



Pre-concentration of cadmium soluble in water by carbon spheres synthesized using the oilothermal method

Firouzeh Norouzi Goldareh¹, Ghasem Rahimi^{2*}, Reza Khavari Farid³

1. Department of Soil Sciences and Engineering, Faculty of Agriculture, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran. Email:

f.noroozi.g69@gmail.com

2. Corresponding Author, Department of Soil Sciences and Engineering, Faculty of Agriculture, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran. Email: g.rahimi@basu.ac.ir

3. Department of Soil Sciences and Engineering, Faculty of Agriculture, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran. Email: khavarifarid@gmail.com

Article Info

Article type: Research Article

Article history:

Received: Apr. 4, 2024

Revised: Aug. 11, 2024

Accepted: Sep. 1, 2024

Published online: Dec. 2024

Keywords:

Adsorbent CSs,
Isotherm,
Kinetics,
Solid Phase Extraction.

ABSTRACT

The use of carbon adsorbents in solid phase extraction (SPE) of cadmium in very low concentrations has become very common due to its high efficiency and low price. In this research, carbon spheres (CSs) produced from sucrose were synthesized using the hot oil method and were used as carbon adsorbents in solid phase extraction of cadmium from aqueous solutions. Adsorption isotherm experiments in the concentration range of 5 to 10000 ppb cadmium, kinetics of adsorption in 10 to 140 seconds, pH-dependent adsorption in the range of pH 1 to 10 and the effect of ionic strength and competing cations on the efficiency of cadmium adsorption in concentrations after The field was carried out from 0 to 50 ppm. The efficiency of cadmium washing using HNO₃ was done in the concentration and volume range of 0.1 to 0.5 (eqL⁻¹) and 40 to 160 (μl), respectively. CSs had a specific surface area of 375/500 m²g⁻¹ with a completely spherical and smooth shape. The data of isotherm and kinetics of Cd adsorption showed the best fit with Langmuir model and Elovich model, respectively. The maximum cadmium absorption capacity (qm) for CSs was equal to 7.367 mg g⁻¹. Cd absorption efficiency reached the maximum absorption value at pH 10. CSs showed the highest resistance of cadmium absorption efficiency against potassium cation. A normal concentration of 0.5 HNO₃ in a volume of 160 microliters was considered for washing Cd from CSs. Therefore, CSs can be a suitable carbon adsorbent for SPE Cadmium from water samples.

Cite this article: Norouzi Goldareh, F., Rahimi, Gh., & Khavari Farid, R. (2024) Pre-concentration of cadmium soluble in water by carbon spheres synthesized using the oilothermal method, *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 55 (10), 1743-1760. <https://doi.org/10.22059/ijswr.2024.374697.669687>

© The Author(s).

Publisher: The University of Tehran Press.

DOI: <https://doi.org/10.22059/ijswr.2024.374697.669687>



EXTENDED ABSTRACT

Background and objectives

Cadmium (Cd) is a carcinogenic metal that, even at very low levels, leads to cancer and cardiovascular diseases. The standard limit of Cd concentration in drinking water, as well as its concentration for short-term and long-term use of irrigation water based on the recommendations of the World Health Organization (WHO), is in the range of 0.003, 0.05, and 0.01 mg/L, respectively. Therefore, to measure very low concentrations of cadmium in the samples, a pre-concentration step must be performed on the samples due to the low sensitivity of the devices. Solid phase extraction (SPE) is one of the most useful and common pre-concentration techniques. The use of carbon adsorbents in the solid phase extraction of cadmium is common due to their high efficiency and low price. In this research, carbon spheres (CSs) produced from sucrose were synthesized using the hot oil method and were used as an efficient carbon adsorbent in the solid-phase extraction of cadmium from aqueous solutions.

Materials and methods

Carbon spheres produced by the oilothermal method were evaluated in a cadmium-based model. The adsorption isotherm was performed in the initial concentration range of 5-10000 ppb cadmium (adjusted to pH 7) and time 120 seconds. Adsorption kinetics was performed with 2ppb cadmium solution in the time range of 10-140 seconds. pH-dependent adsorption was performed with 2 ppb cadmium solution in the pH range of 1 to 10. In order to investigate the effect of ionic strength (I) and competing cations (Na, K, Ca, Mg, Cu, Zn, Pb, and Hg) on cadmium adsorption efficiency, adsorption analysis was performed with 2 ppb cadmium solution (adjusted to pH 7) along with competing cations with background concentrations from 0 to 50 ppm. Cadmium washing efficiency was tested using HNO₃ in the concentration and volume range of 0.1 to 0.5 (eq L⁻¹) and 40 to 160 (μL) with a contact time of 120 seconds.

Results

The CSs had a smooth, uniform surface and a completely spherical shape, with a specific surface area of 375.500 m² g⁻¹. The absorption efficiency of Cd by the CSs adsorbent reached 55.85% at pH 6 and the maximum absorption value (71.25%) at pH 10. The maximum absorption capacity estimated from the experimental data for the treatment of CSs was found to be 5.040 mg g⁻¹. Additionally, as the contact time increased, the absorption of cadmium by the CSs adsorbent also increased, demonstrating fast absorption in less than 60 s due to the presence of sufficient absorption sites. Between 60 and 140 seconds, the absorption slope decreased due to the filling of the absorption sites. The Cd adsorption isotherm showed the best fit with the Langmuir model ($R^2 = 0.981$) and the Dubinin-Radoshkevich model. The kinetic data showed the highest fit with the Elovich model ($R^2 = 0.995$ %), followed by the pseudo-first and second order models with R^2 values of 0.977 and 0.990%, respectively. The adsorption efficiency by the CSs adsorbent decreased from 86.80% to 65.15% with increasing Na concentration from 2 to 50 ppm. The largest decrease in cadmium absorption efficiency by the CSs adsorbent was observed with increasing concentrations of heavy metals such as lead, copper, zinc, and mercury. The highest eluent efficiency (99%) was achieved with a volume of 160 μl and a 0.5 eq L⁻¹ HNO₃.

Conclusion

In summary, this study has presented a carbon-based adsorbent based on CSs made from sucrose using the oilothermal method. The CSs have a smooth, uniform surface and a completely spherical shape. They had a specific surface area of 375.500 m² g⁻¹. The CSs showed the best performance in the Cd-based model uptake/recovery analysis. They exhibited the highest pH-dependent adsorption efficiency, the highest adsorption capacity, and the highest resistance to cadmium adsorption efficiency against ionic strength and competing cations, especially potassium. Therefore, CSs have the potential to be a carbon-based adsorbent for tracing Cd in water samples using SPE.

Author Contributions

All authors contributed equally to the conceptualization of the article and writing of the original and subsequent drafts.

Data Availability Statement

Data available on request from the authors.

Acknowledgements

The authors would like to thank all participants of the present study.

Ethical considerations

The authors avoided data fabrication, falsification, plagiarism, and misconduct.

Conflict of interest

The author declares no conflict of interest.

پیش تغلیظی کادمیوم محلول در آب توسط کره‌های کربنی سنتز شده به روش گرماروغن

فیروزه نوروزی گلدره^۱، قاسم رحیمی^۲، رضا خاوری فرید^۳^۱ گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ایران. رایانامه: f.noroozi.g69@gmail.com^۲ نویسنده مسئول، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ایران. رایانامه: g.rahimi@basu.ac.ir^۳ گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ایران. رایانامه: khavarifarid@gmail.com

اطلاعات مقاله	چکیده
نوع مقاله: مقاله پژوهشی	استفاده از جاذبه‌های کربنی در استخراج فاز جامد (SPE) کادمیوم در غلظت‌های بسیار پایین به دلیل کارایی بالا و قیمت پایین، بسیار رایج شده است. در این پژوهش، کره‌های کربن (CSs) تولید شده از ساکارز با استفاده از روش گرماروغن سنتز شدند و به عنوان جاذب کربنی در استخراج فاز جامد کادمیوم از محلول‌های آبی استفاده شدند. آزمایش‌های ایزوترم جذب در محدوده غلظت ۵ تا ۱۰۰۰۰ ppb کادمیوم، سینتیک جذب در زمان ۱۰ تا ۱۴۰ ثانیه، جذب وابسته به pH در محدوده pH ۱ تا ۱۰ و اثر قدرت یونی و کاتیون‌های رقیب بر راندمان جذب کادمیوم در غلظت‌های پس زمینه از ۰ تا ۵۰ ppm انجام شد. کارایی شستشوی کادمیوم با استفاده از HNO ₃ به ترتیب در محدوده غلظت و حجم ۰/۱ تا ۰/۵ (eq L ⁻¹) و ۴۰ تا ۱۶۰ (lμ) انجام شد. CSs ها دارای سطح ویژه 500/375 m ² g ⁻¹ با شکل کاملاً کروی و صاف بودند. داده‌های ایزوترم و سینتیک جذب Cd بهترین برازش را به ترتیب با مدل لانگمویر و مدل الویچ نشان دادند. حداکثر ظرفیت جذب کادمیوم (qm) برای CSs برابر ۷/۳۶۷ میلی‌گرم بر گرم بود. راندمان جذب Cd در pH برابر ۱۰ به حداکثر مقدار جذب رسید. CSs بیشترین مقاومت راندمان جذب کادمیوم در برابر کاتیون پتاسیم نشان دادند. غلظت ۰/۵ نرمال HNO ₃ در حجم ۱۶۰ میکرولیتر برای شستشوی Cd از CSs در نظر گرفته شد. بنابراین، CSs میتواند یک جاذب کربنی مناسب برای SPE کادمیوم از نمونه‌های آب باشد.
واژه‌های کلیدی: استخراج فاز جامد، ایزوترم، سینتیک، جاذب CSs.	
استناد: نوروزی گلدره، فیروزه، رحیمی، قاسم، خاوری فرید؛ رضا (۱۴۰۳) پیش تغلیظی کادمیوم محلول در آب توسط کره‌های کربنی سنتز شده به روش گرماروغن، مجله تحقیقات آب و خاک ایران، ۵۵ (۱۰)، ۱۷۴۳-۱۷۶۰. https://doi.org/10.22059/ijswr.2024.374697.669687	
ناشر: مؤسسه انتشارات دانشگاه تهران.	© نویسندگان.
DOI: https://doi.org/10.22059/ijswr.2024.374697.669687	



مقدمه

آب یک نیاز اساسی برای همه موجودات زنده روی کره زمین است. آب تصفیه شده و تمیز برای داشتن یک زندگی سالم ضروری است، زیرا آب آلوده می‌تواند سلامت شهروندان را از طریق تماس مستقیم یا غیرمستقیم با مواد شیمیایی خطرناک مانند فلزات سنگین در معرض خطر قرار دهد. فلزات سنگین می‌توانند وارد زنجیره‌ی غذایی شوند و سلامت انسان را تحت تأثیر قرار دهند (Sajid et al., 2018; Liu et al., 2018; Dhokpande et al, 2024; Ghuge et al, 2023).

