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

نهال نخلستانی^۱، لعبت تقوی^۲*، محسن دهقانی قناتغستانی^۳، همایون احمد پناهی²

^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

³گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد تهران مرکز، دانشگاه اَزاد اسلامی، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱٤۰۰/۱۲/۲۹ تاریخ پذیرش: ۱٤۰۰/۱۲/۲۹

چکیدہ

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 اینرو، 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 بهمنظور 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 بهینهٔ متغیر PH برابر با ۲۵، غلظت ابتدایی فلز در محلول ۵۵ میلیگرم در لیتر، مقدار جاذب ۲۵ میلیگرم و زمان تماس جاذب دکه مقدار بهینهٔ متغیر PH همچنین نتایج بررسی مدلهای هم دمای جذب نشان داد که مدل لانگمویر با مقدار ²⁹، میگرم و زمان تماس جاذب گرام دی قدا جاذب سنتز شده دارد و حداکثر ظرفیت جذب براساس مدل لانگمویر با مقدار ²⁹، ۹۹، انطباق بیشتری با فرآیند جذب کروم توسط برانر با ۲۵، غلظت ابتدایی فلز در محلول ۵۵ میلیگرم در لیتر، مقدار جاذب ۲۵ میلیگرم و زمان تماس جاذب ۲۷۵/۲ دقیقه به دست آمد. موجنین نتایج بررسی مدلهای هم دمای جذب نشان داد که مدل لانگمویر با مقدار ²⁹، مه داست آمد. بررسی فرآیند ترمودینامیک جذب، موجنین نتایج بررسی مدلهای هم دمای جذب براساس مدل لانگمویر ۹۰/۹۰ میلیگرم بر گرم به دست آمد. بررسی فرآیند ترمودینامیک جذب، جاذب سنتز شده دارد و حداکثر ظرفیت جذب براساس مدل لانگمویر ۹۰/۹۰ میلیگرم بر گرم به دست آمد. بررسی فرآیند ترمودینامیک جذب، میانگر این است که فرایند جذب گرماگیر است و با افزایش دما ظرفیت جذب افزایش می باید. بطور کلی نتایج موثر برای حذف کروم از سیستم نشان می دهد که انتظار می دود نانوکامپوزیت اکسید گرافن مغناطیسی پلیمر شده با گروه آمین یک جاذب مؤثر برای حذف کروم از سیستم آبی باشد.

كليد واژگان: كروم، جذب سطحى، مدل سطح پاسخ، محيط آبى، پليمر

^{*}نویسنده مسئول taghavi_lobat@yahoo.com

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). يكى 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 انحلال پذیری بالای آنها در آب بسیار خطرناک مىباشند (Barakat, 2011). فلزات سنگين موجود در محیطهای آبی میتوانند توسط موجودات زنده جذب و وارد زنجيره غذايي شوند. كروم از جمله فلزات سنگين بهشمار می آید که به حالتهای (Cr(III و Cr(VI) وجود دارد که Nasseh et al.,) بهطور کلی سمیت بیشتری دارد (Cr(VI) 2017ab) و در محدودهٔ غلظتی ۲/۰ تا ۲۷۰ میلی گرم 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 میلی گرم بر لیتر میباشد (Kobya, 2004) که با ورود به زنجیرهٔ غذایی و انباشته شدن در بدن انسان میتواند بر روی فیزیولوژی بدن تأثیرگذار باشد و باعث مشکلات جسمانی شدیدی از جمله حساسیت پوستی، حالت تهوع، استفراغ، اسهال شديد، خونريزي، سرطان ريه 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 اًلایندهها از محيطهاي آبي استفاده مي شود (Demiral et al., 2008) . روش حذف فلزات سنگين بهوسيله فرآيند جذب، بهعنوان یک روش اقتصادی شناخته شده است که میتواند با بكارگیری جاذبهای گوناگونی مانند: کربن فعال، نانو لوله های کربنی و همچنین جاذبهای ارزان قیمت حاصل از پسماندهای کشاورزی، تولیدات جانبی صنعتی و محصولات طبيعى، پليمرها و هيدروژلها و همچنين جاذبهاى زيستى بهعنوان روشی مؤثر برای حذف این آلایندههای محیطزیستی مورد استفاده قرار بگیرد. از طرفی جاذبها سطح وسيع و بنابراين ظرفيت جذب بالايي را فراهم مي كنند و مىتوان آنها را پس از انجام فرآيند جذب دوباره بازيابى كرد و مورد استفاده قرار داد (Yavuz et al., 2006; Fu) كرد و مورد استفاده قرار داد 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 فرایند جذب توسط روش سطح پاسخ-طراحی مرکب مرکزی بهینه سازی شدند همچنین، مطالعات همدما و ترمودینامیک جذب برای بررسی ویژگیهای جاذب انجام شدند.

