

حذف یون‌های کروم(III)، نیکل(II) و کادمیوم(II) از پساب‌های صنعتی توسط ترکیب کیتوسان-دندریمر با استفاده از تکنیک طیف‌سنجی نشری پلاسمای جفت‌شده القایی

محمد رضا فتحی*، داریوش الماسی فر
دانشگاه شهید چمران اهواز، دانشکده علوم، گروه شیمی

تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۴/۰۸

تاریخ تصحیح: ۹۵/۰۳/۳۱

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۱/۲۲

چکیده

در این تحقیق ابتدا ترکیب دندریمر نسل-۲، پلی آمیدو آمینی (PAMAM) با هسته‌های اتیلن دی آمین بر روی ترکیب کیتوسان پیوند داده شد و به‌عنوان یک ماده جاذب سطحی جدید، مورد استفاده قرار گرفت. تکنیک FT-IR برای شناسایی محصول ساخته شده به کار برده شد و مقایسه طیف ترکیب حاصله و مواد اولیه، اتصال مابین پیوند کیتوسان و دندریمر و در نتیجه سنتز ماده جاذب را تایید نمود. اثر جاذب کیتوسان - دندریمر بر حذف یون‌های فلزات سنگین آلاینده کروم، کادمیوم و نیکل در پساب‌های صنعتی موجود در کارخانجات پتروشیمی مورد بررسی قرار گرفته است. پارامترهای موثری که بر فرآیند حذف مورد مطالعه قرار گرفته‌اند عبارتند از: pH محلول، زمان تماس، غلظت اولیه یون‌های فلزات سنگین و مقدار جاذب. اندازه‌گیری‌ها با استفاده از دستگاه پلاسمای نشر القایی انجام شده‌اند. بررسی‌ها نشان داد که حذف کامل یون‌های فلزی مورد مطالعه در pHهای برابر شش برای یون‌های کادمیوم(II) و کروم(III) و در pHهای برابر هفت برای یون‌های نیکل(II)، پس از ۳۰ دقیقه انجام می‌شود. مطالعات سینتیکی نشان داد که فرآیند حذف یون‌های فلزی کادمیوم(II)، کروم(III) و نیکل(II) از مدل سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند. داده‌های اینزوترم تعادلی جذب برازش کاملی را با اینزوترم لانگمویر نشان داده و حداکثر ظرفیت جذب را برای کادمیوم(II)، کروم(III) و نیکل(II) با توجه به اینزوترم لانگمویر به ترتیب ۴۰/۸۵۱، ۴۴/۷۱۶ و ۴۳/۳۹۲ میلی گرم بر گرم جاذب مشخص می‌کند. نهایتاً، نتایج این تحقیق کاربرد کیتوسان-دندریمر را به عنوان جاذب جدید در حذف یون‌های سنگین از محلول آبی نشان می‌دهد.

کلمات کلیدی: دندریمر- کیتوسان، حذف، کروم، نیکل، کادمیوم، طیف سنجی نشری پلاسمای جفت شده القایی.

۱- مقدمه

فلزات سنگین جزء آلاینده‌های خطرناک طبقه‌بندی شده و انتشار آنها در محیط زیست به دلیل غیر قابل تجزیه بودن، سمی بودن و اثرات تجمعی یک مسئله نگران‌کننده در سراسر جهان می‌باشد. مطالعات نشان می‌دهد، مقدار این مواد بواسطه‌ی وجود صنایعی همچون نساجی، چرم‌سازی، آبکاری، باتری‌سازی، پتروشیمی، کاغذسازی، فاضلاب‌های شهری و کشاورزی از حد مجاز بیشتر شده و تهدیدی برای سلامت انسان‌ها به شمار می‌رود، لذا حذف این آلاینده‌ها از محیط زیست بسیار ضروری به نظر می‌رسد [۱-۳]. یون‌های کروم، کادمیوم و نیکل جزء رایج‌ترین این آلاینده‌ها به شمار می‌روند.

تحقیقات نشان می‌دهد که کروم(III) از طریق استنشاق، گوارش و پوست جذب بدن انسان شده و جذب بالاتر از حد مجاز، باعث اختلالاتی نظیر خونریزی معده و روده و همچنین ضایعات جدی و خطرناک برای کبد، کلیه‌ها و عضلات قلب می‌گردد. [۴-۶]. یکی دیگر از فلزاتی که سال‌ها مورد توجه محققین بوده، عنصر کادمیم است. این عنصر توسط سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (USEPA) و سازمان بین‌المللی تحقیقات سرطان (IARC) به عنوان ماده سرطان‌زا شناخته شده است [۷]. این آلاینده به دلیل خاصیت تجمع‌پذیری، وارد زنجیره غذایی شده و در قسمت‌های مختلف بدن موجودات زنده بخصوص در کبد و کلیه تجمع یافته و موجب عوارضی در عملکرد آنها می‌گردد [۸-۹]. نیکل ماده‌ای ضروری برای انسان، گونه‌های جانوری، گیاهی و میکروارگانیسم‌ها است و در صورتی که مقدار آن کم یا زیاد شود، به ترتیب نشانه‌های نبود یا سمیت ظاهر می‌گردد. نیکل و ترکیبات آن در طی فرآیندهای صنعتی منجر به افزایش انتشار آلودگی در محیط زیست شده و بنابراین حذف این فلز - مشابه فلز کادمیوم- مورد توجه محققین می‌باشد [۱۰].

دندیریم‌ها یا درخت‌واره‌ها، ترکیبات مولکولی پر شاخه‌ای هستند که از مونومرهای متنوع تشکیل شده و شامل یک هسته مرکزی می‌باشند. این نوع ترکیبات به دلیل وجود گروه‌های عاملی گوناگون، توانایی تشکیل پیوند را در گستره‌ی نیروهای مولکولی و کووالانسی دارند. همچنین این مواد به دلیل سهولت سنتز، ارزان بودن و سمیت خیلی کم، از نقطه نظر فیزیکی و شیمیایی مورد توجه محققین زیادی قرار دارند. در نتیجه گزارش‌های فراوانی برای این ترکیبات در حذف کاتیون‌های سنگین، سنتز نانوداروها و نانوذرات ارائه شده است [۱۱-۱۵]. مطالعات زیست محیطی نشان می‌دهد ترکیبات چند شاخه‌ای دندیریم به‌عنوان عامل کیلیت‌کننده، حذف همزمان کاتیون‌های فلزات سنگین را در بافت بدن موجودات زنده و انسان‌ها با راندمان بالایی انجام داده و بدین طریق منجر به کاهش بیماری‌هایی نظیر سرطان می‌شود [۱۶-۱۸]. به دلیل اهمیت موضوع و افزایش ناگهانی فلزات سنگین در محیط زیست، محققین از تکنیک‌های مختلفی نظیر استخراج، دیالیز، الکترودیالیز و اسمز معکوس برای حذف آلاینده‌ها استفاده کرده‌اند [۲۲-۱۹]. امروزه با توجه به ازدیاد این آلاینده‌ها در محیط زیست، دانشمندان به حذف فلزات سنگین با استفاده از جاذب‌هایی با سطح تماس بالا نظیر پلی‌مرها، کربن‌های فعال، اکسیدهای فلزی، سیلیکا، رزین‌ها و دندیریم‌ها تمایل پیدا کرده‌اند [۲۳-۲۷]. زیرا این مواد دارای کمترین اثرات مخرب زیست محیطی بوده و راندمان بالاتری را نسبت به روش‌های گذشته از خود نشان می‌دهند. علاوه بر این، حذف آلاینده‌ها با دندیریم‌ها با محدودیت‌های کمتری از لحاظ عملی مواجه می‌باشد. [۲۸-۳۳].

