

Research Paper

مقاله پژوهشی

Optimizing and Investigating the Removal of Deltamethrin Pesticide from Aqueous Environments by AC/Fe₃O₄ Magnetic Activated Carbon Composite using Response Surface RSM-BBD Method

بهینه‌سازی و بررسی حذف آفت‌کش دلتامترین از محیط‌های آبی توسط کامپوزیت کربن فعال مغناطیسی AC/Fe₃O₄ با استفاده از روش سطح پاسخ RSM-BBD

حسین رسولی^۱ و رضا محمدی^{۲*}

Rasouli, Hossein¹ and Mohammadi, Reza^{2*}

1- M.Sc., Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran.

2- Associate Professor, Polymer Research Laboratory, Department of Organic Chemistry and Biochemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran.

* Corresponding Author, Email: r.mohammadi@tabrizu.ac.ir

Received: 25/02/2023

Revised: 29/04/2023

Accepted: 10/05/2023

© IWWA

۱- کارشناس ارشد مهندسی پلیمر، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.

۲- دانشیار آزمایشگاه پژوهشی پلیمر، گروه شیمی آلی و بیوشیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.

* نویسنده مسئول، ایمیل: r.mohammadi@tabrizu.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۱۲/۰۶

تاریخ اصلاح: ۱۴۰۲/۰۲/۰۹

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۲/۲۰

© انجمن آب و فاضلاب ایران

Abstract

چکیده

The presence of various pollutants, especially pesticides in water sources is one of the important wastewater issues in the field of environment. The main purpose of this study is to remove and evaluate the optimal conditions and adsorption process of Deltamethrin pesticide by AC/Fe₃O₄ composite from aqueous solutions. For this purpose, adsorbents were first synthesized and then characterized and investigated using FT-IR, SEM, XRD, and VSM methods, which generally showed that the adsorbent was synthesized correctly. Then the optimal conditions (pH, contact time, initial concentration of Deltamethrin, and adsorbent dose) for removal of Deltamethrin by this adsorbent were evaluated according to the response surface methodology. The results showed that the maximum adsorption capacity of the adsorbent in the studied conditions for Deltamethrin is equal to 99.179 mg/g. The best models expressing the process of uptake of Deltamethrin by adsorbents are pseudo-second-order kinetic models, double exponential mechanism and sips isotherm. In addition, the adsorption process of Deltamethrin by AC/Fe₃O₄ composite is exothermic and with an enthalpy value equal to 54.79 KJ/mol. The results of this study showed that AC/Fe₃O₄ adsorbents have the ability to be used in the adsorption and desorption process of Deltamethrin with an adsorption percentage of more than 95%.

آلودگی آب‌های سطحی توسط آفت‌کش‌ها یکی از مهم‌ترین آلودگی‌های محیط‌زیست است. در این مطالعه کامپوزیت مغناطیسی کربن فعال/نانوذرات آهن (AC/Fe₃O₄) سنتز و در جذب سم دلتامترین از محلول آبی مورد استفاده قرار گرفت. آنالیزهای FT-IR، SEM، XRD و VSM مطالعه خصوصیات جاذب مورد استفاده قرار گرفت. نتایج این آنالیزها نشان داد که جاذب مورد نظر با موفقیت سنتز شده است. با استفاده از روش سطح پاسخ (RSM)، طراحی آزمایش به روش باکس-بنکن (BBD) رفتار جاذب در جذب آفت‌کش دلتامترین و هم‌چنین به‌دست آوردن شرایط بهینه جذب مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که بیشینه ظرفیت جذب جاذب مورد نظر در شرایط مورد بررسی برای آفت‌کش دلتامترین برابر با ۹۹/۱۷۰ میلی‌گرم بر گرم است. هم‌چنین بهترین مدل برای بیان فرآیند جذب سم دلتامترین توسط جاذب مورد بررسی مدل ایزترمی سیپ است، که از معادله سینتیک شبه درجه دوم پیروی می‌کند. بنابراین تعاملات بین جاذب و دارو به‌صورت واکنش‌های شیمیایی است. از سوی دیگر نتایج ترمودینامیکی نشان داد فرآیند به‌صورت گرمازا و با مقدار آنالپی برابر ۵۴/۷۹ KJ/mol است. نتایج این مطالعه نشان داد که کامپوزیت مغناطیسی AC/Fe₃O₄ توانایی استفاده شدن تا ۱۰ مرحله فرآیند جذب و واجذب سم دلتامترین با درصد جذب بیشتر از ۹۵٪ را دارا است.

کلمات کلیدی: آفت‌کش دلتامترین، AC/Fe₃O₄، جذب سطحی، روش سطح پاسخ.

Keywords: AC/Fe₃O₄, Adsorption, Deltamethrin, Response Surface Methodology.

قابل توجه، ساختار متخلخل و منفذی، ظرفیت جذب بالا، قابلیت فعال سازی مجدد سطح و همچنین قیمت پایین در مقایسه با جاذب‌های غیر آلی است (Karnib et al., 2014). اما مشکل اصلی در زمینه استفاده از کربن فعال پودری یا جاذب‌هایی با اندازه نانو و یا نانوذرات جداسازی آن‌ها از محلول به دلیل کوچک بودن اندازه ذرات دشوار است، بنابراین پراکندگی و تولید آلودگی ثانویه از مشکلات اساسی کربن فعال است. لذا مغناطیسی نمودن این جاذب‌ها می‌تواند راه کار مناسب در جهت رفع بسیاری از این مشکلات باشد. در این راستا استفاده از نانوذرات مغناطیسی برای تولید جاذب با سطح فعال بالا روش بسیار مؤثری است، زیرا نانوذرات به دلیل وجود آن‌ها ساختار متخلخل و سطح بالا می‌تواند کارایی فرآیند جذب را در حذف آلاینده‌ها بهبود ببخشند. همچنین مزیت استفاده از نانوذرات مغناطیسی به راحتی از محلول‌های آبی جدا می‌شود (Tian et al., 2021). نانوذرات مغناطیسی به دلیل سمیت کم و مقرون به صرفه بودن از نظر اقتصادی در فرآیند حذف آلاینده‌های مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرد (Soares et al., 2021). در مطالعه حاضر کامپوزیت AC/Fe_3O_4 سنتز و برای حذف آفت‌کش دلتامترین از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گرفت. در این میان دلتامترین به دلیل مصرف بسیار گسترده ۱۵ هزار کیلوگرم در کشاورزی موجب آلودگی گسترده پساب‌ها فاضلاب‌ها و محیط‌زیست و عامل بروز انواع بیماری‌ها و جهش ژنتیکی شده است (Lu et al., 2019).

در ادامه مطالعات قبلی درباره این آفت کش و کامپوزیت AC/Fe_3O_4 بررسی می‌شود. روش‌های مختلفی برای حذف آفت‌کش‌ها از جمله دلتامترین از منابع آبی مورد استفاده قرار گرفته است (Saleh et al., 2020b). میان روش‌های بیولوژیکی (Huang et al., 2018)، روش گیاه‌پالایی^۱، زیست‌پالایی^۲ و روش جلبک فعال برای حذف آفت‌کش‌ها از منابع آبی و در میان روش‌های فیزیکی و شیمیایی غالباً روش‌های جذب (Bajeer et al., 2022)، اکسیداسیون پیشرفته، واکنش‌های فنتون، تخریب فتوکاتالیستی و فیلتراسیون غشایی مورد استفاده قرار گرفته‌اند، اما روش جذب یک روش ارزان قیمت با کارایی بالا برای حذف آلاینده‌ها است. در میان پژوهش‌های صورت گرفته با استفاده از جذب سطحی مورد بررسی قرار گرفت. (P'yanova et al., 2019). در مطالعه‌ای جاذب‌های مختلف کربن پایه برای حذف آفت‌کش‌های دلتامترین و ایورمکتین را مورد مقایسه قرار دادند. جاذب‌های مورد بررسی عبارت بودند از کربن فعال و کربن فعال اصلاح شده با گلیکولیک و لاکتیک اسید. نتایج این مطالعه نشان داد که اصلاح کربن فعال با استفاده از این دو اسید موجب افزایش

امروزه استفاده از آفت‌کش مقاوم در برابر تجزیه و به دلیل ماندگاری بلندمدت در محلول‌های آبی به عنوان یکی از مهم‌ترین مشکلات محیط‌زیستی شناخته شده است (Raza et al., 2019). آفت‌کش‌ها اثرات مخربی بر انسان و محیط‌زیست دارند و به عنوان شایع‌ترین و خطرناک‌ترین آلودگی آب شناخته می‌شوند. آلودگی آب‌های سطحی توسط آفت‌کش‌های مختلف، موجب ایجاد خطراتی برای اکوسیستم و سلامتی انسان‌ها می‌شود. دلتامترین یکی از رایج‌ترین آفت‌کش‌های گروه پیرتروئیدها هستند. به دلیل داشتن گروه CN در ساختار دلتامترین به حشره‌کش مقاوم در برابر نور، رطوبت و هوا تبدیل شده‌اند (Cunha et al., 2018). کاربرد گسترده دلتامترین در بهداشت عمومی، پزشکی، دامپزشکی و به ویژه در کشاورزی آن را به یکی از پیرتروئیدهای پرکاربرد در سطح جهان تبدیل کرده است. این استفاده گسترده موجب نگرانی محیط‌زیستی است، زیرا ممکن است به طور جدی با توجه به سمیت شدید آن برای موجودات زنده به ویژه آبزیان از طریق منابع آبی آسیب برساند.

دلتامترین به طور گسترده‌ای برای کنترل و محافظت طیف وسیعی از محصولات، میوه‌ها، سبزیجات و آبزیان در برابر آفات و انگل‌ها استفاده می‌شوند. دلتامترین قدرت حشره‌کشی بالا و سمیت کمی برای پرندگان و پستانداران دارند (Lu et al., 2019). مطالعاتی که بر روی دلتامترین در دوزهای مختلف بر روی پستانداران انجام گرفته، در درازمدت باعث اختلال در کبد و مشکلات قلبی و کلیوی شده است (Ding et al., 2017). روش‌های زیادی به منظور جذب سموم از محیط‌های آبی وجود دارد که از این جمله می‌توان به روش‌های انعقاد، اکسیداسیون شیمیایی، فرآیند جداسازی با غشاء، رزین‌های تعویض یونی، روش‌های الکتروشیمیایی، روش‌های میکروبی هوازی و بی‌هوازی، تخریب و جذب سطحی اشاره کرد. به طور کلی این روش‌ها می‌توانند به سه دسته کلی فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی تقسیم شوند. از میان این روش‌ها، جذب سطحی به دلیل سادگی و به صرفه بودن، سرعت بالا و استفاده از مواد زیست‌سازگار مورد استفاده قرار گرفت (Mojiri et al., 2020).

در میان جاذب‌های مورد استفاده در این فرآیند، کربن فعال با توجه به کارایی و کاربرد آسان، همچنین به دلیل ظرفیت جذب بالا و عملکرد آن‌ها یکی از پرمصرف‌ترین جاذب‌ها در فرآیند جذب آلاینده‌ها است. کربن فعال به گروهی از مواد کربنی متخلخل و دارای سطح داخلی بالا گفته می‌شود که به دلیل مساحت داخلی

ناخالصی‌های باقی‌مانده بر سطح آن جدا شدند. سپس به مدت ۲ ساعت درون آن با دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت، تا خشک شده و سپس کاملاً پودر شدند. برای فعال‌سازی پودر حاصل در محلول سدیم هیدروکسید قرار داده شد. سپس کربن فعال حاصل از محلول جدا شده و در کوره با دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت قرار گرفت. پس از زمان مذکور پودر حاصل در دمای محیط قرار گرفت تا کاملاً سرد شود و چندین مرحله با آب مقطر شسته شد تا pH آن به ۷-۶ برسد و خنثی شود. در مرحله بعد ابتدا ۰/۵ گرم کربن فعال تولید شده در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه به مدت ۱۵ دقیقه تحت امواج اولتراسونیک پخش شد. سپس ۲/۷ گرم $FeCl_3$ و ۰/۹۹ گرم $FeCl_2$ به نسبت مولی ۲ به ۱ تحت هم‌زدن شدید به مخلوط بالایی اضافه شد. سپس با NaOH به عنوان اکسید کننده به صورت قطره قطره به محلول فوق اضافه شد تا pH به ۱۱ برسد. بعد از ۶۰ دقیقه رسوب حاصل با استفاده از یک آهن‌ربای خارجی جمع‌آوری شده و چندین مرحله با آب دیونیزه و سرانجام، نانوکامپوزیت به دست آمده را در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد.