کادمیوم (Cd) یک فلز سمی است که از طریق خاک و آب توسط گیاهان جذب می‌شود و به زنجیره غذایی انتقال می‌یابد (Penido et al, 2024; Angon et al, 2019; et al). این فلز سرطان‌زا است و حتی در سطوح پایین نیز می‌تواند منجر به بیماری‌های قلبی و عروقی شود. مصرف کادمیوم در دوزهای پایین علائمی مانند سرفه، سردرد و تهوع ایجاد می‌کند و در دوزهای بالا در کبد، کلیه‌ها، مفاصل و استخوان‌ها تجمع می‌یابد (Mohankumar et al, 2024). برای کاهش این خطرات، سازمان بهداشت جهانی حد مجاز غلظت کادمیوم در آب آشامیدنی را 0.03 میلی‌گرم در لیتر تعیین کرده است (WHO, 2017; Hermansyah et al, 2023). همچنین آستانه ترجیحی غلظت کادمیوم در آب آبیاری برای مصارف کوتاه مدت و بلندمدت به ترتیب 0.5 و 0.1 میلی‌گرم در لیتر است (Fipps, 2015; SANI et al, 2023). گاهی اوقات اندازه‌گیری غلظت‌های بسیار پایین فلزات توسط دستگاه‌های اندازه‌گیری ممکن نیست زیرا غلظت مورد نظر ممکن است پایین‌تر از حد تشخیص دستگاه‌ها باشد. بنابراین برای اندازه‌گیری غلظت‌های بسیار پایین کادمیوم در نمونه‌ها، باید قبل از اندازه‌گیری، عمل پیش تغلیظی روی نمونه‌ها انجام شود (Li et al., 2018; Mahmoudian et al., 2023).

اخیراً روش‌های مختلفی از پیش تغلیظی مانند عصاره‌گیری فاز جامد، عصاره‌گیری مایع - مایع، عصاره‌گیری مایع - مایع میکرو و نقطه ابری و رسوب همزمان برای جداسازی و غنی‌سازی سطوح Cd و سرب (Pb) در مقالات گزارش شده است (Ghaedi et al, 2008; Panhwar et al, 2015; Jalbani and Soylak, 2015; Khan et al, 2017; TUMAY et al., 2016; Ozalp & Soylak, 2023). عصاره‌گیری فاز جامد (SPE) به دلیل مزایای متعددی از جمله سرعت، سادگی، هزینه کم، و سازگاری با محیط زیست، روشی پرکاربرد برای جداسازی و پیش‌تغلیظی یون‌های فلزی در نمونه‌های محیطی پیچیده با غلظت کم است (Ma et al., 2023). در روش استخراج فاز جامد، از انواع جاذب‌ها مانند مواد کربنی، مولکولی، پلیمری یونی، متخلخل با منافذ متوسط و مغناطیسی استفاده می‌شود (Chen et al., 2009; Li et al, 2018; Salamat and Soylak, 2024). یک جاذب خوب و ایده‌آل جاذبی است که دارای ویژگی‌های نظیر ظرفیت بالا و جذب سطحی سریع، سطح ویژه بالا و مکان‌های جذب سطحی فراوان داشته باشد (Wang et al, 2012). از بین این جاذب‌ها، کره‌های کربنی (CSs) به دلیل خصوصیات قابل توجه خود مانند سطح ویژه بالا، حجم منافذ زیاد، بی‌اثری شیمیایی و پایداری مکانیکی خوب و پتانسیل زیاد آن برای استفاده به عنوان کاتالیزور، الکتروود، حسگر، جاذب، مواد ذخیره‌سازی هیدروژن، قابل توجه قرار گرفته‌اند (Alluhaybi et al, 2023).

Kazakis et al (2018) گزارش کردند که جذب کره‌های کربنی به دلیل کارایی بیشتر، هزینه عملیاتی کمتر، ظرفیت جذب زیاد، و عملکرد آسان‌تر روشی مناسب برای حذف فلزات سنگین است. Wang et al (2009) نشان داد که کره‌های کربنی به دلیل مزایای بالقوه‌ای که نسبت به کربن‌های فعال گرانولی یا پودری دارند مانند مقاومت در برابر سایش بالا، استحکام مکانیکی بالا، عملکرد جذب خوب، خلوص بالا، محتوای خاکستر کم، سطح صاف، سیالیت خوب و افت فشار کم توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. کره‌های کربنی جاذب بالقوه‌ای برای بسیاری از فرآیندهای جذب، هم در فاز گاز (Romero-Anaya and Lillo-Rodenas, 2010) و هم در فاز محلول (Bohringer et al, 2011) هستند. به همین دلایل، اخیراً تحقیقات زیادی در زمینه تهیه این نوع مواد با استفاده از متغیرهای آزمایشی مختلف انجام شده است. اخیراً از کربوهیدرات‌ها به عنوان پیش‌سازهایی برای کاربرد آن‌ها در زمینه جذب استفاده کرده‌اند (Azeez et al, 2021; Lucas Del Coli et al, 2018; Nath et al, 2022; Zhao L et al, 2010; Lan et al, 2023).

مطالعات زیادی جهت تهیه کره‌های کربنی در طول سال‌ها انجام شده است. در این راستا مطالعاتی در زمینه آماده‌سازی کره‌های کربنی از مواد مختلف زیست توده، مانند ساقه آفتابگردان، پوسته گردو یا سنگ زیتون (Zhao S, 2011; Falco et al, 2011)، یا استفاده از کربوهیدرات‌های مختلف، مانند مونوساکاریدها (Romañ et al, 2012; Modugno, 2023)، دی ساکاریدها (Titirici et al, 2008; Nath et al, 2022) و ساکاروز (Yu et al, 2013; Yoo et al, 2023)، پلی ساکاریدها (Falco et al, 2013; Iqbal et al, 2024).

انجام شده است. اخیراً فعالیت تحقیقاتی قابل توجهی برای تهیه کربن‌های کربنی در ابعاد میکرو و نانو با خصوصیات خاص صورت گرفته است. کربن‌های کربنی حاوی گروه‌های عاملی $C=O$ و $C-OH$ هستند و این میکروسفرها عملکرد عالی برای حذف یون‌های فلزی از محلول‌های آبی ارائه می‌دهند. (Zhang et al (2022) از کربن‌های کربنی و جاذب‌های کامپوزیتی هیدروکسیدهای دو لایه (CSs-LDHs) برای حذف سرب، کادمیوم، مس (Cu)، کروم (Cr)، فل و تولوئن استفاده کرد. همچنین حذف آلاینده‌های فلزی توسط کربن‌های کربنی از محلول‌های آبی در مطالعات Sivaranjane and Kumar (2021) گزارش شده است. Song Xianghua et al (2012) نشان داد که کربن‌های کربنی یک جاذب کارآمد برای حذف رنگ‌ها از محلول‌های آبی است. (Frusteri et al (2016) یک روش ساده و مقرون به صرفه برای تهیه میکروسفرها از محلول گلوکز با استفاده از واکنش هیدروترمال گزارش کرد. Mondal et al (2018) گزارش کردند که میکروسفرهای تهیه شده از گلوکز یک جاذب امیدوارکننده برای حذف فلزات سنگین برای مثال مس از پساب‌های صنایع شیمیایی/نفتی است. (Li Junfan et al (2018) از پوست گریپ فروت به صورت کربن‌های کربنی متخلخل برای جذب موثر و تشخیص آلودگی‌های محلول در آب استفاده کردند. با این حال، مطالعات بسیار محدودی بر روی SPE‌های فلزات سنگین توسط CSها انجام شده است. همچنین با در نظر گرفتن ویژگی‌های برجسته کربن‌های کربنی، طیف وسیعی از روش‌ها برای تهیه CSها از جمله پیرولیز، رسوب بخار شیمیایی و روش هیدروترمال مورد استفاده قرار گرفته است (Yang et al, 2013; Sobczuk et al, 2023) تمامی روش‌های فوق علاوه بر مزایا و معایبی که نسبت به یکدیگر دارند، نیاز به مواد و تجهیزات خاص و نسبتاً گران قیمت دارند که آنها را برای تولید CSs در مقیاس بزرگ، کمتر مطلوب می‌کند. بنابراین، نیاز به روشی ارزان‌تر و کارآمدتر برای سنتز CSs وجود دارد.

(khavari Farid and Rahimi (2022) یک روش ترموشیمیایی به نام روغن گرمایی (OT) را برای سنتز حامل‌های بارگذاری شده با نقاط کربن (CLCs) از سلول‌های سیانوباکتری معرفی کردند. روش OT چندین مزیت را نسبت به روش‌های هیدروترمال معمولی ارائه می‌دهد. در مرحله اول، امکان انجام واکنش‌های ترموشیمیایی تحت فشار اتمسفر را فراهم می‌کند و نیاز به راکتورهای هیدروترمال پرهزینه و بالقوه خطرناک ندارد. علاوه بر این، ماهیت غیرقطبی بودن روغن، تجزیه در اثر حرارت برخی از مواد آلی غیرقابل اختلاط را بدون حل شدن یا برهمکنش با مایع اطراف ممکن می‌سازد (khavari Farid and Rahimi, 2022). ساکارز، یک پیش ماده قطبی مناسب برای سنتز CSs است در حالی که روغن سرخ کردنی غیر قطبی است (Lan et al., 2023; Sobczuk et al, 2023). هنگامی که یک مایع قطبی با یک محیط غیر قطبی مواجه می‌شود، مولکول‌های آن به طور طبیعی خود را در یک کره قرار می‌دهند تا سطح تماس را به حداقل برسانند (Bergmann et al, 2023). شکل کروی، سطح تماس آن را با سیال اطراف به حداقل می‌رساند و در نتیجه انرژی سطح را کاهش می‌دهد. کربن‌های کوچکتر به دلیل کاهش سطح تماسشان، ثبات و تقارن بیشتری از خود نشان می‌دهند. بنابراین با پاشیدن ساکارز مذاب در روغن داغ با نیروی کنترل شده می‌توان به کربن‌های پایدارتر و متقارن‌تری دست یافت. پس از تشکیل این کربن‌های ساکارز پایدار در روغن داغ، تجزیه در اثر حرارت می‌تواند به تدریج باعث کربنه شدن کربن‌ها شود و شکل خود را حفظ کرده و در نتیجه CSs تشکیل شود. بنابراین این مطالعه با اهداف بررسی امکان سنتز کربن‌های کربنی از ساکارز توسط روش گرما روغن و ارزیابی کارایی کربن‌های کربنی حاصل در پیش تغلیظی کادمیوم محلول در آب انجام شد.