دندیریم‌ها با گروه‌های متعدد عاملی و فعال نظیر گروه‌های آمین و هیدروکسیل در انتهای ساختار درخت‌واره خود به‌عنوان ترکیب ویژه با قابلیت کیلیت‌کنندگی فوق‌العاده بکار رفته‌اند [۳۴-۳۵]. این مواد دارای کمترین اثرات مخرب زیست محیطی بوده و راندمان بالاتری را نسبت به روش‌های گذشته از خود نشان می‌دهند. با توجه به مطالب مذکور و لزوم استفاده از روش‌های تجزیه‌ای دقیق برای تعیین مقدار، شناسایی آلاینده‌ها و فرایند حذف یون‌های فلزی از پساب صنعتی نیاز به تکنیک حساسی نظیر روش نشر پلاسمای القایی می‌باشد [۳۶-۳۷].

در این تحقیق، دندریمر نسل-۲ بر روی ترکیب کیتوسان پیوند داده شده و به عنوان یک جاذب جدید مورد استفاده قرار گرفته است. شناسایی ساختار ترکیب حاصله و مواد اولیه سازنده به روش تکنیک FT-IR صورت گرفته و اثرات عوامل موثر بر فرآیند حذف نظیر pH، مقدار جاذب، غلظت اولیه یون‌های فلزی، زمان تماس و درجه حرارت مطالعه شده است. نهایتاً، مطالعات ایزوترم و سینتیکی بر فرآیند حذف مورد بررسی قرار گرفته و به منظور بررسی قابلیت کاربرد روش، حذف یون‌های کروم، کادمیم و نیکل در نمونه‌های حقیقی مطالعه شده است.

۲- مواد و روش

۲-۱- مواد و دستگاه‌ها

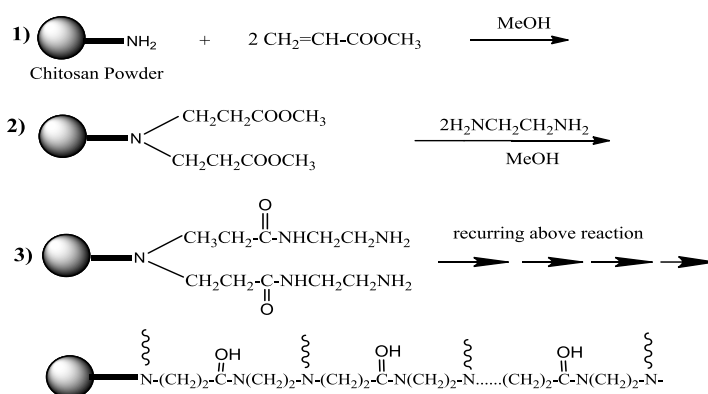
دندریمر نسل-۲ از شرکت سیگما-آلدریج خریداری و بدون هیچ‌گونه خالص‌سازی به کار برده شد. ترکیبات نمک طعام و کیتوسان (۴ و ۱-B - ۲- آمینو - ۲- دی اکسی - D- گلوکان) از شرکت BDH خریداری شد. محلول‌های استاندارد کروم، کادمیم و نیکل با غلظت اولیه ۱۰۰۰ ppm از نمک‌های نیترات، با درجه مرک تهیه شده و برای محلول‌سازی‌های بعدی مورد استفاده قرار گرفتند. جهت تنظیم pH در کلیه آزمایشات از محلول‌های استاندارد ۰/۰۵ مولار هیدروکلریک اسید و سود با درجه مرک استفاده شد. ترکیبات متانول، متیل آکریلات و اتیلن دی آمین با درجه آنالیتیکی بوده و از شرکت مرک می‌باشند. برای کلیه اندازه‌گیری‌های نشری از دستگاه پلازما نشر جفت شده القایی مدل واریان ES-۷۳۵ استفاده شده است. سایر شرایط انجام کار و تنظیمات دستگاه عبارتند از: قدرت دستگاه معادل ۱/۱ کیلووات، جریان پلازما برابر ۱۵ لیتر بر دقیقه، جریان عملی برابر ۱۱/۵ لیتر بر دقیقه، جریان مهپاش معادل ۰/۷۵ لیتر بر دقیقه، ارتفاع دید برابر ده میلی‌متر، زمان خواندن مجدد معادل یک ثانیه و سرعت پمپ برابر ۱۵ دور در دقیقه. برای رسم منحنی کالیبراسیون پنج نقطه، با میانگین دو تکرار برای هر اندازه‌گیری درفاصله غلظتی خطی در نظر گرفته شده است. برای شناسایی ترکیبات حاصله، از دستگاه مادون قرمز اسپکترومتر مدل اسپکتروم RX-۱ پرکین المر استفاده شده و اندازه‌گیری pH محلول توسط دستگاه pH-مترام مدل ۸۲۷ انجام گردید.

۲-۲- سنتز کیتوسان - دندریمر

سنتز کیتوسان - دندریمر در سه مرحله کلی زیر انجام می‌شود:

- ۱- افزایش متیل آکریلات به گروه آمین ترکیب کیتوسان: در این مرحله در یک ظرف ۱۰۰ میلی‌لیتری، ۲۰ میلی‌لیتر متانول و ۰/۱ میلی‌لیتر متیل آکریلات را به ۰/۵ گرم پودر کیتوسان اضافه می‌شود. ظرف را مسدود نموده و مخلوط به مدت ۲۴ ساعت در دما ۵۰ درجه سانتی‌گراد به هم زده می‌شود. نهایتاً پودر حاصله را چندین بار بطور متوالی با متانول شسته و توسط سانتریفوژ با سرعت ۱۰۰۰ rpm جداسازی می‌گردد.

- ۲- آمیداسیون گروه های استری انتهایی کیتوسان سنتز شده: در این مرحله به کیتوسان مرحله اول، ۲۰ میلی لیتر متانول و یک میلی لیتر اتیلن دی آمین اضافه می شود. ظرف مورد نظر را مسدود نموده و مخلوط به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۵۰ درجه سلسیوس به هم زده می شود. پودر کیتوسان حاصله، بارها توسط متانول شسته و توسط سانتریفوز با سرعت ۱۰۰۰ rpm جداسازی می گردد.
- ۳- تشکیل ساختار دندریمری به پودر کیتوسان عامل دار شده: در این مرحله واکنش کیتوسان و متیل آکریلات و اتیلن دی آمین n بار تکرار شده تا ترکیب کیتوسان-دندریمر مرتبه n بدست آید (شکل ۱).

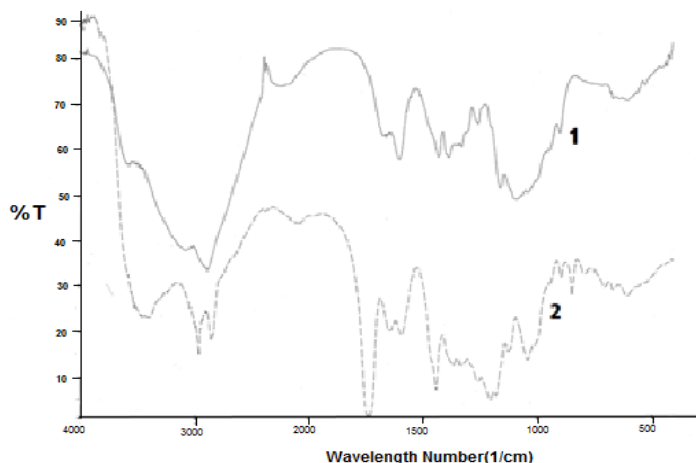


شکل ۱- مکانیزم سنتز جاذب کیتوسان-دندریمر.

