

## انتقال تسهیل شده برای تصفیه آب با استفاده از غشای مایع پایه پلیمری سلولز استات: سنتز و

### بهینه سازی با استفاده از روش سطح پاسخ

آرش ادهمی جمالی<sup>۱</sup>، جعفر توفیقی داریان<sup>۲\*</sup>، حمید کاظم زاده<sup>۱</sup>

۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

۲ استاد، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

جدیدترین تکنولوژی PIM بعلت پایداری و شار مطلوب برای جداسازی یون‌ها، توجه بسیاری را برانگیخته‌اند. اجزای تشکیل دهنده PIM مورد استفاده در این مطالعه، اتر تاجی به عنوان حامل، مایع یونی به عنوان پلاستی‌سایزر و CA به عنوان پلیمر پایه بوده‌اند. همچنین در این کار از MOF هم در ساختار غشا استفاده شد. مقادیر متفاوت اجزای تشکیل دهنده بر عملکرد غشای نهایی بر اساس شار تأثیرگذار خواهند بود. به همین منظور لازم است اجزای بکار برده شده در داخل غشا به میزان بهینه خود انتخاب شوند. برای انجام این کار با استفاده از طراحی آزمایش، ترکیب درصد اجزای PIM نهایی تخمین زده شد. در این پژوهش روش سطح پاسخ برای بهینه‌سازی شار با استفاده از مقادیر بهینه اجزای تشکیل دهنده‌ی غشای نهایی مورد استفاده قرار گرفت. با استفاده از این تکنیک تأثیر اجزای تشکیل دهنده‌ی اصلی و برهمکنش‌های بین آنها مورد بررسی قرار گرفتند. در این مطالعه تلاش‌هایی برای ارزیابی شار با استفاده از روش سطح پاسخ صورت پذیرفت. به عنوان یک روش قوی و فراگیر از RSM، روش طراحی مرکب مرکزی بدین منظور مورد استفاده قرار گرفت. آنالیز XRD برای تعیین ساختار نانوذرات و آنالیز FTIR به منظور بررسی ساختار غشا استفاده شد.

تاریخ دریافت:

۹۷/۰۹/۱۸

تاریخ پذیرش:

۹۷/۱۱/۲۹

بهینه‌سازی، PIM، اتر تاجی، روش سطح پاسخ، چارچوب  
فلزی-آلی.

واژگان کلیدی

## ۱) مقدمه

اخیراً، غشای شامل پلیمری (PIM) به عنوان نوعی توسعه یافته از غشای مایع حمایت شده (SLM) در زمینه های جداسازی یون و تصفیه پساب مورد توجه قرار گرفته است [۱]. از جمله دلایل برای جایگزین شدن PIM بجای دیگر انواع روش های جداسازی و استخراج می توان به گزینش پذیری بالا، نشتی پایین برای حامل و پایداری بالای غشا اشاره کرد. به طور معمول، PIM شامل یک پلیمر پایه، پلاستی سائیزر و حامل است [۲]. اساساً برای جداسازی یون های فلزی از روش های استخراج با حلال به وسیله حامل های بازی، اسیدی و ماکروسیکلیک استفاده می شود [۳]. در هر سیستم جداسازی صنعتی کاتیون هایی وجود دارند که هدف های مهم جداسازی محسوب می شوند. در این میان، غنی سازی و جداسازی Zn (II) در هیدرومتالورژی دارای اهمیت است، در حالی که Ca و Mg به عنوان ناخالصی آب مورد تصفیه قرار می گیرند [۴ و ۵]. پلیمرهای رایجی که به عنوان پلیمرهای پایه در سیستم های PIM مورد استفاده قرار گرفته است پلی وینیل کلراید (PVC)، مشتقات سلولز استات (CA) و مشتقات پلی وینیلیدین فلوراید (PVDF) هستند.

