

حذف Cr^{3+} از محلول‌های آبی با استفاده از نانوذرات نیکل اکسید

زهره‌ا منصف خوشحساب*

گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۱/۰۸/۲۱

تاریخ تصحیح: ۹۱/۰۸/۳

تاریخ دریافت: ۹۱/۰۵/۳۱

چکیده:

در میان آلاینده‌ها، کروم موجود در پساب ناشی از صنایع یک خطر جدی برای سلامتی موجودات زنده و محیط زیست محسوب می‌شود و بنابراین حذف این کاتیون سمی از نقطه نظر زیست محیطی بسیار مهم است. در این تحقیق ابتدا نانوذرات نیکل اکسید با متوسط اندازه ۱۸ نانومتر به روش رسوب‌گیری شیمیایی تهیه و پس از بررسی به کمک پرآش اشعه-X (XRD) و میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) به عنوان جاذب برای حذف کروم سه ظرفیتی از محیط‌های آبی مورد استفاده قرار گرفتند. همچنین تاثیر عوامل مختلف مانند زمان تماس، pH محلول، جرم جاذب و غلظت اولیه کروم بر راندمان حذف بررسی شد. بررسی داده‌های بدست آمده با همدماهای لانگ‌میر و فرونالیج، انتباق خوب داده‌ها را با مدل همدمای لانگ‌میر نشان می‌دهد. حداکثر ظرفیت جذب کروم به وسیله نانوذرات نیکل اکسید در شرایط بهینه، ۱۷/۵ میلی‌گرم بر گرم بدست آمد

واژگان کلیدی: نیکل اکسید، نانوذرات، کروم، حذف، جذب

۱- مقدمه:

فلزات سنگین دسته مهمی از آلاینده‌های محیط زیست‌اند که برای سلامت انسان و محیط زیست زیان بار هستند. کروم یکی از مهمترین آلاینده‌های محیط زیست و منابع آبی است که اگرچه به طور طبیعی در آب وجود ندارد، اما در اثر فعالیت‌های مختلف صنعتی نظیر نساجی، رنگرزی، چرم سازی و آبکاری وارد جریان آب می‌شود [۱-۲]. کروم در پساب‌های صنعتی و در طبیعت به دو صورت کروم (+۶) و کروم (+۳) وجود دارد. کروم شش ظرفیتی بسیار خطرناک و ۳۰۰ برابر سمی‌تر از کروم سه ظرفیتی است و موجب اختلال در عملکرد کبد، کلیه و بیماری پوستی می‌شود [۳-۵]. کروم سه ظرفیتی جزء ریز مغذی‌های ضروری برای گیاهان و جانوران است که در سوخت و ساز چربی و قند نقش مهمی دارد، اما مقدار اضافی آن سبب حساسیت‌های پوستی و سرطان می‌شود. علاوه بر این، چون کروم سه ظرفیتی در محیط‌های آبی و در شرایط مناسب پتانسیل، به کروم شش ظرفیتی تبدیل می‌شود، بنابراین، کنترل غلظت کروم در محیط‌های آبی بسیار مهم است. سازمان بهداشت جهانی^۱ و آژانس حفاظت از محیط زیست آمریکا^۲ غلظت مجاز کروم را ۵۰ میکروگرم بر لیتر تعیین کرده‌اند [۶-۷].

سمیت و آثار زیان بار کروم بر سلامت انسان و سایر موجودات زنده، حذف این فلز سمی را از پساب‌های صنعتی، بخصوص قبل از ورود به جریان آب و تخلیه به محیط زیست ضروری می‌سازد. تاکنون روش‌های مختلفی مانند روش تبادل یون، ترسیب شیمیایی، انعقاد، جذب سطحی، استفاده از صافی‌های غشایی و فنون الکتروشیمیایی برای حذف

monsef_kh@pnu.ac.ir

* نویسنده مسؤول: استادیار شیمی تجزیه، دانشگاه پیام نور، ایران

^۱World Health Organization

^۲US Environmental Protection Agency

کروم ارائه شده اند[۱۳-۸]. متداول‌ترین روش حذف کروم، کاهش کروم شش ظرفیتی به کروم سه ظرفیتی در $pH=۲$ و سپس ترسیب کروم به صورت Cr(OH)_3 ، با افزایش pH به مقدار ۸ الی ۹ با استفاده از آهک است. عیب این روش تولید مقادیری زیادی پسماند جامد است. امروزه استفاده از روش‌های جذبی بیشتر مورد توجه است و کربن فعال به عنوان یکی از متداول‌ترین جاذب‌ها است. اما هزینه بالای کربن فعال، سبب روی آوردن به جاذب‌های دیگر شده است.

