

Adsorption of Chromium (VI) from Polluted Water Using Core/Shell Nano Magnetic Particles of Fe₃O₄/CoO

F. Akhlaghian¹, M. Moradi²

1. Assist. Prof., Dept. of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Kurdistan, Sanandaj, Iran
(Corresponding Author) akhlaghianfk@gmail.com
2. Former Graduate Student, Dept. of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Kurdistan, Sanandaj, Iran

(Received Feb. 21, 2019 Accepted Sep. 4, 2019)

To cite this article:

Akhlaghian, F., Moradi, M. 2020. "Adsorption of chromium (VI) from polluted water using core/shell nano magnetic particles of Fe₃O₄/CoO" Journal of Water and Wastewater, 31(3), 77-87. Doi: 10.22093/wwj.2019.172923.2833 (In Persian)

Abstract

Chromium (VI) enters water resources via effluents of metallurgical, chemical pigments, electroplating, and tanning industries. The chromium accumulation in animal and plant tissues can cause serious dangers. In human, chromium (VI) causes damage to liver, kidney, and lung. The aim of this research is the removal of chromium (VI) from water by Fe₃O₄/CoO nanostructured magnetic adsorbent. In this work, nano magnetic particles of Fe₃O₄/CoO were synthesized by co-precipitation method and were used for the adsorption of chromium (VI) from water. The Fe₃O₄/CoO adsorbent was characterized by ICP, XRD, TEM, and VSM methods. Effects of pH on chromium (VI) adsorption on Fe₃O₄/CoO were studied. The isotherm and kinetics of the adsorption were also studied. TEM images confirmed the formation of the core/shell structure of the nanoparticles. The VSM test showed the magnetic property of the Fe₃O₄/CoO adsorbent. The experimental data were better fitted to the Freundlich isotherm model. In a batch operation, by using 1.5 g of Fe₃O₄/CoO adsorbent, 100 mL of chromium (VI) solution with the concentration of 50 mg/L and pH 3, the chromium (VI) removal yield of 89.04% was obtained after 24 hours. The magnetic nanoparticles of Fe₃O₄/CoO are a good adsorbent to remove chromium (VI) from water with the advantage of easy separation from water by an external magnetic force.

Keywords: Adsorption, Chromium (VI), Wastewater Treatment, Core/Shell Nano Magnetic Particles, Cobalt Oxide.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۱، شماره ۳، صفحه: ۸۷-۷۷

جذب سطحی کروم (VI) از آب‌های آلوده با استفاده از نانوذرات مغناطیسی هسته/پوسته Fe_3O_4/CoO

فرانک اخلاقیان^۱، میثم مرادی^۲

۱- استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه کردستان، سنندج، ایران
(نویسنده مسئول) akhlaghianfk@gmail.com

۲- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه کردستان، سنندج، ایران

(دریافت ۹۷/۱۲/۲ پذیرش ۹۸/۶/۱۳)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:

اخلاقیان، ف.، مرادی، م.، ۱۳۹۹، "جذب سطحی کروم (VI) از آب‌های آلوده با استفاده از نانوذرات مغناطیسی هسته/پوسته Fe_3O_4/CoO "

مجله آب و فاضلاب، ۳۱(۳)، ۸۷-۷۷. Doi: 10.22093/wwj.2019.172923.2833

چکیده

کروم (VI) از طریق صنایع متالورژی، رنگسازی، آبکاری و دباغی به منابع آب وارد می‌شود. تجمع کروم در بافت‌های حیوانی و گیاهی می‌تواند موجب ایجاد خطرات جدی شود. کروم در انسان باعث ایجاد اختلال در کار کبد، کلیه و ریه می‌شود. هدف از انجام این پژوهش، حذف کروم (VI) از آب توسط جاذب نانوساختار مغناطیسی هسته/پوسته Fe_3O_4/CoO است. در این پژوهش، نانوذرات مغناطیسی هسته/پوسته Fe_3O_4/CoO با روش هم‌رسوبی ساخته شدند و به‌عنوان جاذب در حذف کروم (VI) از آب، به کار برده شد. جاذب Fe_3O_4/CoO با روش‌های XRD، ICP، TEM و VSM شناسایی شد. اثر pH محلول روی جذب سطحی کروم (VI) بر روی جاذب Fe_3O_4/CoO بررسی شد. نوع ایزوترم و سینتیک جذب سطحی کروم (VI) بر روی Fe_3O_4/CoO نیز بررسی شد. تصاویر TEM، تشکیل نانوذرات با ساختار هسته/پوسته را تأیید کرد. آزمایش VSM خاصیت مغناطیسی نانوذرات را نشان داد. نتایج تجربی برازش بهتری با مدل ایزوترم فروندلیچ داشت. در یک عملیات جذب سطحی ناپوسته، با به‌کاربردن ۱/۵ گرم از جاذب Fe_3O_4/CoO ، ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول کروم (VI) با غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر و pH برابر ۳ و بعد از گذشت ۲۴ ساعت، کارایی حذف کروم (VI) برابر با ۸۹/۰۴ درصد به‌دست آمد. نانوذرات هسته/پوسته مغناطیسی Fe_3O_4/CoO ، علاوه بر این که جاذب خوبی برای حذف کروم (VI) از آب هستند، قابلیت جداسازی آسان از آب به‌وسیله یک نیروی مغناطیسی خارجی را نیز دارند.

واژه‌های کلیدی: جذب سطحی، کروم (VI)، تصفیه پساب، نانوذرات مغناطیسی هسته/پوسته، اکسید کبالت

۱- مقدمه

کروم از طریق فاضلاب تولیدی از صنایع آبکاری، نساجی، دباغی و کودسازی به محیط زیست، آب‌های سطحی و زیرزمینی وارد می‌شود (Stepniewska et al., 2007, Shirzad Siboni et al., 2012, Ballav et al., 2014). حضور کروم (VI) در سیستم آبی موجب مشکلات محیط

فلزات سنگین، آلاینده‌هایی هستند که برای محیط زیست خطرناک و برای سلامتی انسان زیان‌آور هستند. اغلب فلزات سنگین در واکنش‌های بیولوژیک سلول‌های موجودات زنده دخالت می‌کنند و فعالیت‌های متابولیکی را مختل می‌کنند. کروم یکی از فلزات صنعتی مهم است که در فرایندها و تولیدات مختلف استفاده می‌شود.



نانوذرات هسته/پوسته این است که خواص هسته و پوسته با همدیگر ترکیب می‌شوند و خواص تقویت شده‌ای را نشان می‌دهند که به‌صورت جداگانه قابل دسترسی نبودند (Kalambate et al., 2019).

