

Adsorption of Phenol in Wastewater Using Nano Grapheme Oxide-Chitosan-Bentonite Absorbent

Alireza Jadid¹ , Shadab Shahsavari^{*2} , Aliakbar Seifkordi³ , Ali Vaziri Yazdi¹ 

Article Info:

Article History:

Received: 06.06.2020
Accepted: 08.03.2020
Published: 01.04.2021

Keywords:

Chitosan
Bentonite
Graphite
Phenol
Waste Water

DOI: 10.34172/doh.2020.44

Abstract

Background and Objectives: Contamination of surface and groundwater sources with aromatic compounds such as phenolic compounds is one of the newest environmental problems that humans encountered it today. One of the ways to remove these pollutants is the use of polymeric adsorbents. In this study, chitosan-bentonite-nano-graphene oxide nanosorbent was synthesized to investigate the phenol adsorption.

Material and Methods: In this research, experimental design was performed using Design-Expert 7.0 software to investigate the effect of independent variables including nano graphene oxide, chitosan and bentonite on the dependent variable (phenol removal rate). Moreover, phenol adsorption isotherm, kinetics and thermodynamics, were also examined.

Results: Eventually, the optimum formulation of nano-adsorbent with specifications of 0.1 g of chitosan, 0.18 g of bentonite and 0.07 g of nano-graphene oxide was investigated. Optimal adsorption conditions were also obtained at a concentration of 100 ppm, pH=5 and 45 minutes of adsorption time.

Conclusion: Finally, it was found that the synthesized nanosorbent follows the Langmuir isotherm, which represents physical adsorption, and also the kinetics of the adsorption process is the diffusion between particles. As a result, it was found that the optimal application of this nano-adsorbent is in wastewaters with a temperature of less than 400 °C.

Citation: Jadid A, Shahsavari Sh, Seifkordi AA, Vaziri Yazdi A. Adsorption of Phenol in Wastewater Using Nano Grapheme Oxide-Chitosan-Bentonite Absorbent. *Depiction of Health*. 2021;11(4):368-380.

1. Chemical Engineering Department, Oil and Chemical Engineering Campus, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
2. Chemical Engineering Department, Varamin-Pishva Branch, Islamic Azad University, Varamin, Iran (Email: Sh.shahsavari@srbiau.ac.ir)
3. Chemical Engineering Department, Oil and Chemical Engineering Campus, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

بررسی جذب سطحی فنل از پساب با استفاده از نانو جاذب گرافن اکساید-کیتوسان-بتونیت

علیرضا جدید^۱، شاداب شهسواری^{۲*}، علی اکبر سیف کردی^۳، سیدعلی وزیری یزدی^۱

چکیده

زمینه و اهداف: آلودگی منابع آب‌های سطحی و زیرزمینی با ترکیبات آروماتیک نظیر ترکیبات فنلی یکی از جدیدترین مشکلات زیست محیطی می‌باشد که امروزه انسان‌ها با آن روبرو هستند. یکی از روش‌های حذف این آلاینده‌ها استفاده از جاذب‌های پلیمری است. در این تحقیق نانو جاذب پلیمری کیتوسان - بتونیت - نانوگرافن اکساید جهت بررسی جذب فنل سنتز شد.

مواد و روش‌ها: در این تحقیق طراحی آزمایش با استفاده از نرم‌افزار Design-Expert 7.0 انجام شده و تأثیر متغیرهای مستقل شامل نانو گرافن اکساید، کیتوسان و بتونیت بر روی متغیر وابسته (میزان حذف فنل) بررسی شد. همچنین در ادامه ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک جذب فنل نیز بررسی گردید.

یافته‌ها: در نهایت نانو جاذب بهینه با مشخصات ۰/۱ گرم کیتوسان، ۰/۱۸ گرم بتونیت و ۰/۰۷ گرم نانوگرافن اکساید و همچنین شرایط بهینه‌ی جذب در غلظت ۱۰۰ ppm آلاینده، pH برابر با ۵، زمان جذب ۴۵ دقیقه و مقدار جاذب ۰/۰۱ گرم به دست آمد.

نتیجه‌گیری: در نهایت مشخص شد نانو جاذب سنتز شده از ایزوترم لانگمویر که نشان‌دهنده‌ی جذب فیزیکی است، پیروی می‌کند و همچنین سینتیک فرایند جذب نیز، نفوذ بین ذرات می‌باشد. همچنین براساس مطالعه‌ی دمایی، پایداری نانوالیاف تا دمای ۴۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد معلوم گردید. در نتیجه مشخص شد کاربرد بهینه‌ی این نانو جاذب در پساب‌هایی با دمای کمتر از ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد.

کلیدواژه‌ها: کیتوسان، بتونیت، نانوگرافن اکساید، فنل، تصفیه پساب

نحوه استناد به این مقاله: جدید ع، شهسواری ش، سیف کردی ع، وزیری یزدی س. ع. بررسی جذب سطحی فنل از پساب با استفاده از نانو جاذب گرافن اکساید-کیتوسان-بتونیت. تصویر سلامت ۱۳۹۹؛ ۱۱(۴): ۳۸۰-۳۸۹.

۱. گروه مهندسی شیمی، دانشکده نفت و مهندسی شیمی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۲. گروه مهندسی شیمی، واحد ورامین- پیشوا، دانشگاه آزاد اسلامی، ورامین، ایران (Email: Sh.shahsavari@srbiau.ac.ir)

۳. گروه مهندسی شیمی، دانشکده نفت و مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

حقوق برای مؤلف(ان) محفوظ است. این مقاله با دسترسی آزاد در تصویر سلامت تحت مجوز کرییتیو کامنز (<http://creativecommons.org/licenses/bync/4.0/>) منتشر

شده که طبق مفاد آن هرگونه استفاده غیر تجاری تنها در صورتی مجاز است که به اثر اصلی به نحو مقتضی استناد و ارجاع داده شده باشد.

مقدمه

آلوده شدن منابع آب به فنل و ترکیبات فنلی مشکلی جدی و تهدیدی برای سلامتی انسان، به دلیل سمیت بالای آن‌ها محسوب می‌شود (۱). فنل یک ترکیب آروماتیک و از مشتقات بنزن بوده، حلالیت بسیار بالایی در آب دارد و در طبیعت بسیار سمی می‌باشد. این ماده بی‌رنگ، رطوبت‌پذیر و کریستالی است که در اثر اکسیداسیون در هوا به رنگ صورتی در می‌آید و پس از حل شدن در آب خاصیت بسیار کم اسیدی به آب می‌دهد. آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا فنل را به عنوان یک ماده‌ی آلوده‌کننده در فهرست خود قرار داده است (۲،۳). ترکیبات فنلی یکی از مهم‌ترین مواد آلاینده هستند که موجب سمی شدن منابع آب می‌گردند. حضور فنل و مشتقات آن در آب و فاضلاب به دلیل سمیت و تهدیدی که برای زندگی انسان، حیوان و محیط ایجاد می‌کند، یک نگرانی عمده محسوب می‌شود (۱). به منظور کاهش یا حذف کامل این ترکیب از محلول‌های آبی از روش‌های مختلفی مانند فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (۴،۵) یا جذب سطحی (۸-۶) با استفاده از جاذب‌های طبیعی و ارزان قیمت نظیر بتونیت استفاده می‌شود که از اهداف اصلی کاربرد فرایند جذب سطحی در تصفیه‌ی آلاینده‌ها می‌باشد (۹،۱۰).

