



Original Article

Bioaccumulation of Lead by Preparation of Modified *Chaetomorpha* Algae Extract on Magnetic Nanoparticles

Hadi ShahBandarzadeh , Mahmood Niad , Leila Maftoon Azad  *

Department of Chemistry, Faculty of Nano and Bio Sciences and Technology, Persian Gulf University, Bushehr 7516913718, Iran

Received: 2025-09-03

Revised: 2025-10-17

Accepted: 2025-11-19

Abstract: Water contamination with heavy metals, especially lead, is one of the major environmental challenges that has attracted the attention of many researchers for removal. In this study, nanocellulose extracted from *Chaetomorpha* algae was immobilized on magnetic iron nanoparticles (Fe_3O_4) to prepare a bio-magnetic adsorbent. The performance of this adsorbent in removing lead (II) ions from aqueous solutions was investigated under various conditions including pH, ion concentration, temperature, adsorbent dosage, and contact time. The maximum adsorption capacity was 2.5 mg of lead per gram of adsorbent, obtained at pH 5.2, an initial concentration of 7 mg/L, temperature of 45 °C, adsorbent dosage of 0.018 g/L, and a contact time of 120 minutes. Increasing the pH up to the optimum value enhanced the adsorption efficiency, while at higher pH values, formation of lead hydroxide precipitates caused a reduction in adsorption. Increasing the temperature up to 45 °C improved adsorption, but higher temperatures damaged the functional groups of the adsorbent. Theoretical studies using quantum chemical (DFT) calculations revealed that lead ions interact physically with the oxygen atoms of the cellulose rings, which enhances the stability of the adsorbent. Overall, the Fe_3O_4 -nanocellulose composite is an eco-friendly and effective material for lead ion removal from water, and the combination of experimental and theoretical results paves the way for the development of new water-purification adsorbents.

Keywords: chaetomorpha algae, lead ion, Persian Gulf, computational chemistry, magnetic nanoparticles.

*Corresponding Author. Email: maftoon@pgu.ac.ir

How to Cite This Article:

ShahBandarzadeh, H, Niad, M, Maftoon Azad, L. Bioaccumulation of Lead by Preparation of Modified *Chaetomorpha* Algae Extract on Magnetic Nanoparticles. Nanomeghyas. 2025; 12(3): 338-362. DOI: [10.22034/ns.2025.2070732.1407](https://doi.org/10.22034/ns.2025.2070732.1407)





جذب یون سرب (II) توسط نانوکامپوزیت مغناطیسی مبتنی بر نانوسلولز استخراج شده از جلبک کتومورفا

هادی شاهبندرزاده^{id}، محمود نیاد^{id}، لیلا مفتون آزاد*^{id}

دانشکده علوم و فناوری نانو و زیستی، دانشگاه خلیج فارس، بوشهر، ایران

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۸/۲۸

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۴/۰۷/۲۵

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۶/۱۲

چکیده: آلودگی آب‌ها با فلزات سنگین به ویژه سرب، یکی از مشکلات مهم زیست‌محیطی است که حذف آن مورد توجه پژوهشگران قرار دارد. در این مطالعه، نانوسلولز استخراج شده از جلبک کتومورفا روی نانوذرات مغناطیسی آهن (Fe_3O_4) تثبیت و جاذب مغناطیسی زیستی تهیه شد. عملکرد این جاذب در حذف یون سرب (II) از محلول‌های آبی در شرایط مختلف (pH، غلظت یون، دما، مقدار جاذب و زمان تماس) بررسی شد. بیشترین میزان جذب معادل ۲٫۵ میلی‌گرم سرب بر یک گرم جاذب بوده که در pH برابر با ۵٫۲، غلظت اولیه ۷ میلی‌گرم بر لیتر، دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد، مقدار جاذب ۰/۰۱۸ گرم بر لیتر و زمان تماس ۱۲۰ دقیقه حاصل می‌شود. افزایش pH تا مقدار بهینه جذب را افزایش داد، اما در مقادیر بالاتر به دلیل تشکیل رسوب هیدروکسید سرب، جذب کاهش یافت. افزایش دما تا ۴۵ درجه سانتی‌گراد جذب را بهبود داد ولی دماهای بالاتر باعث آسیب به گروه‌های فعال جاذب شد. مطالعات نظری با محاسبات شیمی کوانتومی (DFT) نشان داد یون سرب با اکسیژن‌های حلقه سلولزی برهمکنش فیزیکی ایجاد کرده که پایداری جاذب را افزایش می‌دهد. نتیجه کلی اینکه، نانوسلولز Fe_3O_4 -زیست‌سازگار و مؤثری برای حذف یون سرب از آب است و ترکیب نتایج تجربی و نظری مسیر توسعه جاذب‌های نوین تصفیه آب را هموار می‌کند.

واژگان کلیدی: جلبک کتومورفا، یون سرب، خلیج فارس، شیمی محاسباتی، نانو ذرات مغناطیسی.

* نویسنده مسئول. ایمیل: maftoon@pgu.ac.ir

نحوه استناد به این مقاله:

شاهبندرزاده، هادی، نیاد، محمود، مفتون آزاد، لیلا. جذب یون سرب (II) توسط نانوکامپوزیت مغناطیسی مبتنی بر نانوسلولز استخراج شده از جلبک کتومورفا. *نانومقیاس*، ۲۰۲۵، ۱۲(۳)، ۳۶۲-۳۳۸.

DOI: [10.22034/ns.2025.2070732.1407](https://doi.org/10.22034/ns.2025.2070732.1407)



۱- مقدمه

فلزات در دیواره سلولی جلبک‌های سبز-آبی پرداخت و اثربخشی این مکانیسم را در حذف یون‌های سمی از پساب‌های صنعتی نشان داد [۹]. در این میان، جلبک کتومرفا که در سواحل خلیج فارس به وفور یافت می‌شود، به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد ساختاری و زیستی، پتانسیل بالایی برای استخراج نانوسلولز و استفاده به عنوان پایه‌ای مناسب برای سنتز نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی دارد [۱۰-۱۳].

در سال‌های اخیر، بهره‌گیری از روش‌های نظری و شبیه‌سازی‌های محاسباتی در کنار آزمایش‌های تجربی، به ابزاری قدرتمند برای درک عمیق‌تر مکانیزم‌های جذب فلزات سنگین توسط جاذب‌های زیستی تبدیل شده است. این روش‌ها، به‌ویژه محاسبات نظری مبتنی بر نظریه تابع چگالی (DFT)، امکان بررسی دقیق برهم‌کنش‌های مولکولی بین یون‌های فلزی و گروه‌های عاملی موجود در سطح جاذب را فراهم می‌سازند و می‌توانند اطلاعات ارزشمندی درباره انرژی جذب، نوع پیوندها، مکان‌های فعال و مسیرهای ترجیحی جذب ارائه دهند. این اطلاعات نه تنها به تفسیر نتایج تجربی کمک می‌کند، بلکه راهنمایی مؤثر برای بهبود طراحی و توسعه جاذب‌های جدید نیز به شمار می‌رود [۱۴-۱۶].

مرور پژوهش‌های اخیر نشان می‌دهد که استفاده از نانوذرات مغناطیسی و نانوکامپوزیت‌های زیست‌منبع محور برای حذف یون‌های فلزات سنگین، روندی رو به رشد در حوزه تصفیه آب داشته است. به عنوان نمونه، در مطالعه‌ای توسط ژنگ و همکاران [۱۷]، نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی مبتنی بر زیست‌توده برای حذف یون‌های سرب، کادمیم و نیکل از محلول‌های آبی با موفقیت به کار گرفته شد و نقش کلیدی گروه‌های عاملی و ساختار نانومتری در افزایش ظرفیت جذب مورد تأکید قرار گرفت. همچنین، پژوهشگران دیگری مانند ونگ و همکاران [۱۸] با استفاده از شبیه‌سازی‌های DFT، به بررسی مکانیزم جذب یون‌های فلزی روی سطوح نانوساختارهای مغناطیسی پرداختند و نشان دادند که

آلودگی منابع آبی به فلزات سنگین، به‌ویژه سرب، یکی از چالش‌های جدی زیست‌محیطی و بهداشتی عصر حاضر است. سرب به دلیل پایداری، غیرقابل تجزیه بودن و قابلیت تجمع زیستی، تهدیدی جدی برای سلامت انسان و سایر موجودات زنده به شمار می‌رود. ورود این فلز سمی به آب‌ها عمدتاً ناشی از فعالیت‌های صنعتی نظیر ذوب فلزات، تولید باتری، رنگ‌سازی، همچنین مصرف کودهای فسفاته در کشاورزی و تخلیه فاضلاب‌های شهری است. مطالعات نشان داده‌اند که این منابع آلاینده نقش مهمی در افزایش غلظت سرب در آب‌های سطحی و زیرزمینی دارند و حذف مؤثر آن از محیط زیست، همواره دغدغه اصلی پژوهشگران و مدیران منابع آب بوده است. [1]

در سال‌های اخیر، استفاده از فناوری نانو به‌ویژه نانوذرات مغناطیسی به عنوان جاذب‌های نوین برای حذف آلاینده‌های فلزی از آب، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. نانوذرات مغناطیسی به دلیل سطح ویژه بالا، قابلیت بازیابی آسان با میدان مغناطیسی و کارایی مطلوب در جذب یون‌های فلزی، گزینه‌ای کارآمد و اقتصادی محسوب می‌شوند. با این حال، بهبود پایداری و افزایش کارایی این نانوذرات از طریق ترکیب با مواد زیستی، به‌ویژه منابع تجدیدپذیر و زیست‌سازگار، رویکردی نوین و آینده‌دار در حوزه تصفیه آب به شمار می‌رود. [۲-۶]

جلبک‌ها به عنوان منابعی فراوان و مقرون‌به‌صرفه از زیست‌توده، از ساختار سلولی برخوردارند که مملو از گروه‌های عاملی فعال نظیر کربوکسیل، هیدروکسیل و آمینو است. این گروه‌های عاملی از طریق مکانیسم‌های گوناگونی همچون کمپلکس‌سازی و تبادل یونی، نقش مؤثری در جذب فلزات سنگین ایفا می‌کنند [۲، ۷ و ۸]. مطالعات جدید نیز به خوبی این قابلیت ذاتی جلبک‌ها را تأیید کرده‌اند. برای مثال، پژوهشی در سال ۲۰۲۳ به بررسی و شناسایی گروه‌های عاملی مسئول جذب

شد. این نانوکامپوزیت علاوه بر قابلیت جذب بالای یون‌های سرب، به راحتی توسط میدان مغناطیسی از محیط جداسازی می‌شود و امکان استفاده مجدد را فراهم می‌آورد. همچنین، جهت درک بهتر مکانیزم جذب، برهم‌کنش‌های بین یون سرب و گروه‌های عاملی موجود در دیواره سلولی جلبک به کمک محاسبات شیمی کوانتومی مورد بررسی قرار گرفت تا تصویری دقیق‌تر از فرآیند جذب ارائه شود.

امید است نتایج این تحقیق بتواند گامی مؤثر در توسعه جذب‌های زیست‌منبع محور و دوستدار محیط زیست برای حذف مؤثر آلاینده‌های فلزی از منابع آبی بردارد و افق‌های جدیدی را در زمینه تصفیه آب و حفاظت از محیط زیست بگشاید.

۲- مواد و روش آزمایش

۲-۱. استخراج سلولز از جلبک کتومرفا

این جلبک را از سواحل خلیج فارس واقع در استان بوشهر برداشت کرده و جهت انجام فعالیت‌های آزمایشگاهی به آزمایشگاه منتقل کرده، ابتدا جلبک کتومورفا را تمیز کرده سپس دو بار با آب شهر و دو بار آب مقطر شسته می‌شود و به مدت ۱۲ ساعت در آن با درجه حرارت ۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده می‌شود تا خشک می‌شود. پس از آن، جلبک توسط خردکن، پودر می‌شود تا اندازه ذرات یکنواخت شود. در نهایت در ظرف شیشه‌ای ذخیره و درون فویل قرار داده شد تا در معرض نور خورشید نباشد.

انرژی جذب منفی و انتقال بار الکترونی، نشانه‌هایی از جذب خودبخودی و پایداری ساختار جاذب پس از فرآیند جذب است.

