

## حذف کروم شش ظرفیتی از محیط آبی با استفاده از کربن فعال مغناطیسی شده با نانو ذرات آهن صفر (CMFeO): مطالعه سینتیک، ایزوترم و ترمودینامیک

علی آذری<sup>۱</sup>، میترا غلامی<sup>۲</sup>، مهدی مختاری<sup>۳</sup>، بابک کاکاوندی<sup>۴</sup>، احسان احمدی<sup>۵</sup>، محمدعلی سناری تبریزی<sup>۶</sup>

### چکیده

**مقدمه:** کروم یکی از شایع‌ترین آلاینده‌هایی است که به دلیل خاصیت تجمع‌پذیری در بافت‌های بدن انسان و توانایی ایجاد خطرات بهداشتی در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است. هدف از این مطالعه مغناطیسی کردن کربن فعال پودری به وسیله نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی و استفاده از آن به عنوان جاذب در حذف کروم شش ظرفیتی (Cr (VI) از محیط‌های آبی است.

**روش‌ها:** در این مطالعه آزمایشگاهی از روش احیاء برای تبدیل آهن دو ظرفیتی به آهن صفر و روش هم ترسیبی به منظور نشان دادن آهن صفر تولید شده روی کربن فعال پودری جهت القای خاصیت مغناطیسی استفاده شد. ویژگی جاذب با تکنیک‌های SEM و XRD مورد آنالیز قرار گرفت. در ادامه به ترتیب pH، زمان تماس، دور همزن، میزان جاذب و غلظت کروم با استفاده از رگرسیون خطی در حالت بهینه مشخص گردید. سپس معادلات ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک جذب بر مبنای شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفت. برای تجزیه و تحلیل آماری از نرم افزار Design Expert استفاده شد.

**نتایج:** بالاترین راندمان جذب در pH=۳، زمان تماس ۶۰ دقیقه و میزان جاذب ۰/۵ g/L در غلظت اولیه ۴mg/l کروم مشاهده شد. بررسی روابط ایزوترم و سینتیک واکنش نشان می‌دهد که فرآیند جذب کروم به ترتیب از مدل‌های فروندلیخ ( $R^2 > 0/991$ ) و سینتیک درجه دوم ( $R^2 > 0/982$ ) تبعیت می‌کند. در بررسی ترمودینامیک واکنش نیز مقادیر  $\Delta H^0$  و  $\Delta S^0$  به ترتیب برابر ۱۴۶/۹۹ و -۰/۴۵۲ شد که نشان دهنده گرماگیر و خود به خودی بودن واکنش می‌باشد.

**بحث و نتیجه‌گیری:** کربن فعال پودری اصلاح شده با آهن صفر توانایی جذب مؤثر کروم را داشته و به دلیل خاصیت مغناطیسی به سادگی توسط آهن‌ربا از نمونه جداسازی می‌شود.

**واژگان کلیدی:** کروم شش ظرفیتی، جذب سطحی، کربن فعال مغناطیسی، نانو ذره آهن صفر

### مقدمه

با افزایش صنایع، آلاینده‌های ناشی از فعالیت آن‌ها نیز افزایش قابل توجهی یافته‌اند. فلزات سنگین جزء مهم‌ترین آلاینده‌هایی هستند که توسط این گونه واحدها تولید و وارد محیط زیست می‌گردند. سمیت

در سال‌های اخیر به موازات افزایش جمعیت، فعالیت‌های صنعتی نیز به منظور برآورده کردن نیازها و امکانات رفاهی مردم رشد چشمگیری داشته است.

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد بهداشت محیط، مرکز پژوهش‌های علمی دانشجویان دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

۲- دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

۳- استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی یزد، یزد، ایران

۴- دانشجوی دکتری تخصصی، مرکز تحقیقات فناوریهای زیست محیطی، گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور، اهواز، ایران

۵- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

۶- کارشناس، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی یزد، یزد، ایران

Email: ali\_azari67@yahoo.com

نویسنده‌ی مسئول: علی آذری

تلفن: ۰۲۵۳۸۸۱۰۸۸۶ فاکس: ۰۲۱-۸۸۷۷۹۴۸۷

آدرس: گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران

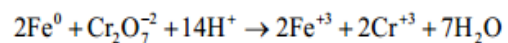
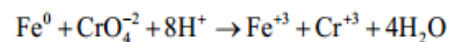
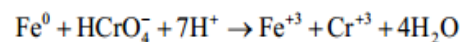
بالای این فلزات سبب گردیده حتی ورود غلظت‌های ناچیز این مواد مشکلات جدی را برای اکوسیستم‌های طبیعی ایجاد نماید (۱،۲). یکی از خطرناک‌ترین نوع این فلزات که کاربرد فراوانی در صنایع آب‌کاری، رنگرزی، دباغی و کودسازی دارد کروم می‌باشد (۳). این فلز به شکل سه و شش ظرفیتی در محیط یافت می‌شود که نوع شش ظرفیتی آن دارای سمیت بالاتری می‌باشد (۴). از مهم‌ترین مشکلات این آلاینده علاوه بر سمیت بالا به خاصیت تجمع‌پذیری زیستی در کبد، ایجاد سندروم‌های کلیوی و مرگ در غلظت‌های بالای ۰/۱ میلی‌گرم در لیتر مرتبط است (۵). سازمان بهداشت جهانی (World Health Organization) و سازمان محیط زیست آمریکا (Environmental protection Agency) EPA به منظور کاهش مشکلات ناشی از کروم، حداکثر غلظت مجاز این آلاینده را ۰/۰۵ و ۰/۱ میلی‌گرم در لیتر تعیین نموده‌اند. بدین منظور کاهش غلظت کروم در پساب صنایع امری ضروری به شمار می‌آید. تاکنون روش‌های مختلفی مانند ترسیب شیمیایی، تبادل یونی، روش‌های غشایی، اسمز معکوس، احیاء و جذب برای این کار پیشنهاد شده است (۶، ۷)، که اغلب دارای معایبی نظیر راندمان پایین، نیاز به انرژی بالا، هزینه بالا، نیاز به مواد شیمیایی خاص، تولید مقادیر زیاد لجن و مشکلات مرتبط به دفع لجن دارای آلاینده می‌باشند (۸-۱۰). در حال حاضر تحقیقات زیادی جهت استفاده از روش‌های نوین، ارزان و جایگزین در حذف کروم صورت گرفته است که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به استفاده از جاذب‌هایی مانند کربن فعال گرانولی، پوکه معدنی، زایدات بیولوژیکی، زایدات کشاورزی و... اشاره کرد (۱۱). در مطالعه احمد و Devi که به