در بین جاذب‌ها، نانوذرات گرافن اکساید به دلیل پتانسیل بالا، ظرفیت جذب و سطح ویژه‌ی بالایی که دارند، برای حذف آلاینده‌ها از آب مورد استفاده قرار می‌گیرند. گرافن اکساید یکی از مهم‌ترین مشتقات گرافن، دارای مساحت سطحی بالا، هدایت بسیار عالی و مقاومت مکانیکی قوی می‌باشد. حلقه‌های اکسیدشده ورقه‌های عاملدار شامل گروه زیادی از اپوکسی (C-O-C) و گروه‌های هیدروکسیل می‌باشد، در حالی که ورقه‌ها به گروه‌های OH- و COOH- ختم می‌شوند. ناتمام بودن یا باز بودن حلقه‌های انتهایی در گرافن اکساید می‌تواند خواص الکترونیکی و شیمیایی آن را تغییر دهد. ورقه‌های گرافن اکساید آب دوست‌تر هستند و می‌توانند به راحتی در حلال با ثبات بالایی پراکنده شوند. علاوه بر این، آن‌ها می‌توانند به راحتی در مقادیر انبوه در مقایسه با نانو لوله‌های کربنی تولید شوند (۱۱).

بتونیت اصلاح‌شده به عنوان یک ماده با قابلیت بالا برای حذف آلاینده‌های آب‌گریز از محلول‌های آبی ارائه شده است و بنابراین یک عامل بسیار امیدوارکننده در کنترل محیط زیست و کاهش علف‌کش‌ها (سموم دفع آفات) است.

اخیراً تولید پلیمرهای زیستی به دلیل عدم سمیت در محیط، در دسترس بودن و هزینه‌ی پایین آن‌ها، به عنوان ابزاری برای جذب عناصر سنگین مورد توجه اکثر محققین قرار گرفته است. استفاده از پلیمرهای زیستی مانند کیتین و کیتوزان یکی از روش‌های جذب و حذف آلاینده‌ها حتی در غلظت‌های کم است (۱۲). احمد موسی و همکارانش با

کیتوزان از ضایعات پوسته میگو محلی به عنوان مواد خام کم‌هزینه با روش‌های شیمیایی استخراج کردند. کیتوزان را با کربن فعال دانه‌ای آغشته کردند تا به عنوان جاذب برای حذف فنل از محلول آبی با استفاده از روش جذب سطحی استفاده گردد (۱۳).

از آنجایی که کیتوزان به واسطه‌ی جذب سطحی و تبادل یونی قادر است با ترکیبات آروماتیک ترکیب شود و نانوذرات گرافن اکساید نیز دارای پتانسیل بالا، ظرفیت جذب و سطح ویژه‌ی بالایی می‌باشد و همچنین بتونیت نیز به عنوان یک ماده با قابلیت بالا برای حذف آلاینده‌های آب‌گریز از محلول‌های آبی به کار می‌رود؛ لذا انتظار می‌رود نانو جاذب گرافن اکساید-کیتوسان-بتونیت بتواند جذب بهتر و بیشتری از فنل داشته باشد. بنابراین هدف از این پژوهش، بررسی تجربی حذف فنل از پساب با استفاده از سنتز نانو جاذب نوین گرافن اکساید-کیتوسان-بتونیت و بررسی ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک جذب می‌باشد.

مواد و روش‌ها

مواد

در این سنتز از کیتوسان (شرکت سیگما ساخت کشور آمریکا)، بتونیت (شرکت مرک ساخت کشور آمریکا)، نانوگرافن اکساید (شرکت آگری ساخت کشور هندوستان)، اسید استیک (آزمایشگاهی) و آب دیونیزه (تقطیرشده توسط دستگاه جی اف ال آلمان) استفاده شده است. همچنین برای بررسی نانوجاذب سنتز شده از فنل به عنوان آلاینده استفاده شده است.

طراحی آزمایش

براساس تحقیقات صورت‌گرفته روش آماری چندین مزیت را نسبت به روش کلاسیک ارائه می‌کند: به فهم روابط بین پارامترها در مقدارهای مختلف کمک می‌کند، مطمئن است، از تعداد آزمایشات می‌کاهد، موجب صرفه‌جویی در وقت، زمان و نیروی انسانی می‌شود. به این جهت طراحی آزمایش با استفاده از نرم‌افزار Design-Expert 7.0 برای بررسی تأثیرات ۳ متغیر مستقل در ۳ سطح شامل وزن نانو گرافن اکساید (۰/۲-۰/۰۲)، وزن کیتوسان (۰/۱-۰/۱) و وزن بتونیت (۰/۲-۰/۰۲) بر روی متغیر وابسته شامل میزان جذب فنل براساس روش طراحی دی ایتیمال صورت پذیرفت، سپس بهینه‌سازی با روش سطح پاسخ انجام شد.

تمام بازه‌های انتخابی برای متغیرهای مستقل براساس مطالعات قبلی انجام شده، انتخاب شده است.

تمکین (معادله‌ی ۴) به روش غیرخطی در دماهای ۲۹۸ درجه‌ی کلویین مدل شد (۱۵).

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (۱)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (۲)$$

$$q_e = q_s e^{-k_{ad} \epsilon^2} \quad (۳)$$

$$q_e = \frac{R T}{b_T} \ln A_T C_e \quad (۴)$$

در معادلات فوق C_e غلظت تعادلی، q_e مقدار جذب شده در حالت تعادل، q_m و k_a ثوابت معادلات لانگمویر بوده و مشخص‌کننده‌ی کارایی فرایند هستند. k_f مشخص‌کننده‌ی ظرفیت جذب و n شدت (توان) جذب را مشخص می‌کند. در نهایت با استفاده از معادلات خط به دست آمده از رسم شکل‌ها و تطابق دادن آن‌ها با معادلات ایزوترم جذب، پارامترهای ایزوترم جذب سطحی محاسبه شدند.

بررسی سینتیک جذب

مطالعه‌ی سینتیک جذب سطحی درک عمیق‌تری از سرعت بارگذاری دارو روی جاذب و مکانیسم فرایند جذب سطحی می‌دهد. سرعت جذب دارو تعیین‌کننده‌ی زمان اقامت مورد نیاز برای کامل شدن فرایند جذب سطحی است. از این رو، مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه‌ی اول (معادله‌ی ۵)، شبه مرتبه‌ی دوم (معادله‌ی ۶)، نفوذ درون ذره‌ای (معادله‌ی ۷) برای بررسی جذب سطحی در دمای ۲۹۸ درجه‌ی کلویین به کار برده شد (۱۶).

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (۵)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (۶)$$

$$q_t = k_i t^{0.5} + C \quad (۷)$$

در معادلات فوق، q_e ظرفیت جذب در زمان تعادل، k_1 ، k_2 و k_i به ترتیب، ثابت سرعت شبه مرتبه‌ی اول، شبه مرتبه‌ی دوم و نفوذ درون ذره‌ای می‌باشد.

