

## حذف آفت‌کش پروپارزیت از محلول‌های آبی با استفاده از پنتا آزا تترا اتیلن پلی آکریل آمید (PAA-N5) به عنوان یک جاذب جدید

سید یعقوب کریمی<sup>۱</sup>، صفر معروفی<sup>۲\*</sup>، محمد علی زارع<sup>۳</sup>

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۱/۲۸، ش ص ۱۲۴-۱۰۹، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۱۰/۱۰)

### چکیده

ورود آلاینده‌های زیست محیطی به منابع آب اثرات زیان‌باری بر سلامت انسان و محیط زیست دارد. در سالیان اخیر روش‌های جذب سطحی با استفاده از جاذب‌های سنتزی جهت حذف آلاینده‌ها از منابع آب استفاده فراوان پیدا کرده است. پلیمر پلی‌آکریل‌آمید شبکه‌ای به عنوان جاذب سنتزی می‌تواند در حذف سم پروپارزیت از محیط‌های آبی مؤثر باشد. هدف از کار تحقیقاتی حاضر، حذف سم پروپارزیت به وسیله پلیمر پلی‌آکریل‌آمید اصلاح شده به عنوان جاذب سنتزی از آب‌های آلوده در شرایط آزمایشگاهی می‌باشد. در این تحقیق، اثر متغیرهای pH، زمان تماس، مقدار جاذب و غلظت اولیه در کارایی حذف سم پروپارزیت از آب‌های آلوده مورد بررسی قرار گرفت. داده‌های به دست آمده با ایزوترم‌های لانگمیر، فرنللیچ و تمکین و سینتیک‌های واکنش شبه درجه اول، شبه درجه دوم، انتشار درون ذره‌ای و الویچ برآزش داده شدند. برای جاذب پلی‌آکریل‌آمید اصلاح شده مدل لانگمیر تطابق بیشتری با داده‌های تجربی داشت و با استفاده از این مدل ماکزیمم ظرفیت جذب  $294/11 \text{ ng g}^{-1}$  برای جاذب به دست آمد. همچنین نتایج نشان دادند که سینتیک جذب از معادله شبه درجه دوم برای آلاینده پروپارزیت مطابقت بیشتری دارد ( $R^2 = 0/99$ ). همچنین یافته‌های پژوهش نشان داد که بهترین شرایط به منظور حذف سم پروپارزیت در مقادیر pH برابر ۷، زمان ۱۰ دقیقه، مقدار جاذب ۰/۰۴ گرم و غلظت ۶۰۷/۰۱۹ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد. نتایج حاصل نشان می‌دهد که جاذب اصلاح شده به دلیل داشتن سطح موثر بالا و داشتن گروه‌های عاملی پنتا آزا تترا اتیلن (N5)، ماکزیمم ظرفیت جذب، بالا و سینتیک سریع واکنش، جاذبی مؤثر در حذف آلاینده سم پروپارزیت از محیط‌های آبی می‌باشد. لذا استفاده از این جاذب به منظور حذف سم پروپارزیت از محیط‌های آبی پیشنهاد می‌گردد.

**واژه‌های کلیدی:** جذب سطحی، مدل‌های ایزوترم، مدل‌های سینتیک، پروپارزیت.

<sup>۱</sup> - دانشجوی دکتری مهندسی منابع آب، گروه علوم و مهندسی آب، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ایران

<sup>۲</sup> - استاد، گروه علوم و مهندسی آب، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ایران

<sup>۳</sup> - باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی، مرودشت، ایران

\*-نویسنده مسئول مقاله: [marofisafar59@gmail.com](mailto:marofisafar59@gmail.com)

## پیشگفتار

امروزه نگرانی اصلی حاصل از فعالیت‌های کشاورزی، ورود آفت کش‌ها به محیط زیست است. آلودگی ناشی از این مواد از رواناب حاصل از زمین‌های کشاورزی، دفع نامناسب فاضلاب حاصل از شستشو ظروف خالی آفت کش‌ها و تخلیه کنترل نشده فاضلاب حاصل از صنایع تولید کننده این مواد حاصل می‌شوند [۱-۲]. آلودگی منابع آب توسط این نوع از آلاینده‌ها تهدیدی جدی برای سلامت انسان است. به منظور حفاظت سلامت انسان و محیط زیست، بهره‌گیری از روش‌های ارزان قیمت و اقتصادی در حذف سموم از رواناب حاصل از منابع تولید کننده این نوع آلاینده‌ها از اهمیت ویژه‌ای در کشورهای در حال توسعه برخوردار است [۳].

آفت کش پروپارژیت کنه‌کشی غیرسیستمیک با اثر تماسی و دوام طولانی در روی گیاهان است که خاصیت کنه‌کشی آن تا ۱۵ روز باقی می‌ماند. این ترکیب از گروه سموم گوگرددار و خانواده سولفیت استرها است. این کنه‌کش حتی کنه‌هایی که به سموم فسفره مقاوم شده‌اند را نیز کنترل می‌نماید. این کنه‌کش در ابتدا در سال ۱۹۶۴ توسط شرکت انیروپال ساخته و به بازار عرضه شد [۴].

با توجه به عدم آگاهی و اطمینان کافی از اثر پروپارژیت بر محیط زیست و حیات میکروارگانیسم‌ها، استفاده گسترده از آن موجب نگرانی‌های بین‌المللی شده است. استفاده از این حشره‌کش‌ها توسط سازمان جهانی محیط زیست ممنوع شده است [۵]. از آنجایی که پروپارژیت اثرات زیان باری بر محیط زیست دارد، حذف آن از پساب‌ها همواره مورد توجه دانشمندان بوده است.

روش‌های مختلفی جهت حذف آفت‌کش‌ها از محیط‌های آبی به کار گرفته شده است که شامل روش‌های بیولوژیکی، اکسیداسیون پیشرفته، انعقاد و فیلتراسیون می‌باشد [۶]. همچنین حذف بوسیله کربن فعال نیز یکی از روش‌های تصفیه است. کربن فعال جاذبی است که به دلیل مساحت داخلی قابل توجه و ظرفیت جذب بسیار زیاد گزینه مطلوبی برای حذف آلاینده‌ها به شمار می‌رود [۷]؛ اما این روش‌ها گران قیمت بوده و احیای آسانی ندارند. در نتیجه باید از جاذب‌هایی استفاده شود که دارای مقاومت بالای شیمیایی و کارایی مناسبی باشند.

