساخت شرکت ZEISS برای بررسی مورفولوژی کربن‌دات استفاده

شد. پتانسیل زتا با استفاده از آنالیزر زتا (شرکت زتاسایزر مالورن) اندازه‌گیری شد. برای اندازه‌گیری درصد عناصر کربن، هیدروژن و نیتروژن از دستگاه آنالیز عنصری (CHN) مدل Thermo Finnigan Flash 1112EA استفاده شد.

آزمایشات جذب سرب

آزمایش‌های جذب سرب توسط کربن‌دات قارچی در شرایط آزمایشگاهی انجام شد. در بررسی سینتیک جذب هفت زمان شامل (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰ و ۶۰ دقیقه) بررسی شد. در این آزمایش غلظت جاذب ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH اولیه ۸، دما ۲۵ درجه سلسیوس، قدرت یونی ۰/۰۰۱ مولار کلرید پتاسیم، غلظت سرب ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از نمک کلرید سرب و حجم نهایی محلول ۱۰ میلی‌لیتر بود.

داده‌های به‌دست‌آمده از آزمون‌های سینتیک با استفاده از تحلیل رگرسیون غیرخطی با استفاده از نرم‌افزار Statistica 7.0 با مدل‌های سینتیک نفوذ درون ذره‌ای، شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برازش شدند. این مدل‌های سینتیک به دلیل کاربرد گسترده و پذیرش در مطالعات حذف فلزات سنگین در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفتند. محاسبات شبه مرتبه اول که به عنوان مدل لاگرگرن نیز شناخته می‌شود، از رابطه ۱ بدست آمد (Lagergren, 1898).

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{رابطه (۱)}$$

که در آن، k_1 ثابت سرعت لاگرگرن ($1/\text{min}$)، مقدار یون‌های جذب شده در زمان (t)، به ازای وزن جاذب (mg/g) و q_e مقدار یون‌های جذب شده در زمان تعادل (mg/g) است.

مدل شبه مرتبه دوم بر این فرض استوار است که مرحله محدودکننده سرعت ممکن است جذب شیمیایی باشد (Ho et al., 2000). از طرف دیگر، مدل شبه مرتبه دوم به صورت رابطه ۲ بیان شد.

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad \text{رابطه (۲)}$$

که در آن، q_t ، q_e ، k_2 و t به ترتیب مقدار یون جذب شده در زمان t (mg/g)، مقدار یون جذب شده در زمان تعادل (mg/g)، ثابت سرعت مدل شبه مرتبه دوم (g/mg.min) و زمان (min) می‌باشد.

مدل نفوذ درون ذره‌ای نیز از رابطه ۳ به دست آمد.

$$q_t = k_D t^{1/2} + C \quad \text{رابطه (۳)}$$

که در آن، C عرض از مبدا و k_D ثابت سرعت نفوذ درون ذره‌ای ($\text{mg/g.min}^{-1/2}$) می‌باشند.

در بررسی هم‌دمای جذب، غلظت نانوجاذب (۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰، ۷۵۰ و ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر)، pH اولیه ۸، قدرت یونی ۰/۰۰۱ مولار کلرید پتاسیم، دمای ۲۵ درجه سلسیوس، زمان تماس ۲۵ دقیقه، غلظت سرب ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و حجم نهایی ۱۰ میلی‌لیتر می‌باشد.

مدل‌های هم‌دمای جذب لنگمویر، فروندلیچ و تمکین

مدل هم‌دما لنگمویر با استفاده از رابطه ۴ به دست آمد.

$$q_e = \frac{q_{\max} C_e K_L}{1 + K_L C_e} \quad \text{رابطه (۴)}$$

مقدار q_{\max} و K_L که به ترتیب به‌عنوان ظرفیت جذب تعادلی و ثابت تعادل واکنش جذب شناخته می‌شوند؛ از شیب و عرض از مبدا نمودار q_e/C_e با تابع C_e به دست آمدند (Langmuir, 1916).

مدل هم‌دما فروندلیچ نیز از رابطه ۵ به دست می‌آید.

$$q_e = K_F (C_e)^{1/n} \quad \text{رابطه (۵)}$$

K_F و n ثابت‌های تجربی این مدل هستند. n و K_F به ترتیب از شیب و عرض از مبدا رابطه $\ln q_e$ و $\ln C_e$ به دست آمد (Freundlich, 1906).

مدل هم‌دما تمکین نیز از رابطه ۷ به دست آمد.

$$q_e = B (\ln K_T C_e) \quad \text{رابطه (۷)}$$

که در این معادله B گرمای جذب (بدون بعد) و K_T ثابت پیوند ($L g^{-1}$) می‌باشند.

در بررسی تاثیر غلظت آلاینده (۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰، ۷۵۰ و ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر)، pH اولیه ۸، غلظت جاذب ۳۰۰ میلی‌گرم، زمان تماس ۲۵ دقیقه، دمای ۲۵ درجه سلسیوس و حجم محلول ۱۰ میلی‌لیتر می‌باشد. در بررسی تاثیر pH (۲، ۴، ۶، ۷، ۸، ۹، ۱۰ و ۱۱)، غلظت جاذب ۳۰۰ میلی‌گرم، دمای ۲۵ درجه سلسیوس، زمان ۲۵ دقیقه، قدرت یونی ۰/۰۰۱ مولار کلرید پتاسیم، غلظت سرب ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از منبع کلرید سرب و حجم محلول ۱۰ میلی‌لیتر می‌باشد. در بخش بررسی قدرت یونی محلول (۰/۱، ۰/۰۱ و ۰/۰۰۱ مولار کلرید پتاسیم)، pH اولیه ۸، غلظت جاذب ۳۰۰ میلی‌گرم، غلظت سرب ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، زمان تماس ۲۵ دقیقه، دمای ۲۵ درجه سلسیوس و حجم محلول ۱۰ میلی‌لیتر می‌باشد. و در نهایت در بررسی تاثیر دمای محلول (۲۵، ۳۰، ۳۵، ۴۰ و ۴۵ درجه سلسیوس)، pH اولیه ۸، غلظت جاذب ۳۰۰ میلی‌گرم، غلظت سرب ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، قدرت یونی ۰/۰۰۱ مولار کلرید پتاسیم، زمان تماس ۲۵ دقیقه و حجم محلول ۱۰ میلی‌لیتر می‌باشد. تنظیم pH توسط هیدروکسید سدیم و اسید کلریدریک ۰/۱ مولار انجام شد. تمامی نمونه‌ها پس از آماده‌سازی بر روی شیکر با ۱۵۰ دور در دقیقه قرار گرفته و سپس با سانتریفوژ (به مدت ۱۵ دقیقه با سرعت ۱۳۰۰۰ دور در دقیقه) محلول رویی از بخش جامد جدا شده و غلظت سرب با استفاده از دستگاه جذب اتمی قرائت شدند.