بررسی ترمودینامیک جذب

ترمودینامیک جذب در محدوده‌ی دمایی ۲۵ تا ۷۵ درجه‌ی سانتی‌گراد و بر طبق معادله‌ی وانت-هوف مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت و در ادامه پارامترهای ترمودینامیکی آنتروپی (S)، آنتالپی (H) و انرژی آزاد گیبس (G) محاسبه شدند (معادلات ۸-۱۰).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (۸)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k \quad (۹)$$

$$\ln k = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (۱۰)$$

سنتر نانو جاذب گرافن اکساید-کیتوسان-بنتونیت

جهت سنتز نانو جاذب، در مرحله‌ی اول میزان مشخصی از کیتوسان بر طبق جدول طراحی آزمایش در ۵۰ سی‌سی آب مقطر و اسید استیک (به نسبت ۲۴ به ۲) ریخته و به مدت ۳۰ دقیقه تحت همزن جهت هموزن‌سازی قرار گرفت. در مرحله‌ی بعد میزان مشخصی از نانو گرافن اکساید و بنتونیت بر طبق جدول طراحی آزمایش در ۵۰ سی‌سی آب مقطر ریخته و در داخل دستگاه اولترا سونیک شفت‌دار به مدت ۳۰ دقیقه قرار داده شد تا به طور کامل همگن شود. در ادامه‌ی کار، محلول اول و دوم با هم مخلوط شده و به مدت ۳ ساعت در دمای ۶۰ درجه‌ی سانتی‌گراد تحت مبرد قرار گرفت. بعد از مدت مذکور به محلول مورد نظر، سود ۱ نرمال قطره قطره اضافه شد تا محلول به فرم ژل حاصل شود، سپس محلول را از روی کاغذ صافی گذرانده و جهت خنثی‌سازی با آب شست و شو داده شد. در نهایت محصول به دست آمده به مدت ۸ ساعت در دمای ۶۰ درجه‌ی سانتی‌گراد در آون جهت خشک شدن و جهت بررسی‌های نهایی قرار گرفت.

تنظیم pH بهینه

یکی از پارامترهای مهم در جذب فنل، pH پساب می‌باشد. در این قسمت جهت تنظیم pH ۲۵ میلی‌لیتر از محلول ۵۰ ppm از فنل را تهیه کرده و نمونه‌های مختلفی با pH های در محدوده‌ی بین ۱ تا ۱۳ تنظیم گردید، سپس محلول به مدت ۳۰ دقیقه مخلوط شد. در نهایت جاذب را با استفاده از سانتریفیوژ و فیلتر سرسرنگی جداسازی کرده و میزان جذب با استفاده از دستگاه اسپکتوفتومتر در طول موج ماکزیمم بررسی شد و pH بهینه‌ی جذب به دست آمد (۱۴).

تعیین زمان بهینه‌ی جذب

زمان از عوامل مؤثر برای جذب فنل جذب شده به صورت سطحی توسط جاذب می‌باشد؛ لذا برای تعیین مقدار بهینه‌ی زمان میزان درصد جذب در زمان‌های مختلف (۵-۷۵ دقیقه) برای جرم مشخصی از فنل جذب شده در حضور ۰/۱ گرم ماده‌ی جاذب، در حجم کل ۱۰ میلی‌لیتر و در pH ثابت بهینه (در شرایطی که سایر پارامترهای مورد بررسی ثابت بود) مورد بررسی قرار گرفت و زمان بهینه‌ی مقادیر جذب فنل توسط هر جاذب به دست آمد.

بررسی ایزوترم جذب

فرایند جذب سطحی تا هنگامی که جاذب و جذب‌شونده به یک تعادل دینامیکی برسند، ادامه می‌یابد. رابطه‌ی تعادلی با هم‌دماهای جذب سطحی توصیف می‌شود که اطلاعاتی در مورد شیوه‌ی واکنش میان سطح جاذب و جذب‌شونده و بهینه‌سازی فرایند بارگذاری دارو فراهم می‌سازد. در این پژوهش، داده‌های تعادلی برای جذب سطحی فنل روی نانوجاذب با استفاده از هم‌دماهای لانگمویر (معادله‌ی ۱)، فروندلیچ (معادله‌ی ۲)، دوینین-رادوشکویچ (معادله‌ی ۳) و

یافته‌ها

طراحی آزمایش

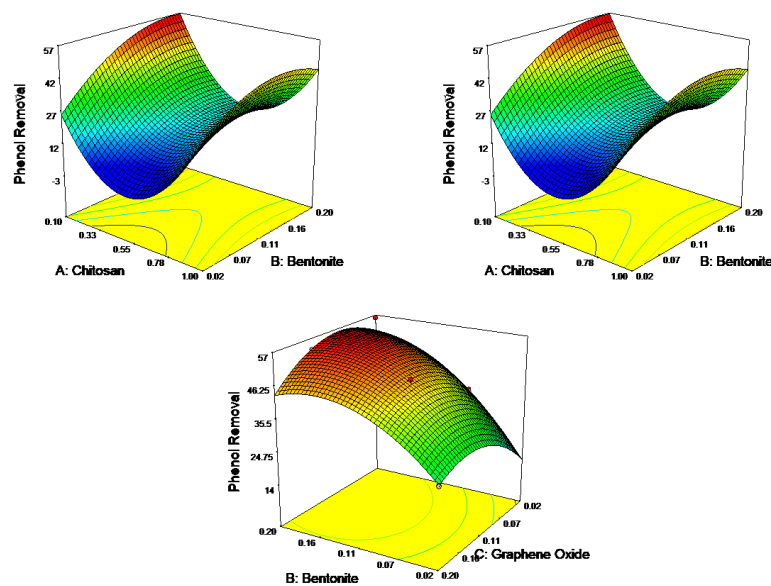
از آنجایی که میزان ترکیب درصد مواد بر روی جذب فنل تأثیر دارد، در این قسمت با استفاده از نرم‌افزار طراحی آزمایش و با روش طراحی دی اپتیمال آزمایش‌های مختلفی براساس ترکیب درصد مختلف مواد ارائه شد و در ادامه میزان جذب برای هریک از آزمایش‌ها اندازه‌گیری شد.

پس از بررسی نتایج جذب و بهینه‌سازی، مقادیر پارامترهای نمونه‌ی بهینه توسط نرم‌افزار ارائه گردید؛ در نتیجه مقدار بهینه‌ی نانو جاذب با مقادیر کیتوسان ۰/۱٪، نانوگرافن اکساید ۰/۰۷٪ و بنتونیت ۰/۱۸٪ با توجه به صحت مدل ($P < 0.01$) جهت ادامه‌ی آنالیزها به دست آمد. مقادیر داده‌های تجربی و طراحی آزمایش در جدول (۱) آورده شده است.

