

Journal of Water and Wastewater, Vol. 30, No.2, pp: 64-75

Investigation of Kinetics and Equilibrium of Lead-Absorbing Process by Magnetic Activated Carbon Powder with Fe₃O₄ Nanoparticles from Aqueous Solutions

Kh. Payandeh¹, S. Ghasemi²

1. Assist. Prof., Department of Soil Science, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran
(Corresponding Author) Payandeh426@gmail.com
2. PhD Student, Young Researchers and Elite Club, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran

(Received Jan. 29, 2018 Accepted May 29, 2018)

To cite this article :

Payandeh, Kh., Ghasemi, S., 2019, "Investigation of kinetics and equilibrium of lead-absorbing process by magnetic activated carbon powder with Fe₃O₄ nanoparticles from aqueous solutions." Journal of Water and Wastewater, 30(2), 64-75. Doi: 10.22093/wwj.2018.117362.2613. (In Persian)

Abstract

The combination of magnetic nanoparticles with other adsorbents not only does not affect their magnetic properties, but also leads to the formation of adsorbents that improve the refining process. The aim of this study was synthesis of magnetic activated carbon by Fe₃O₄ and investigation of its efficiency in adsorption of Lead from aqueous solutions. Magnetic adsorbent prepared by the method of sequestration and physical characteristics and structure of synthesized adsorbent were determined by XRD and TEM. To remove the Lead from aqueous solutions, the Box-Behnken design (BBD) of response surface methodology (RSM) was employed for optimizing all parameters affecting the adsorption process. The studied parameters were pH (5-9), temperature (25-45 °C) and the amount of adsorbent (0.5-2 g). 15 experimental runs were calculated by using BBD. The optimal condition for removal of Lead by synthesis of magnetic activated carbon by Fe₃O₄ nanoparticles was pH=7, 450 °C temperature and 2 g of adsorbent. Kinetic studies of the adsorption process specified the efficiency of the pseudo second-order kinetic model and showed the optimal time was 15 min, respectively. The maximum percentage of Lead removed after 90 min was 86.87%. The adsorption isotherm was well-fitted to Longmire model. The study showed that magnetic activated carbon has a high potential for Lead removal. Therefore, it is believed that magnetized active carbon by keeping its physical and surface properties could be a suitable method to solve some related problems including separation and filtration.

Keywords: Activated Carbon, Aqueous Solutions, Lead, Removal, Nanoparticles.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۰، شماره ۲، صفحه: ۶۴-۷۵

بررسی سینتیک و تعادل فرایند جذب سرب توسط پودر کربن فعال مغناطیسی شده با نانو ذرات Fe_3O_4 از محلول های آبی

خوشناز پاینده^۱، صادق قاسمی^۲

۱- استادیار گروه خاکشناسی، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران
 (نویسنده مسئول) Payandeh426@gmail.com

۲- دانشجوی دکترا، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران

(دریافت ۹۶/۱/۹ پذیرش ۹۷/۳/۸)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:

پاینده، خ.، قاسمی، ص.، ۱۳۹۸، "بررسی سینتیک و تعادل فرایند جذب سرب توسط پودر کربن فعال مغناطیسی شده با نانوذرات Fe_3O_4 از محلول های آبی"
 مجله آب و فاضلاب، ۳۰(۲)، ۶۴-۷۵. Doi: 10.22093/wwj.2018.117362.2613

چکیده

ترکیب نانوذرات مغناطیسی با سایر جاذبها، نه تنها تأثیری بر خواص مغناطیسی شان نمی گذارد بلکه منجر به ایجاد جاذب هایی می شود که فرایند تصفیه را اصلاح کرده و بهبود می بخشد. هدف از این پژوهش سنتز کربن فعال مغناطیسی شده با نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی Fe_3O_4 برای حذف فلز سمی سرب از محیط های آبی بود. جاذب مغناطیسی با استفاده از روش هم ترسیبی آماده شد و مشخصات فیزیکی و ساختاری آن با روش های XRD و TEM مورد آنالیز قرار گرفت. برای بهینه سازی متغیرها، آزمایش ها با روش سطح پاسخ با کاربرد مدل باکس بنکن توسط نرم افزار Minitab 17 طراحی شدند. متغیرهای pH (۵-۹)، دما (۲۵ تا ۴۵ درجه سلسیوس) و مقدار جاذب (۰/۵ تا ۲ گرم) بررسی شدند و تعداد ۱۵ آزمایش طراحی شد. شرایط بهینه به دست آمده برای حذف سرب با سنتز کربن فعال مغناطیسی شده با نانوذرات Fe_3O_4 ، در pH برابر ۷، دمای ۴۵ درجه سلسیوس و مقدار ۲ گرم جاذب اتفاق افتاد. مطالعات سینتیکی نشان داد که حذف سرب از مدل مرتبه دوم تبعیت می کند و زمان تماس مناسب ۱۵ دقیقه است. حداکثر درصد حذف سرب بعد از ۹۰ دقیقه ۸۶/۸۷ درصد بود. همچنین طبق نتایج به دست آمده، همدمای جذب سطحی سرب تطابق خوبی با ایزوترم لانگمیر نشان داد. مطالعه حاضر نشان داد که کربن فعال مغناطیسی پتانسیل بالایی در حذف آلاینده سرب دارد. لذا انتظار می رود که مغناطیسی کردن پودر کربن فعال با حفظ ویژگی های فیزیکی و سطحی آن، یک روش مناسب برای رفع مشکلات استفاده از جاذب های پودری به ویژه در مورد جداسازی و فیلتراسیون آن ها باشد.

واژه های کلیدی: کربن فعال، محلول آبی، سرب، جذب، نانوذره

۱- مقدمه

است (Baral et al., 2006). در نتیجه حذف مؤثر این فلزها از محیط های آبی یکی از موضوعات مهم در کشورهای صنعتی به شمار می رود (Loukidou et al., 2004). مکانیسم اثر سمی فلزات سنگین از نظر زیست شیمیایی، ناشی از تمایل شدید کاتیون های این فلزات به واکنش با گوگرد است. کاتیون های فلزات سنگین یا مولکول هایی که این فلزات را در بر دارند از طریق بلع وارد بدن

امروزه آلودگی منابع آب به فلزات سنگین، ترکیبات رادیواکتیو، ترکیبات آلی و غیر آلی یکی از مشکلات اساسی در محیط زیست به شمار می رود. فلزات سنگین به دلیل غیر قابل تجزیه بودن و آثار زیان بار فیزیولوژیک بر جانداران، اهمیتی ویژه در آلودگی محیط زیست دارند (Cay et al., 2004). از علت های اصلی تجمع فلزات سنگین در محیط زیست، صنعتی شدن سریع و افزایش جمعیت



از فاز مایع مورد استفاده قرار دادند و راندمان‌های بالایی نیز در جذب آلاینده‌ها گزارش نمودند (Yang et al., 2018, Badi et al., 2018)

با توجه به موارد ذکر شده، این پژوهش با هدف رسیدن به روشی کارآمد برای حذف فلز سرب از محلول‌های آبی انجام شد. برای این کار از مغناطیسی کردن کربن فعال پودری توسط نانوذرات Fe_3O_4 برای تهیه جاذب MNPs-AC Fe_3O_4 استفاده شد و حذف سرب از محلول‌های آبی سنتتیک با کاربرد روش سطح - پاسخ مدل باکس بنکن مورد امکان‌سنجی و بررسی قرار گرفت.