۲-۳- بررسی جاذب

برای بررسی خواص و ویژگی‌های سطحی عامل به دام اندازنده از آنالیزهای مختلفی استفاده شده است. در مطالعه حاضر آنالیز FT-IR (Broker victor 22) برای تعیین گروه‌های عاملی و برهم‌کنش بین آن‌ها با سم دلتامترین مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز SEM با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM- TESCAN MIRA3- FEG) برای بررسی سطح و تغییرات سطحی کامپوزیت مورد نظر استفاده شد. برای بررسی ساختار نانوذرات Fe_3O_4 ، از آنالیز XRD (Philips PW 1730) استفاده شد. برای بررسی و تعیین خواص مغناطیسی نانوذرات Fe_3O_4 و کامپوزیت مورد نظر از روش مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) استفاده شد.

۲-۴- مطالعه پارامترهای مؤثر جذب دلتامترین

برای مطالعه فرآیند جذب سم دلتامترین به وسیله کامپوزیت AC/Fe_3O_4 تأثیر پارامترهای pH (۳ تا ۱۱)، زمان (۵ تا ۲۵ دقیقه)، غلظت اولیه سم (۲۰ تا ۸۰ میلی‌گرم در لیتر) و مقدار کامپوزیت (۰/۵ تا ۱/۵ گرم در لیتر) بر بازدهی جذب مورد بررسی قرار گرفت. در هر مرحله پس از فرآیند جذب سم دلتامترین، فاز جامد (کامپوزیت) با استفاده از میدان مغناطیسی خارجی از

تخلخل سطح جاذب شده و توانایی جذب آن‌ها برای هر دو آفت‌کش مورد بررسی را افزایش داد.

(Xie et al., 2019) با استفاده از پلیمر قالب‌مولکولی بر پایه آکریل امید حذف آفت‌کش دلتامترین از محلول‌های آبی را مطالعه کردند. آنالیزهای SEM، FT-IR و BET به منظور بررسی ساختار و گروه‌های عاملی پلیمر مذکور مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج این مطالعه نشان داد که ایزوترم فرآیند جذب از مدل فرندلیچ پیروی می‌کند، بنابراین فرآیند جذب به صورت چند لایه و ناهمگن است. مدل‌های سینتیکی برای بررسی سینتیک فرآیند جذب مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان داد مدل سینتیکی شبه درجه دوم توانایی بالاتری برای برازش داده‌های تجربی دارد. کربن فعال تهیه شده از پوست گردو به عنوان ضایعات کشاورزی از طریق فعال‌سازی شیمیایی با هیدروکسید پتاسیم (KOH) به دلیل داشتن گروه‌های اکسیژن مانند کربونیل، استرها، الکل‌ها و گروه‌های فنل در حذف آفت‌کش‌ها و به صورت کلی آلاینده‌ها بسیار مؤثر هستند (Oba and Pasaoglu, 2022). با این حال یکی از مهم‌ترین مشکلات در استفاده از کربن فعال به عنوان جاذب، حذف و جداسازی آن پس از فرآیند جزئی از محلول است که نیازمند روش‌های هزینه‌بر و زمان‌بری مانند فیلتراسیون و سانتریفیوژ است. در این روش در پژوهش‌های بسیاری از کربن فعال مغناطیسی برای حذف آلاینده‌ها استفاده شده است (D'Cruz et al., 2020).

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد و محلول‌ها

برای سنتز نانوکامپوزیت AC/Fe_3O_4 ، از روش رسوبدهی شیمیایی استفاده شد و $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ ، $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ و سدیم هیدروکسید از شرکت مرک آلمان خریداری شد. سم دلتامترین از شرکت سادات مهان شهر تبریز خریداری شد و همه این مواد شیمیایی همان‌طور که خریداری شده بودند بدون خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفتند. به منظور تهیه محلول‌های آبی حاوی سم دلتامترین، محلول مادر با آب مقطر رقیق شد و برای تنظیم pH محلول‌های مورد نظر از محلول‌های سدیم هیدروکسید و اسیدکلریدریک با غلظت ۱ مولار استفاده شد. قابل ذکر است که در مطالعه حاضر، برای تهیه محلول‌ها در تمامی مراحل از آب مقطر استفاده شد.

۲-۲- سنتز جاذب

پوست‌های گردو دو مرحله با آب مقطر شسته شده و

دقت مناسب^۶ (AP) محاسبه شده توسط نرم‌افزار، مورد بررسی قرار گرفتند.

جدول ۱- متغیرهای مستقل و سطوح کدگذاری آن‌ها برای طراحی آزمایش

سطوح متغیرها			واحد	کدها	متغیرهای مستقل
۱+	۰	۱-			
۱۱	۷	۳	-----	X ₁	pH
۸۰	۵۰	۲۰	mg/L	X ₂	غلظت دلتامترین
۶۰	۴۵	۳۰	min	X ₃	زمان تماس
۱/۵	۱	۰/۰۵	g/L	X ₄	دوز جاذب

۳- نتایج و بحث

۳-۱- خواص و ویژگی عامل به جذب دلتامترین

آنالیز FT-IR برای بررسی و تعیین گروه‌های عاملی موجود در ساختار هر سه نمودار AC/Fe₃O₄، AC و Fe₃O₄ نتایج حاصل از آن در ۱- الف نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در نمودار اول و دوم یک حداکثر جذبی در نواحی ۳۶۷۶ cm⁻¹ مشاهده می‌شود که به ترتیب ناشی از پیوندهای H-O آزاد موجود در ساختار آن است. همچنین پیک‌های جذبی دیگری در نواحی ۱۵۲۳ cm⁻¹ و ۱۶۴۷ cm⁻¹ مشاهده می‌شود که ناشی از پیوندهای C=C آلکن و آروماتیک موجود در ساختار کربن فعال هستند (Shafiee et al., 2019). به‌علاوه یک حداکثر جذبی نیز در ناحیه ۱۷۴۳ cm⁻¹ مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده پیوند CO موجود در ساختار کربن فعال حاصل از پوست گردو است (Shafiee et al., 2019). پس از قرارگیری آهن اکسید در ساختار کربن فعال و تشکیل کامپوزیت AC/Fe₃O₄ علاوه بر حداکثرهای جذبی موجود در ساختار AC که با اندکی شیفت و تغییر در طیف آن مشاهده می‌شود، حداکثر ۹۶۷۵ cm⁻¹ مربوط به گروه OH آزاد و حداکثر ۹۰۲۹ cm⁻¹ مربوط به حداکثرهای C=C آلکن موجود در ساختار کربن فعال، همچنین حدکثر ظاهر شده در ناحیه ۵۶۹ cm⁻¹ مربوط به Fe-O مربوط به ساختار Fe₃O₄ هستند. همچنین حداکثر ظاهر شده ۹۴۵۵ cm⁻¹ مربوط به پیوندهای OH موجود است. برای بررسی و تعیین خواص مغناطیسی نانوذرات Fe₃O₄ و کامپوزیت مغناطیسی موردنظر از آنالیز مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) استفاده شد (۱-ب). نتایج نشان می‌دهد که بازماندگی^۷ و وادارندگی^۸ نمونه‌ها صفر است، زیرا نمودارها کاملاً متقارن بوده و دقیقاً از مبداء مختصات عبور کرده‌اند. این نتایج حاکی از آن است که نانوذرات و کامپوزیت

محلول جدا شد و مقدار سم باقی‌مانده در محلول با استفاده از دستگاه اسپکتوفتومتری UV-1700 در طول موج ۲۶۴ نانومتر اندازه‌گیری شد. براساس نتایج به‌دست آمده، بازدهی و ظرفیت جذب سم توسط کامپوزیت مورد نظر به‌ترتیب با استفاده از معادله‌های (۱) و (۲) محاسبه شد.

$$R(\%) = \left(\frac{C_i - C_e}{C_i} \right) \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = (C_i - C_e) \times \frac{V}{m} \quad (2)$$

که R: درصد جذب، q_e: ظرفیت جذب برحسب میلی‌گرم بر گرم، C_i و C_e: به ترتیب غلظت اولیه و تعادلی برحسب گرم در لیتر، V: حجم محلول برحسب لیتر و m: مقدار جاذب استفاده شده برحسب گرم هستند.

۲-۵- طراحی آزمایش‌ها با استفاده از روش پاسخ سطح (RSM)

برای بررسی نحوه تأثیر فاکتورهای مورد بررسی بر بازدهی جذب سم دلتامترین به‌وسیله کامپوزیت کربن فعال/ Fe₃O₄ از روش پاسخ سطح و روش باکس-بنکن (BBD) استفاده شد. در این روش اثرات پارامترها به‌صورت تکی و اثرات متقابل آن‌ها بر میزان بازدهی بررسی شد (Sidik et al., 2016). برای انجام این بررسی از نرم‌افزار Design Expert 11 استفاده شد که تعداد آزمایش‌ها برای پارامترهای pH، زمان، غلظت اولیه سم و دوز جاذب (سه تکرار در نقطه مرکزی) برابر با ۲۷ آزمایش است. متغیرهای مستقل بررسی شده هر کدام در سه سطح (1, 0, -1) مطالعه شده و سطوح آن‌ها بر این اساس در جدول ۱ آورده شده است.

بر این اساس نرم‌افزار Design Expert مدلی که شامل عبارات پیش‌بینی متغیرها بوده و رابطه بین متغیرهای مستقل و وابسته را نشان می‌دهد پیشنهاد داد. سپس با استفاده از آنالیز واریانس و مقدار P-value معنی‌داری و غیرمعنی‌داری تأثیر متغیرهای مستقل مشخص و جملات غیرمعنی‌دار از مدل حذف شده و مدل اصلاح شده مورد بررسی قرار گرفت. سپس نتایج پیش‌بینی شده توسط مدل با نتایج تجربی مقایسه و ضریب همبستگی (R²) برای آن‌ها به‌دست آمد. همچنین سایر آماره‌های قابل استفاده برای ارزیابی کیفیت و کارایی مدل مانند انحراف معیار (SD)، ضریب تغییرات (CV%)، تابع مطلوبیت^۵ (DF) و

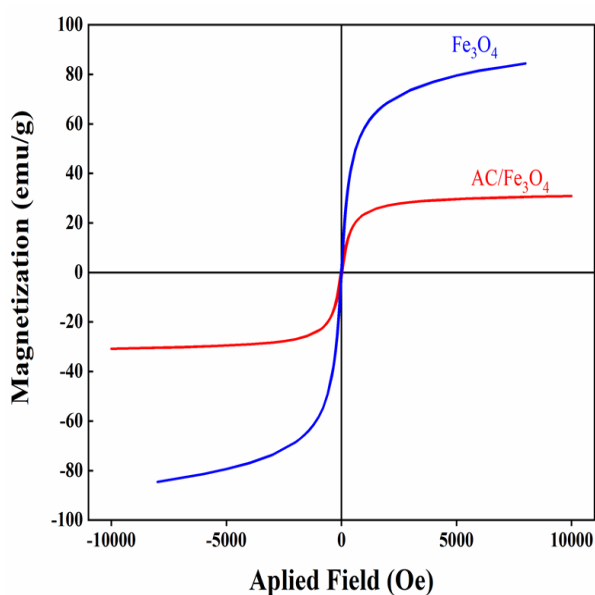
به‌علت وجود کربن فعال در این ساختار باشد (Bagheri et al., 2017). به‌علاوه در ساختار کامپوزیت مغناطیسی AC/Fe_3O_4 حداکثرهای دیگری در محدوده 2θ برابر با $30/40^\circ$ ، $35/85$ ، $43/50$ ، $53/95$ ، $57/45$ و $63/25$ وجود دارند که به‌ترتیب به فازهای کریستالی (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) موجود در نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 نسبت داده می‌شوند و حاکی از آن است، که نانوذرات Fe_3O_4 تشکیل شده در کربن فعال از نوع اسپنل مکعبی معکوس هستند (Asfaram et al., 2017). علاوه بر این با استفاده از رابطه دمای شرر (معادله (۳)) و محیط نرم‌افزار HighScore Plus اندازه کریستال‌ها برای کامپوزیت AC/Fe_3O_4 به‌ترتیب برابر با ۱۷ نانومتر محاسبه شد.

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

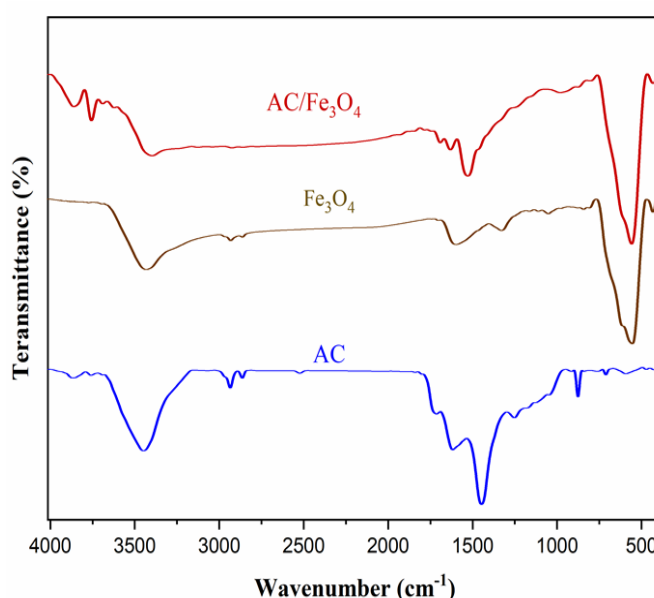
که θ (°): زاویه پراش، λ (Å): طول موج منبع آندی استفاده شده (در مطالعه حاضر آند مس و طول موج آن برابر با ۱/۵۴ انگستروم)، β : پهناهای واقعی حدکثر شاخص (پهناهای حدکثر در نصف ارتفاع)، k : ثابت شرر که مقدار آن بین ۰/۸۷ تا ۱ متغیر بوده اما معمولاً ۰/۹ لحاظ می‌شود و L : اندازه کریستال‌ها است که این پارامتر نیز برحسب انگستروم محاسبه و سپس به نانومتر تبدیل شد.

