



Removal of heavy metals chromium, lead, and iron from water and wastewater using MnFe₂O₄ loaded on activated carbon prepared from algae: kinetic and equilibrium study

Afsoon Jarrah^{1✉}, Mehdi Vosoughi Niri² and Maryam Abedi³

1. Corresponding Author, Social Determinants of Health Research Centre, Ardabil University of Medical Sciences, Ardabil, Iran. E-mail: af_jarrah@yahoo.com
2. Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Ardabil University of Medical Sciences, Ardabil, Iran. E-mail: mvn_20@yahoo.com
3. Department of Chemistry, National University of Skills(NUS), Tehran, Iran. E-mail: m.abedi85@gmail.com

Article Info

ABSTRACT

Article type:
Research Article

Article history:

Received 06 December 2024
Received in revised form 13 April 2025
Accepted 01 July 2025
Available online 21 March 2026

Keywords:

lead,
Flaminius,
MnFe₂O₄,
heavy metals,
Chromium.

Objective: This study investigated the efficiency of Flamintus algae combined with MnFe₂O₄ as a natural adsorbent for removing heavy metals from water and wastewater under laboratory conditions.

Method: The research assessed the impact of adsorbent dosage, contact time, pH levels, and varying heavy metal concentrations on adsorption efficiency. Results were analyzed using Freundlich and Langmuir isotherms, as well as pseudo-first and second-order kinetic models, with linear regression and R² parameters for validation.

Results: The findings demonstrated that increasing the adsorbent dosage to 2 grams in 50 milliliters at a concentration of 30 milligrams led to a 50% increase in removal efficiency. The adsorption capacity rose from 25 to 50% when the initial pH was raised from 2 to 12.

Conclusions: The data indicated that removal efficiency improved with longer contact times but decreased with higher initial heavy metal concentrations. The Langmuir isotherm and the pseudo-quadratic kinetic model showed better agreement with the experimental data.

Cite this article: Jarrah, A., Vosoughi Niri, M., & Abedi, M. (2026). Removal of heavy metals chromium, lead, and iron from water and wastewater using MnFe₂O₄ loaded on activated carbon prepared from algae: kinetic and equilibrium study. *Advanced Technologies in Water Efficiency*, 6 (1), 65-79. <https://doi.org/10.22126/atwe.2025.12116.1165>



Introduction

The expansion of industrial activities, energy production, mining operations, agricultural practices, and widespread chemical usage have collectively led to a substantial rise in the concentration of toxic pollutants in the environment. Concurrently, the escalating population growth has heightened the demand for clean and accessible drinking water resources. The discharge of approximately 2 million tons of industrial and agricultural wastewater into global water bodies daily leads to various health issues and an estimated 14,000 deaths per day. The presence of pollutants, including organic compounds, harmful chemicals, dyes, pH-altering substances, heavy metals, dissolved salts and solids, and other toxins, in aquatic ecosystems poses a constant threat to human health. These effluents can severely impact the quality of water resources and the well-being of aquatic organisms. Trace quantities of heavy metals like chromium, lead, and copper, commonly present in polluted soils, can adversely impact microbes and plants. This can exacerbate iron deficiency symptoms, thereby hindering their growth. Additionally, heavy metals can bind to the sulfhydryl groups of proteins, resulting in reduced enzyme activity. Heavy metals, organic substances, and toxic pollutants can have severe consequences on living organisms. These substances readily accumulate in tissues, are resistant to biological degradation, and exhibit high toxicity. They can enter the food chain and adversely impact human health through a range of toxic effects, including toxicity, carcinogenesis, genetic alterations, cardiovascular disorders, kidney damage, and neurological impacts. Furthermore, the combination of heavy metals with sulfhydryl groups of proteins can lead to a decrease in enzyme activity, further exacerbating the harmful effects on living systems. Hence, it is crucial to adsorb and reclaim heavy metals and other contaminants before their release into the environment. Various techniques are employed to purify water and wastewater from heavy metals, pollutants, and toxins. These approaches encompass physical processes such as mixing, flocculation, sedimentation, and adsorption, as well as chemical methods including chemical addition, sedimentation, gas transfer, adsorption, and disinfection. The paper explores the use of advanced, efficient, and sustainable technologies in wastewater treatment, with a focus on the process of surface adsorption using inexpensive and readily available adsorbents as a cost-effective method for removing heavy metals from aqueous solutions. Activated carbon, characterized by its unique spatial structure, high cation exchange capacity, thermal stability, low cost, and abundant availability, has emerged as a promising adsorbent that has garnered the attention of researchers. Additionally, the study investigates the use of *Flamintus* algae, a natural adsorbent and a type of activated carbon, for the extraction of heavy metal ions from polluted water. Furthermore, the research explores the enhancement of heavy metal adsorption through the modification of activated carbon with MnFe_2O_4 magnetic nanoparticles. In this study, the researchers synthesized *Flamintus* algae- MnFe_2O_4 using a hydrothermal method and evaluated its ability to absorb Fe^{+2} , Pb^{+2} , and Cr^{+2} ions. The aim of the research is to assess the potential use of magnetic *Flamintus* algae as a natural adsorbent for the removal of these heavy metal ions.

Method

Experimental model

The present research is an experimental study that was carried out as a discontinuous system in the laboratory. The chemicals used were obtained from Merck, Germany. For discontinuous tests, usually 2 grams of modified *Flamintus* are used in 50 mL of each metal solution. Of course, to investigate the effect of the amount of adsorbent on absorption, other ratios were also used, for example, the ratio of 1 gram in 250 mL, but the optimal conditions of the experiments were carried out in a ratio of 1 to 50. Atomic absorption spectrometry (AAS) was also used to

determine the concentration of metal ions. All experiments were performed three times and the obtained average was used as the final values in the calculations of adsorption isotherms and kinetics.

Theories of attraction

Absorption experiments were carried out in a discontinuous system with 50 ml samples containing Fe^{+2} , Pb^{+2} , and Cr^{+2} with a concentration of 25 to 100 mg/liter. The adsorption process was carried out to determine the optimal pH, the effect of metal concentration, and the determination of kinetic coefficients of adsorption and isotherm constants. In each case, the adsorption capacity was obtained according to the following equation (Bagri, Hassani, Jarrah, & Parnianchi, 2024).

$$q_e = \frac{[V(C_0 - C_e)]}{m} \quad (1)$$

Where q_e is the amount of heavy metals absorbed per unit of adsorbent mass, C_0 is the primary concentration, C_e is the secondary concentration at time t , V is the solution volume, and m is the adsorbent mass. To determine the adsorption kinetic coefficients and isotherm constants for the adsorbent that had the highest removal efficiency during the tests to determine the efficiency of the adsorbent, the effect of the initial concentration of Fe^{+2} , Pb^{+2} , and Cr^{+2} on the absorption rate was investigated over 2 hours. The resulting data were analyzed using Langmuir, Freundlich, Temkin isotherm equations and first and second order synthetic equations. The constants of the reaction rate and constants of the above-mentioned different isotherms were extracted to interpret the adsorption processes, adsorption capacity, adsorption type and its energy. All test steps were repeated three times in order to reduce the error rate.

Dimensional analysis

In this research, the following kinetic models were used to investigate the absorption behavior and to know the absorption reaction rate.

Quasi-first order kinetic model

The general state of the pseudo-first-order kinetic model equation is as equation (2).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (2)$$

Where q_e and q_t are the amount of metal adsorbed on the adsorbent mass m/g in the equilibrium state and at time t , respectively. By plotting $\log(q_e - q_t)$ against t , the values of $q_e(mg/g)$ and $k_1(\text{min}^{-1})$ can be obtained.

Quasi-quadratic kinetic model

The general equation of the quasi-quadratic kinetic model is as equation (3).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

Results

The findings revealed that elevating the adsorbent dosage to 2 grams per 50 milliliters at a concentration of 30 milligrams resulted in a 50% enhancement in removal efficiency. Additionally, the adsorption capacity increased from 25% to 50% as the initial pH of the solution was raised from 2 to 12. The data further suggested that the removal efficiency improved with extended contact times but declined with higher initial concentrations of heavy metals. Moreover, the Langmuir isotherm and the pseudo-quadratic kinetic model demonstrated better alignment with the experimental data.

