



# Removal of Trace Amounts of Heavy Metals Using Silica Aerogel Nanocomposite with Ionic Liquid and Graphene Oxide: Optimization by Response Surface Methodology

Fatemeh Houshmand<sup>1\*</sup>, Mohammad Nazari<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Assistant Professor, Department of Industrial Chemistry Engineering, Technical and Vocational University (TVU), Tehran, Iran.

<sup>2</sup>Faculty Member, Department of Industrial Chemistry Engineering, Technical and Vocational University (TVU), Tehran, Iran.

## ARTICLE INFO

### Article Type:

Original Research

**Received:** 02.20.2022

**Revised:** 03.26.2022

**Accepted:** 04.19.2022

### Keyword:

Removal of Heavy Metals  
Adsorption  
Adsorption Isotherms  
Silica Aerogels  
Ionic Liquids  
Magnetic Nanoparticles  
Graphene Oxide

### \*Corresponding Author:

Fatemeh Houshmand

Email: [fhoushmand@tvu.ac.ir](mailto:fhoushmand@tvu.ac.ir)

## ABSTRACT

Heavy metals are of the most dangerous and hazardous environmental contaminants for humans. In the present study, adsorption method, which is known as one of the most effective and economical methods to reduce pollution related to heavy metals, was used to simultaneously remove chromium (VI) and mercury from contaminated water. The adsorbent was synthesized by modifying magnetized graphene oxide with magnetic iron nano-oxide by tetrahydro- silane and 3-chloropropyl trimethoxy-silane. It was found that the highest amount of adsorption occurs at pH 6.5. In addition, by increasing the concentration of contaminants by up to 150 mg / l and also reducing the adsorbent dose to 0.5 g / l, the adsorbent capacity increased. Physical, chemical and morphological properties of the adsorbent were determined using EDS and FE-SEM analyses. Freundlich, Langmuir and Temkin, and Baghdadi (UT) isotherms were studied and the results showed that the adsorption process in both heavy metals follow the Langmuir model. The Langmuir isotherm was then plotted at different pH, with the highest adsorption capacity for mercury at pH 6.5 and 109 mg / g adsorbent and for chromium (VI) at 99 pH and 99 mg.



---

## EXTENDED ABSTRACT

---

### Introduction

Environmental pollutants, particularly heavy metals, are now a global threats to humanity. Chromium is one of the most common toxic ions contained in industrial waste water. Chromium salts are often used to manufacture leather products, paint, cement and anticorrosives. As a consequence, they can enter the environment from the discharge of steel, electroplating, tanning industries, etc. Chromium might also enter the tap-water supply from the corrosion inhibitors used in water pipes and containers. Chromium has been found to be a highly toxic metal element for microorganisms and plants. The entrance of chromium into the environment affects the growth of plants and metabolic functions of living species. Moreover, chromium has been reported as a carcinogenic agent in lung cancer. The most prominent example of toxic chromium is hexavalent chromium. The toxicity of Cr (VI) is due to its strong oxidational properties and easy permeation of biological membranes. The World health organization (WHO) has established the maximum amount of total chromium in drinking water to be 0.05 mg L<sup>-1</sup>, while in Japan, maximum tolerable values for waste water are 0.5 and 0.05 mg L<sup>-1</sup> for total chromium and Cr (VI), respectively.

### Methodology

All chemicals were of analytical reagent grade. Ferric chloride (FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O), ferrous chloride (FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O), ammonia solution (25 wt%), and sodium perchlorate were purchased from Merck (Darmstadt, Germany). Tetraethyl orthosilicate (TEOS), methanol, acetonitrile, toluene, N-methylimidazole, 3-chloropropyltrimethoxysilane, yttrium (III) nitrate hexahydrate, trimethylamine and 2-propanol were also purchased from Merck™ (Darmstadt, Germany). The working solution was prepared daily with the required dilution. Double distilled water was used for preparing all the solutions. Tap water was collected from the laboratory. The preparation method of this adsorbent was based on a 3-step synthesis: (1) Synthesis of GO, (2) Synthesis of MGO@SiO<sub>2</sub>@IL, and (3) Synthesis of Ionic-Liquids modified MGO@SiO<sub>2</sub>@IL@Silica coated (Figure 1).

Physical, chemical and morphological properties of the adsorbent were determined using EDS and FE-SEM analyses. Freundlich, Langmuir and Temkin, and Baghdadadi (UT) isotherms were studied and the results showed that the adsorption process in both heavy metals follow the Langmuir model. The Langmuir isotherm was then plotted at different pH, with the highest adsorption capacity for mercury at pH 6.5 and 109 mg / g adsorbent and for chromium (VI) at 99 pH and 99 mg.

The batch reactor was placed on a magnetic stirrer and started with constant stirring throughout the entire test. Every 10 min, the sample was taken from the middle of the container for metal concentration measurement. Finally, all samples were centrifuged at a rate of 2000 rpm for 10 minutes. The metal concentration before and after treatment was determined by the Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS) in each sample. All experiments were performed in triplicate at room temperature.

Heavy metal removal efficiency was determined by equation (1) as follows:

$$\% \text{ Removal} = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

where,  $C_0$  and  $C_f$  is initial and Heavy metal concentration, respectively. The effect of pH change, as well as the effect of the adsorbent dosage and the initial concentration of the pollutant, was carried out by Expert Design software, and the related tests were performed according to the designs of this software.

## Results and discussion

### Characterization of absorbent

MGO@SiO<sub>2</sub>@IL nanocomposite was characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy.

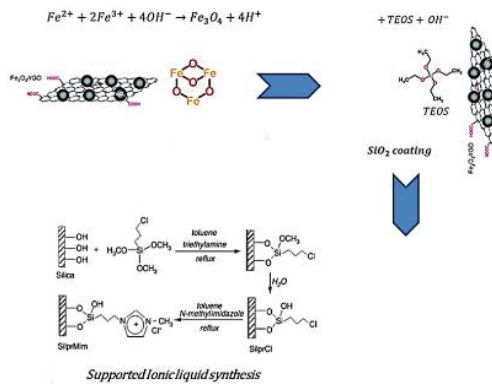
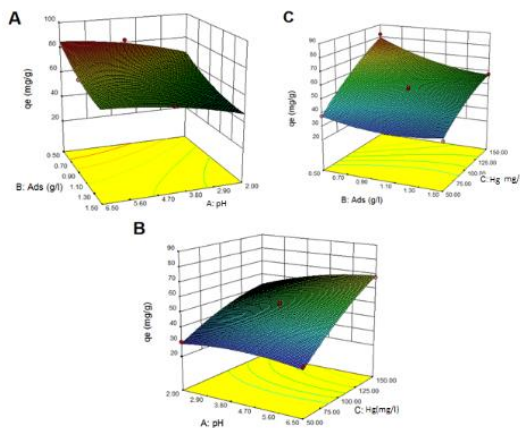


Figure 1. Schematic representation of synthesis of IL-modified MNPs.

### Sorption experiments

The effect of pH on sorption of MGO@SiO<sub>2</sub>@IL toward Cr and Hg was investigated by mixing 20 mg MGO@SiO<sub>2</sub>@IL with 20 mL of 200 mg/L Cr, or 20 ml of 90 mg/L Hg at different initial pH values under stirring for 24 h. For Hg, the initial pH values varied between 3 and 10, but for Cr, the initial pH values ranged from 3 to 8. After magnetic separation, the concentrations of Cr and Hg were measured.



**Figure 2. (A) Three-dimensional diagram of the effect of pH and adsorbent dose on the amount of adsorbent capacity; (B) Three-dimensional diagram of the effect of pH and chromium concentration on the amount of adsorbent capacity; (C) Three-dimensional diagram of the effect of adsorbent dose and pollutant concentration on the amount of adsorbent capacity.**

Kinetic experiments were carried out by mixing 20 mg MGO@SiO<sub>2</sub>@IL with 20 mL of 200 mg/L Cr, or 20 mL of 90 mg/L Hg aqueous solutions in conical flasks at pH 6.0. The samples were withdrawn at predetermined times of 5 min, 25 min, 45 min, 1 h 45 min, 2 h 45 min, 4 h 45 min, 6 h 45 min, 10 h 45 min, 24 h, 36 h, and 48 h. After magnetic separation, the residual concentrations of Cr and Hg were measured. The sorption quantity at any time was calculated.