از مزایای جاذب‌هایی که از نانوذرات مغناطیسی هسته/پوسته ساخته شده‌اند، به محافظت هسته Fe_3O_4 از تجمع و تشکیل ذرات بزرگ‌تر و نیز تقویت ظرفیت جذب سطحی می‌توان اشاره کرد (Lu et al., 2019).

کوماری و همکاران برای حذف کروم (VI) از نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 استفاده کردند (Kumari et al., 2015).

بالا و همکاران از نانوذرات مغناطیسی هسته/پوسته Fe_3O_4 با پوشش گلیسین و تقویت شده با پیرول در حذف فلز کروم (VI) استفاده کردند (Ballav et al., 2014).

گاش و همکاران توانستند جداسازی کروم (VI) از آب را با کمک جاذبی که مخلوطی از اکسید آهن با اکسید منگنز بود، انجام دهند (Ghosh et al., 2015).

همه پژوهش‌ها، نارسایی‌هایی مانند ظرفیت جذب کم، مقدار زیاد جاذب مورد نیاز، سینتیک کند و گزینش‌پذیری ضعیف دارند. بنابراین نانوجاذب‌های مغناطیسی با کارایی جداسازی زیاد و سینتیک سریع برای جداسازی کروم (VI) مورد نیاز هستند. در ساختار جاذب‌های زیادی برای حذف فلزات سنگین، از عنصر کبالت استفاده شده است (Wang et al., 2013, Ahalya et al., 2014, Duan et al., 2015, Foroughi et al., 2015).

در این پژوهش، نانوذرات مغناطیسی هسته/پوسته Fe_3O_4/CoO ساخته شدند و روش‌های ICP^۱، XRD^۲، TEM^۳ و VSM^۴ برای تعیین مشخصات جاذب سنتز شده به‌کار برده شدند. نانوذرات سنتز شده در جذب سطحی کروم (VI) از آب به‌کار برده شدند. اثر pH محلول آبی، نوع ایزوترم و سینتیک جذب سطحی نیز مورد بررسی قرار گرفت.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- سنتز جاذب Fe_3O_4/CoO

محلول‌های نیترات آهن (III) ۰/۵ مولار و سولفات آهن (II) ۰/۵

زیستی شدید مثل مشکل بیماری می‌شود که علت آن سمیت زیاد و ماهیت غیرقابل تجزیه کروم است. کروم در سیستم آبی بسیار متحرک است و وارد زنجیره غذایی می‌شود. این عنصر با توجه به غلظت و pH می‌تواند به صورت‌های $HCrO_4^-$ ، $Cr_2O_7^{2-}$ و CrO_4^{2-} وجود داشته باشد. کروم (VI) به‌عنوان ماده‌ای سرطان‌زا، جهش‌زا و آسیب‌زا در سیستم‌های بیولوژیکی عمل می‌کند (Khalil et al., 1998, Ballav et al., 2014).

روش‌های زیادی برای حذف کروم (VI) وجود دارند که عبارتند از: تهنشینی شیمیایی، تبادل یونی، احیای نوری، جداسازی غشایی و جذب سطحی. روش تهنشینی از مقدار زیادی مواد استفاده می‌کند و مشکل تولید لجن را نیز دارد. تبادل یونی و جداسازی غشایی به‌علت هزینه‌های زیاد عملیاتی، منطقی نیستند. روش جذب سطحی به‌علت هزینه کم، کاربرد آسان و استفاده مجدد، روشی امیدوارکننده است (Selvi et al., 2001, Chavez-Guajardo et al., 2015, Kumari et al., 2015).

سازمان بهداشت جهانی حد مجاز کروم در آب آشامیدنی را ۰/۰۵ میلی‌گرم در لیتر تعیین نموده است (Chavez-Guajardo et al., 2015, Kumari et al., 2015).

مواد با اندازه نانو به‌علت مساحت زیاد، سایت فعال و طول نفوذ کوتاه، ظرفیت جذب سطحی را افزایش می‌دهند. نانومواد مشکل جداسازی برای استفاده مجدد را در آلودگی در مقیاس بزرگ دارند. برای جداسازی با استفاده از دینامیک ستونی، نانوجاذب‌ها مشکل فشار پشت را دارند که سرعت جریان را کاهش می‌دهد. بنابراین ساخت نانوجاذب‌هایی که بتوانند مقدار زیادی از کروم (VI) را جداسازی کنند، به آسانی از آلاینده‌ها جدا شوند و برای استفاده مجدد آماده شوند، در پژوهش‌های زیادی بررسی شده است (Ballav et al., 2014).

اخیراً، نانوجاذب‌ها با خواص مغناطیسی برای جداسازی فلزات سنگین از محلول‌های آبی مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند. نانومواد مغناطیسی خواص مغناطیسی بیشتری دارند و به آسانی از محلول‌های آبی به‌وسیله میدان مغناطیسی خارجی جدا می‌شوند (Kumari et al., 2015). نانوذرات هسته/پوسته دارای یک ماده درونی هستند که به‌صورت کامل یا جزئی به‌وسیله لایه بیرونی پوشیده شده‌اند، به‌طوری که این دو ماده به‌صورت جداگانه قابل شناسایی هستند (Kalambate et al., 2019). مزیت اصلی

¹ Inductively Coupled Plasma (ICP)

² X-Ray Diffraction (XRD)

³ Transmission Electron Microscope (TEM)

⁴ Vibrating Sample Magnetometer (VSM)



مولار ساخته شدند. ۵۰ میلی لیتر از محلول Fe^{3+} با محلول Fe^{2+} مخلوط شد به طوری که نسبت حجمی $Fe^{3+}:Fe^{2+}$ برابر ۱:۱/۷۵ بود. محلول حاصل، در یک بالن سه دهانه تحت پوشش گاز نیتروژن به مدت ۱۰ دقیقه همزده شد. دمای سیستم تا ۶۰ درجه سلسیوس افزایش داده شد. ۵ میلی لیتر هیدرات هیدرازین و ۱۰ میلی لیتر آمونیاک نیز اضافه شد.

با اضافه کردن آمونیاک، pH به ۹ رسانده شد. با تشکیل رسوب سیاه رنگ، محلول حاصل به مدت ۳۰ دقیقه همزده شد. بعد از اتمام واکنش، رسوب با یک آهنربای قوی جمع آوری شد. رسوب به دست آمده چندین بار با آب مقطر شستشو داده شد، به طوری که pH آب شستشو به ۷ رسید. رسوب حاصله Fe_3O_4 ، در آون به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۷۰ درجه سلسیوس خشک شد.