Conclusions

In this study, Filamentous-MnFe₂O₄ was synthesized and evaluated as a novel biosorbent for the removal of Fe⁺², Pb⁺², and Cr⁺² ions. Experimental data demonstrated that the magnetic biosorbent is effective in adsorbing these heavy metal ions. The adsorption capacity was found to be influenced by the pH of the solution and the adsorption time, with the maximum adsorption capacity being obtained at pH 6.0. Kinetic studies revealed that the adsorption process follows the pseudo-quadratic model, which provided a higher and more accurate correlation coefficient compared to the first-order model. Thus, the pseudo-quadratic kinetic model is considered a suitable model to describe the adsorption kinetics. The results of the adsorption isotherm study indicated that the adsorption process follows the Langmuir isotherm. Additionally, the studies showed that the magnetic biosorbent can be easily recovered due to its magnetism and has great potential for the removal of Cu⁺² and Cd⁺² ions.

Author Contributions

All authors contributed equally to the conceptualization of the article and writing of the original and subsequent drafts.

Data Availability Statement

Data available on request from the authors.

Ethical Considerations

The authors avoided data fabrication, falsification, plagiarism, and misconduct.

Funding

This research did not receive any specific grant from funding agencies in the public, commercial, or not-for-profit sectors.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.



حذف فلزات سنگین کروم، سرب، آهن از آب وپساب با استفاده از $MnFe_2O_4$ بارگذاری شده بر روی کربن فعال تهیه شده از جلبک: مطالعه سینتیک و تعادل

افسون جراح^۱، مهدی وثوقی نیری^۲، و مریم عابدی^۳

۱. نویسنده مسئول، مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی سلامت، دانشگاه علوم پزشکی اردبیل، اردبیل، ایران. رایانامه: af_jarrah@yahoo.com

۲. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اردبیل، اردبیل، ایران. رایانامه: mvn_20@yahoo.com

۳. دانشکده شیمی، دانشگاه فنی و حرفه ای، تهران، ایران. رایانامه: m.abedi85@gmail.com

اطلاعات مقاله	چکیده
<p>نوع مقاله: مقاله پژوهشی</p> <p>تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۹/۱۶</p> <p>تاریخ بازنگری: ۱۴۰۴/۰۱/۲۴</p> <p>تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۴/۱۰</p> <p>تاریخ انتشار: ۱۴۰۵/۰۱/۰۱</p> <p>کلیدواژه‌ها: سرب، فلامینتوس، فریت منگنز، فلزات سنگین، کروم.</p>	<p>هدف: نگهداری آب سالم و نوشیدنی و بازیابی آب‌های آلوده و پساب‌ها یک امر مهم است که برای جلوگیری از بیماری‌ها و آسیب به محیط‌زیست ضروری است. رشد سریع جمعیت، شهرنشینی، فعالیت‌های صنعتی و کشاورزی و مصرف مواد شیمیایی به طور قابل توجهی باعث افزایش سطح آلودگی شده است. ورود مواد آلاینده به آب و پساب و تجمع آنها در آبزیان به واسطه خطراتی که برای انسان و دیگر موجودات ایجاد می‌کند، بخش مهمی از آلودگی محیط‌زیست است. روش‌های حذف فلزات سنگین مانند جذب تبادلی، فیزیکی، شیمیایی، اسمز معکوس کارایی محدودی دارند.</p> <p>روش پژوهش: هدف از این تحقیق بررسی کارایی جلبک فلامینتوس با نام علمی <i>Spirogyra app</i> به‌عنوان یک جاذب طبیعی همراه با $MnFe_2O_4$ (نانوذرات فریت منگنز) برای حذف فلزات سنگین از آب‌وفاضلاب است. در این مطالعه، تأثیر عواملی چون دوز جاذب، زمان تماس، pH و غلظت فلزات سنگین بر کارایی جذب مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین، میزان انطباق داده‌ها با ایزوترم‌های فروندلیچ و لانگمویر و سینتیک‌های شبه درجه اول و دوم تحلیل شده است. تجزیه‌وتحلیل داده‌ها با استفاده از رگرسیون خطی و پارامتر R2 انجام شده است.</p> <p>یافته‌ها: نتایج نشان داد که افزایش دوز جاذب به ۲ گرم در ۵۰ میلی‌لیتر با غلظت ۳۰ میلی‌گرم، راندمان حذف را ۵۰ درصد افزایش می‌دهد. همچنین، ظرفیت جذب با افزایش pH از ۲ به ۱۲ از ۲۵ به ۵۰ درصد افزایش یافت.</p> <p>نتیجه‌گیری: داده‌ها نشان دادند که راندمان حذف با زمان تماس طولانی‌تر افزایش و با غلظت‌های بالاتر فلزات سنگین کاهش می‌یابد. ایزوترم لانگمویر و مدل سینتیک شبه درجه دوم بهترین تطابق را با داده‌های تجربی نشان دادند.</p>

استناد: جراح، افسون؛ وثوقی نیری، مهدی؛ و عابدی، مریم. (۱۴۰۵). حذف فلزات سنگین کروم، سرب، آهن از آب وپساب با استفاده از $MnFe_2O_4$ بارگذاری شده

بر روی کربن فعال تهیه شده از جلبک: مطالعه سینتیک و تعادل. *فناوری های پیشرفته در بهره وری آب*، ۶ (۱)، ۶۵-۷۹.

<http://doi.org/10.22126/atwe.2025.12116.1165>



مقدمه

پیشرفت صنعت، نیروگاه‌های انرژی، صنایع معدنی، کشاورزی و مصرف مواد شیمیایی مختلف و غیره همگی در افزایش چشمگیر میزان آلاینده‌های سمی در محیط‌زیست نقش داشته‌اند. این در حالی است که باتوجه‌به رشد روزافزون جمعیت، تقاضا برای آب آشامیدنی سالم در حال افزایش است (هیوز و همکاران^۱، ۲۰۲۱؛ صالح و همکاران^۲، ۲۰۲۱) روزانه تقریباً ۲ میلیون تن پساب صنعتی و کشاورزی به طور مستقیم یا غیرمستقیم وارد بدنه‌های آبی جهان می‌شود که باعث بروز بیماری‌های مختلف و مرگ حدود ۱۴۰۰۰ نفر در روز می‌شود (ژائو و همکاران^۳، ۲۰۱۵) وجود آلاینده‌های مختلف در اکوسیستم‌های آبی تهدیدی دائمی برای سلامت جوامع بشری است. این پساب‌ها حاوی تعداد زیادی ترکیبات آلی، مواد شیمیایی مضر، رنگ‌ها، مواد با pH بالا یا پایین، فلزات سنگین، نمک‌های محلول، جامدات محلول، چربی‌ها و سایر سموم هستند که باعث افزایش کدورت منابع آب می‌شوند. این آلاینده‌ها می‌توانند پیامدهای شدیدی بر کیفیت منابع آب و سلامت موجودات آبی داشته باشند. با افزایش سموم و املاح موجود در آب فتوستتز کاهش یافته و رشد گیاهان تحت تأثیر قرار می‌گیرند و زندگی آبزیان و موجودات زنده به ویژه انسان در معرض خطر هستند (للیس و همکاران^۴، ۲۰۱۹؛ پالانی و همکاران^۵، ۲۰۲۱). مقادیر جزئی از فلزات سنگین نظیر کروم، سرب، مس که بطور معمول در خاک‌های آلوده وجود دارند، می‌توانند در میکروب‌ها و گیاهان نیز مضر باشند به طوری که می‌توانند علائم کمبود آهن را تشدید و در نتیجه باعث افت رشد آنها گردند (فومینا و گاد^۶، ۲۰۱۴). علاوه بر این فلزات سنگین می‌توانند با گروه‌های سولفویدریل پروتئین‌ها ترکیب شده و باعث کاهش فعالیت آنزیمی نیز گردند. همچنین فلزات سنگین، مواد آلی و سموم در بسیاری از مکان‌ها منتشر می‌شوند و به دلیل داشتن ویژگی‌هایی نظیر تجمع‌پذیری در بافتها، تجزیه‌ناپذیری، مقاومت به فعل و انفعالات بیولوژیکی و سمیت با راهیابی به زنجیره غذایی و بدن موجودات زنده، در نهایت انسان را تحت تأثیر عوارض سمیت سرطان‌زایی، اثرات ژنتیکی کوتاه مدت و بلند مدت، اختلال در سیستم قلبی و عروقی، آسیب به کلیه‌ها و تأثیر بر سیستم اعصاب قرار دهند (توپاره و وادگانکار^۷، ۲۰۲۳). کادمیوم و سرب حتی در غلظت کم سمیت شدید نشان می‌دهند به همین خاطر، امروزه آلودگی آب‌ها به فلزات سنگین، مواد آلی، سموم و غیره به یکی از جدی‌ترین مشکلات زیست محیطی تبدیل شده است؛ بنابراین جذب و بازیابی فلزات سنگین و سایر آلاینده‌ها قبل از تخلیه به محیط‌زیست از اهمیت بسیار برخوردار است (بهبودی و شایسته، ۱۳۹۹). تصفیه آب و فاضلاب‌ها از فلزات سنگین و سایر آلاینده‌ها و سموم و استفاده مجدد از پساب‌های تولیدی برای مصارف مختلف نظیر کشاورزی و صنعت شامل تکنیک‌های متعددی از جمله روش‌های فیزیکی شامل فرآیندهایی مانند اختلاط، لخته‌سازی، ته‌نشینی و جذب سطحی و روش‌های شیمیایی شامل افزودن مواد شیمیایی، رسوب‌گذاری، انتقال گاز، جذب سطحی و گندزدایی می‌باشند (وانگ و همکاران^۸، ۲۰۲۴). جدیدترین روش‌های تصفیه فاضلاب شامل استفاده از فناوری‌های پیشرفته، کارآمد و پایدار است که تلاش دارند تأثیر زیست محیطی را کاهش دهند و بازدهی را افزایش دهند. فرایند جذب سطحی با استفاده از جاذب‌های ارزان و با سهولت دسترسی یکی از کارآمدترین و اقتصادی‌ترین روش‌ها برای حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی به شمار می‌رود. عملکرد جذب سطحی به طور مستقیم به کیفیت و هزینه اثربخشی جاذب وابسته است، در این میان، کربن فعال با ساختار ویژه فضایی، ظرفیت تبادل کاتیونی بالا، حفظ ساختار در دمای بالا، قیمت پایین و توزیع فراوان، به‌عنوان یک جاذب ارزان‌تر مورد توجه محققان قرار گرفته است (ایران نژاد و همکاران، ۱۳۹۸). فریت منگنز ($MnFe_2O_4$)، یک اسپینل مکعبی، ماده مغناطیسی قابل توجه به دلیل مزایای مغناطیسی اشباع مناسب، پایداری شیمیایی خوب و سختی مکانیکی است. در این مطالعه،

