



Semnan University



Research Article

## Covalent Functionalization of Cellulose Filter Paper with Activated Carbon and Its Application in Removing Heavy Metals (Pb, Cd, Ni) from Drinking Water

Milad Kazemnejadi\*

Chemistry Department, Faculty of Sciences, Golestan University, Gorgan, Iran

### PAPER INFO

#### Article history:

Received: 21/May/2024

Revised: 02/Feb/2025

Accepted: 10/Feb/2025

#### Keywords:

Modified cellulose Filter paper,  
Activated carbon,  
Heavy metal elimination,  
Langmuir isotherm,  
Freundlich isotherm.

### ABSTRACT

The removal of heavy metals such as nickel, lead, and cadmium is crucial due to their harmful effects on ecosystems. These toxic metals can disrupt physiological processes in plants, affecting transpiration, photosynthesis, enzyme activity, and hormonal balance. Nanofiltration membranes with pore sizes of 1–10 nm selectively removes heavy metal ions while preserving essential minerals and nutrients. In this research, covalently functionalized cellulose filter paper with activated carbon (FP@Si@AC) was used to effectively remove heavy metals (Pb, Cd, Ni) from drinking water. The adsorption was carried out under mild conditions, at ambient temperature, and at neutral pH for 3-5 hours. Under these conditions, the highest adsorption rate was related to Pb, and Cd and Ni were the next highest adsorption percentages. Studies on the adsorption isotherms showed that the adsorption of Pb best fits the Langmuir isotherm, and the nickel and cadmium metals follow both Freundlich and Langmuir isotherms. Examining the adsorption mechanism showed that the adsorption takes place both through coordination with the groups on activated carbon and through physical adsorption. FP@Si@AC filter paper can be recovered and reused several times without any significant loss of adsorption activity.

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2025.34193.2273>

© 2025 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

\*.Corresponding author: Assistant Professor of Polymer Chemistry. E-mail address: [m.kazemnejadi@gu.ac.ir](mailto:m.kazemnejadi@gu.ac.ir)

How to cite this article: Kazemnejadi, M. (2025). Covalent Functionalization of Cellulose Filter Paper with Activated Carbon and Its Application in Removing Heavy Metals (Pb, Cd, Ni) from Drinking Water. *Applied Chemistry Today*, 20(74), 113-138. (in Persian)

# عامل دار کردن کاغذ صافی سلولزی با کربن فعال بطریق کووالانسی و کاربرد آن در حذف فلزات سنگین (Pb, Cd, Ni) از آب آشامیدنی

میلاذ کاظم نژادی\*

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه گلستان، گرگان، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۰۳/۰۱	<p>حذف فلزات سنگین مانند نیکل، سرب و کادمیوم به دلیل اثرات مضر آنها بر اکوسیستم بسیار مهم است. این فلزات سمی می توانند فرآیندهای فیزیولوژیکی گیاهان را مختل کنند و بر تعرق، فتوسنتز، فعالیت آنزیم ها و تعادل هورمونی تأثیر بگذارند. غشاهای نانوفیلتراسیون با اندازه منافذ ۱-۱۰ نانومتر به طور انتخابی یون های فلزات سنگین را حذف می کنند و در عین حال مواد معدنی و مواد مغذی ضروری را حفظ می کنند. در این پژوهش، از کاغذ صافی سلولزی عامل دار شده با کربن فعال بطریق کووالانسی (FP@Si@AC) برای حذف موثر فلزات سنگین (Ni, Cd, Pb) از آب آشامیدنی استفاده شد. جذب در شرایط ملایم، در دمای محیط، و در pH خنثی به مدت ۳-۵ ساعت انجام شد. در این شرایط بالاترین میزان جذب مربوط به Pb بود، و Cd و Ni در درجه بعدی درصد جذب بودند. مطالعات بر روی ایزوترم های جذب نشان داد که جذب سرب بهترین تطابق را با ایزوترم لانگمویر دارد، و فلزات نیکل و کادمیم از هر دو ایزوترم فروندلیچ و لانگمویر پیروی می کنند. بررسی مکانیسم جذب نشان داد که جذب هم از طریق کنوردیناسیون با گروه های موجود بر روی کربن فعال و هم از طریق جذب فیزیکی صورت می گیرد. کاغذ صافی FP@Si@AC می تواند چندین مرتبه بدون هیچ گونه افت فعالیت جذب قابل توجه، بازیابی شود و مجدداً مورد استفاده قرار گیرد.</p>
بازنگری مقاله: ۱۴۰۳/۱۱/۱۴	
پذیرش مقاله: ۱۴۰۳/۱۱/۲۲	
<b>کلمات کلیدی:</b>	
کاغذ صافی اصلاح شده سلولزی، کربن فعال، حذف فلز سنگین، ایزوترم لانگمویر، ایزوترم فروندلیچ.	
DOI: <a href="https://doi.org/10.22075/chem.2025.34193.2273">https://doi.org/10.22075/chem.2025.34193.2273</a>	
This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. ( <a href="https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/">https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/</a> )	

## ۱- مقدمه

حذف فلزات سنگین از فاضلاب و آب آشامیدنی بسیار مهم است، زیرا قرار گرفتن در معرض این مواد سمی می تواند اثرات جدی بر سلامت انسان و محیط زیست داشته باشد [۱]. فلزات سنگین مانند سرب، جیوه، کادمیوم و آرسنیک می توانند در طول زمان در بدن تجمع کنند و منجر به مشکلات سلامتی مختلفی مانند آسیب اندام ها، اختلالات عصبی و حتی سرطان شوند. در فاضلاب، فلزات سنگین می توانند اکوسیستم های آبی را مختل کرده و به زندگی آبزیان آسیب بزنند [۲، ۳]. هنگامی که در رودخانه ها و اقیانوس ها تخلیه می شوند، می توانند در زنجیره غذایی تجمع کنند و در نهایت به انسان هایی می رسند که غذاهای دریایی یا آب آلوده مصرف می کنند. بنابراین حذف موثر فلزات سنگین برای حفظ سلامت انسان و محیط زیست ضروری است. روش های مختلف تصفیه، مانند رسوب شیمیایی، تبادل یونی، جذب سطحی و فیلتراسیون غشایی، برای حذف

فلزات سنگین از منابع آب، قبل از رهاسازی مجدد در محیط یا مصرف توسط انسان استفاده می‌شود. با اجرای این روش‌های تصفیه می‌توان از اثرات مضر آلودگی فلزات سنگین جلوگیری کرد و آب تمیز و سالم را برای همه تضمین کرد [۴].

کاغذ صافی سلولزی به دلیل استحکام مکانیکی عالی، تخلخل بالا و پایداری شیمیایی از دیرباز به دلیل کارایی آن در فرآیندهای فیلتراسیون شناخته شده است. با این حال، آب دوستی ذاتی سلولز می‌تواند کاربرد آن را در صنایع خاصی که خواص آبگریز مورد نظر هستند، محدود کند [۵، ۶]. برای رفع این محدودیت، محققان بر اصلاح سطح کاغذ فیلتر سلولزی برای افزایش آبگریزی آن و حفظ خواص فیلتراسیون مطلوب آن تمرکز کرده‌اند. تکنیک‌های مختلف اصلاح سطح، مانند عملیات‌های شیمیایی، پوشش‌های فیزیکی و تیمارهای پلاسما، برای تنظیم خواص سطحی کاغذ فیلتر سلولزی مورد بررسی قرار گرفته‌اند. هدف از این اصلاحات، بهبود مقاومت کاغذ صافی در برابر آب و افزایش عملکرد آن در محیط‌های چالش برانگیز فیلتراسیون است.

اصلاحات سطح کاغذ صافی به منظور کاربرد در اهداف مختلفی صورت می‌گیرد. یکی از این اصلاحات تثبیت نانوذرات و نانوکامپوزیت به منظور اهداف کاتالیزوری است. از کاغذ صافی با پوشش نانوذرات نقره / کیتوزان برای احیای ترکیبات نیترو استفاده شد که در آن کاغذ صافی را می‌توان از مخلوط واکنش بازیابی کرد [۵]. در پژوهشی دیگر، از کاغذ صافی سلولزی پوشش داده شده با کامپوزیت کیتوزان- نانوذرات نیکل برای تجزیه آلاینده‌ها (احیای ۴-نیتروفنل، ۲-نیتروفنل و رنگ متیل اورانژ) [۷] استفاده شد. در گزارش مشابه دیگری، از کاغذ صافی پوشش داده شده با کیتوزان-نانوذرات کبالت برای احیای کاتالیزوری رنگ‌های سمی برلیانت کرسیل بلو و ۲،۶-دی نیتروفنول استفاده شد [۶]. البخاری و همکاران نانوذرات نقره را بر روی کاغذ سلولزی برای کاهش کاتالیزوری نیتروفنول‌ها تثبیت کردند [۸]. علاوه بر این، کاغذ صافی عامل‌دار شده با نانوذرات نقره را می‌توان در اهداف ضد باکتری [۹]، به ویژه فیلتر آب ضد باکتری [۱۰]، فیلتر آب آشامیدنی اضطراری [۱۱] و عامل پانسمان زخم [۱۲] استفاده کرد.

مودال و همکاران کاربرد دیگری از کاغذ صافی اصلاح شده را با پوشش نانوالیاف کربنی با کارایی بالا بر روی کاغذ صافی سلولزی برای محافظت از تداخل الکترومغناطیسی گزارش کردند [۱۳]. همچنین، ژان و همکاران این کاربرد را توسط کاغذهای صافی سلولزی انعطاف پذیر و فوق آبگریز پوشش داده شده با نانوسیم نقره با [۱۴] رسوب داده شده با روش کندوپاش بررسی کردند. جداسازی روغن از آب با اصلاحات مختلف یک کاغذ صافی سلولزی از جمله: (۱) پوشش کامپوزیت پلیمری فوق آبگریز بر روی کاغذ صافی سلولزی [۱۵]، و (۲) کاغذ صافی تجاری اصلاح شده با نانوبلورهای سلولز تونیکه [۱۶]، (iii) کاغذ صافی با پوشش پلی اوره حاوی مالیمید، که توسط اسید ۲- [تریس(هیدروکسی متیل) آمینو]-۱- اتان سولفونیک [۱۷] عامل دار شده است، انجام شده است. غربالگری بازدارنده آنزیم یکی دیگر از کاربردهای کاغذ صافی سلولزی اصلاح شده با تثبیت آلفا گلوکوزیداز روی کاغذ صافی سلولزی پوشش داده شده با پلی دوپامین، می‌باشد [۱۸].

در تحقیقات قبلی مان، یک کاغذ صافی ساده سلولزی بطور موفقیت آمیز بطور کووالانسی سایلیله شد و پس از تثبیت نانوذرات Pd/C بر روی آن، به منظور احیای موثر نیتروآرن‌ها مورد استفاده قرار گرفت [۱۹]. در کاری دیگر، با تثبیت کمپلکس سالن-Mn، کاغذ صافی کاتالیزوری با قابلیت اکسیداسیون الکل بصورت فیلتراسیون تهیه شد [۲۰]. همچنین با تثبیت کمپلکس سالن-Pd، بر روی سطح کاغذ صافی سایلیله شده، فیلتراسیون کاتالیزوری برای واکنش های جفت شدن عرضی کربن-کربن انجام شد [۲۱]. اصلاح سطح کووالانسی کاغذ صافی علاوه بر تثبیت پایدار و قابل اعتماد گروه های عاملی مختلف، سبب حفظ کیفیت کاغذ و جلوگیری آن از چروکیدگی می شود. در ادامه مطالعات مان بر روی کاربردهای کاغذهای صافی اصلاح شده، کربن فعال بطریق کووالانسی بر روی کاغذ صافی سایلیله شده تثبیت شد (FP@Si@AC) و قابلیت جذب آن بعنوان یک جاذب سبز و موثر برای جذب و حذف فلزات سنگین Ni, Cd, Pb مورد استفاده قرار گرفت. این کاتالیزور قابل حمل با اصلاح سطح یک کاغذ صافی معمولی سلولزی در دو مرحله شامل سایلیله شدن کاغذ صافی و سپس تثبیت کربن فعال بر روی آن تهیه می شود. کاغذ صافی تحت شرایط کنترل شده قابلیت بازیابی داشته و می تواند بدون افت کیفیت و عملکرد جاذب، چندین بار مورد استفاده قرار گیرد.

