

ارزیابی عملکرد پوست بادام و کربوکسی متیل سلولز اصلاح شده با گرافن اکساید در حذف فلزات سنگین نیکل و کادمیوم از آب

نسبیه یاری مقدم^۱، بهاره لرستانی^۱، مهرداد چراغی^{۱*}، سعید جامه بزرگی^۲

^۱گروه محیط زیست، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد همدان، همدان، ایران

^۲گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد همدان، همدان، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۵/۲۸

تاریخ تصحیح: ۹۹/۰۵/۱۴

تاریخ دریافت: ۹۸/۱۰/۱۷

چکیده

آزادسازی از محیط زیست آمریکا، فلزات سنگین مانند کادمیوم، جیوه، آرسنیک، نیکل، سرب و کروم را در دسته آلاینده های سمی محیط زیستی طبقه بندی کرده است. این عناصر توسط صنایع شیمیایی و دیگر صنایع وارد چرخه محیط زیست، آب ها، محصولات کشاورزی و بدن انسان شده و در نهایت اثرات زیانبار خود را بر انسان اعمال می نماید به همین دلیل جداسازی و حذف فلزات سنگین به عنوان یک امر مهم در کنترل آلاینده های محیط زیستی محسوب می شود. در سال های اخیر استفاده از نانو ذرات به عنوان جاذب هایی با بازده جذب بالا توجه زیادی را به خود جلب کرده است. نانو گرافن اکساید که در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفته شده است، به دلیل داشتن سطح ویژه بالا در دسته جاذب ها با ظرفیت بالا دسته بندی می شود. در این تحقیق علاوه بر گرافن اکساید، از پوست بادام و کربوکسی متیل سلولز به منظور ارتقای راندمان حذف فلزات سنگین استفاده شد. هدف از این پژوهش سنتز نانو ذرات گرافن اکساید اصلاح شده با پوست بادام و کربوکسی متیل سلولز و همچنین ارزیابی عملکرد آن در حذف نیکل و کادمیوم از آب می باشد. نانو گرافن اکساید اصلاح شده با روش فریز درآینگ سنتز و برای مشخصه یابی نانو ذرات سنتز شده از روش های طیف سنجی مادون قرمز و میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده گردید. اثر پارامترهای مختلف همچون پی اچ محلول، زمان تماس و مقدار جاذب مورد بررسی قرار گرفته شد و مقادیر بهینه هر کدام از پارامترها مشخص شد. مدل سازی فرآیند جذب با استفاده از دو مدل ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ مورد بررسی قرار گرفت و نتایج به دست آمده نشان از همخوان بودن میزان جذب با مدل ایزوترم لانگمویر برای عنصر نیکل و ایزوترم فروندلیچ برای جذب کادمیوم است. نتایج تحقیق نشان داد نانو ذرات اصلاح شده نسبت به اصلاح نشده ظرفیت جذب بهتر داشته و کارایی آن جهت حذف عنصر کادمیوم بیشتر از نیکل می باشد.

کلمات کلیدی: نانو گرافن اکساید، کادمیوم، نیکل، کربوکسی متیل سلولز، تصفیه آب.

۱- مقدمه

آلودگی آب توسط فلزات سنگین یک مسئله زیست محیطی جهانی است که به واسطه فعالیت هایی مانند بهره برداری از معادن، صنعتی شدن و شهرنشینی در سرتاسر کره زمین افزایش یافته است. میزان سمی بودن فلزات در شرایط مختلف متفاوت و تابع عواملی چون غلظت، شرایط محیطی، زمان تماس و سایر عوامل فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی است [۱].

کادمیوم و نیکل جزو سمی ترین فلزات سنگین می باشند که خطرات بالقوه ای را برای سلامتی انسان و سایر موجودات زنده در بر دارند. منابع اصلی کادمیوم رها شده در فاضلاب شامل ساخت پلاستیک، تولید کود، باطری سازی و لعاب کاری بوده و منابع اصلی نیکل تولید فولاد و سایر محصولات فلزی است [۲ و ۳].

از مهم ترین روش هایی که برای حذف و جداسازی یون های فلزات سنگین از محلول های آبی استفاده می شوند می توان به ترسیب شیمیایی، انعقاد و لخته سازی، اسمز معکوس، تبادل یونی، اولترافیلتراسیون و جذب اشاره کرد [۴]. فرآیند جذب در مقایسه با سایر تکنیک های حذف ذرات آلاینده به دلیل هزینه اولیه کمتر، جداسازی راحت تر، بهره برداری آسان و غیر حساس بودن به آلاینده ها بیشتر مورد استفاده قرار می گیرد [۵ و ۶]. جذب سطحی فلزات به وسیله نانو ذرات یک فن آوری سازگار با محیط زیست است که طی سالیان اخیر به عنوان عامل موثری برای از بین بردن آلودگی های آلی و یون های فلزات سنگین از آب و فاضلاب مورد بررسی قرار گرفته است [۷]. از دلایل کاربرد وسیع نانو ذرات در جذب سطحی می توان به سطح ویژه بالا، مکان های فعال بیشتر، راندمان جذب بالا، واکنش پذیری زیاد و توانایی جذب بالاتری را نسبت به اندازه معمولی همان ماده نشان می دهد. نسبت سطح به جرم بالای نانو ذرات به شدت ظرفیت های جذب مواد جاذب را افزایش می دهد. علاوه بر داشتن سطح ویژه زیاد، نانو ذرات یک خاصیت منحصر به فرد جذب نیز به دلیل توزیع متفاوت سطح واکنش پذیر و نامنظمی مناطق سطحی دارند [۸]. هانگ و چن در تایوان عناصر مس و کروم را توسط نانو ذرات مغناطیسی از محلول های آبی جداسازی نمودند [۹]. دیوبند و همکاران (۱۳۹۱) از نانو ذرات تهیه شده از خاکستر برگ سدر برای حذف یون سرب از محلول های آبی استفاده نمودند [۱۰]. اینگیلتس و شیپلی در آمریکا نشان دادند که نانو ذرات اکسید تیتانیوم، قادر به حذف یون های روی، کادمیوم، سرب، نیکل و مس از محیط های آبی است [۱۱]. نانو گرافن اکساید شامل یک لایه از اکسید گرافیت می باشد و معمولاً از اکسیداسیون گرافیت و به دنبال آن پراکندگی و لایه لایه شدن در آب یا حلال های آلی مناسب به دست می آید [۱۲]. از مزیت های گرافن اکساید در تصفیه محیط های آبی، انتخاب پذیری بهتر، جذب سریع تر و تولید ساده و ارزان آن با اکسیداسیون است که امکان تولید در سطح انبوه را فراهم می آورد و همچنین عملکرد این ماده نسبت به موادی همچون نانو تیوب کربنی و کربن فعال بهتر است [۱۳ و ۱۴]. در مطالعه ای توسط میشر و رامپرابهو آرسنیک معدنی و سدیم به وسیله گرافن سنتز و اصلاح شده به روش هامر، از آب دریا حذف شدند [۱۵]. در مطالعه دیگری رن و همکاران جذب نیکل از فاضلاب با استفاده از اکسید گرافن را بررسی نمودند [۱۶]. در مطالعه دنگ و همکاران مشخص شد که جذب سرب و کادمیوم بر روی اکسید گرافن آماده شده به روش الکترولیز با پتاسیم، در حد بالایی امکان پذیر است [۱۷]. ژانگ و همکاران حذف آرسنات توسط اکسید گرافن شده را آزمودند و دریافتند که اکسید گرافن به عنوان یک جاذب خوب به منظور حذف این آلاینده می تواند مورد استفاده قرار گیرد [۱۸].

