

## کاربرد سنتز نانوذرات مغناطیسی کربن فعال پودری PAC-AC/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> در حذف آرسنیک از محیط‌های آبی

معصومه خراسانی علمداری<sup>۱</sup>، عطاالله ندیری<sup>۲\*</sup>، حسین غفوریان<sup>۳</sup>، سینا صادق فام<sup>۴</sup>

۱. دانشجوی دکتری آمایش محیط زیست، دانشکده علوم و فنون دریایی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال

۲. دانشیار دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز

۳. استاد دانشکده علوم و فنون دریایی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال

۴. استادیار دانشکده عمران و محیط زیست دانشگاه مراغه

(تاریخ دریافت ۱۳۹۹/۱۱/۰۱، تاریخ تصویب ۱۴۰۰/۰۳/۲۵)

### چکیده

آلودگی منابع آبی به آرسنیک حاصل فعالیت‌های صنعتی و یا کشاورزی است که موجب ایجاد مشکلات زیست‌محیطی فراوانی شده است. یکی از مکانیزم‌های حذف آرسنیک از محیط‌های آبی، فرایند جذب سطحی است. در این مطالعه برای بهینه‌سازی پوست گردو با فعال‌سازی شیمیایی توسط کلرید روی، اسیدسولفوریک و پرمنگنات پتاسیم بررسی شد. کربن فعال پودری تولیدشده با نانوذرات اکسید آهن، مغناطیسی Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> و با نشان دادن آهن روی کربن فعال برای حذف فلز سمی آرسنیک از محیط‌های آبی تهیه شد. سنتز PAC-AC/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> با روش هم‌ترسیبی شیمیایی تهیه شد و مشخصات فیزیکی و ساختاری جاذب با تکنیک‌های FT-IR، TEM، FESEM-EDX مورد آنالیز قرار گرفت. سپس، تأثیر تغییرات pH (۱۰-۲)، زمان تماس (۱۵-۲۴۰ دقیقه)، مقدار جاذب (۰/۱-۰/۰۲ گرم)، غلظت اولیه آرسنیک (۲-۱۲ mg.l) بررسی و بهینه‌سازی شد، ایزوترم و ستیک واکنش نیز تعیین شد. شرایط بهینه به دست آمده برای حذف آرسنیک با جاذب مغناطیسی pH=۲، مقدار ۰/۰۲ گرم جاذب در غلظت ۶ میلی‌گرم در لیتر و در دمای محیط است. همچنین، نمودارهای تعیین برآزش، مدل‌های فروندلیچ شبه‌درجه دوم به ترتیب به عنوان مدل‌های بهینه ایزوترمی و سینتیکی تعیین شد، مدل فروندلیچ (R<sup>2</sup>=۰/۹۹۹)، حداکثر جذب برابر ۳۳/۴۴ mg.g و معادله مرتبه دوم (R<sup>2</sup>=۱) به دست آمد. مطالعه حاضر نشان داد جاذب سنتز شده، پتانسیل زیادی برای حذف آلاینده آرسنیک را دارد. پوست گردو به دلیل ضایعاتی بودن در کشور می‌تواند به عنوان جاذب مناسب استفاده شود.

**کلیدواژگان:** آرسنیک، ایزوترم، پوست گردو، جذب سطحی، کربن فعال.

## مقدمه

توسعه واحدهای صنعتی طی مهر و مومهای گذشته موجب ورود مقادیر زیادی از فلزات سنگین به محیط زیست می‌شود [۱] و از طرفی، افزایش تقاضای مصرف در بخش‌های صنعت، کشاورزی و مصارف خانگی به یک بحران کمبود آب در کشور منجر شده است که افزایش مصرف آب و خشک‌سالی‌های اخیر موجب کاهش شدید منابع آب شده است. در نتیجه، باید به تأمین آب از منابع غیرمتعارف مانند پساب، منابع آب سطحی و زیرزمینی آلوده، آب‌های شور و لب‌شور توجه داشت. از میان منابع متنوع آب‌های غیرمتعارف، استفاده از پساب تولیدی در بخش‌های مختلف شهری، صنعتی و کشاورزی به‌عنوان منبعی پایدار برای مدیریت بحران آب است که یک راهکار استراتژیک است. شاید مهم‌ترین راه‌حل منطقی برای جلوگیری از کاهش منابع آب، احیا و استفاده مجدد پساب‌ها و آب‌های آلوده باشد. امروزه مصرف سرانه آب در شهرها ۱۵۰-۳۵۰ لیتر است؛ که حدود ۸۰-۹۰ درصد این آب به پساب شهری تبدیل می‌شود [۲]. پساب‌های صنعتی و شهری به‌طور معمول شامل یون‌های فلزی هستند که نمی‌توانند به‌راحتی تخریب، متابولیزه و تبدیل به مواد بی‌خطر شود و تهدید جدی در محیط زیست به شمار می‌رود. تعدادی از این یون‌های فلزی شامل کروم، جیوه، سرب، مس، نیکل، روی، کادمیوم، کبالت، اورانیوم و آرسنیک هستند که در دسته یون‌های فلزی سنگین قرار می‌گیرند.

استفاده از آب‌های سطحی و زیرزمینی آلوده به آرسنیک برای آبیاری مزارع کشاورزی موجب افزایش غلظت این آلاینده در خاک می‌شود و چون یکی از راه‌های عمده انتقال آرسنیک به انسان از طریق آب آشامیدنی است، بنابراین مقادیر مجاز آرسنیک طبق استاندارد ملی ایران و سازمان بهداشت جهانی برحسب As، ۱۰ میکروگرم بر لیتر است [۳ و ۴]. وجود آرسنیک در آب برای برخی از مناطق دنیا به‌صورت معضلی قابل مشاهده است که از آن جمله می‌توان به کشورهای شرقی و جنوبی شرقی آسیا مانند بنگلادش، تایلند و مالزی [۵] و غرب آمریکا، شیلی و آرژانتین [۶] اشاره کرد. در ایران نیز در مناطقی همچون سیستان و بلوچستان [۷]، کردستان [۸]، آذربایجان شرقی [۹] و مهارلو [۱۰] میزان آرسنیک در منابع آبی بیشتر از حد استاندارد است. همچنین، آرسنیک

در برخی آب‌های زیرزمینی ایران از جمله منطقه تویسرکان نیز بیشترین مقدار نسبت به حد استاندارد را دارد [۱۱]. آرسنیک عنصری است که تقریباً همه‌جای محیط زیست یافت می‌شود. متوسط فراوانی این عنصر در پوسته زمین PPM ۱/۸، در خاک‌ها از PPM ۱-۳/۵ و در جریان‌های آب سطحی کمتر از ۲ میکروگرم بر لیتر است. این عنصر در آب‌های سطحی و زیرزمینی توسط برخی فرایندهای طبیعی مانند فرسایش خاک تجزیه، فساد شیمیایی، بیولوژیکی و همچنین، فعالیت‌های انسان‌محور مانند فعالیت‌های معدنی، کشاورزی و صنعتی به‌وجود می‌آید. فعالیت‌های انسانی امروزه به‌عنوان اصلی‌ترین منبع تخلیه آرسنیک به محیط زیست و به‌ویژه آب‌های زیرزمینی و سطحی تلقی می‌شود [۱۲ و ۱۳]. آرسنیک در محیط زیست به اشکال گوناگونی وجود دارد که از آن جمله می‌توان به As، As(0)، As(III)، As(V)، As(III) اشاره کرد [۱۴]. هرچند این عنصر نیز مانند سایر فلزات سنگین برای حیات، مهم و ضروری تلقی می‌شود، ولی در مقادیر زیاد جنبه‌های زیان‌آوری برای انسان و سایر جانداران دارد که پس از ورود به بدن انسان، به‌سختی از بدن دفع می‌شود و با ایجاد اختلال در سیستم عصبی، گردش خون، گوارش و پوست، سلامتی انسان را تهدید می‌کند و حتی در مسمومیت‌های حاد موجب مرگ افراد می‌شود [۱۵].