**Table 1. Error calculations for mercury.**

Adsorption Isotherm Model	R <sup>2</sup>	RMES	AARE	χ <sup>2</sup>
Freundlich	0/997	1/217	0/016	0/018
Langmuir	0/999	0.229	0/0071	0/0034
UT(Baghdadi)	0/996	1/310	0/016	0/017
Temkin	0/997	1/269	0/0098	0/0057

### Conclusion

The present study attempted to investigate a practical and cost-effective solution for removal of mercury and chromium (VI) from aqueous solutions by using new adsorption taking into consideration the problems related to mercury and other heavy metals such as chromium (VI) in the Persian Gulf and the water environment of Iran in the south of the country. Removal of mercury from sea water and industrial effluents of petrochemical plants existing in the region is extremely expensive, difficult and impractical due to high volumes, salinity and TDS. Heavy metals from wastewater were analyzed and the surface adsorption method was selected as the best method in recent articles. Based on the use of the same method, an attempt was made to produce an effective and efficient adsorbent. The optimal adsorbent was selected and then the characteristics of this adsorbent and the

influence of various factors on its efficiency were investigated. The isotherm that the absorption process follows was adopted and the absorption isotherm was drawn at different pHs. It was found that for both pollutants, the maximum absorption capacity was at pH 6.5. and the speed of the absorption process was very high (less than 5 minutes). The thickness was determined in all stages of construction and compared. It was shown that the absorption capacity increased with increasing temperatures. It was shown that increasing the contact time had no effect on increasing the absorption, and the absorption of mercury and chromium was achieved quickly. The adsorption process was favorable and followed the Langmuir adsorption isotherm ( $R = 0.998$ ). In general, the modified adsorbent can be used as an efficient adsorbent to remove mercury and chromium simultaneously.



## حذف هم‌زمان مقادیر ناچیز فلزات سنگین با استفاده از نانوکامپوزیت سیلیکا آبروژل به‌همراه مایع یونی و گرافن اکسید: بهینه‌سازی با روش سطح پاسخ

فاطمه هوشمند<sup>۱\*</sup>، محمد نظری<sup>۲</sup>

۱- استادیار، گروه علوم مهندسی، دانشگاه فنی و حرفه‌ای، تهران، ایران.

۲- عضو هیئت علمی، گروه علوم مهندسی، دانشگاه فنی و حرفه‌ای، تهران، ایران.

### اطلاعات مقاله

### چکیده

نوع مقاله: مقاله پژوهشی

دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۰۷/۲۷

بازنگری مقاله: ۱۴۰۰/۱۲/۱۷

پذیرش مقاله: ۱۴۰۰/۱۲/۲۳

### کلید واژگان:

حذف فلزات سنگین

جذب سطحی

ایزوترم‌های جذب

سیلیکا آبروژل

مایعات یونی

نانوذرات مغناطیسی

اکسید گرافن

یکی از مشکل‌سازترین و خطرناک‌ترین آلاینده‌های موجود برای محیط‌زیست و انسان، فلزات سنگین هستند. در این مطالعه از روش جذب سطحی که یکی از مؤثرترین و اقتصادی‌ترین روش‌های کاهش آلودگی‌های مربوط به فلزات سنگین است، به‌منظور حذف هم‌زمان کروم (VI) و جیوه از آب‌های آلوده استفاده شده است. در این تحقیق، جذب با اصلاح اکسیدگرافن مغناطیسی‌شده با نانواکسید مغناطیسی آهن توسط تتراهیدروسیلان و ۳-کلروپروپیل تری متوکسی سیلان سنتز گردید. طراحی آزمایش‌ها برای بررسی تأثیر pH، دوز جذب و غلظت آلاینده توسط روش روبه پاسخ باکس بنکن صورت گرفت و مشخص شد بیشترین مقدار جذب در pH ۶/۵ صورت می‌گیرد. همچنین با افزایش غلظت آلاینده تا ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و نیز کاهش دوز جذب تا ۰/۵ گرم بر لیتر، ظرفیت جذب افزایش یافت. خصوصیات فیزیکی، شیمیایی و مورفولوژی جذب تهیه‌شده، با کمک تحلیل‌های FE-SEM، EDS تعیین شد. ایزوترم‌های فروندلیچ، لانگمویر، تمکین و بغدادی بررسی شد که نتایج نشان داد فرایند جذب در هردو فلز، سنگین از مدل لانگمویر تبعیت می‌کند. در ادامه، ایزوترم لانگمویر در pH‌های مختلف رسم گردید که بیشترین ظرفیت جذب برای جیوه در pH ۶/۵ با مقدار ۱۰۹ میلی‌گرم بر گرم جذب و این مقدار برای کروم (VI) در همین pH با مقدار ۹۹ میلی‌گرم بر گرم جذب صورت گرفت.

\* نویسنده مسئول: فاطمه هوشمند

پست الکترونیکی:

[fhoushmand@tvu.ac.ir](mailto:fhoushmand@tvu.ac.ir)



## مقدمه

فلزات سنگین از جمله خطرناک‌ترین آلودگی‌ها در پساب صنعتی صنایع مختلف هستند که به‌میزان قابل توجه‌ای در طبیعت ایران از جمله دریای خلیج فارس وجود دارند [۱] و صدمات زیست‌محیطی عدیده‌ای را سبب شده و آسیب‌های جبران‌ناپذیری را به محیط زیست انسانی، گیاهی و جانوری تحمیل کرده‌اند [۲]. از منظر پیامدهای سلامت، فلزات سنگین در گروه آلاینده‌های درجه اول سمی قرار دارند که در مقادیر ناچیز سمی و خطرناک محسوب می‌شوند [۳]. به‌طور کلی، این آلودگی‌ها غیرقابل تجزیه زیستی هستند و به مدت طولانی در طبیعت باقی می‌مانند [۴]. فلزات سنگین در بافت‌های زنده انباشته می‌شوند و حضور بیش‌ازاندازه آنها در موجودات زنده سبب بروز مشکلاتی چون سرطان، جهش‌زایی ژنتیکی، سقط‌جنین و غیره می‌گردد [۵]. در این میان، جیوه و کروم (VI) از خطرناک‌ترین فلزات سنگین شناخته‌شده برای بشر [۶؛ ۷] و به‌طور کلی از خطرناک‌ترین آلاینده منابع آبی هستند [۸-۱۰] که از جمله آلاینده‌های فراوان در خور موسی و خلیج فارس می‌باشند [۱۱]. حذف این آلاینده از محیط زیست آبی کشور، یکی از دغدغه‌هایی است که دانشمندان بسیاری از جمله دانشمندان فناوری نانو را به خود مشغول کرده‌است. حذف هم‌زمان فلزات مختلف با استفاده از یک جاذب به دلایل اقتصادی، جذابیت بالایی دارد. در این پروژه، جاذبی سنتز شد که بتواند پاسخ‌گوی این نیاز صنعت آب و فاضلاب کشور باشد.

## مواد و روش‌ها

روش تهیه این جاذب یک سنتز پنج‌مرحله‌ای است:

### سنتز نانو اکسید گرافن

به‌منظور سنتز اکسید گرافن از روش هامر [۱۲] اصلاح‌شده استفاده شد. در این روش، پودر گرافیت، ماده اولیه تولید گرافن اکسید مورد استفاده قرار گرفت. در ابتدا ۲ گرم گرافیت (۵۰۰ mesh) و ۵۰ میلی‌لیتر اسیدسولفوریک غلیظ در یک بشر ۲۵۰ میلی‌لیتری ریخته و هم‌زده شد. سپس ۲ گرم نیترات سدیم به آن اضافه گردید و پس از یک ساعت هم‌زدن در حمام آب-یخ، دمای آن به صفر درجه سانتی‌گراد کاهش یافت. پس از آن ۷/۳ گرم پرمنگنات پتاسیم به‌تدریج و به مدت ۲ ساعت به آن افزوده شد. بعد از افزودن کامل پرمنگنات پتاسیم، دمای مخلوط واکنش تا ۳۵ درجه سانتی‌گراد افزایش داده شد و سپس به مدت ۲ ساعت در این دما هم زده شد. ۴۶ میلی‌لیتر آب دو بار تقطیر به ظرف واکنش افزوده شد و سپس در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. واکنش با افزودن ۱۴۰ میلی‌لیتر آب دو بار تقطیر و ۱۶ میلی‌لیتر آب اکسیژنه ۳۰ درصد، متوقف شد. برای تولید گرافن اکسید تک‌لایه، سوسپانسیون حاصل در ۳۵ kHz و به مدت ۳۰ دقیقه التراسونیک شد. گرافن اکسید تولیدشده با محلول ۳% HCl در آب، ۳ تا ۴ بار شستشو داده شد و با کمک قیف بوخنر صاف گردید. در مرحله بعد، سوسپانسیون حاصل ۳ تا ۴ بار با آب مقطر دو بار تقطیر، شستشو داده شد. شایان ذکر است که سوسپانسیون به‌دست‌آمده پس از هر بار شستشو، با روش فیلتراسیون صاف شد. در نهایت ماده جامد قهوه‌ای‌رنگ حاصل به مدت ۲۴ ساعت در آون خلأ با دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت و خشک شد.

