

ساختارهای اصلاح شده هسته (مغناطیسی) - لایه (زئولیتی) با قابلیت حذف یون‌های فلزهای سنگین از پساب‌ها

محسن پادروند*⁺

دانشکده علوم، دانشگاه مراغه، مراغه، ایران

محمد رضا الهی فرد

دانشکده فنی، دانشگاه اردکان، اردکان، ایران

چکیده: ساختارهای هسته (مغناطیسی) - لایه (زئولیتی) $Na(Si,Al)O_{2x}H_2O/NiFe_2O_4$ اصلاح شده با گونه ۳-گلیسیدوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان (GPTMS) به روش هیدروترمال سنتز شدند. نمونه‌ها با روش‌های XRD، TGA، BET و SEM شناسایی و تعیین ساختار شدند. نتیجه‌های آنالیز XRD به خوبی رشد لایه بلوری آلومینوسیلیکاتی را بر روی هسته‌های مغناطیسی تایید نمود. همچنین تصویرهای SEM نشان دادند که فراورده‌های کروی شکل بوده و توزیع اندازه ذره‌های یکنواخت می‌باشد. فعالیت جذبی نمونه‌های سنتز شده در راستای حذف یون‌های فلزهای سنگین Pb^{2+} و Cd^{2+} مورد بررسی قرار گرفت و نتیجه‌ها نشان داد نمونه‌ها توانایی بالایی در حذف یون‌های یاد شده از آب‌های آلوده را دارا می‌باشند. همچنین فراورده‌ی نهایی به طور گزینشی Cd^{2+} را بهتر از یون‌های سرب حذف کرد. همچنین، مکانیسم جذب، نقش گونه آلی اصلاح کننده و تاثیر اسیدیته محیط بر روی میزان جذب در حضور ساختارهای سنتز شده مورد مطالعه و نتیجه‌های به دست آمده با در نظر گرفتن گونه‌های موجود بر روی سطح بحث شد.

واژه‌های کلیدی: هسته - لایه؛ هیدروترمال؛ یون‌های فلزهای سنگین؛ جذب؛ GPTMS.

KEYWORDS: Core-shell; Hydrothermal; Heavy metal ions; Sorption; GPTMS.

مقدمه

فعالیت‌های معدنی، تولید حشره‌کش‌ها، رنگ‌ها، پروژه‌های نفتی و پتروشیمی و باتری سازی از مهم‌ترین منابع ورود یون‌های فلزهایی مانند سرب، جیوه، کادمیم و کروم به زیست بوم‌های آب می‌باشند [۷-۴]. حذف این آلاینده‌ها از آب‌های آلوده با طیف گسترده‌ای از روش‌ها مانند استخراج حلال، رسوب‌دهی، تبخیر با خلاء، فناوری‌های غشایی، تبادل یونی و جذب قابل انجام می‌باشد [۸-۱۱]. در ده‌های اخیر ترکیب‌های معدنی متخلخل مانند ترکیب‌های

عنصرهای با وزن اتمی بین ۶۳/۵ و ۲۰۰/۶ و دانسیته ویژه بالاتر از ۵/۰ به عنوان فلزهای سنگین شناخته می‌شوند. اگرچه برخی از یون‌های این فلزهای سمی و سرطان‌زا تلقی می‌شوند، با این حال بیش‌تر آن‌ها زیست تخریب پذیر نبوده و میل به تجمع درون بافت‌های زنده دارند [۱-۲]. سمیت یون‌های فلزهایی مانند روی، نیکل، جیوه، کادمیم، سرب و کروم همواره در پروژه‌های صنعتی و دانشگاهی مورد بحث بوده است [۳]. پساب‌های صنعتی

*عقد دار مکاتبات

+E-mail: mohsenpadervand@gmail.com ; padervand@maragheh.ac.ir

سنتز نانوساختارهای $\text{Na}(\text{Si}_2\text{Al})\text{O}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$

ذره‌های مغناطیسی نیکل فریت با روش هیدرو ترمال از افزودن محلول‌های دارای مقادیر نسبت‌های مولی مناسب نمک‌های آهن کلرید و نیکل نیترات به محلول سود ۲ مولار دارای TMAOH تهیه شدند. بعد از ۲ ساعت هم خوردن در دمای اتاق سوسپانسیون به ظرف اتوکلاو استیل ۲۰۰ mL منتقل و در دمای 200°C به مدت ۸ ساعت نگهداری شد. رسوب به دست آمده صاف، و پس از چند مرحله شستشو با آب در دمای اتاق خشک شد.