از آنجایی که نانوذرات در محیط‌های آبی تمایل به کلوخه‌ای شدن دارند، به این دلیل بازدهی نانوذرات برای حذف آلاینده‌ها کاهش می‌یابد، از طرفی برای جلوگیری از نشت این مواد در محلول و جداسازی راحت تر جهت کاهش اثرات زیست محیطی و افزایش بازدهی نانوذرات، روش‌هایی از قبیل استفاده از پوشش نانوذرات، توسعه داده شده که به عنوان پرکننده یا تثبیت کننده به کار برده می‌شوند [۱۹ و ۲۰]. مواد متعددی جزء جذب کننده‌ها محسوب می‌شوند که برای جدا کردن فلزات سنگین و مواد آلی در ابعاد گسترده بکار می‌روند به صورت کلی، این مواد به انواع زیر دسته بندی می‌شوند: زباله‌های کشاورزی و مواد پلی ساکارییدی (چند قندی)، باکتری‌ها و پسماندهای صنعتی. بنابراین، نخستین چالش بزرگ در زمینه جذب زیستی، انتخاب بهترین نوع بیومس از بین انواع گوناگون مواد طبیعی در دسترس و ارزان است اگر چه بسیاری از مواد زیست محیطی می‌توانند فلزات را جمع کنند اما آن‌هایی مناسب‌اند که ظرفیت بالایی برای تجمع فلزات داشته باشند و نیز فلزات سنگین را برای تجمع ترجیح دهند [۲۱]. در پژوهشی که توسط لطفی و موسوی انجام شد از نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده با یک جاذب طبیعی برای حذف و تصفیه یون های نیکل و کادمیوم از محلول های آبی استفاده شد [۲۲]. در تحقیقی ملکوتیان و همکاران نشان دادند که نانو ذرات Fe_3O_4 اصلاح شده با پوست پرتقال می‌تواند جاذبی موثر برای حذف یون های سرب و مس از منابع آبی آلوده باشد [۲۳]. همچنین بانرجی و چن در تایوان از نانو جاذب اصلاح شده با صمغ عربی در حذف یون های مس از محلول های آبی استفاده کردند [۲۴]. بادام یکی از مهمترین زیست توده های کشاورزی است و پوسته های بادام در مقادیر زیادی در دسترس هستند و معمولاً به عنوان یک زباله دور انداخته می‌شوند. پوسته های بادام نه تنها فراوان، ارزان و سازگار با محیط زیست هستند، بلکه شامل سلولز، سیلیس، لیگنین و کربوهیدرات‌هایی هستند که در ساختار آنها گروه های هیدروکسیل وجود دارد. این گروه ها اسکلت شیمیایی مناسبی برای جذب ایده آل یون های فلزی از محلول های آبی را فراهم می‌آورند. کربوکسی متیل سلولز یک گرد سفید رنگ، بی بو، بدون رنگ، قابل تعلیق در آب و تحت شرایط نرمال غیر قابل تخمیر است و به دلیل اقتصادی در سال های اخیر مورد توجه قرار گرفته است و پیشرفت های عمده ای در فناوری، کیفیت و کاربری این محصول صورت گرفته است. این ترکیب ارزان و دوستدار محیط زیست به عنوان پایدار کننده یا تثبیت کننده نانو ذرات از طریق گروه های کربوکسیلیک با نانو ذرات پیوند برقرار می‌کند و با افزایش دفع الکترواستاتیک بین ذرات از هم آوری ذرات جلوگیری کرده و باعث ریزتر شدن اندازه ذرات می‌شود، در نتیجه واکنش پذیری و انتقال نانو ذرات را در محیط های متخلخل افزایش می‌دهد [۲۵].

در این پژوهش پس از تهیه و شناسایی گرافن اکساید و نانو کامپوزیت آن با پوست بادام و کربوکسی متیل سلولز، اثرات pH، مقدار جاذب و زمان در میزان جذب فلزات سنگین کادمیوم و نیکل بررسی شد و همچنین با استفاده از مدل های ایزوترم جذب لانگمیر و فروندلیچ، ایزوترم جذب نیز مورد ارزیابی قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و دستگاه ها

کلیه مواد شیمیایی مورد نیاز در این مطالعه شامل: پودر گرافیت، کربوکسی متیل سلولز، اسید سولفوریک، پرمنگنات پتاسیم، آب اکسیژنه، اسید کلریدریک، هیدروکسید سدیم و نمک های نیترات نیکل و کادمیوم از شرکت مرک آلمان تهیه گردید. پوست بادام پس از انتقال به آزمایشگاه به پودر تبدیل شده و ذرات مناسب با عبور از الک با اندازه مش ۴۰ تهیه شد. پودر تهیه شده در آن به مدت ۲۴ ساعت تحت دمای ۱۰۵ درجه سانتی گراد قرار گرفت و پس از اطمینان از خشک شدن جهت جلوگیری از جذب رطوبت در کیسه های نایلونی بسته بندی گردید. لازم به ذکر است هیچ گونه اعمال تصفیه ای روی پوست بادام صورت نگرفت و پوست بادام به صورت خام در واکنش ها شرکت داده شد. آنالیز نمونه های حاوی فلزات سنگین با استفاده از دستگاه ICP مدل Varian710 ساخت ایتالیا انجام گرفت. برای سنتز نمونه ها از دستگاه اولتراسونیک مدل up400S ساخت آلمان، سانتریفیوژ مدل Hettich Rotofix32 ساخت ژاپن جهت جداسازی محصولات سنتز شده از محیط واکنش، تصاویر تهیه شده از نمونه ها توسط دستگاه SEM مدل VEGA\\TESCAN-LMU، دستگاه FT-IR مدل Bomem.b100 و خشک کردن نمونه ها توسط دستگاه فریز درایر مدل FDB-5503 استفاده شد. درصد حذف فلزات سنگین کادمیوم و نیکل، با استفاده از معادله یک محاسبه شد.

$$\%R = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad \text{معادله (۱):}$$

C_0 : غلظت اولیه فلز در محلول (میلی گرم در لیتر)

C : غلظت ثانویه فلز سنگین پس از طی شدن زمان تماس (میلی گرم در لیتر)

$R\%$: درصد جذب

۲-۲- تهیه نانو کامپوزیت GO / پوست بادام / کربوکسی متیل سلولز

برای سنتز گرافن اکساید از روش هامر استفاده شد [۲۶]. ابتدا مقدار ۱۰ گرم پودر گرافیت به ۱۵۰ میلی لیتر اسید سولفوریک غلیظی که در حمام یخ قرار دارد اضافه خواهد شد و سپس در حالی که همزن مغناطیسی در حال چرخش می باشد به آن ۱۵ گرم پرمنگنات پتاسیم به تدریج اضافه خواهد شد (اجازه افزایش دما بیش از ۲۰ درجه داده نمی شود) بعد از اتمام افزایش مواد فوق، با استفاده از هیتر برقی دمای محلول را به ۳۵ درجه سانتی گراد افزایش داده و به مدت ۳۰ دقیقه با استفاده از همزن برقی محلول همگن خواهد شد. سپس ۲۵۰ میلی لیتر آب دوبار تقطیر به محلول اضافه می شود و دمای آن با استفاده از هیتر به ۹۸ درجه سانتی گراد افزایش خواهد یافت و به مدت ۱۵ دقیقه در همین دما خواهد ماند سپس به محلول ۷۵۰ میلی لیتر آب اکسیژنه ۲ درصد با دمای ۱۰ درجه سانتی گراد اضافه خواهد شد. همچنین مخلوط فوق به منظور جلوگیری از چسبیدن