### سنتز نانو اکسید گرافن معنابسی (MGO)

در این تحقیق برای تهیه MGO از روش هم‌رسوبی استفاده شد که به‌طور خلاصه به‌صورت زیر انجام می‌پذیرد: ابتدا یک لیتر آب مقطر به مدت نیم ساعت با استفاده از گاز نیتروژن، اکسیژن‌زدایی شد. ۴۰۰ میلی‌لیتر از این آب اکسیژن‌زدایی‌شده در بالن واکنش که شامل ۰.۰۵ گرم اکسید گرافن بود، ریخته و در محیط پارافین به دمای ۸۰ درجه رسانده شد (فرایند اکسیژن‌زدایی به‌طور مداوم تا انتهای مراحل ساخت نانومگنتیت صورت می‌گرفت). با استفاده از

هم‌زن برقی، تلاطم موردنیاز برای هم‌خوردن مواد فراهم شد و سپس ۷ گرم از نمک کلروفریک و ۲/۵۸ گرم از نمک آهن (II) کلرید به آب افزوده شد. ۵۰ میلی‌لیتر محلول سود ۵ مولاری که از پیش تهیه‌شده، به آرامی (با دبی حدود ۳ میلی‌لیتر در دقیقه) به آبی که در حال هم‌خوردن است اضافه شد. حدود ۵ دقیقه پس از اتمام کل محلول سود باز هم واکنش در همان شرایط ادامه پیدا کرد. پس از انجام این مراحل، ۳ گرم MGO ساخته شد و سپس چند دقیقه تراسونیک شد تا به صورت کلوخه‌ای باقی نماند.

### تهیه پوشش سیلیس روی MGO

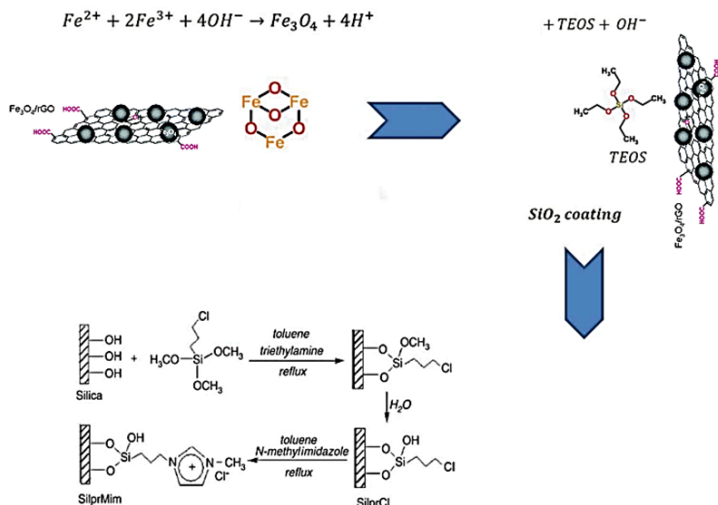
برای تهیه پوشش سیلیس روی نانوذره ساخته‌شده، ۵۰۰ میلی‌لیتر اتانول و ۱۲۵ میلی‌لیتر آب مقطر در یک بشر ریخته شد. سپس سه گرم اکسید آهن مغناطیسی تهیه‌شده در مرحله قبل به آن اضافه شد و به مدت ۵ دقیقه تراسونیک شد و بعد از آن ۱۰ میلی‌لیتر محلول آمونیاک به محلول اضافه شد. به این محلول که توسط استیرر مغناطیسی در حال هم‌خوردن بود ۸ میلی‌لیتر TEOS اضافه شد و در دمای محیط به مدت ۱۴ ساعت هم‌زدن ادامه پیدا کرد. پس از این مدت، پوشش سیلیس موردنیاز روی نانو اکسید گرافن مغناطیسی تهیه شد. ماده ساخته‌شده را به صورت MGO@SiO<sub>2</sub> نشان می‌دهیم و می‌توان از آن برای بقیه مراحل سنتز استفاده کرد.

### اتصال کلروپوپیل به نانو مگنتیت با پوشش سیلیس

به منظور اتصال کلروپوپیل به MGO@SiO<sub>2</sub> ۵ گرم از ماده‌ای که در مرحله قبل تهیه شده بود در ۶۰۰ میلی‌لیتر تولوئن خشک (که با سیلیکاژل خشک شده است) حل شد و به آن ۵ میلی‌لیتر CPTS-۳ و نیز ۰.۵ میلی‌لیتر تری‌اتیل‌آمین اضافه شد و به مدت ۴۸ ساعت رفلاکس انجام شد. سپس با حلال‌های مختلف شستشو داده شد. بعد از این مدت CPTS-۳ به خوبی به نانوذرات متصل می‌گردد. نانوذرات حاصل در دمای ۶۰ درجه به مدت ۸ ساعت خشک شد و برای مرحله بعدی سنتز نانو جاذب آماده استفاده شد.

### اتصال گروه عاملی PF<sub>۶</sub> به نانوذرات

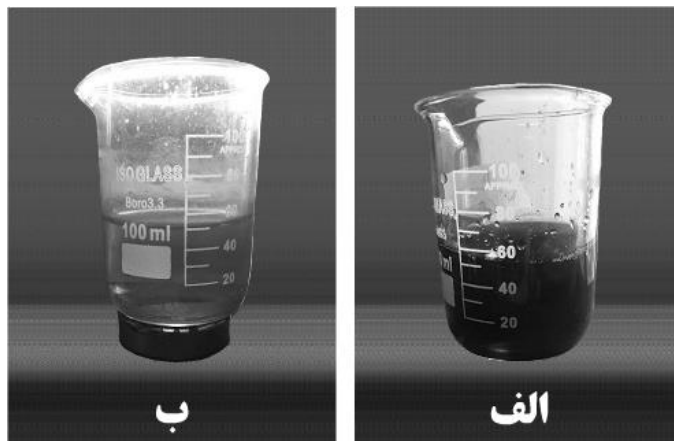
برای اتصال گروه عاملی PF<sub>6</sub> ابتدا نانوذرات تولیدشده از مرحله قبل دوباره در ۶۰۰ میلی‌لیتر تولوئن خشک شد و ۵ میلی‌لیتر n-متیل ایمیدازول حل گردید و به مدت ۴۸ ساعت رفلاکس انجام شد. سپس نانوذرات استخلاف‌شده با متیل ایمیدازول-کلراید تولیدشده در این مرحله با تولوئن، متانل، آب و متانول شستشو داده شد. در مرحله پایانی، نانوذرات استخلاف‌شده با ایمیدازول-هگزافلوروفسفات به راحتی با دوبار واکنش ۱ گرم از نانوذرات استخلاف‌شده با متیل ایمیدازول-کلراید با ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول آبی ۷ درصد وزنی /حجمی PF<sub>6</sub>KP تولید شد. ذرات تولیدشده به وسیله آهن‌ربای خارجی جداسازی شد و سپس با شستشوی با آب و خشک‌کردن آماده استفاده در مراحل بعدی شد.



شکل ۱. شماتیکی از مراحل سنتز نانوجاذب.

### روش‌های بررسی فرایند جذب

آزمایش‌های جذب برای نانوجاذب سنتز شده به صورت غیر پیوسته بررسی شد. این آزمایش‌ها به این صورت است که وزن مشخصی از جاذب‌های ساخته شده برداشته شد و در بشرهای دیگری از محلول استوک جیوه و کروم ساخته شده، غلظت‌های مختلف مورد نیاز برای بررسی فرایند جذب تهیه شد. pH محلول آلودگی ساخته شده، با دستگاه pH متر تنظیم شد. سپس جاذب وزن شده افزوده شد و روی هم‌زن مغناطیسی برای مدت‌زمان بررسی گردید تا جاذب، آلودگی را جذب کند. پس از اتمام این مرحله، محلول روی مگنت گذارده شد تا جاذب مغناطیسی به همراه آلودگی‌هایی که جذب خود کرده است ته‌نشین شود. سپس مایع روی آن جدا شد و برای تحلیل طیف اتمی برای مشخص شدن مقدار کروم و جیوه باقی‌مانده آماده شد. با استفاده از نتایج به دست آمده از هر آزمایش، درصد حذف و ظرفیت حذف جیوه توسط جاذب‌های ساخته شده محاسبه گردید.



