

Preparation of Activated Carbon from Inexpensive and Magnetized Materials with Fe₃O₄ Nanoparticles to Remove Hexavalent Chromium from Aqueous Solutions; Study of Isotherms and Kinetics

Bagheri A¹, Sadeghi H², Babaei Y*³

1. Department of Health, Safety and Environmental Management, School of Public Health and Safety Shahid Beheshti University of Medical Sciences

2. Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Ardabil University of Medical Sciences, Ardabil, Iran

3. MPH student, MPH Department, School of Public Health and Safety Shahid Beheshti University of Medical Sciences

* *Corresponding author.* Tel: +989143535406, E-mail: yb138@yahoo.com

Received: Mar 7, 2022 Accepted: Apr 30, 2022

ABSTRACT

Background & objective: Heavy metals such as chromium are among the most common pollutants commonly found in high concentrations in industrial wastewater. They can damage aquatic environments and endanger the health of living organisms, especially humans. This study aims to determine the optimal removal of hexavalent chromium by magnetized activated carbon (AC / Fe₃O₄) from aqueous solutions.

Methods: The structure and properties of AC/Fe₃O₄ were investigated by FESEM, FTIR, BET, and VSM techniques. The effect of solution pH parameter (3-11), initial concentration of hexavalent chromium (10-50) mg/L, and adsorbent dose (0.5-2) g/L on hexavalent chromium removal efficiency along with isotherm and kinetics studies was investigated. The concentration of hexavalent chromium was determined by direct reading at 540 nm with a spectrophotometer.

Results: The optimal conditions for maximum removal of hexavalent chromium at pH=3, contact time of 60 minutes, and adsorbent dose of 1.5 g/L were obtained with an initial concentration of hexavalent chromium of 30 mg/L. The isotherm and kinetics study showed that the experimental data followed the Langmuir and pseudo-second-order kinetics.

Conclusion: Under desirable conditions, the maximum capacity of AC/Fe₃O₄ adsorption increased to 21.14 mg/g. The present study illustrated that AC/Fe₃O₄ could be used as an adsorbent to remove chromium from aqueous solutions.

Keywords: Adsorption; Activated Carbon; Worn Tire; Magnetic Nanoparticles; Hexavalent Chromium

تهیه کربن فعال از مواد ارزان قیمت و مغناطیسی شده با نانوذرات Fe_3O_4 جهت حذف کروم شش ظرفیتی از محلول‌های آبی؛ مطالعه ایزوترم و سینتیک

امین باقری^۱، هادی صادقی^۲، یوسف بابائی^{۳*}

۱. گروه سلامت، ایمنی و محیط زیست، دانشکده بهداشت و ایمنی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران

۲. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اردبیل، اردبیل، ایران

۳. دانشجوی دوره MPH، گروه MPH، دانشکده بهداشت و ایمنی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران

* نویسنده مسئول. تلفن: ۰۹۱۴۳۵۳۵۴۰۶ ایمیل: yb138@yahoo.com

چکیده

زمینه و هدف: فلزات سنگین از جمله کروم از رایج‌ترین آلاینده‌هایی هستند که معمولاً در غلظت‌های بالا در فاضلاب صنایع یافت می‌شوند و موجب آسیب به محیط‌های آبی و به مخاطره افتادن سلامت موجودات زنده به خصوص انسان می‌شوند. هدف این مطالعه تعیین شرایط بهینه حذف کروم شش ظرفیتی توسط کربن فعال مغناطیسی شده (AC/Fe_3O_4) از محلول‌های آبی می‌باشد.

روش کار: ساختار و خواص AC/Fe_3O_4 با تکنیک‌های FTIR، FESEM، BET و VSM مورد بررسی قرار گرفت. اثر پارامتر pH محلول (۳-۱۱)، غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی (۱۰-۵۰) میلی‌گرم بر لیتر و دوز جاذب (۵/۲۰-۰) گرم بر لیتر بر راندمان حذف کروم شش ظرفیتی به همراه مطالعات ایزوترم و سینتیک مورد بررسی قرار گرفت. غلظت کروم شش ظرفیتی با قرائت مستقیم در طول موج ۵۴۰ nm با دستگاه اسپکتروفتومتر تعیین گردید.

یافته‌ها: شرایط بهینه برای حداکثر حذف کروم شش ظرفیتی در pH=۳، زمان تماس ۶۰ دقیقه، میزان جاذب ۱/۵ گرم در لیتر با غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر حاصل شد. مطالعه ایزوترم و سینتیک نشان داد که داده‌های تجربی از مدل لانگمویر و شبه درجه دوم تبعیت کرده‌اند.

نتیجه‌گیری: در شرایط مطلوب، حداکثر ظرفیت جذب AC/Fe_3O_4 به مقدار ۲۱/۱۴ میلی‌گرم بر گرم افزایش یافت. مطالعه حاضر نشان داد که AC/Fe_3O_4 می‌تواند به عنوان یک جاذب برای حذف کروم از محلول‌های آبی استفاده شود.

واژه‌های کلیدی: جذب سطحی، کربن فعال، تاپر فرسوده، نانو ذرات مغناطیسی، کروم شش ظرفیتی

پذیرش: ۱۴۰۱/۲/۱۰

دریافت: ۱۴۰۰/۱۲/۱۶

مقدمه

ارتقاء بهداشت در محیط زیست وابسته به آب است اما در صورتی که این آب آلوده شود موجب بروز بیماری‌های مختلف می‌شود. با رشد و توسعه صنایع طی دهه‌های گذشته افزایش آلاینده‌های ناشی از فعالیت‌های انسان نگرانی‌های زیادی ایجاد کرده است (۱). استفاده گسترده از فلزات سنگین در دهه‌های

اخیر به‌طور اجتناب‌ناپذیری موجب افزایش ورود مواد فلزی در محیط‌های وابسته به آب شده است و از آنجایی که فلزات در محیط پایدار هستند جزء موارد خاص محسوب می‌شوند که از این گروه یون‌های فلزی خطرناک در فاضلاب‌های صنعتی می‌توان به $Cr(VI)$ ، $Hg(II)$ ، $Pb(II)$ ، $Cd(II)$ ، $Ag(I)$ ، $Ni(II)$ اشاره کرد (۲). کروم در سال ۱۷۹۷ توسط شیمی‌دان

فرانسوی لوئیس واتکیویلیه کشف و بیست و یکمین عنصر فراوان در روی زمین در حدود ۱۲۲ppm است (۳). کروم در حالت اکسایش، به حالت ۲+، ۳+ و ۶+ ظرفیتی وجود دارد ولی کروم دوظرفیتی غیرپایدار بوده و اطلاعات خیلی کمی در مورد هیدرولیز آن موجود است (۴). کروم سه ظرفیتی تقریباً ۱۰۰۰ برابر سمیت اندکی نسبت به کروم شش ظرفیتی دارد و سرطان‌زا نیست. علاوه بر این، به‌عنوان یک ماده مغذی ضروری برای میکروارگانیسم‌ها نیز تلقی می‌شود (۵). درحالی‌که کروم شش ظرفیتی به دلیل سمیت بسیار شدید، قابلیت حلالیت بالا در محلول‌های آبی و به‌خصوص به خاطر پتانسیل این فلز در سرطان‌زایی و ایجاد جهش در انسان و موجودات زنده بسیار خطرناک است. همچنین، کروم شش ظرفیتی موجب سرطان ریه، آسم، سوراخ‌شدن دیواره بینی، آسیب دائمی چشمی و آسیب‌های کلیوی و هم‌چنین تماس پوستی با آن باعث ایجاد سوختگی شدید، تداخل با بهبود زخم‌ها و خراش‌ها نیز می‌شود (۶). فاضلاب صنعتی معمولاً حاوی غلظت‌های بالای از کروم می‌باشد که در محدوده بین ۵۰۰ تا ۲۷۰۰۰۰ میکروگرم بر لیتر متغیر است و میزان آن می‌تواند در آب‌های زیرزمینی به ۷۰۰-۵۰ میکروگرم بر لیتر برسد. غلظت کروم در آب خروجی معادن کرومیت بین ۲ تا ۵ میلی‌گرم در لیتر می‌باشد (۷). اکثر آب‌های سطحی حاوی ۱ تا ۱۰ میکروگرم در لیتر کروم شش ظرفیتی دارند (۸). بنابراین حذف یا احیاء این یون به شکل غیرسمی آن یعنی کروم سه‌ظرفیتی ضروری و لازم به نظر می‌رسد (۹). کروم شش ظرفیتی از طریق صنایع مختلف از قبیل کارخانه‌ها آلیاژی و ساخت فولاد، شستشوی فلزات، آبکاری، دباغی، نساجی و تولید رنگ‌دانه و رنگ‌رزی به‌طور وسیع مورد استفاده قرار می‌گیرد (۱۰). آژانس حفاظت محیط‌زیست آمریکا (EPA) حداکثر غلظت مجاز را برای کروم شش ظرفیتی در حد ۱۰۰ میکروگرم در لیتر اعلام کرده است، از طرفی سازمان بهداشت جهانی

