

# حذف یون کروم شش ظرفیتی با جذب روی نانو ذرات فریت منگنز: مطالعه سینتیک و ترمودینامیک

بهزاد عیوضی<sup>۱</sup>، احمد جمشیدی زنجانی<sup>۲\*</sup>، احمد خدادادی دربان<sup>۳</sup>

- ۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد، دانشکده فنی- مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس
- ۲- استادیار دانشکده فنی- مهندسی، بخش معدن، گروه فرآوری مواد معدنی، دانشگاه تربیت مدرس
- ۳- استاد دانشکده فنی- مهندسی، بخش معدن، گروه فرآوری مواد معدنی، دانشگاه تربیت مدرس

\*[ajamshidi@modares.ac.ir](mailto:ajamshidi@modares.ac.ir)

تاریخ دریافت: [۹۷/۰۳/۲۱]

تاریخ پذیرش: [۹۷/۰۱/۲۷]

## چکیده

نانو ذرات فریت منگنز  $MnFe_2O_4$  جاذب مؤثری برای حذف مواد آلی و غیر آلی است. در این مطالعه  $MnFe_2O_4$  با استفاده از روش هم‌رسوبی تهیه شد. ویژگی‌های جاذب تهیه شده با استفاده از XRD و SEM تعیین شد. جاذب تهیه شده برای حذف کروم شش ظرفیتی از محلول آبی مورد سنجش قرار گرفت. نتایج حذف کروم از محلول آبی نشان داد که کروم شش ظرفیتی در pH معادل ۲ به‌طور مؤثرتری حذف شده است. مطالعات سینتیکی نشان داد که حذف کروم از مدل سینتیکی مرتبه دوم تبعیت می‌کند. مدل نفوذ درون ذره‌ای نشان داد که نفوذ درون ذره‌ای تک مرحله‌ای نبوده است. مشاهدات ایزوترم نیز بیانگر آن بود که حذف کروم شش ظرفیتی با مدل لانگمویر هماهنگی دارد و ماکزیمم گنجایش جذب کروم شش ظرفیتی  $34/84$  میلی‌گرم بر گرم است. اثر دما در حذف کروم نشان داد که مقدار  $\Delta G$  واکنش منفی و مقدار  $\Delta H$  واکنش مثبت است. از این رو واکنش کروم شش ظرفیتی با فریت منگنز به‌صورت شیمیایی گرماگیر و خودبه‌خودی است. نتایج بیانگر این موضوع است که نانو ذرات فریت منگنز به‌عنوان جاذب مؤثری برای حذف منابع آب آلوده شده به کروم شش ظرفیتی می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد.

**واژه‌های کلیدی:** کروم شش ظرفیتی، نانو ذرات فریت منگنز، سینتیک، ترمودینامیک، ایزوترم

## ۱- مقدمه

در آب از منابع طبیعی همچون هوازدگی سنگ‌های سازند نشأت می‌گیرد. غلظت کروم در رودخانه‌ها و دریاچه‌ها معمولاً در محدوده مقادیر ۰/۵ تا ۱۰۰ نانو مولار متغیر است [1]. اگرچه برای آب دریا غلظت ۰/۱ تا ۱۶ نانو مولار نیز گزارش شده است

کروم شش ظرفیتی به‌عنوان یکی از فلزات سنگین سمی، می‌تواند سبب مخاطرات جدی برای محیط زیست شود. کروم

[2]. غلظت کروم می‌تواند در مناطق آلوده شده بیشتر از مقادیر ذکر شده باشد. این افزایش به دلیل تخلیه پساب‌های صنعتی از واحدهایی همچون کارخانه آبکاری، چرم‌سازی، برج‌های خنک‌کننده و غیره است. تعداد و نوع گونه‌های کروم موجود در پساب‌ها به مشخصات واحد صنعتی که از کروم استفاده می‌کند بستگی دارد [3]. گونه‌های کروم شش ظرفیتی شامل  $\text{HCrO}_4^-$  و  $\text{CrO}_4^{2-}$  است. کروم شش ظرفیتی همچنین به شکل گونه‌های دیگری همچون  $\text{HCr}_2\text{O}_7^-$  و  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  می‌تواند تشکیل شود. لازم به ذکر است تشکیل این گونه‌ها به غلظت‌های بالاتر از ۱۰۰ مولار نیاز دارد که به صورت طبیعی وجود ندارد [4]. حد مجاز کروم در آب‌های سطحی ۰/۱ میلی‌گرم بر لیتر و در آب‌های شرب ۰/۰۵ میلی‌گرم بر لیتر است [5]. افزایش غلظت کروم از ۰/۱ میلی‌گرم بر لیتر می‌تواند سبب بیماری‌های ریوی، از بین رفتن کبد، سوزش و تورم پوست و زخم معده شود [6]. بنابراین لازم است تا واحدهای صنعتی میزان غلظت پساب خروجی را به سطح قابل قبولی کاهش دهند. از این رو کاهش میزان کروم در پساب آلوده شده حائز اهمیت است.

تاکنون پژوهشگران روش‌های متعددی برای حذف کروم شش ظرفیتی از محیط‌های آبی را مورد بررسی قرار داده‌اند. از جمله این روش‌ها می‌توان به تبادل یونی [7]، کربن فعال [8]، ترسیب شیمیایی [9]، جذب [10]، اسمز معکوس [11] و فیلتراسیون [12] اشاره کرد. اغلب این روش‌ها هزینه‌بر و مصرف مواد شیمیایی در آن‌ها بالا است. همچنین این روش‌ها پسماند شیمیایی تولید می‌کنند که دفع این پسماند مشکل است [13]. فرآیند جذب بر بسیاری از مشکلات اشاره شده از جمله حجم بالای تولید پسماند، می‌تواند غلبه کند. مزایای استفاده از نانو ذرات نسبت به دیگر روش‌ها این است که نانو ذرات مغناطیسی با دارا بودن نسبت سطح به وزن بالا باعث می‌شود گنجایش بیشتری برای حذف فلزات سنگین فراهم شود [14]. از طرفی ویژگی‌های مغناطیسی نانو ذرات امکان واجد فلزات سنگین از روی سطح آن‌ها، بازیابی و استفاده مجدد آن‌ها را نیز میسر می‌کند [15]. پژوهشگران با استفاده از XPS نشان دادند که کروم شش ظرفیتی به کروم سه ظرفیتی نامحلول کاهش می‌یابد که می‌تواند روی نانو ذرات اکسیدی آهن جذب شود. نانوذره

آهن صفر ظرفیتی، کروم شش ظرفیتی در محلول را به ۰/۰۱ میلی‌گرم بر لیتر در مدت یک ساعت کاهش داده است [16]. حذف کروم شش ظرفیتی و اسید قرمز ۷۳ از آب با استفاده از نانوذره آهن صفر ظرفیتی در حضور لیگاندهای مختلف مانند EDTA و اگزالات مطالعه شده است. اثر چندین شرایط عملیاتی و سازوکار تخلیه نیز مورد بررسی قرار گرفته است. به علاوه، نانو ذرات بدست آمده از کاهش میکروبی برای حذف کروم شش ظرفیتی در آن مطالعه استفاده شده است [17]. سرب و کادمیوم از محلول‌های آبی با استفاده از نانو ذرات متخلخل ZnO حذف شدند. این پژوهشگران ذکر کرده‌اند که جذب از مدل ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌کند و ماکزیمم گنجایش جذب فلزات ۱۶۰ و ۱۴۷ میلی‌گرم بر گرم برای سرب و کادمیوم بوده است [18]. با این حال، استفاده از اسپینل فریت منگنز به دلیل ویژگی‌های مغناطیسی متعادل و پایداری فیزیکی و شیمیایی بالای آن‌ها در حذف فلزات سنگین در مقایسه با برخی نانوذرات دیگر می‌تواند حائز اهمیت باشد. در مطالعه‌ای نانو ذرات فریت منگنز برای حذف سرب و مس از محلول آبی استفاده شده است. نتایج آن پژوهش نشان داد که سینتیک حذف از مدل مرتبه دوم تبعیت می‌کند. همچنین ایزوترم جذب نیز از مدل لانگمویر تبعیت می‌کند و ماکزیمم گنجایش حذف برای مس و سرب به ترتیب ۹۵۲/۴ و ۳۳۳/۳ میکرو مول بر گرم است. [19]. در تحقیق دیگری نانو ذرات فریت منگنز خوشه‌ای متخلخل با خاصیت مغناطیسی تقویت‌شده، با هدف حذف آرسنیک سه ظرفیتی از آب شرب مورد استفاده قرار گرفت. سازوکار جذب در آن پژوهش، تشکیل کمپلکس‌های سطحی تشخیص داده شد [20]. سازوکار جذب سلنیم چهار ظرفیتی بر روی فریت منگنز، تشکیل کمپلکس با گروه‌های هیدروکسیل سطحی شناخته شده است. این در حالی است که جذب سلنیم شش ظرفیتی وابسته به بار سطحی نانوذره است. جذب سلنیم چهار ظرفیتی به تشکیل کمپلکس‌های داخلی کروم و جذب سلنیم شش ظرفیتی به تشکیل کمپلکس‌های بیرونی کروم نسبت داده شده است [21]. تلاش برای افزایش میزان جذب و بهبود خاصیت مغناطیسی و همچنین جلوگیری از آگلومراسیون باعث شده است تا پژوهشگران از نانو ذرات اصلاح‌شده برای جذب فلزات سنگین استفاده کنند. نانو ذرات با ساختار

خصوص ساخت نانوجاذب دوفلزی با روش‌های ساده و کم هزینه (با قابلیت استفاده مجدد) که مخاطرات زیست محیطی کمتری داشته باشد و همزمانی مطالعات جامع سینتیکی و ترمودینامیکی حذف کروم شش ظرفیتی از جمله مواردی است که در پژوهش‌های پیشین به صورت یکپارچه کمتر مورد توجه بوده است.