روش‌های متعددی در تصفیه آب وجود دارد که قادر است مقادیر آرسنیک را در آب و پساب به حد مجاز برساند؛ از جمله اسمز معکوس، الکترولیز، انعقاد و لخته‌سازی و جذب سطحی که هر یک بنا به شرایط استفاده، مزایا و معایب ویژه خود را دارد. روش جذب سطحی با استفاده از جاذب‌های ارزان و طبیعی به‌دلیل سادگی و کارایی زیاد در حذف فلزات سنگین و سایر آلاینده‌ها مورد توجه است. محققانی نظیر کیرینی و همکاران در مطالعات خود به این موضوع دست یافتند که جذب سطحی یکی از روش‌های فیزیکی است که نسبت به سایر فناوری‌های تصفیه پساب، به‌دلیل قیمت کمتر، طراحی راحت‌تر، دسترسی بیشتر و توانایی تصفیه رنگ‌زها در حالت‌های غلیظ‌تر مزایای عمده دارد، در فرایند جذب سطحی از موارد مختلفی به‌عنوان جاذب استفاده می‌شود که کربن فعال از مؤثرترین آنهاست و مشکل عمده جاذب‌ها در سایز نانو، جداسازی آنهاست. به این منظور،

نسبت ۳:۱ gr مخلوط شد. مخلوط کردن به مدت ۱ ساعت ادامه یافت تا تماس بیشتری بین کلرید روی و پوست گردو انجام شود. سپس، پودر اصلاح شده به شرح زیر اعمال شد: ۹ گرم KMnO<sub>4</sub> در ۲۰۰ میلی لیتر محلول ۰/۵ M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> حل شد (Merck، ۹۸-۹۵٪). محلول KMnO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> به صورت قطره ای به ۵ گرم پودر کربن فعال از قبل تهیه شده، اضافه شد. سپس، این دوغاب تا ۲۰ درجه سانتی گراد حرارت داده شد. سپس، مخلوط کربن فعال MnO<sub>4</sub> به مدت ۵ ساعت در دمای ۹۰ درجه سانتی گراد تحت ریفلکس قرار گرفت (شکل ۱).



شکل ۱. عمل ریفلکس در شرایط آزمایشگاهی

پس از خنک شدن مخلوط KMnO<sub>4</sub>/AC منطبق بر دمای اتاق، مخلوط در ۱۰ میلی لیتر اتانول غلیظ ۹۵ درصد به مدت ۱۰ دقیقه روی هیتر مغناطیسی قرار گرفت. سپس، پودر اصلاح شده با آب مقطر شست و شو داده شد. پس از گرفته شدن آب اضافی، کربن فعال عامل دار شده در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد در آون خلأ خشک شد [۱۸ و ۱۹]. برای ساخت کربن فعال مغناطیسی، ۱ گرم پودر کربن فعال در ۱۰۰ میلی لیتر محلول اتانول در حمام اولتراسونیک (امواج فراصوت) به مدت ۱۰ دقیقه قرار گرفت. برای سنتز مواد کلرید آهن II (FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O)، کلرید آهن III (FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) با (نسبت مولی ۴:۴:۱۱) در ۲۷ میلی لیتر آب دیونیزه مخلوط شد. از سویی دیگر، ۱۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه شده در یک بالون

ایجاد خاصیت مغناطیسی در کربن فعال و جداسازی آن به وسیله آهن ربا امری مفید است [۱۶]. لیلیانا و همکاران طی پژوهشی، با استفاده از نانو ذرات مغناطیسی Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> توانستند ۶۹/۴۶ درصد آرسنیک را از محیط آب آلوده به آرسنیک حذف کنند [۱۷]. در این مطالعه برای بهینه سازی پوست گردو با فعال ساز شیمیایی از جمله کلرید روی، اسیدسولفوریک، پرمنگنات پتاسیم و کربن فعال، پودری تولید کرده و با نانو ذرات اکسید آهن Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> مغناطیسی و با نشان دادن آهن روی کربن فعال برای حذف فلز سمی آرسنیک از محیط های آبی تهیه شود. در ادامه ایزوترم، سنتیک فرایند جذب، تأثیر فاکتورهای pH، زمان، غلظت جاذب و جذب شونده روی کارایی جذب سطحی بررسی شد.

### مواد و روش ها

محلول استوک آرسنیک با غلظت یک هزار میلی گرم در لیتر با حل کردن ۱/۳۲ گرم As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> در ۱ لیتر آب مقطر تهیه شد. این محلول با پودر اکسید آرسنیک (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) در آب دیونیزه شده، با استفاده از ۴ گرم در لیتر NaOH تهیه شد، زیرا NaOH حلالیت (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) را در محلول افزایش می دهد. مواد مورد استفاده ۰/۱ M HCl و ۰/۱ M NaOH برای تنظیم pH در ابتدای آزمایش جذب است. تمام مواد شیمیایی در مطالعه حاضر درجه خلوص زیادی داشت که از شرکت مرک (آلمان) تهیه شد. این مواد شیمیایی شامل اکسید آرسنیک (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)، کلرید آهن II (FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O)، کلرید آهن III (FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O)، محلول هیدروکسید آمونیوم (NH<sub>4</sub>OH 25٪)، اسید کلریدریک (HCl) و هیدروکسید سدیم (NaOH) است.

کربن فعال از مواد زائد پوست گردو در اطراف شهر تبریز واقع در استان آذربایجان شرقی تهیه شد. این ماده به دلیل سطح فعال و تخلخل زیاد به عنوان جاذب کم هزینه استفاده شد. به طور خلاصه، آماده سازی جاذب به شرح زیر انجام شد: پوست نرم گردو جمع آوری شده و در ظروف مناسب قرار داده شد و به آزمایشگاه منتقل شد. پس از مقطر شویی، در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد خشک شده و توسط دستگاه آسیاب کن خرد و تبدیل به پودر بسیار ریزی شد. به منظور بهبود ظرفیت جذب ۱۰۰ گرم پودر به دست آمده با حجم معین کلرید روی (ZnCl<sub>2</sub>) با

در مطالعه حاضر به منظور بهینه‌سازی فرایند، ابتدا تأثیر pH بر جذب آرسنیک در محدوده ۲-۱۰ بررسی شده و مقدار بهینه آن تعیین شد. برای تنظیم pH، از ۰/۱ M HCL و ۰/۱ NaOH استفاده شد. سپس، تأثیر زمان تماس در pH بهینه در بازه زمانی ۱۵-۲۴۰ دقیقه تعیین شد.

تعیین pH و زمان بهینه با در نظر گرفتن ۶ mg/L غلظت اولیه آلاینده و ۰/۰۲ gr جذب انجام شد. در مرحله بعد، از زمان تماس، تأثیر دو فاکتور غلظت‌های اولیه آرسنیک در محدوده ۱۲-۲ mg/L و دوزهای مختلف جذب در محدوده ۰/۱-۰/۰۲ gr/L بررسی شد. در نهایت، به منظور تعیین ظرفیت جذب، سرعت واکنش، مدل فرایند جذب، معادلات ایزوترم و سینتیک جذب بررسی شد.

#### ایزوترم جذب

ایزوترم‌ها به عنوان یک پارامتر مهم در طراحی سیستم‌های جذب و توصیف‌کننده رابطه بین غلظت ماده جذب‌شونده و ظرفیت جذب یک جاذب به حساب می‌آیند. مدل‌ها و معادلات ایزوترم‌های تعادلی جذب برای توصیف خواص سطحی جاذب به کار برده می‌شوند. برای این منظور، در مطالعه حاضر از مدل‌های ایزوترم تعادلی مرسوم لانگمویر و فروندلیچ استفاده شد.