۲-۳- تعیین pH نقطه بار سطح صفر (pH_{pzc})

یکی از خصوصیات مهم برای مطالعه بار در جامدات جاذب سطح، تعیین نقطه PZC است. این پارامتر بیان گر مقدار pH محیط مایع اطراف جاذب بوده که در آن نقطه مجموع بارهای مثبت سطح در تعادل با مجموع بارهای منفی سطحی است و در نتیجه برآیند بار سطح صفر می باشد. به منظور تعیین نقطه PZC جاذب کیتوسان-دندریمر به طریق زیر عمل شد: ابتدا ۱۰۰ میلی لیتر محلول NaCl (۰/۱ مولار) را توسط HCl و NaOH (به غلظت ۰/۰۵ مولار) را به pH های بین ۲/۰ تا ۸/۰ (pH_i) رسانده و در مجاورت ۰/۱ گرم جاذب خشک قرار داده و پس از دمیدن گاز بی اثر نیتروژن در آن، محلول به مدت ۲۴ ساعت روی همزن مغناطیسی همزده شد. pH نهایی این سوسپانسیون ها (pH_f) و نهایتاً اختلاف آن ها (ΔpH) محاسبه گردید (شکل ۲). با توجه به اینکه نقطه PZC، نقطه ای است که در آن ΔpH برابر صفر است، این مقدار برای جاذب سنتزی حدود ۲/۷۰ به دست آمد. بنابراین، با توجه به شکل می توان نتیجه گرفت که در مقادیر pH_i کمتر از ۲/۷۰ که $\Delta pH > 0$ است، گروه های آمین و هیدروکسیل موجود در ساختار جاذب کیتوسان-دندریمر پروتونه شده و باعث می شود که سطح جاذب دارای بار مثبت گردد و بالعکس در pH_i های بیشتر از ۲/۷۰ که در آن $pH < 0$ می شود، گروه های آمین و هیدروکسیل جاذب پروتون زدایی شده و سطح جاذب دارای بار منفی خواهد بود [۳۸-۳۹].

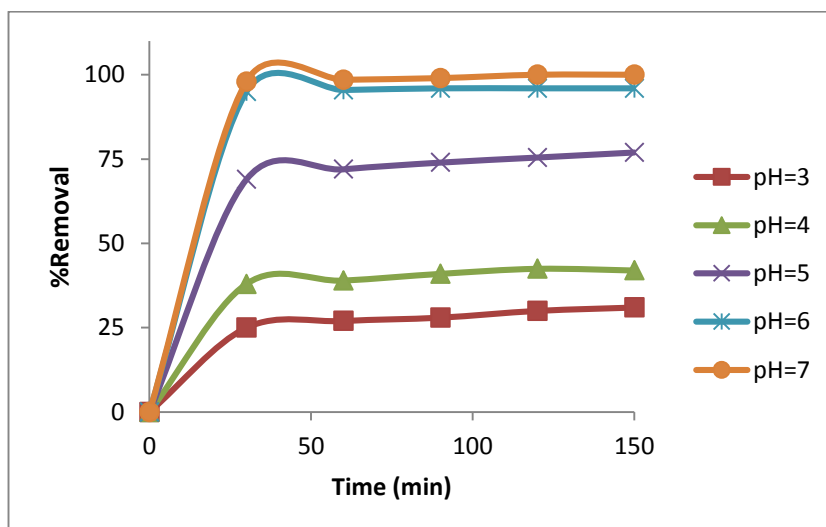
۱۰۳۰ cm که به ترتیب بیانگر گروه‌های آمین نوع اول و دوم و سوم و نهایتاً عدد موجی 1150 cm^{-1} که نشان‌دهنده‌ی گروه‌های اتیری است. این اعداد دقیقاً مطابق با طیف‌های سنتزی در مقالات گذشته می‌باشند [۴۰-۴۲].



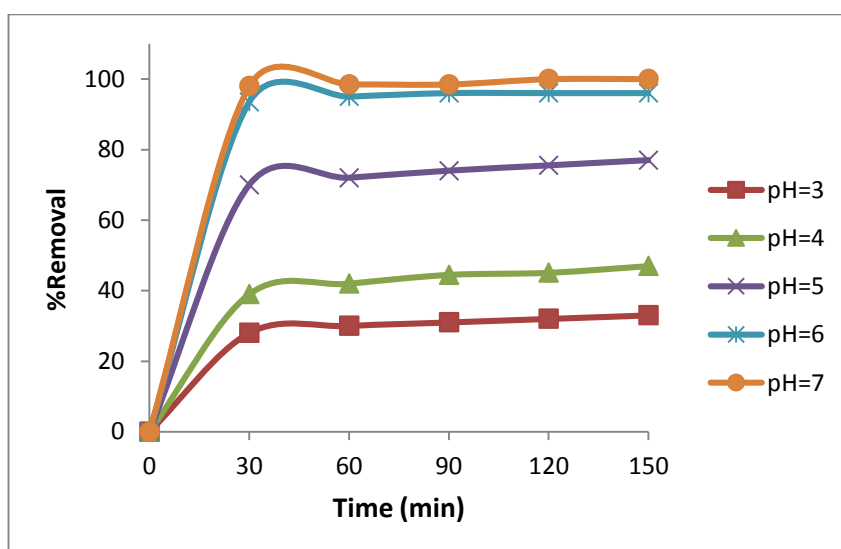
شکل ۳- طیف مادون قرمز (۱) کیتوسان، (۲) کیتوسان-دندریمر.

۳-۲- اثر pH بر فرآیند حذف کاتیون‌های فلزی توسط جاذب کیتوسان - دندریمر

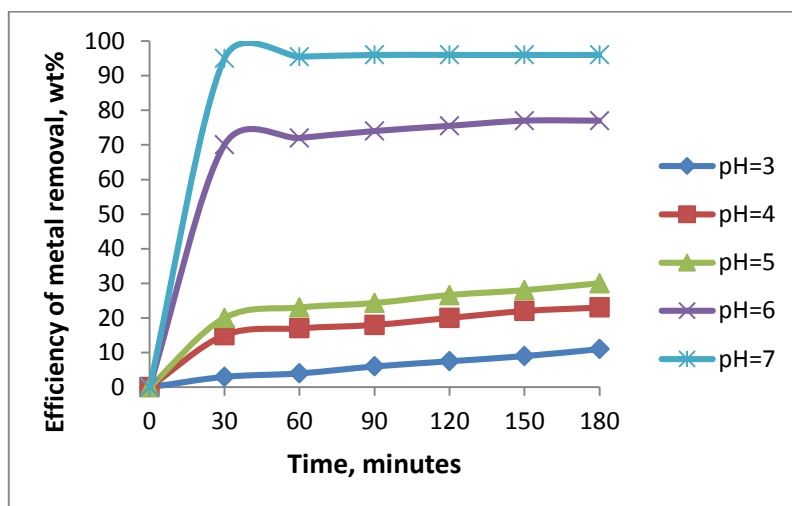
با توجه به آنکه یون‌های مورد مطالعه‌ی این مقاله در pHهای بازی به شکل هیدروکسید رسوب می‌کنند، لذا بررسی ترسیب یون‌های کادمیوم(II)، کروم(III) و نیکل(II) در محیط قلیایی و غیاب جاذب کیتوسان - دندریمر لازم است [۴۳]. با استفاده از مقادیر k_{sp} هیدروکسید فلزات کادمیوم، کروم و نیکل و همچنین میزان حلالیت این رسوب‌ها می‌توان نشان داد که در غلظت‌های مورد مطالعه این مقاله ترسیب یون‌های کادمیوم(II) و نیکل(II) در pHهای ۸ و بالاتر و یون‌های کروم(III) در pHهای ۷ و بالاتر رخ می‌دهد. بنابراین برای تحقیق اثر جاذب کیتوسان - دندریمر بر حذف این کاتیون‌ها، آزمایشات در محیط‌های با اسیدیته بالاتر از مقادیر فوق انجام گردید. علاوه بر آن در بحث‌های مربوط به تاثیر pH بر جذب، پارامتر pH_{pzc} نیز مهم می‌باشد. براساس شکل ۲، سطح جاذب کیتوسان - دندریمر در pHهای بالاتر از ۲/۷۰ دارای بار منفی بوده و با توجه به آنکه یون‌های مورد نظر در این مقاله کاتیون‌های فلزی است نتیجه می‌شود که فرآیند جذب سطحی کاتیون‌ها توسط جاذب از $pH=3$ شروع و این روند با زیاد شدن pH، افزایش می‌یابد. لذا در این مقاله، مطالعه‌ی تغییرات حذف بر حسب pH برای کلیه‌ی یون‌ها از $pH=3$ تا $pH=7$ صورت گرفت (شکل‌های ۴-۶).