ترتیب بر روی حذف کروم توسط جاذب بیومس حاصل از لجن و کربن حاصل از پوسته نارگیل صورت گرفت مشاهده شد که این جاذب‌ها ظرفیت نسبتاً خوبی (معادل ۴ و ۱۴ میلی‌گرم بر گرم) در حذف کروم دارا می‌باشند (۱۲، ۱۳). شاید استفاده از جاذب‌های مذکور از نظر تهیه، ساخت و دسترسی مقرون به صرفه به نظر برسند، اما این جاذب‌ها از ظرفیت جذب، سطح و کارایی پایینی برخوردار هستند؛ برای حل این معضلات باید از زمان ماند در جاذب بالاتری استفاده شود که این امر نیازمند صرفه هزینه‌های مازاد خواهد بود. همچنین استفاده از زایدات کشاورزی و بیولوژیکی نیز احتمال ایجاد آلودگی‌های ثانویه در آب را افزایش خواهد داد. بنابراین استفاده از این جاذب‌ها نیاز به پیش‌فرآوری و گندزدایی دقیق دارد که هزینه‌های سنگینی را به دنبال خواهد داشت (۱۳-۱۱). در بین جاذب‌هایی که تاکنون مورد مطالعه قرار گرفته‌اند، استفاده از کربن فعال پودری به دلیل سطح وسیع و راندمان بالایی که دارد مرسوم‌تر می‌باشد (۱۴). مشکل عمده استفاده از کربن فعال پودری به عنوان جاذب در حذف کروم مربوط به جداسازی و استفاده مجدد از آن می‌باشد. بنابراین ایجاد شرایطی جهت سهولت جداسازی این جاذب امری ضروری محسوب می‌شود. از راهکارهای مورد استفاده برای جداسازی کربن فعال پودری از نمونه، ایجاد خاصیت مغناطیسی در کربن فعال و جداسازی آن به وسیله آهن‌ریا می‌باشد (۱۶-). این روش به دلیل سادگی، ارزانی و سرعت بالا در چند سال اخیر به شکل گسترده‌ای مورد استفاده قرار گرفته است. به گونه‌ای که Kakavandi (۱۷) در سال ۲۰۱۳ و Zhao (۱۸)، در سال ۲۰۱۰ از کربن فعال مگنتیک و همچنین Morales-Cid (۱۹)، در

سال ۲۰۱۰ از نانو تیوب‌های کربنی مغناطیسی برای حذف آلاینده‌ها از محیط‌های آبی به روش جداسازی مغناطیسی استفاده کرده‌اند. در این مطالعه ذرات از نوع نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی (Nano Zero- Valent Iron) برای مغناطیسی کردن کربن فعال استفاده شده است.  $Fe^0$  علاوه بر القای خاصیت مغناطیسی به جاذب به دلیل دارا بودن پتانسیل اکسیداسیون و احیاء بالا ( $E^0 = 0.42V$ ) توانایی مناسبی در احیاء کروم شش ظرفیتی دارد که این امر حذف کروم از نمونه را تسهیل می‌نماید. علاوه بر این موضوع حضور نانو ذرات آهن صفر براساس واکنش‌های زیر انواع ترکیبات کروم از جمله کروم ۶ ظرفیتی را به کروم ۳ ظرفیتی تبدیل کرده و از سمیت آن‌ها می‌کاهد.

مطابق روش (Cr<sub>3</sub>-B-۳۵۰۰) استاندارد متد محلول مادر (استوک) با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر کروم از ترکیب دی کرومات پتاسیم ( $K_2Cr_2O_7$ ) شرکت Merck آلمان تهیه گردید (۲۰). سپس با استفاده از آن رقت‌های ۰/۱، ۰/۲، ۰/۴، ۰/۶، ۰/۸ و ۱ میلی‌گرم بر لیتر برای تهیه منحنی کالیبراسیون اقدام شد.

در ادامه برای سنتز کربن فعال مغناطیسی شده با آهن صفر از روش هم‌ترسیبی استفاده شد. بدین منظور ابتدا ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر محلول ۳ مولار فرسولفات ۷ آبه را به ۵ گرم کربن فعال اضافه نموده، سپس آن را به مدت ۳۰ دقیقه تحت گاز ازت قرار دادیم تا اکسیژن موجود در محیط خارج گردد. در مرحله بعد یک میلی‌لیتر اسید غلیظ HCl به محلول اضافه کرده و آن را به مدت ۳۰ دقیقه در همزن با دور ۲۰۰ rpm قرار دادیم. پس از این مدت زمان محلول را در آون قرار داده و آن را در دمای ۸۰ درجه خشک کردیم. در نهایت برای احیاء کامل آهن دو ظرفیتی به آهن صفر، ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر محلول سدیم بور هیدرید ( $NaBH_4$ ) ۳ مولار در دمای ۸۰ درجه سلسیوس به کربن فعال خشک شده اضافه گردید. پس از کامل شدن واکنش کربن فعال مگنت شده با آهن صفر به وسیله آهن‌ریا جداسازی، و چندین بار با استون و آب مقطر شستشو داده شد (۲۱). معادله ۱ واکنش انجام شده در این روش را نشان می‌دهد:



بدین منظور هدف از این مطالعه سنتز کربن فعال مغناطیسی شده با آهن صفر ظرفیتی به منظور حذف کروم، بررسی ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک واکنش و نیز به دست آوردن پارامترهای بهینه این جاذب در حذف کروم می‌باشد.

### مواد و روش‌ها

این مطالعه از نوع تجربی و در مقیاس آزمایشگاهی می‌باشد که در سال ۱۳۹۲ در دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران انجام گردید. مواد به کار برده شده در این مطالعه عبارت بودند از فرو سولفات ۷ آبه ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ )، کربن فعال پودری (PAC)، سدیم بروهیدرید ( $NaBH_4$ )، دی کرومات پتاسیم

همزن در محدوده ( ۳۰۰، ۴۰۰، ۲۰۰، ۱۰۰، ۵۰ ) rpm روی شیکر (Heidolph Unimax2010) قرار داده و دور بهینه همزدن تعیین گردید. در مرحله بعد با ثابت نگه داشتن شرایط بهینه به دست آمده، تأثیر تغییرات غلظت جاذب ساخته شده (۱/۰-۳/۰-۵/۰-۱-۰/۵-۲-۱) گرم بر لیتر) در حذف کروم شش ظرفیتی با غلظت اولیه ۴ میلی گرم در لیتر مورد بررسی قرار گرفت. سپس با تغییر غلظت کروم (۲-۴-۱۰-۲۵-۵۰-۱۰۰ میلی گرم بر لیتر) تأثیر آن در کارایی جذب این آلایند در شرایط بهینه تعیین شد. تمامی متغیرها در طول موج ۵۴۰ نانومتر توسط دستگاه اسپکتروفتومتر جذب اتمی مدل CECILY400 ساخت کشور آلمان (به روش نورسنجی) و به کمک معرف ۱ و ۵ دی فنیل کاربازاید قرائت گردید. آزمون آماری توصیفی و رگرسیون خطی به منظور بررسی تأثیر هر یک از عوامل مؤثر در فرآیند جذب استفاده شد. برای ارائه نتایج و آنالیز داده‌ها نیز از نرم افزار Excel نسخه ۱۸ استفاده شد.

ایزوترم‌های جذب به معنی جرم ماده جذب شده به ازاء واحد جرم جاذب می‌باشد. در بین انواع مختلف ایزوترم‌های جذب، ایزوترم فروندلیخ (Freundlich) و لانگمویر (Langmuir) به طور گسترده‌تری مورد استفاده قرار می‌گیرند.

معادله ۲ نشان دهنده مدل خطی ایزوترم فروندلیخ است.

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2)$$

$q_e$ : مقدار ماده جذب شده به ازاء واحد وزن جسم جامد (mg/g)،  $C_e$ : غلظت تعادلی ماده در محلول (mg/l)،  $k, n$ : ثابت‌های فروندلیخ هستند.