علاوه بر این، بمنظور بهبود تاثیر انتقال یون فلزی، پلاستی سائیزر در ساختار غشا قرار داده می شود [۱-۳]. به منظور افزایش شار غشای PIM، چارچوب های آلی-فلزی (MOF) نیز می تواند مورد استفاده قرار بگیرد [۶]. مقادیر مختلفی حامل، پلاستی سائیزر و MOF شارهای متفاوتی را نتیجه می دهد. از این رو، یک روش طراحی آزمایش مناسب می تواند برهمکنش های بین اجزای PIM را آشکار سازد. روش سطح پاسخ (RSM) شامل مجموعه ای از تکنیک های آماری و ریاضی به عنوان مطلوبترین روش بهینه سازی تحلیلی در سطح گسترده ای مورد استفاده قرار گرفته است [۷]. در میان طرح های مختلف طراحی های مختلف ماتریس با مشخصات گوناگون، طراحی کامپوزیت مرکزی (CCD)، به منظور طراحی آزمایش با حداقل تعداد حل به طور گسترده ای در بررسی تاثیر متغیرات مورد استفاده قرار گرفته است [۸].

در این مقاله، یک سیستم PIM برای جداسازی  $Ca^{2+}$  بکار گرفته شده است. این غشای PIM تهیه شده از سلولز استات (CA) به عنوان پلیمر پایه، Benzo-18-Crown-6 (B18C6) به عنوان حامل، مایع یونی 1-Butyl-3-methylimidazolium chloride (BMIMCl) به عنوان پلاستی سائیزر و ZIF-8 به عنوان نانوذرات MOF می باشد. برای مطالعه تاثیر و برهمکنش فاکتورها بر روی شار، از RSM شامل CCD بهره گرفته شد. تکنیک پاسخ سطح برای بهینه سازی فرآیند مورد استفاده قرار گرفت.

## ۲) مواد و روش ها

### ۱) مواد

سلولز استات (CA)، نمک های کلراید کلسیم ( $CaCl_2$ )، سدیم (NaCl)، منیزیم ( $MgCl_2$ ) و پتاسیم (KCl)، حامل Benzo-18-Crown-6

(B18C6) و مایع یونی 1-Butyl-3-methylimidazolium chlo-ride (BMIMCl)، از شرکت سیگما آلد ریچ تهیه شد. همچنین N,N-Dimethylacetamide، متانول، 2-methylimidazole و نیترات روی ۶-آبه از شرکت مرک آلمان خریداری شد.

### ۲) روش ها

#### ۱) تهیه MOF از نوع ZIF-8

ابتدا ۶/۶ گرم لیگاند آلی در ۱۰۰ میلی لیتر متانول حل شد و بطور جداگانه ۳ گرم نیترات روی ۶-آبه نیز در ۱۰۰ میلی لیتر متانول حل شد. پس از اینکه هر کدام به مدت ۲۰ دقیقه روی همزن مغناطیسی مخلوط شد، محلول حاوی نمک به یکباره داخل محلول حاوی لیگاند ریخته شد. مخلوط حاصل به مدت ۲ ساعت با همزن مغناطیسی در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد مخلوط شد. محلول حاصل به رنگ سفید به مدت ۱۵ دقیقه در دور ۷۰۰۰ rpm سانتریفیوژ شد. ذرات حاصله با متانول خالص شستشو داده شد و پس از آن خشک و ذرات جدا شدند.

#### ۲) تهیه غشای PIM

تهیه نمونه های PIM بر پایه CA به روش ریخته گری به شرح زیر صورت پذیرفت. مقادیر متفاوت CA، ZIF-8، BMIMCl و B18C6 در حلال DMAC حل شد. هر کدام از مخلوط ها برای ۲۴ ساعت در دمای اتاق بهم خورد. سپس فیلمی پلیمری بوسیله تیغه ریخته گری بر روی شیشه ای تمیز تشکیل داده شد. پس از آن برای تبخیر حلال، فیلم تشکیل شده به مدت ۲۴ ساعت در فضای آزمایشگاه قرار گرفت و در نهایت فیلم پلیمری انعطاف پذیر حاصل شد. ضخامت PIM تشکیل شده در حدود ۳۵ تا ۴۰ میکرومتر تنظیم شد. به منظور انجام آزمایشات مربوط به انتقال یون، غشای تشکیل شده به صورت دایره ای با مساحت حدود  $20 \text{ cm}^2$  جدا شده و در مدول قرار گرفت.

