

سنتز نانوکامپوزیت اکسید گرافن مغناطیسی پلیمرشده با گروه آمین به منظور حذف کروم با کاربرد روش سطح پاسخ

نهال نخلستانی^۱، لعبت تقوی^{۲*}، محسن دهقانی قناتگستانی^۳، همایون احمد پناهی^۴

^۱گروه محیط زیست، واحد قشم، دانشگاه آزاد اسلامی، قشم، ایران

^۲گروه علوم و مهندسی محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

^۳گروه علوم و مهندسی محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، واحد بندرعباس، دانشگاه آزاد اسلامی، بندرعباس، ایران

^۴گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد تهران مرکز، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۲/۲۵

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۱۲/۲۹

چکیده

کروم معمولاً به دو شکل سه ظرفیتی و شش ظرفیتی در سیستم‌های آبی وجود دارد. هر دو حالت کروم ویژگی‌های شیمیایی، زیستی و محیطی متفاوتی دارند. عنصر کروم در انواع کاربردهای صنعتی استفاده می‌شود، از این رو، مقادیر زیادی کروم در محیط تخلیه می‌شود. در این مطالعه از نانوکامپوزیت اکسید گرافن مغناطیسی پلیمر شده با گروه آمین ۵-آمینو ایزو فتالیک اسید برای حذف فلز کروم از محیط‌های آبی با استفاده از روش سطح پاسخ - طراحی مرکب مرکزی به منظور بهینه‌سازی فرآیند جذب استفاده شد. شناسایی گروه‌های عاملی نانو جاذب سنتز شده توسط دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، وزن‌سنجی گرمایی (TGA) و آنالیز مغناطیس‌سنجی (VSM) انجام گردید. نتایج بهینه‌سازی براساس مدل سطح پاسخ نشان داد که مقدار بهینه متغیر pH برابر با ۳/۵، غلظت ابتدایی فلز در محلول ۵۵ میلی‌گرم در لیتر، مقدار جاذب ۲۵ میلی‌گرم و زمان تماس جاذب ۳۷/۵ دقیقه به دست آمد. همچنین نتایج بررسی مدل‌های هم‌دمای جذب نشان داد که مدل لانگمویر با مقدار R^2 ۰/۹۹، انطباق بیشتری با فرآیند جذب کروم توسط جاذب سنتز شده دارد و حداکثر ظرفیت جذب براساس مدل لانگمویر ۹۰/۹۰ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. بررسی فرآیند ترمودینامیک جذب، بیانگر این است که فرآیند جذب گرماگیر است و با افزایش دما ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. به طور کلی نتایج به دست آمده در این مطالعه نشان می‌دهد که انتظار می‌رود نانوکامپوزیت اکسید گرافن مغناطیسی پلیمر شده با گروه آمین یک جاذب مؤثر برای حذف کروم از سیستم آبی باشد.

کلید واژگان: کروم، جذب سطحی، مدل سطح پاسخ، محیط آبی، پلیمر

مقدمه

آب پاکیزه برای بقای تمامی موجودات زنده ضروری و حائز اهمیت است و باید به مقدار کافی در دسترس باشد. اما ذخایر آب موجود در طی سال‌های گذشته در اثر عواملی از جمله: افزایش رشد جمعیت، تخلیهٔ پساب واحدهای صنعتی به داخل این مخازن، گسترش صنایعی همچون تولید باتری، کاغذ، کودها و آفت‌کش‌ها، تولید رنگ و رنگدانه‌ها و تولید فولاد به‌ویژه در کشورهای در حال توسعه، کاهش یافته‌اند (Azimi et al., 2017; Fu and Wang, 2011). یکی از عوامل آلودگی این ذخایر آب، تخلیهٔ پساب‌های آلوده شده با فلزات سنگین به‌صورت مستقیم و یا غیر مستقیم می‌باشد (Nasseh et al., 2017b) که در این بین، آلودگی پساب‌ها با فلزات کروم، کادمیوم، مس، نیکل، آرسنیک، سرب و روی به‌علت انحلال‌پذیری بالای آن‌ها در آب بسیار خطرناک می‌باشند (Barakat, 2011). فلزات سنگین موجود در محیط‌های آبی می‌توانند توسط موجودات زنده جذب و وارد زنجیره غذایی شوند. کروم از جمله فلزات سنگین به‌شمار می‌آید که به حالت‌های Cr(III) و Cr(VI) وجود دارد که Cr(VI) به‌طور کلی سمیت بیشتری دارد (Nasseh et al., 2017ab) و در محدودهٔ غلظتی ۰/۵ تا ۲۷۰ میلی‌گرم بر لیتر در فاضلاب صنعتی موجود است درحالی که بیشترین مقدار مجاز برای تخلیهٔ کروم در آب‌های سطحی داخلی ۰/۱ و در آب آشامیدنی ۰/۰۵ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد (Kobyta, 2004) که با ورود به زنجیرهٔ غذایی و انباشته‌شدن در بدن انسان می‌تواند بر روی فیزیولوژی بدن تأثیرگذار باشد و باعث مشکلات جسمانی شدیدی از جمله حساسیت پوستی، حالت تهوع، استفراغ، اسهال شدید، خونریزی، سرطان ریه و دستگاه گوارش شود (Mohanty et al., 2005; Khezami and Capart, 2005). بنابراین یافتن روشی مناسب برای حذف این فلز سنگین از منابع آبی آلوده برای حفظ سلامتی موجودات زنده و همچنین حفاظت از محیط‌زیست ضروری می‌باشد. امروزه روش‌های گوناگونی از جمله رسوب‌دهی شیمیایی، تبادل یون، جذب، فیلتراسیون

غشایی و تصفیهٔ الکتروشیمیایی برای حذف آلاینده‌ها از محیط‌های آبی استفاده می‌شود (Demiral et al., 2008). روش حذف فلزات سنگین به‌وسیله فرآیند جذب، به‌عنوان یک روش اقتصادی شناخته شده است که می‌تواند با بکارگیری جاذب‌های گوناگونی مانند: کربن فعال، نانولوله‌های کربنی و همچنین جاذب‌های ارزان قیمت حاصل از پسماندهای کشاورزی، تولیدات جانبی صنعتی و محصولات طبیعی، پلیمرها و هیدروژل‌ها و همچنین جاذب‌های زیستی به‌عنوان روشی مؤثر برای حذف این آلاینده‌های محیط‌زیستی مورد استفاده قرار بگیرد. از طرفی جاذب‌ها سطح وسیع و بنابراین ظرفیت جذب بالایی را فراهم می‌کنند و می‌توان آن‌ها را پس از انجام فرآیند جذب دوباره بازیابی کرد و مورد استفاده قرار داد (Yavuz et al., 2006; Fu and Wang, 2011). با توجه به اهمیت موارد ذکر شده، این مطالعه به‌منظور استفاده از نانوکامپوزیت اکسید گرافن مغناطیسی پلیمر شده با گروه آمین برای حذف فلز کروم از محیط‌های آبی به اجرا درآمد و متغیرهای تأثیرگذار بر فرآیند جذب توسط روش سطح پاسخ-طراحی مرکب مرکزی بهینه‌سازی شدند همچنین، مطالعات هم‌دما و ترمودینامیک جذب برای بررسی ویژگی‌های جاذب انجام شدند.

