



PRIMENA „ZELENOG“ SINTETISANOG NULA VALENTNOG GVOŽĐA ZA UKLANJANJE Cd(II) IZ VODE

THE APPLICATION OF „GREEN„ SYNTHESIZED NULAVALANT IRON FOR REMOVAL OF Cd (II) FROM WATER

IZVOD

Rudarstvo, proizvodnja đubriva, ispuštanje industrijskih otpadnih voda i druge ljudske aktivnosti, utiču na zagađenje osnovnih medijuma životne sredine potencijalno toksičnim metalima. Zagađenje vodenih medijuma kadmijumom Cd(II), postaje sve izraženije. Nano nula valentno gvožđe (nZVI) sintetisano iz biljnih ekstrakata se smatra ekološki prihvatljivim i efikasnim materijalom za uklanjanje Cd(II) iz vodenih medijuma. U ovom radu, ispitano je uklanjanje Cd(II) na nZVI iz sintetičkog vodenog matriksa. Dizajn i optimizacija eksperimenata su izvršeni primenom nove statističke metode *Definitive screening design* (DSD), koja je omogućila izvođenje efikasnih ispitivanja u slučaju prisustva numeričkih faktora i značajno smanjenje broja izvedenih eksperimenata. Ujedno je ispitan uticaj procesnih parametara: koncentracije Cd(II), doze nZVI i pH vrednosti na efikasnost uklanjanja Cd(II) na nZVI, a u cilju postizanja najvećeg stepena uklanjanja Cd(II). Optimizacijom procesa predložena je efikasnost uklanjanja Cd(II) od $\approx 98\%$. Kinetiku adsorpcije Cd(II) na nZVI prati kinetički model pseudo-drugog reda. Prednosti ovog rada, su svakako smanjen broj izvedenih eksperimenata, primenjeni proces je jednostavan za izvođenje, sintetisani nanomaterijal je ekološki i ekonomski prihvatljiv, visoka efikasnost uklanjanja Cd(II) i pogodna pH vrednost.

Ključne reči: Definitive screening design, kadmijum, nZVI, adsorpcija

ABSTRACT

Mining, fertilizer production, industrial wastewater discharge and other human activities affect the pollution of basic environmental media with potentially toxic metals. Pollution of aqueous media with cadmium Cd(II) is becoming more pronounced. Nano zero-valent iron (nZVI) synthesized from plant extracts is considered an environmentally friendly and effective material for removing Cd(II) from aqueous media. In this paper, the removal of Cd(II) on nZVI from a synthetic aqueous matrix was investigated. The design and optimization of the experiment were performed using the new statistical method *Definitive screening design* (DSD), which enabled the performance of efficient tests in the presence of numerical factors and a significant reduction in the number of experiments performed. The influence of process parameters: Cd(II) concentration, nZVI dose and pH value on the efficiency of Cd(II) removal at nZVI was also investigated, to achieve the highest degree of Cd(II) removal. By optimizing the process, a Cd(II) removal efficiency of $\approx 98\%$ was proposed. The adsorption kinetics of Cd(II) at nZVI is followed by a pseudo-second kinetic model. The advantages of this work are certainly the reduced number of performed experiments, the applied process is easy to perform, the synthesized nanomaterial is environmentally and economically acceptable, high efficiency of Cd(II) removal and suitable pH value.

Keywords: Definitive screening design, cadmium, nZVI, adsorption

1. UVOD

Svetski ekonomski forum (*The World Economic Forum*),
Dinamičnim rastom stanovništva, procenjuje se
da će do 2050. godine stanovništvo brojati gotovo

• 9,7 milijardi ljudi širom sveta (*United Nations, 2015*).
• Energičan industrijski i tehnološki razvoj, naročito
• u slabije i srednje razvijenim zemljama stvorili
• su različite izazove vezane za vodu, što uključuje
• pogoršan kvalitet vode i neadekvatnu infrastrukturu
• vodosnabdevanja i kanalizacije. Joni potencijalno

Jovana Jokić Govedarica^{1*}, Dragana Tomašević Pilipovića¹, Vesna Gvoić², Đurđa Kerkez¹, Anita Leovac Maćerak¹,
Nataša Slijepčević¹, Milena Bečelić Tomin¹

Korespondent*: jovanaj@dh.uns.ac.rs

¹Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Trg Dositeja Obradovića 3, 21000 Novi Sad, Republika Srbija