## ۲- بخش تجربی

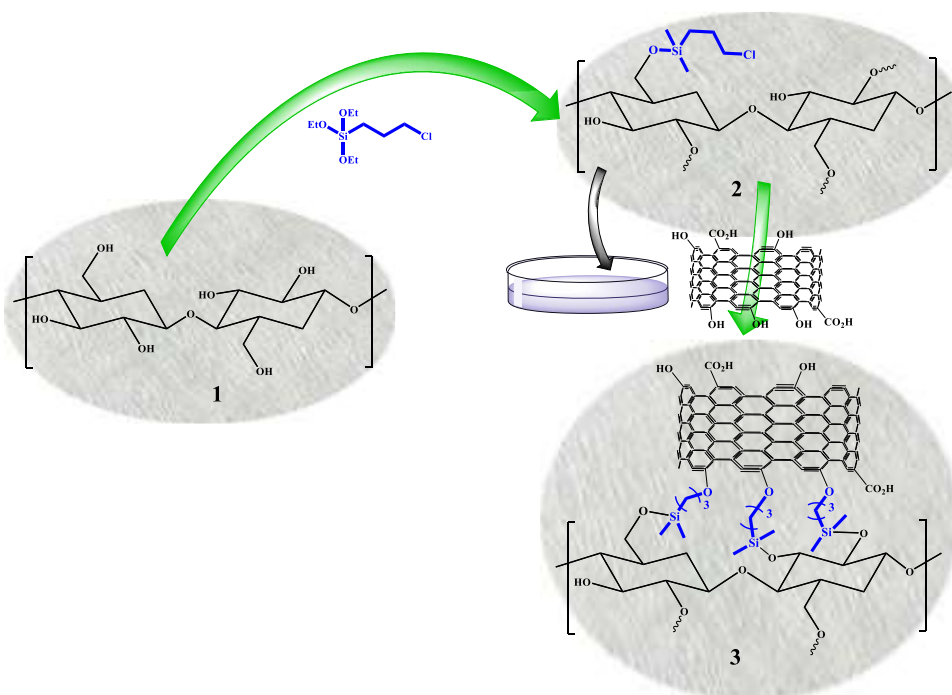
### ۲-۱- مواد و دستگاه‌های استفاده شده

کربن فعال عامل دار شده (تیمار شده با اسید) با اندازه مش ۱۰۰ از شرکت LobalCheme (ممبئی، هند) خریداری شد. آنالیزهای FTIR و ATR (در مورد نمونه‌های کاغذ صافی) توسط اسپکتروفوتومتر JASCO FT/IR 4600 گرفته شدند. ساختار بلوری نمونه‌ها با مطالعه الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌ها توسط دستگاه Rigaku Smart-lab X-ray diffractometer با استفاده از تابش خط  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda=1.5418$  nm) انجام شد. مورفولوژی نمونه‌ها میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدان (FESEM) مدل Tescan MIRA3 مطالعه شد. آنالیز عنصری نمونه‌ها توسط طیف‌سنجی EDX با دستگاه JEOL 7600F FESEM تجهیز شده با طیف‌سنج پخش انرژی X-ray انجام شد. مقدار فلز سنگین (سرب، نیکل، کادمیم) در نمونه‌ها با استفاده از طیف‌سنجی جرمی- پلاسمای جفت القایی (ICP-MS) از شرکت Perkin Elmer (USA) مدل ELAN 6100 با حد تشخیص 10 ppb اندازه گیری شد.

### ۲-۲- سیلیلاسیون کاغذ صافی سلولزی (FP@Si)

سایلیلاسیون کاغذ صافی سلولزی در آب بر اساس روش ارائه شده توسط Chantereau و همکاران [۵] انجام شد. کاغذ صافی ساده Whatman 1201-320، گرید 1 V، با ضخامت ۰٫۲ میلی متر، قطر ۳۲ سانتی متر، ۸-۱۰ میکرون، سرعت ۱۵۰ ثانیه در ۱۰۰ میلی لیتر (Herzberg) با وزن پایه ۱۲۰ گرم در متر مربع در یک محلول بازی شده (توسط آمونیاک، pH=9) درون یک

پتری دیش (با قطر ۱۰ سانتی متر) قرار داده شد و سپس در محلول آبی (۳-کلروپروپیل) تری اتوکسی سیلان (۳۴۰ میلی مولار) در دمای اتاق خیسانده شد. مخلوط واکنش به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق توسط دستگاه شیکر تکان داده شد تا جذب / رسوب CPTES در کاغذ صافی سلولزی کامل شود. سپس، کاغذ به مدت ۲۴ ساعت در حالت انجمادی خشک شد. در نهایت به منظور حذف هرگونه ناخالصی، پس از خشک شدن کاغذ صافی چندین مرتبه توسط آب مقطر شسته شد و مجدداً خشک شد. کاغذ صافی عامل دار شده قبل از استفاده در دسیکاتور حاوی  $P_2O_5$  نگهداری شد.



شماي ۱. تهیه کاغذ صافی سلولزی اصلاح شده FP@Si@AC [۱۹]

### ۳-۲- تثبیت کربن فعال بر روی کاغذ صافی سلولزی سایلیله شده (FP@Si@AC)

به منظور تثبیت قابل اعتماد کربن فعال بر روی کاغذ صافی، از پیوند کووالانسی استفاده شد. بدین منظور، کاغذ صافی سلولزی در ابتدا توسط گروه های سیلیس (از طریق یک روش در محلول)، بر اساس دستور کارهای ارائه شده در گزارش های قبلی مان [۱۹-۲۱]، تهیه شد.

شماي ۱ مراحل مختلف اصلاح سطح کاغذ صافی سلولزی را نشان می دهد. همانطور که در شماي نشان داده شده است، کاغذ صافی سلولزی در ابتدا توسط گروه های سیلیس سایلیله می شود و در مرحله بعد توسط کربن فعال بطریق کووالانسی از طریق پیوند C-O عامل دار می شود.

به منظور تثبیت کربن فعال بر روی کاغذ صافی سیلیله، ۲۰۰ میلی گرم کربن فعال به ۱۵ میلی لیتر محلول آمونیاک اتانولی پراکنده شد و به یک ظرف پتری شیشه ای به قطر ۱۰ سانتی متر اضافه شد. سپس کاغذ صافی سلولزی سیلیله به قطر ۱۱ سانتی

متر به آرامی داخل پتری دیش قرار داده شد. به منظور تثبیت کربن فعال در کاغذ صافی، ظرف پتری دیش به مدت ۴۸ ساعت در دمای اتاق قرار داده شد. در نهایت کاغذ صافی FP@Si@AC در دمای ۴۵ درجه سانتیگراد در آون خلاء خشک شد.

#### ۲-۴- مطالعات ایزوترم‌های جذب / حذف

برای ساخت محلول‌های استاندارد Cd و Pb و Ni به ترتیب از نمک‌های  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  و  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  استفاده شد. برای تهیه محلول‌های با غلظت‌های کمتر از محلول استوک استفاده شد. حذف (یا جذب) یون فلزات Ni, Pb, Cd به دو صورت ناپیوسته و فیلتراسیون انجام گرفت. در سیستم ناپیوسته، کاغذ صافی با قطر ۱۱ سانتی متر و مساحت  $95 \text{ cm}^2$  به قطعه‌های مربعی با طول ۱ cm بریده شد و برای واکنش مورد استفاده قرار گرفت. برای هر آنالیز جذب، ۵۰ میلی لیتر از محلول‌های فلزی Ni, Pb, Cd بطور مجزا با غلظت 10 ppm درون یک ارلن ۱۰۰ ml ریخته شد. سپس pH برای هر محلول توسط  $0.1 \text{ N NaOH}$  و  $0.1 \text{ N HCl}$  در محدوده  $2 \pm 0.7$  تنظیم گردید. به هر محلول یک قطعه کاغذ صافی با مساحت  $1 \text{ cm}^2$  اضافه شد. تمام آزمایشات در دمای ثابت و در محدوده  $2 \pm 24$  انجام شد. ارلن بر روی شیکر با سرعت ۱۵۰ rpm برای مدت زمان بین ۳۰-۱۵۰ دقیقه قرار گرفت. در فواصل زمانی مختلف ۵ و ۱۵ و ۳۰ و ۶۰ و ۸۰ و ۱۰۰ مورد مطالعه قرار گرفت. (پس از مشاهده جذب حداکثری)، قطعه کاغذ صافی استفاده شده بوسیله پنس از محلول خارج شد و بدون هیچگونه شست و شوی، درون اون خلا با دمای ۴۰ درجه قرار داده شد و پس از خشک شدن بطور کامل توسط آنالیز EDX مورد مطالعه قرار گرفت.

#### ۲-۵- بازیابی کاغذ صافی FP@Si@AC

کاغذ صافی مورد استفاده در آزمایشات جذب  $\text{FP@Si@AC@M}$  ( $\text{M}=\text{Cd}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$ ) به منظور استفاده مجدد مورد بازیابی قرار گرفت. بدین منظور، فلزات سنگین از سطح کاغذ صافی توسط دستور کاری که در ادامه آمده است، حذف شدند. کاغذ صافی پس از هر بار استفاده ابتدا بطور کامل خشک شد و سپس در محلول آبی از EDTA (۰.۵ مولار) قرار گرفت. pH محلول در محدوده ۸-۹ توسط pH متر تنظیم شد و به مدت ۴ ساعت تکان داده شد. سپس کاغذ صافی از محلول جدا شد، چندین بار در آب دیونیزه غوطه ور شد، و پس از خشک شدن در اون خلا (۴۰ درجه) مجدداً مورد استفاده قرار گرفت.

#### ۲-۶- ایزوترم‌های جذب

جذب یون‌های فلزات سنگین توسط سه ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و تمکین مطالعه شد. تئوری لانگمویر بر اصول سینتیک بنا نهاده شده است و بیان کننده برابری سرعت جذب سطحی (حاصل ضرب سرعت برخورد به سطح در ضریب برخورد) با سرعت دفع از سطح است. معاله لانگمویر بر حسب مقدار جذب شده به صورت زیر (معادله ۱) است [۲۲]:

$$\left(\frac{x}{m}\right) = q_{\max} \left(\frac{b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}\right) \quad (1)$$

که در آن  $\left(\frac{x}{m}\right)$  غلظت فاز جذب شده (X مقدار فلز سنگین جذب شده و m وزن جاذب مورد استفاده بر حسب mg می باشند)، b ثابت لانگمویر و معیاربست از اینکه مولکول های جذب شونده با چه قدرتی روی یک سطح جذب می شوند، و  $q_{\max}$  و  $C_e$  به ترتیب ماکزیمم غلظت جذب شونده متناظر با پوشش تک لایه و غلظت باقی مانده در توده سیال می باشند. هر چه b بزرگتر باشد، سطح بیشتری با مولکول های جذب شونده پوشیده می شود و این امر نتیجه ای از میل قوی تر مولکول های جذب شونده به سمت سطح می باشد [۲۳].

در تئوری لانگمویر، فرایندی پیوسته از بمباران مولکول ها به روی سطح و دفع مولکول ها به روی سطح و دفع مولکول ها از روی سطح چنان رخ می دهد که نرخ تجمع مولکول ها بر روی سطح در حال تعادل، صفر باقی بماند. فرضیات مدل لانگمویر عبارتند از: (۱) سطح همگن باشد، یعنی انرژی سطحی در همه سایت ها ثابت و یکسان باشد. (۲) جذب سطحی روی سطح در مکان های معینی انجام شود، یعنی اتم ها یا مولکول های جذب شده در سایت های معین و تعریف شده ای جذب سطح شوند. (۳) هر سایتی فقط می تواند یک مولکول یا اتم را در خود جای دهد [۲۳].