یکی از روش‌های پرکاربرد در تصفیه پساب‌های صنعتی، جذب سطحی است [۸]. این روش به دلیل آسانی، انعطاف پذیری و قابلیت حذف سموم، بسیار مورد توجه محققان قرار گرفته است [۹]. مواد مختلفی که در این فرایند به عنوان جاذب مورد استفاده قرار می‌گیرند شامل زغال چوب [۱۰]، جلبک [۱۱]، رس طبیعی [۱۲]، قارچ اسپرجیلوس [۱۳] و خاکستر پوسته برنج [۱۴] می‌باشند. همچنین جاذب‌های پلیمری به علت سطح گسترده، پایداری مکانیکی بالا و قابلیت حذف آلاینده‌های زیست محیطی در فرایند جذب سطحی، مورد توجه محققان می‌باشند [۱۵]. در سال‌های اخیر پلیمرهایی با گروه‌های عاملی اسید کربوکسیلیک، آمین، هیدروکسیل و اسید سولفونیک فراوری شده‌اند که به صورت گسترده-ای در حذف فلزات سنگین، رنگ‌ها و آفت کش‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱۶]. فوز و همکاران از پلیمر جدید پلی‌اکریل‌آمید و هیدروسولولوز (PAAmMC) هیدروژل، به منظور حذف سم پاراکوات استفاده کردند. در این پژوهش به منظور آنالیز داده‌ها از دستگاه UV-Vis استفاده شد. برای بررسی خصوصیات مورفولوژیکی هیدروژل‌ها از روش میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. نتایج نشان می‌دهد که ماکزیمم ظرفیت جذب جاذب برای این سم برابر ۱۴/۳ میلی‌گرم در گرم محاسبه شد. به منظور تفسیر داده‌های ایزوترمی مناسب‌ترین مدل، مدل فروندلیچ می‌باشد. یافته‌های پژوهش بیانگر آنست که این پلیمر علاوه بر اینکه برای جذب سم پاراکوات جاذبی مناسب است بلکه به منظور جذب سایر آلاینده‌های فیزیکی و شیمیایی نیز از کارایی بالایی برخوردار است (۱۷). در پژوهشی دیگر، ایران پور و همکاران از جاذب پلی‌اکریل‌آمید اصلاح شده با پنتا آزا تترا اتیلن (PATE-N5) برای حذف رنگ بروموکروزول سبز به عنوان یک رنگ صنعتی از محلول‌های آبی استفاده کردند. نتایج نشان داد که داده‌های تجربی به دست آمده با مدل سینتیکی مرتبه دوم تطابق مطلوبی دارند. مطالعه ایزوترم تعادلی به وسیله مدل‌های لانگمیر، فروندلیچ و تمکین آنالیز شد. آنالیز نتایج نشان داد که جذب رنگ توسط جاذب PATE-N5 اصلاح شده تطابق مطلوبی با معادله تمکین در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد دارد. بیشینه ظرفیت جذب برای غلظت اولیه ۷۶ میلی‌گرم بر لیتر، ۱۰۱/۸۷ میلی‌گرم بر گرم به دست

تقطیر حل شد، سپس تهیه محلول‌های مورد نیاز، به روش رقیق‌سازی انجام گرفت.

### مواد و دستگاه‌های مورد استفاده

تمام مواد از کمپانی مرک تهیه گردیده و در حد خلوص تجزیه‌ای می‌باشند. وسایلی که مورد استفاده قرار گرفته است عبارت‌اند از کاغذ صافی واتمن (۴۰) که برای جدا کردن محلول از جاذب فیلتر شده بکار رفت. دستگاه کدورت‌سنج (Aqualytic-AL۲۵۰T-I-R) که برای اندازه‌گیری کدورت نمونه‌های آبی استفاده شد. در فرایند حذف آفت‌کش پروپارژیت، به‌دست‌آوردن منحنی کالیبراسیون دستگاهی به منظور ارزیابی سیگنال جذب بهینه و تعیین استانداردهای آفت‌کش، در هر دستگاه ضروری می‌باشد. بر اساس آزمایشات انجام شده دامنه خطی روش ۱۰۰۰-۰/۱ با ضریب همبستگی (R<sup>2</sup>) برابر ۰/۹۹ می‌باشد که بیان‌گر این مهم است که غلظت تمامی نمونه‌ها باید از طریق رقیق‌سازی در این بازه قرار بگیرد تا بتوان از معادله بدست آمده برای یافتن مجهولات استفاده نمود. معادله خط در این روش عبارت است از:

$$Y=1.9725X+30.359$$

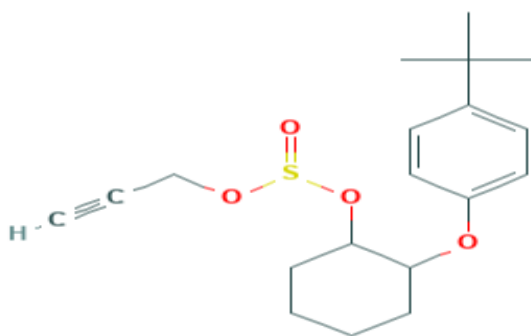
که در آن داریم، X مقدار سیگنال ثبت شده بوسیله دستگاه کدورت‌سنج و Y غلظت آفت‌کش پروپارژیت متناظر (میلی‌گرم بر لیتر) پس از فرایند جذب است. منحنی کالیبراسیون آفت‌کش پروپارژیت در شکل (۲) قابل مشاهده است.

آمد (۱۸). همچنین زارع و همکاران از جاذب پنتا‌آزا‌تترا اتیلن پلی‌آکریل‌آمید (PAA-N5) به منظور حذف رنگ‌های صنعتی (کنگورد و کالماگیت) از محلول‌های آبی استفاده کردند. در این پژوهش راندمان حذف به مقادیر pH وابسته بوده و بیش‌ترین میزان حذف رنگ در pH=۷ محاسبه شد. بیشینه ظرفیت جذب برای هر کدام از رنگ‌های کنگورد و کالماگیت به ترتیب برابر ۳۹۶ و ۱۹۸۰ میلی‌گرم در گرم محاسبه گردید. همچنین مدل‌های سینتیکی جذب درون ذره‌ای و شبه درجه ۲ برای هر کدام از رنگ‌های کنگورد و کالماگیت مطابقت بیشتری با داده‌های تجربی داشتند [۱۹].

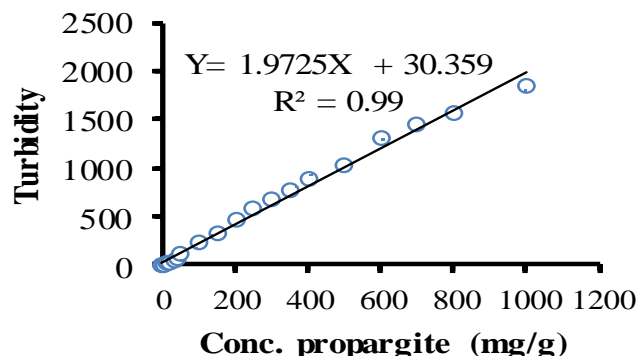
از آنجایی که تاکنون از این جاذب به منظور حذف سموم استفاده نشده است، هدف از کار تحقیقاتی حاضر، بررسی چگونگی حذف آفت‌کش پروپارژیت از محیط‌های آبی بوسیله پنتا‌آزا‌تترا اتیلن پلی‌آکریل‌آمید (PAA-N5) به عنوان یک جاذب سنتزی موثر، از آب‌های آلوده می‌باشد.

### مواد و روش‌ها

آفت‌کش پروپارژیت در بازار با نام تجاری اومایت (OMITE, 57% EW) وجود دارد. این آفت‌کش دارای فرمولاسیون C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>S می‌باشد که ساختار شیمیایی آن در شکل (۱) نمایش داده شده است. ماکزیمم ظرفیت جذب این ماده ۸۶۰ نانومتر می‌باشد. جهت ساخت محلول پروپارژیت ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر، ۸۷۰ میکرولیتر از آفت‌کش پروپارژیت با ماده موثره ۵۷۰ گرم در لیتر در ۱۰۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر دو بار



شکل ۱- ساختار شیمیایی آفت‌کش پروپارژیت



شکل ۲- منحنی کالیبراسیون برای تعیین بازه خطی آفت کش پروپارژیت

گرم شستشو داده شد. پلیمر حاصله به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای ۴۰ درجه سانتیگراد قرار داده شد و بعد از خشک شدن، آسیاب گردید. آنگاه ذرات پلیمر با ۸۰ میلی لیتر حلال اتیلن تترا پنتامین مخلوط و به مدت ۵ ساعت در دمای ۱۴۰°C رفلاکس شد. محصول زرد رنگ تشکیل شده بعد از فرایند رفلاکس، چندین مرتبه با اتانول گرم شستشو داده شد تا حلال تترا پنتامین باقیمانده کاملاً شسته شود. سپس ماده باقی مانده صاف و در داخل آون در دمای ۴۵°C به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد. پس از خشک شدن، پلیمر توسط آسیاب خرد و به ذرات ریز تبدیل شد و در پایان با استفاده از الک با مش ۲۰۰ سایز بندی شد [۱۹].