شکل ۲. الف) جاذب در حال جذب (ب) در حال تهنشین شدن روی مگنت

شکل ۲. الف) جاذب را در حال محلول و جذب جیوه نشان می‌دهد و شکل ۲-ب) جاذب را پس از جذب جیوه در حالی که توسط آهن‌ربا از تهنشین شده است نشان می‌دهد.

### تأثیر زمان تماس

زمان تماس از عواملی است که بسته به نوع جاذب و آلودگی می‌تواند در فرایند جذب و ظرفیت جاذب، تأثیرگذار باشد. برای بررسی این موضوع که زمان تماس تا چه حد بر فرایند جذب تأثیر دارد سه نمونه محلول ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر جیوه با غلظت جاذب ۱ g/l و pH ۵/۵ در دمای محیط به مدت زمان‌های ۵، ۱۰ و ۲۰ دقیقه روی هم‌زن قرار داده شد تا فرایند جذب صورت گیرد و با داده‌های حاصل از تحلیل طیف‌سنجی اتمی، نتایج با یکدیگر مقایسه شد.

### تأثیر pH، دوز جاذب و غلظت اولیه آلاینده

برای بررسی تأثیر pH، دوز جاذب و غلظت اولیه جیوه و کروم و هم‌چنین شرایط بهینه جذب، آزمایش‌هایی توسط نرم‌افزار Design Expert طراحی شدند. در این نرم‌افزار با استفاده از روش رویه پاسخ باکس بنکن [۱۳] (Response Surface Box Behnken) بازه پارامترهای مختلف تعیین شد. ۱۷ آزمایش با شرایط pH، دوز جاذب و غلظت اولیه جیوه و کروم مختلف طراحی شد. در این طراحی‌ها بازه pH بین ۲ تا ۶/۵ و دوز جاذب بین ۰/۵ تا ۱/۵ گرم بر لیتر و غلظت آلاینده بین ۵۰ تا ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر قرار گرفت که این مقادیر با آزمون‌های اولیه مشخص گردیدند. برای هر آزمایش مقدار مشخص شده از جاذب در بشری که از قبل محلول جیوه با غلظت موردنیاز از محلول استوک اولیه در آن موجود بود، ریخته شد و pH محلول با استفاده از اسیدکلریدریک و سود رقیق تنظیم گردید. هرکدام از نمونه‌ها به مدت نیم ساعت با هم‌زن، مخلوط شدند و پس از آن با دستگاه طیف‌سنجی اتمی مدل SpectraAA۲۲۰ کمپانی Varian ساخت کشور آلمان تحلیل Atomic Spectroscopy شدند و مقدار کروم و جیوه باقی‌مانده در محلول‌ها مشخص گردید.

## تأثیر دما

دما نیز یکی از عوامل تأثیرگذار بر فرایند جذب سطحی است. برای بررسی تأثیر تغییرات دما بر فرایند جذب، محلول‌های کاملاً مشابهی از لحاظ میزان pH، حجم محلول، غلظت آلودگی، مقدار جاذب و زمان ماند (pH=۵.۵، حجم محلول ۵۰ میلی‌لیتر، غلظت جیوه و کروم (VI) ۱۰۰ mg/l، مقدار جاذب ۰/۰۵ گرم و زمان ماند نیم‌ساعت) در دماهای ۰، ۱۰، ۲۰، ۴۰ و ۵۰ درجه سانتی‌گراد تهیه و فرایند جذب روی آن‌ها اعمال شد. در انتها محلول‌های باقی‌مانده مورد آنالیز Atomic Spectroscopy قرار گرفتند و نتایج با هم مقایسه شدند.

## بررسی ایزوترم جذب

به‌منظور بررسی ایزوترم جذب از طراحی‌های انجام‌شده توسط نرم‌افزار DesignExpert [۱۴] بهره برده‌شد. با استفاده از فرمول تجربی به‌دست‌آمده توسط این نرم‌افزار، ظرفیت جذب برای غلظت‌های اولیه ۵۰ mg/l تا ۱۵۰ mg/l با گام‌های ۱۰ mg/l برای حجم اولیه ۵۰ میلی‌لیتر و دوز جاذب ۱ g/l به‌دست آمد. سپس توسط این داده‌ها ایزوترم‌های جذب برای pHهای مختلف (۲ و ۳ و ۴ و ۵ و ۶) کشیده شد تا ایزوترمی که جذب از آن پیروی می‌کند به‌دست آید و همچنین  $q_{max}$  برای pHهای مختلف تعیین گردد.

## مطالعه نانوآکسید آهن مغناطیسی اصلاح‌نشده

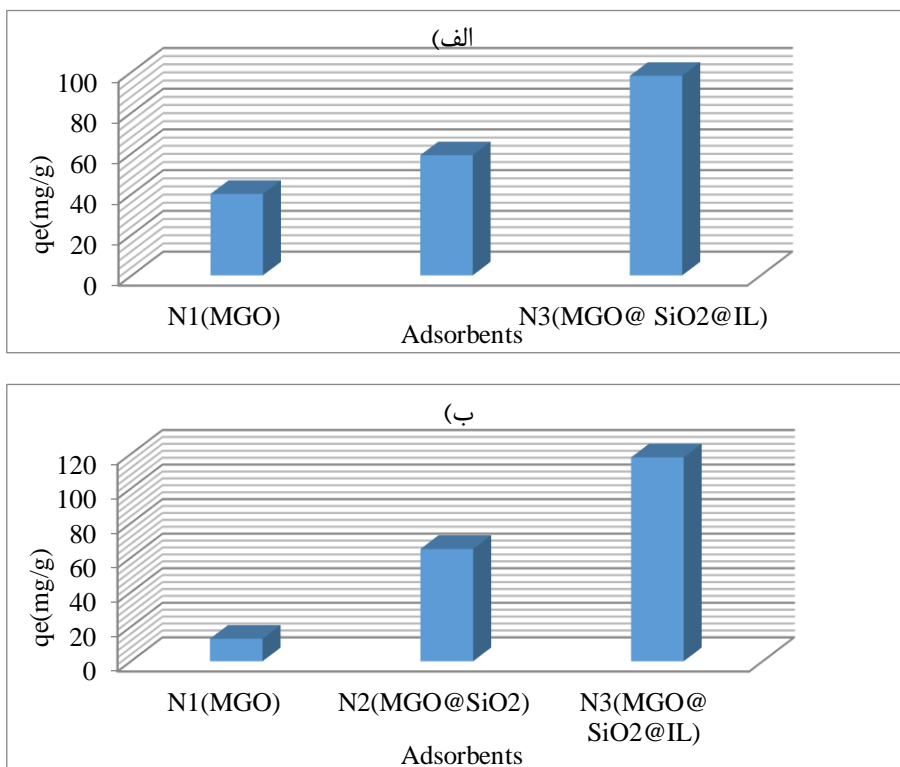
به‌منظور بررسی کارایی جاذب‌های ساخته‌شده در هر روش، از خود نانوآکسید آهن مغناطیسی ساخته‌شده نیز به‌عنوان جاذب استفاده شد. به این ترتیب که محلول ۱۰۰ mg/l جیوه و کروم در حجم ۵۰ میلی‌لیتر تهیه شد و در شرایط محیط اتاق ۰/۰۵ گرم MGO به آن افزوده گردید و مدت نیم‌ساعت روی هم‌زن مغناطیسی قرار داده‌شد و سپس جاذب جدا و کروم و جیوه باقی‌مانده در محلول خوابانده شد تا با استفاده از داده‌های به‌دست‌آمده، جاذب‌های تولیدشده در هر روش با میزان حذف صورت‌گرفته توسط نانومگنتیت اصلاح‌نشده نیز مقایسه شود.

## بحث و نتیجه‌گیری

### مقایسه جاذب‌های تولیدشده و انتخاب جاذب بهینه

برای تعیین ظرفیت جذب جاذب، ۵۰ میلی‌لیتر محلول ۱۰۰ mg/l جیوه و کروم (VI)، به‌ازای جاذب تهیه شد و سپس مقدار ۰.۰۵ گرم از جاذب در این محلول ریخته و در دمای محیط و به مدت ۴۵ دقیقه روی هم‌زن مغناطیسی قرار داده شد تا فرایند جذب جیوه صورت گیرد. به‌منظور بهتر مشخص شدن اصلاحات صورت‌گرفته، آزمایش دقیقاً مشابهی نیز با  $MGO@SiO_2$  اصلاح‌نشده انجام شد.

