

磁性氧化石墨烯的制备及其对 Cu^{2+} 的吸附性能

赵 云 马江权* 张传栋 李正萍 黄小婷 罗鹏阳

(江苏省先进催化与绿色制造协同创新中心,常州 213164)

摘 要 制备了一种磁性氧化石墨烯($\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$),并对其吸附铜离子(Cu^{2+})的性能进行了研究。研究了不同 pH 和初始浓度对 $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$ 去除 Cu^{2+} 的影响。研究结果表明:改性四氧化三铁($\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$)成功被接枝在 GO 的边缘,GO 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 质量配合比为 4:1,制得的 $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$ 在 303°C ,pH 为 4.5, Cu^{2+} 初始质量浓度为 124.5mg/L 条件下, $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$ 对 Cu^{2+} 的平衡吸附容量达到 76.5mg/g。 $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$ 在使用第 7 次时,对 Cu^{2+} 吸附容量仍可达到 55mg/g,具有良好的吸附性能。

关键词 氧化石墨烯,磁性吸附剂,铜离子

Preparation of magnetic GO and its adsorption performance on Cu^{2+}

Zhao Yun Ma Jiangquan Zhang Chuandong Li Zhengping Huang Xiaoting Luo Pengyang

(Advanced Catalysis and Green Manufacturing Collaborative Innovation Center,
Changzhou University,Changzhou 213164)

Abstract A magnetic GO ($\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$) was synthesized, and studied its adsorption performance on Cu^{2+} . Studying the adsorption capability of Cu^{2+} on $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$ under different pH values and initial Cu^{2+} concentrations. The results showed that, $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ was successfully grafted on the edge of GO. The equilibrium adsorption capacity of Cu^{2+} on $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$ produced by the mass ratio of GO to $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 4:1 was 76.5mg/g while the reaction temperature was 303°C , the pH value was 4.5 and the initial mass concentration of Cu^{2+} was 124.5mg/L. After seven time cycle the adsorption capacity of Cu^{2+} on $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$ can still reach 55mg/g, which displayed excellent absorption capacity.

Key words GO, magnetic adsorbent, Cu^{2+}

铜是人类和动植物生存所必需的元素^[1],微量的铜不仅能参与合成人体许多重要的酶,还能促进动植物的生长发育^[2],但铜过量储积也会给人类和动植物带来疾病^[3]。如今,许多未经处理的工业废水随意排放而带来的环境污染问题越来越受到人们的关注^[4]。处理水中金属离子的方法主要有离子交换^[5]、膜分离^[6]和电化学处理^[7]等,但是这些方法存在成本高、处理复杂和二次污染等缺点,因此研究废水中重金属处理具有重要意义^[8]。

石墨烯是一种密集的、包裹在蜂巢晶体点阵上的碳原子组成的晶体碳材料。自从 2004 年 Novoselov 等^[9-10]用微机械剥离的方法成功将石墨烯层片剥离后,因其独特的性能在复合材料中具有潜在的应用价值而受到了广泛的关注。石墨烯具有超

大的比表面积($2630\text{m}^2/\text{g}$)^[11],是一种具有良好应用前景的吸附剂^[12]。但是由于相邻片层之间的引力作用会产生团聚现象,而降低其吸附能力^[13]。氧化石墨烯(GO)作为石墨烯的一种重要衍生物,不仅具有巨大的比表面积,在六元碳环上还引入了大量环氧基、羟基和羧基等含氧官能团^[14]。GO 的边缘羧基电离程度决定了其亲水性和分散程度,可作为在弱酸性条件下的阳离子交换材料,能和金属阳离子和带正电荷的有机物分子进行离子交换^[15],具备作为吸附剂处理废水重金属的应用潜力。

磁性吸附剂是一种通过外加磁场从水体分离收集的吸附材料^[16]。传统吸附剂只能通过离心、过滤或者重力沉降等分离方式^[17],磁性吸附剂具有方便、快捷和低能耗等优点,成为环境净化的新一代材

基金项目:镇江市工业支撑项目(GY2014037)

