



جذب سطحی فلز سرب از محلول آبی توسط نانوذرات هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ به روش سطح پاسخ

امیر اشرفی، احمد رهبر کلیشمی* و هادی شایسته

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۶/۰۱/۲۹، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۶/۰۳/۲۹، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۶/۰۴/۰۵

چکیده

در این پژوهش، توانایی نانوذرات هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ به عنوان یک جاذب سنتزی برای حذف یون سرب از محلول آبی بررسی شد. روش طراحی سطح پاسخ بر مبنای طراحی باکس-بنکن به منظور تعیین اثرات غلظت اولیه، زمان تماس و مقدار جاذب مورد استفاده قرار گرفت. نتایج روش آماری نشان داد که جذب یون سرب بر نانوذرات هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ به خوبی مدل شد. همچنین نتایج دارای تکرارپذیری مناسبی بودند و شرایط بهینه جذب یون سرب در pH برابر ۶، غلظت اولیه یون سرب ۲۵۰ mg/L، زمان تعادلی ۲۰ دقیقه و مقدار جاذب ۰/۵ g/L حاصل شد. داده‌های تعادلی همچنین به دقت توسط همدم‌های لانگمویر، فرنلچ و تمکین انطباق داده شد و نتایج نشان داد که داده‌های همدم‌ها از مدل لانگمویر به خوبی تبعیت می‌کنند.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات هسته-پوسته، $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ ، طراحی باکس-بنکن، جذب سطحی.

۱- مقدمه

وجود دارد و باعث آسیب شدید به کلیه، کبد و مغز می‌گردد [۴،۵]. بنابراین حذف فلز سرب پیش از تخلیه فاضلاب چنین صنعتی، امری ضروری می‌باشد. روش‌های مختلفی از جمله تبادل یون [۶،۷]، اسمز معکوس [۸]، الکترودیالیز [۹]، روش‌های غشایی [۱۰]، روش‌های زیستی [۱۱] و جذب سطحی [۱۲،۱۳] برای حذف فلزات از پساب‌ها به کار گرفته شده‌اند. در میان روش‌های مختلف، جذب سطحی بدلیل هزینه اولیه پایین، طراحی ساده، کارایی

افزایش جمعیت و به دنبال آن گسترش صنایع سبب آلودگی منابع آب می‌گردد. حضور فلزات سنگین در آب می‌تواند سبب بروز مشکلات جدی زیست محیطی و بهداشتی به علت سمیت، زیست ناسازگاری و تجمع شود [۱-۳]. در این میان، سرب یکی از خطرناک‌ترین فلزات سنگین بوده که در پساب صنایع مختلفی همچون رنگ، تولید باتری و چاپ

* عهده‌دار مکاتبات: احمد رهبر کلیشمی

نشانی: تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی شیمی، صندوق پستی: ۱۶۸۴۶

تلفن: ۰۲۱-۷۷۲۴۰۴۹۵، دورنگار: ۰۲۱-۷۷۲۴۰۴۹۵، پست الکترونیکی: ahmadrahbar@iust.ac.ir

و عملیات آسان، روشی مناسب برای حذف فلزات سنگین از محیط آبی محسوب می‌گردد [۱۷-۱۴]. از طرف دیگر با توسعه نانو تکنولوژی، استفاده از نانوجاذب‌ها در جذب سطحی افزایش یافت. نانوجاذب‌ها دارای برتری‌هایی از جمله مساحت سطح بالا و در نتیجه تعداد بالاتر سایت‌های فعال، زمان جذب کوتاه، درجه پخش (Dispersion) بالا و ظرفیت جذب بالا می‌باشند [۱۸، ۱۹]. مشکل استفاده از نانوذرات در جذب سطحی این است که با توجه به اندازه کوچک نانوذرات، جداسازی آنها از محلول آبی سخت می‌باشد [۲۰].

از اینرو در سال‌های اخیر، استفاده از نانوذرات مغناطیسی در عملیات جذب سطحی بیش از پیش مورد توجه قرار گرفته است. نانوذرات مغناطیسی علاوه بر دارا بودن خواص نانوذرات دارای خواص مغناطیسی نیز می‌باشند که جداسازی آنها از محلول‌های آبی را با استفاده از یک میدان مغناطیسی خارجی فراهم می‌کند [۲۱، ۲۲]. در سال‌های اخیر مطالعات بسیاری بر روی بررسی جذب فلز سرب توسط نانوذرات مغناطیسی صورت گرفته است. خدادادی و همکاران به بررسی جذب فلزات سرب و مس بوسیله نانوذرات مغناطیسی پرداختند و مشاهده کردند که پوشش نانوذرات مغناطیسی روی زئولیت NaA بسیار موثر در جذب انتخابی یون‌ها است و از طرفی بدلیل خاصیت مغناطیسی جداسازی آن از محلول به صورت ساده صورت پذیرفت [۲۳]. Xu و همکارانش در مطالعه دیگری به بررسی اثر پیوند گلو تاتیون (GSH) با نانوذرات Fe_3O_4 برای تهیه $Fe_3O_4-SiO_2-GSH$ پرداختند [۲۴]. همچنین مطالعات دیگری مانند استفاده از پوشش مغناطیسی روی کربن فعال [۹] و نانوذرات مغناطیسی فریت مس [۲۵] برای حذف یون سرب انجام شده است. در این میان، مگنتیت (Magnetite) (Fe_3O_4) به علت غیرسمی بودن، هزینه پایین و همچنین پاسخ مغناطیسی قوی (Strong magnetic response) بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. اما استفاده از نانوذرات مگنتیت دارای معایبی همچون ظرفیت جذب

گزینش پذیری نامطلوب، حساس به اکسیداسیون، پایداری ضعیف در شرایط اسیدی و تمایل به کلوخه شدن می‌باشند. برای غلبه بر این مشکلات، اصلاح سطح نانوذرات مگنتیت بطور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲۶-۲۹]. پوشش دهی سطح مگنتیت که منجر به تشکیل نانوذرات مغناطیسی با ساختار هسته-پوسته می‌گردد به عنوان ساختاری مناسب برای غلبه بر مشکلات فوق بطور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرد [۳۰]. نانوذرات مگنتیت دی اکسید به علت سطح ویژه بالا، پایداری شیمیایی، ارزان قیمت بودن، فراوانی طبیعی و دوست‌دار محیط زیست بودن، دارای کاربردهای گوناگونی می‌باشند [۳۱، ۳۲].

بنابراین در این پژوهش ابتدا نانوذرات مغناطیسی هسته-پوسته $Fe_3O_4@MnO_2$ سنتز شد و مشخصه‌یابی روی آنها صورت گرفت و برای حذف فلز سنگین سرب مورد استفاده قرار گرفتند. در ادامه ارزیابی متغیرهای مستقل از جمله غلظت اولیه یون سرب، زمان تماس و مقدار جاذب بر عملکرد میزان جذب سطحی یون سرب به وسیله نانوذرات مغناطیسی هسته-پوسته $Fe_3O_4@MnO_2$ با استفاده از روش باکس-بنکن برای دستیابی به یک سطح پاسخ مناسب مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین تاثیر pH محلول به همراه همدم‌های جذب سطحی جهت حذف یون سرباز محلول آبی بررسی شد.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی

مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش عبارتند از: آهن (II)، سولفات ۷ آبه ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)، پلی وینیل پیرولیدون (Poly (vinylpyrrolidone) (PVP, K-30)، پتاسیم پرمنگنات ($KMnO_4$)، نیترات سرب ($Pb(NO_3)_2$)، هیدروکسید سدیم (NaOH) و هیدروکلریک اسید (HCl). همه مواد ساخت شرکت مرک آلمان بوده و بدون هیچگونه خلص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. برای تنظیم

