



Synthesis, Evaluation and Study of Kinetics and Adsorption Isotherm of Fe-Mg Bimetallic Oxide for As(V) Removal from Aqueous Solution

H. Malekzadeh¹, M. Zabihi², M. Faghihi^{3*}

1- M. Sc. in Chemical Engineering, Sahand University of Technology

2- Associate Professor of Chemical Engineering, Sahand University of Technology

3- Assistant Professor of Chemical Engineering, Niroo Research Institute

Email: mfaghihi@nri.ac.ir

Abstract

In this study, a Fe-Mg bimetallic oxide nanocomposite was synthesized via a simple one-step co-precipitation method for As(V) adsorption. The synthesized adsorbent was characterized using XRD, FT-IR, BET, and EDX. The results indicate an amorphous structure, proper surface area (149.52 m²/g), and the presence of hydroxyl functional groups, which are highly effective in arsenic ion removal. In addition, the BET results showed that the adsorbent has a mesoporous structure, which is suitable for the removal of heavy metals. Furthermore, examination of FESEM and TEM images revealed spherical nanoparticles with a size of less than 100 nm for the synthesized particles. Also, morphological image review software was used to determine the exact size of the particles. The adsorption kinetics and equilibrium isotherms were investigated, revealing a maximum adsorption capacity of 188.68 mg/g using the Langmuir isotherm. This signifies a remarkably high adsorption capacity for arsenic ions. Examining the adsorption kinetics models showed that the pseudo-second order kinetic model has a better fit with the experimental data.

Received: 7 May 2024

Accepted: 24 August 2024

Page Number: 86-102

Keywords:

Nanocomposite,
Bimetallic Oxide,
Adsorption,
Arsenic Ion

Please Cite this Article Using:

Malekzadeh, H., Zabihi, M., & Faghihi, M. (2025). Synthesis, Evaluation and Study of Kinetics and Adsorption Isotherm of Fe-Mg Bimetallic Oxide for As(V) Removal from Aqueous Solution. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 24(140), 86-102, [In Persian].



This journal is an open access journal licensed under an Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International license (CC BY-NC-ND 4.0).

سنتر، ارزیابی و مطالعه سینتیک و ایزوترم جذب اکسید دوفلزی Fe-Mg برای حذف یون آرسنیک پنج‌ظرفیتی (As(V)) از محلول آبی

حسام ملک‌زاده^۱، محمد ذبیحی^۲، مرتضی فقیهی^{۳*}

۱- کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند

۲- دانشیار مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند

۳- استادیار مهندسی شیمی، پژوهشگاه نیرو

پیام‌نگار: mfaghihi@nri.ac.ir

چکیده

در پژوهش حاضر، سنتر نانو کامپوزیت اکسید دوفلزی Fe-Mg برای جذب سطحی یون آرسنیک پنج‌ظرفیتی، با استفاده از روش ساده و یک مرحله‌ای هم‌رسوبی انجام شد. مشخصه‌یابی جاذب سنتز شده با استفاده از *EDX*، *BET*، *FT-IR*، *XRD* انجام شد. نتایج نشان داد که این جاذب دارای ساختاری آریخت (آمورف)، سطح فعال مناسب ($149/52 \text{ m}^2/\text{g}$) و گروه‌های عاملی هیدروکسیل است که در حذف یون آرسنیک بسیار مؤثرند. به علاوه، نتایج *BET* نشان داد که جاذب ساختار متوسط ریزه دارد که برای حذف فلزات سنگین مناسب است. همچنین، با بررسی تصاویر *FESEM* و *TEM* شکل نانوذرات آن به صورت کروی و اندازه ذرات سنتز شده کمتر از 100 nm تعیین شد. همچنین، برای تعیین دقیق اندازه ذرات از نرم‌افزارهای بررسی تصاویر ریخت‌شناسی نیز استفاده شد. سینتیک و ایزوترم جذب، بررسی شد و ظرفیت جذب بیشینه با استفاده از ایزوترم لانگمویر $188/68 \text{ mg/g}$ به دست آمد که ظرفیت جذب بسیار بالایی برای جذب یون آرسنیک است. بررسی مدل‌های سینتیک جذب نشان داد که مدل سینتیک شبه درجه دوم با داده‌های تجربی انطباق بهتری دارد.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۲/۱۸
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۶/۰۳
شماره صفحات: ۸۶ تا ۱۰۲

کلیدواژه‌ها:

نانو کامپوزیت،
اکسید دوفلزی،
جذب سطحی،
یون آرسنیک

* تهران، بلوار دادمان، پژوهشگاه نیرو، گروه پژوهشی شیمی و فرایند

استناد به مقاله:

ملک‌زاده، حسام، ذبیحی، محمد، و فقیهی، مرتضی. (۱۴۰۴). سنتر، ارزیابی و مطالعه سینتیک و ایزوترم جذب اکسید دوفلزی Fe-Mg برای حذف یون آرسنیک پنج‌ظرفیتی (As(V)) از محلول آبی، نشریه مهندسی شیمی ایران، ۲۴(۱۴۰)، ۸۶-۱۰۲.

۱. مقدمه

امروزه آلودگی آب به یک بحران جهانی تبدیل شده‌است، زیرا کشورهای توسعه‌یافته و کشورهای در حال توسعه مبتلا به این مشکل هستند [۱]. آلودگی‌های محیط‌های آب، معمولاً به سه دسته فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی تقسیم می‌شود [۱]. در این بین، فلزات سنگین و شبه فلزات در دسته آلودگی‌های شیمیایی آب قرار می‌گیرند. از مهم‌ترین فلزات سنگین، می‌توان به سرب، روی، کادمیم، جیوه و آرسنیک اشاره کرد [۲]. فلزات سنگین می‌توانند از راه منابع طبیعی و یا فعالیت‌های انسانی وارد محیط‌های آبی شوند [۳]. یون‌های فلزی در آب زیست‌تخریب‌ناپذیر هستند و توانایی تجمع زیستی را در بافت موجودات زنده دارند [۴]. در این میان، آرسنیک به‌عنوان یکی از خطرناک‌ترین شبه فلزات موجود در کره زمین شناخته می‌شود [۴]. آرسنیک به شکل‌های معدنی و غیرمعدنی یافت می‌شود که آرسنیک‌های معدنی جزو مهم‌ترین دسته آلودگی‌ها و مواد خطرناک است [۵]. در میان آرسنیک‌های معدنی، دو گونه آرسنیک پنج‌ظرفیتی ($As(V)$) و آرسنیک سه‌ظرفیتی ($As(III)$) با توجه به میزان فراوانی و سمیتی که دارند، نیازمند توجه ویژه هستند [۶]. این دو گونه یون آرسنیک، می‌توانند در مقادیر بالا به صورت محلول در آب وجود داشته‌باشد. $As(III)$ معمولاً در آب‌های زیرزمینی یافت می‌شود، ولی $As(V)$ در آب‌های سطحی موجود است. این نکته حائز اهمیت است که میزان فراوانی $As(V)$ بسیار بیشتر یون سه‌ظرفیتی آن است [۷]. قرار گرفتن در معرض آب‌های آلوده به آرسنیک می‌تواند موجب بیماری‌های مختلفی، از جمله: سرطان‌های کبد، ریه، پوست و بیماری‌های شدید کلیوی و آسیب به سامانه عصبی شود [۸]. بدین منظور، سازمان بهداشت جهانی (WHO) و آژانس حفاظت محیط زیست ایالات متحده (USEPA) غلظت مجاز آرسنیک را در آب ۱۰ میکروگرم بر لیتر یا ۱۰ ppb اعلام کرده‌اند. باین حال، مطالعات نشان می‌دهد که غلظت مجاز یاد شده برای این شبه فلز در آب‌های آشامیدنی برای سلامت انسان‌ها بسیار خطرناک است [۹].

از مهم‌ترین روش‌های حذف آلاینده‌های آب از جمله آرسنیک، می‌توان به جذب سطحی، فرایندهای الکتروسینتیک، انعقاد الکتریکی، تعویض یونی و فناوری‌های غشایی اشاره کرد که در این میان جذب سطحی به دلیل قیمت ارزان، سادگی در عملیات و

راندمان بالا در حذف آرسنیک بسیار محل توجه قرار گرفته‌است [۱۰]. امروزه توسعه نانوجاذب‌ها برای حذف آرسنیک از سامانه‌های آبی بسیار جلب توجه کرده‌است [۱۱]. در میان نانوجاذب‌ها برای جذب یون‌های آرسنیک، استفاده از اکسیدهای فلزی به‌ویژه اکسید آهن پرکاربرد شده‌است، زیرا اکسیدهای فلزی دارای سطح فعال بسیار بالا و به‌شدت متمایل به جذب یون‌های آرسنیک هستند [۱۲]. هم‌چنین، اکسیدهای فلزی از نظر غیرسمی، در دسترس و مقرون‌به‌صرفه بودن به‌گزینه‌ای مطلوب در حذف یون آرسنیک تبدیل شده‌اند [۱۳]. از دیگر دلایل استفاده از اکسیدهای فلزی، مکان‌های (سایت‌ها) غنی با توجه به ساختار متخلخل آن‌ها و وجود گروه‌های عاملی هیدروکسیل در سطح این نانوجاذب‌ها است [۱۴]. هم‌چنین، توانایی اکسید کردن $As(III)$ به $As(V)$ به‌وسیله برخی از جاذب‌های اکسید فلزی سبب شده تا توسعه این جاذب‌ها بسیار محل توجه قرار گیرد. از اکسیدهای استفاده‌شده در حذف یون‌های آرسنیک می‌توان به اکسید تیتانیوم، اکسید مس و اکسید آهن اشاره کرد [۱۷-۱۵].