(WHO) مقدار قابل قبول کروم شش ظرفیتی را در حد ۵۰ میکروگرم در لیتر برای آب‌های آشامیدنی توصیه کرده است (۱۱). از این رو تکنیک‌های متنوعی از قبیل ترسیب شیمیایی، تبادل یونی، جداسازی غشایی، هوادهی، ترقیق، احیا، اولترافیلتراسیون، شناورسازی، اسمز معکوس و جذب برای حذف کروم شش ظرفیتی گزارش شده‌اند (۱۲). چنین روش‌های متداولی جهت حذف فلزات سنگین از نظر اقتصادی مقرون‌به‌صرفه نبوده و بعضی از آن‌ها قادر به حذف کامل کروم نمی‌باشند. هم‌چنین از معایب این روش‌ها می‌توان به انرژی‌خواهی بالای فرایند، تولید لجن و سایر مواد سمی که حین فرایند تولید می‌شوند و نیاز به تصفیه و دفع ایمن دارند، اشاره کرد (۱۳). در این میان، فرایند جذب سطحی به دلیل قابلیت اقتصادی و اثربخشی بالا یکی از کارآمدترین روش‌ها برای حذف فلزات سنگین به شمار می‌رود (۱۴، ۱۵). فرایند جذب به دلایل مختلفی از قبیل بازده بالا، سازگار با محیط‌زیست، مقرون به صرفه بودن، دسترسی، بهره‌برداری و حمل‌ونقل آسان به‌عنوان یک روش مؤثر برای حذف کروم شش ظرفیتی محسوب می‌شود. این روش در مقایسه با روش‌های شیمیایی حداکثر ۷۰ درصد در حذف فلزات سنگین مؤثر است (۱۶). برای این منظور، گروه وسیعی از مواد طبیعی و سنتتیک برای جذب کروم مورد آزمایش قرار گرفته است (۱۷). جاذب‌های متنوعی از جمله کربن فعال گرانوله و پودری، خاکستر، بنتونیت، فسفر هیدرات سلولز، بیومس، زغال کک و خاک چینی استفاده می‌شود (۱۸). در این میان کربن فعال با توجه به داشتن مزایای منحصر به فرد از قبیل مساحت سطح بالا، ساختار منفذی منحصر به فرد، در دسترس بودن، قابلیت استفاده مجدد و مقاومت شیمیایی و فیزیکی بالا به‌عنوان یک جاذب قدرتمند برای تخریب انواع آلودگی‌های آلی استفاده شده است (۱۹، ۲۰).

پژوهشی که جهت ارزیابی کربن فعال فیبری با استفاده از آهن صفر برای حذف کروم (VI) از

آزمایشگاهی تهیه شدند. در تمامی مراحل آزمایش‌ها از آب دوبرار تقطیر استفاده شد. محلول استوک کروم شش ظرفیتی با غلظت ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر با انحلال نمک دی کرومات پتاسیم ($K_2Cr_2O_7$) با خلوص ۹۹ درصد در آب مقطر تهیه شد و سپس غلظت‌های اولیه مورد استفاده در این مطالعه با رقیق‌سازی محلول استوک بدست آمد.

تهیه کربن فعال پودری

تایرهای فرسوده جهت تهیه کربن فعال پودری در قطرهای ۵/۰-۲/۰ سانتیمتر خرد شدند و سپس جهت فعال‌سازی در اسیدسفریک غلیظ به مدت ۴۸ ساعت در دمای محیط غوطه‌ور شدند. بعد از این زمان مواد به داخل یک راکتور فلزی درب‌دار استوانه‌ای شکل ریخته شد و به مدت ۲ ساعت در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد با سرعت ۵ درجه بر دقیقه داخل کوره الکتریکی قرار گرفت. در نهایت کربن فعال تولیدی چندین بار توسط آب مقطر شستشو داده شد تا pH آن نزدیک به خنثی برسد. سپس به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد در داخل آون خشک شد. کربن فعال پودری حاصل در ظرفی به دور از رطوبت ذخیره گردید (۲۳).

سنتز نانومگنتیت Fe_3O_4

در این مطالعه نانو ذرات اکسید آهن به‌وسیله هم‌ترسیبی شیمیایی^۳ سنتز شد. بر طبق این روش درون یک بالن سه سر ته گرد در اتمسفری از گاز نیتروژن مقدار ۵/۴ گرم و ۲/۷۸ گرم (به نسبت وزنی دوبره‌یک) در حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر در داخل دستگاه التراسونیک همگن شد. در حین همگن‌سازی در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد، ۲۰ میلی‌لیتر محلول آمونیاک را به‌صورت قطره قطره تا رسیدن pH محلول به ۹ اضافه شده است. در pH حدود ۹ رسوب سیاه‌رنگی که حاوی نانو ذرات مگنتیت است، تشکیل می‌شود. رسوب تشکیل‌شده را به مدت ۲ ساعت توسط همزن مغناطیسی با دور ۲۵۰ دور در دقیقه

آب‌های زیرزمینی توسط کو^۱ و همکاران صورت گرفت، نشان داد که حضور ACF می‌تواند مانع از تجمع ذرات آهن (nZVI) شده و واکنش‌پذیری آن را افزایش می‌دهد و با افزایش مقدار nZVI در ACF و کاهش اولیه غلظت Cr(VI) باعث افزایش راندمان حذف کروم (VI) می‌شود. همچنین در شرایط اسیدی، تقریباً ۱۰۰ درصد Cr(VI) محلول می‌تواند پس از ۶۰ دقیقه واکنش حذف شود و با افزایش مقدار اولیه pH کاهش می‌یابد (۲۱). ارغوان و همکاران کارایی حذف کروم شش ظرفیتی از محلول‌های آبی با استفاده از کربن فعال پودری تولیدی تحت تأثیر امواج فراصوتی را مورد بررسی قرار دادند، نتایج نشان داد که امواج فراصوتی برای فعال‌سازی کربن بسیار مؤثر می‌باشد و کربن فعال تولیدی از دانه اسپند دارای سرعت جذب و سطح ویژه بسیار بالا بوده و می‌تواند به‌عنوان جاذب مناسب در حذف کروم شش ظرفیتی استفاده شود (۲۲). از آنجایی که در مطالعات مختلف گزارشی مبنی بر عملکرد کربن فعال مغناطیسی شده به منظور حذف کروم شش ظرفیتی ارائه نشده است، ارزیابی کارایی آن در حذف کروم شش ظرفیتی تحت تأثیر متغیرهای مختلف بر روی فرآیند از جمله pH، زمان واکنش، دوز جاذب و غلظت اولیه کروم در محلول‌های سنتتیک مورد مطالعه قرار گرفت. در نهایت سینتیک واکنش و ایزوترم جذب برای حذف کروم تعیین شد.

روش کار

مواد مورد نیاز

دی کرومات پتاسیم به عنوان پیش ماده آلاینده از شرکت سیگما آلدريج فرانسه تهیه شد. همچنین، H_2SO_4 ، $NaOH$ به‌منظور تنظیم pH محلول حاوی کروم از شرکت مرک^۲ آلمان با درجه خلوص

^۱ Qu

^۲ Merck

^۳ Co-precipitation Chemical

هم زده می‌شود. سپس سریعاً سه بار با آب مقطر برای زدودن ناخالصی‌های آن‌ها شستشو داده شد و در نهایت با استفاده از آهنربای ۱/۳ تسلا نانو ذرات مگنتیت شده Fe_3O_4 جداسازی شده و به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد در آون خشک گردید و سپس در داخل ظروف تیره رنگ نگهداری شد (۲۴).

بارگذاری نانو ذرات Fe_3O_4 مغناطیسی بر روی کربن فعال

پس از تولید کربن فعال پودری و نانو ذرات Fe_3O_4 مقدار ۲۷ گرم از کربن فعال (به نسبت وزنی ۱۰ به ۱) را در ۲۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه کرده و به مدت ۱۵ دقیقه در دستگاه التراسونیک همگن شد. سپس مقدار ۳ گرم از نانو ذرات Fe_3O_4 به محلول اضافه شد و به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد فرایند همگن‌سازی صورت گرفت. سپس محلول به مدت ۲ ساعت بر روی همزن مغناطیسی با سرعت ۳۰۰ دور در دقیقه قرار گرفته شد تا فرایند بارگذاری نانو ذرات مغناطیسی بر روی کربن فعال صورت گیرد. کامپوزیت حاصله چندین بار با آب مقطر شستشو داده شد و سپس به وسیله آهن‌ربای ۱/۳ تسلا جداسازی و در نهایت به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد (۲۵).

آزمایش‌های جذب

در هر مرحله از آزمایش ۵۰ میلی‌گرم در لیتر از نمونه به داخل راکتور منتقل و پس از اعمال شرایط مورد نیاز فرایند جذب صورت پذیرفت. در تمام مراحل میزان اختلاط ۲۵۰ rpm و تمام آزمایشات در دمای محیط صورت پذیرفت. برای مشخص نمودن تاثیر pH اولیه محلول در کارایی فرایند آزمایش در pH های ۱۱-۹-۷-۵-۳ با افزودن ۱ گرم در لیتر جاذب ادامه یافت. جهت تعیین دوز بهینه جاذب مقادیر ۰/۵-۱/۵-۲/۵-۳/۵-۴/۵-۵/۵ گرم بر لیتر جاذب به نمونه‌ها اضافه گردید و در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه مورد آزمایش قرار گرفت. برای مشاهده تاثیر غلظت اولیه

کروم ۶ ظرفیتی در کارایی فرایند جذب، کروم ۶ ظرفیتی در غلظت‌های ۱۰-۲۰-۳۰-۴۰ و ۵۰ میلی‌گرم در لیتر تهیه گردید و با افزودن مقدار بهینه جاذب در زمان‌های ۰ تا ۱۶۰ دقیقه نمونه برداری انجام شد. به منظور مطالعه مدل‌های ایزوترمی و سینتیک غلظت‌های مشخصی از کروم ۶ ظرفیتی در مدت زمان بهینه در تماس با مقدار جاذب بهینه قرار گرفت. سپس برای حذف جاذب از فیلتر ۲۲ میکرون استفاده شد. همچنین غلظت باقیمانده کروم ۶ ظرفیتی، به روش رنگ سنجی به کمک معرف دی فنیل کاربازاید در طول موج ۵۴۰ نانومتر توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر DR5000 ساخت شرکت HACH[®] آمریکا تعیین شد (۲۶). جهت حصول اطمینان از تکرار نتایج، هر مرحله از آزمایش سه بار تکرار و میانگین نتایج گزارش گردید. راندمان حذف و مقدار جذب در واحد جرم جاذب برای کروم ۶ ظرفیتی پس از فرایند به ترتیب از طریق روابط ۱ و ۲ تعیین شدند (۲۷، ۲۸).