۲-۲-۲- شناسایی

غلظت فلز سنگین سرب توسط دستگاه طیف سنج نشری پلاسمای جفت شده القایی (Inductively Coupled Plasma Spectrometer) (Shimadzu, ICPS-7000، ژاپن) اندازه گیری شد. سطح ویژه نانوجاذب‌ها توسط روش BET (Brunauer-Emmett-Teller) (NOVA® Station) تعیین شد. ترکیب شیمیایی نانوجاذب‌ها توسط آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD: X-ray diffraction) (INEL، فرانسه) انجام گرفت. همچنین برای بررسی خصوصیات و گروه‌های عاملی نانوجاذب‌ها از آنالیز تبدیل فوریه زیر قرمز (FTIR) (Perkin Elmer Spectrum) (Fourier Transform Infrared) RX1، آلمان) استفاده شد. به علاوه خواص مغناطیسی نانوجاذب‌های هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ با کمک دستگاه مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM: Vibrating Sample Magnetometer) (Lakeshore) تعیین گردید. مورفولوژی نانوجاذب‌های مغناطیسی نیز با کمک میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) (Zeiss-EM 10C-100 KV، آلمان) بدست آمدند.

۲-۲-۳- آزمایش‌های جذب سطحی

بررسی جذب یون سرب بر روی نانوذرات مغناطیسی هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ در شرایط ناپوسته انجام گرفت. کلیه آزمایش‌ها در داخل ارلن‌های ۲۵۰ mL حاوی مقادیر مشخصی از جاذب و غلظت اولیه یون سرب در زمان‌های مختلف انجام شد. محلول مادر (۵۰۰ mg/L) از انحلال مقدار مناسبی نیترات سرب در آب دیونیزه تهیه شد و سپس با استفاده از رقیق کردن محلول مادر، محلول‌هایی با غلظت‌های مورد نظر بدست آمد. برای ایجاد اختلاط مناسب بین ماده جذب‌شونده و جاذب، برای تمامی نمونه‌های آزمایش از حمام التراسونیک (DT31H, Bandelin elec.) ساخت کشور آلمان استفاده شد. به منظور بهینه کردن شرایط آزمایش ابتدا تاثیر pH روی فرآیند جذب در محدوده ۶-۲/۵ بررسی و مقدار بهینه آن تعیین شد. سپس

pH محلول از هیدروکسید سدیم و هیدروکلریک اسید یک مولار استفاده شد.

۲-۲-۲- روش کار

۲-۲-۱- سنتز نانوذرات مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ و Fe_3O_4

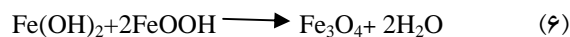
برای سنتز نانوذرات Fe_3O_4 و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ از روش ارائه شده توسط Jie Liu و همکارانش استفاده کردیم [۳۳]. جهت سنتز نانوذرات مغناطیسی هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ ابتدا ۲/۷۸ g از آهن (II) سولفات ۷ آب و ۱/۵ g PVP در ۵۰ mL آب دیونیزه حل شدند. سپس این محلول به آرامی به ۱۰۰ mL محلول هیدروکسید سدیم ۰/۲ M که به آرامی همزده (stirring) می شد اضافه گردید. بعد از ۲ دقیقه، مقدار ۱۰ mL از محلول ۰/۲ M پتاسیم پرمنگنات به صورت قطره قطره به مخلوط قبلی اضافه گردید که باعث تشکیل سوسپانسیون قهوه‌ای سوخته شد. مخلوط فوق به مدت ۲ ساعت تحت همزدن قرار گرفت. در طول مدت سنتز دمای ۳۴۳ K بود. پس از ۲ ساعت، نانوذرات شکل گرفته از سوسپانسیون با کمک یک آهنربا جمع شدند و چندین مرتبه با آب دیونیزه و اتانول شسته شدند و برای خشک شدن در یک آون خلأ در دمای ۳۲۳ K قرار گرفتند.

برای سنتز نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 ، مانند آنچه برای $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ گفته شد نخست مقادیر ۲/۷۸ g از آهن (II) سولفات ۷ آب و ۱/۵ g PVP در ۵۰ mL آب دیونیزه حل شدند و سپس این مخلوط در ۱۰۰ mL از محلول هیدروکسید سدیم ۰/۲ M و تحت همزدن ملایم و در دمای ۳۴۳ K ریخته شد که باعث تشکیل سوسپانسیون سبز سوخته گردید. محلول فوق به مدت ۲ ساعت در همان دما به آرامی همزده شد. پس از ۲ ساعت نانوذرات Fe_3O_4 با آهنربا جمع و چندین مرتبه با اتانول و آب دیونیزه شسته شدند. سپس برای خشک شدن در یک آون خلأ در دمای ۳۲۳ K قرار گرفتند.

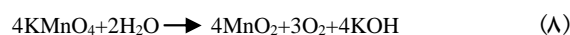
X_i مقدار متغیرهای مستقل کد شده، 0 ضریب ثابت، i و j ضرایب خطی، ii ضرایب مرتبه دوم و ij ضرایب برهمکنش دو متغیر می‌باشد [۳۵،۳۶].

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مکانیسم تشکیل نانوذرات $Fe_3O_4@MnO_2$
واکنش ۴ نحوه تشکیل نانوذرات سبز رنگ $Fe(OH)_2$ را نشان می‌دهد. به منظور تشکیل نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 ، طبق واکنش ۵، نانوذرات سبز رنگ $Fe(OH)_2$ با اکسیژن حل شده در محلول اکسید شده و نانوذرات $FeOOH$ تشکیل شده و در ادامه، مطابق با واکنش ۶، واکنش دی هیدراته شدن $FeOOH$ و $Fe(OH)_2$ صورت می‌گیرد.



به منظور تشکیل نانوذرات مغناطیسی $Fe_3O_4@MnO_2$ ، بعد از تشکیل نانوذرات سبز رنگ $Fe(OH)_2$ مطابق با واکنش ۴، با اضافه کردن $KMnO_4$ ، واکنش اکسایش و کاهش به سرعت بین $Fe(OH)_2$ و $KMnO_4$ رخ می‌دهد (واکنش ۷).



نقش پلی وینیل پیرولیدون این است که بر روی سطح نانوذرات Fe_3O_4 جذب شده و از رشد آنها در طی فرآیند تشکیل جلوگیری می‌کند. منگنز دی‌اکسید تمایل زیادی به Fe دارد. بنابراین، منگنز دی‌اکسید تولید شده در محل، تمایل به چسبیدن بر روی سطح نانوذرات Fe_3O_4 را دارد و

آزمایش‌های بعدی در این pH انجام پذیرفت. سه متغیر اصلی شامل غلظت اولیه یون سرب (X_1)، زمان تماس (X_2) و مقدار مقدار جاذب (X_3) برای بررسی مقدار تاثیرپذیری بر میزان جذب سطحی یون سرب روی نانوذرات مغناطیسی هسته-پوسته $Fe_3O_4@MnO_2$ انتخاب شدند. برای بررسی تاثیر همزمان اثر متغیرهای محیطی روی میزان جذب در سه سطح پایین (-۱)، متوسط (۰) و بالا (+۱) از روش سطح پاسخ بر مبنای طراحی باکس-بنکن به کمک نرم‌افزار طراحی آزمایش نسخه ۷ (Design Experiment v7) استفاده شد (جدول ۱). تعداد مراحل آزمایش با استفاده از معادله (۱) بدست می‌آید:

$$N = 2k(k-1) + 0 \quad (1)$$

که در آن k تعداد فاکتورهای مورد مطالعه و 0 تعداد تکرار مراحل آزمایش می‌باشد، تعیین می‌گردد [۳۴]. در این مطالعه مجموع کل آزمایش‌ها در روش طراحی باکس-بنکن برابر با ۱۷ آزمایش می‌باشد که نتایج مشاهده شده و پیش‌بینی شده توسط نرم‌افزار در جدول ۲ آورده شده است. میزان جذب یون سرب با استفاده از معادله زیر بدست آمد:

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{M} \quad (2)$$

که در آن q_t میزان ظرفیت جذب سطحی (mg/g) در زمان t (min)، C_0 و C_t میزان غلظت اولیه و غلظت در زمان t (mg/L)، V حجم محلول آزمایش (lit) و M میزان جرم جاذب مصرفی (g) می‌باشد. همچنین فرمول چند جمله‌ای درجه دوم برای جذب یون سرب با استفاده از پارامترهای کد شده با استفاده از رابطه ۳ تعیین شده است:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{1 \leq i < j \leq k} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (3)$$

که در آن Y متغیر پاسخ پیش‌بینی شده (ظرفیت جذب)، X_i و

جدول ۱: محدوده و سطوح متغیرهای مستقل برای حذف یون سرب بر روی نانوذرات مغناطیسی هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$.