موردبررسی سوپر پارامغناطیس هستند. بنابراین جداسازی مغناطیسی و قابلیت استفاده مجدد آن‌ها امکان‌پذیر است (Sun et al., 2018). علاوه بر این نتایج نشان داد که نانوذرات Fe_3O_4 (۸۴/۳۶ emu/g) در مقایسه با کامپوزیت AC/Fe_3O_4 (۳۰/۹۳ emu/g) دارای مقدار اشباع مغناطیسی بیشتری است. کاهش در مقدار اشباع مغناطیس کامپوزیت مذکور می‌تواند ناشی از عوامل مختلفی مانند پوشش‌دهی بالای Fe_3O_4 با ماتریس غیرمغناطیسی (کربن فعال) باشد (Foroutan et al., 2018).

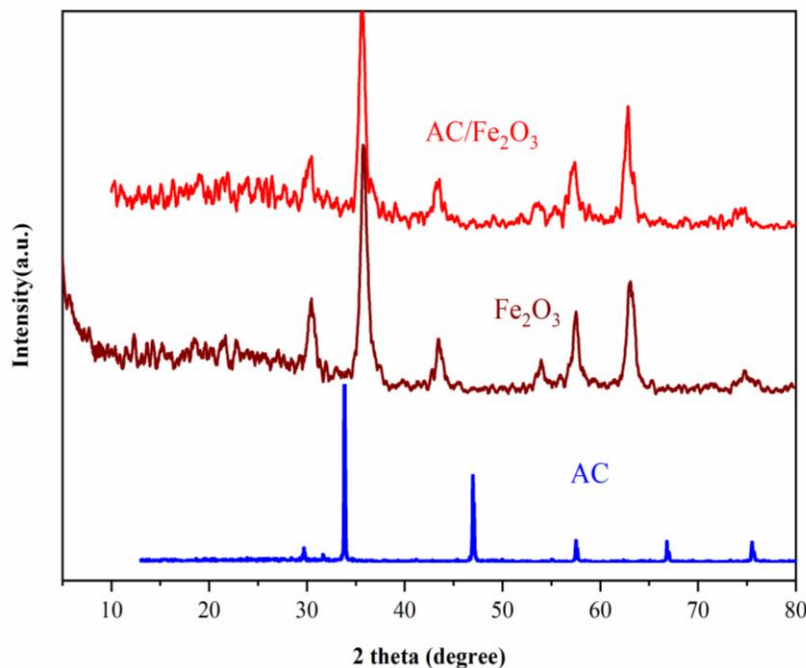
آنالیز XRD برای بررسی AC ، Fe_3O_4 و AC/Fe_3O_4 در محدوده ۵ تا ۸۰ درجه انجام شد و نتایج حاصل از آن در ۱-ج نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، حداکثرهایی با شدت‌های مختلف در ساختار کامپوزیت ظاهر شده که نشان دهنده فازهای کریستالی و نیمه کریستالی در ساختار کامپوزیت مذکور است و براساس آن می‌توان نتیجه گرفت که ساختار آن به‌صورت کریستالی است. در الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به AC/Fe_3O_4 در زاویه پراش 2θ (°) برابر با $20/30$ و $43/60$ حداکثرهایی مشاهده می‌شود که به‌ترتیب می‌تواند نشان‌دهنده فازهای کریستالی (۰۰۲) و (۰۰۱) مربوط به ساختار گرافیت موجود در کربن فعال باشد که در مطالعات سایر محققان نیز تأیید شده است (Saleh et al., 2015). همچنین در این ساختار حداکثرهای دیگری در محدوده 2θ (°) برابر با $29/65$ (۲۲۰)، $40/15$ (۲۲۲) و $64/90$ (۴۴۰) مشاهده می‌شود که می‌توانند



(ب)



(الف)

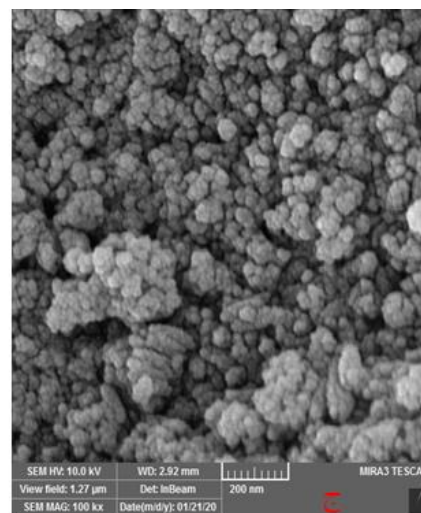
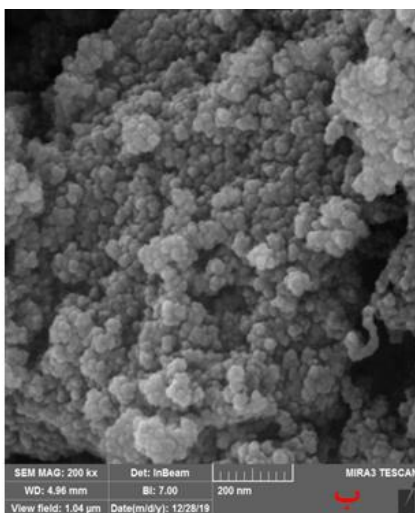
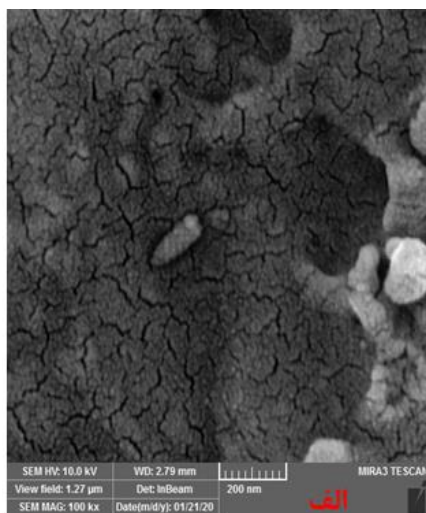


(ج)

شکل ۱- نتایج آنالیز: الف) FT-IR؛ ب) VSM؛ و ج) XRD نانوکامپوزیت AC/Fe_3O_4

Fe_3O_4 مؤثری داشته باشد. در قسمت (ب) مورفولوژی نانوذرات Fe_3O_4 به صورت کروی است نشان می‌دهد. در قسمت (ج) پس از قرار گرفتن نانوذرات Fe_3O_4 بر سطح کربن فعال، ذراتی کروی روی سطح مشاهده می‌شود. این ذرات می‌توانند ناشی از تشکیل نانوذرات Fe_3O_4 بر سطح کربن فعال باشد که موجب ایجاد تغییرات سطحی و ناهمواری سطح شده است.

مورفولوژی و ویژگی‌های سطحی کربن فعال حاصل از پوست گردو و کامپوزیت AC/Fe_3O_4 با استفاده از آنالیز SEM مورد بررسی قرار گرفت و نتایج حاصل در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در قسمت (الف) کربن فعال تولیدی از پوست گردو دارای سطحی کاملاً متخلخل و ناهمگن است که این امر می‌تواند در فرآیندهای جذب سطحی نقش



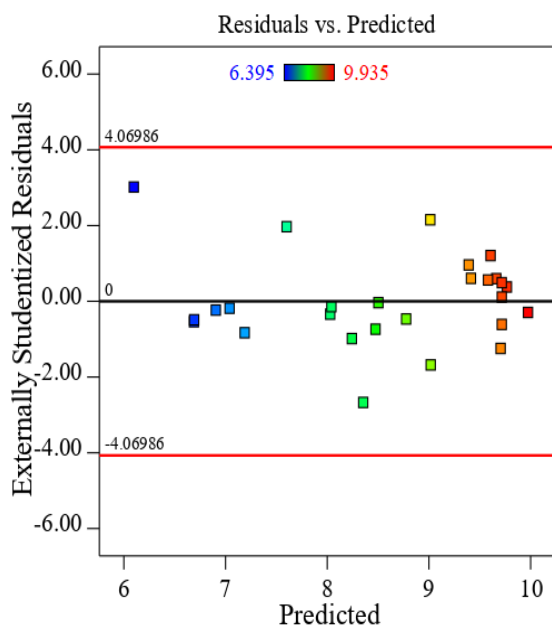
شکل ۲- نتایج آنالیز SEM: الف) کربن فعال؛ ب) نانوذرات Fe_3O_4 ؛ و ج) نانوکامپوزیت AC/Fe_3O_4

تحلیل شد. در اولین گام فرض نرمال بودن داده‌ها مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور نمودارهای توزیع نرمال، مقادیر استیودنتیده خارجی در مقابل مقدار پیش‌بینی شده، نمودار مقدار

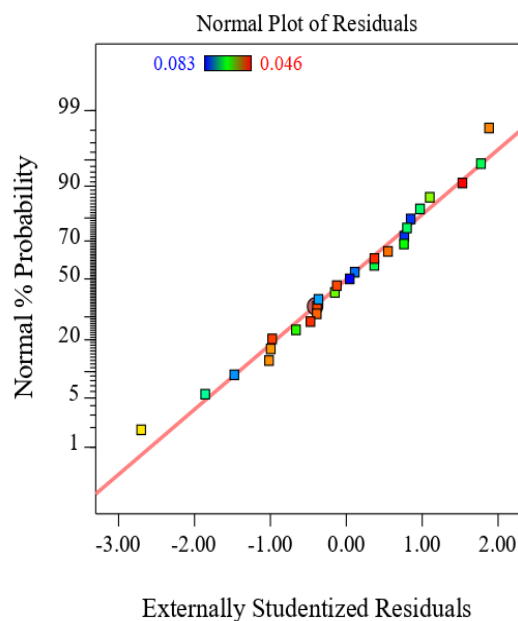
۲-۳- نتایج طرح سطح پاسخ و باکس-بنکن (RSM-BBD) براساس روش پاسخ سطح و طرح باکس-بنکن آزمایشات طراحی و انجام شدند. سپس نتایج حاصل توسط همان نرم‌افزار

تجربی و مدل در محدوده ± 4 است که این مقدار کم نشان‌دهنده توانایی بالای مدل در بیان داده‌ها است. همچنین از نمودار باکس-کاکس (شکل ۳-د) مشاهده می‌شود که بهترین مقدار لاندا برابر با -0.67 در محدوده اطمینان 95% برابر با 0.19 تا -1.38 قرار دارد و مقدار فعلی آن -0.67 است که در محدوده اطمینان قرار می‌گیرد. بنابراین تابع حاصل، نیاز به انتقال ندارد.