در میان اکسیدهای فلزی، اکسیدهای پایه آهن به دلیل غیرسمی و بی‌اثر بودن، صرفه اقتصادی، زمان کم در اجرای عملیات جذب سطحی و جداسازی و بازیابی راحت‌تر بسیار استفاده‌شده‌است [۱۸]. با توجه به یافته‌ها، اکسیدها و هیدروکسیدهای تک‌فلزی دارای آهن، آلومینیوم و مس توانایی بالایی در حذف یون‌های آرسنیک نشان داده‌اند، اگرچه افزودن یک فلز دیگر به این اکسیدهای فلزی عملکرد آن‌ها را بهبود می‌بخشد [۱۹]. اکسیدهای آهن اصلاح‌شده با سایر فلزات، مانند نیکل، منگنز، مس، کبالت و منیزیم می‌توانند مقدار جذب یون‌های آرسنیک را افزایش دهد و می‌توان ادعا کرد که ترکیب اکسیدهای فلزی پایه آهن، بسیار بهتر از اکسیدهای پایه آهن به‌تنهایی برای حذف یون‌های آرسنیک عمل می‌کند [۲۰]. در پژوهش حاضر، با استفاده از روش سنتز آسان و یک مرحله‌ای، جاذب جدید منیزیم و استفاده از روش سنتز آسان و یک مرحله‌ای، جاذب جدید اکسید دوفلزی Fe-Mg برای جذب یون آرسنیک پنج‌ظرفیتی، سنتز و ارزیابی شد. در منابع تحقیقاتی، برای حذف یون $As(V)$ با جاذب اکسید دوفلزی Fe-Mg اغلب، جاذب مورد نظر را با استفاده از مواد ترکیبات دیگری (نظیر نانوذرات گرافن، زئولیت‌ها) اصلاح کرده‌اند، یا از آن در چارچوب‌های آلی-فلزی استفاده و حتی آن را به صورت

با غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر تهیه شد. مقدار جاذب استفاده‌شونده برای انجام آزمون‌های ذکر شده ۰/۰۲ گرم بوده است که در زمان‌های تماس مختلف از ۱ تا ۱۸۰ دقیقه ارزیابی شد. تمامی آزمایش‌های جذب در دمای ۲۵°C و pH حدود ۷ انجام شد. برای انجام آزمون‌های ایزوترم، مقدار ۵۰ میلی‌لیتر از محلول حاوی آلاینده در غلظت‌های متغیر از ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر تا ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر تهیه شد. مقدار جاذب استفاده‌شده برای هر نمونه ۰/۰۱ گرم بوده است. همچنین، شرایط عملیاتی انجام آزمون‌ها از قبیل: دما، pH و زمان تماس، به ترتیب ۲۵ درجه سلسیوس، بازه ۶/۵-۷/۵ و ۱۸۰ دقیقه در نظر گرفته شده است.

۲-۴ ساختارشناسی جاذب

برای تعیین فاز و ساختار بلوری جاذب سنتز شده از آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده و با دستگاه XRD مدل PHILIPS_PW1730 از زاویه ۱۰° تا ۸۰° انجام شد. آزمون طیف‌سنجی فروسرخ (FT-IR) برای شناسایی گروه‌های عاملی نمونه با استفاده از دستگاه Tensor II در محدوده ۴۰۰۰-۴۰۰ cm⁻¹ انجام شد. ایزوترم جذب و دفع نیتروژن به منظور اندازه‌گیری توزیع اندازه، قطر و حجم حفره‌ها و همین‌طور، سطح ویژه به وسیله دستگاه Belsorp-mini انجام گرفت. میکروسکوپ الکترون روبشی نشر میدانی (FESEM) به منظور ثبت تصاویر از سطح جاذب با استفاده از دستگاه Mira3FEG-SEM انجام پذیرفت. آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) نیز با استفاده از دستگاه Mira3FEG-SEM برای تجزیه و تحلیل ساختاری و آنالیز عنصری در نمونه استفاده شد. میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) از سطح جاذب با استفاده از دستگاه TEM مدل LEO906, Zeiss انجام شد. در شکل (۱)، طرحواره از کلیات فرایند سنتز، انجام فرایند جذب و کلیات آزمون‌های تعیین خواص نشان داده شده است.

۳. نتایج و بحث

۳-۱ آنالیز XRD

مطابق با الگوی XRD که در شکل (۲) آمده است، برای جاذب اکسید دوفلزی Fe-Mg، گراف XRD دارای دو پیک پهن و ضعیف در زاویه‌های ۲θ بین ۳۰-۴۰ و ۶۰-۷۰ است که علامت‌گذاری شده‌اند. نبود پیک شاخص در ساختار نانوکامپوزیت سنتز شده، می‌تواند

هیدروکسید لایه‌دوگانه سنتز کرده‌اند. با این حال، در پژوهش پیش رو برای سنتز جاذب اکسید دوفلزی Fe-Mg از روش ساده هم‌رسوبی استفاده شد که نسبت به سایر موارد یاد شده از نظر زمانی و همچنین هزینه، روشی مقرون به صرفه به‌ویژه در مقیاس بزرگ است.

۲. مواد و روش‌ها

۲-۱ مواد

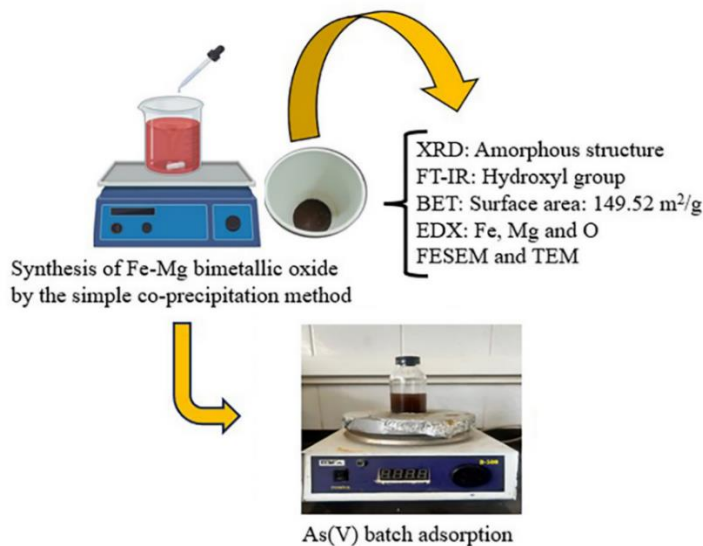
نیترات آهن (III) Fe(NO₃)₃.9H₂O، نیترات منیزیم Mg(NO₃)₂.6H₂O محلول آمونیاک NH₃ و نمک آرسنیک Na₂HAsO₄.7H₂O که همه مواد استفاده شده ساخته شرکت مرک بوده است.

۲-۲ روش سنتز

برای سنتز نانوکامپوزیت اکسید دوفلزی Fe-Mg از روش هم‌رسوبی استفاده شد. بدین منظور ۸/۱ گرم از نیترات آهن (III) و ۵/۱ گرم نیترات منیزیم در ۳۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه، حل و با همزن مغناطیسی به هم زده شد. سپس، به آن‌ها محلول ۳ مولار آمونیاک اضافه شد تا pH محلول آهن و منیزیم به حدود ۸ برسد. در ادامه، به محلول ۴۵ دقیقه زمان داده شد تا اجزای آن به خوبی مخلوط شوند و پس از این مرحله، به مدت یک شبانه‌روز در دمای محیط تحت عملیات پیرسازی قرار گرفت. پس از اتمام عملیات پیرسازی، چندین بار با آب دیونیزه شسته و با پمپ خلأ فیلتر شد و پس از فیلتر شدن به مدت ۲ ساعت، برای آهک‌کنی (تکلیس) داخل کوره با دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس قرار گرفت و در نهایت، پودر شد و به داخل دسیکاتور رفت [۲۱].

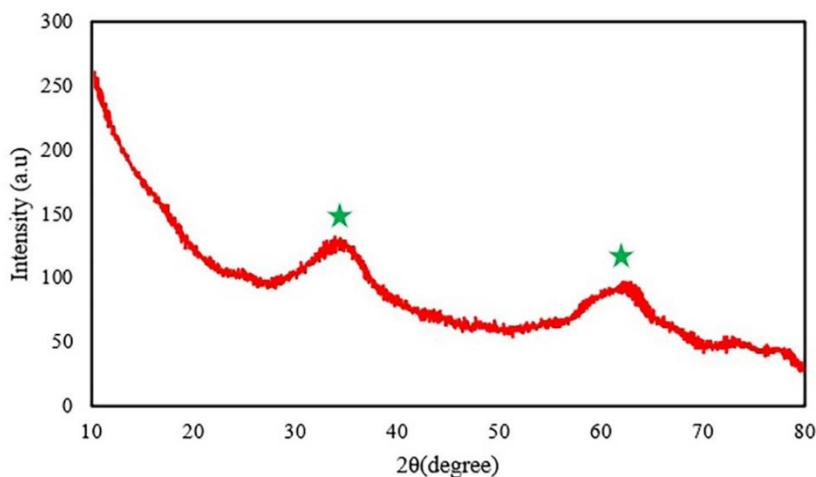
۲-۳ آزمون عملکرد و کارایی جاذب (نایبوسته)

به منظور بررسی کارایی جاذب سنتز شده Fe-Mg، میزان ظرفیت جذب و درصد حذف آن برای یون As(V) بررسی و ارزیابی شد. بدین منظور، مقدار ۰/۰۵ گرم از جاذب داخل ۵۰ میلی‌لیتر محلول حاوی آلاینده با غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر ریخته شد و در دمای ۲۵ درجه سلسیوس، قلیانیت (pH) ۶ و زمان تماس ۱۲۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. برای انجام آزمون‌های سینتیک جذب سطحی، مقدار ۵۰ میلی‌لیتر از محلول حاوی آلاینده



شکل ۱. طرح‌های از فرایندهای سنتز و جذب جاذب اکسید دوفلزی Fe-Mg

Figure 2. Schematic of the processes of synthesis and adsorption of Fe-Mg bimetallic oxide.