شکل ۴- اثر pH بر حذف فلز کروم (III) 10 mg/L توسط 0.2 گرم جاذب کیتوسان-دندریمر در زمان‌های مختلف.



شکل ۵- اثر pH بر حذف فلز کادمیوم (II) 10 mg/L توسط 0.2 گرم جاذب کیتوسان-دندریمر در زمان‌های مختلف.



شکل ۶- اثر pH بر حذف فلز نیکل (II) 10 mg/L توسط $0/2$ گرم جاذب کیتوسان-دندریمر در زمان‌های مختلف.

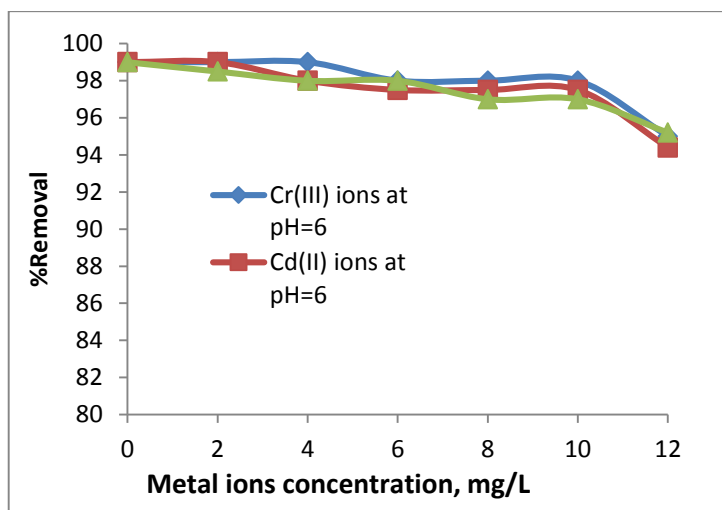
برای مطالعه اثر pH بر فرآیند جذب سطحی یون‌های فلزی توسط جاذب کیتوسان - دندریمر ، مقدار $0/2$ گرم از جاذب را در 50 میلی‌لیتر محلول 10 mg/L یون‌های فلزی قرار داده شده و فرآیند حذف در زمان 30 دقیقه و دمای ثابت 25 درجه سانتی‌گراد در حضور یک همزن با سرعت 300 دور بر دقیقه انجام گردید . بررسی‌ها نشان میدهد فرآیند حذف به مقدار قابل ملاحظه‌ای متأثر از مقدار pH محلول می‌باشد.. چنانچه در نمودارها دیده می‌شود حذف کلیه یون‌های فلزی با افزایش pH زیاد شده و تقریباً پس از 30 دقیقه به حداکثر مقدار خود می‌رسد و مقدار حذف در pHهای بالا به 100% برای همه یون‌های فلزی می‌رسد که دلیل این امر بر هم کنش بین گروه‌های آمین ترکیب دندریمر و یون‌های فلزی محلول و در نتیجه تشکیل کمپلکس بین آن‌ها می‌باشد [44-45]. در ضمن با توجه به روند تغییرات حذف یون‌های فلزی با pH ، محلول شامل یون‌های کروم و کادمیم در $\text{pH}=6$ و یون نیکل در $\text{pH}=7$ تنظیم گردید.

۳-۳- اثر غلظت اولیه یون‌های فلزی بر راندمان حذف

اثر غلظت اولیه یون‌های فلزی بر فرآیند حذف آنها در محلول توسط جاذب کیتوسان-دندریمر در شکل ۷ نشان داده شده است. برای این منظور 50 میلی‌لیتر محلول کروم، کادمیوم و نیکل را-در غلظت‌های مختلف- به pH مناسب ($\text{pH}=6$ برای کروم و کادمیوم و $\text{pH}=7$ برای نیکل) رسانده و مدت 30 دقیقه در دمای ثابت 25 درجه سانتی‌گراد و در مجاورت $0/2$ گرم جاذب کیتوسان-دندریمر در حضور یک همزن با سرعت 300 دور بر دقیقه قرار می‌گیرد. چنانچه در شکل دیده می‌شود با غلظت اولیه 10 mg/L از هر سه یون ، حذف کامل برای تک تک فلزات در محلول توسط جاذب سنتزی دیده شده و پس از آن حذف کاهش می‌یابد، لذا از این غلظت در آزمایشات استفاده گردید.

همچنین، مقایسه دقیق نمودارها نشان می‌دهد که بر خلاف یون‌های کروم و کادمیوم که حذف آنها کامل صورت می‌گیرد ، روند حذف یون‌های نیکل(II) معادل 96% غلظت اولیه نیکل می‌باشد که علت این کاهش حذف نیکل را می‌توان به اختلاف تمایل یون‌های

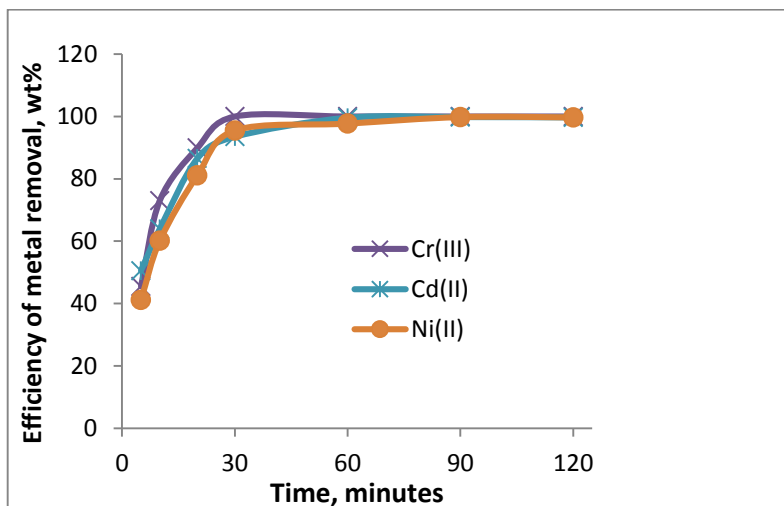
کاتیونی توسط عوامل کی لیت کننده نسبت داد. بر اساس مدل ایروینگ-ویلیام میزان تمایل یون‌ها به تشکیل کمپلکس متاثر از اندازه و بار کاتیون‌ها و طبیعت لیگاندهای کمپلکس کننده بوده و این روند برای سه یون فلزی مورد مطالعه در این تحقیق به ترتیب $Cr(III) > Cd(II) > Ni(II)$ می‌باشد [۴۶]. روال ذکر شده گویای این مطلب است که یون‌های کروم (III) تمایل بیشتری به فرآیند حذف نسبت به یون‌های کادمیوم (II) و نیکل (II) دارد.



شکل ۷- اثر غلظت اولیه یون‌های کروم (III)، کادمیوم (II) و نیکل (II) در pH مناسب در مجاورت ۰/۲ گرم جاذب کیتوسان-دندریمر.