روش شناسی پژوهش

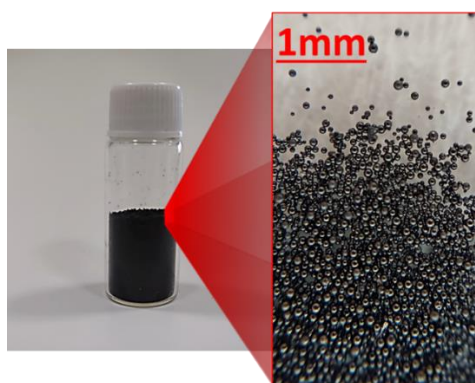
مواد و دستگاه‌ها

روغن سرخ کردنی (روغن سرخ کردنی بدون پالم اویلا) در سیستم گرما روغن استفاده شد. از ساکارز به عنوان پیش ساز برای تولید کربن‌های کربن (CSs) استفاده شد. از استون (۹۹٪ Merck Millipore, Germany) برای جداسازی روغن از CSs استفاده شد. برای تهیه محلول‌های استاندارد کادمیوم از کلرید کادمیوم ($CdCl_2$) (Merck Millipore, Germany) استفاده شد. از ۰/۱ مولار اسید کلریدریک (HCl) و هیدروکسید سدیم (NaOH) (۳۷٪ Merck Millipore, Germany)، برای تنظیم pH محلول‌های کادمیوم استفاده شد. اسید نیتریک (HNO_3) (Merck Millipore, Germany)، به عنوان یک شوینده برای تجزیه و تحلیل بازیابی کادمیوم استفاده شد. نمک‌های کلرید سدیم (Na)، پتاسیم (K)، کلسیم (Ca)، منیزیم (Mg)، مس (Cu)، روی (Zn)، سرب (Pb) و جیوه (Hg) (Merck Millipore, Germany) مورد استفاده قرار گرفتند. در این مطالعه، برای بررسی اولیه CSها از یک میکروسکوپ دیجیتالی قلمی استفاده

گردید. همچنین، جهت تحلیل دقیق تر مورفولوژی و ویژگی های سطحی CSها، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (TESCAN MIRA II ساخت جمهوری چک) استفاده شد. یک آنالیزر^۱ BET (MicrotracBEL, BET BELSORP Mini II, Japan) برای اندازه گیری سطح ویژه نمونه های CSs استفاده شد. pH محلول ها با pH متر (Metrohm, 744 pH Meter, Switzerland) اندازه گیری شد. از طیف سنج جرمی پلاسمای جفت القایی (ICP-MS 7900, Agilent) برای اندازه گیری کادمیوم استفاده شد. برای نشان دادن ویژگی های اصلی گروه های عاملی موجود بر روی سطح جاذب از طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (Thermo Fisher (FT-IR) (Scientific, Nicolet380, USA) استفاده شد. برای رسم نمودارها از نرم افزار OriginPro 2022 استفاده شد.

سنتز کربن های کربنی

برای سنتز کربن های کربنی از پیش ماده ساکارز با استفاده از روش گرما روغن که یک روش مناسب جهت ساخت کربن های کربنی است به شرح زیر انجام شد (Khavari Farid and Rahimi, 2022). ابتدا سوسپانسیون روغن-ساکارز با غلظت ۴۰ گرم در ۲۵۰ میلی لیتر ساخته شد، سپس نمونه را به روش گرما روغن بیان شده در (Khavari Farid and Rahimi, 2022) بر روی هیتر قرار داده شد و همزمان با عملیات پیرولیز همزن هیتر (hotplate magnet pit300, Iran) بر روی دور ۸ rps و محدوده دمایی ۲۳۰ درجه سانتیگراد تنظیم شد. در طی این فرآیند ساکارز مذاب در داخل روغن به کربن های خام و به مرور زمان به کربن های کربنی تبدیل می شوند. پس از پایان مرحله پیرولیز CSs حاصل از طریق عملیات سانتریفیوژ جدا شد و به منظور جداسازی روغن از کربن های کربنی حاصله، نمونه را در سه مرحله با استون (به نسبت ۱:۱) شسته شدند. سپس یک پیرولیز مکمل بر روی محصول نهایی که شامل کربن های کربنی با مورفولوژی کروی و متقارن بودند (شکل ۱) انجام شد. بر این اساس، کربن های کربنی به منظور جلوگیری از به هم چسبیدن ذرات کربن های کربنی در یک صفحه ی سرامیکی به صورت جدا از هم قرار داده شدند. سپس در داخل کوره در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد به مدت دو ساعت قرار داده شد. لازم به ذکر است که کربن های کربنی تولید شده دارای سایزهای ۱ تا ۴۰۰ میکرون بودند. پس از پایان فرآیند کربن های کربنی جهت انجام آزمایش های SPE مورد آنالیز قرار گرفتند.



شکل ۱. CSهای نهایی زیر یک میکروسکوپ قلمی دیجیتال

آزمایش های مربوط به جذب و بازیابی فلز کادمیوم

آزمایشات جذب و بازیابی بر اساس Li et al. (2018) و (Khavari Farid and Rahimi, 2022) انجام شد. آزمایش های انجام شده شامل ایزوترم جذب، سینتیک جذب، اثر pH بر جذب، اثر قدرت یونی و کاتیون های رقیب بر بازده جذب کادمیوم بود. ایزوترم جذب در محدوده غلظت اولیه ۵-۱۰۰۰۰ پی پی بی (ppb) کادمیوم (تنظیم شده بر روی pH ۷) و زمان ۱۲۰ ثانیه انجام شد. سینتیک جذب با محلول ۲ ppb کادمیوم در محدوده زمانی ۱۰-۱۴۰ ثانیه انجام شد. زمان تماس در سایر آنالیزهای جذب (اثر pH بر جذب، اثر قدرت یونی و کاتیون های رقیب بر بازده جذب کادمیوم) بر اساس نتایج ایزوترم و سینتیک جذب تعیین شد. بر این اساس یک زمان تماس ۱۲۰ ثانیه ای برای سایر آنالیزهای جذب در نظر گرفته شد. جذب وابسته به pH با محلول ۲ ppb کادمیوم در محدوده pH ۱ تا ۱۰ انجام شد. به منظور بررسی اثر قدرت یونی (I) و کاتیون های رقیب بر راندمان جذب کادمیوم، آنالیز جذب با محلول ۲ ppb کادمیوم (تنظیم شده بر روی pH ۷) همراه با کاتیون های رقیب (Na, K, Ca, Mg, Cu, Zn, Pb, Hg) با غلظت های پس زمینه از ۰ تا ۵۰ پی پی ام (ppm) انجام شد.

1. Brunauer-Emmett-Teller

2. part per billion

3. part per million

آزمایش کارایی شستشوی کادمیوم با استفاده از HNO_3 به ترتیب در محدوده غلظت و حجم ۰/۱ تا ۰/۵ نرمال (eq L^{-1}) و ۴۰ تا ۱۶۰ میکرو لیتر با زمان تماس ۱۲۰ ثانیه‌ای انجام شد. مقدار جاذب CSs و محلول‌های Cd استفاده شده در تمامی آنالیزها به ترتیب برابر با ۱ میلی گرم و ۱ میلی لیتر (تقریباً با نسبت وزنی ۱:۱۰۰۰) بود. همزدن در تمامی آنالیزها با استفاده از میکسر گردابی (VORTEX 3, IKA, Germany) با سرعت ۷ دور در ثانیه انجام شد. CSsها با استفاده از سانتریفیوژ (Hettich, Centrifuge Rotofx 32 A, Germany) در ۴۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۳ دقیقه از محلول جدا شدند.