مدل ایزوترم لانگمویر بر مبنای جذب یک‌لایه‌ای و یکنواخت (همگن) ماده جذب‌شونده با انرژی یکسان بر تمام سطوح، روی جاذب است. در حالی که معادله تجربی ایزوترم فروندلیچ، بر مبنای جذب چندلایه‌ای و ناهمگن ماده جذب‌شونده روی جاذب است. معادلات خطی مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ به صورت روابط ۳ و ۴ هستند [۲۱].

$$C_e/q_e = 1/(qm b) + C_e/qm \quad (3)$$

$$\log q_e = \log K + 1/n (\log C_e) \quad (4)$$

که در روابط یادشده،  $k_1$  ثابت لانگمویر (mg/L) و  $q_e$  حداکثر ظرفیت جذب آرسنیک روی جاذب (mg/g)،  $C_e$  غلظت تعادلی ماده جذب‌شونده (mg/L) و  $q_e$  مقدار ماده آرسنیک جذب‌شده در زمان تعادل (mg/g) هستند. مقادیر پارامترهای  $q_e$  و  $K_L$  به ترتیب از طریق عرض از مبدأ و شیب

ریخته و با استفاده از هیتر مغناطیسی در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد با ۶۰۰ دور در دقیقه حرارت داده شد. زمانی که حرارت لازم محقق شد، ۵ میلی‌لیتر هیدروکسید سدیم غلیظ (pH=۷) به منظور تسهیل محیط پایه در محلول با دور همزن کم اضافه شد و تا ۹۰ درجه سانتی‌گراد گرم شود. سپس، مخلوط آماده‌شده به صورت قطره‌ای به کربن فعال پودری از قبل تهیه‌شده، اضافه شد و به مدت نیم‌ساعت تحت همزن مغناطیسی (هیتر با ۶۰۰ دور در دقیقه) مدام عمل هم زدن و حرارت‌دهی ادامه یافت و پس از مقطرشویی، در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد در آون خلأ قرار گرفت تا زمانی که به طور کامل آب اضافی گرفته و خشک شود. در گام بعدی، مواد به دست‌آمده در ظرف مخصوص مقاوم به حرارت کوره با استفاده از اسپاتول به آرامی ریخته شد و در راکتور شیشه‌ای به قطر ۵۰ میلی‌متر و طول ۱۰۰ میلی‌متر، در کوره برقی به مدت ۳ ساعت در دمای ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد گذاشته شد [۲۰].

#### آزمایش‌های جذب در سیستم ناپیوسته

این مطالعه به صورت تجربی، در مقیاس آزمایشگاهی در محیط ناپیوسته انجام‌شده پارامترهای مطالعه شده طی فرایند جذب شامل pH در ۵ سطح، زمان تماس در ۷ سطح، مقدار جاذب در ۴ سطح، غلظت اولیه آرسنیک در ۶ سطح است که بر اساس مطالعات گذشته و تجربیات شخصی تعیین شدند. تمام نمونه‌ها به صورت ۳ بار تکرار آنالیز شدند. در ادامه، کلیه آزمایش‌ها در ارلن‌هایی با حجم ۵۰ ML انجام گرفت و در نهایت، ایزوترم، سینتیک فرایند جذب در شرایط بهینه، مطالعه و مقادیر هر یک از پارامترهای مربوط به آنها محاسبه شد. ظرفیت جذب آرسنیک توسط جاذب سنتز شده و همچنین، میزان جذب به ترتیب با استفاده از روابط ۱ و ۲ تعیین شدند.

$$q_e = (C_0 - C_e) / mv \quad (1)$$

$$(A \%) = 100(C_0 - C_e) / C_0 \quad (2)$$

در روابط یادشده C غلظت اولیه آرسنیک (Mg/L)،  $C_e$  غلظت تعادلی آرسنیک بعد از جذب سطحی (mg/L)، V حجم محلول (L) و m جرم جاذب (g) هستند.

بهینه‌سازی پارامترهای جذب آرسنیک روی  $Fe_3O_4/PAC-AC$

در معادلات یادشده K<sub>1</sub> و K<sub>2</sub> به ترتیب ضریب سرعت (min<sup>-1</sup>) و ثابت واکنش شبه درجه دوم برحسب (mg/g(min))، q<sub>e</sub> و q<sub>t</sub> نیز به ترتیب ظرفیت جذب در زمان تعادل و زمان t برحسب (mg/g) بوده که در معادله شبه درجه اول مقادیر q<sub>e</sub> و k<sub>1</sub> به ترتیب عرض از مبدأ و شیب نمودار خطی ln(q<sub>e</sub>-q<sub>t</sub>) در مقابل t است و در معادله شبه درجه دوم مقادیر q<sub>e</sub> و k<sub>2</sub> می‌توانند از طریق شیب و عرض از مبدأ نمودار خطی t/q<sub>t</sub> در مقابل t تعیین شود.

### یافته‌ها

#### بررسی خلوص و ترکیب نمونه پودری سنتز کربن فعال با نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی

در شکل ۳ خاصیت مغناطیسی جاذب سنتز شده و شیوه جداسازی مغناطیسی به کمک آهن‌ربای خارجی قابل مشاهده است. الگوی پراش (XRD) برای Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> در محدوده زاویه ۱۵<sup>0</sup>-۷۰=۲θ در شکل ۲ ارائه شده است. پیک‌های ایجادشده در زوایای (۰۰۲)<sup>0</sup>، (۵۷/۰۴)<sup>0</sup>، (۶۵/۵۲)<sup>0</sup>، (۴۳/۲۶)<sup>0</sup>، (۳۰/۲)<sup>0</sup>، (۳۵/۳)<sup>0</sup> بیانگر حضور آهن Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> در ساختار کربن فعال است و آهن روی کربن فعال نشانده شده است.

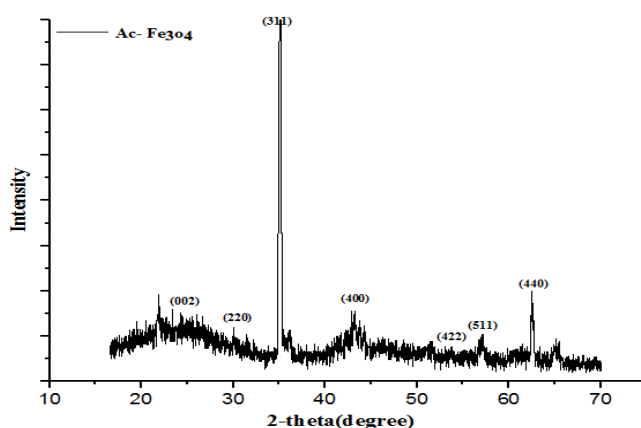
نمودار خطی C<sub>e</sub>/q<sub>e</sub> در مقابل C<sub>e</sub> محاسبه می‌شود. در معادله فروندلیچ، K<sub>f</sub> و n نیز ثابت‌های فروندلیچ هستند که n شاخص میزان مطلوبیت فرایند جذب (شدت جذب) و K<sub>f</sub> ظرفیت جذب برحسب (mg/L<sup>1/n</sup>) است. در این مدل مقادیر n کمتر از یک نشان‌دهنده جذب ضعیف و مقادیر ۱ تا ۲ و ۲ تا ۱۰ به ترتیب بیانگر جذب به‌طور متوسط و مطلوب است [۲۱]. مقادیر پارامترهای n و K<sub>1</sub> به ترتیب از طریق شیب و عرض از مبدأ نمودار خطی lnq<sub>e</sub> در مقابل lnC<sub>e</sub> تعیین می‌شوند.