معادله (۱)

$$\text{راندمان حذف (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

معادله (۲)

$$\text{ظرفیت جذب (mg/g)} = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{M}$$

که در آن C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه و نهایی کروم ۶ ظرفیتی در محلول برحسب میلی‌گرم بر لیتر، V حجم محلول برحسب لیتر و M جرم جاذب برحسب گرم می‌باشد.

تعیین pH نقطه صفر (pH_{zpc})

یکی از ویژگی‌های مهم جاذب، pH_{zpc} است که در این مطالعه بررسی شد. این پارامتر نشان‌دهنده وضعیت پراکندگی بار الکتریکی در سطح جاذب می‌باشد. در pH بالاتر از pH_{zpc} بار الکتریکی سطحی غالب در سطح جاذب به صورت بار منفی است و در pH پائین‌تر از pH_{zpc} بار سطحی غالب در سطح آن مثبت می‌باشد. این مشخصه از جاذب به عنوان معیاری برای

یافته‌ها

بررسی ماهیت ساختاری جاذب

نتایج آنالیز FTIR

طیف‌سنجی مادون قرمز FTIR بر اساس جذب تابش و بررسی جهش‌های ارتعاشی مولکول‌ها و یون‌های چنداتی صورت می‌گیرد. این روش به‌عنوان روشی پر قدرت و توسعه‌یافته برای تعیین ساختار و اندازه‌گیری گونه‌های شیمیایی به کار می‌رود. همچنین این روش عمدتاً برای شناسایی ترکیبات آلی به کار می‌رود. نتایج طیف در محدوده $4000-450$ cm⁻¹ توسط دستگاه Perkin Elmer Spectrum Two تهیه شد. شکل ۱ آنالیز FTIR نانوکامپوزیت AC/Fe₃O₄ را نشان می‌دهد. طول موج 3410 cm⁻¹ نشان‌دهنده وجود پیوند O-H می‌باشد. طول موج 1600 cm⁻¹ وجود پیوندهای C=C را نشان می‌دهد. پیک‌هایی در طول موج 916 ، 892 و 577 cm⁻¹ مربوط به کشش ارتعاشی C-O و پیک 716 cm⁻¹ گروه‌های C-H را مشخص می‌کنند (30 ، 31). پیک در طول موج 577 و 592 cm⁻¹ نشان‌دهنده وجود گروه‌های Fe-O می‌باشد (32).

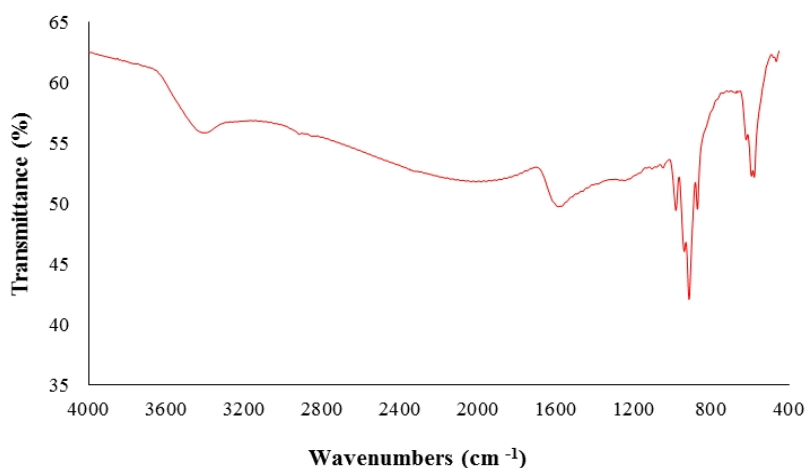
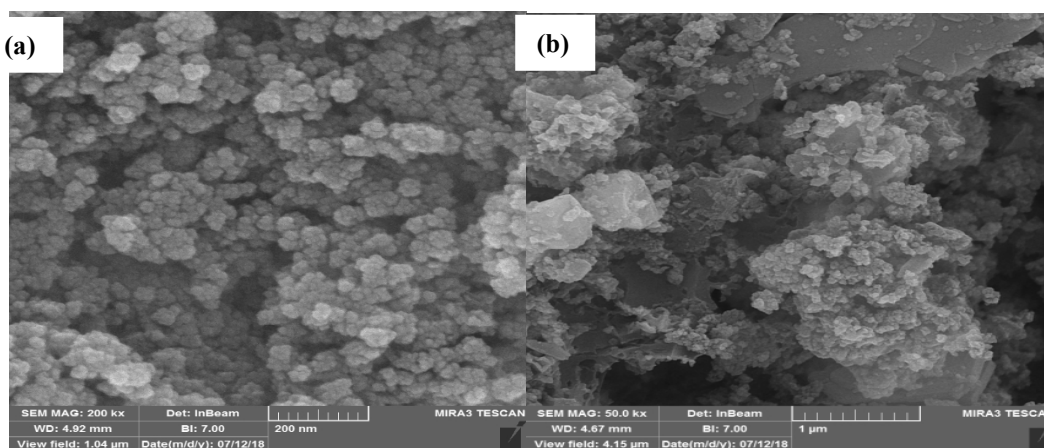
نتایج آنالیز FESEM

برای تعیین ویژگی‌های سطح و مورفولوژی کربن فعال مغناطیسی شده با آهن از میکروسکوپ الکترونی روبشی FE-SEM در ولتاژ شتابی 10 keV استفاده شد که نتایج مربوط به آن در شکل ۲ نشان داده شده است. شکل ۲ (a) حاوی مقدار زیادی از تخلخل میکرو بوده و منافذ بیسار ریزی را بر روی سطح جاذب کربن فعال نشان می‌دهد. از شکل ۲ (b) دیده می‌شود که تعدادی از نانوذرات Fe₃O₄ تمایل به ترکیب شدن با AC را دارند و تجمع قوی خوشه‌ای شکل در بین آن‌ها مشهود است. ذرات سفیدی که در شکل بر روی کربن فعال نشان داده شده‌اند، نشان‌دهنده حضور Fe₃O₄ در سطح این کامپوزیت می‌باشد. سطوح خشن و ناهموار Fe₃O₄ سایت‌های جذب کربن فعال را افزایش می‌دهد.

تفسیر و تعیین مکانیسم فرایند جذب سطحی استفاده می‌شود. برای تعیین pH_{zpc} از محلول نمک طعام $0/1$ مولار الکترولیت و از محلول‌های سود و اسیدسولفوریک $0/1$ به‌عنوان عوامل کنترل‌کننده استفاده گردید. مقدار 30 میلی‌لیتر (در هر ارلن) از محلول الکترولیت را در 12 عدد ارلن 100 میلی‌لیتری ریخته و pH محلول در محدوده $2-12$ با استفاده از اسید و سود تنظیم گردید. میزان جرمی $0/05$ گرم از AC/Fe₃O₄ تهیه شده در هر کدام از ارلن‌ها اضافه گردید. ارلن‌ها را به مدت 48 ساعت بر روی شیکر با سرعت 250 دور در دقیقه قرار داد و بعد از سپری شدن زمان فوق، pH نهایی محتویات ارلن‌ها پس از جداسازی جاذب، با استفاده از دستگاه pH متر قرائت گردید. بعد از رسم منحنی تغییرات pH در مقابل pH اولیه، pH_{zpc} تعیین گردید (29).

مشخصات جاذب

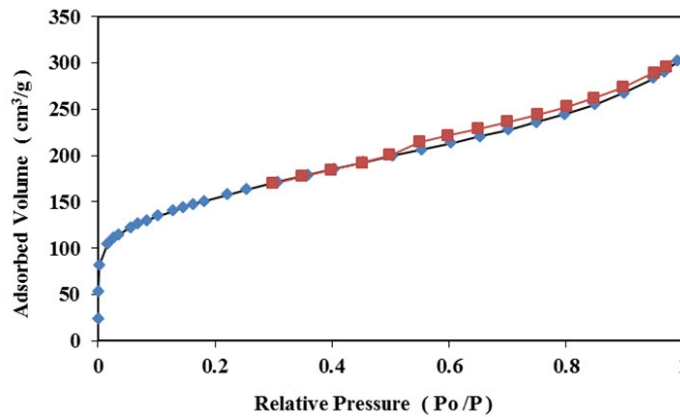
مشخصات جاذب مانند ساختار سطحی جاذب توسط اسکن میکروسکوپی الکترون (FE-SEM) با بزرگنمایی یکسان آنالیز شد، برای بررسی خاصیت مغناطیسی، فازهای مغناطیسی و حلقه پسماند که به نوعی بیان تصویری از مغناطیس ماده است، از اندازه‌گیری خواص مغناطیسی (VSM) استفاده گردید. برای تعیین گروه‌های عاملی موجود در سطح جاذب آنالیز FTIR توسط دستگاه Perkin Elmer Spectrum Two در محدوده $4000-450$ cm⁻¹ انجام شد. برای محاسبه حجم منافذ و مساحت سطح آنالیز BET بر اساس سنجش حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده توسط سطح ماده در دمای ثابت نیتروژن مایع (77 درجه کلون) انجام گرفت. انجام این آنالیز توسط دستگاه BET (مدل Quantachrome Instruments, CHEMBET 3000) صورت گرفت.