به منظور ترسیم این ایزوترم، معادله ۱ را به دو صورت می توان خطی سازی کرد (معادله ۲)، و با رسم نمودار بصورت خطی، ضرایب ایزوترم را بدست آورد.

$$\frac{1}{x/m} = \frac{1}{q_t} = \left(\frac{1}{q_{\max} \cdot b}\right) \left(\frac{1}{C_t}\right) + \frac{1}{q_{\max}} \quad (2)$$

در این حالت پس از ترسیم نمودار  $\left(\frac{1}{q_t}\right)$  بر حسب  $\left(\frac{1}{C_t}\right)$  با مشخص کردن عرض از مبدا  $\left(\frac{1}{q_{\max} \cdot b}\right)$  و شیب خط  $\left(\frac{1}{q_{\max}}\right)$ ، ثابت های ایزوترم لانگمویر به دست می آید. معادله ۱ را بصورت زیر نیز می توان خطی سازی کرد (معادله ۳) [۲۳]:

$$\frac{C_t}{q_t} = \left(\frac{1}{q_{\max}}\right) C_t + \frac{1}{q_{\max} \cdot b} \quad (3)$$

در این حالت نیز پس از ترسیم نمودار  $\frac{C_t}{q_t}$  بر حسب  $C_t$  و با مشخص کردن عرض از مبدا  $\left(\frac{1}{q_{\max} \cdot b}\right)$  و شیب خط  $\left(\frac{1}{q_{\max}}\right)$ ، ثابت های ایزوترم لانگمویر بدست می آیند.  $q_{\max}$  ضریبی است که دلالت بر حداکثر ظرفیت تبادل یونی فلزات سنگین دارد. ایزوترم فروندلیچ جزء اولین معالات بکار رفته در توصیف داده های تعادلی است و معادله آن بصورت زیر است (معادله ۴) [۲۳]:

$$\left(\frac{x}{m}\right) = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

که در آن  $\left(\frac{x}{m}\right)$  مقدار جزء جذب شده است.  $k$  و  $n$  ثابت های ایزوترم فروندلیچ بوده و به دما وابسته هستند. هرچه مقدار  $n$  بزرگتر باشد، ایزوترم بیشتر غیرخطی شده و رفتار آن از حالت خطی بیشتر منحرف می شود.  $K_f$  نشان دهنده آن است که ایزوترم به سمت ایزوترم بازگشت ناپذیر میل می کند و همچنین ظرفیت جذب را بیان می کند.  $\left(\frac{1}{n}\right)$  نشان دهنده شدت جذب است و پارامتر  $n$  به ناهمگنی سطح جاذب مربوط است. ثابت  $1/n$  برای ایزوترم فروندلیچ در محدوده صفر تا یک بوده و میل ترکیبی یا ناهمگنی سطح جاذب را توصیف می کند. مقدار  $1/n < 1$ ، شرایط جذب مطلوب را نشان می دهد. هنگامی که  $n > 10$  بزرگتر می شود، ایزوترم به سمت ایزوترم بازگشت ناپذیر میل می کند. ایزوترم فروندلیچ بطور وسیعی در توصیف داده های جذب سطحی مواد آلی روی کربن فعال از فاز آبی بکار می رود. چهار فرضیه در بدست آوردن ایزوترم لانگمویر اعمال شده است که عبارتند از: (۱) سطح از نظر انرژی توزیع غیر یکنواخت دارد. (۲) سایت هایی که انرژی یکسانی دارند، در کنار یکدیگر قرار گرفته اند. (۳) قطعه های مختلف سطح (که از تعداد مشخصی سایت با انرژی یکسان تشکیل شده اند) با یکدیگر برهم کنشی ندارند. (۴) هر مولکول فقط روی یک سایت جذب می شود، به همین دلیل می توان فرض کرد که در قطعه از سطح ایزوترم لانگمویر صادق است.

معادله ۴ را می توان بصورت زیر (معادله ۵) خطی سازی کرد [۲۲]:

$$\log\left(\frac{x}{m}\right) = \log(q_t) = \log(K_f) + \frac{1}{n} \log(C_t) \quad (5)$$

بدین ترتیب می توان با ترسیم نمودار  $\log(q_t)$  بر حسب  $\log(C_t)$  با مشخص کردن عرض از مبدا  $\log(K_f)$  و شیب خط  $1/n$ ، ثابت های ان ایزوترم بدست می آیند [۲۲].

در فرضیات ایزوترم تمکین، ایزوترم جذب بصورت رابطه ای خطی از پوشش سطح می باشد و معادله آن بصورت زیر می باشد (معادله ۶) [۲۲]:

$$\left(\frac{x}{m}\right) = A + B \cdot \log(C_e) \quad (6)$$

در این معادله  $A$  و  $B$  ضرایب ایزوترم فوق می باشند. ایزوترم تمکین در یک بازه محدود از غلظت های یونی قابل استفاده است. مطالعات نشان می دهد که توانایی تمکین در پیش بینی فرایند جذب، با افزایش ترکیبات در محلول کاهش می یابد.

در تمامی مراحل،  $x/m$  با  $q_t$  بصورت زیر محاسبه می شود (معادله ۷) [۲۲]:



$$\left(\frac{x}{m}\right) = q_t = \frac{C_0 - C_t}{M} \cdot V \quad (7)$$

$C_0$  غلظت اولیه و  $C_t$  غلظت در زمان  $t$  در هر مرحله از آزمایش می باشد.  $V$  حجم محلول و  $M$  وزن جاذب می باشد. جهت انتخاب مناسب ترین ایزوترم از روش حداقل مربعات استفاده شد. در این روش از پارامتر  $R^2$  یا ضریب همبستگی جهت مقایسه استفاده شد.  $R^2$  از رسم ایزوترم ها با استفاده از داده های آزمایش از طریق رابطه زیر بدست آمد (معادله ۸) [۲۳، ۲۲]:

$$R^2 = 1 - \frac{SSE}{SST}; \quad SSE = \sum (Y_i - \hat{Y}_i)^2; \quad SST = \left( \sum Y_i^2 \right) - \frac{\left( \sum Y_i \right)^2}{n}$$

که در آن  $Y_i$  مقادیر محاسبه شده توسط ایزوترم بوده و  $\hat{Y}_i$  مقادیر حاصل از انجام آزمایش می باشد.

### ۲-۷- اندازه گیری میزان تورم کاغذهای صافی

مقادیر تورم کاغذهای صافی مطابق با تغییرات وزن فیلم در حلال های مختلف با استفاده از رابطه ۸ تعیین شد:

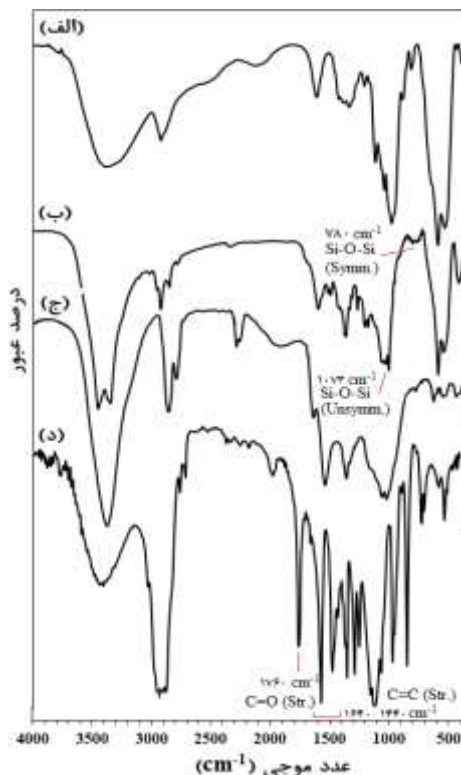
$$V_s = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times \frac{1}{d_s} \quad (8)$$

که در آن  $V_s$ ،  $W_1$ ،  $W_2$  و  $d_s$  به ترتیب مقدار تورم کاغذ صافی (mL/g)، وزن شبکه متورم (gr)، وزن کاغذ صافی خشک (gr) و چگالی حلال هستند [۲۴].

### ۳- بحث و نتیجه گیری

#### ۳-۱- مشخصه یابی کاغذ صافی اصلاح شده

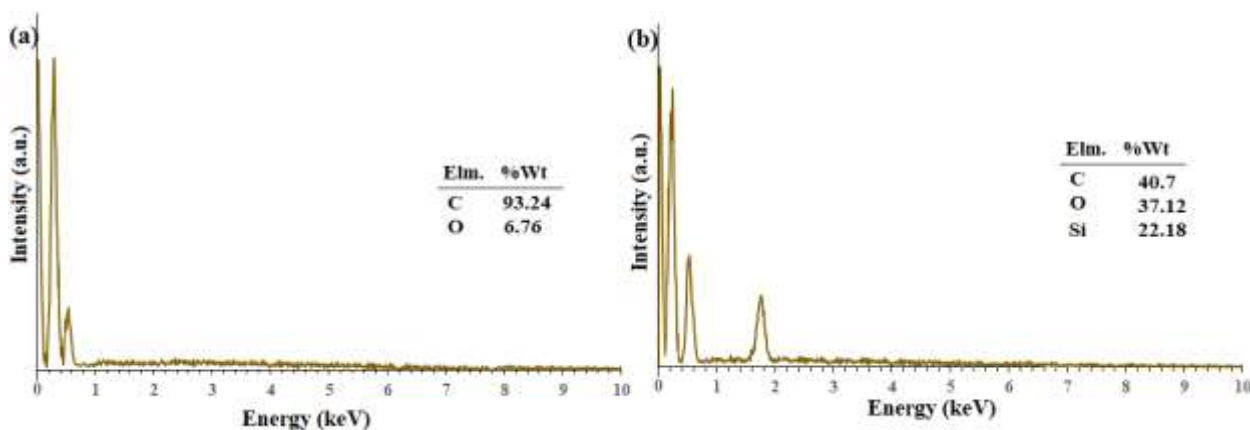
کاغذ صافی کاتالیزوری P@Si@AC با آنالیزهای مختلف در هر مرحله مشخص یابی شد و پس از تایید، مراحل سنتز ادامه یافت. کاغذهای صافی سایلیله شده و اصلاح شده با کربن فعال و همچنین کاغذ صافی اصلاح نشده (خام) با تکنیک ATR-IR مشخصه یابی شدند (شکل ۱). در این کار، با الهام از روش های گزارش شده قبلی روی سلولز، [۲۴، ۲۵] کاغذ صافی سلولزی با موفقیت با wt% Si بالا (۳۷،۳۸٪ [۱۹]) سایلیله شد. وجود ارتعاشات قوی در  $1073$  و  $780 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی Si-O-Si متقارن و نامتقارن نسبت داده شد (شکل ۱-ب)، [۲۴] که سایلیاسیون موفق کاغذ صافی را تأیید می کند. تثبیت کربن فعال روی کاغذ صافی سایلیله نیز با وجود پیک های مشخصه مربوط به  $\text{CO}_2\text{H}$  (اسید کربوکسیلیک) و همچنین ارتعاشات قوی  $\text{C}=\text{C}$  (مربوط به حلقه های بنزن) در  $1760$  و  $1640-1440$  تأیید شد (شکل ۱-د).



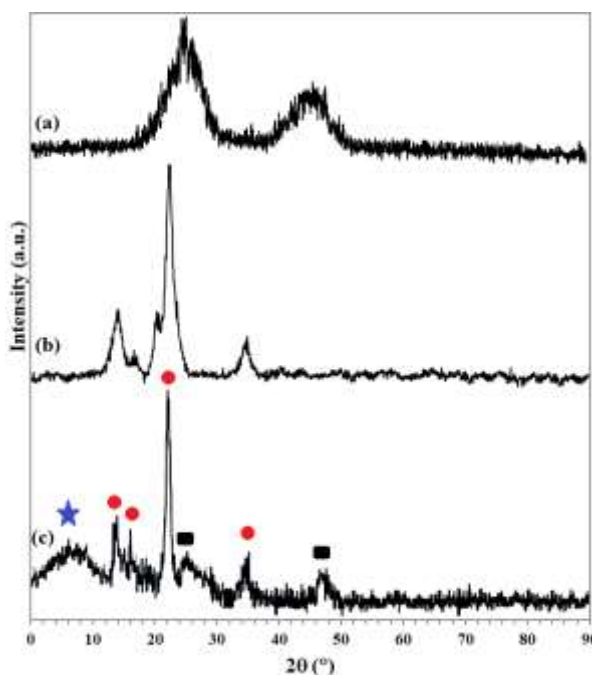
شکل ۱. طیف های FTIR از (a) کاغذ صافی خام، (b) کاغذ صافی سایلبله شده، (c) کربن فعال، و (d) FP@Si@AC [۱۹]

همچنین سایلبلایسون کاغذ صافی توسط EDX (میانگین ۵ نقطه) و همچنین آنالیز ICP مورد مطالعه قرار گرفت. تجزیه و تحلیل ICP پس از تهیه خاکستر از کاغذ صافی در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد مورد مطالعه قرار گرفت. با توجه به نتایج، %wt Si در کاغذ صافی سایلبله شده توسط محلول آبی برابر با ۱۴,۶۸٪ وزنی و ۱۱,۳۶٪ به ترتیب توسط تجزیه و تحلیل ICP و EDX بود. تطابق خوب نتایج ICP و EDX صحت نتایج و سایلبلایسون موفقیت آمیز را بر روی کاغذ صافی تأیید می کند.