جدول ۱. داده‌های طراحی آزمایش‌ها

شماره آزمایش	کیتوسان (درصد)	بنتونیت (درصد)	گرافن اکساید (درصد)	جذب (درصد)
۱	۱/۰۰	۰/۰۲	۰/۲۰	۴۰/۶۱
۲	۰/۱۰	۰/۰۲	۰/۲۰	۲۵/۰۶
۳	۰/۴۶	۰/۱۳	۰/۲۰	۲۵/۳۷
۴	۰/۱۰	۰/۰۸	۰/۰۲	۴۰/۷۹
۵	۱/۰۰	۰/۱۳	۰/۰۹	۳۰/۹۵
۶	۰/۱۰	۰/۰۸	۰/۰۲	۴۶/۰۹
۷	۰/۹۴	۰/۰۳	۰/۱۱	۳۳/۷۴
۸	۰/۹۲	۰/۱۱	۰/۱۹	۲۹/۹۸
۹	۰/۱۰	۰/۰۲	۰/۲۰	۴۷/۸۲
۱۰	۰/۴۳	۰/۱۳	۰/۰۹	۳۲/۲۲
۱۱	۰/۱۰	۰/۰۹	۰/۱۴	۵۵/۹۶
۱۲	۱/۰۰	۰/۰۲	۰/۰۲	۵۵/۸۳
۱۳	۰/۴۶	۰/۰۲	۰/۰۹	۳۷/۶۴
۱۴	۰/۶۸	۰/۲۰	۰/۰۲	۴۶/۷۶
۱۵	۱/۰۰	۰/۲۰	۰/۲۰	۴۷/۵۰
۱۶	۱/۰۰	۰/۰۲	۰/۰۲	۳۷/۲۳
۱۷	۰/۱۰	۰/۲۰	۰/۱۴	۵۳/۳۸
۱۸	۱/۰۰	۰/۲۰	۰/۲۰	۵۵/۱۸
۱۹	۰/۶۸	۰/۲۰	۰/۰۲	۵۵/۰۳
۲۰	۰/۱۰	۰/۲۰	۰/۰۲	۵۵/۶۷

همچنین نمودار سطح پاسخ که نشان‌دهنده‌ی تأثیرات متغیرهای مستقل بر متغیر وابسته است، در شکل (۱) نشان داده شده است.



شکل ۱. نمودار سطح پاسخ

همانطوری که در جدول زیر مشاهده می‌شود، با تغییر pH ، در قابلیت جذب تغییرات قابل توجهی دیده می‌شود؛ زیرا pH بر روی شارژ الکتریکی سطح جاذب اثر گذاشته و درجه‌ی یونیزاسیون فنل را تغییر می‌دهد. در pH های پایین سطح جاذب دارای بار مثبت شده و در نتیجه در یک کشش قوی با یون‌های با بار منفی فنل قرار می‌گیرد که این امر باعث افزایش میزان حذف می‌شود، ولی با کاهش بیشتر pH از ۵ به ۳ سطح جاذب توسط یون‌های H^+ احاطه شده و حضور بیش از اندازه‌ی این یون‌ها باعث خنثی شدن یونیزاسیون فنل شده و در نتیجه میزان حذف این آلاینده در جاذب کاهش می‌یابد. در نتیجه میزان pH بهینه برای جذب فنل از پساب توسط نانوجاذب گرافن-کیتوسان-بنتونیت pH برابر با ۵ به دست آمد.

بررسی میزان جذب سطحی فنل

پس از به دست آوردن فرمولاسیون جاذب بهینه، قابلیت جذب در غلظت‌های مختلف ۱۰۰-۴ ppm پساب فنل به مدت ۳۰ دقیقه بررسی شد تا غلظت بهینه‌ی جذب به دست آید. با توجه به نتایج، میزان غلظت بهینه‌ی فنل بعد از فرایند جذب ۱۰۰ ppm و میزان بهینه‌ی قابلیت جذب mg/g ۷۵/۷۵ می‌باشد.

بررسی میزان جذب در pH های مختلف پساب فنل

یکی دیگر از پارامترهای مهم در جذب فنل pH پساب می‌باشد. جهت بررسی اثر تغییر pH بر قابلیت جذب و با ثابت در نظر گرفتن غلظت بهینه (۱۰۰ ppm)، محلول‌هایی با pH های مختلف (۱-۱۳) از فنل تهیه شد. جدول ۲ میزان جذب در pH های مختلف فنل را نشان می‌دهد.

جدول ۲. بررسی میزان جذب در pH های مختلف فنل

درصد حذف	قابلیت جذب (mg/g)	pH
۶۸/۰۷	۲۴/۲۹	۱
۷۵/۹۳	۲۸/۱۸	۳
۸۹/۲۲	۳۴/۷۶	۵
۷۸/۳۷	۲۹/۵۹	۷
۶۱/۵۱	۲۱/۶۱	۹
۴۲/۹۵	۱۲/۸۸	۱۳

در pH بهینه برابر با ۵ ریخته شد و در زمان‌های مختلف جذب آن توسط دستگاه اسپکتوفتومتر خوانده شد. نتایج میزان جذب در زماهای مختلف در جدول ۳ آورده شده است.

بررسی میزان جذب در زمان‌های مختلف

جهت بررسی زمان‌های مختلف (۵-۷۵ دقیقه) بر قابلیت جذب، مقدار ۰/۰۱ گرم جاذب در محلول ۱۰۰ ppm از فنل

مشاهده می‌شود، این در حالی است که با افزایش زمان به علت اشباع شدن مکان‌های خالی موجود، کاهش راندمان جذب اتفاق می‌افتد و قابلیت جذب آن به صورت خطی ظاهر می‌شود (۱۷).

با توجه به نتایج، زمان تماس بهینه‌ی جذب فنل توسط نانوجاذب ۴۵ دقیقه به دست آمد. در ابتدای فرایند به دلیل وجود جایگاه‌های خالی که توانایی به دام انداختن مولکول‌های فنل را در خود دارند، سرعت بالایی در جذب

جدول ۳. بررسی میزان جذب در زمان‌های مختلف

زمان	قابلیت جذب (mg/g)	درصد حذف
۵	۱۰/۰۶	۵/۹۴
۱۰	۱۷/۹۸	۱۷/۹۶
۱۵	۳۴/۷۶	۳۴/۴۰
۳۰	۳۸/۴۰	۶۹/۲۲
۴۵	۴۰/۸۰	۸۲/۹۱
۶۰	۴۰/۱۵	۸۱/۳۳
۷۵	۴۰/۰۸	۸۱/۲۵

بررسی ایزوترم‌های فرایند جذب سطحی

نتایج آزمایش‌ها با استفاده از ۵ مدل هم‌دما یا ایزوترمی معروف و شناخته‌شده لانگمویر، فروندلیچ، تمکین، دابینین-رادوشکویچ و هارکینز-جورا مورد بررسی قرار گرفت و با استفاده از معادلات خط به دست آمده از رسم شکل‌ها و تطابق دادن آن‌ها با معادلات ایزوترم جذب، پارامترهای ایزوترم جذب سطحی محاسبه شدند.

با توجه به ضرایب همبستگی به دست آمده می‌توان نتیجه گرفت که نانوجاذب گرافن-کیتوسان-بنتونیت از ایزوترم لانگمویر پیروی می‌کند. در نتیجه فرایند جذب به صورت هتروژن و غیریکنواخت می‌باشد (۱۸).