پس از آماده سازی کربن فعال مگنت شده، تأثیر pH، زمان تماس، دور همزن، دما، میزان جاذب و غلظت‌های مختلف کروم شش ظرفیتی بر فرآیند حذف در سیستم بسته (Batch) بررسی شد. حجم نمونه به روش یک فاکتور در زمان (one factor at the time) به کمک نرم افزار Design Expert نسخه ۷ و با در نظر گرفتن ۴ محدوده برای pH، ۹ زمان تماس، ۴ دما، ۵ محدوده برای دور همزن، ۶ در جاذب و ۶ غلظت اولیه کروم به صورت ۳ بار تکرار انجام گردید. در مجموع ۱۰۲ نمونه (۱۰۲=۶×۳+۶×۳+۵×۳+۴×۳+۹×۳+۴×۳) آزمایش قرار گرفت. در این تحقیق براساس روش یک فاکتور در زمان یکی از پارامترها متغیر در نظر گرفته شده و سایر پارامترهای ثابت می‌مانند. در نهایت نیز پارامتر متغیر در هر مرحله بهینه خواهد شد.

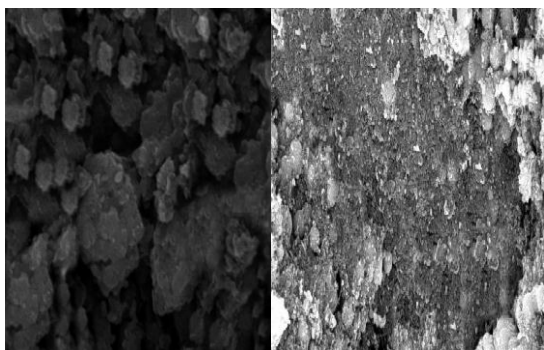
در ابتدا به منظور بررسی تأثیر pH، تغییرات این پارامتر بر میزان جذب کروم براساس مطالعات قبلی در محدوده ۳-۹ مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور در هر ظرف، میزان ۰/۳ گرم جاذب ریخته شده و به آن ۵۰ میلی لیتر محلول کروم با غلظت ۴ میلی-گرم در لیتر اضافه شد. زمان تماس یک ساعت و دور همزن ۲۰۰rpm در نظر گرفته شد و سپس آزمایش‌ها تا رسیدن به pH بهینه ادامه یافت (۲۲،۲۳). تأثیر زمان بر روی میزان جذب کروم در یک دوره زمانی ۱۲۰ دقیقه‌ای برای ۵۰ میلی لیتر محلول کروم با غلظت ۴ میلی گرم در لیتر، دور ۲۰۰rpm، مقدار ۰/۳ گرم جاذب و pH بهینه بررسی شد. انتخاب محدوده زمانی بر حسب مطالعات قبلی بین (۰-۱۲۰) دقیقه در نظر گرفته شده است (۲۳،۲۴). بعد از تعیین pH و زمان بهینه با ثابت نگه داشتن سایر پارامترها، تغییرات دور

$$K_c = \frac{q_e}{C_e} \quad (7)$$

$$\Delta G = -RT(\ln K_c) \quad (8)$$

### نتایج

به منظور تعیین توزیع اندازه ذرات سنتز شده روی کربن فعال پودری و تعیین ویژگی آن‌ها از میکروسکوپ الکترونی و XRD استفاده شد. تصاویر به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نشان داد که جاذب سنتز شده از تخلخل مناسب و نسبتاً یکنواختی در تمام سطح برخوردار می‌باشد. توزیع ذرات آهن که غالباً به شکل آهن صفر ( $Fe^0$ ) بوده، روی سطوح کربن فعال تقریباً یکنواخت می‌باشد.



شکل ۱: تصویر SEM. الف- کربن فعال ب- کربن فعال تیوب

مغناطیسی شده با آهن صفر ج- نمودار XRD از کربن فعال پودری و کربن فعال پودری بهینه شده با آهن صفر می‌باشد.

مدل خطی این ایزوترم در معادله ۳ نشان داده است:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} b C_e} + \frac{1}{q_{\max}} \quad (3)$$

$q_{\max}$  و  $b$  ثابت تجربی بوده و پارامترهای  $q_e$  و  $C_e$  مشابه ایزوترم فروندلیخ هستند.

معادلات سینتیک نیز به بررسی انتقال ذرات ماده جذب شونده در واحد زمان پرداخته و سرعت واکنش را تعیین می‌نمایند. در مطالعه حاضر مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم مورد بررسی قرار خواهد گرفت. رابطه خطی این دو مدل به ترتیب به صورت معادله ۴ و ۵ می‌باشد.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

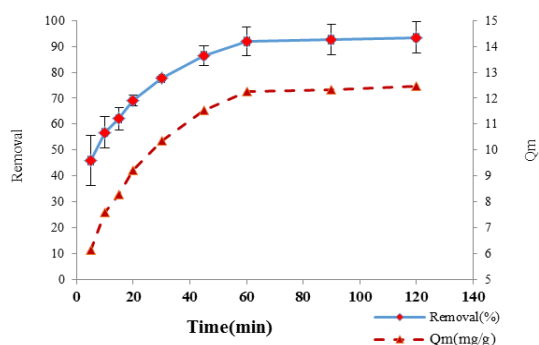
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5)$$

$q_e$ : مقدار ماده جذب شده به ازاء واحد وزن جسم جامد (mg/g)،  $q_t$ : ظرفیت جذب در زمان تعادل (mg/g)،  $k_1$ : ظرفیت جذب در زمان  $t$  (mg/g)،  $k_2$ : ضریب سرعت بر حسب  $\text{min}^{-1}$ ،  $k_1$ : ثابت واکنش شبه درجه دوم (mg/g/min).

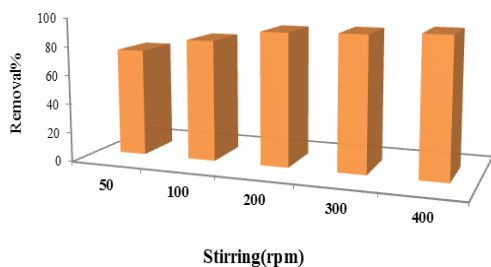
در بررسی ترمودینامیک تأثیر دما بر انجام واکنش مورد بررسی قرار می‌گیرد. به این منظور تأثیر دماهای ۲۵، ۳۰، ۳۵ و ۴۰°C بر فرآیند جذب مورد بررسی قرار گرفت. لازم به ذکر است تعیین پارامترهایی همچون آنتالپی ( $\Delta H^0$ )، آنتروپی ( $\Delta S^0$ ) و انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G^0$ ) در بررسی ترمودینامیک امری ضروری می‌باشد. برای تعیین موارد مذکور از معادلات ۶، ۷ و ۸ استفاده شد:

$$\ln k_c = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (6)$$

دقیقه اتفاق افتاده است. بنابراین زمان ۶۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه در آزمایش انتخاب شد. با توجه به شکل ۴ مشاهده می‌شود با افزایش دور همزن از ۵۰ به ۴۰۰ دور در دقیقه راندمان حذف کروم از ۸۰ به ۸۵ درصد افزایش داشته است. از آنجا که این پارامتر تأثیر چندانی در میزان حذف کروم ندارد، دور همزن ۲۰۰ rpm برای ادامه آزمایش‌ها انتخاب شد.