محدوده و سطوح			نماد	واحد	متغیرها
-۱	۰	+۱			
۵۰	۱۵۰	۲۵۰	X_1	mg/L	غلظت اولیه یون سرب
۱۰	۲۰	۳۰	X_2	min	زمان تماس
۰/۵	۱	۱/۵	X_3	g/L	مقدار جاذب

جدول ۲: طراحی سطح پاسخ و مقادیر مشاهده شده و پیش بینی شده

حذف یون سرب بر نانوذرات مغناطیسی هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$.

میزان ظرفیت جذب (mg/g)		مقدار جاذب (g/L)	زمان تماس (min)	غلظت اولیه (mg/L)	آزمایش
پیش بینی شده	مشاهده شده				
۱۰۷/۷۳	۱۰۹/۰۵	۱	۳۰	۵۰	۱
۱۰۰/۷۹	۱۰۳/۴۵	۱/۵	۳۰	۱۵۰	۲
۱۵۷/۱۲	۱۶۰/۶۳	۱	۲۰	۱۵۰	۳
۱۵۷/۱۲	۱۶۲/۰۷	۱	۲۰	۱۵۰	۴
۱۴۹/۱۰	۱۴۷/۷۸	۱	۱۰	۲۵۰	۵
۲۹۴/۳۲	۲۹۸/۳۰	۰/۵	۲۰	۲۵۰	۶
۱۵۷/۱۲	۱۴۹/۹۷	۱	۲۰	۱۵۰	۷
۲۲۷/۰۴	۲۲۶/۳۸	۱	۳۰	۲۵۰	۸
۱۷۴/۲۷	۱۷۱/۶۱	۰/۵	۱۰	۱۵۰	۹
۱۸۸/۳۹	۱۹۰/۳۸	۰/۵	۲۰	۵۰	۱۰
۱۵۶/۲۸	۱۵۴/۲۹	۱/۵	۲۰	۲۵۰	۱۱
۱۵۷/۱۲	۱۵۷/۱۹	۱	۲۰	۱۵۰	۱۲
۶۴/۱۸	۶۷/۴۹	۱/۵	۱۰	۱۵۰	۱۳
۱۵۷/۱۲	۱۵۵/۷۴	۱	۲۰	۱۵۰	۱۴
۵۶/۳۶	۵۷/۰۳	۱	۱۰	۵۰	۱۵
۵۰/۱۵	۴۶/۱۹	۱/۵	۲۰	۵۰	۱۶
۲۶۶/۹۷	۲۶۳/۶۶	۰/۵	۳۰	۱۵۰	۱۷

باعث تشکیل یک لایه به عنوان پوسته می گردد. همچنین باید اشاره کرد که طبق واکنش ۸ مقدار اضافی KMnO_4 تحت شرایط خنثی یا قلیایی به منگنز دی اکسید تبدیل می گردد. همچنین، مقدار اضافی KMnO_4 ممکن است با اتم های N در پلی وینیل پیرولیدون واکنش داده و منجر به تشکیل منگنز دی اکسید گردد که چنین واکنشی حداقل تاثیر را بر تشکیل نانوذرات نهایی دارد [۳۱، ۳۲].

شکل ۱ آورده شده است. همه پیک ها می توانند به ساختار کریستالی مکعبی با وجوه پر (Face-centered cubic) برای Fe_3O_4 نسبت داده شوند، بعلاوه پیک ها به شکلی کاملا واضح ظاهر شده اند که نشان از مقدار کم MnO_2 دارد. شکل ۲ طیف سنجی FTIR مربوط به Fe_3O_4 و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ را نشان می دهد. همانطور که مشخص است پیک مشاهده شده برای Fe_3O_4 در 563 cm^{-1} ، برای $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ به 588 cm^{-1} منتقل شده است که می تواند به وجود MnO_2 به عنوان پوسته دلالت کند. این پیک به

۳-۲- ویژگی های جاذب ها

الگوی پراش اشعه ایکس برای نانوذرات مغناطیسی

هسته- پوسته را نمایش می دهد. مشابه چنین نتیجه ای نیز قبلاً گزارش شده است [۳۳]. همچنین سطح ویژه نانوذرات مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ معادل $23/158 \text{ m}^2/\text{g}$ اندازه گیری شد.

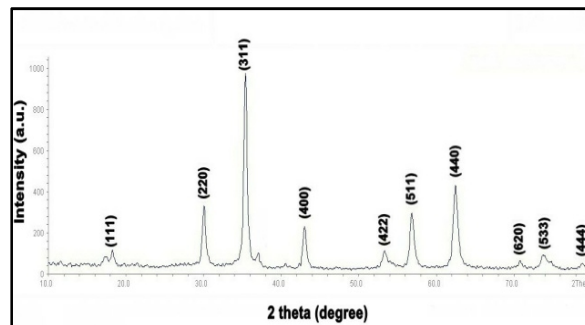
۳-۳- اثر مقدار pH محلول

pH محلول بر بار سطحی جاذب و درجه یونیزاسیون تاثیر گذار است. از طرفی به علت اینکه در pH های بزرگتر از ۶ یون سرب شروع به ته نشین شدن می کند، آزمایش تاثیر pH بر روی جذب یون سرب در محدوده ۲-۶ انجام پذیرفت. همانطور که در شکل ۶ نشان داده شده است، با افزایش pH میزان جذب سطحی از $68/55$ به $108/58 \text{ mg/g}$ افزایش می یابد. این پدیده بدلیل این صورت می گیرد که در pH های بالاتر مقدار بارهای منفی در محلول افزایش می یابد و از طرفی یون سرب در محلول به صورت یون های مثبت پراکنده است، بنابراین با ایجاد نیروهای قوی الکترواستاتیک بین سطح جاذب و یون سرب مقدار جذب سطحی افزایش می یابد. در حالی که در pH های پایین محلول بیشتر دارای بارهای مثبت پراکنده است و نیروی دافعه بین یون سرب و سطح جاذب باعث کاهش میزان جذب می گردد. بار سطح و گروه های سطحی نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ می توانند مهمترین نقش را در این دلیل داشته باشند. بنابراین مقدار $\text{pH}=6$ در ادامه آزمایش ها به عنوان pH بهینه در نظر گرفته شد.