#### سینتیک جذب

معادلات سینتیکی به‌منظور بررسی فاکتورهای مؤثر بر سرعت واکنش استفاده می‌شود. در بررسی حاضر از مدل‌های سینتیکی شبه‌درجه اول و شبه‌درجه دوم که بیشترین استفاده را دارند، برای مدل‌سازی فرایند جذب آرسنیک روی PAC-AC/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> استفاده شد. روابط سینتیکی خطی شبه درجه اول و دوم به ترتیب به محور معادلات ۵ و ۶ بیان می‌شوند [۲۱].

$$\log(q_e - q_t) = \log[q_e - ((k_1) / (2.303)) t] \quad (5)$$

$$\frac{t}{gt} - \frac{1}{K_2 q_e} + \left(\frac{1}{q_e}\right) \quad (6)$$



شکل ۲. پراش پرتوی ایکس PAC-AC/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

زیاد از سطوح در شکل ۳ نشان داده شده است. شکل‌های یادشده تخلخل و فرج‌های موجود در سطح کربن فعال و کربن فعال مغناطیسی را با اندازه‌های مختلف نشان می‌دهد. اندازه ذرات و مورفولوژی PAC-AC/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> و PAC-AC به ترتیب ۴۴/۶۶-۱۸۸ نانومتر و ۴۴/۶۶-

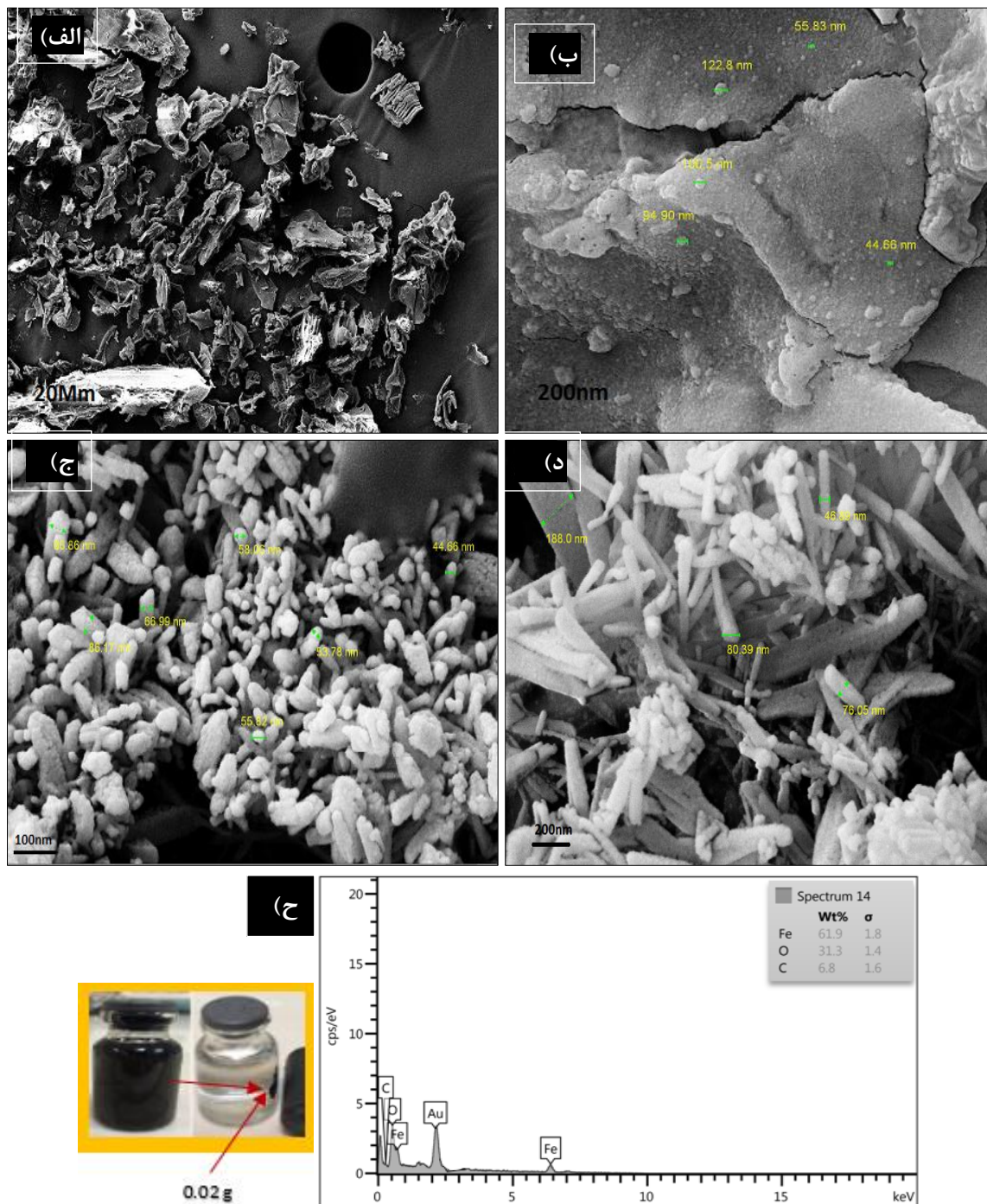
بررسی خصوصیات مورفولوژی جاذب مغناطیسی شده

#### FESEM-EDS

ویژگی‌های سطحی کربن فعال مغناطیسی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) در ۱۰ KeV با قابلیت بزرگ‌نمایی برابر ۱۰ تا ۵×۱۰<sup>۵</sup> و قدرت تفکیکی

طیف‌سنجی پراکندگی انرژی، پرتوی ایکس (EDS) نشان داد ترکیب شیمیایی روی  $PAC-AC/Fe_3O_4$  برابر درصد  $Fe: 61/9$ ، درصد  $O 31/3$  و  $C: 6/8$  است.

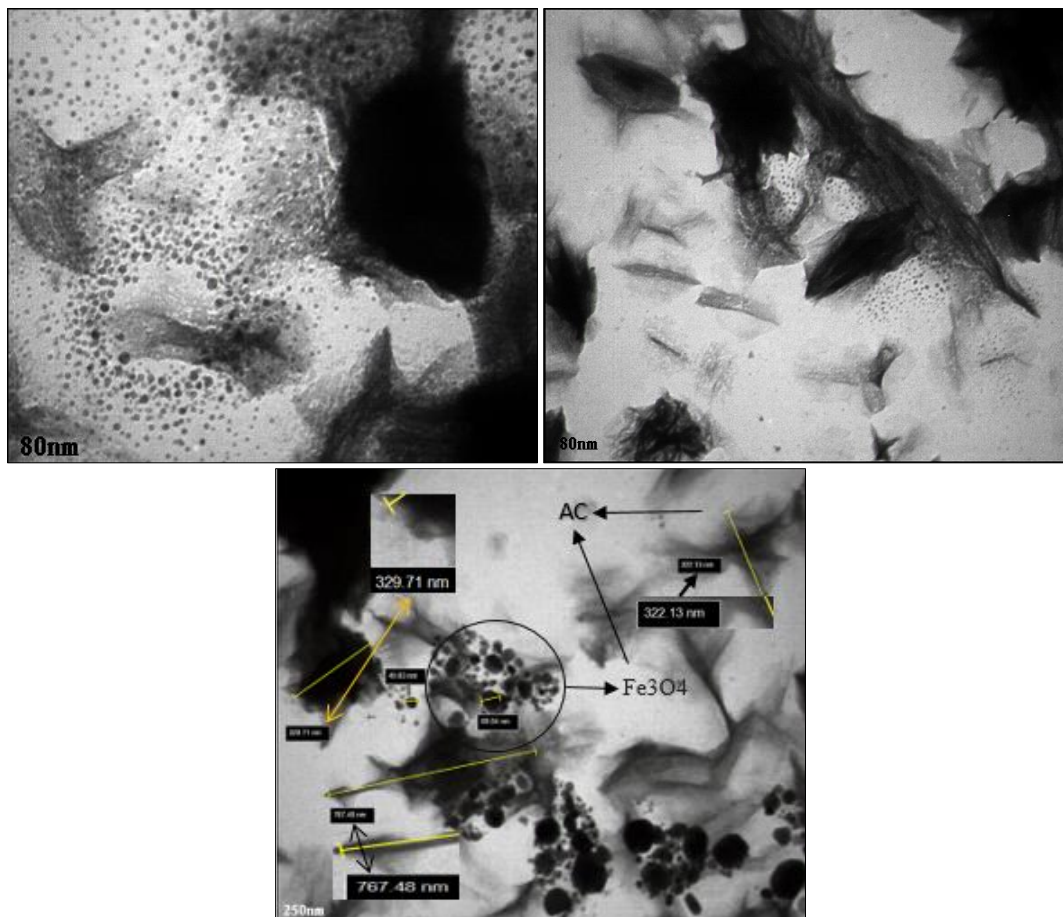
$122/8$  نانومتر است.  $AC/Fe_3O_4$  توزیع اندازه بیشتری در مقایسه با  $AC$  را نشان می‌دهد. جاذب  $AC$  یکنواخت نیست و منافذ زیادی روی سطح آن مشاهده می‌شود.