مواد و روش ها

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، آلیل آمین، متانول ۹۹ درصد، اتانول ۹۹ درصد، دی کرومات پتایسم 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

نخلستانی و همکاران، سنتز نانوکامپوزیت اکسید گرافن مغناطیسی پلیمرشده با گروه آمین....

دستگاه	نام کامل انگلیسی دستگاه	روش آناليز				
Nicolet-Impact 400D	Fourier-transform Infrared Spectroscopy	طيفسنجي تبديل فوريه 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	أناليز مغناطيسسنجي (VSM)				
AA-7000 - Shimadzu	Flame Atomic Absorption Spectroscopy	طیفسنجی جذب اتمی شعلهای (FAAS)				

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

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 می توان با کمترین تعداد آزمایش طراحی شده، متغیرهای تأثیرگذار بر ظرفیت جذب به عنوان علراحی شده، متغیرهای تأثیرگذار بر ظرفیت جذب به عنوان (D) پاسخ آزمایش را بهینه سازی کرد (, (C) مقدار جاذب (D) غلظت اولیهٔ آلاینده در محلول (Co) و زمان تماس (t) که در غلظت اولیهٔ آلاینده در محلول (Co) و زمان تماس (t) که در ۵ سطح m + n + n + n - e تغییر داده شده اند (جدول افزار ۲۰۰ آزمایش با ۶ نقط مرکزی با استفاده از نرم طراحی شده است. همچنین تجزیه واریانس (ANOVA) افزار (ANOVA) مرکزی با استفاده از نرم مراحی شده است. همچنین تجزیه واریانس (ANOVA)

استخراج یون کروم با جاذب: به منظور سنجش میزان یون های کروم جذب شده، مقدار مشخصی از جاذب تحت شرایط مختلف آزمایش به ۱۰۰ میلی لیتر از محلول آبی کروم با غلظت مشخص اضافه می شود و سپس pH محلول با

پودر گرافیت استفاده شد. به این منظور ابتدا اکسید گرافیت از پودر گرافیت با استفاده از روش اصلاح شدهٔ 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 آمونياک مغناطيسي شد (Kazemi et al., 2019). بهمنظور عامل دار کردن با ۵-آمینو ایزو فتالیک اسید، ۵۰۰ میلی گرم از پودر خشک شدهٔ اکسید گرافن مغناطیسی سنتز شده در مرحله قبل به ۵۰ میلیلیتر متانول اضافه گردید سپس به مخلوط حاصل، مقدار ۱۵ میلیلیتر آلیل آمین تحت گاز نیتروژن به صورت 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 مادهٔ سنتز شده در مرحله قبل به مخلوط ۱۰ میلی لیتر آلیل آمین، ۵۰ میلی لیتر اتانول، ۳ میلی لیتر متیل متاکریلات و ۰/۱ گرم AIBN (بهعنوان آغازگر) در محیط گاز نیتروژن اضافه گردید و مخلوط در دمای ۶۰ تا ۶۵ درجه سانتی گراد 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 مرحلهٔ آخر مادهٔ تهیه شده از مرحله قبل به ۷۵ میلیلیتر متانول + نیم گرم از لیگاند (۵–آمینو ایزوفتالیک اسید) اضافه شد، سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد مخلوط تحت رفلاکس قرار گرفت و در نهایت جاذب سنتز شده با متانول چندین بار شسته شد و خشک گردید و برای