مقدار جذب تعادلی (q_e) در هر نمونه با استفاده از رابطه ۸ محاسبه شد.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{M} \quad \text{رابطه (۸)}$$

که در آن، q_e ، C_0 ، C_e ، V و M به ترتیب نشان دهنده مقدار جذب تعادلی (mg/g)، غلظت اولیه (mg/L)، غلظت تعادلی (mg/L)، حجم نمونه (L) و وزن نمونه (g) می‌باشند.

کارایی جذب (SE) سرب در نمونه‌ها با استفاده از رابطه ۹ محاسبه شد.

$$SE(\%) = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad \text{رابطه (۹)}$$

مطالعات ترمودینامیک جذب سرب

پارامترهای ترمودینامیکی از داده‌های هم‌دماهای جذب سرب در دماهای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سلسیوس محاسبه شدند. این پارامترها شامل تغییر انرژی آزاد (ΔG°) (kJ/mol)، تغییر آنتالپی (ΔH) (kJ/mol) و تغییر آنتروپی (ΔS) (J/mol K) با استفاده از معادلات زیر برآورد شدند (Acemioğlu, 2004; Sharma et al., 2017).

$$K_d = q_e / C_e \quad \text{رابطه (۱۰)}$$

که در آن، K_d (L/g) ثابت تعادل است.

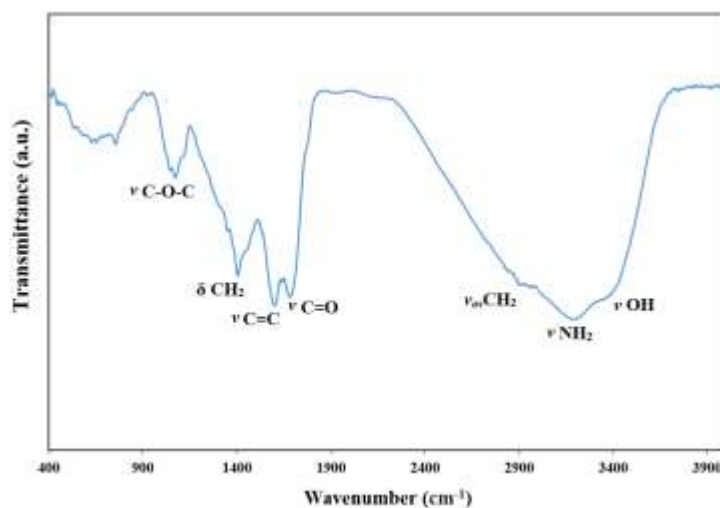
در نهایت رسم نمودارها توسط نرم‌افزار Excel انجام شد.

نتایج و بحث

ویژگی‌های ساختاری کربن‌دات تهیه شده

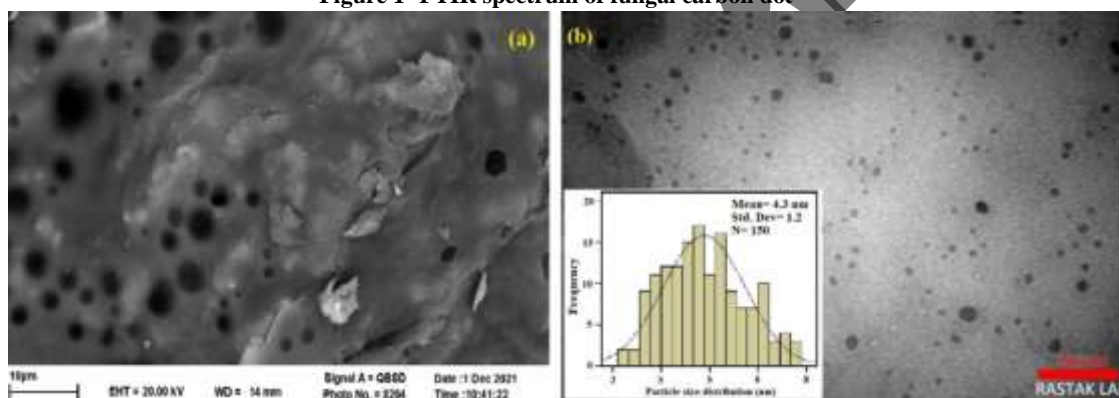
طیف FT-IR کربن‌دات تهیه شده در شکل ۱ نشان داده شده است. پیک‌های ثبت شده در نواحی 3410 cm^{-1} ، 3215 cm^{-1} و 2950 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی گروه هیدروکسیل (νOH)، ارتعاشات کششی آمین (νNH_2) و ارتعاشات کششی متیلن (νCH_2) است (Yahaya Pudza et al., 2020). علاوه بر این پیک‌های 1690 cm^{-1} و 1590 cm^{-1} به ترتیب وجود گروه‌های عاملی $\text{C}=\text{O}$ ، $\text{C}=\text{C}$ را تایید می‌کنند (Atchudan et al., 2020). پیک‌های مشاهده شده در نواحی 1080 cm^{-1} و 1040 cm^{-1} به ترتیب به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن گروه‌های اپوکسی ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) مربوط است (Liu et al., 2014). محتوای کربن، هیدروژن و نیتروژن در کربن‌دات آماده شده به ترتیب ۱۶/۹۹، ۲/۴۹ و ۸/۷۹ درصد با استفاده از آنالیز عنصری (CHN) به دست آمد.

تصویر FESEM (شکل ۲a) نشان دهنده ساختار متخلخل کربنی است (Pal et al., 2019). تصویر TEM به دست آمده از کربن‌دات (شکل ۲b) به خوبی تشکیل نانو ذرات کربن‌داتی با اندازه ذرات تقریباً ۴ نانومتر و بدون تجمع را تایید می‌کند (He et al., 2022).



شکل ۱- طیف FT-IR کربن دات

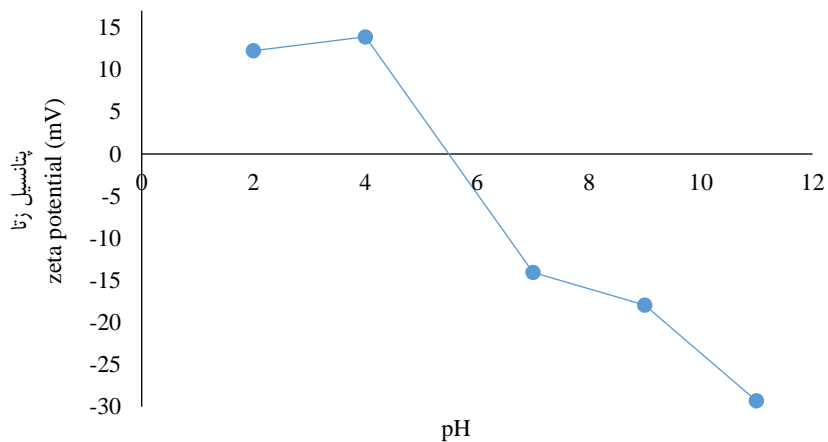
Figure 1- FTIR spectrum of fungal carbon dot



شکل ۲- تصاویر FESEM (a) و TEM و هیستوگرام توزیع اندازه ذرات (b) کربن دات

Figure 2- FESEM (a) and TEM and particle size distribution histogram (b) images of fungi carbon dot