#### ۳) آنالیزها

آنالیز XRD برای تعیین ساختار نانوذرات و آنالیز FTIR به منظور بررسی ساختار غشا استفاده شد. به منظور بررسی شار عبوری از PIM، نمونه های ۲ میلی لیتری از فاز خوراک و جریان ساز هر ۴ ساعت یکبار برداشته شد و غلظت یون  $Ca^{2+}$  در آن اندازه گیری شد. شار عبوری با استفاده از رابطه (۱) محاسبه شد.

$$J_i = \frac{V \, dC_i}{A \, dt} \quad (1)$$

که در آن، V حجم فاز آبی ( $\text{cm}^3$ )، A سطح موثر غشا ( $\text{cm}^2$ ) و  $(dC_i/dt)$  تغییرات غلظت فاز جریان ساز در طول زمان ( $\text{mmol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{hr}^{-1}$ ) است.

#### ۳) طراحی آزمایش

بهینه سازی فلاکس  $Ca^{2+}$  در PIM با استفاده از RSM و CCD

$N = 2^k + 2k + c = 2^3 + 2 \cdot 3 + 5 = 19$  (۳)  
 که در آن N تعداد آزمایشات مورد نیاز برای سه فاکتور مورد نظر است. محاسبات ANOVA با استفاده از نرم افزار Design expert ورژن ۱۱ (DXII) انجام گرفت. تحلیل واریانس برای مدل رگرسیون چندجمله ای درجه ۲ مورد استفاده قرار گرفت تا اهمیت متغیرهای مدل را تعیین کند و همچنین پاسخها و فاکتورهای موثر را رابطه مند کند.

### ۳ نتایج و بحث ۱(۳) آزمون XRD

شکل ۱ الگوهای پراش اشعه ایکس (XRD) را برای ذرات ZIF-8 نشان می دهد. اندیس میلر متناسب با طرح های کریستالوگرافی از جمله (۰۱۱)، (۰۰۲)، (۱۱۲)، (۰۲۲)، (۰۱۳)، (۰۲۲)، (۱۲۳)، (۱۱۴)، (۲۳۳)، (۲۲۴)، (۱۳۴)، (۱۲۵)، (۰۴۴) که مختص ذرات Zn-MOF است، به ترتیب مختص زوایای  $2\theta$  برابر  $7/3^\circ$ ،  $10/3^\circ$ ،  $12/7^\circ$ ،  $14/7^\circ$ ،  $16/4^\circ$ ،  $18^\circ$ ،  $19/1^\circ$ ،  $22/5^\circ$ ،  $24/6^\circ$ ،  $26^\circ$ ،  $26/7^\circ$ ،  $28/4^\circ$ ،  $29/7^\circ$  می باشد. همه الگوهای اشاره شده ذرات سنتز شده به خوبی با الگوهای گزارش شده در مطالعات قبلی [۱۰] مطابقت دارد.