				÷		
		سطح			علائم	پارامتر
-α	- 1	•	+1	$+\alpha$		
٢	٣/۵	۵	۶/۵	٨	A	pH
١.	۲۵	۴۰	۵۵	٧٠	В	مقدار جاذب استفاده شده
١.	۳۷/۵	۶۵	۹۲/۵	17.	С	زمان تماس
١.	۲۵	۴۰	۵۵	٧٠	D	غلظت اوليهٔ آلاينده در محلول

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

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

$\frac{C_e}{1} - \frac{1}{1} + \frac{C_e}{1}$	(۲) همدما لانگمویر
$q_e K_L q_e Q_0$	
$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F$	(٣) همدما فرندليچ
$\frac{C_{e}}{1} = \frac{1}{1} + \frac{\alpha}{1} C_{e}^{\beta}$	(۴) همدما ردلیچ پترسون
q _e K _{RP} K _{RP}	
$\ln q_e = \ln q_s\beta_{DR} \varepsilon^2$	(۵) همدما دابينين راداشكوويچ
$\epsilon = \text{RT}\ln(1 + 1/C_{e})$	
$\mathbf{E} = \left(1/\sqrt{2\beta_{\mathrm{DR}}}\right)$	

 α ، K_{RP} بیشترین مقدار ظرفیت جذب، جذب، K_L ثابت تفکیک، K_R ظرفیت جذب در غلظت واحد و n شدت جذب سطحی ثابتهای فرندلیچ هستند، α و β_D بیشترین مقدار ظرفیت جذب، سطحی ثابتهای فرندلیچ هستند، α أثابتهای ردلیچ پترسون، β_R ثابت است.

استفاده از محلولهای سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار و اسید کلریدریک ۰/۱ مولار تنظیم می گردد. پس از طی زمان تماس مشخص محلول شفاف توسط یک آهنربا قوی جداسازی می شود. برای تهیه محلول کروم جهت استفاده در فرآیند جذب از حل کردن مادهٔ دی کرومات پتایسم در آب استفاده شد. به منظور سنجش مقدار یون های کروم باقی مانده در محلول توسط دستگاه جذب اتمی شعله جمع آوری می شود. مقدار یون فلز جذب شده در واحد جرم جاذب که به عنوان ظرفیت جذب تعریف می شود که طبق معادلهٔ زیر به دست می آید:

مادلهٔ تعیین ظرفیت جذب (۱) معادلهٔ تعیین
$$q_e(\frac{mg}{g}) = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{W}$$

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، C₀ وC₀ غلظت اولیه و تعادلی فلز جذب شده را نشان میدهند (Say and Denizli, 2003). **معادلههای همدما و ترمودینامیک جذب**: مطالعهٔ هم دماهای جذب لانگمویر، فرندلیچ، ردلیچ پیترسون و دابینین راداشکویچ برای بررسی ارتباط تعادلی جاذب و جذب شونده،

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 میلیلیتر از این محلولها با ۱۰ میلی گرم جاذب شد و ۱۰۰ میلیلیتر از این محلولها با ۱۰ میلی گرم جاذب قرار گرفت و مقدار کروم جذب شده اندازه گیری شد. سپس قرار گرفت و مقدار کروم جذب شده اندازه گیری شد. سپس با استفاده از معادلههای جدول \mathcal{S} پارامترهای مختلف مطالعهٔ پارامترهای ترمودینامیکی برای بررسی تغییرات مطالعهٔ پارامترهای ترمودینامیکی برای بررسی تغییرات و برای تشخیص خود به خودی بودن، گرماگیر و یا گرماده بودن واکنش جذب انجام میشود. پارامترهای آنتالپی جذب (AG) را می توان به وسیله معادلههای زیر محاسبه کرد:

(
$$\mathcal{F}$$
) $K_{C} = \frac{C_{Ad}}{C_{e}}$
(V) $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_{C}$
(Λ) $\ln K_{C} = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT}$

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



شکل ۱- طیفهای FTIR مراحل مختلف نانوجاذب سنتز شده با پایهٔ اکسید گرافن و عاملدار شده با ۵-آمینو ایزو فتالیک اسید – 1-۵: طیف اکسید گرافن، 2-S: طیف اکسید گرافن مغناطیسی، 3-3: طیف اکسید گرافن مغناطیسی آمیندار شده با آلیل آمین، 4-S: طیف اکسید گرافن مغناطیسی پلیمریزاسیون شده با آلیل آمین و 5-S: طیف اکسید گرافن مغناطیسی پلیمره شده و در نهایت آمیندار شده با ۵-آمینو ایزو فتالیک اسید.

