

## حذف سرب (II) و کادمیم از فاضلاب جنوب تهران با استفاده از نانوجندسازه Zeolite N.P./GO

سوسن صمدی<sup>۱\*</sup>، آیناز کارخانه<sup>۲</sup>، میثم مقدم برنا<sup>۳</sup> و سیدامیرعباس ذکریا<sup>۳</sup>

۱- استادیار گروه شیمی، واحد یادگار امام خمینی (ره) شهرری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۲- کارشناس ارشد گروه شیمی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۳- کارشناس ارشد باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد یادگار امام خمینی (ره) شهرری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

دریافت: فروردین ۱۳۹۷، بازنگری: مهر ۱۳۹۷، پذیرش: آذر ۱۳۹۷

**چکیده:** چندسازه‌های Zeolite N.P.(Nano-Particles)/GO و Zeolite N.P./HPC/GO به‌عنوان نانوجاذب فلزهای سنگین در محیط‌های آبی تهیه و بررسی شدند. طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) گروه‌های عاملی مورد انتظار و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) تشکیل نانوذره‌های زئولیت و ساختار لایه‌ای گرافن‌اکسید را نشان داد. طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS) حضور عناصر مورد انتظار و الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) تشکیل ساختار بلوری زئولیت و گرافن‌اکسید را تأیید کردند. از نانوجاذب‌های ساخته‌شده برای حذف یون‌های سرب (II) و کادمیم از آب استفاده و عامل‌های مؤثر بر فرایند حذف بررسی و بهینه‌سازی شدند. مقادیر بهینه چندسازه Zeolite N.P./GO برای سرب (II) و کادمیم به ترتیب pH برابر با ۷ و ۴ و زمان تماس برابر با ۱۰ و ۵ دقیقه؛ همچنین، مقدار بهینه جاذب برای هر دو یون در ۲۵ درجه سانتی‌گراد برابر ۰/۰۱ گرم به‌دست آمد. زمان تماس، دما و مقدار بهینه چندسازه zeolite N.P./HPC/GO برای هر دو یون به ترتیب ۳۰ دقیقه، ۲۵ درجه سانتی‌گراد و ۰/۰۵ گرم به‌دست آمد. مقدار بهینه pH برای هر دو یون مشابه نانوجاذب پیشین بود. یون‌های مزاحم تأثیر قابل توجهی بر بازده حذف هر دو یون با نانوجاذب‌های ساخته‌شده، نشان ندادند. نانوجاذب‌های ساخته‌شده، بازده حذف مناسب و قابل توجهی در سه نمونه آب مورد استفاده برای آبیاری مزارع کشاورزی جنوب تهران، نشان دادند. نتایج نشان داد که داده‌ها از هر دو هم‌دما لانگمویر و فروندلیش پیروی می‌کنند.

**واژه‌های کلیدی:** حذف، زئولیت، نانوجندسازه، گرافن‌اکسید، هیدروکسی‌پروپیل سلولز

### مقدمه

فلزهای سنگین، حتی در سطح مقادیر ناچیز، یک خطر برای انسان قلمداد می‌شود [۴ و ۵]. فلزهای سنگین، برخلاف آلاینده‌های آلی، غیرقابل تجزیه و خطرناک بوده، تأثیر زیادی بر محیط‌زیست و سلامت انسان می‌گذارند. شایع‌ترین فلزهای سنگین موجود

آلودگی محیط‌زیست با فلزهای سنگین یکی از مشکل‌های مهم بشمار آمده و مقابله با آن برای حفظ حیات ضروری است [۱ تا ۳]. به‌گونه‌ای که برخی معتقدند، قرار گرفتن در معرض

گرافن اکسید (GO) به دلیل سطح ویژه بالا و گروه‌های عاملی متفاوت کربوکسیل، هیدروکسیل و اپوکسی، ماده‌ای امیدوارکننده برای ترکیب با مواد بسیاری برای جذب سطحی فلزهای سنگین و حذف آلاینده‌ها در محیط آبی است [۱۵ و ۱۶]. ویژگی‌های GO ظرفیت جذب زیاد، بازده جذب بالا و روش‌های تهیه متفاوت و به نسبت ساده است [۱۷]. گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار سطحی بر ورق‌های باعث می‌شوند که در محلول‌های آبی کاربردهای گسترده‌ای داشته باشند [۱۸]. بنابراین، پژوهشگران به دنبال راه‌های گوناگون برای افزایش کارایی و ظرفیت جذب هستند [۱۹]. برای مثال، وی<sup>۲</sup> و همکارانش ورق‌های گرافن سولفون شده را برای حذف Pb(II) و رنگ‌های آلی به کار برده‌اند [۲۰]. سلیمانی<sup>۲</sup> و همکارانش گزارش داده‌اند که هیدروژل نانوجندسازه گرافن اکسید یک جاذب مناسب برای آلاینده‌های آب و تصفیه فاضلاب است [۲۱]. علیزاده<sup>۴</sup> و همکارانش نانوهیبرید GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SO<sub>3</sub>H را از طریق واکنش جایگزینی نوکلئوفیلی تهیه و برای حذف Cr(VI) به کار برده و نشان داده‌اند که قابلیت جذب قابل توجهی دارند [۲۲]. باین وجود، افزایش ظرفیت جذب و بازده حذف فلزهای سنگین و آلاینده‌های متفاوت با استفاده از نانوجاذب‌ها بر پایه گرافن همواره مورد توجه بوده و پژوهش‌های وسیعی در این زمینه انجام شده است [۲۳].

در پژوهش حاضر، نانوذره‌های ژئولیت<sup>۵</sup> ساخته و با کمک گرافن اکسید و هیدروکسی پروپیل سلولز نانوجندسازه تهیه و ریزساختار آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. از نانوجاذب‌های ساخته شده برای حذف یون‌های سرب (II) و کادمیم از آب استفاده و عوامل مؤثر بر فرایند حذف، بهینه‌سازی شد. از نانوجندسازه‌های ساخته شده در حذف دو یون یاد شده، از آب کشاورزی و سبزی‌کاری جنوب تهران استفاده شد.

### بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

سولفوریک اسید، اتانول مطلق، سدیم آلومینات، تتراتوکسی سیلان،

در آب عبارت‌اند از آرسنیک، کروم، جیوه، روی، نیکل، سرب و کادمیم. این یون فلزها نه تنها از طریق آب آشامیدنی، بلکه از طریق گیاهان و گوشت جانوران وارد بدن انسان شده و با تجمع، سبب بروز انواع بیماری‌ها می‌شوند [۶]. بیش‌ترین غلظت مجاز برای فلزهای سنگین سرب و کادمیم که با قانون جبران خسارت و مسئولیت‌پذیری جامع محیط‌زیست<sup>۱</sup> (CERCLA) آمریکا، بیان شده به ترتیب برابر ۰/۰۱۵ و ۰/۰۰۵ میلی‌گرم بر لیتر است [۷]؛ بنابراین، حذف فلزهای سنگین از آب همواره مورد توجه بوده و پژوهش‌های وسیعی در این زمینه انجام می‌شود [۸].

روش‌هایی مانند انعقاد، اسمز معکوس، جذب و تبادل یونی برای حذف فلزهای سنگین از محلول‌های آبی استفاده می‌شوند [۹]. فرایند جذب به دلیل انعطاف‌پذیری و هزینه کمتر به طور گسترده‌ای استفاده شده و جاذب‌های طبیعی مانند ژئولیت‌ها و خاک رس به دلیل سازگاری با محیط‌زیست و عدم سمیت بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۰]. آلومینوسیلیکات‌های بلوری و هیدراته فلزهای قلیایی و قلیایی خاکی با چهاروجهی‌های  $[AlO_4]^{5-}$  و  $[SiO_4]^{4-}$  و در شبکه سه‌بعدی را ژئولیت می‌نامند که نوعی بسیار معدنی به حساب می‌آید. ساختار شیمیایی ژئولیت‌ها را با فرمول عمومی  $[AlO_2]_x(SiO_2)_y \cdot zH_2O$  بیان می‌کنند. ژئولیت‌ها ارزان بوده و ساختاری متخلخل با ظرفیت تبادل کاتیونی بالا دارند. در سال‌های اخیر، پژوهش‌های گسترده‌ای به منظور تغییر شیمیایی ژئولیت‌ها با هدف افزایش قابلیت حذف فلزهای سنگین انجام و گزارش شده است [۱۱].

