

مقایسه میزان جذب فلز سنگین کروم از محلول‌های آبی با استفاده از نانو گرافن متخلخل مغناطیسی (NPG/ Fe₃O₄) و نانو ذرات آهن (Fe₃O₄)

ساناز فتحی، دانشجوی دکترای آلودگی‌های محیط زیست، دانشکده محیط زیست و انرژی دانشگاه علوم و تحقیقات، تهران، ایران.

روشنک رضایی کلانتری*، استاد دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران.

علیمراد رشیدی، دانشیار پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران.

عبدالرضا کرباسی، دانشیار دانشکده مدیریت محیط زیست دانشگاه تهران، تهران، ایران.

E-mail* : rezaei.r@iums.ac.ir

دریافت: ۱۳۹۴/۰۱/۲۷ - پذیرش: ۱۳۹۴/۰۴/۰۷

چکیده

در این مطالعه جهت مقایسه میزان جذب فلز سنگین کروم شش ظرفیتی از محلول‌های آبی با دو جاذب، نانو گرافن متخلخل مغناطیسی NPG/ Fe₃O₄ و نانو ذرات آهن Fe₃O₄ فرآیند جذب بررسی گردید. در این فرآیند به منظور حذف سریع و بهینه جاذب و جذب‌شونده از فاز مایع، از یک آهنربای قوی دستی استفاده گردید. اثر پارامترهای مختلف همچون pH محلول، زمان جذب، غلظت جاذب، دما و غلظت اولیه کروم در روند کاهش غلظت آلاینده مورد بررسی و مقادیر بهینه هر کدام از فاکتورها برای هر جاذب مشخص شد. مدل‌سازی فرآیند جذب با استفاده از دو مدل ایزوترم لانگمایر و فروندلیچ و معادلات سینتیکی شبه درجه اول و دوم مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان از همخوان بودن میزان جذب با مدل ایزوترم لانگمایر و معادله سینتیکی شبه درجه دوم برای هر دو جاذب بوده است. همچنین بررسی ترمودینامیک نشان داد که فرآیند جذب با افزایش بی‌نظمی همراه بوده و گرماگیر است. نتایج پژوهش نشان داد که نانو جاذب‌های موجود به دلیل جداسازی راحت و سریع از محلول می‌تواند به عنوان یک جاذب مؤثر برای حذف آلاینده‌ها به ویژه فلزات سنگین از آب و فاضلاب در صنعت به کار رود این در حالی است که نانو جاذب Fe₃O₄ اگرچه به همراه گرافن متخلخل جهت حذف آلاینده عملکرد مطلوبی داشته ولی به تنهایی در مقایسه با گرافن متخلخل مگنت شده راندمان بهتری نداشته است.

واژه‌های کلیدی: نانو ذرات، جذب، مدل سازی، لانگمایر، فروندلیچ.

۱- مقدمه

فاضلاب‌های صنعتی مثل، صنایع الکتریکی، آبکاری فلزات و نساجی یافت می‌شوند (Kousalya et al., 2013 and Sidiras et al., 2010 and Maleki et al., 2015) در بین ظرفیت‌های مختلف کروم (۲-۶) کروم شش ظرفیتی از پایداری و حلالیت بیشتری در

مقادیر زیادی از فلزات سنگین در فعالیت‌های صنعتی تولید می‌شوند که عامل سرطان و اثرات منفی بر سلامت انسان‌ها و حیوانات ایجاد می‌نمایند (Chen et al., 2013) در این میان کروم به عنوان فلز سنگین سمی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است که به فراوانی در پساب

(2006). در مرحله آخر فرایند، جاذب و جذب شونده که توسط ذرات Fe_3O_4 مگنت شده‌اند به راحتی با استفاده از یک آهنربای قوی دستی از فاز مایع جدا شده و حتی می‌توانند دوباره در صنعت مورد استفاده قرار گیرند. هدف از انجام این پژوهش، جذب سطحی فلز سنگین کروم از محلول‌های آبی می‌باشد که توسط نانوذرات گرافن متخلخل با روش CVD سنتز و به منظور جداسازی سریع، راحت و بهینه با نانوذرات آهن مغناطیسی شده است. تاثیر پارامترهایی چون pH محلول، زمان جذب، دز جذب، دما و غلظت اولیه کروم در روند کاهش غلظت آلاینده توسط دو جاذب نانو ذرات آهن Fe_3O_4 و نانو گرافن متخلخل مغناطیسی NPG/Fe_3O_4 مورد بررسی قرار گرفت. نانو ذرات آهن همانند جاذب سنتز شده در کلیه مراحل جذب به منظور مقایسه میزان جذب کروم شش ظرفیتی در تعیین پارامترهای مورد مطالعه فرآیند جذب بررسی گردید. در نهایت با استفاده از دو مدل ایزوترم لانگمایر و فروندلیچ میزان همخوانی فرایند جذب با هر کدام از این مدل‌ها برای هر دو جاذب صورت گرفت. براساس مدل سیستیک شبه درجه اول و دوم معادلات سیستیکی مورد بررسی قرار گرفتند. ترمودینامیک جذب در دماهای مختلف نیز بررسی و تحلیل شد.

۲- روش‌ها

۲-۱- مواد استفاده شده

کلیه مواد شیمیایی مورد نیاز در این مطالعه از شرکت مرک آلمان تهیه گردید. مواد مورد نیاز شامل اکسید آهن (II) و (III)، محلول آمونیاک (۹۹٪)، اتانول (۲۸٪)، آب مقطر جهت انجام کلیه مراحل آزمایش و پودر دی کرومات پتاسیم به عنوان منبع فلز سنگین کروم می‌باشند. برای تنظیم میزان pH محلول از هیدروکسید سدیم و اسید هیدروکلرید ۱/۱ نرمال استفاده گردید. همچنین برای جداسازی جاذب از محلول آبی از یک آهنربای قوی