## ۲- مواد و روش

### ۲-۱. سنتز نانو جاذب

در این پژوهش از روش هم‌رسوبی برای ساخت نانوذرات استفاده شد [26]. برای این منظور، ابتدا محلول ۱۰ میلی مولار نمک کلرید منگنز چهار آبه در ۴ سی‌سی آب دیونیزه شده که با ۰/۸۵ سی‌سی اسیدکلریدریک رقیق شده بود، تهیه شد. سپس ۲۰ میلی مولار از نمک کلرید آهن شش آبه در حجم ۴۰ سی‌سی آب دیونیزه شده حل شد و این دو محلول به مدت ۳۰ دقیقه تحت همزنی قرار گرفت. سپس ۲۰۰ سی‌سی محلول ۳ مولار از سود در حمام آب با دمای ۱۰۰ درجه که تحت اتمسفر نیتروژن است تحت همزنی قرار داده شد و محلول ترکیبی نمک فلزات به صورت قطره‌قطره به محلول ترسیب (سود) اضافه شد. این عمل به مدت ۲ ساعت به طول انجامید و برای اطمینان از رشد کریستالی نانو ذرات پس از پایان محلول، سیستم برای مدت ۱ ساعت تحت همزنی قرار گرفت. بعد از این مدت همزنی قطع و مخلوط در دمای اتاق سرد شد. با استفاده از آب دیونیزه چند مرحله شستشو انجام شد تا ناخالصی‌های آن حذف شد. بعد از آن نمونه درون آون به مدت ۱۸ ساعت و در دمای ۳۵ درجه قرار داده شد.

### ۲-۲. آنالیز XRD

پراش اشعه ایکس یک روش غیر مخرب است که اطلاعات جامعی را در خصوص ترکیبات شیمیایی و ساختار کریستالی مواد ارائه می‌دهد. در این پژوهش از آنالیز XRD برای تعیین ترکیبات شیمیایی نانوذره و تعیین فاز مواد استفاده شد. مشخصات دستگاه به شرح زیر است، مدل: XPert MPD، شرکت سازنده: فیلیپس (هلند)، Tube: Cuka،  $1/54056 \text{ \AA}$ ،  $\lambda$ ، Voltage: 40kv، Step size: 0/02<sup>0</sup>/s، Current: 30mA

لایه‌هسته<sup>۱</sup> با استفاده از فریت منگنز به‌عنوان هسته و اکسید آمورف منگنز و کبالت به عنوان لایه برای حذف یون‌های سرب، مس و کادمیوم استفاده شد. فرآیند حذف با مدل لانگمویر برازش و ماکزیمم میزان حذف به ترتیب ۴۸۱/۲ و ۳۸۶/۲ و ۳۴۵/۵ میلی‌گرم بر گرم گزارش شد [22]. در پژوهش دیگری نانو ذرات همراه با کیتوسان برای حذف مس در آب مورد استفاده قرار گرفت. نتایج آن تحقیق نشان داد که جذب از مدل لانگمویر با ماکزیمم گنجایش جذب ۶۵/۱ میلی‌گرم بر گرم تبعیت می‌کند و سینتیک حذف از مدل مرتبه دوم تبعیت می‌کند [23]. در مطالعه‌ی دیگری جذب آرسنیک سه و پنج ظرفیتی توسط فریت منگنز مورد ارزیابی قرار گرفت. ماکزیمم گنجایش جذب آرسنیک سه و پنج ظرفیتی به ترتیب ۹۴ و ۹۰ میلی‌گرم بر گرم بود. در آن پژوهش نتایج آنالیز XPS نشان داد که میزان جذب یون آرسنیک توسط فریت منگنز نسبت به مگنتیت به دلیل افزایش گونه‌های هیدروکسیل افزایش می‌یابد [24]. در پژوهش دیگری تک لایه‌های اکسید گرافن آبدار القا شده روی فریت منگنز نشان دادند که خاصیت جذب مؤثری را برای حذف سرب و آرسنیک سه و پنج ظرفیتی از محلول آب دارند. نتایج نشان دادند که گنجایش جذب از سینتیک مرتبه دوم تبعیت می‌کند و جذب با مدل لانگمویر برازش بهتری داشته است و میزان حذف نسبت به فریت منگنز بهبود یافته است [25].

هدف این پژوهش بررسی سینتیک و مدل‌های ایزوترم جذب کروم شش ظرفیتی توسط فریت منگنز به عنوان نانو جاذبی که مخاطرات کمتری برای محیط زیست دارد و درک فرآیند واکنش است. به همین منظور مطالعات سینتیک و ترمودینامیک برای درک بهتر فرآیند جذب کروم شش ظرفیتی بر نانوجاذب تهیه شده انجام شده است. علاوه بر آن مطالعات سینتیکی برای تعیین میزان نرخ جذب آلاینده و همچنین مدل‌های ایزوترم جذب جهت تعیین میزان ظرفیت جذب نانوجاذب ساخته شده مورد استفاده قرار گرفته است. لازم به ذکر است اگرچه بحث حذف فلزات سمی از جمله کروم شش ظرفیتی در پژوهش‌های گذشته گزارش شده است، با این‌حال دیدگاه جامع و یکپارچه در

## ۳-۳. آنالیز SEM

آهن ربای مغناطیسی و فیلتر سرنگی ۰/۲۲ میکرون صاف شدند و برای آنالیز فرستاده شدند. لازم به ذکر است تمامی آنالیزهای کروم شش ظرفیتی با استفاده از دستگاه جذب اتمی (Agilent Technologies, AA240) انجام شد.

مورفولوژی سطح نانوذره و ابعاد آن با استفاده از SEM با استفاده از دستگاه ZEISS مشخص شد.

۴-۲. تعیین pH<sub>pzc</sub> با استفاده از روش تیتراسیون

در این پژوهش از روش تیتراسیون برای تعیین pH<sub>pzc</sub> نانوذره با هدف تعیین بار سطحی استفاده شد. برای این منظور محلول ۰/۰۱ مولار نمک NaCl در ظروف متعدد تهیه و pH محلول در محدوده ۲ تا ۱۱ تنظیم شد. با افزودن ۰/۵ گرم از نانوجاذب ساخته شده به هر ظرف، محلولها با شدت ۱۷۰ دور بر دقیقه و به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد [27]. در انتها با اندازه گیری pH محلول و ترسیم نمودار pH اولیه و تغییرات pH، میزان pH<sub>pzc</sub> به دست آمد.