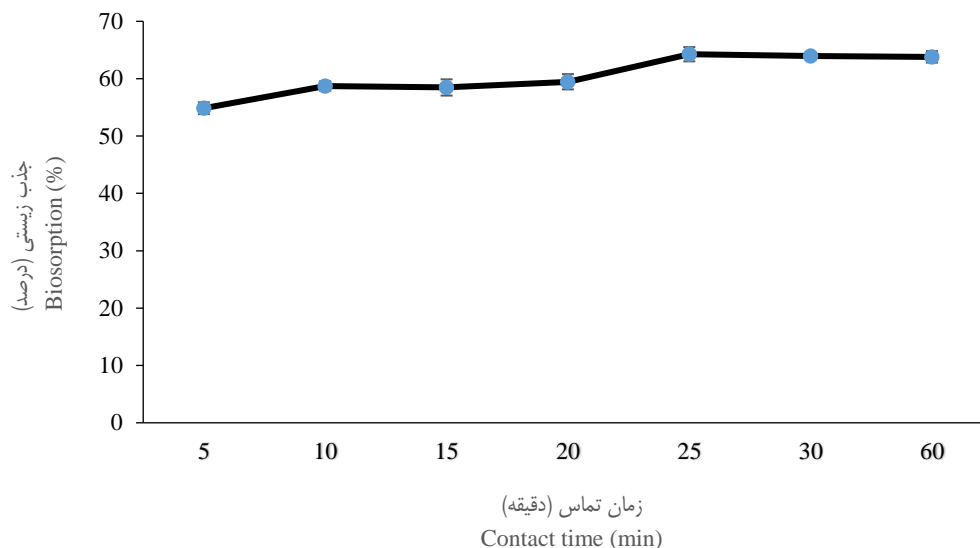
بار سطحی کربن دات در pH های مختلف (pH=۲-۱۱) اندازه گیری شد (شکل ۳). کربن دات تهیه شده به دلیل وجود گروه های عاملی کربوکسیلات یا هیدروکسیل در سطح خود دارای بار منفی در pH=۷-۱۱ بود. در pH قلیایی (بالتر از ۷)، پتانسیل زتا بسیار منفی باقی ماند که نشان دهنده وجود آنیون های پایدار است. با این حال، با کاهش pH به کمتر از ۷ (ناحیه اسیدی)، پتانسیل زتا به تدریج کاهش یافت تا زمانی که در pH ۵/۷ رسید که به عنوان بار نقطه صفر نیز شناخته می شود. این پدیده زمانی رخ می دهد که پتانسیل از منفی به مثبت (یا برعکس) تغییر کند (Yahaya Pudza et al., 2020). مثبت بودن پتانسیل زتا در pH=۲-۴ نشان دهنده وجود بار مثبت در ساختار کربن دات است.



شکل ۳- تغییرات بار سطحی کربن دات در pH های مختلف
 Figure 3- Changes in the surface charge of carbon dot at different pH

تأثیر زمان

نتایج تأثیر زمان‌های مورد مطالعه در دمای ۲۵ درجه سلسیوس بر جذب سرب در شکل ۴ را نشان داده شده است. براساس این نتایج با افزایش زمان تماس جاذب با سرب میزان جذب توسط کربن دات افزایش داشته که در زمان ۲۵ دقیقه بیشترین میزان جذب بوده و این زمان به‌عنوان زمان تعادل در نظر گرفته شده و در سایر بخش‌های آزمایشی از این زمان به‌عنوان زمان تماس نمونه‌ها استفاده شد. در زمان‌های پس از ۲۵ دقیقه، میزان جذب تغییرات قابل توجهی نداشته است. علاوه‌براین، سرعت جذب بالاتر یون‌های سرب در زمان‌های اولیه آزمایش به بیشتر بودن مکان‌های فعال جذب و ثبات آن در ادامه به حداکثر رسیدن توان جاذب نسبت داده شده است (Chandraiah, 2016).



شکل ۴- تاثیر زمان واکنش بر میزان جذب سرب (۲۵ درجه سلسیوس، قدرت یونی ۰/۰۰۱ مولار کلرید پتاسیم، غلظت جاذب ۰/۳ گرم در لیتر، pH=8)

Figure 4: The effect of contact time on lead absorption (25°C, ionic strength of 0.001 M potassium chloride, adsorbent concentration 0.3 g/L, initial pH=8)

همان طور که در جدول ۱ نشان داده شده است، مدل شبه درجه دوم در مقایسه با مدل های شبه درجه اول و پخشیدگی درون ذره ای برازش بهتری برای داده های سینتیک جذب سرب نشان داد که دلیل این امر بزرگ تر بودن مقادیر R^2 (۰/۹۹۸۹)، کوچک تر بودن مقادیر RMSE (۰/۰۶۴) و نزدیک بودن مقادیر Q_e با مقدار تعادل است. در اکثر مطالعات انجام شده بر بررسی سینتیک جذب فلزات سنگین توسط سطوح مختلف CNM گزارش شده است که مدل شبه درجه دوم برازش بهتری در مقایسه با سایر مدل های مورد مطالعه داشته است (Guo et al., 2018; Zhao et al., 2017; Zhou et al., 2017). در مطالعه ای دیگری فرآیند جذب کروم سه ظرفیتی توسط نانوکامپوزیت مورد مطالعه به خوبی با مدل شبه درجه دوم مطابقت داشت که نشان دهنده وقوع مکانیسم جذب شیمیایی است (Song et al., 2020).

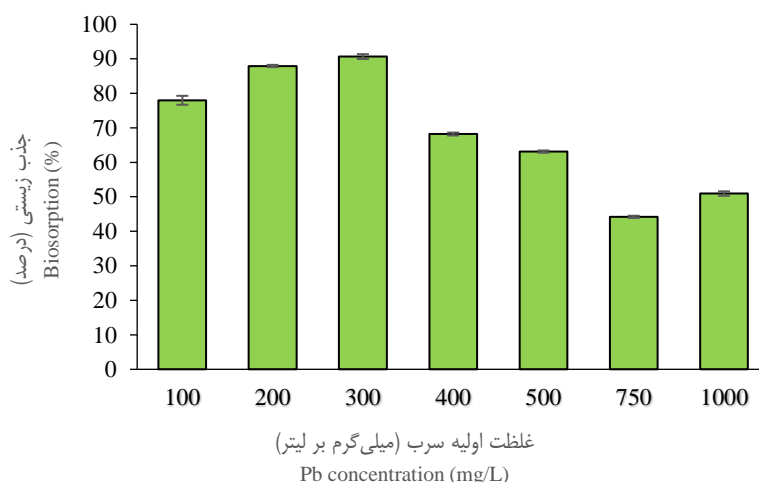
جدول ۱- مقادیر پارامترهای سه معادله سینتیک شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و پخشیدگی درون ذره ای

Table 1- The parameter values of the three pseudo-first-order, pseudo-second-order, and intraparticle diffusion equations