¹ Hughes et al

² Saleh et al

³ Zhao et al

⁴ Lellis et al

⁵ Palani et al

⁶ Fomina & Gadd

⁷ Topare & Wadgaonkar

⁸ Wang et al

جلبک فلامینتوس/فریت منگنز با یک روش هیدروترمال سنتز شده و این ماده برای جذب Fe^{+2} , Pb^{+2} , Cr^{+2} همراه با طیف‌سنجی جذب اتمی^۱ اعمال گردید. پارامترهای تجربی مختلف موثر بر ظرفیت جذب مورد بررسی قرار گرفت. هدف از این مطالعه، توسعه استفاده بالقوه از جلبک فلامینتوس مغناطیسی موجود به‌عنوان یک جاذب طبیعی در حذف Fe^{+2} , Pb^{+2} , Cr^{+2} است. همچنین سینتیک جذب به‌منظور توسعه یک مدل که نمایانگر رفتار جاذب بوده، مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت، مطالعات سینتیکی برای یافتن مدل سینتیکی که رفتار جذب فلزات سنگین بر روی جلبک فلامینتوس مغناطیسی را توصیف کند، انجام شد.

ادبیات موضوع و پیشینه پژوهش

غنیمی سعیده^۲ و همکاران (۲۰۱۹) در پژوهش انجام شده با روش جذب سطحی فلزات سنگین به کاربرد خاک رس اصلاح شده و بدون اصلاح در جذب آلاینده‌های معدنی در آب پرداختند از جمله: کادمیوم، کبالت و مس. آزمایش‌های جذب تحت شرایط مختلف، یعنی pH، زمان تماس، غلظت اولیه و دما انجام شد. مقایسه جذب این سه فلز بر روی خاک رس اصلاح شده و طبیعی نشان داد که خاک رس اصلاح شده تمایل جذب بالاتری برای فلزات نسبت به رس‌های طبیعی دارد. نتایج تجربی نشان داد که خاک رس اصلاح شده، خواص بهتری در جذب Cd^{2+} ، Co^{+2} و Cu^{+2} نسبت به خاک‌های طبیعی نشان می‌دهند که آنها را به جاذب فلزات قابل بازیافت تبدیل می‌کند.

راشا احمد و همکارانش^۳ (۲۰۲۴) پژوهشی را برای طراحی یک واحد تصفیه بیولوژیکی با استفاده از بقایای کشاورزی (پوسته برنج، برگ آلو، پوست موز و پوست لوبیاسبز) به‌عنوان جاذب زیستی مبتنی بر ضایعات جامد کشاورزی برای حذف فلزات سنگین از فاضلاب صنعتی در مصر انجام دادند. در این تحقیق، نمونه اولیه واحدهای تصفیه جریان پیوسته برای تصفیه فاضلاب صنعتی انواع فلزات سنگین موجود در منطقه صنعتی ساخته شد. یافته‌های سیستم جریان پیوسته نشان داد که راندمان حذف کروم بین ۹۶٪ تا ۹۹.۵٪ و پس از آن سرب با راندمان بین ۸۶.۷۹٪ تا ۹۵.۹٪ قرار گرفت. کمترین راندمان حذف در زمان ماند ۱۵ دقیقه مشاهده شد، درحالی‌که بالاترین راندمان‌ها در زمان ماند ۴۵ دقیقه ثبت شد. نتایج سیستم جریان پیوسته نشان داد که سطوح سرب بین ۰.۰۴۲ و ۰.۰۴۱ میلی‌گرم در لیتر با راندمان حذف بین ۹۷.۸۹٪ تا ۹۷.۹۴٪ متغیر بود. درحالی‌که سطوح کادمیوم به ۰.۰۰۲ میلی‌گرم در لیتر با راندمان ۹۹.۴۲٪ رسید و سطوح کروم به ترتیب ۰.۰۰۳ و ۰.۰۰۲ میلی‌گرم در لیتر با راندمان بین ۹۸.۹٪ تا ۹۹.۳۳٪ ثبت شد. مشخص شد که سطوح تمام فلزات سنگین پس از تصفیه پایین‌تر از استانداردهای موردنیاز سازمان‌های بین‌المللی است که از نتایج تحقیقات برای کاربرد واحد تصفیه در بسیاری از صنایع پشتیبانی می‌کند.

شیوا لو^۴ و همکاران (۲۰۲۴) پژوهشی را انجام دادند که نشان داد آبرکاری نقش مهمی در جنبه‌های مختلف تولید صنعتی دارد، اما فاضلاب آن حاوی تعداد زیادی یون فلزات سنگین است. بازیافت فلزات از پساب به یک موضوع ضروری تبدیل شده است که به یک راه حل کارآمد نیاز دارد. در این تحقیق، یک الکتروکاتالیست پایدار برای بازیافت و تصفیه فاضلاب بررسی شده است. با استفاده از فاضلاب آبرکاری مس با غلظت بالا (۵۳۳۰ میلی‌گرم در لیتر) ۹۱.۱٪ مس با فرایند الکترولیز و استفاده از یک الکتروکاتالیست سرب بازیابی شده است. استفاده از الکتروکاتالیست جهت بازیافت فلزات سنگین از فاضلاب به‌عنوان روشی جدید، سازگار با محیط‌زیست و پایدار است که از نظر اقتصادی مقرون به صرفه و کارآمد است.