شکل ۲. الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) اکسید دوفلزی Fe-Mg

Figure 2. X-ray diffraction (XRD) pattern of Fe-Mg bimetallic oxide.

در اعداد موج کمتر از 1000 cm^{-1} می‌تواند مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای فلزات با اکسیژن باشد [۲۴]. با توجه به این موضوع، پیک مربوط به عدد موج 445 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای Mg-O-Mg است. همچنین، پیک‌های مربوط به اعداد موج 557 cm^{-1} و 610 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای Fe-O-Fe است. با توجه به انتقال مربوط به کشش پیوندهای Fe-O-Fe از فرکانس پایین‌تر به فرکانس بالاتر می‌توان اشاره کرد که احتمالاً اکسید دوفلزی Fe-Mg شکل گرفته است [۲۱]. پیک‌های مربوط به اعداد موج 1085 cm^{-1} و 1163 cm^{-1} ناشی از ارتعاش گروه‌های هیدروکسیل

نشان‌دهنده آریختی بودن ساختار آن باشد [۲۲]. بیان این نکته ضروری است که معمولاً اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن به مرور و در حین فرایند سنتز تبدیل به اکسید آهن سه‌ظرفیتی می‌شوند، ولی برای نانوکامپوزیت حاضر - با توجه به حضور هم‌زمان اکسیدهای آهن و منیزیم در ترکیب ماده و در هنگام سنتز - می‌تواند از تشکیل فازهای بلوری آن‌ها جلوگیری کند [۲۳].

۲-۳ آنالیز FT-IR

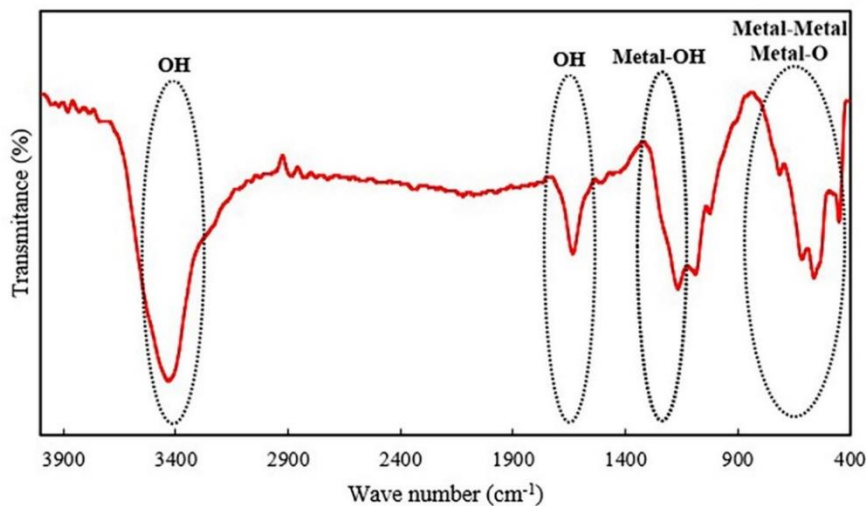
در گراف FT-IR که در شکل (۳) آورده شده است پیک‌های موجود

پیدا است. باتوجه به طبقه‌بندی IUPAC منحنی جذب و دفع نیتروژن برای اکسید دوفلزی سنتز شده به ایزوترم نوع چهارم (Type IV) همراه با هیستریزس H3 تعلق دارد که این موضوع نشان‌دهنده این است که جاذب Fe-Mg دارای ساختار متوسط روزه^۱ است. باتوجه به پژوهش‌های پیشین می‌توان دریافت که جاذب‌های متوسط روزه، عملکرد خوبی برای جدا کردن فلزات سنگین از محلول‌های آبی دارند [۲۶]. هم‌چنین، سطح فعال بالای این جاذب پودری می‌تواند مهر تأییدی بر نتایج XRD و آریخت‌بودن جاذب باشد. در جدول (۱) نیز سطح فعال، متوسط اندازه روزه‌ها و حجم کل روزه‌ها آورده شده است که با تئوری BET حساب شده است.

در سطح نانوکامپوزیت است [۲۵]. هم‌چنین، وجود پیک بزرگ مربوط به عدد موج 3432cm^{-1} مربوط به حضور و ارتعاش کششی OH^- و یا به دلیل آب جذب شده در سطح اکسید دوفلزی است [۲۱]. بررسی آنالیز FT-IR وجود پیوندهای اکسید فلزی را- یعنی تشکیل اکسید دوفلزی Fe-Mg و وجود گروه‌های عاملی هیدروکسیل که در حذف آرسنیک بسیار مؤثر هستند- تأیید می‌کند.

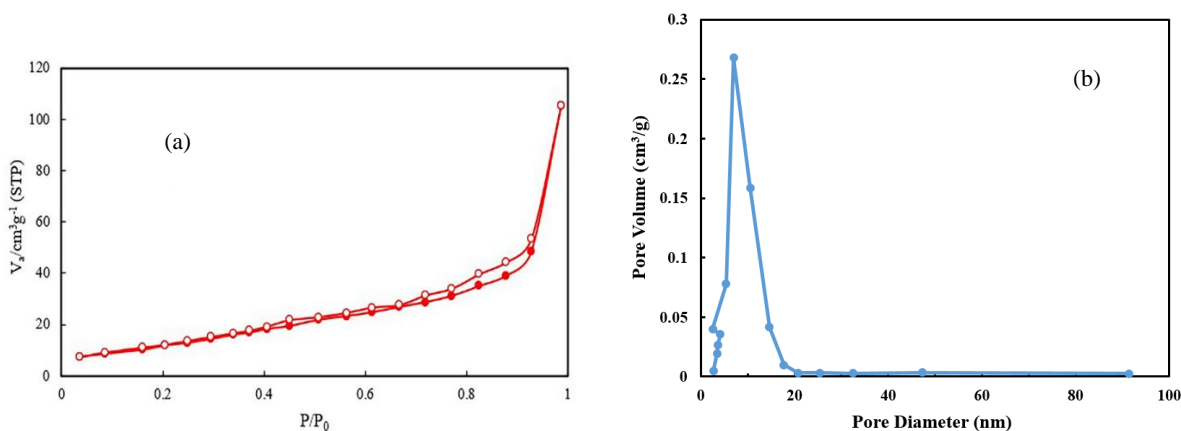
۳-۳ ایزوترم جذب و دفع نیتروژن

منحنی‌های هیستریزس جذب و دفع نیتروژن در شکل (۴-ا) و نمودار توزیع حجم حفره‌ها برحسب اندازه حفره‌ها در شکل (۴-ب)



شکل ۳. طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) اکسید دوفلزی Fe-Mg.

Figure 3. Fourier transform infrared spectroscopy of Fe-Mg bimetallic oxide.



شکل ۴. نمودارهای (a) ایزوترم جذب و دفع نیتروژن و (b) توزیع حجم حفره‌های اکسید دوفلزی Fe-Mg.

Figure 4. (a) N_2 adsorption-desorption isotherm and (b) pore volume distribution plots of Fe-Mg bimetallic oxide.

1. Mesoporous

جدول ۱. خواص فیزیکی اکسید دوفلزی Fe-Mg.

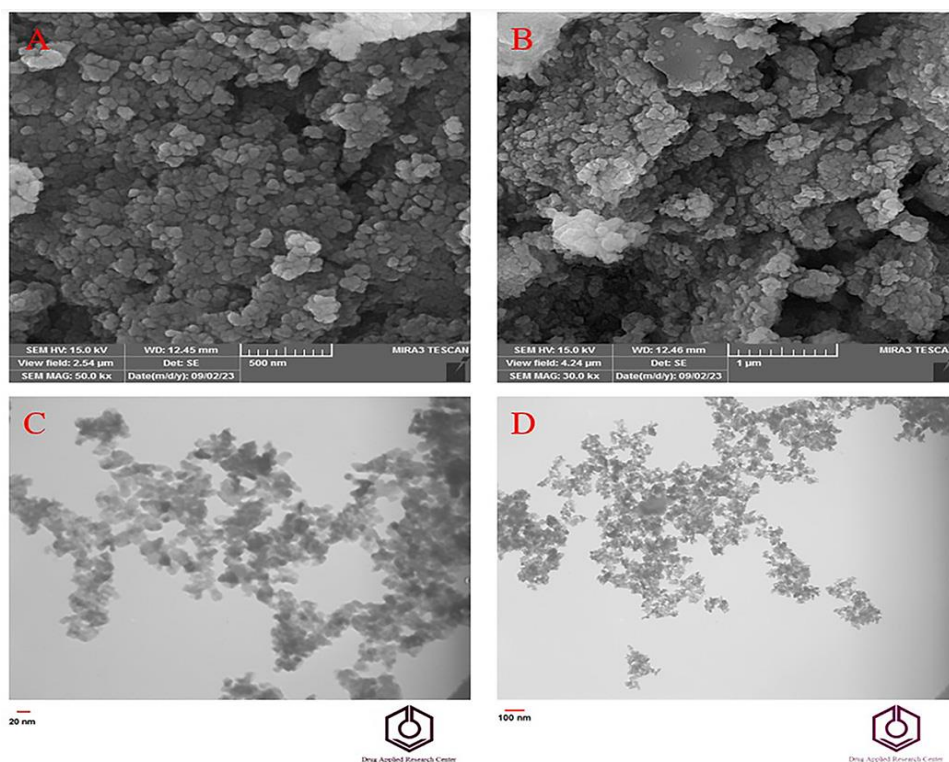
Table 1. Fe-Mg bimetallic oxide physical properties.