به عنوان یک تکنیک ریاضی و آماری مفید برای ارزیابی رابطه بین فاکتورهای  $X_1$  و  $Y$  به همراه تست های آزمایشگاهی انجام شد [۹]. در این پژوهش، اثر تاجی، مایع یونی و MOF به عنوان متغیرهای مستقل ( $X_i$ ) و شار به عنوان پاسخ اصلی ( $Y$ ) انتخاب شد. رابطه ریاضی بین پاسخ اصلی " $Y$ " و دسته متغیرهای مستقل " $X$ " بر اساس مدل مرتبه دو زیر صورت گرفت:

$$y = f(x) = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 \quad (۲)$$

در این رابطه  $Y$  پاسخ پیش بینی شده،  $X_i$  و  $X_j$  متغیرهای مستقل ( $k = 1, 2, 3, \dots$ ) هستند. پارامتر  $\beta_0$  ثابت مدل،  $\beta_i$  ضریب خطی،  $\beta_{ii}$  ضریب مرتبه دو و  $\beta_{ij}$  ضریب برهمکنش هستند. در میان طراحی ماتریس آزمایش، CCD برای طراحی آزمایش استفاده شده است که آزمایش تصادفی برای آزمون عدم برازش بدون استفاده از نقاط طراحی بسیار زیاد انتخاب شده است (جدول ۱). متغیرهای مرکزی (کدهای ۰) به منظور ارزیابی خطای آزمایش و تکرارپذیری آزمایش استفاده شدند. نقاط حاشیه شامل سطوح پایین (کد -۱)، بالا (کد +۱) و گردش (کد  $\pm\alpha$ ) هستند. تعداد کل آزمایشات به روش CCD برای سه فاکتور ( $K=3$ ) برابر با مجموع  $2^k$  (آزمایشات فاکتوریل)،  $2k$  (آزمایشات محوری) و ۵ (آزمایشات تکرار) طبق رابطه زیر است:

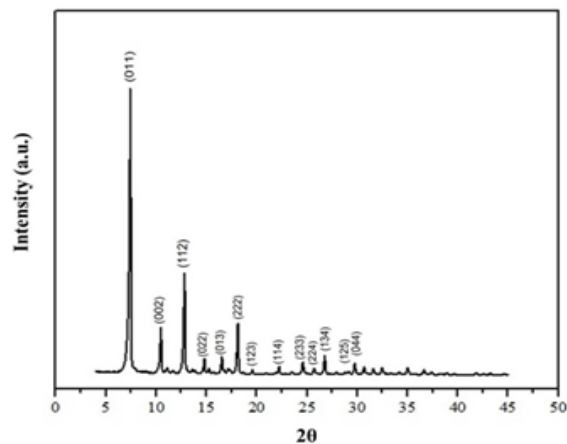
جدول ۱: فاکتورها و سطوح کد شده

شماره	فاکتورها	کد	سطوح				
			- $\alpha$	-۱	۰	+۱	+ $\alpha$
۱	مقدار MOF ( $Z$ )	$X_1$	۰	۵	۱۰	۱۵	۲۰
۲	مقدار مایع یونی (gr)	$X_2$	۰	۰/۵	۱	۱/۵	۲
۳	مقدار اثر تاجی (gr)	$X_3$	۰	۰/۳۵	۰/۵	۰/۷۵	۱

جدول ۲: طرح آزمایشی بهینه سازی غشا

پاسخ ۱	فاکتور ۱	فاکتور ۲	فاکتور ۳	فاکتور ۴
Flux (mmol/cm <sup>2</sup> .h)	MOF (%)	I.L. (gr)*	C.E. (gr)**	ترتیب استاندارد
۶/۵۶	۵	۰/۵	۰/۲۵	۱
۱۳/۱۶	۱۵	۰/۵	۰/۲۵	۲
۸/۳۶	۵	۱/۵	۰/۲۵	۳
۲۱/۱۹	۱۵	۱/۵	۰/۲۵	۴
۰/۰۴۶	۵	۰/۵	۰/۷۵	۵
۰/۱۶	۱۵	۰/۵	۰/۷۵	۶
۱۹/۳۹	۵	۱/۵	۰/۷۵	۷
۳۸	۱۵	۱/۵	۰/۷۵	۸
۱۳/۰۵	۰	۱	۰/۵	۹
۱۶/۵۴	۲۰	۱	۰/۵	۱۰
۰	۱۰	۰	۰/۵	۱۱
۱/۷۱	۱۰	۱	۰	۱۲
۰/۴۲	۱۰	۱	۱	۱۳
۱۴/۹۵	۱۰	۱	۰/۵	۱۴
۱۱/۴	۱۰	۱	۰/۵	۱۵
۱۸/۳۷	۱۰	۱	۰/۵	۱۶
۱۳/۵	۱۰	۱	۰/۵	۱۷
۱۵/۸۳	۱۰	۱	۰/۵	۱۸
۰	۱۰	۲	۰/۵	۱۹