۲-۲- جذب سطحی کروم توسط جاذب Fe_3O_4/CoO

جداسازی کروم (VI) از محلول آبی به کمک جاذب Fe_3O_4/CoO انجام شد. ۱/۵ گرم از جاذب Fe_3O_4/CoO به ۱۰۰ میلی لیتر محلول کروم (VI) با غلظت ۵۰ میلی گرم در لیتر اضافه شد. برای ساخت محلول کروم (VI) از حل کردن دی کرومات پتاسیم در آب استفاده شد. مخلوط در دمای اتاق (۲۵ درجه سلسیوس) و سرعت ثابت به مدت ۲۴ ساعت همزده شد. سپس ذرات مغناطیسی Fe_3O_4/CoO از مخلوط جدا شد و غلظت کروم (VI) در محلول با استفاده از قانون بیر-لامبرت و دستگاه اسپکتوفتومتر اندازه گیری شد. برای اندازه گیری کروم (VI) با استفاده از دستگاه اسپکتوفتومتر، از روش دی فنیل کاربازید استفاده شد که تولید کمپلکسی با رنگ قرمز-بنفش می کند. جذب نوری این کمپلکس توسط دستگاه اسپکتوفتومتر در ۵۴۰ نانومتر اندازه گیری شد. درصد حذف کروم، با استفاده از معادله زیر به دست آمد (Wang and Lo, 2009)

$$\text{درصد حذف کروم (VI)} = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

که در آن

C_0 غلظت اولیه و C_f غلظت نهایی کروم (VI) در محلول برحسب میلی گرم در لیتر است.

۲-۳- ایزوترم های جذب سطحی

ایزوترم های جذب، داده های تعادلی هستند که به منظور تشریح چگونگی واکنش بین ماده جذب شونده و جاذب مورد استفاده قرار می گیرند. ایزوترم ها همچنین بیان کننده ظرفیت جذب یک جاذب هستند. در این پژوهش، به منظور بررسی تحلیل داده های تجربی و توصیف حالت تعادل در جذب بین فاز جامد و مایع از مدل های ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ استفاده شد. مقدار q_e با استفاده از معادله ۲ محاسبه شد (Rasaki et al., 2018)

برای نشان دادن یون های سیترات در سطح نانوذرات Fe_3O_4 ، به ۲۰۰ میلی لیتر از محلول ۰/۸۵ مولار سیترات سدیم، ۴ گرم از Fe_3O_4 اضافه شد و به مدت ۳۰ دقیقه توسط حمام فراصوت مخلوط شد. مخلوط حاصل از واکنش، تحت پوشش گاز نیتروژن در دمای ۶۰ درجه سلسیوس همزده شد. رسوب ایجاد شده با آهنربای قوی جدا شد و با استن برای حذف سیترات سدیم باقیمانده در محلول شستشو داده شد. رسوب به دست آمده در آون به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۷۰ درجه سلسیوس خشک شد. جامد به دست آمده با الک های مش ۶۰ تا ۹۰ میکرومتر غربال شد.

در مرحله بعدی ۱۲/۶ گرم استات کبالت (II) چهارآبه و ۶/۷ گرم کربنات آمونیم، به طور جداگانه در ۱۰۰ میلی لیتر آب حل شد تا دو محلول تشکیل شود. سپس ۱/۵ گرم از نانوذرات اصلاح شده را در یک بالن سه دهانه ریخته و دو محلول استات کبالت و کربنات آمونیوم قطره قطره به بالن اضافه شد. سپس رسوب با فیلتراسیون جمع آوری شد و چند مرحله با اتانول شستشو داده و بعد از آن در دمای ۳۲۵ درجه سلسیوس به مدت ۳ ساعت در کوره تکلیس شد. بعد از تکلیس نانوذرات مغناطیسی هسته/پوسته Fe_3O_4/CoO به دست آمد (Hong et al., 2008, Hong et al., 2009)

برای تعیین درصد وزنی عناصر تشکیل دهنده جاذب هسته/پوسته از روش ICP (ICP-OES 730-ES, Varian) استفاده شد. از TEM (Ziess-EM10C) برای بررسی ساختار و مورفولوژی جاذب سنتز شده در ابعاد نانو استفاده شد. از دستگاه XRD

معادله خطی مدل سینتیکی شبه مرتبه اول به صورت زیر است
(Zhang et al., 2018)

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5)$$

که در آن

k_1 ثابت سرعت واکنش بر حسب min^{-1} مقدار ماده جذب شده در واحد جرم جاذب در زمان t بر حسب میلی‌گرم بر گرم، q_e مقدار ماده جذب شده در حالت تعادل در واحد جرم جاذب در زمان تعادل بر حسب میلی‌گرم بر گرم است. معادله خطی مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم به صورت زیر است (Zhang et al., 2018)

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

که در آن

k_2 ثابت سرعت واکنش بر حسب گرم بر میلی‌گرم بر دقیقه است. مقدار q_e و k_2 با کمک شیب و عرض از مبدا خط t/q_t بر حسب t به دست می‌آید.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی جاذب هسته/پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoO}$

در جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ ، با کمک روش ICP ترکیب درصد فلز کبالت ۶۹/۴۵ درصد و فلز آهن ۳۰/۵۴ درصد تعیین شد. با استفاده از اوزان مولکولی فرمولاسیون جاذب به صورت CoO ۶۷/۶۷ درصد و Fe_3O_4 ۳۲/۳۳ درصد تعیین شد.

الگوی پراش پرتوایکس نمونه‌های Fe_3O_4 و $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ شکل ۱ نشان داده شده است. پیک‌های موجود در الگوی پراش پرتو ایکس این نمونه‌ها خیلی تیز نیستند که ناشی از ماهیت آمورف اکسید کبالت و کریستاله نشدن در دمای ۳۲۵ درجه سلسیوس است. در الگوی پراش پرتو ایکس نمونه Fe_3O_4 ، پیک‌هایی در ۲۰/۶۸ و ۳۵/۳۴ وجود دارند که نشان‌دهنده تشکیل مگنتیت (Fe_3O_4 , JCPDS File No. 69-900-6195, JCPDS File No. 69-900-2330) و گوتیت (Fe_4O_8 , JCPDS File No. 69-900-3077) هستند. در الگوی پراش پرتو ایکس نمونه $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ پیک موجود در ۳۶/۴۸ به تشکیل (Fe_3O_4 , JCPDS File No. 69-900-2330) و اکسید کبالت (CoO , JCPDS File No. 69-900-8619) مربوط است. پیک موجود در ۷۴/۴ نیز

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (2)$$

که در آن

q_e ظرفیت تعادلی جذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم، C_0 غلظت اولیه کروم (VI) در محلول میلی‌گرم در لیتر، C_e غلظت نهایی کروم (VI) بعد از برقراری تعادل بر حسب میلی‌گرم در لیتر، V حجم مایع در داخل راکتور بر حسب لیتر است. فرم خطی معادله لانگمیر به صورت زیر است (Zhang et al., 2018)

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (3)$$

که در آن

q_m حداکثر ظرفیت جذب (میلی‌گرم بر گرم)، K_L ثابت معادله لانگمیر (میلی‌گرم در لیتر) که با افزایش قدرت پیوند جذب، افزایش می‌یابد. C_e غلظت کروم (VI) در محلول (میلی‌گرم در لیتر) در حالت تعادل است.