Adsorbent	Active surface area (m ² /g)	Average pore size (nm)	Total pore volume (cm ³ /g)
Fe-Mg	149.52	7.03	0.107

۳-۴ تصاویر FESEM و TEM

تصاویر FESEM و TEM برای نمونه اکسید دوفلزی در شکل (۵) پیدا است. در تصاویر FESEM (شکل (۵) a,b) مشاهده می‌شود که ذرات اکسید دوفلزی Fe-Mg ساختار کروی شکل دارند. همچنین، در قسمت‌هایی از سطح نمونه، ذرات به هم پیوستگی و توده‌ای شدن^۱ نشان داده‌اند. این موضوع می‌تواند به دلیل انرژی سطحی بالای نانوذرات باشد که موجب به هم پیوستگی آن‌ها شده است. لازم به ذکر است که توده و کلوخه شدن بر عملکرد جاذب تأثیر منفی دارد و سطح تماس جاذب را کاهش می‌دهد. از این رو، در مواردی که کلوخه شدن شدید باشد، نیاز است که با اعمال فرایندهایی ذرات، جدایش شوند. البته، در مورد جاذب مورد نظر این تحقیق، نواحی

زیادی از کلوخه شدن در تصاویر میکروسکوپی مشاهده نشد و می‌توان گفت که عملکرد جذبی و سطح تماس جاذب‌ها همچنان می‌تواند مناسب باشد. با بررسی تصاویر TEM (شکل (۵) c,d) می‌توان به این نتیجه رسید که اندازه ذرات جاذب سنتز شده کمتر از ۱۰۰ نانومتر است و برخی ذرات با ابعاد ۳۰ نانومتر هم وجود دارد. از این رو، می‌توان اشاره کرد که در مجموع، سنتز نانوذرات به طور مناسبی انجام شد و ریختمان جاذب‌های شکل گرفته، تأثیر منفی بر عملکرد جذبی ندارد. برای بررسی دقیق‌تر اندازه ذرات از نرم افزار Image J به ویژه برای عکس‌های TEM استفاده شد که متوسط اندازه ذرات در خروجی نرم افزار حدود ۲۵ نانومتر گزارش شد.



شکل ۵. (a,b) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM).

(c,d) تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) اکسید دوفلزی Fe-Mg.

Figure 5. (a,b) Field emission scanning electron microscope (FESEM) images, (c,d) Transmission electron microscopy images of Fe-Mg bimetallic oxide.

۳-۵ آنالیز EDX

که در این معادلات، C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه و غلظت تعادلی آلاینده (mg/l)، V حجم محلول (l) و m جرم جاذب (g) است. مقادیر به دست آمده برای ظرفیت جذب و درصد حذف در شکل (۷) قابل مشاهده است. همان طور که در شکل نشان داده شده، میزان بازدهی جذب بالایی برای حذف آرسنیک مشاهده شده است و می توان جاذب سنتز شده را به عنوان یک نامزد مناسب برای حذف آرسنیک در نظر گرفت.

۳-۷ تأثیر pH

مقدار pH عامل بسیار مهمی در فرایند جذب است که می تواند بر روی گونه شیمیایی غالب آلاینده و یا گروه های عاملی فعال جاذب تأثیر داشته باشد. نقطه بار صفر (PZC) یکی از عوامل مهم در تعیین pH بهینه است که در آن مقدار مجموع بار سطحی ماده نزدیک به صفر و میزان آن به تعداد و نوع گروه های عاملی سطح جاذب وابسته است. در شکل (۸)، میزان تغییرات pH بر حسب میزان pH برای محاسبه pH_{PZC} نشان داده شده است. پس از انجام آزمایش ها در محدوده مختلف pH برای جاذب اکسید دوفلزی Fe-Mg، میزان pH_{PZC} برابر با ۶/۷۳ به دست آمد.

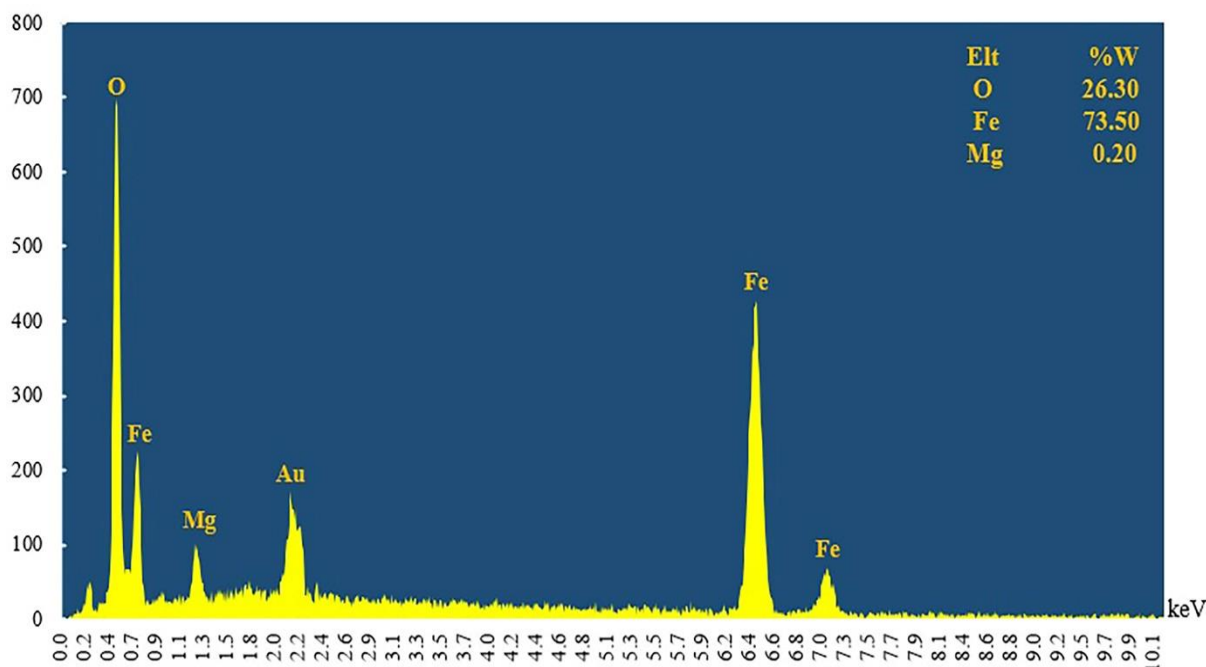
در شکل (۶)، طیف مربوط به آنالیز EDX نمونه Fe-Mg قابل مشاهده است. با بررسی طیف آنالیز EDX حضور تمامی عناصر تشکیل دهنده در این نانوکامپوزیت، از جمله آهن و منیزیم تأیید می شود. هم چنین، با توجه به این که این ترکیب یک اکسید فلزی به شمار می آید، اکسیژن نیز در ترکیب مشاهده می شود. حضور مشهود آهن نسبت به سایر عناصر به دلیل استفاده از مقدار بیشتری از ترکیب آهن هنگام سنتز این نانوکامپوزیت است. پیک مربوط به طلا نیز به دلیل نشان دادن طلا بر روی نانوکامپوزیت اکسید دوفلزی بوده که از الزامات آنالیز است.

۳-۶ آنالیز جذب ناپیوسته

به منظور محاسبه ظرفیت جذب و درصد حذف به ترتیب از معادلات (۱) و (۲) استفاده شد [۲۷].

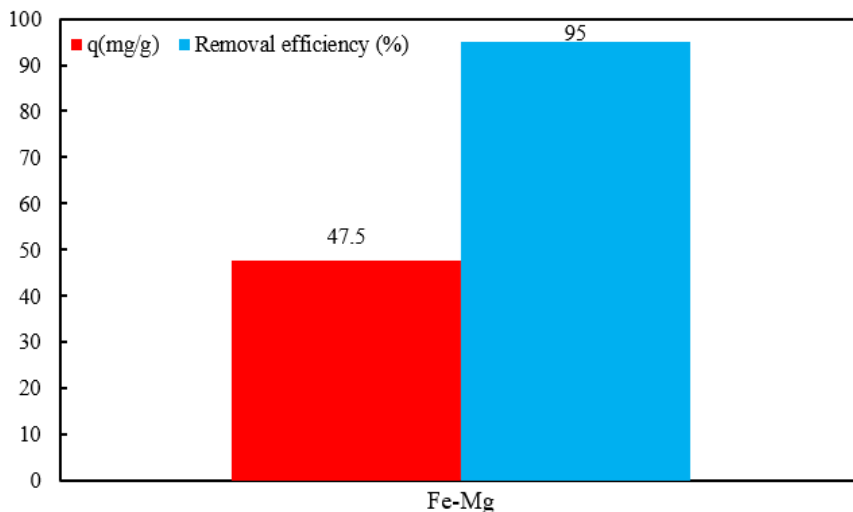
$$q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