برای جذب بهتر آفت کش پروپارژیت به وسیله جاذب پلیمری، پارامترهایی از قبیل زمان تماس، سایز ذرات جاذب، pH محلول و مقدار جاذب بهینه شد. در این پژوهش از روش تغییر یک متغیر در زمان، عمومی ترین روش بهینه سازی (که توسط فریدمن<sup>۱</sup> و ساوج<sup>۲</sup> پیشنهاد شده است) به منظور بهینه سازی استفاده گردید. در این روش کلیه عوامل مؤثر بر جذب ثابت نگه داشته شده و یک متغیر تغییر داده می شود، سپس به بررسی اثر آن متغیر، پرداخته می شود. یادآور می گردد که عملکرد هر متغیر مستقل از متغیرهای دیگر است به گونه ای که بر روی یکدیگر اثری نداشته باشند [۲۰].

دستگاه FT-IR مدل RX-1 (Perkinelmer) برای بررسی خصوصیات سطح جاذب مورد استفاده قرار گرفت. برای شناسایی خصوصیات جاذب ۲ میلی گرم از ذرات جاذب در ۴۰ میلی گرم پتاسیم برمید (Merck KBr) مخلوط گردید و به شکل قرص در دستگاه FT-IR قرار داده شد. دستگاه pH متر سه الکترودی مدل 827؛ (Metrohm) برای اندازه گیری pH محلول-ها به کار رفت. برای تعیین pH در بار نقطه صفر الکتريکی (pHZPC) از روش افزودن نمک ۰/۱ مولار محلول KNO<sub>3</sub> استفاده شد. بدین صورت که ۲۰ میلی لیتر محلول ساخته شده، توسط محلول های ۰/۱ مولار اسید کلریدریک و سود به pH های مختلف رسانده شده است، سپس مقدار ۰/۰۵ گرم جاذب به هر یک از محلول ها اضافه شده و به مدت ۲۴ ساعت به هم زده شد. بعد از اتمام زمان مورد نظر محلول ها صاف و pH محلول ها تعیین گردید. آنگاه با رسم منحنی اختلاف pH ثانویه بر اساس pH اولیه محلول، بار نقطه صفر بدست آمد.

### آماده سازی پلیمر پلی آکریل آمید و روش بهینه-

#### سازی پارامترهای جذب

۱۰ گرم آکریل آمید، ۰/۶۴ گرم متیلن بیس آکریل آمید (MBAA) را داخل بالن ته تخت ۲۵۰ میلی لیتری انتقال داده و ۱۳۰ میلی لیتر اتانول به محتویات بالن اضافه شد، سپس ۰/۰۱ گرم بنزو پروکسید به بالن افزوده و با استفاده از دستگاه گرم کننده عمل رفلاکس در درجه حرارت ۱۰۰°C به مدت ۵ ساعت صورت گرفت. سپس ماده به دست آمده صاف و چند مرتبه با اتانول

<sup>1</sup>-Fridman

<sup>2</sup>-Savej

الوویچ<sup>۴</sup> از جمله این مدل‌ها می‌باشند. معادلات سینتیکی مربوط به این مدل‌ها به ترتیب عبارت‌اند از:

$$\log q_t = K_i t^{0.5} + I \quad (۵)$$

$K_i$  ثابت سینتیک نفوذ بین ذره‌ای<sup>۵</sup> است [۲۳].

$$q_t = a + b \ln t \quad (۶)$$

$a$  و  $b$  به ترتیب عرض از مبدأ و شیب خط معادله هستند.

به منظور یافتن ماکزیمم ظرفیت جذب که یکی از مهم‌ترین پارامترها در طراحی و بررسی سیستم جذبی می‌باشد، ایزوترم‌های تعادلی جذب مورد بررسی قرار گرفتند. داده‌های تعادلی بر اساس معادله خطی ایزوترم جذبی لانگمیر [۲۴] که به صورت زیر نشان داده شده است آنالیز گردیدند.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{1}{q_{max}} C_e \quad (۷)$$

در این معادله  $q_e$  میزان جذب در واحد سطح جذب در زمان تعادل ( $\text{mg g}^{-1}$ ) می‌باشد،  $C_e$  غلظت تعادلی در محلول است،  $q_{max}$  ماکزیمم ظرفیت جذب ( $\text{mg g}^{-1}$ ) پروپارژیت می‌باشد و  $K_L$  ثابت تعادل جذبی لانگمیر است که به انرژی جذب وابسته می‌باشد.

معادله بعدی که به منظور بررسی ایزوترم فرایند جذب مورد بررسی قرار گرفت، مدل فروندلیچ می‌باشد. در این مدل فرض بر این است که جایگاه‌های جذبی مختلف با انرژی‌های متفاوت برای جذب وجود دارند. معادله خطی جذب فروندلیچ [۲۵] به صورت زیر می‌باشد:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (۸)$$

که در این معادله  $K_F$  ثابت تعادل جذب و  $n$  ترم انرژی می‌باشد که به عنوان تابعی از سطح پوشیده شده می‌باشد.

در ادامه مدل ایزوترمی تمکین<sup>۶</sup> نیز مورد بررسی قرار گرفت که معادله آن به شکل زیر می‌باشد [۲۶].

$$q_e = B_1 \ln k_t + B_1 \ln C_e \quad (۹)$$

در بررسی‌های انجام شده از روش سیستم ناپیوسته<sup>۱</sup> استفاده شد. در این روش وزن مشخصی از جاذب به غلظت و حجم مشخصی از محلول پروپارژیت اضافه و این سوسپانسیون تا زمان تعادل توسط شیکر هم زده شد. سپس میزان پروپارژیت باقیمانده بعد از صاف شدن اندازه‌گیری و با استفاده از معادلات زیر میزان ظرفیت جذب و درصد کارایی جاذب محاسبه گردید.

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100 \quad (۱)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (۲)$$

در این معادله،  $q_e$  غلظت تعادلی گونه بر روی سطح جاذب،  $R$  کارایی جذب،  $V$  حجم محلول بر حسب لیتر،  $C_e$  و  $C_0$  به ترتیب غلظت اولیه و غلظت تعادلی بر حسب میلی‌گرم بر لیتر و  $m$  جرم جاذب بر حسب گرم است.

### روش تعیین سینتیک و ایزوترم جذب:

به منظور تهیه اطلاعاتی در مورد عوامل موثر بر سرعت واکنش و یک برآورد نسبی از سینتیک و در نتیجه مکانیسم جذب، مدل‌های مختلف سینتیکی بررسی شد. معادله سرعت شبه درجه اول<sup>۲</sup> عموماً به صورت زیر بیان می‌شود [۲۱].

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{1}{2.033} K_1 t \quad (۳)$$

در این معادله  $q_e$  و  $q_t$  به ترتیب میزان گونه‌های جذب شده بر روی واحد جرم جاذب ( $\text{mg g}^{-1}$ ) در زمان تعادل و در هر زمان  $t$  بوده و  $K_1$  ثابت سرعت جذب شبه درجه اول ( $\text{mi n}^{-1}$ ) می‌باشد. معادله سرعت شبه درجه دوم<sup>۳</sup> براساس رابطه زیر می‌باشد [۲۲]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + t/q_e \quad (۴)$$

که در آن  $K_2$  ثابت سرعت شبه درجه دوم ( $\text{g mg}^{-1} \text{mi n}^{-1}$ ) است.