محلول‌های آبی برخوردار است که به دلیل سمیت بالا، جهش‌زا و سرطان‌زا بودن اثرات مخربی بر سلامت انسان می‌گذارد و حذف از آن به گونه سریع و مقرون به صرفه از فاضلاب‌های حاوی این فلز بسیار حیاتی هست (Spinelli et al., 2004 and Khedr et al., 2014). فرایند جذب در مقایسه با سایر تکنیک‌های حذف ذرات آلاینده به دلیل هزینه اولیه کمتر، جداسازی راحت‌تر، بهره‌برداری آسان و غیرحساس بودن به آلاینده‌ها بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرد (KhedrIram et al., 2010). et al., 2014 and در مطالعات اخیر جداسازی آلاینده از جاذب‌های متفاوتی استفاده گردیده ولی استفاده از گروه‌های کربن فعال به دلیل سطح و حجم بالای منافذ و ظرفیت بالای جذب متداول‌تر شده است. (Ahmad and Alrozi, 2011 and Qu et al., 2008) گرافن از خانواده کربن‌های فعال می‌باشد که در سال‌های اخیر به دلیل هدایت الکتریکی و ویژگی‌های فیزیکی و سطح تخلخل ویژه در صنعت بسیار مورد استفاده قرار گرفته است (Novoselov et al., 2005). گرافن متخلخل، انعطاف‌پذیری، پایداری، هدایت الکتریکی و سطح تخلخل بالا و ویژگی‌های مناسب جهت جذب فلزات سنگین را دارد (Morozov et al., 2008). بنا بر دلایل ذکر شده از این نانو جاذب جدید که با روش خاصی سنتز و متخلخل می‌شود جهت حذف کروم شش ظرفیتی از محلول آبی در این پژوهش استفاده می‌شود. یکی از مشکلات اساسی در طی حذف آلاینده با استفاده از نانو ذرات گرافن، پراکندگی بالا به دلیل اندازه کوچک ذرات و تولید آلودگی ثانویه می‌باشد که جداسازی آن را مشکل کرده است ولی با مغناطیسی کردن جاذب تمامی مشکلات ذکر شده حل و جاذب را به یک جاذب بهینه تبدیل می‌سازد. در مطالعات اخیر جداسازی ذرات با استفاده از روش مغناطیسی کردن به دلیل راحتی، سرعت و سادگی کار در بین پژوهشگران بسیار مورد توجه قرار گرفته است (Fuertes and Tartaj,

الی ۱۵ دقیقه تحت دمای ۸۰ درجه با دور میکس بالا میزان ۵ سی سی آمونیاک ۲۸٪ به صورت قطره‌ای اضافه شد و ضمن نگه داشتن آهن‌ربا در ته بشر محلول را ۳ یا ۴ بار با اتانول و سپس آب مقطر شسته و جاذب در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۴ ساعت در آون خشک شد (Fathi et al., 2016 Wang et al., 2011).

۲-۴- آزمایش‌های جذب سطحی

برای تهیه محلول کروم ۰/۲۸۳ گرم از پودر دی کرومات پتاسیم در ۱ لیتر آب دو با تقطیر حل و محلول ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر (محلول استوک) کروم تهیه شد. pH محلول با استفاده از NaOH و HCL با غلظت ۰/۱ مولار تنظیم گردید. از این محلول جهت تهیه محلول‌های استاندارد و انجام آزمایش‌های جذب استفاده شد. کروم موجود در آب توسط نانو گرافن متخلخل هیبریدی عامل‌دار شده در شرایط متفاوتی از pH، زمان تماس، دز جاذب، دز آلاینده و دما جهت اعلام شرایط بهینه هر کدام از این فاکتورها بررسی گردید. سپس به کمک یک آهن‌ربای قوی (با شدت مغناطیسی ۱/۳ تسلا و ابعاد ۱۰ در ۵ با قطر ۵ سانتی‌متر) فاز جامد از محلول جدا شد تا میزان کروم شش ظرفیتی باقیمانده در محلول توسط دستگاه جذب اتمی (7400CE CECIL) اندازه‌گیری و ظرفیت جذب محاسبه شد.

۲-۵- تعیین سینتیک، ترمودینامیک و مدل‌های ایزوترم جذب

به منظور مطالعه سینتیک جذب کروم روی هر دو جاذب دو معادله سینتیکی شامل معادله شبه درجه اول و شبه درجه دوم به منظور مدل سازی جذب فلز سنگین کروم بر روی نانو جاذب سنتز شده استفاده شد. معادله خطی شبه درجه اول و دوم به ترتیب به صورت روابط ۱ و ۲ بیان می‌شود.

با شدت مغناطیسی ۱/۳ تسلا و ابعاد ۱۰ در ۵ با قطر ۵ سانتی‌متر استفاده شد.

۲-۲- سنتز نانو گرافن متخلخل NPG

برای سنتز گرافن در حجم وسیع و ارزان قیمت تر سیب شیمیایی بخار (CVD) یکی روش امیدوار کننده بوده است (Muñoz, Gómez and Aleixandre, 2013) در این روش برای سنتز مستقیم گرافن متخلخل ۵ گرم نفتالین را به عنوان یک منبع کربنی جهت استخراج گرافن در تیوپ کوارتزی راکتور قرار داده سپس به وسیله پشم سنگ محیط جامد و کاتالیست که شامل یک ورقه مسی است را از هم جدا می‌کنند. تشکیل گرافن در راکتور بر روی فلزاتی چون مس (Li et al., 2009) ، نیکل (Reina et al., 2008) گزارش شده که در این میان مس به دلیل هزینه پایین و انعطاف پذیری انتخاب مناسب تری جهت سنتز گرافن بوده است. در گام بعدی تیوپ در درون راکتور قرار گرفته و تا دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱ ساعت حرارت داده شد. با عبور گاز هیدروژن سطح کاتالیست مس فعال شده و نانو گرافن بر روی مس شکل گرفت (Fathi et al., 2016).