معادله ایزوترم فروندلیچ، جذب را در یک سطح ناهمگون از نظر جذب بیان می‌کند و معادله خطی به صورت زیر نشان داده شده است (Zhang et al., 2018)

$$\ln q_e = \ln k_f + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad (4)$$

که در آن

q_e مقدار ماده جذب شده به ازای واحد وزن جاذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم، C_e غلظت تعادل ماده در محلول بر حسب میلی‌گرم در لیتر، n و k_f ثابت‌های معادله فروندلیچ هستند.

۲-۴- سینتیک جذب سطحی

به منظور بررسی عوامل مؤثر بر سرعت واکنش، مطالعات سینتیکی فرایند ضروری است. از معادلات سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم استفاده شد.

معادله سینتیکی شبه مرتبه اول بر مبنای ظرفیت جاذب است و زمانی که جذب سطحی با استفاده از مکانیسم نفوذ از داخل یک لایه مرزی اتفاق می‌افتد، کاربرد دارد، در حالی که معادله شبه مرتبه دوم نشان می‌دهد که جذب شیمیایی مکانیسم غالب و کنترل کننده در فرایند جذب سطحی است (Zhang et al., 2018).



نمودارهای حلقه‌های پسماند مغناطیسی نمونه‌های هسته Fe_3O_4 و هسته/پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ در شکل ۳ نشان داده شده است. وجود پسماند مغناطیسی در نمونه $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ در شکل ۳ مشخص است. در نمونه Fe_3O_4 که فری مغناطیس^۱ است، اشباع مغناطیسی^۲ برابر با $67/9 \text{ emu/g}$ و وادارندگی^۳ (H_c) برابر 11 Oe است. شکل ۳، رفتار سوپرپارامغناطیس نمونه Fe_3O_4 را که در توافق با پژوهش‌های قبلی است، نشان می‌دهد (Hong et al., 2008, Hong et al., 2009)

در نمونه $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ مغناطیس اشباع و وادارندگی به ترتیب برابر $23/78 \text{ emu/g}$ و $1086/5 \text{ Oe}$ اندازه‌گیری شد. نمونه $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ رفتار همراه با پسماند را نشان می‌دهد که علت آن ماهیت آمورف اکسید کبالت موجود در نمونه $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ است (Gavrila and Ionita, 2002, Stepniewska et al., 2007). کاهش اشباع مغناطیس نمونه $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ از نمونه Fe_3O_4 به علت پوشش اکسید کبالت احاطه کننده ذرات Fe_3O_4 است.

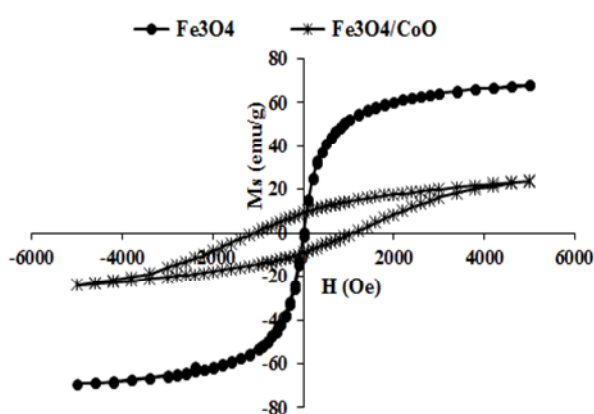


Fig. 3. Magnetic hysteresis curves of Fe_3O_4 and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ samples

شکل ۳- حلقه‌های پسماند مغناطیسی نمونه‌های $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ و Fe_3O_4

۳-۲- اثر شرایط عملیاتی بر جذب سطحی

اثر شرایط عملیاتی جذب سطحی مثل غلظت اولیه پساب کروم (VI)، مقدار جاذب، زمان و pH در این قسمت بررسی شد. شکل ۴-ا، اثر غلظت کروم (VI) را در محدوده غلظت ۵۰ تا ۱۳۰ میلی‌گرم در لیتر، بر جذب سطحی نشان می‌دهد. در این

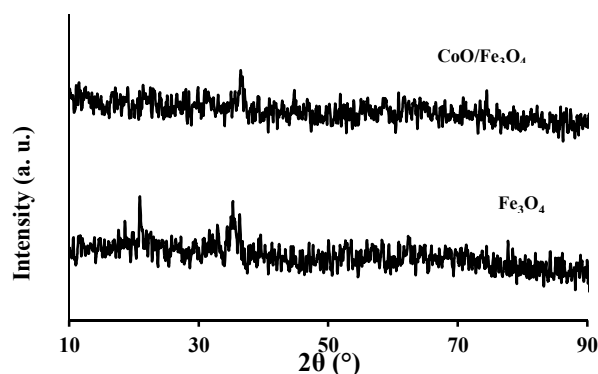


Fig. 1. XRD patterns of Fe_3O_4 and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ samples
شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ و Fe_3O_4

مربوط به تشکیل Fe_3O_4 (JCPDS File No. 69-900-2330)، CoO (JCPDS File No. 69-900-8619) و Co_3O_4 (JCPDS File No. 69-900-5900) است.

تصویر TEM نانوذرات هسته/پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ در شکل ۲ نشان داده شده است. تصویر TEM نشان می‌دهد که نانوذرات، مجتمع شده‌اند که علت آن برهم کنش بین ذرات مغناطیسی است (Hong et al., 2009). این تصاویر تشکیل ساختار هسته/پوسته را نشان می‌دهند. هسته سیاه رنگ، نانوذرات Fe_3O_4 است و پوسته کمرنگ تر اکسید کبالت است که به علت نفوذپذیری الکترونی متفاوت، رنگ آنها نیز متفاوت است. در تصویر کاملاً مشخص است که اندازه نانوذرات هسته/پوسته از هسته بزرگ تر است.