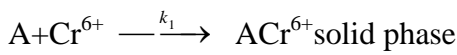
## ۴-۲. آزمایشهای جذب کروم روی نانو جاذب

محلول استوک ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر دی کرومات پتاسیم با انحلال ۰/۵۶۵ گرم از نمک دی کرومات پتاسیم در ۱ لیتر آب دیونیزه تهیه شد. سپس با رقیق سازی، محلول غلظت های اولیه مورد استفاده در این مطالعه تهیه شد. برای تنظیم pH از محلول ۰/۱ مولار HCL و NaOH استفاده شد. دور همزن در تمامی آزمایشها یکسان و ۱۷۰ دور بر دقیقه ثابت نگه داشته شد و حجم محلولها ۵۰ میلی لیتر و غلظت جاذب ۲ گرم بر لیتر انتخاب شد. برای تعیین pH جذب، محلول ۵۴/۹۶ میلی گرم بر لیتر با غلظت جاذب ۲ گرم بر لیتر به مدت ۲۴ ساعت تحت همزنی قرار گرفت. برای تعیین سینتیک جذب محلول ۵۴/۹۶ میلی گرم بر لیتر با غلظت جاذب ۲ گرم بر لیتر تحت همزنی قرار گرفت و نمونهها در زمانهای ۰ تا ۳۶۰ دقیقه جمع آوری شدند. برای تعیین ایزوترمهای جذب محلول با غلظت های ۱۰ تا ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر با جاذب ۲ گرم بر لیتر در زمان ۲۴ ساعت تحت همزنی قرار گرفت و در پایان نمونهها جمع آوری شدند. برای تعیین اثر دما بر فرایند جذب پارامترهای pH، غلظت و زمان همزنی برای آزمایش به ترتیب ۲، ۵۳/۷۶ میلی گرم بر لیتر و ۲۴ ساعت و غلظت جاذب نیز ۲ گرم بر لیتر برای کروم شش ظرفیتی در نظر گرفته شد. برای فراهم آمدن دماهای ۱۰ و ۵۵ درجه سانتی گراد، از دستگاه همزن انکوباتور استفاده شد. نمونههای جمع آوری شده در این آزمایشها با

## ۳. تئوری

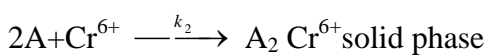
## ۳-۱. سینتیک جذب

معادلات سینتیکی به منظور تشریح رفتار انتقالی مولکولهای ماده جذب شونده در واحد زمان و بررسی متغیرهای مؤثر بر سرعت واکنش، مورد استفاده قرار می گیرند. در مطالعه حاضر از مدل های سینتیکی شبه مرتبه اول دوم که بیشترین استفاده را دارند، برای بررسی عوامل مؤثر بر سرعت واکنش فرآیند جذب کروم روی جاذب استفاده شد. معادله مرتبه اول، جذب را در سیستم های جامد-مایع بر پایه گنجایش جذب جامدات توصیف می کند. فرض شده است که یک یون فلز سنگین بر روی یک مکان نانو جاذب بر روی سطح آن جذب شده است:



A مکان جذب روی سطح نانوذره است که توسط فلز سنگین اشغال نشده است و  $K_1$  ثابت نرخ مرتبه اول است ( $h^{-1}$ ).

سینتیک مرتبه دوم برای آنالیز جذب شیمیایی از محلول های مایع است. در این مدل فرض شده است که یک یون کروم بر روی دو مکان جذب بر روی سطح نانوذره جذب می شود.



معادلات سینتیکی خطی شبه مرتبه اول و دوم به ترتیب به صورت رابطه های (۱) و (۲) بیان می شوند.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (1)$$

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

در روابط فوق،  $k_1$  و  $k_2$  به ترتیب ضریب سرعت بر حسب  $min^{-1}$  و ثابت واکنش شبه درجه دوم بر حسب  $g/mg \cdot min$  هستند.  $q_t$  و  $q_e$  به ترتیب ظرفیت جذب در زمان تعادل و در زمان  $t$  بر حسب  $mg/g$  هستند [28, 29].

## ۲-۳. مدل های ایزوترم

غلظت و زمان همزنی برای آزمایش به ترتیب ۲، ۵۳/۷۶ میلی گرم بر لیتر و ۲ ساعت، حجم محلول ها ۵۰ میلی لیتر و غلظت جاذب ۲ گرم بر لیتر در نظر گرفته شد. همچنین دور همزن ۱۷۰ دور بر دقیقه در تمامی آزمایش ها در نظر گرفته شد. پارامترهای ترمودینامیکی مانند تغییرات آنتالپی، تغییرات آنتروپی و تغییرات انرژی آزاد در شیوه های مهندسی بسیار مهم هستند و باید برای تعیین خود برانگیختگی یک فرآیند برآورد شوند. مقادیر آنتالپی و آنتروپی از رسم خطی  $\ln K_d$  در مقابل  $1000/T$  به دست می آیند که به ترتیب شیب و عرض از مبدأ معادله خطی نمودار مذکور است. مقادیر تغییرات انرژی آزاد نیز از رابطه ۶ محاسبه می شود. در این پژوهش، پارامترهای ترمودینامیکی جاذب از آزمایش در دماهای مختلف و از طریق روابط زیر به دست آمد [32].

$$K_d = \frac{C_{AC}}{C_e} \quad (5)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (6)$$

$$\ln K_e = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (7)$$

که  $K_d$  ثابت تعادل،  $C_{AC}$  غلظت کروم جذب شده روی جاذب در زمان تعادل (mg/l)،  $C_e$  غلظت تعادلی کروم (mg/l)،  $R$  ثابت جهانی گازها (۸/۳۱۴ kJ/mol.k) و  $T$  دمای مطلق برحسب کلوین است.

## ۴-۳. مکانیسم جذب (مدل نفوذ درون ذره ای)

برای فهم بهتر سازوکار جذب نیاز است تا مراحل مختلف حذف تعیین شود. اطلاعاتی که با استفاده از این مراحل به دست می آید می تواند برای بهینه سازی شرایط جذب استفاده شود. نرخ کلی جذب می تواند در سه مرحله توصیف شود [33].

۱- مولکول های جاذب شونده باید از فاز توده ای محلول به سطح ذره جاذب انتقال یابند. در این عمل، مولکول های جاذب شونده باید از فیلم حلالی که ذره جاذب را احاطه کرده است عبور کند. این مرحله به فرآیند نفوذ در فیلم معروف است.

مدل ها و معادلات تعادلی جذب، برای توصیف خواص سطحی جاذب، ارائه دیدگاهی راجع به چگونگی فرآیند جذب و تشریح داده های تجربی به کار برده می شوند. ایزوترم ها همچنین به عنوان یک عامل مهم در طراحی سیستم های جذب و توصیف کننده رابطه بین غلظت ماده جذب شونده و ظرفیت جذب یک جاذب به حساب می آیند. در این پژوهش، از مدل های ایزوترم جذب فرندلیچ، لانگمویر برای مدل سازی ریاضی فرآیند جذب کروم استفاده شد. ایزوترم لانگمویر بر مبنای جذب تک لایه ای و یکنواخت ماده جذب شونده با انرژی یکسان بر تمام سطوح روی جاذب است. ایزوترم فرندلیچ برخلاف مدل لانگمویر، بر مبنای جذب چندلایه ای و ناهمگن ماده جذب شونده روی جاذب با تعداد محدود مکان های جذب است. به عبارت دیگر، سطحی از جاذب که جذب روی آن اتفاق افتاده جذب بیشتری رخ نمی دهد و جاذب به نقطه اشباع می رسد و دیگر جذبی صورت نمی پذیرد. معادله (۳) نشان دهنده مدل ریاضی ایزوترم فرندلیچ است.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3)$$

در این معادله  $q_e$ : نسبت جرمی فاز جامد که عبارت است از جرم ماده جذب شده نسبت به جرم جاذب (میلی گرم بر گرم)،  $C_e$ : غلظت در حال تعادل  $n$  و  $K_F$ : ثابت های ایزوترم جذب که به ترتیب بیانگر شدت و گنجایش جذب هستند [30].

شکل خطی مدل ریاضی ایزوترم لانگمویر در معادله (۴) نشان داده شده است:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (4)$$

که در آن معادله  $K_L$ : ثابت تجربی وابسته به انرژی جذب و پارامترهای  $q_e$  و  $C_e$  مشابه ایزوترم فرندلیچ است [31].

## ۳-۳. ترمودینامیک فرآیند جذب

کارایی جاذب در دماهای ۱۰ تا ۵۵ درجه سانتی گراد با استفاده از دستگاه شیکر انکوباتور بررسی شد. پارامترهای pH،

شماره ۳ دارند و این امر، شکل و ساختار اسپینل مکعبی را تأیید می کند [34].

شکل ۱. پراش اشعه ایکس نانو ذره

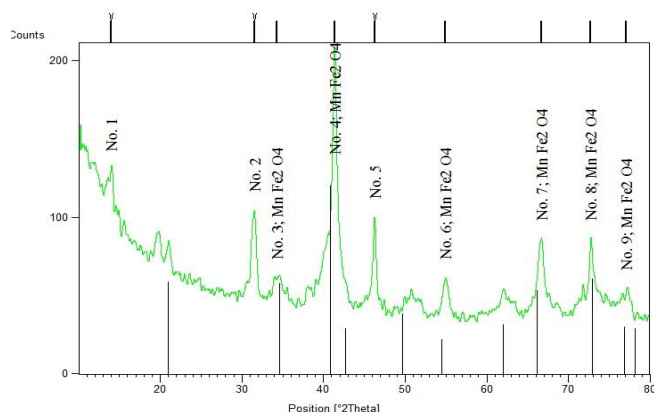


Fig.1. Nano-particle X-ray diffraction

#### ۲-۱-۴. نتایج آنالیز SEM

تصاویر میکروسکوپی SEM از نانوجاذب ساخته شده در شکل زیر با مقیاس ۲۰۰ نانومتر دیده می شود. ابعاد نمونه زیر ۱۰۰ نانومتر و به شکل کروی است. همچنین در شکل آگلومراسیون ذرات به وضوح دیده می شود. همچنین بر اساس نتایج حاصل از BET سطح ویژه و حجم منافذ نانوجاذب ساخته شده معادل  $62/13 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  و  $0/072 \text{ cm}^3/\text{g}$  بدست آمد.