۲-۳- مغناطیسی کردن نانو گرافن متخلخل NPG/Fe₃O₄

نانوگرافن در روشی که توسط ژن یو ژانگ و همکاران (۲۰۱۰) گزارش شده با اندکی تغییرات اعمال شده مغناطیسی گردید (Juang et al., 2010) ، برای انجام این کار ابتدا میزان ۰/۹ گرم گرافن را به همراه ۲۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر به مدت ۱ ساعت در دمای ۵۰ الی ۶۰ درجه در حمام اولتراسونیک قرار گرفت. سپس ۱۰ گرم FeCl₃ و ۴ گرم FeCl₂ در ۲۵ میلی‌لیتر آب مقطر حل و سپس این محلول تحت گاز N₂ به مدت ۵ الی ۱۰ دقیقه با دور میکس بالا به محلول گرافن اضافه و پس از ۱۰

جذب ماده جذب شونده بوده و هیچ گونه انتقالی از مواد جذب شونده بر روی سطح جاذب اتفاق نمی افتد در حالی که ایزوترم فروندلیچ برخلاف مدل لانگمیر، بر مبنای جذب چند لایه ای، غیر یکنواخت و ناهمگن بوده است. معادلات ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ به ترتیب به صورت زیر است (Kakavandi et al., 2013).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_1 q_0} + \frac{1}{q_0} C_e \quad (6)$$

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (7)$$

که در این رابطه q_m حداکثر ظرفیت جذب بر حسب میلی گرم بر گرم است، K_L ثابت لانگمیر (لیتر بر میلی گرم) C_e غلظت تعادلی کروم بر حسب میلی گرم بر لیتر و q_e مقدار کروم جذب شده در زمان تعادل بر حسب میلی گرم بر گرم بوده است.

پارامترهای k_1 و q_m به ترتیب عرض از مبدا و شیب نمودار خطی C_e/q_e در مقابل C_e بوده است. در مدل فروندلیچ C_e غلظت تعادلی کروم بر حسب میلی گرم در لیتر q_e مقدار کروم جذب شده در زمان تعادل بر حسب میلی گرم بر گرم، k_f و n ثابت های فروندلیچ به ترتیب ظرفیت و مطلوبیت فرایند جذب را نشان داده است. مقادیر پارامترهای n و k_L به ترتیب از طریق شیب و عرض از مبدا نمودار خطی $\ln C_e$ در مقابل $\ln q_e$ تعیین شده است. در این مدل مقادیر n کمتر از یک نشان دهنده جذب ضعیف و مقدار بین یک تا دو جذب مشکل و مقادیر بین دو تا ده جذب مطلوب بوده است.

(Iram et al., 2010). ویژگی های اساسی و نوع فرایند جذب در مدل لانگمیر می تواند با استفاده از مقادیر فاکتور بدون بعد R_L مشخص شود، به طوری که مقادیر $R_L > 1$ جذب نامطلوب، $R_L = 1$ جذب خطی، $R_L = 0$ جذب برگشت ناپذیر و $0 < R_L < 1$ جذب مطلوب را نشان داده است. فاکتور R_L با استفاده از رابطه ۸ محاسبه گردید:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

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

که در این رابطه q_e و q_t به ترتیب ظرفیت جذب کروم در زمان تعادل و زمان، بر حسب میلی گرم بر گرم و k_1 ضریب سرعت بر حسب یک بر دقیقه و k_2 ثابت واکنش معادله شبه درجه دوم بر حسب میلی گرم بر گرم بر دقیقه بوده است.

در مطالعات ترمودینامیک جذب مقادیر آنتالپی استاندارد (ΔH°) ، انرژی آزاد استاندارد (ΔG°) و انتروپی استاندارد (ΔS°) از طریق روابط زیر به دست آمد:

$$\ln kd = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (3)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4)$$

$$Kd = \frac{q_e}{C_e} \quad (5)$$

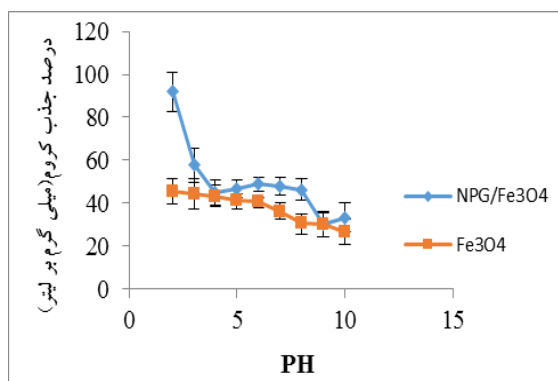
در فرمول kd مقدار پارامتر q_e مقدار کروم جذب شده در شرایط تعادلی بر حسب میلی گرم بر گرم و پارامتر C_e همان میزان کروم باقیمانده در محلول پس از فرایند جذب بر حسب میلی گرم بر لیتر می باشد. پارامتر R ثابت جهانی گازها (۰/۰۸۳۱۴۰۰ بر حسب ژول بر مول) و T میزان درجه حرارت محلول بر حسب کلوین بوده است. از نمودار خطی $\ln Kd$ در مقابل $1/T$ مقادیر ΔH_0 که همان شیب خط و ΔS که عدد عرض از مبدا می باشد به دست آمد.

ایزوترمها نحوه رابطه بین ماده جذب شونده و جاذب را نشان می دهد. در مطالعه حاضر به منظور بررسی حالت تعادل ماده جذب شونده بین فاز جامد و مایع از مدل های ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ استفاده شد. مدل ایزوترم لانگمیر بر مبنای جذب یک لایه ای و یکنواخت همگن ماده جذب شونده با انرژی یکسان بر تمام سطوح روی جاذب است که رابطه خطی داشته و بیان کرده که تمام مناطق بر روی سطح جاذب دارای کشش یکسانی جهت

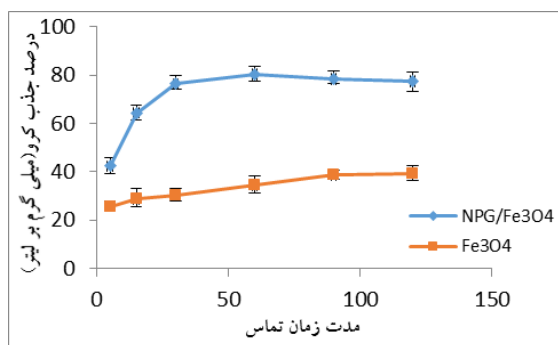
مقایسه میزان جذب فلز سنگین کروم از محلول‌های آبی با استفاده از نانو گرافن متخلخل مغناطیسی ...

گردید، مقادیر به دست آمده برای مدل ایزوترم‌های فروندلیچ و لانگمایر بر روی $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NPG}$ و Fe_3O_4 در شرایط بهینه هر دو جاذب در جدول ۱ (قسمت الف) آورده شده است. این نتایج حاصل از رسم نمودارهای فروندلیچ و لانگمایر در شکل ۲ (قسمت‌های الف و ب) بوده است.