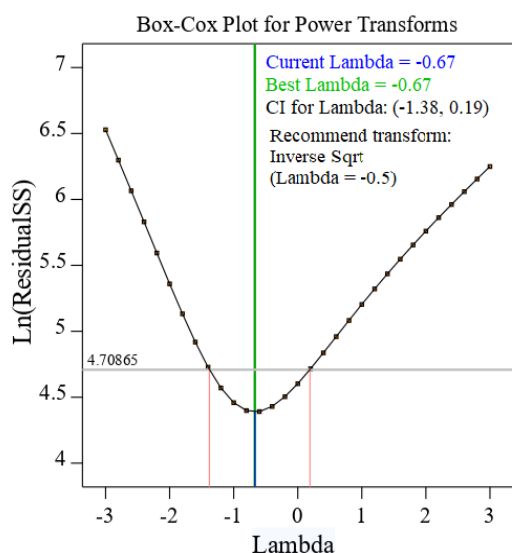
باقی‌مانده در مقابل تعداد آزمایش‌ها و باکس-کاکس استخراج شد (شکل ۳). براساس نمودار توزیع نرمال (شکل ۳-الف) پراکنده بودن اطراف خط و نداشتن الگوی "S" (شکل) و نمودار باقی‌مانده استیودنتیته (شکل ۳-ب) به دلیل نداشتن الگوی "<" داده‌ها نرمال هستند (Shi et al., 2019). به‌علاوه از نمودار شکل ۳-ج که مقادیر باقی‌مانده در برابر شماره آزمایش‌ها را نشان می‌دهد، مشاهده می‌شود که مقدار بیشینه خطا بین داده‌های



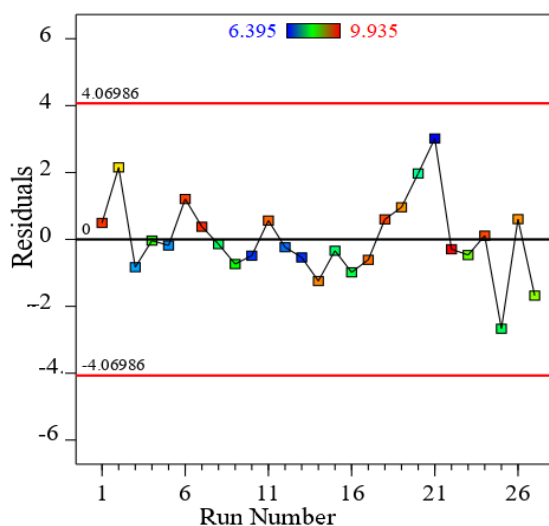
(ب)



(الف)



(د)



(ج)

شکل ۳- بررسی نرمال بودن داده‌ها: (الف) نمودار توزیع نرمال؛ (ب) نمودار مقدار استیودنتیته خارجی در مقابل مقدار پیش‌بینی شده؛ (ج) نمودار مقدار باقی‌مانده در برابر شماره آزمایش‌ها؛ و (د) نمودار باکس-کاکس

$$\begin{aligned} \%R = & 0.16 + 0.019X_1 \\ & - 8 \\ & \times 10^{-4}X_2 \\ & + 2.7 \\ & \times 10^{-4}X_3 \\ & - 0.04X_4 \\ & + 5.2 \times 10^{-4}X_1X_4 \\ & - 3.43 \times 10^{-7}X_2X_3 \\ & + 2 \times 10^{-4}X_2X_4 \\ & - 1.6 \times 10^{-4}X_3X_4 \\ & + 12 \times 10^{-4}X_1^2 \\ & + 5.94 \times 10^{-6}X_2^2 \\ & + 0.013X_3^2 - 7.54X_4^2 \end{aligned} \quad (4)$$

نتایج حاصل از آنالیز واریانس برای جذب سم دلتامترین توسط کامپوزیت مغناطیسی AC/Fe_3O_4 پس از حذف جملات غیر معنی‌دار مورد بررسی قرار گرفت (جدول ۲). همان‌طور که مشاهده می‌شود مقدار درجات آزادی مدل برابر با ۱۴ است که مقدار F-test به‌دست آمده برای آن بیان‌گر معنی‌دار بودن مدل است. هم‌چنین مقدار p-value آن (< 0.0001) نشان‌دهنده معنی‌دار بودن مدل در سطح ۹۹٪ است. مقدار lack-of-fit غیرمعنی‌دار است که نشان می‌دهد مدل به‌دست آمده توانایی پیش‌بینی بازدهی فرآیند را دارد. به‌علاوه همان‌طور که مشاهده می‌شود تأثیر هرکدام از متغیرهای مستقل بر بازدهی جذب در سطح ۹۹٪ معنی‌دار و نحوه تأثیر آن‌ها در ادامه بحث شده‌اند.

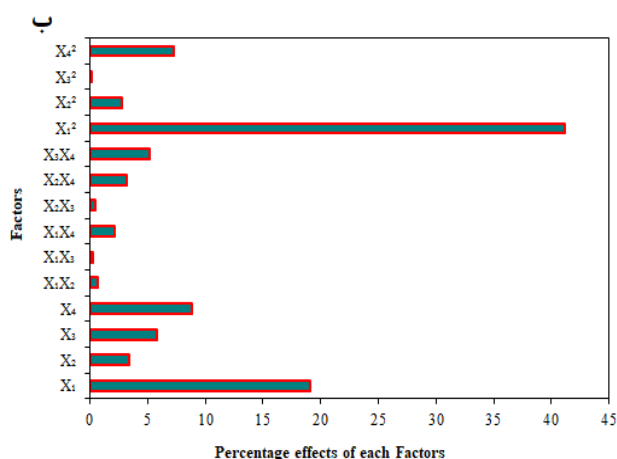
نتایج مدل‌سازی نشان‌داد که مدل پیش‌بینی مقدار بازدهی براساس پارامترهای مورد بررسی یک معادله درجه دو است سپس مدل اصلاح شد به‌گونه‌ای که جملات غیرمعنی‌دار از آن حذف شدند (معادله (۴)). در این رابطه X_1, X_2, X_3 و X_4 به‌ترتیب معادل pH، غلظت اولیه سم دلتامترین، زمان تماس و مقدار کامپوزیت واکنش هستند و ضریب تبیین آن برابر با ۰/۹۸۶۴ است. مقدار انحراف معیار، میانگین و ضریب تغییرات به‌ترتیب ۰/۹۶۴۵، ۰/۵۸۲ و ۰/۳۰۸٪ محاسبه شد که نشان‌دهنده پراکندگی کم داده‌ها و نزدیک بودن مقادیر آن‌ها به مقدار متوسط است. هم‌چنین از آن‌جایی که مقدار ضریب تغییرات کمتر از ۱۰٪ بوده مدل به‌دست آمده، reproducibility است. به‌علاوه ضریب تبیین مربوط به پیش‌بینی مدل ۰/۹۹۳۷ به‌دست آمد که نشان می‌دهد مدل توانایی بالایی در پیش‌بینی داده‌ها دارد و داده‌های حاصل از آزمایش‌ها با داده‌های تخمین‌زده شده توسط مدل بسیار نزدیک به‌هم هستند. مقدار آماره AP برابر با ۳۸/۳۸ محاسبه شد که این آماره نشان‌دهنده نرخ سیگنال نویز است، و اگر مقدار آن بیشتر از ۴ باشد نشان‌دهنده، مناسب بودن مدل است (Saini et al., 2019).

جدول ۲- آنالیز تجزیه و تحلیل واریانس (ANOVA) مدل اصلاح شده برای جذب سم دلتامترین

Source	Df ^a	SS ^b	MS ^c	F-value	P-value	
Model	14	3×10^{-4}	3×10^{-4}	135.45	< 0.0001	
X_1	1	0.001	0.001	502.07	< 0.0001	
X_2	1	0.000	0.000	16.45	0.0016	
X_3	1	1×10^{-4}	1×10^{-4}	46.17	< 0.0001	
X_4	1	2×10^{-4}	2×10^{-4}	105.16	< 0.0001	
X_1X_2	1	2.69×10^{-7}	3.11	0.141	0.7140	
X_1X_3	1	2.07×10^{-8}	58.67	0.011	0.9187	
X_1X_4	1	4.35×10^{-6}	25.68	2.28	0.1568	
X_2X_3	1	9.513×10^{-8}	9.513×10^{-8}	0.05	0.827	
X_2X_4	1	9.23×10^{-6}	9.23×10^{-6}	4.84	0.0482	
X_3X_4	1	0.000	0.000	12.27	0.0044	
X_1^2	1	0.002	0.002	1035.71	< 0.0001	
X_2^2	1	9.534×10^{-6}	9.534×10^{-6}	5.00	0.0451	
X_3^2	1	2.493×10^{-9}	2.493×10^{-9}	0.013	0.9718	
X_4^2	1	0.0001	0.0001	32.05	0.0001	
Residual	12	0.000	1.908×10^{-6}	-	-	
Lack of Fit	10	0.000	2.214×10^{-6}	5.94	0.1526	
Pure Error	2	7.46×10^{-7}	3.729×10^{-7}	-	-	
Cor Total	26	3.6×10^{-3}	-	-	-	
Model Summary Statistics						
Response	Std. Dev.(SD)	Coefficient of Variance (C.V. %)	R ²	Adj-R ²	Pred-R ²	AP ^d
R%	0.0014	2.37	0.9937	0.9986	0.9645	38.381

افزایش تعداد سایت‌های فعال موجود در فرآیند دانست، که موجب افزایش بازدهی جذب می‌شود. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش زمان تماس بازدهی فرآیند جذب مولکول‌های سم دلتامترین توسط کامپوزیت AC/Fe_3O_4 افزایش یافته که دلیل آن را می‌توان داشتن زمان کافی برای قرارگیری مولکول‌های سم بر سطح کامپوزیت AC/Fe_3O_4 دانست (Jiang et al., 2019).

بررسی pH نشان می‌دهد که در محیط‌های خنثی کامپوزیت مدنظر توانایی جذب سم دلتامترین بالاتری نسبت به محیط‌های اسیدی و قلیایی دارد. با این‌که نمودار پخشیدگی توانایی بیان اطلاعات بالایی دارد اما در آن‌ها حساسیت پاسخ فقط به متغیرهای مستقل مشاهده می‌شود و این‌که تأثیرات متقابل تا چه حد تأثیرگذار هستند مشخص نیست. از این‌رو نمودار پارتو^۴ که در آن می‌توان این تأثیرات را هم مشاهده کرد، رسم شد (شکل ۴-ب). در نمودار پارتو محور افقی درصد تأثیر هر پارامتر را نشان می‌دهد. بیشترین درصد تأثیر مربوط به دوام pH است.

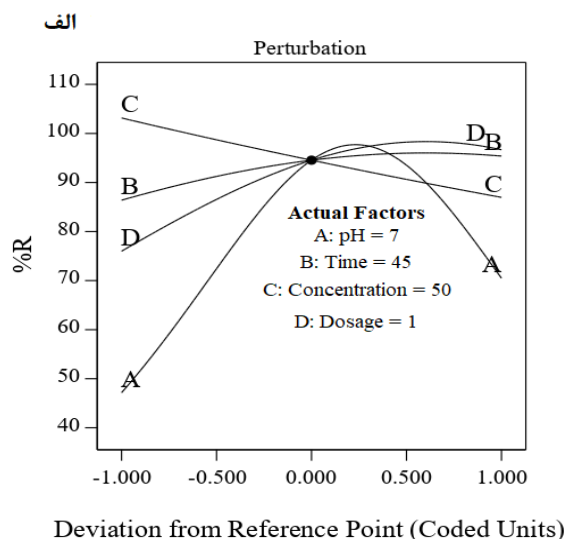


(ب)

شکل ۴-الف) نمودار پخشیدگی همه متغیرها در نقطه مرکزی؛ ب) نمودار پارتو درصد تأثیر تمامی جملات معنی‌دار موجود در مدل

نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود سطح مربوط به تأثیر هم‌زمان این دو متغیر دارای یک قله (بیشینه بازدهی) در محیط‌های خنثی است. شکل ۵-ب نمودار تأثیر متغیرهای pH و غلظت اولیه سم دلتامترین بر بازدهی جذب آن را نشان می‌دهد. بیشترین میزان بازدهی در محیط خنثی و غلظت‌های پایین است. شکل ۵-ج تأثیر متغیرهای pH و مقدار دوز جذب را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود در محیط‌های اسیدی میزان جذب پایین بود و رفته رفته با افزایش pH تا محیط خنثی

معادله (۴) ضرایب مربوط به متغیرها را نشان می‌دهد که براساس این ضرایب تأثیر مثبت و منفی افزایش توان اول و دوم آن متغیرها بر بازدهی جذب مشخص می‌شود. برای بررسی شدت تأثیرگذاری هر متغیر و نحوه آن این معادله توانایی بیان اطلاعات کافی را ندارد. از این‌رو، نمودار پخشیدگی تأثیر متغیرهای مستقل مورد بررسی قرارگرفت (شکل ۴-الف). نمودار پخشیدگی نشان‌دهنده تأثیر همه متغیرها در نقطه مرکزی است، که در آن تأثیر متغیرهای pH، دوز جذب و زمان تماس به صورت منحنی است (Montgomery, 2017). همان‌طور که مشاهده می‌شود تأثیر افزایش متغیر غلظت اولیه سم بر بازدهی جذب سم کاهش یافته است، که این می‌تواند به دلیل افزایش غلظت اولیه سم بر روی سطح جذب و در نتیجه آن اشباع شدن سایت‌های فعال در سطح جذب باشد، که این امر موجب کاهش بازدهی جذب سم در غلظت بالا می‌شود. افزایش مقدار کامپوزیت نیز سبب افزایش بازدهی فرآیند جذب دلتامترین شده است. دلیل آن را می‌توان