مواد نانو به دلیل خواص ویژه و منحصر به فردشان نسبت به مواد مشابه معمولی، مورد توجه بیشتری قرار دارند. نانو جاذب‌های مختلف نظیر نانو ذرات آهن، اکسید‌های فلزی، سیلیکای پوشش داده شده با مواد نانو و بیو جاذب‌ها از مهمترین این موارد هستند[۱۹-۱۴]. اگرچه مطالعات زیادی در مورد حذف فلزات سنگین با استفاده از اکسید‌های آهن، اکسید منگنز و اکسید روی انجام شده است[۲۵-۲۰]، اما تعداد مقالات منتشر شده در مورد نیکل اکسید اندک است[۲۳-۲۵]. تاکنون هیچ گزارشی مبنی بر استفاده از نانو ذرات نیکل اکسید برای حذف کروم منتشر نشده است. در این تحقیق، قابلیت نانو ذرات نیکل اکسید به عنوان جاذب برای حذف یون‌های Cr^{3+} از محیط‌های آبی بررسی و عوامل تاثیر گذار بر راندمان حذف تعیین و بهینه شدند.

۲- بخش تجربی:

۱-۲- مواد شیمیایی:

در این تحقیق همه مواد شیمیایی مصرفی دارای خلوص تجزیه‌ای بالا بوده و بنابر این بدون خاص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. محلول‌های استاندارد همه کاتیون‌های مورد استفاده از نمک‌های نیترات خریداری شده از شرکت مرک، تهیه شدند. سایر محلول‌ها از رقیق سازی متوالی محلول اولیه با آب دوبار نقطیر و بطور روزانه تهیه شدند.

۲-۲- دستگاه‌ها:

ساختار و مورفولوژی نانو ذرات نیکل اکسید به وسیله دستگاه پراش اشعه-X (فیلیپس، مدل XLS30) و میکروسکوپ الکترونی پویشی (فیلیپس مدل PW1800) مورد بررسی قرار گرفتند. اندازه گیری غلظت همه کاتیون‌ها به کمک دستگاه جذب اتمی شعله‌ای (Varian, Spectr AA) با شعله استیلن-ها انجام شد. اندازه گیری pH محلول‌ها به کمک pH متر (متروم، مدل ۸۲۷) انجام شد. برای همزدن از همزن مغناطیسی (هیدولف، MR300IK) استفاده شد.

۳-۲- سنتز نانو ذرات نیکل اکسید:

نانو ذرات نیکل اکسید به روش رسوب‌گیری شیمیایی تهیه شدند[۲۶]. بدین منظور ۷ گرم نیکل اکسید معمولی وارد ۶۰ میلی‌لیتر محلول آمونیوم بیکربنات (۴٪ وزنی/حجمی) شده و سوسپانسیون حاصل به مدت ۹۰ دقیقه در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به وسیله همزن مغناطیسی همزده شد. در مرحله بعد، ۱۴ گرم دیگر نیکل اکسید و ۵٪ گرم اوره ضمن هم زدن به محلول اولی اضافه شد. پس از ۲ ساعت هم زدن در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد، توده جامد سبز رنگ جمع آوری و به مدت

یک ساعت در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد در کوره کلسینه شد. در نهایت، ساختار کریستالی، خلوص، اندازه و مورفولوژی پودر حاصل، به کمک طیف XRD و تصویر SEM بررسی و پس از اطمینان از تشکیل نیکل اکسید نانو اندازه، پودر تهیه شده به عنوان جاذب مورد استفاده قرار گرفت.

۴-۴- آزمایش‌های ناپیوسته:

به منظور بررسی قابلیت نانو ذرات نیکل اکسید برای حذف یون‌های Cr^{3+} ، جرم معینی از جاذب نیکل اکسید نانومتری را به ۵۰ میلی‌لیتر محلول Cr^{3+} با غلظت معلوم افزوده و سوسپانسیون حاصل در دمای ثابت 25 ± 1 درجه سانتیگراد به وسیله همزن مغناطیسی (۱۸۰ دور بر دقیقه) هم زده شد، پس از گذشت زمان مناسب مخلوط به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفوژ (۸۰۰۰ دور بر دقیقه) و سپس غلظت کاتیون در محلول صاف شده به وسیله جذب اتمی شعله‌ای تعیین شد. به منظور دستیابی به بیشترین مقدار ظرفیت جذب، تاثیر عوامل مختلف بر راندمان جذب کروم بررسی و بهینه شد. تعیین شرایط بهینه با تغییر یک عامل و ثابت نگه داشتن سایر شرایط انجام شد. بدین منظور تاثیر تغییرات pH محلول در محدوده ۳-۵ جرم جاذب (۰/۵-۰/۰۲ گرم)، غلظت اولیه یون مورد نظر (۰/۰۵-۰/۱ میلی‌گرم بر لیتر)، زمان هم زدن (۳۰-۱۸۰ دقیقه) و حضور یون‌های دیگر بر راندمان حذف (R) و ظرفیت جذب (q_e) مورد بررسی قرار گرفت. راندمان حذف و ظرفیت جذب به ترتیب با استفاده از روابط (۱) و (۲) محاسبه شدند:

$$R = \frac{100(C_0 - C_t)}{C_0} \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (2)$$