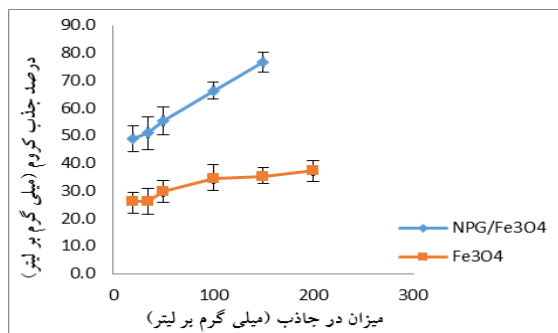
(الف)



(ب)



(ج)



$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_0} \quad (8)$$

لازم بذکر است در رابطه بالا میزان C_0 غلظت اولیه کروم قبل از جذب سطحی می‌باشد. ماده جذب‌شونده روی جاذب بوده است.

۳- نتایج

۳-۱- نتایج حاصل از تعیین pH و زمان جذب بهینه

بر میزان حذف کروم (VI)

تأثیر میزان اسیدیته بهینه محلول بر فرآیند جذب کروم از pH ۲ تا ۱۰ در شکل ۱ (قسمت الف) نشان داده شده است. شرایط بهینه برای $\text{NPG}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ شامل (pH=3، زمان ۶۰ دقیقه، در دمای آزمایشگاه، دور ۲۰۰ rpm) و برای جاذب Fe_3O_4 شامل (pH=۴، زمان ۹۰ دقیقه، در دمای آزمایشگاه، دور ۲۰۰ rpm) نشان داده شده است. تاثیر زمان بهینه جذب $\text{NPG}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ و Fe_3O_4 در شرایط بهینه هر دو جاذب که در بالا ذکر شد در شکل ۱ (قسمت ب) آورده شده است.

۳-۲- نتایج حاصل از تعیین در جاذب و میزان غلظت

بهینه آلاینده بر میزان حذف کروم (VI)

تأثیر در جاذب و میزان غلظت بهینه آلاینده بر میزان حذف کروم (VI) بر فرآیند جذب کروم توسط جاذب $\text{NPG}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ در شرایط بهینه (pH=3، زمان ۶۰ دقیقه، در دمای آزمایشگاه، دور ۲۰۰ rpm) و برای جاذب Fe_3O_4 در شرایط بهینه (pH=۴، زمان ۹۰ دقیقه، در دمای آزمایشگاه، دور ۲۰۰ rpm) در شکل ۱ (قسمت ج و د) آورده شده است.

۳-۳- نتایج حاصل از تعیین ایزوترم‌های جذب کروم

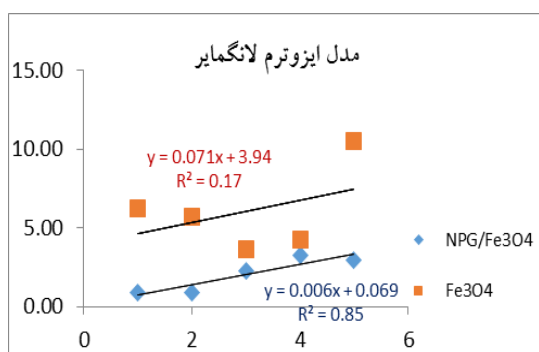
(VI)

مدل های ایزوترم برای توضیح بهتر فرآیند جذب استفاده

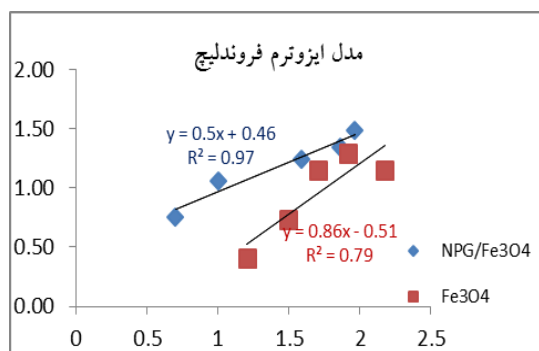
۳-۴- تعیین سینتیک جذب کروم (VI)

پارامترهای مدل سینتیک جذب کروم بر روی نانوجاذب‌های Fe_3O_4 و NPG/Fe_3O_4 در جدول ۱ (ب) آورده شده است. این مقادیر از رسم نمودارهای معادلات شبه درجه اول و دوم که در شکل ۲ (ج و د) نمایش داده شده بدست آمده است.

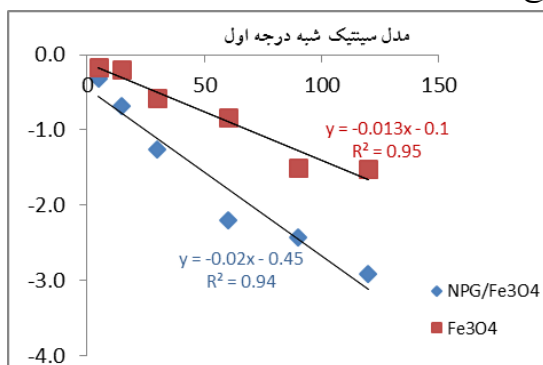
(الف)



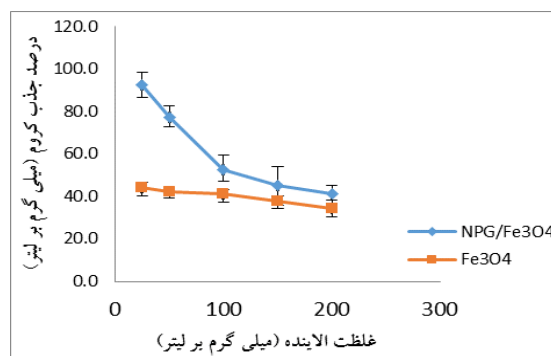
(ب)



(ج)



(د)



شکل ۱. الف) تاثیر pH (ب) مدت زمان تماس (ج) تاثیر دز جاذب و (د) میزان غلظت آلاینده بر راندمان جذب کروم (VI) توسط نانو جاذب NPG/Fe_3O_4 و Fe_3O_4 در دمای آزمایشگاه و شرایط بهینه هر جاذب