شکل ۲ آنالیز EDX را برای کاغذ صافی خام و کاتالیزوری نشان می دهد. مطابق با نتایج میزان گروه های سایلبله شده در FP@Si@AC برابر با ۲۲,۱۸٪ Si بود. وجود اکسیژن در طیف EDX کربن فعال نشان دهنده گروه های هیدروکسیل و کربوکسیلیک اسید در ساختار کربن فعال است که کاملاً با طیف FTIR کربن فعال مطابقت دارد (شکل ۲).



شکل ۲. طیف های EDX از (a) کربن فعال و (b) FP@Si@AC [۱۹].



شکل ۳. الگوهای پراش اشعه ایکس برای (a) کربن فعال، (b) کاغذ صافی سلولزی خام، (c) کربن فعال تثبیت شده بر روی کاغذ صافی سلولزی. علامت ستاره نشان دهنده فازهای سیلیس، مربع، فازهای کربن و دایره، فازهای سلولزی را نشان می دهد [۱۹].

الگوی پراش اشعه ایکس کاغذ برای کاغذ صافی در مراحل مختلف اصلاح سطح، تغییرات را در هر مرحله را در تطابق کامل با آنالیزهای EDX و FTIR تایید می کند (شکل ۳). کربن فعال با قله های ظاهر شده در  $2\theta = 24^\circ$  و  $44^\circ$  با ساختار آمورف مطابق با گزارشات قبلی مشخصه یابی شد [۲۶].

وجود پیک هایی ظاهر شده در  $14^\circ$  و  $16^\circ$  و  $2\theta = 22^\circ$  نشان دهنده ساختار کریستالی کاغذ فیلتر سلولزی مطابق با گزارشات قبلی است [۲۷]. کربن فعال روی کاغذ سلولزی حضور هر دو فاز کربن و سلولز را با پیک های مربوطه نشان می دهد که نشان دهنده عدم انحراف ساختاری سلولز و همچنین کربن فعال است. وجود یک پیک آمورف در  $2\theta = 7.9^\circ$  مربوط به سیلیس آمورف تثبیت شده روی سلولز فیبری است [۲۸].

بر اساس مطالعات گذشته مان بر روی میزان تخلخل کاغذ صافی مورد استفاده نشان داد که کاغذ صافی خام (اصلاح نشده) دارای مساحت سطح ویژه  $1.55 \text{ m}^2/\text{g}$  است، که در اثر سایلیله شده مقداری افزایش می یابد [۱۹-۲۱]. جدول ۱ نتایج این آنالیز را به همراه اصلاح سطح نهایی (FP@Si@AC) نشان می دهد. تثبیت کربن فعال، مساحت سطح را بطرز قابل توجهی (۳,۷۵) افزایش داده است. این افزایش سطح را می توان به نسبت سطح به حجم بالای کربن فعال و همچنین گروه های حاوی اتم اکسیژن نسبت داد که سبب افزایش توزیع و چسبندگی مولکول ها بر روی سطح آن می شوند.

جدول ۱. خصوصیات سطح کاغذ صافی سلولزی خام، سایلیله شده و FP@Si@AC [۱۹] بدست آمده توسط آنالیز BET

نمونه	مساحت سطح ویژه (m <sup>2</sup> /g)	میانگین اندازه تخلخل (μm)
کاغذ صافی خام سلولزی	۱,۵۵	۸,۶۴
کاغذ صافی سایلیله شده	۱,۶۸	۶,۴۵
FP@Si@AC	۳,۷۵	۱,۵۴

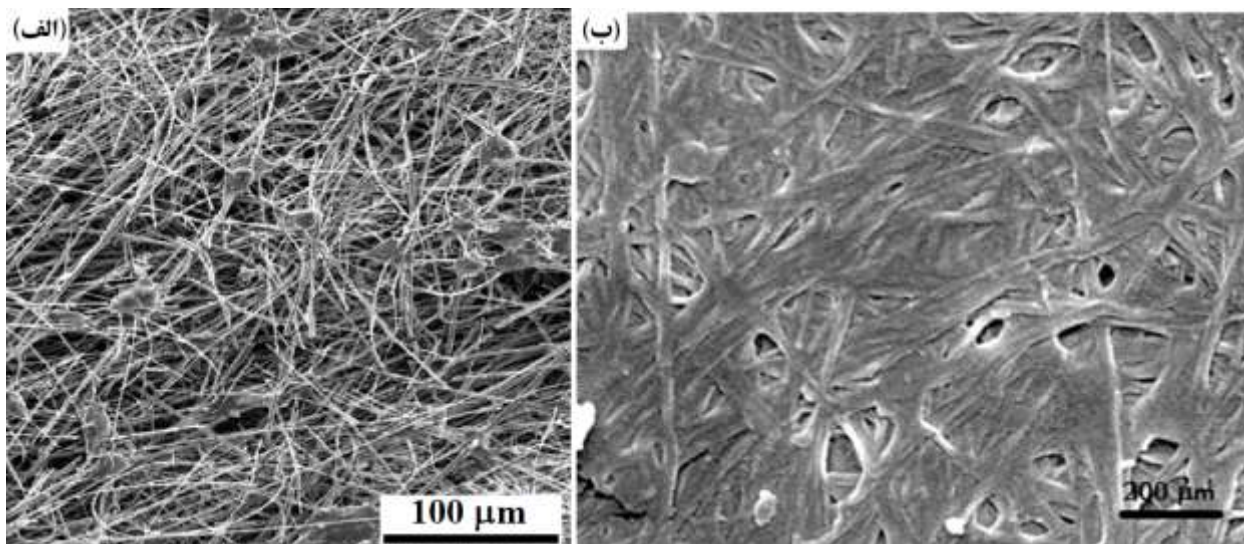
مطابق با انتظار در اثر عامل دار کردن، میزان تخلخل نیز کاهش می یابد. در اثر سایلیله کردن، میزان تخلخل از ۸,۶۴ میکرومتر به ۶,۴۵ کاهش می یابد (جدول ۱) [۱۹-۲۱]. پس از تثبیت کربن فعال، حجم تخلخل به ۱,۵۴ کاهش می یابد. این نتایج بازتاب کننده تثبیت موفقیت آمیز کربن فعال بر روی سطح کاغذ صافی است.

مقدار تورم کاغذ صافی توسط حلال واکنش یک پارامتر حیاتی است. بر این اساس، مناسب ترین حلال آن است که ترجیحاً بالاترین نرخ تورم را داشته باشد و همچنین کارایی رضایت بخشی را برای جذب فلزات سنگین فراهم کند. اگرچه جذب فلزات سنگین غالباً در محیط‌های آبی مورد استفاده و مطالعه قرار می‌گیرد، بهرحال، پساب‌ها غالباً حاوی ترکیبات آلی هستند و میتوانند با کئوردیناسیون فلزات سنگین سبب پایداری آن‌ها در محیط شوند. جدول ۲ نتایج اندازه گیری تورم را برای کاغذهای صافی ساده، سیلیله، و FP@Si@AC نشان می دهد. مطابق با نتایج، سایلیله شدن سطح کاغذ صافی به طور قابل توجهی تورم را افزایش می‌دهد که برای حلال‌های پروتیک بیشتر از حلال‌های قطبی است. اتصال متقابل احتمالی بین فیبرهای سلولز منجر به ساختار سفت و سخت و پایداری بیشتر نسبت به کاغذ صافی ساده می شود. سلولز فیبری دارای برهمکنش های پیوند هیدروژنی بین مولکولی و درون مولکولی است. با سیلیله کردن این زنجیرها، بسیاری از این پیوندهای هیدروژنی شکسته می‌شوند و یک پیوند هیدروژنی بین مولکولی با مولکول‌های حلال ایجاد می‌کنند و در نتیجه نرخ تورم در حلال‌های پروتیک افزایش می‌یابد. همانطور که در جدول ۲ نشان داده شده است، میزان تورم در حلال‌های قطبی مانند DMSO و DMF نسبت به این مقدار در کاغذ صافی سیلیله کاهش یافته است. با این حال، برای حلال‌های پروتیک، کاهش تورم کمی کمتر از کاغذ صافی سیلیله بود. بیشترین تورم برای FP@Si@Pd/C در H<sub>2</sub>O:MeOH برابر با ۱۹/۱ میلی‌لیتر بر گرم اندازه‌گیری شد.

شکل ۴ تصاویر FESEM را از کاغذ صافی خام و سایلیله شده نشان می دهد [۱۹]. همانطور که در شکل ۴-الف نشان داده شده است، الیاف سلولز در کاغذ صافی ساده دارای قطری در حدود ۱۷ میکرومتر هستند که پس از سیلیله شدن به حدود ۲۲ میکرومتر می رسند (شکل ۴-ب). علاوه بر این، چگالی الیاف سلولزی اندکی افزایش و مقدار و قطر تخلخل ها کاهش یافت. همچنین، نواحی صفحه ای شکل (نواحی غیر فیبری) نشان دهنده فیبری سلولز دارای پیوند متقاطع است که از طریق گروه های سیلیس حاصل می‌شود

جدول ۲. میزان تورم برای کاغذهای صافی خام، سایلیله شده، و FP@Si@AC (بدست آمده توسط رابطه ۸)

حلال	میزان تورم (g/mL)		
	کاغذ صافی خام [۱۹]	سایلیله شده [۱۹]	FP@Si@AC
آب	۸,۸	۱۰	۱۴,۵
آب: اتانل	۱۱,۲	۱۵,۲	۱۹,۸
دی متیل فرمامید	۱۳,۳	۱۴	۱۹
اتانل	۶,۸	۹,۱	۱۴,۵
متانل	۷,۵	۹,۶	۱۵,۲
دی متیل سولفوکسید	۱۴,۲	۱۵,۷	۱۸,۸
تولوئن	۰,۶	۰,۶	۱,۹
استیک اسید	۵,۹	۷,۲	۸,۷
استن	۱,۵	۳	۴,۵



شکل ۴. تصاویر FE-SEM از کاغذ صافی خام و سایلیله شده [۱۹]

### ۳-۲- بهینه سازی پارامترهای واکنش

جذب فیزیکی فلزات سنگین سرب، کادمیوم و نیکل در جاذب FP@Si@AC می‌تواند بسته به عوامل خاصی مانند غلظت فلزات، سطح جاذب و زمان تماس متفاوت باشد. در ابتدا به منظور دستیابی به بالاترین میزان جذب فلزات Ni و سرب و Cd برای هر فلز پارامترهای pH و زمان ماندگاری و غلظت اولیه نمک فلزات و میزان کاغذ صافی برای یک کاغذ صافی عامل دار شده با ضخامت ۰,۲ میلی متر و مساحت 1 cm<sup>2</sup> مورد ارزیابی قرار گرفت.

به منظور بهینه سازی pH، ۵۰ میلی لیتر از هر کدام از محلول های فلزی (بطور مجزا) با غلظت ۱۰ ppm با استفاده از محلول های ۰,۱ نرمال NaOH و HCl در بازه pH ۴-۹ تنظیم گردید. به هر کدام از محلول ها یک قطعه با مساحت 1 cm<sup>2</sup> از کاغذ صافی اضافه شد و برای ۱۲۰ دقیقه روی دستگاه شیکر (در دمای اتاق) قرار گرفت. پس از ۲ ساعت، کاغذ صافی از داخل محلول بوسیله پنس جدا و سپس میزان فلز سنگین در محلول توسط ICP اندازه گیری شد.