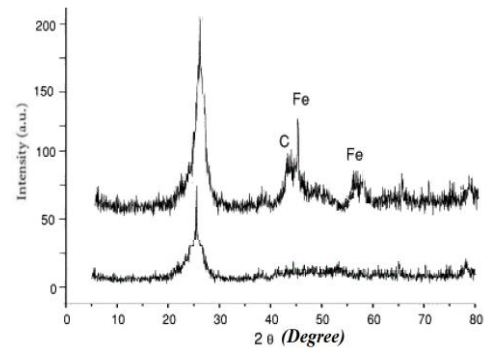


شکل ۳: بازده حذف کروم در زمان‌های مختلف (pH معادل ۳، دور همزدن ۲۰۰ دور در دقیقه، غلظت جاذب ۰/۳ گرم بر لیتر، غلظت کروم ۴ میلی‌گرم بر لیتر)



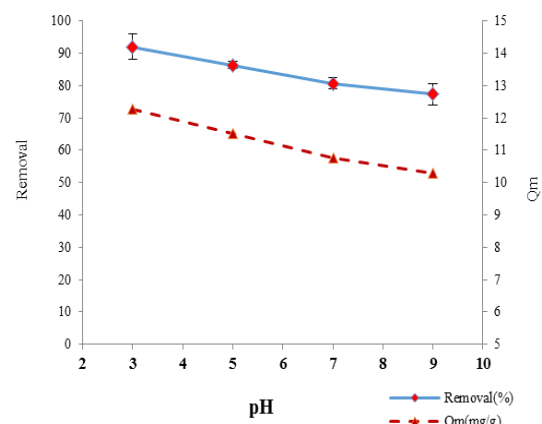
شکل ۴: بازده حذف کروم در دوره‌های مختلف همزن (pH معادل ۳، زمان ۶۰ دقیقه، غلظت جاذب ۰/۳ گرم بر لیتر، غلظت کروم ۴ میلی‌گرم بر لیتر)

شکل ۵: نتایج حاصل از بررسی تأثیر مقادیر مختلف جاذب را بر میزان بازدهی حذف کروم در pH=۳، زمان ۶۰ دقیقه، دور ۲۰۰ rpm و غلظت کروم ۴ میلی‌گرم در لیتر را نشان می‌دهد.



ج

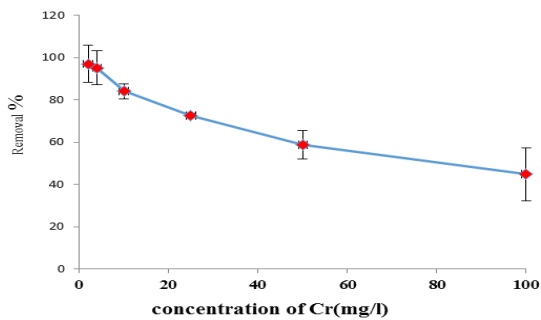
نتایج حاصل از pH بر حذف کروم در مدت زمان ۱ ساعت، دور هم زدن ۲۰۰ rpm، غلظت جاذب ۰/۳ گرم بر لیتر، غلظت کروم ۴ میلی‌گرم بر لیتر در شکل شماره ۲ آورده شده است. بیشترین و کمترین راندمان حذف کروم توسط کربن فعال اصلاح شده با نانو ذره آهن صفر به ترتیب برابر ۹۱/۱۹ و ۷۷/۲۸ درصد و در pH=۳ و pH=۹ می‌باشد، بنابراین برای ادامه آزمایش‌ها از pH=۳ استفاده گردید.



شکل ۲: بازده حذف کروم در pHهای مختلف (زمان ۱ ساعت، دور هم زدن ۲۰۰ دور در دقیقه، غلظت جاذب ۰/۳ گرم بر لیتر، غلظت کروم ۴ میلی‌گرم بر لیتر)

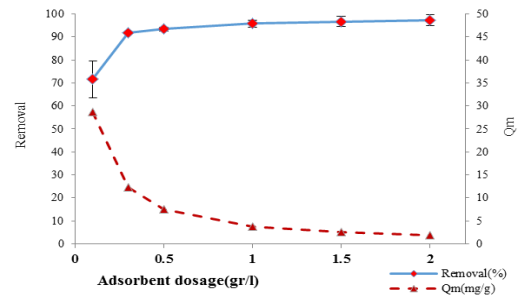
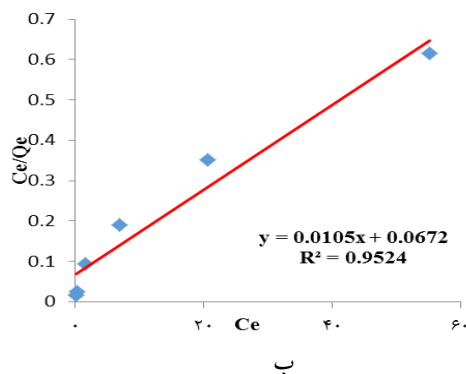
شکل ۳ نشان دهنده نتایج حاصل از تأثیر زمان ماند بر روی حذف کروم در pH=۳ و غلظت جاذب ۰/۳ گرم بر لیتر در غلظت کروم ۴ میلی‌گرم در لیتر می‌باشد. بیشترین راندمان حذف کروم توسط جاذب مورد مطالعه برابر ۹۱/۱۹ درصد در زمان معادل ۶۰

میلی گرم بر لیتر و کمترین میزان جذب در غلظت ۱۰۰ میلی گرم در لیتر رخ داده است.



شکل ۵: بازده حذف کروم در غلظت‌های مختلف (pH) معادل ۳، زمان ۶۰ دقیقه، دور همزن ۲۰۰ دور بر دقیقه، میزان جذب ۰/۵ گرم در لیتر)

بررسی ایزوترم جذب کروم در شرایط بهینه: جدول ۱ نتایج مربوط به مقادیر داده‌های حاصل از ایزو ترم‌های تعادلی فرآیند جذب کروم توسط کربن فعال مغناطیسی شده را نشان می‌دهد. حداکثر ظرفیت جذب (Qm) بر مبنای مدل ایزوترم لانگمیر برابر با ۷۶/۹۲ mg/g حاصل شد و همچنین ضریب رگرسیون برای مدل‌های لانگمیر و فروندلیخ به ترتیب ۰/۹۵۲ و ۰/۹۹۱ به دست آمد. در شکل ۷ نیز منحنی‌های ایزوترم‌های لانگمیر و فروندلیخ ارایه شده است.



شکل ۶: بازده حذف کروم در غلظت‌های مختلف (pH) معادل ۳، زمان ۶۰ دقیقه، دور همزن ۲۰۰ دور بر دقیقه، غلظت کروم ۴ میلی گرم بر لیتر)

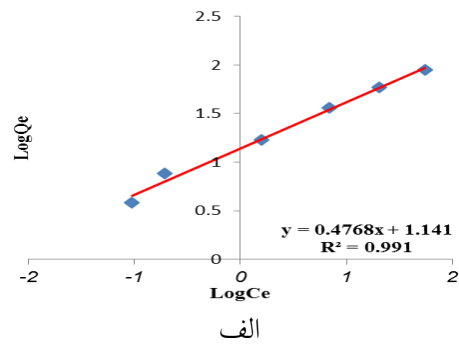
در شکل فوق مشاهده می‌شود که با افزایش مقادیر جذب از ۰/۱ به ۲ گرم در لیتر کارایی حذف کروم توسط  $CMFe^{\circ}$  نیز از ۷۱/۶۰ به ۹۱/۵۶ درصد افزایش یافته است و بیشترین بازدهی حذف (۹۶/۳۷٪) توسط کربن فعال مغناطیسی شده با آهن صفر در غلظت ۱ گرم در لیتر حاصل شد. تأثیر تغییرات دمای محلول بر روی کارایی فرآیند جذب کروم توسط  $CMFe^{\circ}$  در pH، زمان تماس، مقدار بهینه جذب و غلظت ۴ mg/L کروم در محدوده ۲۵-۴۰°C مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان داد که با افزایش دما بازدهی جذب و ظرفیت جذب هر دو افزایش می‌یابند، به طوری که با افزایش دما از ۲۵ به ۴۰°C، بازدهی جذب در شرایط بهینه به ترتیب از ۹۵/۱۷ به ۹۹/۴٪ افزایش می‌یابد.