که در این روابط C_0 غلظت اولیه کروم در محلول و C_t غلظت کروم باقیمانده در محلول پس از تماس با جاذب (میلی‌گرم بر لیتر)، R درصد حذف (یا درصد جذب) و q_e ظرفیت جذب (بر حسب میلی‌گرم بر گرم) که نشان دهنده جرم کروم جذب شده به ازای واحد جرم نیکل اکسید است.

۴-۵- بررسی همدماهی جذب سطحی:

همدماهی جذب معادله‌هایی برای تفسیر تعادل بین جزء جذب شونده بین فاز جامد و فاز سیال هستند. مهم‌ترین مدل‌های توصیف کننده جذب سطحی مدل‌های لانگمیر و فرونالیج هستند. شکل خطی مدل‌های همدماهی فرونالیج و لانگمیر به ترتیب با معادله‌های (۳) و (۴) به صورت زیر بیان می‌شوند [۲۷]:

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_f \quad (3)$$

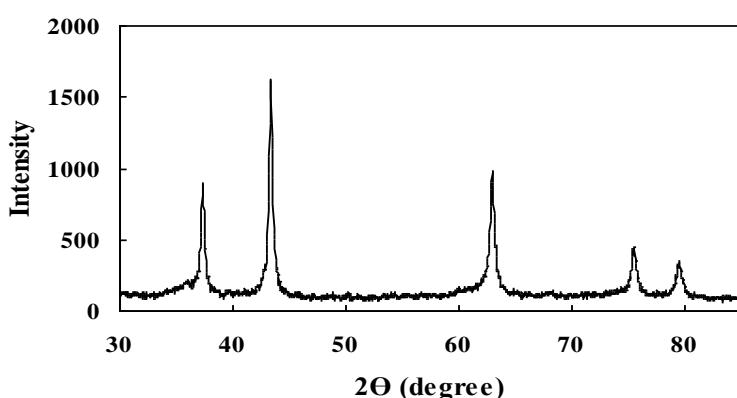
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (4)$$

که در این معادله‌ها q_e مقدار ماده جذب شده در واحد جرم جاذب در حالت تعادل برحسب میلی‌گرم بر گرم، C_e غلظت باقیمانده ماده جذب شونده در حالت تعادل برحسب میلی‌گرم بر لیتر، q_m بیشترین مقدار ماده جذب شده به ازای واحد جرم جاذب در حالت تعادل برحسب میلی‌گرم بر گرم و b ثابت لانگمیر که بیانگر انرژی جذب است. همچنین ثابت‌های فروندلیج K_f و n به ترتیب بیانگر شدت و ظرفیت جذب هستند. به منظور بررسی همدماهی جذب، $0.3\text{ g}\text{ Cr}_2\text{O}_3$ نانو ذرات نیکل اکسید به 50 mL میلی لیتر از محلول‌های کروم با غلظت $5-100\text{ mg/L}$ در $\text{pH} 5$ اضافه شد و پس از 30 دقیقه هم زدن، غلظت کروم باقیمانده در فاز محلول تعیین شد. سپس انطباق داده‌های بدست آمده در شرایط تعادلی با مدل‌های جذبی لانگمیر و فروندلیج بررسی شد.

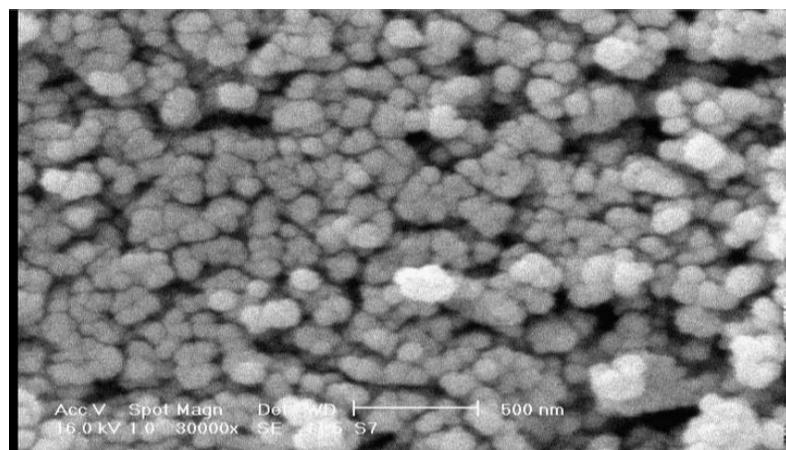
۳- نتایج و بحث:

۱-۳- خصوصیات نانو ذرات نیکل اکسید:

ساختار فازی، خلوص، اندازه ذرات و مورفولوژی نانو ذرات نیکل اکسید با استفاده از طیف XRD و تصویر SEM بررسی شد. طیف XRD (شکل ۱) انطباق کامل الگوی پراش بدست آمده را با طیف استاندارد نیکل اکسید (شماره کارت ۰۴-۰۸۳۵) نشان می‌دهد. همچنین این طیف بیانگر تشکیل نیکل اکسید خالص با ساختار کریستالی مکعب وجوده مرکز پر (fcc) است. با محاسبه اندازه ذرات به کمک رابطه شر، متوسط اندازه ذرات حدود 18 nm بدست آمد که بیانگر تشکیل نانوذرات است [۲۸]. مشاهده تصویر SEM (شکل ۲)، حاکی از تشکیل نانوذرات با مورفولوژی شبه کروی است. پس از تایید تهیه نیکل اکسید نانومتری، پودر تهیه شده به عنوان جاذب در آزمایش‌های بعدی مورد استفاده قرار گرفت.



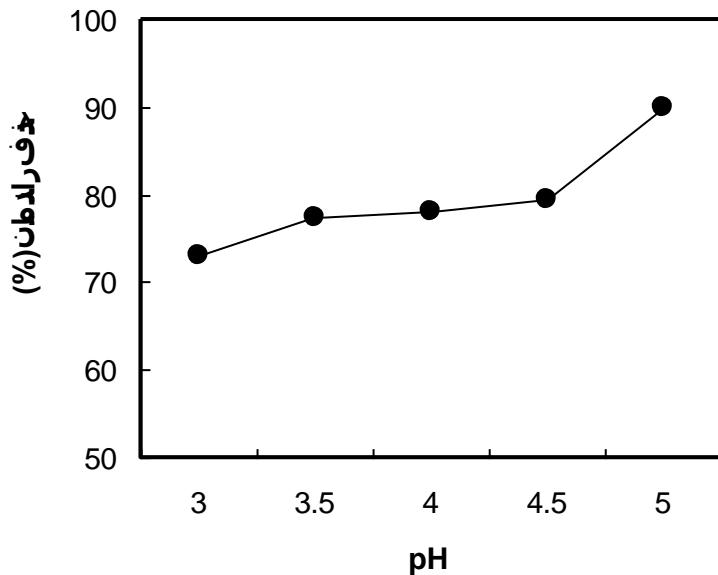
شکل ۱. طیف XRD نمونه نیکل اکسید



شکل ۲. تصویر SEM نانوذرات نیکل اکسید

۲-۳- تعیین pH بهینه:

شکل ۳ تاثیر pH بر راندمان جذب کروم را نشان می‌دهد. با توجه به تشکیل رسوب کروم در pH های بیشتر و همچنین احتمال انحلال جاذب در pH های کمتر از ۳، مطالعه اثر pH در محدود ۳-۵ انجام شد. در شکل ۳ افزایش میزان جذب کروم با افزایش pH به خوبی مشهود است. با توجه به نتایج بدست آمده pH ۵ به عنوان مقدار بهینه برای آزمایش های بعدی انتخاب شد. تاثیر pH بر جذب کاتیون Cr^{3+} به وسیله نیکل اکسید را می‌توان با در نظر گرفتن خصوصیات سطح نانوذرات نیکل اکسید به خوبی تفسیر نمود[۲۶]. حضور گروههای هیدروکسیل بر سطح اکسیدهای فلزی باعث وقوع برهمکنش های جذبی الکترواستاتیکی بین یون های مثبت و گروههای هیدروکسیل می شود[۲۳-۲۴]. با توجه به تمایل گروههای هیدروکسیل به پروتونه شدن، به دلیل رقابت بین یون های H^+ و کاتیون های کروم موجود در محلول برای جذب کاتیون می شود. به علاوه، با جذب یون ها تحت تاثیر pH قرار می گیرد. به طوری که افزایش غلظت H^+ سبب کاهش جذب کاتیون می شود. درنتیجه بارهای مثبت افزایش غلظت H^+ ، تعداد بیشتری از گروههای هیدروکسیل موجود بر سطح نیکل اکسید پروتونه شده، درنتیجه بارهای مثبت بیشتری بر سطح جاذب تشکیل می شود. بنابر این، به دلیل دافعه های الکترواستاتیکی بین کاتیون های مثبت کروم و سطوح باردار مثبت جاذب، میزان جذب کاهش می یابد. یک رفتار مشابهی برای جذب کاتیون سرب به وسیله نیکل اکسید مشاهده شده است[۲۵].