نتایج به‌دست‌آمده از این آزمون‌ها در نمودار ۱ ارائه شده است. در این نمودار، محور عمودی، ظرفیت جذب هرکدام از جاذب‌ها را نشان می‌دهد. نتایج مشابهی برای جیوه نیز به‌دست آمد و تأیید کرد که جاذب نهایی در مورد هر دو آلاینده تحت مطالعه جاذب بهینه است.



نمودار ۱. ظرفیت جذب جاذب‌های تولیدشده برای الف) کروم (VI) ب) جیوه.

همانطور که در نمودارها مشخص است ظرفیت جذب جاذب نهایی از سایر جاذب‌ها بیشتر است و در حالت بهینه‌نشده نزدیک به  $118 \text{ mg/g}$  ظرفیت جذب جیوه را داراست که نسبت به  $\text{MGO@SiO}_2$  اصلاح‌نشده رشد بسیار چشم‌گیری داشته است. در مورد کروم (VI) نیز نتایج به همین منوال است با این تفاوت که در مورد کروم جذب در جاذب‌های N1 و N2 چندان فاصله‌ای با هم ندارد. به همین دلیل، جاذب نهایی برای انجام فرایند حذف و تعیین ایزوترم جذب در ادامه این تحقیق مورد استفاده قرار گرفت.

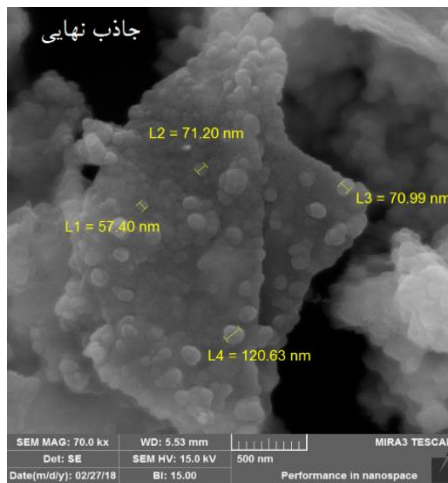
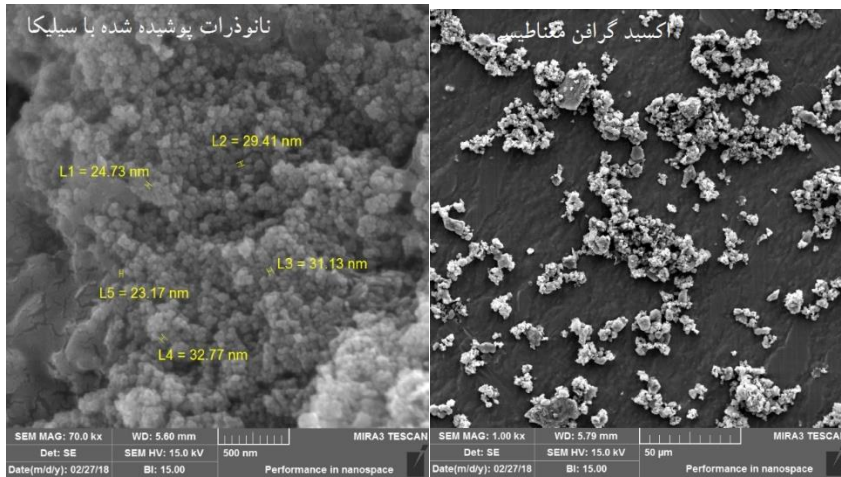
### تحلیل FE-SEM

به منظور بررسی مورفولوژی جاذب و مشخص شدن اندازه و ابعاد آن در طول فرایند سنتز، تحلیل FE-SEM از جاذب نهایی و همچنین از MGO و همچنین پوشش داده‌شده با سیلیس صورت گرفت. تحلیل FESEM توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی مدل MIRA3TESCAN-XMU صورت گرفت. عکس‌های مربوط به تحلیل FE-SEM صورت‌گرفته در شکل ۳ آمده است.

از عکس‌های آنالیز می‌توان دریافت که در اولین مرحله (MGO) اندازه ذرات در حدود  $31 \text{ nm}$  است و بعد از تهیه پوشش سیلیس اندازه آن به حدود  $60 \text{ nm}$  افزایش می‌یابد که مربوط به پوشش سیلیس است و اندازه ذرات

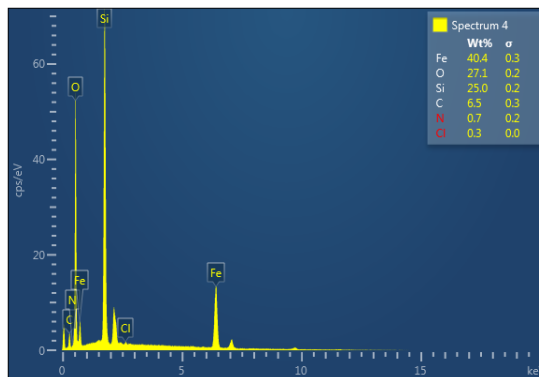
<sup>1</sup> Field Emission Scanning Electron Microscopy

جاذب نهایی حدود ۵۰ نانومتر است که این کاهش در اندازه به دلیل نازک شدن پوشش سیلیس است که در آنالیزهای EDS نیز مشهود (جدول S۲ و نمودار ۲) است.



شکل ۳. آنالیز FE-SEM، MGO، MGO@SiO<sub>2</sub> و نانو جاذب نهایی.

براساس این نتایج، درصد وزنی آهن حدود ۴۰.۳۵ درصد است که مربوط به Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> و ۱۹ درصد سیلیسیم مربوط به SiO<sub>2</sub> است.



نمودار ۲. EDS جاذب نهایی.

### نتایج تأثیر عوامل مؤثر

با استفاده از متدولوژی سطح پاسخ Methodology Response Surface یا به صورت اختصاری RSM در طراحی آزمایش‌ها، هدف، شناسایی و تحلیل متغیرهای مؤثر بر خروجی‌ها با کمترین تعداد آزمایش است. به منظور بررسی تأثیر عوامل مختلفی که بر جذب سطحی تأثیر می‌گذارند با استفاده از روش سطح پاسخ و طراحی باکس بهنکن (عواملی از قبیل pH، دما، زمان تماس، دوز جاذب و ...) آزمایش‌هایی صورت گرفت که نتایج و تحلیل‌های مربوط به هر کدام از این آزمایش‌ها در این بخش آورده شده است:

### تأثیر pH، تأثیر دوز جاذب و تأثیر غلظت اولیه آلاینده‌ها

تأثیر تغییر pH به همراه تأثیر مقدار دوز جاذب و همچنین غلظت اولیه آلاینده همان‌طور که گفته شد توسط نرم‌افزار Design Expert صورت گرفت و آزمایش‌های مربوط طبق طراحی‌های این نرم‌افزار انجام شد (جدول ۳S، ۱S).

در ادامه به بررسی مدل به‌دست‌آمده از نرم‌افزار می‌پردازیم. در ابتدا بررسی مدل قابل تطبیق با نتایج انجام می‌شود. مدل پیشنهادی نرم‌افزار از نوع درجه دوم است. با توجه به مقدار P-Value که ۰/۰۳۲ است؛ این مدل مناسب است و قابلیت تطبیق با نتایج حاصل را دارد. پس از آن، آزمون‌های Lack of Fit بررسی شد. نتایج این آزمون‌ها نیز تطبیق مدل درجه دوم بر نتایج را تأیید می‌کند. همان‌طور که گفته شد طراحی انجام‌شده و تحلیل صورت‌گرفته برای ظرفیت جذب در این نرم‌افزار به صورت درجه دوم (کوادراتیک<sup>۱</sup>) صورت پذیرفت که دارای برابری بسیار مناسبی بود و ضریب همبستگی که با فرمول جدول ۲ و ۱ محاسبه می‌گردد به ترتیب برای جیوه و کروم دارای مقادیر ۰/۹۸۹۳ و ۰/۹۸۹۹ بود.