²Univerzitet u Novom Sadu, Fakultet tehničkih nauka, Katedra za grafičko inženjerstvo i dizajn, Trg Dositeja Obradovića 6, 21000 Novi Sad, Republika Srbija



toksičnih metala, spadaju u najvažnije grupe zagađujućih materija odgovornih za kontaminaciju voda. Imaju širok spektar upotrebe u raznim industrijskim procesima kao što je npr. rafinisanje ruda, galvanizacija, proizvodnja pesticida, đubriva, baterija, itd. Zajedno sa procesnim vodama bivaju ispušteni u recipijent, često bez predhodnog tretmana prečišćavanja (Peng et al., 2018).

Zbog visoke toksičnosti, perzistentnosti i sklonosti da se akumuliraju u površinskom vodama metali i metaloidi kada se nađu u koncentracijama većim od dozvoljenih postaju potencijalno toksični za sve organizme. Potencijalno toksični metali u vodi se sporo razgrađuju i metaboličkim procesima se ne mogu detoksikovati (Đorđević et al., 2021). Neki predstavnici potencijalno toksičnih metala imaju važne biološke funkcije (npr. Mn, Cu, Zn, itd), međutim metal kao što je kadmijum (Cd) spada u tipične primere potencijalno toksičnih metala jer nema specifičnu funkciju za ljudsku populaciju i izuzetno je toksičan (Malook et al., 2020). Prema Uredbi o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vodi i rokovima za njihovo dostizanje Republike Srbije („Sl. glasnik RS“, br. 1/2016) granična vrednost emisije Cd za otpadne vode iz termoenergetskih postrojenja koja koriste uglj kao energetsko gorivo i kod otpadnih voda dobijenih iz postrojenja za proizvodnju i finalnu obradu metala pre mešanja sa ostalim otpadnim vodama granica mora biti svedena na 0,05 mg/l, do 0,2 mg/l kod obojenih metala, a do 0,1 mg/l iz otpadnih voda koje proističu iz proizvodnje stakla i sintetičkih mineralnih vlakana. Za tehnološke otpadne vode koje se ispuštaju u javnu kanalizaciju granica je 0,1 mg/l.

Mnogobrojne metode kao što su jonska izmena, precipitacija, adsorpcija, flokulacija, itd. u praksi se upotrebljavaju za uklanjanje jona metala iz otpadnih voda. Od navedenih metoda, adsorpcija se smatra visoko efikasnom i ekonomičnom (Younes et al., 2019). Adsorbenti, posebno na bazi otpada, široko se upotrebljavaju u ove svrhe, zbog svoje masovne proizvodnje i isplativosti (Malook et al., 2020). Nano nula valentno gvožđe (nZVI), ekološki prihvatljiv materijal, netoksičan, sa visokim kapacitetom reaktivnih površinskih mesta, upotrebljava se za uklanjanje metalnih jona iz vodenih medijuma (Stefaniuk et al., 2016). Čestice nZVI poseduju strukturu jezgro-ljuska, jezgro Fe^0 , a omotač je oksid gvožđa na bazi $FeOOH$. U reakciji sa teškim metalima, jezgro ima ulogu elektron donora za redukciju, dok ljuska obezbeđuje mesta za adsorpciju jona teških metala (Vaidotas et al., 2018; Yang et al., 2020).

Cilj ovog rada je: 1) ispitivanje uticaja različitih faktora na uklanjanje kadmijuma iz sintetičkog matriksa i 2) ispitivanje adsorpcione kinetike Cd(II) na nZVI. Parametri od interesa u ovom eksperimentu bili su koncentracija kadmijuma, doza nZVI i pH vrednost.

2. MATERIJALI I METODE

2.1. Hemikalije

Za potrebe eksperimenta korišćeni su sledeći standardi: gvožđe(III)-hlorid heksahidrat ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) (Centrohem, Srbija), kadmijum acetat dihidrat ($Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) (J.T. Baker), natrijum hidroksid (NaOH) i azotna kiselina (HNO_3) (POCH).