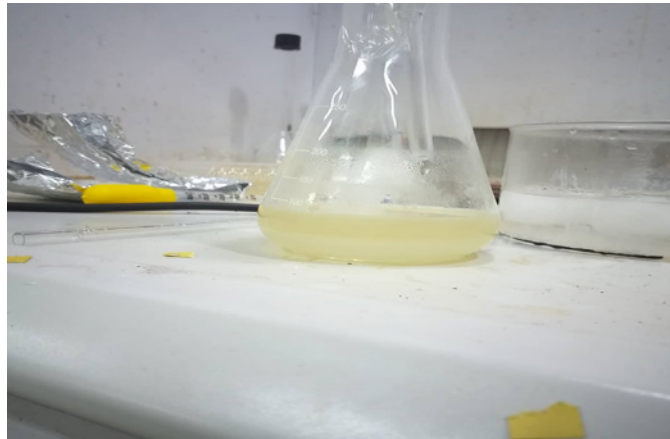
مطالعات مشابهی نیز در سال‌های اخیر روی استفاده از جلبک‌ها و مشتقات سلولزی آن‌ها برای سنتز جاذب‌های مغناطیسی صورت گرفته است. به عنوان مثال، کاور و همکاران [۱۹] نانوکامپوزیت مغناطیسی مبتنی بر سلولز را برای حذف یون‌های کادمیوم و سرب مورد بررسی قرار دادند و با استفاده از روش‌های نظری، نقش ساختار بلوری و گروه‌های عاملی را در افزایش کارایی جذب تبیین کردند. این پژوهش‌ها نشان می‌دهد که ترکیب داده‌های تجربی و نظری می‌تواند به توسعه جاذب‌هایی با کارایی بالا و قابلیت بازیابی آسان منجر شود.

در مجموع، تلفیق روش‌های تجربی و نظری علاوه بر افزایش دقت و صحت نتایج، به شناسایی عوامل مؤثر بر فرآیند جذب و بهینه‌سازی ساختار جاذب‌ها کمک شایانی می‌کند. پژوهش حاضر نیز با بهره‌گیری از این رویکرد ترکیبی، ضمن سنتز و ارزیابی عملکرد نانوکامپوزیت مغناطیسی مبتنی بر نانوسلولز استخراج‌شده از جلبک کتومرفا، به بررسی مکانیزم جذب یون سرب در سطح مولکولی پرداخته است تا گامی مؤثر در توسعه فناوری‌های نوین تصفیه آب برداشته شود.

در پژوهش حاضر، برای نخستین بار نانوسلولز استخراج‌شده از جلبک کتومرفا با نانوذرات مغناطیسی آهن ترکیب و نانوکامپوزیتی زیست‌سازگار و کارآمد برای حذف یون‌های سرب از محلول‌های آبی تهیه



شکل ۲-۱. جلبک کتومورفا خشک شده



شکل ۲-۲ فرایند سفید شدن سلولز

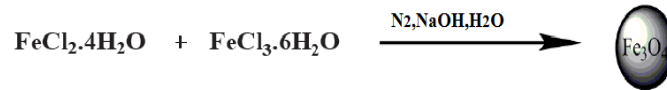
صافی جهت جمع آوری سلولز استفاده شد و در مرحله آخر با آب مقطر شستشو داده شد، تا آب اکسیژنه آن خارج شود و جهت خشک شدن در یخچال قرار داده شد [۲۱].

۲-۲. تهیه نانوذره مغناطیسی آهن به روش هم رسوبی

ابتدا ۲ گرم کلرید آهن (II) چهار آبه و ۴/۵ گرم کلرید آهن (III) شش آبه را با ترازوی دیجیتال توزین کرده، در بالن سه دهانه ظرف واکنش ریخته و به آن ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه کرده و مگنت تمیز را در ظرف واکنش انداخته و روی هیتر قرار داده شد و دمای آن روی ۸۰ درجه تنظیم گردید. از طریق یکی از دهانه‌های ظرف واکن، گاز N_2 را وارد کرده و واکنش در شرایط خلا ادامه داده شد، پس از گذشت یک ساعت به محیط واکنش قطره قطره کلرید آمونیوم اضافه کرده تا pH بین ۱۰ تا ۱۱ برسد که رسوب سیاه رنگی تشکیل شد، سپس شیر کپسول گاز N_2 را بسته و واکنش به مدت یک ساعت در همین شرایط کنترل شد، محلول روی رسوب را دور ریخته، و رسوب را با آب مقطر شسته تا pH آن به ۷ برسد. در مرحله آخر رسوب را در یک بشر ۱۰۰ سی سی ریخته در آن قرار داده شد تا خشک شود. (جهت جلوگیری از کلوخه شدن رسوب تا کامل شدن فرایند خشک شدن آن چند بار تکان داده شد)

حدود ۹۰ گرم از پودر آن را در سکسوله ریخته و دمای هیتر را بین ۱۱۰ تا ۱۲۰ درجه سلسیوس تنظیم شد. در بالن ۱۰۰۰ سی سی حلال اتانول و تولوئن به نسبت (۱ به ۲) ریخته شد، تمام اتصالات را آب بندی کرده تا حلال بخار شده در فضا منتشر نشود و از حجم آن کم نشود و ۲۴ ساعت بعد محلول به رنگ سبز تیره در سکسوله جمع آوری شد در مرحله بعد جهت خارج ساختن حلال از محلول، عصاره گرفته شده بوسیله روتاری و پمپ خلاء در دمای ۱۱۰ درجه قرار گرفته تا حلال اصطلاحاً بپزد [۲۰].

سفید کردن سلولز مرحله بعد کار بود که برای این منظور جهت حذف ناخالصی‌ها pH آن را با ۱۰۰ سی سی سود ۶ درصد، دمای ۷۰ درجه و بمدت ۴ ساعت این فرایند انجام شد. در مرحله بعد جهت صاف کردن سلولز از پمپ خلاء و قیف بوختر و کاغذ صافی استفاده شد و سلولز صاف شده را از روی کاغذ صافی برداشته و به وسیله اسید سولفوریک ۱۰ درصد بصورت قطره قطره pH آن را بین ۴ تا ۵ رسانده در دمای ۷۰ درجه به مدت یک ساعت در pH گفته شده قرار گرفت، سپس قطره قطره آب ژاول ۱۶ درصد اضافه شد، (تقریباً ۱۰ سی سی) و بمدت یک ساعت فرایند سفید کردن سلولز انجام شد. مجدداً آن را با کاغذ صافی، صاف کرده و چند بار با آب مقطر شسته و جهت بهتر سفید شدن سلولز از استون و آب و کسبیژنه استفاده شد، پس از انجام فرایند پلیچینگ از کاغذ



شکل ۲-۳ واکنش تشکیل نانو ذره‌های مغناطیسی (Fe₃O₄)

۲-۳. تهیه نانوسولوز-Fe₃O₄

مقدار ۰/۲ گرم از ماده استخراجی بر روی مقدار ۷/۵ میلی لیتر از اسید سولفوریک (۶۴ درصد وزنی) اضافه شد و با دمای ۴۵ درجه سانتیگراد به مدت ۳ ساعت واکنش هیدرولیز اسیدی ادامه یافت. سپس برای حذف اسید سولفوریک اضافی سانتریفیوژ (برای ۱۰ دقیقه در ۴۵۰۰ rpm) شده، باقیمانده جامد جمع آوری شد و با استفاده از محلول سودسوزآور (۱٪) به pH ۶ تا ۷ رسانده، نانوسولوز بدست آمده را چندین بار با آب مقطر شسته و سپس به وسیله دستگاه التراسونیک همگن و سپس خشک و در فریزر نگهداری شد. [۲۱].

برای تهیه نانو سلولوز - Fe₃O₄ مقدار ۱۰۰ سی سی، آب مقطر به ۲/۰ گرم از سلولوز استخراجی اضافه شد و آن را به مدت نیم ساعت در شرایط فراصوت گذاشته، سپس محصول بدست آمده سانتریفیوژ شد و بعد از اتمام سانتریفیوژ، محصول حاصله را با آب مقطر و اتانول آنقدر شستشو داده، تا pH آن به ۷ برسد. سپس درون آن با دمای ۴۵ درجه به مدت ۷۲ ساعت قرار گرفت تا خشک شود [۲۲].

۲-۴. تعیین جذب یون سرب

در این پژوهش، از طیف‌سنجی UV-Vis به منظور اندازه‌گیری جذب نوری یون‌های سرب در محلول‌های آبی استفاده شد. محلول‌های استاندارد با غلظت‌های مختلف از کلرید سرب تهیه گردید و جذب آن‌ها در طول موج ۲۰۵ نانومتر اندازه‌گیری شد. این روش بر اساس توانایی یون‌های فلزی در جذب نور فرابنفش در محدوده مشخصی از طول موج‌ها طراحی شده است. مطالعات پیشین نشان داده‌اند که یون‌های سرب در محیط‌های آبی دارای جذب قابل تشخیص در ناحیه UV هستند و می‌توانند

بدون نیاز به معرف‌های شیمیایی، با دقت بالا شناسایی شوند. این ویژگی، طیف‌سنجی UV-Vis را به روشی مؤثر و سریع برای پایش آلودگی‌های فلزی در آب تبدیل کرده است [۲۳].

میزان جذب سرب یا ظرفیت جذب برحسب میلی گرم بر گرم در زمان تعادل (q_e)، از معادله‌ی زیر محاسبه شد:

که C_i برحسب میلی گرم بر لیتر مقدار غلظت اولیه یون فلز، C_e برحسب میلی گرم بر لیتر مقدار غلظت باقی مانده یون فلز، V برحسب میلی لیتر حجم محلول و w برحسب گرم جرم از جاذب می‌باشد.

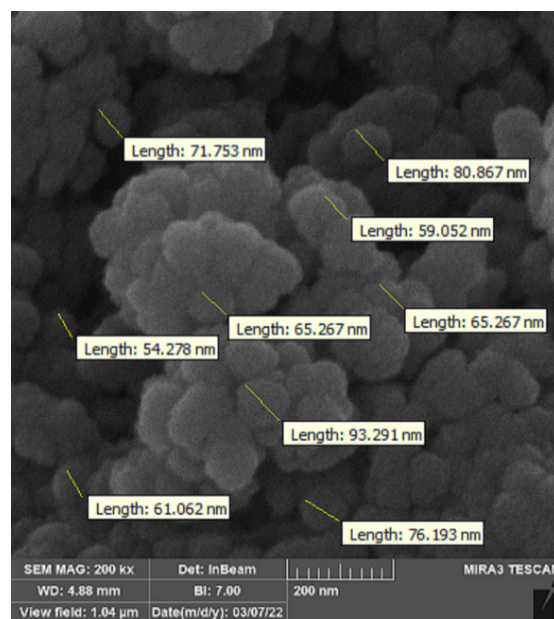
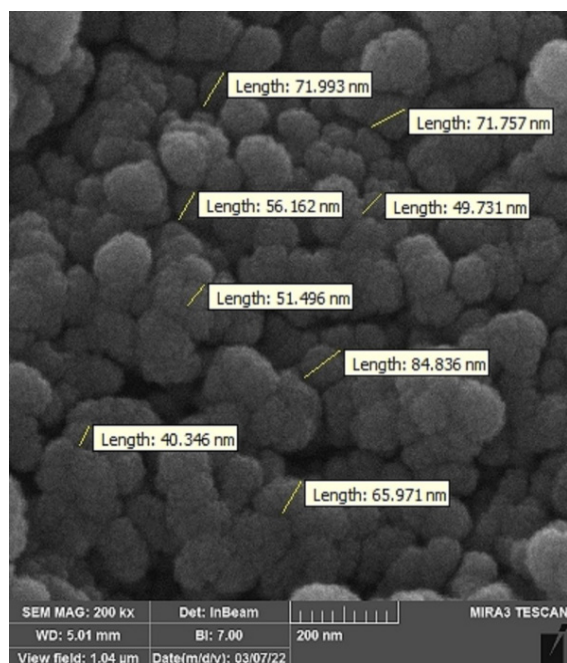
۳- نتایج و تجزیه و تحلیل

نانوذرات مغناطیسی آهن (Fe₃O₄) و نانوسولوز-Fe₃O₄ به کمک روش‌های مختلف تصویربرداری و طیف‌سنجی شناسایی شدند. جذب زیستی یون سرب (II) با توجه به متغیرهای pH، غلظت فلز، دما، مقدار جاذب و زمان تماس برای نانوسولوز-Fe₃O₄ مورد بررسی قرار گرفت. انواعی از الگوهای همدمايي، سینتیکی مورد ارزیابی قرار گرفت. شبیه سازی تئوری پدیده جذب یون سرب بوسیله سلولوز انجام شد.