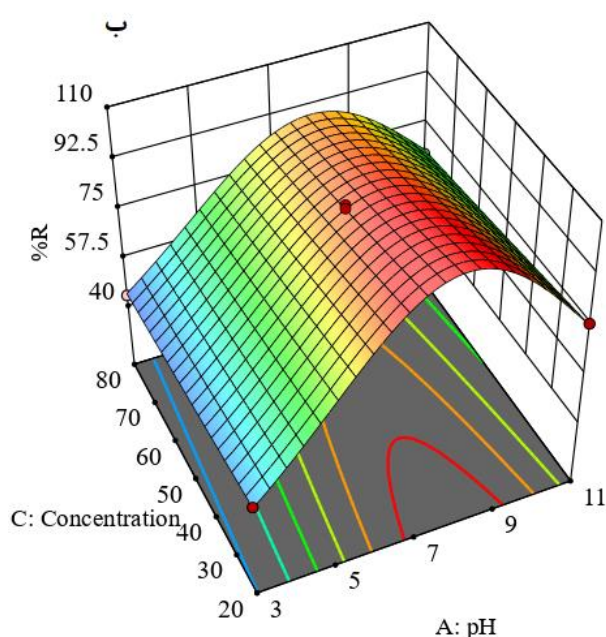


(الف)

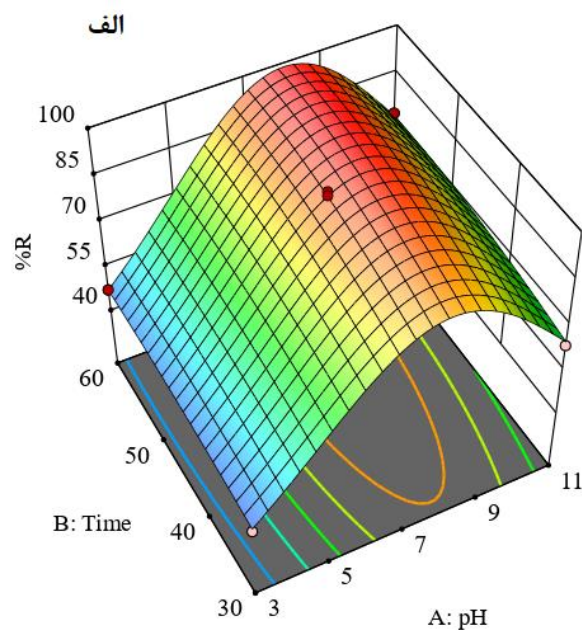
همان‌طور که از معادله (۴)، شکل ۴ و جدول ۲ مشاهده می‌شود تأثیر متقابل متغیرها معنی‌دار است. در این حالت برای بررسی آن‌ها از فضای سه‌بعدی برای بررسی تأثیر هم‌زمان دو متغیر در شرایطی که سایر متغیرها دارای مقداری مشخص و ثابت هستند استفاده می‌شود (Bezerra et al., 2008). از این‌رو برای بررسی تأثیر متغیرها نمودارهای سه‌بعدی که سطوح پاسخ در آن‌ها مشاهده می‌شود، مورد بررسی قرارگرفت (شکل ۵). شکل ۵-الف تأثیر متغیرهای pH و زمان تماس بر بازدهی جذب آن را

مولکول‌های سم فرصت لازم برای قرارگیری روی سایت‌های فعال را به دست می‌آورند و باعث افزایش میزان بازدهی می‌شوند هم‌چنین افزایش دوز جاذب شیب مثبت داشته است. شکل ۵-ش تأثیر متغیرهای مقدار کامپوزیت و غلظت اولیه سم دلتامترین را نشان می‌دهد. بیشترین میزان جذب در غلظت‌های پایین و در دوز جاذب بالا به دلیل افزایش سایت‌های فعال جاذب صورت می‌گیرد.

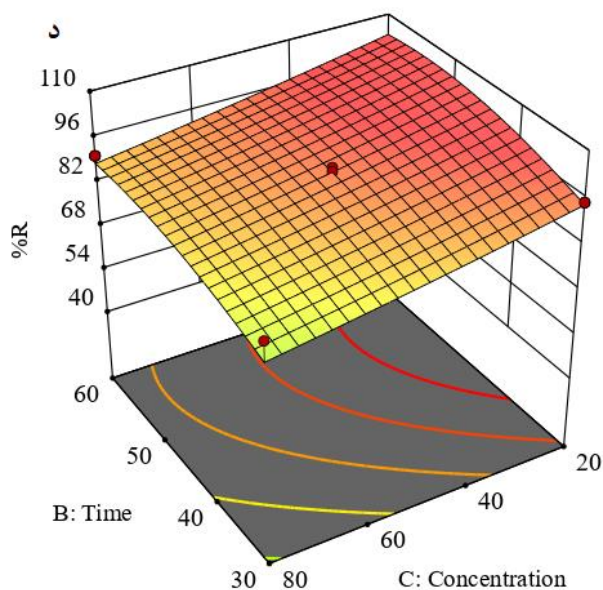
و افزایش دوز جاذب میزان بازدهی افزایش یافته است. شکل ۵-د تأثیر متقابل متغیرهای زمان تماس و غلظت اولیه آفت‌کش دلتامترین را نشان می‌دهد. با افزایش زمان تماس در تمامی غلظت‌های بررسی شده بازدهی افزایش یافته است. هم‌چنین در تمامی زمان‌های بررسی شده با افزایش غلظت اولیه سم بازدهی کاهش یافته است. در شکل ۵-س تأثیر متقابل متغیرهای زمان تماس و دوز جاذب قابل مشاهده است. با افزایش زمان



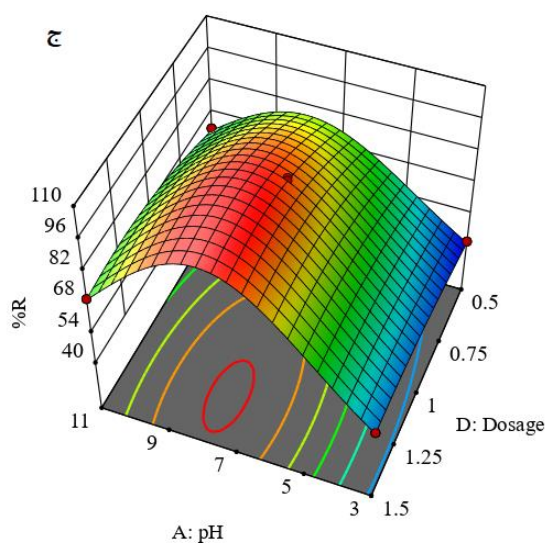
(ب)



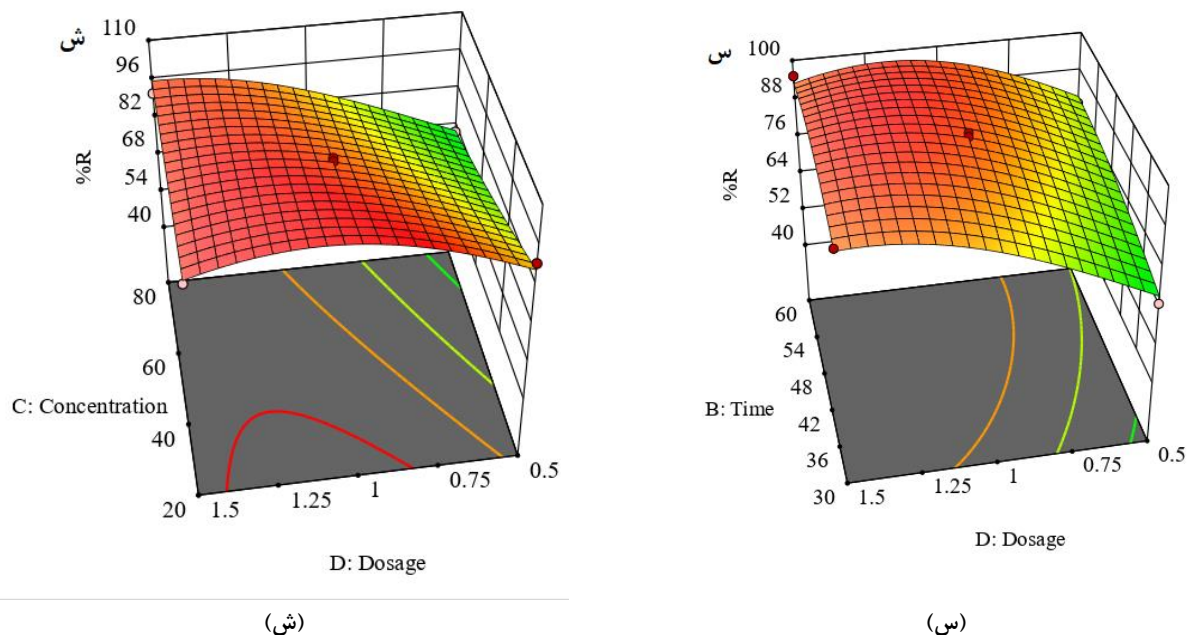
(الف)



(د)



(ج)



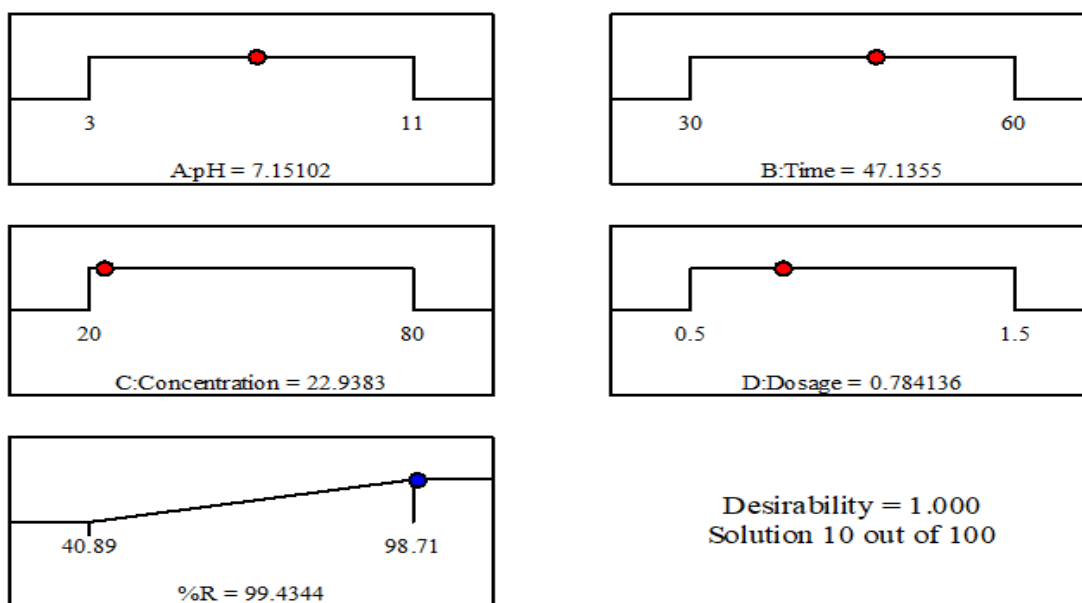
(ش)

(س)

شکل ۵- نمودارهای مربوط به اثرات متقابل الف) pH و زمان تماس؛ ب) pH و غلظت اولیه سم دلتامترین؛ ج) pH و مقدار کامپوزیت؛ د) زمان تماس و غلظت اولیه سم دلتامترین؛ س) زمان تماس و مقدار کامپوزیت؛ و ش) غلظت اولیه سم دلتامترین و مقدار کامپوزیت

شکل ۶). مشاهده می شود بیشترین مقدار بازدهی جذب سم دلتامترین به وسیله کامپوزیت AC/Fe_3O_4 برابر با 99.43% و در شرایط غلظت اولیه سم دلتامترین 22.93 mg/L ، زمان تماس برابر با 47.13 دقیقه، مقدار کامپوزیت 0.78 g/L و pH برابر با 7.15 است. این تفاوت کم نشان می دهد که طرح باکس بنکین به طور مؤثری می تواند شرایط فرآیند به جذب سم دلتامترین توسط کامپوزیت AC/Fe_3O_4 را بررسی و شرایط بهینه را مشخص کند.