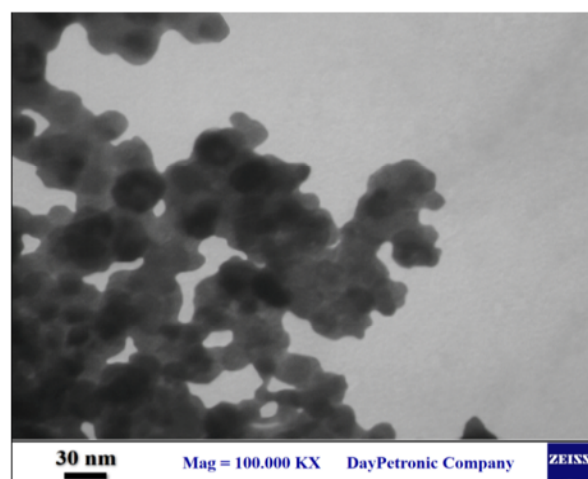


Fig. 2. TEM image of core/shell magnetic particles of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoO}$

شکل ۲- تصویر TEM نانوذرات هسته/پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoO}$

¹ Ferrimagnetic

² Magnetic Saturation (MS)

³ Corecivity

بود. در مقدار زیاد جاذب، به علت برهم کنش بین ذرات جاذب و تجمع، مساحت سطح کل در دسترس برای جذب سطحی کاهش می‌یابد که منجر به افزایش ناچیز در جذب سطحی کروم (VI) در مقدار بیشتر از ۱۵ گرم در لیتر شده است. (Hashemian et al., 2015) اثر زمان از صفر تا ۳۰ ساعت بر جذب سطحی کروم (VI) در شکل ۴-۴ نشان داده شده است. شرایط آزمایش غلظت اولیه محلول کروم (VI) ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، pH برابر ۳ و مقدار جاذب ۱۵ گرم در لیتر بود. ابتدا سرعت جذب سطحی کروم (VI) سریع بود و سپس کاهش یافت. بعد از حدود ۲۵ ساعت جذب سطحی کروم (VI) به حدود ۸۹ درصد و حالت تعادل رسید و با گذشت زمان مقدار جذب سطحی تقریباً ثابت ماند.

آزمایش، pH برابر با ۷، مقدار جاذب ۱۰ گرم در لیتر و زمان ۱۸ ساعت بود. مشخص است که با افزایش غلظت مقدار جذب سطحی کروم کاهش می‌یابد. علت آن کاهش تعداد سایت‌های فعال برای جذب کروم است که نشان می‌دهد جذب سطحی تابع شدیدی از غلظت اولیه کروم است (Ahalya et al., 2014). بررسی اثر مقدار جاذب در محدوده ۵ تا ۲۵ گرم در لیتر در شکل ۴-۴b نشان داده شده است. نتایج در غلظت اولیه محلول کروم (VI) ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، pH برابر ۳ و زمان ۲۰ ساعت به دست آمدند. با افزایش مقدار جاذب، ابتدا جذب سطحی افزایش یافت که علت آن افزایش تعداد سایت‌های فعال برای جذب سطحی است. بعد از رسیدن به مقدار جاذب ۱۵ گرم در لیتر، افزایش در مقدار جذب سطحی خیلی کم

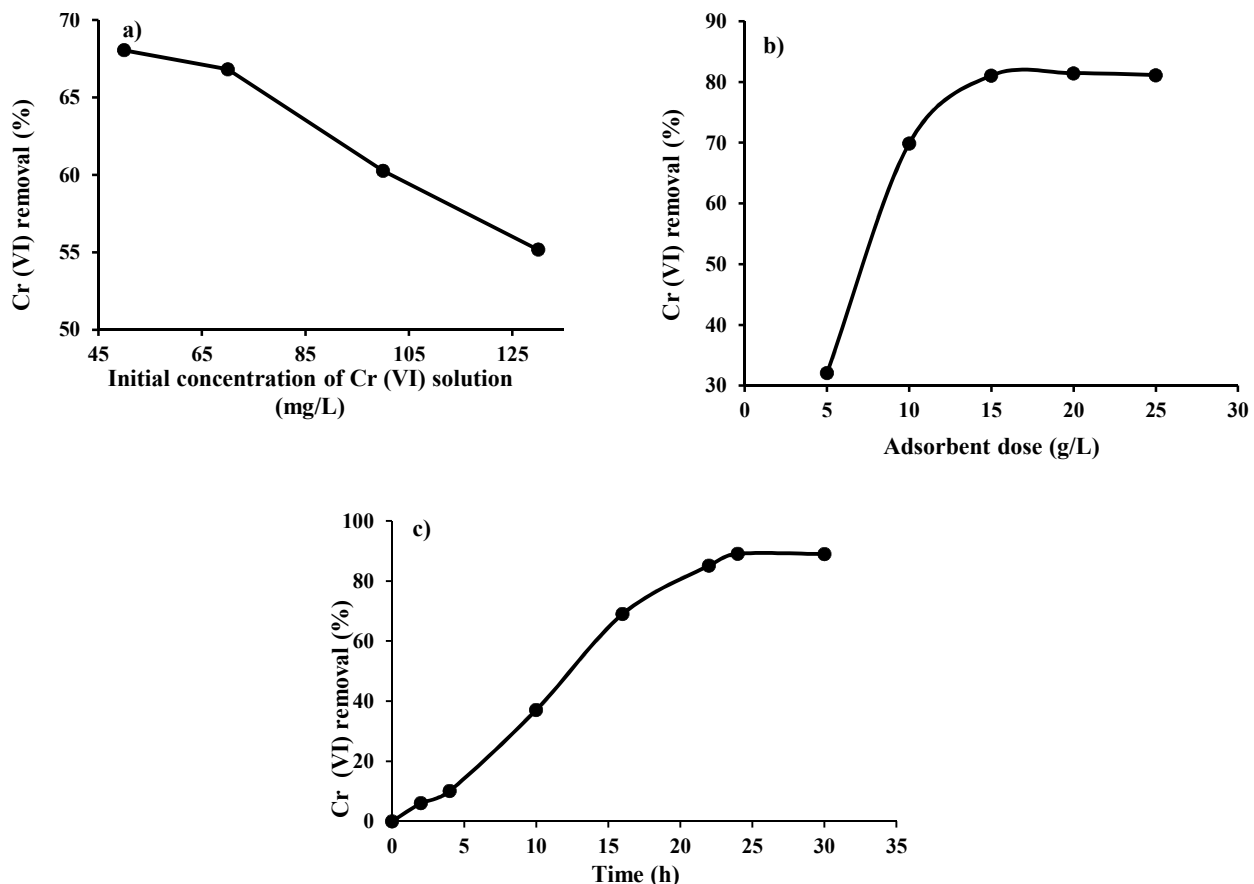


Fig. 4. Effect of the operating conditions on adsorption a) chromium solution initial concentration b) adsorbent dose c) time

شکل ۴- اثرات شرایط عملیاتی بر جذب سطحی، (a) غلظت اولیه محلول کروم (VI)، (b) مقدار جاذب، (c) زمان



جاذب و نیروی الکترواستاتیک بین بارهای همنام و همچنین رقابت بین یون‌های هیدروکسیل با بار منفی و یون‌های کرومات، جذب سطحی کاهش می‌یابد (Ballav et al., 2014, Chavez-Guajardo et al., 2015).