شکل ۱. طیف‌سنجی FTIR برای AC/Fe₃O₄شکل ۲. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) کربن فعال (a) و کامپوزیت AC/Fe₃O₄ (b)

نشان‌دهنده متخلخل بودن کامپوزیت AC/Fe₃O₄ می‌باشد (در صورت بزرگ بودن نسبت P/P₀، ماده دارای منافذ بسیار باریک و به صورت مویین است که در این حالت میزان جذب به مقدار قابل توجهی افزایش می‌یابد و ماده جذب‌شونده روی سطح متراکم می‌شود). طبق جدول ۱ نتایج نشان داد مساحت سطح ویژه AC/Fe₃O₄ برابر با ۵۷۹/۳۲ مترمربع بر گرم محاسبه شد. همچنین حجم منافذ کل در کامپوزیت AC/Fe₃O₄ ۰/۴۸۹۲ مترمکعب بر گرم بوده و نشان‌دهنده بزرگی حجم منافذ در جذب می‌باشد.

آنالیز سطح ویژه جاذب با استفاده از جذب نیتروژن (BET)

آنالیز BET بر اساس سنجش حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده توسط سطح ماده در دمای ثابت نیتروژن مایع (۷۷ درجه کلوین) برای محاسبه حجم منافذ و مساحت سطح انجام گرفته است. انجام این آنالیز توسط دستگاه BET (مدل Quantachrome Instruments, CHEMBET 3000) صورت گرفته است. شکل ۳ ایزوترم‌های جذب و واجذب شده N₂ برای کامپوزیت AC/Fe₃O₄ نشان داده است. ایزوترم جذب از نوع IV تبعیت کرده است و



شکل ۳. آنالیز BET برای کربن فعال مغناطیسی شده

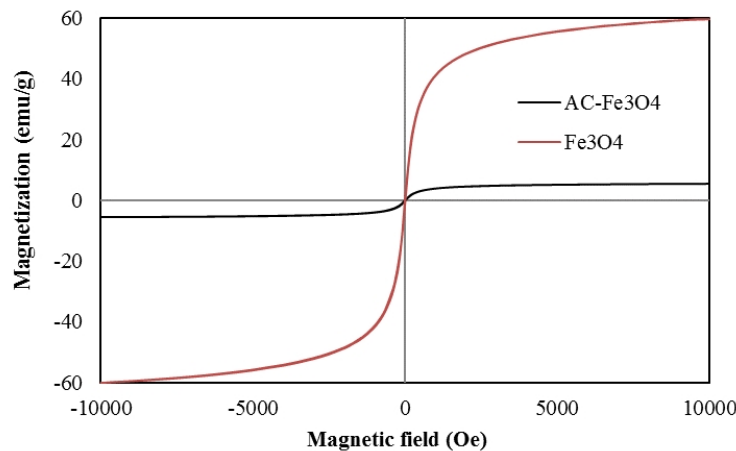
جدول ۲. مساحت سطح ویژه و حجم منافذ کل با استفاده از آنالیز BET

Material	S_{BET} (m ² /g)	V_T (cm ³ /g)	V_{micro} (cm ³ /g)	V_{meso} (cm ³ /g)
AC/Fe ₃ O ₄	۵۷۹/۳۲	۰/۴۸۹۲	۰/۱۴۱۳	۰/۳۳۱۰

مشاهده نمی‌شود. اشباع مغناطیسی نانوذرات Fe₃O₄ و کامپوزیت AC/Fe₃O₄ به ترتیب ۵۷/۳۷ و ۵/۱۸ می‌باشد. مقدار اشباع مغناطیسی کامپوزیت AC/Fe₃O₄ پایین‌تر از نانوذرات Fe₃O₄ بوده است، که نشان‌دهنده حضور AC در کامپوزیت باعث کاهش اشباع مغناطیسی می‌شود. می‌توان گفت که کامپوزیت سنتز شده در این مطالعه از خاصیت مغناطیسی بسیار خوبی به‌منظور جداسازی توسط آهنربا برخوردار بوده است (۳۳، ۳۴).

نتایج آنالیز VSM

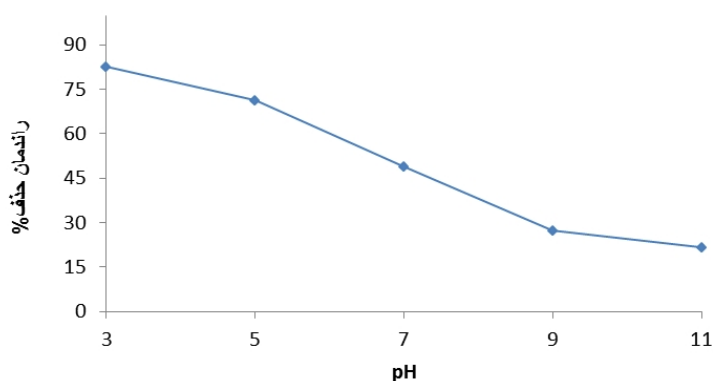
برای تعیین خواص مغناطیسی ذرات مغناطیسی مختلف از VSM استفاده شد. آنالیز VSM برای کامپوزیت سنتز شده و نانوذرات اکسید آهن تحت دمای اتاق (۲۵°C) در محدوده میدان مغناطیسی ±۱۰ کیلو اورستد (KOe) و در محدوده مغناطش اشباع ±۸ emu/g انجام شد. شکل ۴ منحنی مغناطیسی نمونه‌های نانوذرات Fe₃O₄ و کامپوزیت AC/Fe₃O₄ را نشان می‌دهد. هر دو جاذب در دمای اتاق مغناطیسی هستند و حلقه هیستریزس در آن‌ها



شکل ۴. آنالیز VSM برای نانوذرات Fe₃O₄، کامپوزیت AC/Fe₃O₄

تأثیر pH بر روی کارایی جذب کروم ۶ ظرفیتی

شکل ۵ نشان دهنده تأثیر pH بر روی فرایند جذب کروم ۶ ظرفیتی می باشد که این آزمایش در pH های ۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱ انجام شده است. با توجه به نتایج حاصل از آزمایشات مشاهده شد که با افزایش pH از مقدار ۱۱-۳ با مقدار ۱ گرم در لیتر جاذب و زمان تماس ۶۰ دقیقه و غلظت ۳۰ mg/L راندمان



شکل ۵. اثر pH اولیه محلول بر میزان حذف کروم ۶ ظرفیتی

حذف کروم ۶ ظرفیتی، از ۸۲/۵۸ به ۲۱/۵۳ درصد رسیده است؛ بنابراین کمترین و بیشترین مقادیر بازده به ترتیب مربوط به pH های ۱۱ و ۳ بوده است. در این مرحله pH ۳ به عنوان pH بهینه برای ادامه آزمایشات جذب انتخاب شد.

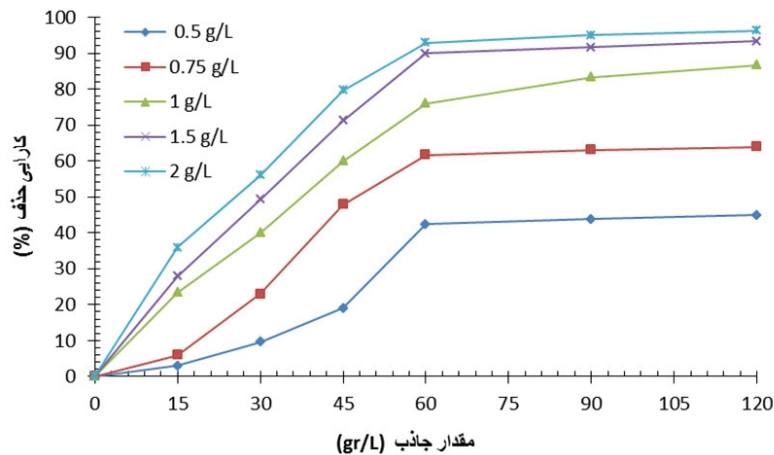
تأثیر دوز جاذب بر روی کارایی جذب کروم ۶ ظرفیتی

شکل ۶ تغییرات فرایند جذب کروم ۶ ظرفیتی توسط کامپوزیت را نشان می دهد. طی آزمایش هایی که در نمونه های ۱۰۰ میلی لیتری با غلظت ۳۰ میلی گرم در لیتر کروم ۶ ظرفیتی، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، pH برابر ۳ و با دوزهای ۰/۵، ۰/۷۵، ۱، ۱/۵ و ۲ گرم در لیتر انجام شد، مشخص گردید که میزان حذف کروم ۶ ظرفیتی با افزایش مقدار جاذب افزایش می یابد، به طوری که در دوز ۲ گرم در لیتر بیشترین میزان راندمان حذف را دارد. راندمان حذف کروم ۶ ظرفیتی، با افزایش میزان دوز از ۰/۵ تا ۱/۵ گرم در لیتر، از ۴۲/۳۳ تا ۸۹/۹۷ درصد افزایش یافته است. ولی با افزایش دوز تا ۲ گرم در لیتر میزان حذف کروم ۶ ظرفیتی تا ۹۲/۹۳ رسیده است و میزان راندمان حذف افزایش چشمگیری نداشته است. همچنین میزان ظرفیت جذب براساس کروم ۶

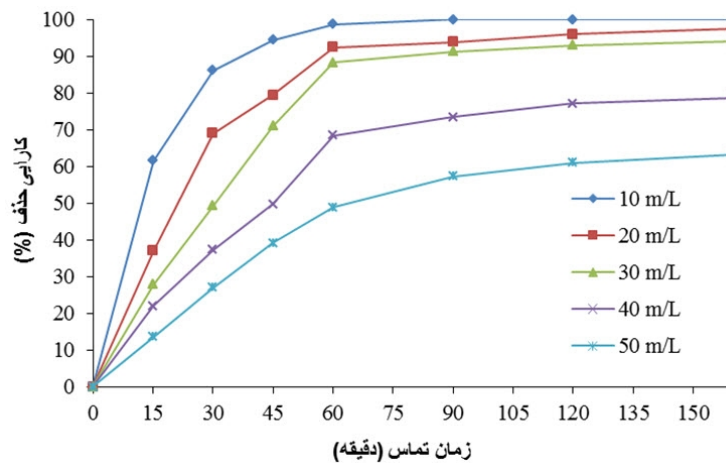
ظرفیتی جذب شده توسط هر گرم از جاذب محاسبه شد. ظرفیت جذب با افزایش دوز کاهش یافته است، به طوری که ظرفیت جذب کروم ۶ ظرفیتی از ۲۵/۴ mg/g به ۱۳/۹۴ mg/g در دوزهای ۰/۵ تا ۲ گرم در لیتر کاهش یافته است.