$$\%RE = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (2)$$



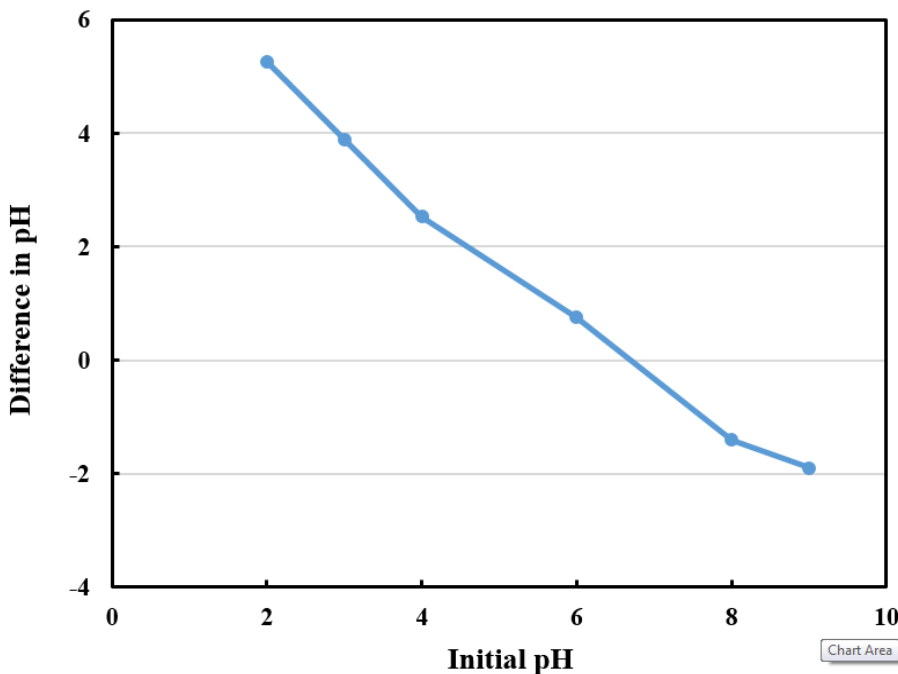
شکل ۶. طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) اکسید دوفلزی Fe-Mg.

Figure 6. Energy dispersive x-ray spectroscopy (EDX) of Fe-Mg bimetallic oxide.



شکل ۷. بازدهی و ظرفیت جذب جذب Fe-Mg برای جذب As(V).

Figure 7. Efficiency and adsorption capacity of Fe-Mg for As(V) adsorption.



شکل ۸. تغییرات میزان pH برحسب میزان pH اولیه برای اکسید دوفلزی Fe-Mg.

Figure 8. Difference in pH values versus initial pH for Fe-Mg bimetallic oxide.

برحسب میزان pH نشان داده شده است. چنان که پیدا است، در pH های کمتر از ۷، با افزایش میزان pH ظرفیت جذب نیز افزایش دارد، اما با ورود به محدوده بازی ($pH > 7$) ظرفیت جذب شروع به کاهش کرد و در pH برابر ۹ میزان افت چشم‌گیری برای ظرفیت جذب آرسنیک در پی داشت. در مقادیر pH کمتر از ۷، سطح جذب دارای بار مثبت است و در نتیجه، As(V) را که آنیونی است، جذب می‌کند.

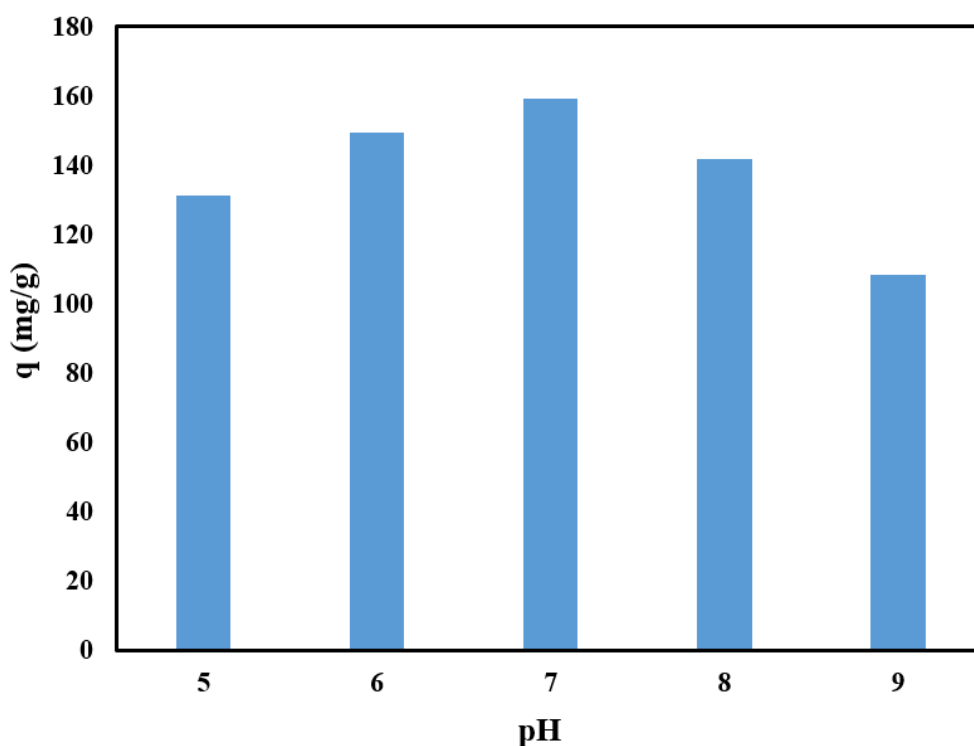
در ادامه، بررسی اثر pH بر میزان ظرفیت جذب جذب اکسید دوفلزی Fe-Mg به عنوان یکی از مشخصه‌های مهم در فرایند جذب انجام شد. برای این منظور، ۵۰ ml از محلول آرسنیک با غلظت اولیه ۵۰ ppm به مدت ۱۸۰ دقیقه در معرض ۰/۰۱ گرم از جذب اکسید دوفلزی قرار داده شد و این کار برای pH های مختلف (۵ الی ۹) در دمای ۲۵°C انجام گرفت. در شکل (۹)، مقادیر ظرفیت جذب

دریافت می‌شود، با افزایش میزان غلظت اولیه آلاینده، میزان ظرفیت جذب جاذب اکسید دوفلزی Fe-Mg نیز افزایش یافته‌است. درمقادیر کم غلظت اولیه آلاینده، میزان یون در محیط کمتر است و امکان نفوذ و جذب آلاینده با جاذب پایین می‌آید. این درحالی است که با افزایش غلظت اولیه آلاینده، میزان یون As(V) در محیط بیشتر می‌شود و باعث بهبود جذب و افزایش ظرفیت جذب می‌شود، اما از یک مقدار غلظت اولیه به بعد (تقریباً ۶۰ ppm) با افزایش میزان غلظت اولیه، بهبود چندانی در ظرفیت جذب مشاهده نمی‌شود. این موضوع می‌تواند به دلیل ممانعت فضایی و دافعه یون‌ها در محیط به دلیل غلظت بالا باشد که امکان نفوذ به سطح جاذب را کاهش می‌دهد. هم‌چنین، سطوح فعال جاذب به دلیل غلظت بالای آلاینده سریع‌تر اشباع می‌شود و ظرفیت جذب تقریباً ثابت می‌ماند [۲۹].

در pH برابر ۷ پایین که ماده حالت تقریباً خنثی دارد، اما چگالی بالای گروه‌های هیدروکسیل باعث افزایش در جذب آرسنیک می‌شود. درمقادیر $pH > 7$ نیز بار سطحی جاذب بیشتر منفی می‌شود که باعث دفع الکترواستاتیکی بین جاذب و یون آرسنیک می‌شود و در نتیجه، میزان ظرفیت جذب کاهش می‌یابد [۲۸].

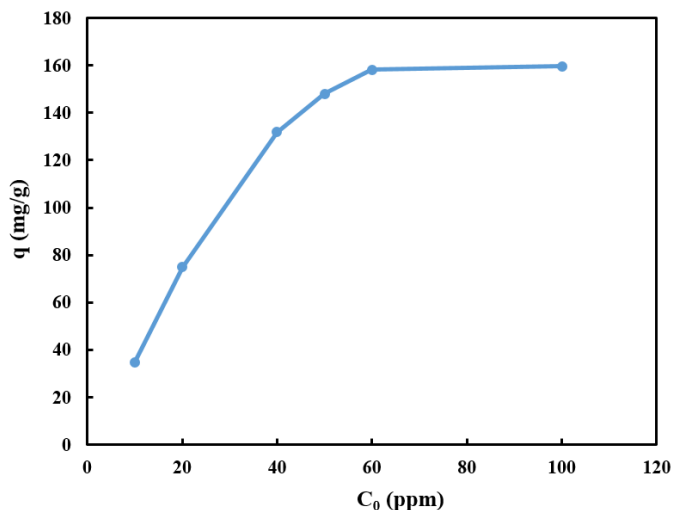
۳-۸ تأثیر غلظت اولیه آلاینده

برای بررسی تأثیر غلظت اولیه آلاینده بر ظرفیت جذب، ۵۰ ml از محلول آلاینده با غلظت‌های اولیه مختلف (۱۰۰-۱۰ ppm) تهیه شد و به مدت ۱۲۰ دقیقه در تماس با ۰/۰۱ گرم جاذب اکسید دوفلزی در شرایط عملیاتی مشابه (pH برابر ۷ و دمای محیط) قرار داده شد. در شکل (۱۰)، میزان ظرفیت جذب بر حسب مقادیر مختلف غلظت اولیه آرسنیک مشاهده می‌شود. همان‌طور که از منحنی شکل (۱۰)



شکل ۹. تأثیر مقادیر مختلف pH بر ظرفیت جذب آرسنیک به وسیله اکسید دوفلزی Fe-Mg.