بسته به شرایط جاذب و همچنین شرایط جذب، میزان جذب فلزات در pHهای مختلف متفاوت است [۲، ۳]. همانطور که در شکل ۵-الف نشان داده شده است، بالاترین میزان جذب برای هر سه فلز در pHهای بین ۶-۸ صورت میگیرد. علاوه بر این، بیشترین میزان جذب مربوط به Pb است (۹۷٪ جذب در pHهای ۶ و ۷). سرب به دلیل اندازه اتمی بزرگتر و قطبش پذیری بالاتر تمایل به تشکیل پیوندهای قوی با گروه های عاملی روی سلولز و کربن فعال دارد. علاوه بر این، یونهای سرب تمایل بیشتری به مکانهای غنی از الکترون روی سطح جاذب دارند، که باعث می شود در مقایسه با Cd و Ni به طور موثرتری جذب شوند.

در شرایط خنثی یا کمی قلیایی (pH بین ۶ تا ۸)، بار سطحی سلولز و کربن فعال برای اتصال فلزات سنگین به دلیل ترکیبی از جاذبه الکترواستاتیک و واکنش های کمپلکسه شدن مطلوب تر است (شکل ۵-الف).

بعد از Cd، Pb و Ni به ترتیب با درصدهای جذب ۹۰ و ۹۲ در pHهای بین ۶-۷ بیشترین میزان جذب را نشان دادند. جذب قوی تر Pb را نسبت به Cd و Ni می توان به تفاوت در اندازه و بار، ساختار الکترونی و پایداری کمپلکس های حاصل نسبت داد.

با توجه به نتایج، سرب در مقایسه با Cd و Ni بر روی یک جاذب کربن فعال شده با سلولز، جذب قوی تری (۹۷٪) دارد. این به این دلیل است که تأثیر تغییرات pH بر جذب عمدتاً به دلیل تغییر بار سطحی و گونه زایی یونهای فلزی هدف است. در pHهای پایین تر (شرایط اسیدی)، غلظت یون های H<sup>+</sup> افزایش می یابد که منجر به پروتونه شدن گروه های OH بر روی سطح جاذب و متعاقباً کاهش جذب فلز می شوند.

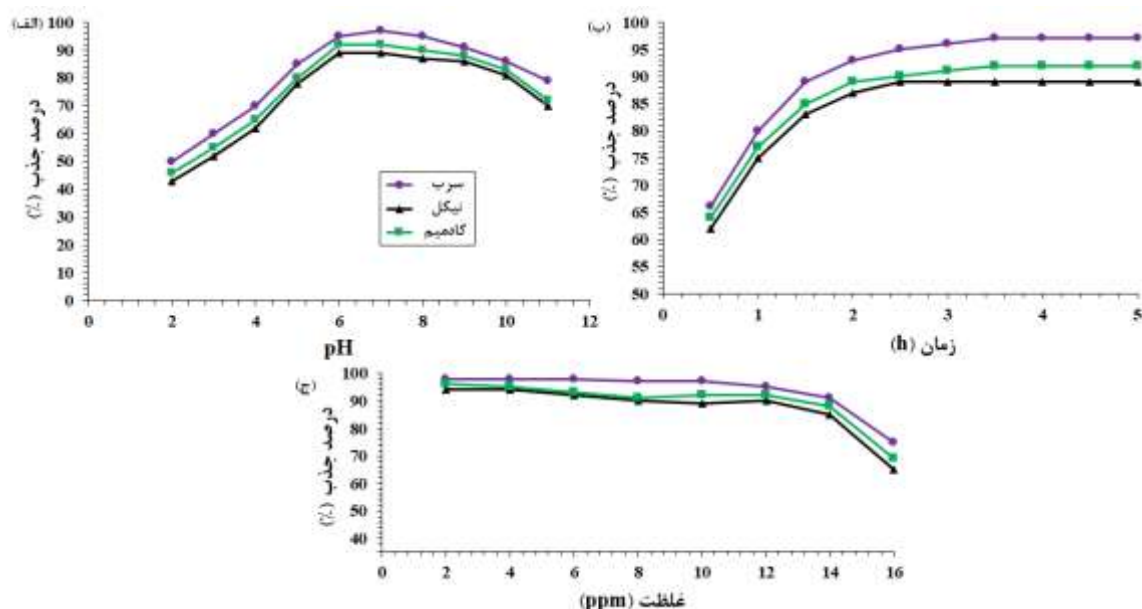
به طور مشابه، در سطوح pHهای بالاتر (شرایط قلیایی)، غلظت یون های OH<sup>-</sup> افزایش می یابد و در نتیجه بار منفی بیشتری روی سطح جاذب ایجاد می شود. این می تواند به جذب گونه های دارای بار منفی (در صورت وجود) کمک کند یا باعث رسوب هیدروکسیدهای فلزی شود و کارایی جذب سرب، نیکل، کادمیوم را کاهش دهد. به همین دلیل، درصد جذب در pHهای بازی بالاتری از pHهای اسیدی است (شکل ۵-الف). نتایج در توافقی با گزارشات قبلی بر روی جذب Pb بر روی سیستمهای جذب مبتنی بر کربن فعال است [۴].

در مرحله بعد برای تعیین زمان تعادل، ۵۰ میلی لیتر از محلول های نیکل و کادمیم و سرب با غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر در شرایط pH بهینه برای هر فلز، در حضور یک قطعه با مساحت ۱ cm<sup>2</sup> از کاغذ صافی برای فاصله های زمانی ۳۰ دقیقه ای به مدت ۵ ساعت با سرعت ۱۵۰ rpm بر روی دستگاه شیکر قرار گرفت، و در فواصل زمانی مختلف از مخلوط واکنش نمونه برداری شد و فلزات باقی مانده در محلول ها توسط ICP اندازه گیری شدند.

شکل ۵-ب تغییرات راندمان جذب نیکل و کادمیم و سرب را با تغییرات زمان توسط کاغذ صافی اصلاح شده با کربن فعال نشان می دهد. مطابق با شکل، با افزایش زمان تماس، راندمان جذب روندی صعودی دارد. در زمانهای اولیه، سرعت جذب بسیار بالا

بوده به طوری که در ۲ ساعت ابتدایی برای Pb و Cd و Ni به ترتیب حدود ۹۳ درصد و ۸۹ درصد و ۸۷ درصد جذب کاغذ صافی شده و با گذشت زمان (۳,۵ ساعت) راندمان جذب برای فلزات به ترتیب به بیشینه مقدار آنها ۹۷ و ۹۲ و ۸۹ درصد رسیده و به دلیل اشغال شدن سایت‌های کربن فعال روی سطح جاذب به تدریج راندمان جذب کاهش می‌یابد. در طول مراحل اولیه جذب، شمار زیادی از سایت‌های سطحی برای جذب در دسترس هستند. بعد از گذشت زمان سایت‌های سطحی اشغال نشده باقی مانده به دلیل نیروی دافعه بین مولکول‌های ماده جذب شده روی سطح جامد و توده فاز مایع به سختی قابل استفاده هستند. علاوه بر این، یونهای فلزی در خلل و فرجهایی جذب میشوند که تقریباً در طول مرحله ابتدایی با یونهای فلزی اشباع شده اند. بنابراین نیروی محرکه (مؤثر) برای انتقال توده ای بین فاز مایع و فاز جامد با گذشت زمان کاهش مییابد و یون‌های فلزی میبایست بیشتر و عمیق تر به سوی خلل و فرجهایی که نیروی مقاومت بیشتری دارند حرکت کنند (ویمال چندرا و همکاران، ۲۰۰۵). این عوامل باعث میشوند که جذب فلزات در فاز ثانویه جذب کاهش یابند.

حداکثر میزان جذب بر روی یک قطعه کاغذ صافی با مساحت  $1 \text{ cm}^2$  توسط مقادیر مختلفی از نمک‌های Cd, Pb, Ni مطالعه قرار گرفت (شکل ۵-ج). غلظت‌های مختلف از نمک‌های مذکور شامل ۱ و ۳ و ۵ و ۷ و ۹ و ۱۱ و ۱۳ و ۱۵ از محلول استوک تهیه و جذب توسط ICP مطالعه شد. همانطور که در شکل ۵-ج نشان داده شده است، تا غلظت‌های حدود ۱۰ ppm حداکثر میزان جذب برای فلزات رخ می‌دهد و پس از آن جذب با یک شیب ملایم کاهش می‌یابد. بدین ترتیب می‌توان حداکثر میزان جذب کاغذ صافی را حدود ۰,۰۰۴ میلی مول در هر  $1 \text{ cm}^2$  در نظر گرفت.



شکل ۵. نتایج حاصل از مطالعات pH، زمان و غلظت فلز سنگین بر روی راندمان جذب FP@Si@AC. (الف) اثر pH (۱۲۰ دقیقه و غلظت فلز واسطه ۱۰ ppm)، (ب) اثر زمان جذب (pH = ۶-۷ و غلظت فلز واسطه ۱۰ ppm) و (ج) اثر غلظت فلز سنگین (۱۲۰ دقیقه و pH = ۶-۷)

تمامی آزمایشات در دمای اتاق ( $23 \pm 2$ ) صورت گرفت. با توجه به میزان جذب حداکثری در این شرایط، اثر دما بر روی جذب فلزات مطالعه نشد.

### ۳-۳- آنالیز EDX از کاغذ صافی های استفاده شده به منظور حذف فلزات سنگین

به منظور اثبات جذب فلزات بر روی کاغذ صافی، آنالیز EDX از کاغذ صافی های استفاده شده بعمل آمد. بدین منظور، هر کاغذ صافی پس از اتمام فرایند، در اون خلا ( $40^\circ$  درجه) خشک شد و سپس توسط آنالیز EDX مورد مطالعه قرار گرفت. جدول ۳ نتایج حاصل از آنالیز EDX را برای هر سه کاغذ صافی مورد استفاده برای جذب Pb, Ni, Cd نشان می دهد. درصد وزنی این سه فلز در کاغذ صافی ها به ترتیب برابر با ۳,۴۴، ۳,۳۰ و ۳,۳۵ می باشد.

جدول ۳. آنالیزهای EDX از کاغذ صافی استفاده شده FP@Si@AC برای جذب فلزات سنگین

عنصر	درصد وزنی عناصر حاصل از آنالیز EDX		
	سرب	نیکل	کادمیم
کربن	۳۸,۵۵	۳۸,۷۶	۳۸,۸۵
اکسیژن	۳۷,۱۶	۳۷,۳۵	۳۷,۱۲
سیلیس	۲۰,۸۵	۲۰,۵۴	۲۰,۷۳
سرب	۳,۴۴	—	—
نیکل	—	—	۳,۳۰
کادمیم	—	۳,۳۵	—

### ۳-۴- مطالعه ایزوترم های جذب

الگوی پیش بینی جذب جذب یون های Pb, Cd, Ni بر روی کاغذ صافی اصلاح شده FP@Si@AC در شرایط بهینه بدست آمده توسط ایزوترم های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین مطالعه شد. داده های بدست آمده از آزمایشات جذب برای فلزات سرب و نیکل و کادمیم در جدول ۴ آورده شده است:

جدول ۴. پارامترهای مدل ایزوترم جذب فلزات نیکل و کادمیم و سرب با استفاده از FP@Si@AC

Parameter	Heavy metal	Heavy metal concentration (ppm)				
		2	4	6	8	10
$C_t$ (mg/L)	Pb	0.16	0.32	0.42	0.51	0.67
	Cd	0.30	0.40	0.63	0.80	0.98
	Ni	0.38	0.61	0.78	1.15	1.34
$q_t$ (mg/mg)	Pb	0.0009	0.0015	0.0021	0.0027	0.0033
	Cd	0.0014	0.0017	0.0026	0.0032	0.0039
	Ni	0.0017	0.0026	0.0031	0.0043	0.0050
$C_t/q_t$	Pb	177.777	213.333	199.047	191.851	203.030
	Cd	209.790	223.463	235.074	243.902	251.282
	Ni	223.529	234.615	243.750	255.555	268.000
Log( $C_t$ )	Pb	-0.795	-0.494	-0.378	-0.285	-0.173
	Cd	-0.522	-0.397	-0.200	-0.969	-0.008
	Ni	-0.420	-0.214	-0.107	-0.107	-0.060
Log( $q_t$ )	Pb	-3.045	-2.823	-2.677	-2.568	-2.481
	Cd	-2.844	-2.747	-2.571	-2.484	-2.408
	Ni	-2.769	-2.585	-2.494	-2.346	-2.301



جدول ۵ ثابت های ایزوترم های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین را نشان می دهد. مطابق با نتایج بدست آمده (جدول ۵)، ایزوترم لانگمویر با  $R^2 = 0.9912$  بالاترین تطابق را با جذب یون های سرب دارد. از طرف دیگر، ایزوترم فروندلیچ، بهترین تطابق را برای جذب یون های Cd و Ni دارد. البته میزان  $R^2$  برای دو ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ بسیار نزدیک به هم هستند و با  $R^2$  بدست آمده برای ایزوترم تمکین اختلاف دارند. بنابراین نتایج پیشنهاد می کند که با توجه به حضور گروه های مختلف شامل کربن فعال، گروه های سیلیس و همچنین اتم های O و N حاوی جفت الکترون های ناپیوندی، جذب یون های Ni, Pb, Cd هم از طریق ایزوترم لانگمویر و هم فروندلیچ قابل تفسیر است.