2.2. Sinteza nZVI

Za sintezu nanomaterijala, upotrebljeno je lišće hrasta, sakupljeno u Nacionalnom parku Fruška gora. Lišće je sušeno tokom 48h na $50^\circ C$, nakon čega je samleveno pomoću seckalice i prosejano kroz sito od 2 mm. Masa od 3,7 g predhodno pripremljenog lišća je odmerena u 100 ml dejonizovne vode, nakon čega je mešano u trajanju od 20 minuta na temperature od $80^\circ C$. Ohlađen, profiltriran ekstrakt, pomešan je sa 0,1 M rastvorom $FeCl_3$ u odnosu 3:1.

2.3. Definitive screening design (DSD)

Statistička analiza DSD korišćena je u ovoj studiji za potrebe ispitivanja uticaja tri operativne varijable u procesu i to: početna koncentracija Cd(II) od 1 mg/l do 9 mg/l, doza nZVI od 2 ml do 16 ml i pH vrednost reakcione smeše od 2 do 10. U tabeli 1 su prikazani nivoi ispitivanih parametara (donji, srednji i gornji) kako bi se identifikovali faktori koji izazivaju izražen nelinearni efekat (Kecić et al., 2018). Odabran softver JMP 13 (SAS Institut, SAD) je korišćen i za generisanje dijagrama odzivne površine i kompletnu statističku obradu dobijenih rezultata.

Teorijski, DSD zahteva najmanje $2k + 1$ eksperiment, za k numeričkih faktora, što u ovom radu rezultuje sa ukupno sedam eksperimenata. Iskustva naučnika su ukazala na suštinski problem da manji broj faktora povećava šansu da princip oskudnosti efekata neće zadovoljiti potrebe statističke analize. Princip oskudnosti efekata nalaže da u praksi postoje statistički značajni uticaji (nekih) glavnih efekata i njihovih dvofaktorskih interakcija, pri čemu su uticaji višeg stepena retki, tj. njihovi članovi mogu biti izostavljeni iz regresione jednačine. To omogućava da sa manjim brojem eksperimenata obezbedimo dovoljan broj stepeni slobode koji će omogućiti modeliranje svih potrebnih varijabli u posmatranom procesu. Shodno tome, sigurnije je sprovesti dodatne eksperimente kako bi se adekvatno odabrao model i utvrdile značajne interakcije (Kecić et al., 2018). Iz tog razloga su svi eksperimenti rađeni u duplikatu sa dodatkom još četiri centralne tačke, što ukupno predstavlja 22 eksperimenta.

Tabela 1. Procesni parametri sa eksperimentalnim nivoima

Promenljiva	Jedinica	Kodirana vrednost	Nivo		
			-1	0	+1
Kocentracija metala	mg/l	X_1	1	5	9
Doza nZVI	ml	X_2	2	9	16
pH vrednost	-	X_3	2	6	10

2.4. Eksperimentalna procedura

Osnovni rastvor Cd(II) od 100 mg/l pripremljen je rastvaranjem odgovarajuće mase ($\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) u dejonizovanoj vodi, a zatim razblažen do željenih koncentracija. Eksperimenti su izvedeni dodavanjem različitih doza suspenzije nZVI od 2 ml do 16 ml u vodene rastvore sa početnim koncentracijama metalnog jona od 1 mg/l do 9 mg/l, a pH vrednost je podešena u opsegu od 2 do 10 korišćenjem 0,1 M HNO_3 i 0,1 M NaOH. Reakciono vreme iznosilo je 60 min, a brzina mešanja 180 obrtaja u minuti. Nakon mešanja, uzorci su filtrirani kroz filter od 0,22 μm , a rezidualna koncentracija Cd(II) u uzorcima određena je primenom indukovano kuplovane plazme sa masenom spektrometrijom (eng. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS, Agilent Technologies 7700 Series*).

2.5. Adsorpciona kinetika

Adsorpciona kinetika ispitana je nakon optimizacije procesa (za ulazne parametre: koncentraciju metala, dozu nZVI i pH vrednost). Reakcije su zaustavljane u sledećim vremenskim intervalima: 1, 5, 15, 30, 45, 60, 90 i 120 min. Kinetički model pseudo-prvog reda i pseudo-drugog reda korišćeni su za opis brzine adsorpcije (McKey et al., 1999). Jednačina, koja spada u grupu najčešće korišćenih kada se radi o opisivanju kinetike pseudo-prvog reda, može se predstaviti na sledeći način:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

gde su: k_1 - konstanta brzine adsorpcionog procesa pseudo-prvog reda (min^{-1}), a q_e i q_t - mase adsorbata adsorbovane po jedinici mase adsorbenta pri ravnotežnim uslovima i određenom vremenskom periodu kontakta adsorbenta i adsorbata t (min).