¹AAS

² S. Mnasri-Ghnimi

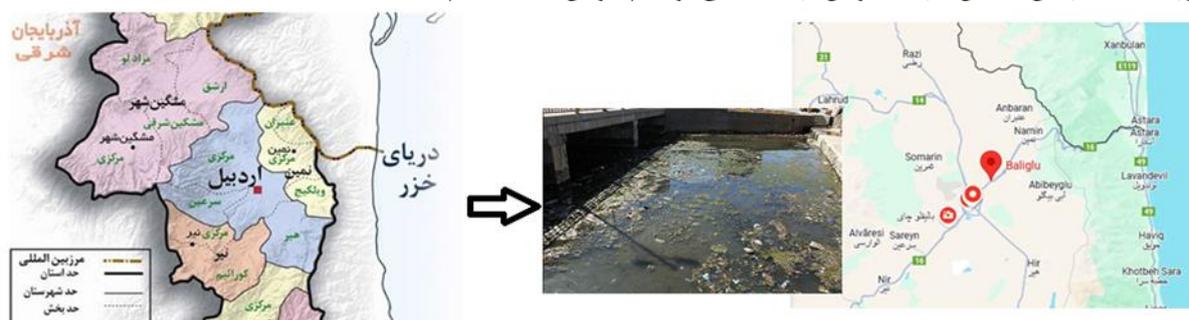
³ Rasha S. Ahmed

⁴Shihua Liu

روش پژوهش

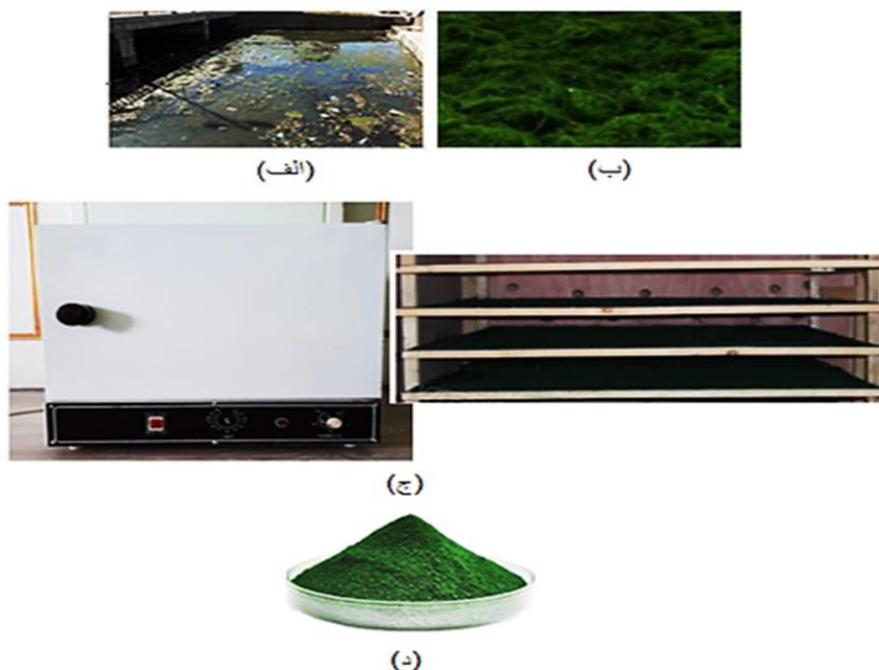
۱. روش کار

تحقیق حاضر یک مطالعه تجربی است که به صورت سیستم ناپیوسته در آزمایشگاه انجام گرفت. مواد شیمیایی مورد استفاده از قبیل سولفوریک اسید، هیدروکلریک اسید، سدیم هیدروکسید، سدیم کلرید، سدیم سولفات، سدیم کربنات، سدیم نیترات، سرب نیترات، کروم کلرید و آهن (III) نیترات ۹ آبه از شرکت مرک تهیه شده‌اند. برای تهیه محلول هر یک از فلزات ابتدا یک محلول مادر ۱۰۰۰ ppm از هر یک از آن‌ها تهیه کرده و سپس برای آزمایش به میزان لازم از آن رقیق سازی گردید. تمامی مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق دارای خلوص آزمایشگاهی بودند (خلوص بالای ۹۸٪).



شکل ۱. نقشه ایران و محل و موقعیت استان اردبیل و رودخانه و مختصات نقاط برداشت شده جلبک‌های رشته‌ای فیلامنتوس

سپس جلبک‌ها ۲۴ ساعت در معرض هوای آزاد و سپس به مدت ۱۲ ساعت در داخل آون با دمای ۷۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت. در نهایت جلبک‌ها توسط میکسر پودر شدند و با استفاده از الک‌های استاندارد با اندازه ۳۰ مش الک شده و در ظرفی مخصوص به دور از رطوبت نگهداری گردید.



شکل ۲. مراحل جمع آوری، خشک و پودر کردن جلبک فیلامنتوس (الف) رودخانه اردبیل جهت جمع آوری جلبک، (ب) خشک کردن در معرض هوای آزاد، (ج) خشک کردن در آون در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد و (د) پودر جلبک

۲. مطالعات جذب ناپیوسته

برای آزمایش‌های ناپیوسته معمولاً از ۲ گرم فلامینتوس اصلاح شده در ۵۰ میلی لیتر از محلول هر فلز استفاده می‌شود. البته برای بررسی تأثیر میزان جاذب بر جذب، از نسبت‌های دیگر مثلاً نسبت ۱ گرم در ۲۵۰ میلی لیتر نیز استفاده شد، ولی شرایط بهینه آزمایش‌ها در نسبت ۱ به ۵۰ انجام شد. همچنین از دستگاه جذب اتمی برای تعیین غلظت یون فلزات استفاده گردید. کلیه آزمایش‌ها سه بار انجام شده و میانگین به دست آمده به عنوان مقادیر نهایی در محاسبات جذب ایزوترم ها و سینتیک به کار رفته‌اند.

۳. اصلاح شیمیایی جلبک‌های رشته‌ای فیلامنتوس با فریت منگنز

ابتدا کربن فعال تهیه شده از جلبک رشته‌ای فلامینتوس با استفاده از اتیلن گلیکول به عنوان حلال، با نانوذرات فریت منگنز ترکیب شد تا یک کربن فعال مغناطیسی ایجاد شود. در این فرایند، ۳ گرم کربن فعال در ۶۰ میلی لیتر اتیلن گلیکول ریخته شد و به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. سپس، ۲۰۱ گرم $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ و ۰۴۹ گرم $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ به این سوسپانسیون اضافه شدند و مخلوط به مدت ۶۰ دقیقه به شدت هم زده شد. مخلوط حاصل در یک اتوکلاو فولاد ضدزنگ ریخته شد و به مدت ۱۸ ساعت در دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد حرارت داده شد. پس از خنک شدن در دمای اتاق، محصول چندین بار با آب دیونیزه و اتانول شسته شد و در نهایت در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد به مدت ۸ ساعت خشک شد. این فرایند منجر به تولید کربن فعال مغناطیسی با نانوذرات $MnFe_2O_4$ شد (دنگ و همکاران^۱، ۲۰۰۵).

۴. ایزوترم خطی

ساده‌ترین شکل از معادله بین q و C_e به صورت معادله ۲ نوشته می‌شود.

$$q = a + b(C_{eq}) \quad (1)$$

که در آن، q ، جرم ماده جذب شده به ازای واحد جرم ماده جاذب (g/mg) و C_{eq} غلظت تعادلی ماده جذب شونده در محلول بعد از برقراری تعادل (mg/L) است. در این حالت شیب خط برابر b و a عرض از مبدأ است. بسیاری از جاذب‌ها ایزوترم خطی را در غلظت‌های پایین نشان می‌دهند.

۵. مدل‌های سینتیکی جذب

در این تحقیق به منظور بررسی رفتار جذب و آگاهی از نرخ واکنش جذب از مدل‌های سینتیکی ذیل استفاده شد.

۶. مدل سینتیکی شبه درجه اول

حالت کلی معادله مدل سینتیکی شبه درجه اول به صورت معادله ۲ است (کوربت^۲، ۱۹۷۲؛ و ایران نژاد و همکاران، ۱۳۹۸)

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (2)$$

که آن q_e و q_t مقدار فلز جذب شده بر جرم جاذب m/g به ترتیب در حالت تعادل و در زمان t است. با ترسیم $\log(q_e - q_t)$ در مقابل t مقدار q_e (mg/g) و k_1 (min^{-1}) ثابت معادله می‌تواند به دست آید.