۳-۴- مطالعات جذب سطحی توسط طراحی

آزمایش باکس-بنکن

فرآیند بهینه سازی طراحی آزمایش سطح پاسخ دارای چهار مرحله اصلی است: الف) تشکیل یک طراحی آزمایش مناسب، ب) پیشنهاد یک مدل آماری بر اساس روش تجزیه و تحلیل رگرسیون، ج) تأیید صحت مدل ارائه شده و د) پیش بینی متغیر پاسخ بر اساس مدل ارائه شده [۳۷،۳۸]. با انجام آزمایش های طراحی شده و با به کارگیری روش



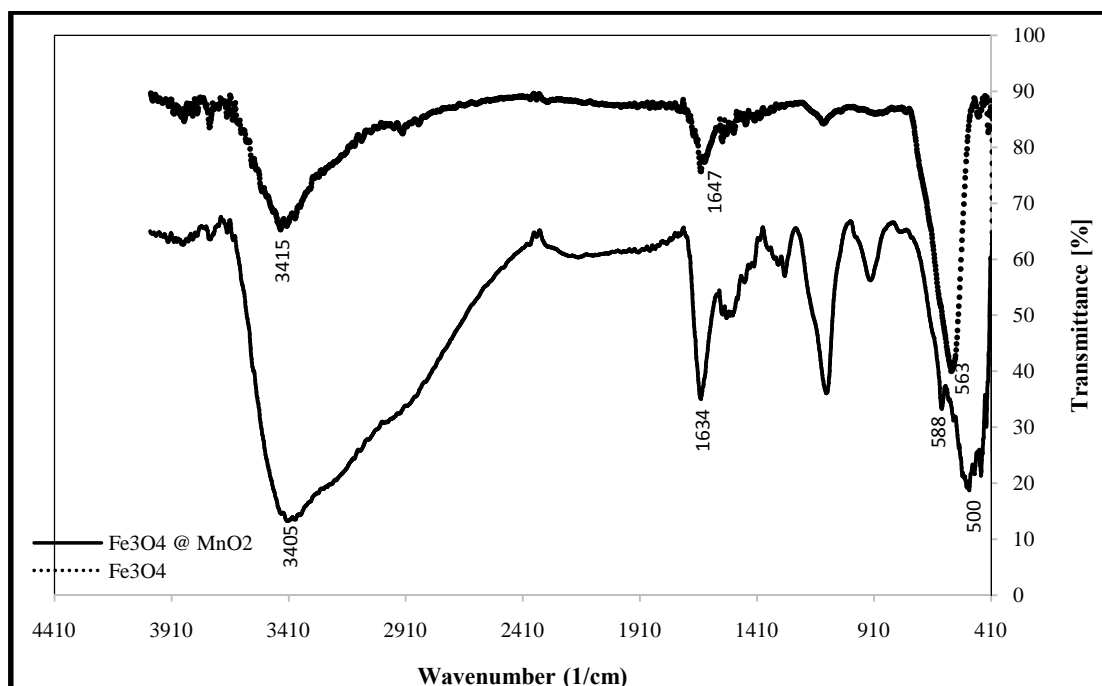
شکل ۱: الگوی پراش اشعه ایکس برای نانوذرات مغناطیسی هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$.

ارتعاش Fe-O اختصاص دارد.

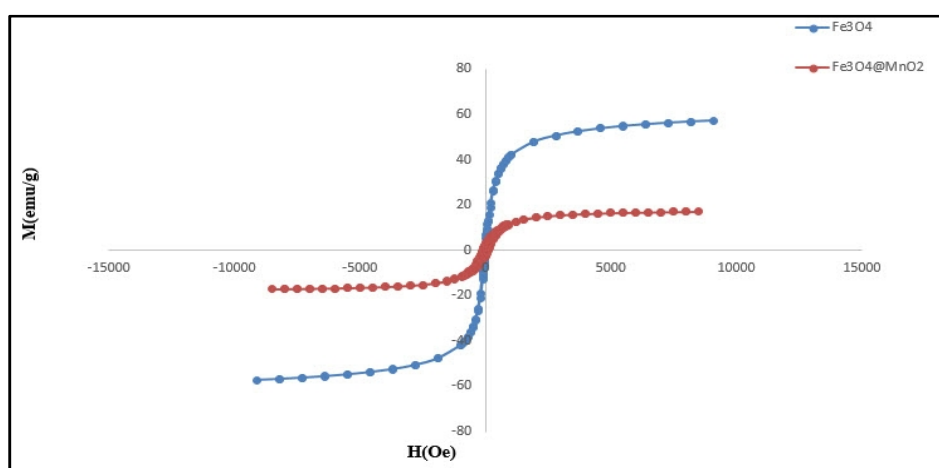
همچنین، برای پیک جدید در 500 cm^{-1} ظاهر شده است که می تواند به پیوندهای جدید تشکیل شده بین Fe_3O_4 به عنوان هسته و MnO_2 به عنوان پوسته نسبت داده شود که نشان دهنده پوشش هسته مغناطیسی با MnO_2 می باشد. پیک های مشخص شده در محدوده 1640 cm^{-1} برای نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ بدلیل ارتعاشات کششی گروه های C=C است. پیک های مشخص شده در 3405 و 3415 cm^{-1} مربوط به گروه های هیدروکسیل (-OH) هستند. کاملاً واضح است که پیک مشخص شده برای $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ در 3405 cm^{-1} شدیدتر و عریض تر از پیک مشخص شده برای Fe_3O_4 در 3415 cm^{-1} است که باعث می شود نانوذرات مغناطیسی هسته پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ برای جذب سطحی مطلوب تر باشند.

مشخصات مغناطیسی نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ در شکل ۳ نشان داده شده اند. اشباع مغناطیسی (Saturation magnetization) نانوذرات Fe_3O_4 و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ به ترتیب $23/57$ و $17/17 \text{ emu/g}$ اندازه گیری شدند. اگر چه مقدار اشباع مغناطیسی برای نانوذرات مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ کمتر از Fe_3O_4 است، اما می تواند به کمک یک آهنربا در عرض چند ثانیه از محلول آبی جدا گردد (شکل ۴).

شکل ۵ تصویر TEM از نانوذرات مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ را نشان می دهد که تشکیل ساختار



شکل ۲: طیف FTIR مربوط به نانوذرات مغناطیسی $Fe_3O_4@MnO_2$ و Fe_3O_4 .



شکل ۳: منحنی‌های مغناطیس‌سنجی برای نانوذرات مغناطیسی $Fe_3O_4@MnO_2$ و Fe_3O_4 .

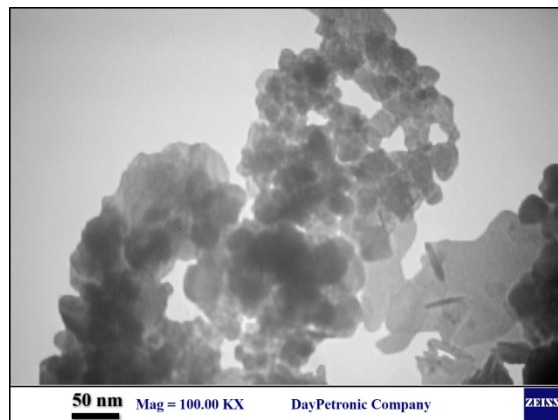


شکل ۴: جداسازی نانوذرات مغناطیسی هسته-پوسته $Fe_3O_4@MnO_2$ از محلول آبی با کمک آهنربا.