شکل ۳. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) (الف و ب) از سطح کربن فعال با بزرگ‌نمایی (۲۰۰nm و ۲۰Mm) (ج و د) کربن فعال مغناطیسی شده با بزرگ‌نمایی (۱۰۰nm و ۲۰۰ nm) (ح) طیف‌سنجی پراکندگی انرژی، پرتوی ایکس (EDS)

سنتز و روی کربن فعال نشانده شده است. نانوذرات اکسید آهن روی کربن فعال پودری دارای ساختاری درهم تنیده و تقریباً غیریکنواخت است و چندین نانو کریستال به شکل کره‌ای تشکیل شده است با اندازه ذرات کوچک، برابر ۱۲/۲ نانومتر و اندازه ذرات بزرگ، برابر ۷۶۷/۴۸ نانومتر در شکل مشاهده می‌شود.

بررسی خصوصیات ساختاری جاذب مغناطیسی شده TEM شکل ۴ خصوصیات ساختاری جاذب مغناطیسی توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) را نشان می‌دهد. با توجه به تصاویر FESEM و مقایسه آن با تصاویر TEM می‌توان دید که تطابق زیادی با هم دارند و گویای این موضوع است که ذرات مغناطیسی به‌طور موفقیت‌آمیزی



شکل ۴. عکس میکروسکوپ الکترونی عبوری از جاذب TEM

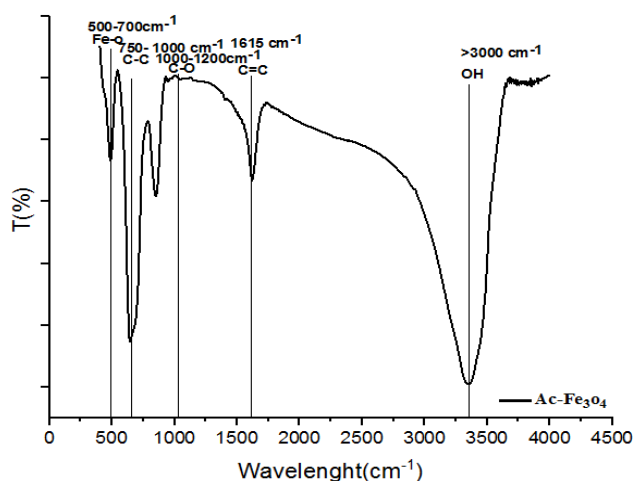
۱۶۱۵ پیوند C-C بوده و پیک جدید در  $500-700\text{ cm}^{-1}$  مربوط به کشش Fe-O-Fe است (شکل ۵).

#### بررسی اثر pH بهینه

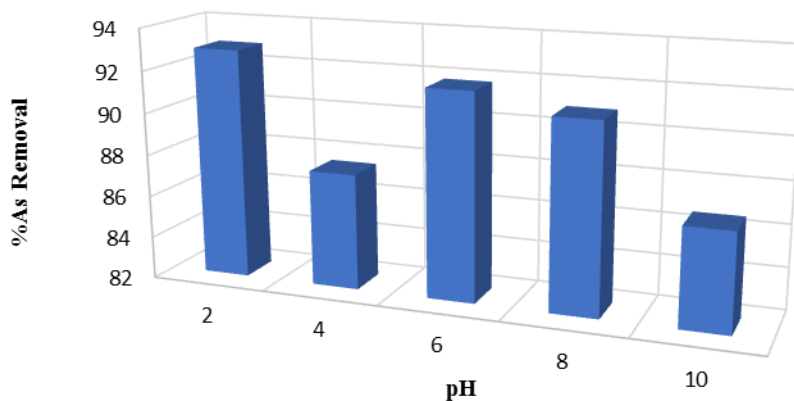
میزان pH تأثیر قابل توجهی روی جذب آرسنیک دارد که با توجه به ویژگی یونیزاسیون آرسنیک قابل بررسی است. همان‌طور که در شکل ۶ نشان داده شده، در pH های اسیدی راندمان جذب آرسنیک روی جاذب بیشتر از میزان قلیایی است.

#### آنالیز اسپکتروسکوپی، طیف FT-TR

گروه‌های عاملی به دلیل تعیین خواص سطح کربن و کیفیت آن از ویژگی‌های بسیار مهم کربن فعال در فرایند جذب سطحی به شمار می‌روند. طیف‌های FTIR مربوط به نمونه‌های کربن فعال و کربن مغناطیسی شده هر دو باندهای قرارگرفته حدود  $3500-3000\text{ cm}^{-1}$ ، در نمونه به کشش OH همان اثرها مربوط است. باند مشاهده‌شده در  $1200-1000\text{ cm}^{-1}$  در نمونه پیوند C=C است. پیک‌های دیگری



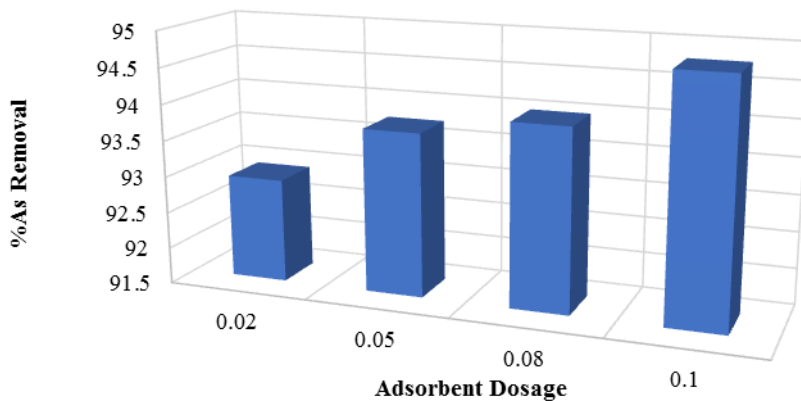
شکل ۵. طیف FTIR کربن فعال مغناطیسی شده PAC-AC/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>



شکل ۶. بررسی اثر میزان pH بر راندمان حذف آرسنیک (دوز جاذب: ۰/۰۲ gr/L، غلظت آرسنیک: ۶mg/L)

شکل ۷ آورده شده است. با افزایش یافتن مقدار جاذب و به دنبال آن، افزایش سایت‌های قابل دسترس به منظور جذب سطحی، راندمان جذب آرسنیک نیز افزایش می‌یابد.

بررسی اثر میزان جاذب بهینه به‌منظور بررسی اثر جاذب محدوده‌ای از ۰/۱-۰/۰۲ انتخاب شد. اثر جاذب روی راندمان جذب آرسنیک در



شکل ۷. بررسی اثر دوز جاذب بر راندمان حذف (pH=۲، دوز جاذب: ۰/۲۰gr/L)



فروندلیج برای جذب آرسنیک از محلول‌های آبی را نشان می‌دهد. میزان آرسنیک جذبی روی جاذب، تغییر غلظت محلول آرسنیک، pHهای مطالعه‌شده، تغییرات جزئی در آهنگ کاهش میزان جذب آرسنیک در مقابل افزایش میزان آرسنیک محلول استاندارد است. ظرفیت pH جذب qm برحسب (mg/g) به میزان ۳۳/۴۴ است.