ایزوترم لانگمویر بر این فرض استوار است که جذب روی مکانهای همگن جاذب رخ میدهد. مدل ایزوترم فروندلیچ برای ناهمگنی سطح جاذب و توزیع غیریکنواخت انرژی روی سطح جاذب معتبر است. ثابت ایزوترم فروندلیچ  $K_f$  و  $n$  به ترتیب ظرفیت جذب و شدت جذب را بیان می کند و پارامتر  $n$  به ناهمگنی سطح جاذب وابسته است. ثابت  $1/n$  برای ایزوترم فروندلیچ در محدوده صفر تا  $n$  وابسته است و میل ترکیبی یا ناهمگنی سطح جاذب را توصیف میکند.

جدول ۵. پارامترهای مدل های ایزوترم جذب فلزات Ni, Pb, Cd با استفاده از FP@Si@AC

Heavy metal	Langmuir parameter		Freundlich isotherm		Temkin isotherm	
	$\frac{C_t}{q_t} = \left( \frac{1}{q_{max}} \right) C_t + \frac{1}{q_{max} \cdot b}$		$\log(q_t) = \log(K_f) + \frac{1}{n} \log(C_t)$		$(q_t) = A + B \cdot \log(C_e)$	
Pb	$q_{max}$	204.08	$K_f$	210.72	A	0.0037
	b		n	1.075	B	0.0038
	$R^2$	0.9912	$R^2$	0.988	$R^2$	0.9301
Cd	$q_{max}$	59.88	$K_f$	252.17	A	0.0038
	b	0.0050	n	1.170	B	0.0048
	$R^2$	0.9629	$R^2$	0.9997	$R^2$	0.9816
Ni	$q_{max}$	44.64	$K_f$	253.40	A	0.0041
	b	0.0048	n	1.160	B	0.0061
	$R^2$	0.9892	$R^2$	0.9993	$R^2$	0.9816

مقدار  $1/n$  کوچک تر از یک شرایط جذب مطلوب را نشان میدهد. طبق جدول .... جاذب کاغذ صافی اصلاح شده میل ترکیبی بیشتری برای Pb، نسبت به Cd و Ni دارد. همچنن، میل ترکیبی Cd نیز بیشتر از Ni است و بیان کننده جذب بالاتر Pb توسط کاغذ صافی اصلاح شده است. در طرف مقابل، میزان  $K_f$  برای فلزات بصورت  $Ni > Cd > Pb$  است که ظرفیت بالاتر جذب Ni را نسبت به دو فلز دیگر بر روی کاغذ صافی اصلاح شده می باشد.  $q_m$  (که حداکثر ظرفیت تبادل یونی فلزات سنگین را نشان می دهد) برای Pb بسیار بالاتر از دو فلز Ni و Cd است.

### ۳-۵- باز یابی کاغذ صافی FP@Si@AC

در نهایت، قابلیت باز یابی و استفاده مجدد از FP@Si@AC مورد مطالعه قرار گرفت. این قابلیت به منظور بهره برداری از کاربردهای صنعتی و در مقیاس بالا و همچنین صرفه اقتصادی از اهمیت بالایی برخوردار است. مطالعات قبلی مان بر روی این نوع کاغذ صافی های سلولزی اصلاح شده، بخوبی قابلیت باز یابی آن را نشان داد [۱۹-۲۱]. بهرحال در این مورد، به دلیل حذف

فلز، بدون تخریب و یا دستکاری گروه های تثبیت شده، نیازمند احتیاط بیشتری است. آزمایشات و مطالعات مختلفی بر روی بازیابی کاغذ صافی و حذف فلزات سنگین بر روی آن صورت گرفت (بازیابی کاغذ صافی در بخش تجربی قابل مشاهده است). بعد از هر بار بازیابی، کاغذ صافی سلولزی توسط آنالیز EDX مطالعه شد. همچنین به منظور اثبات لیچینگ فلز، محلول باقی مانده در شیکر توسط آنالیز ICP-MS مطالعه شد. به منظور این مطالعه، کاغذ صافی FP@Si@AC پس از هر بار استفاده در واکنش حذف Ni، چندین بار با آب مقطر شسته و به منظور حذف هرگونه فلز جذب شده در محلول ۰.۵ مولار از EDTA قرار گرفت.

جدول ۶ نتایج حاصل از این بازیابی را توسط آنالیزهای EDX بر روی کاغذ صافی بازیابی شده و ICP-MS بر روی محلول باقی مانده برای ۵ چرخه متوالی نشان می دهد. همانطور که در جدول ۶ نشان داده شده است، آنالیز EDX هیچگونه جذبی را برای کاغذ صافی استفاده شده به منظور جذب Ni در هر ۷ چرخه نشان نمی دهد. علاوه بر این، ثابت بودن مقدار فلز موجود در باقی مانده (مشابه با مقدار جذب اولیه مشاهده شده برای کاغذ صافی تازه تهیه شده) نیز بازیابی موثر کاغذ صافی را در هر مرحله با حذف کامل Ni نشان می دهد.

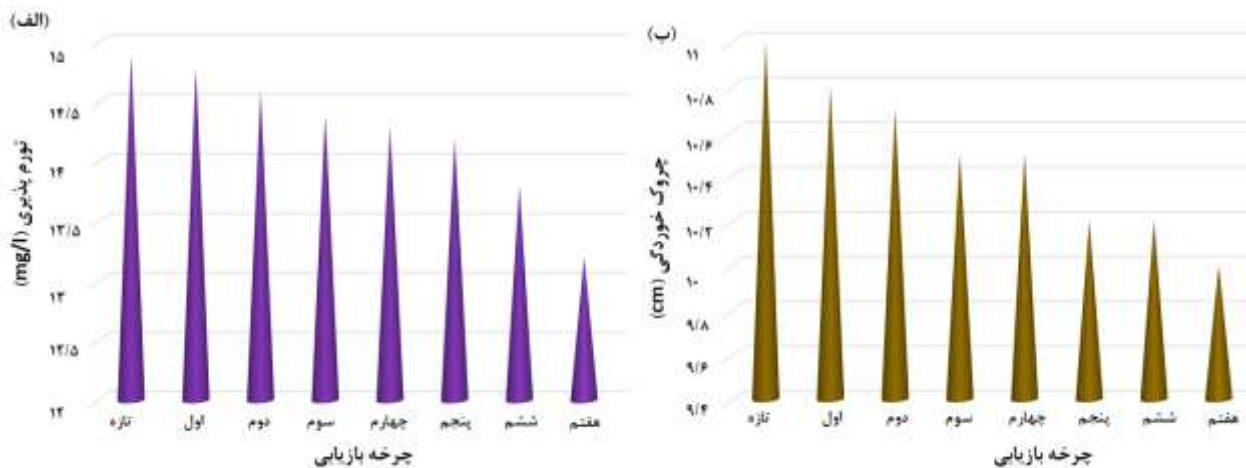
جدول ۶ بازیابی FP@Si@AC بر روی حذف فلزات Ni, Cd, Pb توسط آنالیز EDX از کاغذ صافی بازیابی شده و همچنین آنالیز ICP-MS از مادر آب

چرخه	درصد وزنی فلز سنگین در کاغذ صافی بازیابی شده (آنالیز EDX)			درصد وزنی فلز سنگین در مادر آب (آنالیز ICP-MS)		
	سرب	کادمیم	نیکل	سرب	کادمیم	نیکل
اول	۰	۰	۰	۳/۴۰	۳/۲۸	۳/۳۶
دوم	۰	۰	۰	۳/۳۸	۳/۲۹	۳/۳۶
سوم	۰	۰	۰	۳/۴۱	۳/۲۹	۳/۳۹
چهارم	۰	۰	۰	۳/۴۰	۳/۳۰	۳/۳۵
پنجم	۰	۰	۰	۳/۴۰	۳/۳۱	۳/۳۵
ششم	۰	۰	۰	۳/۳۷	۳/۲۷	۳/۳۰
هفتم	۰	۰	۰	۳/۳۸	۳/۲۷	۳/۳۳

مطابق با نتایج برای FP@Si@AC هیچگونه افت خواص نامحسوسی به منظور جذب فلزات سنگین Ni, Cd, Pb مشاهده نمی شود.

مطالعات قبلی مان بر روی خواص کاتالیزوری این نوع کاغذهای صافی اصلاح شده [۱۹-۲۱] نشان داد که، کاغذ صافی اصلاح شده با گروه های سیلیس و همچنین ترکیبات آلی سبب حفظ خواص فیزیکی و کیفیت کاغذ صافی شامل عدم چروکیدگی و تورم می شود. بدین منظور کاغذ صافی FP@Si@AC طی ۷ چرخه متوالی خشک تر شدن در محلولی از آب و اتانول (۲: ۱) قرار گرفت و در هر چرخه میزان تورم و چروکیدگی کاغذ صافی اندازه گیری شد. شکل ۶ نتایج حاصل از این مطالعه را نشان می دهد. مطابق با نتایج، خواص فیزیکی کاغذ صافی اصلاح شده که کیفیت کاغذ را تعیین می کند، تغییر قابل ملاحظه ای پیدا

نمی کند. میزان تورم از ۱۴,۹ (در کاغذ صافی تازه تهیه شده) به ۱۳,۲ در چرخه هفتم می رسد. همچنین، میزان چروکیدگی نیز از ۱۱ به ۱۰ رسید. پایداری کاغذ صافی اصلاح شده را می توان مستقیماً به تثبیت گروه های عاملی مختلف، مخصوصاً گروه های سیلیس بر روی کاغذ صافی نسبت داد که با قرار گرفتن در لابلای زنجیرهای سلولزی مانع تغییر در خواص فیزیکی آن می شود. با این وجود، این میزان کاهش ناچیز هم تاثیر قابل توجهی در قابلیت جذب کنندگی کاغذ صافی نداشت (شکل ۶).



شکل ۶ میزان تورم پذیری و چروک خوردگی کاغذ سلولزی FP@Si@AC در مخلوط آب: اتانل (۱:۲ حجمی/حجمی) برای ۷ چرخه ترشدن-خشک شدن متوالی

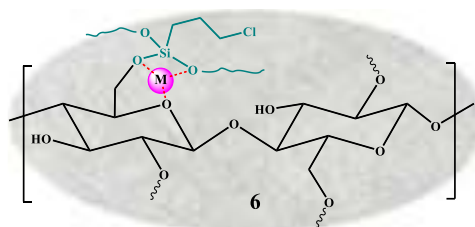
حضور گروه های سیلیس مانع از چروکیدگی و افت کیفیت کاغذ می شود. علاوه بر این کربن فعال تثبیت شده بر روی سطح کاغذ صافی بطریق کووالانسی سبب افزایش استحکام کاغذ شده است.