۳-۱. شناسایی و ارزیابی نانوذرات

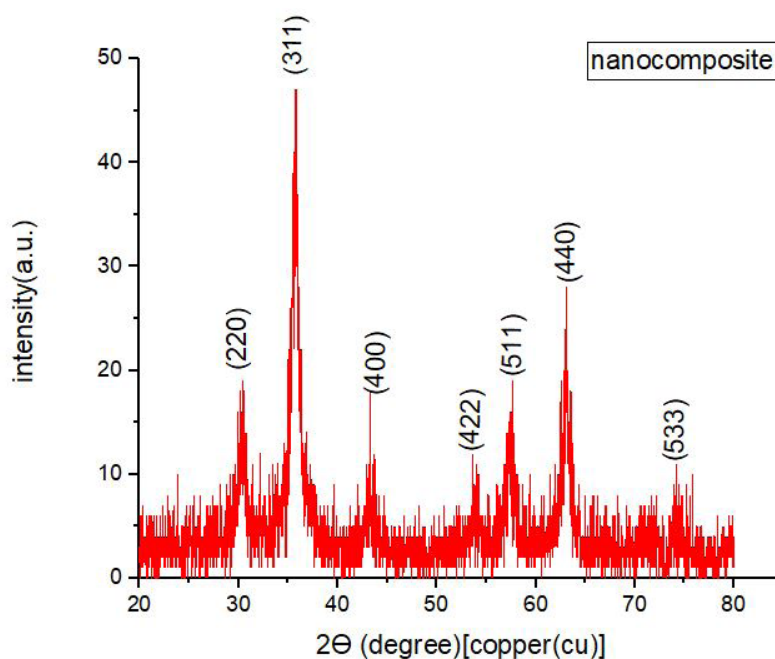
۳-۱-۱. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM)

بر اساس تصاویر SEM شکل‌های ۱-۳ و ۲-۳، نانوذرات Fe₃O₄ و نانوکامپوزیت سلولوز-Fe₃O₄ دارای ساختار کروی یکنواخت بودند. اندازه ذرات Fe₃O₄



شکل ۳-۱. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانو ذره مغناطیسی Fe_3O_4

شکل ۳-۲. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوسلولز- Fe_3O_4



شکل ۳-۳. الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نانو کامپوزیت

الگوی XRD نانو کامپوزیت (شکل ۳-۳) همخوانی کامل با ساختار کریستالی Fe_3O_4 (کد مرجع: ۹۶-۹۰۰) داشت، که تشکیل فاز اسپینلی را تأیید می نمود. اندازه بلورکها با استفاده از معادله شرر (رابطه ۱-۴) و روش ویلیامسون-هال (رابطه ۳-۱)

خالص در محدوده ۵۴-۹۳ نانومتر و نانو کامپوزیت در محدوده ۴۰-۸۴ نانومتر قرار داشت. کاهش اندازه ذرات در نانو کامپوزیت نشان دهنده تأثیر پوشش سلولزی بر توزیع و پایداری نانو ذرات است.

۳-۱-۲. آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)

محاسبه شد.

با استفاده از معادله شرر، معادله ۳-۱، اندازه بلورکها ≈ 13.47 نانومتر به دست آمد.

$$\theta = \frac{K}{\hat{a} \cos \epsilon} \quad (1-3)$$

این معادله λ طول موج اشعه ایکس به کار گرفته شده (بر حسب نانومتر)، K ضریب شکل بلورکها، β پهناى نوار در نصف ارتفاع بیشینه (FWHM) (بر حسب درجه که باید به واحد طول تبدیل شود)، τ اندازه بلورکها (بر حسب نانومتر) و θ زوایه پراش بر حسب درجه می باشد.

۳-۱-۳. طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)

بررسی طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس برای

1. Full width at half maximum

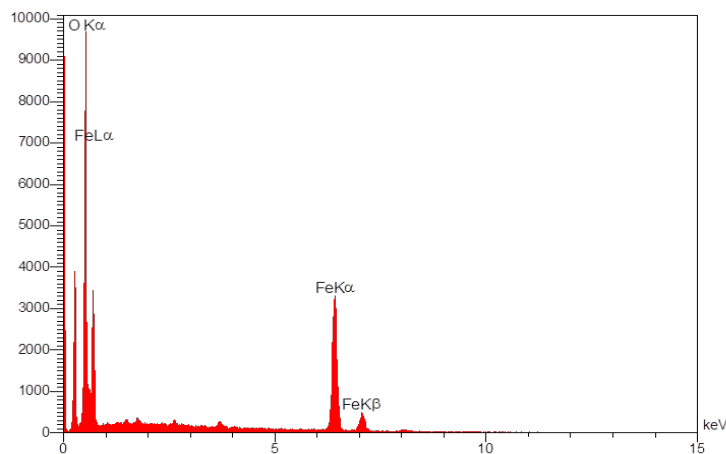
نانوذره مغناطیسی Fe_3O_4 و نانوکامپوزیت به ترتیب در شکل ۳-۴ و ۳-۵ و جدول نتایج کمی طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس از نانوذره Fe_3O_4 و نانوکامپوزیت به ترتیب در جدول ۳-۱ و ۳-۲ مشاهده می شود. از مقایسه مقادیر مربوط می توان فهمید که درصد کربن و اکسیژن در نانوکامپوزیت نسبت به نانوذره Fe_3O_4 افزایش یافته و در مقابل درصد آهن در نانوکامپوزیت نسبت به نانوذره Fe_3O_4 کاهش یافته است.

EDX روشی است که در صد وزنی عناصر موجود در نمونه را مشخص می کند آنالیز طیف سنجی پراش پرتو ایکس برای Fe_3O_4 در جدول ۳-۴ نشان داده شده است. درصد وزنی اکسیژن و آهن در Fe_3O_4 بترتیب ۵۰/۹۶ و ۴۲/۶۱ می باشد.

آنالیز طیف سنجی پراش پرتو ایکس برای جاذب نانوسلولز- Fe_3O_4 در جدول ۳-۲ نشان داده شده است.

جدول ۳-۱. نتایج کمی EDX از نانوذره مغناطیسی Fe_3O_4

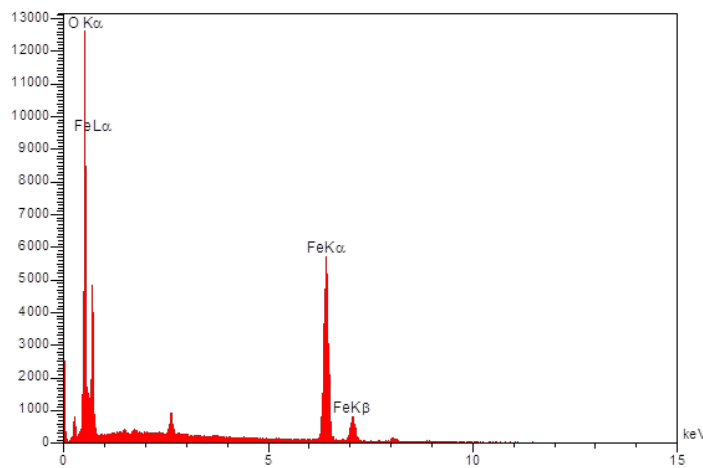
Elt	Line	Int	Error	K	Kr	W%	A%
C	Ka	89.0	158.3	0.0260	0.0175	6.43	11.94
O	Ka	1414.5	127.4	0.4200	0.2826	50.96	71.04
Fe	Ka	1349.9	0.8	0.5540	0.3728	42.61	17.02



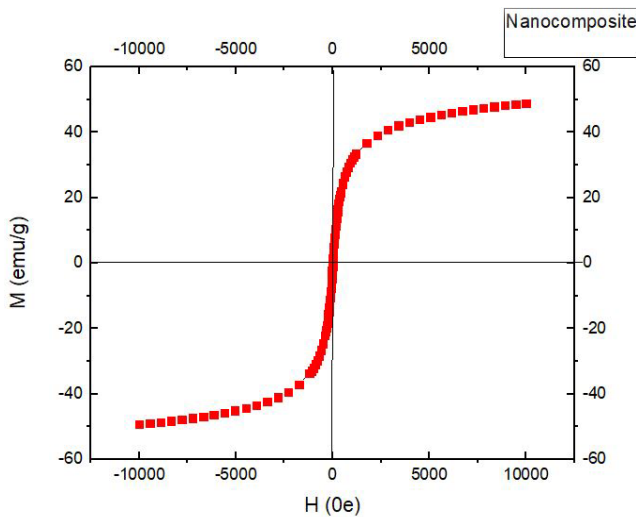
شکل ۳-۴. طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس برای نانوذره مغناطیسی Fe_3O_4

جدول ۲-۳. نتایج کمی EDX از نانو کامپوزیت

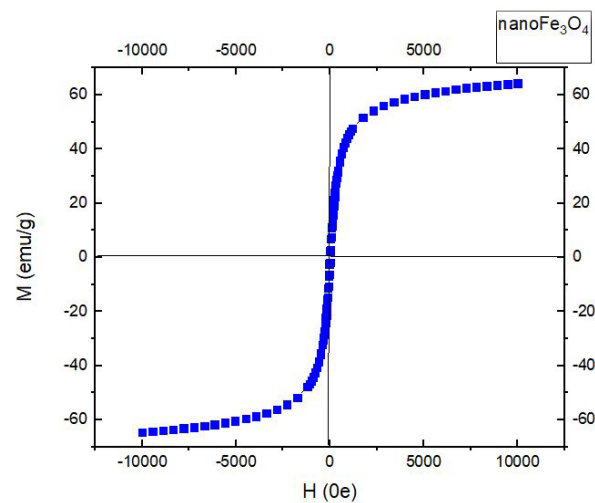
Elt	Line	Int	Error	K	Kr	W%	A%
C	Ka	357.8	248.2	0.1412	0.0678	20.55	30.66
O	Ka	1073.8	92.4	0.4306	0.2066	54.86	61.45
Fe	Ka	772.3	0.9	0.4282	0.2054	24.59	7.89



شکل ۳-۵. طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس برای نانو کامپوزیت



شکل ۳-۷. طیف VSM مربوط به نانو کامپوزیت تهیه شده

شکل ۳-۶. نمودار VSM مربوط به نانوذرات Fe_3O_4 بدست آمده.

دستگاه مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی برای بررسی ویژگی‌های مغناطیسی نانو ذره آهن و نانو کامپوزیت مغناطیسی حاصل از عصاره جلبک مورد استفاده قرار گرفت. همان طور که در شکل ۳-۶

درصد وزنی کربن، اکسیژن و آهن به ترتیب ۲۰/۵۵، ۵۴/۸۶ و ۲۴/۵۹ میباشد.

۳-۱-۴. بررسی خواص مغناطیسی به کمک مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM)

ارتعاشات کششی C-O در جاذب قبل از جذب در ناحیه 1056 cm^{-1} و 1029 cm^{-1} و نوار مربوط به ارتعاشات خمشی OH در ناحیه 1615 cm^{-1} ایجاد شده است. همچنین نوار مربوط به ارتعاشات کششی C-H در جاذب قبل از جذب در ناحیه 2856 cm^{-1} و 2927 cm^{-1} و نوار مربوط به ارتعاشات کششی OH در ناحیه cm^{-1} ظاهر شده است.

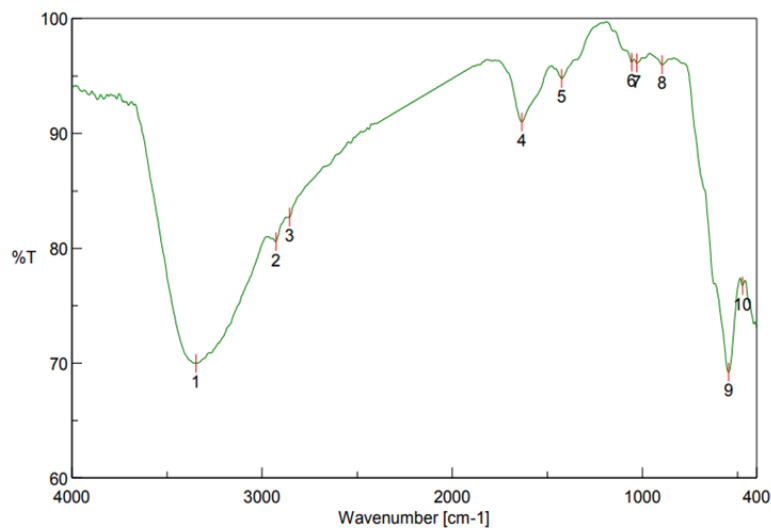
طیف FTIR مربوط به جاذب Fe_3O_4 -نانوسلولز بعد از جذب فلز سرب در (شکل ۳-۹) نشان داده شده است. نوارهای مربوط به ارتعاشات Fe-O در ناحیه 547 cm^{-1} ظاهر شده است. نوار مربوط به ارتعاشات کششی C-O در جاذب بعد از جذب

دیده شود طیف مربوط به بررسی خواص مغناطیسی Fe_3O_4 رانشان می‌دهد. مقدار اشباع شدن مغناطیسی Fe_3O_4 تقریباً 60 emu/g می‌باشد.