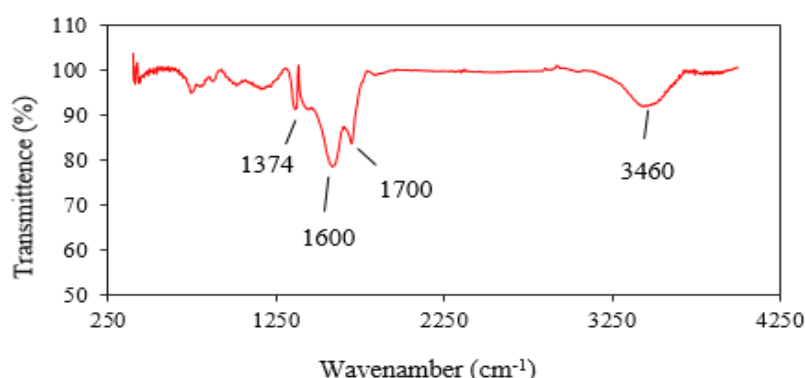
بحث و نتایج

خصوصیات جاذب CSs

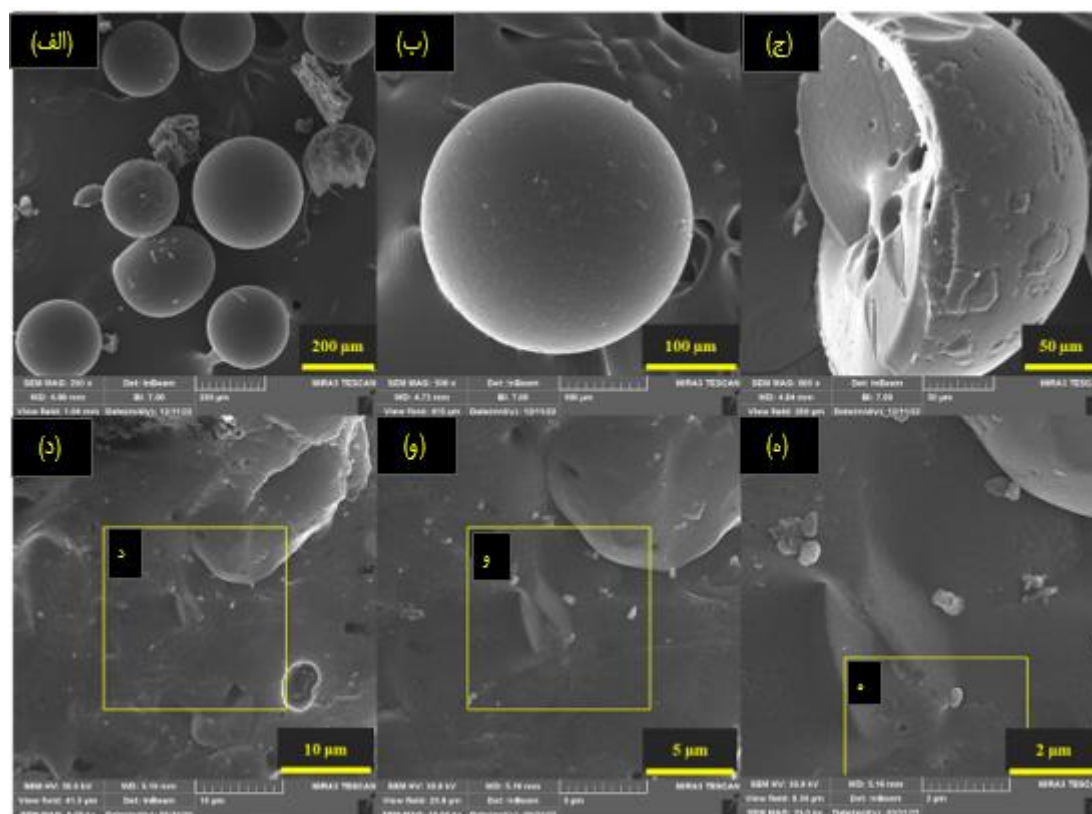
همانطور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، نوارهای مشاهده شده در محدوده 1600 تا 1700 cm^{-1} مربوط به کشش $\text{C}=\text{O}$ و $\text{C}=\text{C}$ و طیف مشاهده شده در 1374 مربوط به کشش پیوند یگانه $\text{C}-\text{O}$ است (Yousefi et al, 2014). یک نوار پهن در 3460 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی $\text{O}-\text{H}$ الکل‌ها شناسایی شد (Wang et al, 2018). بنابراین، نتایج FTIR نشان می‌دهد که بسیاری از گروه‌های $\text{O}-\text{H}$ ، $\text{C}=\text{O}$ ، $\text{C}=\text{C}$ و غیره در سطح میکروسفر وجود دارد. وجود این گروه‌های عاملی باعث افزایش تعداد نقاط فعال سطحی می‌شوند که می‌تواند به جذب بیشتر مولکول‌ها و یون‌ها منجر شود. واضح است که گروه‌های عاملی سطحی مواد کربنی نقش مهمی در حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی دارند (Li et al, 2022). برهمکنش بین گروه‌های عاملی و فلزات سنگین می‌تواند به طور مستقیم یا غیرمستقیم بر مکانیسم‌های جذب مانند برهمکنش الکترواستاتیکی، کمپلکس شدن سطح، تبادل یونی، جذب فیزیکی و رسوب تاثیر بگذارد (Yang et al, 2019). نتایج تصویر SEM کربن‌های CSs یا CSs در شکل ۲ نشان داده شده است. بدیهی است که کربن‌های کربنی (CSs) دارای سطحی صاف، یکنواخت و کاملاً کروی هستند و در بزرگنمایی بالا صیقلی به نظر می‌رسند. ساختار داخلی آنها تخلخل کمی دارد، که برای پیش تغلیظ سریع ایده‌آل نیست. تخلخل بالا، اگرچه ظرفیت جذب را به دلیل سطح ویژه بالا افزایش می‌دهد، اما سرعت جذب و دفع را به دلیل فرآیندهای جذب وابسته به انتقال کاهش می‌دهد (Ghaedi, 2021; Sparks, 2003). نتایج BET در جدول ۱ نشان داده شده است. CSsها دارای سطح ویژه $375/500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ بود. به نظر می‌رسد که تیمارهای CSs در مقایسه با جاذب‌های مبتنی بر کربن کارآمد مانند کربن فعال (800 تا بیش از 1200 متر مربع در گرم) سطح ویژه کمی دارند (۳). اما تنها سطح ویژه بالا کارایی یک جاذب را برای SPE نشان نمی‌دهد. کارایی یک جاذب به عوامل دیگری مانند سرعت جذب، پایداری و هزینه نیز بستگی دارد (Mollah, and Abbasi, 2022).

جدول ۱. نتایج تجزیه و تحلیل BET

کره‌های کربنی	سطح ویژه ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	حجم منافذ کل ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	قطر منافذ کل (nm)
CSs	۳۷۵/۵۰۰	۰/۰۰۳۶۲۱	۱/۶۴



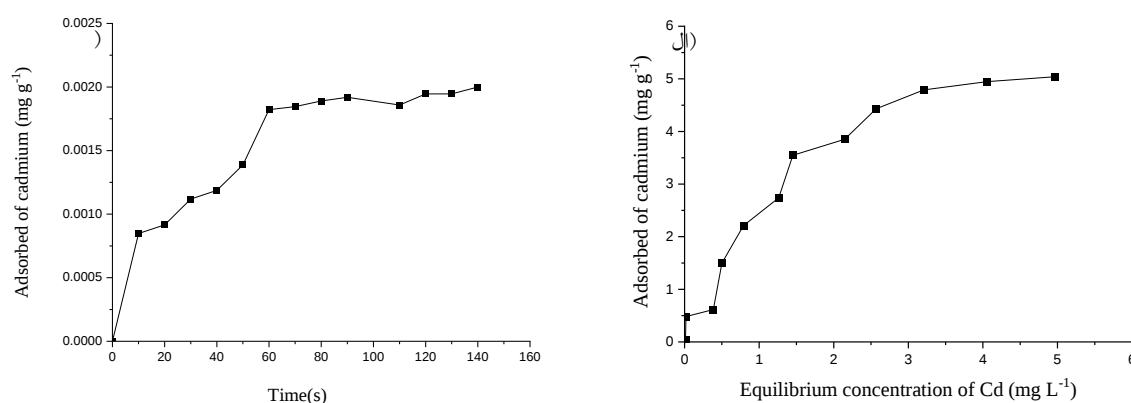
شکل ۲. آنالیز FTIR حاصل از کره‌های کربنی



شکل ۳. نتایج تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، الف و ب) کره‌های کربنی، ج) سطح مقطع کره‌های کربنی، د-ه) بزرگنمایی‌های مختلف سطح مقطع کره‌های کربنی.

ایزوترم و سینتیک جذب کادمیوم

نتایج ایزوترم و سینتیک جذب Cd روی تیمارهای CSS در شکل ۴ آورده شده است. باتوجه به شکل ایزوترم جذب CSS (شکل ۴ الف) می‌توان مشاهده کرد جذب کادمیوم توسط CSS در ابتدا به سرعت افزایش می‌یابد و سپس با افزایش غلظت کادمیوم، کندتر می‌شود. دلیل این امر، اشباع شدن مکان‌های فعال جذب در سطح CSS است. حداکثر ظرفیت جذب برآورد شده از داده‌های تجربی در تیمار CSS برابر ۵/۰۴۰ میلی گرم بر گرم برای CSS بدست آمد. از آنجایی که جاذبی که ما استفاده کردیم غیر متخلخل بودند این ظرفیت جذب بالا را می‌توان به وجود گروه‌های عاملی غنی در سطح جاذب نسبت داد. این نشان می‌دهد که تعداد گروه‌های عاملی، مهم ترین عامل در تعیین ظرفیت جذب است (Lin et al, 2010; Li et al, 2022). همچنین با افزایش زمان تماس، جذب کادمیوم توسط جاذب افزایش یافت به طوری که در زمان‌های کمتر از ۶۰ ثانیه‌ای به دلیل وجود مکان‌های جذب فراوان جذب سریع کادمیوم رخ می‌دهد و از زمان ۶۰ تا ۱۴۰ ثانیه‌ای به دلیل پر شدن مکان‌های جذب، شیب جذب کاهش می‌یابد (شکل ۴ ب).



شکل ۴. ایزوترم جذب کادمیوم (الف) و سینتیک جذب کادمیوم (ب) توسط کره‌های کربنی.

$$q_e = q_m K_L \frac{C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{رابطه ۱}$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{رابطه ۲}$$

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln A C_e \quad \text{رابطه ۳}$$

$$q_e = q_s \exp(-K_{DR} \varepsilon^2) \quad \text{رابطه ۴}$$

$$\varepsilon = RT \ln 1 + \frac{1}{C_e}$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}}$$

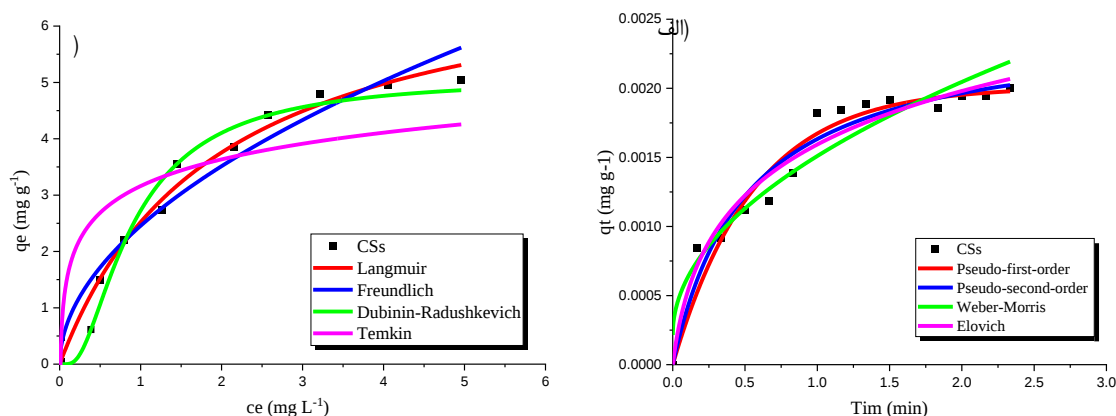
$$q_t = q_e (1 - \exp^{-k_1 t}) \quad \text{رابطه ۵}$$

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

$$q_t = K_p t^{\frac{1}{2}} + C_i \quad \text{رابطه ۷}$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t) \quad \text{رابطه ۸}$$