۷. مدل سینتیکی شبه درجه دوم

معادله کلی مدل سینتیکی شبه درجه دوم به صورت معادله ۴ است (گوپتا، کوشواها، و چاتوپادیا^۳، ۲۰۱۲)

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

ثابت‌ها می‌تواند با رسم t/q_t در مقابل t مشخص شود. ثوابت این معادله می‌تواند از شیب خط حاصله و عرض از مبدأ تعیین شود.

¹ Deng et al

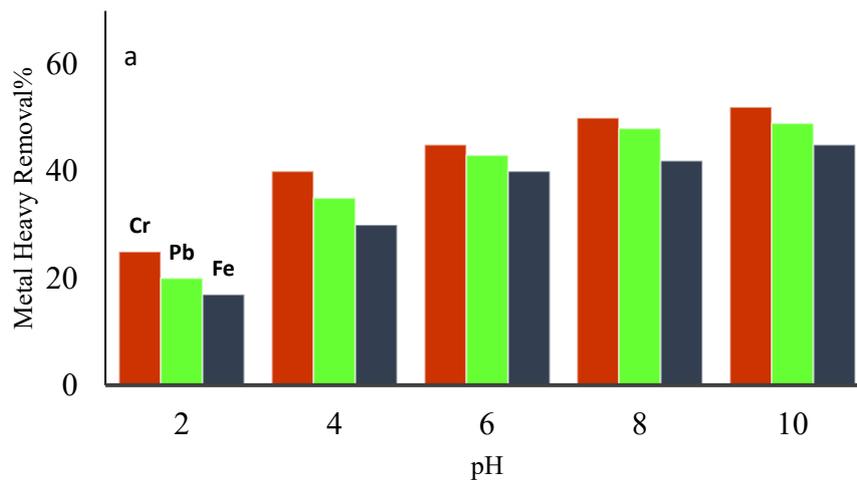
² Corbett

³ Gupta, Kushwaha, & Chattopadhyaya

یافته‌های پژوهش

۱. تأثیر pH بر روی جذب فلزات سنگین

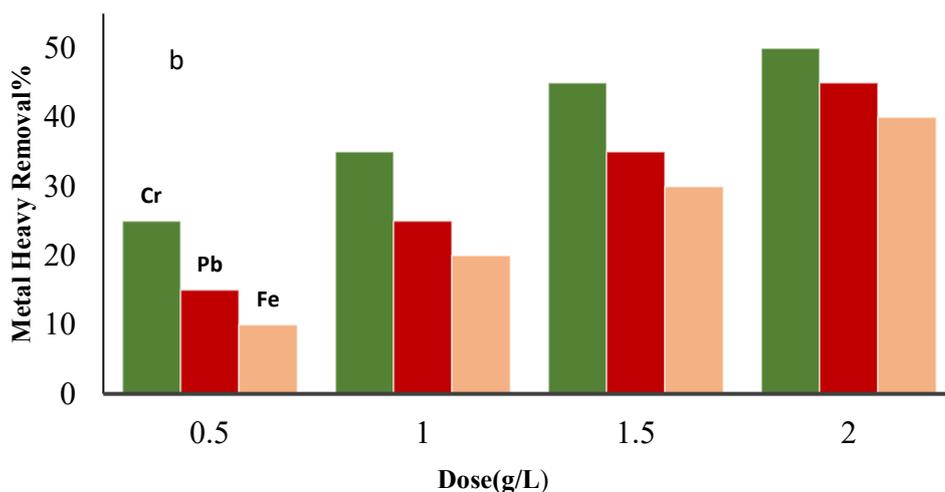
اثر غلظت یون هیدروژن بر روی جذب فلزات سنگین توسط بیو جاذب مغناطیسی شده با فریت منگنز در شکل ۱ نمایش داده شده است. همان گونه که مشخص است در مورد جذب فلزات سنگین توسط بیوجاذب‌های اصلاح شده با نانوذرات مغناطیسی، راندمان جذب در pH اسیدی پایین‌تر است و با افزایش pH، درصد جذب فلزات سنگین افزایش می‌یابد، به طوری که با تغییر pH از ۲ به ۱۰، جذب فلزات سنگین به ترتیب از ۲۵ به ۵۰ درصد افزایش می‌یابد.



شکل ۱. اثر pH بر راندمان جذب Fe^{+2} , Pb^{+2} , Cr^{+2} (زمان فرایند ۶۰ دقیقه، غلظت اولیه ۵۰ میلی گرم بر لیتر، دوز جاذب ۲ گرم)

۲. اثر دوز جاذب

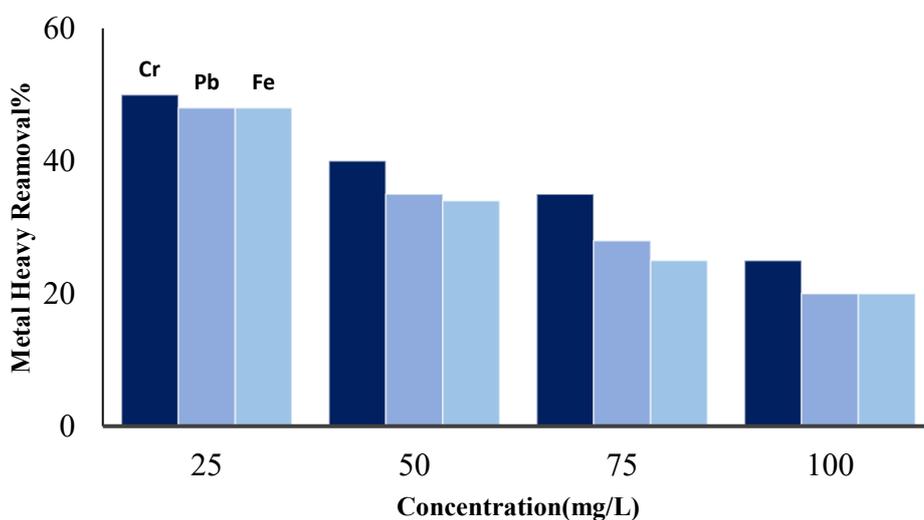
در خصوص تأثیر مقدار جاذب بر میزان جذب فلزات سنگین، نتایج حاکی از آن است که با افزایش مقدار جاذب، درصد جذب نیز به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. به گونه‌ای که بر اساس شکل ۲، درصد جذب فلزات سنگین با افزایش مقدار جاذب از ۰/۵ گرم به ۲ گرم، از ۲۵ درصد به ۵۰ درصد ارتقا یافته است. این پدیده نشان می‌دهد که افزایش جاذب، کارایی فرایند جذب را به طور چشمگیری بهبود می‌بخشد.



شکل ۲. اثر دوز جاذب بر راندمان جذب Fe^{+2} , Pb^{+2} , Cr^{+2} (زمان فرایند ۶۰ دقیقه، غلظت اولیه ۵۰ میلی گرم بر لیتر، دوز جاذب ۲ گرم)

۳. اثر غلظت اولیه

شکل ۳ اثر غلظت اولیه فلزات سنگین بر راندمان جذب در طول زمان را نمایش می‌دهند. همان گونه که مشخص است ظرفیت تعادلی جذب بیوجاذب مغناطیسی برای جذب Fe^{+2} , Pb^{+2} , Cr^{+2} با افزایش غلظت اولیه افزایش می‌یابد. در حقیقت هر چه محلول از لحاظ تعداد یون‌ها غلیظ‌تر باشد جذب کاهش می‌یابد. به نحوی که از غلظت ۲۵ به غلظت ۱۰۰ میزان جذب از ۵۰ به ۲۰ درصد کاهش می‌یابد. بر اساس نتایج به دست آمده زمان ۶۰ دقیقه به‌عنوان زمان تعادل واکنش جذب مد نظر قرار گرفت.