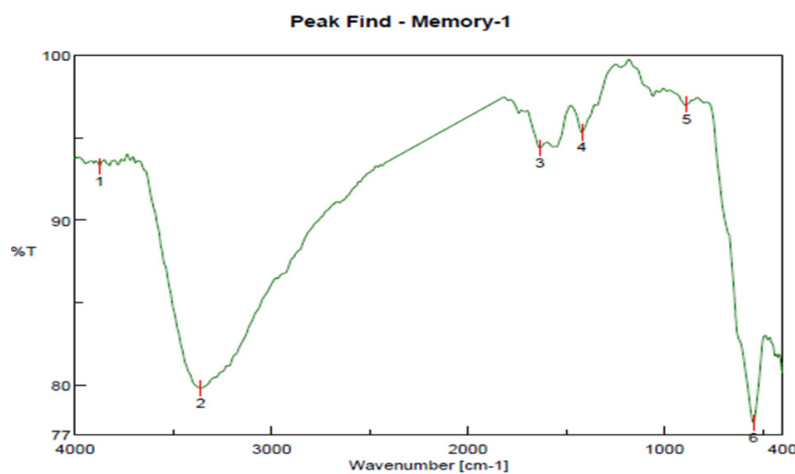
همانطور که در شکل ۳-۷ بخوبی نشان داده شده است، در طیف مربوط به خواص مغناطیسی Fe_3O_4 -نانوسلولز، مغناطیس اشباع به دلیل وجود نانو سلولز در ترکیب تقریباً به 50 emu/g کاهش پیدا کرده است.

۳-۱-۵. طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR)

طیف FTIR مربوط به جاذب Fe_3O_4 -نانوسلولز قبل از جذب فلز سرب در شکل ۳-۸ نشان داده شده است. نوارهای مربوط به ارتعاشات Fe-O در ناحیه 547 cm^{-1} ظاهر شده است. نوار مربوط به



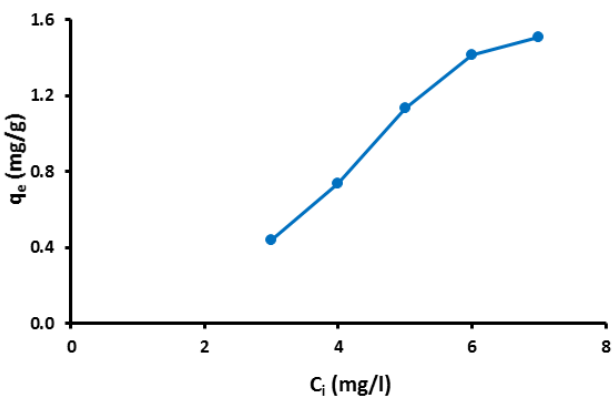
شکل ۳-۸. طیف FT-IR مربوط به Fe_3O_4 -نانوسلولز قبل از جذب فلز سرب



شکل ۳-۹. طیف FT-IR مربوط به Fe_3O_4 -نانوسلولز بعد از جذب فلز سرب

۳-۲-۲. بررسی اثر غلظت ابتدایی یون سرب

تأثیر غلظت اولیه فلز سرب بر جذب در غلظتهای متفاوت از سرب و با ثابت در نظر گرفتن سایر شرایط بررسی شد. همانطور که در نمودار ۳-۱۱ مشاهده می‌شود میزان جذب با افزایش غلظت اولیه فلز سرب تا غلظت ۶ میلی‌گرم بر لیتر بسرعت افزایش یافته ولی در غلظت بالاتر از ۶ میلی‌گرم در لیتر تغییرات شدید نبود. با افزایش غلظت اولیه یون فلزی تا غلظت ۶ میلی‌گرم در لیتر، تعداد یون‌های فلزی در دسترس جایگاه‌های فعال جاذب افزایش می‌یابد بنابراین جذب افزایش یافته و در غلظت‌های بالاتر از ۶ میلی‌گرم در لیتر، جایگاه‌های فعال جاذب اشباع شده و با ایجاد تعادل، مقدار جذب تغییر چندانی نمی‌کند [۲۵].



شکل ۳-۱۱. اثر غلظت اولیه فلز سرب بر جذب.

۳-۲-۳. بررسی اثر دما

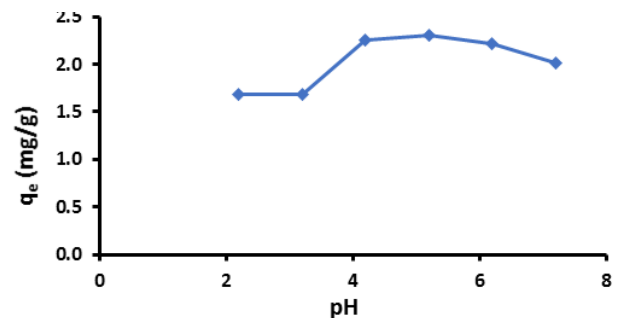
در شکل ۵ با ثابت نگه داشتن شاخص‌های دیگر، تغییرات جذب با تغییر دما بررسی شده است. تأثیر دما در هفت دمای متفاوت بررسی شد. شکل (۳-۱۲) اثر تغییر دما بر میزان جذب را نشان می‌دهد. با افزایش دما از ۲۵ C تا ۴۵ C ظرفیت جذب افزایش و از دمای ۴۵ C تا ۶۵ C کاهش یافته است. در ابتدا با افزایش دما، تعداد برخورد یون‌های فلزی با سطح جاذب میزان جذب افزایش می‌یابد و مقدار جذب افزایش می‌یابد. اما در ادامه این افزایش

ناحیه ۱۴۲۱ cm^{-1} و ۸۸۷ cm^{-1} و نوار مربوط به ارتعاشات خمشی OH در ناحیه ۱۶۳۵ cm^{-1} ایجاد شده است. همچنین نوار مربوط به ارتعاشات کششی C-H در جاذب بعد از جذب در محدوده ۳۰۰۰ cm^{-1} - ۲۹۰۰ cm^{-1} و نوار مربوط به ارتعاشات کششی OH در ناحیه ۳۳۶۰ cm^{-1} ظاهر شده است. همانطور که مشاهده می‌شود محل قرار گرفتن نوارها بعد از جذب تغییر جزئی داشته، که نشان می‌دهد جذب تقریباً بصورت فیزیکی رخ داده است.

۳-۲-۳. بررسی تأثیر شاخص‌های مختلف بر روی جذب

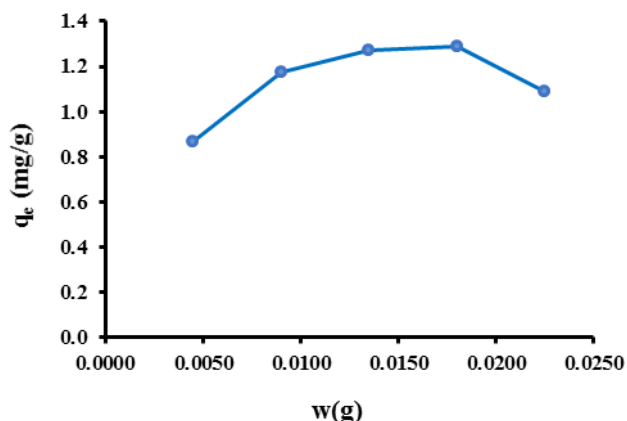
۳-۲-۱. شاخص pH

در شکل ۳-۱۰ با ثابت نگه داشتن شاخص‌های دیگر، تغییرات جذب با تغییر pH محلول بررسی شده است. در این مطالعه برای بدست آوردن pH بهینه برای جذب فلز سرب بر روی نانوکامپوزیت، مقادیر مختلفی از pH بررسی شد. همانطور که مشاهده می‌شود بیشترین جذب در pH برابر ۲/۵ میلی‌گرم بر گرم بدست آمد. به دلیل بالا بودن غلظت H^+ در pH پایین، در رقابت برای قرار گرفتن بر روی سطح نانوکامپوزیت مغناطیسی، یون‌های H^+ بر یون‌های Pb^{2+} غلبه کرده و در نتیجه مقدار جذب کاهش می‌یابد. در pH بالا بدلیل امکان حاصلضرب انحلالی کم هیدروکسید سرب و تشکیل رسوب، یون‌های Pb^{2+} از محلول خارج شده در نتیجه مقدار جذب کاهش می‌یابد $k_{sp} = 1/43 \times 10^{-20}$ [۲۴].



شکل ۳-۱۰. تأثیر pH بر جذب یون سرب

تاثیر مقدار جاذب بر روی جذب فلز سرب، با ثابت در نظر گرفتن سایر شرایط بررسی شد. با زیاد شدن مقدار جاذب، تعداد مکان‌های در دسترس برای یون‌های فلزی افزایش یافته که منجر به افزایش مقدار فلز جذب شده می‌شود، شکل ۳-۱۴ [۲۸].



شکل ۳-۱۴. اثر مقدار جاذب بر جذب

۳-۳. بررسی داده‌های الگوهای همدمایی

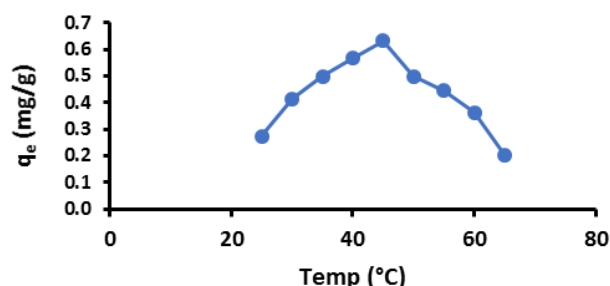
ارتباط بین غلظت ماده جذب شونده در محلول و بر روی جاذب در دمای ثابت بوسیله الگوهای همدمایی نشان داده شد. انواع الگوهای همدمایی یک، دو، سه، چهار و پنج شاخصه به کمک نرم افزار متلب^۲ مورد بررسی قرار گرفت. به منظور تعیین بهترین همدمایی جذب، از ضریب همبستگی (R^2) در معادله (۲-۳) به عنوان متداول ترین معیار برای مقایسه الگوهای برازش شده استفاده شد. این کمیت برای هر الگو بر اساس معادلات موجود در نرم افزار متلب بدست آمد.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (q_{\text{model}} - q_{\text{exp}})_i^2}{\sum_{i=1}^n (q_{\text{exp}} - \bar{q}_{\text{exp}})_i^2} \quad (2-3)$$

این مطالعه تعدادی از الگوهای همدمایی مورد بررسی قرار گرفت که شاخص‌های مربوط به هر کدام از الگوها در جدول جدول ۳-۳ آمده است.

۲. Matlab

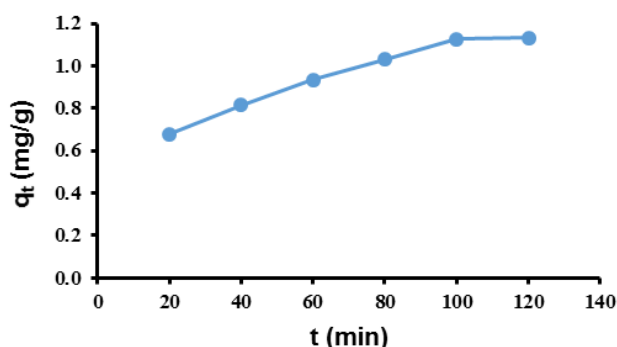
دما باعث کاهش جذب می‌شود که دلیل آن صدمه به جایگاه‌های فعال جاذب می‌باشد [۲۶].



شکل ۳-۱۲. اثر دما بر جذب فلز سرب

۳-۲-۴. بررسی اثر زمان تماس بر جذب سرب (II)

در شکل ۶ با ثابت نگه داشتن شاخص‌های دیگر، تغییرات جذب با تغییر زمان تماس بررسی شده است. تاثیر زمان بر فرآیند جذب، در زمان‌های معین (بین ۲۰ تا ۱۲۰ دقیقه) با ثابت در نظر گرفتن سایر شرایط بررسی شد. شکل ۳-۱۳ تغییر ظرفیت جذب را با زمان نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود با گذشت زمان، ظرفیت جذب افزایش اما شدت جذب کاهش یافته و پس از آن مقدار جذب تقریباً ثابت مانده است. در ۸۰ دقیقه اول شدت جذب بسیار زیاد بوده و بعد از ۱۰۰ دقیقه می‌توان گفت تعادل برقرار شده است [۲۷].