مواد و روش‌ها

در این مطالعه مواد مورد استفاده شامل پودر گرافیت، اسید سولفوریک ۹۶ درصد، هیدروژن پراکسید ۳۰ درصد، سدیم نیترات ۹۹ درصد، اسید هیدروکلریک ۳۷ درصد، پرمنگنات پتاسیم، کلرید آهن (III) شش آبه، کلرید آهن (II) چهار آبه، آمونیاک ۲۵ درصد، ۵-آمینو ایزو فتالیک اسید ۹۹ درصد، آلبل آمین، متانول ۹۹ درصد، اتانول ۹۹ درصد، دی کرومات پتاسیم ۹۹/۶ و متیل متاکریلات از شرکت مرک آلمان تهیه گردید همچنین در تمام مراحل سنتز جاذب، فرآیند جذب و تهیه محلول‌های استاندارد فلز سنگین کروم از آب یون‌زدایی شده استفاده شد.

سنتز نانوجاذب: در این مطالعه برای سنتز اکسید گرافن از

جدول ۱- دستگاه‌های استفاده شده برای شناسایی جاذب سنتز شده.

دستگاه	نام کامل انگلیسی دستگاه	روش آنالیز
Nicolet-Impact 400D	Fourier-transform Infrared Spectroscopy	طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR)
Quanta 200	Scanning Electron Microscope	آنالیز مورفولوژی میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
TGA/DTA METTLER, STAR SW 14.00	Thermogravimetric Analysis	آنالیز پایداری حرارتی (TGA)
Meghnatis Daghigh Kavir Co., Kashan, Iran	Vibrating Sample Magnetometer	آنالیز مغناطیس‌سنجی (VSM)
AA-7000 - Shimadzu	Flame Atomic Absorption Spectroscopy	طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای (FAAS)

فرآیند جذب مورد استفاده قرار گرفت.

شناسایی جاذب: شناسایی و بررسی گروه‌های عاملی، ویژگی‌های ساختاری سطح و پایداری حرارتی نانو جاذب سنتز شده توسط دستگاه‌های ارائه شده در جدول ۱ انجام شده است.

طراحی آزمایش با استفاده از روش سطح پاسخ-طراحی مرکب مرکزی: در این مطالعه به منظور بررسی میزان تأثیرگذاری متغیرها بر نتیجه آزمایش، از روش آماری سطح پاسخ-طراحی مرکب مرکزی استفاده شده است. با استفاده از این روش می‌توان با کمترین تعداد آزمایش طراحی شده، متغیرهای تأثیرگذار بر ظرفیت جذب به‌عنوان پاسخ آزمایش را بهینه‌سازی کرد (Asfaram *et al.*, 2015). این متغیرها عبارتند از: pH، مقدار جاذب (D)، غلظت اولیه آلاینده در محلول (C₀) و زمان تماس (t) که در ۵ سطح +α، +۱، ۰، -۱ و -α تغییر داده شده‌اند (جدول ۲). تعداد ۳۰ آزمایش با ۶ نقطه مرکزی با استفاده از نرم افزار Design Expert 8.0 برای بهینه‌سازی این متغیرها طراحی شده است. همچنین تجزیه واریانس (ANOVA) برای بررسی تأثیر پارامترهای مستقل بر ظرفیت جذب انجام شد.

استخراج یون کروم با جاذب: به منظور سنجش میزان یون‌های کروم جذب شده، مقدار مشخصی از جاذب تحت شرایط مختلف آزمایش به ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول آبی کروم با غلظت مشخص اضافه می‌شود و سپس pH محلول با

پودر گرافیت استفاده شد. به این منظور ابتدا اکسید گرافیت از پودر گرافیت با استفاده از روش اصلاح شده هامرز استفاده گردید (Hummers and Offeman, 2002). در ادامه اکسید گرافن سنتز شده با روش هم‌رسوبی با استفاده از کلرید آهن (III) شش آبه و کلرید آهن (II) چهار آبه در حضور آمونیاک مغناطیسی شد (Kazemi *et al.*, 2019). به‌منظور عامل دار کردن با ۵-آمینو ایزو فتالیک اسید، ۵۰۰ میلی‌گرم از پودر خشک شده اکسید گرافن مغناطیسی سنتز شده در مرحله قبل به ۵۰ میلی‌لیتر متانول اضافه گردید سپس به مخلوط حاصل، مقدار ۱۵ میلی‌لیتر آلایل آمین تحت گاز نیتروژن به‌صورت قطره قطره اضافه و به مدت ۱۸ ساعت همزده شد. بعد از انجام واکنش، ترکیب حاصل جهت جداسازی با متانول چندبار شستشو داده و سپس خشک شد. در مرحله بعد ماده سنتز شده در مرحله قبل به مخلوط ۱۰ میلی‌لیتر آلایل آمین، ۵۰ میلی‌لیتر اتانول، ۳ میلی‌لیتر متیل متاکریلات و ۰/۱ گرم AIBN (به‌عنوان آغازگر) در محیط گاز نیتروژن اضافه گردید و مخلوط در دمای ۶۰ تا ۶۵ درجه سانتی‌گراد تحت گاز نیتروژن به مدت ۷ ساعت در حالت رفلاکس همزده شد، بعد از انجام واکنش، مخلوط حاضر جداسازی شد و با اتانول چندبار شستشو داده و خشک شد. در مرحله آخر ماده تهیه شده از مرحله قبل به ۷۵ میلی‌لیتر متانول + نیم گرم از لیگاند (۵-آمینو ایزو فتالیک اسید) اضافه شد، سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد مخلوط تحت رفلاکس قرار گرفت و در نهایت جاذب سنتز شده با متانول چندین بار شسته شد و خشک گردید و برای

جدول ۲- متغیرهای تجربی و سطوح انتخاب شده برای طراحی مرکب مرکزی حذف فلز کروم.

سطح		علائم			پارامتر
$-\alpha$	-۱	۰	+۱	$+\alpha$	
۲	۳/۵	۵	۶/۵	۸	A pH
۱۰	۲۵	۴۰	۵۵	۷۰	B مقدار جاذب استفاده شده
۱۰	۳۷/۵	۶۵	۹۲/۵	۱۲۰	C زمان تماس
۱۰	۲۵	۴۰	۵۵	۷۰	D غلظت اولیه آلاینده در محلول

جدول ۳. معادله‌های مدل‌های هم‌دمای لانگمویر، فرنلیچ، ردلیچ پیترسون و دابینین راداشکویچ.

$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_e} + \frac{C_e}{Q_0}$	(۲) هم‌دمای لانگمویر
$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F$	(۳) هم‌دمای فرنلیچ
$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_{RP}} + \frac{\alpha}{K_{RP}} C_e^\beta$	(۴) هم‌دمای ردلیچ پیترسون
$\ln q_e = \ln q_s - \beta_{DR} \varepsilon^2$	(۵) هم‌دمای دابینین راداشکویچ
$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e)$	
$E = (1/\sqrt{2 \beta_{DR}})$	

Q_0 = بیشترین مقدار ظرفیت جذب، K_L = ثابت تفکیک، K_F = ظرفیت جذب در غلظت واحد و n = شدت جذب سطحی ثابت‌های فرنلیچ هستند، α و β ثابت‌های ردلیچ پیترسون، β_{DR} = ثابت دابینین راداشکویچ و E = انرژی آزاد میانگین است.