تأثیر زمان تماس و غلظت اولیه کروم ۶ ظرفیتی بر روی کارایی جذب

به منظور بررسی زمان تماس بهینه برای آزمایشات در محدوده ۵۰-۱۰ میلی گرم در لیتر در شرایط بهینه pH=۳ و مقدار جاذب ۱/۵ گرم در لیتر، در زمان های ۰ تا ۱۶۰ دقیقه بررسی شد. دور همزن برابر با ۲۵۰ rpm و آزمایشات در دمای برابر با ۲۵ درجه سانتی گراد انجام گرفت. کارایی حذف در همه غلظت های ۱۰ تا ۵۰ میلی گرم در لیتر در کروم ۶ ظرفیتی با گذشت زمان افزایش یافته است.



شکل ۶. تأثیر تغییرات دوز جاذب بر کارایی جذب کروم با استفاده از AC/Fe₃O₄



شکل ۷. تأثیر تغییرات زمان‌های مختلف برای غلظت‌های متفاوت شش ظرفیتی بر کارایی جذب با استفاده از AC/Fe₃O₄

بررسی ایزوترم فرآیند

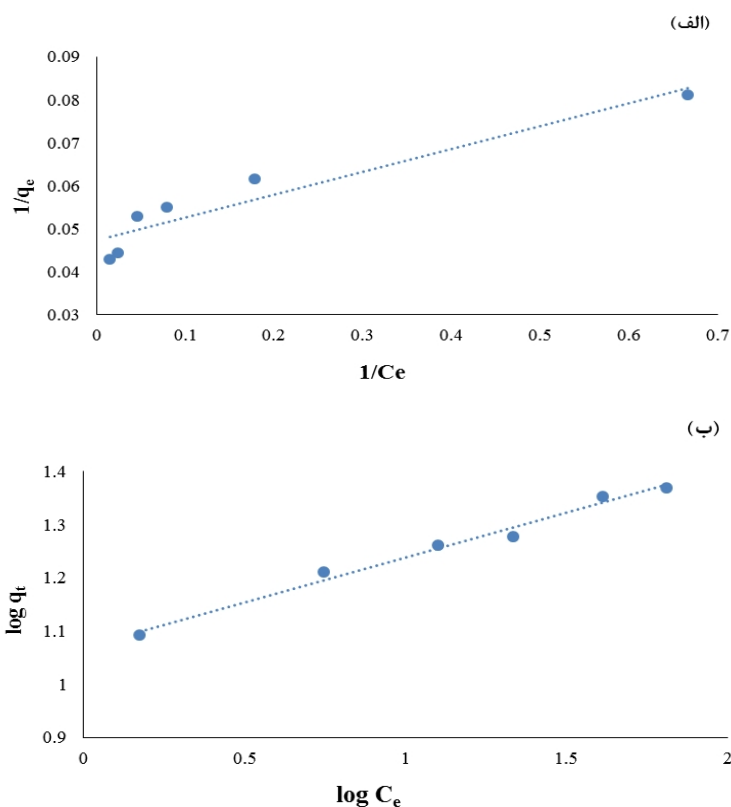
در این مطالعه برای بررسی رفتار جذب کروم ۶ ظرفیتی بر روی کامپوزیت AC/Fe₃O₄ از ایزوترم‌های جذب لانگمویر و فروندلیچ استفاده شد. مدل ایزوترم لانگمویر بیانگر جذب یک لایه‌ای و یکنواخت ماده جذب‌شونده با انرژی یکسان بر روی تمام سطوح جاذب است. در حالی که معادله فروندلیچ بر مبنای جذب چند لایه‌ای، غیریکنواخت و ناهمگن ماده جذب‌شونده بر روی جاذب است (۳۵). معادلات خطی مربوط به ایزوترم در جدول ۲ آورده شده است (۳۶، ۳۷). در این معادله q_e مقدار ماده جذب شده در واحد جرم جاذب (میلی گرم بر گرم)،

C_e غلظت تعادلی ماده جذب‌شونده در محلول بعد از فرایند جذب (میلی گرم در لیتر)، π شدت جذب سطحی، q_m نشان‌دهنده ظرفیت جذب و k_1 و k_2 به ترتیب بیانگر ثابت‌های لانگمویر و فروندلیچ می‌باشند. در مطالعه لانگمویر نوع مطلوبیت نیز می‌تواند با استفاده از مقادیر فاکتور بدون بعد R_L نیز مشخص شود به طوری که نامناسب ($R_L > 1$)، خطی ($R_L = 1$)، مناسب ($0 < R_L < 1$) و یا برگشت پذیر است ($R_L = 0$) است (۳۸، ۳۹).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (40)$$

جدول ۲. معادلات خطی ایزوترم

معادلات ایزوترمی		
فروندلیچ	$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log c_e$	لانگمویر
		$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{k_1 q_m c_e} + \frac{1}{q_m}$



شکل ۶. مدل ایزوترم لانگمویر (الف) و فروندلیچ (ب) در جذب کروم ۶ ظرفیتی بر روی کامپوزیت AC/Fe₃O₄

جدول ۳. پارامترهای مدل ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ در غلظت‌های مختلف

آلاینده	ایزوترم لانگمویر				ایزوترم فروندلیچ		
	(mg/g) q _m	(L/mg) K ₁	R ²	R _L	[(mg/g) (mg/L)1/n] K _f	n	R ²
کروم ۶ ظرفیتی	۲۱/۱۴	۰/۸۹	۰/۹۰۶۶	۰/۰۵	۱۱/۷۵	۵/۹۴	۰/۹۸۴۶

جدول ۴. مقایسه حداکثر ظرفیت جذب (q_{max}) جاذب‌های مختلف برای جذب کروم شش ظرفیتی

منابع	ظرفیت جذب (mg/g)	pH	جاذب
(۴۱)	۵۹/۸۸	۳	Treated Newspaper
مطالعه حاضر	۲۱/۱۴	۳	AC/Fe ₃ O ₄
(۴۲)	۸/۴۱	۱	Bone Char
(۴۳)	۳/۴۶	۳	Coconut Tree Sawdust Activated Carbon

بررسی سینتیک فرآیند

به منظور دست‌یافتن به اطلاعاتی در مورد عوامل مؤثر بر سرعت واکنش، ارزیابی سینتیک جذب ضروری است. دو مدل بسیار مهم به طور گسترده‌ای در منابع برای فرآیند جذب به کار می‌روند سینتیک شبه درجه اول و سینتیک شبه درجه دوم است. سینتیک جذب کروم ۶ ظرفیتی در غلظت‌های مختلف تحت شرایط بهینه در زمان‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت و نتایج آن در شکل ۹ ارائه شده است. در مطالعه حاضر از مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم برای بررسی عوامل مؤثر بر سرعت واکنش فرایند جذب کروم ۶ ظرفیتی با استفاده از کامپوزیت AC/Fe_3O_4 مورد بررسی قرار گرفت. معادلات سینتیکی خطی شبه

درجه اول و دوم به ترتیب به صورت معادلات ۴ و ۵

بیان می‌شوند (۳۶):

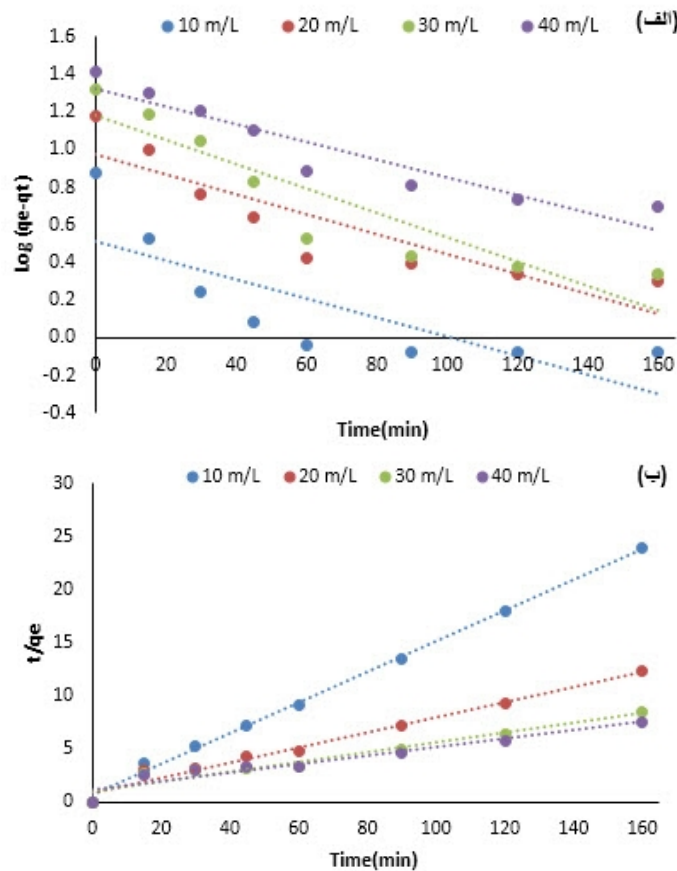
(معادله ۴)

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

(معادله ۵)

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

در معادلات بالا، K_1 و K_2 به ترتیب ضریب سرعت در معادلات (۱/min) و ثابت واکنش شبه درجه دوم برحسب $g/min/mg_e$ ، q و q_t نیز به ترتیب ظرفیت جذب در زمان تعادل و زمان t برحسب g/mg بوده که مقادیر q_e و K_1 به ترتیب عرض از مبدأ و شیب نمودار خطی $\ln(q_e - q_t)$ در مقابل t هستند. مقادیر q_e و K_2 از طریق شیب و عرض از مبدأ نمودار خطی q/t در مقابل t تعیین شوند (۴۴، ۴۵).