ذرات به مدت ۱ ساعت در حمام اولتراسونیک قرار داده می شود حال ابتدا با استفاده از سانتریفیوژ ۱۵۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۳۰ دقیقه و سپس با استفاده از کاغذ صافی اکسید گرافن از فاز محلول جداگشته و با استفاده از آب دوبار شستشو داده می شود و رسوب گرافن اکسید بر روی کاغذ صافی خواهد ماند. رسوب بدست آمده پس از فیلتر شدن با استفاده از آون خلا در ۴۰ درجه سانتی گراد و به مدت ۲۴ ساعت خشک خواهد گردید. برای تهیه نانو کامپوزیت مقدار ۲ گرم گرافن اکساید را در ۱۰۰ سی سی آب مقطر در حمام اولتراسونیک قرار داده تا ذرات GO به صورت یکنواخت در محلول پراکنده شود سپس ۲ گرم پوست بادام را در ۱۰۰ سی سی آب مقطر در حمام اولتراسونیک قرار داده تا ذرات AS به صورت یکنواخت در محلول پراکنده شود. و بعد ۲ گرم کربوکسی متیل سلولز را در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر در حمام اولتراسونیک قرار داده و در نهایت سوسپانسیون AS و کربوکسی متیل سلولز را به محلول GO اضافه کرده و به مدت ۶ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد توسط همزن مغناطیسی همزده و رفلکس گردید و در پایان محصول بدست آمده را در یخچال قرار داده و ترکیب جامد بدست آمده را برای مدت ۴۸ ساعت تحت حالت انجماد خشک در محیط خلا قرار می دهیم [۲۷]. با توجه به وجود گروه های اکسیژنی بر روی سطح گرافن اکساید، پوست بادام و همچنین کربوکسی متیل سلولز این مواد می توانند با پیوندهای هیدروژنی و جاذبه الکترواستاتیکی تثبیت شوند. جهت بررسی تثبیت مواد بر روی گرافن اکساید سنتز شده، نانو مواد سنتز شده ۳ بار و به مدت ۳۰ دقیقه در آب مقطر با pH برابر با ۶ همزده شد، بعد از بار اول محلول آبی هیچ تغییر رنگی نداشت که نشان از تثبیت کامل نانو ذرات سنتزی دارد.

۳-۲- آزمایش های جذب

محلول استوک ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر کادمیوم و نیکل، با اضافه کردن مقدار مشخصی از نمک های نیترات کادمیوم و نیکل به یک لیتر آب بدون یون تهیه گردید؛ سپس با رقیق سازی آن ها، محلول هایی با غلظت اولیه ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی گرم در لیتر ساخته شد. پارامترهای مختلفی از قبیل: مقادیر pH برابر ۶، ۶/۵، ۷، ۷/۵ و ۸، مقادیر زمان تماس ۱، ۳ و ۵ ساعت و مقادیر دوز جاذب ۰/۰۲۵، ۰/۰۵، ۰/۰۷۵، ۰/۱ و ۰/۱۲۵ گرم در لیتر مورد بررسی قرار گرفت. تاثیر هر پارامتر در کلیه مراحل آزمایش با تغییر پارامتر مورد نظر و ثابت در نظر گرفتن سایر پارامترهای ذکر شده بررسی شد؛ سپس مدل های ایزوترم جذب تعیین گردید.

۴-۲- مطالعه ساختاری نانو کامپوزیت اصلاح شده

به منظور بررسی خواص سطحی و ساختاری نانو ذرات اصلاح شده، آزمایش های متعددی انجام شد.

۱-۴-۲- آنالیز طیف سنجی مادون قرمز (IR)

نیترات طیف مربوط به پوست بادام، نانوغرافن اکساید و کربوکسی متیل سلولز در شکل ۱ و طیف مربوط به نانو کامپوزیت گرافن اکساید/پوست بادام/کربوکسی متیل سلولز، گرافن اکساید/پوست بادام/کربوکسی متیل سلولز/نیکل و گرافن اکساید/پوست

بادام/کربوکسی متیل سلولز کادمیوم در شکل ۲ آورده شده است. پیک های شاخص در طیف IR پوست بادام به شرح زیر می باشد:

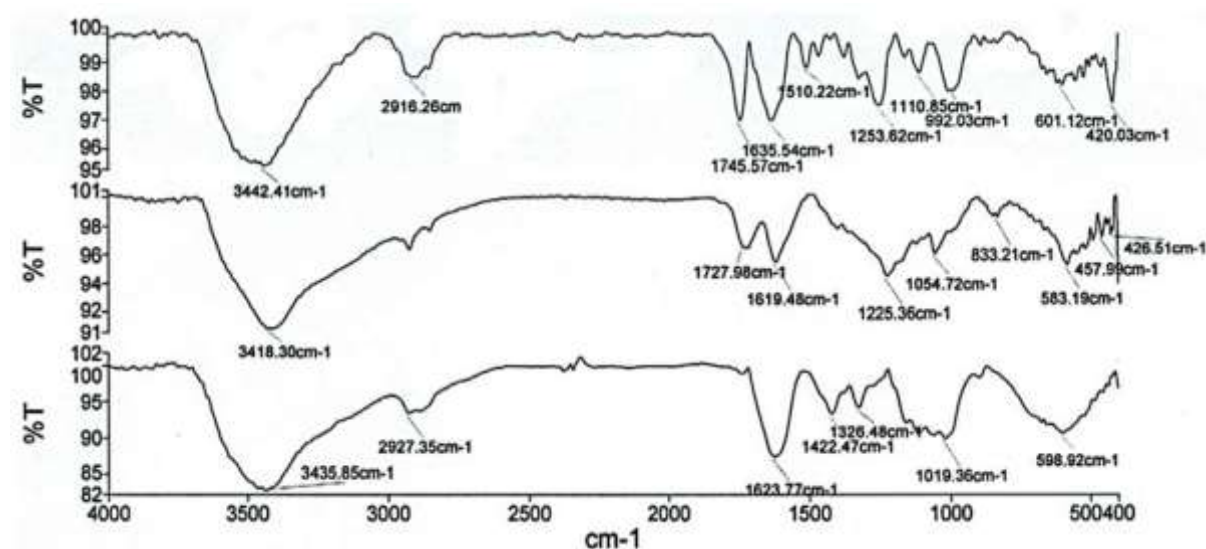
پیک مربوط به O-H که در پیوند هیدروژنی شرکت کرده است در ناحیه حدود 3442Cm^{-1} می باشد. پیک مربوط به C-H آلیفاتیک در ناحیه 2915Cm^{-1} و دو پیک کربونیل (C=O) یکی در ناحیه حدود 1745Cm^{-1} و دیگری در ناحیه 1632Cm^{-1} می باشد [۲۸].

پیک های شاخص در طیف IR گرافن اکساید به شرح زیر می باشد:

پیک مربوط به گروه اسیدی که از ادغام پیک های O-H (3418Cm^{-1}) و C-H (2926Cm^{-1}) به دست آمده است. دو پیک کربونیل در نواحی 1619Cm^{-1} و 1728Cm^{-1} ، پیک مربوط به پیوند C-H خمشی در ناحیه 1225Cm^{-1} ، پیک مربوط به پیوند کربن اکسیژن اتری (C-O) در ناحیه 1055Cm^{-1} [۳۰].

پیک های شاخص در طیف IR کربوکسی متیل سلولز به شرح زیر می باشد:

پیک در ناحیه 3436Cm^{-1} مربوط به گروه الکل (OH) است. پیک مربوط به C-H آلیفاتیک در ناحیه 2927Cm^{-1} و پیک مربوط به پیوند کربونیل در ناحیه 1624Cm^{-1} می باشد [۳۱].



شکل ۱- طیف FT-IR مربوط به CMC و GO, AS

پیک های شاخص در طیف IR نانو کامپوزیت گرافن اکساید/ پوست بادام/ کربوکسی متیل سلولز به شرح زیر می باشد:

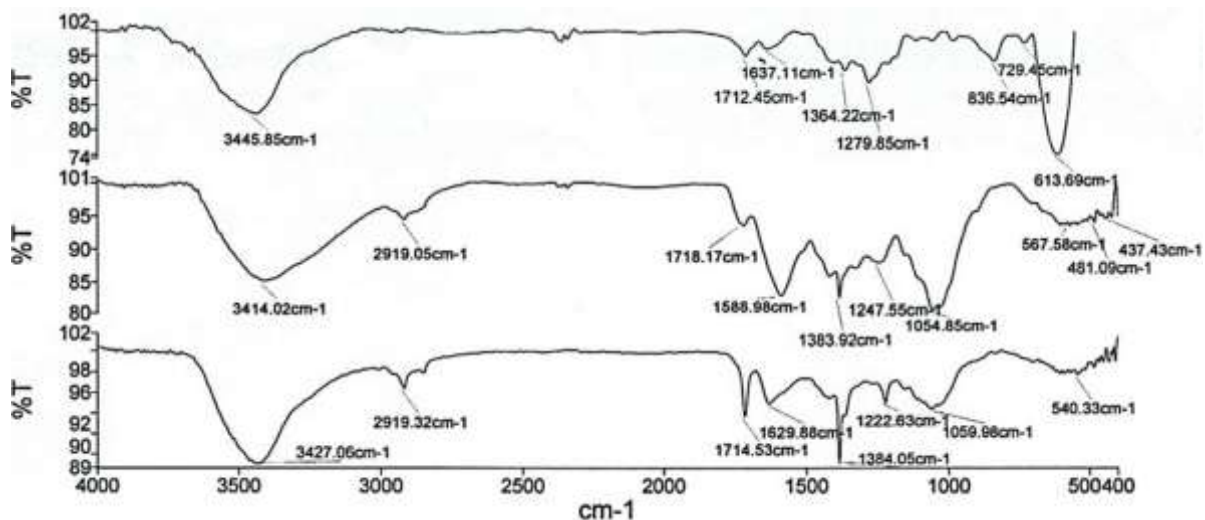
پیک مربوط به O-H که در پیوند هیدروژنی شرکت کرده است در ناحیه 3446Cm^{-1} و دو پیک کربونیل (C=O) یکی در ناحیه 1712Cm^{-1} و دیگری در ناحیه 1637Cm^{-1} می باشد

هنگامی که دو طیف IR کامپوزیت GO/AS/C و GOASC@Ni را با یکدیگر مقایسه می کنیم جابه جایی پیک ها به شرح زیر نشان دهنده جذب نیکل توسط کامپوزیت GOASC می باشد:

جابه جایی پیک مربوط به گروه کربوکسیل از ناحیه 3446 cm^{-1} به 3414 cm^{-1} ، جابه جایی پیک های مربوط به گروه کربونیل از ناحیه 1637 cm^{-1} به 1589 cm^{-1} و جابه جایی پیک مربوط به گروه کربن اکسیژن اتری از ناحیه 1059 cm^{-1} به 1055 cm^{-1} .

هنگامی که دو طیف IR کامپوزیت GO/AS/C و GOASC@Cd را با یکدیگر مقایسه می کنیم جابه جایی پیک ها به شرح زیر نشان دهنده جذب کادمیوم توسط کامپوزیت GOASC می باشد:

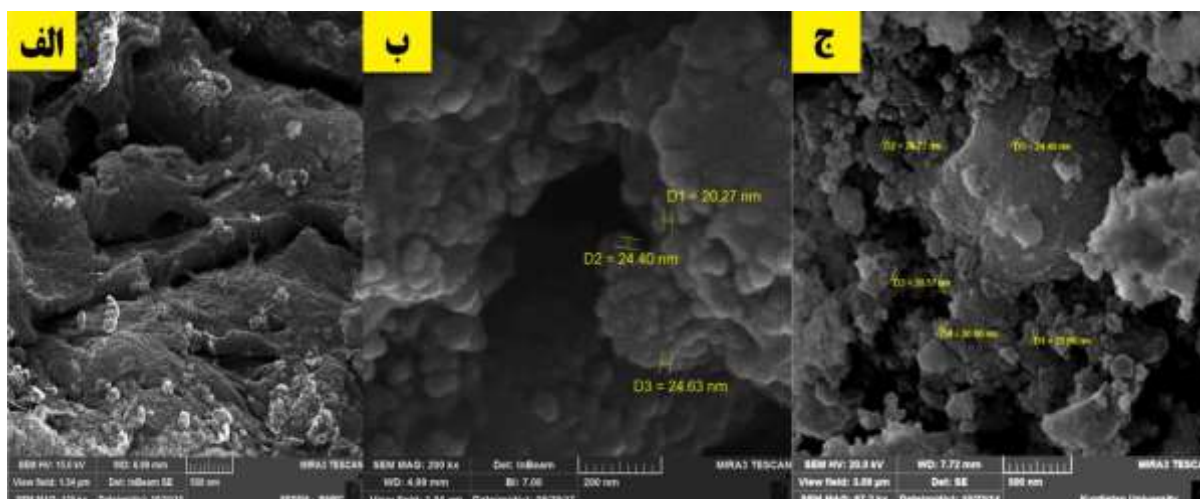
جابه جایی پیک مربوط به گروه کربوکسیل از ناحیه 3446 cm^{-1} به 3427 cm^{-1} و جابه جایی پیک های مربوط به گروه کربونیل از ناحیه 1637 cm^{-1} به 1630 cm^{-1} .



شکل ۲- طیف FT-IR مربوط به نانو کامپوزیت GOASC. GOASC@Ni و GOASC@Cd

۲-۴-۲- آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای درک تغییرات مورفولوژیکی رخ داده در سطح محصولات ثبت شد. مورفولوژی نانو کامپوزیت گرافن اکساید/پوست بادام/کربوکسی متیل سلولز/نیکل و نانو کامپوزیت گرافن اکساید/پوست بادام/کربوکسی متیل سلولز/کادمیوم در تصاویر SEM نمایش داده شده در شکل ۳، نشان داده شده است. تصاویر SEM نشان می دهد که اندازه ذرات روی سطح در محدوده نانو ذرات ($20/27-30/57$ نانومتر) قرار دارد.



شکل ۳- طیف SEM مربوط به نانو کامپوزیت الف: اصلاح سطح با GO ب: GO@Ni و ج: GO@Cd

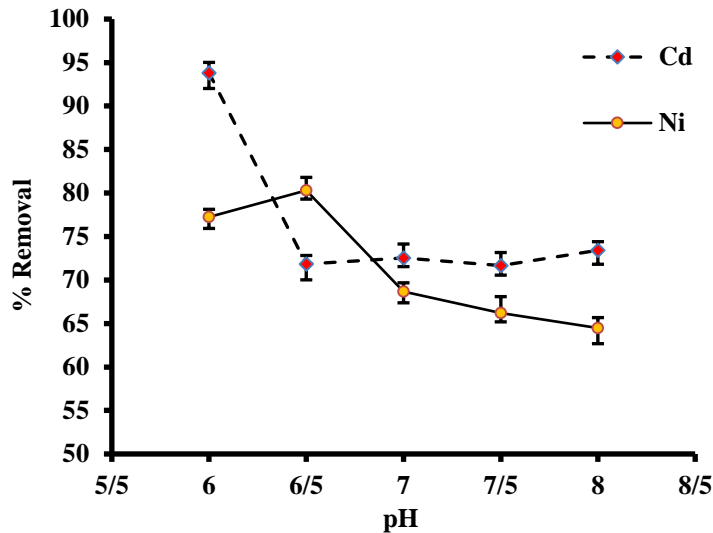
۳- نتایج و بحث

۳-۱- آزمایش های مربوط به تعیین pH بهینه

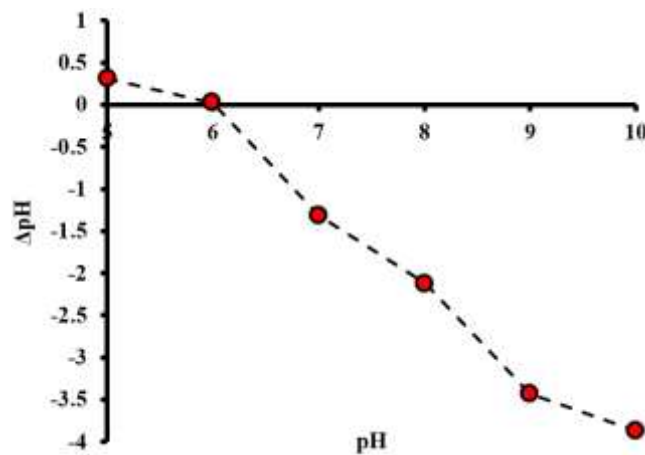
به طول کلی pH محلول نقش مهمی در فرآیند جذب سطحی به ویژه در ظرفیت جذب دارد، در واقع از آنجایی که یون های H^+ و OH^- به شدت جذب سطحی می شوند می توانند بار سطحی جاذب را تغییر دهند و همچنین در میزان یونیزاسیون مواد موجود در محلول و تفکیک گروه های عاملی موجود در مکان های فعال جاذب موثرند [۳۲]. به منظور بررسی اثر pH، ۵ نمونه ۵۰ میلی لیتری از محلول های آبی با غلظت ۲۰۰ میلی گرم در لیتر برای هر یک از فلزات نیکل و کادمیوم تهیه شد. سپس pH محلول ها توسط محلول اسید کلریدریک ۰/۱ مولار و سود ۰/۱ مولار در pH های ۶-۸ به وسیله دستگاه pH متر تنظیم شد. پس از آن، به میزان ۰/۱ گرم از نانو کامپوزیت تهیه شده به هر یک از نمونه های ۵۰ میلی لیتری از محلول های آبی یون های فلزی در pH های مختلف در بشر اضافه شد و به مدت زمان ۵ ساعت روی همزن مغناطیسی، در تماس با یکدیگر قرار گرفتند و همزده شدند. بعد از اتمام زمان معین و عبور از صافی های ۰/۲ میکرومتر، توسط دستگاه ICP سنجش شد و میزان جذب محاسبه گردید.