بر مبنای ضریب رگرسیون ( $R^2$ ) به دست آمده، به‌طور واضح آشکار است که فرایند جذب آرسنیک توسط PAC-AC/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> با همبستگی بسیار خوبی از مدل ایزوترم تعادلی فروندلیج پیروی می‌کند. مقادیر ضریب رگرسیونی در جذب آرسنیک با استفاده از جاذب کربن فعال پودری اصلاح‌شده برای مدل‌های ایزوترم لانگمویر و فروندلیج تعیین شده است. جدول ۱ مقادیر مشاهده‌شده از ضریب رگرسیون را نشان می‌دهد که جاذب کربن فعال مغناطیسی شده از مدل ایزوترم فروندلیج ( $R^2=0/9881$ ) تبعیت می‌کند.

### بررسی اثر غلظت بهینه

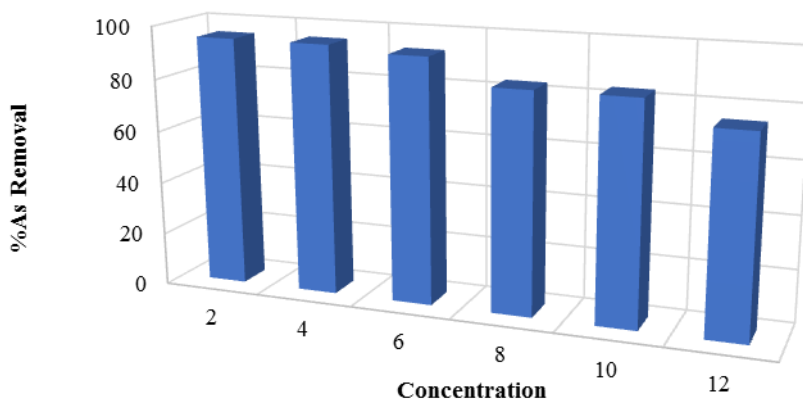
به منظور بررسی اثر غلظت آرسنیک روی راندمان جذب، گستره‌ای از غلظت ۲-۱۲ در نظر گرفته شده است. همان‌طور که در شکل ۸ نشان داده می‌شود، با افزایش یافتن غلظت آرسنیک، راندمان حذف کاهش می‌یابد.

### زمان تماس بهینه

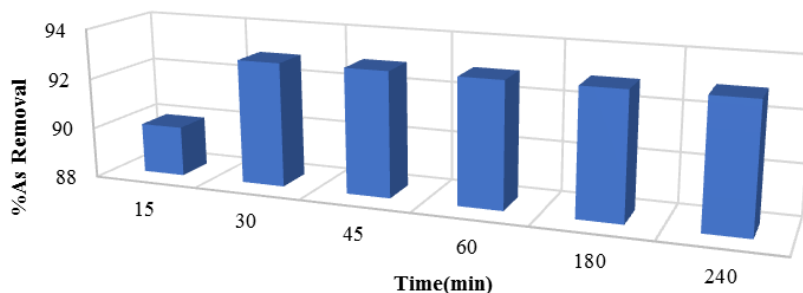
نتایج حاصل از بررسی تأثیر زمان تماس بر حذف آرسنیک توسط جاذب سنتز شده در pH بهینه در شکل ۹ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، بیشترین بازدهی جذب در زمان معادل ۳۰ دقیقه حاصل شد. بنابراین، زمان ۳۰ دقیقه به‌عنوان زمان تعادل برای ادامه آزمایش‌ها انتخاب شد.

### ایزوترم جذب

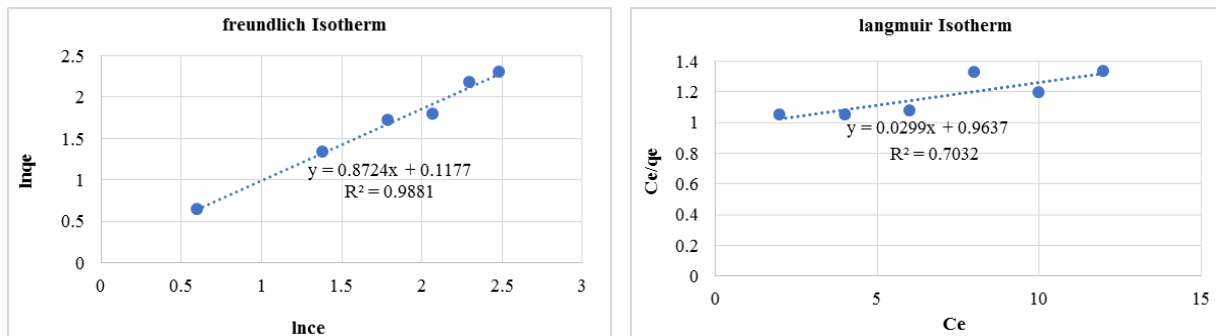
مقادیر محاسبه‌شده پارامترهای حاصل از ایزوترم‌های تعادلی فرایند جذب آرسنیک روی PAC-AC/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> شکل‌های ۱۰ به‌ترتیب ایزوترم‌های لانگمویر و



شکل ۸. بررسی اثر غلظت آرسنیک بر راندمان حذف آرسنیک (pH=۲, غلظت آرسنیک: ۶mg/L)



شکل ۹. بررسی تأثیر زمان بر راندمان حذف آرسنیک (pH=۲, غلظت آرسنیک: ۶mg/L)



شکل ۱۰. مقایسه داده‌های آزمایشگاهی با مدل ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ جذب آرسنیک توسط جاذب PAC- AC/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

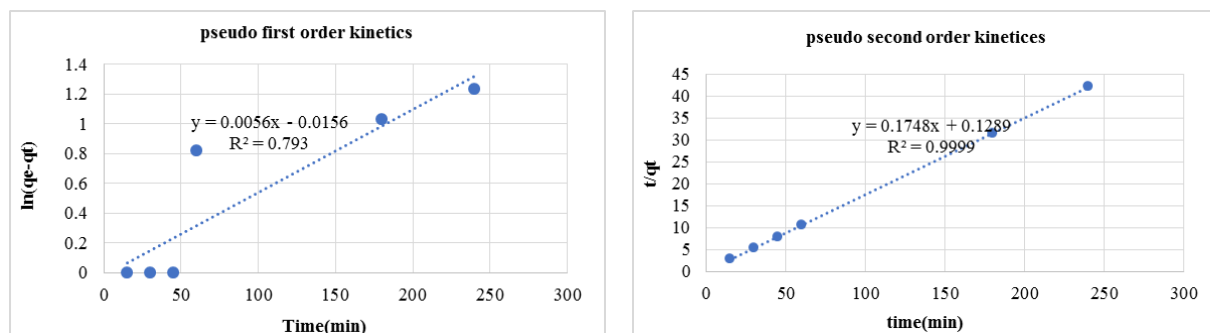
جدول ۱. پارامترهای ایزوترم جذب آرسنیک توسط کربن فعال مغناطیسی شده

Langmuir mode			Freundlich model		
B (L/mg)	qm (mg/g)	R <sup>2</sup>	Kf (mg/g)	1/n	R <sup>2</sup>
۰/۰۳	۳۳/۴۴	۰/۷۰۳۲	۱/۳۱	۰/۸۷۲۴	۰/۹۸۸۱

یادشده از مدل سینتیکی شبه‌درجه دوم پیروی می‌کند. شکل ۱۱ نیز منحنی‌های خطی مربوط به دو مدل سینتیک شبه درجه اول و دوم را برای فرایند جذب نشان می‌دهد.