یک گرم از ذره‌های تهیه شده پیشین برای رشد لایه $\text{Na}(\text{Si}_2\text{Al})\text{O}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ بر روی سطح‌های آن‌ها در محلول قلیایی نمک آلومینیوم نیترات و TEOS دارای CTAB پخش شد. بعد از ۱۵ دقیقه پراکندن ذره‌های با امواج فراصوت و ۲ ساعت هم خوردن در دمای اتاق، فرایند هیدروترومال با شرایط 150°C و زمان ۴۸ ساعت اعمال شد. رسوب به دست آمده صاف شد و با آب و اتانول شستشو داده شد. بعد از خشک کردن جامد در 50°C به مدت ۳ ساعت کلسینه شد.

اصلاح سطوح آلومینوسیلیکاتی با گونه آلی GPTMS در محیط قلیایی سود ۰/۱ M انجام شد. سوسپانسیون دارای ذره‌های تهیه شده مرحله پیش در یک بالن دو دهانه به شدت هم خورده و مقدار معینی GPTMS به محیط افزوده شد. پس از دو ساعت هم خوردن در 65°C رسوب به کمک یک آهنربا جمع آوری و با اتانول شستشو داده شد. نمونه پایانی در دمای 80°C خشک و به طور کامل پودر شد.

آزمون‌های جذبی

آزمایش‌های تجربی در یک راکتور یک لیتری با غلظت اولیه ۲۰ ppm از یون مورد نظر و pH تنظیم شده در ۵ انجام شدند. مقدار جاذب ۰/۱ گرم بوده و سوسپانسیون با دور ۳۰۰ rpm در دمای محیط هم زده شد. در بازه‌های زمانی معین ۳ mL از محیط برداشته، سانتیفریوژ و محلول رویی با دستگاه جذب اتمی آنالیز شد.

نتیجه‌ها و بحث

شناسایی نانوساختارهای سنتز شده

نتیجه آنالیز TGA و منحنی به دست آمده در شکل ۱ نشان داده شده است. منحنی تخریب گرمایی نمونه یک کاهش وزن عمده در بازه‌ی دمای اتاق تا 250°C نشان می‌دهد که به حذف گونه آلی GPTMS در ساختار نسبت داده می‌شود. افزون بر آن

(آلومینوسیلیکاتی) زئولیتی کاربردهای گسترده‌ای در اندازه‌گیری، تصفیه آب‌های شهری و آشکارسازی و جداسازی آلاینده‌های گازی پیدا کرده‌اند. پژوهشگران همچنین از ساختارهای مشتق شده از این ترکیب‌های برای تصفیه آب‌های آلوده به فلزهای سنگین گوناگونی استفاده کرده‌اند [۱۵-۱۲]. ویژگی‌های یگانه‌ای مانند مساحت سطح ویژه بالا، خلل و فرج یک دست، تنوع کانال‌های جدا کننده و مقاومت اسیدی و گرمایی بالا این ساختارها را به گزینه‌های مطلوبی برای کاربردهای یاد شده تبدیل کرده است [۱۶]. در سال‌های اخیر ترکیب ساختارهای آلومینوسیلیکاتی با مواد مغناطیسی و عامل‌دار کردن آن‌ها برای دستیابی به کامپوزیت‌های کنترل پذیر به هدف رهاسازی هدفمند دارو، کاربردهای پزشکی، جداسازی و تصفیه و کاتالیز واکنش‌های صنعتی مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است [۲۰-۱۷].

بر همین اساس روش‌های متعددی برای سنتز و به‌کارگیری میکرو کره‌های عامل دار شده متخلخل با ریخت شناسی ویژه توسعه یافته است [۲۲-۱۹]. تهیه ذره‌های مغناطیسی یک شکل با توزیع اندازه یکنواخت در شرایط هیدروترومال و دماهای بالا گزارش شده است [۲۳]. آماده‌سازی این گونه‌ها برای رشد لایه‌های آلی - معدنی بعدی بیش‌تر به دنبال مرحله سیلیکا نشانی سطح‌های ذره‌های مغناطیسی انجام می‌شود [۲۴].