شبه مرتبه اول pseudo-first-order	دما درجه سلسیوس Temperature (°C)	q_e (mg/g)	k_1 (1/min)	R^2	RMSE
	25	0.81	0.0047	0.699	0.820
شبه مرتبه دوم Pseudo-second-order	دما درجه سلسیوس Temperature (°C)	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg min)	R^2	RMSE
	25	1.73	0.71	0.9989	0.064
پخشیدگی درون ذره ای Interparticle diffusion	دما درجه سلسیوس Temperature (°C)	C	K_D (mg/g min ^{-1/2})	R^2	RMSE
	25	-0.4297	3.115	0.615	0.051

تأثیر غلظت اولیه

غلظت اولیه سرب در محلول بر میزان جذب این عنصر توسط کربن دات تأثیر قابل توجهی داشت و با افزایش غلظت اولیه تا ۳۰۰ میلی گرم در لیتر، میزان جذب افزایش و سپس تا غلظت اولیه ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر کاهش یافت (شکل ۵). بیشترین و کمترین درصد جذب سرب به ترتیب با مقادیر ۹۰/۶۵ و ۴۴/۲ درصد در دو غلظت ۳۰۰ و ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر این عنصر مشاهده شد. در مطالعات دیگر انجام شده توسط فروغی دهر و همکاران (۲۰۱۵) و مانه و بابو (۲۰۱۳) گزارش شده که در اثر افزایش غلظت اولیه سرب در محلول، نیرو محرکه لازم برای انتقال جرم تامین می شود که خود دلیلی بر میزان افزایش جذب می باشد (Foroughi-Dahr et al., 2015; Mane & Babu, 2013). اشغال سطوح جذب در جاذب مورد مطالعه احتمالاً دلیل کاهش میزان جذب با افزایش غلظت آلاینده بوده است. در این زمینه احمد و همکاران (۲۰۱۵) گزارش کردند هنگامی که یک کاتیون توسط یک سایت تبادل پذیرفته می شود، یک سایت تبادل کاتیونی حذف می شود و ظرفیت تبادل کاتیونی موثر کاهش می یابد، بنابراین در ادامه درصد جذب کاهش می یابد (Ahmed et al., 2019). کاهش میزان جذب سرب با افزایش غلظت اولیه در مطالعه احمد و همکاران (۲۰۱۵) بر روی سرب و هلال (۲۰۰۶) بر روی جیوه نیز گزارش شد (Ahmed et al., 2019; Helal, 2006).



شکل ۵- تأثیر غلظت بر کارایی جذب سرب (۲۵ درجه سلسیوس، زمان تماس ۲۵ دقیقه، قدرت یونی ۰/۰۰۱ مولار کلرید پتاسیم، غلظت جاذب ۰/۳ گرم در لیتر، pH=8)

Figure 5- The effect of pollutant concentration on lead absorption (25°C, contact time 25 minutes, ionic strength of 0.001 M potassium chloride, adsorbent concentration 0.3 g/L, initial pH=8)

همدماهای جذب سرب

بر اساس نتایج ارائه شده در جدول ۲، بیشترین میزان ضریب همبستگی (R^2) و RMSE جذب سرب توسط کربن دات قارچی با استفاده از مدل همدمای لنگمویر با حداکثر جذب ۱۳/۵۸۸ میلی گرم بر گرم به دست آمد. بنابراین، می توان نتیجه گرفت که جذب سرب توسط این جاذب، از نوع فرآیند جذب تک لایه‌ای (monolayer) و همگن می باشد. در بین فرمول‌های تجربی، مدل‌های همدمای ریاضی لنگمویر و فروندلیچ عمدتاً برای توصیف دقیق فرآیند جذب فلزات سنگین به نانو مواد کربنی استفاده می شوند که نشان می دهند جذب شیمیایی تک لایه و یا چند لایه است و همچنین بررسی این که

جذب در سطح جاذب یکنواخت و یا ناهمگن است (Duan et al., 2020). لنگمویر جذب را به صورت تک لایه و همگن به صورت دائمی فرض کرده و در این مدل هر جذب شونده به یک مکان جذب خاص جاذب جذب می‌شود (Hadi et al., 2015). در مطالعات دیگری که به بررسی ضایعات کربنی نانو شده (Mahajan & Sud, 2014)، نانو لوله کربنی (Hayati et al., 2016) و زیروژل‌های کربنی دوپ شده با نیتروژن (Yang et al., 2015) بر جذب سرب از محلول پرداخته شده بود؛ مدل لنگمویر بهترین برازش را نشان داده است که با نتایج به دست آمده در این مطالعه همخوانی داشت.

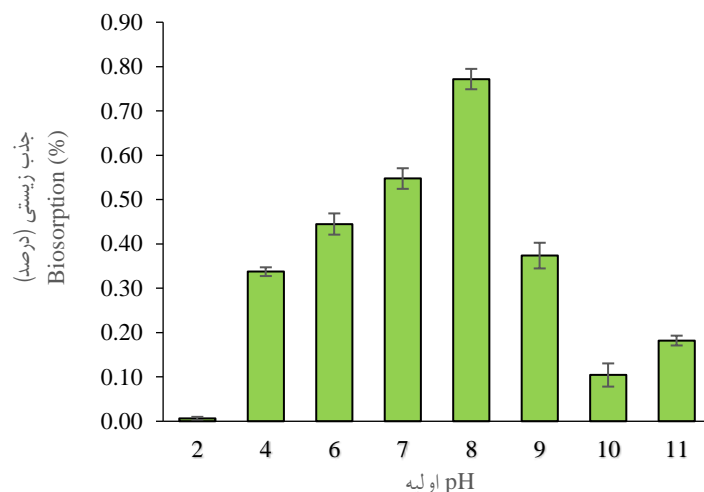
جدول ۲- پارامترهای هم‌دماهای تمکین، فروندلیچ و لنگمویر در دمای ۲۵ درجه سلسیوس

Table 2- Parameters of Temkin, Freundlich and Langmuir isotherms at 25°C

فروندلیچ				لنگمویر				تمکین			
1/n	$K_F (\text{mg g}^{-1} (\text{L mg}^{-1})^{1/n})$	R^2	RMSE	$q_{\text{max}} (\text{mg/g})$	$K_L (\text{L/mg})$	R^2	RMSE	B_T	$K_T (\text{L/g})$	R^2	RMSE
0.39	1.289	0.676	0.268	13.588	0.474	0.874	0.124	2.93	0.22	0.76	0.345