بر اساس مقادیر به‌دست‌آمده ضریب تعیین (R^2)، مدل‌های لانگمویر (R^2 برابر ۰/۹۸۱ درصد) و دوبینین-رادوشکویچ (R^2 برابر ۰/۹۸۰ درصد) به ترتیب بهترین برازش را برای جذب Cd بر روی CSs نشان دادند. همچنین تناسب خوبی با مدل فروندلیچ نشان دادند (درصد ۰/۹۸۰ و $R^2 > ۰/۸$) و کم‌ترین برازش را با مدل تمکین نشان دادند (درصد ۰/۸۰ و $R^2 > ۰/۸$)، (شکل ۵ الف و جدول ۲). بر اساس پارامترهای محاسبه شده لانگمویر، حداکثر ظرفیت جذب کادمیوم (q_m) برای CSs برابر ۷/۳۶۷ میلی‌گرم بر گرم بود که تقریباً نزدیک به مقادیر تجربی (۵/۴۰۰/۵۰۰ mg g^{-1}) به دست آمده است (جدول ۲). مطالعات (Yang et al (2015), Khavari Farid and Rahimi (2022) و Li et al. (2018) نشان دادند که مدل ایزوترم لانگمویر بهترین مدل ایزوترم جذب Cd توسط جاذب‌های حاصل از کربن دات با منشأ سیانوباکتری (CLCs)، C-dots@cytopore و MT-CD@SiO₂ را توصیف می‌کند (جدول ۴). حداکثر ظرفیت جذب کادمیوم برای این جاذب‌ها به ترتیب ۵/۳۰۶، ۲/۴۲۰ و ۰/۳۰۳ میلی‌گرم بر گرم در شرایط استخراج فاز جامد گزارش کردند (جدول ۴). مطالعه (et al, (2023) Mohammad Arian، ظرفیت جذب کادمیوم تحت شرایط استخراج فاز جامد توسط جاذب کربنی ساخته شده از جلبک (CSC) و جاذب کربن کوانتوم دات حاصل از سیانوباکتری بارگذاری شده روی جاذب جلبک (CQDCs) به ترتیب برابر ۲/۷۷۷ و ۵/۵۹۸ میلی‌گرم بر گرم گزارش کردند. جاذب کربن‌های کربنی (CSs) در مقایسه با جاذب‌های دیگر ظرفیت جذب نزدیکی به جاذب‌های CQDCs و CLCs ظرفیت جذب بالایی نسبت به جاذب‌های دیگر داشتند (جدول ۴). Xie et al, (2021) گزارش کردند که گروه‌های عاملی اکسیژن روی جاذب‌های مبتنی بر کربن نقش مهمی در فرآیند حذف یون‌های فلزات سنگین از آب دارند. بنابراین دلیل این ظرفیت جذب بالای CSs، طبیعت غنی از کربن با گروه‌های عاملی سطحی فراوان (به ویژه گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن) باشد. این نشان می‌دهد که CSs می‌توانند جاذب‌های کارآمدی برای Cd نیز باشند.



شکل ۵. نتایج مدل‌های غیر خطی ایزوترم جذب (الف) و سینتیک جذب (ب)

جدول ۲. پارامترهای مدل‌های ایزوترم جذب کادمیوم بر روی CSs

پارامترهای مدل‌های ایزوترم					
لانگمویر	فروندلیچ	دوبینین-رادشکوچ	تمکین		
$q_m(\text{mg g}^{-1})$	$K_F ((\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n})$	$q_s (\text{mg g}^{-1})$	$b (\text{J mol}^{-1})$	۳۶۲۳/۷۳۷	
$K_L (\text{L g}^{-1})$	$1/n$	$K_{DR} (\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2})$	$A (\text{L g}^{-1})$	۱۰۱/۷۳۰	
R^2	R^2	R^2	R^2	۰/۷۹۶	
		$E (\text{KJ mol}^{-1})$		۵/۱۳۰	

پارامترهای KF و qs در مدل‌های ایزوترم جذب فروندلیچ و دوبینین-رادشکوچ هر دو به ظرفیت جذب مرتبط هستند (شکل ۵ الف و جدول ۲). همانطور که مشاهده می‌شود مقدار qs در جاذب کربن‌های کربنی CSs ۵/۰۷۹ میلی گرم بر گرم به دست آمد که بسیار نزدیک به حداکثر ظرفیت جذب به دست آمده از داده‌های مورد آزمایش (۵/۰۴۰ میلی گرم بر گرم) بود. پارامتر E در مدل دوبینین-رادشکوچ با انرژی جذب مرتبط است. اگر مقدار انرژی جذب در محدوده ۸-۱۶ کیلوژول بر مول باشد، جذب از نوع تبادل یونی شیمیایی و اگر کمتر از ۸ کیلوژول بر مول باشد، جذب از نوع فیزیکی است (Baldermann et al, 2018). از آنجایی که مقدار E کوچکتر از ۸ کیلوژول بر مول است، بنابراین، فرآیند جذب Cd روی جاذب کربن‌های کربنی از نوع فیزیکی و به صورت تک لایه‌ای است (جدول ۲). پارامتر n در مدل ایزوترم جذب فروندلیچ، شدت جذب را نشان می‌دهد. بر اساس مدل ایزوترم فروندلیچ، اگر ۱/n بین یک و صفر باشد، فرآیند جذب مطلوب است (Ghaedi, 2021). همچنین، هر چقدر مقدار ۱/n کوچکتر از ۱ باشد، شکل منحنی جذب به منحنی نوع L تبدیل می‌شود که نشان دهنده تمایل جاذب به جذب ماده جذب شونده در غلظت‌های پایین‌تر است (Singh, 2016). تمایل جاذب به جذب در غلظت‌های پایین یک مزیت برای پیش تغلیظ است. با توجه به آنچه در بالا بیان شد، می‌توان گفت که جاذب CSs تمایل به جذب Cd در غلظت‌های پایین دارد. با توجه به شکل ۵ (ب) و جدول ۳، مدل سینتیکی الویج بهترین برازش (R^2 برابر ۰/۹۹۵ درصد) را برای جذب Cd روی جاذب کربن‌های کربنی دارد. ترتیب برازش سایر مدل‌ها به صورت شبه مرتبه دوم (R^2 برابر ۰/۹۹۰)، شبه مرتبه اول (R^2 برابر ۰/۹۷۷) و ویر-موریس (R^2 برابر ۰/۵۳۵) است. به طور کلی مشاهده می‌شود که مقدار R^2 برای تمامی مدل‌ها در تیمار CSs (به غیر از مدل ویر-موریس) بیشتر از ۰/۹ درصد بوده است. مدل الویج جذب شیمیایی ماده جذب را بر روی سطح جاذب توصیف می‌کند (Ghaedi, 2021). بنابراین علاوه بر جذب فیزیکی نیز جذب شیمیایی هم به عنوان مکانیسم حاکم بر جذب کادمیوم بر روی جاذب کربن‌های کربنی معرفی می‌شود. داده‌های سینتیک جذب کادمیوم بر روی جاذب کربن‌های کربنی نیز با مدل‌های سینتیکی جذب شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برازش خوبی را نشان داد به طوری که ظرفیت‌های جذب تعادلی (q_e) محاسبه شده در آنها (جدول ۳) نزدیک به داده‌های تجربی (0.002 mg g^{-1}) بود. (Mohammadi Arian et al (2023) مدل الویج را به عنوان بهترین مدل با داده‌های سینتیکی جذب کادمیوم توسط جاذب‌های مورد نظر گزارش کردند. سایر محققان مدل شبه مرتبه دوم را به عنوان بهترین مدل سینتیکی جذب مورد مطالعه خود معرفی کردند (جدول ۴). در مورد مدل سینتیکی جذب ویر-موریس باید گفت که به دلیل برازش ضعیف آن با داده های سینتیک جذب کادمیوم پارامترهای محاسبه شده آن مورد بحث قرار نگرفت.

جدول ۳. پارامترهای مدل‌های سینتیک جذب کادمیوم بر روی CSs

پارامترهای مدل سینتیک			
الویج	ویر-موریس	شبه مرتبه دوم	شبه مرتبه اول
$\alpha (\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1})$	$K_p (\text{g} / (\text{mg min}^{1/2}))$	$q_e (\text{mg g}^{-1})$	$q_e (\text{mg g}^{-1})$
۰/۰۰۸۲۸	۰/۰۰۱۳	۰/۰۰۲۴۷	۰/۰۰۲۰۱
$\beta (\text{g mg}^{-1})$	$C_i (\text{mg g}^{-1})$	$K_2 (\text{g} (\text{mg min}^{-1})^{-1})$	$K_1 (\text{min}^{-1})$
۱۴۰۳/۷۸۴	۰/۰۰۰۲	۷۴۹/۹۹۹	۱/۱۷۹
R^2	R^2	R^2	R^2
۰/۹۹۵	۰/۵۳۵	۰/۹۹۰	۰/۹۷۷

بررسی pH

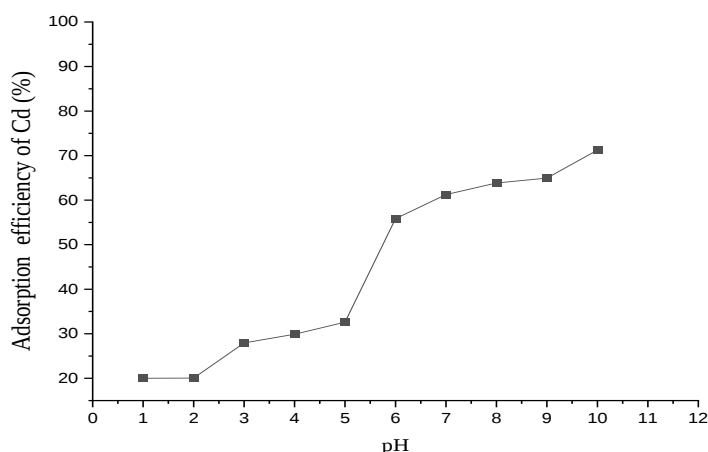
شکل ۶ نشان می‌دهد که با افزایش pH محلول از ۱ تا ۶ راندمان جذب کادمیوم توسط جاذب کربن‌های کربنی افزایش می‌یابد. اما پس از

pH برابر ۶، راندمان جذب کادمیوم کاهش می‌یابد که می‌تواند به دلیل رسوب $\text{Cd}(\text{OH})_2$ در شرایط pH قلیایی و پر شدن مکان‌های جذب گروه عامل‌های سطحی باشد (Gundogdu et al, 2023; Dhahri et al, 2022). راندمان جذب Cd برای CSs در pH برابر ۶ به ۵۵/۸۵ درصد و در pH برابر ۱۰ به حداکثر مقدار جذب (۷۱/۲۵ درصد) رسید. در مطالعات Mohammadi Arian et al (2023) راندمان جذب بهینه برای CQDCها در محدوده pH ۵ تا ۱۰ بود، در حالی که برای CSCها در محدوده pH ۷ تا ۱۰ بود (جدول ۴). Li et al (2018) در پژوهش‌های خود بیشترین کارایی جذب را تنها در محدوده pH ۴-۷ گزارش کردند و کاهش کارایی جذب در pH بالاتر از ۷ را ناشی از رسوب کادمیوم دانستند (جدول ۴). Yang et al (2015) محدوده کارایی جذب بهینه وابسته به pH کادمیوم را برای کامپوزیت (MT-CD @ SiO_2) را در محدوده ۵ تا ۹ گزارش نمودند. (Khavari Farid and Rahimi (2022) محدوده pH موثر ۴ تا ۱۰ را گزارش کردند (جدول ۴)، این نشان می‌دهد که جذب مورد استفاده توسط (Khavari Farid and Rahimi (2022) محدوده pH بهینه گسترده‌تری را برای جذب کادمیوم در مقایسه با CSs نشان می‌دهد. محدوده کارایی جذب بهینه وابسته به pH جذب CSs (۶-۱۰) در مقایسه با بررسی Li et al (2018) بر روی C-dots@cytopore، گسترده تر و تقریباً شبیه CQDCها و CSCها مورد بررسی (Mohammadi Arian et al (2023) بود. تغییر در pH بهینه برای جذب Cd احتمالاً از ویژگی‌های منحصربه‌فرد سطوح جذب، به‌ویژه نوع گروه‌های عامل‌های آنها ناشی می‌شود. در مطالعات فوق، جذب‌ها با استفاده از نقاط کربن فعال شدند، در حالی که CSs بدون هیچ گونه فعال سازی در این مطالعه استفاده شد. به طور کلی برای پردازش نمونه‌های واقعی، قبل از انجام فرآیند پیش تغلیظ یا SPE توسط این نوع جذب باید آن را روی PH برابر ۶ به بعد تنظیم کرد تا بالاترین کارایی جذب کادمیوم توسط این جذب صورت گیرد.