۴-۳- اثر زمان تماس بر راندمان حذف

بطور کلی، فرآیند جذب سطحی یون‌های فلزی بر مواد جاذب سطح و بنابراین راندمان حذف کاتیون‌های فلزی توسط کیتوسان-دندریمر سنتزی یک فرآیند زمان بر است [۴۷]. همانگونه که در شکل ۸ مشاهده می‌شود روند جذب کاتیون‌ها روی ترکیب جاذب سطح ابتدا سریع بوده و سپس کند و نهایتاً ثابت شده است. برای این منظور ۵۰ میلی‌لیتر محلول کروم، کادمیوم و نیکل را با غلظت اولیه 10 mg/L به pH مناسب (pH=۶ برای کروم و کادمیوم و pH=۷ برای نیکل) رسانده، در دمای ثابت ۲۵ درجه سانتی‌گراد و زمان‌های مختلف در مجاورت ۰/۲ گرم جاذب کیتوسان-دندریمر در حضور یک همزن با سرعت ۳۰۰ دور بر دقیقه قرار می‌گیرد. داده‌های آزمایشی مشخص می‌کند که زمان رسیدن به حداکثر جذب (لحظه تعادل) برای هر سه کاتیون در حدود ۳۰ دقیقه می‌باشد و این روند در کل گستره غلظتی صفر تا ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر مشاهده می‌شود. ضمناً با توجه به نمودار می‌توان دید که برای هر سه یون جذب سطحی کاتیون‌ها در ۳۰ دقیقه اول با سرعت بالایی صورت گرفته و پس از آن میزان حذف به میزان قابل توجهی کاهش می‌یابد که دلیل این امر اشباع شدن مراکز جذب سطحی در جاذب کیتوسان-دندریمر است، بنابراین با توجه به نمودار زمان ۳۰ دقیقه برای انجام آزمایش انتخاب گردید.

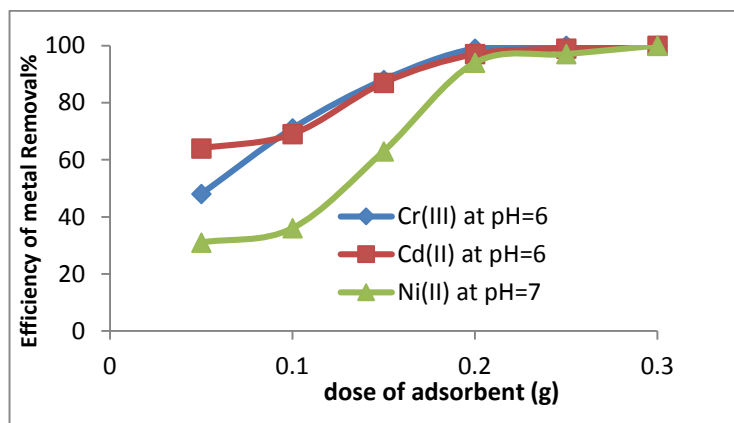


شکل ۸- اثر زمان تماس بر راندمان حذف محلول 10 mg/L کروم(III)، کادمیوم(II) و نیکل(II) در pH مناسب در حضور 0.2 گرم جاذب

کیتوسان-دندریمر.

۳-۵- اثر مقدار جاذب بر راندمان حذف

ساختار جاذب کیتوسان-دندریمر مشخص می‌کند که این جاذب مشابه عمده جاذب‌های سطح، دارای منافذ و گروه‌های عاملی فعال بوده که قادر است با کاتیون‌ها بر هم کنش نموده و موجب حذف آنها شود. بدین منظور برای بررسی تاثیر مقدار جاذب 50 میلی‌لیتر محلول کروم، کادمیوم و نیکل را با غلظت اولیه 10 mg/L به pH مناسب (pH=6 برای کروم و کادمیوم و pH=7 برای نیکل) رسانده و در زمان 30 دقیقه در مجاورت مقادیر مختلف جاذب و در گستره‌ی 0.05 تا 0.3 گرم کیتوسان-دندریمر در حضور یک همزن با سرعت 300 دور بر دقیقه قرار می‌گیرد. بدیهی است با افزایش مقدار جاذب تعداد نقاط فعال سطحی نیز افزایش یافته و بنابراین راندمان حذف افزایش می‌یابد [۴۸]. چنانچه در شکل ۹ مشاهده می‌شود راندمان حذف کاتیون‌ها با افزایش مقدار دوز جاذب افزایش یافته و به مقدار حدودا 100% در وزن جاذب 0.2 گرم می‌رسد، به همین منظور در روش مورد نظر از 0.2 گرم جاذب سنتزی کیتوسان-دندریمر استفاده شده است.



شکل ۹- اثر مقدار جاذب کیتوسان-دندریمر بر راندمان حذف محلول 10 mg/L کروم(III)، کادمیوم(II)

و نیکل(II) در pH مناسب پس از ۳۰ دقیقه.

۳-۶- اثر درجه حرارت بر فرآیند حذف

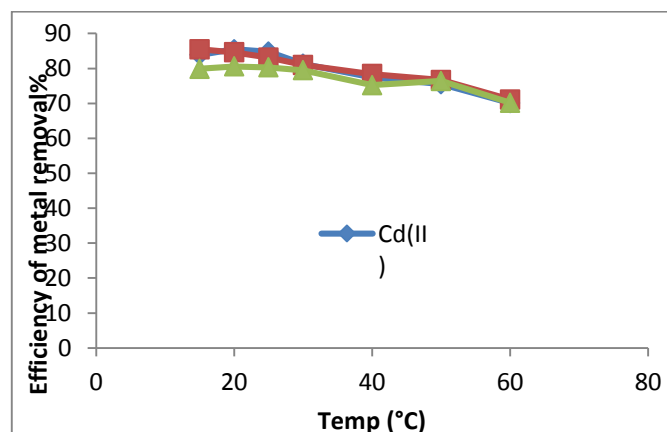
یکی از عواملی که می‌تواند بر فرآیند جذب سطحی موثر باشد میزان درجه حرارت محلول است. این پارامتر معمولاً بر جذب‌های فیزیکی اثر بیشتری داشته و موجب تغییر در این نوع برهم‌کنش‌ها می‌گردد. برای تحقیق اثر درجه حرارت بر راندمان حذف، ۵۰ میلی‌لیتر محلول کروم، کادمیوم و نیکل را با غلظت اولیه 10 mg/L به pH مناسب (pH=۶ برای کروم و کادمیوم و pH=۷ برای نیکل) رسانده و مدت ۳۰ دقیقه در دماهای مختلف در مجاورت ۰/۲ گرم کیتوسان-دندریمر توسط یک همزن با سرعت ۳۰۰ دور بر دقیقه به قرار می‌گیرد (شکل ۱۰). چنانچه از شکل مشخص می‌شود درجه حرارت بر راندمان حذف به مقدار جزئی تاثیر داشته و با افزایش دما درصد حذف اندکی کاهش می‌یابد. بنابراین کلیه آزمایشات در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد انجام شد.

۳-۷- بررسی مدل‌های سینتیکی

برای درک ماهیت فرآیند حذف یون‌های فلزی توسط جاذب کیتوسان - دندریمر، ایزوترم‌های جذب سطحی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. به همین منظور حذف کاتیون‌های فلزی توسط جاذب سطحی کیتوسان- دندریمر با مدل سینتیک مرتبه اول، سینتیک مرتبه دوم، نفوذ بین مولکول و ایزوترم الوویچ مورد مقایسه و مطالعه قرار گرفته است [۴۹].
مدل خطی سینتیک مرتبه اول به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2.303}\right) t$$

که در اینجا q_e ، q_t (میلی‌گرم بر گرم) به ترتیب مقدار ماده جذب شده پس از زمان t و زمان تعادل بوده و k_1 (عکس سانتی‌متر) ثابت سرعت جذب مرتبه اول می‌باشد. این مقادیر با استفاده از تغییرات غلظتی گونه فلزی در محلول نسبت به زمان و با استفاده از شیب و عرض از مبداء به دست می‌آید.



شکل ۱۰- اثر درجه بر راندمان حذف محلول 10 mg/L کروم(III)، کادمیوم(II)

و نیکل(II) در pH مناسب پس از ۳۰ دقیقه.