نتایج بازده حذف کروم در شرایط بهینه در غلظت‌های مختلف در شکل ۶ ارائه شده است. بر اساس این نمودار بیشترین و کمترین بازده حذف کروم در محدوده غلظتی ۱۰۰-۲ میلی گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس شکل ۶ مشاهده می‌شود با افزایش غلظت کروم از ۱۰۰-۲ میلی گرم بر لیتر راندمان جذب از ۹۷/۰۴ به ۴۴/۸۵ درصد کاهش می‌یابد، بنابراین بیشترین جذب در غلظت ۲

جدول ۱: پارامترهای مدل‌های ایزوترم

مدل	n	R <sup>2</sup>	Q <sub>m</sub>	(K1)B	k <sub>f</sub>
فروندلیخ	۲/۱	۰/۹۹۱	-	-	۱۳/۸۳
لانگمویر	-	۰/۹۵۲	۷۶/۹۲	۰/۱۹	-

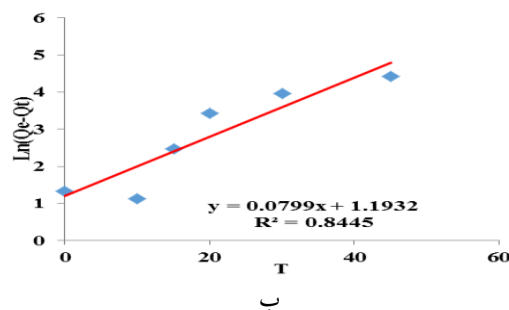
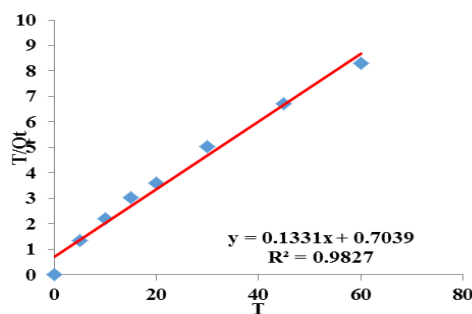
سینتیک درجه اول و دوم به ترتیب برابر با ۳/۲۹۷ و ۷/۵۱۸ بوده در حالی که ظرفیت جذب تجربی حاصل از آزمایش‌ها معادل ۷/۲۲ بوده است. همچنین در شکل شماره ۸ منحنی‌های مربوط به سینتیک‌های درجه اول و دوم فرآیند جذب مورد مطالعه نمایش داده شده است.



شکل ۷: نمودار مدل ایزوترم لانگمویر (الف) و ایزوترم فروندلیخ

(ب) مربوط به جذب نترات روی  $CMFe^0$ 

مقادیر پارامترهای سینتیکی فرآیند جذب کروم روی جاذب مغناطیسی  $CMFe^0$  در جدول ۲ نشان داده شده‌اند. نتایج بررسی معادلات سینتیک جذب نشان داد که ظرفیت جذب محاسباتی برای مدل‌های



شکل ۸ - الف: سینتیک شبه درجه دو ب: سینتیک شبه درجه یک

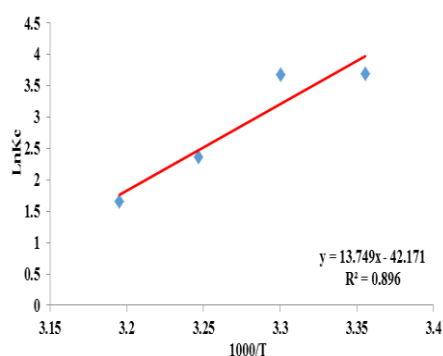


جدول ۲: پارامترهای مدل‌های سینتیک

شبه درجه اول		R <sup>2</sup>	شبه درجه دوم		R <sup>2</sup>	q <sub>e,exp</sub>
q <sub>e,cal</sub> (mg/g)	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )		q <sub>e,cal</sub> (mg/g)	k <sub>2</sub> (g/mg)(min <sup>-1</sup> )		
۳/۲۹۷	۰/۰۷۹	۰/۸۴۴	۷/۵۱۸	۰/۱۳۳	۰/۹۸۲	۷/۲۲

نتایج حاصل از مطالعه ترمودینامیک فرآیند جذب کروم روی جاذب سنتز شده در جدول ۳ ارائه شده است. مشاهده می‌شود که مقادیر مربوط به پارامترهای  $\Delta S^0$  و  $\Delta H^0$  به ترتیب برابر  $-۰/۴۵۲$  و  $۱۴۶/۹۹$  می‌باشد. میزان  $\Delta G^0$  نیز در دماهای  $۲۹۸$ ،  $۳۰۳$ ،  $۳۰۸$  و  $۳۱۳$  درجه سانتی‌گراد به ترتیب  $-۹/۱۴۶$ ،  $-۹/۰۵۵$ ،  $-۶/۰۴۶$  و  $-۴/۳۳$  حاصل شده است.

نتایج حاصل از مطالعه ترمودینامیک فرآیند جذب کروم روی جاذب سنتز شده در جدول ۳ ارائه شده است. مشاهده می‌شود که مقادیر مربوط به پارامترهای  $\Delta S^0$  و  $\Delta H^0$  به ترتیب برابر  $-۰/۴۵۲$  و  $۱۴۶/۹۹$  می‌باشد. میزان  $\Delta G^0$  نیز در دماهای  $۲۹۸$ ،  $۳۰۳$ ،  $۳۰۸$  و  $۳۱۳$  درجه سانتی‌گراد به ترتیب  $-۹/۱۴۶$ ،  $-۹/۰۵۵$ ،  $-۶/۰۴۶$  و  $-۴/۳۳$  حاصل شده است.