作者简介:赵云(1991-),男,硕士,主要从事石墨烯填料以及吸附方面的研究。

联系人:马江权。

料^[18]。Monier 等^[19]通过交联法制备了磁性壳聚糖,但并不能解决壳聚糖的溶解问题,使吸附剂的应用受到限制。Wang 等^[20]对改性四氧化三铁($\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$)进行氨基改性制备了磁性吸附剂,虽然解决了吸附剂被酸碱腐蚀问题,但吸附铜离子(Cu^{2+})效果并不理想。Sui 等^[21]利用原位生长法在 GO 上制备四氧化三铁(Fe_3O_4)磁性材料,虽然具有很好的吸附性,但 Fe_3O_4 微粒并没有被很好地保护,导致吸附剂可适用的领域较少,且制备复杂、成本高。为了解决上述问题,本研究以共价键结合 GO 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 的方法制备一种耐酸碱腐蚀、结构稳定的新型复合材料磁性氧化石墨烯($\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$),并研究其对水体中 Cu^{2+} 的吸附性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、正硅酸四乙酯(TEOS),均为分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;硝酸铜 $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$ 、正丁基溴化铵(TBAB),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司; γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(GPTMS,分析纯),济南金辉化工有限公司。

傅里叶红外光谱仪(FT-IR, PROTEGE 460 型),美国 Nicolet 公司;X 射线衍射仪(XRD, D/Max 2500PC 型),日本 Rigaku 公司,Cu 靶,扫描速率 $6^\circ/\text{min}$,扫描范围 $2 \sim 80^\circ$;扫描电子显微镜(SEM, JSM-6700F 型),日本电子仪器公司;原子吸收分光光度计(AA6810 型),上海奥嵩科学仪器有限公司。

1.2 样品制备

1.2.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 制备

Fe_3O_4 由水热法合成^[22],依据著名的 Stober 方法进行 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 的合成^[23]。步骤如下:将 0.3g 制备好的 Fe_3O_4 粉末加入到 36mL 乙醇和水的混合溶液(质量配合比为 5:1)中,超声 10min,倾入三口烧瓶中,采用磁力搅拌器(JB-3 型,江苏澳华有限公司)搅拌。加入 0.5mL 氨水(与水的质量配合比为 1:1)溶液,缓慢滴加 0.5mL 正硅酸四乙酯。温度 30°C ,搅拌 6h 后,磁性分离,用 1mol/L 盐酸溶液浸泡 24h,去离子水洗涤,最后在真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)内干燥(60°C),干燥后收集产物,即制得 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 。

1.2.2 $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$ 制备

采用改进的 Hummers 法制备 $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$ ^[24]。

将 0.03g $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 粉末加入到 50mL 乙醇和水的混合溶液(质量配合比为 9:1)中,超声 10min 后倾入三口烧瓶中,采用磁力搅拌器(JB-3 型,江苏澳华有限公司)搅拌,缓慢滴加 0.5mL GPTMS, 80°C 回流 2h,磁性分离,将分离出的固体与 0.12g GO 加入到含有 250mL 去离子水的三口烧瓶中,超声使其均匀分散,采用磁力搅拌器(JB-3 型,江苏澳华有限公司)搅拌。滴加 0.5mL 浓盐酸和 2%(wt,质量分数)四正丁基溴化铵, 95°C 反应, 6h 后磁性分离,洗涤至中性,即制得 GO 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 质量配合比为 4:1 的 $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$ 。

1.3 吸附性能测试

用 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 配制 Cu^{2+} 溶液。取 25mL 含一定浓度 Cu^{2+} 溶液于锥形瓶中,加入 0.01g $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$,采用恒温振荡器(THZ-82J 型,金坛市杰瑞尔电器有限公司)快速振荡使其分散, 150r/min,振荡一定时间后,磁性分离,取上层清液采用原子吸收分光光度计(AA6810 型,上海奥嵩科学仪器有限公司)测试 Cu^{2+} 浓度。

$\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$ 对 Cu^{2+} 的平衡吸附容量计算见式(1)。

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

式中, q_e 为 $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$ 对 Cu^{2+} 的平衡吸附容量, mg/g; C_0 为溶液中 Cu^{2+} 的初始浓度, mg/L; C_e 为吸附平衡时的 Cu^{2+} 的质量浓度, mg/L; V 为被吸附溶液的体积, L; m 为吸附剂 $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$ 的用量, g。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