\*اثر تاجی  
 \*\*مایع یونی



شکل ۱: الگوی پراش اشعه ایکس برای چارچوب آلی-فلزی سنتز شده

### ۲(۳) آزمون FTIR

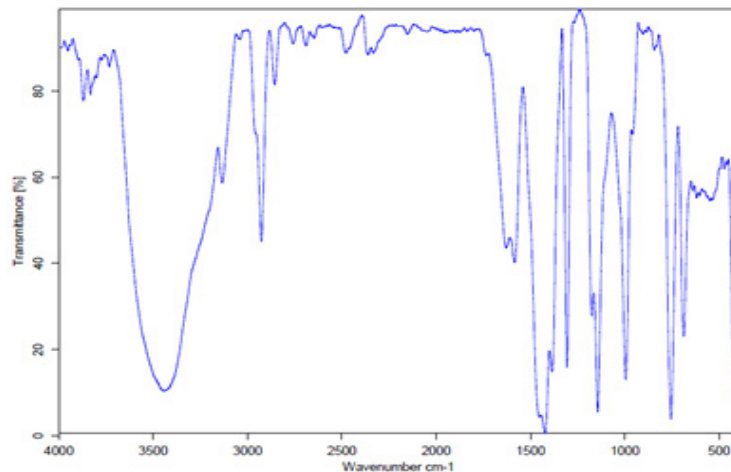
شکل ۲ نتایج حاصل از آزمون FTIR غشای بهینه سنتز شده حاوی پلیمر، مایع یونی، اترتاجی و نانوذره را نشان می دهد. پیک در  $\text{cm}^{-1}$  ۲۹۸۶ و  $\text{cm}^{-1}$  ۲۹۳۶ به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی C-H در  $\text{CH}_3$  و  $\text{CH}_2$  می باشد. پیک ظاهر شده در  $\text{cm}^{-1}$  ۱۷۵۰ مربوط به ارتعاش کششی C=O در سلولز استات است. پیک های موجود در ۳۴۰۰، ۱۴۰۰، ۱۲۵۰ و  $\text{cm}^{-1}$  ۴۲۰ مربوط به نانوذرات ZIF-8 ساختار غشا است. پیک های موجود در ۷۹۲، ۹۸۵ و  $\text{cm}^{-1}$  ۱۶۱۰ مربوط به مایع یونی در ساختار غشاست. پیک های موجود در ۳۲۰۰، ۲۲۰۰ تا ۲۵۰۰ و همچنین در  $\text{cm}^{-1}$  ۱۳۰۰، ۷۰۰ مربوط به اترتاجی در این غشا است [۱۱].