شکل ۳. تصویر اسپکتروسکوپی از سطح نانوذره

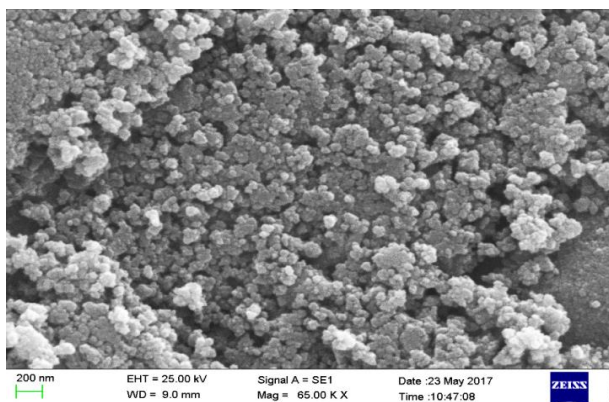


Fig.3. SEM of nanoparticle surface

#### ۳-۱-۴. pH<sub>pzc</sub> نانو جاذب

نتایج آزمایش های تعیین pH<sub>pzc</sub> در شکل (۴) ارائه شده است. بر این اساس نتایج نشان می دهد که pH<sub>pzc</sub> نانو جاذب در

۲- مولکول های جذب شده باید به مکان هایی از جاذب که در داخل تخلخل ها موجودند انتقال یابند. این فرایند به عنوان نفوذ در تخلخل بیان می شود.

۳- ذره باید به سطح جاذب متصل شود، یعنی مولکول باید بر روی سایت های داخلی جاذب جذب شود. مدل ریاضی مدل نفوذ درون ذره ای به صورت زیر است:

$$q_t = k_p t^{(1/2)} + C \quad (8)$$

در رابطه فوق  $K_p$  ثابت سرعت نفوذ درون ذره ای برحسب  $\text{mg.gr}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$  و  $C$  ثابت نفوذ درون ذره ای برحسب  $\text{mg.gr}^{-1}$  و  $q_t$  به همان صورت قبل تعریف می شود. با رسم  $q_t$  بر حسب  $t^{1/2}$  مقادیر  $K_p$  و  $C$  به دست می آید.

#### ۵-۳. کنترل کیفیت آنالیز دستگاهی

تمامی غلظت ها با استفاده از آنالیز جذب اتمی با حداقل دو بار تکرار انجام شد. برای اندازه گیری خطای آنالیز دستگاهی سه مرتبه نمونه استوک ۱۳ میلی گرم بر لیتر نیز مورد سنجش قرار گرفت. میانگین سه نمونه خوانده شده  $13/15$  و انحراف معیار آن  $0/16$  به دست آمد. بنابراین بازه اطمینان  $13/15 \pm 0/32$  است، یعنی به احتمال ۹۵ درصد میانگین حقیقی در بازه  $13/47$  تا  $12/83$  میلی گرم بر لیتر قرار دارد.

#### ۴. نتایج و بحث

##### ۱-۴. مشخصات نانو جاذب MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

##### ۱-۱-۴. نتایج XRD

الگوی پراش اشعه ایکس از MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> تهیه شده به روش هم رسوبی در شکل زیر ارائه شده است. پیکه ۳۴ صا با پیک های مطالعات قبلی که بر روی فریت منگنز انجام شده است هماهنگی دارد. همچنین با داده های (01-074-2403)

JCPD نیز هماهنگی مطلوبی مشاهده می شود. وجود سه پیک شماره های ۱ و ۲ و ۵ به عنوان ناخالصی با کدهای (00-034-00734) نیز مشاهده شد. همچنین در شکل یکسری پیک های ثانویه وجود دارد که احتمالاً به دلیل فازهای آمورف تشکیل شده است. پیک های ظاهر شده گرایش زیادی را به پیک



شکل ۵. گنجایش جذب در pH های ۲ تا ۱۱

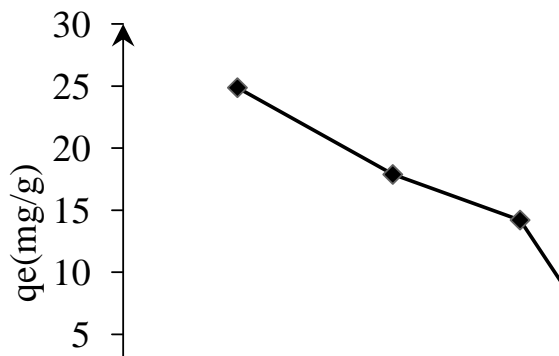
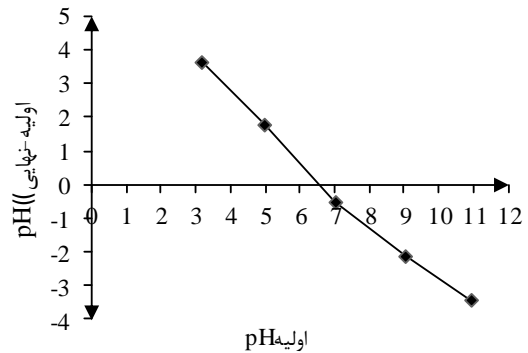


Fig. 5. Capacity absorbance graph at pH 2 to 11

همان گونه که مشاهده می شود یون های  $\text{HCrO}_4^-$  گونه غالب در pH های اسیدی از ۱ تا ۷ است و در pH های قلیایی گونه های  $\text{CrO}_4^{2-}$  مشاهده شده است. سطح نانوجاذب ساخته شده در pH های کمتر از ۶/۵ دارای بار مثبت است، پس می تواند کاتیون های موجود در محلول را از طریق تبادل کاتیون های متعادل کننده با شبکه مانند  $\text{H}^+$  جذب کند. به عبارت دیگر در pH های اسیدی سازوکار تبادل کاتیون در حذف کروم شش ظرفیتی از محلول اثرگذار است. با افزایش pH، مقدار  $\text{OH}^-$  در محلول افزایش می یابد و بار سطح نانوجاذب منفی می شود. با توجه به اینکه در محیط های قلیایی گونه های آنیونی کروم سه ظرفیتی  $\text{CrO}_4^{2-}$  پایدار است مقدار جذب کاهش می یابد.

محدوده ۶/۵ تا ۷ و تقریباً ۶/۵ است. این امر نشان دهنده آن است که در pH های کمتر از این مقدار بار سطح مثبت و تمایل به جذب گونه های منفی بیشتر و در مقادیر بالاتر از این بار سطح منفی و تمایل به جذب گونه های مثبت بیشتر است.

شکل ۴. نمودار تعیین  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ Fig. 4. Graph of  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ 

#### ۲-۴. اثر pH محلول بر میزان جذب

در شکل (۵) تأثیر تغییرات pH بر میزان جذب کروم شش ظرفیتی بر نانوجاذب  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  ارائه شده است. همان طور که در شکل مشاهده می شود با افزایش pH از ۲ تا ۱۱ میزان جذب به طور قابل توجهی کاهش می یابد. تغییرات در میزان جذب به گونه های کروم شش ظرفیتی موجود در محلول مرتبط است. جهت تفسیر بهتر چنین تغییراتی لازم است گونه های رایج کروم شش ظرفیتی در مقادیر مختلف pH مورد ارزیابی قرار گیرد (شکل ۶).

شکل ۶. فراکسیون گونه های موجود کروم در محلول در pH ۱ تا ۱۲ غلظت ۵۴/۹۶ میلی گرم بر لیتر (نمودار به دست آمده توسط نرم افزار Medusa)

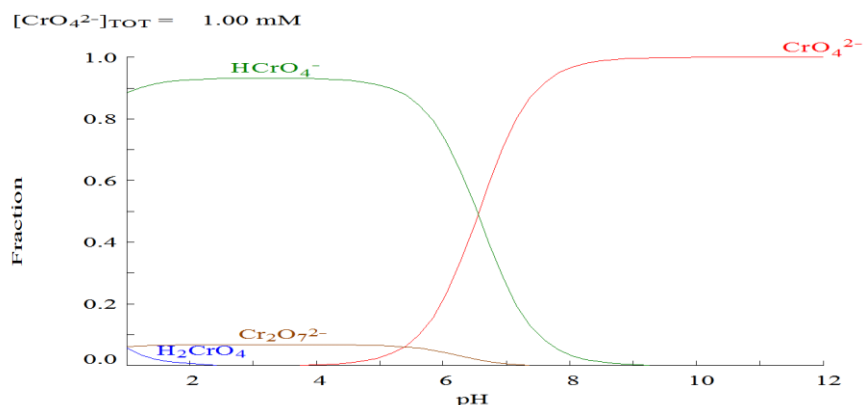


Fig.6. The fraction of species in aqueous solution at pH 1 to 12 concentrations of 54/96 mg / l (graph obtained by Medusa)

## ۴-۴. اثر غلظت اولیه بر مقدار جذب

شکل (۸) میزان تغییرات جذب، نسبت به افزایش غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی را نشان می‌دهد.