جدول ۱. پارامترهای مدل ایزوترم جذب کروم (VI) توسط NPG/Fe_3O_4 و Fe_3O_4 در شرایط بهینه برای هر جاذب

مدل‌های ایزوترم	پارامترها	NPG/Fe_3O_4	Fe_3O_4
Langmuir	$q_m(mg/g)$	۴۳/۵	۱۴/۰۸
	$k_L(L/mg)$	۰/۰۹	۰/۰۲
	R_1	۰/۰۰۲	۰/۰۰۳
	R_2	۰/۸۵	۰/۱۷
Freundlich	$k_f(mg/g(Lmg)/n)$	۲/۸۸	۳/۲۴
	n	۲	۱/۱۶
	R_2	۰/۹۷	۰/۷۹

جدول ۲. پارامترهای سینتیک جذب کروم (VI) توسط NPG/Fe_3O_4 و Fe_3O_4 در شرایط بهینه برای هر جاذب

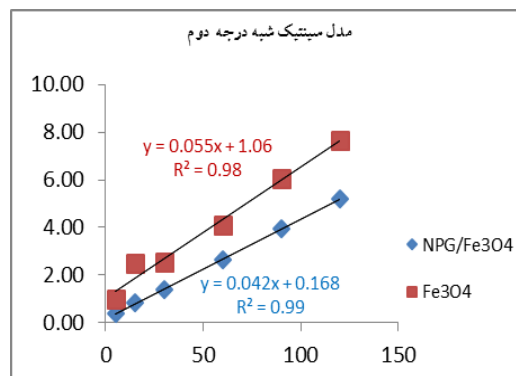
مدل‌های سینتیک	پارامترها	NPG/Fe_3O_4	Fe_3O_4
Pseudo first-order	$q_e,cal(mg/g)$	۲/۸۱	۱/۳۶
	$k_1(min^{-1})$	۰/۰۵۶	۰/۰۳
	R_2	۰/۹۴	۰/۹۵
Pseudo second-order	$q_e,cal(mg/g)$	۲۴/۳۳	۱۸/۱۸
	$k_2(g/mg)(min^{-1})$	۰/۰۱	۰/۰۰۱
	R_2	۰/۹۹	۰/۹۸

مقایسه میزان جذب فلز سنگین کروم از محلول‌های آبی با استفاده از نانو گرافن متخلخل مغناطیسی ...

۳-۵- تعیین ترمودینامیک جذب کروم (VI)

نمودار ترمودینامیکی فرایند جذب کروم بر روی هر دو نانو جاذب در دماهای ۱۵، ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتی گراد صورت گرفت. این پارامتر توسط نانو جاذب $\text{NPG/Fe}_3\text{O}_4$ و Fe_3O_4 در شرایط بهینه هر یک از جاذب‌ها به ترتیب برای جاذب $\text{NPG/Fe}_3\text{O}_4$ ($\text{pH}=3$, $m_0=0.2$ گرم، دمای آزمایشگاه، $\text{Time}=60$ min و دور 200 rpm) و برای Fe_3O_4 شرایط بهینه شامل $\text{pH}=4$ ، زمان ۹۰ دقیقه، در دمای آزمایشگاه، دور 200 rpm) اندازه‌گیری و نمودار مربوطه در شکل ۲ نشان داده شده است.

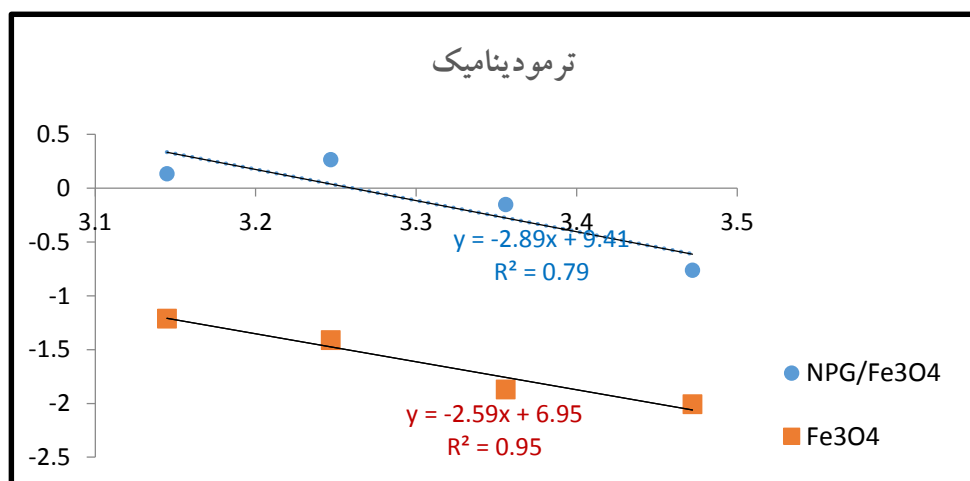
(د)



شکل ۲. الف) نمودار مدل ایزوترم فروندلیچ و ب) نمودار مدل ایزوترم لانگمایر (ج) معادله سینتیک شبه درجه اول و (د) معادله سینتیک شبه درجه دوم در فرایند جذب کروم (VI) توسط Fe_3O_4 و $\text{NPG/Fe}_3\text{O}_4$ در شرایط بهینه هر دو جاذب

جدول ۲. پارامترهای ترمودینامیکی جذب کروم (VI) توسط $\text{NPG/Fe}_3\text{O}_4$ و Fe_3O_4 در شرایط بهینه هر دو جاذب در دماهای ۱۵، ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتی‌گراد

درجه حرارت (کلوین)	lnkd		$\Delta G^\circ(\text{kJ/mol})$		$\Delta H^\circ(\text{kJ/mol})$		$\Delta S^\circ(\text{kJ/mol.K})$	
	$\text{NPG/Fe}_3\text{O}_4$	Fe_3O_4	$\text{NPG/Fe}_3\text{O}_4$	Fe_3O_4	$\text{NPG/Fe}_3\text{O}_4$	Fe_3O_4	$\text{NPG/Fe}_3\text{O}_4$	Fe_3O_4
۲۸۸	-۰/۷۶	-۲/۰۰۶	۱/۸۳	۴/۸۰	۲۴/۰۳	۲۱/۵۳	۰/۰۸	۰/۰۶
۲۹۸	-۰/۱۵	-۱/۸۷	۰/۳۸	۴/۶۴				
۳۰۸	۰/۲۶	-۱/۴۱	-۰/۶۷	۳/۶۲				
۳۱۸	۰/۱۳	-۱/۲۱	-۰/۳۵	۳/۲۱				