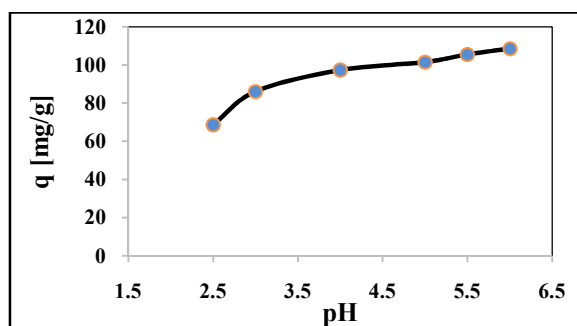
آنالیز واریانس: تجزیه و تحلیل آنالیز واریانس یک روش آماری است که سطح معنی داری و اهمیت کل مدل و تک تک اجزا مدل را بررسی می کند. آنالیز واریانس مدل مرتبه دوم در جدول شماره ۳ آورده شده است. همانطور که مشاهده می شود مقدار p-value مدل ارائه شده برای ظرفیت جذب یون سرب کوچکتر از 0.0001 (با در نظر گرفتن سطح اطمینان ۹۵٪) است. بدلیل اینکه این مقدار از مقدار 0.05 کوچکتر است، از اینرو بیانگر معنادار بودن مدل ارائه شده است. همچنین مقدار p-value بزرگتر از 0.05 برای مقدار عدم برازش (Lack of fit) مدل شاخصی برای تایید دقت بالای مدل، در پیش بینی مقادیر تخمینی برای هر آزمایش است. به عبارت دیگر عدم برازش بی معنی بیان می کند که فاصله بین مقادیر واقعی و پیش بینی ناچیز است. به عنوان یک قاعده کلی مقادیر p-value کوچکتر از 0.05 دلالت بر معنی دار بودن پارامتر می کند و در طرف دیگر مقادیر p-value بزرگتر از 0.1 نشان از عدم معنی دار بودن دارد [۳۴، ۳۹]. بنابراین بر طبق جدول آنالیز واریانس هر سه متغیر غلظت اولیه، زمان تماس و مقدار جاذب در این آزمایش تاثیر گذار بوده است.

ضریب همبستگی: مقدار R^2 برابر 0.9947 نشان از همبستگی بالای مقادیر مشاهده شده و پیش بینی شده مدل دارد که تایید کننده اعتبار مدل است. همچنین مقدار $64/634$ Adeq-Precision که بیانگر اختلاف مقدار پیش بینی مدل با مقدار متوسط خطای پیش بینی است نشان داد که مدل به خوبی رفتار حاکم بر سامانه جذب سطحی را گزارش می دهد. به طور کلی مقادیر بالای ۴ درستی و صحت مدل را نشان می دهد.

نمودارهای مانده: نمودار مانده و نمودار احتمال نرمال در شکل ۷ نشان داده شده است. بررسی درستی تطبیق مدل توسط نمودار مانده در مقابل مقادیر پیش بینی شده انجام شد. در این حالت کلیه داده ها باید در محدوده $\pm 3/5$ مانده ها حضور داشته باشند که در این حالت نیز مشاهده می شود. این تطبیق نشان دهنده عدم وجود مشکل در رابطه با مدل



شکل ۵: تصویر TEM از نانوذرات مغناطیسی هسته-پوسته $Fe_3O_4@MnO_2$



شکل ۶: تاثیر pH اولیه محلول بر حذف یون سرب توسط نانوذرات مغناطیسی هسته-پوسته $Fe_3O_4@MnO_2$ (زمان تماس: ۲ ساعت، مقدار جاذب: 0.7 g/L، غلظت اولیه یون سرب: 100 mg/L).

آماري سطح پاسخ، معادله شماره ۹ که نشان دهنده ارتباط تجربی متغیرهای آزمایش و ظرفیت جذب است، بدست آمد:

$$Y_{\text{predicted}} = 157.12 + 53.01A + 32.33B - 69.07C + 6.64AB + 0.045AC - 14.02BC - 0.66A^2 - 21.40B^2 + 15.83C^2 \quad (9)$$

در حالی که $Y_{\text{predicted}}$ مقدار ظرفیت جذب پیش بینی شده توسط مدل (mg/g) و مقادیر A، B و C به ترتیب اعداد کد شده متغیرهای مستقل غلظت اولیه یون سرب، زمان تماس و مقدار جاذب است. برای بررسی تایید صحت و اعتبار مدل ارائه شده، آنالیز واریانس (Variance)، مقدار ضریب همبستگی (R^2) و نمودارهای مانده مورد بررسی قرار گرفت.

میزان ظرفیت جذب از ۲۳۳/۱۷ به ۹۷/۹۸ mg/g کاهش چشمگیری کرده است. این کاهش ظرفیت جذب در اثر افزایش مقدار جاذب می‌تواند بدلیل وجود مکان‌های جذب باقی‌مانده غیراشباع نانوذرات در طول فرآیند باشد که در نتیجه با افزایش مقدار جاذب میزان بیشتری جاذب برای حذف یون سرب موردنیاز می‌باشد [۴۲، ۴۳]. این اتفاق نشان می‌دهد که تغییرات مقدار جاذب از سطح پایین به بالا در خلاف جهت میزان ظرفیت جذب جاذب عمل می‌کند.

اثر زمان تماس: زمان تماس یکی از مهمترین پارامترها در فرآیند جذب سطحی می‌باشد. اثر زمان تماس بر روی میزان ظرفیت $Fe_3O_4@MnO_2$ در شکل‌های ۸-الف و ج نشان داده شده است. همانطور که از هر دو شکل دیده می‌شود با افزایش زمان تماس میزان ظرفیت جذب یون سرب افزایش یافته تا در نهایت به یک حالت تعادل و نسبتاً ثابت رسیده است. از شکل ۸-ج به خوبی می‌توان دید که در اثر افزایش زمان تماس از ۱۰ به ۳۰ دقیقه ظرفیت جذب جاذب شامل دو مرحله متفاوت است، مرحله اول یک جذب سریع و چشمگیر در دقایق اولیه (۰ تا ۱۵ دقیقه) و سپس یک مرحله کند (۱۵ تا ۳۰ دقیقه). میزان جذب سریع در دقایق اولیه واکنش می‌تواند بدلیل وجود مکان‌های در دسترس جذب بسیار بالای جاذب و وجود گرادیان غلظت بالای ماده جذب‌شونده تفسیر شود. اما به تدریج و با گذشت زمان، مکان‌های جذب سطحی اشباع شده و سرعت جذب توسط پدیده انتقال از مکان‌های بیرونی به درونی جاذب کنترل می‌شود [۴۰، ۴۱]. از طرفی دیگر نانوذرات بدلیل سطح بسیار کوچک خود به سرعت در تماس با محلول قرار گرفته و در مدت زمان کم به حالت تعادل می‌رسد که این مورد بدلیل سطح فعال بسیار بالای نانوذرات می‌باشد.

۳-۵- بررسی هم‌دماهای جذب سطحی

هم‌دماهای جذب سطحی برای توصیف اطلاعات مهم از رفتار تعادلی بین جاذب و ماده جذب‌شونده بکار گرفته می‌شود. هم‌دماهای جذب سطحی در محدوده غلظت

ارائه شده است. همچنین در شکل نمودار نرمال دیده می‌شود که اعداد بکار رفته نزدیک به خط مستقیم عبوری می‌باشند و نشان‌دهنده فرض نرمال بودن داده‌های آزمایشگاهی است.