(۸/۳۱۴ کیلو ژول بر مول) می باشند. با بکارگیری معادلههای بالا، محاسبهٔ مقدار K_C و رسم نمودار InK_C در مقابل ۱/۲ میتوان مقادیر پارامترهای مورد بررسی را بهدست آورد.

نتايج

شناسایی نانوجاذب سنتز شده: بهمنظور بررسی گروههای عاملی نانوجاذب از آنالیز FT-IR استفاده گردید. در شکل ۱ طیفهای FT-IR مراحل مختلف نانوجاذب سنتز شده در محدودهٔ طول موج ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ ¹⁻ آورده شده شده در محدودهٔ طول موج ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ گروده شده است. ظهور تعدادی پیک قوی در طیف مربوط به اکسیدگرافن میتواند انجام فرآیند اکسیداسیون گرافیت با پرمنگنات پتاسیم در حضور اسید سولفوریک غلیظ را اثبات کند. حضور پیکها در محدودهٔ ¹⁻ ۳۰۰ ۳۴۰۰ و ¹⁻ ۲۰۰۰در کند. حضور پیکها در محدودهٔ ¹⁻ ۳۰۰ ۳۴۰۰ و ¹⁻ ۲۰۰۰در اکسید گرافن میتواند به ترتیب بیانگر ارتعاشات کششی از گروه هیدروکسیل (OH–) و کربونیل (O=2–) در گروه عاملی کربوکسیل (COOH) تشکیل شده در لبههای مفحات اکسید گرافن باشد (,2010) تشکیل شده در لبههای مفحات اکسید گرافن باشد (,2013) از مغناطیسی کردن اکسید گرافن پیک مشاهده شده در ناحیهٔ ¹⁻

مربوط به ارتعاش کششی پیوند Fe-O در ساختارFe₃O₄ اتصال یافته در سطح نانوکامپوزیت می باشد (Li et al., 2013; H. Wu et al., 2013). حضور پیک جدید در محدودهٔ ۳۴۰۰ cm⁻¹ تا ۳۵۰۰ cm⁻¹ در طیفهای مربوط به اکسید گرافن مغناطیسی آمیندار شده با آلیل آمین (S-3)، اکسید گرافن مغناطیسی پلیمریزاسیون شده با آلیل آمین (-S 4) و اکسید گرافن مغناطیسی پلیمره شده و در نهایت آمیندار شده با ۵–آمینو ایزوفتالیک اسید (S-5) که با ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل (OH-) همپوشانی دارد مربوط به ارتعاش کششی گروہ NH₂ است که تأییدکنندہ اتصال گروہ آمین به گروه کربوکسیل و ایجاد پیوند آمیدی است (Peer et al., 2018; Kazemi et al., 2019). همچنين در مقايسه طيفهاي اكسيد گرافن و اكسيد گرافن مغناطيسي، ییکهای جدید در ناحیهٔ ۱۴۰۰ cm⁻¹و۱۴۰۰ cm بهترتیب مربوط به ارتعاش کششی C=O در پیوند NHCO (ایمید I) و ارتعاش کششی N-H در NH₂ قابل مشاهده و شناسایی (Fan et al., 2012; Kazemi et al., 2019; Li) است et al., 2013). جهت برآورد میزان گروه عاملی و پایداری ساختار در برابر تغییرات حرارتی از آنالیز حرارتی (TGA) در محدودهٔ دمای ۲۵ تا ۹۰۰ درجه سانتی گراد استفاده گردید و