Jednačina koja opisuje kinetiku pseudo-drugog reda može biti predstavljena na sledeći način (Ho et al., 1999):

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

gde je: k_2 - konstanta brzine adsorpcionog procesa pseudo-drugog reda (g/mg min^{-1}).

3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1. Evaluacija DSD modela i optimizacija procesa

U cilju određivanja efikasnosti uklanjanja Cd(II) pomoću nZVI iz vodenog medijuma, pod uticajem različitih uslova, primenjena je DSD statistička analiza. Kao što je već navedeno, osnovna šema DSD eksperimenta sa 3 numerička faktora sastoji se iz 7 eksperimenata, što uz replikaciju i četiri centarne tačke čini ukupno 22 eksperimenta. Rezultati ispitivanja efikasnosti uklanjanja Cd(II) na nZVI su u opsegu od 21% do 99%. Na osnovu dobijenih vrednosti može se uočiti da se minimalne i maksimalne efikasnosti uklanjanja postižu pri različitom setu procesnih uslova, čime se potvrđuje hipoteza da proces uklanjanja Cd(II) zavisi od primenjenih eksperimentalnih uslova.

Vrednost koeficijenta determinacije (R^2) i prilagođenog koeficijenta determinacije (R^2_{adj}), približne vrednosti standardnih kriterijuma selekcije AIC (eng. *Akaike Information Criterion*) i BIC (eng. *Bayesian Information Criterion*) parametara impliciraju na dobru aproksimaciju eksperimentalnih podataka (tabela 2). AIC procenjuje kvalitet pojedinačnog modela u odnosu na sve posmatrane modele, oslanjajući se na dobru aproksimaciju i jednostavnost modela. Sa druge strane, uloga BIC parametra jeste da odstrani neadekvatno fitovanje podataka (Kecić et al., 2018).

Tabela 2. Sumarni prikaz odabranih regresionih modela

Deskriptivni faktor	Kadmijum
R^2	0,98
R^2_{adj}	0,98
AIC	164,9
BIC	165,3
RMSE	3,1

Na osnovu procenjenih regresionih koeficijenata uočava se da su u okviru procesa uklanjanja kadmijuma iz sintetičkog vodenog matriksa tokom odvijanja procesa svi glavni parametri statistički značajni. Parametri su prikazani u tabeli 3 po statističkoj značajnosti.



Tabela 3. Procenjeni regresioni koeficijenti sortirani po statističkoj značajnosti

Parametar	Procenjena vrednost	Standardna greška	T vrednost	Verovatnoća > f
Kadmijum (mg/l)	16,53	0,69	23,85	<0,0001*
pH	-3,60	0,69	-5,20	<0,0001*
nZVI (ml)	-2,97	0,69	-4,28	0,0004*

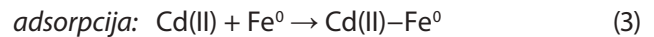
Optimizacijom procesa, model predlaže efikasnost uklanjanja od $\approx 98\%$ pri sledećim operativnim uslovima: doza nZVI 9 ml, koncentracija kadmijuma 6,2 mg/l i pH vrednost 6 (slika 1).

Na osnovu dijagrama optimizacije, vidi se da efikasnost uklanjanja Cd(II) nije direktno zavisna od doze nZVI, dok je početna koncentracija Cd(II) direktno vezana sa efikasnošću uklanjanja istog. Autori *Younes et al.*, (2019) su došli do saznanja, da viša početna koncentracija Cd(II) rezultuje većim kapacitetom adsorpcije.