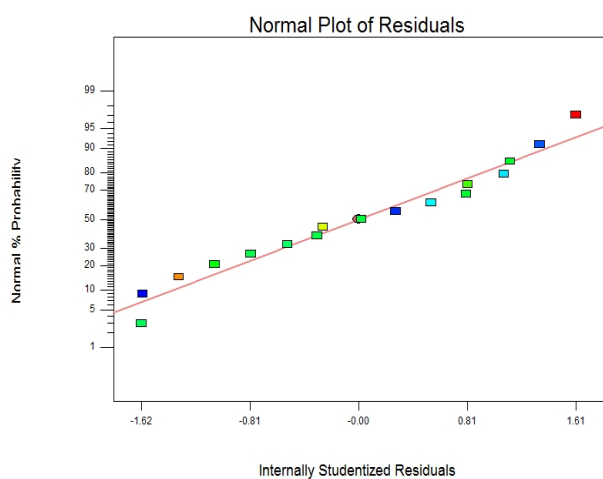
۳-۴-۱- بررسی اثر همزمان پارامترهای مؤثر در فرآیند جذب سطحی

اثر غلظت اولیه یون سرب: اثر غلظت اولیه یون سرب در غلظت‌های مختلف ۲۵۰-۵۰ mg/L در زمان‌های مختلف در شکل‌های ۶-الف و ۶-ب نشان داده شده است. از شکل ۸-الف دیده می‌شود که در یک زمان تماس و pH ثابت با افزایش میزان غلظت اولیه یون سرب میزان ظرفیت جذب نانوذرات مغناطیسی هسته-پوسته $Fe_3O_4@MnO_2$ به شدت افزایش می‌یابد. این یافته را می‌توان بدلیل افزایش تداخل بین ماده جذب‌شونده و مکان‌های جذب در اثر افزایش غلظت اولیه یون سرب نسبت داد. همچنین در اثر افزایش میزان غلظت اولیه یون سرب میزان نیروی محرکه لازم برای انتقال جرم صورت می‌گیرد [۴۰، ۴۱]. جذب یون سرب در غلظت‌های پایین به صورت یک منحنی شارپ بوده اما با افزایش میزان غلظت یون سرب مقدار جذب به یک حالت تعادلی نزدیک می‌شود. این نشان می‌دهد که حفرات نانوذرات در غلظت‌های بالاتر رخ می‌دهد. این پدیده همچنین در شکل ۸-ب نیز رؤیت می‌شود. همانطور که دیده می‌شود در یک مقدار ثابت از $Fe_3O_4@MnO_2$ با افزایش میزان غلظت اولیه از ۵۰ تا ۲۵۰ mg/L مقدار ظرفیت جذب از ۹۰/۸۶ به ۶۳/۲۵۳ mg/g افزایش یافت.

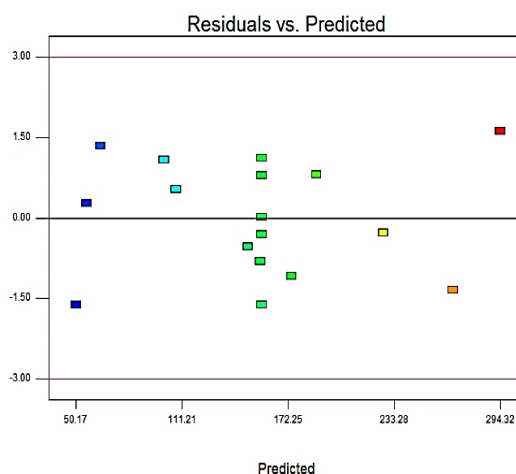
اثر مقدار جاذب: اثر مقدار جاذب بر میزان ظرفیت جذب یون سرب در شکل‌های ۸-ب و ج نشان داده شده است. به عنوان مثال در شکل ۸-ب، در یک زمان تماس ثابت با افزایش میزان مقدار جاذب میزان ظرفیت جذب $Fe_3O_4@MnO_2$ به شدت کاهش می‌یابد. از نمودار اثر متقابل پارامترهای غلظت اولیه و مقدار جاذب (شکل ۸-ب) دیده می‌شود که با افزایش مقدار جاذب از ۰/۵ تا ۱/۵ g/L

جدول ۳: آنالیز واریانس برای مدل مرتبه دوم در حذف یون سرب توسط نانوذرات مغناطیسی هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$.

منبع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	مقدار F	مقدار P
مدل	۷۲۸۱۳/۱۳	۹	۸۰۹۰/۳۵	۳۳۳/۵۱	<۰/۰۰۰۱
غلظت اولیه یون سرب (A)	۲۲۴۸۲/۶۰	۱	۲۲۴۸۲/۶۰	۹۲۶/۸۰	<۰/۰۰۰۱
زمان تماس (B)	۸۳۶۱/۱۸	۱	۸۳۶۱/۱۸	۳۴۴/۶۷	<۰/۰۰۰۱
مقدار جاذب (C)	۳۸۱۶۱/۱۸	۱	۳۸۱۶۱/۱۸	۱۵۷۳/۱۱	<۰/۰۰۰۱
AB	۱۷۶/۶۲	۱	۱۷۶/۶۲	۷/۲۸	۰/۰۳۰۷
AC	۸/۱۰×۱۰ ^{-۳}	۱	۸/۱۰×۱۰ ^{-۳}	۳/۳۳۹×۱۰ ^{-۴}	۰/۹۸۵۹
BC	۷۸۶/۵۲	۱	۷۸۶/۵۲	۳۲/۴۲	۰/۰۰۰۷
A ²	۱/۸۴	۱	۱/۸۴	۰/۰۷۶	۰/۷۹۰۹
B ²	۱۹۲۸/۰۳	۱	۱۹۲۸/۰۳	۷۹/۴۸	<۰/۰۰۰۱
C ²	۱۰۵۵/۲۸	۱	۱۰۵۵/۲۸	۴۳/۵۰	۰/۰۰۰۳
خطای باقی مانده	۱۶۹/۸۱	۷	۲۴/۲۶		
عدم برازش	۷۹/۹۵	۳	۲۶/۶۵	۱/۳۳	۰/۴۲۰۵
خطای خالص	۸۹/۸۵	۴	۲۲/۴۶		
کل	۷۲۹۸۲/۹۴	۱۶			



(ب)



(الف)

شکل ۷: الف) نمودار مانده و ب) نمودار احتمال نرمال در مقابل مقدار پیش بینی شده برای حذف یون سرب توسط نانوذرات مغناطیسی هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (11)$$

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln K_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \quad (12)$$

در معادلات اشاره شده C_e و q_e به ترتیب غلظت (mg/L) و ظرفیت جذب تعادلی (mg/g)، q_m حداکثر ظرفیت جذب (mg/g) و K_L ثابت تعادل جذب سطحی است که تمایل

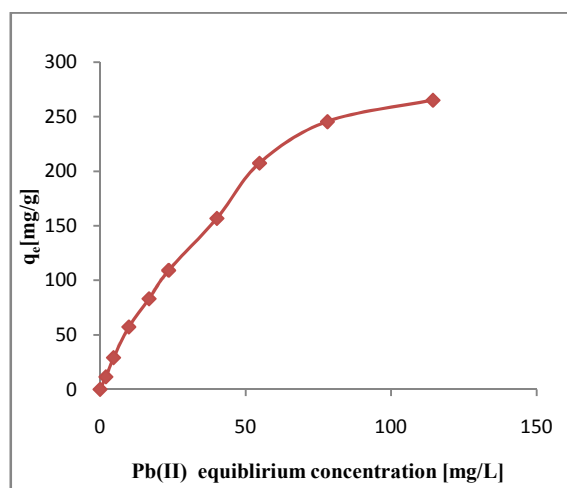
از محلول‌های یون سرب با مقدار جاذب ۱۰-۳۰۰ mg/L در دمای محیط و مدت زمان ۲ ساعت انجام شد. برای برازش اعداد بدست آمده از آزمایش‌ها از مدل‌های خطی لانگمویر، فرنلدلیچ و تمکین (به ترتیب رابطه‌های ۱۰ تا ۱۲) استفاده شد [۴۰، ۴۴].