جدول ۴. خلاصه ای از نتایج آزمایشات جذب کادمیوم توسط جاذب‌های مختلف.

منابع مورد مطالعه	بالاترین کارایی شستشو HNO_3	pH حداکثر جذب Cd	بهترین مدل سینتیک برازش شده (R^2)	بهترین مدل ایزوترم برازش شده (R^2)	ظرفیت جذب Cd (mg g^{-1})	جاذب
Farid and Rahimi, (2022)	۱۶۰ μl ، ۰/۵ نرمال	۴-۱۰	شبه مرتبه‌ی دوم	لانگمویر	۵/۳۰۶	CLCs
Li et al. (2018)	۵۰ μl ، ۰/۱ نرمال	۴-۷	شبه مرتبه‌ی دوم	لانگمویر	۲/۴۲۰	C-dots@cytopore
Yang et al, (2015)	*	۵-۹	شبه مرتبه‌ی دوم	لانگمویر	۰/۳۰۳	MT-CD@ SiO_2
Mohammadi et al, (2023) Arian	۱۶۰ μl ، ۰/۴ - ۰/۵ نرمال	۵-۱۰	الوویچ	لانگمویر	۵/۲۴۳	CQDCs
Mohammadi et al, (2023) Arian	۱۶۰ μl ، ۰/۳ - ۰/۵ نرمال	۷-۱۰	الوویچ	لانگمویر	۲/۷۷۷	CSC
این مطالعه	۱۶۰ μl ، ۰/۵ نرمال	۶-۱۰	الوویچ	لانگمویر	۵/۰۴۰	CSs

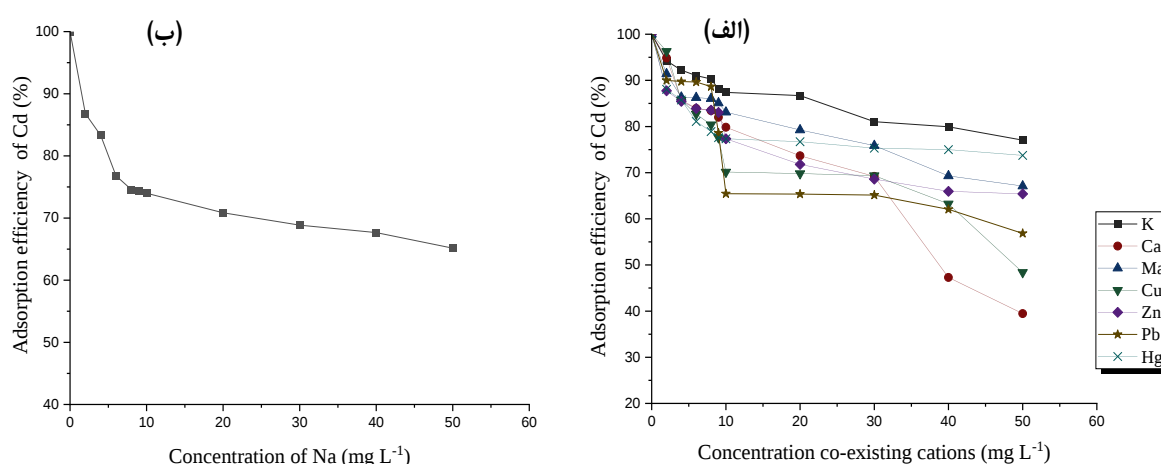
*. آزمایش مورد نظر توسط محقق انجام نشده است.



شکل ۶. جذب وابسته به pH کادمیوم توسط CSs.

اثر قدرت یونی و کاتیون های رقیب بر بازده جذب کادمیوم

قدرت یونی محلول بر جذب و دفع آنالیت Cd اثر می گذارد. غلظت Na به عنوان معیار قدرت یونی، در این مطالعه بررسی شده است. همانطور که در شکل ۷ مشاهده شد، با افزایش غلظت قدرت یونی سدیم، کارایی جذب کادمیوم برای CSs کاهش یافت (شکل ۶ سمت چپ). راندمان جذب توسط جاذب CSs با افزایش غلظت Na از ۲ میلی گرم بر لیتر تا ۵۰ میلی گرم بر لیتر به ترتیب از ۸۶/۸۰ به ۶۵/۱۵ درصد کاهش یافت (شکل ۷ الف). نتایج اثر کاتیون های رقیب بر بازده جذب Cd روی تیمارهای CSs در شکل ۷ (ب) نشان داده شده است. با افزایش غلظت کاتیون های رقیب کادمیوم توسط جاذب CSs کاهش یافت (شکل ۷). فلز K کمترین تاثیر را بر راندمان جذب کادمیوم را داشت. مطالعه محمدی آرین و همکاران نشان داد که پتاسیم و منیزیم کمترین اثر را بر راندمان جذب کادمیوم توسط جاذب های خود داشتند، که با یافته های این مطالعه مطابقت دارد (Mohammadi Arian et al, 2023). کاهش راندمان جذب کادمیوم در تیمار CSC برای بیشتر عناصر از غلظت ۴ میلی گرم بر لیتر (به غیر فلز k که از ۸ میلی گرم بر لیتر) به بعد بیشتر بود.



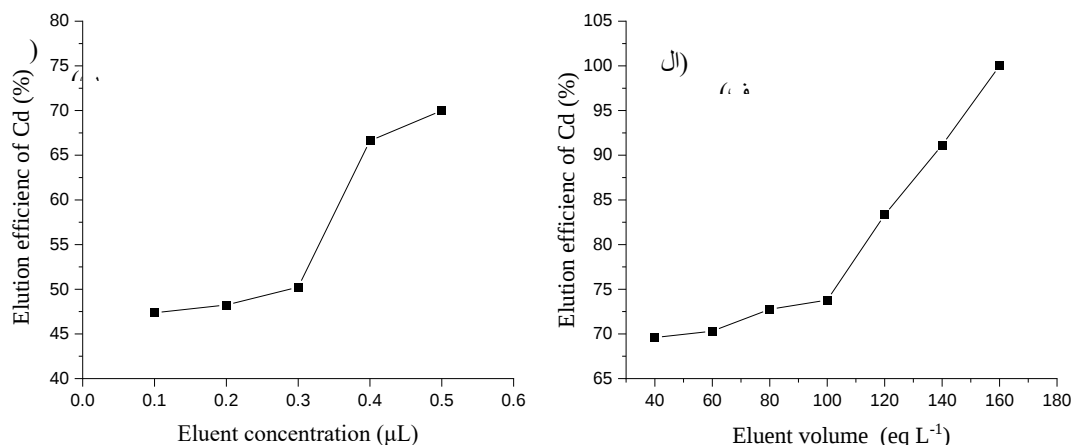
شکل ۷. اثر قدرت یونی سدیم (الف) و کاتیون های رقیب (ب) بر بازده جذب Cd روی جاذب کربنی CSs

Khavari Farid and Rahimi (2022) گزارش کردند که تحمل جاذب های کربن دات با منشأ سیانوباکتری (CLCها) تحمل کمی در برابر کاتیون های رقیب، در غلظت کمتر از ۵ ppm، دارند. بیشترین کاهش در راندمان جذب کادمیوم توسط جاذب کربنی در حضور فلزات سنگین مانند سرب، مس، روی و جیوه مشاهده شده است (شکل ۷ ب). کاهش جذب کادمیوم در حضور کاتیون های رقیب به دلیل رقابت برای مکان های جذب با انتخاب پذیری متفاوت است (Guo et al, 2020). انتخاب پذیری به شاخص کووالانسی کاتیون ها بستگی دارد، هر چه مقدار شاخص کووالانسی برای یک کاتیون بیشتر باشد، جذب انتخابی آن توسط گروه های عاملی توسط جاذب ترجیح داده می شود (Wang et al, 2021).