### ۳(۳) تحلیل نتایج RSM

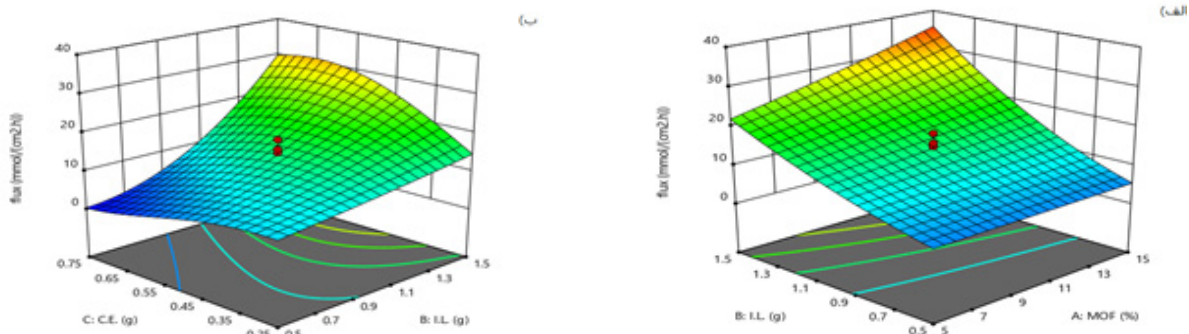
RSM استراتژی است برای دستیابی به اهدافی چون مدلسازی، آزمایش کردن، آنالیز داده و بهینه سازی. هدف این پژوهش دستیابی به شار حداکثر در طراحی مرکب مرکزی با به کارگیری یک سطح پاسخ مرتبه دوم به منظور پیش بینی پاسخ متغیرهای شار به صورت رابطه (۴) است.

در این رابطه MOF نسبت MOF به پلیمر پایه (%، I.L. میزان مایع یونی (gr) و C.E. میزان اترتاجی (gr) است. آنالیز آماری ANOVA با استفاده از نرم افزار ذکر شده انجام شد. مدل شار با موفقیت آزمون های معناداری و عدم تطبیق را گذراند. ضریب تشخیص ( $R^2$ ) نشان دهنده میزان دقت پیش بینی مدل است. در جدول ۴ نتایج ANOVA نشان

$$\begin{aligned} (\text{flux} + 0.05)^{1/5} = & 3/10037 - 0.052089 * \text{MOF} - 2/31962 * \text{I.L.} + 1/81513 * \text{C.E.} + 0.120338 * \text{MOF} * \text{I.L.} \\ & + 8/35961 * \text{I.L.} * \text{C.E.} - 11/0567 * \text{C.E.}^2 \end{aligned} \quad (4)$$



شکل ۲: آزمون FTIR غشای PIM بهینه



شکل ۳: تاثیر الف) مایع یونی و ب) MOF و اترتاجی بر روی شار

جدول ۳: نتایج تحلیل واریانس

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value
Model	48.28	6	8.05	46.46	< 0.0001 Significant
Residual	1.91	11	0.1732		
Lack of Fit	1.45	7	0.2065	1.80	0.2983 not significant

$R^2 = 0.962$  and Adjusted  $R^2 = 0.9413$

جدول ۴ رفتار تابع مطلوبیت که نشان دهنده بیشینه مطلوبیت ۰/۷۶۴ با ۱۵٪ MOF، ۰/۲۵ گرم اتر تاجی و ۰/۵ گرم مایع یونی را نشان می‌دهد. میزان مطلوبیت در مقادیر مختلف اتر تاجی، مایع یونی و MOF در جدول ۴ مشخص شده است.