هیدروکسی پروپیل سلولز (HPC) یکی از مهم‌ترین مشتقات شیمیایی سلولز به دلیل بالا بودن حلالیت آن در آب است. مواد مبتنی بر HPC در حذف فلزهای سنگین از آب مفید هستند. باین حال، یکی از محدودیت‌های اصلی استفاده از HPC ظرفیت جذب به نسبت پایین آن است [۱۲]. ترکیب موادی با سطح ویژه بزرگ و گروه‌های عاملی چندگانه بیشتر برای بهبود ظرفیت جذب و ویژگی مکانیکی مواد مبتنی بر بسپارهای زیستی استفاده می‌شوند [۱۳ و ۱۴].

1. Comprehensive Environmental Response Compensation and Liability Act (CERCLA) 2. Wei 3. Soleimani 4. Alizadeh  
5. Zeolite Nano Particles (N.P.)

به صورت قطره قطره، افزوده شد. مخلوط به دست آمده پس از ۲۴ ساعت اختلاط به مدت ۴ روز در اتوکلاو تحت دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. پس از آن رسوب، به مدت ۴ ساعت تحت امواج ماکروویو در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت و تا برابر ۹ با آب مقطر شستشو و در آن خلأ خشک شد. در این مرحله، چندسازه Zeolite N.P./GO به دست آمد و به‌عنوان شاهد مورد استفاده قرار گرفت. ضمن اختلاط، چندسازه Zeolite N.P./GO به ۱۸ گرم بسیار HPC افزوده و خشک شد تا چندسازه Zeolite N.P./HPC/GO به دست آید [۲۵].

#### بررسی حذف یون

محلول‌های استوک ۱۰۰۰ سرب (II) و کادمیم با  $Pb(NO_3)_2$  و تهیه شد. مطالعات در یک بالن حاوی ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول ۱۰ یون فلزی و ۰/۰۱ گرم نانوجاذب انجام شد. برای دستیابی به بیش‌ترین بازده حذف اثر عوامل متفاوت شامل، زمان تماس، مقدار جاذب و دما مورد بررسی قرار گرفت. در این بررسی یکی از عوامل مؤثر، متغیر و بقیه ثابت در نظر گرفته شد. در بررسی عامل بعدی، مقدار بهینه به دست آمده از مرحله پیش، لحاظ شد. برای محاسبه ظرفیت جذب تعادلی از رابطه ۱ استفاده شد.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (1)$$

$q_e$  مقدار فلز جذب‌شده به ازای واحد وزن جاذب،  $C_0$  غلظت اولیه یون‌های فلزی در محلول،  $C_e$  غلظت فلز باقیمانده در محلول پس از تماس با جاذب (mg/l)،  $V$  حجم محلول (l) و  $M$  وزن جاذب (g) است. هم‌دماهای تعادلی اهمیت اساسی در طراحی سامانه جذب دارند.

#### نتیجه‌ها و بحث

بررسی میکرو ساختار نانو چندسازه‌ها

ریخت‌شناسی گرافن اکسید و چندسازه‌های Zeolite N.P./GO

گرافیت، پتاسیم کلرات، نیتریک اسید و نمک‌های  $Pb(NO_3)_2$  و  $Cd(NO_3)_2$  (خلوص ۹۹٪) از شرکت مرک، سدیم آلومینات و فیومدسیلیکا<sup>۱</sup> ( $M.W = 607.08$ ) از شرکت سیگما خریداری شدند. بسیار هیدروکسی‌پروپیل سلولز (HPC) از زیگما-آلد ریچ با خلوص ۹۹٪ تهیه شد. مواد بدون خالص‌سازی بیشتر استفاده شدند.

ریخت‌شناسی نانو چندسازه‌های تهیه‌شده و تجزیه عنصری آن‌ها با روش طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS) با میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل EM3200 بررسی شد. الگوهای XRD نمونه‌ها با دستگاه پراش پرتو ایکس (GNR-XRD46 Npd3000) با تابش  $CuK\alpha$  در گستره  $2\theta$  برابر با ۱۰ تا ۸۰° برای بررسی بلورینگی نمونه‌ها، تهیه شد. دستگاه طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای (pH-827، ایتالیا) برای تعیین غلظت یون‌های فلزی به کار گرفته شد.

#### روش تهیه گرافن اکسید

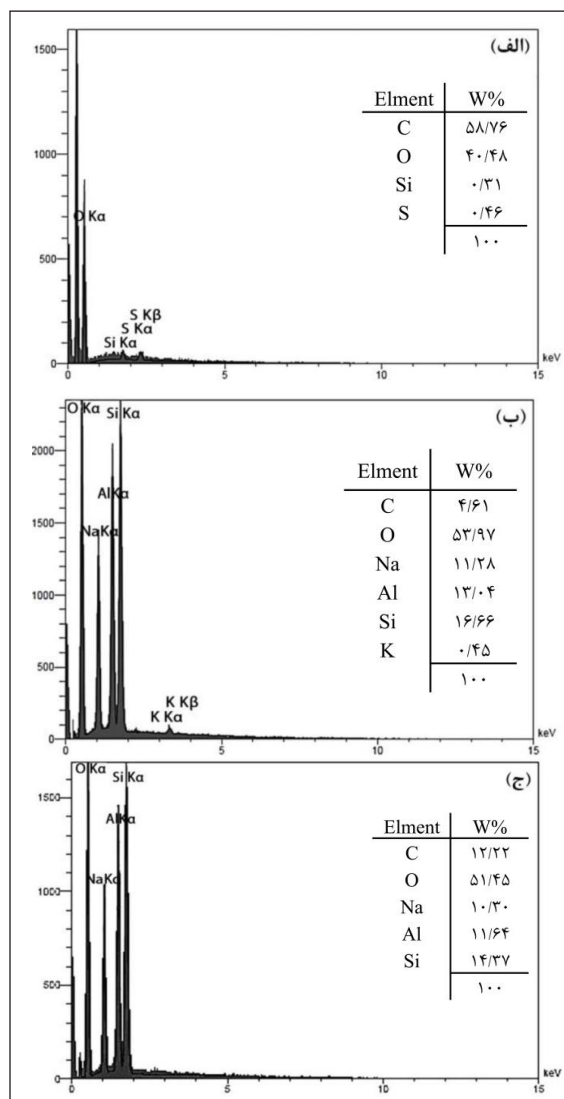
گرافن اکسید از طریق روش استادن‌مایر<sup>۲</sup> تهیه شد [۲۴]. در این روش یک گرم گرافیت در یک بشر ریخته و در حمام آب یخ، برای جلوگیری از افزایش دما، قرار داده شد. سپس، ۱۸ میلی‌لیتر سولفوریک اسید غلیظ و پس از آن، ۲ میلی‌لیتر نیتریک اسید به آن افزوده شد. در انتها، ۱۱ گرم پتاسیم کلرات افزوده شد. پس از اختلاط و ماندگاری در دمای محیط گرافیت اکسید به دست آمده با گریزانه جداسازی و تا رسیدن به برابر با ۷ شستشو داده شده و به مدت ۲ ساعت در آن خلأ خشک شد. مقدار ۰/۱ گرم از گرافیت اکسید در ۱۰۰ میلی‌لیتر از آب مقطر در حمام فراصوت تحت امواج با توان ۱۴۰ وات به مدت ۲ ساعت قرار گرفت تا گرافن اکسید به دست آید.