مدل‌های سینتیکی دیگری در جهت بررسی‌های سینتیکی توسعه یافته‌اند که مدل انتشار درون ذره‌ای و

<sup>4</sup> -Elovich

<sup>5</sup> - Intra-particle diffusion

<sup>6</sup> -Tempkin

<sup>1</sup> -Batch Method

<sup>2</sup> -Pseudo first order

<sup>3</sup> -Pseudo second order

جذبی بین دامنه  $4000-500 \text{ cm}^{-1}$  تعیین شدند (شکل ۳ الف). پیک های جذبی حدود  $3359$  تا  $3450 \text{ cm}^{-1}$  احتمالاً به علت حضور گروه N-H می باشد که نشان دهنده حالت کشش آمین است. پیک مشاهده شده در  $2932 \text{ cm}^{-1}$  می تواند نشان دهنده حالت نامتقارن گروه  $-\text{CH}_2-$  باشد. پیک جذبی در محدوده  $1123$  نشان دهنده گروه C-N می باشد. پیک های برجسته جذبی در ناحیه  $1438$  و  $1312$  مربوط به حالت کشش گروه آمید و وضعیت خمشی گروه  $\text{CH}_2$  می باشد. برای پروپارزیت (شکل ۳ ج) قلهی حدود  $1074$  (لرزش کششی  $\text{S} = \text{O}$  در گروه سولفونات) با ساختار پروپارزیت سازگار است. پس از جذب پروپارزیت بر روی PAA-N5، یک قله جدید در محدوده  $1063$  تا  $1198 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده شد (شکل ۳ ب)، که نشان دهنده جذب پروپارزیت است. قابل توجه اینکه انتقال پیک برای ارتعاش کششی  $\text{S} = \text{O}$  در طیف FT-IR پروپارزیت جذب شده روی سطح PAA-N5، تعامل الکترواستاتیک بین سطوح PAA-N5 با بار مثبت و گروه سولفونات با بار منفی در پروپارزیت را تأیید می کند [۲۷-۲۸].

در این معادله  $k_t$  حداکثر انرژی جذب است و  $B_1$  از رابطه  $b_1^{-1} RT$  در  $b_1$  دمای جذب است که محاسبه می شود.

### بررسی تأثیر دما

به منظور بررسی تأثیر دما بر فرایند حذف پروپارزیت، محلول پروپارزیت در دماهای مختلف، از  $298/15$  تا  $249/15$  درجه کلوین با  $0/04$  گرم جاذب تماس داده شد. سپس پارامترهای دمایی موثر در فرایند جذب مانند  $(\Delta H)$  تغییرات آنتالپی،  $(\Delta S)$  تغییرات آنتروپی و  $(\Delta G)$  انرژی آزاد گیبس محاسبه گردید.

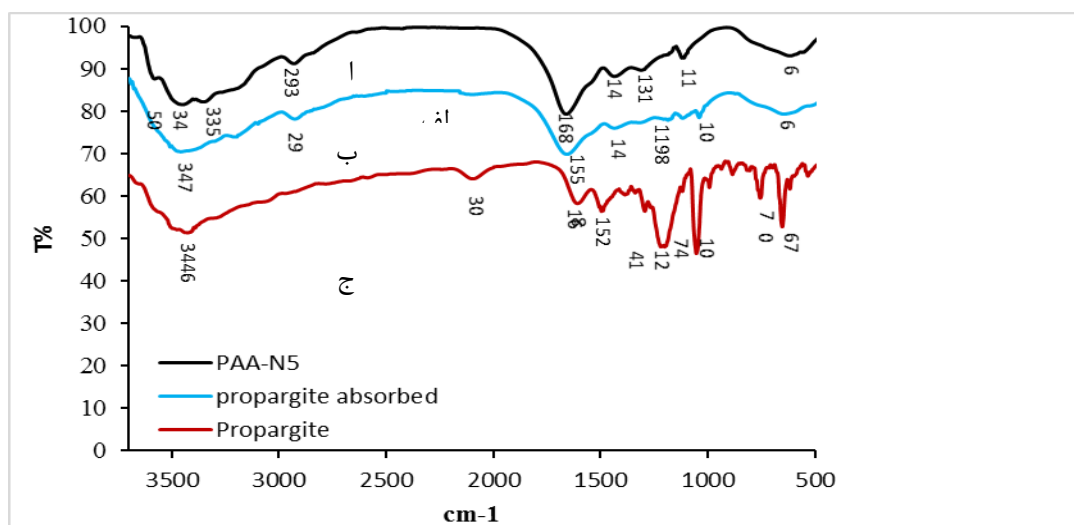
### تعیین قابلیت استفاده مجدد از جاذب

در آزمایش واجذب ابتدا عمل جذب توسط جاذب در شرایط بهینه در محلول  $50$  میلی گرم بر لیتر پروپارزیت انجام شد. سپس به کمک  $25$  میلی لیتر محلول سدیم هیدروکسید  $1$  مولار به عنوان عامل واجذب کننده استفاده شد و مقدار واجذب پروپارزیت بعد از زمان های  $60$  و  $90$  و  $120$  دقیقه محاسبه گردید.

### نتایج و بحث

#### خصوصیات جاذب پلیمری (PAA-N5)

طیف FT-IR برای تعیین گروه های عاملی PAA-N5 مورد استفاده قرار گرفت. این گروه های عاملی می توانند مسئول جذب پروپارزیت باشند. طیف های



شکل ۳- FT-IR (الف) پلیمر پلی آکریل آمید اصلاح شده (ب) پروپارزیت جذب شده (ج) آفت کش پروپارزیت

مقدار جاذب از ۰/۰۴ به ۰/۰۶ کمتر از ۳ درصد در فرایند جذب افزایش داشته‌ایم. در نتیجه مقدار بهینه جاذب ۰/۰۴ در نظر گرفته شد.

### بررسی اثر زمان بر جذب

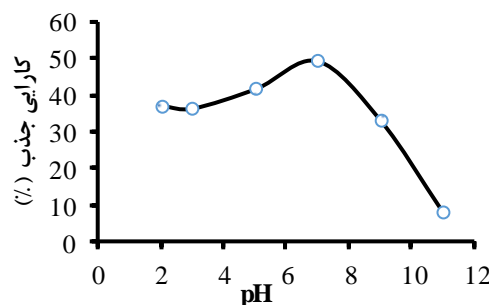
تاثیر زمان تماس بر روی کارایی جذب در شکل (۶) ارائه شده است. مشاهده می‌گردد در دقیقه اول پس از اضافه نمودن جاذب، بیش از ۶۳ درصد آفت کش پروپارزیت جذب می‌شود و از دقیقه ۱ تا ۱۰ دقیقه نزدیک به ۱۷ درصد افزایش در فرآیند جذب مشاهده می‌گردد و از دقیقه ۱۰ به بعد درصد جذب به مقدار اندکی کاهش یافته است که نشان‌دهنده فرآیند واجذب می‌باشد. در نتیجه زمان ۱۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه فرایند جذب انتخاب گردید. با افزایش زمان تماس در فرآیند جذب، میزان کدورت قرائت شده در دستگاه کدورت‌سنج تا زمان بهینه کاهش و سپس افزایش پیدا کرد.

### اثر pH بر میزان جذب

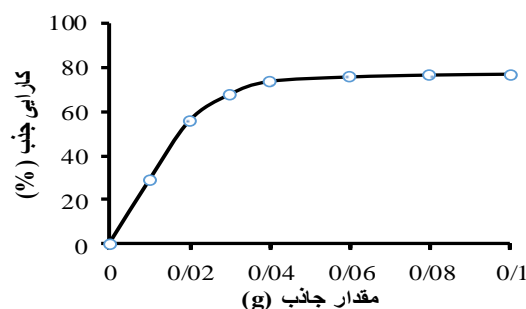
برای بررسی اثر pH، ابتدا پایداری آفت کش پروپارزیت در مقادیر مختلف pH بررسی شد و مشخص گردید که پروپارزیت در مقادیر pH بین ۲ تا ۱۱ پایدار می‌باشد. لذا کلیه آزمایش‌های جذب به منظور بررسی اثر pH در این محدوده انجام شد. با توجه به نتایج بدست آمده از آزمایشات، انتظار می‌رود که ماکزیمم جذب در محدوده pH خنثی باشد. در شکل (۴) نتایج حاصل از تاثیر pH بر کارایی جذب ارائه داده شده است. مشاهده می‌گردد که با افزایش pH از ۲ به ۷، کارایی جذب از ۳۶/۸ به ۴۵/۱۵ درصد افزایش و از pH برابر ۷ به بعد کارایی جذب کاهش می‌یابد تا در pH برابر ۱۱ به کمترین مقدار (۷/۹۲ درصد) می‌رسد. بنابراین pH بهینه برابر ۷ در نظر گرفته شد.