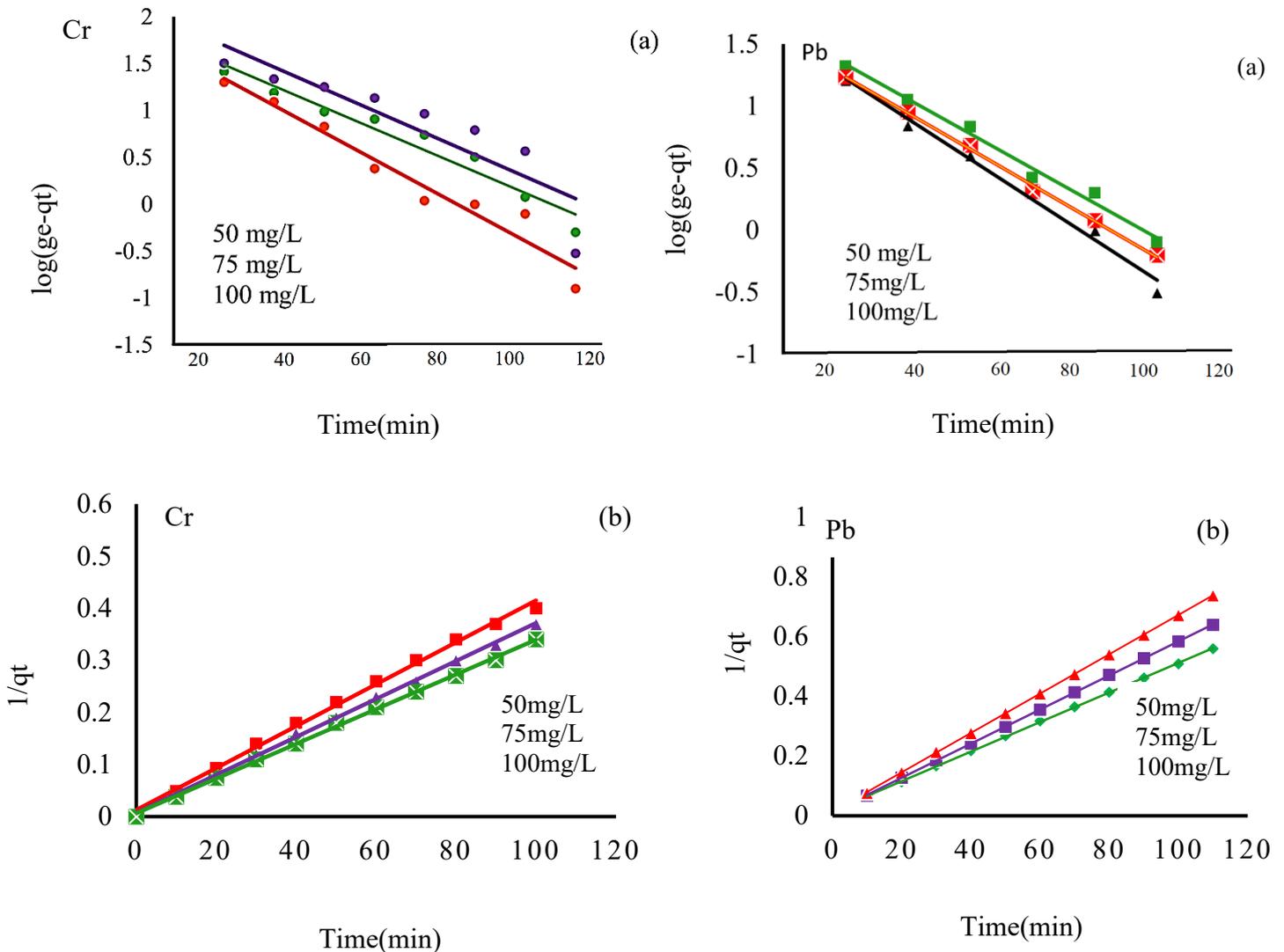
شکل ۳. اثر غلظت‌های مختلف بر راندمان جذب Fe^{+2} , Pb^{+2} , Cr^{+2} (زمان فرایند ۶۰ دقیقه، غلظت اولیه ۵۰ میلی گرم بر لیتر، دوز جاذب ۲ گرم)

۴. بررسی مدل های سینتیکی

شکل های ۴ به ترتیب نمودار مدل های سینتیکی شبه درجه اول و دوم را نشان می دهند. جدول ۱ ضریب همبستگی R^2 مربوط به انواع مدل های سینتیکی جذب فلزات سنگین را بر روی بیوجاذب اصلاحی ارائه می کند. باتوجه به جدول ۱، ضریب همبستگی سینتیک جذب فلزات مورد مطالعه نشان می دهد که مدل شبه درجه دوم توصیف بهتری از داده ها ارائه می کند. با مقایسه رابطه و معادله رگرسیون به دست آمده از مدل جذب شبه درجه دوم که دارای ضریب همبستگی بالاتری است، می توان میزان جذب تعادلی (qe) و ثابت نرخ جذب مدل شبه درجه دوم را بر اساس معادله خطی حاصل از خط رگرسیون محاسبه کرد.

جدول ۱. پارامترهای سینتیکی جذب برای فلزات مورد مطالعه بر روی بیوجاذب- فریت منگنز

یون فلز	مدل شبه درجه اول				مدل شبه درجه دوم		
	qe, exp (mg g ⁻¹)	qe, cal (mg g ⁻¹)	K ₁	R ₁ ²	qe, cal (mg/g)	K ₂	R ₂ ²
Cu ⁺²	۸۰	۷۶/۲۵۹	۰/۰۴۴	۰/۹۷۱	۸۹/۹۹	۰/۰۰۱۹	۰/۹۹۹
Pb ⁺²	۷۷	۶۵/۴۳	۰/۰۳۷	۰/۹۱۲	۷۹/۷۴	۰/۰۰۱۴	۰/۹۹۹
Fe ⁺²	۷۴	۵۰/۰۲	۰/۰۴۲	۰/۹۵۸	۸۵/۶۷	۰/۰۰۰۸	۰/۹۹۹



شکل ۴. مدل سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم جهت جذب فلزات مورد مطالعه بر روی بیوجاذب- فریت منگنز

در مدل سینتیک شبه درجه دوم مقادیر qe محاسباتی به واقعیت نزدیک تر است؛ بنابراین این مدل به عنوان یک مدل مناسب برای تشریح سینتیک جذب در نظر گرفته می شود (ایران نژاد و حقیقی، ۱۳۹۶). در جدول ۲ میزان جذب فلزات توسط فلامینتوس و فلامینتوس اصلاحی مقایسه شده است. باتوجه به متغیر بودن شرایط و وجود پارامترهای متعدد در میزان جذب، تلاش شده است تا شرایط بهینه برای جذب هر فلز در نظر گرفته شود. میزان جذب فلزات در مورد فلامینتوس طبیعی با استفاده از آزمایش های مختلف به دست آمده است. جدول ۲ به عنوان یک فاکتور مقایسه ای برای جذب فلزات مورد مطالعه در این تحقیق ارائه شده است، اگرچه مقایسه آنها با برخی مشکلات همراه است. با این حال، باتوجه به آزمایش های متنوع و بررسی پارامترهای مؤثر بر جذب به طور کامل مشخص شد که فلامینتوس اصلاحی به مراتب بیشتر و بهتر از فلامینتوس طبیعی فلزات مورد مطالعه را جذب می کند.