۲- مواد و روش‌ها

در این پژوهش برای سنتز کربن فعال مغناطیسی شده با آهن صفر از روش هم‌ترسیبی استفاده شد. به این منظور مقدار ۰/۵ گرم از پودر کربن فعال (PAC) در ۲۰ میلی‌لیتر اسید نیتریک ۶۵ درصد افزوده شد و به منظور هم‌وزن‌سازی، محلول به مدت ۳ ساعت در داخل دستگاه حمام التراسونیک با دمای ۸۰ درجه سلسیوس قرار داده شد. سپس نمونه فیلتر شد و پودر حاصل به ۲۰۰ میلی‌لیتر محلول نیترات آهن $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ g/L ۰/۴ اضافه شد و پس از هم‌وزن‌سازی مجدد توسط حمام التراسونیک به کمک دستگاه سانتریفیوژ صاف شد. در مرحله بعد نمونه در داخل کوره الکتریکی با گاز نیتروژن طی مدت ۳ ساعت و دمای ۷۵۰ درجه سلسیوس قرار داده شد. در نهایت جاذب سنتز شده قبل از استفاده چندین بار با آب مقطر شستشو داده شد و در مجاورت آهنربای خارجی جداسازی شد و سپس در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس خشک و آماده استفاده شد (Liu et al., 2010). همچنین ویژگی‌های جاذب با روش‌های TEM^۱ و XRD^۲ مورد آنالیز قرار گرفت.

۲-۱- آزمایش‌های جذب به روش باکس-بنکن^۳

این پژوهش به صورت تجربی و در مقیاس آزمایشگاهی و بر اساس مدل سطح پاسخ طرح باکس بنکن انجام شد. از نرم‌افزار Minitab 17 به منظور بهینه‌سازی سه پارامتر pH، دما و مقدار جاذب در طراحی آزمایش‌ها استفاده شد. به همین منظور از یک طراحی سه

می‌شوند و به آسانی به گروه‌های سولفیدریل (SH^-) که در بدن انسان به وفور یافت می‌شوند، متصل می‌شوند. پیوند فلز-گوگرد حاصل، معمولاً در آنزیم‌هایی که سرعت واکنش‌های سوخت و سازی مهم در بدن انسان را کنترل می‌کنند، اثر می‌گذارد. لذا این آنزیم‌ها نمی‌توانند وظیفه عادی خود را انجام دهند و سلامتی انسان به خطر افتاده و گاهی به مرگ منتهی می‌شود (Matheickal et al., 1997).

همچنین فلز سرب باعث آسیب‌های کبدی و ریوی، فشار خون، از کار افتادن کلیه، نقص جنینی، سرطان‌زایی و جهش‌زایی می‌شود (Davis et al., 2000). روش‌های زیادی برای جداسازی یون‌های فلزات سنگین از پساب وجود دارد (Ghasemi and Mafi Gholami, 2015).

پودر کربن به‌عنوان یک جاذب، نه تنها ظرفیت و سرعت جذبی بالایی برای آلاینده‌های گوناگون دارد، بلکه به‌عنوان جاذبی ارزان‌قیمت مورد توجه است (Fadaei et al., 2013). با این وجود جداسازی آن از محلول آبی به دلیل اندازه کوچک، با استفاده از روش صاف کردن سنتی، می‌تواند منجر به انسداد صافی‌ها بشود. بنابراین پودر کربن فعال پس از استفاده به صورت سنتی در فرایند تصفیه آب، به همراه لجن دور ریخته می‌شود (Gorria et al., 2006).

روش‌های جدید و ابداعی در ایجاد فناوری‌های نو، برای پرداختن به مسائل زیست‌محیطی بسیار حائز اهمیت هستند. به‌کارگیری فناوری ذرات مغناطیسی در حل این مشکلات، یکی از روش‌هایی است که در سال‌های اخیر توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. مگنتیت یکی از متداول‌ترین و مهم‌ترین ذرات مغناطیسی است که به‌عنوان یک ذره مغناطیسی به منظور تولید جاذب کامپوزیتی برای تصفیه آب، قابلیت اختلاط با جاذب‌های دیگر را دارد (Wu and Qu, 2004). اخیراً روش جداسازی مغناطیسی به دلیل هزینه کم، سادگی و سرعت مطلوب و همچنین راندمان بالا به‌طور گسترده‌ای استفاده شده است (Tuzen et al., 2018, Abuzerr et al., 2018).

بادی و همکاران در سال ۲۰۱۸ حذف آلاینده سفتریاکسون از محیط‌های آبی و یانگ و همکاران در سال ۲۰۱۸ حذف مس از محیط‌های آبی را با کربن مغناطیسی شده به منظور جداسازی جاذب

¹ Transmission Electron Microscop (TEM)

² X-ray Diffraction (XRD)

³ Box- Behnken



شد و میانگین داده‌های به‌دست آمده مورد استفاده قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی خلوص و ترکیب نمونه پودری سنتز کربن فعال با نانو ذرات اکسید آهن مغناطیسی

شکل ۱ آنالیز XRD را برای جاذب سنتز شده با استفاده از پرتو Cu در محدوده زاویه‌ای ۵-۸۵=۲θ نشان می‌دهد.

پیک‌های مشاهده شده در زوایای ۱۸/۴۱، ۳۰/۲۸، ۳۵/۶۷، ۳۷/۳۲، ۴۳/۳۶، ۴۷/۴۸، ۵۳/۸۰، ۵۷/۳۶، ۶۲/۹۹، ۶۶/۲۴، ۸۷/۴۴، ۸۲/۵۳، ۷۹/۵۶، ۷۵/۵۶، ۷۴/۵۵، ۷۱/۴۸، ۶۷/۳۰ حضور کریستال‌های مکعبی Fe_3O_4 را تأیید می‌کند. حداکثر پیک مربوط به زاویه ۳۵/۶۷ با خلوص ۱۰۰ درصد است.

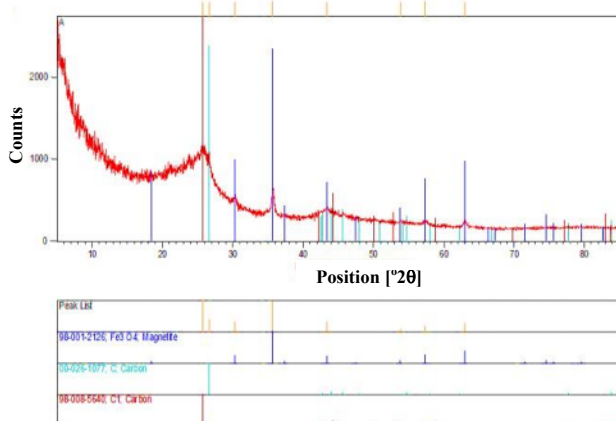


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of the sample synthesis of magnetic activated carbon by Fe_3O_4 nanoparticles by using XRD with Radiation Cu, current 40 mA and voltage 40 kV

شکل ۱- الگوی پراش نگاشت پرتو ایکس مربوط به نمونه پودری سنتز کربن فعال با نانو ذرات اکسید آهن مغناطیسی Fe_3O_4 با استفاده از دستگاه XRD با تابش Cu، جریان ۴۰ mA و ولتاژ ۴۰ kV

۳-۲- بررسی ویژگی‌های ساختاری جاذب مغناطیسی شده

شکل ۲ ویژگی‌های ساختاری جاذب مغناطیسی را در تصویر TEM نشان می‌دهد که گویای این موضوع است که نانوذرات اکسید آهن (III)، ساختار مکعبی داشته و دارای قطر متوسط ۳۰ تا ۸۰ نانومتر هستند.