### ۳-۶- بررسی مکانیسم جذب

در ابتدا به منظور بررسی تثبیت موفقیت آمیز و پایداری گروه های عاملی تثبیت شده بر روی کاغذ صافی سلولزی، کاغذ صافی در حلال های  $H_2O$ , EtOH, MeOH, DMSO, DMF به مدت ۳ ساعت در دمای اتاق بطور جداگانه درون پتری دیش قرار گرفتند. سپس کاغذ صافی از حلال جدا و حلال به منظور تغلیظ سازی حرارت دهی شد. تمامی حلال ها پس از خارج کردن کاغذ صافی بیرنگ بودند. حلال های تغلیظ شده به منظور بررسی لیچینگ لیگاند سالوفن توسط آزمون TLC مطالعه شدند. TLC ها هم توسط نور فرابنفش ( $\lambda = 254$  و  $365$  nm) و هم توسط ید مطالعه شدند. تمامی کاغذ صافی ها پاک بودند و هیچگونه اثری از گروه های آلی یا معدنی بر روی TLC مشاهده نشد. این نتایج نتنها پایداری و قابلیت کاربرد کاغذ صافی را در شرایط مختلف نشان می دهد، بلکه تایید کننده تثبیت پایدار کربن فعال بصورت کووالانسی (مطابق آنچه در طرح ۱ نشان داده شده است) می باشد.

به منظور تایید نتایج حاصل از TLC، دو کاغذ صافی قرار داده شده در DMSO و MeOH توسط آنالیز عنصری مطالعه شدند. درصد عناصر برای C, N, O, Si به ترتیب برابر با ۵۱,۲۲ و ۲۸,۰۳ و ۷,۸۱ و ۱۲,۹۴ در DMSO و ۵۱,۳۲ و ۲۷,۸۸ و ۷,۷۰

و ۱۳،۱۰ می باشد که کاملاً مطابق با درصدهای اولیه برای کاغذ صافی تازه تهیه شده می باشد (شکل ۲-ب). ثابت بودن ترکیب درصد عنصری بازتاب کننده عدم تغییر ساختار کاغذ صافی در تماس با حلال های مختلف و عدم انحلال پذیری گونه های تثبیت شده در حلال های مورد نظر است.



شمای ۲. امکان کئوردیناسیون فلزات سنگین بر روی کاغذ صافی سایلیله شده.  $M = Cd^{2+}, Pb^{2+}, Ni^{2+}$

در ادامه به منظور بررسی خصوصیات جذب کاغذ صافی عامل دار شده، آزمایشات جذب بر روی کاغذ صافی عامل دار نشده (خام) و همچنین کاغذ صافی سایلیله شده مطالعه شد. واکنش در شرایط بهینه بدست آمده انجام شد.

مطابق انتظار هیچ جذبی برای کاغذ صافی خام (اصلاح نشده) برای هیچیک از فلزات (در شرایط بهینه بدست آمده) مشاهده نشد. اما مقداری جذب برای کاغذ صافی سایلیله شده مشاهده شد. همانطور که در شمای ۲ نشان داده شده است، به نظر می رسد گروه های سیلیس در کاغذ صافی سایلیله شده، امکان کئوردیناسیون یون های فلزی را از طریق ایجاد پیوندهای Si-O-M فراهم می کند. Ho و همکارانش [۲۹] نشان دادند گروه های عاملی غنی از اکسیژن مثل هیدروکسیل، می توانند کمپلکس های آلی فلزی C-O-M را ایجاد کنند، که می تواند از طریق سطح الکتروستاتیک رخ دهد [۳۰]. این نحوه کئوردیناسیون در شمای ۲ نشان داده شده است، که در توافق با گزارشات قبلی مبنی بر کئوردیناسیون فلزات می باشد [۱-۴].

نتایج همچنین جذب پایین (۳۵-۴۴ درصد) را برای کربن فعال نشان داد. کربن فعال در مقایسه با نیکل و کادمیوم دارای ظرفیت جذب بالاتری برای سرب است (جدول ۷). سرب معمولاً به دلیل شعاع یونی بزرگتر و وزن اتمی بالاتر، راحت تر روی کربن فعال جذب می شود [۱]. این رانمان پایین را می توان به عوامل مختلفی چون رقت محلول (احتمالاً زمان بیشتری برای جذب لازم است) و سطح تماس پایین کربن فعال با کاتیون فلزات نسبت داد. علاوه بر این، جذب نیز میتواند در این شرایط پایدار نباشد و به منظور جذب مناسب بایستی pH و دمای واکنش را تغییر داد.

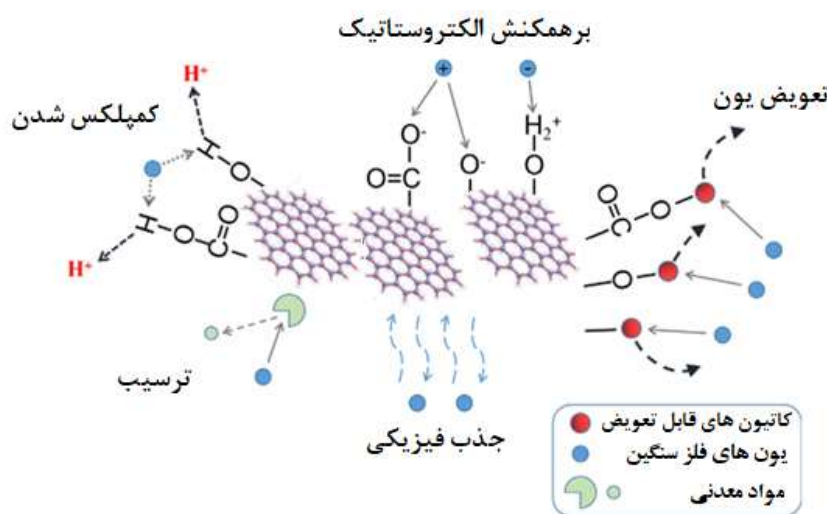
جدول ۷. خصوصیات جذب کاغذ صافی خام (اصلاح نشده)، کاغذ صافی سایلیله شده و کربن فعال بعنوان سه واکنش کنترل تحت شرایط بهینه بدست آمده<sup>۱</sup>

نمونه	٪ جذب		
	سرب	کادمیم	نیکل
کاغذ صافی خام	۰	۰	۰
کاغذ صافی سایلیله شده	۱۰	۱۰	۱۳
کربن فعال <sup>۲</sup>	۳۵	۴۴	۳۲

<sup>۱</sup> شرایط واکنش: همه واکنش ها در pH بین ۶-۷ انجام گرفت. واکنش ها در مدت زمان ۴ ساعت در دمای اتاق تکان داده شدند. برای کاغذ صافی های خام و سایلیله شده از قطعات  $1 \text{ cm}^2$  استفاده شد. غلظت برای محلول ها ppm ۱۰ (در ۵۰ میلی لیتر) بود. <sup>۲</sup> ۲ میلی گرم

مکانیسم هایی که از طریق آن فلزات سنگین نیکل، سرب و کادمیوم بر روی جاذب های کربن فعال تثبیت شده روی سلولز جذب می شوند عبارتند از جذب فیزیکی، پیوند شیمیایی و تبادل یونی. جذب فیزیکی زمانی اتفاق می افتد که فلزات سنگین از طریق نیروهای ضعیف واندرالس به سطح جاذب های کربن فعال جذب شوند. پیوند شیمیایی شامل تشکیل پیوندهای کووالانسی بین فلزات سنگین و گروه های عاملی در سطح کربن فعال است. تبادل یونی زمانی اتفاق می افتد که یون های فلزات سنگین با سایر یون های موجود در محلول مبادله می شوند و منجر به جذب آنها روی جاذب های کربن فعال می شود.

با توجه به اختلاف فاحش جذب در کاغذ صافی اصلاح شده با کربن فعال و کربن فعال (جدول ۷) می توان نتیجه گرفت که در جذب در سایت های مختلفی در کاغذ صافی اصلاح شده صورت میگیرد. پیروی ایزوترم جذب فلزات از ایزوترم های لانگمویر و فروندلیچ (با خصوصیات مختلف) نیز تایید کننده این موضوع است. با توجه به حضور اتم های O و Si در سطح کاغذ صافی، به نظر می رسد جذب از طریق برهم کنش با این گروه ها صورت می گیرد. نتایج نشان داده است که جذب بر روی کربن فعال می تواند از طریق مکانیسم های مختلفی شامل تعویض یون، برهم کنش الکتروستاتیک، کمپلکس شدن بر روی سطح، رسوب گیری و جذب فیزیکی صورت گیرد [۴-۱]. این مکانیسم ها در شکل ۷ نشان داده شده است.



شکل ۷. مکانیسم های عمده جذب فلزات سنگین توسط کربن فعال

### ۳-۷- مزایای کاغذ صافی در مقایسه با گزارشات قبلی

هر جاذب برای جذب و حذف فلزات سنگین دارای مزایا و معایبی است که آن را برای یک هدف خاص مناسب می کند. تحقیقات قبلی توانایی کیتوزان و نانوکامپوزیت های مبتنی بر EDTA را به عنوان یک جاذب قوی برای حذف فلزات سنگین نشان داده است [۳۱-۳۳]. نانوذرات اکسید گرافن نیز ظرفیت جذب بالایی دارند [۳۴،۳۵]. به طوری که حضور آن در ساختار نانوکامپوزیت ها به همراه کیتوزان و EDTA، ظرفیت جذب فلزات سنگین را بهبود می بخشد [۳۶]. با این حال، سنتز نانومواد مانند اکسید گرافن (و همچنین استفاده از EDTA) مقرون به صرفه نیست و استفاده از آنها را در مقیاس های بسیار بزرگ

محدود می‌کند. از طرفی جداسازی آنها نیز نیازمند روش‌های پر زحمتی مانند سانتریفیوژ است و در هر سیکل احتمال تلفات مواد وجود دارد.

علاوه بر این، اگرچه سطح نانوذرات را می‌توان تغییر داد، اما گستره و تطبیق‌پذیری عامل‌سازی در مقایسه با طیف وسیعی از تغییرات ممکن با کاغذ فیلتر سلولزی، که می‌تواند با طیف گسترده‌ای از گروه‌های عملکردی برای کاربردهای خاص طراحی شود، اغلب محدودتر است.

جاذب‌هایی که با اصلاح سطح کاغذ صافی ساده برای حذف فلزات سنگین تهیه می‌شوند، مزایای متعددی نسبت به جاذب‌های دیگر از جمله نانوذرات دارند. این مزایا عبارتند از مقرون به صرفه بودن (زیرا کاغذ صافی ارزان و به طور گسترده در دسترس است)، و سهولت اصلاح؛ زیرا سطح را می‌توان به آسانی با گروه‌های عاملی مختلف عامل‌دار کرد تا ظرفیت جذب فلزات سنگین افزایش یابد (همانطور که در این مقاله با تثبیت کربن فعال نشان داده شده است). کاغذ صافی همچنین سازگار با محیط زیست و زیست تخریب پذیر است، در حالی که تولید و دفع نانوذرات می‌تواند اثرات زیست محیطی داشته باشد. علاوه بر این، کاغذ صافی اصلاح‌شده دارای سطح بالایی است که ظرفیت جذب آن را افزایش می‌دهد و می‌توان آن را چندین بار بازیابی و دوباره استفاده کرد که باعث کاهش ضایعات و هزینه‌های عملیاتی می‌شود. این جاذب‌های بر پایه کاغذ صافی از نظر مکانیکی پایدار هستند و می‌توانند فرآیندهای مختلف تصفیه را بدون تخریب تحمل کنند. آنها همچنین گزینه‌های پذیرش افزایش یافته‌ای را ارائه می‌دهند که امکان حذف موثرتر فلزات سنگین را بطور گزینشی فراهم می‌کند و حلالیت کمی در مایعات دارند و خطر شستشو و آلودگی ثانویه را کاهش می‌دهند. در نهایت،  $FP@Si@AC$  کاغذ صافی یک جاذب قابل حمل است که نه تنها استفاده از آن آسان است، بلکه می‌توان آن را به راحتی برای مقاصد کوچک نیز حمل کرد. این مزایا جاذب‌های کاغذ فیلتر اصلاح شده را به گزینه‌ای امیدوارکننده و کاربردی برای حذف فلزات سنگین در کاربردهای مختلف تبدیل می‌کند.