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

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 سانتی گراد، نشانگر تبخیر آب موجود بر روی سطح نانوجاذب می باشد (Peer et al., 2018). منحنى MGO نشان مىدهد كه حضور نانوذرات مغناطیس Fe₃O₄ در سطح GO باعث پایداری حرارتی آن در برابر افزایش دما شده است. با این حال شیب نزولی منحنی بهتدریج کاهش ۴۹٪ را نشان میدهد، که میتواند مؤید وجود نانوذرات Fe₃O₄ در سطح GO و گروههای اکسیژنی در سطح آن باشد (Shen et al., 2010). اما منحنى جاذب نهایی در مقایسه با MGO، کاهش وزن بیشتری را نشان میدهد، که میتواند بهدلیل 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 می شود که می تواند نشاندهندهٔ 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، GO و جاذب مرحلهٔ 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 Fe₃O₄ را نشان میدهد که بهخوبی روی لایههای گرافن قرار گرفتهاند و دارای اندازههای نسبتاً یکسان بین ۳۰ تا ۵۰ نانومتر هستند.

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 (;2015, Bian *et al.*, 2015). همچنین بررسی Marimón-Bolívar *et al.*, 2018). همچنین بررسی خاصیت مغناطیسی نانوجاذب سنتز شده و تأثیر عامل دار کردن جاذب سنتز شده با ۵-آمینوایزو فتالیک از دستگاه مغناطیس سنج استفاده شد، نتایج در شکل ۳ (شماره ۴) نشان داد که میزان خاصیت مغناطیسی جاذب نهایی کمتر از سلGO است که میتواند به دلیل قرار گرفتن نانوذرات در بین صفحات اکسید گرافن باشد که نشان دهندهٔ 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 عامل دار 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 می باشد.

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



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.

	0.00					•
ظرفيت جذب كروم پيش بيني شده	ظرفيت جذب كروم اندازه گيري شده	D	С	В	А	شماره آزمایش
۳۵/۵۳	70/8	٧٠	۶۵	۴۰	۵	١
٨/۶٨	۴/۴۵	۲۵	۳۷/۵	۵۵	۶/۵	٢
۱۰/۰۸	۴/۱۷	۴.	۶۵	۴۰	۵	٣
٨/۵٨	17/47	۵۵	۹۲/۵	۵۵	۶/۵	۴
۶/۴۰	٩/١٨	۲۵	۹۲/۵	۵۵	۶/۵	۵
78/4.	۲٩/۶۵	۲۵	۹۲/۵	۵۵	۳/۵	۶
۱۰/۰۸	١٣/۴٧	۴۰	۶۵	۴.	۵	٧
<i>۶</i> /۲۹	۱۱/۸	۵۵	۳۷/۵	۲۵	۶/۵	٨
१९/१९	۵۳/۶۷	۵۵	۹۲/۵	۵۵	۳/۵	٩
۱٩/۵۲	۱۳/۳	۴۰	۱.	۴.	۵	١.
r\$/9r	4./11	۲۵	۹۲/۵	۲۵	۳/۵))
۶/۶۰	٧/٠٨	۲۵	۳۷/۵	۲۵	۶/۵	١٢
۲۹/۲۰	۳۷/۷۸	۲۵	۳۷/۵	۵۵	٣/۵	١٣
18/87	٩/١٣	۴۰	15.	۴.	۵	14
۶۰/۴۵	87/87	۵۵	۳۷/۵	۲۵	۳/۵	۱۵
۱۰/۰۸	۶/۲۵	۴۰	۶۵	۴.	۵	١۶
۵٩/۵۴	VT/27	۵۵	۹۲/۵	۲۵	۳/۵	١٢
۲۹/۴۰	۲۲/۹	۴۰	۶۵	١٠	۵	١٨
۶/٨۶	۵/۷۳	۵۵	۳۷/۵	۵۵	۶/۵	۱۹
۵۸۸۹	١/٩۶	۵۵	۹۲/۵	۲۵	۶/۵	۲.
٣٩/٨۶	44/11	۲۵	۳۷/۵	۲۵	٣/۵	71