شکل ۸. گنجایش جذب کروم شش ظرفیتی بر روی نانوذره در غلظت‌های اولیه مختلف

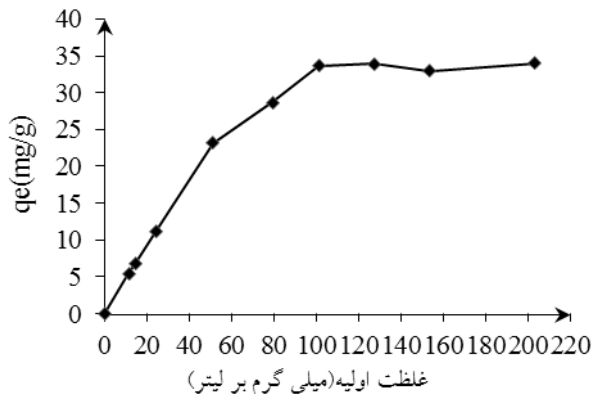


Fig.8. Chromium adsorption capacity on nanoparticles at different initial concentrations

نتایج بیانگر آن بود که هر چه غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی بیشتر باشد، ظرفیت جذب آن نیز افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر افزایش غلظت اولیه کروم از ۱۱/۴۵ تا ۲۲۰/۳ میلی‌گرم بر لیتر، تأثیر مثبت بر ظرفیت جذب دارد. این افزایش جذب ممکن است ناشی از تجمع زیاد یون‌های کروم در اطراف جاذب و افزایش شانس برخورد باشد. با کاهش غلظت اولیه محلول پیش‌بینی می‌شود شانس برخورد یون کروم با جاذب کاهش یابد و حذف کمتری رخ دهد. همان‌گونه که در شکل مشخص شده است با افزایش غلظت یون کروم موجود در محیط محلول میزان ظرفیت جذب افزایش می‌یابد اما مقدار بازدهی جذب کاهش می‌یابد. دلیل کاهش بازدهی جذب با افزایش غلظت، احتمالاً جذب سریع کروم شش ظرفیتی بر روی تمامی سایت‌های در دسترس است پس در غلظت‌های بالاتر سایت‌های کمتری برای کروم باقی‌مانده در محلول وجود دارد.

## ۴-۵. اثر دما بر میزان جذب

نتایج حاصل از تأثیر دما بر کارایی جذب یون کروم شش ظرفیتی توسط نانو جاذب در شکل (۹) نشان داده شده است.

به بیانی دیگر وجود گونه‌های غالب آنیونی سبب کاهش قابل توجه در میزان حذف کروم شش ظرفیتی از محلول در مقادیر pH بالاتر از ۶ شده است. با توجه به اینکه در این پژوهش سعی در حذف هرچه بیشتر آلاینده شده است، بنابراین در تمامی مراحل مطالعه pH محلول معادل ۲ انتخاب شد. برای تعیین خطای سیستماتیک جذب در نقطه بهینه آزمایش سه بار تکرار شد که نتایج نشان داد که به احتمال ۹۵ درصد میانگین حقیقی جذب در بازه‌ی ۵/۵۷ تا ۴/۹۲ (۵/۲۵ ± ۰/۳۲) قرار دارد.

## ۴-۳. اثر زمان تماس بر مقدار جذب

در شکل (۷) مقادیر جذب در زمان‌های تماس متفاوت نشان داده شده است.

شکل ۷. گنجایش جذب کروم شش ظرفیتی بر روی نانوذره نسبت به زمان

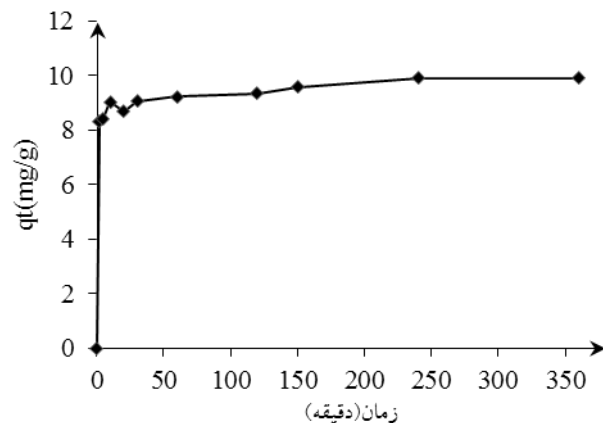


Fig.7. Capacity of chromium adsorption on nanoparticles over time

نتایج نشان داد مقدار جذب در لحظات اولیه واکنش زیاد است و مرحله دوم جذب به‌کندی صورت می‌گیرد و پس از طی زمان ۲ ساعت، فرآیند جذب به تعادل می‌رسد. همچنین به نظر می‌رسد افزایش زمان تماس بیشتر از ۲ ساعت تأثیری بر افزایش میزان جذب ندارد. نتایج نشان داد که در ۱۰ دقیقه ابتدایی، منحنی شیب تندی داشته و پس از آن ظرفیت جذب کند شده و در نهایت در زمان ۲ ساعت به تعادل رسیده است. جذب بسیار سریع در مراحل اولیه می‌تواند دلیلی بر سازوکار نفوذ درون ذره-ای باشد که در ادامه به آن پرداخته خواهد شد. همچنین ثابت شدن ظرفیت جذب می‌تواند ناشی از پر شدن مکان‌های فعال روی سطح جاذب و یا کامل شدن ظرفیت جذب باشد.



می‌یابد. مقادیر  $\Delta G$  منفی به دست آمده برای دماهای ۲۸۳ و ۲۹۸ و ۳۲۸ کلوین به ترتیب ۱۸۰۷/۹- و ۲۱۶۰/۲- و ۲۸۶۵- ژول بر مول است. این مطلب نشان‌دهنده این واقعیت است که واکنش به صورت خود به خودی انجام می‌پذیرد.

جدول ۱. پارامترهای ترمودینامیکی جذب کروم شش ظرفیتی

T (K)	$K_d$	$\Delta H$ (J/mol)	$\Delta S$ (J/mol.K)	$\Delta G$ (J/mol)
283	2/16	4840/57	23/49	-1807/90
298	2/38			-2160/29
328	2/86			-2865/08

Table 1. Thermodynamic parameters of chromium adsorption

مقدار  $\Delta S$  مثبت به دست آمده (۲۳/۴۹ ژول بر مول کلوین) نیز نشان‌دهنده افزایش بی‌نظمی در واکنش و نیز افزایش جذب در اثر افزایش دما در فاز مشترک جامد و مایع در طول فرآیند جذب است.

#### ۴-۶. نتایج ایزوترم جذب

در این پژوهش جذب کروم روی نانو ذره با ایزوترم فرندلیچ و لانگمویر مدل‌سازی و برای تعیین کیفیت برآزش از ضریب همبستگی  $R^2$  استفاده شد. در شکل (۱۱) نمودارهای لانگمویر و فرندلیچ ترسیم شده‌اند. میزان  $q_{max}$  (شیب نمودار لانگمویر) به دست آمده بر اساس ایزوترم لانگمویر در دمای ۲۹۸ کلوین برابر ۳۴/۸۴ میلی‌گرم بر گرم و ضریب  $K_L$  (عرض از مبدأ نمودار لانگمویر) نیز ۰/۲۹۹ به دست آمد. همچنین  $R^2=0/999$  محاسبه شد. لازم به ذکر است برای تفسیر بهتر نمودارهای شکل (۱۰)، مقادیر پارامترهای مدل ایزوترمی جذب کروم شش ظرفیتی در جدول (۲) ارائه شده است. مقادیر  $n$ های بزرگ‌تر از یک در مدل ایزوترمی فرندلیچ نشان‌دهنده‌ی جذب شیمیایی است [30].

همچنین در شکل (۱۰) نیز تغییرات  $\ln K_d$  بر حسب  $1000/T$  برای تعیین پارامترهای ترمودینامیکی ترسیم شده است.