مدل سینتیکی مرتبه دوم از رابطه زیر می‌باشد:

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{k_2 q_e^2}\right) + \left(\frac{1}{q_e}\right)t$$

که در اینجا k_2 (گرم بر میلی‌گرم به دقیقه) ثابت سرعت جذب شبه مرتبه دوم می‌باشد. مطابق رابطه فوق با بررسی تغییرات $\frac{t}{q_t}$ نسبت به زمان، رفتار جذب سطحی یون‌های کاتیونی را بر حسب سینتیک مرتبه دوم تحقیق و ثابت تعادل این نوع سینتیک از رابطه فوق قابل استخراج است.

برای بسیاری از مواد جاذب سطح جذب گونه‌های موجود در محلول بر اساس ایزوترم نفوذ بین ملکولی رخ می‌دهد [۵۰]:

$$q_t = k_{id}t^{1/2} + C$$

که در اینجا C مقدار ثابت و k_{id} ضریب سرعت دیفیوژن بین ذرات می‌باشد. مطالعه رفتاری کاتیون‌های فلزی بر اساس این مدل سینتیکی نیز مورد مطالعه قرار گرفته و قابل محاسبه است.

معادله ایلوویچ به شکل معادله زیر نوشته می‌شود:

$$q_e = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$$

که در اینجا α و β ثابت‌های معادله بوده و بر اساس تغییرات q_e نسبت به $\ln(t)$ به دست می‌آید.

برای مطالعه سینتیک جذب سطحی بر حذف یون‌های فلزی، ابتدا ۵۰ میلی‌لیتر محلول ۱۰ mg/L کروم (III)، کادمیوم (II) و نیکل (II) را در pH مناسب (pH=۶ برای کروم و کادمیوم و pH=۷ برای نیکل) و در مجاورت ۰/۲ گرم کیتوسان-دندریمر در زمان‌های مختلف به هم زده شده است. غلظت‌های باقیمانده یون‌های فلزی در محلول در زمان‌های مختلف اندازه‌گیری شده است. نتایج آزمایشات در معادلات سینتیکی مختلف قرار داده شده و تطابق داده‌ها با معادلات مذکور بر اساس مقدار R^2 مورد ارزیابی قرار گرفتند و نتایج در جدول ۱ مشاهده می‌شود. بر اساس نتایج جدول ۱ می‌توان مشاهده کرد که فرآیند حذف یون‌های فلزی کادمیوم (II)، کروم (III) و نیکل (II) از مدل سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند.

جدول ۱- پارامتر سینتیکی بر راندمان حذف محلول 10 mg/L کروم (III)، کادمیوم (II) و نیکل (II)

Model	Equation	Parameters	Cr ⁺³	Cd ⁺²	Ni ⁺²
First-order Kinetics	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2.303}\right)t$	K_1	0.0423	0.0460	0.0462
		$q_e(\text{calc})$	1.8026	2.3767	2.0379
		R^2	0.9637	0.9890	0.9669
Second-order Kinetics	$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{k_2 q_e^2}\right) + \left(\frac{1}{q_e}\right)t$	K_2	0.0369	0.0212	0.0335
		$q_e(\text{calc})$	2.7174	2.9314	2.7939
		R^2	0.9966	0.9968	0.9974
Intraparticle diffusion	$q_t = k_{id}t^{1/2} + C$	K_{id}	0.1249	0.1816	0.1434
		C	1.3135	0.9101	1.2114
		R^2	0.9934	0.9829	0.9908
Elovich	$q_e = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$	α	8.6538	0.7197	1.2325
		β	2.5664	1.9179	2.1986

R^2	0.9773	0.9835	0.9910
-------	--------	--------	--------

۳-۸ مطالعات ایزوترم‌های تعادلی

مطالعه‌ی ایزوترم‌های تعادلی بین جاذب و یون‌های محلول، ماهیت برهم‌کنش این کاتیون‌ها را در فرایند حذف نشان می‌دهد. به همین منظور چهار نوع ایزوترم لانگمویر، فرن‌دلیش، تمکین و دوبینین-رادوشکویچ را مورد مطالعه قرار داده و با توجه به معادلات موجود مقایسه‌ای بین رفتار جذب سطحی کاتیون‌های مورد مطالعه صورت گرفته است.

ایزوترم لانگمویر بر اساس رابطه زیر نوشته می‌شود:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L Q_m} + \frac{C_e}{Q_m}$$

که در اینجا k_L ثابت جذب سطحی لانگمویر (لیتر بر میلی‌گرم) و Q_m حداکثر ظرفیت جذب سطحی تئوری (میلی‌گرم بر گرم) می‌باشد.

معادله ایزوترم فرن‌دلیش به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n \log C_e}$$

که در اینجا K_f (($mg\ g^{-1}/(mg/L)^{1/n}$) و n ثابت‌های ایزوترم فرن‌دلیش بوده و مقدار $\frac{1}{n}$ بیان‌گر فاکتور ناهمگن محلول است.

معادله شناخته شده برای ایزوترم تمکین مطابق رابطه زیر است:

$$q_e = \frac{RT}{b \ln(K_T C_e)}$$

این معادله را می‌توان بر اساس تقریب‌هایی به معادله خطی زیر تبدیل نمود:

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e$$

با مطالعه تغییرات غلظتی در شرایط تعادل و بر اساس معادله خطی تمکین مقادیر ثابت تمکین B_T و K_T بدست می‌آید.

ایزوترم دوبینین-رادوشکویچ بر اساس معادله زیر نوشته می‌شود:

$$\ln q_e = \ln Q_s - B\varepsilon^2$$

که در اینجا پارامتر Q_s ، حداکثر ظرفیت جاذب (میلی‌گرم بر گرم) می‌باشد. مقدار ε را می‌توان در محلول‌های آبی و در لحظه تعادل

و براساس غلظت‌های تعادلی از رابطه $\varepsilon = RT \ln(1 + \frac{1}{C_e})$ محاسبه کرد. نهایتاً با مطالعه تغییرات غلظتی در لحظه تعادل می‌توان

ثابت‌های معادله دوبینین-رادوشکویچ را محاسبه نمود. برای مطالعه این ایزوترم‌ها، ابتدا ۵۰ میلی‌لیتر محلول با غلظت‌های مختلف

در محدوده ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر کروم(III)، کادمیوم(II) و نیکل(II) را به pH مناسب (pH=۶) برای کروم و

کادمیوم و pH=۷ (برای نیکل) رسانده و در مجاورت ۰/۲ گرم کیتوسان-دندریمر قرار داده می‌شود. پس از ۳۰ دقیقه مجاورت محلول

یون فلزی با جاذب توام با هم‌زدن، غلظت‌های تعادلی یون‌های فلزی را محاسبه و در معادلات ایزوترم‌ها قرار داده و میزان تطابق آنها

با معادلات مذکور بر اساس R^2 مورد بررسی قرار گرفته است. براساس نتایج جدول ۲ می‌توان فهمید که داده‌های ایزوترم تعادلی جذب برازش کاملی را با ایزوترم لانگمویر نشان داده و محاسبات حداکثر ظرفیت جذب را برای کادمیوم(II)، کروم(III) و نیکل(II) با توجه به ایزوترم لانگمویر به ترتیب ۴۰/۸۵۱، ۴۴/۷۱۶ و ۴۳/۳۹۲ میلی‌گرم بر گرم جاذب نشان می‌دهد.