متغیره در ۳ سطح با ۳ نقطه مرکزی استفاده شد و تعداد ۱۵ آزمایش طراحی و انجام شد. سطوح پارامترهای مستقل همراه با مقادیر آن‌ها در جدول ۱ آمده است. در مرحله بعدی به منظور تعیین و محاسبه سینتیک و ایزو ترم جذب، آزمایش‌های ناپیوسته جداگانه‌ای به منظور تعیین بهینه دو پارامتر زمان تماس (۱۵، ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه) و غلظت آلاینده (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ میلی‌متر در لیتر) با متغیر قرار دادن مقادیر زمان تماس و غلظت اولیه و ثابت در نظر گرفتن سایر پارامترها در شرایط بهینه به‌دست آمده در مدل، انجام شدند (Khodayar et al., 2016).

جدول ۱- سطوح و مقادیر متغیرهای مستقل

Table 1. Levels and values of the independent variables

Independent variables	Symbol	Low level (-1)	Medium level (0)	High level (1)
pH	X1	5	7	9
Temperature ($^{\circ}C$)	X2	25	35	45
Adsorbent value (g)	X3	0.5	1.25	2

۲-۲- آزمایش‌های حذف سرب به منظور تعیین پارامترهای بهینه

در این مرحله با استفاده از نمک نیترات سرب ابتدا محلول‌های یک لیتری با غلظت ۲۰ میلی‌گرم در لیتر با آب دی‌یونیزه تهیه شد و pH محلول‌ها به وسیله هیدروکلریک اسید یا سود بر روی مقدار مورد نظر (۵، ۷ یا ۹) با استفاده از دستگاه pH متر تنظیم شد. سپس مقدار مورد نظر نیاز از جاذب (۵/۰، ۲۵/۱، ۲ گرم) با ترازوی دیجیتال وزن و به محلول اضافه شد.

دستگاه هیتر درون محفظه پیش‌بینی شده روشن شد و پس از تنظیم دما (۲۵، ۳۵ یا ۴۵ درجه سلسیوس)، محلول‌ها به مدت ۱۵ دقیقه به وسیله میکسر به هم زده شدند و در پایان، نمونه‌ها در مجاورت دو آهنربای ۱/۲ تسلا قرار داده شدند تا ذرات سنتز شده کربن با نانو ذرات اکسید آهن مغناطیسی از نمونه کاملاً جدا شوند. سپس محلول صاف شده جمع‌آوری و غلظت باقیمانده آلاینده (سرب) توسط دستگاه جذب اتمی (مدل pg990، ساخت انگلستان) اندازه‌گیری شد. لازم به ذکر است که تمامی آزمایش‌ها حداقل سه بار تکرار

سطح، نمودار حد فاصل اثرات متقابل متغیرها و شرایط بهینه برای آلاینده مورد نظر مشخص شد.

۳-۳-۱- بررسی ضرایب رگرسیون پیش‌بینی شده و آنالیز واریانس ANOVA نتایج آزمایش‌های طراحی شده با مدل باکس-بنکن

در جدول ۳ ضرایب رگرسیون کد شده و سطح معنی‌داری پیش‌بینی شده توسط مدل برای حذف سرب با پودر سنتز کربن فعال با نانو ذرات اکسید آهن مغناطیسی نشان داده شده است. همچنین ضریب همبستگی R^2 برای حذف سرب با نانوذرات سنتز شده توسط مدل، 0.8887 بود که ارتباط خوب بین نتایج را نشان می‌دهد. با توجه به مقدار R^2 فقط حدود $11/13$ درصد از تغییرات، با مدل قابل پیش‌بینی نیستند.

طبق نتایج رگرسیون پیش‌بینی شده، اثر متغیرهای مقدار جاذب (X_3) (p=0.004)، دما (X_2) (p=0.032) و اثر متقابل $X_1 * X_1$ (p=0.036)، در محدوده اطمینان 0.95 معنی‌دار بود. معادله چند جمله‌ای کد شده درجه دوم به دست آمده توسط نرم‌افزار Minitab 17 برای حذف سرب در زیر نشان داده شده است

$$Y = 74.63 - X_1 + 5.69 X_3 + 2.64 X_2 - 4.84 X_1 * X_1 - 2.07 X_3 * X_3 - 1.01 X_2 * X_2 - 0.12 X_1 * X_3 - 1.18 X_1 * X_2 - 0.6 X_3 * X_2 \quad (1)$$

جدول ۲- طراحی مدل باکس-بنکن برای حذف سرب با پودر سنتز کربن فعال با نانو ذرات اکسید آهن مغناطیسی
Table 2. Box – Behnken model design for the removal of lead with synthesis of magnetic activated carbon by Fe_3O_4 nanoparticles

The experiment number	pH	Temperature	Adsorbent value	Removal percentage	The predicted removal percentage
1	7	35	1.25	75.5	74.63
2	7	35	1.25	75.8	74.63
3	9	45	1.25	70.5	69.23
4	9	25	1.25	68.40	66.31
5	5	35	0.5	66.30	62.91
6	7	25	2	76.50	75.20
7	7	45	0.5	67.80	69.10
8	9	35	0.5	61.20	61.16
9	5	25	1.25	64.70	95.96
10	7	25	0.5	60.5	62.62
11	7	45	2	81.40	79.27
12	5	35	2	74.50	74.53
13	7	35	1.25	72.59	74.63
14	9	35	2	68.90	72.28
15	5	45	1.25	71.50	73.58

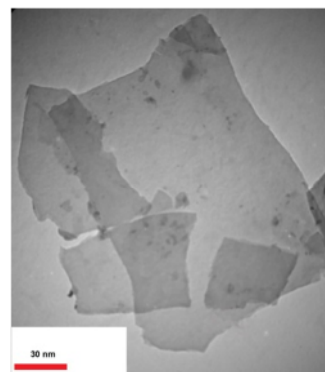


Fig. 2. TEM images of adsorbent
شکل ۲- عکس میکروسکوپ الکترونی عبوری از جاذب

۳-۳- نتایج به دست آمده از آزمایش‌های طراحی شده با مدل باکس-بنکن

در جدول ۲، پانزده آزمایش طراحی شده با مدل باکس-بنکن به همراه مقدار متغیرها، درصد حذف محاسبه شده و مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل را برای حذف فلز سرب نشان می‌دهد. در ادامه با استفاده از نرم‌افزار Minitab 17، مقادیر حذف به دست آمده از آزمایش‌ها بررسی شد و در نهایت ضرایب معادله چند جمله‌ای درجه دوم مدل طراحی شده، ضرایب رگرسیون پیش‌بینی شده برای درصد حذف سرب، آنالیز واریانس داده‌ها، نمودارهای پاسخ-