GO、 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 和 $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$ 的 FT-IR 谱图见图 1。从图可以看出, GO 的谱线在 1054cm^{-1} 处是 C—O 伸缩振动吸收峰, 1410cm^{-1} 处和 1731cm^{-1} 处分别是羧基中的 C—OH 振动吸收峰和 C=O 伸缩振动峰, 由于 GO 吸湿性较强, 在位于 1631cm^{-1} 处和 3430cm^{-1} 处分别对应于水分子 O—H 弯曲振动峰和伸缩振动峰, 与参考文献[24]一致; Fe_3O_4 的谱线在 582cm^{-1} 处对应 Fe—O 的伸缩振动峰, 由于 Fe_3O_4 易受潮, 在 1631cm^{-1} 处和 3430cm^{-1} 处依然是水分子 O—H 的振动峰; $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 的谱线在 470cm^{-1} 处出现 Si—O 弯曲振动峰, 800cm^{-1} 出现 Si—O 的伸缩振动峰, 1096cm^{-1} 处对应于 SiO_2 中的 Si—O 键伸缩振动峰, 说明 Fe_3O_4 表面包裹上 SiO_2 , 与参考文献[25]一致; $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$ 的谱线同时出现了 GO 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$

的特征峰,但是由于两种材料通过共价键结合,结构变得稳定,特征峰都出现了一定的红移现象,且在 1735cm^{-1} 处出现了酯基中 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰,说明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 与 GO 通过化学共价键的形式连接在一起。

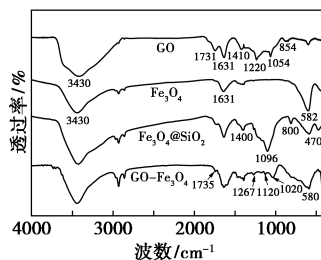


图1 GO、 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 和 $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$ 的 FT-IR 谱图

2.2 XRD 分析

GO、 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 和 $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$ 的 XRD 谱图见图 2。从图可以看出,GO 在 $2\theta=9.0^\circ$ 有一个突出的特征衍射峰,其层间距 $d=0.98\text{nm}$; Fe_3O_4 在 $2\theta=29.83^\circ$ 、 35.13° 、 42.69° 、 52.95° 、 56.44° 和 61.96° 分别对应于 Fe_3O_4 晶体的 (220)、(311)、(400)、(422)、(511) 和 (440) 晶面,与 PDF 卡片 JCPDS 87—2334 一致,说明 Fe_3O_4 产物为尖晶石型,且结晶状态很好; $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 的特征峰与 Fe_3O_4 特征峰基本一致,说明 Fe_3O_4 表面包裹了硅层并没有破坏 Fe_3O_4 的晶型结构; $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$ 不仅具有 Fe_3O_4 的典型特征峰,在 $2\theta=11.31^\circ$ 还出现了新的特征峰,与 GO 的特征峰相比,峰的位置出现了一定程度的右移,说明 GO 上含氧官能团相对减少,进一步说明 $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$ 制备成功。

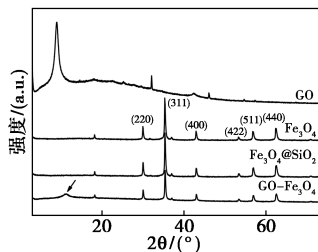


图2 GO、 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 和 $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$ 的 XRD 谱图

2.3 $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$ 的 SEM 分析

$\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$ 的 SEM 图见图 3。从图可以看出, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 颗粒已经成功接枝在 GO 的边缘,说明通过 GPTMS 的环氧基团与 GO 边缘的羧基反应,进行共价键的方式连接,增加了 $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$ 的稳定性。