#### تهیه چندسازه‌های Zeolite N.P./GO و Zeolite N.P./HPC/GO

۵/۳۴ گرم سدیم هیدروکسید در ۲۵ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد و به محلولی حاوی ۲/۴۲ سدیم آلومینات، ۳/۴۲ سل سیلیکا، ۰/۰۱ گرافن اکسید و ۳۵ میلی‌لیتر آب مقطر تحت هم‌زدن شدید

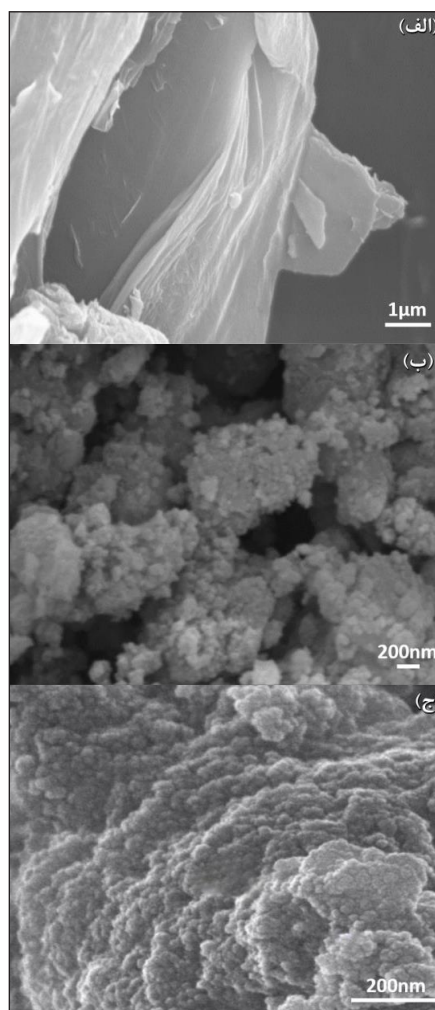
1. Fumed Silica 2. Energy – dispersive spectroscopy 3. Staudenmaier

طیف تجزیه عنصری گرافن اکسید و چندسازه‌های شکل‌های ۲-الف تا ۲-ج نشان‌دهنده و تأیید کننده وجود عناصر مورد انتظار شامل اکسیژن، کربن، سدیم، آلومینیوم و سیلیکون است. در شکل ۲-ب و ۲-ج بالاترین درصد اکسیژن به ترتیب برابر با ۵۴ و ۵۱٪ است که نقش مهمی را برای جذب سطحی یون‌های فلزی ایفا می‌کند [۲۶].



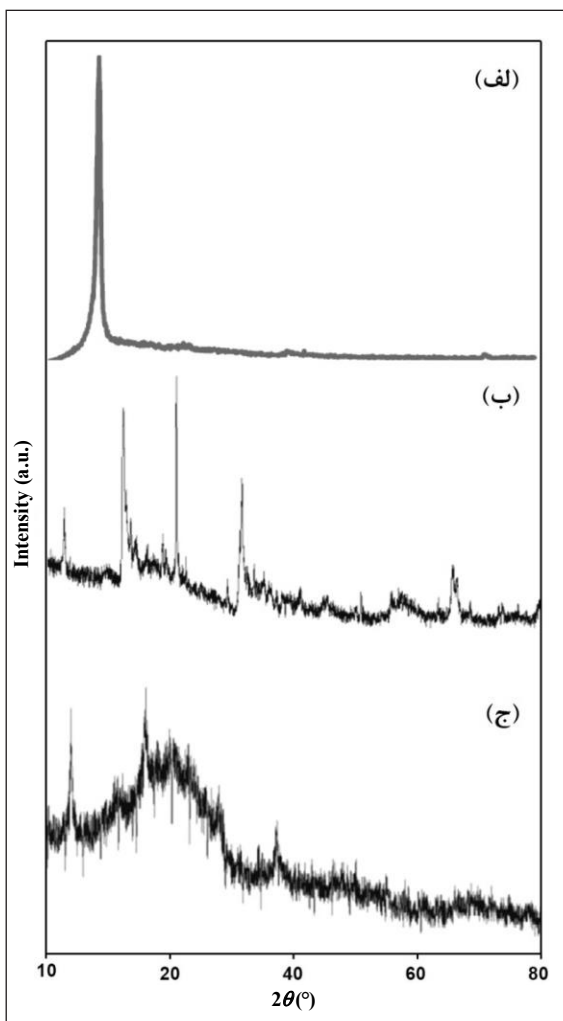
شکل ۲ طیف‌های EDS گرافن اکسید (الف)، چندسازه Zeolite N.P./GO (ب) و چندسازه Zeolite N.P./HPC/GO (ج)

و Zeolite N.P./HPC/GO در شکل ۱ نشان داده شده است. در شکل ۱-الف گرافن اکسید با ساختار لایه‌ای و با میانگین ضخامت کمتر از ۸۰ به‌طور کامل قابل تشخیص است. نانوذره‌های کروی قرار گرفته بر گرافن اکسید (شکل ۱-ب) با میانگین اندازه کمتر از ۵۰ را می‌توان به نانوذره‌های ژئولیت ارتباط داد. در شکل ۱-ج، نانوذره‌های ژئولیت بر ساختار لایه‌ای گرافن به‌طور کامل قابل تشخیص است با قرارگیری بسیار HPC بر آن‌ها نه تنها تا حدی ساختار کروی نانوذره‌ها پوشش داده شده بلکه به‌طور کلی ساختار لایه‌ای گرافن اکسید نیز تحت تأثیر قرار گرفته است.



شکل ۱ تصاویر SEM گرافن اکسید (الف)، چندسازه Zeolite N.P./GO (ب) و چندسازه Zeolite N.P./HPC/GO (ج)

$1601 \text{ cm}^{-1}$ ،  $862.04 \text{ cm}^{-1}$  و  $755.366 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود [۲۷]. تغییر شدت نوارهای نانوجذبه‌های ساخته‌شده پس از تماس با سرب (II) (شکل ۴-ب) و کادمیم (شکل ۴-ج) را می‌توان ناشی از جذب یون‌های فلزی سرب و کادمیم با گروه‌های فعال سطحی گرافن اکسید و نانوجذبه‌های ساخته‌شده دانست. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پس از جذب تا حدودی در شکل ظاهری نوارها تغییر ایجاد شده است.



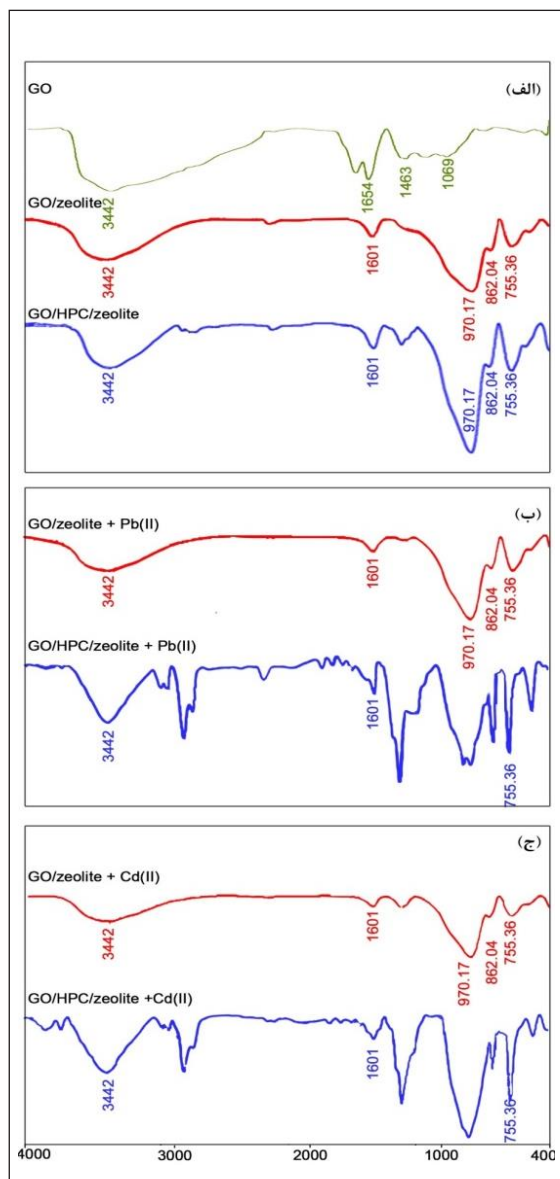
شکل ۳ الگوهای XRD گرافن اکسید (الف)، چندسازه Zeolite N.P./GO (ب) و چندسازه Zeolite N.P./HPC/GO (ج)