تأثیر غلظت و حجم ماده شوینده بر راندمان شستشو کادمیوم

بازیابی کادمیوم باقیمانده از جاذب جامد یک مسئله حیاتی برای تجزیه و تحلیل بیشتر بود. اسید نیتریک به عنوان معرف سلب کننده طبق روش (li et al 2018) انتخاب شد و تأثیر حجم و غلظت مایع شوینده بر بازیابی کادمیوم مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۸). اثر غلظت HNO₃ بر راندمان شستشوی Cd در محدوده غلظت ۰/۱ تا ۰/۵ نرمال (eq L⁻¹) اسید نیتریک حجم ثابت ۵۰ میکرو لیتر بررسی شد (شکل ۸ ب). مشاهده شد که با افزایش غلظت شوینده (HNO₃) از غلظت ۰/۱ تا ۰/۵ نرمال، راندمان شستشوی Cd افزایش یافت. در محدوده غلظت ۰/۴ تا ۰/۵ نرمال HNO₃، راندمان شستشوی CSs ها به حداکثر مقدار (۷۱ درصد) خود رسید. طبیعتاً غلظت ماده شوینده ای که بیشترین بازده شستشو را ایجاد کرده است باید به عنوان غلظت مناسب در نظر گرفته شود. بنابراین، غلظت ۰/۵ نرمال HNO₃ به عنوان غلظت بهینه برای شستشوی Cd از جاذب CSs در نظر گرفته شد. همچنین مشاهده شد که با افزایش حجم شوینده (۰/۵ نرمال HNO₃) کارایی شستشوی Cd از CSs افزایش یافت. بر این اساس، بالاترین راندمان شستشو (بیش از ۹۹ درصد) در ۱۶۰ میکرو لیتر به دست آمد (شکل ۸ الف). بنابراین، ۱۶۰ میکرو لیتر HNO₃ ۰/۵ نرمال به عنوان شوینده ایده آل برای شستشوی Cd از CSs در نظر گرفته شد. Mohammadi Arian et al (2023) بهترین راندمان شستشوی Cd از جاذب ها ۰/۳ تا ۰/۵ نرمال و ۰/۴ تا ۰/۵ نرمال HNO₃ در

حجم ۱۶۰ میکرولیتر HNO_3 گزارش کردند. در مطالعات (Li et al. و Yang et al (2015), Khavari Farid and Rahimi (2022) (2018) بهترین غلظت و حجم HNO_3 به ترتیب برابر ۱۶۰ میکرولیتر HNO_3 ۰/۵ نرمال و ۵۰ میکرولیتر HNO_3 ۰/۱ نرمال گزارش شد. علت تفاوت در حجم و غلظت گزارش شده توسط Li et al (2018) می‌تواند به دلیل زمان شستشو ۱۰ دقیقه‌ای (پنج برابر زمان شستشو برای جاذب کربن‌های کربنی این تحقیق) باشد (جدول ۴).



شکل ۸. اثرات حجم شوینده (الف) و غلظت شوینده (ب) بر کارایی شستشوی کادمیوم از CSs.

نتیجه‌گیری

در یک بررسی اجمالی می‌توان گفت که این مطالعه یک جاذب مبتنی بر کربن بر پایه CSsهای ساخته شده از ساکارز با استفاده از روش گرما روغن ارائه کرده است. راندمان جذب Cd برای CSs در pH برابر ۶ به ۵۵/۸۵ درصد و در pH برابر ۱۰ به حداکثر مقدار جذب (۷۱/۲۵ درصد) رسید. حداکثر ظرفیت جذب برآورد شده از داده‌های تجربی در تیمار CSs برابر ۵/۰۴۰ میلی‌گرم بر گرم برای CSs بدست آمد. همچنین با افزایش زمان تماس، جذب کادمیوم توسط جاذب افزایش یافت به طوری که جذب سریع را در زمان‌های کمتر از ۶۰ ثانیه‌ای به دلیل وجود مکان‌های جذب کافی را نشان داد و از زمان ۶۰ تا ۱۴۰ ثانیه‌ای به دلیل پر شدن مکان‌های جذب، شیب جذب کاهش یافت. بر اساس پارامترهای محاسبه شده لانگمویر، حداکثر ظرفیت جذب کادمیوم (qm) برای CSs برابر ۷/۳۶۷ میلی‌گرم بر گرم بود که تقریباً نزدیک به مقدار تجربی (۵/۰۴۰ mg g^{-1}) به دست آمده از داده‌های آزمایشی بود. مقدار qs مدل دوپینین-رادشکویچ در جذب کربن‌های کربنی ۵/۰۷۹ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد که بسیار نزدیک به حداکثر ظرفیت جذب به دست آمده از داده‌های مورد آزمایش (۵/۰۴۰ mg g^{-1}) بود. مدل سینتیکی الویچ بهترین برازش (R^2 برابر ۰/۹۹۵ درصد) را برای جذب Cd روی جاذب کربن‌های کربنی نشان داد. همچنین ۱۶۰ میکرولیتر HNO_3 ۰/۵ نرمال به عنوان شوینده ایده آل برای شستشوی Cd از CSs در نظر گرفته شد. دلیل ظرفیت جذب بالای CSs، به دلیل طبیعت غنی از کربن با گروه‌های عاملی سطحی فراوان است. علاوه بر جذب فیزیکی نیز جذب شیمیایی به عنوان مکانیسم حاکم بر جذب کادمیوم بر روی جاذب کربن‌های کربنی معرفی شد. تمایل جاذب به جذب در غلظت‌های پایین یک مزیت برای پیش تغلیظ است. با توجه به آنچه در بالا بیان شد، می‌توان گفت که جاذب CSs تمایل به جذب Cd در غلظت‌های پایین دارد.

سپاسگزاری

این اثر توسط بنیاد ملی علوم ایران (INSF) (شماره ۴۰۱۴۲۰۰) حمایت شده است.

"هیچ‌گونه تعارض منافع بین نویسندگان وجود ندارد"

REFERENCES

- Alluhaybi, A. A., Hameed, A. M., Alotaibi, M. T., Alharbi, A., & Shahat, A. (2023). Synthesis and characterization of carbon nanospheres for adsorption of ibuprofen from aqueous solution: Optimization by Box-Behnken design. *Journal of Molecular Liquids*, 383, 122059.
- Azeez, M. A., & Olatunde, O. C. (2018). Recent developments on the application of carbohydrate polymers. *J Appl Chem*, 11(7), 68-80.

- Angon, P. B., Islam, M. S., Kc, S., Das, A., Anjum, N., Poudel, A., & Suchi, S. A. (2024). Sources, effects and present perspectives of heavy metals contamination: Soil, plants and human food chain. *Heliyon*.
- Baldermann, A., Griesbacher, A.C., Baldermann, C., Purgstaller, B., Letofsky-Papst, I., Kaufhold, S. and Dietzel, M.. (2018). Removal of barium, cobalt, strontium, and zinc from solution by natural and synthetic allophane adsorbents. *Geosciences*, 8(9), p.309.
- Bergmann, A. M., Bauermann, J., Bartolucci, G., Donau, C., Stasi, M., Holtmannspötter, A. L., ... & Boekhoven, J. (2023). Liquid spherical shells are a non-equilibrium steady state of active droplets. *Nature Communications*, 14(1), 6552.
- Bohringer B, Guerra Gonzalez O, Eckle I, Müller M, Giebelhausen JM, Schrage C, et al. (2011). Polymer-based spherical activated carbons – from adsorptive properties to filter performance. *Chem Ing Tech* ; 83:53–60.
- Chen, D., Hu, B., & Huang, C. (2009). Chitosan modified ordered mesoporous silica as micro-column packing materials for on-line flow injection-inductively coupled plasma optical emission spectrometry determination of trace heavy metals in environmental water samples. *Talanta*, 78(2), 491–497.
- Dhokpande, S. R., Deshmukh, S. M., Khandekar, A., & Sankhe, A. (2024). A review outlook on methods for removal of heavy metal ions from wastewater. *Separation and Purification Technology*, 127868.
- Dhahri, R., Yilmaz, M., Mechi, L., Alsukaibi, A. K. D., Alimi, F., ben Salem, R., & Moussaoui, Y. (2022). Optimization of the preparation of activated carbon from prickly pear seed cake for the removal of lead and cadmium ions from aqueous solution. *Sustainability*, 14(6), 3245.
- Falco, C., Marco-Lozar, J. P., Salinas-Torres, D., Morallón, E., Cazorla-Amorós, D., Titirici, M. M., & Lozano-Castello, D. (2013). Tailoring the porosity of chemically activated hydrothermal carbons: Influence of the precursor and hydrothermal carbonization temperature. *Carbon*. 62, 346-355.
- Farid, R. K., & Rahimi, G. (2022). Oilothermal, a novel pyrolysis method for fabrication of carbon dots-loaded carriers from cyanobacteria for use in solid-phase extraction of cadmium. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 132, 104210.
- Fipps, G. (2003). Irrigation water quality standards and salinity management strategies. Texas FARMER Collection.
- Frusteri, Leone, et al. "Carbon microspheres preparation, graphitization and surface functionalization for glycerol etherification." *Catalysis Today* 277 (2016): 68-77
- Ghaedi, M. (Ed.). (2021). Adsorption: Fundamental processes and applications. Academic press.
- Ghaedi, M., Ahmadi, F., Tavakoli, Z., Montazerzohori, M., Khanmohammadi, A., & Soylak, M. (2008). Three modified activated carbons by different ligands for the solid phase extraction of copper and lead. *Journal of hazardous materials*. 152(3), 1248-1255.
- Ghuge, Sandip A., et al (2023). "Comprehensive Mechanisms of Heavy Metal Toxicity in Plants, Detoxification, and Remediation." *Journal of Hazardous Materials*, vol. 450, May 2023, p. 131039, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.131039>. Accessed 25 Mar. 2023.
- Guidelines for drinking-water quality, 4th edition, incorporating the 1st addendum, in: WHO (Ed.), WHO Library Cataloguing-in-Publication Data, 4th ed., 2017.
- Gundogdu, A., Bozbeyoglu, P., Imamoglu, M., Baltaci, C., Duran, C., & Bulut, V. N. (2023). Characterization of the adsorption mechanism of cadmium (II) and methylene blue upon corncobs activated carbon. *Analytical Letters*, 56(3), 433-448.
- Guo, S., Zhang, F., Li, D., & Jiao, P. (2020). Highly efficient and selective removal of cadmium from aqueous solutions based on magnetic graphitic carbon nitride materials with molecularly imprinted polymers. *Journal of Molecular Structure*, 1221,128887.
- Hermansyah, A., Rees, N. V., Gunlazuardi, J., & Wibowo, R. (2023). Development of Microfluidic Paper-Based Analytical Devices (μPADs) for Determination of Cd²⁺, Pb²⁺, and Cu²⁺ Ions in Mineral Water. *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*, 26(9), 353-362.
- Iqbal, M., Ercan, B., & Karagöz, S. (2024). Hydrothermal carbon spheres produced from glucose, cyclodextrin, and starch. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 32(1), 1-7.
- Jalbani, N., & Soylak, M. U. S. T. A. F. A. (2015). Ligandless ultrasonic-assisted and ionic liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction of copper, nickel and lead in different food samples. *Food chemistry*. 167, 433-437.
- Khan, M., Kazi, T. G., Afridi, H. I., Bilal, M., Akhtar, A., Ullah, N., ... & Talpur, S. (2017). Application of ultrasonically modified cloud point extraction method for simultaneous enrichment of cadmium and lead in sera of different types of gallstone patients. *Ultrasonics Sonochemistry*. 39, 313-320.
- Kazakis, N.; Kantiranis, N.; Kalaitzidou, K.; Kaprara, E.; Mitrakas, M.; Frei, R.; Vargemezis, G.; Vogiatzis,