سینتیک جذب

مقادیر محاسبه شده پارامترهای سینتیکی شبه درجه اول و دوم برای فرایند جذب آرسنیک روی PAC-AC/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> در جدول ۲ ارائه شده است. با مقایسه مقادیر تعیین شده ضریب همبستگی (R<sup>2</sup>) دو مدل، نتیجه می‌شود که فرایند



شکل ۱۱. سینتیک شبه‌درجه اول و شبه‌درجه دوم جذب با استفاده از جاذب PAC-AC/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

جدول ۲. پارامترهای جذب مربوط به سینتیک شبه‌درجه اول و سینتیک شبه‌درجه دوم

Pseudo-first-order model			Pseudo-second-order model		
qm (mg/g)	K <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>	qm (mg/g)	K <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>
۰/۰۳	۰/۰۰۵۶	۰/۷۹۳	۵/۷۲	۰/۲۳	۰/۹۹۹۹

حذف تقریباً زیاد است و در pH = ۶ به حداکثر مقدار خود می‌رسد و در مقادیر بیشتر از این pH، کارایی حذف تقریباً کاهش می‌یابد. میزان pH در مطالعه یائو و همکاران [۲۲] که با هدف کاربرد کلرید آهن و کربن فعال در حذف آرسنیک از محلول‌های آبی صورت گرفت، حدود pH برابر ۶

بحث

فرایند جذب تحت تأثیر pH اولیه محلول است. به طوری که با مقادیر زیاد pH کاهش راندمان جذب رخ داد، ایجاد تغییرات pH در کارایی حذف آرسنیک تأثیرگذار بود. در pH کمتر از ۷ در غلظت‌های مختلف ابتدایی آرسنیک، کارایی

تأثیر غلظت اولیه بر زمان تعادل و زمان تعادل یکی از پارامترهای مهم فرایند سینتیک جذب است، زیرا از این طریق می‌توان سرعت جذب مواد جذب‌شونده را روی سطح جاذب به دست آورد. شکل‌های ۸ و ۹ تغییرات غلظت اولیه بر زمان تعادل و زمان تعادل با غلظت اولیه را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت اولیه محلول از ۲ میلی‌گرم در لیتر به ۱۲ میلی‌گرم در لیتر، در زمان بهینه، جذب کاهش می‌یابد. به طوری که در غلظت ۶ میلی‌گرم در لیتر، زمان تعادل جذب در جاذب‌های کربن فعال به بیشترین مقدار خود رسیده و برابر ۳۰ دقیقه است. اثر دوز جاذب یکی از پارامترهایی است که تأثیر زیادی بر ظرفیت جذب دارد، اثر مقدار جاذب مصرف‌شده بر آرسنیک در شکل ۷ نشان داده شده است. با افزایش دوز جاذب از ۰/۲ به ۰/۱، میزان حذف آرسنیک روند افزایشی داشته است که این افزایش به دلیل افزایش تعداد محل‌های فعال جذب قابل دسترس در مقابل مقدار ثابتی از آرسنیک است. افزایش دوز جاذب با افزایش احتمال ایجاد برهم‌کنش بین ذرات جاذب به کاهش مساحت سطح آن و افزایش طول مسیر نفوذی و در نتیجه، به کاهش چگالی جذب منجر می‌شود. همچنین، مشاهده می‌شود زمانی که دوز جاذب استفاده‌شده از مقدار مشخص فراتر می‌رود، افزایش چشمگیری در میزان حذف آرسنیک صورت نمی‌گیرد. این‌گونه به نظر می‌رسد که در یک دوز مشخص از جاذب، بیشترین میزان جذب ممکن، انجام گرفته و پس از آن میزان آلاینده باقی‌مانده حتی با افزایش دوز جاذب، ثابت باقی خواهد ماند.

تأثیر زمان تماس، آزمایش تأثیر زمان تماس بر میزان حذف آرسنیک برای دستیابی به زمان تعادل فرایند جذب در فواصل زمانی ۱۵-۲۴۰ دقیقه انجام شد. زمان تعادل به زمانی گفته می‌شود که حذف آلاینده با گذشت زمانی کمتر از ۵ تا ۱۰ درصد مقادیر حذف در زمان‌های اولیه باشد. بنابراین، در مطالعه حاضر دلیل افزایش زمان تماس تا ۳۰ دقیقه دستیابی به زمان تعادل برای محاسبه ثابت‌های تعادل است. همان‌طور که در شکل ۸ قابل مشاهده است، با افزایش زمان تماس نمونه‌ها با جاذب، میزان حذف آرسنیک افزایش می‌یابد. همچنین، نمودارهای تعیین برازش، مدل‌های فروندلیچ و شبه‌درجه دوم به ترتیب به‌عنوان مدل‌های بهینه ایزوترمی و سینتیکی

و زمان اختلاط ۲۴ و غلظت Ce حدود ۸۰ میلی‌گرم بر لیتر آرسنیک در نظر گرفته شده که در نتیجه افزایش غلظت آرسنیک در نمونه‌ها، میزان آرسنیک جذب‌شده روی جاذب ابتدا زیاده‌تر شده و سپس، روند تغییرات ثابت مانده است. در مطالعه حاضر در pH حدود ۲ و زمان اختلاط ۳۰ دقیقه، میزان R<sup>2</sup> برحسب ایزوترم لانگمویر برابر ۰/۷۰۳۲ نسبت به مطالعه یائو و همکاران [۲۲] (۰/۹۹) مطابقت نداشت. میزان pH همچنین در مطالعه یائو و همکاران [۲۳] با استفاده از کربن فعال تولیدشده از گیاه بامبو نشان دادند میزان حذف آرسنیک در pH=۹ زمان اختلاط ۱۲۰ دقیقه، میزان R<sup>2</sup> برحسب ایزوترم لانگمویر در جاذب کربن اکتیو بدون آهن برابر ۰/۹۷۳۴ و در جاذب کربن اکتیو آهن‌دار شده برابر ۰/۹۹۸۸ در غلظت ۱۰۰ mg/L است. آزمایش‌ها نشان داد حذف آرسنیک توسط کربن فعال مغناطیسی‌شده، به pH محلول بستگی دارد. بیشترین درصد حذف آرسنیک توسط کربن فعال سنتز شده در این مطالعه در pH اسیدی برابر ۲ و ۶ مشاهده شد.

از آنجا که آرسنیک به صورت As(III) در نمونه‌ها است، دلیل افزایش حذف آرسنیک در pH پایین را می‌توان به افزایش H<sup>+</sup> روی جاذب و کاهش یون OH<sup>-</sup> نسبت داد که این امر باعث افزایش نیروی جذب الکترواستاتیک بین مولکول‌های آرسنیک و سطح ماده جاذب است. یکی دیگر از پارامترهای مهم تأثیرگذار بر فرایند جذب، مقدار ماده جاذب است که در این مطالعه با افزایش مقدار جاذب از ۰/۲-۰/۱ mg/L محلول استاندارد، راندمان حذف آرسنیک افزایش یافت. افزایش درصد راندمان حذف آرسنیک در نتیجه افزایش مقدار ماده جاذب این‌گونه توجیه می‌شود که با افزایش مقدار ماده جاذب، مساحت ماده جاذب، سطح بیشتری دارد که این افزایش سطح جاذب منجر به افزایش راندمان حذف آرسنیک می‌شود. از این‌رو، ضایعات تولیدشده با لزوم بهره‌گیری به‌عنوان جاذبی ارزان‌قیمت در مناطقی که با غلظت زیاد آرسنیک در منابع آبی خود مواجه هستند، می‌تواند در سیستم‌های کوچک تصفیه آب و یا پساب، به‌عنوان یک مرحله تصفیه تکمیلی شناخته شود. پوست گردو با داشتن تخلخل مناسب و سطح فعال، جذب خوب را فراهم آورده و می‌تواند در مطالعات آتی روی سایر آلاینده‌های سمی و خطرناک مورد استفاده پژوهشگران قرار گیرد.