1. Clinoptilolite 2. Heulandite

الگوهای XRD گرافن اکسید و چندسازه‌های Zeolite N.P./GO و Zeolite N.P./HPC/GO به ترتیب در شکل‌های ۲-الف تا ۲-ج نشان داده شده است. در شکل ۲-الف پیک موجود در  $2\theta$  برابر با  $10.49^\circ$  را به گرافن اکسید ارتباط داد [۲۱]. الگوی پراش چندسازه Zeolite N.P./GO (شکل ۳-ب) حضور گرافن اکسید را تأیید می‌کند. قله‌های مشاهده‌شده در الگوی Zeolite N.P./GO (شکل ۳-ب) به حضور شکل‌های متفاوت طبیعی کلینوپتیلولیت<sup>۱</sup> ( $2\theta = 10.49^\circ$ ) با فرمول شیمیایی  $(\text{NaKCa})_5\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ، هئولاندیت<sup>۲</sup> ( $2\theta = 23^\circ$ ) با فرمول شیمیایی  $\text{Ca}_{3.6}\text{K}_{0.8}\text{Al}_{8.8}\text{Si}_{27.4}\text{O}_{72} \cdot 26.1\text{H}_2\text{O}$  و کوارتز ( $\text{SiO}_2$ ) در  $2\theta = 26.6^\circ$  مربوط هستند [۲۷]. در شکل ۳-ج پیک GO در  $11.4^\circ$  دیده می‌شود [۲۸ و ۲۹]. البته پیک‌های موجود در ناحیه  $25^\circ$  می‌تواند مربوط به حضور مقدار ناچیزی ناخالصی ناشی از گرافیت باشد. نتایج مشابهی در مقالات دیگر نیز گزارش شده است [۲۹ و ۳۰]. کاهش شدت پیک مرتبط با گرافن اکسید در الگوهای XRD نانو چندسازه‌ها را می‌توان به قرارگیری نانو ذره‌های سیلیکا و بسپار HPC بر گرافن اکسید نسبت داد.

طیف‌های FTIR گرافن اکسید و نانوجذبه‌های ساخته‌شده پیش و پس از جذب یون‌های سرب (II) و کادمیم در شکل ۴ نشان داده شده‌اند. شکل ۴-الف طیف FTIR مربوط به GO را نشان می‌دهد. نوارهای مشخص موجود در آن عبارت‌اند از: کششی گروه‌های کربونیل و کربوکسیل در  $1654 \text{ cm}^{-1}$ ، گروه‌های C-O کششی در  $1463 \text{ cm}^{-1}$ ، ارتعاش کششی O-H در  $3442 \text{ cm}^{-1}$  و ارتعاش کششی C-O اپوکسید در  $1069 \text{ cm}^{-1}$  [۳۱]. شایان ذکر است این نوارها با شدت‌های متفاوت در تمامی طیف‌های شکل ۴ مشاهده می‌شوند. همچنین، در شکل ۴-الف ارتعاش داخلی چهاروجهی زئولیت مربوط به کشش‌های نامتقارن Si-O-Si و Al-O-Si در  $970/17 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود. ارتعاش کششی H-O-H، ارتعاش خمشی OH-، کششی متقارن Si-O-Si یا Al-O-Si، ارتعاش کششی متقارن و خمشی Si(Al)-O در  $3442 \text{ cm}^{-1}$

سنگین از آب با نانوجاذب‌ها pH است و نقش مهمی در فرایند جذب سطحی دارد. pH بار سطحی نانوجاذب را تحت تأثیر قرار داده و دافعه یا جاذبه‌های الکترواستاتیک بین یون فلزی و سطح جاذب را تشدید یا تضعیف کرده و بازده حذف را تغییر می‌دهد. یون‌های (M) سرب (II) و کادمیم در pH متفاوت به صورت  $M^{2+}$ ،  $M(OH)^+$ ،  $M(OH)_2^+$  و  $M(OH)_3^-$  هستند [۳۲]. با توجه به رسوب  $Pb(OH)_2$  و  $Cd(OH)_2$  درهای بازی ( $pH > 8$ )، بررسی اثر pH و فرایند حذف این دو یون در گستره pH از ۳ تا ۷ مورد بررسی قرار گرفت. در pHهای اسیدی با افزایش غلظت  $H_3O^+$  و رقابت در اشغال مکان‌های فعال، امکان جذب یون‌های  $Pb^{2+}$  و  $Cd^{2+}$  به مقدار قابل توجهی پایین است؛ از طرف دیگر، با جذب یون هیدرونیوم بار مثبت سطحی نانوجاذب افزایش و به دلیل دافعه الکترواستاتیکی، از جذب یون‌های  $Pb^{2+}$  و  $Cd^{2+}$  ممانعت به عمل خواهد آمد. از این رو، با افزایش pH از ۳ تا ۷ شاهد افزایش حذف یون‌های فلزی هستیم. همان‌گونه که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، مقادیر بهینه pH برای  $Pb^{2+}$  و  $Cd^{2+}$  برای چندسازه Zeolite N.P./HPC/GO و Zeolite N.P./GO به ترتیب ۷ و ۴ است و با افزایش بیشتر pH بازده حذف تغییر چشمگیری نداشته است. به احتمال، نقطه بار صفر نانوجاذب‌ها نیز در همین حدود است و به همین دلیل بیش‌ترین بازده حذف مشاهده می‌شود. پیش‌بینی می‌شود، با افزایش pH و قرار گرفتن بار منفی بر سطح نانوجاذب‌ها، بازده حذف بهبود می‌یابد؛ اما همان‌گونه که اشاره شد، تشکیل هیدروکسید یون فلزهای سنگین در pHهای بالاتر از ۷، مانع از بررسی دقیق آن می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که بازده حذف برای هر دو یون سرب (II) و کادمیم با نانوجاذب‌ها Zeolite N.P./HPC/GO بیشتر از Zeolite N.P./GO است. بدیهی است وجود هیدروکسی پروپیل سلولز در ساخت نانوجاذب‌ها و مکان‌های فعال موجود در آن، این نتیجه را به وجود آورده است.



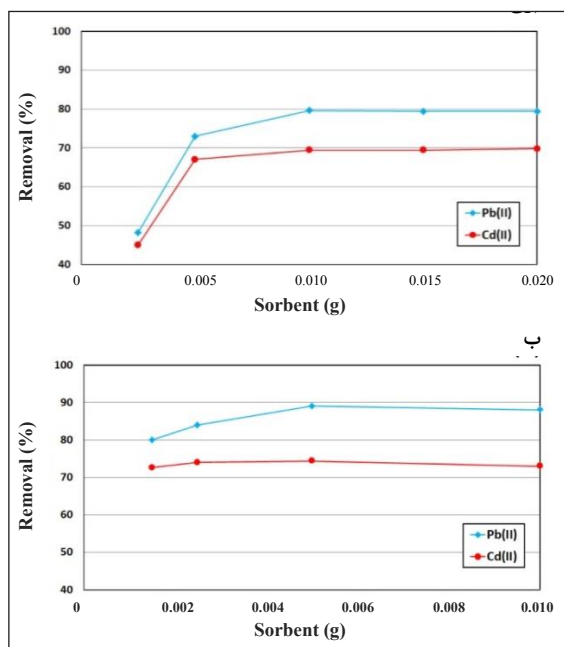
شکل ۴ طیف FTIR گرافن اکسید (الف)، Zeolite N.P./GO و Zeolite N.P./GO + Pb ، Zeolite N.P./HPC/GO و Zeolite N.P./GO + Cd (ب) ، Zeolite N.P./HPC/GO + Pb و Zeolite N.P./HPC/GO + Cd (ج)