جدول ۲- ثابت‌های ایزوترم و ضریب همبستگی ایزوترم‌های مختلف یون‌های کروم(III)، کادمیوم(II) و نیکل(II) توسط جاذب کیتوسان-دندریمر

Model	Equation	Parameters	Cr^{+3}	Cd^{+2}	Ni^{+2}
Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L Q_m} + \frac{C_e}{Q_m}$	$Q_m (mg g^{-1})$	44.716	40.851	43.392
		$K_L (L/mg)$	4.0860	12.638	5.4207
		R^2	0.9993	0.9994	0.9997
Frundlich	$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n \log C_e}$	n	7.1816	8.3041	7.4533
		$K_f (L/mg)$	32.797	32.141	32.562
		R^2	0.9337	0.8530	0.9057
Temkin	$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e$	B_T	0.2133	0.2559	0.2240
		$K_T (L/mg)$	1.3382	4.6190	1.8007
		R^2	0.9521	0.8595	0.9239
Dubinin-Radushkevich	$\ln q_e = \ln Q_s - B e^2$	$Q_s (mg g^{-1})$	41.653	40.119	41.266
		B	5.0E-8	4.8E-8	1.3E-8
		$E(j/mol) = 1/(2B)^{1/2}$	4477.3	4553.1	4395.3
		R^2	0.9239	0.9444	0.9388

۳-۹- مقایسه با روش‌های مشابه

پارامترهای مهم موثر بر حذف فلزات در روش ذکر شده در این مقاله نظیر pH بهینه و همچنین حداکثر ظرفیت جذب جاذب کیتوسان-دندریمر و سایر جاذب‌های سنتزی در جدول ۳ آمده است. مقایسه این مقادیر در روش انجام شده و مقالات مشابه نشان می‌دهد که اندازه‌گیری یون‌های کروم، کادمیم و نیکل توسط جاذب کیتوسان-دندریمر با کارایی و حساسیت بسیار بالایی قابل انجام می‌باشد.

۳-۱۰- کاربرد تجزیه‌ای روش

کارایی روش انجام شده برای حذف یون‌های فلزی در نمونه‌های پساب برخی شرکت‌های پتروشیمی بندر ماهشهر بررسی شده است. به همین منظور، ابتدا مقدار ۰/۲ گرم از جاذب سنتزی را در ۵۰ میلی‌لیتر نمونه حقیقی با pH مناسب (pH=۶ برای کروم و کادمیوم و pH=۷ برای نیکل) قرار داده و سپس محلول در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد توسط مگنت با چرخش ۳۰۰ دور بر دقیقه بهم زده شد. پس از زمان ۳۰ دقیقه، با تزریق محلول بالای جاذب به دستگاه پلاسمای نشر القایی، غلظت آنالیت در طول موج نشری مربوطه اندازه‌گیری می‌شود. با استفاده از منحنی کالیبراسیون، مقدار باقی مانده یون فلزی در نمونه حقیقی و نهایتاً راندمان حذف محاسبه می‌گردد. در مرحله بعد، ابتدا محلول استاندارد با غلظت ۲/۵ mg/L از یون‌های کادمیوم(II)، کروم(III)، و نیکل(II) به‌طور جداگانه تهیه شد. سپس، در دو بالن حجمی ۵۰ میلی‌لیتری به‌طور مجزا به ترتیب ۱ و ۲ میلی‌لیتر از محلول استاندارد ۲/۵ mg/L افزوده

شده و پس از تنظیم pH، توسط نمونه حقیقی به حجم ۵۰ میلی لیتر رسانده شد. پس از فرایند حذف، محلول به دستگاه القایی پلاسما تزریق و راندمان حذف برای هر سه یون کادمیوم (II)، کروم (II) و نیکل (II) محاسبه گردید (جداول ۶-۴).

جدول ۳-مقایسه حذف یون های کروم، کادمیم و نیکل با مقالات مشابه

نوع جاذب	یون مورد مطالعه	ظرفیت جاذب $mg\ g^{-1}$	pH بهینه	مرجع
Algae-Caulerpa	Cd^{+2}	16.13	6.5	[۵۱]
Carbon nano Tube Sol-gel functionalized by Silica	Ni^{+2}	7.027	6.3	[۵۲]
Algae Magnetite Nanoparticles Fe_3O_4	Cr^{+3}	72.80	6.0	[۵۳]
Waste Material generated by fruit composite Nano-sized hydroapatite	Cd^{+2}	29.10	5.5	[۵۴]
Chitosan-dendrimer	Cr^{+3}	34.87	4.0	[۵۵]
	Ni^{+2}	10.11	7.0	[۵۶]
	Cd^{+2}	92.06	3.5	[۵۷]
	Cr^{+3}	44.72	6.0	This work
	Cd^{+2}	40.85	6.0	
	Ni^{+2}	43.39	7.0	

جدول ۴- حذف مقادیر مختلف یون کروم(III) در آب‌های صنعتی در شرایط بهینه

Sample	added μgL^{-1}	Found μgL^{-1}	Removal (%)	RSD (%)
Arvand	0	17.4	97.4	2.0
Petrochemical	50	66.3	95.5	1.4
	100	116.8	94.8	2.6
Razi	0	43.5	96.6	2.6
Petrochemical	50	92.4	97.5	2.4
	100	142.9	94.1	3.3
Bandar Imam	0	21.4	97.7	3.3
Petrochemical	50	72.5	96.9	2.6
	100	121.9	94.8	3.9
Maroon	0	23.4	96.9	2.4
Petrochemical	50	72.5	96.0	2.8
	100	123.3	92.7	3.8
Karoon	0	N.D.	-	-
Petrochemical	50	49.6	96.5	1.7
	100	98.9	93.6	3.6

جدول ۵-

Sample	added μgL^{-1}	Found μgL^{-1}	Removal (%)	RSD (%)
Arvand	0	N.D.	-	-
Petrochemical	50	48.9	95.5	1.7
	100	99.4	94.8	3.1
Razi	0	24.6	96.0	3.3
Petrochemical	50	73.5	97.5	2.5
	100	124.0	94.1	4.0
Bandar Imam	0	N.D.	-	-
Petrochemical	50	51.1	96.9	2.7
	100	100.5	94.8	4.8
Maroon	0	N.D.	-	-
Petrochemical	50	48.5	97.0	2.9
	100	92.9	92.9	4.3
Karoon	0	130.0	94.2	3.8
Petrochemical	50	179.6	96.5	2.4
	100	228.9	93.6	3.7

یون

کادمیم(II) در آب‌های صنعتی در شرایط بهینه

Sample	added μgL^{-1}	Found μgL^{-1}	Removal (%)	RSD (%)
Arvand	0	N.D.	-	-
Petrochemical	50	50.6	95.5	1.9
	100	99.4	94.8	3.0
Razi	0	N.D.	-	-
Petrochemical	50	49.2	96.9	2.5
	100	99.4	93.0	4.0
Bandar Imam	0	N.D.	-	-
Petrochemical	50	51.1	95.5	2.7
	100	100.5	92.9	3.8
Maroon	0	N.D.	96.6	0.8
Petrochemical	50	50.3	95.7	1.8
	100	101.3	93.0	3.6
Karoon	0	N.D.	-	-
Petrochemical	50	49.4	95.6	1.7
	100	99.0	92.2	3.1

جدول ۶- حذف مقادیر مختلف یون نیکل (II) در آب‌های صنعتی در شرایط بهینه

۴- نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از تحقیق فوق را می‌توان به صورت زیر خلاصه کرد: (۱) جاذب جدید کیتوسان-دندریمر برای حذف یون‌های سنگین و آلاینده موجود در پساب کارخانجات پتروشیمی سنتز شد. (۲) مقدار pH محلول تاثیر قابل ملاحظه‌ای در حذف کاتیون‌های محلول

دارد. (۳) مطالعات سینتیکی فرآیند حذف نشان می‌دهد که هر سه یون تطابق کاملی با سینتیک نوع دوم دارند. (۴) مطالعات ایزوترم تعادلی نشان می‌دهد که سه یون مورد نظر مطابقت کاملی با ایزوترم لانگمویر دارند. (۵) فرآیند حذف کاتیون‌ها توسط جاذب کیتوسان-دندریمر کارآیی بالایی برای یون‌های آلاینده در پساب‌های پتروشیمی نشان می‌دهد.