ارزیابی ظرفیت جذب جاذب سنتز شده و تشخیص ویژگی‌های سطح جاذب انجام می‌شود. برای این منظور محلول‌هایی با غلظت ۱۰-۵۰ میلی گرم بر لیتر از کروم تهیه شد و ۱۰۰ میلی لیتر از این محلول‌ها با ۱۰ میلی گرم جاذب در دمای ۲۵ درجه سلسیوس به مدت ۳۸ دقیقه در تماس قرار گرفت و مقدار کروم جذب شده اندازه‌گیری شد. سپس با استفاده از معادله‌های جدول ۶ پارامترهای مختلف هم‌دمای مورد مطالعه محاسبه و در جدول ۳ ارائه شدند. مطالعه پارامترهای ترمودینامیکی برای بررسی تغییرات دمایی و انرژی فرآیند جذب از اهمیت بالایی برخوردار است و برای تشخیص خود به خودی بودن، گرماگیر و یا گرماده بودن واکنش جذب انجام می‌شود. پارامترهای آنتالپی جذب (ΔH)، تغییرات آنتروپی (ΔS) و تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG) را می‌توان به وسیله معادله‌های زیر محاسبه کرد:

$$(۶) K_C = \frac{C_{Ad}}{C_e}$$

$$(۷) \Delta G^\circ = -RT \ln K_C$$

$$(۸) \ln K_C = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

که در این معادله‌های K_C = ثابت تعادلی تفکیک، T = دمای محلول برحسب کلون و R = ثابت جهانی گازها

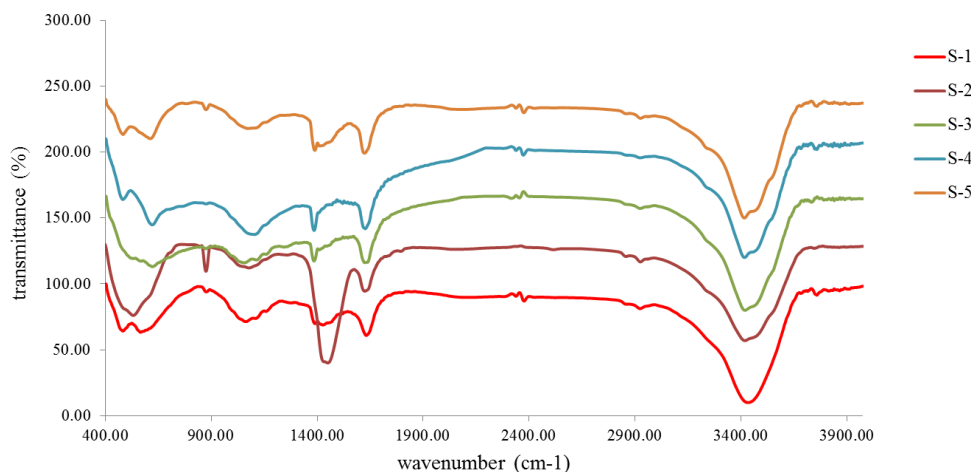
استفاده از محلول‌های سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار و اسید کلریدریک ۰/۱ مولار تنظیم می‌گردد. پس از طی زمان تماس مشخص محلول شفاف توسط یک آهنربا قوی جداسازی می‌شود. برای تهیه محلول کروم جهت استفاده در فرآیند جذب از حل کردن ماده دی کرومات پتایسم در آب استفاده شد. به منظور سنجش مقدار یون‌های کروم باقی مانده در محلول توسط دستگاه جذب اتمی شعله جمع‌آوری می‌شود. مقدار یون فلز جذب شده در واحد جرم جاذب که به‌عنوان ظرفیت جذب تعریف می‌شود که طبق معادله زیر به دست می‌آید:

(۱) معادله تعیین ظرفیت جذب

$$q_e \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right) = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{W}$$

که در آن، q_e : ظرفیت جذب جاذب را برحسب میلی گرم بر گرم، W : وزن جاذب را بر حسب گرم، V : حجم محلول برحسب لیتر، C_0 و C_e غلظت اولیه و تعادلی فلز جذب شده را نشان می‌دهند (Say and Denizli, 2003).

معادله‌های هم‌دمای ترمودینامیک جذب: مطالعه هم‌دمای جذب لانگمویر، فرنلیچ، ردلیچ پیترسون و دابینین راداشکویچ برای بررسی ارتباط تعادلی جاذب و جذب شونده،



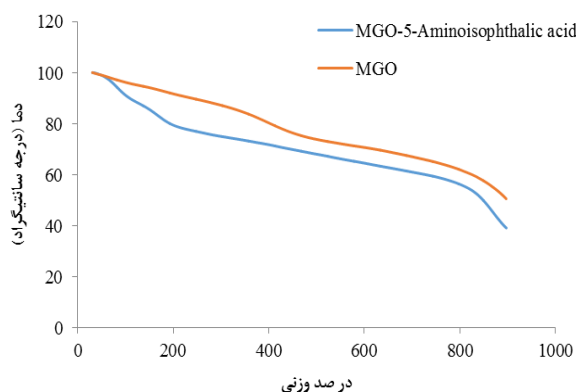
شکل ۱- طیف‌های FTIR مراحل مختلف نانوجاذب سنتز شده با پایه اکسید گرافن و عامل دار شده با ۵-آمینو ایزو فتالیک اسید - S-1: طیف اکسید گرافن، S-2: طیف اکسید گرافن مغناطیسی، S-3: طیف اکسید گرافن مغناطیسی آمین دار شده با آلایل آمین، S-4: طیف اکسید گرافن مغناطیسی پلیمریزاسیون شده با آلایل آمین و S-5: طیف اکسید گرافن مغناطیسی پلیمره شده و در نهایت آمین دار شده با ۵-آمینو ایزو فتالیک اسید.

مربوط به ارتعاش کششی پیوند Fe-O در ساختار Fe_3O_4 مربوط به ارتعاش کششی پیوند می‌باشد (Li et al., 2013; H. Wu et al., 2013). حضور پیک جدید در محدوده 3400 cm^{-1} تا 3500 cm^{-1} در طیف‌های مربوط به اکسید گرافن مغناطیسی آمین دار شده با آلایل آمین (S-3)، اکسید گرافن مغناطیسی پلیمریزاسیون شده با آلایل آمین (S-4) و اکسید گرافن مغناطیسی پلیمره شده و در نهایت آمین دار شده با ۵-آمینو ایزو فتالیک اسید (S-5) که به ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل (-OH) همپوشانی دارد مربوط به ارتعاش کششی گروه NH_2 است که تأیید کننده اتصال گروه آمین به گروه کربوکسیل و ایجاد پیوند آمیدی است (Peer et al., 2019; Kazemi et al., 2018). همچنین در مقایسه طیف‌های اکسید گرافن و اکسید گرافن مغناطیسی، پیک‌های جدید در ناحیه 1400 cm^{-1} و 1550 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی $C=O$ در پیوند $NHCO$ (ایمید) و ارتعاش کششی $N-H$ در NH_2 قابل مشاهده و شناسایی است (Fan et al., 2012; Kazemi et al., 2019; Li et al., 2013). جهت برآورد میزان گروه عاملی و پایداری ساختار در برابر تغییرات حرارتی از آنالیز حرارتی (TGA) در محدوده دمای ۲۵ تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد استفاده گردید و

با $8/314$ کیلو ژول بر مول) می‌باشند. با بکارگیری معادله‌های بالا، محاسبه مقدار K_C و رسم نمودار $\ln K_C$ در مقابل $1/T$ می‌توان مقادیر پارامترهای مورد بررسی را به دست آورد.