۳-۳- ایزوترم جذب سطحی

برای بررسی اثر ایزوترم‌های جذب، از مدل‌های لانگمیر و فروندلیچ استفاده شد. شکل‌های ۶-ا و ۶-ب ایزوترم‌های خطی و جدول ۱، ثابت‌های ایزوترم‌های لانگمیر و فروندلیچ را نشان می‌دهند. مقدار بیشتر R^2 ایزوترم جذب فروندلیچ، تطبیق بیشتر این مدل را با داده‌های تجربی تعادلی نشان داد. ایزوترم مدل فروندلیچ جذب چند لایه کروم را بر روی جاذب نشان داد. مقدار ثابت‌های K_F و n مدل ایزوترم فروندلیچ، به ترتیب ۰/۲۵ و ۱/۳۲ است که در جدول ۱ نشان داده شده است.

۳-۴- سینتیک جذب سطحی

جذب سطحی کروم (VI) روی نانوذرات هسته/پوسته Fe_3O_4/CoO ، تحت تأثیر مدت زمانی است که یون‌های کروم (VI) و جاذب در محلول قرار دارند. بررسی‌های سینتیکی برای پیش‌بینی سرعت جذب سطحی مهم هستند و همچنین

در شکل ۵-ا اثر تغییر pH در دامنه ۲ تا ۸ بر جذب سطحی کروم (VI) از محلول آبی توسط جاذب Fe_3O_4/CoO نشان داده شده است. برای تغییر pH از محلول اسید سولفوریک نیم نرمال و آمونیاک استفاده شد. شکل ۵-ب نمودار ΔpH یا $(pH_{initial} - pH_{final})$ بر حسب $pH_{initial}$ است. منظور از $pH_{initial}$ ، pH محلول اولیه کروم (VI) و pH_{final} ، pH محلول کروم (VI) بعد از انجام عملیات جذب سطحی در دمای اتاق و مدت زمان ۲۴ ساعت است. چنانچه ΔpH برابر صفر باشد، یعنی pH محلول کروم (VI) قبل و بعد از انجام عملیات جذب سطحی تغییر نکرده باشد، pH نقطه با پتانسیل زتا برابر صفر است. شکل ۵-ب نشان می‌دهد که در pH برابر ۵، بار سطح جاذب (پتانسیل زتا) برابر صفر است.

شکل ۵-ا، نشان می‌دهد که با افزایش pH کارایی حذف کروم (VI) کاهش می‌یابد. شکل‌های مختلف کروم (VI) در آب عبارتند از دی کرومات $Cr_2O_7^{2-}$ ، کرومات CrO_4^{2-} و هیدروژن کرومات $HCrO_4^-$. وجود این گونه‌های کروم در آب، به pH و غلظت بستگی دارد. در $pH < 5$ ، گونه غالب معمولاً $HCrO_4^-$ است. در pH کم، یون‌های هیدروژن در محلول فراوان هستند و روی سطح جاذب را پروتون‌دار می‌کنند و موجب می‌شوند که جذب سطحی گونه‌های منفی، مانند $HCrO_4^-$ از طریق جاذبه الکترواستاتیک بین بارهای مخالف افزایش یابد. در $pH \geq 5$ ، به علت پروتون‌زدایی

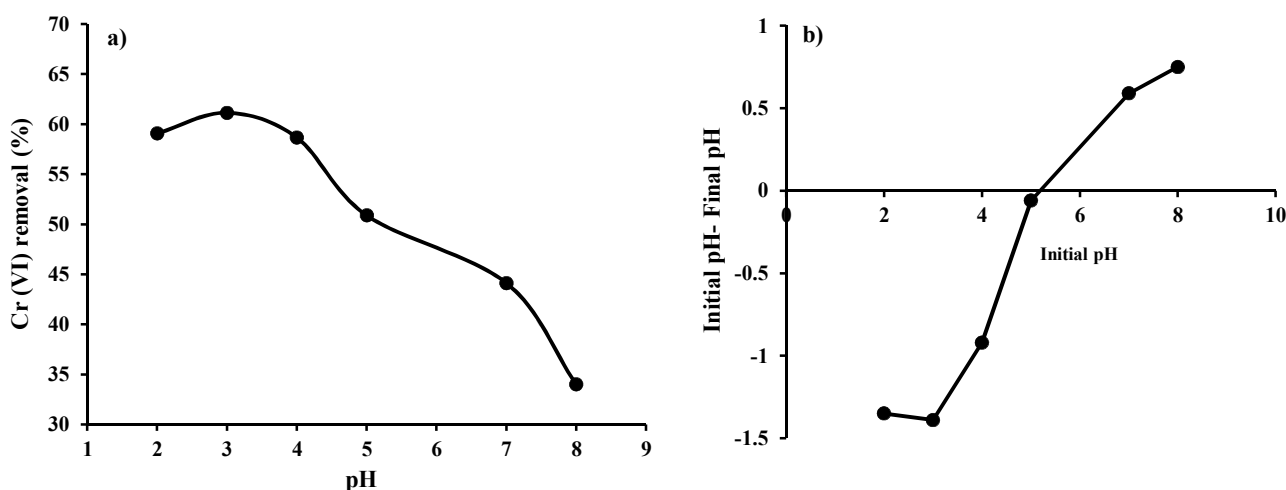


Fig. 5. a) Effect of the chromium solution pH on adsorption, operating conditions: Cr (VI) solution initial concentration 50 mg/L, adsorbent dose: 10 g/L, and time 8 h b) pH of zero point charge (pH_{pzc})

شکل ۵-ا اثر pH محلول کروم (VI) بر جذب سطحی، شرایط عملیاتی: غلظت اولیه محلول کروم ۵۰ میلی‌گرم در لیتر،

مقدار جاذب ۱۰ گرم در لیتر و زمان ۸ ساعت، b) pH نقطه با بار صفر (pH_{pzc})