هدف از انجام این پروژه حذف یون‌های فلزهای سنگین سرب و کادمیم از آب‌های آلوده به این عناصر با استفاده از نانوساختارهای هسته (مغناطیسی) لایه (زئولیتی) اصلاح شده، تهیه شده به روش هیدروترومال می‌باشد. همچنین مکانیسم جذب و نقش گونه‌های سطحی مورد مطالعه قرار می‌گیرد.

بخش تجربی

مواد موردنیاز: نمک‌های $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ، FeCl_3 و NaOH در مرحله سنتز ذره‌های مغناطیسی مورد استفاده قرار گرفتند. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ و تترا اتیل ارتوسیلیکات (TEOS) در مرحله رشد لایه آلومینوسیلیکاتی مصرف شدند. استیل متیل آمونیوم برمید (CTAB) و تترامتیل آمونیوم هیدروکسید (TMAOH) به عنوان گونه‌های کمکی رشد بلور به کار گرفته شدند. آب دو بار تقطیر در همه مرحله‌های سنتز استفاده شد. تمامی مواد شیمیایی از شرکت کیمیا اکسیر (نمایندگی شرکت Merck در ایران) خریداری شده و بدون خالص‌سازی بیش‌تر استفاده شدند.

مشخص شده‌اند به فاز بلوری ذره‌های مغناطیس نیکل فریت نسبت داده می‌شوند. پیک‌های مشخصه بلورهای آلومینوسیلیکاتی نیز در ناحیه‌های ۱۶/۷، ۲۶/۲، ۳۰/۹، و ۴۱/۰ و دیگر ۲۰‌های مشخص شده با رنگ سبز دیده می‌شوند*. همان‌گونه که انتظار می‌رود با اصلاح ساختارها با گونه GPTMS پیک بلوری جدیدی در نمونه‌ها ظاهر نشده است.

برای تعیین مساحت سطح ویژه نمونه‌های سنتز شده و همچنین توزیع اندازه حفره‌ها در فرآورده‌ی سنتز شده تجزیه BET و BJH انجام شد. نتیجه‌های این تجزیه‌ها نشان داد که مساحت سطح ویژه فرآورده‌ی نهایی اصلاح شده با GPTMS برابر $230.1 \text{ m}^2/\text{g}$ و میانگین اندازه حفره‌ها 0.32 nm می‌باشد. همچنین حلقه پسماند به‌دست آمده از منحنی جذب - واجذب نیتروژن به خوبی موید این مطلب بود که نمونه نهایی دارای تخلخل چشمگیری می‌باشد که در مورد جاذب‌ها این پارامتر بسیار دارای اهمیت می‌باشد.

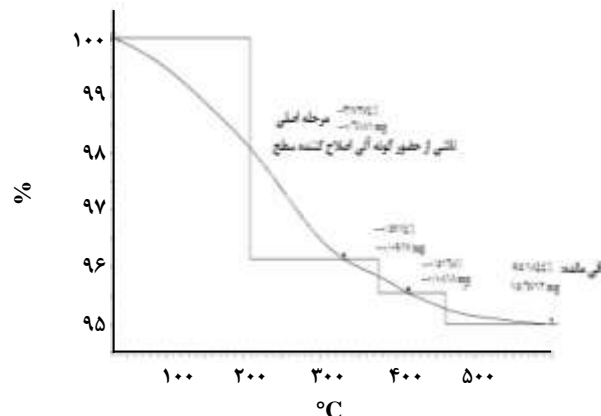
برای توصیف شفاف ریخت شناسی نمونه‌های سنتز شده تصویرهای SEM نمونه‌ها تهیه شد (شکل ۳). همان‌گونه که پیداست فرآورده‌های سنتز شده کروی شکل بوده و ذره‌ها از توزیع اندازه یکنواختی برخوردار می‌باشند. میانگین اندازه کره‌ها نیز حدود $5-10 \mu\text{m}$ برآورد می‌شود.