نتایج حاصل از تاثیر pH اولیه محلول نشان داد که کارایی حذف فلزات سنگین نیکل و کادمیوم توسط نانو کامپوزیت Go/As/C، تحت تاثیر pH محلول قرار می گیرد. در فرآیند جذب، H^+ و OH^- دو یون مسئول و تعیین کننده برای بار سطحی هستند [۳۳]. خاصیت جذب، به تعداد گروه های هیدروکسیل موجود در سطح نانو ذرات و خاصیت واجدیی به ترکیب یون های محلول و خاصیت فیزیکوشیمیایی ماکرومولکول ها بستگی دارد [۳۴ و ۳۵]. با بررسی متون دلیل تاثیر pH مربوط به بار سطحی جاذب ها و pH_{pzc} (pH مربوط به نقطه بار صفر) است، که در pH های پایین تر از pH_{pzc} به خاطر دانسیته بالای بار مثبت و ایجاد نیروی دافع الکترواستاتیکی مانع از جذب بهینه می گردد [۳۶] pH_{pzc} نانو کامپوزیت برابر با ۵ بوده (شکل ۵)،

که سطح نانو کامپوزیت در pH کمتر از آن بار مثبت دارد و جذب مطلوب گونه های آنیونی رخ می دهد و بار منفی و جذب کاتیونی در pH بالاتر از pH_{pzc} رخ می دهد. به این ترتیب مطابق شکل ۴ میزان حذف یون های کادمیوم و نیکل در محدوده ۵-۶، روند افزایشی نشان داد اما در محدوده ۷-۸ روند کاهشی داشته است. علت افت درصد جذب نیکل و کادمیوم در pH های ۷ و بالاتر این است که نیکل و کادمیوم به صورت هیدروکسید رسوب می کنند. به این ترتیب pH برابر ۶ به عنوان بهینه انتخاب شد. دانگ و همکاران و زوار موسوی و لطفی نیز نتایج مشابهی را بدست آورده اند [۲۲ و ۳۷].



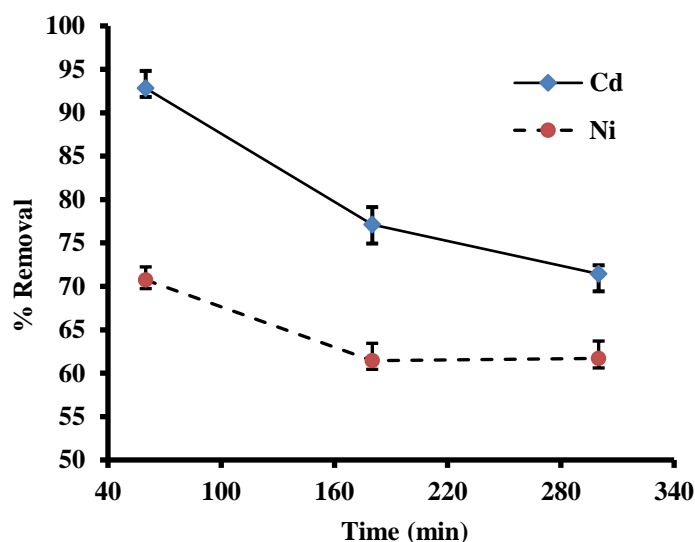
شکل ۴- اثر pH بر حذف نیکل و کادمیوم (شرایط: ۵۰ میلی لیتر محلول ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر Ni^{2+} و Cd^{2+} ، ۰/۸ گرم جاذب، زمان تماس ۳۰۰ دقیقه)



شکل ۵- pH مربوط به نقطه بار صفر نانو کامپوزیت GO/AS/C

۲-۳- اثر زمان تماس

به منظور به دست آوردن زمان تماس بهینه، سه محلول آبی با غلظت ۲۰۰ میلی گرم در لیتر برای هر یک از فلزات نیکل و کادمیوم تهیه شد. سپس pH محلول ها در حالت بهینه (۶) تنظیم شد. در ادامه هر یک از نمونه ها در یکی از زمان های ۶۰، ۱۸۰ و ۳۰۰ دقیقه در یک ارلن حاوی ۰/۱ گرم جاذب، قرار داده شده روی همزن مغناطیسی، در دمای آزمایشگاه همزده شد. بعد از اتمام زمان معین، جاذب توسط کاغذ صافی جدا شد و جذب محلول توسط دستگاه ICP خوانده شد. با توجه به نتایج بدست آمده (شکل ۶)، زمان ۶۰ دقیقه به عنوان زمان تماس بهینه برای مراحل بعدی انتخاب شد. افت میزان جذب پس از نقطه تعادل می تواند به دلیل اشباع شدن جاذب و بر هم خوردن تعادل باشد [۳۸] نتایج این تحقیق با مطالعه بابایی و همکاران [۳۹] در حذف کروم با زمان تعادل ۶۰ دقیقه و مطالعه نجفی و همکاران [۴۰] در حذف نیکل توسط کامپوزیت گرافن اکساید/گلیاسن همخوانی دارد.



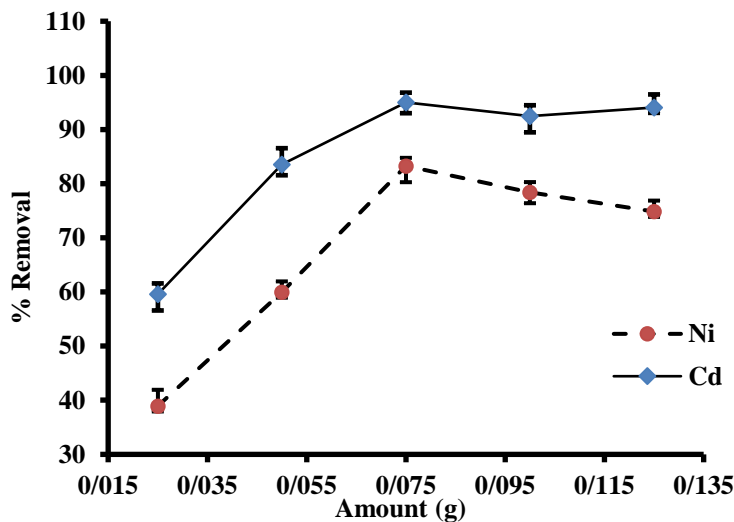
شکل ۶- اثر زمان تماس بر درصد حذف یون های نیکل و کادمیوم (شرایط: ۵۰ میلی لیتر محلول ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر Ni^{2+} و Cd^{2+} ، ۰/۱ گرم جاذب، pH = ۶)

۳-۳- تعیین مقدار جاذب بهینه

در این مطالعه، ۵ محلول آبی با غلظت ۲۰۰ میلی گرم در لیتر برای هر یک از فلزات نیکل و کادمیوم تهیه شد pH محلول ها در حالت بهینه تنظیم شد. سپس هر یک از محلول ها در یک ارلن ریخته شد و به هر محلول یکی از مقادیر مختلف از جاذب، شامل ۰/۲۵، ۰/۰۵، ۰/۰۷۵، ۰/۱ و ۰/۱۲۵ گرم افزوده شد. هر نمونه در زمان بهینه ۶۰ دقیقه روی همزن مغناطیسی به هم زده شد و سپس جاذب توسط کاغذ صافی از محلول جدا شد و جذب محلول توسط دستگاه ICP خوانده شد.