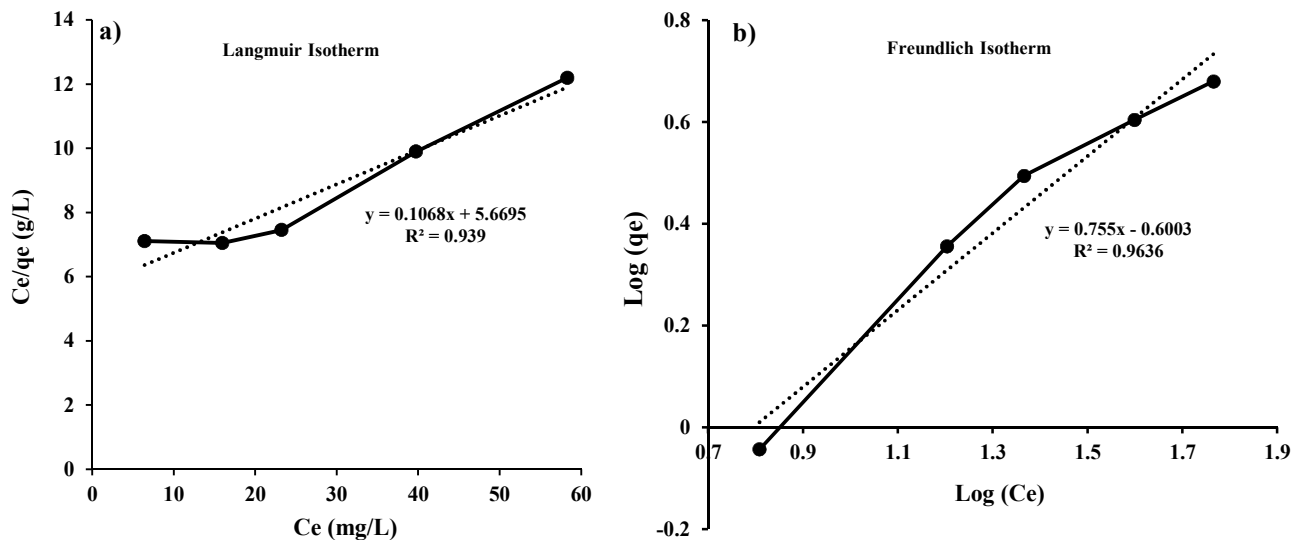


Fig. 6. Isotherms of Cr(VI) adsorption by Fe₃O₄/CoO a) Langmuir model b) Freundlich model, operating conditions: adsorbent dose: 15 g/L, pH 7, and time 8 h

شکل ۶- ایزوترم جذب سطحی کروم (VI) بر روی جاذب Fe₃O₄/CoO (a) مدل لانگمیر و (b) مدل فروندلیچ، شرایط عملیاتی: مقدار جاذب ۱۵ گرم در لیتر، pH برابر ۷، و زمان ۸ ساعت

جدول ۱- ثابت‌های مدل‌های لانگمیر و فروندلیچ برای جذب سطحی کروم (VI) بر روی جاذب Fe₃O₄/CoO

Table 1. Constants of Langmuir and Freundlich models for adsorption of Cr(VI) on Fe₃O₄/CoO adsorbate

Adsorbate	Langmuir model			Freundlich model		
	q _m (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²	K _F (mg/g)	n	R ²
Cr(VI)	9.36	0.019	0.9390	0.25	1.32	0.9636

جدول ۲- ثابت‌های سینتیکی مدل‌های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم

Table 2. Kinetic constants of the pseudo first order and pseudo second order models

Adsorbate	Pseudo first order model			Pseudo second order model		
	q _{e1} (mg/g)	k ₁ (1/min)	R ²	q _{e2} (mg/g)	k ₂ (g/mg.min)	R ²
Cr(VI)	4.75	0.0006	0.9939	5.018	0.00091	0.9188

(۰/۹۹۳۹) از R² مدل شبه مرتبه دوم (۰/۹۱۸۸) نشان‌دهنده تطبیق بهتر داده‌های تجربی با مدل شبه مرتبه اول است. همچنین می‌توان نتیجه‌گیری کرد که نفوذ کروم، مرحله کنترل‌کننده سرعت، در فرایند جذب سطحی کروم (VI) توسط جاذب Fe₃O₄/CoO است (Li et al., 1999, Abia and Igwe, 2005)

اطلاعاتی برای پیدا کردن مکانیسم‌های جذب سطحی فراهم می‌کنند (Zhang et al., 2018). نتایج حاصل از مدل کردن داده‌های تجربی با سینتیک‌های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم در شکل‌های a-۷ و b-۷ نشان داده شده است. جدول ۲، نتایج ثابت‌های مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم را نشان می‌دهد. R² بزرگ‌تر مدل شبه مرتبه اول



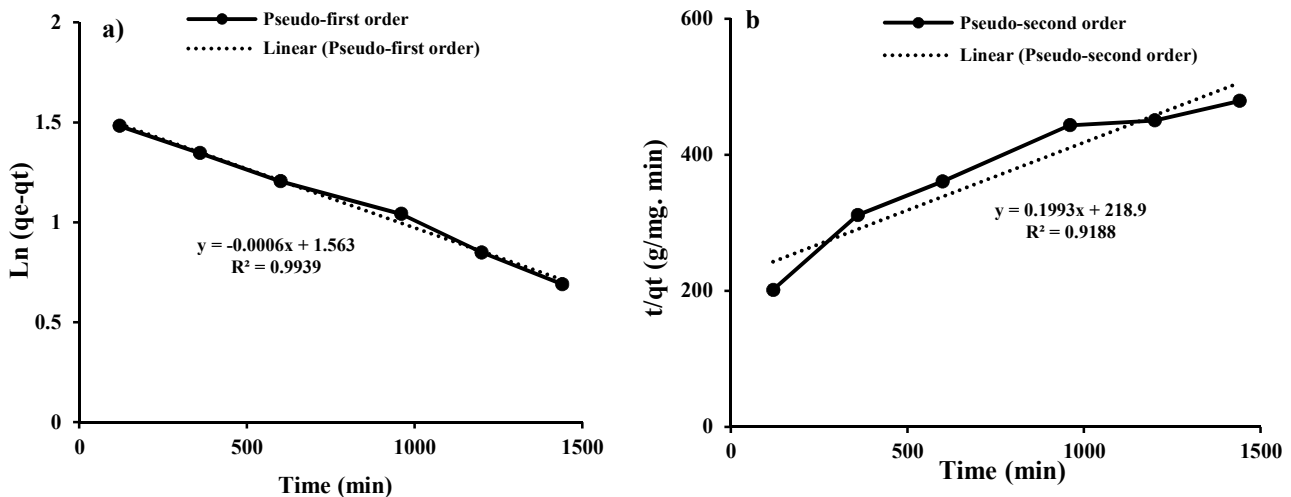


Fig. 7. Effect of time on Cr(VI) adsorption by Fe₃O₄/CoO and fitting the experimental data with linear models

a) pseudo first order model b) pseudo second order model; operating conditions:

Cr(VI) solution concentration 50 mg/L, adsorbent dose 15 g/L, pH 3

شکل ۷- برآزش داده‌های تجربی اثر زمان بر روی جذب سطحی کروم (VI) توسط جاذب Fe₃O₄/CoO با مدل خطی (a) شبه مرتبه اول و (b) شبه مرتبه دوم، شرایط عملیاتی: غلظت اولیه محلول کروم ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، مقدار جاذب ۱۵ گرم در لیتر و pH برابر ۳

مطابق با از ایزوترم فروندلیچ بود. سینتیک جذب سطحی کروم (VI) بر روی Fe₃O₄/CoO با مدل شبه مرتبه اول برآزش بهتری داشت. جاذب Fe₃O₄/CoO علاوه بر اینکه جاذب خوبی برای حذف کروم (VI) از آب است، مزیت جداسازی از محیط آبی به کمک نیروی مغناطیس خارجی بدون استفاده از سانتریفیوژ را دارد.