در نمودارهای سه بعدی شرایط بهینه مربوط به متغیرهای مستقل به صورت دو به دو نشان داده شد اما برای تعیین شرایط بهینه کلی، این نمودارها کفایت لازم را ندارند. از این رو برای پیدا کردن شرایطی که در آن بازدهی بیشینه مقدار خود باشد و همچنین همه متغیرها به صورت مطلوب باشند، بهینه سازی پارامترها انجام شد. نمودارهای مربوط به پروفایل های واقعی هر متغیر مستقل که نقاط بهینه در آن ها مشخص شده به همراه نمودار مربوط به بیشینه و کمینه مقدار بازدهی را نشان می دهد



شکل ۶- پروفایل های واقعی با داشتن نقاط پیش بینی عملکرد مطلوب برای جذب سم دلتامترین از محلول های آبی

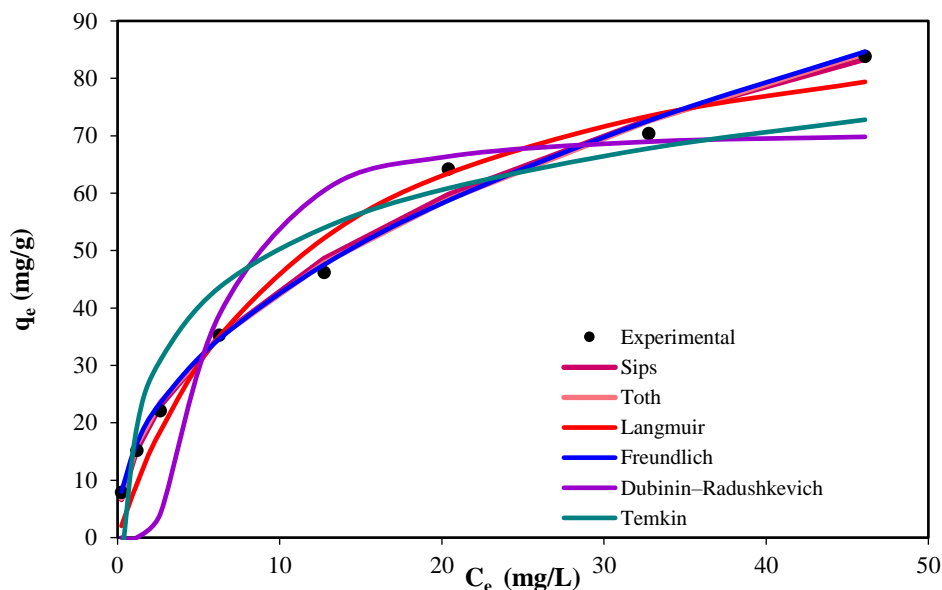
۳-۳- مطالعه ایزوترم

خصوصیات جذب و داده‌های تعادل (ایزوترم‌های جذب) نحوه تعامل آلاینده‌ها با مواد جاذب را توصیف می‌کنند (Akinyeye et al., 2020). مطالعه ایزوترم جذب برای حذف جذب آفت کش دلتامترین، توسط نانوکامپوزیت AC/Fe₃O₄ در شرایط بهینه pH برابر با ۷، زمان تماس ۳۰ دقیقه، دما برابر با ۲۵ درجه سانتی‌گراد و دوز جاذب ۱/۵ گرم بر لیتر در غلظت‌های مختلف ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۵۰، ۷۰، ۱۰۰، ۱۲۰ و ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۷). بدین منظور مدل‌های ایزوترمی دو پارامتری لانگمویر^{۱۰}، فروندلیچ^{۱۱}، دوبینین رادش کوویچ^{۱۲} و تمکین^{۱۳} و مدل‌های سه پارامتری از جمله ردلیچ-پیترسون^{۱۴}، سیپ^{۱۵} و توس^{۱۶} مورد مطالعه قرار گرفتند. براساس مطالعات انجام گرفته

مدلی که دارای بیشترین ضریب تبیین (R²) و کمترین خطای ریشه میانگین باشد به‌عنوان مدل مناسب خواهد بود. براساس نتایج به‌دست آمده که در جدول ۳ نشان داده شده‌اند برای مدل‌های ایزوترمی دو پارامتری مقادیر E، R_L و n به ترتیب برابر با ۰/۷۱۵۳۵-۰/۳۳۴، ۲/۲۲۹ و ۰/۳۳۴، که نشان‌دهنده مطلوب و فیزیکی بودن فرآیند جذب است. نتایج نشان می‌دهد مدل سه پارامتری سیپ با دارا بودن ضریب تبیین برابر با ۰/۹۹۳۷ و خطای ریشه میانگین ۲/۶۰۹ به‌عنوان مناسب‌ترین مدل برای بیان فرآیند جذب سم دلتامترین توسط نانوکامپوزیت AC/Fe₃O₄ است. مدل سیپ ترکیبی از مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ است که براساس فرضیات هر دو مدل استوار است. بنابراین فرآیند جذب هم به‌صورت تک لایه و هم به‌صورت چند لایه است.

جدول ۳- مدل‌های ایزوترمی و پارامترهای آن‌ها مربوط به جذب سم دلتامترین توسط نانوکامپوزیت AC/Fe₃O₄

خطای ریشه میانگین	ضریب تبیین	مقادیر	پارامترها	مدل‌ها
۴/۹۳۳	۰/۹۷۳	۹۹/۱۷۹	q _m (mg/g)	لانگمویر
		۰/۰۸۷	k _L (L/mg)	$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e}$
		۰/۰۷۱-۰/۵۳۵	R _L	$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_e}$
۲/۶۳۶	۰/۹۹	۲/۲۲۹	n	فروندلیچ
		۱۵/۱۸	k _f ((mg/g).(L/mg) ^{1/n})	$q_e = k_f C_e^{1/n}$
۱۳/۱۱	۰/۸۰۸۴	۰/۳۳۴	E (KJ/mol)	دوبینین رادش کوویچ
		۷۰/۷	q _m (mg/g)	$q_e = q_m \exp\left(-\beta(RT \ln\left(1 + \left(\frac{1}{C_e}\right)\right))^2\right)$
		۴/۴۶۲	β×10 ⁻⁶ (mol ² /J ²)	$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}}$
۹/۱۸۸	۰/۹۰۵۸	۱۴/۶۵	B	تمکین (Temkin)
		۳/۱۲۲	A _T (L/g)	$q_e = B \ln(A_T C_e)$
۲/۷۷۵	۰/۹۹۲۸	۷۴/۹۷	k _{rp} (L/g)	ردلیچ-پیترسون
		۶۶/۴	α _{rp} (L/mg) ^{β_{rp}}	$q_e = \frac{k_{rp} C_e}{1 + \alpha_{rp} C_e^{\beta_{rp}}}$
		۰/۵۸۸۸	β _{rp}	
۲/۶۰۹	۰/۹۹۳۷	۱۴/۷	k _s (L/mg) ^{m_s}	سیپ (Sips)
		۰/۵۴۴	m _s	$q_e = \frac{k_s C_e^{m_s}}{1 + a_s C_e^{m_s}}$
		۰/۰۵۲۴	a _s (L/mg) ^{m_s}	
۲/۸۴۵	۰/۹۹۲۵	۱۵/۷۸	k _T (mg/g)	توس (Toth)
		۰/۱۱۳۲	a _T (mg/g)	$q_e = \frac{k_T C_e}{(a_T + C_e)^{1/t}}$
		۱/۷۷۹	T	



شکل ۷- نمودارهای ایزوترمی مربوط به جذب سم دلتامترین توسط نانوکامپوزیت AC/Fe₃O₄

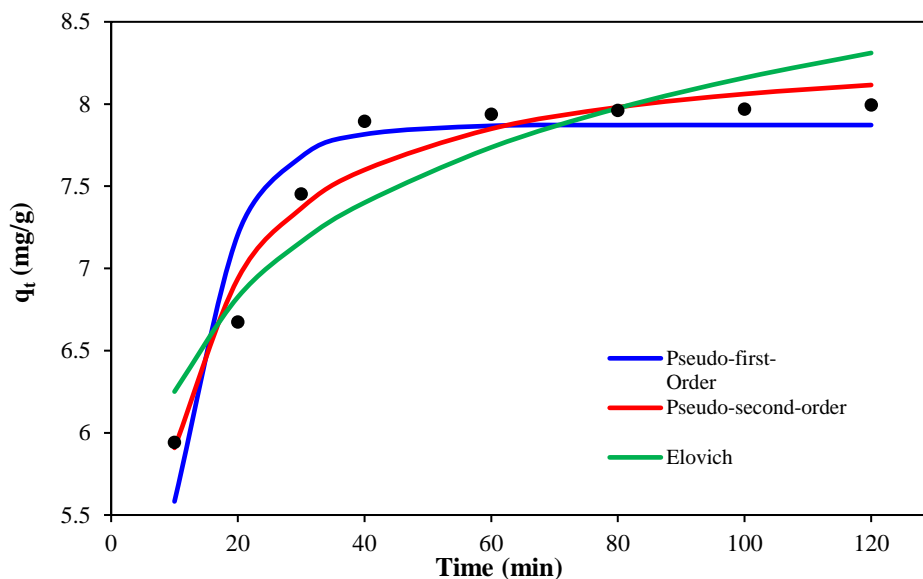
۳-۴- مطالعه سینتیک

مطالعه سینتیک فرآیند جذب آفت‌کش دلتامترین با استفاده از این مطالعه به منظور تعیین مکانیسم واکنش و کنترل فرآیندهای جذب سطحی انجام شد (شکل ۸). مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم و الوویچ در pH و دوز جذب بهینه، در زمان‌های تماس و غلظت‌های اولیه ذکر شده، میزان جذب مورد بررسی قرار گرفت (جدول ۴). از روی مقادیر ضریب همبستگی (R^2) و ریشه میانگین خطا می‌توان نتیجه گرفت که جذب آفت‌کش دلتامترین توسط نانوکامپوزیت مذکور از مدل

سینتیکی شبه درجه دوم پیروی می‌کند. بنابراین واکنش‌های رخ داده بین جاذب و آفت‌کش بر مبنای واکنش‌های شیمیایی است که شامل تبادل الکترون بین سطح جاذب و ماده جذب شونده است (Deb et al., 2019). معادله مدل سینتیکی شبه درجه دوم نشان‌دهنده مقدار ظرفیت جذبی تعادلی (q) برابر با ۸/۲۶۴ میلی‌گرم بر گرم و مقدار ثابت سرعت مرتبه دوم (k_2) در برابر با ۰/۲۹۴ گرم بر میلی‌گرم بر دقیقه است. هم‌چنین نرخ جذب اولیه آن (h) برابر با ۲۰/۱۱۳ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ است که نشان‌دهنده بالا بودن سرعت جذب آفت‌کش دلتامترین توسط این جاذب است.

جدول ۴- مدل‌های سینتیکی و پارامترهای مربوط به آن‌ها

مقادیر	پارامترها	مدل‌های سینتیکی
۷/۸۷۲	$q_e, \text{Cal}(\text{mg/g})$	شبه درجه اول $q_t = q_e(1 - e^{-k_1t})$
۰/۱۲۳	$k_1(1/\text{min})$	
۰/۸۷۸	R^2	
۰/۲۹	RMSE	
۸/۲۶۴	$q_e, \text{Cal}(\text{mg/g})$	شبه درجه دوم $q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$ $h = k_2 q_e^2$
۰/۲۹۴	$k_2(\text{g}/\text{mg}\cdot\text{min})$	
۰/۹۵۲	R^2	
۰/۱۸۱	RMSE	
۲۰/۱۱۳	$h(\text{mg}/\text{g}\cdot\text{min})$	Elovich $q_t = \beta \ln(\alpha\beta t)$
۲۲۷	$\alpha(\text{mg}/\text{g}\cdot\text{min})$	
۰/۸۲۹	$\beta(\text{g}/\text{mg})$	
۰/۸۴۹	R^2	
۰/۳۲۲۹	RMSE	
۷/۹۹۴	$q_e, \text{exp}(\text{mg}/\text{g})$	

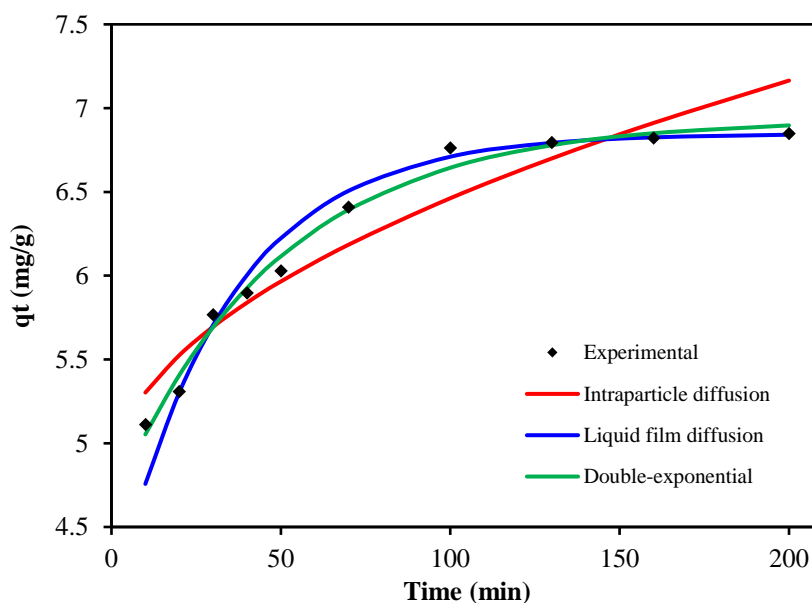


شکل ۸- نمودارهای سنتیکی درجه اول درجه دوم و الویچ مربوط به جذب سم دلتامترین توسط نانوکامپوزیت

۳-۶- مکانیسم جذب

به منظور مطالعه مکانیسم جذب سم دلتامترین توسط نانوکامپوزیت AC/Fe_3O_4 مدل‌های نفوذ درون ذره‌ای، نفوذ فیلم مایع و دونمایی مورد بررسی قرار گرفتند (شکل ۹). در مدل نفوذ درون ذره‌ای هرگاه مقدار عرض از مبدا مقدار قابل توجهی داشته باشد نشان دهنده تأثیر مکانیسم دیگری غیر از نفوذ درون ذره‌ای بر جذب است. بنابراین مدل نفوذ درون ذره‌ای برای بیان فرآیند جذب سم دلتامترین توسط نانوکامپوزیت AC/Fe_3O_4 مناسب نیست (Wadhera et al., 2019). یعنی علاوه بر مکانیسم نفوذ

درون ذره‌ای احتمالاً مکانیسم دیگری فرآیند جذب دارو کنترل می‌کند. مدل نفوذ فیلم مایع نیز مورد بررسی قرار گرفت که مقدار ضریب همبستگی آن نشان‌دهنده عدم مناسب بودن این مدل است. مدل دو نمایی به سبب داشتن بیشترین مقدار R^2 و کمترین مقدار RMSE به عنوان مدل مناسب برای توصیف فرآیند جذب دارو با استفاده از کامپوزیت مغناطیسی مذکور شناخته شد (جدول ۴). این مدل شامل دو مرحله نفوذ سریع و آرام، به ترتیب مربوط به انتشار نفوذ برون ذره‌ای و درون ذره‌ای است. مقادیر سرعت مربوط به مرحله سریع و کند به ترتیب برابر با $2/486$ و $0/063$ بر دقیقه است.