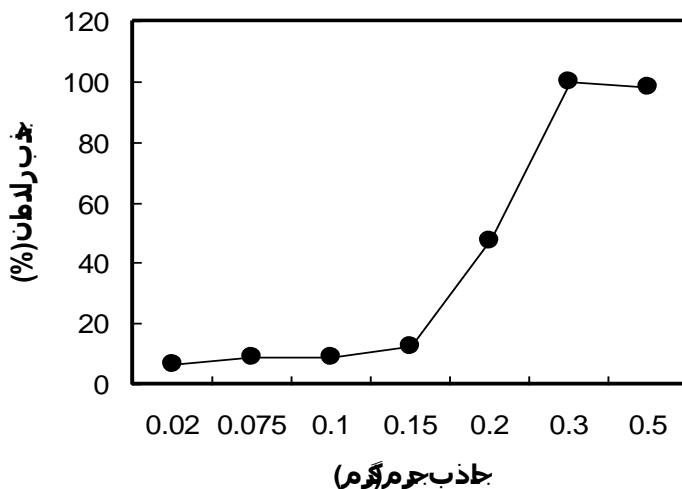


شکل ۳. تأثیر pH بر راندمان جذب کروم توسط نانوذرات نیکل اکسید(حجم: ۵۰ میلی لیتر، غلظت: ۲۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب: ۰/۲ گرم، زمان تماس: ۱ ساعت).

۳-۳-۳- اثر زمان تماس:

نتایج حاصل از بررسی تاثیر زمان تماس بر راندمان حذف Cr^{3+} در شکل ۴ ارائه شده است. همانگونه که از شکل مشخص است، سرعت جذب در ابتدا زیاد و به تدریج کاهش می‌یابد، و پس از ۳۰ دقیقه تغییر محسوسی در راندمان حذف مشاهده نمی‌شود. این رفتار نشان می‌دهد که سینیتیک جذب Cr^{3+} بر روی جاذب نسبتاً سریع است به طوری که بیش از ۹۶٪ کروم در همان ۲۰ دقیقه اول جذب می‌شود. سرعت بالای جذب کروم در زمان‌های اولیه و کاهش تدریجی سرعت جذب را می‌توان این گونه توضیح داد که چون تعداد معینی محلهای جذبی بر سطح جاذب وجود دارد، با جذب تدریجی یون‌ها بر روی جاذب، تعداد محلهای جذبی آزاد بر سطح جاذب کاهش یافته، در نتیجه یون‌های باقیمانده در محلول برای جذب بر روی این محلهای رقابت می‌کنند. از طرفی دیگر، به دلیل کاهش محلهای آزاد، نیروی دافعه الکترو استاتیکی بین کاتیون‌های جذب شده بر سطح جاذب افزایش می‌یابد که این باعث کاهش سرعت جذب می‌شود. در نهایت سرعت جذب ثابت و سیستم به حالت تعادل می‌رسد.

بر اساس نتایج حاصل از این بررسی، جذب کروم در زمان ۳۰ دقیقه به تعادل می‌رسد و بنابر این زمان ۳۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه انتخاب شد.



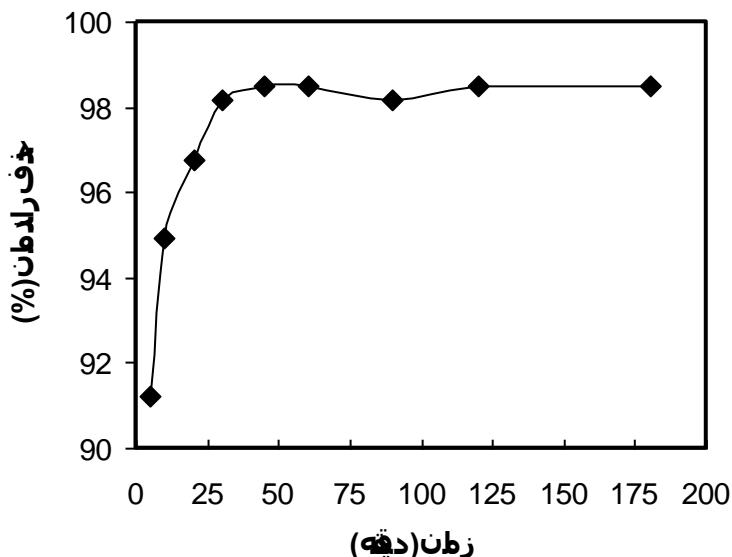
شکل ۴. تاثیر زمان تماس بر راندمان جذب کروم بهوسیله نانوذرات نیکل اکسید (حجم: ۵ میلی لیتر، غلظت: ۲۰ میلی گرم بر لیتر، pH: ۵، مقدار جاذب: ۰/۲ گرم).