شکل ۹. گنجایش جذب کروم شش ظرفیتی در دماهای مختلف

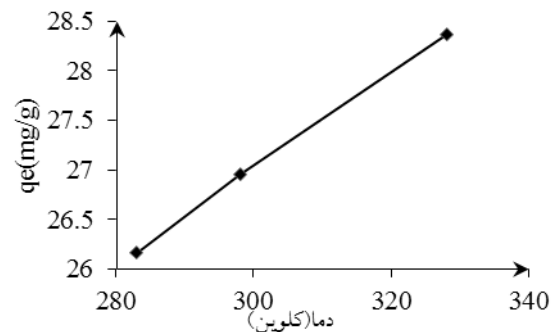
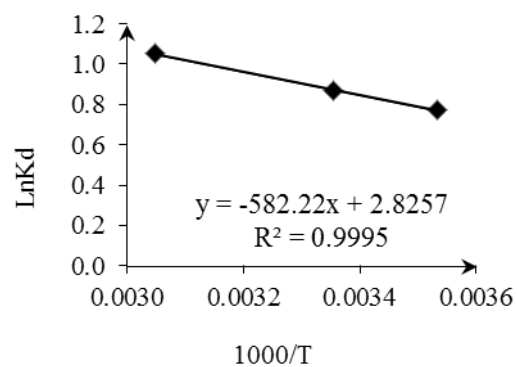


Fig. 9. Hexavalent chromium absorption capacity at various temperatures

شکل ۱۰. نمودار  $\ln K_d$  نسبت به  $1000/T$ Fig.10. Chart of  $\ln K_d$  vs.  $1000/T$ 

بر اساس شکل‌های فوق، افزایش دما از ۲۸۳ تا ۳۲۸ درجه کلوین، باعث افزایش میزان جذب کروم شش ظرفیتی توسط نانوجاذب شده است. بیشترین میزان جذب در دمای ۳۲۸ درجه کلوین رخ داد. این امر نشان‌دهنده گرماگیر بودن واکنش است. پارامترهای حاصل از معادلات ترمودینامیکی در جدول (۱) نشان داده شده است. لازم به ذکر است مقادیر جدول (۱) از نتایج شکل (۱۰)، شیب و عرض از مبدأ) استخراج شده است تا تفسیر نودار مذکور با سهولت بیشتری انجام پذیرد. مقدار مثبت  $\Delta H$ ، نشان‌دهنده این است که فرآیند جذب کروم توسط جاذب گرماگیر است و با افزایش درجه حرارت میزان جذب افزایش

شکل ۱۱. ایزوترم‌های جذب الف) فرندلیچ ب) لانگمویر

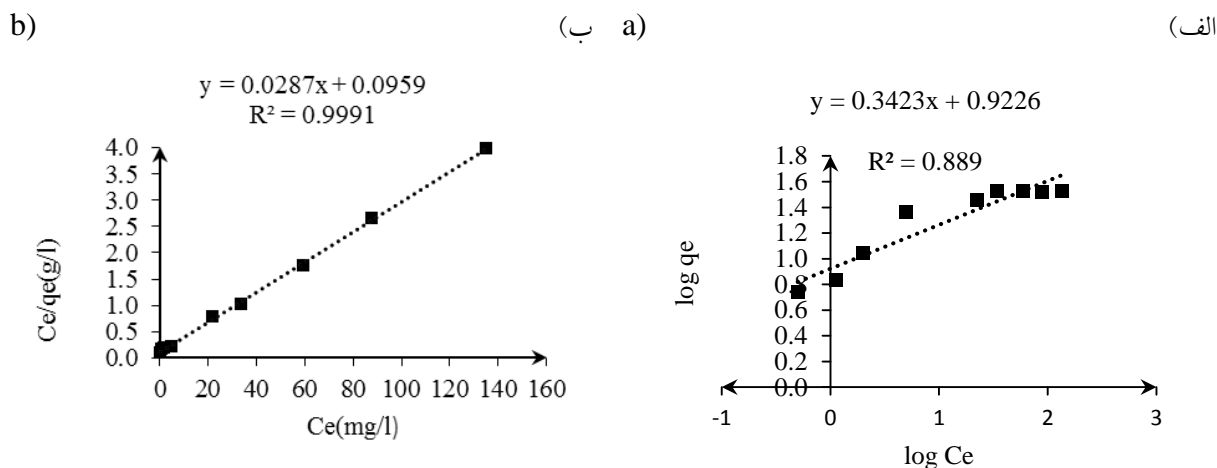


Fig.11. Adsorption isotherms a) Freundlich b) Langmuir

جدول ۳. ثابت‌های مدل سینتیک جذب برای جذب کروم شش ظرفیتی روی نانو جاذب

$q_{e,exp}$	Pseudo first-order			Pseudo second-order			
	$k_1$ ( $h^{-1}$ )	$q_{e,cal}$ (mg/g)	$R^2$	$k_2$ (g/mg.h)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	$h$ (mg/g.h)	$R^2$
9/91	0/02	1/96	0/91	0/04	9/92	4/23	0/99

Table 3. Constants of adsorption kinetic model for absorbing chromium on nano-adsorbent

همچنین مقدار ماکزیمم گنجایش جذب کروم با استفاده از مدل ایزوترمی لانگمویر  $34/84$  میلی گرم بر گرم محاسبه شده است که با گنجایش جذب آزمایشگاهی هماهنگی دارد.

۴-۷. نتایج سینتیک جذب برای کروم شش ظرفیتی مقادیر پارامترهای سینتیکی فرآیند جذب کروم شش ظرفیتی در جدول (۳) و شکل (۱۲) ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که ظرفیت جذب محاسباتی در مدل سینتیک مرتبه اول هماهنگی کمتری با ظرفیت جذب تجربی دارد. با توجه به اینکه ظرفیت جذب محاسباتی با ظرفیت جذب تجربی در مدل شبه درجه دوم هماهنگی بیشتری دارد با توجه به ضریب  $R^2$  به دست آمده که برابر  $0/99$  بود، مشخص شد که احتمالاً فرآیند جذب از سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند. همچنین سینتیک جذب درجه دوم نشان از جذب شیمیایی کروم شش ظرفیتی بر روی جاذب را دارد [28].

با توجه به شکل (۱۱) و جدول (۲)، مقدار حاصل شده  $n=2/92$  (شیب نمودار فرندلیچ) می‌تواند بیانگر احتمال جذب شیمیایی کروم شش ظرفیتی روی جاذب باشد. با توجه به اینکه  $R^2$  (ضریب همبستگی) نمودار لانگمویر نسبت به فرندلیچ برآزش بهتری داشته است بنابراین جذب کروم از مدل لانگمویر تبعیت می‌کند.

جدول ۲. پارامترهای مدل ایزوترم لانگمویر و فرندلیچ برای جذب کروم شش ظرفیتی روی نانو جاذب

$R^2$	Parameters		Isotherm
0/88	$n$	$K_f$	Freundlich
	2/92	8/37	
0/99	$q_{max}$ (mg/g)	$K_L$ (l/mg)	Langmuir
	34/84	0/29	

Table 2. Langmuir and Freundlich isotherm model parameters for absorbing of chromium on nano-adsorbent

مرحله اتفاق می افتد [35]. نتایج برازش مدل نفوذ درون ذره‌ای در شکل (۱۳) و همچنین جدول (۴) ارائه شده است. مطابق شکل (۱۳)، بخش اولیه‌ی شیب‌دار نمایانگر نفوذ سطحی است. بخش دوم خطی نشان‌دهنده مرحله‌ی جذب تدریجی یا نفوذ درون ذره‌ای و بخش سوم بیانگر تعادل نهایی است. ثابت نرخ نفوذ درون ذره‌ای ( $K_i$ ) از شیب نمودار خطی بخش دوم به دست می‌آید. مقدار  $C$  از عرض از مبدأ به دست می‌آید و اطلاعاتی در مورد ضخامت لایه مرزی را مهیا می‌کند هرچه این مقدار بزرگ‌تر باشد نشان از این دارد که نفوذ درون ذره‌ای اثر بیشتری در جذب دارد [38]. با توجه به جدول (۴) و شکل (۱۳) می‌توان بیان داشت، پدیده نفوذ درون ذره‌ای پدیده غالب و قابل توجه در سازوکار جذب کروم شش ظرفیتی با استفاده از نانوجاذب اسپینل فریت ساخته شده است.