شکل ۳-۱۳. اثر زمان بر جذب فلز سرب

۳-۲-۵. بررسی اثر دوز جاذب بر جذب سرب (II)

جدول ۳-۳. الگوهای همدمایی و شاخص‌های محاسبه شده

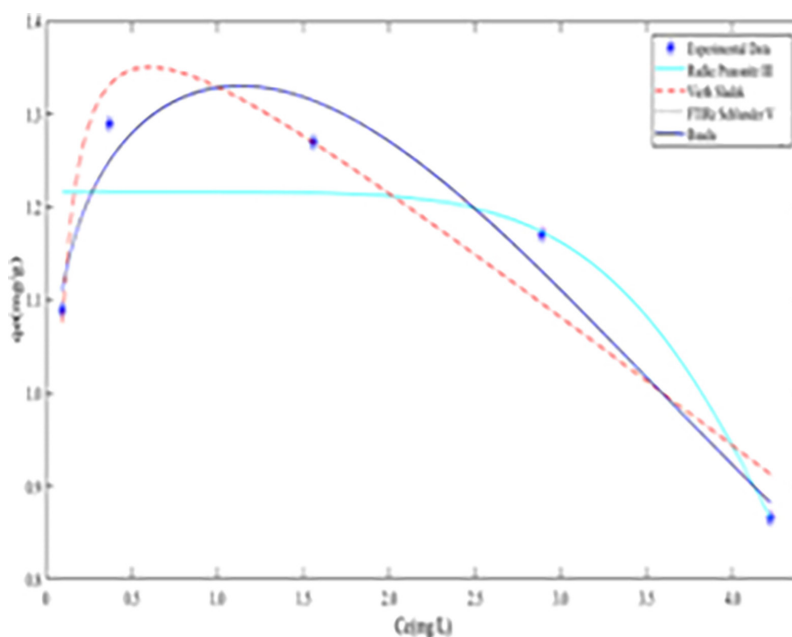
Henry; $q_e = K_{He} \times C_e$	
rsquare	-۲۷/5509
K_{He}	0/3338 (-0/1423, 0/8099)
Langmuir; $q_e = (q_m \times K_L \times C_e)/(1+K_L \times C_e)$	
rsquare	1/8954e-04
K_L	2160 (-2/989e+05, 3/033e+05)
q_m	1/139 (0/7865, 1/49)
Freundlich; $q_e = K_F \times C_e^{(1/n_F)}$	
rsquare	-۳/7508e-05
K_F	1/137 (0/8538, 1/42)
n_F	1/741e+05 (-5/37e+09, 5/37e+09)
Temkin; $q_e = B T_e \times (K T_e \times C_e)/$	
rsquare	-0/5672
$B T_e$	0/05477 (-5/123e+08, 5/123e+08)
$K T_e$	9/59e+08 (-3/174e+08, 3/174e+08)
Activated Sludge; $q_e = K_m \times (C_e/M)^{(1/N_m)}$	
rsquare	-0/1458
K_m	1/111 (-3/987e+06, 3/987e+06)
M	0/2759 (-5/741e+07, 5/741e+07)
N_m	58 (-1101, 1217)
Jovanovich; $q_e = q_m J V \times (1 - \exp(-K J V \times C_e))$	
rsquare	0/0233
K_{JV}	30/99 (-91/93, 153/9)
q_{mJV}	1/149 (0/8363, 1/461)
Redlich_Peterson; $q_e = (K R P \times C_e)/(1+a R P \times C_e^{(B R P)})$	
rsquare	0/6577
B_{RP}	1/19 (0/7688, 1/611)
K_{RP}	22/97 (-25/74, 71/68)
a_{RP}	17/22 (-25/39, 59/84)
Sips; $q_e = K S \times q_m S \times (C_e^{(1/m S)})/(1+K S \times (C_e^{(1/m S)}))$	
rsquare	0/7941
K_S	2/347e+04 (-1/15e+06, 1/197e+06)
m_S	--/1571 (-1/012, 0/6976)
q_{mS}	1/216 (0/937, 1/495)
Brouers_Sotolongo; $q_e = (q_m B S)/(1 - \exp((-K B S) \times C_e^a))$	
rsquare	-5/9064e-14
K_{BS}	20/96
a	20/96
q_{mBS}	1/137 (0/5326, 1/741)
Vieth_Sladek; $q_e = (K V S \times C_e) + ((q_m V S \times b V S \times C_e)/(1+b V S \times C_e))$	
rsquare	0/9188
K_{VS}	--/1426 (-0/2779, -0/007256)
b_{VS}	25/84 (-13/52, 65/21)
q_{mVS}	1/528 (1/099, 1/958)
Koble_Corrigan; $q_e = (A K C \times B K C \times (C_e^{n K C}))/((1+(B K C \times (C_e^{n K C})))$	
rsquare	0/0229
A_{KC}	1/149 (0/5505, 1/747)
B_{KC}	5/651e+05 (-7/171e+09, 7/172e+09)
n_{KC}	4/404 (-5409, 5418)

جدول ۳-۳. الگوهای همدمايي و شاخص‌های محاسبه شده - ادامه

Khan; $q_e = (qmK_x bK_x Ce) / ((1 + (bK_x Ce)^{aK}))$	
rsquare	0/6854
a_K	1/23 (0/6829, 1/777)
b_K	10/86 (-21/59, 43/31)
q_{mK}	2/458 (-0/6122, 5/528)
Hill; $q_e = qmH_x (Ce^nH) / (KH + (Ce^nH))$	
rsquare	0/0917
K_H	-۳07/6 (-6/853e+07, 6/853e+07)
n_H	-.02772 (-20/45, 20/4)
q_{mH}	-۳47/5 (-7/769e+07, 7/769e+07)
Jossens; $q_e = KJ_x Ce / (1 + Ce^{bJ})$	
rsquare	-۵/0025
K_J	3/609 (0/4574, 6/76)
b_J	2/039 (0/6815, 3/396)
FTIRz_Schlunder_III; $q_e = (qmFS_x KFS_x Ce) / (1 + KFS_x (Ce^nFS))$	
rsquare	0/6577
K_{FS}	17/22 (-25/39, 59/84)
n_{FS}	1/19 (0/7688, 1/611)
q_{mFS}	1/333 (0/7492, 1/918)
Unilan; $q_e = (qmU / (2 \times s)) \times \log((1 + KU_x Ce \times \exp(s)) / ((1 + KU_x Ce \times \exp(-s))))$	
rsquare	-./1101
K_U	2/621e+06 (-2/222e+14, 2/222e+14)
q_{mU}	1/812 (-2/648e+06, 2/648e+06)
s	58 (-8/475e+07, 8/475e+07)
Holl_Krich; $q_e = (qmHK_x KHK_x Ce^nHK) / ((1 + KHK_x Ce^nHK))$	
rsquare	0/0226
K_{HK}	7/059e+05 (-9/66e+09, 9/661e+09)
n_{HK}	4/55 (-5833, 5843)
q_{mHK}	1/15 (0/5522, 1/748)
Baudu; $q_e = (qmB_x bB_x (Ce^{(1+X+Y)})) / (1 + bB_x (Ce^{(1+X)}))$	
rsquare	0/9503
X	1/202 (-14/44, 16/84)
Y	-۲/112 (-18/4, 14/18)
b_B	0/03227 (-0/8293, 0/8939)
q_{mB}	42/48 (-1036, 1121)
Radke_Prausnitz_I; $q_e = (qmRPI_x KRPI_x Ce) / (1 + KRPI_x Ce^mRPI)$	
rsquare	0/6577
K_{RPI}	17/22 (-25/39, 59/84)
m_{RPI}	1/19 (0/7688, 1/611)
q_{mRPI}	1/333 (0/7492, 1/918)
Radke_Prausnitz_II; $q_e = (qmRPII_x KRPII_x Ce) / (1 + KRPII_x Ce^mRPII)$	
rsquare	0/6577
K_{RPII}	17/22 (-25/39, 59/84)
m_{RPII}	1/19 (0/7688, 1/611)
q_{mRPII}	1/333 (0/7492, 1/918)

جدول ۳-۳. الگوهای همدمایی و شاخص‌های محاسبه شده - ادامه

Radke_Prausnitz_III; $q_e = (q_{mRPIII} \times KRPIII \times Ce^{(mRPIII-1)}) / (1 + KRPIII \times Ce^{(mRPIII-1)})$	
rsquare	0/7941
K_{RPIII}	$2/322e+04$ (-1/136e+06, 1/182e+06)
m_{RPIII}	$\delta/356$ (-39/93, 29/21)
q_{mRPIII}	1/216 (0/937, 1/495)
Baudu_(lower surface coverage); $q_e = q_{mB} \times bB \times (Ce^{(1+X+Y)}) / (1 + bB \times Ce^{(1+X)})$	
rsquare	0/9503
X	1/202 (-14/44, 16/84)
Y	-۲/112 (-18/4, 14/18)
b_B	0/03227 (-0/8293, 0/8939)
q_{mB}	42/48 (-1036, 1121)
FTIRz_Schlunder_IV; $q_e = (AFS \times (Ce^{aFS})) / (1 + BFS \times (Ce^{bFS}))$	
rsquare	0/9503
A_{FS}	1/369 (-0/5545, 3/292)
B_{FS}	0/03114 (-0/8062, 0/8685)
a_{FS}	0/08918 (-0/711, 0/8894)
b_{FS}	2/223 (-13/59, 18/03)
FTIRz_Schlunder_V; $q_e = (q_{mFS5} \times K1 \times (Ce^{aFS})) / (1 + K2 \times (Ce^{bFS}))$	
rsquare	0/9503
K_1	1/21
K_2	0/03356
a_{FS}	0/09107
b_{FS}	2/179
q_{mFS5}	1/135



شکل ۳-۱۵. مقایسه همدمایی جذب

نشان‌دهنده این باشد که فرآیند محدودکننده سرعت، یک فرآیند سطحی است که در آن فقط یک گونه جذب شونده، یعنی یون سرب درگیر است که غلظت آن بر سرعت تأثیر می‌گذارد. این مسأله می‌تواند حاکی از یک فرآیند فیزیکی جذب باشد یا یک جذب شیمیایی بسیار سریع که در آن مرحله محدودکننده سرعت، انتقال جرم به سطح است.

۳-۵. شبیه‌سازی تئوری پدیده جذب یون سرب توسط سلولز

خواص ساختاری و پیوندها

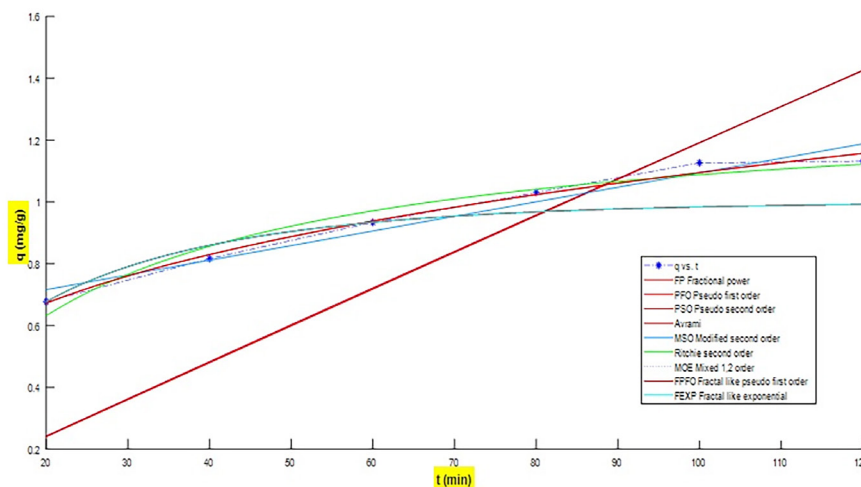
ابتدا شش پیکربندی مختلف از مولکول سل‌تری‌اوز مورد ارزیابی قرار گرفت تا کم‌انرژی‌ترین حالت ساختاری آن تعیین شود (این پیکربندی‌ها در شکل S1 نمایش داده شده‌اند). در گام بعدی، ساختار با کمترین انرژی در سطح تئوری B3LYP/lanl2dz بهینه‌سازی شد. سپس، این ساختار به یازده شکل ساختاری متفاوت در مجاورت یون سرب (Pb^{2+}) قرار داده شد و مجدداً بهینه‌سازی گردید تا کمترین حالت انرژی کل سیستم جستجو شود. از میان تمام پیکربندی‌های مورد بررسی، ساختاری که

اغلب الگوها با معادلات بخوبی برازش نشد اما الگوهایی وایت-اسلادک با ضریب همبستگی ۰/۹۱، فریتز-اسلندر V- با ۰/۹۵، باودا با ۰/۹۵ که در شکل (۳-۱۵) مشخص شده‌اند، از همبستگی بالایی برخوردار بودند.

۳-۴. بررسی داده‌های الگوهای سینتیکی

به منظور تعیین بهترین الگوی سینتیکی جذب، ضریب همبستگی (R^2) در الگوهای برازش شده با هم مقایسه شد. در این مطالعه تعدادی از الگوهای سینتیکی با استفاده از برنامه متلب مورد بررسی قرار گرفت که شاخص‌های مربوط به هر کدام از الگوها در جدول جدول 3-4 آمده است.