جهت محاسبه‌ی پارامترهای ایزوترم جذب سطحی، با استفاده از معادله‌ی خط به دست آمده از رسم شکل و تطابق دادن آن با معادلات ایزوترم جذب لانگمویر، ضرایب q_m و K_a به ترتیب برابر با $۰/۰۷۴$ و $۴۶/۰۸۲$ محاسبه شدند.

با توجه به مقادیر محاسبه‌شده برای معادله می‌توان نتیجه گرفت که جذب مولکول‌های فنل توسط نانو الیاف گرافن-

کیتوسان-بنتونیت در شرایط مورد استفاده در این تحقیق مطلوب است و نانوجاذب سنتز شده با پیروی از ایزوترم لانگمویر از توانایی بالایی در جذب فنل برخوردار است.

بررسی ترمودینامیک فرایند جذب سطحی اثر دما در تعیین پارامترهای ترمودینامیکی شامل آنتالپی، آنتروپی و انرژی آزاد گیبس در محدوده‌ی دمایی ۲۹۸ تا ۳۵۸ کلوین بر طبق معادله‌ی وانت هوف مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت (۱۹).

آنتالپی مثبت، گرماگیر بودن فرایند جذب را نشان می‌دهد به طوری که با افزایش دما میزان جذب فنل توسط جاذب افزایش می‌یابد در حالی که آنتروپی مثبت، یک جذب تصادفی را در فاز مشترک جامد و مایع در طی فرایند جذب فنل نشان می‌دهد (۲۰).

همان‌طور که در جدول ۴ مشاهده می‌شود، انرژی آزاد گیبس به دست آمده در ۳ دمای ۲۹۸، ۳۲۸ و ۳۵۸ درجه‌ی کلوین دارای مقادیر منفی می‌باشد که این موضوع خود به خودی بودن فرایند جذب را نشان می‌دهد.

جدول ۴. پارامترهای ترمودینامیک جذب

مقادیر	پارامتر ترمودینامیکی
۷/۱۹	آنتروپی
۱۲۳۱,۳۰	آنتالپی
-۲۰۲۰/۵۱	انرژی آزاد گیبس (۲۹۸ K)
-۲۲۳۶/۳۳	(۳۲۸ K)
-۲۴۵۲/۱۵	(۳۵۸ K)

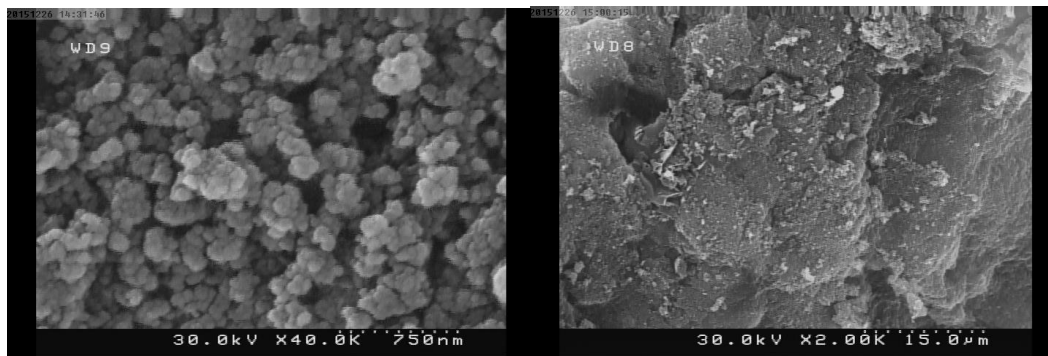
پارامترهای سینتیک جذب محاسبه شد که مقادیر $0/181$ و $21/178$ به ترتیب برای ضرایب K_1 و q مشخص شد.

آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی

به منظور سنجش شکل سطحی نانوالیاف بهینه از میکروسکوپ الکترونی روبشی ساخت شرکت تی اسکن کشور چک استفاده شد. شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانو گرافن اکساید-بنتونیت-کیتوسان را نشان می دهد. با توجه به تصاویر به دست آمده مشخص می شود که سطح مورفولوژی نانو جاذب سطحی همراه با خلل و فرج می باشد در صورتی که سطح مورفولوژی کیتوسان صاف و متراکم است (۲۲) که این می تواند نشان دهنده ترکیب بنتونیت و گرافن اکساید با کیتوسان باشد.

بررسی سینتیک های فرایند جذب سطحی

جهت تعیین سینتیک واکنش، داده های حاصل از جذب با استفاده از مدل های شبه درجه ی اول، شبه درجه ی دوم و سینتیک جذب نفوذ بین ذرات مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج، ضرایب همبستگی سینتیک جذب برای مدل های شبه درجه ی اول، شبه درجه ی دوم و نفوذ بین ذرات به ترتیب برابر $0/9821$ ، $0/9691$ و $0/9973$ به دست آمد. از بین مدل های فوق، ضریب همبستگی سینتیک نفوذ بین ذرات به ۱ نزدیک تر است که می توان نتیجه گرفت نانوجاذب از سینتیک جذب نفوذ بین ذرات پیروی می کند که نشان می دهد ذرات فنل در خلل و فرج ماده قرار می گیرد (۲۱). با استفاده از معادله ی خط به دست آمده از رسم شکل و تطابق دادن آن با معادلات سینتیک جذب شبه مرتبه ی اول،

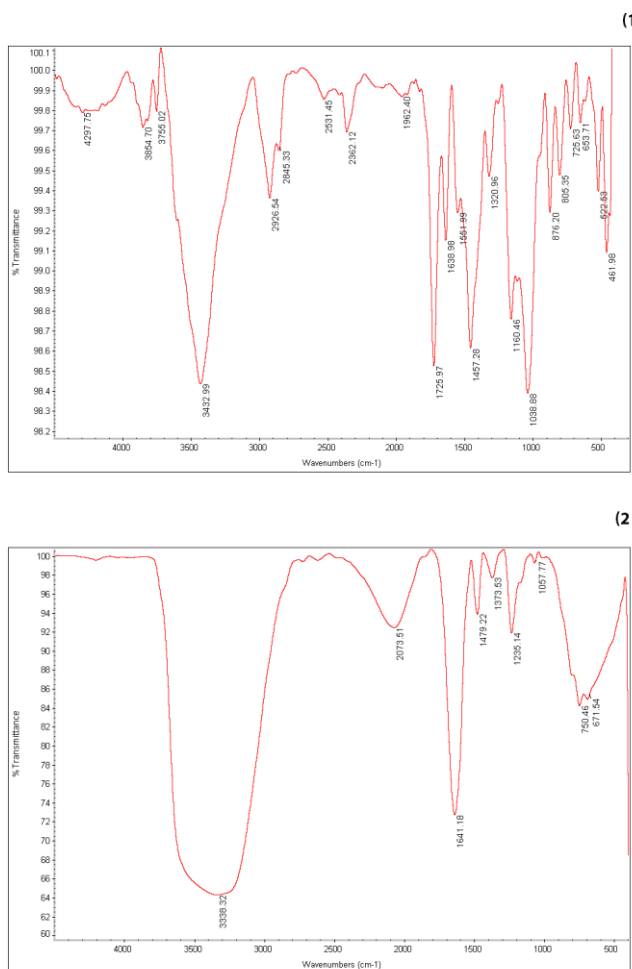


شکل ۲. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانو گرافن اکساید-بنتونیت-کیتوسان

کشور آمریکا استفاده شد. طیف مادون قرمز نانوجاذب قبل و بعد از جذب رنگ در شکل ۳ به تصویر کشیده شده اند.