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

ادامهٔ جدول ۴.							
ظرفيت جذب كروم پيشبيني شده	ظرفیت جذب کروم اندازهگیری شده	D	С	В	А	شماره آزمایش	
٢/١٩	١/•۴	۲۵	۹۲/۵	۲۵	۶/۵	77	
-۴/۶۶	•/٩۴	۴.	۶۵	۴۰	٨	۲۳	
۱۰/۰۸	۴/۸۸	۴.	۶۵	۴۰	۵	74	
۲ ۸/۲۸	۵۸/۱۸	۵۵	۳۷/۵	۵۵	٣/۵	۲۵	
۶٩/۵١	۵ • / ۵	۴.	۶۵	۴۰	۲	75	
17/75	٩/٢٨	۱.	۶۵	۴۰	۵	۲۷	
۱۰/۰۸	<i>\۶/۶</i> ٣	۴.	۶۵	۴۰	۵	۲۸	
71/FF	۱۴/۵۳	۴.	۶۵	٧٠	۵	۲۹	
١٠/٠٨	10/1	۴.	۶۵	۴۰	۵	٣.	

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

P-value	نسبت F	میانگین مربعات	درجه آزادی	مجموع مربعات	منبع
<•/••• ١	٨/٧١	<u> </u>	14	۱۱۰۳۸/۰۸	مدل
<•/••• \	۹۱/۱۱	٨٢۴٩/٩٣	١	٨٢۴٩/٩٣	A-pH
۰/۳۲۱۵	۱/۰۵	<i>۹۵/۱۶</i>	١	<i>۹۵/۱۶</i>	B-Dose
•/۶٨۶۴	۰/۱۶۹۵	10/34	١	10/34	C-Time
•/•١•٣	٨/۶٠	YYA/YA	١	YYA/YA	D -Concentration
•/٢••۶	١/٧٩	187/14	١	187/14	AB
۰/۹۵۸۲	•/••٣٨	+/YDYS	١	•/۲۵۲۶	AC
•/•۴۴۲	۴/۸۳	422/11	١	475/91	AD
۰/ ۸۲۶ ۱	•/•۵••	۴/۵۳	١	۴/۵۳	BC
+/AYAA	•/•۲۵۳	٢/٢٩	١	٢/٢٩	BD
٠/۶ ٧ ٩۶	·/\\\\	18/+8	١	18/+8	CD
•/••YY	٩/۴۵	٨۵۵/۶۵	١	٨۵۵/۶۵	A ²
•/•۵۲•	4/40	۴۰۳/۲۰)	۴۰۳/۲۰	B ²
•/٢٩٨•	١/١۶	1.0/21	١	1+0/74	C ²
•/•٧٢١	٣/٧۴	۳۳۸/۹۵	١	۳۳٨/٩۵	D^2
		٩٠/۵۵	۱۵	1307/26	باقيمانده



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

نخلستانی و همکاران، سنتز نانوکامپوزیت اکسید گرافن مغناطیسی پلیمرشده با گروه آمین....



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

همان طور که در جدول ۵ مشاهده می شود، 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 معنی دار بوده است. به طور کلی می توان بیان کرد که مدل طراحی شده برای جذب فلز کروم توسط این جاذب معنی دار بوده است و می توان برای پیش بینی نتایج جذب این فلز توسط جاذب سنتز شده از این مدل استفاده کرد (Demirel and Kayan, 2012; Şahan). مدل استفاده کرد (et al., 2018

نمودار تشخیصی تبعیت باقیمانده ها از توزیع نرمال با استفاده از نرمافزار بهدست آمد. در این نمودار، مقدار انحراف استاندارد بین مقادیر بهدست آمده از آزمایش ها و مقادیر پیش بینی شده توسط مدل، در مقابل درصد احتمال نرمال رسم می شود. همان طور که در شکل ۴ مشخص است خطی بودن این منحنی بیانگر توزیع نرمال داده ها می باشد و مقادیر نطا در این آزمایش پراکنده است. همچنین نمودار نتایج واقعی در برابر نتایج پیش بینی شده (شکل ۵) نشان می دهد که با توجه به نزدیکی مقادیر به دست آمده از بررسی ها و مقادیر پیش بینی شده، مدل طراحی شده به خوبی می تواند بین داده ها ارتباط برقرار کند و از صحت کافی برخوردار است (and Gözmen, 2012 نتیجه آزمایش و همچنین بهینه سازی آن ها توسط روش

سطح پاسخ-طراحی مرکب مرکزی انجام شد و اثر ترکیبی دو متغیر معنادار pH و غلظت ابتدایی کروم در محلول بهصورت همزمان در حالتی که زمان انجام فرآیند و مقدار جاذب در مقادیر ثابت ۶۵ دقیقه و ۴۰ میلی گرم 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 بهوسیله نرمافزار محاسبه و در جدول ۶ ارائه شده است.