کاتیون‌ها به این سایت‌ها در نتیجه نیروی دافعه، محدود و سبب کاهش درصد جذب می‌شود. در ادامه در pH بالاتر در محیط قلیایی غلظت OH^- بالاست و به دلیل شکل‌گیری مجموعه‌های هیدروکسیل، رسوب سرب مشاهده می‌شود و میزان جذب کاهش می‌یابد (Molazadeh et al., 2015). بنابراین طبق نتایج به دست آمده، pH بهینه برای سرب طبق پیش‌بینی مدل ۷ می‌باشد. قاسمی و همکاران در پژوهشی با عنوان حذف فلز سرب توسط خاک اره درخت کهور گزارش نمودند که بیشترین راندمان حذف سرب در pH برابر با ۷ است که با نتایج این پژوهش تطابق کامل دارد (Ghasemi and Mafi Gholami, 2015).

۳-۳-۳- اثر دما بر جذب

نتایج حاصل از بررسی تأثیر دمای محلول بر روی کارایی فرایند حذف سرب در شکل ۳ و ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود افزایش دمای محلول باعث افزایش میزان جذب سرب شده است که علت آن، کاهش ویسکوزیته محلول ناشی از افزایش دما است که موجب می‌شود میزان جنب و جوش و انتشار یون سرب و در نتیجه برخورد یون‌ها با سطح جاذب افزایش یابد.

همچنین روند افزایش جذب متناسب با افزایش دما، نشان دهنده گرماگیر بودن و احتمالاً انجام واکنش شیمیایی به‌منظور حذف آلاینده است. طبق پیش‌بینی مدل، دمای مناسب برای کسب حداکثر جذب ۴۵ درجه است. قربانی و همکاران در پژوهشی با عنوان حذف فلزات سرب و کادمیوم توسط اکسید گرافن مغناطیسی اتیلن آمین، روند افزایش جذب هر دو فلز را متناسب با افزایش دما گزارش نمودند که با نتایج این پژوهش تطابق دارد (Ghorbani et al., 2018).

۳-۳-۴- تأثیر مقدار دز جاذب

مطالعه تعیین تأثیر دز جاذب در شکل‌های ۴ و ۵ نشان داده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده، با افزایش مقدار جاذب از ۰/۵ تا ۲ گرم در لیتر، میزان حذف سرب افزایش می‌یابد که به دلیل زیاد بودن تعداد جایگاه‌های فعال در دسترس جاذب در اثر افزایش مقدار آن می‌باشد که این امر به دلیل سطح فعال جاذب و عوامل دینامیکی مانند افزایش میزان برخورد و افزایش باندهای آزاد بر

جدول ۳- ضرایب رگرسیون پیش‌بینی شده برای حذف سرب با پودر سنتز کربن فعال با نانو ذرات اکسید آهن مغناطیسی

Table 3. Regression coefficients predicted for removal of lead with synthesis of magnetic activated carbon by Fe_3O_4 nanoparticles

Term	Coefficient	P-Value
Constant	74.63	0.000
X_1	-1	0.427
X_2	2.64	0.032
X_3	5.69	0.004
$X_1 \times X_1$	-4.84	0.036
$X_2 \times X_2$	-1.01	0.577
$X_3 \times X_3$	-2.07	0.280
$X_2 \times X_1$	-1.18	0.505
$X_3 \times X_1$	-0.12	0.942
$X_3 \times X_2$	-0.60	0.729

بر اساس ضرایب رگرسیون گزارش شده و معادله به دست آمده، می‌توان نتیجه گرفت که متغیرهای مقدار جاذب، دما و pH به ترتیب بیشترین تأثیر را بر میزان حذف سرب دارند. با حذف جملاتی که در سطح معنی‌داری قرار ندارند، معادله مدل نهایی به صورت زیر تعریف می‌شود

$$Y = 74.63 + 5.69 X_3 + 2.64 X_2 - 4.84 X_1 * X_1 \quad (2)$$

۳-۳-۲- اثر pH محلول بر جذب

نتایج حاصل از تأثیر pH اولیه محلول نشان داد که کارایی حذف فلز سنگین سرب توسط جاذب سنتز شده، تحت تأثیر pH محلول قرار می‌گیرد. شکل ۳ نمودار سطح پاسخ و حد فاصل اثرات متقابل pH و دما را با ثابت نگه داشتن مقدار نانوذرات سنتز شده در میانه ۱/۲۵ گرم بر درصد جذب فلز سرب نشان می‌دهد. در فرایند جذب، OH^- و H^+ دو یون مسئول و تعیین کننده برای بار سطحی هستند. بر اساس نتایج با افزایش pH و دما، راندمان حذف ابتدا تا pH خنثی یعنی معادل ۷، افزایش یافته و بعد از آن کاهش می‌یابد. همچنین طبق شکل ۴ نیز با افزایش pH و مقدار جاذب و در دمای ثابت (۳۵ درجه سلسیوس)، راندمان حذف ابتدا تا pH خنثی یعنی معادل ۷ افزایش یافته و بعد از آن کاهش می‌یابد.

در مقادیر pH اسیدی بین یون‌های مثبت H^+ و یون فلزی برای اتصال به سطح جاذب رقابت به وجود می‌آید، در نتیجه میزان حذف فلز در pH های پایین کم است. به عبارت بهتر، در pH های پایین، یون‌های مثبت H^+ بر روی سایت‌های جذب غلبه کرده و دسترسی



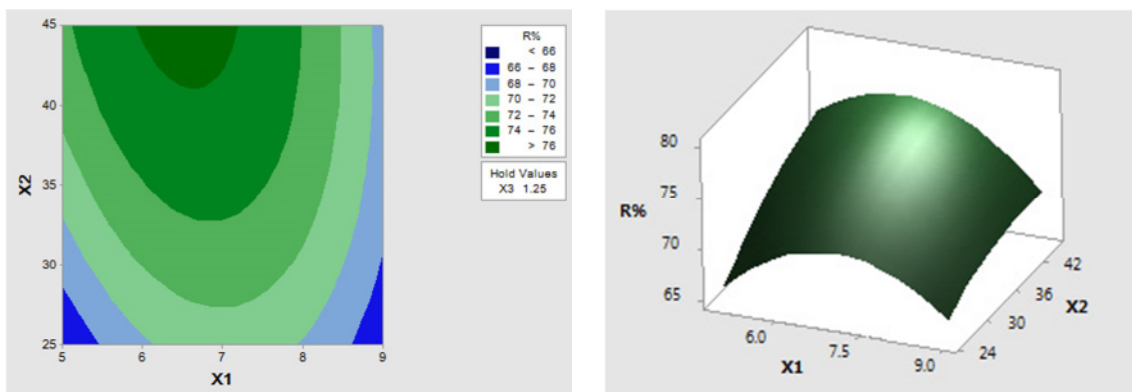


Fig. 3. Plot of response surface and contour between pH (X_1) and temperature (X_2) with the constant amount of nanoparticles (X_3) in the middle of 1.25 for the removal of lead
 شکل ۳- نمودار پاسخ سطح و حدفاصل متقابل pH (X_1) و دما (X_2) با ثابت نگه داشتن مقدار نانو ذرات سنتز شده (X_3) در میانه ۱/۲۵ برای حذف سرب