تأثیر pH اولیه محلول

نتایج بررسی pH اولیه محلول در بازه بین ۲ تا ۱۱ بر جذب سرب نشان داد که با افزایش pH تا مقدار ۸، میزان جذب توسط کربن دات قارچی افزایش قابل ملاحظه‌ای داشت اما در pHهای بزرگ‌تر از ۸ این روند معکوس و میزان جذب کاهش یافت (شکل ۶). pH محلول با تأثیر بر اشکال یون‌های فلزات سنگین و توزیع بار سطحی جاذب بر جذب فلزات سنگین تأثیرگذار می‌باشد. رقابت بین یون‌های هیدروژن و سرب و همچنین تأثیر یون هیدروژن بر بار سطحی جاذب را می‌توان به‌عنوان عوامل موثر در میزان جذب کم در pHهای اسیدی بیان کرد (Senthilkumar & Prasad, 2020). لازم به ذکر است که از pH ۶ به بالا در حین آزمایش رسوب سرب مشاهده شد. در مورد علت این امر، کایرتی و همکاران (۲۰۱۶) گزارش کردند که سرب عمدتاً به سه شکل $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ، $\text{Pb}^+(\text{OH})$ ، $\text{Pb}(\text{II})$ و به ترتیب در pHهای ۵-۳، ۷-۵ و بزرگ‌تر از ۷ در محلول آبی وجود داشته که گونه $\text{Pb}(\text{OH})_2$ رسوب می‌کند (Kireeti et al., 2016). به طور کلی افزایش میزان جذب با افزایش pH می‌تواند به دلیل افزایش بار منفی سطح باشد (Giraldo & Moreno-Piraján, 2008). در pHهای پایین نیز به دلیل مثبت بودن بار سطحی و دافعه بین یون سرب و بارهای مثبت، میزان جذب به حداقل خود می‌رسد (Giraldo & Moreno-Piraján, 2008).

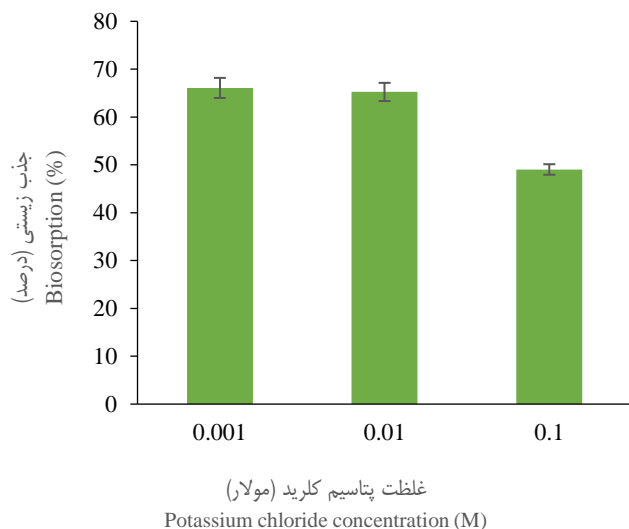


شکل ۶- تاثیر pH اولیه محلول بر میزان جذب سرب (۲۵ درجه سلسیوس، زمان تماس ۲۵ دقیقه، قدرت یونی ۰/۰۰۱ مولار کلرید پتاسیم، غلظت جاذب ۰/۳ گرم در لیتر)

Figure 6- The effect of pollutant concentration on lead absorption (25°C, contact time 25 minutes, ionic strength of 0.001 M potassium chloride, adsorbent concentration 0.3 g/L, initial pH=8)

تاثیر قدرت یونی

نتایج تاثیر ۳ قدرت یونی ۰/۱، ۰/۰۱ و ۰/۰۰۱ مولار کلرید پتاسیم بر میزان جذب سرب توسط کربن دات نشان داد که با کاهش غلظت کلرید پتاسیم میزان جذب سرب افزایش می یابد (شکل ۷). به نظر می رسد که با افزایش میزان غلظت پتاسیم محلول، رقابت به وجود آمده بین این کاتیون و سرب سبب کاهش میزان جذب سرب توسط جاذب شده است. آنسیک و همکاران (۲۰۱۵) گزارش کردند که بر اساس سری هافمایستر، پتاسیم توانایی آگلومره کردن و تغییر پایداری ذرات را دارند (Oncsik et al., 2015). در این آزمایش نیز با توجه به افزایش غلظت پتاسیم در دو محلول ۰/۰۱ و ۰/۱ مولار کلرید پتاسیم، احتمالاً جذب این عنصر توسط کربن دات افزایش یافته و بدین ترتیب پتاسیم احتمالاً تاثیر قابل توجهی در انعقاد و کاهش پایداری کربن دات ایفا کرده است (Mateos et al., 2020; H. Wang et al., 2017). همچنین (Battas et al., 2019) بیان کردند که وقوع افزایش شعاع هیدرودینامیکی پس از جذب پتاسیم می تواند سبب کاهش ویژه موثر ذرات و در نتیجه کاهش جذب گردد.

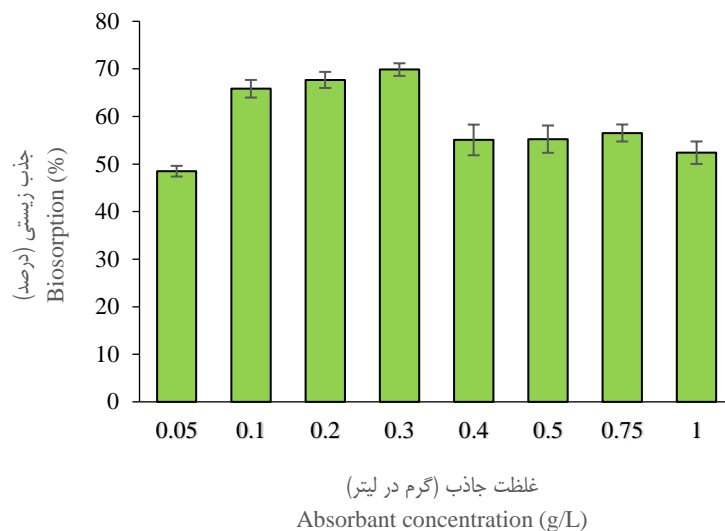


شکل ۷- تاثیر قدرت یونی محلول بر میزان جذب سرب (۲۵ درجه سلسیوس، زمان تماس ۲۵ دقیقه، غلظت جاذب ۰/۳ گرم در لیتر، pH=8)
Figure 7- The effect of ionic strength of the solution on lead absorption (25 °C, contact time 25 minutes, concentration of adsorbent 0.3 g/liter, initial pH=8)

تاثیر مقدار جاذب

با افزایش میزان کربن دات در محلول میزان جذب سرب افزایش یافت به نحوی که بیشترین میزان جذب در غلظت ۳۰۰ میلی گرم در لیتر کربن دات به مقدار ۶۹/۸۶ درصد مشاهده شد (شکل ۸). از غلظت ۴۰۰ تا ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر این ترکیب به طور کلی اختلاف زیادی بین میزان جذب سرب مشاهده نشد. در مجموع بیشترین و کمترین میزان جذب سرب به ترتیب در دو غلظت ۳۰۰ و ۵۰ میلی گرم در لیتر کربن دات مشاهده شد.