جدول ۲. مقایسه حذف یون های فلزات سنگین مورد مطالعه بر روی بیوجاذب مغناطیسی و طبیعی در شرایط بهینه آن ها

یون مورد نظر	میزان جذب (mg g ⁻¹)	شرایط آزمایش				
		فلامینتوس طبیعی	pH	دوز فلامینتوس گرم بر لیتر	دما درجه سانتیگراد	زمان دقیقه
-	فلامینتوس - فریت منگنز					
Cr ²⁺	۵۰	۳۰	۶	۲	۲۵	۶۰
Pb ²⁺	۴۸	۲۵	۶	۲	۲۵	۶۰
Fe ⁺²	۴۸	۲۰	۶	۲	۲۵	۶۰

۵. بررسی ایزوترم فرایند

این مدل ها به عنوان ویژگی های جذب و داده های تعادلی شناخته می شوند و توصیف کیفیت واکنش هایی را که بین واکنش آلاینده ها و جاذب رخ می دهد، بر عهده دارند. این مدل ها به طور موثر در بهینه سازی استفاده از جاذب مورد بررسی قرار می گیرند. در مطالعه حاضر، از مدل های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ برای بررسی رفتار جذب فلزات بر روی بیوجاذب مغناطیسی استفاده شد. فرضیه های ارائه شده توسط مدل لانگمویر، مبتنی بر جذب تک لایه یکنواختی سطح و حذف اثرات متقابل مولکول های جاذب است. معادله مربوط به مدل لانگمویر، فرایند جذب تک لایه را در معادله ۴ تشریح می کند. مدل فروندلیچ فرایند جذب را با استفاده از معادله ۵ تعریف می کند. رابطه لانگمویر زمانی که مکان های جذب یکنواخت باشند، با آزمایش های تجربی سازگار است. اگر سطح ناهمگن باشد، رابطه فروندلیچ که با کمی کردن میزان جذب مواد در فشارهای مختلف به دست در $\log q_e$ به ترتیب بر اساس شیب و برش نمودار خطی K_f و n می آید، توصیف بهتری از داده ها ارائه می دهد. تعیین مقادیر انجام می شود. $\log C_e$ مقابل

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_b} + \frac{C_e}{Q} (\%) \quad (۴)$$

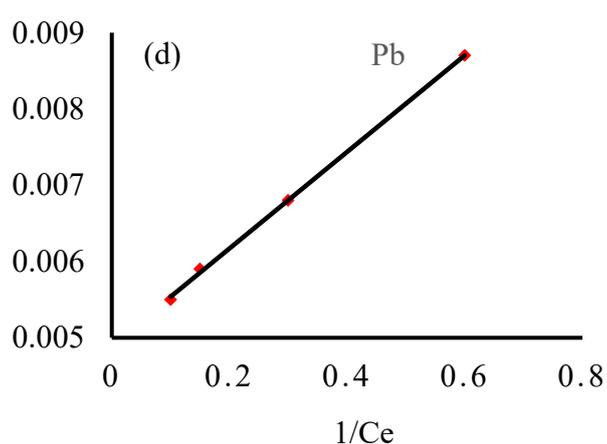
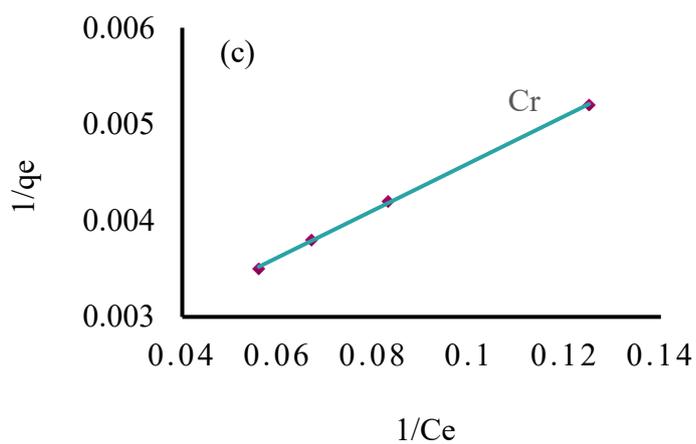
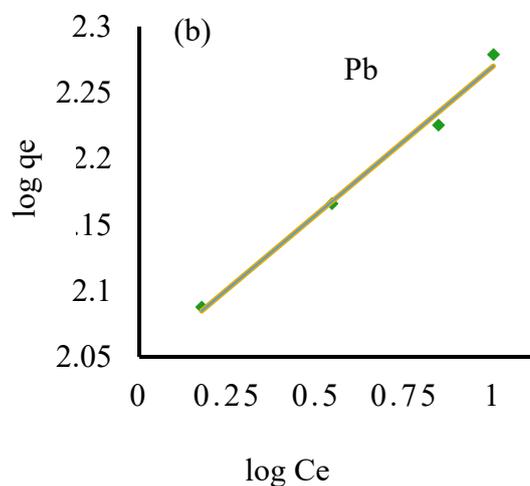
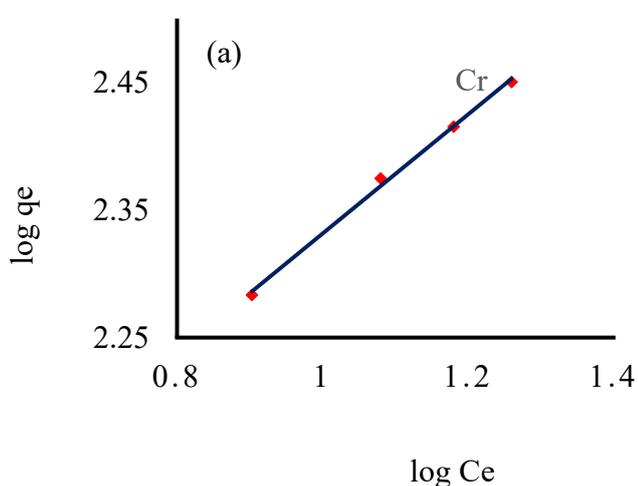
$$\log (q_e) = \log (K_f) + \frac{1}{n} \log (C_e) \quad (۵)$$

غلظت تعادلی فلزات در C_e (mg/l) مقدار فلزات جذب شده در هر گرم جاذب و q_e (mg/g) در معادلات ارائه شده در بالا، مربوط به انرژی همبستگی جذب b مربوط به حداکثر ظرفیت جذب و Q پارامترهای لانگمویر هستند. b و Q حالت تعادل است. ثابت n و K_f است mg/g نشان دهنده ظرفیت جذب در زمان تعادل (q_e) و mg/L است. برای نشان دادن غلظت تعادل (جذب فروندلیچ هستند. اینها با ظرفیت و شدت جذب مطابقت دارند. یکی از ویژگی های معادله لانگمویر پارامتر بدون بعد ضریب نوع $R_I = 1$ نوع جذب نامطلوب باشد، $R_I > 1$ است. این برای تعریف نوع فرایند جذب استفاده می شود. اگر R_I جداسازی در معادله $R_I < 1$ جذب غیر قابل برگشت است. معادله ضریب جداسازی $R_I = 0$ جذب بهینه، و $R_I > 0$ جذب خطی، ارائه شده است.

$$R_I = \frac{1}{1+b_c} \quad (۶)$$

جدول ۳. مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ برای جذب فلزات روی بیوجاذب

لانگمویر			فروندلیچ				
یون‌ها	q_m (mg/g)	K_1 (mg/L)	R^2	R_L	K_f (mg/L)	n	R^2
Cr^{2+}	۱۴۳/۹۰	۰/۱۲	۰/۹۹۹	۰/۰۳۴	۸۵/۲۶	۳/۴۵	۰/۹۹۱۹
Pb^{2+}	۱۵۰/۵۴	۰/۰۲۳	۰/۹۹۹	۰/۱۶	۵۳/۲۱	۱/۱۴	۰/۹۹۲۸



شکل ۵. فروندلیچ (a,b) و لانگمویر (c,d). ایزوترم برای جذب فلزات روی بیوجاذب مغناطیسی