مغناطیس پذیری ترکیب‌ها با روش VSM مطالعه شد و نتیجه‌ها در شکل ۴ ارایه شده است. همان‌گونه که پیداست، ذره‌های مغناطیسی اولیه و فرآورده‌ی نهایی اصلاح شده به ترتیب دارای سیر شدگی مغناطیسی 48.5 و 10.8 emu/g می‌باشند. بر همین اساس فرآورده‌ی پایانی همچنان از مغناطیس پذیری قابل پذیرشی برخوردار بوده و به سادگی از محیط فرایند حذف آلاینده آبی قابل جداسازی می‌باشد.

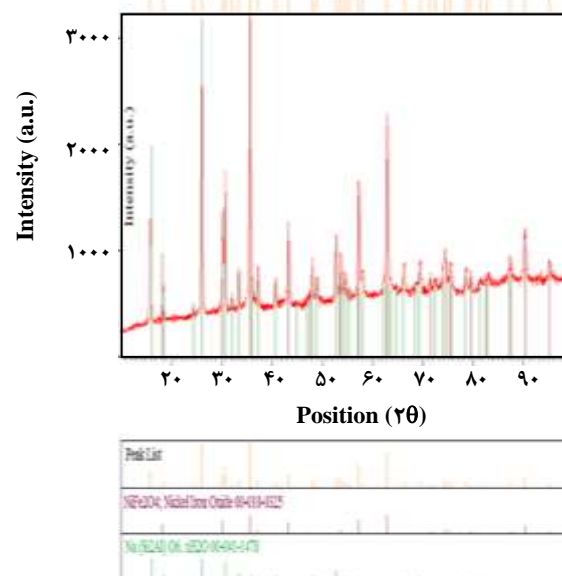
فعالیت جذبی نمونه‌ها برای حذف یون‌های سنگین

منحنی کاهش غلظت یون‌های Pb^{2+} و Cd^{2+} از محلول‌های آن‌ها در حضور جاذب‌های سنتز شده در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌گونه که از شکل‌های نشان داده شده در شکل ۵ بر می‌آید، حضور گونه آلی GPTMS در ساختار میزان جذب را به طور چشمگیری افزایش می‌دهد.

یون‌های سدیم موجود در حفره‌ها و کانال‌های لایه آلومینوسیلیکاتی هیدراته می‌توانند با یون‌های موجود در محیط آبی مبادله شوند. افزون بر آن، در حضور گونه آلی اصلاح کننده



شکل ۱- منحنی TGA محصول $\text{Na}(\text{Si},\text{Al})\text{O}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ اصلاح شده با GPTMS.

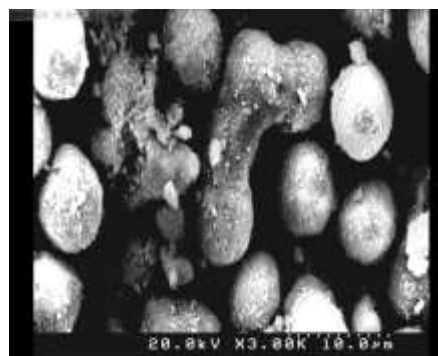
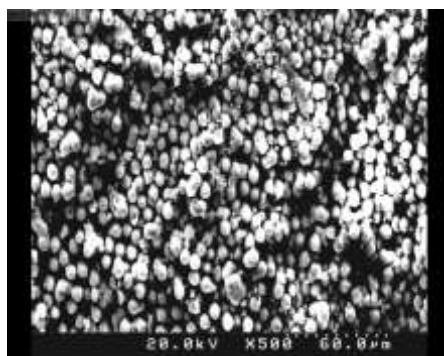


شکل ۲- الگوی XRD جاذب سنتز شده هسته مغناطیسی - لایه زئولیتی سنتز شده.

دو کاهش وزن ملایم تر در دماهای بالاتر دیده می‌شود که می‌توان آن‌ها را نتیجه سوختن گونه‌های با اتصال محکم‌تر به ساختار لایه آلومینوسیلیکاتی، که در مرحله‌های سنتز استفاده شده‌اند، دانست.

تصویرهای XRD فرآورده‌ی نهایی نیز در شکل ۲ آورده شده است. الگوهای XRD با دستگاه Bruker D8 و تابش $\text{CuK}\alpha$ در طول موج 0.15406 nm ثبت شد. پیک‌های ظاهر شده در 2θ های 30.2 ، 35.1 ، 44.2 ، و 90.6 و همه پیک‌های دیگر که با رنگ قرمز

* به فایل pdf مقاله مراجعه شود.