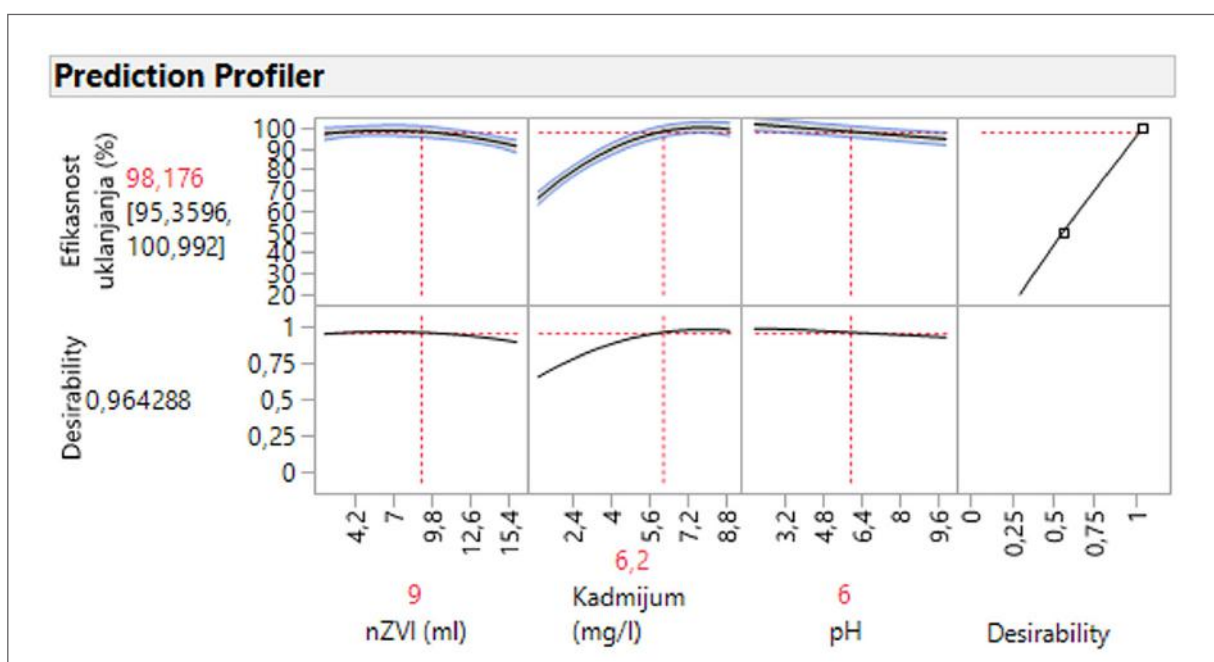
U procesu uklanjanja Cd(II) pH igra važnu ulogu, direktno utičući na oblik postojanja kadmijuma i površinski zeta potencijal adsorbenta. Jedini oblik kadmijuma u vodenoj sredini pri $\text{pH} < 7$, jeste Cd^{2+} , dok se hidrolizovani oblici formiraju pri pH oko 7,5 (*Lv et al.*, 2018). Grupa autora *Wang et al.*, (2020), su predstavili pH vrednost ≥ 6 kao optimalnu za uklanjanja Cd(II) primenom nZVI. Pri niskom pH, većina funkcionalnih grupa su protonovane i nose pozitivno naelektrisanje, što za posledicu ima mogućnost odbijanja između Cd(II) jona i protonovanih funkcionalnih grupa na površini adsorbenta. Praktično, visoka koncentracija H^+ jona se nalazi u konkurenciji sa metalnim jonima za dostupna vezivna mesta na površini adsorbenta.

Shodno tome, niži procenat uklanjanja je usko povezan sa niskim pH. Povećanjem pH, smanjuje se koncentracija H^+ jona i omogućavaju se slobodna aktivna mesta za vezivanje Cd(II) jona, što rezultuje povećanjem procenta uklanjanja. Maksimalan procenat uklanjanja postiže se na pH 6, dok iznad ove pH vrednosti formira se hidroksid Cd(II) jona što rezultuje smanjenjem efikasnosti adsorpcije.

Pored složene formacije, može se predložiti i drugi mehanizmi adsorpcije, tj. adsorpcija i redukcija Cd(II) jona na Fe^0 (jednačine 3 i 4):



U okviru statističkog modela, proces optimizacije praćen je i verifikacijom predložene efikasnosti uklanjanja Cd(II) na nZVI. Proces verifikacije zasniva se na izvođenju osam identičnih eksperimenata pri predhodno utvrđenim optimalnim procesnim uslovima, na osnovu kojih se izračunava interval poverenja sa 95% pouzdanosti. Na osnovu dobijenih rezultata, prikazanih u tabeli 4 zaključeno je da se efikasnost uklanjanja koje je predložio softver, uklapa u interval poverenja. Čime se potvrđuje hipoteza da odabrani regresioni model dobro opisuje proces



Slika 1. Dijagram optimizacije uklanjanja kadmijuma

uklanjanja Cd(II) na nZVI iz vodenog matriksa i da je odabrani model praktično prošao test potvrde u ovoj fazi istraživanja.