شکل ۹- نمودارهای بررسی مکانیسم جذب مربوط به جذب سم دلتامترین توسط نانوکامپوزیت AC/Fe_3O_4

جدول ۵- مدل‌های مکانیسم جذب و پارامترهای آن‌ها مربوط به جذب سم دلتامترین توسط نانوکامپوزیت AC/Fe₃O₄

مقادیر	پارامترها	مکانیسم مدل‌ها
۰/۲۳۷	k _{id} (1/min)	نفوذ درون ذره‌ای $q_t = k_{id}t^{1/2} + C$
۵/۷۸۷	C (mg/g)	
۰/۷۱۵	R ²	
۰/۴۴۳	RMSE	
۰/۰۵۰۹	k _{fd} (1/min)	نفوذ فیلم مایع $\ln(1 - (q_t/q_e)) = -k_{fd}t$
۰/۸۷۵	R ²	
۰/۶۹۳	RMSE	
۲/۴۸۶	k ₁ (1/min)	دونمایی $q_t = q_e + \frac{D_1}{m_a} \exp(-k_1t) - \frac{D_2}{m_a} \exp(-k_2t)$
۰/۰۶۳	k ₂ (1/min)	
۰/۹۷۸	R ²	
۰/۲۱۳	RMSE	

کامپوزیت مغناطیسی AC/Fe₃O₄، مرحله واجذب و استفاده مجدد مورد مطالعه قرار گرفت. بدین منظور فرآیندهای جذب سم دلتامترین توسط جاذب مورد بررسی در شرایط بهینه و واجذب آن تا ده مرحله انجام شد. در انتهای هر مرحله جذب واجذب، درصد واجذبی از طریق معادله (۵) محاسبه شد. هم‌چنین نتایج حاصل از جذب و واجذب در شکل ۱۰ نشان داده شده است. براساس نتایج به‌دست آمده می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش مراحل جذب-واجذب توانایی جاذب در جذب سم کاهش می‌یابد. این تغییر می‌تواند به‌دلیل پر شدن سایت‌های فعال روی سطح جاذب باشد (Huang and Liu, 2013). اما هم‌چنان توانایی جذب جاذب پس از ۱۰ مرحله بالاتر از ۹۵٪ است که این امر نشان‌دهنده مناسب بودن جاذب برای استفاده در فرآیندهای صنعتی است. نتایج حاصل از آن در شکل ۱۱ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش مراحل جذب و واجذب درصد جذب سم دلتامترین با استفاده از این جاذبه کاهش یافته است. این کاهش بازدهی می‌تواند ناشی از عوامل مختلفی مانند اشتباه شدن ساعت‌ها از سایت‌های فعال به‌وسیله مولکول‌های سم آسیب دیدن آن‌ها در سطح جاذب باشد.

$$\% \text{واجذب} = \left(\frac{\text{میزان واجذب دلتامترین}}{\text{میزان جذب دلتامترین}} \right) \times 100 \quad (5)$$

۳-۷- مطالعه ترمودینامیک

مطالعات ترمودینامیکی به منظور بررسی مطلوب بودن فرآیند جذب مورد استفاده قرار می‌گیرد. پارامترهای ترمودینامیکی، شامل انرژی آزاد گیبس (ΔG°)، آنتالپی (ΔH°)، و آنتروپی (ΔS°) نقش مهمی در شناخت بهتر فرآیند جذب دارند. برای تعیین پارامترهای ترمودینامیکی، مطالعات جذب در دماهای مختلف ۲۵، ۳۰، ۳۵، ۴۰، ۴۵، ۵۰ و ۵۵ درجه سانتی‌گراد و در شرایط بهینه انجام گرفت (شکل ۱). بدین منظور معادلات وانت‌هوف برای مشخص نمودن خودبه‌خودی و غیر خودبه‌خودی بودن فرآیند مورد بررسی قرار گرفتند (جدول ۵).

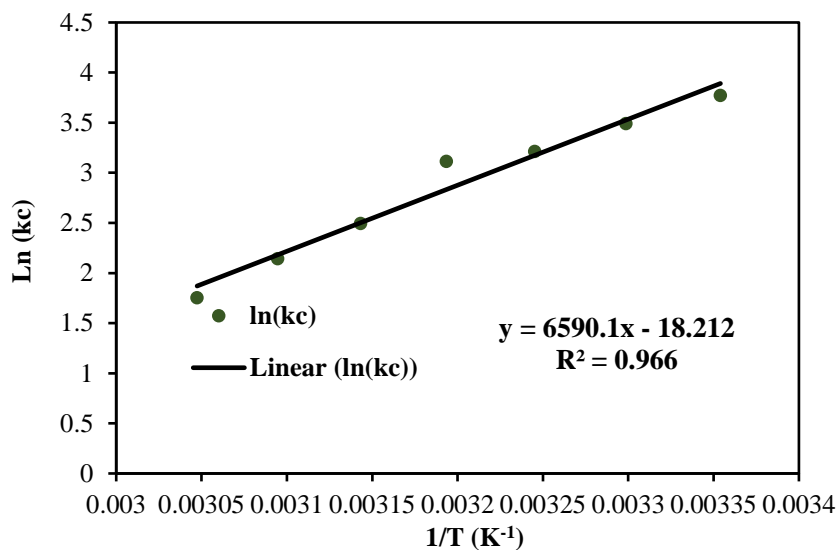
همان‌طور که مشاهده می‌شود مقادیر هر سه پارامتر منفی به‌دست آمده است. مقدار منفی بودن ΔH° نشان دهنده گرماده بودن فرآیند است. هم‌چنین منفی بودن ΔS° به معنی افزایش بی‌نظمی و تأییدی بر خودبه‌خودی بودن فرآیند است (Mohseni-Bandpi et al., 2016). از منفی بودن مقدار ΔG° می‌توان خودبه‌خودی بودن فرآیند جذب را نتیجه گرفت. با افزایش دما، کاهش مقادیر ΔG° قابل مشاهده است که می‌تواند به سبب ماهیت گرمزایی واکنش بین سایت‌های فعال جاذب و یون‌های دلتامترین باشد. هم‌چنین ودن فرآیند در دماهای بالا را نیز نشان می‌دهد. براساس مطالعات انجام شده و نتایج به‌دست آمده می‌توان نتیجه گرفت که جذب آفت‌کش دلتامترین از طریق نانو کامپوزیت AC/Fe₃O₄ نیازی به انرژی ندارد و به‌صورت خودبه‌خودی انجام می‌شود.

۳-۸- مطالعه واجذبی

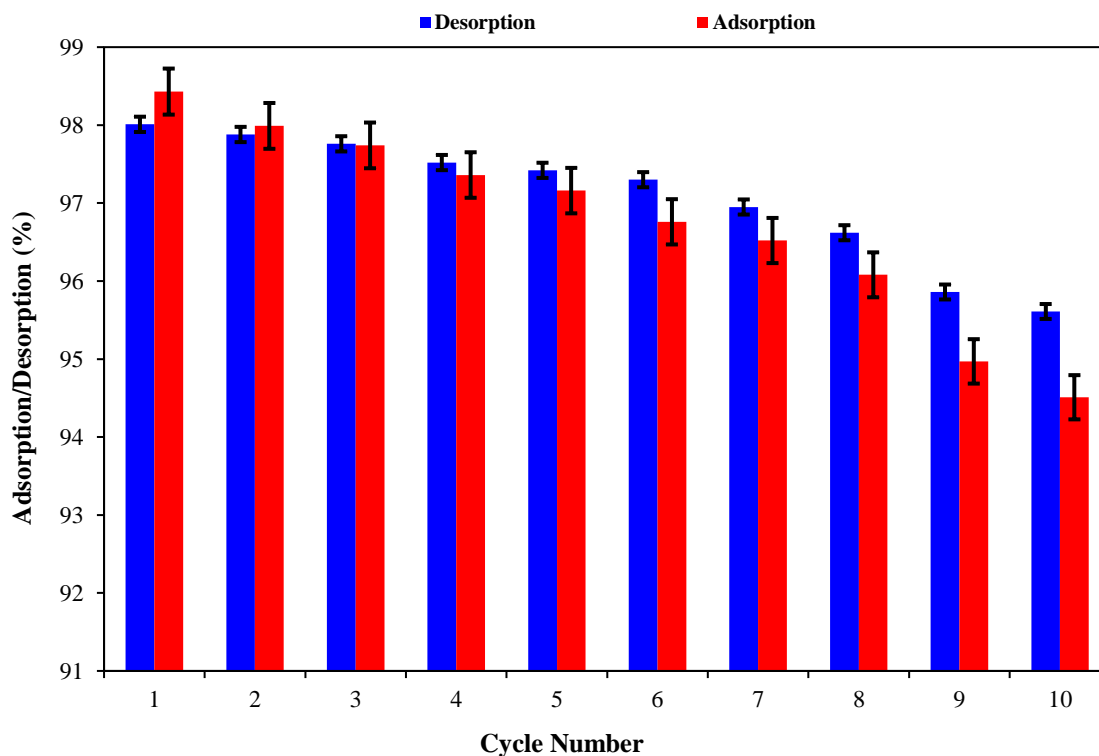
به‌منظور کاهش هزینه‌های فرآیند جذب سم دلتامترین توسط

جدول ۶- پارامترهای ترمودینامیکی مربوط به جذب سم دلتامترین توسط نانوکامپوزیت AC/Fe₃O₄

$\Delta S^\circ(\text{J/mol.K})$	$\Delta H^\circ(\text{KJ/mol})$	$\Delta G^\circ(\text{KJ/mol})$	T(°C)
-۱۵۱/۴۲	-۵۴/۷۹	-۹/۳۵۸	۲۵
		-۸/۷۹۶	۳۰
		-۸/۲۲۶	۳۵
		-۸/۱۰۸	۴۰
		-۶/۵۹۷	۴۵
		-۵/۷۵۶	۵۰
		-۴/۷۸۵	۵۵



شکل ۱۰- نمودارهای ترمودینامیک مربوط به جذب سم دلتامترین توسط کامپوزیت AC/Fe₃O₄



شکل ۱۰- نمودار جذب و واجذب آفت کش دلتامترین توسط کامپوزیت مغناطیسی AC/Fe₃O₄

- 1- Phytoremediation
- 2- Bioremediation
- 3- P'yanova
- 4- Xie
- 5- Desirability function
- 6- Adequate Precision
- 7- Remanence
- 8- Coercivity
- 9- Pareto
- 10- Langmuri
- 11- Freundlich
- 12- Dubinin-Radushkevich
- 13- Temkin
14. Redlich-Peterson
- 15- Sip
- 16- Toth

نتایج به دست آمده نشان داد که نانو ذرات سنتزی اصلاح شده می‌توانند به عنوان جاذبی کارآمد و ارزان برای حذف آفت‌کش دلتامترین در محلول‌های آبی به کار روند. در مطالعه حاضر به منظور جذب و حذف آفت‌کش دلتامترین، نانو کامپوزیت مغناطیسی AC/Fe_3O_4 سنتز شد. نانو کامپوزیت سنتز شده با استفاده از آنالیزهای FT-IR، XRD، VSM و SEM مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از روش پاسخ سطح (RSM)، طراحی آزمایش به روش باکس-بنکن (BBD) رفتار جاذب در جذب سم دلتامترین و به دست آوردن شرایط بهینه جذب مطالعه شد.