منحنى هاى هم دماى جذب سطحى: نتايج پارامترهاى مهم همدماهای جذب لانگمویر و فرندلیچ، ردلیچ پیترسون و دابینین راداشکویچ برای جذب فلز کروم در جدول ۷ مشاهده می شود. براساس نتایج، R² هم دماهای جذب لانگمویر و فرندلیچ بهدست آمده میزان R² در معادلهٔ همدمای جذب لانگمویر بالاتر از فرندلیچ محاسبه شد که نشان دهندهٔ برازش بیشتر مدل لانگمویر و جذب تک لایه کروم روی سطح جاذب می باشد. همچنین میزان β در معادلهٔ هم دمای جذب ردلیچپیترسون برابر با ۰/۶۷ بهدست آمد که نشان دهندهٔ 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، kJ/mol ۰/۴۷ محاسبه شد. میانگین انرژی أزاد جذب اطلاعات مربوط به مكانيزم جذب را مىدهد. هنگامی که یک مول از یونها منتقل می شود، مقدار E بین ۰ تا kJ/mol ۸ باشد این عدد نشاندهندهٔ جذب فیزیکی



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.

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

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

فلز دروم.							
	فرندليچ						
K_{f}	n		\mathbb{R}^2				
15/04	7/7771		•/٩٧٨۴				
	دابينين راداشكويچ						
$q_m (\mathrm{mg/g})$	$\beta_{\rm DR}$	Е	\mathbb{R}^2				
۲۲/۶۹	۲/۲۷۶	•/۴٧	•/٩١٧١				
	$K_{\rm f}$ χ	فرندلیچ فرندلیچ ۲ ۲/۲۳۳۱ ۲ ۲/۲۳۳۱ دایینین راداشکویچ ۲ ۲/۲۷۶ ۲ ۲/۲۷۶ ۲ ۲/۲۷۶	فرندلیچ فرندلیچ ۲ ۲/۲۳۳۱ ۲ ۱۶/۰۴ ۲/۲۳۳۱ دایینین راداشکویچ $q_m (mg/g)$ β_{DR} E ۲/۲۷۶ ۰/۴۷				

جدول ۸- پارامتر های ترمودینامیکی فرایند جذب کروم توسط نانوجاذب سنتز شده.

R ² -		$\Delta G^{\circ} (kJ/mol)$				ΔH°
	318K	300 K	298K	288K	$-\Delta S^{*}(J/K.mol)$	(kJ/mol)
• /9544	25/3-	-7/19	-1/17	-•/•Y	•/1•۶۲	3.10.88

است، در حالی که مقدار بین ۸ تا ۱۶ kJ/mol نشان می دهد که فرآیند جذب شیمیایی رخ داده است. اگر ۱۶ < E kJ/mol باشد، نشان دهندهٔ 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 می کند که مکانیسم جذب فیزیکی است.

ترمودینامیک جذب: در فرایند جذب، دما نقش مهم و ضروری ایفا می کند. پارامترهای ترمودینامیکی (^۵G۵، ΔS^ο و ΔH^ο) برای بهدست آوردن اطلاعات در مورد تغییرات انرژی مربوط به فرآیند جذب استفاده می شوند. در جدول ۸

نتایج پارامترهای ترمودینامیکی فرآیند جذب کروم توسط نانوجاذب سنتز شده ارائه شده است. براساس نتایج مقادیر $^{\circ}$ ΔG منفی و ΔS° و ΔG