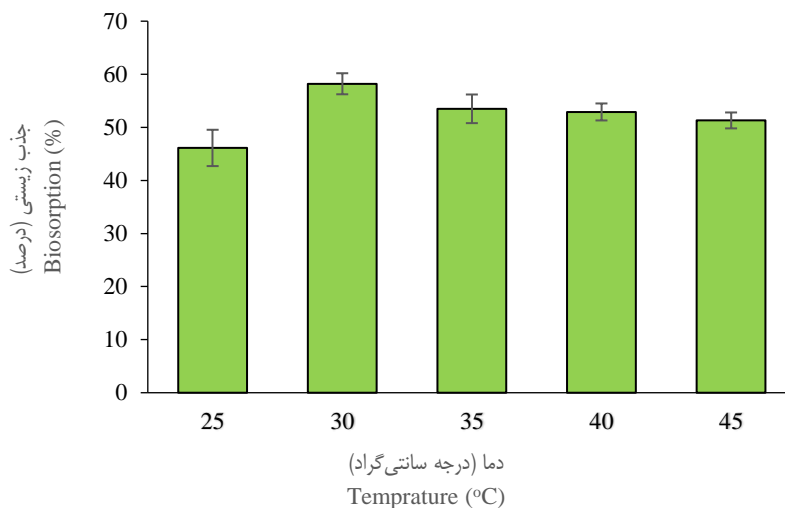
کاهش میزان جذب سرب با افزایش غلظت جاذب احتمالاً به دلیل وجود مکان‌های جذب غیر اشباع نانو ذره در طی فرآیند جذب می‌باشد به طوری که با افزایش میزان جاذب؛ باز هم میزان بیشتری جاذب برای حذف یون سرب نیاز است (Neupane et al., 2014; Wanyonyi et al., 2015). در مطالعات دیگری نیز دلیل کاهش ظرفیت جذب با افزایش میزان جاذب تراکم جاذب و در نتیجه کاهش مکان‌های فعال جذب و افزایش طول مسیر انتشار برای جذب عناصر سنگین بیان شده است (Özsin et al., 2019; Temnuch et al., 2021).



شکل ۸- تاثیر وزن جاذب بر میزان جذب سرب (۲۵ درجه سلسیوس، زمان تماس ۲۵ دقیقه، قدرت یونی ۰/۰۰۱ مولار کلرید پتاسیم، pH=8)
 - Effect of adsorbent concentration on lead absorption (25°C, contact time 25 minutes, ionic strength of 0.001 M potassium chloride, initial pH=8)

تأثیر دما

نتایج این بررسی اثر دما نشان داد که با افزایش دما میزان جذب در ابتدا افزایش و در ادامه کاهش داشت ولی با این وجود در مقایسه با دمای ۲۵ درجه سلسیوس، سایر دماهای مورد مطالعه سبب افزایش جذب سرب توسط کربن دات شدند (شکل ۹). افزایش دما باعث افزایش تعداد مکان‌های فعال و تخلخل به دلیل شکستگی پیوند در لبه‌ها می‌شود بنابراین، سطح بیشتری برای جذب سرب در دسترس قرار خواهد گرفت (Wang et al., 2022). تغییرات کم و تقریباً ثابت شدن میزان جذب با افزایش دما نیز احتمالاً به دلیل عدم توانایی مکان‌های جذب فعال در دماهای بالا بوده که در ادامه توسط مدل لنگمویر بررسی خواهد شد. در مطالعه (Din et al., 2021)، افزایش میزان جذب سرب با افزایش دما توسط کامپوزیت بیوجار-مس صفر ظرفیتی از محیط محلول گزارش شده است.



شکل ۹- تاثیر دمای محلول بر میزان جذب سرب (زمان تماس ۲۵ دقیقه، قدرت یونی ۰/۰۰۱ مولار کلرید پتاسیم، غلظت جاذب ۰/۳ گرم در لیتر، pH=8)

Figure 9- The effect of solution temperature on lead adsorption (contact time 25 minutes, ionic strength of 0.001 molar potassium chloride, adsorbent concentration 0.3 g/liter, initial pH=8)

نتایج متغیرهای ترمودینامیکی جذب سرب در جدول ۳ نمایش داده شده است. طبق رابطه وانت هوف مقادیر ΔH و ΔS به ترتیب از شیب و عرض از مبدا رابطه $\ln K_d$ و $\frac{1}{T}$ به دست آمد (Acemioğlu, 2004).

$$\ln K_d = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad \text{رابطه (۱۵)}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H - T\Delta S$$

که در آن، $R = 8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ ثابت گاز جهانی است.

بر طبق این نتایج مقادیر منفی ΔG° به بیان دیگر خودبه‌خودی واکنش جذب است. همچنین، مثبت بودن مقدار آنتالپی واکنش (ΔH°) گرماگیر بودن فرآیند جذب را نشان می‌دهد. گرماگیر بودن واکنش بدان معنی است که در هنگام تبدیل واکنش دهنده‌ها به محصولات به انرژی بیشتری نیاز است که این امر به دلیل جابجایی بیش از یک مولکول آب توسط یون‌های سرب در جذب خود است. مثبت بودن مقدار آنتروپی (ΔS°) نشان دهنده افزایش بی‌نظمی سیستم در حد فاصل ماده جاذب و محلول در طی فرآیند جذب سرب توسط کربن‌دات مورد مطالعه است. نتایج ترمودینامیکی مشابهی مانند آنچه در مطالعه حاضر حاصل شد توسط (Saleh, 2016) و علیزاده و همکاران (Alizadeh et al., 2016) در جذب سرب به ترتیب توسط نانوکامپوزیت نانولوله‌های کربنی / نانو ذرات سیلیس و نانوکامپوزیت MWCNTs/polyrhodanine بر جذب سرب انجام شده، گزارش شده است.

جدول ۳- نتایج ترمودینامیک جاذب کربن‌دات قارچی

Table 3- Thermodynamic results of fungal carbon dot adsorbent

پارامترهای ترمودینامیک			دما (کلوین)
Thermodynamic parameters			Temperature (K)
ΔS° (J/mol·K)	ΔH° (KJ/mol)	ΔG° (KJ/mol)	
		-8.30	298
		-9.37	303
		-9.82	308
		-10.29	313
		-9.64	318
70.34	13.32		

نتیجه‌گیری

در این آزمایش به بررسی امکان حذف سرب در محیط آبی توسط کربن‌دات حاصل از اگزوپلی‌ساکارید قارچ *Alternaria alternata* پرداخته شد. به طور کلی نتایج نشان داد که اگرچه افزایش سطوح در پارامترهای مورد مطالعه (دما، زمان، و...) موجب کاهش روند جذب سرب توسط کربن‌دات شد، با این حال مقدار جذب با افزایش این پارامترها در مقایسه با جذب اولیه بیشتر بود. بهترین شرایط جذب در غلظت اولیه سرب معادل با ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر، دمای ۲۵ درجه سلسیوس، غلظت جاذب برابر با ۰/۳ گرم در لیتر، زمان واکنش ۲۵ دقیقه و pH برابر با ۸ حاصل شد. بنابراین، به نظر می‌رسد که استفاده از این جاذب نسبتاً ارزان قیمت ممکن است بتواند راه‌کار مناسبی در جهت حذف فلز سرب در محیط‌های آبی در نظر گرفته شود.