#### بررسی اثر pH

یکی از مهم‌ترین متغیرهای مؤثر در فرایند حذف فلزهای



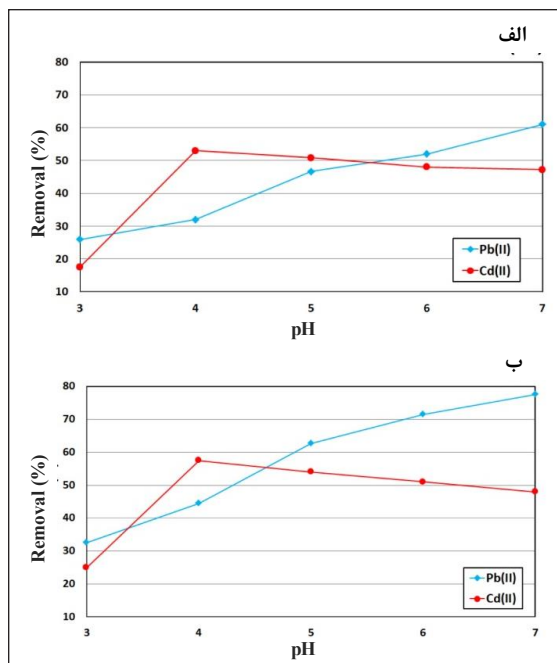
کاهش داده است. در گروه‌های عاملی HPC، اکسیژن وجود دارد. جفت الکترون‌های آزاد اکسیژن می‌تواند با اوربیتال‌های خالی یون فلزهای سنگین برهم‌کنش داشته و پیوند برقرار کنند. بنابراین، بدیهی است که تعداد مکان‌های فعال موجود در نانوجاذب افزایش یافته و بازده حذف مناسبی را می‌توان در مقادیر کمتر نانوجاذب شاهد بود. البته توجه به این نکته ضروری است که بازده حذف برای هر دو یون با نانوجاذب Zeolite N.P./HPC/GO بیشتر از نانو جاذب دیگر است.



شکل ۶ اثر مقدار جاذب بر درصد حذف سرب (II) و کادمیم با چندسازه‌های Zeolite N.P./GO (الف) و Zeolite N.P./HPC/GO (ب)

#### بررسی اثر زمان تماس

برای جذب سطحی یون‌های  $Pb^{2+}$  و  $Cd^{2+}$  به زمان کافی برای برخورد یون‌ها با مکان‌های فعال نانوجاذب نیاز است. بنابراین، فرایند حذف در گستره ۰/۵ تا ۵۰ دقیقه با ثابت نگه‌داشتن شرایط آزمایش در حالت بهینه به‌دست آمده، تکرار شد. نتایج در شکل ۷ نشان می‌دهد که در هر دو نوع نانوجاذب، افزایش زمان سبب

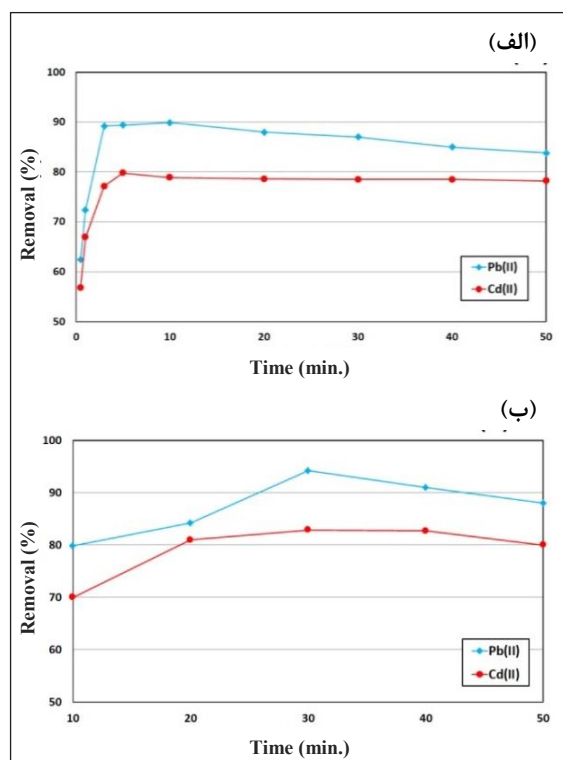


شکل ۵ اثر pH بر مقدار حذف سرب (II) و کادمیم با چندسازه‌های Zeolite N.P./GO (الف) و Zeolite N.P./HPC/GO (ب)

#### بررسی اثر مقدار جاذب

مقدار جاذب بر تعداد مکان‌های فعال جذب فلزهای سنگین تأثیر مستقیم دارد. بنابراین، اثر مقدار جاذب بر مقدار حذف  $Pb^{2+}$  و  $Cd^{2+}$  برای مقادیر ۰/۰۲، ۰/۰۱، ۰/۰۰۵، ۰/۰۰۲۵ و ۰/۰۰۱۵ گرم نانوجاذب‌ها با ثابت نگه‌داشتن شرایط آزمایش در PH بهینه، به‌طور جداگانه انجام شد. نتایج در شکل ۶ نشان داده شده است. بیش‌ترین درصد حذف چندسازه Zeolite N.P./HPC/GO برای یون‌های  $Pb^{2+}$  و  $Cd^{2+}$ ، ۰/۰۰۵ و بیش‌ترین درصد حذف چندسازه Zeolite N.P./GO برای یون‌های  $Pb^{2+}$  و  $Cd^{2+}$ ، ۰/۰۱ به‌دست آمد. بدیهی است که با افزایش مقدار جاذب مکان‌های فعال برای جذب یون‌های فلزی و بازده جذب افزایش می‌یابد تا زمانی که تمام یون‌های موجود در نمونه جذب سطحی شوند، از آن به بعد افزایش بیشتر جاذب تأثیر خاصی بر بازده حذف نخواهد داشت. شایان ذکر است، وجود هیدروکسی پروپیل سلولز در Zeolite N.P./HPC/GO مقدار بهینه نانوجاذب را تا ۵۰٪

محلول، افزایش مقدار انتشار در سراسر مرز خارجی، افزایش تخلخل و حجم منافذ جاذبها و فعال سازی مکانهای فعال در جاذبها می شود [۳۳]. این عوامل باعث افزایش جذب یونهای سرب (II) و کادمیم می شود. همان گونه که مشاهده می شود، بیشترین بازده دو نانوجندسازه برای هر دو یون در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد (دمای محیط) به دست آمده است.



شکل ۷ اثر زمان تماس بر مقدار حذف سرب (II) و کادمیم با چندسازه های Zeolite N.P./HPC/GO (الف) و Zeolite N.P./GO (ب)

البته جذب سطحی سرب (II) با چندسازه Zeolite N.P./HPC/GO افزایش دما از ۱۵ تا ۳۰ درجه سانتی گراد تأثیر قابل توجهی بر بازده حذف ندارد، ولی در مورد کادمیم سبب افزایش بازده از ۸۵ به ۹۴٫۵٪ (دمای ۲۵ درجه سانتی گراد) رسیده که نشان دهنده گرماگیر بودن واکنش تا گستره دمایی محیط، است. با توجه به نتایج به دست آمده، مقدار  $Pb^{2+}$  و  $Cd^{2+}$  جذب شده بر هر گرم چندسازه

افزایش بازده حذف شده است. در دسترس بودن تعداد زیاد مکانهای فعال در جاذبها باعث حذف سریع یونهای سرب (II) و کادمیم در مراحل اولیه واکنش می شود. با افزایش زمان تماس و اشغال مکانهای فعال، جذب یونهای سرب (II) و کادمیم با سرعت کمتری انجام می شود تا زمانی که تمامی گروههای عاملی درگیر شده و نانوجاذبها اشباع شوند. بنابراین، افزایش بیشتر زمان تماس تأثیر چندانی بر بازده حذف نخواهد داشت. در نانوجندسازه Zeolite N.P./HPC/GO با افزایش زمان تا ۳۰ دقیقه، بازده جذب سطحی هر دو یون افزایش و سپس، کاهش یافته است. کاهش بازده را می توان به دلیل برقراری پیوندهای ضعیف بین نانوجاذب و یون فلزی و در نتیجه وا جذب یون دانست. زمان بهینه جاذب Zeolite N.P./GO برای یونهای  $Pb^{2+}$  و  $Cd^{2+}$  به ترتیب برابر ۱۰ و ۵ دقیقه است و پس از آن، بنا بر دلایل بیان شده، بازده حذف کاهش می یابد.