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m C_e} \quad (10)$$

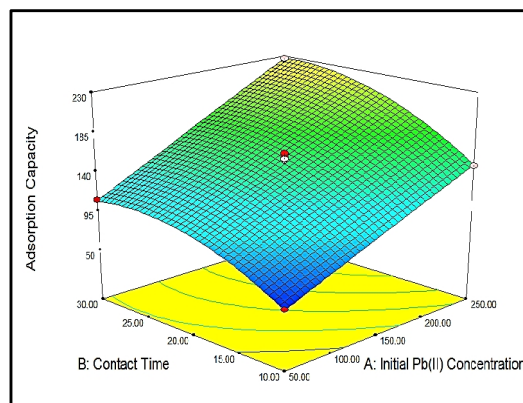
سطحی را نشان می‌دهد. $B_T = \frac{RT}{b_T}$ و K_T (با واحد L/g) نیز ثابت‌های هم‌دمای تمکین بوده که به ترتیب با میزان گرمای جذب سطحی و ثابت پیوند تعادلی در ارتباط هستند.

همانطور که در شکل ۹ دیده می‌شود با افزایش غلظت اولیه یون سرب میزان ظرفیت تعادلی جذب بدلیل نیروی محرکه بیشتر در برابر نفوذ و همچنین افزایش احتمال برخورد جذب شونده و جاذب، افزایش می‌یابد. همچنین با توجه به مقادیر مندرج در جدول ۴ ملاحظه می‌شود که مدل لانگمویر با ضریب همبستگی بزرگتر تطابق بهتری با داده‌های جذب سطحی نشان می‌دهند. مطابق همدمای ظرفیت جاذب‌های مختلف در جدول ۵ نشان داده شده است. به طور کلی می‌توان گفت که نانوذرات مغناطیسی $Fe_3O_4@MnO_2$ در مقایسه با جاذب‌های دیگر دارای توانایی بالاتری در حذف یون سرب از محلول‌های آبی هستند.

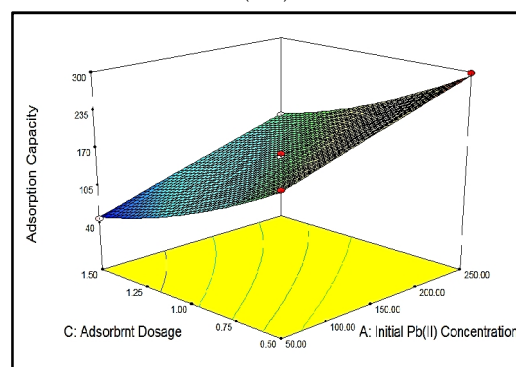
لانگمویر حداکثر ظرفیت جذب یون سرب مقدار $666/67 \text{ mg/g}$ بدست آمد. به منظور مقایسه بهتر، حداکثر ظرفیت جاذب‌های مختلف در جدول ۵ نشان داده شده است. به طور کلی می‌توان گفت که نانوذرات مغناطیسی $Fe_3O_4@MnO_2$ در مقایسه با جاذب‌های دیگر دارای توانایی بالاتری در حذف یون سرب از محلول‌های آبی هستند.



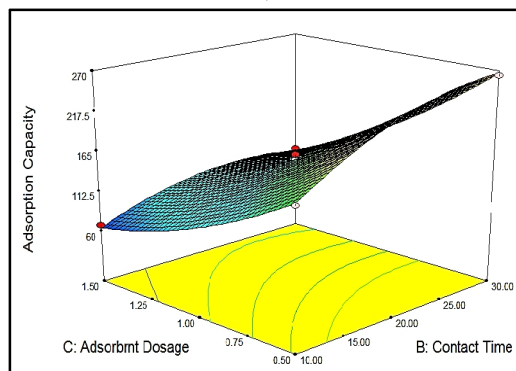
شکل ۹: اثر تغییرات غلظت اولیه یون سرب بر میزان ظرفیت تعادلی جذب (زمان تماس: ۲ ساعت، مقدار جاذب: 0.7 g/L ، سرعت و pH محلول ۶).



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۸: سطح‌های پاسخ تاثیر همزمان پارامترهای طراحی آزمایش باکس-بتنن بر ظرفیت جذب نانوذرات مغناطیسی هسته-پوسته $Fe_3O_4@MnO_2$ (الف) تاثیر همزمان غلظت اولیه و زمان تماس (مقدار جاذب: 1 g/L ، دما: 25°C و pH محلول برابر ۶، ب) تاثیر همزمان غلظت اولیه و مقدار جاذب (زمان تماس: ۲۰ دقیقه، دما: 25°C و pH محلول برابر ۶ و ج) تاثیر همزمان زمان تماس و مقدار جاذب (غلظت اولیه رنگزا: 150 mg/L ، دما: 25°C و pH محلول ۶).

اتصال جذب شونده بر سطح جاذب را نشان می‌دهد. همچنین K_F و n ثابت‌های معادله فرندلیچ هستند به نحوی که K_F با ظرفیت جذب سطحی بر حسب $(\text{mg/g})/(\text{mg/L})^{1/n}$ در ارتباط است و n تمایل به جذب

تاثیر گذار و معنی دار بودند. مطالعه تاثیر غلظت اولیه یون سرب و زمان تماس نشان داد که با افزایش غلظت اولیه و زمان تماس، میزان جذب سطحی افزایش می یابد، اما با افزایش میزان مقدار جاذب روندی نزولی در پیش خواهد گرفت. بر اساس نتایج بدست آمده بهترین شرایط به منظور جذب سطحی یون سرب با نانوذرات هسته-پوسته $Fe_3O_4@MnO_2$ در مقادیر pH برابر ۶، زمان تماس ۲۰ دقیقه، غلظت محلول یون سرب ۲۵۰ mg/L و مقدار جاذب ۰/۵ g/L است. نتایج همچنین نشان داد که جذب یون سرب بر نانوذرات هسته-پوسته $Fe_3O_4@MnO_2$ به خوبی از مدل هم‌دمای لانگمویر با ضریب همبستگی ۰/۹۹۶۸ پیروی کردند. میزان ظرفیت جذب بیشینه بدست آمده از داده‌های آزمایشگاهی و مدل پیش‌بینی شده توسط طراحی آزمایش سطح پاسخ به ترتیب ۲۹۸/۳۰ و ۲۹۴/۳۲ mg/g بود.

مراجع

- [1] Y. Tan, M. Chen, Y. Hao, *Chem. Eng. J.*, **191**, 2012, 104.
- [2] M.E. Mahmoud, A.A. Yakout, K.H. Hussein, M.M. Osman, *J. Environ. Chem. Eng.*, **3**, 2015, 843.
- [3] J. Zhang, L. Li, Y. Li, *Chem. Eng. J.*, **16**, 2016, 127.
- [4] S.W. Yan-Hui, X. Zhang, C. Xu, Z. Luan, D. Wu, B. Wei, *Chem. Phys. Lett.*, **357**, 2002, 263.
- [5] R.D.C. Soltani, G.S. Khorramabadi, A.R. Khataee, S. Jorfi, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **45**, 2014, 973.
- [6] N. Chitpong, S.M. Husson, *Sep. Purif. Technol.*, **179**, 2017, 94.
- [7] H. Shirzadi, A. Nezamzadeh-ejehieh, *J. Mol. Liq.*, **15**, 2017, 129.
- [8] P. Zhao, B. Gao, Q. Yue, S. Liu, H. Kyong, *Environ. Sci. Technol.*, **288**, 2015, 569.
- [9] M.H. Fatehi, J. Shayegan, M. Zabihi, I. Goodarznia, *Biochem. Pharmacol.*, **16**, 2017, 1257.
- [10] Z. Thong, G. Han, Y. Cui, J. Gao, T.S. Chung, S.Y. Chan, S. Wei, *Environ. Sci. Technol.*, **48**, 2014, 13880.
- [11] G.B. Oguntimein, *J. Environ. Chem. Eng.*, **3**, 2015, 2647.
- [12] V.A. Online, J. Chen, N. Wang, J. Li, J. Shi, W. Yan, *J. Colloid Interface Sci.*, **189-190**, 2016, 117.
- [13] L. Li, Y. Li, L. Cao, C. Yang, *Chem. Eng. J.*, **262**, 2015, 854.
- [14] Y.P. Teoh, M.A. Khan, T.S.Y. Choong, *Chem. Eng. J.*, **217**, 2013, 248.
- [15] M. Momcilovic, M. Purenovic, A. Bojic, A. Zarubica, M. Randelovid, *Desalination*, **276**, 2011, 53.
- [16] M. Sekar, V. Sakthi, S. Rengaraj, *J. Colloid Interface Sci.*, **279**, 2004, 307.
- [17] S. Shrestha, G. Son, S.H. Lee, T.G. Lee, *Chemosphere*, **92**, 2013, 1053.
- [18] B.J. Abu Tarboush, M.M. Husein, *J. Colloid Interface Sci.*, **378**, 2012, 64.
- [19] Nashaat N Nassar, (2015).
- [20] T. Poursaberi, M. Hassanisadi, K. Torkestani, M. Zare, *Chem. Eng. J.*, **189-190**, 2012, 117.