جدول ۴ مقادیر ثابت نفوذ درون ذره‌ای برای جذب کروم

$K_i$ ( $\text{mg.gr}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$ )	$C$ ( $\text{mg.gr}^{-1}$ )	$R^2$
0/09	8/45	0/87

Table 4: Correlation values of intraparticle diffusion for chromium absorption

شکل ۱۳. نمودار مدل نفوذ درون ذره‌ای برای کروم شش ظرفیتی

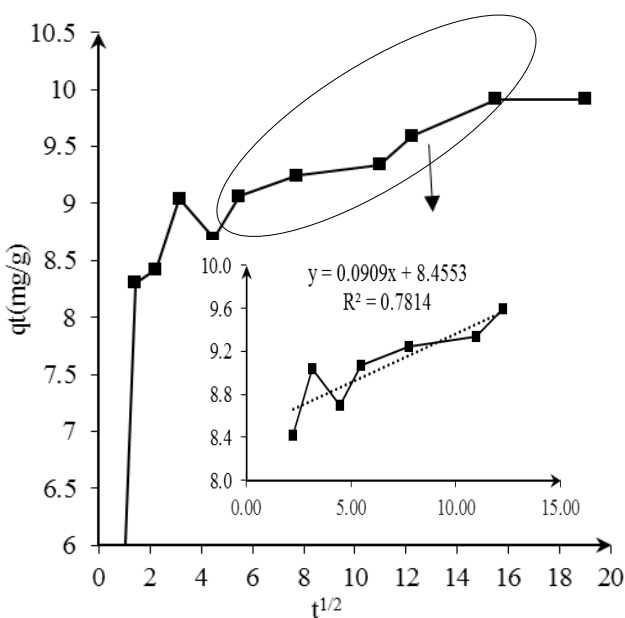


Fig. 13. Chart of intraparticle model for chromium

شکل ۱۲. سینتیک جذب الف) مرتبه اول ب) مرتبه دوم

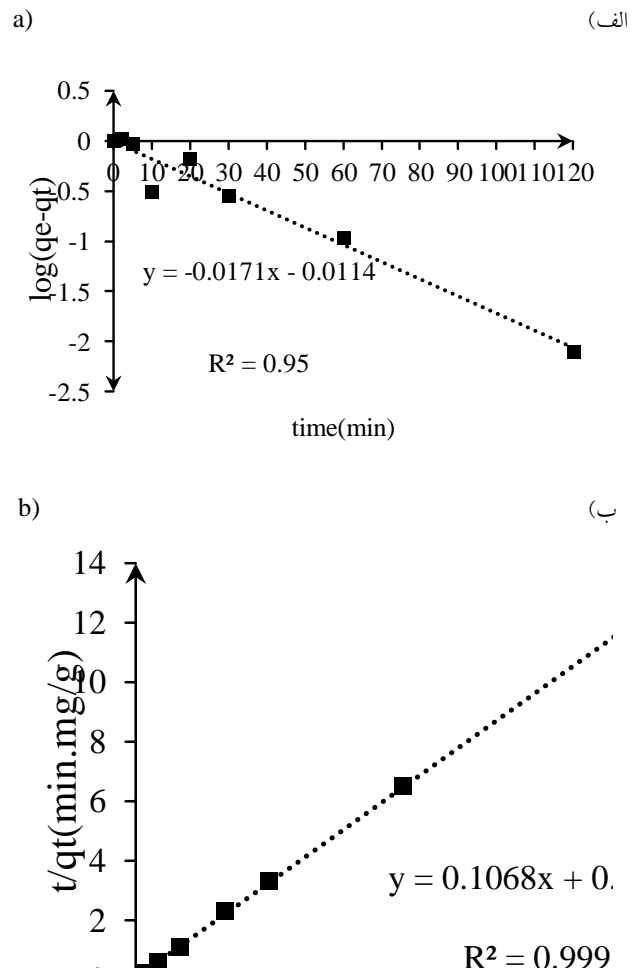


Fig.12. Absorption kinetics a) first order b) second order

## ۸-۴ مکانیسم جذب

از آنجایی که در این پژوهش سینتیک جذب بسیار تند است، از مدل نفوذ درون ذره‌ای برای بررسی سازوکار جذب استفاده شده است. نرخ کلی جذب از میزان نفوذ درون ذره و میزان نفوذ بر سطح ذره به دست می‌آید. مدل نفوذ درون ذره‌ای-موریس برای تعیین مراحل جذب و نرخ میزان نفوذ درون ذره‌ای استفاده می‌شود [35-38]. بر اساس این مدل، چنانچه جذب درون ذره‌ای باشد فرآیند جذب شامل دو مرحله، یعنی ابتدا کنار زدن لایه روی جاذب و رسیدن روی سطح جاذب و سپس نفوذ مولکول درون منافذ است. در این حالت نمودار  $q_t$  نسبت به  $t^{1/2}$  بهتر است خطی باشد [36]. نمودار چند خطی داده شده از جذب کروم روی جاذب اشاره به این دارد که فرآیند جذب در سه

## ۵. نتیجه گیری

در این پژوهش، نانو جاذب فریت منگنز ساخته شد. سپس مطالعات سینتیک و ترمودینامیک به منظور بررسی عملکرد نانوجاذب ساخته شده انجام شد. همچنین مطالعات ایزوترم نیز به منظور درک سازوکار جذب مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بیانگر آن بود که نانوذرات فریت منگنز جاذب مؤثری برای حذف کروم از سیستم‌های آبی است. نتایج آزمون جاذب برای حذف کروم شش ظرفیتی از محلول نشان داد که حذف کروم در محلول از رابطه مرتبه دوم تبعیت می‌کند که سینتیک جذب کروم را دقیقاً توصیف کرد. ایزوترم جذب لانگمویر برازش بهتری را نسبت به ایزوترم فرنرندلیچ نشان داد. این امر توانایی پوشش تک لایه‌ای کروم روی فریت منگنز را نشان می‌دهد. تحلیل‌های ترمودینامیکی بیانگر آن بود که فرآیند جذب در محیط خودبه‌خودی و گرماگیر است. همچنین از نتایج ذکر شده می‌توان استنتاج کرد که جذب کروم شش ظرفیتی روی فریت منگنز به صورت شیمیایی است. این پژوهش نشان داد که نانوذرات فریت منگنز پتانسیل بالایی در حذف کروم از محلول‌های آبی و پساب دارد.

## ۶. سپاسگزاری از حمایت مالی

این پژوهش با حمایت مالی صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور به شماره طرح ۹۵۸۴۳۱۰۴ انجام شده است. بدین وسیله نویسندگان مراتب قدردانی خود را از آن نهاد اعلام می‌کنند.

## References

## ۷. منابع

- [5] Environmental Protection Agency, Environmental Pollution Control Alternatives EPA/625/5-90/025, EPA/625/4-89/023, Cincinnati, 1990.
- [6] Cieslak-Golonka, M., 1995. Toxic and mutagenic effects of chromium (VI). A review. *Polyhedron* 15, 3667e3689.
- [7] Pansini, M., Colella, C., Gennaro, M.D., 1991. Chromium removal from wastewater by ion-exchange using zeolite. *Desalination* 83, 145e157.
- [8] Perez-Candela, M., Martin-Martinez, J.M., Torregrosa-Macia, R., 1995. Chromium(VI) removal with activated carbon. *Water Res.* 29, 2174e2180.
- [9] Kongsricharoen, N., Polprasert, C., 1996. Chromium removal by a bipolar electrochemical precipitation process. *Water Sci. Technol.* 34, 109e116.
- [10] Ravikumar, K., Deebika, B., Balu, K., 2005. Decolourization of aqueous dye solutions by a novel adsorbent: application of statistical designs and surface plots for the optimization and regression analysis. *J. Hazard. Mater.* 122, 75e83.
- [11] Perez Padilla, A., Tavani, E.L., 1999. Treatment of an industrial effluent by reverse osmosis. *Desalination* 126, 219e226.
- [12] Muthukrishnan, M., Guha, B.K., 2008. Effect of pH on rejection of Cr(VI) by nanofiltration. *Desalination* 219, 171e178.
- [13] D. Petruzzelli, R. Passino, G. Tiravanti, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2612(1995) 34.
- [14] Ridley MK, Machesky ML, Kubicki JD. Experimental study of strontium adsorption on anatase nanoparticles as a function of size with a density functional theory and CD model interpretation. *Langmuir.* 2015 Jan 6;31(2):703-13.
- [15] Yavuz CT, Prakash A, Mayo JT, Colvin VL. Magnetic separations: from steel plants to biotechnology. *Chemical Engineering Science.* 2009 May 15;64(10):2510-21.
- [16] Qiu X, Fang Z, Yan X, Cheng W, Lin K. Chemical stability and toxicity of nanoscale zero-valent iron in the remediation of chromium-contaminated watershed. *Chemical engineering journal.* 2013 Mar 15;220:61-6.
- [17] Tuo Y, Liu G, Zhou J, Wang A, Wang J, Jin R, Lv H. Microbial formation of palladium nanoparticles by *Geobacter sulfurreducens* for chromate reduction. *Bioresource technology.* 2013 Apr 30;133:606-11.
- [18] Kumar KY, Muralidhara HB, Nayaka YA, Balasubramanyam J, Hanumanthappa H. Hierarchically assembled mesoporous ZnO nanorods for the removal of lead and cadmium by using differential pulse anodic stripping voltammetric method. *Powder technology.* 2013 May 31;239:208-16.
- [19] Ren Y, Li N, Feng J, Luan T, Wen Q, Li Z, Zhang M. Adsorption of Pb (II) and Cu (II) from aqueous solution on magnetic porous ferrosinell MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Journal of colloid and interface science.* 2012 Feb 1;367(1):415-21.
- [20] Xu WH, Wang L, Wang J, Sheng GP, Liu JH, Yu HQ, Huang XJ. Superparamagnetic mesoporous ferrite nanocrystal clusters for efficient removal of arsenite from water. *CrystEngComm.* 2013;15(39):7895-903.
- [1] Mayer LM. Geochemistry of chromium in the oceans. *Chromium in Natural and Human Environments.* 1988 Mar 31:173-87.
- [2] De Jong GJ, Brinkman UT. Determination of chromium (III) and chromium (VI) in sea water by atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta.* 1978 Jun 1;98(2):243-50
- [3] Nriagu JO. Production and uses of chromium. *Chromium in the natural and human environments.* 1988 Mar 31;20:81-104.
- [4] CF Jr B, Mesmer RE. The hydrolysis of cations.