نتایج

شناسایی نانوجاذب سنتز شده: به منظور بررسی گروه‌های عاملی نانوجاذب از آنالیز FT-IR استفاده گردید. در شکل ۱ طیف‌های FT-IR مراحل مختلف نانوجاذب سنتز شده در محدوده طول موج 400 تا 4000 cm^{-1} آورده شده است. ظهور تعدادی پیک قوی در طیف مربوط به اکسید گرافن می‌تواند انجام فرآیند اکسیداسیون گرافیت با پرمنگنات پتاسیم در حضور اسید سولفوریک غلیظ را اثبات کند. حضور پیک‌ها در محدوده 3400 cm^{-1} و 1700 cm^{-1} در اکسید گرافن می‌تواند به ترتیب بیانگر ارتعاشات کششی از گروه هیدروکسیل (-OH) و کربونیل ($C=O$) در گروه عاملی کربوکسیل (COOH) تشکیل شده در لبه‌های صفحات اکسید گرافن باشد (L. ying Zhang et al., 2010; Peer et al., 2018). پس از مغناطیسی کردن اکسید گرافن پیک مشاهده شده در ناحیه $570-590\text{ cm}^{-1}$



شکل ۲- منحنی تغییر حرارتی TGA از اکسید گرافن مغناطیسی (MGO) و اکسید گرافن مغناطیسی پلیمره شده و در نهایت آمین دار شده با ۵-آمینو ایزو فتالیک اسید (MGO-5-Aminoisophthalic acid).

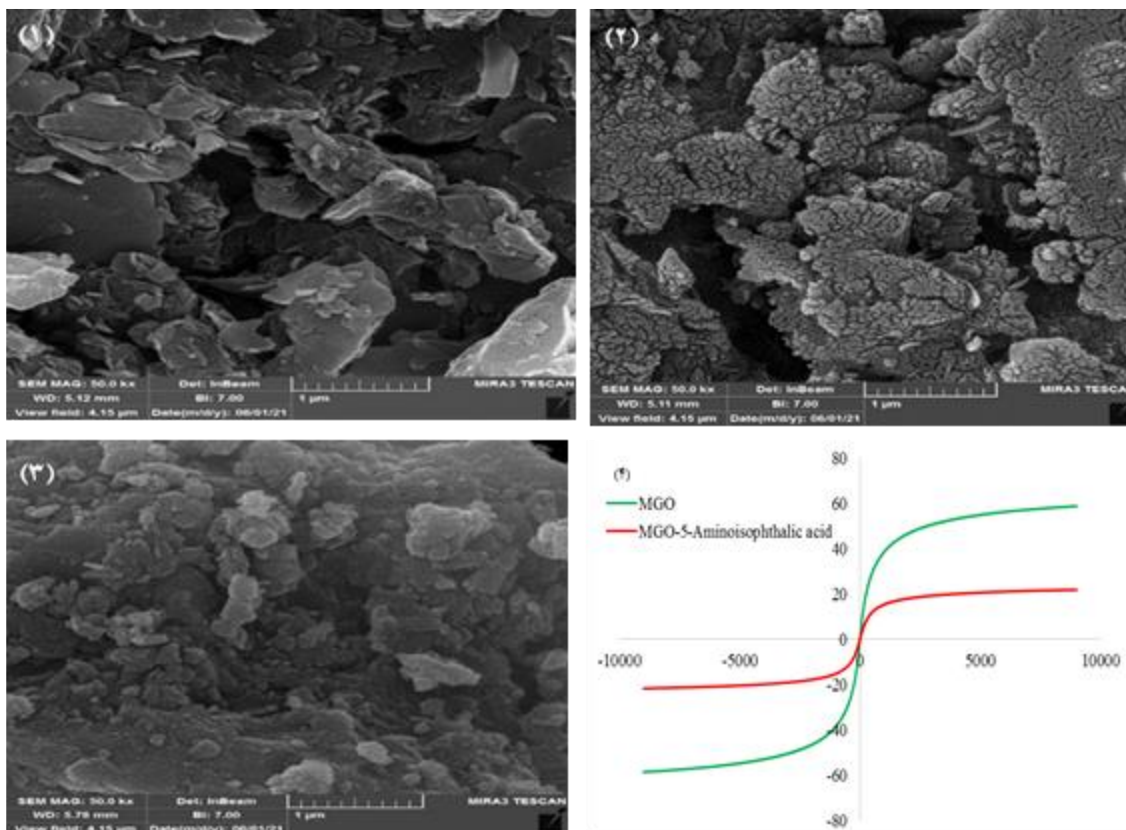
از طرفی همان طور که در شکل مشخص است عامل-دار کردن نانوجاذب با گروه‌های آمین باعث افزایش سطح جاذب و ضخامت لایه‌ها شده است (Bian *et al.*, 2015; Marimón-Bolívar *et al.*, 2018). همچنین بررسی خاصیت مغناطیسی نانوجاذب سنتز شده و تأثیر عامل‌دار کردن جاذب سنتز شده با ۵-آمینو ایزو فتالیک از دستگاه مغناطیس سنج استفاده شد، نتایج در شکل ۳ (شماره ۴) نشان داد که میزان خاصیت مغناطیسی جاذب نهایی کمتر از MGO است که می‌تواند به دلیل قرار گرفتن نانوذرات در بین صفحات اکسید گرافن باشد که نشان‌دهنده حضور گروه‌های عاملی آمین روی سطح MGO و کاهش خاصیت مغناطیسی آن باشد.

بهینه‌سازی شرایط آزمایش با بکارگیری روش سطح پاسخ-طراحی مرکب مرکزی: مقادیر حاصل از طراحی آزمایش به روش سطح پاسخ-طراحی مرکب مرکزی برای حذف کروم از محیط‌های آبی با استفاده از نانوجاذب عامل‌دار شده در جدول ۴ ارائه شده است. با توجه به نتایج، مدل مناسب برای طراحی آزمایش مدل کوآدراتیک است و از میان پارامترهای موثر بر پاسخ، بیشترین اثر مربوط به پارامترهای غلظت ابتدایی و pH می‌باشد.

با استفاده از جدول آنالیز واریانس ANOVA و بررسی متغیرهای F و P می‌توان صحت مدل طراحی شده و همچنین معنی‌دار بودن هر کدام از متغیرها بر نتیجه آزمایش را مشخص کرد.

نتایج آن در شکل ۲ برای MGO و جاذب نهایی سنتز شده در اتمسفر نیتروژن ارائه شده است. در هر دو نمونه کاهش وزنی در دمای کمتر از ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد، نشانگر تبخیر آب موجود بر روی سطح نانوجاذب می‌باشد (Peer *et al.*, 2018). منحنی MGO نشان می‌دهد که حضور نانوذرات مغناطیس Fe_3O_4 در سطح GO باعث پایداری حرارتی آن در برابر افزایش دما شده است. با این حال شیب نزولی منحنی به تدریج کاهش ۴۹٪ را نشان می‌دهد، که می‌تواند مؤید وجود نانوذرات Fe_3O_4 در سطح GO و گروه‌های اکسیژنی در سطح آن باشد (Shen *et al.*, 2010). اما منحنی جاذب نهایی در مقایسه با MGO، کاهش وزن بیشتری را نشان می‌دهد، که می‌تواند به دلیل پایداری حرارتی کمتر ساختارهای آلی آمین و کربوکسیل قرار گرفته روی سطح آن باشد. همچنین به‌طور تقریبی حدود ۱۰ درصد وزنی کاهش بیشتر نسبت به MGO مشاهده می‌شود که می‌تواند نشان‌دهنده عدم پایداری حرارتی ساختار کربنی و پیوند کووالانسی بین گروه آمینی و گروه‌های اکسیژنی روی سطح جاذب نهایی باشد (Hadavifar *et al.*, 2014).