جدول ۴: داده‌های هم‌دمای جذب سطحی یون سرب بر نانوذرات مغناطیسی هسته-پوسته $Fe_3O_4@MnO_2$.

لانگمویر		
q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2
۶۶۶/۶۷	۰/۰۰۸۸	۰/۹۹۶۸
فردلیچ		
K_F (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	1/n	R^2
۸/۲۸	۰/۷۸۴۲	۰/۹۸۱۸
تمکین		
b_T (J/mol)	K_T (L/g)	R^2
۳۶/۱۷۴۹	۰/۳۲۸۶	۰/۹۲۱۸

جدول ۵: مقایسه حداکثر ظرفیت جذب جاذبه‌ای مختلف برای حذف یون‌های سرب.

مرجع	q_m (mg/g)	نوع جاذب
[۴۵]	۴۰/۱۰	نانوذرات Fe_3O_4 آمین دار شده
[۴۶]	۹۰۹	نانوذرات اکسید نیکل (NiO)
[۴۷]	۳۶	Fe_3O_4
[۴]	۱۷/۴۴	کربن نانوتیوب
[۴۸]	۲۵	زغال چوب بامبو
[۴۹]	۱۵/۰۳	کاه ذرت
[۵۰]	۳۱/۲۵	نانوجاذب اناناز
[۵۱]	۷/۲۳	خاکستر برگ سدر
مطالعه حاضر	۶۶۶/۶۷	نانوذرات $Fe_3O_4@MnO_2$

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق ابتدا نانوذرات هسته-پوسته $Fe_3O_4@MnO_2$ توسط روش تک مرحله ساده سنتز شد و سپس قابلیت استفاده از این ماده در جذب سطحی یون سرب توسط طراحی آزمایش سطح پاسخ باکس-بنکن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که تغییرات جذب یون سرب در pHهای بالاتر بیشتر بود. همچنین توسط آنالیز واریانس داده‌های آزمایشگاهی مدل ارائه شده و هر سه متغیر غلظت اولیه رنگزا، زمان تماس و مقدار جاذب در این آزمایش

- [36] D. Bingol, S. Veli, S. Zor, *Synth. Met.*, **162**, 2012, 1566.
- [37] S. Ray, J.A. Lalman, N. Biswas, *Chem. Eng. J.*, **150**, 2009, 15.
- [38] K. Wantala, E. Khongkasem, N. Khlongkarnpanich, S. Sthiannopkao, K.W. Kim, *Appl. Geochemistry*, **27**, 2012, 1027.
- [39] Z. Zhang, Q. Pang, M. Li, H. Zheng, H. Chen, K. Chen, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **22**, 2015, 1085.
- [40] M. Foroughi-Dahr, H. Abolghasemi, M. Esmaili, A. Shojamoradi, *Chem. Eng. Commun.*, **202**, 2014, 181.
- [41] V.S. Mane, P.V. Vijay-Babu, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **44**, 2013, 81.
- [42] S. Neupane, S.T. Ramesh, R. Gandhimathi, P.V. Nidheesh, *Desalin. Water Treat.*, **54**, 2014, 2041.
- [43] W.C. Wanyonyi, J.M. Onyari, P.M. Shiundu, *Energy Procedia*, **50**, 2014, 862.
- [44] M.N. Sepehr, A. Amrane, K.A. Karimaian, M. Zarrabi, H.R. Ghaffari, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **45**, 2014, 635.
- [45] Y. Tan, M. Chen, Y. Hao, *Chem. Eng. J.*, **191**, 2012, 104.
- [46] T. Sheela, Y.A. Nayaka, *Chem. Eng. J.*, **191**, 2012, 123.
- [47] N.N. Nassar, *J. Hazard. Mater.*, **184**, 2010, 538.
- [48] Y. Wang, X. Wang, X. Wang, M. Liu, Z. Wu, L. Yang, S. Xia, J. Zhao, *J. Ind. Eng. Chem.*, **19**, 2013, 353.
- [49] D. Jia, C. Li, *Desalin. Water Treat.*, **56**, 2015, 223.
- [50] Z. Ozlem Kocabas-Atakli, Y. Yurum, *Chem. Eng. J.*, **225**, 2013, 625.
- [51] L.D. Hafshejani, S.B. Nasab, R.M. Gholami, M. Moradzadeh, Z. Izadpanah, S.B. Hafshejani, A. Bhatnagar, *J. Mol. Liq.*, **211**, 2015, 448.
- [21] C. Physicochem. *Eng. Asp.*, **367**, 85 (2010).
- [22] Y.H. Sehlleier, S. Hardt, C. Schulz, H. Wiggers, *J. Environ. Chem. Eng.*, **4**, 2016, 3779.
- [23] M. Khodadadi, M. Ansaritabar, A. Malekpour, *Microporous Mesoporous Mater.*, **28**, 2017, 125.
- [24] P. Xu, G. Ming, D. Lian, M. Yan, M. Chen, C. Lai, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **7**, 2016, 1.
- [25] Y. Tu, C. You, M. Chen, Y. Duan, **17**, 2016, 1.
- [26] C. Yu, J. Geng, Y. Zhuang, J. Zhao, L. Chu, X. Luo, Y. Zhao, Y. Guo, *Carbohydr. Polym.*, **152**, 2016, 327.
- [27] Y. Yao, S. Miao, S. Yu, L. Ping Ma, H. Sun, S. Wang, *J. Colloid Interface Sci.*, **379**, 2012, 20.
- [28] Y. Liu, M. Chen, H. Yongmei, *Chem. Eng. J.*, **218**, 2013, 46.
- [29] Y. Zhao, J. Li, L. Zhao, S. Zhang, Y. Huang, X. Wu, X. Wang, *Chem. Eng. J.*, **235**, 2014, 275.
- [30] L. Zhou, S. Pan, X. Chen, Y. Zhao, B. Zou, M. Jin, *Chem. Eng. J.*, **257**, 2014, 10.
- [31] Z. Zhao, J. Liu, F. Cui, H. Feng, L. Zhang, *J. Mater. Chem.*, **22**, 2012, 9052.
- [32] X. Liu, N. Wu, C. Cui, N. Bi, Y. Sun, *RSC Adv.*, **5**, 2015, 24016.
- [33] J. Liu, Z. Zhao, P. Shao, F. Cui, *Chem. Eng. J.*, **262**, 2015, 854.
- [34] M. Mourabet, A. El-Rhilassi, H. El-Boujaady, M. Bennani-Ziatni, R. El-Hamri, A. Taitai, *Appl. Surf. Sci.*, **258**, 2012, 4402.
- [35] P. Tripathi, V.C. Srivastava, A. Kumar, *Desalination*, **249**, 2009, 1273.