شکل ۹. مدل سینتیکی شبه درجه اول (الف) و شبه درجه دوم (ب) در جذب کروم بر روی AC/Fe_3O_4

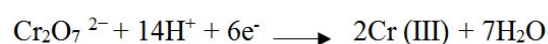
جدول ۵. متغیرهای محاسبه شده برای مدل‌های سینتیک

شبه درجه اول				شبه درجه دوم			
(mg/L) C ₀	(mg/g) q _{e,exp}	(mg/g) q _{1,cal}	(l/min) k ₁	R ² ₁	(mg/g) q _{2,cal}	(g mg/min) K ₂	R ² ₂
۱۰	۷/۵	۳/۲۶	۰/۰۱۱۷	۰/۶۲۸۹	۶/۸۹	۰/۰۳۳۳	۰/۹۹۷۱
۲۰	۱۵	۹/۴۳	۰/۰۱۲۲	۰/۷۸۸۲	۱۴/۱۴	۰/۰۰۵۳	۰/۹۸۰۱
۳۰	۲۱	۱۵/۱۸	۰/۰۱۴۹	۰/۸۳۴۶	۲۱/۷۹	۰/۰۰۲۰	۰/۹۴۳۷
۴۰	۲۶	۲۱/۱۶	۰/۰۱۰۸	۰/۸۸۵۱	۲۵/۰۰	۰/۰۰۱۳	۰/۹۲۴۸

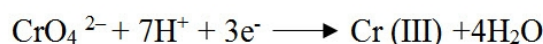
بحث

مقدار pH محلول‌های آبی یکی از پارامترهای مهم در کنترل فرایند جذب می‌باشد، از سویی سطح بار جذب‌کننده و بار یونی مولکول کروم ۶ ظرفیتی نقش مهمی در فرایند جذب دارد. فرم‌های کروم ۶ ظرفیتی در محیط‌های آبی عبارتند از: H₂CrO₄، CrO₄²⁻، Cr₂O₇²⁻ و حالت‌های اکسیداسیون آن‌ها وابسته به pH محیط است HCrO₄⁻، Cr₂O₇²⁻، HCrO₄⁻، pH غالب کروم در pH های اسیدی می‌باشد (۴۶، ۴۷). سطح جذب در pH های اسیدی دارای بار مثبت است، در نتیجه اختلاف بار سطح جذب و حالات کروم، نیروی جاذبه الکترواستاتیک به وجود می‌آید و باعث افزایش میزان جذب می‌شود. با افزایش pH، بدلیل افزایش OH⁻ محلول، بار سطحی جاذب منفی می‌شود و با توجه به اینکه گونه CrO₄²⁻ گونه غالب کروم در محیط‌های کلیایی می‌باشد، مقدار جذب کاهش می‌یابد (۴۸). به طور کلی حذف کروم شش ظرفیتی در فرآیند مورد مطالعه با تغییرات pH بر طبق واکنش‌های زیر انجام می‌شود (۴۹، ۵۰).

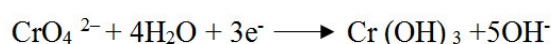
تحت شرایط اسیدی



تحت شرایط خنثی



تحت شرایط بازی



در مطالعه پهلوان و همکاران نیز با افزایش pH مقدار جذب کاهش یافت و دلیل آن را کاهش نیروی جاذبه الکترواستاتیک بین جاذب و یون‌ها تفسیر کردند،

همچنین نیروی جاذبه الکترواستاتیک بالا را علت افزایش جذب با کاهش pH بود (۵۱). در تحقیقی، با استفاده از ضایعات کشاورزی لقدم به حذف کروم شش ظرفیتی از محلول‌های آبی شد، نتایج نشان داد حداکثر جذب در pH برابر ۲ رخ می‌دهد (۵۲). که نتایج مطالعه فوق با مطالعه حاضر همخوانی دارد. تعیین دوز جاذب به دلیل ملاحظات اقتصادی از مهم‌ترین مسائل مورد توجه در سیستم‌های جذب می‌باشد. مقدار ۱/۵ گرم بر لیتر دوز بهینه آزمایشات انتخاب شد. توجیه افزایش راندمان حذف با افزایش دوز جاذب اینگونه است که در دوزهای بالاتر، سطح در دسترس برای جذب یون‌های فلزی بیشتر است به عبارت دیگر احتمال گیر افتادن یون‌های کروم در داخل جاذب افزایش می‌یابد (۴۶). نتایج مطالعه دهقانی و همکاران نیز نشان داد که راندمان حذف با افزایش دوز جاذب، افزایش یافت که علت آن را سطح تماس زیاد جاذب بیان نمودند که سبب افزایش جذب یون‌های فلزی می‌شود و نتایج این تحقیق با مطالعه حاضر همخوانی داشت (۵۳). نتایج غنی زاده و همکاران بیانگر این مطلب می‌باشد که با افزایش مقدار جاذب تا حد معینی میزان حذف کروم افزایش می‌یابد و بعد از آن به مقدار ثابتی می‌رسد و دلیل آن افزایش سایت‌های فعال در دسترس و مساحت سطح بیشتر می‌باشد (۵۴).

از دیگر عوامل تأثیرگذار در حذف کروم ۶ ظرفیتی، زمان تماس می‌باشد. به علت این که مساحت سطحی و محل‌های قابل دسترس برای جاذب افزایش می‌یابد. به طوری که نتایج حاصله با نتایج کاپلان و گیلور بر روی حذف کروم شش ظرفیتی با استفاده از آهن

صفر ظرفیتی انجام دادند مطابقت دارد. همچنین با افزایش زمان تماس یون‌های موجود در محیط زمان بیشتری دارند تا بر روی جاذب جذب شوند (۴۷،۵۵). با افزایش غلظت اولیه بازده جذب کاهش می‌یابد. با توجه به اینکه به ازای یک مقدار مشخص از جاذب سطح فعال آن ثابت می‌باشد، با افزایش غلظت اولیه کروم ۶ ظرفیتی، کارایی حذف کروم ۶ ظرفیتی به دلیل کمبود سایت‌های فعال در سطح جاذب کاهش می‌یابد. علت این پدیده به نسبت تعداد مول‌های آلاینده در دسترس و سطح فعالی که جذب در آن‌ها اتفاق می‌افتد بستگی دارد. به طوری که در یک جرم ثابت از جاذب با افزایش غلظت اولیه، میزان سطح فعال در دسترس برای جاذب ثابت مانده اما تعداد مول‌های آلاینده موجود در محیط، افزایش می‌یابد که این امر باعث کاهش راندمان فرایند می‌گردد (۵۶،۵۷). نتایج حاصل با مطالعات افشین و همکارانش که بر روی حذف کروم با استفاده از کربن فعال مغناطیسی انجام دادند کاملاً مطابقت دارد (۲۶). همان‌گونه که از نتایج شکل ۸ و جدول ۳ قابل مشاهده است، جذب کروم ۶ ظرفیتی با استفاده از کامپوزیت AC/Fe_3O_4 با ضریب رگرسیون 0.9817 از مدل ایزوترم لانگمویر پیروی می‌نماید. گترو و همکاران در مطالعه حذف کروم سه ظرفیتی از آب با استفاده از دیاتومه طبیعی ارزان قیمت بدین نتیجه رسیدند که ایزوترم لانگمویر بالاترین ضریب همبستگی را داشت (۵۸). از طرفی، در این مدل مقدار $1/n$ کمتر از ۱ می‌باشد که بیانگر این است که جذب کروم بروی جاذب در غلظت‌های کمتر بهتر از غلظت‌های بالای کروم است و فرایند جذب یک فرایند شیمیایی می‌باشد. نتایج حاصله با گزارشات ارائه شده توسط سایر مطالعات کاملاً مطابقت داشت (۲۶،۵۹). داده‌های حاصل از ایزوترم لانگمویر در این مطالعه حاکی از این است که R_L توسط جاذب در محدوده مطلوب (۰-۱) قرار دارد. همچنین در این مطالعه n برای جاذب بین ۱ و ۱۰ می‌باشد که نشان‌دهنده مناسب بودن فرایند

جذب توسط AC/Fe_3O_4 می‌باشد. مقدار n معده فروندلیچ بزرگتر از ۱ نشان‌دهنده جذب شیمیایی است. ایزوترم‌های بزرگتر از یک جزو ایزوترم‌های نوع L طبقه بندی می‌شوند و نشانه جذب شیمیایی است (۶۰). حداکثر ظرفیت جذب AC/Fe_3O_4 برای کروم ۶ ظرفیتی برابر با $21/14$ میلی گرم بر گرم بود که بیشتر از سایر مطالعات بود. کامپوزیت AC/Fe_3O_4 می‌تواند به عنوان جاذب مناسب و سازگار با محیط زیست به دلیل ظرفیت جذب بالا نسبت به جذب کروم ۶ ظرفیتی، فراوانی و در دسترس بودن پیش سازهای آن و هزینه‌های پایین در نظر گرفته شوند. سرعت فرآیند جذب در طراحی و ارزیابی جاذب بسیار مهم است. با توجه به شکل ۹ و جدول ۵ و مقایسه ضرایب همبستگی می‌توان نتیجه گرفت که میزان تبعیت تعادل جذب از سینتیک درجه دوم بیشتر است. همچنین مقدار q_e محاسبه شده در این مدل بسیار نزدیک به مقدار q_e حاصل از داده‌های آزمایشگاهی می‌باشد. نتایج حاصله با گزارشات ارائه شده توسط سایر مطالعات کاملاً مطابقت داشت (۶۱،۶۲).