بر اساس نتایج حاصل از بررسی ضریب همبستگی الگوهای سینتیکی مختلف، الگوی ورون ساتوت لانگو با ضریب همبستگی ۰/۹۸، بیشترین تطابق را با فرآیند جذب نشان داد. این الگو به همراه الگوی توان کسری و الگوی شبه کسری مرتبه اول، که هر دو نیز ضریب همبستگی ۰/۹۸ را دارا بودند، بالاترین میزان همبستگی را در بین الگوهای مورد بررسی به خود اختصاص دادند. نمودارهای مربوط به الگوهای سینتیکی مختلف در شکل (۳-۱۶) ارائه شده است. الگوی سینتیکی مرتبه اول معمولاً می‌تواند



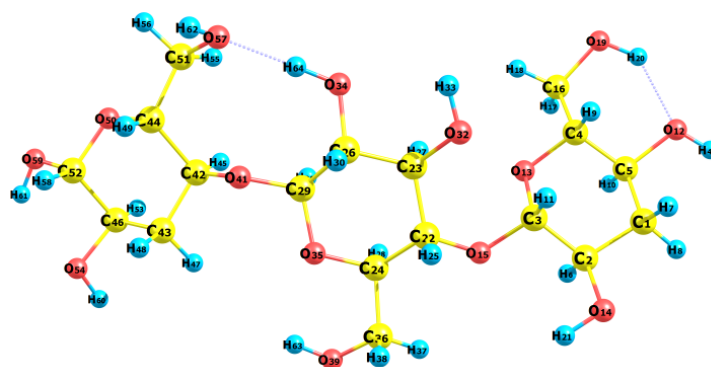
شکل ۳-۱۶. مقایسه الگوهای سینتیکی برای فرآیند جذب

جدول ۳-۴. الگوهای سینتیکی و شاخص‌های محاسبه شده

FP: Fractional power; $q(t) = k_x(t^v)$	
rsquare	0/9884
k	0/2713 (0/2135, 0/3292)
v	0/303 (0/2536, 0/3524)
PFO: Pseudo first order; $q(t) = qe_x(1-\exp(-k_x t))$	
rsquare	-۱/7419
k	0/0002318 (-0/03307, 0/03353)
q_e	52 (-7337, 7441)
PSO: Pseudo second order; $q(t) = (qe_x(qe_x k_x t))/(1+(qe_x k_x t))$	
rsquare	-۱/6958
k	4/343e-06 (-0/0006254, 0/0006341)
q_e	53 (-3747, 3853)
Avrami; $q(t) = qe_x(1-\exp(-(k_x t)^n))$	
rsquare	-1/7399
k	0/009612 (-2/352e+06, 2/352e+06)
n	0/02508 (-6/136e+06, 6/136e+06)
q_e	50/02 (-1/189e+04, 1/199e+04)
MSO: Modified second order; $q(t) = qe_x(1 - (1/(b+(k_x t))))$	
rsquare	0/9546
b	1/013 (-0/7621, 2/787)
k	9/808e-05 (-0/01415, 0/01434)
q_e	50 (-6942, 7042)
Ritchie second order; $q(t) = qe_x(1 - (1/(1+(k_x t))))$	
rsquare	0/9587
k	0/04541 (0/02366, 0/06717)
q_e	1/328 (1/16, 1/495)
MOE: Mixed 1,2 order; $q(t) = qe_x(1-\exp(-k_x t))/(1-f_x \exp(-k_x t))$	
rsquare	-۱/6902
f	0/9991 (-188, 190)
k	2/211e-07 (-0/04341, 0/04342)
q_e	50 (-6/286e+05, 6/287e+05)
FMOE: Fractal like mixed 1,2 order; $q(t) = qe_x(1-\exp(-k_x (t^a)))/(1-f_2 \exp(-k_x (t^a)))$	
rsquare	-۳3/3896
a	-۸/938 (-5/055e+07, 5/055e+07)
f_2	0/7056
k	0/6535
q_e	50/29
FPFO: Fractal like pseudo first order; $q(t) = qe_x(1-\exp(-k_x (t^a)))$	
rsquare	0/9884
a	0/3057 (-0/4603, 1/072)
k	0/005275 (-1/437, 1/448)
q_e	51/34 (-1/401e+04, 1/412e+04)
FPSO: Fractal like pseudo second order; $q(t) = (qe_x qe_x k_x (t^a))/(1+(qe_x k_x (t^a)))$	
rsquare	-۳3/3896
a	-۹9/101
k	0/02428
q_e	53/56

جدول ۳-۴. الگوهای سینتیکی و شاخص‌های محاسبه شده

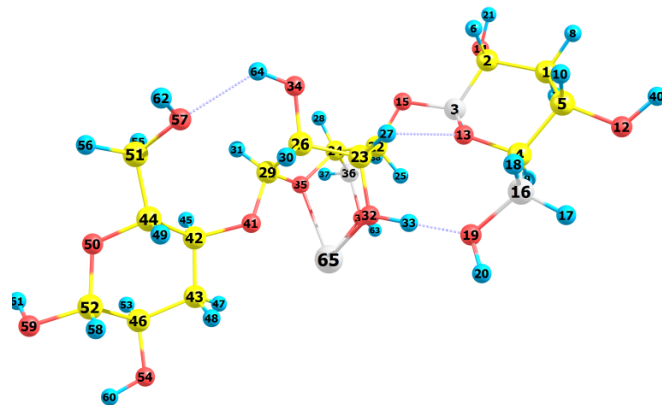
FEXP: Fractal like exponential; $q(t) = \log((2.72) - (1.72) \times (\exp(-k \times (t^a)))) / \log(2.72)$	
rsquare	0/7196
a	0/9255 (-0/4112, 2/262)
k	0/05183 (-0/1892, 0/2929)
BWS: Brouser-Weron-Sototlongo; $q(t) = q_e \times (1 - ((1 + ((n-1) \times (t/z)^a))^{-1/(n-1)}))$	
rsquare	0/9877
a	0/4732 (-23/12, 24/06)
n	53/58 (-4/731e+05, 4/732e+05)
q_e	53/33 (-4/586e+05, 4/587e+05)
z	1/018e+05 (-1/791e+09, 1/791e+09)
Elovich; $q(t) = (1/b) \times \log((t+1)/a \times b) - (1/b) \times \log(1/a \times b)$	
rsquare	0/9581
a	50/37 (-3/964e+08, 3/964e+08)
b	4/3 (4/039, 4/561)



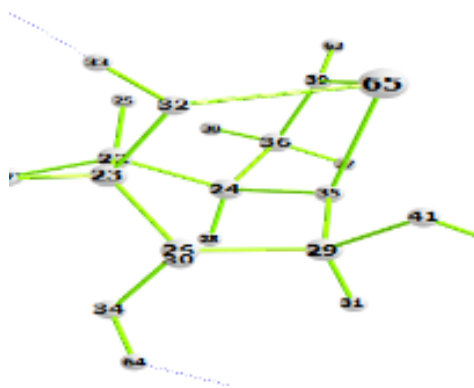
شکل ۳-۱۷. پیکر بندی سل تری اوز با کمترین میزان انرژی

هیدروژنی که به اکسیژن ۳۲ متصل می‌باشد طول پیوندش با اکسیژن در حضور یون سرب از ۰/۹۸ آنگستروم به ۱/۰۵ افزایش پیدا کرده و کلا مولکول طوری چرخیده که فاصله این هیدروژن تا اکسیژن متیل هیدروکسید حلقه کناری یعنی هیدروژن ۳۳ متصل به اکسیژن ۱۹ خیلی کم و حدود ۱/۵۳ آنگستروم شده که می‌تواند پیوند هیدروژنی برقرار کند. یعنی وجود یون سرب هم باعث چرخش حلقه و هم متیل هیدروکسی شده است. یک زاویه دو وجهی بین اتم‌های ۲۲-۴-۱۰-۱۹ بررسی شد تا میزان چرخیده شدن این اکسیژن مشخص شود. دیده شد که از ۱۴۵/۱۳ به ۳۵/۴۷ تغییر یافته است. همان گروه هیدروکسیلی که در قسمت متا قرار

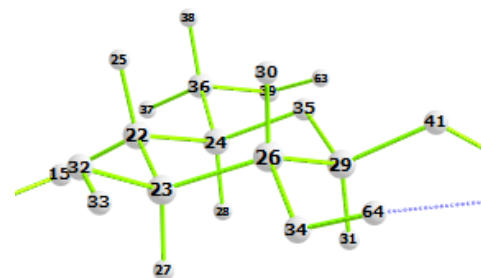
در شکل ۳-۱۷ نمایش داده شده است، دارای کمترین انرژی بود شکل هندسی پیکربندی های پیشنهادی با ذکرتفاوت انرژی هر یک با پایدار ترین پیکر بندی در شکل ۲ S نشان داده شده است. همانطور که در شکل ۳-۱۸ دیده می‌شود یون سرب (عنصر شماره ۶۵)، از طریق اکسیژنهای ۳۲ و ۳۵ به سل تری اوز نزدیک شده و در واقع روی حلقه وسطی پل زده است. این پل بین اکسیژن اتری و اکسیژن هیدروکسیلی که در موقعیت پارای آن قرار داشته ایجاد شده است. همزمان شاخه متیل هیدروکسید در موقعیت متا طوری چرخیده است تا اکسیژن شماره ۳۹ به سرب نزدیک شود.



شکل ۳-۱۸. ساختار پهنه شده سل تری اوز در حضور یون سرب در سطح تئوری B3LYP/lanl2dz

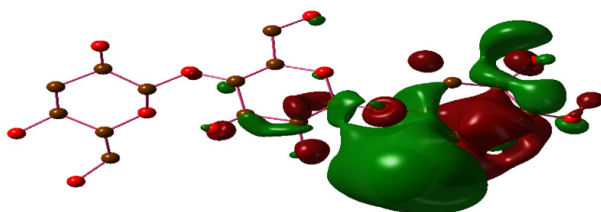


ب

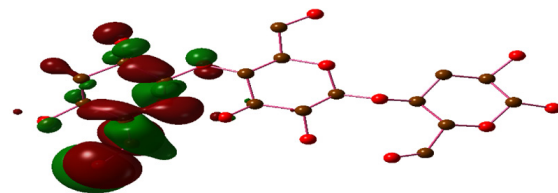


الف

شکل ۳-۱۹. پیکر بندی سل تری اوز قبل از حضور یون سرب (الف)، در حضور یون سرب (ب)



ب

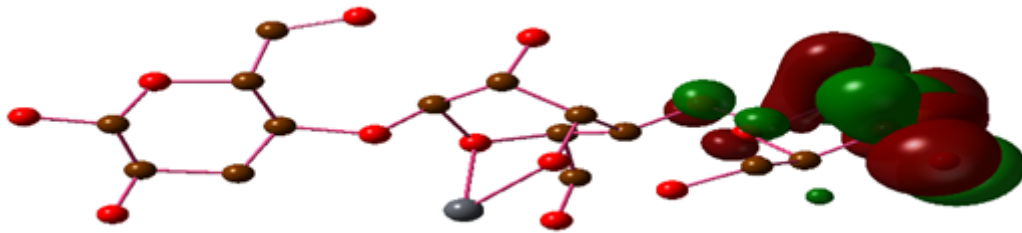


الف

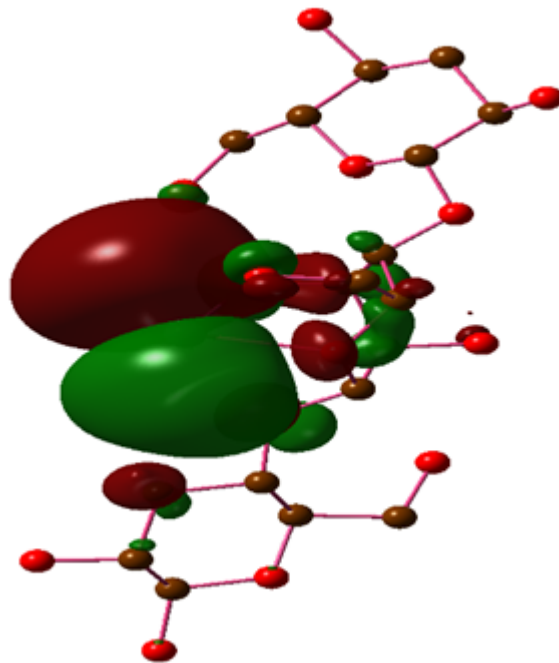
شکل ۳-۲۰. بررسی اوربیتال‌های پیشرو لومو (الف)، هومو (ب) در سل تری اوز

متماایل شده بود بطوریکه زاویه بین اتمهای ۲۹-۳۵-۴۱ از ۱۰۸/۰۴ به ۹۹/۸۳ کاهش یافته بود و خود زاویه اکسیژن یعنی ۲۹-۳۵-۲۴ بازتر شده بود و از ۱۱۲/۸۳ به ۱۱۹/۰۹ افزایش پیدا کرده بود. همانطور که در شکل 3-19 بصورت متمرکزتر نشان داده شده است، یون سرب با تاثیر مستقیم بر روی اتمهای اکسیژن باعث واپیچش شکل صندلی حلقه شش تایی شده و آنرا به شکل یک قایق کج