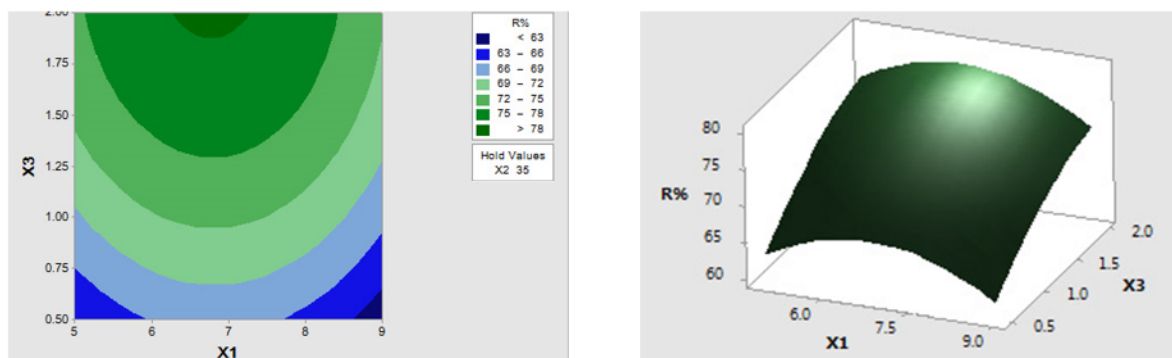


Fig. 4. Plot of response surface and contour between pH (X_1) and amount of nanoparticles (X_3) with constant temperature (X_2) in the middle of 35 for the removal of lead
 شکل ۴- نمودار پاسخ سطح و حدفاصل متقابل pH (X_1) و مقدار نانو ذرات سنتز شده (X_3) با ثابت نگه دما (X_2) در میانه ۳۵ برای حذف سرب

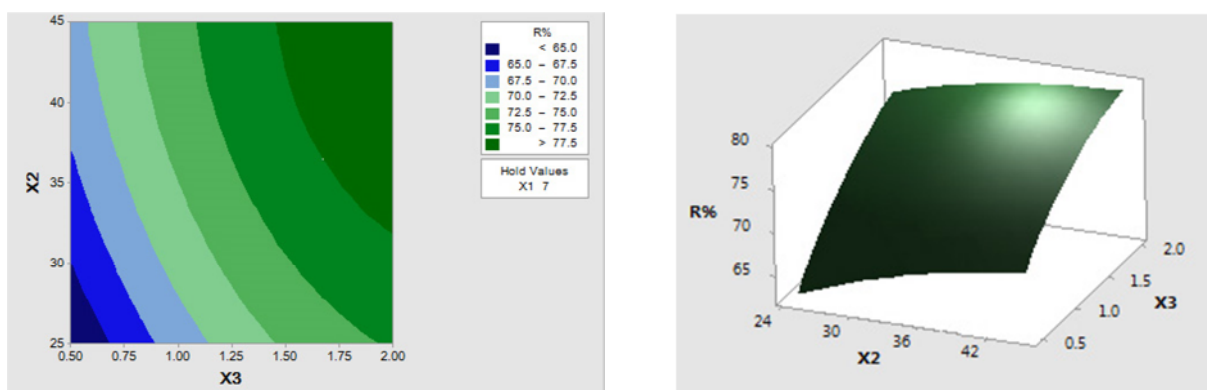


Fig. 5. Plot of response surface and contour between temperature (X_2) and amount of nanoparticles (X_3) with the constant pH (X_1) in the middle of 7 for the removal of lead
 شکل ۵- نمودار پاسخ سطح و حدفاصل متقابل دما (X_2) و مقدار نانو ذرات سنتز شده (X_3) با ثابت نگه pH (X_1) در میانه ۷ برای حذف سرب



تیمارها بعد از گذشت زمان ۹۰ دقیقه، شرایط تعادل به دست نیامد و به عبارت دیگر برای رسیدن به شرایط تعادل، زمان تماس طولانی تری لازم است. با بررسی نتایج به دست آمده با انجام آزمون آماری آنالیز واریانس و مقایسه با روش Tukey، هر چند که با افزایش زمان تماس درصد حذف زیادتر است، اما زمان ۱۵ دقیقه با زمان های بعد از آن اختلاف معنی نداشت و به عنوان زمان تماس بهینه مناسب برای حذف سرب در نظر گرفته شد. قاسمی و همکاران در پژوهشی زمان تعادل جذب یون های سرب بر روی خاک اره درختان را در حدود ۳۰ دقیقه به دست آوردند (Ghasemi et al., 2017). همچنین یوهیدا و همکاران زمان تعادل جذب یون های فلزات سنگین بر روی نانوذرات Fe_3O_4 را کمتر از ۲۰ دقیقه گزارش نمودند (Uheida et al., 2006)

۳-۳-۶- بررسی تأثیر غلظت اولیه سرب بر درصد حذف و ظرفیت جذب سرب

مقدار ماده جذب شده به ازای هر گرم جاذب (ظرفیت جذب) به صورت معادله زیر تعریف می شود

$$q_e = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{W} \quad (3)$$

که در آن

C_0 غلظت اولیه ماده جذب شونده بر حسب میلی گرم در لیتر، C_e غلظت ماده جذب شونده بعد از جذب بر حسب میلی گرم در لیتر، V حجم محلول بر حسب لیتر و W وزن ماده جاذب بر حسب گرم است.

نتایج حاصل از بررسی تأثیر غلظت اولیه سرب بر روی جذب در شکل ۷ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اولیه سرب، مقدار درصد جذب و ماده جذب شده به ازای هر گرم جاذب (ظرفیت جذب) افزایش می یابد. در سیستم های جذب ناپیوسته، غلظت ورودی سرب موجود در محلول نقش مهمی را به عنوان نیروی محرکه غلبه کننده بر مقاومت ناشی از انتقال جرم بین فاز مایع و جامد ایفا می نماید و بنابراین با افزایش غلظت سرب در محلول، ظرفیت جذب سرب افزایش می یابد. شرما و همکاران در پژوهشی با عنوان حذف سرب با استفاده از نانوفیبر کربوکسی

روی جاذب است. نتایج مشابهی توسط بابو و همکاران و سایر پژوهشگران در این زمینه گزارش شده است (Choińska-Pulit et al., 2018, Babu et al., 2018)