بحث

امروزه پیشرفت صنعت، نیروگاه‌های انرژی، صنایع استخراج معادن، کشاورزی و مصرف مواد شیمیایی گوناگون دست‌به‌دست هم داده‌اند تا میزان آلاینده‌های سمی در محیط را به میزان فراوانی افزایش دهند. این در حالی است که به دلیل افزایش جمعیت، تقاضا برای آب آشامیدنی روبه‌افزایش است. ورود مواد آلاینده به آب و پساب و تجمع آنها در آبریان به واسطه خطراتی که برای انسان و دیگر موجودات ایجاد می‌کند، بخش مهمی از آلودگی محیط‌زیست را شامل می‌شود. هدف از این تحقیق، بررسی کارایی جلبک فلامینتوس به‌عنوان جاذب طبیعی با $MnFe_2O_4$ مغناطیس شده است که برای حذف فلزات سنگین Pb , Cr , Fe از آب‌وفاضلاب در نظر گرفته شده است. این مطالعه در شرایط آزمایشگاهی برای ارزیابی اثربخشی این روش جذب انجام شد. تأثیر دوز جاذب، زمان تماس، pH و غلظت‌های مختلف فلزات سنگین سرب، کروم و آهن بر کارایی فرایند جذب فلز مورد بررسی قرار گرفت و در نهایت میزان مطابقت داده‌ها با ایزوترم‌های فروند لیچ و لانگمویر و همچنین سینتیک‌های شبه درجه اول و شبه درجه دوم تعیین گردید. برای تجزیه و تحلیل داده‌ها از رگرسیون خطی و پارامتر R^2 استفاده شد.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه، فلامینتوس -فریت منگنز^۱ سنتز شد و به‌عنوان یک بیو جاذب جدید برای جذب Fe^{+2} , Pb^{+2} , Cr^{+2} بررسی شد. داده‌های تجربی نشان داد که بیو جاذب مغناطیسی برای جذب Fe^{+2} , Pb^{+2} , Cr^{+2} کارآمد است. ظرفیت جذب تحت تأثیر pH محلول و زمان جذب قرار گرفت که نشان می‌دهد حداکثر ظرفیت جذب در $pH=6.0$ به دست آمد. مطالعات سینتیکی نشان داد که فرایند جذب از مدل شبه درجه دوم پیروی می‌کند. همچنین ضریب همبستگی بالاتر و دقیق‌تری را نسبت به نوع اول ارائه می‌دهد. بنابراین مدل سینتیکی شبه درجه دوم به‌عنوان یک مدل برای تشریح سینتیک جذب در نظر گرفته می‌شود. نتایج حاصل از مطالعه ایزوترم جذب نشان داد که فرایند جذب از ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌کند. علاوه بر این، مطالعات نشان داد که بیو جاذب مغناطیسی به دلیل مغناطیسی بودن به راحتی بازیافت می‌شود و پتانسیل زیادی برای حذف Cu^{+2} , Cd^{+2} , Fe^{+2} در عمل دارد.

ملاحظات اخلاقی

پیروی از اصول اخلاق پژوهش

نویسندگان اصول اخلاقی را در انجام و انتشار این پژوهش علمی رعایت نموده‌اند و این موضوع مورد تأیید همه آنها است.

مشارکت نویسندگان

نویسنده اول: تهیه و آماده‌سازی داده‌ها، گردآوری داده‌ها، انجام محاسبات، تجزیه و تحلیل داده‌ها، تحلیل و تفسیر اطلاعات و نتایج، تهیه پیشنهاد مقاله

نویسنده دوم: استاد راهنمای رساله، طراحی پژوهش، نظارت بر مراحل انجام پژوهش، بررسی و کنترل نتایج، تجزیه و تحلیل داده‌ها، تحلیل و تفسیر اطلاعات و نتایج، اصلاح، بازبینی و نهایی‌سازی مقاله

نویسنده سوم: استاد مشاور رساله، مشارکت در طراحی پژوهش، نظارت بر پژوهش، مطالعه و بازبینی مقاله

نویسنده چهارم: استاد مشاور رساله، مشارکت در طراحی پژوهش، نظارت بر پژوهش، مطالعه و بازبینی مقاله

تعارض منافع

بنا بر اظهار نویسندگان این مقاله، تعارض منافع وجود ندارد.

¹ $MnFe_2O_4$

حامی مالی

حمایت مالی از این پژوهش از طرف دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، دانشکده مهندسی آب و خاک در قالب پژوهانه رساله دانشجویی نویسنده اول انجام شده است.

سپاسگزاری

از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان به خاطر حمایت مالی در اجرای پژوهش حاضر سپاسگزاری می‌شود.

منابع

- ایران نژاد، مهدی، سلیمانپور، مهرداد، و کامران حقیقی، حسین. (۱۳۹۸). مطالعات جذب و سینتیک حذف فلزات سنگین توسط زئولیت فعال شده با دی اکسید منگنز. نشریه فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، ۱۳(۱)، ۱-۱۱. <https://sid.ir/paper/172671/fa>
- شایسته، کیوان، و بهبودی، گیتی. (۱۳۹۹). روش‌های حذف فلزات سنگین از محیط آب و فاضلاب: یک مطالعه مروری. مجله پژوهش در بهداشت محیط، ۶(۲)، ۱۶۰-۱۴۵. <https://doi.org/10.22038/jreh.2020.46594.1352>

References

- Irannejad, M., Soleimanpour, M., & Kamran Haghghi, H. (2019). Studies on the adsorption and kinetics of heavy metal removal by zeolite activated with manganese dioxide. *Modern Processes in Materials Engineering*, 13(1), 1-11. (In Persian) <https://sid.ir/paper/172671/fa>
- Scanlon, B., Keese, K., Flint, A., Flint, L., Gaye, C., Edmunds, W., & Simmers, I. (2006). Global synthesis of groundwater recharge in semiarid and arid regions. *Hydrol. Process*, 20(15), 3335–3370. <https://doi.org/10.1002/hyp.6335>
- Bagri, F., Hassani, A., Jarrah, A., & Parnianchi, F. (2024). Highly effective elimination of tetracycline and ciprofloxacin antibiotics from synthetic wastewater by novel magnetic P2W18O62/MIL-101 (Fe)/NiFe2O4 nanocomposite. *Separation and Purification Technology*, 329, 125128. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125128>
- Behbudi, G., & Shayesteh, K. (2020). Heavy Metal Removal Methods from Water and Wastewater: A Review Study. 2, 145-160. (In Persian) https://jreh.mums.ac.ir/article_16647.html
- Corbett, J. F. (1972). Pseudo first-order kinetics. *Journal of Chemical Education*, 49(10), 663. <https://doi.org/10.1021/ed049p663>
- Deng, H., Li, X., Peng, Q., Wang, X., Chen, J., & Li, Y. (2005). Monodisperse magnetic single-crystal ferrite microspheres. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(18), 2782-2785. <https://doi.org/10.1002/ange.200462551>
- Fomina, M., & Gadd, G. M. (2014). Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. *Bioresource Technology*, 160, 3-14. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.102>
- Gupta, N., Kushwaha, A. K., & Chattopadhyaya, M. (2012). Adsorptive removal of Pb²⁺, Co²⁺ and Ni²⁺ by hydroxyapatite/chitosan composite from aqueous solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43(1), 125-131. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2011.07.009>
- Hughes, J., Cowper-Heays, K., Oleson, E., Bell, R., & Stroombergen, A. (2021). Impacts and implications of climate change on wastewater systems: A New Zealand perspective. *Climate Risk Management*, 31, 100262. <https://doi.org/10.1016/j.crm.2020.100262>
- Irannejad, M., & Haghghi, H. K. (2017). Removal of Co²⁺, Ni²⁺, and Pb²⁺ by manganese oxide-coated zeolite: equilibrium, thermodynamics, and kinetics studies. *Clays and Clay Minerals*, 65(1), 52-62. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2016.064049>
- Lellis, B., Fávaro-Polonio, C. Z., Pamphile, J. A., & Polonio, J. C. (2019). Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnology Research and Innovation*, 3(2), 275-290. <https://doi.org/10.1016/j.biori.2019.09.001>
- Palani, G., Arputhalatha, A., Kannan, K., Lakkaboyana, S. K., Hanafiah, M. M., Kumar, V., & Marella, R. K. (2021). Current trends in the application of nanomaterials for the removal of pollutants from industrial wastewater treatment—a review. *Molecules*, 26(9), 2799. <https://doi.org/10.3390/molecules26092799>
- Saleh, T., Mustaqeem, M., & Khaled, M. (2021). Water treatment technologies in removing heavy metal ions from wastewater: A review. *Environ Nanotechnol Monit Manage* 17, 100617. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100617>
- Topare, N. S., & Wadgaonkar, V. S. (2023). A review on application of low-cost adsorbents for heavy metals removal from wastewater. *Materials Today: Proceedings*, 77, 8-18. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.08.450>

- Wang, Y., Cao, J., Biswas, A., Fang, W., & Chen, L. (2024). Acid mine wastewater treatment: A scientometrics review. *Journal of Water Process Engineering*, 57, 104713 . <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.104713>
- Zhao, F., Zou, Y., Lv, X., Liang, H., Jia, Q., & Ning, W. (2015). Synthesis of CoFe₂O₄-zeolite materials and application to the adsorption of gallium and indium. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 60(5), 1338-1344. <https://doi.org/10.1021/je501039u>