- [30] Yang, C.h. Statistical mechanical study on the Freundlich isotherm equation. *Journal of colloid and interface science*, 1998, 208(2): 379-387.
- [31] Barkat M, Nibou D, Chegrouche S, Mellah A. Kinetics and thermodynamics studies of chromium (VI) ions adsorption onto activated carbon from aqueous solutions. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2009 Jan 31;48(1):38-47.
- [32] Naghizadeh A, Nasser S, Rashidi AM, Kalantary RR, Nabizadeh R, Mahvi AH. Adsorption kinetics and thermodynamics of hydrophobic natural organic matter (NOM) removal from aqueous solution by multi-wall carbon nanotubes. *Water Science and Technology: Water Supply*. 2013 Mar 1;13(2):273-85.
- [33] Chingombe, P., Saha, B. and Wakeman, R.J., 2006. Sorption of atrazine on conventional and surface modified activated carbons. *Journal of colloid and interface science*, 302(2), pp.408-416.
- [34] Zhang CF, Zhong XC, Yu HY, Liu ZW, Zeng DC. Effects of cobalt doping on the microstructure and magnetic properties of Mn-Zn ferrites prepared by the co-precipitation method. *Physica B: Condensed Matter*. 2009 Aug 1;404(16):2327-31.
- [35] Unuabonah, E.I., Adebowale, K.O. and Olu-Owolabi, B.I., 2007. Kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of lead (II) ions onto phosphate-modified kaolinite clay. *Journal of Hazardous Materials*, 144(1), pp.386-395.
- [36] Ozcan, A., Ozcan, A.S. and Gok, O., 2007. Adsorption kinetics and isotherms of anionic dye of reactive blue 19 from aqueous solutions onto DTMA-sepiolite. *Hazardous Materials and Wastewater Treatment, Removal and Analysis*, Nova Science Publishers, New York.
- [37] Taqvi, S.I.H., Hasany, S.M. and Bhangar, M.I., 2007. Sorption profile of Cd (II) ions onto beach sand from aqueous solutions. *Journal of hazardous materials*, 141(1), pp.37-44.
- [38] Kavitha, D. and Namasivayam, C., 2007. Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. *Bioresource Technology*, 98(1), pp.14-21
- [21] Sun W, Pan W, Wang F, Xu N. Removal of Se (IV) and Se (VI) by  $MFe_2O_4$  nanoparticles from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*. 2015 Aug 1;273:353-62.
- [22] Ma Z, Zhao D, Chang Y, Xing S, Wu Y, Gao Y. Synthesis of  $MnFe_2O_4@Mn-Co$  oxide core-shell nanoparticles and their excellent performance for heavy metal removal. *Dalton Transactions*. 2013;42(39):14261-7.
- [23] Meng Y, Chen D, Sun Y, Jiao D, Zeng D, Liu Z. Adsorption of  $Cu^{2+}$  ions using chitosan-modified magnetic Mn ferrite nanoparticles synthesized by microwave-assisted hydrothermal method. *Applied Surface Science*. 2015 Jan 1;324:745-50.
- [24] Zhang S, Niu H, Cai Y, Zhao X, Shi Y. Arsenite and arsenate adsorption on coprecipitated bimetal oxide magnetic nanomaterials:  $MnFe_2O_4$  and  $CoFe_2O_4$ . *Chemical Engineering Journal*. 2010 Apr 15;158(3):599-607.
- [25] Kumar S, Nair RR, Pillai PB, Gupta SN, Iyengar MA, Sood AK. Graphene oxide-Mn $Fe_2O_4$  magnetic nanohybrids for efficient removal of lead and arsenic from water. *ACS applied materials & interfaces*. 2014 Oct 1;6(20):17426-36.
- [26] Chinnasamy CN, Yang A, Yoon SD, Hsu K, Shultz MD, Carpenter EE, Mukerjee S, Vittoria C, Harris VG. Size dependent magnetic properties and cation inversion in chemically synthesized Mn  $Fe_2O_4$  nanoparticles. *Journal of applied physics*. 2007 May 1;101(9):09M509.
- [27] Illés E, Tombácz E. The effect of humic acid adsorption on pH-dependent surface charging and aggregation of magnetite nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2006 Mar 1; 295(1):115-23.
- [28] Ho YS. Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of hazardous materials*. 2006 Aug 25;136(3):681-9.
- [29] Azizian S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *Journal of colloid and Interface Science*. 2004 Aug 1;276(1):47-52.

# Removal of chromium (VI) by adsorption on Manganese ferrite Nanoparticles: kinetic and thermodynamic study

Behzad Eyvazi<sup>1</sup>, Ahmad Jamshidi-Zanjani<sup>2\*</sup>, Ahmad Khodadadi Darban<sup>3</sup>

1- Master of mineral processing, Tarbiat Modares University.

2- Faculty of Engineering, Department of Mining, Tarbiat Modares University. [ajamshidi@modares.ac.ir](mailto:ajamshidi@modares.ac.ir)

3- Professor of mineral processing, Tarbiat Modares University.

## Abstract

Chromium is one of the toxic heavy metals that increase its concentration naturally or through anthropogenic sources such as human activities. The presence of chromium in excess of the maximum permitted levels may lead to the threat to humans and biota. Therefore, the present study aimed to remove hexavalent chromium from aqueous solution by manganese ferrite nanoparticle.  $MnFe_2O_4$  nanoparticles are an effective absorbent for the removal of organic and inorganic materials. In this study,  $MnFe_2O_4$  was prepared based on co-precipitation method. The adsorbent properties were determined using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD). The absorbent were prepared to remove hexavalent chromium from aquatic solution. In order to obtain the highest removal percentage and understand the mechanism, the effects of different factors such as pH, time, initial concentration and temperature were investigated. In this research, the effects of pH (2, 5, 7, 9 and 11), contact time of 2 to 360 minutes and concentrations of 1 to 200 mg/l and temperature (283 to 328 K) for the removal of hexavalent chromium were considered. The agitation parameter was kept constant for all experiments at 170 rpm. The results of the adsorption were interpreted by Langmuir and Freundlich isotherm models. The Cr concentration in each sample was detected by atomic absorption (AA240). Moreover, first-order, and second-order models were also considered for the evaluation of adsorption mechanism. Further, the intraparticle diffusion model for chromium adsorption on adsorbent was studied. The thermodynamic variables including the standard enthalpy, standard entropy, and Gibbs free energy for the adsorption process were calculated. The results of nanoparticle synthesis showed that the nanoscale dimensions were less than 200 nm, and the shape of the spherical particles followed the cubic spinel structure. Moreover, the pH of zero point of the nanoparticle was 6.8. The results of the removal of chromium from aqueous solution showed that hexavalent chromium were more effectively removed at pH=2 in solution. Kinetic studies showed that the removal of chromium followed the second-order kinetic model. Intrinsic particle diffusion model showed that single-particle intrusiveness was not present and absorption consists of two steps: first, pushing the absorbent layer onto the adsorbent surface and then penetrating the molecule inside the pores. Isotherm observations also expressed that the removal of chromium is followed the Langmuir model, and the maximum absorption capacity of the hexavalent-chrome is 34.84 mg/g. The resulting value of  $n=2.92$  (Freundlich isotherm) indicates the chemical absorption of chromium on the adsorbent of hexavalent chromium. The effect of temperature on the removal of chromium showed that the increase in temperature from 283 to 328 ° C led to increase in the absorption of chromium by nano-adsorbent. The highest adsorption rate occurred at 328 ° K. The amount of  $\Delta G$  was negative and  $\Delta H$  reacted positively. This is indicated that chromium-reacted manganese ferrite is chemically thermostable and spontaneous. From the above results it can be concluded that the absorption of chromium on manganese ferrite is chemical. The present study showed that manganese ferrite nanoparticles have a high potential for removal of hexavalent chromium from aqueous and wastewater solutions.

**Keywords:** Chromium, Nano-Manganese ferrite, Kinetics, Thermodynamics, Isotherm.