آنالیز طیف سنجی مادون قرمز

برای بررسی ساختار شیمیایی نانوالیاف قبل و بعد از جذب از دستگاه طیف سنجی مادون قرمز مدل نکسوز ساخت



شکل ۳. آنالیز طیف سنجی مادون قرمز نانو جاذب؛ (۱) قبل از جذب و (۲) بعد از جذب

با پیوند $C=C$ در $1551/99 \text{ cm}^{-1}$ با پیوند $AL-O$ در $805/35 \text{ cm}^{-1}$ ، با پیوند $SI-H$ در $876/20 \text{ cm}^{-1}$ ، با پیوند $C-H$ در $725/63 \text{ cm}^{-1}$ ، با پیوند $S=O$ در $653/71 \text{ cm}^{-1}$ ، در $461/98 \text{ cm}^{-1}$ با پیوند $Si-O-Si$ می باشد که پیوندهای اضافه شده حضور بتونیت و گرافن را در ماده نشان می دهد. (۲۴)

همچنین از مقایسه طیف نانوجاذب کیتوسان-بتونیت-گرافن سنتز شده بعد از جذب فنل با طیف جاذب سنتز شده قبل از جذب اطلاعات زیر به دست آمد (شکل ۲-۳):
 در $3338/32 \text{ cm}^{-1}$ با پیوند $O-H$ ، در $2070/51 \text{ cm}^{-1}$ با پیوند NH^+ ، در $1641/18 \text{ cm}^{-1}$ با پیوند CH_2 ، در $1479/22 \text{ cm}^{-1}$ با پیوند CH_3 ، در $1370/65 \text{ cm}^{-1}$ با پیوند $CH_3 COOR$ ، در $1235/14 \text{ cm}^{-1}$ با پیوند $S=O$ ، در $1067/77 \text{ cm}^{-1}$ با پیوند $C-H$ ، در $750/44 \text{ cm}^{-1}$ با پیوند $C=O$ ، در $671/54 \text{ cm}^{-1}$ که همان پیک

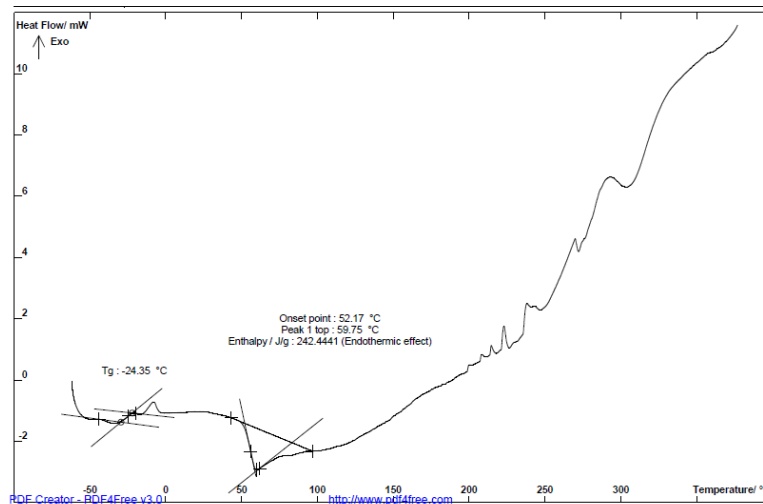
با بررسی طیف نانوجاذب کیتوسان-بتونیت-گرافن سنتز شده قبل از جذب با طیف کیتوسان خالص (۲۳) اطلاعات زیر حاصل شد (شکل ۱-۱):

ارتعاش کششی $N-H$ و $O-H$ از $3437/27 \text{ cm}^{-1}$ به $3432/99 \text{ cm}^{-1}$ ، کششی متقارن CH_3 از $2879/02 \text{ cm}^{-1}$ به $2845/99 \text{ cm}^{-1}$ ، ارتعاش کششی $C=O$ از $1605/68 \text{ cm}^{-1}$ به $1638/98 \text{ cm}^{-1}$ ، ارتعاش کششی $C-N$ از $1423/00 \text{ cm}^{-1}$ به $1457/28 \text{ cm}^{-1}$ ، ارتعاش خمیده CH_3 از $1379/60 \text{ cm}^{-1}$ به $1320/96 \text{ cm}^{-1}$ ، ارتعاش کششی NH_2 از $1320/96 \text{ cm}^{-1}$ به $1320/96 \text{ cm}^{-1}$ ، ارتعاش خمیده $C-O-C$ از $1255/43 \text{ cm}^{-1}$ به $1235/14 \text{ cm}^{-1}$ ، ارتعاش کششی $C-OH$ از $1089/91 \text{ cm}^{-1}$ به $1038/88 \text{ cm}^{-1}$ شیف پیدا کرده است.

همچنین در $2531/45 \text{ cm}^{-1}$ با پیوند $-CH_3-$ ، در $2362/12 \text{ cm}^{-1}$ با پیوند $C=NH^+$ ، در $1962/40 \text{ cm}^{-1}$ با پیوند NH^+ ، در $1725/97 \text{ cm}^{-1}$ با پیوند $C=O$ ، در $1520/96 \text{ cm}^{-1}$

دقیقه تحت اتمسفر نیتروژن قرار گرفت و تغییرات فیزیکی ماده به صورت تابعی از دما رسم شد (۱۴).

شکل ۴ منحنی وزن‌سنجی حرارتی نانوجاذب را براساس کاهش وزن در مقابل حرارت نشان می‌دهد. با استفاده از این تحلیل می‌توان رابطه‌ی بین کاهش وزن نمونه‌ها را در مقابل افزایش دما ارزیابی کرد.



شکل ۴. منحنی وزن‌سنجی حرارتی جاذب کیتوسان-بتونیت- نانو گرافن اکساید

پهن اولیه که مربوط به O-H می‌تواند به تنهایی نشان‌دهنده‌ی وجود فنل در جاذب باشد.

آنالیز وزن‌سنجی حرارتی

آنالیز وزن‌سنجی حرارتی برای پیش‌بینی پایداری حرارتی نانوالیاف به دست آمده توسط دستگاه Q600 ساخت آمریکا انجام گردید. بر این اساس نمونه در گستره‌ی دمایی ۵۰ تا ۴۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد با سرعت ۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد بر

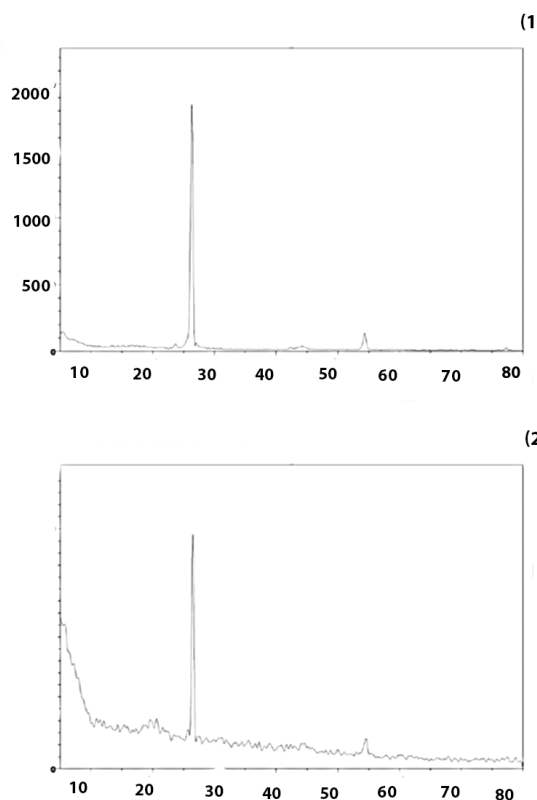
توجه به شکل دمای شیشه‌ای نانوجاذب نیز $24/35^{\circ}\text{C}$ می‌باشد.