نتایج این مطالعه نشان داد شرایط بهینه برای حذف سم دلتامترین با استفاده از کامپوزیت مغناطیسی AC/Fe_3O_4 عبارت است از: غلظت اولیه سم دلتامترین $93/22$ میلی گرم بر لیتر، زمان تماس برابر با $47/13$ دقیقه، مقدار کامپوزیت 78 گرم بر لیتر و pH برابر با $7/15$ است. در این شرایط بازدهی جذب برابر با $99/43$ است. نتایج این مطالعه به طور کلی نشان داد که روش سطح پاسخ توانایی استفاده شدن برای بررسی شرایط بهینه در فرآیند جذب دلتامترین توسط جاذب مذکور را دارا است. نتایج مطالعه تعادلی نشان داد که بهترین مدل برای بیان فرآیند جذب سم دلتامترین توسط جاذب مورد بررسی مدل ایزترمی سیپ است. بنابراین فرآیند جذب از فرضیات حاکم بر هر دو مدل لانگمویر و فرنرندلیچ پیروی می‌کند. همچنین نتایج نشان داد که بیشینه ظرفیت جذب جاذب مورد نظر در شرایط مورد بررسی برای آفت‌کش دلتامترین برابر با $99/170$ میلی گرم بر گرم است. از طرفی نتایج مطالعه سینتیکی نشان داد که فرآیند جذب سم دلتامترین از معادله سینتیک شبه درجه دوم پیروی می‌کند. همچنین نتایج بررسی مکانیسم جذب سم دلتامترین توسط جاذب مذکور تابع نفوذ درون و برون ذره‌ای با دو مرحله سرعت مختلف است. بنابراین تعاملات بین جاذب و سم به صورت واکنش‌های شیمیایی است.

نتایج مطالعه ترمودینامیکی نشان داد که فرآیند جذب سم دلتامترین توسط AC/Fe_3O_4 گرمازا و خودبه‌خودی است. نتایج بررسی مکانیسم جذب سم دلتامترین توسط جاذب مذکور تابع نفوذ درون و برون ذره‌ای با دو مرحله سرعت مختلف است. نتایج مطالعه جذب-واجذب جذب سم دلتامترین توسط AC/Fe_3O_4 نشان داد که جاذب مذکور توانایی جذب سم دلتامترین را تا 10 مرحله را دارد.

۶- مراجع

- Akinyeye, O.J., Ibigbami, T.B., Odeja, O.O., and Sosanolu, O.M., (2020), "Evaluation of kinetics and equilibrium studies of biosorption potentials of bamboo stem biomass for removal of lead (ii) and cadmium (ii) ions from aqueous solution", *African Journal of Pure and Applied Chemistry*, 14(2), 24-41, <https://doi.org/10.5897/AJPAC2019.0812>.
- Asfaram, A., Ghaedi, M., Hajati, S., Goudarzi, A., and Dil, E.A., (2017), "Screening and optimization of highly effective ultrasound-assisted simultaneous adsorption of cationic dyes onto mn-doped Fe_3O_4 -nanoparticle-loaded activated carbon", *Ultrasonics sonochemistry*, 34, 1-12, <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.05.011>.
- Bagheri, A.R., Ghaedi, M., Asfaram, A., Bazrafshan, A. A., and Jannesar, R., (2017), "Comparative study on ultrasonic assisted adsorption of dyes from single system onto Fe_3O_4 magnetite nanoparticles loaded on activated carbon: Experimental design methodology", *Ultrasonics sonochemistry*, 34, 294-304, <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.05.047>.
- Bajeer, M.A., Shar, Z.H., Solangi, N., Solangi, S., Mallah, M., Channa, M.K., and Sherazi, S., (2022), "Adsorption and leaching of deltamethrin pesticide in alluvial soil under laboratory and field conditions", *Pakistan Journal of Medical and Health Sciences*, 16(05), 1161-1161, <https://doi.org/10.53350/pjmhs221651161>.
- Bezerra, M.A., Santelli, R.E., Oliveira, E.P., Villar, L.S., and Escalera, L.A., (2008), "Response surface methodology (rsm) as a tool for optimization in analytical chemistry", *Talanta*, 76(5), 965-977, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.05.019>.
- Cunha, F.D.S., Sousa, N.D.C., Santos, R.F.B., Meneses, J.O., do Couto, M.V.S., de Almeida, F.T.C., de Sena Filho, J.G., Carneiro, P.C.F., Maria, A.N. and Fujimoto, R.Y., (2018), "Deltamethrin-induced nuclear erythrocyte alteration and damage to the gills

- "Improvement of zeolite adsorption capacity for cephalixin by coating with magnetic Fe₃O₄ nanoparticles", *Journal of Molecular Liquids*, 218, 615-624, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.02.092>.
- Mojiri, A., Zhou, J.L., Robinson, B., Ohashi, A., Ozaki, N., Kindaichi, T., Farraji, H. and Vakili, M., (2020), "Pesticides in aquatic environments and their removal by adsorption methods", *Chemosphere*, 253, 126646, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126646>.
- Montgomery, D.C., (2017), *Design and analysis of experiments*, John Wiley & Sons, <https://doi.org/10.1016/j.clet.2020.100032>.
- Oba, O.A., and Pasaoglu Aydinlik, N., (2022), "Preparation of mesoporous activated carbon from novel African Walnut Shells (AWS) for deltamethrin removal: Kinetics and equilibrium studies", *Applied Water Science*, 12(7), 149, <https://doi.org/10.1007/s13201-022-01672-w>.
- P'yanova, L., Gerunova, L., Drozdetskaya, M., and Gerunov, T., (2019), "Comparative evaluation of the sorption activity of carbon sorbents with respect to deltamethrin and ivermectin pesticides", *Russian Journal of Applied Chemistry*, 92(8), 1122-1127, <https://doi.org/10.1134/S107042721908010X>.
- Raza, H.A., Amir, R., Idrees, M.A., Yasin, M., Yar, G., Farah, N., and Younus, M., (2019), "Residual impact of pesticides on environment and health of sugarcane farmers in punjab with special reference to integrated pest management", *Journal Global Innovation Agriculture Social Science*, 7(2), 79-84, <https://doi.org/10.22194/JGIASS/7.814>.
- Saini, S., Chawla, J., Kumar, R., and Kaur, I., (2019), "Response Surface Methodology (RSM) for optimization of cadmium ions adsorption using c 16-6-16 incorporated mesoporous mcm-41", *SN Applied Sciences*, 1(8), 894, <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0922-5>.
- Saleh, I.A., Zouari, N., and Al-Ghouti, M.A., (2020), "Removal of pesticides from water and wastewater: Chemical, physical and biological treatment approaches", *Environmental Technology & Innovation*, 19, 101026, <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101026>.
- Saleh, T.A., Alhooshani, K.R., and Abdelbassit, M.S., (2015), "Evaluation of Ac/Zno composite for sorption of dichloromethane, trichloromethane and carbon tetrachloride: Kinetics and isotherms", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 55, 159-169, <https://doi.org/10.1016/j.tjce.2015.04.004>.
- Shafiee, M., Foroutan, R., Fouladi, K., Ahmadlouydarab, M., Ramavandi, B., and Sahebi, S., (2019), "Application of oak powder/Fe₃O₄ magnetic composite in toxic metals removal from aqueous solutions", *Advanced Powder Technology*, 30(3), 544-554, <https://doi.org/10.1016/j.apt.2018.12.006>.
- Shi, X., Karachi, A., Hosseini, M., Yazd, M.S., Kamyab, H., Ebrahimi, M., and Parsaee, Z., (2019), "Ultrasound wave assisted removal of Ceftriaxone and liver of colossoma macropomum", *Environmental Science and Pollution Research*, 25(15), 15102-15110, <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1622-1>.
- D'Crux, B., Madkour, M., Amin, M.O., and Al-Hetlani, E., (2020), "Efficient and recoverable magnetic AC-Fe₃O₄ nanocomposite for rapid removal of promazine from wastewater", *Materials Chemistry and Physics*, 240, 122109, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122109>.
- Deb, A., Kanmani, M., Debnath, A., Bhowmik, K.L., and Saha, B., (2019), "Ultrasonic assisted enhanced adsorption of methyl orange dye onto polyaniline impregnated zinc oxide nanoparticles: Kinetic, isotherm and optimization of process parameters" *Ultrasonics Sonochemistry*, 54, 290-301, <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.01.028>.
- Ding, R., Cao, Z., Wang, Y., Gao, X., Luo, H., Zhang, C., Ma, S., Ma, X., Jin, H. and Lu, C., (2017), "The implication of p66shc in oxidative stress induced by deltamethrin", *Chemico-Biological Interactions*, 278, 162-169, <https://doi.org/10.1016/j.cbi.2017.10.005>.
- Foroutan, R., Ahmadlouydarab, M., Ramavandi, B., and Mohammadi, R., (2018), "Studying the physicochemical characteristics and metals adsorptive behavior of cmc-g-hap/Fe₃O₄ nanobiocomposite", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(5), 6049-6058, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.09.030>.
- Huang, W., and Liu, Z.-M., (2013), "Biosorption of cd (ii)/pb (ii) from aqueous solution by biosurfactant-producing bacteria: Isotherm kinetic characteristic and mechanism studies", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 105, 113-119, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2012.12.040>.
- Huang, Y., Xiao, L., Li, F., Xiao, M., Lin, D., Long, X., and Wu, Z., (2018), "Microbial degradation of pesticide residues and an emphasis on the degradation of cypermethrin and 3-phenoxy benzoic acid: A review", *Molecules*, 23(9), 2313, <https://doi.org/10.3390/molecules23092313>.
- Jiang, D., Yang, Y., Huang, C., Huang, M., Chen, J., Rao, T., and Ran, X., (2019), "Removal of the heavy metal ion nickel (ii) via an adsorption method using flower globular magnesium hydroxide", *Journal of Hazardous Materials*, 373, 131-140, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.01.096>.
- Karnib, M., Kabbani, A., Holail, H., and Olama, Z., (2014), "Heavy metals removal using activated carbon, silica and silica activated carbon composite", *Energy Procedia*, 50, 113-120, <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.06.014>.
- Lu, Q., Sun, Y., Ares, I., Anadón, A., Martínez, M., Martínez-Larrañaga, M.R., Yuan, Z., Wang, X. and Martínez, M.A., (2019), "Deltamethrin toxicity: A review of oxidative stress and metabolism", *Environmental Research*, 170, 260-281, <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.12.045>.
- Mohseni-Bandpi, A., Al-Musawi, T.J., Ghahramani, E., Zarrabi, M., Mohebi, S., and Vahed, S.A., (2016),

- sodium in aqueous media with novel nano composite g-C₃N₄/MWCNT/Bi₂WO₆ based on CCD-RSM model", *Ultrasonics Sonochemistry*, 68, 104460, <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.01.018>.
- Sidik, S., Triwahyono, S., Jalil, A., Majid, Z., Salamun, N., Talib, N., and Abdullah, T., (2016), "CO₂ reforming of CH₄ over Ni-CO/MSN for syngas production: Role of CO as a binder and optimization using RSM", *Chemical Engineering Journal*, 295, 1-10, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.041>.
- Soares, S.F., Amorim, C.O., Amaral, J.S., Trindade, T., and Daniel-da-Silva, A.L., (2021), "On the efficient removal, regeneration and reuse of quaternary chitosan magnetite nanosorbents for glyphosate herbicide in water", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(3), 105189, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105189>.
- Sun, X.-Y., Ma, R.-T., Chen, J., and Shi, Y.-P., (2018), "Magnetic boronate modified molecularly imprinted polymers on magnetite microspheres modified with porous TiO₂ (Fe₃O₄@ pTiO₂@ MIP) with enhanced adsorption capacity for glycoproteins and with wide operational ph range", *Microchimica Acta*, 185(12), 565, <https://doi.org/10.1007/s00604-018-3092-z>.
- Tian, Y., Ma, H., and Xing, B., (2021), "Preparation of surfactant modified magnetic expanded graphite composites and its adsorption properties for ionic dyes", *Applied Surface Science*, 537, 147995, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147995>.
- Wadhera, P., Jindal, R., and Dogra, R., (2019), "Synthesis of semi interpenetrating network hydrogel [(GrA-Psy)-cl-Poly (AA)] and its application for efficient removal of malachite green from aqueous solution", *Polymer Engineering & Science*, 59(7), 1416-1427, <https://doi.org/10.1002/pen.25126>.
- Xie, L., Zhou, L., Li, L., Xie, X., and Li, Y., (2019), "Preparation and adsorption selectivity of deltamethrin molecularly imprinted polymers by two-step seed swelling method", *Journal of Applied Polymer Science*, 136(16), 47415, <https://doi.org/10.1002/app.47415>.
- Zainuddin, A.H., Wee, S.Y., and Aris, A.Z., (2020), "Occurrence and potential risk of organophosphorus pesticides in urbanised Linggi River, Negeri Sembilan, Malaysia" *Environmental Geochemistry and Health*, 1-13, <https://doi.org/10.1007/s10653-020-00604-4>.



This article is an open-access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC-BY) license.