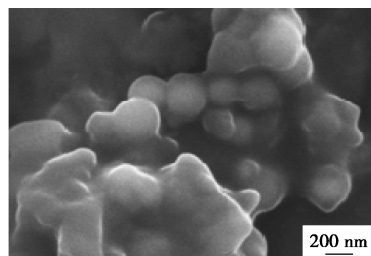


图3 $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$ 的 SEM 图

2.4 $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$ 对 Cu^{2+} 的吸附性能分析

2.4.1 溶液初始 pH 对吸附的影响

溶液 pH 对 $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$ 吸附 Cu^{2+} 的影响见图 4。从图可以看出,当溶液 pH 为 2 时, $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$ 对 Cu^{2+} 的平衡吸附量仅有 16.6mg/g (条件: 303°C , Cu^{2+} 初始质量浓度为 124.5mg/L , 0.01g $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$); 溶液 pH 在 2~4 的范围,平衡吸附量较低,这是由于 pH 较低时, H^+ 浓度较大, H^+ 与 Cu^{2+} 竞争 $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$ 上含氧官能团的负电位,因此 $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$ 的吸附量较低; 溶液 pH 由 4 增加到 4.5 的过程中, $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$ 对 Cu^{2+} 平衡吸附量增加较快; 当溶液 pH 为 4.5 时, $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$ 对 Cu^{2+} 的平衡吸附量达到了 76.5mg/g ; 当溶液 pH > 4.5 时, $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$ 对 Cu^{2+} 的平衡吸附量又呈下降态势,这是由于溶液中 OH^- 增多, Cu^{2+} 以 $\text{Cu}(\text{OH})^+$ 或者 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的形式存在^[26],影响了 $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$ 的吸附性能。

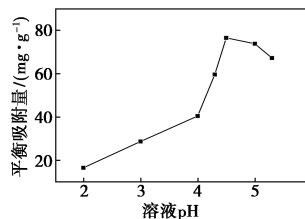


图4 溶液 pH 对 $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$ 吸附 Cu^{2+} 的影响

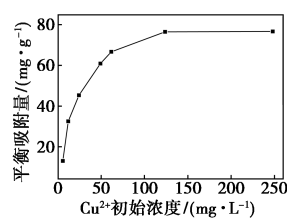


图5 Cu^{2+} 初始浓度对 $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$ 吸附 Cu^{2+} 的影响

2.4.2 Cu^{2+} 初始浓度对吸附的影响

Cu^{2+} 初始浓度对 $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$ 吸附 Cu^{2+} 的影响见图 5。从图可以看出,当 Cu^{2+} 初始浓度只有 6.2mg/L 时, $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$ 对 Cu^{2+} 的平衡吸附量只有 13mg/g (条件: 303°C , 0.01g $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$, pH 为 4.5),由于 Cu^{2+} 浓度较低时,弱酸性溶液中 H^+ 与 Cu^{2+} 竞争 $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$ 上含氧官能团的负电位点, Cu^{2+} 不能与吸附位点很好的结合,导致吸附能力下降; 当 Cu^{2+} 初始浓度由 12.4mg/L 增加到 62.1mg/L 的过程中, $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$ 对 Cu^{2+} 的吸附能力逐渐增

强;当 Cu^{2+} 初始浓度大于 124.2mg/L , $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$ 对 Cu^{2+} 的平衡吸附量达到 76.5mg/g , 且呈平衡态势。

2.4.3 $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$ 的重复利用

$\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$ 对 Cu^{2+} 的平衡吸附容量随 pH 的变化影响很大。吸附后的 $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$ 在 1mol/L 的盐酸溶液中浸泡 24h 后, 磁性分离, 并用去离子水洗涤至中性, 重新做吸附实验。使用 7 次, $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$ 对 Cu^{2+} 的平衡吸附容量仍可达到 55mg/g 左右, 相较第一次有所下降, 这是由于 $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$ 经过使用后结合有一定含量的 Cu^{2+} , 导致吸附能力有所下降。

3 结论

以共价键结合 GO 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 的方法制备了一种新型复合材料 $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$, 具备耐酸碱腐蚀、结构稳定、吸附方便、易收集等优点, 对水体中的 Cu^{2+} 具有良好的的吸附性能。