۳-۳-۵- نتایج بررسی اثر زمان تماس با پودر کربن سنتز شده با اکسید آهن مغناطیسی

نتایج مربوط به اثر زمان تماس بر روی فرایند حذف سرب با پودر کربن سنتز شده با اکسید آهن مغناطیسی در شرایط بهینه، در شکل ۶ نشان داده است. با توجه به نتایج به دست آمده و نمودار رسم شده، نتیجه گرفته شد که با افزایش زمان تماس، یون های سرب فرصت بیشتری دارند تا توسط پودر کربن سنتز شده با اکسید آهن مغناطیسی جذب شوند. همچنین از نتایج به دست آمده استنباط می شود که حداکثر میزان حذف سرب با پودر کربن سنتز شده با اکسید آهن مغناطیسی در ۱۵ دقیقه اول صورت گرفته و است از آن روند حذف با سرعت کمتری انجام شده است. به عبارت دیگر فرایند حذف سرب دو مرحله ای است که در ابتدای آزمایش سریع بوده و پس از آن جذب با سرعت کمتری ادامه می یابد. دلیل این امر آن است که در ابتدای واکنش تعداد گروه های عاملی و مکان های جذب در سطح جاذب بیشتر بوده است و با گذشت زمان این مکان ها به تدریج اشغال شده و میزان آن ها کاهش می یابد. اما در هیچ یک از

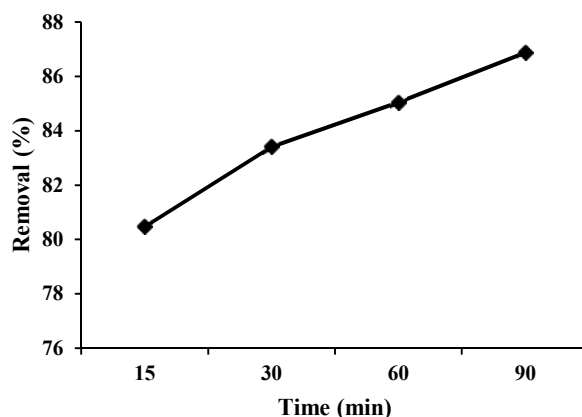


Fig. 6. Effect of different contact times on removal percentage of lead with synthesis of magnetic activated carbon by Fe_3O_4 nanoparticles in optimum conditions

شکل ۶- نمودار اثر زمان تماس بر روی حذف سرب توسط پودر کربن سنتز شده با اکسید آهن مغناطیسی در شرایط بهینه (pH=7، دما ۴۵ درجه سلسیوس و مقدار جاذب ۲ گرم) و غلظت اولیه ۲۰ میلی گرم در لیتر

در گرم، q_m و K_1 پارامترهای لانگمیر و به ترتیب مربوط به حداکثر ظرفیت جذب و انرژی همبستگی جذب‌اند. مقادیر q_m و k_1 را می‌توان با رسم تغییرات $1/q_e$ بر حسب $1/C_e$ تعیین کرد. مشخصه اساسی معادله لانگمیر، ثابت بدون بعدی به نام پارامتر تعادل است که به شکل زیر تعریف می‌شود (Gupta and Babu, 2009).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_1 \times C_0} \quad (5)$$

R_L بیانگر نوع ایزوترم است. برای جذب مطلوب $0 < R_L < 1$ ، برای جذب نامطلوب $R_L > 1$ ، برای جذب خطی $R_L = 1$ و برای جذب غیر قابل برگشت پذیر $R_L = 0$ است (Bayramoglu et al., 2009). نتایج حاصل از بررسی ایزوترم لانگمیر در جدول ۴ نشان داده شده است. مقدار $R_L = 0.235$ و ضریب تعیین $R^2 = 0.9908$ به دست آمده بیانگر تطبیق داده‌ها بر ایزوترم لانگمیر است.

جدول ۴- نتایج محاسبات ایزوترم لانگمیر

Table 4. Results of Langmuir isotherm calculations

Equation line	q_m	K_1	R_L	R^2
$Y = 0.5272 X - 0.0854$	11.709	0.161	0.235	0.9908

۳-۷-۲- ایزوترم فروندلیچ

شکل خطی معادله فروندلیچ به صورت زیر است (Jaafarzadeh et al., 2014)

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (6)$$

که در آن

K_F ظرفیت جذب در غلظت واحد، $1/n$ شدت جذب سطحی، C_e غلظت تعادلی بر حسب میلی‌گرم در لیتر و q_e مقدار ماده جذب شده به ازای واحد وزن جسم جاذب بر حسب میلی‌گرم در گرم است. از نمودار خطی $\log(q_e)$ در مقابل $\log(C_e)$ ، K_F و $1/n$ تعیین می‌شود که مقدار پارامتر $1/n$ بیانگر نوع فرایند جذب است که اگر $1/n = 0$ نوع جذب برگشت ناپذیر، اگر $1 < 1/n < 10$ وضعیت جذب مطلوب و

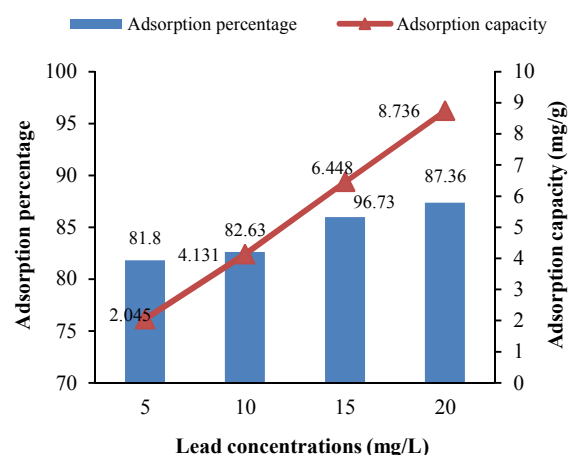


Fig. 7. Effect of the quantity of different initial concentration on the capacity and removal percentage of lead in optimum conditions

شکل ۷- تأثیر مقدار غلظت‌های اولیه متفاوت بر ظرفیت و درصد جذب سرب در شرایط بهینه (pH=7، دما ۴۵ درجه سلسیوس و مقدار جاذب ۲ گرم) و زمان تماس ۱۵ دقیقه

سلولزی از محلول آبی گزارش نمودند که افزایش غلظت آلاینده، رابطه مستقیمی با افزایش ظرفیت جذب دارد (Sharma et al., 2018)

۳-۷-۳- مطالعات ایزوترم‌های جذب سرب روی جاذب مغناطیسی

آنالیز اطلاعات حاصل از ایزوترم به منظور توسعه معادله‌ای که توسط آن بتوان طراحی لازم را انجام داد، اهمیت فراوان دارد. علاوه بر این از ایزوترم جذب می‌توان برای توصیف چگونگی واکنش ماده جذب شونده با جاذب و همچنین بهینه‌سازی مقدار کاربرد جاذب استفاده نمود (Ganesan et al., 2013).

۳-۷-۳-۱- ایزوترم لانگمیر

شکل خطی معادله لانگمیر به صورت زیر است (Saki et al., 2013)

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m \times K_1 \times C_e} \quad (4)$$

که در آن

q_e مقدار ماده جذب شده به ازای هر گرم جاذب بر حسب میلی‌گرم

پارامترها می‌توان به این نتیجه رسید که داده‌ها از مدل سینتیک جذب مرتبه اول تبعیت نمی‌نمایند.