۴-۴- اثر مقدار جاذب:

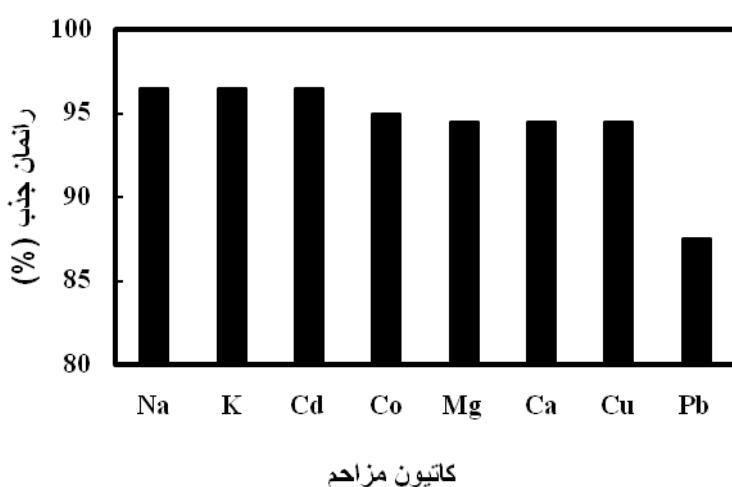
در شکل ۵ تاثیر مقدار جاذب بر درصد جذب کروم نمایش داده شده است. با افزایش مقدار جاذب راندمان جذب زیاد و سپس ثابت می شود. همانگونه که از شکل دیده می شود بیشترین مقدار جذب کروم (99%) با مصرف $0/3$ گرم جاذب بدست می آید و مصرف بیشتر جاذب تاثیری بر راندمان جذب و حذف ندارد. بنابر این مقدار $0/3$ گرم جاذب به عنوان مقدار بهینه انتخاب و در آزمایش های بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

۴-۵- اثر کاتیون های مزاحم:

برای بررسی اثر کاتیون های مزاحم بر میزان جذب کروم به وسیله نانوذرات نیکل اکسید، $0/3$ گرم جاذب با محلول های 20 میلی گرم بر لیتر Cr^{3+} و 2000 میلی گرم بر لیتر هریک از کاتیون های مورد نظر، بطور جداگانه در شرایط بهینه تماس داده شد. نتایج بدست آمده در شکل ۶ آمده است. با توجه به این نتایج می توان نتیجه گرفت که حضور اغلب یون ها تاثیر قابل ملاحظه ای بر راندمان حذف کروم ندارد، بهنحویکه به جز در مورد کاتیون سرب، در همه موارد راندمان جذب کرم بیش از 95% است. این نتایج تمایل زیاد جاذب به یون های Cr^{3+} را نشان می دهد. این ویژگی امکان جداسازی کروم در حضور غلظت های بالا از سایر یون ها را فراهم می کند و بنابراین می تواند نوید بخش حذف و حتی جمع آوری کروم از پساب های صنایع مختلف باشد.



شکل ۵. تاثیر جرم نانوذرات نیکل اکسید بر راندمان جذب کروم (حجم: ۵۰ میلی لیتر، غلظت: ۲۰ میلی گرم بر لیتر، $\text{pH} = 5$ ، زمان تماس: ۳۰ دقیقه).