参考文献

- [1] Barceloux D G. Copper[J]. *Clinical Toxicology*, 1999, 37(2): 217-230.
- [2] Soetan K O, Olaiya C O, Oyewole O E. The importance of mineral elements for humans, domestic animals and plants [J]. *African Journal of Food Science*, 2010, 4(5): 200-222.
- [3] Que E L, Domaille D W, Chang C J. Metals in neurobiology: probing their chemistry and biology with molecular imaging [J]. *Chemical Reviews*, 2008, 108(5): 1517-1549.
- [4] Zhang X B, Peng J, He C L, et al. A highly selective fluorescent sensor for Cu^{2+} based on 2-(2'-hydroxyphenyl) benzoxazole in a poly (vinyl chloride) matrix[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 567(2): 189-195.
- [5] Shafaei A, Ashtiani F Z, Kaghazchi T. Equilibrium studies of the sorption of $\text{Hg}(\text{II})$ ions onto chitosan[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2007, 133(1/3): 311-316.
- [6] Samper E, Rodriguez M, Rubia M A D I, et al. Removal of metal ions at low concentration by micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF) using sodium dodecyl sulfate (SDS) and linear alkylbenzene sulfonate (LAS)[J]. *Separation & Purification Technology*, 2009, 65(3): 337-342.
- [7] Dai J, Yang H, Yan H, et al. Phosphate adsorption from aqueous solutions by disused adsorbents: chitosan hydrogel beads after the removal of copper (II) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 166(3): 970-977.
- [8] Nuhoglu Y, Oguz E. Removal of copper (II) from aqueous solutions by biosorption on the cone biomass of *Thuja orientalis* [J]. *Process Biochemistry*, 2003, 38(11): 1627-1631.
- [9] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [10] Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide[J]. *Carbon*, 2007, 45(7): 1558-1565.
- [11] Li D, Müller M B, Gilje S, et al. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets [J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3(2): 101-105.
- [12] Stoller M D, Park S, Zhu Y, et al. Graphene-based ultracapacitors[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(10): 3498-3502.
- [13] Zhao G, Wen T, Chen C, et al. Synthesis of graphene-based nanomaterials and their application in energy-related and environmental-related areas [J]. *RSC Advances*, 2012, 2(25): 9286-9303.
- [14] Dreyer D R, Park S, Bielawski C W, et al. The chemistry of graphene oxide[J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39(1): 228-240.
- [15] Balapanuru J, Yang J X, Xiao S, et al. A graphene oxide-organic dye ionic complex with DNA-sensing and optical-limiting properties [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2010, 49(37): 6549-6553.
- [16] Franzreb M, Siemann-Herzberg M, Hobley T J, et al. Protein purification using magnetic adsorbent particles [J]. *Applied Microbiology & Biotechnology*, 2006, 70(5): 505-516.
- [17] Oliveira L C A, Petkowicz D I, Smaniotto A, et al. Magnetic zeolites: a new adsorbent for removal of metallic contaminants from water[J]. *Water Research*, 2004, 38(17): 3699-3704.
- [18] Marcano D C, Kosynkin D V, Berlin J M, et al. Improved synthesis of graphene oxide[J]. *Acs Nano*, 2010, 4(8): 4806-4814.
- [19] Monier M, Ayad D M, Wei Y, et al. Adsorption of $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, and $\text{Ni}(\text{II})$ ions by modified magnetic chitosan chelating resin[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 177(1/3): 962-970.
- [20] Wang J, Zheng S, Shao Y, et al. Amino-functionalized $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ core-shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2010, 349(1): 293-299.
- [21] Sui N, Wang L, Wu X, et al. Polyethylenimine modified magnetic graphene oxide nanocomposites for Cu^{2+} removal[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(1): 746-752.
- [22] Deng H, Li X L, Peng Q, et al. Monodisperse magnetic single-crystal ferrite microspheres[J]. *Angewandte Chemie*, 2005, 44(18): 2782-2785.
- [23] Stöber W, Fink A, Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 1968, 26(1): 62-69.
- [24] Marcano D C, Kosynkin D V, Berlin J M, et al. Improved synthesis of graphene oxide[J]. *Acs Nano*, 2010, 4(8): 4806-4814.
- [25] Chen F H, Gao Q, Ni J Z. The grafting and release behavior of doxorubicin from $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ core-shell structure nanoparticles via an acid cleaving amide bond: the potential for magnetic targeting drug delivery [J]. *Nanotechnology*, 2008, 19(16): 6588-6596.
- [26] Yuvaraja G, Subbaiah M V, Krishnaiah A. *Caesalpinia bonducella* leaf powder as biosorbent for $\text{Cu}(\text{II})$ removal from aqueous environment: kinetics and isotherms[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(34): 11218-11225.