- D.; Zouboulis, A.; Filippidis, A. Environmentally available hexavalent chromium in soils and sediments impacted by dispersed fly ash in Sarigkiol basin (Northern Greece). *Environ. Pollut.* 2018, 235, 632–641.
- Li, Y.-K., Yang, T., Chen, M.-L., & Wang, J.-H. (2018). Supported carbon dots serve as high-performance adsorbent for the retention of trace cadmium. *Talanta*, 180, 18–24.
- Li, Junfang, et al. "Hierarchical porous carbon microspheres with superhydrophilic surface for efficient adsorption and detection of water-soluble contaminants." *Journal of Materials Chemistry A* 6.25 (2018): 12153-12161.
- Li, J., Yang, Z. L., Ding, T., Song, Y. J., Li, H. C., Li, D. Q., ... & Xu, F. (2022). The role of surface functional groups of pectin and pectin-based materials on the adsorption of heavy metal ions and dyes. *Carbohydrate Polymers*, 276, 118789.
- Lin, L. C., Thirumavalavan, M., Wang, Y. T., & Lee, J. F. (2010). Surface area and pore size tailoring of mesoporous silica materials by different hydrothermal treatments and adsorption of heavy metal ions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 369(1-3), 223-23.
- Liu, Y., Liu, G., Yuan, Z., Liu, H., & Lam, P. K. (2018). Heavy metals (As, Hg and V) and stable isotope ratios ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$) in fish from Yellow River Estuary, China. *Science of the total environment*. 613, 462-471.
- Lucas Del Coli, B. A., de Matos, H. K., Facchi, D. P., de Almeida, D. A., Gonçalves, B. M., Monteiro, J. P., & Bonafé, E. G. (2021). Natural carbohydrate-based thermosensitive chitosan/pectin adsorbent for removal of Pb (II) from aqueous solutions. *International Journal of Biological Macromolecules*, 193, 1813-1822.
- Ma, X., Wang, L., He, Q., Sun, Q., Yin, D., & Zhang, Y. (2023). A review on recent developments and applications of green sorbents-based solid phase extraction techniques. *Advances in Sample Preparation*, 100065.
- Modugno, P. (2023). Influence of reaction conditions on hydrothermal carbonization of monosaccharides.
- Mohammadi Arian, T., Khavari Farid, R., Rahimi, G., & Norouzi Goldareh, F. (2023). Fabrication of carbon quantum dots composite from algal-cyanobacterial precursor using oilthermal method for heavy metal preconcentration. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 1-26.
- Mahmoudian, N., Zamani, A., Fashi, A., Richter, P., & Abdolmohammad-Zadeh, H. (2023). Ultra-trace determination of cadmium in water and food samples by a thinfilm microextraction using a supported liquid membrane combined with smartphonebased colorimetric detection. *Food Chemistry*, 421, 136193.
- Mollah, M., & Abbasi, S. A. (2022). Factors affecting the performance of adsorbents for the removal of organic pollutants: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 10, 105839.
- Mondal, S.; Derebe, A.T; Wang, K. (2018). Surface functionalized carbon microspheres for the recovery of copper ion from refinery wastewater. *Korean J. Chem. Eng.* 35, 147–152.
- Mohankumar, T., Venugopal, D., Palaniyappan, J., Beerappa, R., Duraisamy, E., & Velu, S. (2024). Environmental exposure to heavy metals in ambient air and its human health implications. In *Spatial Modeling of Environmental Pollution and Ecological Risk* (pp. 41-69). Woodhead Publishing.
- Nath, A., Mishra, A., Pande, P. P., & Shankar, R. (2022). Synthesis of Disaccharide-Based Xanthates for the Removal of Some Heavy Metals from Aqueous Solutions. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 41(4), 1137-1150.
- Ozalp, O., & Soy lak, M. (2023). Ag modified ZnO nanoflowers for the dispersive micro-solid-phase extraction of lead (II) from food and water samples prior to its detection with high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 253, 124082.
- Panhwar, A. H., Kazi, T. G., Afridi, H. I., Arain, S. A., Brahman, K. D., & Arain, M. S. (2015). A new solid phase microextraction method using organic ligand in micropipette tip syringe system packed with modified carbon cloth for preconcentration of cadmium in drinking water and blood samples of kidney failure patients. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 138, 296-302.
- Penido, E. S., Melo, L. C. A., Guilherme, L. R. G., & Bianchi, M. L. (2019). Cadmium binding mechanisms and adsorption capacity by novel phosphorus/magnesium-engineered biochars. *Science of the total environment*. 671, 1134-1143.
- Roma'n S, Nabais JMV, Laginhas C, Ledesma B, Gonza'lez JF. Hydrothermal carbonization as an effective way of densifying the energy content of biomass. *Fuel Process Technol* 2012;103:78–83.
- Romero-Anaya AJ, Lillo-Ro'denas MA, Linares-Solano A. Spherical activated carbons for low concentration toluene adsorption. *Carbon* 2010;48:2625–33.
- Rowe, D. R., & Abdel-Magid, I. M. (2020). *Handbook of wastewater reclamation and reuse*. CRC press.
- Sajid, M., Nazal, M. K., Baig, N., & Osman, A. M. (2018). Removal of heavy metals and organic pollutants

- from water using dendritic polymers based adsorbents: a critical review. *Separation and Purification Technology*. 191, 400-423.
- Singh, A. K. (2016). Nanoparticle ecotoxicology. *Engineered Nanoparticles*, 343-450.
- Sobczuk, K. S., Pelech, I., Narkiewicz, U., Staciwa, P., Sibera, D., & Moszyński, D. (2023). The influence of the synthesis pH on the morphology and adsorption properties of carbon spheres. *Applied Surface Science*, 608, 155196.
- TÜMAY, S. O., ÖZDEŞ, D., BEKTAŞ, H., & Duran, C. (2016). Separation and preconcentration of Pb (II) and Cu (II) ions via carrier element-free coprecipitation using an acetohydrazide derivative. *Turkish Journal of Chemistry*. 40(6), 1034-1043.
- SANI, A. H., MUSA, A., & ACHIMUGU, M. D. (2023). Assessment of heavy metal pollution of drinking water sources and staple food cultivars around artisanal mining site in Igade-Mashegu, Niger State, Nigeria. *World Journal of Biology Pharmacy and Health Sciences*, 14(2), 306-319.
- Salamat, Q., & Soylak, M. (2024). Magnetic covalent organic frameworks-based adsorbents in solid phase extraction of trace analytes in environmental samples. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 41, e00222.
- Sparks, D. L. (2003). Environmental soil chemistry: An overview. *Environmental soil chemistry*, 2, 1-42.
- Sivaranjane, R., & Kumar, P. S. (2021). A review on cleaner approach for effective separation of toxic pollutants from wastewater using carbon Sphere's as adsorbent: Preparation, activation and applications. *Journal of Cleaner Production*, 291, 12591.
- Song, Xianghua, et al. "Low-cost carbon nanospheres for efficient removal of organic dyes from aqueous solutions." *Industrial & engineering chemistry research* 51.41 (2012): 13438-13444.
- Titirici MM, Antonietti M, Baccile N. Hydrothermal carbon from biomass: a comparison of the local structure from polyto monosaccharides and pentoses/hexoses. *Green Chem* 2008;10:1204–12.
- Wang Q, Liang XY, Zhang R, Liu CJ, Liu XJ, Qiao WM, et al. Preparation of polystyrene-based activated carbon spheres and their adsorption of dibenzothiophene. *New Carbon Mater*. 2009;24:55–60.
- Wang, Z., Xu, W., Jie, F., Zhao, Z., Zhou, K., & Liu, H. (2021). The selective adsorption performance and mechanism of multiwall magnetic carbon nanotubes for heavy metals in wastewater. *Scientific reports*. 11(1), 16878.
- Wang, T., Liu, X., Ma, C., Liu, Y., Dong, H., Ma, W., ... & Yan, Y. (2018). A two step hydrothermal process to prepare carbon spheres from bamboo for construction of core-shell non-metallic photocatalysts. *New Journal of Chemistry*. 42(8), 6515-6524.
- Wang, X., Guo, Y., Yang, L., Han, M., Zhao, J., & Cheng, X. (2012). Nanomaterials as sorbents to remove heavy metal ions in wastewater treatment. *J. Environ. Anal. Toxicol*, 2(7), 154-158.
- Xie, N., Wang, H., & You, C. (2021). Role of oxygen functional groups in Pb²⁺ adsorption from aqueous solution on carbonaceous surface: A density functional theory study. *Journal of Hazardous Materials*, 405, 124221.
- Yang, T., Li, Y. K., Chen, M. L., & Wang, J. H. (2015). Supported carbon dots decorated with metallothionein for selective cadmium adsorption and removal. *Chinese Chemical Letters*. 26(12), 1496-1501.
- Yang, Y., Song, J., Li, Y., Liu, X., & Xu, B. (2013). Synthesis and optical property of P3HT/carbon microsphere composite film. *Journal of Materials Research*. 28(7), 998-1003.
- Yoo, S. H., Lee, S. C., & Kim, S. B. (2023). Acetaminophen adsorption to spherical carbons hydrothermally synthesized from sucrose: experimental, molecular, and mathematical modeling studies. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(17), 49703-49719.
- Yu, L., Brun, N., Sakaushi, K., Eckert, J., & Titirici, M. M. (2013). Hydrothermal nanocasting: Synthesis of hierarchically porous carbon monoliths and their application in lithium-sulfur batteries. *Carbon*. 61, 245-253.
- Yang, X., Wan, Y., Zheng, Y., He, F., Yu, Z., Huang, J., ... & Gao, B. (2019). Surface functional groups of carbon-based adsorbents and their roles in the removal of heavy metals from aqueous solutions: a critical review. *Chemical Engineering Journal*, 366, 608-621.
- Yousefi, A. T., Ikeda, S., Rusop, M., & Yousefi, H. T. (2014). Simulation of nano sensor based on carbon nanostructures in order to form multifunctional delivery platforms. *Advanced Materials Research*. 832, 778-782.
- Zhao L, Baccile N, Gross S, Zhang Y, Wei W, Sun Y, et al. Sustainable nitrogen-doped carbonaceous materials from biomass derivatives. *Carbon* 2010; 48:3778–87.
- Zhao, S., Wang, C. Y., Chen, M. M., Shi, Z. Q., & Liu, N. (2011). Preparation of carbon spheres from potato starch and its stabilization mechanism. *Carbon*. 49(5), 1807-1807.



Zhang, J. W., Nur'aini, A. D., Wang, Y. C., Hai, N. D., Van Minh, D., & Chao, H. P. (2022). Multiple pollutants removal by carbon sphere and layered double hydroxide composites: Adsorption behavior and mechanisms. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(3), 108014.