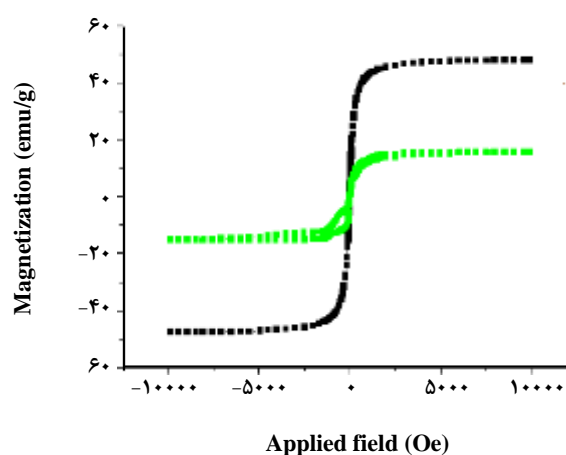


شکل ۳- تصویرهای SEM جاذب هسته مغناطیسی - لایه زئولیتی سنتز شده.

در این pH ها به ترتیب برابر ۱۴۸، ۱۶۵، و ۱۷۳ برآورد شد. pH محلول پارامتر مهمی در فرایندهای جذب در محیط آبی می باشد به طوری که هم ساختار سطحی جاذب و هم میزان رسوبدهی یون های موجود را به طرز چشمگیری تحت تاثیر قرار می دهد. سایت های فعال جذب بر روی سطح بسته به میزان اسیدیته محیط می توانند پروتونه و یا پروتون زدایی شوند. از سویی سرب در pH های گوناگون می تواند به شکل یون های Pb^{2+} ، $PbOH^+$ و $Pb(OH)_3^-$ در محیط ظاهر شود. آلومینوسیلیکات های بلوری نسبت به جذب سطحی یون های هیدرونیوم در غلظت بالای آن ها (محیط های اسیدی) بسیار گزینشی عمل می کنند. همچنین در غلظت های بالای آن ها در محیط این یون ها با دیگر یون های موجود در محیط برای تبادل یونی با کاتیون های موجود در حفره های لایه آلومینوسیلیکاتی رقابت می کنند. در محیط های قلیایی گروه عاملی اتیلن اکسید نیز تحت تاثیر باز شدن نوکلئوفیلی حلقه قرار گرفته و میزان جذب سطحی به این طریق افزایش می یابد. مکانیسم عمل سطوح جاذب در محیط های قلیایی در شکل ۷ نشان داده شده است.

نتیجه گیری

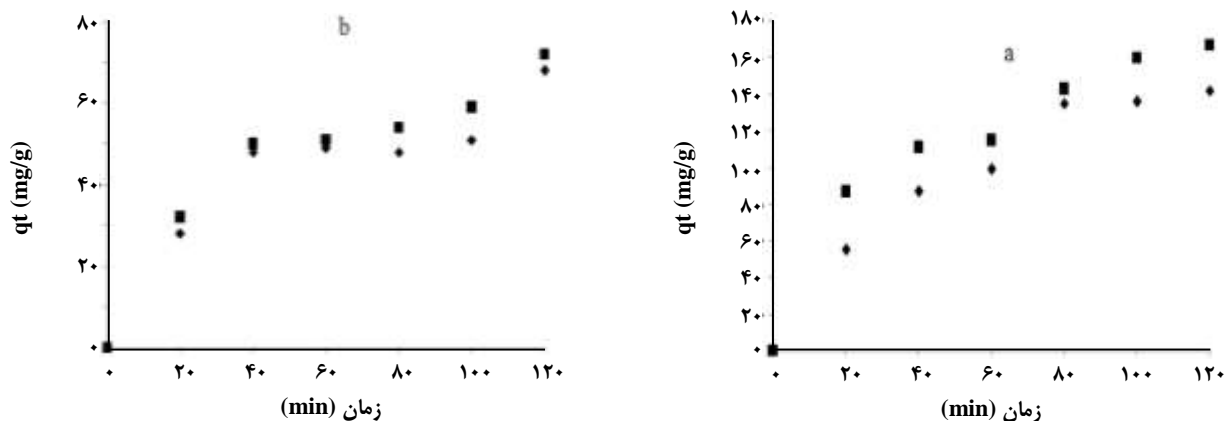
ساختارهای هسته مغناطیسی- لایه (زئولیتی) $Na(Si_2Al)O_6 \cdot xH_2O/NiFe_2O_4$ اصلاح شده با گونه GPTMS با روش هیدروترمال سنتز شدند. روش های XRD، BET، TGA، SEM برای شناسایی و تعیین ساختار نمونه ها به کار گرفته شد. بر اساس نتیجه های آنالیز XRD، رشد لایه بلوری آلومینوسیلیکاتی را بر روی هسته های مغناطیسی موفقیت آمیز بوده است.