شعاع یون کادمیم از یون سرب (II) کوچک تر است. از این رو، احتمال دارد که یونهای کادمیم راحت تر به مکانهای فعال نانوجاذب Zeolite N.P./GO نزدیک شده و سریع تر جذب سطحی شوند؛ ولی به دلیل وجود هیدروکسی پروپیل سلولز در نانوجندسازه Zeolite N.P./HPC/GO و افزایش تعداد مکانهای فعال در واحد سطح، هر دو یون با سرعت به تقریب مشابه و در زمان یکسان، جذب سطح نانوجاذب می شوند. با توجه به دلایل بیان شده، به طور کامل بدیهی است که بازده حذف هر دو یون با Zeolite N.P./HPC/GO بیشتر از نانو جاذب دیگر باشد.

#### بررسی اثر دما

از آنجاکه پدیده جذب سطحی فرایندی گرمازا یا گرماگیر است، تغییرات دما می تواند بر بازده حذف تأثیرگذار باشد [۱۷] که به علت تغییر گرانیوی محلول، نیروهای جاذب مسئول جذب، سرعت انتشار مولکولهای جاذب و ویژگیهای بافت جاذب است. از این رو، اثر دما در گستره ۱۵ تا ۳۰ درجه سانتی گراد در مقادیر بهینه مقدار جاذب و بررسی شد. ظرفیت جذب با دما افزایش می یابد (شکل ۸). افزایش دمای جاذب موجب کاهش گرانیوی



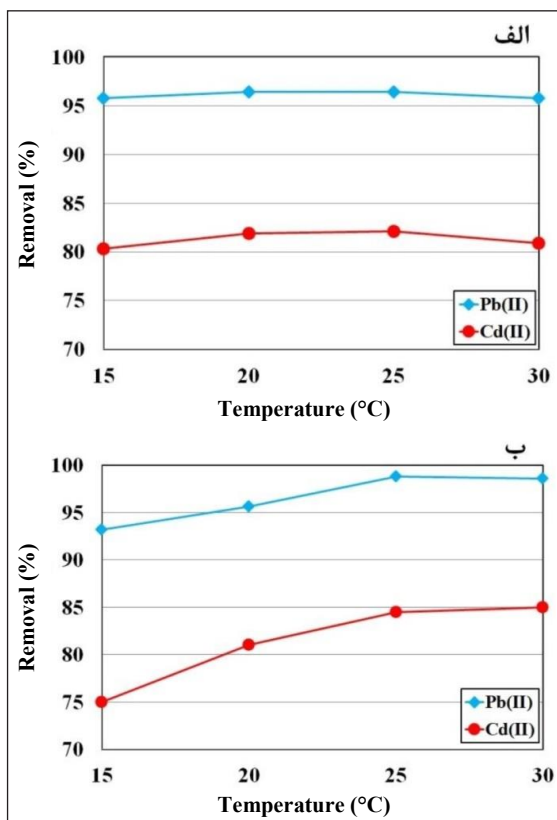
بررسی اثر یون‌های مزاحم

رفتار حذفی چندسازه‌های Zeolite N.P./GO و Zeolite N.P./HPC/GO برای یون‌های  $Pb^{2+}$  و  $Cd^{2+}$  در حضور کاتیون‌های پتاسیم، سدیم، کلسیم و آهن به مقدار ۱۰۰ برابر مولی نسبت به یون‌های  $Pb^{2+}$  و  $Cd^{2+}$  به‌طور جداگانه و تحت شرایط بهینه بررسی و نتایج در جدول ۱ آورده شده است. بر طبق تعریف، یونی مزاحم تلقی می‌شود که منجر به بیش از  $\pm 5\%$  درصد تغییر در بازده حذف یون‌های موردنظر شود. نتایج نشان می‌دهد که حضور یون‌های مزاحم بر بازده حذف تأثیر قابل توجهی نداشته است. شایان ذکر است، بازده حذف یون سرب (II) با هر دو نانوسازه Zeolite N.P./HPC/GO و Zeolite N.P./GO بیشتر از کادمیم است؛ ولی در نگاه کلی، نانوسازه Zeolite N.P./HPC/GO یون کادمیم و نانوسازه Zeolite N.P./GO یون سرب (II) را با بازده بیشتری نسبت به دیگری حذف کرده است.

بررسی تکرارپذیری روش

برای تکرارپذیری روش، فرایند حذف در شرایط بهینه با نانوسازه‌های تهیه‌شده، به‌طور جداگانه ۵ بار تکرار شد. بازده حذف در هر بار تکرار محاسبه و مقادیر %RSD به‌دست‌آمده چندسازه‌های Zeolite N.P./HPC/GO و Zeolite N.P./GO برای  $Pb^{2+}$  و  $Cd^{2+}$  در جدول ۲ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشخص است، نتایج رضایت‌بخش بوده و حذف یون‌ها با نانوسازه‌ها از تکرارپذیری مناسبی برخوردار است، اما تکرارپذیری حذف

Zeolite N.P./GO به ترتیب برابر ۹۸ و ۸۵ میلی‌گرم و برای هر گرم چندسازه Zeolite N.P./HPC/GO ۱۹۴ و ۱۷۰ میلی‌گرم به‌دست آمد.



شکل ۸ اثر دما بر مقدار حذف یون‌های سرب (II) و کادمیم با چندسازه‌های Zeolite N.P./GO (الف) و Zeolite N.P./HPC/GO (ب)

جدول ۱ بررسی اثر یون‌های مزاحم بر حذف یون  $Pb^{2+}$  و  $Cd^{2+}$  با چندسازه‌های Zeolite N.P./HPC/GO و Zeolite N.P./GO

Zeolite N.P./HPC/GO		Zeolite N.P./GO		یون مزاحم
$\%R_{[Pb^{2+}]} \pm \%RSD$	$\%R_{[Cd^{2+}]} \pm \%RSD$	$\%R_{[Pb^{2+}]} \pm \%RSD$	$\%R_{[Cd^{2+}]} \pm \%RSD$	
$98.2 \pm 0.6$	$82.0 \pm 3$	$96.2 \pm 2.2$	$86.7 \pm 4.7$	$K^+$
$98.0 \pm 0.8$	$79.0 \pm 6$	$93.8 \pm 3.8$	$86.9 \pm 4.9$	$Na^+$
$97.8 \pm 1$	$83.5 \pm 4.5$	$94.2 \pm 1.8$	$81.4 \pm 1.6$	$Ca^{2+}$
$97.0 \pm 1.8$	$79.0 \pm 6$	$92 \pm 2.9$	$86.5 \pm 4.5$	$Fe^{3+}$

%R = درصد حذف

با توجه به آنکه  $\bar{R}_L$  بین صفر و یک قرار دارد جذب برای هر دو چندسازه سنتز شده از شرایط مطلوب برخوردار است.