مقادیر Adjusted R-Squared و Predicted R-Squared نیز صحت مدل را تأیید می‌کنند. Adjusted R-Squared نمایانگر مقدار اختلافی است که توسط مدل قابل توضیح است. در مقابل Predicted R-Squared مقدار اختلاف در نتایج حاصل از مدل است. هرچه این دو مقدار، اختلاف کمتری داشته باشند؛ مدل بهتری خواهیم داشت. در مدل فعلی این مقادیر به ترتیب ۰/۹۷ و ۰/۸۶ هستند که مدل قابل‌قبولی به‌دست می‌دهد. پس از این موارد، منحنی‌های آنووا بررسی شدند. با استفاده از تحلیل واریانس، مدل‌های ارائه‌شده برای پاسخ‌ها ارزیابی شدند و ضرایب رگرسیون برای جمله‌های خطی، برهم‌کنش و درجه ۲ تخمین زده شد و با استفاده از

<sup>1</sup> Quadratic

ضریب ( $R^2$ ) کیفیت برازش معادله مدل‌ها بیان همگرایی) شد. ضریب تعیین یا برازش، یکی از آزمون‌های مورد استفاده در تجزیه و تحلیل واریانس برای شناسایی مدل برتر است. محققان برای سنجش دقت از  $R^2$  استفاده می‌کنند. ضریب برازش مدل خود از  $R^2_{adj}$  است و  $R^2$  حالت اصلاح‌شده ضریب تعیین adj همواره با افزایش عامل‌ها به مدل افزایش نمی‌یابد. در واقع اگر عامل‌های غیرضروری به مدل افزوده شود  $R^2$  کاهش می‌یابد. از لحاظ آماری مدلی مناسب است که دارای بیشترین مقدار ضریب برازش باشد. البته باید توجه داشت که این شرط لازم است ولی به‌تنهایی برای تشخیص دقت مدل کافی نیست. از لحاظ آماری نیز معنی‌دار بودن مدل‌ها با مقدار P و مقدار F بررسی شد. مقدار F با مجذور ارزش T معادل است. در واقع بزرگ‌تر بودن این عامل، نشان‌دهنده اعتبار بیشتر مدل است. F-Value برابر با  $71/65$  است که معنی‌دار بودن مدل را تأیید می‌کند. مقادیر P-Value میزان تأثیر هر پارامتر را در مدل مشخص می‌کنند. اگر این مقدار کمتر از  $0/05$  باشد نشان از تأثیرگذاری آن پارامتر در مدل دارد. هرچه این مقدار کوچک‌تر باشد؛ پارامتر اهمیت بیشتری دارد. مقدار P-Value برای pH مقدار  $0/015$  برای جیوه و مقدار  $0/023$  برای کروم است. این مقدار کم نشان‌گر تأثیر زیاد pH در حذف جیوه و نیز تأثیر کمتری بر حذف کروم است. این مقدار برای دوز جاذب و همچنین غلظت اولیه جیوه، کمتر از  $0/001$  است. با توجه به این مقادیر مهم‌ترین متغیرها در حذف جیوه این دو پارامتر هستند.

با توجه به تعریف ارائه‌شده برای P-Value می‌توان تأثیر اندرکنش پارامترهای مختلف را نیز بررسی کرد. همان‌طور که از تفسیرهای بالا مشخص است اندرکنش pH-دوز جاذب، کم‌تأثیرترین اندرکنش محسوب می‌شود و اندرکنش‌های pH-pH و دوز جاذب-غلظت اولیه جیوه و نیز pH-غلظت اولیه جیوه، بر میزان حذف جیوه مؤثرند. این نتایج برای حذف کروم نیز صادق است.

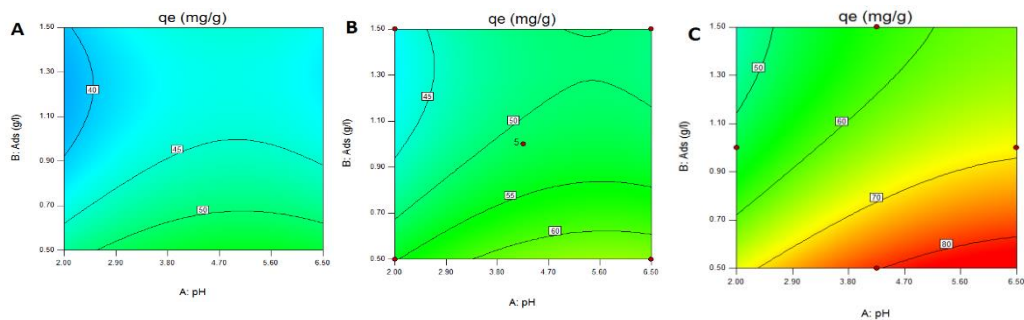
همچنین معادله تجربی حذف جیوه و کروم توسط این نرم‌افزار به‌دست آمد که از این فرمول‌ها در ادامه برای رسم و بررسی ایزوترم‌های جذب استفاده شد:

جدول ۱. فرمول تجربی برای  $q_e$  جیوه.

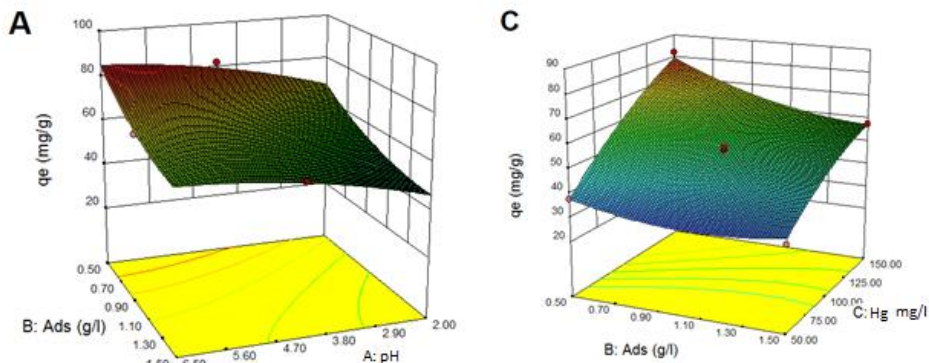
Final Equation in Terms of Actual Factors:	
$R_1$	=
$0.44120-$	
$E-0.03151118+$	Time *
$0.04172+$	Metal *
$0.16623+$	pH *
$E-0.05372929+$	Time * Metal *
$E-0.04110303+$	Time * pH *
$E-0.03177200-$	Metal * pH *
$E-0.06410774-$	Time <sup>2</sup> *
$E-0.04589000-$	Metal <sup>2</sup> *
$0.018580-$	pH <sup>2</sup> *

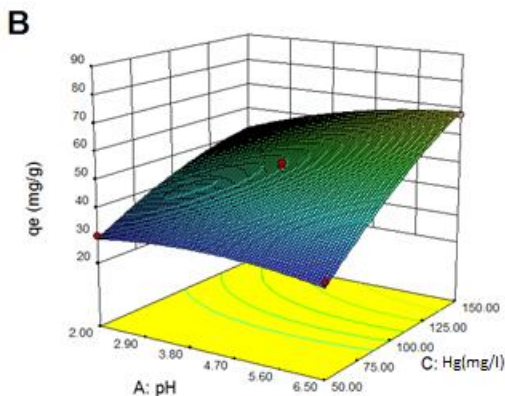
اگر عدد تأثیر برای یک آزمون مشخص ۱ باشد، به این معناست که این نقطه مدل را کنترل می‌کند. برای حل این مشکل باید نقطه مورد نظر را حذف و آن را از مدل خارج کرد. اگر اعداد تأثیر برای تعدادی از آزمایش‌ها ۱ یا نزدیک به

۱ باشد باید با حذف یا جایگزینی نقاط عدد تأثیر را کاهش داد. همان‌طور که در نمودار شکل ۶ مشخص است، برای این مدل، عدد تأثیر هیچ نقطه‌ای ۱ یا نزدیک به ۱ نیست. این موضوع بیان می‌کند که تمامی نقاط، تأثیر قابل‌قبولی بر مدل دارند و هیچ نقطه‌ای مدل را کنترل نمی‌کند. در واقع بیشتر نقاط، تأثیر یکسانی بر مدل دارند. در ادامه، گراف‌های کانتور و نیز گراف‌های برهم‌کنش سه‌بعدی عوامل آورده می‌شود که می‌توان با کمک این گراف‌ها به‌سادگی، نتایج حاصل از آزمایش‌ها را تحلیل کرد. همان‌طور که از گراف‌های کانتورها که در غلظت‌های A: ۸۰، B: ۱۰۰، و C: ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر غلظت اولیه جیوه مشخص است جذب در pH ۶/۵ بهترین عملکرد را در غلظت اولیه جیوه ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر را دارد و در مورد غلظت ۸۰ میلی‌گرم بر لیتر بهترین عملکرد در pH حدود ۴/۷ رخ می‌دهد. با کاهش مقدار دوز جذب نیز عملکرد جذب بهبود می‌یابد. در غلظت اولیه جیوه ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر ظرفیت جذب بیشترین مقدار را دارد.