به این دلیل که با وجود اینکه R^2 مطلوب است، مقادیر q_e به دست آمده از آزمایش با q_e محاسبه شده از طریق معادله با هم برابر نیستند.

۳-۳-۲- مدل سینتیک جذب مرتبه دوم

مدل سینتیک جذب مرتبه دوم نیز از متداول‌ترین مدل‌های تجزیه و تحلیل سینتیک واکنش‌های جذب است که به صورت زیر بیان می‌شود (Bhatnagar and Jain, 2005).

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{q_e} \right] t + \left[\frac{1}{K_2 \times q_e^2} \right] \quad (8)$$

که در این معادله

q_e ظرفیت جذب جاذب در حالت تعادل بر حسب میلی‌گرم بر گرم، q_t مقدار سرب جذب شده در زمان t بر حسب میلی‌گرم بر گرم و k_2 ثابت سرعت تعادل جذب مرتبه دوم بر حسب گرم بر میلی‌گرم دقیقه است. مدل سینتیک مرتبه دوم با رسم خطی t/q_t بر حسب t به دست می‌آید که q_e و k_2 را از شیب و عرض از مبدا نمودار ترسیم شده و ضریب تعیین R^2 را نیز می‌توان از نمودار به دست آورد.

نتایج سینتیک جذب مرتبه دوم سرب در جدول ۷ نشان داده شده است. از پارامترها می‌توان به این نتیجه رسید که داده‌ها از مدل سینتیک جذب مرتبه دوم تبعیت می‌نمایند.

به این دلیل که مقدار R^2 مطلوب است و مقادیر q_e به دست آمده از آزمایش با q_e محاسبه شده از معادله با هم برابرند. نتایج به دست آمده با نتایج پژوهش جیرالدو و همکاران با عنوان بررسی کارایی نانوذرات مغناطیسی برای حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی و بررسی سینتیک و ویژگی‌های جذب مطابقت کامل دارد (Giraldo et al., 2013).

جدول ۷- نتایج سینتیک جذب مرتبه دوم

Table 7. Kinetic results of the second-degree adsorption

Equation line	K_2	q_e (calculated)	q_e (experiment)	R^2
$Y=0.1153 X + 0.1351$	0.0984	8.673	8.687	1

اگر $1/n > 1$ باشد وضعیت جذب نامطلوب است (Kumar et al., 2012).

نتایج حاصل از بررسی ایزوترم فروندلیچ در جدول ۵ آمده است که با توجه به مقدار $1/n$ فرایند جذب مطلوب نیست و بیانگر عدم تطبیق فرایند جذب با ایزوترم فروندلیچ است.

جدول ۵- نتایج محاسبات ایزوترم فروندلیچ

Table 5. Results of Freundlich isotherm calculations

Equation line	K_F	$1/n$	R^2
$Y=1.399 X + 0.346$	2.218	1.399	0.9737

۳-۳-۸- مطالعات سینتیک‌های جذب سرب روی جاذب مغناطیسی

یکی از مهم‌ترین فاکتورها برای فرایند جذب، پیش‌بینی سرعت جذب است. سینتیک جذب به خواص فیزیکی و شیمیایی ماده جاذب بستگی دارد که بر مکانیسم جذب مؤثر است.

۳-۳-۱- مدل سینتیک جذب مرتبه اول

سینتیک جذب مرتبه اول را می‌توان به صورت زیر است (Shams Khorramabadi et al., 2010)

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log } q_e - \frac{K_1}{2/303} t \quad (9)$$

که در آن

q_e ظرفیت جذب جاذب در حالت تعادل بر حسب میلی‌گرم بر گرم، q_t مقدار سرب جذب شده در زمان t بر حسب میلی‌گرم بر گرم و k_1 ثابت سرعت تعادل جذب مرتبه اول بر مبنای $1/\text{min}$ است. مدل سینتیک مرتبه اول با رسم خطی $\log(q_e - q_t)$ بر حسب t به دست می‌آید که q_e و k_1 را از شیب و عرض از مبدا نمودار ترسیم شده و ضریب همبستگی R^2 را نیز می‌توان از نمودار به دست آورد. نتایج سینتیک جذب مرتبه اول سرب در جدول ۶ نشان داده شده است. از

جدول ۶- نتایج سینتیک جذب مرتبه اول

Table 6. Kinetic results of the first-degree adsorption

Equation line	K_1	q_e (calculated)	q_e (experiment)	R^2
$Y=-0.0117 X + 0.0543$	0.0238	0.8825	8.687	0.9688



۴- نتیجه گیری

همچنین استفاده از جاذب‌های مغناطیسی شده علاوه بر جداسازی آسان و سریع جاذب از محیط‌های آبی در مقایسه با سایر میکرو جاذب‌های معمولی، به دلیل سطح ویژه بالا و مقاومت پراکندگی داخلی کم، عملکرد بهتری دارند. در نهایت می‌توان اذعان نمود که کربن فعال مغناطیسی پتانسیل بالایی برای حذف آلاینده سرب دارد. لذا می‌توان از آن برای حذف چنین آلاینده‌هایی از محیط‌های آبی استفاده نمود.

با توجه به نتایج، شرایط بهینه به دست آمده برای حذف سرب با سنتز کربن فعال مغناطیسی شده با نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی Fe_3O_4 ، pH برابر با ۷، دمای ۴۵ درجه سلسیوس و مقدار ۲ گرم جاذب به دست آمد.

مطالعات سینتیکی نشان داد که حذف فلز سرب از مدل مرتبه دوم تبعیت می‌کند و زمان تماس مناسب ۱۵ دقیقه است. حداکثر درصد سرب بعد از ۹۰ دقیقه ۸۶/۸۷ درصد بود. لازم به ذکر است که صرفاً راندمان بیشینه جذب در شرایط ذکر شده پیشین حاصل نمی‌شود، بلکه می‌توان با درک صحیح و بررسی عملکرد و تأثیر پارامترها بر روی یکدیگر، در شرایط متفاوت با شرایط این آزمایش، به مقادیر بالایی از راندمان حذف نیز دست یافت. مثلاً در مقادیر pH های پایین تر از ۷، با اینکه نتایج نشان داد که سرعت و مقدار حذف کاهش پیدا می‌کند ولی می‌توان با افزایش مقدار ذرات جاذب، میزان راندمان حذف را به میزان دلخواه افزایش داد.

۵- قدردانی

این مقاله از طرح پژوهشی درون دانشگاهی با عنوان "بررسی کارایی سنتز پودر کربن فعال مغناطیسی شده با نانوذرات Fe_3O_4 جهت حذف فتوکاتالیستی کادمیم و سرب از محلول‌های آبی سنتتیک با روش پاسخ سطح مدل باکس-بنکن" استخراج شده و هزینه آن توسط دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز تأمین شده است که به این وسیله قدردانی می‌شود.