Tabela 4. Eksperimentalna verifikacija optimizovanog procesa

Proba	Kadmijum
1	97,50
2	98,25
3	98,37
4	97,94
5	98,08
6	98,26
7	98,27
8	99,96
95% interval poverenja 97,82 - 98,37	

3.2. Adsorpciona kinetika

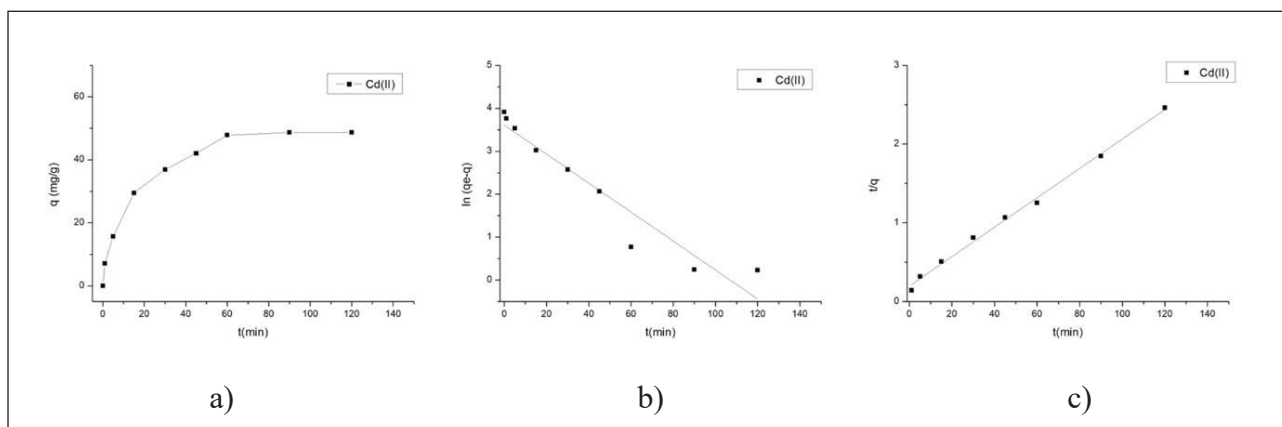
Rezultati na slici 2a prikazuju da do uspostavljanja adsorpciono-desorpcione ravnoteže dolazi nakon 60 min, što rezultuje uklanjanjem Cd(II) oko ≈98%. Rezultati ukazuju da se adsorpcija Cd(II) na nZVI bolje slaže sa kinetičkim modelom pseudo-drugog reda nego sa pseudo-prvim redom (2b i c). Na osnovu

dobijenih vrednosti koeficijenta determinacije (R^2) može se zaključiti da kinetički model pseudo-drugog reda najbolje opisuje adsorpciju Cd(II) na nZVI (tabela 5).

U tabeli 5 prikazani su izračunati parametri ($q_{e,cal}$ ravnotežni kapacitet dobijen iz modela) se može videti da se pseudo-drugi kinetički model bolje slaže sa eksperimentalno (exp) dobijenim podacima u odnosu na pseudo-prvi kinetički model, i da su vrednosti približne. Bolje slaganje eksperimentalnih rezultata sa modelom pseudo-drugog reda takođe sugerise da hemisorpcija u značajnoj meri kontroliše brzinu sorpcije Cd(II) na nZVI. Dosadašnja istraživanja autora takođe potvrđuju da model pseudo-drugog reda najbolje opisuje brzinu adsorpcije jona dvovalentnih metala (Poguberović et al., 2016; Younes et al., 2019; Malook et al., 2020).

4. ZAKLJUČAK

Rezultati dobijeni u ovom radu potvrdili su značajan uticaj svih procesnih parametara na efikasnost uklanjanja Cd(II). Na osnovu rezultata optimizacije, model predlaže visok stepen uklanjanja od ≈98%, efikasnost uklanjanja je direktno zavisna od koncentracije Cd(II), a doza nZVI nema direktan uticaj. Predložena vrednost pH 6 predstavlja pogodnost i u pogledu ispuštanja u recipijent bez dodatnog



Slika 2. Kinetički modeli a) efekat vremena reakcije na adsorpciju Cd(II) na nZVI b) kinetički model pseudo prvog reda c) kinetički model pseudo-drugog reda