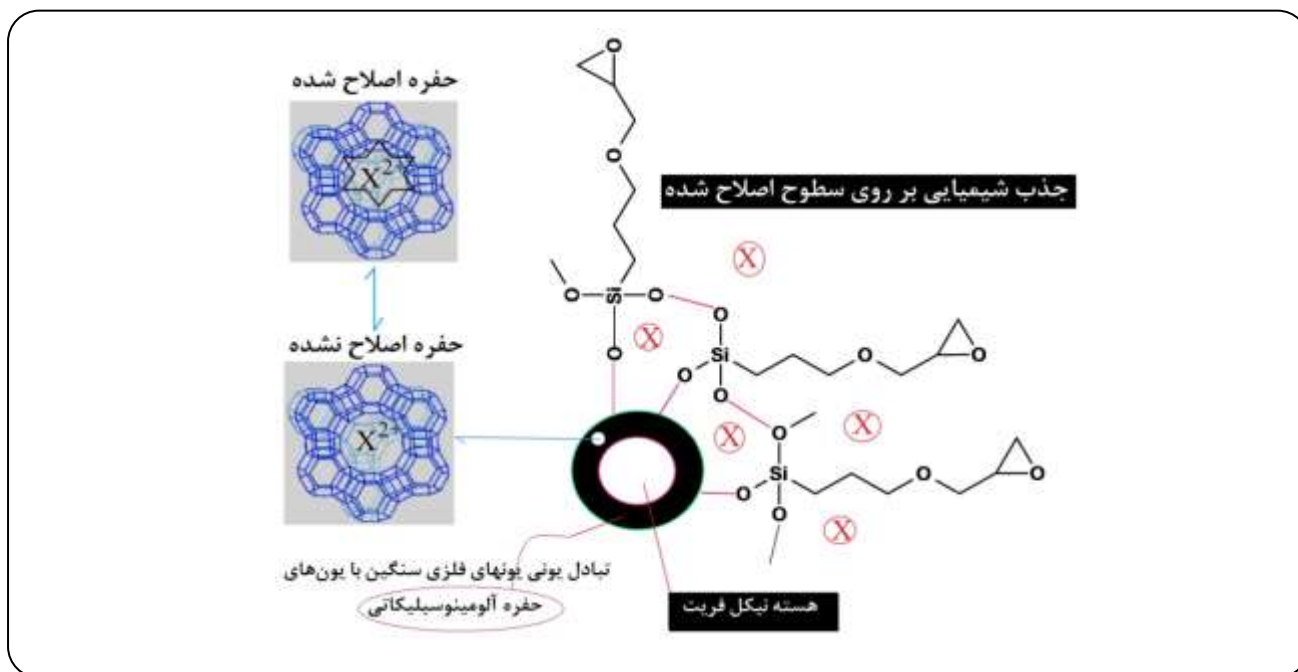
شکل ۴- نتیجه های آنالیز VSM (سبز: $NiFe_2O_4$ و سیاه اصلاح شده با GPTMS).

احتمال جذب شیمیایی گونه های یونی بر روی جاذب افزایش می یابد. نتیجه های به دست آمده به خوبی نشان می دهد که جاذب اصلاح شده به طور گزینش پذیر غلظت یون کادمیم را بیش تر از سرب کاهش داده است. یون های کادمیم و سرب به ترتیب دارای شعاع یونی ۹۵ و ۱۱۸ pm می باشند. اندازه کوچک تر یون کادمیم شرایط را برای جذب بهتر آن در خلل و فرج اصلاح شده جاذب فراهم می آورد. شکل ۶ طرحواره ای از مسیرهای احتمالی جذب یون های سنگین بر روی جاذب سنتز شده در محیط آبی را نمایش می دهد.