Figure 9. Effect of pH values on As(V) adsorption capacity by Fe-Mg bimetallic oxide.



شکل ۱۰. تأثیر غلظت اولیه آلاینده بر ظرفیت جذب آرسنیک به وسیله اکسید دوفلزی Fe-Mg.

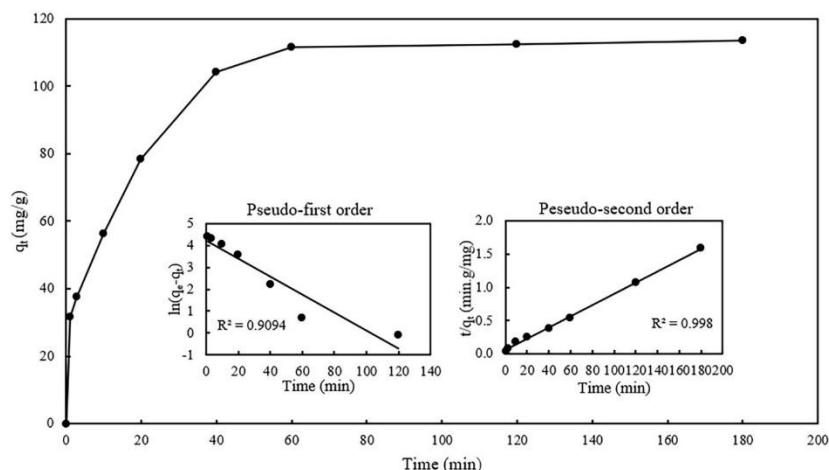
Figure 10. Effect of initial concentration on As(V) adsorption capacity by Fe-Mg bimetallic oxide.

۳-۹ سینتیک جذب سطحی

به منظور بررسی جذب سطحی و مدل کردن رفتار جاذب در زمان‌های مختلف، از دو مدل شبه درجه اول و شبه درجه دوم استفاده شد. برای تعیین مدل سینتیکی جذب یون As(V) مقدار ظرفیت جذب در بازه‌های زمانی متفاوت بررسی شد. نمودار بررسی شده برای سینتیک جذب در شکل (۱۱) ترسیم شده است.

باتوجه به نمودار ظرفیت جذب بر حسب زمان، می‌توان دید که در زمان‌های ابتدایی بین ۰ تا ۴۰ دقیقه شیب نمودار بسیار تند بوده و سپس، بعد از حدود ۶۰ دقیقه مقدار ظرفیت جذب به یک مقدار تقریباً ثابت رسیده است. شیب تند در مراحل اولیه جذب سطحی بیانگر جذب سطحی الکتروستاتیک است که مربوط به نقشی است

که گروه‌های عاملی موجود بر روی سطح جاذب سنتز شده بازی می‌کنند. لذا، انتظار بر این است که مدل سینتیک شبه درجه دوم با داده‌های تجربی انطباق بهتری داشته باشد. با تطبیق داده‌های تجربی با معادلات خطی سینتیک که در جدول (۲) گزارش شده است، نتایج حاکی بر همبستگی بهتر داده‌ها با مدل شبه درجه دوم با ضریب همبستگی بیشتر است ($R^2 > 0.99$). سازوکار برهم‌کنش میان جاذب و جذب‌شونده از نوع الکتروستاتیک است. یکی از مهم‌ترین عوامل در جذب یون آرسنیک پنج‌ظرفیتی از محلول‌های آبی وجود گروه‌های عاملی هیدروکسیل است که در ساختار جاذب سنتز شده باتوجه به نتایج FT-IR وجود گروه عاملی مورد نظر قابل مشاهده است.



شکل ۱۱. سینتیک جذب As(V) به وسیله اکسید دوفلزی Fe-Mg.

Figure 11. As(V) adsorption kinetic by Fe-Mg bimetallic oxide.

جدول ۲. معادلات و مشخصه‌های مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم.

Table 2. Pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models equations and parameters.

Kinetic model	Equation	Parameters	Ref
Pseudo-first order	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} \times t$	q_e : The equilibrium adsorption capacity (mg/g) q_t : The adsorbate absorbed by the adsorbent at time t K_1 : Adsorption rate constant of pseudo-first order model (1/min)	[30]
Pseudo-second order	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2(q_e^2)} + \frac{t}{q_e}$	K_2 : Adsorption rate constant of pseudo-second order model (g/mg.min)	[30]

جدول ۳. ثابت‌های مدل‌های سینتیک جذب As(V).

Table 3. As(V) adsorption kinetic models constants.

Kinetics						
Pseudo-first order			Pseudo-second order			
Adsorbent	$K_1(1/min)$	$q_e(mg/g)$	R^2	$K_2(g/mg.min)$	$q_e(mg/g)$	R^2
Fe-Mg	0.095	68.37	0.909	0.0001	117.64	0.998

هم‌چنین، یکی دیگر از دلایلی که می‌توان برای مطابقت بیشتر داده‌های آزمایشگاهی با مدل لانگمویر داشت، نبودن یون As(III) در محلول حاوی آلاینده است؛ زیرا اکسیدهای دوفلزی دارای آهن توانایی بالایی در اکسیدکردن As(III) به As(V) در سطح جاذب دارند. نبود یون مذکور در محلول حاوی آلاینده سبب شده است تا یون As(V) به‌طور مستقیم در سطح جاذب جذب شود. باتوجه به نتایج، بیشترین ظرفیت جذب با استفاده از ایزوترم لانگمویر ۱۸۸/۶۸ میلی‌گرم بر گرم است. ثابت‌های مربوط به ایزوترم‌های جذب یون آرسنیک در جدول (۵) آمده است.

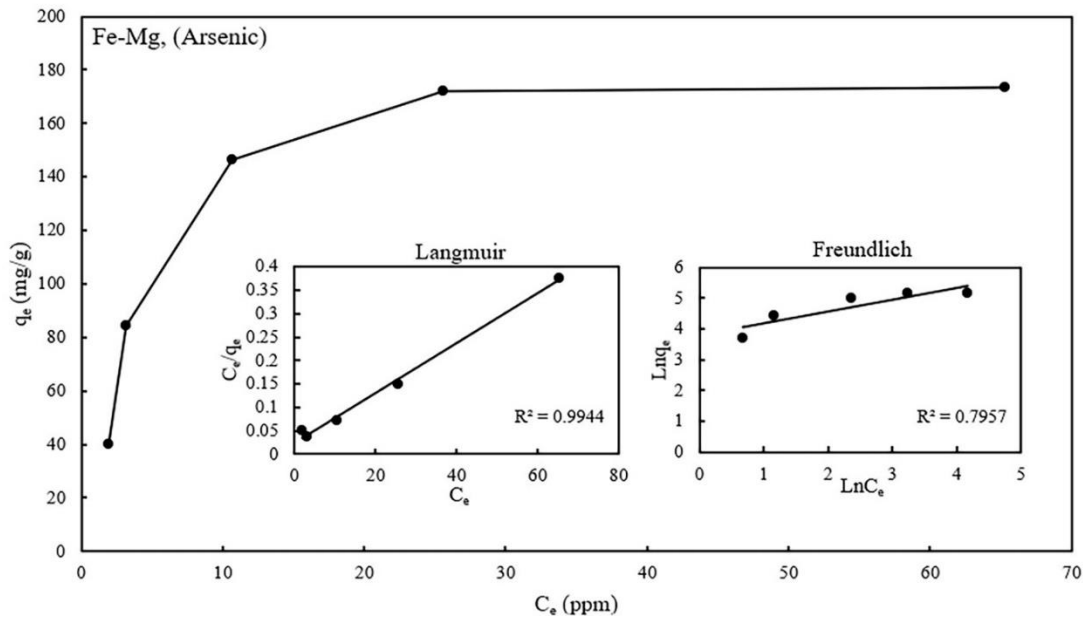
۱۰-۳ ایزوترم جذب سطحی

برای مطالعه ایزوترم جذب، از دو مدل لانگمویر و فرنلیدج استفاده شد که معادلات خطی‌سازی شده و ثابت‌های آن‌ها در جدول (۴) قابل مشاهده است. باتوجه به شکل (۱۲) و نمودارهای خطی‌سازی شده داده‌های آزمایشگاهی برای جذب یون As(V) این نتایج مطابقت بیشتری با ایزوترم لانگمویر دارد. باتوجه به فرضیات ایزوترم لانگمویر می‌توان چنین استنتاج کرد که جذب به‌صورت تک‌لایه‌ای و با ساختار یکنواخت بوده و هر جایگاه فعالی که یون‌های آرسنیک اشغال کرده‌اند، دیگر در آن عملیات جذب رخ نمی‌دهد.

جدول ۴. معادلات و مشخصه‌های ایزوترم‌های جذب لانگمویر و فرنلیدج.

Table 4. Equations and parameters of Langmuir and Freundlich isotherms.

Isotherm	Linear equation	Parameters	Ref
Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{C_e}{q_m}$	C_e : The equilibrium concentration (mg/l) q_e : The equilibrium adsorption capacity (mg/g) b : Langmuir constant related to adsorption energy q_m : Langmuir constant related to adsorption capacity (mg/g)	[31]
Freundlich	$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$	K_F : Freundlich constant related to adsorption capacity (mg/g) $1/n$: Freundlich constant related to adsorption intensity	[32]



شکل ۱۲. ایزوترم جذب $As(V)$ با اکسید دوفلزی Fe-Mg.