شکل ۳. نمودار ترمودینامیکی جذب کروم (VI) توسط $\text{NPG/Fe}_3\text{O}_4$ و Fe_3O_4 در شرایط بهینه هر دو نانو

۴- بحث

۴-۱- بررسی تاثیر pH و زمان جذب بهینه بر میزان

حذف کروم (VI)

همانطور که نتایج شکل ۱ (الف) نشان می‌دهد، میزان اسیدیته نقش مهمی در فرایند جذب فلزات سنگین بازی می‌کند (Cho et al., 2009). از شکل ۱ می‌توان دریافت که کارایی جذب با کاهش میزان اسیدیته محلول افزایش می‌یابد. برای جاذب NPG/Fe₃O₄ حداکثر ظرفیت جذب در pH بین ۲ تا ۳ برآورد شده و در اسیدیته بالاتر راندمان جذب کاهش پیدا می‌کند که با نتایج تحقیقات دیگر پژوهشگران نیز همخوانی دارد. کروم ۶ ظرفیتی دارای بار منفی می‌باشد که به شکل‌های Cr₂O₇ 2-, Cr₃O₁₀ 2-V₂- Cr₄O₁₃ در محلول نیز دیده می‌شود (Ihsanullah et al., 2015) که همان‌گونه در تحقیقات مشابه دیده شده جهت حذف کروم شش ظرفیتی در محلول احیاء کروم شش ظرفیتی به سه ظرفیتی در شرایط اسیدی رخ داده است (Selvi et al., 2001). برای همین برای جاذب NPG/Fe₃O₄ راندمان جذب تا زمان ۶۰ دقیقه در شرایط بهینه (pH=۳، دز بهینه جاذب ۰/۰۳۵ گرم و میزان غلظت آلاینده ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در دمای آزمایشگاه) افزایش یافته، سپس با جذب نقاط فعال بر روی سطح جاذب توسط کروم شش ظرفیتی به نقطه تعادل می‌رسد و بعد از آن جذب به‌علت کامل شدن ظرفیت جاذب و تثبیت حفرات فعال بر روی جاذب سنتز شده توسط کروم شش ظرفیتی ثابت می‌ماند. کارتیکا و میناکشیا در سال ۲۰۱۴ در تحقیق جذب کروم توسط CS/Ppy گزارش کردند که بعد از ۶۰ دقیقه فرآیند جذب به حالت تعادل رسیده است (Karthik and Meenakshi, 2014). برای جاذب Fe₃O₄ در شرایط قلیایی راندمان جذب کاهش پیدا کرده و pH بهینه ۴ می‌باشد. در زمان ۹۰ دقیقه تحت شرایط بهینه مخصوص

این جاذب (pH=۴، دز بهینه جاذب ۰/۰۵ گرم و میزان غلظت آلاینده ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در دمای آزمایشگاه) فرآیند جذب کروم به حالت تعادل رسیده و تا زمان ۱۲۰ دقیقه میزان حذف کروم در همین محدوده باقی مانده است.

۴-۲- بررسی تاثیر دز جاذب و میزان غلظت بهینه

آلاینده بر میزان حذف کروم (VI)

نتایج حاصل از شکل ۱ (ج) گویای آن است که با افزایش دز جاذب از ۲۰ mg/L الی ۲۰۰ mg/L میزان حذف کروم از محلول آبی از ۴۶ به ۷۴ درصد افزایش یافته است. نتایج این تحقیق نیز نشان داده با افزایش میزان جاذب هیچ تاثیری در جذب کروم شش ظرفیتی نداشته است. این وضعیت در شکل ۱ (ج) برای جاذب Fe₃O₄ در شرایط بهینه (pH=۴، زمان تماس ۹۰ دقیقه، دز بهینه جاذب ۰/۰۵ گرم و میزان غلظت آلاینده ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در دمای آزمایشگاه و دور ۲۰۰ rpm) مشابه بوده است. به طوری که از ۲۶ الی ۴۰ درصد افزایش جذب کروم دیده شد. شکل ۱ (د) گویای آن است با افزایش میزان غلظت آلاینده این شرایط حالت عکس پیدا کرده و برای هر دو جاذب راندمان جذب کاهش پیدا کرده است به طوری که این عدد برای جاذب NPG/Fe₃O₄ با افزایش میزان آلاینده از ۲۵ mg/L به ۲۰۰ mg/L به ترتیب درصد جذب از ۹۲ درصد به ۴۱ درصد و برای جاذب Fe₃O₄ از ۴۴ درصد به ۳۴ درصد کاهش پیدا کرده است. یکی از دلایل این امر می‌تواند محدودیت نقاط فعال بر روی سطح جاذب با جذب کروم و تکمیل حفرات فعال باشد. همانطور که از شکل ۱ پیداست در تمامی پارامترهای مقایسه‌ای دو جاذب، Fe₃O₄ در مقایسه با NPG/Fe₃O₄ راندمان پایین‌تری در جذب کروم شش

دوم بیشتر و نزدیک به یک بوده است، بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که مکانیسم قالب در فرایند جذب کروم بر روی هر دو نانو جاذب جذب شیمیایی بوده است (Zheng et al., 2009).

۴-۵- بررسی ترمودینامیک جذب کروم (VI)

پارامترهای ΔH° و ΔS° در شکل ۳، به ترتیب مقادیر شیب و عرض از مبدأ حاصل از رسم نمودار $\ln K^\circ$ در مقابل $1/T$ بوده که این مقادیر در ثابت جهانی گازها (0.008314 کیلو ژول بر مول) ضرب شده است و در جدول ۲ به همراه بقیه پارامترها ذکر شده‌اند. همان‌طور که از نتایج برمی‌آید مقادیر مثبت برای پارامترهای ΔG° ، ΔH° و ΔS° به ترتیب نشان‌دهنده عدم خودبخودی بودن واکنش، گرماگیر بودن فرایند جذب و افزایش بی‌نظمی حاصل از واکنش بین جاذب و جذب شونده در طی فرایند جذب بوده است.