گرفته بود بعد از آمدن یون سرب بسمت عمود شدن بر حلقه بالا آمده بود و زاویه بین اتمهای ۳۲-۲۳-۳۵ قیل از حضور کاتیون ۱۴۴/۵۳ بود اما بعد از حضور آن ۸۴/۲۹ گردید. این چرخش به این معناست که حلقه به گونه ای جهت گیری کرده است که اکسیژن ۳۲ به سمت سرب کشیده شده و زوجهای ناپیوندی خودش را به بار مثبت یون سرب نزدیک می‌کند. اکسیژن اتری هم بسمت سرب



الف



ب

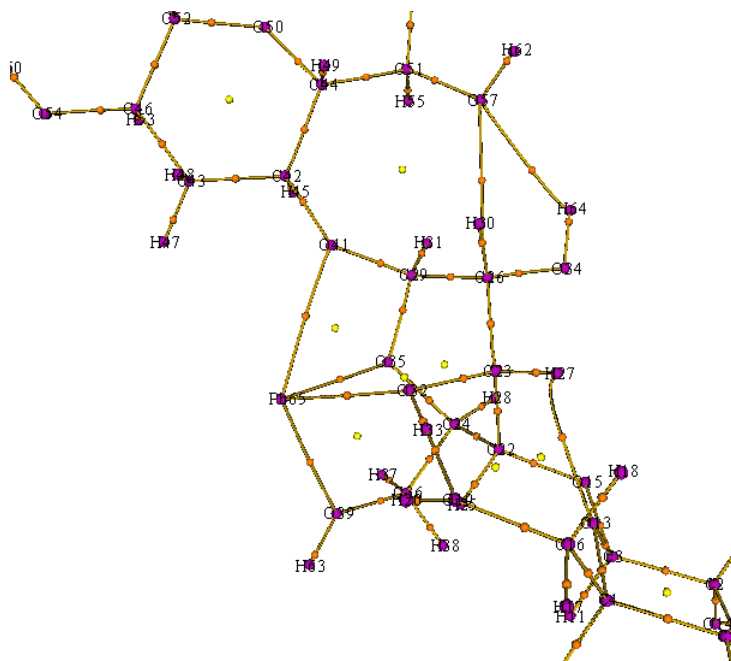
شکل ۳-۲۱. بررسی اوربیتال‌های پیشرو لومو (الف) هومو (ب) در سل تری اوز پس از جذب سرب

بررسی خواص غیر پیوندی به کمک اتم در مولکول و اربیتال‌های پیوند طبیعی

در شکل (۲۲-۳)، مسیره‌های اصلی برهمکنش بین یون سرب و اکسیژن‌های (۳۲(۷۷)، ۳۵(۸۵)، ۳۹(۷۲) و (۸۱)۴۱ به وضوح قابل مشاهده است. همچنین، دو مسیر برهمکنش به ظاهر هیدروژنی بین جفت‌های هیدروژن-اکسیژن، شامل هیدروژن ۳۳ و اکسیژن ۱۹ (۷۶)، هیدروژن ۶۴ و اکسیژن ۵۷ (۱۴۶)، و هیدروژن ۲۷ و اکسیژن ۱۳ (۱۱۶)، مشاهده می‌شود. این

شکل متمایل کرده است.

بررسی اوربیتال‌های پیشرو در شکل (۳-۲۰) نشان داد که در سل تری اوز اربیتال‌های هومو و لومو هرکدام روی یکی از حلقه‌های انتهایی قرار می‌گرفت. جالب اینکه بعد از افزوده شدن سرب هومو سر جای خودش باقی ماند، شکل ۳-۲۱. با این حال لومو به همان ناحیه ای که یون سرب قرار داشت منتقل شد و سطح انرژی آن ۰/۵ هارتزی کاهش یافت. در واقع تمرکز اوربیتال‌های مولکولی خالی در دسترس یا عبارتی بار مثبت فعال کمپلکس بر روی یون سرب قرار گرفت.



شکل ۳-۲۲. بررسی توپولوژی برهمکنش های یون سرب و سل تری اوز به روش اتم در مولکول

جدول ۳-۵. پارامترهای توپولوژی و اتم در مولکول مسیرهای برهمکنش سرب با سل تری اوز و پیوندهای هیدروژنی

ردیف	نقاط بحرانی	$\rho(\text{a.u.})$	$\nabla^2\rho(\text{a.u.})$	$V(r)$ (a.u.)	$G(r)$	$-V/G$ (a.u.)	$H(r)$
1	Pb...O ³²	۰/۰۶۷۵	0260/0	042/0-	033/0	27/1	-009/0
2	Pb...O ³⁵	۰/۰۶۴۰	02453/0	038/0-	030/0	27/1	-008/0
3	Pb... O ³⁹	۰/۰۴۲۰	1656/0	002/0-	023/0	09/1	-002/0
4	Pb...O ⁴¹	۰/۰۴۰۱	1484/0	023/0-	020/0	01/1	-002/0
5	H ³³ ...O ¹⁹	۰/۰۶۸۹	1706/0	070/0-	056/0	23/1	-013/0
6	H ⁶⁴ ...O ⁵⁷	۰/۰۱۵۱	0613/0	012/0-	013/0	86/0	-002/0
7	H ²⁷ ...O ¹³	۰/۰۲۱۴	1047/0	-019/0	023/0	84/0	-۰/۰۰۴

لاپلاسیان چگالی الکترونی $\nabla^2\rho$ منفی است. این مقدار منفی دلالت بر ناحیه غنی از الکترون بین هسته‌ها داشته و وجود برهمکنش هیدروژنی را تأیید می‌کند.

تحلیل جمعیت بار طبیعی (NBO) نشان داد که بار هیدروژن ۳۳ تقریباً ثابت مانده، در حالی که بار منفی اکسیژن ۱۹ به میزان ناچیزی افزایش یافته است. این یافته‌ها حاکی از آن است که تشکیل برهمکنش هیدروژنی بین این دو اتم عمدتاً ناشی از

برهمکنش‌های هیدروژنی به دلیل چرخش نسبی حلقه‌ها در ساختار مولکولی ایجاد شده‌اند. اعداد داخل پرانتز مربوط به نقاط بحرانی می‌باشند. همچنین پارامترهای مربوط به خواص نقاط بحرانی در شکل ۳-۵ گزارش شده‌اند.

برهم‌کنش‌های هیدروژنی درون سل تری اوز (ردیف‌های ۵ تا ۷) با ویژگی‌های این پیوندها (همخوانی دارند: چگالی الکترونی ρ) در BCP کوچک (در محدوده ۰/۰۱۵۰ تا ۰/۰۶۸ a.u.) و

شرح زیر است:

۲۹۹/۵۴ کیلوژول برمول برای انرژی جذب و ۲۵۷/۳۰ - کیلوژول بر مول برای تغییر انرژی آزاد گیس.

مقدار مثبت انرژی جذب بیانگر مطلوبیت جذب بوده مقدار منفی تغییر انرژی گیس نمایانگر انجام خودبخودی جذب می باشد.

این نتایج، با در نظر گرفتن پتانسیل اثرات آب، یک حد بالایی (Upper Bound) از انرژی برهم کنش ممکن در محیط آبی را نشان می دهند. انرژی جذب محاسبه شده قویاً دال بر یک جذب شیمیایی قوی است که با مشاهدات تجربی همخوانی ندارد.

تفاوت کلیدی بین مدل IEF-PCM و واقعیت تجربی می باشد. مدل IEF-PCM یک مدل میدان میانگین (Mean Field) است. این مدل اثر کلی حلال بر روی توزیع الکترونی مولکول را به صورت یکنواخت لحاظ می کند، اما نمی تواند برهم کنش های خاص و محلی یون سرب با مولکول های آب اطراف (یعنی پوسته هیدراتاسیون تفکیک نشده) را به درستی مدل سازی کند.

داده های تجربی (شامل سینتیک مرتبه اول، نتایج FT-IR که دلالت بر جذب فیزیکی دارند، و یافته های AIM) به وضوح نشان می دهند که مکانیسم غالب در محیط واقعی محلول آبی، یک جذب فیزیکی است که انرژی آزاد کمتری دارد. لذا بنظر می رسد انرژی بالای محاسبه شده توسط DFT نشان دهنده پتانسیل ترمودینامیکی اتصال شیمیایی قوی است، اما در شرایط تجربی (پی اچ 5.2، غلظت های کم، و حضور آب مایع)، این پتانسیل توسط محدودیت های سینتیکی و انرژی لازم برای شکستن پیوندهای هیدراتاسیونی یون مسدود شده و سیستم به سمت مسیر جذب فیزیکی با انرژی آزاد پایین تر متمایل شده است. بنابراین، نتایج DFT در این مورد، حد بالایی تئوری برای شیمی جذب را نشان می دهد، در حالی که شواهد تجربی، مسیر

تغییر در بار طبیعی آن ها نیست. به جای آن، چرخش پیوندها و جهت گیری مناسب تر آن ها در حضور یون سرب، نقش اصلی را در برقراری این برهم کنش ایفا کرده است.

برهم کنش های یون سرب با اتم های اکسیژن (ردیف های ۱ تا ۴) نیازمند تفسیر دقیق تری هستند. پیوندهای کووالانسی قوی معمولاً با مقادیر لاپلاسن و چگالی بزرگتر از ۰.۱ مشخص می شوند. مقادیر مشاهده شده برای این برهم کنش ها (به ویژه ρ در محدوده ۰.۰۴۰ تا ۰.۰۷ واحد اتمی و لاپلاسن کوچک و مثبت در محدوده ۰.۰۲ تا ۰.۳۰ واحد اتمی به وضوح نشان می دهد که ماهیت پیوند کووالانسی قوی نیست.

مقادیر لاپلاسن مثبت و نسبتاً کوچک، همراه با چگالی الکترونی محدود، نشان دهنده برهم کنش هایی است که در طیف یونی ضعیف یا دو قطبی-دوقطبی قوی (که در جذب فیزیکی نقش دارد) طبقه بندی می شوند. این نتایج نشان می دهند که برهم کنش فلز با لیگاند عمدتاً از طریق نیروی الکترواستاتیک و قطبش پذیری بالای یون سرب انجام شده و با محدودی بین اتم ها منتقل می شود، اما اشتراک الکترونی کافی برای تشکیل پیوند شیمیایی محکم وجود ندارد.

واکنش پذیری سل تری اوز با یون

سرب

در راستای بررسی دقیق تر ماهیت ترمودینامیکی فرآیند جذب در محیط آبی، محاسبات نظری با استفاده از مدل IEF-PCM (Implicit Ligand Electric Field - Polarizable Continuum Model) برای شبیه سازی اثرات حلال (آب) بر برهم کنش یون سرب با سل تری اوز انجام گرفت. این محاسبات به طور خاص پارامترهای انرژی جذب (ΔE_{ads}) و تغییرات انرژی آزاد گیس (ΔG_{ads}) را در شرایط فیزیکی-شیمیایی شبیه سازی شده مورد ارزیابی قرار دادند.

مقادیر به دست آمده از این شبیه سازی ها به

غالب و عملی فرآیند جذب در شرایط واقعی را اثبات می‌کند.

۴. نتیجه گیری

مطالعه حاضر با هدف بررسی کارایی نانوکامپوزیت نانوسلولز- Fe_3O_4 استخراج شده از جلبک کتومرفا در حذف یون سرب (II) از محلول‌های آبی، با رویکردی ترکیبی از آزمایش‌های تجربی و شبیه‌سازی‌های نظری انجام شد. نتایج تجربی نشان داد که بیشترین ظرفیت جذب این جاذب در شرایط بهینه ($pH=5.2$)، غلظت اولیه ۶ میلی‌گرم بر لیتر، دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد، مقدار جاذب ۰/۱۸ گرم بر لیتر و زمان تماس ۱۲۰ دقیقه (معادل ۲/۵ میلی‌گرم بر گرم است. این مقدار نسبت به بسیاری از جاذب‌های زیستی اصلاح شده که در پژوهش‌های اخیر ظرفیت‌های بالاتری (گاه تا چند ده یا حتی صد میلی‌گرم بر گرم) گزارش کرده‌اند، پایین‌تر است. با این حال، مقایسه با مقالات مروری و پژوهش‌های کلاسیک نشان می‌دهد که در مواردی که جاذب‌های زیستی خام یا فاقد اصلاحات شیمیایی پیچیده به کار رفته‌اند، مقادیر ظرفیت جذب پایین (در محدوده ۲ تا ۵ میلی‌گرم بر گرم) نیز گزارش شده است. این موضوع نشان می‌دهد که ظرفیت جذب پایین‌تر در چنین جاذب‌هایی، عمدتاً ناشی از سادگی فرآیند سنتز، عدم افزودن گروه‌های عاملی فعال و استفاده از زیست‌توده‌های بومی است.