### اثر تغییر میزان جاذب

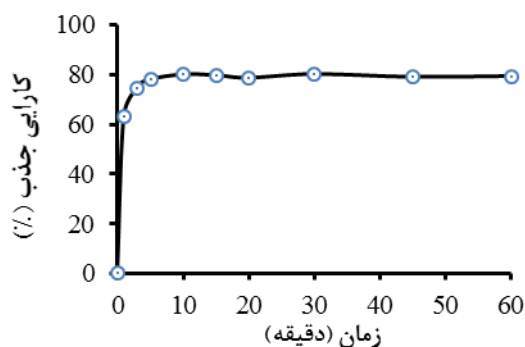
تاثیر مقدار جاذب بر روی کارایی جذب در شکل ۵ ارائه داده شده است. همانطور که مشاهده می‌گردد با افزایش مقدار جاذب از ۰/۰۱ به ۰/۰۴، کارایی جذب رنگ از ۲۸/۷ به ۷۳/۴ درصد افزایش می‌یابد و با افزایش



شکل ۴- اثر pH بر میزان جذب پروپارزیت (غلظت اولیه محلول ۵۰ میلی گرم بر لیتر، سرعت هم زدن ۱۸۰ دور در دقیقه و مقدار جاذب ۰/۰۴ گرم)



شکل ۵- تغییرات میزان جذب پروپارزیت با افزایش مقدار جاذب پلیمری (غلظت اولیه محلول پروپارزیت ۵۰ میلی گرم بر لیتر، سرعت هم‌زدن ۱۸۰ دور در دقیقه و pH برابر ۷)

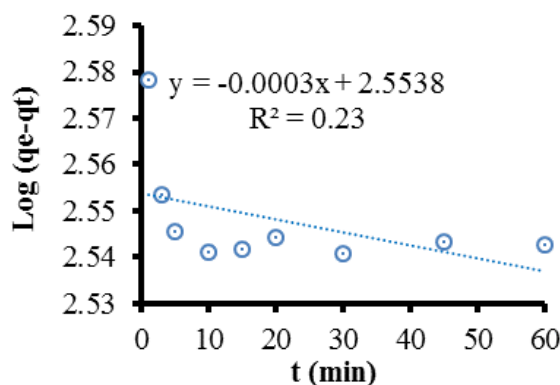


شکل ۶- اثر زمان بر میزان جذب آفت کش پروپارژیت (غلظت اولیه پروپارژیت ۵۰ میلی گرم بر لیتر، سرعت هم زدن ۱۸۰ دور در دقیقه، مقدار جاذب ۰/۰۴ گرم و pH در محدوده ۷)

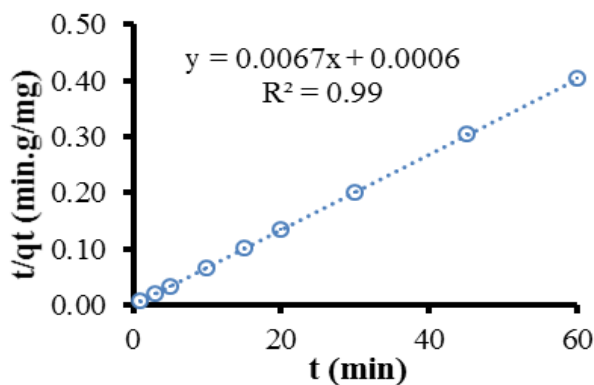
### بررسی مدل ها و پارامترهای سینتیکی جذب

شکل (۷) و (۸) نتایج حاصل از مطالعه پارامترهای مدل سینتیکی شبه درجه یک و شبه درجه دو به صورت نمودارهایی از  $\log(q_e - q_t)$  و  $t/q_t$  بر حسب  $t$  و در

شکل های (۹) و (۱۰) نتایج حاصل از مطالعه پارامترهای مدل سینتیکی انتشار درون ذره ای و الویچ به صورت نموداری از  $q_t$  بر حسب  $(t^{1/2})$  و  $\ln t$  برای زمان تماس از صفر تا ۱۰ دقیقه (زمان تعادل) نشان می دهد.

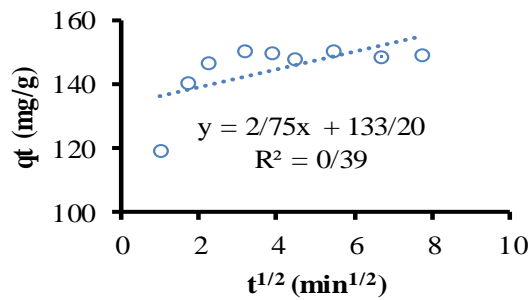


شکل ۷- مدل سینتیکی شبه درجه یک در شرایط بهینه

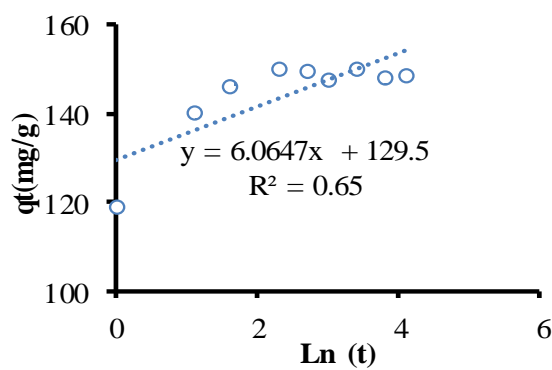


شکل ۸- مدل سینتیکی شبه درجه دو در شرایط بهینه





شکل ۹- مدل سینتیکی انتشار درون ذره‌ای در شرایط بهینه



شکل ۱۰- مدل سینتیکی الویج در شرایط بهینه

های سینتیک جذب داشته و برای توصیف فرآیند جذب مناسب می باشد.  
در جدول (۱) معادلات و پارامترهای سینتیکی به دست آمده از شکل‌های (۷)، (۸)، (۹) و (۱۰) ارائه شده است.

مقایسه ضرایب همبستگی، نشان دهنده این است که مدل سینتیکی شبه درجه دوم تطابق بیشتری با داده

جدول ۱- معادلات و پارامترهای سینتیکی جذب پروپارژیت.