نتیجه گیری

این پژوهش اثربخشی قابل توجه کامپوزیت AC/Fe_3O_4 تهیه شده از لاستیک‌های مستعمل با سنتر روش هم ترسیبی شیمیایی را در جذب کروم ۶ ظرفیتی از محلول‌های آبی در طیف وسیعی از غلظت‌ها نشان داد. نتایج مشخص کرد افزایش زمان واکنش و مقدار جاذب، راندمان فرایند را افزایش و در مقابل افزایش pH و غلظت اولیه کروم ۶ ظرفیتی موجب کاهش چشمگیر راندمان جذب می‌شود. تحت شرایط بهینه pH برابر ۳، غلظت اولیه کروم ۶ ظرفیتی 30 mg/L ، دوز جاذب $1/5 \text{ g/L}$ و زمان واکنش ۶۰ دقیقه راندمان حذف برای کروم ۶ ظرفیتی $89/97$ درصد حاصل شد. نتایج آنالیز ایزوترم و سینتیک نشان دادند که داده‌ها به ترتیب از مدل

تشکر و قدردانی

این مطالعه منتج از پایان‌نامه دوره عالی مدیریت بهداشت عمومی (MPH) در دانشکده بهداشت و مرکز تحقیقات علوم اعصاب دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی تهران که با کد اخلاق (IR.SBMU.PHNS.REC.1400.124) مصوب گردیده است. بدینوسیله از کلیه اساتید و مشارکت‌کنندگان در این مطالعه تشکر و قدردانی می‌گردد.

لانگمویر و سینتیک شبه درجه دوم تبعیت می‌کنند. در مجموع نتایج نشان داد که کامپوزیت AC/Fe_3O_4 می‌تواند با بررسی دقیق شرایط عملیاتی فرایند جذب به‌عنوان جاذبی با اثربخشی و دسترسی بالا، سازگار با محیط زیست و مقرون به صرفه به منظور حذف کروم ۶ ظرفیتی بکار گرفته شود.

References

- 1- Nasseh N, Barikbin B, Taghavi L, Harifi A. Analysis of Application of the Almond Green Hull Derived Carbon in Hexavalent Chromium Removal from Synthetic Wastewater. 2016. 21;18(2):191-206.
- 2- Tuprakay S, Liengcharernsit W. Lifetime and regeneration of immobilized titania for photocatalytic removal of aqueous hexavalent chromium. Journal of hazardous materials. 2005;124(1):53-8.
- 3- Bhattacharya A, Naiya T, Mandal S, Das S. Adsorption, kinetics and equilibrium studies on removal of Cr (VI) from aqueous solutions using different low-cost adsorbents. Chemical engineering journal. 2008;137(3):529-41.
- 4- Mohan D, Rajput S, Singh VK, Steele PH, Pittman CU. Modeling and evaluation of chromium remediation from water using low cost bio-char, a green adsorbent. Journal of Hazardous Materials. 2011;188(1):319-33.
- 5- Chin J-S, Gopalan A-I, Muthuchamy N, Lee K-P. Design of Graphene-and Polyaniline-Containing Functional Polymer Hydrogel as a New Adsorbent for Removal of Chromium (VI) Ions. Polymers. 2016;8(12):445.
- 6- Samaras P, Papadimitriou C, Vavoulidou D, Yiangou M, Sakellaropoulos G. Effect of hexavalent chromium on the activated sludge process and on the sludge protozoan community. Bioresource technology. 2009;100(1):38-43.
- 7- Ghorbani F, Younesi H, Mehraban Z, Sabri Çelik M, Ghoreishi AA, Anbia M. Removal of Cr(VI) from Aqueous Solutions Using amino-functionalized Nanoporous MCM-41. Journal of Water and Wastewater(parallel title); Ab va Fazilab. 2016;27(4):2-14.
- 8- Bhusari V, Dahake R, Rayalu S, Bansiwala A. Comparative study of removal of hexavalent chromium from water using metal oxide nanoparticles. Advances in Nanoparticles. 2016;5(01):67.
- 9- Fadaei E, Pourkhabbaz A, Nabibidhendi G, Amiri MJ, Jamshidi A, Valehi H. Removal of dissolved Chromium (VI) by adsorption onto Elaeagnus angustifolia fruit charcoal, Jujube fruit charcoal and comparison with Granular Activated Carbon (GAC). Journal of Environmental Studies. 2013;39(3):13-22.
- 10- Khodabakhshi A, Amin Mm, Mozaffari M, Bina B. Removal Of Cr (Vi) From Simulated Electroplating Wastewater By Maghemite Nanoparticles. 2010.
- 11- Haghghi M, Rahmani F, Dehghani R, Mazaheri Tehrani A, Miranzadeh M. Photo-Catalytic Activity of ZnO Supported on H-ZSM-5 Zeolite to Reduce Cr (VI) from Aqueous Solutions. International Archives of Health Sciences. 2016 Mar 10;3(1):1-6.
- 12- Sahlabadi F, Ghasemi SM. Evaluation of Barberry Stems ash on Chromium (VI) Removal Efficiency from Aqueous Solutions. Safety Promotion and Injury Prevention. 2017;5(1):25-32.

- 13- Aseman E, Sayyaf H. Evaluation of Chromium (VI) Removal Process From aqueous Solutions Using Powdered Algae *Spirogyra porticalis*. *Journal of Sabzevar University of Medical Sciences*. 2017;24(3):165-71.
- 14- Aydin YA, Aksoy ND. Adsorption of chromium on chitosan: Optimization, kinetics and thermodynamics. *Chemical Engineering Journal*. 2009;151(1):188-94.
- 15- Zhao Y-G, Shen H-Y, Pan S-D, Hu M-Q, Xia Q-H. Preparation and characterization of amino-functionalized nano-Fe₃O₄ magnetic polymer adsorbents for removal of chromium (VI) ions. *Journal of materials science*. 2010;45(19):5291-301.
- 16- Agarwal G, Bhuptawat HK, Chaudhari S. Biosorption of aqueous chromium (VI) by *Tamarindus indica* seeds. *Bioresource technology*. 2006;97(7):949-56.
- 17- Taghizadeh AA, Shahriary T, Dorri H. Investigation of hexavalent chromium removal from Synthetic wastewater by using Peaganum. *Journal of Birjand University of Medical Sciences*. 2012;19(2):173-81.
- 18- Rahmani AR, Asgari G, Farrokhi M. Removal of Reactive Black 5 (RB5) Dye from Aqueous Solution using Adsorption onto Strongly Basic Anion Exchange Resin: Equilibrium and Kinetic Study. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2013;5(4):509-18.
- 19- Moussavi G, Alahabadi A, Yaghmaeian K, Eskandari M. Preparation, characterization and adsorption potential of the NH₄Cl-induced activated carbon for the removal of amoxicillin antibiotic from water. *Chemical engineering journal*. 2013;217:119-28.
- 20- Lugo-Lugo V, Hernández-López S, Barrera-Díaz C, Ureña-Núñez F, Bilyeu B. A comparative study of natural, formaldehyde-treated and copolymer-grafted orange peel for Pb (II) adsorption under batch and continuous mode. *Journal of hazardous materials*. 2009;161(2):1255-64.
- 21- Qu G, Kou L, Wang T, Liang D, Hu S. Evaluation of activated carbon fiber supported nanoscale zero-valent iron for chromium (VI) removal from groundwater in a permeable reactive column. *Journal of Environmental Management*. 2017;201(Supplement C):378-87.
- 22- Arghavan FA, Khosravi R, Taghizadeh AA, Taghavi M, Entezari A, Khazaei M, et al. Investigation of Chromium Removal Efficiency from aqueous Solution Using of Powdered Activated Carbon Produced using Ultrasonic Waves. *Journal of Birjand University of Medical Sciences*. 2016;23(3):235-45.
- 23- Ali I, Afshinb S, Poureshgh Y, Azari A, Rashtbari Y, Feizizadeh A, et al. Green preparation of activated carbon from pomegranate peel coated with zero-valent iron nanoparticles (nZVI) and isotherm and kinetic studies of amoxicillin removal in water. *Environmental Science and Pollution Research*. 2020;27(29):36732-43.
- 24- Afshin S, Rashtbari Y, Ramavandi B, Fazlzadeh M, Vosoughi M, Mokhtari SA, et al. Magnetic nanocomposite of filamentous algae activated carbon for efficient elimination of cephalixin from aqueous media. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2020;37(1):80-92.
- 25- Afshin S, Haghghi M, Rashtbari Y, Mokhtari SA, Vosoughi M, Sadeghi H. Sono-synthesised algae-based magnetic mesoporous adsorbent for dye adsorption: Characterization, reusability and toxicity assessment. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 2021:1-23.
- 26- Afshin S, Rashtbari Y, Vosough M, Dargahi A, Fazlzadeh M, Behzad A, et al. Application of Box–Behnken design for optimizing parameters of hexavalent chromium removal from aqueous solutions using Fe₃O₄ loaded on activated carbon prepared from alga: Kinetics and equilibrium study. *Journal of Water Process Engineering*. 2021;42:102113.
- 27- Pourali P, Behzad M, Arfaeinia H, Ahmadfazeli A, Afshin S, Poureshgh Y, et al. Removal of acid blue 113 from aqueous solutions using low-cost adsorbent: adsorption isotherms, thermodynamics, kinetics and regeneration studies. *Separation Science and Technology*. 2021;56(18):3079-91.
- 28- Sh A, Haghghi M, Rashtbari Y, Mokhtari S. Optimization of Acid Blue 113 adsorption from aqueous solutions by natural bentonite using response surface model: isotherm and kinetic study. *Journal of Health*. 2019;10(3):287-301.
- 29- Rivera-Utrilla J, Sánchez-Polo M, Prados-Joya G, Ferro-García MA, Bautista-Toledo I. Removal of tinidazole from waters by using ozone and activated carbon in dynamic regime. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;174(1):880-6.