## منابع

- [1]. Roxana EA, Cezar C, Carmen T. Studies regarding Phenol and 4-chlorophenol sorption by surfactant modified zeolites. *Environmental Engineering and Management Journal*. 2009;8(4):651-56.
- [2]. Ministry of Energy. Guidelines for Design of Wastewater Collection Systems. Supersedes Publications No. 118-3 & 163: Water and Wastewater Standards and Projects Bureau; 2017. [Persian]
- [3]. ISIRI. Drinking Water- Physical and Chemical Specification. No. 1053. 5st. Edition: Institute of Standards and Industrial Research of Iran; 2010. [Persian]
- [4]. Guidelines for Drinking- Water Quality. 3ed: World Health Organization; 2011.
- [5]. Flanagan SV, Johnston RB, Zheng Y. Arsenic in tube well water in Bangladesh: health and economic impacts and implications for arsenic mitigation. *Bulletin of the World Health Organization*, 2012;90(11):839-46.
- [6]. Twarakavi NKC, Kaluarachchi JJ. Arsenic in the shallow ground waters of conterminous United States: assessment, health risks, and costs for MCL compliance. *Journal of American Water Resources Association*, 2006;42(2):275-94.
- [7]. Rajaei Q, Jahantigh H, Mir A, Hesari Motlagh S, Hasanpour M. Evaluation of Concentration of Heavy Metals in Chahnimeh Water Reservoirs of Sistan-va-Baloochestan Province in 2010. *J Mazandaran Univ Med*. 2012;22(90):105-12.
- [8]. Mesdaghinia AR, Mosaferi M, Yunesian M, Nasser S, Mahvi AH, Measurement of arsenic concentration in drinking water of a polluted area using a field and SDDC methods accompanied by assessment of precision and accuracy of each method. *Hakim*. 2005;8(1):43-51.
- [9]. Hosseinpour Feizi M, Mosaferi M, Dastgiri S, Zolali S, Pouladi N, Azarfam P. Contamination of Drinking Water with Arsenic and its Various Health Effects in the Village of Ghopuz. *Iranian Journal of Epidemiology*. 2008;3(3):21-7.
- [10]. Hatamimanesh M, Mirzayi M, Bandegani M, Sadeghi M, Sabet FN. Determination of mercury, lead, arsenic, cadmium and chromium in salt and water of Maharloo Lake, Iran, in different seasons. *J Mazandaran Univ Med*. 2014;23(108):91-8.
- [11]. Sobhanardakani S, Talebiani S, Maanijou M. Evaluation of As, Zn, Pb and Cu Concentrations in Groundwater Resources of Toyserkan Plain and Preparing the Zoning Map Using GIS. *J Mazandaran Univ Med*. 2014;24(114):120-30.

تعیین شد. مدل فروندلیچ ( $R^2=0/999$ )، حداکثر جذب برابر  $33/44 \text{ mg/g}$  و معادله مرتبه دوم ( $R^2=1$ ) به دست آمد.

تأثیر غلظت اولیه آرسنیک با نتایج بیشت و نئوپان [۲۴] نشان داد با افزایش غلظت  $10 \text{ mg/L}$  در شرایط ثابت در جاذب نانو ذرات اکسید آهن راندمان حذف به ترتیب  $60 \text{ mg/L}$  و  $54 \text{ mg/L}$  است. این امر نشان دهنده این حقیقت است که جذب تابع غلظت اولیه محلول قرار می گیرد. این روند با ظرفیت مقدار جاذبها متفاوت است. در نهایت، افزایش غلظت آلاینده ظرفیت جذب را کاهش می دهد [۲۴]. در مطالعه ای کلاروبان و همکاران [۲۵] با استفاده از جاذب کربن گرانولی آهن دار شده و کربن گرانولی آهن دار اصلاح شده در خصوص آرسنیک انجام داده اند به این نتیجه رسیدند، غلظت  $100 \text{ mg/l}$  در هر دو جاذب راندمان جذب زیادی با میزان  $370 \text{ mg/L}$  و  $714 \text{ mg/L}$  دارد [۲۵].

## نتیجه گیری

باتوجه به نتایج شرایط بهینه به دست آمده برای حذف آرسنیک با سنتز کربن فعال مغناطیسی شده با نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ، تأثیر تغییرات  $\text{pH}$  ۱۰-۲، زمان تماس ۱۵-۲۴۰ دقیقه، مقدار جاذب  $0/1-0/2$  گرم، غلظت اولیه آرسنیک  $12-2 \text{ mg/L}$  بررسی شد. درخور یادآوری است که فقط راندمان ماکزیمم جذب در شرایط یاد شده پیشین حاصل نمی شود، بلکه می توان با درک صحیح و بررسی عملکرد و تأثیر پارامترها روی یکدیگر، در شرایطهای متفاوت با شرایط این آزمایش، به مقادیر زیادی از راندمان حذف نیز دست یافت. مثلاً در مقادیر  $\text{pH}$ های کمتر از ۶، با اینکه نتایج نشان داد سرعت و مقدار ذرات جاذب، میزان راندمان حذف را به میزان قابل توجهی تغییر می دهد. 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 کم، عملکرد بهتری دارند. در نهایت، می توان گفت که کربن فعال مغناطیسی، پتانسیل زیادی برای حذف آلاینده آرسنیک دارد. بنابراین، می توان از آن برای حذف چنین آلاینده هایی از محیطهای آبی استفاده کرد.

- [12]. Cullen WR, Reimer KJ. Arsenic speciation in the environment. *Journal of Chemical Reviews*. 1989;89(4):713-64.
- [13]. Mazumder DG, Mandal B, Chowdhury T, Samanta G, Basu G, Chowdhury P, et al. Chronic arsenic toxicity in West Bengal. *Curr. 1997;72(1):114-7*.
- [14]. Eisler R. *Handbook of chemical risk assessment*. Boca Raton, FL: Lewis Publishers; 2000.
- [15]. Abedin MJ, Cotter-Howells J, Meharg AA. Arsenic uptake and accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) irrigated with contaminated water. *Plant Soil*. 2002;240:311-319.
- [16]. Cirini, G., Badot, P. application of chitosan, a natural amino poly saccharide for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies a review of recent literature. *Progress in polymer science*. 2008;399-477.
- [17]. Liliana SI, Guégan R, Popa CL, Heino MM, Ciobanu CS, Predoi D. Magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles as adsorbents for As and Cu removal, *Applied Clay Science*. 2016;134:128-135.
- [18]. Seyed Mohammadi A, Asgari G, Dargahi A, Mobarakian SA. Equilibrium and Synthetic Equations for Index Removal of Methylene Blue Using Activated Carbon from Oak Fruit Bark. *J Mazandaran Univ Med*. 2015;24:172-187.
- [19]. Guo J, Xu WS, Chen YL, Lu AC. Adsorption of NH<sub>3</sub> onto activated carbon prepared from palm shells impregnated with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005;281:285-90.
- [20]. Liu Z, Zhang FS, Sasai R. Arsenate removal from water using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-loaded activated carbon prepared from waste biomass. *Chemical Engineering journal*. 2010;160(1):57-62.
- [21]. Kakavandi B, Esrafil A, Mohseni-Bandpi A, Jonidi JA, Rezaei KR. Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C nanoparticles as adsorbents for removal of amoxicillin from aqueous solution. *Water Science & Technology*. 2013;69(1):147-55.
- [22]. Juan C, Piraján M, Giraldo L. Activated carbon from bamboo waste modified with iron and its application in the study of the adsorption of arsenite and arsenate. 2013;11(2):160-170. DOI: 10.2478/s11532-012-0138-7
- [23]. Yao S, Liu Z, Shi Z. Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption onto iron oxide/activated carbon magnetic composite. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*. 2014;12(1):1-8.
- [24]. Bisht G, Neupane S. Arsenic removal through supercritical carbon dioxide-assisted modified magnetic starch (starch-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles, *Journal of Nanotechnology for Environmental Engineering*. 2018;3, 8.
- [25]. Kalaruban M, Loganathan P, Nguyen TV, Nur T, Hasan Johir MA, Nguyen TH, Trinh MV, Vigneswaran S. Iron-impregnated granular activated carbon for arsenic removal: Application to practical column filters. *Journal of Environmental Management*. 2019;239:235-243.