آنالیز پراش پرتو ایکس

جهت تشخیص فازهای تشکیل شده و مقدار بلورینگی نانوالیاف از دستگاه پراش پرتو ایکس شرکت فیلیپس ساخت کشور هلند استفاده شد.

شکل ۵ تصویر مربوط به پراش پرتو ایکس نانوالیاف مغناطیسی را نشان می‌دهد.

با توجه به شکل ۴ میزان دمای ذوب نانوجاذب ۵۹/۷۵ درجه‌ی سانتی‌گراد است. این در حالی است که دمای ذوب کیتوسان ۱۰۳/۷ درجه‌ی سانتی‌گراد (۲۵) می‌باشد. می‌توان به این نتیجه رسید که کاهش دمای ذوب به علت وجود نانو گرافن اکساید است که دمای اشتعال پایینی دارد و همچنین می‌توان پایین آمدن دمای ذوب را به مخلوط بتونیت با کیتوسان ربط داد، مخلوط کیتوسان با بتونیت باعث می‌شود سطح صاف کیتوسان دارای خلل و فرج شود که این نیز باعث راحت‌تر ذوب شدن ماده می‌شود (۲۶). همچنین با



شکل ۵. آنالیز پراش پرتو ایکس؛ (۱) کیتوسان و (۲) جاذب کیتوسان-بتونیت-نانو گرافن اکساید

بحث

مقدار حذف فنل به شدت وابسته به غلظت اولیه فنل می باشد و غلظت اولیه به ارتباط بین غلظت فنل و سایت های موجود بر روی سطح جاذب وابسته می باشد. به طور کلی، درصد حذف فنل با افزایش غلظت اولیه که منجر به اشباعیت سایت های جذب سطحی روی سطح جاذب می شود، کاهش می یابد. از سوی دیگر، با افزایش غلظت اولیه ظرفیت جاذب نیز افزایش می یابد. علت این امر ممکن است به دلیل نیروی محرکه ی بالا برای انتقال جرم در غلظت اولیه ی بالا باشد (۲۹).

همچنین مشخص شد نانوجاذب سنتز شده از ایزوترم لانگمویر که نشان دهنده ی جذب فیزیکی است و همچنین سینتیک فرایند جذب، نفوذ بین ذرات می باشد که نشان می دهد ذرات فنل در خلل و فرج ماده قرار می گیرد. براساس تصاویر میکروسکوپ الکترونی، وجود پیوند بتونیت با کیتوسان نتیجه می شود؛ چراکه سطح صاف کیتوسان پر از خلل و فرج شده است و همچنین وجود ذرات نانومتری بر روی سطح ماده نشان دهنده ی وجود ذرات گرافن

با توجه به مقایسه ی نمودار ماده ی سنتز شده با کیتوسان خالص می توان دریافت که پیک های ۱۰ و ۲۰ درجه باقی مانده (لازم به ذکر است که پیک های ۱۰ و ۲۰ درجه متعلق به کیتوسان می باشد)، اما به علت مخلوط کیتوسان با بتونیت و نانوجاذب اکساید ضعیف شده است. همچنین با مقایسه ی آن با نمودار نانو گرافن اکساید متوجه می شویم که پیک های مربوط به آن از بین نرفته، اما به مانند کیتوسان پیک های آن ضعیف شده است (پیک بلند بر روی ۲۷ درجه و همچنین پیک کوتاه بر روی ۵۴ درجه مربوط به نانو گرافن اکساید است که بر روی شکل مشخص است) (۲۷). با توجه به مشخص شدن پیک های نمودارها، این را می توان پیش بینی کرد که سایر پیک های موجود می تواند مربوط به بتونیت باشد. ترکیب گرافن اکساید و بتونیت با کیتوسان باعث ضعیف شدن پیک های آن شده است، اما آن ها را از بین نبرده است که همین می تواند پیوند فیزیکی این ۳ جزء را نشان دهد (۲۸).

بر روی سطح کیتوسان و بنتونیت می‌باشد. نتایج آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز و آنالیز پراش پرتو ایکس نشان دادند که برهم‌کنش خوبی بین نانوذرات گرافن اکساید، کیتوسان و بنتونیت رخ داده است و همچنین طیف‌سنجی بعد از جذب، جذب سطحی فنل را در نانوجاذب سنتزی تأیید می‌کند.

بر اساس مطالعه‌ی دمایی صورت‌گرفته مشخص شد که نانوالیاف تا دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد پایدار بوده و در نتیجه مشخص شد کاربرد بهینه این نانوجاذب در پساب‌هایی با دمای کمتر از ۴۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد می‌باشد.

پیامدهای عملی پژوهش

این جاذب به طور مؤثری می‌تواند در صنایع آب - فاضلاب و تصفیه مورد استفاده قرار گیرد.

ملاحظات اخلاقی

این مقاله برگرفته از پایان‌نامه‌ی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی دانشگاه آزاد واحد علوم و تحقیقات تهران با کد ۰۲/۱۲/۰۲/۰۲/۰۸۲ می‌باشد.

تضاد منافع

بدین وسیله نویسندگان اعلام می‌کنند که این اثر برگرفته از پایان‌نامه بوده و هیچگونه تضاد منافی با سازمان‌ها و اشخاص دیگر ندارد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مراتب قدردانی خود را از کلیه‌ی مراکز تحقیقاتی که در این پژوهش همکاری کردند، اعلام می‌دارند.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش نانوجاذب پلیمری کیتوسان-بنتونیت-نانو گرافن اکساید سنتز شد. هدف از تهیه‌ی این نانوجاذب، به کارگیری از آن در صنعت جهت حذف فنل که آروماتیکی است که در پساب صنعتی به وفور یافت می‌شود. برای طراحی آزمایش‌ها و بهینه‌سازی از نرم‌افزار طراحی آزمایش استفاده شد. فرمولاسیون بهینه‌ی نانوجاذب شامل کیتوسان ۰/۱ گرم، بنتونیت ۰/۱۸ گرم و نانوگرافن اکساید ۰/۰۷ گرم به دست آمد. همچنین در ادامه میزان غلظت بهینه‌ی فنل بعد از فرایند جذب ۱۰۰ ppm و میزان بهینه‌ی قابلیت جذب ۷۵/۷۵ mg/g تعیین شد. سپس تأثیر هر یک از پارامترهای غلظت