#### ۴ نتیجه گیری

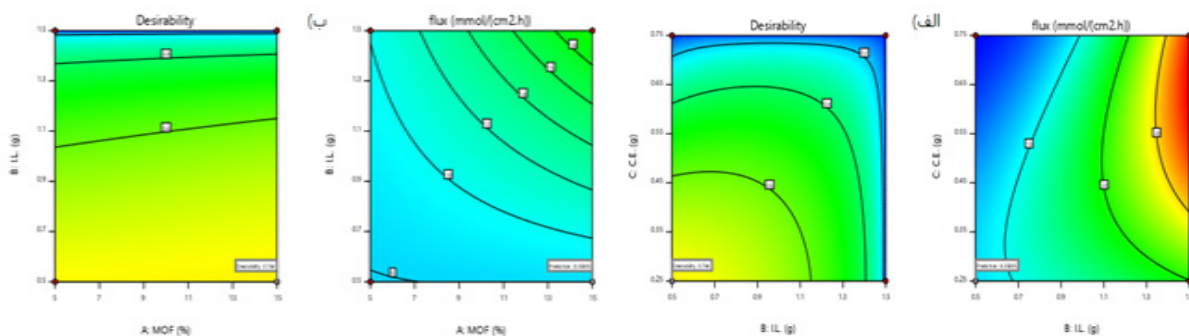
با استفاده از روش سطح پاسخ تاثیر مقادیر متفاوت اتر تاجی، مایع یونی و MOF بر روی عملکرد غشا بر اساس شار مورد بررسی قرار گرفت. تحلیل واریانس مشخص نمود که تاثیر مقدار مایع یونی به عنوان یک عامل اصلی، معنادارترین فاکتور تاثیر گذار بر روی عملکرد غشا بوده است و فاکتورهای اثر گذار معنادار بعدی به ترتیب مقدار MOF و اتر تاجی بوده‌اند. برهمکنش مایع یونی و MOF همچنین برهمکنش مایع یونی و اتر تاجی تاثیر معناداری بر روی شار داشته‌اند. گفتنی است دیاگرام‌های خطوط تراز در به تصویر کشیدن اثرهای فاکتورهای اصلی و برهمکنشی بسیار کمک کننده بوده‌اند.

داده شده است. دقت مدل با میزان بدست آمده برای  $R^2$  (۰/۹۶۲) مورد تایید قرار گرفت. تاثیر هر کدام از پارامترها و برهمکنش آنها با آزمون فرضی آماری ارزیابی شد. برخی از ترمهای مدل بسیار ناچیز بود، به همین منظور از مدل حذف شدند. مدل نهایی به صورت معادله (۴) نشان داده شده است.

پیش بینی های مدل نشان می دهد که با افزایش میزان MOF و مایع یونی، شار افزایش می یابد که در شکل ۳ (الف) نشان داده شده است. همانطور که در شکل ۳ (ب) نشان داده شده است، واضح است که با افزایش میزان اتر تاجی و مایع یونی، شار افزایش می یابد.

#### ۱۳(۳) بهینه سازی

یافتن یک فضای مطلوب در فضای طراحی هدف بهینه سازی پاسخ سطح است [۱۲]. ممکن است یک مینیم، ماکزیمم یا سطحی باشد که پاسخ در محدوده ای فاکتورها پایدار باشد. در این پژوهش، بهینه سازی با استفاده از روش پاسخ سطح صورت گرفت. برای بهینه سازی پاسخ های متعدد، تکنیک بهینه سازی همزمان استفاده شد که توابع مطلوب بکار گرفته شد. به طور کلی، ابتدا هر پاسخ تبدیل به یک تابع مطلوبیت متغیر می گردد. در این روش، کارایی اوج به وسیله طرح کانتور تعیین شده است. برای بهینه سازی شار، آنالیز رگرسیون برای به حداقل رساندن باقیمانده‌ها و حداکثر کردن  $R^2$  بکار گرفته شد. دیاگرام‌های کانتور برای شار بهینه (شکل ۴) نشان می دهند که بیشینه شار برابر با  $8/186 \text{ mmol.cm}^2.\text{hr}^{-1}$  برای ۱۵٪ MOF، ۰/۵ گرم مایع یونی و ۰/۲۵ گرم اتر تاجی بدست آمد.



شکل ۴: الف) مقدار بهینه مایع یونی و اتر تاجی، ب) مقدار بهینه مایع یونی و MOF، برای شار.

جدول ۴: مقادیر مطلوبیت در مقادیر مختلف مایع یونی، اتر تاجی و MOF.