Figure 12. As(V) adsorption isotherm by Fe-Mg bimetallic oxide.

جدول ۵. ثابت‌های مدل‌های ایزوترم جذب $As(V)$.

Table 3. As(V) adsorption isotherm models constants.

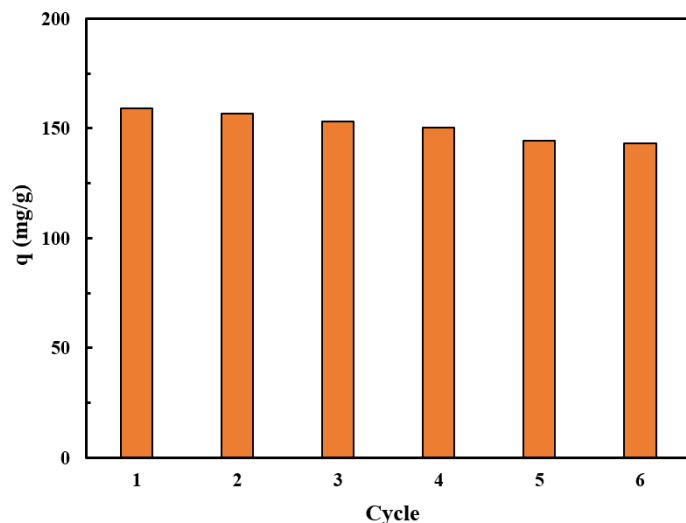
Isotherm						
Langmuir			Freundlich			
Adsorbent	b (l/mg)	q_m (mg/g)	R^2	n	k_F (mg/g)	R^2
Fe-Mg	0.227	188.68	0.994	2.58	43.85	0.795

داشته و پس از طی ۶ سیکل جذب / واجذب، ظرفیت جذب حدود ۱۰٪ کاهش نسبت به سیکل اول نشان داده است. می‌توان گفت که از نقطه نظر کاربرد صنعتی و بازیابی، جذب تهیه شده مناسب است و می‌تواند با قابلیت داشتن استفاده مجدد از نظر اقتصادی نیز به صرفه باشد.

در جدول (۶)، مقایسه ظرفیت جذب جاذب‌های فلزی و دوفلزی مشابه با جاذب اکسید دوفلزی Fe-Mg آمده است. بانگاهی به نتایج جدول (۶) می‌توان گفت که اکسید دوفلزی سنتز شده در این پژوهش در مقایسه با جاذب‌های مشابه، دارای ظرفیت جذب بالاتر است و از این منظر، می‌تواند کارایی بیشتری در مقایسه با جاذب‌های مشابه داشته باشد.

۳-۱۱ بازیابی جاذب و مقایسه عملکرد

یکی از موارد مهم استفاده از جاذب‌ها به ویژه در کاربردهای صنعتی، قابلیت بازاستفاده یا بازیابی آن‌ها است. از این رو، آزمون‌های بازیابی (جذب/ واجذب) برای جاذب اکسید دوفلزی Fe-Mg انجام شد. تمامی آزمون‌های بازیابی در دمای محیط، pH حدود ۷، غلظت اولیه آلاینده ۵۰ ppm و طی کردن زمان ۱۸۰ دقیقه انجام شد. برای انجام آزمون‌های بازیابی، جاذب اکسید دوفلزی Fe-Mg، ابتدا در تماس با ۵۰ ml محلول آلاینده قرار داده شد و پس از طی زمان فرایند، با استفاده از صافی از محلول جدا و با محلول ۰/۱ مولار NaOH شسته و سپس، خشک شد تا برای سیکل بعدی استفاده شود. چنان‌که در شکل (۱۳) مشاهده می‌شود، جاذب اکسید دوفلزی Fe-Mg عملکرد نسبتاً مناسبی در چرخه‌های متوالی جذب/ واجذب



شکل ۱۳. تأثیر سیکل‌های بازیابی بر روی ظرفیت جذب $As(V)$ به وسیله اکسید دوفلزی Fe-Mg.
 Figure 13. Effect of regeneration cycles on $As(V)$ adsorption capacity by Fe-Mg bimetallic oxide.

جدول ۶. مقایسه ظرفیت جذب یون $As(V)$ به وسیله جاذب‌های اکسید فلزی با اکسید دوفلزی Fe-Mg.

Table 6. Comparison of adsorption capacity of $As(V)$ ion by metal oxide and Fe-Mg bimetallic oxide adsorbents.

Adsorption capacity(mg/g)		
Adsorbent	As(V)	Ref
Cupric Oxide	22.6	[16]
$\alpha-Fe_2O_3$	95	[17]
iron-chitosan composites	22.45	[33]
Graphene oxide/ferric hydroxide	23.78	[34]
Fe-Cu binary oxides	70.9	[35]
Fe-Si binary oxide	14.9	[36]
Fe-Al binary oxide	59.37	[37]
Fe-Zr binary oxide	46.1	[38]
Fe-Ti-Mn ternary oxide	74.4	[39]
Ce-Mn modified biochar	108.88	[40]
carboxylated multi-walled carbon nanotubes	250	[41]
Modified Chitosan-Alumina	76.92	[42]
MWCNTs/Fe-MOFs nanocomposites	27.24	[43]
magnetic nanoparticles modified with Fe-Mn	54	[44]
Fe-Mg binary oxide	188.68	This work

۴. نتیجه‌گیری

جاذب اکسید دوفلزی Fe-Mg با روش ساده و یک‌مرحله‌ای هم‌رسوبی سنتز شد. استفاده از این جاذب، برای حذف یون آرسنیک پنج‌ظرفیتی بسیار مؤثر واقع شد. با توجه به این که جاذب‌های پایه آهن سابقه قابل قبولی در حذف یون آرسنیک داشته‌اند، افزودن فلز دوم

به این جاذب‌ها سبب کارآمدتر شدن آن‌ها می‌شود. نتایج آزمون XRD دلالت بر ساختار آریخت جاذب سنتز شده داشت. نتایج آزمون FT-IR تشکیل اکسید دوفلزی Fe-Mg و وجود گروه‌های عاملی هیدروکسیل را که در حذف آرسنیک مهم هستند، تأیید می‌کند. نتایج آزمون BET نشان از مساحت سطح فعال زیاد ($149/52 m^2/g$)

- [7] Korte, N. E., & Fernando, Q. (1991). A review of arsenic (III) in groundwater. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 21(1), 1-39.
- [8] Kozul, C. D., Hampton, T. H., Davey, J. C., Gosse, J. A., Nomikos, A. P., Eisenhauer, P. L., Weiss, D. J., Thorpe, J. E., Ihnat, M. A., & Hamilton, J. W. (2009). Chronic exposure to arsenic in the drinking water alters the expression of immune response genes in mouse lung. *Environmental health perspectives*, 117(7), 1108-1115.
- [9] Singh, P., Borthakur, A., Singh, R., Bhadouria, R., Singh, V. K., & Devi, P. (2021). A critical review on the research trends and emerging technologies for arsenic decontamination from water. *Groundwater for Sustainable Development*, 14, 100607.
- [10] Alka, S., Shahir, S., Ibrahim, N., Ndejiko, M. J., Vo, D.-V. N., & Abd Manan, F. (2021). Arsenic removal technologies and future trends: A mini review. *Journal of cleaner production*, 278, 123805.
- [11] Cui, H., Su, Y., Li, Q., Gao, S., & Shang, J. K. (2013). Exceptional arsenic (III, V) removal performance of highly porous, nanostructured ZrO₂ spheres for fixed bed reactors and the full-scale system modeling. *Water research*, 47(16), 6258-6268.
- [12] Jiuhui, Q. (2008). Research progress of novel adsorption processes in water purification: a review. *Journal of environmental sciences*, 20(1), 1-13.
- [13] Pous, N., Casentini, B., Rossetti, S., Fazi, S., Puig, S., & Aulenta, F. (2015). Anaerobic arsenite oxidation with an electrode serving as the sole electron acceptor: a novel approach to the bioremediation of arsenic-polluted groundwater. *Journal of hazardous materials*, 283, 617-622.
- [14] Chen, L., Xin, H., Fang, Y., Zhang, C., Zhang, F., Cao, X., Zhang, C., & Li, X. (2014). Application of metal oxide heterostructures in arsenic removal from contaminated water. *Journal of Nanomaterials*, 2014(1), 793610.
- [15] Bang, S., Patel, M., Lippincott, L., & Meng, X. (2005). Removal of arsenic from groundwater by granular titanium dioxide adsorbent. *Chemosphere*, 60(3), 389-397.
- [16] Martinson, C. A., & Reddy, K. (2009). Adsorption of arsenic (III) and arsenic (V) by cupric oxide nanoparticles. *Journal of colloid and interface science*, 336(2), 406-411.
- [17] Tang, W., Li, Q., Gao, S., & Shang, J. K. (2011). Arsenic (III, V) removal from aqueous solution by ultrafine α -Fe₂O₃ nanoparticles synthesized from solvent thermal method. *Journal of hazardous materials*, 192(1), 131-138.