شکل ۵. منحنی میزان حذف با مقادیر متفاوت pH و دوز جذب با غلظت اولیه جیوه A: ۸۰ mg/g، B: ۱۰۰ mg/g و C: ۱۵۰ mg/g.



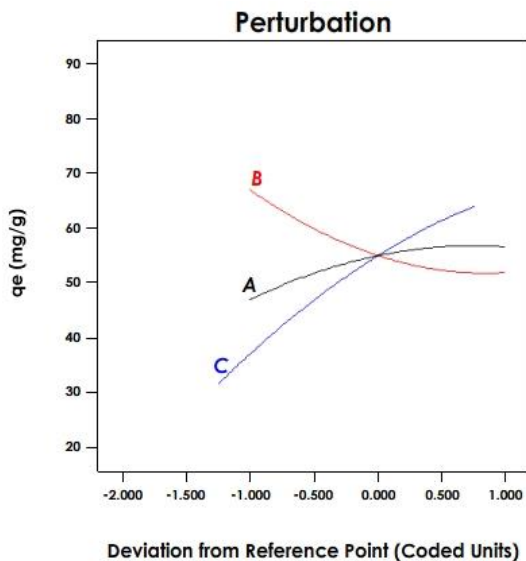


نمودار ۳. A: نمودار سه بعدی تاثیر pH و دوز جاذب بر مقدار ظرفیت جاذب، B: نمودار سه بعدی تاثیر pH و غلظت کروم بر مقدار ظرفیت جاذب، C: نمودار سه بعدی تاثیر دوز جاذب و غلظت آلاینده بر مقدار ظرفیت جاذب.

همانطور که از نمودارهای ۳ نیز قابل مشاهده است بیشترین مقدار  $q_e$  در pH حدود ۶/۵ در غلظت‌های بالای آلودگی رخ می‌دهد. همچنین به‌طور کلی با افزایش دوز جاذب، مقدار ظرفیت جاذب کاهش می‌یابد؛ زیرا تعریف ظرفیت جذب، تغییر کاهش میزان آلودگی در حجم نمونه نسبت به مقدار جاذب مصرفی می‌باشد و از این رو با افزایش مقدار جاذب، گرچه درصد حذف جیوه افزایش می‌یابد اما مقدار ظرفیت جذب کم می‌شود. از طرف دیگر با افزایش مقدار آلودگی اولیه، ظرفیت جاذب طبق اصل لوشاتلیه افزایش خواهد یافت.

نمودار انحراف<sup>۱</sup> نموداری است که تأثیر متغیرها را در نقاط مشخص در فضای طراحی با هم مقایسه می‌کند. این نمودار با تغییر دادن هر متغیر در بازه مشخص و ثابت نگاه‌داشتن دیگر متغیرها رسم می‌شود. شیب زیاد برای یک متغیر، نشانه حساسیت زیاد نتیجه به این متغیر است. در نمودار ۴ برای این مدل دیده می‌شود A پارامتر pH، B دوز جاذب و C غلظت اولیه آلودگی هستند. با توجه به شیب کم منحنی مربوط به pH (A)، این متغیر کمترین تأثیر را در حذف کروم دارد و مقدار دوز جاذب و غلظت اولیه کروم تأثیر بیشتری بر ظرفیت جاذب می‌گذارند.

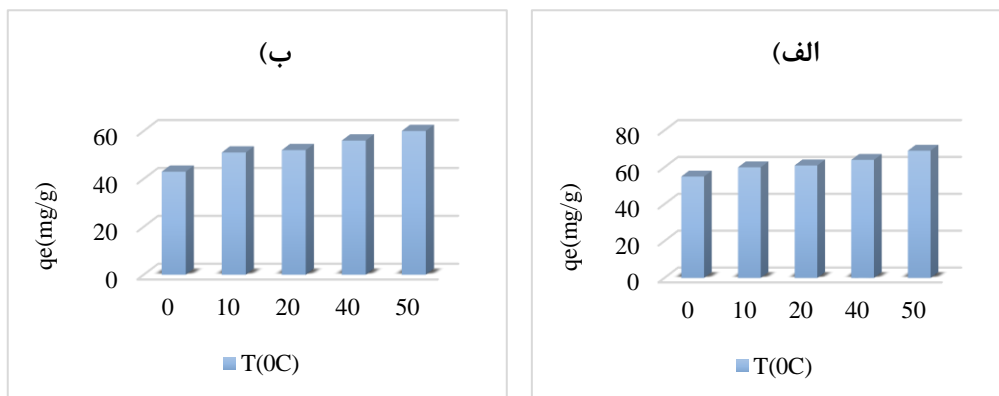
<sup>1</sup> Perturbation



نمودار ۴. نمودار انحراف - پارامتر pH، B دوز جاذب و C غلظت اولیه کروم.

#### تأثیر دما

بهمنظور بررسی تأثیر دما بر جذب جیوه و کروم توسط جاذب تهیه شده که روی محلول ۱۰۰ mg/l جیوه و کروم (به صورت جداگانه) با pH ۵.۵ و زمان ۴۵ دقیقه بررسی شد، دماهای ۱۰، ۲۰، ۴۰ و ۵۰ درجه سلسیوس بررسی شدند که با افزایش دما از صفر تا ۴۰ درجه، ظرفیت حذف جیوه از حدود ۵۵ به نزدیک ۶۷ افزایش یافت. در مورد کروم نیز این اندازه‌گیری‌ها نشان از پایین آمدن جذب در دماهای مشابه دارد. هرچند که رفتار جاذب در حذف کروم با این رفتار در حذف جیوه، تقریباً مشابه بود. نمودار ۵ (الف و ب) نتایج آزمایش مربوط به تأثیر تغییر دما بر ظرفیت جذب جیوه و کروم را نشان می‌دهند:



نمودار ۵. نمودار تأثیر تغییرات دما بر فرایند جذب (الف) جیوه (ب) کروم.

### تأثیر زمان تماس

به‌منظور بررسی تأثیر زمان تماس بر ظرفیت جذب جیوه و کروم توسط جاذب تهیه‌شده، آزمایش‌های مشابهی در زمان‌های ۵، ۱۰ و ۲۰ دقیقه صورت گرفت و نتایج حاصل نشان می‌دهد که افزایش زمان تماس، تأثیر معنی‌داری بر فرایند جذب جیوه و همچنین کروم ندارد و فرایند جذب به‌طور کامل زیر ۵ دقیقه صورت می‌گیرد. دلیل این امر استفاده از سولفید در جاذب است که به دلیل تمایل بالا در جذب جیوه با سرعت بسیار زیاد فرایند جذب در مدت کوتاهی انجام می‌شود.

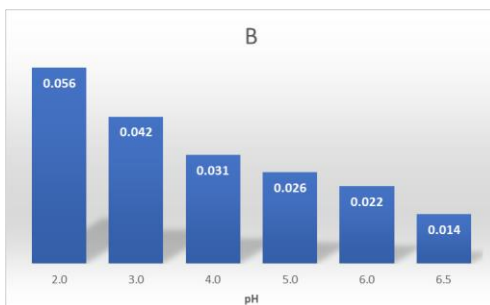
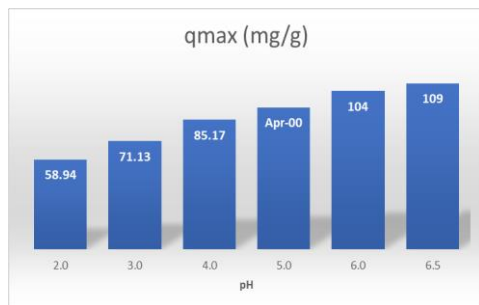
### ایزوترم جذب

به‌منظور بررسی این موضوع که فرایند جذب از کدام ایزوترم پیروی می‌کند از فرمول تجربی به‌دست‌آمده توسط نرم‌افزار DesignExpert استفاده شد و مقدار ظرفیت جاذب به‌زای غلظت‌های اولیه مختلف جیوه و کروم به‌دست آمد. براساس این نتایج به بررسی ایزوترم‌های جذب می‌پردازیم. ایزوترم جذب، رابطه بین غلظت تعادلی در جاذب و در محلول را بررسی می‌کند. در پروژه حاضر، ایزوترم‌های فروندلیچ، لانگمویر [۱۵]، تمکین و بغدادی [۱۶] برای توصیف ویژگی‌های تعادل فرایند جذب مورد استفاده قرار گرفتند. در نمودارهای زیر روابط مربوط به هریک از ایزوترم‌ها و نیز مقادیر به‌دست‌آمده برای متغیرهای هریک آورده شده است.