نتایج نشان داد که مقدار یون های فلزی جذب شده با افزایش میزان جاذب، افزایش می یابد. روشن است که با افزایش مقدار جاذب، تعداد جایگاه های جذب قابل دسترس افزایش می یابد، لذا کارایی جذب، افزایش خواهد یافت. با توجه به شکل ۵،

تقریباً در مقدار ۰/۰۷۵ گرم از جاذب، درصد جذب به مقدار بیشینه رسیده و تغییرات درصد جذب با افزایش مقدار جاذب ۰/۰۷۵ گرم به ۰/۱۲۵ گرم، کاهش یافته است و تفاوت زیادی بین این مقادیر وجود ندارد. در نتیجه مقدار ۰/۰۷۵ گرم به عنوان مقدار بهینه جاذب انتخاب شد. نتایج حاصل از این مطالعه با نتایج مطالعه بهرامی و همکاران [۴۱] در رابطه با حذف یون های کادمیوم از محلول های آبی با استفاده از نانو ذرات مگنتیت اصلاح شده، کیارستمی و همکاران [۴۲] در حذف یون های سرب از محلول های آبی توسط کامپوزیت Fe_2O_3-CuO ، بورحاده و یوفاده [۴۳] در جذب کروم شش ظرفیتی توسط نانو ذرات اکسید کادمیوم، مطابقت دارد.



شکل ۷- اثر مقدار جاذب بر درصد حذف یون های نیکل و کادمیوم (شرایط: ۵۰ میلی لیتر محلول ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر Ni^{2+} و Cd^{2+} ، زمان تماس ۶۰ دقیقه، $pH=6$)

۴-۳- ایزوترم های جذبی و تجزیه و تحلیل داده های ایزوترمی

تعادل جذب معمولاً با یک معادله ایزوترم توصیف می شود که پارامترها خواص سطح و کشش جاذب را بیان می کنند. ایزوترم های جذب می توانند به وسیله مدل های نظری که مدل های لانگمیر و فروندلیچ پر کاربردترین آن ها هستند، ایجاد شوند. با استفاده از داده های حاصل از منحنی های جذبی، ارتباط بین مقدار آنالیت جذب شده توسط جاذب و مقدار باقی مانده در محلول در زمان تعادل، می توان اطلاعات مفیدی در مورد مکانیسم و ویژگی های سطحی و تمایل جاذب به جذب شونده به دست آورد.

رابطه لانگمیر را می توان به صورت رابطه خطی زیر مرتب کرد:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{K_L q_{max}} \quad \text{معادله (۲)}$$

در این رابطه C_e غلظت تعادلی آلاینده در محلول بعد از جذب بر حسب میلی گرم در لیتر، q_e میزان آلاینده جذب شده در واحد جرم جاذب بر حسب میلی گرم بر گرم، q_{max} ظرفیت جذب بر حسب میلی گرم بر گرم و K_L ثابت تعادل (انرژی

جذب) است. در این معادله C_e/q_{max} معادل شیب خط رگرسیون نمودار و $1/q_{max} \cdot k_L$ فاصله از مبدا در محور عرض است.

در ایزوترم جذب فروندلیچ، ضریب همبستگی از رسم نمودار $\log C_e$ در برابر $\log q_e$ به دست می آید.

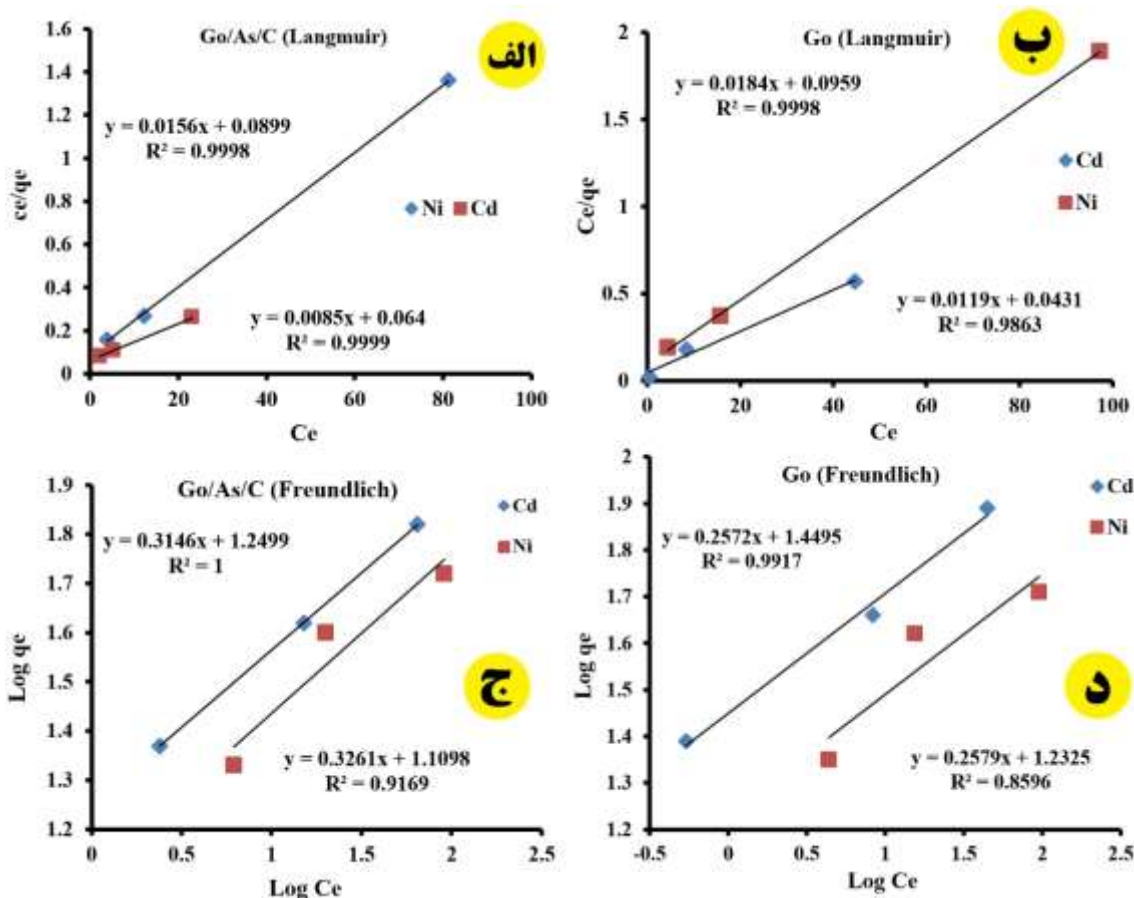
$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{معادله (۳)}$$

که در آن q_e مقدار ماده جذب سطحی شده بر حسب میلی گرم بر گرم، C_e غلظت جذب شونده در محلول در لحظه تعادل و n و k ثابت های فروندلیچ هستند که به ترتیب ظرفیت جذب سطحی و میزان شدت جذب سطحی را نشان می دهند و ظرفیت جذب جاذب از رابطه زیر به دست می آید:

$$q = \frac{C_0 - C}{m} \times V$$

که در آن C_0 غلظت اولیه محلول، C غلظت ثانویه محلول، V حجم محلول بر حسب لیتر و m وزن جاذب بر حسب گرم می باشد.