از منظر علمی، این پژوهش با بهره‌گیری از شبیه‌سازی‌های کوانتومی (DFT) توانست ماهیت برهم‌کنش یون سرب با گروه‌های عاملی سلولز را در سطح مولکولی آشکار کند. نتایج نظری نشان داد که جذب یون سرب توسط نانوسلولز عمدتاً از نوع فیزیکی و خودبخودی است و حضور یون فلزی منجر به تغییر آرایش فضایی و ایجاد پیوندهای هیدروژنی جدید در ساختار سلولز می‌شود. این یافته‌ها با گزارش‌های مشابه در ادبیات علمی هم‌راستا بوده و اهمیت بررسی مکانیزم‌های جذب در سطح اتمی

را برای درک بهتر عملکرد جاذب‌ها برجسته می‌کند. مطالعات نظری با DFT/IEF-PCM توانایی یک برهم‌کنش شیمیایی قوی و جذب خودبخودی را پیش‌بینی کردند.

با این وجود، داده‌های تجربی FT-IR و AIM نشان دادند که در محیط آبی واقعی، مکانیسم غالب جذب فیزیکی است. این تفاوت ناشی از محدودیت مدل IEF-PCM در لحاظ کردن انرژی لازم برای شکستن پوسته هیدراتاسیون یون در محلول است، که مسیر غالب را به سمت جذب با انرژی آزاد کمتر سوق می‌دهد. اگرچه ظرفیت جذب این نانوکامپوزیت نسبت به برخی جاذب‌های پیشرفته پایین‌تر است، اما مزایایی چون سادگی فرآیند سنتز، هزینه پایین، زیست‌سازگاری، استفاده از منابع بومی و قابلیت بازیافت آسان، جایگاه ویژه‌ای برای آن در کاربردهای تصفیه آب‌های با غلظت پایین آلاینده‌ها فراهم می‌آورد. همچنین، نتایج این پژوهش می‌تواند به عنوان مبنایی برای توسعه و بهینه‌سازی جاذب‌های زیستی با کارایی بالاتر از طریق اصلاحات شیمیایی هدفمند یا ترکیب با سایر مواد فعال مورد استفاده قرار گیرد. در نهایت، این مطالعه نشان می‌دهد که حتی جاذب‌های ساده و کم‌ظرفیت نیز می‌توانند در قالب راهکارهای پایدار و اقتصادی برای مدیریت آلودگی‌های زیست‌محیطی نقش‌آفرین باشند و پژوهش‌های آینده را به سوی ارتقای عملکرد و کاربردپذیری این دسته از مواد هدایت نمایند.

محدودیت‌های روش شناسایی: در این پژوهش از روش اسپکتروسکوپی UV-Vis در طول موج ۲۰۵ نانومتر برای سنجش غلظت سرب استفاده شد. اگرچه این روش از حساسیت قابل قبولی برخوردار است، اما در حضور یون‌های مزاحم با جذب طیفی مشابه، ممکن است با خطا همراه باشد. این مطالعه فاقد داده‌های مربوط به آزمایش‌های بازیابی و استفاده مجدد از جاذب در چرخه‌های متوالی است. این محدودیت، ارزیابی پایداری عملیاتی و مقرون به صرفه بودن جاذب در مقیاس بزرگ‌تر را با ابهام مواجه می‌سازد. به طور کلی، تمرکز بر ارزیابی اولیه عملکرد جاذب

Journal of Materials Research and Technology, vol. 8, no. 5, pp 4239–4252, 2019. [<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.07.035>]

- [5] F. Almomani, R. Bhosale, M. Khraisheh, A. Kumar and T. Almomani, “Heavy metal ions removal from industrial wastewater using magnetic nanoparticles (MNP).” *Applied Surface Science*, vol. 506, pp. 144924, 2020. [<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144924>]
- [6] F. S. A. Khan, N. M. Mubarak, M. Khalid, R. Walvekar, E. C. Abdullah, S. A. Mazari, and Karri, R. R. “Magnetic nanoadsorbents’ potential route for heavy metals removal—a review.” *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 27, pp. 24342–24356, 2020. [<https://doi.org/10.1007/s11356-020-08711-6>]
- [7] A. Ayele, A. Suresh, and S. Benor, “Phycoremediation of heavy metals, factors involved and mechanisms related to functional groups in the algae cell surface—a review.” In A. Suresh (Ed.), *Strategies and Tools for Pollutant Mitigation: Avenues to a Cleaner Environment*, pp. 269–289, Springer. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-63575-6_14]
- [8] S. Ahmad, A. Kausar, T. Muhammad, and R. Javed, “Phycoremediation: algae as eco-friendly tools for the removal of heavy metals from wastewaters.” In G. Saxena and R. N. Bharagava (Eds.), *Bioremediation of Industrial Waste for Environmental Safety: Volume II: Biological Agents and Methods for Industrial Waste Management*, pp. 53–76, Springer. [https://doi.org/10.1007/978-981-13-3426-9_3]
- [9] T. A. Davis, K. R. Murphy, and P. Singh, “Functional group characterization and heavy metal biosorption efficiency of cyanobacterial biomass from industrial wastewater,” *Journal of Applied Phycology*, vol. 35, no. 2, pp. 789–805, 2023. [<https://doi.org/10.1007/s10811-022-02898-6>]
- [10] R. Haudhary, K. Nawaz, A. K. Khan, C. Hano, B. H. Abbasi, and S. Anjum, “An overview of the algae-mediated biosynthesis of nanoparticles and their biomedical applications.” *Biomolecules*, vol. 10, no. 11, pp. 1498, 2020. [<https://doi.org/10.3390/biom10111498>]
- [11] S. A. Al-Zahrani, S. A. Alamri, A. A. Althagafi, S. N. Al-Ghamdi, A. A. Al-Ghamdi, and S. A. Al-Ghamdi, “Green-synthesized silver nanoparticles with aqueous extract of green algae *Chaetomorpha ligustica* and its anticancer potential.” *Green Processing and Synthesis*, vol. 10, no. 1, pp. 711–721, 2021. [<https://doi.org/10.1515/gps-2021-0065>]
- [12] G. Kasivelu and T. Selvaraj, “Green synthesis of metal and metal oxide nanomaterials using seaweed bioresources.” In M. Rai and A. P. Ingle (Eds.), *Microbial Nanotechnology* (pp. 66–86). CRC Press,

در شرایط بهینه شده، می‌تواند انجام این آزمون‌های تکمیلی را به فرصتی برای مطالعات آتی موکول کند.

قدردانی

از شورای پژوهشی دانشگاه خلیج فارس به‌خاطر حمایت‌های مستمر سپاسگزاریم. داده‌های مورد استفاده در این مطالعه بنا به درخواست متناسب از نویسندگان مسئول در دسترس هستند.

ضمایم

اشکال ضمیمه

شکل S1، پیکر بندی های مختلف بهینه سازی شده از سل تری اوز
شکل S2، شکل هندسی و پیکر بندی های بهینه شده و اختلاف انرژی آنها به پایدارترین پیکر بندی

تعارض منافع

نویسندگان این مقاله اعلام می‌کنند که هیچ‌گونه تعارض منافع (مالی، حرفه‌ای یا شخصی) در انجام این پژوهش وجود ندارد.

منابع

- [1] World Health Organization. (2017). *Guidelines for drinking-water quality* (4th ed.).
- [2] S. K. Mehta, and J. P. Gaur, “Use of algae for removing heavy metal ions from wastewater: Progress and prospects.” *Critical Reviews in Biotechnology*, vol. 25, no. 3, pp. 113–152, 2005.
- [3] T. Rasheed, “Magnetic nanomaterials: Greener and sustainable alternatives for the adsorption of hazardous environmental contaminants.” *Journal of Cleaner Production*, vol. 362, pp. 132338, 2022. [<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132338>]
- [4] I. Ahmad, W. A. Siddiqui, and T. Ahmad, “Synthesis and characterization of molecularly imprinted magnetite nanomaterials as a novel adsorbent for the removal of heavy metals from aqueous solution.”

- Vázquez, “Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers.” *Cellulose*, vol. 15, pp. 149–159, 2008. [<https://doi.org/10.1007/s10570-007-9145-9>]
- [21] J. Lamaming, R. Hashim, C. P. Leh, O. Sulaiman, T. Sugimoto and M. Nasir, “Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from parenchyma and vascular bundle of oil palm trunk (*Elaeis guineensis*).” *Carbohydrate Polymers*, vol. 134, pp. 534–540. [<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.08.003>].
- [22] A. Maleki, and M. Kamalzare, “Fe₃O₄@cellulose composite nanocatalyst: Preparation, characterization and application in the synthesis of benzodiazepines.” *Catalysis Communications*, vol. 53, pp. 67–71, 2014. [<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.05.004>].
- [23] Ş. Tokaloğlu, Ş. Kartal and L. Elçi, “Atomic spectrometry methods for the determination of trace elements in water samples.” *Water Research*, vol. 34, no. 4, pp. 1127–1135, 2000. [[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00255-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00255-9)].
- [24] A. Özer and D.Özer, “Comparative study of the biosorption of Pb(II), Ni(II) and Cr(VI) ions onto *S. cerevisiae*: Determination of biosorption heats.” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 100, no. 1–3, pp. 219–229. [[https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(03\)00109-2](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(03)00109-2)].
- [25] M. H. Cheng, J. W. Patterson, and R. A. Minear, “Heavy metals uptake by activated sludge.” *Journal of Water Pollution Control Federation*, vol. 47, no. 3, pp. 362–376.
- [26] M. Horsfall, and A. I. Spiff, “Effects of temperature on the sorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ from aqueous solution by *Caladium bicolor* (Wild Cocoyam) biomass.” *Electronic Journal of Biotechnology*, vol. 8, no. 2, pp.1010–1013. [<https://doi.org/10.2225/vol8-issue2-fulltext-4>].
- [27] N. R. Bishnoi, A. Pant, and Garima. “Biosorption of copper from aqueous solution using algal biomass.” *Journal of Scientific and Industrial Research*, vol. 63, pp. 813–816, 2004.
- [28] S. M. Nomanbhay and K. Palanisamy, “Removal of heavy metal from industrial wastewater using chitosan coated oil palm shell charcoal.” *Electronic Journal of Biotechnology*, vol. 8, no.1, pp. 43–54, 2005. [<https://doi.org/10.2225/vol8-issue1-fulltext-7>].
- 2020.
- [13] S. Zarei, A. Niazi, R. Khoshbouy and S. M. Mousavi, “Removal of Pb (II) pollution by algae-Fe-Ni magnetic nanocomposite.” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 327, pp. 129896, 2024. [<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129896>].
- [14] L. Sellaoui, M. Badawi, A. Monari, T. Tatarchuk, S. Jemli, G. Luiz Dotto, A., Bonilla-Petriciolet, and Z. Chen, “Understanding the adsorption of Pb²⁺, Hg²⁺ and Zn²⁺ from aqueous solution on a lignocellulosic biomass char using advanced statistical physics models and density functional theory simulations.” *Chemical Engineering Journal*, vol. 365, pp. 305–316, 2019. [<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.050>] [15] B. Wang, W. Zhang, W. Zhang and A. Li, “Synergistic DFT-guided design and microfluidic synthesis of high-performance ion-imprinted biosorbents for selective heavy metal removal.” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 626, pp. 127030, 2021. [<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127030>]
- [16] L. A. Malik, A. Bashir, A. Qureashi, A. S. Ganie, and A. H. Pandit, “The emerging role of quantum computations in elucidating adsorption mechanism of heavy metal ions: A review.” *Chemical Papers*, vol. 76, no. 6, pp. 3351–3370, 2022. [<https://doi.org/10.1007/s11696-022-02092-5>]
- [17] J. Zhang, Y. Li, H. Zhang and C. Wang, “Removal of Cd²⁺, Pb²⁺ and Ni²⁺ from water by adsorption onto magnetic composites prepared using humic acid from waste biomass.” *Journal of Cleaner Production*, vol. 411, pp. 137237, 2023. [<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137237>]
- [18] F. Wang, F. Ren, H. Ma, Y. Wang, and L. Wang, “Controlled synthesis of Fe₃O₄/MnO₂ (3 1 0)/ZIF-67 composite with enhanced synergetic effects for the highly selective and efficient adsorption of Cu (II) from simulated copperplating effluents.” *Environmental Research*, vol. 237, pp. 116940, 2023. [<https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.116940>]
- [19] J. Kaur, P. Sengupta and S. Mukhopadhyay, “Critical review of bioadsorption on modified cellulose and removal of divalent heavy metals (Cd, Pb, and Cu).” *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 61, no. 5, pp. 1921–1954, 2022. [<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c04183>]
- [20] J. I. Morán, V. A. Alvarez, V. P. Cyras, and A.