شکل ۹: منحنی ترمودینامیک واکنش

جدول ۳: پارامترهای مدل‌های ترمودینامیک

Temperature(°K)	lnk <sub>c</sub>	$\Delta G^0$ (kJ/mol)	$\Delta H^0$ (kJ/mol)	$\Delta S^0$ (kJ/mol.K)
۲۹۸	۴۴/۱۵	-۹/۱۴۶	۱۴۶/۹۹	-۰/۴۵۲
۳۰۳	۳۹/۴۱	-۹/۰۵۵		
۳۰۸	۱۰/۶۲	-۶/۰۴۶		
۳۱۳	۵/۲۸	-۴/۳۳		

امر به علت ایجاد نیروی جاذبه الکترواستاتیکی، جذب کروم را افزایش می‌دهد (۸،۲۵). علاوه بر نیروی مذکور در pHهای اسیدی به علت وجود یون‌های مثبت آزاد شده از سطح جاذب، نیروی دافعه‌ای بین این یونها با کروم ایجاد شده که سبب دفع کروم و کاهش راندمان حذف خواهد شد. با وجود این دو نیرو، به نظر می‌رسد نیروی جاذبه الکترواستاتیکی

## بحث

pH یکی از مهم‌ترین پارامترهای کنترلی در فرآیند جذب به شمار می‌آید. با توجه به شکل شماره ۲ مشاهده می‌شود که راندمان حذف کروم در pH اسیدی بالاتر از قلیایی می‌باشد. در pHهای اسیدی پروتون‌های موجود در سطح جاذب به راحتی جدا شده و سطح جاذب دارای بار منفی می‌شود که این

ایجاد شده در سطح جاذب غالب‌تر از نیروی دافعه یون‌های مثبت آزاد شده در محیط بوده و این امر در pHهای اسیدی سبب افزایش راندمان حذف کروم شش ظرفیتی خواهد شد (۲۵). Namasivayam و Bhattacharya نیز در مطالعه جذب کروم بر روی جاذب‌های مختلف از جمله کربن فعال  $\text{pH}=3$  را به عنوان بهترین pH گزارش کردند (۲۶، ۲۷).

در مطالعه حاضر حذف کروم در بازه زمانی بین ۵-۱۲۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفته و نتایج حاصل بیانگر آن است که با افزایش زمان در این بازه راندمان جذب از ۴۶ به ۹۰/۳۱ درصد افزایش داشته است. با بررسی‌های انجام شده مشخص گردید که سرعت جذب توسط این جاذب در بازه زمانی مورد مطالعه سیر صعودی داشته است ولی در زمان‌های اولیه جذب، روند افزایش سرعت بیشتر می‌باشد. علت اصلی این موضوع وجود مکان‌های فعال زیاد و خالی در سطح جاذب مورد استفاده می‌باشد که با گذشت زمان این مکان‌های خالی توسط کروم اشغال شده و سبب کاهش ظرفیت جذب می‌شود (۲۸، ۲۹). در مطالعه‌ای که توسط Meena و همکاران در سال ۲۰۰۵ با عنوان حذف فلزات سنگین از آب با استفاده از کربن آئروژل و فرآیند جذب انجام شد، به این نتیجه رسیدند که با افزایش زمان در بازه ۴۸-۰ ساعت راندمان حذف فلزات سنگینی مانند سرب، جیوه، مس، نیکل، روی و کروم تا زمان ۷۲ ساعت سیر صعودی داشته و پس از آن سرعت کمتری به خود می‌گیرد (۳۰). این نتایج با نتایج به دست آمده از مطالعه حاضر همخوانی دارد. در ادامه با بررسی تغییرات دور همزن مشاهده شد که با افزایش میزان اختلاط، راندمان جذب به مقدار قابل توجهی تغییر

نمی‌کند و دور همزن تأثیر چندانی در فرآیند جذب نداشته است. بررسی تأثیر تغییرات مقدار کربن فعال مغناطیسی شده با آهن صفر در حذف کروم در شکل شماره ۵ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش میزان جاذب راندمان حذف نیز افزایش یافت. افزایش راندمان جذب به علت افزایش سطح جاذب و به دنبال آن افزایش جایگاه‌های فعالی است که توانایی جذب کروم و جداسازی آن را دارا هستند (۱۶). در مطالعه‌ای Siboni که در سال ۲۰۱۱ تحت عنوان حذف کروم شش ظرفیتی از محیط آبی با استفاده از جذب بر روی رزین آنیونی بازی قوی انجام شد، مشخص گردید با افزایش میزان جاذب از ۰/۱ به ۰/۴ گرم در ۱۰۰ سی‌سی نمونه راندمان حذف کروم شش ظرفیتی از ۶۹/۱۲ به ۹۳/۵۶ درصد افزایش می‌یابد (۳۱). این درحالی است که در مطالعه حاضر در صورت ۴ برابر کردن میزان جاذب (مشابه مطالعه Siboni) راندمان حذف کروم توسط  $\text{CMFe}^0$  به بالای ۹۷٪ خواهد رسید که در مقایسه با مطالعه مذکور به مراتب بیشتر است. این موضوع می‌تواند برتری جاذب سنتز شده در این مطالعه را نسبت به رزین آنیونی بازی قوی مطرح نماید. در بررسی تغییرات دمای محلول روی فرآیند جذب نتایج به دست آمده نشان داد که فرآیند جذب در دماهای بالاتر مطلوب بوده و این بیان می‌کند که فرآیند جذب گرماگیر بوده است. افزایش بازدهی جذب با افزایش دمای محلول می‌تواند به دلیل افزایش اندازه منافذ موجود بر روی سطح جاذب و یا افزایش برخوردهای مؤثر بین ماده جذب شونده و جاذب باشد. Baroni و همکاران نیز در حذف کروم با استفاده از کیتوزان طبیعی یافتند که با افزایش دمای

محلول، میزان جذب افزایش می‌یابد (۳۲). بنابراین افزایش کارایی حذف با افزایش دما نشان می‌دهد که جذب کروم روی جاذب مورد مطالعه گرماگیر بوده است. غلظت اولیه آلاینده نیز یکی از مهم‌ترین پارامترهای مؤثر در فرآیند جذب می‌باشد. با بررسی تغییرات غلظت اولیه یون‌های کروم مشخص شد که با افزایش غلظت این آلاینده، میزان جذب آن کاهش می‌یابد. ثابت بودن تعداد محل‌های فعال روی جاذب در برابر افزایش میزان یون‌های کروم شش ظرفیتی غلظت‌های بالای ۵ میلی‌گرم بر لیتر صرف نظر از راندمان مناسب، نمی‌تواند میزان کروم باقی‌مانده را به حد مجاز تعیین شده برساند. در بررسی معادلات جذب، ایزو ترم‌های فروندلیخ و لانگمویر بیشترین کاربرد را دارا می‌باشند. بدین منظور از این دو ایزو ترم‌ها برای این مطالعه استفاده شد. منحنی‌های ایزو ترم جذب لانگمویر و فروندلیخ در شکل ۷ (الف) و ب) نشان داده شده است. بر اساس جدول شماره (۱) مشاهده می‌شود ضریب همبستگی برای مدل فروندلیخ ( $R^2=0/991$ ) بیشتر از مقدار به دست آمده آن برای مدل لانگمویر ( $R^2=0/952$ ) می‌باشد، این نتایج حاکی از آن است که جذب کروم توسط جاذب مورد مطالعه از مدل فروندلیخ به خوبی تبعیت می‌کند. در بررسی Selvarani و همکاران در سال ۲۰۱۲ تحت عنوان حذف کروم شش ظرفیتی به وسیله نانو ذرات مغناطیسی آهن صفر به این نتیجه رسیدند که جذب کروم توسط جاذب مورد مطالعه از مدل فروندلیخ پیروی می‌کند که با نتایج این تحقیق هم پوشانی دارد (۳۴). در تحقیق Mouni و همکاران در سال ۲۰۱۱ در حذف کروم توسط کربن فعال میزان Qm برای ۱۰۰-۱۰ میلی‌گرم در لیتر سرب برابر با ۲۱/۳۸ میلی‌گرم در گرم، گزارش شده است