به منظور بررسی مکانیسم جذب و به دست آوردن معادله ایزوترم، محلول هایی با غلظت های مختلف از یون های مورد مطالعه ساخته شد و در حضور جاذب با مقدار معین، عمل جذب صورت گرفت و نتایج با مدل های لانگمیر و فروندلیچ تطبیق داده شد. با توجه به معادلات مربوط به ایزوترم های جذب سطحی، نمودارهای مربوطه ترسیم (شکل ۸) و با کمک شیب و عرض از مبدا، بهترین خط راست ترسیم شده بین نقاط، ثابت های مربوط به هر یک از ایزوترم ها محاسبه شد که در جدول ۱ نشان داده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده، مشاهده می شود که جذب نیکل برای هر دو جاذب (گرافن اکساید و نانو کامپوزیت) با ضریب همبستگی ۰/۹۹ از مدل لانگمیر و جذب کادمیوم برای گرافن اکساید و نانو کامپوزیت به ترتیب با ضریب همبستگی ۰/۹۹ و ۱ از مدل فروندلیچ تبعیت می کنند.



شکل ۸- نمودارهای ایزوترم (الف وب) لانگمیر و (ج و د) فروندلیچ برای یون های نیکل و کادمیوم ۵۰ میلی لیتر محلول با غلظت های مختلف از یون های مورد مطالعه، ۰/۱ گرم نانو کامپوزیت و گرافن اکساید، زمان تماس ۶۰ دقیقه و $pH=6$

جدول ۱- پارامترهای مدل های ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ

مدل فروندلیچ			مدل لانگمیر			فلز/ جاذب
R^2	k_F	$1/n$	R^2	k_L	$q_{max}(mg/g)$	
۰/۸۵۹۶	۰/۲۰	۰/۲۵۷۹	۰/۹۹۹۸	۰/۱۹	۵۴/۳۴	Ni Go
۰/۹۱۶۹	۰/۱۰	۰/۳۲۶۱	۰/۹۹۹۸	۰/۱۷	۶۴/۱۰	Ni Go/As/C
۰/۹۹۱۷	۰/۳۷	۰/۲۵۷۲	۰/۹۸۶۳	۰/۲۷	۸۴/۰۳	Cd Go
۱	۰/۲۲	۰/۳۱۴۶	۰/۹۹۹۹	۰/۱۳	۱۱۷/۶۴	Cd Go/As/C

۴- نتیجه گیری

پیوند زدن پلیمرها بر روی گرافن اکساید یکی از روش های موثر برای تهیه ترکیبات پلیمری با گرافن اکساید می باشد [۴۴]. تاکنون با هدف جذب کادمیوم و نیکل، روش های مختلفی مورد مطالعه قرار گرفته است که هر کدام به دلیل وجود گروه های عاملی عملکردی به عنوان سایت های جاذب برای کادمیوم و نیکل کاربرد داشته است. در تحقیق حاضر، برای اولین بار از طریق

گرافن اکساید پیوند داده شده با پلیمر طبیعی پوست بادام و عامل پایدارکننده و زیست تجزیه پذیر کربوکسی متیل سلولز طی روش فریز درآیینگ برای سنتز جاذب جدید با توان جذب بالا در حذف یون های کادمیوم و نیکل از محلول های آبی به کار برده شده است. صحت ساختار گرافن اکساید و گرافن اکساید اصلاح شده با استفاده از اسپکتروسکوپی FT-IR و SEM بررسی و تایید شد. پوشش نانو ذرات گرافن اکساید توسط پوست بادام و کربوکسی متیل سلولز به منظور جلوگیری از تجمع نانو ذرات صورت گرفت تا ظرفیت جذب جاذب افزایش یابد و اندازه ذرات توزیع یکنواخت تری داشته باشد، نتایج این مطالعه نشان دهنده ی تاثیر مثبت پوست بادام و کربوکسی متیل سلولز بر ظرفیت جذب نانو ذرات گرافن اکساید/پوست بادام/کربوکسی متیل سلولز نسبت به نانو ذرات گرافن اکساید به تنهایی بود. به طوری که آزمایش جذب در شرایط یکسان و تعادلی از قبیل $\text{pH}=6$ ، مدت زمان تماس ۶۰ دقیقه و مقدار جاذب ۰/۰۷۵ گرم صورت گرفت و نشان داد ظرفیت جذب اصلاح شده به دلیل پراکندگی بهتر و سطح تماس بیشتر ناشی از پوشش پوست بادام و کربوکسی متیل سلولز در مقایسه با جاذب اصلاح نشده افزایش داشته است. این نتایج با نتایج یوان و همکاران [۴۵] و چودهاری و یانفول [۴۶] مطابقت داشت. نتایج هر دو مطالعه حاکی از آن بود نانو ذره مگنتیت تثبیت شده به ترتیب توسط مونت موری لونیت و نشاسته تاثیر بیشتری نسبت به دیگر نانو ذرات برای جذب آلاینده داشته اند. نتایج هر دو مطالعه حاکی از آن بود نانو ذره مگنتیت تثبیت شده به ترتیب توسط مونت موری لونیت و نشاسته تاثیر بیشتری نسبت به دیگر نانو ذرات برای جذب آلاینده داشته اند. بررسی ایزوترم های جذب نشان دهنده ی بهترین انطباق داده های تجربی با مدل ایزوترم لانگمویر برای عنصر نیکل و ایزوترم فروندلیچ برای جذب عنصر کادمیوم است. همچنین حداکثر ظرفیت جذب کامپوزیت سنتز شده برای جذب کادمیوم و نیکل به ترتیب ۱۱۷/۶۴ و ۶۴/۱۰ میلی گرم بر گرم می باشد. بنابراین، کارایی جاذب مورد مطالعه در حذف فلز کادمیوم بیشتر از فلز نیکل ارزیابی می شود.

جدول ۲- مقایسه ظرفیت جذب چند جاذب برای جذب یون های کادمیوم و نیکل

فلز	جاذب	$q_{max}(mg/g)$	مرجع
کادمیوم			
	نانو کامپوزیت کیتوزان/ اکسید آهن	۱۷۷/۰۰	[۴۷]
	نانو کامپوزیت هیدروژل/ کلینوپتیلولیت	۷۸/۱۳	[۴۸]
	نانو کامپوزیت مغناطیسی اکسید آهن/ خاک اره/ EDTA	۶۳/۲۹	[۴۹]
	نانو کامپوزیت سیستئین/ بنتونیت/ سلولز	۱۶/۱۲	[۵۰]
	نانو کامپوزیت مغناطیسی اکسید آهن/ BFR	۹۲/۶۰	[۵۱]
	نانو کامپوزیت مغناطیسی اکسید آهن/ گرافن اکساید/ سیلیکا	۱۰۰/۸۰	[۵۲]
	نانو کامپوزیت گرافن اکساید/ پوست بادام/ CMC	۱۱۷/۶۴	روش پیشنهادی
نیکل			
	نانو کامپوزیت کیتوزان/ اکسید آهن	۵۷/۸۶	[۴۷]
	نانو کامپوزیت مغناطیسی اکسید آهن/ گرافن اکساید/ کیتوزان	۱۲/۲۴	[۵۳]
	نانو کامپوزیت کیتوزان/ رودانین	۶۱/۴۳	[۵۴]
	نانو کامپوزیت مغناطیسی اکسید آهن/ نشاسته اصلاح شده	۱۰۰/۰۰	[۵۵]
	نانو کامپوزیت مغناطیسی فریت منگنز/ گرافن اکساید	۱۰۰/۰۰	[۵۶]
	نانو کامپوزیت گرافن اکساید/ پوست بادام/ CMC	۶۴/۱۰	روش پیشنهادی

۵-تشریح و قدردانی

بدینوسیله مراتب سپاس و قدردانی خود را جهت پشتیبانی و مساعدت دانشگاه آزاد اسلامی واحد همدان و دانشکده علوم پایه، گروه محیط زیست اعلام می دارد.