ثابت سرعت مدل‌ها	$q_e$	$R^2$	مدل شبه درجه دوم
۰/۰۷۵	۱۴۹/۲۵	۰/۹۹	$t/q_t = 0.0006 + 0.0067$
$k_1$	$q_e$	$R^2$	مدل شبه درجه اول
۰/۰۰۰۳	۱۲/۸۵	۰/۲۳	$\log(q_e - q_t) = 2.5538 - 0.0003 t$
$k_f$	I	$R^2$	مدل انتشار درون ذره‌ای
۲/۷۵	۱۳۳/۲	۰/۳۹	$q_t = 2.75 \text{ SQRT}(t) + 133.20$
B	a	$R^2$	مدل الویج
۰/۱۶	۹/۹e <sup>۹</sup>	۰/۶۵	$q_t = 6.0647 \ln(t) + 129.5$

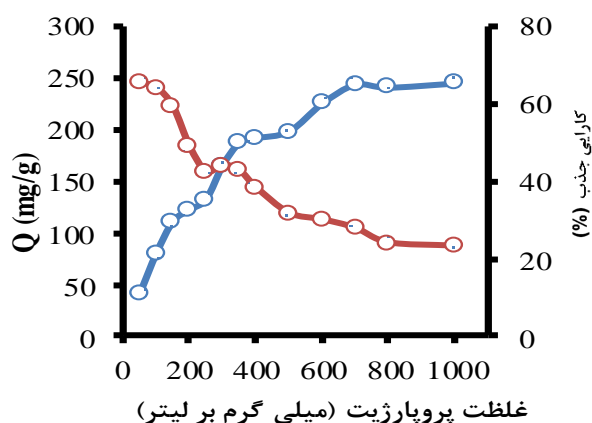
### اثر تغییر غلظت اولیه محلول پروپارزیت

رابطه بین غلظت، کارایی جذب و ظرفیت جذب جاذب در مدت زمان تعادل در شکل (۱۱) ارائه داده شده است. با افزایش غلظت اولیه ماده جذب شونده، کارایی جذب کاهش یافته است و ظرفیت جذب افزایش می‌یابد (با افزایش غلظت از ۵۰ تا ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، کارایی جذب از ۶۵/۴۵ به ۲۳/۳۰ درصد کاهش و ظرفیت جذب از ۴۰ به ۲۴۵ میلی‌گرم بر گرم افزایش یافت).

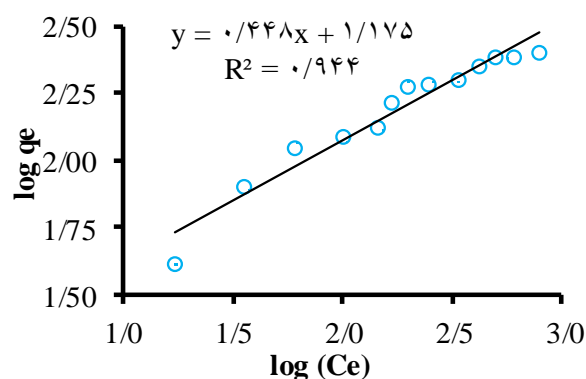
### بررسی ایزوترم‌های جذب

شکل (۱۲)، (۱۳) و (۱۴) به ترتیب نشان دهنده ایزوترم فروندلیچ، لانگمیر و تمکین می‌باشد. ضریب

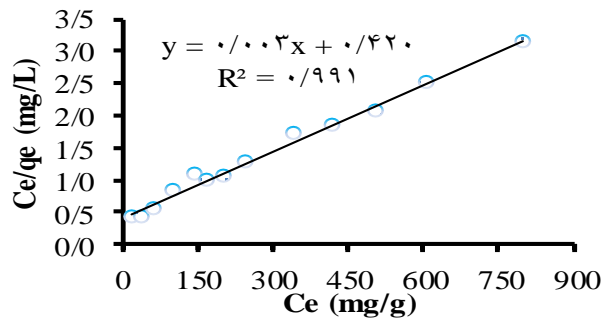
همبستگی بالای ۰/۹۴ نشان دهنده توافق خوب داده‌ها با هر سه معادله مذکور است؛ ولی به علت ضریب همبستگی بالاتر مدل لانگمیر این مدل به عنوان مدل ایزوترمی به منظور تفسیر داده‌ها انتخاب گردید. مدل لانگمیر بیانگر آنست که جذب شونده‌ها به صورت تک لایه روی سطح جاذب جذب گردیده‌اند. نتایج حاصل از مطالعه پارامترهای مدل سینتیکی و ثابت‌های ایزوترمی جذب آفت‌کش پروپارزیت توسط جاذب اصلاح شده در جدول (۲) نشان داده شده است.



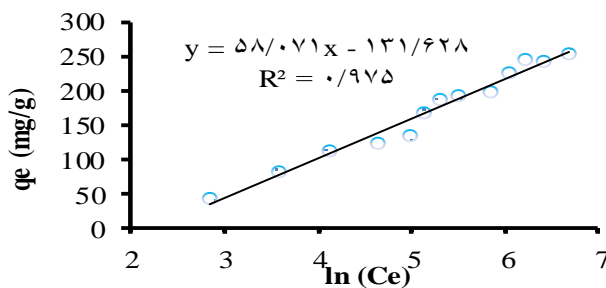
شکل ۱۱- رابطه بین غلظت، کارایی جذب و ظرفیت جذب توسط جاذب



شکل ۱۲- منحنی ایزوترم فروندلیچ در شرایط بهینه



شکل ۱۳- منحنی ایزوترم لانگمیر در شرایط بهینه



شکل ۱۴- منحنی ایزوترم تمکین در شرایط بهینه

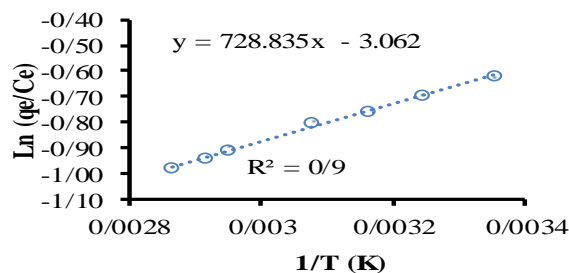
جدول ۲- پارامترها و ضریب رگرسیون مدل‌های ایزوترم

$K_L$ ( $L\ mg^{-1}$ ), $K_F$ ( $L\ mg^{-1}$ ) and $K_t$	$q_m$ ( $mg\ g^{-1}$ ), $1/n$ and $B_1$	$R^2$	Equation	Model
۰/۰۰۸	۲۹۴/۱۱	۰/۹۹۱	$\frac{C_e}{q_e} = 0.003C_e + 0.420$	Langmuir
۱۴/۹۶	۰/۴۴۸۳	۰/۹۴۴	$\log q_e = 0.448 \log C_e + 1.175$	Freundlich
۹/۶۵	۵۸/۰۷	۰/۹۷۵	$q_e = 58.071 \ln C_e - 131.628$	Tampkin

### بررسی اثر دما

مقابل  $1/T$  که به منظور محاسبه  $\Delta H$  و  $\Delta S$  کاربرد دارد در شکل (۱۵) نمایش داده شده است.

نتایج حاصل از تاثیر دما بر کارایی جذب پروپارژیت توسط جاذب اصلاح شده بررسی و نتایج حاصله در جدول (۳) گزارش شده است. تغییرات  $\ln(q_e/C_e)$  در

شکل ۱۵- تغییرات ثابت تعادل ( $K_C$ ) به عنوان تابعی از دما

جدول ۳- بررسی اثر دما بر فرایند جذب پروپارژیت.				
دما (°K)	ثابت تعادل ( $K_C$ )	$\Delta G$ (kJ/mol)	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (J/(mol-K))
۲۹۸/۱۵	-۰/۶۲۱	-۳/۱۵۶	-۶/۰۵۹	-۹/۷۳۷
۳۰۸/۱۵	-۰/۶۹۷	-۳/۰۵۹		
۳۱۶/۱۵	-۰/۷۶۲	-۲/۹۸۱		
۳۲۵/۱۵	-۰/۸۰۴	-۲/۸۹۳		
۳۳۹/۱۵	-۰/۹۱۲	-۲/۷۵۷		
۳۴۳/۱۵	-۰/۹۴۱			
۳۴۹/۱۵	-۰/۹۷۹			

جذبی سطح جاذب افزایش یافته که این امر باعث کاهش سایت های در دسترس می شود. در نتیجه درصد کارایی جذب آفت کش کاهش می یابد که با نتایج گزارش شده مطابقت دارد [۳۰].