علت اصلی کاهش راندمان می‌باشد. با افزایش غلظت کروم سایت‌های فعال موجود در جاذب مسدود شده و جاذب در حالت اشباع قرار می‌گیرد که این وضعیت کاهش راندمان حذف را به دنبال دارد (۳۳). در ادامه با بررسی‌های انجام شده بر روی باقی‌مانده میزان کروم مشخص شد، این جاذب با راندمانی ۹۵ تا ۹۷ درصدی توانایی رساندن به غلظت‌های کمتر از ۵ میلی‌گرم بر لیتر را به استنادارهای EPA و WHO داراست، ولی در (۳۵). اما مقادیر Qm در تحقیق حاضر از مقادیر به دست آمده در تحقیق Mouni بیشتر است، این تفاوت بیان می‌کند که کربن فعال مغناطیسی شده در تحقیق حاضر نسبت به کربن فعال استفاده شده در مطالعه مذکور از کارایی بهتری برخوردار بوده است. مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم به ترتیب در شکل ۸ (الف و ب) نمایش داده شده است. مقادیر پارامترهای این دو مدل نیز در جدول شماره ۲ ذکر شد. براساس نتایج حاصل ضرایب همبستگی در سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم به ترتیب برابر ۰/۸۴۴ و ۰/۹۸۲ می‌باشد که این موضوع بیانگر تابعیت فرآیند جذب کروم از سینتیک جذب درجه دوم می‌باشد. نتایج مطالعات Meena و همکاران پیرامون جذب یون‌های کروم شش ظرفیتی نیز این مدل را برای توصیف داده‌های حاصل از آزمایشات سینتیک جذب مناسب گزارش کرده‌اند (۳۰). بررسی‌های مرتبط با ترمودینامیک و پارامترهای مرتبط با آن به ترتیب در نمودار ۸ و شکل ۳ قابل مشاهده است. در این بررسی مقدار عددی پارامتر  $\Delta H^\circ$  برابر ۱۴۶/۹۹ می‌باشد. مثبت بودن این پارامتر نشان دهنده گرماگیر بودن واکنش می‌باشد. به همین علت دمای نمونه‌ها پس از اضافه شدن جاذب

جداسازی و فیلتراسیون این ماده باشد. اگر چه استفاده از این جاذب برای نمونه‌های واقعی منابع آبی آلوده ممکن است تا حدودی مشکل باشد، اما همواره در این خصوص بایستی مطالعات بیشتری صورت گیرد.

### تشکر و قدردانی

پژوهش حاضر با حمایت مالی مرکز پژوهش‌های علمی دانشجویان دانشگاه علوم پزشکی تهران به عنوان طرح پژوهشی با کد ۲۳۹۳۱-۶۱-۰۳-۹۲ به انجام رسیده است. بدین وسیله نویسندگان این مقاله از این مرکز به منظور مساعدت در انجام این پژوهش تشکر می‌نمایند.

### References

1. Gupta VK, Ali I. Removal of lead and chromium from wastewater using bagasse fly ash-a sugar industry waste. *J Colloid Interface Sci* 2004; 271(2): 321-8.
2. Sharma YC, Sharma U, Upadhyay SN, Weng CH. Studies on an economically viable remediation of chromium rich waters and wastewaters by PTPS fly ash. *Colloid Surface A* 2008; 317(1-3): 222-8.
3. Yue Z, Bender SE, Wang J, Economy J. Removal of chromium Cr(VI) by low-cost chemically activated carbon materials from water. *J Hazard Mater* 2009; 166(1): 74-8.
4. Sarin V, Pant KK. Removal of chromium from industrial waste by using eucalyptus bark. *Bioresour Technol* 2006; 97(1): 15-20.
5. Schneider R, Cavalin CF, Barros MA, Tavares CR. Adsorption of chromium ions in activated carbon. *Chem Eng J* 2007; 132(1): 355-62.
6. Pehlivan E, Altun T. Biosorption of chromium (VI) ion from aqueous solutions using walnut, hazelnut and almond shell. *J Hazard Mater* 2008; 155 (1-2): 378-84.
7. Zazouli MA. Investigation of RO & NF membranes technology performance & fouling on removal of hydrophobic and hydrophilic fractions of natural organic matter from water [MSc Thesis].

افزایش می‌یابد (۳۶,۳۷). میزان  $\Delta S^\circ$  نیز در این بررسی مثبت گردید. مثبت شدن آنتروپی به معنی افزایش راندمان واکنش با افزایش دما می‌باشد (۱۶). منفی بودن  $\Delta G^\circ$  نیز به معنی انجام خود به خودی واکنش جذب کروم توسط جاذب مورد مطالعه می‌باشد (۳۸).

### نتیجه‌گیری

با توجه به کارایی فراوان کربن فعال پودری به عنوان جاذب در حذف آلاینده‌ها انتظار می‌رود مغناطیسی کردن این جاذب و تسهیل جداسازی آن توسط آهن-ربا در شرایط بهینه (pH=۳، زمان ۶۰ دقیقه و مقدار جاذب ۰/۵ گرم در لیتر) روشی مناسب برای رفع مشکلات وابسته به آن به خصوص فرآیندهای

- Tehran, Iran: Tehran University of Medical Science; 2007. [In Persian].
8. Cheng Z, Tan AL, Tao Y, Shan D, Ting KE, Yin XJ. Synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles and applications in the removal of heavy metals from industrial wastewater. *Int J Photoenergy* 2012; (2012): 1-5.
  9. Feng L, Cao M, Ma X, Zhu Y, Hu C. Super paramagnetic high-surface-area Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as adsorbents for arsenic removal. *J Hazard Mater* 2012; 217-218 (3): 439-46.
  10. Agarwal GS, Bhuptawat HK, Chaudhari S. Biosorption of aqueous chromium (VI) by tamarindus indica seeds. *Bioresour Technol* 2006; 97(7): 949-56.
  11. Taghizadeh AA, Khodadadi M, Shahriary T, Dorri H, Zaferanieh M, Khosravi R. Investigation of hexavalent chromium removal from Synthetic wastewater by using Peaganum. *J Birjand Univ Med Sci* 2012; 19(2):173-81.
  12. Devi BV, Jahagirdar AA, Ahmed MZ. Adsorption of Chromium on activated carbon prepared from coconut shell. *Int J Eng Res Appl (IJERA)* 2012; 2(5): 364-70.
  13. Ahmed I, Attar SJ, Parande MG. Removal of hexavalent chromium (Cr VI) from industrial wastewater by using biomass adsorbent (rice husk