References

- Abuzerr, S., Darwish, M. & Mahvi, A. H. 2018. Simultaneous removal of cationic methylene blue and anionic reactive Red 198 dyes using magnetic activated carbon nanoparticles: Equilibrium, and kinetics analysis. *Water Science and Technology*, 77, 1-10.
- Babu, A. N., Reddy, D. S., Kumar, G. S., Ravindhranath, K. & Mohan, G. K. 2018. Removal of lead and fluoride from contaminated water using exhausted coffee grounds based bio-sorbent. *Journal of Environmental Management*, 218, 602-612.
- Badi, M. Y., Azari, A., Pasalari, H., Esrafil, A. & Farzadkia, M. 2018. Modification of activated carbon with magnetic Fe_3O_4 nanoparticle composite for removal of ceftriaxone from aquatic solutions. *Journal of Molecular Liquids*, 261, 146-154.
- Baral, S. S., Das, S. N. & Rath, P. 2006. Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust. *Biochemical Engineering Journal*, 31, 216-222.
- Bayramoglu, G., Gursel, I., Tunali, Y. & Arica, M. Y. 2009. Biosorption of phenol and 2-chlorophenol by *Funalia trogii* pellets. *Bioresource Technology*, 100, 2685-2691.
- Bhatnagar, A. & Jain, A. 2005. A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 281, 49-55.
- Cay, S., Uyanık, A. & Özaşık, A. 2004. Single and binary component adsorption of copper (II) and cadmium (II) from aqueous solutions using tea-industry waste. *Separation and Purification Technology*, 38, 273-280.
- Choińska-Pulit, A., Sobolczyk-Bednarek, J. & Łaba, W. 2018. Optimization of copper, lead and cadmium biosorption onto newly isolated bacterium using a Box-Behnken design. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 149, 275-283.
- Davis, T., Volesky, B. & Vieira, R. 2000. Sargassum seaweed as biosorbent for heavy metals. *Water Research*, 34, 4270-4278.
- Fadaei, E., Pourkhabbaz, A., Nabibidhendi, G., Amiri, M. J., Jamshidi, A. & Valehi, H. 2013. Removal of dissolved Chromium (VI) by adsorption onto *Elaeagnus angustifolia* fruit charcoal, Jujube fruit charcoal and comparison with Granular Activated Carbon (GAC). *Journal of Environmental Studies*, 39, 13-22.



- Ganesan, P., Kamaraj, R. & Vasudevan, S. 2013. Application of isotherm, kinetic and thermodynamic models for the adsorption of nitrate ions on graphene from aqueous solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44, 808-814.
- Ghasemi, S. & Mafi Gholami, R. 2015. Lead adsorption from synthetic wastewater by prosopis mimosaceae sawdust. *Jundishapur Journal of Health Sciences*, 7, 1-7.
- Ghasemi, S., Mafi Gholami, R. & Yazdani, M. 2017. Biosorption of heavy metal from cadmium rich aqueous solutions by tea waste as a low cost Bio-Adsorbent. *Jundishapur Journal of Health Sciences*, 9, 1-8.
- Ghorbani, M., Shams, A., Seyedin, O. & Lahooori, N. A. 2018. Magnetic ethylene diamine-functionalized graphene oxide as novel sorbent for removal of lead and cadmium ions from wastewater samples. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 5655-5667.
- Giraldo, L., Erto, A. & Moreno-Piraján, J. C. 2013. Magnetite nanoparticles for removal of heavy metals from aqueous solutions: Synthesis and characterization. *Adsorption*, 19, 465-474.
- Gorria, P., Sevilla, M., Blanco, J. A. & Fuertes, A. B. 2006. Synthesis of magnetically separable adsorbents through the incorporation of protected nickel nanoparticles in an activated carbon. *Carbon*, 44, 1954-1957.
- Gupta, S. & Babu, B. 2009. Modeling, simulation, and experimental validation for continuous Cr (VI) removal from aqueous solutions using sawdust as an adsorbent. *Bioresource Technology*, 100, 5633-5640.
- Jaafarzadeh, N., Mengelizadeh, N. & Hormozinejad, M. 2014. Adsorption of Zn (II) from aqueous solution by using chitin extracted from shrimp shells. *Jundishapur Journal of Health Research*, 5, 13-19.
- Khodayar, M. J., Namdar, F., Hojati, S., Landi, A., Nazari Khorasgani, Z. & Alamolhoda, S. 2016. Removal of ametryn from aqueous solutions with zeolite nanoparticles optimized using the Box-Behnken design. *Jundishapur Journal of Natural Pharmaceutical Products*, 11, 1-9.
- Kumar, N. S., Woo, H.-S. & Min, K. 2012. Equilibrium and kinetic studies on biosorption of 2, 4, 6-trichlorophenol from aqueous solutions by *Acacia leucocephala* bark. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 94, 125-132.
- Liu, Z., Zhang, F.-S. & Sasai, R. 2010. Arsenate removal from water using Fe₃O₄-loaded activated carbon prepared from waste biomass. *Chemical Engineering Journal*, 160, 57-62.
- Loukidou, M. X., Karapantsios, T. D., Zouboulis, A. I. & Matis, K. A. 2004. Diffusion kinetic study of cadmium (II) biosorption by *Aeromonas caviae*. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79, 711-719.
- Matheickal, J., Yu, Q. & Feltham, J. 1997. Cu (II) binding by *E. radiata* biomaterial. *Environmental Technology*, 18, 25-34.
- Molazadeh, P., Khanjani, N., Rahimi, M. R. & Nasiri, A. 2015. Adsorption of lead by microalgae *chaetoceros sp.* and *Chlorella sp.* from aqueous solution. *Journal of Community Health Research*, 4, 114-127.
- Saki, P., Mafigholami, R. & Takdastan, A. 2013. Removal of cadmium from industrial wastewater by steel slag. *Jundishapur Scientific Medical Journal*, 5, 24-33.
- Shams Khorramabadi, G., Darvishi Cheshmeh Soltani, R. & Jorfi, S. 2010. Cd (II) adsorption using waste sludge from a municipal wastewater treatment system. *Journal of Water and Wastewater*, 21 (1), 57-62. (In Persian)
- Sharma, P. R., Chattopadhyay, A., Zhan, C., Sharma, S. K., Geng, L. & Hsiao, B. S. 2018. Lead removal from water using carboxycellulose nanofibers prepared by nitro-oxidation method. *Cellulose*, 25, 1961-1973.
- Tuzen, M., Sari, A. & Saleh, T. A. 2018. Response surface optimization, kinetic and thermodynamic studies for effective removal of rhodamine B by magnetic AC/CeO₂ nanocomposite. *Journal of Environmental Management*, 206, 170-177.
- Uheida, A., Iglesias, M., Fontàs, C., Hidalgo, M., Salvadó, V., Zhang, Y. et al. 2006. Sorption of palladium (II), rhodium (III), and platinum (IV) on Fe₃O₄ nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 301, 402-408.
- Wu, R. & Qu, J. 2004. Removal of Acid Red B from water by surface modified Fe₃O₄. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 24, 435-439.
- Yang, Z.-F., Li, L.-Y., Hsieh, C.-T. & Juang, R.-S. 2018. Co-precipitation of magnetic Fe₃O₄ nanoparticles onto carbon nanotubes for removal of copper ions from aqueous solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 82, 56-63.