References

1. Daraei H, Mittal A, Noorisephr M, Daraei F. Kinetic and equilibrium studies of adsorptive removal of phenol onto eggshell waste. *Environ Sci Pollut Res Int*. 2013; 20(46): 4603-4611. doi: 10.1007/s11356-012-1409-8.
2. Vimal C, Srivastava M, Swamy I D, Basheswar P, Mishra M. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Colloid Surface A*. 2006; 272(1-2): 89-104. doi: 10.1016/j.colsurfa.2005.07.016.
3. Manshouri M, Daraei H, Yazdanbakhsh AR. A feasible study on the application of raw ostrich feather, feather treated with H₂O₂ and feather ash for removal of phenol from aqueous solution. *Desalin Water Treat*. 2017; 41(1): 179-85. doi: 10.1080/19443994.2012.664712.
4. Shankar G, Poodar S, Dheeravath B, Vurimindi H, Vidyavathi s. Photochemical oxidation of antibiotic gemifloxacin in aqueous solutions - A comparative study. *South African Journal of Chemical Engineering*. 2017; 1(24): 8-16.
5. Gharbani P, Khosravi M, Tabatabaai SM, Zare K, Dastmalchi S, Mehrizad A. Degradation of traceaqueous 4-chloro-2-nitrophenol occurring in pharmaceutical industrial wastewater by ozone. *Int J Environ Sci Te*. 2010; 7(2): 377-384. doi: 10.1007/BF03326147.
6. Adami, S, Fakhri A. Adsorption of 4-chloro-2-nitrophenol by zero valent iron nanoparticles and Pddoped zero valent iron nanoparticles surfaces: isotherm, kinetic and mechanism modeling. *Journal of Physical Chemistry and Biophysics*. 2013; 3(2): 1-5. doi: 10.4172/2161-0398.1000115.
7. Mehrizad A, Aghaie M, Gharbani P, Dastmalchi S, Monajjemi M, Zare K. Comparison of 4-chloro-2-nitrophenol adsorption on single-walled and multi-walled carbon nanotubes. *Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering*. 2012; 9(5): 1-6. DOI: 10.1186/1735-2746-9-5.
8. Mehrizad A, Zare K, Aghaie H, Dastmalchi S. Removal of 4-chloro-2-nitrophenol occurring in drug and pesticide waste by adsorption onto nano-titanium dioxide. *Int J Environ Sci Te*. 2012; 9(2): 355-60. doi: 10.1007/s13762-012-0038-6.
9. LeBaron PC, Wang Z, Pinnavaia TJ. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. *Applied Clay Science*. 1999; 15(1-2): 11-29.
10. Carter MR, Stewart BA. *Structure and Organic matter Storage in Agricultural soils*. Boca Raton, FL: CRC Press; 1995.

11. Sheshmani SH, Arab Fashapoyeh M, Amini R. Iron (iii) hydroxide/graphene oxide nano composite and investigation of lead adsorption. *JARC*. 2013; 6(4): 17-23 (Persian).
12. Crini G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technol*. 2006; 97(9): 1061–85. doi:10.1016/j.biortech.2005.05.001.
13. Ahmed A, Moosa A M R, Noor A K. Use of Biopolymer Adsorbent in the Removal of Phenol from Aqueous Solution. *American Journal of Materials Science*. 2016; 6(4): 95-104. doi: 10.5923/j.materials.20160604.03.
14. Nasrollahi Z, Azizinezhad F, tajik Sh, Borbor Azhdari N, Mohammad Amini P. An investigation of the graft copolymerization of chitosan by the mixture of itaconic acid _ methacrylamide. 3rd National & 1st International Conference in applied research on Chemistry & Chemical Engineering; 2016; Tehran: Malek Ashtar University of Technology.
15. Wan Y, Lu X, Dalai s, Zhang J. Thermophysical properties of polycaprolactone/chitosan blend membranes. *Thermochimica Acta*. 2009; 478(1-2): 33-38. doi:10.1016/j.tca.2009.01.007.
16. Hanaor DAH, Ghadiri M, Chrzanowski W, Gan Y. Scalable surface area characterization by Electrokinetic Analysis of Complex Anion Adsorption. *Langmuir*. 2014; 30(50): 15143–52.
17. Dada A.O, Olalekan AP, Olatunya AM, DADA O. Langmuir, Freundlich, Tem kin and Dubinin – Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn 2+ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. *IOSR-JAC*. 2012; 3(1): 38-45. doi:10.9790/5736-0313845
18. Iyer A, Kunju S. Extension of Harkins—Jura adsorption isotherm to solute adsorption. *colloids and surface*. 1992; 63(3-4): 235-40. doi: 10.1016/0166-6622(92)80244-V.
19. Sobkowsk J and Czerwin ski A. Kinetics of carbon dioxide adsorption on a platinum electrode. *J Electroanal Chem* . 1974; 55(3): 391-97. doi: 10.1016/S0022-0728(74)80433-X.
20. Ho YS, McKay G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Res*. 2000; 34(3): 735-42. doi: 10.1016/S0043-1354(99)00232-8.
21. Zhou Z. Adsorption of food dyes from aqueous solution by glutaraldehyde cross-linked magnetic chitosan nanoparticles. *J Food Eng*. 2014; 126(2): 133-141. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2013.11.014.
22. Yagub MT, Sen TK, Ang H. Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics of Methylene Blue Adsorption by Pine Tree Leaves. *Water, Air, & Soil Pollution*. 2012; 223(2): 5267-5282.
23. Saratale RG, Saratale R, Chang JS, Govindwar SP. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: a review. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2011; 42(1): 138-57. doi: 10.1016/j.jtice.2010.06.006.
24. Fan L, Luo C, Lv Z, Lu F, Qiu H. preparation of magnetic modified chitosan and adsorption of Zn2 from aqueous solution. *Colloids and Surfaces B: bioninterfaces*. 2011; 88(1): 574-81. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2011.07.038.
25. M.salehi H, Mirzaee M. Experimental Study of Influencing factors and kinetic in Catalytic Removal of methylene blue with Tio2 nano power. *American journal of enviromental Engineering*. 2012; 2(2): 1-7. Doi:10.5923/j.ajee.20120201.01.
26. Mohseni-Bandpei A, Kakavandi B, Rezaei kalantary R, Azari A. Development of a novel magnetite-chitosan composite for the removal of fluoride from drinking water: adsorption modeling and optimization. *RSC Advances*. 2015; 4(89): 73279-89. doi:10.1039/c5ra11294j.
27. Asgarzadeh A, Shahsavari Sh, Vaziri-Yazdi A, Moniri E. Design of Magnetic Chitosan nanoparticles for Targeted Cancer Therapy using 5-Fluorouracil in Glycerol-Monoleate. *IJBQ*. 2018; 2(1): 45-56. (Persian)
28. Lehyani Sh, Hassan RA, Alharbi A, Alomayri T, Alamri H. Magnetic Hyperthermia using Cobalt Ferrite Nanoparticles: The Influence of particle size. *International Journal of Advancements in Technology*. 2017; 8(1): 567-79.
29. Jaroniec M. Adsorption on heterogeneous surfaces: The exponential equation for the overall adsorption isotherm. *Surface Science*. 2018; 50(2): 553–64. doi: 10.1016/0039-6028(75)90044-8.