- carbone). *Int J Adv Eng Res & Stud* 2012; 3(7): 90-4.
14. Ghaneian M, Ehrampoush M, Dehvari M, Jamshidi B, Amrollahi M. Application of raw russian knapweed flower powder as a natural biosorbent in removal of hexavalent Chromium from synthetic wastewater. *Toloo-e-behdasht* 2010; 11(2): 19-28.
  15. Rocher V, Siaugue JM, Cabuil V, Bee A. Removal of organic dyes by magnetic alginate beads. *Water Res* 2008; 42(4-5): 1290-8.
  16. Kakavandi B, Rezaei Kalantary R, Esrafiy A, Jonidi Jafari A, Azari A. Isotherm, kinetic and thermodynamic of reactive blue 5 (RB5) dye adsorption using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and activated carbon magnetic composite. *J Color Sci & Technol* 2013; 7: 237-48.
  17. Kakavandi B, Jonidi Jafari A, Rezaei Kalantary R, Nasser S, Ameri A, Esrafiy A. Synthesis and properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-activated carbon magnetic nanoparticles for removal of aniline from aqueous solution: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Iranian J Environ Health Sci Eng* 2013; 10(1): 19.
  18. Zhao X, Wang J, Wu F, Wang T, Cai Y, Shi Y, et al. Removal of fluoride from aqueous media by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Al(OH)<sub>3</sub> magnetic nanoparticles. *J Hazard Mater* 2010; 173(1-3):102-9.
  19. Morales-Cid G, Fekete A, Simonet BM, Lehmann R, Cardenas S, Zhang X, et al. In situ synthesis of magnetic multiwalled carbon nanotube composites for the clean-up of (fluoro) quinolones from human plasma prior to ultrahigh pressure
  20. Eaton AD, Franson MA. Standard methods for the examination of water and wastewater. 21 ed. New York: American Public Health Association; 2005.
  21. Zhu H, Jia Y, Wu X, Wang H. Removal of arsenic from water by supported nano zero-valent iron on activated carbon. *J Hazard Mater* 2009; 172(2-3): 1591-6.
  22. Nameni M, Alavi Moghadam M, Arami M. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by wheat bran. *Int J Environ Sci Tech* 2008; 5(2): 161-8.
  23. Asgari AR, Vaezi F, Nasser S, Dordelmann O, Mahvi AH, Dehghani Fard E. Removal of hexavalent chromium from drinking water by granular ferric hydroxide. *Iran J Environ Health Sci & Eng* 2008; 5(4): 277-82.
  24. Gupta VK, Ali I, Saleh TA, Siddiqui MN, Agarwal S. Chromium removal from water by activated carbon developed from waste rubber tires. *Environ Sci Pollut Res Int* 2013; 20(3): 1261-8.
  25. Ren J, Bopape MF, Setschedi K, Kitinya JO, Onyango MS. Sorption of Pb (II) and Cu (II) by low-cost magnetic eggshells-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> powder. *Chem Ind & Chem Eng Q* 2012; 18(2): 221-31.
  26. Namasivayam C, Sureshkumar MV. Removal of chromium (VI) from water and wastewater using surfactant modified coconut coir pith as a biosorbent. *Bioresour Technol* 2008; 99(7): 2218-25.
  27. Bhattacharya AK, Naiya TK, Mandal SN, Das SK. Adsorption, kinetics and equilibrium studies on removal of Cr (VI) from aqueous solutions using different low-cost adsorbents. *Chem Eng J* 2008; 137(3): 529-41.
  28. Yazdanbakhsh M, Tavakkoli H, Hosseini SM. Characterization and evaluation catalytic efficiency of La<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>NiO<sub>3</sub> nanopowders in removal of reactive blue 5 from aqueous solution. *Desalination* 2011; 281(23): 388-95.
  29. Amin NK. Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: Adsorption equilibrium and kinetics. *J Hazard Mater* 2009; 165(1-3): 52-62.
  30. Meena AK, Mishra G, Rai P, Rajagopal CH, Nagar P. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent. *J Hazard Mater* 2005; 122(1-2): 161-70.
  31. Shirzad Siboni M, Azizian S, Maleki A, Zarrabi M. Removal of Chromium by Using of Adsorption onto Strong Base Anion Resin: Study of Equilibrium and Kinetic. *Journal of Water and Waste Water* 2011; 22(3-79): 10-8. [In Persian].
  32. Baroni P, Vieira RS, Meneghetti E, da Silva MG, Beppu MM. Evaluation of batch adsorption of chromium ions on natural and crosslinked chitosan membranes. *J Hazard Mater* 2008; 152(3): 1155-63.
  33. Tan Y Chen M, Hao Y. High efficient removal of Pb (II) by amino-unctionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nano-particles. *Chem Eng J* 2012; 1(19): 2-14.
  34. Selvarani M, Prema P. Removal of toxic metal Hexavalent Chromium [Cr(VI)] from aqueous solution using starch-stabilized nanoscale zerovalent iron as adsorbent: Equilibrium and kinetics. *Int J Environ Sci* 2012; 2(4): 11-9.
  35. Mouni L, Merabet D, Bouzaza A, Belkhir L. Adsorption of Pb (II) from aqueous solutions using activated carbon developed from apricot stone. *Desalination* 2011; 276(1-3): 148-53.
  36. Greluk M, Hubicki Z. Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of reactive black 5 removal by acid acrylic resins. *Chem Eng J* 2010; 162(3): 919-26.
  37. Tanyildizi MS. Modeling of adsorption isotherms and kinetics of reactive dye from aqueous solution by peanut hull. *Chem Eng J* 2011; 168(3): 1234-40.
  38. Elwakeel KZ. Removal of reactive black 5 from aqueous solutions using magnetic chitosan resins. *J Hazard Mater* 2009; 167(1): 383-92.

## Cr<sup>6+</sup> Removal by Activated Carbon Magnetized with Nano Zero Valent Iron from Aqueous Solutions: Kinetic, Isotherm and Thermodynamic Study

Ali Azari<sup>1</sup>, Mitra Gholami<sup>2</sup>, Mahdi Mokhtari<sup>3</sup>, Babak Kakavandi<sup>4</sup>, Ehsan Ahmadi<sup>5</sup>,  
Mohammad Ali Sattari Tabrizi<sup>6</sup>

### Abstract

**Background:** Chromium is one of the most common pollutants that has been noticed in recent years due to its accumulation in human tissues and health risks. The aim of this study is to magnetize powdered activated carbon by Nano zero-valent iron (NZVI) particles and use it as the adsorbent for removal of Cr (VI) from aquatic solutions.

**Methods:** In this study, reduction and co-precipitation methods were used for converting divalent iron into zero-valent iron and depositing zero-valent iron particles on powdered activated carbon in order to induct magnetic effect, respectively. Adsorbent characteristics were analyzed using SEM and XRD techniques. The pH, contact time, stirring rounds, adsorbent dose and the concentration of chromium was determined in optimal condition by Regression coefficient (R<sup>2</sup>). Then the isotherm, kinetic and thermodynamic equations of adsorption were investigated based on optimum conditions. Statical analysis was done by Design Expert software.

**Results:** The highest removal efficiency was observed in pH=3, 60 minutes contact time and 0.5 g/L of adsorbent dose in the initial concentration of 4 mg/l chromium. Isotherm and kinetic studies also showed that adsorption process of chromium follows the Freundlich model (R<sup>2</sup>>0.991) and pseudo-second order model kinetics (R<sup>2</sup>>0.982) respectively. In evaluating the reaction thermodynamic, values of  $\Delta H^\circ$  and  $\Delta S^\circ$  was equal to 146.99 and -0.452 respectively, which illustrates reactions are endothermic and spontaneous.

**Conclusion:** Powdered activated carbon modified by zero-valent iron has the ability to remove chromium effectively and could be separated from the sample by magnet simply due to its magnetic property.

**Keywords:** Chromium(VI), Adsorption, Magnetic activated carbon, Nano zero valent iron

1- MSc Student of Environmental Health Engineering, Students Scientific Research Center (SSRC), Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

2- Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

3- Assistants Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd, Iran

4- PhD Candidate, Environmental Technologies Research Center, Department of Environmental Health, School of Health, Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

5- MSc Student, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

6- BSc, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Yazd University of Medical Sciences, Yazd, Iran

**Corresponding Author:** Ali Azari **Email:** ali\_azari67@yahoo.com

**Address:** Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran **Tel:** 02538810886 **Fax:** 021-88779487