ساختار و ریخت‌شناسی GO، MGO و جاذب مرحله نهایی با استفاده از تصاویر SEM مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۳). تصویر SEM اکسید گرافن ساختار لایه لایه و صفحه‌ای و همچنین نانوذرات کروی شکل Fe_3O_4 را نشان می‌دهد که به خوبی روی لایه‌های گرافن قرار گرفته‌اند و دارای اندازه‌های نسبتاً یکسان بین ۳۰ تا ۵۰ نانومتر هستند.



شکل ۳- نتایج آنالیز SEM: (۱) اکسید گرافن، (۲) اکسید گرافن مغناطیسی، (۳) اکسید گرافن مغناطیسی عامل دار شده و (۴) نمودار VSM جاذب‌های سنتز شده.

جدول ۴- طراحی آزمایشات جذب کروم توسط جاذب به روش سطح پاسخ- طراحی مرکب مرکزی.

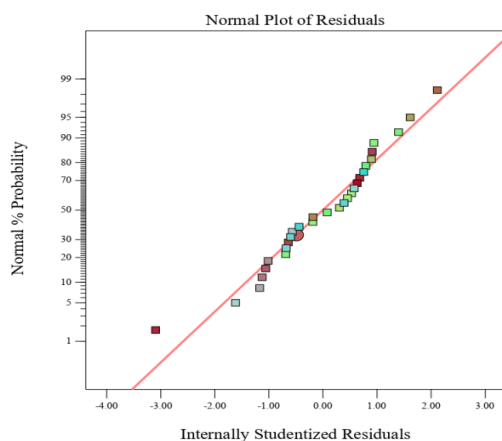
شماره آزمایش	A	B	C	D	ظرفیت جذب کروم اندازه‌گیری شده	ظرفیت جذب کروم پیش‌بینی شده
۱	۵	۴۰	۶۵	۷۰	۲۵/۶	۳۵/۵۳
۲	۶/۵	۵۵	۳۷/۵	۲۵	۴/۴۵	۸/۶۸
۳	۵	۴۰	۶۵	۴۰	۴/۱۷	۱۰/۰۸
۴	۶/۵	۵۵	۹۲/۵	۵۵	۱۲/۴۷	۸/۵۸
۵	۶/۵	۵۵	۹۲/۵	۲۵	۹/۱۸	۶/۴۰
۶	۳/۵	۵۵	۹۲/۵	۲۵	۲۹/۶۵	۲۶/۴۰
۷	۵	۴۰	۶۵	۴۰	۱۳/۴۷	۱۰/۰۸
۸	۶/۵	۲۵	۳۷/۵	۵۵	۱۱/۸	۶/۲۹
۹	۳/۵	۵۵	۹۲/۵	۵۵	۵۳/۶۷	۴۹/۴۹
۱۰	۵	۴۰	۱۰	۴۰	۱۳/۳	۱۹/۵۲
۱۱	۳/۵	۲۵	۹۲/۵	۲۵	۴۰/۷۲	۳۴/۹۳
۱۲	۶/۵	۲۵	۳۷/۵	۲۵	۷/۰۸	۶/۶۰
۱۳	۳/۵	۵۵	۳۷/۵	۲۵	۳۷/۷۸	۲۹/۲۰
۱۴	۵	۴۰	۱۲۰	۴۰	۹/۱۳	۱۶/۳۲
۱۵	۳/۵	۲۵	۳۷/۵	۵۵	۶۲/۳۲	۶۰/۴۵
۱۶	۵	۴۰	۶۵	۴۰	۶/۲۵	۱۰/۰۸
۱۷	۳/۵	۲۵	۹۲/۵	۵۵	۷۲/۵۲	۵۹/۵۴
۱۸	۵	۱۰	۶۵	۴۰	۲۲/۹	۲۹/۴۰
۱۹	۶/۵	۵۵	۳۷/۵	۵۵	۵/۷۳	۶/۸۶
۲۰	۶/۵	۲۵	۹۲/۵	۵۵	۱/۹۶	۵/۸۹
۲۱	۳/۵	۲۵	۳۷/۵	۲۵	۴۴/۷۲	۳۹/۸۶

ادامہ جدول ۴.

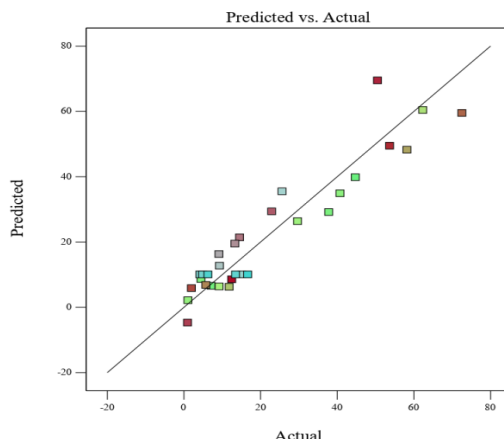
شماره آزمایش	A	B	C	D	ظرفیت جذب کروم اندازه گیری شده	ظرفیت جذب کروم پیش بینی شده
۲۲	۶/۵	۲۵	۹۲/۵	۲۵	۱/۰۴	۲/۱۹
۲۳	۸	۴۰	۶۵	۴۰	۰/۹۴	-۴/۶۶
۲۴	۵	۴۰	۶۵	۴۰	۴/۸۸	۱۰/۰۸
۲۵	۳/۵	۵۵	۳۷/۵	۵۵	۵۸/۱۸	۴۸/۲۸
۲۶	۲	۴۰	۶۵	۴۰	۵۰/۵	۶۹/۵۱
۲۷	۵	۴۰	۶۵	۱۰	۹/۲۸	۱۲/۷۶
۲۸	۵	۴۰	۶۵	۴۰	۱۶/۶۳	۱۰/۰۸
۲۹	۵	۷۰	۶۵	۴۰	۱۴/۵۳	۲۱/۴۴
۳۰	۵	۴۰	۶۵	۴۰	۱۵/۱	۱۰/۰۸

جدول ۵- جدول آنالیز آماری جذب فلز کروم توسط جاذب.

منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	نسبت F	P-value
مدل	۱۱۰۳۸/۰۸	۱۴	۷۸۸/۴۳	۸/۷۱	<۰/۰۰۰۱
A-pH	۸۲۴۹/۹۳	۱	۸۲۴۹/۹۳	۹۱/۱۱	<۰/۰۰۰۱
B-Dose	۹۵/۱۶	۱	۹۵/۱۶	۱/۰۵	۰/۳۲۱۵
C-Time	۱۵/۳۴	۱	۱۵/۳۴	۰/۱۶۹۵	۰/۶۸۶۴
D-Concentration	۷۷۸/۲۸	۱	۷۷۸/۲۸	۸/۶۰	۰/۰۱۰۳
AB	۱۶۲/۱۴	۱	۱۶۲/۱۴	۱/۷۹	۰/۲۰۰۶
AC	۰/۲۵۷۶	۱	۰/۲۵۷۶	۰/۰۰۲۸	۰/۹۵۸۲
AD	۴۳۶/۹۱	۱	۴۳۶/۹۱	۴/۸۳	۰/۰۴۴۲
BC	۴/۵۳	۱	۴/۵۳	۰/۰۵۰۰	۰/۸۲۶۱
BD	۲/۲۹	۱	۲/۲۹	۰/۰۲۵۳	۰/۸۷۵۸
CD	۱۶/۰۶	۱	۱۶/۰۶	۰/۱۷۷۴	۰/۶۷۹۶
A ²	۸۵۵/۶۵	۱	۸۵۵/۶۵	۹/۴۵	۰/۰۰۷۷
B ²	۴۰۳/۲۰	۱	۴۰۳/۲۰	۴/۴۵	۰/۰۵۲۰
C ²	۱۰۵/۲۷	۱	۱۰۵/۲۷	۱/۱۶	۰/۲۹۸۰
D ²	۳۳۸/۹۵	۱	۳۳۸/۹۵	۳/۷۴	۰/۰۷۲۱
باقیمانده	۱۳۵۸/۲۴	۱۵	۹۰/۵۵		



شکل ۴- نمودار تبعیت باقیمانده‌ها از توزیع نرمال در مدل پاسخ سطحی برای جذب کروم.