- Abd Rani, U., Ng, L. Y., Ng, C. Y., & Mahmoudi, E. (2020). A review of carbon quantum dots and their applications in wastewater treatment. *Advances in Colloid and Interface Science*, 278, 102124.
- Acemioğlu, B. (2004). Removal of Fe (II) ions from aqueous solution by Calabrian pine bark wastes. *Bioresource Technology*, 93(1), 99–102.
- Ahmed, I. M., Helal, A. A., El Aziz, N. A., Gamal, R., Shaker, N. O., & Helal, A. A. (2019). Influence of some organic ligands on the adsorption of lead by agricultural soil. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(8), 2540–2547.
- Alizadeh, B., Ghorbani, M., & Salehi, M. A. (2016). Application of polyrhodanine modified multi-walled carbon nanotubes for high efficiency removal of Pb (II) from aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids*, 220, 142–149.
- Atchudan, R., Edison, T. N. J. I., Mani, S., Perumal, S., Vinodh, R., Thirunavukkarasu, S., & Lee, Y. R. (2020). Facile synthesis of a novel nitrogen-doped carbon dot adorned zinc oxide composite for photodegradation of methylene blue. *Dalton Transactions*, 49(48), 17725–17736.
- Bassyouni, M., Mansi, A. E., Elgabry, A., Ibrahim, B. A., Kassem, O. A., & Alhebeshy, R. (2020). Utilization of carbon nanotubes in removal of heavy metals from wastewater: A review of the CNTs' potential and current challenges. *Applied Physics A*, 126, 1–33.
- Battas, A., El Gaidoumi, A., Ksakas, A., & Kherbeche, A. (2019). Adsorption study for the removal of nitrate from water using local clay. *Scientific World Journal*, 2019. <https://doi.org/10.1155/2019/9529618>
- Bhattacharyya, K. G., & Gupta, S. Sen. (2006). Pb (II) uptake by kaolinite and montmorillonite in aqueous medium: influence of acid activation of the clays. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 277(1–3), 191–200.
- Burakov, A. E., Galunin, E. V., Burakova, I. V., Kucherova, A. E., Agarwal, S., Tkachev, A. G., & Gupta, V. K. (2018). Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 148, 702–712.
- Cao, Y., & Li, X. (2014). Adsorption of graphene for the removal of inorganic pollutants in water purification: A review. *Adsorption*, 20(5–6), 713–727. <https://doi.org/10.1007/S10450-014-9615-Y>
- Chandraiah, M. R. (2016). Facile synthesis of zero valent iron magnetic biochar composites for Pb (II) removal from the aqueous medium. *Alexandria Engineering Journal*, 55(1), 619–625.
- Dehghani, M. H., Yetilmesoy, K., Salari, M., Heidarinejad, Z., Yousefi, M., & Sillanpää, M. (2020). Adsorptive removal of cobalt (II) from aqueous solutions using multi-walled carbon nanotubes and γ -alumina as novel adsorbents: Modelling and optimization based on response surface methodology and artificial neural network. *Journal of Molecular Liquids*,

299, 112154.

- Duan, C., Ma, T., Wang, J., & Zhou, Y. (2020). Removal of heavy metals from aqueous solution using carbon-based adsorbents: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 37, 101339.
- Dubois, M., Gilles, K. A., Hamilton, J. K., Rebers, P. A., & Smith, F. (1956). Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances. *Analytical Chemistry*, 28(3), 350–356. <https://doi.org/10.1021/ac60111a017>
- Foroughi-Dahr, M., Abolghasemi, H., Esmaili, M., Shojaamoradi, A., & Fatoorehchi, H. (2015). Adsorption characteristics of Congo red from aqueous solution onto tea waste. *Chemical Engineering Communications*, 202(2), 181–193.
- Giraldo, L., & Moreno-Piraján, J. C. (2008). Pb²⁺ adsorption from aqueous solutions on activated carbons obtained from lignocellulosic residues. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 25, 143–151.
- Guo, T., Bulin, C., Li, B., Zhao, Z., Yu, H., Sun, H., Ge, X., Xing, R., & Zhang, B. (2018). Efficient removal of aqueous Pb (II) using partially reduced graphene oxide-Fe₃O₄. *Adsorption Science & Technology*, 36(3–4), 1031–1048.
- Hadi, P., To, M.-H., Hui, C.-W., Lin, C. S. K., & McKay, G. (2015). Aqueous mercury adsorption by activated carbons. *Water Research*, 73, 37–55.
- Hayati, B., Maleki, A., Najafi, F., Daraei, H., Gharibi, F., & McKay, G. (2016). Synthesis and characterization of PAMAM/CNT nanocomposite as a super-capacity adsorbent for heavy metal (Ni²⁺, Zn²⁺, As³⁺, Co²⁺) removal from wastewater. *Journal of Molecular Liquids*, 224, 1032–1040.
- He, Q., Ren, J., & Liu, Y. (2022). Dispersion-assisted tunable fluorescence from carbon dots. *Nanotechnology*, 33(17), 175705.
- Helal, A.-A. A. (2006). Removal of mercury from water using pottery. *Radiochimica Acta*, 94(1), 53–57.
- Ho, Y. S., McKay, G., Wase, D. A. J., & Forster, C. F. (2000). Study of the sorption of divalent metal ions on to peat. *Adsorption Science and Technology*, 18(7), 639–650. <https://doi.org/10.1260/0263617001493693>
- Huang, Q., Liu, M., Chen, J., Wan, Q., Tian, J., Huang, L., Jiang, R., Wen, Y., Zhang, X., & Wei, Y. (2017). Facile preparation of MoS₂ based polymer composites via mussel inspired chemistry and their high efficiency for removal of organic dyes. *Applied Surface Science*, 419, 35–44.
- Kireeti, K. V. M. K., Chandrakanth, G., Kadam, M. M., & Jha, N. (2016). A sodium modified reduced graphene oxide-Fe₃O₄ nanocomposite for efficient lead (II) adsorption. *RSC Advances*, 6(88), 84825–84836.
- Lagergren, S. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24, 1–39.