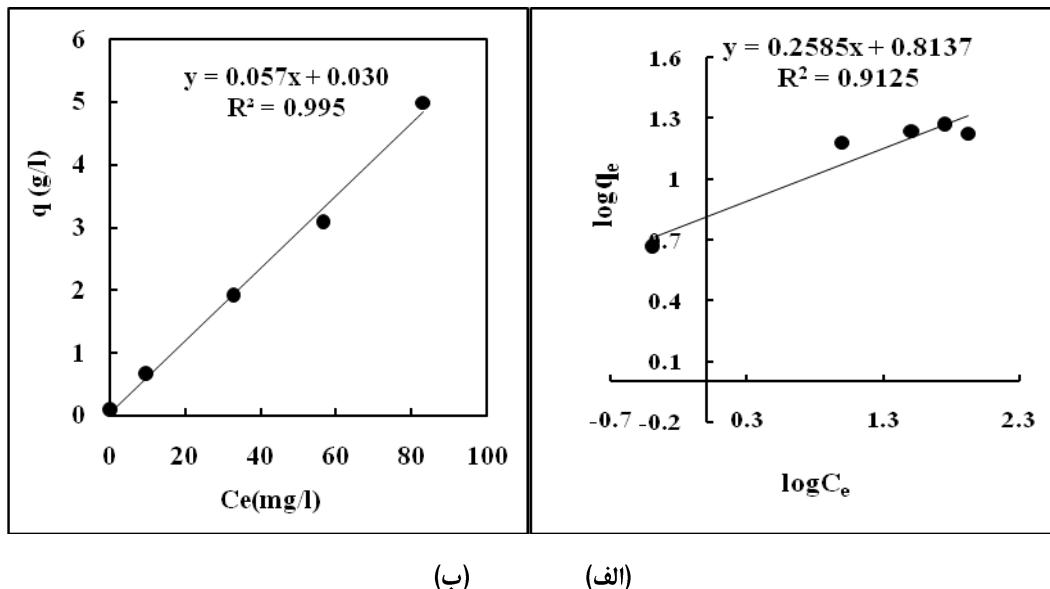


شکل ۶. تاثیر کاتیون‌های مزاحم بر راندمان جذب کروم به وسیله نانوذرات نیکل اکسید (حجم: ۵۰ میلی لیتر، غلظت کروم: ۲۰ میلی گرم بر لیتر، غلظت کاتیون مزاحم: ۲۰۰۰ میلی گرم بر لیتر، $\text{pH} = 5$ ، مقدار جاب: ۵ گرم، زمان: ۳۰ دقیقه).

۶-۳- تعیین همدماهی جذب:

مطالعه همدماهی جذب تعادلی اطلاعات ارزشمندی را فراهم می‌کنند که به کمک آنها می‌توان فرایند تعادلی بین جاذب و جذب شونده را تفسیر نمود. همدماهی جذب کروم بر روی نانو جاذب نیکل اکسید با تعیین مقدار کروم جذب شده بر جاذب و غلظت کروم باقیمانده، در محلول‌هایی با غلظت‌های مختلف از Cr^{3+} بررسی شدند. سپس داده بدست آمده به کمک همدماهی جذب سطحی لانگمیر و فروندلیچ (شکل ۷) تحلیل شدند. بررسی نمودارهای لانگمیر و فروندلیچ، انطباق بسیار خوب نتایج تجربی را با مدل جذبی لانگمیر نشان می‌دهد. با توجه به ضریب همبستگی بالا ($R^2 = 0.995$) و انطباق خوب

نتایج با معادله لانگمیر می‌توان نتیجه گرفت که جذب سطحی یون‌های Cr^{3+} بر روی نانو ذرات نیکل اکسید به صورت تک لایه و شیمیایی است. همچنین بر اساس این نمودار، حداکثر ظرفیت جذب کروم (q_m) ۱۷/۵ میلی‌گرم بر گرم است.



شکل ۷. همدماهی جذبی فرونالیج (الف) و لانگمیر(ب) برای جذب Cr^{3+} بر نانو ذرات نیکل اکسید(حجم: ۵۰ میلی‌لیتر، مقدار جاذب: ۳۰/۰ گرم، زمان: ۳۰ دقیقه، $\text{pH} = ۵$).

۴- نتیجه‌گیری:

در تحقیق حاضر نانو ذرات نیکل اکسید به عنوان یک جاذب جدید برای حذف کروم از محیط‌های آبی مورد استفاده قرار گرفت. نتایج بدست آمده نشان می‌دهند که جذب کروم به وسیله این جاذب در زمان نسبتاً کوتاه ۳۰ دقیقه به تعادل می‌رسد. انطباق خوب داده‌های بدست آمده با مدل همدماهی لانگمیر حاکی از جذب شیمیایی کروم بر سطح جاذب به صورت تک لایه است. حداکثر ظرفیت جذب Cr^{3+} به وسیله جاذب ۱۷/۵ میلی‌گرم بر گرم است. با توجه به روش آسان و ارزان تهیه نانو ذرات نیکل اکسید در این تحقیق، زمان تعادل نسبتاً سریع و ظرفیت جذب خوب، جاذب حاضر به عنوان یک جاذب کارامد و موثر برای حذف Cr^{3+} از پساب‌های صنعتی پیشنهاد می‌شود.