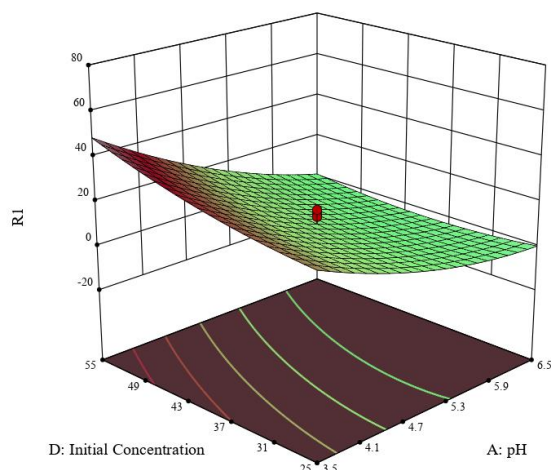
شکل ۵- نمودار نتایج واقعی در برابر مقدار پیش‌بینی شده در روش پاسخ سطحی برای جذب کروم.

سطح پاسخ-طراحی مرکب مرکزی انجام شد و اثر ترکیبی دو متغیر معنادار pH و غلظت ابتدایی کروم در محلول به صورت همزمان در حالتی که زمان انجام فرآیند و مقدار جاذب در مقادیر ثابت ۶۵ دقیقه و ۴۰ میلی‌گرم ثابت نگه داشته شده‌اند، توسط نمودارهای سه بعدی سطح پاسخ در شکل ۶ نشان داده شده است. مقادیر بهینه پارامترهای مؤثر بر ظرفیت جذب نانو جاذب سنتز شده به وسیله نرم‌افزار محاسبه و در جدول ۶ ارائه شده است.

منحنی‌های هم‌دمای جذب سطحی: نتایج پارامترهای مهم هم‌دمای جذب لانگمویر و فرندلیچ، ردلیچ پیترسون و داینین‌راداشکویچ برای جذب فلز کروم در جدول ۷ مشاهده می‌شود. براساس نتایج، R^2 هم‌دمای جذب لانگمویر و فرندلیچ به دست آمده میزان R^2 در معادله هم‌دمای جذب لانگمویر بالاتر از فرندلیچ محاسبه شد که نشان‌دهنده برآزش بیشتر مدل لانگمویر و جذب تک لایه کروم روی سطح جاذب می‌باشد. همچنین میزان β در معادله هم‌دمای جذب ردلیچ پیترسون برابر با ۰/۶۷ به دست آمد که نشان‌دهنده مکانیزم جذب برای جاذب‌های سنتز شده با مدل لانگمویر دارای هماهنگی و تأیید بالاتری است. با توجه به نتایج انرژی جذب آزاد (E) مدل ایزوترم D-R برای جاذب مورد مطالعه، ۰/۴۷ kJ/mol محاسبه شد. میانگین انرژی آزاد جذب اطلاعات مربوط به مکانیزم جذب را می‌دهد. هنگامی که یک مول از یون‌ها منتقل می‌شود، مقدار E بین ۰ تا ۸ kJ/mol باشد این عدد نشان‌دهنده جذب فیزیکی

همان‌طور که در جدول ۵ مشاهده می‌شود، با توجه به مقادیر به دست آمده توابع F و P، متغیرهای pH و غلظت ابتدایی و همچنین اثر دو به دو متغیرهای pH و غلظت ابتدایی و اثر مجذور متغیر pH معنی‌دار بوده است. به طور کلی می‌توان بیان کرد که مدل طراحی شده برای جذب فلز کروم توسط این جاذب معنی‌دار بوده است و می‌توان برای پیش‌بینی نتایج جذب این فلز توسط جاذب سنتز شده از این مدل استفاده کرد (Demirel and Kayan, 2012; Şahan *et al.*, 2018).

نمودار تشخیصی تبعیت باقیمانده‌ها از توزیع نرمال با استفاده از نرم‌افزار به دست آمد. در این نمودار، مقدار انحراف استاندارد بین مقادیر به دست آمده از آزمایش‌ها و مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل، در مقابل درصد احتمال نرمال رسم می‌شود. همان‌طور که در شکل ۴ مشخص است خطی بودن این منحنی بیانگر توزیع نرمال داده‌ها می‌باشد و مقادیر خطا در این آزمایش پراکنده است. همچنین نمودار نتایج واقعی در برابر نتایج پیش‌بینی شده (شکل ۵) نشان می‌دهد که با توجه به نزدیکی مقادیر به دست آمده از بررسی‌ها و مقادیر پیش‌بینی شده، مدل طراحی شده به خوبی می‌تواند بین داده‌ها ارتباط برقرار کند و از صحت کافی برخوردار است (Zhang and Zheng, 2009; Kayan and Gözmen, 2012). بررسی میزان تاثیر متغیرها بر نتیجه آزمایش و همچنین بهینه‌سازی آن‌ها توسط روش



شکل ۶- تأثیر همزمان pH و غلظت ابتدایی بر میزان جذب کروم توسط جاذب.

جدول ۶- مقادیر بهینه پارامترهای مؤثر بر حذف کروم توسط نانو جاذب سنتز شده.

pH	غلظت ابتدایی (mg/L)	مقدار جاذب (mg)	زمان تماس (min)	ظرفیت جذب (mg/g)
۳/۵	۵۵	۲۵	۳۷/۵	۶۰/۴۵

جدول ۷- پارامترهای مهم هم‌دماهای جذب لانگمویر و فرندلیچ، ردلیچ-پیترسون و دابینین-راداشکویچ برای جذب فلز کروم.

لانگمویر			فرندلیچ			
q_m (mg/g)	b (l/mg)	R^2	K_f	n	R^2	
۹۰/۹۰۹۱	۰/۱۱	۰/۹۹۵۲	۱۶/۰۴	۲/۲۳۳۱	۰/۹۷۸۴	
ردلیچ پتerson			دابینین راداشکویچ			
K_{RP}	B	R^2	q_m (mg/g)	β_{DR}	E	R^2
۱/۰۰	۰/۶۷	۰/۹۹۲	۷۲/۶۹	۲/۲۷۶	۰/۴۷	۰/۹۱۷۱

جدول ۸- پارامترهای ترمودینامیکی فرایند جذب کروم توسط نانو جاذب سنتز شده.

R^2	ΔG° (kJ/mol)				ΔS° (J/K.mol)	ΔH° (kJ/mol)
	318K	300 K	298K	288K		
۰/۹۶۴۴	25/3-	-۲/۱۹	-۱/۱۳	-۰/۰۷	۰/۱۰۶۲	۳۰/۵۰۶۶

نتایج پارامترهای ترمودینامیکی فرایند جذب کروم توسط نانو جاذب سنتز شده ارائه شده است. براساس نتایج مقادیر ΔG منفی و ΔS° و ΔH° مثبت محاسبه شد.