۶-مراجع

- [1] S. samadi. S. ghodratria. H. montazeri hadesh. S. zakaria. *J. of Applied Chemistry*. **14** (1398) 87, In Persion.
- [2] Y. Niu. X. Jiang. K. Wang. J. Xia. W. Jiao. Y. Niu and H. Yu. *J. of Science of the Total Environment*. **700** (2020) 134509.
- [3] A.Sari. M. Tuzen. *J. of hazardous materials*. **164** (2009) 1004.
- [4] H. Kalavathy. B. Karthik. L. R. Miranda. *J. of Colloids and surfaces B: Biointerfaces*. **78** (2010) 291.
- [5] M. Iram. C. Guo. Y. Guan. A. Ishfaq and H. Liu. *J. of hazardous materials*. **181** (2010) 1039.
- [6] S. Khedr. M. Shouman. N. Fathy and A. Attia. *ISRN Environmental Chemistry*. (2014).
- [7] Z. Zhang. M. Li. W. Chen. S. Zhu. N. Liu and L. Zhu. *J. of Environmental Pollution*. **158** (2010) 514.
- [8] Y. Wei. Y. Zhao. X. Zhao. X. Gao. Y. Zheng. H. Zuo and Z. Wei. *J. of Bioresource Technology*. **296** (2020) 122375.
- [9] S. H. Huang. D. H. Chen. *J. of Hazardous Materials*. **163** (2009) 174.

- [10] L. Divband. M. Behzad. S. Boroomand nasab and S. Divband. *J. of Health and Environment*. **5** (1391) 51, In Persion.
- [11] K. E. Engates. H. J. Shipley. *J. of Environmental Science and Pollution Research*. **18** (2011) 386.
- [12] R. Ruoff. *J. of Nature Nanotechnology*. **3** (2008) 10.
- [13] A. K. Mishra. S. Ramaprabhu. *J. of Desalination*. **282** (2011) 39.
- [14] S. T. Yang. Y. Chang. H. Wang. G. Liu. S. Chen. Y. Wang and A. Cao. *J. of colloid and interface science*. **351** (2010) 122.
- [15] A. K. Mishra. S. Ramaprabhu. *J. of Desalination*. **282** (2011) 39.
- [16] Y. Ren. N. Yan. Q. Wen. Z. Fan. T. Wei. M. Zhang and J. Ma. *Chemical Engineering Journal*. **175** (2011) 1.
- [17] X. Deng. L. Lü. H. Li and F. Luo. *J. of hazardous materials*, **183** (2010) 923.
- [18] K. Zhang. V. Dwivedi. C. Chi and J. Wu. *J. of hazardous materials*. **182** (2010) 162.
- [19] C. C. Ye. Q. F. An. J. K. Wu. F. Y. Zhao. P. Y. Zheng and N. X. Wang. *J. of Chemical Engineering Journal*. **359** (2019) 994.
- [20] Y. Zhang. S. Ni. X. Wang. W. Zhang. L. Lagerquist. M. Qin. S. Willför. C. Xu and P. Fatehi. *J. of Chemical Engineering Journal*. **372** (2019) 82.
- [21] M. Mohammadi. M. Asadolahzade. A. Hemmati and S. Mohammadzade. *The 3th Conference on Energy and Environment Management*. (1392) 25, In Persion.
- [22] S.H. Zavar Mousavi. Z. Lotfi. *J. of Water & Wastewater*. **26** (1394) 2, In Persion.
- [23] M. Malakotiyani. A. Khazaie. M. Loloie. *Toloebehdasht Journal*. **44**(1393) 1, In Persion.
- [24] S. S. Banerjee. D. H. Chen. *J. of hazardous materials*. **147** (2007) 792.
- [25] Q. Wang. H. Qian. Y. Yang. Z. hang. C. Naman and X. Xu. *J. of Contaminant Hydrology*. **114** (2010) 35.
- [26] W. S. Hummers Jr. R. E. Offeman. *J. of the American Chemical Society*. **80** (1958) 1339.
- [27] Y. Wu. H. Luo. H. Wang. L. Zhang. P. Liu and L. Feng. *J. of colloid and interface science*. **436** (2014) 90.
- [28] M. Bordbar. *RSC Advances* **7** (2017) 180.
- [29] Y. Zhao. L. Zhan. J. Tian. S. Nie and Z. Ning. *J. of Electrochimica Acta*. **56** (2011) 1967.
- [30] K. Zhou. Y. Zhu. X. Yang. J. Luo. C. Li and S. Luan. *J. of Electrochimica Acta*. **55** (2010) 3055.
- [30] Y. Zhang. Y. Liu. X. Wang. Z. Sun. J. Ma. T. Wu and J. Gao. *J. of Carbohydrate polymers*. **101** (2014) 392.
- [32] H. Dezhampanah. M. Majidi Naemi. *J. of Applied Chemistry*. **14** (1398) 9, In Persion.
- [33] J. Lu. Y. Li. X. Yan. B. Shi. D. Wang and H. Tang. *J. of Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **347** (2009) 90.
- [34] L. T. Zhuravlev. *J. of Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **173** (2000) 1.

- [35] K. L. Chen. M. Elimelech. *J. of Environmental science & technology*. **42** (2008) 7607.
- [36] A. Z. M. Badruddoza. A. S. H. Tay. P. Y. Tan. K. Hidajat and M. S. Uddin. *J. of Hazardous Materials*. **185** (2011) 1177.
- [37] L. Dong. Z. Zhu. H. Ma. Y. Qiu and J. Zhao. *J. of Environmental Sciences*. **22** (2010) 225.
- [38] D. S. Shirsath. V. S. Shirivastava. *J. of Applied Nanoscience*. **5** (2015) 927.
- [39] A. A. Babaie. Z. Baboli. M. Ahmadi moghadam. N. Jafarzade and G. R. Godarzi. *J. of Illam University of Medical Sciences*. **21** (1392) 124, In Persion.
- [40] F. Najafi. O. Moradi. M. Rajabi. M. Asif. I. Tyagi. S. Agarwal and V. K. Gupta. *J. of Molecular Liquids*. **208** (2015) 106.
- [41] M. Bahrami. S. Brumand Nasab. H. A. Kashkooli. A. Farrokhian Firouzi and A. A. Babaei. *J. of Health & Environment*. **6** (1392) 221, In Persion.
- [42] V. Kiarostami. J. Ahmadi. E. Saremi and M. Hosseinpour. *J. of Applied Research in Chemistry*. **7** (1392) 83, In Persion.
- [43] A. V. Borhade. B. K. Uphade. *J. of Desalination and Water Treatment*. **57** (2016) 9776.
- [44] X. Liu. R. Ma. X. Wang. Y. Ma. Y. Yang. L. Zhuang. S. Zhang. R. Jehan. J. Chen and X. Wang. *J. of Environmental Pollution*. **252** (2019) 62.
- [45] P. Yuan. M. Fan. D. Yang. H. He. D. Liu. A. Yuan and T. Chen. *J. of Hazardous materials*. **166** (2009) 821.
- [46] S. R. Chowdhury. E. K. Yanful. *J. of Environmental Management*. **91** (2010) 2238.
- [47] M. Keshvardoostchokami. L. Babaei. A. A. Zamani. A. H. Parizanganeh and F. Piri. *Global J of Environmental Science and Management*. **3** (2017) 267.
- [48] E. Fosso-Kankeu. H. Mittal. F. Waanders. S. S. Ray. *J. of Industrial and Engineering Chemistry*. **48** (2017) 151.
- [49] N. Kataria. V. K. Garg. *J. of Chemosphere*. **208** (2018) 818.
- [50] R. Ahmad. I. Hasan. *J. of Separation Science and Technology*. **3** (2016) 381.
- [51] M. Naushad. T. Ahamad. K. A. Al-Ghanim. H. Ala'a. G. E. Eldesoky. A. A. Khan. *J. of composites Part B*. **172** (2019) 179.
- [52] L. Suo. X. Dong. X. Gao. J. Xu. Z. Huang. J. Ye. X. Lu. L. Zhao. *J. of Microchemical*. **149** (2019) 104039.
- [53] L. T. Tran. H. V. Tran. T. D. Le. G. L. Bach and L. D. Tran. *J of Advances in Polymer Technology*. **2019** (2019).
- [54] A. Amiri. M. Ghorbani. M. Jahangiri. *J. of Experimental Nanoscience*. **18** (2015) 1374.
- [55] A. R M. Abdul-Raheim. M. El-Saeed Shima. K. Farag Reem. E. Abdel-Raouf Manar. *J. of Advanced Materials Letters*. **5** (2016) 402.
- [56] N. Kaur. M. Kaur. D. Singh. *J. of Experimental Nanoscience*. **253** (2019) 111.