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

کروم در محلول می باشد. با افزایش غلظت کروم در محلول، میزان جذب آن توسط جاذب افزایش پیدا می کند. به طور کلی كروم مى تواند به شكل تركيبات متفاوتى از جمله H2CrO4، HCrO₇ ،CrO₄²⁻ ،HCrO₇ و -KrO₄²⁻ ،HCrO₄ داشته باشد که به علّت 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 بههمراه دارد (Sengupta et al., 1986; Hadi et al., 2015) دارد مدل همدمای لانگمویر با مقدار ۲۶، ۰/۹۹ انطباق بیشتری با فرآيند جذب دارد و حداكثر ظرفيت جذب براساس اين مدل ۹۰/۹۰ میلی گرم بر گرم بهدست آمد. طبق مدل لانگمویر فرآیند جذب بهصورت تک لایه و برگشتپذیر انجام می شود همچنین فرض می شود که بین مولکول های α جذب شونده برخوردی صورت نمی گیرد. همچنین مقدار حاصل از هم دمای ردلیچ پترسون به مقدار یک نزدیکتر است که تأییدی بر این فرضیه میباشد. با بررسی مقدار n (n=2.23>1) و E (E=0.47<8) ماصل از مدل همدمای دابینین راداشکویچ نیز به این نتیجه میرسیم که فرآیند جذب بهصورت فیزیکی انجام شده است. در بررسی ترموديناميكي، تغييرات آنتالپي و آنتروپي ۵G^o فرآيند جذب کروم توسط جاذب در دماهای مختلف منفی بودند، و این بیان کنندهٔ ماهیت خود به خودی فرآیند جذب برای این جاذبها است. همچنین مقادیر ΔG^{o} با افزایش دما کاهش می یابد، که نشان دهندهٔ جذب مؤثر تر در دمای بالاتر می باشد. مقدار ΔH^o مثبت نشان
دھندۂ ماھیت گرماگیری مکانیسم جذب است که با افزایش جذب یون کروم برای جاذب سنتز شده با افزایش دما تأیید شد. مقدار $\Delta \mathrm{S}^{\mathrm{o}}$ جذب کروم نیز مثبت بود، که بیانگر فرآیند جذب به صورت خود به خودی و غير تصادفي است.

سنتز شده این گروه عاملی را تأیید میکنند. نتایج آنالیز وزنسنجی حرارتی (TGA) نشاندهندهٔ پلیمرهشدن و عاملدار کردن سطح نانوجاذب سنتز شده با گروه ۵-آمينو ایزو فتالیک اسید است. آنالیز تصاویر SEM نشان داد که عامل دار کردن نانوجاذب باعث افزایش سطح جاذب شده است. همچنین با توجه به کاهش میزان قدرت مغناطیسی نانوجاذب سنتز شده بعد از عامل دار شدن، نانوجاذب در پایان فرآيند جذب بهسرعت و بهراحتى 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. بالاترين مقدار ظرفيت جذب توسط نانو جاذب سنتز شده (۶۰/۴۵ میلی گرم بر گرم) در ۳/۵ pH، مقدار جاذب ۲۵ میلی گرم، غلظت ابتدایی ۵۵ میلی گرم بر لیتر و زمان تماس ۳۷/۵ دقیقه بهدست آمد. pH محلول از عوامل مهم تأثیر گذار بر ظرفیت جذب برای فلز کروم است. با افزایش مقدار pH ، پاسخ آزمایش کاهش می یابد که این کاهش مربوط به وجود یون های HCrO₄ و CrO₄ در محلول های بازی تر می باشد. این یون ها به علّت 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 می شود در محیطهای اسیدی که یونهای H⁺ بیشتری وجود دارد، جذب بیشتری داشته باشند درصورتی که در محیطهای بازی بین این یونها و آنیون های ⁻OH رقابت شکل می گیرد و کارایی جذب کروم روی جاذب سنتز شده کاهش پیدا می کند (Baran et al., .(2007; Sun et al., 2018

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., Tümsek, F., Karabacakoğlu, 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., Gözmen, B., 2012. Degradation of Acid Red 274 Using H_2O_2 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.
- Kobya, 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., Yilmaz, 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., Bandegharaei, 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.