برای مطالعه اثر اسیدیته محیط، ظرفیت جذب نمونه ها در راستای حذف یون سرب در pH های ۳، ۵، و ۹ مورد بررسی قرار گرفت و بر اساس نتیجه های به دست آمده، مقدار پارامتر



شکل ۵ - منحنی‌های کاهش غلظت سیون‌های سرب (لوزی) و کادمیم (مربع) بر روی محصول اصلاح شده نهایی (a) و نمونه (b) $\text{Na}(\text{Si}_2\text{Al})\text{O}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$.



شکل ۶ - مکانیسم‌های پیشنهادی به‌دام افتادن یون‌های فلزهای سنگین به وسیله‌ی جاذب نهایی سنتز شده.

قرار می‌گیرد. سرانجام میزان جذب یون سرب در محیط‌های اسیدی، خنثی، و قلیایی نیز مورد مطالعه قرار گرفت و براساس نتیجه‌های به‌دست آمده میزان جذب در محیط‌های قلیایی بالاتر برآورد شد.

همچنین تصویرهای SEM نشان دادند که فراورده‌های کروی شکل بوده و توزیع اندازه ذره‌های زیر ۱۰۰ نانومتر می‌باشد. فعالیت جذبی نمونه‌های سنتز شده در راستای حذف یون‌های فلزهای سنگین Cd^{2+} و Pb^{2+} مورد بررسی قرار گرفت و نتیجه‌ها نشان داد نمونه‌ها توانایی بالایی در حذف یون‌های یاد شده از آب‌های آلوده را دارا می‌باشند. همچنین فراورده‌ی پایانی به‌طور گزینشی Cd^{2+} را بهتر از یون‌های سرب حذف می‌کند. در ادامه مکانیسم جذب و نقش گونه آلی اصلاح کننده مورد بحث

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱۰/۲۶ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۴/۱۹

مراجع

- [1] Ren C., Ding X., Fu H., Li W., Wu H., Yang H., [Core-Shell Superparamagnetic Monodisperse Nanospheres Based on Amino-Functionalized CoFe₂O₄@SiO₂ for Removal of Heavy Metals from Aqueous Solutions](#), *RSC Advances*, **7**: 6911-6921 (2017).
- [2] Fenglian F., Wang Q., [Removal of Heavy Metal Ions from Wastewaters: A Review](#), *Journal of Environmental Management*, **92**: 407-418 (2011).
- [3] Ngah W.S.W., Hanafiah M.A.K.M., [Removal of Heavy Metal Ions from Wastewater by Chemically Modified Plant Wastes as Adsorbents: A Review](#), *Bioresource Technology*, **99**: 3935-3948 (2008).
- [4] Luo X., Lei X., Cai N., Xie X., Xue Y., Yu F., [Removal of Heavy Metal Ions from Water by Magnetic Cellulose-Based Beads with Embedded Chemically Modified Magnetite Nanoparticles and Activated Carbon](#), *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, **4**: 3960-3969 (2016).
- [5] Luo X., Yuan J., Liu Y., Liu C., Zhu X., Dai X., Ma Z., Wang F., [Improved Solid-Phase Synthesis of Phosphorylated Cellulose Microsphere Adsorbents for Highly Effective Pb²⁺ Removal from Water: Batch and Fixed-Bed Column Performance and Adsorption Mechanism](#), *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, **5**: 5108-5117 (2017).
- [۶] موسوی راد، سید مرتضی؛ تأثیر روش های تبادل یونی و استخراج با حلال آلی بر حذف فلزهای بالقوه سمی از فاز آبی پساب کارخانه های صنعتی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی، **۳۳**(۴): ۴۳ تا ۵۲ (۱۳۹۳).
- [7] Gupta V.K., Jain R., Mittal A., Mathur M., Sikarwar S., [Photochemical Degradation of the Hazardous Dye Safranin-T using TiO₂ Catalyst](#), *Journal of Colloid and Interface Science*, **309**: 464-469 (2007).
- [8] Sanchooli-Moghaddam M., Rahdar S., Taghavi M., [Cadmium Removal from Aqueous Solutions Using Saxaul Tree Ash](#), *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **35**(3): 45-52 (2016).
- [9] Gupta V.K., Goyal R.N., Sharma R.A., [Novel PVC Membrane Based Alizarin Sensor and its application; Determination of Vanadium, Zirconium and Molybdenum](#), *International Journal of Electrochemical Science*, **4**: 156-172 (2009).
- [10] Goyal R.N., Gupta V.K., Oyama M., Bachheti N., [Voltammetric Determination of Adenosine and Guanosine Using Fullerene-C60-Modified Glassy Carbon Electrode](#), *Talanta*, **71**: 1110-1117 (2007).
- [11] Gupta V.K., Rastogi A., [Biosorption of Hexavalent Chromium by Raw and Acid-Treated Green Alga Oedogonium Hatei from Aqueous Solutions](#), *Journal of Hazardous Materials*, **163**: 396-402 (2009).
- [۱۲] عاطف، محمد مسعود؛ سلیمی، عبد اله؛ قیصریان فرد، جواد؛ ارزیابی حذف فلزات سنگین (Ni، Cr، Cd) توسط گیاه مانگرو منطقه عسلویه، نشریه شیمی و مهندسی شیمی، **۱۳**(۷۷): ۱۱۹ تا ۱۲۳ (۱۳۹۵).