جدول ۲. محاسبات خطا برای جیوه.

مدل	R <sup>2</sup>	RMES	AARE	χ <sup>2</sup>
فروندلیچ	۰/۹۹۷	۱/۲۱۷	۰/۰۱۶	۰/۰۱۸
لانگمویر	۰/۹۹۹	۰/۲۲۹	۰/۰۰۷۱	۰/۰۰۳۴
بغدادی (UT)	۰/۹۹۶	۱/۳۱۰	۰/۰۱۶	۰/۰۱۷
تمکین	۰/۹۹۷	۱/۲۶۹	۰/۰۰۹۸	۰/۰۰۵۷

براساس نتایج جدول ۲، ایزوترم لانگمویر بهترین تطبیق را با مدل جیوه و کروم دارد و حداکثر ظرفیت جذب برای این مدل ۱۰۹ میلی‌گرم بر گرم برای جیوه و مقدار ۹۸ میلی‌گرم بر گرم برای کروم است. در ادامه ایزوترم جذب لانگمویر در pHهای مختلف برای بررسی مدل و در pHهای مختلف کشیده شد. در نمودار ۶ نتایج به‌دست‌آمده از ایزوترم لانگمویر در pHهای مختلف آورده شده است. همان‌طور که از این نمودارها مشخص است با افزایش pH ظرفیت جذب افزایش می‌یابد و مقدار b کم می‌شود. این موضوع قبل‌تر هم در بررسی‌های مربوط به طراحی‌های نرم‌افزار DesignExpert نشان داده شده بود. بهترین عملکرد جاذب در pH ۶/۵ رخ می‌دهد و مقدار ظرفیت جذب در این حالت ۱۰۹ میلی‌گرم بر گرم است. برای جیوه و مقدار ۹۸ میلی‌گرم بر گرم برای کروم است.



نمودار ۶. نمودارهای تغییر متغیرهای ایزوترم لانگمویر با تغییر pH برای کروم.

## بحث و نتیجه گیری

در این پژوهش با نظر به مشکلات مربوط به جیوه و سایر فلزات سنگین از قبیل کروم (VI) در خلیج فارس و محیط زیست آبی ایران در جنوب کشور، به دنبال راه کار عملی و مقرون به صرفه برای حذف جیوه و کروم (VI) از محلول های آبی با استفاده از جاذبی جدید است. اقدام به حذف جیوه از آب دریا و پساب صنعتی کارخانجات پتروشیمی و ... موجود در منطقه به دلیل حجم بالا، شوری و TDS بسیار شدید، پرهزینه تر، دشوارتر و غیرعملیاتی تر است. در ادامه به روش های حذف فلزات سنگین از پساب پرداخته شد و روش جذب سطحی به عنوان بهترین روش در مقالات اخیر انتخاب گردید [۱۷]. در قسمت بعد به دنبال استفاده از همین روش، تلاش برای تولید جاذبی مؤثر و کارآمد صورت گرفت. جاذب بهینه گزینش شد و سپس به بررسی ویژگی های این جاذب و تأثیر عوامل مختلف بر کارایی این جاذب پرداخته شد. ایزوترمی که فرایند جذب از آن پیروی می کند اتخاذ و ایزوترم جذب در pH های مختلف ترسیم گردید. مشخص شد که برای هر دو آلاینده، بیشترین ظرفیت جذب در pH ۶/۵ صورت می گیرد و سرعت انجام فرایند جذب بسیار بالاست (کمتر از ۵ دقیقه). با تحلیل SEM که از جاذب در مراحل مختلف ساخت صورت گرفت، مورفولوژی جاذب در تمامی مراحل ساخت مشخص گردید و با هم مقایسه شد. نشان داده شد که با افزایش دما ظرفیت جذب افزایش می یابد. نشان داده شد که افزایش زمان تماس، تأثیری در افزایش جذب ندارد و جذب جیوه و کروم به سرعت انجام می گیرد. فرایند جذب مطلوب بود و از ایزوترم جذب لانگمویر پیروی می کرد ( $R^2 = 0.998$ ). به طور کلی، از جاذب اصلاح شده می توان به عنوان جاذبی کارآمد برای حذف جیوه و کروم به صورت هم زمان استفاده کرد.

## References

- [1] Kuttiani Ali, J., Maher Chabib, C., Abi Jaoude, M., Alhseinat, E., Teotia, S., Patole, S., Hussain Anjum, D., & Qattan, I. (2021). Enhanced removal of aqueous phenol with polyimide ultrafiltration membranes embedded with deep eutectic solvent-coated nanosilica. *Chemical Engineering Journal*, 408, 128017. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128017>
- [2] Awwad, A., Shammout, M., & Amer, M. (2021). Fe (OH) 3/kaolinite nanoplatelets: Equilibrium and thermodynamic studies for the adsorption of Pb (II) ions from aqueous solution. *Chemistry International* 7(2), 90-102. <https://doi.org/10.5281/zenodo.4442351>
- [3] Gestin, O., Lacoue-Labarthe, T., Coquery, M., Delorme, N., Garnero, L., Dherret, L., Ciccina, T., Geffard, O., & Lopes, C. (2021). One and multi-compartments toxicokinetic modeling to understand metals' organotropism and fate in Gammarus fossarum. *Environment International*, 156, 106625. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106625>

- [4] Sturgeon, R. E. (2017). Photochemical vapor generation: a radical approach to analyte introduction for atomic spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 32(12), 2319-2340. <https://doi.org/10.1039/C7JA00285H>
- [5] Kazemzadeh, Y., Sharifi, M., & Riazzi, M. (2018). Optimization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Chitosan nanocomposite concentration on the formation and stability of W/O emulsion. *Materials Research Express*, 6(3), 035031. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaf7d9>
- [6] Organisation mondiale de la sante. (1992). *International programme on chemical safety*. WHO. [https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/175580/WHA45\\_16\\_eng.pdf?sequence=1](https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/175580/WHA45_16_eng.pdf?sequence=1)
- [7] Verma, R., Asthana, A., Singh, A. K., Prasad, S., & Susan, M. A. B. H. (2017). Novel glycine-functionalized magnetic nanoparticles entrapped calcium alginate beads for effective removal of lead. *Microchemical Journal*, 130, 168-178. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2016.08.006>
- [8] United States Environmental Protection Agency. (2008). *Hazardous Waste Listings A User-Friendly Reference Document*. EPA. <https://archive.epa.gov/epawaste/hazard/web/pdf/listing-ref.pdf>
- [9] Code of Federal Regulations. (1994). *Applicability of treatment standards* (40CFR268.40). CFR. <https://www.govinfo.gov/content/pkg/CFR-2021-title40vol29/pdf/CFR-2021-title40-vol29-sec268-40.pdf>
- [10] Code of Federal Regulations. (1994). *Standards and criteria for variances from classification as a solid waste* (40CFR 260.31). CFR. <https://www.govinfo.gov/content/pkg/CFR-2021-title40-vol28/pdf/CFR-2021-title40-vol28-sec260-31.pdf>
- [11] Shadmehr, J., Sedaghati, F., & Zeinali, S. (2021). Efficient elimination of propiconazole fungicide from aqueous environments by nanoporous MIL-101(Cr): process optimization and assessment. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 18(10), 2937-2954. <https://doi.org/10.1007/s13762-020-03035-x>
- [12] Chen, J., Yao, B., Li, C., & Shi, G. (2013). An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. *Carbon*, 64, 225-229. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.07.055>
- [13] Aslan, N., & Cebeci, Y. (2007). Application of Box-Behnken design and response surface methodology for modeling of some Turkish coals. *Fuel*, 86(1-2), 90-97. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.06.010>
- [14] Visser, W., & Hoc, J.-M. (1990). Expert Software Design Strategies. In *Psychology of Programming*. Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-350772-3.50020-3>
- [15] Mittal, A., Kurup, L., & Mittal, J. (2007). Freundlich and Langmuir adsorption isotherms and kinetics for the removal of Tartrazine from aqueous solutions using hen feathers. *Journal of Hazardous Materials*, 146(1-2), 243-248. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.012>
- [16] Baghdadi, M. (2017). UT (University of Tehran) isotherm as a novel and useful adsorption isotherm for investigation of adsorptive removal of pollutants. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(2), 1906-1919. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.03.037>
- [17] Chai, W. S., Cheun, J. Y., Kumar, P. S., Mubashir, M., Majeed, Z., Banat, F., Ho, S.-H., & Show, P. L. (2021). A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application. *Journal of Cleaner Production*, 296, 126589. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126589>