۵- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

در این مطالعه با استفاده از نانو جاذب گرافن متخلخل با روش CVD سنتز (NPG) و سپس به منظور جداسازی راحت فاز جامد از محلول با ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 و Fe_2O_3 مگنت شد (NPG/ Fe_3O_4). حذف کروم از محلول‌های آبی توسط دو نانو جاذب NPG/ Fe_3O_4 و Fe_3O_4 به منظور مقایسه راندمان جذب و مدل‌سازی فرایند جذب برای هر دو جاذب صورت گرفت. نتایج نشان داد که فرایند جذب برای جاذب NPG/ Fe_3O_4 در pH اسیدی بین ۲ تا سه، بیشتر گزارش شد و برای جاذب Fe_3O_4 در pH برابر ۴ بیشترین جذب را داشته است. با افزایش مقدار جاذب و افزایش زمان تماس (برای جاذب NPG/ Fe_3O_4 تا ۶۰ دقیقه و جاذب Fe_3O_4 تا ۹۰ دقیقه) کاهش غلظت آلاینده در محلول آبی افزایش پیدا کرده و سپس به حالت تعادل رسیده است. این در حالی است که

ظرفیتی از محلول‌های آبی داشته و نشان‌دهنده تاثیرات مثبت عامل‌دار شدن جاذب‌ها با ذرات نانو آهن بوده که هم راندمان جذب را بالا برده و هم فرایند جداسازی را راحت‌تر نموده و اثرات ثانویه آلاینده‌ها را کمتر کرده است (Fathi et al., 2016).

۴-۳- بررسی مدل‌های ایزوترم جذب کروم (VI)

نتایج حاصل از جدول ۱ (الف) نشان داده برای هر دو جاذب ضریب همبستگی در مدل فروندلیچ بیشتر از این میزان در مدل لانگمایر بوده و بیان می‌کند که توزیع جایگاه‌های فعال روی سطح جاذب هم تک لایه و هم چند لایه بوده و به صورت غیر یکنواخت صورت پذیرفته است. علاوه بر این از آنجایی که مقدار R_L برای هر دو جاذب بین صفر و یک و همچنین مقدار ثابت فروندلیچ (n) بین ۰ الی ۱۰ بوده، نشان از جذب مطلوب کروم بر روی هر دو نانو جاذب بوده است. بنابراین با توجه به ضرایب رگرسیون به دست آمده در دو مدل ایزوترم مشاهده شده که داده‌های حاصل از فرایند جذب با مدل ایزوترم لانگمایر بهتر توصیف شده است. مقادیر k_f و n به ترتیب حاصل از عرض از مبدأ و شیب به دست آمده از رسم نمودار خطی $\ln q_e$ در مقابل $\ln C_e$ که در شکل ۴ (ب) نشان داده شده است. حداکثر ظرفیت جذب q_m برای NPG/ Fe_3O_4 در مقایسه با Fe_3O_4 از میزان بیشتری برخوردار است، این عدد به ترتیب $43/5$ و $14/08$ میلی‌گرم بر گرم بوده که کارایی بالاتر نانو گرافن متخلخل مگنت شده را نسبت به ذرات آهن نشان داده است.

۴-۴- بررسی مدل‌های سینتیک جذب کروم (VI)

نتایج جدول ۱ (ب) حاصل از رسم نمودارهای معادلات شبه درجه اول و دوم که در شکل ۲ (ج و د) نشان داده میزان ضریب همبستگی از معادله شبه درجه دوم پیروی نموده چراکه ضریب همبستگی (R_2) در معادله شبه درجه

-Ahmad MA, Alrozi R. (2011) "Removal of Malachite green dye from aqueous solution using rambutan peel-based activated Carbon", Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. Chemical Engineering Journal 171,510-516.

- Chandra, V., Park, J., Chun, Y., Lee, J.W., Hwang, I.-C., Kim, K.S., (2010) "Water-dispersible magnetite-reduced graphene oxide composites for arsenic removal", ACS nano 4, 3979-3986.

- Chen, J.H., Xing, H.T., Guo, H.X., Li, G.P., Weng, W., Hu, S.R., (2013) "Preparation, characterization and adsorption properties of a novel 3-aminopropyltriethoxysilane functionalized sodium alginate porous membrane adsorbent for Cr (III) ions", Journal of hazardous materials 248, 285-294.

- Cho, H.-H., Wepasnick, K., Smith, B.A., Bangash, F.K., Fairbrother, D.H., Ball, W.P., (2009) "Sorption of aqueous Zn [II] and Cd [II] by multiwall carbon nanotubes", the relative roles of oxygen-containing functional groups and graphenic carbon, Langmuir 26, 967-981.

- Fathi S, Rezaei Kalantary R, Rashidi A, Karbassi A. (2016) "Hexavalent chromium adsorption from aqueous solutions using nanoporous graphene/Fe₃O₄ (NPG/Fe₃O₄: modeling and optimization)", Desalination and Water Treatment 57, 28284-28293.

- Fuertes, A.B., Tartaj, P., (2006) "A facile route for the preparation of superparamagnetic porous carbons", Chemistry of materials 18, 1675-1679.

- Ihsanullah, Al-Khaldi, F.A., Abu-Sharkh, B., Abulkibash, A.M., Qureshi, M.I., Laoui, T., Atieh, M.A., (2015) "Effect of acid modification on adsorption of hexavalent chromium (Cr (VI)) from aqueous solution by activated carbon and carbon nanotubes", Desalination and Water Treatment, 1-13.

- Iram, M., Guo, C., Guan, Y., Ishfaq, A., Liu, H., (2010) "Adsorption and magnetic removal of neutral red dye from aqueous solution using Fe₃O₄ hollow nanospheres", Journal of Hazardous materials 181, 1039-1050.

- Juang, Z.-Y., Wu, C.-Y., Lu, A.-Y., Su, C.-Y., Leou, K.-C., Chen, F.-R., Tsai, C.-H., (2010) "Graphene synthesis by chemical vapor deposition and transfer by a roll-to-roll process", Carbon 48, 3169-3174.