#### بررسی بافت‌های پیچیده

به‌منظور بررسی توانایی نانوحندسازها در حذف فلزهای سنگین، نمونه‌های آبی با بافت‌های پیچیده مورد بررسی قرار گرفت. به هر یک از نمونه‌ها، به‌صورت جداگانه ۶۰ میکروگرم از یون‌های  $Pb^{2+}$  و  $Cd^{2+}$  افزوده شده و مقدار حذف آن‌ها با نانوحندسازهای ساخته شده اندازه‌گیری شد. نتایج در جدول ۴ آورده شده است. با توجه به گستردگی و تنوع گونه‌های موجود در نمونه‌های حقیقی، نتایج نشان می‌دهد که نانوحندسازها در بافت‌های پیچیده نیز توانایی مناسبی در حذف یون‌های  $Pb^{2+}$  و  $Cd^{2+}$  از محلول‌های آبی دارند و بنابراین، می‌توانند، برای مثال، در تصفیه آب‌های کشاورزی جنوب تهران به‌کار گرفته شوند.

نتایج به‌دست آمده از پژوهش حاضر با سایر مقالات مشابه مقایسه و مشخص شد، ظرفیت جذب به‌دست آمده برای یون‌های سرب (II) و کادمیم در این بررسی بیش از مقادیر به‌دست آمده با سایر جاذب‌های مبتنی بر گرافن است (جدول ۵). این نتیجه می‌تواند به دلیل ایجاد تعاملات قوی بین یون‌های سرب (II) و کادمیم با نمونه‌های چندسازه‌ای تهیه شده باشد که کاربرد عملی آن را بیش از پیش تأیید می‌کند.

سرب (II) با چندسازه Zeolite N.P./HPC/GO از تمام موارد مناسب‌تر است. البته تکرارپذیری حذف یون کادمیم با نانوجاذب Zeolite N.P./GO برابر ۰/۴۱ بوده و بسیار مناسب‌تر از مورد مشابه با نانوحندسازه دیگر است.

جدول ۲ نتایج %RSD حذف یون‌های سرب (II) و کادمیم با نانوحندسازهای ساخته شده

نانوحندسازه	Zeolite N.P./GO	Zeolite N.P./HPC/GO
$Pb^{2+}$	۱/۰۶	۰/۱۲
$Cd^{2+}$	۰/۴۱	۶/۴۷

#### بررسی هم‌دماهای جذب

هم‌دماهای جذب لانگمویر و فروندلیش برای تجزیه و تحلیل داده‌های جذب مورد استفاده قرار گرفتند. نتایج به‌دست آمده در جدول ۳ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، چندسازه‌ها دارای ضرایب همبستگی مناسب ( $R^2 > ۰/۹$ ) هستند. برای چندسازه Zeolite N.P./GO یون‌های سرب (II) و کادمیم به ترتیب از هم‌دماهای لانگمویر (۰/۹۷۴۷) و فروندلیش (۰/۹۳۸۱) و برای چندسازه Zeolite N.P./HPC/GO هر دو از هم‌دما فروندلیش (۰/۹۹۰۸، ۰/۹۱۹۶) پیروی می‌کنند. افزون بر این، مقدار  $q_{max}$  محاسبه شده برای جذب یون سرب (II) با چندسازه Zeolite N.P./GO با توجه به معادله لانگمویر  $196.08 \text{ mg/g}$  به‌دست آمده است. مطابق نتایج به‌دست آمده در هم‌دما لانگمویر

جدول ۳ ثابت‌های هم‌دماهای لانگمویر و فروندلیش

Zeolite N.P./HPC/GO		Zeolite N.P./GO		عامل‌ها	ایزوترم
$Cd^{2+}$	$Pb^{2+}$	$Cd^{2+}$	$Pb^{2+}$		
۰/۶۶۸	۰/۹۰۸	۰/۸۱۶	۱/۱۵۰	n	فروندلیش
۴۳/۴۶۶	۸/۰۰۴	۳۶/۰۷۸	۴۶/۷۹۵	K	
۰/۹۱۹۶	۰/۹۹۰۸	۰/۹۳۸۱	۰/۹۶۱۴	$R^2$	
۵۷/۱۴	۱۸/۵۹	۲۸/۷۳	۱۹۶/۰۸	$q_{max}$	لانگمویر
۰/۱۰۳	۰/۱۱۵	۰/۲۱۳	۳/۲۹	b	
۰/۶۸۷	۰/۶۶۴	۰/۵۱۸	۰/۰۶۵	$\bar{R}_L$	
۰/۹۰۲۴	۰/۹۳۳۴	۰/۹۰۷۴	۰/۹۷۴۷	$R^2$	

جدول ۴ نتایج درصد حذف یون‌های سرب (II) و کادمیم با چندسازه‌های Zeolite N.P./GO و Zeolite N.P./HPC/GO در بافت پیچیده

Zeolite N.P./HPC/GO				Zeolite N.P./GO				نمونه آب چاه برای آبیاری زمین‌های کشاورزی
Pb <sup>2+</sup>		Cd <sup>2+</sup>		Pb <sup>2+</sup>		Cd <sup>2+</sup>		
مقدار یون باقی‌مانده (µg)	درصد حذف	مقدار یون باقی‌مانده (µg)	درصد حذف	مقدار یون باقی‌مانده (µg)	درصد حذف	مقدار یون باقی‌مانده (µg)	درصد حذف	
۸,۳±۰,۸	۸۶,۱۶	۱۱,۴±۱,۱	۸۱	۱۳,۵±۱,۴	۷۷,۵	۱۶,۶±۱,۳	۷۲,۳۳	منطقه گل حصار شهری
۳,۳±۱,۱	۹۴,۵	۱۰,۳±۰,۷	۸۲,۸۳	۷,۶±۰,۹	۸۷,۳	۱۴,۷±۰,۳	۷۵,۵۰	منطقه حسن‌آباد
۴,۶±۱,۹	۹۲,۱۸	۱۲,۵±۰,۲	۷۹,۱۷	۷±۰,۶	۸۸,۳	۱۵,۱±۱,۲	۷۴,۸۳	منطقه بهشت‌زهره

جدول ۵ مقایسه ظرفیت جذب سرب (II) و کادمیم بر جاذب‌های مبتنی بر گرافن

مرجع	زمان (دقیقه)		ظرفیت جذب (mg/g)		T (°C)		pH		جاذب
	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	
[۱۷]	-	۱۲۰	-	۱۱۶,۲	-	۲۰	-	۴,۵	pRGO
[۳۴]	۳۰	۳۰	۱۱۳	۱۷۲	۲۲	۲۲	۶	۶	Activated Carbon
[۳۵]	۱۴۴۰	۱۴۴۰	۴۶,۸	۴۷,۳	۳۰	۳۰	۵	۵	Biochar
[۳۶]	-	-	۰,۶۵۷	-	-	-	-	-	Carbon nanotube
[۳۷]	-	-	-	۶	-	۲۵	-	۵,۵	Magnetic graphene
در پژوهش حاضر	۵	۱۰	۸۵	۹۸	۲۵	۲۵	۴	۷	Zeolite N.P./GO
در پژوهش حاضر	۳۰	۳۰	۱۷۰	۱۹۴	۲۵	۲۵	۴	۷	Zeolite N.P./HPC/GO

### نتیجه‌گیری

برای حذف دو یون یادشده از آب مورد استفاده در آبیاری مزارع سبزی‌کاری جنوب تهران مورد استفاده قرار گرفت و نتایج به‌طور کامل رضایت‌بخش بود. مقدار جذب دو یون سرب (II) و کادمیم بر هر گرم نانوجاذب Zeolite N.P./GO به ترتیب برابر ۹۸ و ۸۵ میلی‌گرم و برای نانوجاذب Zeolite N.P./HPC/GO به ترتیب ۱۹۴ و ۱۷۰ میلی‌گرم به‌دست آمد. نتایج نشان‌دهنده افزایش توانمندی جذب نانوجاذب با به‌کارگیری گرافن اکسید و هیدروکسی‌پروپیل سلولز است. فرایند جذب سطحی دو یون سرب و کادمیم برای هر دو نوع نانوجاذب از هم‌دما لانگمیر و فروندلیش پیروی می‌کنند.