- [13] Gupta V.K., Jain R., Varshney S., [Removal of Reactofix Golden Yellow 3 RFN from Aqueous Solution Using Wheat Husk-An Agricultural Waste](#), *Journal of Hazardous Materials*, **142**: 443-448 (2007).
- [14] Gupta V.K., Rastogi A., Nayak A., [Adsorption Studies on the Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution Using a Low Cost Fertilizer Industry Waste Material](#), *Journal of Colloid and Interface Science*, **342**: 135-141 (2010).
- [15] Gupta V.K., Singh A.K., Gupta B., [Schiff bases as Cadmium\(II\) Selective Ionophores in Polymeric Membrane Electrodes](#), *Analytica Chimica Acta*, **583**: 340-348 (2007).
- [16] Fan L., Song J., Bai W., Wang S., Zeng M., Li X., Zhou Y., Li H., Lu H., [Chelating Capture and Magnetic Removal of Non-Magnetic Heavy Metal Substances from Soil](#), *Scientific Reports*, **3**: 428-437 (2016).
- [17] Giri S., Trewyn B.G., Stellmaker M.P., Lin V.S.Y., [Stimuli-Responsive Controlled Release Delivery System Based on Mesoporous Silica Nanorods Capped with Magnetic Nanoparticles](#), *Angewandte Chemie*, **44**: 5038-5044 (2005).
- [18] Ali I., [New Generation Adsorbents for Water Treatment](#), *Chemical Reviews*, **112**: 5073-5091 (2012).
- [19] Zhao W.R., Gu J.L., Zhang L.X., Chen H.R., Shi, J.L., [Fabrication of Uniform Magnetic Nanocomposite Spheres with a Magnetic Core/Mesoporous Silica Shell Structure](#), *Journal of American Chemical Society*, **127**: 8916-8917 (2005).
- [20] Ali I., Asim M., Khan T.A., [Low Cost Adsorbents for the Removal of Organic Pollutants from Wastewater](#), *Journal of Environmental Management*, **113**: 170-183 (2012).
- [21] Mittal A., Krishnan L., Gupta V.K., [Use of Waste Materials-Bottom Ash and De-Oiled Soya, as Potential Adsorbents for the Removal of Amaranth from Aqueous Solutions](#), *Journal of Hazardous Materials*, **117**: 171-178 (2005).
- [22] Jain A.K., Gupta V.K., Jain S., [Removal of Chlorophenols Using Industrial Wastes](#), *Environmental Science and Technology*, **38**: 1195-1200 (2004).
- [23] Zhang Y., Lin X., Hu S., Zhang X., Luo X., [Core-Shell Zeolite@Alg-Ca Particles for Removal of Strontium from Aqueous Solutions](#), *RSC Advances*, **6**: 73959-73973 (2016).
- [24] Alvarez-Ayuso E., Garcia-Sanchez A., [Removal of Heavy Metals from Waste Waters by Natural and Na-Exchanged Bentonites](#), *Clays & Clay Minerals*, **51**: 475-480 (2003).