- 30- Jiang Y, Luo Y, Zhang F, Guo L, Ni L. Equilibrium and kinetic studies of C.I. Basic Blue 41 adsorption onto N, F-codoped flower-like TiO₂ microspheres. *Applied Surface Science*. 2013;273:448-56.
- 31- Chieng HI, Lim LBL, Priyantha N. Enhancing adsorption capacity of toxic malachite green dye through chemically modified breadnut peel: equilibrium, thermodynamics, kinetics and regeneration studies. *Environmental Technology*. 2015;36(1):86-97.
- 32- Pavan FA, Camacho ES, Lima EC, Dotto GL, Branco VTA, Dias SLP. Formosa papaya seed powder (FPSP): Preparation, characterization and application as an alternative adsorbent for the removal of crystal violet from aqueous phase. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2014;2(1):230-8.
- 33- Duman O, Tunç S, Polat TG, Bozoğlan BK. Synthesis of magnetic oxidized multiwalled carbon nanotube-κ-carrageenan-Fe₃O₄ nanocomposite adsorbent and its application in cationic Methylene Blue dye adsorption. *Carbohydrate Polymers*. 2016;147:79-88.
- 34- Wang S, Zhai Y-Y, Gao Q, Luo W-J, Xia H, Zhou C-G. Highly Efficient Removal of Acid Red 18 from Aqueous Solution by Magnetically Retrievable Chitosan/Carbon Nanotube: Batch Study, Isotherms, Kinetics, and Thermodynamics. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2014;59(1):39-51.
- 35- Ghodrat M, Asrari EJIJoH, Environment. Comparative study of the performance of chitosan and chitosan adsorbents modified with Fe₃O₄ to eliminate erythromycin from aqueous solutions. 2018;10(4):0-.
- 36- Zhang L, Hu P, Wang J, Huang R. Adsorption of Amido Black 10B from aqueous solutions onto Zr (IV) surface-immobilized cross-linked chitosan/bentonite composite. *Applied Surface Science*. 2016;369:558-66.
- 37- Rashtbari Y, Arfaenia H, Ahmadi S, Bahrami Asl F, Afshin S, Poureshgh Y, et al. Potential of using green adsorbent of humic acid removal from aqueous solutions: equilibrium, kinetics, thermodynamic and regeneration studies. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 2020:1-18.
- 38- Moradi M, Sharafi K, Rahimi S, Sharafi H, Ghayebzadeh M. The effect study of Acetic acid on the scoria performance in removing of Malachite from aquatic environments: Determination of model, isotherms and reaction kinetics. 2017;19.
- 39- Alizadeh B, Delnavaz M, Shakeri AJJoEHE. Treatment of Synthetic Wastewater Containing of Cd (II) Using Novel Magnetic EDTA/Chitosan/TiO₂ Nanocomposite. 2017;4(4):289-98.
- 40- Yang N ZS, Zhang D, Xu S. Synthesis and properties of magnetic Fe₂O₃-activated carbon nanocomposite particles for dye removal. *Materials Letters*. 2008, 62(4-5): 645-7.
- 41- Dehghani MH, Sanaei D, Ali I, Bhatnagar A. Removal of chromium (VI) from aqueous solution using treated waste newspaper as a low-cost adsorbent: kinetic modeling and isotherm studies. *Journal of molecular liquids*. 2016;215:671-9.
- 42- Hyder A, Begum SA, Egiebor NO. Adsorption isotherm and kinetic studies of hexavalent chromium removal from aqueous solution onto bone char. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2015;3(2):1329-36.
- 43- Selvi K, Pattabhi S, Kadirvelu K. Removal of Cr (VI) from aqueous solution by adsorption onto activated carbon. *Bioresource technology*. 2001;80(1):87-9.
- 44- Kakavandi B, Kalantary RR, Esrafiy A, Jafari AJ, Azari A. Isotherm, kinetic and thermodynamic of Reactive Blue 5 (RB5) dye adsorption using Fe₃O₄ nanoparticles and activated carbon magnetic composite. *Journal of Color Science & Technology*. 2013;7(3):237-48.
- 45- Borna MO, Pirsaeheb M, Niri MV, Mashizie RK, Kakavandi B, Zare MR, et al. Batch and column studies for the adsorption of chromium (VI) on low-cost Hibiscus Cannabinus kenaf, a green adsorbent. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2016;68:80-9.
- 46- Li Y, Zhu S, Liu Q, Chen Z, Gu J, Zhu C, et al. N-doped porous carbon with magnetic particles formed in situ for enhanced Cr (VI) removal. *Water research*. 2013;47(12):4188-97.
- 47- Levankumar L, Muthukumar V, Gobinath M. Batch adsorption and kinetics of chromium (VI) removal from aqueous solutions by *Ocimum americanum* L. seed pods. *Journal of hazardous materials*. 2009;161(2-3):709-13.

- 48- Karthikeyan T, Rajgopal S, Miranda LR. Chromium (VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasilinesis sawdust activated carbon. *Journal of hazardous materials*. 2005;124(1-3):192-9.
- 49- Wang XS, Tang YJ, Chen LF, Li FY, Wan WY, Tan YB. Removal of cr (vi) by zero-valent, iron-encapsulated alginate beads. *Clean-Soil, Air, Water*. 2010;38(3):263-7.
- 50- Ponder SM, Darab JG, Mallouk TE. Remediation of Cr (VI) and Pb (II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron. *Environmental Science & Technology*. 2000;34(12):2564-9.
- 51- Pehlivan E, Altun T. Biosorption of chromium (VI) ion from aqueous solutions using walnut, hazelnut and almond shell. *Journal of hazardous materials*. 2008;155(1-2):378-84.
- 52- Hasan SH, Singh K, Prakash O, Talat M, Ho Y. Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using agricultural waste 'maize bran'. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;152(1):356-65.
- 53- Dehghani MH, Taher MM, Bajpai AK, Heibati B, Tyagi I, Asif M, et al. Removal of noxious Cr (VI) ions using single-walled carbon nanotubes and multi-walled carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal*. 2015;279:344-52.
- 54- Ghani Zadeh G, Ghanaian, M.T., and Asgari, Gh.. Application of Bone Ascorbic Acid in Removal of Chromium Six-Fe Metal, *J. Qom Univ. Med. Sci*. 2013, 2: 7-16.
- 55- Kaplan DI, Gilmore TJ. Zero-valent iron removal rates of aqueous Cr (VI) measured under flow conditions. *Water, air, and soil pollution* 2004;155(1):21-33.
- 56- Afkhami A, Norooz-Asl R. Removal, preconcentration and determination of Mo (VI) from water and wastewater samples using maghemite nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2009;346(1-3):52-7.
- 57- Haghghi M, Rahmani F, Dehghani R, Tehrani AM, Miranzadeh MB. Photocatalytic reduction of Cr (VI) in aqueous solution over ZnO/HZSM-5 nanocomposite: optimization of ZnO loading and process conditions. *Desalin Water Treat*. 2017;58:168-80.
- 58- Gürü M, Venedik D, Murathan A. Removal of trivalent chromium from water using low-cost natural diatomite. *Journal of hazardous materials*. 2008;160(2-3):318-23.
- 59- Tu B, Wen R, Wang K, Cheng Y, Deng Y, Cao W, et al. Efficient removal of aqueous hexavalent chromium by activated carbon derived from Bermuda grass. *Journal of colloid and interface science*. 2020;560:649-58.
- 60- Weng X, Huang L, Chen Z, Megharaj M, Naidu R. Synthesis of iron-based nanoparticles by green tea extract and their degradation of malachite. *Industrial Crops and Products*. 2013;51:342-7.
- 61- Yahya MD, Obayomi KS, Abdulkadir MB, Iyaka YA, Olugbenga AG. Characterization of cobalt ferrite-supported activated carbon for removal of chromium and lead ions from tannery wastewater via adsorption equilibrium. *Water Science and Engineering*. 2020;13(3):202-13.
- 62- Wang W. Chromium (VI) removal from aqueous solutions through powdered activated carbon countercurrent two-stage adsorption. *Chemosphere*. 2018;190:97-102.