#### ۴- نتیجه‌گیری

مطالعه حاضر نشان داد که کاغذ صافی سلولزی اصلاح شده با کربن فعال بطریق کووالانسی ( $FP@Si@AC$ ) یک جاذب کارا و موثر برای حذف یون‌های فلزی  $Ni, Pb, Cd$  از محیط‌های آبی است. حداکثر راندمان جذب برای فلزات  $Ni, Pb, Cd$  به ترتیب در pHهای ۶-۸ حاصل شد. مطابق با نتایج جذب فلزات بر روی کاغذ صافی بصورت  $Pb > Cd > Ni$  بود. این تفاوت در میزان جذب کاتیون‌های فلزی را میتوان به تفاوت در تمایل شیمیایی آنها برای اتصال به گروه‌های عاملی سطح مواد جاذب، شعاع یونی و ظرفیت تبادل یونی آنها در ارتباط با گروه‌های عاملی شیمیایی روی سطح جاذب که وابسته به میزان بار، میزان هیدرولیز، و حلالیت یون‌های فلزی است، ربط داد. کاغذ صافی تهیه شده را می‌توان به شیوه فیلتراسیون پیوسته فلزات سنگین نیز مورد استفاده قرار داد. در این راستا، سرعت فیلتراسیون و متعاقباً میزان ماند مخلوط واکنش روی کاغذ صافی و تعداد دفعات فیلتراسیون در حال مطالعه می‌باشد.

## ۵- تقدیر و تشکر

بدینوسیله، نویسندگان مقاله از کلیه حمایت‌های مادی و معنوی معاونت پژوهشی دانشگاه گلستان قدردانی می‌کند.

## ۶- مراجع

- [1] Aghdami, A., & Elyasi Kojabad, M. (2024). Wastewater Treatment Hybrid Process Using Coagulation-Membrane Filtration for Industrial Purposes. *Applied Chemistry Today*, 19(72), 269-282.
- [2] Esmailpour, M., & Ghahraman Afshar, M. (2023). Magnetic Nanoabsorbent: Preparation, characterization, and Adsorption Properties for Removal of Copper (II) from Aqueous Solutions. *Applied Chemistry Today*, 18(69), 11-20.
- [3] Fekri, M. H., Saki, F., & Mehr, M. R. (2024). Preparation of SBA-16 silicate nanoabsorbent by green method from reed plant stem, using it to remove Phenolphthalein pollutant and investigating effective factors by RSM method. *Applied Chemistry Today*, 18(68), 271-288.
- [4] Ostovar, F., Samadi, N., & Ansari, R. (2021). Using of Fenton advanced oxidation method for treatment of oily-contaminated wastewater. *Applied Chemistry Today*, 16(61), 85-100.
- [5] Chantereau, G., Brown, N., Dourges, M. A., Freire, C. S., Silvestre, A. J., Sebe, G., & Coma, V. (2019). Silylation of bacterial cellulose to design membranes with intrinsic anti-bacterial properties. *Carbohydrate polymers*, 220, 71-78.
- [6] Wan, Y., Huang, W., Wang, Z., & Zhu, X. X. (2004). Preparation and characterization of high loading porous crosslinked poly (vinyl alcohol) resins. *Polymer*, 45(1), 71-77.
- [7] Liu, J. C., & Monson, P. A. (2006). Monte Carlo simulation study of water adsorption in activated carbon. *Industrial & engineering chemistry research*, 45(16), 5649-5656.
- [8] Jankauskaitė, V., Balčiūnaitienė, A., Alexandrova, R., Buškuvienė, N., & Žukienė, K. (2020). Effect of cellulose microfiber silylation procedures on the properties and antibacterial activity of polydimethylsiloxane. *Coatings*, 10(6), 567.
- [9] Chien, H. W., Tsai, M. Y., Kuo, C. J., & Lin, C. L. (2021). Well-dispersed silver nanoparticles on cellulose filter paper for bacterial removal. *Nanomaterials*, 11(3), 595.
- [10] Praveena, S. M., Han, L. S., Than, L. T. L., & Aris, A. Z. (2016). Preparation and characterisation of silver nanoparticle coated on cellulose paper: evaluation of their potential as antibacterial water filter. *Journal of Experimental Nanoscience*, 11(17), 1307-1319.
- [11] Praveena, S. M., Karuppiyah, K., & Than, L. T. L. (2018). Potential of cellulose paper coated with silver nanoparticles: a benign option for emergency drinking water filter. *Cellulose*, 25(4), 2647-2658.
- [12] Haider, A., Haider, S., Kang, I. K., Kumar, A., Kummara, M. R., Kamal, T., & Han, S. S. (2018). A novel use of cellulose based filter paper containing silver nanoparticles for its potential application as wound dressing agent. *International journal of biological macromolecules*, 108, 455-461.

- [13] Mondal, S., Ganguly, S., Das, P., Bhawal, P., Das, T. K., Nayak, L., Khastgir, D. & Das, N. C. (2017). High-performance carbon nanofiber coated cellulose filter paper for electromagnetic interference shielding. *Cellulose*, 24, 5117-5131.
- [14] Zhan, Y., Hao, X., Wang, L., Jiang, X., Cheng, Y., Wang, C., Meng, Y., Xia, H. & Chen, Z. (2021). Superhydrophobic and flexible silver nanowire-coated cellulose filter papers with sputter-deposited nickel nanoparticles for ultrahigh electromagnetic interference shielding. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(12), 14623-14633.
- [15] Satapathy, M., Varshney, P., Nanda, D., Panda, A., Mohapatra, S. S., & Kumar, A. (2017). Fabrication of superhydrophobic and superoleophilic polymer composite coatings on cellulosic filter paper for oil–water separation. *Cellulose*, 24(10), 4405-4418.
- [16] Huang, Y., Zhan, H., Li, D., Tian, H., & Chang, C. (2019). Tunicate cellulose nanocrystals modified commercial filter paper for efficient oil/water separation. *Journal of Membrane Science*, 591, 117362.
- [17] Li, S., Yang, S., Zhu, X., Jiang, X., & Kong, X. Z. (2019). Easy preparation of superoleophobic membranes based on cellulose filter paper and their use for water–oil separation. *Cellulose*, 26(11), 6813-6823.
- [18] Li, P., Ma, X. H., Dong, Y. M., Jin, L., & Chen, J. (2020).  $\alpha$ -Glucosidase immobilization on polydopamine-coated cellulose filter paper and enzyme inhibitor screening. *Analytical biochemistry*, 605, 113832.
- [19] Bokov, D. O., Mahmoud, M. Z., Widjaja, G., Suksatan, W., Chupradit, S., Altimari, U. S., Hussein, H.A., Mustafa, Y. F., & Kazemnejadi, M. (2022). Transfer hydrogenation of nitroarenes using cellulose filter paper-supported Pd/C by filtration as well as sealed methods. *RSC advances*, 12(18), 10933-10949.
- [20] Long, W., Sevbitov, A., Jasim, S. A., Kravchenko, O., Al-Gazally, M. E., Chupradit, S., Kzar, H.H. & Kazemnejadi, M. (2022). A switchable-oxidative cellulose filter paper bearing immobilized Mn (III)-salen complex for alcohol oxidation. *Arabian Journal of Chemistry*, 15(10), 104140.
- [21] Raya, I., Danshina, S., Jalil, A. T., Suksatan, W., Mahmoud, M. Z., Roomi, A. B., Mustafa, Y.F. & Kazemnejadi, M. (2022). Catalytic filtration: efficient CC cross-coupling using Pd (II)-salen complex-embedded cellulose filter paper as a portable catalyst. *RSC advances*, 12(31), 20156-20173.
- [22] Wang, J., & Guo, X. (2023). Adsorption kinetics and isotherm models of heavy metals by various adsorbents: An overview. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 53(21), 1837-1865.
- [23] Yarimoghadam, N., Lorestani, B., Cheraghi, M., & Jamehbozorgi, S. (2021). Evaluation Of The Modified Almond Shell And Carboxymethyl cellulose Performance With Graphene Oxide In Removal Of Heavy Metals Ni And Cd From Water. *Applied Chemistry*, 16(58), 107-124.



- [24] Wan, Y., Huang, W., Wang, Z., & Zhu, X. X. (2004). Preparation and characterization of high loading porous crosslinked poly (vinyl alcohol) resins. *Polymer*, 45(1), 71-77.
- [25] Jankauskaitė, V., Balčiūnaitienė, A., Alexandrova, R., Buškuvienė, N., & Žukienė, K. (2020). Effect of cellulose microfiber silylation procedures on the properties and antibacterial activity of polydimethylsiloxane. *Coatings*, 10(6), 567.
- [26] Bouchelta, C., Medjram, M. S., Bertrand, O., & Bellat, J. P. (2008). Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 82(1), 70-77.
- [27] Kamal, T., Khan, S. B., Haider, S., Alghamdi, Y. G., & Asiri, A. M. (2017). Thin layer chitosan-coated cellulose filter paper as substrate for immobilization of catalytic cobalt nanoparticles. *International journal of biological macromolecules*, 104, 56-62.
- [28] Nasserli, M. A., Kazemnejadi, M., Allahresani, A., & HussainZadeh, M. (2021). NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@ZrO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Cu/Co nanoparticles: a novel, efficient, magnetically recyclable and bimetallic catalyst for Pd-free Suzuki, Heck and C–N cross-coupling reactions in aqueous media. *New Journal of Chemistry*, 45(17), 7741-7757.
- [29] Ho, S. H., Yang, Z. K., Nagarajan, D., Chang, J. S., & Ren, N. Q. (2017). High-efficiency removal of lead from wastewater by biochar derived from anaerobic digestion sludge. *Bioresource Technology*, 246, 142-149.
- [30] Ifthikar, J., Wang, J., Wang, Q., Wang, T., Wang, H., Khan, A., Jawad, A., Sun, T., Jiao, X. & Chen, Z. (2017). Highly efficient lead distribution by magnetic sewage sludge biochar: sorption mechanisms and bench applications. *Bioresource technology*, 238, 399-406.
- [31] Verma, M., Borah, R., Kumar, A., Chae, S. H., Pan, S. Y., Kumar, V., Vlaskin, M.S. & Kim, H. (2022). Capturing of inorganic and organic pollutants simultaneously from complex wastewater using recyclable magnetically chitosan functionalized with EDTA adsorbent. *Process Safety and Environmental Protection*, 167, 56-66.
- [32] Verma, M., Lee, I., Hong, Y., Kumar, V., & Kim, H. (2022). Multifunctional β-Cyclodextrin-EDTA-Chitosan polymer adsorbent synthesis for simultaneous removal of heavy metals and organic dyes from wastewater. *Environmental Pollution*, 292, 118447.
- [33] Verma, M., Ahmad, W., Park, J. H., Kumar, V., Vlaskin, M. S., Vaya, D., & Kim, H. (2022). One-step functionalization of chitosan using EDTA: Kinetics and isotherms modeling for multiple heavy metals adsorption and their mechanism. *Journal of Water Process Engineering*, 49, 102989.
- [34] Verma, M., Kumar, A., Singh, K. P., Kumar, R., Kumar, V., Srivastava, C. M., Rawat, V., Rao, G., Kumari, S., Sharma, P. & Kim, H. (2020). Graphene oxide-manganese ferrite (GO-MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanocomposite: One-pot hydrothermal synthesis and its use for adsorptive removal of Pb<sup>2+</sup> ions from aqueous medium. *Journal of Molecular Liquids*, 315, 113769.

- 
- [35] Verma, M., Tyagi, I., Kumar, V., Goel, S., Vaya, D., & Kim, H. (2021). Fabrication of GO–MnO<sub>2</sub> nanocomposite using hydrothermal process for cationic and anionic dyes adsorption: Kinetics, isotherm, and reusability. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5), 106045.
- [36] Verma, M., Lee, I., Oh, J., Kumar, V., & Kim, H. (2022). Synthesis of EDTA-functionalized graphene oxide-chitosan nanocomposite for simultaneous removal of inorganic and organic pollutants from complex wastewater. *Chemosphere*, 287, 132385.