Tabela 5. Adsorpcioni kinetički parametri za adsorpciju Cd(II) na nZVI

Pseudo-prvi red				
Metal	R^2	q_e (mg/g) exp	k_1 (min^{-1})	q_e (mg/g) cal ¹
Cd	0,912	50	0,967	36,6
Pseudo-drugi red				
Metal	R^2	q_e (mg/g) exp	$k_2 \cdot 10^{-3}$ ($q \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	q_e (mg/g) cal ²
Cd	0,995	50	2,02	53,6



tretmana neutralizacije, čime se smanjuju operativni troškovi. Optimizovan proces praćen je verifikacijom u okviru statističkog modela, pri čemu je ustanovljeno da se predložena optimizovana efikasnost uklanjanja Cd(II) uklapa u 95%-ni interval poverenja, čime je potvrđen odabir odgovarajućeg modela za opis procesa uklanjanja Cd(II) na nZVI iz sintetičkog vodenog matriksa. Ispitivanjem kinetike adsorpcije Cd(II) na nZVI pokazalo je relativno brzu adsorpciju metala na ispitivanom nanomaterijalu (60 minuta) i bolje slaganje eksperimentalno dobijenih podataka sa pseudo-drugim kinetičkim modelom.

Zahvalnica: Istraživanje je finansiralo Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (Ev. Br. 451-03-9/2021-14/200125 i 451-03-9/2021-14/200156).

LITERATURA

1. Đorđević, N. (2021). Određivanje teških metala u vodama atomskom apsorpcionom spektrometrijom. *Voda i sanitarna tehnika*, L XI(3-4), str. 49-58.
2. Ho, Y.S. and McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for adsorption processes. *Process Biochem*, 34, p. 451-465.
3. Kecić, V. et al. (2018). Optimization of azo printing dye removal with oak leaves-nZVI/H₂O₂ system using statistically designed experiment. *J. Clean. Prod*, 202, p. 65-80.
4. Lv, D. et al. (2018). Design and characterization of sulfide-modified nanoscale zerovalent iron for cadmium(II) removal from aqueous solutions. *Appl. Surf. Sci*, 442, p. 114-123.
5. Malook, H. and Khan, H. (2020). Removal of Cd(II) from water using zero valent iron/copper functionalized spent tea. *Water Sci Technol*, 82, p. 2552-2561.
6. McKay, G. et al. (1999). Biosorption of copper from waste waters: A review. *Sep. Purif. Met*, 28, p. 87-125.
7. Peng, S. H. et al. (2018). Biosorption of copper, zinc, cadmium and chromium ions from aqueous solution by natural foxtail millet shell. *Ecotoxicol. Environ. Saf*, 165, p. 61-69.
8. Poguberović, S. et al. (2016). Removal of Ni(II) and Cu(II) from aqueous solutions using 'green' zero-valent iron nanoparticles produced by oak and mulberry leaf extracts. *Water Sci Technol*, 74, p. 2115-2123.
9. Službeni glasnik RS broj 1/2016. Uredba o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vodu i rokovima za njihovo dostizanje.
10. Stefaniuk, M. et al. (2016). Review on nano zerovalent iron (nZVI): from synthesis to environmental applications. *Chem. Eng. J.*, 287, p. 618-632.
11. United Nations (2015). World Population Prospects: The 2015 Revision — Methodology of the United Nations population estimates and projections, Working Paper No. ESA/P/WP.242, United Nations Department of Economic and Social Affairs (DESA), New York, US.
12. Vaidotas, D. et al. (2018). Batch removal of Cd(II), Cu(II), Ni(II), and Pb(II) ions using stabilized zero-valent iron nanoparticles. *Energy Procedia*, 147, p. 214-219.
13. Wang, Z. et al. (2020). Shell biomass material supported nano-zero valent iron to remove Pb²⁺ and Cd²⁺ in water. *R. Soc. Open Sci*, 7, p. 201192.
14. Yang, W. et al. (2020). Removal of Cadmium in Aqueous Solution by Sulfidated Nanoscale Zero-Valent Iron. *Nat. Env. & Poll. Tech*, 19, p. 755-760.
15. Younesa, A.A. et al. (2019). Removal of cadmium ions from wastewaters using corn cobs supporting nano-zero valent iron. *Sep Sci Technol*, 56, p. 1-13.