شماره	نسبت MOF به پلیمر پایه (%)	مقدار مایع یونی (gr)	مقدار اتر تاجی (gr)	شار (mmol.cm <sup>-2</sup> .hr <sup>-1</sup> )	مطلوبیت
۱	۱۵/۰۰۰	۰/۵۰۰	۰/۲۵۰	۸/۱۸۶	۰/۷۶۴
۲	۱۴/۹۴۹	۰/۵۰۰	۰/۲۵۰	۸/۱۸۲	۰/۷۶۴
۳	۱۴/۸۷۹	۰/۵۰۰	۰/۲۵۰	۸/۱۸۰	۰/۷۶۴
۴	۱۴/۷۹۹	۰/۵۰۰	۰/۲۵۰	۸/۱۷۷	۰/۷۶۴
۵	۱۴/۷۵۲	۰/۵۰۰	۰/۲۵۰	۸/۱۷۴	۰/۷۶۴

## ۵ مراجع

- [1] D. Wang, J. Hu, D. Liu, Q. Chen, J. Li, Selective transport and simultaneous separation of Cu(II), Zn(II) and Mg(II) using a dual polymer inclusion membrane system. *J. Membrane. Sci.* 524(2017), 205-213.
- [2] H. I. Turgut, V. Eyupoglu, R. A. Kumbasar, I. Sisman, Alkyl chain length dependent Cr(VI) transport by polymer inclusion membrane using room temperature ionic liquids as carrier and PVDF-co-HFP as polymer matrix. *Sep. Purif. Technol.* 175(2017), 406-417.
- [3] C. Kozłowski, W. Walkowiak, W. Pelloński, J. Koziol, Competitive transport of toxic metal ions by polymer inclusion membranes. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 253(2002), 389-394.
- [4] A.O. Adebayo, K. Sarangi, Separation of copper from chalcopryrite leach liquor containing copper, iron, zinc and magnesium by supported liquid membrane. *Sep. Purif. Technol.* 63(2008), 392-399.
- [5] X. Luo, D. He, M. Ma, Simultaneous transport and separation of Cu(II) and Zn(II) in Cu-Zn-Co sulfate solution by double strip dispersion hybrid liquid membrane (SDHLM). *Sep. Sci. Technol.* 45(2010), 2130-2140.
- [6] X. H. Ma, Z. Yang, Z. K. Yao, Z. L. Xu, C. Y. Tang, A facile preparation of novel positively charged MOF/ chitosan nanofiltration membranes. *J. Membrane. Sci.* 525(2017), 269-276.
- [7] M. Muhamad, S. Abdullah, A. Mohamad, R. Rahman, A. Kadhum, Application of response surface methodology (RSM) for optimisation of COD, NH<sub>3</sub>-N and 2,4-DCP removal from recycled paper wastewater in a pilot-scale granular activated carbon sequencing batch biofilm reactor (GAC-SBBR). *J. Environ. Manag.* 121(2013), 179-190.
- [8] M. Roosta, M. Ghaedi, R. Sahraei, M. Purkait, Ultrasonic assisted removal of sunset yellow from aqueous solution by zinc hydroxide nanoparticle loaded activated carbon: optimized experimental design. *Mater. Sci. Eng. C.* 52(2015), 82-89.
- [9] T. V. Tran, Q. T. P. Bui, T. D. Nguyen, A comparative study on the removal efficiency of metal ions (Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, and Pb<sup>2+</sup>) using sugarcane bagasse derived ZnCl<sub>2</sub>-activated carbon by the response surface methodology. *Adsorpt. Sci. Technol.* 35(2017), 72-85.
- [10] X. Feng, T. Wu, M. A. Carreon, Synthesis of ZIF-67 and ZIF-8 crystals using DMSO (Dimethyl Sulfoxide) as solvent and kinetic transformation studies. *J. Cryst. Growth.* 455(2016), 152-156.
- [11] Y. Hu, H. Kazemian, S. Rohani, Y. Huang, Y. Song, In situ high pressure study of ZIF-8 by FTIR spectroscopy. *Chem. Commun.* 47(2011), 12694-12696.
- [12] T. V. Thuan, B. T. P. Quynh, T. D. Nguyen, V. T. T. Ho, L. G. Bach, Response surface methodology approach for optimization of Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> adsorption using KOH-activated carbon from banana peel. *Surf. Interfaces.* 6(2017), 209-217.