- Langmuir, I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *Journal of the American Chemical Society*, 38(11), 2221–2295.
- Li, Z., Chen, J., & Ge, Y. (2017). Removal of lead ion and oil droplet from aqueous solution by lignin-grafted carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, 308, 809–817.
- Lin, F., Li, C., & Chen, Z. (2018). Exopolysaccharide-derived carbon dots for microbial viability assessment. *Frontiers in Microbiology*, 9(NOV), 1–10.
<https://doi.org/10.3389/fmicb.2018.02697>
- Liu, Y., Xiao, N., Gong, N., Wang, H., Shi, X., Gu, W., & Ye, L. (2014). One-step microwave-assisted polyol synthesis of green luminescent carbon dots as optical nanoprobes. *Carbon*, 68, 258–264.
- Mahajan, G., & Sud, D. (2014). Nano sized carbonized waste biomass for heavy metal ion remediation. *Polish Journal of Chemical Technology*, 16(4), 6–13.
- Mane, V. S., & Babu, P. V. V. (2013). Kinetic and equilibrium studies on the removal of Congo red from aqueous solution using Eucalyptus wood (*Eucalyptus globulus*) saw dust. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44(1), 81–88.
- Mateos, H., Picca, R. A., Mallardi, A., Dell'Aglio, M., Giacomo, A. De, Cioffi, N., & Palazzo, G. (2020). Effect of the surface chemical composition and of added metal cation concentration on the stability of metal nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation in water. *Applied Sciences (Switzerland)*, 10(12), 1–12. <https://doi.org/10.3390/APP10124169>
- Mobasherpour, I., Salahi, E., & Ebrahimi, M. (2012). Removal of divalent nickel cations from aqueous solution by multi-walled carbon nano tubes: equilibrium and kinetic processes. *Research on Chemical Intermediates*, 38, 2205–2222.
- Neupane, S., Ramesh, S. T., Gandhimathi, R., & Nidheesh, P. V. (2015). Pineapple leaf (*Ananas comosus*) powder as a biosorbent for the removal of crystal violet from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*, 54(7), 2041–2054.
- Oncsik, T., Trefalt, G., Borkovec, M., & Szilagyi, I. (2015). Specific ion effects on particle aggregation induced by monovalent salts within the Hofmeister series. *Langmuir*, 31(13), 3799–3807.
https://doi.org/10.1021/ACS.LANGMUIR.5B00225/SUPPL_FILE/LA5B00225_SI_001.PDF
- Özsin, G., Kılıç, M., Apaydın-Varol, E., & Pütün, A. E. (2019). Chemically activated carbon production from agricultural waste of chickpea and its application for heavy metal adsorption: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. *Applied Water Science*, 9, 1–14.
- Pacheco, S., Tapia, J., Medina, M., & Rodriguez, R. (2006). Cadmium ions adsorption in simulated wastewater using structured alumina–silica nanoparticles. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352(52–54), 5475–5481.
- Pal, A., Bhakat, A., & Chattopadhyay, A. (2019). Zinc ion-induced assembly of crystalline carbon dots with excellent supercapacitor performance. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(32), 19421–19428.

- Rahmanian, O., Dinari, M., & Abdolmaleki, M. K. (2018). Carbon quantum dots/layered double hydroxide hybrid for fast and efficient decontamination of Cd (II): The adsorption kinetics and isotherms. *Applied Surface Science*, 428, 272–279.
- Ren, X., Zhang, F., Guo, B., Gao, N., & Zhang, X. (2019). Synthesis of N-doped micropore carbon quantum dots with high quantum yield and dual-wavelength photoluminescence emission from biomass for cellular imaging. *Nanomaterials*, 9(4), 495.
- Sabet, M., & Mahdavi, K. (2019). Green synthesis of high photoluminescence nitrogen-doped carbon quantum dots from grass via a simple hydrothermal method for removing organic and inorganic water pollutions. *Applied Surface Science*, 463, 283–291.
- Sadegh, H., SHAHRYARI, G. R., Masjedi, A., Mahmoodi, Z., & Kazemi, M. (2016). A review on Carbon nanotubes adsorbents for the removal of pollutants from aqueous solutions.
- Saleh, T. A. (2016). Nanocomposite of carbon nanotubes/silica nanoparticles and their use for adsorption of Pb (II): from surface properties to sorption mechanism. *Desalination and Water Treatment*, 57(23), 10730–10744.
- Senthilkumar, R., & Prasad, D. M. R. (2020). Sorption of heavy metals onto biochar. *Applications of Biochar for Environmental Safety*, 207.
- Sharma, R., Sarswat, A., Pittman, C. U., & Mohan, D. (2017). Cadmium and lead remediation using magnetic and non-magnetic sustainable biosorbents derived from Bauhinia purpurea pods. *RSC Advances*, 7(14), 8606–8624.
- Song, Z., Chen, X., Gong, X., Gao, X., Dai, Q., Nguyen, T. T., & Guo, M. (2020). Luminescent carbon quantum dots/nanofibrillated cellulose composite aerogel for monitoring adsorption of heavy metal ions in water. *Optical Materials*, 100, 109642.
- Temnuch, N., Suwattanamala, A., Inpaeng, S., & Tedsree, K. (2021). Magnetite nanoparticles decorated on multi-walled carbon nanotubes for removal of Cu²⁺ from aqueous solution. *Environmental Technology*, 42(23), 3572–3580.
- Vesali-Naseh, M., Khodadadi, A. A., Mortazavi, Y., Moosavi-Movahedi, A. A., & Ostrikov, K. (2016). H₂O/air plasma-functionalized carbon nanotubes decorated with MnO₂ for glucose sensing. *RSC Advances*, 6(38), 31807–31815.
- Wang, C., Wang, X., Li, N., Tao, J., Yan, B., Cui, X., & Chen, G. (2022). Adsorption of lead from aqueous solution by biochar: A review. *Clean Technologies*, 4(3), 629–652.
- Wang, H., Zhao, X., Han, X., Tang, Z., Liu, S., Guo, W., Deng, C., Guo, Q., Wang, H., Wu, F., Meng, X., & Giesy, J. P. (2017). Effects of monovalent and divalent metal cations on the aggregation and suspension of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles in aqueous solution. *Science of the Total Environment*, 586, 817–826. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.060>
- Wanyonyi, W. C., Onyari, J. M., & Shiundu, P. M. (2014). Adsorption of Congo red dye from aqueous solutions using roots of Eichhornia crassipes: kinetic and equilibrium studies. *Energy Procedia*, 50, 862–869.
- Yahaya Pudza, M., Zainal Abidin, Z., Abdul Rashid, S., Md Yasin, F., Noor, A. S. M., & Issa, M. A. (2020). Eco-friendly sustainable fluorescent carbon dots for the adsorption of heavy

metal ions in aqueous environment. *Nanomaterials*, 10(2), 315.

Yang, B., Yu, C., Yu, Q., Zhang, X., Li, Z., & Lei, L. (2015). N-doped carbon xerogels as adsorbents for the removal of heavy metal ions from aqueous solution. *RSC Advances*, 5(10), 7182–7191.

Yusuf, M., Elfighi, F. M., Zaidi, S. A., Abdullah, E. C., & Khan, M. A. (2015). Applications of graphene and its derivatives as an adsorbent for heavy metal and dye removal: a systematic and comprehensive overview. *RSC Advances*, 5(62), 50392–50420.
<https://doi.org/10.1039/C5RA07223A>

Zhang, X., Huang, Q., Deng, F., Huang, H., Wan, Q., Liu, M., & Wei, Y. (2017). Mussel-inspired fabrication of functional materials and their environmental applications: progress and prospects. *Applied Materials Today*, 7, 222–238.

Zhao, T., Yao, Y., Li, D., Wu, F., Zhang, C., & Gao, B. (2018). Facile low-temperature one-step synthesis of pomelo peel biochar under air atmosphere and its adsorption behaviors for Ag (I) and Pb (II). *Science of the Total Environment*, 640, 73–79.

Zhou, N., Chen, H., Xi, J., Yao, D., Zhou, Z., Tian, Y., & Lu, X. (2017). Biochars with excellent Pb (II) adsorption property produced from fresh and dehydrated banana peels via hydrothermal carbonization. *Bioresource Technology*, 232, 204–210.