کارایی ایزوترمها در توصیف رفتار جزء جذب شونده و جاذب می باشد. در مدل لانگمیر، یک لایه از مولکول های ماده حل شده، جذب جاذب شده و در تمامی سطوح جاذب، مقدار انرژی یکسان و پیوندهای جذب برگشت پذیر فرض می شوند و در مدل فروندلیچ، مناطق موجود روی سطح جاذب، یکنواخت نبوده و قدرت جذب متفاوتی دارند [۳۱]. نتایج حاصل از مطالعات نشان داد که ضریب همبستگی معادله ایزوترمی لانگمیر در حد بالایی (۹۹ درصد) قرار دارد. بنابر این می توان گفت که حذف آفت کش پروپارژیت به صورت تک لایه و از معادله ایزوترمی لانگمیر پیروی می کند.

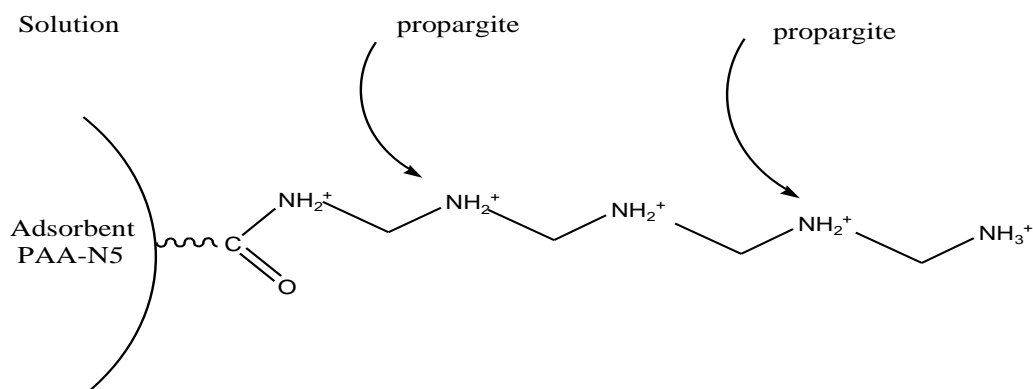
مدل سینتیکی برای شفاف سازی مکانیسم جذب و ارزیابی عملکرد جاذب پیشنهاد می شود که بستگی به ویژه گی های فیزیکی و شیمیایی جاذب و فرآیند انتقال جرم دارد. همان گونه که در جدول (۲) مشاهده می شود، سینتیک درجه دوم دارای بالاترین ضریب همبستگی است که با نتیجه اکثر محققان دیگر مطابقت داشت [۳۲-۳۳].

## بحث

با توجه به اینکه آفت کش پروپارژیت دارای گروه سولفیت ( $SO_3^-$ ) می باشد و جاذب دارای گروه  $NH_4^+$  است، اثر pH را می توان به کمک بار نقطه صفر<sup>۱</sup> جاذب توضیح داد. pH در بار نقطه صفر ( $pH_{ZPC}$ ) جاذب ۸/۶ می باشد. در pH معادل با  $pH_{ZPC}$  بار الکتریکی موجود در سطح جاذب صفر است. در محیط اسیدی ( $pH < 8.6$ ) به دلیل بار الکتریکی مثبت سطح جاذب، جذب آلاینده به خوبی صورت می گیرد. در pH بالاتر از بار نقطه صفر سطح جاذب دارای بار منفی است بنابراین میزان جذب با افزایش pH یعنی بالاتر از ۸/۶ به دلیل کاهش جاذبه الکترواستاتیک بین گروه سولفیت و گروه  $NH_4^+$  کاهش می یابد و در pH برابر ۱۱ به حداقل میزان می رسد [۲۹]. ساختار جاذب پلیمری در شکل (۱۶) نمایش داده شده است.

با افزایش غلظت پروپارژیت،  $q_e$  افزایش می یابد در حالی که درصد کارایی جذب کاهش می یابد. در غلظت های اولیه کم محلول پروپارژیت، سطح و دسترسی به سایت های جذبی سطح جاذب زیاد است و در نتیجه مولکول های پروپارژیت به راحتی جذب می شوند. با افزایش غلظت آفت کش، رقابت بر سر تصاحب سایت های

<sup>۱</sup>- Zero-point charge



شکل ۱۶- ساختار جاذب PAA-N5

بیش از زمان تعادل، اثرات منفی در فرایند جذب قابل مشاهده است. همچنین یافته‌های پژوهش نشان داد که بهترین شرایط به منظور حذف آفت کش پروپارژیت در مقادیر pH برابر ۷، زمان ۱۰ دقیقه، مقدار جاذب ۰/۰۴ گرم و غلظت محلول ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد. نتایج به ترتیب با مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم، انتشار درون ذره‌ای و الوویج تطابق داده شد. نتایج نشان داد که داده‌ها به خوبی از مدل سینتیکی شبه درجه دوم پیروی می‌کند و دارای ضریب همبستگی بالای ۰/۹۹ می‌باشد. در این پژوهش مدل‌های ایزوترمی نیز مورد بررسی قرار گرفت. ضریب همبستگی ( $R^2=0/99$ ) نشان می‌دهد ایزوترم لانگمیر مناسب‌ترین مدل است از طرفی مطابقت نزدیک مقادیر جذب تجربی (۲۹۴/۱۱) بامقادیر عملی (۲۴۵/۲۳) نیز دلیل مطابقت ایزوترم جذب با مدل لانگمیر است. همچنین مقدار ( $-6/059 \text{ KJ} / \text{mol}$ )  $\Delta H$  نشان می‌دهد، فرایند جذب یک فرایند گرماده می‌باشد. مقدار منفی ( $-9/73 \text{ J/Kmol}$ )  $\Delta S$  بیانگر آنست که جاذب، آلاینده را طی یک فرایند پایدار و کاملاً تصادفی حذف می‌نماید (۳۱). مقادیر منفی  $\Delta G$  در دماهای مختلف نشان می‌دهد که ماهیت جذب پروپارژیت خودبخودی می‌باشد.

افزایش و کاهش دما می‌تواند بر روی تعادل و سرعت فرایند جذب تاثیرگذار باشد. پارامترهای مرتبط با دما به خوبی اثر این فرایند را تفسیر می‌نمایند. مقادیر  $\Delta H$  ( $-6/059 \text{ KJ} / \text{mol}$ ) که فرایند جذب یک فرایند گرماده می‌باشد. مقدار منفی ( $-9/73 \text{ J/Kmol}$ )  $\Delta S$  نشان می‌دهد که جاذب، آلاینده را طی یک فرایند پایدار و کاملاً تصادفی حذف می‌نماید (۳۴). مقادیر منفی  $\Delta G$  در دماهای مختلف نشان می‌دهد که ماهیت جذب پروپارژیت خودبخودی می‌باشد. علاوه بر این تغییرات انرژی آزاد بین ۰ تا ۲۰- کیلوژول بر مول نشان می‌دهد که فرایند جذب پروپارژیت یک فرایند فیزیکی است. بازه بین ۸۰- تا ۴۰۰- کیلوژول بر مول شاخصی از فرایند جذب شیمیایی است (۳۵).

در ادامه مقدار واجذب پروپارژیت بعد از زمان‌های ۶۰ و ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه به ترتیب ۰/۸۸، ۰/۹۵ و ۰/۹۶ بدست آمد. این عمل ۳ مرتبه در زمان واجذب ۹۰ تکرار شد که به ترتیب ۰/۹۳، ۰/۸۸ و ۰/۷۶ به دست آمد و می‌توان نتیجه گرفت جاذب ظرفیت واجذب خوبی را برای تکرار جذب دارا می‌باشد.