۵- قدردانی

از حمایت‌های مالی دانشگاه کردستان کمال تشکر و سپاسگزاری را داریم.

۴- نتیجه‌گیری

نانوذرات مغناطیس هسته/پوسته Fe₃O₄/CoO با روش هم‌رسوبی ساخته شدند و در جذب سطحی کروم (VI) از آب استفاده شدند. مشخصات جاذب Fe₃O₄/CoO ساخته شده، با روش‌های ICP، XRD، TEM و VSM تعیین شد. نتایج XRD، وجود اکسید آهن مگنتیت و اکسید کبالت را نشان داد. نتایج TEM، تشکیل نانوذرات هسته/پوسته را نشان داد. بررسی اثر pH مشخص کرد که با کاهش pH، جذب سطحی کروم (VI) افزایش می‌یابد. داده‌های تعادلی فرایند جذب سطحی کروم (VI) بر روی Fe₃O₄/CoO

References

- Abia, A. A. & Igwe, J. C. 2005. Sorption kinetics and intraparticulate diffusivities of Cd, Pb, and Zn ions on maize cob. *African Journal of Biotechnology*, 4, 509-512.
- Ahalya, K., Suriyanarayanan, N. & Ranjithkumar, V. 2014. Effect of cobalt substitution on structural and magnetic properties and chromium adsorption of manganese ferrite nano particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 372, 208-213.
- Ballav, N., Choi, H.J., Mishra, S.B. & Maity, A. 2014. Synthesis, characterization of Fe₃O₄@glycinepolyrrrole magnetic nanocomposites and their potential performance to remove toxic Cr(VI). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 4085-4093.
- Chavez-Guajardo, A. E., Medina-Llamas J.C., Maqueira L., Andrade C.A.S., Alves K.G.B. & De Melo C.P. 2015. Efficient removal of Cr (VI) and Cu (II) ions from aqueous media by use of polypyrrole/maghemite and polyaniline/maghemite magnetic nanocomposites. *Chemical Engineering Journal*, 281, 826-836.



- Duan, S., Tang, R., Xue, Z., Zhang, X., Zhao, Y., Zhang, W. et al. 2015. Effective removal of Pb(II) using magnetic $\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$ micro-particles as the adsorbent: synthesis and study on the kinetic and thermodynamic behaviors for its adsorption. *Colloids and Surfaces A. Physicochemical Engineering Aspects*, 469, 211-223.
- Foroughi, F., Hassanzadeh-Tabrizi, S.A., Amighian, J., & Saffar-Teluri, A. 2015. A designed magnetic CoFe_2O_4 -hydroxyapatite core-shell nanocomposite for Zn(II) removal with high efficiency. *Ceramics International*, 41, 6844-6850.
- Gavrila, H. & Ionita, V. 2002. Crystalline and amorphous soft magnetic materials and their applications-status of art and challenges. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 4, 143-192.
- Ghosh, A., Pal M., Biswas K., Ghosh U.C. & Manna B. 2015. Manganese oxide incorporated ferric oxide nanocomposites (MIFN): a novel adsorbent for effective removal of Cr(VI) from contaminated water. *Journal of Water Process Engineering*, 7, 176-186.
- Hashemian, S., Dehghanpor, A. & Moghahed, M. 2015. $\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nano spinels as potential sorbent for adsorption of brilliant green. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 24, 308-314.
- Hong, R., Li, J.H., Cao, X., Zhang, S.Z., Dic, G.Q., Li, H.Z. et al. 2009. On the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mn}1-x\text{Zn}x\text{Fe}_2\text{O}$ core/shell magnetic nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 480, 947-953.
- Hong, R. Y., Zhang S.Z., Di G.Q., Li H.Z., Zheng Y., Ding J. et al. 2008. Preparation, characterization and application of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ core/shell magnetic nanoparticles. *Materials Research Bulletin*, 43, 2457-2468.
- Kalambate, P. K., Huang, Z., Li, Y., Shen, Y., Xie, M., Huang, Y. et al. 2019. Core@shell nanomaterials based sensing devices: a review. *Trends in Analytical Chemistry*, 115, 147-161.
- Khalil, L. B., Mourad W.E., Rophael M.W. 1998. Photocatalytic reduction of environmental pollutant Cr(VI) over some semiconductors under UV/visible light illumination. *Applied Catalysis B: Environmental*, 17, 267-273.
- Kumari, M., Pittman Jr C.U. & Mohan D. 2015. Heavy metals [chromium (VI) and lead (II)] removal from water using mesoporous magnetite (Fe_3O_4) nanospheres. *Journal of Colloid and Interface Science*, 442, 120-132.
- Li, P., Bruce, R.L. & Hobday, M. 1999. A pseudo first order rate model for the adsorption of an organic adsorbate in aqueous solution. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74, 55-59.
- Lu, W., Guo, X., Luo, Y., Li, Q., Zhu, R., & Pang, H. 2019. Core-shell materials for advanced batteries. *Chemical Engineering Journal*, 355, 208-237.
- Rasaki, S. A., Zhang, B., Liu, S., Thomas, T. & Yang, M. 2018. Nanourchin $\text{ZnO}@\text{TiCN}$ composites for Cr(VI) adsorption and thermochemical remediation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 3837-3848.
- Selvi, K., Pattabhi, S. & Kadirvelu, K. 2001. Removal of Cr(VI) from aqueous solution by adsorption onto activated carbon. *Bioresource Technology*, 80, 87-89.
- Shirzad Siboni, M., Samadi, M. T., Yang, J. K. & Lee, S. M. 2012. Photocatalytic removal of Cr(VI) and Ni(II) by UV/ TiO_2 kinetic study. *Desalination and Water Treatment*, 40, 77-83.
- Stepniewska, Z., Wolinska, A. & Pioro, W. 2007. Chromium migration in the vicinity of a tannery waste lagoon. *Polish Journal of Soil Science*, 40, 139-148.
- Wang, P. & Lo, I.M.C. 2009. Synthesis of mesoporous magnetic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and its application to Cr(VI) removal from contaminated water. *Water Research*, 43, 3727-3734.
- Wang, W., Wang, X., Wang, X., Yang, L., Wu, Z., Xia, S. et al. 2013. Cr (VI) removal from aqueous solution with bamboo charcoal chemically modified by iron and cobalt with the assistance of microwave. *Journal of Environmental Sciences*, 25, 1726-1753.
- Zhang, W., Zhang, S., Wang, J., Wang, M., He, Q., Song, J. et al. 2018. Hybrid functionalized chitosan- $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ composite for enhanced Cr(VI) adsorption. *Chemosphere*, 203, 188-198.