Removal of Cr(III) from aqueous solutions using nickel oxide nanoparticles

Zahra Monsef Khoshhesab*

Department of Chemistry, Payame Noor University, Iran

Received: 21 August 2012 Received: 24 October 2012 Accepted: 11 November 2012

Abstract

Among the pollutants, chromium coming from industrials sewage is a severe danger to environment and living organisms. Therefore, removal of this harmful cation is very important from viewpoint of environment. In this research, nickel oxide nanoparticles with an average size of 18 nm were prepared by chemical precipitation method and after characterizing by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), used as the sorbent for removing of Cr(III) from aqueous solutions. Also, the influences of different factors i.e. contact time, pH, sorbent amount and initial concentration of Cr(III) on removal efficiency were investigated. Evaluation of the obtained data with Langmuir and Freundlich isotherms indicates that the adsorption process is in good accordance with Langmuir model. Under optimal conditions, the maximum adsorption capacity of nickel oxide nanoparticles was found 17.5 mg g⁻¹.

Keywords: Adsorption, Removal, Chromium, Nanoparticles, Nickel oxide

*. Corresponding Author: Department of Chemistry, Payame Noor University, Iran
E-mail address: monsef_kh@pnu.ac.ir

۴- مراجع:

- [1] F. Richard and A. Bourg, *Water Research*, **25** (1991) 807.
- [2] V. Sarin, T. Sarvinder Singh and K. K. Pant, *Bioresource Technology*, **97** (2006) 1986.
- [3] K.K. Krishnani and S. Ayyappan, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, **188** (2006) 59.
- [4] IARC (International Agency for Research on Cancer), IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans: overall evaluation of carcinogenicity. An updating of IARC Monographs, 1–42, Supplement 7, WHO, Lyon, France, 1987.
- [5] M. Cieslak-Golonka, *Polyhedron*, **15** (1996) 3667.
- [6] WHO, Guidelines for Drinking Water Quality. Health Criteria and Other Supporting Information, Vol. 1, 2nd Ed., *World Health Organization*, Geneva, Switzerland.
- [7] USEPA, USEPA Drinking Water Regulations and Health Advisories. EPA 822-B-96-002, USEPA, Washington, DC. 1996.
- [8] Y. Ku and I. L. Jung, *Water Research*, **35** (2001) 135.
- [9] M. Kobya, *Bioresource Technology*, **91** (2004) 317.
- [10] A. Kozlowski and W. Walkoria, *Water Research*, **36** (2002) 4870.
- [11] T. S. Anirudhan and P.G. Radhakrishnan, *Journal of Colloid and Interface Science*, **316** (2007) 268.
- [12] P. Miretzky and A. Fernandez Cirelli, *Journal of Hazardous Materials*, **180** (2010) 1.
- [13] W.S. Wan Ngah and M.A.K.M. Hanafiah, *Bioresource Technology*, **99** (2008) 3935.
- [14] M. Liu, H. Zhang, X. Zhang, U. Deng, W. Liu and H. Zhang, *Water Research*, **73** (2001) 322.
- [15] S. Babel and T. Kurniawan, *Journal of Hazardous Materials*, **28** (2003) 219.
- [16] H. Ucun, Y. K. Bayhan, Y. Kaya, A. Cakici and O. F. Algur, *Bioresource Technology*, **85** (2002) 155.
- [17] M.F. Sawalha, J. R. Peralta-Videa, J. Romero-Gonzalez and J. L. Gardea-Torresdey, *Journal of Colloid and Interface Science*, **300** (2006) 100.
- [18] D. Park, Y.-S. Yun, H. W. Lee, J. M. Park, *Bioresource Technology*, **99** (2008) 1141.
- [19] N. Shao-Feng , L. Yong, X. Xin-hua and L. Zhang-hua, *Journal of Zhejiang University Science*, **B. 10** (2005) 1022.
- [20] H. Genç-Führman, P. Wu, Y. Zhou and A. Ledin, *Desalination*, **226** (2008) 357.
- [21] A. Manceau, L. Charlet, M.C. Boisset, B. Didier and L. Spadini, *Applied Clay Science*. **7(1-3)** (1992) 201.
- [22] S. Mustafa, P. Shahida, A. Naeem and B. Dilara, *Langmuir*, **18** (6), (2002) 2254.
- [23] C.L. Carnes, J. Stipp and K. J. Klabunde, *Langmuir*, **18** (6), (2002) 1352.
- [24] A. Naeem, M. T. Saddique, S. Mustafa, Y. Kim and B. Dilara, *Journal of Hazardous Materials*, **168** (2009) 364.
- [25] Z. Monsef Khoshhesab, Z. Hooshyar and M. Sarfaraz, *Synthesis and Reactivity in Inorganic. Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*. **41** (2011) 1046.
- [26] Z. Monsef Khoshhesab and M. Sarfaraz, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, **40** (2010) 700.
- [27] A.W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, New York, Wiley-Interscience. 1990.
- [28] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, 3rd Ed., Addison-Wesley, Reading, MA. 1997.