در این پژوهش، روشی کارآمد، سریع و به‌نسبت ارزان قیمت برای حذف فلزهای سنگین از آب آورده شده است. بدین منظور، نانوجاذب‌های Zeolite N.P./GO و Zeolite N.P./HPC/GO به روش سل-ژل و اتوکلاو ساخته شد. نانوساختار ترکیب‌های ساخته‌شده با روش‌های SEM, XRD, EDS و FTIR مورد بررسی قرار گرفت. از نانوجاذب‌های ساخته‌شده برای حذف دو یون سرب (II) و کادمیم استفاده و عوامل مؤثر بر فرایند حذف، مانند pH، زمان تماس، مقدار جاذب و دما بررسی و بهینه‌سازی شدند. نانوجاذب‌های ساخته‌شده

## سپاسگزاری

نویسندگان از زحمات و همکاری بی‌دریغ مسئولان و همکاران مجتمع آزمایشگاهی دانشگاه آزاد اسلامی واحد یادگار امام (ره)

شهری در به‌دست آوردن نتایج پژوهش حاضر، تشکر و قدردانی می‌کنند.

## مراجع

- [1] RoyChowdhury, A.; Datta, R.; Sarkar, D.; "Green Chemistry an Inclusive Approach", Elsevier, USA; 359-373, 2018.
- [2] Huang, Y.; Chen, Q.; Deng, M.; Japenga, J.; Li, T.; Yang, X.; He, Z.; J. Environ. Manage. 207, 159-168, 2018.
- [3] Yang, Q.; Li, Z.; Lu, X.; Duan, Q.; Huang, L.; Bi. Sci. Total. Environ. 642, 690-700, 2018.
- [4] Kong, J.; Guo, Q.; Wei, R.; Strauss, H.; Zhu, G.; Li, S.; Song, Z.; Chen, T.; Sci. Total. Environ. 637-638, 1035-1045, 2018.
- [5] Varol, M.; Raşit Sünbül, M.; Biol. Trace Elem. Res. 185(1), 216-224, 2018.
- [6] Saha, N.; Rahman, M.S.; Ahmed, M.B.; Zhou, J.L.; Ngo, H.H.; Guo, W.; J. Environ. Manage. 185, 70-78, 2017.
- [7] Chaturvedi, A.D.; Pal, D.; Penta, S.; Kumar, A.; World J. Microb. Biot. 31(10), 1595-1603, 2015.
- [8] Kobielska, P.A.; Howarth, A.J.; Farha, O.K.; Nayak, S.; Coord. Chem. Rev. 358, 92-107, 2017.
- [9] Shahid, M.; Dumat, C.; Khalid, S.; Schreck, E.; Xiong, T.; Niazi, N.K.; J. Hazard. Mater. 325, 36-58, 2017.
- [10] Putro, J.N.; Santoso, S.P.; Ismadji, S.; Ju, Y.H.; Microporous Mesoporous Mater. 246, 166-177, 2017.
- [11] Jiménez-Castañeda, M.E.; Medina, D.I.; Water 9(4), 235, 2017.
- [12] Liu, X.; Zhou, Y.; Nie, W.; Song, L.; Chen, P.; J. Mater. Sci. 50(18), 6113-6123, 2015.
- [13] Zhang, C.; Zhang, R.Z.; Ma, Y.Q.; W.B. Guan.; Wu, X.L.; Liu, X.; Li, H.; Du, Y.L.; Pan, C.P.; ACS Sustainable Chem. Eng. 3(3), 396-405, 2015.
- [14] Xiao, J.L.; Lv, W.Y.; Xie, Z.; Song, Y.; Zheng, Q.; J. Mater. Sci. 52(10), 5807-5821, 2017.
- [15] Yu, S.; Wang, J.; Song, S.; Sun.; Li, K.J.; Wang, X.G.; Chen, Z.S.; Wang, X.; Sci. China Chem. 60(3), 415-422, 2017.
- [16] Zhang, Y.; Liu, J.W.; Chen, X.W.; Wang, J.H.; J. Mater. Chem. B, 3(6), 983-989, 2015.
- [17] Hosseinzadeh, H.; Ramin, S.; Int. J. Biol. Macromol. 113, 859-868, 2018.
- [18] Varadwaj, G.B.B.; Oyetade, O.A.; Rana, S.; Martincigh, B.S.; Jonnalagadda, S.B.; Nyamori, V.O.; ACS Appl. Mater. Interfaces. 9(20), 17290-17305, 2017.
- [19] Shen, Y.; Chen, B.L.; Environ. Sci. Technol. 49, 7364-7372, 2015.
- [20] Wei, M.P.; Chai, H.; Cao, Y.L.; Jia, D.Z.; J. Colloid Interface Sci. 524, 297-305, 2018.
- [21] Soleimani, K.; Tehrani, A.D.; Adeli, M.; Ecotoxicol. Environ. Saf. 147, 34-42, 2018.
- [22] Alizadeh, A.; Abdi, G.; Khodaei, M.M.; Ashokkumar, M.; Amirian, A.; RSC Adv. 7, 14876, 2017.
- [23] Wang, J.; Chen, B.L.; Chem. Eng. J. 281, 379-388, 2015.
- [24] Poh, H.L.; Sanek, F.; Ambrosi, A.; Zhao,

- G.; Sofer, Z.; Pumera, M.; *Nanoscale* 4, 3515-3522, 2012.
- [25] Narang, J.; Malhotra, N.; Singhal, C.; Chakraborty, D.; Anil, A.; *Biosens. Bioelectron.* 88, 249-257, 2017.
- [26] Ishaq, M.; Sultan, S.; Ahmad, I.; Ullah, H.; Yaseen, M.; Amir, A.; *J. Saudi Chem. Soc.* 21(2), 143-151, 2017.
- [27] Samarghandi, M.R.; Al-Musawi, T.J.; Mohseni-Bandpi, A.; Zarrabi, M.; *J. Mol. Liq.* 211, 431-441, 2015.
- [28] Feng, L.; Cao, M.; Ma, X.; Zhu, Y.; Hu, C.; *J. Hazard. Mater.* 217-218, 439-446, 2012.
- [29] Teo, P.S.; Lim, H.N.; Huang, N.M.; Chia, C.H.; Harrison, I.; *Ceram. Int.* 38(8), 6411-6416, 2012.
- [30] Jafari, N.; Senobari, Z.; *Sci. World J.*, 24, 793606-793616, 2012.
- [31] Hoan, N.T.V.; Thu, N.T.A.; Duc, H.V.; Cuong, N.D.; Khieu, D.Q.; *J. Chem.* 54, 2418172-2241887, 2016.
- [32] Hasan, Z.; Jung, S.H.; *J. Hazard. Mater.* 283, 329-339, 2015.
- [33] Oyetade, O.A.; Nyamori, V.O.; Martin-cigh, B.S.; Jonnalagadda, S.B.; *RSC Adv.* 6, 2731-2745, 2016.
- [34] Pap, S.; Knudsen, T.Š.; Radonić, J.; Maletić, S.; Igić, S.M.; Sekulić, M.T.; *J. Clean. Prod.* 162, 958-972, 2017.
- [35] Ding, Y.; Liu, Y.; Liu, S.; Li, Z.; Tan, X.; Cai, X.; *Rsc Adv.* 6, 5223-5232, 2016.
- [36] Al-Janabi, N.; Hill, P.; Torrente-Murcia-no, L.; Garforth, A.; Gorgojo, P.; Fan, X.; *Chem. Eng. J.* 281, 669-677, 2015.
- [37] Drweesh, S.A.; Fathy, N.A.; Wahba, M.A.; Hanna, A.A.; Akarish, A.I.; Elzahany, E.A.; El-Sherif, I.Y.; Abou-EI-Sherbini, K.S.; *J. Environ. Chem. Eng.* 4, 1674-1684, 2016.