بحث و نتیجه گیری

در این مطالعه، حذف کروم از محلول‌های آبی با استفاده از نانوکامپوزیت اکسید گرافن مغناطیسی پلیمر شده با گروه آمین بررسی شد. با توجه به طیف FT-IR گروه عاملی آمین به خوبی بر روی سطح جاذب قرار گرفته است که نتایج حاصل از آنالیز حرارتی نیز عامل دار شدن نانو کامپوزیت

است، در حالی که مقدار بین ۸ تا ۱۶ kJ/mol نشان می‌دهد که فرایند جذب شیمیایی رخ داده است. اگر $E > ۱۶$ kJ/mol باشد، نشان‌دهنده این امر است که جذب نفوذی بین ذرات غالب شده است. بنابراین، نتایج به دست آمده از انرژی جذب آزاد برای جاذب سنتز شده تأیید می‌کند که مکانیسم جذب فیزیکی است.

ترمودینامیک جذب: در فرایند جذب، دما نقش مهم و ضروری ایفا می‌کند. پارامترهای ترمودینامیکی (ΔS° , ΔG°) و ΔH° برای به دست آوردن اطلاعات در مورد تغییرات انرژی مربوط به فرایند جذب استفاده می‌شوند. در جدول ۸

سنتز شده این گروه عاملی را تأیید می‌کنند. نتایج آنالیز وزن‌سنجی حرارتی (TGA) نشان‌دهنده پلیمره‌شدن و عامل‌دار کردن سطح نانوجاذب سنتز شده با گروه ۵-آمینو ایزو فتالیک اسید است. آنالیز تصاویر SEM نشان داد که عامل‌دار کردن نانوجاذب باعث افزایش سطح جاذب شده است. همچنین با توجه به کاهش میزان قدرت مغناطیسی نانوجاذب سنتز شده بعد از عامل‌دار شدن، نانوجاذب در پایان فرآیند جذب به سرعت و به راحتی توسط آهن‌ربا از محلول جدا شدند، که خاصیت مغناطیسی جاذب پس از عامل‌دار شدن حفظ شده را نشان می‌دهد. در فرآیند بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر بر پاسخ آزمایش، پارامترهای pH، مقدار جاذب، غلظت اولیه و زمان تماس جاذب بررسی شدند. بالاترین مقدار ظرفیت جذب توسط نانو جاذب سنتز شده (۶۰/۴۵ میلی‌گرم بر گرم) در pH ۳/۵، مقدار جاذب ۲۵ میلی‌گرم، غلظت ابتدایی ۵۵ میلی‌گرم بر لیتر و زمان تماس ۳۷/۵ دقیقه به دست آمد. pH محلول از عوامل مهم تأثیرگذار بر ظرفیت جذب برای فلز کروم است. با افزایش مقدار pH، پاسخ آزمایش کاهش می‌یابد که این کاهش مربوط به وجود یون‌های HCrO_4 و CrO_4 در محلول‌های بازی تر می‌باشد. این یون‌ها به علت قطر بیشتری که نسبت به سایر ترکیبات کروم محلول در آب در محیط‌های اسیدی تر دارند، فرآیند جذب دشوارتری روی سطح جاذب خواهند داشت. همچنین اکثر ترکیبات کروم حاصل از انحلال در آب دارای بار منفی هستند، که باعث می‌شود در محیط‌های اسیدی که یون‌های H^+ بیشتری وجود دارد، جذب بیشتری داشته باشند در صورتی که در محیط‌های بازی بین این یون‌ها و آنیون‌های OH^- رقابت شکل می‌گیرد و کارایی جذب کروم روی جاذب سنتز شده کاهش پیدا می‌کند (Baran et al., 2007; Sun et al., 2018).

کروم در محلول می‌باشد. با افزایش غلظت کروم در محلول، میزان جذب آن توسط جاذب افزایش پیدا می‌کند. به طور کلی کروم می‌تواند به شکل ترکیبات متفاوتی از جمله H_2CrO_4 ، HCrO_4^- ، CrO_4^{2-} ، HCrO_7 و $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ در محلول وجود داشته باشد که به علت وجود ظرفیت جذب بالا برای این ترکیبات و گروه‌های عاملی مؤثر برای جذب این فلز، افزایش این ترکیبات در محلول افزایش کارایی جذب را نیز به همراه دارد (Sengupta et al., 1986; Hadi et al., 2015).

مدل هم‌دمای لانگمویر با مقدار R^2 ، ۰/۹۹ انطباق بیشتری با فرآیند جذب دارد و حداکثر ظرفیت جذب براساس این مدل ۹۰/۹۰ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. طبق مدل لانگمویر فرآیند جذب به صورت تک لایه و برگشت‌پذیر انجام می‌شود همچنین فرض می‌شود که بین مولکول‌های جذب شونده برخوردی صورت نمی‌گیرد. همچنین مقدار α حاصل از هم‌دمای ردلیچ پترسون به مقدار یک نزدیکتر است که تأییدی بر این فرضیه می‌باشد. با بررسی مقدار E ($E=0.47 < 8$) و n ($n=2.23 > 1$) حاصل از مدل هم‌دمای دابینین راداشکویچ نیز به این نتیجه می‌رسیم که فرآیند جذب به صورت فیزیکی انجام شده است. در بررسی ترمودینامیکی، تغییرات آنتالپی و آنتروپی ΔG° فرآیند جذب کروم توسط جاذب در دماهای مختلف منفی بودند، و این بیان‌کننده ماهیت خود به خودی فرآیند جذب برای این جاذب‌ها است. همچنین مقادیر ΔG° با افزایش دما کاهش می‌یابد، که نشان‌دهنده جذب مؤثرتر در دمای بالاتر می‌باشد. مقدار ΔH° مثبت نشان‌دهنده ماهیت گرماگیری مکانیسم جذب است که با افزایش جذب یون کروم برای جاذب سنتز شده با افزایش دما تأیید شد. مقدار ΔS° جذب کروم نیز مثبت بود، که بیانگر فرآیند جذب به صورت خود به خودی و غیر تصادفی است.