۵- مراجع

- [1] J. Thompson , J. Bannign, *Reprot. Toxicol.* **25** (2008) 304.
- [2] S. Moaris, F.G. Costa, M. De Lourdes Pereira, *Heavy Metals and Human Health: InTech* (2012) 229.
- [3] EPA, Office of water EPA, *Drinking water standardsand health: summer.* (2006).
- [4] D. Morry, Report of Office of Environmental Health Hazard Assessment, state of California Environmental Protection Agency, 26-38 (1999).
- [5] A. S. Prasad, Essential and toxic trace elements in human health and disease: An Update, Wiley-Liss, New York (1993).
- [6] I. Pais, J. B. Jones, Handbook of trace elements, CRC Press Rotan, FL, (1997).
- [7] WHO, *Air Quality Guidelines for Europe S*, editor: WHO Regional Publications (2006).
- [8] M. P. Waalkes, *J. Inorg. Biochem.* **79** (2000) 241.
- [9] G. H. Chen, *Sep Purif. Technol.* **38** (2004) 011.
- [10] M. Cempel, G. Nikel, A Review of Its Sources and Environmental Toxicology, *Polish Journal of Environmental Studies*, **15** (2006) 375.
- [11] V. S. Myres, M. G. Weir, E. V. Carino, D. F. Yancey, *Chemical Science*, **2** (2011) 1632.
- [12] D. Astruc, B. Boisselier, C. Ornelas, *Chemical Reviews* , **110** (2010) 1857.
- [13] K. M. Kitchen, H. Ghandehari, *Nanotechnology in Drug Delivery*, Springer (2009) 423.
- [14] C. A. Witham, W. Huang, C. K. Tsung, J. N. Kuhn, *Nat. Chem.*, **2** (2010) 36.
- [16] Y. Li, J. H. Liu, C. A. Witham, W. Huang, M. A. Marcus, S. C. Fakra, *Journal of American Chemical Society*, **133** (2011) 13527.
- [16] S. H. Jang, G. Y. Jeong, B. G. Min, W. S. Lyoo, S. C. Lee, *Journal of Hazardous Materials* **159** (2008) 294.
- [17] C. Liu, R. Bai, Q. S. Ly, *Water Research* **42** (2008) 1511.
- [18] F. Iemma, G. Crillo, U. G. Spizziri, F. Pouci, O. I. Parisi, N. Picci, *European Polymer Journal*, **44** (2008) 1183.
- [19] M. R. Guilherme, A. V. Reis, A. T. Paulino, A. R. Fajardo, E. B. Tambourgi, *Journal of Applied polymer science*, **105** (2007) 2903.
- [20] A. Denizli, B. Garipcan, A. Karabakan, H. Senoz, *Materials Science & Engineering, C* **25** (2005) 448.
- [21] M. Maroulis, A. Economou, *Electroanalysis*, **19** (2007) 2149.
- [22] M. A. Barakat, *Arabian Journal of Chemistry*, **4** (2011) 361.
- [23] S. Rengaraj, Y. Kim, C. K. Joo, *Journal of Colloid and Interface Science*, **273** (2004) 14.

- S. J. Hosseini, S. Nasiri Kokhdan, *Fresen. Environ. Bull.*, **20** (2011) 219.
- [24] C. Barrera-Diaz, M. Polymer-Pardave, M. Romero-Romo, *Journal of Polymer Research*, **12** (2005) 421.
- [25] D. Moham, J. Pittmann, *Journal of Hazardous Materials*, **137** (2006) 762.
- [26] N. Sankararamkrishnan, N. Kumar, V. S. Chauhan, *Separation and Purification Technology* **63** (2008) 213.
- ۲۷- محمود عباسی، راضیه یوسفی، مجله علمی پژوهشی شیمی کاربردی، شماره ۳۷ (۱۳۹۴) - ص ۸۷.
- ۲۸- لادن زمانی، رامین یوسفی، محمد نیایی فر، مجله علمی پژوهشی شیمی کاربردی، شماره ۳۶ (۱۳۹۴) - ص ۱۰۷.
- [29] A. Duran, M. Soylak, S. A. Tuncel, *Journal of Hazardous Materials*, **155** (2008) 114.
- [30] S. Cavus, G. Gurdag, *Polymers for Advanced Technology*, **19** (2008) 1209.
- [31] G. J. Copello, F. Varela, R. M. Vivot, I. E. Diaz, *Bioresource Technology*, **99** (2008) 6538.
- [32] X. G. Li, X. L. Ma, J., Sun, M. R. Huang, *Langmuir*, **25** (2009) 1675.
- [33] P. Selvam, S. K. Bhatia, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **40** (2001) 3237.
- [34] K. M. Mostafa, A. R. Samakandy, A. A. Sanabary, *Journal of Applied Polymer Science*, **112** (2009) 2838.
- [35] D. Yamamoto, S. Watanable, M. T. Miyahara, *Industrial Engineering Chemistry Research*, **50** (2010) 7332.
- [36] N. M. Reed, R. O. Cairns, Y. Takaku, *J. Anal. At. Spectrom.*, **9** (1994) 881.
- [37] C. F. Wang, C. Y. Chang, C. J. Chin, *Anal. Chim. Acta*, **392** (1999) 299.
- [38] G. Crini, P. M. Badot, *Prog. Polym. Sci.*, **33** (2008) 399.
- [39] Z. Pan, P. Somasundaran, *Colloid and Interface, Physicochem. Eng. Aspects.*, **238** (2004) 123.
- [40] N. Tsubokawa, T. Takasayama, *Reactive and Functional polymer*, **43** (2000) 341.
- [41] Y. Wen, Z. Tan, F. Sun, *Materials Science and Engineering C*, **33** (2012) 2026.
- [42] J. Cao, Y. Wu, Y. Jin, W. Huang, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineering*, **45** (2014) 860.
- [43] R. H. Petrucci, W. S. Harwood, G. E. Herring, J. Madura, *General Chemistry: Principles and Modern Applications, ninth ed.* Upper Saddle River, New Jersey 2004..
- [44] B. Bayat, *Journal of Hazardous Materials*, **95** (2002) 251.
- [45] M. R. Mankbadi, M. A. Barakat, M. H. Ramadan, H. I. Woodcock, *Journal of Physical Chemistry B*, **115** (2011) 13534.
- [46] S. Petrov, V. Nenov, *Desalination*, **162** (2004) 201.
- S. Rangaraj, Y. K. Kim, C. K. Joo, J., *Journal of Colloid and Interface Science*, **273** (2004) 14.
- [47] B. H. Hameed, A. T. Din, A. L. Ahmad, *J Hazard Mater*, **141(3)** (2007) 819.
- [48] G. B. Rao, G. Kalyani, B. V. Saradhi, Y. P. Kumar, *Nature Environ Pollut Tech.* 2009; 8(2) (2009) 231.

- [49] C. Namasivayam, R. T. Yamuna, *Environ. Pollut*, **89** (1995) 1.
- [50] Y. Bulut, H. Aydin, *Desalination*, **194** (2006) 259.
- [51] B. Sarada, M. Krishra Prasal, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2** (2014) 1533.
- [52] M. Ahmadzade Tofighi, T. Mohammadi, *Ceramics International*, **41** (2015) 5464.
- [53] S. Efrain-Gomez, G. Guadolope Carbajal, *Material Research Bulletin*, **59** (2014) 394.
- [54] M. Ghoneim, H. El-Desoky, *Egyptian Journal of Aquatic Research*, **40** (2014) 235.
- [55] S. Rajpur, C. Pitmann, *Journal of Colloid and Interface*, **468** (2016) 334.
- [56] Y. Fung Lam, L. Yee Lee, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **127** (2016) 61.
- [57] T. Salah, A. M. Mohammad, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineering*, **45** (2014) 1571.