با افزایش میزان غلظت آلاینده راندمان جذب برای هر دو جذب کاهش پیدا کرده است. تمامی پارامترهای بررسی شده در فرایند جذب حاکی از راندمان بالای جذب جذب NPG/ Fe₃O₄ نسبت به جذب Fe₃O₄ می باشد که از دلایل این امر می توان به ویژگی های منحصر به فرد NPG همانند تخلخل فوق العاده، مساحت سطحی و سایر ویژگی های مناسب سطحی برای این جذب اشاره کرد. مطالعات تعادلی و سینتیکی جذب کروم روی هر دو نانوجذب به ترتیب با مدل های فروندلیچ و شبه درجه دوم تناسب داشته و بررسی ترمودینامیک جذب نیز نشان داد که فرایند جذب با افزایش بی نظمی همراه بوده و گرماگیر می باشد. همچنین جذب مغناطیسی سنتز شده به دلیل جداسازی و استخراج آسان از محلول ها و عدم نیاز به فیلتراسیون و راهکارهای زمان بر و پرهزینه جداسازی می توان در مصارف صنعتی بارها مورد استفاده قرار گیرد. هر دو جذب را به آسانی می توان جداسازی و در صنعت به عنوان یک جذب مؤثر و کارآمد در حذف بسیاری از آلاینده ها به ویژه فلزات سنگین از محیط های آبی مورد استفاده قرار داد. ولی جذب Fe₃O₄ به تنهایی دارای راندمان پایین تری نسبت به جذب عامل دار شده با نانو ذرات آهن بوده که نشان می دهد به کارگیری همزمان نانو ذرات آهن با سایر جذب ها بسیار موثرتر است.

۶- سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله از حمایت های مادی و معنوی دانشگاه های آزاد واحد علوم و تحقیقات تهران و علوم پزشکی ایران همچنین پژوهشگاه صنعت نفت تهران تشکر می نمایند و مراتب تقدیر خود را از آقایان بابک کاکاوندی و مسعود مرادی و خانم رویا مرادی به خاطر کمک در مراحل انجام این پروژه ابراز می دارند.

۷- منابع

Vapor Deposition 19, 297-322.

- Novoselov, K., Geim, A.K., Morozov, S., Jiang, D., Katsnelson, M., Grigorieva, I., Dubonos, S., Firsov, A., (2005) "Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene", nature 438, 197-20.

- Park, K.S., Kim, S., Kim, H., Kwon, D., Lee, Y.-E.K., Min, S.-W., Im, S., Choi, H.J., Lim, S., Shin, H., (2015) "Wafer- scale single- domain- like graphene by defect-selective atomic layer deposition of hexagonal ZnO", Nanoscale 7, 17702-17709.

- Reina, A., Jia, X., Ho, J., Nezich, D., Son, H., Bulovic, V., Dresselhaus, M.S., Kong, J., (2008) "Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition", Nano letters 9, 30-35.

- Selvi, K., Pattabhi, S., Kadirvelu, K., (2001) "Removal of Cr (VI) from aqueous solution by adsorption onto activated carbon", Bioresource technology 80, 87-89.

- Sidiras, D., Politi, D., Batzias, F., Boukos, N., (2013) "Efficient removal of hexavalent chromium from aqueous solutions using autohydrolyzed Scots Pine (*Pinus Sylvestris*) sawdust as adsorbent", International Journal of Environmental Science and Technology 10, 1337-1348.

- Spinelli, V.A., Laranjeira, M.C., Fávère, V.T., (2004) "Preparation and characterization of quaternary chitosan salt: adsorption equilibrium of chromium (VI) ion", Reactive and Functional Polymers 61, 347-352.

- Wang, X., Wang, H., Wang, J., Sun, R., Wu, J., Liu, S., Bai, Y., Mun, J.-H., Bancroft, I., Cheng, F., (2011) "The genome of the mesopolyploid crop species *Brassica rapa*", Nature genetics 43, 1035-1039.

- Zheng, H., Liu, D., Zheng, Y., Liang, S., Liu, Z., (2009) "Sorption isotherm and kinetic modeling of aniline on Cr-bentonite", Journal of hazardous materials 167, 141-147.

- Kakavandi, B., Jafari, A.J., Kalantary, R.R., Nasserli, S., Ameri, A., Esrafil, A., (2010) "Synthesis and properties of Fe₃O₄-activated carbon magnetic nanoparticles for removal of aniline from aqueous solution", equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, Iran J Environ Health Sci Eng 10, 10-19.

- Karthik, R., Meenakshi, S., (2014) "Removal of hexavalent chromium ions from aqueous solution using chitosan/polypyrrole composite" Desalination and Water Treatment, 14-1.

- Khedr, S., Shouman, M., Fathy, N., Attia, A., (2014) "Effect of physical and chemical activation on the removal of Hexavalent chromium ions using Palm Tree Branches", ISRN Environmental Chemistry 2014.

- Kousalya, G., Gandhi, M.R., Meenakshi, S., (2010) "Sorption of chromium (VI) using modified forms of chitosan beads", International journal of biological macromolecules, 47, 308-315.

- Li, X., Cai, W., An, J., Kim, S., Nah, J., Yang, D., Piner, R., Velamakanni, A., Jung, I., Tutuc, E., (2009) "Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils", Science 324, 1312-1314.

- Maleki, A., Hayati, B., Naghizadeh, M., Joo, S.W., (2015) "Adsorption of Hexavalent chromium by metal organic frameworks from aqueous solution", Journal of Industrial and Engineering Chemistry 28, 211-216.

- Mohan, D., Sarswat, A., Singh, V.K., Alexandre-Franco, M., Pittman, C.U., (2011) "Development of magnetic activated carbon from almond shells for trinitrophenol removal from water", Chemical Engineering Journal 172, 1111-11, 25.

- Morozov, S., Novoselov, K., Katsnelson, M., Schedin, F., Elias, D., Jaszczak, J., Geim, A., (2008) "Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer", Physical review letters 100, 016602.

- Muñoz, R., Gómez-Aleixandre, C., (2013) "Review of CVD synthesis of graphene", Chemical