جاذب داشت و هم‌چنین، وجود ساختار متوسط روزنه را برای جاذب تأیید کرد. بررسی‌های ریخت‌شناختی نشان‌داد که ساختار جاذب سنتز شده بیشتر کروی است و متوسط اندازه ذرات کمتر از ۱۰۰ نانومتر است. نتایج آزمون‌های مختلف جاذب نشان‌داد که بهترین شرایط جذب در pH حدود ۷ رخ می‌دهد. با بررسی مدل‌های سینتیکی جذب، این نتیجه به دست آمد که داده‌های آزمایشگاهی مطابقت بیشتری با مدل شبه درجه دوم داشت که نشان‌دهنده آن است که سازوکار غالب به صورت جذب الکترواستاتیک رخ داده است. هم‌چنین، با بررسی ایزوترم جذب، مدل لانگمیر تطابق بیشتری با داده‌های تجربی داشت که با استفاده از همین ایزوترم ظرفیت جذب بیشینه ۱۸۸/۶۸ mg/g تعیین شد. نتایج آزمون بازیابی نشان‌داد که بعد از طی ۶ سیکل جذب/ واجذب، میزان ظرفیت جذب در حدود ۱۰٪ کاهش دارد. این امر در کنار مقایسه ظرفیت جذب جاذب با جاذب‌های مشابه نشان‌داد که جاذب سنتز شده در این پژوهش می‌تواند از نظر کاربردی و اقتصادی استفاده شود.

مراجع

- [1] Chaudhry, F. N., & Malik, M. (2017). Factors affecting water pollution: a review. *J. Ecosyst. Ecography*, 7(1), 225-231.
- [2] Walczykowski, P., Jenerowicz, A., & Orych, A. (2013). A review on remote sensing methods of detecting physical water pollutants. *Proc. Res. Conf. Tech. Discip.*
- [3] Calderon, R. (2000). The epidemiology of chemical contaminants of drinking water. *Food and chemical toxicology*, 38, S13-S20.
- [4] Wang, M., Hossain, F., Sulaiman, R., & Ren, X. (2019). Exposure to inorganic arsenic and lead and autism spectrum disorder in children: a systematic review and meta-analysis. *Chemical research in toxicology*, 32(10), 1904-1919.
- [5] Fan, C. -S., Tseng, S. -C., Li, K. -C., & Hou, C. -H. (2016). Electro-removal of arsenic (III) and arsenic (V) from aqueous solutions by capacitive deionization. *Journal of hazardous materials*, 312, 208-215.
- [6] Danish, M. I., Qazi, I. A., Zeb, A., Habib, A., Awan, M. A., & Khan, Z. (2013). Arsenic removal from aqueous solution using pure and metal-doped titania nanoparticles coated on glass beads: adsorption and column studies. *Journal of Nanomaterials*, 2013(1), 873694.

- [18] Nassar, N. N. (2012). Iron oxide nanoadsorbents for removal of various pollutants from wastewater: an overview. *Application of adsorbents for water pollution control*, 81-118.
- [19] Siddiqui, S. I., & Chaudhry, S. A. (2017). Iron oxide and its modified forms as an adsorbent for arsenic removal: A comprehensive recent advancement. *Process Safety and Environmental Protection*, 111, 592-626.
- [20] Penke, Y. K., Anantharaman, G., Ramkumar, J., & Kar, K. K. (2016). Aluminum substituted nickel ferrite (Ni-Al-Fe): a ternary metal oxide adsorbent for arsenic adsorption in aqueous medium. *RSC advances*, 6(60), 55608-55617.
- [21] Khan, S. U., Zaidi, R., Shaik, F., Farooqi, I. H., Azam, A., Abuhimd, H., & Ahmed, F. (2021). Evaluation of Fe-Mg binary oxide for As (III) adsorption—synthesis, characterization and kinetic modelling. *Nanomaterials*, 11(3), 805.
- [22] La, D. D., Patwari, J. M., Jones, L. A., Antolasic, F., & Bhosale, S. V. (2017). Fabrication of a GNP/Fe-Mg binary oxide composite for effective removal of arsenic from aqueous solution. *ACS omega*, 2(1), 218-226.
- [23] Zhang, G., Qu, J., Liu, H., Liu, R., & Wu, R. (2007). Preparation and evaluation of a novel Fe-Mn binary oxide adsorbent for effective arsenite removal. *Water research*, 41(9), 1921-1928.
- [24] Parler, C. M., Ritter, J. A., & Amiridis, M. D. (2001). Infrared spectroscopic study of sol-gel derived mixed-metal oxides. *Journal of non-crystalline solids*, 279(2-3), 119-125.
- [25] Ge, Z., Li, X., Zhang, W., Sun, Q., Chai, C., & Luo, Y. (2018). Preparation and characterization of ultrafine Fe-O compound/ammonium perchlorate nanocomposites via in-suit growth method. *Journal of Solid State Chemistry*, 258, 138-145.
- [26] Ebadollahzadeh, H., & Zabihi, M. (2020). Competitive adsorption of methylene blue and Pb (II) ions on the nano-magnetic activated carbon and alumina. *Materials Chemistry and Physics*, 248, 122893.
- [27] Lili, Z., & Ji, C. (2011). Adsorption of Ce (IV) in nitric acid medium by imidazolium anion exchange resin. *Journal of Rare Earths*, 29(10), 969-973.
- [28] Vences-Alvarez, E., Chazaro-Ruiz, L. F., & Rangel-Mendez, J. R. (2022). New bimetallic adsorbent material based on cerium-iron nanoparticles highly selective and affine for arsenic (V). *Chemosphere*, 297, 134177.
- [29] Simsek, E. B., Özdemir, E., & Beker, U. (2013). Zeolite supported mono-and bimetallic oxides: Promising adsorbents for removal of As (V) in aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 220, 402-411.
- [30] Hamidzadeh, S., Torabbeigi, M., & Shahtaheri, S. J. (2015). Removal of crystal violet from water by magnetically modified activated carbon and nanomagnetic iron oxide. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 13, 1-7.
- [31] Noormohammadi, M., Faghihi, M., & Zabihi, M. (2022). Design and Synthesis of Ceramic Nanocomposites on Modified Gamma Alumina Substrate to Remove Organic Contaminants from Wastewater. *Journal of Iranian Chemical Engineering*, 21(121), 85-100, [In Persian].
- [32] Sedighi, M. (2022). Using Modified Clinoptilolite to Remove Sulfate and Nitrate Ions from Aqueous Solution in Adsorption Process. *Journal of Iranian Chemical Engineering*, 21(121), 7-20, [In Persian].
- [33] Gupta, A., Chauhan, V. S., & Sankaramakrishnan, N. (2009). Preparation and evaluation of iron-chitosan composites for removal of As (III) and As (V) from arsenic contaminated real life groundwater. *Water research*, 43(15), 3862-3870.
- [34] Zhang, K., Dwivedi, V., Chi, C., & Wu, J. (2010). Graphene oxide/ferric hydroxide composites for efficient arsenate removal from drinking water. *Journal of hazardous materials*, 182(1-3), 162-168.
- [35] Wang, T., Jiao, Y., He, M., Ouyang, W., Lin, C., & Liu, X. (2022). Facile co-removal of As (V) and Sb (V) from aqueous solution using Fe-Cu binary oxides: Structural modification and self-driven force field of copper oxides. *Science of The Total Environment*, 803, 150084.
- [36] Zeng, L. (2004). Arsenic adsorption from aqueous solutions on an Fe (III)-Si binary oxide adsorbent. *Water Quality Research Journal*, 39(3), 267-275.
- [37] Hong, H.-J., Farooq, W., Yang, J.-S., & Yang, J.-W. (2010). Preparation and evaluation of Fe-Al binary oxide for arsenic removal: comparative study with single metal oxides. *Separation Science and Technology*, 45(12-13), 1975-1981.
- [38] Ren, Z., Zhang, G., & Chen, J. P. (2011). Adsorptive removal of arsenic from water by an iron-zirconium binary oxide adsorbent. *Journal of colloid and interface science*, 358(1), 230-237.
- [39] Zhang, W., Liu, C., Wang, L., Zheng, T., Ren, G., Li, J., Ma, J., Zhang, G., Song, H., & Zhang, Z. (2019). A novel nanostructured Fe-Ti-Mn composite oxide for highly efficient arsenic removal: Preparation and performance evaluation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 561, 364-372.
- [40] Liang, T., Li, L., Zhu, C., Liu, X., Li, H., Su, Q., Ye, J., Geng, B., Tian, Y., & Sardar, M. F. (2020). Adsorption of As (V) by the novel and efficient adsorbent cerium-manganese modified biochar. *Water*, 12(10), 2720.

- [41] Egbosiuba, T. C., Abdulkareem, A. S., Kovo, A. S., Afolabi, E. A., Tijani, J. O., & Roos, W. D. (2020). Enhanced adsorption of As (V) and Mn (VII) from industrial wastewater using multi-walled carbon nanotubes and carboxylated multi-walled carbon nanotubes. *Chemosphere*, 254, 126780.
- [42] Noormohammadi, M., Zabihi, M., & Faghihi, M. (2024). Kinetics and Isotherms Studies on the Adsorption of Anionic Dyes and As (V) in Aqueous Solutions Employing Modified Chitosan-Alumina Nanocomposites (CSAO₃ and CAO₃). *Water, Air, & Soil Pollution*, 235(1), 48.
- [43] Li, W., Ji, W., Yilmaz, M., Zhang, T. C., & Yuan, S. (2023). One-Pot synthesis of MWCNTs/Fe-MOFs nanocomposites for enhanced adsorption of As (V) in aqueous solution. *Applied Surface Science*, 609, 155304.
- [44] Nikić, J., Watson, M. A., Isakovski, M. K., Tubić, A., Šolić, M., Kordić, B., & Agbaba, J. (2021). Synthesis, characterization and application of magnetic nanoparticles modified with Fe-Mn binary oxide for enhanced removal of As (III) and As (V). *Environmental Technology*, 42(16), 2527-2539.