### نتیجه گیری

پلیمر سنتزی پلی‌آکریل‌آمید اصلاح شده با گروه  $\text{NH}_2$ ، برای حذف آفت کش پروپارژیت از محلول‌های آبی بکار رفت. نتایج نشان داد که این جاذب دارای پتانسیل جذبی بالایی در حذف آفت کش پروپارژیت می‌باشد. افزایش pH تا محدوده خنثی و مقدار جاذب اثر مثبت در جذب آفت کش داشت. این در حالی است که افزایش زمان

**References:**

- 1- C.A. Orge, M.F.R. Pereira, J.L. Faria, "Photocatalytic assisted ozone degradation of metolachlor aqueous solution", *Chemical Engineering Journal*, 318, 247-53, 2017.
- 2- N.Singh, "Adsorption of herbicides on coal fly ash from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*", 168(1), 233-37. 2009.
- 3- G. Kyzas, M. Kostoglou, "An Open Access Materials Science Journal from MDPI", 7, 333, 2014.
- ۴- م. خاندانی، ع. پورمیرزا، "سم شناسی"، چاپ پنجم، انتشارات دانشگاه بوعلی سینا، سال ۱۳۹۶.
- 5- P. Parkpian, P. Anurakpongsatorn, P. Pakkong, W. H. Patrick, "Adsorption, desorption and degradation of  $\alpha$ -endosulfan in tropical soils of thailand", *J. Environ. SCI. Health. B33(3)*, 211-23. 1998.
- 6- K.S. Ryoo, S.Y. Jung, H. Sim, J. Choi, "Comparative study on adsorptive characteristics of diazinon in water by various adsorbents", *Bull Korean Chem Soc*, 34(3), 2753-59, 2013.
- 7- S.V. Jadhav, E. Bringas, G.D. Yadav, V. K. Rathod, I. Ortiz, K.V. "Marathe, Arsenic and fluoride contaminated groundwaters: a review of current technologies for contaminants removal", *Journal of Environmental Management*, 162, 306-325. 2015.
8. D. Farmanzadeh, H. Rezajad, "Study of Adsorption of Diazinon, Hinosan, Chlorpyrifos and Parathion Pesticides on the Surface of B36N36 Nanocage and Its Fe Doped Derivatives as New Adsorbents", *Acta Phys-Chim Sin.*, 32, 2016.
- 9- M. Moazeni, A. Ebrahimi, N. Rafiei, HR. Pourzamani, "Removal of arsenic (iii) and chromium (vi) from aqueous solutions using nanoscale zerovalent iron (NZVI) particles and determining adsorption isotherms", *J Health Syst Res*, 13(1), 126-33, 2017.
- 10- K. Vinod, A. Imran, Removal of Endosulfan and Methoxychlor from Water on Carbon Slurry. *Environ. Sci. Technol.* 42 (3), pp 766–770, 2008.
- ۱۱- ک. رضایی، ه. پورباقری، آ. خویی جوانشیر، و جعفرزاده، "به کارگیری روش‌های تصفیه فیزیکی و زیستی برای حذف سموم کشاورزی دیازینون و مالاتیون در آب، شیلات، مجله منابع طبیعی ایران، " دوره ۷۰، شماره ۳. سال ۱۳۹۶.
- 12- H, Arsène, H. A, Yonli., K, Jean, " $\alpha$ -Endosulfan Removal from Water by Adsorption over Natural Clays from Burkina Faso: An Isothermal Study", *Journal of Materials Science and Chemical Engineer. Vol 2, No. 11.* 2014.
- 13- D. K. Deepika, D. Anil, "Efficacy of various biosorbents for removal of endosulfan from water environment", *Volume 6, Issue 3.* 2014.
- 14- A. Saha, V. Gajbhiye, T. K. Suman, G. Rajesh, K. Rakesh Simultaneous Removal of Pesticides from Water by Rice Husk Ash: Batch and Column Studies. *Volume 86. Number 11. pp.* 2176-2185, 2014.
- 15- C. Shen, Y. Wen, X. Kang, W. Liu, "Chemical Engineering Journal", 166:474, 2011.
- 16- CA. Finch, "Specialty polymers", New York, Wiley, 1982.
- 17- A. A. Fauze, P. Zhongli, J. O. William, H. C. M. Luiz. "Removal of Paraquat Pesticide from Aqueous Solutions Using a Novel Adsorbent

Material Based on Polyacrylamide and Methylcellulose Hydrogel", Published online 2 July 2009 in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com).

۱۸- م. ایران پور، ع. فدوی، م.ع. زارع، م. عمادی، "حذف رنگ از محلول‌های آبی توسط پنتا آزا تترا اتیلن ساپورت شده بر روی پلی اکریل آمید به عنوان یک جاذب جدید: بررسی سینتیک و ایزوترم جذبی"، مجله مواد نوین، جلد ۸، شماره ۱. سال ۱۳۹۶.

19- M. A. Zare, S. W. Husain, M. S. Tehrani, P. A. Azar, "Pentaazatetraethylene supported polyacrylamide (PAA-N5) as a novel adsorbent for the efficient removal of industrial dyes from aqueous solutions: adsorption isotherms and kinetics", *Monatsh Chem* 148, 191–197, 2017.

20- M. Friedman, and L.J. Savage, "Planning Experiments Seeking Maxima, in *Techniques of Statistical Analysis*", eds. C. Eisenhart, M. W. Hastay, and W. A. Wallis, New York, McGraw-Hill, pp. 365-372, 1947.

21- S. Lagergren, "Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kungliga Svenska vetenskademiens*", *Handlingar*, 24, 1–39. 1898.

22- G. McKay, Y.S. Ho, "Pseudo-second order model for sorption processes", *Biochem*, 34, 451–465, 1999.

23- W.J. Weber, J.C. Morris, "Kinetics of adsorption on carbon from solution", *J. Santi. Eng. Div. ASCE*, 89 (SA2), 31–59, 1963.

24- I. Langmuir, "The constitution and fundamental properties of solids and liquids", *J. Am. Chem. Soc*, 38, 2221–229, 1916.

25- H. M. F. Freundlich, "Over the adsorption in solution", *The Journal of*

*Physical Chemistry*, vol. 57, pp. 384–47, 1906.

26- M.J. Temkin, V. Pyzhev, "Recent modification to Langmuir isotherms", *Acta Phys-ichim, USSR* 12, 217–222 و 1940.

27- FH, Li, Y, Bao. J, Chai. QX, Zhang. DX, Han. L, Niu. *Langmuir* 26:12314. 2010.

28- SD, Deng. XH, Li. H, Fu *Corros. Sci.* 53:760, 2011.

29- M, Emadi. M.A, Zare. Separating Fuchsin from the Contaminated Water with the Application of Rice Crust as a Low- Cost Bioactive Absorber. *J of Water Res Eng* 2010; 4.

30- N. Azouaou, Z. Sadaoui, A. Djaafri, H. Mokaddem, "Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: Equilibrium, kinetics and thermodynamics", *J. of Hazard. Mater.*, 184, 126-134, 2010.

31- O, GA. S K. "Removal of Reactive Red 198 from aqueous solution by *Potamogeton crispus*", *Chemical Engineering Journal*, 174(2–3), 579-8, 2011.

32- Y. Bulut, Z. Baysal, "Removal of Pb (II) from wastewater using wheat bran. *Journal of environmental management*", 78(2), 107-113, 2006.

33- MA. Zazouli, Z. Yousefi, aY. Cherati, H. Tabarinia, F. Tabarinia, BA. Adergani, "Evaluation of LCysteine Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes on Mercury Removal from Aqueous Solutions" *J Mazand Univ Med Sci*; 24(109):10-21, 2014.

34- H. Zheng, L. Han, H. Ma, Y. Zheng, H. Zhang, D. Liu & S. Liang Adsorption characteristics of ammonium ion by

zeolite 13X. *Journal of Hazardous Materials* 158(2), 577–584, 2008.

35- R. Boopathy, S. A. Karthikeyan, B. Mandal & G. Sekaran. Adsorption of

ammonium ion by coconut shell-activated carbon from aqueous solution: kinetic, isotherm, and thermodynamic studies. *Environ. Environmental Science and Pollution Research* 20(1), 533–542, 2013.