عامل تأثیرگذار دیگر بر ظرفیت جذب، غلظت ابتدایی فلز

References

- Asfaram, A., Ghaedi, M., Agarwal, S., Tyagi, I., Kumar Gupta, V., 2015. Removal of Basic Dye Auramine-O by ZnS:Cu Nanoparticles Loaded on Activated Carbon: Optimization of Parameters Using Response Surface Methodology with Central Composite Design. *RSC Advances* 5(24), 18438-18450..
- Azimi, A., Azari, A., Rezakazemi, M., Ansarpour, M., 2017. Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewaters: A Review. *Chemical Bioprocess Engineering Reviews* 4(1), 37-59.
- Barakat, M. A., 2011. New Trends in Removing Heavy Metals from Industrial Wastewater. *Arabian Journal of Chemistry* 4(4), 361-377.
- Baran, A, Bıçak, E., Baysal, Ş.H., Önal, S., 2007. Comparative Studies on the Adsorption of Cr (VI) Ions on to Various Sorbents. *Bioresource Technology* 98(3), 661-665.
- Bian, Y., Bian, Y.Z., Zhang, J.X., Ding, A.Z., Liu, S.L., Wang, H., 2015. Effect of the Oxygen-Containing Functional Group of Graphene Oxide on the Aqueous Cadmium Ions Removal. *Applied Surface Science* 329, 269-275.
- Demiral, H., Demiral, I., Tımsek, F., Karabacakođlu, B., 2008. Adsorption of Chromium(VI) from Aqueous Solution by Activated Carbon Derived from Olive Bagasse and Applicability of Different Adsorption Models. *Chemical Engineering Journal* 144 (2), 188-196.
- Demirel, M., Kayan, B., 2012. Application of Response Surface Methodology and Central Composite Design for the Optimization of Textile Dye Degradation by Wet Air Oxidation. *International Journal of Industrial Chemistry* 3(1), 1-10.
- Fan, L., Luo, C., Li, C., Lu, F., Qiu, H., Sun, M., 2012. Fabrication of Novel Magnetic Chitosan Grafted with Graphene Oxide to Enhance Adsorption Properties for Methyl Blue. *Journal of Hazardous Materials* 215-216, 272-279.
- Fu, F., Wang, Q., 2011. Removal of Heavy Metal Ions from Wastewaters: A Review. *Journal of Environmental Management* 92(3), 407-418.
- Hadavifar, M., Bahramifar, N., Younesi, H., Li, Q., 2014. Adsorption of Mercury Ions from Synthetic and Real Wastewater Aqueous Solution by Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotube with Both Amino and Thiolated Groups. *Chemical Engineering Journal* 237, 217-228.
- Hadi, P., To, M.H., Hui, C.W., Lin, C.S.K., McKay, G., 2015. Aqueous Mercury Adsorption by Activated Carbons. *Water Research* 73, 37-55.
- Hameed, B.H., Ahmad, A.L., Latiff, K. N.A., 2007. Adsorption of Basic Dye (Methylene Blue) onto Activated Carbon Prepared from Rattan Sawdust. *Dyes and Pigments* 75(1), 143-149.
- Hummers, W.S., Offeman, R.E., 2002. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society* 80(6), 1339.
- Kayan, B., Güzmen, B., 2012. Degradation of Acid Red 274 Using H₂O₂ in Subcritical Water: Application of Response Surface Methodology. *Journal of Hazardous Materials, and Undefined* 201-202, 100-106.
- Kazemi, A, Bahramifar, N., Heydari, A., 2019. Synthesis and Sustainable Assessment of Thiol-Functionalization of Magnetic Graphene Oxide and Superparamagnetic Fe₃O₄@ SiO₂ for Hg (II) Removal from Aqueous. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 95, 78-93. .
- Khezami, L., Capart, R., 2005. Removal of Chromium (VI) from Aqueous Solution by Activated Carbons: Kinetic and Equilibrium Studies. *Journal of hazardous materials undefined* 123(1-3), 223-231.
- Kobyas, M., 2004. Removal of Cr(VI) from Aqueous Solutions by Adsorption onto Hazelnut Shell Activated Carbon: Kinetic and Equilibrium Studies. *Bioresource Technology* 91(3), 317-321.
- Li, L., Fan, L., Sun, M., Qiu, H., Li, X., Duan, H., Luo, C., 2013. Adsorbent for Chromium Removal Based on Graphene Oxide Functionalized with Magnetic Cyclodextrin-Chitosan. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 107, 73-83.
- Marimón-Bolívar, W., González, E.E., 2018. Green Synthesis with Enhanced Magnetization and Life Cycle Assessment of Fe₃O₄ Nanoparticles. *Nanotechnology, & Monitoring, and Undefined* 9, 58-66.

- Mohanty, K., Jha, M., Meikap, B.C., Biswas, M.N., 2005. Removal of Chromium (VI) from Dilute Aqueous Solutions by Activated Carbon Developed from Terminalia Arjuna Nuts Activated with Zinc Chloride. *Chemical Engineering Science* 60, 3049-3059.
- Nasseh, N., Taghavi, L., Barikbin, B., Khodadadi, M., 2017a. Advantage of almond green hull over its resultant ash for chromium (VI) removal from aqueous solutions. *International Journal of Environmental Science and Technology* 14(2), 251-262.
- Nasseh, N., Taghavi, L., Barikbin, B., Khodadadi, M., Dorri, H., 2017b. Investigation of the possible presence of Cr (VI) in almond kernel and its reduction from aquatic solution using almond green hull. *Journal of Health Sciences and Technology* 1(1), 1-10.
- Peer, F.E., Bahramifar, N., Younesi, H., 2018. Removal of Cd (II), Pb (II) and Cu (II) Ions from Aqueous Solution by Polyamidoamine Dendrimer Grafted Magnetic Graphene Oxide Nanosheets. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 87, 225-240.
- Şahan, T., Erol, F., Yılmaz, S., 2018. Mercury(II) Adsorption by a Novel Adsorbent Mercapto-Modified Bentonite Using ICP-OES and Use of Response Surface Methodology for Optimization. *Microchemical Journal* 138, 360–368.
- Say, R., Yılmaz, N., Denizli, A., 2003. Biosorption of Cadmium, Lead, Mercury, and Arsenic Ions by the Fungus *Penicillium Purpurogenum*. *Separation Science and Technology* 38 (9), 2039-2053.
- Sengupta, A.K., Clifford, D., 1986. Some Unique Characteristics of Chromate Ion Exchange. - *Reactive Polymers, Ion Exchangers, undefined Sorbents* 4(2), 113-130.
- Shen, J., Hu, Y., Shi, M., Li, N., Ma, H., Ye, M., 2010. One Step Synthesis of Graphene Oxide-Magnetic Nanoparticle Composite. *Journal of Physical Chemistry C* 114 (3), 1498-1503.
- Sun, N., Wen, X., Yan, C., 2018. Adsorption of Mercury Ions from Wastewater Aqueous Solution by Amide Functionalized Cellulose from Sugarcane Bagasse. *International journal of biological macromolecules* 108, 1199-1206.
- Tran, H.N., Jie You, S., Bandegharai, A.H., Chao, H.P., 2017. Mistakes and Inconsistencies Regarding Adsorption of Contaminants from Aqueous Solutions: A Critical Review. *Water Research* 120, 88-116.
- Wu, F.C., Liu, B.L., Wu, K.T., Tseng, R.L., 2010. A New Linear Form Analysis of Redlich-Peterson Isotherm Equation for the Adsorptions of Dyes. *Chemical Engineering Journal* 162(1), 21-27
- Wu, H.X., Wu, J.W., Niu, Z.G., Shang, X.L., Jin, j., 2013. In Situ Growth of Monodispersed Fe₃O₄ Nanoparticles on Graphene for the Removal of Heavy Metals and Aromatic Compounds. *Water science* 68(11), 2351-2358.
- Yavuz, R., Orbak, I., Karatepe, N., 2006. Factors Affecting the Adsorption of Chromium (VI) on Activated Carbon. - *Journal of Environmental Science* 41 (9): 1967–1980.
- Zhang, L.Y., Zhu, X.J., Sun, H.W., Chi, G.R., Xu, J.X., Sun, Y.L., 2010. Control Synthesis of Magnetic Fe₃O₄-Chitosan Nanoparticles under UV Irradiation in Aqueous System. *Current Applied Physics* 10(3), 828-833.
- Zhang, Z., Zheng, H., 2009. Optimization for Decolorization of Azo Dye Acid Green 20 by Ultrasound and H₂O₂ Using Response Surface Methodology. *Journal of Hazardous Materials* 172(2-3), 1388-1393.